



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

**Η συμπεριφορά μετάλλου χάλυβα με επικάλυψη από
οργανικό επικαλυπτικό, φιλικού στο περιβάλλον, σε έκθεση
σε επιταχυνόμενη γήρανση.**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΝΤΟΥΤΣΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ
ΜΑΡΤΙΟΣ 2011, ΑΘΗΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο σκοπός της εργασίας αυτής είναι η μελέτη της συμπεριφοράς χαλύβδινων δοκιμίων προστατευμένων με αντιδιαβρωτικά χρώματα υπό συνθήκες θαλάσσιας διάβρωσης. Περιλαμβάνει αναφορές σε θέματα που αφορούν το φαινόμενο της διάβρωσης, τις μεθόδους προστασίας που χρησιμοποιούνται για τον περιορισμό του καθώς και χρήσιμα και απαραίτητα στοιχεία για την ίδια την πειραματική διαδικασία καθώς και για το θεωρητικό υπόβαθρο αυτής. 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.

Συγκεκριμένα έγινε κατάλληλη προετοιμασία της επιφάνειας των δοκιμίων για τη σωστή εφαρμογή επικαλυπτικού και κατόπιν πραγματοποιήθηκαν δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης σε περιβάλλον εμβάπτισης και αλατονέφωσης. Υπολογίστηκε η απώλεια βάρους για γυμνά δοκίμια χάλυβα καθώς και με προστασία από επίστρωμα με αστάρι. Μετρήθηκαν επίσης οι ηλεκτροχημικές παράμετροι με την ηλεκτροχημική μέθοδο Tafel για την πρόβλεψη της διάβρωσης και έγινε μελέτη της επιφάνειας με οπτικές, φυσικές και ηλεκτρονικές μεθόδους. Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών υπό τη επίβλεψη και την ανεκτίμητη βοήθεια της Καθηγήτριας Ε.Μ.Π. Παναγιώτας Βασιλείου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο: Διάβρωση	4
1.1 Γενικά για τη διάβρωση	4
1.2 Επιπτώσεις στην οικονομία	5
1.3 Ορισμός της Διάβρωσης	7
1.4 Θερμοδυναμική της διάβρωσης	8
1.5 Κινητική της διάβρωσης	14
1.6 Τα είδη της διάβρωσης	20
1.7 Συνθήκες οι οποίες επιδρούν στη διάβρωση.....	33
1.8 Μακροσκοπικές παρατηρήσεις	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: Προστασία από τη διάβρωση	41
2.1 Προστασία από τη διάβρωση κατά το σχεδιασμό	41
2.2 Μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση.....	44
2.3 Προστασία με μη μεταλλικά επιστρώματα.....	54
2.4 Διάβρωση κάτω από οργανικά επιστρώματα-Φθορά.....	60
2.5 Αντιδιαβρωτικά χρώματα	64
2.6 Προετοιμασία επιφάνειας	77
2.7 Τρόποι επικάλυψης με αντιδιαβρωτικά χρώματα	84
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: Η Διάβρωση των κατασκευών στο θαλάσσιο περιβάλλον.....	85
3.1 Γενικά	85
3.2 Η διάβρωση στα πλοία και σε πλωτές κατασκευές.....	86
3.3 Τα θαλάσσια επικαλυπτικά	90
3.4 Προστασία από διάβρωση σε πλοία και σε πλωτές κατασκευές	97
3.5 Εφαρμογή των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων σε πλοία και σε πλωτές κατασκευές	101

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: Πειραματικό μέρος	108
4.1 Αντικείμενο της πειραματικής διαδικασίας	108
4.2 Περιγραφή της διαδικασίας και πειραματικές διατάξεις	109
4.3 Αντιδιαβρωτικό χρώμα	116
4.4 Υπολογισμός τραχύτητας επιφάνειας δοκιμίων	119
4.5 Παχυμέτρηση επιστρώματος δοκιμίων	122
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: Αποτελέσματα πειραμάτων-Συμπεράσματα	124
5.1 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις	124
5.2 Απώλεια βάρους δοκιμίων	129
5.3 Υπολογισμός πυκνότητας επιστρώματος αστάρι μετάλλων	147
5.4 Δοκιμή σε Κρούση – Πίπτον Βάρος	148
Γενικά Συμπεράσματα	150
Βιβλιογραφία	152

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΔΙΑΒΡΩΣΗ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Σήμερα τα μέταλλα και τα κράματα τους, χάρη στις εξαιρετικές τους ιδιότητες, φυσικές και μηχανικές (αντοχή, σκληρότητα, εύκολη κατεργασία κ.λ.π.), αποτελούν τα βασικά δομικά υλικά και χρησιμοποιούνται σε κάθε τεχνητή κατασκευή που φτιάχνει ο άνθρωπος. Η καθολική εξάπλωση και χρήση του σιδήρου έκανε τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης αναγκαία και επιτακτική. Ιδιαίτερα τις τελευταίες δεκαετίες, το φαινόμενο της διάβρωσης παρουσιάζεται σε πολύ μεγάλη έκταση. Αυτό συμβαίνει γιατί αυξάνεται συνεχώς η χρησιμοποίηση των μετάλλων και των κραμάτων στις κάθε είδους κατασκευές. Επίσης η αλματώδης ανάπτυξη της βιομηχανίας αλλά και η αυξανόμενη ρύπανση της ατμόσφαιρας, του εδάφους και του υδροφόρου ορίζοντα συντελούν στην επιτάχυνση της διάβρωσης.

Τα μέταλλα και τα κράματα διαβρώνονται. Αυτό οφείλεται στην φυσική προδιάθεση που έχουν τα μέταλλα να ενώνονται με διάφορα άλλα στοιχεία και να σχηματίζουν μαζί τους ενώσεις, που όπως αποδεικνύεται είναι πιο σταθερές. Για το λόγο αυτό, ελάχιστα μέταλλα βρίσκονται στη φύση αυτούσια, σε καθαρή μεταλλική μορφή δηλαδή, χωρίς να έχουν άλλες προσμίξεις. Τα μέταλλα που βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μεταλλική μορφή ονομάζονται ευγενή (χρυσός, λευκόχρυσος, άργυρος και χαλκός) και δεν απαιτούν ιδιαίτερη προστασία, παραμένουν σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητες τους στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα. Αντιθέτως, όλα σχεδόν τα υπόλοιπα μέταλλα βρίσκονται στη φύση υπό την μορφή ενώσεων, κυρίως οξειδία, και αποτελούν τα ορυκτά. Τα συνηθέστερα ορυκτά, εκτός από τα οξειδία, είναι τα θειούχα, τα θειικά, τα ανθρακικά και τα χλωριούχα άλατα. Τα μέταλλα λαμβάνονται σε μεταλλική μορφή μετά την αναγωγή (αφαίρεση του οξυγόνου) των ενώσεων αυτών. Τα ορυκτά στο έδαφος όπου και ανευρίσκονται είναι ανακατεμένα με γαιώδεις προσμίξεις (χώματα, άμμο, χαλίκια κ.λ.π.). Τα μείγματα αυτά των ορυκτών με τις γαιώδεις προσμίξεις αποτελούν τα μεταλλεύματα. Σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, κάθε υλικό που έχει κατασκευαστεί με μία σειρά διεργασιών, και είναι επομένως ενεργειακά αναβαθμισμένο υλικό σε σχέση με τις πρώτες ύλες του, αν αφεθεί ελεύθερο στο περιβάλλον, έχει την προδιάθεση να

υποβαθμιστεί ενεργειακά. Τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι συνήθως ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, οπότε έχουν την τάση να επανέλθουν στη φυσική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή, η οποία βρίσκεται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη απ' ό,τι τα καθαρά μέταλλα. Συγκεκριμένα υπάρχει η τάση να ενωθούν με το οξυγόνο και να μετατραπούν σε οξείδια ή ενδεχομένως και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Η αυθόρμητη αυτή προδιάθεση κυρίως των μεταλλικών υλικών να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση από την οποίαν προήλθαν αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης. Ο στόχος του ανθρώπου θα πρέπει να είναι να βρει τρόπους που να επιβραδύνουν το φαινόμενο της διάβρωσης όσο γίνεται περισσότερο.

1.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

Η σημασία του φαινομένου της διάβρωσης για την Οικονομία μιας χώρας γίνεται κατανοητή όχι μόνο απ' τις οικονομικές επιπτώσεις, τις οποίες συνεπάγεται, αλλά και από την ένταση των προσπαθειών που καταβάλλονται διεθνώς για την αντιμετώπισή του. Γι' αυτό, οι αναπτυγμένες χώρες διαθέτουν μεγάλα ποσά για την έρευνα εναντίον της διάβρωσης και ξοδεύονται απίστευτα μεγάλα ποσά για την προστασία των εγκαταστάσεων. Είναι προφανές, πως όσο πιο μεγάλη είναι η βιομηχανική ανάπτυξη των χωρών, τόσο μεγαλύτερα είναι τα ποσά αυτά.

Παρά όλες τις προσπάθειες, οι καταστροφές από τη διάβρωση συνεχίζουν να είναι σημαντικότερες. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι το 40% των μετάλλων και των κραμάτων που παράγονται παγκόσμια καταστρέφονται κάθε χρόνο απ' τη διάβρωση. Περίπου τα 2/3 των μετάλλων, που καταστράφηκαν επανέρχονται στην κατανάλωση σαν πρώτη ύλη. Συνεπώς το 11% της συνολικής παραγωγής των μετάλλων καταστρέφεται εντελώς. 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.

Αυτονόητο είναι πως η οικονομία μας θα άλλαζε δραστικά αν δεν υπήρχε διάβρωση. Για παράδειγμα, αυτοκίνητα, πλοία, σωλήνες βυθισμένες στο έδαφος ή οικιακές συσκευές δεν θα χρειαζόταν επικαλύψεις. Η βιομηχανία του ανοξείδωτου

χάλυβα θα είχε εξαφανιστεί και ο χαλκός Cu θα χρησιμοποιούταν μόνο σε ηλεκτρικές εφαρμογές. Ο σχεδιασμός των διαστάσεων των διάφορων μεταλλικών κατασκευών θα ήταν διαφορετικός και το πάχος των στοιχείων θα ήταν αισθητά μικρότερο.

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

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

Όσον αφορά την Ελλάδα, η μελέτη και αντιμετώπιση του φαινομένου της διάβρωσης παρουσιάζει κάποιες ιδιαιτερότητες, μερικές από τις οποίες είναι ότι τα περισσότερα εργοστάσια βρίσκονται κοντά στις ακτές, η Ελλάδα έχει αυξημένα προβλήματα ρύπανσης του περιβάλλοντος (μη ορθολογική βιομηχανική ανάπτυξη χωρίς κατάλληλα μέτρα για προστασία του περιβάλλοντος) και επίσης ότι το θαλάσσιο περιβάλλον της Ελλάδας αυξάνει τις διαβρωτικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας.

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 διάβρωσης, καθοδική προστασία) συμπεριλαμβανομένου του κόστους εργασίας και του εξοπλισμού και το κόστος της διαχείρισης (επιθεώρηση, αποκατάσταση, επισκευή), και 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.

1.3 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

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

«Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, ακόμη και εκβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής μηχανικής, βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας [εξωτερικής και εσωτερικής (πόροι)] των υλικών που οδηγεί σε απώλεια υλικού».

Ο ίδιος ορισμός ισχύει, εκτός από τα μέταλλα και τα κράματα, και για οποιοδήποτε άλλο υλικό, με την διαφορά ότι στα δεύτερα υπερέχει η αλλοίωση φυσικής ή χημικής φύσης ως προς την ηλεκτροχημική (π.χ. πολυμερή) και μεγαλώνει η αλλοίωση βιολογικής φύσης (π.χ. ξύλο, πέτρα, κ.λ.π.). Δηλαδή, η διάβρωση αποτελεί μια *αυθόρμητη αλλοίωση*. Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι έτσι κι αλλιώς φαινόμενο αυθόρμητο και εκδηλώνεται, όπως έχει αναφερθεί, από ψηλότερη ενεργειακή στάθμη σε χαμηλότερη, γιατί αυτό επιβάλλεται θερμοδυναμικά. Το αυθόρμητο αυτό φαινόμενο εκδηλώνεται κάτω από τις συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Όταν έχουμε *εκβιασμένη αλλοίωση*, η διάβρωση είναι θερμοδυναμικά αυθόρμητη, αλλά εδώ η αλλοίωση γίνεται με επιτάχυνση επειδή υπάρχει έντονο τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον (χημικές ουσίες, ψηλή θερμοκρασία κ.λ.π.). Έτσι, κάτω από οποιοσδήποτε συνθήκες, η διάβρωση είναι φαινόμενο θερμοδυναμικά αυθόρμητο. Επομένως, δεν υπάρχει καμιά ουσιαστική διαφορά μεταξύ της αυθόρμητης και της εκβιασμένης διάβρωσης, εκτός απ'την αυξημένη ταχύτητα στη δεύτερη περίπτωση και απ'την πιθανότητα να αλλάξει το είδος της διάβρωσης (αν αυτή εκβιαστεί).

Σαν μηχανική αλλοίωση θεωρείται κάθε επιφανειακή μηχανική κάκωση λόγω τριβών, κρούσεων, επίδρασης των ρευστών ή και εξάχνωσης (λόγω της δημιουργίας υποπίεσης). Στις μηχανικές αυτές αλλοιώσεις ανήκει και η αμμοβολή που κάνουμε για τον καθαρισμό μεταλλικών επιφανειών απ'τα οξειδία ή που γίνεται απ'τα

αιωρούμενα στον αέρα σωματίδια, που χτυπάνε πάνω στα μέταλλα και τα άλλα υλικά και τα αποξύνουν μηχανικά.

Η *βιολογική αλλοίωση* προκαλείται από μικροοργανισμούς (φυτικούς και ζωικούς), οι οποίοι προκαλούν με τις εκκρίσεις τους διάβρωση των μετάλλων ή άλλων υλικών, όπως το ξύλο, τα πολυμερή, κ.λ.π..

Με τον όρο *αλλοίωση επιφάνειας* εννοείται η αλλοίωση της πραγματικής επιφάνειας. Στην πραγματική επιφάνεια περιλαμβάνονται η γεωμετρική επιφάνεια μαζί με τις επιφανειακές ανωμαλίες, τους πόρους καθώς και τα ενεργά κέντρα και τους ενεργούς δρόμους από τις αταξίες δομής. Μόνο μια τέτοια επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων της διάβρωσης και μόνο δια μέσου της διεπιφάνειας “πραγματική επιφάνεια σώματος-διαβρωτικό περιβάλλον” πραγματοποιείται μεταφορά μάζας και ενέργειας. Είναι δυνατό να σχηματίζονται στην επιφάνειά του ενώσεις με έντονη πρόσφυση σε αυτή, με αποτέλεσμα το συνολικό βάρος να παραμένει σταθερό ή ακόμα και να αυξάνει.

Ως συνέπεια της διάβρωσης δημιουργείται *απώλεια υλικού*. Διευκρινίζεται, πως αυτό δεν σημαίνει πάντα, πως το βάρος του σώματος που διαβρώνεται δεν μειώνεται. Είναι δυνατόν να σχηματιστούν πάνω στην επιφάνεια ενώσεις που η πρόσφυσή τους μ’αυτή να είναι ισχυρή με συνέπεια να αυξάνεται το βάρος του υλικού που διαβρώνεται. Έτσι, ως απώλεια υλικού θεωρούμε εδώ την απώλεια ως προς την αρχική του μορφή, και όχι απαραίτητα απώλεια μάζας του. Για παράδειγμα, όταν ένα ποσοστό σιδήρου μετατρέπεται λόγω διάβρωσης, σε οξειδίό του (FeO ή Fe_2O_3), τότε η μορφή του οξειδίου του σιδήρου δεν είναι η αρχική μεταλλική μορφή αυτού και ως εκ τούτου θεωρείται το ποσό αυτό του οξειδίου του σιδήρου σαν απώλεια υλικού.

1.4 Η ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Με τη θερμοδυναμική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης, διερευνάται το φαινόμενο της διάβρωσης μακροσκοπικά, αλλά δεν προβλέπεται από τη θερμοδυναμική του φαινομένου με πιο ρυθμό και με πιο μηχανισμό πραγματοποιείται η διάβρωση.

Τα μέταλλα εκτός του υδραργύρου, του χρυσού και μερικές φορές του

χαλκού, βρίσκονται στη Φύση με τη μορφή ενώσεων και αποτελούν τα ορυκτά. Αυτό σημαίνει ότι στην φύση βρίσκονται με οξειδωμένη μορφή. Με τη μεταλλουργία, τα μεταλλεύματα, με αναγωγικές δράσεις μετατρέπονται σε μέταλλα, πράξη που είναι αντίστροφη από την αυθόρμητη και απαιτεί σύγχρονα δαπάνη ενέργειας. Μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης ενέργειας (ΔF), μένει στα μέταλλα που παρασκευάστηκαν και έτσι αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια ($\Delta U = \Delta F + T\Delta S$). Άρα τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους. Σύμφωνα με τον 2^ο θερμοδυναμικό νόμο δημιουργείται αυθόρμητη ενεργειακή υποβάθμιση με σχηματισμό, αν το περιβάλλον το επιτρέπει, των αρχικών μορφών των μετάλλων, ενεργειακά χαμηλής στάθμης. Το ίδιο βέβαια συμβαίνει και στα κράματα. Η προδιάθεση αυτή των μετάλλων για ενεργειακή υποβάθμιση γίνεται ελαττώνοντας, την ελεύθερη ενέργεια τους (F), ή την ελεύθερη ενθαλπία τους (G), ή το χημικό δυναμικό τους (μ), και αυξάνοντας την εντροπία τους (S). Έτσι, τα μέταλλα, όπως το σίδηρο, το αλουμίνιο κ.λπ., που βρίσκονται ως μεταλλεύματα με τη μορφή ένυδρων ή όχι οξειδίων, ξαναπαίρνουν την ίδια χημικά και κρυσταλλογραφικά αρχική μορφή τους, κατά τη διάβρωση στην ατμόσφαιρα (οξυγόνο, υγρασία) ή στο νερό (διαλυμένο οξυγόνο).

Όταν ένα μέταλλο ή κράμα τοποθετηθεί μέσα σ' ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, παρουσιάζει την τάση να στείλει ιόντα του στο διάλυμα. Αυτή η συμπεριφορά χαρακτηρίζεται σαν *ηλεκτροδιαλυτική τάση*, είναι χαρακτηριστική του μετάλλου ή του κράματος και έχει σαν αποτέλεσμα τη διάβρωσή του. Αν στο διάλυμα περιέχονται και ιόντα του μετάλλου, δηλαδή υπάρχει διαλυμένο άλας του, είναι φανερό πως η ταχύτητα της διάβρωσης θα εξαρτάται από τον αριθμό των ιόντων (συγκέντρωση) που υπάρχουν στο διάλυμα. Αν αυτή η συγκέντρωση ξεπεράσει τη λεγόμενη χαρακτηριστική συγκέντρωση, τότε δεν είναι δυνατόν να φύγουν ιόντα από το μέταλλο. Κατά την ηλεκτροδιάλυση το μέταλλο χάνοντας ιόντα φορτίζεται αρνητικά και το γύρω του διάλυμα θετικά, δηλαδή δημιουργείται ένα ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο. Αυτή η διπλή στρώση ιόντων που σχηματίζεται λέγεται διπλοστοιβάδα Helmholtz, μπορεί να παρασταθεί με έναν πυκνωτή και συντελεί στο να κρατήσει το φαινόμενο της ηλεκτροδιάλυσης σε μικρή έκταση, επειδή εμποδίζει με τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις και την ωσμική πίεση τη συνέχιση της εκπομπής ιόντων από το μέταλλο, εκτός αν βρεθεί τρόπος να απομακρυνθούν τα ιόντα του μετάλλου από το διάλυμα και τα ηλεκτρόνια από το μέταλλο.

Λόγω της διαφορετικής φόρτισης του μετάλλου και του περιβάλλοντος του, δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού που λέγεται απόλυτο δυναμικό ηλεκτροδίου και το οποίο δεν μπορεί να μετρηθεί κατευθείαν. Μπορούμε όμως να το συνδυάσουμε με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, δηλαδή ηλεκτρόδιο του οποίου η διαφορά δυναμικού με το διάλυμα του θεωρείται γνωστή. Τα δυο ηλεκτρόδια δημιουργούν έτσι ένα γαλβανικό στοιχείο. Ένα γαλβανικό στοιχείο αποτελείται από:

- το δοχείο
- το λουτρό του γαλβανικού στοιχείου, δηλαδή, από ουσίες που ανήκουν στην κατηγορία των αγωγών δευτέρου είδους (δηλ. στους ιοντικούς αγωγούς) ή να μπορούν να ανταλλάξουν ιόντα.
- δύο ηλεκτρόδια, που ανήκουν στην κατηγορία των αγωγών πρώτου είδους (δηλ. στους ηλεκτρικούς αγωγούς) ή από ουσίες που μπορούν να ανταλλάσσουν ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόδια αυτά είναι βυθισμένα μέσα στο λουτρό και δεν πρέπει να γίνεται άμεση χημική δράση ανάμεσα σ' αυτά και στο λουτρό, στις συνθήκες λειτουργίας του γαλβανικού στοιχείου. Συνήθως τα ηλεκτρόδια αυτά διαλέγονται έτσι ώστε πρέπει να είναι από διαφορετικά μέταλλα, οπότε η προδιάθεση του ενός απ' αυτά να πάθει διάβρωση θα είναι διαφορετική απ' την προδιάθεση του άλλου.

Τα ηλεκτρόδια ενός γαλβανικού στοιχείου μπορεί να είναι:

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

Οι ηλεκτροχημικές δράσεις που πραγματοποιούνται στα γαλβανικά στοιχεία είναι οι ακόλουθες:

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

εκείνο που αποτελεί τον θετικό πόλο.

Αποδείχτηκε πειραματικά ότι, αν μια ουσία, που ανήκει στην κατηγορία των ηλεκτρονικών αγωγών ή που μπορεί να ανταλλάξει ηλεκτρόνια, βυθιστεί σε λουτρό ιοντικού αγωγού, η ουσία αυτή έχει προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά, σύμφωνα με τον 2^ο θερμοδυναμικό νόμο. Στα μέταλλα η ενεργειακή υποβάθμιση γίνεται και αν, μεταξύ των άλλων, οξειδωθούν. Οξείδωση στα μέταλλα είναι εκτός από την ένωση με το O₂ και η απομάκρυνση ηλεκτρονίων με σύγχρονη εκπομπή ιόντων του μετάλλου (διάλυση). Συνεπώς, κατά τη βύθιση μετάλλων σε ιοντικό αγωγό, αυτά εκπέμπουν ιόντα, ενώ τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια μένουν πάνω στο μέταλλο και το φορτίζουν αρνητικά. Έτσι, αρνητικός πόλος γαλβανικού στοιχείου με μεταλλικά ηλεκτρόδια θα είναι εκείνο το μέταλλο που εκπέμπει περισσότερα θετικά ιόντα, δηλαδή χάνει περισσότερα ηλεκτρόδια δηλαδή οξειδώνεται ευκολότερα.

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

Κατά τη θεωρία του Wagner ανάμεσα στο μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον δημιουργείται αυθόρμητα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με πόλους το μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Το μέταλλο ή κράμα αποτελεί τον αρνητικό πόλο (άνοδο), αφού σε αυτό γίνονται οξειδώσεις, και το διαβρωτικό περιβάλλον αποτελεί τον θετικό πόλο (κάθοδο) του γαλβανικού στοιχείου. Τα δυναμικά που δημιουργούνται ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον, αν μετρηθούν σε συνηθισμένη θερμοκρασία, χωρίς υγρασία και για μέταλλα που έχουν υποστεί ανόπτηση και ηλεκτρολυτική λείανση της επιφάνειάς τους (χωρίς αταξίες δομής) βρίσκεται ότι είναι μεταξύ 320 και 450 mV, ενώ για μέταλλα που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία (χωρίς ενεργά κέντρα δηλαδή) βρίσκεται μεταξύ 250 και 350 mV. Το δυναμικό διάβρωσης μεγαλώνει, από τοπικά γαλβανικά στοιχεία, που δημιουργούνται στην επιφάνεια των μετάλλων ή των κραμάτων : **α.** Από πρόσμιξη αγενέστερου μετάλλου **β.** Από πρόσμιξη ευγενέστερου ή παθητικότερου μετάλλου ή από μη μεταλλική πρόσμιξη. **γ.** Από γεωμετρικές αταξίες δομής. **δ.** Από ενδόκοκες αταξίες δομής. **ε.** Από διαφορικό αερισμό (εύκολη ή όχι, πρόσβαση του διαλυμένου οξυγόνου).

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

Το ολικό δυναμικό που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο ή κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον, λέγεται δυναμικό διάβρωσης.

Με βάση το κριτήριο της χημικής θερμοδυναμικής για την αυθόρμητη κατεύθυνση μιας φυσικής ή χημικής δράσης, η αρνητική τιμή του ολικού πρότυπου χημικού δυναμικού, αποδεικνύει ότι για όλα τα μέταλλα και τα κράματα υπάρχουν οι θερμοδυναμικά επιτρεπτές για την έναρξη της διάβρωσης σε συνηθισμένη θερμοκρασία, ή και κάτω από αυτή και χωρίς υγρασία. Η πραγματική θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης είναι υψηλότερη από τη θερμοδυναμικά επιτρεπτή λόγω των εμποδίων και των πεδήσεων, όπως η έλλειψη αντιστρεπτών ιοντικών αταξιών, με τις οποίες εξασφαλίζεται η συνέχιση της διάβρωσης. Η τιμή του κανονικού ($C=1$, $t=25^{\circ}\text{C}$) δυναμικού των μετάλλων και των κραμάτων καθορίζει την προδιάθεσή τους για διάβρωση. Τα δυναμικά του πίνακα της ηλεκτροδιακής σειράς των μετάλλων είναι και τα δυναμικά διάβρωσής τους. Επίσης όσο μεγαλύτερη θετική τιμή έχουν τα δυναμικά αυτά ή όσο μικρότερη αρνητική (μικρότερη κατά απόλυτη τιμή), τόσο μεγαλύτερη η διάβρωση. Σε περίπτωση που τα μέταλλα είναι εμβαπτισμένα σε διαφορετικής συγκέντρωσης διάλυμα τους, ή για θερμοκρασίες διαφορετικές από τους 25°C , τότε το δυναμικό διάβρωσης υπολογίζεται από το νόμο του Nernst :

$$E = E_0 - (RT/nF) \log (M^+)$$

όπου, E_0 : το κανονικό δυναμικό ενός ημιστοιχείου, που αποτελείται από το μέταλλο και κανονικό διάλυμα ιόντων του σε θερμοκρασία 25°C ,
 n : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοϊόν, F : σταθερά του Faraday ίση με 96500 Cb ,
 T : η θερμοκρασία, και απ' όπου βγαίνει το συγκριτικό συμπέρασμα για τη μεγαλύτερη προδιάθεση για διάβρωση ανάμεσα στα δύο μέταλλα. Για όλες τις άλλες περιπτώσεις διαβρωτικού περιβάλλοντος χρειάζεται οπωσδήποτε η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης, για τον καθορισμό της προδιάθεσης για διάβρωση των μετάλλων ή των κραμάτων, η οποία και πρέπει να συνδυάζεται και με την τιμή της έντασης του ρεύματος διάβρωσης.

1.5 Η ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η κινητική εξέταση της διάβρωσης, σε αντίθεση με τη θερμοδυναμική εξέταση που είναι μακροσκοπική και δεν εμβαθύνει στις ιδιοτυπίες κάθε δράσης, θα γίνει χωριστά όπως αυτές προκύπτουν:

- Από τον ορισμό της διάβρωσης και των διευκρινίσεων, που δόθηκαν γι' αυτόν δηλ.: αυθόρμητη – εκβιασμένη, ηλεκτροχημική – χημική – μηχανική φύση της διάβρωσης.
- Από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, δηλ. χωρίς – με υγρασία, χωρίς – με ρύπανση, ψηλές – χαμηλές θερμοκρασίες.
- Από το είδος των δράσεων, που πραγματοποιούνται, δηλ.: οξείδωση – σπανιότερα τοπική αναγωγή, σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης – διάλυση.
- Από το είδος της διάβρωσης, δηλ.: ομοιόμορφη, με βελονισμούς, με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση, σπηλαιώδης μηχανική.
- Από την κλίμακα: εργαστηριακή, προ-ημιβιομηχανική, ημιβιομηχανική.

Άρα, η κινητική εξέταση της διάβρωσης ανάγεται στη διευκρίνηση:

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

Ο Wagner πρώτος δέχτηκε πως ανάμεσα στο μέταλλο ή κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο με άνοδο το μέταλλο, κάθοδο το διαβρωτικό περιβάλλον και ρόλο ηλεκτρολύτη το προϊόν της διάβρωσης. Το δυναμικό του γαλβανικού αυτού στοιχείου (δυναμικό διάβρωσης) είναι αρκετό να οδηγήσει σε μια κίνηση τα ηλεκτρόνια του μετάλλου ή κράματος απ' τον αρνητικό στο θετικό πόλο, μέσα από το στρώμα του προϊόντος της διάβρωσης προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Η ταχύτητά τους είναι αρκετή ώστε η ηλεκτρική ενέργεια που προσφέρεται στο μέταλλο να οδηγεί έναν αριθμό ιόντων του σε άτακτες θέσεις

που μπορούν να κινηθούν, να διαχυθούν, να μεταναστεύσουν και σύμφωνα με όσα αναφέραμε για τα γαλβανικά στοιχεία τα θετικά ιόντα του μετάλλου προχωρούν προς το θετικό πόλο. Επομένως κατά τον Wagner η διάβρωση πραγματοποιείται με τη μορφή ενός εσωτερικά αυτοβραχυκυκλούμενου γαλβανικού στοιχείου.

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

$$y^2 = K \cdot t \quad (3.1)$$

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

Η σταθερά K ορίζεται ως ακολούθως:

$$K = \frac{2 \cdot E_{\delta} \cdot \mu_{+}^{\prime} \cdot \mu_{e}^{\prime} \cdot u \cdot V_M}{n_e \cdot F}$$

όπου E_{δ} το δυναμικό διάβρωσης, μ_{+}^{\prime} αριθμός μεταφοράς ιόντων του μετάλλου, μ_{e}^{\prime} αριθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων, u ολική ειδική αγωγιμότητα, V_M μοριακός όγκος του οξειδίου, n_e αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά γραμμοίον και $F = 96500 \text{ Cb}$ σταθερά.

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

Επομένως ο μηχανισμός αύξησης του πάχους του προϊόντος διάβρωσης με βραδύτερο στάδιο τη διάχυση σε στερεή κατάσταση των ιόντων του μετάλλου από την επιφάνεια του προς το διαβρωτικό περιβάλλον θα είναι ο εξής.

Στην αρχική φάση εξέλιξης του φαινομένου άτακτα ιόντα μετάλλου και ισοδύναμα ηλεκτρόνια διαχέονται προς τη διεπιφάνεια μετάλλου – διαβρωτικού περιβάλλοντος. Εκεί αποσπώνται τα ηλεκτρόνια συντελείται δηλαδή οξείδωση του μετάλλου. Στη διεπιφάνεια αρχίζει η αναγωγή του μοριακού οξυγόνου προς ιόν οξυγόνου. Τελικά τα απελευθερωμένα ιόντα του μετάλλου ενώνονται με τα ιόντα του οξυγόνου και σχηματίζουν το οξείδιο.

Στην επόμενη φάση η επιφάνεια του μετάλλου έχει ήδη καλυφθεί με οξείδιο. Τα ιόντα του μετάλλου και τα ηλεκτρόνια διαχέονται προς τη διεπιφάνεια μετάλλου – οξειδίου όπου γίνεται απόσπαση των ηλεκτρονίων. Η διάχυση άτακτων ιόντων του μετάλλου που γίνεται εν τω μεταξύ από το οξείδιο προς την διεπιφάνεια οξειδίου – διαβρωτικού περιβάλλοντος έχει απελευθερώσει ιόντα O_2 τα οποία ενώνονται με τα νέα ιόντα του μετάλλου. Παράλληλα μέσα στο οξείδιο συνεχίζεται η διάχυση άτακτων ιόντων μετάλλου και ηλεκτρονίων χωριστά πλέον προς τη διεπιφάνεια οξειδίου – διαβρωτικού περιβάλλοντος. Εκεί συνεχίζεται η δημιουργία νέου οξειδίου με την αναγωγή μορίων O_2 από τα ηλεκτρόνια που φθάνουν στη διεπιφάνεια και με τη συνένωση των ιόντων O_2 με τα διαχεόμενα ιόντα μετάλλου.

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

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

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

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

διάλυμα και για το λόγο αυτή η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγαλύτερη από ότι στην ελεύθερη διάχυση.

Αρα συμπεραίνουμε ότι η καθαρά χημική προσβολή επηρεάζεται από όλους τους παράγοντες που αναφέραμε ακόμη και από το ηλεκτρικό ρεύμα. Μάλιστα αν η διάχυση των ιόντων σε διάλυμα γίνει αυθόρμητα ή σκόπιμα με τη βοήθεια εξωτερικών παραγόντων τόσο γρήγορη ώστε η όδευση των ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση να γίνει το βραδύτερο στάδιο τότε η διάβρωση από καθαρά χημικής φύσης μετατρέπεται σε ηλεκτροχημικής φύσης. Ο μηχανισμός χημικής διάλυσης ισχύει: για την ομοιόμορφη χημική προσβολή και για την διάβρωση με βελονισμούς, όταν αυτή εξελίσσεται σε χημική. Λέγοντας χημική διάβρωση εννοούμε συνήθως τη μετατροπή ενός μετάλλου σε κάποιο οξειδίο ή και τη διάλυση του με την παρουσία νερού σύμφωνα με τη γενική αντίδραση οξειδοαναγωγής.

Για την ερμηνεία του μηχανισμού διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση υπάρχουν τέσσερις θεωρίες οι οποίες αναφέρονται στον τρόπο δημιουργίας του ενεργού δρόμου. Έχει παρατηρηθεί πως ο δρόμος αυτός είναι είτε περικρυσταλλικός είτε ενδοκρυσταλλικός και εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων ακόμα και για το ίδιο μέταλλο. Οι θεωρίες αυτές είναι οι παρακάτω:

- Μηχανιστικές θεωρίες:

Κατά την πρώτη θεωρία, ο ενεργός δρόμος προϋπάρχει από παραμένουσες εσωτερικές τάσεις και εκδηλώνεται, όταν παρουσιαστεί αυτή η σύνθετη συνθήκη διάβρωσης και μηχανικής καταπόνησης. Οι τάσεις αυτές παρέμειναν μετά απ'τη μεταλλουργική ή μηχανική κατεργασία των μετάλλων και των κραμάτων και εξαρτώνται και από την σύστασή τους. Η δεύτερη θεωρία δέχεται ότι ο ενεργός δρόμος δεν προϋπάρχει αλλά δημιουργείται απ'τη μηχανική καταπόνηση. Η τελευταία προξενεί τέτοιες δομικές αλλοιώσεις στα μέταλλα και στα 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.

- Ηλεκτροχημικές θεωρίες:

Η πρώτη θεωρία του Van Leuven δέχεται ότι τα συστατικά του διαβρωτικού περιβάλλοντος λόγω της καταπόνησης διαχέονται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του μετάλλου και οδηγούν σε χαλάρωση του δεσμού που συνδέει μεταξύ τους διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα. Η διάχυση αυτή ευνοείται σε περιοχές που έχουν δημιουργηθεί

δομικές αταξίες (χάλυβες π.χ.). Κατά τη δεύτερη (Θ. Σκουλικίδης) ο ενεργός δρόμος δημιουργείται κατά τη διάρκεια του σχηματισμού των εσοχών από βελονισμούς που κατά αυτούς άτακτα ιόντα του μετάλλου διαχέονται γρήγορα σε στερεή κατάσταση προς τον πυθμένα της εσοχής όπου βρίσκεται το διαβρωτικό περιβάλλον και προξενούν δομικές αταξίες στα άτακτα ιόντα. Αυτό οδηγεί σε ενεργειακή αναβάθμιση και λύση της συνοχής κατά μήκος του δρόμου διάχυσης.

Από τις πιο πάνω θεωρίες αρτιότερες είναι οι δυο ηλεκτροχημικές. Κάθε μια από αυτές ισχύει για μια ορισμένη κατηγορία μετάλλων και κραμάτων. Έτσι η ηλεκτροχημική θεωρία του Van Leuven ταιριάζει περισσότερο στην περίπτωση του χάλυβα των κραμάτων σιδήρου και των συγγενών μετάλλων και κραμάτων. Η δεύτερη θεωρία ταιριάζει περισσότερο στα κράματα αλουμινίου.

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

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

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

Παραπάνω επισημάνθηκε πως ο Wagner διαμόρφωσε την εξίσωση που δείχνει τη χρονική εξέλιξη της διάβρωσης, καθώς επίσης και την εξάρτηση από μια σταθερή K . Βρέθηκε δε ότι η σταθερά αυτή είναι ανάλογη του δυναμικού διάβρωσης, των αριθμών μεταφοράς ηλεκτρονίων και ιόντων μετάλλου, ανάλογη της ειδικής αγωγιμότητας και του μοριακού όγκου του προϊόντος διάβρωσης αλλά αντιστρόφως ανάλογη του n_e που είναι ανάλογο προς το σθένος του μετάλλου.

Ακόμη είπαμε πως η διάβρωση οδηγεί σε μια αύξηση του στρώματος οξειδίου (φιλμ) που αρχικά σχηματίστηκε στην καθαρή μεταλλική επιφάνεια, όταν αυτή

εκτεθεί στην ατμόσφαιρα. Τα μέταλλα που σχηματίζουν σταθερά οξειδία παρουσιάζουν δυο τύπους οξειδίων:

- Τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες (Na, K, Mg, κ.λ.π.) σχηματίζουν ένα πορώδες φιλμ οξειδίου.
- Άλλα μέταλλα όπως ο Fe, Cu και το Ni σχηματίζουν πιο πυκνά φιλμ.

Το πάχος η ταχύτητα αύξησης του στα οξειδία αυτά και η αγωγιμότητά τους (n ή p) καθορίζουν το βαθμό προστασίας που δίνει το οξείδιο στο μέταλλο. Το κατά πόσο το οξείδιο που σχηματίζεται είναι πυκνό ή πορώδες καθορίζεται από το λόγο του οξειδίου προς τον όγκο του μετάλλου που οξειδώθηκε. Ο λόγος αυτός είναι γνωστός σαν λόγος Pilling – Bedworth και δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{\text{ΟΓΚΟΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ}}{\text{ΟΓΚΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ}} = \frac{M \cdot d}{a \cdot m \cdot D}$$

όπου M= το μοριακό βάρος του οξειδίου, D= η πυκνότητα του οξειδίου αυτού, m= το ατομικό βάρος του μετάλλου, d= η πυκνότητα του μετάλλου και a= ο αριθμός ατόμων του μετάλλου στο μόριο του οξειδίου. Μέχρι σήμερα έχουν παρατηρηθεί οι εξής νόμοι χρονικής εξέλιξης της διάβρωσης: παραβολική, γραμμική, λογαριθμική, αντίστροφη λογαριθμική, κυβική και υπερβολική εξέλιξη

Αξίζει να σημειωθεί για μια ακόμη φορά πως στους νόμους αυτούς της χρονικής εξέλιξης της διάβρωσης δεν αλλάζει ο μηχανισμός της, που ήδη αναφέρθηκε.

1.6 ΤΑ ΕΙΔΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν, η διάβρωση χωρίζεται στις ακόλουθες κατηγορίες:

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

Ηλεκτροχημική διάβρωση

Είναι το είδος της διάβρωσης που συναντούμε πιο συχνά και έχει σα χαρακτηριστικό την παρουσία δυναμικού μεταξύ μετάλλου και περιβάλλοντος ή μεταξύ θέσεων πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου με διαφορετικό δυναμικό (τοπικά γαλβανικά στοιχεία). Η πρώτη (διαφορά δυναμικού) οφείλεται στην προδιάθεση του μετάλλου να υποβαθμιστεί ενεργειακά και η δεύτερη μπορεί να προέρχεται από αταξίες δομής, ανωμαλίες του κρυσταλλικού πλέγματος λόγω θερμικών μηχανικών κατεργασιών της επιφάνειας των υλικών ή παρουσία διαφόρων προσμίξεων στην επιφάνεια που δημιουργεί τοπικά γαλβανικά στοιχεία. Η κύρια πορεία της ηλεκτροχημικής διάβρωσης των μετάλλων συνίσταται στη μεταφορά ενός ιόντος του μετάλλου από το κρυσταλλικό πλέγμα προς την επιφάνεια, ενώ παράλληλα αυτό αφήνει ορισμένο αριθμό ηλεκτρονίων, που το συνοδεύουν (ηλεκτροουδετερότητα) στο κρυσταλλικό πλέγμα, μετατρέπόμενο σε θετικό ιόν. Παραπέρα, το ιόν αυτό μπορεί να διαλυθεί στο διαλυτικό μέσο, που περιβάλλει το μέταλλο ή να σχηματίσει ένα ιοντικό κρυσταλλικό πλέγμα π.χ. ως άλας ή 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.

Βασικό 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.

Χημική διάβρωση

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

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

- Κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις παράγεται 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 χημική απόδοση των ηλεκτροχημικών δράσεων είναι πολύ μεγαλύτερη.



Εικόνα: Χημική Διάβρωση

Μηχανική (φυσική) διάβρωση

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

Βιολογική διάβρωση

Στην περίπτωση των μετάλλων, η ύπαρξη άμεσης ή έμμεσης βιολογικής διάβρωσης, παίζει μικρότερο ρόλο απ' ό τι σε άλλα υλικά, όπως π.χ. ξύλο, πέτρα κ.λ.π. Πρόκειται για την επίδραση φυτικής και ζωικής προέλευσης μικροοργανισμών και θαλάσσιων οργανισμών, που ανήκουν στις κατηγορίες των βαλάνων, των πολυζώων, των σερπουλιδών, των ασκιδίων, των σπόγγων, των φυκών κ.λ.π. που προσκολλούνται σε ακίνητες ύφαλες κατασκευές. Ποικιλίες των μικροοργανισμών 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 αποθέσεων με τη μορφή σωρών ή εξογκωμάτων. Αυτοί προσβάλουν άμεσα τα μέταλλα με τις εκκρίσεις τους, κατά την ανταλλαγή της ύλης τους και έμμεσα με τη δημιουργία ανομοιογένειας στην επιφάνεια των μετάλλων.



Εικόνα : Βιολογική Διάβρωση

ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΟΡΦΗ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ

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

Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (General corrosion)

Είναι το πιο κοινό είδος διάβρωσης. Έτσι λέγεται η διάβρωση, όταν πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος δημιουργείται ένα ομοιόμορφο – περίπου ισόπαχο – στρώμα προϊόντος διάβρωσης, ή όταν πραγματοποιείται μια περίπου ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας (ολόκληρης ή στο μεγαλύτερο μέρος της εκτεθειμένης επιφάνειας), με κάποια χημική ή ηλεκτροχημική διαδικασία η οποία 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. Τα προϊόντα διάβρωσης παραμένουν συνήθως πάνω στην ομοιόμορφα διαβρωμένη επιφάνεια αλλά μπορούν να αφαιρεθούν κάτω από την επίδραση της ταχύτητας, με μηχανική δράση ή άλλους μηχανισμούς.

- 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' τη μη ενεργή επιφάνεια εξαλείφεται εξαιτίας των πολύ έντονων διαβρωτικών συνθηκών. Έτσι, η οξείδωση 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.

Η ομοιόμορφη διάβρωση εμφανίζεται συνήθως όταν το μέταλλο είναι σε επαφή με οξύ ή διάλυμα, αλλά, και σε ξηρή ατμόσφαιρα (οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες οπότε το προϊόν της διάβρωσης μπορεί να είναι είτε προστατευτικό είτε όχι. Από τεχνικής πλευράς αποτελεί το απλούστερο είδος διάβρωσης γιατί ο χρόνος ζωής των εγκαταστάσεων μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια με σχετικά απλές δοκιμές. Ο χάλυβας που έχει οξειδωθεί στην ατμόσφαιρα και η διάβρωση των κραμάτων χαλκού στο νερό της θάλασσας είναι κοινά παραδείγματα όπου εμφανίζεται συνήθως η ομοιόμορφη διάβρωση. Ο χάλυβας, όταν βυθιστεί στο νερό της θάλασσας μπορεί να διαβρωθεί ομοιόμορφα αλλά, κάτω από ορισμένες περιστάσεις, είναι πιθανό να υποστεί ανομοιόμορφη διάβρωση.



Εικόνα: Ομοιόμορφη διάβρωση μεταλλικής επιφάνειας σε ατμοσφαιρικές συνθήκες

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 dm^2 και ημέρα). Η απώλεια βάρους είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιημένη μέθοδος για τον προσδιορισμό του ποσοστού διάβρωσης των μετάλλων όταν έχουν υποστεί ομοιόμορφη διάβρωση. Σε αυτήν την μέθοδο, ένα δείγμα δοκιμής καθαρίζεται, ζυγίζεται, και μετριέται η επιφάνειά του. Έπειτα εκτίθεται για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο, καθαρίζεται από τα προϊόντα διάβρωσης και ξαναζυγίζεται. Το ποσό απώλειας μετάλλου όπως μετριέται από την απώλεια βάρους χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί η απώλεια στο πάχος του μετάλλου υποθέτοντας ότι η διάβρωση ήταν απολύτως ομοιόμορφη. Σε μερικές περιπτώσεις αυτό ελέγχεται περαιτέρω από τις μετρήσεις πάχους. Πρέπει να αναφερθεί ότι αυτά τα ποσοστά υπολογίζονται συνήθως από την απώλεια βάρους παρά την απώλεια πάχους και ισχύουν μόνο εάν η διάβρωση ήταν ομοιόμορφη.

Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting corrosion)

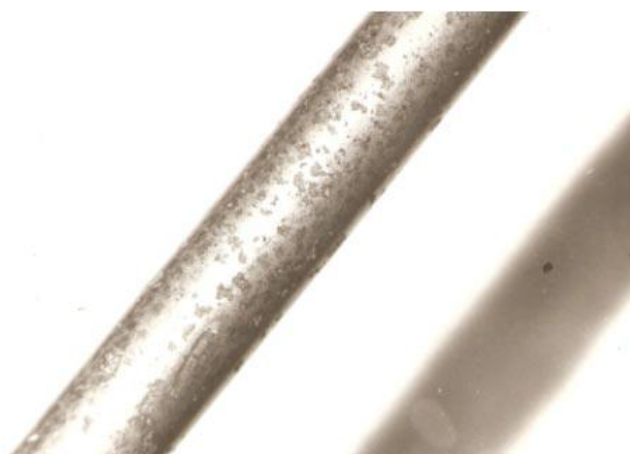
Έτσι λέγεται η διάβρωση όταν ο σχηματισμός των προϊόντων της γίνεται εκλεκτικά και τοπικά ή όταν εμφανίζεται τοπική εκλεκτική διάλυση της μεταλλικής επιφάνειας σε ορισμένα δομικά ή γεωμετρικά ενεργά κέντρα της ή με μορφή δημιουργίας κρατήρων, εσοχών ή σπηλαίων. Έστω κι αν η διάβρωση έχει σαν αρχικό στάδιο τον εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης, εξελίσσεται σε τοπική εκλεκτική διάλυση, δηλαδή τελικά σχηματίζονται εσοχές και κρατήρες. Η μορφή αυτή αποτελεί την πιο συνηθισμένη εμφάνιση της διάβρωσης, αφού εμφανίζεται και στα επιμέρους στάδια όλων σχεδόν των άλλων γενικών μορφών διάβρωσης. Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ένα από τα πιο καταστρεπτικά είδη γιατί προκαλεί καταστροφή των υλικών λόγω διάτρησης ακόμα και για πολύ μικρό εκατοστιαίο ποσοστό απώλειας βάρους της κατασκευής. Είναι συχνά δύσκολο να διακρίνουμε τους βελονισμούς είτε λόγω του μικρού τους μεγέθους είτε γιατί συχνά καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης. Είναι αρκετά επικίνδυνη στην πράξη γιατί δεν γίνεται έγκαιρα ορατή και οδηγεί σε καταστροφή των μεταλλικών κατασκευών σε μικρό χρονικό διάστημα (και με μικρή απώλεια βάρους).

Η διάβρωση 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. επιμεταλλώσεις, χρώματα, πολυμερή).

Το περιβάλλον που δημιουργεί κυρίως απώλειες από βελονισμούς είναι τα διαλύματα χλωριόντων. Τα περισσότερο ευπαθή μέταλλα σε αυτό το είδος της διάβρωσης, είναι αυτά που προστατεύονται με λεπτά στρώματα οξειδίων, όπως ο χαλκός, ο ανοξειδωτός χάλυβας, το αλουμίνιο, το τιτάνιο και το μαγνήσιο. Μπορεί όμως να εμφανιστεί και στο κοινό χάλυβα, το σίδηρο, το μόλυβδο και πολλά άλλα μέταλλα.



Εικόνα: Διάβρωση με βελονισμούς

Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση

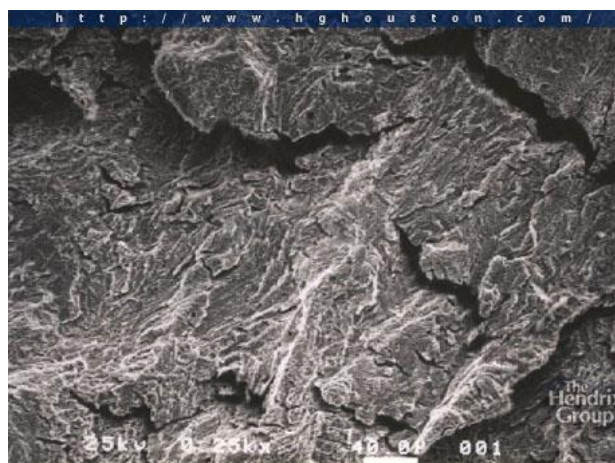
Είναι η συνδυασμένη δράση τοπικής διαβρωτικής προσβολής και εσωτερικών ή εξωτερικών εφελκυστικών τάσεων. Το αποτέλεσμα της είναι η δημιουργία λεπτών ρωγμών που προχωρούν στο εσωτερικό του μετάλλου κάθετα στη διεύθυνση της μηχανικής τάσης, ακολουθώντας περικρυσταλλικό ή ενδοκρυσταλλικό (ευθύ ή διακλαδιζόμενο) δρόμο. 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:

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

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.



Εικόνα: Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση

Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση

Το είδος αυτό είναι καθαρά μηχανικής φύσης. Οφείλεται στο σχηματισμό φυσαλίδων ατμού μέσα σε ρευστό που κινείται με μεγάλη ταχύτητα. Οι φυσαλίδες σπάνε κοντά στη μεταλλική επιφάνεια προκαλώντας κύματα πρόσκρουσης σε αυτήν υψηλής πίεσης. Πρόκειται για τη δημιουργία εσοχών, σπηλαίων, κρατήρων από τοπική εξάχνωση του υλικού εξαιτίας της υποπίεσης που δημιουργείται. Τέτοιες συνθήκες δημιουργούνται κατά τη γρήγορη ροή ρευστών σε σωλήνες ή κατά την περιστροφή πτερυγίων με μεγάλη ταχύτητα (έλικες αεροπλάνων, πλοίων, αντλιών).

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.

Επίσης, 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.



Εικόνα: Σπηλαιώδης Μηχανική Διάβρωση

Άλλα είδη διάβρωσης εκτός αυτών που προαναφέρθηκαν ακολουθούν παρακάτω.

Διάβρωση χαραγής

Μια σχισμή ή μια προφυλαγμένη περιοχή μεταλλικής επιφάνειας μπορεί να αποτελέσει συχνά αιτία έντονης εντοπισμένης διάβρωσης εξαιτίας εμφάνισης διαφορετικής συγκέντρωσης μέσα και έξω από αυτή. Οποιαδήποτε κατάσταση που δημιουργεί μια διαφορά στο περιβάλλον μεταξύ των περιοχών ενός μετάλλου μπορεί να προκαλέσει αυτό το είδος διάβρωσης. Ο βασικός μηχανισμός είναι ουσιαστικά ο ίδιος όπως στη γαλβανική διάβρωση αλλά στην περίπτωση της διάβρωσης σε σχισμές

η κατευθυντήρια δύναμη είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ των περιοχών του ίδιου του μετάλλου που εκτίθεται σε διαφορετικά περιβάλλοντα και όχι τη διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο διαφορετικών μετάλλων που εκτίθενται στο ίδιο περιβάλλον. Τα ποσοστά διάβρωσης επηρεάζονται από το λόγο επιφανειών ανόδων/καθόδων όπως γίνεται στη γαλβανική διάβρωση. Στη διάβρωση χαραγής, η αντίσταση του ηλεκτρολύτη στη ροή των ιόντων μπορεί επίσης να είναι ένας σημαντικός παράγοντας στον περιορισμό της διάβρωσης.



Εικόνα: Χαραγής Διάβρωση

Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση

Μεταξύ δύο σε επαφή ανόμοιων μετάλλων που βρίσκονται σε διαβρωτικό ή γενικά αγώγιμο περιβάλλον υφίσταται διαφορά δυναμικού που προκαλεί ροή ηλεκτρονίων στο σύστημα τους. Αυτό συνεπάγεται την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης του λιγότερο ανθεκτικού στη διάβρωση μετάλλου (άνοδος) και την ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης του περισσότερο ανθεκτικού (κάθοδος). Αυτή η μορφή διάβρωσης επιτίθεται συνήθως στις συνδέσεις των μετάλλων, ή τις περιοχές όπου ένα κατασκευαστικό μέταλλο διαδέχεται από άλλο. Για την έναρξη της γαλβανικής διάβρωσης θα πρέπει:

1. Τα μέταλλα πρέπει να είναι μακριά στη γαλβανική σειρά: Η γαλβανική ή ηλεκτροχημική σειρά ταξινομεί τα μέταλλα σύμφωνα με το δυναμικό τους, που μετριέται με το τυποποιημένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα, Standard Calomel Electrode (S.C.E.).
2. Τα μέταλλα πρέπει να είναι σε ηλεκτρική επαφή: Τα δύο διαφορετικά μέταλλα πρέπει να είναι σε ηλεκτρική επαφή το ένα με το άλλο, πράγμα που συμβαίνει αρκετά συχνά.
3. Η σύνδεση μετάλλων πρέπει να γεφυρωθεί από έναν ηλεκτρολύτη: Ένας

ηλεκτρολύτης είναι απλά ένα ηλεκτρικά αγώγιμο ρευστό. Σχεδόν οποιοδήποτε ρευστό εμπίπτει σε αυτήν την κατηγορία, με το αποσταγμένο νερό ως εξαίρεση. Ακόμη και το νερό της βροχής είναι πιθανό να γίνει αρκετά αγώγιμο κάτω από την επίδραση των κοινών περιβαλλοντικών μολυσματικών παραγόντων. Εάν η αγωγιμότητα του υγρού είναι υψηλή (ένα κοινό παράδειγμα είναι θαλασσινό νερό) η γαλβανική διάβρωση του λιγότερο ευγενούς μετάλλου θα είναι εξαπλωμένη σε μια μεγαλύτερη περιοχή ενώ στα υγρά χαμηλής αγωγιμότητας η διάβρωση θα εντοπιστεί στην περιοχή του λιγότερο ευγενούς μετάλλου κοντά στη σύνδεση.



Εικόνα: Γαλβανική Διάβρωση

Η θέση και η εξέλιξη της διμεταλλικής διάβρωσης επηρεάζεται από :

- τη φύση και τη διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος
- την αγωγιμότητα του περιβάλλοντος : σε μεγάλες επιφάνειες σε επαφή με διάλυμα υψηλής αγωγιμότητας π.χ. θάλασσα, η προσβολή μπορεί να επεκταθεί σε μεγάλη απόσταση από την επαφή και έτσι να γίνει λιγότερο επικίνδυνη, ενώ σε μαλακό νερό και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες η προσβολή παρουσιάζεται κοντά στις συνδέσεις και είναι πιο επικίνδυνη γιατί φθάνει μέχρι και δημιουργία αυλακώσεων μεγάλου βάθους.
- το λόγο ανοδικής προς καθοδική επιφάνεια, με δυσμενέστερη την περίπτωση μικρής ανόδου προς μεγάλη κάθοδο. Αν για παράδειγμα μια μικρή επιφάνεια ανόδου (το λιγότερο ευγενές μέταλλο, όπως το αλουμίνιο) που ενώνεται με μια μεγάλη επιφάνεια καθόδου (το ευγενέστερο μέταλλο, όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας) θα οδηγήσει σε μια υψηλή πυκνότητα ρεύματος στο αλουμίνιο, και ως εκ τούτου ένα υψηλό ποσοστό διάβρωσης. Αντιθέτως εάν η επιφάνεια της ανόδου είναι μεγάλη έναντι αυτής της καθόδου αυτό ελαττώνει τη διαβρωτική επίδραση, στις περισσότερες περιπτώσεις μέχρι το σημείο που κανένα πρόβλημα δεν εμφανίζεται.
- την υγρασία, που είναι καθοριστικός παράγοντας εμφάνισης και εξέλιξης της γαλβανικής διάβρωσης.

Περικρυσταλλική διάβρωση

Το είδος αυτό της διάβρωσης εμφανίζεται στα περατωτικά όρια των μεταλλικών κόκκων όπου σχηματίζονται τοπικά γαλβανικά στοιχεία είτε λόγω υψηλότερης κρυσταλλικής ενέργειας των σημείων αυτών είτε λόγω συγκέντρωσης εκεί ακαθαρσιών και στοιχείων κραματοποίησης. Για τον έλεγχο της εμφάνισης του συγκεκριμένου είδους διάβρωσης απαιτείται συχνά η μικροσκοπική εξέταση των δειγμάτων.

Ειδική περίπτωση περικρυσταλλικής διάβρωσης αποτελεί η διάβρωση στη περιοχή των συγκολλήσεων των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων. Αντιμετωπίζεται με θερμική κατεργασία έξω από τη ζώνη ευαισθητοποίησης, ελάττωση του περιεχόμενου άνθρακα κάτω από 0.03%, προσθήκη καρβιδίων Ta, Ti, Nb, κ.ά.

Εκλεκτική προσβολή

Εκλεκτική διάβρωση είναι η απομάκρυνση ενός μόνο στοιχείου από ετερογενές στερεό κράμα. Εμφανίζεται μόνο σε κράματα όπου δύο ή περισσότερα μέταλλα δημιουργούν στερεό διάλυμα. Κατά τη διαβρωτική διαδικασία διαλύεται μόνο το λιγότερο ευγενές μέταλλο ενώ το υπόλοιπο διατηρεί τη μεταλλική του μορφή αλλά με μεγάλη μείωση της μηχανικής του αντοχής. Η αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων εξαρτάται από τη σύνθεση τους και αυξάνει με τη συγκέντρωση του ευγενέστερου συστατικού.

Διάβρωση εκτριβής ή ρευστού

Πρόκειται για την αύξηση της ταχύτητας φθοράς ή προσβολής του μετάλλου λόγω της σχετικής κίνησης του υγρού διαβρωτικού μέσου και της μεταλλικής επιφάνειας. Η διάβρωση εκτριβής αντιμετωπίζεται με επιλογή κατάλληλων υλικών, εισαγωγή φίλτρων για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, πρόσδοση ομαλής εσωτερικής επιφάνειας των σωληνώσεων για εύκολη αποστράγγιση, αποφυγή διακοπτόμενης και τυρβώδους ροής, επικάλυψη με διαφόρων ειδών επιστρώματα και χρήση αναστολέων.

Διάβρωση από τριβή

Ως διάβρωση από τριβή ορίζεται η προσβολή που συμβαίνει στη διεπιφάνεια δύο σε επαφή επιφανειών, μία τουλάχιστον εκ των οποίων είναι μεταλλική, όταν υπό φορτίο υφίστανται ελαφριά σχετική ολίσθηση η μία προς την άλλη.

Διάβρωση κόπωσης

Είναι η συνδυασμένη δράση διαβρωτικής προσβολής και κυκλικών τάσεων δηλ. γρήγορα εναλλασσομένων εφελκυστικών και θλιπτικών τάσεων.

Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής.

Ρεύματα διαφυγής ονομάζονται τα συνεχή ρεύματα που ακολουθούν δρόμο διαφορετικό από τον προβλεπόμενο. Τα ρεύματα αυτά μπορεί να προέρχονται από σιδηρόδρομους, διατάξεις συγκολλήσεων, συστήματα γείωσης και καθοδικής προστασίας, κ.λ.π. Η διάβρωση εμφανίζεται στα σημεία εξόδου των ρευμάτων από τις κατασκευές. Αντιμετωπίζεται με κατάλληλη σύνδεση διατάξεων, ηλεκτρική μόνωση, επιφανειακά επιστρώματα, καθοδική προστασία, χρήση μη αγώγιμων ρευστών και θυσιαζόμενων ανόδων.

Βλάβη από υδρογόνο

Προκαλείται από τη ρόφιση υδρογόνου από το μέταλλο χωρίς να υπάρχει δράση διάβρωσης στην επιφάνεια.

Ατμοσφαιρική διάβρωση

Στην ατμοσφαιρική διάβρωση, ο ηλεκτρολύτης είναι υγρασία από την ομίχλη, τη δροσιά, το θαλασσινό νερό ή άλλες πηγές. Οι τρεις παράγοντες που έχουν την περισσότερη επιρροή στη διαβρωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας είναι:

- (1) το χρονικό διάστημα που οι επιφάνειες εκτίθενται στην υγρασία
- (2) το ποσοστό χλωριδίου από τη θάλασσα που φθάνει στην επιφάνεια
- (3) το ποσοστό των βιομηχανικών ρύπων (κυρίως οξέα) που φθάνουν στις επιφάνειες.



Εικόνα: Ατμοσφαιρική Διάβρωση

Σε όλα τα ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα υπάρχει άφθονο οξυγόνο, κατά συνέπεια η

διάβρωση των περισσότερων μετάλλων στα ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα δεν περιορίζεται από το ποσό παρόντος οξυγόνου και μπορεί να προχωρήσει γρήγορα υπό την παρουσία του ηλεκτρολύτη. Γενικά, οι λιγότερο διαβρωτικές ατμόσφαιρες βρίσκονται στις ξηρές περιοχές (ερήμους) και οι πιο διαβρωτικές περιοχές είναι οι βιομηχανικές ή περιοχές κοντά σε ναυπηγεία. Η διαβρωτικότητα των υγρών τροπικών τοποθεσιών οφείλεται στην μεγάλης διάρκειας υγρασία και τις υψηλές θερμοκρασίες. Εντούτοις, οι τοπικοί παράγοντες και τα χαρακτηριστικά του σχεδιασμού των κατασκευών έχουν συχνά τέτοια επιρροή στην εμφάνιση της διάβρωσης που υπερβαίνουν τους ατμοσφαιρικούς παράγοντες.

1.7 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΟΙ ΟΠΟΙΕΣ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

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

Θερμοκρασία: Η αύξηση της θερμοκρασίας γενικά αυξάνει την ταχύτητα 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.

Δι-ή τριεπιφάνειες: Από μακροσκοπικές παρατηρήσεις προέκυψε το συμπέρασμα πως η ύπαρξη τριεπιφάνειας οδηγεί σε έντονη, εντοπισμένη διάβρωση. Αυτό δε οφείλεται αφ' ενός μεν λόγω αύξησης της πυκνότητας ρεύματος του ηλεκτροστατικού πεδίου που δημιουργείται και αφ' ετέρου δε λόγω δημιουργίας γαλβανικού στοιχείου κατά την επαφή του μετάλλου με άλλο καθοδικότερο, που συνεπάγεται έντονη τοπική διάλυση του ανοδικότερου μετάλλου. Αυτό είναι γενικό φαινόμενο της διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων εμφανίζεται σε κάθε περίπτωση τριεπιφάνειας, π.χ. ίσαλος γραμμής πλοίων (χάλυβας – θαλασσινό νερό – αέρας), στη βάση μεταλλικών

στηλών για μεταφορά ηλεκτρικής ενέργειας (χάλυβας – έδαφος ή οπλισμένο σκυρόδεμα – αέρας), στα σημεία επαφής ελεύθερης επιφάνειας υγρών – μεταλλικών δοχείων – αέρα (π.χ. κονσέρβες) κ.λ.π.

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

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: Τα ηλεκτρικά ρεύματα 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). Θα πρέπει να σημειωθεί πως όχι μόνο το συνεχές αλλά και το εναλλασσόμενο ρεύμα είναι δυνατόν να προκαλέσει και να επιτυγχάνει ηλεκτροχημικές δράσεις, όταν είναι ορισμένων συχνοτήτων ή όταν η επιφάνεια των μετάλλων ή των κραμάτων καλύπτεται από οξειδία με ημιαγωγικές ιδιότητες, που μπορούν να δράσουν σαν ημιανορθωτές του εναλλασσόμενου ρεύματος. 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.

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

Ενδογενείς Παράγοντες

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

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

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

Ελαστικές και πλαστικές παραμορφώσεις: 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.

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

σε ψαθυρή θραύση τις μεταλλικές κατασκευές.

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

Όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω κάθε μέταλλο ή κράμα σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο έχει την τάση να διαβρωθεί ανεξάρτητα από το διαβρωτικό περιβάλλον που βρίσκεται. Το διαβρωτικό περιβάλλον παίζει ρόλο από την άποψη της ταχύτητας, της αλλαγής του μηχανισμού διάβρωσης και των αποτελεσμάτων της. Τα είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες:

Ατμοσφαιρικές συνθήκες: Η διαβρωτική δράση οφείλεται στο οξυγόνο και την υγρασία που περιέχει η ατμόσφαιρα, ενισχύεται δε με την παρουσία ρυπαινόντων αερίων (π.χ. οξειδία θείου και αζώτου, H_2S , CO_2 , O_3 κ.λ.π.) ή από άλλες προσμίξεις (όπως π.χ. σταγονίδια θαλασσινού νερού κ.α. αδρανή προσροφητικά ή μη σωματίδια). Ο ατμοσφαιρικός αέρας διακρίνεται ανάλογα με την σύσταση του σε βιομηχανικό, θαλάσσιο και αγροτικό. Η διαβρωτική του δράση κυρίως οφείλεται στην ύπαρξη σε αυτόν οξυγόνου και υγρασίας και ενισχύεται επίσης με την παρουσία ρυπαντικών αερίων και αμμωνίας (SO_2 , NO_x , H_2S , NH_3).

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. Το έδαφος είναι διαπερατό στο νερό και περιέχει μεγάλο αριθμό διαλυμένων σωμάτων. Επομένως η διαβρωτική δράση του εδάφους οφείλεται στην υγρασία, την οξύτητα, στα διαλυμένα άλατα, στους μικροοργανισμούς, στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του και είναι πιο έντονη στις συνθήκες όπου έχουμε τριεπιφάνειες (έδαφος -μέταλλο-υγρός αέρας). Ενισχύεται δε από τη ρύπανση.

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 που είτε παράγουν με το μεταβολισμό τους αποπαθητικοποιητικά ιόντα, είτε καταλύουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.. 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: Τα περισσότερα καυσαέρια και θερμά αέρια είναι πολύ έντονα διαβρωτικά και η έντονη αυτή διαβρωτική τάση τους οφείλεται κυρίως στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες, πιέσεις, ταχύτητες ροής και στα συστατικά που περιέχουν. 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 τις μεταλλικές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή, από την θερμοκρασία, την πίεση και την ταχύτητα ροής κ.λ.π.

Ακτινοβολίες: Αυτές επηρεάζουν, αφ'ενός μεν τη σύσταση, τη μικροδομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων και των ουσιών του αμεσότερου διαβρωτικού περιβάλλοντος, αφ'ετέρου δε το μηχανισμό των διαβρωτικών δράσεων, εξαιτίας της προσφοράς ενέργειας με ορισμένη και κατάλληλη για τη διάβρωση τάξη μεγέθους κβάντων. Οι πυρηνικές ιδιαίτερα ακτινοβολίες αποτελούν ένα ιδιαίτερα επικίνδυνο διαβρωτικό περιβάλλον. Στη φύση, ραδιενέργεια εκπέμπουν οι κοσμικές ακτινοβολίες και διάφορα ραδιενεργά στοιχεία, όπως το ουράνιο, U, το θόριο, Th, το ακτίνιο Ac και τα παράγωγά τους. Έτσι, αν ένα μέταλλο ή κράμα ακτινοβολείται, η διάβρωση του επιτείνεται λόγω της ανοδικοποίησης του εξαιτίας της δημιουργίας αταξιών δομής. Το περιβάλλον στο οποίο γίνεται χρήση ραδιενεργών ουσιών ή γίνονται πυρηνικές αντιδράσεις είναι έντονα διαβρωτικό. Και αυτό γίνεται επειδή οι ακτινοβολίες επηρεάζουν την χημική σύσταση, την δομή και τις ηλεκτρονικές

ιδιότητες των μετάλλων (δημιουργία ενεργών κέντρων και αταξιών δομής) και τον μηχανισμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (προσφορά ενέργειας ενεργοποίησης).



Εικόνα: Διάβρωση σωληνώσεως λόγω θαλασσινού περιβάλλοντος

1.8 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά γνωρίσματα του φαινομένου της διάβρωσης είναι η πολυπλοκότητα του και η συχνά μη προβλέψιμη φύση του, ο τοποχρονικός και τοποχημικός χαρακτήρας του, η ευαισθησία του στις διάφορες συνθήκες και στην εναλλαγή τους, η ποικιλία των μορφών του, που μαζί με την ποικιλία των μεθόδων προστασίας που υπάρχουν και με την ποικιλία των συνθηκών εφαρμογής τους καθιστούν κάθε περίπτωση διάβρωσης ιδιαίτερο πρόβλημα. Έτσι παλαιότερη πείρα από παραπλήσια ή και στην ίδια περίπτωση είναι απλώς υποβοηθητική. Δηλαδή για κάθε πρόβλημα χρειάζεται να εξαχθούν τα δεδομένα της διάβρωσης από το συνδυασμό των μακροσκοπικών παρατηρήσεων, των θερμοδυναμικών και των κινητικών δεδομένων.

Παρόλα αυτά, προκειμένου να προωθηθεί τόσο η θερμοδυναμική, όσο και η κινητική μελέτη του φαινομένου, αλλά και για να γίνουν πιο κατανοητά τα αποτελέσματα, οι αιτίες και οι μηχανισμοί του, στοιχεία και μακροσκοπικές παρατηρήσεις διάφορων περιπτώσεων διάβρωσης οδήγησαν σε συμπεράσματα που αφορούν τις συνθήκες που το επηρεάζουν, τα οποία έχουν ως εξής:

- 1.** Οι τριεπιφάνειες μεγαλώνουν την διάβρωση π.χ. ίσαλος γραμμή πλοίου(χάλυβας-θαλασσινό νερό-αέρας)
- 2.** Όσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος (π.χ. θαλασσινό νερό) τόσο μεγαλύτερη είναι και η διάβρωση.
- 3.** Η κάθε ανομοιογένεια της επιφάνειας ενός μετάλλου ή κράματος αυξάνει την διάβρωση.
- 4.** Η εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή και των ιδιοτήτων (θερμοκρασία, αγωγιμότητα, pH, σύσταση) του ίδιου του περιβάλλοντος μεγαλώνουν τη διάβρωση. Τέτοια μπορεί να είναι η εναλλασσόμενη πλήρωση δεξαμενών με διαφορετικά υγρά, εναλλασσόμενη διοχέτευση διαφορετικών υγρών μέσα από σωλήνες, εναλλασσόμενη χρησιμοποίηση μηχανημάτων σε διαφορετικό διαβρωτικό περιβάλλον (μηχανήματα εκσκαφής βυθού θάλασσας, εξωλέμβιες μηχανές κ.λ.π.) μεταβαλλόμενες κλιματολογικές συνθήκες κ.λ.π. Οι εναλλαγές αυτές προκαλούν εντονότερες διαβρώσεις, από την παραμονή των υλικών σε σταθερές συνθήκες, έστω και περισσότερες διαβρωτικές.
- 5.** Πλαστικές παραμορφώσεις ή πρόσθετες αταξίες δομής, που δημιουργήθηκαν με μηχανική ή θερμική κατεργασία, αυξάνουν τη διάβρωση.

6. Τα περιπατητικά ηλεκτρικά ρεύματα (δηλαδή τα ηλεκτρικά ρεύματα που κυκλοφορούν στο νερό, έξω από το υπάρχον κύκλωμα τους, λόγω διαφυγής) μεγαλώνουν τη διάβρωση, ιδιαίτερα στα σημεία που τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν τις μεταλλικές επιφάνειες π.χ. έντονη διάβρωση εξωτερικών ελασμάτων του πλοίου κατά την αποκατάσταση εσωτερικών ελασμάτων δεξαμενών με χρήση ηλεκτροσυγκόλλησης.

7. Διαπιστώνεται ότι οι μακροσκοπικές (ύπαρξη προεξοχών) ή μικροσκοπικές γεωμετρικές ανωμαλίες (γεωμετρικά ενεργά κέντρα) διαβρώνονται γρηγορότερα.

8. Η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου αποδεικνύεται αποφασιστικός παράγοντας στην εξέλιξη της διάβρωσης. Αύξηση της περιεκτικότητας σε ένα διάλυμα αυξάνει συνήθως τη διαβρωτικότητα του διαλύματος. Επομένως νερό γλυκό ή θαλασσινό, που δεν έχει απαερωθεί, μεγαλώνει περισσότερο τη διάβρωση.

9. Η διάβρωση μεγαλώνει με την αύξηση της θερμοκρασίας.

10. Όξινο διάλυμα μεγαλώνει τη διάβρωση. Αλκαλικό διάλυμα μικραίνει τη διάβρωση, μόνο αν συνυπάρχει υδρόλυση.

11. Παρατηρείται ότι 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.

12. Όταν τα προϊόντα της διάβρωσης παραμένουν στην επιφάνεια της διαβρωμένης επιφάνειας προκαλείται διόγκωση που οδηγεί σε ρήξη των γύρω τους υλικών, για παράδειγμα μέταλλα ή κράματα εγκιβωτισμένα μέσα σε υλικά (π.χ. σκυρόδεμα).

13. Τα ιόντα μετάλλων μπορούν να διαχυθούν μέσα από αγωγίμο ή μη αγωγίμο επίστρωμα προς το διαβρωτικό περιβάλλον με αποτέλεσμα σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης πάνω σε μεταλλικά ή μη καλυπτικά επιστρώματα του μετάλλου ή του κράματος, που παθαίνει διάβρωση, δηλαδή χωρίς άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον.

14. Εντέλει, ένας σπουδαίος παράγοντας που επηρεάζει τη διάβρωση είναι η ταχύτητα με την οποία διέρχεται το νερό κατά μήκος μιας μεταλλικής επιφάνειας. Μάλιστα, όσο μεγαλύτερη είναι αυτή, αυξάνεται η επιφάνεια επαφής με οξυγόνο και κατά συνέπεια το μέγεθος της διάβρωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

2.1 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ

Αρχικά θα εξετάσουμε τους τρόπους με τους οποίους μια κατασκευή μπορεί να έχει προστασία από τη διάβρωση κατά το στάδιο του σχεδιασμού της. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που υπεισέρχονται στη μελέτη σχεδιασμού μιας κατασκευής και που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τη αποτελεσματική πρόληψη από τη διάβρωση. Παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν και επιταχύνουν την διάβρωση και που θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας, είναι οι παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης, καθώς και το περιβάλλον που αυτή θα λειτουργήσει. Οι παράγοντες αυτοί θα πρέπει να αποφεύγονται όταν θέλουμε να προστατέψουμε από τη διάβρωση μία εγκατάσταση, η οποία αρχίζει τώρα να λειτουργεί ή πιθανόν να λειτουργεί ήδη και είτε προβλέπεται προστασία είτε και αν ακόμη δεν προβλέπεται.

Πρέπει να αποφεύγονται ή όσο υπάρχει η δυνατότητα να περιορίζονται:

1. Επαφή δύο διαφορετικών μετάλλων ή κραμάτων
Πρέπει να αποφεύγεται η επαφή δύο διαφορετικών μετάλλων ή κραμάτων. Αυτό επιτυγχάνεται με την παρεμβολή κατάλληλου μονωτικού του ηλεκτρισμού όπως το λάστιχο, το πλαστικό, βερνίκι. Σε περίπτωση σωλήνων από διαφορετικά μέταλλα , να παρεμβάλλεται φλάντζα.

2. Υψηλές θερμοκρασίες : Πρέπει να αποφεύγονται όσο είναι δυνατό λόγω επιτάχυνσης της διάβρωσης με αύξηση της θερμοκρασίας.

3. Γεωμετρικές μακροσκοπικές και μικροσκοπικές επιφανειακές ανωμαλίες, πλαστικές παραμορφώσεις, αταξίες δομής, εσωτερικοί μηχανισμοί τάσεων
Πρέπει να αποφεύγονται όσο είναι αυτό δυνατό τα αιχμηρά άκρα, σε μηχανήματα και εγκαταστάσεις, δηλαδή οι γεωμετρικές ανωμαλίες λόγω συγκέντρωσης ηλεκτρικών δυναμικών γραμμών. Γι' αυτό θα πρέπει, τα άκρα αυτά, όπως και κάθε περατωτικό άκρο, να καταλήγουν σε καμπύλες και όχι σε γωνίες. Επιβάλλεται ακόμη η αποφυγή δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων, ο περιορισμός ή η εξάλειψη μικροσκοπικών επιφανειακών ανωμαλιών, πλαστικών παραμορφώσεων, εσωτερικών μηχανικών τάσεων γενικά, κάθε είδους αταξιών δομής από μηχανικές ή θερμικές κατεργασίες και γι' αυτό θα πρέπει να γίνεται ανόπτηση και ηλεκτρολυτική λείανση.

Επίσης πρέπει να αποφεύγονται σχηματισμοί (λ.χ. χαραγές), που μπορεί να κατακρατούν υγρά ή υγρασία

4. Επιφανειακή ανομοιογένεια: Πρέπει να αποφεύγεται κάθε τοπική επιφανειακή ανομοιογένεια, που μπορεί ενδεχομένως να οφείλεται σε ορυκτέλαιο, σκόνη, κατακάθιση λάσπης ή ιζήματα κ.τ.λ.

5. Τριεπιφάνειες

Όπου υπάρχουν τριεπιφάνειες θα πρέπει να παρεμβάλλεται μονωτικό του ηλεκτρισμού (λάστιχο ή πλαστικό ή βερνίκι, ακόμη και κατάλληλα κατεργασμένο ξύλο).

6. Περιπατητικά ρεύματα

Πρέπει να αποφεύγονται όπως επίσης και οι διαφυγές ηλεκτρικών ρευμάτων και για την καταπολέμηση τους, τα μηχανήματα και οι εγκαταστάσεις, πρέπει να γειώνονται. Γείωση επίσης απαιτείται και σε σωλήνες, που σε αυτούς κυκλοφορούν ρευστά με μεγάλη ταχύτητα, και για ένα άλλο λόγο, τα ρευστά και οι σωλήνες φορτίζονται ηλεκτρικά (δυναμικό ροής) και εκτός από τον κίνδυνο αυξημένης διάβρωσης, υπάρχει κίνδυνος έκρηξης, αν τα ρευστά είναι εύφλεκτα (πετρέλαιο, βενζίνη κ.τ.λ.)

7. Ελαστικές παραμορφώσεις

Σε περίπτωση, που τμήμα μηχανής, κινείται περιστρέφεται κ.τ.λ. θα πρέπει, με κατάλληλο αξονισμό ή σχεδιασμό του, να ελαττωθούν όσο γίνεται, οι ελαστικές παραμορφώσεις.

8. Διόγκωση κατά τη διάβρωση

Ο τρόπος αντιμετώπισης της διόγκωσης (όπου αυτό δεν έχει ως συνέπεια την κακή συνάφεια του μετάλλου με το υλικό) είναι η παρεμβολή μεταξύ μετάλλου και υλικού, κάποιου υλικού που μπορεί να ρηγματωθεί, όπως είναι ο μόλυβδος ή το λάστιχο, που μπορεί να δεχτεί και να περιορίσει τις μηχανικές τάσεις από διόγκωση.

Όσον αφορά το διαβρωτικό περιβάλλον θα πρέπει να αποφεύγονται:

- η αγωγιμότητα και το pH (να είναι γύρω στο 7-8 όπου είναι δυνατόν): Μπορούμε να επέμβουμε κυρίως σε περιορισμένο διαβρωτικό περιβάλλον (τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον), όπως στην περίπτωση κλειστού κυκλώματος θέρμανσης ή ψύξης, τότε πρέπει να προτιμάται αποσταγμένο νερό, επειδή έχει μικρή αγωγιμότητα. Όπου δεν μπορούμε να μικρύνουμε την

αγωγιμότητα (χημικά μέσα), πρέπει αν αυτό δεν επηρεάζει την αριστοποίηση της δράσης να ρυθμιστεί το pH με ρυθμιστικά διαλύματα σε όρια, που δεν προκαλούν χημική προσβολή των παθητικών οξειδίων ή και του μετάλλου.

- η μεγάλη ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου: Επιβάλλεται η απαέρωση για την απομάκρυνση του οξυγόνου κυρίως σε περιβάλλοντα όπου μπορούμε να επέμβουμε, 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 το οξυγόνο δρα ανασταλτικά, όπως στην περίπτωση των χαλύβων και του τιτανίου, που τα παθητικοποιεί.
- η εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή και των ιδιοτήτων του: Πρέπει να αποφεύγεται:
 1. Η εναλλασσόμενη διοχέτευση, με τους ίδιους σωλήνες, διαφορετικών υγρών.
 2. Η εκκένωση κυκλώματος κυκλοφορίας υγρού, κατά την αναστολή λειτουργίας του, εκτός αν αυτό επιβάλλεται για λόγους επισκευής του ίδιου του κυκλώματος.
 3. Η εκκένωση λεβήτων και η παραμονή τους ακρησιμοποίητων για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Συχνά οι επεμβάσεις αυτές είναι αρκετές και δεν χρειάζεται εφαρμογή επιπρόσθετων μέτρων και μεθόδων προστασίας οι οποίες έχουν αρκετό κόστος τόσο κατά την εγκατάσταση όσο και για τη συντήρησή τους. Όμως, αν αποδειχτεί τεχνικοοικονομικά ότι θα πρέπει να εφαρμοστεί κάποια μέθοδος προστασίας της κατασκευής τότε θα πρέπει να εξετάσουμε ποιες μεθόδους προστασίας θα εφαρμόσουμε και πως.

2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

ΓΕΝΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Οι βασικές μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση που εφαρμόζονται σε όλα τα είδη διάβρωσης χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

A. Καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης (E_{δ}).

Έμμεσες μέθοδοι

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

Άμεσες μέθοδοι

- Μέθοδος θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων ή ανόδων,
- Καθοδική προστασία με θυσιαζόμενες ανόδους,
- Καθοδική προστασία με εξωτερική τάση,
- Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενες αταξίες,
- Καθοδική προστασία από ακίδες – διόδους (χρήση του ατμοσφαιρικού ηλεκτρισμού).

B. Καταπολέμηση του ρεύματος διάβρωσης (i_{δ}) ή αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης με:

- 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 σε φράγμα ανάμεσα στο μέταλλο και στο διαβρωτικό περιβάλλον όπως κεραμικές επικαλύψεις και εμαγιέ.

Ακόμη μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε και περισσότερες από μία μεθόδους 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 ή μόνιμη . Στη συνέχεια θα αναπτυχθούν οι μέθοδοι μόνιμης προστασίας από τη διάβρωση οι οποίες έχουν μεγαλύτερη πρακτική αξία για την προστασία των υλικών και κυρίως των μετάλλων ή των κραμάτων.

1. Άμεσες μέθοδοι καταπολέμησης του δυναμικού της διάβρωσης

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.

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. Θυσιάζεται δηλαδή για την προστασία της κατασκευής (θυσιαζόμενη προστασία). 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.

Καθοδική προστασία

Η καθοδική προστασία είναι ένας ηλεκτροχημικός τύπος ελέγχου της διάβρωσης. Το μέταλλο που διαβρώνεται διαλύεται ανοδικά. Άρα η διάβρωση μπορεί να μειωθεί αν το μέταλλο φορτιστεί αρνητικά. Έτσι ενώ πρώτα το μέταλλο ήταν άνοδος γαλβανικού στοιχείου (δηλ. αρνητικός οξειδωτικός πόλος) τώρα γίνεται κάθοδος ηλεκτρολυτικού κελιού (δηλ. αρνητικός αναγωγικός πόλος). Αυτό σημαίνει πως το υλικό εξακολουθεί να είναι αρνητικά φορτισμένο (όπως ήταν πριν να εφαρμόσουμε την προστασία), αλλά η δράση αντιστρέφεται. Έχει δηλαδή το υλικό την προδιάθεση να πάθει αναγωγή, ενώ αρχικά είχε την προδιάθεση να οξειδωθεί. Άρα η μέθοδος αυτή δεν ελαττώνει μόνο το δυναμικό διάβρωσης αλλά και το αντιστρέφει.

Οι διαφορές καθοδικής και ανοδικής προστασίας είναι:

- στην καθοδική προστασία το αντικείμενο που πρόκειται να προστατευτεί είναι κάθοδος ενώ στην ανοδική προστασία είναι άνοδος.
- Η ανοδική προστασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για την προστασία ενός περιορισμένου αριθμού μετάλλων και κραμάτων και σε κάποια περιορισμένα διαβρωτικά περιβάλλοντα ενώ η αρχή της καθοδικής προστασίας μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιαδήποτε μέταλλο ή κράμα.

Στην πράξη η καθοδική προστασία χρησιμοποιείται για την προστασία κυρίως

των χαλύβων που έχουν μικρή φυσική αντίσταση στη διάβρωση. Έτσι είναι δυνατή η χρήση τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα όπως θαλασσινό νερό, όξινα εδάφη κ.α. η δε εγκατάσταση μπορεί να προστατευθεί ικανοποιητικά και με μικρό κόστος.

Καθοδική προστασία 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. 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.

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 επιλευκωχρυσωμένο 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.

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. Είναι γνωστό πως αν ένα στερεό σώμα θερμανθεί πάνω από το 1/3 του απόλυτου κανονικού σημείου τήξης του τότε αποκτά (ανάλογα με το σχετικό μέγεθος των ακτίνων του) ιοντικές, θερμοκρασιακά αντιστρεπτές αταξίες (Frenkel ή αντί – Frenkel Schottky ή αντί-Schottky). Αν από την θερμοκρασία αυτή το σώμα ψυχθεί απότομα οι αταξίες παγώνουν στη συνηθισμένη θερμοκρασία και αποκτούν χαρακτήρα αταξιών δομής. Έτσι το στερεό αναβαθμίζεται ενεργειακά όπως συμβαίνει πάντοτε από την παρουσία οποιουδήποτε είδους αταξιών δομής. Αν με το σώμα αυτό περιβληθεί μεταλλικό ηλεκτρόδιο και βυθιστεί σε ένα διάλυμα μαζί με ένα άλλο ηλεκτρόδιο από το ίδιο μέταλλο που έχει περιβληθεί με το ίδιο υλικό χωρίς την πιο πάνω κατεργασία τότε σχηματίζεται ένα γαλβανικό στοιχείο ανάλογα με την ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στο στερεό και στο αναβαθμισμένο στερεό. Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκε αναβαθμισμένο οξείδιο του μαγνησίου και αποδείχτηκε ότι αν αυτό ανακατευθεί με κονία σκυροδέματος οδηγεί σε αναστροφή του δυναμικού διάβρωσης του οπλισμού του μέχρι -300mV. Η ουσία αυτή φορτίζει αρνητικά την κατασκευή (οι κόκκοι εφάπτονται με την εγκατάσταση), όπως στην περίπτωση της καθοδικής προστασίας με θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια ή με αντιδιαβρωτικά χρώματα που περιέχουν σκόνη μετάλλου. Κατά τη λειτουργία της μεθόδου ελαττώνονται αταξίες και η μεταβολή του χημικού δυναμικού μετατρέπεται σε ηλεκτρικό έργο. Έτσι το MgO έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα στην κατασκευή αντιδιαβρωτικών χρωμάτων για πλοία. Με τον ίδιο τρόπο δρα και η θηραϊκή γη.

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. Αποδείχτηκε πως ανάμεσα σε ένα αλεξικέραυνο ή μεταλλική ακίδα που συνδέεται με ένα μεταλλικό δοκίμιο και την ατμόσφαιρα ανταλλάσσεται ηλεκτρισμός που ανάλογα με την κατεύθυνση του (έξοδος ή είσοδος ηλεκτρονίων από την ακίδα) μεγαλώνει ή μικραίνει την ταχύτητα της διάβρωσης του

δοκιμίου αντίστοιχα. Το φαινόμενο εξαρτάται από τη σχετική φόρτιση γης – ατμόσφαιρας και είναι εποχιακό.

2. 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.

Επιφανειακές επεξεργασίες

Οι επιφανειακές επεξεργασίες της επιφάνειας των χαλύβων εκτός από τη βελτίωση των χαρακτηριστικών των τελευταίων έχουν σαν στόχο την αύξηση της αντοχής στη διάβρωση. Σαν τέτοιοι αναφέρονται:

- Εναζώτωση.

Κατά την εναζώτωση γίνεται διοχέτευση ατμών αμμωνίας, στην επιφάνεια θερμού χάλυβα. Οι ατμοί αυτοί διασπώνται σε άζωτο και υδρογόνο με την καταλυτική επίδραση του σιδήρου και σχηματίζεται ένα στρώμα νιτριλίων. Τα νιτρίλια δεν είναι αγωγίμα, αλλά το δυναμικό διάβρωσης τους είναι μικρότερο από αυτό του μετάλλου και επομένως το στρώμα των νιτριλίων, είναι αυτό που παθαίνει την διάβρωση. Με τον τρόπο αυτό έχουμε μερική προστασία του μετάλλου. Στην ίδια κατηγορία μεθόδων και για τους ίδιους λόγους ανήκουν και οι μέθοδοι ενανθράκωσης και φωσφάτωσης της μεταλλικής επιφάνειας.

- Ενανθράκωση
- Εναργιλίωση: κατά το φαινόμενο αυτό σχηματίζεται λεπτό στρώμα από Al_2O_3 που προστατεύει τον χάλυβα μέχρι τους $750^{\circ}C$. Τελευταία χρησιμοποιείται ένας αριθμός ουσιών (Al_2O_3 , SiO_2 κ.ά.) που με την βοήθεια θερμικών ακτινών Laser επικαλύπτουν τα μέταλλα. Επίσης με ιόντα και άτομα ευγενέστερων ή παθητικότερων μετάλλων με τη μορφή πλάσματος δημιουργείται επιφανειακή κραματοποίηση.
- Φωσφορυλίωση κ.α.

Όλες οι πιο πάνω μέθοδοι εφόσον έχουν εφαρμοστεί σωστά και έχουν δώσει ένα ομοιόμορφο στρώμα εμποτισμένης στοιβάδας προστατεύουν ικανοποιητικά το χάλυβα. Αν όμως υπάρξουν περιοχές ακάλυπτες τότε δημιουργούνται τοπικά γαλβανικά στοιχεία με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της διάβρωσης με ειδικές μορφές

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

Ανοδική προστασία

Η ανοδική προστασία χρησιμοποιείται σε ειδικές περιπτώσεις όταν υπάρχει στο μέταλλο η τάση να δημιουργήσει προστατευτικό οξείδιο κάτω από ανοδικές συνθήκες. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή η εγκατάσταση που θέλουμε να προστατευθεί συνδέεται με τον θετικό πόλο πηγής συνεχούς ρεύματος με την βοήθεια ηλεκτροδίου αναφοράς, βοηθητικού ηλεκτροδίου και με την βοήθεια δυναμοστάτη. Η τιμή της τάσης που επιβάλλεται είναι τέτοια ώστε να δημιουργείται πάνω στην επιφάνεια της εγκατάστασης αμέσως οξείδιο του μετάλλου αν το οξείδιο αυτό με κάποιον τρόπο καταστραφεί και εμφανιστεί το γυμνό μέταλλο. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον ενώ παράλληλα έχει χαμηλές απαιτήσεις σε ρεύμα. Εφαρμόζεται όμως μόνο σε μέταλλα που παθαίνουν παθητικοποίηση π.χ. Fe, Cr, Ti, Ni και τα κράματά τους. Εφόσον οι συνθήκες λειτουργίας δεν επιτρέπουν τη δημιουργία του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης σε τιμές που να οδηγούν το υλικό σε παθητικοποίηση, τότε με την εφαρμογή της ανοδικής προστασίας έρχεται το δυναμικό στην περιοχή που γίνεται παθητικοποίηση και έτσι ελαττώνεται η ταχύτητα διάβρωσης. Η ανοδική προστασία μπορεί να εφαρμοστεί μόνο για αγώγιμο διαβρωτικό περιβάλλον, δηλαδή για χημική ιδιαίτερα όξινη διάβρωση και για κράματα όπως ειδικών χαλύβων, Ni, Pb, Ti σε συγκεκριμένα όμως περιβάλλοντα. Η ανοδική προστασία είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με τρεις τρόπους:

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

Η μέθοδος αυτή είναι η πιο επικίνδυνη από όλες τις μεθόδους προστασίας, γιατί αν τα όρια της τάσης που έχουν καθοριστεί, ξεφύγουν από τον έλεγχο του δυναμοστάτη, πραγματοποιείται εξαιρετικά μεγάλη επιτάχυνση της διάβρωσης, από ανοδική

διάλυση του οξειδίου και του ίδιου του μετάλλου ή του κράματος.

Κάλυψη των χαλύβων με Fe_3O_4 και των κραμάτων αλουμινίου με $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$

Πρόκειται για μια ειδική μέθοδο ειδικής έμμεσης καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης που αναφέρεται στη δημιουργία οξυγονούχων στρωμάτων στην επιφάνεια ορισμένων μετάλλων και κραμάτων. Μεγάλη εφαρμογή έχει η δημιουργία επιτεταρτοξειδίου του σιδήρου Fe_3O_4 , στην επιφάνεια των χαλύβων και υδρίτη του τριοξειδίου του αργιλίου $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, στην επιφάνεια των κραμάτων αργιλίου.

Είναι γνωστό βέβαια ότι τα προαναφερθέντα οξείδια, παράγονται κατά την αυθόρμητη διάβρωση των αντίστοιχων κραμάτων, με τη διαφορά ότι κατά την αυθόρμητη αυτή παραγωγή των οξειδίων, οι συνθήκες είναι τυχαίες, πράγμα που οδηγεί στην παραγωγή οξειδίων με εσωτερικές μηχανικές τάσεις και με ενεργά κέντρα. Αν όμως τα οξείδια αυτά δημιουργηθούν με ανοδική οξείδωση, τότε μπορεί οι ιδιότητες τους να ικανοποιούν τους όρους που απαιτούνται για ένα επίστρωμα σε ότι αφορά την πρόσφυση, την καλή μηχανική αντοχή, την σκληρότητα και την έλλειψη πόρων και η διάβρωση είναι ομοιόμορφη.

Επιμεταλλώσεις

Ως επιμετάλλωση χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε μέθοδος επικάλυψης ή επιφανειακής επεξεργασίας η οποία αποβλέπει στην απόθεση ενός στρώματος μετάλλου ή κράματος στην επιφάνεια κάποιου, άλλου μετάλλου που θέλουμε να προστατευθεί. Οι επιμεταλλώσεις είναι από τις πιο παλιές μεθόδους προστασίας κατά της διάβρωσης. Με τις μεθόδους αυτές αποθέτουμε στο μέταλλο, που θέλουμε να προστατέψουμε άλλο μέταλλο που παθαίνει λιγότερη διάβρωση ή είναι πλαστικοποιημένο εξαιτίας του είδους των οξειδίων που δημιουργούνται. Έτσι έχουμε μια έμμεση ελάττωση του δυναμικού του βασικού μετάλλου η οποία έχει εμποδίσει την άμεση επαφή του διαβρωτικού περιβάλλοντος με το μέταλλο. Η επιμετάλλωση μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους όπως:

- Βύθιση σε λιωμένο μέταλλο,
- ψεκασμό με λιωμένο μέταλλο,
- διάχυση εν θερμώ,
- ηλεκτρολυτική απόθεση από διάλυμα ή λιωμένο άλας,

- μέθοδοι κονιομεταλλουργίας (π.χ. τήξη του στρώματος σκόνης μετάλλου που έχει αποθεθεί) κ.λ.π.

Η διαδικασία επιμετάλλωσης επιδρά στις ιδιότητες του στρώματος (π.χ. ο ψεκασμός δημιουργεί πόρους ενώ κατά την ηλεκτρόλυση έχουμε εναπόθεση και άλλων ιχνοστοιχείων κ.λ.π.). Επομένως πρέπει να γνωρίζουμε την υφή του στρώματος που εναποτίθεται με κάποια από τις πιο πάνω μεθόδους ώστε να προστατέψουμε καλύτερα το μέταλλο. Τα πιο σημαντικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την αντιδιαβρωτικά προστασία του χάλυβα είναι τα εξής: Zn, Cd, Al, Ni, Cu, Pb, και Sn, καθώς επίσης και μερικά κράματα (όπως π.χ. Zn – Fe ή Zn – Sn) ή συνδυασμοί αυτών.

Καταπολέμηση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης με αντιδιαβρωτικά χρώματα ή άλλες επικαλυπτικές ουσίες

Εδώ η βασική ιδιότητα των ουσιών ή των χρωμάτων που χρησιμοποιούνται είναι η αυξημένη ηλεκτρική αντίσταση που παρουσιάζουν, με αποτέλεσμα, με την παρουσία τους στην επιφάνεια της κατασκευής, να έχουμε μείωση άμεσα, του ρεύματος διάβρωσης άρα και έμμεση, (σύμφωνα με τον νόμο του Ohm), ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης. Πρόκειται δηλαδή για ουσίες που έχουν, μονωτικές ηλεκτρικές ιδιότητες. Βασικός παράγοντας της λειτουργίας μιας τέτοιας ουσίας είναι το πόσο καλά έχει προσφύθει στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος, και επιπλέον οι καλές μηχανικές ιδιότητες της, πχ. αντοχή σε κρούση. Έτσι η επιφάνεια του μετάλλου πρέπει να έχει τέτοια τραχύτητα έτσι ώστε να επιτευχθεί η σωστή πρόσφυση της ουσίας. Η συνήθης προετοιμασία της επιφάνειας του μετάλλου είναι η ψηγματοβολή που ταυτόχρονα παρέχει και καθαρισμό της επιφάνειας. 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 οξειδία 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). Οι βασικές κατηγορίες των ουσιών είναι:

- α.** τα αντιδιαβρωτικά χρώματα
- β.** άλλες καλυπτικές ουσίες

Ο διαχωρισμός αυτός εξαρτάται από τη φύση των ουσιών αλλά βασικά από τον τρόπο με τον οποίο αυτές τοποθετούνται στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος. Έτσι στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ουσίες που μπορούν να τοποθετηθούν με επίχριση ή ψεκασμό, δηλαδή ουσίες υγρές, που στερεοποιούνται με πολυμερισμό ή διαλυτές σε διαλυτά μέσα. Οι τελευταίες δεν τοποθετούνται σε πολλαπλά στρώματα. Ενώ στη δεύτερη περίπτωση υπάγονται ουσίες που μπορούν να τοποθετηθούν μόνο ή και με συνέλαση ή με δημιουργία κενού. Πάντως ορισμένες ουσίες ανήκουν και στις δύο κατηγορίες. Ένα άλλο πλεονέκτημα αυτών των ουσιών είναι και η προστασία της επιφάνειας από προσβολή της, καθώς δρουν μονωτικά, δεν επιτρέπουν δηλαδή την επαφή της επιφάνειας του μετάλλου ή του κράματος με το διαβρωτικό περιβάλλον. Τέτοιες ουσίες (αντιδιαβρωτικά χρώματα και άλλες καλυπτικές ουσίες) είναι: **α.** Οργανικές ουσίες 1. Ελαστομερή -Φυσικό και συνθετικό

λάστιχο κ.α. 2. Θερμοπλαστικά -Άσφαλτος και πίσσα κ.α. 3. Θερμοσκληρυνόμενα-Εποξυδικές ρητίνες κ.α. β. Ανόργανες ουσίες Pb_3O_4 (μίνιο) κ.α.

Σύνθετες μέθοδοι

Αναφέρονται σε συνδυασμό των παραπάνω μεθόδων προστασίας. 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.

2.3 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΜΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ

Υπολογίζεται ότι με οργανικές επικαλύψεις επικαλύπτεται περίπου το 85% των μεταλλικών κατασκευών που εκτίθενται σε διάφορα διαβρωτικά μέσα και ότι το κόστος τους αντιστοιχεί στο μισό περίπου των εξόδων που γίνονται για τα μέτρα κατά της διάβρωσης. Η απόδοση της αντιδιαβρωτικής τους προστασίας εξαρτάται από το συνολικό σύστημα: το μεταλλικό υπόστρωμα, την προκατεργασία της επιφάνειας, το σύστημα επικάλυψης, τις μεθόδους εφαρμογής, τη διαδικασία γήρανσης και τη φύση του περιβάλλοντος. Έτσι, το μέταλλο απομονώνεται από το διαβρωτικό περιβάλλον και το φαινόμενο της διάβρωσης ή παρεμποδίζεται ή αναστέλλεται πλήρως.

Η προστασία με μη μεταλλικά επιστρώματα, επιτυγχάνεται καταπολεμώντας την ένταση του ρεύματος διάβρωσης και άρα και την ταχύτητα διάβρωσης. Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα έχουν αυξημένη ηλεκτρική αντίσταση, κυρίως επειδή είναι μονωτές του ηλεκτρικού ρεύματος. Έτσι η εφαρμογή τους στην επιφάνεια της κατασκευής, εκτός από το να την προστατεύει από την άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον, την μονώνει ηλεκτρικά ή θερμικά και προκαλεί την μείωση της έντασης του δυναμικού διάβρωσης.

Βασικός παράγοντας της λειτουργίας των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων και γενικά τέτοιων ουσιών, είναι το πόσο καλά έχουν προσφουθεί στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος. Έτσι η επιφάνεια του μετάλλου πρέπει να έχει τέτοια τραχύτητα έτσι ώστε να επιτευχθεί η σωστή πρόσφυση της ουσίας. Η συνήθης προετοιμασία της επιφάνειας του μετάλλου είναι η ψηγματοβολή που ταυτόχρονα παρέχει και καθαρισμό της επιφάνειας.

Είδη οργανικών επιστρωμάτων

Τα οργανικά επιστρώματα διακρίνονται σε:

χρώματα: Η κατηγορία αυτή εξετάζεται αναλυτικά σε ακόλουθη παράγραφο.

βερνίκια: Είναι μίγματα ενός ελαίου που ξηραίνεται με οξείδωση, διαλυμένων ρητινών και ενός πτητικού αραιωτικού.

λάκες: Αποτελούνται κυρίως από φυσικές ή συνθετικές ρητίνες σε ένα πτητικό οργανικό διαλύτη, αλλά υπάρχουν λάκες με συνδεδετικά διαλυτά σε νερό και άλλες που περιέχουν και πιγμέντα.

ΣΥΣΤΑΣΗ

Τα οργανικά επιστρώματα είναι συνήθως μίγματα τεσσάρων συστατικών: του συνδεδετικού, του πιγμέντου, του διαλύτη και των προσθέτων.

Συνδεδετικό μέσο

Το συνδεδετικό είναι το πιο σημαντικό από τα συστατικά των χρώματος αφού εξασφαλίζει την προσκόλληση και συνοχή μέσα στο στρώμα αυτού. Η φύση του καθορίζει το τύπο και τις ιδιότητες του χρώματος (διαλυτότητα, διαπερατότητα, μηχανικές ιδιότητες, ρεολογική συμπεριφορά).

Σαν συνδεδετικά χρωμάτων, τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά είναι συνθετικά πολυμερή (αλκυδικές, βινυλικές, εποξειδικές ή αμινορητίνες, εποξειδικές ρητίνες με πίσσα (cole tar epoxy), πολυεστέρες, πολυουρεθάνες παράγωγα του φυσικού καουτσούκ ή τεχνητού καουτσούκ) σαν αιώρημα σε νερό (χρώματα υδατικής διασποράς ή πλαστικά χρώματα) ή σε φυσικά έλαια (π.χ. λινέλαιο) ή σε οργανικά μέσα όπως εστέρες, κετόνες και αρωματικοί υδρογονάνθρακες (μη υδατικά χρώματα).

Μετά την εφαρμογή, το διαλυμένο έλαιο οξειδώνεται και πολυμερίζεται σε στερεά διαδικασία που μπορεί να επιταχυνθεί από μικρές ποσότητες καταλύτη. 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:

1) **Φυσική ξήρανση:** Η ανάπτυξη του φιλμ με φυσική ξήρανση οφείλεται στην εξάτμιση των διαλυτών που υπάρχουν στο υγρό επίστρωμα αμέσως μετά την εφαρμογή αυτού.

2) **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.

3) **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.

Διαλύτες

Ο διαλύτης χρησιμοποιείται όταν το συνδετικό είναι στερεά ουσία σε συνηθισμένη θερμοκρασία και επιτρέπει την εφαρμογή του στρώματος σε υγρή κατάσταση καθώς οδηγεί σε μείωση του ιξώδους. Το διαλυτικό (η φύση και το ποσό του) επηρεάζει τη συνολική συγκέντρωση των διαφόρων ουσιών του χρώματος και επομένως, την ταχύτητα πήξης του, ιδιαίτερα δε την ανακλαστικότητα του τελικού επιστρώματος μετά την πήξη του. 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.

Τυπικά διαλυτικά είναι υδρογονάνθρακες (όπως βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλένιο), κετόνες, αλκοόλες, εστέρες κ.α. Για περιβαλλοντικούς λόγους αναπτύσσονται νέα επιστρώματα με λιγότερους οργανικούς διαλύτες, όπως τα υδατικά χρώματα.

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. Είναι, επίσης, δυνατά τα αραιωτικά 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.

Πιγμέντα

Τα πιγμέντα χρησιμοποιούνται για τη δομική ενίσχυση του επιστρώματος, για να προσδώσουν χρώμα και γυαλάδα, για την προστασία του μετάλλου, για ενίσχυση της

αδιαπερατότητας και για να διατηρήσουν την στιλπνότητα. Τα πιγμέντα που προστίθενται για τις πρώτες στρώσεις έχουν κυρίως μια δράση αναστολέα καθώς απορροφούν ή αντανακλούν την υπεριώδη ακτινοβολία και τη μετατρέπουν σε έναν παράγοντα αβλαβή. Είναι ξηρές σκόνες αδιάλυτες στο χρώμα και διασπείρονται σ' αυτό με μια τεχνική αλέσματος. Η φύση τους κυμαίνεται από φυσικά μεταλλεύματα μέχρι συνθετικές οργανικές ενώσεις. Ευρύτατα χρησιμοποιούμενα πιγμέντα είναι τα οξειδία του σιδήρου, το διοξείδιο του τιτανίου, ο άνθρακας κ.α. Τα πιγμέντα πρέπει να είναι συμβατά με το συνδετικό υλικό και φυσικά να μην αλλοιώνονται εξαιτίας του περιβάλλοντος στο οποίο εφαρμόζονται. Τα υδατοδιαλυτά άλατα ενισχύουν τη διαβρωτική δράση και γι' αυτό πρέπει να χρησιμοποιούνται πιγμέντα μικρής περιεκτικότητας σε άλατα στο αστάρι (primer), για εφαρμογή σε χάλυβες. Η επιλογή ενός πιγμέντου γίνεται με βάση των ιδιοτήτων του: Χρώμα : το χρώμα θα πρέπει να είναι ανθεκτικό σε διαφορετικά περιβάλλοντα, να μην ξεθωριάζει /σκουραίνει.

Αδιαφάνεια : το πιγμέντο πρέπει να εμποδίζει το φως να φτάνει στο υπόστρωμα. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με το να το διασκορπίζει, είτε με το να το αντανακλά (λευκά πιγμέντα) ή να το απορροφά (χρωματιστά πιγμέντα).

Διάρκεια/αντοχή : απορρόφηση ή ανάκλαση της υπεριώδους ακτινοβολίας για την προστασία του πολυμερούς συστήματος ,αντοχή του χρώματος μετά από βύθιση σε νερό (περιορισμός διέλευσης μορίων νερού ή ιόντων προς το υπόστρωμα), αντοχή στη φωτιά (διαστολή του φιλμ κατά την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες), βιοκτόνες ιδιότητες (μυκητοκτόνα πιγμέντα), αντιδιαβρωτικές ιδιότητες..

Μηχανικές ιδιότητες : σκληρότητα ,ανθεκτικότητα σε απόξεση, κρούση, λυγισμό κτλ.

Χημική αντοχή και δραστηριότητα : τα χρώματα θα πρέπει να αντιστέκονται στην υποβάθμιση των ιδιοτήτων του διαλύτη, στα έλαια, οξέα, λίπη, αλκάλια και άλλα χημικά.

Έκχυση : η ιδιότητα του πιγμέντου να διαλύεται σε περισσότερους από έναν διαλύτες.

Ρεολογικές ιδιότητες : μετά από μεγάλης διάρκειας αποθήκευση, τα συστατικά του χρώματος δεν πρέπει να κατακάθονται στον πυθμένα του δοχείου αποθήκευσης και επιπλέον να είναι δυνατή η εφαρμογή του σε παχιές στρώσεις χωρίς το χρώμα να στάζει.

Θερμική σταθερότητα : να μην αλλάζει δηλαδή η φυσική κατάσταση του πιγμέντου όταν βρίσκεται σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Είδη πιγμέντων

Φυσικά-συνθετικά πιγμένα : πολλά ανόργανα πιγμένα παράγονται από ιζηματογενή πετρώματα και υφίστανται κατάλληλη προεργασία. Συχνά υπάρχουν συνθετικά ισοδύναμα πιγμένα, φαινομενικά τα ίδια αλλά συχνά με διαφορετικές ιδιότητες. Η κύρια οικογένεια φυσικών πιγμένων είναι τα οξειδία του σιδήρου (ώχρα, όμβρα, σιέννα και κόκκινα, κίτρινα και μαύρα οξειδία του σιδήρου).

Τα δύο πιο συνηθισμένα ανόργανα πιγμένα είναι το διοξείδιο του τιτανίου (το πιο σύνηθες λευκό πιγμένο, άριστης καλυπτικότητας και σταθερότητας σε υπεριώδη ακτινοβολία) και το οξείδιο του σιδήρου (το πιο σύνηθες κόκκινο πιγμένο που χρησιμοποιείται στα ανώτερα και κατώτερα επιστρώματα) .

Οργανικά-ανόργανα πιγμένα : τα ανόργανα πιγμένα αποτελούνται από ξεχωριστά σωματίδια, συνήθως κρυσταλλικά, που βρίσκονται σε διασπορά μέσα στο χρώμα, συνήθως με τη βοήθεια προσθέτων που βελτιώνουν τη συμβατότητά τους με τα διάφορα είδη ρητινών.

Τα οργανικά πιγμένα είναι συνήθως πολύπλοκα οργανικά μόρια, κάποια από τα οποία είναι μερικώς διαλυτά σε συγκεκριμένες ρητίνες και διαλύτες. Το βασικό τους χαρακτηριστικό είναι η ποικιλία χρωμάτων που μπορούν να δώσουν αλλά και η ευαισθησία τους.

Ακολουθεί ταξινόμηση των διαφόρων τύπων πιγμένων ανάλογα με το είδος της χρήσης τους.

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_2PbO_4 , για να προσδώσουν άσπρο χρώμα, CoO για μπλε, CdS , Pb_3O_4 για κόκκινο, CaS για κίτρινο,

BaCrO₄ για πορτοκαλί, Fe₃O₄ για μαύρο κ.λ.π.

Πρόσθετα

Ένα χρώμα σπάνια αποτελείται μόνο από ένα πιγμέντο σε διασπορά σε ένα συνδετικό μέσο. Συνήθως προστίθενται σε αυτό σε μικρές ποσότητες βοηθητικές ουσίες, τα πρόσθετα. Τα πρόσθετα διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες:

Ξηραντικά πρόσθετα: Αποτελούν την πιο σημαντική κατηγορία προσθέτων. Είναι οργανικά άλατα μετάλλων όπως το κοβάλτιο, το μαγγάνιο και ο μόλυβδος. Χρησιμοποιούνται σε όλα τα ξηραίνόμενα στον αέρα και σε πολλά ξηραίνόμενα σε φούρνο χρώματα.

Αντιοξειδωτικά πρόσθετα: Χρησιμοποιούνται για την αποφυγή σχηματισμού πηγματος στα τοιχώματα των δοχείων και για να ελαττώσουν την οξείδωση της περισσειας του χρώματος που στραγγίζει από τα αντικείμενα και ανακυκλώνεται.

Επιφανειακά ενεργά πρόσθετα: Διευκολύνουν και διατηρούν τη διασπορά των στερεών κατά την αποθήκευση, καθώς και την ομοιογένεια του μίγματος κατά την ξήρανση του χρώματος.

Παχυντές και παράγοντες αντικαθίζησης: Επηρεάζουν τη ροή και ελαττώνουν την προς τα κάτω ροή του χρώματος αμέσως μετά την επικάλυψη αποτρέποντας την ανομοιόμορφη (παχύτερη) κάλυψη του κάτω άκρου του αντικειμένου.

Διαμορφωτές επιστρώματος: Επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της 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.

ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ

Κατά την επιλογή ενός συστήματος χρωμάτων γίνεται αρχικά προσδιορισμός του περιβάλλοντος στο οποίο θα βρεθεί η κατασκευή ή το αντικείμενο που πρόκειται να προστατευθεί και κατόπιν η επιλογή του καλύτερου συστήματος, η οποία βασίζεται στην κατά το δυνατόν ευρύτερη κάλυψη των παρακάτω κριτηρίων:

1. Καλύτερη δυνατή σταθερότητα στις αναμενόμενες συνθήκες, δηλαδή αντίσταση που εμφανίζει στα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος (όπως υγρασία, βιομηχανικά αέρια, υπεριώδεις ακτινοβολίες), χημική αντίσταση (όπως σε οξέα, αλκάλια, άλατα), μηχανική αντίσταση (σε τριβή, δόνηση κλπ.), θερμική αντίσταση, αντίσταση στην ώσμωση, την ιοντική μεταφορά, κ.λ.π.
2. Ελαχιστοποίηση του κόστους εργασίας για την προκατεργασία της επιφάνειας, την εφαρμογή και την επιδιόρθωση του επιστρώματος, καθώς και για την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών επιδράσεων.
3. Ελαχιστοποίηση του κόστους πρώτων υλών σε σχέση όχι μόνο με την τρέχουσα τιμή του χρώματος αλλά και με τον αναμενόμενο χρόνο

ζωής του.

4. Περιβαλλοντικές επιδράσεις του επιστρώματος και της διαδικασίας εφαρμογής του. Πρέπει να λαμβάνονται υπόψη περιβαλλοντικοί νόμοι και κανονισμοί που αφορούν τη σύνθεση και των τρόπου εφαρμογής των διαφόρων χρωμάτων και συστημάτων επικάλυψης. Είναι προφανές ότι δεν υπάρχει ένα χρώμα που να ικανοποιεί όλες αυτές τις απαιτήσεις, όπως επίσης δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστεί κάθε χρώμα σε κάθε επιφάνεια.

2.4 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ-ΦΘΟΡΑ

Πολύ σημαντικός παράγοντας της λειτουργίας των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων και γενικά τέτοιων ουσιών, είναι το πόσο καλά έχουν προσφυθεί στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος. Περίπου το 70% της φθοράς των οργανικών επιστρωμάτων οφείλεται σε ανεπαρκή προκατεργασία και καθαρισμό της επιφάνειας του μεταλλικού υποστρώματος πριν την εφαρμογή του χρώματος. Η επιφάνεια του μετάλλου πρέπει να έχει τέτοια τραχύτητα έτσι ώστε να επιτευχθεί η σωστή πρόσφυση της ουσίας. Έτσι η διαδικασία του καθαρισμού της επιφάνειας του μετάλλου πριν την εφαρμογή είναι κρίσιμη για την επιτυχή προστασία. Ο καθαρισμός γίνεται με μηχανικές, θερμικές και χημικές τεχνικές, με πιο διαδεδομένη αυτή της ψηγματοβολής. Το υπόλοιπο 30% οφείλεται σε αιτίες όπως η ακατάλληλη εφαρμογή του επιστρώματος, η φύση του διαβρωτικού περιβάλλοντος, οι δυσκολίες πρόσφυσης και η λανθασμένη επιλογή του χρωστικού υλικού και της μεθόδου επικάλυψης.

Για να έχει μεγάλο χρόνο ζωής το συγκεκριμένο χρώμα, θα πρέπει να τηρούνται τα εξής:

1. η επιφάνεια που θα προστατευθεί να έχει καλό σχήμα.
2. το ελάχιστο πάχος του χρώματος να είναι σύμφωνο με τις προδιαγραφές.
3. η επιλογή του υλικού να είναι κατάλληλη.
4. η εφαρμογή του στρώματος είναι σωστή.

Δημιουργία Φυσαλίδων

Οι φυσαλίδες είναι η πρώτη ένδειξη φθοράς του επιστρώματος και σχηματίζονται εκεί που έχει χαθεί η πρόσφυση και έχει διεισδύσει νερό. Αποτελούν σημείο απ' όπου αρχίζει η διάβρωση. Συγκεκριμένα η ανοδική δράση λαμβάνει χώρα στο κέντρο της φυσαλίδας και η καθοδική δράση στην περιφέρεια της όπου η συγκέντρωση του οξυγόνου είναι μεγαλύτερη. Η δημιουργία φυσαλίδων μπορεί να γίνει με τους παρακάτω μηχανισμούς:

- Σχηματισμός φυσαλίδων λόγω εγκλεισμού ή δημιουργίας αερίων. Συμβαίνει όταν η εξάτμιση των διαλυτών μετά ή κατά την ξήρανση ή γήρανση αφήνει κενά στο χρώμα μέσα στα οποία μπορεί να συσσωρευτεί νερό.
- Σχηματισμός φυσαλίδων λόγω διόγκωσης που προκαλεί η ρόφηση και η συσσώρευση νερού στο πολυμερές.
- Σχηματισμός φυσαλίδων λόγω διαχωρισμού φάσεων κατά τη στερεοποίηση. Λαμβάνει χώρα όταν χρησιμοποιούνται δύο διαλύτες από τους οποίους αυτός που εξατμίζεται βραδύτερα είναι υδρόφιλος. Ο υδρόφιλος διαλύτης διευκολύνει τη διείσδυση του νερού, το οποίο συσσωρεύεται στα κενά που απέμειναν από την εξάτμιση του άλλου διαλύτη δημιουργώντας φυσαλίδες.
- Σχηματισμός φυσαλίδων με ώσμωση. Αποτελεί το σημαντικότερο τρόπο δημιουργίας φυσαλίδων. Η παρουσία διαλυτών ακαθαρσιών στη διεπιφάνεια υποστρώματος-επιστρώματος προκαλεί βαθμίδα οσμωτικής πίεσης ανάμεσα στις δύο πλευρές του επιστρώματος. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία ροής νερού προς το εσωτερικό του επιστρώματος το οποίο συσσωρεύεται στη διεπιφάνεια προκαλώντας σχηματισμό φυσαλίδων.

Πρώιμη διάβρωση

Η πρώιμη διάβρωση λαμβάνει χώρα όταν ένα μέταλλο επικαλυμμένο με χρώμα που δεν έχει ξηραθεί σωστά, εκτεθεί σε περιβάλλον υψηλής υγρασίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η διείσδυση των υδρατμών να πραγματοποιείται σχετικά εύκολα αφού ο διαλύτης -που δεν έχει εξατμιστεί- επιτρέπει τη διέλευση τους. Έτσι η διάβρωση μπορεί εύκολα να αρχίσει.

Διάβρωση αμμοβολημένων χαλύβδινων επιφανειών.

Το είδος αυτό της διάβρωσης συνίσταται στη δημιουργία κηλίδων σκουριάς καφέ χρώματος σε αμμοβολημένες χαλύβδινες επιφάνειες μετά την εφαρμογή ενός υδατικού πρώτου στρώματος. Μπορεί να αποφευχθεί με προσεκτική απομάκρυνση υπολειμμάτων στην επιφάνεια μετά την αμμοβολή ή με χημική προκατεργασία.

Ανοδική υπονόμηση.

Εμφανίζεται διαχωρισμός του επιστρώματος από το υπόστρωμα, κυρίως λόγω της δράσης διάβρωσης της μεταλλικής επιφάνειας. Παρουσιάζεται στο αλουμίνιο, στον κασσίτερο και στους χάλυβες, μόνο όταν το μέταλλο είναι ανοδικό ως προς το δυναμικό διάβρωσης λόγω εφαρμογής εξωτερικού ρεύματος ή σχηματισμού γαλβανικού στοιχείου.

Νηματοειδής διάβρωση

Η νηματοειδής διάβρωση είναι μια μορφή της ανοδικής υπονόμησης, Η διαβρωτική δράση εκδηλώνεται με τη μορφή νημάτων (πλάτους 0.1 -0.5 mm) τα οποία φαίνονται να ακολουθούν τυχαία μονοπάτια κάτω από το επίστρωμα. Τα νήματα αυτά είναι κόκκινου χρώματος, χαρακτηριστικό του Fe_2O_3 ενώ η κεφαλή τους είναι πράσινη ή μπλε ανάλογα με την παρουσία ιόντων σιδήρου. Επίσης τα νήματα αυτά δεν διασταυρώνονται ποτέ μεταξύ τους. Η νηματοειδής διάβρωση είναι ανεξάρτητη του φωτός, των μεταλλουργική παραγόντων και των βακτηρίων. Συνήθως εμφανίζεται σε βερνίκια και λάκες και λιγότερο σε χρώματα. Αυτός ο τύπος διάβρωσης παρατηρείται μόνο σε περιβάλλον υψηλού ποσοστού υγρασίας. Σε 100% σχετική υγρασία τα νήματα απλώνουν προς σχηματισμό φυσαλίδων. Δεν σχηματίζονται όμως καθόλου όταν το επίστρωμα είναι αδιαπέραστο από το νερό.

Καθοδική αποφλοίωση

Κατά την εφαρμογή καθοδικής προστασίας σε επικαλυμμένο υπόστρωμα, παρατηρείται εν γένει απώλεια της συνάφειας στις ατέλειες του επιστρώματος. Αυτή η μορφή διάβρωσης μπορεί να προκύψει ακόμα και όταν δεν εμφανίζεται δυναμικό, αλλά οι ανοδικές και καθοδικές δράσεις είναι απομακρυσμένες μεταξύ τους. Για χάλυβα σε αεριζόμενα διαλύματα χλωριόντων με pH περίπου 7 η δράση θα κυριαρχεί για δυναμικά κοντά στο δυναμικό διάβρωσης, ενώ για περισσότερο καθοδικά δυναμικά θα επικρατεί η δράση.

Παράδειγμα περίπτωσης διαχωρισμού ανοδικής και καθοδικής δράσης είναι κάτω από μια φυσαλίδα. Τα υδροξυλιόντα που ελευθερώνονται δρουν πολύ καταστρεπτικά για το δεσμό μεταλλικού υποστρώματος και οργανικού επιστρώματος και προκαλείται τελικά η αποφλοίωση της επίστρωσης.

Απώλεια συνάφειας λόγω ύγρρανσης.

Η αλληλεπίδραση ανάμεσα σε πολυμερικά μόρια του επιστρώματος με το υπόστρωμα επηρεάζεται έντονα από τα πολικά μόρια του νερού που ροφούνται από το περιβάλλον. Η ισχύς του δεσμού υποστρώματος/επιστρώματος μειώνεται και σε ορισμένα σημεία επέρχεται ρήξη του δεσμού, οπότε και μπορεί να ξεκινήσει η διάβρωση. Η καλύτερη προστασία εξασφαλίζεται όταν το χρώμα δεν έχει πόρους. Αυτό απαιτεί ένα ελάχιστο πάχος που λαμβάνεται με αλληλουχία στρωμάτων σύμφωνα με προδιαγραφές που υπάρχουν για διάφορα περιβάλλοντα διάβρωσης. Η πιο συνηθισμένη αλληλουχία στρώσεων περιλαμβάνει το αστάρι, τις ενδιάμεσες στρώσεις και τις τελικές επιφανειακές στρώσεις ή φινίρισμα.

Το αστάρι εξασφαλίζει καλή πρόσφυση με τη μεταλλική επιφάνεια και της παρέχει αντιδιαβρωτική προστασία. Γι' αυτό συνήθως περιλαμβάνει εκτός από το συνδετικό και ένα ενεργό πιγμέντο ως αναστολέα της διάβρωσης. Τα κοινότερα αστάρια είναι: το λινέλαιο (συνδετικό) με μίνιο (πιγμέντο), αλκυδική ρητίνη (συνδετικό) με χρωμικό ή φωσφορικό ψευδάργυρο (πιγμέντο), πυριτικά ή εποξειδική ρητίνη (συνδετικό) και χρώμα πλούσιο σε ψευδάργυρο (Zinc-rich paint) με σκόνη ψευδαργύρου (πιγμέντο). Το αστάρι εφαρμόζεται σε ένα ή δύο στρώματα. Οι ενδιάμεσες στρώσεις πρέπει να έχουν καλή πρόσφυση με το αστάρι και να συνεισφέρουν στο σχηματισμό ενός ικανοποιητικού πάχους στρώματος χρώματος. Οι επιφανειακές στρώσεις πρέπει να προστατεύουν το αστάρι από την επίδραση της υγρασίας, του οξυγόνου, των διαβρωτικών στοιχείων (π.χ. Cl⁻), της ηλιακής ακτινοβολίας και γενικά των ακτινοβολιών και να δίνουν την τελική εμφάνιση της επιφάνειας. Τα κύρια συστατικά τους είναι συνδετικό και πιγμέντο. Εφαρμόζονται σε μία ή δύο στρώσεις.

Μηχανισμοί προστασίας των οργανικών επιστρωμάτων

Τα οργανικά επιστρώματα προστατεύουν το μεταλλικό υπόστρωμα από τη διάβρωση με τρεις τρόπους:

1. Δρώντας ως φράγματα, που αυξάνουν το δρόμο διείσδυσης των διαβρωτικών παραγόντων, απομονώνοντας το υπόστρωμα από διαβρωτικές ουσίες όπως νερό, οξυγόνο, χλωριόντα κ.α.
2. Δρώντας ως φορείς αναστολέων της διάβρωσης. Συνήθως περιλαμβάνουν υδατοδιαλυτά πιγμέντα, που προκαλούν αναστολή της ανοδικής ή της καθοδικής δράσης.
3. Δρώντας ως θυσιαζόμενα επιστρώματα. Στην περίπτωση αυτή προστατεύουν τα μέταλλα καθοδικά μετατοπίζοντας το δυναμικό τους πιο αρνητικά από το E_{cor}. Δρουν σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο παρέχουν καθοδική προστασία μέσω των ενεργών πιγμένων που περιέχουν, π.χ. ψευδάργυρος σε ηλεκτρική επαφή με

το χάλυβα. Στο δεύτερο κλείνουν με τα προϊόντα του πρώτου σταδίου τους πόρους (επίστρωση φράγμα).

2.5 ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα είναι από τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο για την προστασία των μετάλλων. Έχει υπολογιστεί ότι περίπου το 50% των μεταλλικών επιφανειών, που απαιτούν επιφάνεια χωρίς πόρους με καλή εμφάνιση και με προστατευτικές ιδιότητες, καλύπτονται με κάποιο είδος αντιδιαβρωτικού χρώματος και το 40% με πορώδη αντιδιαβρωτικά. Για τις υπόλοιπες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται άλλα επικαλυπτικά (επιμεταλώσεις, ανοδιώσεις κ.λ.π.).

Ιδιότητες αντιδιαβρωτικών χρωμάτων

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα που χρησιμοποιούνται για την προστασία του χάλυβα από την θαλάσσια διάβρωση πρέπει να έχουν καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τις συνηθισμένες επικαλύψεις όσον αφορά τη συνάφεια, συνεκτικότητα, αντίσταση σε χημικά περιβάλλοντα και αντίσταση στις καιρικές συνθήκες την υγρασία και το νερό.

Τα αντιδιαβρωτικά αυτά χρώματα όταν εκτίθεται σε περιβάλλοντα αλάτων πρέπει να παρουσιάζουν αντίσταση στην μεταφορά ιόντων και να ακολουθούν τις διαστολές και τις συστολές της επιφάνειας πάνω στην οποία έχουν εφαρμοστεί. Οι ιδιότητες αυτές των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων θα πρέπει να διατηρούνται για αρκετό χρονικό διάστημα έτσι ώστε να δικαιολογηθούν οικονομικά.

Όμως τα αντιδιαβρωτικά χρώματα όπως και οι άλλες καλυπτικές ουσίες πρέπει να έχουν τις ίδιες ιδιότητες που απαιτούνται και για άλλα επιστρώματα δηλ. ορισμένο πάχος, ορισμένη συνάφεια και σκληρότητα και ορισμένο πορώδες. Ειδικά στην περίπτωση που έχουμε αντιδιαβρωτικά χρώματα με σκόνη μετάλλων το πορώδες θα πρέπει να είναι αρκετό ώστε να υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ σκόνης και προστατευόμενου μετάλλου. Το ίδιο ισχύει και για τα αντιρρυπαντικά χρώματα για να υπάρχει η αντίστοιχη ηλεκτρική επαφή του αντιδιαβρωτικού χρώματος που είναι από κάτω και για να διευκολύνεται η έκπλυση του αντιρρυπαντικού. Έτσι μια ιδανική επικάλυψη πρέπει να έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

Πάχος

Είναι φανερό πως όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος τόσο μεγαλύτερη χρονική αντοχή θα έχει το μέταλλο ή κράμα που προστατεύουν γιατί το επίστρωμα θα καταναλωθεί μετά από μεγαλύτερο χρόνο αλλά και γιατί κατά τη διάβρωση με βελονισμούς τα ιόντα του μετάλλου κράματος που προστατεύεται έχουν να διατρέξουν μεγαλύτερο δρόμο. Διεθνείς προδιαγραφές για τα πάχη των διαφόρων επικαλύψεων δεν υπάρχουν. Αντίθετα υπάρχουν πάρα πολλές μέθοδοι για την μέτρηση των παχών στα Διεθνή πρότυπα όπως οπτικές, ηλεκτρικές μέθοδοι ακτινοβολίας κ.λπ.

Συνάφεια – Πρόσφυση

Η δυνατή πρόσφυση, δηλαδή η συνάφεια των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων με το βασικό μέταλλο, είναι μια ιδιότητα με εξαιρετικό ενδιαφέρον γιατί μ'αυτή εξασφαλίζεται η αντοχή τους στην αποφλοίωση. Η συνάφεια όπου το επιτρέπουν οι μηχανικές ιδιότητες των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων μετριέται σε Kg/mm^2 . Δηλαδή μετριέται η δύναμη για την αποφλοίωση. Η τιμή αυτή πρέπει να είναι μεταξύ της αντοχής θραύσης του μετάλλου και του καλυπτικού υλικού.

Σκληρότητα

Αν τα επιστρώματα δεν είναι αρκετά σκληρά υπάρχει κίνδυνος τραυματισμού και αποφλοιώσεώς τους κατά τη χρησιμοποίηση αντικειμένων. Η σκληρότητα μετριέται με τη μέθοδο Vickers(πυραμίδα διαμαντιού πάνω σε φακό).

Πορώδες

Η έλλειψη πόρων στο επίστρωμα εμποδίζει την άμεση επαφή του διαβρωτικού περιβάλλοντος με το μέταλλο που προστατεύεται από το επίστρωμα.

Συνοχή

Η συνοχή εξετάζεται (όπου αυτό είναι δυνατό) με έλξη ενός ελάσματος που φέρνει το στρώμα της ουσίας και έλεγχο της ρηγμάτωσής της. Σα μέτρο της συνοχής παίρνεται η δύναμη που για αυτή φάνηκαν ρηγματώσεις.

Χημική αντοχή σε αλκαλικά διαλύματα

Η χημική αντοχή στα αλκάλια ελέγχεται γιατί συνήθως τα αντιδιαβρωτικά χρώματα ή οι άλλες καλυπτικές ουσίες συνδυάζονται με τη μέθοδο της καθοδικής

προστασίας. Κατ' αυτή η αρνητική φόρτιση της προστατευόμενης εγκατάστασης έχει σα συνέπεια τη δέσμευση ή και την εξουδετέρωση υδροξωνίων έτσι που το περιβάλλον γίνεται αλκαλικό. Το περιβάλλον αυτό προσβάλλει χημικά τις ουσίες ή τον φορέα τους ή και τους σαπωνοποιεί με αποτέλεσμα το στρώμα να διαλυθεί ή να συρρικνωθεί ή να αποκτήσει φλύκταινες (έκλυση υδρογόνου).

Εξαιρετική αντίσταση στο νερό

Η συνεχής έκθεση της επικάλυψης στο θαλασσινό νερό δεν θα πρέπει να επιφέρει μείωση της συνάφειας της ή της αντοχής στο σχηματισμό φλυκταινών (blistering) ή ρηγματώσεων (cracking).

Χαμηλή απορρόφηση υγρασίας

Λέγοντας απορρόφηση υγρασίας σε μια επικάλυψη εννοούμε την ποσότητα του νερού που παραμένει ανάμεσα στα μόρια της βασικής ρητίνης. Με την έκθεση της επικάλυψης στο θαλασσινό νερό επέρχεται ισορροπία στην απορρόφηση υγρασίας. Η ισορροπία αυτή διατηρείται με την εξάτμιση του νερού όταν η επικάλυψη βρεθεί σε ξηρό περιβάλλον και με την απορρόφηση νερού όταν η επικάλυψη εκτεθεί σε θαλασσινό νερό. Η απορρόφηση υγρασίας συμβάλλει στην ανάπτυξη της διάβρωσης όταν συνδυαστεί και με άλλους παράγοντες. Έτσι όσο χαμηλότερη είναι η απορρόφηση υγρασίας τόσο καλύτερη είναι η επικάλυψη.

Ρυθμός μεταφοράς υγρασίας

Ο ρυθμός μεταφοράς υγρασίας είναι ένα πολύ σημαντικό φαινόμενο στην προστασία του χάλυβα από μια επικάλυψη. Ενώ η απορρόφηση υγρασίας είναι το ποσό του νερού που διατηρείται μέσα στην επικάλυψη ο ρυθμός μεταφοράς υγρασίας είναι ο ρυθμός με τον οποίο το νερό περνά μέσα από το φιλμ της επικάλυψης. Κάθε επικάλυψη έχει έναν χαρακτηριστικό ρυθμό και γενικά όσο μικρότερος είναι ο ρυθμός μεταφοράς υγρασίας τόσο καλύτερη είναι η επικάλυψη.

Αντίσταση στην όσμωση

Το φαινόμενο αυτό επηρεάζει τη διάρκεια ζωής της επικάλυψης. Ορίζεται σαν η μεταφορά νερού μέσα από μια ημιδιαπερατή μεμβράνη από ένα διάλυμα μικρής συγκέντρωσης σε ένα διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης. Οι οργανικές επικαλύψεις συμπεριφέρονται σαν ημιδιαπερατές μεμβράνες. Όταν αυτές εφαρμοστούν πάνω σε μια επιφάνεια που έχει π.χ. χλωριόντα ή άλλα ιόντα αυτά υποβοηθούν τον σχηματισμό διαλύματος μεγάλης συγκέντρωσης με αποτέλεσμα τη φλυκταινοποίηση (blistering) στις περιοχές αυτές από τη μεταφορά νερού προς τη

διεπιφάνεια επικάλυψης – μέταλλου.

Αντίσταση σε ιοντική μεταφορά

Η επικάλυψη πρέπει να παρουσιάζει αντίσταση στην μεταφορά ιόντων όπως τα Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , τα οποία όταν περάσουν μέσα από το φιλμ βοηθούν τη διάβρωση του υλικού που προστατεύει η επικάλυψη.

Αντίσταση στην ηλεκτροενδόσμωση

Το φαινόμενο αυτό ορίζεται σαν την μεταφορά νερού από μια μεμβράνη κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού δυναμικού προς την κατεύθυνση του πόλου που έχει το ίδιο φορτίο με την μεμβράνη. Οι περισσότερες επικαλύψεις είναι αρνητικά φορτισμένες και οι μεταλλικές περιοχές γύρω από μια ασυνέχεια της επικάλυψης είναι καθοδικές και περιέχουν περίσσεια ηλεκτρονίων. Με τη μεταφορά νερού στις περιοχές αυτές έχουμε σχηματισμό φλυκταινών. Για το σχηματισμό φλυκταινών ο Huhhig αναφέρει ότι οφείλεται σε ένα συνδυασμό ηλεκτρόλυσης και όσμωσης καθώς επίσης και στην παραγωγή στοιχείων και υδρογόνου στις καθοδικές περιοχές.

Πυκνότητα του στρώματος

Χρησιμοποιούνται οι συνηθισμένες μέθοδοι ζύγισης για τον υπολογισμό της πυκνότητας του στρώματος του χρώματος αλλά στην περίπτωση πορώδους φιλμ ο υπολογισμός είναι δύσκολος με τέτοιου είδους μεθόδους. Οι Mayhan et al ανέπτυξαν μια τέτοια μέθοδο που βασίζεται στο A.S.T.M. D2697 – 68 για την ερμηνεία της πυκνότητας ενός πορώδους φιλμ.

Εσωτερικές τάσεις

Το φαινόμενο αυτό παίζει ένα σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά μιας επικάλυψης σε σχέση με την πρόσφυση. Αν οι τάσεις αυτές είναι αρκετά μεγάλες τότε είναι δυνατόν να συμβεί εύθραπτη επικάλυψη (αυτό εξαρτάται και από τη φύση του φορέα). Οι τάσεις γενικά αναπτύσσονται σαν αποτέλεσμα της ξήρανσης του φιλμ όπου το πάχος του φιλμ ελαττώνεται καθώς στερεοποιείται. Διάφορες μελέτες έχουν γίνει για την επίδραση των πιγμένων στις εσωτερικές τάσεις των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων. Μηχανικές μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν κυρίως για να μετρήσουν τις εσωτερικές τάσεις του στρώματος των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων. Επίσης αναπτύχθηκαν και φωτοελαστικές μέθοδοι.

Συγκέντρωση όγκου πιγμένου

Η συγκέντρωση όγκου πιγμένου (PVC – Pigment Volume Concentration)

ορίζεται ο λόγος του όγκου του πιγμέντου στη μονάδα όγκου ενός δοσμένου μίγματος πιγμέντου/φορέα (μόνο τα στερεά λαμβάνονται υπόψη).

Μηχανικές ιδιότητες

Τόσο οι μηχανικές ιδιότητες των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων όσο και η επίδραση των πιγμένων πάνω σε αυτές έχουν μελετηθεί από πολλούς ερευνητές. Έτσι αποδείχτηκε ότι οι μηχανικές ιδιότητες του φιλμ μεταβάλλονται καθώς μεταβάλλεται ο δείκτης PVC.

Διάφορες μέθοδοι έχουν προταθεί για την μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων (π.χ. από τις κλασσικές μέχρι και μη καταστροφικές μεθόδους ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες). Εκτός όμως από τις μηχανικές ιδιότητες του φιλμ επειδή η συμπεριφορά μιας επικάλυψης επηρεάζεται από την αλληλεπίδραση του φιλμ με το μέταλλο που επικαλύπτεται, η μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων του όλου συστήματος είναι επίσης πολύ βασική για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς μιας επικάλυψης. Οι πιο κοινές από τις μεθόδους αυτές είναι οι μετρήσεις σκληρότητας και οι μετρήσεις αντοχής σε κρούση. Επίσης η αντοχή σε κρούση μιας επικάλυψης μπορεί να συσχετισθεί με τις μηχανικές ιδιότητές της. Στην ίδια κατηγορία ανήκουν και οι δοκιμές κάμψης.

Οπτικές ιδιότητες της επικάλυψης

Για την ερμηνεία των οπτικών ιδιοτήτων μιας επικάλυψης χρησιμοποιούνται το χρώμα και η ανακλαστικότητα. Η μέτρηση του χρώματος γίνεται με ειδικά όργανα (φασματοφωτόμετρα) και βασίζεται στην διαφορά που υπάρχει ανάμεσα στα μήκη κύματος του κάθε χρώματος. Σημαντικό βέβαια ρόλο παίζει και η ανακλαστικότητα της επιφάνειας (specular gloss).

Ιδιότητες γήρανσης των επικαλύψεων

Για να υπολογίσουμε την ανθεκτικότητα μιας επικάλυψης είναι βασικό να εξετάσουμε τις ιδιότητες γήρανσης της κάτω από επιταχυνόμενες συνθήκες οι οποίες σχετίζονται με την συμπεριφορά των επικαλύψεων σε διάφορα περιβάλλοντα. Υποβάθμιση των ιδιοτήτων των επικαλύψεων όταν αυτές βρίσκονται σε διάφορα περιβάλλοντα προκαλείται κυρίως λόγω της επίδρασης της ηλιακής ακτινοβολίας, της υγρασίας, των θερμοκρασιακών αλλαγών, της ύπαρξης οξυγόνου ή αλλά συστατικά της ατμόσφαιρας.

Ρεολογικές ιδιότητες των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων

Οι ρεολογικές ιδιότητες των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων βρέθηκε ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποθήκευση, την εφαρμογή και τον σχηματισμό του στρώματος ενός χρώματος. Για τον σκοπό αυτό είναι απαραίτητη η μελέτη του ιξώδους κάτω από διάφορες συνθήκες. Έτσι όταν εφαρμόσουμε μια δύναμη F σε μια επιφάνεια A η τελευταία παραμορφώνεται. Η τάση του υγρού να αντισταθεί σ' αυτή την παραμόρφωση λέγεται ιξώδες και εκφράζεται από τον λόγο της διατμητικής τάσης τ προς τον ρυθμό που γίνεται η διάτμηση D .

Ιδιότητες πρόσφυσης των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων

Η συμπεριφορά μιας επικάλυψης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες πρόσφυσής της. Μεγάλες προσπάθειες έχουν γίνει για την κατανόηση των φυσικο-χημικών φαινομένων της πρόσφυσης. Μπορεί να θεωρηθεί ότι το φαινόμενο της πρόσφυσης είναι φαινόμενο που γίνεται στην διεπιφάνεια επικάλυψης – μετάλλου και οφείλεται σε δυνάμεις που αναπτύσσονται εκεί.

Είναι λοιπόν φανερό πως για να καταλάβουμε την συμπεριφορά ενός συγκεκριμένου συστήματος (αντιδιαβρωτικό χρώμα – μέταλλο) θα πρέπει να γνωρίζουμε τη χημεία της επιφάνειας, τις φυσικές της ιδιότητες, τη χημεία του χρώματος, τις φυσικές και ρεολογικές του ιδιότητες, τους μηχανισμούς θραύσης του, κ.λπ.

Σύσταση των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα αποτελούνται κυρίως από μια διασπορά υλικού (pigment) σε ένα διάλυμα ενός συνδετικού μέσου (binder). Το συνδετικό αυτό μέσο (φορέας) που τις περισσότερες φορές είναι οργανικής φύσης είναι ο πιο αποφασιστικός παράγοντας για τις φυσικές και χημικές ιδιότητες ενός αντιδιαβρωτικού χρώματος οι οποίες απλά τροποποιούνται σύμφωνα με τη φύση και

την αναλογία των εν διασπορά στερεών. Συνοπτικά ένα αντιδιαβρωτικό χρώμα αποτελείται από τα παρακάτω:

- Ο φορέας αποτελείται από τα ακόλουθα συστατικά:

1. Το υγρό μέρος που αποτελείται από το συνδετικό υλικό, το διαλυτικό και το αραιωτικό,
2. Τους διαμορφωτές επιστρώματος που προσδίδουν ορισμένα χαρακτηριστικά ροής προκειμένου να χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη μέθοδος επίχρισης και
3. Τα πρόσθετα όπως είναι τα ξηραντικά, τα αντιοξειδωτικά αλλά και πρόσθετα αντι-καθίζησης.

- Τα στερεά πιγμέντα τα οποία πρέπει να δρουν σαν:

1. Αντιδιαβρωτικά για να προσδώσουν αισθητική εμφάνιση (χρώμα και διαφάνεια ή αδιαφάνεια ή ειδικά άλλα αποτελέσματα), προστασία (αντοχή στις καιρικές συνθήκες και τη διάβρωση), βοηθητικές ιδιότητες (αντοχή του στρώματος σκληρότητα αντοχή στη φωτιά κ.λπ.) και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες,
2. Βελτιωτικά για την αισθητική βελτίωση των επικαλύψεων (ανακλαστικότητα, διαφάνεια, λάμψη κ.λπ.),
3. Επιβραδυντικά τα οποία προστίθεται σε συνδυασμό με τις παραπάνω αντιδιαβρωτικές ουσίες ή και μόνες τους. Έτσι, χρησιμοποιούν ουσίες όπως το (Pb_3O_4) (μίνιο) για σιδηρούχα υποστρώματα ή ο $ZnCrO_4$ για μη σιδηρούχα καθώς επίσης και διάφορα φωσφορικά άλατα για να επιβραδύνουν την διάβρωση αλλά και
4. ως χρωστικές ουσίες για να προσδώσουν χρώμα.

Αστάρια (priming systems)

Ο σκοπός των αρχικών επιστρωμάτων είναι να παρέχουν καλή πρόσφυση στα επιστρώματα που θα ακολουθήσουν και να συνεισφέρουν στην προστασία από την διάβρωση. Κανένας από τους τύπους των επιστρωμάτων δεν κατέχει από μόνος του όλες τις βασικές ιδιότητες που απαιτούνται για προστασία από τη διάβρωση. Παρ' όλα αυτά, συνδυασμοί δύο ή περισσότερων τύπων είναι δυνατόν να δώσει ένα επικαλυπτικό σύστημα το οποίο να πληρεί όλες τις ιδανικές απαιτήσεις. Πρέπει να τονίσουμε ότι ο μηχανισμός προστασίας από τη διάβρωση από ατμοσφαιρικές επιρροές, είναι αρκετά διαφορετικός από τον αντίστοιχο σε μεταλλικές κατασκευές βυθισμένες στο νερό. Αυτό είναι κάτι που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την επιλογή αντιδιαβρωτικών συστημάτων. Ένα τυπικό σύστημα χρώματος βασισμένο σε λάδια για γάλυβα εκτιθέμενο μόνο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, αποτελείται από ένα πρώτο στρώμα (primer coat), το οποίο περιέχει ενεργά χημικά εναντίον της σκουριάς, και έναν αριθμό τελικών επιστρωμάτων χρώματος (finishing coats of paint), καθένα από τα οποία έχει τις δικές του λειτουργίες στο συνολικό αντιδιαβρωτικό σύστημα.

Τα τελικά επιστρώματα δρουν σαν μια προχωρημένη γραμμή άμυνας, εναντίον των “εχθρών” : του νερού και του οξυγόνου. Όταν πρόκειται για χρώματα που περιέχουν λάδια, συμπεριλαμβανομένων και των αλκυδικών, τα τελικά επιστρώματα, κάτω από συνθήκες υγρασίας, επιτρέπουν στο νερό να εισέλθει στο συνδετικό υλικό (το φιλμ φουσκώνει). Κατά τη διάρκεια μεταγενέστερων ξηρών περιόδων το νερό εγκαταλείπει το φιλμ του χρώματος. Παρ' όλα αυτά, κατά τη διάρκεια παρατεταμένων περιόδων υψηλής υγρασίας, όλο και περισσότερο νερό απορροφάται και κινείται διαμέσου των τελικών επιστρωμάτων, με αποτέλεσμα να διεισδύει στο αρχικό επίστρωμα (priming coat), φθάνοντας στην μεταλλική επιφάνεια. Στο αρχικό επίστρωμα, το νερό διαλύει μέρος των ενεργών χημικών συστατικών αυτού. Όσο μεγαλύτερες είναι οι ποσότητες των συστατικών αυτών, τόσο πιο μεγάλη είναι η αποτελεσματικότητα και η προστατευτική ικανότητα του αρχικού επιστρώματος. Χωρίς όμως την παρουσία των τελικών επιστρωμάτων, τα οποία ελαχιστοποιούν την ποσότητα του νερού που εισέρχεται στο αρχικό επίστρωμα και καταναλώνει τις περιορισμένες ποσότητες των χημικών, η ενεργή διάρκεια ζωής του primer θα ήταν σημαντικά μικρότερη. Κάποια στιγμή, τα προστατευτικά χημικά συστατικά του primer θα εξαντληθούν. Τότε, η προστασία εξαρτάται πλέον αποκλειστικά στην αποτελεσματικότητα των τελικών επιστρωμάτων, τα οποία τελικά αποσυντίθενται, οπότε είναι απαραίτητη η πλήρης απομάκρυνση όλων των χρωμάτων έως το γυμνό μέταλλο, για την εφαρμογή ενός νέου προστατευτικού συστήματος.

Αντίθετα, κάτω από το νερό, βασιζόμαστε μόνο στην προστατευτική δράση των τελικών επιστρωμάτων, τα οποία καλούνται να φράξουν την είσοδο του νερού. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η πίσσα και η άσφαλτος, οι οποίες έχουν πολύ χαμηλή διαπερατότητα και που δεν διογκώνονται εύκολα, είναι τα πιο κατάλληλα συστατικά. Η έλλειψη αντίστασης στις υπεριώδεις ακτινοβολίες και το σκούρο χρώμα τους δεν

έχουν καμία συνέπεια, καθώς θα είναι αόρατες εκεί που θα βρίσκονται και δεν θα εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία. Είναι επίσης συνηθισμένο να ενισχύονται τέτοια υποβρύχια επιστρώματα με πιγμέντα, τα οποία κάνουν τη διαδρομή μέσα από τα επιστρώματα πιο δύσκολη.

Τα primers που βασίζονται στα λάδια και τα περισσότερα αλκύδια, ιδιαίτερα αυτά που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λάδι, δεν είναι κατάλληλα για υποβρύχιες χρήσεις, διότι παρουσιάζουν έντονη διόγκωση εξαιτίας του νερού που διεισδύει σε αυτά, με άμεση επίδραση και στα άλλα επιστρώματα.

Απαιτούμενες ιδιότητες των αρχικών επιστρωμάτων

Το πρώτο στρώμα που εφαρμόζεται στο μέταλλο, το λεγόμενο primer, πρέπει να επιλέγεται συνεπώς, με βάση το βαθμό επεξεργασίας της προς επικάλυψη επιφάνειας, τον τύπο του τελικού επιστρώματος/επιστρωμάτων, καθώς και άλλους παράγοντες. Ένα ικανοποιητικό primer για χρήση ως μέρος ενός προστατευτικού συστήματος, πρέπει να έχει τις εξής ιδιότητες :

α. Ικανότητα να “καταπνίγει” και να επιβραδύνει οποιεσδήποτε “διαβρωτικές” αντιδράσεις του βασικού μετάλλου στις γεωμετρικές ατέλειες της επιφάνειας, στα εκτεθειμένα σημεία ή κάτω από το συνεχές φιλμ.

β. Καλή, συνεχής μεταλλική πρόσφυση σε επιφάνειες, οι οποίες δεν έχουν υποστεί καλή επεξεργασία-ανοχή για επιφανειακές ακαθαρσίες, ξένα σώματα, σκουριά, άλατα κ.λ.π.

γ. Αντοχή στην αποφλοιώση και στην αστοχία λόγω φλукταινών στα ραγίσματα και στις οπές.

δ. Καλό δέσιμο και συνοχή με τα τελικά επιστρώματα που εφαρμόζονται πάνω από αυτό, για την αποφυγή διάβρωσης κάτω από το φιλμ, για όσο το δυνατό μεγαλύτερο διάστημα.

ε. Καλή αντοχή στην υγρασία και στις καιρικές συνθήκες, για να παρέχει ικανοποιητική προστασία στο μέταλλο, ακόμη και αν το μέταλλο προσωρινά προστατεύεται μόνο από το primer.

στ. Γενική χημική αντίσταση, αν είναι δυνατό, με αυτή των τελικών επιστρωμάτων, έτσι ώστε το όλο προστατευτικό σύστημα να μην είναι ευαίσθητο σε έντονη χημική έκθεση.

ζ. Να εφαρμόζεται εύκολα στις μεταλλικές επιφάνειες.

η. Να στεγνώνει σχετικά γρήγορα.

ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΥ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Στο σημείο αυτό αναλύονται οι παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή του αντιδιαβρωτικού επιστρώματος. Η σπουδαιότητα κάθε παράγοντα διαφέρει ανάλογα με την εφαρμογή. Παρ' όλα αυτά, όσον αφορά τις περισσότερες εφαρμογές, οι παράγοντες έχουν καταγραφεί σε φθίνουσα σειρά προτεραιότητας.

Παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή του αντιδιαβρωτικού επιστρώματος

α. Απαιτήσεις περιβάλλοντος : Είναι σχεδόν προφανές ότι διαφορετικά περιβάλλοντα απαιτούν αντιδιαβρωτικά χρώματα με διαφορετικές ιδιότητες. Υπάρχουν όμως και πολλά περιβάλλοντα, τα οποία είναι τόσο επιβαρημένα, ώστε να είναι αδύνατη η προστασία με κάποιο χρώμα. Ως τέτοια περιβάλλοντα θεωρούνται όσα προκαλούν ρυθμούς διάβρωσης μεγαλύτερους από 50 mpy (milliinch per year). Σε αυτά τα επιβαρημένα περιβάλλοντα απαιτείται η χρήση ιδιαίτερα ανθεκτικών καλυπτικών ουσιών με ειδική σύσταση χρησιμοποιώντας συνθετικές ρητίνες ως συνδετικό υλικό. Σε λιγότερο επιβαρημένα περιβάλλοντα μπορούν να γίνουν οι κατάλληλες προσαρμογές ως προς τον τύπο του επιστρώματος, την προετοιμασία της επιφάνειας και τη βαφή.

β. Αναμενόμενη διάρκεια ζωής του αντιδιαβρωτικού επιστρώματος : Μεγάλης σημασίας είναι και η διάρκεια της προστασίας που παρέχει το χρώμα. Στην περίπτωση που έχει αποφασιστεί η μέθοδος προστασίας με αντιδιαβρωτικό χρώμα, είναι επιθυμητό να επιλεγεί αυτό με την όσο το δυνατό μεγαλύτερη διάρκεια. Όμως αν η διάρκεια της προστασίας δεν είναι το κυρίως ζητούμενο (κάτι που συμβαίνει συχνότερα από όσο θα μπορούσε κανείς να φανταστεί), μπορούν να επιλεγούν φθηνότερα χρώματα.

γ. Κόστος : Ο συνυπολογισμός του είναι προφανής αλλά συχνά δε λαμβάνεται

υπόψη. Οι απαιτούμενες διεργασίες για τη βαφή περιλαμβάνουν και την προετοιμασία της επιφάνειας. Αυτές οι δύο βασικές διεργασίες (προετοιμασία της επιφάνειας και βαφή) γίνονται καλύτερα και φθηνότερα όταν πραγματοποιούνται σε ειδικούς εργοστασιακούς χώρους ή αναλαμβάνονται από ειδικά εξοπλισμένες ομάδες τεχνικών. Για διαβρωτικά περιβάλλοντα η προετοιμασία της επιφάνειας φθάνει το 50% του συνολικού κόστους βαφής. Το κόστος του χρώματος έχει συνήθως μικρή συμμετοχή στο συνολικό κόστος.

δ. Καταλληλότητα προετοιμασίας της επιφάνειας και των μέσων εφαρμογής του χρώματος : Σε ορισμένα περιβάλλοντα δεν είναι δυνατή η χρήση ορισμένων τεχνικών βαφής ή προετοιμασίας της επιφάνειας. Για παράδειγμα πολλές εταιρείες δεν επιτρέπουν τον καθαρισμό με ψηγματοβολή σε ανοιχτό χώρο στον οποίο συνήθως υπάρχουν πολλές ηλεκτροκίνητες μηχανές. Ακόμα όταν απαιτείται η χρήση ειδικών μηχανημάτων ορισμένες μέθοδοι καθαρισμού και βαφής μπορούν να εφαρμοστούν μόνο σε συγκεκριμένες εγκαταστάσεις (π.χ. χημικός καθαρισμός, ηλεκτροστατική βαφή).

ε. Ασφάλεια : Οι συνηθισμένες απαιτήσεις ασφαλείας περιλαμβάνουν : αερισμό του χώρου, απομάκρυνση των διαλυτών από το χώρο βαφής, κατάλληλη και ασφαλής πρόσβαση στο προς βαφή αντικείμενο κ.λ.π. Πάντως ανάλογα με την περίπτωση πρέπει να έχουν προβλεφθεί και επιπρόσθετα μέτρα ασφαλείας. Για παράδειγμα, πολλοί εργάτες που εργάζονται σε χαλύβδινες κατασκευές (ψηλά κτίρια, γέφυρες) δυσκολεύονται (είναι επικίνδυνο) να περπατούν πάνω σε βαμμένο χάλυβα γιατί είναι γλιστερός. Σε αυτή την περίπτωση είναι προτιμότερο να είναι βαμμένος ο χάλυβας με επίστρωμα πλούσιο σε ψευδάργυρο.

στ. Ευκολία συντήρησης και επιδιόρθωση : Πολλά επικαλυπτικά που προσφέρουν καλή και μεγάλης διάρκειας προστασία (π.χ. Zinc Rich Epoxy) είναι αρκετά δύσκολο να αντικατασταθούν σε περίπτωση φθοράς ή τοπικής αστοχίας. Η πρόσφυση πρόσφατα επιστρωμένων χρωμάτων σε παλιότερα επιστρώματα (π.χ. εποξειδικών, ουρεθάνης) είναι συνήθως μειωμένη με αποτέλεσμα την αποφλοίωση του πρόσφατου επιστρώματος. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουμε και με επιστρώματα που έχουν μεγάλο ποσοστό πιγμέντου. Αντίθετα τα θερμοπλαστικά, έχουν την ικανότητα να διαλύονται κατά την επίστρωση του νέου χρώματος σχηματίζοντας ένα επίστρωμα που είναι μίγμα μεταξύ του παλιού και του νέου χρώματος. Γενικά τα ελαιοχρώματα (αλκύδια, εποξειδικοί εστέρες και τα τροποποιημένα παράγωγα τους) παρουσιάζουν τα καλύτερα αποτελέσματα πάνω σε όχι καλά προετοιμασμένες επιφάνειες ή/και πάνω σε παλαιά στρώματα χρώματος. Μάλιστα, ακριβώς για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται συχνά σε μη καθαρές επιφάνειες παρά το ότι έχουν σχετικά μικρότερη διάρκεια προστασίας.

ζ. Διακόσμηση και αισθητική : Συνήθως το χρώμα, η στιλπνότητα και η γενική εμφάνιση του επιχρίσματος είναι μικρής σημασίας από την άποψη της προστασίας από τη διάβρωση. Παρ' όλα αυτά πολλά από τα αντιδιαβρωτικά χρώματα που είναι διαθέσιμα είναι ταυτόχρονα και αισθητικά ελκυστικά (π.χ. αλειφατική ουρεθάνη). Η

αντιδιαβρωτική ικανότητα αυτών των χρωμάτων είναι περίπου η ίδια με αυτήν που έχουν π.χ. ορισμένα εποξικά των οποίων το κόστος είναι περίπου το μισό. Όμως η μεγάλη διαφορά στο αισθητικό αποτέλεσμα έχει οδηγήσει στην ευρύτερη χρήση τους, π.χ. της ουρεθάνης, (αυτοκίνητα, αεροπλάνα, δεξαμενές νερού και καυσίμων και σε πολλές κατασκευές οι οποίες είναι εκτεθειμένες σε κοινή θέα και η εξωτερική εμφάνιση τους είναι σημαντική).

Τρόπος δράσης αντιδιαβρωτικών χρωμάτων

Κύριος στόχος ενός αντιδιαβρωτικού χρώματος πέρα από τις αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες είναι να πληρεί 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.

Μόνωση

Οι προϋποθέσεις τις οποίες πρέπει να πληρούν τα αντιδιαβρωτικά χρώματα για μονώσουν το περιβάλλον είναι :

- α.** να έχουν αντοχή στο νερό (να μην το απορροφούν)
- β.** να έχουν αμελητέο συντελεστή μεταφοράς υδρατμών και συστατικών του διαβρωτικού περιβάλλοντος
- γ.** να μην ευνοούν την όσμωση και την ηλεκτροενδόσμωση
- δ.** να έχουν μικρή θερμική αγωγιμότητα.

Γενικότερα, τα χρώματα αυτά πρέπει να χαρακτηρίζονται από έλλειψη πόρων.

ι. 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. **ii. 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. **iii. 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.

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.

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. Θυσιαζόμενες 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 1000 °C) 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.

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.

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).

2.6 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

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 αφ' ετέρου 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:

1. *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 απ'ευθείας 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.

Σε μικρές επιφάνειες χρησιμοποιούνται βούρτσες (συρματόβουρτσες αρχικά και σμιρυγδόβουρτσες ή πάνινες βούρτσες με λειαντικές σκόνες – π.χ. Al_2O_3 κ.λπ. – 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°C – 50°C για 1 – 5 λεπτά ή διάλυμα H_2SO_4 , θερμοκρασίας περίπου 95°C για 2 – 10 λεπτά. Το πρώτο έχει το πλεονέκτημα ότι καθαρίζει γρήγορα και τα στρώματα του βουστίτη (FeO_x) 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.

2. 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, τριχλωροαιθυλένιο, τετραχλωράνθρακας και χλωρομεθυλένιο.

Επίσης αλκαλικά διαλύματα χρησιμοποιούνται για να απολιπάνουν και να καθαρίσουν την επιφάνεια του μετάλλου από σαπωνοποιούμενες 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.

3. 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..

Απομάκρυνση της καλάμινας με έκθεση στο εξωτερικό περιβάλλον

Για την απομάκρυνση της καλαμίνας (στρώμα οξειδίων Fe_2O , FeO , Fe_3O_4 που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της παραγωγής θερμικά ανοπτημένων χαλύβδινων) υπάρχουν διάφορες μέθοδοι, από τις οποίες, η μέθοδος απομάκρυνσης με τη βοήθεια των καιρικών συνθηκών, είναι η παλαιότερη και απαιτεί, την έκθεση των χαλύβδινων ελασμάτων στο ανοιχτό περιβάλλον (open air). Αν αυτό συμβαίνει κατά την συναρμολόγηση των ελασμάτων και κατά την ανέγερση του πλοίου, η διαδικασία λέγεται “δόμηση στην σκουριά” (building in the rust).

Επισημαίνεται ότι, κατά την διάρκεια της “δόμησης στην σκουριά” ενός πλοίου οι επιφάνειες των ελασμάτων προσβάλλονται από άλατα της θάλασσας, τα οποία μεταφέρονται με τον αέρα. Απαιτείται δε, ιδιαίτερη προσοχή, γιατί τα άλατα αυτά, δεν απομακρύνονται τελείως με τις χειρονακτικές μεθόδους καθαρισμού (ματσακόνι, βούρτσες) και έτσι, η παραμονή τους στην επιφάνεια, μπορεί να αποβεί καταστροφική, για το σύστημα βαφής που θα χρησιμοποιηθεί.

Μηχανικός καθαρισμός

Με την τεχνική αυτή απομακρύνεται σημαντική ποσότητα μετάλλου από τις επιφάνειες και έτσι οι επιφάνειες γίνονται σχετικά λείες και στιλπνές. Μαζί με το μέταλλο απομακρύνεται και μεγάλο μέρος των ακαθαρσιών που προέρχονται από τα στάδια κατασκευής.

Υπάρχουν δύο τεχνικές μηχανικού καθαρισμού :

i. Καθαρισμός με εργαλεία χειρός : Τα συνηθισμένα εργαλεία χειρονακτικού καθαρισμού είναι το σφυρί θρυμματισμού (ματσακόνι), το σμιλευτήρι κ.λ.π. Όταν η επιφάνεια έχει ελευθερωθεί από προσκολλημένη σκουριά, χρώμα παλαιού συστήματος και τις διάφορες ακαθαρσίες, βουρτσίζεται με συρματόβουρτσες ή τρίβεται με αποξεστικές ουσίες. Στην συνέχεια η σκόνη απομακρύνεται με καθαρό πεπιεσμένο αέρα ή με βούρτσισμα με μαλακή βούρτσα. Η πρώτη στρώση βαφής πρέπει να τοποθετηθεί όσο το δυνατό γρηγορότερα μετά τον καθαρισμό.

Ο καθαρισμός που επιτυγχάνεται είναι κατώτερος από τον καθαρισμό που γίνεται με άλλες μεθόδους, γι' αυτό χρησιμοποιείται γενικά για περιοχές απρόσιτες σε άλλου είδους τεχνικών καθαρισμού.

ii. Καθαρισμός που γίνεται με χρήση ηλεκτροκίνητων εργαλείων: Αποτελεί τον παραδοσιακό τρόπο καθαρισμού μιας επιφάνειας πριν τη βαφή. Εκτελείται με τη βοήθεια φορητών εργαλείων. Ο καθαρισμός γίνεται με πρόσκρουση, ή με περιστροφή (ξύσιμο), ή με τον συνδυασμό και των δύο προηγούμενων.

Τα πιο διαδεδομένα εργαλεία καθαρισμού πρόσκρουσης είναι οι σφύρες σμίλευσης/απολέπισης. Ο καθαρισμός πρόσκρουσης είναι αργή μέθοδος η οποία αφήνει μια μη ικανοποιητικά καθαρισμένη επιφάνεια. Τα εργαλεία καθαρισμού περιστροφής είναι οριζόντιες ή κατακόρυφες μηχανές. Οι οριζόντιες μηχανές χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με ακτινικές συρματόβουρτσες και λειαντικούς τροχούς. Οι συρματόβουρτσες πρέπει να κατασκευάζονται από χάλυβα γιατί τα μη-σιδηρούχα υλικά μπορεί να παράγουν αποθέσεις που προάγουν γαλβανική διάβρωση. Μετά το μηχανικό καθαρισμό η επιφάνεια πρέπει να μείνει ελεύθερη από σκόνη και το πρώτο στρώμα βαφής να απλωθεί όσο το δυνατό γρηγορότερα. Επισημαίνεται ότι ο μηχανικός καθαρισμός πάντοτε ακολουθείται από απολίπανση.

Καθαρισμός με ψηγματοβολή

Πριν εφαρμοσθεί ο καθαρισμός με ψηγματοβολή, η επιφάνεια θα έπρεπε να έχει απολιπανθεί, να έχουν απομακρυνθεί η καλαμίνα, τα υπόλοιπα των συγκολλήσεων και όλες οι τυχόν ακαθαρσίες, έτσι ώστε η επιφάνεια να έχει γίνει λεία. Μετά τον καθαρισμό με ψηγματοβολή η επιφάνεια ελευθερώνεται από την σκόνη και το πρώτο στρώμα βαφής επιχρίεται όσο το δυνατό πιο γρήγορα. Ο καθαρισμός με ψηγματοβολή βασίζεται στην μηχανική δράση των προσπιπτόντων (αεριοθούμενων), προς την καθοριζόμενη χαλύβδινη επιφάνεια, ψηγμάτων.

Σημαντικοί παράγοντες, για ένα σωστό καθαρισμό, με ψηγματοβολή είναι :

- κατάλληλη επιλογή ψήγματος (υλικό, μέγεθος, πιθανή ρύπανση)
- έγκαιρη απομάκρυνση σκόνης και ακαθαρσιών
- κατάλληλη εκλογή πίεσης βολής
- ξηρός αέρας (όταν χρησιμοποιείται αέρας)
- κατάλληλος διαχωρισμός λαδιού/νερού
- κατάλληλη αναλογία ψήγματος και μέσου μεταφοράς (αέρα ή νερό)

Επισημαίνεται ότι, ο καθαρισμός με ψηγματοβολή, προσδίδει στην χαλύβδινη επιφάνεια σημαντική τραχύτητα, η οποία στους κάθετους τομείς, φαίνεται σαν μια διαδοχή κορυφών και κοιλάδων και είναι γνωστή ως “roughness profile“ (κατατομή τραχύτητας). Προφανώς το είδος του ψήγματος (σε επόμενη παράγραφο), η διάρκεια της βολής και οι συνθήκες υγρασίας επηρεάζουν την διαφορά ύψους (μεταξύ κορυφών και κοιλάδων) και την τελική τραχύτητα της επιφάνειας. Όσο πιο τραχυνμένη είναι μια επιφάνεια, τόσο περισσότερο χρώμα, χρειάζεται για να καλυφθεί επαρκώς.

Κατά τον καθαρισμό με ψηγματοβολή, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί, στις συνθήκες υγρασίας. Σε συνθήκες υγρασίας ο χάλυβας, που έχει καθαρισθεί με ψηγματοβολή, αρχίζει να σκουριάζει γρήγορα, γι’ αυτό καλύτερα να αποφεύγεται η ψηγματοβολή σε τέτοιες καιρικές συνθήκες. Επίσης η διαφορά θερμοκρασίας, μεταξύ επιφάνειας και αέρα περιβάλλοντος, επηρεάζει την συμπύκνωση του νερού στον αέρα (εφύγρανση). Η παρουσία ψυχρών υγρών στο εσωτερικό δεξαμενών αυξάνει την παραπάνω διαφορά. Για καλύτερα αποτελέσματα η θερμοκρασία της επιφάνειας του χάλυβα θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 3°C μεγαλύτερη από το σημείο δρόσου του αέρα του περιβάλλοντος.

Οι πιο σημαντικές μέθοδοι καθαρισμού με ψηγματοβολή είναι:

- i.** Καθαρισμός με χρήση ακροφυσίων (nozzle-blasting).
- ii.** Καθαρισμός με χρήση φυγόκεντρου συμπιεστού (impeller/centrifugal blast-cleaning).
- iii.** Καθαρισμός με υδατοβολή (water blast cleaning).
- iv.** Καθαρισμός με ψηγματοβολή εν κενώ (vacuum-blasting).

i. Καθαρισμός με χρήση ακροφυσίων (nozzle-blasting): Τα ψήγματα προωθούνται με μέσα πεπιεσμένου αέρα. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε ανοικτούς χώρους αλλά για μεγάλης κλίμακας καθαρισμούς θα πρέπει να αποφεύγεται η χρήση της, εξαιτίας της μόλυνσης του περιβάλλοντος που προκαλείται (σκόνη) και του θορύβου που δημιουργείται.

ii. Καθαρισμός με χρήση φυγόκεντρου συμπιεστού (impeller/centrifugal blast-cleaning) : Τα ψήγματα (σφαιρικά συνήθως), εκτοξεύονται προς την επιφάνεια, από φυγόκεντρες μηχανές με εξωθητήριους τροχούς, καθώς οι μηχανές κινούνται σε όλη την έκταση της επιφάνειας. Συχνά η επιφάνεια (χαλύβδινη) προθερμαίνεται σε θερμοκρασία 35-40°C και αμέσως αφού η μηχανή την καθαρίσει και απομακρυνθεί, η επιφάνεια καλύπτεται με ένα αστάρι προσωρινής προστασίας για τον χρόνο κατασκευής του πλοίου. Το χρησιμοποιούμενο ψήγμα διαχωρίζεται από τις ακαθαρσίες, σε ένα ειδικό διαχωριστήρα (air wash) και στην συνέχεια επαναχρησιμοποιείται, αποφεύγοντας έτσι την μόλυνση του περιβάλλοντος. Προφανώς, ο βαθμός τραχύτητας και η τελική επιφάνεια του χάλυβα καθορίζονται από την ταχύτητα, με την οποία κινείται η μηχανή πάνω στον χάλυβα, και από την φύση και τον κύκλο ανανέωσης του ψήγματος.

iii. Καθαρισμός με υδατοβολή (water blast cleaning) : Η μέθοδος καθαρισμού με υδατοβολή συνίσταται στο "πλύσιμο" της επιφάνειας με χρήση εκτοξευτήρα νερού υψηλής πίεσης. Η πίεση του νερού είναι περίπου 150-300 bar. Χρησιμοποιείται κυρίως στη συντήρηση της γάστρας των πλοίων. Ρύποι (λόγω προσκόλλησης θαλάσσιων μικροοργανισμών), βαφή χαλαρής προσκόλλησης, και υδατοδιαλυτά άλατα απομακρύνονται από την χαλύβδινη επιφάνεια. Η υδατοβολή δεν αντικαθιστά την ψηγματοβολή (blast cleaning) μιας και δεν διαμορφώνει την τραχύτητα (προφίλ) της επιφάνειας.

Η μέθοδος καθαρισμού με υδατοβολή είναι κατά μακράν ο καλύτερος τρόπος απομάκρυνσης των αλάτων από μια ρυπασμένη επιφάνεια. Όμως μετά τον καθαρισμό, η επιφάνεια είναι υγρή, και αυτό δεν είναι ιδανικό περιβάλλον για βαφή εκτός και αν χρησιμοποιηθούν ειδικά αστάρια ανθεκτικά στην υγρασία.

iv. Καθαρισμός με ψηγματοβολή εν κενώ (vacuum-blasting) : Στον καθαρισμό με ψηγματοβολή εν κενώ, το μίγμα αέρα/ψήγματος προωθείται σε μια πλαστική κλειστή σακούλα. Τα ψήγματα και όλη η σκόνη ρίπτονται πίσω στη μηχανή εκτόξευσης, όπου διαχωρίζονται και το πρώτο επαναχρησιμοποιείται. Λόγω αυτής της ανακύκλωσης, η διαδικασία καθαρισμού εν κενώ παράγει σκόνη και προκαλεί μόλυνση. Όπως και στον καθαρισμό με χρήση φυγόκεντρου συμπιεστού (impeller-blasting), το ανακυκλούμενο ψήγμα πρέπει τακτικά να ελέγχεται για τις ιδιότητες του. Η ψηγματοβολή εν κενώ, είναι περισσότερο χρονοβόρα και κουραστική από τις υπόλοιπες ενώ παρουσιάζεται και δυσκολία καθαρισμού γωνιών. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται σε μικροεπισκευές και καθαρισμό ραφών συγκόλλησης.



Εικόνα: Καθαρισμός με ψηγματοβολή

Ψήγματα (abrasives)

Η επιλογή του ψήγματος είναι θέμα μεγέθους, σχήματος και σκληρότητας σε σχέση με την επιθυμητή ποιότητα και τραχύτητα της τελικής επιφάνειας.

Τα ψήγματα που χρησιμοποιούνται προς το παρόν, διακρίνονται σε δύο ομάδες:

α. Μεταλλικά ψήγματα : Έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής, γιατί μπορούν να αντισταθούν σε εκατοντάδες κρούσεις, πριν το μέγεθος τους μικρύνει τόσο, ώστε να πρέπει να αντικατασταθούν. Ανάλογα με το σχήμα τους τα μεταλλικά ψήγματα χωρίζονται σε σφαιρικά σωματίδια (shots) και σε σωματίδια με πολλαπλές έδρες (grits). Σύμφωνα την Society of Automotive Engineers (SAE) τα μεταλλικά ψήγματα ταξινομούνται σε συνάρτηση με τον τύπο και το μέγεθος τους. Ο συμβολισμός της ταξινόμησης γίνεται με την χρήση ενός συνδυασμού γραμμάτων και αριθμών. Το γράμμα S συμβολίζει τα σφαιρικά ψήγματα, ενώ το G συμβολίζει τα ψήγματα γωνιακής μορφής. Μια τρίτη κατηγορία ψηγμάτων αποτελείται από χαλύβδινα τεμάχια συρματιδίων κυλινδρικής μορφής, αλλά δεν χρησιμοποιείται σε μεγάλος εύρος εφαρμογών. Επειδή τα μεταλλικά ψήγματα έχουν υψηλό κόστος χρησιμοποιούνται αποκλειστικά σε εγκαταστάσεις από τις οποίες μπορούν να ανακυκλωθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν.

β. Ορυκτά ψήγματα : Έχουν μικρή διάρκεια ζωής, διότι κονιοποιούνται μετά από μερικές μόνον χρήσεις, είναι φθηνότερα από τα μεταλλικά και το σχήμα τους είναι ακανόνιστο και με πολλές έδρες. Δεν αξίζει να ανακυκλωθούν και γενικά χρησιμοποιούνται σε ψηματοβολές με χρήση ακροφυσίων. Πρόκειται για σωματίδια πυριτικοκαρβιδίων, οξειδίων αλουμινίου κ.α. Τα ορυκτά ψήγματα πρέπει να είναι αδρανή γιατί αλλιώς μπορούν να προκαλέσουν τοπικά διάβρωση.

Καθώς τα ορυκτά ψήγματα μπορούν να παραχθούν (εξορυχτούν) από μεγάλη ποικιλία πηγών, είναι εξαιρετικής σημασίας η διερεύνηση της παρουσίας ακαθαρσιών (διαλυτά στο νερό), οι οποίες ενδέχεται να επηρεάσουν αρνητικά την πρόσφυση του χρώματος στην χαλύβδινη επιφάνεια, ιδιαίτερα στις ύφαλες περιοχές και στα εσωτερικά των δεξαμενών.

Καθαρισμός με φλόγα (flame cleaning)

Στη μέθοδο αυτή φλόγα οξυγόνου-ασετιλίνης (οξυασετιλίνης) πέφτει πάνω στη χαλύβδινη επιφάνεια και η θερμική διαστολή που δημιουργείται μεταξύ της επιφάνειας και της καλαμίνης ή της σκουριάς προκαλεί στα τελευταία ρηγματώσεις και απώλεια της συνάφειας με τον χάλυβα. Η ταχύτητα της φλόγας πάνω στην χαλύβδινη επιφάνεια ποικίλει μεταξύ των τιμών 1 έως 5 m/min, ανάλογα με την κατάσταση της επιφάνειας. Η αναλογία μεταξύ ασετιλίνης και οξυγόνου θα πρέπει να είναι τέτοια, ώστε να μην εναποτίθενται ποσότητες αιθάλης (καπνιάς) πάνω στα ελάσματα (οξειδωτική φλόγα). Πριν το καθαρισμό με φλόγα πρέπει να

απομακρυνθούν τα στρώματα σκουριάς με απόξεση, ενώ μετά τον καθαρισμό η επιφάνεια πρέπει να περαστεί με μηχανική συρματοβρουτσα.

Εξαιτίας της χαμηλής αποτελεσματικότητας της η μέθοδος δεν συνιστάται για συστήματα βαφής υψηλής ποιότητας. Το ίδιο ισχύει και για τις πλωτές κατασκευές λόγω κινδύνου έναρξης φωτιάς. Ο καθαρισμός με φλόγα προτιμάται συνήθως όταν για οποιοδήποτε λόγο ο καθαρισμός με βολή είναι αδύνατον ή ανεπίτρεπτο να εφαρμοστεί.

Καθαρισμός με εμβάπτιση σε οξέα (pickling)

Εδώ, καλαμίνα ή σκουριά, απομακρύνονται με εμβάπτιση της επιφάνειας σε θερμό λουτρό οξέων. Στο λουτρό προστίθενται επιβραδυντές για την αποφυγή επαφής του μετάλλου με το οξύ. Πριν εφαρμοστεί η μέθοδος, η επιφάνεια πρέπει να απολιπανθεί και να απελευθερωθεί από τη σκόνη. Η απολίπανση συνήθως πραγματοποιείται σε θερμό λουτρό. Μετά την εφαρμογή της μεθόδου, ο χάλυβας ξεπλένεται με καθαρό νερό, για να απομακρυνθούν τα υπολείμματα του οξέος. Αν αυτά δεν απομακρυνθούν αποτελεσματικά, το σύστημα βαφής μπορεί να αστοχήσει πρόωρα (δημιουργία φλυκταινών). Μετά το ξέπλυμα, ο χάλυβας παθητικοποιείται μέσα σε ζεστό 2% φωσφορικό οξύ.

Η μέθοδος αυτή καθώς και η μέθοδος του αλκαλικού καθαρισμού χρησιμοποιείται ελάχιστα στα ναυπηγεία λόγω των δυσκολιών που παρουσιάζει η εφαρμογή τους, επειδή απαιτείται η ύπαρξη μεγάλων δεξαμενών εμβάπτισης, αποθήκευσης ισχυρών οξέων και αλκαλίων καθώς και η μεγάλη απαίτηση σε κατανάλωση νερού. Τέλος, χρησιμοποιείται συνήθως σε σωληνοουργικές βιομηχανίες και γενικά σε εφαρμογές όπου δεν έχουμε μεγάλες επιφάνειες καθαρισμού.

2.7 ΤΡΟΠΟΙ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΜΕ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

Η μέθοδος επικάλυψης με αντιδιαβρωτικά χρώματα που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από το μέγεθος της μεταλλικής επιφάνειας που πρόκειται να βαφεί καθώς και από το είδος του επιχρίσματος. Να σημειωθεί εδώ ότι η βαφή ακολουθεί μετά τον καθαρισμό της επιφάνειας. Μεθέπειτα κάνουμε σύντομη περιγραφή των μεθόδων επικάλυψης.

α. Πινέλο ή ρολό : Η μέθοδος συνιστάται για βαφή μικρών επιφανειών μιας και απαιτεί αρκετές ανθρωπόωρες για να πραγματοποιηθεί. Βαφή με πινέλο γίνεται και σε ορισμένα τμήματα μεταλλικών επιφανειών τα οποία απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή εξαιτίας του γεωμετρικού τους σχήματος, καθώς και του ότι είναι περισσότερο ευαίσθητα στη διάβρωση. Σε μεγάλες και πλατειές επιφάνειες κυρίως

χρησιμοποιούνται αυτόματα μηχανικά ρολά.

β. Εκνέφωση (Spray) : Η μέθοδος αυτή βρίσκει κυρίως εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα, όπου μεγάλες μεταλλικές επιφάνειες καλύπτονται γρήγορα και ομοιόμορφα. Διαχωρισμός υπάρχει μεταξύ ψυχρής και θερμής εκνέφωσης. Η μεν πρώτη δίνει μικρού πάχους επίστρωμα, ενώ η δεύτερη δίνει μεγαλύτερου πάχους επιστρώματα.

γ. Εμβάπτιση : Κύρια εφαρμογή βρίσκει η συγκεκριμένη μέθοδος σε όλες τις μεταλλικές επιφάνειες για τις οποίες οι απαιτήσεις καλής εμφάνισης δεν είναι αυστηρές.

δ. Θέρμανση : Σε θερμαινόμενους από ρεύμα αέρα φούρνους, γίνεται η ξήρανση των χρωμάτων που έχουν διαλυτικό. Ο αέρας θερμαίνει ενώ ταυτόχρονα παρασύρει και τους ατμούς που παράγονται. Αν το χρώμα είναι από ρητίνες, που απαιτούν ψήσιμο σε υψηλές θερμοκρασίες, τότε χρησιμοποιούνται ειδικές εγκαταστάσεις. Τα τελευταία χρόνια εφαρμόζονται τεχνικές με ακτινοβολία υπεριώθρων, όπου γίνεται γρήγορη ανύψωση της θερμοκρασίας επιφανειακά, χωρίς να πειραχθεί το μεταλλικό υπόστρωμα και οι μηχανικές του ιδιότητες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Η ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η διάβρωση των πλωτών κατασκευών είναι ένα φαινόμενο το οποίο εξελίσσεται συνέχεια και εξαιρετικά έντονα. Στόχος είναι να εξασφαλίζεται πρωτίστως η ασφαλής λειτουργία και μαζί και η εξοικονόμηση χρημάτων. Το θαλασσινό νερό είναι κατά προσέγγιση ισοδύναμο με διάλυμα χλωριούχου νατρίου 3.5 % κ.β. , αλλά στην πραγματικότητα έχει πολύ πιο σύνθετη δομή. Χαρακτηριστικά στοιχεία του είναι η αλμυρότητά του (συνολικό ποσοστό των διαλυμένων αλάτων) και η περιεκτικότητά του σε χλωρίοντα. Το θαλάσσιο περιβάλλον συγκεντρώνει πολλά διαβρωτικά στοιχεία όπως αλατόνερο, υγρασία, υπεριώδη ακτινοβολία κ.λ.π. Ακόμη η παρουσία μικροοργανισμών που δημιουργεί αποθέσεις στις διάφορες επιφάνειες, καθώς και η παρουσία χημικών ουσιών σε μολυσμένα νερά περιπλέκει το πρόβλημα.

Τα θαλάσσια επικαλυπτικά είναι η πιο κοινή μέθοδος με την οποία παρέχεται

προστασία κατά της διάβρωσης καθώς δεν επιτρέπουν στα ιόντα και τους θαλάσσιους μικροοργανισμών να τα διαπεράσουν και να φτάσουν στο χάλυβα. Θαλάσσια επικαλυπτικά θεωρούνται αυτά που χρησιμοποιούνται για προστασία κατασκευών που λειτουργούν μέσα ή επάνω στη θάλασσα, όπως πλοία, εξέδρες, σημαντήρες κ.λ.π. Ειδικά για τα πλοία, το επικαλυπτικό εκτός από το να προστατεύει από τη διάβρωση, πρέπει και να προλαμβάνει την απόθεση μικροοργανισμών, φυκιών και οστράκων. Η περιοχή που παρουσιάζει τα εντονότερα προβλήματα από πλευράς προστασίας είναι τα ύφαλα του πλοίου. Συνολικά, ένα θαλάσσιο επικαλυπτικό πρέπει να παρουσιάζει τις ακόλουθες ιδιότητες :

- α. Μεγάλη αντοχή στη διάβρωση.
- β. Ευχέρεια εφαρμογής με πινέλο, κύλινδρο ή πιστόλι.
- γ. Καλή αντοχή σε τριβή.
- δ. Γρήγορη ξήρανση (ελάχιστη καθυστέρηση του πλοίου για εργασίες συντήρησης).
- ε. Χαμηλή διαπερατότητα υγρασίας.
- στ. Καλή συνάφεια με προϋπάρχουσες επιστρώσεις.
- ζ. Χαμηλό κόστος.
- η. Δυνατότητα εφαρμογής σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών.
- θ. Σημείο ανάφλεξης άνω των 27°C.
- ι. Έλλειψη τοξικότητας.

3.2 Η ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΤΑ ΠΛΟΙΑ ΚΑΙ ΣΕ ΠΛΩΤΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ

Στα πλοία, το πρόβλημα της διάβρωσης είναι ακόμα πιο έντονο αφού εμφανίζονται πολλά είδη διάβρωσης. Ακόμη προβλήματα υπάρχουν και με τις παράκτιες κατασκευές και τις πλατφόρμες οι οποίες βρίσκονται μέσα σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον, που πολλές φορές μπορεί να συγκριθεί με τις συνθήκες που δημιουργούνται σε μια καμπίνα ψεκασμού με θαλασσινό νερό. Ο αέρας περιέχει, και συνεπώς, μεταφέρει διαρκώς ποσότητα νερού στις διάφορες μεταλλικές επιφάνειες τέτοια ώστε οι επιφάνειες να είναι συνεχώς υγραμένες, εκτός βέβαια από τις περιπτώσεις που έχουν συνεχή και άμεση έκθεση στον ήλιο. Το νερό που μεταφέρει ο αέρας, όπως είναι φυσικό, περιέχει αλάτι το οποίο επικάθεται σε όλες τις επιφάνειες. Μια υπεραρκετή ποσότητα οξυγόνου είναι διαθέσιμη και σε πολλές περιοχές η μέση συνηθισμένη θερμοκρασία είναι υψηλή. Συμπεραίνοντας λοιπόν ότι όλες οι δυσμενείς συνθήκες δρώντας ταυτόχρονα δημιουργούν ένα πολύ έντονο διαβρωτικό περιβάλλον. Το θαλάσσιο περιβάλλον συγκεντρώνει πολλά διαβρωτικά

στοιχεία όπως αλατόνερο, υγρασία υπεριώδη ακτινοβολία κλπ. Η βασική αιτία διάβρωσης στη φύση, είναι η παρουσία οξυγόνου στον αέρα και στο νερό. Έχει αποδειχτεί ότι στα ναυάγια υφίστανται αργή διάβρωση κι αυτό γιατί σε μεγάλα βάθη η περιεκτικότητα του οξυγόνου στο νερό είναι μικρή.

Διάβρωση γίνεται και παρουσία χημικών ουσιών σε μολυσμένα νερά, καθώς και των μικροοργανισμών που δημιουργούν αποθέσεις στις διάφορες επιφάνειες (ύφαλα), όπως φύκια και όστρακα, πράγμα καθόλου επιθυμητό για τα πλοία αφού συνοδεύεται από αύξηση της υδροδυναμικής αντίστασης και κατά συνέπεια μείωση της υπηρεσιακής ταχύτητας.

Τα πιο πολλά μεγάλα πλοία έχουν ταχύτητα υπηρεσίας 15 ως 16 κόμβους και χρειάζονται το 80% της διαθέσιμης ισχύος τους. Με το τρέχον κόστος των καυσίμων είναι ιδιαίτερα σημαντικό να διατηρηθεί η ελάχιστη τραχύτητα στη γάστρα. Η επιφανειακή τραχύτητα διαχωρίζεται σε προσωρινή και μόνιμη. Η προσωρινή τραχύτητα οφείλεται στη ρύπανση της γάστρας κατά το χρονικό διάστημα ανάμεσα στους δεξαμενισμούς. Τα σύγχρονα αντιρρυπαντικά χρώματα έχουν τη δυνατότητα να μειώσουν στο ελάχιστο την προσωρινή τραχύτητα. Η μόνιμη τραχύτητα οφείλεται στη διάβρωση και την αποφλοίωση του χρώματος, στη δημιουργία φυσαλίδων (φλυκταινών) και στην επικάλυψη με χρώμα ρυπαντικών μικροοργανισμών.



Εικόνα: Διάβρωση σε γάστρα πλοίου.

Η ρύπανση της γάστρας των πλοίων, είναι το σύνολο της ύλης, οργανικής και ανόργανης, η οποία με την πάροδο του χρόνου προσκολλάται στα ύφαλα του σκάφους. Οι οργανισμοί που ρυπαίνουν τα ύφαλα είναι φυτικοί και ζωικοί μικροοργανισμοί, όπως οι βάλανοι, τα πολύζωα, σερπουλίδες, ασκίδια, σπόγγοι φύκια 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). Με ένα ειδικό όργανο εκτιμάται η ρύπανση της γάστρας γνωστό ως αναλυτής τραχύτητας το οποίο περνά πάνω από την επιφάνεια και καταγράφει τις μέγιστες κορυφές σε μήκος μέτρησης 500mm. Εκατοντάδες μετρήσεις παίρνονται από μια γάστρα προκειμένου να βρεθεί τραχύτητα της τάξης των 125 μ m, και μια αποδεκτή εκτίμηση είναι ότι για κάθε 10 μ m αύξηση της τραχύτητας ως τα 200 μ m θα απαιτηθεί 1% αύξηση της ισχύος προκειμένου να διατηρήσει το πλοίο τη δεδομένη ταχύτητα.

Οι ναυπηγικές εγκαταστάσεις διαθέτουν τις αναγκαίες εγκαταστάσεις π.χ. πλωτές δεξαμενές, εφοδιασμένες με υδραυλικούς βραχίονες και ρυθμιζόμενα πλευρικά υπόβαθρα, μόνιμες δεξαμενές, ναυπηγικές κλίνες, μονάδες ανέλκυσης πλοίων, στις οποίες μπορούν να δεξαμενισθούν τα πλοία. Διαθέτουν ακόμη μεγάλο μήκος αποβάθρων/προβλήτων, κινητούς γεραμούς μεγάλης ανυψωτικής ικανότητας, δίκτυα πυρόσβεσης νερού και αέρα, υπόστεγα και αποθήκες φύλαξης ανταλλακτικών και υλικών, καθώς και έναν αξιόλογο ηλεκτρομηχανολογικό εξοπλισμό.

Το φαινόμενο της διάβρωσης παρατηρείται και στη λειτουργία μιας ολοκληρωμένης και συγκροτημένης ναυπηγικής μονάδας. Το φαινόμενο αυτό, αναφέρεται στην καταστροφή των μεταλλικών μερών των ποικίλων εγκαταστάσεων που συναντώνται σε ένα ναυπηγείο, από τις ιδιότητες του θαλασσινού νερού αλλά και του ατμοσφαιρικού αέρα. Πολλές πλωτές κατασκευές "χτίζονται" σε κάποιο χώρο με θαλάσσια ή με βιομηχανική ατμόσφαιρα και έτσι η διάβρωση αρχίζει από τη συναρμολόγηση. Σε πολύ λίγες κατασκευές χρησιμοποιείται επικάλυψη με αντιδιαβρωτικό χρώμα, γιατί αυτό παρουσιάζει μεγάλο κόστος. Η έντονη παρουσία του οξυγόνου σε ορισμένες περιοχές, η ροή της παλίρροιας, η λάσπη στις εκβολές

των ποταμών, καθώς και οι δονήσεις των χαλύβδινων μελών της κατασκευής μεταβάλλουν γρήγορα τη συγκέντρωση του οξυγόνου στις καθοδικές περιοχές και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του απαιτούμενου για προστασία ρεύματος.

Η βασικότερη αιτία της διάβρωσης των πλωτών δεξαμενών είναι η παρουσία τους σε έντονο υδατικό περιβάλλον. Η επαφή των μεταλλικών μερών τους τόσο με το νερό όσο και τον αέρα προκαλεί φθορά της επιφάνειάς τους και ολικό σκούριασμα. Ο κυματισμός του νερού σε συνδυασμό με το γεγονός ότι είναι μέσα στη θάλασσα προκαλεί τη σύντομη φθορά του. Ο χρόνος ζωής των δεξαμενών εξαρτάται από τη συντήρηση που τους γίνεται και ανανεώνεται κάθε φορά που αλλάζονται τα ελάσματα. Σε μια μονάδα ανέλκυσης πλοίου τόσο η λειτουργία της γερανογέφυρας όσο και η καταπόνηση της επιφάνειας όπου εναποτίθεται το πλοίο φθείρουν τις μεταλλικές επιφάνειες με αποτέλεσμα να είναι περισσότερο ευαίσθητες στη προσβολή από το θαλασσινό νερό, τη δημιουργία στρώματος σκουριάς και τη διάβρωση των καταπονημένων επιφανειών. Επίσης γερανοί και οι ράγες τους που χρησιμοποιούνται για την ανύψωση μεταλλικών εξοπλισμών διαβρώνονται λόγω της κόπωσης και της καταπόνησης των επιφανειών που συμμετέχουν στη κίνηση με αποτέλεσμα να τρίβεται η επιφάνειά τους, να αποκολλάται το επίχρισμα και να καθίσταται εύκολη η διάβρωση τοπικά της συγκεκριμένης επιφάνειας. Ακόμα οι κοχλίες στερέωσης που χρησιμοποιούνται είναι συχνά από διαφορετικό υλικό και αυτό φθείρει (“τρώει”) τις γύρω επιφάνειες.

Το πρόβλημα της διάβρωσης, ειδικά στο θαλάσσιο περιβάλλον, είναι δύσκολα επιλύσιμο αν συνυπολογιστεί επιπλέον ότι αναφέρεται σε αρκετές μεγάλες επιφάνειες που πρέπει να προστατευτούν με ανάλογο κόστος επικάλυψης. Πρέπει να υπάρχει μια ασφαλής επιλογή στο σωστό και αξιόπιστο υλικό προστασίας.

Πρέπει να χρησιμοποιούνται διαφορετικά επικαλυπτικά ανάλογα με την επιφάνεια που πρέπει να καλυφτεί λόγω του διαφορετικού διαβρωτικού περιβάλλοντος που βρίσκεται κάθε μια (ύφαλα, έξαλα, καταστρώματα), με ανάλογα αποτελέσματα στο κόστος. Η διαδικασία επικάλυψης πρέπει να γίνεται μελετημένα και τα υλικά επικάλυψης να είναι τέτοια ώστε η διαδικασία ξήρανσής τους να είναι η ταχύτερη δυνατή, διότι είναι πάτοντε επιθυμητή η ελάχιστη καθυστέρηση το πλοίου για λόγους συντήρησης.



Εικόνα: Διάβρωση σε πλοίο

3.3 ΤΑ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ

Τα θαλάσσια επικαλυπτικά μπορούν να ορισθούν σαν προστατευτικά μέσα για κατασκευές που λειτουργούν μέσα ή επάνω στη θάλασσα, όπως πλοία, εξέδρες, σημαντήρες κ.λ.π. Ειδικά για τα πλοία, το επικαλυπτικό πρέπει να προστατεύει από τη διάβρωση, σε πολλές όμως περιπτώσεις απαιτείται και η επικάλυψη για την πρόληψη αποθέσεων από φύκη και, όστρακα. Η περιοχή που παρουσιάζει τα περισσότερα προβλήματα από πλευράς προστασίας είναι τα ύφαλα του πλοίου, αλλά και τα υπόλοιπα σημεία εμφανίζουν ιδιαίτερες δυσκολίες σε σχέση με άλλες περιπτώσεις εφαρμογής επικαλυπτικών. Επίσης, τα χαρακτηριστικά του επικαλυπτικού που αναφέρονται στον απαιτούμενο χρόνο για ξήρανση παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον δεδομένου ότι, είναι πάντοτε επιθυμητή η ελάχιστη καθυστέρηση του πλοίου για εργασίες συντήρησης. Ένα θαλάσσιο επικαλυπτικό πρέπει να παρουσιάζει τις παρακάτω ιδιότητες:

1. Μεγάλη αντοχή στη διάβρωση.
2. Ευχέρεια εφαρμογής με πινέλλο, κύλινδρο ή πιστόλι.
3. Καλή αντοχή σε τριβή.
4. Γρήγορη ξήρανση.
5. Χαμηλή διαπερατότητα υγρασίας.
6. Καλή συνάφεια με προϋπάρχουσες επιστρώσεις.
7. Χαμηλό κόστος.

8. Δυνατότητα εφαρμογής σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών.
9. Σημείο ανάφλεξης άνω των 27°C.
10. Έλλειψη τοξικότητας.

Τα επικαλυπτικά διαχωρίζονται σε υφαλοχρώματα, επικαλυπτικά για τα υπόλοιπα σημεία το πλοίου.

Υφαλοχρώματα

Τα υφαλοχρώματα οφείλουν να επιτελούν δύο βασικές λειτουργίες. Να προστατεύουν τις επιφάνειες όπου εφαρμόζονται από τη διάβρωση (αντιδιαβρωτικά υφαλοχρώματα), καθώς και από τις αποθέσεις φυκών και μικροοργανισμών (αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα). Τις περισσότερες φορές δεν είναι δυνατός ο συνδυασμός και των δύο δράσεων από ένα τύπο επικαλυπτικού. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα αντιρρυπαντικά χρώματα περιέχουν τοξικά πρόσθετα (π.χ. ενώσεις χαλκού) τα οποία μπορούν να επιταχύνουν τη διάβρωση όταν έλθουν σε επαφή με το χάλυβα. Γι' αυτό και απαιτείται πρώτα η εφαρμογή του αντιδιαβρωτικού υφαλοχρώματος, το οποίο δρα και σαν προστατευτικό της επιφάνειας από τα πρόσθετα του αντιρρυπαντικού. Η αντιδιαβρωτική προστασία ενός χαλύβδινου αντικειμένου που είναι εμβαπτισμένο στο θαλάσσιο νερό, μπορεί να βασισθεί στη χρησιμοποίηση ενός επικαλυπτικού που σχηματίζει ένα υμένα πλήρως αδιαπέραστο από το νερό αφήνοντας πάντα κάποια ποσά νερού να διαχέονται μέσω του υμένα. Έτσι, τα οργανικά επικαλυπτικά μπορούν να λειτουργήσουν σαν ένα μονωτικό στρώμα που περιορίζει σημαντικά τη διαπερατότητα του νερού. Ουσιαστικότερη βεβαίως μέθοδος για την προστασία των υφάλων του πλοίου είναι καθοδική προστασία με τη χρησιμοποίηση ηλεκτρικής τάσης ή ηλεκτροδίων από μέταλλο ανοδικότερο του χάλυβα.

Άλλη μέθοδος για την αντιδιαβρωτική προστασία είναι η χρησιμοποίηση χρωστικών οι οποίες σε ορισμένους τύπους επικαλυπτικών παρεμποδίζουν την αντιδιαβρωτική δράση. Για να λειτουργήσουν αυτές οι χρωστικές πρέπει το πολυμερές που τις συνδέει να είναι αρκετά πορώδες και να επιτρέπει τη διέλευση του

θαλάσσιου νερού ώστε να σχηματίζονται κατάλληλα ιόντα που επιβραδύνουν τη διάβρωση. Έτσι, στην επιλογή ενός επικαλυπτικού εμφανίζονται δύο δυνατότητες : η χρήση ενός έντονα στεγανωτικού μέσου ή ενός επικαλυπτικού που περιέχει αντιδιαβρωτικές χρωστικές.

Αντιρρυπαντικά επικαλυπτικά

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.

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.

Ιδιότητες των Επικαλυπτικών

Η χρήση των επικαλυπτικών ξεκίνησε από την στιγμή που ο άνθρωπος δημιούργησε κατασκευές κοντά στη θάλασσα και ποικίλουν από ζωικό λίπος μέχρι υψηλής τεχνολογίας επικαλυπτικά.

Μέσω των επικαλυπτικών μπορεί να διαχωριστεί η μεταλλική επιφάνεια από πολύ δραστικά χημικά χλωρίδια, άλατα οξέα και αλκάλια. Λίγα χιλιοστά της ίντσας από συνθετικό υλικό πρέπει να παρέχουν ηλεκτρική μόνωση και επιπλέον να εμποδίζουν τον αέρα, την υγρασία και γενικά το έντονο διαβρωτικό περιβάλλον να έρθει σε επαφή με τις επιφάνειες της κατασκευής. Αυτό το στρώμα επικαλυπτικού πρέπει να το διακρίνει συνέχεια και όμοιο πάχος σε όλες τις επιφάνειες της κατασκευής ακόμα και στις ασυνέχειες των επιφανειών όπως είναι οι άκρες των διαφόρων μεταλλικών κατασκευών, οι διάφοροι κοχλίες και ίλοι που χρησιμοποιούνται ή ακόμα και στα σημεία όπου μια μεταλλική επιφάνεια συναντά και επικαλύπτει κατά ένα μέρος μια άλλη. Αν δεν δοθεί προσοχή σε αυτά τα σημεία μπορεί να γίνουν τοπικά σημεία διάβρωσης της κατασκευής. Χρησιμοποιώντας ένα επικαλυπτικό σε μια πλωτή κατασκευή απαιτείται κάτι περισσότερο από μια απλή μογιά όσο αφορά την ικανότητα προσκόλλησής του, την χημική και μηχανική του αντοχή αλλά και την αντοχή ως προς τις καιρικές συνθήκες, την υγρασία και το νερό. Ένα επικαλυπτικό είναι έτσι σχεδιασμένο για τις δύσκολες συνθήκες που να αποτρέπει σοβαρές βλάβες ακόμα και σε περιπτώσεις που το ίδιο έχει ατέλειες και έχει τοπικά αποκολληθεί από τη επιφάνεια. Όσο αφορά για τα άλατα πρέπει να εμποδίζει την μεταφορά των ιόντων μέσω αυτού. Επίσης να μπορεί να απλωθεί πάνω στην επιφάνεια ανεξάρτητα του σχήματός της και τέλος να διατηρεί μια καλή συντήρηση με το χρόνο. Όλες αυτές οι λειτουργίες είναι ανάγκη να εκπληρώνονται για χρονικό διάστημα τέτοιο ώστε να δικαιολογείται το κόστος του. Όλες οι παραπάνω προϋποθέσεις αποτελούν τις βασικές ιδιότητες ενός επικαλυπτικού και ακόμα θα πρέπει να έχουν:

1. Άριστη αντίσταση και χαμηλή απορροφητικότητα στο νερό.
2. Αντίσταση στη διέλευση των ιόντων και στην ώσμωση.

3. Διηλεκτρική αντοχή.
4. Αντοχή στις καιρικές συνθήκες.
5. Χημική, μηχανική αντοχή
6. Ισχυρή προσκόλληση του επικαλυπτικού στην επιφάνεια.
7. Αντιμετώπιση των γεωμετρικών ανωμαλιών.
8. Εύκολη τοποθέτηση και διόρθωση.
9. Χρονική διάρκεια και εμφάνιση.

Η δράση των επικαλυπτικών

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι σκέψης για το πώς το επικαλυπτικό θα προστατέψει την επιφάνεια. Η βασική ιδέα του πρώτου τρόπου σκέψης είναι να μην αφήνονται να διαπερνούν το επικαλυπτικό, ουσίες που προκαλούν διάβρωση. Το επικαλυπτικό πρέπει να είναι στεγανό όχι μόνο για τον αέρα, το οξυγόνο, το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα αλλά και για τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια. Ένα τέτοιο επικαλυπτικό πρέπει να παραμένει αδρανές, με χημικά όπως τα οξέα, τα αλκάλια και τα άλατα. Πρέπει να μπορεί να δημιουργήσει λεπτό στρώμα το οποίο με τη σειρά του να απορροφά ελάχιστη υγρασία, να εμποδίζει την κίνηση του νερού μέσω αυτού και να προσκολλάται γερά στην υποκείμενη επιφάνεια. Όλα αυτά σε συνδυασμό με το γεγονός ότι δεν μπορούν να υπάρξουν άνοδοι και κάθοδοι λόγω της διηλεκτρικής συμπεριφοράς του στρώματος, οδηγείται στο αποτέλεσμα της μη ύπαρξης διάβρωσης.

Είναι γνωστό ότι το νερό περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη χημική ένωση είναι υπεύθυνο για την φυσική κόπωση και μείωση της αντοχής των συνθετικών επικαλυπτικών, αφού όλα τα πλαστικά απορροφούν νερό και ένα μέρος του μεταφέρεται μέσω αυτών. Όσο λιγότερη επίδραση έχει το νερό στο επικαλυπτικό τόσο μεγαλύτερη προστασία παρέχει. Αν η υπό προστασία επιφάνεια παρουσιάζει ορισμένες επιφανειακές ανωμαλίες και η προσκόλληση του επικαλυπτικού είναι τέτοια ώστε να δημιουργούνται ανάμεσα στο επικαλυπτικό και την επιφάνεια κενά, τότε δίνεται η δυνατότητα στο νερό, αφού διαπεράσει το επικαλυπτικό, να επιδράσει πάνω στο μέταλλο. Αντιθέτως αν η επιφάνεια έχει καθαρισθεί και έχει υποστεί την κατάλληλη κατεργασία πετυχαίνεται πολύ καλή προσκόλληση και τότε το επικαλυπτικό πάλι προσροφά νερό, αλλά τώρα το νερό παραμένει μέσα στο επικαλυπτικό και δεν επιδρά στην επιφάνεια.

Μία άλλη βασική ιδέα είναι η χρησιμοποίηση ειδικών χρωστικών ουσιών (pigments) είτε μέσα στο αστάρι (primer) είτε καθεαυτού μέσα στο επικαλυπτικό. Η διάβρωση αποφεύγεται όχι απαραίτητα από την φύση του επικαλυπτικού αλλά από τη χρωστική ουσία που χρησιμοποιούνται (pigment). Όταν έρχεται σε επαφή με την υγρασία ιονίζεται επαρκώς έτσι ώστε στη συνέχεια να αντιδράσει με τη μεταλλική επιφάνεια και με αυτόν τον τρόπο να τη διατηρήσει σε μια παθητική και ανενεργό κατάσταση. Δηλαδή εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι το νερό διαπερνά το επικαλυπτικό και δημιουργεί παθητικά ιόντα φιλικά προς το μέταλλο. Τα pigments γενικά είναι άλατα διαφόρων χλωμιδίων. Τα υλικά αυτά διαλύονται ελάχιστα στο νερό αλλά ακόμα και αυτή η μικρή ποσότητα που διαλύθηκε είναι αρκετή για να αντιδράσει με το σίδηρο και τα χρωμικά ιόντα και να δημιουργήσει ένα μονωτικό αδρανές, λεπτό, στρώμα πάνω στην επιφάνεια.

Τοποθέτηση των επικαλυπτικών στα πλοία

Το πρώτο στρώμα επικαλυπτικού συνήθως τοποθετείται με “spray” προσέχοντας συνεχώς το επικαλυπτικό να υγραίνει σωστά την επιφάνεια. Προσοχή επίσης χρειάζεται στο να μην υπάρχει σκόνη σε επαφή με την επιφάνεια. Αν ένα επικαλυπτικό έχει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά ως προς το πόσο βρέχει την επιφάνεια τότε αντί για “spray”, χρησιμοποιούνται χειροκίνητες βούρτσες και ρολά που λόγω της δύναμης που ασκούνται, το επικαλυπτικό μπορεί να παραμερίζει τη σκόνη.

Στις διάφορες γωνίες και άκρες των θαλάσσιων κατασκευών το πρόβλημα της διάβρωσης είναι πολύ έντονο. Σε αυτές τις περιπτώσεις πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στο πάχος του επικαλυπτικού που στρώνεται. Οι επιφανειακές δυνάμεις του επικαλυπτικού τείνουν να το αποκολλήσουν από τις άκρες και για αυτό χρειάζεται μεγαλύτερη ποσότητα επικαλυπτικού. Αυτό πετυχαίνεται απλώνοντας ένα επιπλέον στρώμα επικαλυπτικού πάνω στις άκρες, πριν το “spray”, και πάνω στις επίπεδες επιφάνειες ή απλώνεται σε αυτά τα σημεία δυο χέρια επικαλυπτικού. 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 κοχλίες και οι ίλοι που πάντα διαβρώνονται πρώτοι. Οι περιοχές των συγκολλήσεων είναι επίσης δύσκολο να προστατευθούν. Οι αυτοματοποιημένες συγκολλήσεις είναι σχετικά εύκολες στην

προστασία, αφού είναι περισσότερο λείες και έχουν λιγότερες εγκοπές. Αντιθέτως οι χειροποίητες συγκολλήσεις ποικίλουν από πολύ τραχύς επιφάνειες έως και σχετικά λείες. Όλες οι συγκολλήσεις με τραχύτητα πρέπει να λειανθούν και τα υπολείμματά τους που βρίσκονται στις εγκοπές να απομακρυνθούν γιατί είναι ευαίσθητα στο νερό, οπότε δημιουργούν άμεση αστοχία του επικαλυπτικού. Συγκολλήσεις σε δεξαμενές ή σε σωλήνες μεγάλης πίεσης μπορούν να ελεγχθούν ως προς την αντοχή τους χρησιμοποιώντας πίεση αέρα και σαπουνικό διάλυμα. Όλο το σαπουνί πρέπει να απομακρυνθεί από την περιοχή, γιατί αλλιώς ενδέχεται να αστοχήσει το επικαλυπτικό.

Σωληνώσεις χρησιμοποιούνται σε όλα τα πλοία και τις θαλάσσιες κατασκευές. Το πρόβλημα σε αυτή την περίπτωση είναι το κυλινδρικό σχήμα των σωλήνων. Τα επικαλυπτικά τοποθετούνται (spray) κατά μήκος, οπότε σε μια καμπύλη επιφάνεια το επικαλυπτικό επικάθεται ομοιόμορφα. Η περιοχή που βρίσκεται πιο κοντά στο spray δέχεται το περισσότερο επικαλυπτικό, ενώ απομακρύνοντας ακολουθώντας την καμπυλότητα του σωλήνα τόσο λιγότερο επικαλυπτικό επικάθεται.

Ασφάλεια στη χρήση των επικαλυπτικών στα πλοία

Είναι πολύ σημαντική η ασφαλής χρήση των επικαλυπτικών ώστε να αποφευχθούν αυτές οι επιπτώσεις, και μπορούν εύκολα να ξεπεραστούν χρησιμοποιώντας ορισμένους παραμέτρους ασφαλείας. Το κλειδί για την ασφάλεια είναι ο σωστός εξαερισμός αφού η συγκέντρωση των ατμών του διαλύματος μέσα στον αέρα είναι η κρίσιμη συνθήκη. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις δεν υπάρχει κίνδυνος για εκρήξεις ή προβλήματα υγείας. Όλα τα επικαλυπτικά χρησιμοποιούν πτητικά διαλύματα. Τα διαλύματα αυτά κατά τη διάρκεια της τοποθέτησης του επικαλυπτικού εξατμίζονται και σχεδόν όλα είναι εύφλεκτα. Αν οι ατμοί του διαλύματος αναμιχτούν με την κατάλληλη ποσότητα αέρα τότε μπορεί να προκληθεί έκρηξη. Επίσης επικίνδυνα για την υγεία είναι η εισπνοή ποσότητας επικαλυπτικού ακόμα και για μικρό χρονικό διάστημα.

Μερικοί γενικοί κανόνες ασφάλειας είναι:

1. Να παρέχεται επιπλέον εξαερισμό από τον ήδη προτεινόμενο χώρο. Ο σωστός εξαερισμός είναι το κλειδί για την ασφαλή χρήση του επικαλυπτικού σε κλειστούς χώρους.
2. Χρησιμοποίηση μηχανικών μέσων για την απομάκρυνση των ατμών του επικαλυπτικού (δημιουργία ρεύματος αέρα).
3. Να συνεχίζεται ο σωστός εξαερισμός μέχρι το επικαλυπτικό να είναι τελείως στεγνό.
4. Απαγορεύεται το κάπνισμα. Όλες οι πηγές φλόγας πρέπει να απαγορευθούν σε απόσταση 50ft.
5. Χρησιμοποίηση εξοπλισμού που δεν δημιουργεί σπίθες.
6. Χρησιμοποίηση από όλους τους εργάτες που βρίσκονται σε κλειστούς χώρους κατάλληλες αναπνευστικές συσκευές και προστατευτικού ρουχισμού.

3.4 Προστασία από διάβρωση σε πλοία και πλωτές κατασκευές

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

Καθοδική προστασία στα πλοία

Η καθοδική προστασία έχει σαν σκοπό την επιβράδυνση της διάβρωσης, ώστε να μην σχηματιστούν εσοχές και βελονισμοί στην επιφάνεια της γάστρας, να μη φθείρουν οι συγκολλήσεις και να κρατηθεί λεία η επιφάνεια των υφάλων. Η σωστή εφαρμογή της κατάλληλης μεθόδου καθοδικής προστασίας αποδίδει πολύ καλά αποτελέσματα και μειώνει σημαντικά το κόστος συντήρησης του πλοίου από το πρόβλημα της διάβρωσης. Η διατήρηση της λείας επιφάνειας έχει μεγάλη σημασία γιατί αποτρέπει τη δημιουργία δυνάμεων οπισθέλκουσας. Όπως είναι γνωστό, οι δυνάμεις αυτές, που εξαρτώνται από το μήκος και την ταχύτητα του πλοίου και την κατάσταση της επιφάνειας των υφάλων, αυξάνουν σημαντικά την αντίσταση του πλοίου και κατά συνέπεια την κατανάλωση καύσιμου. Άρα η αρχικά καλή επιφάνεια

με καλής ποιότητας επικαλυπτικό χρώμα μπορεί να διατηρηθεί με τη σωστή εφαρμογή καθοδικής προστασίας.

1. Καθοδική προστασία με θυσιαζόμενες ανόδους

Οι θυσιαζόμενες άνοδοι είναι κατασκευασμένες από μέταλλο ισχυρά ανοδικότερο του χάλυβα κατασκευής του πλοίου. Κατά τη σύνδεση των ανόδων με την προστατευόμενη εγκατάσταση ηλεκτρόνια ρέουν από τις ανόδους στην εγκατάσταση και με αυτόν τον τρόπο οι άνοδοι θυσιάζονται και προστατεύουν την κατασκευή με την οποία έχουν συνδεθεί.

Τα συνήθη μέταλλα με τα οποία κατασκευάζονται οι άνοδοι είναι το αλουμίνιο, το μαγνήσιο, και ο ψευδάργυρος. Στα πλοία και στις πλωτές κατασκευές χρησιμοποιούνται ευρύτατα άνοδοι ψευδαργύρου, ενώ η χρήση ανόδων αλουμινίου περιορίζεται σε ορισμένες μόνο δεξαμενές. Άνοδοι μαγνησίου δεν χρησιμοποιούνται, γιατί κάτω από ειδικές συνθήκες παράγεται αέριο οξυγόνο. Τα συστήματα καθοδικής προστασία με θυσιαζόμενες ανόδους, που προορίζονται για την προστασία γάστρας των πλοίων, σχεδιάζονται έτσι ώστε να αποδίδουν μέση πυκνότητα ρεύματος περίπου 15 mA/m^2 . Ο αριθμός των ανόδων και η κατανομή τους γύρω από το πλοίο υπολογίζονται από τις εταιρείες καθοδικής προστασίας και υπάρχει τυπική κατανομή για τις περισσότερες από τις εμπορικές ανόδους. Οι άνοδοι κατασκευάζονται σε διάφορα σχήματα, έτσι ώστε να παρέχουν την απαιτούμενη προστασία στις γειτονικές περιοχές τους και για χρονικό διάστημα περίπου 2 χρονών (χρονικό διάστημα μεταξύ διαδοχικών δεξαμενισμών των πλοίων).

Οι άνοδοι τοποθετούνται συνήθως κοντά στην γραμμή του άξονα σε σκάφη με μια έλικα ή έξω από την περιοχή των ακρών των πτερυγίων της έλικας. Στο μέρος που στηρίζεται το πηδάλιο ή και στο ίδιο το πηδάλιο τοποθετούνται πρόσθετες άνοδοι για καλύτερη προστασία. Κατά μήκος του κεντρικού τμήματος της γάστρας οι άνοδοι τοποθετούνται στο ύψος του παρατροπίδιου και συχνά στο ίδιο το παρατροπίδιο. Στο μπροστινό τμήμα του πλοίου συνήθως δεν τοποθετούνται άνοδοι επειδή καταστρέφονται από την αλυσίδα της άγκυρας. Απαιτείται επίσης μια προσοχή στον αριθμό των ανόδων για την αποφυγή υποπροστασίας και υπερπροστασίας.

2. Καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα

Στη μέθοδο αυτή η κατασκευή συνδέεται με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής ηλεκτρικού ρεύματος, ενώ οι άνοδοι συνδέονται με το θετικό πόλο. Οι άνοδοι είναι

από αδρανή υλικά και έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής. Ο έλεγχος και η ρύθμιση της καθοδικής τάσης πραγματοποιείται με τη βοήθεια κατάλληλων ηλεκτροδίων αναφοράς. Οι άνοδοι σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να προσθέτονται στη γάστρα και να μην εξέχουν πολύ από αυτή. Η άνοδος πρέπει να είναι μονωμένη από το μέταλλο της γάστρας και να τροφοδοτείται με ρεύμα από το εσωτερικό της γάστρας. Εξαιτίας της κοντινής απόστασης από τη γάστρα η περιοχή γύρω ακριβώς από την άνοδο πρέπει να είναι μονωμένη, γιατί σε διαφορετική περίπτωση θα γίνει βραχυκύκλωμα μέσω του ηλεκτρολύτη. Η περιοχή αυτή είναι γνωστή ως ασπίδα (shield) και μπορεί να μετρηθεί για διαφορετικές μορφές και παροχές ανόδου.

Το μέρος του πλοίου που είναι πιο ευαίσθητο σε διάβρωση είναι το πρυμναίο, εξαιτίας της παρουσίας της άβαφης έλικας και του πηδαλίου, με αποτέλεσμα οι άνοδοι να τοποθετούνται συνήθως στο πρυμναίο και στο μέσο του πλοίου. Όμως στα δεξαμενόπλοια οι άνοδοι δεν πρέπει να διαπερνούν δεξαμενές φορτίου, αλλά δεξαμενές έρματος με επακόλουθο οι άνοδοι να τοποθετούνται στην πρύμνη με πρόσθεση κάποιες μικρές βοηθητικές άνοδοι κοντά στην πλώρη.

Προσοχή απαιτεί η είσοδος του καλωδίου μέσα στη γάστρα, καθώς απαιτείται η χρησιμοποίηση ειδικού συστήματος, ώστε να μη μπουκν τα νερά στο σημείο εισόδου. Πρόκειται για καλώδια με ειδική μόνωση, τα οποία σε περίπτωση ατυχήματος μπορούν να κοπούν χωρίς να αφήσουν να εισέρθει μέσα από το καλώδιο.

3. Καθοδική προστασία πλωτών κατασκευών.

Για τα βυθισμένα τμήματα των πλωτών κατασκευών σπάνια χρησιμοποιούνται επικαλυπτικά συστήματα. Η καθοδική προστασία αποτελεί το μόνο σύστημα προστασίας με συνέπεια να απαιτείται πολύ προσοχή κατά το σχεδιασμό του συστήματος προστασίας. Αν έχει προηγηθεί βαφή, τότε το σύστημα καθοδικής προστασίας πρέπει να σχεδιαστεί κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να εξασφαλίζει την προστασία, όταν το επίστρωμα βαφής αρχίζει να παρουσιάζει πρόβλημα. Ομοίμορφη κατανομή του ρεύματος προστασίας μπορεί να εξασφαλιστεί με τη χρήση μεγάλου αριθμού ανόδων, η κάθε μια από τις οποίες θα παράγει χαμηλό ρεύμα. Όμως το σύστημα αυτό συμφέρει από οικονομική άποψη μόνο στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται γαλβανικές άνοδοι. Το σύστημα καθοδικής προστασίας σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να παρέχει 25% ως 50% μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος από την υπολογιζόμενη εξαιτίας των απωλειών ρεύματος στις περιοχές κοντά στις ανόδους.

Τέλος για στατικές πλωτές κατασκευές η διάρκεια ζωής της καθοδικής προστασίας πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με την προβλεπόμενη διάρκεια ζωής της κατασκευής.

4. Καθοδική προστασία δεξαμενών πλοίων

Με καθοδική προστασία προστατεύονται οι δεξαμενές έρματος και σπανιότερα οι δεξαμενές φορτίου. Η καλύτερη μέθοδος προστασίας για τις δεξαμενές θεωρείται η καθοδική προστασία σε συνδυασμό με ένα κατάλληλο μη σαπωνοποιούμενο επικαλυπτικό σύστημα. Οι δεξαμενές φρέσκου νερού δεν προστατεύονται ποτέ εξαιτίας της χαμηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας του νερού. Σε κάθε περίπτωση η καθοδική προστασία των δεξαμενών θα πρέπει να γίνεται σύμφωνα με τις οδηγίες των Νηογνομόνων και να ικανοποιεί όλους τους σχετικούς κανονισμούς. Οι κανονισμοί των Νηογνομόνων απαιτούν επίσης ως ελάχιστη διάρκεια ζωής για τις θυσιαζόμενες ανόδους τουλάχιστον 4 έτη, ενώ ο αριθμός και η θέση των ανόδων εξαρτώνται άμεσα από την πληρότητα των προστατευομένων δεξαμενών. Παράλληλα οι άνοδοι πρέπει να τοποθετούνται σε μέρη προσιτά, ώστε να επιθεωρούνται και να καθαρίζονται εύκολα. Όσο αφορά τον τρόπο σύνδεσης των ανόδων προτιμάται η συγκόλλησή τους, ενώ σε περίπτωση διαφορετικού τρόπου τοποθέτησης τους πρέπει να εξασφαλίζεται η πολύ καλή ηλεκτρική επαφή των ανόδων με τη δεξαμενή (τοιχώματα, πυθμένας).

Ως προς την εσωτερική προστασία των δεξαμενών επιτρέπεται η χρήση θυσιαζόμενων ανόδων μόνο. Η μέθοδος καθοδικής προστασίας με επιβαλλόμενο ρεύμα απαγορεύεται, γιατί σε περίπτωση κακής εφαρμογής της υπάρχει ο κίνδυνος παραγωγής αερίου οξυγόνου και ανάφλεξης εύφλεκτων φορτίων. Από τα υλικά των θυσιαζόμενων ανόδων ο ψευδάργυρος δεν συναντά κανένα περιορισμό στη χρήση του, ενώ αντίθετα η χρήση μαγνησίου ή αλουμινίου υπόκειται σε αρκετούς περιορισμούς που θέτουν οι ίδιοι οι Νηογνώμονες.

3.5 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΣΕ ΠΛΟΙΑ-ΠΛΩΤΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ

Εφαρμογή των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων στις πλωτές κατασκευές

Η προστασία των πλωτών κατασκευών από τη διάβρωση είναι πιο δύσκολη από την εκείνη των πλοίων. Αυτό είναι απολύτως λογικό, αφού οι περισσότερες πλωτές κατασκευές είναι στερεωμένες στο βυθό της θάλασσας και κατά συνέπεια δεν μπορούν να μετακινηθούν σε ναυπηγεία, ώστε να καθαριστούν και επικαλυφτούν με αντιδιαβρωτικά χρώματα. Πρέπει η προστασία τους να είναι αποτελεσματική ώστε να καλύπτει την προβλεπόμενη διάρκεια ζωής των κατασκευών (πάνω από 20 έτη).

Ακολουθούν οι παρακάτω μέθοδοι προστασίας για διάφορες περιοχές των πλωτών κατασκευών.

1. Ύφαλα

Είναι άμεσα εκτεθειμένη στην επίδραση του θαλασσινού νερού και απαιτείται πολύ καλή προστασία. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται αποκλειστικά με καθοδική προστασία (θυσιαζόμενες άνοδοι ή επιβαλλόμενο ρεύμα προστασίας). Σε ορισμένες περιπτώσεις όμως γίνεται συνδυασμός καθοδικής προστασίας και αντιδιαβρωτικών χρωμάτων. Αυτό επιθυμείται περισσότερο για την ελάττωση του κόστους του συστήματος προστασίας ή την καλύτερη προστασία περιοχών πολύπλοκης γεωμετρίας, όπου δεν είναι δύσκολο να υπάρξει ομοιόμορφη κατανομή του ρεύματος προστασίας, ή ακόμα όταν επιδιώκεται η ελάττωση του βάρους της κατασκευής με χρήση μικρότερου αριθμού θυσιαζόμενων ανόδων.

2. Ίσαλος ζώνη

Αποτελεί την πιο ευαίσθητη περιοχή των πλωτών κατασκευών, καθώς βρίσκεται υπό την εναλλασσόμενη επίδραση του θαλασσινού νερού και της ατμόσφαιρας. Η έντονη ρύπανση που εμφανίζονται συνήθως σε αυτές τις περιοχές κάνουν εξαιρετικά δύσκολη ως αδύνατη την παρακολούθηση της εξέλιξης της διάβρωσης. Επειδή η ίσαλος ζώνη δεν είναι μόνιμα βυθισμένη στο θαλασσινό νερό, η εφαρμογή συστήματος καθοδικής προστασίας δεν θεωρείται αποτελεσματική. Αντίθετα τα αντιδιαβρωτικά χρώματα προσφέρουν επαρκή προστασία με την

προϋπόθεση ότι θα παρουσιάζουν αντοχή στη διάβρωση στις μηχανικές καταπονήσεις και θα εξασφαλίζουν προστασία από την ρύπανση.

3. Καταστρώματα

Αποτελούν περιοχές στις οποίες κυκλοφορούν και εργάζονται πολλοί άνθρωποι. Ακόμη είναι επιρρεπείς σε μηχανικές καταπονήσεις και εκτίθενται στην έμμεση επίδραση του θαλασσινού περιβάλλοντος (άλατα) και στη δράση λάσπης, χημικών ουσιών, λαδιών και καυσίμων. Τα επικαλυπτικά συστήματα των περιοχών αυτών πρέπει να έχουν αντοχή στη διάβρωση και τις καιρικές συνθήκες, αντοχή στην τριβή, στα ξυσίματα και στις κρούσεις, αντίσταση στα άλατα του θαλασσινού νερού, στα λάδια, στα καύσιμα, στις χημικές ουσίες, να καθαρίζονται εύκολα, να στεγνώνουν γρήγορα και να μην γλιστρούν. Τα συνηθισμένα επικαλυπτικά συστήματα αποτελούνται από ένα αστάρι (primer) πυριτικού ψευδαργύρου με ή χωρίς σφραγιστικό στρώμα (sealer) και ένα ή περισσότερα στρώματα εποξικού χρώματος υψηλής απόδοσης.

4. Υψηλές πλευρικές περιοχές

Τα επικαλυπτικά συστήματα των περιοχών αυτών πρέπει να έχουν αντοχή στη διάβρωση και στις καιρικές συνθήκες, καλή εμφάνιση και να επιδιορθώνονται εύκολα μετά από τοπική ψηγματοβολή ή μηχανικό καθαρισμό. Συνήθως χρησιμοποιούνται επικαλυπτικά συστήματα υψηλής απόδοσης με βάση συνδετικά μέρη που δεν σαπώνονται. Αποτελούνται συνήθως από ένα αστάρι (primer) δυο συστατικών με πιγμέντα ψευδαργύρου και εποξική βάση και συνέχεια ακολουθεί ένα σφραγιστικό στρώμα, ένα ή δυο ενδιάμεσα στρώματα και το τελικό στρώμα με διακοσμητικές ιδιότητες.

5. Δεξαμενές

Τα επικαλυπτικά συστήματα των δεξαμενών πρέπει να έχουν αντοχή στη διάβρωση, να μην εμφανίζουν πόρους, να είναι λεία, να καθαρίζονται εύκολα, να μην επηρεάζονται ή να καταστρέφονται από το υλικό που αποθηκεύεται στις δεξαμενές και να μην σαπώνονται, ιδιαίτερα όταν εφαρμόζεται και καθοδική προστασία.

Εφαρμογή των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων στα πλοία

Τα πλοία κατασκευάζονται τμηματικά. Η τρέχουσα πρακτική είναι να υποβάλλονται σε ψηγματοβολή τα ελάσματα, να βάφονται με ένα ειδικό αστάρι, στη συνέχεια να συγκολλούνται για τη δημιουργία των νομέων και τέλος οι νομείς αυτοί να συγκολλούνται για τη δημιουργία ολόκληρου του πλοίου. Το αστάρι αυτό προστατεύει τους νομείς από τη διάβρωση και καλύπτεται από το τελικό σύστημα βαφής, με αποτέλεσμα να προστατεύει τελικά το πλοίο από τη διάβρωση. Ωστόσο κάθε περιοχή του πλοίου έχει διαφορετικές απαιτήσεις προστασίας από αντιδιαβρωτικά χρώματα.

Στη συνέχεια αναφέρονται μέθοδοι προστασίας με τα αντιδιαβρωτικά για διάφορες περιοχές του πλοίου.

1. Ύφαλα του πλοίου.

Τα ύφαλα του πλοίου είναι το βυθισμένο μέρος του πλοίου και επομένως είναι υπό την άμεση επίδραση του θαλασσινού περιβάλλοντος άρα τα επιστρώματα πρέπει να επιτελούν δυο σκοπούς, την προστασία από την διάβρωση και καλή αντιρρυπαντική συμπεριφορά. Συνήθως δεν ικανοποιούνται και οι δυο δράσεις από έναν τύπο επικαλυπτικού. Απαιτείται πρώτα η εφαρμογή του αντιδιαβρωτικού επιστρώματος και μετά του αντιρρυπαντικού. Η προστασία από τη διάβρωση επιτυγχάνεται με συνδυασμό καθοδικής προστασίας και εφαρμογή των αντιδιαβρωτικών και αντιρρυπαντικών επικαλυπτικών. Οι ιδιότητες που πρέπει να ικανοποιεί το επικαλυπτικό αυτό σύστημα είναι η αντοχή στο θαλασσινό νερό, λεία επιφάνεια, καλή αντιρρυπαντική συμπεριφορά και συμβατότητα με το εφαρμοζόμενο σύστημα καθοδικής προστασίας. Το επικαλυπτικό σύστημα αποτελείται από ορισμένα στρώματα αντιδιαβρωτικών χρωμάτων και από ένα σύστημα αντιρρυπαντικής προστασίας. Τα συνηθισμένα συστήματα προστασίας βασίζονται σε ασφαλτούχα χρώματα (πάχους τουλάχιστον 150 μ m), ακολουθημένα από δυο συνήθως επιστρώματα από αντιρρυπαντικά χρώματα. Υπάρχουν και συστήματα αρκετά υψηλής ποιότητας με αντιδιαβρωτικές μογιές με βάση εποξειδικά με πίσσα (πάχους τουλάχιστον 250 μ m), πίσσα πολυουρεθάνης (\geq 250 μ m), πίσσα βινυλική (\geq 200 μ m), χλωριωμένο λάστιχο (\geq 200 μ m), ή συμπολυμερή βινυλίου (\geq 200 μ m), ακολουθούμενα από δυο ή παραπάνω στρώματα αντιρρυπαντικής μογιιάς.

Σε ορισμένα μέρη του πλοίου (ή ειδικά πλοία) όπου απαιτείται μεγάλη αντοχή σε τριβή τα ύφαλα μπορούν να καλυφτούν με πολύ παχιά στρώματα. Ακόμη το πρώτο στρώμα αντιρρυπαντικών χρωμάτων εφαρμόζεται λίγο καιρό πριν την καθέλκυση του πλοίου στη θάλασσα, γιατί τα συνηθισμένα αντιρρυπαντικά χρώματα έχουν μικρή αντοχή στην ατμοσφαιρική διάβρωση.

2. Ίσαλος ζώνη

Είναι μια ευαίσθητη ζώνη, αφού βρίσκεται υπό την επίδραση του θαλασσινού νερού, του αέρα, της ηλιακής ακτινοβολίας, και των θαλάσσιων κυμάτων. Ιδιότητες που πρέπει να ικανοποιεί το επικαλυπτικό σύστημα είναι η αντοχή σε κλιματολογικές συνθήκες (αέρα και ηλιακή ακτινοβολία), λεία επιφάνεια, αντοχή σε λάδια και μηχανικές καταπονήσεις και να παρουσιάζει συμβατότητα με το εφαρμοζόμενο σύστημα καθοδικής προστασίας.

Το επικαλυπτικό σύστημα αποτελείται από ορισμένα στρώματα αντιδιαβρωτικών χρωμάτων και από ένα ή δυο στρώματα που προσδίδουν το επιθυμητό χρώμα στην ίσαλο ζώνη. Τα χρώματα που προτιμούνται συνήθως είναι το μαύρο, κόκκινο το σκούρο πράσινο ή το κοκκινωπό. Τα συνηθισμένα επικαλυπτικά συστήματα έχουν βάση αλκυδική φαινολική ρητίνη ή άσφαλτο. Υπάρχουν και συστήματα υψηλών προδιαγραφών που βασίζονται σε εποξειδικές ρητίνες, ρητίνες πολυουρεθάνης χλωριωμένο λάστιχο ή συμπολυμερή βινυλίου.

3. Έξαλα και εξωτερικά μέρη καταστρωμάτων

Σημαντικές ιδιότητες που πρέπει να ικανοποιεί το επικαλυπτικό σύστημα είναι προστασία από διάβρωση, αντοχή στις κλιματολογικές συνθήκες, αντοχή σε τριβή και σε κρούση, ευκολία καθαρισμού και στιλπνότητα.

Τα συνηθισμένα επικαλυπτικά είναι συστήματα βασισμένα σε αλκυδικές ρητίνες με επεξεργασμένα λάδια και χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω της ευχάριστης εμφάνισης τους και της ευκολίας με την οποία εφαρμόζονται στις επιφάνειες. Αποτελούνται από δυο στρώματα αντιδιαβρωτικών ασταριών και από δυο στρώματα τελικού χρώματος, το οποίο και δίνει το επιθυμητό χρώμα στην επιφάνεια. Το συνολικό πάχος του συστήματος πρέπει να είναι τουλάχιστον 140μm. Τα συστήματα υψηλών προδιαγραφών βασίζονται σε εποξειδικές ρητίνες, ρητίνες πολυουρεθάνης,

χλωριωμένο λάστιχο ή συμπολυμερή βινυλίου. Το πάχος των συστημάτων αυτών πρέπει να είναι τουλάχιστον 200μm.

Πρέπει να αναφερθεί ότι, το επιφανειακό επίστρωμα ενός συστήματος χρώματος με αρκετό πάχος δεν είναι το ίδιο παχύ έτσι ώστε να είναι λείο και διακοσμητικό. Ιδιαίτερα για υπερστεγάσματα στο κατάστρωμα το σύστημα πρέπει να έχει καλό χρώμα και να διατηρείται γυαλιστερό. Επίσης, πρέπει όλα τα μηχανήματα και τα εξαρτήματά τους που είναι πάνω στο κατάστρωμα να είναι προστατευμένα.

4. Αποθήκες ξερού φορτίου

Σημαντικές ιδιότητες που πρέπει να ικανοποιούν επικαλυπτικά συστήματα κυτών ξερού φορτίου είναι η προστασία από διάβρωση, αντοχή σε κρούση και ξύσιμο, να μην ξεφλουδίζουν και να έχουν την έγκριση για μεταφορά υλικών κατανάλωσης. 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. Για την μεταφορά ορυκτών και κάρβουνου προτείνεται σύστημα υψηλής απαίτησης και το επίστρωμα πρέπει να ικανοποιεί και άλλες προδιαγραφές όταν οι αποθηκευτικοί χώροι χρησιμοποιούνται και για έρμα, ενώ για την μεταφορά υλικών κατανάλωσης (π.χ. σιτηρά) απαιτείται επίσημη έγκριση.

5. Δεξαμενές

Οι δεξαμενές χρειάζονται διαφορετική προστασία ανάλογα με το φορτίο για το οποίο προορίζονται και έτσι οι δεξαμενές καυσίμων και λιπαντικών δεν χρειάζονται βαφή, ενώ μεγάλα μέρη δεξαμενών ακατέργαστου πετρελαίου μπορούν επίσης να μείνουν άβαφα. Η βαφή των δεξαμενών, εκτός από αντιδιαβρωτική προστασία, εξασφαλίζει ευκολία καθαρισμού και δυνατότητα χρησιμοποίησής τους για διαφορετικά φορτία. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στις συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται η βαφή. Ειδικότερα θα πρέπει να αποφευχθεί η συγκέντρωση νερού και υδρατμών στις προς επίστρωση επιφάνειες, γιατί διαφορετικά το επικαλυπτικό σύστημα θα αποφλοιωθεί και θα καταστραφεί σύντομα. Ο κίνδυνος είναι πολύ μεγάλος όταν η βαφή γίνεται με το πλοίο στη θάλασσα και σε κρύο νερό. Γι' αυτό η βαφή επιτρέπεται μόνο, αν η θερμοκρασία των πιο ψυχρών τμημάτων των δεξαμενών

είναι τουλάχιστον 3°C μεγαλύτερη από το σημείο δρόσου του αέρα στο εσωτερικό των δεξαμενών. Επίσης ο εξαερισμός πρέπει να είναι αποτελεσματικός και να μη θέτει σε καμιά περίπτωση την υγεία και τη ζωή των εργαζομένων σε κίνδυνο.

Ιδιότητες που πρέπει να ικανοποιούν τα επικαλυπτικά συστήματα των δεξαμενών είναι η προστασία από διάβρωση, μη πορώδες, λεία επιφάνεια, αντίσταση στο φορτίο, αντίσταση στις ουσίες που πιθανό να ελευθερωθούν από το φορτίο, αντίσταση στις διαδικασίες καθαρισμού των δεξαμενών και αντίσταση σε ένα μεγάλο αριθμό φορτίων, ώστε η δεξαμενή να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διαφορετικά φορτία. Τέλος τα επικαλυπτικά συστήματα δεν πρέπει να παράγουν ουσίες που μολύνουν το φορτίο.

6. Μηχανοστάσιο

Τα επικαλυπτικά συστήματα που εφαρμόζονται στο μηχανοστάσιο πρέπει να έχουν τις ιδιότητες όπως την προστασία από διάβρωση, αντοχή στα λάδια και στο νερό, ευκολία καθαρισμού και να μην κιτρινίζουν. Τα συνηθισμένα συστήματα προστασίας βασίζονται σε χρώματα αλκυδικής ρητίνης. Έτσι, ένα σύστημα μπορεί να αποτελείται από ένα ή δυο στρώματα αστάρι, ένα ενδιάμεσο στρώμα και ένα τελευταίο στρώμα βαφής που δεν θα κιτρινίζει με το χρόνο. Για ευκολία καθαρισμού το τελευταίο στρώμα είναι συνήθως γυαλιστερό. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν συστήματα υψηλής απόδοσης με βάση ρητίνη πολυουρεθάνης ή βάση ρητίνη Coal Tar Epoxy, πίσσα πολυουρεθάνης ή εποξειδική ρητίνη. Το εξωτερικό επίστρωμα πρέπει να έχει βάσει αλκυδική πολυουρεθάνη ή ρητίνη πολυουρεθάνης/ακρυλικής ρητίνης που δεν κιτρινίζει. Επίσης σε αρκετές χώρες οι μπογιές πρέπει να περιέχουν και συστατικό επιβραδυντικό της πυρκαγιάς.

7. Χώροι με πολύ υγρασία

Ιδιότητες που πρέπει να ικανοποιούν επικαλυπτικά συστήματα χώρων με πολλή υγρασία είναι όπως την προστασία από διάβρωση, αντοχή στο νερό και τα σαπούνια, ευκολία καθαρισμού, αντίσταση στο ξύσιμο και στο κιτρίνισμα.

Επικαλυπτικά συστήματα με βάση αλκυδική ρητίνη πάχους τουλάχιστον 120μm συνήθως εξασφαλίζουν τις απαιτήσεις αυτές. Υπάρχουν, όμως, και συστήματα υψηλής απόδοσης που βασίζονται σε ρητίνες εποξειδικές και πολυουρεθάνης με πάχος μεγαλύτερο από 200μm.

8. Στεγνοί χώροι

Στους χώρους αυτούς αντιμετωπίζονται πολλά διαφορετικά υλικά που απαιτούν διαφορετικούς τρόπους προστασίας. Απαίτηση όλων γενικά των επικαλυπτικών συστημάτων είναι η καλή πρόσφυση, η ευκολία επίστρωσης και η καλή διακοσμητική εμφάνιση. Το ξύλο καλύπτεται με ένα στρώμα ειδικής βαφής για ξύλο και ακολουθούν μια ή δυο επιστρώσεις με μπόγια που δεν κιτρινίζει (αλκυδική ρητίνη). Το σκληρό ξύλο επικαλύπτεται με αρκετά επιστρώματα με βερνίκι. Το κόντρα πλακέ αντιμετωπίζεται όπως και το ξύλο, ενώ χρησιμοποιείται αραιό επικαλυπτικό ξύλου με κυτταρίνη. Οι μοριοσανίδες αντιμετωπίζονται όπως το κόντρα πλακέ με άλλο ένα επίστρωμα πάνω από το αρχικό. Τα μονωτικά φύλλα καλύπτονται με αρκετές στρώσεις από χλωριωμένο λάστιχο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πειραματικό Μέρος

4.1 Αντικείμενο της πειραματικής διαδικασίας

Πολλές φορές ολόκληρες κατασκευές και εγκαταστάσεις από διάφορα μέταλλα και κράματα εκτίθενται σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα, χωρίς καμία προστασία, με αποτέλεσμα την εκδήλωση σημαντικότητας διάβρωσης σε σχετικά μικρά χρονικά διαστήματα. Η μείωση της αντοχής των κατασκευών λόγω της διάβρωσης, είναι πολύ σημαντική για την σωστή και ασφαλή λειτουργία τους. Πρέπει λοιπόν, με κάποιο τρόπο η ταχύτητα του φαινομένου της διάβρωσης να ελαττωθεί και η διάρκεια ζωής της κατασκευής να επιμηκυνθεί όσο το δυνατό πιο πολύ. Μια αρκετά καλή λύση όπως έχει ήδη αναφερθεί στα προηγούμενα κεφάλαια, εξασφαλίζει η χρήση κατάλληλων για κάθε περίπτωση αντιδιαβρωτικών επιστρωμάτων. Σε αρκετές, μάλιστα περιπτώσεις δεν υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής των γνωστών μεθόδων προετοιμασίας των προς επικάλυψη μεταλλικών επιφανειών (π.χ. ψηγματοβολή, χημικός καθαρισμός, μηχανικός καθαρισμός, απολίπανση κ.α.) με αποτέλεσμα να γίνεται απευθείας επίστρωση με αντιδιαβρωτικά χρώματα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία το ενδιαφέρον μας επικεντρώθηκε στη μελέτη της διαβρωτικής συμπεριφοράς δοκιμίων χάλυβα, τα οποία διαβρώθηκαν στη διάταξη της αλατονέφωσης αλλά και με εμβάπτιση σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.. Για τη βαφή χρησιμοποιήθηκε ως επίστρωμα αστάρι μετάλλων γκρι Νο 9 Δ.Π.824522 . Παράλληλα έγινε μέτρηση και σε δοκίμια χωρίς επικάλυψη που όμως εκτέθηκαν στο ίδιο περιβάλλον. Η δοκιμή αυτή ήταν απαραίτητη για να έχω μια πληρέστερη εικόνα για την σύγκριση των αποτελεσμάτων των δοκιμίων με και χωρίς επιστρώματα. Στις επόμενες παραγράφους περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

4.2 Περιγραφή της διαδικασίας και πειραματικές διατάξεις

Η προετοιμασία της επιφάνειας προς βαφή έγινε στο παρόν πείραμα με τη διαδικασία της ψηγματοβολής. 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 χρησιμοποιήθηκαν υαλοσφαιρίδια. Η διάταξη που χρησιμοποιήσαμε είναι μηχανή ψηγματοβολής κλειστού κυκλώματος.



Εικόνα: Διάταξη Ψηγματοβολής

Ο θάλαμος αλατονέφωσης που χρησιμοποιήσαμε είναι της εταιρείας ERICSHEN Model 606. Ο θάλαμος αυτός, όπως λέει και η ονομασία του, ψεκάζει υδατικό διάλυμα χλωριούχο νάτριο, NaCl 5% κ.β. με μορφή νέφους προσομοιώνοντας με τον τρόπο αυτό τη συμπεριφορά κατασκευής που βρίσκεται πολύ κοντά στη θάλασσα.

Η θερμοκρασία στο θάλαμο αλατονέφωσης είναι 30°C, με πίεση 1 bar και η παροχή του υδατικού διαλύματος ισούται με 0,6 l/h. Η συσκευή αλατονέφωσης δεν μετρά ένα συγκεκριμένο φυσικό μέγεθος που σχετίζεται με τη διάβρωση. Απλά δημιουργεί σε έναν κλειστό θάλαμο (θάλαμος πειραμάτων) κατάλληλες συνθήκες (εντονότερες από αυτές του περιβάλλοντος) που μπορούν να ρυθμιστούν σύμφωνα με την επιθυμία του χειριστή της, ώστε να επιταχυνθεί η διάβρωση συγκεκριμένων υλικών.

Η συσκευή αλατονέφωσης αποτελείται από:

1. Το πιεστικό μηχάνημα (αεροσυμπιεστής και αεροφυλάκιο).

Το πιεστικό μηχάνημα παρέχει πίεση αέρα στο στόμιο εξαγωγής στη βάση του θαλάμου εκνέφωσης και μαζί με την παροχή του διαλύματος, που ρυθμίζεται από

βάνα πάνω στη δεξαμενή, δημιουργείται η ανάλογη ποσότητα νέφους μέσα στο θάλαμο. Το νέφος αυτό συνιστά το κατ' εξοχήν διαβρωτικό μέσο, από την άποψη ότι αυτή έρχεται σε άμεση επαφή με τα δοκίμια. Η παροχή στα πειράματα που διεξάχθηκαν έμεινε σταθερή και περίπου ίση με 0,5-0,6lt/h. Το πιεστικό μηχάνημα έχει αυτόματη λειτουργία με εύρος πίεσης 6–8bar. Όταν η πίεση ξεπεράσει τα 8 bar σταματά η λειτουργία του και ξαναρχίζει μόλις η πίεση πέσει κάτω από τα 6 bar. Συνήθως αυτό συμβαίνει ανά μισή ώρα και εξαρτάται από την ρύθμιση της πίεσης μέσα στο θάλαμο αλατονέφωσης η οποία στα πειράματά μας είχε ρυθμιστεί στα 0,9bar–1,1bar.

2.Τη δεξαμενή διαλύματος και τον πίνακα ελέγχου

Η δεξαμενή διαλύματος έχει επιφάνεια 50cm x 68cm και η χωρητικότητα της ανέρχεται περίπου στα 200lt διαλύματος. Σαν διάλυμα χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό με 5% NaCl βάση των προδιαγραφών ASTM B117. Στον πυθμένα της δεξαμενής υπάρχει φίλτρο καθαρισμού έτσι ώστε να αποφεύγεται η διέλευση διαφόρων ακαθαρσιών στο θάλαμο εκνέφωσης. Στο μπροστινό μέρος της δεξαμενής είναι ενσωματωμένος ο πίνακας ελέγχου της συσκευής με τους διακόπτες λειτουργίας και τις ενδείξεις θερμοκρασίας και πίεσης του θαλάμου καθώς και το χρονόμετρο το οποίο έχει δύο ενδείξεις με υποδιαίρεση σε εκατοστά της ώρας. Η πρώτη ένδειξη αναφέρεται στις συνολικές ώρες λειτουργίας της μηχανής και η δεύτερη έχει την δυνατότητα να μηδενίζεται κάθε φορά που αρχίζει ένα νέο πείραμα. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας του θαλάμου εκνέφωσης γίνεται από τον πίνακα ελέγχου και διατηρήθηκε σταθερή στους 30°C, ±1°C .

3.Τον θάλαμο αλατονέφωσης του διαλύματος.

Ο θάλαμος εκνέφωσης αποτελείται από μια μεγάλη βάση σε σχήμα κυλίνδρου η οποία σφραγίζεται από πάνω με ένα διαφανή θόλο που μπορεί να ανοίγει και να κλείνει όποτε χρειάζεται για την τοποθέτηση δοκιμίων και εφαρμόζει αεροστεγώς σε όλη την περίμετρο του θαλάμου. Το σφράγισμα του σκεπάσματος είναι αναγκαίο για την αποφυγή διαρροών του διαβρωτικού μέσου στο περιβάλλον της συσκευής, πράγμα που θα μπορούσε να προκαλέσει σοβαρές ζημιές σε άλλες συσκευές του εργαστηρίου. Για να αποφευχθούν επίσης ζημιές λόγω διάβρωσης της ίδιας της συσκευής κανένα μεταλλικό τμήμα της δεν εκτίθεται στο θάλαμο των πειραμάτων. Με βάση τα Αμερικανικά Πρότυπα Έλεγχου Υλικών (ASTM B117) για την συσκευή

αλατονέφωσης θα πρέπει να ισχύουν τα εξής:

Αρχικά, σταγόνες διαλύματος οι οποίες συσσωρεύονται στο θόλο του θαλάμου εκνέφωσης απαγορεύεται να πέφτουν πάνω στα εξεταζόμενα δοκίμια και αυτές οι οποίες πέφτουν δεν πρέπει να επιστραφούν στη δεξαμενή διαλύματος για επαναψεκάσμό.

Τα υλικά κατασκευής της συσκευής πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μην επηρεάζονται από τις διαβρωτικές ιδιότητες του διαλύματος.

Ως προς τη θέση των δοκιμίων μέσα στον θάλαμο πρέπει να ικανοποιούνται οι ακόλουθες απαιτήσεις:

Τα δοκίμια πρέπει να στηρίζονται ή να κρέμονται έτσι ώστε να σχηματίζουν γωνία 15° έως 30° μοίρες με την κατακόρυφο, επίσης 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. Επιπλέον, τα δοκίμια δεν πρέπει να έρχονται σε επαφή με τα τοιχώματα ή τον πυθμένα του θαλάμου. Τέλος, διαβρωτικό διάλυμα από ένα δοκίμιο δεν πρέπει να στάζει σε άλλο δοκίμιο.

Κεντρικά του πυθμένα της βάσης υπάρχει η βαλβίδα ψεκάσμου πάνω από την οποία τοποθετείται ένας κενός μακρύς κύλινδρος σχετικά μικρής διαμέτρου έτσι ώστε να κατευθύνεται η ροή των σταγονιδίων και ο ψεκάσμος να γίνεται από ψηλά καταλαμβάνοντας σχεδόν ολόκληρη την επιφάνεια του θόλου. Επίσης στον πυθμένα βρίσκεται η αντίσταση που προσδίδει την απαιτούμενη θερμότητα στο θάλαμο και η οποία θα πρέπει να καλύπτεται συνεχώς με νερό. Νερό θα πρέπει να υπάρχει περιφερειακά στη βάση του θόλου έτσι ώστε να υπάρχει στεγανότητα και να μην διαρρέει το μίγμα του αέρα με τα σταγονίδια. Η δοκιμή ήταν συνεχής καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Αυτό σημαίνει ότι η δεξαμενή παρέμεινε κλειστή και ο ψεκάσμος λειτουργούσε διαρκώς, εκτός βέβαια από τις μικρές διακοπές για έλεγχο, απομάκρυνση των δοκιμίων και ανανέωση του διαλύματος στη δεξαμενή.



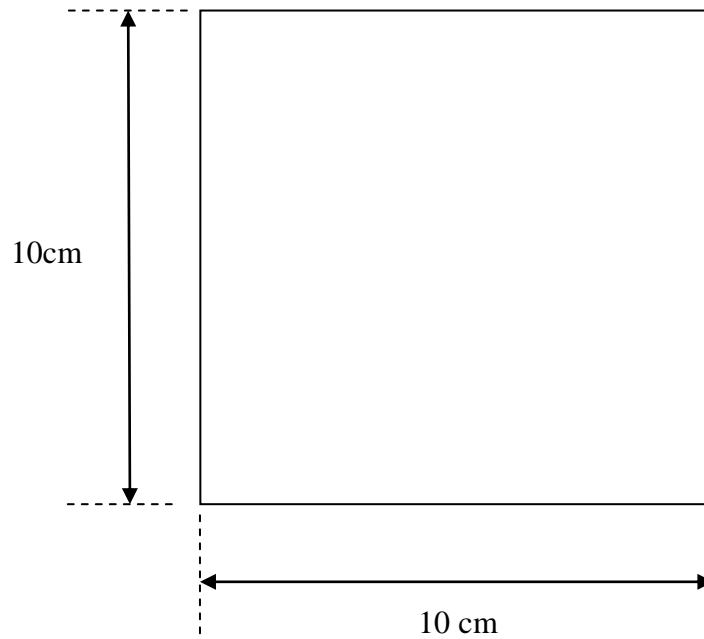
Εικόνα: Διάταξη θαλάμου Αλατονέφωσης

Η εμβάπτιση πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β., η θερμοκρασία του οποίου με τη βοήθεια θερμοστάτη και κλειστού κυκλώματος κυκλοφορίας νερού διατηρήθηκε σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος στους 30°C. Κατόπιν σημειώθηκε με μια ευθεία γραμμή το πάνω μέρος της στάθμης του διαλύματος. Λόγω του ότι η θερμοκρασία του εξωτερικού περιβάλλοντος είναι μικρότερη από τους 30°C του διαβρωτικού περιβάλλοντος, σημαντικές ποσότητες νερού από την λεκάνη εξατμίζονται με αποτέλεσμα να αλλοιώνεται η σύσταση του τεχνητού θαλάσσιου διαβρωτικού περιβάλλοντος. Γι' αυτό και τα δοκίμια τα οποία τοποθετούνται στην λεκάνη σκεπάζονται με μια διαφανή μεμβράνη έτσι ώστε να καλύπτει το άνω μέρος της λεκάνης με αποτέλεσμα την μείωση της ποσότητας του νερού που εξατμίζεται. Ελέγχουμε τη στάθμη του απιονισμένου νερού σε τακτά χρονικά διαστήματα και αν χρειάζεται συμπληρώνεται έτσι ώστε η στάθμη του να παραμένει μέχρι την γραμμή αναφοράς. Οι παραπάνω παράμετροι διατηρήθηκαν σταθερές καθ όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.



Εικόνα: Διάταξη Εμβάπτισης

Για τα πειράματα χρησιμοποιήσαμε 50 δοκίμια από φύλλα χάλυβα πάχους ενός χιλιοστού. Τα δοκίμια έχουν τετραγωνική διατομή με διαστάσεις, όπως φαίνονται και στο παρακάτω σχήμα, 10cm x 10cm και πάχος $t = 1\text{ mm}$.



Σχήμα: Δοκίμιο χάλυβα πάχους $t=1\text{ mm}$

Η χημική σύσταση του χάλυβα αναγράφεται στον παρακάτω πίνακα (διεξήχθη ανάλυση με φασματομετρία μάζας στη χαλυβουργική):

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	Pb	0,00282	Οξυγόνο	O	0,21460
Άζωτο	N	0,06916	Λόγος Μαγγανίου προς Θείο	Mn/S	13,90218
			Ισοδύναμη τιμή σε άνθρακα	Ceq	0,13860

Πίνακας: Χημική σύσταση δοκιμίων χάλυβα

Τα χαλύβδινα δοκίμια, πριν την πειραματική διαδικασία καθαρίστηκαν με ψηγματοβολή για να αφαιρεθούν τυχόν προηγούμενες βαφές, βρωμιές και ξένες προσμείξεις. Η ψηγματοβολή πραγματοποιήθηκε με υαλοσφαιρίδια σε ειδική διάταξη του εργαστηρίου. Μετά τον καθαρισμό των δοκιμίων ακολούθησε η αρίθμηση τους και ζυγίστηκαν με ζυγαριά ακριβείας. Μετά ακολούθησε η βαφή των 26 δοκιμίων. Η βαφή των δοκιμίων έγινε με συγκεκριμένο τρόπο. Καταρχήν τα δοκίμια βάφτηκαν κατά πλάτος και από τις δύο πλευρές. Μετά από 15 λεπτά η βαφή γινόταν κάθετα στην προηγούμενη κατεύθυνση δηλαδή κατά το ύψος του δοκιμίου. Τα δοκίμια αφέθηκαν να στεγνώσουν καλά για μιάνιση περίπου μέρες. Ακολούθησε νέο ζύγισμα μετά την ολοκλήρωση της επικάλυψης τους. Κατόπιν έγινε υπολογισμός της

τραχύτητας της επιφάνειας των δοκιμίων με ειδική συσκευή του εργαστηρίου. Στο επόμενο στάδιο έγινε παχυμέτρηση των δοκιμίων και ζύγιση τους μετά την βαφή.



Εικόνα: Δοκίμιο με επίστρωμα αστάρι μετάλλων

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής πραγματοποιήθηκαν συνολικά 2 πειράματα. Το πρώτο πείραμα ήταν η αλατονέφωση. Τα 14 δοκίμια που επικαλύφθηκαν με το αστάρι και τα 12 γυμνά δοκίμια τοποθετήθηκαν σε ειδικές βάσεις στον θάλαμο της αλατονέφωσης. Κάθε 15 μέρες βγάζαμε τυχαία τρία δοκίμια για επεξεργασία.

Το επόμενο πείραμα ήταν η εμφάνιση. Η διαδικασία της εμφάνισης όπως και η διαδικασία της αλατονέφωσης έχουν περιγραφεί αναλυτικά παραπάνω. Στις 2 λεκάνες της εμφάνισης τοποθετήθηκαν 12 βαμμένα και 12 γυμνά δοκίμια. Τα δοκίμια κρεμάστηκαν από δύο ράβδους, στηρίχθηκαν στα χείλη της ορθογωνικής γυάλινης λεκάνης και στο τέλος η λεκάνη σκεπάστηκε με την διαφανή ζελατίνα. Κάθε 15 μέρες βγάζαμε τυχαία τρία δοκίμια από την λεκάνη.

Όταν τελείωσε η πειραματική διαδικασία, σε όλα τα δοκίμια έγινε μέτρηση απώλειας βάρους και χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτροχημική μέθοδος Tafel για να γίνει έλεγχος και σύγκριση των αποτελεσμάτων. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αναλύονται στο επόμενο κεφάλαιο.

Επίσης έγινε ο καθαρισμός των δοκιμίων. Για την απομάκρυνση του επιστρώματος από τα δοκίμια που εκτέθηκαν στο περιβάλλον της αλατονέφωσης και της εμφάνισης χρησιμοποιήθηκε το διαλυτικό ακετόνη (CH_3COCH_3). Για τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν χωρίς επίστρωμα τόσο στην αλατονέφωση όσο και στην εμφάνιση, στο τέλος, για την απομάκρυνση των οξειδίων από την επιφάνεια των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε DRECA (υδροχλωρικό οξύ με αναστολέα). Τόσο τα γυμνά όσο και τα βαμμένα δοκίμια μετά την αφαίρεση των οξειδίων και του επιστρώματος αντίστοιχα, καθαρίζονται με οξύ και ξεπλένονται με άφθονο νερό για

να ζυγιστούν και να μετρηθεί το τελικό τους βάρος. Τέλος, εκτελέστηκε και η μέθοδος της μηχανικής καταπόνησης (πίπτον βάρος) στα επιστρώματα των δοκιμίων για τον έλεγχο στην αντοχή τους και έγινε υπολογισμός πυκνότητας των επιστρωμάτων.

4.3 Αντιδιαβρωτικό χρώμα

Το αντιδιαβρωτικό χρώμα που χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη των δοκιμίων είναι της εταιρίας BIBEXΡΩΜ και συγκεκριμένα πρόκειται για ΑΣΤΑΡΙ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΓΚΡΙ υψηλής ποιότητας ταχυστέγνωτο υπόστρωμα βερνικοχρωμάτων κατάλληλο για μεταλλικές επιφάνειες. Δουλεύεται μαλακά, έχει μεγάλη πρόσφυση και καλυπτικότητα και τρίβεται εύκολα. Συγκεκριμένα ο τύπος του ονομάζεται αλκυδικό υπόστρωμα βερνικοχρωμάτων. Δεν περιέχει μόλυβδο και χρωμικά. Η ρητίνη που χρησιμοποιείται στο αστάρι είναι αλκυδική κοντής αλυσίδας από λινέλαιο και τανγκέλαιο, τροποποιημένη με φαινολική ρητίνη και ρητίνη πεύκου. Η ρητίνη έχει 60% στερεά και είναι διαλελυμένη σε ξυλόλη (short oil alkyd resin based on linseed/tung oil, modified with phenolic resin and rosin). Η ρητίνη είναι κατάλληλη για ταχυστέγνωτα αστάρια. Το αντιδιαβρωτικό πιγμέντο που χρησιμοποιείται είναι το zinc aluminium orthophosphate hydrate. Η σύστασή του είναι: ξυλόλιο, μίγμα ισομερών 20-30%, Φωσφορικός ψευδάργυρος, τροποποιημένος 2.5-10%.

Φυσικές και χημικές ιδιότητες του αντιδιαβρωτικού σύμφωνα με τον κατασκευαστή

Φυσική κατάσταση: Υγρό.

Πυκνότητα Ατμών: Η υψηλότερη γνωστή τιμή είναι 3.7 (Αέρας = 1) (ξυλόλιο, μίγμα ισομερών).

Διαλυτότητα: Αδιάλυτο σε κρύο νερό, καυτό νερό.

Οσμή: Χαρακτηριστική.

Χρώμα: Γκρι.

Σημείο ανάφλεξης: Κλειστό κύπελλο: Μεταξύ 23°C (73°F) και 37,8°C (100°F).

Κατώτερο όριο έκρηξης : Το μεγαλύτερο γνωστό εύρος είναι Κατώτερο: 1% Άνω:7.5% (ξυλόλιο, μίγμα ισομερών)

Ιξώδες : Δυναμικό: 500 cP

Ειδικό βάρος : 1.5 (Νερό = 1) (ELOT523)

Ποσοστό στερεών χρώματος επί τις % κατά βάρος

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 χρησιμοποιήθηκε. Στο γεγονός αυτό βασίζεται και ο διαχωρισμός του πάχους υγρής από το πάχος της ξηρής μεμβράνης. Το υγρό μέρος του χρώματος αποτελεί τον φορέα και τον διαλύτη δηλαδή το μέσο για να εναποτεθεί το πιγμέντο πάνω στην επιφάνεια που πρόκειται να επικαλυφθεί. Το πιγμέντο και οι συνδετικές ουσίες είναι ότι παραμένει στην επιφάνεια όταν στεγνώσει το χρώμα και έχει εξατμιστεί το υγρό μέρος. Το πιγμέντο μαζί με τις συνδετικές ουσίες αποτελούν τα στερεά του χρώματος.

Το επίστρωμα αποτελείται από τα στερεά και τα πτητικά. Όταν ένα χρώμα εφαρμόζεται με ένα δεδομένο πάχος, όταν στεγνώσει, το ποσοστό των στερεών και του υγρού καθορίζει το πάχος της ξηρής μεμβράνης του επιστρώματος. Κατά συνέπεια ένα χρώμα έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεά, μπορεί να παρέχει παχύτερο στρώμα ξηρής μεμβράνης η οποία καταλήγει σε καλύτερη επικάλυψη και διάρκεια προστασίας. Για τον λόγο αυτό δεν συνιστάται η αραιώση των επικαλυπτικών, εκτός αν κρίνεται απαραίτητο, αφού η αραιώση μειώνει την περιεκτικότητα των στερεών και άρα την αποτελεσματικότητα της προστασίας του χρώματος.

Στο συγκεκριμένο πείραμα υπολογίστηκαν οι πτητικές ουσίες του επιστρώματος κατά ΕΛΟΤ. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις ωρολογύαλοι. Οι ύαλοι αριθμήθηκαν και αφού τοποθετήθηκε στον καθένα ένας συνδετήρας ζυγίστηκαν τα γυαλάκια σε ζυγαριά ακριβείας. Στην συνέχεια βάλαμε τυχαία ποσότητα χρώματος σε κάθε ύαλο, ανακατεύτηκε το χρώμα με τον συνδετήρα και ξαναζυγίστηκαν οι τρεις ύαλοι. Αφού στέγνωσε η μπογιά μετά από αρκετές μέρες ξαναζυγίστηκαν οι τρεις ύαλοι. Στην συνέχεια στους παρακάτω πίνακες καταγράφονται οι υπολογισμοί για την μέτρηση των στερεών κατά βάρος για τα δύο επιστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα.



Εικόνα: Διάταξη υάλων με επίστρωμα αστάρι μετάλλων γκρι

Αριθμός γυαλιού	Βάρος γυαλιού με τον συνδετήρα (gr)	Βάρος γυαλιού με τον συνδετήρα και το χρώμα σε υγρή μορφή (gr)	Βάρος γυαλιού με τον συνδετήρα και χρώμα σε στεγνή μορφή (gr)	Διαφορά βάρους (gr)	Ποσοστό (%)
1	11,0825	14,7845	13,8491	0,9354	25,27
2	10,2305	13,2328	12,4692	0,7636	25,43
3	10,7249	13,8815	13,0798	0,8017	25,40

Πίνακας: Υπολογισμός % κ.β. πτητικών ουσιών επιστρώματος

Άρα το κατά μέσο όρο (κατά βάρος) ποσοστό των πτητικών ουσιών του επικαλυπτικού που χρησιμοποιήσαμε είναι 25,36%. Συνεπώς το ποσοστό των στερεών είναι 74,64%.

4.4 Υπολογισμός τραχύτητας επιφάνειας δοκιμίων

Μετά τον καθαρισμό των δοκιμίων έγινε μέτρηση της τραχύτητας τους με προφιλόμετρο τύπου DIAVITE DT-100. Η τραχύτητα (roughness) είναι μια μηχανική ιδιότητα η οποία προσδιορίζει τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας και αποτελεί βασικό κριτήριο της ποιότητας της. Το μέγεθος της τραχύτητας επηρεάζεται από τις χημικές και τις μηχανικές κατεργασίες τις οποίες υφίσταται η επιφάνεια των υλικών.

Η τραχύτητα είναι μια μηχανική ιδιότητα η οποία προσδιορίζει κυρίως μακροσκοπικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας και αποτελεί βασικό κριτήριο της ποιότητάς της. Σχετίζεται με τον αριθμό και το μέγεθος των κάθετων αποκλίσεων της πραγματικής επιφάνειας από την ιδανική μορφή της. Εάν αυτές οι αποκλίσεις είναι μεγάλες, η επιφάνεια είναι τραχιά εάν είναι μικρές η επιφάνεια είναι ομαλή. Το σχήμα των ανωμαλιών έχει μεγάλη σημασία. «Μυτερές» κορυφές και κοιλάδες ελαττώνουν τη φέρουσα επιφάνεια και οδηγούν σε ταχύτερη κόπωση του υλικού. Οι τραχιές επιφάνειες συνήθως φθείρονται γρηγορότερα και έχουν υψηλότερο συντελεστή τριβής από τις ομαλές επιφάνειες. Η τιμή της τραχύτητας επηρεάζεται από τις χημικές ή μηχανικές κατεργασίες τις οποίες υφίσταται η επιφάνεια των υλικών. Είναι προφανές ότι η τραχύτητα της τελικής επιφάνειας είναι συνάρτηση του είδους του ψήγματος που χρησιμοποιείται κατά την ψηματοβολή, την διάρκεια της βολής και των συνθηκών εργασίας. Σφαιρικά ψήγματα (shot) οδηγούν συνήθως σε επιφάνειες λείες και ομαλές, ενώ ψήγματα με πολλαπλές έδρες (grit) επιτυγχάνουν μεγαλύτερη τραχύτητα της επιφάνειας.

Η επιφανειακή τραχύτητα επιδρά σε σημαντικές ιδιότητες των μετάλλων όπως είναι η αντανάκλαστικότητα, η διάβρωση, η αντοχή σε κόπωση, η ηλεκτρική αντίσταση, η θερμική εναλλαγή, η φθορά και ο θόρυβος των κινητών μερών διάφορων μηχανών, όπως επίσης και από την 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 ανάλυση της τραχύτητας των επιφανειών γίνεται συνήθως σε διδιάστατες τομές και εκφράζεται με τις τιμές R_z , R_t και R_a . Η εξεταζόμενη επιφάνεια χωρίζεται συνήθως σε πέντε ίσα τμήματα στα οποία μετριέται η τραχύτητα.

Η μέση τραχύτητα (R_z) είναι ο αριθμητικός μέσος των μεγίστων αποκλίσεων οι οποίες αφορούν σε καθένα από τα πέντε βήματα. Η μέγιστη τραχύτητα (R_t) είναι η μέγιστη απόκλιση η οποία αφορά στο συνολικό διανυόμενο μήκος. Η ολική μέση τραχύτητα (R_a) είναι ο ολικός μέσος όρος της επιφάνειας που περιγράφεται από τις αποκλίσεις της ακίδας ως προς μια γραμμή αναφοράς.

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 να προσδιοριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η τραχύτητα, πραγματοποιήθηκαν 7 μετρήσεις στην επιφάνεια των δοκιμίων. Επιλέχθηκε ένα τυχαίο δοκίμιο. Επειδή τα δοκίμια προέρχονται από το ίδιο φύλλο χάλυβα το οποίο έχει υποστεί συγκεκριμένη κατεργασία κατά την κατασκευή του, θεωρούμε ότι η μέτρηση ενός μόνο δοκιμίου είναι αρκετή για την περιγραφή της τραχύτητας όλων των δοκιμίων.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων καταγράφονται στον ακόλουθο πίνακα.

R_a (μm)	R_t (μm)	R_z (μm)
2,74	20,5	16,4
2,54	20	16,8
2,95	19,8	17,3
2,79	21,4	16,1
3,36	33	20,8
2,33	16,5	14
3,05	28,9	18,8

Πίνακας: Τραχύτητα επιφάνειας δοκιμίου

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:

$$R_a=2,82 \mu\text{m}$$

$$R_T= 22,87\mu\text{m}$$

$$R_z=17,17\mu\text{m}$$

4.5 Παχυμέτρηση Επιστρώματος Δοκιμίων

Το επίστρωμα θα πρέπει να είναι ομοιόμορφο και το πάχος του να ξεπερνά ένα ελάχιστο αποδεκτό όριο. Η τραχύτητα επιφάνειας είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει αρκετά τη μέτρηση πάχους. Γενικά, οι επιφάνειες που είναι τραχείς απαιτούν περισσότερο χρώμα αφενός για να καλυφθούν όλες οι αιχμές τους και αφετέρου για να είναι αποτελεσματική η προστασία τους. Σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη μέτρηση του πάχους του επιστρώματος είναι και η ξηρότητα του χρώματος. Για την σωστή παχυμέτρηση των δοκιμίων απαιτείται να έχει στεγνώσει πολύ καλά το χρώμα και να έχει εξατμιστεί εντελώς ο διαλύτης. Επομένως θα πρέπει η περίοδος που θα διαλέξουμε για την βαφή να είναι η κατάλληλη ώστε να έχουμε σωστό στέγνωμα για να μπορέσουμε να παχυμετρήσουμε με αξιοπιστία. Οι μετρήσεις έγιναν με ειδικό μηχάνημα τύπου Elcometer F456. Το μηχάνημα λειτουργεί με δινορεύματα. Με την βοήθεια μιας κεφαλής έγιναν οι μετρήσεις σε προεπιλεγμένα σημεία σε τρία βαμμένα δοκίμια.



Εικόνα: Παχύμετρο

Αριθμός Δοκιμίου	Μέση Τιμή (μm)	Τυπική απόκλιση
1	35,8	9
	65,9	23
10	45,8	9,8
	29,6	5,6
15	43,0	17,6
	32,9	11,3

Πίνακας: Παχymέτρηση Δοκιμίων με Επίστρωμα

Η μέση τιμή +/- ο μέσος όρος των αποκλίσεων είναι $42,16 \mu\text{m} \pm 12,72$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις

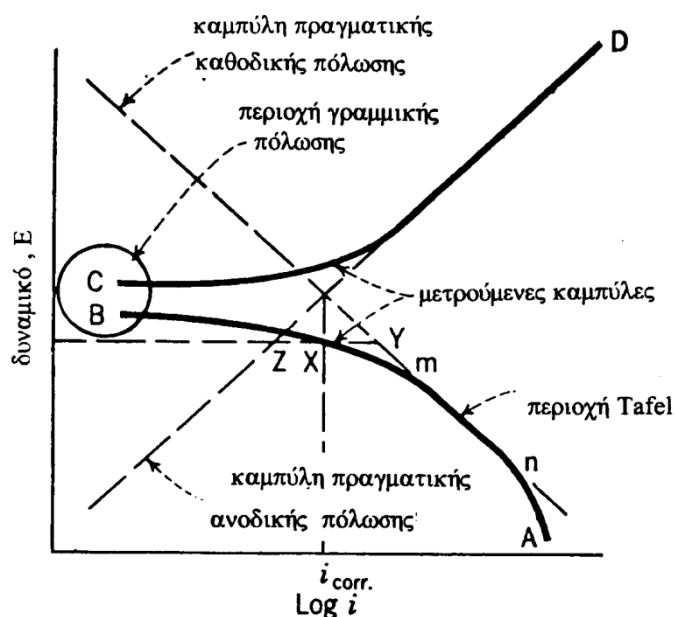
Η αντοχή των επικαλύψεων αποτελεί κύριο χαρακτηριστικό της ποιότητας τους και πρέπει να είναι γνωστή εξ' αρχής και όχι κατά τη διάρκεια της χρήσης τους. Για την μακροχρόνια πρόβλεψη του ρυθμού της διάβρωσης επινοήθηκε η μέθοδος των δυναμοστατικών-εντασιοστατικών καμπυλών πόλωσης. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην ανοδική φόρτιση του δοκιμίου που επιταχύνει τη διάβρωση και μας δίνει αποτελέσματα για μακροχρόνια έκθεση των δοκιμίων σε διαβρωτικό περιβάλλον. Σύμφωνα με τις καμπύλες αυτές με καθοδική φόρτιση προκύπτουν δεδομένα για τη συμπεριφορά των δοκιμίων σε καθοδική φόρτιση, ενώ με ανοδική και καθοδική φόρτιση μπορεί να προκύψουν στοιχεία για την ταχύτητα διάβρωσης.

Διάταξη, μετρήσεις, μορφή καμπυλών και συμπεράσματα από αυτές

Το δοκίμιο τοποθετήθηκε σε δοχείο διαλύματος χλωριούχου νατρίου (NaCl) περιεκτικότητας 3.5%. Στο ίδιο δοχείο τοποθετήθηκε ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο από λευκόχρυσο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς που ήταν από καλομέλινα. Το δοχείο συνδέθηκε με την πηγή ρεύματος η οποία με τη βοήθεια του δυναμοστάτη (ποτενσιοστάτη) επιβλήθηκαν διάφορες σταθερές τάσεις (θετικές ή αρνητικές) μεταξύ δοκιμίου και ηλεκτροδίου αναφοράς και μετρήθηκαν οι αντίστοιχες εντάσεις του ρεύματος που πέρασαν από το κύκλωμα.

Κατά την ανοδική φόρτιση επιτείνεται η διαβρωτική δράση δηλαδή οξειδωση του σιδήρου (διάλυση \Rightarrow απώλεια ηλεκτρονίων), ενώ κατά την καθοδική φόρτιση ανάγονται τα υδροξόνια προς υδρογόνο (πρόσληψη ηλεκτρονίων \Rightarrow αναγωγή). Στο σημείο τομής των δυο καμπυλών (ισορροπία) βρίσκεται το δυναμικό διάβρωσης και η

ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Στο σημείο αυτό προφανώς γίνεται σύγχρονα οξείδωση του σιδήρου και αναγωγή των υδροξονίων με την ίδια ταχύτητα. Πάντως οι μετρούμενες καμπύλες είναι οι CD και BA (βλέπε σχήμα) και οι πραγματικές προκύπτουν από προέκταση των ευθύγραμμων τμημάτων τους. Οπότε από την τομή τους προκύπτει η ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Ανεξάρτητα από τη δυνατότητα που προσφέρουν τέτοιες καμπύλες για την σύγκριση της διαβρωτικότητας διαφόρων μετάλλων και κραμάτων, όπως θα δούμε παρακάτω, με αυτές μπορεί να υπολογιστεί η απώλεια υλικού σε ορισμένο χρονικό διάστημα, δηλ. η ηλεκτροχημική ταχύτητα διάβρωσης. Για τον σκοπό αυτό αρκεί η καθοδική φόρτιση του δοκιμίου ξεκινώντας από το δυναμικό διάβρωσης. 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. Αντίστοιχα το δυναμικό ισορροπίας ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης και η προκαλούμενη από το φαινόμενο πυκνότητα ρεύματος μπορεί να μετρηθεί.



Σχήμα : Καμπύλες πόλωσης μετρούμενες και πραγματικές

Γνωρίζοντας λοιπόν το ρεύμα διάβρωσης και χρησιμοποιώντας το νόμο του Faraday, μπορεί να μετρηθεί ο ρυθμός διάβρωσης. Συνήθως όμως δε γίνεται να μετρηθεί κατευθείαν το ρεύμα διάβρωσης, γιατί το ρεύμα ρέει μεταξύ πολλών τοπικών ανόδων και καθόδων στην επιφάνεια του μετάλλου. Έτσι το μετράμε έμμεσα, κάνοντας πιο έντονες τις ανοδικές και καθοδικές διεργασίες του μετάλλου με

τη βοήθεια αδρανών ηλεκτροδίων και ηλεκτρικού κυκλώματος. Για παράδειγμα αν χρειαστεί να κάνουμε το δοκίμιο να είναι κυρίως άνοδος του αλλάζουμε το δυναμικό του (με την βοήθεια εξωτερικού κυκλώματος), έτσι ώστε το αδρανές ηλεκτρόδιο να ενεργεί ως κάθοδος. Αυτό λέγεται ανοδική πόλωση, ενώ το αντίθετο καθοδική.

Στο παραπάνω σχήμα έχουμε και τις ανοδικές και τις καθοδικές καμπύλες. Συχνά, χρειάζεται μόνο ή μια από τις δυο. Ξεκινάμε από το αρνητικό δυναμικό και σαρώνουμε μέχρι το δυναμικό διάβρωσης. Στη πράξη είναι κοινή πρακτική να ξεκινάμε από το δυναμικό διάβρωσης και να γίνεται η σάρωση προς την ανοδική ή καθοδική περιοχή. Μια άλλη παραλλαγή είναι, ή να αλλάζει το δυναμικό και να μετράται το ρεύμα ή να αλλάζει το ρεύμα και να μετράται το δυναμικό.

Πειραματικά, οι καμπύλες που έχουν προκύψει, όπως η AB και η CD στο σχήμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εύρεση του ρυθμού διάβρωσης του ανθόρμητα διαβρωμένου μετάλλου. Οι πιο κοινές μέθοδοι είναι δυο: η μέθοδος Tafel και η μέθοδος της γραμμικής πόλωσης.

Η μέθοδος Tafel βασίζεται στο γεγονός ότι μακριά από το δυναμικό διάβρωσης ισχύει ευθύγραμμη σχέση μεταξύ δυναμικών και λογαρίθμου της έντασης διάβρωσης δηλ. η θεωρητικές καμπύλες πόλωσης ταυτίζονται με τις μετρούμενες οπότε με προέκταση τους βρίσκεται η ένταση διάβρωσης: $i_{\text{διαβρ.}}$ (βλέπε σχήμα). Από το ίδιο σχήμα φαίνεται ότι δεν χρειάζονται και οι δυο καμπύλες (ανοδική και καθοδική) η $i_{\text{διαβρ.}}$ βρίσκεται από το σημείο τομής της καθοδικής γραμμής Tafel και του δυναμικού διάβρωσης. Αν εφαρμοστεί ο νόμος του Faraday

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

όπου i_{β} : η ένταση διάβρωσης, M: το μοριακό βάρος του μετάλλου n_e : ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά ιόν, και F: το faraday = 96500Cb βρίσκεται το β σε χρόνο t. Κατά κανόνα η απώλεια βάρους που βρίσκεται με αυτόν τον τρόπο διαφέρει πολύ από την απευθείας μετρούμενη, την πραγματική απώλεια βάρους. Για να πάρει κανείς μια προκαταρκτική εικόνα της ταχύτητας διάβρωσης μπορεί να χρησιμοποιήσει τη μέθοδο αυτή μετά από διόρθωση των τιμών με τη βοήθεια της πραγματικής απώλειας βάρους.

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

$$i_{\text{διαβρ.}} = \left[\frac{B_a \cdot B_c}{2,3 \cdot (B_a + B_c)} \right] \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E}$$

όπου B_a και B_c οι κλίσεις των ευθειών Tafel ανοδική και καθοδική αντίστοιχα και η κλίση της ευθείας $\Delta E/\Delta I$ έχει μονάδες αντίστασης και ονομάζεται αντίσταση πόλωσης όπου E : πόλωση, I : εφαρμοζόμενο ρεύμα.

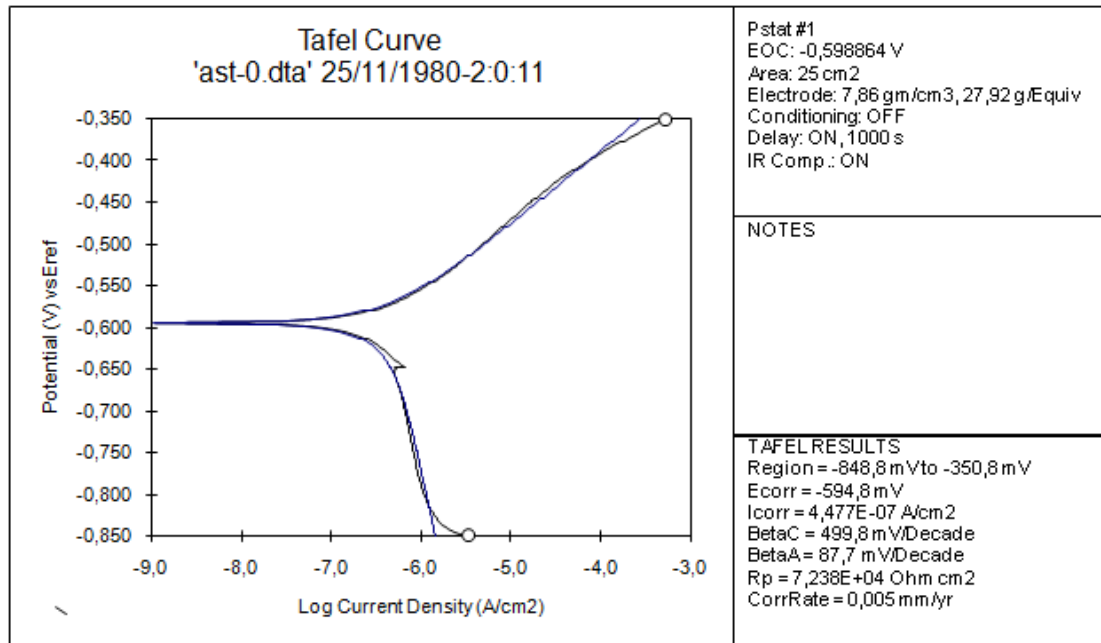
Το αποτέλεσμα της τεχνικής Tafel είναι μία γραφική παράσταση του λογαριθμικού συναρτήσεως του δυναμικού. Από την ανάλυση της καμπύλης αυτής βρίσκουμε τα παρακάτω:

1. Δυναμικό Διάβρωσης
2. Ρεύμα και Ρυθμός Διάβρωσης
3. Κινητικές πληροφορίες – συντελεστές Beta – για την ανοδική και καθοδική αντίδραση

Τα πειράματα Tafel χρησιμοποιούνται για την παροχή ποσοτικών πληροφοριών για το ρυθμό διάβρωσης.

Μέθοδος Tafel

Για την πληρέστερη μελέτη της διάβρωσης των δοκιμίων, πραγματοποιούνται ηλεκτροχημικές μετρήσεις σύμφωνα με τη μέθοδο Tafel. Ένα δοκίμιο καθαρισμένο με ψηματοβολή και βαμμένο κόπηκε σε τέσσερα ίσα τετραγωνικά κομμάτια, τα οποία και χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια εργασίας. Το δοκίμιο που πήραμε είχε επίστρωμα και δεν εκτέθηκε σε κανένα διαβρωτικό περιβάλλον. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι καμπύλες Tafel αυτού του δοκιμίου καθώς και τα αποτελέσματα για το ρυθμό διάβρωσης και το ρεύμα διάβρωσης.



Σχήμα : Αρχικό Διάγραμμα TAFEL – Επίστρωση στις 0 h.

Άρα το αποτέλεσμα της μεθόδου Tafel όπως προκύπτει από τις γραφικές παραστάσεις για το αρχικό δοκίμιο είναι:

Αριθμός Δοκιμίου	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)
-	0	-594,8	4,477E-07	7,238E+04	0,005

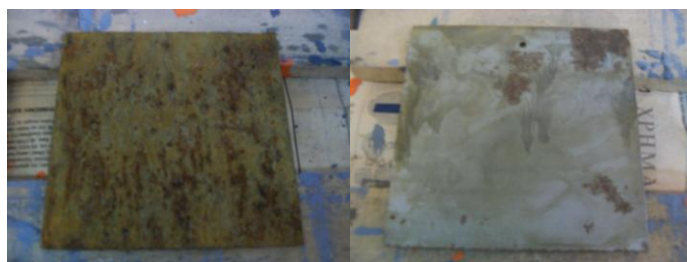
5.2 Απώλεια Βάρους Δοκιμίων

Πρόκειται για την πιο κλασσική μέθοδο για την πρόβλεψη και εκτίμηση της διάβρωσης. Κατά την μέθοδο αυτή, γνωρίζοντας το αρχικό βάρος των υλικών που διαβρώνονται, μετράμε το τελικό μετά από έκθεση σε κάποιο διαβρωτικό περιβάλλον για κάποιο χρονικό διάστημα και μετά από την απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης. Η μέθοδος αυτή έχει και πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Αυτό δε γιατί η διαφορά βάρους έχει έννοια μόνο στην περίπτωση της ομοιόμορφης διάβρωσης ή όταν με μεθόδους προστασίας η διάβρωση μετατρέπεται σε ομοιόμορφη. Ακόμη η απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης χωρίς ταυτόχρονη απομάκρυνση και μετάλλου είναι μερικές φορές δύσκολη, αλλά η μέθοδος αυτή έχει ιδιαίτερη αξία όταν μετράμε τη διάβρωση μεταξύ μετάλλων χρησιμοποιώντας δοκίμια ίδιου μεγέθους και για ίδια χρονική περίοδο, γιατί δίνει ποιοτικά αποτελέσματα.

Για να υπολογιστεί με ακρίβεια ο ρυθμός διάβρωσης των δοκιμίων θα χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της απώλειας βάρους. Στην μέθοδο αυτήν χρησιμοποιήθηκαν 50 δοκίμια, 26 με επίστρωμα αστάρι μετάλλων και 24 δοκίμια χωρίς επίστρωμα. Από τα 26 επιστρωμένα δοκίμια τα 12 είχαν διαβρωθεί με τη μέθοδο της εμφάνισης και τα υπόλοιπα με αλατονέφωση. Τα δοκίμια καθαρίστηκαν με κατάλληλους διαλύτες. Για την απομάκρυνση του επιστρώματος από τα δοκίμια που εκτέθηκαν στο περιβάλλον της αλατονέφωσης και της εμφάνισης χρησιμοποιήθηκε το διαλυτικό ακετόνη (CH_3COCH_3). Για τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν χωρίς επίστρωμα τόσο στην αλατονέφωση όσο και στην εμφάνιση, στο τέλος, για την απομάκρυνση των οξειδίων από την επιφάνεια των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε DRECA (υδροχλωρικό οξύ με αναστολέα). Τόσο τα γυμνά όσο και τα βαμμένα δοκίμια μετά την αφαίρεση των οξειδίων και του επιστρώματος αντίστοιχα, καθαρίζονται με οξύ και ξεπλένονται με άφθονο νερό. Τα δοκίμια ζυγίστηκαν μετά τα πειράματα και βρέθηκε η απώλεια βάρους τους όπως καταγράφεται και στις επόμενες παραγράφους για κάθε πείραμα ξεχωριστά.

Πείραμα Αλατονέφωσης και Εμφάνισης 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 δοκιμίων με και χωρίς επιστρώματα.



Εικόνα: Δοκίμιο χωρίς επίστρωμα: αριστερά εικόνα πείραμα αλατονέφωσης και δεξιά πείραμα εμβάπτισης.

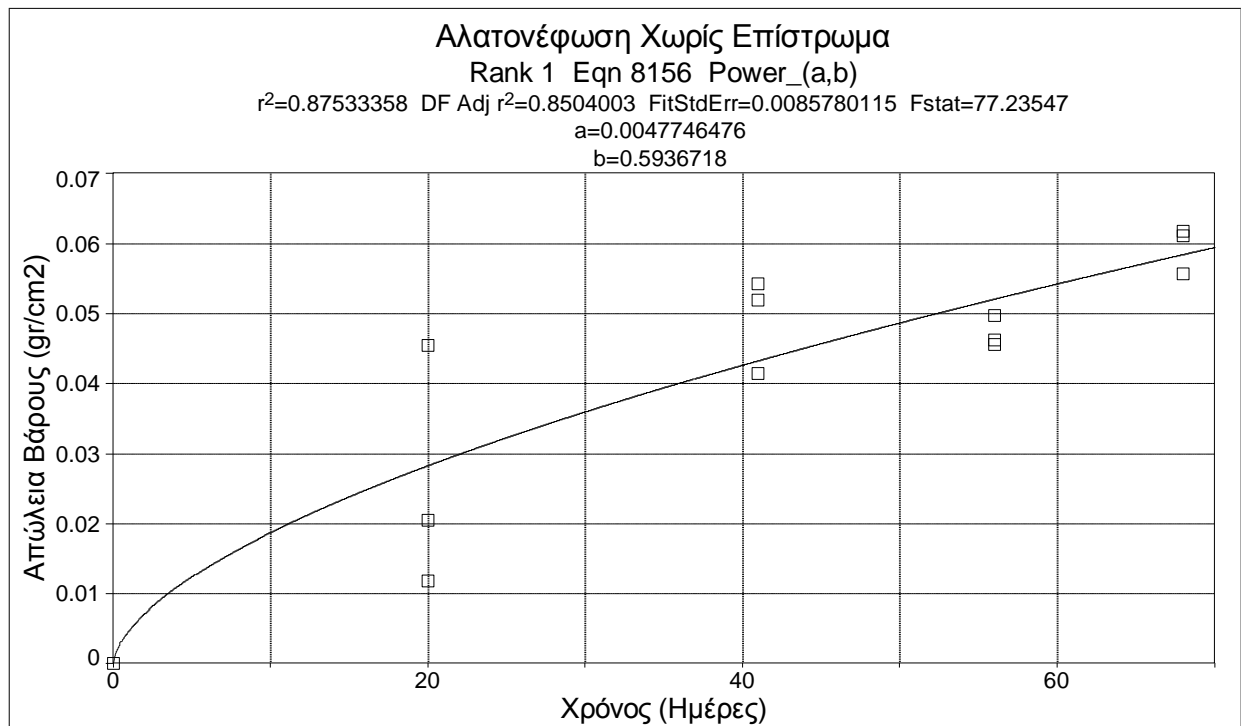
Απώλεια βάρους δοκιμίων χωρίς επίστρωμα στο πείραμα αλατονέφωσης

Χρησιμοποιήθηκαν 12 δοκίμια. Λόγω της διάταξής τους στον θάλαμο αλατονέφωσης διαβρώθηκαν και οι δυο επιφάνειες του δοκιμίου και η συνολική επιφάνεια διάβρωσής του βρέθηκε ίση με $A=200\text{cm}^2$. Εφόσον τα δοκίμια ήταν κεκλιμένα θα έπρεπε να διαβρωνόταν περίπου το μισό της επιφάνειας των δοκιμίων. Ωστόσο κατά τη διάρκεια του φαινομένου και μέσω της οπτικής παρατήρησης φαίνεται η επιφάνεια διάβρωσης (είναι ορατά τα οξειδία του σιδήρου) να φτάνει τα 200cm^2 . Τα αποτελέσματα απώλειας βάρους των δοκιμίων χωρίς επίστρωμα από τα πειράματα αλατονέφωσης φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας: Πείραμα *Αλατονέφωσης* - Απώλεια Βάρους Δοκιμίων χωρίς Επίστρωμα

Αριθμός Δοκιμίο υ	Χρόνος (ημέρε ς)	Αρχικό Βάρος (gr)	Τελικό Βάρος (gr)	Απώλεια Βάρους (gr)	Απώλεια βάρους ανά επιφάνεια (gr/cm ²)
1	20	77,4532	68,3687	9,0845	0,0454225
2	20	74,2530	71,8962	2,3568	0,011784
3	20	76,6277	72,5194	4,1083	0,0205415
4	41	77,4495	69,1430	8,3065	0,0415325
5	41	79,2256	68,8382	10,3874	0,0519370
6	41	77,9582	67,0902	10,868	0,0543400
7	56	75,3000	66,0558	9,2442	0,0462210
8	56	77,1532	68,0374	9,1158	0,0455790
9	56	77,8622	67,9017	9,9605	0,0498025
10	68	77,9635	66,8310	11,1325	0,0556625
11	68	75,7406	63,3831	12,3575	0,0617875
12	68	76,7564	64,5278	12,2286	0,0611430

Μετά τον υπολογισμό της απώλειας βάρους, με το πρόγραμμα Table Curve vs 5.01 υπολογίστηκε η βέλτιστη εκθετική καμπύλη που περνά από τα σημεία υπολογισμού με μορφή $y=ax^b$.



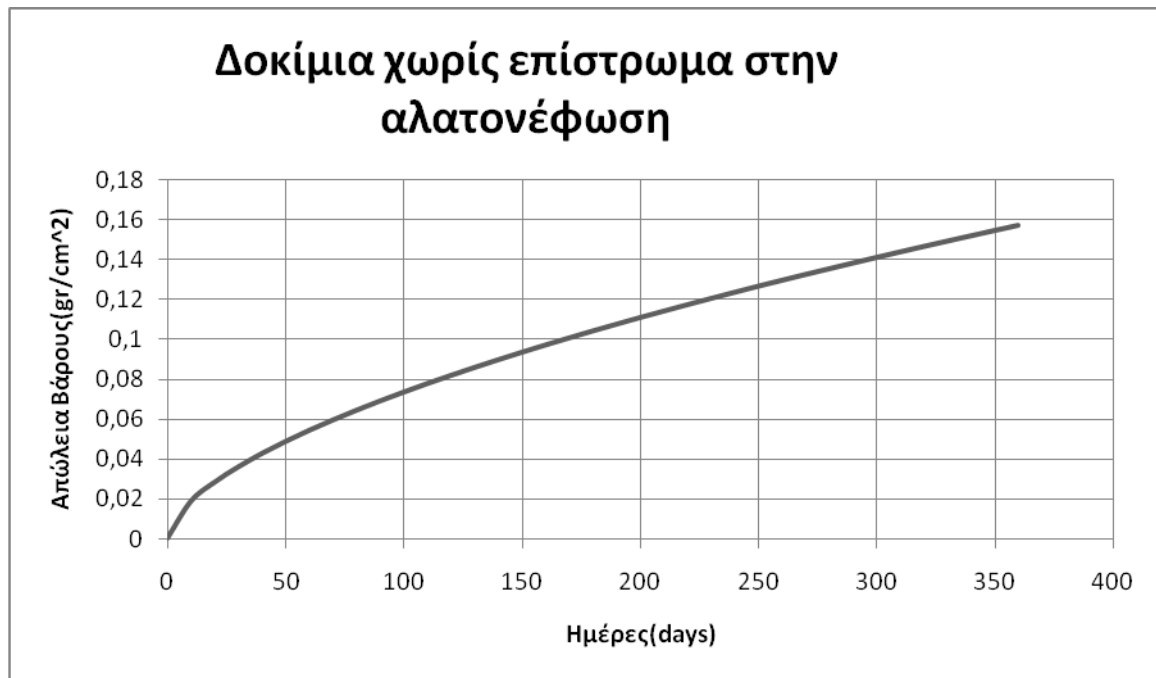
Σχήμα: Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης

Από το σχήμα προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Μορφή καμπύλης $y=ax^b$ όπου $a= 0,0047746476$ και $b= 0,5936718$

Συντελεστής συσχέτισης: $r^2= 0,87533358$

Η εξίσωση αυτή περιγράφει την απώλεια βάρους των δοκιμίων σε σχέση με το χρόνο για έκθεση σε αλατονέφωση 68 ημέρες. Με βάση αυτήν σχεδιάζεται το γράφημα απώλεια βάρους ανά έτος.



Σχήμα: Καμπύλη διάβρωσης δοκιμίων

Η απώλεια βάρους ανά χρόνο είναι $0,157233843 \text{ gr/cm}^2$. Με τη βοήθεια κατάλληλου πίνακα^[40] ο ρυθμός διάβρωσης σε mm/year υπολογίζεται με τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{ρυθμός διάβρωσης σε mm/year} = 0,0254 * C * K * \frac{\text{Διαφορά Βάρους}}{\text{Επιφάνεια} \times \text{Χρόνος}}$$

όπου $K=1,001$ διότι έχω κράματα χάλυβα,

$C= 49,8$ γιατί θέλω να υπολογίσω τον ρυθμό διάβρωσης ανά έτος και ο λόγος διαφοράς βάρους προς επιφάνεια και προς χρόνο είναι το νούμερο $0,157233843 \text{ gr/cm}^2$.

Ο ρυθμός διάβρωσης ανά έτος είναι $0,19908712 \text{ mm/year}$.

Πίνακας: Ρυθμός διάβρωσης απώλεια βάρους δοκιμίων χωρίς Επίστρωμα

Χρόνος	1χρόνος (360 ημέρες)
Απώλεια Βάρους	$0,157233843 \text{ gr/cm}^2$
Ρυθμός Διάβρωσης	$0,19908712 \text{ mm/year}$

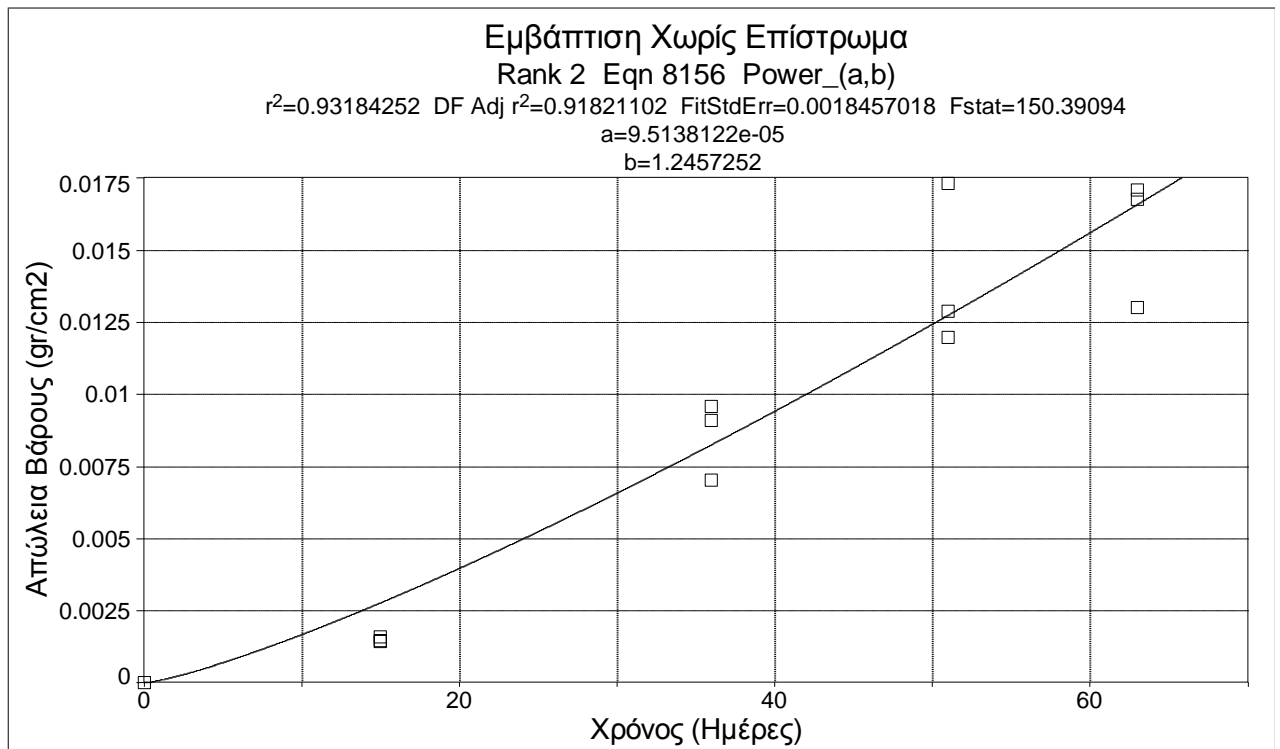
Απώλεια βάρους δοκιμίων χωρίς επίστρωμα στο πείραμα Εμβάπτισης

Χρησιμοποιήσαμε πάλι 12 δοκίμια. Λόγω της διάταξης τους στην λεκάνη εμβάπτισης διαβρώθηκαν και οι δυο επιφάνειες του δοκιμίου και η συνολική επιφάνεια διάβρωσης του βρέθηκε ίση με $A=200\text{cm}^2$. Τα τελικά αποτελέσματα καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας: Πείραμα *Εμβάπτισης* - Απώλεια Βάρους Δοκιμίων χωρίς Επίστρωμα

Αριθμός Δοκιμίο υ	Χρόνος (ημέρε ς)	Αρχικό Βάρος (gr)	Τελικό Βάρος (gr)	Απώλεια Βάρους (gr)	Απώλεια βάρους ανά επιφάνεια (gr/cm ²)
1	15	76,9638	76,6669	0,2969	0,0014845
2	15	77,2866	76,9965	0,2901	0,0014505
3	15	77,3535	77,0302	0,3233	0,0016165
4	36	77,8325	76,4267	1,4058	0,007029
5	36	78,2562	76,4358	1,8204	0,009102
6	36	74,7388	72,8191	1,9197	0,0095985
7	51	77,1624	74,5816	2,5808	0,012904
8	51	77,4476	75,0480	2,3996	0,011998
9	51	76,8134	73,3506	3,4628	0,017314
10	63	77,0934	74,4898	2,6036	0,013018
11	63	77,4721	74,0555	3,4166	0,017083
12	63	77,7041	74,3476	3,3565	0,0167825

Μετά τον υπολογισμό της απώλειας βάρους, με το πρόγραμμα Table Curve vs 5.01 υπολογίστηκε η βέλτιστη εκθετική καμπύλη που περνά από τα σημεία υπολογισμού με μορφή $y=ax^b$.



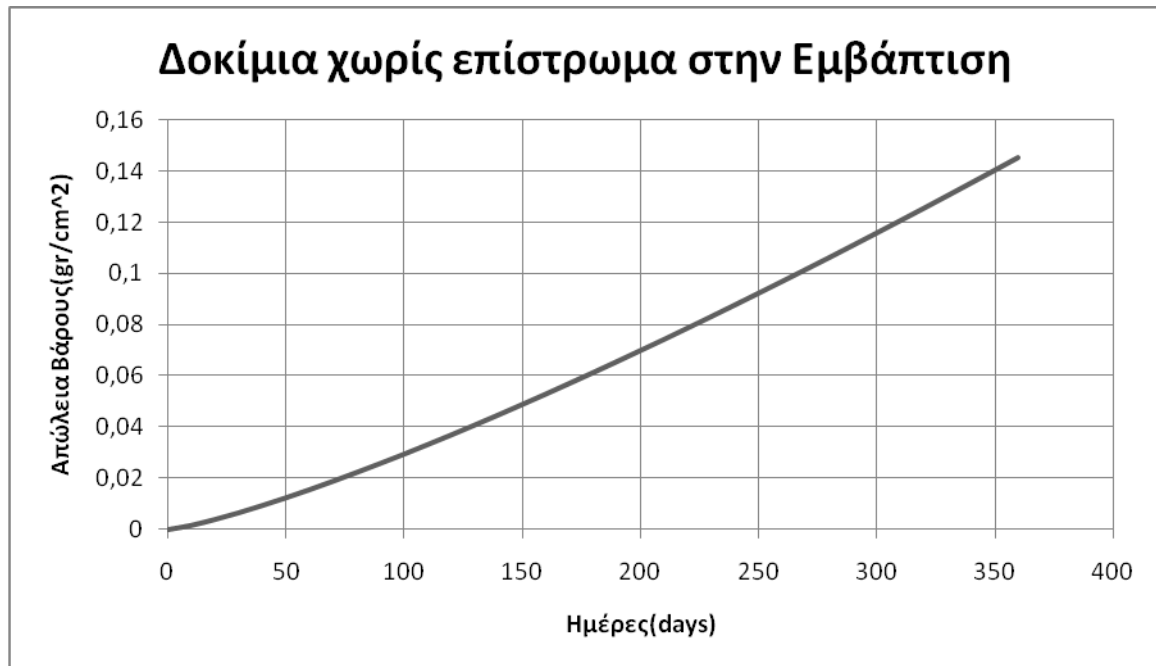
Σχήμα: Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης

Από το σχήμα προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Μορφή καμπύλης $y=ax^b$ όπου $a= 9,5138122e-05$ και $b= 1,2457252$

Συντελεστής συσχέτισης: $r^2= 0,93184252$

Η εξίσωση αυτή περιγράφει την απώλεια βάρους των δοκιμίων σε σχέση με το χρόνο για έκθεση σε εμβάπτιση 63 ημέρες. Με βάση αυτήν σχεδιάζεται το γράφημα απώλεια βάρους ανά έτος.



Σχήμα: Καμπύλη διάβρωσης δοκιμίων

Η απώλεια βάρους ανά χρόνο είναι 0,145480578 gr/cm². Με τη βοήθεια κατάλληλου πίνακα^[40] ο ρυθμός διάβρωσης σε mm/year υπολογίζεται με τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{ρυθμός διάβρωσης σε mm/year} = 0,0254 * C * K * \frac{\text{Διαφορά Βάρους}}{\text{Επιφάνεια} \times \text{Χρόνος}}$$

όπου K=1,001 διότι έχω κράματα χάλυβα,

C= 49,8 γιατί θέλω να υπολογίσω τον ρυθμό διάβρωσης ανά έτος και ο λόγος διαφοράς βάρους προς επιφάνεια και προς χρόνο είναι το νούμερο 0,145480578gr/cm².

Ο ρυθμός διάβρωσης ανά έτος είναι 0,184205314mm/year.

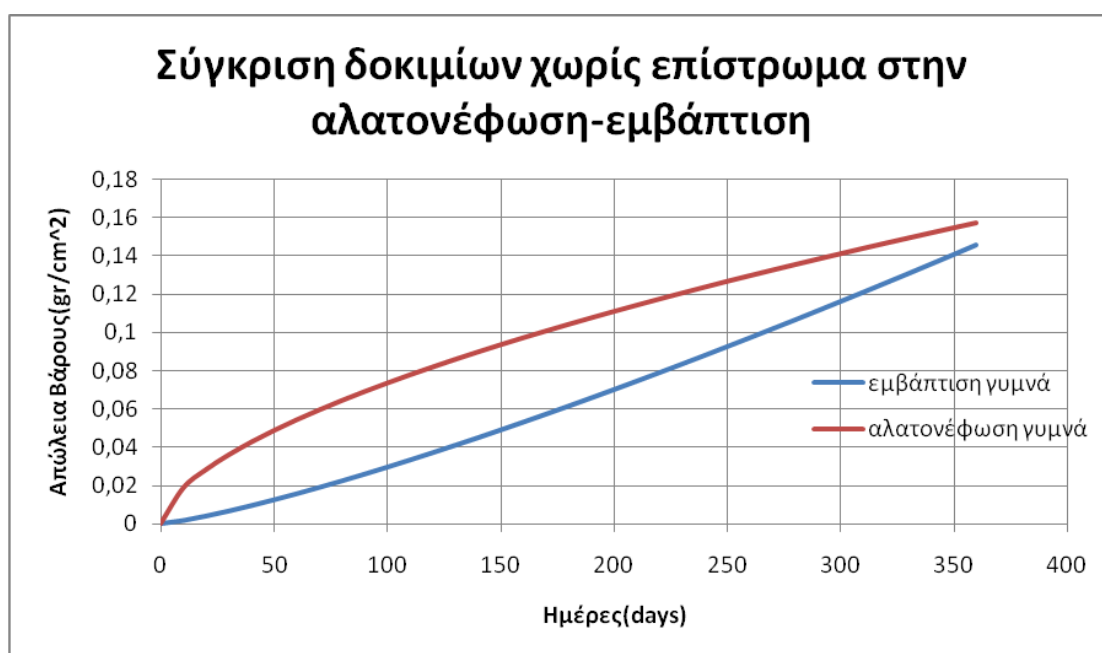
Πίνακας: Ρυθμός διάβρωσης απώλεια βάρους δοκιμίων χωρίς Επίστρωμα

Χρόνος	1χρόνος (360 ημέρες)
Απώλεια Βάρους	0,145480578gr/cm ²
Ρυθμός Διάβρωσης	0,184205314mm/year

Από τα αποτελέσματα του ρυθμού διάβρωσης παρατηρήθηκε ότι η απώλεια βάρους και ο ρυθμός διάβρωσης είναι μεγαλύτερος στο πείραμα αλατονέφωσης σε σχέση με το πείραμα εμβάπτισης.

Σύγκριση δοκιμίων αλατονέφωσης και εμβάπτισης χωρίς επίστρωμα

Παρακάτω φαίνεται μια σύγκριση μεταξύ των καμπυλών απώλειας βάρους αλατονέφωσης και εμβάπτισης χωρίς επιστρώματα. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα το γυμνό δοκίμιο αλατονέφωσης εμφανίζει μεγαλύτερη απώλεια βάρους ως προς το γυμνό δοκίμιο εμβάπτισης. Αυτό οφείλεται βασικά στο ότι τα δοκίμια της αλατονέφωσης ξεπλένονται συνεχώς από το διάλυμα (της αλατονέφωσης), με αποτέλεσμα να μην παραμένουν οι χλωριούχες ενώσεις στην επιφάνεια.



Σχήμα: Καμπύλες Διάβρωσης Αλατονέφωσης – Εμβάπτισης Γυμνών Δοκιμίων

Πείραμα Αλατονέφωσης – Δοκίμια Με επίστρωμα

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, 14 χαλύβδινα δοκίμια καθαρίστηκαν, αριθμήθηκαν και βάφθηκαν με αστάρι. Η πρώτη πειραματική διαδικασία ήταν η τεχνητή διάβρωση τους με την μέθοδο της αλατονέφωσης. Κάθε 15 μέρες

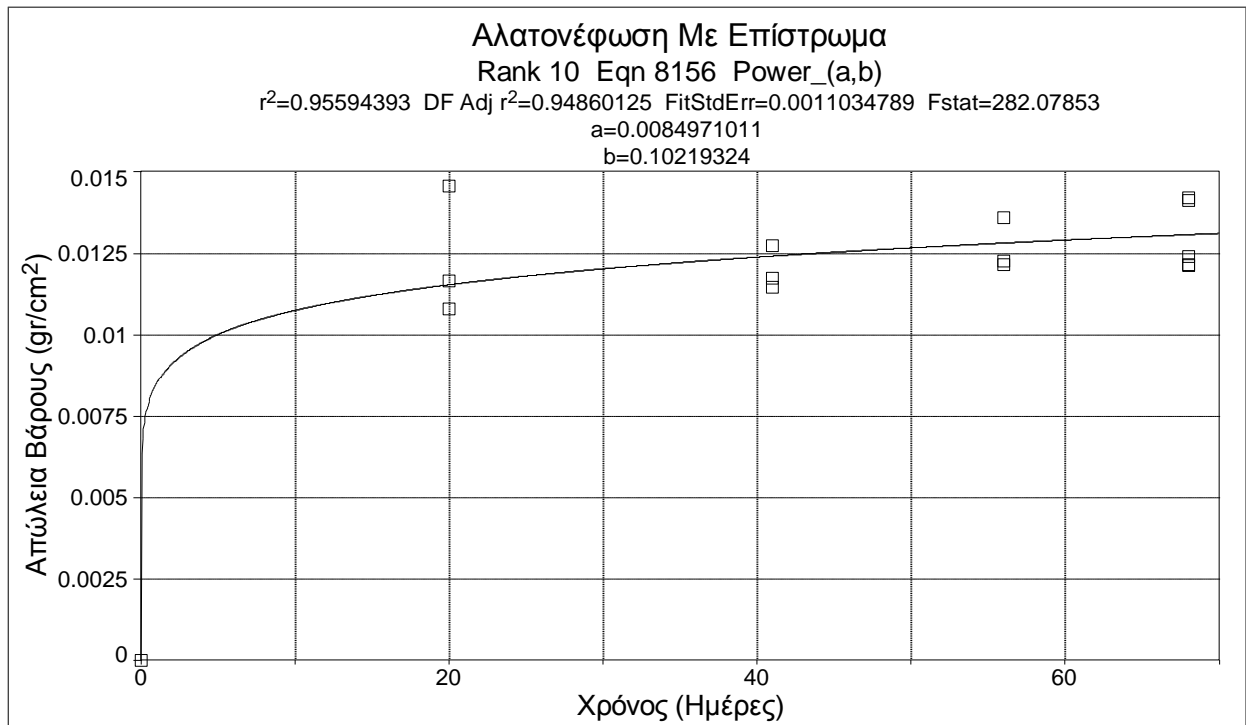
αφαιρούσαμε τρία δοκίμια. Τα δοκίμια αυτά ζυγίστηκαν πριν το πείραμα και μετά την αφαίρεση τους από τον θάλαμο αλατονέφωσης.

Τα τελικά αποτελέσματα καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας: Πείραμα *Αλατονέφωσης* - Απώλεια Βάρους Δοκιμίων με Επίστρωμα

Αριθμός Δοκιμίο υ	Χρόνος (ημέρε ς)	Αρχικό Βάρος (gr)	Τελικό Βάρος (gr)	Απώλεια Βάρους (gr)	Απώλεια βάρους ανά επιφάνεια (gr/cm ²)
1	20	78,7269	75,8142	2,9127	0,0145635
2	20	79,0171	76,6872	2,3299	0,0116495
3	20	79,4224	77,2608	2,1616	0,010808
4	41	80,1625	77,8152	2,3473	0,0117365
5	41	78,7467	76,2001	2,5466	0,0127330
6	41	79,9247	77,6340	2,2907	0,0114535
7	56	79,4496	77,0184	2,4312	0,0121560
8	56	80,8046	78,0856	2,719	0,0135950
9	56	78,4771	76,0216	2,4555	0,0122775
10	68	79,3914	76,5645	2,8269	0,0141345
11	68	78,7387	76,3136	2,4245	0,0121225
12	68	79,8160	77,3365	2,4795	0,0123975
13	68	81,0255	78,5955	2,43	0,0121500
14	68	79,8260	76,9821	2,8439	0,0142195

Μετά τον υπολογισμό της απώλειας βάρους, με το πρόγραμμα Table Curve vs 5.01 υπολογίστηκε η βέλτιστη εκθετική καμπύλη που περνά από τα σημεία υπολογισμού με μορφή $y=ax^b$.



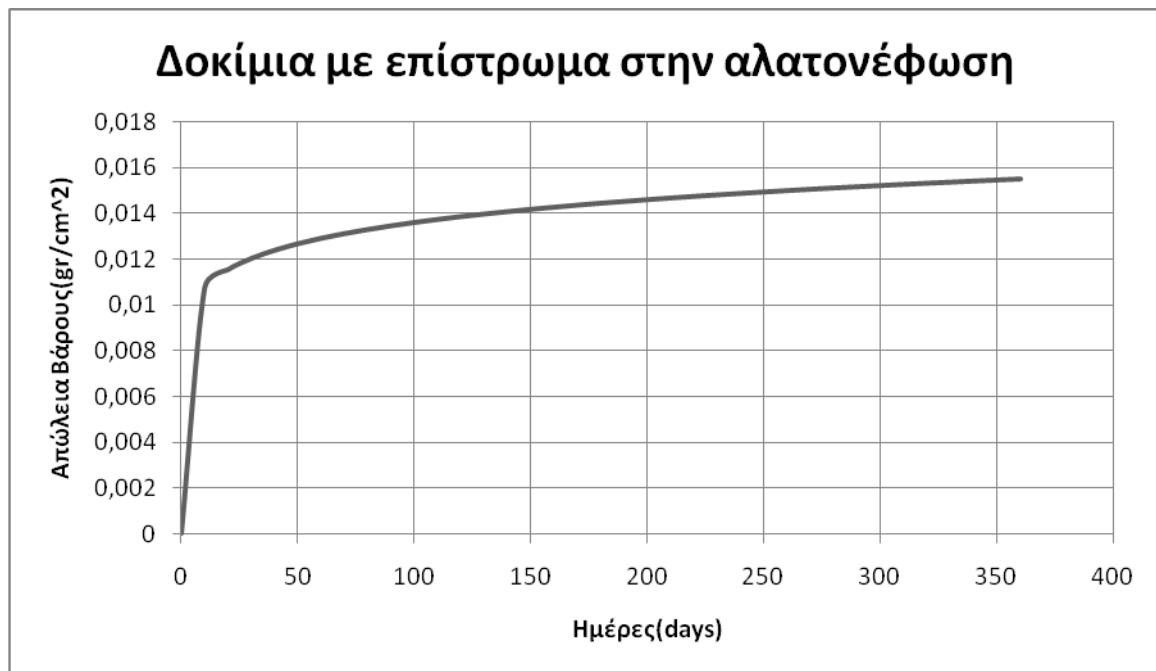
Σχήμα: Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης επιστρώματος

Από το σχήμα προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Μορφή καμπύλης $y=ax^b$ όπου $a=0,0084971011$ και $b=0,10219324$

Συντελεστής συσχέτισης: $r^2= 0,95594393$.

Η εξίσωση αυτή περιγράφει την απώλεια βάρους των δοκιμίων σε σχέση με το χρόνο για έκθεση σε αλατονέφωση 68 ημέρες. Με βάση αυτήν σχεδιάζεται το γράφημα απώλεια βάρους ανά έτος.



Σχήμα: Καμπύλη διάβρωσης επιστρώματος

Όπως φαίνεται και από το σχήμα η εκθετική καμπύλη έχει τα κοίλα προς τα κάτω ($b < 1$). Αυτό σημαίνει ότι το επίστρωμα είναι προστατευτικό διότι με την πάροδο του χρόνου η απώλεια βάρους αυξάνεται με μικρότερο ρυθμό.

Η απώλεια βάρους ανά χρόνο είναι $0,01550628 \text{ gr/cm}^2$. Με τη βοήθεια κατάλληλου πίνακα^[40] ο ρυθμός διάβρωσης σε mm/year υπολογίζεται με τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{ρυθμός διάβρωσης σε mm/year} = 0,0254 * C * K * \frac{\text{Διαφορά Βάρους}}{\text{Επιφάνεια} \times \text{Χρόνο}}$$

όπου $K=1,001$ διότι έχω κράματα χάλυβα,

$C= 49,8$ γιατί θέλω να υπολογίσω τον ρυθμό διάβρωσης ανά έτος και ο λόγος διαφοράς βάρους προς επιφάνεια και προς χρόνο είναι το νούμερο $0,01550628 \text{ gr/cm}^2$.

Ο ρυθμός διάβρωσης ανά έτος είναι $0,019633817 \text{ mm/year}$.

Πίνακας: Ρυθμός διάβρωσης απώλεια βάρους δοκιμίων με Επίστρωμα

Χρόνος	1 χρόνος (360 ημέρες)
Απώλεια Βάρους	$0,01550628 \text{ gr/cm}^2$
Ρυθμός Διάβρωσης	$0,019633817 \text{ mm/year}$

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι ο ρυθμός διάβρωσης είναι μικρότερος από 0,15mm ανά έτος και άρα το μέταλλο έχει ικανοποιητική αντίσταση στη διάβρωση^[42].

Πείραμα Εμβάπτισης – Δοκίμια Με Επίστρωμα

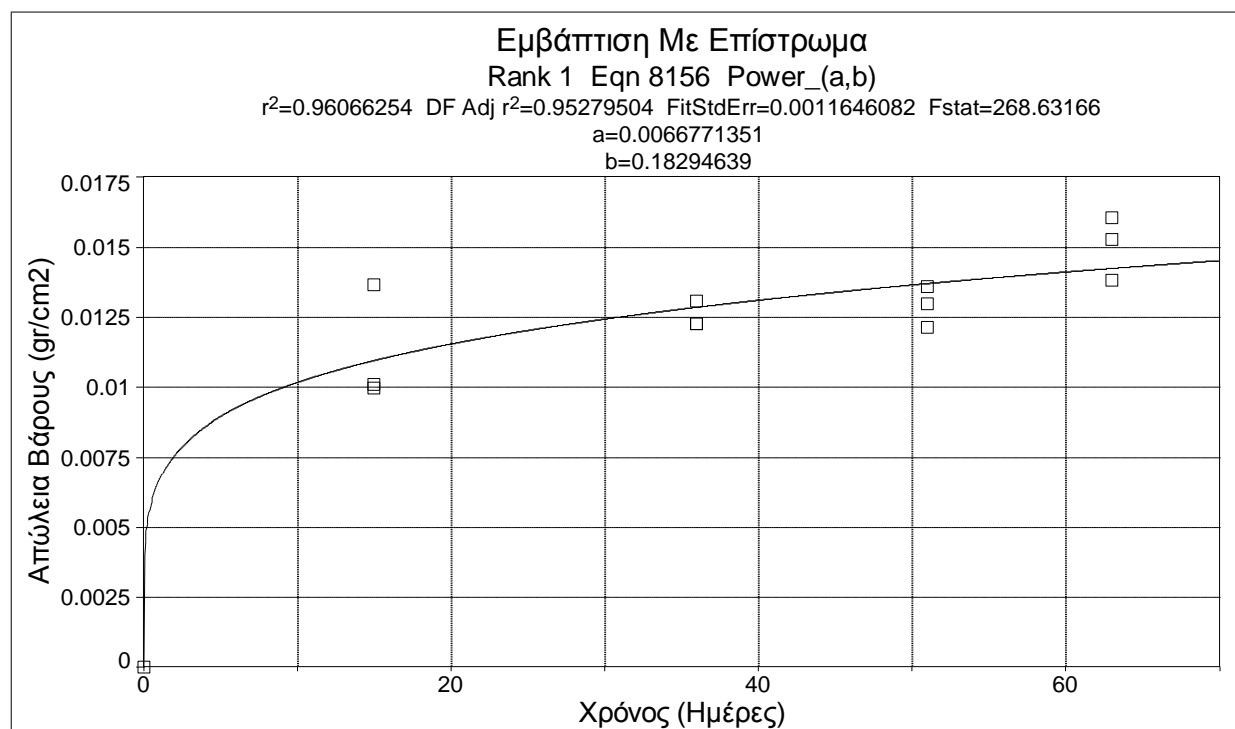
Η δεύτερη πειραματική διαδικασία ήταν η τεχνητή διάβρωση των δοκιμίων με την μέθοδο της εμβάπτισης. Κάθε δεκαπέντε μέρες αφαιρούσαμε τρία δοκίμια. Τα δοκίμια αυτά ζυγίστηκαν πριν το πείραμα και μετά την αφαίρεση τους από τον θάλαμο εμβάπτισης.

Λόγω της διάταξής τους στον θάλαμο εμβάπτισης διαβρωνόταν η μπρος και η πίσω επιφάνεια του δοκιμίου με αποτέλεσμα η συνολική επιφάνεια διάβρωσης του να είναι με $A=200\text{cm}^2$. Τα τελικά αποτελέσματα καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας: Πείραμα *Εμβάπτισης* - Απώλεια Βάρους Δοκιμίων με Επίστρωμα

Αριθμός Δοκιμίο υ	Χρόνος (ημέρε ς)	Αρχικό Βάρος (gr)	Τελικό Βάρος (gr)	Απώλεια Βάρους (gr)	Απώλεια βάρους ανά επιφάνεια (gr/cm ²)
1	15	80,3929	77,6592	2,7337	0,0136685
2	15	80,4132	78,4200	1,9932	0,009966
3	15	77,9934	75,9720	2,0214	0,010107
4	36	79,8254	77,3700	2,4554	0,012277
5	36	77,7862	75,3278	2,4584	0,012292
6	36	80,0743	77,4542	2,6201	0,0131005
7	51	76,5767	73,8550	2,7217	0,0136085
8	51	79,2696	76,8384	2,4312	0,012156
9	51	79,5211	76,9218	2,5993	0,0129965
10	63	81,0870	78,0303	3,0567	0,0152835
11	63	80,0396	77,2712	2,7684	0,013842
12	63	79,3844	76,1731	3,2113	0,0160565

Μετά τον υπολογισμό της απώλειας βάρους, με το πρόγραμμα Table Curve v.s 5.01 υπολογίστηκε η βέλτιστη εκθετική καμπύλη με μορφή $y=ax^b$ που περνά από τα σημεία υπολογισμού.



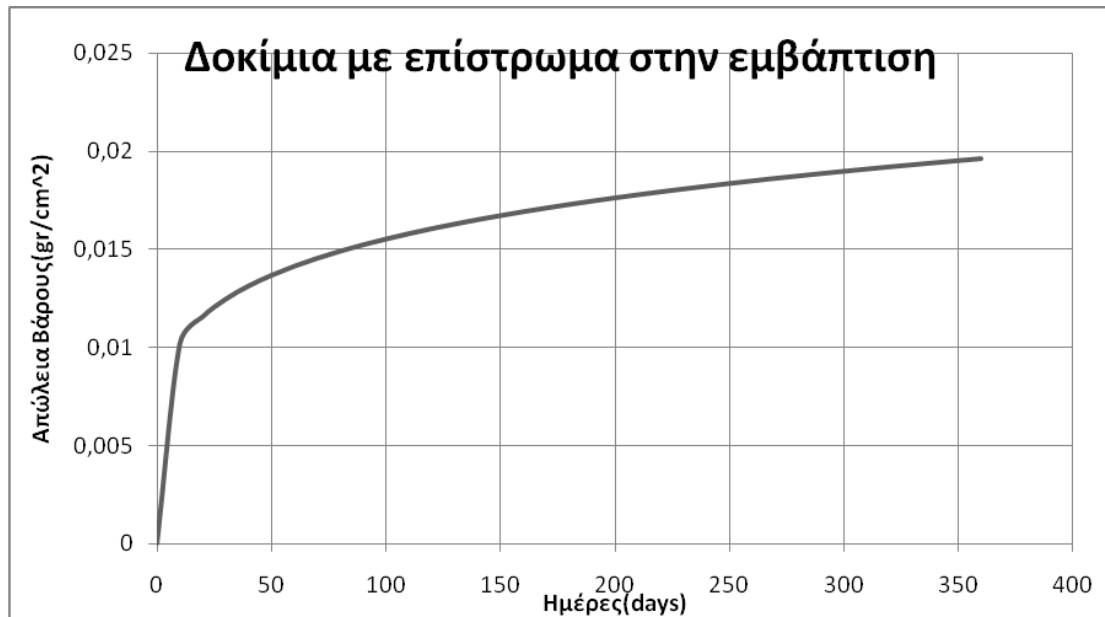
Σχήμα: Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης επιστρώματος

Από το σχήμα προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Μορφή καμπύλης $y=ax^b$ όπου $a=0,0066771351$ και $b=0,18294639$

Συντελεστής συσχέτισης: $r^2= 0,96066254$.

Η εξίσωση αυτή περιγράφει την απώλεια βάρους των δοκιμίων σε σχέση με το χρόνο για έκθεση σε αλατονέφωση 63 ημέρες. Με βάση αυτήν σχεδιάζεται το γράφημα απώλεια βάρους ανά έτος.



Σχήμα: Καμπύλη διάβρωσης επιστρώματος

Όπως φαίνεται και από το σχήμα η εκθετική καμπύλη έχει τα κοίλα προς τα κάτω ($b < 1$). Αυτό σημαίνει ότι το επίστρωμα είναι προστατευτικό διότι με την πάροδο του χρόνου η απώλεια βάρους αυξάνεται με μικρότερο ρυθμό.

Η απώλεια βάρους ανά χρόνο είναι $0,019600018 \text{ gr/cm}^2$. Με τη βοήθεια κατάλληλου πίνακα^[40] ο ρυθμός διάβρωσης σε mm/year υπολογίζεται με τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{ρυθμός διάβρωσης σε mm/year} = 0,0254 * C * K * \frac{\text{Διαφορά Βάρους}}{\text{Επιφάνεια} \times \text{Χρόνος}}$$

όπου $K=1,001$ διότι έχω κράματα χάλυβα,

$C= 49,8$ γιατί θέλω να υπολογίσω τον ρυθμό διάβρωσης ανά έτος και ο λόγος διαφοράς βάρους προς επιφάνεια και προς χρόνο είναι το νούμερο είναι $0,019600018 \text{ gr/cm}^2$.

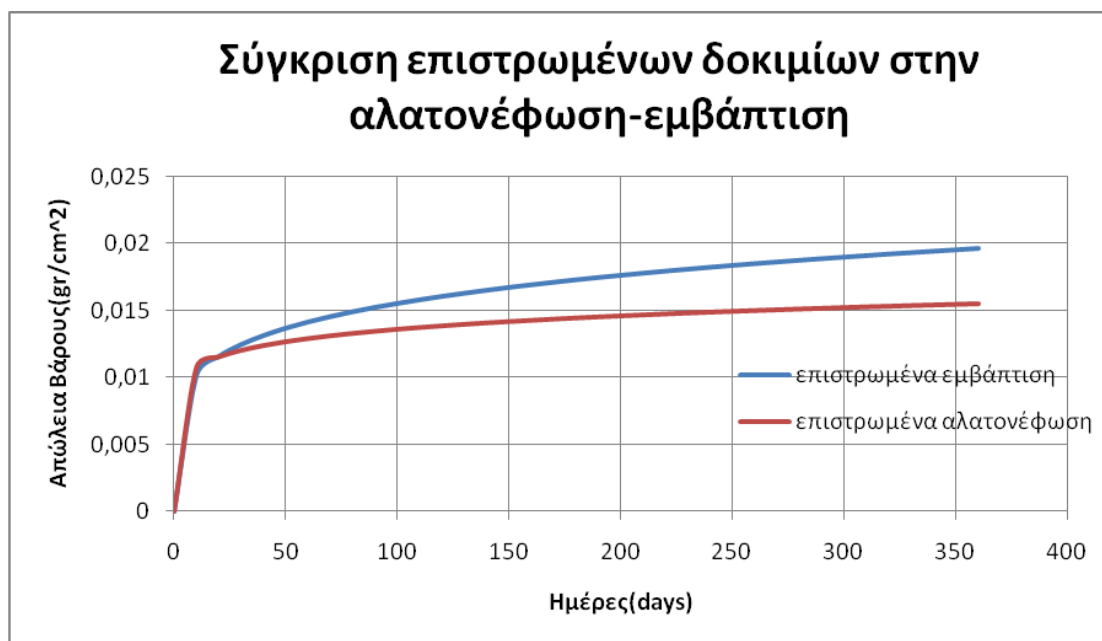
Ο ρυθμός διάβρωσης ανά έτος είναι $0,024817247 \text{ mm/year}$ μικρότερος από $0,15 \text{ mm}$ ανά έτος και άρα το μέταλλο έχει ικανοποιητική αντίσταση στη διάβρωση^[42].

Πίνακας: Ρυθμός διάβρωσης απώλεια βάρους δοκιμίων με Επίστρωμα Μινίου

Χρόνος	1 χρόνος (360 ημέρες)
Απώλεια Βάρους	$0,019600018 \text{ gr/cm}^2$
Ρυθμός Διάβρωσης	$0,024817247 \text{ mm/year}$

Σύγκριση δοκιμών αλατονέφωσης και εμβάπτισης με επίστρωμα

Κατόπιν γίνεται μια σύγκριση μεταξύ καμπύλες απώλειας βάρους αλατονέφωσης και εμβάπτισης με επίστρωμα.

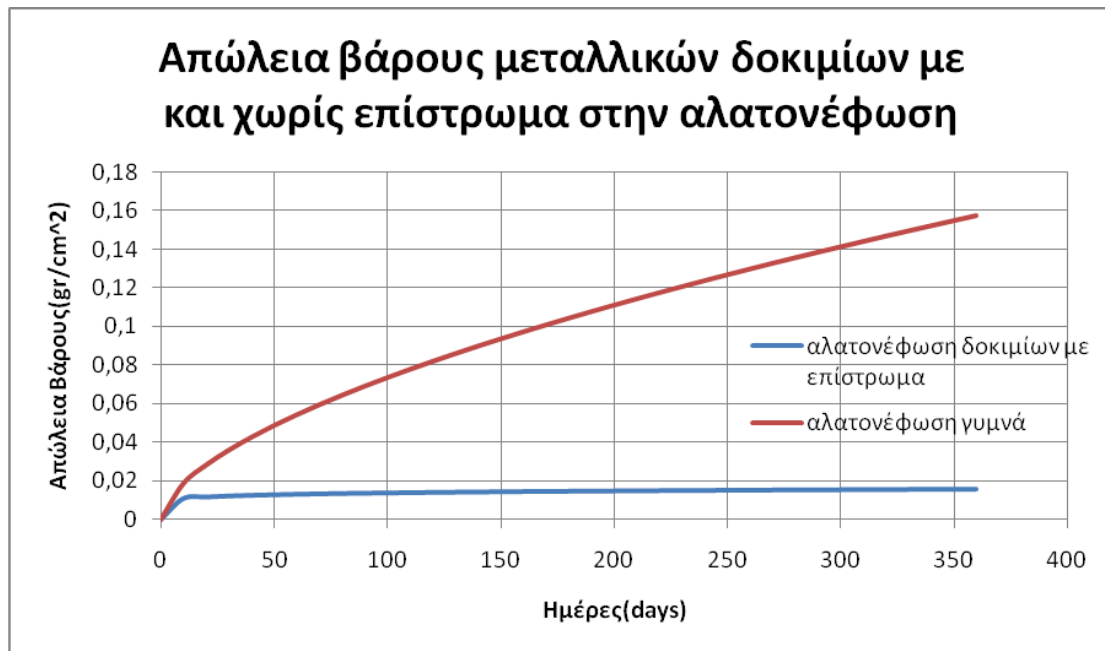


Σχήμα: Σύγκριση καμπυλών διάβρωσης των δοκιμών με Επίστρωμα σε αλατονέφωση και εμβάπτιση.

Στο παραπάνω σχήμα πραγματοποιείται η σύγκριση μεταξύ των δοκιμών επιστρωμένων με αστάρι μετάλλων σε εμβάπτιση και σε αλατονέφωση. Φαίνεται ότι στην εμβάπτιση δοκιμών με αστάρι εμφανίζεται η μεγαλύτερη απώλεια βάρους. Αυτό οφείλεται στο όχι έντονο διαβρωτικό περιβάλλον της εμβάπτισης, το οποίο προκαλεί την αργή εκκίνηση του μηχανισμού ανάπτυξης οξειδίων, σε σχέση με την αλατονέφωση, και γι' αυτό τον λόγο οδηγεί στην διάβρωση του δοκιμίου και στην μεγαλύτερη απώλεια βάρους του δοκιμίου της εμβάπτισης.

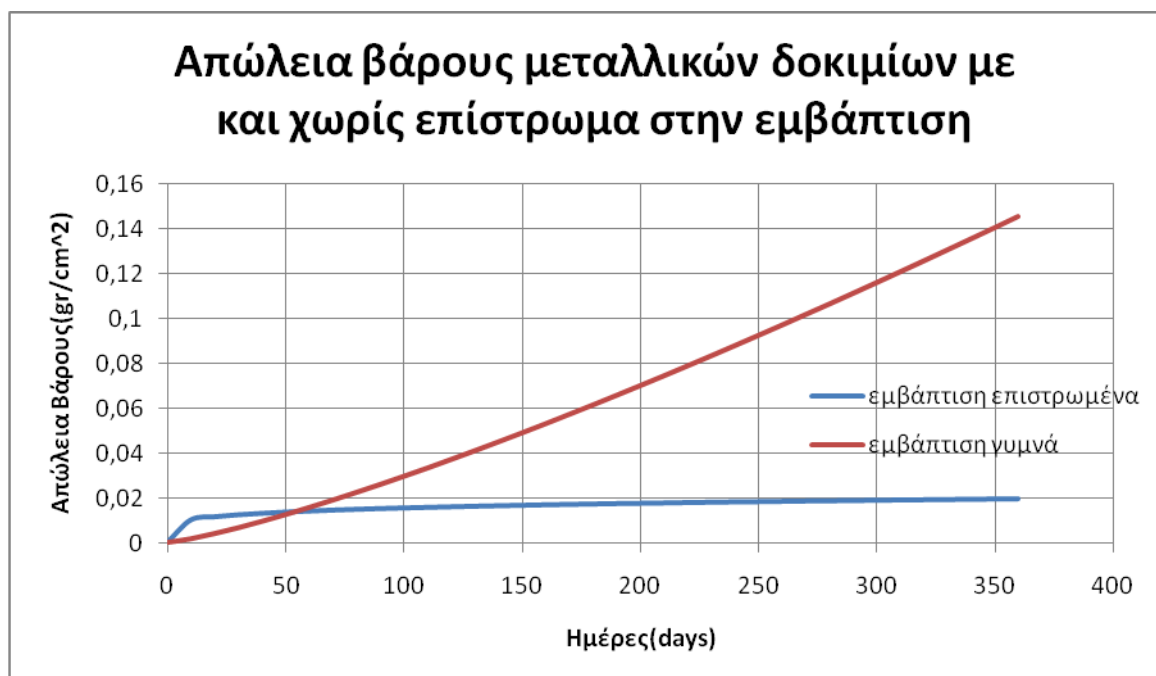
Γενικευμένη Σύγκριση Καμπύλων Απώλειων Βάρους Αλατονέφωσης και Εμβάπτισης

Όπως φαίνεται παρακάτω στο σχήμα α. γίνεται η σύγκριση μεταξύ γυμνών δοκιμών που εκτέθηκαν σε αλατονέφωση με τα δοκίμια επιστρωμένα με αστάρι. Παρατηρούμε ότι τη μεγαλύτερη απώλεια βάρους την παρουσιάζει το γυμνό δοκίμιο. Προστατεύοντας τα δοκίμια με τα επιστρώματα που επιλέξαμε παρατηρούμε ότι δεν εμφανίζουν απώλεια βάρους.

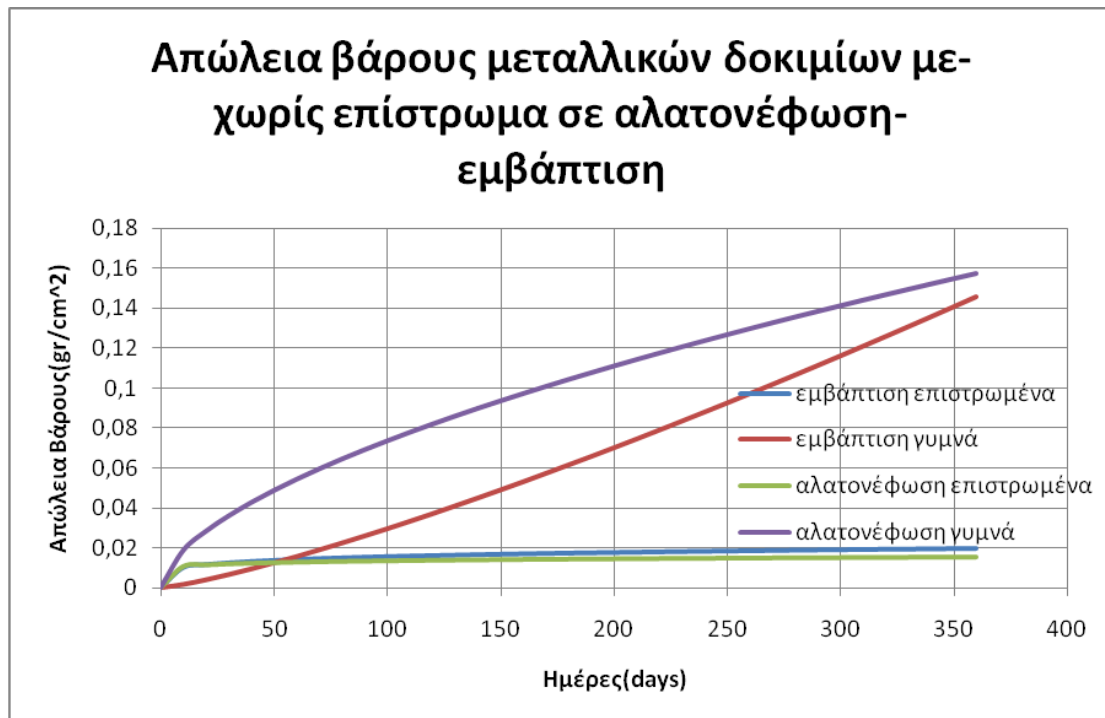


Σχήμα α. : Συγκριτικές καμπύλες διάβρωσης μεταξύ των γυμνών δοκιμίων με τα επιστρωμένα δοκίμια που έχουν υποστεί αλατονέφωση

Όπως φαίνεται παρακάτω στο σχήμα β. γίνεται η σύγκριση μεταξύ γυμνών δοκιμίων που εκτέθηκαν σε εμβάπτιση με τα δοκίμια επιστρωμένα με το αστάρι. Παρατηρούμε ότι τη μεγαλύτερη απώλεια βάρους την παρουσιάζει το γυμνό δοκίμιο. Άρα για άλλη μια φορά επιβεβαιώνεται το παραπάνω συμπέρασμα.



Σχήμα β. : Συγκριτικές καμπύλες διάβρωσης μεταξύ των γυμνών δοκιμίων με τα επιστρωμένα δοκίμια σε εμβάπτιση.



Σχήμα γ. : Γενικευμένη σύγκριση καμπυλών διάβρωσης μεταξύ των γυμνών δοκιμίων με τα επιστρωμένα δοκίμια που έχουν υποστεί εμβάπτιση και αλατονέφωση (απώλεια βάρους).

Στο σχήμα γ. συγκρίνεται η απώλεια βάρους για όλα τα δοκίμια που ελέγξαμε. Όπως φαίνεται την μεγαλύτερη απώλεια βάρους την εμφανίζουν τα γυμνά δοκίμια, και ιδιαίτερος το γυμνό δοκίμιο σε αλατονέφωση. Στη συνέχεια την μεγαλύτερη απώλεια βάρους την έχει το γυμνό δοκίμιο σε εμβάπτιση και όπως φαίνεται η απώλεια βάρους για τα δοκίμια με επίστρωμα είναι λίγο ή πολύ το ίδιο.

Επίσης παρατηρούμε ότι η παρουσία επιστρωμάτων σχεδόν μηδενίζει την απώλεια βάρους, ανεξαρτήτως περιβάλλοντος (είτε στην αλατονέφωση, είτε στην εμβάπτιση, είτε σε οποιοδήποτε άλλο περιβάλλον). Δηλαδή φαίνεται ότι προστατεύουν πολύ καλά τα δοκίμια από χάλυβα.

Σύγκριση ρυθμών Διάβρωσης

Με βάση των παραπάνω διαγραμμάτων προέκυψαν οι ρυθμοί διάβρωσης ανά έτος από τα δοκιμαζόμενα επιστρώματα.

Πίνακας: Ετήσιοι ρυθμοί διάβρωσης από απώλεια βάρους δοκιμίων σε mm/έτος

Είδος Πειράματος και Είδος Επιστρώματος	Ρυθμός Διάβρωσης Corr Rate (mm/year)
ΠΕΙΡΑΜΑ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΧΩΡΙΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑ	0,19908712
ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΧΩΡΙΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑ	0,184205314
ΠΕΙΡΑΜΑ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΜΕ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑ ΑΣΤΑΡΙ	0,019633817
ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΜΕ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑ ΑΣΤΑΡΙ	0,024817247

Από τον πίνακα βλέπουμε τα αποτελέσματα του ρυθμού διάβρωσης όλων των πειραμάτων. Όπως φαίνεται, τα γυμνά δοκίμια έχουν γενικά υψηλό ρυθμό διάβρωσης, σε αντίθεση με τα δοκίμια που προστατεύονται από επίστρωμα, όπου μειώνεται ο ρυθμός διάβρωσης. Συνεπώς το αστάρι προστατεύει καλύτερα τα δοκίμια και εμφανίζει καλύτερη συμπεριφορά.

Όπως φαίνεται από τον πίνακα ο ρυθμός διάβρωσης των δοκιμίων χωρίς επίστρωμα μειώνεται δραστικά με την προστασία των δοκιμίων με προστατευτικό χρώμα.

Διαπιστώνουμε λοιπόν την πολύ καλή συμπεριφορά του επιστρώματος για την προστασία του χάλυβα από την διάβρωση ασχέτως από τα διαφορετικά περιβάλλοντα. Εξάλλου αυτός είναι και ο λόγος που καθώς χαλάει ένα επίστρωμα είμαστε αναγκασμένοι να το διορθώνουμε για την συνεχή προστασία του χάλυβα. Δηλαδή η απώλεια βάρους δείχνει την τελική κατάσταση του μετάλλου και κατά πόσο το επίστρωμα προστατεύει ή όχι την επιφάνεια.

5.3 Υπολογισμός Πυκνότητας Επιστρώματος Αστάρι Μετάλλων

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

$$\text{τύπο: } \rho = \frac{m}{V} \text{ και μετριέται σε } \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}.$$

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 50,1040gr.



Εικόνα: Κυλινδρικό δοχείο για την μέτρηση της πυκνότητας.



Εικόνα : Κυλινδρικό δοχείο 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 : 200,66gr επομένως το βάρος του επιστρώματος από αστάρι ανέρχεται σε 200,66-50,1040=150,52gr.

$$\text{Άρα η πυκνότητα είναι : } \rho = \frac{150,52}{100} = 1,5052 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}.$$

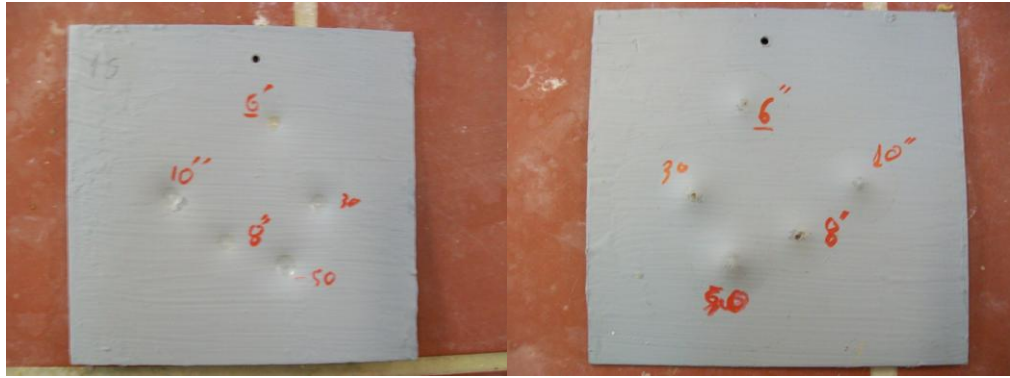
5.4 Δοκιμή σε Κρούση – Πίπτον Βάρος

Η δοκιμή κρούσης είναι μια ελεγχόμενη εργαστηριακή δοκιμή που στόχος της είναι η μέτρηση της αντοχής ή αντίστασης του επιστρώματος στο ράγισμα ή τη θραύση. Τα προς εξέταση δοκίμια τοποθετούνται και στερεώνονται στη βάση ειδικής συσκευής. Κατάλληλα επιλεγμένο βάρος ενός κιλού και διαμέτρου 20 χιλιοστών τοποθετείται στον σωλήνα στο επιθυμητό ύψος, αυτό σημειώνεται και απελευθερώνεται. Μετά την δοκιμή το δοκίμιο επιθεωρείται για οποιαδήποτε σημάδια ρηγμάτωσης ή αστοχίας του επιστρώματος. Η δοκιμή μπορεί να επαναληφθεί με ρήξη του βάρους από μια υψηλότερη ή χαμηλότερη θέση. Η αστοχία του επιστρώματος καθορίζεται από την πρώτη εμφάνιση ρωγμών στο επίστρωμα.



Εικόνα: Δοκιμή σε Κρούση – Πίπτον Βάρος.

Πραγματοποιήθηκε δοκιμή σε δοκίμιο με επίστρωμα αστάρι. Οι ρήψεις γίνανε από ύψη 6 inches ή 15,24cm, 8 inches ή 20,32cm, 10 inches ή 25,4 cm, 30 cm και 50 cm. Στις ακόλουθες εικόνες φαίνονται τα αποτελέσματα του πειράματος:



Εικόνα: Δοκιμή σε Κρούση – Δοκίμιο με επίστρωμα αστάρι, μπροστά και πίσω όψη

Από τα πειράματα καταλήξαμε στα ακόλουθα αποτελέσματα. Το ελάχιστο ύψος του χρησιμοποιούμενου βάρους για το οποίο είχαμε ελαφριά αποκόλληση του επιστρώματος ήταν τα 20,32 εκατοστά.

Συνεπώς το επίστρωμα από αστάρι έχει μέτρια αντοχή σε κρούση και δεν σπάει εύκολα.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Ο χάλυβας είναι το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο μέταλλο στη βιομηχανία και τις κατασκευές λόγω του χαμηλού κόστους και των μηχανικών και φυσικών χαρακτηριστικών του. Χάλυβας ονομάζονται τα κράματα του σιδήρου με άνθρακα ή μέταλλα σε μικρές ποσότητες. Η περιεκτικότητά του σε άνθρακα δεν ξεπερνά το 2% περίπου. Είναι το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο μέταλλο στη βιομηχανία και τις κατασκευές λόγω του χαμηλού κόστους και των μηχανικών και φυσικών χαρακτηριστικών του. Κύριο μείονεκταμά του είναι ότι διαβρώνεται εύκολα είτε σε αέριο είτε σε υγρό περιβάλλον (συνήθως σε θαλάσσιο νερό ή νερό ή άλλα υγρά που κυκλοφορούν ή περιέχονται σε κατασκευές από χάλυβα). Επίσης η διάβρωση των χαλύβων μπορεί να συμβεί είτε σε υψηλές είτε σε χαμηλές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιείται ευρέως ως υλικό κατασκευής σκαφών λόγω της αντοχής του, της εύκολης παραγωγής και της στεγανότητας του.
- Ο χάλυβας όταν εκτίθεται αντιδρά από μόνος του στη διάβρωση σχηματίζοντας ένα παθητικό στρώμα οξειδίου με προστατευτικές ιδιότητες. Έτσι μια κατηγορία χρωμάτων (αντιδιαβρωτικά) σχεδιάστηκαν και παρασκευάστηκαν να βοηθούν σε αυτή τη παθητικοποίηση επιταχύνοντας αρχικά το σχηματισμό του παθητικού στρώματος με κύρια δράση την ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης από το οποίο εξαρτάται η ταχύτητα της διάβρωσης
- Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα είναι υλικά προστασίας που χρησιμοποιούνται στα μέταλλα. Ο ρόλος τους είναι να απομονώνουν το υπόστρωμα από την άμεση επαφή με το περιβάλλον ή να το μονώνουν ηλεκτρικά ή θερμικά ή να ελαττώνουν το δυναμικό διάβρωσης ή να το αναστρέφουν. Κύριος στόχος ενός αντιδιαβρωτικού χρώματος είναι να πληρεί μια σειρά από προϋποθέσεις όπως αντοχή στις καιρικές συνθήκες (γήρανση) σκληρότητα ή συνάφεια με το υπόστρωμα. Κάθε αντιδιαβρωτικό χρώμα έχει ειδικές ιδιότητες που εκπληρώνουν ένα ή περισσότερους στόχους και τα καθιστούν χρήσιμα για κάθε ειδική περίπτωση προστασίας. Επιλέγονται ανάλογα με τις απαιτήσεις του περιβάλλοντος, την αναμενόμενη διάρκεια ζωής του, το κόστος τους, από την καταλληλότητα της προετοιμασίας της επιφάνειας και των μέσο εφαρμογής του

χρώματος, από την εύκολη συντήρηση ευκολία ή επιδιόρθωση και για την διακόσμηση και την αισθητική τους.

- Ως προς το ρυθμό διάβρωσης που μετρήθηκε από την ελάττωση του βάρους των δοκιμίων μετά την έκθεση τους στο διαβρωτικό περιβάλλον της αλατονέφωσης και της εμφάνισης παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται δραστικά με την χρήση επιστρωμάτων.
- Στην απώλεια βάρους ο ρυθμός διάβρωσης που υπολογίστηκε για δοκίμια χωρίς επίστρωμα είναι πολύ μεγαλύτερος από τους αντίστοιχους ρυθμούς που υπολογίστηκαν για δοκίμια προστατευμένα. Το αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο αφού το επίστρωμα δρα προστατευτικά και εμποδίζει την άμεση επαφή των δοκιμίων με το περιβάλλον.
- Μία ερμηνεία που μπορεί να εξηγήσει γιατί τα βαμμένα δοκίμια κατά την εμφάνιση έχουν μικρότερη αντοχή απ' ότι στην αλατονέφωση είναι ότι η επικάλυψη δεν έχει αντοχή σε υγρό περιβάλλον, με αποτέλεσμα να καταναλώνεται ο ψευδάργυρος πολύ πιο γρήγορα απ' ότι κατά την αλατονέφωση. Αυτό ενισχύεται με την κινητική καμπύλη που προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα όπου η καμπύλη τείνει να γίνει υπερβολική, σε σχέση με την αντίστοιχη της αλατονέφωσης που τείνει ασυμπτωτική.
- Στην κρούση λόγω των ιδιοτήτων των επιστρωμάτων έχουμε και τα ανάλογα αποτελέσματα στο πείραμα πίπτον βάρους, για τα οποία το επίστρωμα αντέχει σε κρούση και δεν σπάει εύκολα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Θ.Ν. Σκουλικίδη: "Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία. Α. Διάβρωση και προστασία", Β' Έκδοση, Αθήνα 1976 και Δ' Έκδοση, Αθήνα, 1985.
2. Γ. Μπατής: "Η διάβρωση των μετάλλων", Αθήνα 2004
3. Σωτήρη Π. Βλάχου: "Προστασία Χάλυβα από Διάβρωση", Αθήνα 1991
4. K. Barton: "Protection Against Atmospheric Corrosion", J. Willey and Sons, London, 1976
5. J.H. Payer – W. K. Boyd – D. G. Dippold – W. H. Fisher: "NBS – Battelle Cost of Corrosion Study (\$ 70 Billion!) Part1, Introduction", Mater. Perform. Vol. 19 (No 5), p34, 1980
6. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου: "Διάβρωση & Προστασία Υλικών", Αθήνα 1994
7. Αθανάσιος Σ. Βαρλοκόστας: "Διπλωματική εργασία", Αθήνα 1995
8. Βασιλείου Α. Θεοχάρη: "Διπλωματική εργασία", Αθήνα 1996
9. Θ. Ν. Σκουλικίδης,: "Διάβρωση και συντήρηση των δομικών υλικών των μνημείων", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης", Ηράκλειο 2000
10. Π. Γ. Βασιλείου: "Νέα Αντιδιαβρωτικά χρώματα. Αξιοποίηση των ημιαγωγικών ιδιοτήτων μετάλλων οξειδίων", Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1981
11. M. G. Fontana – N. Greene: "Corrosion Engineering", Mc Graw – Hill, U.S.A., 1982.
12. Ε. Τσαγκαράκη – Καπλανόγλου: "Προστασία από τη διάβρωση. Χρώματα και Βερνίκια", ΟΕΔΒ, Αθήνα, 1985.
13. Θ. Ν. Σκουλικίδη: "Φυσικοχημεία II_{α,β}. Αριστοποίηση Φυσικών και Χημικών δράσεων", Αθήνα, 1985.
14. Θ. Ν. Σκουλικίδης – Π. Βασιλείου – Α. Ανδρεόπουλος: "Τεχνικά Υλικά. Συμπεριφορά και προστασία", Ε.Μ.Π., 1989.
15. Γ. Ι. Βαρουφάκη: "Συμβολή εις την έρευναν της διαβρώσεως αρχαίων βρούνζων", Διατριβή επί Διδακτορία, Αθήνα, 1965
16. Γ. Μπατής: "Περί του μηχανισμού σχηματισμού ενεργού δρόμου, κατά υιών διαβρώσεων υπό μηχανική καταπόνηση κραμάτων του αλουμινίου", Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1976.

17. Th. Skoulikidis – G. Batis – N. Kouloumbi: 5^ο Διεθνές Συνέδριο Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων κατασκευών, Σελ. 16, Βαρκελώνη, 1980
18. Θ. Ν. Σκουλικίδη: "Φυσικοχημεία I_{1,2}. Οι καταστάσεις της ύλης. 1. Αέρια – Υγρά – Μεσόμορφα – Στερεά. 2. Διαλύματα – Κολλοειδή – Αδρομερή – Πλάσμα", Ζ' Έκδοση, Αθήνα, 1986.
19. C. E. Locke: "Status of Anodic Protection, Twenty – Five years old", Proc. of the intern. Congress on Metallic Corrosion, Vol. 1, National Research Council of Canada, p316 – 319, 1984
20. O. L. Riggs Jr – C. E. Locke: "Anodic Protection: Theory and Practice in the prevention of corrosion", Plenum Press, 1981
21. C. E. Locke: "Corrosion: Cathodic and Anodic Protection", Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Vol. 12, Makcel Dekker, p13 – 59, 1981
22. V. G. Moisa – V. S. Kuzub: "Anodic Protection with additional Protectors", Zashch. Met., 16(No1), 83, 1980
23. J. W. Oldfield: "Electrochemical Theory of Galvanic Corrosion", ASTM STP 978, p5 – 22, ASTM, 1988.
24. J. H. Fitzgerald III: Fundamentals of Corrosion. Basic Course, Appalachian Underground Corrosion Short Course, Univ. of W. Va., 1981
25. R. Lambourne: "Paint and surface coatings. Theory and practice", J. Wiley and Sons, N.Y., 1987
26. F. L. Laquer: "Marine Corrosion, Causes and Prevention", J. Wiley and Sons, U.S.A., 1975
27. S. Paul: "Surface coatings – Science and Technology", J. Wiley and Sons, N.Y., 1986.
28. R. T. Shives: "Mechanical properties, Performance and Failure Modes of Coatings", Proc. 37th Meeting of Nat. Bureau of Standards, Gaithersburg, 1983
29. T. C. Patton: "Paint Flow and Pigment Dispersion", J. Wiley and Sons, N.Y., 1979
30. F. Mansfeld – M. W. Kending: "Electrochemical Impedance Tests for Protective Coatings", ASTM STP 866, p122 – 142, Philadelphia, 1985
31. D. Gabe: "Principles of metal surface treatment and protection", 2nd Ed., Pergamon, London, 1978.

32. K. B. Tator: "Protective Coatings", Chem. Engineering, Dec. 1972
33. Γρηγόρης Δ. Μπήλιος: "Διπλωματική Εργασία", Αθήνα 2001.
34. Προβατάς Δ. Γεώργιος: "Διπλωματική Εργασία", Αθήνα 1999.
35. Π. Βασιλείου – Ανδρέας Ανδρεόπουλος: "Υλικά – Ειδικά Θέματα για μέταλλα", Αθήνα 1998.
36. Π.Α. Καρύδης: "Επιθεώρηση, Συντήρηση & Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου", Αθήνα 2002.
37. Καλλιόπη Ι. Τσαπράλη: "Διπλωματική Εργασία", Αθήνα 2001.
38. Π. Βασιλείου: "Υλικά – Εφαρμογές Καθοδικής Προστασίας", Αθήνα 1993
39. A.M. Beredsen: "Marine Painting Manual, Graham Trotman", London 1989.
40. Π. Βασιλείου – Ανδρέας Ανδρεόπουλος: "Ξύλο – Κεραμικά – Πολυμερή – Ειδικά Θέματα για Μέταλλα", Αθήνα 1996.
41. Γ. Χρυσουλάκης Δ. Παντελής: Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών

