



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

ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΧΑΛΥΒΑ ΣΕ
ΔΙΑΛΥΜΑ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ
(CaCl₂)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΣΟΚΟΥΖΟΥΔΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2015, ΑΘΗΝΑ

ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς χαλύβδινων δοκιμίων προστατευμένων, και μη, με αντιδιαβρωτικό επίστρωμα με βάση τον ψευδάργυρο (Zn) σε διαβρωτικό διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου (CaCl_2). Γίνεται αναφορά 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 πειραματική διαδικασία. 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 του παραπάνω διαβρωτικού διαλύματος.

Συγκεκριμένα η επιφάνεια των δοκιμίων προετοιμάστηκε κατάλληλα για τη σωστή εφαρμογή επικαλυπτικών στρωμάτων και πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εμβάπτισης.

Υπολογίστηκε η απώλεια βάρους για γυμνά δοκίμια χάλυβα καθώς και για δοκίμια με προστασία από επίστρωμα αντιδιαβρωτικού επιστρώματος με βάση τον ψευδάργυρο.

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών υπό την επίβλεψη και καθοδήγηση της Καθηγήτριας Ε.Μ.Π. Π. Βασιλείου.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από δυο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό. Το πρώτο μέρος περιέχει το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο και περιλαμβάνει τα κεφάλαια της διάβρωσης των χαλύβων και την προστασία με χρήση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων.

Το δεύτερο μέρος περιλαμβάνει την πειραματική διαδικασία (Κεφάλαιο 7,8). Αναλυτικότερα παρουσιάζονται, η πειραματική διαδικασία, η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων και τα συμπεράσματα που προκύπτουν.

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν διαβρώθηκαν με τη διαδικασία της εμβάπτισης σε διαφορετικούς χρόνους. Μετά το πέρας της διαβρωτικής διαδικασίας μελετήθηκε η απώλεια βάρους και τα αντίστοιχα αποτελέσματα εμφανίζονται με τη μορφή διαγραμμάτων και εξάγονται τα συμπεράσματα από τις μετρήσεις και τα αντίστοιχα διαγράμματα.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π. του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών, για την ανάθεση της διπλωματικής, την υποστήριξή της και τις πολύτιμες συμβουλές της. Ιδιαίτερες ευχαριστίες ακόμη στους υποψήφιους διδάκτορες Μιχάλη Δελαγραμμάτικα και Όλγα Παπαδοπούλου για την αρωγή τους κατά την διάρκεια των πειραμάτων με τις χρήσιμες συμβουλές τους και την έμπρακτη βοήθειά τους.

Τέλος, οφείλω ιδιαίτερες ευχαριστίες στους γονείς μου για την ηθική, και όχι μόνο, συμπαράσταση που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια.

Αθήνα, Οκτώβριος 2015

Χρήστος Σοκουζούδης

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο: Διάβρωση	1
1. Διάβρωση.....	1
1.1 Ιστορική εξέλιξη	1
1.2 Οικονομικές Επιπτώσεις	4
1.3 Ορισμός της Διάβρωσης	4
1.4 Είδη Διάβρωσης.....	8
1.4.1 Είδη Διάβρωσης Ανάλογα με τα Αίτια που την Προκαλούν	8
1.4.2 Είδη Διάβρωσης ανάλογα με την μορφή εμφάνισης.....	11
1.5 Συνθήκες που επιδρούν στην Διάβρωση	15
1.6 Είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος.	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο: Θερμοδυναμική της Διάβρωσης	22
2.1 Γενικά.....	22
2.2 Γαλβανικά στοιχεία.....	22
2.3 Ηλεκτροχημικές δράσεις σε γαλβανικό στοιχείο.....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο: Κινητική της Διάβρωσης	28
3.1 Γενικά	28
3.2 Αποκάλυψη των μηχανισμών της διάβρωσης	28
3.2.1 Ηλεκτροχημικός μηχανισμός Wagner.....	29
3.2.2 Μηχανισμός χημικής διάλυσης.....	31
3.2.3 Μηχανισμός διάβρωσης με Μηχανική Καταπόνηση που οδηγεί σε Ψαθυρή Θραύση.....	32
3.2.4 Μηχανισμός της εξάχνωσης (Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση)	33
3.3 Μορφές χρονικής εξέλιξης της διάβρωσης.....	34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο: Προστασία από την Διάβρωση	36
4.1 Γενικά.....	36
4.2 Καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης.....	38
4.2.1 Έμμεσες μέθοδοι	38
4.2.2 Άμεσες μέθοδοι	42
4.3 Καταπολέμηση του ρεύματος διάβρωσης.....	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: Αντιδιαβρωτικά Χρώματα	52
5.1 Γενικά.....	52
5.2 Απαιτούμενες ιδιότητες για τα αντιδιαβρωτικά χρώματα	53
5.3 Σύσταση των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων	58
5.4 Προετοιμασία της Επιφάνειας	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο: Επικαλυπτικά στην Προστασία Θαλασσιών Κατασκευών από Διάβρωση	62
6.1 Εισαγωγή.....	62
6.2 Η διάβρωση στα πλοία, ναυπηγικές εγκαταστάσεις.....	62
6.3 Επικαλυπτικά Θαλασσιών Κατασκευών	66
6.3.1 Υφαλοχρώματα.....	67
6.3.2 Αντιδιαβρωτικά Υφαλοχρώματα.....	67
6.3.3 Αντιρρυπαντικά Επικαλυπτικά.....	68
6.3.4 Επικαλυπτικά για τα υπόλοιπα σημεία του πλοίου	69
6.3.5 Απαιτούμενες Ιδιότητες των Επικαλυπτικών	69
6.3.6 Τρόποι δράσης των Επικαλυπτικών	71
6.3.7 Διαδικασία τοποθέτησης των Επικαλυπτικών στα πλοία.....	72
6.3.8 Ασφαλής χρήση των Επικαλυπτικών στα πλοία	73
6.4 Μέθοδοι Προστασίας πλοίων και πλωτών κατασκευών	74
6.4.1 Καθοδική προστασία στα πλοία	74

6.4.2	Εφαρμογές των Αντιδιαβρωτικών χρωμάτων στα πλοία	78
6.4.3	Εφαρμογές των Αντιδιαβρωτικών χρωμάτων στις πλωτές κατασκευές ...	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο: Πειραματική Διαδικασία.....		85
7.1	Γενικά.....	85
7.2	Περιγραφή δοκιμίων	85
7.3	Πειραματικές Διατάξεις	88
7.4	Αντιδιαβρωτικό επίστρωμα	92
7.5	Ποσοστό στερεών χρώματος επί % κατά βάρος.....	94
7.6	Παχυμέτρηση Επιστρώματος Δοκιμίων	95
7.8	Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας.....	97
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8ο: Αποτελέσματα Πειραμάτων και Συγκρίσεις		100
8.1	Γενικά.....	100
8.2	Απώλεια Βάρους Δοκιμίων.....	100
8.2.1	Πείραμα Εμβάπτισης σε δοκίμια χωρίς επίστρωμα	100
8.2.2	Πείραμα Εμβάπτισης σε δοκίμια χωρίς επίστρωμα.....	100
8.2.3	Πείραμα Εμβάπτισης – Δοκίμια με Επίστρωμα Ψευδαργύρου (πλήρης επίστρωση).....	106
8.2.3	Πείραμα Εμβάπτισης – Δοκίμια μερικώς βαμμένα με επίστρωμα Ψευδαργύρου	109
8.3	Γενικευμένη Σύγκριση Καμπύλων Απώλειων Βάρους	114
8.4	Σύγκριση ρυθμών Διάβρωσης	115
8.5	Προσδιορισμός ποσότητας Zn στα πλήρως βαμμένα δοκίμια μέσω SEM....	115
Γενικά Συμπεράσματα		122
Βιβλιογραφία		124

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

1. Διάβρωση

1.1 Ιστορική εξέλιξη^{1,2,3,4}

Η διαπίστωση και η προσπάθεια καταπολέμησης του φαινομένου της διάβρωσης ήταν γνωστή από τους αρχαίους χρόνους. Η πρώτη παρατήρηση του φαινομένου της διάβρωσης θεωρείται πως έγινε στην Αρχαία Ελλάδα κατά την Μινωική εποχή (περίπου το 2000π.Χ.). Παρατηρήθηκε τότε, πως μετά από ένα χρονικό διάστημα από την κατασκευή και χρήση χάλκινων αντικειμένων, αυτά έχαναν την στιλπνότητά τους. Κατά τον 5^ο αιώνα π.Χ. ο Ηρόδοτος αναφέρει τη χρησιμοποίηση κασσιτέρου για την προστασία του χάλυβα από τη διάβρωση.

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

«ο χαλκός αυτός καθ' αυτόν παλαιούμενος αποπνέει και μεθήισιν τον ιόν», που ερμηνεύεται: «ο χαλκός εξατμίζεται (εξαχνώνεται, διαχέεται) και δημιουργεί το άνθος (δηλαδή τα οξείδια, τα προϊόντα διάβρωσης), και μάλιστα αυθόρμητα».

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

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

Γύρω στα 1900 ο Plank καθιέρωσε για πρώτη φορά την έννοια του κβάντου ενέργειας δηλαδή, κάθε σύστημα απορροφά ή εκπέμπει ενέργεια κατά ακέραια πολλαπλάσια των κβάντων της διάβρωσης με τη μορφή ηλεκτρικής διέγερσης.

Την περίοδο 1926 – 1936, οπότε μπήκαν οι βάσεις της θεωρίας της Αταξίας των Στερεών Σωμάτων απ' τον Frenkel (1926), διαμορφώθηκε η θεωρία αυτή στην τελική της μορφή από τους Wagner και Schottky (1936 - 1958). Αποδείχτηκε επίσης η δυνατότητα αντίδρασης των στερεών και σε συνήθεις θερμοκρασίες. Το 1958, ο

Wagner ολοκλήρωσε και απέδειξε πλήρως τη θεωρία της Αταξίας και έδωσε την ερμηνεία του φαινομένου της διάβρωσης.

Κατά τις δυο τελευταίες εκατονταετηρίδες, αναπτύχθηκε ο κλάδος της ηλεκτροχημείας, που προσέφερε πολλά στη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης (νόμος του Faraday, η παρατήρηση απ' τον Davy της επίδρασης του ηλεκτρικού ρεύματος στο φαινόμενο της διάβρωσης, η διαμόρφωση απ' τους Nernst – Ostwald της ηλεκτροδιακής σειράς των μετάλλων κ.λ.π.). Από τότε, ένας μεγάλος αριθμός επιστημόνων βοήθησε ώστε να ερευνηθούν τα διάφορα είδη της διάβρωσης, η επίδραση του διαβρωτικού περιβάλλοντος, οι πειραματικές μέθοδοι για τον έλεγχο της προδιάθεσης ενός σώματος για διάβρωση και οι μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση.

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



Εικόνα 1.1: Ο φτερωτός χάλκινος Τάλως οπλισμένος με πέτρα. Δίδραχμο Φαιστού 280π.Χ. Ο Τάλως προστάτευε την Κρήτη και θεωρείται το πρώτο ρομπότ μιας και ήταν χάλκινος.

1.2 Οικονομικές Επιπτώσεις ^{1,4,5,6}

Στην εποχή μας και 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 νερού των ποταμών, λιμνών και θαλασσών συντελούν στην επιτάχυνση της διάβρωσης.

Η διάβρωση είναι φυσικό φαινόμενο, που τείνει να ξαναφέρει τα μέταλλα ή τα κράματά τους στην αρχική μορφή των φυσικών ενώσεων από τις οποίες με πολλά έξοδα και θυσίες ο άνθρωπος τα έχει ανακτήσει. Επομένως ο άνθρωπος αγωνίζεται εναντίον της διάβρωσης. Στην προσπάθεια του όμως αυτή δεν πρέπει να ξεχνά πως η κατάργηση της διάβρωσης είναι αδύνατη. Ο στόχος του θα πρέπει να είναι να βρει τρόπους που να την επιβραδύνουν όσο γίνεται περισσότερο.

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

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

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

Πίνακας 1.1: Ετήσια έξοδα για την αντιμετώπιση της διάβρωσης⁵

Παρόλες 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 από 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.

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

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

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

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

- Το θαλάσσιο περιβάλλον της Ελλάδας αυξάνει τις διαβρωτικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας.
- Τα περισσότερα εργοστάσια βρίσκονται κοντά στις ακτές.
- Η Ελλάδα έχει αυξημένα προβλήματα ρύπανσης του περιβάλλοντος (μη ορθολογική βιομηχανική ανάπτυξη χωρίς κατάλληλα μέτρα για προστασία του περιβάλλοντος).

1.3 Ορισμός της Διάβρωσης¹⁻¹⁴

Όλα τα μέταλλα (εκτός από τον Hg, τον Au και τον Cu), δεν βρίσκονται στη

φύση σε καθαρή αλλά σε οξειδωμένη μορφή (μεταλλεύματα), δηλαδή σε μορφή οξειδίων, αλάτων ή άλλων ενώσεων. Τα μεταλλεύματα μετατρέπονται σε μέταλλο με κατάλληλες φυσικοχημικές κατεργασίες (κυρίως αναγωγή), στις οποίες απαιτείται ενέργεια. Ένα μέρος της ενέργειας αυτής, με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης ενέργειας (ΔF), παραμένει στα παρασκευαζόμενα μέταλλα. Η αύξηση της ελεύθερης ενέργειας ΔF , έχει σαν αποτέλεσμα, τα μέταλλα να αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια από αυτή του αρχικού μεταλλεύματος. Εκείνο που πρέπει να τονιστεί ιδιαίτερα, είναι ότι κάθε υλικό που έχει κατασκευαστεί με μια σειρά διεργασιών στη βιομηχανία, είναι συνήθως υλικό αναβαθμισμένο ενεργειακά σε σχέση με τις πρώτες ύλες του. Επομένως, σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, υπάρχει προδιάθεση του υλικού να ελαττώσει την ελεύθερη ενέργεια (F) ή την ελεύθερη ενθαλπία (G) ή το χημικό δυναμικό (μ) του και να αυξήσει την εντροπία του (S). Άρα, ένα τέτοιο υλικό, αν αφεθεί ελεύθερο στην ατμόσφαιρα έχει την προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Αυτό σημαίνει πως στη περίπτωση των μετάλλων και των κραμάτων υπάρχει η τάση να μετατραπούν σε οξείδια ή άλλες ενώσεις (δηλ. να υποβαθμιστούν ενεργειακά και να ξαναγυρίσουν στη φυσική τους κατάσταση) με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας από αυτά.

Η αυθόρμητη αυτή προδιάθεση κυρίως των μεταλλικών υλικών να επανέλθουν στην αρχική τους – φυσική – κατάσταση αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης (corrosion).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα υλικά που παθαίνουν διάβρωση είναι κυρίως τα μέταλλα (και τα κράματά τους). Μπορεί όμως να είναι και άλλα υλικά (π.χ. κεραμικά, γυαλί, ξύλο, πέτρα, πλαστικά κλπ.). Έτσι, ο όρος διάβρωση είναι γενικός αλλά ιδιαίτερα αναφέρεται στα μέταλλα.



Εικόνα 1.2: Διάβρωση Μεταλλικού σωλήνα

Αν θελήσει κανείς να δώσει έναν ορισμό της διάβρωσης, θα συναντήσει μερικές δυσκολίες, γιατί στη βιβλιογραφία υπάρχουν διάφοροι ορισμοί. Πολλοί από αυτούς δεν είναι πλήρεις, ενώ άλλοι εξυπηρετούν διάφορους πρακτικούς σκοπούς. Έτσι, το DIN 50900 (Part 1) για παράδειγμα, ορίζει τη διάβρωση ως την αντίδραση (χημική ή ηλεκτροχημική) ενός μεταλλικού υλικού με το περιβάλλον του, η οποία παράγει κάποια μετρήσιμη αλλαγή στο υλικό και μπορεί να οδηγήσει σε βλάβη αυτού. Αντίστοιχοι ορισμοί δίνονται σε διάφορα άλλα Διεθνή Πρότυπα (όπως λ.χ. τα A.S.T.M., B.S., I.S.O., κλπ.).

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, κλπ.). Ο παραπάνω ορισμός θα γίνει σαφέστερος με την επεξήγηση των εννοιών που αναφέρονται σε αυτόν.

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.

Στην περίπτωση της *εκβιασμένης αλλοίωσης* η διάβρωση είναι θερμοδυναμικά αυθόρμητη, αλλά εδώ η αλλοίωση γίνεται με επιτάχυνση επειδή υπάρχει έντονο τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον (χημικές ουσίες, ψηλή θερμοκρασία κλπ.). Έτσι, κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες, η διάβρωση είναι φαινόμενο θερμοδυναμικά αυθόρμητο. Επομένως, δεν υπάρχει καμιά ουσιαστική διαφορά μεταξύ της αυθόρμητης και της εκβιασμένης διάβρωσης, εκτός από την αυξημένη ταχύτητα στη δεύτερη περίπτωση και από 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 από τα οξειδία ή που γίνεται από τα αιωρούμενα στον αέρα σωματίδια, που χτυπάνε πάνω στα μέταλλα και τα άλλα υλικά και τα αποξύνουν μηχανικά.



Εικόνα 1.3: Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση τμήματος αεροπλάνου

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, κλπ.

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.

Σαν 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 με 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. Για παράδειγμα, όταν ένα ποσοστό σιδήρου μετατρέπεται λόγω

διάβρωσης, σε οξειδίο 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 Είδη Διάβρωσης^{1 - 8, 10 - 15}

1.4.1 Είδη Διάβρωσης Ανάλογα με τα Αίτια που την Προκαλούν^{1 - 8, 10 - 15}

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

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

i. 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 από το διαβρωτικό περιβάλλον, που μπορεί να αναχθεί.

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

ii. Χημική διάβρωση

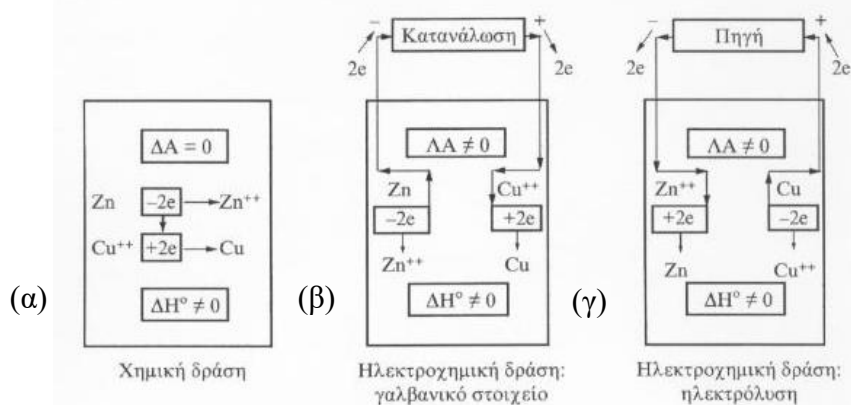
Τέτοια διάβρωση έχουμε για παράδειγμα κατά την προσβολή του Fe από διάλυμα υδροχλωρικού οξέως: $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$. Εδώ έχουμε ομοιόμορφη απομάκρυνση του Fe από την επιφάνεια με μια οξειδοαναγωγική πορεία, χωρίς όμως τα ηλεκτρόνια να κινούνται μέσα στο μέταλλο.

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 κλπ.)
- 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 από τις συνθήκες που βρίσκονται τα συστατικά των συστημάτων στα γαλβανικά

στοιχεία ή στα κελιά ηλεκτρόλυσης, η αντίστοιχη χημική δράση, δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί.

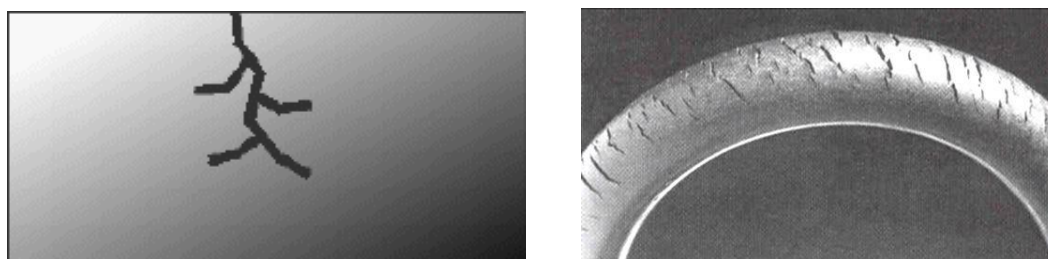
- Οι ηλεκτροχημικές δράσεις πραγματοποιούνται και κάτω από την θερμοδυναμική επιτρεπτή θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης, ακόμα και σε συνήθη θερμοκρασία. Γενικά, οι ηλεκτροχημικές δράσεις γίνονται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι οι αντίστοιχες χημικές.
- Η χημική απόδοση των ηλεκτροχημικών δράσεων είναι πολύ μεγαλύτερη.



➤ **Εικόνα 1.4:** Αντιδιαστολή χημικών και ηλεκτροχημικών δράσεων: α) χημική δράση, β) ηλεκτροχημική δράση (γαλβανικό στοιχείο), γ) ηλεκτροχημική δράση (ηλεκτρόλυση).

iii Μηχανική (φυσική) διάβρωση.

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



Εικόνα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση μηχανικής διάβρωσης στην αριστερή εικόνα. Δεξιά εικόνα μηχανική διάβρωση σε φυσικό καουτσούκ.

iv Βιολογική διάβρωση

Στην περίπτωση των μετάλλων, η ύπαρξη άμεσης ή έμμεσης βιολογικής διάβρωσης, παίζει μικρότερο ρόλο από ότι σε άλλα υλικά, όπως π.χ. ξύλο, πέτρα κλπ. Πρόκειται για την επίδραση φυτικής και ζωικής προέλευσης μικροοργανισμών και

θαλάσσιων οργανισμών, που ανήκουν στις κατηγορίες των βαλάνων, των πολυζών, των σερπουλιδών, των ασκιδίων, των σπόγγων, των φυκών κλπ. που προσκολλούνται σε ακίνητες ύφαλες κατασκευές. Αυτοί προσβάλλουν άμεσα τα μέταλλα με τις εκκρίσεις τους, κατά την ανταλλαγή της ύλης τους και έμμεσα με τη δημιουργία ανομοιογένειας στην επιφάνεια των μετάλλων.



Εικόνα 1.6: Βιολογική Διάβρωση

1.4.2 Είδη διάβρωσης ανάλογα με την μορφή εμφάνισης^{1 - 8, 10 - 15}

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

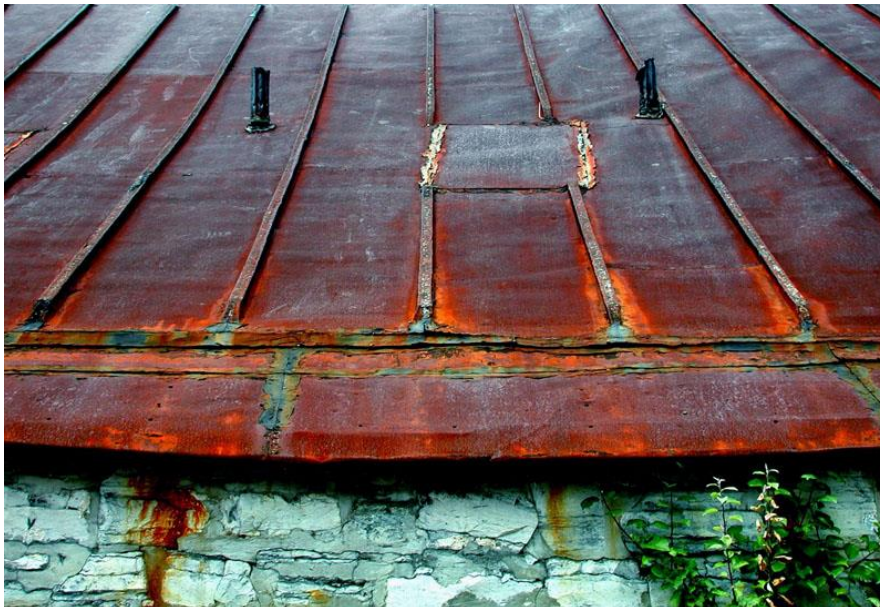
1. Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση.

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 μεγάλου μέρους αυτής), 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.

- 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 από την 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 σε 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.



Εικόνα 1.7: Ομοιόμορφη διάβρωση μεταλλικής σκεπής 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).

2. Διάβρωση με βελονισμούς.

Έτσι λέγεται η διάβρωση όταν ο σχηματισμός των προϊόντων της γίνεται

εκλεκτικά και τοπικά ή όταν εμφανίζεται τοπική εκλεκτική διάλυση της μεταλλικής επιφάνειας σε ορισμένα δομικά ή γεωμετρικά ενεργά κέντρα της ή με μορφή δημιουργίας κρατήρων, εσοχών ή σπηλαίων.

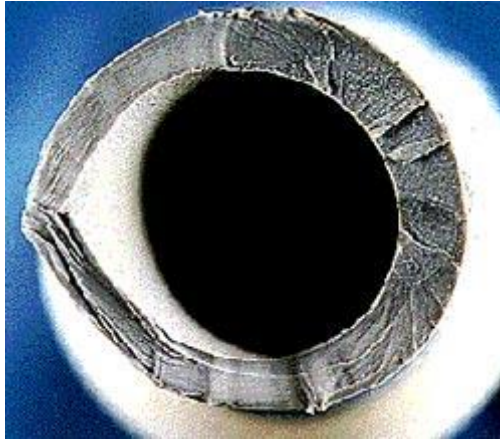
Η μορφή αυτή αποτελεί την πιο συνηθισμένη εμφάνιση της διάβρωσης, αφού εμφανίζεται και στα επιμέρους στάδια όλων σχεδόν των άλλων γενικών μορφών διάβρωσης. Είναι αρκετά επικίνδυνη στην πράξη γιατί δεν γίνεται έγκαιρα ορατή και οδηγεί σε καταστροφή των μεταλλικών κατασκευών σε μικρό χρονικό διάστημα (και 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. Σε αυτές τις συνθήκες το διαβρωτικό περιβάλλον είναι δραστικότερο και η διαβρωτική του δράση εκδηλώνεται εντονότερα και ταχύτερα με την υδρόλυση των Fe^{2+} και τη μείωση του pH, δηλ την αύξηση της οξύτητας.
- Εκβιασμένη. Παρουσιάζει τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά με τις πιο πάνω μορφές, αλλά σε εντονότερες και ελεγχόμενες συνθήκες.

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

3. Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.

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



Εικόνα 1.8: Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση

Τα στάδια που ακολουθεί είναι τα ακόλουθα:

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

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.

4. Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση.

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

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

Τελειώνοντας, θα πρέπει να αναφέρουμε πως η διάβρωση με βελονισμούς και

η ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση θεωρούνται οι πιο επικίνδυνες για τις κατασκευές, γιατί με μικρή απώλεια υλικού μπορούν να τις αχρηστέψουν τελείως.

1.5 Συνθήκες που επιδρούν στην Διάβρωση^{2,6,9}

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

❖ *Εξωγενείς Παράγοντες – Συνθήκες Περιβάλλοντος*

Θερμοκρασία: Η αύξηση της θερμοκρασίας γενικά αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης. Η επίδραση αυτή οφείλεται 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 αφενός μεν λόγω αύξησης της πυκνότητας ρεύματος του ηλεκτροστατικού πεδίου που δημιουργείται και αφετέρου 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 σπλισμένο σκυρόδεμα – αέρας), στα σημεία επαφής ελεύθερης επιφάνειας υγρών – μεταλλικών δοχείων – αέρα (π.χ. κονσέρβες) κλπ.



Εικόνα 1.9: Διάβρωση λόγω ύπαρξης διεπιφάνειας

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 από τη χημική συγγένεια του μετάλλου ή κράματος και του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Αυξάνεται δε με την αύξηση της συγκέντρωσης και της αγωγιμότητας. Όξινο διάλυμα επιτείνει, ενώ αλκαλικό ελαττώνει τη διάβρωση του χάλυβα (εφόσον 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 (από 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 κλπ.), άλλοι αγωγοί ή καλώδια που προστατεύονται καθοδικά, τηλεφωνικές εγκαταστάσεις, ή ηλεκτρικά δίκτυα, κατά τις ηλεκτροσυγκολλήσεις, ηλεκτροκίνητοι γερανοί πάνω σε σιδηροτροχιές, ηλεκτρολυτικές εγκαταστάσεις, κ.ά.

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



Εικόνα 1.10: Διάβρωση Εδάφους λόγω Έντονων Θερμοκρασιακών Αλλαγών

❖ Ενδογενείς Παράγοντες - Υλικά

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

- από κόκκους (από την αμμοβολή που γίνεται για τον καθαρισμό μιας επιφάνειας),

- από οποιοδήποτε άλλο υλικό ή ακαθαρσία,
- από ρύπανση από τη θάλασσα,
- από ανομοιομορφία της σύστασης των κρυστάλλων του κράματος στην επιφάνεια,
- από διαφοροποιήσεις της χημικής σύστασης,
- από 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 κλπ.) οδηγούν σε επιτάχυνση της διάβρωσης από μηχανικές διεργασίες.

1.6 Είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος.^{3,4,6}

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. οξείδια θείου και αζώτου, H_2S , CO_2 , O_3 κλπ.) ή από άλλες προσμίξεις (όπως π.χ. σταγονίδια θαλασσινού νερού κ.α. αδρανή προσροφητικά ή μη σωματίδια).

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

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

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



Εικόνα 1.11: Διάβρωση πηδαλίου και έλικας λόγω θαλασσινού περιβάλλοντος

Καυσαέρια – Θερμά αέρια: Η διαβρωτική τους δράση οφείλεται κατ' αρχή στη χημική τους σύσταση και ενισχύεται από τις ψηλές θερμοκρασίες ή και τις μεγάλες ταχύτητες ροής. Δρουν διαβρωτικά τόσο στο χώρο παραγωγής τους, όσο και έμμεσα

με τη γενικότερη ρύπανση της ατμόσφαιρας.

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



Εικόνα 1.12: Διάβρωση βίδας λόγω έντονου χημικού περιβάλλοντος.

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°

2. Θερμοδυναμική της Διάβρωσης^{1,2,3,6,9,12}

2.1 Γενικά^{1,2,3,6,9,12}

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

Όλα τα μέταλλα εκτός από τον υδράργυρο, τον χρυσό και μερικές φορές τον χαλκό, βρίσκονται στη Φύση με τη μορφή ενώσεων. 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 δαπάνη ενέργειας. Μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης ενέργειας (ΔF), μένει στα μέταλλα που παρασκευάστηκαν και έτσι αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια ($\Delta U = \Delta F + T\Delta S$). Σύμφωνα με 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. 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).

2.2 Γαλβανικά στοιχεία^{3,6,9,13}

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.

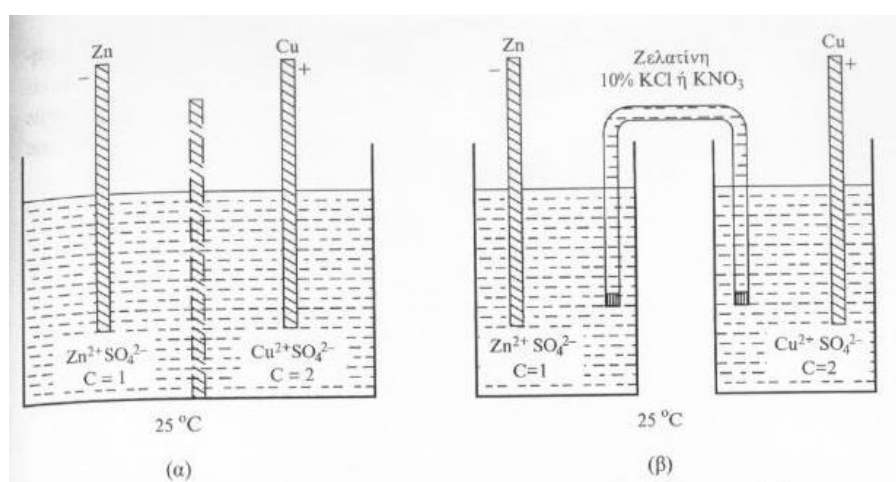
Αν στο διάλυμα περιέχονται και ιόντα του μετάλλου, δηλαδή υπάρχει διαλυμένο άλας του, είναι φανερό πως η ταχύτητα της διάβρωσης θα εξαρτάται από τον αριθμό των ιόντων (συγκέντρωση) που υπάρχουν στο διάλυμα. Αν αυτή η συγκέντρωση ξεπεράσει τη λεγόμενη χαρακτηριστική συγκέντρωση, τότε δεν είναι δυνατόν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

Σ

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.

Εξαιτίας της διαφορετικής φόρτισης του μετάλλου και του περιβάλλοντος του, δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού που λέγεται απόλυτο δυναμικό ηλεκτροδίου και το οποίο βέβαια 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.



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση γαλβανικού στοιχείου με διάφραγμα (α) και με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο (β).

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

Σ

Ένα γαλβανικό στοιχείο αποτελείται σε γενικές γραμμές από:

- Από το δοχείο
- Από 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.
- Από 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.

2.3 Ηλεκτροχημικές δράσεις σε γαλβανικό στοιχείο^{3,6,9}

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

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

Σ

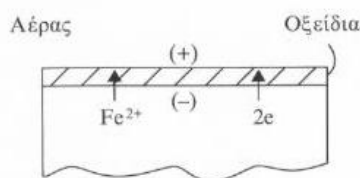
ιοντικού αγωγού, η ουσία αυτή έχει προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά, σύμφωνα με τον 2° θερμοδυναμικό νόμο.

Στα μέταλλα η ενεργειακή υποβάθμιση γίνεται και αν, μεταξύ των άλλων, οξειδωθούν. Οξείδωση στα μέταλλα είναι εκτός από την ένωση με το O_2 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.

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

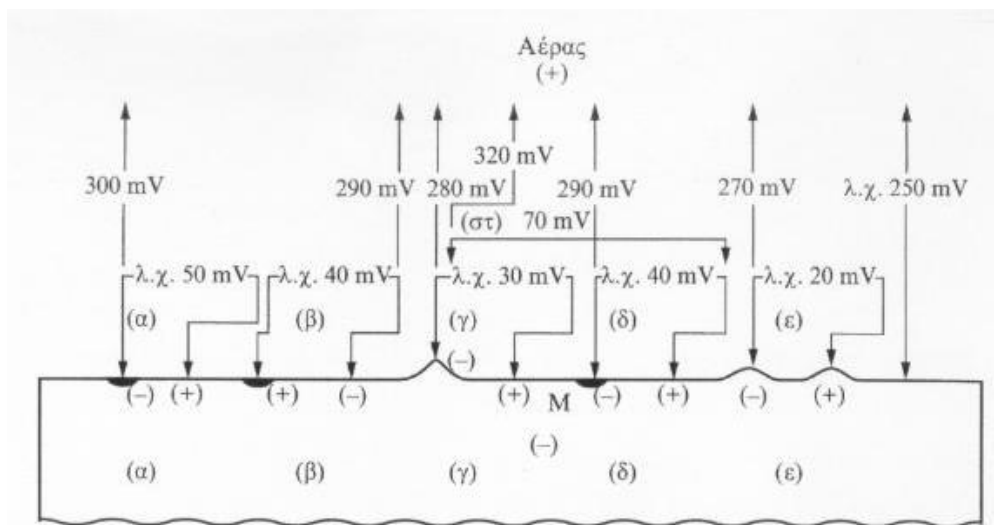
Ο Wagner δέχθηκε, και αυτό αποδείχτηκε, ότι ανάμεσα στο μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον (ακόμη και ξηρός αέρας ή άλλο ξηρό διαβρωτικό αέριο) δημιουργείται αυτόματα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με πόλους το μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης, έστω και συμπαγή (χωρίς πόρους). Η μορφή αυτή του γαλβανικού στοιχείου, με πόλους ένα στερεό (το μέταλλο ή κράμα που παθαίνει διάβρωση) και ένα αέριο ή υγρό ή διάλυμα ή τήγμα ή στερεό (το διαβρωτικό περιβάλλον) και ηλεκτρολύτη ένα στερεό, είναι μέσα στα πλαίσια των διαφόρων ειδών γαλβανικών στοιχείων.

Σύμφωνα μ' αυτά, αφού στο μέταλλο ή στο κράμα γίνονται οξειδώσεις, αυτό θα αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου, δηλ. την άνοδό του (οξειδωτική), και το διαβρωτικό περιβάλλον θα αποτελεί τον θετικό πόλο του (σχήματος 2.2), δηλαδή την κάθοδο (αναγωγική).



Σχήμα 2.2: Γαλβανικό στοιχείο κατά Wagner

Τα αίτια και ο τρόπος ενίσχυσης του δυναμικού των μετάλλων και των κραμάτων από αταξίες δομής φαίνονται στο σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Τοπική ενίσχυση δυναμικού μετάλλου σε ξηρό αέρα και συνηθισμένη θερμοκρασία από τοπικά γαλβανικά στοιχεία: α) από μεταλλική πρόσμιξη ανοδικότερου μετάλλου, β) από μεταλλική πρόσμιξη καθοδικότερου ή παθητικότερου μετάλλου ή από μη μεταλλική ακαθαρσία, γ) γεωμετρική αταξία δομής, δ) από ενδόκοκκη αταξία δομής και ε) από διαφορικό αερισμό.

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

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

Το ίδιο συμβαίνει (ενίσχυση δυναμικού) και για τη περίπτωση (β) όπου το γειτονικό από τη πρόσμιξη [ακαθαρσία όχι μεταλλική ανομοιογένεια ή ευγενέστερο (καθοδικότερο ή παθητικότερο) μέταλλο] σημείο πάνω στο μέταλλο έχει μεγαλύτερο δυναμικό ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον.

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

Το ίδιο συμβαίνει στη περίπτωση (δ). Ενίσχυση του δυναμικού από τοπικό γαλβανικό στοιχείο ανάμεσα σε όχι γεωμετρική, αλλά ενδόκοκκη, λ.χ. έλλειψη προσανατολισμού, παγωμένη αντιστρεπτή αταξία δομής και στο μέταλλο.

ς

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

Στο σχήμα 2.3 φαίνεται ακόμη η τοπική ενίσχυση του δυναμικού από δυο ή και περισσότερα γειτονικά γαλβανικά στοιχεία. Έτσι, το δυναμικό τοπικά, αλλά και γενικά του γαλβανικού στοιχείου, μεγαλώνει. Το ολικό δυναμικό που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο ή κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον και ενισχύεται με οποιοδήποτε από τους τρόπους αυτούς, λέγεται δυναμικό διάβρωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

3. Κινητική της Διάβρωσης^{1,2,3,6,9,12}

3.1 Γενικά⁶

Μετά τη θερμοδυναμική εξέταση της διάβρωσης που μας έδωσε μακροσκοπικά δεδομένα σχετικά με τα αίτια της διάβρωσης, τις συνθήκες πραγματοποίησής της και τις μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν με τη μορφή και την ποσότητα της ανταλλασσόμενης ενέργειας, αναπτύσσεται παρακάτω η κινητική της διάβρωσης δηλαδή η ταχύτητά της και οι μηχανισμοί της.

3.2 Αποκάλυψη των μηχανισμών της διάβρωσης^{3,6}

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 διευκρινήσεων, 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.: οξειδωση – 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.

Έτσι, η κινητική εξέταση της διάβρωσης ανάγεται στη διευκρίνηση:

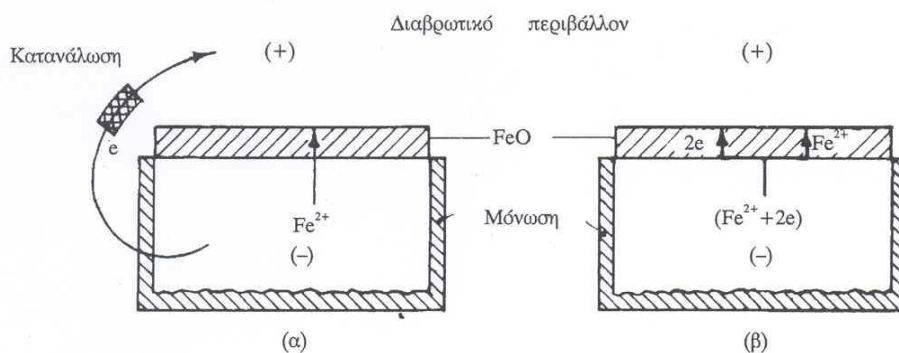
- του ηλεκτροχημικού μηχανισμού του Wagner
- του χημικού μηχανισμού,
- του μηχανισμού ορισμένων περιπτώσεων διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση,
- του μηχανισμού εξάχνωσης (σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση).

Επειδή όμως η εκλογή των μεθόδων προστασίας (ποιοτικά) και κυρίως οι συνθήκες που με αυτές θα εφαρμοστούν οι μέθοδοι (ποσοτικά) εξαρτάται από το είδος της διάβρωσης, είναι σκόπιμο να εξετάσουμε την κινητική του καθενός απ' τα παραπάνω τέσσερα είδη μηχανισμών ξεχωριστά.

3.2.1 Ηλεκτροχημικός μηχανισμός Wagner ^{3,6}

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει ο Wagner πρότερος δέχτηκε πως ανάμεσα στο μέταλλο ή κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο με άνοδο το μέταλλο, κάθοδο το διαβρωτικό περιβάλλον και ρόλο ηλεκτρολύτη το προϊόν της διάβρωσης.

Το δυναμικό του γαλβανικού αυτού στοιχείου (δυναμικό διάβρωσης) είναι αρκετό να οδηγήσει σε μια κίνηση τα ηλεκτρόνια του μετάλλου ή κράματος από τον αρνητικό στο θετικό πόλο, μέσα από το στρώμα του προϊόντος της διάβρωσης προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Η ταχύτητά τους είναι αρκετή ώστε η ηλεκτρική ενέργεια που προσφέρεται στο μέταλλο να οδηγεί έναν αριθμό ιόντων του σε άτακτες θέσεις που μπορούν να κινηθούν, να διαχυθούν, να μεταναστεύσουν και σύμφωνα με όσα αναφέραμε για τα γαλβανικά στοιχεία (βλέπε παράγραφο 2.2) 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 όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Όδευση ηλεκτρονίων σε εσωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο.

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:

$$K = \frac{2 \cdot E_{\delta} \cdot \mu'_{+} \cdot \mu'_{e} \cdot u \cdot V_M}{n_e \cdot F}$$

όπου E_{δ} το δυναμικό διάβρωσης, μ'_{+} αριθμός μεταφοράς ιόντων του μετάλλου, μ'_{e} 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.

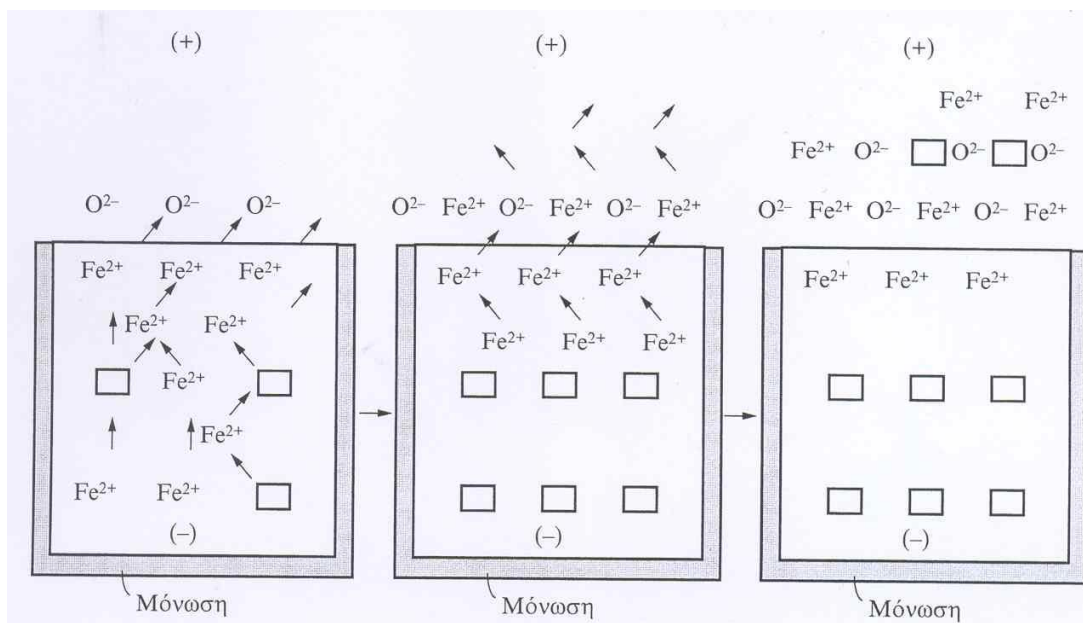
Ο Wagner ονόμασε την παραβολή αυτή Anlaufparabel και η ονομασία αυτή χαρακτηρίζει σήμερα την παραβολική χρονική εξέλιξη οποιασδήποτε αντίδρασης στην οποία μετέχει στέρεο σώμα. Μεταφράστηκε δε ως παραβολή εξίσωσης ή εξάνθησης.

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

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.

Στο σχήμα 3.2 απεικονίζεται σχηματικά ο προαναφερόμενος μηχανισμός που προτάθηκε από τον Wagner.



Σχήμα 3.2: Κατά Wagner μηχανισμός αύξησης του πάχους του προϊόντος διάβρωσης.

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.

3.2.2 Μηχανισμός χημικής διάλυσης^{3,6,14}

Στην περίπτωση αυτή έχουμε ομοιόμορφη διάλυση του προϊόντος διάβρωσης. Ισχύει δε ο μηχανισμός της διάλυσης στερεών σε υγρό όπου το βραδύτερο στάδιο είναι είτε διάχυση σε διάλυμα των ιόντων ή των μορίων του διαβρωτικού μέσου προς την επιφάνεια του μετάλλου ή 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:

$$y = e^{k \cdot t} \quad \text{ή} \quad \log y = K \cdot t \quad (3.2)$$

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 από 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.

Έτσι 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. Λέγοντας χημική διάβρωση εννοούμε συνήθως τη μετατροπή ενός μετάλλου σε κάποιο οξείδιο ή και τη διάλυση του με την παρουσία νερού σύμφωνα με τη γενική αντίδραση οξειδοαναγωγής.

3.2.3 Μηχανισμός διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση^{1,3,6,14,16,17}

Για την ερμηνεία του φαινομένου αυτού 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 από 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 από 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.

3.2.4 Ο μηχανισμός της εξάχνωσης (Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση)^{1,3,6,14}

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 από την ταχύτητα οποιουδήποτε άλλου είδους διάβρωσης.

3.3 Μορφές χρονικής εξέλιξης της διάβρωσης ^{1,3,6}

Στις προηγούμενες παραγράφους αναφέρθηκε πως ο Wagner διαμόρφωσε την εξίσωση που δείχνει τη χρονική εξέλιξη της διάβρωσης, καθώς επίσης και την εξάρτηση από μια σταθερή Κ. 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.

Αναφέρθηκε επίσης 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, κλπ.) 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. 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 α= ο αριθμός ατόμων του μετάλλου στο μόριο του οξειδίου.

Μέχρι σήμερα έχουν παρατηρηθεί οι εξής νόμοι χρονικής εξέλιξης της διάβρωσης:

- Παραβολική εξέλιξη
- Γραμμική εξέλιξη
- Λογαριθμική εξέλιξη
- Αντίστροφη λογαριθμική εξέλιξη
- Κυβική εξέλιξη
- Υπερβολική εξέλιξη

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4. Προστασία από την Διάβρωση

4.1 Γενικά^{1,3, 12, 14}

Μετά από όσα αναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, είναι φανερό πως για την προστασία από την διάβρωση των διαφόρων εγκαταστάσεων και κατασκευών θα πρέπει να ακολουθηθεί η εξής διαδικασία:

- Επιλογή των κατάλληλων υλικών.
- Έλεγχος των ιδιοτήτων των υλικών ως προς τη διάβρωση και το διαβρωτικό περιβάλλον.
- Έλεγχος του είδους διάβρωσης της εγκατάστασης.
- Περιορισμός ή εξάλειψη των γενικών συνθηκών που επιταχύνουν της διάβρωση.

Παρόλα αυτά είναι βασικό να περιοριστούν οι γενικές συνθήκες που επιταχύνουν τη διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων.

Όσον αφορά τις εγκαταστάσεις που διαβρώνονται θα πρέπει να αποφεύγονται τα ακόλουθα:

- οι γεωμετρικές μακροσκοπικές και μικροσκοπικές ανωμαλίες,
- οι αταξίες δομής,
- η επαφή δυο διαφορετικών μετάλλων ή κραμάτων,
- η επιφανειακή ανομοιογένεια,
- οι τρι-επιφάνειες,
- οι ελαστικές και οι πλαστικές παραμορφώσεις,
- οι εσωτερικές μηχανικές τάσεις,
- τα περιπατητικά ηλεκτρικά ρεύματα,
- οι υψηλές θερμοκρασίες,
- και επίσης να λαμβάνεται υπόψη και η διόγκωση κατά τη διάβρωση.

Όσον αφορά το διαβρωτικό περιβάλλον θα πρέπει να αποφεύγονται:

- η αγωγιμότητα και το pH (να είναι γύρω στο 7-8 όπου είναι δυνατόν),
- η μεγάλη ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου,
- η εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή και των ιδιοτήτων του

Πολλές φορές 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.

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

A. Καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης (E_s).

➤ Έμμεσες μέθοδοι:

- Εναζώτωση, φωσφορλίωση, 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 – διόδου (χρήση του ατμοσφαιρικού ηλεκτρισμού).

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

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

Οι μέθοδοι που αναφέρθηκαν πιο πάνω αποσκοπούν στην προστασία των μετάλλων και των κραμάτων, βασίστηκαν δε στη Θερμοδυναμική και Κινητική μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης των μετάλλων. Αυτό βέβαια δεν σημαίνει πως ορισμένες από αυτές δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για άλλα υλικά (όπως π.χ. μάρμαρα κ.λπ.). Μπορούμε επίσης να χρησιμοποιήσουμε και περισσότερες από μια

για την αποτελεσματικότερη προστασία των υλικών από τη διάβρωση. Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να πούμε πως έχουμε δυο ειδών προστασία από τη διάβρωση:

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

Η προστασία μπορεί να είναι προσωρινή (μόνο για κάποιο χρονικό διάστημα π.χ. κατά τη μεταφορά ή αποθήκευση υλικών ή συσκευών) ή μόνιμη (επιβραδύνοντας ή και εξαλείφοντας τις συνθήκες που προκαλούν διάβρωση των υλικών). 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.

4.2 Καταπολέμηση του δυναμικού διάβρωσης^{1, 3, 18}

4.2.1 Έμμεσες μέθοδοι^{1, 3, 18}

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.

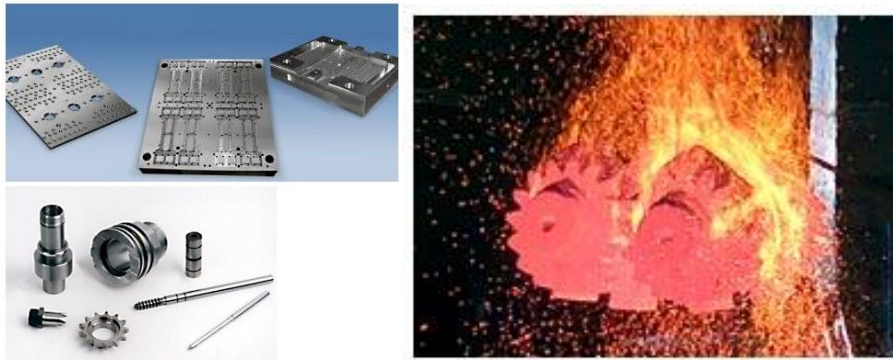
1) Επιφανειακές επεξεργασίες^{1, 3, 18}

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

- Εναζώτωση
- Ενανθράκωση
- Εναργιλίωση: κατά το φαινόμενο αυτό σχηματίζεται λεπτό στρώμα από Al_2O_3 που προστατεύει τον χάλυβα μέχρι τους $750^{\circ}C$.
- 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 κλπ.).



Εικόνα 4.1: Αριστερή εικόνα αντικείμενα που έχουν υποστεί εναζώτωση. Δεξιά εικόνα διαδικασία εναρθράκωσης.

2) Επιμεταλώσεις^{1,3, 4, 12, 14}

Οι επιμεταλώσεις 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 αποτεθεί) κλπ.

Η διαδικασία επιμετάλλωσης επιδρά στις ιδιότητες του στρώματος (πχ. ο ψεκασμός δημιουργεί πόρους ενώ κατά την ηλεκτρόλυση έχουμε εναπόθεση και άλλων ιχνοστοιχείων κλπ.). 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.

Στη συνέχεια θα περιγράψουμε τις κυριότερες από τις επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία.

➤ **Επιμευδαργύρωση του χάλυβα.**

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

➤ **Επικαδμίσωση**

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

➤ **Επικάλυψη του χάλυβα με αλουμίνιο**

Σε αντίθεση με τον Zn, το Al παραμένει παθητικοποιημένο στις περισσότερες ατμόσφαιρες. Η παθητική δράση του στρώματος μπορεί να διακοπεί κυρίως σε περιβάλλον με ψηλή περιεκτικότητα σε χλωριόντα. Στην περίπτωση όμως ελαττωμάτων (π.χ. πόροι) στην επικάλυψη, επιταχύνεται η διάβρωση στα σημεία αυτά (τοπικός σχηματισμός σκουριάς). Το τελευταίο φαινόμενο είναι χαρακτηριστικό όταν το Al ψεκάζεται εν θερμό στην επιφάνεια του χάλυβα.

➤ **Επικασσιτέρωση.**

Ο κασσίτερος, Sn, χρησιμοποιείται παρά πολύ στην προστασία του χάλυβα από τη διάβρωση (κυρίως με ηλεκτρολυτική επικάλυψη). Το προϊόν –λευκοσίδηρος– έχει γενική χρήση στην παραγωγή κονσερβών. Η συμπεριφορά τους στη διάβρωση έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές και σε διάφορα περιβάλλοντα (κυρίως χυμούς ή τροφές κλπ.).

➤ **Επικάλυψη με μόλυβδο.**

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

➤ **Επικάλυψη με νικέλιο / και χαλκό.**

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

➤ **Άλλες μεταλλικές επικαλύψεις σιδηρούχων μετάλλων.**

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

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

➤ **Μεταλλικές επικαλύψεις σε μη σιδηρούχα μέταλλα**

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

3) Ανοδικές οξειδώσεις. (Κάλυψη των χάλυβων με Fe_3O_4 και των κραμάτων αργιλίου με $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)^{3, 15}

Είναι μια ειδική μέθοδος, κατά την οποία δημιουργούνται οξυγονούχα στρώματα στην επιφάνεια ορισμένων μετάλλων και κραμάτων. Μεγάλη εφαρμογή έχει η δημιουργία επιτεταρτοξειδίου του Fe στην επιφάνεια των χάλυβων και υδρίτη του τριοξειδίου του Al στην επιφάνεια κραμάτων αργιλίου. Αυτά δημιουργούνται με ανοδική οξείδωση οπότε έχουν καλή πρόσφυση, καλή μηχανική αντοχή, σκληρότητα, δεν έχουν πόρους, ενώ τα αντίστοιχα οξείδια που δημιουργούνται αυθόρμητα έχουν πόρους, εσωτερικές μηχανικές τάσεις και ενεργά κέντρα.

4) Ανοδική προστασία. 1,3, 12, 14, 19 – 22

Είδαμε πιο πάνω (ανοδικές οξειδώσεις) πως η παρουσία οξειδίων στην επιφάνεια των μετάλλων καθυστερεί τη διάβρωση ιδιαίτερα αν τα οξείδια είναι συνεκτικά και έχουν ικανοποιητική συνάφεια με το μέταλλο. Η ανάγκη να δημιουργήσουμε τέτοια επιστρώματα σε άλλα μέταλλα (εκτός από το Fe και το Al) οδήγησε τον Edeleanou να επινοήσει τη μέθοδο που λέγεται ανοδική προστασία.

Κατά τη μέθοδο αυτή φορτίζεται η κατασκευή που θέλουμε να προστατέψουμε θετικά, γίνεται δηλαδή από άνοδος γαλβανικού στοιχείου (αρνητική) άνοδος κελιού ηλεκτρόλυσης (θετική). Με τον τρόπο αυτό τα οξείδια που σχηματίζονται από τη διάβρωση και που απομακρύνθηκαν από την επιφάνεια (εξαιτίας μηχανικών ή λειτουργικών αιτιών ή κακής κρυστάλλωσής τους ή διάλυσης τους), ξανασχηματίζονται και συνεχίζουν να προστατεύουν την κατασκευή.

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 είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με τρεις τρόπους:

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

4.2.2 Άμεσες μέθοδοι^{1,3}

Με τις έμμεσες μεθόδους καταπολέμησης του δυναμικού καλύπτεται η επιφάνεια των μετάλλων ή κραμάτων με υλικά που έχουν μικρότερο δυναμικό

διάβρωσης χωρίς όμως να μικραίνει το δυναμικό διάβρωσης των ίδιων των μετάλλων ή κραμάτων που προστατεύονται.

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

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.

Μέθοδοι θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων ή ανόδων^{1,3, 14, 23}

Κατά τη μέθοδο αυτή τοποθετούνται πλάκες από ανοδικότερο μέταλλο πάνω στην γυμνή επιφάνεια της κατασκευής που θέλουμε να προστατεύσουμε. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την προστασία των χαλύβων είναι το μαγνήσιο (Mg), ο ψευδάργυρος (Zn) και το αλουμίνιο (Al).

Τα ανοδικότερα αυτά μέταλλα αποκτούν αυθόρμητα αρνητικό δυναμικό σε σχέση με το διαβρωτικό περιβάλλον. Το ίδιο αρνητικά φορτισμένη (σε σχέση με το διαβρωτικό περιβάλλον) είναι και η χαλύβδινη κατασκευή που πρόκειται να προστατευτεί. Όμως τα μέταλλα αυτά έχουν μεγαλύτερη προδιάθεση να διαβρωθούν (είναι ανοδικότερα) και για το λόγο αυτό φορτίζονται περισσότερο αρνητικά ως προς το περιβάλλον από ότι ο χάλυβας. Έτσι, ο χάλυβας φορτίζεται θετικά ως προς τα μέταλλα αυτά. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται ένα γαλβανικό στοιχείο με αρνητικό πόλο το μέταλλο και θετικό το χάλυβα.



Εικόνα 4.2: Προστασία με θυσιαζόμενες ανόδους έλικας πλοίου

Επιβάλλεται δηλαδή στο χάλυβα από τα ανοδικότερα αυτά μέταλλα ένα

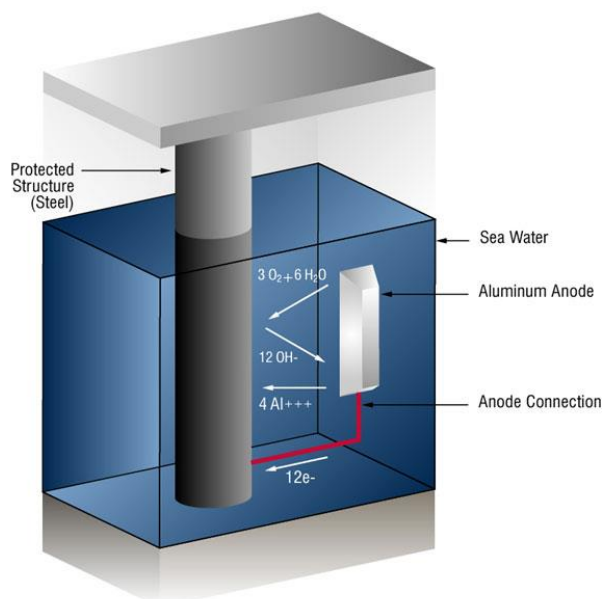
αντίστροφο δυναμικό από το δυναμικό διάβρωσής του (ηλεκτρόνια ρέουν από την πλάκα του μετάλλου προς το χάλυβα). Ταυτόχρονα εξαιτίας του γαλβανικού στοιχείου που δημιουργήθηκε, το ανοδικότερο μέταλλο οξειδώνεται (απώλεια ηλεκτρονίων σχηματισμός ιόντων) και καταναλίσκεται περισσότερο παρά αν ήταν μόνο του. Θυσιάζεται δηλαδή για την προστασία της κατασκευής (θυσιαζόμενη προστασία).

Τα παραπάνω σημαίνουν ότι θα πρέπει να έχει γίνει καλός καθαρισμός της επιφάνειας που θέλουμε να προστατεύσουμε, να υπάρχει τέλεια επαφή με το ανοδικότερο μέταλλο, να μη σχηματίζεται στην επιφάνεια των ανόδων οξείδιο και να μην έχει σχηματιστεί οξείδιο ανάμεσα στα δυο μέταλλα. Το τελευταίο πράγματι συμβαίνει γιατί μονώνεται η επιφάνεια και το οξείδιο των ανόδων διαλύεται ανοδικά εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης των δυναμικών γραμμών στην επιφάνεια της κατασκευής. Έτσι η διάρκεια της προστασίας συνεχίζεται όσο υπάρχει ανοδικότερο μέταλλο. Νέο μέταλλο πρέπει να προστεθεί πριν καταναλωθεί τελείως το προηγούμενο.

2) Καθοδική προστασία^{1,3, 11, 12, 24}

Ιστορικά ο Zn ήταν ένα από τα πρώτα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν ως γαλβανικές άνοδοι στις αρχές του 19^{ου} αιώνα από τον Sir Humphrey Davy ως μέσο ελέγχου της διάβρωσης στα πλοία του Βρετανικού Ναυτικού. Αυτές ήταν συνδεδεμένες ηλεκτρικά με τη χάλκινη επένδυση των ξύλινων υφάλων των πλοίων και το όλο σύστημα βυθισμένο στο θαλασσινό νερό. Στο μεγάλο αυτό γαλβανικό κελί που σχηματίστηκε με τον τρόπο αυτό ο Zn ήταν η άνοδος και διαβρωνόταν ενώ ο Cu προστατευόταν καθοδικά ενώ ο Zn θυσιαζόταν για να προμηθεύσει αυτό το ρεύμα.

Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί με άλλους συνδυασμούς μετάλλων με την προϋπόθεση ότι έχουν τέτοιες ιδιότητες ώστε να μπορεί να παραχθεί αρκετό ρεύμα.



Εικόνα 4.3: Θυσιαζόμενη άνοδος

Η καθοδική προστασία είναι λοιπόν ένας ηλεκτροχημικός τύπος ελέγχου της διάβρωσης. Είδαμε πως το μέταλλο που διαβρώνεται διαλύεται ανοδικά. Επομένως, 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.ά. η δε

εγκατάσταση μπορεί να προστατευθεί ικανοποιητικά και με μικρό κόστος.

3) Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενες αταξίες^{1,3}

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 Sckottky ή αντί-Sckottky). 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 οξειδίο 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.

4) Καθοδική προστασία από ακίδες^{1,3}

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.

4.3 Καταπολέμηση του ρεύματος διάβρωσης^{1,3}

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

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

Πριν από τη δημιουργία οποιουδήποτε επικαλυπτικού στρώματος είναι απαραίτητο να προσδώσουμε στην επιφάνεια μερικές ιδιότητες απαραίτητες για την βελτίωση ή διευκόλυνση της πρόσφυσης του στρώματος στην επιφάνεια του μετάλλου. Οι ιδιότητες αυτές αναφέρονται στα τοπογραφικά χαρακτηριστικά (τραχύτητα), στην επιφάνεια του μετάλλου, στην καθαρότητα της επιφάνειας, στην κατεργασία υλικού.

Οι διάφορες μέθοδοι που αναπτύχθηκαν για τη μελέτη της δημιουργίας των χαρακτηριστικών της επιφάνειας οδήγησαν τόσο σε ειδικές μεθόδους παραγωγής των υλικών όσο και κατεργασίας τους πριν την εφαρμογή της επικάλυψης. Επίσης οι επιφάνειες θα πρέπει να είναι καθαρές από οξείδια ή άλλες ουσίες όπως λίπη γιατί η παρουσία τους είναι αιτία δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων που διευκολύνουν τη διάβρωση. Είναι γνωστή η νηματοειδής διάβρωση που γίνεται κάτω από τις διάφορες επικαλύψεις.

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

Επίσης πριν από την κάλυψη των επιφανειών με ορισμένες από αυτές τις ουσίες χρειάζεται να καλυφτεί η επιφάνεια με ένα πρώτο στρώμα (primer) ή να δημιουργηθούν ανόργανα μη μεταλλικά επιστρώματα. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ο χρωμικός ψευδάργυρος, το μίνιο (Pb_3O_4) ή σκόνη Zn με κάποιο φορέα (Zinc – Rich – Epoxy) ενώ στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι εμποτίσεις και η φωσφάτωση. Οι διάφορες ουσίες που χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη των μεταλλικών επιφανειών τοποθετούνται πάνω σε αυτές με διάφορους τρόπους όπως με

επίχριση με πινέλο ή με εκνέφωση ή με συνέλαση ή με δημιουργία κενού (τοποθέτηση φύλλου της καλυπτικής ουσίας πάνω στην επιφάνεια και αφαίρεση του μεταξύ τους αέρα). Επειδή υπάρχει μεγάλη ποικιλία τέτοιων καλυπτικών ουσιών θα προσπαθήσουμε να τις κατατάξουμε σε διάφορες γενικές κατηγορίες.

Αρχικά λοιπόν διακρίνουμε δυο γενικές κατηγορίες:

- Αντιδιαβρωτικά χρώματα και
- Άλλες καλυπτικές ουσίες.

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

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

Στη δεύτερη κατηγορία υπάγονται ουσίες που μπορούν να τοποθετηθούν μόνο με συνέλαση ή με δημιουργία κενού. Πάντως ορισμένες ουσίες ανήκουν και στις δυο κατηγορίες. Στη συνέχεια θα αναπτύξουμε τις διάφορες κατηγορίες επικαλύψεων καθώς και τις σπουδαιότερες επιφανειακές μεταβολές.

1) **Επίστρωση με αντιδιαβρωτικά χρώματα^{1,3,10}**

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

- **Μεγαλομοριακές ενώσεις με διπολικά μόρια.**

Πρόκειται για μεγαλομοριακές ενώσεις με διπολικά μόρια (πιγμέντα) κολλοειδών διαστάσεων διασκορπισμένα σε εποξυδικό. Το θετικό τμήμα των μορίων προσαρμόζεται στην επιφάνεια του μετάλλου, που είναι αρνητικά φορτισμένο και του ελαττώνει το δυναμικό διάβρωσης. Συγχρόνως το τμήμα αυτό των μορίων απωθεί τα θετικά ιόντα του μετάλλου που τείνουν να οδεύσουν προς το διαβρωτικό περιβάλλον ενώ το αρνητικό τμήμα απωθεί τα ηλεκτρόνια που αυτά προχωρούν προς το περιβάλλον. Τα αντιδιαβρωτικά δηλαδή αυτά χρώματα δρουν και με ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης του μετάλλου όπως οι καθοδικές προστασίες και με την

ηλεκτρική αντίσταση από διπολικότητα. Το πιο συνηθισμένο είναι με πισσούχα πιγμέντα.



Εικόνα 4.4: Πιγμέντα

➤ **Ουσίες με μεγάλη αντίσταση.**

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

➤ **Πολυμερής φορέας με σκόνη ανοδικότερου μετάλλου ή οξειδία.**

Και εδώ χρησιμοποιούνται πολυμερή με πιγμέντα όπως σκόνη Zn, Al, ή Mg (για χάλυβες). Το πιο συνηθισμένο είναι με σκόνη Zn (Zinc Rich Epoxy: Z.R.E.). Αυτά δρουν με θυσία της σκόνης των μετάλλων και έτσι η δράση τους μοιάζει με τη μέθοδο των θυσιαζόμενων ανόδων. Για να πραγματοποιηθεί προστασία θα πρέπει ο φορέας (το πολυμερές) να είναι πορώδης ώστε να υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ της σκόνης μετάλλου και του προστατευόμενου μετάλλου με τη βοήθεια και της υγρασίας του αέρα ή του εδάφους. Συνήθως τα χρώματα αυτά χρησιμοποιούνται για κατασκευές (μπετόν αρμέ, γέφυρες, πλοία) μέσα στο νερό (ποτάμια, λίμνες ή θάλασσα).

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

2) **Επίστρωση με καλυπτικές ουσίες που δρουν σα φράγμα^{1,3,10}**

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



Εικόνα 4.5: Προστατευτικό χρώμα σε σωλήνα

Τέτοιες επικαλύψεις είναι οι παρακάτω:

➤ **Ανοδικά οξείδια**

Χρησιμοποιούνται πολύ για την προστασία του Al από τη διάβρωση.

➤ **Κεραμικές επικαλύψεις**

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

➤ **Εμαγιέ (Enamelling)**

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

3) **Χρήση επιβραδυντών ή αναστολέων^{1,3}**

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

- με τη δημιουργία παθητικών οξυγονούχων στρωμάτων (δημιουργία οξειδίων των μετάλλων),

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

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

5. Αντιδιαβρωτικά Χρώματα

5.1 Γενικά ^{3, 25, 26}

Ο ρόλος των χρωμάτων και των επιφανειακών επικαλύψεων είναι διπλός δηλαδή πραγματοποιείται για αισθητικούς λόγους αλλά και για προστασία. Ειδικότερα ο ρόλος των μη μεταλλικών επιστρώσεων (που περιλαμβάνουν και τα αντιδιαβρωτικά χρώματα) στην προστασία από τη διάβρωση είναι είτε να απομονώνει το υπόστρωμα από την άμεση επαφή με το περιβάλλον, είτε να το μονώνει ηλεκτρικά ή θερμικά, είτε να ελαττώνει το δυναμικό διάβρωσης ή αν είναι δυνατόν και να το αναστρέφει.

Κάθε κατηγορία αντιδιαβρωτικών χρωμάτων έχει ειδικές ιδιότητες οι οποίες εκπληρώνουν έναν ή περισσότερους από τους πιο πάνω στόχους και συνεπώς το κάνουν χρήσιμο για κάθε περίπτωση προστασίας. Υπολογίσθηκε 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 ότι το 40% καλύπτεται με πορώδη αντιδιαβρωτικά. Για τις υπόλοιπες περιπτώσεις που περιλαμβάνονται στο 10% χρησιμοποιούνται άλλα καλυπτικά (επιμεταλώσεις ανοδιώσεις εμποτίσεις κλπ.).

Οι απαιτήσεις που πρέπει να πληροί κάθε αντιδιαβρωτικό χρώμα είναι οι ακόλουθες:

- Αδιαφάνεια
- Χρώμα
- Στιλπνότητα ή λάμψη
- Λείο ή με δομή
- Συνάφεια με το μέταλλο
- Ειδικές μηχανικές ή φυσικές ιδιότητες
- Χημική αντίσταση
- Αντιδιαβρωτική προστασία
- Ανθεκτικότητα στο χρόνο

Έχει διαπιστωθεί ότι είναι δύσκολο αν όχι αδύνατο μια επικάλυψη να πληροί όλες τις απαιτήσεις. Είναι φυσικό λοιπόν να μην είναι εύκολη η δημιουργία όλων αυτών των ιδιοτήτων μόνο με ένα στρώμα επικάλυψης και να χρειάζονται περισσότερα (συνήθως δυο) ένα απευθείας πάνω στο μέταλλο (primer) και ένα άλλο

πάνω από αυτό (τελικό).

5.2 Απαιτούμενες ιδιότητες για τα αντιδιαβρωτικά χρώματα ^{3, 26}

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 ^{1, 3, 27}

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 κλπ.

Συνάφεια – Πρόσφυση ^{1,3}

Η δυνατή πρόσφυση, δηλαδή η συνάφεια των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων με το βασικό μέταλλο, είναι μια ιδιότητα με εξαιρετικό ενδιαφέρον γιατί με αυτή εξασφαλίζεται η αντοχή τους στην αποφλοίωση. Η συνάφεια όπου το επιτρέπουν οι μηχανικές ιδιότητες των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων μετριέται σε Kg/mm². Δηλαδή μετριέται η δύναμη για την αποφλοίωση. Η τιμή αυτή πρέπει να είναι μεταξύ της αντοχής θραύσης του μετάλλου και του καλυπτικού υλικού.

Σκληρότητα^{1,3, 28}

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

Πορώδες ^{1,3}

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

Συνοχή ^{1,3}

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

Χημική αντοχή σε αλκαλικά διαλύματα ^{1,3}

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 υδροξονίων 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 ^{3, 26}

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^{3, 26}

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^{3,26}

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^{3,26}

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 πχ. χλωριόντα ή άλλα ιόντα αυτά υποβοηθούν τον σχηματισμό διαλύματος μεγάλης συγκέντρωσης με αποτέλεσμα τη φλукταινοποίηση (blistering) στις περιοχές αυτές από τη μεταφορά νερού προς τη διεπιφάνεια επικάλυψης – μετάλλου.

Αντίσταση σε ιοντική μεταφορά^{3,26}

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^{3,26}

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^{3,27}

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 τάσεις³

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 πιγμέντων 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 πιγμέντου^{3,27}

Η συγκέντρωση όγκου πιγμέντου (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 ιδιότητες³

Τόσο οι μηχανικές ιδιότητες των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων όσο και η επίδραση των πιγμέντων 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 (πχ. 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.³

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 επικαλύψεων³

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^{3,29}

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 σε 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^{3,27,30}

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, κλπ.

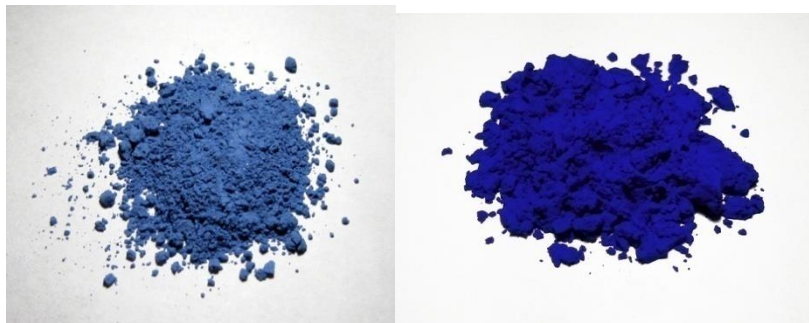
5.3 Σύσταση των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων^{6, 26, 29, 30}

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:
- ❖ Το υγρό μέρος που αποτελείται από το συνδετικό υλικό, το διαλυτικό και το αραιωτικό,
- ❖ Τους διαμορφωτές επιστρώματος που προσδίδουν ορισμένα χαρακτηριστικά ροής προκειμένου να χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη μέθοδος επίχρισης και
- ❖ Τα πρόσθετα όπως είναι τα ξηραντικά, τα αντιοξειδωτικά αλλά και πρόσθετα αντι-καθίζησης.
 - Τα στερεά πιγμέντα τα οποία πρέπει να δρουν σαν:
- ❖ 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 κλπ.) και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες,
- ❖ Βελτιωτικά για την αισθητική βελτίωση των επικαλύψεων (ανακλαστικότητα, διαφάνεια, λάμψη κλπ.),
- ❖ Επιβραδυντικά τα οποία προστίθεται σε συνδυασμό με τις παραπάνω αντιδιαβρωτικές ουσίες ή και μόνες τους. Έτσι, χρησιμοποιούν ουσίες όπως το (Pb₃O₄) (μίνιο) για σιδηρούχα υποστρώματα ή ο ZnCrO₄ για μη σιδηρούχα καθώς

επίσης και διάφορα φωσφορικά άλατα για να επιβραδύνουν την διάβρωση αλλά και

- ❖ ως χρωστικές ουσίες για να προσδώσουν χρώμα.



Εικόνα 5.1: Φυσικό πιγμέντο ultramarine στην αριστερή εικόνα. Τεχνητό πιγμέντο ultramarine στην δεξιά εικόνα.

5.4 Προετοιμασία της επιφάνειας^{3, 27, 31, 32}

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

Τα μεν προϊόντα διάβρωσης και οι ακαθαρσίες αποτελούν αίτιο δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων με συνέπεια την επιτάχυνση καταστροφής του αντιδιαβρωτικού χρώματος η δε αύξηση της τραχύτητας σημαίνει αύξηση της επιφάνειας επαφής και επομένως καλύτερη πρόσφυση.

Η προετοιμασία μιας επιφάνειας για βαφή περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

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

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

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

Η μηχανική κάθαρση αποτελεί τον παραδοσιακό τρόπο καθαρισμού μιας επιφάνειας πριν από την βαφή. Αυτή γίνεται για να αφαιρεθούν τα τυχόν σχηματισμένα οξειδία πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου ή και τα προηγούμενα στρώματα χρώματος και οι οργανισμοί που επικάθονται στα ύφαλα των πλοίων.

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

Σε μικρές επιφάνειες χρησιμοποιούνται βούρτσες (συρματόβουρτσες αρχικά και σμιρυγδόβουρτσες ή πάνινες βούρτσες με λειαντικές σκόνες – π.χ. Al_2O_3 κλπ. – στη συνέχεια).

Η χημική κάθαρση γίνεται στις περιπτώσεις που χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή μετά από τη μηχανική ή όπου δεν είναι δυνατόν να γίνει μηχανική. Χρησιμοποιούνται οξέα που έχουν επιβραδυντικές μεγαλομοριακές ουσίες για να μην προσβληθεί το ίδιο το μέταλλο. Κυρίως χρησιμοποιείται διάλυμα HCl (1 – 10%), θερμοκρασίας $20^{\circ}C$ – $50^{\circ}C$ για 1 – 5 λεπτά ή διάλυμα H_2SO_4 , θερμοκρασίας περίπου $95^{\circ}C$ για 2 – 10 λεπτά. Το πρώτο έχει το πλεονέκτημα ότι καθαρίζει γρήγορα και τα στρώματα του βουσίτη (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.

❖ *Απολίπανση.*

Συνήθως η απολίπανση προηγείται από τον καθαρισμό με οξέα και είναι απαραίτητη γιατί το παραμικρό ίχνος λίπους ή λαδιού στην επιφάνεια που θα βαφεί θα χαλάσει την πρόσφυση του χρώματος στο μέταλλο και προδιαθέτει για διάβρωση με βελονισμούς (με την ανομοιογένεια που δημιουργεί). Οργανικά διαλυτικά που χρησιμοποιούνται είναι: ακετόνη, αλκοόλες, βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλένιο, τριγλωροαιθυλένιο, τετραγλωράνθρακας και γλωρομεθυλένιο.

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.

❖ *Έλεγχος καθαρισμού.*

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

6.1 Εισαγωγή³³⁻³⁶

Η διάβρωση των διαφόρων πλωτών κατασκευών είναι μια συνεχώς εξελισσόμενη διαδικασία. Στόχος είναι να προστατεύονται οι διάφορες κατασκευές, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ασφαλής λειτουργία και συνάμα εξοικονόμηση χρημάτων.

6.2 Η διάβρωση στα πλοία, ναυπηγικές εγκαταστάσεις³³⁻³⁶

Πιο συγκεκριμένα στα πλοία, το πρόβλημα της διάβρωσης είναι ακόμα πιο έντονο αφού αντιμετωπίζονται πολλά είδη διάβρωσης. Επίσης 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 κατά συνέπεια, 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.

Δεν είναι μόνο το οξυγόνο στη θάλασσα το οποίο προκαλεί 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 περισσότερα 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 αποφλοΐωση του χρώματος, στη δημιουργία φυσαλίδων (φλυκταινών) και στην επικάλυψη με χρώμα ρυπαντικών μικροοργανισμών.

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 κλπ., 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 ιπποδύναμης 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 ιπποδύναμη). 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 125μm, και μια αποδεκτή εκτίμηση είναι ότι για κάθε 10μm αύξηση της τραχύτητας ως τα 200μm θα απαιτηθεί 1% αύξηση της ισχύος προκειμένου να διατηρήσει το πλοίο τη δεδομένη ταχύτητα.



Εικόνα 6.1: Διάβρωση Πλοίων

Όλες οι ναυπηγικές εγκαταστάσεις διαθέτουν τις αναγκαίες εγκαταστάσεις πχ. 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 επίσης μεγάλο μήκος αποβάθρων/προβλήτων, κινητούς γερανούς μεγάλης ανυψωτικής ικανότητας, δίκτυα πυρόσβεσης νερού και αέρα, υπόστεγα και αποθήκες φύλαξης ανταλλακτικών και υλικών και ένα αξιόλογο ηλεκτρομηχανολογικό εξοπλισμό (Γερανογέφυρες, Ελασματοουργεία, Σωληνοουργεία, Ηλεκτρολογία, Μηχανουργεία, Ξυλουργεία).

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα στην λειτουργία μιας ολοκληρωμένης και συγκροτημένης ναυπηγικής μονάδας είναι το φαινόμενο της διάβρωσης. 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.



Εικόνα 6.2: Πλωτής Δεξαμενής που έχει υποστεί διάβρωση στα πλάγια και έχει συντηρηθεί με αμμοβολή και βαφή τοπικά (στο σημείο που φαίνεται με γκρι).

Το κύριο αίτιο της διάβρωσης των πλωτών δεξαμενών είναι ότι βρίσκονται 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.



Εικόνα 6.3: Επιφάνεια Πλωτής Δεξαμενής γεμάτη αποξηστικό που συνεισφέρει στην διάβρωση.

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.



Εικόνα 6.4: Διάβρωση σε μια μονάδας ανέλκυσης πλοίου (στην γερανογέφυρα ανέλκυσης).

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 επιθυμητή η ελάχιστη καθυστέρηση το πλοίου για λόγους συντήρησης.

Ένα μεγάλο μέρος το προβλήματος έρχονται να λύσουν τα θαλάσσια επικαλυπτικά σαν προστατευτικά μέσα για κατασκευές που λειτουργούν μέσα ή επάνω στη θάλασσα όπως πλοία, πλωτές εξέδρες, σημαντήρες, υποβρύχια κλπ.

6.3 Επικαλυπτικά Θαλάσσιων Κατασκευών³³⁻³⁶

Το θαλάσσιο περιβάλλον συγκεντρώνει πολλά διαβρωτικά στοιχεία όπως αλατόνερο, υγρασία, υπεριώδη ακτινοβολία κλπ. Επιπλέον η παρουσία μικροοργανισμών που δημιουργεί αποθέσεις στις διάφορες επιφάνειες, καθώς και η παρουσία χημικών ουσιών σε μολυσμένα νερά περιπλέκει το πρόβλημα.

Τα θαλάσσια επικαλυπτικά μπορούν να ορισθούν σαν προστατευτικά μέσα για κατασκευές που λειτουργούν μέσα ή επάνω στη θάλασσα, όπως πλοία, εξέδρες, σημαντήρες κλπ. 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 εντονότερα προβλήματα από πλευράς προστασίας είναι τα ύφαλα του πλοίου, αλλά και τα υπόλοιπα σημεία εμφανίζουν ιδιαίτερες δυσκολίες σε σχέση με άλλες περιπτώσεις εφαρμογής επικαλυπτικών. Επί πλέον, 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.

Συνολικά, ένα θαλάσσιο επικαλυπτικό πρέπει να παρουσιάζει τις ακόλουθες ιδιότητες:

- Μεγάλη αντοχή στη διάβρωση.
- Ευχέρεια εφαρμογής με πινέλο, κύλινδρο ή πιστόλι.
- Καλή αντοχή σε τριβή.
- Γρήγορη ξήρανση.
- Χαμηλή διαπερατότητα υγρασίας.
- Καλή συνάφεια με προϋπάρχουσες επιστρώσεις.
- Χαμηλό κόστος.
- Δυνατότητα εφαρμογής σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών.
- Σημείο ανάφλεξης άνω των 27°C.
- Έλλειψη τοξικότητας.

Γίνεται διαχωρισμός των επικαλυπτικών για πληρέστερη και πιο ουσιαστική ανάλυση σε υφαλοχρώματα, επικαλυπτικά για τα υπόλοιπα σημεία το πλοίου.

6.3.1 Υφαλοχρώματα

Τα υφαλοχρώματα πρέπει 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). Συνήθως 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 (πχ. ενώσεις χαλκού) τα οποία μπορούν να επιταχύνουν τη διάβρωση όταν έλθουν σε επαφή με το χάλυβα. Έτσι απαιτείται πρώτα η εφαρμογή του αντιδιαβρωτικού υφαλοχρώματος, το οποίο δρα και σαν προστατευτικό της επιφάνειας από τα πρόσθετα του αντιρρυπαντικού.

6.3.2 Αντιδιαβρωτικά υφαλοχρώματα

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.

Συμπερασματικά, για την αναστολή της διάβρωσης σε χαλύβδινες επιφάνειες εμβαπτισμένες σε θαλάσσιο νερό πρέπει να ακολουθούν ένα ή περισσότερα από τα ακόλουθα βήματα.

- Εξάλειψη σημείων ανάπτυξης τάσης (απομάκρυνση οξειδίων με ψηγματοβολή).
- Χρησιμοποίηση θαλάσσιου επικαλυπτικού υψηλής στεγανότητας.
- Χρησιμοποίηση επικαλυπτικού με αντιδιαβρωτικές χρωστικές.
- Εφαρμογή καθοδικής προστασίας (ρεύμα ή ηλεκτρόδια).

6.3.3 Αντιρρυπαντικά επικαλυπτικά

Η δημιουργία αποθέσεων σε ένα σκάφος πρέπει να αποφεύγεται διότι η παρουσία τους επηρεάζει :

- Την κατανάλωση καυσίμων λόγω οπισθέλκουσας.
- Την ανάπτυξη ταχύτητας λόγω της ανώμαλης επιφάνειας.
- Την αντοχή σε διάβρωση, δεδομένου ότι οι αποθέσεις μπορούν να προκαλέσουν ζημιά στο αντιδιαβρωτικό επίστρωμα.

Τα αντιρρυπαντικά μπορούν να ταξινομηθούν σε *επικαλυπτικά διάλυσης* και *επικαλυπτικά επαφής*. Τα πρώτα χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε εμπορικά σκάφη λόγω του σχετικά χαμηλού τους κόστους και κυρίως δρουν με την αργή διάλυση των συστατικών τους από το 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 πχ. εφαρμόζεται μόνο αντιδιαβρωτικό επικαλυπτικό δεδομένου ότι η παραμονή τους σε λιμάνια για την εκφόρτωση διαρκεί το πολύ σαράντα ώρες και οι αποθέσεις δεν αναπτύσσονται σε σημαντικό βαθμό μέσα σε αυτή τη μικρή χρονική περίοδο.

6.3.4 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. Εξαιτίας αυτής της εφαρμογής τα αντιδιαβρωτικά χρώματα έχουν μελετηθεί πολύ στο παρελθόν, ερευνούνται και τώρα και θα τελειοποιούνται στο μέλλον

6.3.5 Απαιτούμενες Ιδιότητες των Επικαλυπτικών

Οι χάλυβες, είναι το μόνο συνηθισμένο υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις περισσότερες θαλάσσιες κατασκευές εξαιτίας της μεγάλης αντοχής τους ενώ τα επικαλυπτικά είναι τα πιο συνηθισμένα υλικά για την προστασία των κατασκευών από τη διάβρωση. 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.

Η σημασία των επικαλυπτικών για την προστασία των επιφανειών συνειδητοποιείται με την κατανόηση για τον τρόπο λειτουργίας τους. 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. Όσον αφορά για τα άλατα, πρέπει να εμποδίζει την μεταφορά των ιόντων μέσω αυτού. Επίσης να μπορεί να απλωθεί πάνω στην επιφάνεια, ανεξαρτήτως σχήματος, 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:

- Αριστη αντίσταση και χαμηλή απορροφητικότητα στο νερό.
- Αντίσταση στη διέλευση των ιόντων και στην ώσμωση.
- Διηλεκτρική αντοχή.
- Αντοχή στις καιρικές συνθήκες.
- Χημική, μηχανική αντοχή
- Ισχυρή προσκόλληση του επικαλυπτικού στην επιφάνεια.
- Αντιμετώπιση των γεωμετρικών ανωμαλιών.
- Εύκολη τοποθέτηση και διόρθωση.
- Χρονική διάρκεια και εμφάνιση.

6.3.6 Τρόποι δράσης 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 λήγω 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.

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.

6.3.7 Διαδικασία τοποθέτησης των Επικαλυπτικών στα πλοία

Η σωστή προετοιμασία της επιφάνειας είναι η σωστή βάση για την αποτελεσματική προστασία. Όμως την τελική πραγματική προστασία την παρέχει η συνολική διαδικασία της τοποθέτησης του επικαλυπτικού. Το κάθε επικαλυπτικό έχει τις δικές του ιδιαιτερότητες και χωρίς προσεκτικό έλεγχο της τοποθέτησής τους δεν δημιουργείται καλή προστασία στην επιφάνεια του μετάλλου. Για ορισμένες περιοχές απαιτείται ιδιαίτερη φροντίδα και παρουσιάζονται παρακάτω διάφορα παραδείγματα.

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 τραχιές 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 σαπούνι 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. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να προκαλέσει μια αρκετά μεγάλη ασυνέχεια και πρόωμη αστοχία του επικαλυπτικού.

6.3.8 Ασφαλής χρήση των επικαλυπτικών στα πλοία.

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 επικίνδυνη για την υγεία είναι η εισπνοή ποσότητας επικαλυπτικού ακόμα και για μικρό χρονικό διάστημα.

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. Κάποιοι γενικοί κανόνες ασφαλείας είναι:

- Να παρέχεται επιπλέον εξαερισμό από τον ήδη προτεινόμενο χώρο. Ο σωστός εξαερισμός είναι το κλειδί για την ασφαλή χρήση του επικαλυπτικού σε κλειστούς χώρους.

- Χρησιμοποίηση μηχανικών μέσων για την απομάκρυνση των ατμών του επικαλυπτικού (δημιουργία ρεύματος αέρα).
- Να συνεχίζεται ο σωστός εξαερισμός μέχρι το επικαλυπτικό να είναι τελείως στεγνό.
- Απαγορεύεται το κάπνισμα. Όλες οι πηγές φλόγας πρέπει να απαγορευθούν σε απόσταση 50ft.
- Χρησιμοποίηση εξοπλισμού που δεν δημιουργεί σπίθες.
- Χρησιμοποίηση από όλους τους εργάτες που βρίσκονται σε κλειστούς χώρους κατάλληλες αναπνευστικές συσκευές και προστατευτικού ρουχισμού.

6.4 Μέθοδοι Προστασίας Πλοίων και Πλωτών Κατασκευών^{6, 37-40}

Γίνεται μια περιγραφή των διαφόρων μεθόδων προστασίας από διάβρωση που εφαρμόζονται σε πλοία και πλωτές δεξαμενές. Αναφέρονται στις αρχές και στους παράγοντες για την σωστή εφαρμογή των μεθόδων προστασίας.

6.4.1 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. Επομένως η αρχικά καλή επιφάνεια με καλής ποιότητας επικαλυπτικό χρώμα μπορεί να διατηρηθεί με προσεγμένη εφαρμογή καθοδικής προστασίας.

➤ 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 χρόνων (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.

➤ **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 πρώτες προσπάθειες εφαρμογής της μεθόδου στα πλοία έγιναν το 1880 από τον Edison, ενώ στις αρχές της δεκαετίας του 1950 μερικοί άνοδοι από

επιπλατινωμένο άργυρο σύρονταν πίσω από τα πλοία από ένα καλώδιο ανόδου. Υπήρξαν προβλήματα πρόσδεσης του συστήματος, αν και έδειξε ότι μια άνοδος που συρόταν πίσω από το πλοίο μπορούσε να επιβάλει μια ικανοποιητική καθοδική προστασία. Μια πιο κομψή λύση προτάθηκε από την εταιρεία Rotterdam Shipping Line, που έσυρε ένα σύρμα αλουμινίου πίσω από τα πλοία. Το σύρμα αυτό λειτούργησε και ως αγωγός και ως άνοδος, ενώ όταν καταναλωνόταν ξετύλιγαν και άλλο σύρμα. Το όλο σύρμα παρείχε καλή προστασία στη γάστρα, αλλά δεν παρείχε ομοιόμορφη προστασία.

Τα μειονεκτήματα λειτουργίας της συρόμενης ανόδου ξεπεράστηκαν με τη προσθήκη ανόδων πάνω στη γάστρα του πλοίου. 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 μπουν 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.

➤ **Καθοδική προστασία πλωτών κατασκευών.**

Για την προστασία των βυθισμένων τμημάτων 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. Ομοιόμορφη 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.

➤ **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. Όσον αφορά τον τρόπο σύνδεσης των ανόδων προτιμάται η συγκόλλησή τους, ενώ σε περίπτωση διαφορετικού τρόπου τοποθέτησής τους πρέπει να εξασφαλίζεται η πολύ καλή ηλεκτρική επαφή των ανόδων με τη δεξαμενή (τοιχώματα, πυθμένας).

Για 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.

6.4.2 Εφαρμογές των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων στα πλοία^{6, 37-40}

Είναι γνωστό ότι τα πλοία κατασκευάζονται τμηματικά. Η τρέχουσα πρακτική είναι να υποβάλλονται σε ψηγματοβολή τα ελάσματα, να βάζονται 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.

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

➤ Ύφαλα του πλοίου.

Τα ύφαλα του πλοίου είναι το βυθισμένο μέρος του πλοίου και επομένως είναι υπό την άμεση επίδραση του θαλασσινού περιβάλλοντος. Επομένως 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 ασφαλούχα χρώματα (πάχους τουλάχιστον 150μm), ακολουθημένα από δυο συνήθως επιστρώματα από αντιρρυπαντικά χρώματα. Υπάρχουν και συστήματα αρκετά υψηλής ποιότητας με αντιδιαβρωτικές μπογιές με βάση εποξειδικά με πίσσα (πάχους τουλάχιστον 250μm),

πίσσα πολυουρεθάνης ($\geq 250\mu\text{m}$), πίσσα βινυλική ($\geq 200\mu\text{m}$), χλωριωμένο λάστιχο ($\geq 200\mu\text{m}$), ή συμπολυμερή βινυλίου ($\geq 200\mu\text{m}$), ακολουθούμενα από δυο ή παραπάνω στρώματα αντιρρυπαντικής μπογιάς.

Σημειώνεται ότι σε ορισμένα μέρη του πλοίου (ή ειδικά πλοία) όπου απαιτείται μεγάλη αντοχή σε τριβή τα ύφαλα μπορούν να καλυφτούν με πολύ παχιά στρώματα. Επίσης 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.

➤ **Ίσαλος ζώνη**

Αποτελεί μια αρκετά ευαίσθητη ζώνη, καθώς 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.

Σημειώνεται ότι συστήματα από χλωριωμένο λάστιχο δεν έχουν αντοχή σε λάδια. Επίσης αν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ανοιχτό χρώμα για την ίσαλο, δεν πρέπει να χρησιμοποιηθούν αντιδιαβρωτικά επιστρώματα με ασφαλικές βάσεις και παράλληλα για καλύτερη αντοχή στην τριβή, η ίσαλος ζώνη επιστρώνεται από παχιά στρώματα που περιέχουν φυλλίδια ύαλου.

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

Σημειώνεται 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. Τέλος, πρέπει όλα τα μηχανήματα και τα εξαρτήματά τους που είναι πάνω στο κατάστρωμα να είναι αρκετά προστατευμένα.

➤ **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 πολουρεθάνης, εποξειδική ρητίνη, ρητίνη πολουρεθάνης 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.

➤ **Δεξαμενές**

Ανάλογα με το φορτίο για το οποίο προορίζονται οι δεξαμενές απαιτούν διαφορετική προστασία και έτσι οι δεξαμενές καυσίμων και λιπαντικών δεν χρειάζονται βαφή, ενώ μεγάλα μέρη δεξαμενών ακατέργαστου πετρελαίου μπορούν επίσης να μείνουν άβαφα.

Η βαφή των δεξαμεμών, 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 δεξαμεμών είναι τουλάχιστον 3°C μεγαλύτερη από το σημείο δρόσου του αέρα στο εσωτερικό των δεξαμεμών. 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 δεξαμεμών 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 δεξαμεμών 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. Για παράδειγμα τα επικαλυπτικά συστήματα δεξαμεμών πόσιμοι νερού δεν πρέπει να παράγουν τοξικές ουσίες ή ουσίες που θα αλλοιώνουν το χρώμα και τη γεύση του νερού.

➤ **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 αλοιφατική πολυουρεθάνη ή ρητίνη πολυουρεθάνης/ακρυλικής ρητίνης που δεν κιτρινίζει. Σημειώνεται επίσης ότι

σε αρκετές χώρες οι μπογιές πρέπει να περιέχουν και συστατικό επιβραδυντικό της πυρκαγιάς.

➤ **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.

➤ **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 διακοσμική 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 αντιμετωπίζεται όπως το κόντρα πλακέ με άλλο ένα επίστρωμα πάνω από το αρχικό.

Τα μονωτικά φύλλα καλύπτονται με αρκετές στρώσεις από χλωριωμένο λάστιχο.

6.4.3 Εφαρμογές των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων στις πλωτές κατασκευές^{6, 37-40}

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).

Αναφέρονται παρακάτω μέθοδοι προστασίας για διάφορες περιοχές των πλωτών κατασκευών.

➤ **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.

➤ **Ίσαλος ζώνη**

Πρόκειται για 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.

➤ **Καταστρώματα**

Είναι περιοχές στις οποίες κυκλοφορούν και εργάζονται πολλοί άνθρωποι. Επιπλέον 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.

➤ **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.

➤ **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.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

7. Πειραματική Διαδικασία

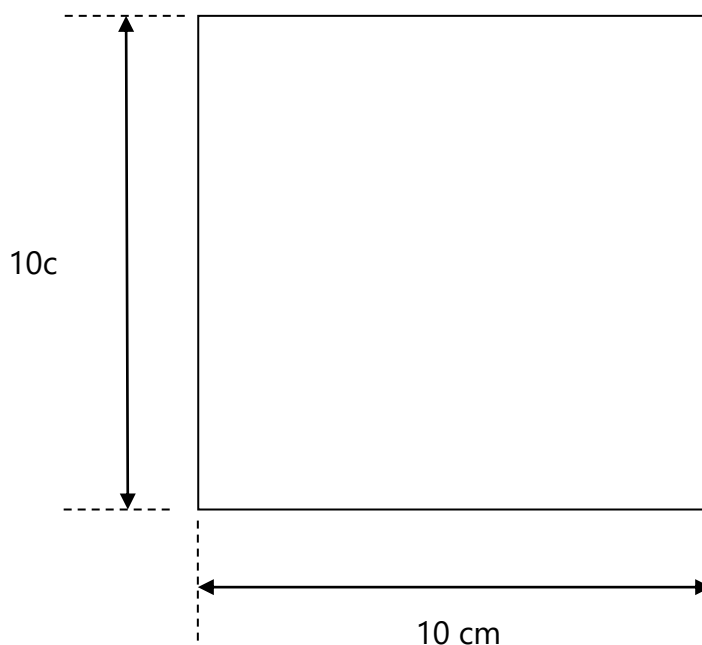
7.1 Γενικά

Η διάβρωση επηρεάζει άμεσα και δραστικά την διάρκεια ζωής των μεταλλικών κατασκευών. Η μείωση της αντοχής των κατασκευών λόγω της διάβρωσης, είναι πολύ σημαντική για την σωστή και ασφαλή λειτουργία τους. Ένας τρόπος προστασίας των μετάλλων είναι και η χρήση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων.

Στην παρούσα εργασία έγινε μελέτη της προστασίας δοκιμίων χάλυβα με χρήση αντιδιαβρωτικού επιστρώματος με βάση τον ψευδάργυρο (Zn). Τα δοκίμια διαβρώθηκαν με την διαδικασία της εμβάπτισης. Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

7.2 Περιγραφή δοκιμίων

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν 36 δοκίμια από φύλλα χάλυβα πάχους ενός χιλιοστού. Τα δοκίμια έχουν τετράγωνη διατομή με διαστάσεις, όπως φαίνονται και στο ακόλουθο σχήμα, 10cm x 10cm και πάχος $t = 1\text{mm}$.



Σχήμα 7.1: Δοκίμια από χάλυβα πάχους $t=1\text{ mm}$

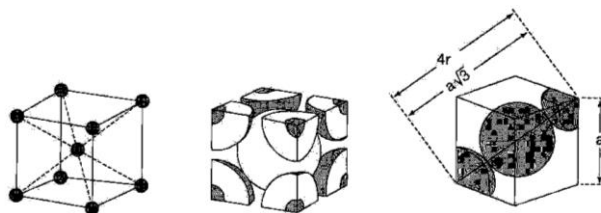
Η χημική σύσταση του χάλυβα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα πρόεκυψε μετά από ανάλυση που έγινε με φασματομετρία μάζας στο εργαστήριο και

τα αποτελέσματα της φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

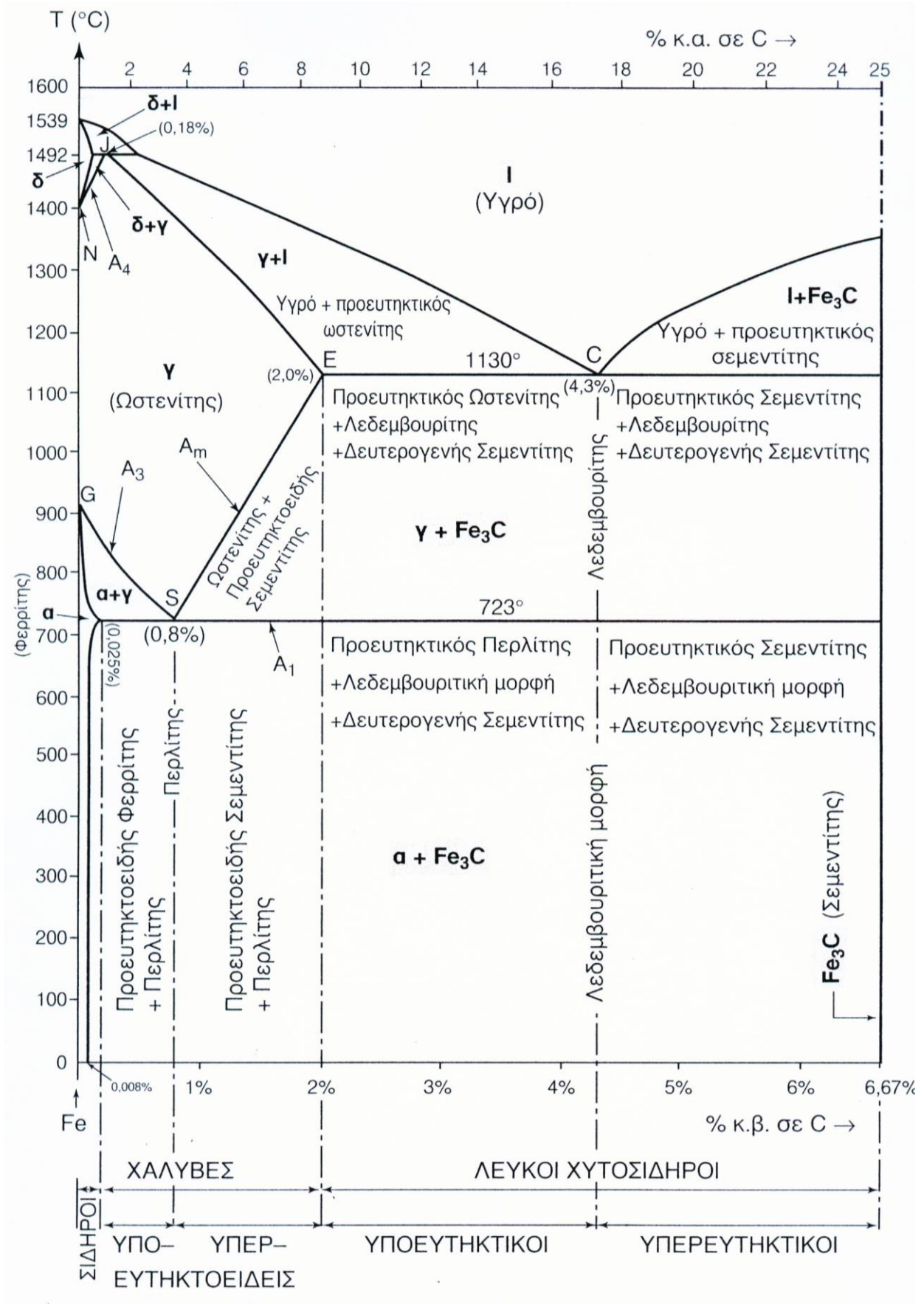
Στοιχείο		Περιεκτικότητα %	Στοιχείο		Περιεκτικότητα %
Σίδηρος	Fe	99.2010	Βανάδιο	V	0.00101
Άνθρακας	C	0.07773	Κοβάλτιο	Co	0.00306
Πυρίτιο	Si	0.00558	Χαλκός	Cu	0.02413
Μαγγάνιο	Mn	0.30757	Κασσίτερος	Sn	0.00208
Φώσφορος	P	0.00504	Αργίλιο	Al	0.00670
Θείο	S	0.02216	Τιτάνιο	Ti	0.00001
Χρώμιο	Cr	0.02595	Νιόβιο	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 Μαγγάνιου/Θείου	Mn/S	13.90218
			Ισοδύναμη τιμή σε άνθρακα	Ceq	0.13860

Πίνακας 7.1: Χημική σύσταση δοκιμίων χάλυβα

Από τον πίνακα 7.1 γίνεται φανερό ότι τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα είναι χαλύβδινα διότι η περιεκτικότητά τους σε άνθρακα (C) είναι μεταξύ 0.008% κ.β. και 2% κ.β. Σύμφωνα με το σχήμα 7.3 η περιεκτικότητα σε άνθρακα (C) βρίσκεται στην υποευθηκτοειδή περιοχή και σχηματίζεται προευθηκτοειδής φερρίτης και περλίτης. Το κρυσταλλικό σύστημα είναι κυβικό χωροκεντρωμένο (bcc). Το άτομα του C τοποθετούνται στις κορυφές της στοιχειώδους κυβικής κυψελίδας, κυβικού πλέγματος πλευράς a καθώς και ένα στο κέντρο της κυψελίδας.



Σχήμα 7.2^[41]: Αριστερά αναπαριστάται το στοιχειώδες κύτταρο του κυβικού χωροκεντρωμένου συστήματος. Στο κέντρο απεικονίζεται το μεμονωμένο στοιχειώδες κύτταρο του κυβικού χωροκεντρωμένου συστήματος όπου τα άτομα (σφαίρες) έχουν τις πραγματικές τους διαστάσεις. Δεξιά απεικονίζεται το στοιχειώδες κύτταρο bcc, όπου εμφανίζεται η σχέση μεταξύ της πλευράς (a) του κύβου και της ατομικής ακτίνας (r)



Σχήμα 7.3^[41]: Μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe-Fe₃C

7.3 Πειραματική Διάταξη

Στα πειράματα που έγιναν στο εργαστήριο *Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας* του τομέα *Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών* της Σχολής του τμήματος *Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου*, μελετήθηκε η συμπεριφορά αντιδιαβρωτικού επιστρώματος με το οποίο επικαλύφθηκαν τα χαλύβδινα δοκίμια, τα οποία εκτέθηκαν σε τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον. Οι τρόποι διάβρωσης των δοκιμίων ήταν η εμβάπτιση. Παράλληλα έγινε μέτρηση και σε δοκίμια χωρίς επικάλυψη που όμως εκτέθηκαν στο ίδιο περιβάλλον.

➤ Εμβάπτιση^{43, 44}

Η εμβάπτιση πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα CaCl_2 3.5% κ.β. θερμοκρασίας 30°C. Στην συνέχεια μαρκάραμε με μια ευθεία γραμμή το πάνω μέρος της στάθμης του διαλύματος. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 30°C, $\pm 1^\circ\text{C}$ με έναν ειδικό κυκλοφορητή με θερμοστάτη που διοχετεύει συνεχώς απιονισμένο νερό σε κλειστό κύκλωμα μέσα από γυάλινες σπείρες οι οποίες είναι πλήρως βυθισμένες στο διαβρωτικό περιβάλλον. Επειδή 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. Για τον λόγο αυτό τα δοκίμια τα οποία τοποθετούνται στην λεκάνη σκεπάζονται με μια διαφανή μεμβράνη που καλύπτει το άνω μέρος της λεκάνης με αποτέλεσμα την μείωση της ποσότητας του νερού που εξατμίζεται. Σε τακτά χρονικά διαστήματα ελέγχεται η στάθμη του απιονισμένου νερού και αν χρειάζεται συμπληρώνεται έτσι ώστε η στάθμη του να παραμένει μέχρι την γραμμή αναφοράς. Οι παραπάνω παράμετροι διατηρήθηκαν σταθερές καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων.

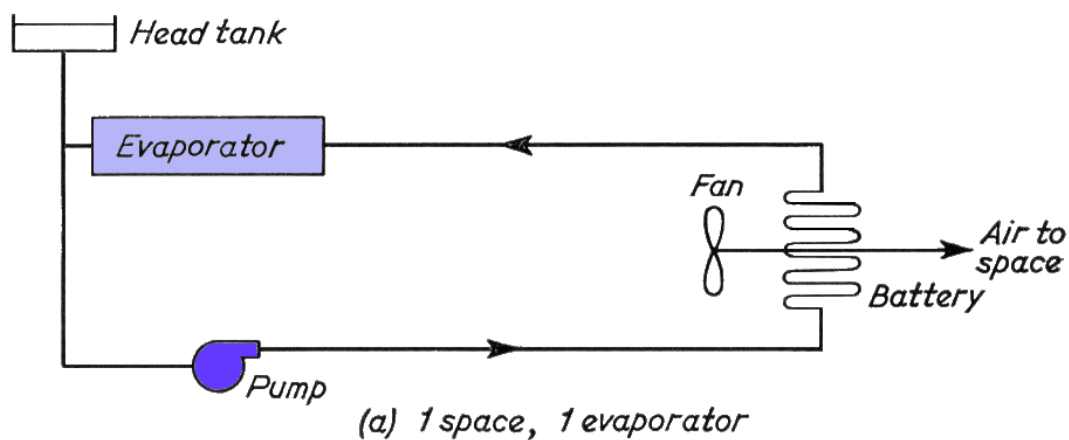


Εικόνα 7.2: Διάταξη Εμβάπτισης

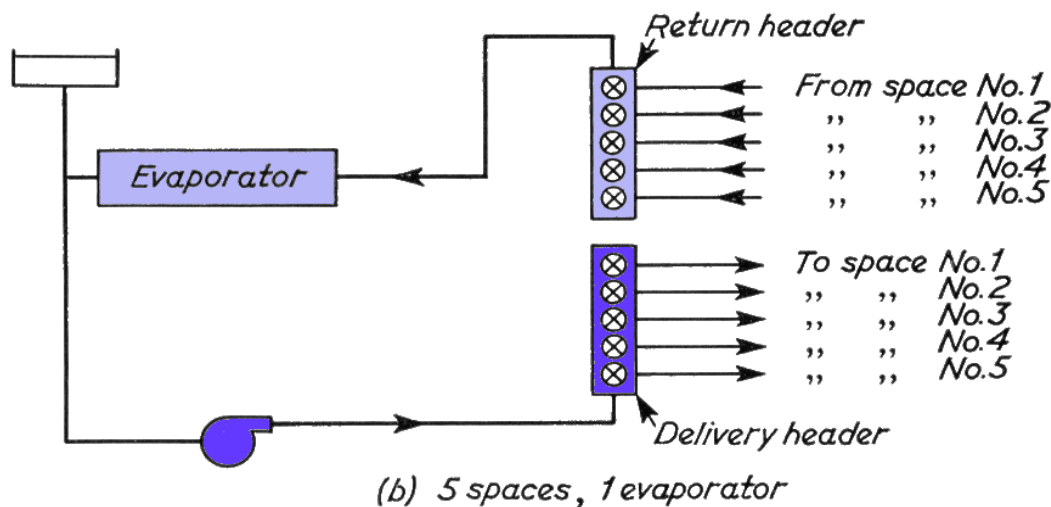
Το διαβρωτικό διάλυμα, όπως προαναφέρθηκε, ήταν διάλυμα CaCl_2 . Το διάλυμα (άλμη) του χλωριούχου ασβεστίου χρησιμοποιείται κατά κόρον ως ψυκτικό στα δευτερεύοντα συστήματα ψύξης στα πλοία μεταφοράς φορτίου υπό ψύξη (ειδικού τύπου πλοία-πλοία ψυγεία, “reefer ships” και στα εμπορευματοκιβώτια-ψυγεία (refrigerated containers)). Σε αυτό το ψυκτικό σύστημα, αντί για τα συνήθη ψυκτικά κυκλοφορεί άλμη μέσω των συσσωρευτών. Ο αέρας ψύχεται σε ένα ψυκτικό σύστημα άλμης, και ο κρύος αυτός αέρας οδηγείται στους χώρους φορτίου. Η άλμη είναι σχετικά εύκολο να ρυθμιστεί.

Σε πολλές εφαρμογές ψύξης και κλιματισμού το ψυκτικό δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ψύξη ή κατάψυξη του εμπορεύματος, είτε για λόγους ασφαλείας, είτε λόγω τοξικότητας ή για οικονομικούς λόγους. Για τους παραπάνω λόγους χρησιμοποιούνται ουσίες που ονομάζονται δευτερεύοντα ψυκτικά μέσα (νερό, διάλυμα ή διάλυμα γλυκόλης). Οι ουσίες αυτές ψύχονται στην ψυκτική εγκατάσταση. Το παγωμένο νερό, η άλμη ή η γλυκόλη παρέχουν ψύξη του αέρα ή του προϊόντος σε κάθε διαμέρισμα που απαιτείται ψύξη. Οι ουσίες αυτές «μεταφέρουν» την επίδραση της ψύξης που παράγεται από το πρωτεύον ψυκτικό μέσο. Επιτρέπουν, επίσης, τη χρήση περισσότερο οικονομικών και χαμηλότερης πίεσης σωλήνες, στους εναλλάκτες θερμότητας. Για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται χαλύβδινες σωληνώσεις, αντί χάλκινων, που είναι πιο οικονομικές.

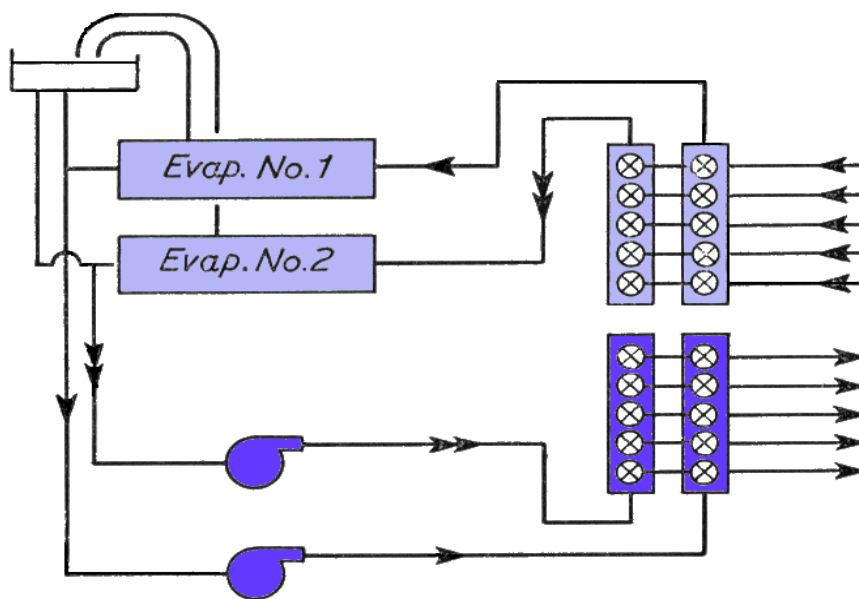
Τα παρακάτω διαγράμματα επιχειρούν να επεξηγήσουν τα συστήματα άλμης που χρησιμοποιούνται στα δευτερεύοντα συστήματα ψύξης.



Το Διάγραμμα (α), είναι το βασικό διάγραμμα με συσσωρευτή ενός θαλάμου, όπου κυκλοφορεί άλμη από έναν εξατμιστή σε ένα κλειστό κύκλωμα, με μία δεξαμενή (head tank) που επιτρέπει τη μείωση ή την αύξηση της παροχής της άλμης.

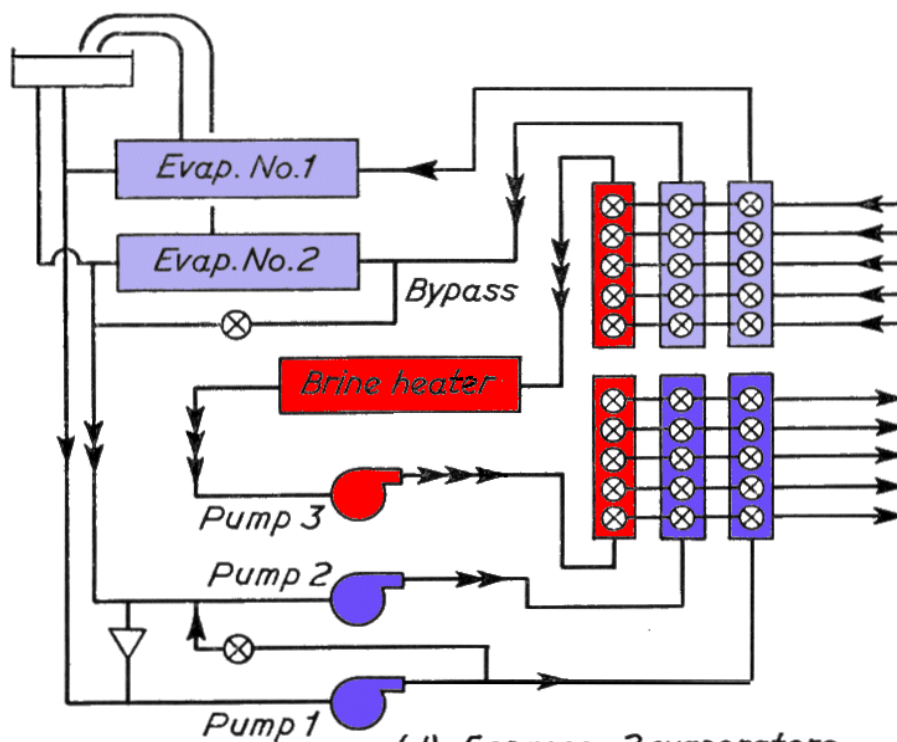


Το Διάγραμμα (b), δείχνει την πρόσθεση βαλβίδων που επιτρέπουν την εξυπηρέτηση περισσότερων από ενός χώρους για ψύξη.



(c) 5 spaces, 2 evaporators

Το Διάγραμμα (c), δείχνει την πρόσθεση και δεύτερου εξατμιστή, όπως επίσης και σωλήνων εξαερισμού.



(d) 5 spaces, 2 evaporators, 1 brine heater, 1 injection

Το Διάγραμμα (d), δείχνει την εγκατάσταση με την πρόσθεση και τρίτων αντλιών οι οποίες συνδέονται με τον θερμανστή άλμης (brine heater), ώστε κάθε συσσωρευτής να μπορεί να αποψυχθεί ανεξάρτητα μέσω της κυκλοφορίας της θερμής

άλμης.

Στην πράξη, υπάρχει επίσης και μια δεξαμενή όπου γίνεται η κατασκευή της άλμης, με προσθήκη στερεού χλωριούχου ασβεστίου και νερού.

Το διάλυμα (άλμη) χλωριούχου ασβεστίου είναι το πιο κοινό δευτερεύον ψυκτικό που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία και στα ψυκτικά συστήματα των πλοίων. Η πυκνότητα του διαλύματος αυξάνεται όσο μειώνεται η απαιτούμενη θερμοκρασία ψύξης.

7.4 Αντιδιαβρωτικό επίστρωμα

Το αντιδιαβρωτικό επίστρωμα το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την προστασία των χαλύβδινων δοκιμών είναι το ακόλουθο:

➤ Συνθετικό Αστάρι με βάση τον Ψευδάργυρο (Zn)

Ο Ψευδάργυρος βρίσκεται σε σημαντικές ποσότητες στη φύση. Τα σημαντικότερα μεταλλεύματά του είναι τα ανθρακικά και πυριτικά ορυκτά όπως είναι ο σμιθσονίτης, ο ορειχαλκίτης, ο βιλλεμίτης κ.ά. και τα θειούχα, όπως είναι ο σφαλερίτης, ο ζινκοσίτης κ.ά.

Για την παραγωγή του ψευδαργύρου, τα μεταλλεύματά του υποβάλλονται σε εμπλουτισμό και ακολούθως σε φρύξη ώστε να σχηματιστεί οξειδίο του ψευδαργύρου. Ακολούθως, λαμβάνεται ο ψευδάργυρος, είτε με ηλεκτρόλυση, είτε με υψηλή θέρμανση σε καμίους, όπου συλλέγονται οι ατμοί και με τη βοήθεια κατάλληλου ψυκτήρα συμπυκνώνονται και σχηματίζεται ο μεταλλικός ψευδάργυρος.

Ο Ψευδάργυρος είναι μέταλλο αργυρόλευκο με κνανίζουσα λάμψη και κρυσταλλική υφή. Παρουσιάζει μέτρια σκληρότητα και είναι εύθραυστος. Είναι ελατός μόνο σε θερμοκρασίες $100 \div 150^{\circ}\text{C}$ και διατηρεί την ευκαμψία του και αφότου ψυχθεί. Σε χαμηλότερες και υψηλότερες θερμοκρασίες κονιοποιείται, όταν σφρηλατηθεί. Είναι ανθεκτικό στη διάβρωση και δεν προσβάλλεται από τις οργανικές ουσίες.

Το οξειδίο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται για την παρασκευή λευκής χρωστικής, το λευκό του ψευδαργύρου, το οποίο είναι πολύ σταθερό και ανθεκτικό στους ατμοσφαιρικούς ρύπους.

Το αντιδιαβρωτικό χρώμα που χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη των

δοκιμίων είναι της εταιρείας VIVECHROM και είναι διαθέσιμο στο εμπόριο υπό την ονομασία Rust Primer Αντισκωριακό Αστάρι για Μεταλλικές Επιφάνειες.

Το πολυμερές έχει βάση την αλκυδική ρητίνη. Οι αλκυδικές ρητίνες (γραμμικοί πολυεστέρες του φθαλικού οξέος), είναι προϊόντα φτιαγμένα από γλυκερόλη και φθαλικό οξύ, το οποίο ονομάζεται έτσι επειδή παραδοσιακά, παρασκευαζόταν από την ναφθαλίνη. Επίσης περιέχουν συνήθως τα λιπαρά οξέα κάποιων ξηρών λαδιών, όπως π.χ. του λιναρόσπορου, για αυτό και ονομάζονται αλκύδια τροποποιημένα με λάδια (oil – modified). Τα αλκύδια, είναι διαλυτά σε τυπικούς διαλύτες και αραιωτικά χρωμάτων και βερνικιών.

Τα πλεονεκτήματά τους είναι ότι έχουν αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό τα λάδια (oil paints) στη συντήρηση και προστασία θαλάσσιων κατασκευών, εξαιτίας της μεγαλύτερης σκληρότητας, του γρηγορότερου στεγνώματος, της καλύτερης διατήρησης της στιλπνότητας και της βελτιωμένης αντίστασης στο νερό.

Τα αλκύδια έχουν καλή αντοχή στην υγρασία και στις μη συνεχείς διαβροχές της επιφάνειας, όπως π.χ. στις καταιγίδες, ενώ προστατεύουν ικανοποιητικά και από τις διαβρωτικές επιπτώσεις των ουδέτερων αλάτων.

Όμως η αντοχή στο νερό δεν είναι αρκετά καλή, μέσα σε υδατικό περιβάλλον, εκτός από μερικούς τύπους αλκυδίων, για αυτό και αποφεύγονται για υποβρύχιες χρήσεις. Επίσης, η αντοχή σε αλκάλια είναι μικρή, καθώς το συνδετικό υλικό, σαπωνοποιείται.

Η αντίσταση στους διαλύτες και τα λάδια πετρελαίου δεν είναι ικανοποιητική. Τα φιλμ μαλακώνουν, κάτω από την επίδραση πιο ισχυρών διαλυτών, όπως π.χ. αρωματικοί διαλύτες (ξυλένιο) ή αλκοόλες και διαλύονται γρήγορα από κετόνες (π.χ. ακετόνη), εστέρες και χλωριωμένους διαλύτες.

Το συνθετικό αστάρι που έχει σαν βάση τον ψευδάργυρο και χρησιμοποιήθηκε για την βαφή των δοκιμίων έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά.

Όνομασία Προϊόντος	Rust Primer
Απόχρωση	Μεταλλικό Γκρι
Πάχος ξηρού υμένα	50 μm
Χρόνος πλήρους ξήρασης	6 – 8 ώρες στους 23°C
Διαλυτικό	875 Διαλυτικό

Πίνακας 7.3: Χαρακτηριστικά συνθετικού ασταριού με βάση τον Ψευδάργυρο

7.5 Ποσοστό στερεών χρώματος επί % κατά βάρος

Μέσα στο επίστρωμα περιέχονται στερεά αλλά και υγρά συστατικά. Μέρος των υγρών αυτών εξατμίζεται κατά την ξήραση (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 αραίωση των επικαλυπτικών, εκτός αν κρίνεται απαραίτητο, αφού η αραίωση μειώνει την περιεκτικότητα των στερεών και άρα την αποτελεσματικότητα της προστασίας του χρώματος.

7.6 Παχυμέτρηση Επιστρώματος Δοκιμίων

Είναι γνωστό ότι σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της προστασίας των αντικειμένων, παίζει το πάχος του επιστρώματος. Το επίστρωμα θα πρέπει να είναι ομοιόμορφο και το πάχος του να ξεπερνά ένα ελάχιστο αποδεκτό όριο. 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.

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. Το πάχος της βαφής θα πρέπει να είναι ομοιόμορφο και συνεχές.

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 κάθε βαμμένο δοκίμιο.



Εικόνα 7.6: Παχύμετρο

Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται οι παχυμετρήσεις των δοκιμίων.

Πίνακας 7.7: Παχυμέτρηση Δοκιμίων με Επίστρωμα Ψευδαργύρου - Δοκίμια Μερικώς Βαμμένα

Αριθμός Δοκιμίου (αριθμός μετρήσεων 8)	Μικρότερη Τιμή (μm)	Μεγαλύτερη Τιμή (μm)	Μέση Τιμή (μm)
2	15.6	49.6	49.6
4	34.8	77.9	52.34
5	20.6	80.6	49.65
8	26.4	81.6	51.7
11	11	81.3	50.2
12	12.5	65.5	37.3

Η μέση τιμή είναι 48.47 μm.

Πίνακας 7.8: Παχυμέτρηση Δοκιμίων με Επίστρωμα Ψευδαργύρου - Δοκίμια Πλήρως Βαμμένα

Αριθμός Δοκιμίου (αριθμός μετρήσεων 8)	Μικρότερη Τιμή (μm)	Μεγαλύτερη Τιμή (μm)	Μέση Τιμή (μm)
1	10.8	69.3	40.7
2	35.6	77.1	51.6
11	31	69.8	53.2
7	13.3	74	48.5

Η μέση τιμή είναι 48.5 μm.

7.7 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

Τα χαλύβδινα δοκίμια που αναφέρονται αναλυτικά στην παράγραφο 7.2, πριν την πειραματική διαδικασία καθαρίστηκαν με ψηγματοβολή για να αφαιρεθούν τυχόν προηγούμενες βαφές, βρωμιές και ξένες προσμίξεις. Η ψηγματοβολή πραγματοποιήθηκε με υαλοσφαιρίδια σε ειδική διάταξη του εργαστηρίου. Μετά τον καθαρισμό των δοκιμίων ακολούθησε η βαφή τους με το προαναφερθέν στην παράγραφο 7.4 ναυτικό μεταλλικό επίστρωμα.



Εικόνα 7.7: Διάταξη μηχανήματος ψηγματοβολής

Μετά τον καθαρισμό έγινε η αρίθμηση των δοκιμίων και ζυγίστηκαν με ζυγαριά ακριβείας.



Εικόνα 7.8: Ζύγισμα δοκιμίου μετά τον καθαρισμό αλλά πριν την βαφή.

Μετά ακολούθησε η βαφή των δοκιμίων με το αντίστοιχο επίστρωμα, δηλαδή 12 δοκίμια πλήρως βαμμένα και 12 δοκίμια μερικώς (κατά 80%) βαμμένα.



Εικόνα 7.9: Δοκίμιο με επίστρωμα ψευδαργύρου.

Η βαφή των δοκιμίων έγινε με συγκεκριμένο τρόπο. Καταρχήν τα δοκίμια βάφθηκαν 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 δύο περίπου μέρες. Ακολούθησε νέο ζύγισμα μετά την ολοκλήρωση της επικάλυψής τους.



Εικόνα 7.10: Δοκίμια με επίστρωμα με επίστρωμα ψευδαργύρου.

Στο επόμενο στάδιο έγινε παχυμέτρηση των δοκιμίων και ζύγισή τους μετά την βαφή.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής πραγματοποιήθηκαν συνολικά 3 πειράματα. Για κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 12 δοκίμια χάλυβα. Τοποθετήθηκαν στο θάλαμο εμφάνισης 12 δοκίμια που δεν είχαν καμία αντιδιαβρωτική επίστρωση, 12 με μερική (80%) επίστρωση και 12 με πλήρη επίστρωση αντιδιαβρωτικού με βάση τον ψευδάργυρο.



Εικόνα 7.11: Λεκάνη εμφάπτισης σκεπασμένη με διαφανή μεμβράνη σε δοκίμια ψευδάργυρου

Στην λεκάνη της εμφάπτισης τοποθετήθηκαν πρώτα τα γυμνά δοκίμια χάλυβα, χωρίς καμία επίστρωση. Τα δοκίμια κρεμάστηκαν από δύο ράβδους (6 στην μια ράβδο και 6 στην άλλη), στηρίχθηκαν στα χείλη της ορθογωνικής γυάλινης λεκάνης και στο τέλος η λεκάνη σκεπάστηκε με την διαφανή ζελατίνα.

Κάθε 15 μέρες γινόταν η αφαίρεση τριών δοκιμίων από την λεκάνη. Μετά το τέλος των πειραμάτων αυτών η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για τα υπόλοιπα δοκίμια με επίστρωση ψευδαργύρου.

Όταν τελείωσε η πειραματική διαδικασία τα δοκίμια χωρίστηκαν ως εξής: Από τις τρεις σειρές των 12 δοκιμίων που η κάθε μία αντιπροσώπευε και ένα από τα πειράματα, σε κάθε ένα δοκίμιο του εκάστοτε πειράματος έγινε μέτρηση απώλειας βάρους. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αναλύονται στο επόμενο κεφάλαιο.

Μετά τον χωρισμό των δοκιμίων έγινε ο καθαρισμός τους από τα επιστρώματα. Για την απομάκρυνση του επιστρώματος ψευδαργύρου από τα δοκίμια που εκτέθηκαν στο περιβάλλον της εμφάπτισης χρησιμοποιήθηκε το διαλυτικό ακετόνη (CH_3COCH_3). Για τα επιπλέον δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν χωρίς επίστρωση στην εμφάπτιση, 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 νερό για να ζυγιστούν και να μετρηθεί το τελικό τους βάρος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

8.1 Γενικά

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η πρόβλεψη του ρυθμού διάβρωσης των δοκιμίων για το επίστρωμα που χρησιμοποιήθηκε καθώς και ο αντίστοιχος ρυθμός διάβρωσης για τα γυμνά δοκίμια. Για να γίνει μακροχρόνια πρόβλεψη του ρυθμού διάβρωσης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της διαφοράς βάρους.

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφεται αναλυτικά η παραπάνω μέθοδος και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων.

8.2 Απώλεια Βάρους Δοκιμίων

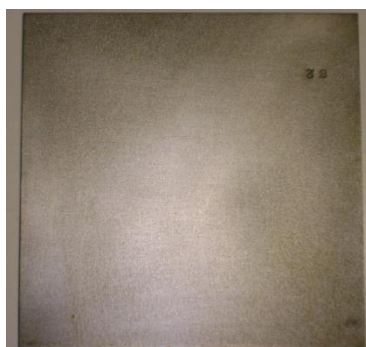
Είναι η πιο κλασσική μη ηλεκτρική μέθοδος για την πρόβλεψη και εκτίμηση της διάβρωσης. Κατά την μέθοδο αυτή, γνωρίζοντας το αρχικό βάρος των υλικών που διαβρώνονται, μετράμε το τελικό μετά από έκθεση σε κάποιο διαβρωτικό περιβάλλον για κάποιο χρονικό διάστημα και μετά από την απομάκρυνση των προϊόντων 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. Σημειώνεται ότι η απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης χωρίς ταυτόχρονη απομάκρυνση και μετάλλου είναι μερικές φορές δύσκολη. Όμως 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 χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της απώλειας βάρους. Στην μέθοδο αυτήν χρησιμοποιήθηκαν 36 δοκίμια, 12 δοκίμια πλήρως βαμμένα με επίστρωμα ψευδαργύρου, 12 δοκίμια μερικώς (κατά 80%) βαμμένα με επίστρωμα ψευδαργύρου και τα υπόλοιπα χωρίς καμία επίστρωση. Όλα τα δοκίμια έχουν διαβρωθεί με τη μέθοδο της εμβάπτισης στο διαβρωτικό περιβάλλον CaCl_2 , 3.5% w/w και pH=6.5. Τα δοκίμια καθαρίστηκαν με κατάλληλους διαλύτες. Για το επίστρωμα ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα ακετόνης. Τα δοκίμια ζυγίστηκαν μετά τα πειράματα και βρέθηκε η απώλεια βάρους τους όπως καταγράφεται και στις επόμενες παραγράφους για κάθε πείραμα ξεχωριστά.

8.2.1 Πείραμα Εμβάπτισης σε δοκίμια χωρίς επίστρωμα

Χρησιμοποιήθηκαν χαλύβδινα δοκίμια για τον έλεγχο σε διάβρωση με τη

μέθοδο της εμβάπτισης. Τα δοκίμια αυτά δεν είχαν κανένα προστατευτικό επίστρωμα. Η δοκιμή αυτή ήταν απαραίτητη για να υπάρξει μια πληρέστερη εικόνα για την σύγκριση των αποτελεσμάτων των δοκιμίων με και χωρίς επίστρωμα.



Εικόνα 8.1: Χαλύβδινο δοκίμιο χωρίς επίστρωμα

Τα αποτελέσματα απώλειας βάρους των δοκιμίων χωρίς επίστρωμα από το πείραμα εμβάπτισης φαίνονται παρακάτω:

❖ *Απώλεια βάρους δοκιμίων χωρίς επίστρωμα στο πείραμα Εμβάπτισης*

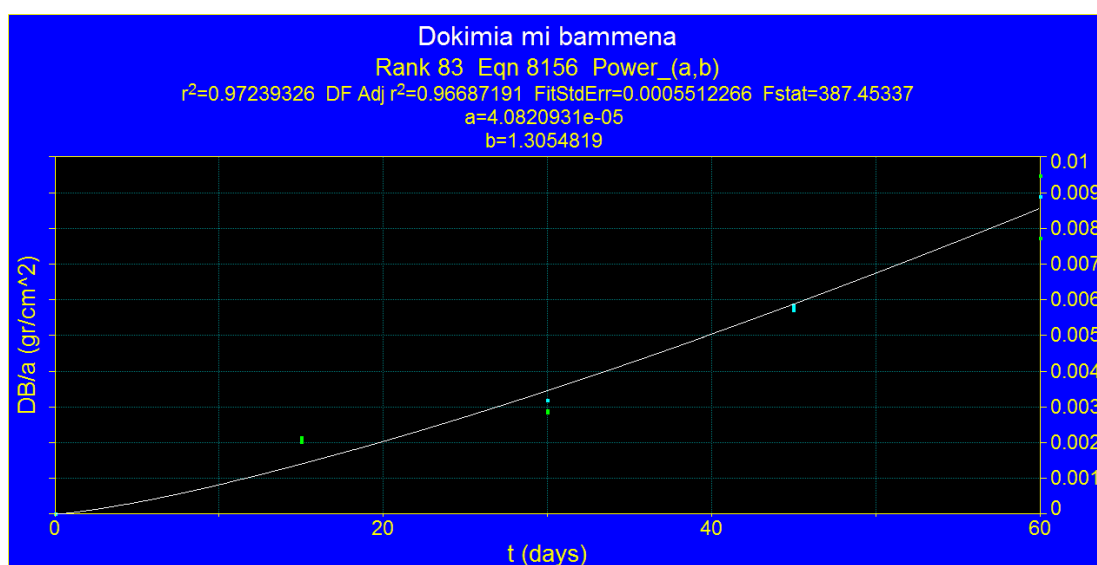
Λόγω της διάταξης τους στην λεκάνη εμβάπτισης διαβρώθηκαν και οι δυο επιφάνειες του δοκιμίου και η συνολική επιφάνεια διάβρωσης του βρέθηκε ίση με $A=200\text{cm}^2$. Τα τελικά αποτελέσματα καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8.1: Πείραμα *Εμβάπτισης* - Απώλεια Βάρους Δοκιμίων χωρίς Επίστρωμα

Αριθμός Δοκιμίου	Χρόνος (days)	Αρχικό Βάρος (gr)	Τελικό Βάρος (gr)	Απώλεια Βάρους (gr)	Απώλεια βάρους ανά επιφάνεια (gr/cm^2)
1	15	77.641	77.2103	0.4307	0.002154
2	15	76.4148	76.0081	0.4067	0.002034
3	15	78.4797	78.0717	0.408	0.00204
4	30	76.333	75.6954	0.6376	0.003188
5	30	76.1017	75.5216	0.5801	0.0029
6	30	77.5539	76.982	0.5719	0.00286
7	45	76.8116	75.6708	1.1408	0.005704
8	45	75.524	74.3529	1.1711	0.005855
9	45	74.4604	73.3041	1.1563	0.005782
10	60	73.4521	71.5543	1.8978	0.009489

11	60	75.5054	73.7248	1.7806	0.008903
12	60	72.7733	71.2291	1.5442	0.007721

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 $y=ax^b$.



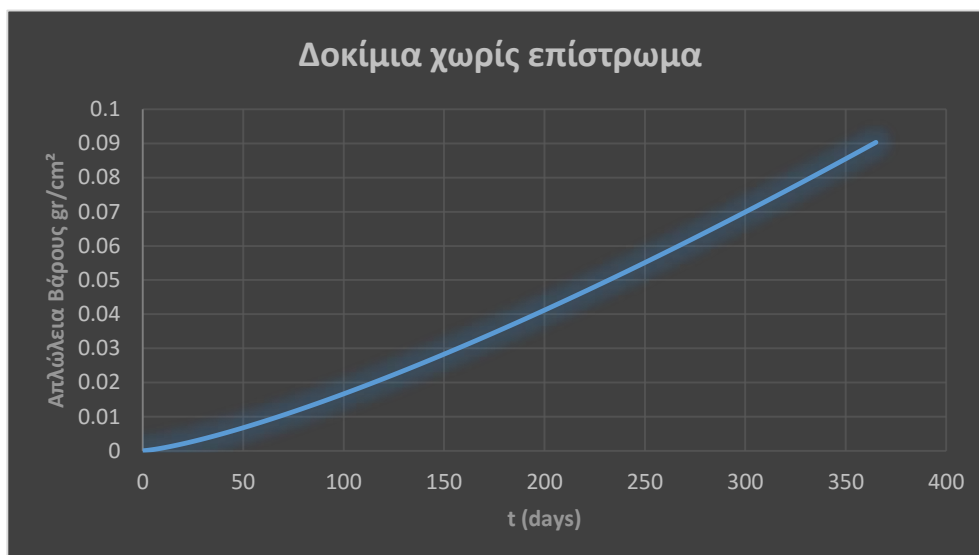
Σχήμα 8.1: Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης

Από το σχήμα 8.5 προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Μορφή καμπύλης $y=ax^b$ όπου $a= 0.000040820931$ και $b= 1.3054819$

Συντελεστής συσχέτισης: $r^2= 0.97239326$

Η εξίσωση αυτή περιγράφει την απώλεια βάρους των δοκιμίων σε σχέση με το χρόνο για έκθεση σε εμβάπτιση 60 ημερών. Με βάση αυτήν σχεδιάζεται το γράφημα απώλεια βάρους ανά έτος.



Σχήμα 8.2: Καμπύλη διάβρωσης δοκιμίων

Η απώλεια βάρους ανά χρόνο είναι 0.090346 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=1.000 διότι έχω κράματα χάλυβα,










C= 49.8, για υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης ανά έτος








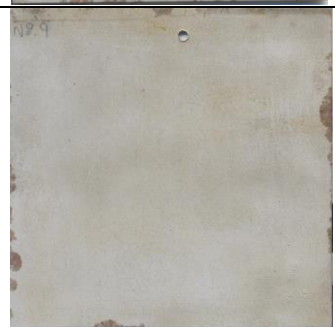


Ο ρυθμός διάβρωσης ανά έτος είναι 0.11428 mm/year.





Πίνακας 8.2: Ρυθμός διάβρωσης απώλεια βάρους δοκιμίων χωρίς Επίστρωμα

Χρόνος	1 χρόνος (8760 ώρες)
Απώλεια Βάρους	0.090346 gr/cm ²
Ρυθμός Διάβρωσης	0.11428 mm/year

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται τα γυμνά χαλύβδινα δοκίμια που εκτέθηκαν στο διαβρωτικό περιβάλλον της εμβάπτισης στις αντίστοιχες μέρες.

Δοκίμιο	Μέρες (d)	Μπροστινή Όψη	Πίσω Όψη
No1	15		
No2			
No3			
No4			
No5		30	

No6			
No7			
No8	45		
No9			
No10			

No11	60		
No12			

8.2.2 Πείραμα Εμβάπτισης – Δοκίμια με Επίστρωμα Ψευδαργύρου (πλήρης επίστρωση)

❖ *Απώλεια βάρους*

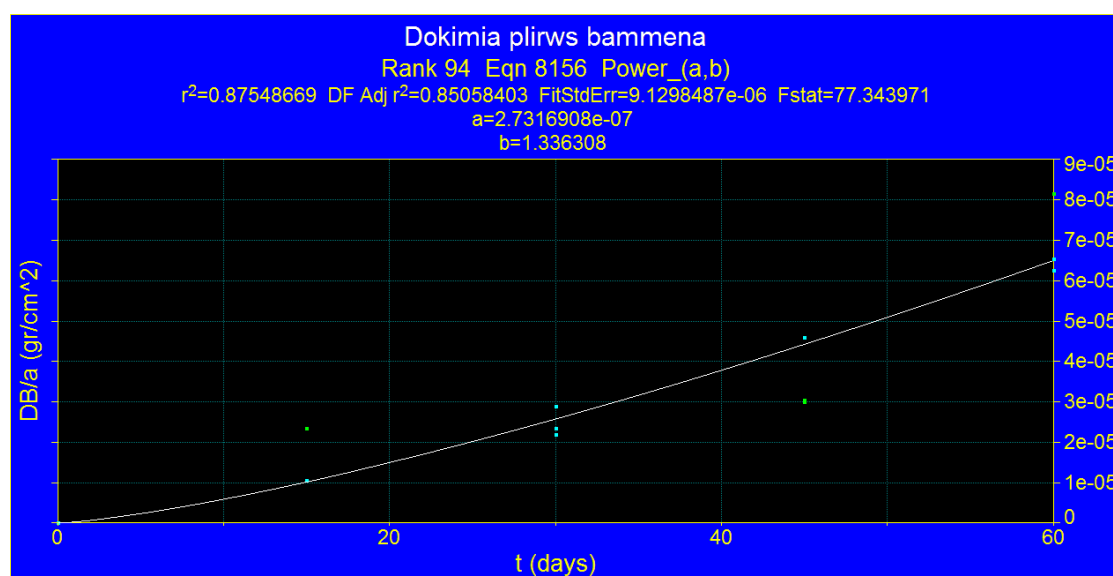
Η δεύτερη πειραματική διαδικασία ήταν η τεχνητή διάβρωση των δοκιμίων με την μέθοδο της εμβάπτισης. Κάθε δεκαπέντε μέρες γινόταν η αφαίρεση τριών δοκιμίων. Από τα τρία δοκίμια αυτά έγινε ο προσδιορισμός του ρυθμού διάβρωσης τους με την μέθοδο της απώλειας βάρους. Τα δοκίμια αυτά ζυγίστηκαν πριν το πείραμα και μετά την αφαίρεσή 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 8.3: Πείραμα *Εμβάπτισης* - Απώλεια Βάρους πλήρως βαμμένων Δοκιμίων με Επιστροφή Ψευδαργύρου

Αριθμός Δοκιμίου	Χρόνος (ώρες)	Αρχικό Βάρος (gr)	Τελικό Βάρος (gr)	Απώλεια Βάρους (gr)	Απώλεια βάρους ανά επιφάνεια (gr/cm ²)
1	15	80.0068	80.0021	0.0047	0.0000235
2	15	79.3725	79.3704	0.0021	0.0000105
3	15	79.2402	79.2355	0.0047	0.0000235
4	30	77.0045	77.0001	0.0044	0.0000220
5	30	79.0953	79.0906	0.0047	0.0000235
6	30	79.6807	79.6749	0.0058	0.0000290
7	45	77.5756	77.5696	0.0060	0.0000300
8	45	79.8173	79.8112	0.0061	0.0000305
9	45	75.6881	75.6789	0.0092	0.0000460
10	60	78.9932	78.9807	0.0125	0.0000625
11	60	76.3512	76.3381	0.0131	0.0000655
12	60	79.5095	79.4932	0.0163	0.0000815

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.



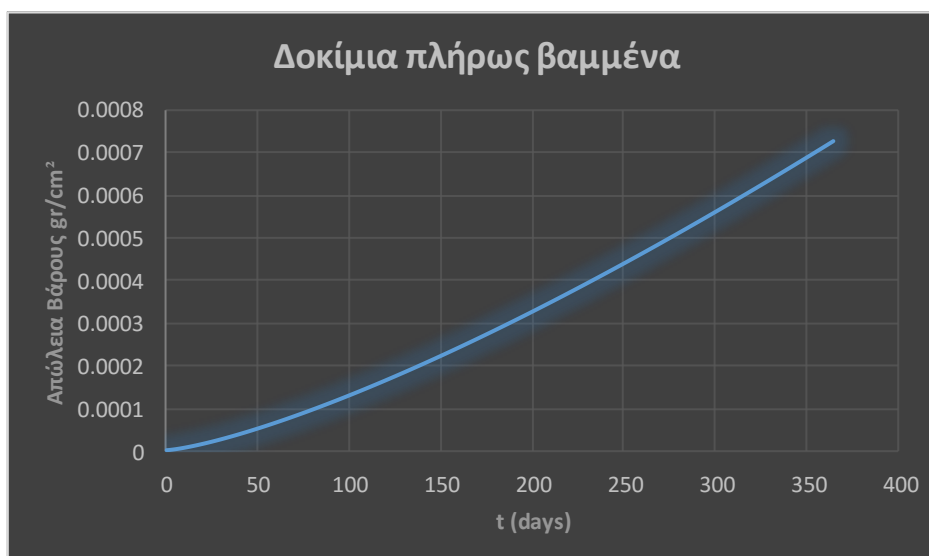
Σχήμα 8.3: Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης επιστρώματος

Από το σχήμα 8.3 προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Μορφή καμπύλης $y=ax^b$ όπου $a=2.7316908E-07$ και $b=1.336308$

Συντελεστής συσχέτισης: $r^2= 0.87548669$

Η εξίσωση αυτή περιγράφει την απώλεια βάρους των δοκιμίων σε σχέση με το χρόνο για έκθεση σε εμβάπτιση 60 ημερών. Με βάση αυτήν σχεδιάζεται το γράφημα απώλεια βάρους ανά έτος.



Σχήμα 8.4: Καμπύλη διάβρωσης επιστρώματος

Η απώλεια βάρους ανά χρόνο είναι 0.000725 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 $K=1.000$ διότι έχω κράμα χάλυβα,

$C= 49.8$, για υπολογισμό ρυθμού διάβρωσης ανά έτος

Ο ρυθμός διάβρωσης ανά έτος είναι 0.000917 mm/year μικρότερος από 0.15 mm ανά έτος και άρα το μέταλλο έχει ικανοποιητική αντίσταση στη διάβρωση^[42].

Πίνακας 8.4: Ρυθμός διάβρωσης απώλεια βάρους πλήρως βαμμένων δοκιμίων με Επίστρωμα Ψευδαργύρου

Χρόνος	1 χρόνος (8760 ώρες)
Απώλεια Βάρους	0.000725 gr/cm^2
Ρυθμός Διάβρωσης	0.000917 mm/year

8.2.3 Πείραμα Εμβάπτισης – Δοκίμια μερικώς (κατά 80%) βαμμένα με επίστρωμα Ψευδαργύρου

❖ Απώλεια βάρους

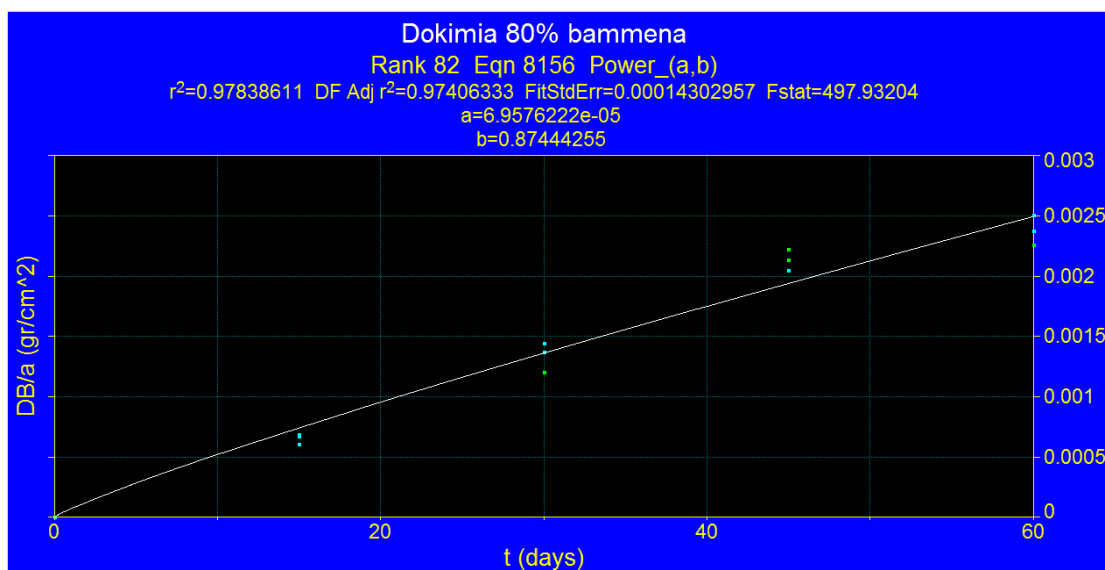
Η πειραματική διαδικασία ήταν η τεχνητή διάβρωση με την μέθοδο της εμβάπτισης. Κάθε 15 μέρες γινόταν η αφαίρεση τριών δοκιμίων. Από τα τρία δοκίμια αυτά, έγινε ο προσδιορισμός του ρυθμού διάβρωσης τους με την μέθοδο της απώλειας βάρους. Τα δοκίμια αυτά ζυγίστηκαν πριν το πείραμα και μετά την αφαίρεση τους από το δοχείο με το διαβρωτικό διάλυμα.

Λόγω της διάταξης τους στον θάλαμο διαβρώθηκαν και οι δύο επιφάνειες του δοκιμίου και επομένως η συνολική επιφάνεια διάβρωσης βρέθηκε ίση με $A=200\text{cm}^2$. Τα τελικά αποτελέσματα καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 8.5: Πείραμα *Εμβάπτισης* –
Απώλεια Βάρους Μερικώς Βαμμένων Δοκιμίων με Επίστρωμα Ψευδαργύρου

Αριθμός Δοκιμίου	Χρόνος (days)	Αρχικό Βάρος (gr)	Τελικό Βάρος (gr)	Απώλεια Βάρους (gr)	Απώλεια βάρους ανά επιφάνεια (gr/cm^2)
1	15	75.7618	75.6400	0.1218	0.000609
2	15	78.8628	78.7279	0.1349	0.0006745
3	15	79.8994	79.7624	0.1370	0.000685
4	30	77.8725	77.5984	0.2741	0.0013705
5	30	73.4639	73.2229	0.2410	0.001205
6	30	76.8631	76.5745	0.2886	0.001443
7	45	78.7336	78.3060	0.4276	0.002138
8	45	79.0477	78.6023	0.4454	0.002227
9	45	77.8699	77.4596	0.4103	0.0020515
10	60	74.1554	73.6805	0.4749	0.0023745
11	60	73.7266	73.2253	0.5013	0.0025065
12	60	74.7225	74.2701	0.4524	0.002262

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.



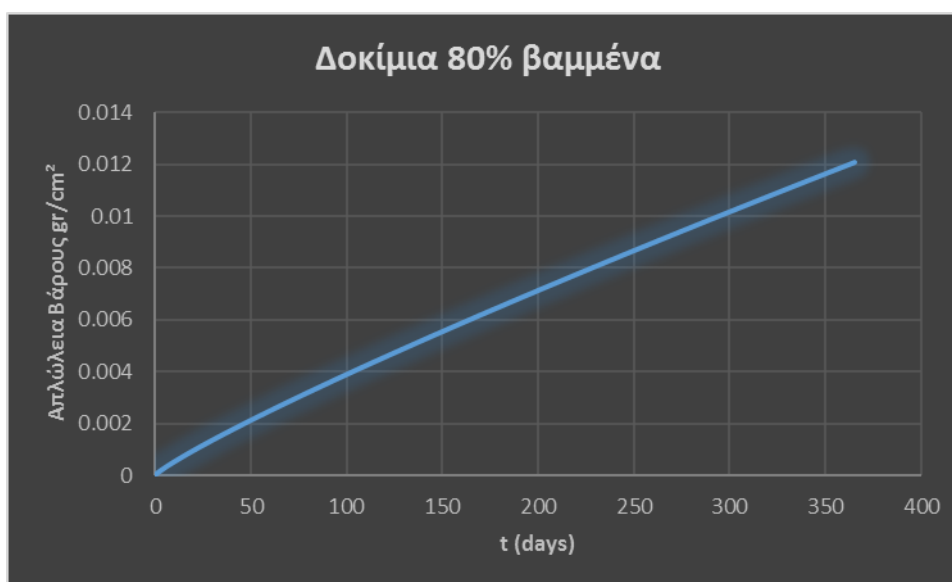
Σχήμα 8.5: Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης επιστρώματος

Από το σχήμα 8.5 προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Μορφή καμπύλης $y=ax^b$ όπου $a=6.9576222E-05$ και $b=0.87444255$

Συντελεστής συσχέτισης: $r^2= 0.97838611$

Η εξίσωση αυτή περιγράφει την απώλεια βάρους των δοκιμίων σε σχέση με το χρόνο για έκθεση σε εμβάπτιση 60 ημερών. Με βάση αυτήν σχεδιάζεται το γράφημα απώλεια βάρους ανά έτος.



Σχήμα 8.6: Καμπύλη διάβρωσης επιστρώματος

Η απώλεια βάρους ανά χρόνο είναι $0.012107062\text{gr/cm}^2$. 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 $K=1.000$ διότι έχω κράμα χάλυβα,





$C=49.8$ για υπολογισμό ρυθμού διάβρωσης ανά έτος











Ο ρυθμός διάβρωσης ανά έτος είναι 0.015314 mm/year μικρότερος από 0.15 mm ανά έτος και άρα το μέταλλο έχει ικανοποιητική αντίσταση στη διάβρωση^[42].











Πίνακας 8.6: Ρυθμός διάβρωσης απώλεια βάρους μερικός βαμμένων δοκιμίων με Επίστρωμα Ψευδαργύρου

Χρόνος	1 χρόνος (8760 ώρες)
Απώλεια Βάρους	0.012107062 gr/cm ²
Ρυθμός Διάβρωσης	0.015314 mm/year.

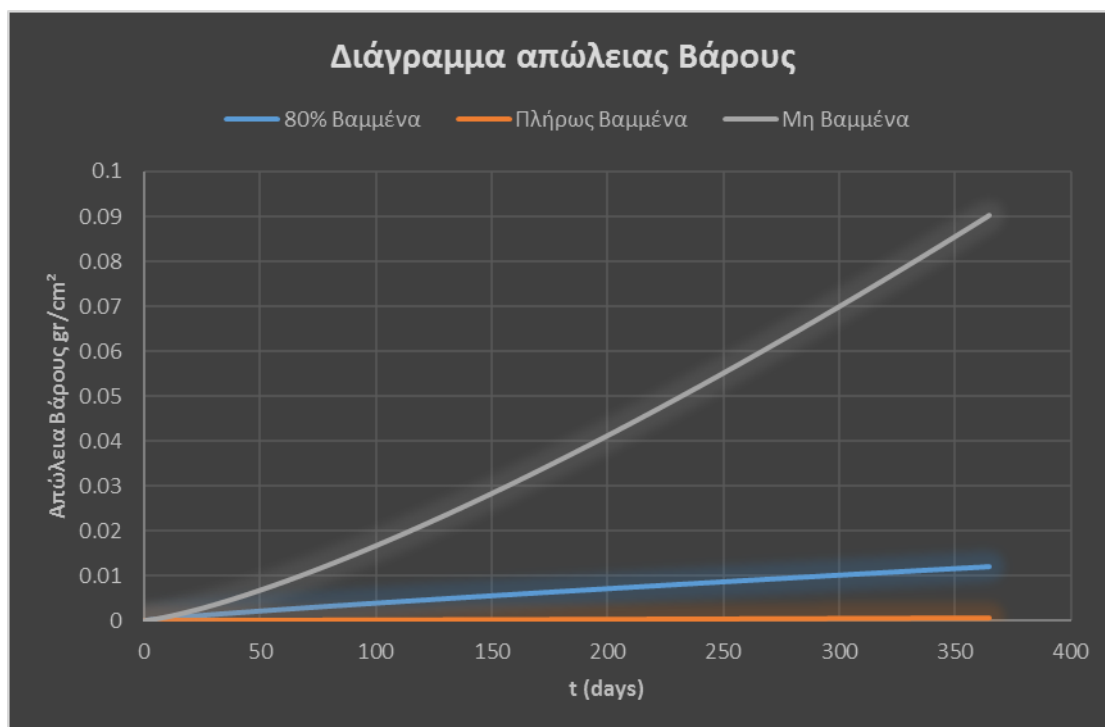
Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται τα δοκίμια με επίστρωμα ψευδαργύρου που εκτέθηκαν στο διαβρωτικό περιβάλλον της εμβάπτισης τα αντίστοιχα χρονικά διαστήματα.

Δοκίμια	Μέρες (d)	Μπροστινή Όψη	Πίσω Όψη
No1	15		
No2			

No3			
No4			
No5	30		
No6			
No7			

No8	45		
No9			
No10	60		
No11			
No12			

8.3 Γενικευμένη Σύγκριση Καμπύλων Απώλειας Βάρους



Σχήμα 8.7: Γενικευμένη σύγκριση καμπυλών διάβρωσης μεταξύ των γυμνών δοκιμίων με τα δοκίμια με επίστρωση ψευδαργύρου που έχουν υποστεί εμβάπτιση (απώλεια βάρους).

Στο σχήμα 8.7 συγκρίνεται η απώλεια βάρους για όλα τα δοκίμια που ελέγχθηκαν. Όπως φαίνεται, την μεγαλύτερη απώλεια βάρους την εμφανίζουν τα γυμνά δοκίμια. Στη συνέχεια την μεγαλύτερη απώλεια βάρους την έχουν τα δοκίμια με μερική επίστρωση. Τέλος, από την καμπύλη απώλειας βάρους για τα δοκίμια με πλήρη επίστρωση φαίνεται πως η απώλεια βάρους είναι πολύ μικρή και συμπεραίνουμε ότι η επίστρωση παρέχει ικανοποιητική προστασία.

8.4 Σύγκριση ρυθμών Διάβρωσης

Συγκεντρώνοντας τα αποτελέσματα, παρουσιάζονται οι ρυθμοί διάβρωσης για το κάθε πείραμα ξεχωριστά.

Πίνακας 8.7: Ετήσιοι ρυθμοί διάβρωσης από απώλεια βάρους δοκιμίων σε mm/έτος

Είδος Πειράματος και Είδος Επίστρωματος	Ρυθμός Διάβρωσης Corrosion Rate (mm/year)
ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΧΩΡΙΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑ	0.11428
ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΜΕ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (ΜΕΡΙΚΗ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ)	0.015314
ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΜΕ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (ΠΛΗΡΗΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ)	0.000917

Από τον πίνακα 8.7 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 το επίστρωμα ψευδαργύρου. Συμπεραίνεται ότι ο ψευδάργυρος παρέχει ικανοποιητική προστασία.

Όπως φαίνεται από τον πίνακα ο ρυθμός διάβρωσης των δοκιμίων χωρίς επίστρωμα μειώνεται δραστικά με την προστασία των δοκιμίων με προστατευτικά χρώματα. Παρατηρείται, επίσης, όπως αναμενόταν, η συμπεριφορά των πλήρως επιστρωμένων δοκιμίων να είναι καλύτερη από τα μερικώς επιστρωμένα δοκίμια στο διαβρωτικό περιβάλλον.

8.5 Προσδιορισμός ποσότητας Zn στα πλήρως βαμμένα δοκίμια μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)

Για τον προσδιορισμό της ποσότητας ψευδαργύρου (Zn) στο προστατευτικό επίστρωμα στα δοκίμια με πλήρη επίστρωση, χρησιμοποιήθηκε το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια ανάλογα με τη χρονική διάρκεια της εμβάπτισης, δηλαδή 15, 30, 45 και 60 ημέρες αντίστοιχα. Στη συνέχεια, βγήκαν τα αποτελέσματα και

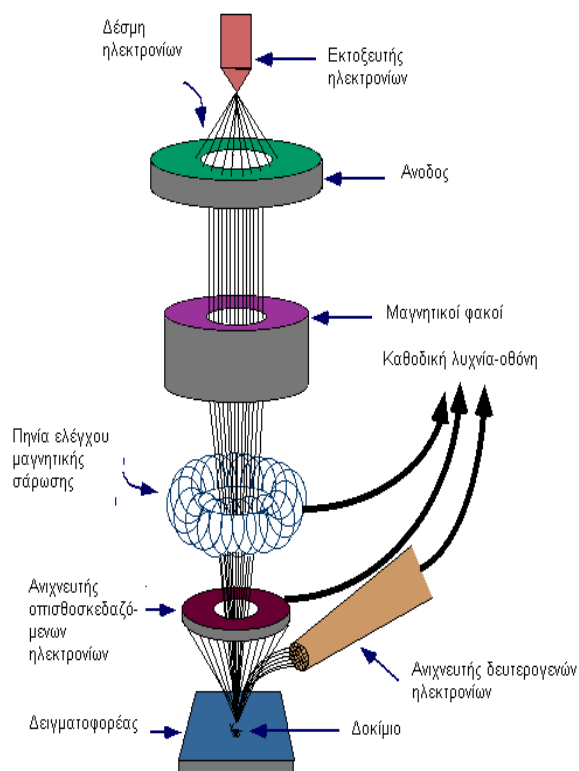
έγινε η απαραίτητη ανάλυση.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (πχ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- 1) Σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- 2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία



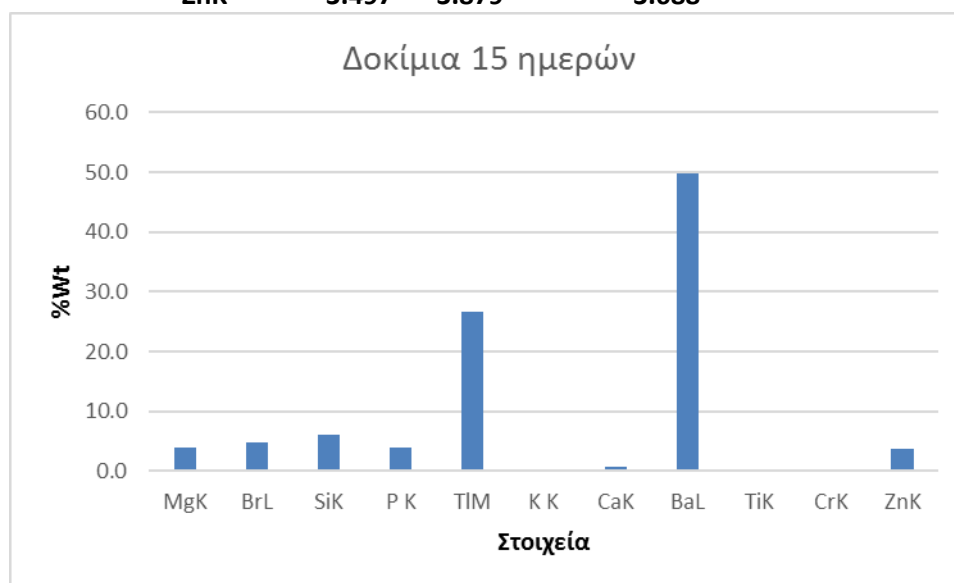
σάρωσης, επιτυγχάνεται μιά λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος

3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Παρακάτω, παρατίθενται τα αποτελέσματα μετά την ανάλυση που έγινε για κάθε σειρά δοκιμίων, με όλα τα στοιχεία τα οποία περιείχε το επίστρωμα. Ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε στην ποσότητα του ψευδάργυρου, καθώς αυτό αποτελεί το κυρίως αντιδιαβρωτικό του επιστρώματος που χρησιμοποιήθηκε. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τη μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν 2 κομμάτια δοκιμίων για κάθε χρονική διάρκεια εμφάνισης και βγήκε ο μέσος όρος των αντίστοιχων αποτελεσμάτων.

Πίνακας 8.8: Αποτελέσματα στοιχείων επιστρώματος από SEM για δοκίμια πλήρους επίστρωσης και παραμονή 15 ημερών στον θάλαμο εμφάνισης.

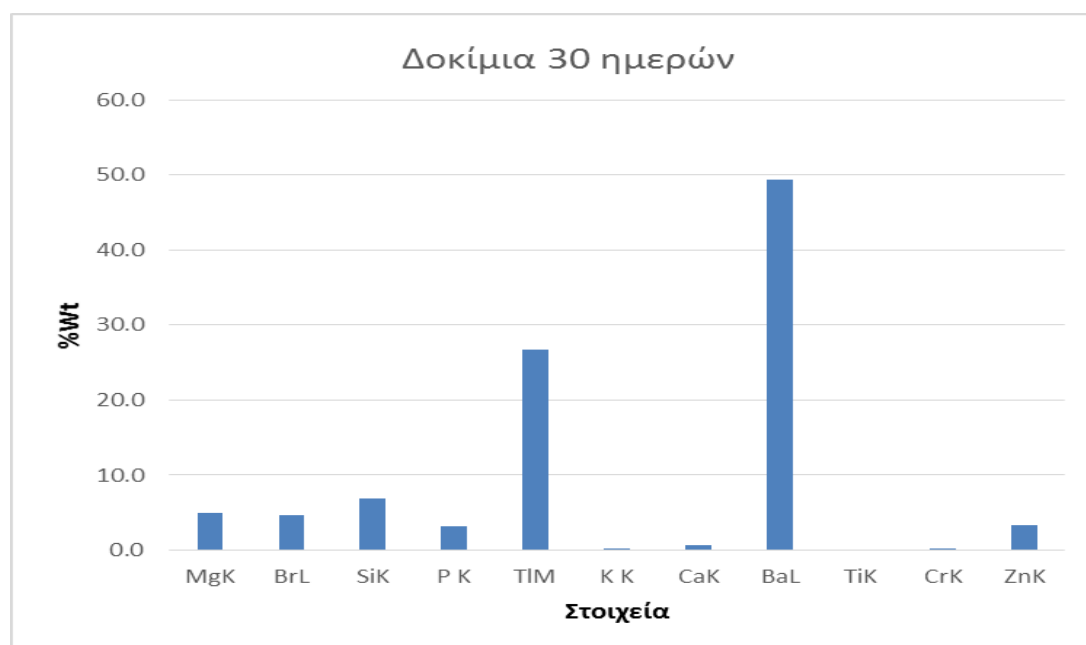
Δοκίμια 15 ημερών			
Στοιχείο	%Wt1	%Wt2	%Wt-average
MgK	4.102	3.920	4.011
BrL	4.901	4.699	4.800
SiK	5.937	6.259	6.098
P K	3.972	3.817	3.895
TiM	26.921	26.493	26.707
K K	0.302	0.164	0.233
CaK	0.648	0.636	0.642
BaL	49.482	49.908	49.695
TiK	0.000	0.000	0.000
CrK	0.237	0.226	0.232
ZnK	3.497	3.879	3.688



Σχήμα 8.9: Διάγραμμα ποσότητας στοιχείων στο επίστρωμα για δοκίμια παραμονής 15 ημερών στον θάλαμο εμφάνισης.

Πίνακας 8.9: Αποτελέσματα στοιχείων επιστρώματος από SEM για δοκίμια πλήρους επίστρωσης και παραμονή 30 ημερών στον θάλαμο εμβάπτισης.

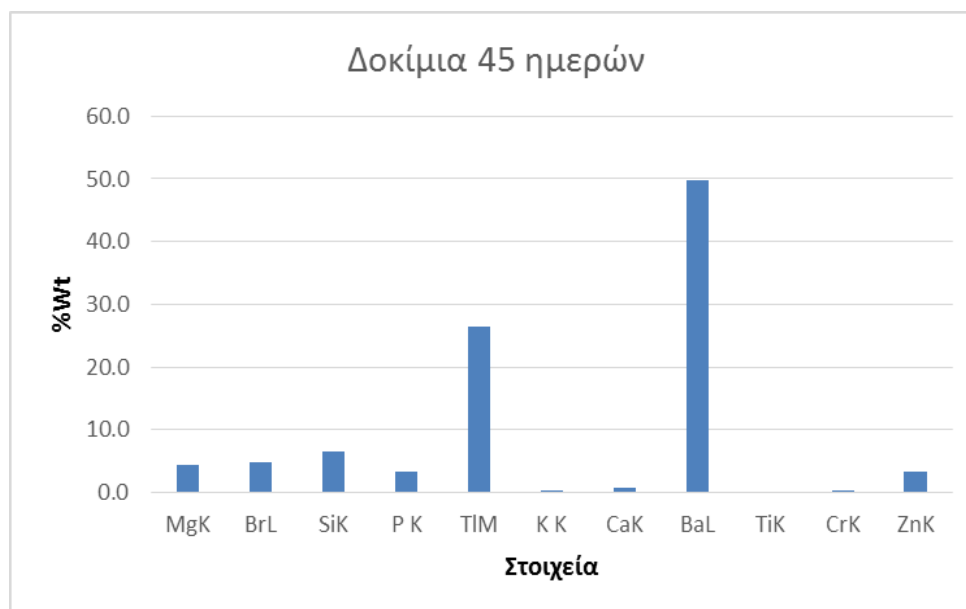
Δοκίμια 30 ημερών			
Στοιχείο	%Wt1	%Wt2	%Wt-average
MgK	4.967	4.868	4.918
BrL	4.605	4.627	4.616
SiK	6.897	6.820	6.858
P K	3.177	3.118	3.148
TiM	26.704	26.614	26.659
K K	0.201	0.262	0.231
CaK	0.643	0.704	0.674
BaL	49.447	49.447	49.447
TiK	0.000	0.000	0.000
CrK	0.181	0.161	0.171
ZnK	3.177	3.380	3.278



Σχήμα 8.10: Διάγραμμα ποσότητας στοιχείων στο επίστρωμα για δοκίμια παραμονής 30 ημερών στον θάλαμο εμβάπτισης.

Πίνακας 8.10: Αποτελέσματα στοιχείων επιστρώματος από SEM για δοκίμια πλήρους επίστρωσης και παραμονή 45 ημερών στον θάλαμο εμβάπτισης.

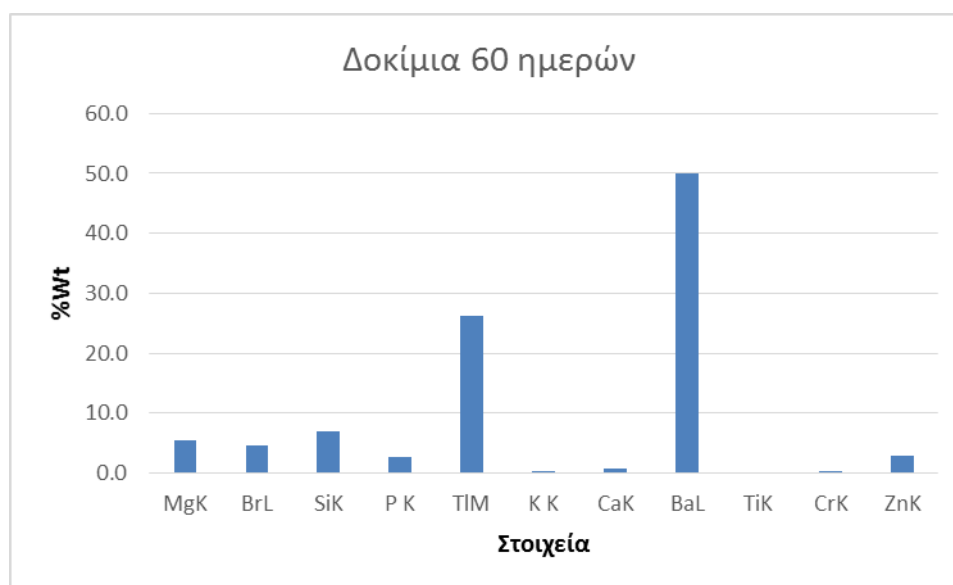
Δοκίμια 45 ημερών			
Στοιχείο	%Wt1	%Wt2	%Wt-average
MgK	4.723	4.049	4.386
BrL	4.938	4.787	4.862
SiK	6.891	6.243	6.567
P K	3.199	3.251	3.225
TiM	26.685	26.406	26.546
K K	0.343	0.299	0.321
CaK	0.730	0.778	0.754
BaL	49.270	50.379	49.825
TiK	0.000	0.000	0.000
CrK	0.279	0.299	0.289
ZnK	2.941	3.510	3.226



Σχήμα 8.11: Διάγραμμα ποσότητας στοιχείων στο επίστρωμα για δοκίμια παραμονής 45 ημερών στον θάλαμο εμβάπτισης.

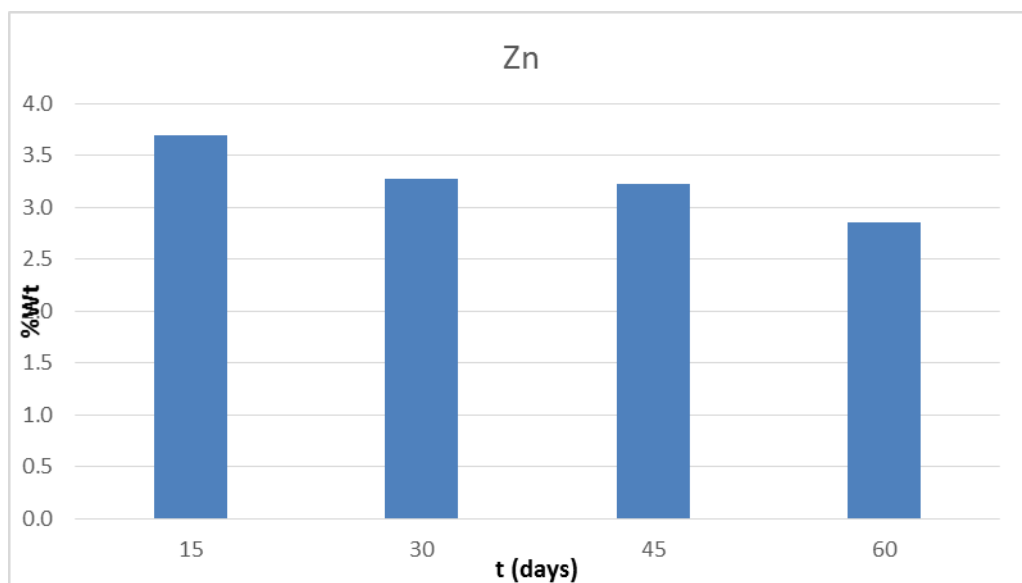
Πίνακας 8.11: Αποτελέσματα στοιχείων επιστρώματος από SEM για δοκίμια πλήρους επίστρωσης και παραμονή 60 ημερών στον θάλαμο εμβάπτισης.

Δοκίμια 60 ημερών			
Στοιχείο	%Wt1	%Wt2	%Wt-average
MgK	5.530	5.283	5.407
BrL	4.637	4.700	4.669
SiK	7.141	6.760	6.950
P K	2.569	2.621	2.595
TiM	26.432	26.186	26.309
K K	0.261	0.250	0.255
CaK	0.740	0.728	0.734
BaL	49.641	50.333	49.987
TiK	0.000	0.000	0.000
CrK	0.305	0.166	0.236
ZnK	2.743	2.974	2.859



Σχήμα 8.12: Διάγραμμα ποσότητας στοιχείων στο επίστρωμα για δοκίμια παραμονής 60 ημερών στον θάλαμο εμβάπτισης.

Τέλος, δίνεται σε διαγραμματική απεικόνιση η ποσότητα του ψευδαργύρου στα δοκίμια που μελετήθηκαν.



Σχήμα 8.13: Διάγραμμα ποσότητας ψευδαργύρου στο επίστρωμα για δοκίμια παραμονής 15, 30, 45 και 60 ημερών στον θάλαμο εμβάπτισης.

Παρατηρείται ότι υπάρχει μείωση της ποσότητας του ψευδαργύρου όσο μεγαλώνει η περίοδος εμβάπτισης.

Γενικά Συμπεράσματα

- Σε αυτή την εργασία ασχοληθήκαμε αποκλειστικά με τη διάβρωση του χάλυβα σε διαβρωτικό περιβάλλον με διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου. Σκοπός ήταν να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα του επικαλυπτικού, δηλαδή η φθορά ή η υποβάθμισή του, καθώς και η συμπεριφορά του χάλυβα χωρίς επικαλυπτικό στο συγκεκριμένο διαβρωτικό περιβάλλον. Πριν την εφαρμογή του χρώματος, οι χαλύβδινες επιφάνειες προετοιμάστηκαν κατάλληλα με τη μέθοδο της ψηγματοβολής τόσο για τον καθαρισμό τους όσο και για την επίτευξη της κατάλληλης τραχύτητας. Το αντιδιαβρωτικό χρώμα που επιλέχθηκε είχε ως βάση τον ψευδάργυρο. Η αντιδιαβρωτική ικανότητα του χρώματος δοκιμάστηκε με την εισαγωγή των δοκιμίων στον θάλαμο εμβάπτισης. Η μέθοδος για την πρόβλεψη του ρυθμού διάβρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή της διαφοράς βαρών.
- Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων προκύπτει ότι το χλωριούχο ασβέστιο έχει σχετικά ήπια διαβρωτική δράση. Συμπεραίνεται, επίσης, όπως αναμενόταν, ότι ο ρυθμός διάβρωσης στα γυμνά δοκίμια είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τα μερικώς βαμμένα και τα πλήρως βαμμένα. Επίσης, ο ρυθμός διάβρωσης στα μερικώς βαμμένα δοκίμια είναι μεγαλύτερος στα πλήρως βαμμένα δοκίμια χάλυβα. Τα παραπάνω συμπεράσματα επιβεβαιώνονται από τις γραφικές παραστάσεις που προήρθαν από τις γενικευμένες καμπύλες απώλειας βάρους για τα δοκίμια των πειραμάτων εμβάπτισης που έγιναν για να πάρουμε ακριβείς μετρήσεις του ρυθμού διάβρωσης του μετάλλου.
- Ο ψευδάργυρος σχηματίζει προϊόντα διάβρωσης όπως το οξείδιο του ψευδαργύρου, τα οποία δημιουργούν ένα προστατευτικό επίστρωμα και περιορίζουν την ταχύτητα διάβρωσής του. Για την ιδιότητα του αυτή ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται για τις επικαλύψεις των μετάλλων με αποτέλεσμα να θυσιάζεται ο ίδιος και να προστατεύεται το μέταλλο, όπως παρατηρείται και από την ανάλυση του επιστρώματος που έγινε μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Καταλήγουμε σε συμπεράσματα:
 - Το επίστρωμα ψευδαργύρου λειτουργεί ως θυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο και θυσιάζεται αυτό αντί για το μέταλλο. Άρα έχουμε ηλεκτροχημική προστασία με θυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο το επίστρωμα του ψευδαργύρου.
 - Στην απώλεια βάρους ο ρυθμός διάβρωσης που υπολογίστηκε για δοκίμια χωρίς επίστρωμα είναι πολύ μεγαλύτερος από τους αντίστοιχους ρυθμούς που

υπολογίστηκαν για δοκίμια προστατευμένα με ψευδάργυρο, και συγκεκριμένα 125 φορές μεγαλύτερος από τα δοκίμια με πλήρη επίστρωση και 7.5 φορές μεγαλύτερος από αυτά με μερική επίστρωση.

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 Π_{1α,1β}. 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. Laqure: "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
42. Corrosion and Corrosion Control, 2nd Ed., Laboratory Book Athens 1994
43. Craig, Bruce D.; Anderson, David B.: Handbook of Corrosion Data, 1995
44. Arora Ramesh Chandra: Refrigeration and Air Conditioning, 2010

