

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

ΘΕΜΑ

***Προστασία Μετάλλων μέσω Αντιδιαβρωτικών
Χρωμάτων***



Φοιτητής : Τσουλάκος Νικόλαος

Α.Μ. : 08108612

Επιβλέπων Καθηγητής: Δ. Ι. Παντελής

ΑΘΗΝΑ 2013

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως σκοπό την εκτενή αναφορά σε θέματα που σχετίζονται άμεσα με την προστασία των μετάλλων απο τη διάβρωση και ιδιαιτέρως στην προστασία που επιτυγχάνεται μέσω αντιρρυπαντικής τεχνολογίας. Πιο συγκεκριμένα, θα αναφερθούμε στη χρήση και δράση των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων, δίνοντας έμφαση στα οργανικά επιστρώματα, τα οποία χρησιμοποιούνται για την κάλυψη και προστασία μεταλλικών επιφανειών που εκτίθενται στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Η παρούσα εργασία αποτελεί μια σύνθεση βιβλιογραφικών αναφορών καθώς και μια συλλογή στοιχείων από διάφορες πηγές σχετικές με το αντικείμενο, καθοδηγούμενη από την επίβλεψη του καθηγητή Ε.Μ.Π του Τομέα Θαλασσιών Κατασκευών, κ. Δ. Ι. Παντελή, του οποίου η συμβολή ήταν ανεκτίμητη και τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας αυτής, καθώς και για τις συμβουλές και την υποστήριξή του.

Τέλος, οφείλω ακόμα ιδιαίτερες ευχαριστίες στις υποψηφίους διδάκτορες Κιοσίδου Ευαγγελία και Βασιλείου Αναστασία για τη βοήθειά τους, κατά τη διάρκεια εκπόνησεως της παρούσης διπλωματικής εργασίας, με τις εύστοχες παρατηρήσεις τους, τα χρήσιμα σχόλιά τους και την πολύτιμη συνεισφορά τους.

Εισαγωγή

Είναι γνωστό πως τα διάφορα υλικά δεν είναι απεριόριστα σταθερά απέναντι στο περιβάλλον τους (π.χ. όλα τα μέταλλα έχουν την τάση να οξειδώνονται).

Μηχανικές κακώσεις ή διάφοροι άλλοι παράγοντες (π.χ. διάφορα αέρια, υγρασία και θερμοκρασία) παίζουν κάποιο ρόλο μικρό ή μεγάλο στην καταστροφή των υλικών, που αρχίζει συνήθως από την επιφάνειά τους.

Σήμερα τα μέταλλα και τα κράματά τους αποτελούν το πιο βασικό υλικό για τις κάθε είδους κατασκευές. Αυτό οφείλεται στις εξαιρετικές μηχανικές και φυσικές τους ιδιότητες (όπως π.χ. αντοχή, σκληρότητα, ελαστικότητα, αγωγιμότητα- θερμική και ηλεκτρική, κατεργασιμότητα, κ.λπ.).

Όμως, τα μέταλλα πρέπει κάπως να προστατεύονται προκειμένου να διατηρούν τις καλές τους ιδιότητες, ιδιαίτερα αν εκτίθενται σε θαλάσσιο περιβάλλον. Η λύση στο πρόβλημα που γεννάται, σχετικά με το πώς θα προστατευτούν, αντικατοπτρίζεται στη χρήση οργανικών επιστρωμάτων και στους μηχανισμούς δράσης τους, χάρη στους οποίους επιτυγχάνεται μία καλή άμυνα ενάντια στους παράγοντες που προκαλούν διάβρωση των μεταλλικών επιφανειών.

Περίληψη

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό να παρουσιάσει αναλυτικά τον τρόπο με τον οποίο προστατεύονται τα μέταλλα από τη διάβρωση, ιδιαίτερα όταν αυτά εκτίθενται σε διαβρωτικό περιβάλλον, όπως το θαλασσινό νερό. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της αντιρρυπαντικής τεχνολογίας με οργανικά επιστρώματα.

Έτσι, στα δύο πρώτα κεφάλαια της εργασίας γίνεται μία αναφορά στον ακριβή ορισμό της διάβρωσης, στη σημασία της, καθώς και στον άμεσο αντίκτυπο που έχει αυτή στα μέταλλα. Αφού γίνει μια ιστορική αναδρομή στην εξέλιξη του φαινομένου της διάβρωσης, από τα πρώιμα κιόλας χρόνια, μέχρι σήμερα, περιγράφονται στη συνέχεια οι συνθήκες κάτω από τις οποίες εμφανίζεται η διάβρωση, τα είδη στα οποία χωρίζεται και γίνεται και μία αναφορά στη θερμοδυναμική εξήγηση του φαινομένου. Στη συνέχεια, περιγράφονται οι πιο κοινοί τρόποι προστασίας από τη διάβρωση και γίνεται και μια αναφορά σε πιο σύνθετες μεθόδους.

Έπειτα, η εργασία εστιάζει στα οργανικά επιστρώματα και πιο συγκεκριμένα στα χρώματα· πως αυτά κατατάσσονται και απο ποία συστατικά απαρτίζονται.

Εν συνεχεία, γίνεται εκτενής αναφορά στην προετοιμασία της χαλύβδινης επιφάνειας, προκειμένου να ακολουθήσει η επικάλυψή της με αντιδιαβρωτικά χρώματα, και πιο συγκεκριμένα στη σημασία που έχει ο καθαρισμός των επιφανειών πριν τη βαφή τους. Αναλύονται, επίσης, όλες οι μέθοδοι καθαρισμού και προετοιμασίας των επιφανειών αυτών.

Επιπλέον, η εργασία περιλαμβάνει μια σύντομη επισκόπηση του ακριβούς μηχανισμού προστατευτικής δράσης των χρωμάτων και κάτω από ποιές συνθήκες αυτός ο μηχανισμός καταρρέει και επέρχεται μοιραία η αστοχία τους.

Τέλος, δίνεται ιδιαίτερο βάρος στη χρήση των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων στη θάλασσα, ιδιαιτέρως στο πώς αυτά δρουν προστατευτικά σε διάφορες επιφάνειες του πλοίου. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται αναφορά σε υφαλοχρώματα, κυρίως νέας γενιάς, και εξετάζεται το πώς αυτά επενεργούν ανασταλτικά στην εμφάνιση του φαινομένου της διάβρωσης.

Θεματική Περιοχή: Αντιδιαβρωτικά Χρώματα

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Διάβρωση, Αντιδιαβρωτικά Χρώματα, Υφαλοχρώματα, Προστατευτική Δράση Χρωμάτων, Προετοιμασία Επιφάνειας.

Abstract

The aim of this thesis is to make a detailed presentation about the way that metals manage to be protected by corrosion, especially when they are exposed to a corrosive environment, as sea water. This can be achieved through antifouling technology with organic coatings.

So, the first two chapters of this thesis refer to the exact definition of corrosion, its meaning and its direct impact on metals. After a short historical reference to the evolution of the phenomenon of corrosion from the very early times until nowadays, conditions under which corrosion accrues and types of corrosion (into which can be divided), are described and a reference also is made to the thermodynamic explanation of this phenomenon. In addition, the most common methods of protection from corrosion are described and a reference also is made to more complex methods.

In the following chapters, the thesis focuses on organic coatings and more specifically to color coatings; how they are classified and what ingredients they consist of.

Furthermore, an extensive reference is made to the steel surface preparation in order to be coated, and more specifically to the importance of the surface cleaning before their painting. Methods of cleaning and preparation of these surfaces are also analyzed.

Additionally, the thesis includes a short review of the exact mechanism of coating protection and under which circumstances this mechanism collapses and fatally leads to failure.

In conclusion, particular emphasis is given to the use of marine antifouling coatings, especially with regard to how they manage to protect different surfaces of a ship. More particularly, a reference is made mainly to the new generation antifouling paints and to how they act suspensively to the emergence of corrosion.

Subject Area: Anticorrosion

KEY WORDS: Corrosion, Antifouling Coatings, Protective Action of Antifouling Coatings, Surface Preparation.

Κεφάλαιο 1^ο: Διάβρωση

Ενότητα 1.1 Ορισμός της διάβρωσης [1]

Τα υλικά που υφίστανται διάβρωση είναι κυρίως τα μέταλλα (και τα κράματά τους). Μπορεί όμως να είναι και άλλα υλικά (π.χ. κεραμικά, γυαλί, ξύλο, πέτρα, πλαστικά κ.λπ.). Έτσι, ο όρος διάβρωση, είναι γενικός αλλά ιδιαίτερα αναφέρεται στα μέταλλα.

Αν θελήσει κάποιος να δώσει έναν ορισμό της διάβρωσης, θα συναντήσει μερικές δυσκολίες, γιατί στη βιβλιογραφία υπάρχουν διάφοροι ορισμοί. Πολλοί από αυτούς δεν είναι πλήρεις, ενώ άλλοι εξυπηρετούν διάφορους πρακτικούς σκοπούς.

Σήμερα ο πιο αποδεκτός ορισμός της διάβρωσης για μέταλλα και κράματα είναι αυτός που προέκυψε από συζητήσεις στα πλαίσια της Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και ρύπανσης των Υφάλων Κατασκευών και από διάφορα συνέδρια.

Αυτός είναι :

Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, κατ' επέκταση εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής, κατ' επέκταση χημικής, κατ' επέκταση μηχανικής, κατ' επέκταση βιολογικής φύσης αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων που οδηγεί σε απώλεια υλικού.

Ο ίδιος ορισμός ισχύει, εκτός από τα μέταλλα και τα κράματα, και για οποιοδήποτε άλλο υλικό, με τη διαφορά ότι στα δεύτερα υπερέχει η αλλοίωση φυσικής ή χημικής φύσης ως προς την ηλεκτροχημική (π.χ. πολυμερή) και μεγαλώνει η αλλοίωση βιολογικής φύσης (π.χ. ξύλο, πέτρα κ.λπ.).

Ενότητα 1.2 Σημασία-Οικονομικές επιπτώσεις [6,13]

Στην εποχή μας, το φαινόμενο της διάβρωσης παρουσιάζεται σε πολύ μεγάλη έκταση, ιδιαίτερα τις τελευταίες δεκαετίες. Αυτό δε γιατί:

- i) Αυξάνεται συνεχώς η χρησιμοποίηση των μετάλλων και των κραμάτων στις κάθε είδους κατασκευές,
- ii) Υπάρχει αλματώδης ανάπτυξη της βιομηχανίας,
- iii) Συνεχώς μεγαλώνει η ρύπανση της ατμόσφαιρας, του εδάφους και του νερού των ποταμών, λιμνών, θαλασσών.

Είπαμε μάλιστα, πως η διάβρωση είναι φυσικό φαινόμενο και τείνει να ξαναφέρει τα μέταλλα ή κράματα στην αρχική τους μορφή των φυσικών ενώσεων, από τις οποίες με πολλά έξοδα και θυσίες ο άνθρωπος τα έχει ανακτήσει.

Είναι, λοιπόν, καθήκον του ανθρώπου να αγωνίζεται εναντίον της διάβρωσης. Στην προσπάθεια του όμως αυτή δεν πρέπει να ξεχνά πως η κατάργηση της διάβρωσης είναι αδύνατη. Ο στόχος θα πρέπει να είναι να βρει τρόπους που να επιβραδύνουν τη διάβρωση όσο γίνεται περισσότερο.

Ειδικότερα, η σημασία του φαινομένου της διάβρωσης για την Οικονομία μιας χώρας γίνεται κατανοητή από τις οικονομικές επιπτώσεις τις οποίες συνεπάγεται, αλλά και από την ένταση των προσπαθειών που καταβάλλονται διεθνώς για την καταπολέμησή του. Έτσι οι αναπτυγμένες χώρες διαθέτουν μεγάλα ποσά για την έρευνα εναντίον της διάβρωσης, ενώ σε όλες τις χώρες ξοδεύονται τεράστια ποσά για την προστασία των εγκαταστάσεών τους από τη διάβρωση. Είναι φανερό, πως όσο πιο μεγάλη είναι η βιομηχανική ανάπτυξη των χωρών, τόσο μεγαλύτερα είναι τα ποσά αυτά.

Στον **πίνακα 1.1** φαίνονται τα ετήσια έξοδα για την αντιμετώπιση της διάβρωσης από τις εταιρίες των Η.Π.Α, που είναι μέλη της N.A.C.E (National Association of Corrosion Engineers)

Πίνακας 1.1 Ετήσια έξοδα για την αντιμετώπιση της διάβρωσης

<http://events.nace.org>

Είδη Προστασίας	Κόστος σε Δολάρια
Προστατευτικά επιστρώματα	2.907.433 \$
Αναστολείς, (αντιδιαβρωτικά)	340.834 \$
Καθοδική Προστασία	447.805 \$
Εφυσάλωματα και πλαστικά υλικά	453.196 \$
Ανθεκτικός στη διάβρωση μεταλλικός εξοπλισμός	5.424.198 \$
Εξετάσεις μετάλλων και αναλύσεις	99.472 \$
Σύνολο	9.672.529 \$

Παρ' όλες τις προσπάθειες, οι καταστροφές από τη διάβρωση συνεχίζουν να είναι σημαντικότερες. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι το 40% των μετάλλων και των κραμάτων, που παράγονται παγκόσμια, καταστρέφεται κάθε χρόνο από τη διάβρωση. Αυτό βέβαια γίνεται δεκτό με την εξής έννοια: το πραγματικό καταστρεφόμενο ποσοστό από τη διάβρωση, είναι, βέβαια, πολύ μικρότερο, αλλά οι επιπτώσεις της οδηγούν στο 40%. Περίπου τα 2/3 των μετάλλων που καταστράφηκαν επανέρχονται στην κατανάλωση σαν πρώτη ύλη. Συνεπώς, το 11% της συνολικής παραγωγής των μετάλλων καταστρέφεται εντελώς.

Είναι γεγονός πως η οικονομία μας θα άλλαζε δραστικά αν δεν υπήρχε διάβρωση. Για παράδειγμα, αυτοκίνητα, πλοία, σωλήνες βυθισμένοι στο έδαφος ή οικιακές συσκευές δεν θα χρειάζονταν επικαλύψεις. Η βιομηχανία του ανοξειδωτου χάλυβα

θα είχε εξαφανιστεί και ο χαλκός (Cu) θα χρησιμοποιούνταν μόνο σε ηλεκτρικές εφαρμογές. Ο σχεδιασμός των διαστάσεων των διαφόρων μεταλλικών κατασκευών θα ήταν διαφορετικός και το πάχος των στοιχείων θα ήταν μικρότερο.

Θα πρέπει όμως να αναφέρουμε και το πρόβλημα περιορισμού των αποθεμάτων των ορυκτών-πρώτων υλών για την παραγωγή μετάλλων, γεγονός που επιβάλλει τη μεγαλύτερη δυνατή αξιοποίησή τους.

Λόγω του θαλάσσιου περιβάλλοντος, στα ύφαλα των κατασκευών και των πλοίων προσκολλώνται θαλάσσιοι οργανισμοί οι οποίοι επιταχύνουν τη διάβρωση και προκαλούν ελάττωση της αρχικής ταχύτητας πλεύσης των πλοίων κατά 20-40% μέσα σ' ένα χρόνο.

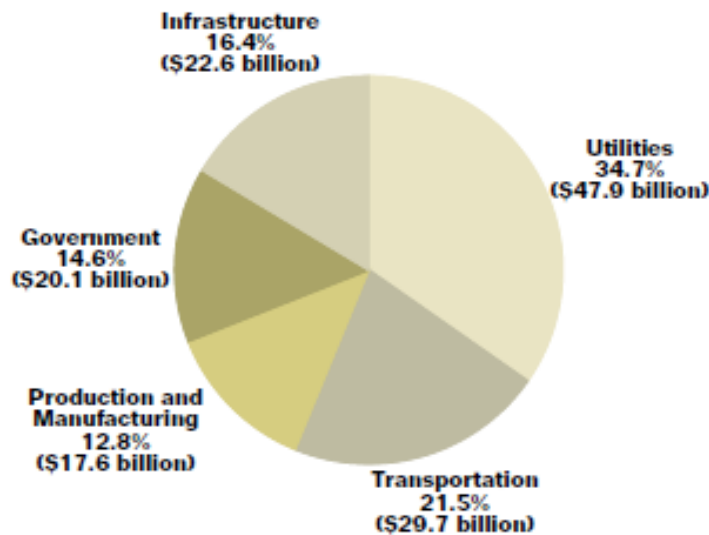
Έτσι, αν και αρκετοί ερευνητές σε όλο τον κόσμο και για μεγάλο χρονικό διάστημα ασχολήθηκαν και ασχολούνται με τη μελέτη του προβλήματος της διάβρωσης, εντούτοις δεν έχει βρεθεί μοναδική ικανοποιητική λύση. Άλλωστε, οποιαδήποτε μέθοδος προστασίας δύσκολα μπορεί να εφαρμοστεί αποτελεσματικά σε μια άλλη εγκατάσταση που λειτουργεί σε άλλη χώρα, είτε με τις ίδιες είτε ενδεχομένως με διαφορετικές συνθήκες.

Η μελέτη και η αντιμετώπιση του φαινομένου της διάβρωσης έχει και για τη χώρα μας ιδιαίτερη σημασία. Έτσι, εκτός από τις γενικότερες επιπτώσεις, που ήδη αναφέρθηκαν, θα πρέπει να τονιστούν και τα παρακάτω:

- ✚ Το θαλάσσιο περιβάλλον της Ελλάδας αυξάνει τις διαβρωτικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας.
- ✚ Τα περισσότερα εργοστάσια βρίσκονται κοντά στις ακτές και χρησιμοποιούν για ψύξη ή θέρμανση θαλασσινό νερό.
- ✚ Η Ελλάδα διαθέτει έναν από τους μεγαλύτερους εμπορικούς στόλους στον κόσμο (διάβρωση πλοίων).
- ✚ Έχουμε αυξημένα προβλήματα ρύπανσης του περιβάλλοντος (μη ορθολογική βιομηχανική ανάπτυξη χωρίς κατάλληλα μέτρα για προστασία του περιβάλλοντος).

Τέλος φαίνεται στο παρακάτω σχεδιάγραμμα το κόστος σε \$ από τη διάβρωση στις διάφορες βιομηχανίες.

COST OF CORROSION IN INDUSTRY CATEGORIES (\$137.9 BILLION)



Percentage and dollar contribution to the total cost of corrosion for the five sector categories analyzed.

Σχεδιάγραμμα 1.1

<http://events.nace.org>

Ενότητα 1.3 Ιστορική αναδρομή [5, 15, 17]

Πέντε βασικοί σταθμοί χωρίζουν την ιστορική εξέλιξη της διαπίστωσης, ερμηνείας και των προσπαθειών καταπολέμησης του φαινομένου της διάβρωσης.

Η πρώτη παρατήρηση του φαινομένου της διάβρωσης θεωρείται πως έγινε στην Αρχαία Ελλάδα κατά τη Μινωική εποχή (2000 π.Χ.). Παρατηρήθηκε τότε, πως μετά από ένα χρονικό διάστημα από την κατασκευή και χρήση χάλκινων αντικειμένων, αυτά χάνουν την στιλπνότητά τους (επειδή δημιουργούνται στην επιφάνειά τους οξειδία ή υδροξειδία). Αυτό αντιμετωπιζόταν με επάλειψη της επιφάνειάς τους με λάδι ή άλλες λιπαρές ουσίες (γιατί το λάδι με την οξύτητά του προκαλούσε μερική διάλυση των οξειδίων, πάντα δε δίνει λάμψη σε οποιοδήποτε αντικείμενο). Κατά τον 5^ο αιώνα π.Χ. ο Ηρόδοτος αναφέρει τη χρησιμοποίηση κασσίτερου για την προστασία του χάλυβα από τη διάβρωση.



Εικόνα 1.1 Αρχισιδηρουργός με τον βοηθό του μπροστά σε μεταλλουργικό κλίβανο. Παράσταση σε μελανόμορφη λήκυθο. Βρετανικό μουσείο

<http://titanis.pblogs.gr/tags/archaia-elliniki-technologia-gr.html>

Ο δεύτερος σταθμός τοποθετείται κατά τον 2^ο μ.Χ. αιώνα, όταν ο Πλούταρχος μελετώντας τις επιφανειακές αλλοιώσεις των ορειχάλκινων αγαλμάτων των Δελφών, έκανε σημαντικές παρατηρήσεις στην προσπάθειά του να ερμηνεύσει το φαινόμενο της διάβρωσης που επαληθεύτηκε θεωρητικά πλήρως το 1958 από τον Wagner. Ο Ηρόδοτος συνόψισε την ερμηνεία του φαινομένου της διάβρωσης στην περίφημη φράση:

«ο χαλκός αυτός καθ' εαυτόν παλαιούμενος αποπνέει και μεθήσιν τον ιόν», που ερμηνεύεται «ο χαλκός εξατμίζεται (εξαχνώνεται, διαχέεται) και δημιουργεί άνθος (δηλαδή τα οξειδία, τα προϊόντα διάβρωσης), και μάλιστα αυθόρμητα».

Η φράση αναφέρεται σαφώς στη δημιουργία των οξειδίων στην επιφάνεια των μετάλλων λόγω του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Χρειάστηκαν έρευνες πολλών χρόνων για να αποδειχθούν τα παραπάνω.



Εικόνα 1.2 Μαρμάρινη επιγραφή-Ελευσίνα 4^{ος} αιώνας π. Χ. Ένα από τα αρχαιότερα ευρωπαϊκά πρότυπα όπου αναγράφονται αυστηρές προδιαγραφές για την κατασκευή μπρούτζινων συνδέσμων.
[Εφημερίδα καθημερινή 04/01/2008](#)

Στα μέσα του 18^{ου} αιώνα ο Lomonosov και στη συνέχεια ο Lavoisier μελέτησαν το φαινόμενο της “αύξησης του βάρους των μετάλλων κατά τη θέρμανσή των”. Παρατήρησαν ότι αυτό συμβαίνει μόνο, όταν η θέρμανση γίνεται σε αέριο περιβάλλον και όχι, όταν γίνεται στο κενό. Απέδειξαν δε πως πρόκειται για μία χημική αντίδραση του μετάλλου με τον αέρα και μάλιστα με το πιο ενεργό συστατικό του, το οξυγόνο (οξειδωση των μετάλλων).

Ο τρίτος σταθμός τοποθετείται γύρω στο 1900, όταν ο Planck καθιέρωσε για πρώτη φορά την έννοια του κβάντου ενέργειας. Δηλαδή, κάθε σύστημα απορροφά ή εκπέμπει ενέργεια κατά ακέραια πολλαπλάσια των κβάντων ενέργειας. Η έννοια αυτή βοήθησε την κατανόηση της πραγματοποίησης του φαινομένου της διάβρωσης με τη μορφή ηλεκτρικής διέγερσης.

Ο τέταρτος σταθμός τοποθετείται κατά την περίοδο 1926-1936. Οπότε μπήκαν οι βάσεις της θεωρίας της Αταξίας των Στερεών Σωμάτων από τον Frenkel (1926), διαμορφώθηκε δε στην τελική της μορφή από τους Wagner και Schottky (1931-1958). Αποδείχτηκε επίσης η δυνατότητα αντίδρασης των στερεών σωμάτων και σε συνήθεις (χαμηλές) θερμοκρασίες.

Ο πέμπτος σταθμός τοποθετείται στο 1958, όταν ο Wagner ολοκλήρωσε και απέδειξε πλήρως τη θεωρία της Αταξίας αφ' ενός, αφ' ετέρου δε απέδειξε το μηχανισμό και έδωσε την ερμηνεία του φαινομένου της διάβρωσης.

Παράλληλα κατά τις 2 τελευταίες εκατονταετηρίδες, αναπτύχθηκε ο κλάδος της ηλεκτροχημείας, που προσέφερε πολλά στη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης (νόμος του Faraday, η παρατήρηση απ' τον Davy της επίδρασης του ηλεκτρικού ρεύματος στο φαινόμενο της διάβρωσης, η διαμόρφωση απ' τους Nernst- Ostwald της ηλεκτροδιακής σειράς των μετάλλων κ.λπ.).

Από τότε, ένας μεγάλος αριθμός επιστημόνων βοήθησε ώστε να ερευνηθούν τα διάφορα είδη διάβρωσης, η επίδραση του διαβρωτικού περιβάλλοντος, οι πειραματικές μέθοδοι για τον έλεγχο της προδιάθεσης ενός σώματος για διάβρωση και οι μέθοδοι προστασίας του από τη διάβρωση.

Η διάβρωση είναι βασικά ηλεκτροχημικό φαινόμενο και, όπως σε όλα τα φυσικά, χημικά και ηλεκτροχημικά φαινόμενα, η δομή και η σύνθεση του μετάλλου παίζουν σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του απέναντι στη διάβρωση. Επομένως, εκτός απ' την ηλεκτροχημεία, και ο κλάδος της Φυσικής Μεταλλουργίας συμβάλλει σημαντικά στη μελέτη των προβλημάτων της διάβρωσης.



Εικόνα 1.3 Ο φτερωτός χάλκινος Τάλως σπλισμένος με πέτρα. Δίδραχμο Φαιστού 280 π.Χ. Ο Τάλως προστάτευε την κρήνη και θεωρείται το πρώτο ρομπότ μιας και ήταν χάλκινος.

<http://www.talos-rtd.com/easyconsole.cfm/id/316>

Ενότητα 1.4 Συνθήκες εμφάνισης της διάβρωσης [2]

Τονίζεται, πως δεν υπάρχει μέταλλο ή κράμα, οσοδήποτε ευγενές ή παθητικό κι αν είναι αυτό, που στην πράξη να μην παθαίνει διάβρωση.

Η αρχή της ελάχιστης ενέργειας επεμβαίνει αμείλικτα, με αποτέλεσμα τη διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων. Έτσι, η διάβρωση λαμβάνει χώρα για θερμοδυναμικά ευσταθέστερες καταστάσεις ανεξάρτητα από το περιβάλλον στο οποίο είναι εκτεθειμένο το υλικό.

Η διάβρωση λοιπόν θα πραγματοποιηθεί σε οποιοδήποτε περιβάλλον (αν εξαιρέσει κανείς τον ξηρό αέρα που δεν αντιδρά με το μέταλλο) ακόμη και χωρίς να υπάρχει άμεση επαφή των μετάλλων και των κραμάτων με οξυγόνο ή υγρασία.

Γι' αυτό, από την άποψη ορισμού της διάβρωσης, το διαφορετικό είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος δεν οδηγεί σε καμία ουσιώδη ποιοτική διαφορά.

Ενότητα 1.5 Δράσεις που γίνονται κατά την διάβρωση

[4]

Η φύση της διάβρωσης είναι κατ' εξοχήν ηλεκτροχημική, δηλαδή εμπεριέχει μεταφορά ηλεκτρονίων.

Για να περιγραφεί καλύτερα η ηλεκτροχημική διεργασία της διάβρωσης, θα θεωρήσουμε ψευδάργυρο (Zn) σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέως (HCl). Όταν το μέταλλο τοποθετηθεί στο διάλυμα αυτό, λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση:



Η εξίσωση αυτή ανάγεται σε δύο απλούστερες: μια οξείδωση και μια αναγωγή.

Οξείδωση (Ανοδική αντίδραση): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Αναγωγή (Καθοδική αντίδραση): $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

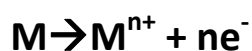
Ο ψευδάργυρος στο διάλυμα HCl οξειδώνεται προς ιόντα ψευδαργύρου Zn^{2+} και τα ιόντα υδρογόνου ανάγονται προς αέριο υδρογόνο.

Πιο συγκεκριμένα, η οξείδωση ή ανοδική αντίδραση, χαρακτηρίζεται από αύξηση στο φορτίο (παραγωγή ηλεκτρονίων). Μείωση του φορτίου (κατανάλωση ηλεκτρονίων) υποδεικνύει αναγωγή ή καθοδική αντίδραση. Οι αντιδράσεις αυτές

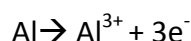
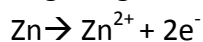
συμβαίνουν ταυτόχρονα και με τον ίδιο ρυθμό στην επιφάνεια του μετάλλου. Αν δε συνέβαινε αυτό, το μέταλλο θα αποκτούσε αμέσως ηλεκτρικό φορτίο. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί μία από τις βασικότερες αρχές της διάβρωσης: κατά τη διάβρωση των μετάλλων, ο ρυθμός οξειδωσης ισούται με το ρυθμό της αναγωγής (σε όρους παραγωγής και δαπάνης ηλεκτρονίων). Τονίζεται, ωστόσο, ότι η φθορά του μετάλλου από τη διάβρωση συμβαίνει μόνο στις περιοχές που δρούν ανοδικά.

Σε κάποιες περιπτώσεις διάβρωσης, η αντίδραση της οξειδωσης συμβαίνει ομοιόμορφα στην επιφάνεια, ενώ σε άλλες περιπτώσεις είναι εντοπισμένη και συμβαίνει σε συγκεκριμένες περιοχές. Τα φαινόμενα αυτά παρουσιάζονται αναλυτικότερα στην επόμενη ενότητα.

Η **ανοδική αντίδραση** σε κάθε περίπτωση διάβρωσης είναι η οξείδωση του μετάλλου προς τα ιόντα του:



Π.χ.



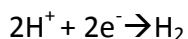
Σε κάθε περίπτωση ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται ισούται με το φορτίο του ιόντος και αυξάνει το σθένος του μετάλλου.

Η καθοδική αντίδραση είναι η αναγωγή του μετάλλου από τα ιόντα του και οδηγεί σε μείωση του σθένους:

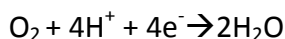


Υπάρχουν ωστόσο, πολλές διαφορετικές καθοδικές αντιδράσεις που συμμετέχουν στη διάβρωση των μετάλλων, ανάλογα με το διαβρωτικό περιβάλλον. Οι συνηθέστερες είναι:

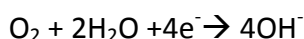
Αναγωγή υδρογόνου:



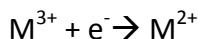
Αναγωγή οξυγόνου (όξινα διαλύματα)



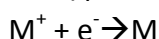
Αναγωγή οξυγόνου (ουδέτερα ή βασικά διαλύματα)



Αναγωγή ιόντων μετάλλου



Απόθεση μετάλλου



Η αναγωγή υδρογόνου, που οδηγεί σε έκλυση μοριακού υδρογόνου H_2 , αποτελεί κοινή καθοδική αντίδραση, αφού οξέα και όξινα μέσα συναντώνται συχνά. Επίσης, η αναγωγή του οξυγόνου είναι συνήθης αφού κάθε υδατικό διάλυμα σε επαφή με τον αέρα μπορεί να παράξει αυτή την αντίδραση. Οι αντιδράσεις της αναγωγής του μετάλλου καθώς και της απόθεσης δε συμβαίνουν πολύ συχνά, αλλά αποτελούν μέρος χημικών διεργασιών. Όλες οι ανωτέρω αντιδράσεις πραγματοποιούνται με δαπάνη ηλεκτρονίων.

Κατά τη διάβρωση μπορεί να συμβούν περισσότερες από μία αντιδράσεις αναγωγής ή/και οξειδωσης. Όταν διαβρώνεται ένα κράμα, στοιχεία του μετάλλου περνούν στο διάλυμα με τη μορφή των αντίστοιχων ιόντων, π.χ. στην περίπτωση διάβρωσης κράματος χρωμίου-σιδήρου, όπου και ο σίδηρος και το χρώμιο υφίστανται οξείδωση.

Επίσης, όξινα διαλύματα που περιέχουν διαλυμένο οξυγόνο είναι περισσότερο διαβρωτικά από εκείνα που δεν περιέχουν οξυγόνο, δεδομένου ότι η αναγωγή του οξυγόνου στην περίπτωση αυτή προσφέρει περίσσεια ηλεκτρονίων, όπως π.χ. η περίπτωση της διάβρωσης του ψευδαργύρου σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος που περιέχει διαλυμένο οξυγόνο.

Επειδή οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής στη διάβρωση είναι αλληλοεξαρτώμενες, μείωση του ρυθμού διάβρωσης μπορεί να επιτευχθεί με μείωση του ρυθμού πραγματοποίησης κάθε αντίδρασης. Για παράδειγμα ο σίδηρος δε διαβρώνεται σε νερό ή σε θαλασσινό νερό που δεν περιέχει διαλυμένο οξυγόνο γιατί δεν μπορεί να συμβεί η καθοδική αντίδραση. Η απομάκρυνση του οξυγόνου αποτελεί ένα κοινό μέτρο μείωσης της διαβρωτικότητας και μπορεί να επιτευχθεί τόσο με χημικά όσο και με μηχανικά μέσα.

Ενότητα 1.6 Είδη διάβρωσης

1.6.1 Είδη διάβρωσης ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν

[6, 16, 17]

Καταρχάς σύμφωνα με τον ορισμό της διάβρωσης, μια περίπτωση διάβρωσης μπορεί να καταταγεί ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν σε :

1. Ηλεκτροχημική διάβρωση,
2. Χημική διάβρωση,
3. Μηχανική διάβρωση, και
4. Βιολογική διάβρωση

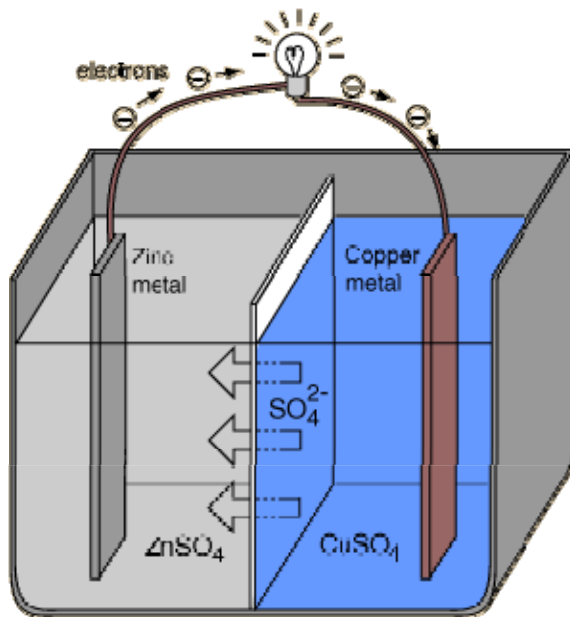
Ηλεκτροχημική διάβρωση

Είναι το είδος της διάβρωσης που συναντούμε πιο συχνά και έχει σαν χαρακτηριστικό την παρουσία διαφοράς δυναμικού μεταξύ μετάλλου και περιβάλλοντος ή μεταξύ θέσεων πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου(τοπικά γαλβανικά στοιχεία). Στην πρώτη περίπτωση η διαφορά δυναμικού οφείλεται στην προδιάθεση του μετάλλου να υποβαθμιστεί ενεργειακά και στη δεύτερη περίπτωση μπορεί να προέρχεται από αταξίες δομής, ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος λόγω θερμικών μηχανικών κατεργασιών της επιφάνειας των υλικών ή παρουσία διαφόρων προσμίξεων στην επιφάνεια που δημιουργεί τοπικά γαλβανικά στοιχεία.



Εικόνα 1.4 Ηλεκτροχημική διάβρωση μέσα σε αγωγό.

www.mechanikos.gr



Εικόνα 1.5 Ηλεκτροχημικό κελί

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/chemical/electrochem.html>

Η κύρια πορεία της ηλεκτροχημικής διάβρωσης των μετάλλων συνίσταται στη μεταφορά ενός ιόντος του μετάλλου από το κρυσταλλικό πλέγμα προς την επιφάνεια, ενώ παράλληλα αυτό αφήνει ορισμένο αριθμό ηλεκτρονίων, που το συνοδεύουν (ηλεκτροουδετερότητα) στο κρυσταλλικό πλέγμα, μετατρέπόμενο σε θετικό ιόν. Παραπέρα, το ιόν αυτό μπορεί να διαλυθεί στο διαλυτικό μέσο, που περιβάλλει το μέταλλο ή να σχηματίσει ένα ιοντικό κρυσταλλικό πλέγμα π.χ ως άλας ή οξύδιο. Τα ηλεκτρόνια που μένουν στο κρυσταλλικό πλέγμα αντιδρούν με μια ουσία-δέκτη ηλεκτρονίων π.χ. μια ουσία από το διαβρωτικό περιβάλλον, που μπορεί να αναχθεί.

Χαρακτηριστικό της ηλεκτροχημικής πορείας της διάβρωσης είναι η μεταφορά των φορτίων (ιόντων και ηλεκτρονίων) δια μέσου της οριακής επιφάνειας του μετάλλου προς το διαβρωτικό περιβάλλον και η δημιουργούμενη διαφορά δυναμικού καθώς και η ροή ρεύματος. Το περιβάλλον- μέσο θα πρέπει να επιτρέπει την κίνηση των ιόντων. Η φύση της ουσίας που θα δεχθεί τα ηλεκτρόνια, από το μέταλλο που διαβρώνεται, επηρεάζει σημαντικά την όλη πορεία της διάβρωσης.

Χημική διάβρωση

Τέτοια διάβρωση έχουμε για παράδειγμα κατά την προσβολή του Fe από διάλυμα υδροχλωρικού οξέως: $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$. Εδώ έχουμε ομοιόμορφη απομάκρυνση του Fe από την επιφάνεια με μια οξειδοαναγωγική πορεία, χωρίς όμως τα ηλεκτρόνια να κινούνται μέσα στο μέταλλο.

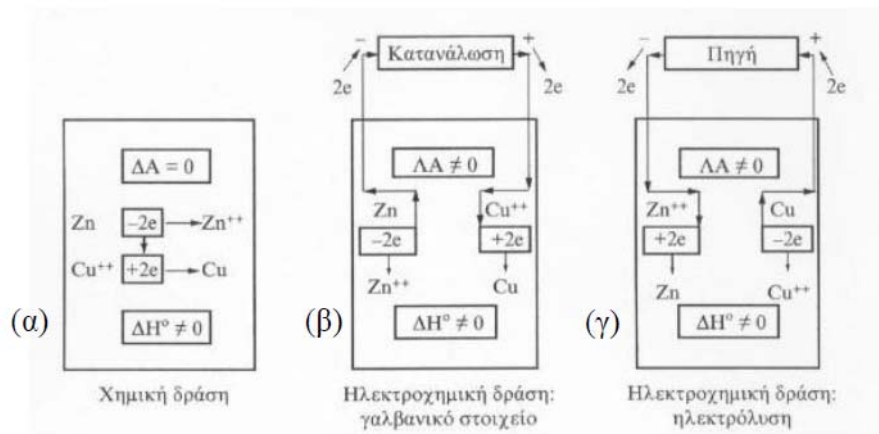


Εικόνα 1.6 Χημική διάβρωση σε αγωγό.

<http://www.legend-group.com/node/170>

Ποια όμως είναι η διάκριση μεταξύ των αλλοιώσεων χημικής και ηλεκτροχημικής φύσης; Είναι γνωστό πως κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις έχουμε ηλεκτρικό ρεύμα που δε φαίνεται να συμβαίνει στις χημικές αλλοιώσεις. Εν τούτοις, σε όλες τις χημικές δράσεις υπάρχει οξειδοαναγωγικό στάδιο κατά το οποίο ανταλλάσσονται ηλεκτρόνια. Άρα, σε μια χημική αντίδραση υπεισέρχεται αυθόρμητα ηλεκτρικό ρεύμα, με τη μορφή μετατόπισης ηλεκτρονίων. Επομένως, η διάκριση ανάμεσα στις χημικές και στις ηλεκτροχημικές αλλοιώσεις γίνεται με βάση τα παρακάτω κριτήρια:

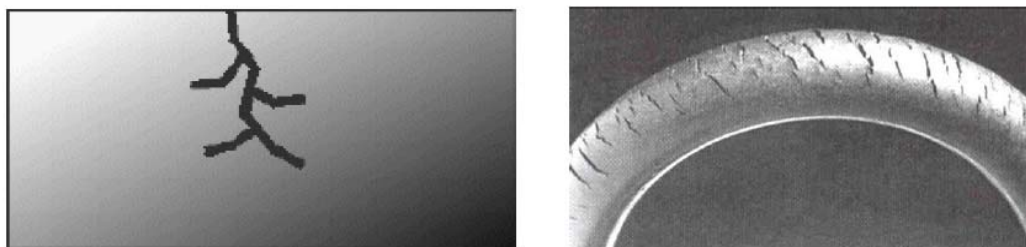
- Κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις παράγεται η καταναλίσκεται έργο(ηλεκτρικό), ενώ κατά τις χημικές αντιδράσεις παράγεται ή απορροφάται ενέργεια (θερμική, φωτεινή κ.λπ.).
- Τα προϊόντα των ηλεκτροχημικών δράσεων, είτε προέρχονται από δράσεις σε γαλβανικά στοιχεία, είτε από ηλεκτρόλυση, παράγονται στην περιοχή των ηλεκτροδίων(εντοπισμένη παραγωγή). Αντίθετα, κατά τις χημικές αντιδράσεις τα προϊόντα δημιουργούνται σε διάφορα σημεία του συστήματος.
- Οι ηλεκτροχημικές δράσεις πραγματοποιούνται με αποκλεισμό πραγματοποίησης των αντίστοιχων χημικών δράσεων. Δηλαδή, κάτω απ' τις συνθήκες που βρίσκονται τα συστατικά των συστημάτων στα γαλβανικά στοιχεία ή στα κελιά ηλεκτρόλυσης, η αντίστοιχη χημική δράση, δε μπορεί να πραγματοποιηθεί.
- Οι ηλεκτροχημικές δράσεις πραγματοποιούνται και κάτω από τη θερμοδυναμικά επιτρεπτή θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης, ακόμα και σε συνήθη θερμοκρασία. Γενικά, οι ηλεκτροχημικές δράσεις γίνονται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία από τις αντίστοιχες χημικές.
- Η χημική αντίδραση των ηλεκτροχημικών δράσεων είναι πολύ μεγαλύτερη.



Εικόνα 1.7 Αντιδιαστολή χημικών και ηλεκτροχημικών δράσεων. α) χημική δράση, β) ηλεκτροχημική δράση(γαλβανικό στοιχείο), γ) ηλεκτροχημική δράση (ηλεκτρόλυση) [6]

Μηχανική διάβρωση

Είναι η φθορά της επιφάνειας λόγω μηχανικής δράσης, όπως πρόσκρουση υγρού, τριβή από αιώρημα ή σωματίδια, φυσαλίδες ή σταγονίδια αιωρούμενα σε ένα ταχέως κινούμενο υγρό ή αέριο.



Εικόνα 1.8 Σχηματική αναπαράσταση της διάβρωσης στην αριστερή εικόνα. Δεξιά εικόνα μηχανική διάβρωση σε φυσικό καουτσούκ.

http://www.bushman.cc/corrosion_photos.html

Βιολογική διάβρωση

Στην περίπτωση των μετάλλων, η ύπαρξη άμεσης ή έμμεσης βιολογικής διάβρωσης, παίζει μικρότερο ρόλο απ'ότι σε άλλα υλικά όπως π.χ. ξύλο πέτρα κ.λπ. Πρόκειται για την επίδραση φυτικής και ζωικής προέλευσης μικροοργανισμών και θαλάσσιων οργανισμών, που ανήκουν στις κατηγορίες των βαλάνων, των πολυζών, των σερπουλιδών, των ασκιδίων, των σπόγγων, των φυκών κ.λπ. που προσκολλούνται σε ακίνητες ύφαλες κατασκευές. Αυτοί προσβάλλουν άμεσα τα

μέταλλα με τις εκκρίσεις τους, και έμμεσα με τη δημιουργία ανομοιογένειας στην επιφάνεια των μετάλλων.



Εικόνα 1.9 Βιολογική διάβρωση (εξωτερικά) σε αυλό προθερμαντήρα νερού.

http://www.bushman.cc/corrosion_photos.html

1.6.2 Είδη διάβρωσης ανάλογα με τη μορφή εμφάνισης [4, 7, 8,]

Από την άποψη μορφής εμφάνισης και των αποτελεσμάτων, είναι δυνατόν να διακρίνουμε τα εξής είδη διάβρωσης:

1. Γενική (Ομοιόμορφη) διάβρωση,
2. Διάβρωση με βελονισμούς
3. Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση, και
4. Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση.
5. Διάβρωση Χαραγής
6. Γαλβανική διάβρωση
7. Περικρυσταλλική διάβρωση
8. Εκλεκτική Προσβολή- Έκπλυση
9. Διάβρωση με Απόξεση

Το είδος της διάβρωσης που θα εμφανιστεί, είναι συνάρτηση της κατάστασης της επιφάνειας του μετάλλου και του είδους, της έντασης και των συνθηκών του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

1. Ομοιόμορφη ή Γενική διάβρωση



Εικόνα 1.10 Ομοιόμορφη διάβρωση σε γάστρα πλοίου.

<http://www.amteccorrosion.co.uk/corrosion%20resistant%20ship.html>

Έτσι λέγεται η διάβρωση που πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος δημιουργείται ένα ομοιόμορφο-περίπου ισόπαχο- στρώμα προϊόντος διάβρωσης, ή όταν πραγματοποιείται μια περίπου ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας (ολόκληρης ή μεγάλου μέρους αυτής), με κάποια χημική ή ηλεκτροχημική διαδικασία η οποία μπορεί να είναι :

i. Ομοιόμορφη, αυθόρμητη, ηλεκτροχημικής φύσης, με μορφή σχηματισμού στρώματος προϊόντος διάβρωσης.

Εμφανίζεται σε μέταλλα με μικρή προδιάθεση στη διάβρωση και σε ήπιο διαβρωτικό περιβάλλον.

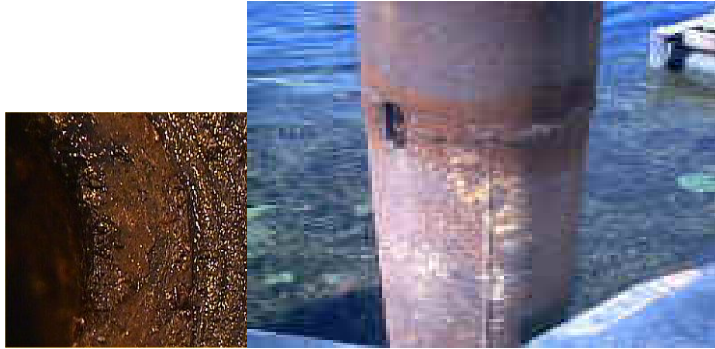
ii. Ομοιόμορφη, εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής φύσης, με μορφή σχηματισμού στρώματος προϊόντος διάβρωσης.

Εμφανίζεται σε μέταλλα με μικρό αριθμό ενεργών κέντρων στην επιφάνειά τους και σε ελεγχόμενες έντονες διαβρωτικές συνθήκες.

iii. Ομοιόμορφη, εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής φύσης, με μορφή διάλυσης.

Εμφανίζεται όταν η ταχύτητα ανοδικής διάλυσης του προϊόντος της διάβρωσης είναι ίση με την ταχύτητα σχηματισμού του.

Η διαφοροποίηση που μπορεί να συμβεί στην προσβολή των ενεργών κέντρων από τη μη ενεργή επιφάνεια εξαλείφεται εξαιτίας των πολύ έντονων διαβρωτικών συνθηκών. Έτσι, η οξειδωση των ενεργών κέντρων είναι μεν ταχύτερη, αλλά και η διάλυση του οξειδίου είναι σ'αυτά ταχύτερη.



Εικόνες 1.11 και 1.12 Ομοιόμορφη διάβρωση σε κολώνα στήριξης.
<http://www.corrosion-club.com/uniform.htm>

Thickness is reduced uniformly



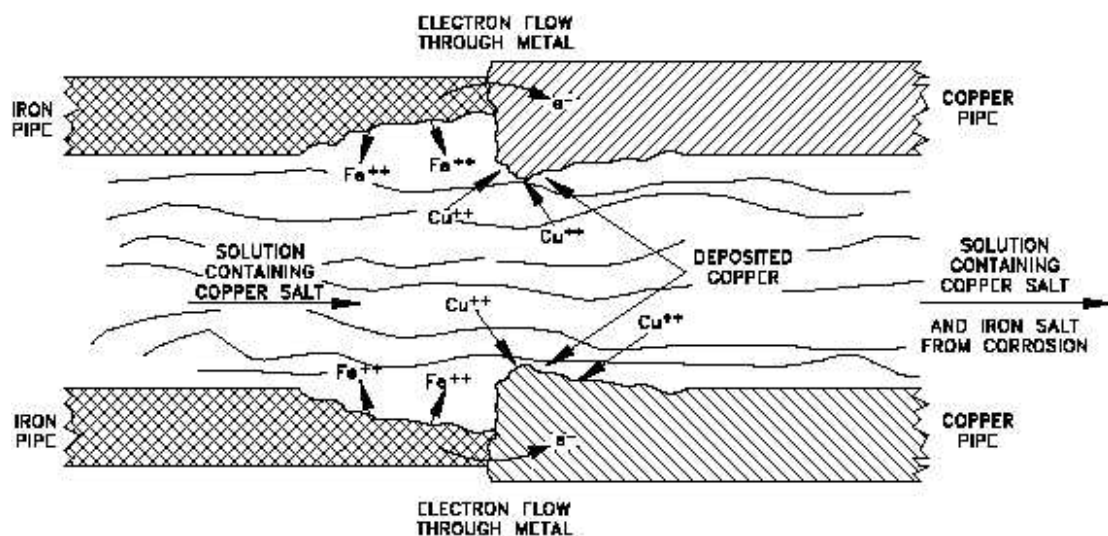
Uniform Corrosion

Εικόνες 1.13 Ομοιόμορφη διάβρωση
<http://www.corrosion-club.com/uniform.htm>

Στην τελευταία κατηγορία ανάγεται και η γαλβανική διάβρωση. Αυτή συμβαίνει όταν δύο διαφορετικά μέταλλα είναι σε επαφή ή συνδέονται με έναν ηλεκτρολυτικό αγωγό και περιβάλλονται από κοινό διαβρωτικό μέσο. Τα μέταλλα δημιουργούν τότε γαλβανικό στοιχείο με αποτέλεσμα το λιγότερο ευγενές μέταλλο να διαλύεται με τη μορφή ιόντων, γιατί σχηματίζει την άνοδο του στοιχείου.

Μέτρο της ομοιόμορφης προσβολής είναι :

1. η απώλεια πάχους ανά μονάδα χρόνου (Αμερική σε "ipy" ή "mpy", δηλαδή ίντσες ή χιλιοστά της ίντσας ανα έτος), ή
2. η απώλεια βάρους του μετάλλου ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας (Ευρώπη σε "mdd", δηλαδή mg ανα dm^2 και ημέρα).



Εικόνα 1.14 Μηχανισμός γαλβανικής διάβρωσης

<http://corrosion-in-rod-pumped-wells.wikispaces.com/Corrosion+Mechanisms+and+Causes>

2. Διάβρωση με βελονισμούς

Έτσι λέγεται η διάβρωση όταν ο σχηματισμός των προϊόντων της γίνεται εκλεκτικά και τοπικά, ή όταν εμφανίζεται τοπική εκλεκτική διάλυση της μεταλλικής επιφάνειας σε ορισμένα δομικά, ή γεωμετρικά ενεργά κέντρα της, ή με μορφή δημιουργίας κρατήρων, εσοχών ή σπηλαίων.

Η μορφή αυτή αποτελεί την πιο συνηθισμένη εμφάνιση της διάβρωσης, αφού εμφανίζεται και στα επιμέρους στάδια όλων των άλλων γενικών μορφών διάβρωσης. Εμφανίζεται επίσης και όταν το μέταλλο ή κράμα είναι καλυμμένο με τα προϊόντα της διάβρωσης, ή με χρώμα, ή έχει επιμεταλλωθεί. Είναι αρκετά επικίνδυνη στην πράξη γιατί δεν γίνεται έγκαιρα ορατή και οδηγεί σε καταστροφή των μεταλλικών κατασκευών σε μικρό χρονικό διάστημα (και με μικρή απώλεια βάρους)

Η διάβρωση με βελονισμούς μπορεί να είναι :

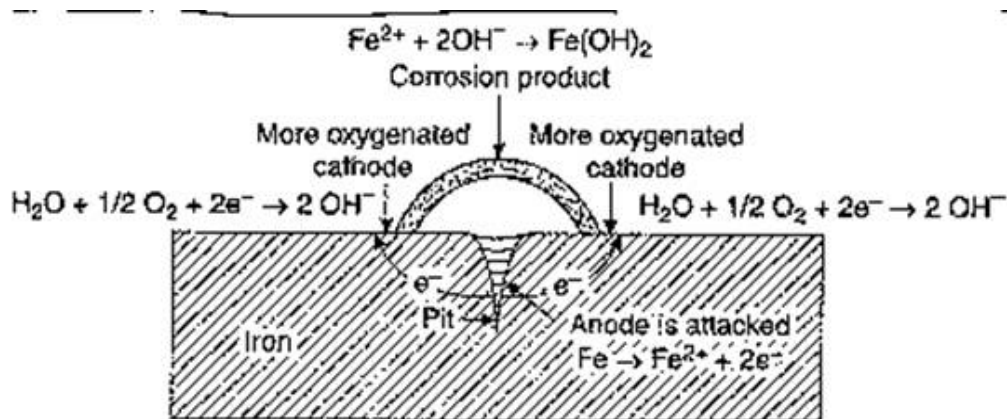
1. Αυθόρμητη, χωρίς ή με λίγη υγρασία.

Εμφανίζεται όταν για κάποιο λόγο σημειωθεί τοπική ρήξη του αρχικού στρώματος του προϊόντος διάβρωσης με ενίσχυση του δυναμικού διάβρωσης του βασικού μετάλλου και αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης.

2. Αυθόρμητη με παρουσία υγρασίας. Σ'αυτές τις συνθήκες το διαβρωτικό περιβάλλον είναι δραστικότερο και η διαβρωτική του δράση εκδηλώνεται εντονότερα και ταχύτερα με την υδρόλυση των Fe^{2+} και τη μείωση του pH, δηλαδή την αύξηση της οξύτητας.

3. Εκβιασμένη. Παρουσιάζει τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά με τις πιο πάνω μορφές, αλλά σε εντονότερες και ελεγχόμενες συνθήκες.

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις η διάβρωση μπορεί να είναι ενδοκρυσταλλική ή περικρυσταλλική.



Εικόνα 1.15 Διάβρωση με βελονισμούς

<http://www.transtutors.com/homework-help/engineering-chemistry/corrosion-/pitting-corrosion.aspx>

3. Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση

Πρόκειται για ταυτόχρονη καταπόνηση και διάβρωση. Αποτελεί συνέπεια της συνδυασμένης δράσης του διαβρωτικού περιβάλλοντος και μηχανικών τάσεων (εξωτερικών ή εσωτερικών) και έχει εξαιρετικά επικίνδυνες συνέπειες για τις μεταλλικές κατασκευές. Οδηγεί σε ψαθυρή θραύση των κατασκευών για φορτίσεις της τάξης ακόμα και του 10% του ορίου θραύσης.

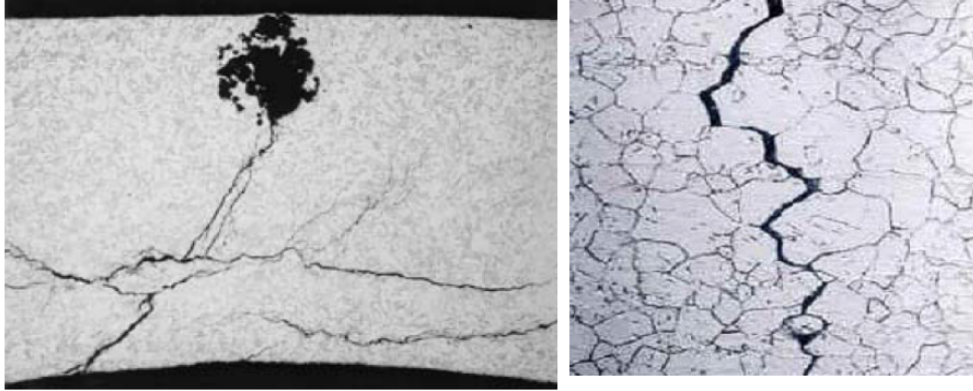
Θα πρέπει να τονιστούν ιδιαίτερα τα χαρακτηριστικά της.

Έτσι διακρίνουμε τα εξής στάδια:

- ✚ Το στάδιο δημιουργίας εσοχής από διάβρωση με βελονισμούς
- ✚ Την περίοδο εκκόλαψης, που κατά την διάρκειά της το βάθος της εσοχής δεν μεταβάλλεται αισθητά, και
- ✚ Την περίοδο γρήγορης διάδοσης της ρωγμής και θραύσης.

Όταν μια μηχανική φόρτιση είναι κάτω από ένα όριο, τότε δεν πραγματοποιείται θραύση, αλλά απλώς επιτυγχάνεται διάβρωση (διάβρωση με μηχανική καταπόνηση-stress corrosion). Πάνω από ένα όριο φόρτισης η θραύση είναι καθαρά μηχανική (μηχανική θραύση-stress cracking).

Θα πρέπει επίσης να σημειώσουμε πως δεν εμφανίζονται μακροσκοπικές ενδείξεις (περίοδος εκκόλαψης) και ότι αυτό μπορεί να εκδηλωθεί ακόμα και με μη ταυτόχρονη δράση των συντελεστών του (διαβρωτικό περιβάλλον-μηχανικές τάσεις), αλλά διαδοχικά.



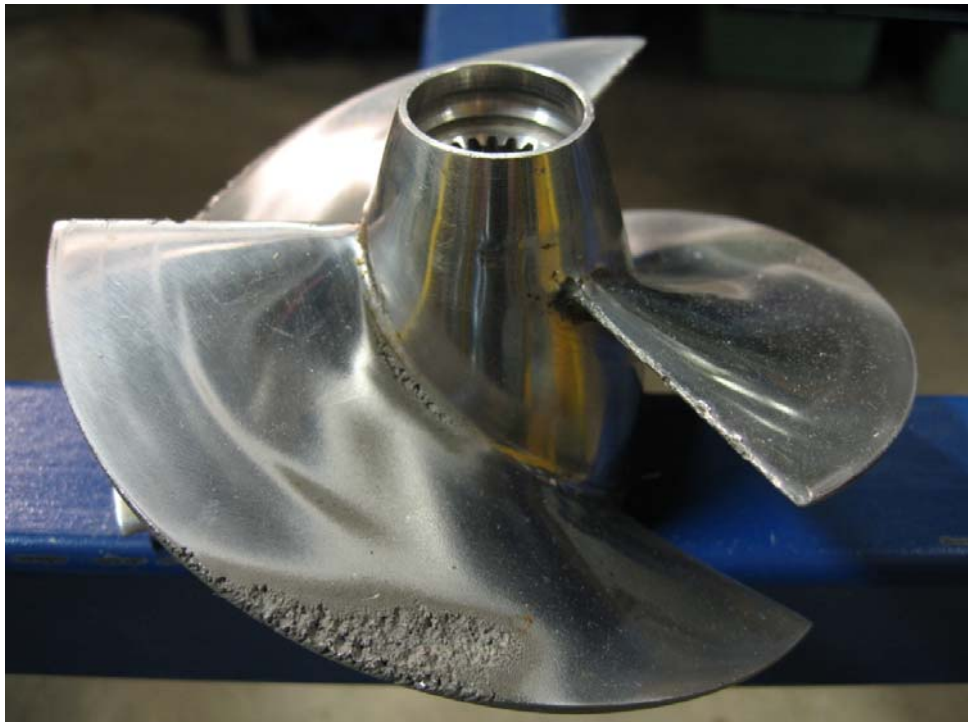
Εικόνα 1.16 Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση
[6]

4. Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση

Το είδος αυτό είναι καθαρά μηχανικής φύσης. Πρόκειται για τη δημιουργία εσοχών, σπηλαίων, κρατήρων από τοπική εξάχνωση του υλικού εξαιτίας της υποπίεσης που δημιουργείται. Τέτοιες συνθήκες δημιουργούνται κατά τη γρήγορη ροή ρευστών σε σωλήνες ή κατά την περιστροφή πτερυγίων με μεγάλη ταχύτητα (έλικες αεροπλάνων, πλοίων, αντλιών).

Αποτελεί ακραία περίπτωση του φαινομένου της διάβρωσης.

Στο είδος αυτό υπάγεται και κάθε μηχανική τοπική κάκωση της επιφάνειας του μετάλλου. Ανάμεσα στα άλλα περιλαμβάνονται και οι τοπικές αποξέσεις του υλικού από αιωρούμενα, γρήγορα κινούμενα, σωματίδια στον αέρα.



Εικόνα 1.17 Σπηλαιώδης μηχανική καταπόνηση σε προπέλα ταχύπλοου σκάφους.

http://it.wikipedia.org/wiki/File:Cavitation_Propeller_Damage.JPG

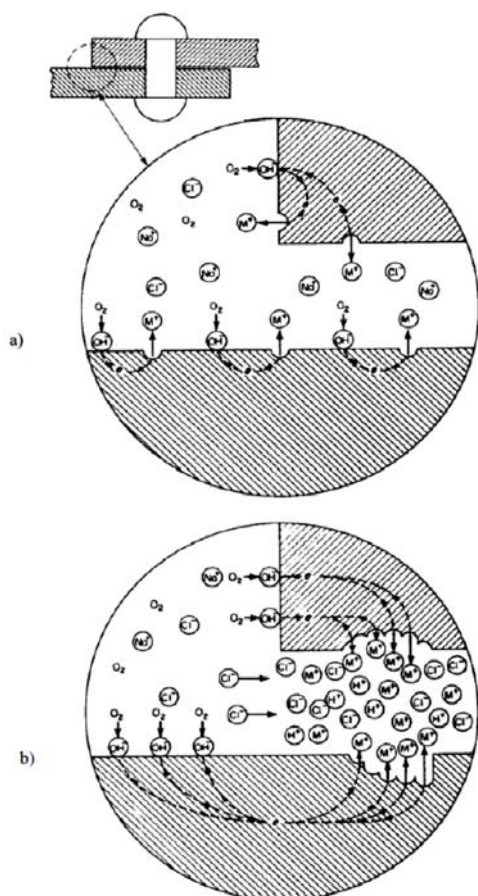
5. Διάβρωση Χαραγής

Η διάβρωση χαραγής αποτελεί μια τοπική μορφή διάβρωσης, η οποία λαμβάνει χώρα σε ρωγμές όπου το μέγεθος του κενού της ρωγμής είναι αρκετά ευρύ ώστε να επιτρέπει στο υγρό να εισχωρεί μέσα στη ρωγμή ώστε να είναι πιο στάσιμο. Είναι αποτέλεσμα διαφοράς συγκεντρώσεων σε οξυγόνο, σε συνδέσεις, σε κοχλίες, εκεί γενικά που ευνοείται η συγκέντρωση και η στασιμότητα των υγρών.

Η διάβρωση χαραγής μπορεί να εμφανιστεί σε οποιοδήποτε είδους περιβάλλον και μέταλλο. Ωστόσο, πλέον επιρρεπή σε αυτού του είδους τη διάβρωση είναι τα μέταλλα που έχουν παθητικοποιηθεί ή που έχουν την τάση να παθητικοποιούνται (ανοξειδωτοι χάλυβες, αλουμίνιο, μη κραματωμένος ή μικροκραματωμένος χάλυβας σε λιγότερο αλκαλικά περιβάλλοντα), όταν αυτά εκτίθενται σε διαβρωτικά στοιχεία όπως το χλώριο, γεγονός το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία του φιλμ, με αποτέλεσμα το περιβάλλον υγρό να εισχωρήσει μέσα στη ρωγμή και να έρθει σε απευθείας επαφή με το μέταλλο.

Το κενό που ορίζει μια ρωγμή είναι αρκετά μεγάλο για την παγίδευση του νερού αλλά αρκετά μικρό ώστε να επιτραπεί ροή του νερού. Το πλάτος είναι συνήθως της τάξεως μερικών χιλιοστών του εκατοστού, αλλά δεν ξεπερνά τα 3.18 mm.

Η πρόληψη για τη διάβρωση χαραγής περιλαμβάνει κατάλληλο σχεδιασμό και διαδικασίες λειτουργίας.



Εικόνα 1.18 Διάβρωση Χαραγής : a) Αρχικό, b) επόμενο στάδιο

<http://corrosion-in-rod-pumped-wells.wikispaces.com/Corrosion+Mechanisms+and+Causes>

6. Γαλβανική Διάβρωση

Όταν υπάρχει επαφή μεταξύ ενός περισσότερο και ενός λιγότερο δραστικού μετάλλου, με απαραίτητη προϋπόθεση την ύπαρξη ηλεκτρολύτη ώστε το κύκλωμα να είναι κλειστό, ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται στο τελευταίο και μειώνεται στο πρώτο.

Οι γαλβανικές σειρές των μετάλλων δείχνουν πως θα είναι η ροή του ρεύματος μεταξύ δύο μετάλλων και ποιο από τα δύο μέταλλα θα διαβρωθεί όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή και παρουσία ενός ηλεκτρολύτη (για παράδειγμα νερό).

Εκτενέστερη περιγραφή του φαινομένου, των γαλβανικών στοιχείων και των ηλεκτροχημικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα σε αυτά γίνεται στην ενότητα που αφορά την θερμοδυναμική της διάβρωσης στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου.



Εικόνα 1.19 Γαλβανική Διάβρωση σε έλασμα πλοίου.

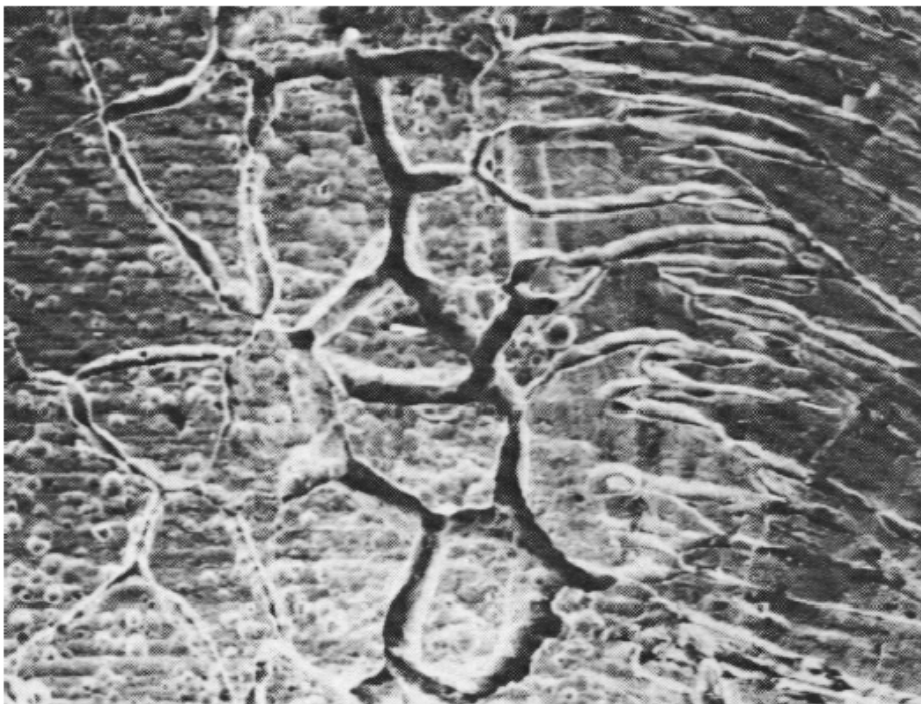
http://www.bushman.cc/corrosion_photos.html

7. Περικρυσταλλική Διάβρωση

Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι μια τοπική μορφή διάβρωσης. Είναι επιλεκτική μορφή επίθεσης στα όρια των κόκκων ή στις παρακείμενες σε αυτά ζώνες. Αποτελεί επικίνδυνη μορφή διάβρωσης επειδή οι συνεκτικές δυνάμεις μεταξύ των κόκκων μπορεί να είναι πολύ μικρές για να ανθίστανται στις εφελκυστικές τάσεις, η σκληρότητα του υλικού ελαττώνεται σε μεγάλο βαθμό και απότομα μπορεί να συμβεί θραύση χωρίς να προϋπάρχει καμία προειδοποίηση. Μικρή ή και καθόλου επίθεση παρατηρείται στο κυρίως σώμα του κόκκου. Αυτό επιδρά σε απώλεια αντοχής και ολκιμότητας. Η επίθεση είναι συνήθως ταχέα και η διείδυση γίνεται σε βάθος προκαλώντας αστοχία.

Ο μηχανισμός που οδηγεί σε αυτό το είδος διάβρωσης, είναι η δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων λόγω της διαφορετικής σύστασης της ζώνης που βρίσκεται στα όρια των κόκκων και της αμέσως παρακείμενης περιοχής, γεγονός που οδηγεί σε διαφορά δυναμικού ανάμεσα σε αυτές τις δύο περιοχές. Συμβάλλουν επίσης στη δημιουργία γαλβανικών στοιχείων, οι συγκεντρώσεις ακαθαρσιών ή των διαφόρων κραματικών στοιχείων στα όρια των κόκκων και στο εσωτερικό αυτών. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, υπάρχει μια ζώνη ενός λιγότερου ευγενούς υλικού στα όρια των κόκκων, η οποία λειτουργεί ως άνοδος, ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία της επιφάνειας σχηματίζουν την κάθοδο. Ο λόγος των επιφανειών ανόδου – καθόδου είναι μεγάλος, επομένως η ένταση της διάβρωσης είναι επίσης υψηλή. Όλοι οι παράγοντες που οδηγούν σε αυτού του είδους τη διάβρωση προέρχονται από τη θερμική κατεργασία του υλικού, όπως είναι η συγκόλληση και διάφορες άλλες θερμικές κατεργασίες.

Η ενδοκρυσταλλική διάβρωση εμφανίζεται συνήθως σε ανοξείδωτους χάλυβες και κράματα με βάση το νικέλιο, το αλουμίνιο, το χαλκό και το χυτό ψευδάργυρο.



Εικόνα 1.20 Περικρυσταλλική Διάβρωση
[\[6\]](#)

8. Εκλεκτική Προσβολή

Η εκλεκτική προσβολή εμφανίζεται μόνο όπου δύο ή περισσότερα μέταλλα συνθέτουν στερεό διάλυμα και αποτελεί φαινόμενο κατά το οποίο ένα μόνο μέταλλο (συνήθως το κραματικό στοιχείο) απομακρύνεται από το διάλυμα αυτό, γι'

αυτό και αναφέρεται και ως “αποκραματοποίηση”. Το μέταλλο είναι το λιγότερο ευγενές, ενώ το υπόλοιπο τμήμα του κράματος διατηρεί τη μεταλλική του μορφή, με ταυτόχρονη υποβάθμιση της μηχανικής του αντοχής. Η αντίσταση των κραμάτων σε αυτού του είδους τη διάβρωση εξαρτάται από τη σύνθεση τους και αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του ευγενέστερου συστατικού, αν δε αυτή ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή, η αντίσταση του κράματος γίνεται περίπου ίση με αυτή του ευγενέστερου συστατικού στην καθαρή του μορφή.

Μια μορφή αποκραματοποίησης, η αποψευδαργύρωση, είναι ένας τύπος επίθεσης που λαμβάνει χώρα σε κράματα χαλκού – ψευδαργύρου, και στην οποία ο ψευδάργυρος διαβρώνεται επιλεκτικά, αφήνοντας ένα πορώδες κατάλοιπο χαλκού και προϊόντων διάβρωσης. Το κράμα αν και διαβρωμένο επανακτά μερικές φορές την αρχική του κατάσταση και πολλές φορές φαίνεται ανέπαφο εκτός από το επιφανειακό μαύρισμα, αλλά μειώνεται σημαντικά η αντοχή του σε εφελκυσμό και η αγωγιμότητά του.

Στην εκλεκτική προσβολή, όπως είναι και η αποψευδαργύρωση, ένα ή περισσότερα κραματικά στοιχεία διαβρώνονται επιλεκτικά, αφήνοντας ένα πορώδες υπόλοιπο το οποίο μπορεί να επανακτήσει το αρχικό σχήμα του κράματος. Η εκλεκτική προσβολή εμφανίζεται συνήθως σε πιο ευγενή μεταλλικά κράματα, όπως χρυσού – χαλκού ή χρυσού – αργύρου και χρησιμοποιείται στον εξευγενισμό του χρυσού.



Εικόνα 1.21 Αποκραματοποίηση σε μποζόνι.

[7]

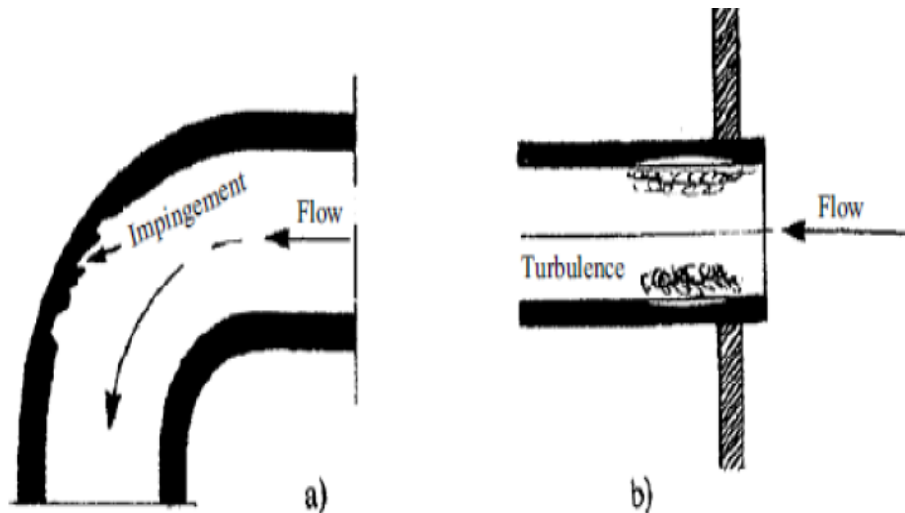
9. Διάβρωση με απόξεση

Όταν υπάρχει μια σχετική κίνηση του υγρού σε σχέση με ένα μεταλλικό υλικό βυθισμένο σε αυτό, η μεταλλική επιφάνεια σε πολλές περιπτώσεις υπόκειται μηχανική φθορά γεγονός που οδηγεί σε αυξημένη διάβρωση, τη λεγόμενη διάβρωση με απόξεση.

Ο μηχανισμός αυτού του είδους σχετίζεται με το ότι παρεμποδίζεται ο σχηματισμός των εναποθέσεων των προϊόντων της διάβρωσης ή των κατακρημνίσεων των αλάτων από τη διαδικασία της διάβρωσης, με αποτέλεσμα η επιφάνεια του μετάλλου να καθίσταται καθαρή από οτιδήποτε άλλο και συνεπώς πιο ενεργή. Σε μερικές σπάνιες περιπτώσεις, η διάβρωση αυτή μπορεί να συνοδεύεται και από μηχανική φθορά, στην οποία στερεά μόρια που κυκλοφορούν μέσα στο εν λόγω υγρό παρασύρουν μόρια από τη μεταλλική επιφάνεια και προκαλούν κατ' αυτόν τον τρόπο πλαστική παραμόρφωση, που καθιστά το μέταλλο ακόμη πιο ενεργό.

Τα αποτελέσματα αυτής της διάβρωσης είναι αυλάκια ή ρωγμές με προσανατολισμό, ο οποίος καθορίζεται από τη ροή του υγρού και τις τοπικές συνθήκες αυτής.

Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα, ότι η διάβρωση με απόξεση είναι τοπική μορφή διάβρωσης σε μεγάλες ταχύτητες μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και του υγρού και είναι ιδιαίτερα έντονη σε περιπτώσεις ροής των δύο φάσεων ή πολυφασικές (για παράδειγμα ροή υγρού – αερίου ή υγρού με στερεά μόρια μέσα στη ροή). Τα στοιχεία τα οποία είναι πιο ευπαθή απέναντι σε αυτού του είδους τη διάβρωση είναι οι προπέλες, οι αντλίες, τα διάφορα μέλη των τουρμπινών, οι βαλβίδες, τα ακροφύσια και άλλα. Τα πλέον ευαίσθητα υλικά είναι αυτά που κατά κανόνα προστατεύονται από τα προϊόντα της παθητικοποίησης με εσωτερικές δυνάμεις και προσκόλληση στο υπόστρωμα, όπως είναι για παράδειγμα ο χαλκός, ο μόλυβδος και τα κράματά τους, ο χάλυβας και κάτω από ορισμένες συνθήκες το αλουμίνιο και τα κράματά του. Ο ανοξείδωτος χάλυβας και τα κράματα νικελίου είναι πιο ανθεκτικά λόγω του φαινομένου της παθητικοποίησης στο οποίο υπόκεινται.



Εικόνα 1.22 Διάβρωση α) από πρόσκρουση, β) από τυρβώδη ροή [7]

Τελειώνοντας, θα πρέπει να αναφέρουμε πως η διάβρωση με βελονισμούς και η ψαθυρή θραύση με μηχανική καταπόνηση θεωρούνται οι πιο επικίνδυνες για τις κατασκευές, γιατί με μικρή απώλεια υλικού μπορούν να τις αχρηστέψουν τελείως.

1.6.3 Είδη διάβρωσης ανάλογα με το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος [2]

Αν και δεν υπάρχει καμιά ουσιαστική ποιοτική διαφορά από την άποψη του ορισμού της διάβρωσης, που να οδηγεί το διαφορετικό είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, εν τούτοις, υπάρχει ποσοτική διαφορά, από την άποψη της ταχύτητας της διάβρωσης, και επειδή μερικές φορές το είδος της διάβρωσης, από την άποψη των αποτελεσμάτων και του μηχανισμού της εξαρτάται από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, η Ευρωπαϊκή Ομοσπονδία Διάβρωσης διακρίνει τα παρακάτω είδη:

1. Διάβρωση στον αέρα
2. Διάβρωση κάτω η μέσα στο έδαφος
3. Διάβρωση στο γλυκό νερό
4. Διάβρωση στο θαλασσινό νερό
5. Διάβρωση από καυσαέρια ή θερμά αέρια
6. Χημική διάβρωση
7. Πυρηνική διάβρωση

Στα περιβάλλοντα **(2)**, **(3)** και **(4)** είναι δυνατόν να εμφανιστεί και βιολογική διάβρωση

Ενότητα 1.7 Διαβρωτικές συνθήκες [4, 11, 16]

Στην ενότητα αυτή θα αναφερθούν οι μακροσκοπικές και μικροσκοπικές συνθήκες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης. Η διάβρωση επηρεάζεται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος (εξωγενείς) αλλά και από συνθήκες που επιβάλλονται από τα ίδια τα υλικά (ενδογενείς). Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της διάβρωσης είναι οι ακόλουθοι:

➤ *Εξωγενείς Παράγοντες- Συνθήκες Περιβάλλοντος*

Θερμοκρασία: Η αύξηση της θερμοκρασίας γενικά αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης. Η επίδραση αυτή οφείλεται στη γενική αύξηση της κινητικότητας των ατόμων και μορίων με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Υγρασία: Η υγρασία και οι βροχοπτώσεις επιταχύνουν τη διάβρωση. Είναι γνωστό ότι στην ξηρή ατμόσφαιρα η διάβρωση των μετάλλων ή των κραμάτων έχει πολύ μικρή εξέλιξη. Αντίθετα, παρουσία υγρασίας η ταχύτητά της αυξάνεται σημαντικά.

Δι-ή τριεπιφάνειες: Από μακροσκοπικές παρατηρήσεις προέκυψε το συμπέρασμα πως η ύπαρξη τριεπιφάνειας οδηγεί σε έντονη, εντοπισμένη διάβρωση. Αυτό δε, οφείλεται, αφ' ενός μεν στην αύξηση της πυκνότητας ρεύματος του ηλεκτροστατικού πεδίου που δημιουργείται και αφ' ετέρου δε στη δημιουργία γαλβανικού στοιχείου κατά την επαφή του μετάλλου με άλλο καθοδικότερο, που συνεπάγεται έντονη τοπική διάλυση του ανοδικότερου μετάλλου. Αυτό είναι γενικό φαινόμενο της διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων και εμφανίζεται σε κάθε περίπτωση τριεπιφάνειας, π.χ. ίσαλος γραμμή πλοίων (χάλυβας- θαλασσινό νερό- αέρας), στη βάση μεταλλικών στηλών για μεταφορά ηλεκτρικής ενέργειας (χάλυβας-έδαφος, ή σπλισμένο σκυρόδεμα - αέρας), τα σημεία επαφής ελεύθερης επιφάνειας υγρών – μεταλλικών δοχείων-αέρα (π.χ. κονσέρβες) κ.λπ.



Εικόνα 1.23 Διάβρωση λόγω ύπαρξης διεπιφάνειας.

<http://www.xtreme.hawaii.edu/research-projects/corrosion/>

Αγωγιμότητα περιβάλλοντος, pH: Οι διεργασίες φθοράς επιταχύνονται όσο πιο αγώγιμο και πιο όξινο είναι το περιβάλλον. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του pH τόσο μεγαλύτερη είναι η διάβρωση. Η ταχύτητα της διάβρωσης επηρεάζεται από τη χημική συγγένεια του μετάλλου ή κράματος και του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Αυξάνεται δε με την αύξηση της συγκέντρωσης και της αγωγιμότητας. Όξινο διάλυμα επιτείνει, ενώ αλκαλικό ελαττώνει τη διάβρωση του χάλυβα (εφ' όσον ευνοεί την δημιουργία Fe_3O_4) και αυξάνει τη διάβρωση του Al. Έτσι μπορούμε να πούμε πως το pH αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης είτε λόγω αύξησης της αγωγιμότητας (από την αύξηση των OH^- ή των H_3O^+) είτε λόγω της διάλυσης των μετάλλων, κραμάτων και των οξειδίων τους σε όξινο ή βασικό περιβάλλον.



Εικόνα 1.24 Περιβαλλοντική Διάβρωση.

<http://www.concreteconstruction.net/natural-metals/corrosion-of-all-kinds.aspx>

Οι μηχανικές τάσεις: Η ύπαρξη μηχανικών τάσεων αυξάνει γενικά την ταχύτητα της διάβρωσης. Κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να προκαλέσει και τη θραύση του μεταλλικού στοιχείου (διάβρωση με μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση).

Τα διαφυγόντα ρεύματα: Πρόκειται για ηλεκτρικά ρεύματα που κυκλοφορούν στο έδαφος, στους τοίχους, στις κατασκευές ή και στα νερά, έξω από τα υπάρχοντα κυκλώματα, λόγω διαφυγής τους. Η διαδρομή που ακολουθούν τέτοια ρεύματα καθορίζεται από την αρχή ότι το ηλεκτρικό ρεύμα ακολουθεί το δρόμο με τη μικρότερη αντίσταση. Ιδιαίτερα έντονα διαβρωτικά φαινόμενα παρουσιάζονται στα σημεία που τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν τις μεταλλικές επιφάνειες (λόγω ανοδικής διάλυσης). Θα πρέπει να σημειωθεί πως όχι μόνο το συνεχές αλλά και το εναλασσόμενο ρεύμα είναι δυνατόν να προκαλέσει και να επιταχύνει ηλεκτροχημικές δράσεις όταν είναι ορισμένων συχνοτήτων ή όταν η επιφάνεια των μετάλλων ή των κραμάτων καλύπτεται από οξειδία με ημιαγωγικές ιδιότητες που μπορούν να δράσουν σαν ημιανορθωτές του εναλασσομένου ρεύματος. Πηγές τέτοιων ρευμάτων είναι οι γειωμένες σε περισσότερες από μία θέση εγκαταστάσεις (π.χ. ηλεκτρικοί σιδηρόδρομοι, εγκαταστάσεις για την σήμανσή τους κ.λπ), άλλοι αγωγοί ή καλώδια που προστατεύονται καθοδικά, τηλεφωνικές εγκαταστάσεις, ή ηλεκτρικά δίκτυα κατά τις ηλεκτροσυγκολλήσεις, ηλεκτροκίνητοι γερανοί πάνω σε σιδηροτροχίες, ηλεκτρολυτικές εγκαταστάσεις, κ.α.

Εναλλαγή η αλλαγή συνθηκών: Η διάβρωση επιταχύνεται δραστικά από τις εναλλαγές στην ένταση των συνθηκών του περιβάλλοντος.



Εικόνα 1.25 Διάβρωση εδάφους λόγω έντονων θερμοκρασιακών αλλαγών
<http://www.corrosionist.com>

➤ **Ενδογενείς Παράγοντες –Υλικά**

Ανομοιογένεια επιφάνειας ή μάζας: Έχει διαπιστωθεί πως κάθε ανομοιογένεια της επιφάνειας ενός μετάλλου ή κράματος επιτείνει τη διάβρωση. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Η ανομοιογένεια μπορεί να προέρχεται από διαφορετικούς παράγοντες, όπως:

- Από κόκκους (από την αμμοβολή που γίνεται για τον καθαρισμό μιας επιφάνειας)
- Από οποιοδήποτε άλλο υλικό ή ακαθαρσία,
- Από ρύπανση από τη θάλασσα,
- Από ανομοιομορφία της σύστασης των κρυστάλλων του κράματος στην επιφάνεια,
- Από διαφοροποιήσεις της χημικής σύστασης
- Από γεωμετρικές αταξίες δομής,
- Επίσης, προεξέχουσες μακροσκοπικές ή μικροσκοπικές γεωμετρικές ανωμαλίες (γεωμετρικά ενεργά κέντρα) διαβρώνονται γρηγορότερα.

Ενεργά κέντρα: Τα ενεργά κέντρα, είτε δομικά (κρυσταλλικές ατέλειες από τη φύση του υλικού ή την επεξεργασία του), είτε γεωμετρικά [μακροσκοπικά (εξώγλυφα, γωνίες, ακμές)] ή μικροσκοπικά (κρυσταλλικές ανωμαλίες)], ευαισθητοποιούν τα υλικά και επιταχύνουν τη φθορά τους. Τα ενεργά κέντρα των υλικών που υπάγονται στη γενική κατηγορία των ατελειών, έχουν ιδιαίτερη σημασία για τη διάβρωση.

Ελαστικές και πλαστικές παραμορφώσεις: Πλαστικές παραμορφώσεις (ή πρόσθετες ατέλειες δομής), που έχουν δημιουργηθεί με θερμική ή μηχανική κατεργασία, επιτείνουν τη διάβρωση, γιατί οδηγούν σε τοπική ανοδικοποίηση και άρα σε τοπικά γαλβανικά στοιχεία. Το φαινόμενο αυτό είναι γενικό και αφορά κάθε αντίδραση, στην οποία συμμετέχει στερεό σώμα, κυρίως μέταλλο.

Ελαστικές παραμορφώσεις επιτείνουν τη διάβρωση. Είναι και αυτό γενικό φαινόμενο για τις αντιδράσεις στις οποίες μετέχει στερεό σώμα, κυρίως μέταλλο. Έτσι, μπορούμε να πούμε γενικά πως μηχανικές τάσεις εσωτερικές ή εξωτερικές επιταχύνουν σημαντικά τις διαβρωτικές δράσεις, μπορούν δε να οδηγήσουν μέχρι και σε ψαθυρή θραύση τις μεταλλικές κατασκευές.

Συντελεστής θερμικής διαστολής: Διαφορετικοί συντελεστές θερμικής διαστολής, είτε μεταξύ των κρυστάλλων ή κόκκων του ιδίου υλικού, είτε μεταξύ υλικών (μέταλλο-πέτρα ή μάρμαρο, ξύλο-μέταλλο κ.λπ.) οδηγούν σε επιτάχυνση της διάβρωσης από μηχανικές διεργασίες.



Εικόνα 1.26 Μηχανική διάβρωση μαρμάρου λόγω διαφορετικής θερμικής διαστολής των υλικών μετάλλου-μαρμάρου

<http://www.concreteconstruction.net/natural-metals/corrosion-of-all-kinds.aspx>

Ενότητα 1.8 Είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος [9, 2, 12]

Τα είδη του διαβρωτικού περιβάλλοντος ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

Ατμόσφαιρα: Η διαβρωτική δράση οφείλεται στο οξυγόνο και την υγρασία που περιέχει η ατμόσφαιρα, ενισχύεται δε με την παρουσία αέριων ρυπαντών (π.χ. οξείδια του θείου και αζώτου, H_2S , CO_2 , O_3 κ.λπ.) ή και άλλων προσμίξεων (όπως π.χ. σταγονίδια θαλασσινού νερού και άλλα αδρανή προσροφητικά ή μη σωματίδια).

Έδαφος: Η διαβρωτική δράση του εδάφους οφείλεται στην υγρασία, τα διαλυμένα σε αυτό άλατα, τους διάφορους μικροοργανισμούς, την αγωγιμότητα, καθώς και στην ύπαρξη της τριεπιφάνειας: μέταλλο-έδαφος-αέρας. Ενισχύεται δε από τη ρύπανση.



Εικόνα 1.27 Διάβρωση μεταλλικών αντικειμένων στο έδαφος
http://www.bushman.cc/corrosion_photos.html

Γλυκό νερό: Εξ αιτίας της μικρής αγωγιμότητάς του, η διαβρωτική του δράση οφείλεται στο διαλυμένο σ' αυτό οξυγόνο (ο λόγος O_2/N_2 είναι μεγαλύτερος απ' ότι στον αέρα), στα διαλυμένα σε αυτό άλατα, στην τιμή του pH, στα αιωρούμενα σ' αυτό σωματίδια και μικροοργανισμούς (που πιθανόν φέρει) και στη θερμοκρασία του.

Πάντα ενισχύεται από την τυχόν υπάρχουσα ρύπανση.

Θαλασινό νερό: Διακρίνεται απ' το γλυκό νερό επειδή έχει αυξημένη περιεκτικότητα σε άλατα και επειδή έχει μεγαλύτερη αγωγιμότητα, διότι είναι ρυπασμένο από διάφορες χημικές ή μη ουσίες και από μικροοργανισμούς. Ο λόγος O_2/N_2 είναι μεγαλύτερος απ' ότι στον αέρα και η διαλυτότητα του O_2 ελαττώνεται μετά από κάποιο βάθος.



Εικόνα 1.28 Διάβρωση πηδαλίου και έλικας λόγω θαλάσσιου υδατικού περιβάλλοντος.

<http://www.searoadholdings.com.au/news.php>

Καυσαέρια- Θερμά αέρια: Η διαβρωτική τους δράση οφείλεται κατ' αρχήν στη χημική τους σύσταση και ενισχύεται από τις υψηλές θερμοκρασίες ή/και τις μεγάλες ταχύτητες ροής. Δρουν διαβρωτικά τόσο άμεσα στο χώρο παραγωγής τους, όσο και έμμεσα με τη γενικότερη ρύπανση της ατμόσφαιρας.

Χημικό περιβάλλον: Η διαβρωτική του επίδραση οφείλεται στις χημικές ουσίες (ανόργανες και οργανικές) που δρουν διαβρωτικά ανάλογα με τη χημική συγγένεια που έχουν με τα μέταλλα ή κράματα που έρχονται σε επαφή με την πίεση, τη θερμοκρασία, την ταχύτητα ροής κ.λπ.



Εικόνα 1.29 Διάβρωση βίδας λόγω έντονου χημικού περιβάλλοντος [9]

Ακτινοβολίες: Αυτές επηρεάζουν, αφ' ενός μεν τη σύσταση, τη μικροδομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων και των ουσιών του αμεσότερου διαβρωτικού περιβάλλοντος, αφ' ετέρου δε το μηχανισμό των διαβρωτικών δράσεων, εξαιτίας της προσφοράς ενέργειας με ορισμένη και κατάλληλη για τη διάβρωση τάξη μεγέθους κβάντων. Οι πυρηνικές ιδιαίτερα ακτινοβολίες αποτελούν ένα ιδιαίτερα επικίνδυνο διαβρωτικό περιβάλλον. Στη φύση, ραδιενέργεια εκπέμπουν οι κοσμικές ακτινοβολίες και διάφορα ραδιενεργά στοιχεία, όπως το ουράνιο (U), το θόριο (Th), το ακτίνιο (Ac) και τα παράγωγά τους. Έτσι, αν ένα μέταλλο ή κράμα ακτινοβολείται, η διάβρωσή του επιτείνεται λόγω της ανοδικοποίησης του εξαιτίας της δημιουργίας ατελειών δομής.

Ενότητα 1.9 Θερμοδυναμική της διάβρωσης

1.9.1 Γενικά [1]

Με τη θερμοδυναμική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης θα καθοριστούν τα αίτια της, οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται, οι μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν και η ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας που επιτελείται. Διερευνάται δηλαδή το φαινόμενο της διάβρωσης μακροσκοπικά, αλλά δεν προβλέπεται από τη θερμοδυναμική του φαινομένου με πιο ρυθμό και με πιο μηχανισμό πραγματοποιείται η διάβρωση.

Όλα τα μέταλλα εκτός από τον υδράργυρο, το χρυσό και μερικές φορές το χαλκό, βρίσκονται στη φύση με τη μορφή ενώσεων. Αυτό σημαίνει ότι στη φύση βρίσκονται σε οξειδωμένη μορφή. Με τη μεταλλουργία, τα μεταλλεύματα, με αναγωγικές δράσεις μετατρέπονται σε μέταλλα, πράξη που είναι αντίστροφη από την αυθόρμητη και απαιτεί συγχρόνως δαπάνη ενέργειας. Μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης ενέργειας (ΔF) μένει στα μέταλλα που παρασκευάστηκαν και έτσι αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια ($\Delta U = \Delta F + T\Delta S$). Σύμφωνα με το 2^ο θερμοδυναμικό νόμο δημιουργείται αυθόρμητη ενεργειακή υποβάθμιση με σχηματισμό, αν το περιβάλλον το επιτρέπει, των αρχικών μορφών των μετάλλων ενεργειακά χαμηλής στάθμης. Το ίδιο βέβαια συμβαίνει και στα κράματα. Έτσι, τα μέταλλα, όπως ο σίδηρος, το αλουμίνιο κ.λπ., που βρίσκονται ως μεταλλεύματα με τη μορφή υδριτών και όχι οξειδίων, ξαναπαίρνουν την ίδια χημικά και κρυσταλλογραφικά αρχική μορφή τους κατά τη διάβρωση στην ατμόσφαιρα (οξυγόνο ή υγρασία), ή στο νερό (διαλυμένο οξυγόνο).

1.9.2 Γαλβανικά στοιχεία [1, 3]

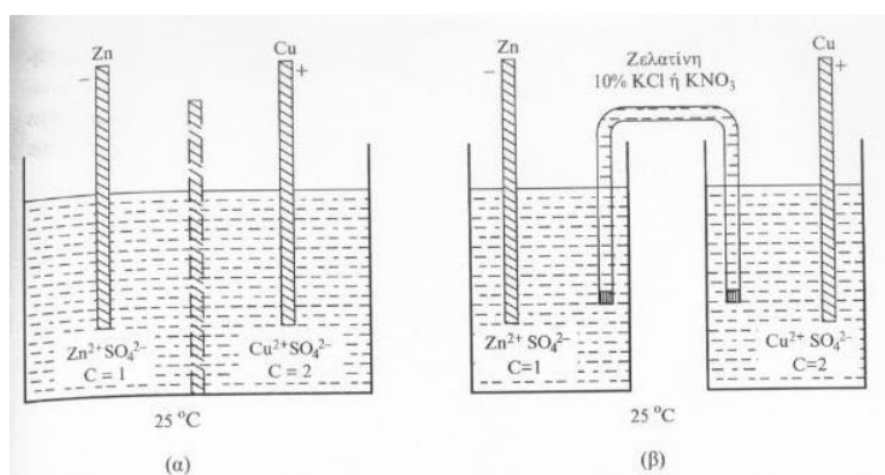
Όταν ένα μέταλλο ή κράμα τοποθετηθεί μέσα σ' ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα παρουσιάζει την τάση να στείλει ιόντα του στο διάλυμα. Αυτή η συμπεριφορά χαρακτηρίζεται ως *ηλεκτροδιαλυτική τάση*, είναι χαρακτηριστική του μετάλλου ή του κράματος και έχει σαν αποτέλεσμα τη διάβρωσή του.

Αν στο διάλυμα περιέχονται και ιόντα του μετάλλου, δηλαδή υπάρχει διαλυμένο άλας του, είναι φανερό πως η ταχύτητα της διάβρωσης θα εξαρτάται από τον αριθμό των ιόντων/συγκέντρωση που υπάρχουν στο διάλυμα. Αν αυτή η συγκέντρωση ξεπεράσει τη λεγόμενη χαρακτηριστική συγκέντρωση, τότε δεν είναι δυνατόν να φύγουν ιόντα από το μέταλλο.

Κατά την ηλεκτροδιάλυση το μέταλλο χάνοντας ιόντα φορτίζεται αρνητικά και το γύρω του διάλυμα θετικά, δηλαδή δημιουργείται ένα ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο.

Αυτή η διπλή στρώση ιόντων που σχηματίζεται και λέγεται διπλοστοιβάδα Helmholtz, μπορεί να παρασταθεί με έναν πυκνωτή και συντελεί στο να κρατήσει το φαινόμενο της ηλεκτροδιάλυσης σε μικρή έκταση, επειδή εμποδίζει με τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις και την ωσμωτική πίεση τη συνέχιση εκπομπής ιόντων από το μέταλλο, εκτός αν βρεθεί τρόπος να απομακρυνθούν τα ιόντα του μετάλλου από το διάλυμα και τα ηλεκτρόνια από το μέταλλο.

Εξαιτίας της διαφορετικής φόρτισης του μετάλλου και του περιβάλλοντός του, δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού που λέγεται απόλυτο δυναμικό ηλεκτροδίου και το οποίο βέβαια δεν μπορεί να μετρηθεί κατευθείαν. Μπορούμε όμως να το συνδέσουμε με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, δηλαδή ηλεκτρόδιο του οποίου η διαφορά δυναμικού με το διάλυμά του θεωρείται γνωστή. Τα δύο ηλεκτρόδια δημιουργούν έτσι γαλβανικό στοιχείο.



Εικόνα 1.30 Σχηματική αναπαράσταση γαλβανικού στοιχείου με διάφραγμα **(α)** και με ηλεκτρολυτικό συνδεσμο **(β)**

<http://bouman.chem.georgetown.edu>

Έτσι, λέμε γαλβανικά στοιχεία η απλά στοιχεία τις διατάξεις που παράγουν συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα από τις χημικές και σπανιότερα από τις φυσικές δράσεις που πραγματοποιούνται σ' αυτά.

Ένα γαλβανικό στοιχείο αποτελείται σε γενικές γραμμές :

- ✚ Από το δοχείο
- ✚ Από το λουτρό του γαλβανικού στοιχείου, δηλαδή, από ουσίες που ανήκουν στην κατηγορία των αγωγών δεύτερου είδους (δηλαδή στους ιοντικούς αγωγούς) ή από ουσίες που μπορούν να ανταλλάξουν ιόντα.
- ✚ Από ηλεκτρόδια, που ανήκουν στην κατηγορία των αγωγών πρώτου είδους (δηλαδή στους ηλεκτρικούς αγωγούς) ή από ουσίες που μπορούν να ανταλλάσσουν ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόδια αυτά είναι βυθισμένα μέσα στο λουτρό και δεν πρέπει να γίνεται άμεση χημική δράση ανάμεσα σ' αυτά και στο λουτρό, στις συνθήκες λειτουργίας του γαλβανικού στοιχείου. Συνήθως τα ηλεκτρόδια αυτά διαλέγονται έτσι ώστε να είναι από διαφορετικά

μέταλλα, οπότε η προδιάθεση του ενός απ' αυτά να πάθει διάβρωση θα είναι διαφορετική απ' την προδιάθεση του άλλου.

Τα ηλεκτρόδια ενός γαλβανικού στοιχείου μπορεί να είναι:

- ✚ Βυθισμένα σε κοινό λουτρό
- ✚ Βυθισμένα καθένα ηλεκτρόδιο σε διαφορετικό λουτρό και τα λουτρά να χωρίζονται μεταξύ τους με πορώδες διαπερατό διάφραγμα.
- ✚ Ίδια ηλεκτρόδια και ίδιο λουτρό, αλλά διαφορετικής ενεργότητας (Γαλβανικά στοιχεία συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη)
- ✚ Τα ημιστοιχεία να είναι διαφορετικά δοχεία και λουτρά και να συνδέονται μεταξύ τους αγώγιμα, με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο.
- ✚ Ίδια ηλεκτρόδια, ίδιο λουτρό, ίδιας αγωγιμότητας, αλλά τα ημιστοιχεία διαφορετικής θερμοκρασίας.

1.9.3 Ηλεκτροχημικές δράσεις σε γαλβανικό στοιχείο [1, 14]

Σε γενικές γραμμές οι ηλεκτροχημικές δράσεις που πραγματοποιούνται στα γαλβανικά στοιχεία είναι οι ακόλουθες:

Το ηλεκτρόδιο που αποτελεί τον αρνητικό πόλο, θα έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση ηλεκτρονίων στην πάνω άκρη του (την έξω από το λουτρό), παρά εκείνο που αποτελεί το θετικό πόλο.

Αποδείχτηκε πειραματικά ότι αν μια ουσία, που ανήκει στην κατηγορία των ηλεκτρονικών αγωγών ή που μπορεί να ανταλλάξει ηλεκτρόνια, βυθιστεί σε λουτρό ιοντικού αγωγού, η ουσία αυτή έχει προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά, σύμφωνα με το 2^ο θερμοδυναμικό νόμο.

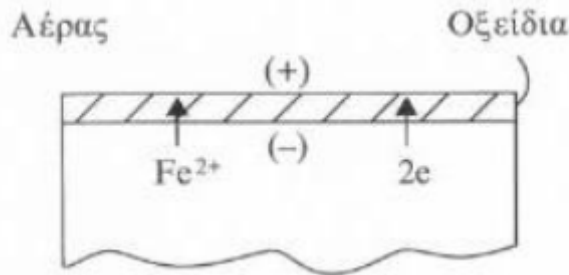
Στα μέταλλα η ενεργειακή υποβάθμιση γίνεται και αν, μεταξύ των άλλων, οξειδωθούν. Οξείδωση στα μέταλλα είναι εκτός από την ένωση με το O₂ και η απομάκρυνση ηλεκτρονίων με ταυτόχρονη εκπομπή ιόντων του μετάλλου (διάλυση). Συνεπώς, κατά τη βύθιση μετάλλων σε ιοντικό αγωγό, αυτά εκπέμπουν ιόντα, ενώ τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια μένουν πάνω στο μέταλλο και το φορτίζουν αρνητικά. Έτσι, αρνητικός πόλος γαλβανικού στοιχείου με μεταλλικά ηλεκτρόδια θα είναι εκείνο το μέταλλο που εκπέμπει περισσότερα θετικά ιόντα, δηλαδή χάνει περισσότερα ηλεκτρόδια, δηλαδή οξειδώνεται ευκολότερα.

Έτσι, αν τα ηλεκτρόδια του στοιχείου συνδεθούν με κατανάλωση, ηλεκτρόνια θα απομακρυνθούν από τον αρνητικό πόλο και θα έλθουν στο θετικό. Αυτό σημαίνει πως ο αρνητικός πόλος των γαλβανικών στοιχείων είναι οξειδωτικός και κοντά του γίνονται οξειδώσεις (παροχές ηλεκτρονίων) και ο θετικός πόλος είναι αναγωγικός. Στον αρνητικό πόλο οδεύουν ανιόντα και για το λόγο αυτό ονομάζεται άνοδος ενώ στο θετικό πόλο οδεύουν κατιόντα και λέγεται κάθοδος.

Ο Wagner δέχτηκε, και αυτό αποδείχτηκε, ότι ανάμεσα στο μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον (ακόμα και ξηρός αέρας ή άλλο ξηρό διαβρωτικό αέριο) δημιουργείται αυτόματα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με πόλους το

μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα έστω και συμπαγή (χωρίς πόρους). Η μορφή αυτή του γαλβανικού στοιχείου, με πόλους ένα στερεό (το μέταλλο ή κράμα που παθαίνει διάβρωση) και ένα αέριο ή υγρό ή διάλυμα ή τήγμα ή στερεό (το διαβρωτικό περιβάλλον) και ηλεκτρολύτη ένα στερεό, είναι μέσα στα πλαίσια των διαφόρων ειδών γαλβανικών στοιχείων.

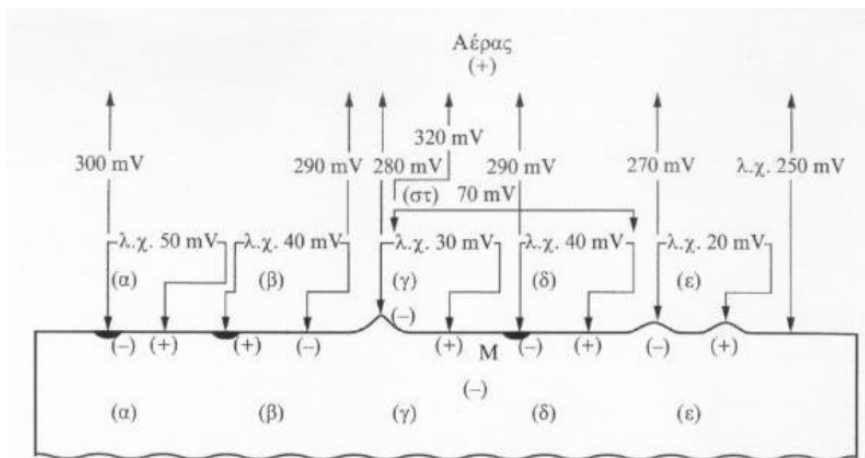
Σύμφωνα μ' αυτά, αφού στο μέταλλο ή στο κράμα γίνονται οξειδώσεις, αυτό θα αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου, δηλ. την άνοδό του (οξειδωτική) και το διαβρωτικό περιβάλλον θα αποτελεί τον θετικό πόλο του παρακάτω σχήματος, δηλαδή την κάθοδο (αναγωγική).



Εικόνα 1.31 Γαλβανικό στοιχείο κατά Wagner

[10]

Τα αίτια και ο τρόπος ενίσχυσης του δυναμικού των μετάλλων και των κραμάτων από αταξίες δομής φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 1.31 Τοπική ενίσχυση δυναμικού μετάλλου σε ξηρό αέρα και συνηθισμένη θερμοκρασία από τοπικά γαλβανικά στοιχεία: **α)** από μεταλλική πρόσμιξη ανοδικότερου μετάλλου, **β)** από μεταλλική πρόσμιξη καθοδικότερου ή παθητικότερου μετάλλου ή από μη μεταλλική ακαθαρσία, **γ)** γεωμετρική αταξία δομής, **δ)** από ενδόκοκκη αταξία δομής και **ε)** από διαφορικό αερισμό

[6]

Βασικά πρόκειται για ενίσχυση του δυναμικού του μετάλλου ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον από τοπικά γαλβανικά στοιχεία.

Στην περίπτωση **(α)**, μέταλλο λιγότερο ευγενές (ανοδικότερο) από το εξεταζόμενο βρίσκεται τυχαία (ακαθαρσία, π.χ. κατά την εξέλαση) στην επιφάνεια του μετάλλου. Αυτό οδηγεί στη δημιουργία τοπικού γαλβανικού στοιχείου, με αρνητικό πόλο την πρόσμιξη και θετικό, το μέταλλο.

Το ίδιο συμβαίνει (ενίσχυση δυναμικών) και για την περίπτωση **(β)**, όπου το γειτονικό από την πρόσμιξη [ακαθαρσία, μη μεταλλική ανομοιογένεια ή ευγενέστερο (καθοδικότερο μέταλλο) σημείο πάνω στο μέταλλο έχει μεγαλύτερο δυναμικό ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον.

Στην περίπτωση **(γ)** δημιουργείται τοπικό γαλβανικό στοιχείο ανάμεσα σε γεωμετρική ανωμαλία (γεωμετρική αταξία δομής) και στο μέταλλο, με συνέπεια να αυξηθεί το δυναμικό του μετάλλου.

Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση **(δ)**. Ενίσχυση του δυναμικού από τοπικό γαλβανικό στοιχείο ανάμεσα σε μη γεωμετρική, αλλά ενδόκοκκη, π.χ. έλλειψη προσανατολισμού, αταξία δομής και στο μέταλλο.

Τέλος, στην περίπτωση **(ε)** δημιουργείται τοπικό γαλβανικό στοιχείο ανάμεσα σε δύο σημεία της επιφάνειας που οξειδώθηκαν. Επειδή οι τοπικές συνθήκες ήταν διαφορετικές, το οξείδιο του ενός από τα δύο σημεία σχηματίστηκε γρηγορότερα, με αποτελέσματα την διαφορετική μικροδομή του, δηλαδή το ποσοστό και η ένταση των αταξιών δομής του είναι μεγαλύτερα. Η δημιουργία αυτή του τοπικού γαλβανικού στοιχείου δομής ανάμεσα σε δύο διαφορετικής μικροδομής οξείδια λέγεται διαφορικός αερισμός (Evans). Με τον ίδιο ορισμό χαρακτηρίζεται η δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων ανάμεσα σε χημικά προϊόντα διάβρωσης, με διαφορετική μικροδομή.

Στην **εικόνα 1.29** φαίνεται ακόμη η τοπική ενίσχυση του δυναμικού από δύο ή και περισσότερα γειτονικά γαλβανικά στοιχεία. Έτσι, το δυναμικό τοπικά, αλλά και γενικά του γαλβανικού στοιχείου μεγαλώνει.

Το ολικό δυναμικό που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο ή κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον και ενισχύεται με οποιοδήποτε από τους τρόπους αυτούς, λέγεται δυναμικό διάβρωσης.

Ενότητα 1.10 Κινητική της διάβρωσης [6, 15, 17]

1.10.1 Γενικά

Μετά τη θερμοδυναμική εξέταση της διάβρωσης, που μας προσέφερε μακροσκοπικά δεδομένα με τα αίτια της διάβρωσης, με τις συνθήκες πραγματοποίησης της, με τις μακροσκοπικές συνθήκες, που την επηρεάζουν, με τη μορφή και την ποσότητά της ανταλλασσόμενης ενέργειας κατά την πραγματοποίησή της και που μ' αυτά κατανοήθηκε μέρος των μακροσκοπικών παρατηρήσεων, γίνεται παρακάτω η σχετική αναφορά για την Κινητική της διάβρωσης.

1.10.2 Κινητική εξέταση διάβρωσης

Η κινητική εξέταση της διάβρωσης ανάγεται στη διευκρίνηση:

- Του νόμου του Faraday
- Του ηλεκτροχημικού μηχανισμού του Wagner

- Του χημικού μηχανισμού
- Του μηχανισμού ορισμένων περιπτώσεων διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση.
- Του μηχανισμού εξάχνωσης (σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση).

A. Νόμος του Faraday

Η ταχύτητα διάβρωσης δεν εξαρτάται τόσο από τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου – καθόδου αλλά εξαρτάται άμεσα από το ρεύμα διάβρωσης. Κατά τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις παράγονται ή καταναλώνονται ηλεκτρόνια. Συνεπώς, ο ρυθμός ροής ηλεκτρονίων από ή προς τη διεπιφάνεια της αντίδρασης αποτελεί μέτρο του ρυθμού αντίδρασης. Η ροή των ηλεκτρονίων μετριέται συμβατικά ως ρεύμα I σε amperes, όπου 1 ampere είναι ίσο με τη ροή φορτίου 1 coulomb ($6,2 \times 10^{18}$ ηλεκτρόνια ανά δευτερόλεπτο, Η σχέση απώλειας μάζας m (gr) του μετάλλου της ανόδου συναρτήσει του χρόνου t (sec), σε μια ηλεκτροχημική αντίδραση δίνεται από το νόμο του Faraday:

$$m = \frac{It(AB)}{nF}$$

Όπου I : ρεύμα διάβρωσης

F : η σταθερά του Faraday (96.500 Cb)

n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους του μετάλλου της ανόδου

AB : το ατομικό βάρος του μετάλλου της ανόδου

t : ο χρόνος

και για το ρυθμό διάβρωσης r έχουμε:

$$r = \frac{i(AB)}{nF}$$

Όπου i ορίζεται η πυκνότητα του ρεύματος ίση με $i = \frac{I}{A}$

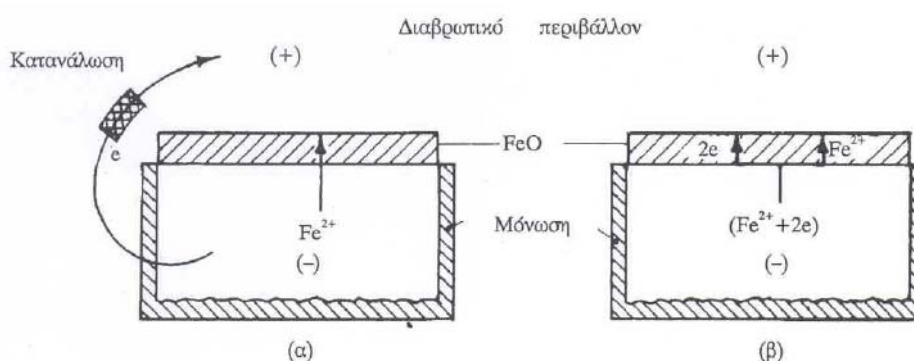
Η εξίσωση του ρυθμού της διάβρωσης δείχνει τη σχέση μεταξύ απώλειας μάζας ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου και πυκνότητας ρεύματος.

Η πυκνότητα του φορτίου μπορεί να μετρηθεί εύκολα και με ακρίβεια για τιμές 10^{-9} A/cm² έως και μερικά A/cm². Γι αυτό και οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις αποτελούν ένα εξαιρετικά ευαίσθητο εργαλείο για μετρήσεις.

B. Ηλεκτροχημικός μηχανισμός Wagner

Ο Wagner πρώτος δέχτηκε πως ανάμεσα στο μέταλλο ή κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο με άνοδο το μέταλλο, κάθοδο το διαβρωτικό περιβάλλον και ρόλο ηλεκτρολύτη το προϊόν της διάβρωσης.

Το δυναμικό του γαλβανικού αυτού στοιχείου (δυναμικό διάβρωσης) είναι αρκετό να οδηγήσει σε μια κίνηση τα ηλεκτρόνια του μετάλλου ή κράματος από τον αρνητικό στο θετικό πόλο, μέσα από το στρώμα του προϊόντος της διάβρωσης προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Η ταχύτητά τους είναι αρκετή ώστε η ηλεκτρική ενέργεια που προσφέρεται στο μέταλλο να οδηγεί έναν αριθμό ιόντων του σε άτακτες θέσεις που μπορούν να κινηθούν, να διαχυθούν, να μεταναστεύσουν και σύμφωνα με όσα αναφέραμε για τα γαλβανικά στοιχεία, τα θετικά του μετάλλου προχωρούν προς το θετικό πόλο. Επομένως, κατά τον Wagner η διάβρωση πραγματοποιείται με τη μορφή αυτοβραχυκυκλωμένου γαλβανικού στοιχείου, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Εικόνα 1.32 Οδευση ηλεκτρονίων σε εσωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο.

[6]

Η ταχύτητα προώθησης του στρώματος προϊόντος διάβρωσης διέπεται από τον ακόλουθο νόμο:

$$y^2 = K \cdot t$$

όπου y το πάχος στρώματος προϊόντος διάβρωσης, K είναι μια σταθερά της ταχύτητας και t ο χρόνος.

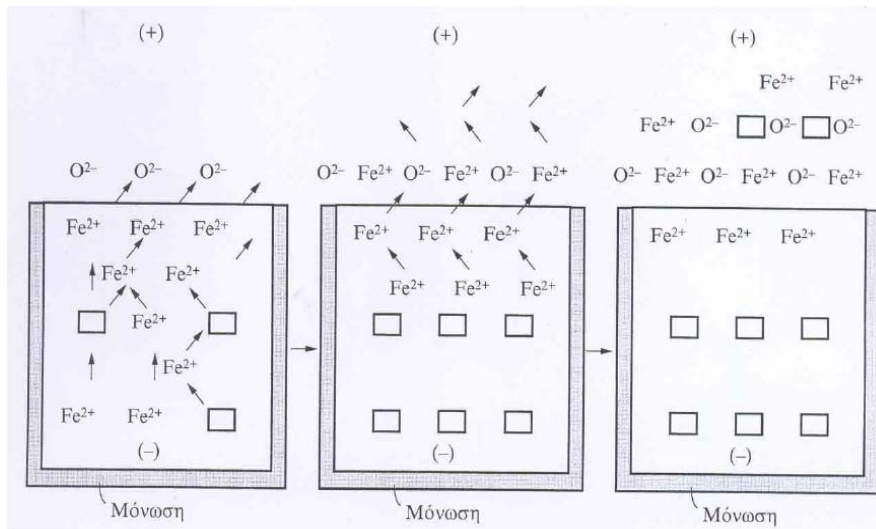
Η σταθερά K ορίζεται ως ακολούθως:

$$K = (2 \cdot E_\delta \cdot \mu'_+ \cdot \mu'_e \cdot u \cdot V_M) / n_e \cdot F$$

Όπου E_δ το δυναμικό διάβρωσης, μ'_+ ο αριθμός μεταφοράς ιόντων του μετάλλου, μ'_e ο αριθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων, u η ολική ειδική αγωγιμότητα, V_M ο μοριακός όγκος του οξειδίου, n_e ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά γραμμοϊόν και $F=96500$ Cb σταθερά.

Ο Wagner ονόμασε την παραβολή αυτή Anlaufparabel και η ονομασία αυτή χαρακτηρίζει σήμερα την παραβολική χρονική εξέλιξη οποιασδήποτε αντίδρασης, στην οποία μετέχει στερεό σώμα. Μεταφράστηκε δε ως παραβολή εξίσωσης ή εξάνθησης.

Με βάση τα παραπάνω, ο μηχανισμός αύξησης του πάχους του προϊόντος διάβρωσης με βραδύτερο στάδιο τη διάχυση σε στερεή κατάσταση των ιόντων του μετάλλου από την επιφάνεια του προς το διαβρωτικό περιβάλλον θα είναι ο παρακάτω.



Εικόνα 1.33 Κατά Wagner αύξηση του πάχους του προϊόντος διάβρωσης.

[6]

Η οξείδωση του μετάλλου στην διεπιφάνεια μετάλλου – οξειδίου και η αναγωγή του O_2 στη διεπιφάνεια οξειδίου – διαβρωτικού περιβάλλοντος οδηγούν στη δόμηση του οξειδίου (προϊόντος διάβρωσης) από την επιφάνεια του μετάλλου προς το διαβρωτικό του περιβάλλον. Έχουμε δηλαδή διόγκωση του μετάλλου. Επίσης, σύμφωνα με τον πιο πάνω μηχανισμό διάχυσης των άτακτων ιόντων προς το διαβρωτικό περιβάλλον, θα πρέπει να έχουμε αραίωση του εσωτερικού του μετάλλου.

Γ. Μηχανισμός χημικής διάλυσης

Στην περίπτωση αυτή έχουμε ομοιόμορφη διάλυση του προϊόντος διάβρωσης. Ισχύει δε ο μηχανισμός της διάλυσης στερεών σε υγρό, όπου το βραδύτερο στάδιο είναι είτε διάχυση σε διάλυμα των ιόντων ή των μορίων του διαβρωτικού μέσου προς την επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος, οπότε ισχύει μια απ' τις εξισώσεις του Fick, είτε διάχυση σε διάλυμα των προϊόντων της διάβρωσης προς το εσωτερικό του διαβρωτικού περιβάλλοντος, οπότε ισχύει η σχέση:

$$y = e^{k \cdot t} \quad \text{ή} \quad \log y = K \cdot t$$

Η σταθερά K είναι συνάρτηση του συντελεστή διάχυσης και της προσαρτημένης στοιβάδας. Υπάρχει δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου ή του κράματος που προσβάλλεται χημικά ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Συνεπώς, συνυπάρχει σαν στάδιο η διάχυση ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση αλλά αυτή είναι πιο γρήγορη στην περίπτωση αυτή απ' τη διάχυση ιόντων σε διάλυμα. Η τιμή του δυναμικού διάβρωσης (E_{δ}) δεν επηρεάζει το φαινόμενο με τον ίδιο τρόπο που το επηρεάζει μια ηλεκτροχημική διάβρωση. Όμως, επηρεάζει τη διάχυση των ιόντων σε διάλυμα και για το λόγο αυτό η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγαλύτερη απ' ότι στην ελεύθερη διάχυση.

Έτσι η καθαρά χημική προσβολή επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες συμπεριλαμβανομένου και του ηλεκτρικού ρεύματος. Μάλιστα αν η διάχυση των ιόντων σε διάλυμα γίνει αυθόρμητα ή σκόπιμα με τη βοήθεια εξωτερικών παραγόντων τόσο γρήγορη ώστε η όδευση των ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση να γίνει το βραδύτερο στάδιο, τότε η διάβρωση από καθαρά χημικής φύσης μετατρέπεται σε ηλεκτροχημικής φύσης.

Δ. Μηχανισμός διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση.

Για την ερμηνεία του φαινομένου αυτού υπάρχουν διάφορες θεωρίες οι οποίες αναφέρονται στον τρόπο δημιουργίας του ενεργού δρόμου. Έχει παρατηρηθεί πως ο δρόμος αυτός είναι είτε περικρυσταλλικός είτε ενδοκρυσταλλικός και εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων ακόμα και για το ίδιο το μέταλλο.

Ε. Μηχανισμός της εξάχνωσης (σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση)

Το τέταρτο είδος διάβρωσης, η μηχανική σπηλαιώδης διάβρωση, δεν εξαρτάται από τους μηχανισμούς που αναφέρθηκαν πρώτιστα. Στην περίπτωση αυτή από άποψη μηχανισμού ισχύει ο μηχανισμός της εξάχνωσης. Γνωρίζουμε ότι η ταχύτητα εξάχνωσης εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

- ❖ Την επιφάνεια του μετάλλου
- ❖ Την τάση ατμών του μετάλλου
- ❖ Τη θερμοκρασία
- ❖ Την υποπίεση
- ❖ Την ταχύτητα περιστροφής
- ❖ Τον αριθμό και την ένταση των ενεργών κέντρων

Η ταχύτητα εξάχνωσης είναι μεγαλύτερη απ' την ταχύτητα οποιουδήποτε άλλου είδους διάβρωσης.

Βιβλιογραφία

1. Θ.Ν Σκουλικίδη : "Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία, Α. Διάβρωση και Προστασία", Β' Έκδοση, Αθήνα 1976 και Δ' Έκδοση, Αθήνα, 1985
2. Γ. Μπατής : " Η διάβρωση των μετάλλων», Αθήνα 2004
3. Σωτήρη Π. Βλάχου: "Προστασία Χάλυβα από Διάβρωση", Αθήνα 1991
4. Δ. Παντελής: "Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών και Μηχανολογικών Κατασκευών", Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.
5. Γ.Ι. Βαρουφάκη: "Συμβολή εις την έρευναν της διαβρώσεως αρχαίων βρούνζων"
6. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου: " Διάβρωση και Προστασία Υλικών", Εκδόσεις Συμεών ,Αθήνα 2007
7. www.copper.org
8. <http://www.corrosionsource.com>
9. E.Bardal: "Corrosion and protection», chapter 7, Springer, 2004
- 10.Π. Βασιλείου- Ανδρέας Ανδρεόπουλος: "Υλικά- ειδικά θέματα για μέταλλα", Αθήνα 1998
11. Π.Α. Καρύδης : "Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου", Αθήνα 2002
12. F. L. Laque: "Marine Corrosion, Causes and Prevention", J. Wiley and Sons, U.S.A 1975
13. J.H. Payer- W.K. Boyd- D. G. Dippold- W. H. Fisher: "NBS- Battelle Cost of Corrosion Study (\$ 70 Billion) Part 1, Introduction", Mater. Perform. Vol. 19(No 5), p34, 1980
14. <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/index-tc.html>
15. <http://www.corrosion-doctors.org>
16. <http://www.corrosionist.com>
17. Ε. Θ. Τηλιγάδης: "Μελέτη Διάβρωσης σε θαλάσσιες συνθήκες, αξιολόγηση προστασίας με οργανικές επικαλύψεις και πρόβλεψη για χρόνο λειτουργικής ζωής του συστήματος μετάλλου – επικάλυψης", Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2012

Κεφάλαιο 2^ο: Τρόποι προστασίας από τη διάβρωση

Ενότητα 2.1 Γενικά [1, 2, 5]

Για την προστασία των διαφόρων εγκαταστάσεων από τη διάβρωση θα πρέπει να ακολουθήσουμε την εξής πορεία:

1. Να επιλέξουμε τα κατάλληλα υλικά
2. Να ελέγξουμε τις ιδιότητές τους ως προς τη διάβρωση και το διαβρωτικό περιβάλλον
3. Να ελέγξουμε το είδος της διάβρωσης που έπαθε ή θα πάθει η εγκατάσταση
4. Να βρούμε και να περιορίσουμε ή να εξαλείψουμε τις γενικές συνθήκες που επιταχύνουν τη διάβρωση.

Είναι βασικό όμως, πριν απ' όλα, να έχουμε φροντίσει να περιορίσουμε τις γενικές συνθήκες που επιταχύνουν τη διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων. Έτσι :

A. Όσον αφορά τις εγκαταστάσεις που διαβρώνονται θα πρέπει να αποφεύγονται:

- οι γεωμετρικές μακροσκοπικές και μικροσκοπικές ανωμαλίες, οι πλαστικές παραμορφώσεις, οι αταξίες δομής και οι εσωτερικές μηχανικές τάσεις,
- η επαφή δύο διαφορετικών μετάλλων ή κραμάτων,
- η επιφανειακή ανομοιογένεια,
- οι τριεπιφάνειες,
- οι ελαστικές παραμορφώσεις,
- τα περιπατητικά ηλεκτρικά ρεύματα (ρεύματα διαφυγής),
- οι υψηλές θερμοκρασίες,
- η διόγκωση κατά τη διάβρωση.

B. Όσον αφορά το διαβρωτικό περιβάλλον θα πρέπει να αποφεύγονται:

- υψηλή αγωγιμότητα και χαμηλό pH (καλό είναι να είναι γύρω στο 7-8)
- η μεγάλη ποσότητα διαλυμένου O₂ (συνίσταται απαέρωση)
- η εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή και των ιδιοτήτων του.

Πολλές φορές οι επεμβάσεις αυτές (δηλαδή ουδέτερο διάλυμα, απαέρωση και σταθερό διαβρωτικό περιβάλλον) είναι αρκετές και δεν χρειάζεται εφαρμογή μεθόδων προστασίας που έχουν αρκετό κόστος τόσο κατά την εγκατάσταση όσο και κατά τη συντήρηση της κατασκευής. Όμως, αν αποδειχτεί τεχνικοοικονομικά ότι πρέπει να εφαρμοστεί κάποια μέθοδος προστασίας της κατασκευής τότε θα πρέπει να εξετάσουμε ποιές μέθοδοι προστασίας θα εφαρμοστούν και πώς.

Οι βασικές μέθοδοι προστασίας απ' τη διάβρωση που εφαρμόζονται στα περισσότερα είδη διάβρωσης χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

A. Καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης ($E_δ$)

i. Έμμεσες μέθοδοι:

- Εναζώτωση, φωσφορυλίωση, ενανθράκωση κ.α. εμποτισμοί,
- Επιμεταλλώσεις,
- Κάλυψη των χαλύβων με Fe_3O_4 και των κραμάτων αργιλίου με ένυδρο ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)
- Ανοδική προστασία

ii. Άμεσες μέθοδοι:

- Καθοδική Προστασία
 - ❖ Καθοδική προστασία με θυσιαζόμενες ανόδους,
 - ❖ Καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα

B. Καταπολέμηση του ρεύματος διάβρωσης ($i_δ$) ή αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης με :

i. Επίστρωση με αντιδιαβρωτικά χρώματα που περιέχουν:

- Ουσίες με διπολικά μόρια (ανήκει στην α' κατηγορία),
- Ουσίες με μεγάλη αντίσταση,
- Σκόνες μετάλλων (ανήκει στην α' κατηγορία) ή οξειδία

ii. Χρήση επιβραδυντών ή αναστολέων

iii. Επίστρωση με διάφορες ουσίες που δρουν ως φράγμα ανάμεσα στο μέταλλο και στο διαβρωτικό περιβάλλον:

- Κεραμικές επικαλύψεις
- Εμαγιέ

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε πως έχουμε 2 ειδών μεθόδους προστασίας από τη διάβρωση:

- Ενεργή προστασία (πρόληψη της διάβρωσης του υλικού, επιδρώντας στους παράγοντες που την επιταχύνουν).
- Παθητική προστασία (εμποδίζοντας την επαφή του διαβρωτικού περιβάλλοντος με το υλικό παρεμβάλλοντας διάφορα προστατευτικά επιστρώματα).

Η προστασία αυτή μπορεί να είναι:

- Προσωρινή (μόνο για κάποιο χρονικό διάστημα, π.χ. κατά τη μεταφορά ή αποθήκευση υλικών ή συσκευών), ή
- Μόνιμη (επιβραδύνοντας ή και εξαλείφοντας τις συνθήκες που προκαλούν διάβρωση των υλικών).

Στη συνέχεια θα αναπτύξουμε τις μεθόδους μόνιμης προστασίας από τη διάβρωση οι οποίες έχουν μεγαλύτερη πρακτική αξία για την προστασία των υλικών (κυρίως μετάλλων ή κραμάτων).

Ενότητα 2.2 Καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης (E_{δ})

2.2.1 Έμμεσες μέθοδοι [1, 2]

Στις μεθόδους αυτές περιλαμβάνεται μια σειρά επιφανειακών κατεργασιών που οδηγούν στη δημιουργία επιστρωμάτων πάνω στα μέταλλα ή κράματα, τα οποία έχουν διαφορετικές ιδιότητες (φυσικές και χημικές) απ' αυτά. Το δυναμικό διάβρωσης των επιστρωμάτων αυτών είναι μικρότερο, άρα μικρότερη και η προδιάθεσή τους για διάβρωση.

i. Εμποτισμοί

Οι διάφοροι εμποτισμοί της επιφάνειας των χαλύβων εκτός απ' τη βελτίωση των χαρακτηριστικών των τελευταίων έχουν σαν στόχο και την αύξηση της αντοχής τους στη διάβρωση. Σαν τέτοιοι αναφέρονται:

- **Εναζώτωση:** Διοχέτευση ατμών NH_3 στην επιφάνεια θερμού χάλυβα. Έχουμε διάσπαση της NH_3 σε N_2 και H_2 που με την καταλυτική επίδραση του Fe σχηματίζει νιτρίδια. Τα τελευταία δεν είναι αγώγιμα και έχουν δυναμικό διάβρωσης μικρότερο απ' αυτό του χάλυβα.



Εικόνα 2.1 Στην εναζώτωση μόρια αζώτου διεισδύουν στην επιφάνεια του χάλυβα ή του σιδήρου και ενώνονται με τα μόρια του σιδήρου σχηματίζοντας έτσι μια επιφάνεια εξαιρετικά σκληρή και ανθεκτική σε βάθος 0.1 - 0.6mm. Το πλεονέκτημα είναι η αποφυγή παραμορφώσεων και η τεράστια αντίσταση στις τριβές.

<http://www.chalivothermiki.gr/enazotosi.htm>

- **Ενανθράκωση:** Διάχυση ατόμων C στην επιφανειακή στοιβάδα του χάλυβα. Σαν ενανθρακωτικά μέσα χρησιμοποιούνται στερεές, υγρές ή αέριες ουσίες. Κατά τη διάβρωση του μετάλλου προκαλούνται αναγωγές με το διαβρωτικό περιβάλλον και αποβάλλεται κολλοειδής άνθρακας.

- **Εναργιλίωση (Calorizing):** Σχηματίζεται λεπτό στρώμα Al_2O_3 που προστατεύει το χάλυβα (μέχρι 750 °C).

- **Ενσιλικώση (Siliconizing):** Δίνει καλή αντοχή στη διάβρωση μέχρι τους 1000 °C.

- **Σεραρδίωση** (Sherardizinc ή Zinc Impregnation): Η εμποτισμένη με Ψευδάργυρο (Zn) στοιβάδα έχει μεγάλη αντοχή στη διάβρωση.

- **Φωσφορυλίωση , Ενχρωμίωση** κ.λπ.

Όλες οι πιο πάνω μέθοδοι, εφ' όσον έχουν εφαρμοστεί σωστά και έχουν δώσει ένα ομοιόμορφο στρώμα εμποτισμένης στοιβάδας, προστατεύουν ικανοποιητικά το χάλυβα.

Αν όμως υπάρξουν περιοχές ακάλυπτες, τότε δημιουργούνται τοπικά γαλβανικά στοιχεία, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της διάβρωσης με ειδικές μορφές (π.χ. Pitting).

Οι μέθοδοι αυτές στη Μεταλλουργία χρησιμοποιούνται και για τη βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων των χαλύβων (π.χ. αντοχή στην τριβή κ.λπ.).

ii. Επιμεταλλώσεις [2,10]

Οι επιμεταλλώσεις είναι απ' τις πιο παλιές μεθόδους προστασίας κατά της διάβρωσης. Κατά τις μεθόδους αυτές αποθέτουμε στο μέταλλο που θέλουμε να προστατέψουμε άλλο μέταλλο, το οποίο παθαίνει λιγότερη διάβρωση ή παθητικοποιείται εξαιτίας του είδους των οξειδίων που δημιουργούνται. Έτσι έχουμε μια έμμεση ελάττωση του δυναμικού του βασικού μετάλλου. Έχουμε δε εμποδίσει την άμεση επαφή του διαβρωτικού περιβάλλοντος με το μέταλλο.

Η επιμετάλλωση μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους, όπως:

- Βύθιση σε λιωμένο μέταλλο (hot dipping),
- Ψεκασμό με λιωμένο μέταλλο (thermal spraying),
- Διάχυση εν θερμώ (thermo- diffusion),
- Ηλεκτρολυτική απόθεση από διάλυμα ή λιωμένο άλας,
- Εναπόθεση σε κενό,
- Μέθοδοι κονιομεταλλουργίας (π.χ. τήξη του στρώματος σκόνης μετάλλου που έχει αποτεθεί) κ.λπ.

Η διαδικασία επιμετάλλωσης επιδρά στις ιδιότητες του στρώματος (π.χ. ο ψεκασμός δημιουργεί πόρους, ενώ κατά την ηλεκτρόλυση έχουμε συναπόθεση και άλλων ιχνοστοιχείων κ.λπ.). Επομένως, πρέπει να γνωρίζουμε και την υφή του στρώματος μετάλλου που εναποτίθεται, πέρα από το είδος του, με κάποια απ' τις πιο πάνω μεθόδους, ώστε να προστατέψουμε καλύτερα το μέταλλο που επιμεταλλώνουμε .

Τα πιο σημαντικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την αντιδιαβρωτική προστασία του χάλυβα είναι τα εξής : Zn, Cd, Al, Ni, Cu, Pb και Sn, καθώς επίσης και μερικά κράματα (όπως π.χ. Zn - Fe ή Zn - Sn) ή συνδυασμοί αυτών.

Στη συνέχεια, θα περιγράψουμε τις κυριότερες απ' τις επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία.

α. Επιψευδαργύρωση του χάλυβα.

Η προστασία του χάλυβα με επιψευδαργύρωση είναι η πιο παλιά και η πιο διαδεδομένη μέθοδος. Εκτός απ' το γεγονός ότι ο Zn είναι πιο ανοδικός σε σχέση με το χάλυβα και συνεπώς η επικάλυψη δρα σαν θυσιαζόμενη άνοδος, πρόσφατες έρευνες απέδειξαν πως ο μεγάλος χρόνος ζωής της επιψευδαργύρωσης οφείλεται στην ευεργετική επίδραση των προϊόντων διάβρωσης του Zn (καλύπτεται από στρώμα οξειδίων και υδροξειδίων).

Βασικά, ο Zn διαβρώνεται στα περισσότερα διαβρωτικά περιβάλλοντα με παθητικό μηχανισμό, ο οποίος είναι και η αιτία που ο Zn έχει μικρότερο ρυθμό διάβρωσης απ' το χάλυβα. Τα προϊόντα διάβρωσης του Zn καλύπτουν όλη την επιφάνεια και έτσι, ενώ ένα μόριο SO₂ ή NaCl μπορεί να απομακρύνει μέχρι 100 άτομα Fe, στην περίπτωση αυτή αντιδρά μόνο με ένα άτομο Zn.

Η προστατευτική δράση της επιψευδαργύρωσης μπορεί να διαιρεθεί σε τρεις περιόδους :

Κατά την εισαγωγική περίοδο, το προστατευτικό στρώμα που σχηματίζεται προσφέρει μεγάλη προστασία (1-2 mm σε ιδανικές συνθήκες). Για το λόγο αυτό δε σκουριάζουν τα άκρα όταν κόβουμε ένα φύλλο προσφάτως επιψευδαργυρωμένης λαμαρίνας. Το στρώμα αυτό έχει πολύ ισχυρή πρόσφυση με την επιφάνεια και αποτελείται από βασικά άλατα με μικρή διαλυτότητα. Η περίοδος αυτή τελειώνει με τη δημιουργία ενός συμπαγούς στρώματος προϊόντων διάβρωσης, που κλείνει όλους τους πόρους της επικάλυψης και αναλαμβάνει πλέον προστατευτικό ρόλο.

Η διάρκεια της δεύτερης και πιο σημαντικής περιόδου της ζωής της επιψευδαργύρωσης χαρακτηρίζεται από τις αντιδράσεις ανάμεσα στον ηλεκτρολύτη και στο προϊόν διάβρωσης που ήδη σχηματίστηκε.

Όταν η επικάλυψη του Zn έχει καταναλωθεί κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, τότε αρχίζει η προσβολή του Fe (αρχικά σε μικρό και προοδευτικά σε μεγαλύτερο βαθμό) και αρχίζει και η τρίτη και τελική περίοδος της προστασίας του χάλυβα. Κατά την περίοδο αυτή, ο Zn δρα ως θυσιαζόμενη άνοδος.

Επομένως, ο χρόνος ζωής της επιψευδαργύρωσης εξαρτάται από την ποσότητα του Zn που υπάρχει στην επιμετάλλωση και φυσικά από τη δραστηριότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Εδώ, οι διαφορετικές μέθοδοι επικάλυψης που εφαρμόζονται δεν έχουν και τόσο μεγάλη σημασία.



Εικόνα 2.2 Η συγκέντρωση σε ψευδάργυρο ανταποκρίνεται στα ευρωπαϊκά πρότυπα ISO 3549 – 1987 και DIN 55 969 (με ελάχιστη συγκέντρωση ψευδαργύρου στο ξηρό υπόλειμμα 96%) και στα ISO 752 και DIN 1706 (καθαρότητα ψευδαργύρου 99,995 %).

<http://www.sychem.gr/AP%20zinga.htm>

β. Επικαδμίωση

Η συμπεριφορά του Cd στην επικάλυψη του χάλυβα είναι ίδια μ' αυτή του Zn, ειδικά όσον αφορά την προστασία του χάλυβα από την ατμόσφαιρα. Προσφέρει βέβαια μικρότερη προστασία απ' ότι ο Zn.

Στο DIN 50691 (Ιούνιος 1987) περιγράφονται οι δυο αυτές επικαλύψεις, καθώς επίσης και η παθητικοποίησή τους με χρωμικά, που αυξάνει την προστασία του μετάλλου.

γ. Επικάλυψη του χάλυβα με αλουμίνιο

Σε αντίθεση με τον Zn, το Al παραμένει παθητικοποιημένο στις περισσότερες ατμόσφαιρες.

Η παθητική δράση του στρώματος μπορεί να διακοπεί, κυρίως σε περιβάλλοντα με υψηλή περιεκτικότητα σε χλωριόντα. Στην περίπτωση όμως ελαττωμάτων (π.χ. πόροι) στην επικάλυψη, επιταχύνεται η διάβρωση στα σημεία αυτά (τοπικός σχηματισμός σκουριάς). Το τελευταίο φαινόμενο είναι χαρακτηριστικό όταν το Al ψεκάζεται εν θερμώ στην επιφάνεια του χάλυβα.

Εδώ λοιπόν, σημαντικό ρόλο παίζει ο τρόπος με τον οποίο επιτυγχάνεται η επιμετάλλωση. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται η μέθοδος της εμβάπτισης του χάλυβα εν θερμώ σε Al (Senzimir), η οποία και παράγει επικάλυψη χωρίς πόρους. Το ίδιο επιτυγχάνεται και με εναπόθεση Al υπό κενό. Έτσι, οι παραπάνω τρόποι επικάλυψης εφαρμόζονται σε περιπτώσεις που ο κίνδυνος βλάβης του στρώματος προστασίας είναι πολύ μικρός.

δ. Επικασσιτέρωση

Ο Sn χρησιμοποιείται πάρα πολύ στην προστασία του χάλυβα απ' τη διάβρωση (κυρίως με ηλεκτρολυτική επικάλυψη). Το προϊόν - λευκοσίδηρος - έχει γενική χρήση στην παραγωγή κονσερβών. Η συμπεριφορά τους στη διάβρωση έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές και σε διάφορα περιβάλλοντα (κυρίως χυμούς ή τροφές κ.λπ.). Έτσι, μέσα σε ένα τέτοιο περιβάλλον ο Sn χάνει τα ηλεκτρόνιά του πιο εύκολα απ' ότι ο χάλυβας.

Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι κατά την ηλεκτρολυτική επικάλυψη του Fe με Sn δημιουργείται στη διεπιφάνεια Fe - Sn κράμα $FeSn_2$ κατά τη διαδικασία της επανήτηξης του Sn (Reflow). Επειδή όμως ο Sn είναι καθοδικότερος από το Fe, τυχόν πόροι επιταχύνουν τη διάβρωση.

ε. Επικάλυψη με μόλυβδο.

Ο Pb έχει χαμηλό σημείο τήξης και επειδή είναι πιο καθοδικός απ' το Fe δε χρησιμοποιείται για προστασία του χάλυβα από διάβρωση σε βιομηχανική κλίμακα. Χρησιμοποιείται μόνο για μικρά αντικείμενα, εκεί όπου δεν υπάρχει κίνδυνος να δημιουργηθεί οποιαδήποτε βλάβη στην επιφάνεια της επικάλυψης.

στ. Επικάλυψη με νικέλιο ή / και χαλκό

Προστατευτικές επικαλύψεις με Ni, με ή χωρίς υπόστρωμα Cu, συχνά χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Το Ni παραμένει παθητικό στις περισσότερες ατμόσφαιρες. Η παθητικότητα του Ni και η καθοδική συμπεριφορά του Cu θα πρέπει να συνδυάζονται για την προστασία χαλύβδινων αντικειμένων.

Η μέθοδος αυτή περιγράφεται στο DIN 50967 (Ιούνιος 1972).

ζ. Άλλες μεταλλικές επικαλύψεις σιδηρούχων μετάλλων

Εκτός απ' τα μέταλλα που μέχρι τώρα συζητήσαμε, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε και άλλα μέταλλα ή και συνδυασμό αυτών για την προστασία σιδηρούχων μετάλλων απ' τη διάβρωση. Για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται:

- Κράματα όπως : Ni-Sn, Zn-Al, Sn-Cd, Sn-Zn ή και
- Μέταλλα όπως : Sb, Cr, Si, Mo, Ti κ.λπ.

η. Μεταλλικές επικαλύψεις σε μη σιδηρούχα μέταλλα

Οι επικαλύψεις αυτές έχουν σκοπό να διατηρήσουν τις επιφανειακές ιδιότητες των μη σιδηρούχων μετάλλων (εμφάνιση, ηλεκτρικές ιδιότητες κ.λπ.). Χρησιμοποιούνται δηλαδή μόνο για διακοσμητικούς σκοπούς.

iii. Ανοδικές οξειδώσεις. (Κάλυψη των χαλύβων με Fe_3O_4 και των κραμάτων αργιλίου με $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) [7,10]

Είναι μια ειδική μέθοδος, κατά την οποία δημιουργούνται οξυγονούχα στρώματα στην επιφάνεια ορισμένων μετάλλων και κραμάτων.

Μεγάλη εφαρμογή έχει η δημιουργία επιτεταρτοξειδίου του Fe στην επιφάνεια των χαλύβων και υδρίτη του τριοξειδίου του Al στην επιφάνεια κραμάτων αργιλίου. Αυτά δημιουργούνται με ανοδική οξείδωση οπότε έχουν καλή πρόσφυση, καλή μηχανική αντοχή, σκληρότητα και δεν έχουν πόρους, ενώ τα αντίστοιχα οξείδια που δημιουργούνται αυθόρμητα έχουν πόρους, εσωτερικές μηχανικές τάσεις και ενεργά κέντρα.

Η προστατευτική ικανότητα των Fe_3O_4 και των $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ($\gamma_1 - Al_2O_3$, $\gamma_2 - Al_2O_3$, $\gamma_1 - Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ και $\gamma_2 - Al_2O_3 \cdot H_2O$) οφείλεται στο μικρότερο δυναμικό διάβρωσής τους, σε σχέση με τα αντίστοιχα κράματα που κάλυψαν. Οφείλεται όμως και σε άλλο λόγο: και τα δύο οξείδια είναι ημιαγωγοί. Το Fe_3O_4 n - ημιαγωγός και το Al_2O_3 n-p - ημιαγωγός, μπορούν δηλαδή να δράσουν καταπολεμώντας την ένταση του ρεύματος διάβρωσης, αντιδρώντας στη διέλευση των ηλεκτρονίων κατά την οξείδωση των μετάλλων.

Στην περίπτωση όμως που από αίτια μηχανικά ή λειτουργικά τα μεταλλικά ή οξυγονούχα επιστρώματα ρηγματωθούν, η διάβρωση των βασικών μετάλλων είναι ταχύτερη, παρά αν ήταν γυμνό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στο δυναμικό του μετάλλου, που αποκαλύφθηκε, προστίθεται και το δυναμικό του επιστρώματος.

iv. Ανοδική προστασία [1]

Είδαμε πιο πάνω (ανοδικές οξειδώσεις) πως η παρουσία οξειδίων στην επιφάνεια των μετάλλων καθυστερεί τη διάβρωση, ιδιαίτερα αν τα οξείδια είναι συνεκτικά, έχουν ικανοποιητική συνάφεια με το μέταλλο και είναι n - ημιαγωγοί.

Η ανάγκη να δημιουργήσουμε τέτοια επιστρώματα σε άλλα μέταλλα (εκτός από το Fe και το Al) οδήγησε τον Edeleanou να επινοήσει τη μέθοδο που λέγεται "**ανοδική προστασία**".

Κατά τη μέθοδο αυτή φορτίζεται η κατασκευή που θέλουμε να προστατέψουμε θετικά, γίνεται δηλαδή από άνοδος γαλβανικού στοιχείου (αρνητική) άνοδος κελιού ηλεκτρόλυσης (θετική). Με τον τρόπο αυτό τα οξείδια που σχηματίζονται από τη διάβρωση, και που απο-

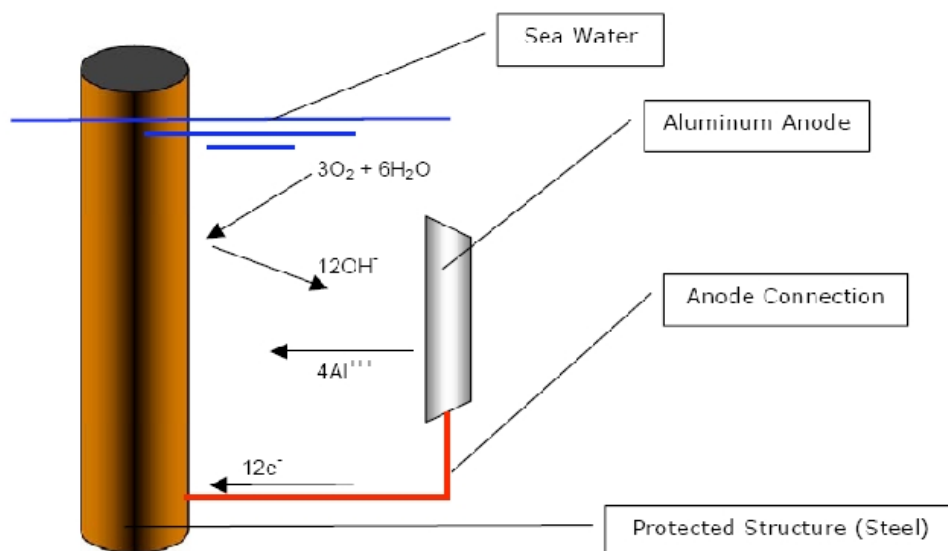
μακρύνθηκαν απ' την επιφάνεια (εξαιτίας μηχανικών ή λειτουργικών αιτιών ή κακής κρυστάλλωσής τους ή διάλυσής τους), ξανασηματίζονται και συνεχίζουν να προστατεύουν την κατασκευή.

Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε πολύ στην προστασία εξοπλισμού, που χρησιμοποιείται για αποθήκευση και μεταφορά H_2SO_4 που άλλωστε αποτελεί και την πιο κοινή εφαρμογή της ανοδικής προστασίας. Στην USSR έγινε μια μεγάλη προσπάθεια για την εφαρμογή της μεθόδου σε διάφορες περιπτώσεις.

Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον (το οποίο πρέπει να είναι και αγώγιμο), ενώ παράλληλα έχει χαμηλές απαιτήσεις σε ρεύμα. Εφαρμόζεται όμως μόνο σε μέταλλα που παθαίνουν παθητικοποίηση (*) π.χ. Fe, Cr, Ti Ni και τα κράματά τους. Εφ' όσον οι συνθήκες λειτουργίας δεν επιτρέπουν τη δημιουργία του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης σε τιμές, που να οδηγούν το υλικό σε παθητικοποίηση, τότε, με την εφαρμογή της ανοδικής προστασίας, έρχεται το δυναμικό στην περιοχή που γίνεται παθητικοποίηση και έτσι ελαττώνεται η ταχύτητα διάβρωσης.

Η ανοδική προστασία είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με τρεις τρόπους:

- Εφαρμογή συνεχούς ρεύματος από ξένη πηγή. (Σύνδεση της εγκατάστασης με το θετικό πόλο της πηγής, ώστε το υλικό να παθητικοποιηθεί).
- Ανύψωση της καθοδικής πυκνότητας ρεύματος με τη δημιουργία τοπικών καθόδων. (Προστίθεται δηλαδή σε μικρή ποσότητα ένα ευγενέστερο μέταλλο κι έτσι ενισχύεται η τάση διαλυτοποίησης του μετάλλου που θέλουμε να προστατέψουμε και άρα και η δημιουργία παθητικοποίησής του).
- Προσθήκη επιβραδυντών (π.χ. οξειδωτικών μέσων, που βοηθούν στο σχηματισμό παθητικοποιημένου στρώματος).



Εικόνα 2.3 Θυσιαζόμενο ανόδιο κατά την διάρκεια της εφαρμογής της ανοδικής προστασίας.

[8]

Από τις συνηθέστερες εφαρμογές της μεθόδου είναι η προστασία δεξαμενών (οξέων) απλής γεωμετρίας.

(*) Ένα μέταλλο λέμε πως παθαίνει παθητικοποίηση όταν σχηματίζεται στην επιφάνεια του ένα στρώμα π.χ. οξείδιο, του οποίου ο ειδικός όγκος (το αντίστροφο του ειδικού βάρους) να είναι μεγαλύτερος απ' αυτόν του μετάλλου. Γίνεται δηλαδή μια αύξηση του όγκου, η οποία αποτελεί προϋπόθεση για τη δημιουργία στρώματος χωρίς πόρους.

Προβλήματα κατά την ανοδική προστασία

Το κύριο πρόβλημα της μεθόδου είναι ο σχεδιασμός και η δυνατότητα διατήρησης της ανοδικής τάσης προστασίας. Η εγκατάσταση απαιτεί ποτενσιοστάτη και ηλεκτρόδιο αναφοράς. Αν η ανοδική τάση δεν καθοριστεί με ακρίβεια και εξαιτίας διακυμάνσεων στο διαβρωτικό περιβάλλον τα όρια αυτής ξεφύγουν από τον έλεγχο του ποτενσιοστάτη, τότε πραγματοποιείται εξαιρετικά μεγάλη επιτάχυνση της διάβρωσης, λόγω ανοδικής διάλυσης του οξειδίου και του ίδιου του κράματος ή μετάλλου της κατασκευής. Από την άλλη άποψη αυτή η ανοδική προστασία είναι και η πιο επικίνδυνη απ' όλες τις άλλες μεθόδους προστασίας. Έτσι, χρειάζεται μεγάλη προσοχή κατά την εφαρμογή της, διότι δυναμικό λίγο μεγαλύτερο από αυτό που χρειάζεται για τη συνεχή διατήρηση των οξειδίων ή αλλαγή των συνθηκών του περιβάλλοντος, οδηγούν σε επιτάχυνση της διάβρωσης (αφού αυξάνουν την αναδιάλυση των οξειδίων ή και των ίδιων των μετάλλων ή κραμάτων και επόμενα την ανοδικότητα της κατασκευής).

Άλλος ένας περιορισμός είναι το υψηλό φορτίο που απαιτείται για την επίτευξη της παθητικοποίησης (απαιτείται πηγή ψηλής ισχύος ή/και χρήση μετάλλου με μικρή πυκνότητα ρεύματος), καθώς και το υψηλό κόστος εγκατάστασης.

2.2.2 Άμεσες μέθοδοι. [6]

Είδαμε πιο πάνω (2.2.1) πως κατά τις έμμεσες μεθόδους καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης καλύπτεται η επιφάνεια των μετάλλων ή κραμάτων με υλικά που έχουν μικρότερο δυναμικό διάβρωσης, χωρίς όμως να μικραίνει το δυναμικό διάβρωσης των ίδιων των μετάλλων ή κραμάτων που προστατεύονται.

Αποτέλεσμα των μεθόδων αυτών είναι βέβαια η σχετική καθυστέρηση της διάβρωσης. Υπάρχουν όμως και σχετικά μειονεκτήματα, όπως: διάβρωση με βελονισμούς, ενίσχυση της διάβρωσης λόγω ρήξης του επιστρώματος κ.λπ.

Αυτό που πετυχαίνουμε με τις άμεσες μεθόδους είναι η ελάττωση του ίδιου του δυναμικού διάβρωσης των μετάλλων ή κραμάτων. Έτσι, αυτά συμπεριφέρονται σαν να έχουν μικρότερη προδιάθεση για διάβρωση. Για το λόγο άλλωστε αυτό και η προστασία με αυτές τις μεθόδους είναι πιο αποτελεσματική.

Η καθοδική προστασία για την οποία και γίνεται λόγος παραπάνω (αναφερόμενοι στις άμεσες μεθόδους) είναι η μόνη από τις μεθόδους ελέγχου της διάβρωσης που μπορεί να προσφέρει ολοκληρωτική προστασία ή να καταστήσει αποδεκτό το επίπεδό της. Χρησιμοποιείται για την προστασία των χαλύβων διαφόρων κατασκευών και σε συνδυασμό με επικάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου. Μια από τις συνηθισμένες εφαρμογές της είναι η προστασία της γάστρας των πλοίων, καθώς και η προστασία δικτύων σωληνώσεων, δεξαμενών, εγκαταστάσεων άντλησης πετρελαίου και γενικά η προστασία μεταλλικών κατασκευών στο έδαφος ή στο νερό.

Η εφαρμογή της καθοδικής προστασίας γίνεται με δύο τρόπους:

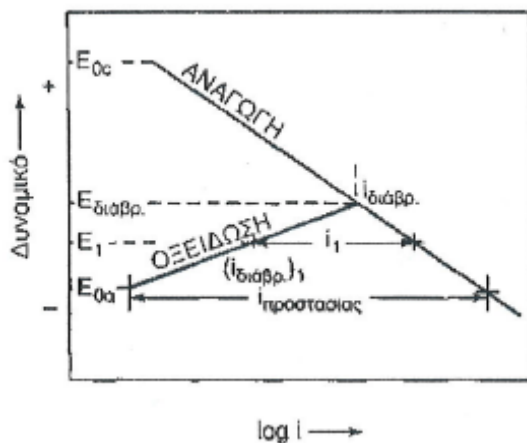
- Με επιβαλλόμενο ρεύμα (μέσω εξωτερικής πηγής)
- Με θυσιαζόμενες ανόδους

i) Καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα

Μέσω της μεθόδου αυτής παρέχεται στο προς προστασία μέταλλο, ρεύμα με ρυθμούς μεγαλύτερους ή ίσους από αυτούς που αυτό εξέρχεται κατά τη διάβρωση του μετάλλου. Η παροχή του ρεύματος γίνεται μέσω της σύνδεσης, της προστατευόμενης επιφάνειας με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ρεύματος, ενώ ο θετικός συνδέεται με ένα κατάλληλο βοηθητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Η άνοδος εδώ είναι ένα υλικό που φθείρεται και αντικαθίσταται ανά διαστήματα ή κάποιο αδρανές υλικό. Ο ηλεκτρογραφίτης, ο ανοξειδωτος χάλυβας, ο πυριτιούχος σίδηρος και ο άνθρακας είναι συνήθως τα υλικά που αποτελούν τις ανόδους. Σε εφαρμογές της μεθόδου σε πλοία, το χρησιμοποιούμενο υλικό ανόδου είναι τιτάνιο επικαλυμμένο με μικτά οξειδία. Όταν η μέθοδος χρησιμοποιείται για προστασία κατασκευών στο έδαφος, οι άνοδοι τοποθετούνται σε κατάλληλο περιβάλλον, ώστε να υπάρχει μικρή ειδική αντίσταση και άρα μεγάλη ένταση του καθοδικού ρεύματος. Στην περίπτωση αυτή, η τοποθέτηση του ανοδικού συστήματος γίνεται μέσω διαπερατού υφασμάτινου σάκου και η σύστασή του είναι συνήθως από γύψο (75%), λάσπη μπετονίτη (20%) και Na_2SO_4 (5%).

Μια καλύτερη εξήγηση της μεθόδου δίνεται στο παρακάτω **σχήμα 2.1** από το διάγραμμα ρεύματος-δυναμικού μιας ανόδου και μιας καθόδου.



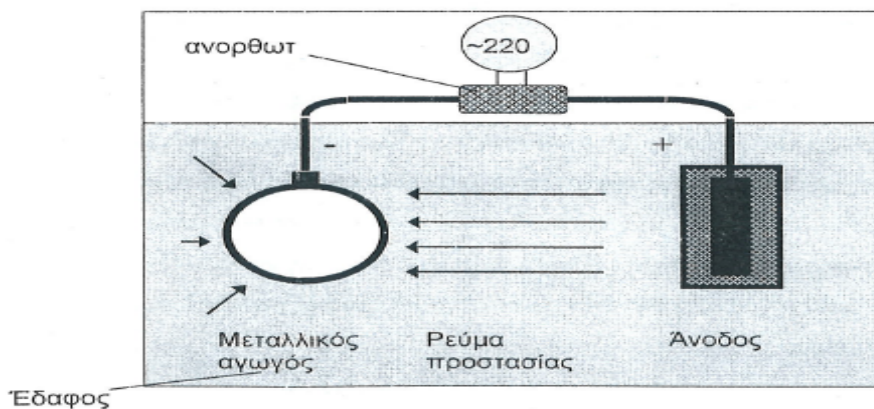
Σχήμα 2.1 Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού, κατά την καθοδική προστασία με εξωτερικά επιβαλλόμενο ρεύμα. Ένα εξωτερικά επιβαλλόμενο ρεύμα $i_{\text{προστασίας}}$ μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, αντίθετης φοράς από το $i_{\text{διάβρωσης}}$ οδηγεί σε προστασία της ανόδου.

[5]

Το δυναμικό που αποκαθίσταται μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι το δυναμικό διάβρωσης $E_{\text{διάβρωσης}}$ στο οποίο αντιστοιχεί ένα ρεύμα διάβρωσης $i_{\text{διάβρωσης}}$. Αν με τη βοήθεια εξωτερικής πηγής το δυναμικό πάρει μια πιο αρνητική τιμή E_1 , το νέο ρεύμα της ανόδου θα είναι $(i_{\text{διάβρωσης}})_1$.

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί αυτό, η εξωτερική πηγή επιβάλλει ρεύμα i_1 αντίθετης φοράς και στην περίπτωση αυτή η προστασία θα είναι μερική. Αν όμως το δυναμικό των ηλεκτροδίων γίνει ίσο ή μικρότερο του δυναμικού διάλυσης της ανόδου, τότε το ρεύμα που θα επιβάλλει η πηγή θα είναι $i_{\text{προστασίας}}$ και η προστασία θα είναι ολική.

Παράδειγμα εφαρμογής της καθοδικής προστασίας μέσω επιβαλλόμενου ρεύματος δίνεται στο σχήμα 2.2.

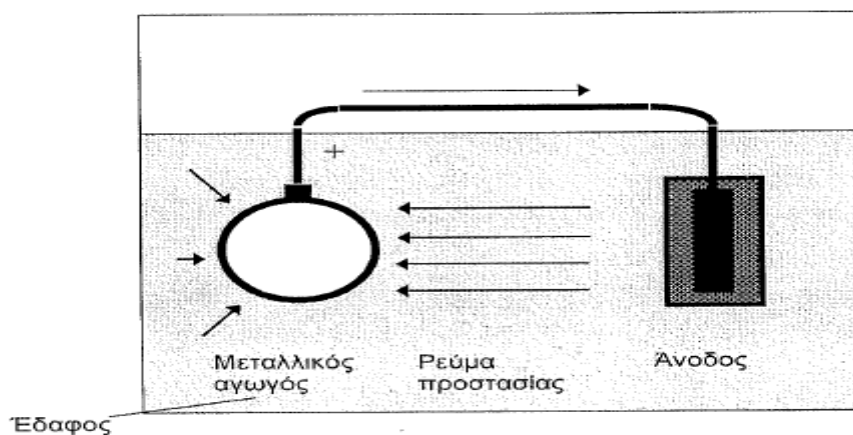


Σχήμα 2.2 Εφαρμογή της καθοδικής προστασίας σε μεταλλικό αγωγό στο έδαφος μέσω επιβαλλόμενου ρεύματος.

[5]

ii) Καθοδική προστασία μέσω θυσιαζόμενων ανόδων

Κατά τη μέθοδο των θυσιαζόμενων ανόδων, πάνω στην προστατευόμενη μεταλλική επιφάνεια, συνδέεται ένα μέταλλο ανοδικότερο από αυτή. Η σύνδεση αυτή των δύο ανόμοιων μετάλλων στο ίδιο περιβάλλον έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία γαλβανικού στοιχείου όπου το ανοδικότερο μέταλλο διαβρώνεται ταχύτερα παρέχοντας ρεύμα για την προστασία του λιγότερο ανοδικού (προστατευόμενου). Παράδειγμα καθοδικής προστασίας μέσω θυσιαζόμενων ανόδων φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

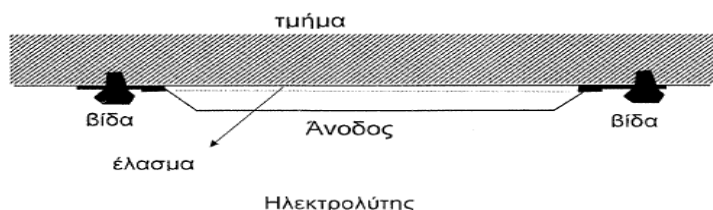


Σχήμα 2.3 Καθοδική προστασία με θυσιαζόμενη άνοδο σε μεταλλικό αγωγό στο έδαφος.

[5]

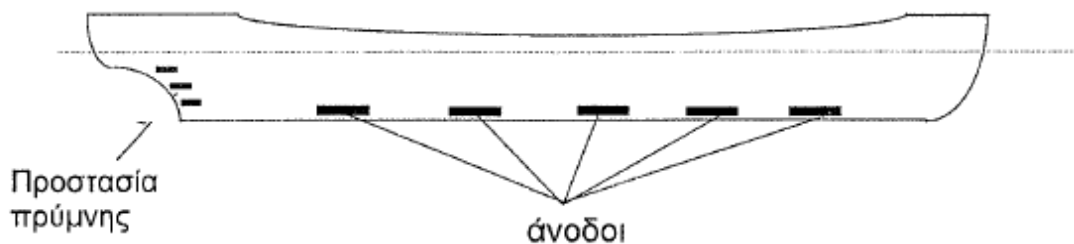
Η στηριζόμενη στη δημιουργία γαλβανικού στοιχείου καθοδική προστασία, στην πράξη μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Ο πρώτος είναι με σύνδεση των δύο μετάλλων (προστατευόμενου και θυσιαζόμενου), έτσι ώστε αυτά να βρίσκονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους. Ο τρόπος αυτός πρωτοεμφανίστηκε το 1824 από τον Humphrey Davy για την προστασία της γάστρας των πλοίων και έχει μεγάλη εφαρμογή μέχρι σήμερα. Ο δεύτερος είναι η σύνδεση της καθόδου (προστατευόμενης επιφάνειας) με την άνοδο, μέσω μονωμένου καλωδίου και εφαρμόζεται κυρίως σε υπόγειες κατασκευές.

Η εφαρμογή του πρώτου τρόπου φαίνεται στις εικόνες 2.4 και 2.5, για την προστασία τοιχωμάτων μιας δεξαμενής και της γάστρας ενός πλοίου.



Εικόνα 2.4 Σύνδεση ανόδου-μεταλλικής επιφάνειας με άμεση επαφή.

[5]



Εικόνα 2.5 Εφαρμογή καθοδικής προστασίας στη γάστρα πλοίου.

[5]

Η τοποθέτηση των ανόδων γίνεται κυρίως με απ' ευθείας συγκόλληση στην επιφάνεια της προστατευόμενης κατασκευής (π.χ. τα ύφαλα της γάστρας ή εσωτερικά ελάσματα δεξαμενών), έτσι ώστε να εξασφαλίζεται κατασκευαστική και ηλεκτρική σύνδεση. Για το λόγο αυτό κατά τη χύτευση, τοποθετούνται στις ανόδους ελάσματα γαλβανισμένου χάλυβα, τα οποία είναι σημαντικό να έχουν καλή σύνδεση με το χυτό στο εσωτερικό της ανόδου γιατί σε αντίθετη περίπτωση επέρχεται αποκοπή τεμαχιδίων της ανόδου (λόγω κακής σύνδεσης χυτού-ελάσματος), με αποτέλεσμα την ελάττωση του χρόνου ζωής της ανόδου.

Άνοδοι με σφικκτήρες ενδείκνυται στην περίπτωση προστασίας δεξαμενών όπου υπάρχουν ελεύθερα αέρια και όπου η τοποθέτηση με συγκόλληση εγκυμονεί κινδύνους έκρηξης.

2.2.2.1 Γεωμετρία και τύποι ανόδων

Από πλευράς γεωμετρίας υπάρχει μεγάλη ποικιλία στη μορφή των χρησιμοποιούμενων ανόδων, που διακρίνονται στους εξής τύπους:

- Άνοδοι υδροδυναμικής μορφής με καμπυλωτή διαμόρφωση της εκτεθειμένης στο διαβρωτικό περιβάλλον επιφάνειας, που προσαρτώνται στα ύφαλα της γάστρας και περιορίζουν την αντίσταση κίνησης του σκάφους στο ελάχιστο.
- Οι ορθογωνικές άνοδοι με επίπεδες επιφάνειες

Χαρακτηριστικό και των δύο παραπάνω τύπων ανόδων είναι ότι το σώμα της ανόδου εφάπτεται επί της προστατευόμενης κατασκευής.

- Οι άνοδοι με εγκάρσια διατομή συνήθως κυλινδρικού σχήματος, όπου το σώμα της ανόδου δεν κείται επί της κατασκευής.

Λόγω της σημαντικής υδροδυναμικής αντίστασης ο παραπάνω τύπος βρίσκει εφαρμογή για προστασία εσωτερικού δεξαμενών και σε στατικές πλωτές κατασκευές. Επίσης, οι άνοδοι αυτές παρουσιάζουν λόγω της γεωμετρίας τους, υψηλότερες τιμές επιβαλλόμενου ρεύματος και ρυθμό κατανάλωσης σε σύγκριση με τους άλλους δύο τύπους ανόδων.

2.2.2.2 Υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή θυσιαζόμενων ανόδων

Το είδος των υλικών από τα οποία αποτελείται το κράμα της ανόδου παίζει καθοριστικό ρόλο, γιατί από αυτά εξαρτώνται οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες της. Το κράμα από το οποίο κατασκευάζεται η θυσιαζόμενη άνοδος πρέπει να είναι τέτοιο ώστε:

- να είναι ανοδικότερη ως προς το προστατευόμενο μέταλλο και για το συγκεκριμένο διαβρωτικό περιβάλλον
- να έχει καλή ηλεκτροχημική απόδοση
- να μην παθητικοποιείται
- να έχει μεγάλο χρόνο ζωής

Για να αποκτήσουν οι άνοδοι τα παραπάνω χαρακτηριστικά, γίνεται χρήση πολλών διαφορετικών υλικών και κραμάτων τους. Από τα κυριότερα μέταλλα που χρησιμεύουν για το σκοπό αυτό είναι ο ψευδάργυρος (Zn), το μαγνήσιο (Mg), το αλουμίνιο (Al) καθώς και τα κράματά τους.

Ο ψευδάργυρος είναι μέταλλο που χρησιμοποιείται πολύ συχνά και για διάφορα είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος. Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται κυρίως για προστασία κατασκευών που βρίσκονται σε θαλασσινό νερό, με τη μορφή ειδικών κραμάτων, παρουσιάζει όμως τάση δημιουργίας οξειδίων στην επιφάνεια, τα οποία συχνά δημιουργούν προβλήματα. Η χρήση των παραπάνω μετάλλων βρίσκει ευρεία εφαρμογή την προστασία των θαλάσσιων κατασκευών.

Οι άνοδοι μαγνησίου αντίθετα δεν προτιμούνται για μακροχρόνια προστασία σε θαλασσινό νερό γιατί διαβρώνονται γρήγορα. Το μαγνήσιο χρησιμοποιείται όμως ευρέως σε ηλεκτρολύτες υψηλής αντίστασης, π.χ. στο έδαφος, λόγω του ότι έχει το αρνητικότερο δυναμικό, δηλαδή περιέχει το υψηλότερο ρεύμα.

Γενικά, ως άνοδοι χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια που μπορούν εύκολα να αντικατασταθούν και που δεν έχουν λειτουργική σημασία για την κατασκευή.

2.2.2.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την καθοδική προστασία

Σε κάθε περίπτωση κρίσιμοι παράγοντες είναι ο λόγος ανόδου-καθόδου και το φαινόμενο παθητικοποίησης, δηλαδή η δημιουργία δυσδιάλυτων αλάτων στην επιφάνεια της ανόδου είτε από τον ηλεκτρολύτη είτε από τα προϊόντα διάλυσης της ανόδου. Άμεσος είναι επίσης ο συσχετισμός της σύστασης του κράματος των ανόδων με την παθητικοποίηση.

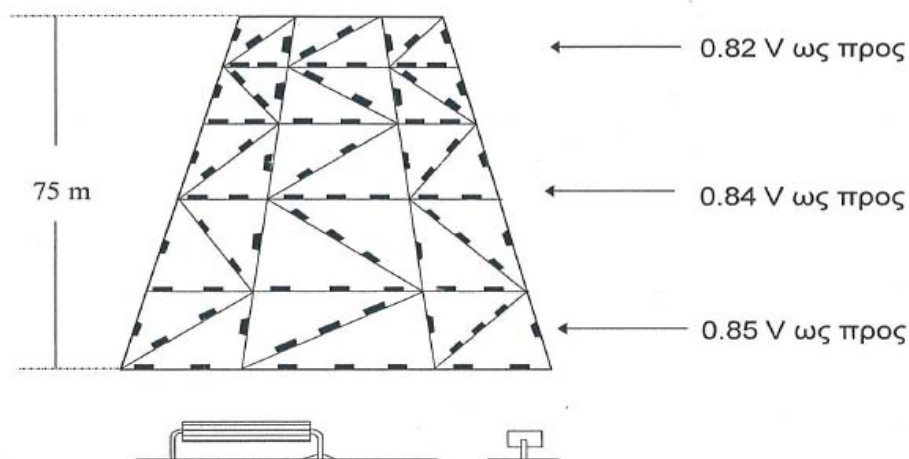
Κατά την προστασία μέσω θυσιαζόμενων ανόδων, η απαίτηση σε ρεύμα συνήθως δεν είναι σταθερή με την πάροδο του χρόνου. Στις μεταλλικές κατασκευές χωρίς επικάλυψη και σε περιβάλλον θαλασσινού νερού, η απαιτούμενη πυκνότητα ρεύματος μπορεί να είναι λιγότερη με την πάροδο του χρόνου, εξαιτίας ασβεστοειδών αποθέσεων που είναι αποτέλεσμα της καθοδικής προστασίας και οι οποίες εμποδίζουν την επαφή του διαβρωτικού περιβάλλοντος με την επιφάνεια του μετάλλου. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται οργανική επικάλυψη στην προστατευόμενη επιφάνεια, η απαίτηση της πυκνότητας ρεύματος είναι μικρότερη σε σχέση με αυτήν του γυμνού μετάλλου, αλλά με την πάροδο του χρόνου αυξάνεται λόγω φθοράς της οργανικής επικάλυψης.

Μια ακόμα παράμετρος που μπορεί να επηρεάσει την απαίτηση σε πυκνότητα ρεύματος είναι και η θερμοκρασία. Για παράδειγμα σε σωληνώσεις μεταφοράς θερμού πετρελαίου, αύξηση της απαίτησης πυκνότητας ρεύματος έχει παρατηρηθεί σε σχέση με σωληνώσεις που δεν είναι θερμές (αύξηση πυκνότητας ρεύματος 1-2 mA/m² ανά °C).

Ο αριθμός των χρησιμοποιούμενων ανόδων επίσης, εξαρτάται από την απαίτηση ρεύματος προστασίας και συνεπώς από την πολυπλοκότητα της κατασκευής.

Η μέτρηση του δυναμικού με κατάλληλο ηλεκτρόδιο αναφοράς αποτελεί ένδειξη της καλής ή όχι λειτουργίας του συστήματος. Αυτό είναι εμφανές σε κατασκευές με εκτεταμένες επιφάνειες, όπως σε έναν πυλώνα (εικόνα 2.6), όπου κατά τις μετρήσεις των δυναμικών με Ag/AgCl μπορεί να παρατηρηθεί η διαφοροποίηση τους από 0,66 ως 0,88 V κατά το ύψος του, πράγμα που σημαίνει ότι η προστασία δεν είναι επαρκής.

Η διαφοροποίηση αυτή μεταξύ των τιμών του δυναμικού θα πρέπει να ελαχιστοποιηθεί για να υπάρχει επαρκής προστασία. Αυτό μπορεί να γίνει με αλλαγή του τύπου, της θέσης και του αριθμού των ανόδων, που όπως φαίνεται παρακάτω, επαναφέρει το σύστημα στη σωστή λειτουργία, με την ελάττωση της διαφοροποίησης του δυναμικού κατά το ύψος της κατασκευής.



Εικόνα 2.6 Σωστός σχεδιασμός καθοδικής προστασίας, με τοποθέτηση των ανόδων τέτοια ώστε κατά το ύψος του πυλώνα οι τιμές της πόλωσης να είναι παραπλήσιες.

[5]

Η χύτευση των ανόδων, τέλος, παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση των θυσιαζόμενων ανόδων γιατί επηρεάζει τόσο τη μηχανική όσο και την ηλεκτροχημική συμπεριφορά τους.

Ενότητα 2.3 Καταπολέμηση του ρεύματος διάβρωσης ή αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης [1, 2]

Οι μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση, που αναφέρθηκαν πιο πάνω, εκτός απ' την έμμεση ή άμεση ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης, προκαλούν και έμμεση ελάττωση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης, σύμφωνα με το νόμο του Ohm.

Υπάρχουν, όμως, μέθοδοι, που οδηγούν άμεσα σε ελάττωση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης, εξαιτίας της αυξημένης ηλεκτρικής αντίστασης, που προκαλεί η παρουσία τους στην επιφάνεια της κατασκευής, που προστατεύουμε (και συγχρόνως σε έμμεση ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης). Κατά τις μεθόδους αυτές καλύπτεται η επιφάνεια με ουσίες μονωτικές του ηλεκτρισμού.

Πριν από τη δημιουργία οποιουδήποτε επικαλυπτικού στρώματος είναι απαραίτητο να προσδώσουμε στην επιφάνεια μερικές ιδιότητες, απαραίτητες για τη βελτίωση ή διευκόλυνση της πρόσφυσης του στρώματος στην επιφάνεια του μετάλλου.

Οι ιδιότητες αυτές αναφέρονται στα τοπογραφικά χαρακτηριστικά (τραχύτητα) και στη χημεία της επιφάνειας του μετάλλου, στην καθαρότητα της επιφάνειας, στην κατεργασία του υλικού κ.λπ. Οι διάφορες μέθοδοι που αναπτύχθηκαν για τη μελέτη της δημιουργίας των χαρακτηριστικών της επιφάνειας οδήγησαν τόσο σε ειδικές μεθόδους παραγωγής των υλικών, όσο και κατεργασίας τους πριν την εφαρμογή της επικάλυψης. Επίσης, οι επιφάνειες θα πρέπει να είναι καθαρές από οξείδια ή άλλες ουσίες (λίπη κ.λπ.), γιατί η παρουσία τους είναι αιτία δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων, που διευκολύνουν τη διάβρωση. Είναι γνωστή η νηματοειδής - filliform - διάβρωση που γίνεται απ' αυτές τις αιτίες κάτω απ' τις διάφορες επικαλύψεις.

Οι προκατεργασίες αυτές των διαφόρων επιφανειών γίνεται με μεθόδους μηχανικές (λείανση, αμμοβολή κ.λπ.), χημικές (σαπωνοποίηση λιπαρών οξέων ή υδρογονανθράκων ή γαλακτοματοποίησή τους, καθαρισμός με οργανικούς διαλύτες κ.λπ.) ή ηλεκτροχημικές (ηλεκτρολυτικός καθαρισμός ή λείανση κ.λπ.).

Επίσης, πριν απ' την κάλυψη των επιφανειών με ορισμένες απ' αυτές τις ουσίες χρειάζεται να καλυφθεί η επιφάνεια με ένα πρώτο στρώμα (primer) ή να δημιουργηθούν ανόργανα μη μεταλλικά επιστρώματα. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ο χρωμικός ψευδάργυρος, το μίνιο (Pb_3O_4) ή η σκόνη Zn με κάποιο φορέα (Zinc - Rich - Epoxy), ενώ στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν εκτός απ' τις εμποτίσεις και η φωσφάτωση, η οποία επειδή είναι σημαντική θα αναπτυχθεί ξεχωριστά.

Τέλος, οι διάφορες ουσίες που χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη των μεταλλικών επιφανειών τοποθετούνται πάνω σ' αυτές με διάφορους τρόπους, όπως: με επίχριση (με πινέλο), ή με εκνέφωση, ή με συνέλαση, ή με δημιουργία κενού (τοποθέτηση φύλλου της καλυπτικής ουσίας πάνω στην επιφάνεια και αφαίρεση του μεταξύ τους αέρα).

Επειδή υπάρχει μεγάλη ποικιλία τέτοιων καλυπτικών ουσιών, θα προσπαθήσουμε να τις κατατάξουμε σε διάφορες γενικές κατηγορίες.

Αρχικά λοιπόν, διακρίνουμε δυο γενικές κατηγορίες:

- (i) αντιδιαβρωτικά χρώματα, και
- (ii) άλλες καλυπτικές ουσίες.

Η μεταξύ τους διαφοροποίηση δεν εξαρτάται μόνο απ' τη φύση αλλά κυρίως απ' τον τρόπο που τοποθετούνται πάνω στην επιφάνεια που θέλουμε να προστατεύσουμε. Έτσι, στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ουσίες που μπορούν να τοποθετηθούν με επίχριση ή με εκνέφωση, δηλ. ουσίες υγρές που στερεοποιούνται με πολυμερισμό ή διαλυτές σε διαλυτικά μέσα (οι τελευταίες δεν τοποθετούνται σε πολλαπλά στρώματα).

Αντίθετα, στη δεύτερη κατηγορία υπάγονται ουσίες, που μπορούν να τοποθετηθούν μόνο με συνέλαση ή με δημιουργία κενού. Πάντως, ορισμένες ουσίες ανήκουν και στις δύο κατηγορίες.

Στη συνέχεια θα αναπτύξουμε τις διάφορες αυτές κατηγορίες επικαλύψεων καθώς και τις σπουδαιότερες επιφανειακές μεταβολές.

2.3.1 Επιφανειακές μεταβολές – φωσφάτωση [1, 6, 11]

Η κυριότερη μέθοδος για τη δημιουργία τέτοιων επιφανειακών στρωμάτων είναι η **φωσφάτωση**. Εφαρμόζεται κυρίως στο χάλυβα, αλλά και σε άλλα μέταλλα, όπως το Al. Αυτή η ίδια αποτελεί μέθοδο προστασίας, αλλά είναι και βασική προκατεργασία για να ακολουθήσει η επικάλυψη με οργανικά επιστρώματα.

Σύμφωνα με το DIN-50942 (Μάιος 1987), τα υλικά που χρησιμοποιούνται για το λουτρό φωσφάτωσης είναι:

$Zn(H_2PO_4)_2$: φωσφάτωση Zn
$Zn(H_2PO_4)_2 + Ca(H_2PO_4)_2$: φωσφάτωση Zn + Ca
$Mn(H_2PO_4)_2$: φωσφάτωση Mn
$M(I)H_2PO_4$: φωσφάτωση κατεργασμένου μετάλλου M(I).

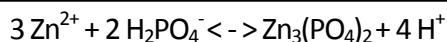
Διακρίνεται δε στις εξής περιπτώσεις :

α. Φωσφάτωση που δεν σχηματίζει στρώματα

Στην πραγματικότητα σχηματίζεται ένα πολύ λεπτό στρώμα. Η φωσφάτωση αυτή γίνεται με κατεργασία του αντικειμένου για 2 - 4 λεπτά στους 40 - 70 °C σε διάλυμα 2 - 10 gr NaH_2PO_4 και pH 3.5 - 6. Το στρώμα αυτό δίνει κάποια προστασία κατά την αποθήκευση, αποτελεί δε μια καλή βάση για την επίστρωση με χρώματα - βερνίκια. Το πάχος του είναι 0.1-1 gr / m².

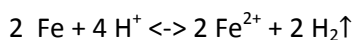
β. Φωσφάτωση που σχηματίζει στρώματα.

Το λουτρό της φωσφάτωσης αυτής περιέχει πρωτοταγή φωσφορικά άλατα και ελεύθερο φωσφορικό οξύ. Το πρωτοταγές άλας μπορεί να μετατραπεί στα δυσδιάλυτα δευτεροταγή και τριτοταγή φωσφορικά άλατά του. Έτσι, στην περίπτωση του $Zn(H_2PO_4)_2$, που κυρίως χρησιμοποιείται, είναι δυνατόν με τις κατάλληλες συνθήκες να έχουμε ποσοτικά την αντίδραση:



2.1

Όταν στο διάλυμα αυτό βυθιστεί το χαλύβδινο αντικείμενο, τότε εκλύεται H_2 σύμφωνα με την αντίδραση:

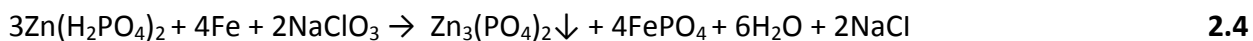
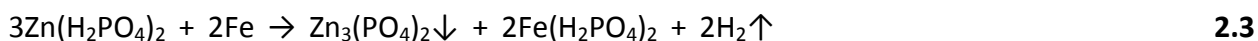


2.2

Με τη δέσμευση των οξωνίων, η αντίδραση σχηματισμού του $Zn_3(PO_4)_2$ προχωρεί ποσοτικά προς τα δεξιά. Ο φωσφορικός Zn αποβάλλεται κρυσταλλικός πάνω στο χαλύβδινο αντικείμενο και δημιουργεί ένα στρώμα.

Τα ιόντα Fe^{2+} , που πάνε στο διάλυμα, μετατρέπονται σε Fe^{3+} ιόντα εφ' όσον υπάρχουν σ' αυτό οξειδωτικά μέσα και τελικά σε αδιάλυτο $FePO_4$, που καθιζάνει και αυτός στην επιφάνεια. Αν δεν υπάρχει οξειδωτικό μέσο, τότε εφ' όσον αυξηθεί η συγκέντρωση των ιόντων Fe^{2+} αρκετά, αρχίζουν να αποβάλλονται κατά ένα ποσοστό στο στρώμα, καλύπτοντας και αυτά την επιφάνεια.

Τελικά, η πορεία σχηματισμού του στρώματος δίνεται με τις παρακάτω εξισώσεις (2.3) και (2.4) για τις περιπτώσεις που δεν έχουμε ή έχουμε οξειδωτικό μέσο (π.χ. $NaClO_3$ αντίστοιχα).



Σε όλες τις φωσφατώσεις απαραίτητο είναι το καλό πλύσιμο με αφαλατωμένο νερό, ώστε να υπάρχει στη συνέχεια καλή πρόσφυση της επικάλυψης.

Κυκλοφορούν πολλά πατενταρισμένα διαλύματα φωσφάτωσης, που έχουν καλύτερα αποτελέσματα σε συντομότερο χρόνο και με απλούστερη διαδικασία (πάχος στρώματος 1 - 4 μm).

Κατά την πορεία βαφής των αμαξωμάτων των αυτοκινήτων αναφέρεται τελευταία η μέθοδος VERTAK, που ολόκληρο το αντικείμενο βυθίζεται πρώτα σε λουτρό απολίπανσης στους 65 °C για 4', ακολουθεί πλύσιμο για 1', μετά φωσφάτωση σε λουτρό 65 °C για 4', πλύσιμο με αφαλατωμένο νερό για 1' και τέλος το αντικείμενο οδηγείται στις εγκαταστάσεις βαφής.

Βελτίωση της φωσφάτωσης επιτυγχάνεται με προσθήκη στο λουτρό οξαλικού οξέος και οξειδωτικού μέσου. Δημιουργείται έτσι πάνω στο αντικείμενο ένα γκρίζο λεπτοκρυσταλλικό στρώμα πάχους 1-2 μm, που αποτελείται από 97 % οξαλικά και 3 % φωσφορικά άλατα. Το στρώμα αυτό αποτελεί καλή βάση για τη βαφή με χρώματα και βελτιώνει την αντοχή στη διάβρωση.

2.3.2 Επίστρωση με αντιδιαβρωτικά χρώματα [4]

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα αποτελούνται από πολυμερή ή μίγμα πολυμερών (συνήθως εποξειδικών), με ή χωρίς πρόσθετες ουσίες (πιγμέντα), που επιστρώνονται σε καθαρισμένη από οξείδια και ακαθαρσίες επιφάνεια μετάλλου.

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα μπορούμε να τα χωρίσουμε σε τρεις κατηγορίες :

- **Μεγαλομοριακές ενώσεις με διπολικά μόρια**, (μοριακές κόλλες). Πρόκειται για μεγαλομοριακές ενώσεις με διπολικά μόρια (**πιγμέντα**, τα οποία περιγράφονται σε επόμενο κεφάλαιο αναλυτικότερα) κolloειδών διαστάσεων, διασκορπισμένα σε εποξειδικό. Το θετικό τμήμα των μορίων προσαρμόζεται στην επιφάνεια του μετάλλου, που είναι αρνητικά φορτισμένο και του ελαττώνει το δυναμικό διάβρωσης. Συγχρόνως, το τμήμα αυτό των μορίων απωθεί τα θετικά ιόντα του μετάλλου, που τείνουν να οδεύσουν προς το διαβρωτικό περιβάλλον, ενώ το αρνητικό τμήμα απωθεί τα ηλεκτρόνια, που και αυτά προχωρούν προς το περιβάλλον. Τα αντιδιαβρωτικά δηλαδή αυτά χρώματα, δρουν και με ελάττωση του δυναμικού του μετάλλου όπως οι καθοδικές προστασίες, και με την ηλεκτρική αντίσταση από διπολικότητα. Το πιο συνηθισμένο είναι με πισσούχα πιγμέντα (Coal Tar Epoxy: C.T.E.).



Εικόνα 2.7 Πιγμέντα

http://en.wikipedia.org/wiki/File:Indian_pigments.jpg

- **Ουσίες με μεγάλη αντίσταση.** Τα αντιδιαβρωτικά αυτά χρώματα έχουν μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση. Το πιο συνηθισμένο είναι το χλωριωμένο καουτσούκ (Chlorinated Rubber: C.R.), χρησιμοποιείται όμως και πλήθος πολυμερών ουσιών.
- **Πολυμερές φορέας με σκόνη ανοδικότερου μετάλλου ή οξειδία.** Και εδώ χρησιμοποιούνται πολυμερή με πιγμέντα, όπως σκόνη Zn, Al ή Mg (για χάλυβες). Το πιο συνηθισμένο είναι με σκόνη Zn (Zinc Rich Epoxy: Z.R.E.). Αυτά δρουν με θυσία της σκόνης των μετάλλων και έτσι η δράση τους μοιάζει με τη μέθοδο των θυσιαζομένων ανόδων (παρεμβάλλεται όμως και η αντίσταση του πολυμερούς). Για να πραγματοποιηθεί προστασία θα πρέπει ο φορέας (το πολυμερές) να είναι πορώδες, ώστε να υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ της σκόνης μετάλλου και του προστατευόμενου μετάλλου, με τη βοήθεια και της υγρασίας του αέρα ή του εδάφους. Συνήθως τα χρώματα αυτά χρησιμοποιούνται για κατασκευές (μπετόν αρμέ, γέφυρες, πλοία) μέσα στο νερό (ποτάμια, λίμνες ή θάλασσα).

Μαζί με την καθοδική προστασία με εξωτερική τάση, αποτελεί την αποτελεσματικότερη μέθοδο προστασίας.

Τα μειονεκτήματά της είναι ότι η προστασία διαρκεί όσο και οι σκόνης των μετάλλων. Όμως, επειδή τα αντιδιαβρωτικά αυτά χρώματα χρησιμοποιούνται συνήθως για πλοία, αυτό δεν αποτελεί μεγάλο μειονέκτημα, γιατί τα πλοία μετά από ορισμένα χρόνια πρέπει να βγαίνουν στην ξηρά (λιμάνι) για να καθαριστούν από τις αποικίες φυτικών και ζωικών οργανισμών που προσκολλώνται στα ύφαλα. Έτσι, απομακρύνονται και τα αντιδιαβρωτικά χρώματα και μπαίνουν καινούργια.

Χρησιμοποιούνται ακόμη εποξειδικά με πιγμέντα διάφορα οξείδια, όπως Pb_3O_4 (μίνιο), Fe_3O_4 κ.λπ. που δρουν με την η - ημιαγωγιμότητά τους.

2.3.3 Επίστρωση με καλυπτικές ουσίες που δρουν σαν φράγμα [3]

Η αρχή της μεθόδου αυτής είναι πολύ απλή. Το μέταλλο προστατεύεται από το περιβάλλον του με επικάλυψη που δρα σα φράγμα που εμποδίζει τη διείσδυση των διαβρωτικών συστατικών του περιβάλλοντος να έλθουν σε επαφή με το μέταλλο. Τέτοιες επικαλύψεις είναι οι παρακάτω :

ι. Ανοδικά οξείδια.

Χρησιμοποιούνται πολύ για την προστασία του Al απ' τη διάβρωση. Το Al και πολλά απ' τα κράματά του ανοδιώνονται σε οξέα, όπως βορικό ($B_2O_3 \cdot 3H_2O$), οξαλικό, φωσφορικό (H_3PO_4) και θειικό (H_2SO_4) κάτω από συνθήκες κατά τις οποίες σχηματίζεται ένα οξείδιο πάνω στην επιφάνειά τους. Τα οξείδια που σχηματίζονται σε $B_2O_3 \cdot 3H_2O$ είναι σχετικά λεπτά και χωρίς

πόρους στη φύση, αλλά δεν είναι κατάλληλα για την προστασία του Al απ' τη διάβρωση σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον. Τα οξειδία που σχηματίζονται στο H_3PO_4 ή στο H_2SO_4 έχουν πάχος αρκετά μικρό και είναι πολύ πορώδη. Το πορώδες τους ελαττώνεται σε ένα δεύτερο στάδιο στο οποίο το οξείδιο το κατεργαζόμαστε σε ατμό, βραστό νερό ή υδατικά διαλύματα που περιέχουν Ni ($C_2H_3O_2$)₂ οπότε σφραγίζουν.

ii. Κεραμικές επικαλύψεις.

Βασίζονται σε διάφορες ουσίες που προστατεύουν το χάλυβα απ' τη διάβρωση. Αυτές χρησιμεύουν σαν φράγμα, διατηρούν δε ένα αλκαλικό περιβάλλον στη διεπιφάνεια χάλυβα - κεραμικού στην οποία ο ρυθμός διάβρωσης είναι χαμηλός.

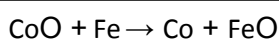
Ανόργανες επικαλύψεις, όπως ο χαλαζίας, χρησιμοποιούνται για να προστατεύσουν τον ανοξειδωτο χάλυβα από το χάσιμο της λάμψης του (tarnishing). Πυριτιούχα τσιμέντα χρησιμοποιήθηκαν επίσης γιατί είναι ανθεκτικά σε χημικά - διαβρωτικό περιβάλλον και σε κοινές ή ψηλές θερμοκρασίες. Τέτοια είναι τα τσιμέντα με Na_2SiO_3 ή K_2SiO_3 τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως στη βιομηχανία H_2SO_4 (σχηματίζεται K_2SO_4 το οποίο είναι παθητικό στρώμα και η διάβρωση επιβραδύνεται). Είναι δηλαδή ανθεκτικά σε επαφή με ισχυρά οξέα.

iii. Εμαγιέ (Enamelling)

Με τη δημιουργία εμαγιέ (επισμαλτωμένων) επιστρωμάτων στο μέταλλο (χάλυβα, Al, Cu) συνδυάζεται η χημική σταθερότητα του γυαλιού με τις μηχανικές ιδιότητες του μετάλλου).

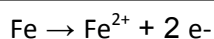
Ο σχηματισμός του ακολουθεί δυο στάδια: Πρώτα θερμαίνονται μαζί οι πρώτες ύλες (πυριτικές ενώσεις, βόρακας) και ορισμένα μεταλλικά οξειδία, άλλα από τα οποία βελτιώνουν την πρόσφυση (CoO , NiO) και άλλα, εφ' όσον αυτό είναι επιθυμητό, παρέχουν χρωματισμό (έγχρωμα πιγμέντα). Στη συνέχεια, η μάζα αυτή του γυαλιού αλέθεται σε σκόνη. Αυτή η σκόνη κυκλοφορεί στην αγορά και χρησιμοποιείται για τη δημιουργία των στρωμάτων εμαγιέ στα μέταλλα.

Το μεταλλικό αντικείμενο, με κάποια κατάλληλη τεχνική (π.χ. εκτόξευση με πίεση ή ηλεκτρολυτική μέθοδο ή ηλεκτροφόρηση) καλύπτεται με ένα στρώμα της σκόνης αυτής (σε μορφή πούδρας ή λάσπης) και μετά θερμαίνεται, ώστε το στρώμα αυτό να λιώσει και να δημιουργηθεί ισχυρή σύνδεση με την επιφάνεια, στην οποία ιδιαίτερο ρόλο παίζει το CoO . Το τελευταίο δρα με τον παρακάτω τρόπο :



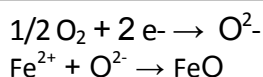
2.5

Με την αποβολή του Co δημιουργείται τοπικό γαλβανικό στοιχείο, όπου ο Fe διαλύεται:



2.6

Στην υψηλή θερμοκρασία στην οποία γίνεται αυτή η διεργασία (700 - 900 °C για το χάλυβα, 530 °C για το Al) διεισδύει το O₂ και δεσμεύει τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται σχηματίζοντας FeO :



2.7

2.8

Το οξείδιο αυτό εισχωρεί στη θερμή μάζα του εμαγιέ. Στον κενό χώρο, που δημιουργείται, διεισδύει το τήγμα του εμαγιέ και έτσι συνδέεται σταθερά με τη μεταλλική επιφάνεια.

2.3.4 Χρήση επιβραδυντών ή αναστολέων [2, 3]

Πρόκειται για ουσίες που προσθέτουμε στο διαβρωτικό περιβάλλον, κυρίως αν είναι κλειστό σύστημα, οι οποίες παθητικοποιούν την επιφάνεια των μετάλλων με τους παρακάτω τρόπους :

- Με τη δημιουργία παθητικών οξυγονούχων στρωμάτων (δημιουργία οξειδίων των μετάλλων). Για το σκοπό αυτό προσθέτουμε στο περιβάλλον χρωμικά ή νιτρικά ή φωσφορικά ιόντα για το μέταλλο (π.χ. χάλυβα).
- Με ρόφηση ουσιών (κυρίως οργανικές μεγαλομοριακές ενώσεις) στα ενεργά κέντρα της επιφάνειας.
- Με καθυστέρηση έκλυσης H₂, η οποία οδηγεί σε ψαθυρή θραύση, με την προσθήκη ιόντων As ή Sb.
- Με απομάκρυνση του O₂, με SO₂ (θειώδες οξύ ή υδραζίνη).

Θεωρείται ουτοπία η χρήση επιβραδυντών για την προστασία σε εκτεταμένο διαβρωτικό περιβάλλον. Οι μέθοδοι αυτές εφαρμόζονται στη βιομηχανία σε διάφορα κλειστά συστήματα, όπως π.χ. σύστημα ψύξης της μηχανής του αυτοκινήτου.

Απ' τα παραπάνω γίνεται φανερό πως οι επιβραδυντές αναστέλλουν τις δράσεις στην άνοδο ή κάθοδο σε όλη την επιφάνεια του μετάλλου και χρησιμοποιούνται συνήθως σε περιπτώσεις κατά τις οποίες η επιφάνεια πολλών μετάλλων είναι σε επαφή μεταξύ τους (γαλβανική διάβρωση) και με το περιβάλλον. Είναι χρήσιμοι για τον καθαρισμό μετάλλων (π.χ. σωλήνων, ελασμάτων κ.λπ.) με οξέα, όπου με την παρουσία τους αποφεύγεται η προσβολή των μετάλλων μετά απ' τη διάλυση των οξειδίων.

Σημειώνεται, ότι ο χρόνος επιβράδυνσης είναι σχετικά μικρός, λ.χ. σε στατική εμφάνιση Fe σε οξύ με αναστολέα η απώλεια του μετάλλου είναι μηδενική για 30 λεπτά (χρησιμοποιώντας οποιονδήποτε επιβραδυντή). Μετά το χρόνο αυτό αρχίζει και διάλυση του μετάλλου, αν βέβαια αυτό βρίσκεται ψηλότερα απ' το H₂ στην ηλεκτροδιακή σειρά. Συνήθως, όμως, αυτά τα μέταλλα θέλουμε να προστατέψουμε.

Ενότητα 2.4 Σύνθετες Μέθοδοι [1]

Είπαμε πιο πάνω, πως τα επιστρώματα $\gamma_1 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_1 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\gamma_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\gamma_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και Fe_3O_4 δρουν και με άμεση ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης και με έμμεση, αλλά και άμεση ελάττωση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης. Τέτοια διπλή δραστηριότητα προσφέρει μεγαλύτερη προστασία. Για το λόγο αυτό, και επειδή τέτοια σύνθετη δραστηριότητα δεν παρουσιάζεται σε όλες τις μεθόδους, εφαρμόζονται σύνθετες μέθοδοι.

Ο συνδυασμός τους με καθοδική προστασία είναι πολύ διαδεδομένη μέθοδος. Η καλύτερη όμως προστασία, όπως ήδη αναφέραμε, γίνεται όταν η καθοδική προστασία με εξωτερική τάση συνδυαστεί κατάλληλα με αντιδιαβρωτικά χρώματα.

Βιβλιογραφία

1. Θ. Σκουλικίδης- Π. Βασιλείου: «Διάβρωση και προστασία των υλικών» , Εκδόσεις Συμεών, Β' έκδοση, Αθήνα 2000
2. Δ. Κ. Υφαντής: «Υλικά: Διάβρωση και προστασία», Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2003
3. Κ. Α. Καγκαράκη: «Η προστασία των μετάλλων εκ της διαβρώσεως», Ε.Μ.Π., Αθήνα 1971
4. Ν. Κουλουμπή: «Διάβρωση και προστασία», Ε.Μ.Π., Αθήνα 1994
5. Δ. Παντελής, Θ. Τσιούρβα: «Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών και Μηχανολογικών Κατασκευών», Εργαστηριακές Σημειώσεις, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.
6. Lloyds's List events Conference: «Prevention and Management of marine corrosion», London 2003
7. <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/index-tc.html>
8. <http://met-engineering.blogspot.com/2009/06/corrosion-prevention.html>
9. www.chemicalelements.com
10. <http://www.westcoastcorrosion.com/service%20anode%20Protection.htm>
11. www.webelements.com

Κεφάλαιο 3^ο: Κατάταξη και σύνθεση των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων – βερνικιών



Εικόνα 3.1 Φρεσκοβαμμένο Πλοίο

<http://www.flickr.com/photos/harrymarmot/4857576047/in/photostream/>

Ενότητα 3.1 Γενικά [2]

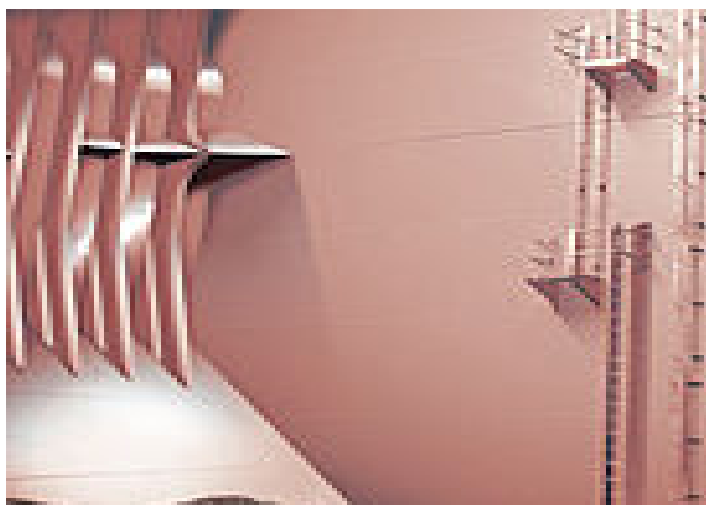
Η κατάταξη χρωμάτων βερνικιών μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, μπορεί να στηριχθεί στις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την τοποθέτηση τους στην επιφάνεια, ή στη χημική τους φύση ή στις μεθόδους ξήρανσης τους ή στις τελικές ιδιότητες των επιστρωμάτων τους.

Ενότητα 3.2 Κατάταξη ανάλογα με τις μεθόδους ξήρανσης [9, 10, 11]

Ο όρος ξήρανση ή στέγνωμα σημαίνει το σύνολο των διεργασιών που μετατρέπουν έναν υγρό υμένα σε στερεό .

α) Χρώματα – βερνίκια που έχουν υποστεί γήρανση με φυσικό τρόπο

Αυτά δημιουργούν το στερεό υμένα στη συνήθη θερμοκρασία ή λίγο υψηλότερη (μέχρι 180 °C) χωρίς χημική αντίδραση, αλλά μόνο με εξάτμιση του διαλυτή. Εδώ ανήκουν προϊόντα με βάση PVC, χλωριωμένο καουτσούκ, ακρυλικά και νιτροενώσεις (π.χ. νιτροκυτταρίνη, καθώς και διασπορές συνθετικών ρητινών. Το συνδεδετικό μέσο βρίσκεται ήδη από την αρχή σε μεγαλομοριακή κατάσταση, διαλυμένο εντελώς στο διαλυτή. Στην κατηγορία αυτή συνήθως ανήκουν τα βερνίκια και εφαρμόζονται με ψεκασμό.



Εικόνα 3.2 Εποξικό-φαινολικό επίστρωμα χρώματος σε κύτος πλοίου.

<http://www.nauticexpo.com/prod/hempel/finishing-coatings-topcoats-for-merchant-ship-and-professional-boat-21594-241849.html>

β) Χρώματα – βερνίκια που υφίστανται γήρανση με χημικό τρόπο

Αυτά περιέχουν σχετικά χαμηλού μοριακού βάρους ουσίες σαν συνδεδετικά μέσα. Ο στερεός υμένας σχηματίζεται μετά από χημική αντίδραση των συνδεδετικών μέσων σε συνδυασμό πολλές φορές με παράλληλη απομάκρυνση του διαλύτη. Κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων αυτών το συνδεδετικό μέσο αποκτά τη μεγαλομοριακή του σύνθεση όπως π.χ. σε βερνίκι ξηραινόμενου λαδιού. Η ξήρανση στις περιπτώσεις αυτές γίνεται με χημικό τρόπο π.χ. με δημιουργία σταυροδεσμών. Το σχηματιζόμενο προϊόν δε μπορεί πια να διαλυθεί στους διαλύτες που χρησιμοποιούνται για τα χρώματα – βερνίκια.

Η χημική αντίδραση είναι δυνατόν να είναι οξειδωση, από το οξυγόνο του αέρα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα η ξήρανση των αλκυδικών ρητινών σε συνήθη θερμοκρασία, παρουσία οξυγόνου. Το διάλυμα της αλκυδικής ρητίνης σε ένα οργανικό διαλυτή απλώνεται στην επιφάνεια του αντικείμενου εφαρμογής και με εξάτμιση του διαλύτη σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα (φιλμ). Αυτό λόγω των περιεχόμενων διπλών δεσμών οξειδώνεται όταν έρχεται σε επαφή με το οξυγόνο

του αέρα, σχηματίζοντας μια στρώση αδιάλυτου και σκληρού πολυμερούς. Σε τέτοιες περιπτώσεις χρησιμοποιείται το λεγόμενο στεγνωτικό, που δρα σαν καταλύτης στην πορεία της χημικής μετατροπής του συνδετικού μέσου. Είναι συνήθως οργανομεταλλική ένωση, διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες και συνδετικά μέσα, η οποία προστίθεται σε προϊόντα σκληρυνόμενα με οξειδωση, προκειμένου να επιτευχθεί η διαδικασία της ξήρανσης.

Σε αλλά συνδετικά μέσα π.χ. εποξειδικές ρητίνες, πολυουρεθάνες κ.λπ. η σκλήρυνση γίνεται με χημική αντίδραση δύο συστατικών τους που αναμιγνύονται λίγο πριν εφαρμοστούν. Τότε συνήθως δεν χρειάζεται διαλύτης, γιατί χρησιμοποιούνται μικρού μοριακού βάρους υγρές ρητίνες και μπορούν να επιτευχθούν μεγάλου πάχους επιστρώματα.

Για το σχηματισμό της μεγαλομοριακής κατάστασης είναι απαραίτητο για ορισμένα άλλα συνδετικά μέσα, να θερμανθούν, δηλαδή να γίνει θερμική σκλήρυνση (έψηση) π.χ. αλκυδικών φαινολικών, ρητινών μελαμίνης – ουρίας, σιλικόνης κλπ. Η σκλήρυνση γίνεται συνήθως στους 80 – 250 °C ανάλογα με τη χημική σύσταση, το πάχος του στρώματος, το είδος της ξήρανσης και τις επιθυμητές ιδιότητες του υμένα. Η διάρκεια της κατεργασίας μικραίνει όσο η θερμοκρασία αυξάνει.

Η θέρμανση γίνεται με θερμό αέρα ή με επίδραση υπέρυθρων ακτινοβολιών. Στη δεύτερη περίπτωση η διάρκεια της κατεργασίας είναι πολύ μικρότερη. Πολλές φορές ενδείκνυται να γίνει συνδυασμός των δυο παραπάνω μεθόδων.

Στις περιπτώσεις αυτές η σκλήρυνση προκαλείται από τη δημιουργία διασταυρώσεων πλέγματος μεταξύ των μεγαλομορίων. Ο χρόνος κατεργασίας μπορεί να μειωθεί ακόμη περισσότερο (μέχρι τρία λεπτά της ώρας) όταν ο μηχανισμός είναι με ελεύθερες ρίζες μετά από επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας ή δέσμης ηλεκτρονίων ή ακτινών γ από Co. Οι περιπτώσεις αυτές σε αντίθεση με τις προηγούμενες, επειδή δεν απαιτείται θερμότητα, εφαρμόζονται για τη δημιουργία στρωμάτων πολυεστέρων και ακρυλικών πάνω στο ξύλο.

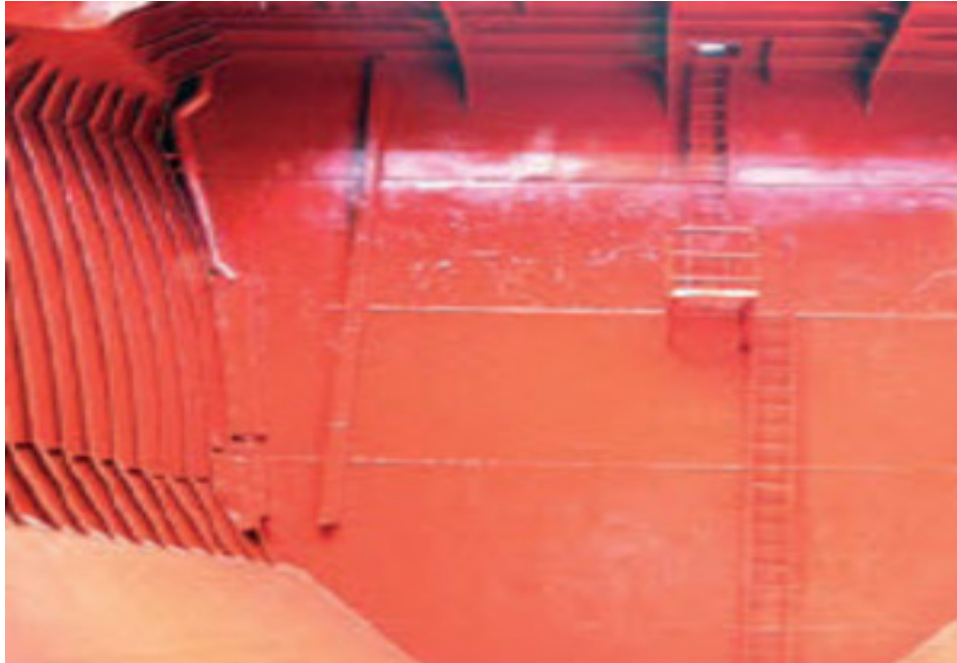
Ενότητα 3.3 Κατάταξη ανάλογα με τη σειρά εφαρμογής τους στην προς κάλυψη επιφάνεια [12, 13]

α) Αστάρι (primer)

Είναι ένα επίχρισμα που εφαρμόζεται, εκτός από λίγες εξαιρέσεις, απ' ευθείας στην προς βαφή επιφάνεια (δηλαδή την επιφάνεια πάνω στην οποία θα εφαρμοστεί το χρώμα ή το βερνίκι).

Η σύνθεση του προϊόντος αυτού διαφέρει ανάλογα με το είδος της προς βαφή επιφάνειας πχ. σίδηρο, ξύλο, κ.λπ. Συνήθως έχει σκοπό να βελτιώσει την πρόσφυση και να δράσει αντιδιαβρωτικά κυρίως στα μέταλλα π.χ. με τη χρήση ειδικών πιγμέντων. Μερικές φορές σκοπός του είναι να εμποδίζει την προσρόφηση από

επιφάνεια που έχει πόρους. Για τον τελευταίο αυτό σκοπό χρησιμοποιείται και ένα άλλο ειδικό επίχρισμα (sealer), το οποίο παράλληλα διαθέτει και ικανότητα βελτίωσης της πρόσφυσης. Ειδικά προϊόντα με υψηλό ποσοστό σε στερεά (stoppers ή fillers) προορίζονται για να καλύψουν οπές ή βαθουλώματα και γενικά ανωμαλίες στην επιφάνεια. Εφαρμόζονται συνήθως μετά το αστάρι.



Εικόνα 3.3 Αστάρι που στεγνώνει γρήγορα σε κύτος πλοίου.

<http://www.nauticexpo.com/prod/hempel/finishing-coatings-topcoats-for-merchant-ship-and-professional-boat-21594-241849.html>

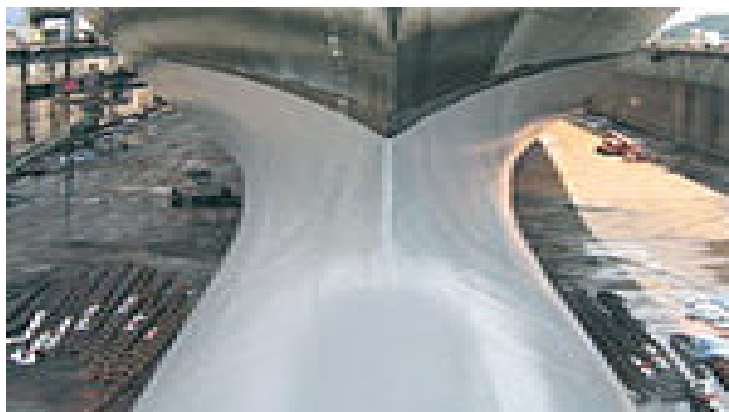


Εικόνα 3.4 Εποξεικό Αστάρι εξωτερικά σε έλασμα πλοίου.

<http://www.boat-bottom-paint.com>

β) Υπόστρωμα (undercoat ή surface)

Είναι το προτελευταίο στρώμα βαφής. Εφαρμόζεται μετά το αστάρι και περιέχει υψηλή ποσότητα πιγμέντων και πληρωτικών υλικών, ώστε να προσδίδει καλυπτικότητα και πάχος.



Εικόνα 3.5 Υπόστρωμα χρώματος σε βολβό πλώρας πλοίου.

<http://www.nauticexpo.com/prod/hempel/finishing-coatings-topcoats-for-merchant-ship-and-professional-boat-21594-241849.html>

γ) Τελικό επίχρισμα (finishing coat ή top coat)

Είναι το τελικό επίχρισμα ενός συστήματος επιχρισμάτων. Συνήθως είναι πιο λιπαρό, δηλαδή περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα συνδετικού μέσου και μικρότερη πιγμέντων σε σχέση με το προηγούμενο υπόστρωμα.

Με τον όρο σύστημα επιχρισμάτων, εννοείται το σύνολο των επιχρισμάτων χρώματος ή βερνικιού, τα οποία πρόκειται να εφαρμοσθούν ή εφαρμόζονται διαδοχικά, πάνω στην προς βαφή επιφάνεια.



Εικόνα 3.6 Τελικό επίχρισμα εσωτερικά σε χώρο πλοίου.

<http://www.nauticexpo.com/prod/hempel/finishing-coatings-topcoats-for-merchant-ship-and-professional-boat-21594-241849.html>



Εικόνα 3.7 Τελικό Επίχρισμα σε κύτος πλοίου.

<http://www.nauticexpo.com/prod/hempel/finishing-coatings-topcoats-for-merchant-ship-and-professional-boat-21594-241849.html>



Εικόνα 3.8 Διαδικασία περάσματος τελικού επιχρίσματος στο εξωτερικό περίβλημα πλοίου.

<http://www.nauticexpo.com/prod/hempel/finishing-coatings-topcoats-for-merchant-ship-and-professional-boat-21594-241849.html>

Ενότητα 3.4 Τα συστατικά των χρωμάτων [6]

Τα χρώματα αποτελούνται κυρίως από μια διασπορά ενός λεπτόκοκκου υλικού (pigment) σε ένα διάλυμα ενός συνδετικού μέσου (binder). Το συνδετικό αυτό, το οποίο τις περισσότερες φορές είναι οργανικής φύσης, είναι ο αποφασιστικός παράγοντας για τις φυσικές και χημικές ιδιότητες ενός χρώματος, οι οποίες απλώς τροποποιούνται σύμφωνα με τη φύση και την αναλογία των εν διασπορά στερεών.

Για ένα χρώμα εξωτερικής επικάλυψης, φινίρισμα (finish) η κύρια χρησιμότητα των εν διασπορά στερεών είναι να προσδίδουν χρώμα, ενώ σ' ένα αστάρι (primer) είναι να συνεισφέρουν στην αντοχή του όλου συστήματος με μια ποικιλία τρόπων ανάλογα με την επιφάνεια που επικαλύπτουν. Η μόνη χρησιμότητα του πτητικού συστατικού είναι να ρυθμίζει το ιξώδες του χρώματος διευκολύνοντας έτσι την παρασκευή του και τη μετέπειτα χρήση του. Από εκεί και πέρα ο διαλύτης εξατμίζεται και χάνεται. Μια άλλη κλάση χρωμάτων στηρίζεται σε συνδεδετικό μέσο γαλακτωματοποιημένο στο νερό. Αυτή η κλάση συνδεδετικών χρωμάτων έχει αποκτήσει τελευταίως αυξημένη σημασία καθώς υπάρχουν πολλές ενδείξεις ότι υδατοδιαλυτά χρώματα μπορούν να δώσουν πολύ καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Η ανάπτυξη αυτών των χρωμάτων αποσπά την προσοχή, λόγω της παντελούς έλλειψης των κινδύνων πυρκαγιάς και το χαμηλότατο επίπεδο των τοξικών της ατμών.

Καθώς οι δυνατοί συνδυασμοί των συνδεδετικών και μόνο είναι απεριόριστοι και λαμβανομένου υπ' όψη ότι τα χρώματα αυτά περιέχουν και διάφορα πρόσθετα, είναι δυνατόν να παραχθεί ένας άπειρος αριθμός χρωμάτων. Καθώς, συγχρόνως, το φάσμα των διαθέσιμων πρώτων υλών πλαταιίνει, συνεχώς βελτιώνεται και η χημική τους καθαρότητα. Μπορούν να κατασκευασθούν μαθηματικά μοντέλα συνδεδετικών με χρήση Ηλεκτρονικών Υπολογιστών και σε πολλές περιπτώσεις είναι δυνατή η ακριβής πρόβλεψη των ιδιοτήτων ενός χρώματος πριν αυτό παρασκευασθεί στην πράξη. Παρ' όλα αυτά η σύνθεση χρωμάτων για ειδικές εφαρμογές θεωρείται ακόμη σαν μια "τέχνη μες στην τεχνολογία".

Παρ' όλο του ότι η σύνθεση είναι τέχνη, η επιστήμη βρίσκει τη θέση της στο χαρακτηρισμό των πρώτων υλών, στο σχεδιασμό και τη δοκιμή σειρών πειραματικών συνθέσεων καθώς και στην ανάλυση των αποτελεσμάτων. Τέλος, ο σχεδιαστής συνθέσεων χρωμάτων θα πρέπει να διαθέτει εκτός από τη σαφή γνώση των ιδιοτήτων των διαφόρων διασπορών (pigments), συνδεδετικών και διαλυτών, και λεπτομερή στοιχεία κόστους και διαθεσιμότητας των πρώτων υλών, μηχανολογικού εξοπλισμού παραγωγής χρωμάτων και τις απαιτήσεις της αγοράς για τις επιδόσεις των χρωμάτων.

Ενότητα 3.5 Ιδιότητες επιστρωμάτων [4]

Χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες των χρωμάτων και βερνικιών, σύμφωνα με το πρότυπο ELOT 547, θα μπορούσαν να αναφερθούν οι παρακάτω :

α) Πρόσφυση: Το σύνολο των συνδεδετικών δυνάμεων μεταξύ ενός ξηρού υμένα και της προς βαφή επιφάνειας. Η συνάφεια βαφής -μετάλλου εξασφαλίζει αντοχή στην αποφλοίωση.

β) Αναμιξιμότητα: Η ικανότητα ενός προϊόντος να αναμιγνύεται με ένα άλλο, χωρίς να προκαλούνται ανεπιθύμητα επακόλουθα, όπως είναι η καταβύθιση, θρόμβωση, ζελατινοποίηση κ.λπ.

γ) Συμβατότητα: Η ικανότητα ενός προϊόντος να εφαρμόζεται πάνω σε ένα υπόστρωμα ή επιφάνεια, χωρίς να προκαλούνται ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις.

δ) Στιλπνότητα: Η οπτική ιδιότητα μιας επιφάνειας που χαρακτηρίζεται από την ικανότητά της να αντανακλά το φώς.

ε) Καλυπτική ικανότητα: Η ικανότητα ενός χρώματος να εξαλείφει την απόχρωση ή τις διαφορές αποχρώσεων μιας επιφάνειας.

στ) Σκληρότητα: Η ικανότητα ενός ξηρού υμένα να αντιστέκεται στην επίδραση μηχανικών αντιδράσεων, όπως είναι η αυλάκωση και η χάραξη.

ζ) Πάχος: Αν και μέχρι τώρα δεν έχουμε περιγράψει με λεπτομέρεια τον προστατευτικό τρόπο δράσης των επιχρισμάτων, είναι φανερό ότι μεγάλο πάχος μιας καλυπτικής ουσίας εγγυάται μεγαλύτερη χρονική αντοχή και πιο αποτελεσματική προστασία (στον ίδιο χρόνο) σε σχέση με στρώματα μικρότερου πάχους της ίδιας ουσίας. Εκτός όμως από το πάχος, άλλες απαιτούμενες ιδιότητες των επιχρισμάτων, ώστε η σχετική προστασία από τη διάβρωση που παρέχουν να είναι η καλύτερη είναι το πορώδες και η χημική αντοχή σε αλκαλικά διαλύματα.

η) Πορώδες: Η έλλειψη πορώδους στο επίστρωμα εμποδίζει την άμεση επαφή του διαβρωτικού περιβάλλοντος με το μέταλλο που προστατεύεται από το επίστρωμα και μεγαλώνει τη χρονική διάρκεια του επιστρώματος. Ειδικά στην περίπτωση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων με σκόνη μετάλλων, το πορώδες πρέπει να είναι αρκετό, ώστε να υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ σκόνης και προστατευόμενου μετάλλου.

θ) Χημική αντοχή σε αλκαλικά διαλύματα: Η χημική αντοχή σε αλκαλικά διαλύματα κρίνεται απαραίτητη διότι συνήθως τα αντιδιαβρωτικά χρώματα ή οι άλλες καλυπτικές ουσίες συνδυάζονται με τη μέθοδο της καθοδικής προστασίας, κατά την οποία η αρνητική φόρτιση της προστατευόμενης εγκατάστασης έχει σαν αποτέλεσμα τη δέσμευση και την εξουδετέρωση υδροξονιών, κατά τρόπο ώστε το περιβάλλον γίνεται αλκαλικό. Το περιβάλλον αυτό προσβάλλει χημικά τις ουσίες ή το φορέα τους, πιθανώς προκαλεί σαπυνοποίηση, με αποτέλεσμα το στρώμα να διαλυθεί ή να συρρικνωθεί ή να αποκτήσει φλύκταινες.

Ενότητα 3.6 Βασικές Αρχές Σύνθεσης Χρωμάτων [11]

Πριν γίνει οποιαδήποτε προσπάθεια να συντεθεί ένα χρώμα είναι απαραίτητο να είναι γνωστές οι συνθήκες, υπό τις οποίες θα χρησιμοποιηθεί και στις οποίες θα εκτεθεί. Όσο πιο περιεκτικές είναι οι πληροφορίες για τις απαιτήσεις, τόσο πιο μεγάλη θα είναι η πιθανότητα πλήρους επιτυχίας με την πρώτη δοκιμή στην πράξη.

Οι συνθήκες υπό τις οποίες θα επέλθει ξήρανση του χρώματος, δηλαδή ξήρανση στον αέρα ή σε φούρνο, και οι ιδιότητες που θα απαιτηθούν κατά τη χρήση, θα υπαγορεύσουν την επιλογή του συνδετικού. Αυτό με τη σειρά του θα περιορίσει την επιλογή των διαλυτών κι ένας επιπλέον περιορισμός θα τεθεί από τη θεώρηση των κινδύνων πυρκαγιάς και το πρόβλημα των τοξικών ατμών στους χώρους εργασίας. Η ποσότητα του διαλύτη στο χρώμα θα εξαρτηθεί από το εσωτερικό ιξώδες του συνδετικού και το ιξώδες χρώματος που είναι το ενδεδειγμένο για τη μέθοδο επικάλυψης που έχει επιλεγεί.

Ένα απλό χρώμα σπανίως θα διαθέτει την πλειονότητα των απαιτούμενων τελικών ιδιοτήτων και έτσι γίνεται απαραίτητος ο σχεδιασμός ενός συστήματος που θα αποτελείται από ένα αστάρι, ένα τελικό φινίρισμα και πιθανώς ένα ή περισσότερα ενδιάμεσα στρώματα.

Το αστάρι (primer) είναι το πρώτο στρώμα ενός συστήματος. Κύρια χρησιμεύει στο να παρέχει την απαραίτητη πρόσφυση και προστασία στο υπόστρωμα. Ο τρόπος με τον οποίο επιτυγχάνονται αυτά τα αποτελέσματα ποικίλλει, ανάλογα με το υπόστρωμα αλλά συχνά απαιτεί τη χρήση κάποιας συγκεκριμένης ουσίας σε διασπορά. Αυτή η ουσία υπαγορεύει σοβαρούς περιορισμούς στο χρώμα και τη λάμψη και πιθανόν σε άλλες απαιτούμενες ιδιότητες όπως η αντοχή.

Το φινίρισμα ή τελικό στρώμα «finish»¹ πρέπει να επανορθώσει τις ατέλειες του ασταριού, προστατεύοντάς το και προσφέροντας το απαιτούμενο χρώμα και βαθμό λάμψης. Οι δύο αυτές απαιτήσεις θα υπαγορεύσουν σε αυτήν την περίπτωση την ποιότητα και την ποσότητα των σε διασπορά στερεών.

Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η μέγιστη αντοχή επιτυγχάνεται με ένα σύστημα από αστάρι και φινίρισμα. Παρ' όλα αυτά η επίτευξη ομοιομορφίας χρώματος και λείας επιφάνειας απαιτούν τη χρήση ενδιάμεσων στρωμάτων, δηλαδή putty², filler, undercoat. Όταν η τελική εμφάνιση παίζει σπουδαίο ρόλο πιθανώς να είναι απαραίτητο κι ένα τελικό ελάχιστο στρώμα χρώματος, που το ίδιο δεν θα έχει παρά ελάχιστη δυνατότητα προστασίας απ' τη διάβρωση.

Τα rutties (στόκοι) είναι πάστες υψηλού περιεχομένου σε στερεά που τοποθετούνται με σπάτουλα για ένα πρωτογενές γέμισμα των βαθιών ανωμαλιών κυρίως όταν πρόκειται για χυτά κομμάτια.

Τα fillers (πληρωτικά υλικά) χρησιμοποιούνται για να εξαλείψουν πιο ρηχές ανωμαλίες. Η ευκολία της λειάνσεως τους είναι πολύ επιθυμητή ιδιότητα και είναι κυρίως αυτή που υπαγορεύει τη σύνθεση και την αναλογία του μείγματος των σε διασπορά στερεών.

Τα undercoats (υποστρώματα) έχουν υψηλό ποσοστό στερεών σε διασπορά και χαμηλή λάμψη. Χρησιμεύουν στο να προσφέρουν μια βάση ομοιόμορφη στο χρώμα και στην υφή για τα στρώματα του φινιρίσματος, συνεισφέροντας μ' αυτόν τον τρόπο στην τελική εμφάνιση του συμπληρωμένου συστήματος. Συχνά το ίδιο αποτέλεσμα είναι δυνατόν να επιτευχθεί αντικαθιστώντας το υπόστρωμα με ένα επιπλέον στρώμα φινιρίσματος πράγμα που βελτιώνει και την αντοχή του όλου συστήματος.

Όταν συζητείται ο αριθμός των διαδοχικών επικαλύψεων χρώματος, που απαιτούνται για επίτευξη ικανοποιητικής προστασίας απ' τη διάβρωση, αξίζει να σημειωθεί ότι το κόστος της κάθε επικάλυψης συχνά επισκιάζει το κόστος αυτού τούτου του χρώματος. Αυτό το πρόβλημα μας οδηγεί σε μια κλάση σχετικά πιο ακριβών χρωμάτων, τα οποία μπορούν να επιστρωθούν σε ελάχιστο αριθμό

στρωμάτων μεγάλου πάχους. Συγχρόνως η αυξανόμενη μηχανοποίηση των μεθόδων επικάλυψης με χρώμα, όπως π.χ. ο ψεκασμός χωρίς αέρα, δομικών στοιχείων οικοδομών, επηρεάζει το σχεδιαστή χρωμάτων στην εκλογή των πιο κατάλληλων για την κάθε μέθοδο συνθέσεων.

Τέλος, όσο περιεκτικές κι αν είναι οι πληροφορίες για τις τελικές προδιαγραφές της βαφής, ο σχεδιαστής της δεν μπορεί να προχωρήσει στην πετυχημένη παρασκευή της, αν δεν έχει πλήρη γνώση των ιδιοτήτων των πρώτων υλών που έχει στη διάθεσή του. Φυσικά στην παρούσα εργασία δεν είναι δυνατό παρά να παρατεθούν οι πιο σημαντικές ιδιότητες των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων συνθετικών των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων.

¹ Top -coat

² στόκοι

Ενότητα 3.7 Συνδεδεικτό μέσο ή φορέας [5]

Το πιο σημαντικό συστατικό της πλειοψηφίας των χρωμάτων είναι το συνδεδεικτό μέσο, το οποίο καθορίζει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του χρώματος. Σαν συνδεδεικτό μέσο ορίζεται το μη πτητικό μέρος του φορέα, που σχηματίζει τον φορέα και συνδέει τα πιγμέντα.

Μίγματα συνδεδεικτών μέσων χρησιμοποιούνται συχνά για να προσδώσουν ειδικές ιδιότητες στο φιλμ του ξηρού χρώματος, ή για να προσαρμόσουν το χρώμα σε μια συγκεκριμένη μέθοδο εφαρμογής. Η συμβατότητα των χημικά διαφορετικών τύπων φορέων, είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το έργο του παρασκευαστή του χρώματος. Αυτές οι ιδιότητες θα τροποποιηθούν σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό από τη φύση και την ποσότητα των άλλων συστατικών, ιδιαίτερα του πιγμέντου.

Τα συνδεδεικτά μέσα είναι συνήθως φυσικές οργανικές ύλες (λάδια, ρητίνες, άσφαλτοι), τροποποιημένες φυσικές ύλες (παράγωγα κυτταρίνης π.χ. νιτροκυτταρίνη, καουτσούκ π.χ. χλωριωμένο καουτσούκ, παράγωγα λαδιών κ.λπ.) και εντελώς συνθετικές ρητίνες, δηλαδή μια πληθώρα προϊόντων πολυσυμπύκνωσης, πολυπροσθήκης, πολυμερισμού. Επίσης χρησιμοποιούνται ελαστικά ανόργανα συνδεδεικτά μέσα, κυρίως πυριτικά άλατα.

Τα γενικά χαρακτηριστικά των ποικίλων συνδεδεικτών μέσων δίνονται στο πίνακα που ακολουθεί στις επόμενες σελίδες και περιγράφονται αναλυτικά στις σελίδες που ακολουθούν.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1 : Γενικά χαρακτηριστικά συνδετικών μέσων [5]

Τύπος φορέα	Τρόπος ξήρανσης	Διαλύτες	Αντίσταση σε :			
			Οξύ	Αλκάλι	Νερό	Διαλύτη
Ακατέργαστο λινέλαιο , βρασμένο λινέλαιο, Stand oils	Ξήρανση με αέρα και/ή οξειδωτικός πολυμερισμός.	Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες	μέτρια	κακή	μέτρια	πτωχή
Ελαιορητινώδη βερνίκια	Ξήρανση με αέρα συμπύκνωση και/ή οξειδωτικός πολυμερισμός.	Αλειφατικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	μέτρια	κακή	μέτρια	πτωχή
Αλκυδικές ρητίνες υψηλής περιεκτικότητας σε έλαιο	Ξήρανση με αέρα και/ή οξειδωτικός πολυμερισμός.	Αλειφατικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	μέτρια	κακή	μέτρια	πτωχή

Αλκυδικές ρητίνες μέσης περιεκτικότητας σε έλαιο	Ξήρανση με αέρα συμύκνωση και/ή οξειδωτικός πολυμερισμός. Ξήρανση με θέρμανση.	Αλειφατικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	μέτρια	πτωχή	αρκετά καλή	μέτρια
Αλκυδικές ρητίνες χαμηλής περιεκτικότητας σε έλαιο	Συμπύκνωση πολυμερισμός. Ξήρανση με θέρμανση.	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	μέτρια	μέτρια	καλή	αρκετά καλή
Τροποποιημένες αλκυδικές ρητίνες	Ξήρανση με αέρα συμύκνωση και/ή οξειδωτικός πολυμερισμός. Ξήρανση με θέρμανση.	Μεγάλο φάσμα διαλυτών εξαρτώμενων από την τροποποίηση	μέτρια	μέτρια	αρκετά καλή	μέτρια
Αλκυδικά μίγματα ουρίας φορμαλδεΐδη	Συμπύκνωση, πολυμερισμός. Ξήρανση με θέρμανση.	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες και αλκοόλες.	αρκετά καλή	αρκετά καλή	πολύ καλή	καλή
Βινυλικές ρητίνες βρασμένο	Εξάτμιση διαλύτη με ξήρανση σε αέρα.	Μίγματα πλούσια σε κετόνες	πολύ καλή	πολύ καλή	πολύ καλή	πτωχή
Χλωριωμένο καουτσούκ	Εξάτμιση διαλύτη με ξήρανση σε αέρα.	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες.	καλή	κακή	πολύ καλή	πτωχή

Νιτρο-κυτταρίνη	Εξάτμιση διαλύτη με ξήρανση σε αέρα.	Μίγματα εστέρων, αλκοολών και αρωματικών υδρογονάνθρακες.	αρκετά καλή	κακή	καλή	πτωχή
Αλκυδικά μίγματα μελαμίνης φορμαλδεΐδη	Θέρμανση. Πολυμερισμός συμπύκνωσης.	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες.	αρκετά καλή	αρκετά καλή	πολύ καλή	πτωχή
Μίγματα εποξειδικών ρητινών με αλειφατικές πολυαμίνες	Ξήρανση με αέρα. Πολυμερισμός πολυπροσθήκης.	Μίγματα πλούσια σε ανώτερες κετόνες.	αρκετά καλή	πολύ καλή	πτωχή	πολύ καλή
Μίγματα εποξειδικών ρητινών με φαινολικές ρητίνες.	Θέρμανση ξήρανση με αέρα. Πολυμερισμός συμπύκνωσης.	Μίγματα πλούσια σε ανώτερες κετόνες και αλκοόλες.	καλή	καλή	πολύ καλή	πολύ καλή
Εστέρες εποξειδικών ρητινών με λιπαρά οξέα.	Ξήρανση με αέρα και/ή θέρμανση. Οξειδωτικός πολυμερισμός	Αλειφατικοί και/ή αρωματικοί υδρογονάνθρακες.	μέτρια	μέτρια	αρκετά καλή	πτωχή
Πολυουρεθάνες.	Ξήρανση με αέρα και/ή θέρμανση. Πολυμερισμός.		αρκετά καλή	καλή	αρκετά καλή	πολύ καλή

Διαβαθμίσεις Χαρακτηρισμών: Πολύ Καλή, Αρκετά Καλή, Καλή, Μέτρια, Πτωχή, Κακή.

3.7.1 Ξηραινόμενα έλαια (Επεξεργασμένα και ανεπεξέργαστα) [13]

Εκτός του ότι αποτελούν τα βασικά συστατικά των βερνικιών ελαίου και των αλκυδικών ρητινών, τα ξηραινόμενα έλαια χρησιμοποιούνται περιστασιακά σαν συστατικά και στο χρώμα. Το λινέλαιο είναι το πιο σημαντικό από τα ξηραινόμενα έλαια και είναι το μόνο που χρησιμοποιείται σε μεγάλη έκταση στη φυσική του κατάσταση. Η κύρια χρήση του είναι σε αντιδιαβρωτικά χρώματα (BS 2523 :1966) Μειονεκτήματα χρωμάτων βασισμένα σε ακατέργαστα λινέλαια είναι η πολύ αργή τους ξήρανση και η έλλειψη στιλπνότητας.

Τα θερμικά επεξεργασμένα έλαια κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: βρασμένα έλαια, σταντέλαια, blow oils.

Τα βρασμένα έλαια παρασκευάζονται κατά τη θέρμανση του λινελαίου παρουσία αλάτων των «ξηρότερων» μετάλλων κοβαλτίου και μολύβδου. Αυτά έχουν κάπως υψηλότερα ιξώδη και καλύτερες ιδιότητες ξηράνσεως που οφείλονται στα υψηλότερα μοριακά τους βάρη και την πλέον περίπλοκη μοριακή τους δομή σε σχέση με το ακατέργαστο λινέλαιο. Αυτά συνήθως χρησιμοποιούνται σε αστάρια που έχουν βάση το λάδι και σε συνδυασμό με βερνίκια ελαίου σε υποστρώματα.

Τα σταντέλαια έχουν ιξώδη πάνω από 20 Ns /m² και κατασκευάζονται με θερμό πολυμερισμό λινελαίου, είτε μόνου, είτε σε ανάμιξη με ξυλέλαια. Αυτά χρησιμοποιούνται τις περισσότερες φορές σε συνδυασμό με βερνίκια ελαίου και αλκυδικές ρητίνες για να βελτιώσουν τις ιδιότητες εφαρμογής και όπου είναι επιθυμητό, να αυξήσουν την ολική σχέση ελαίου / ρητίνης.

Τα blow oils διαφέρουν από τα σταντέλαια στο ότι είναι μερικώς οξειδωμένα εκτός του ότι είναι πολυμερισμένα. Η οξείδωση επιτυγχάνεται με εμφύσηση αέρα διαμέσου θερμασμένου ελαίου. Αυτή η επεξεργασία απολήγει σε ένα προϊόν το οποίο έχει φτωχές ιδιότητες ξήρανσης, και τα blow oils είναι αποτελεσματικοί πλαστικοποιητές και χρησιμοποιούνται τέτοιοι σε τελικά επιχρίσματα νιτροκυτταρίνης.

3.7.2 Βερνίκια ελαίου [5]

Συνήθως θεωρούνται σαν βερνίκια ελαίου, όλα τα βερνίκια και μέσα βαψίματος που παρασκευάζονται από ξηραινόμενα έλαια και φυσικές προκατασκευασμένες συνθετικές ρητίνες που δεν περιέχουν έλαια. Παραδείγματα τέτοιων ρητινών είναι: κολοφώνιο, κόλλα, congo, φαινόλη 100% διαλυτή σε έλαια. Η εμφάνιση της ρητίνης έχει σαν αποτέλεσμα βελτιωμένες ιδιότητες ξήρανσης και επίστρωσης.

Τα βερνίκια με βάση τα έλαια είναι ικανά να παράγουν αστάρια για δισθενή μέταλλα, τα οποία συμπεριφέρονται εξαιρετικά σε καθαρές ή επεξεργασμένες επιφάνειες, αλλά δεν έχουν την ίδια αντοχή με τα αντίστοιχα βερνίκια τα οποία

βασίζονται στα έλαια όσον αφορά σκουριασμένες επιφάνειες τριμμένες με σύρμα. Τα υποστρώματα που ακολουθούν, συχνά βασίζονται επίσης σε βερνίκια ελαίου.

Τα μεμονωμένα μέλη αυτής της κατηγορίας των μέσων διαφέρουν σημαντικά στις ιδιότητές τους, και το ίδιο κάνουν και τα τελικά επιχρίσματα που φτιάχνονται από αυτά. Σαν τάξη εντούτοις, είναι γενικά κατώτερα από τα καλύτερα αλκυδικά, όσον αφορά την αντοχή τους υπό κανονικές συνθήκες.

Μια ιδιαίτερη εξαίρεση είναι το ξυλέλαιο 100% φαινολικού τύπου το οποίο παράγει τελικά επιχρίσματα με πολύ καλή αντίσταση στο νερό και σε ελαφρώς όξινες ή αλκαλικές συνθήκες. Ωχρά χρώματα, εντούτοις, ξεβάφουν κιτρινίζοντας κατά την έκθεσή τους.

3.7.3 Αλκυδικές ρητίνες [5, 13]

Εισαχθείσες 40-50 χρόνια πριν, οι αλκυδικές ρητίνες σύντομα καθιερώθηκαν και χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα ευρέως. Είναι κυρίως πολυεστέρες μετρίου μοριακού βάρους που παρασκευάζονται με την αντίδραση πολυυδρικών αλκοολών με μίγματα μονοβασικών λιπαρών οξέων και διβασικών οξέων. Η αιθυλενογλυκόλη (διυδρική), γλυκερόλη (τριυδική) και η πενταερυθριτόλη (τετραυδρική) είναι οι πλέον κοινά χρησιμοποιημένες αλκοόλες. Ο φθαλικός ανυδρίτης είναι το πλέον συνήθως χρησιμοποιούμενο διβασικό οξύ, που καλείται μαλακός ανυδρίτης, χρησιμοποιείται ευρέως, και μπορεί να δώσει πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους. Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα διαθέσιμων λιπαρών οξέων, ενώ η οριστική επιλογή εξαρτάται από τις απαιτούμενες ιδιότητες. Το λιπαρό οξύ προστίθεται με τη μορφή ενός φυτικού ελαίου το οποίο είναι ένας τριεστέρας, ενός λιπαρού οξέος γλυκερόλης.

Τα αλκύδια περιγράφονται συνήθως με όρους αναλογίας και του τύπου του λιπαρού οξέος και της αλκοόλης που περιέχουν. Έτσι, ένα αλκύδιο πενταερυθριτόλης 70% λινελαίου αναμένεται να περιλαμβάνει λιπαρά οξέα λινελαίου, ανυδρίτη πενταερυθριτόλης και φθαλικό, σε ισοδυναμία 70% λινελαίου υπολογισμένου στο βάρος της μη πτητικής ρητίνης.

Τα μέλη αυτής της οικογένειας είναι τόσο ποικίλα που μόνο οι βασικές τους ιδιότητες μπορούν να αναφερθούν εδώ. Για λόγους ευκολίας θα υποδιαιρεθούν ανάλογα με τη χρήση τους:

- α)** αεροξηρυνόμενες
- β)** θερμοσκληρυνόμενες
- γ)** πλαστικοποίησης
- δ)** τροποποιημένες

α) αεροξηρυνόμενες αλκυδικές ρητίνες

Αλκύδια ικανά να ξηραίνονται στον αέρα πτωχαίνουν το διάλυμα διάμεσου της οξείδωσης των ξηραινόμενων ελαίων που περιέχουν. Τέτοια αλκύδια είναι συνήθως μεγάλου μήκους έλαια, π.χ. 65-75% και βασίζονται στην τετραυδρική αλκοόλη

πενταερυθριτόλη. Το πλέον κοινά χρησιμοποιούμενο έλαιο είναι το λινέλαιο αλλά το σογιέλαιο προσδίδει μεγαλύτερη προστασία από το κιτρίνισμα σε λευκά και ωχρά χρωματισμένα τελικά επιχρίσματα, ειδικά όπου υπάρχει λίγο φυσικό φως. Το ξυλέλαιο χρησιμοποιείται λιγότερο συχνά διότι υποβοηθά το κιτρίνισμα. Ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο και λιπαρά οξέα ανώτερων ελαίων χρησιμοποιούνται όλο και πιο συχνά για υψηλής ποιότητας, λευκών στιλπνών χρωμάτων. Σε μερικές περιπτώσεις το λιπαρό οξύ αντικαθίσταται μερικώς από ένα συνθετικό οργανικό μονοβασικό οξύ το οποίο τροποποιεί τη διαλυτότητα του πολυμερούς και τις ιδιότητες του φιλμ. Ανάμεσα στις πιο σημαντικές ιδιότητες των αεροξηραινόμενων αλκυδίων είναι:

i) η ευκολία στη χρήση και

ii) η ικανότητα τους να δίνουν τελικά επιχρίσματα αξεπέραστης αντοχής σε κάθε ατμοσφαιρικό περιβάλλον εκτός από τα πολύ μολυσμένα. Όπου συμβαίνουν περιπτώσεις πρόωρης αποτυχίας, αυτό πιθανά προέρχεται από κακή προετοιμασία της επιφάνειας ή από ανεπαρκές σύστημα ασταριού.

Αεροξηραινόμενα αλκύδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης για την παράγωγη ασταριών και υποστρωμάτων. Στην περίπτωση των ασταριών, όσο μικρότερο είναι το μήκος του λαδιού του φορέα, τόσο συντομότερη η ξήρανση, αλλά και τόσο μικρότερη η αντοχή όσον αφορά επιφάνειες σκουριασμένου χάλυβα τριμμένου με σύρμα. Τα υποστρώματα που βασίζονται σε αλκύδια δεν διαφέρουν σημαντικά στην απόδοση από αυτά που βασίζονται σε βερνίκια ελαίου. Η επιλογή συχνά υπαγορεύεται από οικονομικούς παράγοντες.

β) θερμοσκληρυνόμενες αλκυδικές ρητίνες

Όταν η ξήρανση πρόκειται να γίνει με θέρμανση σε κλίβανο, οι οξειδωτικές ιδιότητες των ξηραινόμενων ελαίων είναι μικρότερης σημασίας και μπορούμε να επωφεληθούμε από τις σκληρότερες ιδιότητες του εστέρα που περιέχει ρητίνη. Έτσι τα αλκύδια που θερμαίνονται σε κλίβανο, μπορούν να βασίζονται σε ξηρυνόμενα ή ημιξηρυνόμενα έλαια και το μήκος ελαίου είναι αμετάβλητα μικρότερο από ότι για αεροξηρυνόμενα τελικά επιχρίσματα, συνήθως μεταξύ 50- 65%.

Για υψηλής ποιότητας τελικά επιχρίσματα που θερμαίνονται σε κλίβανο, το αλκύδιο συχνά αναμιγνύεται με μια μικρότερη ποσότητα μιας αμινικής ρητίνης. Αυτό ελαττώνει το πρόγραμμα θέρμανσης με κλίβανο και επαυξάνει τις περισσότερες από τις βασικές ιδιότητες του τελικού επιχρίσματος.

Η χρήση μιας μικρής ποσότητας κολοφώνιου, κατά τη διάρκεια της παρασκευής του αλκυδίου, βελτιώνει επίσης τις ιδιότητες της εφαρμογής και του αρχικού φιλμ. Τέτοια μέσα χρησιμοποιούνται συνήθως για αστάρια κλιβάνου και για φτηνά τελικά επιχρίσματα κλιβάνου που δε θα είναι αντικείμενα εξωτερικής έκθεσης.

γ) Αλκυδικές ρητίνες πλαστικοποίησης

Ο όρος αλκύδιο πλαστικοποίησης, περιλαμβάνει εκείνα τα αλκύδια που χρησιμοποιούνται σε συνάρτηση με μια μεγαλύτερη αναλογία μιας άλλης, και συνήθως σκληρότερης θερμοσκληρυνόμενης ρητίνης, π.χ. αμινική ρητίνη. Σε μερικές συνθέσεις τα μικρότερου μήκους λαδιού θερμοσκληρυνόμενα αλκύδια, τα οποία αναφέραμε, μπορούν να λειτουργήσουν σαν πλαστικοποιητές, αλλά γενικά αλκύδια πλαστικοποίησης είναι ακόμη μικρότερου μήκους ελαίου συνήθως 40–50 % , και αποτελούνται από λιπαρά οξέα μη ξηρυνόμενων ελαίων π.χ. έλαιο καρύδας.

δ) Τροποποιημένες αλκυδικές ρητίνες

Σε αυτήν τη κατηγορία μπορούμε να βρούμε στερολιωμένα αλκύδια, V.T. αλκύδια, βινυλικές ρητίνες τροποποιημένων ελαίων, ακρυλικά, αλκύδια σιλικόνης και αλκύδια πολυουρεθάνης. Το τροποποιόν συστατικό συνήθως έχει έναν αριθμό από αποτελέσματα: αυξάνει το μοριακό βάρος του αλκυδικού πολυμερούς, και μπορεί να προσδώσει σκληρότητα, αντοχή, ή χημική αντίσταση. Επίσης επηρεάζει τη διαλυτότητα του πολυμερούς σε διαλύτες.

3.7.4 Αμινορητίνες [13]

Τα 2 είδη αμινορητινών που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι οι ρητίνες ουρίας φορμαλδεΐδης και μελαμίνης φορμαλδεΐδης και τα περισσότερα θερμοσκληρυνόμενα τελικά επιχρίσματα περιέχουν ή τη μια ή την άλλη. Αυτές έχουν πολλές κοινές ιδιότητες. Η ρητίνη ουρίας φορμαλδεΐδης, εντούτοις, όντας πιο φτηνή, έχει φτωχότερη εξωτερική αντοχή, ενώ η ρητίνη μελαμίνης φορμαλδεΐδης προσδίδει εξαιρετική εξωτερική αντοχή. Καθώς είναι και οι δυο λευκές δίνουν λευκά τελικά επιχρίσματα εξαιρετικού χρώματος, με το επιπρόσθετο πλεονέκτημα του να διατηρούν το χρώμα τους σε υπερθερμοσκλήρυνση. Η ουρία φορμαλδεΐδη χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με μια μικρότερη ποσότητα ενός αλκυδίου, για να δώσει τελικά επιχρίσματα με εξαιρετική αντίσταση σε νερό και ήπια χημικά, γι' αυτό και θεωρούνται τα πλέον κατάλληλα για οικιακό εξοπλισμό, π.χ. πλυντήρια.

Τα αλκύδια μπορούν να γίνουν εύκολα υδροδιαλυτά για χρήση σε διεργασίες ηλεκτροαπόθεσης. Οι υδροδιαλυτές ρητίνες ουρίας φορμαλδεΐδης χρησιμοποιούνται ευρέως σε συνδυασμό με υδατοδιαλυτά αλκύδια στο διαθερμικής ηλεκτροαπόθεσης σύστημα βαψίματος. Αυτή η διεργασία μας δίνει τη δυνατότητα να βάψουμε περιοχές που είναι απρόσιτες με συμβατικές μεθόδους βαψίματος , και επιπλέον μας διασφαλίζει ότι ένα επαρκές πάχος στρώμα χρώματος εφαρμόζεται στις μυτερές αιχμές, όπου η διάβρωση, υπό άλλες συνθήκες θα συνέβαινε.

Μελαμίνη φορμαλδεΐδη χρησιμοποιείται επίσης σε συνδυασμό με ένα αλκύδιο, του οποίου η επιλογή εξαρτάται από τη χρήση του τελικού επιχρίσματος. Θερμοσκληρυνόμενα τελικά επιχρίσματα, προορισμένα για αυτοκίνητα, τα οποία έχουν να εκτελέσουν ένα δύσκολο έργο, συγκαταλέγονται στα τελικά επιχρίσματα που έχουν το υψηλότερο περιεχόμενο μελαμίνης και είναι, συνεπώς, ακριβά .

3.7.5 Οι εποξειδικές ρητίνες [9]

Οι εποξειδικές ρητίνες είναι πολυυδρικές αλκοόλες μακράς αλύσου με εποξειδικές ομάδες στο κάθε άκρο. Αποτελούν ενεργές δομικές μονάδες, διότι αμφότερες οι υδροξυλικές και οι εποξειδικές ομάδες είναι διαθέσιμες για αντίδραση με άλλα συστατικά.

Οι αλειφατικές πολυαμίνες, όπως τα πολυαμινοαμίδια, αντιδρούν με εποξειδικές ρητίνες σε συνηθισμένες θερμοκρασίες και δίνουν συμπλέγματα με έπειτα από χημική αντίδραση. Τα παραπάνω χρώματα καλούνται δύο συστατικών και θα πρέπει να τοποθετούνται σε δυο ξεχωριστά δοχεία από τα οποία, το ένα θα περιέχει την εποξειδική ρητίνη και το άλλο τον «σκληρυντή παράγοντα». Και τα δυο πρέπει να αναμιχθούν στις προκαθορισμένες αναλογίες αμέσως πριν τη χρήση τους.

Οι αμινορητίνες και μερικές φαινολικές αντιδρούν επίσης με εποξειδικές ρητίνες σε υψηλές θερμοκρασίες και δίνουν παρόμοια αποτελέσματα. Επειδή όμως η αντίδραση αυτή δεν πραγματοποιείται σε συνηθισμένη θερμοκρασία, αυτός ο συνδυασμός ρητινών προτιμάται για θερμικά επεξεργασμένα τελικά επιχρίσματα, έτοιμα για χρήση.

Οι εποξειδικές ρητίνες μπορούν να εστεροποιηθούν με λιπαρά οξέα για να δώσουν φορείς που εκτείνονται από αεροξηραίνόμενα σε θερμοεπεξεργασμένου τύπου. Η παρουσία των λιπαρών οξέων μειώνει τη χημική αντίδραση κατά τον ίδιο τρόπο όπως η παρουσία του αλκυδίου. Παρ' όλα αυτά έχει βρεθεί ότι είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται ένας εποξειδικός εστέρας για μερικούς εξειδικευμένους σκοπούς.

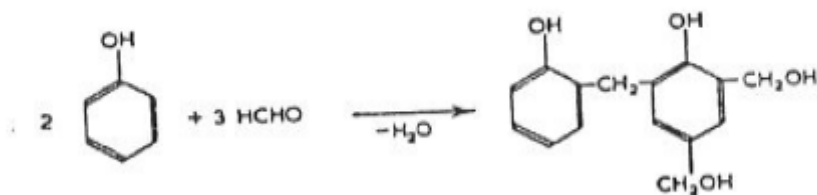
3.7.6 Πολυουρεθάνες [9]

Οι πολυουρεθάνες είναι στην ουσία τα προϊόντα αντίδρασης των πολυισοκυανιδίων με πολυεστέρες που περιέχουν ελεύθερες ομάδες υδροξυλίου. Είναι συγκρίσιμες με τις ρητίνες εποξειδικού τύπου, στο ότι παρουσιάζουν εξαιρετική χημική αντίσταση. Είναι επίσης αναγκαίο να διοχετευθούν σε δοχεία δυο συστατικών. Θερμοσκληρυνόμενου τύπου, ενός συστατικού, σχηματίζονται χρησιμοποιώντας «μεταμφιεσμένα» ισοκυανικά, που παρουσιάζουν μικρότερες δυνατότητες αντιδράσεως.

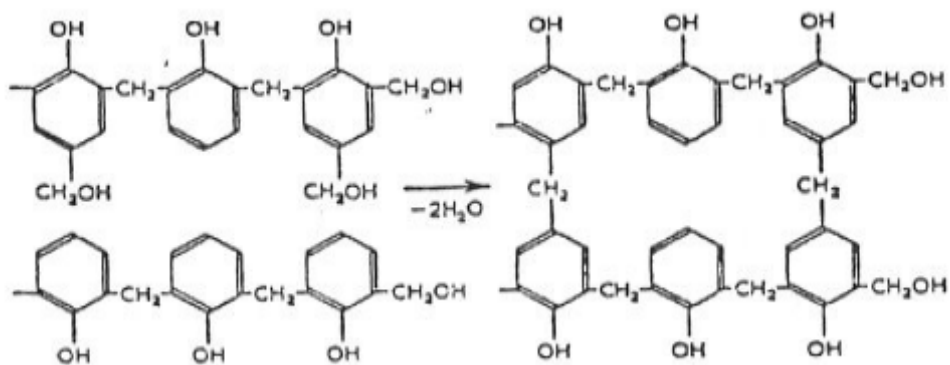
Μια άλλη ομάδα προϊόντων, τα οποία αποκτούν ταχύτατα μεγάλη σπουδαιότητα, είναι τα έλαια πολυουρεθάνης και τα αλκύδια.

ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ

Ρητίνη φαινόλης – φορμαλδεΐδης



Στάδιο 1. Παραγωγή του μονομερούς με συμπύκνωση της φαινόλης και της φορμαλδεΐδης.

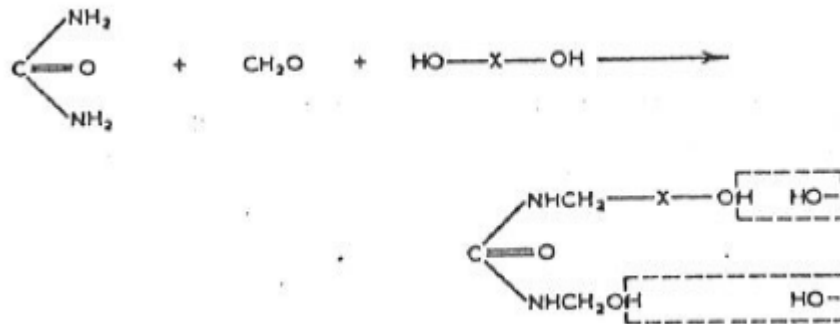


Στάδιο 2. Παράγωγή πολυμερούς με πολυμερισμό.

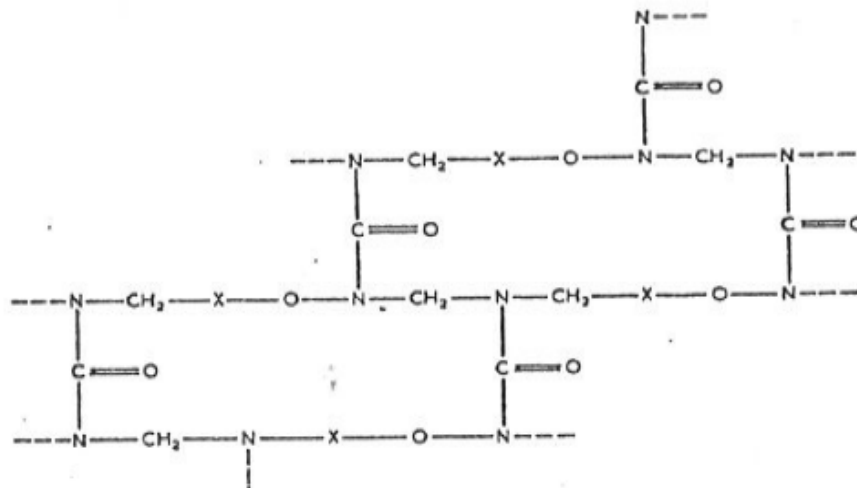
[2]

Ρητίνες ουσίας – φορμαλδεΐδης

ουρία φορμαλδεΐδη πολυυδρική αλκοόλη



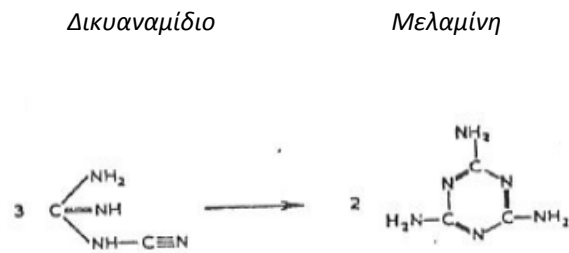
Στάδιο 1. Η μελαμίνη παρασκευάζεται κατ αρχήν , με θέρμανση δικυαναμιδίου υπό πίεση.



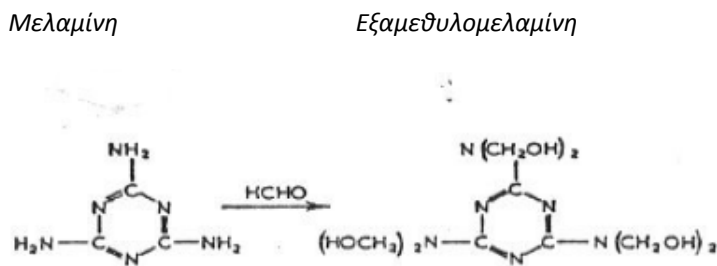
Στάδιο 2. Πιθανή μέθοδος πολυμερισμού σε ένα τρισδιάστατο πρότυπο.

[2]

Ρητίνες μελαμίνης – Φορμαλδεΐδης



Στάδιο 1. Παραγωγή του μονομερούς με συμπίκνωση της ουρίας και της φορμαλδεΐδης, παρουσία μιας πολυδρικής αλκοόλης.

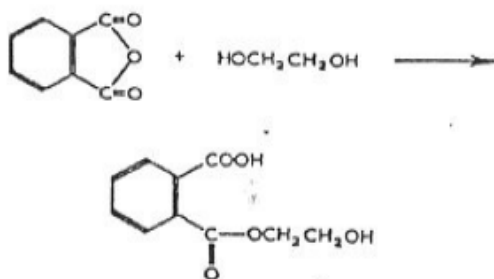


Στάδιο 2. Συμπύκνωση με φορμαλδεΐδη παρουσία πολυδρικών αλκοολών, παράγει ρητίνες κατάλληλες για επιστρώσεις υπό μορφή φιλμ πιθανώς μέσω εξαμεθυλομελαμίνης.

[2]

Αλκυδικές Ρητίνες

Στάδιο 1. Εστεροποίηση , παραγωγή ενός θερμοπλαστικού αλκυδίου από αιθυλενογλυκόλη και φθαλικό ανυδρίτη.

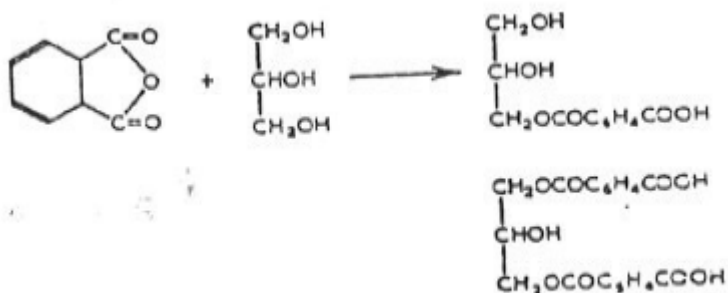


Στάδιο 2. Πολυμερισμός προς προϊόν του οποίου η αλυσος έχει την κάτωθι μορφή:

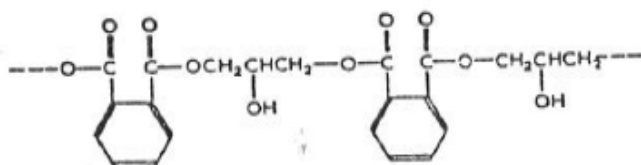


Πιθανός μηχανισμός σχηματισμού ενός θερμικά συντιθέμενου αλκυδίου.

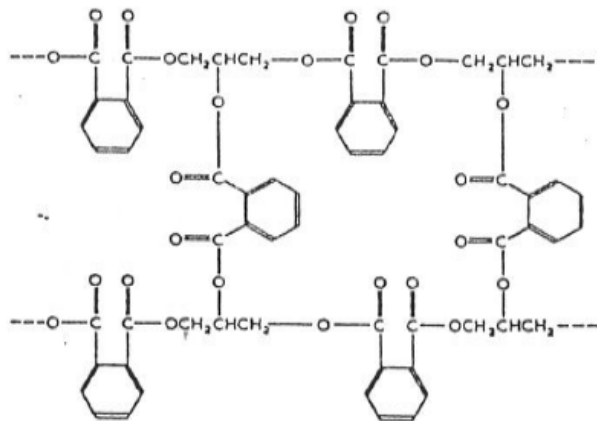
Φθαλικός ανυδρίτης Γλυκερόλη



Στάδιο 1. Αρχική εστεροποίηση.

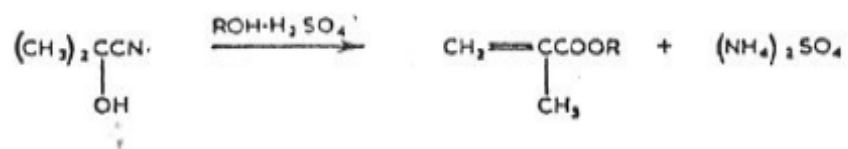


Στάδιο 2. Σχηματισμός ενός γραμμικού πολυμερούς.

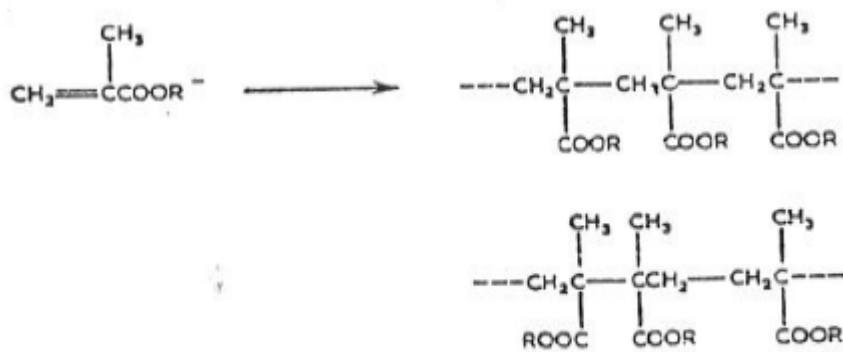


Στάδιο 3. Σύνδεση διασταυρώσεως με φθαλικό ανυδρίτη .
[2]

Ακρυλικές Ρητίνες



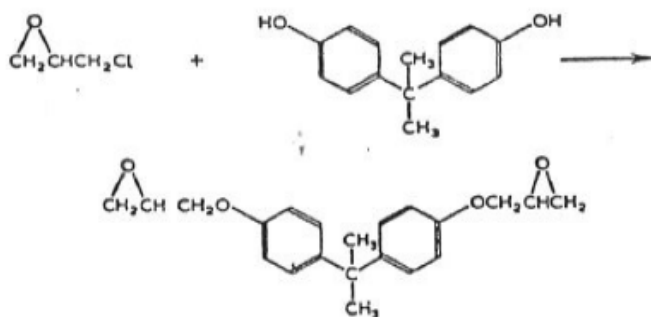
Στάδιο 1. Παραγωγή από ακετοκυανουδρίνη.



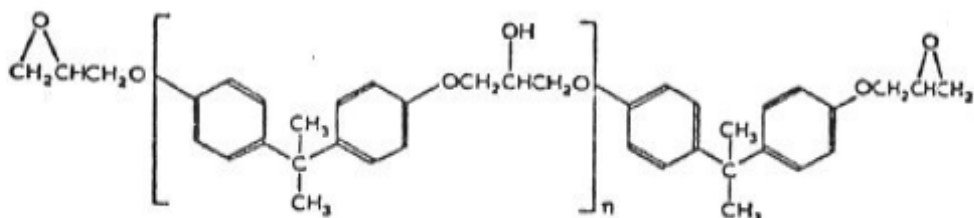
Στάδιο 2. Πολυμερισμός.

[2]

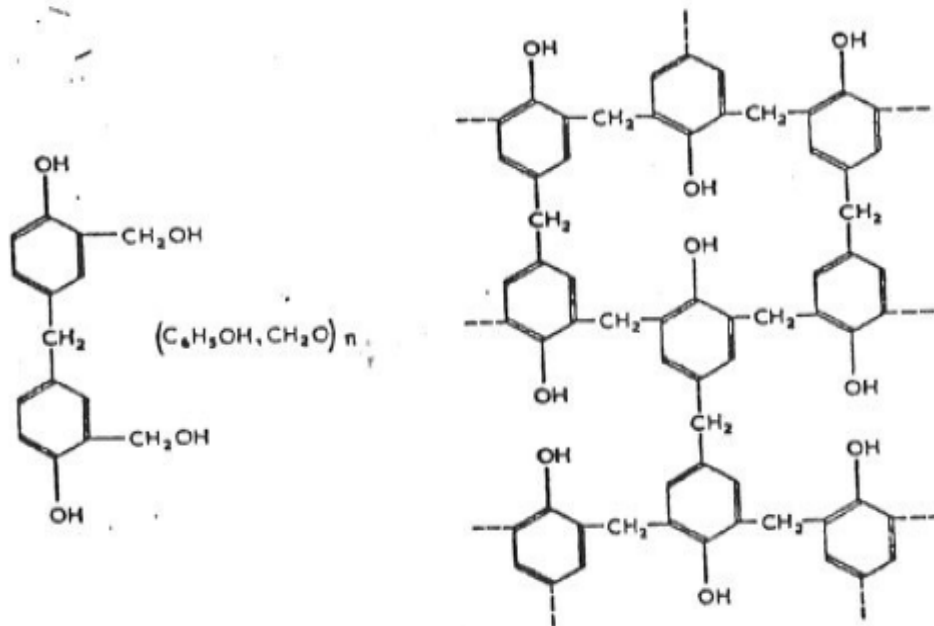
Εποξικές/Εποξειδικές Ρητίνες



Στάδιο 1. Παραγωγή του μονομερούς από την αντίδραση επιχλωρυδρίνης και διυδροξυδιφαινυλοπανίου υπό αλκαλικές συνθήκες.



Στάδιο 2. Πολυμερισμός προς τη βασική ρητίνη.



Στάδιο 3. Περαιτέρω πολυμερισμός σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο πολυουρεθάνης. Σε αυτούς τους φορείς, οι χημικές αλυσίδες είναι ένα μίγμα από υψηλής χημικής αντίστασης κρίκους ουρεθάνης και ολιγότερο ανθεκτικούς, εστερικούς κρίκους. Είναι πολύ παραπλανητικό και πολύ δύσκολο να ταξινομήσουμε τις ιδιότητες τους, επειδή η αναλογία της ουρεθάνης στις εστερικές αλυσίδες ποικίλλει ευρέως, από το ένα προϊόν στο άλλο. Σε πολλές ιδιότητες, μοιάζουν με τα αλκύδια, αλλά συνήθως παρουσιάζουν ταχύτερη ξήρανση, ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες, και δίνουν αρχικά, ένα ελαφρά σκληρότερο φιλμ. Είναι εντούτοις, λιγότερο ευπροσάρμοστα από ότι τα αντίστοιχα αλκύδια και συχνά κάπως χειρότερα όσον αφορά στην εξωτερική αντοχή. Το όνομα «πολυουρεθάνη» σε ένα προϊόν, δεν μπορεί να θεωρηθεί σαν ένδειξη για χημική αντίσταση, έκτος αν είναι πολυουρεθάνη δυο συστατικών ή ανθεκτική στην υγρασία πολυουρεθάνη.

[2]

3.7.7 Βινυλικές ρητίνες [12]

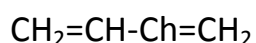
Ένα ευρύ φάσμα ρητινών που παρασκευάζονται με πολυμερισμό συστατικών που περιέχουν ομάδες βινυλίου είναι σήμερα προσιτό. Οι πιο συνήθεις τύποι που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή χρωμάτων είναι οι ακόλουθοι:

- α) Συμπολυμερή οξεικού βινυλίου και βινυλοχλωριδίου.
- β) Γαλακτωματοποιημένα συμπολυμερή οξεικού βινυλίου.
- γ) Ακρυλικά τροποποιημένα αλκύδια.

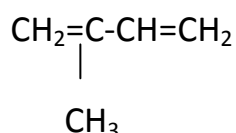
Ένα χαρακτηριστικό των ρητινών της κατηγορίας **(α)** είναι ότι μπορούν να ξηραίνονται στον αέρα αργά, με την εξάτμιση του διαλύτη και να μένουν μόνιμα διαλυτά σε διαλύτη. Αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με την ανάγκη χρήσης ισχυρών διαλυτών, κάνει πολύ δύσκολη τη χρήση βούρτσας, αλλά στρώματα με ψεκασμό μπορούν να εφαρμοσθούν με διαστήματα μιας ώρας. Ένα πλήρες σύστημα βινυλικής ρητίνης, όπως αυτό της κατηγορίας **(α)**, παρουσιάζει εξαιρετική αντίσταση σε χημικά μέσα και νερό. Πολλά μέλη της κατηγορίας **(α)** έχουν πολύ πτωχή πρόσφυση σε μέταλλα και έχουν ως εκ τούτου χρησιμοποιηθεί σαν αποφλοιούμενα επιστρώματα για προσωρινή προστασία. Εξαιρετική πρόσφυση επιτυγχάνεται, εν τούτοις, με την αρχική εφαρμογή ενός στρώματος ειδικού τύπου ασταριού.

3.7.8 Παράγωγα του φυσικού και τεχνητού καουτσούκ [3]

Το φυσικό καουτσούκ είναι ένα πολυμερές του ισοπρενίου (διμεθυλοβουτανίου):



Βουταδιένιο



Ισοπρένιο
(διμεθυλοβουταδιένιο)

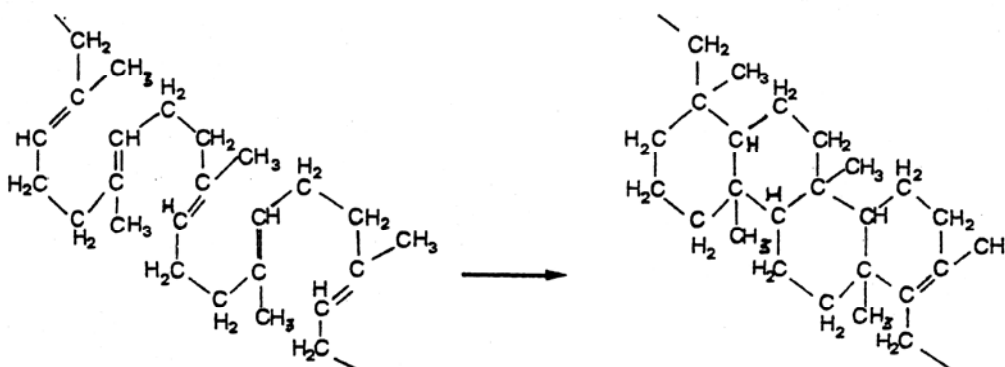
Οι εξαιρετικές ελαστικές ιδιότητες του φυσικού καουτσούκ το κάνουν να φαίνεται δελεαστικό για χρησιμοποίηση σαν συνδετικό μέσο. Σαν πρώτη δυσκολία όμως εμφανίζεται το υψηλό ιξώδες του διαλύματός του. Πειράματα για ενσωμάτωση χαμηλού ποσοστού ελαιωδών ρητινών στο φυσικό καουτσούκ ή για γενική θείωση του καουτσούκ και χρήση λαδιών, δεν έχουν δώσει καμία πρακτική εφαρμογή.

Η χρήση του φυσικού καουτσούκ σαν ακατέργαστο υλικό, ρίχνει το πρόβλημα στον αποπολυμερισμό του μορίου του καουτσούκ. Το ιξώδες του διαλύματος είναι για τα εκτεταμένα γραμμοπολυμερή μια συνάρτηση του μοριακού τους βάρους. Από την άλλη πλευρά, οι ιδιότητες ενός γραμμοπολυμερούς υλικού, ιδιαίτερα η ελαστικότητα, εξαρτώνται, μέσα σε καθορισμένα όρια από το μέγεθος του μορίου. Είναι όμως τεχνικά αδύνατο να ελαττώσουμε όλα τα μόρια, συμμετρικά, σε ένα καθορισμένο βέλτιστο μήκος αλυσίδας. Όμοια, όπως στον πολυμερισμό έτσι και στην αποικοδόμηση, το προϊόν που δημιουργείται από ένα μείγμα πολυμερών ομολόγων έχει ένα μέσο μοριακό βάρος. Μόρια με χαμηλού βαθμού αποπολυμερισμό οδηγούν σε χρώματα περιορισμένης πρόσφυσης και χρονικής διάρκειας. Δύο μέθοδοι με αποπολυμερισμό του μορίου του καουτσούκ οδήγησαν στη δημιουργία πολύτιμων ρητινών για βερνίκια και χρώματα : **α)** η κυκλοποίηση και **β)** η χλωρίωση του καουτσούκ.

3.7.8.1 Κυκλοκαουτσούκ

Ο σκοπός της δημιουργίας μιας γενικά χρησιμοποιήσιμης ρητίνης καουτσούκ, που αφ' ενός μεν να διαθέτει τις γνωστές καλές ιδιότητες του φυσικού καουτσούκ, αφ' ετέρου δε ελκυστικές βερνικοτεχνικές ιδιότητες επεξεργασίας, επιτεύχθηκε με τον κατάλληλο κυκλικό-ισομερισμό.

Το κυκλοκαουτσούκ που δημιουργείται με τέτοιον τρόπο, έχει την ίδια δομή με το φυσικό καουτσούκ, είναι ισομερές του, αλλά είναι λιγότερο ακόρεστο. Ενώ το φυσικό καουτσούκ, ανά μονάδα ισοπρενίου περιέχει ένα διπλό δεσμό, μετά την κυκλοποίηση παραμένει στο τελικό προϊόν μόνο ένας διπλός δεσμός ανά δύο έως οκτώ μονάδες ισοπρενίου. Το φυσικό καουτσούκ έχει μοριακό βάρος >100000, ενώ το κυκλοκαουτσούκ βρίσκεται στην περιοχή των 50000. Κατ' αναλογία ελαττώνεται επίσης το ιξώδες, που είναι συνάρτηση του Μ.Β. εξαιτίας του ισομερισμού. Η σωστή αναλογία καταλυτών κατά την κυκλοποίηση και το είδος της αντίδρασης καθορίζουν επίσης και άλλες ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Η αντίδραση ερμηνεύεται ως εξής: Κάτω από την επίδραση ειδικών καταλυτών και μετά το σπάσιμο των δεσμών ισοπρενίου του μορίου προκύπτουν συμπυκνωμένοι υδροαρωματικοί δακτύλιοι.



Κυκλοποίηση του καουτσούκ
[2]

Επειδή το καουτσούκ είναι πολύ ευαίσθητο στην αυτοοξείδωση, ο ισομερισμός του επί του παρόντος πραγματοποιείται με αντιοξειδωτικά. Με τη χρησιμοποίηση λίγης φαινόλης επηρεάζεται ευνοϊκά η διαλυτότητα και η συμβατότητα του τελικού προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί ότι οι φαινόλες, ακόμη και σε ελάχιστη ποσότητα, εγκαθίστανται σαν δραστικές ομάδες και δίνουν ιδιότητες κατάλληλες για ρητίνες χρωμάτων. Το κυκλοκαουτσούκ που προκύπτει είναι μια σκληρή κερατοειδής ρητίνη με σημείο τήξης περίπου 130-140 °C. Τα διαλύματά του σε μη πολικούς διαλύτες, κυρίως βενζίνη, μπορούν να συνεργασθούν με πολικούς διαλύτες. Η ρητίνη διαθέτει καλή συμβατότητα με τροποποιημένες φαινολικές ρητίνες, με μηλεϊκές ρητίνες, ξηραίνόμενα έλαια, πολυμερισμένα έλαια, αλκυδικές ρητίνες, μεταλλικά έλαια και με μια σειρά ειδικών πλαστικοποιητών.

Σαν αποτέλεσμα της απουσίας σαπωνοποιούμενων ομάδων οι ρητίνες κυκλοκαουτσούκ έχουν εξαιρετική χημική αντοχή. Η μεγάλη τους σταθερότητα ως προς τη θερμοκρασία, επιτρέπει την παρασκευή ισχυρά θερμοανθεκτικών και άφλεκτων χρωμάτων. Η συμβατότητα με διάφορα στερεά σε διασπορά είναι ιδανική. Εξαιτίας των υπαρχόντων ακόμη διπλών δεσμών οι ρητίνες κυκλοκαουτσούκ μπορούν να χρησιμοποιηθούν όχι μόνον για φυσικά ξηραίνόμενα χρώματα, αλλά και για οξειδωμένα. Λόγω των διακλαδώσεων μπορούν να δώσουν στρώματα που δεν διαλύονται σε διαλύτες. Το γεγονός αυτό μπορεί να αναιρεθεί με χρήση αναστολέων.

Χρώματα με βάση το κυκλοκαουτσούκ χρησιμεύουν φυσικά και στον τομέα της προστασίας από τη διάβρωση. Σαν στερεό σε διασπορά χρησιμοποιείται συνήθως σκόνη ψευδαργύρου. Άλλα παραδείγματα τομέων εφαρμογής είναι χρώματα βαφής δρόμων, εξοπλισμού βιομηχανιών τροφίμων, ηλεκτρομονωτικά, βαφής κάτω από το νερό κ.λπ. Το κυκλοκαουτσούκ χρησιμοποιείται επίσης και στη βιομηχανία γραφικών τεχνών (χρώματα offset κ.λπ.).

Το κυκλοκαουτσούκ κυκλοφορεί στην αγορά με τις παρακάτω εμπορικές ονομασίες : Alprex (Reinhold Albert), Cyclosit (Bayer), Syntex (Synres) κ.λπ.

3.7.8.2 Χλωριωμένο καουτσούκ [8]

Ένα σημαντικό για τη βιομηχανία χρωμάτων παράγωγο του καουτσούκ είναι το χλωριωμένο καουτσούκ. Σήμερα όλα τα παράγωγα εμπορίου κατασκευάζονται εξ' ολοκλήρου από συνθετικό πολυϊσοπρένιο. Μετά από αποικοδόμηση των μακρών μορίων του φυσικού καουτσούκ και έπειτα από χλωρίωση, η οποία επιφέρει μια ακόμα αποικοδόμηση, παράγεται ένα διαλυτό υλικό, το οποίο, σε συνδυασμό με κατάλληλους πλαστικοποιητές, αποδεικνύεται εξαιρετικό για παραγωγή χρωμάτων. Το χλωριωμένο καουτσούκ είναι χημικά σταθερό και σπουδαίος οξειδωτικός σταθεροποιητής, όπως το συνθετικό και το φυσικό καουτσούκ, μια που όλες οι ασταθείς θέσεις του μορίου του είναι κατειλημμένες από χλώριο. Παρ' όλα, αυτά το περιεχόμενο χλώριο, που μπορεί να είναι μέχρι και 68%, οπότε η ένωση αντιπροσωπεύεται από τον τύπο ($C_{10}H_{12}Cl_{18}$) X, δεν είναι αρκετό. Το χλωριωμένο καουτσούκ που κυκλοφορεί στο εμπόριο περιέχει περίπου 65-67% χλώριο.

Το χλωριωμένο καουτσούκ κυκλοφορεί στο εμπόριο σαν κιτρινόλευκη σκόνη διαλυτή στο βενζόλιο, τους χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, τους εστέρες και τις κετόνες, και αδιάλυτη στους υδρογονάνθρακες και τις αλκοόλες. Στην πράξη διαλύεται σε μείγματα βενζολικών παραγώγων ή εστέρων.

Το χλωριωμένο καουτσούκ είναι συμβατό με τις περισσότερες ρητίνες. Μεγαλύτερης σημασίας είναι ο συνδυασμός του με ξηραίνόμενα έλαια και αλκυδικές ρητίνες. Έτσι, μείγματα χλωριωμένου καουτσούκ με λινέλαιο (σχέση βάρους 1/1) ή με αλκυδική ρητίνη (σχέση βάρους 1/1-2) οδηγούν σε ρητίνες ανθεκτικές στις καιρικές συνθήκες και τους χημικούς παράγοντες που χρησιμοποιούνται σαν συνδετικά μέσα για αντιδιαβρωτικά χρώματα. Μια άλλη χρησιμότητα της ανάμειξης χλωριωμένου καουτσούκ και αλκυδικών ρητινών είναι η παρασκευή χρωμάτων με καθορισμένη σκληρότητα, μηχανική αντοχή και ταχύτητα στεγνώματος.

Κατά την παρασκευή των βερνικιών χλωροκαουτσούκ για χρώματα υψηλής χημικής αντοχής, πρέπει οι χρησιμοποιούμενοι πλαστικοποιητές καθώς και οι προστιθέμενες συνθετικές ρητίνες να μην προκαλούν σαπωνοποίηση. Σαν πλαστικοποιητές χρησιμοποιούνται κυρίως οι Clophen, Sintol, Desavin, πολυβινυλμεθυλαιθέρας και χλωροπαραφίνη. Σε μικρές ποσότητες προστίθενται και ρητίνες τερπενίου και κουμαρόνης.

Τα χρησιμοποιούμενα στερεά σε διασπορά στο χλωριωμένο καουτσούκ είναι συνήθως το μίνιο, το χρωμικό βάριο, ο βασικός πυριτο-χρωμικός μόλυβδος, το αργίλιο, ο χρωμικός ψευδάργυρος και ο φωσφορικός ψευδάργυρος. Τα τελευταία τρία στερεά σε διασπορά προσδίδουν εξαιρετικές αντοχές σε χρώματα για χρήση στη θάλασσα ακόμη και παρουσία καθοδικής προστασίας.

Για να επιτευχθεί μακροχρόνια αντοχή ενός χρώματος χλωριωμένου καουτσούκ, είναι σημαντική η σωστή προετοιμασία της επιφάνειας. Συνιστάται ο χάλυβας να βάζεται πρώτα με αστάρι χλωριωμένου καουτσούκ, που να περιέχει μίνιο, ώστε να επιτυγχάνεται καλή πρόσφυση.

Ακόμη είναι δυνατός ο συνδυασμός του χλωριωμένου καουτσούκ με άσφαλτο, ρητίνες υδρογονανθράκων και κατάλοιπα πετρελαίου. Μ' αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται μια αξιοσημείωτη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και της αντοχής στο νερό και τις ανόργανες χημικές ουσίες.

Οι επικαλύψεις από χλωριωμένο καουτσούκ δεν θα πρέπει να εκτίθενται σε θερμοκρασίες πάνω από 80 °C και να παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα σε ψηλές θερμοκρασίες, γιατί αποσυντίθενται με απόσπαση υδροχλωρίου. Το χλωριωμένο καουτσούκ χρησιμοποιείται εκεί όπου υπάρχουν υψηλές απαιτήσεις για χημική σταθερότητα και γρήγορο στέγνωμα του χρώματος και είναι κατάλληλο για την προστασία χάλυβα, ελαφρών μετάλλων και μπετόν. Στον **πίνακα 3.2**, παρατίθενται τα πλεονεκτήματα των χρωμάτων χλωριωμένου καουτσούκ για βιομηχανική χρήση.

Με προσθήκη υδρογονωμένων ρητινελαιών, που έχει ως επακόλουθο τη μερική αύξηση του ιξώδους, μπορούν να επιτευχθούν στρώματα πάχους μέχρι και 200 μm. Στο εμπόριο κυκλοφορούν προϊόντα χλωριωμένου καουτσούκ με τις παρακάτω ονομασίες :

Pergut S (Bayer), Alloprene (ICI), Parlon (Hercules), Clortex (Societa elettrica ed elettrochimica del Caffaro, Milano, Italia). Οι ιδιότητές του ενισχύονται με προσθήκη πλαστικοποιητή DBP (Di- butyl - phtalate).

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2

Πλεονεκτήματα των χρωμάτων χλωριωμένου καουτσούκ για βιομηχανική χρήση [8]

ΑΠΑΙΤΗΣΗ	ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟΥ ΣΤΟ ΧΛΩΡΙΩΜΕΝΟ ΚΑΟΥΤΣΟΥΚ
1.Εύκολη εφαρμογή	Τα χρώματα χλωριωμένου καουτσούκ είναι συστήματα ενός συστατικού και έτσι δεν χρειάζονται ανάμειξη. Έτσι αποφεύγονται τα πιθανά λάθη στις αναλογίες που γίνονται στα συστήματα 2 συστατικών. Η επικάλυψη γίνεται με πινέλο, ρολό, ή με ψεκασμό χωρίς αέρα δίνοντας στρώματα πάχους 75-100 μ m ανά στρώση.

2.Καλή πρόσφυση	Τα χρώματα χλωριωμένου καουτσούκ έχουν πολύ καλή πρόσφυση στο χάλυβα ακόμη κι όταν η προκατεργασία της επιφάνειας περιορίζεται στην St2 σύμφωνα με τα Swedish Standards SIS 05 59 00
3.Γρήγορη ξήρανση	Τα χρώματα που βασίζονται στο χλωριωμένο καουτσούκ ξηραίνονται με εξάτμιση του διαλύτη που είναι πολύ πιο γρήγορη διεργασία από την οξείδωση μιας αλκυδικής ρητίνης ή τη χημική σκλήρυνση ενός συστήματος 2 συστατικών.
4.Ανοχή σε ακραίες θερμοκρασιακές συνθήκες	Τα χρώματα χλωριωμένου καουτσούκ έχουν εφαρμοστεί με επιτυχία σε θερμοκρασίες από -20 μέχρι 50 °C (κατά την επικάλυψη). Μπορούν να αντέξουν συνεχή έκθεση σε θερμοκρασία 75 °C.
5.Εύκολη συντήρηση	Επειδή η ξήρασή τους στηρίζεται στην εξάτμιση του διαλύτη, τα χρώματα χλωριωμένου καουτσούκ έχουν εξαιρετική πρόσφυση με τα προϋπάρχοντα στρώματα. Μπορούν επίσης να επικαλύψουν τα περισσότερα συστήματα χρωμάτων.
6.Μεγάλη αντοχή	Τα χρώματα χλωριωμένου καουτσούκ δίνουν ισχυρά, εύκαμπτα στρώματα πολύ λίγο διαπερατά, ελαχιστοποιώντας έτσι τη διάχυση οξυγόνου, νερού και ιόντων.
7.Αντοχή στο ηλιακό φως	Τα λευκά χρώματα χλωριωμένου καουτσούκ μπορεί να κιτρινίσουν λίγο μετά από έκθεση σε ισχυρό υπεριώδες φως. Η ζημιά πάντως είναι επιδερμική και το κύριο μέρος του χρώματος δεν υποβαθμίζεται. Το φαινόμενο είναι λιγότερο ορατό στα άλλα χρώματα.
8. Αντοχή σε αλκαλικό περιβάλλον	Τα χρώματα χλωριωμένου καουτσούκ είναι εξαιρετικά ανθεκτικά στα περισσότερα αλκάλια.
9.Αντοχή σε όξινο περιβάλλον (π.χ. διοξείδιο του θείου στον αέρα)	Τα χρώματα χλωριωμένου καουτσούκ είναι εξαιρετικά ανθεκτικά στα οξέα και χρησιμοποιούνται ευρέως στην εξωτερική προστασία εξοπλισμού παραγωγής και διακίνησης οξέων.
10.Γενική χημική αντοχή	Τα χρώματα με βάση το χλωριωμένο καουτσούκ έχουν μεγάλη αντοχή έναντι ενός μεγάλου φάσματος χημικών που περιλαμβάνει οξέα, αλκάλια, οξειδωτικά, ανόργανα άλατα, υγρά αέρια, ορυκτά έλαια κ.λπ. Η αντοχή τους είναι ελάχιστη έναντι των αρωματικών διαλυτών και ζωικών ελαίων.

3.7.8.3. Χλωριωμένα πολυμερή με χαρακτηριστικά χλωριωμένου καουτσούκ

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει επιτυχείς προσπάθειες να παραχθούν ανάλογα προϊόντα με το χλωριωμένο καουτσούκ από αλειφατικά συνθετικά πολυμερή, όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο. Τα προϊόντα αυτά παράγονται με παρόμοιες διαδικασίες μ' αυτές που χρησιμοποιούνται για το φυσικό καουτσούκ, και έχουν ιδιότητες πολύ κοντά σ' αυτές του χλωριωμένου καουτσούκ, ώστε να μπορούν να το υποκαθιστούν. Στο εμπόριο κυκλοφορούν με τις παρακάτω ονομασίες :

Alprodur (Reinhold Albert), Solpolac (Societa Caffaro, Brescia Italia), Parlon P (Hercules).

3.7.8.4 Χλωριούχο συνθετικό καουτσούκ

Για ειδικούς σκοπούς χρησιμοποιούνται στην παρασκευή χρωμάτων, μεγάλες ποσότητες παραγώγων του χλωροπρενίου. Μ' αυτό τον τρόπο έχουν επιτευχθεί αξιόλογοι προστατευτικοί χρωματισμοί σε χάλυβα και μπετόν. Τα πιο γνωστά εμπορικά παρασκευάσματα είναι το Neopren και το Baypren.

Για την παρασκευή χρωμάτων πρέπει οι παραπάνω ρητίνες να μαλακυνθούν, ώστε να μην καταλήξουμε σε διαλύματα πτωχά σε στερεά. Οι κατάλληλοι τύποι για την παρασκευή χρωμάτων είναι Νεοπρένιο AC, AD και W, π.χ. Baypren 321, 320, 210. Ένα άλλο πολυχλωροπρένιο, το οποίο είναι αρκετά διαλυτό, χωρίς μαλάκυνση, φέρεται στην αγορά με το όνομα Plastifix PC.

Το πολυχλωροπρένιο μπορεί να βουλκανιστεί, και μάλιστα εν ψυχρώ, με τη βοήθεια καταλλήλων μέσων. Ο βουλκανισμός όμως πρέπει να γίνει λίγο πριν την εφαρμογή, έτσι ώστε η μάζα βαφής του πολυχλωροπρενίου να έχει χρόνο ζωής, σαν σύστημα δύο συστατικών, λίγες ώρες ή μέρες. Σαν επιταχυντές βουλκανισμού, προσφέρονται τα οξειδία μετάλλων, ιδιαίτερα ο λιθάργυρος. Καθώς και ειδικές αμίνες, όπως το πολυϊσοκυάνιο.

Τα βουλκανισμένα ή προδικτυωμένα στρώματα πολυχλωροπρενίου έχουν τη συμπεριφορά ελαστομερών. Αυτή είναι μια ουσιαστική διαφορά του χλωροκαουτσούκ με τα ανάλογα χλωροπαραγώγα του.

Σαν πληρωτικό υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί αδρανής άνθρακας αλλά, όταν απαιτούνται υψηλές αντοχές σε χημικά ή σε εφελκυσμό, χρησιμοποιείται καολίνης ή ερυθρό οξείδιο του σιδήρου.

Τα προαναφερθέντα πολυμερή χρησιμοποιούνται ακόμη και σαν συστήματα ενός συστατικού που σε σύγκριση με τα βουλκανισμένα δείχνουν ξεχωριστή αντοχή στα χημικά και παρόμοια αντοχή στο νερό.

Τα χρώματα πολυχλωροπρενίου προσφέρουν ένα σίγουρο αστάρι με καλή πρόσφυση. Οι επικαλύψεις από πολυχλωροπρένιο έχουν υψηλή αντοχή σε επιδράσεις τόσο μηχανικές όσο και χημικές. Εντούτοις, δεν εμφανίζουν σταθερότητα σε δυνατές οξειδωτικές ύλες (πυκνό θειικό οξύ, νιτρικό οξύ, χρωμικό οξύ, χλώριο).

3.7.9 Νιτροκυτταρίνη

Τα χρώματα που περιέχουν νιτροκυτταρίνη παρέχουν πολύ καλή προστασία μετάλλων, καθώς συνδυάζουν εξαιρετική αντοχή και ταχεία γήρανση. Γι' αυτό το λόγο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μαζική παραγωγή και είναι αξιοσημείωτο να έχουμε υπ' όψιν ότι, αν δεν υπήρχαν αυτά τα χρώματα, η μαζική παράγωγή αυτοκίνητων για παράδειγμα θα είχε αναμφισβήτητα καθυστερήσει. Η ταχεία τους γήρανση τα καθιστά κατάλληλα για εφαρμογή με χρήση βούρτσας σε μεγάλες επιφάνειες, αλλά ένα σημαντικό μειονέκτημά τους είναι ο κίνδυνος πυρκαγιάς που σχετίζεται με τη νιτροκυτταρίνη και οι χρήστες τέτοιων χρωμάτων πρέπει να συμμορφώνονται με τους αυστηρούς κανονισμούς που πρέπει να τηρούνται.

Η νιτροκυτταρίνη μόνη της δε δίνει ένα συνεχές στρώμα χρώματος. Ως εκ τούτου, πρέπει να χρησιμοποιείται σε ανάμιξη με αλλά συστατικά που να περιέχουν πλαστικοποιητή και μια ρητίνη σκληρύνσεως. Μια εκτεταμένη κλίμακα τέτοιων προϊόντων είναι διαθέσιμη και η τελική επιλογή εξαρτάται από τις απαιτούμενες ιδιότητες που πρέπει να έχει το χρώμα.

3.7.10 Τροποποιημένοι φορείς [3]

Αυτοί αποτελούνται από τα ακόλουθα :

α) Πολυμερή σιλικόνης που έχουν υψηλή θερμική σταθερότητα και εξαιρετική χημική αντίσταση. Είναι πολύ ακριβά και γι' αυτό το λόγο δεν τα συναντάμε συχνά σε στρώματα χρωμάτων.

β) Φορείς πυριτικού άλατος χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με σκόνη ψευδαργύρου, για να δώσουν χρώματα με εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση. Τα πυριτικά άλατα αλκαλικών μετάλλων (ιδιαίτερα το πυριτικό άλας του νατρίου) είναι τα πλέον κοινά χρησιμοποιούμενα, αλλά οργανοπυριτικά άλατα, όπως το ορθοπυριτικό άλας του αιθυλίου, αποκτούν όλο και μεγαλύτερη σπουδαιότητα. Οι πλήρεις δυνατότητες, αυτού του τύπου φορέα δεν έχουν ακόμα πλήρως αναπτυχθεί.

γ) Φθορισμένα πολυμερή όπως το πολυτετραφθοροαιθυλένιο είναι διαθέσιμα για ειδικές εφαρμογές. Πολυμερή τιτανίου με εξαιρετική θερμική ευστάθεια είναι επίσης διαθέσιμα. Νέα πολυμερή αναπτύσσονται συνεχώς, ιδιαίτερα από τη βιομηχανία πλαστικών και οι ομάδες των συνδετικών μέσων που προαναφέραμε χρησιμοποιούνται συνήθως, χωρίς να αποτελούν μια πλήρη λίστα. Θα μπορούσε εντούτοις, αυτή η λίστα αν και όχι πλήρης, να δείξει στον παρασκευαστή του χρώματος, το φάσμα των προϊόντων και ιδιοτήτων που είναι διαθέσιμα, για την επιλογή του καταλληλότερου φορέα για το χρώμα.

Ενότητα 3.8 Διαλύτες

3.8.1 Γενικά [4]

Σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ 547 σαν διαλύτης χαρακτηρίζεται η πτητική, σε συνήθειες συνθήκες ξήρανσης, υγρή φάση του χρώματος επιφάνειας, που αποτελείται από ένα ή περισσότερα συστατικά, στην οποία είναι τελείως διαλυμένο το συνδετικό μέσο.

Μαζί με το διαλυτή χρησιμοποιείται και το λεγόμενο αραιωτικό δηλαδή ένα πτητικό υγρό, υπό συνήθειες συνθήκες ξήρανσης, που αποτελείται από ένα ή περισσότερα συστατικά, το οποίο ενσωματώνεται στο χρώμα ή στο βερνίκι, είτε κατά την εφαρμογή του, είτε κατά την παρασκευή του. Το αραιωτικό εξασφαλίζει η μείωση του ιξώδους, χωρίς να γίνεται επιβλαβές για τις επιφάνειες στις οποίες πρόκειται να χρησιμοποιηθεί (μαζί με το χρώμα ή το βερνίκι), παρόλο που είναι δυνατόν να μην είναι διαλύτης του συνδετικού μέσου. Άλλος λόγος χρησιμοποίησης ενός τέτοιου μίγματος είναι η επίτευξη υψηλότερου περιεχομένου σε στερεά, σε ένα δοθέν ιξώδες ή ακόμα η ελάττωση του κόστους, καθώς το αραιωτικό είναι συνήθως πολύ φτηνότερο από το διαλυτή. Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις πρέπει να είμαστε σίγουροι ότι το αραιωτικό είναι περισσότερο πτητικό απ' ότι ο διαλύτης, διότι το μέσον πρέπει να παραμένει σε διάλυση κατά τη διάρκεια του στεγνώματος.

3.8.2 Χημική φύση των διαλυτών [1]

Ο διαλύτης είναι συνήθως μίγμα χαμηλού (<100 °C), μέσου (100-150 °C) ή υψηλού (150–200 °C) σημείου ζέσεως οργανικών διαλυτικών. Αυτός που διαμορφώνει τη σύνθεση ενός χρώματος πρέπει να γνωρίζει τους κινδύνους πυρκαγιάς που σχετίζονται με καθέναν από τους διαλυτές και τα μίγματά τους, καθώς και την τοξικότητα των ποικίλων μιγμάτων. Οι κανονισμοί για την αποφυγή ρύπανσης θα παίξουν πολύ σημαντικό ρόλο στην επιλογή διαλυτών στο μέλλον. Οι κανονισμοί αυτοί περιέχουν διατάξεις σχετιζόμενες με τη χρήση αλλά και τη μεταφορά των χρωμάτων σύμφωνα με το «σημείο ανάφλεξης», και τη σύσταση του διαλύτη τους.

Εξαιτίας των μειονεκτημάτων των οργανικών διαλυτικών που προαναφέραμε (κόστος, τοξικότητα, κίνδυνος ανάφλεξης, μόλυνση περιβάλλοντος) καταβάλλεται ιδιαίτερη προσπάθεια να αντικατασταθούν από το νερό. Τα περισσότερα συνδετικά μέσα διασπείρονται στο νερό, ορισμένες όμως υδροδιαλυτές ρητίνες και χρωστικές διαλύονται σε αυτό, ή σε μίγμα τους με αλκοόλες ή αιθέρες- αλκοόλες. Το νερό αποτελεί μια φθηνή πρώτη ύλη, δεν έχει τοξικότητα ή οσμή, δεν είναι εύφλεκτο και δε μολύνει το περιβάλλον. Δεν αποτελεί όμως και τον ιδανικό διαλυτή.

Η ταξινόμηση των διαλυτών γίνεται κατά κανόνα ανάλογα με τη χημική τους σύσταση. Ένας σημαντικός αριθμός πολύ χρήσιμων διαλυτικών (παραφινικοί, υδρογονάνθρακες με ποσότητες αρωματικών μέχρι 15%) προέρχονται από την απόσταξη του αργού πετρελαίου. Κυκλοφορούν σε μίγματα, π.χ. πετρελαϊκός αιθέρας, white spirit, που χαρακτηρίζονται από την περιοχή σημείων ζέσεως, το ειδικό βάρος, το σημείο ανάφλεξης κ.λπ.

Ένας άλλος αριθμός διαλυτικών (αρωματικοί υδρογονάνθρακες) προέρχεται από θερμική πυρόλυση κλασμάτων πετρελαίου. Κυκλοφορούν στο εμπόριο με διάφορα εμπορικά ονόματα και χαρακτηρίζονται από μια περιοχή ειδικών βαρών συνήθως μεταξύ 0,830 -0,845, σημείων ζέσεως, συνήθως μεταξύ 100-210 °C και σημείων ανάφλεξης συνήθως μεγαλύτερων από 32 °C. Είναι ισχυροί διαλυτές χωρίς δυσάρεστη οσμή. Σε ένα μεγάλο βαθμό είναι μίγματα ισομερών του τριμεθυλοβενζολίου και έχουν αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες που προέρχονται από τη λιθανθρακόπισσα (τολουόλιο, ξυλουόλιο κ.λπ.) που ήταν στο παρελθόν (και ίσως επανέλθουν και στο μέλλον) κυρία πηγή διαλυτικών.

Τα ξυλόλια κυκλοφορούν σε τρεις κυρίως κατηγορίες, ανάλογα με τα σημεία ζέσεώς τους και βρίσκουν πολύ μεγάλη εφαρμογή, εξαιτίας της ικανότητάς τους να διαλύουν πολλές ρητίνες και να εξατμίζονται γρήγορα. Ορισμένοι διαλυτές (τερπένια) που προέρχονται από απόσταξη ρετσίνης των πεύκων ή προϊόντων κατεργασίας του ξύλου σήμερα χρησιμοποιούνται μόνο για ειδικούς σκοπούς.

Στη βιομηχανία χρωμάτων επιφάνειας χρησιμοποιούνται επίσης σαν διαλύτες διάφορες αλειφατικές αλκοόλες όπως : CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CHOHC}_2\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$, εστέρες όπως : $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$, αιθέρες : $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$, γλυκολικοί αιθέρες όπως : $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, γλυκολικοί αιθέρες – εστέρες όπως : $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες όπως : CH_2Cl_2 , $\text{C}_1\text{H}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_1\text{Cl}=\text{CHCl}$, $\text{C}_1\text{Cl}=\text{CCl}_2$ κλπ.

3.8.3 Ιδιότητες των διαλυτών [1]

Οι σημαντικότερες από αυτές είναι οι παρακάτω:

3.8.3.1 Ικανότητα διάλυσης

Η συμπεριφορά των πολυμερών έναντι των διαλυτών διαφέρει τόσο ποιοτικά, όσο και ποσοτικά, από τη συμπεριφορά των ενώσεων με μικρού μεγέθους μόριο. Οι βασικές διαφορές οφείλονται τόσο στο μέγεθος μορίου και το υψηλό ιξώδες των διαλυμάτων, όσο και σε διαφορές δομής που συγκεκριμενοποιούνται με την πιθανή εμφάνιση κρυσταλλικότητας ή δομής πλέγματος.

Γενικά τα άμορφα (γραμμικά ή διακλαδωμένα) πολυμερή διαλύονται σε ένα μεγάλο αριθμό διαλυτών. Τα κρυσταλλικά πολυμερή διαλύονται αλλά μόνο σε θερμοκρασίες λίγο κατώτερες ή ανώτερες από το σημείο τήξεως του κρυστάλλου. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αντί διαλύσεως παρατηρείται μόνο διόγκωση. Τα πολυμερή με δομή πλέγματος δεν διαλύονται σε οποιαδήποτε θερμοκρασία αλλά διογκώνονται. Η διόγκωση είναι αξιόλογη, υπό την προϋπόθεση ότι η δομή του πλέγματος δεν είναι πολύ πυκνή και ο διαλύτης που εξετάζεται διαλύει το γραμμικό ανάλογο του πλέγματος.

Ο μηχανισμός διάλυσης των πολυμερών εξηγείται με πορεία δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο μια θερμικά ενισχυόμενη μετατόπιση ενός τμήματος των μορίων του πολυμερούς δημιουργεί ένα κενό χώρο που καταλαμβάνεται αμέσως από ένα ευκίνητο μόριο διαλύτη. Η συνέχιση αυτής της πορείας οδηγεί στη διόγκωση του πολυμερούς που λαμβάνει τη μορφή ογκώδους πήγματος. Η πορεία ελέγχεται από τη διάχυση και δεν είναι δυνατόν να επιταχυνθεί με ανάδευση. Επιτάχυνση είναι δυνατή με μεθόδους που αυξάνουν το ρυθμό διάχυσης.

Στο δεύτερο στάδιο το διογκωμένο πολυμερές μεταβάλλεται βαθμιαία σε διάλυμα. Η πορεία που ακολουθείται προβλέπει επιφανειακή απόσπαση μορίων πολυμερούς από το πήγμα και μεταφορά τους στη φάση του διαλύτη. Η μεταβολή αυτή είναι ανάλογη με τη διάλυση των μικρού μοριακού βάρους ενώσεων και επιταχύνεται με ανάδευση. Τα δυο αυτά στάδια δεν παρατηρούνται κατ' ανάγκη χωριστά. Είναι συνηθισμένη περίπτωση το να παρουσιάζεται ένα σωματίδιο με πλήρως διογκωμένα τα εξωτερικά του τμήματα, από τα οποία να έχει αρχίσει η πορεία της διάλυσης, ενώ στα εσωτερικά του τμήματα δεν έχει ακόμη εμφανιστεί διόγκωση.

Οι γενικοί κανόνες που διέπουν τη συμπεριφορά των πολυμερών έναντι των διαλυμένων ουσιών είναι :

α) Η τάση για διάλυση ευνοείται όταν υπάρχει μια χημική ομοιότητα ή μια ομοιότητα δομής μεταξύ διαλύτη και διαλυμένης ουσίας.

β) Διάλυση παρατηρείται όταν δυνάμεις που είναι δυνατόν να αναπτυχθούν ανάμεσα στα μόρια του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας, είναι ισχυρότερες από εκείνες που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του διαλύτη ή των μορίων της διαλυμένης ουσίας .

γ) Σε μια ομόλογη σειρά, και ως προς τον ίδιο διαλύτη, η διαλυτότητα μειώνεται όσο αυξάνει το μέγεθος του μορίου της διαλυμένης ουσίας.

Η πορεία της διαλύσεως ενός πολυμερούς σε ορισμένο διαλύτη διέπεται από τη θερμοδυναμική σχέση ελευθέρως ενέργειας :

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S$$

Σύμφωνα με τη σχέση αυτή παρατηρείται διάλυση όταν η ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης διαλύτη – διαλυμένης ουσίας είναι αρνητική. Με την προϋπόθεση ότι η εντροπία ανάμιξης είναι θετική, έπεται ότι το πρόσημο της ΔF καθορίζεται από το μέγεθος και το πρόσημο της θερμότητας ανάμιξης ΔH . Μπορούμε έτσι να διακρίνουμε δύο περιπτώσεις :

α) Θερμότητα ανάμιξης αρνητική :

Είναι φανερό ότι τότε η ΔF είναι αναγκαστικά αρνητική και επομένως παρατηρείται διάλυση. Η θερμότητα ανάμιξης λαμβάνει αρνητικές τιμές όταν παρατηρούνται θετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαλύτη και διαλυμένης ουσίας. Η περίπτωση είναι συνηθισμένη όταν αντιμετωπίζονται πολικά μόρια και ιδίως όταν είναι δυνατή η ανάπτυξη ισχυρών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας.

β) Θερμότητα ανάμιξης θετική :

Η διάλυση είναι δυνατή όταν η τιμή της ΔH είναι μικρότερη από την τιμή της ποσότητας ($T \cdot \Delta S$). Στη μονάδα του όγκου διαλύματος, η τιμή της θερμότητας ανάμιξης δίνεται από τον Hildebrand από τη σχέση :

$$\Delta H = u_1 * u_2 * (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Όπου : u = κλάσμα όγκου . Οι δείκτες 1 και 2 αναφέρονται στο διαλύτη και τη διαλυμένη ουσία αντίστοιχα.

δ = παράμετροι διαλυτότητας . Οι δείκτες 1 και 2 αναφέρονται στο διαλύτη και τη διαλυμένη ουσία αντίστοιχα.

Γενικά η ποσότητα δ^2 είναι η πυκνότητα ενέργειας συνοχής, που στην περίπτωση των μικρών μορίων, εκφράζεται ως θερμότητα εξάτμισης ανά μονάδα όγκου. Η ποσότητα δ δεν μπορεί να προσδιοριστεί με απευθείας μέτρηση στα πολυμερή. Έμμεσες μέθοδοι προσδιορισμού βασίζονται σε μελέτες διόγκωσης αραιών πλεγμάτων, μετρήσεις ιξώδους σε διάφορους διαλύτες, υπολογισμούς σταθερών μοριακής έλξης. Για τους διαλύτες, η εύρεση της παραμέτρου διαλυτότητας στηρίζεται συνήθως στη μέτρηση της θερμοκρασίας εξάτμισης. Είναι προφανές ότι η χρησιμότητα των παραμέτρων διαλυτότητας έγκειται στο γεγονός ότι αφού υπολογιστούν, τόσο για το διαλύτη, όσο και για το πολυμερές, επιτρέπουν την πρόβλεψη της διαλυτότητας του πολυμερούς στο διαλύτη. Για μια πρώτη εκτίμηση, και με την προϋπόθεση ότι δεν ασκούνται έντονες αλληλεπιδράσεις, αναμένεται διαλυτότητα όταν η διαφορά $(\delta_1 - \delta_2)$ έχει τιμή που είναι μικρότερη από 1.7 – 2.

Όπως ορίστηκαν, οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας αναφέρονται στην περίπτωση που δεν αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου, ή έντονες αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαλύτη και πολυμερούς. Η συνηθισμένη περίπτωση δεν είναι αυτή και για

μια πραγματική αντιμετώπιση οι διαλύτες διαχωρίζονται σε τρεις ομάδες, ανάλογα με την ισχύ των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζουν:

α) Ισχυρών δεσμών υδρογόνου: αλκοόλες, οξέα, αμίνες, αλδεΐδες

β) Μέση ισχύος δεσμών υδρογόνου: κετόνες, εστέρες, αιθέρες

γ) Ασθενών δεσμών υδρογόνου: υδρογονάνθρακες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, νιτρωμένοι υδρογονάνθρακες, νιτρίλια.

Ο διαχωρισμός των διαλυτών σε ομάδες καθιστά αναγκαίο τον προσδιορισμό της παραμέτρου διαλυτότητας του πολυμερούς σε κάθε ομάδα. Οι τιμές διαφέρουν από ομάδα σε ομάδα και για κάθε ομάδα είναι δυνατός ο προσδιορισμός μιας περιοχής τιμών για την παράμετρο διαλυτότητας ενός πολυμερούς. Το πολυμερές γενικά είναι διαλυτό σε όλους τους διαλύτες της εκάστοτε ομάδας, που έχουν τιμή παραμέτρου διαλυτότητας μέσα στην περιοχή των τιμών παραμέτρου διαλυτότητας του πολυμερούς. Με βάση την αρχή αυτή είναι δυνατή η πρόβλεψη της διαλυτότητας ενός πολυμερούς σε δεδομένο διαλύτη. Από μια σειρά διαλυτών που πληρούν την ανωτέρω απαίτηση, ως καλύτερος παρουσιάζεται εκείνος που έχει τιμή δ που βρίσκεται στο κέντρο της περιοχής τιμών δ του πολυμερούς. Η αξιοπιστία της μεθόδου είναι της τάξης του 95%.

3.8.3.2 Ταχύτητα εξάτμισης και περιοχή θερμοκρασιών βρασμού [5]

Η ταχύτητα εξάτμισης του διαλύτη εξαρτάται κυρίως από την ειδική του θερμότητα και είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την εκλογή μιας συγκεκριμένης ουσίας ως διαλύτη σε μια δεδομένη εφαρμογή. Υπάρχει ειδική συσκευή μέτρησης της ιδιότητας αυτής σε συνθήκες όμοιες με αυτές που επικρατούν κατά το στέγνωμα ενός επιστρώματος. Ένας πολύ απλός τρόπος είναι η μέτρηση του χρόνου εξάτμισης 0,5 ml του διαλύτη τοποθετημένου σε διηθητικό χαρτί WHATMAN No 1 σε σχέση με ένα πρότυπο διαλύτη. Επίσης και οι ατμοσφαιρικοί παράγοντες, οι οποίοι δεν είναι πάντοτε καθορισμένοι παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην ταχύτητα εξάτμισης του διαλύτη.

Για τον προσδιορισμό των σημείων βρασμού αποστάζονται 100 ml του διαλύτη ή του μίγματος αυτών και σημειώνονται οι θερμοκρασίες απόσταξης από τη στιγμή που θα φανεί η πρώτη σταγόνα αποστάγματος μέχρι να συμπληρωθούν 95 ml αυτού.

Υπάρχουν τρεις κατηγορίες διαλυτών, ανάλογα με το σημείο βρασμού: αυτοί με χαμηλό σημείο βρασμού (100 °C), μέτριο (100-150 °C) και υψηλό (150-200 °C). Οι πρώτοι προορίζονται κυρίως για προϊόντα που εφαρμόζονται με εκτόξευση με πιστόλι, οι δεύτεροι έχουν πιο ευρεία εφαρμογή και οι τρίτοι προορίζονται για να διατηρούν ρευστό το προϊόν για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα.

3.8.3.3 Λοιπές ιδιότητες των διαλυτών

α) Οι οργανικοί διαλύτες είναι, εκτός λίγων εξαιρέσεων, εύφλεκτοι.

Όταν η συγκέντρωση των ατμών τους στον αέρα υπερβεί μια ορισμένη τιμή, είναι δυνατό με τη παραγωγή φλόγας να αναφλεχθούν. Η ελάχιστη αυτή θερμοκρασία προσδιορίζεται σε ειδικές συσκευές σύμφωνα με πρότυπες μεθόδους και ονομάζεται σημείο ανάφλεξης με ανοιχτό ή κλειστό δοχείο ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη συσκευή.

Το σημείο ανάφλεξης μίγματος διαλυτών μπορεί να βρίσκεται μεταξύ των σημείων ανάφλεξης των καθαρών διαλυτών από τους οποίους αποτελείται, μπορεί όμως και να είναι κατώτερο.

Με μικρές προσθήκες χλωριωμένων υδρογονανθράκων, που δεν αναφλέγονται εύκολα, ανέρχεται το σημείο ανάφλεξης του μίγματος. Σε θερμοκρασίες αρκετά υψηλές είναι δυνατή η ανάφλεξη των ατμών του διαλύτη στον αέρα χωρίς τη χρήση γυμνής φλόγας.

Οι ιδιότητες αυτές των διαλυτών απαιτούν ιδιαίτερες προδιαγραφές και φροντίδα για την ασφαλή μεταφορά, φύλαξη και χρήση τους.

β) *Τοξικότητα*

Οι οργανικοί διαλύτες, ως πτητικές ενώσεις εξατμίζονται εύκολα και σχηματίζουν ατμούς που, αν εισπνευσθούν είναι ιδιαίτερα τοξικοί για τον άνθρωπο, πάνω από μια συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα. Επίσης είναι δυνατόν να προκαλέσουν δερματίτιδα (διαλύουν το φυσικό λίπος) και να εισχωρήσουν δια μέσου του δέρματος στον οργανισμό.

γ) *Ειδικό βάρος, χρώμα, υγρασία, οξύτητα, αλκαλικότητα, μη πτητικά συστατικά.*

Όλες οι παραπάνω ιδιότητες των διαλυτών παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη βιομηχανία χρωμάτων – βερνικιών και προσδιορίζονται σύμφωνα με συμβατικές καθορισμένες μεθόδους.

3.8.3.4 Πλαστικοποιητές

Αυτές είναι συνήθως υγρές (σπάνια στερεές) ουσίες, που προστίθενται σε προϊόντα που σχηματίζουν επιστρώματα με εξάτμιση του διαλύτη. Κάνουν το συνδετικό μέσο (πολυμερές) πιο μαλακό και εύκαμπτο και γενικά ευκολότερα κατεργάσιμο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι ουσίες αυτές δρουν σαν υψηλού σημείου βρασμού διαλύτες του πολυμερούς. Πρέπει να έχουν μοριακό βάρος τουλάχιστον 300, ώστε να μην εμφανίζουν πτητικότητα. Έτσι όμως εμφανίζονται δυσκολίες κατά τη διαλυτοποίηση, που ωστόσο μπορούν να ξεπεραστούν με ανύψωση της θερμοκρασίας ή με χρήση άλλων πτητικών διαλυτών.

Ο πλαστικοποιητής πρέπει να είναι χημικά σταθερός και με παράμετρο διαλυτότητας παρόμοια του πολυμερούς. Εάν υπάρχει τάση για κρυστάλλωση, τότε σύμφωνα με όσα έχουμε ήδη αναφέρει, θα πρέπει να υπάρχει ειδική αλληλεπίδραση για να επιτευχθεί διαλυτοποίηση. Ενδιαφέροντες πλαστικοποιητές στη βιομηχανία χρωμάτων είναι διάφοροι εστέρες, φθαλικοί, φωσφορικοί, λιπαρών

οξέων κ.λπ., η καμφορά, το καστορέλαιο, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες κηρών κ.λπ.

Ενότητα 3.9 Χρωστικές ύλες – πιγμέντα [5, 6]

3.9.1 Κατάταξη των πιγμέντων

Ο ορισμός των πιγμέντων, σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ 547 είναι :

“Χρωστική ύλη, γενικά σε μορφή λεπτών σωματιδίων, φυσική ή συνθετική, ανόργανη ή οργανική, πρακτικά αδιάλυτη στο φορέα στον οποίο διασπείρεται, που χρησιμοποιείται για τις οπτικές, προστατευτικές ή διακοσμητικές της ιδιότητες.”

Δηλαδή το πιγμέντο χρησιμοποιείται σε ανάμιξη με άλλες ουσίες για την επικάλυψη επιφανειών (δομικών υλικών, ξύλου, μετάλλων, πολυμερών, υφασμάτων κ.λπ.) προσφέροντας χρωματισμό, αδιαφάνεια, σκληρότητα, αντιδιαβρωτικές και άλλες προστατευτικές ιδιότητες π.χ. καλύτερη αντοχή σε διάφορες καιρικές συνθήκες, καλή ροή του μίγματος κ.λπ. Επίσης, κατά τη διασπορά του στη μάζα διαφόρων υλικών π.χ. πλαστικών, ελαστικών, σαπώνων κ.λπ. προκαλεί το χρωματισμό τους.

Η σύνδεση του πιγμέντος με την προς κάλυψη επιφάνεια γίνεται με τη βοήθεια κατάλληλων ουσιών, των συνδετικών μέσων, και δεν είναι απαραίτητη η ύπαρξη χημικής συγγένειας.

Τα πιγμέντα διαίρονται σε λευκά και έγχρωμα. Τα λευκά είναι αποκλειστικά ανόργανης φύσης, ενώ τα έγχρωμα μπορεί να είναι ανόργανα ή οργανικά. Τα ανόργανα μπορεί να προέρχονται κατευθείαν από τη φύση ή να παράγονται βιομηχανικά. Τα οργανικά παρασκευάζονται κατά κανόνα με συνθετικές μεθόδους στη βιομηχανία.

Στα ανόργανα πιγμέντα θα μπορούσαν να υπαχθούν και τα πληρωτικά.



Σαν πληρωτικά υλικά, σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ 547 θεωρούνται “ουσίες με μορφή σκόνης, πρακτικά αδιάλυτες στο φορέα συνήθως λευκές ή ελαφρά χρωματισμένες έχοντας δείκτη διάθλασης συνήθως μικρότερο του 1,7, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τις φυσικές ή χημικές τους ιδιότητες.”

Τα πληρωτικά μέσα διαφέρουν από τα πιγμέντα στη συμπεριφορά τους όταν διασπείρονται σε ένα οργανικό μέσο. Έχουν πολύ μικρή καλυπτική ικανότητα, είναι μικρής αξίας, αυξάνουν τον όγκο και το βάρος των τελικών προϊόντων, ελαττώνουν το κόστος του και με την παρουσία τους είναι δυνατόν να ελεγχθούν και να τροποποιηθούν ορισμένες φυσικές ιδιότητές τους, π.χ. λάμψη και ιξώδες.

Τα οργανικά πιγμέντα δεν μπορεί να είναι λευκά, καλύπτουν όμως όλο το χρωματικό φάσμα. Επίσης, αν και είναι στυλνότερα των ανόργανων, υστερούν σε ορισμένες άλλες φυσικές ιδιότητες.

Ο ερυθρός μόλυβδος, ο χρωμικός ψευδάργυρος, το άλας του μολύβδου και η σκόνη ψευδαργύρου είναι εξαιρετικής σημασίας σαν πιγμέντα για μεταλλικά αστάρια. Όταν διασκορπιστούν σε ακατέργαστα ή ελαφρώς κατεργασμένα λινέλαια, τα τρία αυτά πιγμέντα έχουν την ικανότητα να περιορίζουν τη διάβρωση του μαλακού χάλυβα και να λειτουργούν πολύ καλά σε σκουριασμένες επιφάνειες που έχουν τριφτεί με συρματόβουρτσες. Σε άλλα μέσα η αντοχή τους απέναντι σε σκουριασμένες επιφάνειες μειώνεται με τη μείωση των ποσοτήτων του διαθέσιμου ελαίου, αλλά όταν εφαρμοστούν πάνω σε χάλυβα, συνήθως αυτή διατηρείται και συχνά βελτιώνεται.

Ο χρωμικός ψευδάργυρος είναι το αναγνωρισμένο πιγμέντο για αστάρια για μη σιδηρούχα μέταλλα, και είναι επίσης ένα σημαντικό συστατικό ειδικών ασταριών, τα οποία χρησιμοποιούνται μερικές φορές σαν εναλλακτική λύση, για να έχουμε καλή πρόσφυση σε τέτοια μέταλλα που δεν έχουν προηγουμένως υποστεί κατάλληλη επεξεργασία.

Η αναλογία των προσμίξεων του χρωμικού καλίου στο χρωμικό ψευδάργυρο, μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στην αντιδιαβρωτική ικανότητα των χρωμάτων του χρωμικού ψευδαργύρου στο χάλυβα. Στην πραγματικότητα η προσθήκη χρωμικού καλίου σε αντιδιαβρωτικά χρώματα δεν είναι κάτι το ασυνήθιστο. Πυριτοχρωμικός μόλυβδος χρησιμοποιείται σε αστάρια που χρησιμοποιούνται σε κλιβάνους και στη βιομηχανία αυτοκίνητων, για να βελτιώσει την αντίσταση στη διάβρωση.

Ο φωσφορικός ψευδάργυρος και ο φωσφορικός χρωμικός ψευδάργυρος αποκτούν όλο και μεγαλύτερη σπουδαιότητα στα αντιδιαβρωτικά χρώματα. Η επιλογή του κατάλληλου φορέα πάνω στον οποίο θα χρησιμοποιηθούν τα πιγμέντα αυτά είναι πολύ σημαντική και μπορεί να επηρεάσει δραματικά την απόδοσή τους. Ο ερυθρός μόλυβδος είναι δυνατόν να επιταχύνει τη διάβρωση μη σιδηρούχων μετάλλων, αλλά το άλας του μολύβδου είναι μοναδικό στο να προσδίδει καλή πρόσφυση πάνω σε πρόσφατα γαλβανισμένες επιφάνειες με απουσία κατεργασίας

και θεωρείται ότι συμπεριφέρεται παρόμοια και σε άλλα μέταλλα αυτής της κατηγορίας.

Ασάρια που περιέχουν 93-95% σκόνη ψευδαργύρου κατά βάρος, σε μη σαπωνοποιούμενα μέσα, δίνουν θυσιαζόμενη προστασία σε καθαρό χάλυβα .

Πιγμένα για τελικά επιστρώματα επιλέγονται με βάση το χρώμα τους και μεγάλη προσοχή πρέπει να δοθεί στο ιξώδες και την πτητικότητα του επιλεγόμενου φορέα καθώς και την αντοχή σε ηλιακή ακτινοβολία, ιδιαίτερα αν η επίστρωση προορίζεται για εξωτερική χρήση. Αποφλοιούμενα πιγμένα σαν τα αλουμινίου και οξειδίου του σιδήρου, δίνουν τελικά επιστρώματα μικρότερης διαπερατότητας σε ατμούς και υγρασία από ότι τα συμβατικά πιγμένα και, ως εκ τούτου, συμβάλλουν σε καλύτερη προστασία.

3.9.2 Φυσικές ιδιότητες των πιγμένων

Σύμφωνα με όσα ήδη έχουμε αναφέρει τα πιγμένα που προορίζονται να αποτελούν μέρος ενός επιστρώματος θα πρέπει να του παρέχουν τα παρακάτω :

α) Χρωματισμό

β) Δυνατότητα κάλυψης προηγούμενων χρωματισμών της επιφάνειας

γ) Βελτίωση της πρόσφυσης

δ) Τροποποίηση της ρευστότητας του υγρού προϊόντος ή άλλων ιδιοτήτων σχετικών με τις μεθόδους εφαρμογής του .

Ένα πιγμένο είναι σε θέση να παρέχει όλες ή ορισμένες από τις παρακάτω ιδιότητες σε ένα επίστρωμα, εάν οι τιμές ορισμένων φυσικών ιδιοτήτων κυμαίνονται μεταξύ ορισμένων ορίων, που καθορίζονται από εθνικά ή διεθνή πρότυπα στα οποία γίνεται και αναφορά των πρότυπων μεθόδων μέτρησης των ιδιοτήτων αυτών.

Οι σπουδαιότερες από τις φυσικές αυτές ιδιότητες είναι οι παρακάτω :

α) Δείκτης διάθλασης, καλυπτική ικανότητα. Ο δείκτης διάθλασης ενός πιγμένου εξαρτάται από τη χημική του φύση. Η καλυπτική ικανότητα ενός επιστρώματος που περιέχει πιγμένα εξαρτάται από τις σχετικές τιμές του δείκτη διάθλασης κάθε πιγμένου και του συνδετικού μέσου.

Ο δείκτης διάθλασης των πιγμένων δεν είναι ποτέ μικρότερος από εκείνον του συνδετικού μέσου. Όσο μεγαλύτερη διαφορά υπάρχει μεταξύ δείκτη διάθλασης πιγμένου και φορέα, τόσο ο βαθμός διάχυσης του προσπίπτοντος φωτός θα είναι μεγαλύτερος και άρα η καλυπτική ικανότητα καλύτερη. Όταν ο δείκτης διάθλασης είναι ίδιος τότε δε γίνεται ανάκλαση του φωτός στην οριακή επιφάνεια πιγμένου-συνδετικού μέσου και το υπόστρωμα διακρίνεται έστω και αν το πιγμένο είναι έγχρωμο. Έτσι τα πληρωτικά υλικά με δείκτη διάθλασης (1,5-1,6) παραπλήσιο εκείνου των συνδετικών μεσών (1,4-1,6) δεν παρέχουν επαρκή καλυπτική ικανότητα και το σχηματιζόμενο επίστρωμα είναι διαφανές. Αιώρημά τους όμως στο νερό (που έχει μικρότερο δείκτη διάθλασης) παρουσιάζει θολότητα.

Αντίθετα, τα πραγματικά πιγμέντα έχουν αρκετά μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης, τόσο από τα οργανικά μέσα, όσο και από το νερό και τα πιγμέντα αυτά εμφανίζουν θολότητα, π.χ. το οξείδιο του τιτανίου, που είναι το σημαντικότερο από τα λευκά πιγμέντα, έχει δείκτη διάθλασης 2,7, δηλαδή σημαντικά μεγαλύτερο από το συνδετικό μέσο που το περιβάλλει, με αποτέλεσμα να παρέχει μεγαλύτερη καλυπτική ικανότητα. Δηλαδή στην περίπτωση αυτή γίνεται ανάκλαση του φωτός στην οριακή επιφάνεια πιγμέντου – συνδετικού μέσου.

Μια επιφάνεια κάτω από ένα επίστρωμα είναι ορατή εφόσον το επίστρωμα δε παρεμβαίνει στη δίοδο της φωτεινής ακτινοβολίας μέσα από αυτό. Η παρουσία όμως πιγμέντου στο επίστρωμα εμποδίζει τη δίοδο της φωτεινής ακτινοβολίας είτε με απορρόφηση και διάχυση, είτε μόνο με διάχυση, με αποτέλεσμα να μην είναι πλέον ορατό το υπόστρωμα.

Η τιμή του συντελεστή απορρόφησης και επομένως η καλυπτική ικανότητα εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, από τη σχέση δείκτη διάθλασης πιγμέντου και περιβάλλοντος μέσου, από το μέγεθος και σχήμα των σωματιδίων, την κατανομή μεγέθους, το βαθμό διασποράς και τη συγκέντρωση. Η καλυπτική ικανότητα θα εξαρτάται βεβαίως και από τη δυνατότητα που έχει το πιγμέντο να απορροφά το φως. Τα λευκά πιγμέντα ανακλούν όλο το προσπίπτον φως, τα μαύρα το απορροφούν όλο, ενώ τα έγχρωμα ένα μέρος.

Η καλυπτική ικανότητα ενός χρώματος επιφάνειας εκφράζεται με τον αριθμό των m^2 που καλύπτονται από ένα λίτρο χρώματος, ώστε να παρέχεται πλήρης κάλυψη. Η καλυπτική ικανότητα πιγμέντου εκφράζεται με τον αριθμό των m^2 που καλύπτονται από ένα λίτρο πιγμέντου, διεσπαρμένου στο τελικό προϊόν και εφαρμοσμένου σε τέτοια ποσότητα, ώστε να καλύπτει μόλις κάθε προηγούμενο χρωματισμό της επιφάνειας.

Κανονικά θα πρέπει μια επίστρωση χρώματος επιφάνειας να καλύπτει οποιαδήποτε άλλη απόχρωση της επιφάνειας. Για το σκοπό αυτό συνήθως χρειάζεται να εφαρμόσουμε δύο επιστρώσεις. Οποσδήποτε το πάχος του επιστρώματος δε πρέπει να είναι μεγαλύτερο από το απαραίτητο για να δίνει στην επιφάνεια προστασία, χρωματισμό, λεία και απαλή υφή. Συνήθως αρκεί πάχος επιστρώματος 25 – 100 μm .

β) Μέγεθος των σωματιδίων. Το μέγεθος των σωματιδίων ενός πιγμέντου καθορίζει και το μέγεθος της ανάκλασης του προσπίπτοντος φωτός. Το ιδανικό μέγεθος των σωματιδίων θα πρέπει να είναι τέτοιο, ώστε η διάμετρός τους να είναι το μισό περίπου των μήκων κύματος της ορατής ακτινοβολίας, δηλαδή 0,2–0,4 μm , ώστε να μη γίνεται το επίστρωμα διαφανές, (όταν τα σωματίδια είναι πολύ μικρά), αλλά ούτε και να δημιουργεί προβλήματα στην ομαλότητα της επιφάνειας (όταν τα σωματίδια είναι πολύ μεγάλα).

Τα σωματίδια του πιγμέντου δεν έχουν ομοιόμορφο μέγεθος, αλλά αυτό κυμαίνεται γύρω από μια μέση τιμή. Συνήθως η διάμετρος των σωματιδίων των

πιγμέντων αρχίζει από το 0,01 μm και προχωρά στα 1, 2, 3 κ.λπ. μm , ενώ στα πληρωτικά υλικά μπορεί να φτάσει μέχρι τα 50 μm . Συνήθως, η μεγαλύτερη ποσότητα του πιγμέντου έχει σωματίδια με διάμετρο, που βρίσκεται κοντά σε μια μέση τιμή και μόνο σε πολύ μικρό ποσοστό σωματίδια με ακραίες τιμές μεγέθους.

Το μέγεθος των σωματιδίων του πιγμέντου έχει επίδραση σε μια ή περισσότερες ιδιότητες του τελικού προϊόντος, όπως: στιλπνότητα, καλυπτική ικανότητα, σταθερότητα κ.λπ. Ακόμα, επηρεάζει και την ικανότητα ρευστότητας του τελικού προϊόντος. Είναι λοιπόν απαραίτητο οι βιομηχανίες παρασκευής πιγμέντων να φροντίζουν να κρατούν σταθερό το μέγεθος σωματιδίων στα προϊόντα τους. Καθορίζει ακόμη την έκταση της επιφάνειας του πιγμέντου.

Η επιφάνεια των σωματιδίων των πιγμέντων παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην αλληλεπίδρασή τους με το περιβάλλον μέσον ή και μεταξύ τους. Στην περίπτωση αλληλεπίδρασής τους με το περιβάλλον μέσον, το πιγμέντο θα έχει συγγένεια με το φορέα, οπότε διαβρέχει εύκολα ή ακόμη είναι δυνατόν να αντιδρά με άλλα συστατικά που προστίθενται στο φορέα π.χ. στεγνωτικά, και αυτό είναι ανεπιθύμητο. Από την αλληλεπίδραση αυτή του πιγμέντου με το περιβάλλον μέσο (π.χ. απορρόφηση τμημάτων μεγαλομορίων) επηρεάζονται ιδιότητες όπως το ιξώδες, η χαρακτηριστική ροή, η σταθερότητα διασποράς κ.λπ. Στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων του πιγμέντου μεταξύ τους δημιουργούνται συσσωματώματα που παρουσιάζουν αντίσταση στη διαβροχή από το συνδετικό μέσο και τη διασπορά με αποτέλεσμα τη χειροτέρευση των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος. Πάντως, η ικανότητα διασποράς του πιγμέντου στα διάφορα μέσα βελτιώνεται με προσθήκη κατάλληλων μέσων διασποράς.

Η ευκολία με την οποία τα πιγμέντα απορροφούν την υγρασία της ατμόσφαιρας τα χωρίζει σε υδρόφοβα και υδρόφιλα. Πριν τη διαβροχή των σωματιδίων του πιγμέντου με οργανικά μέσα θα πρέπει η υγρασία και ο αέρας, που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια των σωματιδίων να απομακρυνθούν, διαφορετικά η διασπορά θα είναι ασταθής. Ιδιαίτερα στα υδρόφιλα πιγμέντα, που πρόκειται να σχηματίσουν διασπορά σε οργανικά μέσα, γίνεται προηγουμένως κατεργασία της επιφάνειας με επιφανειακά δραστικό μέσο, για να μεταβληθούν τα σωματίδια σε υδρόφοβα. Ακόμη είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και άλλου είδους μέσα, όπως οξείδια μετάλλου για βελτίωση της ικανότητας διασποράς.

γ) Σχήμα των σωματιδίων και κρυσταλλικότητα των πιγμέντων. Το σχήμα των σωματιδίων είναι δυνατόν να λάβει διάφορες μορφές όπως: σφαιρικό, κυβικό, ακανόνιστο με ράβδους ή λάμες και επηρεάζει την καλυπτική ικανότητα καθώς και άλλες ιδιότητες του τελικού προϊόντος π.χ. ροή, καθίζηση, επίπλευση κ.λπ. Συνήθως ακολουθεί τη μορφή των κρυστάλλων του υλικού. Η κρυσταλλική μορφή των πιγμέντων επηρεάζει την απόχρωση και τη χρωστική δύναμη των τελικών προϊόντων. Παρουσιάζουν μεγαλύτερη χρωστική ικανότητα αν βρίσκονται σε μορφή μικροκρυστάλλων παρά σε μεγαλύτερους.

Εάν η κρυσταλλική κατάσταση είναι ασταθής είναι δυνατόν με τις μετέπειτα διεργασίες π.χ. θέρμανση, επίδραση διαλυτικών μέσων κ.λπ., να μεταπέσουν σε άλλη σταθερότερη κατάσταση και αυτό επηρεάζει αρνητικά τη σταθερότητα του τελικού προϊόντος. Είναι λοιπόν απαραίτητο τα πιγμέντα να κυκλοφορούν στη σταθερή κρυσταλλική μορφή τους.

δ) Χρωστική δύναμη. Αυτή αναφέρεται στα χρωματιστά πιγμέντα και είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μικρότερη ποσότητα πιγμέντου χρειάζεται για να αποκτήσει το τελικό προϊόν την επιθυμητή απόχρωση. Συνήθως τα χρώματα επιφάνειας περιέχουν λευκά πιγμέντα και εφόσον είναι επιθυμητή μια συγκεκριμένη απόχρωση, προστίθεται στη κατάλληλη ποσότητα και το χρωματιστό πιγμέντο. Η χρωστική δύναμη ενός πιγμέντου σχετίζεται με αυτήν ενός πρότυπου πιγμέντου παρόμοιας απόχρωσης με τον παρακάτω τρόπο :

“Η απαιτούμενη ποσότητα του εξεταζόμενου πιγμέντου για μια συγκεκριμένη απόχρωση είναι ίση με την απαιτούμενη ποσότητα του πρότυπου προς την χρωστική δύναμη του εξεταζόμενου πιγμέντου”.

Η σύγκριση των αποχρώσεων γίνεται σε επιστρώματα ικανού πάχους ώστε να καλύπτεται εντελώς το υπόστρωμα και η χρωστική δύναμη να είναι ανεξάρτητη της καλυπτικής ικανότητας.

ε) Ειδικό βάρος. Το ειδικό βάρος εκφράζεται με το λόγο του βάρους του πιγμέντου σε gr προς τον καθαρό όγκο (V) των σωματιδίων του πιγμέντου. Για οικονομικούς λόγους είναι καλύτερο συνήθως το πιγμέντο με μικρό ειδικό βάρος γιατί αγοράζεται κατά βάρος, ενώ το τελικό προϊόν πωλείται κατ' όγκο.

Συσσωματώματα πιγμένων καθιζάνουν γρηγορότερα όσο μεγαλύτερο είναι το ειδικό βάρος σε σχέση με το φορέα. Οι τιμές του ειδικού βάρους χρησιμοποιούνται για υπολογισμούς όγκων, π.χ. η συγκέντρωση πιγμέντου κατ' όγκο Polyvinyl chloride (PVC) επηρεάζει ένα σημαντικό αριθμό ιδιοτήτων του επιστρώματος, όπως τη στιλπνότητα και τη διαπερατότητα. Σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ 547 η συγκέντρωση πιγμέντου ορίζεται ως: “η αναλογία όγκου των πιγμένων και των πληρωτικών υλικών στο σύνολο του όγκου των μη πτητικών υλών”.

Σύμφωνα με το ίδιο πρότυπο η κρίσιμη συγκέντρωση πιγμέντου κατ' όγκο Chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) είναι η συγκεκριμένη τιμή του PVC για την οποία ο κενός χώρος και μόνο αυτός μεταξύ στερεών σωματιδίων, τα οποία πρακτικά βρίσκονται σε επαφή, καταλαμβάνεται από συνδετικό μέσο. Πέραν αυτής της συγκεκριμένης για κάθε σύστημα τιμής, ορισμένες ιδιότητες μεταβάλλονται αισθητά σε σχέση με το PVC.

στ) Διαλυτότητα του πιγμέντου. Ορισμένα πιγμέντα όπως π.χ. οργανικά κόκκινα πιγμέντα (PARANITRANILINE RED) έχουν την τάση να διαλύονται λίγο σε ορισμένους διαλύτες. Έτσι, αν σε μια επιφάνεια που είναι καλυμμένη με κόκκινο επίστρωμα

τοποθετηθεί ένα λευκό υπόστρωμα είναι δυνατό αυτό να χρωματισθεί ροζ. Αυτό οφείλεται στο ότι μια μικρή ποσότητα του κόκκινου πιγμέντου διαλύθηκε στο διαλύτη του λευκού προϊόντος. Πάντως, με εξαίρεση ορισμένα οργανικά πιγμέντα, η διαλυτότητα των πιγμένων στο νερό και τους οργανικούς διαλύτες είναι ασήμαντη.

ζ) Αντοχή στο φως. Είναι δυνατόν οι εντονότερες σε ενέργεια ακτινοβολίες του ηλιακού φωτός, δηλαδή οι υπεριώδεις, όταν απορροφηθούν από ορισμένα μόρια των πιγμένων να προκαλέσουν διάσπαση χημικών δεσμών και μεταβολή της χημικής φύσης του πιγμένου με αποτέλεσμα να αποχρωματίζεται το επίστρωμα.

Όταν το πιγμένο είναι αρκετά σταθερό ώστε να απορροφά υπεριώδη ακτινοβολία χωρίς όμως να γίνεται διάσπαση δεσμών, τότε δρα προστατευτικά για τα άλλα υλικά π.χ. το συνδετικό μέσο. Σε κάθε περίπτωση όμως θα πρέπει να προσδιορίζεται η αντοχή των πιγμένων στο φως (υπάρχουν γι αυτό πρότυπα), καθώς και η διάρκεια ζωής του επιστρώματος. Εκτός από τη χημική τους φύση, παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων τους, η κρυσταλλική τους κατάσταση καθώς και το περιβάλλον, επηρεάζουν την αντοχή στο φως.

η) Αντοχή στη θερμότητα. Αυτή έχει άμεση σχέση με τη χημική φύση του πιγμένου και ενδιαφέρει για εφαρμογές όπου επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες. Για θερμοκρασίες υψηλότερες των 120 °C απαιτείται προσεκτική επιλογή του πιγμένου.

Χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στη χημική συμπεριφορά του πιγμένου. Θα πρέπει να μην αντιδρά με τα υλικά που θα αναμιχθεί σε διάφορους ατμοσφαιρικούς παράγοντες.

Ενότητα 3.10 Πρόσθετα χρωμάτων – βερνικιών [2]

Ένα χρώμα σπάνια αποτελείται από ένα μόνο πιγμένο διασκορπισμένο σε διάλυμα ενός φορέα. Για τον ένα ή τον άλλο λόγο, μικρές ποσότητες από βοηθητικά υλικά καλούμενα «πρόσθετα» εμπεριέχονται στο χρώμα.

Τα παλαιότερα, και ακόμη και σήμερα, πιο σημαντικά πρόσθετα είναι οι ξηραντές (στεγνωτικά) οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε όλα τα ξηραινόμενα χρώματα και σε αρκετά χρώματα που χρησιμοποιούνται σε κλιβάνους, που περιέχουν σκληρυνόμενα έλαια. Τα στεγνωτικά μέσα έχουν σκοπό να επιταχύνουν την οξειδωση και τον πολυμερισμό των ξηραινόμενων λαδιών. Είναι συνήθως άλατα μετάλλων (Co, Pb, Mn, Ca) με ρητινικά, ναφθενικά και αλειφατικά μονοκαρβονικά οξέα, διαλυτά στα λαδιά, προστίθενται σε μικρές ποσότητες και δρουν σαν καταλύτες. Τα άλατα του κοβαλτίου προστίθενται σε ποσότητα 0,08-1% και επιφέρουν ένα γρήγορο στέγνωμα στην επιφάνεια του υμένα, ενώ στο εσωτερικό

του υμένα το στέγνωμα γίνεται με βραδύτερο ρυθμό. Τα άλατα μολύβδου προστίθενται σε ποσότητα 0,5-0.6% και συντελούν στο στέγνωμα του υμένα, από το εσωτερικό του. Τα άλατα του μαγγανίου διευκολύνουν το ομοιόμορφο στέγνωμα και προστίθενται σε ποσότητες 0,15–0,25%. Τα άλατα του ασβεστίου έχουν το πλεονέκτημα να μην είναι δηλητηριώδη.

Οι αντιοξειδωτές έχουν μεγάλη σημασία στο να προλαμβάνουν τη δημιουργία υμένα σε δοχεία εμπεριέχοντα χρώματα, αλλά πρέπει να ληφθεί μέριμνα ώστε να μην έχουν αρνητική επίδραση στις ξηραντικές ιδιότητες του χρώματος. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται συνήθως ίχνη αντιοξειδωτικών μέσων φαινολικής φύσης. Οι αντιοξειδωτές χρησιμοποιούνται επίσης για να ελαττώσουν την οξείδωση του πλεονάζοντος χρώματος που κυλάει από τελείως εμβαπτισμένα στο χρώμα αντικείμενα, πίσω στο δοχείο εμβάπτισης.

Άλλα πρόσθετα όπως το βενζοϊκό ή κροτανικό οξύ, όταν προστίθενται σε μικρές ποσότητες στα χρώματα, όπου το συνδετικό μέσον είναι ξηραίνόμενα λάδια και συνδετικές ρητίνες, διευκολύνουν το σχηματισμό λείας επιφάνειας. Στην περίπτωση συνθετικών ρητινών και νιτροκυτταρίνης το ίδιο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται με προσθήκη παχύρρευστων διαλυτικών, κυρίως γλυκολικού αιθέρα.

Επειδή το ειδικό βάρος των πιγμένων είναι μεγαλύτερο από εκείνο του υπόλοιπου μέσου, είναι δυνατόν τα εναπομείναντα σχηματιζόμενα συσσωματώματα να καθιζάνουν. Αυτό αποφεύγεται με προσθήκη υλών που δρουν σαν προστατευτικά κολλοειδή, όπως η λεκιθίνη, ή υλών με μεγάλη ειδική επιφάνεια, όπως ο μπετονίτης.

Βιβλιογραφία

1. Davies AG: "Organotin Chemistry", Wiley-VCH, New York, 2004
2. <http://en.wikipedia.org>
3. Omae I: "Organotin antifouling paints and their alternatives", Appl Organometal Chem, 17:81-105, 2003
4. www.hellaskps.gr
5. portal.tee.gr
6. <http://solvents.americanchemistry.com>
7. www.protesol.gr
8. library.tee.gr
9. Graco Technical Communications Department: «Fluid Types: Paints and other Coatings», Minneapolis, 1995
10. <http://www.sciencedaily.com>
11. Adrie Winkelaar: «Coatings Basics», European Coatings Tech Files, Σεπτέμβριος 2009
12. <http://shiphullperformance.org>
13. Αιμ. Γ. Κορωναίος, Γ. Ι. Πουλάκος: «Τεχνικά Υλικά», Τόμος 4, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2006.
14. <http://www.coatingengineer.com>

Κεφάλαιο 4^ο: Προετοιμασία της χαλύβδινης επιφάνειας και μέθοδοι βαφής και επικάλυψης με αντιδιαβρωτικά χρώματα

Ενότητα 4.1 Σημασία του καθαρισμού των επιφανειών

[1, 2]

Για την επίστρωση του κατάλληλου χρώματος και τη σωστή πρόσφυση τούτου στη μεταλλική επιφάνεια, απαιτείται η κατάλληλη προετοιμασία του υποστρώματος (της ανώτερης επιφάνειας του ελάσματος), σύμφωνα πάντοτε με τις ισχύουσες διεθνείς προδιαγραφές. Η προετοιμασία αυτή επιτυγχάνεται με διάφορες μεθόδους οι οποίες απομακρύνουν παλαιά χρώματα και στρώματα σκουριάς από την επιφάνεια του ελάσματος και το αφήνουν καθαρό για την επίστρωση του νέου χρώματος.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα που τονίζει τη σημασία του σωστού καθαρισμού και της σωστής προετοιμασίας των επιφανειών, αποτελεί το γεγονός ότι, περίπου το 90% των αστοχιών βαφής οφείλεται σε προβλήματα της προετοιμασίας των επιφανειών και μόνο το 10% σε άλλους λόγους (ποιότητα χρωμάτων, εφαρμογή της βαφής, κ.λπ.)

Καθαρισμός και προετοιμασία των επιφανειών (surface preparation) ονομάζεται η διαδικασία απομάκρυνσης όλων των ξένων σωμάτων και ουσιών από μια επιφάνεια και η δημιουργία των κατάλληλων συνθηκών για τη σωστή πρόσφυση των προστατευτικών επιστρωμάτων.

Ενότητα 4.2 Γενικά για την προετοιμασία της επιφάνειας [9]

Η κατάλληλη προετοιμασία μιας μεταλλικής επιφάνειας είναι εξαιρετικής σπουδαιότητας για την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής της εγκατάστασης που πρόκειται να βαφεί. Λέγοντας προετοιμασία επιφάνειας εννοούμε την εις βάθος απομάκρυνση όλων των ακαθαρσιών (όπως η σκόνη, η σκουριά, τα διάφορα λίπη, τα διαλυόμενα άλατα και οποιοδήποτε άλλο ξένο σωματίδιο), οι οποίες επιδρούν στην αποδοτικότητα του συστήματος βαφής. Ως ξένα σωματίδια εννοούμε τα διάφορα διαλυτά άλατα του νερού και τα κατάλοιπα

από τις ηλεκτροσυγκολλήσεις τα οποία μπορούν να αφαιρεθούν μόνο με πλύσιμο της επιφάνειας.

Μόνο όταν η χαλύβδινη επιφάνεια προετοιμαστεί έτσι ώστε να μας εξασφαλίσει καλή και σταθερή πρόσφυση του συστήματος βαφής, τότε είναι σίγουρη η μεγάλης διάρκειας προστασία της επιφάνειας από τους παράγοντες της οξειδωσης, καθόσον τα προϊόντα της διάβρωσης και οι ακαθαρσίες δημιουργούν τοπικά γαλβανικά στοιχεία, με συνέπεια την επιτάχυνση της καταστροφής του συστήματος βαφής.

Η ισχυρή πρόσφυση του επιστρώματος στη χαλύβδινη επιφάνεια απαιτεί τον πλήρη καθαρισμό της επιφάνειας και την ελαφριά τράχυνση της επιφάνειας του προστατευόμενου χάλυβα, εφόσον η ελαφριά αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας σημαίνει αύξηση της επιφάνειας επαφής με συνέπεια την καλύτερη πρόσφυση του συστήματος βαφής. Γενικά το σύστημα βαφής και η προετοιμασία της επιφάνειας βρίσκονται πάντα σε αλληλεξάρτηση, και η σημασία της κατάλληλης προετοιμασίας της επιφάνειας δεν μπορεί να υπερτονισθεί.

Στη βιομηχανία της δημιουργίας και της συντήρησης των πάσης φύσεως κατασκευών χρησιμοποιούνται οι πιο κάτω μέθοδοι προετοιμασίας των προς βαφή επιφανειών:

- Απολίπανση (Degreasing).
- Απομάκρυνση του στρώματος οξειδίων ή της καλαμίνας (millscale) με έκθεση στο εξωτερικό περιβάλλον [removal of mill scale (oxide layer) by weathering].
- Μηχανικός καθαρισμός (mechanical cleaning).
- Καθαρισμός με φλόγα (flame cleaning).
- Καθαρισμός με εμβάπτιση σε οξέα (pickling).
- Καθαρισμός με κύριες και εναλλακτικές μεθόδους ψηγματοβολής (blast cleaning).

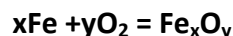
Ενότητα 4.3 Απολίπανση (degreasing) [3, 6]

Η διαδικασία της απολίπανσης περιλαμβάνει την απομάκρυνση μεγάλων ποσοτήτων λίπους και λαδιών, όσο είναι δυνατό, με την μέθοδο της απόξεσης. Στη συνέχεια απομακρύνονται οι διάφορες παραμένουσες ουσίες με τη χρήση οργανικών διαλυτικών ή απορρυπαντικών σε υδατική διάλυση (συνδυασμένων μερικές φορές με γαλακτοποιημένα οργανικά διαλυτικά). Η απομάκρυνση κάθε ίχνους λίπους ή λαδιού από την επιφάνεια που πρόκειται να βαφεί κρίνεται απολύτως απαραίτητη, διότι τα λίπη θα χαλάσουν την πρόσφυση του συστήματος βαφής και θα προκαλέσουν ανομοιογένεια στην επιφάνεια με αποτέλεσμα να αυξηθεί η πιθανότητα πρόκλησης διάβρωσης με βελονισμούς.

Τα οργανικά διαλυτικά που χρησιμοποιούνται για τον παραπάνω σκοπό είναι: ακετόνη, αλκοόλες, βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλένιο, τριχλωροαιθυλένιο, τετραχλωράνθρακας, χλωρομεθυλένιο και επιλέγονται ανάλογα με το είδος της μεταλλικής επιφάνειας και το οικονομικό σκέλος της εργασίας. Ήδη από τη φάση αυτή αρχίζουν τα προβλήματα για την υγεία των εργαζομένων, εφόσον τα περισσότερα από τα προαναφερθέντα απολιπαντικά προϊόντα είναι επικίνδυνα ή πολύ επικίνδυνα.

Ενότητα 4.4 Απομάκρυνση του στρώματος οξειδίων ή της καλαμίνας (millscale) με έκθεση στο εξωτερικό περιβάλλον [4, 5]

Κατά τη διάρκεια της παραγωγής θερμικά ανοπτημένων χαλύβδινων ελασμάτων ο θερμός χάλυβας αντιδρά με το O_2 και σχηματίζει οξείδια κατά την αντίδραση:



Τα σχηματιζόμενα υπό μορφή στρώματος οξείδια είναι τα : Fe_2O , Fe_3O_4 , FeO . Αυτό το στρώμα οξειδίων που ποικίλλει σε πάχος και σύνθεση ανάλογα με τη θερμοκρασία έλασης και το μέγεθος του χάλυβα ονομάζεται καλαμίνα (millscale). Η καλαμίνα (millscale) είναι λοιπόν η επιφανειακή οξείδωση που παρουσιάζουν τα ελάσματα, δοκάρια, σωλήνες κ.λπ. όταν εξέρχονται καινούρια από τα έλαστρα του εργοστασίου παραγωγής (σκωρία ελάστρου). Είναι χρώματος μαύρου και είναι αρκετά σκληρή. Ο λόγος που πρέπει να αφαιρείται είναι ότι, εξαιτίας των διαφόρων ραγισμάτων στο στρώμα της καλαμίνας, η οξείδωση εισχωρεί στο εσωτερικό του μετάλλου, με αποτέλεσμα τη διάβρωση του. Η περαιτέρω οξείδωση της καλαμίνας της δίνει τη μορφή μιας κίτρινης πούδρας και στο επόμενο στάδιο της οξείδωσης η παρουσία αυτής της κίτρινης πούδρας γίνεται εντονότερη με την ταυτόχρονη απολέπιση (ξεφλούδισμα) του στρώματος της καλαμίνας.

Η μέθοδος απομάκρυνσης της καλαμίνας με τη βοήθεια των καιρικών συνθηκών είναι η παλαιότερη και απαιτεί την έκθεση των ελασμάτων στο ανοιχτό περιβάλλον.

Αν αυτό συμβαίνει και κατά την ανέγερση του πλοίου, η διαδικασία ονομάζεται «δόμηση στη σκουριά» (building in the rust). Κατά τη διάρκεια της «δόμησης στη σκουριά» ενός πλοίου, οι επιφάνειες των ελασμάτων προσβάλλονται από άλατα της θάλασσας μεταφερόμενα με τον αέρα. Τα άλατα αυτά δεν απομακρύνονται τελείως με χειρονακτικές μεθόδους καθαρισμού (ματσακόνι, βούρτσες) και η παραμονή τους είναι καταστροφική για το σύστημα βαφής που θα χρησιμοποιηθεί.

Αν η καλαμίνα δεν απομακρυνθεί από την χαλύβδινη επιφάνεια τότε, λόγω της κακής πρόσφυσής της στο μεταλλικό υπόστρωμα, το χρώμα χάνει πιο σύντομα την πρόσφυσή του στην επιφάνεια και, λόγω της διαφοράς δυναμικού μεταξύ της καλαμίνας και του χάλυβα, δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο και η καταστροφή του συστήματος βαφής επιταχύνεται. Έτσι λοιπόν, χειρονακτικές μέθοδοι καθαρισμού χαλύβδινων επιφανειών δεν προτείνονται, όταν το σύστημα βαφής πρόκειται να εκτεθεί σε θαλάσσιο περιβάλλον, όπως είναι τα ναυπηγεία.

Ενότητα 4.5 Μηχανικός τρόπος προετοιμασίας (mechanical cleaning)

4.5.1 Καθαρισμός με εργαλεία χειρός [8]

Η απολίπανση των επιφανειών, όπου είναι απαραίτητη, θα έπρεπε πάντα να προηγείται του καθαρισμού με εργαλεία χειρός. Κοινώς χρησιμοποιούμενα εργαλεία καθαρισμού είναι τα ματσακόνια (chipping hammers), κοπίδια (scrapers), μηχανήματα εξομάλυνσης (chisels) κ.α. Όταν η επιφάνεια έχει απελευθερωθεί από την χαλαρώς προσκολλημένη σκουριά, το χαλαρό χρώμα και τις διάφορες ακαθαρσίες, βουρτσίζεται με συρματοβούρτσες ή τρίβεται με αποξεστικές ουσίες (σμουριδόπανα).

Στη συνέχεια, αφαιρείται η σκόνη με καθαρό πεπιεσμένο αέρα ή με μια μαλακιά βούρτσα. Το πρώτο στρώμα βαφής πρέπει να επιχρισθεί όσο το δυνατόν γρηγορότερα μετά τον καθαρισμό της επιφάνειας.

Ο καθαρισμός με εργαλεία χειρός είναι κατάλληλος μόνο για την απομάκρυνση της χαλαρής σκουριάς, της χαλαρής καλαμίνας, των φυλλιδίων μπογιάς και άλλων επιφανειακών ακαθαρσιών. Χρησιμοποιείται για τοπικές επισκευές ή σε μέρη του πλοίου απρόσιτα στο μηχανικό καθαρισμό και στον καθαρισμό με ψηγματοβολή, επειδή είναι μια διαδικασία πολύ πιο έντονη και ποιοτικώς κατώτερη.

4.5.2 Μηχανικός καθαρισμός με χρήση ηλεκτροκίνητων εργαλείων [9]

Η απολίπανση, όπου αυτή χρειάζεται, θα έπρεπε να προηγείται του μηχανικού καθαρισμού με εργαλεία, ο οποίος εκτελείται μέσω αεροκίνητων μηχανημάτων, είτε με πρόσκρουση, είτε με περιστροφή, είτε με συνδυασμό και των δύο. Τα συνηθισμένα εργαλεία καθαρισμού κρούσης είναι σφύρες σμίλευσης/απολέπισης, ενώ τα εργαλεία καθαρισμού περιστροφής είναι ευθείες ή κάθετες μηχανές. Τονίζεται ότι πρέπει να αποφεύγεται ο παρατεταμένος διάρκειας καθαρισμός με περιστροφικά εργαλεία, γιατί οδηγεί σε εξαιρετικά λεία επιφάνεια, με αποτέλεσμα να μειώνεται η πρόσφυση του χρώματος στο μέταλλο. Μετά το μηχανικό καθαρισμό με εργαλεία, ακολουθεί η απομάκρυνση της σκόνης και κατόπιν όσο το δυνατόν γρηγορότερα η επίχρωση του πρώτου στρώματος βαφής.

Προφανώς ο μηχανικός καθαρισμός με εργαλεία είναι λιγότερο χρονοβόρος και δίνει καλύτερα αποτελέσματα από το χειρονακτικό μηχανικό καθαρισμό. Είναι όμως ακριβότερος από τον καθαρισμό με ψηγματοβολή, ιδίως για μεγάλες επιφάνειες. Επίσης, εκτός των εργαλείων περιστροφικής κρούσης, με το μηχανικό καθαρισμό επιτυγχάνεται στην καλύτερη περίπτωση μερική απομάκρυνση της καλαμίνας.

Για τους παραπάνω λόγους ο μηχανικός καθαρισμός με εργαλεία χρησιμοποιείται κυρίως για τοπικές επισκευές, απομάκρυνση σκουριάς μικρών περιοχών, επεξεργασία κατεστραμμένων ή καμένων περιοχών και ραφών συγκόλλησης (welding seams).

Παράλληλα, σύμφωνα με το ISO 8501, κανονισμοί με λεπτομερείς περιγραφές και κατάλληλα φωτογραφικά παραδείγματα ορίζουν βαθμούς προετοιμασίας επιφανειών που έχουν υποστεί μηχανικό καθαρισμό (St), ως εξής:

- **St 2:** Λεπτομερής καθαρισμός με εργαλεία χειρός ή εργαλεία ισχύος. Όταν η επιφάνεια εξετάζεται χωρίς μεγέθυνση, πρέπει να είναι απαλλαγμένη από ορατά λάδια, λίπη, και ελαφρώς προσκολλημένη καλαμίνα, επιστρώματα βαφής και ξένα υλικά.
- **St 3:** Πολύ λεπτομερής καθαρισμός με εργαλεία χειρός ή με εργαλεία ισχύος. Ισχύει ό,τι ισχύει και για το βαθμό προετοιμασίας **St 2**, με τη διαφορά ότι τώρα η επιφάνεια θα υποστεί πιο λεπτομερή προετοιμασία ώστε να αποκτήσει μια μεταλλική λάμψη.

Υπάρχει, επίσης και ο βαθμός προετοιμασίας **St 1**, ο οποίος αναφέρεται σε επιφάνειες ακατάλληλες για βαφή.

Ενότητα 4.6 Καθαρισμός με φλόγα (flame cleaning) [9]

Κατά τη διαδικασία αυτή, φλόγα οξυγόνου-ακετυλενίου (ή προπανίου) πέφτει στη χαλύβδινη επιφάνεια και η θερμική διαστολή που πραγματοποιείται μεταξύ του χάλυβα και της καλαμίνας ή της σκουριάς προκαλεί την απομάκρυνση των τελευταίων.

Η ταχύτητα της φλόγας πάνω στη χαλύβδινη επιφάνεια εξαρτάται από την κατάσταση της επιφάνειας και δύναται να ποικίλλει μεταξύ των τιμών 1 έως 5 m/min. Χαμηλές ταχύτητες πρέπει να χρησιμοποιηθούν για ελάσματα πολύ οξειδωμένα ή για βαμμένα ελάσματα.

Η αναλογία μεταξύ αερίου-καυσίμου και οξυγόνου θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μην εναποτίθενται ποσότητες αιθάλης (καπνιάς) πάνω στα ελάσματα (οξειδωτική φλόγα). Πριν τον καθαρισμό με φλόγα πρέπει να απομακρυνθούν τα στρώματα σκουριάς με απόξεση, ενώ μετά τον καθαρισμό η επιφάνεια πρέπει να περαστεί με μηχανική συρματόβουρτσα.

Πάντως με την μέθοδο αυτή δεν απομακρύνονται πλήρως η καλαμίνα και η σκουριά, ενώ το τελικό αποτέλεσμα είναι σχετικά φτωχό. Για τον λόγο αυτό, ο καθαρισμός με φλόγα είναι ακατάλληλος, όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν συστήματα βαφής υψηλής ποιότητας.

Επίσης απαιτείται πολύ προσοχή κατά την εφαρμογή της μεθόδου, λόγω υψηλού κινδύνου φωτιάς (δεν εφαρμόζεται σε πλωτές κατασκευές). Ο καθαρισμός με φλόγα προτιμάται συνήθως όταν για οποιοδήποτε λόγο ο καθαρισμός με ψηγματοβολή είναι αδύνατον ή ανεπίτρεπτο να εφαρμοσθεί, π.χ. όταν η βαφή πρόκειται να πραγματοποιηθεί σε υγρές καιρικές συνθήκες.

Σύμφωνα με τους Διεθνείς Κανονισμούς ISO 8501-1 (1988), ο βαθμός προετοιμασίας της επιφάνειας που επιτυγχάνεται με τον καθαρισμό με φλόγα περιγράφεται και συμβολίζεται ως εξής :

F 1: καθαρισμός με φλόγα. Η επιφάνεια του χάλυβα, όταν εξετάζεται χωρίς μεγεθυντικό φακό, θα πρέπει να είναι απαλλαγμένη από την καλαμίνα, τη σκουριά, παλαιά βαφή και από ξένα υλικά (υδατοδιαλυτά άλατα, κατάλοιπα) συγκολλήσεων. Οποιαδήποτε εναπομείναντα κατάλοιπα θα φαίνονται μόνον ως αποχρωματισμός της επιφάνειας (σκιές διαφορετικών χρωμάτων).

Ενότητα 4.7 Καθαρισμός με εμβάπτιση με οξέα (pickling) [11, 18]

Κατά τη διαδικασία αυτή, η επιφάνεια του χάλυβα εμβαπτίζεται σε θερμό λουτρό οξέων, με τη βοήθεια των οποίων καθαρίζεται η σκουριά. Επίσης, στην εμβάπτιση προστίθενται επιβραδυντές προκειμένου να αποφευχθεί η άμεση προσβολή του μετάλλου από το οξύ. Πριν εφαρμοσθεί η παραπάνω μέθοδος, ο χάλυβας πρέπει

να απολιπανθεί και να απαλλαχθεί από τη σκόνη (σε μεγάλο ποσοστό). Η απολίπανση συνήθως πραγματοποιείται σε θερμό λουτρό.

Αμέσως μετά την εφαρμογή της μεθόδου ο χάλυβας ξεπλένεται με φρέσκο καθαρό νερό για να απομακρυνθούν τα κατάλοιπα του οξέως. Αν αυτό δεν γίνει προσεκτικά και λεπτομερώς, το σύστημα βαφής μπορεί να αστοχήσει πρόωρα. Μετά το ξέπλυμα ο χάλυβας παθητικοποιείται με ζεστό φωσφορικό οξύ. Ο χάλυβας που προκύπτει είναι πιο λείος από αυτόν που καθαρίζεται με ψηγματοβολή.

Πάντως, η μέθοδος καθαρισμού με εμβάπτιση σε οξέα εφαρμόζεται ελάχιστα (ως καθόλου) στα ναυπηγεία, διότι απαιτεί μεγάλου μεγέθους δεξαμενές και παράγει βλαβερά και διαβρωτικά αέρια. Επίσης, λόγω των τεχνικών και οικονομικών προβλημάτων που προκύπτουν λόγω της αποθήκευσης ισχυρών οξέων και οξυγόνου, που απαιτούν υψηλή κατανάλωση νερού. Συνήθως η μέθοδος εφαρμόζεται από ειδικές βιομηχανίες, όπως οι σωληνοουργικές.

Οι πιο συνηθισμένες διαδικασίες καθαρισμού με εμβάπτιση σε οξέα είναι οι παρακάτω:

- ❖ Μέθοδος θειικού οξέος (εμβάπτιση) / φωσφορικού οξέος (παθητικοποίηση).
- ❖ Μέθοδος υδροχλωρικού οξέος/ φωσφορικού οξέος.
- ❖ Μέθοδος φωσφορικού οξέος/ φωσφορικού οξέος.

Ενότητα 4.8 Καθαρισμός με ψηγματοβολή [12]

Η ψηγματοβολή (blast-cleaning) αποτελεί, εδώ και αρκετές δεκαετίες, την αποδοτικότερη και την πλέον διαδεδομένη μέθοδο καθαρισμού και προετοιμασίας μεγάλων προς βαφή μεταλλικών κυρίως επιφανειών, με εφαρμογές σε πολλές βιομηχανικές δραστηριότητες και ειδικότερα σε εκείνες που αφορούν στη ναυπηγοεπισκευαστική βιομηχανία.

Η αρχή λειτουργίας της ψηγματοβολής στηρίζεται στη βίαιη εκτόξευση ποσότητας αποξεστικού υλικού πάνω στην επιφάνεια. Τα αποξεστικά υλικά (άμμος, ορυκτά, αποκαμινεύματα, ψήγματα μετάλλων κ.λπ.) με την πρόσπτωση στην επιφάνεια απομακρύνουν τα επιστρώματα βαφής, τα προϊόντα οξειδωσης και άλλα υπολείμματα και προετοιμάζουν την επιφάνεια για βαφή.

Πριν εφαρμοσθεί η παραπάνω διαδικασία καθαρισμού, όπου είναι απαραίτητο, η επιφάνεια θα πρέπει να έχει απολιπανθεί, να έχουν απομακρυνθεί η καλαμίνα, τα υπόλοιπα των συγκολλήσεων και όλες οι τυχόν ακαθαρσίες, έτσι ώστε η επιφάνεια να έχει γίνει λεία. Μετά τον καθαρισμό με ψηγματοβολή η επιφάνεια

ελευθερώνεται από τη σκόνη και το πρώτο στρώμα βαφής επιχρίεται όσο το δυνατόν πιο γρήγορα.

Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές της μεθόδου, οι διαφορές των οποίων συνίστανται στο μέγεθος των χρησιμοποιούμενων ψηγμάτων, στο μέσο μεταφοράς τους (π.χ. νερό, αέρας) και στον τύπο και είδος του απαιτούμενου μηχανολογικού εξοπλισμού. Η επιλογή της κατάλληλης παραλλαγής της μεθόδου εξαρτάται από τα είδη των ακαθαρσιών, τα υπολείμματα καλαμίνας και τα διάφορα παλιά φθαρμένα και κατεστραμμένα επικαλυπτικά συστήματα. Η επιφάνεια που θα προκύψει θα πρέπει να είναι εξαιρετικά λεία, αλλά και τραχιά και σε τέτοιο βαθμό ώστε να επιτυγχάνεται η ικανοποιητική πρόσφυση του χρώματος στο μέταλλο.

Σημαντικοί παράγοντες για έναν σωστό καθαρισμό με ψηγματοβολή είναι:

- Η κατάλληλη επιλογή του ψήγματος (υλικό, μέγεθος, πιθανή ρύπανση).
- Η έγκαιρη απομάκρυνση σκόνης και ακαθαρσιών.
- Η κατάλληλη πίεση εκτόξευσης αποξεστικού.
- Ξηρός αέρας (όταν χρησιμοποιείται).
- Η κατάλληλη αναλογία ψήγματος και μέσου μεταφοράς (αέρας ή νερό).

Οι πιο σημαντικές μέθοδοι καθαρισμού των μεταλλικών επιφανειών με ψηγματοβολή είναι οι παρακάτω:

4.8.1 Ψηγματοβολή με χρήση ακροφυσίων (nozzle blasting)

[14, 16]

Στη μέθοδο αυτή, η οποία εφαρμόζεται συνήθως για τον καθαρισμό μεγάλων επιφανειών, τα ψήγματα προωθούνται μέσω πεπιεσμένου αέρα (compressed air). Ειδικότερα όταν εφαρμόζεται σε πλοία και πλωτές κατασκευές, η όλη εργασία πραγματοποιείται σε ανοικτούς χώρους χωρίς να γίνεται ανακύκλωση των ψηγμάτων. Γενικά, η εφαρμογή της μεθόδου σε ανοικτούς χώρους θα πρέπει να αποφεύγεται, καθώς προκαλείται μόλυνση του γειτονικού περιβάλλοντος από τη σκόνη και τα απορρίμματα που δημιουργούνται από τα μη ανακυκλώσιμα ψήγματα, ενώ σημαντική είναι και η ηχορύπανση. Επίσης, οι γύρω φρεσκοβαμμένες κατασκευές, εάν υπάρχουν, θα πρέπει να προστατεύονται από τη σκόνη που παράγεται.

Πρόσφατες παραλλαγές της μεθόδου κάνουν χρήση συστημάτων τα οποία ελαττώνουν τη σκόνη που απελευθερώνεται. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η προσθήκη νερού ή ατμού στο ρεύμα αέρα- ψηγμάτων.

Μια άλλη σημαντική παραλλαγή της μεθόδου είναι η ταυτόχρονη ψηγματοβολή σε συνδυασμό με επίχριση ασταριού (blast-cleaning/ priming system). Στη μέθοδο αυτή, γίνεται καθαρισμός της επιφάνειας με ψηγματοβολή με τη βοήθεια ορυκτών ψηγμάτων και ταυτόχρονη επίχρισή της με το πρώτο στρώμα βαφής.

Αυτό το στρώμα ξηραίνεται γρήγορα, είναι εποξικό και περιέχει ενώσεις του ψευδαργύρου (zinc epoxy primer). Πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η γρήγορη αποπεράτωση της εργασίας και η δυνατότητα επίχρισης ακόμα και υγρών επιφανειών υπό μη ευνοϊκές καιρικές συνθήκες. Από την άλλη, βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι το γεγονός ότι η βαφή ακολουθεί αμέσως μετά την ψηγματοβολή, με αποτέλεσμα την αδυναμία ελέγχου της τελικής ποιότητας της επιφάνειας. Επίσης, σε πολλές περιπτώσεις το χρώμα περιέχει αδρανή ψήγματα τα οποία ελαττώνουν την πρόσφυση του στην επιφάνεια. Γενικά, η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη μόνο για επίπεδες επιφάνειες, ενώ σε μη επίπεδες περιοχές γίνεται αρχικά προ-ψηγματοβολή και μετά εφαρμόζεται η μέθοδος.

4.8.2 Ψηγματοβολή με χρήση φυγόκεντρου συμπίεστή (impeller/ centrifugal blasting) [10]

Τα ψήγματα (σφαιρικά συνήθως) εκτοξεύονται προς την επιφάνεια του χάλυβα από φυγόκεντρες μηχανές με εξωθητήριους τροχούς (impeller wheels), ενώ ταυτόχρονα οι μηχανές κινούνται σε όλη την έκταση της επιφάνειας. Συνήθως ο χάλυβας προθερμαίνεται μέχρι τη θερμοκρασία των 35-40 °C και, αμέσως αφού απομακρυνθεί η μηχανή, καλύπτεται με ένα αστάρι προσωρινής προστασίας μέχρι το χρόνο ανέγερσης του πλοίου. Τα χρησιμοποιούμενα ψήγματα διαχωρίζονται από τυχόν ακαθαρσίες σε ένα ειδικό διαχωριστήρα και στη συνέχεια επαναχρησιμοποιούνται, αποφεύγοντας με τον τρόπο αυτό την περιβαλλοντική μόλυνση.

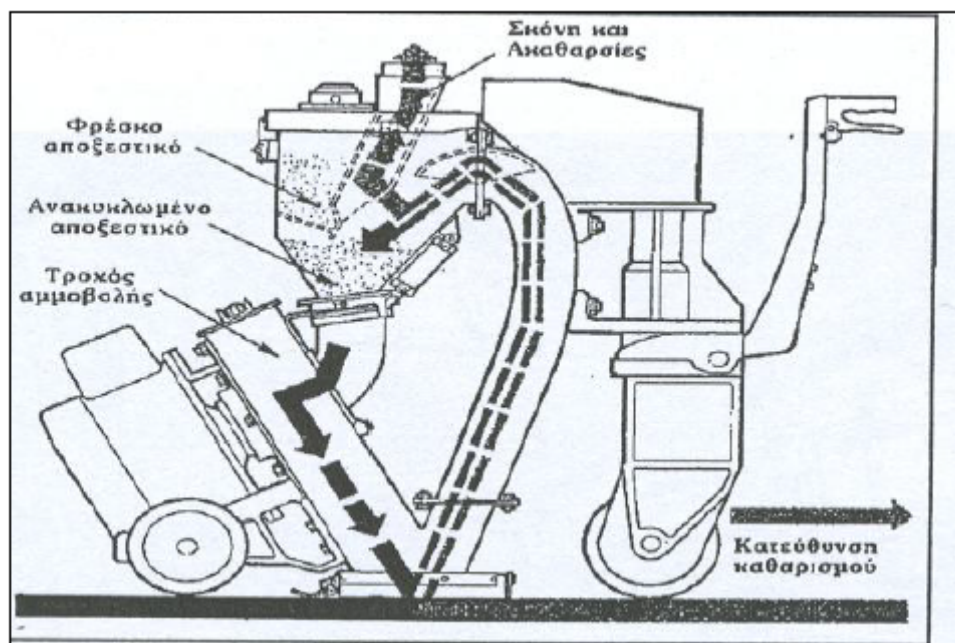
Ο βαθμός τραχύτητας της τελικής επιφάνειας του χάλυβα καθορίζεται από την ταχύτητα με την οποία η μηχανή διατρέχει την επιφάνεια και από τη φύση και τον κύκλο ανανέωσης του ψήγματος. Εξαιτίας του σφαιρικού σχήματος των σωματιδίων, η τελική επιφάνεια είναι συνήθως πιο λεία από εκείνη που προκύπτει από την ψηγματοβολή με χρήση ακροφυσίων. Τραχιά επιφάνεια μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη ψηγμάτων πολλαπλών μεγεθών εδρών (grits), αλλά αυτό αποφεύγεται λόγω προβλημάτων που δημιουργούνται στις πτερωτές των φυγόκεντρων μηχανών.

Αξιοσημείωτο είναι ότι υπάρχουν ειδικοί τύποι φορητών μηχανών καθαρισμού με χρήση φυγόκεντρου συμπίεστή, οι οποίοι διαθέτουν, μεταξύ άλλων, μονάδες για τις πλευρές και τα καταστρώματα πλοίων. Οι μονάδες για τη γάστρα του πλοίου είναι δυνατόν να στηριχτούν σε έναν κινητό γερανό και με αυτόν τον τρόπο να προσεγγίσουν και να δουλέψουν σε όλη την έκταση της επιφάνειας της γάστρας, ακόμα και των μεγάλων πλοίων. Τα πλεονεκτήματα των φορητών αυτών μηχανών

είναι η χωρίς μόλυνση και σκόνη λειτουργία τους, η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των ψηγμάτων και η μη ενόχληση άλλων συγχρόνως εκτελούμενων γειτονικών εργασιών. Το μειονέκτημά τους είναι η περιορισμένη χρήση τους εκεί μόνο όπου συναντώνται ασυνέχειες (γωνίες ή προεξοχές), η συχνή συντήρησή τους και οι συσσωματώσεις των ψηγμάτων σε συνθήκες υγρασίας.

4.8.3 Ψηματοβολή υπό κενό [11]

Η τεχνική ψηματοβολής υπό κενό με ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του αποξεστικού (vacuum blasting) αναπτύχθηκε κυρίως την τελευταία εικοσαετία και αποτελεί διεθνώς μια κοινή πρακτική για πολλές εφαρμογές καθαρισμού και προετοιμασίας μεταλλικών επιφανειών, όπως εργασίες συντήρησης σε κλειστούς χώρους (αμπάρια, εσωτερικά φορτηγών αυτοκινήτων, σιδηροδρομικών αμαξών, δεξαμενών, κ.λπ.). Τα βασικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται ένα σύστημα vacuum blasting (Σχήμα 4.1) είναι η χοάνη τοποθέτησης του αποξεστικού μέσου, το σύστημα συλλογής του αποξεστικού, ο διαχωριστής, τα τύμπανα σκόνης και ο αναρροφητής.



Σχήμα 4.1 Σύστημα ψηματοβολής υπό κενό

<http://library.tee.gr>

Η βασική διαφορά ανάμεσα σε ένα σύστημα vacuum blasting και σε ένα σύστημα ανοικτής ψηματοβολής είναι ότι στο πρώτο, μετά τον καθαρισμό, το ανακυκλώσιμο αποξεστικό υλικό επανακτάται μέσω ενός ειδικού μηχανισμού συλλογής και το χρήσιμο υλικό διαχωρίζεται από τις ακαθαρσίες και προωθείται για επαναχρησιμοποίηση.

Αυτό ακριβώς το χαρακτηριστικό είναι που καθιστά το vacuum blasting ενδιαφέρον, αφού επιτρέπει τη σχεδόν παράλληλη εκτέλεση συναφών εργασιών, όπως η βαφή. Εκτός αυτού, παρουσιάζει και άλλα σημαντικά περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα, όπως η ελαχιστοποίηση της αέριας ρύπανσης και ο περιορισμός των αποβλήτων.

Όμως και η τεχνική αυτή παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα, όπως κατώτερη απόδοση καθαρισμού σε σύγκριση με την κλασική ψηγματοβολή, πολύ μεγάλη δαπάνη αρχικού κεφαλαίου για την αγορά εξοπλισμού τέτοιου τύπου και μικρό εύρος εφαρμογών.

Γενικά, η μέθοδος αυτή είναι η πιο χρονοβόρα από όλες τις μεθόδους καθαρισμού με ψηγματοβολή, αλλά επιτυγχάνει σε γενικές γραμμές ένα ικανοποιητικό βαθμό καθαρότητας της μεταλλικής επιφάνειας.

Άλλα μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι οι δυσκολίες που παρουσιάζονται σε γωνιακές περιοχές, καθώς και το επίπονο της εργασίας όταν γίνεται χρήση κινητού εξοπλισμού. Για τους λόγους αυτούς, ο καθαρισμός εν κενώ χρησιμοποιείται σε τοπικές επισκευές και για τον καθαρισμό ραφών συγκόλλησης.

4.8.4 Ψηγματοβολή κλειστού τύπου [10]

Κατά την εισαγωγή μας στην ψηγματοβολή, επιχειρήσαμε έναν πρώτο διαχωρισμό μεταξύ των τεχνικών ψηγματοβολής. Αρχικά, ανάλογα με τον τρόπο που το αποξεστικό μέσο εκτοξεύεται στην υπό καθαρισμό επιφάνεια και στη συνέχεια ανάλογα με το χώρο που πραγματοποιείται η διαδικασία (κλειστού και ανοικτού τύπου).

Η ψηγματοβολή κλειστού τύπου έχει την ίδια αρχή λειτουργίας με την ανοικτή ξηρή ψηγματοβολή και εκτελείται σε ειδικά διαμορφωμένους περιορισμένους χώρους (blast- cabinets ή blast-rooms). Οι χώροι αυτοί που κατασκευάζονται ανάλογα με τις απαιτήσεις της παραγωγικής διαδικασίας που πρόκειται να εκτελεστεί, έχουν μεγάλο εύρος μεγεθών, σχημάτων και τύπων καθαρισμού, μπορεί δε η διαδικασία να είναι χειροκίνητη έως πλήρως αυτοματοποιημένη. Η ψηγματοβολή κλειστού τύπου χρησιμοποιείται κυρίως σε μεγάλα εργοστάσια, για τον καθαρισμό των εξαρτημάτων, την κατάλληλη διαμόρφωση της επιφάνειας για την αποτελεσματική πρόσφυση του επιστρώματος, αλλά και για τον έλεγχο της αντοχής σε κόπωση διαφόρων επιφανειών.

Η ψηγματοβολή κλειστού τύπου εφαρμόστηκε με σκοπό τη μείωση των κύριων περιβαλλοντικών προβλημάτων που δημιουργούνται με τις ανοικτές ψηγματοβολές.

Οι χώροι που εκτελούνται οι ψηγματοβολές κλειστού τύπου, διαθέτουν σύστημα ανάκτησης του αποξεστικού μέσου, μέσω του οποίου απομακρύνονται όλες οι ακαθαρσίες από το χρησιμοποιούμενο αποξεστικό, ώστε να μπορέσει να επαναχρησιμοποιηθεί. Έτσι, με την ανακύκλωση του υλικού ελαχιστοποιούνται τα

στερεά απόβλητα. Ταυτόχρονα οι χώροι είναι εφοδιασμένοι με συστήματα αερισμού, με τη βοήθεια των οποίων η παραγόμενη σκόνη διοχετεύεται σε απαγωγούς και συγκρατείται από φίλτρα ειδικών τύπων με αποτέλεσμα την απουσία αναπνευστικών κινδύνων.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στις ψηγματοβολές κλειστού τύπου είναι ανακυκλώσιμα μεταλλικά αποξεστικά (steel shot ή steel grit), γυάλινες χάντρες (glass beads), οξειδία του αλουμινίου ή άλλα τυποποιημένα αποξεστικά.

Η ψηγματοβολή κλειστού τύπου έχει πολύ περιορισμένο φάσμα εφαρμογών και δεν παρουσιάζει κάποια σημεία ιδιαίτερου προβληματισμού. Ταυτόχρονα, σε σχέση με τις ψηγματοβολές ανοικτού τύπου, εμφανίζει το μειονέκτημα της μεγάλης δαπάνης αρχικού κεφαλαίου.



Εικόνα 5.1 Χώρος διενέργειας κλειστών ψηγματοβολών

<http://library.tee.gr>

4.8.5 Ψηγματοβολή με σφαιρίδια ψευδαργύρου (zinc shot blasting) [16]

Η τεχνική αυτή αποτελεί τροποποίηση της συνήθους διαδικασίας ψηγματοβολής με μεταλλικά αποξεστικά και σε αυτήν το ρόλο του αποξεστικού τον έχουν μεταλλικά σφαιρίδια ψευδαργύρου.

Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας λεπτής διακεκομμένης στρώσης μεταλλικού ψευδαργύρου που παραμένει πάνω στην καθαρισμένη χαλύβδινη επιφάνεια μετά την ψηγματοβολή. Αυτή η στρώση έχει πάχος μόλις 1.3 μm αλλά είναι αρκετή για να αποτρέψει τη δημιουργία οξείδωσης για τη χρονική διάρκεια που απαιτείται μέχρι το πέρας της εργασίας.

Η τεχνική αυτή αποκτά ιδιαίτερη σημασία γιατί αντιμετωπίζει το μείζον πρόβλημα της ακαριαίας οξειδωσης του χάλυβα. Αποτελεί επομένως λύση προς την κατεύθυνση της συνεχούς και απρόσκοπτης διαδικασίας της ψηγματοβολής και της ανεξαρτητοποίησής της από τη διαδικασία της βαφής. Έχει αποδειχθεί, πως η στρώση του ψευδαργύρου όχι μόνο είναι συμβατή με τα συνηθισμένα χρώματα, αλλά επιμηκύνει και τη διάρκεια ζωής τους.

Πάντως, η βιομηχανική εφαρμογή της μεθόδου είναι περιορισμένη, καθώς παρουσιάζει το σοβαρό μειονέκτημα της απαίτησης ανακυκλώσιμων αποξεστικών και επομένως δε μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλες ανοικτές εργασίες όπου απαιτείται αναλώσιμο αποξεστικό.

4.8.6 Σπογγοβολή (*sponge blasting*) [16]

Η τεχνική της σπογγοβολής αναπτύχθηκε με στόχο τον περιορισμό της ρύπανσης στην πηγή της. Τα σπογγίδια είναι ανακυκλώσιμα και ελαχιστοποιούν τα απόβλητα που παράγονται κατά τον καθαρισμό των μεταλλικών επιφανειών. Σε αντίθεση με τα συνηθισμένα αποξεστικά, τα οποία εξοστρακίζονται σε μεγάλες αποστάσεις με σημαντική παραμένουσα ενέργεια, τα σπογγίδια μεταφέρουν την ενέργειά τους με την επαφή τους πάνω στην επιφάνεια, αφού γίνονται επίπεδα. Αυτό δημιουργεί τα βασικά πλεονεκτήματα της χρήσης σπογγιδίων, που είναι:

- η καταστολή της σκόνης,
- ο περιορισμός των αποβλήτων στο σημείο εργασίας
- και οι περιορισμένες απαιτήσεις σε εργαζόμενους και σε δευτερεύουσες εγκαταστάσεις.

Για την τεχνική αυτή χρησιμοποιούνται συνθετικά πολυμερή σπογγίδια, παρόμοια με τους συνθετικούς σπόγγους μπάνιου και τους σπόγγους για καθαρισμό των αυτοκινήτων. Αυτά τα σπογγίδια, με την υδρόφιλη συμπεριφορά τους, έχουν κατασκευαστεί για να απορροφούν και να δεσμεύουν τα απόβλητα κατά την ψηγματοβολή της επιφάνειας μεταφέροντάς τα μακριά από την καθαρή επιφάνεια για εύκολη ανακύκλωση και απόθεση. Τα αποξεστικά που χρησιμοποιούνται μέσα στα σπογγίδια, είναι ορυκτά ή “φρέσκα” αποξεστικά, χημικώς δεσμευμένα, μέσα στο σπογγίδιο.

Η δέσμευση διαφορετικών αποξεστικών σε κάθε ένα από τα είδη των σπογγιδίων παρέχει πέντε τύπους με διαφορετικά χρώματα και διαφορετικές δυνατότητες καθαρισμού, ως ακολούθως:

Πράσινα σπογγίδια

Χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία για καθαρισμό επιφανειών από λάδια και γράσα ηλεκτρικών μηχανών, υδραυλικών μηχανημάτων, τυπογραφικών πιεστηρίων, μεταλλικών και πέτρινων μνημείων και μαρμάρινων επιφανειών. Στη

ναυπηγοεπισκευαστική βιομηχανία χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό βαρούλκων, ανυψωτικών μηχανημάτων, ηλεκτρικών μηχανών, των καταστρωμάτων και μη σιδηρούχων μεταλλικών επιφανειών.

Καφέ σπογγίδια

Είναι δεσμευμένα με σταυρόλιθο. Αυτός ο τύπος είναι αποτελεσματικός πάνω σε επιφάνειες με ελαφρά έως μέτρια οξείδωση, σε έντονα διαβρωμένες επιφάνειες και σε βαφές. Τα καφέ σπογγίδια είναι κατάλληλα για τη δημιουργία μικροτραχύτητας στο παλιό χρώμα πριν την επαναβαφή αυξάνοντας την πρόσφυση. Η τραχύτητα που επιτυγχάνουν είναι της τάξης των 25μm. Στη ναυπηγοεπισκευαστική βιομηχανία χρησιμοποιούνται για καθαρισμό μεγάλων κατασκευών και καταστρωμάτων.

Κίτρινα σπογγίδια

Είναι δεσμευμένα με γρανάτη. Επιτυγχάνουν μικροτραχύτητα της τάξης 50-75μm. Χρησιμοποιούνται συνήθως για την αφαίρεση χρωμάτων από μεταλλικές επιφάνειες.

Αργυρά σπογγίδια

Είναι δεσμευμένα με οξείδιο του αλουμινίου και εξασφαλίζουν υψηλή παραγωγικότητα. Επιτυγχάνουν μικροτραχύτητα της τάξης των 50-75 μm. Χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση χρωμάτων από τις μεταλλικές επιφάνειες και τον καθαρισμό των δεξαμενών.

Κόκκινα σπογγίδια

Είναι δεσμευμένα με ψήγματα σιδήρου (iron grit). Επιτυγχάνουν μικροτραχύτητα της τάξης των 75-100 μm. Μπορούν να αφαιρέσουν την καλαμίνα, τη βαριά οξείδωση και καλά προσφυόμενες επιστρώσεις.

Τα πλεονεκτήματα της παραπάνω τεχνικής είναι:

- Η μηδαμινή παραγωγή σκόνης.
- Ο αποτελεσματικότερος καθαρισμός της επιφάνειας με επαρκή μικροτραχύτητα.
- Η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα σε σχέση με τον καθαρισμό με μηχανικά εργαλεία.
- Η φιλικότητα προς το περιβάλλον.
- Η αυξημένη ορατότητα κατά την εργασία, λόγω της χαμηλής παραγωγής σκόνης.
- Η δυνατότητα χρησιμοποίησης του ίδιου εξοπλισμού ανεξάρτητα του αποξεστικού.

Όπως όλες οι τεχνικές καθαρισμού και προετοιμασίας επιφανειών, έτσι και αυτή παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα όπως:

- Η χαμηλή αποτελεσματικότητα σε σχέση με την ξηρή ψηγματοβολή.
- Το υψηλότερο κόστος από όλες τις συνηθισμένες μεθόδους ψηγματοβολής.
- Οι ειδικές προσαρμογές που απαιτούνται για τον έλεγχο του αποξεστικού και της ποσότητας ώστε να επιτευχθεί υψηλή παραγωγικότητα.

4.8.7 Ψηγματοβολή με χρήση πλαστικών (*plastic media blasting*) [13]

Στα πλαίσια της ανάπτυξης εναλλακτικών τεχνικών ψηγματοβολής, κινείται και η χρήση πλαστικών αποξεστικών μέσων. Η ψηγματοβολή με χρήση πλαστικών είναι μια τεχνική για γρήγορη, οικονομική και ασφαλή αφαίρεση του χρώματος και της σκουριάς από σκληρά και μαλακά μεταλλικά υποστρώματα χωρίς να γίνει χρήση τοξικών ουσιών, κλασικών αποξεστικών μέσων ή πολύπλοκων μηχανημάτων καθαρισμού.

Μολονότι η τεχνική αυτή έχει κοινά γνωρίσματα με διάφορες διατάξεις της κλασικής ψηγματοβολής, χρησιμοποιεί ανακυκλώσιμους πλαστικούς κόκκους, οι οποίοι βρίσκουν εφαρμογή σε σχετικά μικρές πιέσεις αέρα, με σκληρότητα που κυμαίνεται από 3.0- 4.0 της κλίμακας Mohs (για ορυκτά συνήθως).

Όταν οι πλαστικοί κόκκοι είναι σκληρότεροι από τις βαφές αλλά πιο μαλακοί από το υπόστρωμα, τα πλαστικά μέσα μπορούν γρήγορα να αφαιρέσουν τα αστάρια (primers) και τις επιφανειακές βαφές χωρίς να προκαλέσουν προβλήματα σε ευαίσθητα υποστρώματα όπως το αλουμίνιο, ο χαλκός, ο άνθρακας, το μαγνήσιο, ο λεπτός χάλυβας, το τιτάνιο κ.α.

Σήμερα, υπάρχουν πολυάριθμοι τύποι πλαστικών αποξεστικών μέσων σε χρήση, οι οποίοι περιλαμβάνουν υλικά που αποτελούνται από πολυεστέρες, φορμαλδεΐδες, ακρυλικά και πολυμερή που έχουν υποστεί θερμοσκλήρυνση.

Η ψηγματοβολή με χρήση πλαστικών χρησιμοποιείται για περισσότερο από μια δεκαετία, κυρίως για την επισκευή αεροπλάνων. Όμως, λόγω του αυξανόμενου ενδιαφέροντος για την προστασία του περιβάλλοντος και των αυστηρών περιβαλλοντικών κανονισμών που υπάρχουν σήμερα, τα πλαστικά ως αποξεστικό μέσο βρίσκουν εφαρμογή και στη ναυπηγοεπισκευαστική βιομηχανία.

Λόγω της ανακυκλωσιμότητας των πλαστικών μέσων, οι βαφές που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες μπορούν να διαχωριστούν αποτελεσματικά από τον όγκο των αποξεστικών μέσων, με αποτέλεσμα την εξάλειψη της επικίνδυνης απόρριψης αποβλήτων.

Η χρήση όμως πλαστικών αποξεστικών μέσων ψηγματοβολής εμφανίζει σημαντικά μειονεκτήματα, όπως το υψηλό κόστος, η αδυναμία απομάκρυνσης

βαριάς σκουριάς, και άλλα τα οποία εμποδίζουν να εδραιωθεί ως μια αξιόπιστη μέθοδος καθαρισμού και προετοιμασίας επιφανειών.

4.8.8 Καθαρισμός με υδροβολή (water blasting) [16, 17]

Υδροβολή ονομάζουμε τη μέθοδο καθαρισμού διαφόρων επιφανειών ποικίλων υλικών (όπως για παράδειγμα χάλυβα, πέτρας, τσιμέντου, πλαστικού, ξύλου) με τη χρήση της εκτόξευσης πίδακα (τζετ) νερού από κάποιο ειδικό εργαλείο («πιστόλι») με μεγάλη πίεση πάνω στην επιφάνεια.

Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται ένας εκτοξευτήρας νερού υψηλής πίεσης (περίπου 150 έως 300 bar). Ο καθαρισμός με νερό υψηλής πίεσης εφαρμόζεται σε εργασίες συντήρησης της γάστρας των πλοίων. Με τη μέθοδο αυτή απομακρύνονται θαλάσσιοι οργανισμοί που προσκολλώνται πάνω στην επιφάνεια της γάστρας λόγω του φαινομένου της ρύπανσης, η ελαφρώς προσκολλημένη σκουριά και τα υδατοδιαλυτά άλατα.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί ειδικός εξοπλισμός, η παραπάνω διαδικασία μπορεί να εφαρμοστεί με αρκετά υψηλότερη πίεση της τάξης των 3000bar. Η μέθοδος τότε ονομάζεται υδρο-εκτόξευση (hydro-jetting) και επιτυγχάνει την απομάκρυνση ακόμα και των παλαιών στρωμάτων βαφής και πολύ καλά προσκολλημένης σκουριάς.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι παρέχει τη δυνατότητα απομάκρυνσης παλιών στρωμάτων βαφής από τις περιοχές εκείνες που εμείς επιθυμούμε. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν θέλουμε να απομακρύνουμε κάποιο ανώτερο στρώμα βαφής, χωρίς να υποστούν ζημιά τα στρώματα που βρίσκονται κάτω από αυτό. Επίσης με υδρο-εκτόξευση απομακρύνονται στρώματα θερμοπλαστικών χρωμάτων που με άλλες μεθόδους ψηγματοβολής δεν είναι δυνατό να απομακρυνθούν.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο καθαρισμός της επιφάνειας όταν γίνεται με συνδυασμό πεπιεσμένου αέρα, νερού και ψήγματος. Τότε η διαδικασία ονομάζεται υδατο-ψηγματοβολή (wet abrasive blast-cleaning) και το μέσο μεταφοράς είναι ο πεπιεσμένος αέρας. Τα τρία συστατικά (αέρας-νερό-ψήγμα) αναμειγνύονται ελεγχόμενα πριν προωθηθούν στην προς καθαρισμό επιφάνεια, ενώ ο βαθμός καθαρισμού είναι εξαιρετικός (λευκό μέταλλο/white metal). Πολλές φορές, το χρησιμοποιούμενο νερό περιέχει ειδικές ουσίες (επιβραδυντές/inhibitors) που καθυστερούν την εμφάνιση της διάβρωσης στην επιφάνεια του χάλυβα που μόλις έχει καθαριστεί. Απαιτείται, όμως, μεγάλη προσοχή στην επιλογή αυτών των επιβραδυντών διάβρωσης γιατί πρέπει να είναι απόλυτα συμβατοί με το επικαλυπτικό σύστημα που θα εφαρμοστεί μετέπειτα, διαφορετικά εμφανίζονται φλύκταινες (φουσκάλες), ιδιαίτερα στα ύφαλα των πλοίων και των πλωτών κατασκευών.

Η μέθοδος καθαρισμού με υδροβολή είναι επίσης ο αποτελεσματικότερος τρόπος απομάκρυνσης των αλάτων από τις επιφάνειες υπό ρύπανση. Παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως ο αποτελεσματικότερος καθαρισμός της επιφάνειας, η δυνατότητα εφαρμογής της κάτω από συνθήκες υγρασίας, η μικρή ποσότητα ψήγματος που χρησιμοποιείται, η αποφυγή περιβαλλοντικής μόλυνσης και η ασφάλεια της μεθόδου. Κύριο μειονέκτημα της είναι το γεγονός ότι μετά τον καθαρισμό η επιφάνεια είναι υγρή και σίγουρα ακατάλληλη για την επίχριση κάποιου χρώματος, εκτός αν χρησιμοποιηθούν ειδικά αστάρια ανθεκτικά στην υγρασία. Η μέθοδος υδροβολής χρησιμοποιείται εδώ και πολλά χρόνια στη ναυπηγική και στη ναυπηγοεπισκευαστική βιομηχανία για τον προκαταρκτικό καθαρισμό ή «πλύσιμο» (wash down) των επιφανειών των πλοίων, πριν τον κυρίως καθαρισμό. Σκοπός της υδροβολής χαμηλής/μέσης πίεσης (100-500 bar) είναι η απομάκρυνση των θαλάσσιων οργανισμών (στρειδώνα, «μαλλί», κ.λπ.) καθώς και των χαλαρών κομματιών σκουριάς και παλιών βαφών («χλαπάτσας»). Τα τελευταία όμως χρόνια έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο τεχνικές απ' ευθείας καθαρισμού και προετοιμασίας προς βαφή μεταλλικών επιφανειών με υδροβολή υψηλής πίεσης. Αυτές οι τεχνικές, μαζί με τις τεχνικές ψηγματοβολής, είναι και αυτές που παίζουν σημαντικό ρόλο όσον αφορά την προετοιμασία μιας επιφάνειας.

4.8.9 Καθαρισμός με αμμοβολή (sand blasting) [10, 11]

Κατά τη μέθοδο αυτή, ο καθαρισμός γίνεται με εκτόξευση σωματιδίων άμμου πάνω στη μεταλλική επιφάνεια. Αποτέλεσμα της πρόσκρουσης είναι η αφαίρεση παλαιότερων επιστρωμάτων και οξειδίων, καθώς και η επίτευξη κατάλληλης τραχύτητας ώστε να εξασφαλίζεται η απαραίτητη πρόσφυση της βαφής πάνω στο μέταλλο. Παλαιότερα η πυριτική άμμος ήταν το μοναδικό αποξεστικό μέσο που χρησιμοποιούνταν σε ξηρές ανοικτές ψηγματοβολές. Η χρήση της συνδέθηκε με τη θανατηφόρα ασθένεια των πνευμόνων, τη σιλίκωση, η οποία προκαλείται από την εισπνοή κρυσταλλικού SiO₂, που περιέχεται σε υψηλά ποσοστά στη σύστασή της και το οποίο δημιουργεί σοβαρούς κινδύνους για την υγεία τόσο των εργαζομένων, όσο και των ατόμων που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση από την περιοχή εκπομπής. Σήμερα, η χρήση της έχει περιοριστεί έως και αντικατασταθεί από άλλα αποξεστικά μέσα.

Ενότητα 4.9 Εναλλακτικές μέθοδοι καθαρισμού και προετοιμασίας [15]

Παρά τα σημαντικά της πλεονεκτήματα, η κλασική ξηρή ψηγματοβολή ως μέθοδος καθαρισμού και προετοιμασίας εμφανίζει μειονεκτήματα αναφορικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλεί. Επιπλέον εμφανίζεται, εντονότερη

από ποτέ, η ανάγκη για υψηλής ποιότητας εργασία με ταυτόχρονη ανταγωνιστική απόδοση. Αποτέλεσμα των παραπάνω, είναι η ανάπτυξη ενός ευρέως φάσματος εναλλακτικών αποξεστικών υλικών και μεθόδων καθαρισμού και προετοιμασίας επιφανειών που χρησιμοποιούνται σήμερα στη ναυπηγοεπισκευαστική βιομηχανία.

4.9.1 Υδροαμβολή [10, 11]

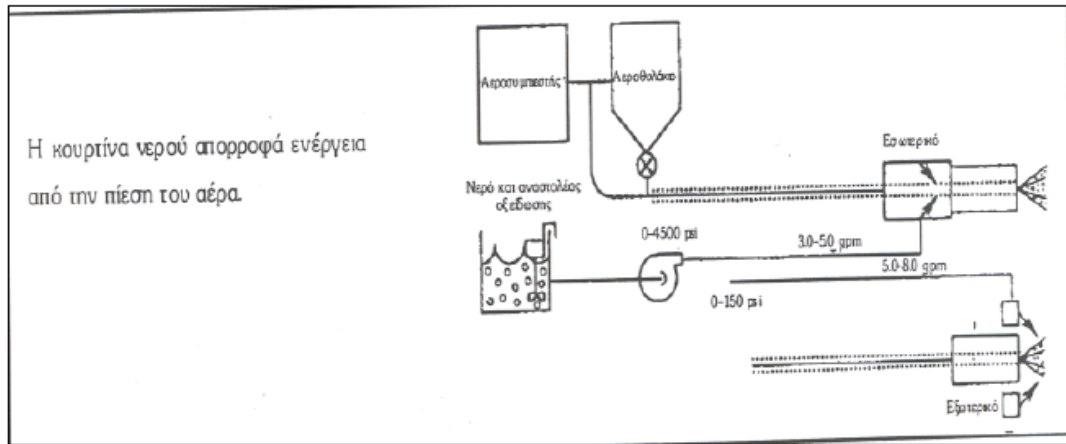
Αποτελεί την πρώτη εναλλακτική μέθοδο και άρχισε να εφαρμόζεται βιομηχανικά εδώ και περίπου 40 χρόνια. Αναπτύχθηκε με κύριο στόχο τη μείωση της σκόνης που παράγεται από την ξηρή ψηγματοβολή. Εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως ελαχιστοποίηση της σκόνης και η παράδοση χημικά ουδέτερης επιφάνειας προς βαφή. Παρά τα σημαντικά όμως πλεονεκτήματά της, παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα με συνέπεια να μην μπορεί να εδραιωθεί ως μια αξιόπιστη λύση στον καθαρισμό μεταλλικών επιφανειών.

Τα κυριότερα μειονεκτήματά της είναι το υψηλό κόστος, οι μεγάλες απαιτήσεις σε φρέσκο νερό, οι χαμηλοί βαθμοί παραγωγικότητας στις περισσότερες περιπτώσεις, η εμφάνιση ακαριαίας οξείδωσης πάνω στην καθαρή επιφάνεια μετά από πολύ μικρό χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα να επιβάλλεται η χρησιμοποίηση αντισκωρικών διαλυμάτων (inhibitors), καθώς και η παραγωγή υγρών αποβλήτων (μίγμα νερού και αποξεστικού) των οποίων η διαχείριση καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη. Σήμερα έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές υδροαμβολής, με σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, οι σημαντικότερες από τις οποίες περιγράφονται συνοπτικά ακολούθως.

4.9.2 Υδροαμβολή με «κουρτίνα» νερού [16]

Κατά την τεχνική αυτή, ένας απλός κυλινδρικός προσαρμογέας τοποθετείται γύρω από το ακροφύσιο δημιουργώντας έναν κώνο νερού γύρω από το ρεύμα αέρα και αποξεστικού, όταν αυτό αφήνει το ακροφύσιο (**Σχήμα 4.2**)

Η μείωση της ταχύτητας του αποξεστικού τη στιγμή που αυτό φεύγει από το ακροφύσιο είναι μικρή, καθώς το νερό δεν αναμειγνύεται μέχρι τη στιγμή εκείνη με το αποξεστικό.



Σχήμα 4.2 Υδροαμβολή με «κουρτίνα» νερού.

<http://library.tee.gr>

Η τεχνική αυτή μειώνει το ποσοστό της αερομεταφερόμενης σκόνης κατά 50-75%. Εμφανίζει όμως το μειονέκτημα της μικρής μείωσης της ταχύτητας καθαρισμού, σε σχέση με την ξηρή ψηγματοβολή, λόγω του ότι η κουρτίνα νερού απορροφά ενέργεια από την πίεση του αέρα (**Εικόνες 4.2 και 4.3**)



Εικόνα 4.2 Υδροαμβολή με «κουρτίνα» νερού.

<http://library.tee.gr>



Εικόνα 4.3 Ακροφύσιο για υδροβολή με κουρτίνα

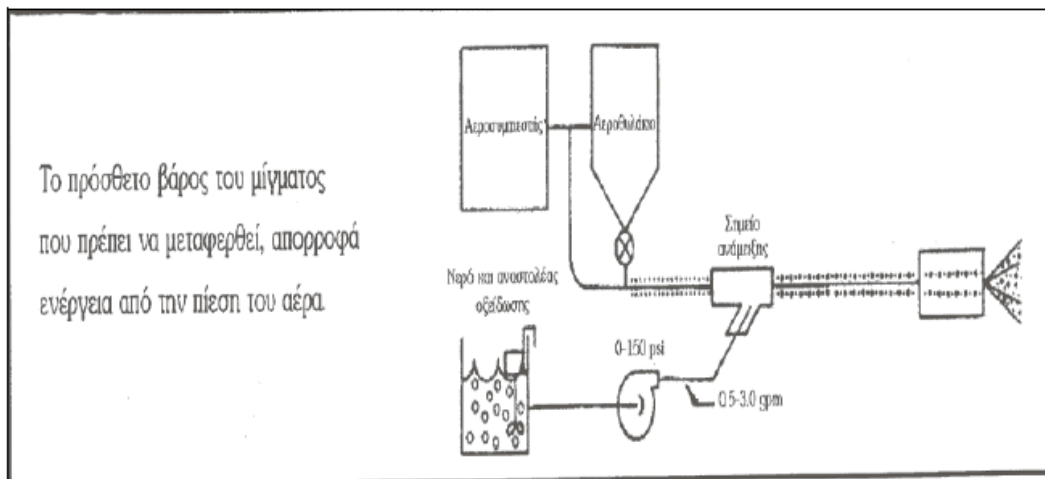
<http://library.tee.gr>

4.9.3 Υδροαμμοβολή τύπου πολφού [16]

Σύμφωνα με αυτήν την τεχνική, το νερό προστίθεται στο αποξεστικό, μέσα στο σωλήνα, σε σημείο ανάμεσα στην κεντρική μονάδα και το ακροφύσιο. Έτσι το μίγμα αέρα, νερού και αποξεστικού προωθείται στο σωλήνα και φτάνει στο ακροφύσιο (**Σχήμα 4.3**)

Χαρακτηριστικό της τεχνικής είναι ότι ο αέρας, το νερό και το αποξεστικό μπορούν να ελέγχονται ανεξάρτητα, είτε από τον ίδιο τον αμμοβολιστή, με τη βοήθεια μικροδιακοπών, είτε από άλλο χειριστή, ο οποίος μπορεί να βρίσκεται σε ακουστική επαφή με τον αμμοβολιστή.

Πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η δραστική μείωση της παραγόμενης σκόνης, λόγω της πλήρους ανάμειξης του αποξεστικού με το νερό. Το πολύ σημαντικό όμως μειονέκτημα της απορρόφησης μεγάλου ποσοστού ενέργειας από την πίεση του αέρα λόγω του προσθέτου βάρους του μίγματος που πρέπει να μεταφερθεί, μαζί με το υψηλό κόστος του απαιτούμενου εξοπλισμού, καθιστούν δύσκολη την εφαρμογή της.



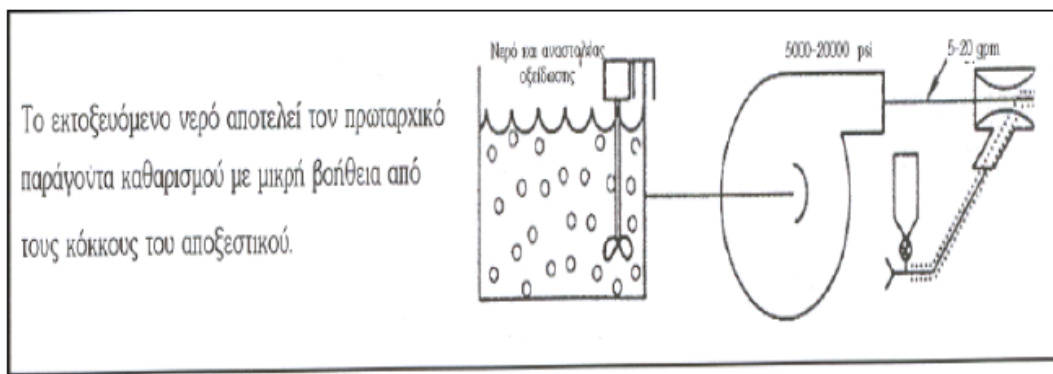
Σχήμα 4.2 Υδροαμμοβολή τύπου πολφού.

<http://library.tee.gr>

4.9.4 Υδροαμμοβολή με έγχυση αποξεστικού [3]

Τέλος, έχει αναπτυχθεί μια τεχνική υδροαμμοβολής κατά την οποία το νερό και το αποξεστικό φθάνουν στην επιφάνεια με πίεση 5000-20000 psi (water blast with abrasive injection)

Ποσότητα νερού παρασύρει το αποξεστικό στη ροή του και καταλήγουν στο ακροφύσιο το οποίο είναι συνήθως τύπου Venturi, ενώ υπάρχει και η δυνατότητα για ανεξάρτητο χειρισμό του νερού και του αποξεστικού (**Σχήμα 4.3**).



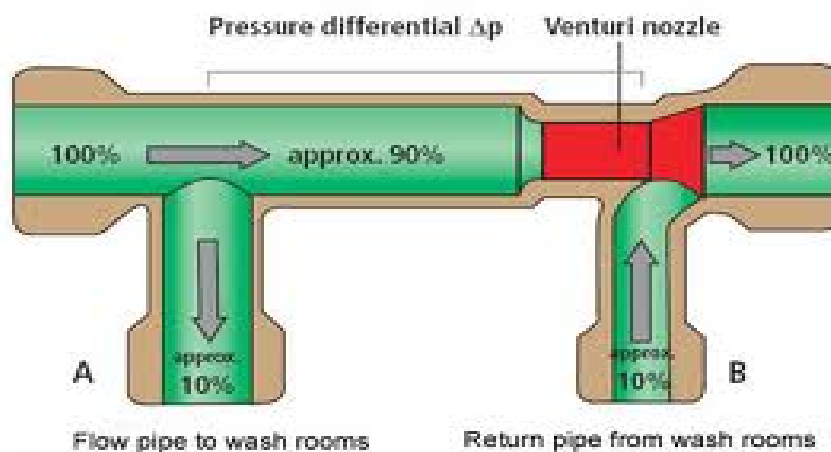
Σχήμα 4.3 Υδροαμμοβολή με έγχυση αποξεστικού

<http://library.tee.gr>

Παρόλο που η τεχνική αυτή έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα τόσο στην απόδοση καθαρισμού, όσο και στον καθαρισμό της επιφάνειας (**Εικόνα 4.4**), το υψηλό κόστος κτήσης και οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις συνιστούν ανασταλτικό παράγοντα για την ευρεία χρησιμοποίησή της.



Εικόνα 4.4 Υδροαμμοβολή με μέθοδο έγχυσης αποξεστικών
<http://library.tee.gr>



Εικόνα 4.5 Ακροφύσιο Venturi
http://www.kemper-olpe.de/khs-multi-circ_distribution_unit-en-1_87_243_246_393.html

4.9.5 Ψεκασμός Ξηρού Πάγου (Παγοβολή) [8]

Ο ξηρός πάγος είναι στερεό CO₂, δηλαδή αέριο που έχει ψυχθεί περίπου στους -78° C όπου γίνεται συμπαγές. Οι σβόλοι του ξηρού πάγου σε μέγεθος σπόρων ρυζιού εισέρχονται σε ρεύμα πεπιεσμένου αέρα ή αδρανούς αερίου και επιταχύνονται. Η ταχύτητα του αέρα φτάνει κοντά στην ταχύτητα του ήχου

επιταχύνοντας έτσι τους σβόλους του ξηρού πάγου σε ταχύτητες της τάξεως των 180- 330 m/s.

Η πρόσκρουση των σβόλων του ξηρού πάγου πάνω στις εναποθέσεις της επιφάνειας δρα με τρεις τρόπους:

- Ψύχει τοπικά τις εναποθέσεις οι οποίες λόγω του θερμικού σοκ που υφίστανται σχηματίζουν ρωγμές.
- Με την πρόσκρουση αναπτύσσεται μεγάλη πίεση και μέρος του στερεού CO₂ υγροποιείται. Αυτό αποτελεί και καλό διαλύτη για διάφορες ουσίες, καθώς βοηθά στη διαμέριση των εναποθέσεων και αποκολλά το στρώμα των εναποθέσεων από το κύριο υλικό. Στη συνέχεια, ο ξηρός πάγος εισέρχεται στις ρωγμές όπου πάλι λόγω υψηλών πιέσεων ατμοποιείται ακαριαία (εξαχνώνεται), αυξάνοντας τον όγκο του και αποκολλώντας σχεδόν πλήρως τις επικαθίσεις.
- Το αποδοτικότερο μέρος της μεθόδου βέβαια είναι η εκμετάλλευση της κινητικής ενέργειας των σωματιδίων που μηχανικά απομακρύνουν το επιζήμιο οξειδωμένο στρώμα από την επιφάνεια.

Σχετικά με τις άλλες μεθόδους καθαρισμού επιφανειών, η παγοβολή έχει τα ακόλουθα μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα:

- Η τραχύτητα που επιτυγχάνεται δεν είναι η επιθυμητή, αλλά η ενδιάμεση αυτών της αμμοβολής και της υδροβολής.
- Επιτυγχάνεται σχετικά μεγάλη ταχύτητα καθαρισμού.
- Δεν παράγει απόβλητα.
- Πολύ φιλική προς το περιβάλλον (με τοπικά κριτήρια), αφού το CO₂ ελευθερώνεται μετά στην ατμόσφαιρα χωρίς κάποια άλλη διεργασία.

Βέβαια με την τελευταία κρίση της υπερθέρμανσης του πλανήτη, λόγω του διοξειδίου του άνθρακα, κάθε σχετική διεργασία που παράγει μεγάλες ποσότητες αυτού του αερίου βρίσκεται στο στόχαστρο όλων όσων αγωνίζονται για τη μείωση των εκπομπών του CO₂ παγκοσμίως.

4.9.6 Σπασμένο γυαλί (*crashed glass*) [16]

Ψήγματα σπασμένου γυαλιού παράγονται από 100% ανακυκλώσιμο γυαλί από μπουκάλια. Αυτά τα ψήγματα γυαλιού έχουν απόδοση όμοια με αυτή των μεταλλικών αποξεστικών. Δεν περιέχουν ελεύθερο πυρίτιο, δεν είναι τοξικά, είναι αδρανή και δεν περιέχουν βαρέα μέταλλα.

Τα γωνιώδη κομμάτια στα σπασμένα γυαλιά επιτρέπουν τη δημιουργία ενός τραχέος προφίλ στην επιφάνεια και αφαιρούν επιστρώματα εποξικά, μπογιές, αλκύδια, βινύλιο, πισσάνθρακα και ελαστομερή. Τα ψήγματα γυαλιού είναι ελαφρύτερα από τα μεταλλικά ψήγματα επιτρέποντας έτσι τη δυνατότητα μεγαλύτερης κατανάλωσης και μεγαλύτερου χρόνου παραγωγής, έως 30- 50% λιγότερα χρησιμοποιούμενα ψήγματα γυαλιού. Παράγεται μια λευκή και καθαρή

επιφάνεια. Όμοια με πολλά μεταλλικά ψήγματα, τα ψήγματα σπασμένου γυαλιού έχουν σκληρότητα 5- 6 στην κλίμακα Mohs.

Ένα από τα περιβαλλοντικά του πλεονεκτήματα όπως αναφέραμε είναι η έλλειψη ελεύθερου πυριτίου. Επίσης το γεγονός ότι τα ψήγματα γυαλιού προέρχονται από ήδη χρησιμοποιούμενα μπουκάλια παρέχουν το πλεονέκτημα προς το περιβάλλον ότι μειώνουν τα απόβλητα από τις χρωματερές. Είναι ελεύθερα από βαρέα μέταλλα όπως αρσενικό, ασβέστιο, βηρύλλιο, τιτάνιο κ.λπ. τα οποία βρίσκονται στις σκωρίες των μετάλλων και του άνθρακα.

4.9.7 Άλλες εναλλακτικές μέθοδοι καθαρισμού επιφανειών [7]

Άλλες διαδικασίες καθαρισμού επιφανειών οι οποίες μειώνουν ή ελαχιστοποιούν τα επίπεδα τοξικής σκόνης περιλαμβάνουν :

- Την ψηγματοβολή με μαγειρική σόδα (διττανθρακικό άλας νατρίου)
- Το κρουογενικό καθάρισμα (βυθίζοντας τα μικρά μέρη σε υγρό άζωτο που ακολουθείται από ένα «ευγενικό γδάρισμα»).
- Τον καθαρισμό με λέιζερ (δεν παράγει κανένα απόβλητο και χρησιμοποιεί ένα παλλόμενο λέιζερ διοξειδίου του άνθρακα ως παράγοντα καθαρισμού).

Ενότητα 4.10 Μέθοδοι Βαφής [19, 20]

Οι διάφορες μέθοδοι επικάλυψης επιφανειών με βαφές για αντιδιαβρωτική προστασία είναι τόσες πολλές, ώστε είναι αδύνατο να αναφερθούν και να περιγραφούν λεπτομερώς σε μία εργασία αυτής της μορφής.

Όταν οι μεταλλικές επιφάνειες έχουν καθαριστεί με κάποια από τις μεθόδους οι οποίες περιγράφηκαν πιο πάνω, ακολουθεί η βαφή τους με κάποιο χρώμα ή σύστημα χρωμάτων. Η μέθοδος η οποία ακολουθείται εξαρτάται τόσο από το μέγεθος και το είδος της μεταλλικής επιφάνειας όσο και από το είδος και τις ιδιότητες του χρώματος ή του συστήματος χρωμάτων που θα χρησιμοποιηθεί.

Οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να βαφεί μια επιφάνεια, είναι οι ακόλουθοι:

- ❖ **Βαφή με πινέλο ή ρολό :** Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για μικρές επιφάνειες μιας και απαιτεί πολλές ανθρωποώρες για να γίνει. Βαφή με πινέλο γίνεται σε ορισμένα τμήματα μεγάλων επιφανειών, που θέλουν προσοχή εξαιτίας γεωμετρικού σχήματος και είναι ιδιαίτερα επιρρεπή σε διάβρωση. Αυτόματα μηχανικά ρολά χρησιμοποιούνται για πλατιές επιφάνειες.
- ❖ **Βαφή με εκνέφωση:** Η βαφή με σπρέι μπορεί να πραγματοποιηθεί με ή χωρίς αέρα και θέρμανση, ενώ εφαρμόζεται κυρίως σε βιομηχανική κλίμακα. Είναι ταχύτερη και θεωρείται καλύτερη από τη βαφή με πινέλο ή με ρολό, καθώς μεγάλες επιφάνειες καλύπτονται γρήγορα και ομοιόμορφα. Μειονέκτημα της μεθόδου, όμως, είναι οι σημαντικές απώλειες χρώματος που εξαρτώνται από την πείρα του χειριστή, το μέγεθος και τη γεωμετρία

των προς βαφή μεταλλικών επιφανειών, την ένταση του ανέμου που επικρατεί στο χώρο της βαφής, την πίεση ψεκασμού του χρώματος, τα χαρακτηριστικά του επικαλυπτικού υλικού και την απόσταση του ακροφυσίου της διάταξης από τη μεταλλική επιφάνεια. Επίσης, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στο χρόνο επαναβαφής μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων, ο οποίος υποδεικνύεται από τον κατασκευαστή τους. Στην εκνέφωση αέρα είναι σημαντικό να παρέχεται μόνο η απαιτούμενη ποσότητα αέρα, καθώς περίσσεια του μπορεί να προκαλέσει υπερβολική κατανάλωση της μπογιάς και αναπήδησή της πάνω στη μεταλλική επιφάνεια. Η συνήθης απόσταση του πιστολιού από την επιφάνεια είναι 15-20 cm (6-8 inch), ενώ η κανονική πίεση ψεκασμού είναι 2.8-5.6 kg/cm²(40-80 psi). Η θερμή και η χωρίς αέρα εκνέφωση (με πιέσεις σημαντικά υψηλότερες της τάξης των 176-246 kg/cm²) εμφανίζουν περισσότερα μειονεκτήματα και οδηγούν σε επιστρώματα μεγαλύτερου πάχους. Μια άλλη παραλλαγή της μεθόδου είναι η ηλεκτροστατική εκνέφωση, κατά την οποία προηγείται φόρτιση της επιφάνειας με φορτίο αντίθετο εκείνου των κολλοειδών σωματιδίων του χρώματος. Μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι μπορεί να απλωθεί μόνο ένα στρώμα.

- ❖ **Εμβάπτιση:** Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τα μεταλλικά μέρη των αυτοκινήτων ή μηχανών, που δεν απαιτούν καλή εμφάνιση. Τελευταία, εμφανίζεται κατά την εμβάπτιση η μέθοδος της ηλεκτροφόρτισης, όπου το αντιδιαβρωτικό χρώμα, που αποτελείται από δίπολα μόρια ή μοριακά κολλοειδή, έλκεται από το κατάλληλα φορτισμένο κομμάτι.
- ❖ **Θέρμανση:** Η ξήρανση των χρωμάτων, που έχουν διαλυτικό, γίνεται με θερμαινόμενους από ρεύμα αέρα φούρνους, όπου ο αέρας συγχρόνως θερμαίνει και παρασύρει και τους ατμούς που παράγονται. Όταν το χρώμα είναι από ρητίνες που απαιτούν ψήσιμο σε υψηλές θερμοκρασίες, τότε χρησιμοποιούνται ειδικές εγκαταστάσεις. Τα τελευταία χρόνια εφαρμόζονται τεχνικές με ακτινοβολίες υπερύθρων, όπου γίνεται γρήγορη ανύψωση της θερμοκρασίας χωρίς να πειραχτεί το μεταλλικό υπόστρωμα και οι μηχανικές του ιδιότητες.

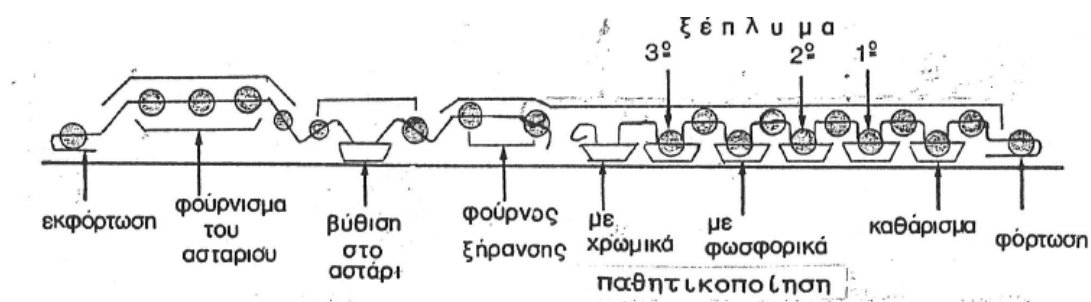
Οι μέθοδοι επικάλυψης με αντιδιαβρωτικά χρώματα όπως είδαμε παραπάνω, μπορούν να ταξινομηθούν κατά διάφορους τρόπους και ένας από αυτούς που αξίζει να σημειωθεί είναι ένας πρωτογενής διαχωρισμός σε μεθόδους με ανακύκλωση του χρησιμοποιούμενου χρώματος και σε μεθόδους χωρίς ανακύκλωση. Στις πρώτες, η περίσσεια του χρώματος επιστρέφεται στην αρχή της διαδικασίας ενώ στις άλλες η περίσσεια αυτή χάνεται.

4.10.1 Μέθοδοι με ανακύκλωση του χρώματος [21]

Ο απλούστερος τρόπος επικάλυψης της επιφάνειας ενός αντικειμένου με χρώμα χρησιμοποιώντας μέθοδο με ανακύκλωση είναι η βύθιση του αντικειμένου σ' ένα δοχείο που περιέχει χρώμα. Φυσικά το φάσμα εφαρμογών του απλού αυτού τρόπου κυμαίνεται από απλή βύθιση με το χέρι, μέχρι πολύπλοκα μηχανοποιημένα συστήματα στα πλαίσια γραμμών παραγωγής. Στην τελευταία περίπτωση τα αντικείμενα βυθίζονται στο δοχείο του χρώματος και ανασύρονται με έναν ελεγχόμενο ρυθμό και, αφού στραγγίσει η περίσσεια του χρώματος αφήνονται να στεγνώσουν στον αέρα ή θερμαίνονται σε φούρνο για να επιτευχθεί η επιθυμητή σκλήρυνση του χρώματος. Σε ένα τέτοιο σύστημα, ένας μεγάλος όγκος χρώματος και μια μεγάλη επιφάνεια είναι εκτεθειμένα στον αέρα. Επίσης, ο κυρίως όγκος του χρώματος “μολύνεται” συνεχώς από την περίσσεια που στραγγίζεται από τα αντικείμενα και τις ξένες ύλες που τυχόν έχουν τα αντικείμενα πάνω τους. Η μόλυνση αυτή περιορίζεται σημαντικά απομακρύνοντας την περιοχή στραγγίσματος από την κύρια δεξαμενή χρώματος και φιλτράροντας και επανακυκλοφορώντας συνεχώς το χρώμα, ώστε να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη σύνθεση χρώματος. Η διατήρηση της σταθερότητας του ιζώδους, της σύνθεσης του χρώματος και της σύστασης του διαλύτη είναι απαραίτητες συνθήκες για ομοιόμορφο αποτέλεσμα, γ' αυτό και στις μοντέρνες εγκαταστάσεις τα παραπάνω μεγέθη ελέγχονται αυτόματα.

Άλλες μέθοδοι με Ανακύκλωση χρώματος είναι :

Περιστροφική εμβάπτιση (Roto - Dip): Κατ' αυτήν τη διαδικασία, σώματα αυτοκινήτων καθαρίζονται, κατεργάζονται με φωσφορικά άλατα, επικαλύπτονται με χρώμα και φουρνίζονται σε γραμμή παραγωγής. Τα σώματα είναι γαντζωμένα σε άξονες πάνω σε ένα μεταφορικό σύστημα και περιστρέφονται κατά τη διάρκεια της βύθισης στα διάφορα δοχεία. Στο σύστημα αυτό η ποσότητα του απαιτούμενου χρώματος είναι σημαντικά ελαττωμένη ενώ επιτυγχάνεται και πιο ομοιόμορφο πάχος επικάλυψης. Βελτιωμένη κάλυψη επιτυγχάνεται επίσης και σε σημεία που καλύπτονται δύσκολα με απλή βύθιση (**Σχήμα 4.4**).



ΣΧΗΜΑ 4.4 Αυτόματη κατεργασία με φωσφορικά και επικάλυψη με χρώμα σωμάτων αυτοκινήτων (Rotodip)

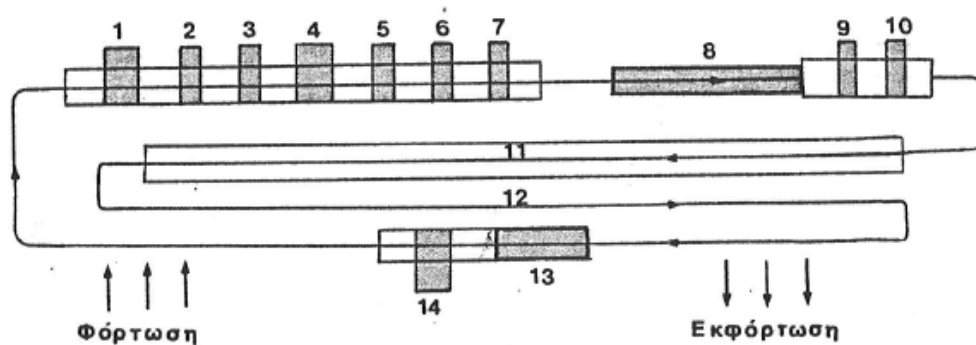
<http://www.elevenhundred.com/rotodip.php>

Αργή Βύθιση (Slow Dipping): Πολλοί τύποι τέτοιου εξοπλισμού έχουν αναπτυχθεί, στους οποίους είτε τα αντικείμενα κινούνται προς το δοχείο του χρώματος είτε, αντίθετα, το δοχείο κινείται προς τα αντικείμενα με μια πολύ μικρή ταχύτητα της τάξης των 2-25 mm/min. Στις διαδικασίες αυτές χρησιμοποιούνται χρώματα μεγαλύτερου ιξώδους και υψηλότερης περιεκτικότητας σε στερεά με αποτέλεσμα παχύτερα και πιο ομοιόμορφα στρώματα χρώματος.

Κάλυψη με ροή (Flow Coating): Κατ' αυτήν τη διαδικασία, το χρώμα κατευθύνεται προς τα αντικείμενα από μια σειρά στρατηγικά τοποθετημένων ακροφυσίων μέσα σε περιορισμένο χώρο και η περίσσεια στραγγίζει πίσω στην κυρίως δεξαμενή. Τα αντικείμενα αφήνονται έπειτα να στραγγίσουν εντελώς σε ένα χώρο κορεσμένο σε ατμούς του διαλύτη πριν το flash off (εξάτμιση του διαλύτη) και το τελικό φούρνισμα. Απαιτείται μια πολύ μικρότερη δεξαμενή χρώματος απ' ό,τι για την απλή βύθιση.

Κάλυψη σε μορφή κουρτίνας (Curtain Coating): Σ' αυτήν τη διαδικασία, το χρώμα πέφτει συνεχώς με μορφή κουρτίνας από μια πολύ λεπτή σχισμή πάνω στα κατ' εσχόνη επίπεδα αντικείμενα που περνούν από κάτω, πάνω σε οριζόντια μεταφορική ταινία. Η περίσσεια χρώματος συλλέγεται στην κυρίως δεξαμενή και κατευθύνεται και πάλι προς τα αντικείμενα.

Ηλεκτροαπόθεση (Electrodeposition): Αυτή η πιο νέα μέθοδος επικάλυψης με χρώμα είναι στη βάση της μια μέθοδος βύθισης. Το χρώμα έχει βάση το νερό και είναι είτε γαλάκτωμα, είτε σταθεροποιημένη διασπορά (εναιώρημα). Τα περιεχόμενα στερεά είναι συνήθως χαμηλής συγκέντρωσης και το ιξώδες χαμηλότερο απ' αυτό που συνηθίζεται στη συμβατική βύθιση. Το αντικείμενο γίνεται ο ένας πόλος, συνήθως η άνοδος σ' ένα κύκλωμα D.C. και κάθοδος γίνεται είτε η ίδια η δεξαμενή, είτε ηλεκτρόδια κατάλληλου μεγέθους για να δώσουν τις βέλτιστες συνθήκες κάλυψης. Το κύκλωμα κλείνει για λίγα λεπτά και μετά το στράγγισμα το αντικείμενο ξεπλένεται με απιονισμένο νερό για απομάκρυνση της περισίσεως. Το στρώμα χρώματος που εναποτίθεται με αυτόν τον τρόπο είναι ισχυρότατα συνδεδεμένο, περιέχει ελάχιστο νερό και μπορεί να φουρνιστεί αμέσως χωρίς περίοδο flash off. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται σε σώματα και σε εξαρτήματα αυτοκινήτων κλπ. και με τις νεώτερες συνθέσεις χρωμάτων που βασίζονται συνήθως σε εποξειδικές ρητίνες ή ακρυλικά, παρέχει πάρα πολύ καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες δίνοντας ομοιόμορφα στρώματα στις οξείες ακμές και πλήρη κάλυψη των τμημάτων, τα οποία με άλλες μεθόδους θα ήταν αδύνατον να καλυφθούν (**Σχήμα 4.5**).



ΣΧΗΜΑ 4.5 Τυπικό σχεδιάγραμμα εγκατάστασης βαφής με ηλεκτροαπόθεση.

<http://www.freepatentsonline.com>

- 1: Απολίπανση με αλκάλι
- 2: Ξέπλυμα με ζεστό νερό
- 3: Ξέπλυμα με κρύο νερό
- 4: Φωσφορικός Zn
- 5: Φωσφορικός Zn
- 6: Ξέπλυμα με κρύο νερό
- 7: Ξέπλυμα με απιονισμένο νερό
- 8: Βύθιση στο χρώμα
- 9: 1^ο ξέπλυμα (νερό πόλης)
- 10: 2^ο ξέπλυμα (απιονισμένο νερό)
- 11: Φούρνισμα
- 12: Ψύξη
- 13: Αποχωρισμός Καλουπιού
- 14: Ξέπλυμα Καλουπιού

Η ρευστοστερεά κλίνη (Fluidized bed): Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για κάλυψη με σκόνη διαφόρων θερμοπλαστικών όπως το PVC, Nylon κ.λπ. και θερμοσκληρυνόμενων, όπως μερικές εποξειδικές ρητίνες. Βασικά ο απαραίτητος εξοπλισμός αποτελείται από ένα δοχείο, κοντά στον πυθμένα του οποίου υπάρχει διάτρητο πλαίσιο. Πάνω στο πλαίσιο αυτό τοποθετείται η ουσία σε σκόνη και από κάτω διοχετεύεται αέρας χαμηλής πίεσης, οπότε ένα σύννεφο σκόνης δημιουργείται στον κυρίως χώρο του δοχείου. Όταν χρησιμοποιείται θερμοπλαστική σκόνη το αντικείμενο θερμαίνεται λίγο πάνω από την περιοχή τήξεώς της και μετά βυθίζεται στη ρευστοποιημένη κλίνη για μικρή χρονική περίοδο.

Το αντικείμενο ανασύρεται και η επικάλυψη τήκεται σε φούρνο θερμοκρασίας κατά 10-20 °C μεγαλύτερη από το σημείο τήξης του πολυμερούς. Δημιουργούνται χοντρά στρώματα, αλλά είναι δύσκολο να επιτευχθεί ομοιόμορφο πάχος στρώματος. Η μέθοδος αυτή έχει τροποποιηθεί με επιπλέον ηλεκτρική φόρτιση των σωματιδίων της σκόνης, οπότε και πετυχαίνονται καλύτερα αποτελέσματα με θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή.

4.10.2 Μέθοδοι χωρίς ανακύκλωση του χρώματος [21]

Το σύνολο αυτών των μεθόδων περιέχει διαδικασίες επικάλυψης, όπου το χρώμα χρησιμοποιείται μόνο μια φορά και η περίσσεια δεν επιστρέφει στον κυρίως όγκο (δεξαμενή).

Ένα τυπικό παράδειγμα είναι το απλό σύστημα ψεκασμού (spray), στο οποίο το χρώμα τροφοδοτείται σ' ένα πιστόλι ψεκασμού και εκνεφώνεται με τη βοήθεια ακροφυσίων αέρα, οπότε επικαλύπτει το αντικείμενο με τη μορφή σταγονιδίων. Η περίσσεια χρώματος καθώς και τα σταγονίδια που δεν πέφτουν πάνω στο αντικείμενο, επικάθονται στην επιφάνεια του θαλάμου ψεκασμού για να συλλεγούν αργότερα είτε ως πολτός είτε ως ξερά κομμάτια, ανάλογα με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου θαλάμου ψεκασμού. Υπάρχουν πολλές παραλλαγές του συμβατικού συστήματος ψεκασμού μεταξύ των οποίων είναι οι παρακάτω:

Θερμός ψεκασμός: Το χρώμα θερμαίνεται στους 60-85 °C οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν χρώματα με υψηλότερο ποσοστό στερεών με αποτέλεσμα ισχυρότερη κάλυψη και λιγότερες απώλειες από υπερψεκασμό.

Ψεκασμός χωρίς αέρα: Κατ' αυτήν τη διαδικασία εφαρμόζεται στο χρώμα μια υψηλή πίεση της τάξης των 35 N/m² που το αναγκάζει να περάσει από μια πολύ λεπτή οπή στο πιστόλι ψεκασμού, οπότε και εκνεφώνεται. Το αποτέλεσμα είναι παχύτερα στρώματα χρώματος με λιγότερη ανάκλαση εκνεφώματος και υπερψεκασμό.

Ηλεκτροστατικός ψεκασμός: Η διαδικασία αυτή κάνει χρήση της αρχής της ηλεκτροστατικής έλξης. Σαν παράδειγμα αναφέρεται η μέθοδος Ransburg No. 2 κατά την οποία περιστρεφόμενοι δίσκοι ή καμπάνες φορτίζονται σε υψηλό αρνητικό δυναμικό της τάξης των 100000 V. Το χρώμα κατευθύνεται από αντλία προς το κέντρο του δίσκου και ψεκάζεται λόγω της φυγόκεντρου δυνάμεως προς την περιφέρεια, η οποία σχηματίζει οξεία ακμή. Το αποτέλεσμα του συγκεντρωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου στην οξεία ακμή είναι η εκνέφωση του χρώματος. Το αντικείμενο βρίσκεται γειωμένο πάνω στη μεταφορική ταινία και τα πολύ μικρά σταγονίδια του εκνεφώματος έλκονται κατά μήκος των δυναμικών γραμμών του πεδίου προς την επιφάνεια του αντικειμένου. Φυσικά η διαδρομή των σωματιδίων επηρεάζεται και από τη φυγόκεντρο δύναμη. Μ' αυτήν τη μέθοδο ο υπερψεκασμός και οι απώλειες χρώματος πρακτικά μηδενίζονται.

Ηλεκτροστατικά πιστόλια χεριού: Κατά τα τελευταία χρόνια, η παραπάνω αρχή έχει εφαρμοστεί και σε φορητά πιστόλια χεριού που σήμερα χρησιμοποιούνται ευρέως κάνοντας συμπληρωματικά χρήση και άλλων αρχών, όπως του κλασικού ψεκασμού ή ακόμα και του ψεκασμού χωρίς αέρα. Οι μετατροπές αυτές οδηγούν σε καλύτερη κάλυψη ηλεκτρικά σκιασμένων περιοχών.

Ηλεκτροστατική μέθοδος E.A.G. : Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται είναι σχετικά απλού σχεδιασμού και χειρίζονται οικονομικά το χρώμα, ο ψεκασμός γίνεται μόνον όταν το αντικείμενο βρίσκεται στην κατάλληλη θέση, ενώ το μόνο κινούμενο μέρος είναι μια αντλία χρώματος σταθερής ταχύτητας. Η καρδιά του συστήματος είναι μια κεφαλή ψεκασμού σχήματος κοίλης σφήνας που κατασκευάζεται με μεγάλη ακρίβεια σε μήκη μέχρι και 3 m. Κατά μήκος της κεφαλής υπάρχει μια σχισμή πάχους 0.5 mm με οξέα χείλη. Το χρώμα αντλείται με ομοιόμορφη πίεση στην κορυφή της κεφαλής και η περίσσεια κυλά προς τη βάση, απ' όπου και ανακυκλώνεται. Λόγω του μικρού ανοίγματος της σχισμής, το χρώμα δεν ψεκάζεται από την κεφαλή, όταν η διάταξη δεν λειτουργεί παραγωγικά. Όταν όμως η σφηνοειδής κεφαλή φορτιστεί μ' ένα δυναμικό της τάξης των 150000 V και το γειωμένο αντικείμενο περάσει μπροστά από τη σχισμή, το χρώμα αυτομάτως εκνεφώνεται και ελκόμενο από το αντικείμενο εναποτίθεται πάνω του.

Πινέλο: Το κλασικό πινέλο, όπως και το πιο μοντέρνο ρολό μπορούν να καταταγούν στις μεθόδους χωρίς ανακύκλωση. Τελευταία, και οι δύο αυτές συμβατικές μέθοδοι επικάλυψης με χρώμα έχουν εμφανιστεί και με εξοπλισμό για συνεχή τροφοδοσία με υγρό χρώμα.

4.10.3 Συνδυαστικές Διαδικασίες Βαφής [21]

Σαν προσθήκη στις μεμονωμένες διαδικασίες που περιγράφηκαν παραπάνω, υπάρχει ένας αριθμός περιπτώσεων, όπου δύο ή περισσότερες από αυτές συνδυάζονται για να δώσουν συγκεκριμένες τελικές προδιαγραφές του προϊόντος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η επικάλυψη των χαλυβδόφυλλων ναυπηγικής μ' ένα αστάρι (πρώτο χέρι- primer) εποξειδικής βάσης, μέσω μιας διαδικασίας αυτόματου και διασταυρωμένου ψεκασμού εν θερμώ χωρίς αέρα.

Με ελάχιστες εξαιρέσεις μια μόνο επίστρωση χρώματος δεν είναι αρκετή για να δώσει το απαιτούμενο φινίρισμα και συγχρόνως προστασία απ' τη διάβρωση, αλλά στις περισσότερες των περιπτώσεων ο κύριος καθαρισμός του υποστρώματος (επιφάνειας), η προετοιμασία και η πρώτη επικάλυψη με αστάρι είναι υψίστης σημασίας στην προστασία από τη διάβρωση. Όπου είναι δυνατόν, πρέπει τα διαφορετικά κομμάτια να ασταριάζονται πριν τη συναρμολόγηση, και να χρησιμοποιούνται προστατευτικές ουσίες στα σημεία που θα γίνουν συνδέσεις. Σε περίπτωση σύνδεσης δύο διαφορετικών μετάλλων, πρέπει να αποφεύγεται η διμεταλλική διάβρωση χρησιμοποιώντας κατάλληλες αντιδιαβρωτικές ουσίες. Για παράδειγμα, στην περίπτωση συγκόλλησης (welding) πρέπει να χρησιμοποιούνται ειδικά αστάρια (primers), το πιο συνηθισμένο από τα οποία είναι χρώμα που περιέχει πάνω από 90% μεταλλικό ψευδάργυρο σε πολύ λεπτό διαχωρισμό.

Σε συγκεκριμένα προϊόντα, όπως τα σώματα των αυτοκινήτων είναι βασικό το τελικό αποτέλεσμα να είναι βαφή με διαύγεια και λάμψη. Είναι απαραίτητη μια λεία επιφάνεια πράγμα που σημαίνει αλλεπάλληλες επικαλύψεις με χρώματα τύπου filler (πληρωτικά) και surface (δημιουργία λείας επιφάνειας) και μηχανική επεξεργασία λείανσης. Επειδή όμως αυτή η διαδικασία λείανσης εσωκλείει τον κίνδυνο “δηλητηρίασης” των κατώτερων στρωμάτων, κυρίως από υδατοδιαλυτά άλατα, είναι απαραίτητη η χρήση απιονισμένου νερού για το τελικό ξέπλυμα και η απομάκρυνση κάθε ίχνους νερού πριν από το τελικό στέγνωμα. Σε πολλές περιπτώσεις χρειάζεται ένα επίστρωμα σφραγιστικού (sealer) για να αποφευχθεί η καθίζηση (sinkage).

Παρόλο που τα αποτελέσματα από οποιαδήποτε συγκεκριμένη διαδικασία από τις προαναφερθείσες εξαρτώνται σχεδόν πλήρως από τη φύση και το σχεδιασμό του προς κάλυψη αντικειμένου, η μορφή του εξοπλισμού βαφής και οι άλλες “τοπικές” παράμετροι παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο.

Κάποτε, η απλή βύθιση σε χρώμα θεωρούνταν η καλύτερη μέθοδος επικάλυψης με αστάρια, σήμερα όμως υπάρχει ένας αριθμός νέων μεθόδων, οι οποίες, αν εφαρμοσθούν σωστά, δίνουν αποτελέσματα που υπερέχουν σημαντικά. Υπάρχουν πολλά παραδείγματα στην αυτοκινητοβιομηχανία, την οικοδομική και τη ναυπηγική όπου μεγάλη αντοχή στη διάβρωση επιτυγχάνεται χάρη στη χρήση των νέων μεθόδων επικάλυψης με χρώματα. Τα σπουδαία αυτά αποτελέσματα είναι βέβαια συνδυασμός των νέων μεθόδων επικάλυψης, του πληρέστερου καθαρισμού της επιφάνειας των μετάλλων και της βελτιωμένης τεχνολογίας παραγωγής των χρωμάτων. Ο διακοσμητικός χαρακτήρας των διαφόρων συστημάτων επικάλυψης δεν έχει συζητηθεί. Φυσικά η διαδικασία βαφής, επηρεάζει την τελική εμφάνιση. Πάντως, ατέλειες στο τελικό φινίρισμα και στην εμφάνιση δε σημαίνουν αναγκαστικά και διάβρωση του βασικού μετάλλου.

Βιβλιογραφία

1. Lelyand D. , Huntley R. : «A Review of shop Coating Failures», Journal of Protective Coatings and Linings, Vol. 16, Num. 6, June 1999, pp. 34-38.
2. Bleine H., Rodgers S., Porter F., Smith A., Griffin J. Q.: «Specification Criteria for Abrasive Blasting Media, Surface Preparation, The State of the Art», Proceedings of the SSPC Annual Symposium, Netherlands, May 1985.
3. Λαμπράκης Δ., Διπλωματική Εργασία: « Διερεύνηση των Δυνατοτήτων Καταλληλότητας Βιομηχανικών Ορυκτών ως Αποξεστικών Μέσων Αμμοβολής», Ε.Μ.Π 1997
4. Λαμπράκης Δ., Διδακτορική Εργασία: « Ανάπτυξη Συστήματος Αξιολόγησης Μεθόδων Καθαρισμού και Προετοιμασίας Επιφανειών», Ε.Μ.Π 2003
5. Gorton T.: Armbruster R., Johnson E.: « Effects of Abrasive Characteristics and Coating Type on Blast Production Rates», Material Performance, Vol. 31, Feb. 1992.
6. Hansik D. J.: « An Introduction to Abrasives for Protective Coating Removal Operations», journal of Protective Coatings and Linings, Vol. 17, April 2000.
7. Mallory A.: « Mechanical Surface Preparation», SSPC, Good Practice, steel Structures Painting Manual, Vol. 1, 1983.
8. Leliaert M. R., Weightman N., Woelfel M. M: « Abrasive Blast Cleaning», Surface Preparation Handbook, ASM, pp. 83-96.
9. R. F. Burnshah: «Techniques of materials preparation and handling», Interscience Publishers, New York, 1968
10. Παναγόπουλος Κ., Καλιαμπάκος, Γ. Ανδρόνικος: « Αμμοβολή- παρόν και μέλλον», Μ.Μ.Χ., Απρίλιος 1993.
11. Παπαχαρίτου Ν. Διπλωματική Εργασία: Αμμοβολή- Υδροβολή και Επιπτώσεις στο Περιβάλλον και στον Άνθρωπο», Ε.Μ.Π., Αθήνα 2008.
12. Πανελλήνια Ένωση Αμμοβολιστών- Καθαριστών- Βαφέων, έγγραφο με αριθμό πρωτ. 47/12-07-2007.
13. Abbot E.: « Plastic Media Blasting- State of the Technology, Material Performance», Vol. 31, Num. 2, Feb. 1992.
14. Bennet J.: « Abrasive Air Blast Cleaning», SSPC, Good Painting Practice, Steel Structures Painting Manual, Vol. 1, 1983.
15. Carlos da Maia M.: « Alternatives to Conventional Methods of Surface Preparation for Ship Repairs», journal of Protective Coatings and
16. Ανδρόνικος Γ. : «Εγχειρίδιο Κατάρτισης στη Ναυπηγοεπισκευαστική Ειδικότητα του Υδροβολιστή Υψηλής και Υπερύψηλης Πίεσης», Κ.Ε.Κ. Νεωρίου, Μάρτιος 2000.
17. Woodson Jerry: «Fundamentals of Wet Abrasive Blasting», Material Performance, Oct. 1998, pp. 31-34.
18. http://www.euro-inox.org/pdf/map/Passivating_Pickling_EN.pdf
19. Stoye D (edit): « Paints, Coatings and Solvents», VCH. 143, pp. 19-23, Weinheim 1993.
20. <http://www.cpcpaints.gr/html/>

21. A.M. Berendsen: «Marine Painting Manual», Graham Trotman, London, 1989.

Κεφάλαιο 5^ο: Μηχανισμός Προστατευτικής Δράσης των Χρωμάτων

Ενότητα 5.1 Γενικά

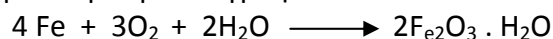
Από καιρού εις καιρόν γίνονται προβλέψεις για το μέγεθος της καταστροφής των μετάλλων, κυρίως του σιδήρου και του χάλυβα, από τη διάβρωση. Τα χρώματα είναι μια από τις παλαιότερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για να επιβραδύνουν αυτή τη διεργασία και όμως, είναι κάπως εκπληκτικό το ότι η προστατευτική δράση τους έχει μόλις τελευταία εξεταστεί συστηματικά.

Καθώς ο σίδηρος είναι το συνηθέστερο δομικό υλικό, το παρόν κεφάλαιο θα περιοριστεί στη συμπεριφορά αυτού του μετάλλου. Φυσικά οι γενικές αρχές μπορούν εύκολα να επεκταθούν και στα μη σιδηρούχα μέταλλα.

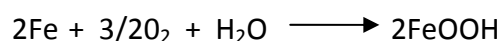
Ενότητα 5.2 Η Διάβρωση του Σιδήρου και του Χάλυβα

[5, 6, 9]

Η διάβρωση είναι στη βάση της η μετατροπή του σιδήρου σε μια ενυδατωμένη μορφή του οξειδίου του σιδήρου, δηλαδή τη σκουριά. Η κινητήρια δύναμη της αντίδρασης είναι η τάση του σιδήρου να ενώνεται με το οξυγόνο. Η συνολική αντίδραση παρουσία νερού και οξυγόνου μπορεί να γραφεί :

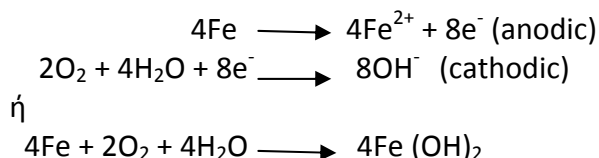


ή



Όταν τα ποσά του οξυγόνου είναι περιορισμένα το προϊόν της διάβρωσης μπορεί να περιέχει ιόντα δισθενούς σιδήρου (FeO , Fe_3O_4).

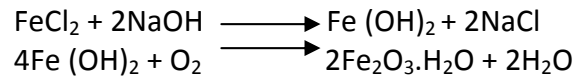
Η πρώτη συνολική αντίδραση μπορεί να χωριστεί σε δύο αντιδράσεις, απ' τις οποίες η μια παράγει ηλεκτρόνια ενώ η άλλη τα καταναλώνει :



Παρουσία οξυγόνου το υδροξείδιο του δισθενούς σιδήρου μπορεί να μετατραπεί σε $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Το υδροξείδιο του δισθενούς σιδήρου είναι διαλυτό στο καθαρό νερό (9%), αλλά η ελαφρά οξείδωση το καθιστά πολύ λιγότερο διαλυτό. Έτσι παρουσία μόνον νερού και οξυγόνου το προϊόν της διάβρωσης θα σχηματιστεί σε στενή επαφή με το μέταλλο και η επίδραση της διάβρωσης επιβραδύνεται. Παρουσία όμως ενός ηλεκτρολύτη, όπως π.χ. το

χλωριούχο νάτριο, η ανοδική και η καθοδική αντίδραση διαχωρίζονται, και παράγονται χλωριούχος δισθενής σίδηρος στην άνοδο και υδροξείδιο του νατρίου στην κάθοδο. Οι δύο αυτές ενώσεις είναι πολύ διαλυτές και δύσκολα οξειδώνονται και αντιδρούν σε απόσταση από τη μεταλλική επιφάνεια σχηματίζοντας υδροξείδιο του δισθενούς σιδήρου, ένα βασικό άλας, το οποίο ενώνεται μετά με το οξυγόνο για να σχηματίσει $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, με αναγέννηση του χλωριούχου νατρίου:



Ός αποτέλεσμα, η σκουριά δεν δημιουργείται στην επιφάνεια του μετάλλου και έτσι η διάβρωση δεν επιβραδύνεται (δεν γίνεται παθητικοποίηση).

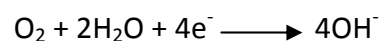
Είναι φανερό λοιπόν ότι, όταν ο σίδηρος οξειδώνεται, η διαδικασία αυτή συνοδεύεται από ροή ηλεκτρονίων μέσα στο μέταλλο από τις ανοδικές προς τις καθοδικές περιοχές και από κίνηση ιόντων στο υπερκείμενο διάλυμα. Στο συμπέρασμα αυτό κατέληξαν ο Evans και οι συνεργάτες του, οι οποίοι απέδειξαν ότι στην περίπτωση ενός αριθμού μετάλλων, υπό εργαστηριακές συνθήκες, ο διαχωρισμός των ανοδικών και καθοδικών ζωνών πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου ήταν τόσο πλήρης και σαφής, ώστε η ροή του ρεύματος να μπορεί να συσχετισθεί άμεσα με το ρυθμό διάβρωσης.

Για να εμποδίσουμε τη διάβρωση είναι αναγκαίο να σταματήσουμε τη ροή του ρεύματος. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε παύοντας κατά κάποιο τρόπο την ανοδική ή καθοδική αντίδραση, είτε εισάγοντας κάποια μεγάλη αντίσταση στον ηλεκτρολυτικό δρόμο του ρεύματος διάβρωσης. Οι μέθοδοι αυτές αντιμετώπισης λέγονται καθοδική, ανοδική και καταστολή έντασης αντίστοιχα.

Παρακάτω θα αναλυθεί η επίδραση των στρωμάτων χρώματος στις ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις και θα συζητηθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτρολυτική αντίσταση των στρωμάτων χρώματος.

Ενότητα 5.3 Η Καθοδική Αντίδραση [1, 6]

Η καθοδική αντίδραση σε ουδέτερα διαλύματα περιλαμβάνει οξυγόνο, νερό και ηλεκτρόνια :



Προκειμένου η αντίδραση αυτή να εμποδιστεί μέσω ενός στρώματος χρώματος, θα πρέπει αυτό να είναι αδιαπέραστο από ηλεκτρόνια, γιατί αλλιώς η καθοδική αντίδραση μεταφέρεται απλώς από την επιφάνεια του μετάλλου στην επιφάνεια του στρώματος του χρώματος. Τα στρώματα οργανικών πολυμερών δεν περιέχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια, εκτός από την περίπτωση που περιέχουν μεταλλικά στερεά σε διασπορά. Συμπερασματικά θα πρέπει να λεχθεί ότι η αγωγιμότητα των στρωμάτων χρώματος είναι καθαρά ιοντικής φύσης. Επιπλέον τα στρώματα αυτά θα πρέπει να είναι αδιαπέραστα από το νερό και το οξυγόνο έτσι ώστε να εμποδίζεται η επαφή τους με την επιφάνεια του μετάλλου.

Ο ρυθμός της διάβρωσης μη επικαλυμμένου ημιμαλακού χάλυβα βυθισμένου σε θαλασσινό νερό προσδιορίστηκε από τους Hudson & Banfield στα 0.089 mm/γ. Ο Hudson

κατέληξε σε μια παρόμοια μέση τιμή για χάλυβα εκτεθειμένο στον αέρα υπό βιομηχανικές συνθήκες (0.051 mm/y στο Motherwell & .0109 mm/y στο Sheffield). Ο ρυθμός αυτός διάβρωσης αντιστοιχεί σε διάλυση σιδήρου 0.07 g/cm² ανά έτος. Υποθέτοντας ότι το προϊόν διάβρωσης είναι το μονοένυδρο οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, ο ρυθμός αυτός αντιπροσωπεύει επίσης την κατανάλωση 0.011 g/cm² ανά έτος νερού και 0.03 g/cm² ανά έτος οξυγόνου.

5.3.1 Διάχυση του Νερού [7]

Η διάχυση του νερού μέσω των στρωμάτων χρώματος έχει μετρηθεί από διάφορους μελετητές. Το βάρος του νερού που θα μπορούσε να διαχυθεί μέσω τριών καθαρών φορέων και οκτώ στρωμάτων χρώματος, με πάχος το καθένα 0.1 mm σε σχετική υγρασία 85-100% έχει υπολογισθεί με την υπόθεση ότι το νερό καταναλώνεται μόλις φτάσει την μεταλλική επιφάνεια, δηλαδή το βήμα που ελέγχει το ρυθμό της συνολικής αντίδρασης είναι η διάχυση του νερού μέσω του στρώματος. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1 Διάχυση νερού μέσω στρωμάτων χρώματος πάχους 0.1 mm [3]

Φορέας	Στερεό σε Διασπορά	Ρυθμός Διάχυσης νερού (g/cm ² .Year)
Βερνίκι φθαλικής γλυκερίνης	κανένα	0.825
Βερνίκι φαινολο-φορμαλδεΐδης	κανένα	0.718
Εποξειδική λιθανθρακόπισσα	κανένα	0.391
Βερνίκι φθαλικής γλυκερίνης	Νιφάδες αργιλίου	0.200
Βερνίκι φαινολο-φορμαλδεΐδης	Νιφάδες αργιλίου	0.191

Λινέλαιο	Λιθοπόνιο	1.125
Βερνίκι εστερικού κόμμεος	Λευκός μόλυβδος/ οξείδιο ψευδαργύρου	1.122
Πεντ-αλκυδική ρητίνη λινελαίου	Οξείδιο σιδήρου 15% P.V.C.*	0.840
Πεντ-αλκυδική ρητίνη λινελαίου	Οξείδιο σιδήρου 35% P.V.C.*	0.752
Εποξυ-πολυαμίδη	Οξείδιο σιδήρου 35% P.V.C.*	1.810
Χλωριωμένο καουτσούκ	Οξείδιο σιδήρου 35% P.V.C.*	1.272
Σημείωση: Ο γυμνός χάλυβας καταναλώνει νερό με ρυθμό 0.008-0.023 (g/cm ² .Year)		
* Pigment volume Concentration = συγκέντρωση πιγμέντων κατ' όγκο		

Με χρήση ενός οργάνου που μετρούσε την “υγρασία” μιας επικαλυμμένης με χρώμα επιφάνειας ο Gay ανακάλυψε ότι, ενώ η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας κυμαίνεται, το γεγονός αυτό δεν αντανακλάται και στη συμπεριφορά του στρώματος του χρώματος. Ανακάλυψε επίσης ότι, κάτω από φυσιολογικές συνθήκες τα στρώματα χρωμάτων είναι κορεσμένα σε νερό για το μισό της ζωής τους, και για το υπόλοιπο το περιεχόμενο νερό αντιστοιχεί σε ατμόσφαιρα με υψηλή σχετική υγρασία. Επίσης η σχετική υγρασία για θαλασσινό νερό είναι περίπου 98%. Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα από τον **Πίνακα 5.1**, ότι ο ρυθμός με τον οποίο το νερό περνά μέσω στρωμάτων χρωμάτων και βερνικιών είναι πολλές φορές μεγαλύτερος από το ρυθμό με τον οποίο το νερό καταναλώνεται από μια γυμνή επιφάνεια εκτεθειμένη σε βιομηχανική ατμόσφαιρα ή βυθισμένη στη θάλασσα.

5.3.2 Διάχυση του οξυγόνου [3]

Η διάχυση του οξυγόνου μέσω στρωμάτων πολυμερών έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές, οι οποίοι ενδιαφέρονταν κυρίως για τη διαπερατότητα πλαστικών φύλλων συσκευασίας. Το 1970 ο Guivuniah έκανε μετρήσεις σε στρώματα που παράγονται από πολλούς φορείς με στερεό σε διασπορά το οξείδιο του σιδήρου.

Παρ' όλα αυτά, από τα διαθέσιμα στοιχεία το βάρος του οξυγόνου, που θα μπορούσε να διαχυθεί μέσω μιας μοναδιαίας επιφάνειας του στρώματος, πάχους 0.1 mm, υπό μια βαθμίδα πίεσης 2 KN/m² οξυγόνου, υπολογίσθηκε και παρατίθεται στον **Πίνακα 5.2**. Από τον πίνακα αυτό φαίνεται ότι ο ρυθμός με τον οποίο το οξυγόνο περνά μέσω τού στρώματος είναι κατά ένα δέκατο μεγαλύτερος από το ρυθμό υπό τον οποίο το οξυγόνο καταναλώνεται από μια γυμνή επιφάνεια. Επειδή τα καλυμμένα δείγματα δεν διαβρώνονται μ' αυτό το ρυθμό (εκτός κι αν το στρώμα έχει υποβαθμιστεί π.χ. σκιστεί) βγαίνει το συμπέρασμα ότι η διάχυση του οξυγόνου δεν είναι το βήμα πού ελέγχει το ρυθμό.

Το γενικό συμπέρασμα από τις παραπάνω διαπιστώσεις είναι ότι τα στρώματα των χρωμάτων, μη αφήνοντας το νερό και το οξυγόνο να φτάσουν την επιφάνεια του μετάλλου, εμποδίζουν την καθοδική αντίδραση και κατ' επέκταση τη διάβρωση.

Πίνακας 5.2 Διάχυση οξυγόνου μέσω στρωμάτων χρώματος πάχους 0.1 mm [3]

Φορέας	Στερεό σε διασπορά	Ρυθμός διάχυσης οξυγόνου (g/cm ² .Year)
Άσφαλτος	Κανένα	0.053
Εποξειδική λιθανθρακόπισσα	Κανένα	0.002
Πολυστυρένιο	Κανένα	0.013
Βουτυρικό πολυβινύλιο	Κανένα	0.027

Άσφαλτος	Τάλκης	0.039
Πεντ-αλκυδική ρητίνη λινελαίου	Οξείδιο σιδήρου 15% P.V.C.	0.003
Πεντ-αλκυδική ρητίνη λινελαίου	Οξείδιο σιδήρου 35% P.V.C.	0.003
Εποξυ-πολυαμίδη	Οξείδιο σιδήρου 35% P.V.C	0.002
Χλωριωμένο Καουτσούκ	Οξείδιο σιδήρου 35% P.V.C	0.006

Σημείωση: Ο γυμνός χάλυβας καταναλώνει οξυγόνο με ρυθμό 0.020-0.030 (g/cm².Year)

Ενότητα 5.4 Η Ανοδική Αντίδραση [2]

Κατά την ανοδική αντίδραση, θετικά ιόντα σιδήρου μεταπηδούν στο διάλυμα εγκαταλείποντας το κρυσταλλικό πλέγμα, απελευθερώνοντας παράλληλα αριθμό ηλεκτρονίων ίσο με το σθένος του ιόντος, και τα οποία ηλεκτρόνια καταναλώνονται στην κάθοδο αντιδρώντας

Υπάρχουν δύο τρόποι για τα εμποδιστεί η ανοδική αντίδραση:

(α) Αν το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ηλεκτροδίου του σιδήρου γίνει αρκετά αρνητικό τα θετικά φορτισμένα ιόντα σιδήρου δεν θα μπορούν να εγκαταλείψουν το μεταλλικό πλέγμα, δηλαδή καθοδική προστασία.

(β) Αν η επιφάνεια του σιδήρου καλυφθεί με ένα στρώμα αδιαπέραστο στα ιόντα σιδήρου, τότε αυτά δεν θα μπορούν να μεταπηδήσουν στο διάλυμα, δηλαδή θα έχουμε ανοδική παθητικοποίηση.

5.4.1 Καθοδική προστασία μέσω χρωμάτων [10]

Για να γίνει το ηλεκτροχημικό δυναμικό του σιδήρου πιο αρνητικό, θα πρέπει ο σίδηρος να λαμβάνει μια συνεχή παροχή ηλεκτρονίων. Όπως έχει ήδη σημειωθεί τα στρώματα των πολυμερών δεν περιέχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια, υπάρχει όμως η δυνατότητα τα ηλεκτρόνια αυτά να βρεθούν από τα σε διασπορά στερεά. Τα μόνα στερεά σε διασπορά που περιέχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι τα μέταλλα, κι' αυτά προστατεύουν το σίδηρο καθοδικά, αν ικανοποιούνται οι ακόλουθες προϋποθέσεις :

(α) Το στερεό σε διασπορά πρέπει να είναι μέταλλο λιγότερο ευγενές από το σίδηρο, γιατί στην αντίθετη περίπτωση ο σίδηρος θα δίνει ηλεκτρόνια στο σε διασπορά μέταλλο το οποίο έτσι θα προστατεύεται με απώλεια του σιδήρου.

(β) Τα σωματίδια του στερεού σε διασπορά πρέπει να βρίσκονται σε μεταλλική, δηλαδή ηλεκτρονική επαφή μεταξύ τους και με τον επικαλυμμένο σίδηρο. Στην αντίθετη περίπτωση δεν μπορεί να εμφανιστεί κίνηση των ηλεκτρονίων.

Έχει αποδειχθεί ότι η σκόνη ψευδαργύρου, αλουμινίου ή μαγνησίου είναι το μόνο στερεό για διασπορά που είναι διαθέσιμο στην αγορά και εκπληρώνει και τις δύο παραπάνω προϋποθέσεις. Χρώματα που μπορούν να προστατεύσουν καθοδικά το χάλυβα μπορούν να παρασκευασθούν με σκόνη Zn ή Al ή Mg, με την προϋπόθεση ότι η περιεκτικότητα σε στερεά του τελικού ξηρού στρώματος θα είναι της τάξης του 80-96% κατά βάρος. Έχουν χρησιμοποιηθεί οργανικά και ανόργανα συνδετικά μέσα ενώ τα τελευταία είναι πολύ χρήσιμα στην περίπτωση που επιζητείται αντοχή στο πετρέλαιο ή τους οργανικούς διαλύτες.

Τα χρώματα αυτά είναι αρκετά πορώδη και δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα παρουσία μόνο ενός ηλεκτρολύτη, δηλαδή νερό με ίχνη ενός άλατος ή οξέος- που συμπληρώνει το κύκλωμα μεταξύ των δύο μετάλλων. Θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η χρήσιμη ζωή των χρωμάτων αυτών περιορίζεται από τη ζωή της ηλεκτρονικής επαφής μεταξύ των σωματιδίων του μετάλλου, αλλά αυτό δεν είναι σωστό. Σε συνηθισμένες συνθήκες έκθεσης τα ηλεκτρόνια που δίνουν τα μέταλλα στο χάλυβα καταναλώνονται στην επιφάνεια του χάλυβα αντιδρώντας με το νερό και το οξυγόνο (καθοδική αντίδραση) με ταυτόχρονο σχηματισμό υδροξυλίωντων. Συνεπώς η επιφάνεια καλύπτεται με ένα στρώμα υδροξειδίων ή ανθρακικών αλάτων του ψευδαργύρου, αργιλίου, ασβεστίου ή μαγνησίου, που κλείνουν τους πόρους του στρώματος του χρώματος και του προσδίδουν συνοχή, πρόσφυση και το καθιστούν αδιαπέραστο. Έτσι παρ' όλο που η μεταλλική επαφή μεταξύ του χάλυβα και των σωματιδίων του μετάλλου είναι βασική στα πρώτα στάδια της έκθεσης, τα χρώματα αυτά προσφέρουν προστασία κι' όταν ακόμη η επαφή αυτή έχει χαθεί. Χρώματα που περιέχουν λιγότερη σκόνη ψευδαργύρου είναι γνωστά από πολύ καιρό, αλλά καθώς ελαττώνεται η περιεκτικότητα σε σκόνη ψευδαργύρου, ελαττώνεται και η προστασία στις εκδορές ή στα γδαρσίματα στο στρώμα της επικάλυψης. Παρ' όλα αυτά τέτοια χρώματα δίνουν γενικά ικανοποιητικό βαθμό προστασίας που οφείλεται στον προαναφερθέντα σχηματισμό υδροξειδίων και ανθρακικών αλάτων πάνω στο μέταλλο, κάτω ακριβώς από το χρώμα, λόγω ελάττωσης του δυναμικού.

Αποδείχτηκε επίσης ότι και το μαγγάνιο ικανοποιεί και τις δύο συνθήκες προστασίας, καθώς το στρώμα οξειδίων γύρω από τα σωματίδια περιέχει ιόντα και των δύο οξειδωτικών βαθμίδων, και υποστηρίζεται ότι μπορούν να παρασκευαστούν χρώματα καθοδικής προστασίας που να στηρίζονται σ' αυτό το στερεό σε διασπορά. Πειράματα έκθεσης έδειξαν ότι σε περιοχές μακριά από τη θάλασσα η συμπεριφορά των χρωμάτων αυτών είναι αντίστοιχη μ' εκείνη των χρωμάτων σκόνης ψευδαργύρου, αλλά πολύ κατώτερη των

πλούσιων σε σκόνη ψευδαργύρου κάτω από σκληρές θαλάσσιες συνθήκες. Προτείνεται λοιπόν η χρήση τους στις περιπτώσεις όπου παρατηρείται τοξικότητα λόγω ψευδαργύρου.

5.4.2 Ανοδική Παθητικοποίηση [2, 4]

Όταν ένα κομμάτι σιδήρου εκτίθεται στον αέρα, καλύπτεται μ' ένα στρώμα οξειδίων. Με βύθιση στο νερό ή διαλύματα συγκεκριμένων ηλεκτρολυτών το στρώμα αυτό σπάζει και η διάβρωση συνεχίζεται. Για να εμποδιστεί λοιπόν η διάβρωση το στρώμα που σχηματίσθηκε στον αέρα θα πρέπει να ενισχυθεί με αντίστοιχο υλικό, ή μια ένωση του σιδήρου, κι αυτό μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους :

(α) Το στερεό σε διασπορά να είναι αρκετά βασικό ώστε να σχηματίζονται σάπωνες, όταν αυτό αλεστεί μέσα σε λινέλαιο. Με παρουσία νερού και οξυγόνου οι σάπωνες αυτοί μπορούν να αυτοοξειδωθούν σχηματίζοντας προϊόντα που εμποδίζουν την καταστροφή του στρώματος των οξειδίων.

(β) Το ίδιο το στερεό σε διασπορά να εμποδίζει την υποβάθμιση του στρώματος των οξειδίων, έχοντας και μικρή διαλυτότητα.

Βασικά Στερεά σε διασπορά: Τυπικά παραδείγματα αυτής της ομάδας είναι ο βασικός ανθρακικός μόλυβδος, ο βασικός θειικός μόλυβδος, το μίνιο και το οξείδιο του ψευδαργύρου.

Έχει αποδειχθεί ότι το νερό παύει να είναι διαβρωτικό μετά την επαφή του με χρώματα που έχουν παρασκευασθεί με άλεση βασικών στερεών και διασπορά τους σε λινέλαιο. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι ο λινολενικός μόλυβδος και ψευδάργυρος (lead and zinc linoleates), που παρασκευάζονται με θέρμανση του οξειδίου, με λιπαρά οξέα του λινελαίου, μέσα σε ξυλένιο συμπεριφέρονται κατά τον ίδιο τρόπο. Αργότερα η διαπίστωση αυτή επεκτάθηκε και στις αντίστοιχες ενώσεις του ασβεστίου, βαρίου και στροντίου.

Έχουν γίνει προσδιορισμοί της διαλυτότητας του λινολενικού μολύβδου που παρασκευάσθηκε απουσία οξυγόνου και διαχωρίστηκε με χρήση απαερωμένου νερού. Υπό αυτές τις συνθήκες ο λινολενικός μόλυβδος είχε μια διαλυτότητα 0.002% στους 25° C και το προϊόν του διαχωρισμού ήταν διαβρωτικό. Στην περίπτωση όμως που ο διαχωρισμός γίνει παρουσία αέρα, το προϊόν περιέχει 0.07% στερεό συστατικό και δεν είναι διαβρωτικό. Συμπέρασμα των παραπάνω είναι ότι ο λινολενικός μόλυβδος παρουσία νερού και οξυγόνου δίνει διαλυτά προϊόντα που εμποδίζουν την αποσύνθεση του στρώματος των οξειδίων.

Τα προϊόντα αυτής της αποσύνθεσης, κυρίως υδατικά παράγωγα των μολυβδο-σαπώνων των λιπαρών οξέων του λινελαίου, αναλύθηκαν κυρίως χρωματογραφικά, για να αποκαλυφθεί η σύνθεσή τους. Περιείχαν μυρμηκικό οξύ 46%, αζελαϊκό (azelaic) οξύ 9% και πελαργονικό οξύ και τα παράγωγά του 27% ενώ το υπόλοιπο 18% αποτελείτο από ένα μείγμα οξεικού, προπιονικού, βουτυρικού, σουμπερικού (suberic), πιμελικού και αδιπικού οξέων. Αποδείχθηκε ότι ενώ τα άλατα του μυρμηκικού οξέος ήταν διαβρωτικά, τα αντίστοιχα του αζελαϊκού και του πελαργονικού οξέος ήταν ικανότατοι επιβραδυντές της αποσύνθεσης του στρώματος των οξειδίων.

Ο Ramshaw αποκάλυψε από που προέρχονται τα οξέα αυτά αναλύοντας τα προϊόντα αποσύνθεσης των μολυβδο-σαπώνων των οξέων που περιέχονται στο λινέλαιο, ξεχωριστά. Βρήκε λοιπόν ότι μόνο τα ακόρεστα οξέα έδιναν προϊόντα που εμπόδιζαν την αποσύνθεση

και ότι οι μολυβδο-σάπωνες του λινολεϊκού και λινολενικού οξέος έδιναν οξέα μικρής αλυσίδας που είναι διαβρωτικά. Μελέτησε επίσης τις σχετικές τάσεις των αλάτων του μολύβδου, ασβεστίου και νατρίου, με μια σειρά μονο- και δι-βασικών οξέων σε ένα φάσμα pH μεταξύ 4-6 και σε συγκεντρώσεις 0.001-0.00001 N, έτσι ώστε από το συνδυασμό των οποίων να εμποδίζεται η αποσύνθεση. Υπό αυτές τις συνθήκες, τα άλατα του μολύβδου είχαν την καλύτερη απόδοση, ενώ η βέλτιστη απόδοση επιτυγχανόταν όταν τα μονο- και δι-βασικά οξέα είχαν μια αλυσίδα 8-9 ατόμων άνθρακα.

Ο μηχανισμός της παρεμπόδισης της αποσύνθεσης λιπαρών οξέων από άλατα μακράς αλυσίδας έχει επίσης μελετηθεί. Το συμπέρασμα ήταν ότι στην περίπτωση των αλάτων μολύβδου, μεταλλικός μόλυβδος επικάθεται σε κάποια σημεία και στα σημεία αυτά η αναγωγή του οξυγόνου προχωρεί πιο εύκολα, με αποτέλεσμα να συσσωρεύεται αρκετή πυκνότητα ρεύματος, έτσι ώστε να συνεχίζεται η παραγωγή του στρώματος των οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου. Επίσης ίχνη υπεροξειδίου του υδρογόνου, που τυχόν είναι παρόντα, βοηθούν στη διατήρηση των ιόντων σιδήρου στο στρώμα οξειδίου στην τρισθενή τους μορφή. Τελικά το στρώμα οξειδίου αποκτά τέτοιο πάχος ώστε είναι δύσκολο να διαπεραστεί από ιόντα σιδήρου. Τα άλατα του ψευδαργύρου, ασβεστίου και νατρίου δεν είναι τόσο ικανά να εμποδίσουν την αποσύνθεση όπως τα άλατα του μολύβδου και αποδείχθηκε ότι η αποσύνθεση εμποδίζεται από το σχηματισμό του τρισθενούς αζελαϊκού σιδήρου, που "επιδιορθώνει" ασθενή σημεία του στρώματος οξειδίων που σχηματίζεται στον αέρα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε και με χρήση αζελαϊκού οξέος ιχνηθετημένου με Άνθρακα 14, που βρέθηκε διασκορπισμένος πάνω στην επιφάνεια του ημιμαλακού χάλυβα ετερογενώς.

Ο φωσφορικός ψευδάργυρος είναι ένα σχετικά καινούριο στερεό σε διασπορά που χρησιμοποιείται για την παρεμπόδιση της υποβάθμισης του στρώματος οξειδίων. Έχει βρεθεί ότι το ίδιο το στερεό δεν είναι αρκετά διαλυτό στο νερό για να δρα σαν παρεμποδιστής, αλλά τα υδατικά παράγωγα από τα χρώματα φωσφορικού ψευδαργύρου/λινελαίου είναι παρεμποδιστές. Ακολούθησε το συμπέρασμα ότι το στερεό αυτό σε διασπορά δρα μέσω σχηματισμού σαπώνων, που αποσυντίθενται έπειτα, δίνοντας διαλυτά προϊόντα, που παρεμποδίζουν την αποσύνθεση του στρώματος οξειδίων. Επίσης, κατά το σχηματισμό των σαπώνων ελευθερώνεται φωσφορικό οξύ το οποίο ενισχύει τις προστατευτικές ιδιότητες των χρωμάτων που παρασκευάζονται με βάση αυτό το στερεό σε διασπορά.

Η δράση του μολυβδικού ασβεστίου έχει επίσης μελετηθεί. Το στερεό αυτό σε διασπορά αποσυντίθεται παρουσία νερού σχηματίζοντας διοξείδιο του μολύβδου, που είναι αδιάλυτο και μη παρεμποδιστής, και υδροξείδιο του ασβεστίου. Το υδατικό παράγωγο όμως είναι αλκαλικό και παρεμποδιστικό της αποσύνθεσης του στρώματος οξειδίου. Όταν το στερεό αλεστεί μέσα σε λινέλαιο, σχηματίζονται σάπωνες και το υδατικό παράγωγο έχει pH 8.8. Φαίνεται ότι η προστασία προέρχεται από τους σάπωνες ασβεστίου και τα προϊόντα της αλκαλικής τους αποσύνθεσης. Αυτός ο μηχανισμός εγγυάται επιτυχή προστασία σε γαλβανισμένο σίδηρο.

Διαλυτά στερεά σε διασπορά: Τα πιο σπουδαία στερεά σε διασπορά αυτής της κατηγορίας είναι τα μεταλλικά χρωμικά άλατα, των οποίων η διαλυτότητα κυμαίνεται από 17.0 μέχρι 0.00005 g/l (εκπεφρασμένη σε χρωμικό ανυδρίτη). Έχει γίνει μελέτη του μηχανισμού της προστατευτικής δράσης μέσω χρωμικών ιόντων, με ανάλυση του στρώματος του χρώματος μετά από ξεφλούδισμά του. Χρησιμοποιήθηκαν φασματοσκοπία Mossbauer και ηλεκτρονική μικροανάλυση (EPMA : Electron Probe MicroAnalysis) για να αποδειχθεί ότι το στρώμα οξειδίων που σχηματίζεται στον αέρα ενισχύεται μ' ένα

περισσότερο προστατευτικό υλικό με τη μορφή ενός σπινελίου που περιέχει χρώμιο. Το πρόβλημα πάντως περιπλέκεται από την πιθανότητα κάποια χρωμικά, κυρίως τα βασικά να δρουν παρεμποδιστικά μέσω σχηματισμού σαπώνων. Υπάρχουν ενδείξεις ότι ο χρωμικός μόλυβδος δρα κατ' αυτόν τον τρόπο.

Έχει βρεθεί ότι το μίνιο (Pb_3O_4), ο λιθάργυρος (PbO) και ορισμένοι τύποι κόνεων μεταλλικού μολύβδου καθιστούν το νερό αλκαλικό και παρεμποδιστή της αποσύνθεσης του στρώματος οξειδίων. Η παρατήρηση αυτή έχει επιβεβαιωθεί από τον Pryor. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πιθανόν να οφείλεται σε μια ένωση του μολύβδου, το υδροξείδιο του μολύβδου, στο διάλυμα. Καθώς όμως το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπει αυτές τις ενώσεις του μολύβδου σε αδιάλυτο βασικό ανθρακικό μόλυβδο, αφαιρώντας μ' αυτόν τον τρόπο τις παρεμποδιστικές ενώσεις απ' το διάλυμα, τα στερεά αυτά σε διασπορά έχουν περιορισμένη προστατευτική δράση, όταν δεν σχηματίζονται σάπωνες.

Εργασίες του Beckmann αποδεικνύουν ότι το υδροξείδιο του μολύβδου είναι ελάχιστα ικανότερος παρεμποδιστής από το υδροξείδιο του νατρίου, και ότι ο μηχανισμός παρεμπόδισης είναι πιθανώς όμοιος μ' αυτόν που έχει προταθεί για αλκαλικά διαλύματα.

Λόγω της χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς των οργανικών φορέων, τα παραπάνω στερεά σε διασπορά μπορούν να ιονιστούν μόνο αφού το νερό έχει διαπεράσει το στρώμα του χρώματος, με αποτέλεσμα η απόδοσή τους να συσχετίζεται με τη φύση του φορέα στον οποίο είναι διεσπαρμένα, ένα γεγονός που συχνά παραβλέπεται όταν συγκρίνονται τα σχετικά πλεονεκτήματα των διασπορών χρωμικών αλάτων.

Ενότητα 5.5 Αύξηση Ενεργού Ιοντικής Αντίστασης [3]

Έχει δειχτεί ότι τα στρώματα χρωμάτων είναι τόσο διαπερατά από το νερό και το οξυγόνο, ώστε δεν μπορούν να επηρεάσουν την καθοδική αντίδραση, και ότι η ανοδική αντίδραση μπορεί να παρεμποδιστεί μέσω ορισμένων στερεών σε διασπορά. Υπάρχουν όμως πολλοί τύποι χρωμάτων που δεν περιέχουν παρεμποδιστικά στερεά σε διασπορά. Είναι φανερό ότι η ομάδα αυτή χρωμάτων εμποδίζει τη διάβρωση μέσω της υψηλής της ιοντικής αντίστασης, η οποία δυσκολεύει την κίνηση των ιόντων κι έτσι περιορίζει το ρεύμα διάβρωσης σε μια πολύ μικρή τιμή.

Υποτίθεται ότι η αγωγιμότητα των στρωμάτων πολυμερών είναι ιοντική – είναι δύσκολο άλλωστε να τη φανταστούμε διαφορετική- και παρακάτω θα δούμε τους παράγοντες που τη μικραίνουν, καθιστώντας την έτσι μη ικανή για προστατευτική δράση.

Η ενεργός αντίσταση των στρωμάτων χρώματος μπορεί να επηρεαστεί από ιόντα που είναι δυνατόν να προέρχονται από τρεις πηγές :

(α) Ηλεκτρολύτες κάτω ακριβώς από το στρώμα χρώματος.

(β) Ιοντογεννητικές ομάδες μέσα στο υλικό του χρώματος.

(γ) Νερό και ηλεκτρολύτες έξω από το στρώμα χρώματος, που παράγονται δηλαδή από τις συνθήκες έκθεσης.

5.5.1 Ηλεκτρολύτες κάτω από το στρώμα χρώματος [10]

Πειράματα ατμοσφαιρικής έκθεσης, που έγιναν στο Cambridge, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι όταν σκουριασμένα δοκίμια επικαλύφθηκαν με χρώμα το καλοκαίρι, η κατάστασή τους, μετά από έκθεση μερικών ετών, ήταν πολύ καλύτερη απ' αυτή αντίστοιχων δοκιμίων που επικαλύφθηκαν κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Βρέθηκε επίσης ότι τα δείγματα χάλυβα που υπέστησαν καιρική δοκιμασία στο Cambridge είχαν "λεκέδες" δισθενούς θειικού σιδήρου, χωμένους βαθειά στη σκουριά, και ότι η ποσότητα του δισθενούς θειικού σιδήρου ανά μονάδα επιφάνειας ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη το χειμώνα απ' ότι το καλοκαίρι. Αυτή η εποχιακή διακύμανση αποδόθηκε στην αυξημένη ρύπανση της ατμόσφαιρας από διοξείδιο του θείου κατά το χειμώνα, που προκαλείται από την καύση κάρβουνου σε ανοιχτές σχάρες. Ακολούθησε το συμπέρασμα ότι υπήρχε μια σχέση μεταξύ της ποσότητας του δισθενούς θειικού σιδήρου και της ενεργού ζωής του χρώματος. Προτάθηκε ότι αυτές οι υδατοδιαλυτές αποθέσεις του δισθενούς θειικού σιδήρου βραχυκυκλώνουν την αντίσταση του στρώματος του χρώματος και καθώς τα στρώματα αυτά είναι πολύ διαπερατά στο νερό και το οξυγόνο, ο δισθενής θειικός σίδηρος θα οξειδωθεί και θα υδρολυθεί παράγοντας ογκώδη σκουριά, η οποία θα προκαλέσει ρήξη του στρώματος σε πολλά σημεία, προκαλώντας έτσι ένα χαρακτηριστικό τύπο αστοχίας που παρατηρείται συχνά σε επικαλυμμένες με χρώμα σκουριασμένες επιφάνειες.

Μπορεί τώρα να υποστηριχθεί ότι το πρόβλημα της επικάλυψης σκουριασμένων επιφανειών έχει γίνει κατανοητό. Έχει προταθεί μια μέθοδος μέτρησης του περιεχομένου δισθενούς θειικού σιδήρου σε κάθε σκουριασμένη επιφάνεια, αλλά δεν έχουν βρεθεί οι ποσότητες της παραπάνω ένωσης που μπορούν να γίνουν ανεκτές από διάφορα είδη χρωμάτων. Έτσι φαίνεται ότι είναι μια αμφισβητήσιμη αν όχι λανθασμένη πρακτική να επικαλύπτονται με χρώματα επιφάνειες που έχουν πάνω τους ηλεκτρολύτες.

5.5.2 Ιοντογεννητικές ομάδες στο υλικό του χρώματος [10]

Ιοντογεννητικές ενώσεις είναι δυνατόν να υπάρχουν, με τη μορφή ηλεκτρολυτών και στα στερεά σε διασπορά και στο φορέα των χρωμάτων. Η παρουσία τους στα στερεά σε διασπορά μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την επιλογή, από τον κατασκευαστή του χρώματος, των κατάλληλων πρώτων υλών, και γι' αυτό δεν θα μας απασχολήσει εδώ, αλλά είναι πολύ σημαντικό να εξετάσουμε την πιθανότητα ύπαρξης ιοντογεννητικών ομάδων, όπως οι ομάδες καρβοξυλίου, μέσα στο ίδιο το πολυμερές.

Όταν τα στρώματα χρωμάτων βυθίζονται στο νερό ή σε διαλύματα ηλεκτρολυτών αποκτούν ένα φορτίο. Η ύπαρξη του φορτίου αυτού βασίζεται στις παρακάτω ενδείξεις. Σε μια ηλεκτρολυτική σύνδεση δύο διαλυμάτων χλωριούχου καλίου, 0.1 N και 0.01 N, δεν θα υπάρχει δυναμικό διαχύσεως, επειδή οι αριθμοί μεταφοράς των ιόντων του καλίου και του χλωρίου είναι σχεδόν 0.5. Αν τα διαλύματα διαχωριστούν με μια μεμβράνη εξίσου διαπερατή και από τα δύο ιόντα, και πάλι δεν θα υπάρχει δυναμικό διαχύσεως, αλλά, αν η μεμβράνη είναι περισσότερο διαπερατή απ' το ένα ιόν, θα εμφανιστεί ένα δυναμικό διαχύσεως. Από την εξίσωση Nernst μπορεί να υπολογιστεί ότι όταν η μεμβράνη είναι διαπερατή μόνο απ' το ένα ιόν, το παραπάνω δυναμικό θα πάρει την τιμή των 56 mV.

Είναι εύκολο να υπολογιστεί το δυναμικό του συστήματος αυτού και έχει βρεθεί ότι μεμβράνες πολυστυρενίου, λινελαίου κι ένα βερνίκι βασισμένο στο Tung oil δίνουν δυναμικά διαχύσεως της τάξης των 43-53 mV, όπου η αραιή διάλυση είναι πάντοτε θετική ως προς την πιο πυκνή. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν παρθεί με μεμβράνες νιτρικής κυτταρίνης, οξεικής κυτταρίνης, αλκυδικής ρητίνης και πολυ-βινυλοχλωριδίου.

Η εκλεκτική αυτή διαπερατότητα αποδίδεται στην ύπαρξη ενός αρνητικού φορτίου πάνω στη μεμβράνη, που με τη σειρά του οφείλει την ύπαρξή του στις ομάδες καρβοξυλίου που είναι συνδεδεμένες στις αλυσίδες του πολυμερούς. Έτσι τα στρώματα των χρωμάτων μπορούν να χαρακτηριστούν σαν “πολύ μεγάλα ανιόντα”.

Έχει δειχθεί ότι το φορτίο αυτό επηρεάζει την κατανομή των κύριων προϊόντων της διάβρωσης, και τελευταίες εργασίες δείχνουν ότι η ύπαρξη ομάδων καρβοξυλίου στο στρώμα του πολυμερούς έχει σοβαρή επίδραση στη συμπεριφορά του, όταν αυτό βυθιστεί σε διαλύματα χλωριούχου καλίου.

5.5.3 Νερό και ηλεκτρολύτες έξω από το στρώμα χρώματος [8, 10, 11]

Στην παράγραφο αυτή γίνεται ανάλυση της επίδρασης των ιόντων του περιβάλλοντος στην αντίσταση των στρωμάτων πολυμερών.

Οι Kittelberger & Elm μέτρησαν το ρυθμό διάχυσης του χλωριούχου νατρίου μέσω ενός αριθμού στρωμάτων χρωμάτων. Οι υπολογισμοί που βασίσθηκαν σ’ αυτά τα αποτελέσματα, έδειξαν καθαρά ότι ο ρυθμός διάχυσης των ιόντων ήταν πολύ μικρότερος από το ρυθμό διάχυσης είτε του νερού είτε του οξυγόνου. Επιπλέον αποκαλύφθηκε ότι υπήρχε μια γραμμική συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού διάχυσης και του αντίστροφου της αντίστασης του στρώματος.

Έγινε λοιπόν μια μελέτη της επίδρασης των διαλυμάτων χλωριούχου καλίου στην ηλεκτρολυτική αντίδραση μεμβρανών αλκυδικής ρητίνης πενταερυθριτόλης, ενός συνδυασμού φαινολο-φορμαλδεΐδης tung-oil, και ενός βερνικιού εποξυπολυαμίδης. Επιλέχτηκε το χλωριούχο κάλιο επειδή η αγωγιμότητά του είναι πολύ καλά γνωστή, ενώ πρώτα εξετάστηκαν χρώματα χωρίς στερεά σε διασπορά για να ελαχιστοποιηθούν οι πολυπλοκότητες της αλληλεπίδρασης πολυμερούς/στερεού σε διασπορά. Παρ’ όλα αυτά η έρευνα προχωρεί σήμερα και σε συστήματα με στερεό σε διασπορά.

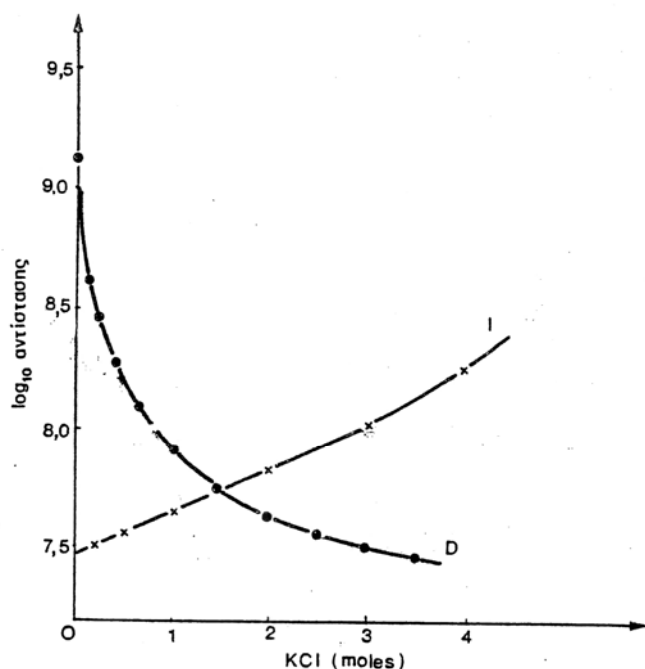
Η πειραματική διαδικασία αποτελείται από δημιουργία ενός στρώματος του βερνικιού πάνω σε γυάλινη πλάκα. Το υγρό στρώμα έχει πάχος 0.102 mm και δίνει στεγνό- ξηρό στρώμα πάχους 0.025 mm. Αυτό το καθορισμένο πάχος χρησιμοποιήθηκε σ’ όλα τα πειράματα και οι αντιστάσεις δίνονται σε $\Omega \text{ cm}^2$. Τα δείγματα ξηράθηκαν στον αέρα σε κλειστό χώρο επί 48 h και σε φούρνο στους 65°C επί άλλες 48 h.

Έπειτα οι μεμβράνες διαβρέχονται με νερό και αποσπώνται από τις πλάκες. Κομμάτια απ’ αυτές τοποθετούνται σε γυάλινα κελιά, τα οποία γεμίζουν με διάλυμα χλωριούχου καλίου. Δύο ηλεκτρόδια Ag /AgCl τοποθετούνται στα σκέλη του κελιού και η όλη μονάδα τοποθετείται σε θερμοστάτη. Η αντίσταση των μεμβρανών των βερνικιών υπολογίζεται από καιρού εις καιρόν, συνδέοντας τα κελιά εν σειρά με γνωστή αντίσταση και εφαρμόζοντας ένα δυναμικό 1 V στο συνδυασμό. Η πτώση τάσης κατά μήκος της γνωστής αντίστασης μετράται με ένα ποτενσιόμετρο λυχνίας.

Τα δείγματα, επιφάνειας περίπου 1 cm^2 που πάρθηκαν από ένα φύλλο αλκυδικού βερνικιού πενταερυθριτόλης συνολικής επιφάνειας 100 x 200 mm εμφάνιζαν μεταβολή της

αντίστασης τους ως προς τη συγκέντρωση του διαλύματος του χλωριούχου καλίου μ' έναν από τους δύο τρόπους (Σχήμα 5.1).

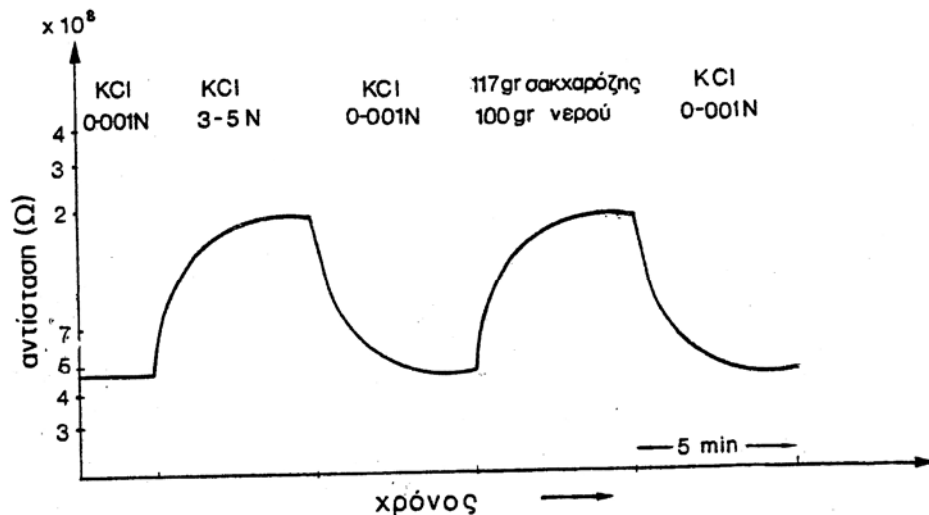
Είτε η αντίσταση αυξανόταν με την αύξηση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη (Αντίθετη ή I αγωγή), είτε η αντίσταση της μεμβράνης ακολουθούσε την αντίσταση του διαλύματος, στο οποίο ήταν βυθισμένο (Ευθεία ή D αγωγή). Το ποσοστό των I και D δειγμάτων που πάρθηκαν από διαφορετικά φύλλα κυμαινόταν, αλλά μέσες τιμές για έναν αριθμό φύλλων ήταν 50% D για την αλκυδική ρητίνη πενταερυθριτόλης και τα βερνίκια φαινόλης-φορμαλδεΐδης tung-oil και 76% D για το βερνίκι εποξυπολυαμίδης.



Σχήμα 5.1 Συσχέτιση μεταξύ του λογαρίθμου της αντίστασης των I και D στρωμάτων και της συγκέντρωσης του διαλύματος KCl στο οποίο ήταν βυθισμένα.

<http://www.jcse.org/volume3/paper5/v3p5.php>

Έγινε ένας προσεκτικός έλεγχος των ιδιοτήτων των μεμβρανών I, όταν βυθίζονταν σε διαλύματα ηλεκτρολυτών. Βρέθηκε ότι αν μία μεμβράνη βερνικιού αλκυδικής ρητίνης πενταερυθριτόλης μεταφερθεί από ένα διάλυμα 0.01 N KCl σε 3.5 N KCl η αντίστασή του αυξάνει, για να ξαναπέσει με την επαναφορά του σε 0.01 N KCl, αυξάνει ξανά στην ίδια ψηλή τιμή βυθιζόμενο σε διάλυμα σακχαρόζης ισοτονικό με 3.5 N KCl και ξαναπέφτει στην αρχική τιμή της με επαναφορά και πάλι στο διάλυμα 0.01 N KCl. Βγαίνει λοιπόν το συμπέρασμα ότι οι μεταβολές της αντίστασης εξαρτώνται μόνον από το διαθέσιμο νερό στο διάλυμα και συσχετίζονται απλώς μόνο με την είσοδο νερού στο στρώμα του βερνικιού.



ΣΧΗΜΑ 5.2 Συσχέτιση μεταξύ της αντίστασης ενός Ι στρώματος και της συγκέντρωσης του διαλύτη.
<http://www.jcse.org/volume3/paper5/v3p5.php>

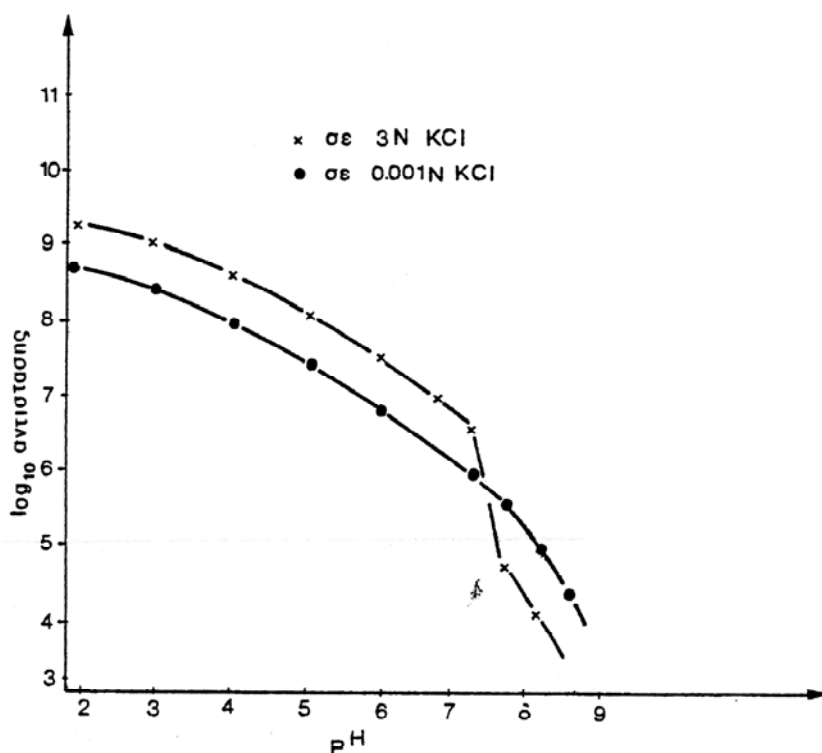
Αντίθετα οι μεμβράνες D ακολουθούσαν την αντίσταση του διαλύματος στο οποίο ήταν βυθισμένες και η συμπεριφορά τους αυτή εξηγήθηκε αρχικά υποθέτοντας ότι οι μεμβράνες D διαθέτουν πόρους, γεμάτους με διάλυμα που ελέγχουν την αντίστασή τους. Έτσι μια τυπική ειδική αντίσταση μιας D μεμβράνης σε 3.5 N KCl είναι $10 \Omega \text{ cm}$ και αν αυτή η αντίσταση οφειλόταν σε πόρους, τότε αυτοί θα έπρεπε να έχουν μια ακτίνα περίπου 500 Å. Για να ελεγχθεί αυτή η υπόθεση υπολογίστηκε η κατανομή των περιοχών I και D σ' ένα συγκεκριμένο κομμάτι μεμβράνης με χρήση φλαντζών προσαρμοσμένων σ' ένα ειδικό κελί. Βρέθηκε ότι οι μεμβράνες I ήταν ελεύθερες από περιοχές D, αλλά στην περίπτωση των τριών φορέων που εξετάστηκαν, τα δείγματα μεμβρανών D περιείχαν πάντοτε ένα μείγμα περιοχών I και D με μια μωσαϊκή δομή. Ακολούθησε το συμπέρασμα ότι οι περιοχές της μεμβράνης με τις ιδιότητες D ήταν διεσπαρμένες σε μια αξιόλογη έκταση του δείγματος και όχι σε μια συγκεκριμένη περιοχή, όπως θα συνέβαινε αν το δείγμα είχε κάποιο πόρο. Άρα η αγωγή D δεν μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία πόρων, εκτός αν αυτοί έχουν μοριακές διαστάσεις.

Γενικά η πρόσληψη νερού των μεμβρανών D έτεινε να είναι μεγαλύτερη απ' αυτή των μεμβρανών I, αλλά μια πιο σοβαρή διαφορά αποκαλύφθηκε από μετρήσεις μικροσκληρότητας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και στους τρεις φορείς οι περιοχές D ήταν σημαντικά πιο μαλακές από τις περιοχές I και ότι η κατανομή των τιμών σκληρότητας αντιστοιχούσε μ' εκείνη των αντιστάσεων. Το συμπέρασμα ήταν ότι οι μεμβράνες των στρωμάτων βερνικιών έχουν πολύ ετερογενή δομή και οι περιοχές I και D δημιουργούνται από διαφορές της πυκνότητας του πλέγματος μέσα στο στρώμα.

Έγινε ένας έλεγχος των παραγόντων οι οποίοι ελέγχουν την αγωγή I και D και βρέθηκε ότι η διαφορά βρίσκεται μόνον στο βαθμό και όχι στο είδος. Έτσι αν οι μεμβράνες βερνικιών εκτεθούν σε διαλύματα ελαττωμένης ενεργότητας νερού, τότε η αντίσταση πέφτει με την αύξηση της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη, αλλά φτάνει κάποιο τελικό σημείο όπου αλλάζει ο τύπος αγωγής και η μεμβράνη εμφανίζει συμπεριφορά I. Φαίνεται ότι οι μεμβράνες D μπορούν να μετατραπούν σε I με καθοριστικό παράγοντα την πρόσληψη νερού.

Η μέχρι στιγμής ανάλυση έχει περιοριστεί στη συμπεριφορά των στρωμάτων πολυμερών μετά από βύθισή τους σε διαλύματα χλωριούχου καλίου για ένα μικρό χρονικό διάστημα. Όταν μεμβράνες βερνικιών έμειναν βυθισμένες σε διαλύματα χλωριούχου καλίου για ένα μήνα ή και περισσότερο έλαβε χώρα μια σταθερή πτώση στην αντίσταση. Επιπλέον πειράματα έδειξαν ότι η διεργασία είναι αντιστρεπτή και εξαρτάται από το pH του διαλύματος και τη συγκέντρωση του χλωριούχου καλίου. Το συμπέρασμα ήταν ότι συνέβαινε κάποια ιοντοεναλλαγή.

Εν' όψει αυτού του γεγονότος εξετάστηκαν οι ιδιότητες μεμβρανών I μετά από έκθεσή τους σε αυξανόμενες συνθήκες ιοντοεναλλαγής. Αυτό επιτεύχθηκε με έκθεση της μεμβράνης στους 65 C ° επί 7 h σ' ένα ρυθμιστικό διάλυμα στο κατάλληλο pH, και η αντίσταση της μεμβράνης μετρούταν στους 25 C ° σε 3N και 0.001N KCl. Τα αποτελέσματα που πάρθηκαν με μια αλκυδική ρητίνη πενταερυθριτόλης δίνονται στο **Σχήμα 5.3**, από το οποίο φαίνεται ότι καθώς το pH του διαλύματος αυξάνει, η αντίσταση της μεμβράνης πέφτει, μέχρις ότου σ' ένα pH περίπου 7.5 πέφτει ξαφνικά, και ακολουθεί την αντίσταση του διαλύματος δηλαδή μετατρέπεται σε D τύπο. Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται με μεμβράνες βερνικιών φαινολο-φορμαλδεΰδης με tung-oil και εποξυπολυαμίδης, παρ' όλο που το σημείο αλλαγής εμφανίζεται σε ψηλότερα pH.



Σχήμα 5.3 Μεταβολή της αντίστασης των I στρωμάτων με το pH του ρυθμιστικού διαλύματος.

<http://www.icse.org/volume3/paper5/v3p5.php>

Το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής έχει επιβεβαιωθεί και με χημική ανάλυση και με μετρήσεις πρόσληψης ραδιενεργού καλίου. Επιπλέον έχουν μελετηθεί και οι ιδιότητες ιοντοεναλλαγής μιας αλκυδικής ρητίνης σογιέλαιου.

Τα γενικά συμπεράσματα είναι ότι όταν στρώματα βερνικιών εμβαπτίζονται σε διαλύματα ηλεκτρολυτών, το νερό και οι ηλεκτρολύτες τα διαπερνούν, αλλά οι ηλεκτρολύτες μπορούν να περάσουν μόνον στα σημεία όπου η πυκνότητα του πλέγματος είναι χαμηλή. Το

πέραςμα του ηλεκτρολύτη προς τα μέσα και των ιόντων Fe που κινούνται προς τα έξω, ανοίγει το στρώμα του χρώματος και μετά από μια χρονική περίοδο αρχίζει μια διαδικασία ιοντοεναλλαγής κατά την οποία ιόντα υδρογόνου, προερχόμενα πιθανώς από τις καρβοξυλομάδες που είναι συνδεδεμένες στο πλέγμα του πολυμερούς, εναλλάσσονται με ιόντα καλίου που βρίσκονται στο διάλυμα. Αυτό το γεγονός φέρνει μια πτώση στην αντίσταση η οποία αργά καταστρέφει την προστατευτική αξία του στρώματος.

Φαίνεται ότι η προστατευτική αξία των στρωμάτων χρωμάτων θα μπορούσε να βελτιωθεί σοβαρά, αν το πλέγμα του πολυμερούς αποκτούσε μεγαλύτερη ομοιογένεια πυκνότητας.

Βιβλιογραφία

1. Βασιλείου- Ανδρέας Ανδρεόπουλος: “Υλικά- ειδικά θέματα για μέταλλα”, Αθήνα 1998
2. Θ. Σκουλικίδης- Π. Βασιλείου: « Διάβρωση και προστασία των υλικών» , Εκδόσεις Συμμεών, Β΄ έκδοση, Αθήνα 2000
3. Κ. Α. Καγκαράκη: «Η προστασία των μετάλλων εκ της διαβρώσεως», Ε.Μ.Π., Αθήνα 1971
4. James Ian Munro and Winstron W. Shim: «Anodic Protection- Its operation and application», άρθρο του περιοδικού Material Performance, Μάιος 2002
5. www.chemicalelements.com
6. Θ.Ν Σκουλίδη: “Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία, Α. Διάβρωση και προστασία”, Β΄ Έκδοση, Αθήνα 1976 και Δ΄ Έκδοση, Αθήνα, 1985
7. G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann: « Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation», Electrochimica Acta, Volume 45, Issues 15-16, 3 May 2000
8. Dean Webster: «Progress in Organic Coatings», Volume 59, Issue 1, 2 April 2007, Pages 46-52
9. http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Fe.htm
10. J.E.O. Mayne: «HOW PAINTS PREVENT CORROSION», Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 1 Iss: 8, pp.286 – 290, 1954
11. <http://www.corrosion-doctors.org/Electrochemistry-of-Corrosion/Anodic-processes.htm>

Κεφάλαιο 6^ο: Αστοχία των χρωμάτων

Ενότητα 6.1 Μορφές αστοχίας των χρωμάτων [4, 8]

Μια συνήθης αστοχία των επικαλυμμένων με χρώματα επιφανειών είναι η ρήξη της επικάλυψης ή αλλιώς ρωγμάτωση (cracking) σ' όλες τις μορφές της, που προκαλεί αποφλοίωση και νιφάδοποίηση. Τα ελαττώματα αυτά του στρώματος χρώματος αφήνουν εκτεθειμένη την επιφάνεια του μετάλλου, που βρίσκεται απέναντι στο περιβάλλον και έτσι δεν εμποδίζεται η διάβρωση. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι η αποφλοίωση και οι ρωγματώσεις αρχίζουν από το εξωτερικό στρώμα και προχωρούν σταδιακά προς τα κάτω και οι ρωγμές είναι φαρδύτερες στα πάνω στρώματα και πιο στενές προς τη βάση. Όταν σημειωθούν τέτοιου είδους προβλήματα σε επικαλύψεις χρωμάτων που έχουν συμπληρώσει κάποιο λογικό διάστημα χρήσιμης ζωής, ανάλογα φυσικά με τις συνθήκες έκθεσης, δεν είναι σωστό να λαμβάνονται σαν ελαττώματα του χρώματος.

Είναι αλήθεια ότι τα στρώματα των χρωμάτων αρχίζουν τη βαθμιαία αποσύνθεσή τους μέσω οξειδωσης, μηχανικής καταπόνησης, επίδρασης καιρικών συνθηκών κ.λπ., από τη στιγμή της επικάλυψης της επιφάνειας που προστατεύουν και η αποσύνθεση αυτή προχωρεί ανάλογα με τη σύνθεσή τους, τις συνθήκες του περιβάλλοντος και τις συνθήκες υπό τις οποίες έγινε η επικάλυψη. Με την αύξηση της ηλικίας συνήθως ελαττώνεται η ελαστικότητα του στρώματος (στην περίπτωση των χρωμάτων που βασίζονται σε έλαια το φαινόμενο οφείλεται στη συνεχή οξείδωση του ελαίου). Οι συστολές και διαστολές της μεταλλικής επιφάνειας την οποία καλύπτει το χρώμα οφείλονται σε έντονες μεταβολές της θερμοκρασίας και είναι δυνατόν να δημιουργήσουν απώλεια της συνέχειας ενός μη ελαστικού στρώματος χρώματος εκτός κι εάν το χρώμα έχει σχεδιαστεί για να αντέχει σε τέτοιες καταπονήσεις. Εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες κάνουν τα χρώματα που δεν έχουν σχεδιαστεί να τις αντέχουν εύθραπτα και οδηγούν σε απώλεια πρόσφυσης του χρώματος με το υπόστρωμα. Το "φούσκωμα" των χρωμάτων οδηγεί επίσης σε απώλεια της πρόσφυσης με το υπόστρωμα.

Η αρχική διείδυση της σκουριάς μέσω του προστατευτικού στρώματος του χρώματος (εκτός από τη διάχυση των ιόντων σιδήρου διαμέσου του χρώματος προς την επιφάνεια, που είναι αναπόφευκτη σε κάθε περίπτωση) είναι ένα σημάδι πως θα πρέπει να διερευνηθεί η κατάσταση κάτω από το στρώμα του χρώματος. Το λέκιασμα από σκουριά (rust staining) λέγεται πως είναι χαρακτηριστικό του χάλυβα που έχει ξυθεί με το χέρι και έχει εκτεθεί σε καιρικές συνθήκες.



Εικόνα 6.1 Αποφλοίωση χρώματος από αγωγό
<http://www.stoprust.com/3coatingfailures.htm>



Εικόνα 6.2 Αποφλοίωση χρώματος από δεξαμενή
<http://www.stoprust.com/3coatingfailures.htm>

Ενότητα 6.2 Αίτια της αστοχίας των χρωμάτων [3, 7]

Μια αναφορά στις πιο σπουδαίες αιτίες αστοχίας των χρωμάτων πρέπει να περιέχει τις παρακάτω: Ατελή προπαρασκευή της επιφάνειας, επικάλυψη με χρώμα κάτω από ακατάλληλες συνθήκες ή με μη ενδεικνυόμενη για την εφαρμογή μέθοδο, χρήση ακατάλληλων χρωμάτων, δυσκολίες πρόσφυσης, φύση του διαβρωτικού περιβάλλοντος κ.λπ.

Όταν η αστοχία εμφανίζεται πολύ νωρίς είναι πολύ πιθανόν να οφείλεται σε σφάλμα σχεδιασμού. Έτσι, σε κάθε κατασκευή θα πρέπει να λαμβάνεται πρόνοια για απομάκρυνση του νερού (από βροχή, συμπύκνωση κ.λπ.) καθώς και για προσιτότητα όλων των τμημάτων της για συντήρηση και ξαναβάψιμο. Έτσι, προσεκτική μελέτη των μηχανικών κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού μπορεί να βοηθήσει στην εξάλειψη συγκεκριμένων αιτιών αστοχίας μερικά από τα οποία είναι η ελλιπής προετοιμασία της προς βαφή επιφάνειας, οι διαφορετικές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται και επηρεάζουν τα υλικά κ.λπ.



Εικόνα 6.3 Αποφλοίωση χρώματος από φλάντζα αγωγού λόγω του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

<http://www.stoprust.com/3coatingfailures.htm>

Ενότητα 6.3 Προκατεργασία της επιφάνειας και αστοχίες των χρωμάτων [12]

Η πλειοψηφία των αστοχιών των χρωμάτων που επικαλύπτουν μεταλλικές επιφάνειες οφείλεται αναμφίβολα σε ελλιπή προετοιμασία της επιφάνειας και είναι απαραίτητο να απομακρυνθούν από την επιφάνεια όλα τα υπολείμματα βρωμιάς, γράσων, λαδιών, πυριτικών ενώσεων καθώς και τα υπολείμματα του προηγούμενου χρώματος, αν η επιφάνεια ήταν βαμμένη στο παρελθόν. Η συνηθέστερη αιτία πολύ γρήγορης αστοχίας είναι η ατελής απομάκρυνση από την επιφάνεια των προϊόντων διάβρωσης (σκουριάς και ρινισμάτων) πριν από την επικάλυψη με το χρώμα. Στην περίπτωση που μια μεταλλική επιφάνεια έχει προκατεργαστεί κατάλληλα, είναι προτιμότερο, αν είναι δυνατόν, η επικάλυψη με αστάρι να γίνει αμέσως για να είναι σίγουρο ότι η επιφάνεια θα μείνει ελεύθερη από ρύπανση και προϊόντα διάβρωσης.

Αυτό είναι ιδιαίτερα απαραίτητο μετά από αμμοβολή ή μηχανικό καθαρισμό οπότε καταστρέφεται το φυσικό στρώμα οξειδίων που δημιουργείται απ' τον αέρα και η επιφάνεια είναι πολύ επιρρεπής στη διάβρωση. Η κατάσταση των ασταριών που χρησιμοποιούνται αμέσως μετά τον καθαρισμό πρέπει να ελέγχεται επί τόπου και να επιδιορθώνονται τυχόν ατέλειες. Οι ακμές, συγκολλήσεις και ηλώσεις πρέπει να τυχαίνουν ιδιαίτερης μεταχείρισης. Ο δομικός χάλυβας που έχει υποστεί την παραπάνω προκατεργασία δεν θα πρέπει να εκτίθεται για μεγάλα χρονικά διαστήματα απροστάτευτος στις καιρικές συνθήκες, ειδικά σε υγρό καιρό ή σε θαλάσσιο ή βιομηχανικό περιβάλλον.

Ενότητα 6.4 Επίδραση των κλιματικών συνθηκών στα στρώματα των χρωμάτων [11]

Η αστοχία των χρωμάτων σχετίζεται με τις κλιματικές συνθήκες και ο καιρός που επικρατούσε κατά την επικάλυψη της επιφάνειας, καθώς και οι συνθήκες έκθεσής της θα καθορίσουν τη ζωή του συστήματος χρωμάτων που χρησιμοποιήθηκε. Τα παραπάνω ισχύουν φυσικά περισσότερο για επιφάνειες που είναι εκτεθειμένες σε εξωτερικούς χώρους. Σε "σκληρές" καιρικές συνθήκες προωθείται η ρήξη της επικάλυψης και η δημιουργία φυσαλίδων (cracking και blistering) σαν συνέπεια της διαστολής των προϊόντων της διάβρωσης, και στην περίπτωση του σιδήρου και του χάλυβα αυτό οδηγεί σε under rusting (σκούριασμα από κάτω).

6.4.1 Χαμηλές θερμοκρασίες και υγρός καιρός [11]

Όταν εμφανίζεται έντονη πτώση της θερμοκρασίας, οι εργασίες επικάλυψης εξωτερικών επιφανειών με χρώμα θα πρέπει να σταματούν, εάν είναι δυνατόν, καθόσον το χαλάζι, η πάχνη και ο παγετός, κατά τη διάρκεια της επικάλυψης ή αμέσως μετά, ελαττώνουν δραματικά τη ζωή κάθε στρώματος χρώματος, και είναι επιβλαβή και στην εμφάνισή του. Ο υγρός καιρός (βροχή, ομίχλη, πρωινή δροσιά) καθώς και ο κρύος (7-10° C και χαμηλότερα), κατά τη διάρκεια ή αμέσως μετά την επικάλυψη, επιμηκύνουν το χρόνο πήξης και αφήνουν το χρώμα κολλώδες (tacky) για μακρό χρονικό διάστημα. Κατά τη διάρκεια αυτού του διαστήματος διάφορες βρωμιές θα κολλήσουν πάνω στο χρώμα και η βροχή ή η συμπυκνωμένη υγρασία θα τείνουν να ελαττώσουν τη λάμψη του εκτοπίζοντας μέρος του χρώματος.

Τα χρώματα πολυουρεθάνης που **πήζουν**¹ με την υγρασία (moisture curing), καθώς και τα ασφαλτικά χρώματα που έχουν σχεδιαστεί ειδικά γι' αυτό το σκοπό είναι κατάλληλα για χρήση πάνω σε υγρές επιφάνειες. Αντίθετα άλλα χρώματα πολυουρεθάνης δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ακόμη και πάνω σε ξηρές επιφάνειες όταν η σχετική υγρασία του χώρου είναι υψηλή.

Χρώματα που είναι κατάλληλα για χρήση μέσα στο νερό περιλαμβάνουν συστήματα βινυλικής ρητίνης, χρώματα λιθανθρακόπισσας πάνω από ανόργανα αστάρια πλούσια σε ψευδάργυρο, καθώς επίσης και εποξειδικά αστάρια λιθανθρακόπισσας. Σε αντίστοιχες χρήσεις χρησιμοποιούνται και εποξειδικά χρώματα που έχουν τροποποιηθεί με πολυαμίδια.

Η απώλεια ύλης από την επίδραση των καιρικών συνθηκών οδηγεί σε θάμπωμα και απώλεια της λάμψης, που ακολουθούνται από ευθραυστοποίηση [κιμωλίαση (chalking) - η μαύρη κιμωλίαση εμφανίζεται στα ασφαλτικά χρώματα που έχουν μια ικανή αναλογία μαύρων στερεών σε διασπορά]. Η κιμωλίαση που εμφανίζεται από την παρουσία του διοξειδίου του τιτανίου στο εξωτερικό στρώμα κάνει την αρχή για γρήγορη αποσάθρωση. Καθώς τα στερεά σε διασπορά αυτών των ελαττωματικών στρωμάτων χρώματος εκτίθενται όλο και περισσότερο στη βροχή και τον αέρα και ξεπλένονται, τα στρώματα γίνονται ολοένα και πιο διαπερατά στην υγρασία, οπότε εμφανίζεται διάβρωση του μετάλλου που βρίσκεται από κάτω, παρόλο που το χρώμα εξωτερικά φαίνεται καθαρό. Σε ειδικές περιπτώσεις (όπως θα δούμε παρακάτω) είναι πιθανόν να θέλουμε ελεγχόμενη κιμωλίαση.

Τα επικαλυμμένα με χρώματα μέταλλα που βρίσκονται εκτεθειμένα σε παράκτιες περιοχές, λιμάνια και αποβάθρες, υποφέρουν φοβερά από τέτοια προβλήματα που γίνονται πιο έντονα από τη διαβρωτική δράση της αλμυρής ατμόσφαιρας και τη μηχανικά αποσθρωτική δράση της άμμου που παρασύρεται απ' τον άνεμο. Τέτοια προβλήματα συναντώνται μέχρι και 3 Km προς το εσωτερικό.

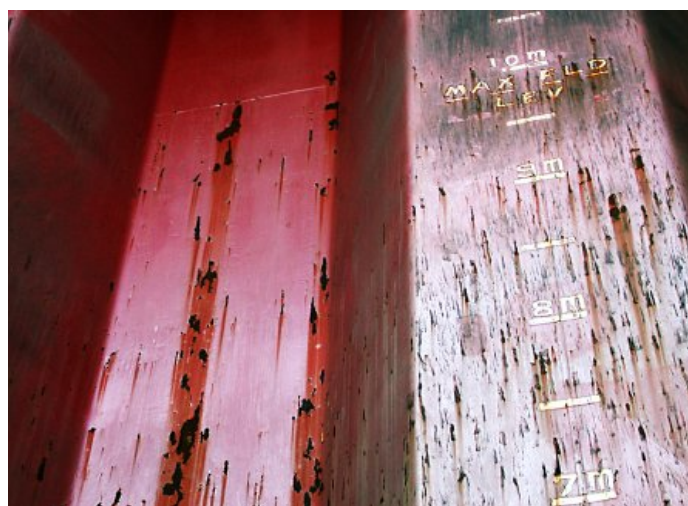
Έχει εμφανιστεί ξεφλούδισμα των επιφανειακών στρωμάτων που ξεπλένονται από τη βροχή ή το θαλασσινό νερό, σε συστήματα χρωμάτων βασισμένα σε αλκυδικές ρητίνες, κυρίως σε εφαρμογές πάνω σε πλοία. Συνήθως βρίσκεται ότι

αυτή η χαλάρωση της πρόσφυσης των στρωμάτων χρωμάτων μεταξύ τους μπορεί να αναιρεθεί με χρήση ενός διαφορετικού συνδετικού στρώματος, για λόγους όμως που δεν έχουν διερευνηθεί ακόμη.

¹ξηραίνονται

Ένα σωστό προστατευτικό σύστημα χρωμάτων πρέπει να ξηραίνεται καλά, να μην εμφανίζει φούσκωμα λόγω πρόσληψης υγρασίας και φυσικά να είναι συνεχές, για όλες τις πρακτικές εφαρμογές.

Οι παράγοντες που μπορούν να συντελέσουν σε μη ικανοποιητική ξήρανση, ειδικά των χρωμάτων που περιέχουν ξηραίνόμενα έλαια, περιλαμβάνουν την επικάλυψη με πολύ "βαριά" στρώματα (ειδικά κατά τις ψυχρές εποχές, όταν τα ιξώδη και οι σχετικές υγρασίες είναι ψηλότερες), την υπερδοσολογία ξηραντικών (driers), την ρύπανση από αέρια, την χρήση ακατάλληλων αραιωτικών και ακόμη την ύπαρξη καταλοίπων πιρσελαίου (tar oil), κεριού ή λαδιών και γράσσου πάνω στην επιφάνεια. Θα πρέπει πάντως να υπάρχει πάντοτε κατά νου το γεγονός ότι τα μαύρα και καφέ βερνίκια (δηλαδή κυρίως τα αλκυδικά) ξηραίνονται πιο αργά από τα λευκά και τα περισσότερα άλλα χρώματα. Η διαφορά αυτή στο ρυθμό ξήρανσης είναι, φυσικά, πιο αισθητή κατά τη διάρκεια των ψυχρότερων εποχών του χρόνου. Μερικά χρώματα πολυουρεθανικών ρητινών μπορούν να σκληρύνουν σε θερμοκρασίες σχετικά χαμηλές (50 °C).



Εικόνα 6.4 Αστοχία χρώματος σε διάτοιχο πλοίου
<http://www.amteccorrosion.co.uk/motorshipch.html>

6.4.2 Απευθείας έκθεση σε ηλιακό φως [11]

Η ξήρανση των χρωμάτων που βασίζονται στο λινέλαιο και είναι εκτεθειμένα σε απ' ευθείας έκθεση σε ηλιακό φως, ειδικά κάτω από τροπικές συνθήκες, μπορεί να αναιρεθεί από μαλάκυνση του στρώματος που γίνεται κολλώδες μέσα σ' ένα δεκαπενθήμερο, λόγω συναίρεσης (syneresis) (δηλαδή διαχωρισμού του ζελέ του στρώματος κατά την πήξη σε στερεό και υγρό). Ακολουθεί ρήξη, αν το πάνω στρώμα σκληρύνει ενώ το κάτω παραμένει μαλακό. Οι τροπικές συνθήκες γενικά οδηγούν σε γρηγορότερη αστοχία των χρωμάτων, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, της υγρής ατμόσφαιρας, του υψηλού ποσοστού υπεριώδους στην ηλιακή ακτινοβολία,

ή σε συνδυασμό μερικών ή όλων των παραπάνω. Έτσι στις τροπικές περιοχές η ελάττωση της στιλπνότητας και ο αποχρωματισμός, η κιμωλίαση και η ρωγμάτωση που ακολουθούνται από αποφλοίωση και γενικότερα θρυμματισμό του στρώματος του χρώματος, μπορούν να λάβουν χώρα πολύ γρήγορα.

Ενότητα 6.5 Επίδραση βιομηχανικών ατμοσφαιρών [11]

Στις πόλεις που δεν είναι έντονα βιομηχανοποιημένες, η ζωή ενός στρώματος χρώματος μπορεί να είναι περίπου ίση μ' αυτή που θα παρατηρηθεί σε αγροτικές περιοχές, αλλά, εκτός από τις καινούριες ζώνες χωρίς καπνό, η συλλογή βρωμιάς από καπνιά και σκόνη θα γίνει αισθητή πιο σύντομα. Η χρήση αυτοκαθαριζόμενων χρωμάτων μπορεί να ανταπεξέλθει σ' αυτή τη γρήγορη απώλεια των διακοσμητικών τους χαρακτηριστικών, χωρίς να ελαττώσει αισθητά την παρεχόμενη προστασία.

Οι βιομηχανικές πόλεις, ειδικά αυτές που έχουν βαριά ή χημική βιομηχανία, έχουν όξινη ατμόσφαιρα και το pH του νερού της βροχής είναι συχνά γύρω στο 3, λόγω της παρουσίας θειικού οξέος. Αυτό επιδρά σταδιακά σε ορισμένα στερεά σε διασπορά και σε έκταση και μπορεί να οδηγήσει σε αποχρωματισμό (π.χ. ο κόκκινος μόλυβδος μπορεί να μετατραπεί σε λευκό θειικό μόλυβδο, και το ατμοσφαιρικό υδρόθειο μαυρίζει το μόλυβδο σε διασπορά) και αποσύνθεση του στρώματος του χρώματος, που έτσι οδηγείται σε αστοχία. Τα φινιρίσματα αλουμινίου που χρησιμοποιούνται επί παραδείγματι πάνω από ένα αστάρι κόκκινου μολύβδου, είναι ευαίσθητα στις βιομηχανικές ατμόσφαιρες, λόγω του σχηματισμού υδατοδιαλυτών αλάτων του αργιλίου, οπότε το χρώμα του αλουμινίου εξαφανίζεται γρήγορα. Όμοια, τα χρώματα ψευδαργύρου χάνουν γρήγορα τη μεταλλική τους λάμψη λόγω σχηματισμού αλάτων του ψευδαργύρου (π.χ. στους σωλήνες των καμινάδων) και η ρύπανση μπορεί επίσης να επηρεάσει και την πρόσφυση των διαφόρων στρωμάτων χρώματος μεταξύ τους.

Ενότητα 6.6 Επίδραση της υγρασίας [3, 5]

Ο καυτός ατμός και η έντονη συμπύκνωση πάνω σ' ένα στρώμα χρώματος είναι εξαιρετικά καταστρεπτικοί παράγοντες, συγκρινόμενοι μ' ένα διαλύτη, με τον οποίο απομακρύνουμε συνήθως τα χρώματα, γιατί δημιουργούν εντονότατο φούσκωμα. Ο ξηρός ατμός σε αντίθεση με τον υγρό προκαλεί μικρή διάβρωση. Λιγότερο έντονη επίδραση ατμού μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία φυσαλίδων, που μπορεί να είναι δυο τύπων. Είτε φυσαλίδες μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων χρώματος, είτε φυσαλίδες μέσω του πλήρους συστήματος. Απ' τους δυο αυτούς τύπους blistering μόνον ο δεύτερος οδηγεί σε διάβρωση του μετάλλου που βρίσκεται από κάτω.

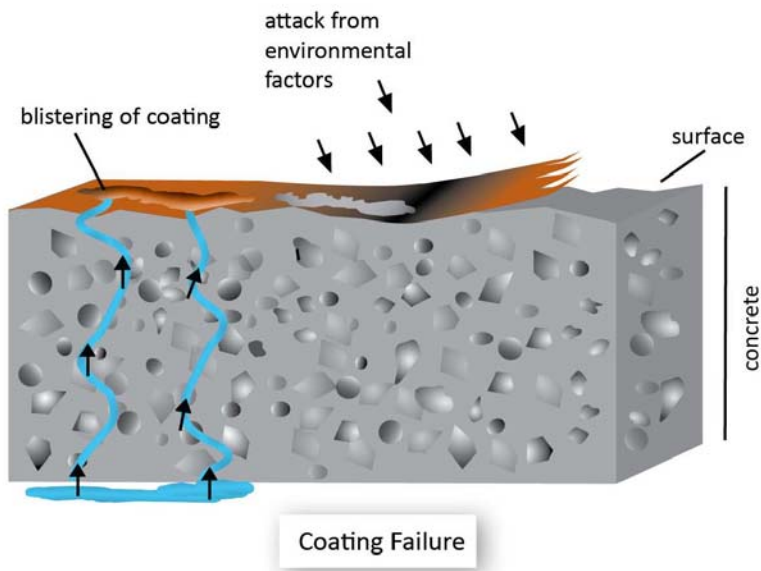
Τα στρώματα χρωμάτων που είναι εκτεθειμένα σε συμπυκνούμενους ατμούς συχνά αστοχούν ξαφνικά από σχηματισμό φυσαλίδων (blistering) μεταξύ του ασταριού και του φινιρίσματος, πράγμα που πιθανώς οφείλεται στην έλλειψη διαπερατότητας του ασταριού. Αυτή είναι μια από τις σπάνιες περιπτώσεις, όπου

έναν κάποιον βαθμό διαπερατότητας φαίνεται να είναι επιθυμητός σε στρώμα χρώματος προστασίας μετάλλου (όπως και στην περίπτωση των πιγμένων σκόνης Zn, ή Al).

Η αυξημένη υγρασία συχνά υποβοηθά την ανάπτυξη μούχλας πάνω σε στρώματα χρωμάτων π.χ. στα πλυντήρια, εργοστάσια παραγωγής μύρας και γάλακτος. Οι μύκητες αναπτύσσονται εντονότερα κάτω από τροπικές συνθήκες. Υπάρχουν ειδικά μέσα, τα οποία ανθίστανται στην ανάπτυξη μούχλας πάνω τους, ειδικά αυτά που βασίζονται σε χλωριωμένες ενώσεις, όπως το χλωριωμένο καουτσούκ, το πολυβινυλοχλωρίδιο, τα διάφορα συμπολυμερή του και άλλα πολυμερή που περιέχουν αλογόνα. Πάντως, και τα συμβατικά σκληρά χρώματα και βερνίκια μπορούν να αποκτήσουν αντίσταση στην ανάπτυξη μούχλας με την προσθήκη κατάλληλων μυκητοκτόνων και την προσεκτική επιλογή των στερεών σε διασπορά. Οι επιφάνειες που έχουν προσβληθεί θα πρέπει να ξεπλένονται με αντισηπτικά, έτσι ώστε να ελέγχεται η ανάπτυξη της μούχλας. Άλλωστε, ορισμένα είδη μυκήτων είναι επικίνδυνα για την υγεία, αν εμφανιστούν σε κλειστούς χώρους.



Εικόνα 6.5 Επίδραση υγρασίας στην αστοχία χρώματος
http://www.raeengineering.ca/cms/61/coatings_and_linings/



Εικόνα 6.6 Επίδραση υγρασίας στην αστοχία χρώματος
<http://www.coatingengineer.com>

Ενότητα 6.7 Παράγοντες που οδηγούν σε αστοχία των χρωμάτων σε βιομηχανικές εφαρμογές

6.7.1 Αντιοξειδωτικό περιβάλλον [9]

Παρουσία ατμών ή επικαθήσεων ουσιών που δρουν ως αντιοξειδωτικά, τα "ορθόδοξα" χρώματα, που σκληραίνουν με οξείδωση, δε δίνουν καθόλου ικανοποιητικά αποτελέσματα. Αντίθετα, κάποια επικάλυψη με χρώμα που σκληραίνει, είτε με εξάτμιση του διαλύτη (π.χ. επιλεγμένο είδος χλωριωμένου καουτσούκ), είτε με διασταυρούμενη αντίδραση (π.χ. καταλυόμενη εποξειδική ρητίνη ή διμερής πολυουρεθάνη) μπορούν κάλλιστα να χρησιμοποιηθούν.

6.7.2 Οξειδωτικό και Όξινο Περιβάλλον [9]

Πολύ συχνά συναντώνται ατμόσφαιρες ρυπασμένες με οξειδωτικά, δηλαδή όζον, χλώριο, υπεροξείδια κ.λπ. των οποίων η καταστρεπτική δράση είναι ανάλογη με τη θερμοκρασία. Το θεϊκό οξύ, που σχηματίζεται από τη ρύπανση από διοξείδιο του θείου επιταχύνει αισθητά την αποσύνθεση των χρωμάτων, ιδίως εκείνων που βασίζονται σε έλαια. Τα χρώματα που αντέχουν στα οξέα, σε εξάρτηση βέβαια με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωσή τους και τα οξειδωτικά, περιλαμβάνουν αυτά που περιέχουν άσφαλτο, με ακρυλικές ρητίνες,

χλωριωμένο ή κυκλοποιημένο καουτσούκ, συνδυασμούς εποξειδικών ή πολυουρεθάνης με λιθανθρακόπισσα, φαινολικές ρητίνες και P.V.C.

Οι όξινες συνθήκες εμφανίζονται στην περιοχή, για παράδειγμα, φούρνων με κώκ, εργοστασίων φωταερίου, εργοστασίων που καίνε μαζούτ, εργοστασίων γαλβανισμού και χαρτομάζας, και υπό τις συνθήκες αυτές η ρήξη του στρώματος χρώματος (cracking) είναι ένας συνηθισμένος τύπος αστοχίας. Η ρήξη και η αποφλοίωση σε όξινο περιβάλλον είναι πολύ πιο έντονο και εμφανίζεται πολύ πιο νωρίς στη διάρκεια της ζωής ενός στρώματος χρώματος, απ' ό,τι σε άλλες διαβρωτικές συνθήκες. Η αστοχία σε όξινο περιβάλλον εμφανίζεται ως αποτέλεσμα ιδιοτήτων του συνδετικού μέσου, του στερεού σε διασπορά ή των ξηραντών που χρησιμοποιούνται στο χρώμα, π.χ. σε περιβάλλον θειικού οξέος ο ψευδάργυρος σε διασπορά σχηματίζει θειικό ψευδάργυρο, ο οποίος εμφανίζεται στην επιφάνεια του στρώματος του χρώματος.

Τα μη-οξειδωτικά και ασθενή οξέα, σε αντίθεση με τα οξειδωτικά οξέα, μπορούν να διαπεράσουν τα στρώματα χρωμάτων χωρίς να τα καταστρέψουν. Έτσι μπορούν να αντιδράσουν με το μέταλλο σχηματίζοντας άλατα, οπότε οι εμφανιζόμενες μηχανικές τάσεις οδηγούν σε σχηματισμό ρωγμών. Τα πλούσια σε μαγνήσιο κράματα είναι πολύ ευαίσθητα στη επίδραση των οξέων. Τα άλατά τους, που έχουν αξιοσημείωτο όγκο, συχνά εμφανίζονται μέσω των ρωγμών στην επιφάνεια του χρώματος.

Για να επιτευχθεί αντίσταση μόνο σε όξινες συνθήκες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ασφαλικά χρώματα (με ή χωρίς fillers), που άλλωστε εμφανίζουν και οικονομικά πλεονεκτήματα, ή κόμμεα damar & shellac. Επίσης στρώματα χρωμάτων που εμφανίζουν σκλήρυνση μέσω διασταυρούμενων δεσμών (π.χ. οι εποξυ-αμινο ρητίνες που αναπτύσσουν αδιαλυτότητα μετά την πήξη τους) μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς για την προστασία δεξαμενών από ουσίες όπως τα οξέα λιθανθρακόπισσας.

6.7.3 Αλκαλικό περιβάλλον [2]

Τα στρώματα χρωμάτων που βασίζονται σε έλαια περιλαμβανομένων και των αλκυδικών ρητινών που είναι τροποποιημένες με έλαια, δεν θα πρέπει να χρησιμοποιούνται σε αλκαλικές συνθήκες, γιατί αποσυντίθενται εύκολα λόγω σαπωνοποίησης. Στρώματα ανθεκτικά στα αλκάλια παρέχονται από κάποιους αιθέρες της κυτταρίνης (π.χ. αιθυλική κυτταρίνη), κάποιες πολυουρεθάνες, το χλωριωμένο καουτσούκ, εποξειδικές ρητίνες, συμπολυμερή P.V.C. /P.V.A., ή ακρυλικές ρητίνες. Ειδικά το αλουμίνιο και τα κράματά του θα πρέπει να προστατεύονται από χρώματα ανθεκτικά στα αλκάλια καθώς η επίδρασή τους στα μέταλλα αυτά είναι καταστρεπτικότερη.

6.7.4 Διαλύματα αλάτων [11]

Τα διαβρωτικά διαλύματα, π.χ. διαλύματα αλάτων όπως εμφανίζονται σε άλμες, μονάδες ψύξης και στο θαλασσινό νερό, είναι πολύ δραστικά στην τριεπιφάνεια μετάλλου, αέρα, νερού (καθοδική ζώνη), όπου μπορούν να συσσωρευθούν αλκάλια και να εισχωρήσουν μεταξύ του χρώματος και του μετάλλου και να οδηγήσουν σε μαλάκυνση και χαλάρωση του

στρώματος του χρώματος. Η διαδικασία αυτή εμφανίζεται κι όταν το μέταλλο είναι πλήρως βυθισμένο στο νερό, ειδικά κάτω από χρώματα που περιέχουν ψευδάργυρο ή αργίλιο ως στερεά σε διασπορά. Παρατηρείται σχηματισμός καυστικής σόδας στην επιφάνεια του χάλυβα (που γίνεται καθοδική εξαιτίας του ψευδάργυρου) με αποτέλεσμα τη μαλάκυνση των χρωμάτων που στηρίζονται σε έλαια και την απώλεια της πρόσφυσης. Σε θαλασσινό νερό, στις τοπικές καθόδους η συνολική συγκέντρωση ιόντων υπερβαίνει αυτή του περιβάλλοντος θαλασσινού νερού, οπότε και εμφανίζεται πρόσληψη νερού λόγω όσμωσης με αποτέλεσμα δημιουργία φυσαλίδων. Αυτό είναι συνήθως το πρώτο σημάδι ηλεκτροχημικής διάβρωσης. Η αποφλοίωση και η κυρίως διάβρωση θα γίνουν αισθητές αργότερα. Πάντως έχουν αναφερθεί μερικά καλά αποτελέσματα από αντιδιαβρωτικά αστάρια που περιέχουν ένα ποσοστό φθοριούχου χρωμίου και δοκιμάστηκαν ακόμη και σε ύφαλα πλοίων. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι τα πειράματα αυτά έγιναν στη Μεσόγειο, που είναι πολύ πλούσια σε αλάτι.

6.7.5 Θαλάσσια ατμόσφαιρα [10]

Οι χαλύβδινες δοκοί παρέχονται συνήθως προκαθαρισμένες με αμμοβολή και με ένα πρόχειρο επίστρωμα ασταριού, αλλά συχνά οι εργασίες αυτές γίνονται επί τόπου. Αν όμως οι κατασκευές μείνουν αργότερα για ένα χρονικό διάστημα εκτεθειμένες σ' ένα περιβάλλον αλάτων, όπως π.χ. η θαλάσσια ατμόσφαιρα, και δεν καθαριστούν και ξεπλυθούν προσεκτικά για απομάκρυνση του αλατιού πριν την επικάλυψη με χρώματα, θα υπάρξει σίγουρα προσβολή του αντιδιαβρωτικού χρώματος και του χάλυβα από το χλωριούχο νάτριο. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εμφανιστεί και μετά την ανέγερση της κατασκευής ή μετά το δεξαμενισμό του πλοίου (αφού αυτό συνήθως βιάζεται στα σημεία όπου έχει αστοχήσει το χρώμα) ακόμη και μέσα σε κτήρια λόγω της κάτω από τον υμένα διάβρωσης, που συνοδεύεται από έντονη εμφάνιση φυσαλίδων και νιφάδοποίηση. Η σκουριά μπορεί να βρίσκεται σε διάφορες καταστάσεις. Γενικότερα πάντως αξίζει να αναφερθεί ότι, και η υψηλή σχετική υγρασία κάνει το φαινόμενο πολύ πιο έντονο.

6.7.6 Στερεά σε διασπορά που υποβοηθούν τη διάβρωση [8]

Μερικά στερεά σε διασπορά υποβοηθούν τη διάβρωση λόγω της παρουσίας σ' αυτά διαλυτών αλάτων, της προδιάθεσής τους να φουσκώνουν, ή της ηλεκτροχημικής τους δράσης και γι' αυτό θα πρέπει να αποφεύγονται. Η κηλιδωτή σκουριά μπορεί να είναι συνέπεια της παρουσίας τους σ' ένα χρώμα, ιδίως στο πρώτο στρώμα. Αναφερόμαστε στο γραφίτη (ευγενής ως προς το χάλυβα), κάποια κόκκινα οξειδία του σιδήρου, τη γύψο, την ώχρα ή το φούμο.

Τα βαριά μέταλλα, όπως ο χαλκός ή ο υδράργυρος που χρησιμοποιούνται σε αντιρρυπαντικές συνθέσεις, δεν θα πρέπει να είναι παρόντα σε χρώματα, που έρχονται σε απ' ευθείας επαφή με χάλυβα που είναι εκτεθειμένος στο θαλασσινό νερό. Τα αντιρρυπαντικά χρώματα θα πρέπει πάντοτε να διαχωρίζονται από το χάλυβα μέσω ενός αντιδιαβρωτικού ασταριού, αλλά θα πρέπει να αποφεύγεται και η δράση αυτών των δυο

μεταξύ τους, για να αποφευχθεί η διάχυση συστατικών του ενός προς το άλλο. Επίσης οι ενώσεις του υδραργύρου που χρησιμοποιούνται ως μυκητοκτόνα, έχουν την τάση να διαβρώνουν το αλουμίνιο και τα κράματά του σε θαλάσσιο κυρίως περιβάλλον ή σε υγρές τροπικές συνθήκες.

Ενότητα 6.8 Επιδράσεις των συνθηκών φουρνίσματος και αποθήκευσης [1, 5, 6]

Κατά το φούρνισμα σε φούρνους τύπου συναγωγής (convection), δηλαδή εξαναγκασμένης κίνησης του αέρα, η ξήρανση μπορεί να επιβραδυνθεί (όπως και στην περίπτωση της ξήρανσης στον αέρα με ανεπαρκή εξαερισμό π.χ. σε αμπάρια πλοίων), όταν οι αεραγωγοί είναι πολύ κλειστοί ή όταν τα επικαλυμμένα αντικείμενα βρίσκονται πολύ κοντά το ένα με το άλλο. Στη δεύτερη περίπτωση μπορούν επίσης να δημιουργηθούν προβλήματα από ξέπλυμα με διαλύτη, δηλαδή επαναδιάλυση του στρώματος που δεν έχει ακόμη πήξει από στατικούς ατμούς διαλύτη, που εμφανίζονται συνήθως σε επιφάνειες κοντά στην οροφή του φούρνου. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία πρακτικά απροστάτευτων επιφανειών.

Η υγρασία συνεισφέρει στην ευθραυστοποίηση από αέρια μερικών συνθετικών λακών φούρνου, εκτός από τα καταστρεπτικά αποτελέσματα των αερίων που δημιουργούνται στο φούρνο ή την παρουσία ατμών διαλύτη π. χ. από μια συσκευή απολίπανσης τριχλωροαιθυλενίου (trichlorethylene degreasing plant).

Επίσης, και το φούρνισμα πάνω από το κανονικό μπορεί να οδηγήσει σε ευθραυστοποίηση λόγω υπερπολυμερισμού ή οξειδωσης, που ακολουθείται από ρήξη ή ρωγμάτωση. Τα φουρνιζόμενα βερνίκια, δηλαδή αυτά που βασίζονται σε συνδυασμούς διασταυρούμενων, εποξειδικών ρητινών, συμπεριφέρονται σ' όλες τις πρακτικές περιπτώσεις εντελώς αντίθετα από τα παραπάνω, όντας έτσι η μοναδική εξαίρεση σ' ένα γενικό κανόνα. Έτσι, αυτά είναι εύθρυπτα, όταν δεν έχουν σκληρυνθεί αρκετά, γίνονται ελαστικά, όταν συμπληρωθεί η αντίδραση ξήρανσης, και παραμένουν έτσι ακόμη κι αν παραμείνουν κάπως περισσότερο στο φούρνο. Πάντως μερικά μέλη αυτής της τάξης των επικαλύψεων δεν αποδίδουν καλά στην ξήρανση στον αέρα. Έχει παρατηρηθεί, για παράδειγμα, ότι τα ξηραίνόμενα στον αέρα αντιδιαβρωτικά χρώματα που στηρίζονται σε αμινο-εποξειδικές-ρητίνες και επικαλύπτουν καινούριο χάλυβα δεν μπορούν να κρατήσουν τα ρινίσματα, τα οποία εμφανίζονταν γερά προσκολλημένα τη στιγμή της επικάλυψης, σε αντίθεση με τα παραδοσιακά αντιδιαβρωτικά χρώματα ελαιώδους βάσης. Τα χρώματα αυτά εμφανίζουν πολύ ανώριμη νιφασοποίηση (flaking) και οι εύθρυπτες νιφάδες είναι γεμάτες ρινίσματα. Αντίθετα οι εστερο-εποξειδικές ρητίνες αποδίδουν ικανοποιητικά, εκτός από την τάση τους για κιμωλίαση.

Αν χρησιμοποιείται μέθοδος σκλήρυνσης με θέρμανση με υπέρυθρες ή άλλο τύπο ακτινοβολίας, οι περιοχές που είναι σκιασμένες ή βρίσκονται έξω από την περιοχή της μέγιστης πυκνότητας ακτινοβολίας, δεν μπορούν να ξηραθούν σωστά, όπως οι πλήρως ακτινοβολούμενες περιοχές με αποτέλεσμα δημιουργία ασθενών περιοχών ευαίσθητων στη διάβρωση.

Μετά από αποθήκευση για μακρό χρονικό διάστημα στη συσκευασία τους, κάποια οξειδωτικά χρώματα βασιζόμενα σε αλκυδικές ρητίνες ξηρανομένων ελαίων ή τροποποιημένων ξηρανομένων ελαίων που περιέχουν συγκεκριμένα στερεά σε διασπορά

απ' τα οποία τα οξειδία του σιδήρου, τα γαλάζια σιδήρου (iron blues), το κόκκινο τολουϊδίνης και τα μαύρα άνθρακα είναι τα σπουδαιότερα, χάνουν μερικές από τις ιδιότητες ξήρανσής τους. Αυτό συμβαίνει ενδεχομένως λόγω της απενεργοποίησης των ξηραντών που προσροφώνται στην επιφάνεια του στερεού σε διασπορά, που ακολουθείται από αργή απενεργοποίηση των καταλυτών που επίσης προσροφώνται. Τέτοια χρώματα, που συχνά χρησιμοποιούνται ως αστάρια, ξηραίνονται και σκληραίνουν ικανοποιητικά, όταν είναι φρέσκα, αλλά η αποθήκευσή τους μπορεί να τα κάνει πολύ ευαίσθητα στην επικάλυψή τους ως δεύτερο στρώμα. Είναι πιθανόν να εμφανιστούν αποχρωματισμοί λόγω της μείξης των στρωμάτων, κόλλημα του πινέλου και σε μερικές περιπτώσεις τράβηγμα ολόκληρου του παλιού στρώματος (lifting).

Το lifting μπορεί να εμφανιστεί και αν κάποιο χρώμα που περιέχει ισχυρούς διαλύτες (ξυλόλιο ή νάφθα ή ακόμη και "σκληρούς" διαλύτες εστέρες και κετόνες) χρησιμοποιείται (όχι κατ' ανάγκη με πινέλο) πάνω από ένα προϋπάρχον στρώμα χρώματος, που δεν είναι ανθεκτικό στους διαλύτες αυτούς. Όσο γερνά ένα οξειδωτικό χρώμα, τόσο ανθεκτικό γίνεται στους διαλύτες. Τα συνδετικά μέσα μικρού μήκους ελαίου και τα χρώματα που είναι πλούσια σε στερεά σε διασπορά δεν είναι τόσο επιρρεπή στο lifting. Πάντως αυτός ο τύπος αστοχίας δεν περιορίζεται στα χρώματα ελαιώδους βάσης. Μπορεί, επίσης, να εμφανιστεί για παράδειγμα σε χρώματα χλωριωμένου καουτσούκ.

Ενότητα 6.9 Επίδραση των μεθόδων επικάλυψης [7]

Η υπερβολική αραιώση χρωμάτων καλής ποιότητας έχει σαν αποτέλεσμα να προκύπτουν εξαιρετικά λεπτά στρώματα. Ο πειρασμός των χειριστών να κάνουν το παραπάνω "λάθος" είναι μεγάλος, καθώς έτσι διευκολύνεται η επικάλυψη και αυξάνουν οι επιπλέον αποδοχές τους, ειδικά στην περίπτωση χρωμάτων που χρησιμοποιούνται με πινέλο. Η υπερβολική αραιώση είναι ιδιαίτερα συνήθης σε ένα μεγάλο αριθμό συνθετικών ρητινών δηλαδή αλκυδικών ρητινών μεσαίου ή μικρού μήκους ελαίου ή χρωμάτων που ξηραίνονται αποκλειστικά με εξάτμιση του διαλύτη, ειδικά όταν οι αραιωτές περιέχουν μεγάλα ποσοστά γρήγορα εξατμιζόμενων διαλυτών.

Η υπερβολική αραιώση είναι συχνά υπεύθυνη για το running & sagging (υπερβολική ροή του χρώματος) που με τη σειρά τους προωθούν το διαχωρισμό της περίσσειας του στερεού σε διασπορά. Όταν η επικάλυψη γίνεται με ψεκάσμο, το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με χρήση αραιωτικών, που εξατμίζονται γρήγορα. Σε χρήση όμως πινέλου οι αραιωτές αυτοί δημιουργούν κόλλημα του πινέλου. Αν ο ρυθμός εξάτμισης του αραιωτή είναι πολύ γρήγορος, είναι δυνατόν να εμφανιστεί ρυτίδωση, όταν ψεκάζονται χρώματα έντονα πολυμεριζόμενων ρητινών, όπως οι οικογένειες των ακρυλικών και βινυλικών. Ξανά, όταν χρησιμοποιούνται ισχυροί διαλύτες στο δεύτερο στρώμα είναι δυνατόν να εμφανιστούν προβλήματα αποκόλλησης (lifting).

Μερικά χρώματα, ιδίως αυτά που στηρίζονται σε αλκυδικές ρητίνες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ακόμη και αν το προηγούμενο στρώμα δεν έχει πήξει πλήρως, εφόσον δεν έχει προκύψει κάποιο από τα προβλήματα.

Συγκεκριμένα αραιωτικά όπως αυτά που περιέχουν κατώτερους αρωματικούς ή αλκοολικούς διαλύτες, εστέρες ή κετόνες, ελαττώνουν πολύ γρήγορα το ιξώδες, και γι' αυτό θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με φειδώ.

Αν το χρώμα δεν έχει αναδευθεί αρκετά πριν τη χρήση του, το τμήμα από τον πυθμένα που έχει και τα περισσότερα στερεά σε διασπορά, όταν χρησιμοποιηθεί θα δράσει ως ένα μη ελαστικό στρώμα μικρού μήκους ελαίου με μικρή συνδετική δύναμη, ενώ το τμήμα από τα πάνω στρώματα, που δεν έχει αρκετό στερεό σε διασπορά, θα εμφανιστεί ως περισσότερο ελαστικό στρώμα μεγαλύτερου μήκους ελαίου και πιθανώς να εμφανίσει "δάκρυσμα". Όμοια μεγάλοι χρόνοι βύθισης για ένα τελικό εξωτερικό στρώμα μπορεί να δημιουργήσουν μαλάκυνση ενός υποστρώματος που δεν έχει πήξει σωστά οπότε είναι πιθανό να εμφανιστούν ρήξη ή αποκόλληση.

Αν ένα ελαστικό ή μη ικανοποιητικά σκληρό αστάρι έχει εφαρμοστεί κάτω από ένα λιγότερο ελαστικό φινίρισμα, ή αν το εξωτερικό στρώμα (ενός συνόλου στρωμάτων) ενός χρώματος γαιώδους βάσης καλύπτεται μ' ένα ακόμη στρώμα, χωρίς να έχει στεγνώσει ακόμη, το αποτέλεσμα θα είναι απογοητευτικό. Το χρώμα, όχι μόνο θα μείνει μαλακό για απροσδιόριστα μεγάλο χρονικό διάστημα, αλλά θα εμφανίσει και ρήξη καθώς το ανώτερο στρώμα δεν θα μπορεί να ακολουθήσει την κίνηση του αποκάτω του. Τα αστάρια κόκκινου μολύβδου είναι επιρρεπή σ' αυτό το πρόβλημα. Αν το τελικό στρώμα είναι πολύ παχύ η αστοχία αυτή θα εμφανιστεί με τη μορφή alligatoring δηλαδή με σχηματισμό ρωγμών που δεν διαπερνούν όλο το πάχος του συστήματος χρώματος αλλά μόνο το πάνω-πάνω στρώμα. Συνιστάται τα αστάρια αυτού του τύπου να αφήνονται για ξήρανση για όσο μεγαλύτερο χρονικό διάστημα είναι δυνατόν.

6.9.1 Επανακάλυψη με χρώμα [5]

Είναι βασική αρχή να εφαρμόζεται ένα πρόσθετο στρώμα χρώματος, πάνω στις επιφάνειες, στις οποίες το χρώμα έχει εμφανίσει σημάδια αστοχίας. Η υποεπιτροπή του BISRA που είναι υπεύθυνη για τις προστατευτικές επικαλύψεις συνιστά νέο βάψιμο των χαλύβδινων επιφανειών όταν το 0.2-0.5% της επιφάνειας δίνει σημάδια σκουριάς. Κάθε καθυστέρηση στο βάψιμο μπορεί να θεωρηθεί ως κακή οικονομία, επειδή αν η διάβρωση είναι εκτεταμένη, θα χρειαστεί καθάρισμα μέχρι το γυμνό μέταλλο για να γίνει νέα επικάλυψη με χρώμα.

Όταν πρέπει να επικαλυφθεί ένα παλιό στρώμα ασφαλικού χρώματος, αυτό θα πρέπει να γίνει μόνον με ένα άλλο ασφαλικό χρώμα, εκτός από την περίπτωση που το παλιό στρώμα θα απομονωθεί με κάποιο από τα ειδικά για το σκοπό αυτό αστάρια. Σε αντίθετη περίπτωση είναι δυνατόν να εμφανιστούν ρωγμές.

Είναι συνήθεις οι ζημιές στο αστάρι προκατεργασίας κατά τη μεταφορά ή την κατασκευή, οπότε αφήνονται γυμνές π.χ. ακμές.

Θα πρέπει με σωστή επίβλεψη, οι ελαττωματικές περιοχές να διορθώνονται αμέσως, πριν γίνει επικάλυψη με νέα στρώματα χρώματος. Προτείνεται επίσης, να μη λαμβάνεται υπ' όψιν το αστάρι προκατεργασίας, όταν αποφασίζεται ο συνολικός αριθμός των στρωμάτων που θα χρησιμοποιηθούν.

Ενότητα 6.10 Δυσκολίες στην πρόσφυση [3]

Είναι σπουδαία η κατανόηση του γεγονότος πως διάφοροι παράγοντες συνεισφέρουν στην καλή πρόσφυση των στρωμάτων χρώματος. Οι παράγοντες αυτοί περιλαμβάνουν:

1. Καθαρότητα της βάσης, δηλαδή απελευθέρωσή της από γράσσα, πράγμα που βελτιώνει τη διαβροχή της, και απομάκρυνση οξειδίων, σκόνης και παλιού χρώματος, όπως έχει ήδη περιγραφεί. Όσο πιο κοντά βρίσκονται οι επιφάνειες του μετάλλου και του χρώματος τόσο μεγαλύτερες είναι οι δυνάμεις συνάφειας που απορρέουν από την πολικότητα των συστατικών του συνδετικού μέσου.



Εικόνα 6.7 Φτωχή καθαρότητα

<http://www.amteccorrosion.co.uk/motorshipch.html>

2. Μηχανική προκατεργασία της επιφάνειας με γυαλοχαρτάρισμα, αμμοβολή κ.λπ., για την απομάκρυνση των προϊόντων της διάβρωσης και των ρινισμάτων και χημική προκατεργασία με φωσφωρικά, οξέα, στυπτηρίες-θειικά άλατα, κ.λπ. που θα προσφέρει μηχανική ή στην περίπτωση των ασταριών χημική πρόσφυση. Οι μηχανικές προκατεργασίες θα πρέπει να ακολουθούνται πάντοτε από λεπτομερές ξέπλυμα με απιονισμένο νερό. Ο βαθμός καθαρότητας των χαλύβδινων επιφανειών μπορεί να συγκριθεί με τα British Standards BS 4232: 1967 (Specification for surface finish of blast-cleaned steel for painting) κ.λπ.
3. Επιλογή κατάλληλων χρωμάτων, που έχουν καλές ιδιότητες διαβροχής και είναι αρκετά ελαστικά, ώστε να ακολουθούν τις συστολές και διαστολές της βάσης για ένα αρκετά μακρό χρονικό διάστημα, και όσον αφορά στα αστάρια, θα πρέπει να έχουν μια συγγένεια με το μέταλλο που επικαλύπτουν. Πολλές φορές μάλιστα, δε δίνεται σημασία στο γεγονός ότι οι ιδιότητες πρόσφυσης ενός συγκεκριμένου χρώματος μεταβάλλονται ανάλογα με τον τύπο του μετάλλου που επικαλύπτουν.

Όσον αφορά στο χυτοσίδηρο και το χάλυβα, το πρόβλημα πρόσφυσης είναι απλό και οι ελαιορητινώδεις επικαλύψεις που συνήθως χρησιμοποιούνται σ' αυτά εμφανίζουν ικανοποιητική σύνδεση. Οι μηχανικές προκατεργασίες είναι πάντοτε εξαιρετικά χρήσιμες.

Τα είδη αστοχίας που εμφανίζονται λόγω διάβρωσης κάτω από το χρώμα (ορισμένα μάλιστα οδηγούν και σε καφέ χρωματισμό του στρώματος) οφείλονται, όπως έχει ήδη προαναφερθεί, στη μηχανική δράση των προϊόντων της διάβρωσης. Έτσι, πολλές φορές τίθεται το ερώτημα του κατά πόσον το σύστημα χρωμάτων ήταν υπεύθυνο για τη διάβρωση ή κατά πόσον η διάβρωση (πιθανώς λανθάνουσα, δηλαδή κάτω από το χρώμα) ήταν υπεύθυνη για την κακή απόδοση του χρώματος. Όσο καλύτερη είναι η πρόσφυση του χρώματος πάνω στο μέταλλο, τόσο λιγότερες ζημιές θα υποστεί το χρώμα και τόσο αργότερα θα εμφανιστεί διάβρωση. Κάτι παρόμοιο ισχύει και για τα μη σιδηρούχα μέταλλα και κράματα. Πάντως, οι τραχείες (ειδικά οι προερχόμενες από αμμοβολή) χαλύβδινες επιφάνειες που έχουν επικαλυφθεί με πολύ λεπτό στρώμα χρώματος ξεχωρίζουν πάντοτε από την ύπαρξη λεπτότατων κόκκων σκουριάς πάνω στην επιφάνεια του χρώματος, εκεί που οι μεταλλικές κορυφές δεν έχουν προστατευθεί αρκετά.

Ένας τύπος σκουριάς με τη μορφή μπαλώματος που προσβάλλει τα στρώματα χρωμάτων από κάτω, μπορεί να προκληθεί από ιδρωμένα χέρια, υπολείμματα από προηγούμενες κατεργασίες κ.λπ. Παραδείγματα των τελευταίων αποτελούν υπολείμματα εργασίας με φωσφορικά και διαλυτά άλατα (συμπεριλαμβανομένων και αυτών από ακατάλληλο νερό έκλυσης). Το είδος αυτό αστοχίας εμφανίζεται στο χάλυβα με τη μορφή της πολυνηματικής διάβρωσης, δηλαδή σαν προϊούσες κλωστές σκουριάς, που χαλαρώνουν την επικάλυψη. Η πρόοδος της σκουριάς μπορεί να παρακολουθηθεί μέσω των διαφανών στρωμάτων. Πάντως, το πρόβλημα αυτό εμφανίζεται μόνο όταν η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος είναι πάνω από 82%, και το οξυγόνο μπορεί να διαχυθεί μέσω του στρώματος. Η διάχυση του διοξειδίου του άνθρακα όμως, φαίνεται ότι ελαττώνει τη διάβρωση στρωματοειδούς μορφολογίας (filiform). Ένας παρόμοιος τύπος διάβρωσης που καταστρέφει τα στρώματα χρωμάτων σαν αποτέλεσμα της ύπαρξης ακάτων από κάτω τους λέγεται filigran διάβρωση και έχει παρατηρηθεί σε βαμμένα πλοία.

Τα κράματα αλουμινίου και μαγνησίου, ο χαλκός και τα κράματά του και ο ψευδάργυρος σε όλες τις χρήσεις του, συμπεριλαμβανομένου και του γαλβανισμένου σιδήρου μπορούν να δημιουργήσουν σοβαρά προβλήματα πρόσφυσης. Αυτά χειροτερεύουν όταν οι επιφάνειες είναι πολύ λείες. Για τα ελαφρά μέταλλα είναι ιδανικά αστάρια με βάση το P.V.B. (βουτυρικό πολυβινύλιο), ενώ και τα αστάρια που βασίζονται σε αλκυδικές ρητίνες μακρού μήκους ελαίου και χρωμικό ψευδάργυρο δίνουν επίσης ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τα αστάρια και τα χρώματα με βάση αλκυδικές ρητίνες είναι κατάλληλα για τον ψευδάργυρο και τα κράματά του και τα τελευταία για το χαλκό και τα κράματά του. Αν το πρώτο στρώμα έχει επιλεγεί για να δώσει καλή πρόσφυση, τα επόμενα μπορούν να επιλεγούν από ένα ευρύτερο φάσμα προϊόντων για να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις της δεδομένης εφαρμογής.

Ένας αριθμός κραμάτων που βασίζονται στο αλουμίνιο, το χαλκό και τον ψευδάργυρο είναι επιρρεπή σε διάφορους βαθμούς ανακρυστάλλωσης, όταν εκτίθενται σε θερμότητα. Το γεγονός αυτό μπορεί να έχει καταστρεπτικά αποτελέσματα στην πρόσφυση των στρωμάτων των χρωμάτων. Ενώ είναι πιθανόν στην αρχή να μη φαίνεται κανένα πρόβλημα, τα ελαττώματα θα εμφανιστούν μετά από κάποιο χρόνο αποθήκευσης με ψαθυροποίηση του χρώματος.

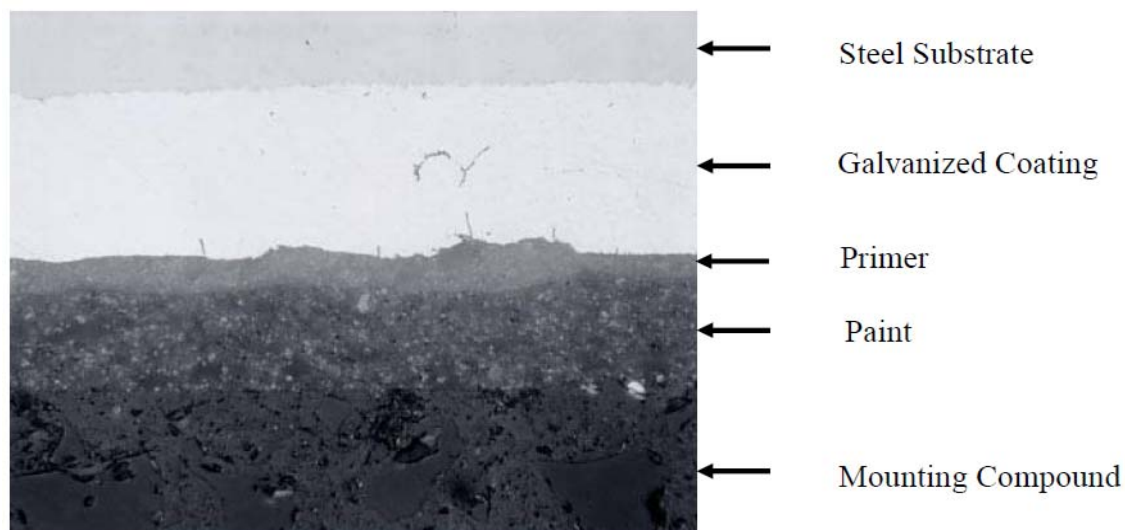
Για να αποφευχθεί η αποφλοίωση των ελαιορητινωδών εξωτερικών στρωμάτων των πλοίων σε ψευδάργυρο ασταριών, αυτά θα πρέπει να αφήνονται για ένα αρκετό χρονικό

διάστημα στο εξωτερικό περιβάλλον προκειμένου να υποστούν πλήρη ξήρανση ή να γηρανθούν (weathering).

Οι λάκκες, που ξηραίνονται με εξάτμιση του διαλύτη για να δώσουν μάλλον συμπαγή στρώματα, όπως π.χ. μερικές λάκκες οξεικής κυτταρίνης, είναι πιθανόν να μην μπορούν να ακολουθήσουν τις κινήσεις του μετάλλου που οφείλονται στις αλλαγές της θερμοκρασίας, πράγμα που είναι δυνατόν να οδηγήσει σε γρήγορη ρήξη (cracking) και νιφάδοποίηση (flaking). Σ' όλες αυτές τις περιπτώσεις, όσο πιο λεία είναι η μεταλλική επιφάνεια, και όσο μικρότερη συνάφεια έχει το χρώμα με την ελεύθερη από γράσσα και οξείδια επιφάνεια, τόσο πιθανότερη είναι η αστοχία. Η παρουσία διαφόρων ποσοστών μετάλλων σε μικρή αναλογία στο κράμα μπορούν να επιτείνουν το πρόβλημα.

Για να προστατευθούν θαμμένα μέταλλα από πρόωρη καταστροφή αρκεί να πούμε ότι θα πρέπει να εφαρμοστούν προστατευτικές επικαλύψεις και άλλες μέθοδοι για να αντιμετωπιστούν παράγοντες όπως τα γαλβανικά ρεύματα, η σύνθεση και η υγρασία του εδάφους κ.λπ.

Τελειώνοντας, θα πρέπει να τονιστεί, ότι πρέπει να χρησιμοποιούνται όσο το δυνατό καλύτερης ποιότητας προστατευτικά χρώματα, που θα έχουν τις κατάλληλες ιδιότητες για τη δεδομένη εφαρμογή. Η καλή επίβλεψη, η προσεκτική εργασία και η κοινή λογική μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά στην ελάττωση των αστοχιών των χρωμάτων και της επιπλέον ανθρώπινης εργασίας που απαιτείται για να διορθωθούν.



Εικόνα 6.8 Διατομή επίστρωσης χρώματος

<http://www.corrosionlab.com/Failure-Analysis-Studies/>

Βιβλιογραφία

1. <http://portal.tee.gr>
2. www.plant-maintenance.com
3. George T. Bayer, Mehrooz Zamanzadeh: «Failure Analysis of Paints and Coatings», Matco Associates Inc., Pittsburgh, Pennsylvania, August 2004
4. <http://www.matcoinc.com>
5. <http://www.coatingengineer.com>
6. <http://www.nace.org>
7. Raymond S. Tombaugh: «Coating Failures and Misapplications in Commercial Painting», KTA-Tator Inc.
8. B. A. Pint, Y. Zhang, P.F. Tortorelli, J. A. Haynes and I. G. Wright: «Defining Failure Criteria for extended lifetime Metallic Coatings», Metals and Ceramic Division, Oak Ridge- Center for Manufacturing Research, Tennessee Technological University, Cookeville
9. Amteccorrosion.co.uk
10. Π.Α. Καρύδης : “Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου”, Αθήνα 2002
11. L.L. Sheir, : “CORROSION, Metal/Environmental Reactions”, Volume 1, Oxford 2000
12. Κ. Α. Καγκαράκη: «Η προστασία των μετάλλων εκ της διαβρώσεως», Ε.Μ.Π., Αθήνα 1971

Κεφάλαιο 7^ο: Αντιδιαβρωτικά χρώματα για χρήση στην θάλασσα- Υφαλοχρώματα νέας γενιάς

Ενότητα 7.1 Γενικά [2]

Μελετώντας τις απαιτήσεις που πρέπει να πληροί ένα χρώμα για χρήση στη θάλασσα είναι αναγκαίο να κάνουμε ένα διαχωρισμό μεταξύ των τμημάτων των πλοίων που υπόκεινται σε διαφορετικές συνθήκες χρήσης. Η εξωτερική επιφάνεια των πλοίων μπορεί να διαιρεθεί χονδρικά σε τρία μέρη:

- (α)** Τον πυθμένα, που είναι συνεχώς βυθισμένος στη θάλασσα.
- (β)** Την περιοχή της ισάλου γραμμής, που είναι βυθισμένη όταν το πλοίο είναι φορτωμένο και εκτίθεται στην ατμόσφαιρα μόλις ξεφορτωθεί το φορτίο, και
- (γ)** Τα έξαλα (topsides) και τις υπερκατασκευές που είναι μεν εκτεθειμένες στην ατμόσφαιρα, αλλά υπόκεινται σε διαβροχή με ψεκασμό από σταγονίδια (spray) θαλασσινού νερού.

Σαν προσθήκη στα παραπάνω, το εξωτερικό μέρος του πλοίου υπόκειται και στην επίδραση των εργασιών που γίνονται πάνω του, καθώς και των χειρισμών μέσα στα λιμάνια. Για παράδειγμα, τα ίσαλα υπόκεινται σε φθορά από τριβή στις προκυμαίες, αποβάθρες και τις φορτηγίδες, ενώ οι υπερκατασκευές και τα καταστρώματα παθαίνουν μηχανικές κακώσεις κατά τη φόρτωση και εκφόρτωση. Και οι εσωτερικές επιφάνειες παρουσιάζουν επίσης διαφορετικές απαιτήσεις ανάλογα με τις συνθήκες χρήσης τους. Οι καμπίνες και οι χώροι εξυπηρέτησης του πληρώματος και των επιβατών πρέπει να τύχουν άλλης αντιμετώπισης από τις αποθήκες φορτίου. Ένα ειδικό πρόβλημα των εσωτερικών των πλοίων, το οποίο συγκεντρώνει μεγάλη προσοχή τα τελευταία χρόνια είναι η προστασία των δεξαμενών φορτίου των tankers πετρελαίου και διαφόρων χημικών πλοίων.

Παρ' όλο που τα ελαφρά κράματα και τα μη μεταλλικά υλικά, όπως τα ενισχυμένα πλαστικά, βρίσκουν αυξανόμενες εφαρμογές στη ναυπηγική, το κύριο κατασκευαστικό υλικό είναι ο μαλακός χάλυβας (mild steel). Έτσι, η προστασία των πλοίων με χρώματα είναι μια ειδική περίπτωση προστασίας του χάλυβα. Προκειμένου να εξασφαλιστεί η χρήση του σωστού χρωματικού συστήματος προστασίας θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν η έκθεση της γάστρας στην ατμόσφαιρα, και γι αυτό θα πρέπει να πληρούνται οι κάτωθι προϋποθέσεις:

- (α)** Σωστή προετοιμασία της επιφάνειας.

- (β) Κατάλληλη σύνθεση του χρώματος, και κυρίως χρήση ενός αντιδιαβρωτικού ασταριού.
- (γ) Ικανοποιητικό πάχος στρώματος.
- (δ) Καλές συνθήκες επικάλυψης.

Τα σημεία αυτά ισχύουν και για έκθεση στη θάλασσα.

Ενότητα 7.2 Προετοιμασία και προκατεργασία της επιφάνειας [1]

Αυτός είναι ο πιο σοβαρός παράγοντας που καθορίζει τη ζωή ενός συστήματος χρωμάτων για την προστασία του χάλυβα. Η ιδανική επιφάνεια είναι ελεύθερη σκουριάς, ρινισμάτων (από τη λείανση), γράσων, σκόνης, βρωμιάς και υγρασίας, δηλαδή είναι εντελώς καθαρή και ξηρή. Ο καθαρισμός των ρινισμάτων είναι ιδιαίτερα σπουδαίος για τις θαλασσινές συνθήκες, κυρίως για τα ύφαλα (πυθμένα) των πλοίων όπου το περιβάλλον έχει υψηλή αγωγιμότητα και επιτρέπει εύκολα τη δίοδο ρευμάτων διάβρωσης, μεταξύ των καθοδικών περιοχών που είναι ρυπασμένες και των ανοδικών που είναι καθαρές. Το αποτέλεσμα είναι σχηματισμός κοιλοτήτων ή και οπών (βελονισμών) στο μέταλλο λόγω διάβρωσης (pitting), και εμφανίζεται όταν ο λόγος των επιφανειών που είναι καλυμμένες με ρινίσματα προς τις καθαρές είναι υψηλός. Αντίθετα, μια μικρή περιοχή καλυμμένη με ρινίσματα σε συνδυασμό με μια μεγάλη καθαρή, δε δημιουργεί ανησυχία γιατί διάβρωση απλώνεται σε μεγαλύτερη περιοχή.

Η καθαριότητα της επιφάνειας μπορεί να ελεγχθεί:

- (α) Οπτικά με ένα μεγεθυντικό φακό χειρός, με τον οποίο φαίνονται τα υπολείμματα σκουριάς και ρινισμάτων.
- (β) Με τη δοκιμασία του θειικού χαλκού.
- (γ) Με μια μέθοδο με ανάκλαση.
- (δ) Με μέτρηση του $E_δ$ με μικροηλεκτρόδιο.
- (ε) Με ρόφηση υγρών κρυστάλλων πάνω στην επιφάνεια.

Το επιφανειακό προφίλ μπορεί να ελεγχθεί:

- (α) Με εξέταση της επιφάνειας, ή ενός αντιγράφου της με προφιλόμετρο ακίδας.
- (β) Με ένα απλό όργανο τύπου ανιχνευτήρα (probe).
- (γ) Χρησιμοποιώντας ένα μετρητή τραχύτητας του οποίου η λειτουργία στηρίζεται στο ρυθμό εκροής ενός αερίου από ένα

κύπελλο ειδικού τύπου που πιέζεται πάνω στην επιφάνεια.

Η καθαρή, ξηρή και ελαφρά τραχειά επιφάνεια που έχει προκύψει μετά από αμμοβολή είναι ιδανική για επικάλυψη με χρώμα, αλλά δεν πρόκειται να παραμείνει σ' αυτήν την κατάσταση για περισσότερο από λίγες ώρες κάτω από τις συνθήκες συνθήκες των ναυπηγείων. Είναι κοινή πρακτική να επικαλύπτονται οι επιφάνειες αυτές με ένα αστάρι 'προκατασκευής' (προσωρινής προστασίας, ή blast, shop primer) αμέσως μόλις βγουν από τη μηχανή αμμοβολής. Ο κύριος σκοπός αυτού του ασταριού είναι να προστατέψει την επιφάνεια του χάλυβα για τους έξι ως εννέα μήνες που απαιτεί η κατασκευή του σκάφους, αλλά πρέπει να ικανοποιεί και άλλες απαιτήσεις που θα κάνουν τη χρήση του δυνατή υπό τις πρακτικές συνθήκες του ναυπηγείου. Έτσι θα πρέπει να στεγνώνει γρήγορα, ώστε το χαλυβδόφυλλο να μπορεί να μεταφερθεί σε 2-3 min, πρέπει να αντέχει στο θρυμματισμό, να μην επηρεάζει την ταχύτητα του κοψίματος ή της συγκόλλησης με φλόγα, να μην επηρεάζει την ποιότητα συγκόλλησης, να μην αναδίδει τοξικούς ατμούς όταν θερμαίνεται ή καίγεται κατά τη συγκόλληση ή το κόψιμο, και τέλος να είναι συμβατό με κάθε τύπο συστήματος χρωμάτων που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στα διάφορα μέρη του πλοίου.

Οι κύριοι τύποι ασταριών προκατασκευής σε εμπορική χρήση είναι:

- (α) Εποξειδικές ρητίνες, σκληραινόμενες εν ψυχρώ, με στερεό σε διασπορά σκόνη ψευδαργύρου.
- (β) Πυριτικά άλατα του ψευδαργύρου.
- (γ) Αστάρια wash με ενίσχυση φαινολικής ρητίνης και στερεό σε διασπορά κόκκινο οξείδιο του σιδήρου, και
- (δ) Εποξικές ρητίνες, σκληρυνόμενες εν ψυχρώ, με στερεά σε διασπορά, κόκκινο οξείδιο του σιδήρου και αναστολείς.

Σε πολλά ναυπηγεία υπάρχουν αντιρρήσεις για τη χρήση των ασταριών τύπου ψευδαργύρου λόγω των ατμών οξειδίων του ψευδαργύρου που αναδίδονται κατά το κόψιμο ή τη συγκόλληση με φλόγα, και για το λόγο αυτό οι τύποι του οξειδίου του σιδήρου είναι πιο αποδεκτοί. Τέλος, επειδή οι τύποι ασταριών wash δεν είναι πλήρως συμβατοί με όλα τα συστήματα χρωμάτων για θαλάσσιες εφαρμογές, συνιστώνται περισσότερο οι εποξειδικοί τύποι.

Ενότητα 7.3 Επιλογή συστημάτων χρωμάτων για χρήση σε πλοία

7.3.1 Εξωτερικές επιφάνειες πάνω στην ίσαλο γραμμή [1]

Όπως υπογραμμίστηκε προηγουμένως στο κεφάλαιο αυτό, η επιλογή των χρωμάτων για χρήση στη θάλασσα εξαρτάται από τις συνθήκες στις οποίες εκτίθεται το κάθε τμήμα του σκάφους. Έτσι, τα χρώματα που χρησιμοποιούνται στα εξωτερικά τμήματα πάνω από την ίσαλο γραμμή και στο μεγαλύτερο μέρος των εσωτερικών δε διαφέρουν και πολύ από εκείνα που χρησιμοποιούνται σε παράκτιες εφαρμογές. Αστάρια με 'αναστολείς' χρησιμοποιούνται στο χάλυβα συμπεριλαμβανομένων και εκείνων που βασίζονται στον κόκκινο μόλυβδο, το μολυβδικό ασβέστιο, το φωσφορικό ψευδάργυρο ή το χρωμικό ψευδάργυρο. Το καλύτερο αστάρι για το δομικό χάλυβα, δηλαδή ο κόκκινος μόλυβδος διεσπαρμένος σε λινέλαιο, χρησιμοποιείται ακόμη και στα πλοία, παρ' όλο που απαιτεί ένα μεγάλο χρόνο ξήρανσης. Ο μεγάλος χρόνος ξήρανσης είναι μεγάλο μειονέκτημα για τα χρώματα που χρησιμοποιούνται σε θαλάσσιες εφαρμογές, ειδικά όταν πρόκειται για πλοία που υπόκεινται σε επισκευές μεταξύ των διαδοχικών ταξιδιών τους, καθώς τα πλοία αυτά δεν κερδίζουν τίποτε όταν δεν ταξιδεύουν. Τα αστάρια χρωμικού ψευδαργύρου, που συνήθως βασίζονται σε αλκυδικούς ή φαινολικούς φορείς, ξηραίνονται γρηγορότερα απ' ότι ο κόκκινος μόλυβδος σε λινέλαιο. Έτσι χρησιμοποιούνται ευρύτατα στα εσωτερικά των πλοίων, καθώς μπορούν να ψεκαστούν χωρίς τον κίνδυνο δηλητηρίασης του μολύβδου και είναι κατάλληλα και για χάλυβα και για κράματα αλουμινίου. Τα αστάρια που βασίζονται στον μόλυβδο δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται σε αλουμίνιο. Τα φινιρίσματα είναι επίσης ίδια με αυτά που χρησιμοποιούνται στην ξηρά. Στους χώρους εξυπηρέτησης πληρώματος και επιβατών χρησιμοποιούνται καλής ποιότητας αλκυδικές ρητίνες με πολύ καλά αποτελέσματα. Τα χρώματα και τα διακοσμητικά σχήματα που χρησιμοποιεί η εκάστοτε ναυτιλιακή εταιρία πρέπει να γίνονται με μεγάλη προσοχή και η όλη επιφάνεια να διατηρείται σε καλή κατάσταση με συχνό καθάρισμα και βάψιμο. Για εξωτερική χρήση, στα έξαλα και τις υπερκατασκευές χρησιμοποιούνται φινιρίσματα, που στηρίζονται σε αλκυδικούς φορείς καθώς εδώ ενδιαφέρει η αντοχή στο νερό. Το λευκό χρησιμοποιείται πάρα πολύ στις υπερκατασκευές πλοίων. Πιο συγκεκριμένα, επειδή υπάρχει κίνδυνος αποχρωματισμού από το υδρόθειο που προέρχεται από ρυπασμένες περιοχές ιδίως σε ζεστά κλίματα, πρέπει τα χρώματα να είναι ελεύθερα μολύβδου. Μια άλλη ιδιότητα των μοντέρνων θαλασσινών λευκών χρωμάτων είναι ότι γίνονται από αλκυδικές ρητίνες που στηρίζονται σε ένα έλαιο που δεν κιτρινίζει, όπως π.χ. το σογιέλαιο. Αντίθετα τα

λευκά χρώματα που στηρίζονται στο λινέλαιο κιτρινίζουν έντονα. Το γκριζό χρώμα που χρησιμοποιείται στα έξαλα των σκαφών του Βρετανικού Ναυτικού οφείλεται σε ένα διοξειδίο του τιτανίου (τύπου ρουτιλίου) διεσπαρμένο σε φορέα αλκυδικής ρητίνης βασισμένης σε ένα έλαιο που δεν κιτρινίζει. Το μαύρο χρώμα που χρησιμοποιείται συχνά στα έξαλα πολλών εμπορικών σκαφών συνήθως στηρίζεται σε φαινολικούς φορείς ή σε αλκυδικές ρητίνες ενισχυμένες με φαινολικές.

Άλλοι τύποι χρωμάτων υψηλής αποδόσεως που χρησιμοποιούνται στη γάστρα των πλοίων περιλαμβάνουν χρώματα βασισμένα σε εποξειδικές ρητίνες, ρητίνες πολουρεθάνης, βινυλικές ρητίνες (και μείγματα βινυλικών/αλκυδικών και βινυλικών/ακρυλικών) ή χλωριωμένο καουτσούκ. Οι εποξειδικές ρητίνες και οι πολουρεθάνες παρουσιάζουν χημική σκλήρυνση και έτσι εμφανίζουν προβλήματα στις χαμηλές θερμοκρασίες, όπως επίσης και στα διαστήματα υπερκάλυψης που είναι κρίσιμα για την καλύτερη σύνδεση μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων. Το χλωριωμένο καουτσούκ δεν παρουσιάζει αυτά τα πρακτικά προβλήματα και χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο.

Συνήθως οι επικαλύψεις γίνονται με βάση κάποιο από τα προαναφερθέντα συστήματα και για να επιτευχθεί η καλύτερη απόδοση απ' αυτό είναι απαραίτητη μια επαρκής προκατεργασία της επιφάνειας. Οι απλούστεροι τύποι χρωμάτων βασισμένων σε έλαια είναι συνήθως λιγότερο ευαίσθητοι στις απαιτήσεις προετοιμασίας της επιφάνειας και είναι πιθανό να δώσουν καλύτερα αποτελέσματα από τα ειδικά χρώματα όταν είναι ανεκτή μια ατελής προκατεργασία της επιφάνειας.

7.3.2 Εσωτερικές επιφάνειες [2]

Συχνά χρησιμοποιούνται φινιρίσματα βασισμένα στο αργίλιο για το εσωτερικό των αποθηκών ξηρού φορτίου γιατί βοηθούν στη βελτίωση του φωτισμού. Χρώματα αργιλίου χρησιμοποιούνται επίσης και στα διαμερίσματα των μηχανών (μηχανοστάσια). Οι γενικές απαιτήσεις εδώ είναι για σκληρά χρώματα ανθεκτικά στη θερμότητα, για λιπαντικά και καύσιμα.

7.3.3 Δεξαμενές Φορτίου και Έρματος [2]

Εντονότατη διάβρωση μπορεί να εμφανιστεί σε απροστάτευτες δεξαμενές φορτίου και έρματος από τη συνδυασμένη διαβρωτική δράση των φορτίων, του έρματος (θαλασσινού ή γλυκού νερού) και του πλυσίματος με ζεστό ή κρύο θαλασσινό νερό. Τα πλοία που μεταφέρουν φορτία προϊόντων πετρελαίου υποφέρουν από γενική διάβρωση καθώς τα φορτία αυτά δεν αφήνουν καθόλου ελαιώδες στρώμα στα

τοιχώματα, όταν αδειάσουν οι δεξαμενές. Οι ρυθμοί διάβρωσης κυμαίνονται ανάλογα με τις συνθήκες χρήσης, ενώ έχουν αναφερθεί και ρυθμοί μέχρι και 0.4 mm/y. Τα φορτία αργού πετρελαίου αφήνουν ένα ελαιώδες ή κηρώδες στρώμα στα τοιχώματα των δεξαμενών και αυτό το στρώμα παρουσιάζει μια κάποια προστατευτική δράση. Καθώς όμως το λεπτό αυτό στρώμα δεν είναι συνεχές σ' όλη την επιφάνεια, μπορεί να εμφανιστεί εντονότατη τοπική διάβρωση. Ο μηχανισμός της διάβρωσης στην περίπτωση αυτή είναι αντίστοιχος με εκείνον της διάβρωσης που εμφανίζεται σε μικρά γυμνά τμήματα μιας επιφάνειας που είναι κατά τα άλλα καλυμμένη με ρινίσματα. Οι περιοχές που είναι καλυμμένες με το ελαιώδες ή κηρώδες στρώμα λειτουργούν σαν κάθοδοι και η διάβρωση συγκεντρώνεται στις ανοδικές γυμνές περιοχές. Μερικοί τύποι αργού πετρελαίου περιέχουν αξιοσημείωτες ποσότητες ενώσεων του θείου, και τα υπολείμματά τους είναι πιθανόν να αντιδράσουν με το νερό και το οξυγόνο παράγοντας θειικό οξύ. Σύμφωνα με τα παραπάνω η διάβρωση στα δεξαμενόπλοια αργού πετρελαίου παρουσιάζεται σαν pitting. Οι ρυθμοί της κυμαίνονται μέχρι και 5 mm/y (corrosion allowance), ανάλογα με τις συνθήκες χρήσης. Είναι φανερό ότι η διάβρωση στα πετρελαιοφόρα είναι ένα σοβαρότατο πρόβλημα που απαιτεί πολύ ακριβές επισκευές ακόμη και ανακατασκευές τμημάτων των δεξαμενών. Τα προστατευτικά μέσα περιλαμβάνουν:

- (α) Χρήση καθοδικής προστασίας.
- (β) Απομάκρυνση του οξυγόνου με εισαγωγή αδρανών αερίων.
- (γ) Αφύγρανση του αέρα που βρίσκεται πάνω από τα φορτία ή μέσα στις δεξαμενές, όταν αυτές είναι άδειες.
- (δ) Προσθήκη αναστολέων στα φορτία πετρελαίου ή στο νερό έρματος ή και ψεκασμός αναστολέων στα εσωτερικά τοιχώματα των δεξαμενών, και τέλος
- (ε) Κάλυψη με προστατευτικά χρώματα.

Οι μέθοδοι (α)-(δ) ελαττώνουν τη διάβρωση, αλλά μόνον η (ε) προσφέρει πλήρη προστασία. Τα χρώματα που θα χρησιμοποιηθούν για επικάλυψη των εσωτερικών των δεξαμενών θα πρέπει να διαθέτουν αντοχή έναντι πολλών τύπων φορτίων προϊόντων πετρελαίου και διαφόρων χημικών, έναντι του θαλασσινού νερού έρματος και καθαρισμού, δεν θα πρέπει να μολύνουν τα φορτία και θα πρέπει να μπορεί να χρησιμοποιηθούν υπό συνθήκες ναυπηγείου. Για αυτές τις συνθήκες έχουν αναπτυχθεί δύο κύριοι τύποι προστατευτικών χρωμάτων, τα εποξικά και τα πυριτικά άλατα του ψευδαργύρου.

Τα εποξειδικά χρώματα φέρονται σαν δύο ξεχωριστά συστατικά, μια βάση και έναν σκληρυντή, που αναμειγνύονται τη στιγμή της χρήσης. Η σκλήρυνση του στρώματος προς μια σκληρή, ανθεκτική στα χημικά και το νερό ουσία γίνεται μέσω

χημικής αντίδρασης μεταξύ της εποξειδικής ρητίνης της βάσης και του σκληρυντικού παράγοντα (μιας αμίνης ή πολυαμιδίου), που αποτελεί το κύριο συστατικό του σκληρυντή. Η αντίδραση δεν απαιτεί παρουσία οξυγόνου γι' αυτό και η σκλήρυνση γίνεται απευθείας σ' όλη τη μάζα ανεξαρτήτως πάχους. Πάντως η αντίδραση εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το χαμηλότερο όριο εφαρμογής ανέρχεται στους 10 C°. Για να εξασφαλιστεί καλή σύνδεση μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων, αυτά πρέπει να επικαλύπτονται πριν σκληρυνθεί πλήρως το προηγούμενο στρώμα. Συνεπώς στην πράξη υπάρχουν μέγιστα αλλά και ελάχιστα χρονικά διαστήματα μεταξύ των διαδοχικών επικαλύψεων, ανάλογα φυσικά με τη θερμοκρασία, προκειμένου να εξασφαλιστεί ικανοποιητική εφαρμογή. Τα πρώτα συστήματα εποξειδικών χρωμάτων για δεξαμενές απαιτούσαν επικάλυψη με τέσσερα ή και πέντε στρώματα για να δώσουν τελικό πάχος εν ξηρώ (ξηρού υμένα) 200-250 μm, αλλά τώρα είναι κοινή πρακτική να γίνονται δύο παχιά στρώματα για να επιτευχθεί το ίδιο τελικό πάχος. Υπάρχουν διαθέσιμοι και τύποι χωρίς διαλύτη που μπορούν να επικαλυφθούν σε μονά στρώματα πάχους 200-300 μm. Επικαλύψεις με εποξικές ρητίνες που έχουν τροποποιηθεί με λιθανθρακόπισσα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε δεξαμενές μεταφοράς αργού πετρελαίου αλλά όχι και σε προϊόντα του γιατί αυτά είναι δυνατόν να μολυνθούν από την πίσσα.

Οι επικαλύψεις δεξαμενών με πυριτικό ψευδάργυρο δείχνουν καλή αντοχή στα φορτία πετρελαίου και σε πολλούς οργανικούς διαλύτες, παρ' όλο που η αντοχή τους στα οξέα και τα αλκάλια είναι κατώτερη από εκείνη των εποξικών ρητινών. Τα χρώματα αυτά φέρονται σαν δύο συστατικά, και η σκόνη ψευδαργύρου αναμειγνύεται σ' ένα πυριτικό διάλυμα λίγο πριν τη χρήση. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις, και το τελικό ξηρό χρώμα αποτελείται κυρίως από μεταλλικό ψευδάργυρο και πυριτικό οξύ, μαζί με άλατα του ψευδαργύρου. Συνήθως γίνεται επικάλυψη με μονά στρώματα πάχους 80-100 μm.

Η επιλογή της εσωτερικής επικάλυψης των δεξαμενών εξαρτάται από τα φορτία που πρόκειται να μεταφερθούν και πρέπει να καθορίζεται από τους υπεύθυνους του σκάφους σε συνεργασία με τους κατασκευαστές χρωμάτων. Η εφαρμογή των εποξειδικών ή ψευδαργυρο/πυριτικών χρωμάτων στο εσωτερικό των δεξαμενών προϋποθέτει ειδικές τεχνικές για να εξασφαλιστεί ο έλεγχος της προετοιμασίας της επιφάνειας, του εξαερισμού, των χρονικών διαστημάτων μεταξύ των διαδοχικών επικαλύψεων, καθώς και των χρόνων και θερμοκρασιών σκλήρυνσης, αν θέλουμε να επιτευχθούν σωστά αποτελέσματα. Έτσι το μεγαλύτερο μέρος των σχετικών εργασιών γίνεται από ειδικούς εργολάβους που έχουν τη γνώση των παραπάνω ιδιοτεροτήτων καθώς και του ειδικού μηχανολογικού εξοπλισμού. Όταν η επικάλυψή τους γίνει σωστά, τα προστατευτικά χρώματα των δεξαμενών όχι μόνο εμποδίζουν τη διάβρωση για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, αλλά επίσης διευκολύνουν και το καθάρισμα των δεξαμενών, καθώς δεν συγκρατούνται υπολείμματα φορτίου από τα προϊόντα της διάβρωσης στα τοιχώματα.

7.3.4 Ύφαλα (Εξωτερικές επιφάνειες κάτω από την ίσαλο γραμμή) [2]

Τα χρώματα που χρησιμοποιούνται για την προστασία των υφάλων των πλοίων αντιμετωπίζουν συνθήκες που είναι άγνωστες στον κοινό ναυπηγικό χάλυβα. Η διάβρωση του χάλυβα, όταν είναι βυθισμένος στο θαλασσινό νερό, παρουσία άφθονου διαλυμένου οξυγόνου, ακολουθεί έναν ηλεκτροχημικό μηχανισμό κατά τον οποίο περίσσεια υδροξυλίων σχηματίζεται στις καθοδικές περιοχές (λέγεται μηχανισμός O_2 και οφείλεται στη δημιουργία μικρο-γαλβανικών στοιχείων). Έτσι τα χρώματα που θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν σε χάλυβα βυθισμένο σε θαλασσινό νερό ($pH=8.0-8.2$) θα πρέπει να εμφανίζουν αντοχή σε αλκαλικές συνθήκες δηλαδή δεν θα πρέπει να χρησιμοποιούνται φορείς όπως το λινέλαιο που σαπωνοποιούνται αμέσως. Επιπλέον τα στρώματα των χρωμάτων θα πρέπει να εμφανίζουν υψηλή ηλεκτρική αντίσταση για να εμποδίζουν τη ροή των ρευμάτων διάβρωσης μεταξύ του μετάλλου και του νερού. Τα χρώματα που χρησιμοποιούνται για την προστασία του κοινού ναυπηγικού χάλυβα στην ξηρά δεν πληρούν αυτές τις προϋποθέσεις. Θα πρέπει εδώ να τονιστεί ότι το πασίγνωστο αστάρι του κοινού ναυπηγικού χάλυβα δηλαδή ο κόκκινος μόλυβδος (μίνιο) σε λινέλαιο δεν είναι κατάλληλο για ύφαλα πλοίων. Συμβατικά προστατευτικά χρώματα στηρίζονται σε φαινολικούς φορείς, πίσσα και άσφαλτο, αλλά τα τελευταία χρόνια έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται ευρύτατα χρώματα υψηλών αποδόσεων βασισμένα σε μη σαπωνοποιούμενες ρητίνες όπως οι εποξειδικές, οι εποξειδικές λιθανθρακόπισσας, το χλωριωμένο καουτσούκ και τα βινυλικά. Σήμερα προτείνονται χρώματα με πηγμένα, που είναι ημιαγωγά μεταλλικών οξειδίων (π.χ. ZnO) σε εποξειδικούς φορείς. Με τα συμβατικά χρώματα το διάστημα μεταξύ των δεξαμενισμών πρέπει να είναι μεταξύ 9-12 μηνών, ενώ με ένα σύστημα υψηλής απόδοσης σε συνδυασμό με καθοδική προστασία, οι Loyds και άλλοι νηογνώμονες επιτρέπουν το διάστημα αυτό να αυξάνεται μέχρι και δυόμιση χρόνια.

7.3.5 Ενώσεις καταπολέμησης της βιολογικής ρύπανσης των υφάλων [14]

Τα φινιρίσματα που χρησιμοποιούνται στα ύφαλα των πλοίων θα πρέπει να μην επιτρέπουν την προσκόλληση και ανάπτυξη των θαλάσσιων οργανισμών. Τα χρώματα αυτά, ως ενώσεις καταπολέμησης της βιολογικής ρύπανσης (antifouling compositions) περιέχουν ενώσεις δηλητηριώδεις για τα πρώτα στάδια ανάπτυξης των θαλάσσιων φυτών και ζώων. Τα βιοκτόνα αυτά απελευθερώνονται αργά στο νερό (foul release), δημιουργώντας ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα με ικανή συγκέντρωση βιοκτόνου, τέτοια που να απαγορεύει την εκεί εγκατάσταση σπόρων και γονιδίων (microfoulers). Έτσι, επιτυγχάνεται και η αναστολή της παραπέρα

ανάπτυξης των οργανισμών. Το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο τέτοιο βιοκτόνο είναι το υποξείδιο του χαλκού (CuO₂), του οποίου η δράση εναντίον της ανάπτυξης συγκεκριμένων φυτών μπορεί να ενισχυθεί από άλλα βιοκτόνα, όπως ενώσεις του αρσενικού, κασσιτέρου, μολύβδου ή ψευδαργύρου. Τα βιοκτόνα αυτά είναι οργανομεταλλικές ενώσεις. Επιπλέον έχουν δοκιμαστεί σαν πιθανά αντιρρυπαντικά χρώματα και πολλές οργανικές ενώσεις, όπως το TBTF (Tributyl-Tin Ferroxide), TBTC1 κ.λπ. με καταπληκτικά αποτελέσματα. Είναι φανερό ότι τα αντιρρυπαντικά χρώματα έχουν περιορισμένο χρόνο ζωής επειδή όταν έχει διαχυθεί το μεγαλύτερο μέρος του βιοκτόνου που υπάρχει στο στρώμα του χρώματος, η συγκέντρωση του πέφτει κάτω από τα όρια παρεμπόδισης της ανάπτυξης των θαλάσσιων οργανισμών. Στα εμπορικά σκάφη οι συνθέσεις αυτές είναι ενεργές για 9-15 μήνες, ενώ ειδικά χρώματα μακράς διάρκειας ζωής είναι δραστικά για 2.5-3 χρόνια.

7.3.6 Μέθοδοι επικάλυψης [1]

Η εφαρμογή των χρωμάτων που χρησιμοποιούνται στα πλοία μπορεί να γίνει με πινέλο, ρολό ή ψεκασμό, ενώ χρησιμοποιείται κυρίως ψεκασμός χωρίς αέρα (airless) για επικάλυψη μεγάλων επιφανειών. Τελευταία, συντίθενται επικαλύψεις υψηλής απόδοσης που επιτρέπουν την εφαρμογή του όλου συστήματος μόνο με λίγα στρώματα. Τα μοντέρνα αυτά χρώματα χρησιμοποιούνται με ψεκασμό χωρίς αέρα σε στρώσεις που υγρές έχουν πάχος 200-500 μm, χωρίς να ρέουν στις κάθετες επιφάνειες, και που δίνουν ομοιόμορφες στρώσεις πάχους, εν ξηρώ, η καθεμιά 100-300 μm. Ο χρόνος δεξαμενισμού που απαιτείται για τη βαφή θα πρέπει να περιορίζεται όσο τον δυνατόν περισσότερο, γι αυτό πρέπει τα χρώματα των πλοίων να στεγνώνουν γρήγορα και να επιδέχονται εφαρμογή κάτω από μη ιδανικές καιρικές συνθήκες, επειδή οι ιδιοκτήτες δεν είναι διατεθειμένοι να υποστούν τα επιπλέον έξοδα από τις καθυστερήσεις στο "βάψιμο". Τέλος οι κίνδυνοι που ελοχεύουν σχετικά με την υγεία των εργαζομένων κατά την επικάλυψη των υφάλων με ορισμένες αντιρρυπαντικές συνθέσεις, θα πρέπει να αντιμετωπίζονται με προσοχή και χρήση ειδικών προσωπίδων και εξοπλισμού.

Ενότητα 7.4 Ειδικότερη αναφορά στα θαλάσσια επικαλυπτικά [3,28]

7.4.1 Γενικά

Η ρύπανση της γάστρας των πλοίων είναι το σύνολο της ύλης, οργανικής και ανόργανης, η οποία με την πάροδο του χρόνου προσκολλάται στα ύφαλα του σκάφους. Οι οργανισμοί, που ρυπαίνουν τα ύφαλα είναι συνήθως βάλανοι,

πολύζωα, σερπουλίδες, ασκίδια, σπόγγοι, φύκια κ.λπ. Οι οργανισμοί αυτοί, οι οποίοι συνήθως είναι φυτικοί και ζωικοί μικροοργανισμοί, κολλάνε στα πλοία κυρίως όταν αυτά είναι ελλιμενισμένα, δηλαδή όταν δεν ταξιδεύουν. Το στρώμα των μικρο-ρυπαντών συνεχώς μεγαλώνει, λόγω των συνεχών πρωτεϊνούχων εκκρίσεων των μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα η επιφάνεια της γάστρας να παρουσιάζει αυξημένη τραχύτητα, και κατ' επέκταση αυξημένη αντίσταση της γάστρας, που προκαλεί επιβράδυνση του πλοίου και γι' αυτό πρέπει να καταπολεμάται. Η αύξηση λόγω της ρυπάνσεως, της υποδύναμης πρόωσης, για επίτευξη ορισμένης ταχύτητας μέσα σε ένα έτος, είναι της τάξεως των 24% (που ισοδυναμεί με ελάττωση της ταχύτητας κατά 8% περίπου για σταθερή υποδύναμη).

Το κόστος των θαλάσσιων επικαλυπτικών και των άλλων μεθόδων προστασίας κατά της διάβρωσης των πλοίων έχουν αλλάξει εντυπωσιακά με την πάροδο των χρόνων, και ειδικά τα τελευταία 10-15 έτη, λόγω των αλλαγών στα υλικά και τις τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται, καθώς και λόγω των περιβαλλοντολογικών αλλαγών. Μερικές από τις σημαντικότερες περιοχές του πλοίου που χρειάζονται τη προστασία είναι οι δεξαμενές έρματος, τα ύφαλα του πλοίου, το κατάστρωμα και οι δεξαμενές φορτίου.

7.4.2 Βασικά στοιχεία για τη διάβρωση από θαλασσινό νερό [4]

Το θαλασσινό νερό είναι κατά προσέγγιση ισοδύναμο με διάλυμα χλωριούχου νατρίου 3.5 % κ.β. , αλλά στην πραγματικότητα έχει πολύ πιο πολύπλοκη σύνθεση. Χαρακτηριστικά στοιχεία του είναι η αλατότητά του (συνολικό ποσοστό των διαλυμένων αλάτων) και η περιεκτικότητά του σε χλωριόντα. Το θαλάσσιο περιβάλλον συγκεντρώνει πολλά διαβρωτικά στοιχεία όπως αλατόνερο, υγρασία, υπεριώδη ακτινοβολία κ.λπ. Επιπλέον, η παρουσία μικροοργανισμών δημιουργεί αποθέσεις στις διάφορες επιφάνειες, αλλά και η παρουσία χημικών ουσιών σε μολυσμένα νερά περιπλέκει το πρόβλημα.

7.4.3 Θαλάσσια επικαλυπτικά [3]

Τα θαλάσσια επικαλυπτικά είναι η πιο κοινή μέθοδος με την οποία παρέχεται προστασία κατά της διάβρωσης, καθώς δεν επιτρέπουν στα ιόντα και τους θαλάσσιους μικροοργανισμούς να τα διαπεράσουν και να φτάσουν στο χάλυβα. Θαλάσσια επικαλυπτικά θεωρούνται αυτά που χρησιμοποιούνται για προστασία κατασκευών που λειτουργούν μέσα ή επάνω στην θάλασσα όπως πλοία, εξέδρες, σημαντήρες κ.λπ. Ειδικά για τα πλοία (όπως θα δούμε και παρακάτω), το επικαλυπτικό μέρος εκτός από το να προστατεύει από τη διάβρωση, πρέπει να προλαμβάνει την απόθεση μικροοργανισμών, φυκιών και οστράκων. Η περιοχή που

παρουσιάζει τα εντονότερα προβλήματα από πλευράς προστασίας είναι τα ύφαλα του πλοίου.

Συνολικά, ένα θαλάσσιο επικαλυπτικό πρέπει να παρουσιάζει τις ακόλουθες ιδιότητες:

- ✚ Μεγάλη αντοχή στη διάβρωση
- ✚ Ευχέρεια εφαρμογής με πινέλο, κύλινδρο η πιστόλι
- ✚ Καλή αντοχή σε τριβή
- ✚ Γρήγορη ξήρανση (ελάχιστη καθυστέρηση του πλοίου για εργασίες συντήρησης)
- ✚ Χαμηλή διαπερατότητα σε υγρασία
- ✚ Καλή συνάφεια με προϋπάρχουσες επιστρώσεις
- ✚ Χαμηλό κόστος
- ✚ Δυνατότητα εφαρμογής σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών
- ✚ Σημείο ανάφλεξης άνω των 27° C
- ✚ Έλλειψη τοξικότητας



Εικόνα 7.1 Το επίστρωμα έχει σπάσει αλλά δεν υπάρχει απώλεια μετάλλου. Η αντοχή της κατασκευής θεωρείται ακόμα ικανοποιητική, απαιτούνται, εν τούτοις, ενέργειες για τη διατήρηση της σχετικά καλής κατάστασης της δομής, και η μόνη λύση σε αυτήν την περίπτωση είναι ένα νέο επίστρωμα. Η οικονομικώς πιο αποδοτική στρατηγική είναι οι έγκαιρες επισκευές για τη συντήρηση του επιστρώματος που επεκτείνουν τη διάρκεια ζωής του. Η πρόληψη της μεγάλης φθοράς λόγω διάβρωσης προσφέρει αντοχή και οικονομία.

[Costamare Shipping Company Archives](#)



Εικόνα 7.2 Το επίστρωμα είναι ακόμα άθικτο, αλλά διακρίνονται ίχνη διάβρωσης στις άκρες. Αυτή η δεξαμενή θα μπορούσε ενδεχομένως να επισκευαστεί τοπικά. Εάν το επίστρωμα αφεθεί ως έχει, θα συνεχίσει να υποβιβάζεται και θα καταλήξει όπως στην **εικόνα 7.1** ή όπως στην **εικόνα 7.3**.

[Costamare Shipping Company Archives](#)



Εικόνα 7.3 Η δεξαμενή έχει υποστεί γενική διάβρωση. Η απώλεια μετάλλου είναι εμφανής, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει την αποδυνάμωση όλης της κατασκευής.

[Costamare Shipping Company Archives](#)

7.4.4 Προστασία για διάφορα μέρη του πλοίου [1]

Για την προστασία των δεξαμενών έρματος στο παρελθόν χρησιμοποιούνταν ως επιστρώματα διάφοροι τύποι προϊόντων όπως προϊόντα πίσσας, καυτή ανθρακόπισσα, λίπος προβάτων, ξηρά φυτικά έλαια κλ.π. Το πιο κοινό επίστρωμα που χρησιμοποιήθηκε στα νέα σκάφη στη δεκαετία του '60 και τη δεκαετία του '70 έως και τις αρχές του '80 ήταν η λιθανθρακόπισσα (CTE). Τα τελευταία χρόνια έγινε συχνότερη η χρήση καθαρότερων εποξικών προϊόντων. Ο κύριος λόγος, εκτός από τον έλεγχο της διάβρωσης, είναι πλέον και η ικανοποίηση των απαιτήσεων των διαφόρων οργανισμών. Το σύστημα επίστρωσης πρέπει να εφαρμόζεται σύμφωνα με τις συστάσεις του κατασκευαστή και να διατηρείται σύμφωνα με ένα συμφωνηθέν σχέδιο συντήρησης. Αρκετά πλοία κρίνονται ακατάλληλα για μεταφορά φορτίου επειδή η κατάσταση του επιστρώματος στις δεξαμενές έρματος δεν καλύπτουν τις απαιτήσεις τους IACS μετά από επιθεώρηση, ακόμα κι αν η κατασκευή είναι εξ ολοκλήρου ασφαλής.



Εικόνα 7.4 Πρόσφατα επικαλυμμένη πλευρική δεξαμενή έρματος, προτού χρησιμοποιηθεί.
<http://www.lr.org/Search.aspx?q=fouling&p=~sectors/marine>



Εικόνα 7.5 Επικαλυμμένη δεξαμενή έρματος πλώρας μετά από 5 χρόνια υπηρεσίας. Το επίστρωμα δεν παρουσίασε καμία ατέλεια μετά από 5 χρόνια, το οποίο δείχνει ότι είναι δυνατή η μακροχρόνια απόδοση των επιστρωμάτων για τα διαμερίσματα αυτά (πρωραία).

<http://www.lr.org/Search.aspx?q=fouling&p=~sectors/marine>



Εικόνα 7.6 Κατάσταση που δεν είναι πλέον αποδεκτή σε κύτος φορτίου.

<http://www.lr.org/Search.aspx?q=fouling&p=~sectors/marine>

Η περιοχή που βρίσκεται γύρω από την ίσαλο γραμμή δέχεται την επίδραση του νερού και της ηλιακής ακτινοβολίας καθώς και την έντονη καταπόνηση από την

τριβή λόγω της επαφής με το νερό. Επίσης, η περιοχή αυτή (splash zone) η οποία είναι και η πιο κρίσιμη, δέχεται και σωματίδια του νερού λόγω ψεκασμού (spray) από τα προσκρούοντα κύματα. Οι απαιτήσεις λοιπόν ενός επικαλυπτικού πρέπει να βασίζονται στα παραπάνω στοιχεία. Τα τελευταία 10-15 χρόνια η βιομηχανία έχει στραφεί στη χρήση εποξειδικών και πολυουρεθανικών συστημάτων προστασίας. Για την περιοχή αυτή απαιτείται προστασία με αντιρρυπαντικό.

Τα επικαλυπτικά που χρησιμοποιούνται στο κατάστρωμα και τις υπερκατασκευές πρέπει να συνδυάζουν τις αντιδιαβρωτικές και αντιολισθητικές ιδιότητες με την υψηλή αντοχή έναντι των καιρικών συνθηκών και της υπεριώδους ακτινοβολίας καθώς και την καλή εμφάνιση που παρέχει μια ελκυστική πρώτη εντύπωση του σκάφους.

Η επιλογή του επικαλυπτικού των δεξαμενών φορτίου υπαγορεύεται από τις απαιτήσεις υπηρεσίας του πλοίου. Οι αρμόδιοι οργανισμοί έχουν ορίσει συγκεκριμένες απαιτήσεις για την περίπτωση αυτή, όπως άλλωστε ισχύει και για τις δεξαμενές έρματος. Εκτός από τη διάβρωση, τα επικαλυπτικά πρέπει να προστατεύουν τη φύση του φορτίου από αλλοιώσεις των τοιχωμάτων της δεξαμενής, αλλά και να προστατεύουν τα τελευταία από την επίθεση ισχυρού τύπου φορτίων, όπως διάφορα χημικά.

Στο μηχανοστάσιο και τα αποθηκευτικά διαμερίσματα χρησιμοποιούνται επικαλυπτικά κυρίως για αισθητικούς λόγους και για να αποτελέσουν ένα καλό εργασιακό περιβάλλον για το πλήρωμα του σκάφους.

Για την προστασία της έλικας και του πηδαλίου, που είναι ιδιαίτερης σημασίας για την απόδοσή του, γίνεται χρήση αντιρρυπαντικών προϊόντων, αν και στις μέρες μας εξετάζονται συστήματα προστασίας βασισμένα στη σιλικόνη. Αυτά προσδίδουν δηλαδή μια πιο λεία επιφάνεια και έτσι περιορίζουν την παγίδευση του ύδατος στην έλικα και το πηδάλιο, μειώνουν την ποσότητα νερού που εγκλωβίζεται γύρω από την έλικα και τελικά το ποσό ενέργειας που απαιτείται για κάθε στροφή. Εκτιμάται ότι καλά προστατευμένη έλικα είναι δυνατόν να προσδώσει αύξηση της ταχύτητας 5-8%, μειωμένες δονήσεις καθώς και μειωμένη κατανάλωση καυσίμου. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι επιπτώσεις που προκαλεί μια ρυπασμένη έλικα είναι εξίσου σημαντικές με αυτές μιας ρυπασμένης γάστρας.

Τα υφαλοχρώματα, τα οποία θα αναλυθούν διεξοδικότερα παρακάτω, πρέπει να επιτελούν δύο βασικές λειτουργίες: προστασία από τη διάβρωση (αντιδιαβρωτικά υφαλοχρώματα) και προστασία από τις αποθέσεις φυκιών, οστράκων και άλλων θαλάσσιων μικροοργανισμών (αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα). Συνήθως δεν είναι δυνατός ο συνδυασμός και των δύο δράσεων από έναν τύπο επικαλυπτικού. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα αντιρρυπαντικά χρώματα περιέχουν τοξικά πρόσθετα (π.χ. ενώσεις χαλκού) τα οποία μπορούν να επιταχύνουν τη διάβρωση όταν έρθουν σε επαφή με το χάλυβα. Έτσι, απαιτείται πρώτα η εφαρμογή του αντιδιαβρωτικού υφαλοχρώματος, το οποίο δρα και σαν προστατευτικό της επιφάνειας από τα πρόσθετα του αντιρρυπαντικού.

Η αντιδιαβρωτική προστασία ενός χαλύβδινου αντικειμένου που είναι εμβαπτισμένο στο θαλασσινό νερό μπορεί να βασισθεί στη χρήση ενός επικαλυπτικού που σχηματίζει έναν υμένα σχεδόν αδιαπέραστο από το νερό, ο οποίος ωστόσο, επιτρέπει τη διάχυση κάποιων πολύ μικρών ποσοτήτων νερού. Έτσι, τα οργανικά επικαλυπτικά μπορούν να λειτουργήσουν σαν ένα μονωτικό στρώμα που περιορίζει σημαντικά τη διαπερατότητα του νερού. Ουσιαστικότερη βεβαίως μέθοδος για την προστασία των υφάλων του πλοίου είναι η καθοδική προστασία με χρήση ηλεκτρικής τάσης ή ηλεκτροδίων από μέταλλο ανοδικότερο του χάλυβα.

Άλλη μέθοδος για την αντιδιαβρωτική προστασία είναι η χρησιμοποίηση χρωστικών οι οποίες σε ορισμένους τύπους επικαλυπτικών παρεμποδίζουν τη διαβρωτική δράση. Για να λειτουργήσουν αυτές οι χρωστικές, πρέπει το πολυμερές που τις συνδέει να είναι αρκετά πορώδες και να επιτρέπει τη διέλευση του θαλασσινού νερού ώστε να σχηματίζονται κατάλληλα ιόντα που να επιβραδύνουν τη διάβρωση. Έτσι, στην επιλογή ενός επικαλυπτικού εμφανίζονται δύο δυνατότητες: η χρήση ενός έντονα στεγανωτικού μέσου ή ενός επικαλυπτικού που περιέχει αντιδιαβρωτικές χρωστικές.

Συμπερασματικά, για την αναστολή της διάβρωσης σε χαλύβδινες επιφάνειες εμβαπτισμένες σε θαλασσινό νερό, πρέπει να ακολουθηθούν ένα ή περισσότερα από τα ακόλουθα βήματα:

- Εξάλειψη σημείων ανάπτυξης τάσης (απομάκρυνση οξειδίων με ψηγματοβολή)
- Χρησιμοποίηση θαλάσσιου επικαλυπτικού υψηλής στεγανότητας
- Χρησιμοποίηση επικαλυπτικού με αντιδιαβρωτικές χρωστικές
- Εφαρμογή καθοδικής προστασίας (ρεύμα ή ηλεκτρόδια)

Η δημιουργία αποθέσεων σε ένα σκάφος πρέπει να αποφεύγεται, διότι η παρουσία τους οδηγεί σε:

1. Αύξηση της κατανάλωσης καυσίμων λόγω οπισθέλκουσας
2. Αύξηση της ισχύος για την επίτευξη της ίδιας ταχύτητας υπηρεσίας λόγω της ανώμαλης επιφάνειας
3. Ευπάθεια σε διάβρωση, δεδομένου ότι οι αποθέσεις μπορούν να προκαλέσουν ζημιά στο αντιδιαβρωτικό επίστρωμα.

Τα αντιρρυπαντικά μπορούν να ταξινομηθούν σε επικαλυπτικά διάλυσης και επικαλυπτικά επαφής. Τα πρώτα χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε εμπορικά σκάφη λόγω του σχετικά χαμηλού τους κόστους και κυρίως δρουν με την αργή διάλυση των συστατικών τους από το θαλασσινό νερό και την τοπική δημιουργία δηλητηριώδους περιβάλλοντος. Τα επικαλυπτικά επαφής βασίζονται στην ενσωμάτωση υψηλών ποσοτήτων τοξικών συστατικών. Ο χρόνος ζωής τους είναι περίπου τριπλάσιος από των επικαλυπτικών διάλυσης και το κόστος τους είναι γενικά υψηλότερο, γι αυτό και χρησιμοποιούνται, κατά κανόνα, σε πολεμικά σκάφη.



Εικόνα 7.7 Πολύ ρυπασμένη γάστρα

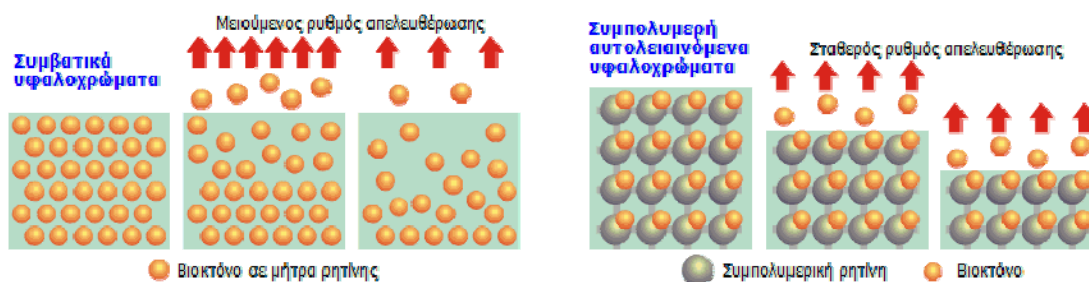
<http://www.spiderkerala.net/resources/3507-Paper-Hull-Protection-Ship-using.aspx>

Ενότητα 7.5 Γενικά για τα Υφαλοχρώματα [6, 12]

Στα ύφαλα των πλοίων αναπτύσσονται θαλάσσιοι μικροοργανισμοί με αρνητικότερες συνέπειες, τόσο όσον αφορά στη διάβρωση της επιφάνειας των πλοίων όσο και την υδροδυναμική τους συμπεριφορά. Ο αποικισμός από μικροοργανισμούς είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει σε κάθε επιφάνεια στη θάλασσα, κινούμενη ή στατική, οποιουδήποτε υλικού.

Αυτό το φαινόμενο οδήγησε τους ανθρώπους από τα αρχαία χρόνια να χρησιμοποιήσουν διάφορες τοξικές χημικές ουσίες, όπως ελάσματα χαλκού με τα οποία κάλυπταν τα ύφαλα, ώστε να προστατεύσουν τα πλοία τους από τη διάβρωση και να εξασφαλίσουν μια άνετη και ταχύτερη πλεύση. Στην σύγχρονη εποχή γίνεται επίστρωση των υφάλων με χρώμα το οποίο απελευθερώνει στο νερό τοξικές ουσίες παρεμποδίζοντας έτσι την ανάπτυξη της θαλάσσιας πανίδας (barnacles, encrusting bryozoa, zebra mussels) και χλωρίδας (φυτοπλαγκτόν και ανώτερων θαλάσσιων φυτικών οργανισμών) πάνω τους.

Αρχικά οι κυριότερες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν ως δραστικά στοιχεία ήταν οι οργανομεταλλικές ενώσεις του κασσιτέρου, με κυριότερη τον τριβούτυλο κασσίτερο (TriButylTin- TBT). Οι ενώσεις αυτές όμως, ειδικά το TBT, είναι πολύ τοξικές τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τους θαλάσσιους οργανισμούς.

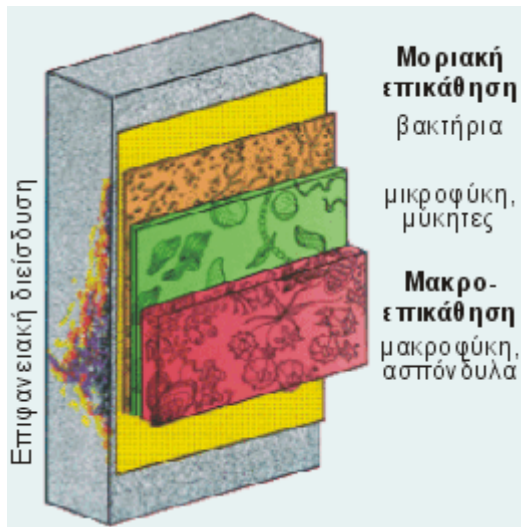


Εικόνα 7.8 Απελευθέρωση βιοκτόνου ουσίας (π.χ. TBT) από συμβατικά υφαλοχρώματα (αριστερά) και συμπολυμερή αυτολειαϊνόμενα υφαλοχρώματα (δεξιά).

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_TBT.htm

Οι αρνητικές επιπτώσεις που επέφεραν αυτές οι τοξικές ενώσεις στην ανθρώπινη υγεία, τους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και έμμεσα στην οικονομία, δημιούργησαν την ανάγκη αντικατάστασής τους από άλλες ουσίες λιγότερο επιβλαβείς για το περιβάλλον. Έτσι στα υφαλοχρώματα νέας γενιάς χρησιμοποιούνται κυρίως ενώσεις του χαλκού, συχνά σε συνδυασμό με ουσίες οι οποίες έχουν φυκοκτόνο δράση.

Για την αντιμετώπιση της επικάλυψης των υφάλων των πλοίων χρησιμοποιούνται τα υφαλοχρώματα. Κάθε επιφάνεια που εκτίθεται στο νερό αποτελεί πιθανό ενδιαίτημα για φυτικούς και ζωικούς υδρόβιους οργανισμούς. Αρχικά οι επιφάνειες αποικίζονται από βακτήρια και μικροφύκη και κυρίως διάτομα, που σχηματίζουν ένα θρεπτικό στρώμα πολυσακχαρίτη. Το στρώμα αυτό διευκολύνει την προσκόλληση άλλων οργανισμών, κυρίως μακροφυκών (χλωροφύκη και φαιοφύκη), καθώς και ζωικών οργανισμών, όπως οστρακοειδή. Η διαδικασία αυτή αναφέρεται ως "**fouling**" (: στερεή απόθεση σε επιφάνεια βυθισμένη σε κάποιο υγρό), που μονολεκτικά αποδίδεται εδώ ως "επικάθηση". Τα υφαλοχρώματα είναι εκείνα τα χρώματα τα οποία εφαρμόζονται στα ύφαλα των πλοίων με στόχο την παρεμπόδιση ,μέσω των τοξικών ουσιών που περιέχουν, της ανάπτυξης της θαλάσσιας πανίδας και χλωρίδας (φυτοπλαγκτόν και ανώτεροι θαλάσσιοι φυτικοί οργανισμοί). Για τον ίδιο λόγο τα υφαλοχρώματα χρησιμοποιούνται επίσης στις αποβάθρες, τα δίχτυα ψαρέματος και τους πλωτήρες. Κάθε επιφάνεια που εκτίθεται στο νερό αποτελεί πιθανό ενδιαίτημα για φυτικούς και ζωικούς υδρόβιους οργανισμούς.



Εικόνα 7.9 Διαδικασία αποικισμού επιφάνειας από θαλάσσιους οργανισμούς.
http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_TBT.htm



Εικόνα 7.10 Διαδικασία βαφής με υφαλοχρώματα
 Costamare Shipping Company Archives

Η ανάπτυξη όλων αυτών των οργανισμών σε επιφάνειες προκαλεί μια σειρά προβλημάτων όπως:

- Διάβρωση των επιφανειών εξαιτίας του θρεπτικού μέσου που εκκρίνεται από τους οργανισμούς ώστε να είναι δυνατή η προσκόλλησή τους.
- Αύξηση του βάρους των επιφανειών.
- Απόφραξη των υποθαλάσσιων αγωγών.
- Μείωση της ροής ύδατος μέσω των κλωβών ιχθυοκαλλιεργειών με αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου σε αυτούς και αύξηση της πιθανότητας ανάπτυξης εστιών μόλυνσης.
- Αύξηση του βάρους των σκαφών που οδηγεί σε μείωση της υδροδυναμικής συμπεριφοράς τους, αφού χαμηλώνει τη θέση του κέντρου βάρους των σκαφών, γεγονός που επηρεάζει την ικανότητα ελιγμών.
- Αύξηση της τριβής των σκαφών με το θαλασσινό νερό, γεγονός που συνεπάγεται μείωση της ταχύτητάς τους.

Υπολογίζεται ότι κολλώδες στρώμα επικάθησης πάχους 1 mm αυξάνει την τριβή κατά 80% με αποτέλεσμα μείωση της ταχύτητας του σκάφους κατά 15%. Για να διατηρηθεί η επιθυμητή ταχύτητα του σκάφους θα πρέπει να αυξηθεί η κατανάλωση καυσίμων, που συνεπάγεται αύξηση του κόστους αλλά και των εκπομπών αέριων ρύπων. Εκτιμάται ότι η κατανάλωση καυσίμων αυξάνεται κατά 6% για κάθε 100 μm αύξησης της τραχύτητας των υφάλων ενός σκάφους.

Ο μόνος τρόπος προστασίας αυτών των επιφανειών είναι να καταστούν ακατάλληλες προς αποικισμό. Αυτό επιτυγχάνεται με την επίστρωσή τους με ειδικά χρώματα τα οποία περιέχουν και απελευθερώνουν στο νερό βιοκτόνες ουσίες. Τα χρώματα αυτά είναι γνωστά ως **υφαλοχρώματα** ή **αντιρρυπαντικά χρώματα** (antifouling paints) και ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το συστατικό που αποτελεί τη βάση του χρώματος (μήτρα) και το μηχανισμό απελευθέρωσης της βιοκτόνου ουσίας στο περιβάλλον. **(Εικόνα 7.8)**

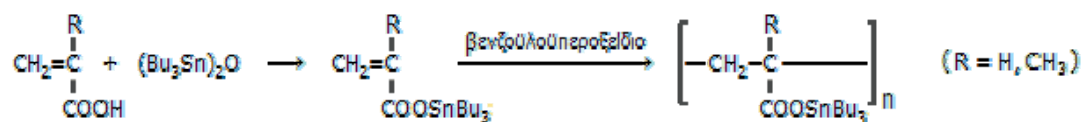
Έτσι λοιπόν έχουμε:

Συμβατικά υφαλοχρώματα (conventional paints, Free Association Paints, FAP): Η βάση των υφαλοχρωμάτων αυτών είναι συνήθως μια υδατοδιαλυτή ρητίνη στην οποία διασπείρεται η τοξική ουσία. Εξαιτίας της μη χημικής σύζευξης τοξικής ουσίας και ρητίνης, η πρώτη διαφεύγει ελεύθερα στο περιβάλλον με ρυθμό απελευθέρωσης μειούμενο εκθετικά με το χρόνο. Αρχικά η συγκέντρωση της τοξικής ουσίας είναι πολύ μεγάλη, όμως σύντομα μειώνεται, ελαττώνοντας τη δραστηριότητα του υφαλοχρώματος. Η διάρκεια αποτελεσματικής δράσης αυτής της κατηγορίας υφαλοχρωμάτων είναι από 6 έως 12 μήνες.

Υφαλοχρώματα μακράς διάρκειας (long-life paints): Η μήτρα των υφαλοχρωμάτων αυτών είναι αδιάλυτη στο νερό με αποτέλεσμα η τοξική ουσία να διαχέεται στη διεπιφάνεια χρώματος - νερού, μέσω διαύλων που δημιουργούνται στη μήτρα. Οι διάυλοι αυτοί δεν είναι σταθεροί αλλά μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού απελευθέρωσης του βιοκτόνου στο περιβάλλον. Η δραστική ουσία μετά την παρέλευση 18-24 μηνών, ουσιαστικά

εγκλωβίζεται στη μήτρα του χρώματος με αποτέλεσμα τη μείωση της δραστηριότητας του υφαλοχρώματος.

Συμπολυμερή αυτολειαινόμενα υφαλοχρώματα (Shelf-Polishing Copolymer Paints): Στα υφαλοχρώματα αυτά, το βιοκτόνο προσδένεται χημικά στο πολυμερές υπόστρωμα. Η επόμενη αντίδραση αποτελεί τυπικό παράδειγμα εισαγωγής οργανοκασσιτερικής ομάδας σε ακρυλικό πολυμερές.



Εικόνα 7.11 Αντιδράσεις TBT

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_TBT.htm

Το βιοκτόνο απελευθερώνεται στο περιβάλλον κατά την υδρόλυση του χημικού δεσμού βιοκτόνου-υποστρώματος. Έτσι, οι οργανισμοί εκτίθενται σε μια συνεχώς ανανεούμενη τοξική επιφάνεια, η οποία παρεμποδίζει την προσκόλλησή τους. Ο ρυθμός απελευθέρωσης του βιοκτόνου είναι σταθερός, η διάρκεια της αποτελεσματικής δράσης του υφαλοχρώματος είναι ανάλογη του πάχους του στρώματός και συνήθως κυμαίνεται από 4 έως 5 έτη.

Ενότητα 7.6 “Ρύπανση” των υφάλων των πλοίων [6]

Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι οργανισμών που προσκολλούνται στα ύφαλα των πλοίων και ο καθένας από αυτούς παρουσιάζει τα δικά του χαρακτηριστικά:

α) Όστρακα

Πρόκειται για ρύπανση των επιφανειών από οστρακοειδή όπως στρείδια και μύδια, τα οποία απελευθερώνουν εκατομμύρια προνύμφες ή κάμπιες στο νερό, που κινούνται τριγύρω με τη βοήθεια των θαλάσσιων ρευμάτων. Για να καταφέρουν τα νεαρά άτομα να μεγαλώσουν και να γίνουν ενήλικες, προσκολλώνται σε στατικά αντικείμενα. Έτσι λοιπόν οι βάρκες, οι περισσότερες από τις οποίες παραμένουν στατικές κατά το 90% του χρόνου πλεύσης τους, αποτελούν εξαιρετικά κατάλληλα υπόβαθρα για την διατροφή όλων των τύπων επικαθίσεων.



Εικόνα 7.12 Μαζική επικάθηση αχιβάδων.

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_TBT.htm

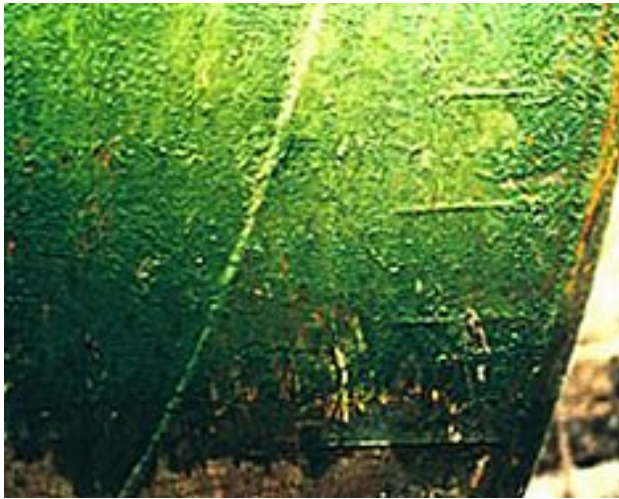
β) Θαλάσσια "ζιζάνια" (Μικροχλωρίδα-Μικροπανίδα/Microfoulers)

Τα στατικά αντικείμενα ελκύουν επίσης τα διάφορα είδη θαλάσσιων ζιζανίων που υπάρχουν. Κατά κανόνα ο πληθυσμός των θαλάσσιων ζιζανίων μειώνεται όταν το σκάφος αρχίζει να ταξιδεύει, εκτός από τις περιπτώσεις ορισμένων ανθεκτικών ζιζανίων, όπως για παράδειγμα το Brown Weed, τα οποία παραμένουν πάνω στα ύφαλα ακόμα και όταν το σκάφος αναπτύξει μεγάλη ταχύτητα.

γ) Το "κολλώδες" υγρό των φυκών

Πρόκειται για ένα υδρόφιλο που σχηματίζεται από δισεκατομμύρια μονοκύτταρα φύκη-διάτομα (biofilms) τα οποία παράγουν αυτό το σιροποειδές θρεπτικό μέσο (medium) για να αποικούν. Όπως συμβαίνει και με άλλους τύπους ρύπανσης μόλις τα φύκη εγκατασταθούν παρέχουν ένα ιδανικό υπόβαθρο για αναπαραγωγή. Έτσι, το αρχικό οργανικό φιλμ που σχηματίζεται από τους πρώιμους αποικιστές (primary colonizers) είναι συχνά ένα παχύ στρώμα στην επιφάνεια και παραμένει πάνω στα ύφαλα καθώς το σκάφος κινείται. Το κολλώδες υγρό είναι ένας τύπος επικαθήσεων που απασχολεί ιδιαίτερα τους χημικούς των υφαλοχρωμάτων.

Ο τύπος και το είδος των επικαθήσεων στα ύφαλα εξαρτάται από την ποιότητα και τη θερμοκρασία των νερών και ποικίλλει μεταξύ των διαφόρων περιοχών. Οι διαφορές στο είδος των επικαθήσεων μπορεί να είναι δραματικές ακόμα και σε μια μικρή περιοχή, εξαιτίας των εκροών, της ρύπανσης των εισροών από τα ποτάμια και τους χείμαρρους, την ταχύτητα ροής του νερού, ακόμα και της επισκίασης που δημιουργείται από τους βράχους, τα δέντρα και τα κτήρια τα οποία μειώνουν την ηλιακή ακτινοβολία.



Εικόνα 7.13 Επικάθηση πράσινων φυκών.

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_TBT.htm

Ενότητα 7.7 Ιδιότητες και κατηγορίες των υφαλοχρωμάτων [9]

Οι ιδιότητες των υφαλοχρωμάτων εξαρτώνται από τη συγκέντρωση, εκφρασμένη σε εκατοστιαία αναλογία, της τοξικής ουσίας που περιέχουν, το ρυθμό με τον οποίο διαχέεται η τοξική ουσία στο περιβάλλον, το κατά πόσο μεταβολίζεται, αν είναι βιοσυσσωρεύσιμη, αλλά και από το συνδετικό μέσο (ρητίνη). Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση της τοξικής ουσίας και όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός διάχυσής της στο περιβάλλον τόσο πιο δραστική θεωρείται. Επίσης ο χρόνος ζωής του υφαλοχρώματος εξαρτάται κατά ένα μεγάλο μέρος από την ποσότητα της τοξικής ουσίας, καθώς επίσης και από άλλες παραμέτρους, όπως το συνδετικό μέσο, τις συνθήκες του νερού, την ταχύτητα του σκάφους, τη συχνότητα χρήσης και το πάχος του στρώματος του υφαλοχρώματος.

Στο εμπόριο, διατίθενται διάφορες κατηγορίες υφαλοχρωμάτων. Η διαφορά στις κατηγορίες αυτές δεν εστιάζεται στην τοξική ουσία αλλά κυρίως στον τρόπο που αυτή απελευθερώνεται. Έτσι μια άλλη διάκριση των υφαλοχρωμάτων είναι αυτή που τα διακρίνει σε συμβατικά

(leaching antifoulings) και νέας τεχνολογίας (ablative antifoulings):

Συμβατικά Υφαλοχρώματα

Τα συμβατικά υφαλοχρώματα δρουν μέσω της αργής διάχυσης των υδατοδιαλυτών τμημάτων τους, απελευθερώνοντας την τοξική ουσία στο νερό. Αφού διαλυθεί και απελευθερωθεί η τοξική ουσία στο νερό, στα ύφαλα του σκάφους παραμένει το μη υδατοδιαλυτό τμήμα του υφαλοχρώματος στο οποίο

έχουν δημιουργηθεί μικρές κοιλότητες. Το νερό μπορεί πλέον να εισχωρήσει μέσα σε αυτές και να απελευθερώσει την τοξική ουσία που βρίσκεται στα βαθύτερα στρώματα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να διαλυθεί όλη η ποσότητα της δραστικής ουσίας που περιέχεται στο υφαλόχρωμα που εφαρμόστηκε στην επιφάνεια.

Υφαλοχρώματα νέας τεχνολογίας

Τα νέας τεχνολογίας υφαλοχρώματα λειτουργούν ως ένα βαθμό όπως τα συμβατικά. Η διαφορά τους έγκειται στο ότι σε αυτά συμβαίνει ελεγχόμενη διάβρωση του στρώματος του χρώματος. Αυτό επιτυγχάνεται με μηχανική διάλυση του συνδετικού μέσου και απελευθέρωση της τοξικής ουσίας στο νερό. Το τμήμα του συνδετικού μέσου που παραμένει δεν είναι αρκετά σταθερό και απομακρύνεται με την κίνηση του σκάφους, αφήνοντας μια νέα ενεργή επιφάνεια χρώματος. μέσω της ελεγχόμενης διάβρωσης διατίθεται ανά πάσα στιγμή μια καινούρια επιφάνεια τοξικής ουσίας στους οργανισμούς, παρεμποδίζοντας έτσι την προσκόλλησή τους. Όταν απομακρυνθεί και το τελευταίο στρώμα, απαιτείται λείανση και εφαρμογή νέου στρώματος υφαλοχρώματος στο σκάφος. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι για τον ίδιο χρόνο ζωής, ένα υφαλόχρωμα νέας τεχνολογίας απαιτεί μικρότερη ποσότητα τοξικής ουσίας από ότι ένα συμβατικό.

Ενότητα 7.8 Οργανοκασσιτερικές ενώσεις [6, 10]

7.8.1 Γενικά-Ιστορική αναδρομή

Οι οργανοκασσιτερικές (organotin) ενώσεις (ΟΤ) είναι τυπικές οργανομεταλλικές ενώσεις, δηλαδή ενώσεις με ομοιοπολικό δεσμό άνθρακα-μετάλλου. Ο κασσίτερος, με υβριδισμό sp^3 , μπορεί να σχηματίζει μέχρι τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς με διάφορες ομάδες. Στην απλούστερη μορφή τους οι ΟΤ έχουν τον γενικό τύπο **R_nSnX_{4-n}** , ($n = 1 - 4$), όπου R = αλκύλιο ή αρύλιο, X = ανιόν, π.χ. αλογονοανιόν, ανιόν οργανικού οξέος, υδροξείδιο.

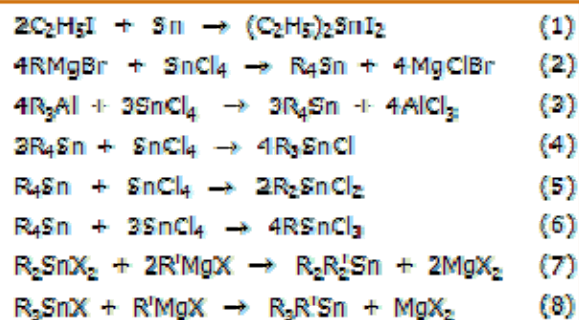
Ιστορική αναδρομή: Ο διωδιούχος διαιθυλοκασσίτερος $(C_2H_5)_2SnI_2$ υπήρξε η πρώτη ΟΤ. Παρασκευάστηκε το 1849 από τον Edward Frankland με θέρμανση (στους 160-180 °C) αιθυλοϊωδιδίου και φύλλου κασσιτέρου σε σφραγισμένο σωλήνα (αντίδραση 1), στα πλαίσια μια μελέτης της αντίδρασης μετάλλων (και κυρίως του Zn) με αλκυλοϊωδίδια σε μια προσπάθεια απομόνωσης οργανικών ριζών.



Εικόνα 7.14 Edward Frankland (1825-1899)

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_TBT.htm

Σε εργαστηριακή κλίμακα οι ΟΤ μπορούν να παρασκευαστούν ξεκινώντας με σύνθεση του R_4Sn με αντίδραση περίσσειας αντιδραστήριου Grignard και $SnCl_4$ (αντίδραση 2). Σε βιομηχανική κλίμακα ενώσεις R_4Sn παρασκευάζονται με αντίδραση περίσσειας τριαλκυλοαργιλίου και $SnCl_4$ (αντίδραση 3). ΟΤ με μικρότερο αριθμό οργανικών ομάδων παρασκευάζονται με αντίδραση R_4Sn και $SnCl_4$ σε διάφορες αναλογίες (αντιδράσεις 4,6). Οι αντιδράσεις αυτές είναι γνωστές ως "αντιδράσεις αναδιανομής (redistribution) Kocheshkov" και καταλύονται από φωσφινικά σύμπλοκα Pt(II) και Pd(II). Μικτές οργανοκασσιτερικές ενώσεις μπορούν να παρασκευασθούν μέσω αντιδράσεων Grignard (αντιδράσεις 7, 8)



http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_TBT.htm

7.8.2 Η δομή των οργανοκασσιτερικών ενώσεων [10]

Οι οργανικές ενώσεις του κασσίτερου έχουν γενικό τύπο $R_nSnX_{(4-n)}$, όπου R είναι ένα αλκύλιο ή μια κυκλική ομάδα συνδεδεμένη με τον κασσίτερο με ισχυρό ομοιοπολικό δεσμό Sn-C, X είναι ένα ανιόν συνδεδεμένο με τον Sn με ετεροπολικό δεσμό, όπως αλογόνο, -OH, -OR', -SH, -SR', -OOCR', -OSnR₃', -NP₃' κ.α. και το n

κυμαίνεται από 1-4. Οι κυριότερες οργανικές ενώσεις κασσιτέρου που αποδεσμεύονται στο περιβάλλον είναι οι μονο-βουτυλο κασσίτερος, δι-μέθυλο κασσίτερος, τρι-κυκλοξέυλο κασσίτερος, δι-όκτυλο κασσίτερος.

Το μεγάλο εύρος της τοξικότητάς τους εξαρτάται από τον αριθμό η και τον χημικό τύπο της ομάδας R που είναι ενωμένη με τον κασσίτερο. Ελάχιστα παραδείγματα στα οποία ο κασσίτερος είναι δισθενής έχουν αναφερθεί, λόγω της πολύ μικρής πρακτικής εφαρμογής τους.

Η συνεχώς αυξανόμενη χρησιμοποίησή τους και η κατάληξή τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, αποτελεί σημαντικό κίνδυνο για τους θαλάσσιους οργανισμούς και τα θαλάσσια οικοσυστήματα, λόγω της μεγάλης τοξικότητάς τους.

Οι οργανοκασσιτερικές ενώσεις περιέχονται στη λίστα με τους κυριότερους ρυπαντές στο σημειωματάριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την προστασία του υδάτινου οικοσυστήματος. Μόλις οι TBT και TPhT απελευθερώνονται στο περιβάλλον, υφίστανται μια σειρά από φυσικο-χημικές διεργασίες, όπως βιοαποικοδόμηση, βιομεθυλίωση, απορρόφηση από σωματιδιακή ύλη ή εξάτμιση.

7.8.3 Εφαρμογές των οργανοκασσιτερικών ενώσεων [10]

Ο κασσίτερος ως μέταλλο και τα οργανικά του παράγωγα έχουν μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Τα τελευταία 30 χρόνια οι οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου (organotin) είναι κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης, εκτός από τις μεθυλιωμένες μορφές (methylins) , οι οποίες μπορεί να παράγονται με βιομεθυλίωση στο περιβάλλον. Η παραγωγή τους ήταν τουλάχιστον 35.000 τόνοι το 1985, ποσό που αποτελούσε το 7% της ετήσιας παγκόσμιας κατανάλωσης κασσιτέρου. Σήμερα θεωρούνται οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες οργανομεταλλικές ενώσεις με ετήσια παραγωγή που φτάνει τους 50.000 τόνους.

Οι οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου παρουσιάζουν ποικίλες εφαρμογές στη βιομηχανία και στη γεωργία, οι οποίες οδηγούν σε ρύπανση των υγρών αστικών λυμάτων και στην επεξεργασμένη λάσπη.

Το 1940 η βιομηχανία πλαστικών ανακάλυψε τις χρήσιμες ιδιότητες του πολυβινυλοχλωριδίου (PVC). Ωστόσο, το φως και η θερμότητα προκαλούσαν εύκολα τη διάσπασή του με αποτέλεσμα να καθίσταται εύθραυστο και να αποχρωματίζεται. Διαπιστώθηκε ότι οι μονο- και δι-υποκατεστημένες ΟΤ σταθεροποιούν το PVC και η χρήση τους για τον σκοπό αυτό επετράπη από τέλη της δεκαετίας 1940 στην Αμερική και από τα μέσα της δεκαετίας του 1950 στην Ευρώπη και την Κίνα.

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις του κασσιτέρου παρουσιάζουν ιδιαίτερη εφαρμογή λοιπόν ως σταθεροποιητές κατά την κατασκευή σωλήνων PVC και ως καταλύτες σε βιομηχανικές διεργασίες (κυρίως οι monobutyl- και dibutylin). Περίπου το 70% της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής κατά την κατασκευή σωλήνων PVC για τη μεταφορά πόσιμου νερού και αποβλήτων. Οι οργανικές ενώσεις κασσιτέρου, που χρησιμοποιούνται στην παραπάνω διεργασία

είναι κυρίως ενώσεις κασσιτέρου με 1 αλκύλιο (monoalkyltins) και 2 αλκύλια (dialkyltins) στο χημικό τους τύπο. Η φθορά των σωλήνων PVC είναι πιθανό να οδηγήσει σε επιβάρυνση των υγρών αστικών αποβλήτων και των λασπών με monobutyltins (MBT) και dibutyltins (DBT). Οι MBT και DBT χρησιμοποιούνται επίσης ως καταλύτες κατά την παραγωγή αφρών πολυουρεθάνης, σιλικονών και σε άλλες βιομηχανικές διεργασίες.

Το 1955 οι οκτυλο-ΟΤ εγκρίθηκαν ως σταθεροποιητές σε υλικά συσκευασίας τροφίμων από PVC. Η χρήση των ΟΤ ως σταθεροποιητών του PVC (κυρίως των βουτυλο- και οκτυλο-ΟΤ) αποτελεί σήμερα τη μεγαλύτερη και σημαντικότερη εφαρμογή των ενώσεων αυτών.

Η παγκόσμια παραγωγή των ΟΤ σήμερα ξεπερνά τους 50.000 τόνους. Το 70-90% της παραγωγής αφορά ΟΤ του τύπου R_2SnX_2 και R_4SnX_4 , με R (κυρίως) βουτύλιο και οκτύλιο. Αυτές χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά ως σταθεροποιητές του PVC. Χρησιμοποιούνται επίσης ως καταλύτες στην παραγωγή σιλικονών και αφρών πολυουρεθάνης, όπως και για τη δημιουργία φιλμ SnO_2 στο γυαλί. Το υπόλοιπο 15-20% της ετήσιας παραγωγής αφορά τρι-υποκατεστημένες ΟΤ, όπως ο TBT και ο TPhT, που χρησιμοποιούνται κυρίως ως βιοκτόνα.

Πιο συγκεκριμένα, περίπου το 23% της παγκόσμιας παραγωγής ΟΤ, με την μορφή κυρίως TBT, χρησιμοποιούνται ως αγροχημικά και βιοκτόνα για την προστασία ξύλων, χρωμάτων και σε μια ποικιλία άλλων υλικών (όπως PVC) για την προστασία τους από μικροβιακή επίθεση.

Ιδιαίτερα υψηλή τοξικότητα για το περιβάλλον έχουν τα παράγωγα των tributyl-, triphenyl-, και tricyclohexyltin, τα οποία έχουν υψηλή δράση έναντι των μυκήτων, βακτηρίων, φυκιών και ψειρών. Η χρήση tributyltin (TBT) ως βιοκτόνο σε χρώματα για βαφές πλοίων, που γνώρισε ιδιαίτερη εφαρμογή τη δεκαετία 70-80, έχει περιοριστεί σημαντικά σήμερα εξαιτίας των τοξικών επιδράσεων του στο υδατικό οικοσύστημα. Τωρινές μελέτες αποδεικνύουν ότι η χρήση TBT είναι ένα από τα πιο τοξικά παράγωγα για τα υδάτινα οικοσυστήματα, γι αυτό το λόγο η χρήση του ελέγχεται ή απαγορεύτηκε σε πολλές χώρες, με αποτέλεσμα να μειωθεί η συγκέντρωσή τους στις παραλίες και στα λιμάνια. Ο περιορισμός της συγκεκριμένης χρήσης TBT δεν οδήγησε σε μείωση των συγκεντρώσεων του στο περιβάλλον καθώς τα τελευταία χρόνια παρατηρήθηκε αλλαγή στην εφαρμογή του, με μεγαλύτερη χρήση του σε εφαρμογές προστασίας της ξυλείας.

Ο triphenyltin (TPhT) χρησιμοποιείται ως συν-τοξικό με τον TBT σε ορισμένες βαφές, αλλά η κύρια χρήση του είναι ως μυκητοκτόνο στην γεωργία. Οι ενώσεις αυτές τελικά καταλήγουν στους υδάτινους αποδέκτες από τις βαφές των πλοίων, καθώς επίσης και από τις απορροές των γεωργικών εκτάσεων.

Ο tricyclohexyltin ειδικεύεται για αγροτικά βιοκτόνα και ο di-n-octyltin χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής για περιτύλιγμα τροφών.

Στον Πίνακα 7.1 συνοψίζονται οι χρήσεις των πλέον χρησιμοποιούμενων ΟΤ.

Βιομηχανική εφαρμογή	Δράση - Στόχος	ΟΤ
Σταθεροποιητές PVC	Σταθεροποίηση της αποδόμησης από το φως και τη θερμότητα	R2SnX2 και RSnX3, R=Me, Bu, Oct
Υφαλοχρώματα	Βιοκτόνα	R3SnX, R=Bu, Ph
Αγροχημικά	Μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα, ακαριοκτόνα, αντιπροφικά	R3SnX, R= Bu, Ph, CyHex
Επεξεργασία γυαλιού	Πρόδρομες ενώσεις για την επικάλυψη με φιλμ SnO2	R2SnX2 και RSnX3, R=Me, Bu
Συντηρητικά ξύλου	Μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα	Bu3SnX
Προστασία υλικών (χαρτί, δέρμα, πετρώματα)	Μυκητοκτόνα, βακτηριοκτόνα	Bu3SnX
Εμποτισμό υφασμάτων	Εντομοκτόνα, αντιπροφικά	Ph3SnX
Εκτροφή πουλερικών	Σκωληκοκτόνα	Bu2SnX2

Πίνακας 7.1 Βιομηχανικές χρήσεις οργανοκασσιτερικών ενώσεων.

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_TBT.htm

Στον Πίνακα 7.2 παρουσιάζονται οι ενώσεις του τριβουτυλοκασσιτέρου (TBT) που παρασκευάζονται σε βιομηχανική κλίμακα, ορισμένες ιδιότητές τους και συνοψίζονται οι κυριότερες εφαρμογές τους.

Όνομασία / Συντετημένη ονομασία	Χημικός τύπος	Σημείο τήξης, °C	Σημείο βρασμού, °C	Σχετική πυκνότητα	Κυριότερες εφαρμογές
Δι(τριβουτυλοκασσιτερο)οξειδίο, Bis(tributyltin) oxide, TBTO	(C4H9)3SnOSn(C4H9)3	< -45	173 (1 mm Hg)	1,17-1,18	Ως βιοκτόνο για την καταστροφή βακτηρίων και φυκιών, σε υφαλοχρώματα και ως συντηρητικό ξύλου
Χλωριούχος τριβουτυλοκασσίτερος, Tributyltin chloride, TBTCI	(C4H9)3SnCl	-16	140 (100 mm Hg)	1,2	Ως βιοκτόνο για την καταστροφή βακτηρίων και φυκιών, σε υφαλοχρώματα
Φθοριούχος τριβουτυλοκασσίτερος, Tributyltin fluoride, TBTF	(C4H9)3SnF	240	>350	1,25	Ως βιοκτόνο στην Αφρική για την καταστροφή ορισμένων μαλακίων του γλυκού νερού που ήταν φορείς σχιστοσωμίας
Μεθακρυλικός τριβουτυλοκασσίτερος, Tributyltin methacrylate, TBTM	CH2=C(CH3)COOSn(C4H9)3	16	>350	1,14	Ως σταθεροποιητικό πλαστικών και στην παρασκευή υφαλοχρωμάτων τύπου "αυτολειαινόμενων συμπολυμερών"
Βενζοϊκός τριβουτυλοκασσίτερος, Tributyltin benzoate, TBTB	C6H5COOSn(C4H9)3	20	135 (0,2 mm Hg)	1,2	Ως βιοκτόνο και συντηρητικό ξύλου
Λινελαϊκός τριβουτυλοκασσίτερος, Tributyltin linoleate, TBTL	C17H31COOSn(C4H9)3	<0	140 (0,4 mm Hg)	1,5	Ως βιοκτόνο, συντηρητικό Ξυλείας για σκάφη και σε υφαλοχρώματα
Ναφθενικός* τριβουτυλοκασσίτερος, Tributyltin naphthenate, TBTN	μίγμα	<0	125 (0,4 mm Hg)	1,1	Ως βιοκτόνο, μυκητοκτόνο, συντηρητικό ξύλου και σε υφαλοχρώματα

Πίνακας 7.2. Ενώσεις τριβουτυλοκασσιτέρου που παρασκευάζονται σε βιομηχανική κλίμακα και οι κυριότερες εφαρμογές τους.

* Ναφθενικά οξέα: καρβοξυλικά παράγωγα των ναφθενίων, δηλαδή κυκλοαλκανίων (κυρίως κυκλοπεντανίου και κυκλοεξανίου) και αλκυλιωμένων παραγώγων τους.

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_TBT.htm

7.8.4 Τοξικότητα των οργανοκασσιτερικών ενώσεων [6, 10]

Σε αντίθεση με πολλές οργανομεταλλικές ενώσεις, ο δεσμός Sn-C είναι σταθερός στο νερό, το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και τη θερμότητα (μέχρι τους 200°C). Αντίθετα, η υπεριώδης ακτινοβολία, τα ισχυρά οξέα και τα ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια διασπούν ταχύτατα τον δεσμό Sn-C, προκαλώντας σταδιακή αποδόμηση.



Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των ΟΤ εξαρτώνται από τον αριθμό και το είδος των οργανικών υποκατάστατων R. Η διαλυτότητά τους στο νερό είναι πολύ μικρή και προφανώς μειώνεται όσο αυξάνεται το μέγεθος και ο αριθμός των οργανικών υποκατάστατων R. Ακόμη, η διαλυτότητα επηρεάζεται σε μικρό όμως βαθμό από το ανιόν X και επίσης εξαρτάται από το pH, την αλατότητα και τη θερμοκρασία. Η διαλυτότητα του (C₄H₉)₃SnCl κυμαίνεται από 1 έως 70 mg Sn/L, ενώ του (C₄H₉)₂SnCl₂ φθάνει τα 92 mg Sn/L.

R:	Μεθύλιο	Βουτύλιο	Οκτύλιο
R ₄ Sn	195-331	>4000	50000
R ₃ SnCl	13	60	-
R ₂ SnCl ₂	74	129	5500
RSnCl ₃	1370	2140	2400-3800

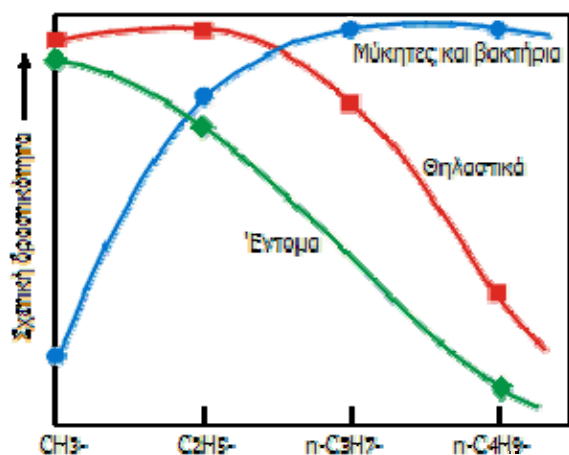
Πίνακας 7.3 Τιμές LD50 (σε mg/kg, σε αρουραίους, στοματική λήψη) για ορισμένες οργανοκασσιτερικές ενώσεις.

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_TBT.htm

R	Οργανισμοί - Στόχοι
μεθύλιο (Me)	έντομα
αιθύλιο (Et)	θηλαστικά
κ-βουτύλιο (Bu)	μύκητες, φύκη, μαλάκια, ψάρια
φαινύλιο (Ph)	μύκητες, μαλάκια, ψάρια
κυκλοεξύλιο (CyHex)	ακάρια, ψάρια

Πίνακας 7.4 Οργανισμοί-στόχοι των τρι-υπο-κατεστημένων (R₃SnX) οργανοκασσιτερικών ενώσεων

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_TBT.htm



Εικόνα 7.15 Επίδραση μεγέθους του αλκυλίου R στην τοξικότητα της ένωσης $\text{CH}_3\text{COOSnR}_3$ σε διαφορετικούς οργανισμούς

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_TBT.htm

Ενώ η τοξικότητα των ανόργανων ενώσεων του κασσιτέρου είναι μικρή, οι OT είναι γενικά τοξικές και με τοξικότητα που ποικίλει ανάλογα με τον αριθμό και το είδος των υποκατάστατων R. Γενικά, τη μέγιστη τοξικότητα εμφανίζουν οι τρι-OT (**Πίνακας 7.3**). Το είδος της ομάδας X στα παράγωγα R_3SnX δεν επιδρά σχεδόν καθόλου στην τοξικότητα της OT, εκτός αν το ίδιο το X είναι τοξικό.

Αξιοσημείωτο είναι το ότι η τοξικότητα των ενώσεων R_3SnX ως προς διάφορους οργανισμούς-στόχους εξαρτάται από το είδος των οργανισμών και το μήκος της αλυσίδας των υποκατάστατων R (**Πίνακας 7.4, Εικόνα 7.15**). Για τον άνθρωπο και τα άλλα θηλαστικά τοξικότερες είναι ενώσεις του τριαιθυλοκασσιτέρου (Et_3Sn^+), ενώ για τους υδρόβιους οργανισμούς τοξικότερες είναι ενώσεις του τριβουτυλοκασσιτέρου (Bu_3Sn^+). Οι ενώσεις του τριβουτυλοκασσιτέρου και του τριφαινυλοκασσιτέρου (Ph_3Sn^+) εμφανίζουν μεγαλύτερη τοξικότητα προς τους μύκητες, αλλά δυστυχώς είναι τοξικές και προς τα ψάρια και το φυτοπλαγκτόν.

Η τοξικότητα των οργανικών ενώσεων του κασσιτέρου στους ανθρώπους, στους χερσαίους οργανισμούς και στο φυτοπλαγκτόν έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό. Οι οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου είναι πολύ πιο τοξικές από τις αντίστοιχες ανόργανες. Οργανικές ενώσεις του τύπου $\text{R}_n\text{Sn}^{(4-n)}$, ασκούν βιολογικές επιδράσεις σε όλους τους οργανισμούς, όταν το $n=3$. Στην τάξη των trialkyl, η τοξικότητα της ένωσης ποικίλλει ανάλογα με τη φύση του αλκυλίου. Για παράδειγμα, το trimethyltin είναι το πιο τοξικό για τα θηλαστικά, για τα Gram-αρνητικά βακτήρια είναι ο tri-n-propyltin, για τα ψάρια και τους μύκητες είναι ο tri-n-butyltin. Όσο αυξάνεται το μήκος της n-alkyl αλυσίδας, προκαλείται γρηγορότερη πτώση της βιολογικής διεργασίας. Ο triphenyltin είναι γενικότερα τοξικός στο φυτοπλαγκτόν, ενώ ο tricyclohexyltin δείχνει υψηλή ακαρεοδική δράση.

Έχουν γίνει πολλές μελέτες για την τοξικότητα του tributyltin (TBT), αλλά χωρίς να μετρίεται η πραγματική συγκέντρωση του TBT και της προσρόφησης του στα τοιχώματα των οργάνων που χρησιμοποιούνται, αυτές οι μελέτες δεν δίνουν την

πραγματική τοξικότητα. Για καλύτερη προσέγγιση της τοξικότητας χρησιμοποιούνται χώροι, όπου επικρατούν συνθήκες περιβάλλοντος, και οι μετρήσεις του TBT γίνονται καθ' όλη την πορεία του πειράματος. Επιπρόσθετα, η τοξικότητα της συγκεντρώσεως του TBT σε υδάτινο περιβάλλον μεταβάλλεται ανάλογα με τη θερμοκρασία, το pH, τη σκληρότητα νερού, το μέγεθος, τη φύση των οργανισμών καθώς και με τα αιωρούμενα στερεά και διαλυμένα οργανικά σωματίδια.

Οι τοξικές επιδράσεις των OT στους υδρόβιους οργανισμούς είχε σαν αποτέλεσμα να προκύψει ένα ζήτημα με αυξημένο ενδιαφέρον. Οι ενώσεις που σχετίζονται με αυτό το ζήτημα είναι κυρίως οι tributyltin και triphenyltin, οι οποίες είναι τα ενεργά συστατικά της αντιδιαβρωτικής βαφής για την προστασία των σκαφών. Οι tributyltin και triphenyltin εμφανίζουν υψηλή τοξικότητα απέναντι στην υδρόβια χλωρίδα και πανίδα του οικοσυστήματος, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από ppm σε ppm. Τα φύκια, τα μαλάκια και τα νεαρά ψάρια είναι μεταξύ των πιο ευαίσθητων οργανισμών. Τα φαινόμενα αυτά παρατηρούνται σε περιοχές που δε συμβαίνει καλή ανακύκλωση του νερού και υπάρχει μεγάλη δραστηριότητα σκαφών, και έτσι αναπόφευκτα οι συγκεντρώσεις των OT παρουσιάζουν αύξηση.

Το πρόβλημα ρύπανσης με τον TBT αναγνωρίστηκε την προηγούμενη δεκαετία, λόγω ελάττωσης της συγκομιδής στρειδιών στον κόλπο d' Arcachon της Γαλλίας. Ο TBT χρησιμοποιούνταν ως προσθετικό χρωμάτων στα πλοία. Από τα χρώματα αυτά, ο TBT κατέληγε στα γύρω νερά, επιδρώντας τοξικά στα φυτά και στα ζώα. Πρόκειται πιθανώς για την πιο τοξική ουσία που εσκεμένα διοχετεύτηκε στο θαλάσσιο περιβάλλον από τον άνθρωπο. Υγιή στρείδια που μεταφέρθηκαν σε περιοχές ρυπασμένες με TBT παρουσίασαν θνησιμότητα 50% σε διάστημα 30 ημερών. Ο TBT είναι γνωστό ότι προκαλεί παραμορφώσεις σε μερικά γαστερόποδα σε συγκεντρώσεις ppm στο υδατικό περιβάλλον. Κατα το φαινόμενο αυτό, γνωστό ως imposex, θηλυκοί οργανισμοί αναπτύσσουν χαρακτηριστικά αρσενικών οργανισμών λόγω προφανώς της επίδρασης του TBT στο ορμονικό σύστημα. Ο TBT είναι ιδιαίτερα τοξικός και θανατηφόρος σε μια ποικιλία πλαγκτονικών οργανισμών, περιλαμβάνοντας τις κάμπιες μαλακίων που είναι 10-100 φορές πιο ευαίσθητες από τα ώριμα, σε συγκεντρώσεις μόνο 1 µg/l. Τέτοιες συγκεντρώσεις εμφανίζονται συχνά στα νερά μέσα και γύρω από τις μαρίνες των θαλαμηγών και έχουν συσχετισθεί με την αποτυχία συλλογής οστράκων και στρειδιών στις περιοχές που έχουν προσβληθεί

Η θανατηφόρα επίδραση μικρών συγκεντρώσεων του TBT είναι μεγάλης σημασίας στις αλιευτικές περιοχές οστρακοειδών. Συγκεντρώσεις του TBT ως και 0.1 µg/l προκαλούν μειωμένη ανάπτυξη και άλλες θανατηφόρες συνέπειες σε πολύ νεανικά στρείδια του Ειρηνικού, τα *Crassostrea gigas*. Σοβαρότερο ακόμη είναι ότι ο TBT προκαλεί φανερή πάχυνση των κελύφων των οστράκων, μειώνοντας σημαντικά το μέγεθος του ζώου στο εσωτερικό και καθιστώντας τα μη εμπορεύσιμα.

Έρευνες που απέδειξαν τις καταστροφικές επιπτώσεις των τριβουλοκασσιτερικών ενώσεων στην αναπαραγωγή και ανάπτυξη διαφόρων θαλάσσιων οργανισμών έκαναν πολλές χώρες να λάβουν μέτρα περιορισμού ή απαγόρευσης τους, στη χρήση των υφαλοχρωμάτων. Ύστερα από αυτά η ρύπανση από TBT στο θαλασσινό αλλά και στο γλυκό νερό έχει μειωθεί. Παρόλα αυτά, μελέτες έδειξαν ότι αν και οι απαγορεύσεις κατάφεραν να μειώσουν αποτελεσματικά τα επίπεδα των TBT, η ρύπανση από υπολείμματα των συστατικών των οργανοκασσιτερικών ενώσεων είναι εκτεταμένη και έχει οικοτοξικολογικές συνέπειες. Αποτέλεσμα αυτών των περιορισμών είναι η αντικατάσταση των οργανοκασσιτερικών ενώσεων σε μικρά σκάφη από προϊόντα που βασίζονται σε οξειδία του χαλκού με οργανικά ενισχυτικά βιοκτόνα (υφαλοχρώματα νέας γενιάς). Αυτά είναι πιο δραστικά όσον αφορά στην παρεμπόδιση της δημιουργίας του κολλώδους στρώματος, της αρχικής δηλαδή ανάπτυξης οργανισμών, που αντέχουν σε χρώματα με χαλκό.

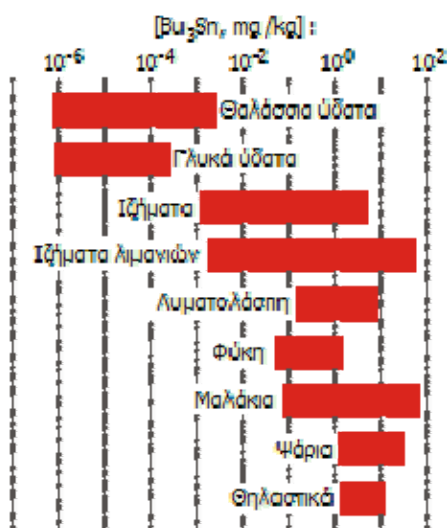
Είδος Οργανισμού	Τοξικότητα	Χρόνος Έκθεσης (h)	Συγκέντρωση (mg/g)
Ψάρια Σολωμός (<i>Salmo gairdneri</i>)	LC ₅₀ 6,27-7,8 ppb	96	4,1-11,0
<i>Lepomis macrochirus</i>	LC ₅₀ 5,6-10 ppb	96	5,6-14,0
<i>Ictalurus punctatus</i>	LC ₅₀ 7,3-20 ppb	96	7,5-28,0
Άλλη Διάτομα (<i>Skeletonoma costatum</i>)	LC ₅₀ 0,33 ppb	72	0,5-25,0
Οστρακοειδή Γαρίδες (<i>Gragon Gragon</i>) προνύμφες ενήλικες <i>Acartia tonsa</i>	LC ₅₀ 1,5 ppb 41 ppb LC ₅₀ 2,1 ppb	96 72	Δεν αναφέρονται “ “ 0,3-3,0
προνύμφες ενήλικες Αστακός (<i>Homarus americanus</i>) προνύμφες	1,0 ppb 0,4 ppb 90% παρεμπόδιση ανάπτυξης στα 1 ppb	96 144	1,0-20
Μαλάκια Μύδια (<i>Mytilus edulis</i>) αυγά	Παρεμπόδιση ανάπτυξης 0,24 ppb LC ₅₀ 2,3 ppb		0,24+/-0,23 έως 2,62+/-1,09
προνύμφες Στρείδια (<i>crassostrea gigas</i>) αυγά	Παρεμπόδιση ανάπτυξης 0,24 ppb LC ₅₀ 1,6 ppb	48	0,24+/-0,23 έως 2,62+/-1,09
προνύμφες		48	

Πίνακας 7.5 Τοξικότητα του TBT σε διάφορους θαλάσσιους οργανισμούς και συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν σε αυτούς

[11]

7.8.5 Ο τριβουτυλοκασσίτερος στο περιβάλλον [10]

Ο TBT έχει μελετηθεί εκτενώς στο υδάτινο περιβάλλον, όπου οι χρόνοι ημίσειας ζωής του μπορεί να κυμαίνονται από 6 μέρες έως μερικούς μήνες στη στήλη του ύδατος, ενώ κυμαίνονται από 1 έως 9 έτη στο ιζήμα. Ο λιπόφιλος χαρακτήρας των ενώσεών του ($\log K_{OW} = 4,8$ για τον TBT-Cl) ευνοεί τη βιοσυσσώρευσή του στους ανώτερους οργανισμούς και στο περιβάλλον και από εκεί στην τροφική αλυσίδα και τελικά στον άνθρωπο (Εικόνα 7.16).



Εικόνα 7.16 Συγκεντρώσεις TBT σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_TBT.htm

Στο περιβάλλον έχουν πλέον διοχετευθεί μεγάλες ποσότητες ΟΤ. Σημαντικές συγκεντρώσεις αυτών καθώς και παραγώγων τους έχουν ανιχνευθεί σε όλα τα περιβαλλοντικά διαμερίσματα και ιδιαίτερα στο υδάτινο περιβάλλον: νερά, ιζήματα, αιωρούμενη ύλη, βιομάζα. Οι μέσες συγκεντρώσεις του TBT στο νερό δε φαίνεται να ξεπερνούν τα 100 ng/L, με υψηλότερες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται σε μαρίνες. Η υψηλότερη συγκέντρωση σε νερό που αναφέρθηκε ήταν 3620 ng/L σε μαρίνες της Ολλανδίας το 1989. Μετά τις απαγορεύσεις διεθνώς οι συγκεντρώσεις στο νερό δεν ξεπερνούν τα μερικά ng/L.

Πρόσφατα διαπιστώθηκε εκτεταμένη παρουσία ΟΤ και στο υδάτινο περιβάλλον της Ελλάδας. Προσδιορίστηκαν ΟΤ σε 47 σημεία δειγματοληψίας (παράκτιες περιοχές, λίμνες, ποτάμια και απόβλητα). Σε θαλασσινό νερό οι συγκεντρώσεις των TBT, DBT και MBT κυμαίνονταν από <2 έως 70, 159 και 19 ng/L, αντίστοιχα. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση TBT ανιχνεύτηκε στον Σαρωνικό με τάση μείωσης των συγκεντρώσεων, όσο τα σημεία δειγματοληψίας απομακρύνονταν από την ακτογραμμή. Στα ποτάμια και στις λίμνες ΟΤ ανιχνεύτηκαν σποραδικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Υψηλές συγκεντρώσεις (έως 384, 76 και 68 ng/L για τα TBT, DBT και MBT, αντίστοιχα) βρέθηκαν στα εισερχόμενα απόβλητα μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που δέχονταν και βιομηχανικά απόβλητα. Οι μονάδες αυτές απομακρύνουν αποτελεσματικά τον TBT από τα απόβλητα με σταδιακή

βιομετατροπή τους σε ανόργανο Sn, μειώνοντας έτσι και την τοξικότητα της λυματολάσσης.

Ο TBT προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και απομακρύνεται γρήγορα από την υδάτινη στήλη καταλήγοντας στα ιζήματα. Το ίζημα δρα ως αποθήκη του ρύπου και "επαναδιοχετεύει" τον TBT και τις άλλες ΟΤ στο περιβάλλον. Οι συγκεντρώσεις TBT στα ιζήματα είναι μερικά mg/kg. Οι ΟΤ παραμένουν στη στήλη του ιζήματος για μεγάλη χρονική περίοδο.

Βουτυλοκασιτερικές ενώσεις (BT) μετρήθηκαν σε πυρήνα ιζήματος από το λιμάνι Arcachon στη Γαλλία. Διαπιστώθηκε αυξητική τάση του TBT από το κάτω μέρος προς την κορυφή του πυρήνα με μέγιστη συγκέντρωση σε βάθος 15 cm. Αυτό υποδεικνύει ότι ο TBT παραμένει στη στήλη του ιζήματος για μεγάλη χρονική περίοδο. Επίσης, BT ανιχνεύθηκαν σε πυρήνα ιζήματος σε βάθος 377 m και σε απόσταση 25 km από το λιμάνι του Βανκούβερ, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι ενώσεις αυτές δεν πρέπει να θεωρούνται αποκλειστικά ως ρύποι των παράκτιων περιοχών. Στον πυρήνα αυτό οι συγκεντρώσεις του TBT μειώνονταν ελάχιστα με το βάθος. Τέτοια δείγματα επιτρέπουν την εκτίμηση μακροπρόθεσμων αλλαγών σε ένα σύστημα και δείχνουν την "ιστορία" της ρύπανσης των υδάτινων συστημάτων από ΟΤ.

Η "μακροβιότητα" των ΟΤ στην αιωρούμενη ύλη και στα ιζήματα τις καθιστά διαθέσιμες σε οργανισμούς, όπως διάφορα μαλάκια, που φιλτράρουν το νερό και τρέφονται στα ιζήματα. Τα δίθυρα μαλάκια βιοσυσσωρεύουν έντονα τις ΟΤ και αποτελούν αξιόπιστους βιοδείκτες θαλάσσιας ρύπανσης από ΟΤ. Επίσης, μεταβολίζουν τον TBT προς DBT και MBT, ενώ τα ψάρια, όπως και τα θηλαστικά, βιοσυσσωρεύουν τον TBT κυρίως στο ήπαρ παρά στη σάρκα. Πολλές εργασίες αναφέρουν προσδιορισμούς ΟΤ σε θαλάσσιους οργανισμούς, από μαλάκια έως και δελφίνια, υποδεικνύοντας την έκταση της ρύπανσης και την εμμονή (persistence) της παρουσίας τους στο περιβάλλον.

Στο θαλάσσιο περιβάλλον της Ελλάδας έγινε προσδιορισμός ΟΤ σε πέντε είδη δίθυρων από επτά περιοχές του Αιγαίου Πελάγους. Οι συγκεντρώσεις (ως γεωμετρικοί μέσοι όροι) ήταν 17,1, 18,8, 7,8 και 13,0 ng/g (ανά υγρό βάρος) για TBT, DBT, MBT και TPhT, αντιστοίχως. Τα επίπεδα αυτά ήταν παρόμοια ή και χαμηλότερα από τα επίπεδα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία παγκοσμίως. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ΟΤ βρέθηκαν στα μύδια, πιθανώς επειδή αναπτύσσονται στη στήλη του νερού υδατοκαλλιεργειών, ενώ τα είδη που συλλέχθηκαν από το ίζημα, παρουσίαζαν σαφώς μεγαλύτερες περιεκτικότητες.

Ενότητα 7.9 Νομοθεσία- Κανονισμοί [13, 14, 29]

Στις αρχές της δεκαετίας του '80, πρώτη η Γαλλική Κυβέρνηση, λόγω του ενδιαφέροντος για τις υδατοκαλλιέργειες στρειδιών, επέβαλλε απαγορεύσεις στη χρήση TBT σε σκάφη μήκους <25m. Αντίστοιχου τύπου απαγορεύσεις εφάρμοσαν κατόπιν οι ΗΠΑ και ο Καναδάς, η Αυστραλία, η Νέα Ζηλανδία, η Νότια Αφρική, το Χονγκ Κονγκ και οι περισσότερες Ευρωπαϊκές χώρες στο τέλος της δεκαετίας του '80 και στις αρχές της δεκαετίας του '90. Στην Ιαπωνία, απαγορεύτηκε η παραγωγή υφαλοχρωμάτων που περιείχαν TBT το 1997.

Στόχος των απαγορεύσεων του TBT σε σκάφη μικρού μεγέθους ήταν η μείωση των συγκεντρώσεων του σε παράκτιες θαλάσσιες περιοχές και μαρίνες, περιοχές στις οποίες περιπλέουν τέτοια σκάφη. Οι παράκτιες περιοχές συγκεντρώνουν έντονες δραστηριότητες αναψυχής, θαλασσοκαλλιέργειες και αλιεία ενώ συχνά φιλοξενούν σημαντικά οικοσυστήματα.

Την 1^η Φεβρουαρίου 1988, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή πρότεινε μια τροποποίηση στην Οδηγία 76/769/EEC με την οποία περιορίζονταν η εμπορία και η χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών και σκευασμάτων. Η τροποποίηση απαγορεύει τη χρήση «οργανοκασσιτερικών ουσιών» στα χρώματα που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την αποτροπή επιστρώσεων θαλάσσιων οργανισμών,

(α) στα ύφαλα των σκαφών συνολικού μήκους (όπως ορίζεται από το πρότυπο ISO 8666) μικρότερο από 25 m,

(β) σε κλωβούς, πλωτήρες, δίχτυα και οποιονδήποτε άλλον εξοπλισμό χρησιμοποιείται σε ιχθυοκαλλιέργειες ή οστρακοκαλλιέργειες,

(γ) σε εγκαταστάσεις η εξοπλισμό που βρίσκεται εν πλω ή εν μέρει κάτω από το νερό.

Επιπλέον τα σκευάσματα αυτά επιτρέπεται να πωλούνται μόνο σε επαγγελματίες χρήστες σε συσκευασίες όγκου τουλάχιστον 20 L.

Το 1990, η Επιτροπή Προστασίας του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος (Marine Environmental Protection Committee- MEPC) του Διεθνούς Ναυτιλιακού Οργανισμού (International Maritime Organization- IMO) εξέδωσε ψήφισμα στο οποίο:

1. Προτείνεται στις κυβερνήσεις να υιοθετήσουν και να προάγουν αποτελεσματικά μέτρα, στα πλαίσια των αρμοδιοτήτων τους, ώστε να ελεγχθούν οι βλάβες στο θαλάσσιο περιβάλλον που απορρέουν από τη χρήση του τριβουτυλοκασσιτερού στα υφαλοχρώματα. Ως προσωρινά μέτρα προτείνονται:

- Να εξαλειφθεί η χρήση υφαλοχρωμάτων που περιέχουν TBT σε σκάφη μήκους <25 m που δεν περιέχουν αλουμίνιο.
- Να εξαλειφθεί η παραγωγή υφαλοχρωμάτων που εκλύουν την ουσία με ρυθμούς >4 μg TBT ανά cm² ανά ημέρα.
- Να αναπτυχθούν κατάλληλες πρακτικές διαχείρισης κατά τη ναυπήγηση και την επισκευή πλοίων ώστε να εξαλειφθεί η εισαγωγή TBT στο θαλάσσιο

περιβάλλον κατά τη διάρκεια εργασιών όπως η βαφή, η αμμοβολή, ο καθαρισμός των πλοίων και η αποχέτευση των αποβλήτων.

- Να ενθαρρυνθεί η έρευνα για τη σύνθεση εναλλακτικών βιοκτόνων ουσιών στα υφαλοχρώματα που θα αντικαταστήσουν τον TBT. Να ελεγχθούν οι περιβαλλοντολογικές επιπτώσεις των εναλλακτικών ουσιών που θα χρησιμοποιηθούν.
- Να πραγματοποιηθούν προγράμματα ελέγχου της ρύπανσης από TBT ώστε να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα των μέτρων περιορισμού.

2. Να μελετήσουν οι κυβερνήσεις κατάλληλες εναλλακτικές λύσεις με στόχο πιθανή ολική απαγόρευση της χρήσης TBT στα υφαλοχρώματα, στο μέλλον.

Το 1998 η ΜΕΡC εξέδωσε νέο ψήφισμα, όπου προτείνεται (Champ. 2000):

- Απαγόρευση της χρήσης υφαλοχρωμάτων που περιέχουν TBT σε σκάφη το 2003.
- Πλήρης απαγόρευση της παρουσίας TBT σε σκάφη το 2008

Η Ελληνική νομοθεσία εμφανίστηκε με την παραπάνω οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης με την υπ. Αριθμόν Ν.1100/91 Απόφαση του Ανωτάτου Συμβουλίου Χημείας και Ν.3010975/478/92 Υπουργική Απόφαση της Ελληνικής Κυβέρνησης.

Πολλά κράτη σε όλο τον κόσμο όπως Αμερική (Η.Π.Α. , Καναδάς), στην Ευρώπη (Ηνωμένο Βασίλειο, Σουηδία, Ολλανδία, Βέλγιο, Φιλανδία, Αυστρία) αλλά και στην Ασία (Κίνα, Χόνγκ Κόνγκ) έχουν υιοθετήσει την καταγραφή της χρήσης των υφαλοχρωμάτων ώστε να ελέγχονται από τους εθνικούς νόμους για τα ζιζανιοκτόνα. Στη Σουηδία συγκεκριμένα έχουν τεθεί περιορισμοί για τη χρήση υφαλοχρωμάτων που περιέχουν χαλκό, ενώ στην Ολλανδία έχει απαγορευτεί η χρήση του σε σκάφη αναψυχής που κυκλοφορούν σε περιοχές με γλυκό νερό.

Ενότητα 7.10 Υφαλοχρώματα Νέας Γενιάς

7.10.1 Γενικά [1, 28]

Μετά την απαγόρευση του TBT στα υφαλοχρώματα, υπήρξε άμεση ανάγκη αντικατάστασης τους με υφαλοχρώματα νέας γενιάς "φιλικότερων" προς το περιβάλλον. Τα υφαλοχρώματα αυτά βασίστηκαν σε κράματα, ανόργανες και οργανικές ενώσεις χαλκού, που σχηματίζουν ιόντα Cu(II) με την είσοδο τους στο νερό, τα οποία είναι τοξικά σε οργανισμούς (οστρακοειδή, προνύμφες, πλήθος φυτοπλαγκτονικών οργανισμών). Ωστόσο, ορισμένα είδη φυκών παρουσιάζουν αξιοσημείωτη ανθεκτικότητα σε αυτά. Για την προστασία από αυτά τα ανθεκτικά είδη, προστίθενται στα υφαλοχρώματα οργανικές βιοκτόνες ενώσεις, ενισχυτικές της δράσης του χαλκού (antifouling booster biocides). Οι περισσότερες από αυτές είναι γνωστά φυτοφάρμακα (ζιζανιοκτόνα, μυκητοκτόνα ή βακτηριοκτόνα).

Μετά την έναρξη της χρήσης των νεότερων υφαλοχρωμάτων (1993), δημοσιεύθηκε πλήθος εργασιών που απέδειξαν την παρουσία των συνοδευτικών φυτοφαρμάκων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Το Irgarol 1051 και το Diuron είναι τα

τοξικότερα και αποδείχθηκε η συνεργιστική δράση τους με τον Cu(II). Λόγω της ισχυρής τοξικότητας των Irgarol 1051 και Diuron, πολλές χώρες απαγόρεψαν τη χρήση τους σε μικρά σκάφη αναψυχής. Στην Ελλάδα διαπιστώθηκε η παρουσία των Irgarol 1051, Dichlofluanid και Chlorothalonil στα ιζήματα και των Irgarol 1051 και Diuron και των παραγώγων τους στο νερό, στα ιζήματα και σε οργανισμούς. Εντυπωσιακό είναι το ότι σε όλα τα δείγματα θαλασσινού νερού και ιζημάτων από τις μαρίνες της Αττικής και το λιμάνι του Πειραιά ανιχνεύθηκαν Irgarol 1051 και Diuron, ενώ για πρώτη φορά διαπιστώθηκε η παρουσία του Irgarol 1051 και σε οργανισμούς (μύδια).

Λεπτομερέστερα αναλύονται παρακάτω.

7.10.2 Ενισχυτικές βιοκτόνες ουσίες των υφαλοχρωμάτων νέας γενιάς

Υπολογίζεται ότι παγκοσμίως, υπάρχουν περίπου δεκαοχτώ ενισχυτικές βιοκτόνες ουσίες που προστίθενται στα υφαλοχρώματα και οι οποίες είναι οι εξής :

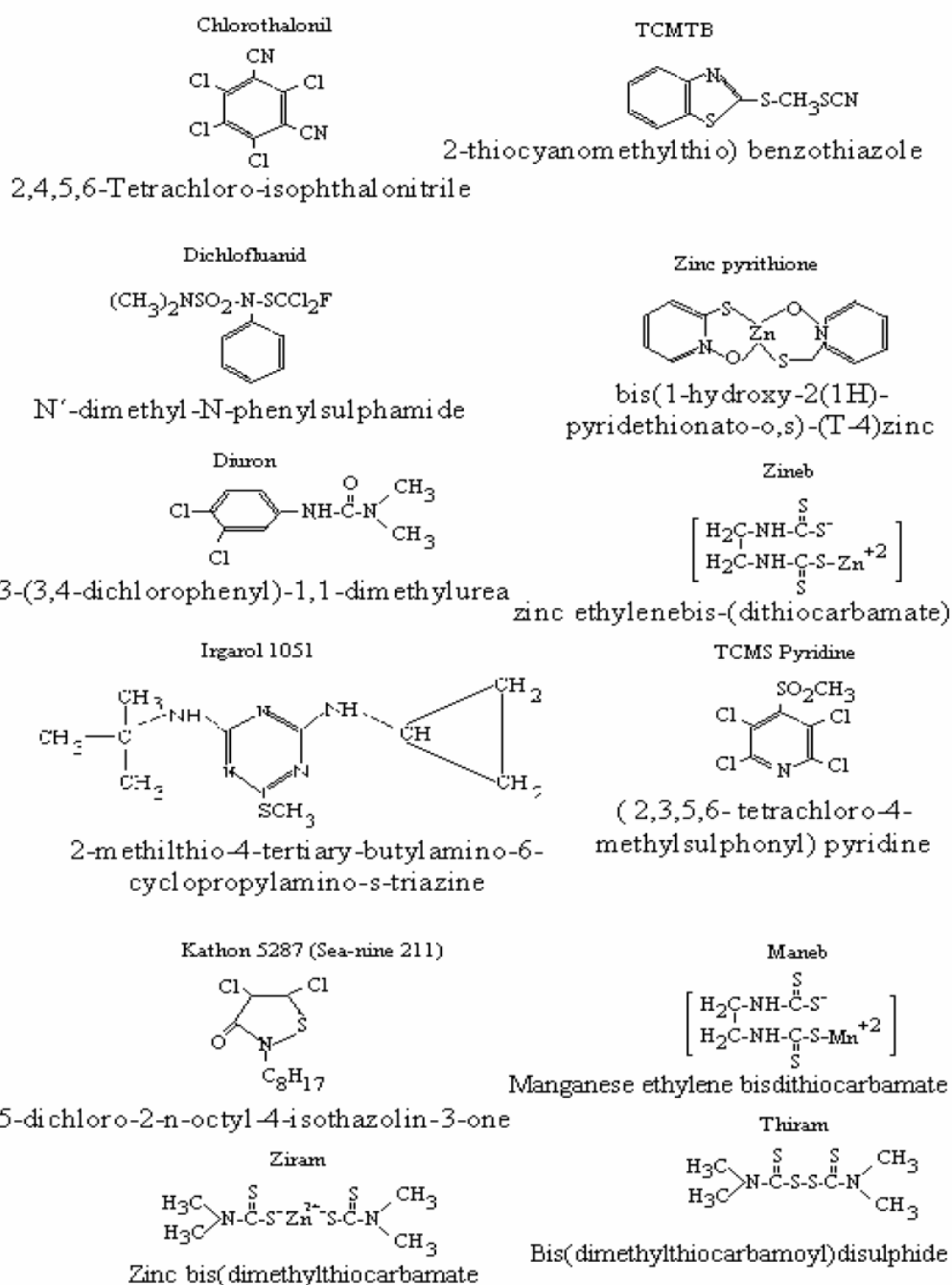
- benzmethyamide
- chlorothalonil
- copper pyrithione
- dischlofluanid
- diuron
- fluorofolpet
- Irgarol 1051
- Sea-Nine 211
- Mancozeb
- Polyphase
- Pyridine-triphenyl-borane
- TCMS (2,3,5,6-tetrachloro-4-methylsulfonyl)
- Pyridine
- TCMTB [2-(thiocyanomethylthio) benzothia-zole]
- Thiram
- Tonyfluanid
- Zinc pyrithione (ZPT)
- Ziram
- Zineb

Οι περισσότερες από αυτές είναι γνωστά φυτοφάρμακα, όπως προαναφέραμε και τα οποία χρησιμοποιούνται εδώ και χρόνια στη γεωργία. Στον **πίνακα 7.6** δίνονται άλλες χρήσεις των βιοκτόνων ουσιών ενώ στην **εικόνα 7.17** ο συντακτικός τύπος και η χημική ονομασία της κάθε ουσίας.

Στην χώρα μας, σε έρευνες που έχουν γίνει, βρέθηκαν να χρησιμοποιούνται οι ουσίες Irgarol 1051, Diuron, Dichlofluanid, Clorothalonil, Ziram και Folpet καθώς και οξειδία του χαλκού.

Ουσία	Άλλη εφαρμογή
Chlorothalonil	Γεωργία (μυκητοκτόνο), χρώματα, κόλλες
Dichlofluanid	Γεωργία (μυκητοκτόνο)
Diuron	Γεωργία (ζιζανιοκτόνο)
TCMS pyridine	Καμιά άλλη εφαρμογή
Kathon 5287	Καμιά άλλη εφαρμογή
TCMTB	Γεωργία (μυκητοκτόνο), συντηρητικό ξυλείας, βιομηχανία δερμάτων
Zinc pyriithione	Γεωργία (βακτηριοκτόνο, μυκητοκτόνο), υγρά λουσίματος (σαμπουάν) σε συγκέντρωση $\approx 1\%$
Irgarol 1051	Γεωργία (ζιζανιοκτόνο)
Zineb	Γεωργία (μυκητοκτόνο)
Ziram	Γεωργία (μυκητοκτόνο)
Maneb	Γεωργία (μυκητοκτόνο)
Thiram	Γεωργία (μυκητοκτόνο)

Πίνακας 7.6 Άλλες εφαρμογές των βιοκτόνων ουσιών. [17]



Εικόνα 7.17 Συντακτικοί τύποι και χημική ονομασία των βιοκτόνων ουσιών που χρησιμοποιούνται στα υφαλοχρώματα .

[14]

7.10.3 Πορεία των ενισχυτικών βιοκτόνων ουσιών στο περιβάλλον [12, 15, 27]

Η εξέλιξη και η συμπεριφορά οποιασδήποτε ουσίας που απελευθερώνεται στο περιβάλλον εξαρτάται από διάφορες σύνθετες διαδικασίες. Οι διαδικασίες που είναι πιο πιθανόν να επηρεάσουν την τύχη και τη συμπεριφορά των ενισχυτικών βιοκτόνων είναι η μεταφορά, η μετατροπή, η διάσπαση, η κατανομή μεταξύ φάσεων και η βιοσυσσώρευση. Η ομάδα των οργανικών ενώσεων που ονομάζονται ενισχυτικά βιοκτόνα ποικίλουν ανάλογα με τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους. Επομένως, η διαδικασία που ελέγχει την πορεία και τη συμπεριφορά κάθε ουσίας θα διαφέρει και θα οδηγήσει αναπόφευκτα σε διαφορές στην περιβαλλοντική παρουσία της. Τα ενισχυτικά βιοκτόνα είναι δυνατόν να βλάψουν είδη που δεν ήταν ο αρχικός στόχος. Παρακάτω γίνεται μια σύντομη ανάλυση των διαδικασιών από τις οποίες ενδέχεται να περάσουν οι ενισχυτικές βιοκτόνες ουσίες που περιέχονται στα υφαλοχρώματα κατά την απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον.

A. Διάχυση από την επιφάνεια των υφαλοχρωμάτων

Παρόλο που δεν υπάρχει πλήρης κατανόηση για τον κίνδυνο που μπορεί να εμφανιστεί στο υδάτινο περιβάλλον, υπάρχουν κάποια στοιχεία για τους βασικούς μηχανισμούς που ελέγχουν την εξέλιξη των υφαλοχρωμάτων στο περιβάλλον. Έτσι ένας σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τον περιβαλλοντικό κίνδυνο, είναι ο ρυθμός με τον οποίο οι ουσίες αυτές ελευθερώνονται από την επιφάνεια της βαφής. Τα βιοκτόνα που βρίσκονται στα υφαλοχρώματα διαχέονται από την επιφάνεια της βαφής με κάποιο ρυθμό. Ο ρυθμός αυτός εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του βιοκτόνου και τη χημική σύσταση της βαφής.

Πολλοί κανονιστικοί οργανισμοί, συμπεριλαμβανομένων των UK Health and SAFETY Executive (HSE) και Environmental Protection Agency (EPA), ζητούν τα στοιχεία ρυθμού διάχυσης να υπολογίζονται χρησιμοποιώντας πρωτόκολλα εργαστηριακής βάσης.

Δύο πρότυπα πρωτόκολλα χρησιμοποιούνται συχνά για τη δημιουργία των αρχείων ρυθμού διάχυσης στο περιβάλλον. Η USEPA έχει υιοθετήσει τη μέθοδο της American Society of Testing Materials (ASTM), ενώ ο Health and Safety Executive (HSE, UK) και διάφοροι άλλοι Ευρωπαϊκοί εργαστηριακοί οργανισμοί έχουν υιοθετήσει τη μέθοδο του International Standards Organization (ISO), για να ορίσουν το ρυθμό διάχυσης κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Και τα δύο συστήματα περιέχουν ένα πολυανθρακικό κύλινδρο βαμμένο με την υποψήφια βαφή. Ο κύλινδρος περιστρέφεται τυχαία σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιέχει συνθετικό θαλασσινό νερό 60 rpm και οι συγκεντρώσεις των βιοκτόνων στο νερό μετρούνται περιοδικά για τον υπολογισμό της διάχυσης σε μικρογραμμάρια των βιοκτόνων ενεργών συστατικών που απελευθερώνονται από τετραγωνικό εκατοστόμετρο της βαμμένης επιφάνειας ανά ημέρα. Η μέθοδος σχεδιάστηκε ώστε

να ελέγχεται το pH, η θερμοκρασία και η αλατότητα και να προσφέρει συγκρίσιμες εργαστηριακές αναλύσεις για διαφορετικούς συστήματα βαφής.

Αν τα συμπεράσματα από τα πειράματα για τις μετρήσεις του ρυθμού διάχυσης χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση του περιβαλλοντικού ρίσκου θα πρέπει να αντιπροσωπεύουν τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Μια μελέτη που εξέδωσε το UK HSE δείχνει ότι το πρωτόκολλο του ISO θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του ρυθμού διάχυσης για έναν αριθμό προσθετικών βιοκτόνων στα υφαλοχρώματα, όταν αυτά τα δεδομένα συγκρίνονται με αυτά που καθορίζονται από τη χρήση ενός διοχετευτικού συστήματος, σχεδιασμένο να αντιπροσωπεύει τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Ο ρυθμός διάχυσης σε πραγματικές συνθήκες είναι μικρότερος από αυτόν που καθορίζεται χρησιμοποιώντας την μέθοδο του ISO για όλα τα βιοκτόνα, εκτός των dichlofluanid και TCMS pyridine. Παρατηρήθηκε ότι οι διαφορές στην αλατότητα, τη θερμοκρασία, την ταχύτητα του σκάφους, το pH και τη συγκέντρωση των αιωρούμενων μιας συγκεκριμένης ουσίας είχε πολύ μικρή ή καθόλου επίδραση στο ρυθμό διάχυσης για όλα τα βιοκτόνα που δοκιμάστηκαν. Οι επιδράσεις σε μεγαλύτερο διαστήματος αλλαγές (3 μήνες) στη θερμοκρασία και την αλατότητα στη διάχυση του Irgarol 1051 ήταν πιο έντονη, με μια αύξηση της διάχυσης του Irgarol 1051 από 0.4 σε 2.0 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{d}^{-1}$ όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε (15-25⁰C).

B. Διάσπαση

Μετά τη διάχυσή της στο περιβάλλον, μια χημική ένωση μπορεί να υποστεί διάφορες χημικές αντιδράσεις (αβιοτική διάσπαση) ή βιοχημικές αντιδράσεις (βιοτική διάσπαση) ή συνδυασμό και των δύο. Για να μπορέσουμε να χαρακτηρίσουμε και να ποσοτικοποιήσουμε την διάχυση είναι απαραίτητο να διακρίνουμε τους διάφορους τύπους αντιδράσεων και διαδικασιών.

Αβιοτική διάσπαση

Οι πιο κοινές αβιοτικές διαδικασίες διάσπασης είναι η φωτοχημική διάσπαση, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και η υδρόλυση.

Η υδρόλυση περιλαμβάνει την προσβολή από ένα μόριο του νερού ή ένα ιόν υδροξειδίου. Η υδρόλυση είναι κοινή σε οργανικά στοιχεία με εστέρες, εποξειδία, αλκυλικά αλογονίδια, καρβαμιδικά άλατα ή οργανοφωσφορικές ομάδες.

Για να προκύψει πρωτογενής φωτοχημική διάσπαση, το φάσμα εκπομπής του ήλιου χρειάζεται να αλληλεπικαλυφθεί από το φάσμα απορρόφησης του ρυπαντή (αν και μερικά στοιχεία διασπώνται ακόμα και όταν αυτό δε συμβαίνει). Η φωτοδιάσπαση εξαρτάται από την ένταση με την οποία φτάνει το φως σε ένα υδατικό σύστημα και τη διάχυσή του μέσα σε αυτό. Εάν οι ρυπαντές φτάσουν σε βαθύτερες ζώνες των υδατικών συστημάτων ή σχετίζονται με το ίζημα, τότε θα πρέπει να είναι ανθεκτικοί στη φωτοδιάσπαση.

Βιοτική διάσπαση

Η βιοδιάσπαση από υδατικούς μικροοργανισμούς μπορεί να παίξει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των οργανικών ρυπαντών από το σύστημα. Στις στήλες του νερού που έχουν υψηλό DO και στα οξειδωτικά επιφανειακά ιζήματα, η βιοδιάσπαση γίνεται με αερόβιες διαδικασίες. Παρόλα αυτά σε ανοξικά ιζήματα, η αναερόβια βιοδιάσπαση είναι η πιο σημαντική διαδικασία. Για να ποσοτικοποιήσουμε τη βιοδιάσπαση ενός χημικού στοιχείου σε ένα υδατικό σύστημα είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν οι ρυθμοί της αναερόβιας και αερόβιας διάσπασης και να καθοριστεί η κατανομή του στοιχείου ανάμεσα στη στήλη του νερού, στην επιφάνεια του ιζήματος και στο ίζημα του πυθμένα.

Γ. Πτητικότητα

Για πολλές οργανικές ενώσεις, η πτητικότητα μπορεί να είναι μια σημαντική οδός μέσα στο περιβάλλον. Η εξάτμιση εξαρτάται από έναν αριθμό παραγόντων όπως την πίεση ατμών της ένωσης και τη διαλυτότητά της (που συνήθως υπολογίζεται από τη σταθερά του νόμου του Henry, μια ένδειξη αναλογίας ανάμεσα στον αέρα και στο νερό), καθώς και τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά της σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον. Τα στοιχεία με χαμηλή υδατική διαλυτότητα και υψηλή τάση ατμών θα έχουν μεγαλύτερη τάση να κατανέμονται σε αέρια φάση από τις ευδιάλυτες ενώσεις με χαμηλή τάση ατμών.

Δ. Βιοσυσσώρευση

Έχουν γίνει πολύ λίγες αναφορές για μελέτες σχετικά με τη βιολογική απορρόφηση και τη βιοσυσσώρευση των προσθετικών βιοκτόνων στα υφαλοχρώματα. Η βιολογική απορρόφηση του Irgarol 1051 έχει φανεί ότι συμβαίνει στα μακροφυτά γλυκών νερών με παράγοντες βιοσυγκέντρωσης (BCFs) έως και 30000, και ανάμεσα στα μακροφυτά που βρίσκονται στις μαρίνες. Αναμενόμενες τιμές συντελεστών βιοσυσσώρευσης ίσες με 75 και 22 για το diuron υποδηλώνουν ότι το στοιχείο δεν θα βιοσυσσωρευτεί σε υδατικούς μικροοργανισμούς. Η βιοσυσσώρευση του Sea-Nine 211 σε ψάρια θεωρείται ότι είναι χαμηλή (<1% του αρχικού συστατικού). Ο μεταβολισμός του Sea-Nine 211 θεωρείται συχνός, και τα παράγωγα του σχετίζονται με πρωτεΐνες. Όσον αφορά το Zineb και το Thiram, αναφέρεται ότι δεν βιοσυσσωρεύονται.

Ε. Μεταφορά

Υπάρχουν τρεις βασικές διεργασίες με τις οποίες μπορεί να μεταφερθεί μια ένωση μέσα στο υδάτινο περιβάλλον: μεταφορά με διασπορά, ιζηματοποίηση και διάχυση. Η μεταφορά με διασπορά αναφέρεται στη διασπορά και αραίωση μιας ένωσης σε έναν όγκο νερού. Η ιζηματοποίηση αναφέρεται στη μεταφορά μιας ένωσης όταν αλληλεπιδρά με το βυθό και τα αιωρούμενα σωματίδια, ενώ η διάχυση αναφέρεται στην κίνηση των μορίων από περιοχές με μεγάλη συγκέντρωση σε περιοχές με μικρή συγκέντρωση. Πολύ λίγες πληροφορίες δίνονται για τις τρεις αυτές διαδικασίες για τα προσθετικά βιοκτόνα.

ΣΤ. Κατανομή στο ίζημα και στο νερό

Η διαλυτότητα ενός ρυπαντή εκτός από το να επηρεάζει την πτητικότητά του επηρεάζει και την κατανομή του ανάμεσα στη στήλη του νερού και στο ίζημα, ενώ οι υδρόφιλες ενώσεις τείνουν να κατανέμονται και να συσσωρεύονται στο ίζημα. Το ποσοστό της συγκέντρωσης ενός στοιχείου στη στερεή φάση (Cs) προς τη συγκέντρωση ενός στοιχείου στην υγρή φάση (Cw), είναι ο συντελεστής κατανομής Kp:

$$Kp=Cs/Cw$$

Η τιμή της Kp εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του ιζήματος και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του στοιχείου. Για μια οργανική ένωση ο Kp εξαρτάται αρχικά από το κλάσμα του οργανικού άνθρακα στο ίζημα (foc) και από έναν συντελεστή κατανομής του οργανικού άνθρακα στο νερό (Koc) που προσφέρει μια καλύτερη ένδειξη της κατανομής:

$$Kp=foc*Koc$$

Παρόλα αυτά και άλλοι παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν την κατανομή όπως ο τύπος του οργανικού άνθρακα, το pH του ιζήματος και η περιεκτικότητα διαλυμένου οξυγόνου. Εκτός από την κατανομή στα υδατικά ιζήματα, οι ρυπαντές μπορούν ακόμη να κατανεμηθούν σε αιωρούμενα σωματίδια που μπορεί να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις πριν καθιζήσουν. Οι συγκεντρώσεις των ρυπαντών στη στήλη του νερού μπορούν ακόμη να επηρεαστούν από την εναιώρηση και τη διαδικασία απόθεσης, που αυξάνουν το χρόνο παραμονής και τη βιοδιαθεσιμότητα των ρυπαντών στη στήλη νερού.

Δυστυχώς υπάρχει αβεβαιότητα στη συμπεριφορά της κατανομής, κάτι που επηρεάζει την εκτίμηση της ύπαρξης των οργανοκασιτεριικών ενώσεων από υφαλοχρώματα στο νερό, στο ίζημα και στις τροφικές αλυσίδες. Μια πιθανή αιτία για αυτό είναι ότι οι οργανοκασιτεριικές ενώσεις μπορούν να βρίσκονται στο νερό είτε ως κατιονικά και/ή ως ένας αριθμός από ουδέτερα ιόντα που μπορούν να επιδείξουν διαφορετικά χαρακτηριστικά κατανομής. Οι φυσικές και οι σχετικές αναλογίες των ουδετέρων και των κατιονικών ειδών εξαρτώνται από το χημικό διάλυμα (π.χ. το pH, τον τύπο και τη συγκέντρωση των υπαρχόντων ανιόντων). Συνεπώς, για να γίνει η εκτίμηση της κατανομής των οργανομεταλλικών ενώσεων ανάμεσα στο νερό και στο ίζημα, θα πρέπει να είναι γνωστά τα υδατικά ιόντα και η κατανομή τους ανάμεσα στο νερό και στο ίζημα.

7.10.4 Τα ενισχυτικά βιοκτόνα και τα χαρακτηριστικά τους

Irgarol 1051 [18, 20, 24]

Το Irgarol 1051 είναι ένα φυτοκτόνο που χρησιμοποιείται στα υφαλοχρώματα που έχουν βάση το χαλκό, για την καταπολέμηση της προσκόλλησης των θαλάσσιων οργανισμών στα πλοία αναψυχής και στα εμπορικά. Το 1998, τα πρώτα

υφαλοχρώματα τα οποία περιείχαν Irgarol 1051 καταγράφηκε ότι χρησιμοποιήθηκαν στην Αμερική. Η παρουσία του Irgarol 1051 αναφέρθηκε το 1993 στα επιφανειακά νερά στις μαρίνες του Cote d' Azur στην Γαλλία από τον Readman et al., (1993) σε συγκεντρώσεις έως και 1700 ng l⁻¹. Από το 1993 η παρουσία του Irgarol 1051 έχει αναφερθεί σε πολλές Ευρωπαϊκές χώρες, όπως στο Ηνωμένο Βασίλειο, στην λίμνη της Γενεύης στην Ελβετία, στη Σουηδία, στη Γερμανία και στην Ολλανδία, καθώς και στην Ιαπωνία και στην Αυστραλία.

Το Irgarol 1051 ανήκει στη χημική κατηγορία των συμμετρικών τριαζινών που είναι γνωστές ως αναστολείς της φωτοσύνθεσης. Δε θεωρείται ότι διασπάται εύκολα σε φυσικά θαλάσσια νερά και έχει t_{1/2} περίπου 100 ημέρες. Η βιοδιάσπαση, η φωτοδιάσπαση και η χημική υδρόλυση του Irgarol 1051 καταλήγουν κυρίως στο 2-μεθυλθιο-4τερβουτυλαμινο-6-αμινο-τριαζίνη (GS26575/MI) ως το κύριο προϊόν διάσπασης. Το K_d είναι 3100 l kg⁻¹ και το K_{oc} (συντελεστής απορρόφησης) είναι ανάμεσα στα 25 l και 63095 l kg⁻¹ όπως έχει αναφερθεί, που σημαίνει ότι το Irgarol 1051 σχετίζεται κυρίως με τη διαλυμένη φάση.

Επειδή το Irgarol 1051 είναι φυτοφάρμακο που εμποδίζει τη φωτοσύνθεση, είναι πολύ πιο τοξικό σε φυτά από ότι σε ζώα. Για την ανάπτυξη των φυτών βρέθηκε EC₅₀ 136 ng/l. Επίσης το Irgarol 1051 έχει μια μέτρια πιθανότητα βιοσυγκέντρωσης, αλλά όπως φαίνεται είναι ταχέως εξαλείψιμη και δεν βιοσυσσωρεύεται. Η βιοδιάσπαση του Irgarol 1051 σε ανενεργά παράγωγα επέρχεται ύστερα από 25 μέρες. Το Irgarol 1051 δεν είναι μεταλλαξιογόνο και δεν προκαλεί προβλήματα στην δράση του DNA. Επίσης δεν είναι ούτε εμβρυοτοξικό, ούτε προκαλεί τερατογένεση.

Sea-Nine 211 [22]

Μόνο μια μελέτη έχει λάβει χώρα για την εμφάνιση του Sea-Nine 211. Αναφέρθηκε ότι η παρουσία του Sea-Nine 211 σε Δανέζικο λιμάνι ακολουθεί την επίχριση με υφαλοχρώματα που περιέχουν αυτό το βιοκτόνο σε δύο Δανέζικα ναυτικά πλοία. Επίσης αναφέρθηκε ότι παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση στη συγκέντρωση του Sea-Nine 211 σε συνάρτηση με την απόσταση από το πλοίο. Το εύρος των συγκεντρώσεων από 283 ng/l κοντά στο πλοίο, συχνά μειώνεται σε <5 ng/l. Σε μελέτη του Thomas et al. δεν βρέθηκε Sea-Nine 211 σε μαρίνες στην Νότια ακτή του Ηνωμένου Βασιλείου το 1988.

Το Sea-Nine 211 διασπάται συχνά σε φυσικό περιβάλλον και στο ίζημα. Η βιολογική αποδόμηση θεωρείται ότι είναι πάνω από 200 φορές πιο γρήγορη από αυτή της υδρόλυσης ή της φωτόλυσης. Η αποδόμηση περιλαμβάνει διάσπαση του δακτυλίου της ισοθιαζολόνης και επακόλουθη οξείδωση των αλκυλικών μεταβολιτών. Τα προϊόντα των αρχικών διασπάσεων είναι τα 4,5 διχλωρο-θιαζόλη και N- οκτυλοκαρδαμικό οξύ.

Το Sea-Nine 211 έχει αναφερθεί ότι έχει log K_{ow} 2,8 (συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού) και διαλυτότητα 14 mg/l. Έχει αναφερθεί ότι έχει K_d 625 l/kg (λόγος της μάζας που προσροφάται προς τη μάζα σε διάλυμα προσρόφησης) σε

υδατικά ιζήματα, όμως παρόλα αυτά το Sea-Nine 211 έχει βρεθεί ότι σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς με το ίζημα, που είναι ουσιαστικά μη αντιστρέψιμοι.

TCMTB [16]

Λίγες μελέτες έχουν γίνει που προσδιορίζουν την ύπαρξη του TCMTB λόγω της χρήσης του στα υφαλοχρώματα. Ο Thomas (1998) αναφέρει ότι δεν βρέθηκε TCMTB στις μαρίνες Ηνωμένου Βασιλείου, ενώ οι Ferrer και Barcelo (1999) έβγαλαν το ίδιο συμπέρασμα για τις Μεσογειακές Μαρίνες.

Το TCMTB θεωρείται απίθανο να είναι επίμονο στο περιβάλλον. Εργαστηριακά πειράματα έδειξαν ότι το TCMTB συχνά διασπάται σε 2-μερκαπτομπενζοθιαζόλη (MBT) και σε 2-(μεθύλιο)μπενζοθιαζόλη (MTBT). Αυτό προφανώς προκύπτει από την υδρόλυση που ακολουθεί τη βιολογική μεθυλίωση. Η ημιζωή του TCMTB σε φυσικά θαλάσσια νερά έχει αναφερθεί ότι είναι 740 h. Το TCMTB διασπάται εύκολα (<0.5 h) με φωτόλυση.

Μια μελέτη για τον προσδιορισμό του διαμερισμού του TCMTB απέτυχε να καθορίσει κάποιον συντελεστή αφού το TCMTB διασπάται ολοκληρωτικά σε MTBT. Υπολογίστηκε ότι το $\log K_{oc}$ είναι 2.74 και το K_d είναι 27 l/kg για το ίζημα που περιέχει 5% οργανικό άνθρακα.

Dichlofluanid, Chlorothalonil, TCMS, Pyridine και Copper/zinc Pyrithione [16, 21, 25]

Όλες οι μελέτες που έχουν γίνει για να προσδιορίσουν την παρουσία των Dichlofluanid, Chlorothalonil, TCMS (2,3,5,6-τετραχλωρο-4-μεθυλοσουλφονίλιο), Pyridine και Copper/zinc Pyrithione (CPT/ZPT) στο υδάτινο περιβάλλον λόγω της χρήσης τους ως προσθετικά βιοκτόνα στα υφαλοχρώματα, έχουν αποτύχει να επιδείξουν την παρουσία τους. Κάποιες μελέτες που έγιναν για να εντοπίσουν συγκεντρώσεις των Dichlofluanid, Chlorothalonil, TCMS, Pyridine και ZPT σε μαρίνες του Ηνωμένου Βασιλείου βρήκαν τις συγκεντρώσεις των βιοκτόνων κάτω από τα όρια ανίχνευσης για τις υπάρχουσες μεθόδους (<5 ng/l)

Το ZPT συχνά διασπάται σε φυσικά θαλάσσια νερά σε χρόνο $t_{1/2}$ <24 h. Το ZPT φωτολύεται πολύ γρήγορα ($t_{1/2}$ < 1h) ενώ, αντιθέτως το εύρος της ημιζωής της υδρόλυσης είναι 96-120 d. Και οι αερόβιες και οι αναερόβιες διασπάσεις εμφανίζονται να γίνονται πολύ γρήγορα ($t_{1/2}$ < 2h). Το αρχικό προϊόν της διάσπασης του ZPT έχει αναφερθεί ότι είναι το 2-πυριδίνη σουλφονικό οξύ με Zn^{2+} το οποίο ελευθερώνεται σε υδατική φάση.

Μόνο μια μελέτη έχει γίνει για τη διάσπαση του Dichlofluanid. Σε φυσικά νερά στους 25° C, η διάσπαση ολοκληρώθηκε ύστερα από 72h και υπολογίστηκε ότι $t_{1/2}$ ήταν 18h. Για το Chlorothalonil βρέθηκε ότι η ημιζωή της διάσπασης είναι μεταξύ 4 και 150h σε φυσικά νερά.

Για το Diclofluanid δεν βρέθηκαν στοιχεία για την κατανομή του αλλά το ZPT θεωρείται ότι συνδέεται ισχυρά με το ίζημα. Παρόλα ταύτα, λόγω του σύντομου $t_{1/2}$ η επίδραση της κατανομής στην εξέλιξη του ZPT θεωρείται ασήμαντη. Όσον αφορά την Clorothalonil η προσρόφηση στο ίζημα θεωρείται ότι είναι μια σημαντική πορεία για την μεταφορά από τη διαλυμένη φάση. Όταν ενώνεται με το ίζημα η Clorothalonil θεωρείται ότι βιοδιασπάται.

Zineb και Mancozeb [26]

Είναι γνωστό ότι το Zineb διασπάται γρήγορα, μέσω της υδρόλυσης σε 5,6-dihydro-3H-imidazo(2,1-c)-1,2,4-dithiazole-3-thione (DIDT), ethylene diisothiocyanate (EDI) και ethylenethiourea (ETU). Η $t_{1/2}$ αναφέρεται ότι είναι 96h σε pH=10 και θερμοκρασία 20°C. Το Mancozeb θεωρείται ότι έχει παρόμοιο ρυθμό διάσπασης με το Zineb.

Αναφέρεται ότι το Zineb απορροφάται γρήγορα από το ίζημα οδηγώντας το έτσι σε ταχύτερους ρυθμούς διάσπασης.

Thiram [23]

Έχει αναφερθεί ότι το Thiram διασπάται γρήγορα μέσω υδρόλυσης και φωτοδιάσπασης ειδικά κάτω από όξινες συνθήκες. Οι ακριβείς συνθήκες δεν αναφέρονται.

Diuron [28]

A. Φυσικοχημικές ιδιότητες

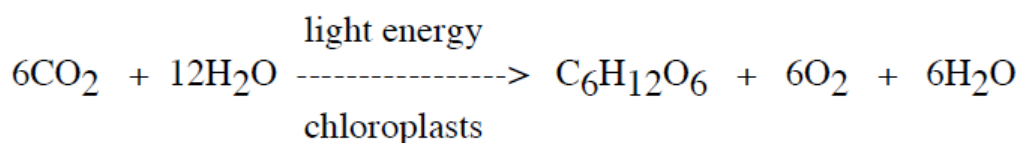
Το diuron είναι ένα φαινύλιο ζιζανιοκτόνο, το οποίο χρησιμοποιείται από το 1950 και η χρήση του σχετίζεται κυρίως με τον έλεγχο των ζιζανίων σε μη αγροτικές εφαρμογές. Ανήκει στην κατηγορία των υποκατεστημένων ουριών οι οποίες προκύπτουν από την αντικατάσταση των υδρογόνων της ουρίας από διάφορους υποκαταστάτες. Στον πίνακα 7.7 δίδονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του diuron.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΤΙΜΗ	ΑΝΑΦΟΡΑ
▪ Μοριακός τύπος	C ₉ H ₁₀ N ₂ OCl ₂	USEPA,1991
▪ Μοριακό Βάρος	233,10	USEPA,1991
▪ CAS Registry No	330-54-1	USEPA,1991
▪ Σημείο Τήξεως	158-159 °C	USEPA,1991
▪ Διαλυτότητα στο νερό (25 °C)	42 mg/l	USEPA,1991
▪ Log Kow (25 °C)	2,85	USEPA,1991
▪ Τάση Ατμών (50 °C)	3,1x10 ⁻⁶ mmHg	Tomlin (ed),1997

Πίνακας 9.7 Φυσικοχημικές ιδιότητες του diuron

<http://www.scielo.br>

Το diuron αναστέλλει τη φωτοσύνθεση, όπως όλα τα παράγωγα της ουρίας. Συγκεκριμένα δρά αναστέλλοντας την αντίδραση Hill της φωτοσύνθεσης.

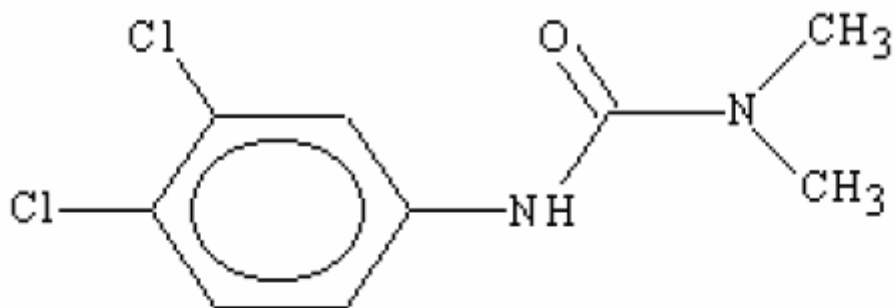


<http://www.easternct.edu/~adams/Resources/Lab4%20Hill%20Rx.pdf>

Χρησιμοποιείται σαν επιλεκτικό ζιζανιοκτόνο σε αρκετά είδη καλλιεργειών. Εκτός από τη γεωργία όμως, το diuron χρησιμοποιείται ως ενισχυτική βιοκτόνος ουσία στα υφαλοχρώματα νέας γενιάς.

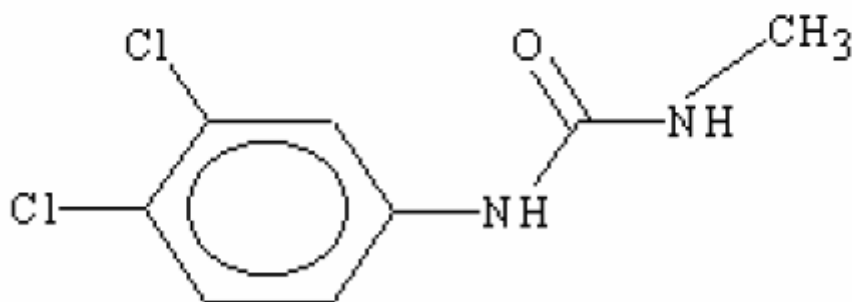
B. Διάσπαση

Το diuron διασπάται κατά την παρακάτω σειρά κυρίως στις ουσίες 3-(3,4-διχλωροφαινυλ)-1-μεθυλουρία (DCPMU), 3-(3,4-διχλωροφαινυλ) ουρία (DCPU) και 3,4-διχλωροανιλίνη (DCA). Επίσης, σύμφωνα με τους Ellis και Chamber (1982) όταν εκτελεί αναερόβιες διασπάσεις στο ίζημα σχηματίζει 1-(3-χλωροφαινυλ)-3-1-διμεθυλουρία. Οι Callow και Willingham (1996) μελέτησαν την εξαφάνιση ορισμένων ενισχυτικών βιοκτόνων ουσιών, ανάμεσά τους και το diuron, σε φυσικά θαλάσσια ύδατα στα οποία υπήρχε το διάτομο *Ampthora coffeaeformis*. Στην ίδια μελέτη βρέθηκε ότι το diuron δε διασπώταν εύκολα, ακόμη και μετά από 8 εβδομάδες.



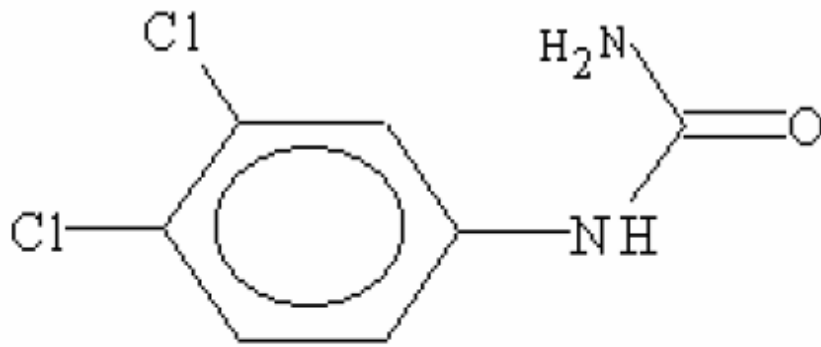
Diuron

[1-(3,4 dichlorophenyl) 3,3 dimethyl urea]



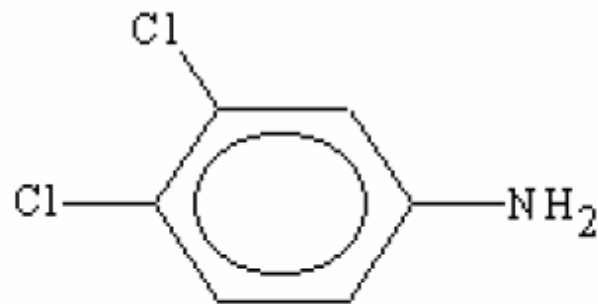
DCPMU

[1-(3,4 dichlorophenyl)-3 methyl urea]



DCPU

[1-(3,4 dichlorophenyl) urea]



DCA

(3,4 dichloroaniline)

Εικόνα 7.18 Συντακτικοί τύποι και χημική ουσία του diuron και των παραγώγων του.
<http://en.wikipedia.org>

Γ. Κατανομή στο νερό και στο ίζημα

Το diuron είναι μια σχετικά υδατοδιαλυτή ουσία με διαλυτότητα 42 mg/l στους 25 °C. Έτσι, βρίσκεται κυρίως στη διαλυτή φάση και πολύ δύσκολα προσροφάται από το ίζημα. Παρόλα αυτά οι Thomas et al., (2000) αναφέρουν την παρουσία του diuron σε δείγματα θαλάσσιου ιζήματος που λήφθηκε από κλειστή μαρίνα στο Ηνωμένο Βασίλειο, σε συγκέντρωση 1420 ng/l όμως αυτό πιστεύεται ότι οφείλεται στην παρουσία υφαλοχρώματος στο δείγμα. Γενικά τα δεδομένα για την ύπαρξη του diuron στο ίζημα λόγω της χρήσης του στα υφαλοχρώματα είναι ελάχιστα.

Δ. Τοξικότητα

Το diuron δεν ερεθίζει τα μάτια και προκαλεί ελαφρό ερεθισμό στο δέρμα. Επειδή αναστέλλει τη φωτοσύνθεση είναι πιο τοξικό στους φυτικούς απ' ότι στους ζωικούς οργανισμούς. Το diuron είναι ελαφρά τοξικό στα πουλιά και στα θηλαστικά, μέτρια τοξικό για τα ψάρια και υψηλά τοξικό για τα ασπόνδυλα. Έχει βρεθεί EC₅₀ (ημιμέγιστη αποτελεσματική συγκέντρωση) για το μικροφύκος *Selenastrum capricornutum* ίση με 0.045± 0.0079 mg/l και για τη *Daphnia magna*, είδος ζωοπλακτού, ίση με 8.6± 1.3 mg/l. Στον **πίνακα 7.8** παρουσιάζεται η τοξικότητα του diuron σε σε διάφορους οργανισμούς.

Οργανισμός	Δείκτης Τοξικότητας	Έκθεση (hr)	Συγκέντρωση
Rat	Oral LD ₅₀	-	>2000 mg/Kg
Rat	Dermal LD ₅₀	-	>2000 mg/Kg
Birds	LC ₅₀	-	1730->5000 mg/l
Fish	LC ₅₀	48	4,3-4,2 mg/l
Invertebrate	LC ₅₀	48	1-2,5 mg/l

Πίνακας 7.8 Τοξικότητα του diuron σε διάφορους οργανισμούς
[14]

DCA [19]

A. Φυσικοχημικές ιδιότητες

Η DCA είναι προϊόν υδρόλυσης αλλά χρησιμοποιείται και στην παραγωγή ορισμένων ζιζανιοκτόνων όπως του diuron, του linuron και του propanil. Στον **πίνακα 7.9** δίνονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες της DCA.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΤΙΜΗ	ΑΝΑΦΟΡΑ
▪ Μοριακός τύπος	C ₆ H ₅ Cl ₂ N	
▪ Μοριακό Βάρος	162.02	
▪ CAS Registry No	95-76-4	
▪ Σημείο Τήξεως	72 °C	Richardson,1993
▪ Διαλυτότητα στο νερό (25 °C)	92 mg/l	Crossland,1986
▪ Log Kow (25 °C)	2,69	Leo A. and Hansch,1971
▪ Τάση Ατμών (50 °C)	6,32x10 ⁻³ mmHg	Daubert and Danner,1991

Πίνακας 7.9 Φυσικοχημικές ιδιότητες της DCA

http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/risk_assessment/REPORT/34dichloroaniline_DCAreport048.pdf

B. Διάσπαση

Στα υδατικά διαλύματα η DCA υπόκειται σε βιοτική διάσπαση πολύ αργά. Η βιοδιάσπαση προχωρά πιο γρήγορα στα υδατικά ιζήματα όπου συντελείται και το μεγαλύτερο μέρος της μικροβιακής δραστηριότητας. Στα φυσικά υδατικά περιβάλλοντα ο κυριότερος τρόπος με τον οποίο έχουμε απώλειες της DCA είναι ο φωτομετασχηματισμός της ουσίας, με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας, κάτι όμως που δε συμβαίνει συνήθως σε συνθήκες εργαστηρίου.

Γ. Κατανομή στο νερό και στο ίζημα

Η DCA είναι αρκετά πιο υδατοδιαλυτή από το diuron, με Log K_{ow} 2.69 στους 25° C και διαλυτοτητα 92 mg/l στο νερό στους 25° C. Έτσι λοιπόν μόνο πολύ μικρές ποσότητες της DCA προσροφώνται στα ιζήματα.

Δ. Τοξικότητα

Σε πειράματα που έχουν γίνει, η οξεία τοξικότητα της DCA ήταν σχετικά χαμηλή σε σχέση με τη χρόνια τοξικότητα. Τα παρακάτω ζώα ήταν σχετικά ανεκτικότερα στη DCA σε τεστ οξείας τοξικότητας με κριτήριο το θάνατο: το σκουλήκι *Ophryotrocha diadema*, τα είδη ζωοπλαγκτού *Artemia salina*, *Palaemonetes varians* και *Crangon crangon* και τα ψάρια *Roecilia reticulata* και *Gobius microps*, με LC₅₀ (θανατηφόρα συγκέντρωση) να κυμαίνεται μεταξύ 2 και 20 mg/l. Οι ζωοπλαγκτονικοί οργανισμοί *Daphnia magna* και *Chaetogammarus marinus* και το ψάρι *Pleuronectes platessa* ήταν πιο επιρρεπή, με LC₅₀ που κυμαίνονταν μεταξύ 0,1 και 1 mg/l. Υποθανάτιες δόσεις παρατηρήθηκαν σε εύρος συγκεντρώσεων 0,01-1 mg/l. Το πιο ευαίσθητο κριτήριο ήταν η αναπαραγωγή των *Ophryotrocha diadema* και *Daphnia magna* με EC₅₀ 0,01 mg/l. Οι τιμές της EC₅₀ για τα μονοκύτταρα άλγη κυμαίνονταν μεταξύ 0,5 και 3,5 mg/l.

Βιβλιογραφία

1. Π.Α. Καρύδης: “Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου”, Αθήνα 2002
2. Δ.Κ. Υφαντής: «Υλικά: Διάβρωση και Προστασία», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2003
3. Ichiro Suzuki: «Corrosion-Resistant Coatings Technology», New York, Marcel Dekker, 1989
4. Ν. Κουλουμπή: “Διάβρωση και προστασία”, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1994
5. Charles G. Munger, Louis D. Vincent: «Corrosion Protection by Protective Coatings», National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1999
6. <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl>
7. Claisse D. and Alzieu Cl.: «Copper Contamination as a Result of Antifouling Paint Regulations», Mar. Pollut. Bull., 1993
8. www.yachtpaint.com
9. Λέκκας Δ. και Πλωμαρίτης Θ.: «Επιπτώσεις Δύο Τύπων Υφαλοχρωμάτων σε Συστήματα Εργαστηριακών Μικροκαλλιιεργειών και Μικροκόσμων», Πτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη, 1998
10. chem.uoa.gr
11. Φυτιανός Κ.: «Η Ρύπανση των Θαλασσών», University Studio Press, Θεσσαλονίκη 1996
12. Voulvoulis, M.D. Scrimshaw and J.N. Lester: «Biocides from Antifouling Paints in the Aquatic environment», 1999
13. <http://eur-lex.europa.eu>
14. Γατίδου Γ: «Ανάπτυξη μεθόδων προσδιορισμού βιοκτόνων ουσιών των υφαλοχρωμάτων, μελέτη της τοξικότητάς τους και ανίχνευσή τους στο περιβάλλον», Διδακτορική Διατριβή, Παν. Αιγαίου, Μυτιλήνη, 2005
15. Thomas KV, Blake S, Weldock M: «Antifouling paint booster biocide contamination in UK marine sediments», Mar. Pollut. Bull. , 2000
16. Thomas KV, Fileman TW, Readman J., Waldock MJ: «Antifouling paint booster biocides in the UK coastal environment and potential risks of biological effects», Mar. Pollut Bull., 2001
17. Albanis T. A., Readman J. W., Hattum B.van., Barcelo D., Riemann B., Blank H., Gustarson K., Tronczynski J., Jacobson A.: «Assesment of Antifouling Agents in coastal Enviroments», ACE, 2002
18. Biseli S., Bester K. Huhnerfuss H., Fent K.: «Concentration of the Irgarol 1051 and the organotins in water sediments of German North Baltic Sea marinas», Mar. Pollut. Bull., 2000
19. Callow M.E. and Willingham: «Degradation of antifouling biocides, Biofouling», G.L., 1996

20. Dahl B., Blank. H.: « Toxic effects of the antifouling agent Irgarol 1051 on periphyton communities in coastal water microcosms», Mar. Pollut. Bull., 1996
21. Turley PA, Fenn RJ, Figura PM, Ritter JC: «Pyriothiones as antifoulants: environmental chemistry and risk assessment», Biofouling, 2000
22. Willingham & Jacobson: «Sea-nine antifoulant: an environmentally acceptable alternative to organotin antifoulants», USA, 1996
23. Kenaga: «Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals», USA, 1980
24. I. Tolosa et al.: “Contamination of Mediterranean (Côte d'Azur) coastal waters by organotins and irgarol 1051 used in antifouling paints”, Monaco, 1996
25. Brownlee et al.: «Aquatic environmental chemistry of 2-(thiocyanomethylthio) benzothiazole and related benzothiazoles», USA, 1992
26. Hunter & Evans: « Degradation of the biocide Zineb in marine culture medium», UK, 1991
27. N.O.Crossland: «A review of the fate and toxicity of 3,4-dichloroaniline in aquatic environments», UK, 1990
28. Γατίδου Γ.: «Μελέτη του φαινομένου της προσρόφησης στα συστατικά των υφαλοχρωμάτων Irgalor 1051 και diuron και ανίχνευση τους στο θαλάσσιο περιβάλλον», Πρόταση διδακτορικής διατριβής, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη, 2001
29. Marine Information Services: «Εφαρμογή κοινοτικού Κανονισμού 782/2003 για τα υφαλοχρώματα», 2007

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κυριότερα συμπεράσματα που μπορούμε να εξάγουμε είναι τα εξής:

1. Η σημαντικότερη ιδιότητα των χρωμάτων είναι η πρόσφυση διότι η καλή συνάφεια βαφής-μετάλλου εξασφαλίζει αντοχή στην αποφλοίωση. Εν τούτοις, εξαιρετική πρόσφυση επιτυγχάνεται με την αρχική εφαρμογή ενός στρώματος ειδικού τύπου ασταριού το οποίο δρα επίσης και αντιδιαβρωτικά κυρίως στα μέταλλα π.χ. με τη χρήση ειδικών πιγμέντων, ενώ μερικές φορές σκοπός του είναι να εμποδίζει και την προσρόφηση από επιφάνεια που έχει πόρους.
2. Η κατάλληλη προετοιμασία μιας μεταλλικής επιφάνειας, είναι εξαιρετικής σπουδαιότητας για την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής της εγκατάστασης που πρόκειται να βαφεί. Όπως είδαμε υπάρχουν πάρα πολλές μέθοδοι προετοιμασίας της επιφάνειας, με σημαντικότερη και πιο διαδεδομένη στη ναυπηγοεπισκευαστική ζώνη τον καθαρισμό με ψηγματοβολή, η οποία όμως προϋποθέτει να έχει απολιπανθεί η επιφάνεια και να έχει απομακρυνθεί η καλαμίνα. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι χρησιμοποιείται ευρέως και ο καθαρισμός με υδροβολή σε εργασίες συντήρησης της γάστρας των πλοίων προκειμένου να αποφευχθεί η ρύπανση της. Μετά από την καλή προετοιμασία της επιφάνειας, ακολουθεί η βαφή της, με πιο διαδεδομένη μέθοδο για τα πλοία τη βαφή με εκνέφωση γιατί είναι ταχύτερη από τις άλλες μεθόδους και επιτρέπει σε μεγάλες επιφάνειες να καλύπτονται γρήγορα και ομοιόμορφα.
3. Για να εμποδίσουμε άμεσα την καθοδική ή την ανοδική αντίδραση και έμμεσα τη διάβρωση, είναι αναγκαίο να εμποδίσουμε τη ροή του ρεύματος. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε παύοντας κατά κάποιο τρόπο την ανοδική ή καθοδική αντίδραση όπως αναφέραμε, είτε εισάγοντας κάποια μεγάλη αντίσταση στον ηλεκτρολυτικό δρόμο του ρεύματος διάβρωσης.
4. Η πλειοψηφία των αστοχιών των χρωμάτων που επικαλύπτουν μεταλλικές επιφάνειες οφείλεται αναμφίβολα σε ελλιπή προετοιμασία της επιφάνειας. Αξίζει να τονιστεί ότι αποτελεί βασική αρχή η εφαρμογή ενός πρόσθετου στρώματος χρώμα, πάνω στις επιφάνειες, στις οποίες το ήδη υπάρχον χρώμα έχει εμφανίσει σημάδια αστοχίας. Με αυτόν τον τρόπο προφυλάσσουμε το μέταλλο από περεταίρω διάβρωση.
5. Ο μεγάλος χρόνος ξήρανσης είναι μεγάλο μειονέκτημα για τα υφαλοχρώματα ειδικά όταν πρόκειται για πλοία που υπόκεινται σε επισκευές μεταξύ των διαδοχικών ταξιδιών τους. καθώς τα πλοία αυτά δεν κερδίζουν τίποτε όταν δεν ταξιδεύουν. Τα υφαλοχρώματα που θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν καθίσταται απαραίτητο να εμφανίζουν αντοχή σε αλκαλικές συνθήκες καθώς και υψηλή ηλεκτρική αντίσταση, για να εμποδίζουν τη ροή των ρευμάτων διάβρωσης μεταξύ του μετάλλου και του νερού. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα υφαλοχρώματα περιέχουν βιοκτόνες ουσίες με αποτέλεσμα να καταστέλλουν την ανάπτυξη των θαλάσσιων οργανισμών στο μέταλλο οι οποίες πρέπει να είναι και φιλικές προς το περιβάλλον. Από αυτές το Irgarol 1051 και το diuron είναι τα πιο συνηθισμένα και για τα οποία έχουν γίνει και οι περισσότερες έρευνες.

Εν κατακλείδι, η παρούσα διπλωματική εργασία μας βοήθησε να κατανοήσουμε τη χρήση και τη μεγάλη σημασία των οργανικών επικαλύψεων, κυρίως στη ναυπηγοεπισκευαστική βιομηχανία, και πως αυτές προστατεύουν τις χαλύβδινες κατασκευές από τη διάβρωση.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	1
Εισαγωγή.....	2
Περίληψη.....	3

Κεφάλαιο 1^ο: Διάβρωση

Ενότητα 1.1 Ορισμός της διάβρωσης.....	6
Ενότητα 1.2 Σημασία- Οικονομικές Επιπτώσεις.....	6
Ενότητα 1.3 Ιστορική Αναδρομή.....	9
Ενότητα 1.4 Συνθήκες Εμφάνισης της Διάβρωσης.....	13
Ενότητα 1.5 Δράσεις που γίνονται κατά την Διάβρωση.....	13
Ενότητα 1.6 Είδη Διάβρωσης.....	15
1.6.1 Είδη διάβρωσης ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν.....	15
1.6.2 Είδη διάβρωσης ανάλογα με την μορφή εμφάνισης.....	20
1.6.3 Είδη διάβρωσης ανάλογα με το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος.....	31
Ενότητα 1.7 Διαβρωτικές Συνθήκες.....	32
Ενότητα 1.8 Είδη Διαβρωτικού Περιβάλλοντος.....	36
Ενότητα 1.9 Θερμοδυναμική της διάβρωσης.....	40
1.9.1 Γενικά.....	40
1.9.2 Γαλβανικά Στοιχεία.....	40
1.9.3 Ηλεκτροχημικές δράσεις σε γαλβανικό στοιχείο.....	42
Ενότητα 1.10 Κινητική της διάβρωσης.....	44
1.10.1 Γενικά.....	44
1.10.2 Κινητική εξέταση της διάβρωσης.....	45
Βιβλιογραφία.....	49

Κεφάλαιο 2^ο: Τρόποι Προστασίας από την Διάβρωση

Ενότητα 2.1 Γενικά.....	50
Ενότητα 2.2 Καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης (E_{δ}).....	52
2.2.1 Έμμεσες Μέθοδοι.....	52
2.2.2 Άμεσες Μέθοδοι.....	59
Ενότητα 2.3 Καταπολέμηση του ρεύματος διάβρωσης ή αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης.....	66
2.3.1 Επιφανειακές μεταβολές – φωσφάτωση.....	67
2.3.2 Επίστρωση με αντιδιαβρωτικά χρώματα.....	69
2.3.3 Επίστρωση με καλυπτικές ουσίες που δρουν σαν φράγμα.....	70
2.3.4 Χρήση επιβραδυντών ή αναστολέων.....	72
Ενότητα 2.3 Σύνθετες Μέθοδοι.....	73
Βιβλιογραφία.....	74

Κεφάλαιο 3^ο: Κατάταξη και σύνθεση των αντιδιαβρωτικών

Χρωμάτων- Βερνικιών

Ενότητα 3.1 Γενικά.....	75
Ενότητα 3.2 Κατάταξη ανάλογα με τις μεθόδους ξήρανσης.....	75
Ενότητα 3.3 Κατάταξη ανάλογα με τη σειρά εφαρμογής τους. στην προς κάλυψη επιφάνεια.....	77
Ενότητα 3.4 Τα συστατικά των χρωμάτων.....	80
Ενότητα 3.5 Ιδιότητες επιστρωμάτων.....	81
Ενότητα 3.6 Βασικές Αρχές Σύνθεσης Χρωμάτων.....	82
Ενότητα 3.7 Συνδετικό μέσο η φορέας.....	84
3.7.1 Ξηραίνόμενα έλαια(Επεξεργασμένα και ανεπεξέργαστα).....	88
3.7.2 Βερνίκια ελαίου.....	88
3.7.3 Αλκυδικές ρητίνες.....	89
3.7.4 Αμινορητίνες.....	91
3.7.5 Οι εποξειδικές ρητίνες.....	92
3.7.6 Πολυουρεθάνες.....	92
3.7.7 Βινυλικές Ρητίνες.....	99
3.7.8 Παράγωγα του φυσικού και τεχνητού καουτσούκ.....	100
3.7.8.1 Κυκλοκαουτσούκ.....	101
3.7.8.2 Χλωριωμένο καουτσούκ.....	102
3.7.8.3 Χλωριωμένα πολυμερή με χαρακτηριστικά χλωριωμένου καουτσούκ.....	105
3.7.8.4 Χλωριούχο συνθετικό καουτσούκ.....	105
3.7.9 Νιτροκυτταρίνη.....	106
3.7.10 Τροποποιημένοι φορείς	106
Ενότητα 3.8 Διαλύτες.....	107
3.8.1 Γενικά.....	107
3.8.2 Χημική φύση των διαλυτών.....	107
3.8.3 Ιδιότητες των διαλυτών.....	108
3.8.3.1 Ικανότητα διάλυσης.....	108
3.8.3.2 Ταχύτητα εξάτμισης και περιοχή θερμοκρασιών βρασμού.....	111
3.8.3.3 Λοιπές ιδιότητες των διαλυτών.....	112
3.8.3.4 Πλαστικοποιητές.....	112
Ενότητα 3.9 Χρωστικές ύλες – πιγμέντα.....	113
3.9.1 Κατάταξη των πιγμένων.....	113
3.9.2 Φυσικές ιδιότητες των πιγμένων.....	115
Ενότητα 3.10 Πρόσθετα χρωμάτων – βερνικιών.....	119
Βιβλιογραφία	121

Κεφάλαιο 4^ο: Προετοιμασία της χαλύβδινης επιφάνειας και μέθοδοι

βαφής και επικάλυψης με αντιδιαβρωτικά χρώματα

Ενότητα 4.1 Σημασία του καθαρισμού των επιφανειών.....	122
Ενότητα 4.2 Γενικά για την προετοιμασία της επιφάνειας.....	122
Ενότητα 4.3 Απολίπανση (<i>degreasing</i>).....	124
Ενότητα 4.4 Απομάκρυνση του στρώματος οξειδίων ή της καλαμίνας (<i>millscale</i>) με έκθεση στο εξωτερικό περιβάλλον.....	124
Ενότητα 4.5 Μηχανικός τρόπος προετοιμασίας (<i>mechanical cleaning</i>).....	125
4.5.1 Καθαρισμός με εργαλεία χειρός.....	125
4.5.2 Μηχανικός καθαρισμός με χρήση ηλεκτροκίνητων εργαλείων.....	126
Ενότητα 4.6 Καθαρισμός με φλόγα (<i>flame cleaning</i>).....	127
Ενότητα 4.7 Καθαρισμός με εμβάπτιση με οξέα (<i>pickling</i>).....	127
Ενότητα 4.8 Καθαρισμός με ψηγματοβολή.....	128
4.8.1 Ψηγματοβολή με χρήση ακροφυσίων (<i>nozzle blasting</i>).....	129
4.8.2 Ψηγματοβολή με χρήση φυγόκεντρου συμπιεστή (<i>impeller/ centrifugal blasting</i>).....	130
4.8.3 Ψηγματοβολή υπό κενό.....	131
4.8.4 Ψηγματοβολή κλειστού τύπου.....	132
4.8.5 Ψηγματοβολή με σφαιρίδια ψευδαργύρου (<i>zing shot blasting</i>).....	133
4.8.6 Σπογγοβολή (<i>sponge blasting</i>).....	134
4.8.7 Ψηγματοβολή με χρήση πλαστικών (<i>plastic media blasting</i>).....	136
4.8.8 Καθαρισμός με υδροβολή (<i>water blasting</i>).....	137
4.8.9 Καθαρισμός με αμμοβολή (<i>sand blasting</i>).....	138
Ενότητα 4.9 Εναλλακτικές μέθοδοι καθαρισμού και Προετοιμασίας.....	138
4.9.1 Υδροαμμοβολή.....	139
4.9.2 Υδροαμμοβολή με «κουρτίνα» νερού.....	138
4.9.3 Υδροαμμοβολή τύπου πολφού.....	141
4.9.4 Υδροαμμοβολή με έγχυση αποξεστικού.....	142
4.9.5 Ψεκασμός Ξηρού Πάγου (Παγοβολή).....	143
4.9.6 Σπασμένο γυαλί (<i>crashed glass</i>).....	144
4.9.7 Άλλες εναλλακτικές μέθοδοι καθαρισμού επιφανειών.....	145
Ενότητα 4.10 Μέθοδοι βαφής.....	145
4.10.1 Μέθοδοι με ανακύκλωση του χρώματος.....	147
4.10.2 Μέθοδοι χωρίς ανακύκλωση του χρώματος	150
4.10.3 Συνδυαστικές μέθοδοι βαφής.....	151
Βιβλιογραφία	153

Κεφάλαιο 5^ο: Μηχανισμός Προστατευτικής Δράσης των Χρωμάτων

Ενότητα 5.1 Γενικά.....	155
Ενότητα 5.2 Η Διάβρωση του Σιδήρου και του Χάλυβα.....	155
Ενότητα 5.3 Η Καθοδική Αντίδραση.....	156
5.3.1 Διάχυση του Νερού.....	157
5.3.2 Διάχυση του οξυγόνου.....	159
Ενότητα 5.4 Η Ανοδική Αντίδραση.....	160
5.4.1 Καθοδική προστασία.....	161
5.4.2 Ανοδική Παθητικοποίηση.....	162
Ενότητα 5.5 Αύξηση Ενεργού Ιονικής Αντίστασης.....	164
5.5.1 Ηλεκτρολύτες κάτω από το στρώμα χρώματος.....	165
5.5.2 Ιοντογεννητικές ομάδες στο υλικό του χρώματος.....	165
5.5.3 Νερό και ηλεκτρολύτες έξω από το στρώμα χρώματος.....	166
Βιβλιογραφία	171

Κεφάλαιο 6^ο: Αστοχία των Χρωμάτων

Ενότητα 6.1 Μορφές Αστοχίας των Χρωμάτων.....	172
Ενότητα 6.2 Αιτίες της Αστοχίας των Χρωμάτων.....	174
Ενότητα 6.3 Προκατεργασία της Επιφάνειας και Αστοχίες Χρωμάτων.....	175
Ενότητα 6.4 Επίδραση των κλιματικών συνθηκών στα στρώματα χρωμάτων.....	175
6.4.1 Χαμηλές θερμοκρασίες και Υγρός Καιρός.....	176
6.4.2 Απ' ευθείας έκθεση σε ηλιακό φως.....	177
Ενότητα 6.5 Επίδραση Βιομηχανικών Ατμοσφαιρών.....	178
Ενότητα 6.6 Επίδραση της υγρασίας.....	178
Ενότητα 6.7 Παράγοντες που Οδηγούν σε Αστοχία των Χρωμάτων σε Βιομηχανικές Εφαρμογές.....	180
6.7.1 Αντιοξειδωτικό Περιβάλλον.....	180
6.7.2 Οξειδωτικό και Όξινο Περιβάλλον.....	180
6.7.3 Αλκαλικό Περιβάλλον.....	181
6.7.4 Διαλύματα Αλάτων.....	181
6.7.5 Θαλάσσια ατμόσφαιρα.....	182
6.7.6 Στερεά σε Διασπορά που Υποβοηθούν τη Διάβρωση.....	182
Ενότητα 6.8 Επίδρασεις των Συνθηκών Φουρνίσματος και Αποθήκευσης.....	183
Ενότητα 6.9 Επίδραση των Μεθόδων Επικάλυψης.....	184
6.9.1 Επανακάλυψη με Χρώμα.....	185
Ενότητα 6.10 Δυσκολίες στην Πρόσφυση.....	186
Βιβλιογραφία	189

Κεφάλαιο 7ο: Αντιδιαβρωτικά χρώματα για χρήση στην θάλασσα-

Υφαλοχρώματα νέας γενιάς

Ενότητα 7.1 Γενικά.....	190
Ενότητα 7.2 Προετοιμασία και προκατεργασία της επιφάνειας.....	191
Ενότητα 7.3 Επιλογή συστημάτων χρωμάτων για χρήση σε πλοία.....	193
7.3.1 Εξωτερικές επιφάνειες πάνω στην ίσαλο γραμμή.....	193
7.3.2 Εσωτερικές επιφάνειες.....	194
7.3.3 Δεξαμενές Φορτίου και Έρματος.....	194
7.3.4 Ύφαλα (Εξωτερικές επιφάνειες κάτω από την ίσαλο γραμμή).....	197
7.3.5 Ενώσεις καταπολέμησης της βιολογικής ρύπανσης των υφάλων.....	197
7.3.6 Μέθοδοι επικάλυψης.....	198
Ενότητα 7.4 Ειδικότερη αναφορά στα θαλάσσια επικαλυπτικά.....	198
7.4.1 Γενικά.....	198
7.4.2 Βασικά στοιχεία για την διάβρωση από θαλασσινό νερό.....	199
7.4.3 Θαλάσσια επικαλυπτικά.....	199
7.4.4 Προστασία για διάφορα μέρη του πλοίου.....	202
Ενότητα 7.5 Γενικά για τα Υφαλοχρώματα.....	206
Ενότητα 7.6 “Ρύπανση” των υφάλων των πλοίων.....	210
Ενότητα 7.7 Ιδιότητες και κατηγορίες των υφαλοχρωμάτων.....	212
Ενότητα 7.8 Οργανοκασιτελικές ενώσεις.....	213
7.8.1 Γενικά-Ιστορική αναδρομή.....	213
7.8.2 Η δομή των οργανοκασιτελικών ενώσεων.....	214
7.8.3 Εφαρμογές των οργανοκασιτελικών ενώσεων.....	215
7.8.4 Τοξικότητα των οργανοκασιτελικών ενώσεων.....	218
7.8.5 Ο τριβουτυλοκασιτέρος στο περιβάλλον.....	222
Ενότητα 7.9 Νομοθεσία- Κανονισμοί.....	224
Ενότητα 7.10 Υφαλοχρώματα Νέας Γενιάς.....	225
7.10.1 Γενικά.....	225
7.10.2 Ενισχυτικές βιοκτόνες ουσίες των υφαλοχρωμάτων νέας γενιάς.....	226
7.10.3 Πορεία των ενισχυτικών βιοκτόνων ουσιών στο περιβάλλον.....	229
7.10.4 Τα ενισχυτικά βιοκτόνα και τα χαρακτηριστικά τους.....	232
Βιβλιογραφία	241
ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	243
Περιεχόμενα	245