



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

«Συμπεριφορά μετάλλου χάλυβα, με επικάλυψη από οργανικό επικαλυπτικό υδατικού φορέα, φιλικού στο περιβάλλον, σε έκθεση σε επιταχυνόμενη γήρανση σε τεχνητό θαλάσσιο περιβάλλον»

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΚΟΤΣΙΝΟΝΟΣ ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ

Αθήνα, Απρίλιος 2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως σκοπό τη μελέτη της διάβρωσης χαλύβδινων δοκιμίων επικαλυμμένων με οργανική επικάλυψη σε τεχνητές συνθήκες θαλάσσιου περιβάλλοντος, καθώς και την πρόβλεψη της διάρκειας ζωής του συστήματος χάλυβα –επικάλυψης. Αναλύεται το φαινόμενο της διάβρωσης και ειδικότερα της διάβρωσης σε θαλάσσιο περιβάλλον, επεξηγούνται οι μηχανισμοί του, παραθέτονται οι διαφορετικοί τρόποι εμφάνισης του αλλά και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση του. Γίνεται επίσης μία εκτενής αναφορά στα αντιδιαβρωτικά χρώματα και στον τρόπο λειτουργίας τους.

Το κύριο περιεχόμενο της εργασίας αυτής είναι η μελέτη της προστασίας του χάλυβα, του πλέον διαδεδομένου υλικού για την κατασκευή των πλοίων τα τελευταία χρόνια, σε συνθήκες θαλάσσιου περιβάλλοντος. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού, πραγματοποιήθηκαν διάφορα πειράματα, στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών. Συγκεκριμένα χαλύβδινα δοκίμια προετοιμάστηκαν κατάλληλα για την σωστή εφαρμογή του επικαλυπτικού που χρησιμοποιήθηκε και στην συνέχεια δοκιμάστηκαν σε τεχνητές συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης, όπως είναι αυτές του λουτρού εμβάπτισης σε NaCl και της διάταξης αλατονέφωσης. Κατόπιν έγινε μέτρηση της απώλειας βάρους των συγκεκριμένων δοκιμίων για μια προσέγγιση του ρυθμού διάβρωσης. Για τον ίδιο λόγο πραγματοποιήθηκε και ηλεκτροχημική μέτρηση με την μέθοδο Tafel. Εκτός των παραπάνω, έγιναν περαιτέρω μετρήσεις όπως είναι αυτές της παχυμέτρησης, της τραχύτητας και της δοκιμής σε κρούση, για την πιο ολοκληρωμένη εικόνα της αντιδιαβρωτικής ικανότητας του επιστρώματος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την καθηγήτρια κ. Παναγιώτα Βασιλείου κάτω από την επίβλεψη της οποίας πραγματοποιήθηκε η παρούσα διπλωματική εργασία, για την πολύτιμη βοήθεια της, την υπομονή, την συνεχή υποστήριξη και την διάθεση της για συζήτηση και για γενικότερα προσφορά γνώσεων και εμπειρίας. Οφείλω επίσης θερμές ευχαριστίες σε όλο το προσωπικό του εργαστηρίου φυσικοχημείας για τις πολύτιμες συμβουλές τους και την ευγενική τους προσφορά για οποιαδήποτε βοήθεια, καθώς και όλους όσους με βοήθησαν και με στήριξαν στην εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

ABSTRACT

The purpose of this study is to examine the corrosion of steel specimens protected by organic coating in an artificially induced sea environment, as well as to predict the life span of the steel-coating system. The phenomenon of corrosion is analyzed, specifically that which occurs in sea environment, its mechanisms are explained, and both its ways of manifestation and anti-corrosion methods are cited. Moreover, extensive reference to anti-corrosive paints and its functions is being made.

The main content of this study is to research the protection of steel, the most widespread material for ship building in recent years, in sea environment. To achieve this goal several experiments were carried in the physical chemistry and applied electrochemistry labs of the department of chemical engineers. Notably steel specimens were appropriately prepared for the correct fitting of the coating used, and then were tested in artificial conditions of accelerated aging, as is this of immersion in NaCl and salt spraying in a special cabinet. Afterwards their weight loss was measured so as to approximate their corrosion rate. For this exact reason electrochemical tests with the use of tafel equations were being made. Other than the above, coating thickness, surface roughness and impact resistance tests were carried in order to have a better understanding of the anticorrosive capacity of the coating.

I would like to thank Professor Panagiwta Vasileiou - under whose supervision this study has been accomplished - for her valuable help, patience, continuous support, and cheerful disposition for conversation and offer of knowledge and experience. I also have to thank the entire staff of the physical chemistry lab for their valuable advice and kind offer for any help, as well as everyone who helped and supported me in the making of my thesis.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

1.1	Ιστορικό	1
1.2	Οικονομικές Επιπτώσεις.....	3
1.3	Ορισμός της διάβρωσης	7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ & ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΩΝ

2.1	Είδη Διάβρωσης Ανάλογα με τα Αίτια που την Προκαλούν	9
2.1.1	Ηλεκτροχημική διάβρωση.....	9
2.1.2	Χημική διάβρωση	11
2.1.3	Μηχανική (φυσική) διάβρωση.....	13
2.1.4	Βιολογική διάβρωση	13
2.2	Είδη διάβρωσης ανάλογα με την μορφή εμφάνισης	14
2.2.1	Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση.	14
2.2.2	Διάβρωση με βελονισμούς.	16
2.2.3	Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.....	18
2.2.4	Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση.....	19
2.3	Συνθήκες που επιδρούν στην Διάβρωση.....	21
2.4	Είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος.....	25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

3.1	Ηλεκτροχημεία της διάβρωσης.....	28
3.2	Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	29
3.3	Θερμοδυναμική της διάβρωσης.....	31
3.4	Κινητική της Διάβρωσης.....	36
3.4.1	Γενικά.....	36
3.4.2	Ηλεκτροχημικός μηχανισμός Wagner.....	37
3.4.3	Μηχανισμός χημικής διάλυσης.....	39
3.4.4	Μηχανισμός διάχυσης ιόντων στην εγκοπή και κατά μήκος του ενεργού δρόμου. 40	
3.4.5	Μηχανισμός της εξάχνωσης.....	42
3.4.6	Γενικά συμπεράσματα.....	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

4.1	Γενικά.....	43
-----	-------------	----

4.2	Μέθοδοι προστασίας	44
4.2.1	Καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης	44
4.2.1.1	Έμμεσες μέθοδοι :	44
4.2.1.2	Άμεσες μέθοδοι :	49
4.2.2	Καταπολέμηση του ρεύματος διάβρωσης	55
4.2.2.1	Επίστρωση με αντιδιαβρωτικά χρώματα	57
4.2.2.2	Επίστρωση με καλυπτικές ουσίες που δρουν σα φράγμα.....	59
4.2.2.3	Χρήση επιβραδυντών ή αναστολέων.....	60
4.2.3	Σύνθετες μέθοδοι	61

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

5.1	Γενικά	62
5.2	Σύσταση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων	63
5.2.1	Φορέας.....	64
5.2.2	Στερεά πιγμέντα	67
5.2.3	Πληρωτικά	68
5.3	Ιδιότητες αντιδιαβρωτικών χρωμάτων	69
5.4	Προετοιμασία της επιφάνειας	73
5.5	Μέθοδοι Εφαρμογής των Επικαλύψεων	75
5.6	Τρόπος δράσης αντιδιαβρωτικών χρωμάτων	78
5.6.1	Μόνωση.....	78
5.6.2	Παθητικοποίηση	79
5.6.3	Ελάττωση δυναμικού διάβρωσης	79
5.6.4	Ελάττωση έντασης ρεύματος.....	80
5.6.5	Συνδυασμένη δράση.....	80

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

6.1	Εισαγωγή	81
6.2	Το Θαλάσσιο Περιβάλλον.....	82
6.3	Μέθοδοι Προστασίας Πλοίων και Πλωτών Κατασκευών	83
6.3.1	Εφαρμογή Καθοδικής Προστασίας σε Πλοία	83
6.3.1.1	Συνδυαστική Δράση Επικαλυπτικών & Καθοδικής Προστασίας	85
6.3.1.2	Καθοδική Προστασία με Θυσιαζόμενες Ανόδους	85
6.3.1.3	Καθοδική Προστασία με Επιβαλλόμενο Ρεύμα.....	87
6.3.1.4	Καθοδική Προστασία Δεξαμενών Έρματος	89

6.3.1.5	Καθοδική Προστασία Εξωτερικής Επιφάνειας Γάστρας	91
6.4	Επικαλυπτικά Θαλάσσιων Κατασκευών – Υφαλοχρώματα	92
6.4.1	Αντιδιαβρωτικά Χρώματα.....	92
6.4.2	Αντιρρυπαντικά Χρώματα.....	93
6.4.3	Επικαλυπτικά για τα υπόλοιπα σημεία του πλοίου.....	94
6.5	Τρόποι εφαρμογής επικαλυπτικών στα πλοία	95
6.6	Εφαρμογή επικαλυπτικών σε διαφορετικά μέρη των πλοίων	96
6.7	Προστασία Πλωτών Κατασκευών	98
6.8	Αστοχία Επικαλυπτικών.....	100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

7.1	Γενικά	102
7.2	ΔΟΚΙΜΙΑ.....	103
7.3	Περιγραφή πειραματικών διατάξεων	105
7.3.1	Αλατονέφωση	105
7.3.2	Εμβάπτιση.....	107
7.4	Αντιδιαβρωτικό επίστρωμα	108
7.5	Ποσοστό επί τοις % κατά βάρος των στερεών του χρώματος.....	111
7.6	Μέτρηση τραχύτητας δοκιμίων	113
7.7	Παχυμέτρηση επιστρώματος	117
7.8	Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	118
7.9	Μετρήσεις διάβρωσης	123
7.9.1	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις - Μέθοδος TAFEL.....	123
7.9.2	Απώλεια βάρους δοκιμίων.....	131
7.9.2.1	Πείραμα εμβάπτισης και αλατονέφωσης σε δοκίμια χωρίς επίστρωμα 133	
7.9.2.2	Πείραμα εμβάπτισης και αλατονέφωσης σε δοκίμια με επίστρωμα	142
7.9.2.3	Γενικευμένη σύγκριση μετρήσεων στα πειράματα αλατονέφωσης και εμβάπτισης	151
7.10	Δοκιμή σε κρούση – πίπτον βάρος.....	157
7.11	Μέτρηση πρόσφυσης επιστρώματος.....	158
7.12	Υπολογισμός πυκνότητας επιστρώματος	161
	Γενικά συμπεράσματα	162
	Βιβλιογραφία.....	165

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

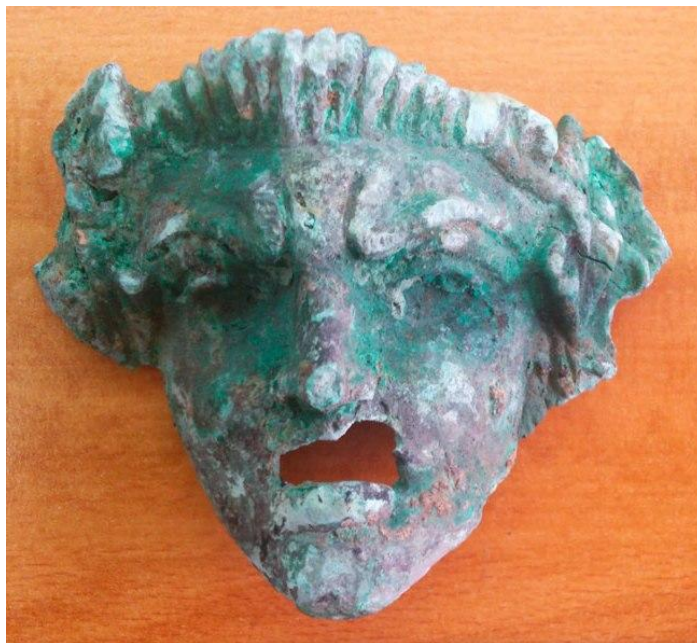
ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

1.1 Ιστορικό

Κατά τη διάρκεια της ιστορίας, η αρχή της χρήσης των μετάλλων από το ανθρώπινο είδος ήταν σίγουρα εξέχουσα σημασία για την εξέλιξη του. Η προσπάθεια για επιβίωση, έφερε την ανάπτυξη και αυτή με τη σειρά της έφερε καινούριες ανάγκες και έθεσε νέες προτεραιότητες. Τα εργαλεία και τα όπλα του ανθρώπου φτιαγμένα από υλικά άμεσης και εύκολης πρόσβασης για αυτόν, όπως το ξύλο και η πέτρα δεν μπορούσαν πια να τον εξυπηρετήσουν. Έτσι ο άνθρωπος ανακάλυψε και χρησιμοποίησε τα μέταλλα. Τα πρώτα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα ευγενή, αυτά δηλαδή που βρίσκονται σε καθαρή μορφή στη φύση (χρυσός, άργυρος, λευκόχρυσος και χαλκός). Αυτά δεν απαιτούν ιδιαίτερη προστασία, παραμένουν σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητες τους στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα. Τα μέταλλα όμως έχουν την προδιάθεση να ενώνονται με διάφορα άλλα στοιχεία. Έτσι τα περισσότερα βρίσκονται στην φύση υπό μορφή ενώσεων, που όπως αποδεικνύεται είναι πιο σταθερές.

Θα μπορούσαμε να πούμε πως η πραγματική εποχή των μετάλλων αρχίζει από την στιγμή που ο άνθρωπος κατάφερε να απομονώσει τα μέταλλα από τα μεταλλεύματα του και τους έδωσε μορφή και σχήμα. Η χρήση του σιδήρου του έδωσε την δυνατότητα κατασκευής προηγμένων εργαλείων για πολλές χρήσεις, που θα ήταν σχεδόν αδύνατο να κατασκευασθούν από πρωτογενή υλικά. Παράλληλα όμως άρχισε να αντιμετωπίζει ένα σοβαρό πρόβλημα, καθώς έβλεπε τις κατασκευές του να χάνουν με τον καιρό, την αρχική καλή τους κατάσταση.

Ήδη από την Μινωική εποχή (2000 π.Χ.) αρχίζουν οι πρώτες παρατηρήσεις του φαινομένου, που αφορούν στην απώλεια στιλπνότητας των ευρέως χρησιμοποιούμενων χάλκινων αντικειμένων. Αυτό το γεγονός, που όπως γνωρίζουμε σήμερα οφείλεται στην δημιουργία οξειδίων , υδροξειδίων ή και άλλων ενώσεων στην επιφάνεια του χαλκού, αντιμετωπιζόταν με επάλειψη των αντικειμένων με λάδι έτσι ώστε να ξαναβρούν την χαμένη τους λάμψη.



Σχ.1.1: Διάβρωση χαλκού - αρχαίο προσωπείο Σειληνού

Τον 5^ο π.Χ. αιώνα, ο Ηρόδοτος προτείνει την επικασσιτέρωση του σιδήρου για την αποτελεσματικότερη προστασία του, ενώ τον 2^ο αιώνα μ.Χ ο Πλούταρχος ύστερα από βαθειά μελέτη του φαινομένου παρατηρεί :

«αυτός γαρ υφ'εαυτού παλαιούμενος ο χαλκός αυτός καθ' αυτόν αποπνέει και μεθήισιν τον ιόν, όν η πυκνότητα συνέχουσα και παχνούσα ποιεί εμφανή διά το πλήθος»,

Ο χαλκός δηλαδή, εξατμίζεται και δημιουργεί το άνθος (δηλαδή τα οξείδια , τα προϊόντα της «εξίωσης», της διάβρωσης) και μάλιστα αυθόρμητα. Η ορθότητα, η σημασία ακόμα και έννοιες της παραπάνω φράσης θα γίνει αντιληπτά αιώνες

αργότερα όταν ο Wagner θα επαληθεύσει τον μηχανισμό θεωρητικά και πειραματικά το 1958.

Θα πρέπει να περάσει αρκετός καιρός για να ασχοληθεί ξανά ο άνθρωπος με το φαινόμενο της διάβρωσης, κι αυτό γίνεται με την ανάπτυξη της θεωρητικής ηλεκτροχημείας τον 18^ο αιώνα και την μεγάλη συνεισφορά του Faraday, που εισήγαγε μία ποσοτική σχέση μεταξύ των χημικών δράσεων και του ηλεκτρικού ρεύματος, αλλά και τις σημαντικές παρατηρήσεις των R.Austin, L.J.Thenard, Davy και A.Hall.

Σημείο σταθμός για την κατανόηση του φαινομένου της διάβρωσης αλλά και των θετικών επιστημών στο σύνολο τους, είναι έννοια του κβάντου ενέργειας την οποία εισήγαγε για πρώτη φορά ο Planck στις απαρχές του 20^{ου} αιώνα. Ο Γερμανός φυσικός πρότεινε πως, κάθε σύστημα απορροφά ή εκπέμπει ενέργεια κατά ακέραια πολλαπλάσια των κβάντων ενέργειας. Έτσι για την πραγματοποίηση ενός φαινομένου (όπως αυτό της διάβρωσης) δεν ενδιαφέρει η μορφή (θερμική, ηλεκτρική, ηλεκτρομαγνητική κλπ.) της ενέργειας που προσφέρεται, αλλά το μέγεθος του κβάντου της.

Την περίοδο 1926-1936 έχουμε την ανάπτυξη της θεωρίας της αταξίας των στερεών σωμάτων από τον Frenkel αρχικά, και στην συνέχεια από τους Wagner και Shottky, η οποία αποδεικνύεται και ερμηνεύεται πλήρως από τον Wagner το 1958. Στις μέρες μας, πλήθος επιστημόνων και με την βοήθεια της προηγμένης πια τεχνολογίας, μελετούν πολύπλευρα το φαινόμενο και συνεισφέρουν καθημερινά στην εμπλούτιση και αποσαφήνιση της εικόνας που έχουμε για την διάβρωση.

1.2 Οικονομικές Επιπτώσεις

Η διάβρωση είναι ένα καταστροφικό φαινόμενο που παρατηρείται σε όλα σχεδόν τα μέταλλα και η αποτίμηση των καταστροφών από τη διάβρωση στην εποχή μας, είναι δυστυχώς πολύ μεγάλη. Αυτό οφείλεται αφενός, στην αλματώδη ανάπτυξη της βιομηχανίας και στην ευρεία χρήση που έχουν τα μέταλλα σε κάθε τεχνητή κατασκευή που φτιάχνει ο άνθρωπος, αφετέρου στην αυξανόμενη ρύπανση της ατμόσφαιρας, του εδάφους και του νερού (θάλασσες, ποτάμια, λίμνες). Από μελέτες που έχουν γίνει στο εξωτερικό έχει διαπιστωθεί ότι το 40 % των μετάλλων και των

κραμάτων που παράγονται παγκόσμια, καταστρέφεται κάθε χρόνο από τις επιπτώσεις της διάβρωσης στις κατασκευές. Έτσι, τμήματα κατασκευών στα οποία έχουν παρατηρηθεί επίπεδα διάβρωσης πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια πρέπει να αντικατασταθούν για να μην οδηγηθούμε σε ολική καταστροφή της κατασκευής από τη διάβρωση.

Η πρόληψη λοιπόν και ο περιορισμός της είναι απαραίτητα και αποτελούν τόσο τεχνικά όσο και οικονομικά προβλήματα. Ο μηχανικός πρέπει να είναι σε θέση να προβλέψει τις δυσμενείς συνθήκες και να προλάβει την καταστροφή του υλικού, που στις περισσότερες περιπτώσεις οφείλεται στην διάβρωση. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα για την εκτίμηση του κόστους της διάβρωσης στην εθνική οικονομία είναι οι:

- Μέθοδος Uhlig, που εστιάζει στις επιπτώσεις στην παραγωγή

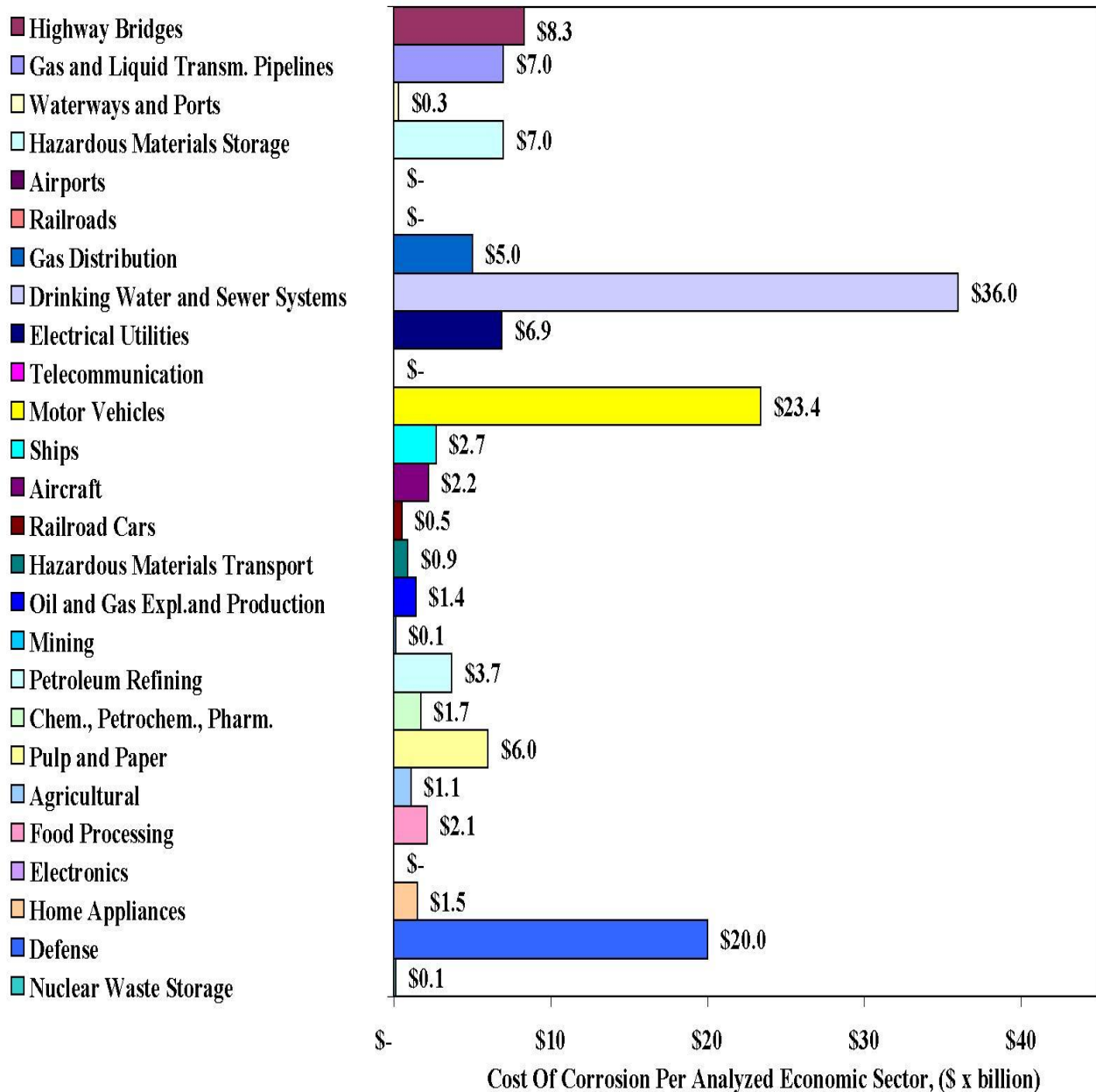
- Μέθοδος Hoar, που εξετάζει κάθε βιομηχανικό τομέα λεπτομερώς και υπολογίζει το σύνολο από τις άμεσες απώλειες και τις δαπάνες για την πρόληψη της διάβρωσης

-Μέθοδος In/Out, που συνυπολογίζει το έμμεσο κόστος της διάβρωσης και διαχωρίζει το κόστος διάβρωσης σε δύο κατηγορίες:

Το άμεσο κόστος, που αποτελείται από το κόστος σχεδιασμού, της παραγωγής και της κατασκευής (επιλογή υλικών, επίστρωμα, στεγανωτικές ουσίες, αναστολείς, καθοδική προστασία) συμπεριλαμβανομένου του κόστους εργασίας και του εξοπλισμού και το κόστος της διαχείρισης (επιθεώρηση, αποκατάσταση, επισκευή)

Το έμμεσο κόστος, που περιλαμβάνει τις απώλειες στην παραγωγικότητα λόγω των διακοπών λειτουργίας, των καθυστερήσεων, των αποτυχιών, της προσφυγής στο δικαστήριο, και των φόρων του αυξημένου κόστους διάβρωσης.

Για να κατανοήσουμε τον σημαντικό ρόλο της διάβρωσης στην οικονομία ενός κράτους, αρκεί να δούμε τα αποτελέσματα της N.A.C.E. (National Association of Corrosion Engineers) για το ετήσιο κόστος της, στις Η.Π.Α. το 1998.



Σχ.1.2: Ετήσιο κόστος διάβρωσης ανά τομέα στις Η.Π.Α για το έτος 1998

Το ετήσιο συνολικό άμεσο κόστος σύμφωνα με την εν λόγω έρευνα ανέρχεται στο ποσό των \$276 δις. ενώ το 2013 εκτιμάται ότι θα ξεπεράσει τα \$500

δισ. και συμπεριλαμβάνοντας το έμμεσο κόστος θα φτάσει στο σύνολο του το 1 τρισεκατομμύριο δολάρια για πρώτη φορά (6,1% του ΑΕΠ).

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

α. Μείωση του πάχους και της αντοχής του μετάλλου και αύξησης των τάσεων.

β. Αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας και συνεπώς αύξηση της αντιστάσεως τριβών του σκάφους, δηλαδή μεγαλύτερη δαπάνη ενέργειας για την πρόωση. Η ρύπανση της γάστρας οδηγεί σε αύξηση της αντίστασης κατά 2 -4 % με αποτέλεσμα την μείωση της ταχύτητας των πλοίων (7-14% μέσα σε ένα χρόνο) και επιπλέον την αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου και κατά επέκταση την αύξηση του λειτουργικού κόστους του πλοίου. Η σημασία και οι συνέπειες του φαινομένου στην Ελλάδα δεν έχουν προσδιοριστεί. Είναι πάντως βέβαιο πως η μελέτη και η σημασία της διάβρωσης είναι σημαντικότερες γιατί:

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

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

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

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

1.3 Ορισμός της διάβρωσης

Τα περισσότερα μέταλλα όπως αναφέραμε παραπάνω βρίσκονται στη φύση σε καθαρή αλλά σε οξειδωμένη μορφή. Τα μεταλλεύματα μετατρέπονται σε καθαρά μέταλλα με φυσικοχημικές κατεργασίες, όπως την αναγωγή. Ένα ποσό από την απαιτούμενη ενέργεια για την αναγωγή δεσμεύεται από το μέταλλο, το οποίο όταν βρεθεί ελεύθερο στο περιβάλλον έχει την τάση να απελευθερώσει με τη μορφή θερμότητας την ενέργεια που αποθήκευσε, ακολουθώντας έτσι το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, μεταπίπτοντας στη χαμηλότερη αρχική του ενεργειακή κατάσταση. Η διαδικασία αυτή αποτελεί την αιτία της διάβρωσης

Η διάβρωση ορίζεται με πολλούς διαφορετικούς τρόπους, αλλά η συνήθης ερμηνεία του όρου είναι η ακόλουθη:

“Ως διάβρωση ορίζουμε την αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του (ISO 8044 ,1986).”



Σχ.1.3: Διαβρωμένη επιφάνεια χάλυβα

Η έννοια της διάβρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε πιο ευρύ πεδίο, όπου συμπεριλαμβάνεται και η επίθεση σε μη μεταλλικά υλικά, αλλά τέτοιου είδους περιπτώσεις διάβρωσης είναι εκτός της οπτικής γωνίας της παρούσας διπλωματικής.

Πληρέστερος είναι ίσως ο ορισμός που προέκυψε από συζητήσεις μελών της «Ευρωπαϊκής Ομοσπονδίας Διάβρωσης» και προτάθηκε από τον καθηγητή Θ.Σκουλικίδη :

“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 όρος «διάβρωση» αφορά τη διεργασία και όχι το αποτέλεσμα, που είναι η «βλάβη από διάβρωση», η φθορά, η ζημιά. Με την έννοια της διάβρωσης, ως διεργασία είναι συνυφασμένη η ταχύτητα της διαβρωτικής δράσης, της προκαλούμενης φθοράς και η έκταση και η φύση της φθοράς σε σχέση με τη λειτουργία του σχετικού συστήματος.

Σε οποιεσδήποτε συνθήκες η διάβρωση είναι φαινόμενο θερμοδυναμικά αυθόρμητο. Η διάβρωση που χαρακτηρίζεται ως αυθόρμητη, πραγματοποιείται σε φυσικό περιβάλλον: στον αέρα, σε γλυκό ή θαλασσινό νερό ή στο έδαφος. Σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον (όπως χημικές ουσίες, υψηλή θερμοκρασία, ραδιενέργεια, ανοδική ηλεκτρική φόρτιση κλπ.) η διαδικασία της διάβρωσης επιταχύνεται και σε αυτή την περίπτωση η διάβρωση χαρακτηρίζεται ως εκβιασμένη. Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι κυρίως ηλεκτροχημικό. Κατά τη διάβρωση το μεταλλικό υλικό υπό την επίδραση του περιβάλλοντος χάνει ηλεκτρόνια, τα οποία δεσμεύονται από το οξυγόνο του περιβάλλοντος

Ως επιφάνεια που διαβρώνεται δεν εννοείται μόνο η γεωμετρική επιφάνεια, αλλά η πραγματική επιφάνεια, δηλαδή η γεωμετρική που σε αυτή ανήκουν και οι επιφανειακές ανωμαλίες, πόροι, ενεργά κέντρα και οι ενεργοί δρόμοι από αταξίες δομής. Τονίζεται ότι μόνο αυτή η επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων της διάβρωσης και όχι όλη η μάζα του σώματος, που παθαίνει διάβρωση.

Θα πρέπει επίσης να διευκρινιστεί ότι η απώλεια υλικού ως συνέπεια της διάβρωσης δεν σημαίνει πάντα ότι το βάρος του σώματος ελαττώνεται. Αντίθετα υπάρχουν περιπτώσεις όπου ο σχηματισμός στην επιφάνεια ενώσεων με έντονη πρόσφυση σε αυτή, έχει ως συνέπεια την αύξηση του βάρους του υλικού. Ως απώλεια υλικού εννοείται η απώλεια ως προς την αρχική του μορφή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ & ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΩΝ

2.1 Είδη Διάβρωσης Ανάλογα με τα Αίτια που την Προκαλούν

Η διάβρωση ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν χωρίζεται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Ηλεκτροχημική διάβρωση
- Χημική διάβρωση
- Μηχανική διάβρωση
- Βιολογική διάβρωση

2.1.1 *Ηλεκτροχημική διάβρωση.*

Είναι το πιο διαδεδομένο είδος διάβρωσης. Χαρακτηριστικό της είναι η παρουσία δυναμικού μεταξύ μετάλλου και περιβάλλοντος ή μεταξύ θέσεων πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου με διαφορετικό δυναμικό, όπου δημιουργούνται τοπικά γαλβανικά στοιχεία. Στην πρώτη περίπτωση η διαφορά δυναμικού οφείλεται στην προδιάθεση του μετάλλου να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Στην δεύτερη περίπτωση τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία μπορεί να προέρχονται από αταξίες δομής, ανωμαλίες κρυσταλλικού πλέγματος κλπ.

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. Παράπέρα, 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 οξείδιο. Τα ηλεκτρόνια, που μένουν στο κρυσταλλικό πλέγμα αντιδρούν με μια ουσία – δέκτη ηλεκτρονίων π.χ. μια ουσία απ'το διαβρωτικό περιβάλλον, που μπορεί να αναχθεί.



Σχ.2.1: Ηλεκτροχημική διάβρωση με δημιουργία τοπικού γαλβανικού στοιχείου
(γαλβανική διάβρωση)

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, που αφήνει ελεύθερα το μέταλλο που διαβρώνεται, επηρεάζει σημαντικά την όλη πορεία της διάβρωσης.

2.1.2 Χημική διάβρωση

Είναι το είδος της διάβρωσης όπου έχουμε προσβολή του μετάλλου από χημική ένωση και αλλοίωση της επιφάνειας λόγω χημικών αντιδράσεων. Το κύριο χαρακτηριστικό της είναι ότι η οξειδοαναγωγική δράση τελείται σε ένα κλειστό χημικό σύστημα και τα ηλεκτρόνια δεν οδεύουν μέσα στο μέταλλο. Το αποτέλεσμα της χημικής διάβρωσης είναι συνήθως μια ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας του μετάλλου.

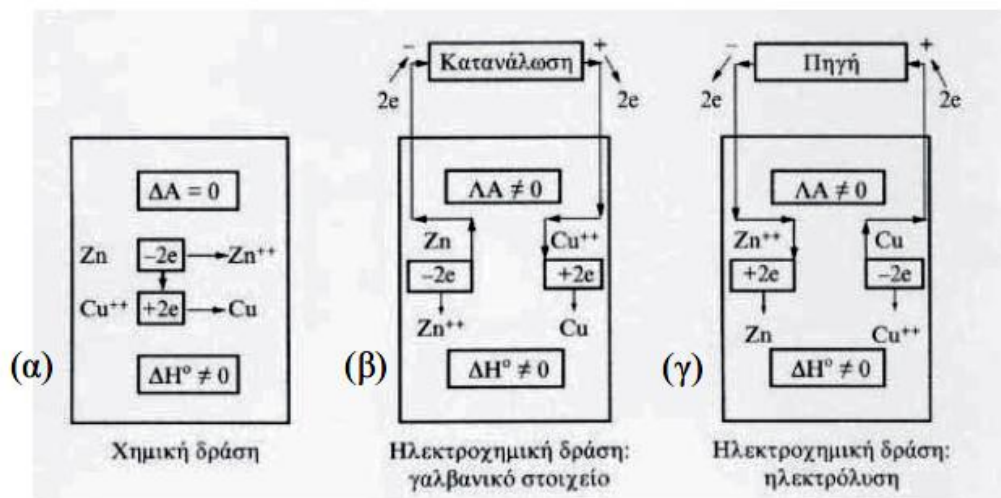


Σχ. 2.2: Χημική διάβρωση – ομοιόμορφη απομάκρυνση Fe κατά την προσβολή του από HCl

Οι βασικές διαφορές μεταξύ της χημικής διάβρωσης από την ηλεκτροχημική, εκτός του ότι, όπως αναφέραμε πρόκειται για ένα κλειστό σύστημα όπου τα απομακρούμενα ηλεκτρόνια ενός στοιχείου δεν διαφεύγουν από αυτό αλλά απορροφούνται από άλλο συστατικό που ανάγεται, είναι:

- Κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις παράγεται ή καταναλίσκεται έργο (ηλεκτρικό), ενώ κατά τις χημικές δράσεις παράγεται ή απορροφάται ενέργεια (θερμική, φωτεινή κ.λ.π.)

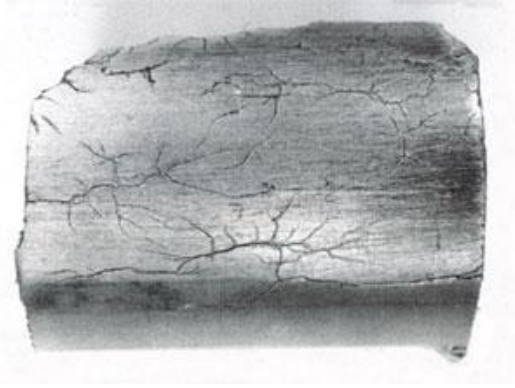
- Τα προϊόντα των ηλεκτροχημικών δράσεων, είτε προέρχονται από δράσεις σε γαλβανικά στοιχεία, είτε από ηλεκτρόλυση, παράγονται στην περιοχή των ηλεκτροδίων (εντοπισμένη παραγωγή). Αντίθετα, κατά τις χημικές δράσεις τα προϊόντα δημιουργούνται σε διάφορα σημεία του συστήματος.
- Οι ηλεκτροχημικές δράσεις 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, δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί.
- Οι ηλεκτροχημικές δράσεις πραγματοποιούνται και κάτω από την θερμοδυναμική επιτρεπτή θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης, ακόμα και σε συνήθη θερμοκρασία. Γενικά, οι ηλεκτροχημικές δράσεις γίνονται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία απ' ό τι οι αντίστοιχες χημικές.
- Η ενεργειακή απόδοση των ηλεκτροχημικών δράσεων είναι πολύ μεγαλύτερη.



Σχ. 2.3: Αντιδιαστολή χημικών και ηλεκτροχημικών δράσεων: α) χημική δράση, β) ηλεκτροχημική δράση (γαλβανικό στοιχείο), γ) ηλεκτροχημική δράση (ηλεκτρόλυση).

2.1.3 Μηχανική (φυσική) διάβρωση.

Με την τριβή προκαλείται φθορά της επιφάνειας με απομάκρυνση μικρών σωματιδίων με μηχανικό τρόπο.



Σχ.2.4: Μηχανική διάβρωση ανοξείδωτου χάλυβα

2.1.4 Βιολογική διάβρωση

Ως βιολογική διάβρωση ορίζεται η διάβρωση που ξεκινά ή επιταχύνεται από την παρουσία μικροοργανισμών (βακτηρίδια). Ποικιλίες των μικρο-οργανισμών αυτών αναπτύσσονται στο νερό, στο έδαφος, στα φυσικά προϊόντα πετρελαίου και στα διαλύματα πλύσης μεταλλευμάτων. Οι μικροοργανισμοί επηρεάζουν είτε άμεσα τις ανοδικές και καθοδικές δράσεις είτε με προσβολή των προστατευτικών επιστρωμάτων ή/και των αναστολέων είτε με παραγωγή διαβρωτικών ουσιών είτε με παραγωγή



Σχ.2.5: Βιολογική διάβρωση σε ύφαλα πλοίου

αποθέσεων με τη μορφή σωρών ή εξογκωμάτων. 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.λ.π.

2.2 Είδη διάβρωσης ανάλογα με την μορφή εμφάνισης

Από την άποψη των αποτελεσμάτων της διάβρωσης μπορούμε να διακρίνουμε τα τέσσερα είδη που ακολουθούν:

2.2.1 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση.

Είναι το πιο κοινό είδος διάβρωσης καθώς όλα τα μέταλλα επηρεάζονται από αυτήν, αν και υλικά που παθητικοποιούνται όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας ή τα κράματα νικελίου – χρωμίου συνήθως υπόκεινται σε τοπικές μορφές διάβρωσης. Χαρακτηρίζεται από μια χημική ή ηλεκτροχημική δράση που προχωράει ομοιόμορφα στο σύνολο ή στο μεγαλύτερο μέρος της εκτεθειμένης επιφάνειας με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ομοιόμορφου και περίπου ισοπαχούς στρώματος προϊόντος διάβρωσης ή μιας περίπου ομοιόμορφης διάλυσης της επιφάνειας. Η δράση αυτή μπορεί να είναι:

- Ομοιόμορφη, αυθόρμητη, ηλεκτροχημικής φύσης, με μορφή σχηματισμού στρώματος προϊόντος διάβρωσης. Εμφανίζεται σε μέταλλα με μικρή προδιάθεση στη διάβρωση και σε ήπιο διαβρωτικό περιβάλλον.
- Ομοιόμορφη, εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής φύσης, με μορφή σχηματισμού στρώματος προϊόντος διάβρωσης. Εμφανίζεται σε μέταλλο με μικρό αριθμό ενεργών κέντρων στην επιφάνεια τους και σε ελεγχόμενες έντονες διαβρωτικές συνθήκες.
- Ομοιόμορφη, εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής ή χημικής φύσης, με μορφή διάλυσης. Εμφανίζεται όταν η ταχύτητα ανοδικής διάλυσης του προϊόντος της διάβρωσης είναι ίση με την ταχύτητα σχηματισμού. Η διαφοροποίηση που μπορεί να συμβεί στην προσβολή των ενεργών κέντρων απ'την 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.

Στην τελευταία κατηγορία ανάγεται και η γαλβανική διάβρωση. Αυτή συμβαίνει, όταν δυο 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.



Σχ.2.6: Ομοιόμορφη διάβρωση μεταλλικού σωλήνα

Μέτρο της ομοιόμορφης προσβολής είναι η απώλεια πάχους ανά μονάδα χρόνου ή η απώλεια βάρους του μετάλλου ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας. Η πρώτη χρησιμοποιείται κυρίως στην Αμερική και εκφράζεται συνήθως σε ipy ή mpy (ίντσες ή χιλιοστά της ίντσας ανά έτος). Η δεύτερη χρησιμοποιείται κυρίως στην Ευρώπη και εκφράζεται συνήθως σε mdd (mg ανά dm² και ημέρα).

Η ομοιόμορφη διάβρωση αντιπροσωπεύει τη σοβαρότερη καταστροφή που μπορεί να υποστεί ένα μέταλλο. Το είδος αυτό όμως είναι από τα απλούστερα γιατί ο χρόνος ζωής των εγκαταστάσεων μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια με σχετικά απλές δοκιμές.

2.2.2 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 της διάβρωσης, εμφανίζεται στα επιμέρους στάδια όλων σχεδόν των άλλων γενικών μορφών διάβρωσης. Είναι αρκετά επικίνδυνη στην πράξη γιατί δεν γίνεται έγκαιρα ορατή λόγω του μικρού μεγέθους των βελονισμών ή της επικάλυψης αυτών από προϊόντα διάβρωσης, και οδηγεί σε καταστροφή των μεταλλικών κατασκευών σε μικρό χρονικό διάστημα (και με μικρή απώλεια βάρους). Η διάβρωση μπορεί να είναι:

- 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.
- 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, δηλ την αύξηση της οξύτητας.
- Εκβιασμένη. Παρουσιάζει τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά με τις πιο πάνω μορφές, αλλά σε εντονότερες και ελεγχόμενες συνθήκες.

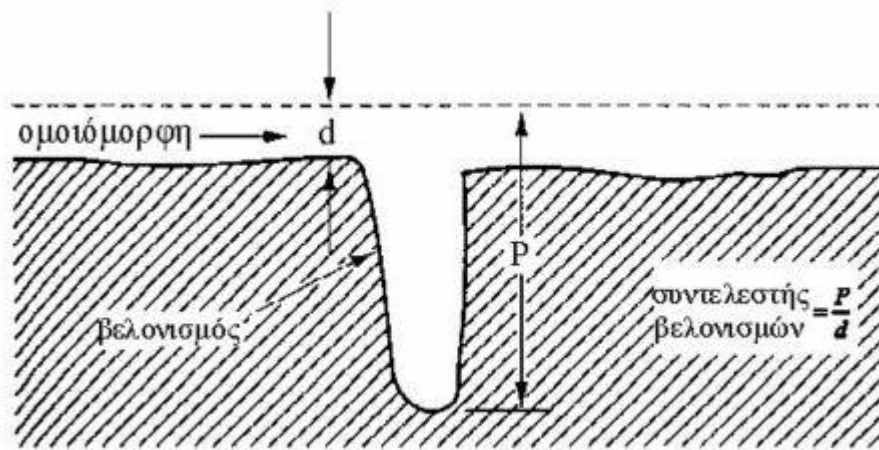
Σε όλες τις πιο πάνω περιπτώσεις η διάβρωση μπορεί να είναι ενδοκρυσταλλική ή περικρυσταλλική. Στο είδος αυτό της διάβρωσης και στο μηχανισμό Wagner οφείλεται ο σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης πάνω από προστατευτικές επικαλύψεις (π.χ. επιμεταλώσεις, χρώματα, πολυμερή).



Σχ. 2.7: Έντονη διάβρωση με βελονισμούς σε νιπτήρα βιομηχανικής εγκατάστασης

Συνήθως οι βελονισμοί εμφανίζονται πρώτα στις οριζόντιες επιφάνειες και πολύ λιγότερο στις κάθετες. Το περιβάλλον που δημιουργεί κύρια απώλειες από βελονισμούς είναι τα διαλύματα χλωριόντων. Το νερό καθώς επίσης και πολλά υδατικά διαλύματα (θαλασσινό ή υφάλμυρο νερό) που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες περιέχουν χλωριόντα σε διάφορες αναλογίες. Εμφανίζεται επίσης κάτω από σταγόνες νερού, κάτω από ακαθαρσίες, ιζήματα, θαλάσσιες αναπτύξεις, σκωρίες και ετερογένειες του μετάλλου, σε νεκρούς χώρους όπως κακοσχεδιασμένες φλάντζες που επιτρέπουν συγκέντρωση ξένων σωμάτων κ.λ.π. Ευπαθή μέταλλα στο είδος αυτό της διάβρωσης είναι τα προστατευόμενα με λεπτά στρώματα οξειδίων μέταλλα όπως χαλκός, ανοξείδωτος χάλυβας, αλουμίνιο, τιτάνιο, μαγνήσιο.

Η σοβαρότητα των βελονισμών μετράται με τον λόγο βάθους-πάχους ομοιόμορφης διάβρωσης.



Σχ.2.8: Σχηματικός βελονισμός

2.2.3 Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.

Πρόκειται για ταυτόχρονη καταπόνηση και διάβρωση. Αποτελεί συνέπεια της συνδυασμένης δράσης 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.

Τα στάδια που ακολουθεί είναι τα ακόλουθα:

- Το στάδιο δημιουργίας εσοχής από διάβρωση με βελονισμούς,
- Την περίοδο εκκόλαψης, που κατά τη διάρκεια της το βάθος της εσοχής δεν μεταβάλλεται αισθητά, και
- Την περίοδο γρήγορης προώθησης της ρωγμής και θραύσης.



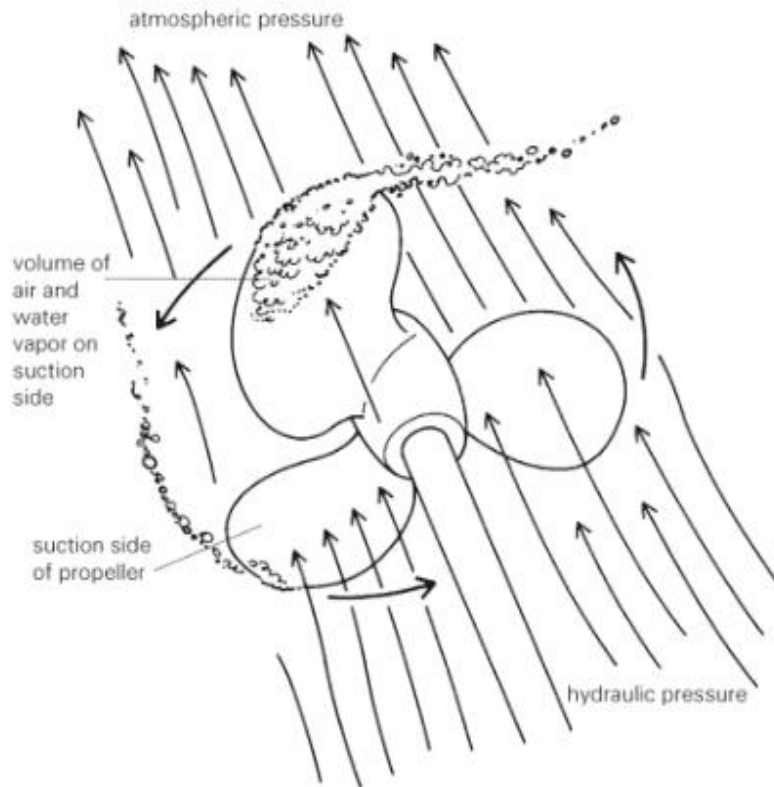
Σχ.2.9: Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση χαλύβδινης σωλήνωσης

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

Θα πρέπει επίσης να σημειώσουμε πως δεν εμφανίζονται μακροσκοπικές ενδείξεις, ενώ το φαινόμενο βρίσκεται ήδη σε εξέλιξη (περίοδος εκκόλαψης) και ότι αυτό μπορεί να εκδηλωθεί ακόμη και με μη ταυτόχρονη δράση των συντελεστών του (διαβρωτικού περιβάλλον – μηχανικές τάσεις), αλλά διαδοχικά.

2.2.4 Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση.

Η σπηλαιώδης διάβρωση είναι καθαρά μηχανικής φύσης. Εμφανίζεται σε ροές υψηλών ταχυτήτων και δυναμικές συνθήκες του ρευστού προκαλώντας μεγάλες αποκλίσεις πιέσεων, όπως συμβαίνει στις τουρμπίνες και στις προπέλες, ή σε σωληνώσεις. Σχηματίζονται φυσαλίδες σε περιοχές χαμηλής πίεσης ή σε περιοχές όπου έστω και στιγμιαία έχουμε χαμηλή πίεση, αυτές σπάνε απότομα με αποτέλεσμα τη δημιουργία υψηλών πιέσεων στην εν λόγω περιοχή. Όταν αυτό το φαινόμενο λαμβάνει χώρα στη μεταλλική επιφάνεια, η κατάρρευση της φυσαλίδας προκαλεί στιγμιαία συγκεντρωμένη δύναμη στο μέταλλο μαζί με υψηλές τοπικές τάσεις. Επαναλήψεις του φαινομένου μπορεί να οδηγήσουν σε μικροσκοπική κόπωση σχηματισμό ρωγμών, εσοχών σπηλαίων, κρατήρων και το υλικό αποκτά μια σπογγώδη μορφή. στη μεταλλική επιφάνεια. Κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας το υλικό καθίσταται ιδιαίτερα ενεργό, ειδικά στα σημεία όπου έχει συμβεί η επίθεση



Σχ. 2.10: Σπηλαιώδης διάβρωση έλικας

Στο είδος αυτό υπάγεται και κάθε μηχανική τοπική κάκωση της επιφάνειας του μετάλλου. Ανάμεσα στα άλλα περιλαμβάνονται και οι τοπικές αποξέσεις, δηλαδή η αμμοβολή, που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των μεταλλικών επιφανειών.

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

2.3 Συνθήκες που επιδρούν στην Διάβρωση

Η διάβρωση εκτός του ίδιου του διαβρωτικού περιβάλλοντος, επηρεάζεται από παράγοντες εξωγενείς αλλά και ενδογενείς (επιβαλλόμενες δηλαδή από τα ίδια τα υλικά). Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθούν οι μακροσκοπικές και μικροσκοπικές συνθήκες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης .

- **Θερμοκρασία:**

Η αύξηση της θερμοκρασίας γενικά αυξάνει την ταχύτητα όλων των χημικών αντιδράσεων έτσι αυξάνει και τον ρυθμό της διάβρωσης. Η επίδραση αυτή οφείλεται στην γενική αύξηση της κινητικότητας των ατόμων και μορίων με την αύξηση της θερμοκρασίας.

- **Υγρασία:**

Η υγρασία και οι βροχοπτώσεις επιταχύνουν την διάβρωση. Είναι γνωστό ότι στην ξηρή ατμόσφαιρα η διάβρωση των μετάλλων ή των κραμάτων έχει πολύ μικρή εξέλιξη. Αντίθετα παρουσία υγρασίας η ταχύτητα της αυξάνει σημαντικά.

- **Τριεπιφάνειες:**

Από μακροσκοπικές παρατηρήσεις προέκυψε το συμπέρασμα πως η ύπαρξη τριεπιφάνειας όπως πχ. στην ίσαλο γραμμή ενός πλοίου (χάλυβας – θαλασσινό νερό – αέρας) ή στην βάση μεταλλικών στηλών για μεταφορά ηλεκτρικής ενέργειας (χάλυβας – έδαφος ή οπλισμένο σκυρόδεμα – αέρας) οδηγεί σε έντονη, εντοπισμένη διάβρωση. Αυτό δε οφείλεται αφενός μεν λόγω αύξησης της πυκνότητας ρεύματος του ηλεκτροστατικού πεδίου που

δημιουργείται και αφετέρου δε λόγω δημιουργίας γαλβανικού στοιχείου κατά την επαφή του μετάλλου με άλλο καθοδικότερο, που συνεπάγεται έντονη τοπική διάλυση του ανοδικότερου μετάλλου.

- **Επαφή μετάλλων:**

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο σημείο αν δύο διαφορετικά μέταλλα ή ακόμη και τα ίδια (με διαφορετικό ποσοστό αταξιών δομής) ή κράματα (έστω και με τα ίδια συστατικά, αλλά διαφορετικής σύστασης ή δομής) βρίσκονται σε επαφή, τότε το ένα από αυτά διαβρώνεται περισσότερο (το ανοδικότερο από αυτά) και το άλλο λιγότερο απ' ότι αν βρισκόταν χωριστά στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον, λόγω δημιουργίας γαλβανικού στοιχείου.



Σχ. 2.11: Διάβρωση λόγω επαφής διαφορετικών μετάλλων

- **Συγκέντρωση - αγωγιμότητα περιβάλλοντος, pH:**

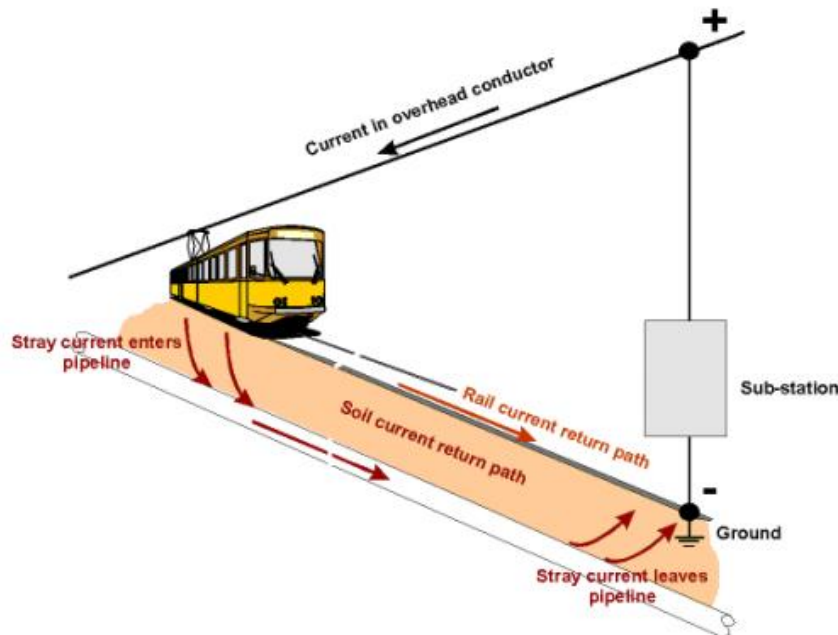
Όσο η συγκέντρωση και η αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος είναι μεγαλύτερη τόσο και η διάβρωση είναι μεγαλύτερη. Όσο πιο όξινο είναι το περιβάλλον (μικρό pH) τόσο πιο έντονη είναι η διάβρωση, λόγω αύξησης της αγωγιμότητας (αύξηση των OH^- και των H_3O^+) είτε λόγω διάλυσης των μετάλλων, των κραμάτων και των οξειδίων. Αν το περιβάλλον είναι αλκαλικό ελαττώνεται η διάβρωση του χάλυβα (εφόσον ευνοείται δημιουργία Fe_3O_4) και αυξάνεται η διάβρωση του Al. Έτσι μπορούμε να πούμε πως το pH όσο απομακρύνεται από την ουδέτερη περιοχή αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης

- **Οι μηχανικές τάσεις:**

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

- **Τα διαφεύγοντα ρεύματα:**

Διαφεύγοντα ή περιπατητικά ρεύματα είναι αυτά που κυκλοφορούν στο έδαφος, τους τοίχους, τις κατασκευές ή και τα 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). Πηγές τέτοιων ρευμάτων είναι εγκαταστάσεις γειωμένες σε περισσότερες από μια θέσεις (π.χ. ηλεκτρικοί σιδηρόδρομοι, εγκαταστάσεις για τη σήμανση τους κ.λ.π.), άλλοι αγωγοί ή καλώδια που προστατεύονται καθοδικά, τηλεφωνικές εγκαταστάσεις, ή ηλεκτρικά δίκτυα, κατά τις ηλεκτροσυγκολλήσεις, ηλεκτροκίνητοι γερανοί πάνω σε σιδηροτροχιές, ηλεκτρολυτικές εγκαταστάσεις, κ.α.



Σχ. 2.12: Σχηματική παράσταση ρευμάτων διαφυγής σε ηλεκτρικό σιδηρόδρομο

- **Εναλλαγή ή αλλαγή συνθηκών:**

Η διάβρωση επιταχύνεται δραστικά από τις εναλλαγές στην ένταση των συνθηκών του περιβάλλοντος. Παραδείγματα τέτοιων εναλλαγών είναι η εναλλασσόμενη πλήρωση δεξαμενών με διαφορετικά υγρά, η εναλλασσόμενη διοχέτευση διαφορετικών υγρών μέσα από σωλήνες, χρησιμοποίηση μηχανημάτων σε διαφορετικό διαβρωτικό περιβάλλον (π.χ. εξωλέμβιες μηχανές) ή εναλλαγές στις κλιματολογικές συνθήκες. Οι εναλλαγές αυτές προκαλούν εντονότερες διαβρώσεις, παρά η παραμονή των υλικών σε σταθερές συνθήκες, έστω και περισσότερο διαβρωτικές

- **Ανομοιογένεια επιφάνειας:**

Έχει διαπιστωθεί πως κάθε ανομοιογένεια της επιφάνειας ενός μετάλλου ή κράματος επιτείνει τη διάβρωση. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Οι ανομοιογένειες αυτές μπορεί να αφορούν στο μακροσκοπικό (προεξοχές, κόκκοι) αλλά και στο μικροσκοπικό επίπεδο (διαφοροποιήσεις στη χημική σύσταση, γεωμετρικά ενεργά κέντρα) και μπορεί να δημιουργηθούν από διάφορους παράγοντες, όπως την αμμοβολή που γίνεται για τον καθαρισμό μιας επιφάνειας (δημιουργία κόκκων), την επίθεση άλλων υλικών ή ακαθαρσιών, από την ρύπανση της θάλασσας ή μπορεί να οφείλονται και στην αταξία δομής λόγω της ίδιας της φύσης του υλικού ή της επεξεργασίας του

- **Ελαστικές και πλαστικές παραμορφώσεις:**

Ελαστικές και πλαστικές παραμορφώσεις (ή προσθετές αταξίες δομής), που έχουν δημιουργηθεί με μηχανική ή θερμική 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 στέρεο σώμα, κυρίως μέταλλο.

- **Ταχύτητα κίνησης του διαβρωτικού περιβάλλοντος :**

Αυξάνει τη διάβρωση είτε απομακρύνοντας το προστατευτικό στρώμα των προϊόντων διάβρωσης από την επιφάνεια του μετάλλου εκθέτοντας έτσι τα απρόσβλητα ως τότε τμήματα στο διαβρωτικό περιβάλλον, είτε επηρεάζοντας

τη διάχυση ιόντων του διαλύματος (για παράδειγμα αυξημένη ροή νερού σε κάποιο σωλήνα).

- **Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου (όταν πρόκειται για υγρό περιβάλλον).**

Επιβάλλεται η απαρέωση για την απομάκρυνση του οξυγόνου κυρίως σε περιβάλλοντα όπου μπορούμε να επεμβούμε, όπως για περιορισμένο (τεχνητό) διαβρωτικό περιβάλλον (κλειστό κύκλωμα θέρμανσης ή ψύξης, χημικά μέσα) ή για περιορισμένο φυσικό (παροχέτευση πόσιμου νερού κ.τ.λ.). Σε ορισμένες περιπτώσεις όμως, το οξυγόνο δρα ανασταλτικά, όπως στην περίπτωση των χαλύβων και του τιτανίου, που τα παθητικοποιεί.

2.4 Είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Τα είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

Ατμοσφαιρικός αέρας: Η διαβρωτική δράση οφείλεται στο οξυγόνο και την υγρασία που περιέχει η ατμόσφαιρα, ενισχύεται δε με την παρουσία ρυπαινόντων αερίων (π.χ. οξείδια θείου και αζώτου, H₂S, CO₂, O₃ κ.λ.π.) ή από άλλες προσμίξεις (όπως π.χ. σταγονίδια θαλασσινού νερού κ.α. αδρανή προσροφητικά ή μη σωματίδια).

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



Σχ.2.13: Διάβρωση μεταλλικών αντικειμένων στο έδαφος

Γλυκό νερό: Εξ αιτίας της μικρής αγωγιμότητας του, η διαβρωτική του δράση οφείλεται στο διαλυμένο σ' αυτό οξυγόνο (ο λόγος O_2/N_2 είναι μεγαλύτερος απ' ό τι στον αέρα), στα διαλυμένα σ' αυτό άλατα, στην τιμή του pH, σε αιωρούμενα σ' αυτό σωματίδια και μικροοργανισμούς (που πιθανόν φέρει) και στην θερμοκρασία του. Πάντα ενισχύεται απ' την τυχόν υπάρχουσα ρύπανση.

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

Καυσαέρια – Θερμά αέρια: Η διαβρωτική τους δράση οφείλεται κατ' αρχή στη χημική τους σύσταση και ενισχύεται από τις ψηλές θερμοκρασίες ή και τις μεγάλες ταχύτητες ροής. Δρουν διαβρωτικά τόσο 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, την πίεση, τη θερμοκρασία, την ταχύτητα ροής κ.λ.π.

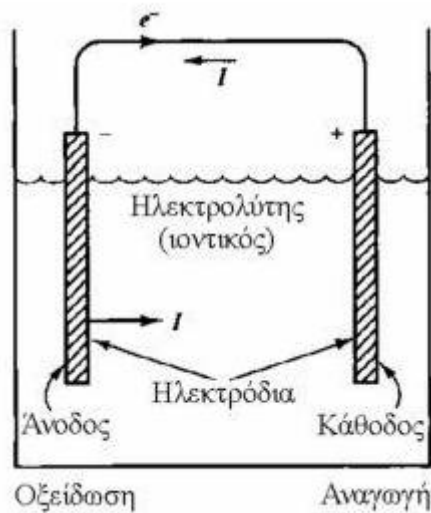
Ακτινοβολίες: Αυτές επηρεάζουν, αφενός μεν τη σύσταση, τη μικροδομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων και των ουσιών του αμεσότερου διαβρωτικού περιβάλλοντος, αφετέρου δε το μηχανισμό των διαβρωτικών δράσεων, εξαιτίας της προσφοράς ενέργειας με ορισμένη και κατάλληλη για τη διάβρωση τάξη μεγέθους 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 διάβρωση του επιτείνεται λόγω της ανοδικοποίησης του εξαιτίας της δημιουργίας αταξιών δομής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 :

ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

3.1 Ηλεκτροχημεία της διάβρωσης

Η διάβρωση είναι μία ηλεκτροχημική διαδικασία αφού περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων ανάμεσα στην επιφάνεια του μετάλλου και στο υδατικό διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Οι αρχές της διάβρωσης μπορούν να παρατηρηθούν σε ένα ηλεκτροχημικό κελί (Σχ.3.1). Το κελί αποτελείται από δύο συνδεδεμένα ηλεκτρόδια (στερεοί ηλεκτρονιακοί αγωγοί με τα ηλεκτρόνια ως τους φορείς του φορτίου) μία άνοδο και μία κάθοδο, που είναι σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη (που είναι ο ιοντικός αγωγός, με τα ιόντα να μεταφέρουν το φορτίο)



Σχ.3.1: Ηλεκτροχημικό κελί με υδατικό διάλυμα ως ηλεκτρολύτη

Όταν συμβαίνει η διάβρωση έχουμε ταυτόχρονα οξείδωση στην άνοδο και αναγωγή στην κάθοδο, γι' αυτό ονομάζεται διεργασία οξειδοαναγωγής. Η συνολική διεργασία στο κελί διαφέρει από μια συνήθη χημική αντίδραση γιατί περιλαμβάνει

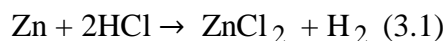
μεταφορά, ή απώλεια ηλεκτρονίων μεταξύ ηλεκτρονιακών και ιοντικών αγωγών. Έτσι αναφέρεται ως ηλεκτροχημική αντίδραση και το ρεύμα ρέει μέσα από το κύκλωμα γιατί κινούνται τα φορτία (τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα)

Στο Σχ. 3.1 φαίνονται τα τέσσερα βασικά στοιχεία της υδατικής ηλεκτροχημικής διάβρωσης:

- Άνοδος
- Κάθοδος
- Φυσική επαφή ανόδου και καθόδου
- Παρουσία ηλεκτρολύτη

3.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Για να περιγράψουμε την 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:



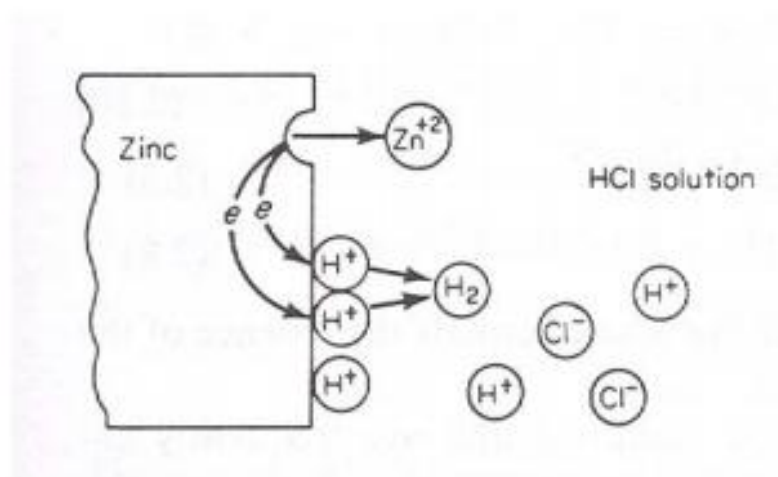
Η εξίσωση αυτή ανάγεται σε δύο απλούστερες: μία οξείδωση και μία αναγωγή.



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

Η οξείδωση ή ανοδική αντίδραση χαρακτηρίζεται από αύξηση στο φορτίο (παραγωγή ηλεκτρονίων). Μείωση του φορτίου (κατανάλωση ηλεκτρονίων) υποδεικνύει αναγωγή ή καθοδική αντίδραση. Στις εξισώσεις (3.2) και (3.3)

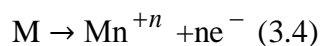
παρουσιάζονται οι επιμέρους αντιδράσεις, οι οποίες συμβαίνουν ταυτόχρονα και με τον ίδιο ρυθμό στην επιφάνεια του μετάλλου. Αν δεν συνέβαινε αυτό, το μέταλλο θα αποκτούσε αμέσως ηλεκτρικό φορτίο. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί μία από τις βασικότερες αρχές της διάβρωσης : κατά τη διάβρωση των μετάλλων, ο ρυθμός της οξείδωσης ισούται με το ρυθμό της αναγωγής (με όρους παραγωγής και δαπάνης ηλεκτρονίων).



Σχ.3.2 : Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά τη διάβρωση ψευδαργύρου σε απαερωμένο διάλυμα HCl

Η ανωτέρω αρχή παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχ. 3.2. Ένα άτομο ψευδαργύρου μετατρέπεται σε ιόν ψευδαργύρου και ελευθερώνονται δύο ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά που παραμένουν στην επιφάνεια του μετάλλου, καταναλώνονται αμέσως από την αναγωγή των ιόντων του υδρογόνου. Στο σχήμα αυτό οι δύο διεργασίες παρουσιάζονται ξεχωριστά για λόγους ευκρίνειας. Ανεξάρτητα από το αν οι δύο διεργασίες είναι διαχωρισμένες ή συμβαίνουν στο ίδιο σημείο της επιφάνειας, η αρχή διατήρησης του φορτίου δεν επηρεάζεται. Σε κάποιες περιπτώσεις διάβρωσης, η αντίδραση της οξείδωσης συμβαίνει ομοιόμορφα στην επιφάνεια, ενώ σε άλλες περιπτώσεις είναι εντοπισμένη και συμβαίνει σε συγκεκριμένες περιοχές.

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

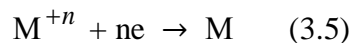


Όπου M, ένα μέταλλο

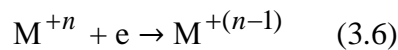
Σε κάθε περίπτωση ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται ισούται με το φορτίο του ιόντος.

Η ταυτόχρονη αναγωγή, ή η καθοδική αντίδραση Κ μπορεί να είναι μία από τις ακόλουθες αντιδράσεις:

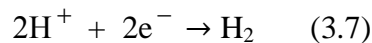
1. Δημιουργία μετάλλου



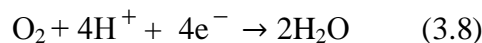
2. Αναγωγή του μεταλλικού ιόντος



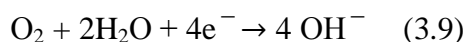
3. Έκλυση αερίου υδρογόνου σε απαερωμένα διαλύματα (χωρίς αέρα και οξυγόνο)



4. Αναγωγή οξυγόνου (ουδέτερα ή βασικά διαλύματα)



5. Αναγωγή οξυγόνου (όξινα διαλύματα)



3.3 Θερμοδυναμική της διάβρωσης

Μία διαφορετική προσέγγιση της διάβρωσης, η οποία δεν έρχεται σε σύγκρουση με τη θεωρία που αναφέρθηκε παραπάνω, πετυχαίνεται μελετώντας τη θερμοδυναμική διάσταση του φαινομένου. Δε γίνεται αναφορά σε τοπικές ανόδους και καθόδους παρά μόνο σε ενεργειακές μεταβολές. Μέσω της θερμοδυναμικής εξέτασης του φαινομένου, θα καθοριστούν τα αίτια της διάβρωσης, οι συνθήκες

πραγματοποίησής της, οι μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν καθώς και η ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας που θα συντελεστεί.

Όλα τα μέταλλα - εκτός από ορισμένες περιπτώσεις, όπως ο χρυσός, λευκόχρυσος, άργυρος και χαλκός, τα οποία βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μορφή, παραμένουν σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητές τους και μετά την εξόρυξη (ευγενή μέταλλα) - βρίσκονται στη φύση με τη μορφή ενώσεων, κυρίως οξειδία, και αποτελούν τα ορυκτά. Τα συνηθέστερα ορυκτά είναι τα οξειδία, τα θειούχα, τα θειικά, τα ανθρακικά και τα χλωριούχα άλατα. Για να πάρουμε τα μέταλλα σε καθαρή μορφή και έτοιμα προς εκμετάλλευση χρησιμοποιούνται κατάλληλες αναγωγικές δράσεις, όπως πρόσληψη ηλεκτρονίων και αφαίρεση οξυγόνου. Για τη μετατροπή αυτή απαιτείται η δαπάνη ενέργειας, γιατί πρόκειται για μία πράξη αντίστροφη από την αυθόρμητη και φυσική. Μέρος της ενέργειας αυτής αποθηκεύεται στα μέταλλα που παράχθηκαν με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης ενέργειας (ΔG), κι έτσι αυξάνεται η εσωτερική τους ενέργεια (ΔU).

Οπότε τα μέταλλα αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, οπότε έχουν την προδιάθεση να υποβαθμιστούν ενεργειακά, σύμφωνα με το 2^ο θερμοδυναμικό νόμο και να επανέλθουν στη φυσική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Η προδιάθεση αυτή των μετάλλων και κραμάτων αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης.

Μια ηλεκτροχημική δράση, η οποία εξελίσσεται από μία κατάσταση A προς μία κατάσταση B, είναι θερμοδυναμικά δυνατή μόνο όταν η μετάβαση από την κατάσταση A στην κατάσταση B συνοδεύεται από μείωση της ελεύθερης ενέργειας ΔG του συστήματος. Στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών δράσεων ισχύει :

$$\Delta G = -nFE \quad (3.10)$$

όπου,

n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την αντίδραση,

F : η σταθερά του Faraday (96490 Cb·mol⁻¹)

E : το δυναμικό ισορροπίας μεταξύ των καταστάσεων A και B.

Η μετάβαση από το A στο B δεν είναι δυνατή παρά μόνο όταν η διαφορά των δυναμικών ισορροπίας μεταξύ των καταστάσεων B και A είναι αρνητική ($\Delta E < 0$), δηλαδή όταν $E_A > E_B$. Η παραπάνω συνθήκη αν και αναγκαία δεν είναι ικανή για την

πραγματοποίηση της δράσης $A \rightarrow B$. Πρέπει, επιπλέον η ταχύτητα της δράσης να μην είναι αμελητέα.

Στον Πίνακα 3.1, δίνεται η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας ΔG° κατά Gibbs κατά το σχηματισμό τεσσάρων χαρακτηριστικών οξειδίων μετάλλων σε θερμοκρασία 25°C (298 K).

Πιν. 3.1: Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG° κατά Gibbs

Οξειδοαναγωγική δράση	Οξείδιο	ΔG° σε kJ/mol
$2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	Cu_2O	-146
$\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	FeO	-245.1
$2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2$	Cr_2O_3	-1058.1
$2\text{Al} + \frac{3}{2}\text{O}_2$	Al_2O_3	-582.4

Από τα προηγούμενα οδηγούμαστε στα συμπεράσματα:

- από τα θερμοδυναμικά δεδομένα μιας αντίδρασης, δε μπορεί να προβλεφθεί η εξέλιξη και η ταχύτητα της διάβρωσης στην πράξη.
- ο ρόλος του διαβρωτικού περιβάλλοντος είναι καθοριστικός.

Σχετικό μέτρο τάσης για την διάβρωση ενός μετάλλου είναι το δυναμικό του ηλεκτροδίου του μετάλλου (μέταλλο διαλύματος των ιόντων του) ως προς ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς (π.χ. υδρογόνου, καλομέλινα, χαλκού/θεικού χαλκού, αργύρου/χλωριούχου αργύρου) σε αυστηρά καθορισμένες συνθήκες. Η συστηματική κατάταξη των μετάλλων με ελαττούμενη προδιάθεση για οξείδωση είναι η γνωστή ηλεκτροχημική σειρά των στοιχείων

Πίνακας 3.2 : Πίνακας Πρότυπου Δυναμικού Ημιστοιχείου

	Ισοδυναμία Μετάλλου – Μεταλλικού Ιόντος	Δυναμικό ημιστοιχείου ως προς Πρότυπο Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου (Volts) στους 25°C
Ευγενέστερα Μέταλλα	Χρυσός Au ³⁺	+1.498
	Χλώριο Cl ⁻	+1.358
	Πλατίνα Pt ²⁺	+1.200
	Παλλάδιο Pd ²⁺	+0.987
	Ασήμι Ag ⁺	+0.799
	Υδράργυρος Hg ²⁺	+0.788
	Άνθρακας	+0.740
	Χαλκός Cu ²⁺	+0.337
	Υδρογόνο H ⁺	0.000
	Μόλυβδος Pb ²⁺	-0.126
	Κασσίτερος Sn ²⁺	-0.136
	Νικέλιο Ni ²⁺	-0.250
	Κοβάλτιο Co ²⁺	-0.277
	Κάδμιο Cd ²⁺	-0.403
	Σίδηρος Fe ²⁺	-0.440
	Χρώμιο Cr ³⁺	-0.744
	Ψευδάργυρος Zn ²⁺	-0.763
	Αλουμίνιο Al ³⁺	-1.662
	Μαγνήσιο Mg ²⁺	-2.363
	Νάτριο Na ⁺	-2.714
Δραστικότερα Μέταλλα	Κάλιο K ⁺	-2.925

Είναι φανερό ότι θετικά δυναμικά αναγωγής είναι "ευγενή", ενώ αρνητικά δυναμικά είναι "δραστικά". Βέβαια πρέπει να τονιστεί ότι είναι αδύνατη η μέτρηση της απόλυτης τιμής του δυναμικού του ημιστοιχείου ως έχει. Μόνο δυναμικά που αποτελούνται από δύο ημιστοιχεία είναι μετρήσιμα οπότε το ένα θα πρέπει να λαμβάνεται ως αναφορά. Αυθαίρετα, ως σημείο αναφοράς (μηδενικό δυναμικό ημιστοιχείου) λαμβάνεται το δυναμικό του ημιστοιχείου του υδρογόνου σε σταθερή κατάσταση. Αποτελείται από δοκίμιο πλατίνας εμβαπτισμένο σε όξινο διάλυμα μοναδιαίας ενεργότητας, μέσω του οποίου διέρχεται αέριο υδρογόνο σε πίεση μίας ατμόσφαιρας. Η πραγματική απόλυτη τιμή του δυναμικού του ημιστοιχείου δεν είναι μηδέν αλλά λαμβάνεται ως τέτοια για λόγους σύμβασης.

Για τον προσδιορισμό του δυναμικού κελιού στο οποίο τα αντιδρώντα μέταλλα δεν είναι σε ισορροπία (ενεργότητα $\neq 1$), χρησιμοποιείται η εξίσωση του Nernst.

$$E = E_o + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{oxid}}{a_{red}} \quad (3.11)$$

Όπου, E το ζητούμενο δυναμικό ημιστοιχείου, E_o το δυναμικό ημιστοιχείου όπως προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα, R η σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία, n ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων, F η σταθερά του Faraday (96490 Cb·mol⁻¹) και a_{oxid} – a_{red} οι συγκεντρώσεις των συστατικών που οξειδώνονται και ανάγονται αντίστοιχα

Πρέπει να τονιστεί ότι αυτό που κυρίως μας ενδιαφέρει μελετώντας το φαινόμενο της διάβρωσης θερμοδυναμικά είναι το πρόσημο της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας, αφού έτσι υποδεικνύεται εάν το φαινόμενο είναι αυθόρμητο ή όχι. Σε οποιαδήποτε ηλεκτροχημική αντίδραση, το πιο αρνητικό ή ενεργό ημιστοιχείο τείνει να οξειδώνεται και το πιο θετικό ή ευγενές ημιστοιχείο τείνει να ανάγεται (χρησιμοποιώντας τον Πίνακα 3.2). Η διάβρωση εμφανίζεται όταν η αυθόρμητη κατεύθυνση της αντίδρασης υποδεικνύει οξείδωση του μετάλλου. Η θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος τελικά, υποδεικνύει αναμφισβήτητα πότε δεν πρόκειται να συμβεί διάβρωση, γεγονός που δεν σημαίνει όμως, ότι όταν η κατεύθυνση της αντίδρασης υποδεικνύει μεταλλική οξείδωση θα οδηγηθούμε οπωσδήποτε και σε διάβρωση.

3.4 Κινητική της Διάβρωσης

3.4.1 Γενικά

Η θερμοδυναμική εξέταση της διάβρωσης μας έδωσε μακροσκοπικές πληροφορίες για τις συνθήκες που την επηρεάζουν, τα αίτια της διάβρωσης και τη μορφή και την ποσότητα της ενέργειας που ανταλλάσσεται. Δεν μας παρέχει πληροφορίες για την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται, ωστόσο αποτελεί τη βάση για την κατανόηση της κινητικής (ταχύτητες και μηχανισμοί) της διάβρωσης.

Σκοπός της κινητικής της διάβρωσης είναι η αποκάλυψη του μικροσκοπικού μηχανισμού μιας φυσικής ή χημικής δράσης, δηλαδή ο εντοπισμός του πιο αργού σταδίου της δράσης, που επιβάλλει την ταχύτητά του και τις συνθήκες πραγματοποίησης του σε όλο το φαινόμενο. Γνωρίζοντας τις συνθήκες αυτές μπορούμε να επιβραδύνουμε το φαινόμενο. Η κινητική εξέταση της διάβρωσης, σε αντίθεση με τη θερμοδυναμική, που είναι μακροσκοπική, πριν τη θεωρία Wagner, θα έπρεπε να γίνει ως εξής:

- Από τον ορισμό της διάβρωσης και τις διευκρινίσεις που δόθηκαν γι' αυτόν, δηλαδή αυθόρμητη-εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής-μηχανικής φύσης.
- Από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, δηλαδή χωρίς-με υγρασία, χωρίς- με ρύπανση, ψηλές-χαμηλές θερμοκρασίες.
- Από το είδος των δράσεων, που πραγματοποιούνται, δηλαδή οξειδωση-τοπική αναγωγή, σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης-διάλυση.
- Από το είδος της διάβρωσης, δηλαδή ομοιόμορφη, με βελονισμούς, με μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση, σπηλαιώδης μηχανική.
- Από την κλίμακα, εργαστηριακή-προ ημιβιομηχανική-ημιβιομηχανική.

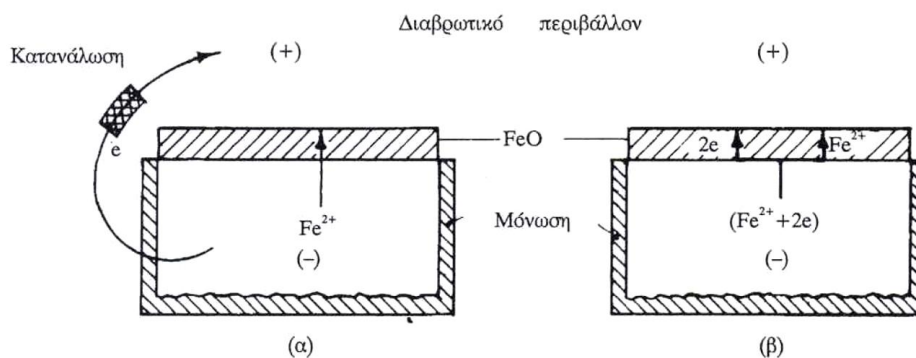
Η θεωρία της Αταξίας και η θεωρία του Wagner οδήγησαν τους επιστήμονες στην ενοποίηση ομάδων περιπτώσεων. Έτσι αν εξαιρέσουμε τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση και την ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, όλες οι περιπτώσεις που προκύπτουν από συνδυασμούς των παραπάνω ανάγονται ποιοτικά

στους εξής μηχανισμούς: τον ηλεκτροχημικό, το χημικό, το μηχανισμό εξάχνωσης (σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση) και το μηχανισμό ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.

Η εκλογή των μεθόδων προστασίας (ποιοτικά) και οι συνθήκες με αυτές θα εφαρμοστούν οι μέθοδοι (ποσοτικά), εξαρτώνται από το είδος της διάβρωσης, γεγονός που επιβάλλει την εξέταση της κινητικής καθενός από τα παραπάνω είδη μηχανισμών ξεχωριστά.

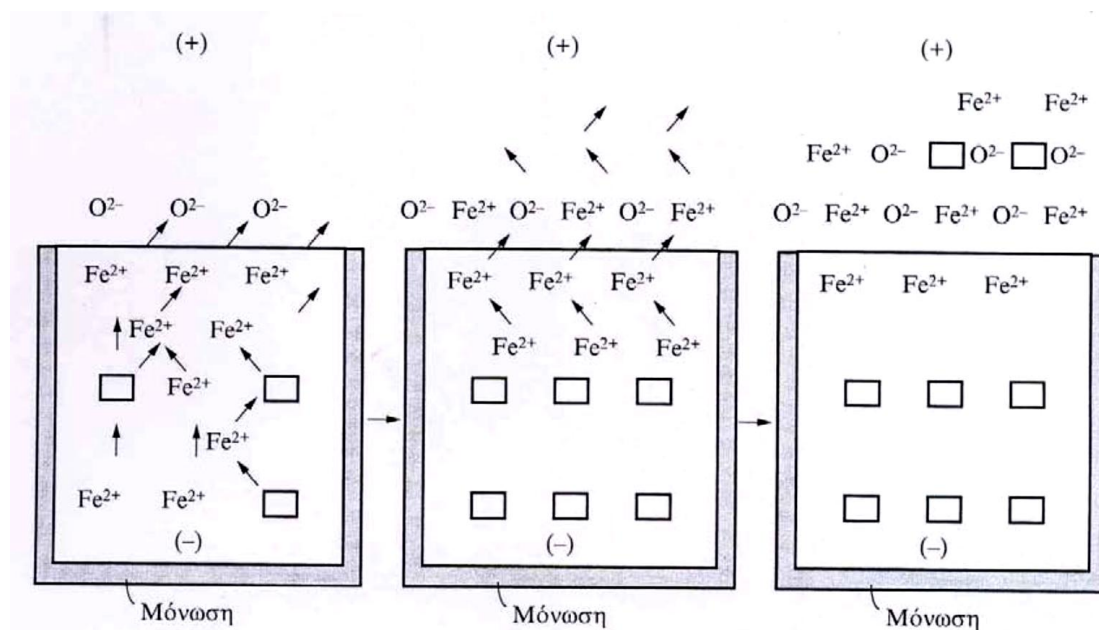
3.4.2 Ηλεκτροχημικός μηχανισμός Wagner

Όπως προαναφέραμε μεταξύ του μετάλλου και του διαβρωτικού περιβάλλοντος δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο, με το μέταλλο να αποτελεί την άνοδο, το περιβάλλον την κάθοδο και ηλεκτρολύτη το προϊόν της διάβρωσης. Το δυναμικό του γαλβανικού αυτού στοιχείου επιτρέπει την κίνηση των ηλεκτρονίων από τον αρνητικό πόλο στο θετικό. Η αποκατάσταση γαλβανικού στοιχείου ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον και που ενισχύεται από τοπικά γαλβανικά στοιχεία, οδηγεί στην αρχή στην κάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου με στρώμα προϊόντος αντίδρασης λίγων μορίων.



Σχήμα 3.3: Οδευση ηλεκτρονίων σε εσωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο.

Αριθμός μεταλλικών ιόντων στο μέταλλο και στο προϊόν διάβρωσης μετατοπίζεται σε παραπλεγματικές άτακτες θέσεις. Τα θετικά ιόντα σε άτακτες θέσεις είναι ευκίνητα και υπακούοντας στους νόμους των γαλβανικών στοιχείων, που επιβάλλει την κίνηση των θετικών ιόντων προς τον θετικό πόλο, διαχέονται προς το διαβρωτικό περιβάλλον μέσα από τις άτακτες θέσεις του οξειδίου και στην επιφάνειά του δομούν νέο οξείδιο. Επομένως κατά τη διάβρωση δημιουργείται ένα εσωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο, κι αυτό επειδή δεν υπάρχει εξωτερική κατανάλωση τα ηλεκτρόνια οδεύουν προς το θετικό πόλο εσωτερικά. Τα άτακτα ιόντα του οξειδίου, που καταναλώθηκαν εξαιτίας της αντίδρασης στην επιφάνεια, αντικαθιστούνται από άτακτα ιόντα του εσωτερικού του οξειδίου. Τα άτακτα ιόντα του οξειδίου, σε επαφή με το μέταλλο, που έφυγαν, αντικαθιστούνται από άτακτα ιόντα γειτονικά στην επιφάνεια του μετάλλου κι αυτά από άτακτα ιόντα του εσωτερικού του. Ο αριθμός των άτακτων ιόντων είναι μικρότερος από εκείνον που καταναλίσκεται εξαιτίας της αντίδρασης, έτσι ιόντα από τακτικές θέσεις πάνε σε άτακτες θέσεις. Έτσι μπορεί να καταναλωθεί όλο το μέταλλο. Σύμφωνα με τα παραπάνω το προϊόν της διάβρωσης που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-διαβρωτικού περιβάλλοντος προχωράει προς το διαβρωτικό περιβάλλον, καθώς επίσης και το μέταλλο προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Με αποτέλεσμα τη διόγκωση κατά τη διάβρωση.



Σχήμα 3.4.: Κατά Wagner μηχανισμός αύξησης του πάχους του προϊόντος

διάβρωσης.

Για πάχος μέχρι 1000 Å, η ταχύτητα διάδοσης του στρώματος του προϊόντος της διάβρωσης δίνεται από τη σχέση:

$$y^3 = Kt \quad (3.12)$$

όπου y : το πάχος των προϊόντων της διάβρωσης, K : σταθερή της ταχύτητας και t : χρόνος.

Για πάχος πάνω από 1000 Å ισχύει η σχέση:

$$y^2 = Kt \quad (3.13)$$

που ονομάστηκε από τον Wagner *anlaufparabel*, μεταφρασμένη ονομάζεται παραβολή εξάνθησης, και χαρακτηρίζει συχνά τις ετερογενείς αντιδράσεις όπως η διάβρωση, στις οποίες συμμετέχει στερεό σώμα.

Η σταθερά της ταχύτητας δίνεται από τη σχέση:

$$K = \frac{2 \cdot E\delta \cdot \mu'_+ \cdot \mu'_e \cdot u \cdot VM}{ne \cdot F'} \quad (3.14)$$

όπου $E\delta$ το δυναμικό διάβρωσης, μ_+ ο αριθμός μεταφοράς ιόντων του μετάλλου, μ_e ο αριθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων, u η ολική ειδική αγωγιμότητα, VM ο μοριακός όγκος του οξειδίου, ne ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά γραμμοίον ηλεκτρονίων και η σταθερά $F' = 96500$ Cb.

3.4.3 Μηχανισμός χημικής διάλυσης

Ο μηχανισμός αυτός ισχύει για την ομοιόμορφη χημική προσβολή στερεών από υγρά και περιλαμβάνεται στο γενικό μηχανισμό των διαλύσεων σε υγρά. Στο μηχανισμό αυτό το βραδύτερο στάδιο είναι είτε η διάχυση σε διάλυμα των ιόντων ή

των μορίων του διαβρωτικού μέσου προς την επιφάνεια του μετάλλου, είτε η διάχυση σε διάλυμα των προϊόντων της διάβρωσης προς το εσωτερικό του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Στην πρώτη περίπτωση ισχύει η σχέση 3.13

Στη δεύτερη περίπτωση ισχύουν οι σχέσεις:

$$y=e^{Kt} \quad \text{ή} \quad \log y=Kt \quad (3.15)$$

όπου η σταθερά της ταχύτητας K είναι του συντελεστή διάχυσης και της προηγούμενης στοιβάδας.

Στην περίπτωση αυτή λόγω της ύπαρξης του δυναμικού διάβρωσης του προσβαλλόμενου μετάλλου του κράματος, συνυπάρχει σαν στάδιο η διάχυση των ιόντων του μετάλλου ή του κράματος σε στερεή κατάσταση, αλλά είναι ταχύτερη από τη διάχυση των ιόντων στο διάλυμα, που είναι το βραδύτερο στάδιο της χημικής προσβολής. Έτσι το δυναμικό της διάβρωσης επηρεάζει τη διάχυση των ιόντων σε διάλυμα. Με αποτέλεσμα η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγαλύτερη από ότι στην ελεύθερη διάχυση.

Εάν σκόπιμα ή αυθόρμητα η διάχυση των ιόντων στο διάλυμα επιταχυνθεί και γίνει γρηγορότερη από την όδευση των ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση, τότε η διάβρωση από καθαρά χημικής φύσης μεταπίπτει σε ηλεκτροχημικής φύσης.

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

Τα στάδια της δημιουργίας της ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση είναι τα ακόλουθα:

- α. Δημιουργία εσοχής.
- β. Περίοδος εκκόλαψης της ρωγμής.
- γ. Γρήγορη προώθηση της ρωγμής και θραύση.

Για την ερμηνεία του τρίτου σταδίου έχουν αναπτυχθεί δύο μηχανιστικές και δύο ηλεκτροχημικές θεωρίες, οι οποίες ερμηνεύουν τη δημιουργία ενεργού

δρόμου.

Η πρώτη μηχανιστική θεωρία αναφέρει ότι ο ενεργός δρόμος προϋπάρχει με τη μορφή εσωτερικών τάσεων, που έμειναν μετά την κατεργασία των μετάλλων και των κραμάτων και που οφείλονται στη μεταλλουργική κατεργασία παρασκευής τους και στο μέγεθος των κόκκων και την σύσταση του κράματος, έτσι έχουμε την περικρυσταλλική και την ενδοκρυσταλλική θραύση.

Η δεύτερη μηχανιστική θεωρία δέχεται ότι ο ενεργός δρόμος δημιουργείται από τη μηχανική καταπόνηση, η οποία προκαλεί τέτοιες δομικές αλλοιώσεις στα μέταλλα και τα κράματα ώστε να ευνοούνται αντιδράσεις ή κρυσταλλικές ολισθήσεις, με αποτέλεσμα την καταστροφή των στρωμάτων των προϊόντων διάβρωσης, που θα σχηματιζόταν στον πυθμένα της εσοχής και που θα επιβράδυναν τη θραύση.

Η πρώτη ηλεκτροχημική θεωρία αναφέρει ότι μετά από διάχυση των συστατικών του διαβρωτικού περιβάλλοντος προκαλείται εξασθένηση της συνοχής του υλικού και τη δημιουργία του ενεργού δρόμου. Η διάχυση αυτή επιτείνεται σε περιοχές όπου έχουν δημιουργηθεί δομικές αταξίες(π.χ. στους χάλυβες).

Η δεύτερη ηλεκτροχημική θεωρία (Θ. Σκουλικίδης) ερμηνεύει τη δημιουργία ενεργού δρόμου στα κράματα αλουμινίου και στα μέταλλα και κράματα όπου ισχύει η διάχυση σε στερεή κατάσταση των ιόντων του μετάλλου προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Ο ενεργός δρόμος δημιουργείται κατά τη διάρκεια του σχηματισμού εσοχών από βελονισμούς. Έτσι άτακτα ιόντα του μετάλλου διαχέονται γρήγορα σε στερεή κατάσταση προς τον πυθμένα της εσοχής, όπου βρίσκεται το διαβρωτικό περιβάλλον, και προκαλούν δομικές αταξίες στα ακίνητα ιόντα. Αυτό δημιουργεί λύση της συνοχής κατά μήκος του δρόμου διάχυσης προς τον πυθμένα της εσοχής.

Από τις παραπάνω θεωρίες οι ηλεκτροχημικές, που ισχύουν η κάθε μία για ορισμένη κατηγορία μετάλλων και κραμάτων, καλύπτουν όλες τις περιπτώσεις και είναι οι πιο βέβαιες, αφού δεν έρχονται σε καμία αντίθεση με πειραματικά δεδομένα.

3.4.5 Μηχανισμός της εξάχνωσης.

Ο μηχανισμός της εξάχνωσης εμφανίζεται στην περίπτωση της σπηλαιώδους μηχανικής διάβρωσης. Τέτοια διάβρωση εμφανίζεται σε διάφορες μηχανολογικές κατασκευές, όπως είναι οι έλικες των πλοίων ή τα πτερύγια αντλιών. Στις περιπτώσεις αυτές δημιουργείται υποπίεση κατά τη διάρκεια λειτουργίας των κατασκευών που οδηγεί σε εξάχνωση του μετάλλου. Η ταχύτητα εξάχνωσης εξαρτάται από:

- Από την επιφάνεια του μετάλλου.
- Από την τάση ατμών του μετάλλου.
- Από το μέγεθος της υποπίεσης.
- Από τον αριθμό και την ένταση των ενεργών κέντρων του μετάλλου και του κράματος.

Η ταχύτητα εξάχνωσης είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα οποιουδήποτε άλλου είδους διάβρωσης κι έτσι το βραδύτερο στάδιο δεν μπορεί να έχει σχέση με ηλεκτροχημική ή χημική διάβρωση.

3.4.6 Γενικά συμπεράσματα

Για τα τρία πρώτα είδη των μηχανισμών, (μηχανισμός κατά Wagner, μηχανισμός χημικής διάλυσης και μηχανισμός διάχυσης ιόντων στην εγκοπή και κατά μήκος του ενεργού δρόμου), η ταχύτητα της διάβρωσης μεγαλώνει, όσο πιο σύνθετο και μεταβαλλόμενο είναι το διαβρωτικό περιβάλλον. Επίσης η ταχύτητα της διάβρωσης επηρεάζεται από ηλεκτρικά ρεύματα. Οι μηχανισμοί αυτοί ισχύουν και σε προ ημιβιομηχανική, ημιβιομηχανική και βιομηχανική κλίμακα και η ταχύτητά τους μεταβάλλεται ανάλογα με τις συνθήκες. Το φαινόμενο είναι εντονότερο με την αύξηση μεγέθους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

4.1 Γενικά

Η αποκάλυψη των μηχανισμών των διαφόρων ειδών διάβρωσης και τα συμπεράσματα των μακροσκοπικών και θερμοδυναμικών μελετών τους, υποδεικνύουν το είδος και τις συνθήκες εφαρμογής των μεθόδων προστασίας. Η γνώση του μηχανισμού της διάβρωσης ωστόσο, δεν είναι αρκετή για να εξαλείψουμε το φαινόμενο λόγω της διακύμανσης των συνθηκών και του τοποχημικού χαρακτήρα της. Πετυχαίνουμε έτσι επιβράδυνση του φαινομένου και όχι αναστολή. Κάθε περίπτωση διάβρωσης αποτελεί μεμονωμένο πρόβλημα και χρίζει ξεχωριστής μελέτης. Το είδος και οι συνθήκες γύρω από το φαινόμενο είναι απαραίτητα στοιχεία προς εξακρίβωση, έτσι ώστε να επιτύχουμε τον περιορισμό του και να αποφύγουμε τυχόν λάθη στην επιλογή της μεθόδου προστασίας ή των συνθηκών που εφαρμόζονται, τα οποία μπορεί να οδηγήσουν ακόμα και σε επιτάχυνση του.

Βασικά σημεία για την αποτελεσματική καταπολέμηση της διάβρωσης αφορούν επίσης στην επιλογή και έλεγχο των κατάλληλων υλικών ως προς τη διάβρωση και το διαβρωτικό περιβάλλον, στον περιορισμό ή στην εξάλειψη των γενικών συνθηκών που επιταχύνουν την διάβρωση, όπως αυτές αναπτύχθηκαν στο κεφάλαιο 2 και στους συνεχείς επανελέγχους των δράσεων και των επιλογών μας.

4.2 Μέθοδοι προστασίας

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, με εξαίρεση τη μηχανική σπηλαιώδη διάβρωση και μερικές περιπτώσεις της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση, που οδηγούν σε ψαθυρή θραύση (μετά το αρχικό στάδιο της δημιουργίας εσοχής), το αίτιο της διάβρωσης είναι το αποκαθιστάμενο δυναμικό, ενισχυμένο από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, που δημιουργείται ανάμεσα στις μεταλλικές εγκαταστάσεις ή κατασκευές, που διαβρώνονται, και το διαβρωτικό περιβάλλον, με μέτρο της ταχύτητας διάβρωσης, την ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Αν το μέταλλο δεν είναι προστατευμένο, η διάβρωση εξαρτάται ιδιαίτερα από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, ενώ αν είναι προστατευμένο, η διάβρωση εξαρτάται ιδιαίτερα από το παραπάνω δυναμικό. Έτσι οι μέθοδοι προστασίας, που επινοήθηκαν μπορούν να διαιρεθούν σε 2 μεγάλες κατηγορίες:

- Καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης (E_d), με έμμεσο ή άμεσο τρόπο
- Καταπολέμηση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης

4.2.1 Καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης

4.2.1.1 Έμμεσες μέθοδοι :

Στις μεθόδους αυτές περιλαμβάνεται μια σειρά επιφανειακών επεξεργασιών που οδηγούν στη δημιουργία επιστρωμάτων πάνω στα μέταλλα ή κράματα τα οποία έχουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες από αυτά. Το δυναμικό διάβρωσης των επιστρωμάτων αυτών είναι μικρότερο άρα και η προδιάθεσή τους για διάβρωση (παθητικοποίηση). Οι μέθοδοι είναι οι εξής:

- A. Εναζώτωση, φωσφορυλίωση, ενανθράκωση, κ.α. εμποτισμοί,
- B. Επιμεταλλώσεις,
- Γ. Κάλυψη των χαλύβων με Fe_3O_4 και των κραμάτων αργίλιου,
- Δ. Ανοδική προστασία.

A) Εναζώτωση, φωσφορυλίωση, ενανθράκωση, κ.α. εμποτισμοί

Η εναζώτωση έγκειται στην διοχέτευση ατμών αμμωνίας σε υψηλά θερμασμένο χάλυβα, οι οποίοι διασπώνται σε άζωτο και υδρογόνο σχηματίζοντας

νιτρίλια. Το στρώμα νιτρίλιων που έχει πλέον δημιουργηθεί στην επιφάνεια του μετάλλου είναι αυτό που υπόκειται στη διάβρωση, προστατεύοντάς το μερικώς, όντας μη αγώγιμο και έχοντας μικρότερο δυναμικό διάβρωσης από αυτό. Ανάλογα λειτουργούν και άλλες μέθοδοι όπως η ενανθράκωση (διάχυση ατόμων C στην επιφανειακή στοιβάδα του χάλυβα), η εναργιλίωση (σηματισμός λεπτού στρώματος από Al_2O_3 που προστατεύει τον χάλυβα μέχρι τους $750^\circ C$), η φωσφάτωση (φωσφορική επικάλυψη του χάλυβα με την βοήθεια λουτρών φωσφορικών αλάτων) αλλά και η χρήση LASER και πλάσματος. Η σωστή εφαρμογή της μεθόδου είναι πολύ σημαντική καθώς τυχόν κενές περιοχές της επιφάνειας του μετάλλου οδηγούν στον σχηματισμό τοπικών γαλβανικών στοιχείων και επιδείνωση της διάβρωσης.



(α)



(β)

Σχ.4.1: Φούρνος ενανθράκωσης σε λειτουργία (α) , φούρνος εναζώτωσης (β)

B) Επιμεταλλώσεις

Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται μέθοδοι προστασίας που έχουν ως σκοπό την απόθεση πάνω στο μέταλλο, ενός άλλου μετάλλου που είναι λιγότερο ανοδικό ή παθητικότερο, Έτσι σε άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον θα βρίσκεται ένα μέταλλο με μικρότερο δυναμικό διάβρωσης από αυτό του μετάλλου που θέλουμε να προστατέψουμε. Οι μέθοδοι επιμετάλλωσης είναι οι παλαιότεροι τρόποι προστασίας των μετάλλων και οι πιο συνηθισμένοι είναι ο ηλεκτρολυτικός, ο

πιστολισμός, η συνέλαση, η εμβάπτιση σε τήγμα. Η διαδικασία και το είδος της επιμετάλλωσης επιδρά στο τελικό επίστρωμα του μετάλλου. Επομένως πρέπει να γνωρίζουμε την υφή του στρώματος που σχηματίζεται με τις μεθόδους ώστε να μπορέσουμε να προστατέψουμε καλύτερα το μέταλλο που θέλουμε. Ο παράγοντας που έχει τη μεγαλύτερη σημασία στην εκλογή της μεθόδου επιμετάλλωσης είναι η δημιουργία μεγαλύτερης δυνατής συνάφειας και ισχυρής πρόσφυσης ανάμεσα στα δύο μέταλλα. Τη διαδικασία επιμετάλλωσης προηγείται μία προκατεργασία της επιφάνειας που περιλαμβάνει την απολίπανση και την ηλεκτρολυτική λείανση της επιφάνειας.

Η απολίπανση αποσκοπεί στην απομάκρυνση των οξειδίων του μετάλλου, των ακαθαρσιών και των λιπών που βρίσκονται στην επιφάνεια του μετάλλου. Πραγματοποιείται με μηχανικούς τρόπους (ψηγματοβολή) και με ηλεκτρολυτικούς για απομάκρυνση οξειδίων που δεν είναι ορατοί με το μάτι.

Η ηλεκτρολυτική λείανση απαιτείται για την επίτευξη όσο γίνεται πιο λείας επιφάνειας. Με τον τρόπο αυτό πετυχαίνουμε ομοιόμορφη μορφή του μετάλλου και καλύτερη πρόσφυση, άρα και μεγαλύτερη αντοχή του επιστρώματος. Μετά τις παραπάνω επεξεργασίες ακολουθεί η επιμετάλλωση της επιφάνειας που θέλουμε να προστατέψουμε. Οι κυριότερες επιμεταλλώσεις είναι:

- **Επιχάλκωση:** Εφαρμόζεται για χάλυβα, ορείχαλκο, άργυρο κ.α. Πραγματοποιείται συνήθως πριν από την επιμετάλλωση γιατί έτσι πετυχαίνουμε καλύτερη πρόσφυση μεταξύ του μετάλλου και του επερχόμενου επιστρώματος. Μετά την επιχάλκωση, ο χαλκός οξειδώνεται λόγω της επαφής του με την ατμόσφαιρα. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με την εμβάπτιση των επιχάλκωμένων αντικειμένων σε λουτρό επινικέλωσης.
- **Επινικέλωση:** Τα λουτρά επινικέλωσης περιέχουν άλατα νικελίου, χλωριούχου αμμωνίου, βορικό οξύ και ποικιλία άλλων προσμίξεων. Το νικέλιο μπορεί να αποτελέσει το τελικό στρώμα προστασίας, αλλά μπορούμε όμως να αυξήσουμε την αντοχή στη διάβρωση των αντικειμένων αν αυτά επιχρωμιωθούν.

- **Επιχρωμίωση:** Πριν την εφαρμογή της απαιτείται λείανση και απολίπανση του αντικειμένου. Στο τελικό στρώμα αποθέτονται χρώμιο και υδρογόνο μαζί. Με την παρουσία του υδρογόνου σχηματίζονται οι πόροι. Άρα η επιχρωμίωση δεν πρέπει να εφαρμόζεται απευθείας στο μέταλλο ή μετά την επιχάλκωση. Για την εξουδετέρωση των πόρων πραγματοποιείται ξανά επινικέλωση και μετά πάλι επιχρωμίωση.



(α)



(β)



(γ)



(δ)



(ε)



(στ)



(ζ)

Σχ.4.2: Επιμεταλλώσεις: επιχάλκωση (α), επινικέλωση (β), επαργύρωση (γ), επιχρωμίωση (ε) επιψευδαργύρωση (ε), επικαδμίωση (στ), επικασσιτέρωση (ζ)

- **Επιψευδαργύρωση:** Η μέθοδος αυτή είναι η πιο παλιά και πιο διαδεδομένη επιμετάλλωση του χάλυβα. Ο ψευδάργυρος είναι πιο ανοδικός από το χάλυβα και διαβρώνεται πιο εύκολο. Ωστόσο αργεί να διαλυθεί και ο χρόνος διάρκειας της προστασίας είναι μεγάλος, λόγω των προϊόντων της διάβρωσης (οξειδία και υδροξείδια) που σχηματίζονται. Χρησιμοποιείται ευρέως σε σύρματα, συρματοπλέγματα, βίδες, λαμαρίνες και αλλού.
- **Επικαδμίσωση:** Το κάδμιο προσλαμβάνεται από τον ψευδάργυρο με κλασματική απόσταξη και έχουν την ίδια περίπου συμπεριφορά όσον αφορά την επικάλυψη του χάλυβα. Ωστόσο το κάδμιο παρέχει μικρότερη προστασία από ότι ο ψευδάργυρος. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την προστασία από διάβρωση του οπλισμού σκυροδέματος, βιδών και μικρών χαλύβδινων εξαρτημάτων.
- **Επικασσιτέρωση:** Πρόκειται για μέθοδο που χρησιμοποιείται αρκετά για την επικάλυψη του χάλυβα. Το τελικό αποτέλεσμα βρίσκει ευρύτατη εφαρμογή σε ραδιόφωνα, τηλεοράσεις, την κονσερβοποιία κ.λ.π.
- **Επαργύρωση:** Ο άργυρος έχει καλή αντοχή στη διάβρωση αλλά προσβάλλεται από τρόφιμα και το οξείδιο του θείου (SO_2) που βρίσκεται στον αέρα. Η μέθοδος αυτή βρίσκει ευρύτατη εφαρμογή στην κάλυψη αντικειμένων όπως α μαχαίρια, τα κουτάλια, τα πιρούνια, οι δίσκοι, τα χειρουργικά όργανα κ.α.

Γ) Κάλυψη των χαλύβων με Fe_3O_4 και των κραμάτων αργιλίου με Al_2O_3 - $3\text{H}_2\text{O}$

Πρόκειται για μία ειδική μέθοδο καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης, με τη δημιουργία οξυγονούχων στρωμάτων στην επιφάνεια ορισμένων μετάλλων και κραμάτων. Η πιο συνηθισμένη περίπτωση είναι η δημιουργία επιτεταρτοξειδίου του σιδήρου στην επιφάνεια των χαλύβων και υδρίτη του τριοξειδίου του αργιλίου στην

επιφάνεια κραμάτων αργιλίου. Τα οξειδία αυτά παράγονται στην επιφάνεια των μετάλλων και κραμάτων με αυθόρμητη διάβρωση, αλλά λόγω της αυθόρμητης φυσικής εμφάνισής τους έχουμε εμφάνιση εσωτερικών μηχανικών τάσεων και ενεργά κέντρα στα οξειδία. Με αποτέλεσμα τη δημιουργία εσοχών και τη ρήξη του επιστρώματος του μετάλλου. Αν όμως τα οξειδία αυτά δημιουργηθούν με ανοδική οξειδωση τότε μπορεί οι ιδιότητες των οξειδίων που δημιουργούνται να ικανοποιούν τους όρους που απαιτούνται για ένα επίστρωμα σε ότι αφορά την πρόσφυση, την καλή μηχανική αντοχή, την έλλειψη πόρων, τη σκληρότητα και την ομοιόμορφη διάβρωση

Δ) Ανοδική προστασία

Υπάρχουν ορισμένα μέταλλα και κράματα που δεν επιτρέπουν την εμφάνιση ανθεκτικών στρωμάτων με ανοδική οξειδωση. Για το λόγο αυτό επινοήθηκε από τον Edeleanu η ανοδική προστασία.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η εγκατάσταση που θέλουμε να προστατεύσουμε συνδέεται με το θετικό πόλο πηγής συνεχούς ρεύματος, με τη βοήθεια ηλεκτροδίου αναφοράς και δυναμοστάτη. Η τιμή της τάσης δημιουργεί πάνω στην επιφάνεια της εγκατάστασης αμέσως οξειδίο του μετάλλου. Η παραπέρα δημιουργία του οξειδίου είναι στην περίπτωση αυτή πολύ μικρότερη από την ανοδική διάλυση του γυμνού μετάλλου. Έτσι η ταχύτητα διάβρωσης είναι μικρότερη από ότι αυτή αν το μέταλλο ήταν γυμνό.

Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ωστόσο αν δεν εφαρμοστεί με τις κατάλληλες συνθήκες μπορεί να ξεφύγει από τον έλεγχό μας και η διάβρωση να επιταχυνθεί, από ανοδική διάλυση του οξειδίου και του ίδιου του μετάλλου ή κράματος της κατασκευής.

4.2.1.2 Άμεσες μέθοδοι :

Είδαμε πιο πάνω πως με τις έμμεσες μεθόδους καταπολέμησης του δυναμικού 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 η διάβρωση με βελονισμούς, ενίσχυση της διάβρωσης λόγω ρήξης του επιστρώματος κ.λ.π.

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. Διακρίνουμε τις κάτωθι κατηγορίες:

- A. Μέθοδος θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων
- B. Καθοδική προστασία
 - i. Καθοδική προστασία με θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια.
 - ii. Καθοδική προστασία με εξωτερική ηλεκτρική τάση.
- Γ. Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενες αταξίες.
- Δ. Καθοδική προστασία από ακίδες-διόδους.

A) Μέθοδος θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων

Κατά τη μέθοδο αυτή τοποθετούνται πλάκες ανοδικότερου μετάλλου πάνω στη γυμνή επιφάνεια μιας κατασκευής. Η επιφάνεια πρέπει να έχει από πριν καθαριστεί και απολιπανθεί πάρα πολύ καλά για την επίτευξη τέλειας ηλεκτρικής επαφής. Τα ανοδικότερα αυτά μέταλλα αποκτούν αυθόρμητα αρνητικό δυναμικό ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Αρνητικά ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον, είναι φορτισμένη αυθόρμητα και η κατασκευή από χάλυβα που πρόκειται να προστατευτεί. Το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο επειδή είναι ανοδικότερα από τον χάλυβα, φορτίζονται εντονότερα αρνητικά. Έτσι, ο χάλυβας φορτίζεται θετικά ως προς τα μέταλλα αυτά με αποτέλεσμα να επιβάλλεται από τα ανοδικότερα μέταλλα, στο χάλυβα αντίστροφο δυναμικό, από το δυναμικό διάβρωσης του, και το τελευταίο να ελαττώνεται. Ταυτόχρονα, εξαιτίας του γαλβανικού στοιχείου, που αναφέρθηκε, το ανοδικότερο μέταλλο οξειδώνεται και καταναλίσκεται περισσότερο, παρά αν ήταν

μόνο του. Έτσι η διάρκεια της προστασίας συνεχίζεται, όσο υπάρχει το ανοδικό μέταλλο. Πριν λοιπόν την τέλεια κατανάλωση του πρέπει να προστεθεί νέο μέταλλο.

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, είναι προφανές ότι το μέγεθος της ελάττωσης του δυναμικού διάβρωσης της κατασκευής που προστατεύεται, εξαρτάται από το δυναμικό διάβρωσης ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον, από το είδος του ανοδικότερου μετάλλου και από το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας κατασκευής.

Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι με τη μέθοδο αυτή δεν μπορεί να μηδενιστεί το δυναμικό διάβρωσης και δεν μπορεί να αναπροσαρμοστεί το εφαρμοζόμενο δυναμικό, ανάλογα με τη διακύμανση του δυναμικού διάβρωσης, που προέρχεται από την διακύμανση των ιδιοτήτων του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Η μέθοδος εφαρμόζεται μόνο σε ηλεκτροχημικής φύσης διάβρωση. Αυτό συμβαίνει γιατί στη χημική διάβρωση, λόγω της παρουσίας χημικών διαβρωτικών μέσων, τα θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια καταναλώνονται τόσο γρήγορα ώστε να καθιστούν την μέθοδο αντιοικονομική.



Σχ.4.3: Προστασία με θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια απο ψευδάργυρο σε πηδάλιο πλοίου

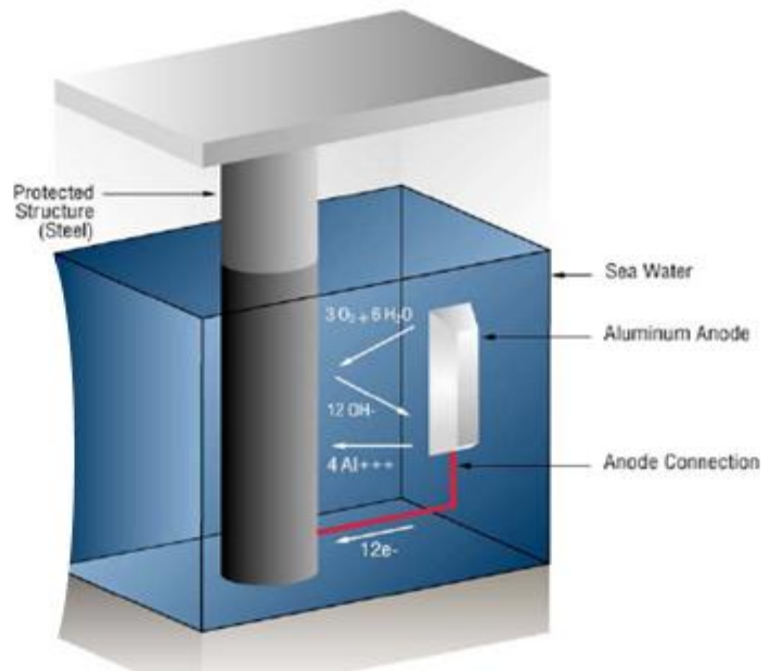
B) Καθοδική προστασία

Με τον όρο καθοδική προστασία εννοούμε την τεχνητή μετατροπή σε καθόδους, των μετάλλων που θέλουμε να προστατέψουμε και που στην αρχή ήταν άνοδοι. Κατά την μέθοδο αυτή φορτίζουμε αρνητικά την εγκατάσταση που θέλουμε να προστατέψουμε. Έτσι ενώ πριν η εγκατάσταση ήταν άνοδος γαλβανικού στοιχείου, δηλαδή αρνητικός οξειδωτικός πόλος, αυτή γίνεται κάθοδος ηλεκτρολυτικού κελιού δηλαδή αρνητικός αναγωγικός πόλος. Αυτό σημαίνει ότι η εγκατάσταση εξακολουθεί να είναι αρνητικά φορτισμένη όπως και πριν την εφαρμογή της προστασίας αλλά η δράση αντιστρέφεται : έχει προδιάθεση να πάθει αναγωγή και όχι οξείδωση. Οπότε η μέθοδος αυτή δεν ελαττώνει μόνο το δυναμικό διάβρωσης αλλά και το αντιστρέφει. Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιούνται είτε θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια είτε ηλεκτρική τάση, από πηγή συνεχούς ρεύματος.

i. Καθοδική προστασία με θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια:

Κατά τον τρόπο αυτό εφαρμογής της μεθόδου, χρησιμοποιούμε αναλώσιμα κομμάτια από μέταλλα που είναι πολύ ανοδικά και που τοποθετούνται σε κατάλληλα σημεία, ώστε να φθαρούν και να μεταβάλουν με τον τρόπο αυτό το μέταλλο που θέλουμε να προστατέψουμε, σε κάθοδο (αντίθετα με την προηγούμενη μέθοδο όπου τα θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια τοποθετούνται στην επιφάνεια της εγκατάστασης). Συγκεκριμένα τοποθετείται μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον σειρά πλακών από μέταλλο ανοδικότερο από το προς προστασία μέταλλο. Οι πλάκες συνδέονται με την κατασκευή, χωριστά η κάθε μία, με τη βοήθεια εξωτερικά μονωμένων αγωγών και με την παρεμβολή αντίστασης.

Το ανοδικότερο μέταλλο φορτίζεται αρνητικότερα από την κατασκευή και τα ηλεκτρόνια ρέουν προς την κατασκευή και την μετατρέπουν σε αρνητικό πόλο ηλεκτρολυτικού κελιού, όπου πραγματοποιείται αναγωγή. Έτσι η κατασκευή προστατεύεται ενώ το ανοδικότερο μέταλλο θυσιάζεται λόγω της απώλειας ηλεκτρονίων.



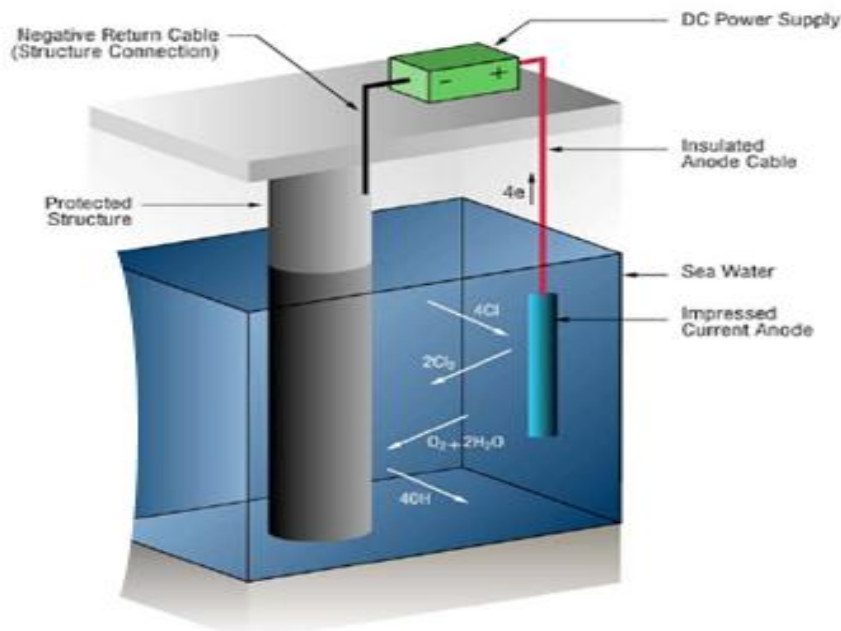
Σχ.4.4: Καθοδική προστασία με θυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο αλουμινίου

ii. Καθοδική προστασία από εξωτερική ηλεκτρική τάση.

Κατά τον τρόπο αυτό της καθοδικής προστασίας, ο αρνητικός πόλος πηγής συνεχούς ρεύματος συνδέεται με τη βοήθεια μονωμένων εξωτερικά παράλληλων αγωγών, με την εγκατάσταση και ο θετικός πόλος με αδρανή παράλληλα ηλεκτρόδια, συνήθως από γραφίτη ή επιλευκοχρυσωμένο τιτάνιο, που τοποθετούνται μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον. Ο μηχανισμός δράσης είναι ακριβώς ίδιος με αυτόν που περιγράφηκε παραπάνω.

Η εφαρμογή της μεθόδου και με τους δύο τρόπους, απαιτεί εξαιρετικά μεγάλη προσοχή, γιατί αν εφαρμοστεί κάτω από λανθασμένες συνθήκες, η αύξηση της καθοδικότητας της εγκατάστασης πάνω από ορισμένο όριο (υπερπροστασία) μεγαλώνει εξαιρετικά την ταχύτητα της διάβρωσης. Η καθοδική προστασία από εξωτερική ηλεκτρική τάση είναι αποτελεσματικότερη από όλες τις μεθόδους προστασίας, και ιδιαίτερα αν συνδυαστεί με την χρήση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων. Από τους δύο τρόπους εφαρμογής της καθοδικής προστασίας, ο δεύτερος (με εξωτερική τάση) είναι καλύτερος γιατί η αυτόματη αναπροσαρμογή της καθοδικής τάσης είναι πιο εύκολη και

δεν χρειάζεται, όπως στον πρώτο τρόπο, η συχνή αντικατάσταση των ανόδων, γιατί αυτές είναι αδρανείς και δεν θυσιάζονται.



Σχ.4.5: Καθοδική προστασία με επιβολή εξωτερικής τάσης

Τα κυριότερα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι για μεγάλες διακυμάνσεις των ιδιοτήτων του διαβρωτικού περιβάλλοντος, η επιβολή της κατάλληλης καθοδικής τάσης κρίνεται δαπανηρή. Επίσης για τον καθορισμό των ορίων της καθοδικής τάσης απαιτείται προηγουμένως λεπτομερής διερεύνηση.

Γ) Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενες αταξίες.

Πρόκειται για μια νέα μέθοδο προστασίας από την διάβρωση, που ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων της καθοδικής προστασίας. Στην μέθοδο αυτή, ενεργειακά αναβαθμισμένο οξείδιο του μαγνησίου (SIMAC) αναμειγμένο με κονία σκυροδέματος φορτίζει αρνητικά την κατασκευή (η ηλεκτρική επαφή γίνεται με την επαφή μεταξύ των κόκκων και την επαφή του με την εγκατάσταση). Κατά την

λειτουργία της μεθόδου ελαττώνονται αταξίες και η μεταβολή του χημικού δυναμικού μετατρέπεται σε ηλεκτρικό έργο.

Η μέθοδος αυτή δεν εφαρμόζεται ακόμη, όμως τα πρόσφατα αποτελέσματα της από την εργαστηριακή εφαρμογή της ως αντιδιαβρωτικού χρώματος για τα πλοία προδικάζουν την ευρύτερη εφαρμογή τους.

Δ) Καθοδική προστασία από ακίδες-διόδους.

Πρόκειται και εδώ για μια νέα μέθοδο προστασίας από την διάβρωση, που ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων της καθοδικής προστασίας που βρίσκεται σε στάδιο προημιβιομηχανικής και ημιβιομηχανική κλίμακας. Με τη μέθοδο αυτή γίνεται εκμετάλλευση του ατμοσφαιρικού ηλεκτρισμού. Έτσι δεν θυσιάζονται άνοδοι, ρεύμα ή αταξίες. Ανάμεσα σε ένα αλεξικέραυνο ή μια μεταλλική ακίδα, που συνδέεται με ένα μεταλλικό δοκίμιο και την ατμόσφαιρα, ανταλλάσσεται ηλεκτρισμός, που ανάλογα με την κατεύθυνση του (είσοδος ή έξοδος ηλεκτρονίων από την ακίδα), μικραίνει ή μεγαλώνει την ταχύτητα της διάβρωσης του δοκιμίου αντίστοιχα.

4.2.2 Καταπολέμηση του ρεύματος διάβρωσης

Οι μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση που αναφέρθηκαν πιο επάνω εκτός από 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 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 την

βελτίωση ή διευκόλυνση της πρόσφυσης του στρώματος στην επιφάνεια του μετάλλου. Οι ιδιότητες αυτές αναφέρονται στα τοπογραφικά χαρακτηριστικά (τραχύτητα), στην επιφάνεια του μετάλλου, στην καθαρότητα της επιφάνειας, στην κατεργασία υλικού.

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 όπως λίπη γιατί η παρουσία τους είναι αιτία δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων που διευκολύνουν τη διάβρωση. Είναι γνωστή η νηματοειδής διάβρωση που γίνεται κάτω από τις διάφορες επικαλύψεις.

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

Επίσης πριν από την κάλυψη των επιφανειών με ορισμένες από αυτές τις ουσίες χρειάζεται να καλυφτεί 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 σκόνη Zn με κάποιο φορέα (Zinc – Rich – Epoxy) ενώ στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι εμποτίσεις και η φωσφάτωση. Οι διάφορες ουσίες που χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη των μεταλλικών επιφανειών τοποθετούνται πάνω σε 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:

- ❖ Αντιδιαβρωτικά χρώματα
- ❖ Άλλες καλυπτικές ουσίες.

Η μεταξύ τους διαφοροποίηση δεν εξαρτάται μόνο από τη φύση τους αλλά κυρίως από τον που τοποθετούνται πάνω στην επιφάνεια που θέλουμε να προστατεύσουμε.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ουσίες που μπορούν να τοποθετηθούν με επίχριση ή με εκνέφωση δηλαδή ουσίες υγρές που στερεοποιούνται με πολυμερισμό ή διαλύτες σε διαλυτικά μέσα (οι τελευταίες δεν τοποθετούνται σε πολλαπλά στρώματα).

Στη δεύτερη κατηγορία υπάγονται ουσίες που μπορούν να τοποθετηθούν μόνο με συνέλαση ή με δημιουργία κενού. Πάντως ορισμένες ουσίες ανήκουν και στις δυο κατηγορίες.

Σε αυτό το σημείο θα εξετάσουμε τις μεθόδους καταπολέμησης της διάβρωσης διαχωρίζοντας τις στις τρεις παρακάτω κατηγορίες:

- Επίστρωση με αντιδιαβρωτικά χρώματα που περιέχουν: ουσίες με διπολικά μόρια, ουσίες με μεγάλη αντίσταση, σκόνες μετάλλων ή οξειδία,
- Χρήση επιβραδυντών ή αναστολέων,
- Επίστρωση με διάφορες ουσίες που δρουν σα φράγμα ανάμεσα στο μέταλλο και στο διαβρωτικό περιβάλλον όπως κεραμικές επικαλύψεις και εμαγιέ.

4.2.2.1 Επίστρωση με αντιδιαβρωτικά χρώματα

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα αποτελούνται από πολυμερή ή μίγμα πολυμερών (συνήθως εποξειδικών) με ή χωρίς πρόσθετες ουσίες (πιγμέντα) που επιστρώνονται σε καθαρισμένη από οξειδία και ακαθαρσίες επιφάνεια μετάλλου. Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα μπορούμε να τα χωρίσουμε σε τρεις κατηγορίες:

- **Μεγαλομοριακές ενώσεις με διπολικά μόρια.**

Πρόκειται για μεγαλομοριακές ενώσεις με διπολικά μόρια (πιγμέντα) κολλοειδών 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 αυτά προχωρούν προς το περιβάλλον. Τα αντιδιαβρωτικά δηλαδή αυτά χρώματα δρουν και με ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης του μετάλλου όπως οι καθοδικές προστασίες και με την ηλεκτρική αντίσταση από διπολικότητα. Το πιο συνηθισμένο είναι με πισσούχα πιγμέντα.

- **Ουσίες με μεγάλη αντίσταση.**

Τα αντιδιαβρωτικά αυτά χρώματα έχουν μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση. Το πιο συνηθισμένο είναι το χλωριωμένο καουτσούκ αλλά και πλήθος πολυμερών ουσιών.

- **Πολυμερής 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 θυσιαζόμενων ανόδων. Για να πραγματοποιηθεί προστασία θα πρέπει ο φορέας (το πολυμερές) να είναι πορώδης 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 σκόνες 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.

Με τα αντιδιαβρωτικά χρώματα θα ασχοληθούμε εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο.



Σχ.4.6: Εφαρμογή αντιδιαβρωτικού χρώματος σε γάστρα σκάφους

4.2.2.2 Επίστρωση με καλυπτικές ουσίες που δρουν σα φράγμα

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:

- **Ανοδικά οξείδια**

Χρησιμοποιούνται πολύ για την προστασία του Al από τη διάβρωση.

- **Κεραμικές επικαλύψεις**

Βασίζονται σε διάφορες ουσίες που προστατεύουν τα χάλυβα από τη διάβρωση. Αυτές χρησιμεύουν σαν φράγμα σε ένα αλκαλικό περιβάλλον στη διεπιφάνεια χάλυβα – κεραμικού στην οποία ο ρυθμός διάβρωσης είναι χαμηλός. Ανόργανες επικαλύψεις χρησιμοποιούνται για να προστατεύουν τον ανοξειδωτο χάλυβα από το χάσιμο της λάμψης του (tarnishing).

- **Εμαγιέ (Enamelling)**

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



Σχ.4.7: Επισματωμένα οικιακά σκεύη

4.2.2.3 Χρήση επιβραδυντών ή αναστολέων

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),
- με ρόφηση ουσιών (κυρίως οργανικές μεγαλομοριακές ενώσεις) στα ενεργά κέντρα της επιφάνειας,
- με καθυστέρηση έκλυσης H_2 η οποία οδηγεί σε ψαθυρή θραύση,
- με απομάκρυνση του O_2 με SO_2 θειώδες οξύ ή υδραζίνη.

Από 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 χρήσιμη για τον καθαρισμό μετάλλων π.χ. σωλήνων και ελασμάτων με οξέα όπου με την παρουσία τους αποφεύγεται η προσβολή των μετάλλων μετά από την διάλυση των οξειδίων

4.2.3 Σύνθετες μέθοδοι

Οι σύνθετοι μέθοδοι αναφέρονται σε συνδυασμό των παραπάνω μεθόδων προστασίας. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι ο σωστός σχεδιασμός μιας σύνθετης μεθόδου προστασίας, που θα έχει λάβει υπόψη της το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, το είδος της διάβρωσης και το είδος του μηχανισμού της, θα οδηγήσει στη μέγιστη προστασία από τη διάβρωση. Ενδεικτικά αναφέρουμε την καθοδική προστασία με εξωτερική τάση που αναπροσαρμόζεται, με ταυτόχρονη χρήση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων.

Τέλος πρέπει να αναφέρουμε ότι υπάρχουν μέθοδοι προστασίας, οι οποίες εφαρμόζονται ανάλογα με τον μηχανισμό της διάβρωσης και το είδος της διάβρωσης που εμφανίζεται στην κατασκευή.

Οι μέθοδοι που αναφέρθηκαν πιο πάνω αποσκοπούν στην προστασία των μετάλλων και των κραμάτων, βασίστηκαν δε στη Θερμοδυναμική και Κινητική μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης των μετάλλων. Αυτό βέβαια δεν σημαίνει πως ορισμένες από αυτές δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για άλλα υλικά (όπως π.χ. μάρμαρα κ.λπ.). Μπορούμε επίσης να χρησιμοποιήσουμε και περισσότερες από μια για την αποτελεσματικότερη προστασία των υλικών από τη διάβρωση. Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να πούμε πως έχουμε δυο ειδών προστασία από τη διάβρωση:

- Ενεργό προστασία δηλαδή πρόληψη της διάβρωσης του υλικού, επιδρώντας στους παράγοντες που την επιταχύνουν και
- Παθητική προστασία με την οποία εμποδίζεται η επαφή του διαβρωτικού περιβάλλοντος με το υλικό παρεμβάλλοντας διάφορα προστατευτικά επιστρώματα.

Η προστασία 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).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

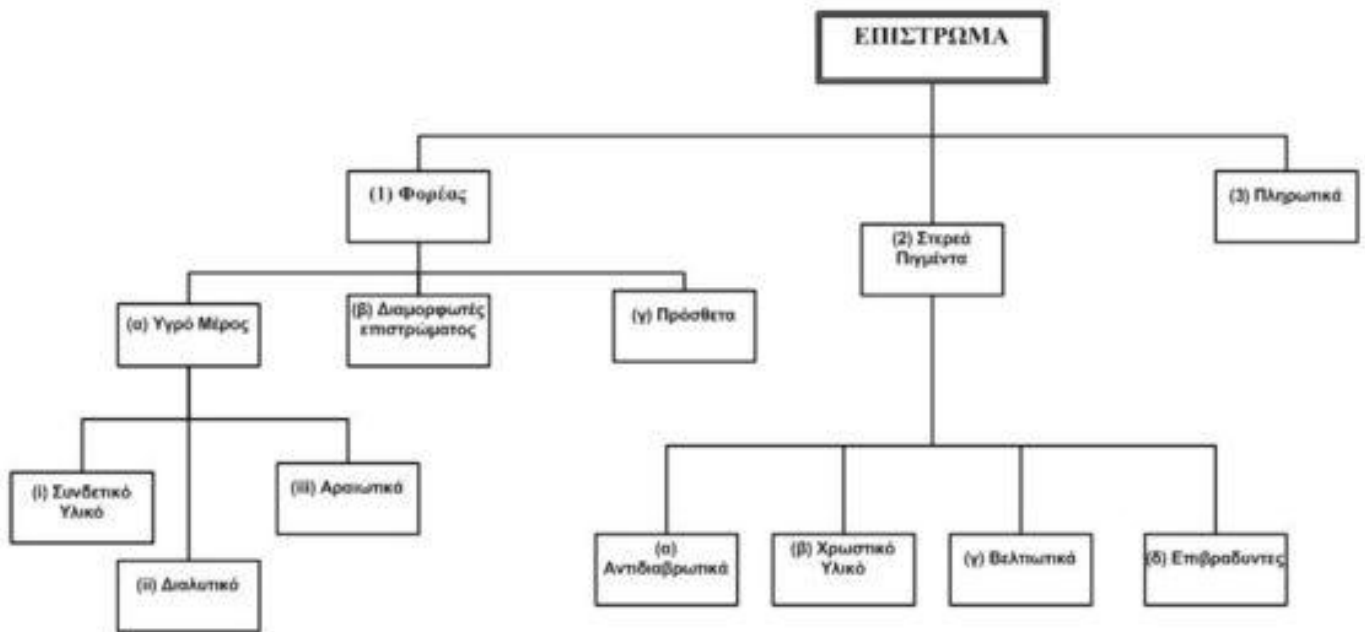
ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

5.1 Γενικά

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα κατέχουν σήμερα δεσπόζουσα θέση στην προστασία μεταλλικών κατασκευών. Περίπου το 50% των κατασκευών προστατεύονται με αυτόν τον τρόπο. Το 40% χρησιμοποιεί πορώδη αντιδιαβρωτικά και μόλις το 10% προστατεύεται με άλλες μεθόδους, όπως οι επιμεταλλώσεις. Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα είναι μη μεταλλικά επιστρώματα που έχουν ως σκοπό την απομόνωση του μετάλλου από το περιβάλλον, τη μόνωση θερμική ή ηλεκτρική και την ελάττωση του δυναμικού ή ακόμα και την αντιστροφή του. Πέρα όμως από την προστασία από τη διάβρωση οι επικαλύψεις χρησιμοποιούνται και αισθητικούς λόγους.

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα (οργανικές επικαλύψεις) ανάλογα με τη σύστασή τους και το περιβάλλον στο οποίο χρησιμοποιούνται έχουν ειδικές ιδιότητες, οι οποίες εκπληρώνουν έναν ή περισσότερους από τους παραπάνω στόχους για τους οποίους προορίζονται. Στο εμπόριο υπάρχουν δύο ειδών επιστρώματα το αστάρι (priming system) που είναι ανόργανες ενώσεις και το κυρίως χρώμα που είναι συνήθως οργανικές ενώσεις. Σκοπός του ασταριού είναι να παρέχει καλή πρόσφυση στα επιστρώματα που θα ακολουθήσουν και να συνεισφέρει στην προστασία από τη διάβρωση με ενεργά χημικά. Ενώ το κύριο επίστρωμα πρέπει να διαθέτει χρώμα, αδιαφάνεια, λάμψη, να είναι λείο, να παρουσιάζει χημική αντίσταση και να έχει αντιδιαβρωτική προστασία. Για να επιτευχθούν τα παραπάνω χαρακτηριστικά προστασίας και βαφής χρησιμοποιούνται συνήθως και τα δύο είδη επιστρώματος. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια εφαρμόζονται χρώματα που έχουν διαλυμένες ανόργανες ενώσεις (πιγμέντα) όπως το μίνιο και δεν απαιτούν σύμφωνα με τις οδηγίες των κατασκευαστών την επίχριση ασταριού σε μια πρώτη φάση επικάλυψης.

5.2 Σύσταση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων



Σχ.5.1: Σύσταση επιστρωμάτων

Ένα αντιδιαβρωτικό χρώμα περιέχει όπως φαίνεται και στο σχ 5.1 πολλές κατηγορίες συστατικών που κάθε μία αποτελείται και από άλλα είδη. Κατά κύριο λόγο αποτελείται από ένα διάλυμα συνδετικού μέσου, τον φορέα (binder) ο οποίος προσδίδει στο αντιδιαβρωτικό χρώμα τις κύριες χημικές και φυσικές ιδιότητές του και μια διασπορά υλικού (πιγμέντα) η οποία τροποποιεί τις παραπάνω ιδιότητες

5.2.1 Φορέας

Ο φορέας αποτελείται από το υγρό μέρος (α), τους διαμορφωτές επιστρώματος (β) και τα πρόσθετα.

(α) Υγρό μέρος

Το κύριο συστατικό του υγρού μέρους είναι το **συνδετικό υλικό** το οποίο ορίζεται ως το μη πτητικό συστατικό του ρευστού φορέα ενός επιστρώματος. Εξασφαλίζει την συνοχή μέσα στο στρώμα αυτού συνδέοντας και συγκρατώντας τα διάφορα συστατικά του και την προσκόλλησή του με το υλικό στο οποίο αυτό εφαρμόζεται. Ως συνδετικό μέσο χρησιμοποιούνται υλικά όπως τα συνθετικά πολυμερή (αλκυδικές, βινυλικές και εποξειδικές ρητίνες, πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, παράγωγα του καουτσούκ) διαλυμένα σε νερό (πλαστικά χρώματα) ή σε φυσικά έλαια (λινέλαιο), ή σε οργανικά μέσα όπως εστέρες, κετόνες και αρωματικοί υδρογονάνθρακες (μη υδατικά χρώματα)

Στις περιπτώσεις χρησιμοποίησης ρητινών, μετά την εφαρμογή ξηραίνονται με εξάτμιση του διαλύτη στον αέρα ή με πολυμερισμό μέσω θερμότητας ή με προσθήκη κατάλληλων καταλυτών. Οι αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά τη στερεοποίηση διακρίνονται σε τρεις τύπους:

- Φυσική ξήρανση: Η ανάπτυξη του φιλμ με φυσική ξήρανση οφείλεται στην εξάτμιση των διαλυτών που υπάρχουν στο υγρό επίστρωμα αμέσως μετά την εφαρμογή αυτού.
- Χημικός σχηματισμός πλέγματος: Με τη χημική γήρανση ο σχηματισμός του φιλμ είναι αποτέλεσμα χημικής αντίδρασης. Τα μόρια του συνδετικού αντιδρούν και δίνουν ένα άπειρο τρισδιάστατο μόριο το οποίο κανονικά δεν μπορεί να διαλυθεί ξανά αφού οι δράσεις είναι μη αντιστρεπτές. Παραδείγματα επιστρωμάτων με τέτοια συνδετικά είναι τα εποξειδικά και τα πολυεστερικά.
- Συσσωμάτωση: Σε επιστρώματα διασποράς, κυρίως στα υδατικά, το συνδετικό δεν διαλύεται, αλλά διασπείρεται σε μικρά τεμάχια. Μετά την εξάτμιση

του διαλύτη τα πολυμερή σωματίδια συνενώνονται μεταξύ τους και δημιουργούν ένα αδιάλυτο φιλμ.

Η διάκριση μεταξύ των τριών μηχανισμών δεν είναι πάντοτε σαφής καθώς οι μηχανισμοί αυτοί μπορεί να συμβαίνουν ταυτοχρόνως.



Σχ. 5.2: Εποξικό συνδετικό υλικό – μείγμα εποξικής ρητίνης και σκληρυντικού μέσου

Το υγρό μέρος αποτελείται ακόμα από το **διαλυτικό**, στο οποίο είναι αραιωμένες οι παραπάνω ουσίες. Το διαλυτικό επιτρέπει την εφαρμογή του στρώματος σε υγρή κατάσταση καθώς οδηγεί σε μείωση του ιξώδους. Συνήθως πρόκειται για υδρογονάνθρακες, όπως το βενζόλιο, κετόνες, αλκοόλες, εστέρες, τολουόλη κ.α. Η φύση και η ποσότητα του διαλυτικού επηρεάζει την συνολική συγκέντρωση των ουσιών του χρώματος και επομένως την ταχύτητα πήξης και την ανακλαστικότητα του τελικού επιστρώματος μετά από αυτήν. Ο διαλύτης δεν είναι απαραίτητος όταν το επίστρωμα περιέχει έλαιο χαμηλού ιξώδους. Ο ρυθμός εξάτμισης των διαλυτών εξαρτάται κυρίως από τον τρόπο επίστρωσης του χρώματος. Αν ο διαλύτης δεν εξατμιστεί πλήρως, το χρώμα συνήθως αστοχεί λόγω του ότι δημιουργούνται φλύκταινες ή βελονισμοί. Γι' αυτό, επιβάλλεται, όταν χρησιμοποιούνται τέτοια υλικά να αφήνεται το επίστρωμα αρκετό καιρό για να στεγνώσει.

Τα περισσότερα οργανικά επιστρώματα περιλαμβάνουν μίγμα διαλυτών αντί μόνο ενός διαλύτη. Θα πρέπει ακόμα να τονίσουμε ότι απαιτείται μεγάλη προσοχή κατά την επιλογή του διαλύτη ή του μίγματος διαλυτών και κατά την εφαρμογή του. Ο κίνδυνος πυρκαγιάς και ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι υπαρκτός και πρέπει να λαμβάνονται αυστηρά μέτρα ασφάλειας

Συνήθως στο διαλυτικό προστίθενται **αραιωτικά** για να ρυθμιστεί η επιφανειακή τάση του διαλύματος και η διεπιφανειακή τάση μετάλλου -χρώματος έτσι ώστε να προκύψουν καλύτερες συνθήκες εξάπλωσης του χρώματος. Τα αραιωτικά, είναι επίσης ικανά να καθορίσουν την ταχύτητα πήξης του χρώματος. Τα υλικά αυτά πρέπει να είναι αναμίξιμα τόσο με το διαλύτη όσο και με το συνδετικό μέσο και περισσότερο πτητικά από τον πραγματικό διαλύτη. Τα πιο κοινά αραιωτικά είναι το νέφτι, η κηροζίνη και το νερό.

(β) Διαμορφωτές επιστρώματος

Οι διαμορφωτές επιστρώματος προσδίδουν ορισμένα χαρακτηριστικά ροής προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη μέθοδος επίχρισης (π.χ. πινέλο, εκνέφωση) και μεταβάλλουν το ιξώδες του υγρού από το οποίο επηρεάζεται το πάχος της επικάλυψης. Ο τρόπος εφαρμογής του χρώματος επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του επιστρώματος. Στην ίδια κατηγορία ουσιών ανήκουν ενώσεις, που μεταβάλλουν το ιξώδες του υγρού το οποίο επηρεάζει και το πάχος της επίχρισης,

(γ) Πρόσθετα

Στο μείγμα του φορέα τοποθετούνται πολλές φορές και κάποιες πρόσθετες ουσίες οι οποίες προσδίδουν επιπλέον ιδιότητες στο επίστρωμα για την μεγαλύτερη λειτουργικότητα του. Τέτοιες είναι τα ξηραντικά υλικά (οργανικά άλατα μετάλλων όπως π.χ. το κοβάλτιο και ο μόλυβδος) που χρησιμοποιούνται σε όλα τα ξηραίνόμενα στον αέρα αλλά και σε φούρνο αντιδιαβρωτικά χρώματα, τα αντιοξειδωτικά πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για την αποφυγή πήγματος στα τοιχώματα των δοχείων και τα επιφανειακά ενεργά μέσα που διευκολύνουν την διασπορά των στερεών.

5.2.2 Στερεά πιγμέντα

Τα πιγμέντα, ή αλλιώς χρωστικές ουσίες, είναι ξηρές σκόνες, αδιάλυτες στο συνδετικό, δεν επηρεάζονται φυσικά ή χημικά και διασπείρονται σε αυτό με μια τεχνική αλέσματος. Προέρχονται από φυσικά μεταλλεύματα ή από οργανικές ενώσεις, και συνηθέστερα από μεταλλικά οξείδια. Τα πιγμέντα βρίσκονται συνήθως σε μορφή λεπτής σκόνης (με μέγεθος κόκκων συνήθως από 1-10μm) χωρίς όμως να αποκλείεται και άλλη μορφή όπως φυλλίδια. Υπάρχουν και τα διεσπαρμένα πιγμέντα που μπορεί να είναι ανόργανα ή οργανικά αλλά αντί να είναι μόνα τους σε μορφή σκόνης είναι διεσπαρμένα μέσα σε ένα άλλο υλικό.

Τα πιγμέντα χρησιμοποιούνται για να προσδώσουν χρώμα και αδιαφάνεια στο επίστρωμα, καθώς επίσης να το ενισχύσουν δομικά, να του αυξήσουν την αδιαπερατότητα και να ενισχύσουν την προστασία του μετάλλου. Επίσης αυξάνουν τον χρόνο ζωής του χρώματος. Αυτό οφείλεται στην απορρόφηση ή αντανάκλαση της υπεριώδους ακτινοβολίας και την μετατροπή της σε αβλαβή παράγοντα.



Σχ.5.3: Οργανικό πιγμέντο

Τα στερεά πιγμέντα πρέπει να δρουν σαν:

(α) Αντιδιαβρωτικά: Το κύριο συστατικό ενός αντιδιαβρωτικού χρώματος είναι ένας αριθμός ουσιών, που υπάγονται στις ακόλουθες κατηγορίες και επιτείνουν τις αντίστοιχες ιδιότητες:

i. Ουσίες που επιτείνουν τη μόνωση της επιφάνειας από το περιβάλλον. Βασικά ελαττώνουν τυχόν πορώδες του φορέα.

ii. Υδρόφοβες ουσίες όπως οι σιλικόνες.

iii. Ουσίες με δίπολα μόρια (μοριακές κόλλες) που με το θετικό τμήμα τους προσανατολίζονται στην αρνητική επιφάνεια του μετάλλου και ελαττώνουν το δυναμικό διάβρωσης, ενώ σύγχρονα παρεμβάλλουν εμπόδια στη διάχυση των ιόντων του μετάλλου.

iv. Ουσίες που αυξάνουν την ηλεκτρική αντίσταση του φορέα (μίκια).

v. Σκόνης ανοδικότερων του υποστρώματος μετάλλων, π.χ. ψευδάργυρος, αλουμίνιο, μαγνήσιο, που δρουν σαν θυσιαζόμενες άνοδοι, προστατεύοντας καθοδικά το μέταλλο.

vi. Ουσίες που δρουν με θυσιαζόμενες αταξίες (θηραϊκή γη, SIMAC).

(β) Βελτιωτικά : Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν ουσίες που χρησιμοποιούνται για την αισθητική βελτίωση των επιστρωμάτων (θολερότητα, ανακλαστικότητα, μεταλλική λάμψη κ.λ.π.).

(γ) Επιβραδυντές : Σε συνδυασμό με τις παραπάνω αντιδιαβρωτικές ουσίες ή και μόνες τους, προστίθενται ουσίες επιβραδυντικές της διάβρωσης, όπως είναι το μίνιο κυρίως για σιδηρούχα υποστρώματα, $ZnCrO_4$, φωσφορικά άλατα, $Ca_2 PbO_4$.

(δ) Χρωστικές ουσίες : Προστίθενται επίσης ουσίες όπως TiO_2 , ZnO , $Ca_2 PbO_4$, για να προσδώσουν άσπρο χρώμα, CoO για μπλε, CdS , Pb_3O_4 για κόκκινο, CaS για κίτρινο, $BaCrO_4$ για πορτοκαλί, Fe_3O_4 για μαύρο κ.λ.π.

5.2.3 Πληρωτικά

Ως πληρωτικά θεωρούνται ουσίες σε μορφή σκόνης (πούδρα), πρακτικά αδιάλυτες στο μέσο εφαρμογής και χρησιμοποιούνται για να τροποποιήσουν τον όγκο, για να προσδώσουν ή να βελτιώσουν τεχνικά χαρακτηριστικά και να μεταβάλλουν τις οπτικές ιδιότητες. Για παράδειγμα μπορούν να μειώσουν την επιφανειακή τάση του υγρού χρώματος έτσι ώστε να καλύπτονται και οι ακμές του

προς επίστρωση υλικού. Στο στεγνό στρώμα μειώνουν την διαπερατότητα σε νερό και οξυγόνο, αυξάνοντας την δομική ενίσχυση του επιστρώματος. Για παράδειγμα τα πληρωτικά τάλκης και η μίκα μειώνουν την διαπερατότητα του επιστρώματος λόγω του ότι πεπλατυσμένα σωματίδια, εμποδίζουν έτσι την διεισδυση νερού και οξυγόνου. Έτσι αυτά ακολουθούν μακρύτερη διαδρομή μέσα στο συνεκτικό μέσο γύρω από το σωματίδιο (barrier effect).



Σχ.5.4: Πληρωτικό βιομηχανικών ορυκτών

5.3 Ιδιότητες αντιδιαβρωτικών χρωμάτων

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα (οργανικές επικαλύψεις) πρέπει να έχουν τις ίδιες ιδιότητες, που απαιτούνται για τα άλλα επιστρώματα, δηλαδή ορισμένο πάχος, ορισμένη συνάφεια και σκληρότητα, ορισμένο πάχος, ορισμένη συνοχή και χημική αντοχή σε αλκαλικά διαλύματα. Στην περίπτωση που η επικάλυψη περιέχει σκόνη μετάλλων, το πορώδες πρέπει να είναι αρκετό, ώστε να υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ σκόνης και του μετάλλου που προστατεύεται. Οι ιδιότητες που πρέπει να έχει μία επικάλυψη είναι:

- **Πάχος:** Η χρονική αντοχή ενός μετάλλου ή κράματος είναι ανάλογη του πάχους του αντιδιαβρωτικού χρώματος που τοποθετείται. Όσο πιο μεγάλο είναι το πάχος τόσο πιο πολύ αργεί να καταναλωθεί. Επίσης, στη διάβρωση με βελονισμούς

τα ιόντα του μετάλλου ή του κράματος πρέπει να διατρέξουν μεγαλύτερη απόσταση μέχρι το περιβάλλον. Ωστόσο η πληθωρική χρήση του χρώματος στην επιφάνεια που προστατεύεται μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να είναι και αντικονομική. Το πάχος μπορεί να μετρηθεί με διάφορες μεθόδους όπως οπτικές, ηλεκτρικές, ακτινοβολίας κ.α. Πρέπει να τονιστεί ότι δεν υπάρχουν διεθνείς προδιαγραφές για τα πάχη των διαφόρων τύπων επικάλυψης.

- **Πορώδες:** Επιστρώματα μη πορώδη περιορίζουν τη διάβρωση γιατί εμποδίζουν σε ικανοποιητικό βαθμό την άμεση επαφή μεταξύ του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του μετάλλου ή κράματος. Τα πορώδη επιστρώματα προτιμώνται, όπως προαναφέραμε, στις περιπτώσεις όπου η οργανική επικάλυψη περιέχει σκόνη μετάλλων. Τότε το πορώδες πρέπει να είναι αρκετό, ώστε να υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ της σκόνης και του μετάλλου.
- **Συνάφεια:** Η συνάφεια ονομάζουμε την ιδιότητα που έχει η επικάλυψη για όσο το δυνατόν καλύτερη πρόσφυση στη μεταλλική επιφάνεια. Η συνάφεια μετριέται σε Kg/mm^2 και όσο μεγαλύτερη είναι τόσο μεγαλώνει και η αντοχή του επιστρώματος σε αποφλοίωση. Αποτελεί δηλαδή μία δύναμη που η τιμή της κυμαίνεται μεταξύ του ορίου θραύσης του μετάλλου και του επιστρώματος.
- **Σκληρότητα:** Η ιδιότητα αυτή δείχνει την αντοχή των επικαλύψεων σε κρούση με κάποιο αντικείμενο και κατεπέκταση την αντοχή τους σε αποφλείωση.
- **Συνοχή:** Μετριέται, όπου αυτό είναι δυνατόν, με έλξη του ελάσματος, που φέρει την επικάλυψη και έλεγχο της ρηγματώσής της. Το μέτρο της συνοχής θεωρείται η δύναμη για την οποία φάνηκαν ρηγματώσεις.
- **Αντίσταση στο νερό:** Το επίστρωμα ειδικά όταν εκτίθεται σε θαλασσινό νερό μπορεί να επιφέρει τη μείωση της συνάφειας ή της αντοχής στο σχηματισμό φλυκταινών (blistering) ή ρηγματώσεων (cracking).
- **Χαμηλή απορρόφηση υγρασίας:** Η ιδιότητα αυτή των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων σχετίζεται με την ποσότητα του νερού που παραμένει μεταξύ των μορίων της βασικής ρητίνης. Με την έκθεση του επιστρώματος στο θαλασσινό νερό, επέρχεται ισορροπία στην απορρόφηση υγρασίας, η οποία διατηρείται με την εξάτμιση του νερού όταν η επικάλυψη βρεθεί σε ξηρό περιβάλλον και με την απορρόφηση νερού όταν βρεθεί σε θαλασσινό. Άρα όσο μικρότερη είναι η απορρόφηση υγρασίας, τόσο καλύτερα προστατεύεται το μέταλλο ή το κράμα.

- **Ρυθμός μεταφοράς υγρασίας:** Ορίζεται ως ο ρυθμός με τον οποίο το νερό περνά μέσα από το επίστρωμα. Η ιδιότητα αυτή είναι πολύ σημαντική και χαρακτηριστική για κάθε επικάλυψη. Η επικάλυψη όσο μικρότερο ρυθμό μεταφοράς υγρασίας έχει τόσο αποτελεσματικότερη είναι.
- **Χημική αντίσταση σε αλκαλικά διαλύματα:** Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα συνδυάζονται με τη μέθοδο της καθοδικής προστασίας. Έτσι η αρνητική φόρτιση του μετάλλου έχει σαν συνέπεια τη δέσμευση ή την εξουδετέρωση υδροξονίων και τη δημιουργία αλκαλικού περιβάλλοντος. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη χημική προσβολή των ουσιών ή του φορέα τους, τη σαπουνοποίησή τους και την τελική διάλυσή τους ή την εμφάνιση φλυκταινών (έκλυση υδρογόνου).
- **Αντίσταση στην ώσμωση:** Ωσμωση ονομάζεται το φαινόμενο της μεταφοράς νερού μέσα από μια ημιπερατή μεμβράνη από διάλυμα μικρής συγκέντρωσης σε διάλυμα μεγάλης συγκέντρωσης. Στην περίπτωση μας οι οργανικές επικαλύψεις συμπεριφέρονται ως ημιπερατές μεμβράνες. Όταν αυτές τοποθετηθούν σε επιφάνειες που έχουν χλωριόντα ή ιόντα αυτά υποβοηθούν το σχηματισμό διαλύματος μεγάλης συγκέντρωσης. Με αποτέλεσμα τη μεταφορά νερού προς τη διεπιφάνεια μετάλλου-επικάλυψης και τη δημιουργία φλύκταινων (blistering).
- **Αντίσταση στην ιοντική μεταφορά:** Η οργανική επικάλυψη πρέπει να παρουσιάζει την ιδιότητα της αντίστασης στη μεταφορά ιόντων, όπως είναι τα Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} . Γιατί όταν περάσουν μέσα από το επίστρωμα συμβάλλουν στη διάβρωση της κατασκευής που προστατεύεται.
- **Αντίσταση στην ηλεκτροενδόσμωση:** Ηλεκτροενδόσμωση ονομάζεται το φαινόμενο της μεταφοράς νερού μέσα από μία μεμβράνη υπό την επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος, προς την κατεύθυνση του πόλου που έχει το ίδιο φορτίο με τη μεμβράνη. Οι περισσότερες επικαλύψεις είναι αρνητικά φορτισμένες και οι μεταλλικές περιοχές γύρω από μια ασυνέχεια της επικάλυψης είναι καθοδικές με περίσσεια ηλεκτρονίων. Έτσι έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων νερού προς τη διεπιφάνεια μετάλλου επικάλυψης και τη δημιουργία φλυκταινών.
- **Πυκνότητα στρώματος:** Για τον υπολογισμό της χρησιμοποιούνται οι συνηθισμένες μέθοδοι ζύγισης, ενώ σε πορώδες φιλμ ο υπολογισμός είναι δύσκολος με αυτές τις μεθόδους.

- **Συγκέντρωση όγκου πιγμέντου(P.V.C.:Pigment-Volume-Concentration):** Ορίζεται ως ο λόγος του όγκου του πιγμέντου στη μονάδα όγκου ενός δοσμένου μίγματος πιγμέντου/φορέα (μόνο τα στερεά λαμβάνονται υπόψη).
- **Εσωτερικές τάσεις:** Οι εσωτερικές τάσεις σε συνδυασμό με τη συνάφεια μιας επικάλυψης επηρεάζουν τη συμπεριφορά της. Αν οι τάσεις αυτές είναι αρκετά μεγάλες τότε υπάρχει ο κίνδυνος της δημιουργίας εύθρυπτης επικάλυψης. Οι εσωτερικές τάσεις αναπτύσσονται κυρίως κατά τη διάρκεια της ξήρανσης του επιστρώματος, όπου το πάχος του ελαττώνεται καθώς στερεοποιείται. Για τη μέτρηση αυτών των τάσεων χρησιμοποιούνται μηχανικές και φωτοελαστικές μέθοδοι.
- **Μηχανικές ιδιότητες:** Οι μηχανικές ιδιότητες του επιστρώματος μεταβάλλονται καθώς μεταβάλλεται ο δείκτης P.V.C. Οι πιο κοινές από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται είναι οι μετρήσεις σκληρότητας και αντοχής σε κρούση. Για τη σκληρότητα του φιλμ η δοκιμή χάραξης είναι η πιο αντιπροσωπευτική μέθοδο (χάραξη με ειδικό μολύβι υπό γωνία 45°). Επίσης η αντοχή σε κρούση μπορεί να συσχετιστεί με τις μηχανικές ιδιότητές της, όπως συμβαίνει και με τις δοκιμές κάμψης.
- **Αισθητική οπτική της επικάλυψης:** Το χρώμα, η στιλπνότητα και η ανακλαστικότητα είναι οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν οπτικά μία επικάλυψη.
- **Ρεολογικές ιδιότητες αντιδιαβρωτικών χρωμάτων:** Οι ιδιότητες αυτές παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποθήκευση, την εφαρμογή και το σχηματισμό του επιστρώματος. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η μελέτη και η γνώση του ιξώδους, κάτω από διάφορες συνθήκες.
- **Ιδιότητες γήρανσης των οργανικών επικαλύψεων:** Οι ιδιότητες αυτές παρέχουν πληροφορίες για τη συμπεριφορά των επικαλύψεων σε διάφορα περιβάλλοντα και δίνουν τη δυνατότητα υπολογισμού της ανθεκτικότητάς τους. Υποβάθμιση της συμπεριφοράς του επιστρώματος προκαλείται όταν αυτό βρίσκεται εκτεθειμένο σε ηλιακή ακτινοβολία, σε θερμοκρασιακές αλλαγές, σε υγρασία, σε οξυγόνο και σε άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας.
- **Ιδιότητες πρόσφυσης των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων:** Οι μηχανισμοί απώλειας πρόσφυσης μπορεί να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, ωστόσο σχετίζονται απόλυτα με τις ιδιότητες του συστήματος επιφάνεια μετάλλου/επίστρωμα. Οι ιδιότητες αυτές προσδιορίζονται γνωρίζοντας τη χημεία της επιφάνειας, τις φυσικές της ιδιότητες, τη χημεία του χρώματος, τους μηχανισμούς

θραύσης του, τις φυσικές του ιδιότητες καθώς και τις ιδιότητες ροής. Η απώλεια πρόσφυσης δεν οδηγεί πάντοτε σε απομείωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας, εφόσον το διάλυμα μέσα στις φλύκταινες που δημιουργούνται ή κάτω από το επίστρωμα δεν είναι διαβρωτικό. Ωστόσο η αντιδιαβρωτική προστασία χάνεται όταν συμβεί αποκόλληση του επιστρώματος.

5.4 Προετοιμασία της επιφάνειας

Έχει γίνει αποδεκτό πλέον ότι η προετοιμασία της επιφάνειας είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας στη συμπεριφορά μιας επικάλυψης. Έτσι για να υπάρξει ισχυρή πρόσφυση ανάμεσα στη μεταλλική επιφάνεια και στο αντιδιαβρωτικό χρώμα θα πρέπει να γίνει κατάλληλη επεξεργασία στην επιφάνεια αυτή ώστε αφενός να απομακρυνθούν τα προϊόντα διάβρωσης και οι ακαθαρσίες αφετέρου να αυξηθεί η τραχύτητά της.

Τα μεν προϊόντα διάβρωσης και οι ακαθαρσίες αποτελούν αίτιο δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων με συνέπεια την επιτάχυνση καταστροφής του αντιδιαβρωτικού χρώματος η δε αύξηση της τραχύτητας σημαίνει αύξηση της επιφάνειας επαφής και επομένως καλύτερη πρόσφυση. Η προετοιμασία μιας επιφάνειας για βαφή περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- **Καθαρισμός επιφάνειας (μηχανική ή χημική ή ηλεκτρολυτική κάθαρση).**

Για τον καθαρισμό μιας επιφάνειας πριν από τη βαφή, ένας σημαντικός παράγοντας είναι η θέση στην οποία αυτή βρίσκεται και το μέγεθός της (π.χ. έξω από το εργοστάσιο παραγωγής, εργασίες συντήρησης σε θαλάσσια ή βιομηχανική ατμόσφαιρα κ.λπ.). Επίσης εξαρτάται από την κατάσταση της επιφάνειας που πρόκειται να βαφεί (π.χ. είναι η επιφάνεια σκουριασμένη βαμμένη ή έρχεται απευθείας από τα έλαστρα παραγωγής) αλλά και την καθαρότητα της η οποία επηρεάζει την εκλογή της μεθόδου καθαρισμού.

Έτσι ο καθαρισμός μιας επιφάνειας μπορεί να γίνει είτε με μηχανικές είτε με χημικές μεθόδους ή με συνδυασμό και των δυο ή και με ηλεκτρολυτικές.

Η μηχανική κάθαρση αποτελεί τον παραδοσιακό τρόπο καθαρισμού μιας επιφάνειας πριν από την βαφή. Αυτή γίνεται για να αφαιρεθούν τα τυχόν

σχηματισμένα οξειδία πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου ή και τα προηγούμενα στρώματα χρώματος και οι οργανισμοί που επικάθονται στα ύφαλα των πλοίων.

Σε μεγάλες επιφάνειες χρησιμοποιείται η αμμοβολή (δηλαδή αιωρούμενα σωματίδια – άμμος, πυριτικά άλατα ή ψήγματα μετάλλων – εκτοξεύονται με μεγάλη ταχύτητα πάνω στην επιφάνεια οπότε αποκολλούνται τα επιστρώματα του μετάλλου). Υπάρχει όμως ο κίνδυνος να δημιουργηθεί και κάποια μεγάλη γεωμετρική ανομοιογένεια και πλήθος από ενεργά κέντρα πάνω στην επιφάνεια ή και να μείνουν ψήγματα από όπου είναι δυνατόν να ξεκινήσει διάβρωση με βελονισμούς και μάλιστα πολύ γρήγορα.



Σχ. 5.5: Αμμοβολή

Σε μικρές επιφάνειες χρησιμοποιούνται βούρτσες (συρματόβουρτσες αρχικά και σμιρυγδόβουρτσες ή πάνινες βούρτσες με λειαντικές σκόνες – π.χ. Al_2O_3 κ.λ.π. – στη συνέχεια). Η χημική κάθαρση γίνεται στις περιπτώσεις που χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή μετά από τη μηχανική ή όπου δεν είναι δυνατόν να γίνει μηχανική. Χρησιμοποιούνται οξέα που έχουν επιβραδυντικές μεγαλομοριακές ουσίες για να μην προσβληθεί το ίδιο το μέταλλο. Κυρίως χρησιμοποιείται διάλυμα HCl (1 – 10%), θερμοκρασίας $20^{\circ}C - 50^{\circ}C$ για 1 – 5 λεπτά ή διάλυμα H_2SO_4 , θερμοκρασίας περίπου $95^{\circ}C$ για 2 – 10 λεπτά. Το πρώτο έχει το πλεονέκτημα ότι καθαρίζει γρήγορα και τα στρώματα του βουστίτη ($FeOx$) ενώ το δεύτερο δεν το κάνει. Το H_2PO_4 δεν καθαρίζει καλά τη σκουριά αλλά προσβάλλει επιφανειακά το σίδηρο και δημιουργεί ένα παθητικό στρώμα. Γενικά το οξύ που χρησιμοποιείται στην χημική κάθαρση,

μπορεί να ανακυκλωθεί (με κατάλληλη μέθοδο) και ως εκ τούτου μακροπρόθεσμα είναι πιο οικονομική μέθοδος κάθαρσης.

- ***Απολίπανση***

Συνήθως η απολίπανση προηγείται από τον καθαρισμό με οξέα και είναι απαραίτητη γιατί το παραμικρό ίχνος λίπους ή λαδιού στην επιφάνεια που θα βαφεί θα χαλάσει την πρόσφυση του χρώματος στο μέταλλο και προδιαθέτει για διάβρωση με βελονισμούς (με την ανομοιογένεια που δημιουργεί). Οργανικά διαλυτικά που χρησιμοποιούνται είναι: ακετόνη, αλκοόλες, βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλένιο, τριγλωροαιθυλένιο, τετραχλωράνθρακας και χλωρομεθυλένιο. Επίσης αλκαλικά διαλύματα χρησιμοποιούνται για να απολιπάνουν και να καθαρίσουν την επιφάνεια του μετάλλου από σαπυνοποιούμενες ακαθαρσίες. Αυτά είναι δυνατόν να περιέχουν επιφανειακά ενεργές ουσίες (τασιενεργείς) ή ουσίες δεσμευτικές των ιόντων των μετάλλων. Διαδεδομένη είναι η χρήση της ηλεκτρολυτικής απολίπανσης με εναλλαγή των πόλων.

- ***Έλεγχος καθαρισμού.***

Αφού γίνει ο καθαρισμός της επιφάνειας θα πρέπει να ελεγχθεί κατά πόσο η επιφάνεια είναι έτοιμη για βάψιμο δηλαδή αν έχουν απομακρυνθεί τελείως τα οξείδια, λίπη, λάδια, χρώματα κ.λπ. βάζοντας για παράδειγμα στο λουτρό Cu^{2+} για το Fe ή με εξωηλεκτρόνια υγρούς κρυστάλλους κ.λπ..

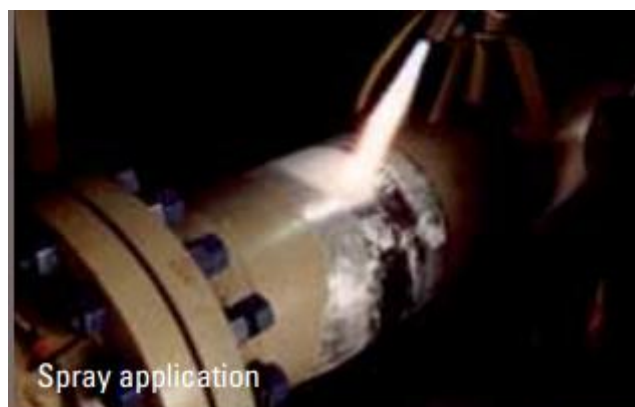
5.5 Μέθοδοι Εφαρμογής των Επικαλύψεων

Η εφαρμογή των επικαλύψεων δηλαδή, η λήψη και μεταφορά μπογιάς από το δοχείο στην επιφάνεια που πρέπει να επιστρωθεί, είναι πολύ σημαντική διαδικασία ειδικά όταν αντιμετωπίζουμε μορφολογικές ιδιομορφίες όπως γωνίες, άκρες και άλλες παρόμοιες περιοχές. Τα σημεία όπου το επίστρωμα είναι δύσκολο να εφαρμοστεί πιθανότατα θα καταρρεύσουν πρώτα σε διαβρωτική ατμόσφαιρα. Οι περισσότερες κατασκευές, οι δεξαμενές και οι πλωτές κατασκευές είναι ιδιαίτερα δύσκολο να επικαλυφθούν ακόμα και κάτω από τις καλύτερες συνθήκες.

Οι οργανικές επικαλύψεις εφαρμόζονται με πλήθος τεχνικών βιοτεχνικού ή βιομηχανικού χαρακτήρα. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι οργανικές επικαλύψεις

είναι συνήθως πολυστρωματικές. Κάθε στοιβάδα εξυπηρετεί συγκεκριμένο στόχο. Ο τύπος του υλικού επιστρώσης καθορίζει την επιλογή της πιο κατάλληλης μεθόδου επιστρώσης. Στα περισσότερα αντιδιαβρωτικά συστήματα επιστρώσης γίνεται συνήθως χρήση συμβατικών ψεκασμών, χωρίς αέρα. Ο ψεκασμός εναποθέτει ένα ομοιόμορφο στρώμα με μεγάλο πάχος ελέγχου και καλή εμφάνιση. Ο ρυθμός εφαρμογής είναι πολύ μεγαλύτερος με τον ψεκασμό παρά με την εφαρμογή με βούρτσα ή με ρολό. Υπάρχουν, γενικά, διάφοροι τρόποι επικαλύψεων. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι κυριότερες μέθοδοι εφαρμογής των οργανικών επικαλύψεων.

- **Εφαρμογή με πινέλο ή ρολό (brush/roller):** Σ' αυτή τη μέθοδο βουρτσίζουμε απαλά και εύκολα και τις μεταλλικές και τις ξύλινες επιφάνειες, με το λάδι να δρα ως λιπαντικό. Πρόκειται για επίπονη διαδικασία με αμφίβολης ποιότητας αποτέλεσμα που εξαρτάται από τη δυνατότητα πρόσβασης στο σημείο εργασίας και από την εμπειρία του τεχνικού. Παρόλα αυτά, χρησιμοποιείται σε μικρές επιφάνειες αλλά και σε περιοχές μεγάλων επιφανειών με περίεργη γεωμετρία.
- **Εφαρμογή με εκνέφωση (spraying):** Πρόκειται για μέθοδο που εφαρμόζεται κυρίως σε βιομηχανική κλίμακα και μπορεί να πραγματοποιηθεί με ή χωρίς αέρα/θέρμανση. Είναι ταχύτερη από την ανωτέρω ειδικά, για μεγάλες επιφάνειες. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στο χρόνο ανάμεσα στην εφαρμογή των διαδοχικών επιστρωμάτων. Στην εκνέφωση με αέρα σημαντικό είναι να μην παρέχεται περίσσεια αέρα που μπορεί να προκαλέσει υπερβολική κατανάλωση επιστρώματος. Η θερμή εκνέφωση και η χωρίς αέρα εκνέφωση εμφανίζουν περισσότερα πλεονεκτήματα και δημιουργούν επιστρώματα μεγαλύτερου πάχους. Μία παραλλαγή της μεθόδου είναι και η ηλεκτροστατική εκνέφωση όπου το μεταλλικό υπόστρωμα φορτίζεται με φορτίο αντίθετο εκείνου των σωματιδίων του επιστρώματος.



Σχ.5.6: Θερμή εκνέφωση σωλήνωσης

- **Εφαρμογή στερεών επικαλύψεων σαν πούδρα (powder coating):**

Υπάρχουν και κάποιες στερεές επικαλύψεις οι οποίες απλώνονται στις επιφάνειες σαν πούδρα. Αυτές οι επικαλύψεις δημιουργούνται με τη μέθοδο του ξηρού αλέσματος. Σ' αυτή την περίπτωση τα συστατικά τοποθετούνται σε κρύο μύλο με χαλίκια ο οποίος για 24 ώρες αλέθει όλα τα υλικά μέχρι να επιτευχθεί ο σωστός τύπος επικάλυψης. Όταν η πούδρα είναι έτοιμη, εφαρμόζεται στη θερμότερη μεταλλική επιφάνεια είτε με ηλεκτροστατικό σπρέι ή με άλλη μέθοδο η οποία κατεβάζει το αντικείμενο που έχει θερμανθεί στην πούδρα. Το αντικείμενο που είναι πάνω από τη θερμοκρασία τήξης, απορροφά γρήγορα την πούδρα και την λιώνει πάνω στην επιφάνεια.

Κατά την εφαρμογή των οργανικών επικαλύψεων σημαντικό ρόλο παίζουν οι συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Αυτές μπορούν να ελεγχθούν πολύ πιο εύκολα σε κλειστό χώρο εργασίας από ότι σε ανοικτό.

- **Θερμοκρασία:** Η θερμοκρασία του αέρα και η θερμοκρασία του χάλυβα επηρεάζουν την εξάτμιση του διαλυτικού, τις ιδιότητες του βουρτσίσματος και του ψεκασμού, το χρόνο του στεγνώματος και της σκλήρυνσης, κτλ. Όταν η βαφή γίνεται σε ζεστό περιβάλλον, σχηματίζονται πορώδη επιστρώματα με τραχιά επιφάνεια και ανομοιογενές πάχος. Αντίθετα, όταν γίνεται σε κρύο περιβάλλον αυτή καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη εάν όχι αδύνατη. Όπου απαιτείται θέρμανση, αυτή πρέπει να γίνεται μόνο με έμμεσες μεθόδους.

- **Ατμοσφαιρική Υγρασία:** Οι επικαλύψεις δεν πρέπει να εφαρμόζονται όταν υπάρχει συμπύκνωση στην επιφάνεια του χάλυβα ή ανάλογη υγρασία στην ατμόσφαιρα που θα επηρεάσει την ξήρανση της επικάλυψης και θα οδηγήσει στον εγκλωβισμό των υδρατμών στην επιφάνεια. Πρακτικά, πρέπει να μετράται η θερμοκρασία του χάλυβα με ένα θερμόμετρο επαφής και να εξασφαλίζεται ότι διατηρείται τουλάχιστον 3 βαθμοί Κελσίου πάνω από το σημείο δρόσου.

5.6 Τρόπος δράσης αντιδιαβρωτικών χρωμάτων

Κύριος στόχος ενός αντιδιαβρωτικού χρώματος πέρα από τις αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες είναι να πληροί και μια σειρά από άλλες προϋποθέσεις όπως αντοχή στις καιρικές συνθήκες (γήρανση), σκληρότητα, καλή συνάφεια με το υπόστρωμα, αντοχή στους μικροοργανισμούς και στο χρόνο και τελικά να είναι και αισθητικά αποδεκτό. Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα, που πληρούν τις παραπάνω προϋποθέσεις γενικά, είναι αυτά που μονώνουν το μέταλλο από το περιβάλλον (μη πορώδη), το μονώνουν ηλεκτρικά και θερμικά από την υγρασία, αυτά που ελαττώνουν το δυναμικό με δίπολα μόρια και που περιέχουν μέσα υλικά που θυσιάζονται γαλβανοστατικά για να προστατέψουν το υπόστρωμα, και τελικά χρώματα με συνδυασμό δράσεων. Στην συνέχεια γίνεται περιγραφή των μεθόδων αυτών.

5.6.1 Μόνωση

Τα χρώματα, που δρουν μονώνοντας το μέταλλο από το περιβάλλον πρέπει να πληρούν συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Τέτοιες είναι η αντοχή στο νερό, η παντελής έλλειψη πόρων ώστε να μη γίνεται ρόφιση υδρατμών και συστατικών του διαβρωτικού περιβάλλοντος, η μικρή θερμική αγωγιμότητα και η παρεμπόδιση των φαινομένων της όσμωσης και της ηλεκτρώσμωσης

- **Αποκλεισμός μεταφοράς μάζας :** Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα χρώματα που χρησιμοποιούνται για μόνωση της επιφάνειας του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον, πρέπει να είναι μη πορώδη. Έτσι αποκλείεται η μεταφορά μάζας (δηλαδή διαβρωτικών ουσιών) από το περιβάλλον στο μέταλλο και αντίστροφα.
- **Μόνωση από το νερό και την υγρασία :** Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά ενός χρώματος μπορεί να αυξηθεί με την χρησιμοποίηση επιφανειακά ενεργών ουσιών, οι οποίες μεγαλώνουν τη διαβροχή της επιφάνειας από το χρώμα αυξάνοντας έτσι και την προστασία. Το χρώμα γίνεται υδρόφοβο και ταυτόχρονα πιο εύχρηστο και πιο φτηνό.
- **Θερμική μόνωση :** Η θερμοκρασία είναι ο βασικότερος παράγοντας που επηρεάζει τη διαπερατότητα ενός στρώματος. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε επιτάχυνση της διάλυσης, προκαλώντας ταυτόχρονα διαστολή των πόρων του

επιστρώματος. Αν η θερμοκρασία του διαβρωτικού διαλύματος είναι μεγαλύτερη από αυτή του περιβάλλοντος, θα πρέπει τα διάφορα στρώματα να μονώνουν και θερμικά το μέταλλο από το περιβάλλον.

5.6.2 Παθητικοποίηση

Είναι γνωστό ότι ο χάλυβας αντιδρά από μόνος του στη διάβρωση σχηματίζοντας ένα παθητικό στρώμα οξειδίου το οποίο δρα προστατευτικά. Έτσι, μια κατηγορία χρωμάτων βοηθά σε αυτή την παθητικοποίηση, επιταχύνοντας αρχικά το σχηματισμό του παθητικού στρώματος και καθορίζοντας τις συνθήκες σχηματισμού του, δηλαδή την ταχύτητα του, ώστε το στρώμα αυτό να έχει καλή πρόσφυση στην επιφάνεια και να είναι συνεκτικό, αντί να σχηματίζεται με τις τυχαίες συνθήκες, που επιβάλλει το διαβρωτικό περιβάλλον.

5.6.3 Ελάττωση δυναμικού διάβρωσης

Είναι γνωστό ότι η ταχύτητα διάβρωσης άμεσα εξαρτάται από το δυναμικό διάβρωσης. Με βάση αυτό κατασκευάστηκαν αντιδιαβρωτικά χρώματα με κύριο στόχο την ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης. Ο διαχωρισμός τους γίνεται ως εξής:

α. Δίπολα μόρια : Μερικά αντιδιαβρωτικά χρώματα δρουν με διπολικότητα των μορίων τους. Τα χρώματα αυτά δεν είναι απαραίτητο να βρίσκονται σε άμεση επαφή τους με την καθαρή επιφάνεια του μετάλλου, παρόλο που τότε δρουν καλύτερα, αλλά έχουν την ικανότητα να προστατεύουν τις ήδη σκουριασμένες επιφάνειες από τις οποίες έχουν απομακρυνθεί τα στρώματα των μη συνεκτικών οξειδίων (η επιφάνεια ωστόσο δεν έχει πλήρως καθαριστεί). Αυτό είναι δυνατό διότι επιδρούν με το θετικό τους τμήμα και ελαττώνουν το δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου και με τη βοήθεια των οξειδίων που είναι ημιαγωγοί.

β. Θυσιάζόμενες αταξίες : Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα χρώματα που δρουν θυσιάζοντας φυσικές (θηραϊκή γη), ή τεχνικές (SIMAC) αταξίες τους. Η θηραϊκή γη (που περιέχει μεγάλη ποσότητα SiO₂) είναι ηφαιστειογενούς προέλευσης και κατά τον σχηματισμό της έχει μεγάλο αριθμό παγωμένων αταξιών δομής. Το SIMAC είναι

τεχνητό προϊόν που παράγεται από την απότομη ψύξη (από τους 1000C^ο) του MgO οπότε και αυτό έχει μεγάλο αριθμό παγωμένων αταξιών δομής.

γ. Θυσιαζόμενες μεταλλικές σκόνες : Πρόκειται περί χρωμάτων, που σαν πιγμέντα χρησιμοποιούν σκόνες ψευδαργύρου, αλουμινίου ή μαγνησίου. Και τα τρία αυτά μέταλλα είναι ανοδικότερα του χάλυβα και χρησιμοποιούνται με μορφή πλακών ώστε να επιβάλλουν, θυσιαζόμενα, καθοδική προστασία στο χάλυβα. Αντιπροσωπευτικότερο είδος των χρωμάτων αυτών είναι το Zinc Rich Epoxy με 90% περιεκτικότητα ψευδαργύρου.

5.6.4 Ελάττωση έντασης ρεύματος

Η ταχύτητα διάβρωσης εξαρτάται από την ηλεκτρική αντίσταση του επιστρώματος, η οποία επηρεάζει την ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Γι' αυτό το λόγο κατασκευάστηκαν αντιδιαβρωτικά χρώματα με κύρια ιδιότητα τη μεγάλη ηλεκτρική τους αντίσταση, ενώ ο κύριος τρόπος δράσης τους είναι η ελάττωση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης. Τέτοιου είδους δράση έχουν όλα τα πολυμερή, που χρησιμοποιούνται σαν μονωτικά του ηλεκτρισμού. Αλλά έχουν σχεδιασθεί τέτοιου είδους χρώματα, που περιέχουν ουσίες, σαν φορείς (πολυμερή) ή σαν προσμίξεις (φυλλώδης μίκα), που επιβάλλουν μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση.

5.6.5 Συνδυασμένη δράση

Ένα χρώμα να συνδυάζει περισσότερες από τις παραπάνω ιδιότητες οπότε να δρα συνδυαστικά. Επιδιώκεται γενικά η επιλογή ενός χρώματος με μικτή δράση, που να συνδυάζει δηλαδή όσο το δυνατόν περισσότερες ιδιότητες, ανάλογα βέβαια με την ένταση του διαβρωτικού περιβάλλοντος, το μηχανισμό διάβρωσης και την αξία της κατασκευής που θέλουμε να προστατεύσουμε (επιλογή τέτοιων χρωμάτων σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα, ακριβή κατασκευή)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

6.1 Εισαγωγή

Τα πλοία, οι πλωτές αλλά και παράκτιες κατασκευές εκτίθενται σε ένα δραστικό διαβρωτικό περιβάλλον με αποτέλεσμα η φθορά λόγω διάβρωσης να είναι ένας από τους κύριους παράγοντες κατάρρευσης κατά τη διάρκεια λειτουργίας.

Τα πλοία είναι ιδιαίτερα ευπαθή στο φαινόμενο αφού και οι εξωτερικές αλλά και οι εσωτερικές του επιφάνειες βρίσκονται σε συνεχή επαφή με νερό, είτε θαλασσινό είτε πόσιμο αλλά και με άλλα υγρά φορτία που αποτελούν καθαρά διαβρωτικές ουσίες, και με ξηρά φορτία που υπό ορισμένες συνθήκες θα αναπτυχθεί υγρασία στο εσωτερικό τους.

Μέτρα πρόληψης του φαινομένου, σε αντίθεση με την πολιτική που ακολουθείτο στο παρελθόν, λαμβάνονται ήδη από τη στιγμή που θα ξεκινήσει η κοπή των λαμαρινών στο ναυπηγείο. Όλα τα ελάσματα καθαρίζονται και βάζονται με ένα αστάρι σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή, ώστε στη συνέχεια να υποστούν διάφορες μηχανουργικές κατεργασίες και να σχηματίσουν τις πρώτες μονάδες (blocks) και υπομονάδες (pre-blocks) της κατασκευής. Έπειτα, αυτές οι μονάδες μεταφέρονται στο σημείο κατασκευής του πλοίου. Εν τέλει, ακολουθούν κατάλληλες διεργασίες προετοιμασίας των επιφανειών ανάλογα με την περιοχή λειτουργίας και έκθεσης τους.

Από τα παραπάνω, είναι προφανές ότι ήδη από το στάδιο του σχεδιασμού θα πρέπει να ληφθούν αποφάσεις που σχετίζονται με τη διάταξη και το είδος προστασίας που πρέπει να υιοθετηθούν σε συνδυασμό πάντα με την περιοχή λειτουργίας του προς κατασκευή πλοίου και της στρατηγικής συντήρησης που θα ακολουθηθεί. Ο ρυθμός διάβρωσης πρέπει να παρακολουθείται στις τακτικές επιθεωρήσεις της κατασκευής

και να λαμβάνονται τα απαιτούμενα μέτρα κάθε φορά ώστε το φαινόμενο να αντιμετωπιστεί αποτελεσματικά. Κατά τη διάρκεια των επισκευαστικών διεργασιών πρέπει να γίνονται οι αναγκαίες επισκευές για την αποκατάσταση τυχόν προβλημάτων με νέα, αναβαθμισμένα μέτρα.



Σχ.6.1: Διάβρωση tanker

6.2 Το Θαλάσσιο Περιβάλλον

Η περιπλοκότητα της σύνθεσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος καθιστά εξίσου περίπλοκο και το πρόβλημα της αντιμετώπισης της διάβρωσης μέσα σε αυτό. Είναι πολλοί οι παράγοντες που κάνουν το θαλάσσιο περιβάλλον τόσο διαβρωτικό, επιδρώντας επίσης και στην απόδοση των αντιρρυπαντικών επιστρωμάτων αφού επηρεάζουν τις διάφορες χημικές αντιδράσεις καθώς και τα φαινόμενα διάχυσης.

Το θαλασσινό νερό είναι κατά προσέγγιση ισοδύναμο με διάλυμα χλωριούχου νατρίου 3.5 % κ.β. , αλλά στην πραγματικότητα έχει πολύ πιο σύνθετη δομή. Η ένταση του φαινομένου εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την ποσότητα του διαλυμένου O_2 , το PH και την θερμοκρασία του νερού καθώς και την σχετική ταχύτητα ενός σώματος μέσα σε αυτό. Το έντονα διαβρωτικό περιβάλλον της θάλασσας, οφείλεται όμως και σε πολλούς άλλους παράγοντες.

Οι διάφοροι μικροοργανισμοί φυτικοί και ζωικοί, όπως είναι τα πολύζωα, τα φύκια, οι βάλανοι, τα ασκίδια κ.λ.π., κολλάνε στα πλοία όταν αυτά είναι λιμενισμένα, δηλαδή όταν δεν ταξιδεύουν. Η προσκόλληση αυτή, εκτός από το να μεγαλώνει τη διάβρωση εξαιτίας των εκκρίσεων των οργανισμών αυτών κατά την ανταλλαγή της ύλης τους και της ανομοιογένειας που δημιουργούν, έχει σαν αποτέλεσμα τη

δημιουργία τραχιάς επιφάνειας 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 αλατόνερο, υπεριώδης ακτινοβολία, η περιεκτικότητα σε χλωριόντα, η υγρασία καθώς και η παρουσία χημικών ουσιών σε μολυσμένα νερά είναι επιπλέον στοιχεία που χρήζουν έντονης προσοχής και κατάλληλης προετοιμασίας.

Η επιλογή των κατάλληλων επικαλυπτικών είναι τέλος, μεγάλης σημασίας καθώς η απόδοση τους επηρεάζεται από την διαβρωτικότητα του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Η αλμυρότητα για παράδειγμα, το σημαντικότερο χαρακτηριστικό του θαλασσινού νερού, επηρεάζει τη διάλυση των μορίων του πιγμέντου που βρίσκεται στο συνδετικό υλικό και την αποκόλληση των βιοκτόνων στα αυτολείομενα αντιρρυπαντικά χρώματα. Η θερμοκρασία η οποία επηρεάζει το ρυθμό όλων των χημικών αντιδράσεων, των ρυθμών διάλυσης και τις διαδικασίες μεταφοράς που σχετίζονται με τη δραστηριότητα των χημικά ενεργών αντιρρυπαντικών επιστρωμάτων, και το pH που επηρεάζει το ρυθμό διάλυσης των βιοκτόνων και συνδέεται με το ρυθμό διάλυσης των μορίων του πιγμέντου είναι επίσης δύο καθοριστικοί παραγοντές του φαινομένου.

6.3 Μέθοδοι Προστασίας Πλοίων και Πλωτών Κατασκευών

Ακολουθεί μια περιγραφή των διαφόρων μεθόδων προστασίας από διάβρωση που εφαρμόζονται σε πλοία και πλωτές δεξαμενές.

6.3.1 Εφαρμογή Καθοδικής Προστασίας σε Πλοία

Η καθοδική προστασία στα πλοία περιλαμβάνει την προστασία των υφάλων του πλοίου, των εσωτερικών δεξαμενών φορτίου και έρματος, των δεξαμενών στο διπύθμενο, των σωληνώσεων, των διάφορων ανοιγμάτων και πρόσθετων (έλικα, πηδάλιο, κ.α.). Η απαιτούμενη τάση προστασίας ενός πλοίου ή μιας θαλάσσιας κατασκευής καθορίζεται από το δυναμικό διάβρωσης ως προς το διαβρωτικό

περιβάλλον. Το μεγάλο πρόβλημα έγκειται στο ότι τα πλοία εκτίθενται σε περιβάλλοντα μεταβαλλόμενων συνθηκών και καταστάσεων αντιδιαβρωτικού και αντιρρυπαντικού χρώματος οπότε η τάση προστασίας πρέπει να αναπροσαρμόζεται ώστε να υπάρξει επαρκής προστασία. Συνεπώς, είναι αναγκαία η συνεχής μεταβολή και του απαιτούμενου καθοδικού ρεύματος προστασίας της κατασκευής. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η προσεκτική μελέτη και ο μηχανολογικός σχεδιασμός των συστημάτων προστασίας σε συνδυασμό με τη βοήθεια ειδικών σχεδίασης.

Η καθοδική προστασία ενός πλοίου έχει δύο κυρίαρχες συνέπειες. Κατά πρώτον εμποδίζει την εξέλιξη του φαινομένου της διάβρωσης οπότε τα ελάσματα δε λεπταίνουν, οι συγκολλήσεις δεν καταναλώνονται και δε συμβαίνουν βελονισμοί. Κατά δεύτερον, η γάστρα διατηρείται λεία και συνεπώς δεν υπάρχουν επιπλέον οικονομικές επιβαρύνσεις λόγω της αύξησης της τριβής.

Προβλήματα και αστοχίες συστημάτων καθοδικής προστασίας εν γένει δεν επιφέρουν μόνο οικονομικό κόστος αλλά απειλούν τη ζωή των επιβαινόντων και του περιβάλλοντος. Για την καλύτερη αντιμετώπιση λοιπόν αυτών των προβλημάτων, έχουν αναπτυχθεί λογισμικά προσομοίωσης σε Η/Υ που επιτρέπουν την προσομοίωση της κατασκευής, του περιβάλλοντος καθώς και των ηλεκτροχημικών διεργασιών που συμβαίνουν στη μεταλλική επιφάνεια.

Μέσω αυτών των λογισμικών, οι σχεδιαστές έχουν πολλές δυνατότητες. Για παράδειγμα, μπορούν να αποτιμήσουν την απόδοση των συστημάτων προστασίας, να βελτιστοποιήσουν τη σχεδίαση μεταβάλλοντας παραμέτρους όπως η τοποθέτηση των ανόδων, του ηλεκτροδίου αναφοράς και του αριθμού των ανόδων αλλά και να διερευνήσουν την επίδραση παρακείμενων συστημάτων προστασίας άλλων κατασκευών. Εκτός των παραπάνω, δίνουν τη δυνατότητα καθορισμού του δυναμικού προστασίας, του ρυθμού διάβρωσης, της ζωής του συστήματος καθώς και την επίδραση των διαφορετικών περιβαλλοντολογικών παραμέτρων στη λειτουργία του συστήματος. Επίσης, τους παρέχεται η δυνατότητα να αξιολογούν τη λειτουργία του συστήματος υπό διάφορες συνθήκες βλάβης και να μοντελοποιούν τη μεταβατική δυναμική απόκριση του. Τα λογισμικά αυτά μοντελοποιούν κάθε γεωμετρία πλοίων, βαρκών, αγωγών και δεξαμενών χρησιμοποιώντας κατάλληλες βιβλιοθήκες. Τέλος, ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να συγκρίνει εναλλακτικά συστήματα καθοδικής προστασίας σε διαφορετικά περιβάλλοντα και γεωμετρίες γάστρας.

6.3.1.1 Συνδυαστική Δράση Επικαλυπτικών & Καθοδικής Προστασίας

Η καθοδική προστασία της γάστρας χωρίς τη χρήση προστατευτικού επιστρώματος, είναι μια οικονομικά λανθασμένη επιλογή λόγω της υψηλής πυκνότητας του ρεύματος προστασίας που διαφορετικά θα απαιτείτο για την αποτελεσματική προστασία της κατασκευής.

Η καθοδική προστασία μπορεί να είναι ολική η μερική, προστατεύοντας μόνο την περιοχή της πρύμνης η οποία εν γένει υφίσταται αυξημένους ρυθμούς διάβρωσης λόγω των παρελκόμενων (έλικα, πηδάλιο) και της αυξημένης ταχύτητας ροής νερού. Η ολική καθοδική προστασία καθίσταται αναγκαία με την αύξηση της ηλικίας του πλοίου διότι οι ελαττωματικές περιοχές των επιστρωμάτων, κυρίως στην πλώρη και στο μέσον, πληθαίνουν. Επίσης ολική προστασία απαιτείται όταν το υλικό που χρησιμοποιείται είναι το αλουμίνιο ή ο ανοξείδωτος χάλυβας.

6.3.1.2 Καθοδική Προστασία με Θυσιαζόμενες Ανόδους

Πρόκειται για την παλαιότερη μορφή καθοδικής προστασίας που αναπτύχθηκε μέσω δύο διαφορετικών κατευθύνσεων. Οι άνοδοι (Mg, Zn, Al) είτε συγκολλούνται στη γάστρα μέσω συγκολλημένων εξοχών είτε, τοποθετούνται πάνω σε στηρίγματα συγκολλημένα επί της γάστρας. Έτσι, ενώ στην πρώτη περίπτωση η άνοδος διαβρώνεται άνισα δίπλα στην εξοχή και για να προληφθεί πρέπει η εξοχή να επικαλυφθεί με κάποιο κεραμικό ή με επιψευδαργύρωση, στη δεύτερη περίπτωση δεν εξασφαλίζεται καλή ηλεκτρική επαφή με τη γάστρα και απαιτείται συγκόλληση με σύρμα.



Σχ.6.3: Θυσιαζόμενες άνοδοι εφαρμοσμένες στην γάστρα πλοίου

Η πιο σημαντική παράμετρος είναι η κατανομή στην υποθαλάσσια επιφάνεια ώστε να επιτευχθεί καλή διανομή του ρεύματος προστασίας. Ο αριθμός και η κατανομή τους έχουν υπολογιστεί από εταιρείες οπότε υπάρχει σχετική τυποποίηση για την πλειονότητα των εμπορικών ανόδων. Παρόλα αυτά, υπάρχουν κάποιες αρχές στις οποίες βασίζονται όλες οι τυποποιήσεις.

Το 25% του συνολικού βάρους των ανόδων πρέπει να προστατεύουν την περιοχή της πρύμνης. Το υπόλοιπο βάρος πρέπει να κατανέμεται στην πλώρη και στο μέσον του πλοίου. Οι άνοδοι που βρίσκονται στο μέσον του πλοίου τοποθετούνται στο έλασμα του κυρτού της γάστρας ώστε να προστατεύονται από αποκόλληση λόγω χτυπημάτων. Η ισαπόσταση στην περιοχή αυτή κυμαίνεται από έξι έως οκτώ μέτρα ώστε να μην υπάρχει επικάλυψη των περιοχών προστασίας. Η ακριβής βέβαια απόσταση προκύπτει έπειτα από μελέτες που λαμβάνουν υπόψη τους τις περιοχές πλεύσης του πλοίου οι οποίες βέβαια μπορεί κατά τη διάρκεια ζωής του πλοίου να μεταβληθούν. Στην περιοχή της πλώρης οι άνοδοι πρέπει να είναι κεκλιμένες λόγω της ροής του νερού και να προστατεύονται από την αλυσίδα της άγκυρας. Στην περιοχή της πρύμνης τέλος, τοποθετούνται στην περιοχή του άξονα της έλικας ενώ, ειδικά σχεδιασμένες άνοδοι τοποθετούνται στο πηδάλιο.

Τα πλοία που δεν είναι κατασκευασμένα από μεταλλικά υλικά, πρέπει να προστατεύονται καθοδικά στις περιοχές όπου χρησιμοποιούνται μέταλλα. Τότε οι άνοδοι στηρίζονται στην εξωτερική επιφάνεια της γάστρας και συνδέονται με τα προστατευόμενα μέρη με καλώδια από τους εσωτερικούς χώρους.

Γενικά, η χρήση αρκετών ανόδων ώστε να προφυλάσσεται η γάστρα από τυχαίες καταστροφές του χρώματος, μπορεί να σημαίνει ότι η γάστρα υπερπροστατεύεται ενώ μια πιο συντηρητική προσέγγιση μπορεί να σημαίνει μείωση του επιπέδου προστασίας. Η υπερπροστασία όμως σημαίνει και ότι αυξάνεται ο ρυθμός διάβρωσης και ότι υπάρχουν πολλές άνοδοι σε μικρή απόσταση και λόγω των πολλών προεξοχών αυξάνεται ο συντελεστής τριβής του πλοίου. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω επειδή οι συνθήκες λειτουργίας ενός πλοίου είναι δύσκολο να προβλεφθούν, η ευρεία διακύμανση σε απαιτήσεις ρεύματος σημαίνει ότι ακόμα και με άνοδο μικρού δυναμικού, μπορεί να υπάρξει αρκετά μεγάλη διακύμανση στο δυναμικό όλης της γάστρας.

Μία συχνά ακολουθούμενη μεθοδολογία αντικατάστασης των ανόδων περιλαμβάνει την αντικατάσταση των μισών ανόδων σε κάθε δεξαμενισμό ώστε να γίνεται μια πιο πλήρης κατανάλωση των ανόδων. Το κόστος της αντικατάστασης είναι υπολογίσιμο επειδή αφενός, οι άνοδοι αντικαθίσταται καταναλωμένες ή μη αφετέρου, επεκτείνεται η χρονική διάρκεια του δεξαμενισμού.

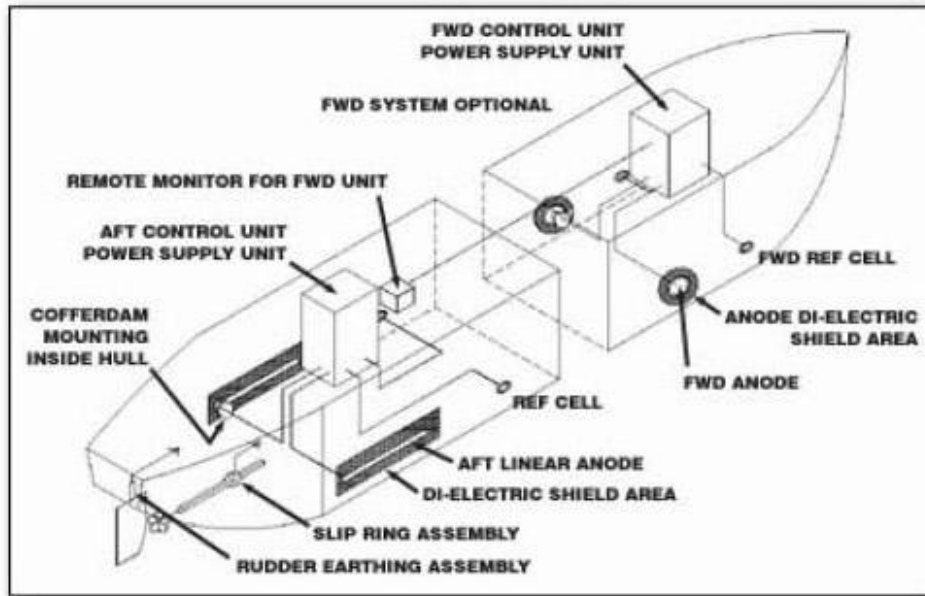
6.3.1.3 Καθοδική Προστασία με Επιβαλλόμενο Ρεύμα

Η μέθοδος αναπτύχθηκε λόγω της ανεπάρκειας της μεθόδου θυσιαζόμενων ανόδων. Τα πρώτα εργαστηριακά πειράματα από τον Edison το 1880 οδήγησαν τη μέθοδο στο περιθώριο αφού αποδείχθηκε αντιοικονομική. Γύρω στο 1950 επέστρεψε στο προσκήνιο αναπτυσσόμενη σε δύο κατευθύνσεις.

Κατά την πρώτη, γίνεται χρήση συρόμενου επιλευκοχρυσωμένου αργύρου ή σύρματος αλουμινίου που λειτουργεί ταυτόχρονα και ως άνοδος και ως κάθοδος και καθώς καταναλωνόταν, ξετύλιγαν και άλλο σύρμα.

Κατά τη δεύτερη που επικράτησε, οι άνοδοι παραμένουν προσαρτημένοι πάνω στη γάστρα ώστε να μην αυξάνεται ο συντελεστής τριβής. Οι άνοδοι παραμένουν μονωμένες από το μέταλλο της γάστρας και τροφοδοτούνται με ρεύμα από το εσωτερικό του πλοίου. Εξαιτίας της κοντινής απόστασης των ανόδων από τη γάστρα, η περιοχή αυτή πρέπει να μονώνεται με φύλλο νεοπρενίου ή λάστιχο ώστε να

μην υπάρξει βραχυκύκλωμα με τη θάλασσα. Η περιοχή αυτή καλείται ‘ασπίδα’ (shield) και η επιφάνειά της μπορεί να μετρηθεί για διαφορετικές παροχές και μορφές ανόδου. Οι ζημιές που πιθανώς να προκύψουν στο σύστημα μόνωσης πρέπει να αποκαθίστανται άμεσα.



Σχ.6.2: Καθοδική προστασία γάστρας με επιβαλλόμενο ρεύμα

Η μέθοδος αυτή είναι οικονομικά ανώτερη από αυτή των θυσιαζόμενων ανόδων στην περίπτωση που για αποτελεσματική προστασία χρησιμοποιείται μεγάλος αριθμός ανόδων οπότε υπάρχει αυξημένο κόστος υλικών και πλαισίων στήριξης. Η προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα αντιστοιχεί σε υψηλότερα δυναμικά και λιγότερες ανόδους. Επιπλέον, επιτρέπει τη μεταβολή του ρεύματος προστασίας όταν οι συνθήκες λειτουργίας του πλοίου αλλάζουν.

Οι χρησιμοποιούμενες άνοδοι επιλέγονται ανάλογα με τη σοβαρότητα των συνθηκών λειτουργίας σε συνδυασμό με το κόστος και την αντοχή τους. Διαχωρίζονται σε ανόδους – σημεία και σε γραμμικές ανόδους. Οι σημειακές άνοδοι τοποθετούνται στη γάστρα και εμφανίζουν μία ισοδυναμική ημισφαιρική κατανομή του δυναμικού. Οι γραμμικές άνοδοι εμφανίζουν ελλειψοειδές ισοδυναμικό πεδίο εάν διατηρηθεί ομοιόμορφη παροχή ρεύματος. Η κατανομή που αναφέρθηκε στην παραπάνω παράγραφο ισχύουν και γι’ αυτή τη μέθοδο προστασίας. Βέβαια, δεν

υπάρχει απαίτηση για τήρηση ελάχιστης απόστασης μεταξύ των ανόδων αφού η τιμή και το πεδίο λειτουργίας του ρεύματος προστασίας είναι ρυθμιζόμενα.

Μετά από πολλές δοκιμές και προτάσεις επιλέχτηκαν δίσκοι λευκόχρυσου για σημειακές ανόδους και κράμα μολύβδου με 2% άργυρο. Η μορφή των ανόδων πρέπει να είναι υδροδυναμική για να σχεδιάζεται με βάση τη θέση που θα τοποθετηθούν. Όσον αφορά στο μέγεθος και τον αριθμό τους η επιλογή γίνεται με βάση την προδιάθεση κάθε μέρους του πλοίου για διάβρωση. Τα 2/3 των ανόδων συνήθως τοποθετούνται στο πίσω μέρος του πλοίου και το 1/3 μπροστά. Για να γίνει δυνατή η μέτρηση του εκάστοτε δυναμικού διάβρωσης, χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια από μολύβδο στα οποία μετριέται το δυναμικό τους ως προς ηλεκτρόδια αναφοράς (Zn, Ag/AgCl). Φυσικά έχει προηγηθεί, πριν τη βαφή, η συσχέτιση του δυναμικού του γυμνού ελάσματος της γάστρας ως προς Zn ή Ag/AgCl και κατά την αναπροσαρμογή λαμβάνεται υπόψη αυτή η συσχέτιση με κάποιο σφάλμα φυσικά το οποίο μπορεί να είναι και άνω της τάξεως του 10%.

Για το υπολογισμό της έντασης ρεύματος προστασίας πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η ολική επιφάνεια που πρέπει να προστατευθεί.

6.3.1.4 Καθοδική Προστασία Δεξαμενών Έρματος

Για την προστασία των δεξαμενών έρματος προτείνεται η καθοδική προστασία θυσιαζόμενων ανόδων σε συνδυασμό πάντα με βαφή γιατί η πλήρης προστασία σε άβαφες δεξαμενές είναι πρακτικά ακατόρθωτη λόγω της σύνθετης δομής και του μεγάλου αριθμού ανόδων που απαιτούνται. Τα συστήματα προστασίας δεν ασκούν κάποια επίδραση όταν οι κατασκευές είναι κενές και ενεργοποιούνται πλήρως μετά από κάποιο χρόνο (μισή ημέρα ή περισσότερο) από την πλήρη κάλυψη της από έρμα. Η καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα δεν χρησιμοποιείται στις δεξαμενές έρματος λόγω πιθανής έκρηξης από την παραγωγή χλωρίου και υδρογόνου.

Συγκριτικά με τις ανόδους προστασίας των εξωτερικών επιφανειών, οι άνοδοι στις εσωτερικές δεξαμενές καλύπτονται από ένα παχύτερο και εντονότερο στρώμα διάβρωσης αφού ο ηλεκτρολύτης δεν μετακινείται και περιέχει και ακαθαρσίες. Αυτή η συμπεριφορά δίνει την εντύπωση ότι οι άνοδοι παύουν να είναι αποτελεσματικές. Συνήθως όμως, αυτό το στρώμα διάβρωσης είναι πορώδες και σπογγώδες και εύκολα

αφαιρέσιμο με ψεκασμό κατά την πλύση της δεξαμενής. Σε περίπτωση όμως που μειωθεί η περιεκτικότητα του θαλασσινού νερού σε αλάτι, οι άνοδοι μπορεί να αδρανοποιηθούν. Τα συστήματα θυσιαζόμενων ανόδων σχεδιάζονται με βάση κάποιες βασικές αρχές:

1. Το μέγεθος, το σχήμα και οι περιοχές που θέλουμε να προστατεύσουμε πρέπει να παρουσιαστούν αναλυτικά και με λεπτομέρεια στον προμηθευτή του συστήματος.

2. Οι περιοχές που θα βαφτούν και αυτές που θα παραμείνουν άβαθες πρέπει να καθοριστούν με ακρίβεια.

3. Να γίνει υπόδειξη των περιόδων που οι δεξαμενές θα παραμένουν ερματισμένες, της ποιότητας του έρματος και το συνολικό ποσοστό του χρόνου όπου οι δεξαμενές θα είναι γεμάτες.

4. Το δυναμικό των επιφανειών που προστατεύονται πρέπει να είναι $-0.8V$ ή αρνητικότερο με ηλεκτρόδιο αναφοράς $Ag/AgCl$ ή ισοδύναμο δυναμικό με άλλα ηλεκτρόδια αναφοράς. Γενικά προτιμώνται δυναμικά θετικότερα του $-1.05V$ με ηλεκτρόδιο αναφοράς $Ag/AgCl$.

5. Η μέση πυκνότητα ρεύματος που απαιτείται για πλήρη προστασία παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6. 1. : Πυκνότητα Ρεύματος σε Περιοχές Πλοίου

Περιοχή	Πυκνότητα Ρεύματος [mA/m ²]
Καθαρές δεξαμενές έρματος	100-110
Upper wing tanks	120
Fore and aft peak tanks	100-110
Lower wing tanks and double bottom tanks (γυμνό μέταλλο)	80-90
Χώροι φορτίου ή βρώμικου έρματος	40-60

6. Στα συστήματα καθοδικής προστασίας θεωρούμε ότι το έρμα έχει ειδική αντίσταση $25\Omega\cdot\text{cm}$.

6.3.1.5 Καθοδική Προστασία Εξωτερικής Επιφάνειας Γάστρας

Για την προστασία της εξωτερικής γάστρας, η έρευνα έχει μετατεθεί προς τα λεγόμενα υβριδικά συστήματα καθοδικής προστασίας. Πρόκειται για μεθόδους που συνδυάζουν τις δύο μεθόδους που αναφέρθηκαν παραπάνω με στόχο την ταυτόχρονη εμφάνιση των πλεονεκτημάτων τους. Για την επιτυχή εφαρμογή της μεθόδου πρέπει:

1. Να καθοριστούν με ακρίβεια τα παρακάτω:

- Σχήμα, μέγεθος και επιφάνεια εξωτερικής γάστρας.
- Ταχύτητα και πιθανή ρότα πλοίου καθώς και εκτιμώμενος χρόνος φορτο-εκφόρτωσης στους λιμένες.
- Τύπος προπέλας, μέγεθος, υλικά κατασκευής.
- Το πηδάλιο και τα εξαρτήματά του.
- Όλα τα λοιπά εξαρτήματα της γάστρας.

Γενικά, όλα τα εξωτερικά εξαρτήματα πρέπει να βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή με τη γάστρα και να συμπεριλαμβάνονται στο σύστημα προστασίας.

2. Το δυναμικό της επιφάνειας να κυμαίνεται από -1.05 έως $-0.8V$ με ηλεκτρόδιο αναφοράς $Ag/AgCl$ ή ισοδύναμο δυναμικό με άλλο ηλεκτρόδιο αναφοράς.

3. Η μέση πυκνότητα ρεύματος για πλήρη καθοδική προστασία καλά επιστρωμένων γαστρών είναι περίπου $10mA/m^2$ ή περισσότερο.

4. Όσον αφορά τις ειδικές αντιστάσεις τις θάλασσας θεωρούμε τα κάτωθι:

- Ανοικτή θάλασσα στους $25^{\circ}C$, $20\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$
- Ανοικτή θάλασσα στους $-10^{\circ}C$, $30\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$
- Νερό ποταμού, $200\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$
- Αποσταγμένο νερό, $500000\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$

6.4 Επικαλυπτικά Θαλάσσιων Κατασκευών – Υφαλοχρώματα

Τα θαλάσσια επικαλυπτικά (υφαλοχρώματα) ορίζονται σαν προστατευτικά μέσα για κατασκευές που λειτουργούν μέσα ή κοντά σε θαλάσσιο και εμφανίζουν ιδιότητες όπως υψηλή αντοχή σε διάβρωση, ευχέρεια εφαρμογής στις επιφάνειες, υψηλή αντοχή σε τριβή, γρήγορη ξήρανση, χαμηλή διαπερατότητα υγρασίας, καλή συνάφεια με προϋπάρχουσες επιφάνειες, χαμηλό κόστος, δυνατότητα εφαρμογής σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, σημείο ανάφλεξης άνω των 27 βαθμών της κλίμακας Κελσίου και έλλειψη τοξικότητας (ο περιορισμός ισχύει βέβαια μόνο για εμπορικά σκάφη). Μάλιστα, τα χαρακτηριστικά του επικαλυπτικού που αναφέρονται στον απαιτούμενο χρόνο ξήρανσης παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον δεδομένου ότι είναι πάντοτε επιθυμητή η ελάχιστη καθυστέρηση του πλοίου για εργασίες συντήρησης.

Τα υφαλοχρώματα γενικά διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τα αντιδιαβρωτικά και τα αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα. Γενικά, απαιτείται πρώτα η εφαρμογή του αντιδιαβρωτικού επικαλυπτικού ώστε να προστατεύει τη χαλύβδινη επιφάνεια και από τα πρόσθετα του αντιρρυπαντικού (π.χ. χαλκός) τα οποία είναι ανοδικότερα του χάλυβα και σε αντίθετη περίπτωση θα επιτάχυναν το φαινόμενο της διάβρωσης. Τις τελευταίες δεκαετίες μάλιστα, έχει συντελεστεί πολύ μεγάλη εξέλιξη στα χρησιμοποιούμενα συστήματα βαφής των θαλάσσιων κατασκευών λόγω των συνεχώς αναβαθμισμένων κανονισμών και νόμων, ειδικά εκείνων που σχετίζονται με την προστασία του περιβάλλοντος και της προστασίας της ανθρώπινης υγείας. Αυτή η εξέλιξη έχει επικεντρωθεί κυρίως στη μείωση της χρήσης πτητικών οργανικών συστατικών (volatile organic compounds – VOC) και στον περιορισμό των τοξικών και καρκινογόνων συστατικών των παραδοσιακών προϊόντων.

6.4.1 Αντιδιαβρωτικά Χρώματα

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα, ή χρώματα όπως απλούστερα καλούνται, είναι από τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο για την προστασία των μεταλλικών επιφανειών. Έχει υπολογιστεί ότι περίπου το 50% των μεταλλικών επιφανειών, καλύπτονται με κάποιο είδος αντιδιαβρωτικού χρώματος για να προστατευθούν.

Ως αντιδιαβρωτικό επίστρωμα μπορεί να οριστεί ένα ρευστό μέσο, ικανό να εφαρμοστεί ή να απλωθεί σε μία επιφάνεια πάνω στην οποία βαθμιαία ξηραίνεται και

σκληραίνει ώστε να δημιουργηθεί ένα προσκολλημένο, συνεχές στρώμα υπό μορφή μεμβράνης. Πρόκειται για μίγμα ουσιών καθεμιά από τις οποίες του προσδίδει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά.

Γενικά, ένα αντιδιαβρωτικό χρώμα εκτός από τις αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες, πρέπει να πληροί και κάποιες από τις γενικές ιδιότητες των υφαλοχρωμάτων που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Τέτοιες ιδιότητες είναι η αντοχή στις καιρικές συνθήκες, η συνάφεια με το μεταλλικό υπόστρωμα, η αντοχή, η σκληρότητα, η καλή αισθητική και η αντοχή στους μικροοργανισμούς.

Τα βασικά κριτήρια επιλογής του κατάλληλου αντιδιαβρωτικού επιστρώματος είναι οι απαιτήσεις του περιβάλλοντος, η επιθυμητή διάρκεια ζωής του επιστρώματος, το κόστος εφαρμογής σε συνδυασμό με αυτό της συντήρησης/αντικατάστασης και τέλος η ασφάλεια.

6.4.2 Αντιρρυπαντικά Χρώματα

Ρύπανση (fouling), είναι ο όρος που χρησιμοποιείται γενικά για να περιγράψει την εγκατάσταση και ανάπτυξη θαλασσίων οργανισμών σε βυθισμένες σε θαλασσινό νερό κατασκευές (γάστρες πλοίων, εσωτερικές σωληνώσεις για ψύξη των μηχανών, πλωτές εξέδρες εξόρυξης πετρελαίου). Αυτή η εγκατάσταση και η δημιουργία αποικιών έχει άμεση επίδραση στην αντοχή σε διάβρωση, καθώς το αντιδιαβρωτικό επιστρώμα υπόκειται σε φθορά από τους μικροοργανισμούς, και στην κατανάλωση καυσίμων, η οποία αυξάνεται ώστε να διατηρηθεί σταθερή η ταχύτητα, συνεπώς και στο κόστος λειτουργίας.



Σχ.6.3: Ρυπασμένη γάστρα

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 θαλάσσιο νερό και την τοπική δημιουργία δηλητηριώδους περιβάλλοντος.

Τα επικαλυπτικά επαφής βασίζονται στην ενσωμάτωση υψηλών ποσοτήτων υψηλών τοξικών συστατικών. Ο χρόνος ζωής τους είναι περίπου τριπλάσιος από των επικαλυπτικών διάλυσης και το κόστος τους είναι γενικά υψηλότερο, γι' αυτό χρησιμοποιούνται, κατά κανόνα, σε πολεμικά σκάφη. Σημειώνεται τέλος, ότι σε ορισμένες κατηγορίες πλοίων δεν είναι απαραίτητη η εφαρμογή αντιρρυπαντικού επικαλυπτικού. Στα δεξαμενόπλοια π.χ. εφαρμόζεται μόνο αντιδιαβρωτικό επικαλυπτικό δεδομένου ότι η παραμονή τους σε λιμάνια για την εκφόρτωση διαρκεί το πολύ σαράντα ώρες και οι αποθέσεις δεν αναπτύσσονται σε σημαντικό βαθμό μέσα σε αυτή τη μικρή χρονική περίοδο.

6.4.3 Επικαλυπτικά για τα υπόλοιπα σημεία του πλοίου

Εκτός από τα ύφαλα, και τα υπόλοιπα μέρη του ενός πλοίου παρουσιάζουν ειδικές απαιτήσεις, που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή των αντίστοιχων επικαλυπτικών. Η περιοχή που βρίσκεται επάνω από την ίσαλο γραμμή δέχεται την επίδραση του νερού, του αέρα και της ηλιακής ακτινοβολίας καθώς και την έντονη καταπόνηση από την τριβή του νερού. Οι απαιτήσεις λοιπόν ενός επικαλυπτικού πρέπει να βασίζονται στα παραπάνω στοιχεία. Για την περιοχή αυτή δεν απαιτείται προστασία με αντιρρυπαντικό. Τα επικαλυπτικά, τέλος, του καταστρώματος δεν είναι αντικείμενο τόσο σχολαστικής επιλογής όπως τα προηγούμενα υλικά. Χρειάζεται όμως κάποια προσοχή ώστε το επικαλυπτικό να εμφανίζει υψηλή αντοχή έναντι των καιρικών συνθηκών και να μην παρουσιάζει ολισθηρή επιφάνεια.

Η εμπειρία έδειξε ότι τα αντιδιαβρωτικά χρώματα είναι μια καλή μέθοδος προστασίας ιδίως στα πλοία και στις ύφαλες κατασκευές σε συνδυασμό με αντιρρυπαντικά χρώματα. Εξ αιτίας αυτής της εφαρμογής τα αντιδιαβρωτικά χρώματα έχουν μελετηθεί πολύ στο παρελθόν, ερευνούνται και τώρα και θα τελειοποιούνται στο μέλλον

6.5 Τρόποι εφαρμογής επικαλυπτικών στα πλοία

Αφού γίνει η κατάλληλη προετοιμασία της επιφάνειας που θα δεχτεί το επικαλυπτικό, πρέπει να γίνει η σωστή επιλογή της μεθόδου τοποθέτησης του. Κάθε επικαλυπτικό έχει τα δικά του ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και κάθε περιοχή του πλοίου έχει τις δικές τις ιδιομορφίες. Απαιτείται λοιπόν ιδιαίτερη φροντίδα στην διαδικασία της τοποθέτησης των επικαλυπτικών, έτσι ώστε να μπορέσει να παρέχει την ανάλογη προστασία.

Συνηθέστερα το πρώτο στρώμα επικαλυπτικού τοποθετείται με spray. Χρειάζεται προσοχή, ώστε το επικαλυπτικό να υγραίνει σωστά την επιφάνεια η οποία θα πρέπει να μην είναι σε επαφή με σκόνη. Μερικές φορές χρησιμοποιούνται και χειροκίνητες βούρτσες και ρολά, ακριβώς για να απομακρύνεται αυτή η σκόνη.

Σε επικίνδυνα σημεία όπως χαρακτηρίζονται οι διάφορες γωνίες και άκρες της κατασκευής, είναι απαραίτητο να υπάρχει μεγαλύτερο πάχος του επικαλυπτικού. Αυτό γιατί οι επιφανειακές δυνάμεις του επικαλυπτικού τείνουν να το αποκολλήσουν από τις άκρες. Αν χρησιμοποιούνται πινέλα ή ρολά, το επικαλυπτικό πρέπει να βουρτσίζεται από τις επίπεδες επιφάνειες προς τις άκρες και αντίστροφα. Με αυτό τον τρόπο πετυχαίνεται μεγαλύτερη συγκέντρωση επικαλυπτικού στο αδύναμο σημείο που είναι οι άκρες και οι γωνίες. Την ίδια αντιμετώπιση δέχονται οι κοιλίες και οι ίλοι που πάντα διαβρώνονται πρώτοι.



Σχ.6.4: εφαρμογή χρώματος με spray

Μία αρκετά δύσκολη περιοχή για προστασία είναι και αυτή των συγκολλήσεων. Η τραχύτητα θα πρέπει να αποφεύγεται έτσι απαιτείται λείανση πριν την εφαρμογή του επικαλυπτικού και απομάκρυνση των υπολειμμάτων που τυχόν υπάρχουν στις εγκοπές τα οποία είναι ευαίσθητα στοπ νερό και προκαλούν άμεση αστοχία του υλικού. Αυτό ισχύει κυρίως για τις χειροποίητες συγκολλήσεις παρά για τις αυτοματοποιημένες που συνήθως έχουν την απαιτούμενη λειότητα και δεν παρουσιάζουν πολλές εγκοπές

Ιδιαίτερη προσοχή τέλος πρέπει να δίνεται και στην περίπτωση των σωληνώσεων. Το κυλινδρικό τους σχήμα δημιουργεί πολλές φορές πρόβλημα, καθώς όταν χρησιμοποιείται spray, η περιοχή που βρίσκεται πιο κοντά σε αυτό, δέχεται περισσότερη ποσότητα επικαλυπτικού, με αποτέλεσμα αυτή η ασυνέχεια στην καμπύλη επιφάνεια της σωλήνωσης να προκαλεί και την αστοχία της.

6.6 Εφαρμογή επικαλυπτικών σε διαφορετικά μέρη των πλοίων

Όπως είδαμε παραπάνω, κάθε περιοχή του πλοίου έχει διαφορετικές απαιτήσεις προστασίας. Τα αντιδιαβρωτικά έτσι επιστρώματα που χρησιμοποιούνται θα διαφοροποιούνται ανάλογα με το μέρος του πλοίου που θέλουμε να προστατευτεί. Σε γενικές γραμμές τα διάφορα ελάσματα του πλοίου βάφονται με αστάρι πρώτου αυτά ψηγματοβοληθούν Και συγκολληθούν για την δημιουργία νομέων αρχικά και

έπειτα ολόκληρης της κατασκευής. Στη συνέχεια καλύπτονται με το τελικό χρώμα, για να ολοκληρωθεί η διαδικασία προστασίας από την διάβρωση.

Στα ύφαλα του πλοίου μας ενδιαφέρει να υπάρχει καλή αντιδιαβρωτική αλλά και αντιρρυπαντική επικάλυψη, καθώς είναι το μέρος του πλοίου που βρίσκεται συνεχώς σε άμεση επαφή με το θαλάσσιο περιβάλλον. Αρχικά τοποθετείται το αντιδιαβρωτικό και στην συνέχεια το αντιρρυπαντικό επικαλυπτικό. Αυτά θα πρέπει να έχουν καλή αντοχή στο διαβρωτικό περιβάλλον της θάλασσας, λεία επιφάνεια και να είναι συμβατά με το καθοδικό σύστημα προστασίας που χρησιμοποιείται παράλληλα. Συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται ασφαλτούχα χρώματα πάχους τουλάχιστον 150μm, ακολουθούμενα από δύο στρώσεις αντιρρυπαντικών, ενώ σε κάποια σημεία του πλοίου όπου απαιτείται μεγάλη αντοχή σε τριβή, τα ύφαλα μπορεί να επικαλυφθούν με πολύ παχιά στρώματα. Άλλα συστήματα βαφής είναι οι μογιές με βάση πισσώδη εποξειδικά, πισσώδη πολουρεθάνης, συμπολυμερή βινυλίου, κλπ.

Όσο αφορά στην ίσαλο ζώνη ενός πλοίου, τα επικαλυπτικά που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να έχουν πολύ καλή αντοχή στον αέρα και στην ηλιακή ακτινοβολία, αντοχή στη διάβρωση και στην ξέση λεία επιφάνεια, αντοχή σε λάδια και μηχανικές καταπονήσεις και να παρουσιάζουν κι εδώ συμβατότητα με το καθοδικό σύστημα προστασίας. Το επικαλυπτικό σύστημα αποτελείται από ορισμένα στρώματα αντιδιαβρωτικών χρωμάτων και από ένα ή δύο στρώματα που προσδίδουν το επιθυμητό χρώμα στην ίσαλο ζώνη. Τα χρώματα που συνήθως προτιμώνται είναι το μαύρο, κόκκινο, το σκούρο πράσινο ή κοκκινωπό. Η βάση των επικαλυπτικών είναι συνήθως η αλκυδική φαινολική ρητίνη ή η άσφαλτος (δεν πρέπει όμως να χρησιμοποιείται όταν στην ίσαλο ζώνη πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ανοικτό χρώμα), ενώ συστήματα υψηλότερων προδιαγραφών αποτελούνται από χρώματα με βάση εποξειδικές ρητίνες, ρητίνες πολουρεθάνης ή χλωριωμένο λάστιχο (το οποίο όμως δεν έχει αντοχή σε λάδια).

Τα επικαλυπτικά που χρησιμοποιούνται στα έξαλλα θα πρέπει και αυτά να έχουν καλά αντιδιαβρωτικά χαρακτηριστικά, αντοχή στις κλιματολογικές συνθήκες, αντοχή σε τριβή και κρούση, στιλπνότητα και ευκολία καθαρισμού. Τα συστήματα βασισμένα σε αλκυδικές ρητίνες με επεξεργασμένα λάδια είναι αυτά που έχουν την ευρύτερη χρήση, καθώς έχουν ευχάριστη όψη και ευκολία στην εφαρμογή. Το συνολικό πάχος της επικάλυψης θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 140 μm με δύο στρώσεις αντιδιαβρωτικού ασταριού και δύο στρώσεις τελικού χρώματος. Συστήματα

υψηλότερων προδιαγραφών όπως κάποια με βάση εποξειδικές ρητίνες ή ρητίνες πολυουρεθάνης έχουν ελάχιστο πάχος τα 200 μm.

Ανάλογα με το φορτίο για το οποίο προορίζονται οι δεξαμενές απαιτούν διαφορετική προστασία και έτσι οι δεξαμενές καυσίμων και λιπαντικών δεν χρειάζονται βαφή, ενώ μεγάλα μέρη δεξαμενών ακατέργαστου πετρελαίου μπορούν επίσης να μείνουν άβαφα. Η επιλογή του επικαλυπτικού όπου χρησιμοποιείται υπαγορεύεται από τις απαιτήσεις υπηρεσίας του πλοίου. Οι αρμόδιοι οργανισμοί έχουν ορίσει συγκεκριμένες απαιτήσεις για την περίπτωση αυτή. Γενικά θα πρέπει να έχουν αντιδιαβρωτική προστασία, λεία επιφάνεια, αντίσταση σε διαδικασίες καθαρισμού της δεξαμενής, ενώ θα πρέπει να προστατεύουν τη φύση του φορτίου από αλλοιώσεις των τοιχωμάτων της δεξαμενής, αλλά και να προστατεύουν τα τελευταία από την επίθεση ισχυρών τύπων φορτίου, όπως διάφορα χημικά. Για τις αποθήκες ξηρού φορτίου τα επικαλυπτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται έχουν ως βάση ασφαλική ή αλκυδική ρητίνη και τα συστήματα υψηλών απαιτήσεων βασίζονται σε εποξειδικό με πίσσα, πίσσα πολυουρεθάνης, εποξειδική ρητίνη, ρητίνη πολυουρεθάνης ή πυριτικό ψευδάργυρο, ενώ αυτά θα πρέπει να παρέχουν προστασία από διάβρωση, να έχουν καλή αντοχή σε κρούση και ξέση και να έχουν την ανάλογη έγκριση για την μεταφορά υλικών κατανάλωσης.

Κλείνοντας, τα επικαλυπτικά συστήματα που εφαρμόζονται στο μηχανοστάσιο πρέπει να έχουν ιδιότητες όπως είναι η προστασία από διάβρωση, η αντοχή στα λάδια και στο νερό και η ευκολία καθαρισμού. Τα χρώματα αλκυδικής ρητίνης είναι κι εδώ τα συνηθέστερα. Σημειώνεται ότι το επιφανειακό επίστρωμα πρέπει να περιέχει κάποια ρητίνη που δεν κιτρινίζει και επίσης, σε αρκετές χώρες οι μπογιές πρέπει να περιέχουν και συστατικό επιβραδυντικό για πυρκαγιά.

6.7 Προστασία Πλωτών Κατασκευών

Όταν γίνεται αναφορά σε πλωτές κατασκευές, συνήθως εννοούνται οι πλωτές εξέδρες εξόρυξης υδρογονανθράκων και παραγωγής αιολικής ενέργειας που είναι κατασκευασμένες από χάλυβα υψηλής αντοχής ώστε να εμφανίζουν καλή απόδοση. Αυτές, ενώ παλαιότερα μετακινούνταν ώστε να είναι εύκολη η επιθεώρηση και ο

δεξαμενισμός τους, σήμερα προβλέπεται η μόνιμη παραμονή τους στον τόπο λειτουργίας τους.

Ως jack up, θεωρείται η στατική πλωτή κατασκευή που αποτελείται από γάστρα, πόδια στήριξης και σύστημα ανέλκυσης που επιτρέπει την παροχή σταθερού καταστρώματος εργασίας ικανό να αντέξει στα περιβαλλοντικά φορτία (φορτία ανέμου, κυμάτων, χιονιού, πάγου, σεισμικών δονήσεων).



Σχ.6.5: Πλωτή κατασκευή jack up

Προφανώς, απαραίτητα στοιχεία είναι η σωστή σχεδίαση και επιλογή υλικών ώστε να εξασφαλιστεί η ακεραιότητα της κατασκευής για όσο το δυνατό μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Οι βασικοί τρόποι ελέγχου και πρόληψης της διάβρωσης παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο ιδίως στην περιοχή που βρίσκεται άλλοτε βυθισμένη στο νερό και άλλοτε εκτεθειμένη στην ατμόσφαιρα.

Για την κατασκευή τους, απαιτούνται μεγάλες ποσότητες υλικού, λόγω του μεγάλου απαιτούμενου πάχους και μεγέθους της κατασκευής. Οι χρησιμοποιούμενοι κραματωμένοι χάλυβες πρέπει να εμφανίζουν καλή συγκολλησιμότητα και ικανοποιητική αντίσταση έναντι ψαθυρής θραύσης και κόπωσης. Επειδή η χρήση επικαλυπτικών συστημάτων για την προστασία των βυθισμένων τμημάτων των πλωτών κατασκευών έναντι διάβρωσης είναι σπάνια, η πιο συνηθισμένη μέθοδος προστασίας είναι η καθοδική προστασία με χρήση θυσιαζόμενων ανόδων κατανεμημένων γύρω από την κατασκευή. Η διάρκεια της καθοδικής προστασίας θα

πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με την προβλεπόμενη διάρκεια ζωής της κατασκευής.

Βέβαια, αν έχει προηγηθεί σύστημα βαφής, τότε το σύστημα καθοδικής προστασίας πρέπει να σχεδιαστεί ώστε να εξασφαλιστεί επαρκής προστασία όταν το επίστρωμα αρχίζει να παρουσιάζει προβλήματα. Φυσικά, είναι ανοικτό το ενδεχόμενο άνισης κατανομής του δυναμικού κατά μήκος της κατασκευής γι' αυτό απαιτείται μια πολύ καλή μελέτη.

6.8 Αστοχία Επικαλυπτικών

Παρά το ότι η αποτελεσματική διάρκεια ζωής των προστατευτικών επιστρωμάτων από εποξειδική πίσσα, για παράδειγμα, θεωρείται γύρω στα είκοσι χρόνια, τα περισσότερα από τα υπάρχοντα επιστρώματα ποτέ δεν υπήρξαν αποτελεσματικά για τόσο μεγάλο χρονικό διάστημα. Το γεγονός αυτό μπορεί να επεκταθεί σε όλο το φάσμα των διαφορετικών επιστρωμάτων. Οι λόγοι είναι η μεταβολή των διάφορων περιβαλλοντολογικών παραγόντων σε συνδυασμό με τη χαμηλή ποιότητα των επιστρωμάτων που συνήθως οφείλεται σε ανεπαρκείς μεθόδους επίστρωσης από τα διάφορα συνεργεία.

Οι τυπικότερες μορφές αστοχίας επιστρωμάτων που συναντώνται στην πράξη στα πλοία είναι οι παρακάτω:

- Orange – peeling: Ακανόνιστη επιφάνεια του επιστρώματος σε μορφή φλούδας πορτοκαλιού.
- Cissing: Το χρώμα δεν παραμένει στην επιφάνεια ή σχηματίζει κρατήρες.
- Bubbling (blistering): Παγιδευμένος αέρας στο επίστρωμα που δε μπορεί να απομακρυνθεί και δημιουργούνται φυσαλίδες.
- Sagging (running): Το επίστρωμα 'τρέχει' σε κατακόρυφες επιφάνειες προξενώντας τοπικά μεγάλα πάχη ή σταγόνες.
- Brush marks: Το πινέλο αφήνει γραμμές (αποτυπώματα) στη μεταλλική επιφάνεια.
- Lifting: Η επαναβαφή προκαλεί 'μάζεμα' του επιστρώματος ή αποκολλήσεις ή φυσαλίδες.

- Discolouration: Μεταβολή του χρώματος μετά τη βαφή.
- Flocculation: Διαφορετικές τοπικές αποχρώσεις και μπαλώματα.
- Delaying on drying time: Το επίστρωμα δε στεγνώνει μετά το χρόνο που καθορίζεται από τον κατασκευαστή.
- Blooming: Θαμπή εμφάνιση.
- Cracking: Πάνω στην επιφάνεια του επιστρώματος δημιουργούνται μικρές και μεγάλες ρωγμές (cracks).
- Blushing: Το χρώμα παρουσιάζεται θαμπό.
- Bleeding: Συστατικό του υποστρώματος διαπερνά το τελικό στρώμα και το κηλιδώνει.
- Chalking: Το επίστρωμα κονιορτοποιείται στην επιφάνειά του.
- Wrinkling: Η μεμβράνη 'μαζεύει' και παρατηρούνται ρυτίδες.
- Rusting: Παρατηρείται σκουριά στην εξωτερική επιφάνεια του επιστρώματος.
- Scaling: Κακή πρόσφυση μεταξύ διαδοχικών επιστρώσεων, που προκαλεί την αποκόλληση μικρών ή μεγάλων τμημάτων του επιστρώματος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

7.1 Γενικά

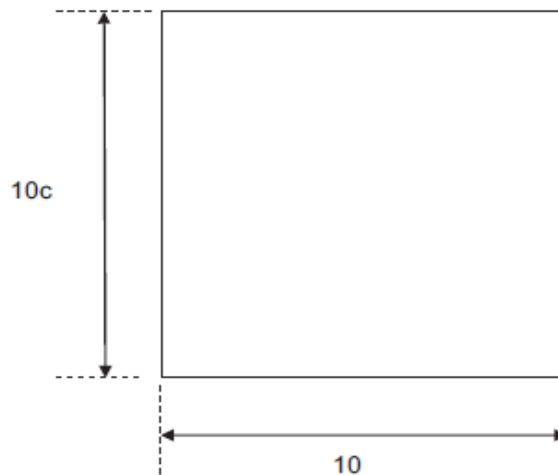
Γνωρίζουμε πλέον, ότι για την σωστή λειτουργία των υλικών η λήψη κατάλληλων μέτρων για την όσο το δυνατόν καλύτερη προστασία από το φαινόμενο της διάβρωσης είναι θέμα πρωταρχικής σημασίας. Η σωστή επιλογή υλικών και μεθόδων προστασίας από την διάβρωση εξαρτάται από την προμελέτη που έχει γίνει, και τα πειράματα διάβρωσης μας δίνουν πολύ σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο που διαβρώνονται τα διάφορα υλικά και την αποτελεσματικότητα των μεθόδων αυτών.

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η πρόβλεψη του ρυθμού διάβρωσης χάλυβα προστατευμένου με αντιδιαβρωτικό χρώμα, σε θαλάσσιο περιβάλλον, θέμα που αποτελεί βασικό πεδίο μελέτης μιας ναυπηγικής κατασκευής. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού διενεργήθηκαν πειράματα που προσομοιάζουν τις φυσικές συνθήκες του θαλάσσιου περιβάλλοντος στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια χάλυβα επιστρώμενα με αστάρι μετάλλων Rust Primer γκρι νο.9 Δ.Π 828013, τα οποία διαβρώθηκαν σε θάλαμο αλατονέφωσης και λουτρό εμβάπτισης. Μέσω μιας σειράς μετρήσεων (ηλεκτροχημικών, διαφοράς βάρους, κρούσης) έγινε μια μακροχρόνια πρόβλεψη του ρυθμού διάβρωσης των δοκιμίων, και μια εκτίμηση της αντοχής τους αλλά και της αποτελεσματικότητας του αντιδιαβρωτικού επιστρώματος.

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφεται συνοπτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία τους και εξάγονται τα απαραίτητα συμπεράσματα.

7.2 ΔΟΚΙΜΙΑ

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν πενήνταεπτά (57) τετράγωνα δοκίμια χάλυβα. Το πάχος τους ήταν 1mm και το μήκος της πλευράς τους 10 cm, όπως φαίνεται και στο σχήμα 7.1.



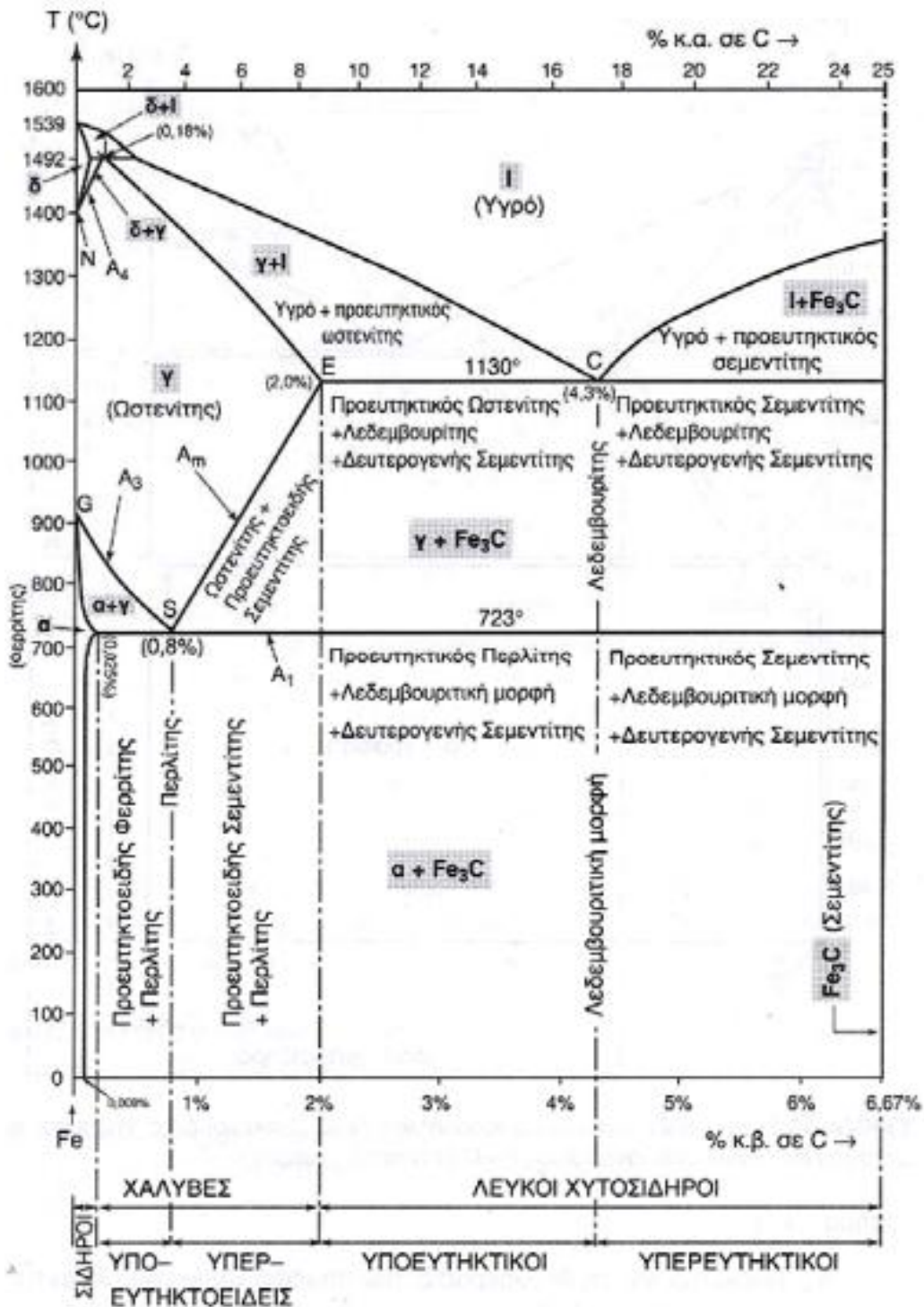
Σχ. 7.1: Δοκίμιο χάλυβα

Η χημική σύσταση του χάλυβα αναγράφεται στον παρακάτω πίνακα :

Πίνακας 7.1: Χημική σύσταση δοκιμίων χάλυβα

Στοιχείο		Περιεκτικότητα %	Στοιχείο		Περιεκτικότητα %
Σίδηρος	Fe	99,2010	Βανάδιο	V	0,00101
Άνθρακας	C	0,07773	Κοβάλτιο	Co	0,00306
Πυρίτιο	Si	0,00558	Χαλκός	Cu	0,02413
Μαγγάνιο	Mn	0,30757	Κασσίτερος	Sn	0,00208
Φώσφορος	P	0,00504	Αργίλιο	Al	0,00670
Θείο	S	0,02216	Τιτάνιο	Ti	0,00001
Χρώμιο	Cr	0,02595	Νιόβιο	Nb	0,00097
Νικέλιο	Ni	0,02432	Αρσενικό	As	0,00115
Μολυβδένιο	Mo	0,00493	Ασβέστιο	Ca	0,00001
Μόλυβδος	Mb	0,00282	Οξυγόνο	O	0,21460
Άζωτο	N	0,06916	Μαγγάνιο / Θείο	Mn/S	13,90218
			Ισοδύναμη τιμή σε άνθρακα	Ceq	0,13860

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε δοκίμια κοινού ή ανθρακούχου χάλυβα (περιεκτικότητα άνθρακα (C) μεταξύ 0,008% κ.β και 2% κ.β) τα οποία βρίσκονται στην υποευθηκτοειδή περιοχή (ποσοστό άνθρακα μικρότερο του 0.8% κ.β) με δομές προευθηκτοειδούς φερρίτη και περλίτη.



Σχ.7.2: Μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe-Fe₃C

7.3 Περιγραφή πειραματικών διατάξεων

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Η δημιουργία κατάλληλου τεχνητού διαβρωτικού περιβάλλοντος για την μελέτη της συμπεριφοράς των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων, έγινε με δύο διαφορετικές τρόπους, χρησιμοποιώντας τον θάλαμο αλατονέφωσης και κατασκευάζοντας μια διαταξη λουτρού εμβάπτισης.

7.3.1 Αλατονέφωση

Το πρώτο σκέλος των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στον θάλαμο αλατονέφωσης του εργαστηρίου Χημικών Μηχανικών (ERICSHEN Model 606). Η συσκευή αποτελείται από το θάλαμο ομίχλης, τη δεξαμενή διάλυσης του άλατος στο νερό, έναν αεροσυμπιεστή παροχής κατάλληλων συνθηκών πεπιεσμένου αέρα, ακροφύσιο ψεκασμού, τα στηρίγματα των δοκιμίων και τον πίνακα ελέγχου.



Σχ.7.3: Θάλαμος αλατονέφωσης εργαστηρίου

Τα βαμμένα δοκίμια τοποθετήθηκαν μέσα στον κλειστό θάλαμο κυλινδρικού σχήματος, ο οποίος σφραγίζεται με διαφανή θόλο, που λειτουργεί σαν καπάκι. Με τη βοήθεια του ακροφυσίου που βρίσκεται στην βάση του θαλάμου, τα δοκίμια ψεκάζονται με διάλυμα 5% NaCl σε συνθήκες θερμοκρασίας 30°C και πίεσης 1 bar. Ο ψεκασμός πραγματοποιείται από ψηλά έτσι ώστε να υπάρχει ομοιόμορφη διασπορά του νέφους μέσα στο θάλαμο. Αυτό επιτυγχάνεται με την βοήθεια κυλινδρικού σωλήνα που περιβάλλει το ακροφύσιο ο οποίος κατευθύνει την ροή του νέφους προς τον θόλο. Ο θόλος οδηγεί τις σταγόνες που δημιουργούνται από την εκνέφωση στη βάση του θαλάμου όπου υπάρχει σύστημα απομάκρυνσης του διαλύματος που υγροποιείται και το οποίο πρέπει να απομακρύνεται χωρίς μετά να επαναψεκάζεται. Στον πυθμένα βρίσκεται και η αντίσταση που προσδίδει την απαιτούμενη θερμότητα στο θάλαμο και η οποία θα πρέπει να καλύπτεται συνεχώς με νερό.

Ο τρόπος τοποθέτησης των δοκιμίων είναι αρκετά συγκεκριμένος καθώς θα πρέπει να ικανοποιούνται οι παρακάτω απαιτήσεις:

- Τα δοκίμια πρέπει να στηρίζονται ή να κρέμονται έτσι ώστε να σχηματίζουν γωνία 15° έως 30° μοίρες με την κατακόρυφο.
- Τα δοκίμια δεν πρέπει να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους ή με οποιοδήποτε άλλο μεταλλικό υλικό.
- Κάθε δοκίμιο πρέπει να τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι δυνατή η ελεύθερη διαβροχή όλων των άλλων δοκιμίων.
- Διαβρωτικό διάλυμα από ένα δοκίμιο δεν πρέπει να στάζει σε κανένα άλλο δοκίμιο.

Ο αεροσυμπιεστής της συσκευής αλατονέφωσης παρέχει την απαραίτητη πίεση αέρα τον θάλαμο και σε συνδυασμό με την παροχή του διαλύματος, που ρυθμίζεται από μια βάνα πάνω στη δεξαμενή, δημιουργείται η ανάλογη ποσότητα νέφους μέσα στο θάλαμο. Η παροχή στα πειράματα που έγιναν διατηρήθηκε σταθερή και περίπου ίση με 0,5-0,6lt/h. Το πιεστικό έχει αυτόματη λειτουργία με εύρος πίεσης 6–8bar. Όταν η πίεση στο πιεστικό ξεπεράσει τα 8 bar σταματά η λειτουργία του και ξαναρχίζει μόλις η πίεση πέσει κάτω από τα 6 bar. Συνήθως αυτό γίνεται ανά μισή ώρα και εξαρτάται από την ρύθμιση της πίεσης μέσα στο θάλαμο αλατονέφωσης η οποία στην περίπτωση μας είχε ρυθμιστεί στα 0,9bar– 1,1bar.

Το διάλυμα για την δημιουργία του νέφους, στην περίπτωση μας απιονισμένο νερό με 5% NaCl εκχέεται στην δεξαμενή της εγκατάστασης η οποία έχει χωρητικότητα 200 lt. και επιφάνεια 50cm x 68cm. Στην βάση της υπάρχει φίλτρο καθαρισμού, ενώ πάνω της είναι εφαρμοσμένος και ο πίνακας ελέγχου για τις ρυθμίσεις θερμοκρασίας και πίεσης του θαλάμου αλλά και τον καθορισμό της διάρκειας λειτουργίας της συσκευής.

7.3.2 Εμβάπτιση

Η διάταξη αποτελείται από μία δεξαμενή μέσα στην οποία τοποθετούνται δύο λεκάνες που περιέχουν τα δεκατέσσερα χαλύβδινα δοκίμια καθώς και το διαβρωτικό διάλυμα περιεκτικότητας 3.5% κ.β. NaCl. Ο υπόλοιπος χώρος εντός της δεξαμενής γεμίζει με απιονισμένο νερό. Η δεξαμενή διαθέτει επιπλέον θερμοστάτη συνδεδεμένο με ειδικό κυκλοφορητή που διοχετεύει θερμό απιονισμένο νερό σε κλειστό κύκλωμα γυάλινων σωλήνων στο κάτω μέρος της δεξαμενής ώστε να είναι πάντα καλυμμένο από το απιονισμένο νερό. Κατ' αυτόν τον τρόπο η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 25°C εντός της δεξαμενής και των λεκανών. Επειδή όμως η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι μικρότερη από τους 25°C, σημαντική ποσότητα νερού εξατμίζεται από τις λεκάνες και τη δεξαμενή. Για να αποφευχθεί η μεγάλη εξάτμιση από τις λεκάνες, που μας ενδιαφέρουν αφού εκεί μέσα βρίσκεται το διαβρωτικό περιβάλλον, τοποθετούνται διάφανες μεμβράνες ώστε το νερό που εξατμίζεται να μη διαφεύγει εκτός και να υγροποιείται εκ νέου. Φυσικά, σε τακτά χρονικά διαστήματα γίνεται έλεγχος της στάθμης σε σχέση με μια στάθμη αναφοράς ώστε να γίνονται συμπληρώσεις απιονισμένου νερού και διατηρείται η κατά βάρος σύσταση του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Το νερό εκτός των λεκανών ελέγχεται επίσης περιοδικά και συμπληρώνεται. Κατ' αυτόν τον τρόπο το περιβάλλον διατηρείται όσο το δυνατό σταθερότερο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας.



Σχ.7.4: Διάταξη εμβάπτισης εργαστηρίου

7.4 Αντιδιαβρωτικό επίστρωμα

Το αντιδιαβρωτικό χρώμα που χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη των δοκιμών είναι το αστάρι RUST PRIMER γκρι νο.9 (Δ.Π 828013) της εταιρίας BIBEXΡΩΜ. Πρόκειται για ένα ταχυστέγνωτο αντισκωριακό αστάρι που περιέχει μη τοξικά αντισκωριακά πιγμέντα και έχει καλυπτικότητα περίπου $13\text{m}^2/\text{lt}$ σε κατάλληλα προετοιμασμένες επιφάνειες. Έχει μεγάλη ελαστικότητα, ισχυρή πρόσφυση κι έχει σαν συνδετικό υλικό την αλκυδική ρητίνη και βάση τον φωσφορικό ψευδάργυρο.

Ο ψευδάργυρος βρίσκεται σε αφθονία στην φύση και είναι γνωστός από την αρχαιότητα. Για να παραχθεί, τα μεταλλεύματα του (ανθρακικά, πυριτικά και θειούχα ορυκτά), υπόκεινται σε εμπλουτισμό και στη συνέχεια σε φρύξη, ώστε να σχηματιστεί το οξειδίο του ψευδαργύρου. Ο ψευδάργυρος τελικά λαμβάνεται με ηλεκτρόλυση ή με θέρμανση, όπου οι ατμοί συγκεντρώνονται και με κατάλληλα συστήματα ψύξης συμπυκνώνονται για να σχηματίσουν το τελικό προϊόν. Ο ψευδάργυρος είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο το οποίο είναι σκληρό και εύθραυστο ,αλλά γίνεται ελατός σε θερμοκρασίες πάνω από 100°C . Άνω των 210°C , το μέταλλο γίνεται εύθραυστο πάλι και μπορεί να καταστραφεί με

ένα χτύπημα. Χαρακτηριστική ιδιότητα του ψευδαργύρου είναι η ανθεκτικότητα του στην διάβρωση.

Η αλκυδική ρητίνη προκύπτει από την αντίδραση αλκοολών υψηλού μοριακού βάρους (γλυκερόλη) με βασικά οξέα. Στη βιομηχανία χρωμάτων εμφανίστηκαν τη δεκαετία του 1950 . Αρχικά εμφανίζονται μη τροποποιημένες αλκυδικές ρητίνες. Κατασκευάζονται με ακόρεστα λιπαρά οξέα (όπως η σόγια, το τανγκέλαιο, ο λιναρόσπορος) και με διάφορα έλαια (όπως το έλαιο από σπόρο καρδάμου). Το μεγαλύτερό τους πλεονέκτημα είναι η υψηλή ταχύτητα ξήρανσης, το σχεδόν διαυγές χρώμα, η μεγάλη επιφανειακή λάμψη και η αντοχή. Η ρητίνη στεγνώνει αρχικά με την εξάτμιση του διαλύτη και ακολουθεί αντίδραση με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο προς σχηματισμό του πολυμερούς. Χρησιμοποιείται ευρέως σε ναυπηγικές κατασκευές λόγω της εύκολης εφαρμογής στις περισσότερες των περιπτώσεων, της καλής εμφάνισης, της υψηλής προστασίας και αντοχής σε συνδυασμό πάντα με ένα λογικό κόστος.



Σχ.7.5: Rust primer γκρι vo.9

Τα χαρακτηριστικά του αντιδιαβρωτικού επικαλυπτικού που χρησιμοποιήθηκε παραθέτονται παρακάτω.

Πίνακας 7.2: Χαρακτηριστικά επιστρώματος

Φυσική κατάσταση :	Υγρό.
Οσμή :	Χαρακτηριστική
Χρώμα	Γκρι
Σημείο ανάφλεξης	Κλειστό κύπελλο: Μεταξύ 23°C (73°F) και 37,8°C (100°F).
Ιξώδες	Δυναμικό: 550 cP
Ειδικό βάρος	1.4 (Νερό = 1)
Πυκνότητα ατμών	Η υψηλότερη γνωστή τιμή είναι 3.7 (Αέρας = 1) (ξυλόλιο, μίγμα ισομερών).
Κατώτερο όριο έκρηξης	Το μεγαλύτερο γνωστό εύρος είναι Κατώτερο: 1% Άνω: 7.5% (ξυλόλιο, μίγμα ισομερών)
Διαλυτότητα	Αδιάλυτο σε κρύο νερό, καυτό νερό.

7.5 Ποσοστό επί τοις % κατά βάρος των στερεών του χρώματος

Μέσα στο επίστρωμα περιέχονται στερεά αλλά και υγρά συστατικά. Μέρος των υγρών αυτών εξατμίζεται κατά την ξήρανση (πτητικές ουσίες) με αποτέλεσμα να μειώνεται ο αρχικός όγκος της ποσότητας του χρώματος που επιστρώθηκε. Στο γεγονός αυτό βασίζεται και ο διαχωρισμός του πάχους υγρής (wet film thickness w.f.t.) από του πάχους της ξηρής μεμβράνης (dry film thickness d.f.t.).

Το υγρό μέρος του χρώματος αποτελεί τον φορέα, παρέχει δηλαδή έναν τρόπο να εναποτεθεί το πιγμέντο επάνω στην επιφάνεια που πρόκειται να επικαλυφθεί. Το πιγμέντο και οι συνδετικές ουσίες παραμένουν στην επιφάνεια όταν στεγνώσει το χρώμα, ενώ το υγρό μέρος εξατμίζεται. Μαζί, καλούνται τα στερεά του χρώματος. Το ποσοστό των στερεών και του υγρού καθορίζει το πάχος της ξηρής μεμβράνης του επιστρώματος. Κατά συνέπεια, μια υψηλότερη περιεκτικότητα σε στερεά μπορεί να παρέχει ένα παχύτερο στρώμα ξηρής μεμβράνης, που οδηγεί σε καλύτερη επικάλυψη και διάρκεια. Για αυτόν τον λόγο, δεν συνιστάται η αραιώση των χρωμάτων εκτός αν κρίνεται απαραίτητο (όπως για την εφαρμογή με ψεκασμό), αφού η αραιώση μειώνει την περιεκτικότητα (ανά μονάδα όγκου) σε στερεά του χρώματος. Η περιεκτικότητα σε στερεά ενός χρώματος είναι στο φύλλο προδιαγραφών της. Αυτό μπορεί να εκφραστεί κατά βάρος ή κατ' όγκο. Τα στερεά κατά βάρος ενός χρώματος είναι συνήθως υψηλότερα από τα στερεά κατ' όγκο. Τα στερεά κατ' όγκο είναι ένας καλύτερος δείκτης της απόδοσης από τα στερεά κατά βάρος. Στο συγκεκριμένο πείραμα, οι πτητικές ουσίες του επικαλυπτικού προσδιορίστηκαν κατά βάρος. Τα μέσα που χρησιμοποιήσαμε ήταν τρεις ύαλοι ωρολογίου. Οι ύαλοι αριθμήθηκαν και αφού τοποθετήσαμε στον καθένα από έναν συνδετήρα, τους ζυγίσαμε σε ζυγαριά ακριβείας. Στη συνέχεια ρίξαμε τυχαία ποσότητα μπογιάς σε κάθε ύαλο, ανακατεύοντας με το συνδετήρα (τον οποίο δεν αφαιρέσαμε) και τις ξαναζυγίσαμε. Τέλος, αφού αφήσαμε για σεβαστό χρονικό διάστημα να στεγνώσει η μπογιά, ζυγίσαμε για τελευταία φορά τις ύαλους.

Πινάκας 7.3: Αστάρι – Υπολογισμός % κ.β. πτητικών ουσιών ασταριού

Αριθμός γυαλιού	Βάρος γυαλιού με συνδετήρα (g)	Βάρος γυαλιού με συνδετήρα και χρώμα σε υγρή μορφή (g)	Βάρος γυαλιού με συνδετήρα και χρώμα σε στερεή μορφή (g)	Διαφορά βάρους (g)	Ποσοστό πτητικών ουσιών (%)
I	10,2480	12,2404	11,6222	0,6182	31,03
II	11,0356	13,7413	13,0056	0,7357	27,19
III	10,9288	13,6900	12,9820	0,708	25,64

Από τους παραπάνω υπολογισμούς είναι φανερό ότι οι πτητικές ουσίες του επιστρώματος είναι κατά μέσο όρο 27,95% άρα το ποσοστό κ.β. των στερεών είναι 72,05%.



Σχ.7.6: Διάταξη υάλων με αστάρι

7.6 Μέτρηση τραχύτητας δοκιμίων

Ο όρος τραχύτητα επιφανείας αναφέρεται στις επιφανειακές ανωμαλίες, εσοχές και εξοχές, που δημιουργούνται κατά την διάρκεια της επιφανειακής κατεργασίας του υλικού. Η πλήρης ανάλυση των ανωμαλιών της κατεργασμένης επιφανείας πρέπει να γίνεται σε τρεις διαστάσεις, αφού το ύψος z πάνω από την θεωρητική λεία επιφάνεια του σώματος, είναι της μορφής $z = z(x,y)$. Επειδή όμως στις περισσότερες μηχανουργικές κατεργασίες προκύπτει επιφάνεια με προσανατολισμένα χαρακτηριστικά, αρκεί η δισδιάστατη απεικόνιση της τοπογραφίας.

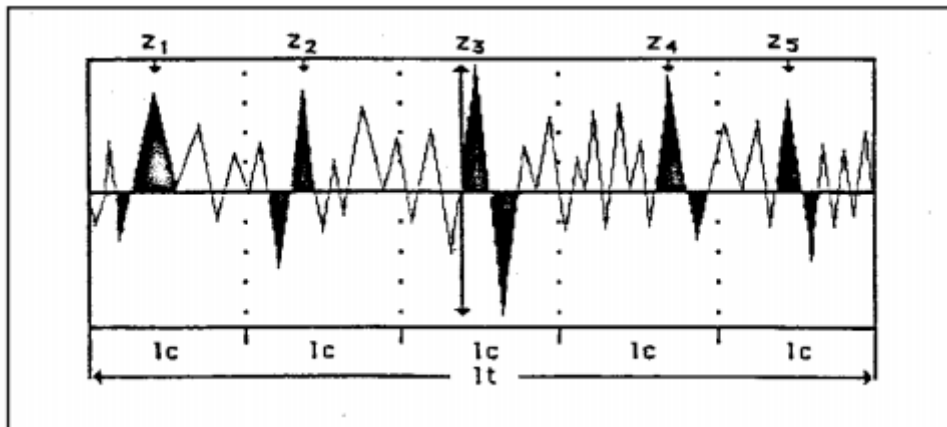
Η επιφανειακή τραχύτητα επιδρά σε σημαντικές ιδιότητες των μετάλλων όπως είναι η ανακλαστικότητα, η διάβρωση, η αντοχή στην κόπωση, η ηλεκτρική αντίσταση, η θερμική εναλλαγή, η φθορά και ο θόρυβος των κινητών μερών διάφορων μηχανών, όπως επίσης και στη δυνατότητα χρήσης τους ως επικαλυπτικά μέσα ή μέσα ηλεκτρικών επαφών. Η τραχύτητα είναι συχνά ενδεικτική της απόδοσης ενός μηχανικού συστατικού, δεδομένου ότι οι ανωμαλίες στην επιφάνειά του μπορούν να αποτελέσουν πυρήνες έναρξης ρωγμών ή διάβρωσης. Υπερβολικά χαμηλή τραχύτητα επιφάνειας, εκτός του αυξημένου κόστους που απαιτείται για την επίτευξη της, οδηγεί σε αμφίβολο αποτέλεσμα, επειδή με την λειτουργία σε πραγματικές συνθήκες η επιφάνεια πιθανά αποκτά έτσι ή αλλιώς μία μέση τραχύτητα που μπορεί να είναι αρκετά υψηλότερη από την αρχική.

Η προσδιοριζόμενη τραχύτητα κατά τρόπο μηχανικό, είναι ένα μέγεθος το οποίο να μεν επηρεάζεται από τη δομή των κρυσταλλιτών του στερεού αλλά εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως οι διάφοροι τύποι ατέλειες της επιφάνειας, οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε μηχανικές ή και χημικές δράσεις.

Για την περιγραφή των μικρογεωμετρικών χαρακτηριστικών μιας επιφάνειας και τη μέτρηση της τραχύτητας σε τομή κάθετη στην πραγματική επιφάνεια, έχουν προταθεί περισσότερες από 50 παράμετροι. Αυτές μπορούν να καταταγούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: παράμετροι ύψους, παράμετροι μήκους και υβριδικές παράμετροι. Στην πράξη, για μια πρώτη προσέγγιση, χρησιμοποιούνται οι παράμετροι ύψους, οι οποίες αναφέρονται στις αποστάσεις μεταξύ κορυφών και κοιλάδων, χωρίς μνεία για τη μεταξύ τους απόσταση.

Η μετρολογία της μικρογεωμετρίας των επιφανειών συνίσταται στη μέτρηση σφαλμάτων, των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται από 1mm σε 1nm στις ακραίες περιπτώσεις. Η ανάλυση της τραχύτητας των επιφανειών γίνεται συνήθως σε διαδιάστατες τομές και εκφράζεται συνήθως μέσω του προσδιορισμού των τιμών Rz, Rt και Ra. Από αυτές, η τιμή Ra θεωρείται η πλέον αξιόπιστη, γι' αυτό και η τραχύτητα εκφράζεται συνήθως μέσω της τιμής αυτής.

Αν l_t είναι το συνολικό διανυόμενο μήκος της ακίδας του ανιχνευτή τραχύτητας πάνω στην εξεταζόμενη μεταλλική επιφάνεια (Σχήμα 7.7), αυτό χωρίζεται σε πεπερασμένο πλήθος ίσων τμημάτων, τα οποία ονομάζονται βήματα (l_c) και συνήθως είναι πέντε. Δηλαδή : $l_t = 5 \cdot l_c$



Σχήμα 7.7: Γράφημα της μορφολογίας μιας επιφάνειας κατά τη λειτουργία του Τραχύμετρου

Η τραχύτητα των αποθεμάτων προσδιορίζεται από τις τιμές Rz, Rt και Ra, όπου:

- Μέση τραχύτητα (Rz) : είναι ο αριθμητικός μέσος των μέγιστων αποκλίσεων (z), οι οποίες αφορούν σε κάθε ένα από τα πέντε βήματα (l_c) δηλαδή :

$$Rz = \frac{1}{5} \cdot (Z1 + Z2 + Z3 + Z4 + Z5)$$

- Μέγιστη τραχύτητα (Rt) : είναι η μέγιστη απόκλιση (Z_{max}) η οποία αφορά στο συνολικό διανυόμενο μήκος (l_t) της ακίδας, δηλαδή :

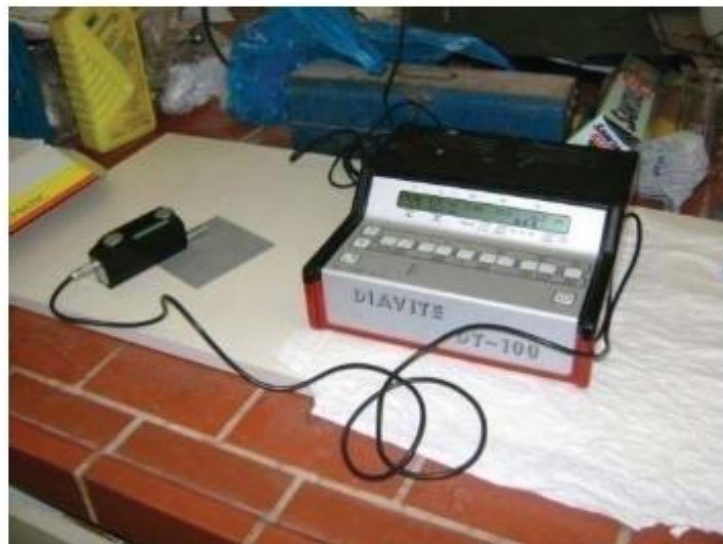
$$Rt = Z_{max} = Z3$$

- Ολική μέση τραχύτητα (Ra) : είναι ο ολικός μέσος όρος της επιφάνειας που περιγράφεται από τις αποκλίσεις της ακίδας ως προς μία γραμμή αναφοράς, κατά την μέτρηση του l_t , δηλαδή :

$$Ra = \left(\frac{1}{l_t}\right) \cdot \int_0^{l_t} |y| \cdot dx$$

Η τραχύτητα των μεταλλικών επιφανειών εκφράζεται συνήθως από την τιμή Ra, η οποία θεωρείται η πλέον αξιόπιστη.

Στα πειράματα της παρούσας εργασίας η μέτρηση της τραχύτητας θεωρήθηκε απαραίτητη για να δείξει την καλή ή κακή πρόσφυση του επιστρώματος στην επιφάνεια των χαλύβδινων δοκιμίων. Για τον προσδιορισμό της τραχύτητας των αποθεμάτων χρησιμοποιήθηκε προφιλόμετρο τύπου DIAVITE DT-100. Για να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η τραχύτητα, πραγματοποιήθηκαν πέντε (5) μετρήσεις στην επιφάνεια τριών (3) τυχαία επιλεγμένων δοκιμίων.



Σχήμα 7.8: Προφιλόμετρο τύπου DIAVITE DT-100

Πίνακας 7.4: Τραχύτητα επιφανείας δοκιμίων

Δοκίμιο	Ra(μm)	Rt(μm)	Rz(μm)
4	2,82	19,3	17,4
	3,15	25,4	21,3
	3,26	22,1	19,8
	2,97	20,6	18,2
	3,32	22,2	18,1
8	3,41	26,8	21,6
	4,13	30,1	25,5
	3,78	28,5	22,5
	3,66	28	24,8
	4,02	29,2	24,3
10	2,56	19,5	16,2
	2,9	21,3	17,5
	3,65	29,9	26,7
	3,24	19,7	17,4
	3,52	29,2	18,4

Έτσι έχουμε :

Δοκίμιο 4: Ra = 3,1 μm Rt = 21,92 μm Rz = 18,96 μm

Δοκίμιο 8: Ra = 3,8 μm Rt = 28,52 μm Rz = 23,74 μm

Δοκίμιο 10: Ra = 3.17 μm Rt = 23,92 μm Rz = 19,24 μm

Η τραχύτητα της επιφάνειας των δοκιμίων θεωρείται ότι έχει την τιμή που προκύπτει από τον μέσο όρο των τιμών του δοκιμίου και έχει τις ακόλουθες τιμές:

Ra = 3,36 μm Rt = 24,78 μm Rz = 20,64 μm

7.7 Παχυμέτρηση επιστρώματος

Για να υπάρχει αποτελεσματική προστασία, το πάχος των επιστρωμάτων θα πρέπει να είναι ομοιόμορφο και ανάλογο με την τραχύτητα της επιφάνειας. Τραχείς επιφάνειες απαιτούν περισσότερο χρώμα ώστε να καλυφθούν όλες οι υπάρχουσες αιχμές του υποστρώματος. Γενικά πάντως το πάχος του επιστρώματος θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο από μία ελάχιστη τιμή, της τάξης του 90% του τυποποιημένου πάχους.

Σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη μέτρηση του πάχους του επιστρώματος είναι και η ξηρότητα του χρώματος. Αν και το χρώμα στεγνώνει μέσα σε έναν μάλλον σύντομο χρόνο, ο διαλύτης αργεί να εξατμιστεί εντελώς. Επομένως για να επιτύχουμε μια ακριβή μέτρηση χρειάζεται να επιλέξουμε την κατάλληλη περίοδο από την εφαρμογή της μπογιάς

Το πάχος επιστρώματος στην παρούσα εργασία, μετρήθηκε με ειδική συσκευή μέτρησης τύπου Elcometer F456 η οποία λειτουργεί με δινορεύματα. Προηγήθηκε βέβαια η κατάλληλη ρύθμιση (καλιμπράρισμα) της συσκευής με τη βοήθεια ενός καθαρού ελάσματος. Η συσκευή αποτελείται από το κυρίως μηχάνημα που περιείχε τα πλήκτρα ελέγχου και την οθόνη απεικόνισης και την κεφαλή με την βοήθεια της οποίας έγιναν οι μετρήσεις σε προεπιλεγμένα σημεία σε κάθε βαμμένο δοκίμιο. **Το μέσο πάχος του ξηρού επιστρώματος βρέθηκε ίσο με $42 \mu\text{m} \pm 8$.**



Σχήμα 7.9 : Παχύμετρο

7.8 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Αρχικά, τα 57 δοκίμια χάλυβα έπρεπε να καθαριστούν έτσι ώστε να είναι έτοιμα να δεχτούν το αντιδιαβρωτικό επίστρωμα. Αυτό έγινε με την διαδικασία της ψηγατοβολής. Επιτύχαμε έτσι τον καθαρισμό της επιφάνειας από ακαθαρσίες, σκουριά, σκόνη και γενικά ουσίες που παρεμποδίζουν τη σωστή πρόσφυση του χρώματος αλλά και την κατάλληλη τραχύτητα ώστε να διεισδύσει το χρώμα στην επιφάνεια του μετάλλου και να λειτουργήσει προστατευτικά. Η τελική τραχύτητα εξαρτάται από το μέγεθος, το βάρος, την αποξεστική ικανότητα του κόκκου, την απόσταση βολής καθώς και από την ταχύτητα πρόσπτωσης στην επιφάνεια. Στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε μίγμα ψηγμάτων Al_2O_3 και σε πολύ μικρότερο βαθμό μίγμα ψηγμάτων γυαλιού. Η διάταξη που χρησιμοποιήσαμε (μηχανή ψηγατοβολής κλειστού κυκλώματος) φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 7.10 : Μηχάνημα ψηγατοβολής

Στην συνέχεια τα δοκίμια αριθμήθηκαν και ζυγίστηκαν σε ηλεκτρονικό ζυγό με ακρίβεια μέτρησης τεσσάρων σημαντικών ψηφίων. Ακολούθησε ο υπολογισμός της τραχύτητας της επιφάνειας τριών τυχαίων δοκιμίων με προφιλόμετρο τύπου DIAVITE DT-100.



Σχήμα 7.11 : Ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων

Η βαφή των δοκιμίων με το αντιδιαβρωτικό επίστρωμα έγινε με συγκεκριμένο τρόπο. Τα τριάντα δύο (32) από τα πενήντα επτά (57) δοκίμια βάφτηκαν αρχικά κατά πλάτος και από τις 2 πλευρές και αφέθηκαν να στεγνώσουν για 15 λεπτά. Στην συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία αυτή την φορά όμως με διεύθυνση βαφής κάθετη προς την προηγούμενη. Τα δοκίμια, έπειτα από δύο μέρες και αφού είχαν στεγνώσει πλήρως ζυγίστηκαν εκ νέου.



Σχήμα 7.12 : Δοκίμιο χάλυβα με επίστρωμα

Με την ολοκλήρωση των παραπάνω διαδικασιών, τα δοκίμια χωρίστηκαν ως εξής. Η πρώτη ομάδα των δεκαπέντε (15) δοκιμίων επικαλυμμένων με το αντιδιαβρωτικό χρώμα καθώς και των δώδεκα γυμνών δοκιμίων, εισήχθη στο λουτρό εμβάπτισης. Χρησιμοποιήθηκαν 2 ράβδοι για να κρεμαστούν τα δοκίμια, οι οποίες στηρίχθηκαν στα χείλη της ορθογωνικής γυάλινης λεκάνης. Στην πρώτη ράβδο κρεμάστηκαν τα εννέα πρώτα δοκίμια και στην δεύτερη τα υπόλοιπα έξι. Αναλόγως τοποθετήθηκαν και τα γυμνά δοκίμια σε δύο ομάδες των έξι, σε διπλανή γυάλινη λεκάνη. Στις γυάλινες λεκάνες προστέθηκε το διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl) περιεκτικότητας 3,5 % κ.β σε θερμοκρασία 25° C μέχρι το σημείο που έχει προσημειωθεί κι έτσι ώστε τα δοκίμια να είναι πλήρως βυθισμένα στο διάλυμα. Τέλος οι λεκάνες σκεπάστηκαν με διαφανή ζελατίνα.



Σχήμα 7.13 : Εμβάπτισμένα δοκίμια στο λουτρό

Η δεύτερη ομάδα των δεκαπέντε (15) δοκιμίων επικαλυμμένων με το αντιδιαβρωτικό χρώμα μαζί με δώδεκα (12) γυμνά, εισήχθη στον θάλαμο αλατονέφωσης. Τα δοκίμια στηρίχθηκαν σε κατάλληλα στηρίγματα ώστε να επιτρέπεται η καθίζηση της ομίχλης σε όλα τα δοκίμια. Τοποθετήθηκαν έτσι ώστε το καθένα να σχηματίζει γωνία 300 με την κατακόρυφο και η μεταξύ τους απόσταση να είναι τουλάχιστον 10mm ώστε να μην έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Επιπλέον, τα

δοκίμια τοποθετήθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να μην έρχονται σε επαφή με τα τοιχώματα ή τον πυθμένα του θαλάμου. Θα πρέπει να τονίσουμε τέλος, πως η δεξαμενή παρέμεινε κλειστή καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος και ο ψεκασμός λειτουργούσε διαρκώς, εκτός βέβαια από τις μικρές διακοπές για έλεγχο, απομάκρυνση των δοκιμίων και ανανέωση του διαλύματος στη δεξαμενή.



Σχήμα 7.14 : Στηρίγματα για το πείραμα αλατονέφωσης

Από τις πειραματικές διατάξεις αφαιρούνταν τρία (3) προστατευμένα δοκίμια και τρία (3) γυμνά, ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Τα δοκίμια με την επικάλυψη, αφαιρούνταν ανά τριάδες από το λουτρό εμβάπτισης κάθε δεκαέξι (16) περίπου ημέρες, ενώ από τον θάλαμο αλατονέφωσης κάθε οκτώ (8). Όσο αφορά στο πείραμα της αλατονέφωσης η αφαίρεση των δοκιμίων κάθε σειράς έγινε με τρόπο έτσι που το πρώτο να βρίσκεται ψηλά στη βάση στήριξης, το δεύτερο στη μέση και το τρίτο προς το κάτω μέρος της. Τα ακριβή χρονικά διαστήματα καθώς και ο χρόνος παραμονής στις διατάξεις των γυμνών δοκιμίων φαίνονται στους αντίστοιχους πίνακες που θα ακολουθήσουν.

Τα δοκίμια όταν αφαιρέθηκαν από τις πειραματικές διατάξεις πλυθήκαν με απιονισμένο νερό για να φύγει το διάλυμα που είχε καθίσει πάνω τους και αφέθηκαν να στεγνώσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην συνέχεια εμβαπτίστηκαν σε τολουόλιο (PhCH_3) για την απομάκρυνση του επιστρώματος, το οποίο μετά ξεπλύθηκε με σαπυνοδιάλυμα. Τέλος εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέως με αναστολέα για την απομάκρυνση των οξειδίων (DRECA), αφέθηκαν να στεγνώσουν και ζυγίστηκαν για να μετρηθεί το τελικό τους βάρος.

Τα δύο βαμμένα δοκίμια καθώς και το ένα γυμνό, που δεν υπέστησαν οποιαδήποτε έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον, χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα μέτρησης πρόσφυσης, μέτρησης αντοχής σε κρούση και πρόβλεψης διάβρωσης με ηλεκτροχημική μέθοδο.



Σχήμα 7.15 : Τολουόλιο

7.9 Μετρήσεις διάβρωσης

Οι δύο μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη του ρυθμού διάβρωσης είναι η ηλεκτροχημική μέθοδος Tafel και η μέθοδος απώλειας βάρους.

7.9.1 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις - Μέθοδος TAFEL

Σύμφωνα με τη θεωρία των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, η μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση γίνεται με βάση το δυναμικό του δοκιμίου και το διαρρέον ρεύμα. Ένα ηλεκτρολυτικό κελί παρέχει τη δυνατότητα επιβολής δυναμικού μεταξύ του υπό μελέτη δοκιμίου (ηλεκτρόδιο εργασίας – working electrode) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου – counter ή auxiliary electrode). Η τιμή του δυναμικού ορίζεται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode). Η ένταση του ρεύματος που προκύπτει από την επιβολή του δυναμικού καταγράφεται στο σύστημα, παρέχοντας με τον τρόπο αυτό διαγράμματα επιβαλλόμενου δυναμικού – έντασης ρεύματος, που ονομάζονται δυναμοστατικές-εντασιοστατικές καμπύλες πόλωσης. Αυτές οι καμπύλες μπορούν να μας δώσουν διάφορες σημαντικές πληροφορίες για παθητικά και ενεργά μέταλλα όπως την δυνατότητα του μετάλλου να παθητικοποιηθεί αυθόρμητα σε ορισμένο περιβάλλον, την περιοχή του δυναμικού στην οποία το δοκίμιο παραμένει παθητικό, την ταχύτητα διάβρωσης (ρεύμα διάβρωσης) στην παθητική περιοχή, την ταχύτητα διάβρωσης και την αντοχή στη διάβρωση διαφόρων γυμνών ή επικαλυμμένων δοκιμίων. Ουσιαστικά με αυτήν την μέθοδο επιταχύνεται η διάβρωσή ενός μετάλλου φορτίζοντας το ανοδικά και με αυτόν τον τρόπο, μπορούμε να λάβουμε σε σύντομο χρονικό διάστημα συμπεράσματα για την μακροχρόνια έκθεση του σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι τα εξής:

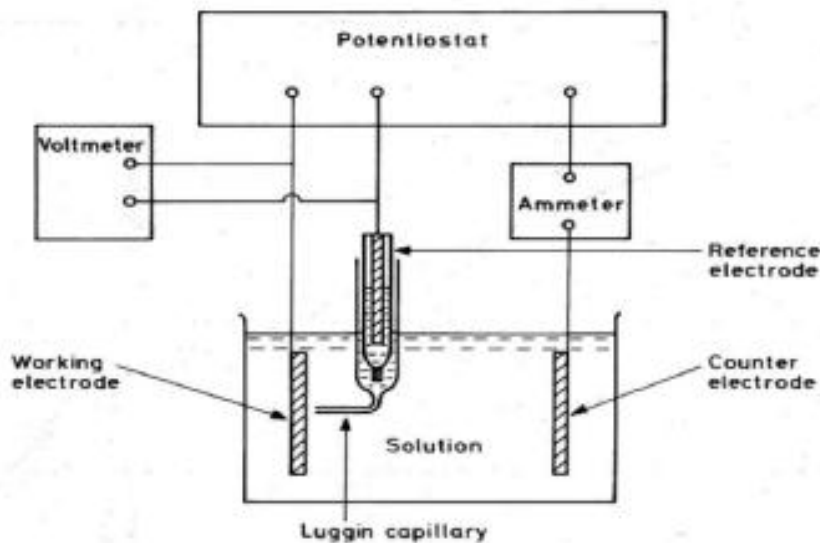
- Επιτρέπει την μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης με γρήγορο και όχι καταστρεπτικό τρόπο
- Σε ιδανικές συνθήκες εφαρμογής μετρούν με μεγάλη ακρίβεια πολύ χαμηλές ταχύτητες διάβρωσης

- Χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης κατασκευών που δεν μπορούν να μελετηθούν με πειράματα απώλειας βάρους (π.χ. Θαμμένοι σωλήνες)
- Επιτρέπουν την μελέτη του μηχανισμού της δράσης της διάβρωσης.

Μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι οι μετρήσεις κρατούν λίγο χρόνο γενικά και έτσι δεν λαμβάνουν υπόψη τους τις πιθανές επιδράσεις μακράς διάρκειας (π.χ σχηματισμός προστατευτικών αποθεμάτων).

Για τη μέτρηση του ρυθμού διάβρωσης, της έντασης του ρεύματος και του δυναμικού διάβρωσης χρησιμοποιούνται δύο συγκεκριμένες τεχνικές λήψης των καμπυλών πόλωσης: η τεχνική της γραμμικής πόλωσης και η τεχνική προεκβολής του Tafel την οποία χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα εργασία.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των καμπυλών πόλωσης είναι η εξής: το προς εξέταση δοκίμιο τοποθετήθηκε μαζί με ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο από πλατίνα σε δοχείο που περιέχει το διαβρωτικό περιβάλλον (διάλυμα χλωριούχου νατρίου περιεκτικότητας 3,5%). Στο ίδιο δοχείο τοποθετήθηκε και το ηλεκτρόδιο αναφοράς από καλομέλινα. Τα δοκίμια συνδέονται με την πηγή ρεύματος, η οποία παρέχει σταθερές τάσεις στο κύκλωμα (θετικές ή αρνητικές) που δημιουργείται, με την βοήθεια ποτενσιοστάτη. Με το αμπερόμετρο μπορούμε να μετρήσουμε την ένταση του ρεύματος που περνάει το κύκλωμα κάθε φορά. Η διάταξη αυτή φαίνεται στο σχήμα 7.17

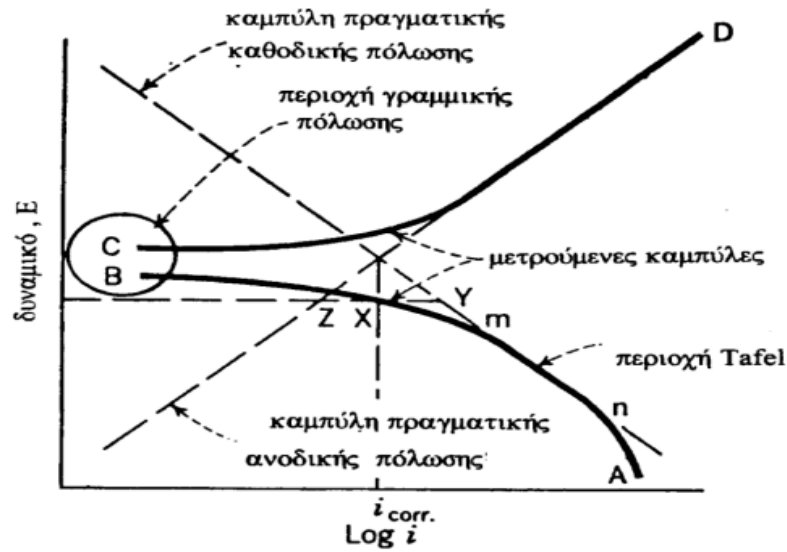


Σχ. 7.16: Σχηματικό διάγραμμα διάταξης για τον καθορισμό των καμπυλών πόλωσης μετάλλου σε διάλυμα με τη χρήση ποτενσιοστάτη



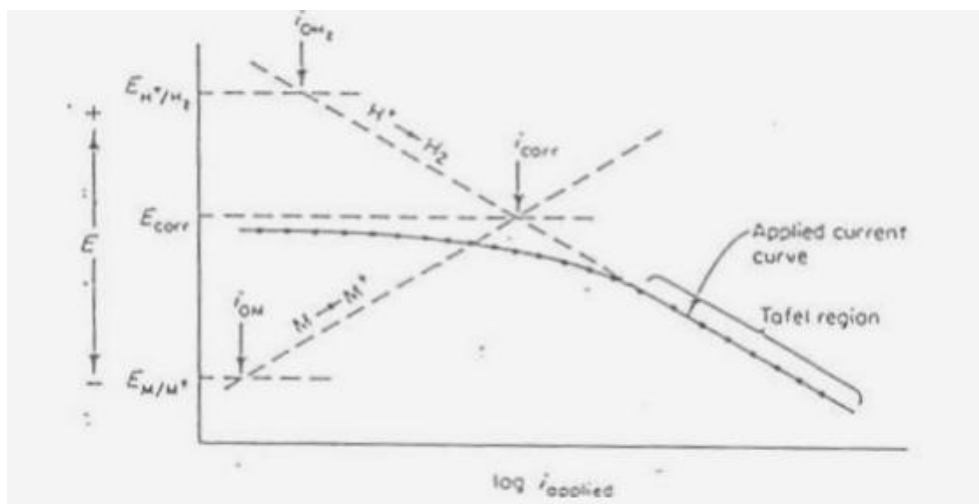
Σχ:7.17: Διάταξη για την λήψη καμπυλών του εργαστηρίου Χημικών Μηχανικών.

Το δοκίμιο λειτουργεί είτε ως άνοδος είτε ως κάθοδος. Κατά την ανοδική φόρτισή του εντείνεται η οξείδωσή του (απώλεια ηλεκτρονίων), ενώ κατά την καθοδική φόρτισή του εντείνεται η αναγωγή του (πρόσληψη ηλεκτρονίων-ανάγονται υδροξόνια προς υδρογόνο). Μεταβάλλοντας την τιμή του δυναμικού της πηγής ρεύματος παίρνουμε τις καμπύλες πόλωσης του σχήματος 7.18. Στο σημείο τομής των δύο καμπύλων βρίσκεται το δυναμικό διάβρωσης, δηλαδή η διαφορά δυναμικού μεταξύ του δοκιμίου και του διαβρωτικού περιβάλλοντος, και η ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Το σημείο αυτό είναι το σημείο ισορροπίας του συστήματος, στο οποίο συντελείται ταυτόχρονα οξείδωση του σιδήρου και αναγωγή των υδροξονίων με την ίδια ταχύτητα.



Σχ 7.18 : Μετρούμενες και πραγματικές καμπύλες πόλωσης

Η μέθοδος ‘Tafel’ βασίζεται στο γεγονός ότι μακριά από το δυναμικό διάβρωσης ισχύει ευθύγραμμη σχέση μεταξύ του δυναμικού και του λογαρίθμου της έντασης του ρεύματος διάβρωσης. Συνεπώς, οι πραγματικές καμπύλες προκύπτουν από την προέκταση των ευθυγράμμων τμημάτων των μετρούμενων (καμπύλες BA και CD στο σχήμα) και το σημείο τομής τους αντιστοιχεί στο ρεύμα διάβρωσης. Συχνά, δε χρειαζόμαστε και τις δύο καμπύλες για να βρεθεί το ιδιάβρωσης αλλά τη μία μόνο, καθώς αυτό βρίσκεται στο σημείο τομής της καθοδικής καμπύλης ‘Tafel’ και του δυναμικού διάβρωσης



Σχήμα 7.19: Εύρεση ρεύματος διάβρωσης με χρήση μόνο της καθοδικής καμπύλης πόλωσης

Όταν συμβαίνει ηλεκτροχημική διάβρωση το ρεύμα που ρέει μεταξύ ανόδου και καθόδου προκαλεί μια αλλαγή στο ηλεκτροδιακό δυναμικό. Αυτή η αλλαγή ορίζεται ως πόλωση (polarization) και επηρεάζει το ρυθμό διάβρωσης. Το δυναμικό ισορροπίας ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης και η προκαλούμενη από το φαινόμενο πυκνότητα ρεύματος μπορεί να μετρηθεί.

Το δυναμικό διάβρωσης δεν έχει απόλυτη έννοια αλλά χρησιμοποιείται συγκριτικά για τον προσδιορισμό της τάσης για διάβρωση των διαφόρων μετάλλων και κραμάτων. Ωστόσο οι καμπύλες αυτές δίνουν τη δυνατότητα του υπολογισμού της «ηλεκτροχημικής ταχύτητας διάβρωσης», της απώλειας δηλαδή υλικού σε ορισμένο χρονικό διάστημα.

Στο σχήμα 7.2 φαίνονται οι καμπύλες ανοδικής και καθοδικής πόλωσης. Το ηλεκτρόδιο έχει ανοδικές και καθοδικές περιοχές στην επιφάνειά του, έτσι η μετρούμενη καμπύλη που τείνει να καλυφθεί από τη λογαριθμική κλίμακα, είναι ένας συνδυασμός των αληθινών ανοδικών και καθοδικών καμπύλων. Οι πραγματικές καμπύλες προκύπτουν από την προέκταση των ευθύγραμμων τμημάτων των μετρούμενων καμπύλων. Όσο απομακρυνόμαστε από το δυναμικό διάβρωσης, η πειραματική καμπύλη συμπίπτει με την πραγματική καμπύλη πόλωσης. Στις περιοχές αυτές ισχύει (περιοχές TAFEL) ισχύει ευθύγραμμη σχέση μεταξύ των δυναμικών και του λογαρίθμου της έντασης διάβρωσης.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 7.2 αρκεί να προεκτείνουμε μία από τις δύο καμπύλες (ανοδική ή καθοδική). Έτσι προεκτείνοντας την καθοδική γραμμή TAFEL παίρνουμε το σημείο τομής της με το δυναμικό διάβρωσης. Από το νόμο του Faraday

$$\beta = \frac{i_{\delta} \cdot t \cdot M}{n_e \cdot F}$$

όπου

- i_{δ} : η ένταση του ρεύματος διάβρωσης
- M : το μοριακό βάρος του μετάλλου
- n_e : ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά ιόν και
- $F = 96500 \text{Cb}$.

Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζουμε την απώλεια βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο t . Η απώλεια βάρους που υπολογίζεται με αυτόν τον τρόπο διαφέρει από την

απώλεια βάρους που μετράται πραγματικά. Ωστόσο λαμβάνοντας υπόψη τις πραγματικές τιμές απώλειας βάρους και κάνοντας τις απαραίτητες διορθώσεις μπορούμε με την παραπάνω μέθοδο να πάρουμε μία αρχική εικόνα της ταχύτητας διάβρωσης.

Η ηλεκτροχημική ένταση της διάβρωσης μπορεί να βρεθεί και με τη μέθοδο της γραμμικής πόλωσης:

$$i_{\text{διαβρ.}} = \left[\frac{B_{\alpha} \cdot B_{\text{c}}}{2,3 \cdot B_{\alpha} \cdot B_{\text{c}}} \right] \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E}$$

όπου

- B_{α} και B_{c} οι κλίσεις των ευθειών TAFEL ανοδική και καθοδική αντίστοιχα,
- E η πόλωση,
- I το εφαρμοζόμενο ρεύμα και η κλίση της ευθείας
- $\Delta I/\Delta E$ έχει μονάδες αντίστασης και ονομάζεται αντίσταση πόλωσης.

Από την εφαρμογή της τεχνικής TAFEL παίρνουμε μία γραφική παράσταση του δυναμικού συναρτήσει του λογαρίθμου του ρεύματος διάβρωσης. Έτσι τα πειράματα TAFEL μας παρέχουν ποσοτικές πληροφορίες για το ρυθμό διάβρωσης και συγκεκριμένα για το δυναμικό διάβρωσης, το ρεύμα και το ρυθμό διάβρωσης, κινητικές πληροφορίες (συντελεστές BETA) για την ανοδική και καθοδική αντίδραση.

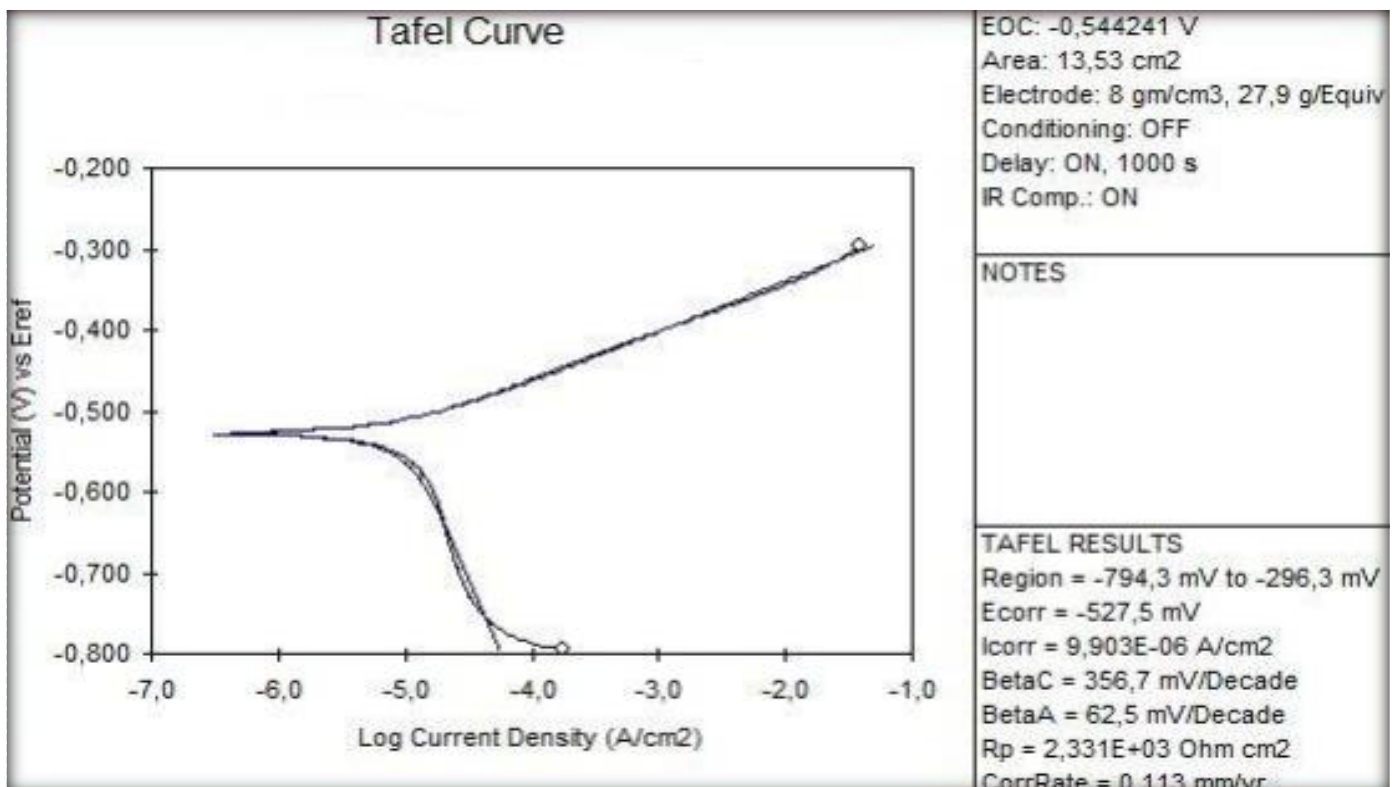
• Αποτελέσματα-διαγράμματα TAFEL

Ένα δοκίμιο καθαρισμένο με ψηγματοβολή και βαμμένο κόπηκε σε τέσσερα ορθογωνικά κομμάτια, τα οποία και χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας. Το δοκίμιο που πήραμε είχε επίστρωμα και δεν εκτέθηκε σε κανένα διαβρωτικό περιβάλλον. Οι διαστάσεις του ήταν 3,5 x 4,5 cm. Αρχικά, αφήνω το δοκίμιο μέσα

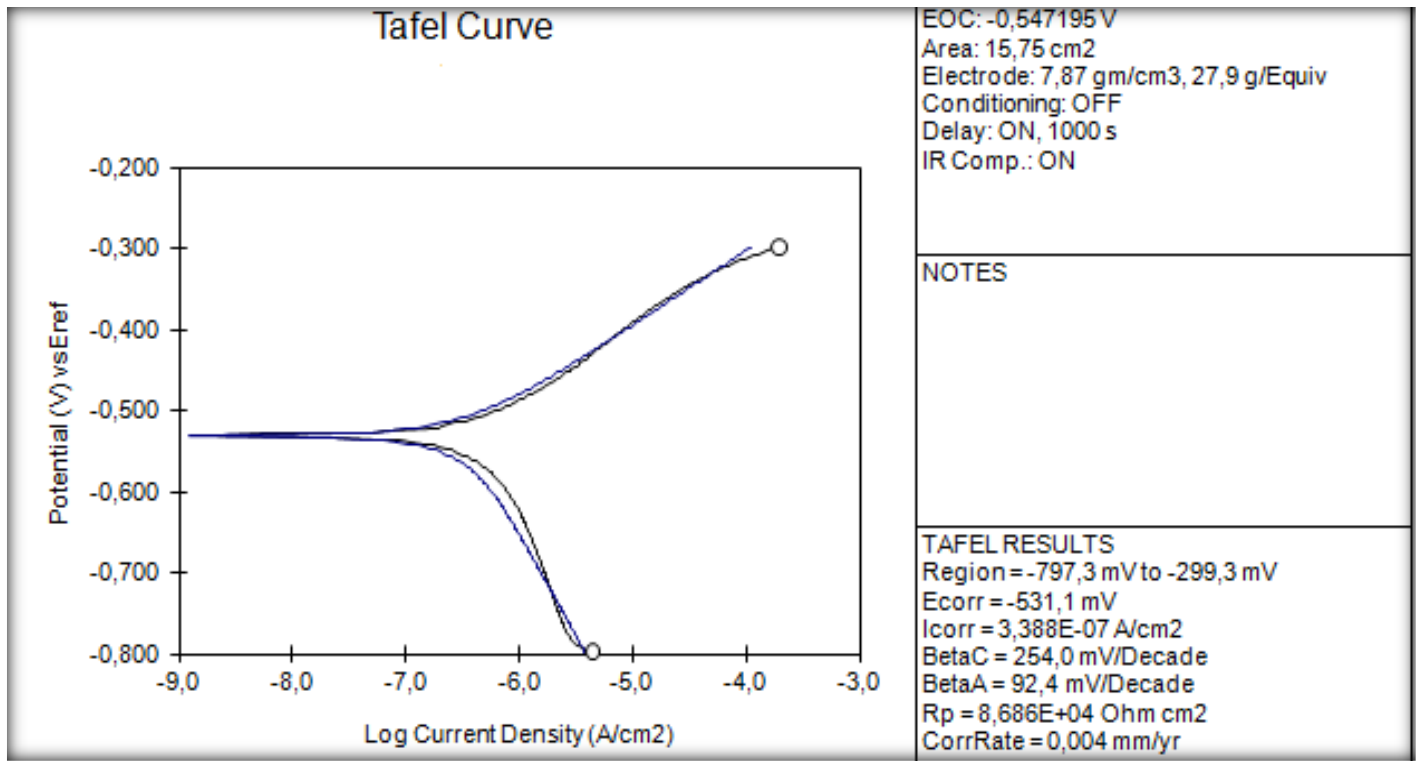
στο διάλυμα που θα εκτεθεί για περίπου είκοσι λεπτά έως ότου επέλθει ισορροπία στο ηλεκτρολυτικό κελί. Η ισορροπία επέρχεται εάν το δυναμικό του κελιού δεν μεταβληθεί πάνω από 1mV σε χρονική διάρκεια 50sec.

Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε με ψηγματοβολημένα δοκίμια χάλυβα τα οποία δεν είχαν επίστρωμα.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι καμπύλες Tafel των δοκιμίων καθώς και τα αποτελέσματα για το ρυθμό διάβρωσης και το ρεύμα διάβρωσης.



Σχ. 7.20: Διάγραμμα TAFEL για δοκίμιο χάλυβα χωρίς επίστρωμα σε 0h έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον



Σχ. 7.21: Διάγραμμα TAFEL για δοκίμιο χάλυβα με επίστρωση σε 0h έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον

Άρα το αποτέλεσμα της μεθόδου Tafel όπως προκύπτει από τις γραφικές παραστάσεις για τα δύο δοκίμια είναι:

Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα μεθόδου Tafel

Δοκίμιο	Ώρες	Δυναμικό διάβρωσης E _{corr} , (mV)	Πυκνότητα Ρεύματος Διάβρωσης I _{corr} ,(A/cm ²)	Αντίσταση R _p , (Ohm*cm ²)	Ρυθμός διάβρωσης Corr Rate (mm/year)
Με επίστρωση	0	-531,1	3,388E-07	8,686E+04	0,004
Γυμνό	0	-527,5	9,903 E-06	2,331 E+03	0,113

Παρατηρούμε ότι η αντίσταση πόλωσης είναι αρκετά μικρότερη στο γυμνό δοκίμιο και ως εκ τούτου η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης σε αυτό το δοκίμιο είναι μεγαλύτερη, αυξάνοντας έτσι τον ρυθμό διάβρωσης ανά έτος.

Για την εξαγωγή περισσότερων συμπερασμάτων, θα έπρεπε να είχαμε και άλλα ηλεκτρόδια που θα αντιστοιχούν σε δοκίμια που έχουν ήδη εκτεθεί στο διαβρωτικό περιβάλλον ώστε να έχω εικόνα και σε άλλες χρονικές στιγμές και όχι μόνο στην αρχική.

7.9.2 Απώλεια βάρους δοκιμίων

Η εκτίμηση διάβρωσης με βάση την απώλεια βάρους των μετάλλων, η οποία προφανώς πρόκειται για μία μέθοδο πρόβλεψης της διάβρωσης με μη ηλεκτρικό τρόπο αποτελεί την πιο αξιόπιστη μέθοδο. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή γνωρίζοντας το αρχικό βάρος των δοκιμίων ή γενικότερα των κατασκευών, μετράμε το τελικό τους βάρος μετά από την τεχνητή ή φυσική έκθεσή τους σε διαβρωτικό περιβάλλον σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα και αφού απομακρύνουμε τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται πάνω τους. Η μέθοδος αυτή βρίσκει κυρίως εφαρμογή σε περιπτώσεις ομοιόμορφης διάβρωσης. Επίσης η απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης από τις επιφάνειες των μετάλλων εγκυμονεί τον κίνδυνο απομάκρυνσης και υλικού. Ωστόσο η μέθοδος αυτή δίνει ποιοτικά αποτελέσματα, όταν τα δοκίμια που χρησιμοποιούνται είναι ίδιου μεγέθους και τίθενται σε διαβρωτικό περιβάλλον για τις ίδιες χρονικές περιόδους.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν 30 δοκίμια, 15 από τα οποία διαβρώθηκαν με τη μέθοδο της εμβάπτισης και τα 15 με τη μέθοδο της αλατονέφωσης. Τα δοκίμια καθαρίστηκαν με τολουόλιο και υδροχλωρικό οξύ με αναστολέα για την απομάκρυνση του επιστρώματος και των οξειδίων που σχηματίστηκαν και στο τέλος ζυγίστηκαν για τον υπολογισμό του τελικού βάρους τους.

Εκ των προτέρων, γνωρίζουμε ότι γενικά οι καμπύλες που παρουσιάζουν την απώλεια βάρους δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο είναι της γενικής μορφής $y=ax^b$. Εάν η παραγόμενη καμπύλη εμφανίζει κοίλα προς τα κάτω το επίστρωμα

προστατεύει το μέταλλο. Στην περίπτωση που τα κοίλα είναι στραμμένα προς τα πάνω, το οργανικό επίστρωμα όχι μόνο δεν προστατεύει αλλά επιταχύνει τη διάβρωση του μεταλλικού υποστρώματος. Τέλος, στην περίπτωση που μιλάμε για μία καμπύλη σχεδόν ευθεία το επίστρωμα ούτε προστατεύει ούτε όμως και επιταχύνει τη διάβρωση, πρόκειται δηλαδή για 'αδιάφορο' επίστρωμα.

Αφού υπολογιστεί η απώλεια βάρους ανά έτος με την βοήθεια της προαναφερθείσας καμπύλης, μπορούμε να υπολογίσουμε τον ρυθμό διάβρωσης ανά έτος με την ακόλουθη σχέση

$$\text{Ρυθμός διάβρωσης} \left(\frac{\text{mm}}{\text{year}} \right) = K \cdot \frac{\text{Διαφορά Βάρους}}{A \cdot D \cdot T}$$

Με

- A : η επιφάνεια μετρομενη σε cm²
- D : η πυκνότητα του υλικού σε gr/cm³
- T : ο χρόνος έκθεσης μετρούμενος σε ώρες
- K : συντελεστής ο οποίος εξαρτάται από την μονάδα μέτρησης της επιφάνειας και του χρόνου και φαίνεται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 7.6: Συντελεστής μετατροπής ρυθμού διάβρωσης

Corrosion Rate Units Desired	Constant (K) in Corrosion Rate Equation
Mils per year (mpy)	3.45×10^6
Inches per year (ipy)	3.45×10^3
Inches per month (ipm)	2.87×10^2
Millimetres per year (mm/y)	8.76×10^4
Micrometres per year ($\mu\text{m}/\text{y}$)	8.76×10^7
Picometres per second (pm/s)	2.78×10^6
Grams per square per hour ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)	$1.00 \times 10^4 \times D^A$
Milligrams per square decimeter per day (mdd)	$2.40 \times 10^6 \times D^A$
Micrograms per square metre per second ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)	$2.78 \times 10^6 \times D^A$

^ADensity is not needed to calculate the corrosion rate in these units. The density in the constant K cancels out the density in the corrosion rate equation.

Γενικά με βάση το ρυθμό διάβρωσης ανά έτος και για ομοιόμορφη διάβρωση μπορούμε να κατατάξουμε τα μέταλλα σε τρεις κατηγορίες:

1. Ρυθμός διάβρωσης ανά έτος $< 0,15 \text{ mm/year}$, όπου έχουμε καλή αντοχή σε διάβρωση και το μέταλλο μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κρίσιμα σημεία όπως είναι οι άξονες αντλιών, φτερωτές και ελατήρια
2. Ρυθμός διάβρωσης ανά έτος από $0,15 \text{ mm/year}$ μέχρι $1,5 \text{ mm/year}$, όπου η συμπεριφορά του μετάλλου είναι ικανοποιητική μόνο σε περιπτώσεις που ένας υψηλός βαθμός διάβρωσης μπορεί να είναι ανεκτός, πχ. σε δεξαμενές και σωληνώσεις
3. Ρυθμός διάβρωσης ανά έτος $> 1,5 \text{ mm/year}$ όπου συνήθως το μέταλλο δεν έχει καλή αντοχή σε διάβρωση και κρίνεται μη ικανοποιητικό.

7.9.2.1 Πείραμα εμβάπτισης και αλατονέφωσης σε δοκίμια χωρίς επίστρωμα

Η δοκιμή με χαλύβδινα δοκίμια χωρίς κανένα προστατευτικό επίστρωμα ήταν απαραίτητη για να έχω μια πληρέστερη εικόνα για την σύγκριση των αποτελεσμάτων των δοκιμών με και χωρίς επιστρώματα.

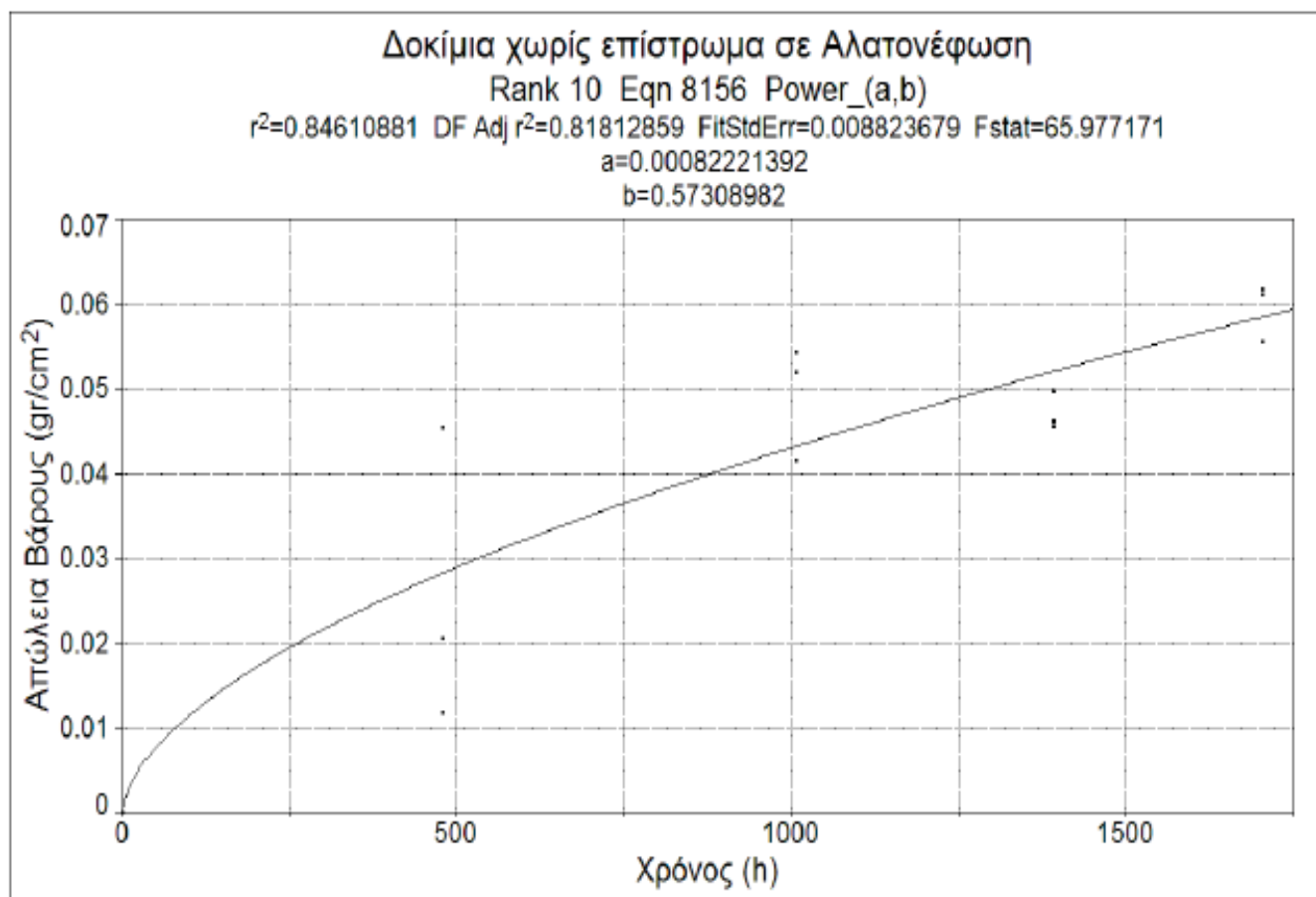
➤ Αλατονέφωση σε δοκίμια χωρίς επίστρωμα

Τα δώδεκα γυμνά δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα στην διάταξη της αλατονέφωσης διαβρώθηκαν και από τις δύο πλευρές με συνολική επιφάνεια $A=200\text{cm}^2$. Θα περιμέναμε να έχουμε διάβρωση περίπου στο μισό της επιφάνειας των δοκιμίων λόγω της κεκλιμένης θέσης τους μέσα στον θάλαμο, παρόλα αυτά η μακροσκοπική παρατήρηση μας δείχνει ότι τα δοκίμια διαβρώθηκαν εξ'ολοκλήρου.

Πίνακας 7.7: Πείραμα αλατονέφωσης – απόλυτα βάρους δοκίμιων χωρίς επίστρωμα

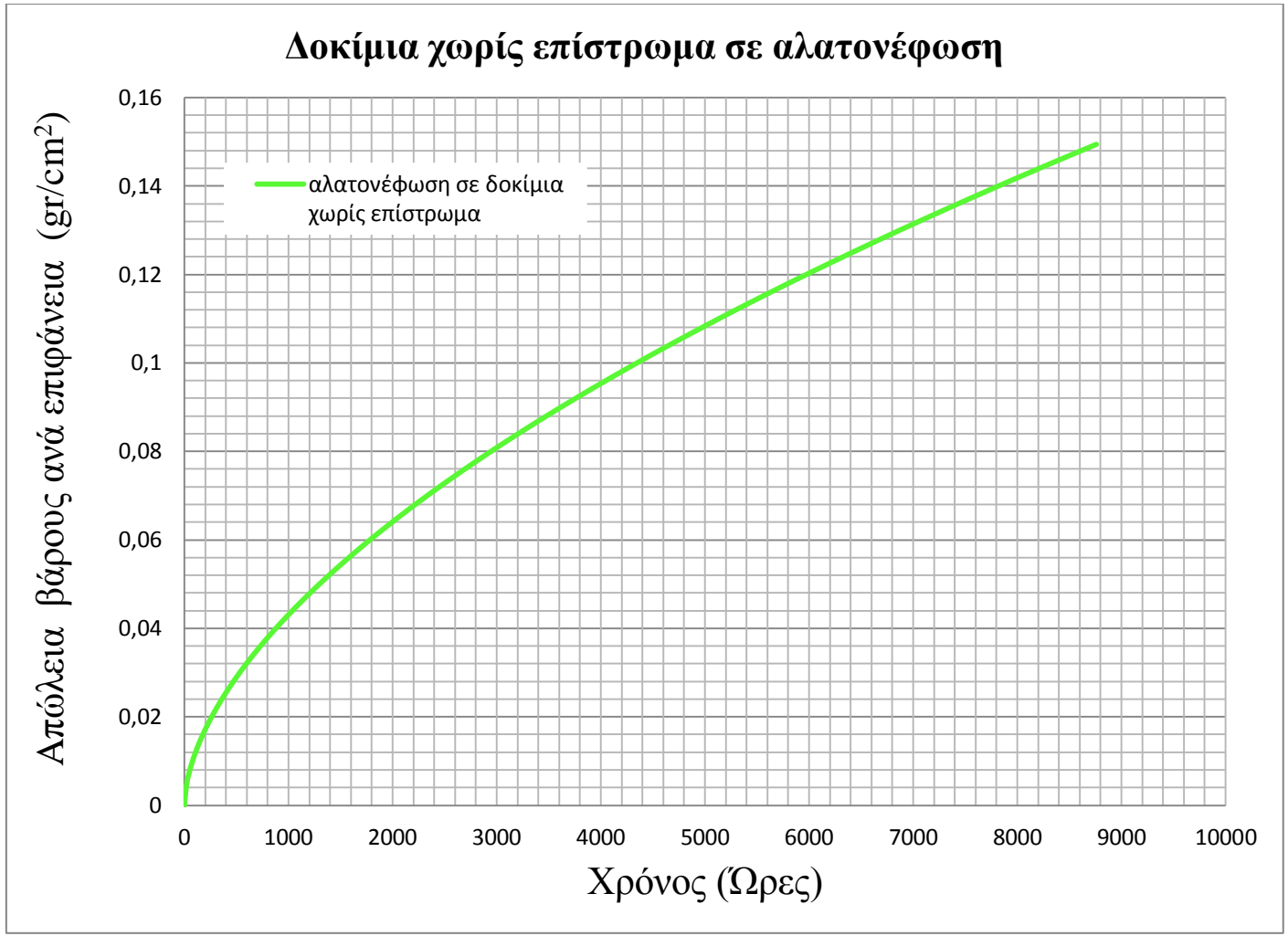
Δοκίμια	Χρόνος (ώρες)	Βάρος (αρχ)	Βάρος (τέλ)	A (cm ²)	Απόλυτα Βάρους (gr)	Απόλυτα Βάρους ανά επιφάνεια (gr/cm ²)
1	480	77,4532	68,3687	200	9,0845	0,0454
2	480	74,2530	71,8962	200	2,3568	0,0118
3	480	76,6277	72,5194	200	4,1083	0,0205
4	1008	77,4495	69,1430	200	8,3065	0,0415
5	1008	79,2256	68,8382	200	10,3874	0,0519
6	1008	77,9582	67,0902	200	10,8680	0,0543
7	1392	75,3000	66,0558	200	9,2442	0,0462
8	1392	77,1532	68,0374	200	9,1158	0,0455
9	1392	77,8622	67,9017	200	9,9605	0,0498
10	1704	77,9635	66,8310	200	11,1325	0,0556
11	1704	75,7406	63,3831	200	12,3575	0,0618
12	1704	76,7564	64,5275	200	12,2286	0,0611

Εισάγοντας λοιπόν τα αποτελέσματα που αφορούν στην απώλεια βάρους στο πρόγραμμα Table Curve v.5.01, λαμβάνεται το παρακάτω διάγραμμα. Στη λεζάντα του διαγράμματος, φαίνονται και οι τιμές των σταθερών a,b.



Σχ 7.22 : Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης

Η εξίσωση $y=ax^b$ με $a= 0,00082221392$ και $b= 0,57308982$ και συντελεστή συσχέτισης $r^2= 0,84610881$ περιγράφει την απώλεια βάρους των δοκιμίων σε σχέση με το χρόνο για έκθεση σε αλατονέφωση. Με βάση αυτήν σχεδιάζεται το γράφημα απώλεια βάρους ανά έτος.



Σχήμα 7.23 : Καμπύλη διάβρωσης δοκιμίων ανά έτος

Έχοντας βρει την απώλεια βάρους ανά έτος, ίση με 0,1494 gr/cm² μπορούμε να υπολογίσουμε τον ρυθμό διάβρωσης ανά έτος με την ακόλουθη σχέση

$$\text{Ρυθμός διάβρωσης} \left(\frac{\text{mm}}{\text{year}} \right) = K \cdot \frac{\text{Διαφορά Βάρους}}{A \cdot D \cdot T}$$

Με

- A : η επιφάνεια μετρομενη σε cm² (εδώ A = 200 cm²)
- D : η πυκνότητα του υλικού σε gr/cm³ (πυκνότητα χάλυβα : ρ=7,85 gr/cm³)
- T : ο χρόνος έκθεσης μετρούμενος σε ώρες (για ένα έτος T = 8760 h)

- K : συντελεστής ο οποίος εξαρτάται από την μονάδα μέτρησης της επιφάνειας και του χρόνου. Εδώ έχουμε τετραγωνικά εκατοστά για την επιφάνεια και ώρες για τον χρόνο οπότε ο συντελεστής θα παίρνει την τιμή $K = 8,76 \times 10^4$

Πίνακας 7.8: Ρυθμός διάβρωσης-απώλεια βάρους δοκιμίων χωρίς επίστρωμα σε αλατονέφωση

Χρόνος	1 έτος
Απώλεια βάρους	0,1494 gr/cm ²
Ρυθμός διάβρωσης	0,1891 mm/year

➤ **Εμβάπτιση σε δοκίμια χωρίς επίστρωμα**

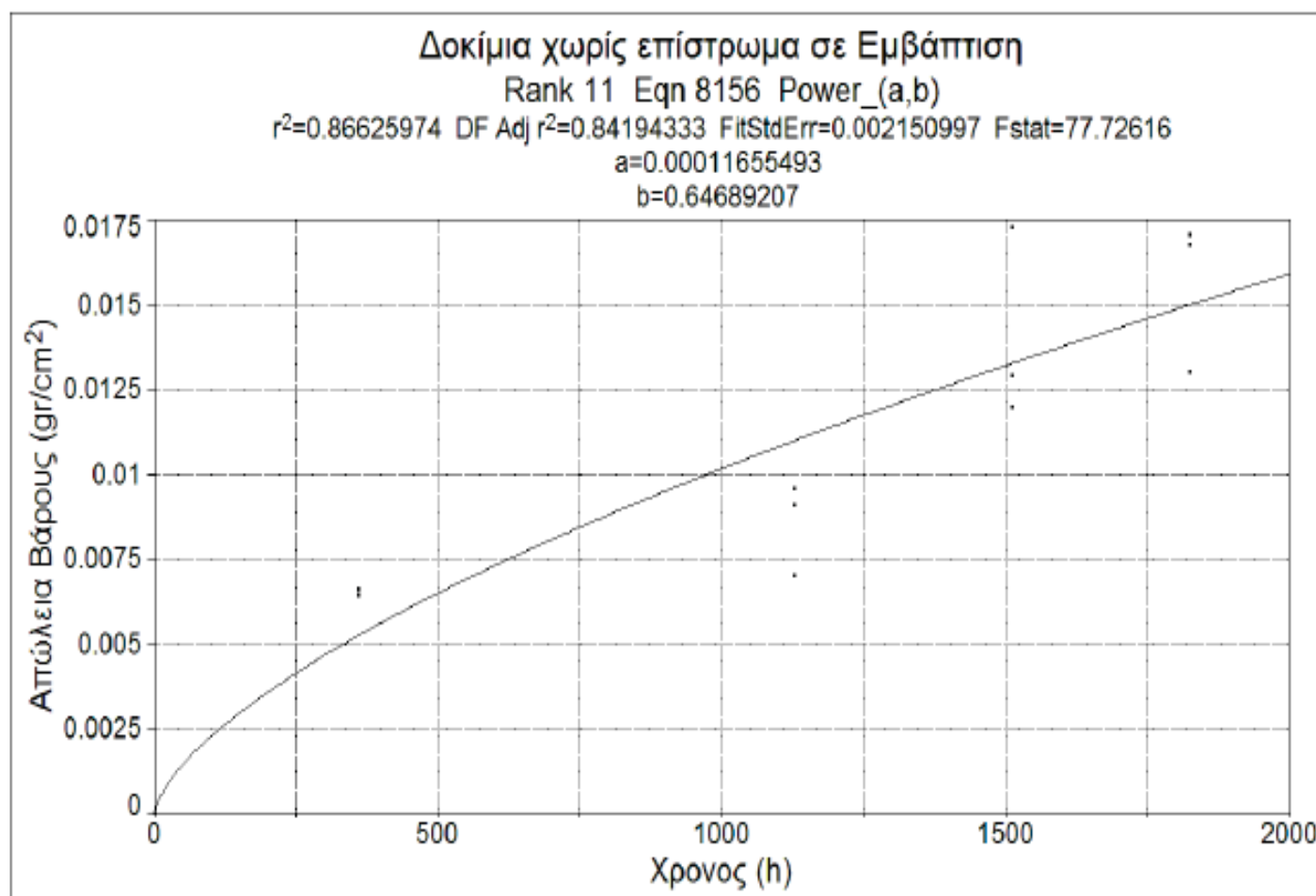
Τα δώδεκα γυμνά δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα στην διάταξη της εμβάπτισης διαβρώθηκαν και από τις δύο πλευρές με συνολική επιφάνεια $A=200\text{cm}^2$, πράγμα αναμενόμενο καθώς ήταν εξ'ολοκλήρου καλυμμένα με το διάλυμα χλωριούχου νατρίου.

Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 7.9: Πείραμα εμφάλτωσης – απόλεια βάρους δοκίμων χωρίς επίστρωμα

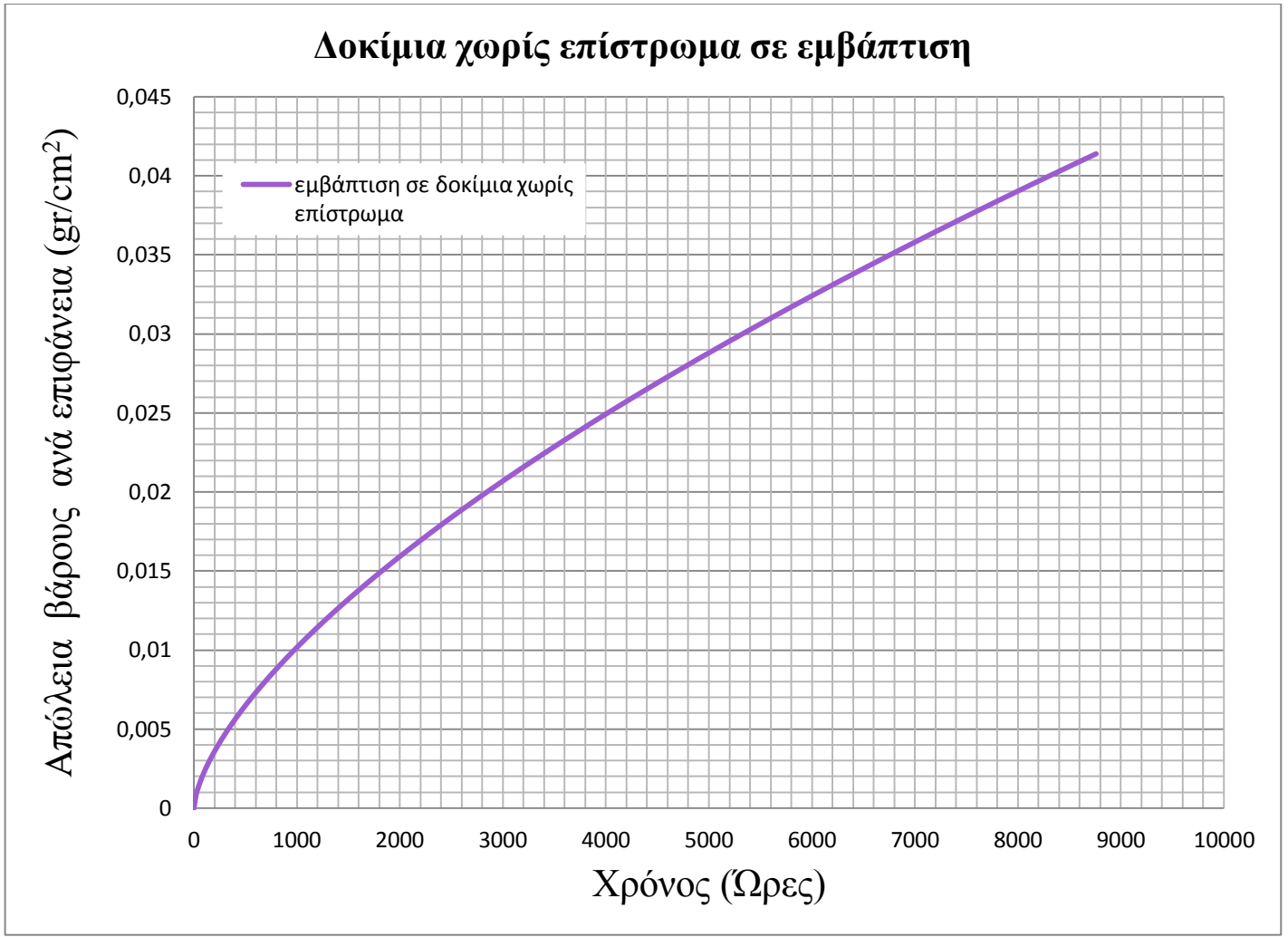
Δοκίμια	Χρόνος (ώρες)	Βάρος (αρχ) (gr)	Βάρος (τελ) (gr)	A (cm ²)	Απόλεια Βάρους (gr)	Απόλεια Βάρους ανά επιφάνεια (gr/cm ²)
1	360	76,9638	75,6669	200	1,2969	0,0065
2	360	77,2866	75,9965	200	1,2901	0,0064
3	360	77,3535	76,0302	200	1,3233	0,0066
4	1128	77,8325	76,4267	200	1,4058	0,0070
5	1128	78,2562	76,4358	200	1,8204	0,0091
6	1128	74,7388	72,8191	200	1,9197	0,0096
7	1512	77,1624	74,5816	200	2,5808	0,0129
8	1512	77,4476	75,0480	200	2,3996	0,0120
9	1512	76,8134	73,3506	200	3,4628	0,0173
10	1824	77,0934	74,4898	200	2,6036	0,0130
11	1824	77,4721	74,0555	200	3,4166	0,0170
12	1824	77,7041	74,3476	200	3,3565	0,0168

Εισάγοντας λοιπόν τα αποτελέσματα που αφορούν στην απώλεια βάρους στο πρόγραμμα Table Curve v.5.01, λαμβάνεται το παρακάτω διάγραμμα. Στη λεζάντα του διαγράμματος, φαίνονται και οι τιμές των σταθερών a,b.



Σχ 7.24 : Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης

Η εξίσωση $y=ax^b$ με $a= 0,00011655493$ και $b= 0,64689207$ και συντελεστή συσχέτισης $r^2= 0,86625974$ περιγράφει την απώλεια βάρους των δοκιμίων σε σχέση με το χρόνο για έκθεση σε αλατονέφωση. Με βάση αυτήν σχεδιάζεται το γράφημα απώλεια βάρους ανά έτος.



Σχήμα 7.25 : Καμπύλη διάβρωσης δοκιμίων ανά έτος

Έχοντας βρει την απώλεια βάρους ανά έτος, ίση με $0,0414 \text{ gr/cm}^2$ μπορούμε να υπολογίσουμε τον ρυθμό διάβρωσης ανά έτος με την ακόλουθη σχέση

$$\text{Ρυθμός διάβρωσης} \left(\frac{\text{mm}}{\text{year}} \right) = K \cdot \frac{\text{Διαφορά Βάρους}}{A \cdot D \cdot T}$$

Με

- A : η επιφάνεια μετρομενη σε cm^2 (εδώ $A = 200 \text{ cm}^2$)
- D : η πυκνότητα του υλικού σε gr/cm^3 (πυκνότητα χάλυβα : $\rho = 7,85 \text{ gr/cm}^3$)

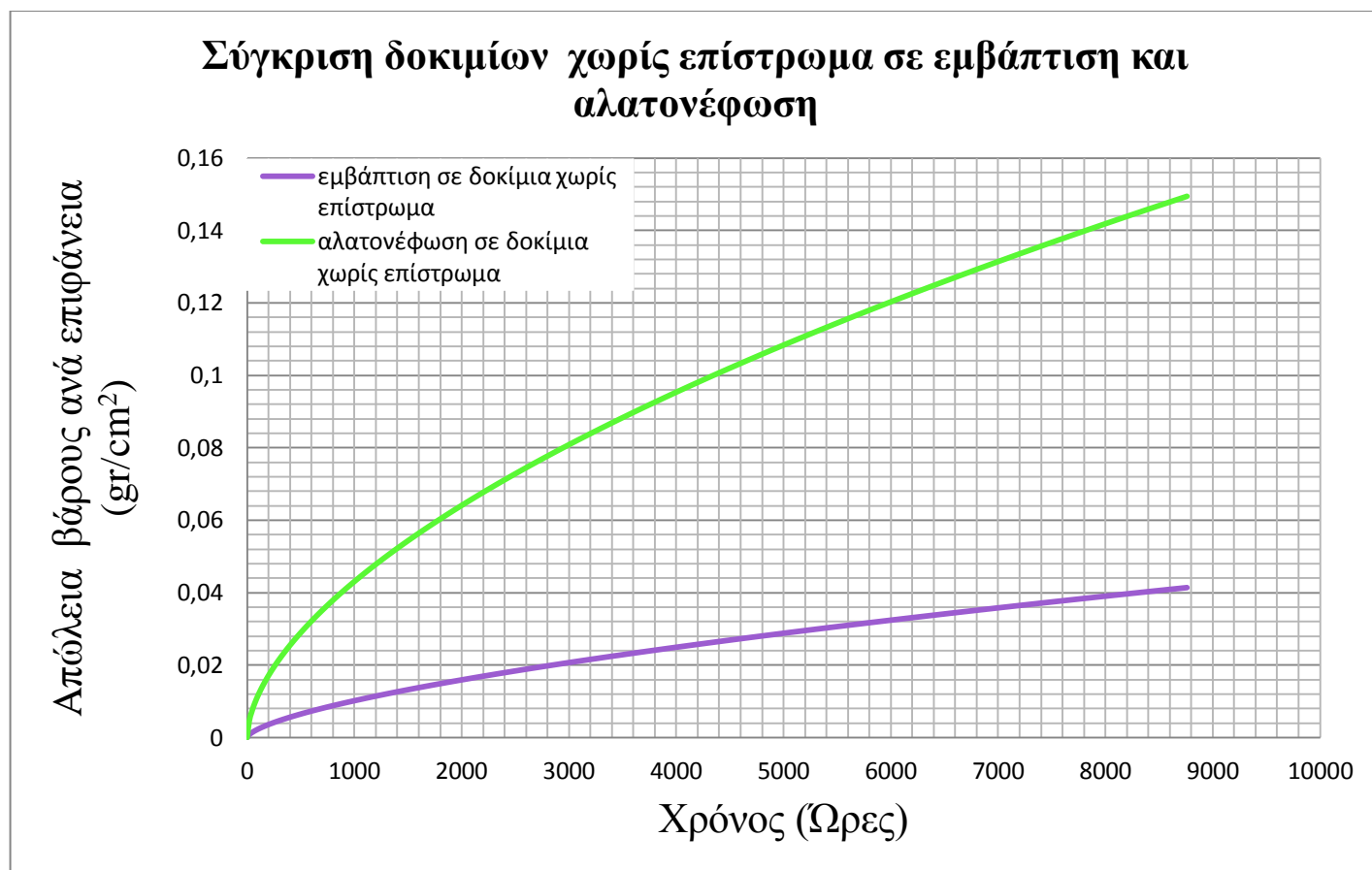
- T : ο χρόνος έκθεσης μετρούμενος σε ώρες (για ένα έτος T = 8760 h)
- K : συντελεστής ο οποίος εξαρτάται από την μονάδα μέτρησης της επιφάνειας και του χρόνου. Εδώ έχουμε τετραγωνικά εκατοστά για την επιφάνεια και ώρες για τον χρόνο οπότε ο συντελεστής θα παίρνει την τιμή $K = 8,76 \times 10^4$

Πίνακας 7.10: Ρυθμός διάβρωσης-απώλεια βάρους δοκιμίων χωρίς επίστρωμα σε εμβάπτιση

Χρόνος	1 έτος
Απώλεια βάρους	0,0414 gr/cm ²
Ρυθμός διάβρωσης	0,0524 mm/year

➤ **Σύγκριση δοκιμίων εμβάπτισης και αλατονέφωσης χωρίς επίστρωμα**

Όπως βλέπουμε και στο παρακάτω γράφημα, το γυμνό δοκίμιο παρουσιάζει αρκετά μεγαλύτερη απώλεια βάρους στο θάλαμο αλατονέφωσης από ότι στο λουτρό εμβάπτισης. Αυτό συμβαίνει, κυρίως διότι τα δοκίμια στον θάλαμο αλατονέφωσης ξεπλένονται συνεχώς από το νέφος που δημιουργείται με αποτέλεσμα τα προϊόντα της οξείδωσης να απομακρύνονται από την επιφάνεια.



Σχήμα 7.26 : Σύγκριση καμπύλων διάβρωσης δοκιμίων χωρίς επίστρωμα σε εμφάπτιση και αλατονέφωσης

7.9.2.2 Πείραμα εμφάπτισης και αλατονέφωσης σε δοκίμια με επίστρωμα

Ακολουθούν τα πειράματα αλατονέφωσης και εμφάπτισης για τα δοκίμια με επίστρωμα

⇒ Πείραμα Αλατονέφωσης – Δοκίμια Με επίστρωμα

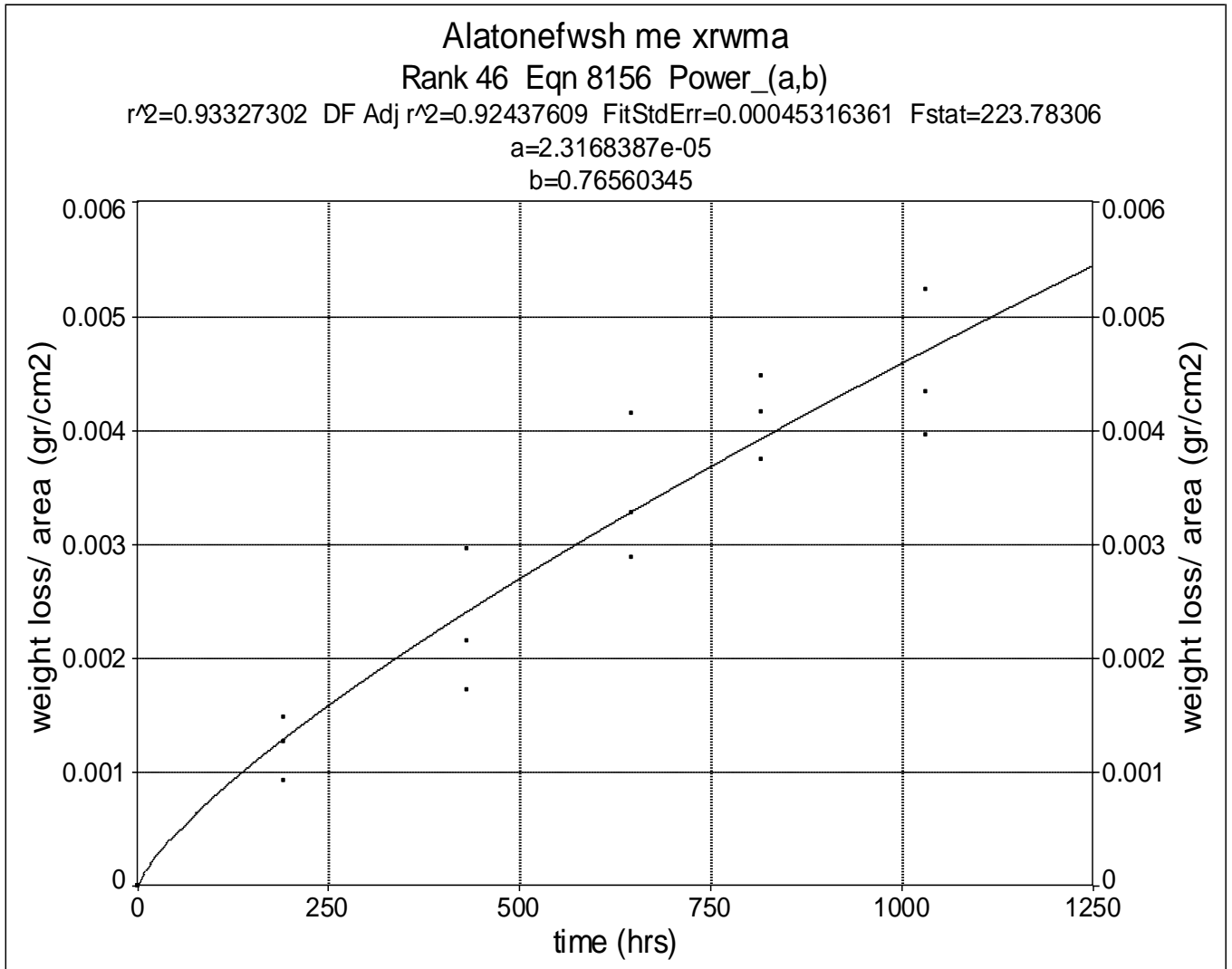
Τα δεκαπέντε δοκίμια προστατευμένα με το αντιδιαβρωτικό χρώμα που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα της αλατονέφωσης, αφαιρούνταν ανα τριάδες κάθε οκτώ περίπου μέρες, καθαρίζονταν με τον τρόπο που έχουμε αναφέρει και ζυγίζονταν, έτσι ώστε να μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός διάβρωσης τους με την μέθοδο απώλειας βάρους.

Τα δοκίμια αυτά διαβρώθηκαν κατα κύριο λόγο στην μπροστινή τους όψη και μόνο σε ένα ποσοστό της τάξης του 15% στην πίσω, λόγω της διάταξης τους μέσα στον θάλαμο αλατονέφωσης.

Πίνακας 7.11: Πείραμα αλατονεύρωσης – απόλυτα βάρους δοκίμων με επίστρωμα

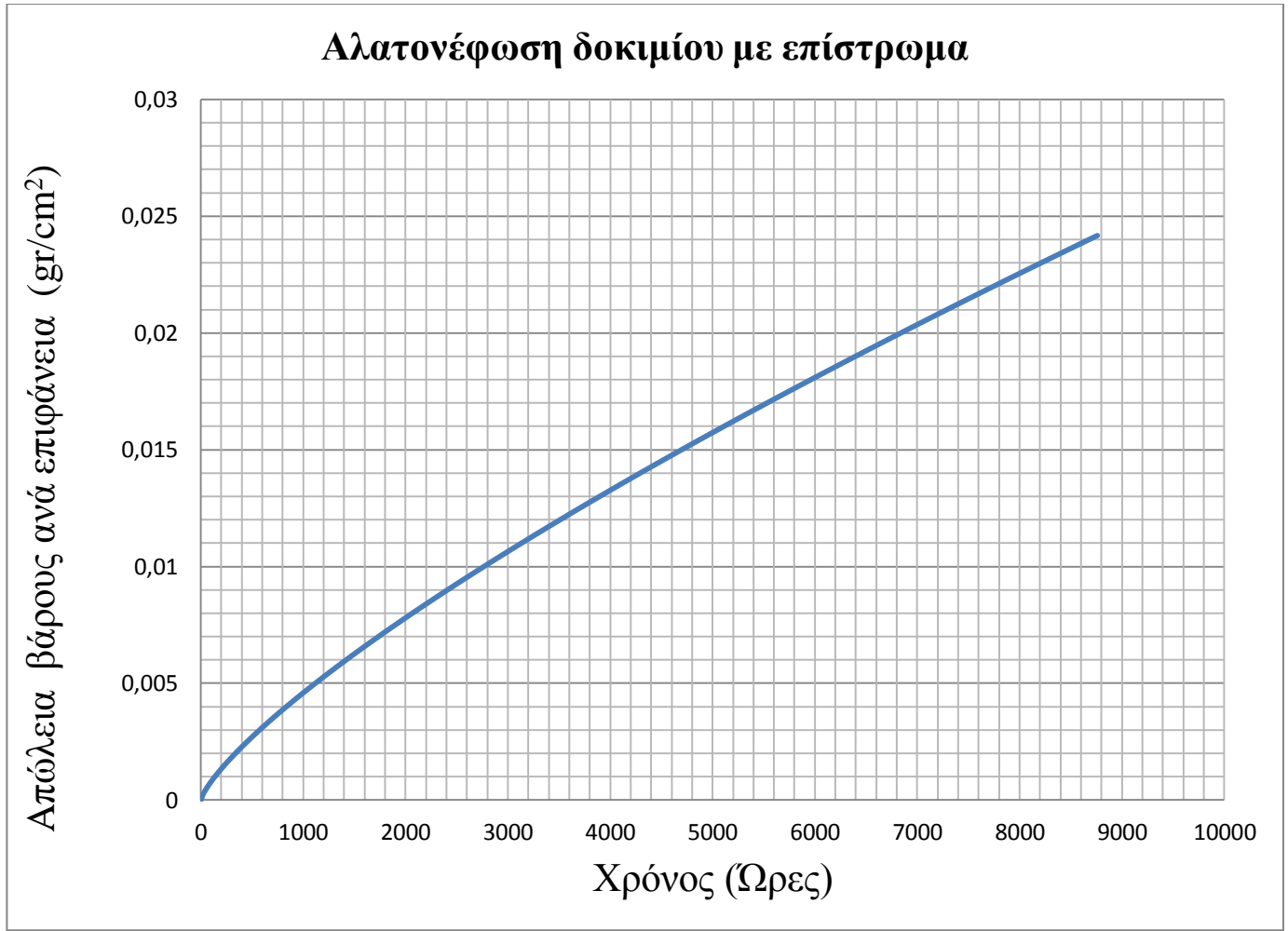
Δοκίμια	Χρόνος (hr)	Βάρος (αφλ)	Βάρος (αφρμ)	Βάρος (αλαστ)	Βάρος (τελ)	A (cm ²)	Απόλυτα Βάρους (gr)	Απόλυτα Βάρους ανά επιφάνεια (gr/cm ²)
1	192	76,5226	77,3773	77,4346	76,3761	115	0,1465	0,0013
5	192	76,1801	76,9921	77,0370	76,0737	115	0,1064	0,0009
10	192	74,9342	75,7776	75,8168	74,7639	115	0,1703	0,0015
2	431	74,3638	75,2833	75,4284	74,0229	115	0,3409	0,0029
8	431	76,0899	77,0411	77,1345	75,8915	115	0,1984	0,0017
14	431	75,9540	76,7338	76,8232	75,7059	115	0,2481	0,0022
6	647	75,4967	76,3456	76,4782	75,1204	115	0,3763	0,0033
9	647	75,6171	76,3916	76,4752	75,1393	115	0,4778	0,0041
12	647	76,7896	77,6313	77,7346	76,4574	115	0,3322	0,0029
4	816	75,3850	76,2228	76,3670	74,9539	115	0,4311	0,0037
11	816	76,1755	76,9526	77,0736	75,6962	115	0,4793	0,0041
15	816	76,7482	77,5495	77,6993	76,2328	115	0,5154	0,0045
3	1.032	75,4622	76,3076	76,4253	74,9637	115	0,4985	0,0043
7	1.032	75,6125	76,4112	76,4908	75,1572	115	0,4553	0,0039
13	1.032	74,9107	75,6033	75,6735	74,3091	115	0,6016	0,0052

Εισάγοντας λοιπόν τα αποτελέσματα που αφορούν στην απώλεια βάρους στο πρόγραμμα Table Curve v.5.01, λαμβάνεται το παρακάτω διάγραμμα. Στη λεζάντα του διαγράμματος, φαίνονται και οι τιμές των σταθερών a,b.



Σχ 7.27 : Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης

Η εξίσωση $y=ax^b$ με $a= 0,000023168387$ και $b= 0,76560345$ και συντελεστή συσχέτισης $r^2= 0,93327302$ περιγράφει την απώλεια βάρους των δοκιμίων σε σχέση με το χρόνο για έκθεση σε αλατονέφωση. Με βάση αυτήν σχεδιάζεται το γράφημα απώλεια βάρους ανά έτος.



Σχήμα 7.28 : Καμπύλη διάβρωσης δοκιμίων ανά έτος

Έχοντας βρει την απώλεια βάρους ανά έτος, ίση με $0,02417 \text{ gr/cm}^2$ μπορούμε να υπολογίσουμε τον ρυθμό διάβρωσης ανά έτος με την ακόλουθη σχέση

$$\text{Ρυθμός διάβρωσης} \left(\frac{\text{mm}}{\text{year}} \right) = K \cdot \frac{\text{Διαφορά_Βάρους}}{A \cdot D \cdot T}$$

Με

- A : η επιφάνεια μετρουμενη σε cm^2 (εδώ $A = 115 \text{ cm}^2$)
- D : η πυκνότητα του υλικού σε gr/cm^3 (πυκνότητα χάλυβα : $\rho = 7,85 \text{ gr/cm}^3$)

- T : ο χρόνος έκθεσης μετρούμενος σε ώρες (για ένα έτος $T = 8760 \text{ h}$)
- K : συντελεστής ο οποίος εξαρτάται από την μονάδα μέτρησης της επιφάνειας και του χρόνου. Εδώ έχουμε τετραγωνικά εκατοστά για την επιφάνεια και ώρες για τον χρόνο οπότε ο συντελεστής θα παίρνει την τιμή $K = 8,76 \times 10^4$

Πίνακας 7.12: Ρυθμός διάβρωσης-απώλεια βάρους δοκιμίων με επίστρωμα σε αλατονέφωση

Χρόνος	1 έτος
Απώλεια βάρους	0.0242 gr/cm ²
Ρυθμός διάβρωσης	0.0308mm/year

ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΕ ΔΟΚΙΜΙΑ ΜΕ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑ

Τα δεκαπέντε δοκίμια προστατευμένα με το αντιδιαβρωτικό χρώμα που διαβρώθηκαν στο λουτρό εμβάπτισης, αφαιρούνταν ανα τριάδες κάθε δεκαπέντε περίπου ημέρες, καθαρίζονταν με τον τρόπο που έχουμε αναφέρει και ζυγίζονταν, έτσι ώστε να μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός διάβρωσης τους με την μέθοδο απώλειας βάρους.

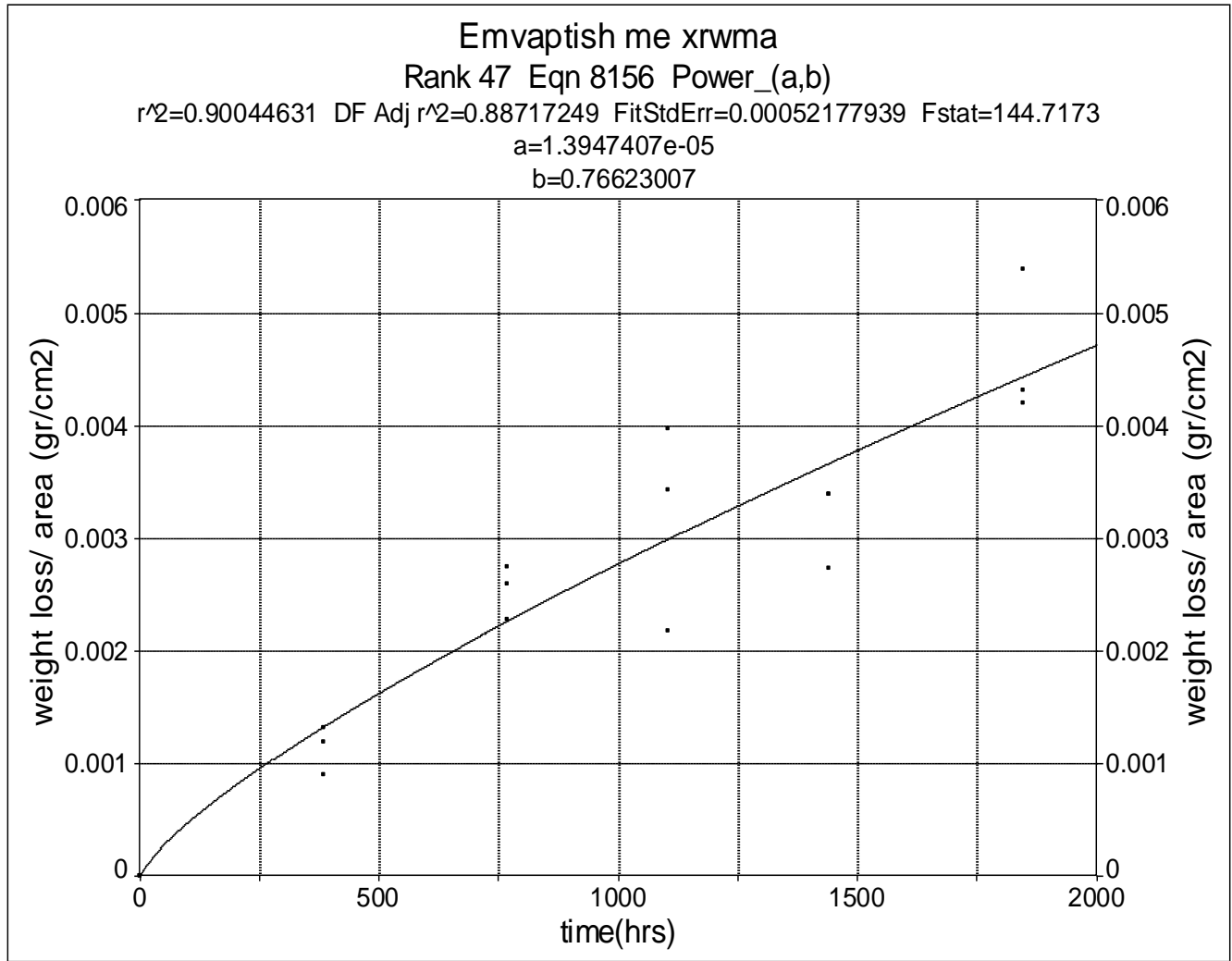
Η διαβρώση που υπέστησαν τα δοκίμια ήταν στο 100% της επιφάνειάς τους, καθώς ήταν πλήρως εμβαπτισμένα στο λουτρό. Το συνολικό έτσι διαβρωμένο εμβαδόν των δοκιμίων ήταν $A=200 \text{ cm}^2$.

Τα τελικά αποτελέσματα καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7.13: Πείραμα εμφάνισης – απώλεια βάρους δοκίμιον με επίστρωμα

Δοκίμια	Χρόνος (days)	Βάρος (αρχ)	Βάρος (μεση)	Βάρος (αλφ)	Βάρος (τελ)	A (cm ²)	Απώλεια Βάρους (gr)	Απώλεια Βάρους ανά επιφάνεια (gr/cm ²)
5	384	77,6133	78,4721	78,4987	77,3484	200	0,2649	0,0013
6	384	78,7118	79,5156	79,5585	78,4735	200	0,2383	0,0012
7	384	78,1330	78,8775	78,9055	77,9518	200	0,1812	0,0009
1	768	77,9090	78,7024	78,6945	77,4526	200	0,4564	0,0023
2	768	77,6820	78,4620	78,5159	77,1335	200	0,5485	0,0027
3	768	77,9908	78,8055	78,7955	77,4713	200	0,5195	0,0026
4	1.104	77,1847	77,9453	77,9198	76,3898	200	0,7949	0,0039
8	1.104	78,2469	78,9842	78,8914	77,5609	200	0,6860	0,0034
9	1.104	76,5045	77,2106	77,1714	76,0688	200	0,4357	0,0022
10	1.440	77,8290	78,5518	78,3918	77,2814	200	0,5476	0,0027
11	1.440	75,1238	75,8240	75,6064	74,4457	200	0,6781	0,0034
12	1.440	76,0355	76,7060	76,5496	75,3578	200	0,6777	0,0033
13	1.848	75,1192	75,8633	75,5132	74,2796	200	0,8396	0,0042
14	1.848	77,0454	77,8254	77,4516	76,1830	200	0,8624	0,0043
15	1.848	76,3661	77,0538	76,5077	75,2879	200	1,0782	0,0053

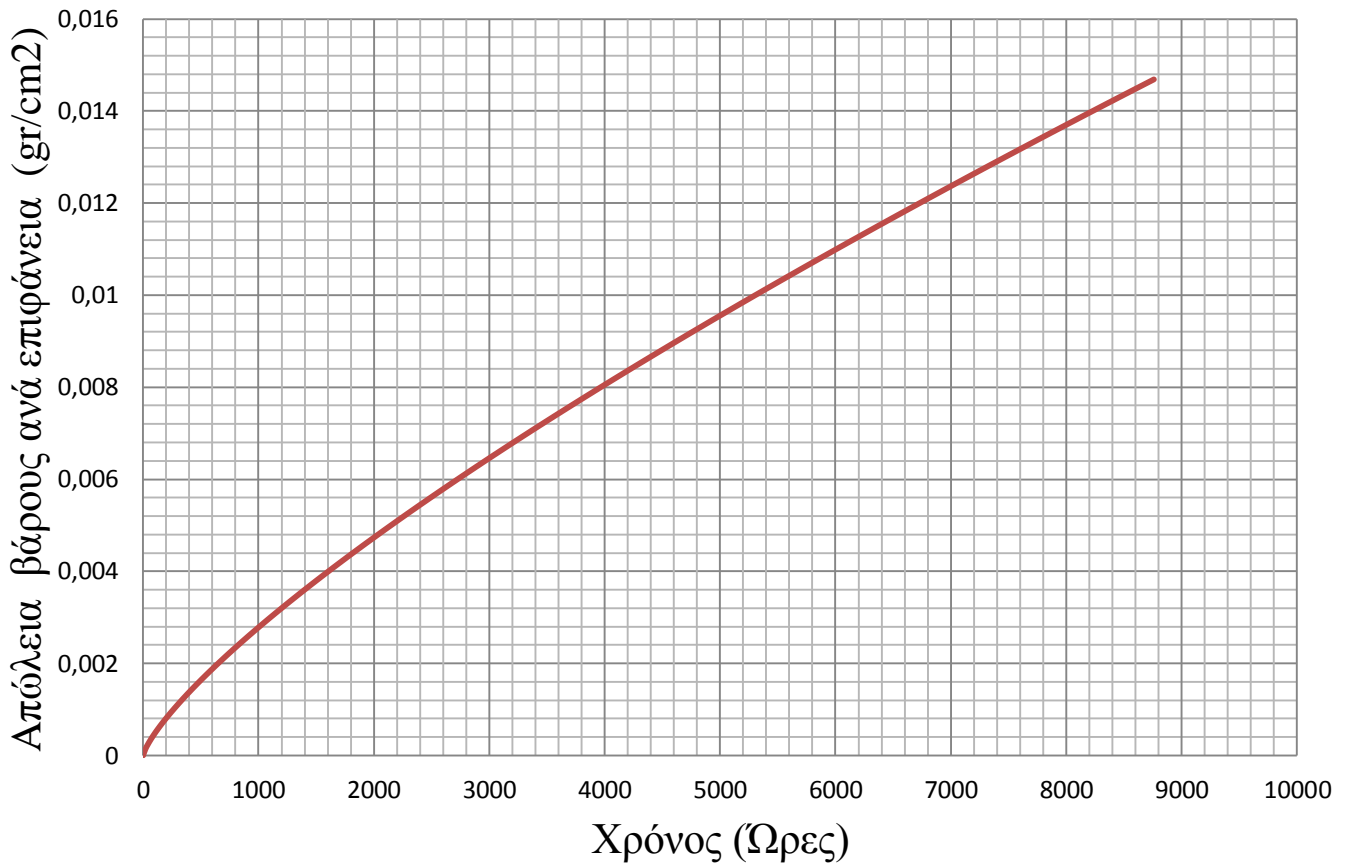
Εισάγοντας λοιπόν τα αποτελέσματα που αφορούν στην απώλεια βάρους στο πρόγραμμα Table Curve v.5.01, λαμβάνεται το παρακάτω διάγραμμα. Στη λεζάντα του διαγράμματος, φαίνονται και οι τιμές των σταθερών a,b.



Σχ 7.29 : Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης

Η εξίσωση $y=ax^b$ με $a= 0,0000139474707$ και $b= 0,76623007$ και συντελεστή συσχέτισης $r^2= 0,90044631$ περιγράφει την απώλεια βάρους των δοκιμίων σε σχέση με το χρόνο για εμβάπτιση σε λουτρό χλωριούχου νατρίου. Με βάση αυτήν σχεδιάζεται το γράφημα απώλεια βάρους ανά έτος.

Εμβάπτιση δοκιμίου με επίστρωμα



Σχήμα 7.30 : Καμπύλη διάβρωσης δοκιμίων ανά έτος

Έχοντας βρει την απώλεια βάρους ανά έτος, ίση με $0,014686 \text{ gr/cm}^2$ μπορούμε να υπολογίσουμε τον ρυθμό διάβρωσης ανά έτος με την ακόλουθη σχέση

$$\text{Ρυθμός διάβρωσης} \left(\frac{\text{mm}}{\text{year}} \right) = K \cdot \frac{\text{Διαφορά Βάρους}}{A \cdot D \cdot T}$$

Με

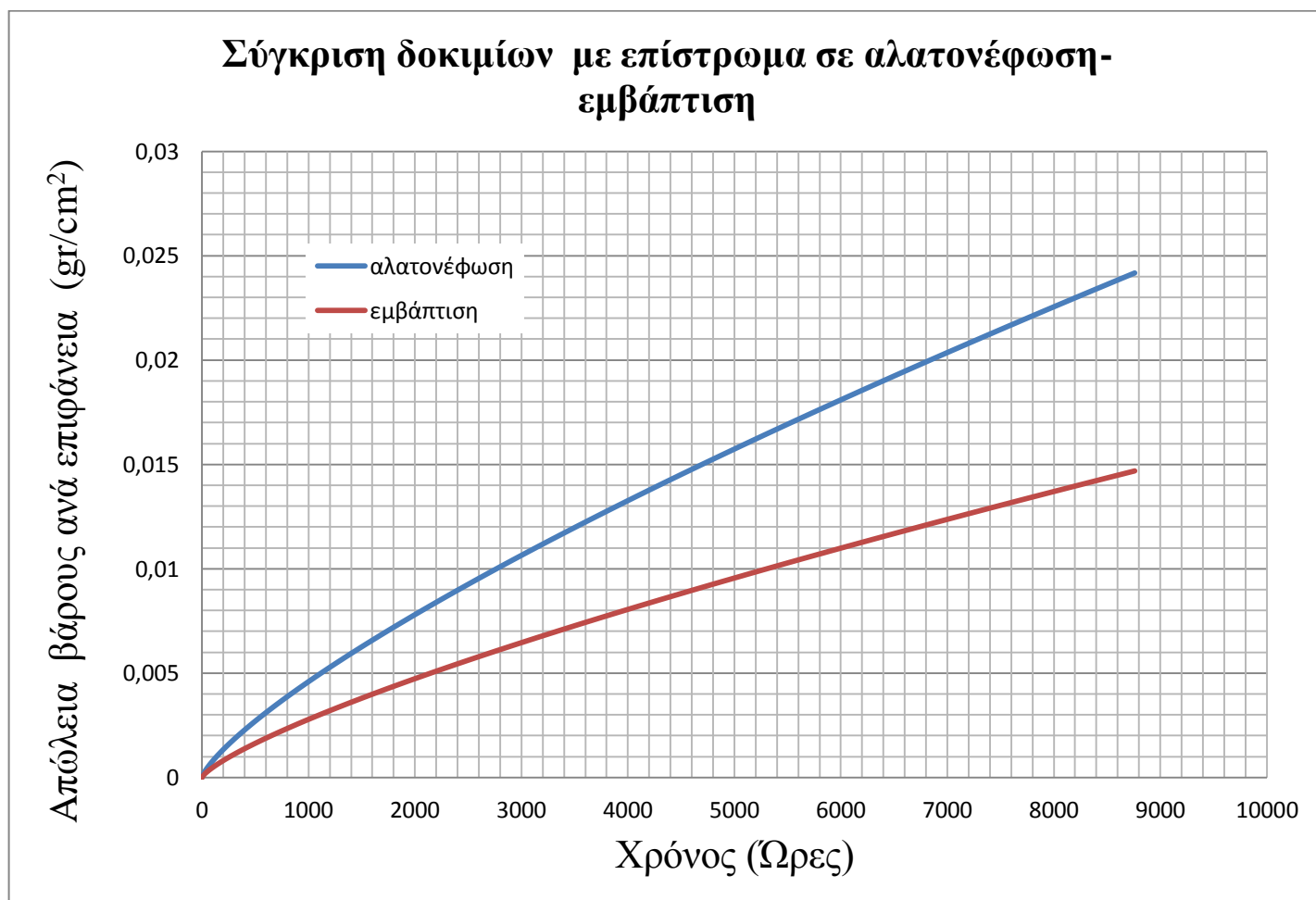
- A : η επιφάνεια μετρομενη σε cm^2 (εδώ $A = 200 \text{ cm}^2$)
- D : η πυκνότητα του υλικού σε gr/cm^3 (πυκνότητα χάλυβα : $\rho = 7,85 \text{ gr/cm}^3$)
- T : ο χρόνος έκθεσης μετρούμενος σε ώρες (για ένα έτος $T = 8760 \text{ h}$)
- K : συντελεστής ο οποίος εξαρτάται από την μονάδα μέτρησης της επιφάνειας και του χρόνου. Εδώ έχουμε τετραγωνικά εκατοστά για την

επιφάνεια και ώρες για τον χρόνο οπότε ο συντελεστής θα παίρνει την τιμή $K = 8,76 \times 10^4$

Πίνακας 7.14: Ρυθμός διάβρωσης-απώλεια βάρους δοκιμίων με επίστρωση σε εμφότιση

Χρόνος	1 έτος
Απώλεια βάρους	0,0147 gr/cm ²
Ρυθμός διάβρωσης	0,0187 mm/year

➤ Σύγκριση δοκιμίων με επίστρωση σε αλατονέφωση και εμφότιση.

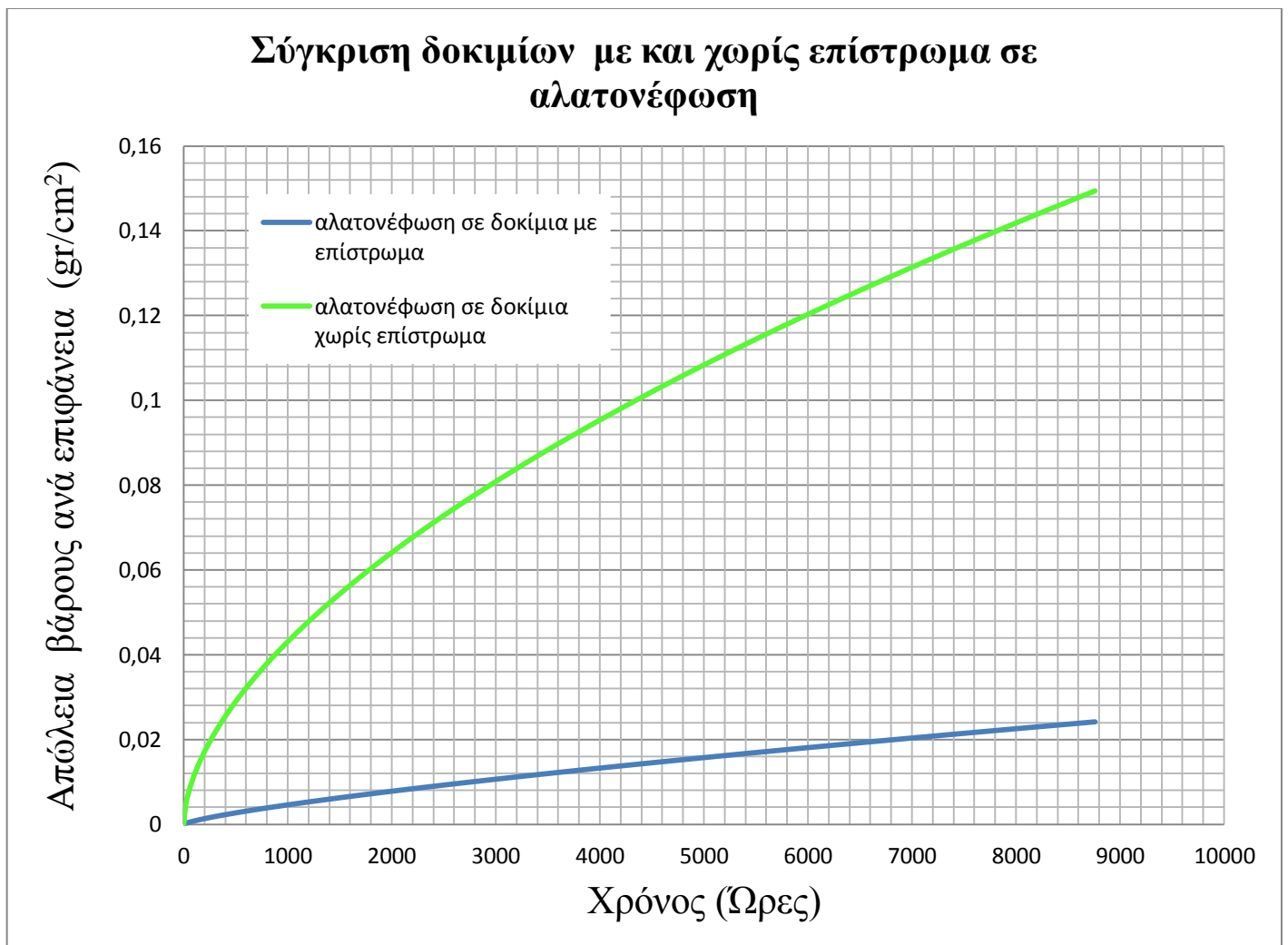


Σχ.31: Καμπύλες διάβρωσης δοκιμίων με επίστρωση σε αλατονέφωση και εμφότιση

Από την σύγκριση που πραγματοποιείται στο παραπάνω γράφημα μεταξύ δοκιμίων με χρώμα ύστερα από εξαναγκασμένη διάβρωση σε θάλαμο αλατονέφωσης και σε λουτρό εμβάπτισης, φαίνεται ότι μεγαλύτερη απώλεια βάρους και άρα μεγαλύτερη καταπόνηση έχουμε στον θάλαμο αλατονέφωσης. Αυτό συμβαίνει διότι οι διαβρωτικές συνθήκες που επικρατούν στον θάλαμο αλατονέφωσης είναι εντονότερες απ'ότι στο ήπιο διαβρωτικό περιβάλλον του λουτρού εμβάπτισης

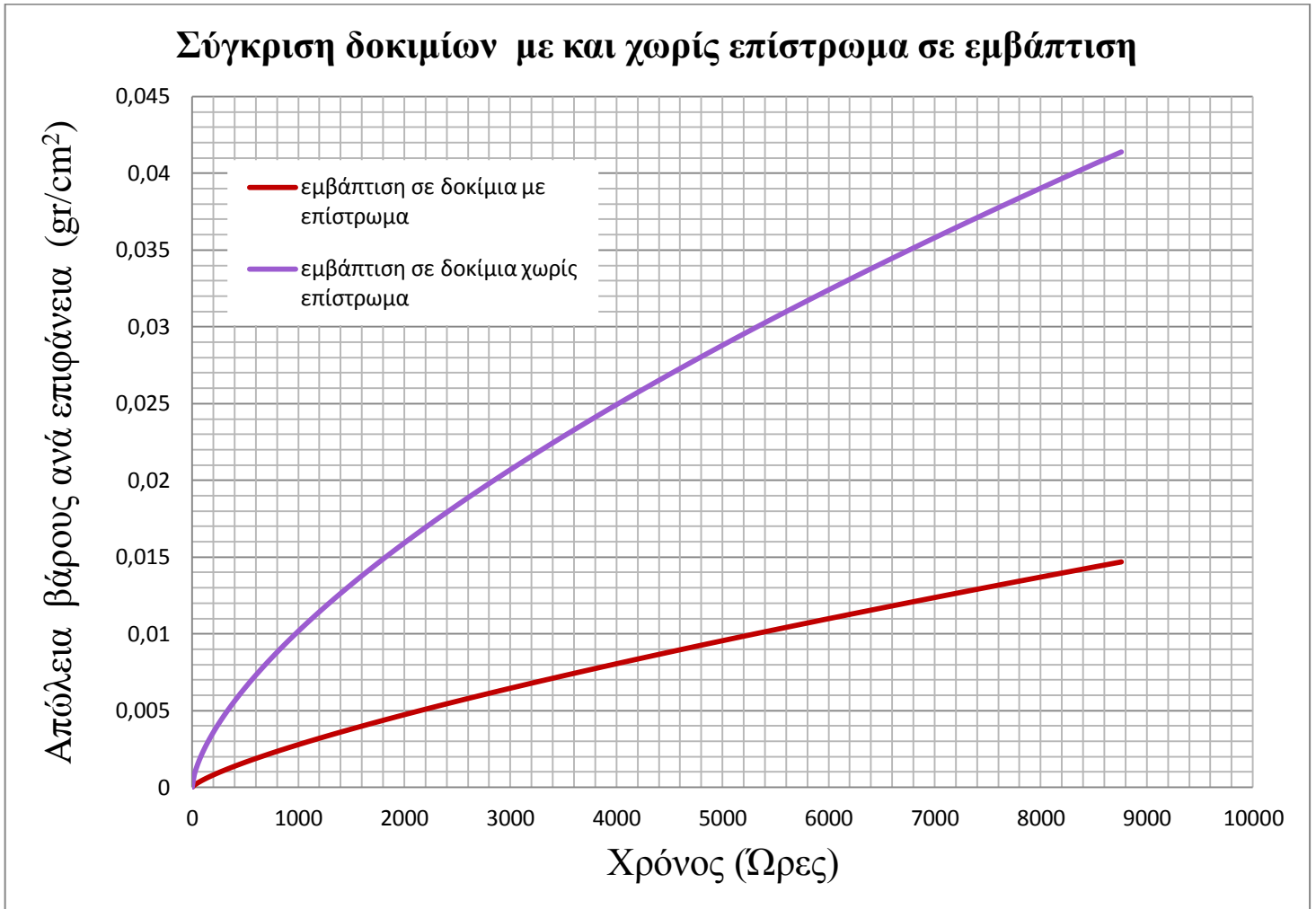
7.9.2.3 Γενικευμένη σύγκριση μετρήσεων στα πειράματα αλατονέφωσης και εμβάπτισης

Γίνεται σύγκριση των καμπύλων απώλειας βάρους για τα δοκίμια με και χωρίς χρώμα, σε αλατονέφωση και εμβάπτιση.



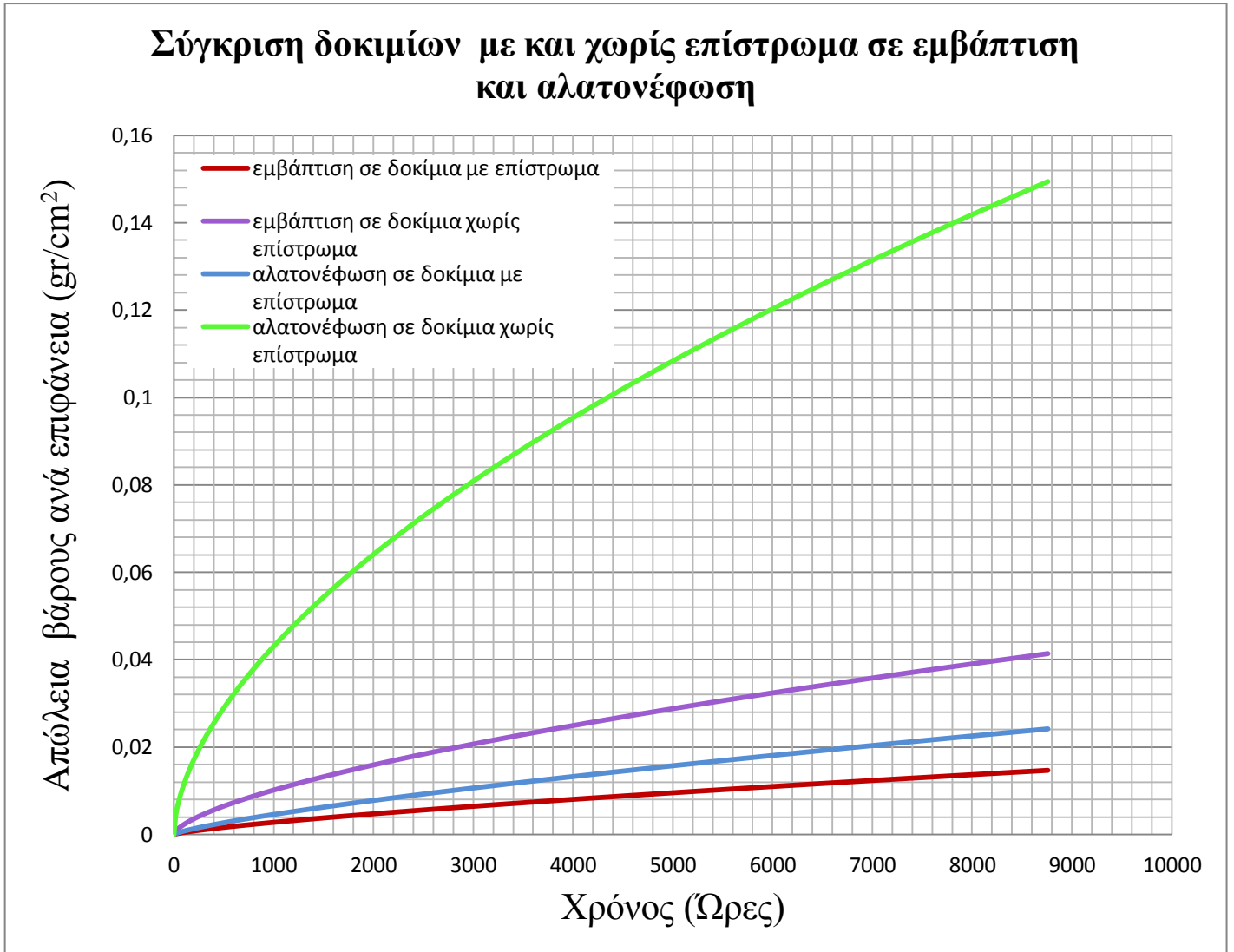
Σχ.32: Καμπύλες διάβρωσης δοκιμίων με και χωρίς επίστρωμα σε αλατονέφωση

Όπως φαίνεται στο σχήμα, η αντοχή σε διάβρωση των δοκιμών είναι πολύ μεγαλύτερη στην περίπτωση που έχουν επίστρωμα από ότι στην περίπτωση που είναι γυμνά. Το χρώμα που χρησιμοποιήθηκε προστατεύει το χαλύβδινο δοκίμιο και ελαχιστοποιεί την απώλεια βάρους.



Σχ.33: Καμπύλες διάβρωσης δοκιμών με και χωρίς επίστρωμα σε εμβάπτιση

Η σύγκριση που προκύπτει μεταξύ των γυμνών και των επικαλυμμένων δοκιμών που εκτέθηκαν σε εμβάπτιση πιστοποιεί το παραπάνω συμπέρασμα, καθώς φαίνεται κι εδώ ότι τα δοκίμια με επίστρωμα παρουσίασαν μικρότερη απώλεια βάρους.



Σχ.34: Καμπύλες διάβρωσης δοκιμίων με και χωρίς επίστρωμα σε αλατονέφωση και εμφάπτιση

Στο παραπάνω γράφημα συγκρίνεται η απώλεια βάρους για όλα τα δοκίμια γυμνά ή μη για τα πειράματα αλατονέφωσης και εμφάπτισης. Την μικρότερη αντοχή σε διάβρωση φαίνεται ότι έχουν τα δοκίμια χωρίς επίστρωμα του πειράματος αλατονέφωσης, πράγμα που αναμενόταν καθώς εκτίθενται σε πιο έντονο διαβρωτικά περιβάλλον. Ακολουθούν τα γυμνά δοκίμια σε εμφάπτιση, ενώ καλύτερη συμπεριφορά είχαν τα επικαλυμμένα δοκίμια στο ήπιο περιβάλλον του λουτρού εμφάπτισης.

Η παρουσία λοιπόν του χρώματος που επιλέχθηκε προστατεύει τα δοκίμια σε διαβρωτικό περιβάλλον.

➤ Σύγκριση ρυθμών διάβρωσης

Βάση των παραπάνω διαγραμμάτων προέκυψαν οι ρυθμοί διάβρωσης ανά έτος για τα δοκίμια στις καταστάσεις με μελετήθηκαν.

Πίνακας 7.15 :Συνολικοί ρυθμοί διάβρωσης ανά έτος

Είδος πειράματος/επιστρώματος	Εκτίμηση ρυθμού διάβρωσης από καμπύλες διάβρωσης (mm/year)
πείραμα αλατονέφωσης σε γυμνό δοκίμιο	0,1891
πείραμα εμβάπτισης σε γυμνό δοκίμιο	0,0524
πείραμα αλατονέφωσης σε δοκίμιο με επίστρωμα	0,0306
πείραμα εμβάπτισης σε δοκίμιο με επίστρωμα	0,0186

Από τον πίνακα βλέπουμε τα αποτελέσματα του ρυθμού διάβρωσης όλων των πειραμάτων. Όπως φαίνεται, τα γυμνά δοκίμια έχουν γενικά υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης, από τα δοκίμια που προστατεύονται από επίστρωμα, όπου μειώνεται ο ρυθμός διάβρωσης. Συγκεκριμένα ο ρυθμός διάβρωσης είναι μικρότερος από 0,15mm ανά έτος και άρα το χρώμα παρέχει ικανοποιητική προστασία από την διάβρωση.

Η μείωση του ρυθμού διάβρωσης είναι δραστική με την χρήση προστατευτικού χρώματος όσο αφορά στα δοκίμια της διάταξης αλατονέφωσης. Από την άλλη, για το λουτρό εμβάπτισης όπου επικρατούν ηπιότερες διαβρωτικές συνθήκες, υπάρχει μείωση για τα επικαλυμμένα δοκίμια αλλά είναι μικρότερης τάξης, από αυτής της αλατονέφωσης.

Διαπιστώνεται λοιπόν η αρκετά καλή συμπεριφορά του επιστρώματος για την προστασία του χάλυβα από την διάβρωση ασχέτως διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Παρατίθενται ακόμα και οι πίνακες που αφορούν του ρυθμούς διάβρωσης ανά έτος για τα διάφορα πειράματα και για τις ανάλογες ώρες παραμονής των δοκιμίων στις πειραματικές διατάξεις.

Πίνακας 7.16 : Ρυθμοί διάβρωσης δοκιμίων χωρίς επίστρωμα σε αλατονέφωση

Χρόνος (ώρες)	Απώλεια Βάρους ανά επιφάνεια (gr/cm ²)	Ρυθμός διάβρωσης ανά έτος (mm/year)	M.O
480	0,0454	1,0560	0,6022
480	0,0118	0,2739	
480	0,0205	0,4765	
1008	0,0415	0,4594	0,5453
1008	0,0519	0,5749	
1008	0,0543	0,6015	
1392	0,0462	0,3705	0,3784
1392	0,0456	0,3653	
1392	0,0498	0,3992	
1704	0,0556	0,3645	0,3898
1704	0,0618	0,4046	
1704	0,0611	0,4004	

Πίνακας 7.17 : Ρυθμοί διάβρωσης δοκιμίων χωρίς επίστρωμα σε εμβάπτιση

Χρόνος (ώρες)	Απώλεια Βάρους ανά επιφάνεια (gr/cm ²)	Ρυθμός διάβρωσης ανά έτος (mm/year)	M.O
360	0,0065	0,2010	0,2021
360	0,0064	0,1998	
360	0,0066	0,2050	
1128	0,0070	0,0695	0,0848
1128	0,0091	0,0901	
1128	0,0096	0,0949	
1512	0,0129	0,0952	0,1038
1512	0,0120	0,0885	
1512	0,0173	0,1278	
1824	0,0130	0,0796	0,0956
1824	0,0170	0,1045	
1824	0,0168	0,1027	

Πίνακας 7.18: Ρυθμοί διάβρωσης δοκιμίων με επίστρωμα σε αλατονέφωση

Χρόνος (hr)	Απώλεια Βάρους (gr)	Ρυθμός διάβρωσης ανά έτος (mm/year)	M.O
192	0,001274	0,074041124	0,071295117
192	0,000925	0,053774578	
192	0,001481	0,086069648	
431	0,002964	0,076751406	0,059092654
431	0,001725	0,044668463	
431	0,002157	0,055858093	
647	0,003272	0,056437341	0,059306952
647	0,004155	0,071660276	
647	0,002889	0,049823239	
816	0,003749	0,051265415	0,056517612
816	0,004168	0,056997247	
816	0,004482	0,061290175	
1.032	0,004335	0,046872927	0,048750352
1.032	0,003959	0,04281092	
1.032	0,005231	0,056567207	

Πίνακας 7.19: Ρυθμοί διάβρωσης δοκιμίων με επίστρωμα σε εμβάπτισης

Χρόνος (hr)	Απώλεια Βάρους ανά επιφάνεια (gr/cm ²)	Ρυθμός διάβρωσης ανά έτος (mm/year)	M.O
384	0,0013245	0,038490645	0,033148355
384	0,0011915	0,034625597	
384	0,000906	0,026328822	
768	0,002282	0,033158041	0,036916534
768	0,0027425	0,039849224	
768	0,0025975	0,037742337	
1.104	0,0039745	0,040174259	0,032288332
1.104	0,00343	0,034670451	
1.104	0,0021785	0,022020285	
1.440	0,002738	0,021218047	0,0245839
1.440	0,0033905	0,026274575	
1.440	0,0033885	0,026259076	
1.848	0,004198	0,025349822	0,027980616
1.848	0,004312	0,026038217	
1.848	0,005391	0,032553809	

7.10 Δοκιμή σε κρούση – πίπτον βάρος

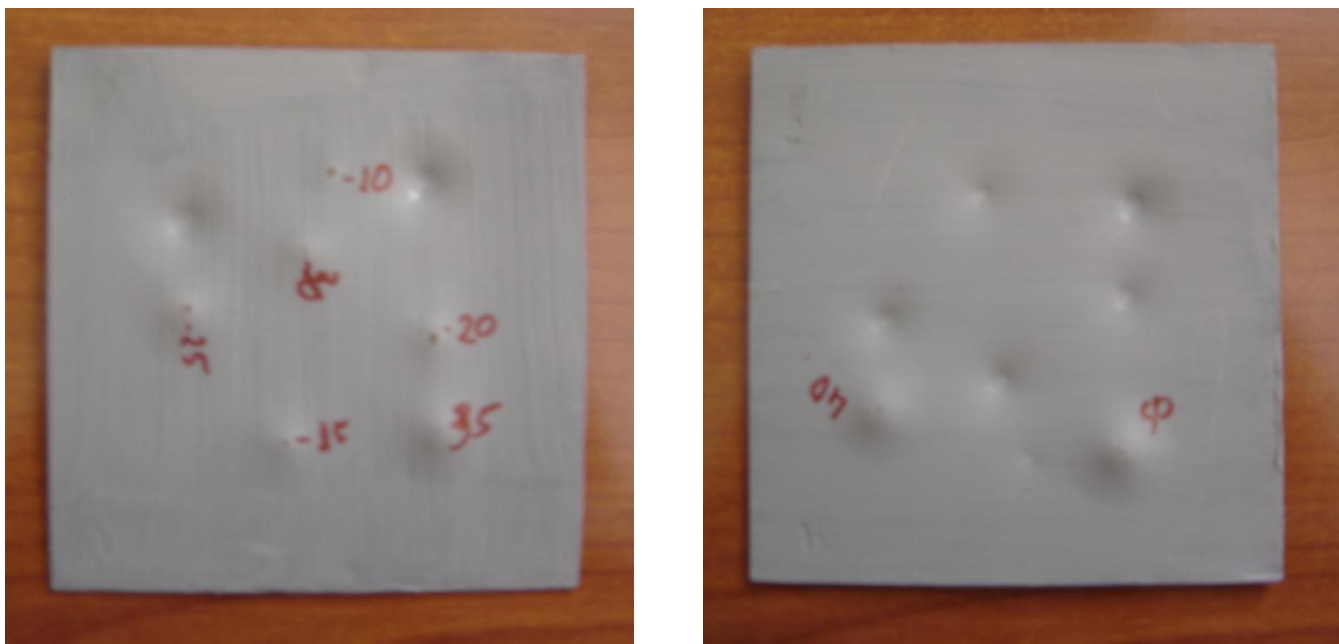
Η δοκιμή πίπτοντος βάρους είναι μία μέθοδος μέτρησης της αντοχής ή αντίστασης ενός δοκιμίου στο ράγισμα ή τη θραύση όταν δεχθεί δύναμη κρούσης. Είναι μια ελεγχόμενη δοκιμή κάτω από εργαστηριακές συνθήκες και μας παρέχει χρήσιμες πληροφορίες καθώς τα επιστρώματα αναμένεται να υποστούν φθορά λόγω κρουστικών δυνάμεων.

Η συσκευή που χρησιμοποιείται είναι της εταιρείας sheen και αποτελείται από έναν βαθμονομημένο σωλήνα που καταλήγει σε συμπαγή βάση (σχήμα). Το δοκίμιο τοποθετείται σε αυτή την βάση και κατάλληλο βαρίδιο βάρους 1 Kg και διαμέτρου 20 mm που βρίσκεται μέσα στον σωλήνα, απελευθερώνεται από διαφορετικά ύψη.



Σχήμα 7.35: Όργανο δοκιμής πίπτοντος βάρους

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές ρήψεις από ύψη 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 και 50 cm. Η αστοχία του επιστρώματος καθορίζεται από την πρώτη εμφάνιση ρωγμών στο επίστρωμα., και βάση αυτής της αρχής επιθεωρήθηκε η επιφάνεια του δοκιμίου. Βλέπουμε στο σχήμα τα αποτελέσματα της δοκιμής, όπου έχει σημειωθεί πάνω στο δοκίμιο το ύψος από το οποίο αφέρθηκε το βαρίδιο, δίπλα σε κάθε αποτύπωμα.



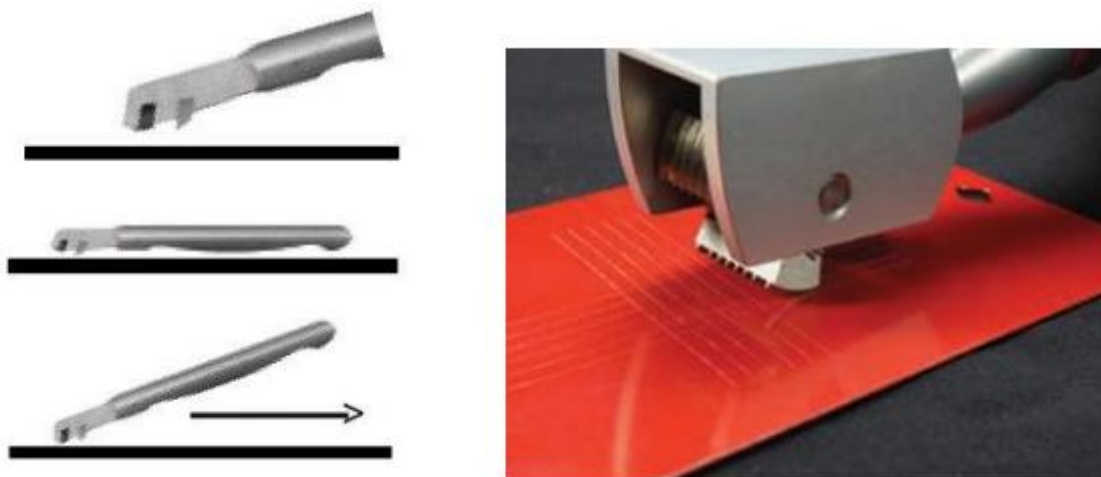
Σχήμα 7.36: Δοκίμιο με επίστρωμα μετά από δοκιμή σε κρούση (μπροστά και πίσω όψη)

Όπως φαίνεται και στα παραπάνω σχήματα, το αστάρι έμεινε άθικτο, ακόμα και στην περίπτωση ρήξης του βαριδίου από τα 50 cm. Αυτό σημαίνει ότι έχει πολύ καλή ελαστικότητα και εξαιρετική αντοχή σε κρούση.

7.11 Μέτρηση πρόσφυσης επιστρώματος

Ένα επίστρωμα για να είναι αποτελεσματικό, θα πρέπει να έχει επαρκή πρόσφυση με το μεταλλικό υπόστρωμα που προστατεύει καθ' όλη τη διάρκεια ζωής της κατασκευής. Συνεπώς, μία μέθοδος αξιολόγησης της πρόσφυσης είναι πολύ χρήσιμη.

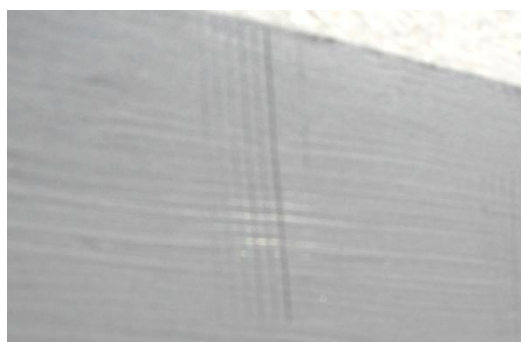
Η πρόσφυση του επιστρώματος εξετάστηκε με τη βοήθεια ειδικού χαρακτηριστικού εργαλείου



Σχήμα 7.37 : Χαρακτικό εργαλείο

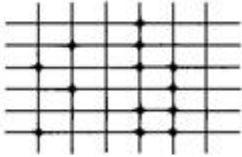
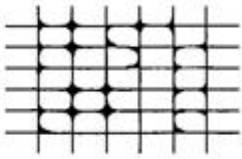
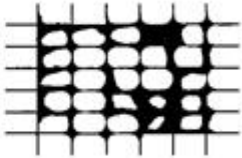
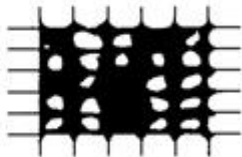
Σύμφωνα με τη δοκιμή αυτή, το εργαλείο τοποθετείται στην επιφάνεια δοκιμής σε οριζόντια θέση. Η λεπίδα σύρεται σε ευθεία ασκώντας ελαφριά πίεση έως ότου να ανυψωθεί η λαβή δημιουργώντας γωνία περίπου 15 μοιρών με την επιφάνεια (όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχέδιο). Η ανωτέρω διαδικασία επαναλαμβάνεται περιστρέφοντας το όργανο κατά 90° στην επιφάνεια δοκιμής, χαράσσοντας δηλαδή κάθετα πάνω στην προηγούμενη επιφάνεια. Τα αποτελέσματα αξιολογούνται με βάση τον παρακάτω πίνακα, όπου χρησιμοποιείται η κλίμακα 0 έως 5 ανάλογα με την αποκόλληση του στρώματος στην περιοχή των χαραγών. Για να είναι αποδεκτή η πρόσφυση του επιστρώματος, θα πρέπει ο βαθμός πρόσφυσης να μην έχει χαρακτηριστεί ως μικρότερος του 3B που αντιστοιχεί σε απώλεια στρώματος 5-15% [ANSI/SDI A250.3-2007]

Σε εφαρμογή της δοκιμής σε ένα βαμμένο δοκίμιο, παρατηρήθηκε μηδενική αποκόλληση του επιστρώματος, χαρακτηρίζοντάς το με βαθμό 5B (βλ. πίνακα 7.20).



Σχήμα 7.38 : Δοκίμιο σε μέτρηση πρόσφυσης

Πίνακας 7.20 : Ταξινόμηση αποτελεσμάτων δοκιμής πρόσφυσης επιστρώματος

Classification	Surface of cross-cut areas from which listing has occurred. (Example for six parallel cuts.)	Rate of adhesion
5B	None	The edges of the cuts are completely smooth; none of the squares or the lattice are detached.
4B		Small flakes of coating are detached at intersections; less than 5% of the area is affected.
3B		Small flakes of coating are detached along edges and at intersections of cuts. The area affected is 5 to 15% of the lattice.
2B		The coating has flaked along the edges and at parts of the squares. The affected area is 15 to 35% of the lattice.
1B		The coating has flaked along the edges of cuts in large ribbons and entire squares have detached. The area affected is 35 to 65% of the lattice.
0B	Flaking and detachment in excess of 65%.	

7.12 Υπολογισμός πυκνότητας επιστρώματος

Ως πυκνότητα ορίζεται η περιεκτικότητα μάζας σε ορισμένο όγκο, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση. Η πυκνότητα γενικά δίνεται από τον εξής τύπο:

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Προκειμένου να υπολογίσουμε την πυκνότητα, χρησιμοποιούμε κατάλληλο κυλινδρικό δοχείο όγκου 100cc (cm³), το οποίο το ζυγίζουμε (κλειστό) προκειμένου να ξέρουμε το καθαρό βάρος, το οποίο είναι 50,12gr



Σχήμα 7.39 : Κυλινδρικό δοχείο όγκου 100cc με επίστρωμα αστάρι μετάλλων γκρι

Εισάγουμε το επίστρωμα μέχρι αυτό να ξεχειλίσει από το πάνω μέρος του δοχείου. Στη συνέχεια ζυγίζουμε το δοχείο που περιέχει αστάρι καταγράφοντας βάρος :170.43 gr επομένως το βάρος του επιστρώματος ανέρχεται σε 170,43-50,1224=120,31gr.

Άρα η πυκνότητα είναι $\rho = \frac{m}{V} = \frac{120.31}{100} = 1.203 \text{ g/cm}^3$

Γενικά συμπεράσματα

Ο χάλυβας, το κράμα δηλαδή του σιδήρου με άνθρακα, σε περιεκτικότητα κάτω του 2% περίπου, και άλλα μέταλλα σε μικρότερες ποσότητες, είναι το μέταλλο που χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον στην ναυπηγική. Παρά τα όποια μειονεκτήματά του, όπως η μεγάλη προδιάθεση που έχει να διαβρώνεται σε υγρό και αέριο περιβάλλον, το μικρό κόστος αξιοποίησης και εκμετάλλευσής του, η καλή αντοχή και η στεγανότητα που τον χαρακτηρίζει το καθιστούν το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο μέταλλο στην βιομηχανία.

Η ευρεία αυτή χρήση του χάλυβα, καθιστά αναγκαία την μελέτη και εύρεση κατάλληλων μεθόδων για την όσο το δυνατό αποτελεσματικότερη προστασία του. Η κυριότερη από αυτές είναι η χρήση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων τα οποία έχουν σκοπό να απομονώσουν το μέταλλο από το περιβάλλον, να το μονώσουν θερμικά ή ηλεκτρικά, ή να ελαττώσουν ακόμα και να αντιστρέψουν το δυναμικό του.

Η ιδιότητα του χάλυβα να σχηματίζει ένα παθητικό στρώμα οξειδίου με προστατευτικές ιδιότητες όταν εκτίθεται σε διαβρωτικό περιβάλλον γίνεται επίσης εκμεταλλεύσιμη στην τεχνολογία των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων. Μια κατηγορία λοιπόν χρωμάτων, όπως είναι αυτό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, σχεδιάζεται και παρασκευάζεται έτσι ώστε αυτά, να επιταχύνουν το φαινόμενο της παθητικοποίησης και να καθορίζουν τις συνθήκες σχηματισμού του στρώματος. Το μέταλλο έτσι προστατεύεται από την διάβρωση από το ίδιο το στρώμα οξειδίων που δημιουργεί το οποίο αυτή τη φορά είναι ελεγχόμενο, δημιουργείται με μεγάλη ταχύτητα και έχει καλές ιδιότητες πρόσφυσης και συνεκτικότητας, σε αντίθεση με αυτό που δημιουργείται σε τυχαίες συνθήκες ενός διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αντιδιαβρωτική ικανότητα του ασταριού με τα χαρακτηριστικά που αναλύθηκαν παραπάνω, σε θαλάσσιο περιβάλλον. Για να πετύχουμε τον σκοπό μας, χαλύβδινα δοκίμια, αρχικά ψηγματοβολημένα και έπειτα βαμμένα με το προστατευτικό επίστρωμα δοκιμάστηκαν στα ιδιαίτερα απαιτητικά περιβάλλοντα του θαλάμου αλατονέφωσης και του λουτρού εμβάπτισης NaCl. Τα πειράματα αυτά προσομοιάζουν τις διαβρωτικές συνθήκες που επικρατούν στο θαλάσσιο περιβάλλον και μας επιτρέπουν να βγάλουμε κάποια αρχικά συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα του χρώματος. Δεν μπορούμε βεβαίως να μιλάμε με απόλυτη ασφάλεια για αυτά τα αποτελέσματα, καθώς οι τεχνητές συνθήκες προσομοιάζουν όπως είπαμε το θαλάσσιο περιβάλλον, όπου στην μεγάλη διάρκεια παραμονής του

προστατευμένου υλικού μέσα σε αυτό, μπορεί να υπάρξουν διαφορές και κυρίως διακυμάνσεις στην ένταση του φαινομένου. Έγιναν τέλος, για να έχουμε πληρέστερη εικόνα του χρώματος, ηλεκτροχημικές μετρήσεις σύμφωνα με την μέθοδο Tafel, αξιολόγηση της πρόσφυσης του, μετρήσεις πυκνότητας καθώς και δοκιμές σε κρούση για έλεγχο αντοχής.

- Το επίστρωμα που χρησιμοποιήθηκε δρα όπως αναμενόταν προστατευτικά για το μέταλλο. Οι μετρήσεις που έγιναν με βάση την μέθοδο υπολογισμού απώλειας βάρους, μας πιστοποιούν την παραπάνω πρόταση καθώς η απώλεια βάρους και ο ρυθμός διάβρωσης ανά έτος των δοκιμών χωρίς επίστρωμα είναι αρκετά μεγαλύτερης τάξης από αυτή των δοκιμών που είχαν επίστρωμα.
- Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις με την μέθοδο Tafel που έγιναν σε δοκίμια με και χωρίς επίστρωμα, επιβεβαιώνουν το παραπάνω συμπέρασμα καθώς ο ετήσιος ρυθμός διάβρωσης του γυμνού δοκιμίου είναι πολλαπλάσιος αυτού που μετρήθηκε για το επικαλυμμένο.
- Οι 2 μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του ετήσιου ρυθμού διάβρωσης διαφέρουν αισθητά ως προς τα αποτελέσματα τους. Συγκεκριμένα ο ρυθμός διάβρωσης της ηλεκτροχημικής μεθόδου είναι σχεδόν πέντε φορές μικρότερος από αυτόν που υπολογίζεται με την μέθοδο απώλειας βάρους στο πείραμα εμβάπτισης και επτάμιση φορές μικρότερος από αυτό της αλατονέφωσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ψευδάργυρος του ασταριού ως ανοδικότερο μέταλλο από το χάλυβα, τον προστατεύει λειτουργώντας σαν θυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο. Έτσι ενώ στην μέθοδο απώλειας βάρους μελετούμε το χαλύβδινο δοκίμιο, στην μέθοδο Tafel υπολογίζουμε ουσιαστικά τον ρυθμό διάβρωσης του θυσιαζόμενου ηλεκτροδίου, δηλαδή του πιγμέντου του χρώματος που χρησιμοποιήθηκε.
- Από τους πίνακες 7.16-19, φαίνεται εκ νέου την μεγάλη διαφορά των ρυθμών διάβρωσης μεταξύ γυμνών και επικαλυμμένων δοκιμών. Συγκεκριμένα για τα δοκίμια με επίστρωμα του πειράματος αλατονέφωσης παρατηρείται μια συνεχώς μειούμενη τιμή του ετήσιου ρυθμού διάβρωσης, εκτός από το διάστημα μεταξύ 431 και 647 όπου παραμένει σχεδόν ίδια. Όσο αφορά στην συμπεριφορά των δοκιμών στο λουτρό εμβάπτισης υπάρχει αρχικά μια αύξηση του ρυθμού διάβρωσης. Αυτό συμβαίνει επειδή το ήπιο διαβρωτικό περιβάλλον αργεί να προκαλέσει την εκκίνηση του μηχανισμού της παθητικοποίησης, έτσι αρχικά το μέταλλο μέχρι τις

768 ώρες δεν δέχεται την προστασία του στρώματος οξειδίων. Στη συνέχεια ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται συνεχώς μέχρι να φτάσει τις 1440 ώρες όπου από αυτό το σημείο και μέχρι το πέρας του πειράματος στις 1848 ώρες παρατηρείται αύξηση, ίσως γιατί έχει επέλθει κατάρρευση του παθητικού στρώματος οξειδίων. Όμως και στις δύο περιπτώσεις οι αντίστοιχοι ρυθμοί διάβρωσης των γυμνών δοκιμίων είναι πολύ μεγαλύτεροι, άρα μπορούμε να πούμε ότι η επικάλυψη έχει αρκετά ικανοποιητική συμπεριφορά.

- Η αντοχή στην διάβρωση των δοκιμίων που εκτέθηκαν στον θάλαμο αλατονέφωσης ήταν μικρότερη από αυτή των δοκιμίων που εκτέθηκαν στο λουτρό εμβάπτισης. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρήθηκε και στα γυμνά και στα επικαλυμμένα δοκίμια. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι συνθήκες που επικρατούν στον θάλαμο αλατονέφωσης είναι εντονότερες από αυτές που επικρατούν στο λουτρό εμβάπτισης κάτι που οδήγησε στην εντονότερη καταπόνηση του επιστρώματος.
- Το επίστρωμα έχει πολύ καλή αντοχή σε κρούση και καλές ελαστικές ιδιότητες Σύμφωνα με τη δοκιμή πίπτοντος βάρους η αντίσταση του επικαλυπτικού σε κρούση θεωρείται επαρκής εάν εμφανιστούν ρωγμές έπειτα από ρήψη από ύψος 20 εκατοστόμετρων και όπως είδαμε το αστάρι που χρησιμοποιήθηκε δεν παρουσίασε ρωγμές ακόμα και στην μέγιστη θέση του βαριδίου (50 cm), γεγονός που το καθιστά ιδανικό για να χρησιμοποιηθεί σε στοιχεία που δέχονται έντονη μηχανική καταπόνηση. Η καλή απόδοση του επικαλυπτικού οφείλεται και στην ψηγματοβολή των δοκιμίων πριν την εφαρμογή του, η οποία καθάρισε την επιφάνεια και κατέστησε δυνατή την όσο το δυνατόν καλύτερη πρόσφυση του σε αυτή. Το παραπάνω επιβεβαιώνεται και με την αξιολόγηση της πρόσφυσης που έγινε με ειδικό χαρακτηριστικό εργαλείο και μας έδωσε αποτέλεσμα 5B, δηλαδή μηδενική αποκόλληση του επιστρώματος από την επιφάνεια.
- Συνολικά, μπορούμε να πούμε για το αστάρι που χρησιμοποιήθηκε ότι αφενός είναι αρκετά αποτελεσματικό ως προς την προστασία του μετάλλου από την διάβρωση, με χαμηλούς ετήσιους ρυθμούς διάβρωσης, αφετέρου έχει αρκετά καλά χαρακτηριστικά όσο αφορά στην αντοχή σε κρούση, στην ελαστικότητα αλλά και στην εμφάνιση προσδίδοντας στην επιφάνεια το κατάλληλο χρώμα και την επιθυμητή στιλπνότητα.

Βιβλιογραφία

1. Δ.Ι. Παντελής, & Θ. Τσιούρβα: “Διάβρωση και προστασία ναυπηγικών Κατασκευών”, Ε.Μ.Π. 2006.
2. Θ.Ν. Σκουλικίδης: "Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία. Α. Διάβρωση και προστασία", Β' Έκδοση, Αθήνα 1976 και Δ' Έκδοση, Αθήνα, 1985.
3. Γ. Μπατής: "Η διάβρωση των μετάλλων", Αθήνα 2004.
4. Θ. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου : “Διάβρωση και προστασία Υλικών”, Αθήνα 2000.
5. Δ. Υφαντής : “Υλικά : Διάβρωση και προστασία” , Αθήνα 2003.
6. Π.Α. Καρύδης: “Επιθεώρηση, Συντήρηση & Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου”, Αθήνα 2002.
7. Γ.Δ. Χρυσουλάκης, & Δ.Ι. Παντελής,: “Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών” Αθήνα 1996.
8. Β.Ι. Παπάζογλου, “Ναυπηγική Τεχνολογία”, Ε.Μ.Π. 1995
9. Ν. Κουλουμπή, «Διάβρωση και Προστασία», Ε.Μ.Π, Αθήνα 2010
10. Ν. Κουλουμπή, Γ. Χρυσουλάκης, , Θεωρητική Ηλεκτροχημεία, 2η έκδοση, Συμείων, Αθήνα, 1992
11. Δ.Ι. Παντελής, Γ. Δ. Χρυσουλάκης, , Επιστήμη και Τεχνολογία Μεταλλικών Υλικών, Παπασωτηρίου, 1996
12. Π. Βασιλείου: "Υλικά – Εφαρμογές Καθοδικής Προστασίας", Αθήνα 1993
13. Ομάδα εργασίας Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας : “Προδιαγραφές ασφάλειας για αμμοβολές – υδροβολές” 2009
14. Θ. Αργυρόπουλος : “Μελέτη αντιδιαβρωτικών επιστρωμάτων με πιγμέντο από ερυθρά ιλύ για προστασία χαλύβων - Διδακτορική διατριβή” , Αθήνα 2007.
15. Ε. Ντάφλου : “Ανθεκτικότητα οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης - Διδακτορική διατριβή” , Αθήνα 2012.
16. Γ. Ντούσια: “Η συμπεριφορά μετάλλου χάλυβα με επικάλυψη από οργανικό επικαλυπτικό, φιλικό στο περιβάλλον, σε έκθεση σε επιταχυνόμενη γήρανση – Διπλωματική εργασία”, Αθήνα 2011.
17. Σ. Π. Βλάχου: "Προστασία Χάλυβα από Διάβρωση - Διδακτορική διατριβή ", Αθήνα 1991

18. Α. Ιωσηφίδου : “Προστασία χαλύβων σε θαλάσσιο περιβάλλον με αντιδιαβρωτικό επικαλυπτικό που περιέχει πιγμέντο από ανοξειδωτο χάλυβα - Διπλωματική εργασία” , Αθήνα 2009.
19. R. Winston Revie and Herbert H. Uhlig : “Corrosion and corrosion control” 4th edition, Hoboken New Jersey, 2008
20. M. G. Fontana – N. Greene: "Corrosion Engineering", Mc Graw – Hill, U.S.A., 1982.
21. Z. Ahmad, “Principles of corrosion engineering and corrosion control”, Elsevier Science & Technology Books 2006
22. ASM International, “Corrosion: Understanding the Basics”, 2000
23. W. Funke : “Blistering of Paint Films (Corrosion Control by Organic Coatings)” 1981.
24. P.E. Schweitzer, Paint and Coatings: Application and Corrosion Resistance, 2006
25. F. L. Laqure: "Marine Corrosion, Causes and Prevention", J. Wiley and Sons, U.S.A., 1975
26. American National Standard (ANSI/SDI), Test Procedure and Acceptance Criteria for Factory Applied Finish Coatings for Steel Doors and Frames, 2007
27. G. Wang, J. Spencer, T. Elsayed : “Estimation of corrosion rates of structural members in oil tankers” abs technical paper, 22nd International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, Cancun, Mexico 8-13 June 2003.
28. H.S. Khatak, B. Raj: “Corrosion of austenitic stainless steels”, woodhead publishing UK, 2002.
29. <http://www.nace.org/>
30. <http://www.corrosion-doctors.org>
31. <http://www.corrosionist.com/>
32. <http://www.che.sc.edu/faculty/popov/drbnp/ECHE789b/Corrosion%20Measurements.pdf>
33. <http://www.vivechrom.gr>
34. <http://www.corrosionlab.com>
35. <http://www.corrview.com>
36. <http://www.g2mtlabs.com/>