

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ**  
**ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ**



***ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΓΑΛΒΑΝΙΣΜΕΝΟΥ ΧΑΛΥΒΑ ΚΑΙ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ***  
***ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΟ***  
***ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ (ΔΕΞΑΜΕΝΕΣ)***

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΜΠΟΤΣΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ**

**08102052**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ**

**ΙΟΥΛΙΟΣ 2015**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως σκοπό την μελέτη της συμπεριφοράς δοκιμίων χάλυβα και αλουμινίου, προστατευμένων με αντιδιαβρωτικό επίστρωμα και μη, σε τεχνητές συνθήκες θαλάσσιου περιβάλλοντος. Αναλύεται το φαινόμενο της διάβρωσης, οι τρόποι εμφάνισής της, οι μηχανισμοί της, οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την προστασία των μετάλλων από αυτή, επικεντρώνοντας περισσότερο το ενδιαφέρον μας στη διάβρωση σε θαλάσσιο περιβάλλον. Αναλύεται ειδικότερα η προσπάθεια προστασίας του χάλυβα και του αλουμινίου, των δύο πιο διαδεδομένων υλικών στην κατασκευή πλοίων, σε θαλάσσιο περιβάλλον με την χρήση αντιδιαβρωτικού χρώματος.

Για την μελέτη της προστασίας των 2 μετάλλων πραγματοποιήθηκαν πειράματα στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών.

Συγκεκριμένα προετοιμάστηκαν κατάλληλα οι επιφάνειες δοκιμίων χάλυβα και αλουμινίου έτσι ώστε αφενός να είναι καθαρές από τυχόν ακαθαρσίες που θα μπορούσαν να αλλοιώσουν τα αποτελέσματα των πειραμάτων μας σε ότι αφορά τα γυμνά δοκίμια και αφετέρου να επιτύχουμε όσο το δυνατό καλύτερη πρόσφυση και εφαρμογή του επικαλυπτικού επιστρώματος που χρησιμοποιήθηκε για την βαφή των δοκιμίων. Στη συνέχεια τα δοκίμια υπόκεινται σε συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης και πιο συγκεκριμένα σε διατάξεις αλατονέφωσης και εμβάπτισης που περιείχαν διάλυμα NaCl σε διαφορετικές περιεκτικότητες η κάθε μία. Στη συνέχεια έγινε μέτρηση της απώλειας βάρους που παρουσίασαν τα δοκίμια για να γίνει μία προσέγγιση του ρυθμού διάβρωσης. Πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις όσον αφορά τις ηλεκτροχημικές παραμέτρους των 2 μετάλλων κάνοντας χρήση της μεθόδου Tafel με σκοπό μία δεύτερη προσέγγιση του ρυθμού διάβρωσης ώστε να παρουσιαστεί μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα και να βγουν πιο ασφαλή συμπεράσματα μέσω της σύγκρισης των τιμών των τριών πειραμάτων.

Όλα τα πειράματα της συγκεκριμένης εργασίας πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης ηλεκτροχημείας του τμήματος Χημικών μηχανικών υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Ε.Μ.Π. κ. Παναγιώτας Βασιλείου την οποία ευχαριστώ θερμά για την ανάθεση της συγκεκριμένης εργασίας, την υποστήριξη, την υπομονή και την πολύτιμη βοήθειά της καθ' όλη την διάρκεια της εκτέλεσης των πειραμάτων αλλά και κατά τη διάρκεια της συγγραφής αυτής.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλο το ανθρώπινο δυναμικό του εργαστηρίου για τις πολύτιμες συμβουλές τους και για την ευγενική τους προσφορά για οποιαδήποτε βοήθεια χρειάστηκα καθώς και όσους με στήριξαν στην προσπάθεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

## **ABSTRACT**

The purpose of this study is to examine the attitude of steel and aluminium specimens, protected by organic coating or not, in an artificially induced sea environment. The phenomenon of corrosion is analyzed, the forms by which it occurs, its mechanisms, the anti-corrosion methods being used today, especially in the sea environment. It is thoroughly presented the use of organic coat as a method of anti-corrosion protection for the two most used materials in ship building industry, steel and aluminium.

In order to achieve this goal, several experiments were carried out in the physical chemistry and electrochemistry lab of the NTUA's chemical engineering department.

The surfaces of the specimens were cleaned, on one hand in order to get the best results we could at non coated specimens and on the other hand in order to get the surface ready for the coating to fit. After that the specimens were tested in artificial conditions of accelerated aging, salt spraying and immersion in NaCl specifically. Then we measured the weight loss it occurred in each one of the specimens in order to approximate their corrosion rate. Extra electrochemical tests were made by using the Tafel equations to get a second estimation of the corrosion percentage in order to compare these two methods (weight loss-Tafel).

All the experiments took place in the physical chemistry and electrochemistry lab of the NTUA's chemical engineering department under the supervision of NTUA's Professor Panagiota Vasiliou whom i really thank for the assingment of this study, her support, patience and help she provided all these months.

I would also like to thank all the human resources of this lab for their valuable advice and help they provided me with.

## Table of Contents

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 <sup>ο</sup> .....	- 2 -
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ-ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΠ' ΑΥΤΗΣ...	- 3 -
1.2 ΣΗΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ .....	- 4 -
1.3 ΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ .....	- 6 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 <sup>ο</sup> .....	- 8 -
2.1 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΑ ΑΙΤΙΑ ΠΟΥ ΤΗΝ ΠΡΟΚΑΛΟΥΝ .....	- 9 -
2.1.1 Ηλεκτροχημική διάβρωση.....	- 9 -
2.1.2 Μηχανική διάβρωση.....	- 10 -
2.1.3 Χημική διάβρωση.....	- 10 -
2.1.4 Βιολογική διάβρωση .....	- 11 -
2.2 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΟΡΦΗ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ-	12
2.2.1 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (General Corrosion).....	- 12 -
2.2.2 Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting Corrosion).....	- 13 -
2.2.3 Διάβρωση χαραγής .....	- 14 -
2.2.4 Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση .....	- 15 -
2.2.5 Περικρυσταλλική διάβρωση.....	- 17 -
2.2.6 Εκλεκτική προσβολή .....	- 17 -
2.2.7 Τύποι διάβρωσης που επηρεάζονται από μηχανικούς παράγοντες-	18
2.2.8 Θερμογαλβανική διάβρωση .....	- 19 -
2.2.9 Βιολογική ή μικροβιολογική διάβρωση .....	- 19 -

2.2.10	Ατμοσφαιρική διάβρωση.....	- 19 -
2.2.11	Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής.....	- 20 -
2.3	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	- 20 -
2.4	ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ.....	- 23 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 <sup>ο</sup>	.....	- 25 -
3.1	Ηλεκτροχημεία της Διάβρωσης.....	- 27 -
3.2	Το ηλεκτροχημικό κελί.....	- 31 -
3.3	Θερμοδυναμική της Διάβρωσης.....	32
3.4	Κινητική της Διάβρωσης.....	34
3.4.1	Γενικά.....	34
3.4.2	Οι μηχανισμοί της διάβρωσης.....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 <sup>ο</sup>	.....	42
4.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	43
4.2	Μέθοδοι Προστασίας.....	43
4.2.1	ΑΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ 44	
	ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	44
4.2.2	ΕΜΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ 46	
	ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	46
4.2.3	Σύνθετες μέθοδοι.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 <sup>ο</sup>	.....	52
5.1	ΓΕΝΙΚΑ.....	53
5.1.1	Συνδετικό Υλικό ή Φορέας (binder).....	53
5.1.2	Στερεά σε Διασπορά - Πιγμέντα (pigment).....	54
5.1.3	Διαλύτης ή Αραιωτικό (solvent).....	55
5.1.4	Πρόσθετα (additives).....	56

5.2	Ιδιότητες αντιδιαβρωτικών χρωμάτων .....	56
5.3	Προετοιμασία Επιφάνειας.....	59
5.3.1	Προκαταρκτικός Έλεγχος & Επιθεώρηση της Επιφάνειας.....	59
5.3.2	Καθαρισμός της Επιφάνειας.....	60
5.3.3	Έλεγχος Καθαρισμού της Επιφάνειας.....	62
5.4	Μέθοδοι Εφαρμογής των Επικαλύψεων .....	62
5.5	Δράση Αντιδιαβρωτικών Χρωμάτων .....	63
5.5.1	Μόνωση.....	63
5.5.2	Παθητικοποίηση .....	64
5.5.3	Ελάττωση δυναμικού διάβρωσης.....	64
5.5.4	Ελάττωση έντασης ρεύματος .....	65
5.5.5	Συνδυασμένη δράση.....	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 <sup>ο</sup>	.....	66
6.1	Χάλυβας .....	67
6.2	Αλουμίνιο .....	68
6.2.1	Οι κατηγορίες των κραμάτων Αλουμινίου.....	70
6.3	ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ .....	72
6.3.1	Αντιδιαβρωτικά Χρώματα.....	72
6.3.2	Αντιρρυπαντικά Χρώματα.....	73
6.3.3	Επικαλυπτικά για τα υπόλοιπα σημεία του πλοίου .....	73
6.4	Αστοχία Επιστρωμάτων .....	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 <sup>ο</sup>	.....	76
7.1	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ.....	77
7.1.1	Χημική σύσταση δοκιμίων χάλυβα και αλουμινίου.....	78
7.1.2	Αλατονέφωση.....	79
7.1.3	Εμβάπτιση .....	84
7.1.4	Αντιδιαβρωτικό επίστρωμα.....	85

7.1.5	ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ .....	86
7.1.6	ΠΑΧΥΜΕΤΡΗΣΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ .....	88
7.1.7	ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΤΕΡΕΩΝ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΕΠΙ ΤΟΙΣ % ΚΑΤΑ ΒΑΡΟΣ 90	
7.2	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ .....	92
7.3	ΣΚΟΠΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ .....	94
7.3.1	ΤΑΦΕΛ.....	94
7.3.2	Μέθοδος Διαφοράς βάρους.....	102
7.4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ.....	104
7.4.1	Αλατονέφωση σε δοκίμια χωρίς επίστρωμα .....	104
7.4.2	Αλατονέφωση σε δοκίμια με επίστρωμα.....	109
7.4.3	Εμβάπτιση σε δοκίμια χωρίς προστασία .....	113
7.4.4	Εμβάπτιση σε δοκίμια με προστασία .....	117
7.5	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ- ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ.....	120
7.6	ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ .....	124
7.7	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΜΕ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ 127	
7.8	Υπολογισμός πυκνότητας Επιστρώματος .....	130
	ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	133
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	137

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό. Στο θεωρητικό μέρος παρουσιάζονται στοιχεία που αφορούν την διάβρωση των μετάλλων, κυρίως του χάλυβα και του αλουμινίου, και τους τρόπους αντιμετώπισής της αναλύοντας τη περίπτωση προστασίας με την χρήση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων.

Στο πειραματικό μέρος αναλύεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, τα αποτελέσματα που προέκυψαν καθώς και τα συμπεράσματα που βγήκαν με γνώμονα τα αποτελέσματα αυτά.

Μελετήθηκε η συμπεριφορά που είχαν χαλύβδινα δοκίμια αλλά και δοκίμια αλουμινίου τα οποία διαβρώθηκαν σε θάλαμο αλατονέφωσης και εμβάπτισης κάνοντας χρήση της μεθόδου απώλειας βάρους και της ηλεκτροχημικής μεθόδου Tafel για την προσέγγιση του ρυθμού διάβρωσής τους. Μελετήθηκε ακόμη η συμπεριφορά ενός προστατευμένου δοκιμίου μετά την έκθεσή του σε υπεριώδη ακτινοβολία υπό συνθήκες υγρασίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται τόσο σε πίνακες όσο και με τη μορφή διαγραμμάτων, τα οποία διαγράμματα ήταν χρήσιμα για την καλύτερη εξαγωγή των συμπερασμάτων αλλά και την σύγκριση αυτών.





# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>**

# ΔΙΑΒΡΩΣΗ

## 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ-ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΠ' ΑΥΤΗΣ

Η χρήση των μετάλλων υπήρξε αναμφισβήτητα μια από τις σημαντικότερες στιγμές της δημιουργικής πορείας του ανθρώπου. Μέχρι και σήμερα τα μέταλλα και τα κράματα τους, χάρη στις εξαιρετικές τους ιδιότητες, φυσικές και μηχανικές (αντοχή, σκληρότητα, εύκολη κατεργασία κ.λ.π.), αποτελούν τα βασικά δομικά υλικά και χρησιμοποιούνται σε κάθε τεχνητή κατασκευή που φτιάχνει ο άνθρωπος. Η καθολική εξάπλωση και χρήση του σιδήρου έκανε τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης αναγκαία και επιτακτική.

Ένα ακόμη μέταλλο που χρησιμοποιείται πλέον ευρέως σε κατασκευές είναι το Αλουμίνιο. Η βιομηχανική παραγωγή του συναντάται τα τελευταία 100 χρόνια για αυτό χαρακτηρίζεται ως "νέο" μέταλλο. Σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, όπως ο σίδηρος και ο χαλκός, το αλουμίνιο δεν υπάρχει στη φύση σε απλές χημικές ενώσεις, οι οποίες να είναι εύκολα διασπασίμες και για τον λόγο αυτό η απομόνωση αυτού του τόσο σημαντικού μετάλλου καθυστέρησε σημαντικά. Η ανακάλυψή του αλλά και η παραγωγή του έγινε δυνατή μόνο μετά την ανακάλυψη και την ευρεία χρήση του ηλεκτρισμού σε συνδυασμό με την επιστήμη της χημείας.

Δεν υπάρχει μέταλλο και κράμα, που να μην διαβρώνεται. Αυτό οφείλεται στην φυσική προδιάθεση που έχουν τα μέταλλα να ενώνονται με διάφορα άλλα στοιχεία και να σχηματίζουν πιο σταθερές ενώσεις. Για το λόγο αυτό, ελάχιστα μέταλλα βρίσκονται στη φύση αυτούσια, σε καθαρή μεταλλική μορφή δηλαδή, χωρίς να έχουν άλλες προσμίξεις. Τα μέταλλα που βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μεταλλική μορφή ονομάζονται ευγενή (χρυσός, λευκόχρυσος, άργυρος και χαλκός) και δεν απαιτούν ιδιαίτερη προστασία, παραμένουν σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητες τους στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα. Αντίθετα, όλα σχεδόν τα υπόλοιπα μέταλλα βρίσκονται στην φύση υπό την μορφή ενώσεων, κυρίως οξειδία, και αποτελούν τα ορυκτά. Τα συνηθέστερα ορυκτά, εκτός από τα οξειδία, είναι τα θειούχα, τα θειικά, τα ανθρακικά και τα χλωριούχα άλατα. Τα μέταλλα λαμβάνονται σε μεταλλική μορφή μετά την αναγωγή (αφαίρεση του οξυγόνου) των ενώσεων αυτών. Τα ορυκτά στο έδαφος όπου και ανευρίσκονται είναι ανακατεμένα με γαιώδεις προσμίξεις (χώματα, άμμο, χαλίκια κ.λ.π.). Τα μείγματα αυτά των ορυκτών με τις γαιώδεις προσμίξεις αποτελούν τα μεταλλεύματα.

Σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, κάθε υλικό που έχει κατασκευαστεί με μία σειρά διεργασιών, και είναι επομένως ενεργειακά αναβαθμισμένο υλικό σε σχέση με τις πρώτες ύλες του, αν αφηθεί ελεύθερο στο περιβάλλον, έχει την προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι συνήθως ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, οπότε έχουν την τάση να επανέλθουν στη φυσική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή, η οποία βρίσκεται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη απ' ό τι τα καθαρά

μέταλλα. Συγκεκριμένα υπάρχει η τάση να ενωθούν με το οξυγόνο και να μετατραπούν σε οξειδία ή ενδεχομένως και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Η αυθόρμητη αυτή προδιάθεση κυρίως των μεταλλικών υλικών να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση από την οποίαν προήλθαν αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης.

Με την ανάπτυξη της θεωρητικής ηλεκτροχημείας τον 18<sup>ο</sup> αιώνα και την μεγάλη συνεισφορά του Faraday, που εισήγαγε μία ποσοτική σχέση μεταξύ των χημικών δράσεων και του ηλεκτρικού ρεύματος, αλλά και τις σημαντικές παρατηρήσεις των R.Austin, L.J.Thenard, Davy και A.Hall, ο άνθρωπος αρχίζει να μελετά πιο διεξοδικά το φαινόμενο της διάβρωσης.

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

Με την καθημερινή πρόοδο της τεχνολογίας, οι επιστήμονες μπορούν πλέον και μελετούν πολύπλευρα το φαινόμενο και συνεισφέρουν καθημερινά στον εμπλουτισμό των γνώσεων και αποσαφήνιση της εικόνας που έχουμε για το φαινόμενο της διάβρωσης.

## 1.2 ΣΗΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

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.

Το πρόβλημα της αντιμετώπισης της διάβρωσης οξύνθηκε τα τελευταία χρόνια. Η συνεχής αύξηση της χρησιμοποίησης μετάλλων και κραμάτων αυτών σε διάφορες κατασκευές σε συνδυασμό με την αλματώδη ανάπτυξη της βιομηχανίας και τις αλλαγές στις περιβαλλοντικές συνθήκες (αυξημένη ρύπανση ατμόσφαιρας), διογκώνει τα τεχνικά και οικονομικά προβλήματα που προκαλεί η διάβρωση. Το 40% των μετάλλων και κραμάτων που παράγονται παγκοσμίως κάθε χρόνο, καταστρέφεται από την διάβρωση κάνοντας έτσι επιτακτική την ανάγκη εύρεσης τρόπων και μηχανισμών για την αντιμετώπισή της.

Η οικονομία κάθε χώρας θα άλλαζε δραστικά αν δεν υπήρχε η διάβρωση. Ο σχεδιασμός των διαφόρων κατασκευών θα ήταν διαφορετικός τόσο σε ότι αφορά τις διαστάσεις αλλά και σε ότι αφορά το πάχος των μετάλλων/κραμμμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς αν δεν υπήρχε το φαινόμενο της διάβρωσης δε θα υπήρχε

λόγος ενισχυμένων κατασκευών που θα αντιστέκονται στους μηχανισμούς της όσο το δυνατό περισσότερο. Θα είχαμε μεγάλη εξοικονόμηση υλικού. Για αυτό άλλωστε, κάθε χώρα, ανάλογα και με το πόσο ανεπτυγμένη είναι, διαθέτει αρκετά χρήματα για την έρευνα εναντίον της διάβρωσης αλλά και για την προστασία των κατασκευών από αυτή.

Παρόλο τα ποσά που διαθέτουν εδώ και χρόνια οι χώρες, οι βιομηχανίες κατασκευής μετάλλων και κραμάτων, ο άνθρωπος γενικότερα, και παρόλο τις αμέτρητες ώρες έρευνας που έχουν αφιερώσει ερευνητές από όλο τον κόσμο, δυστυχώς, δεν έχει βρεθεί μία μοναδική ικανοποιητική μέθοδος προστασίας από την διάβρωση. Μία μέθοδος που θα είναι αποτελεσματική ανεξαρτήτως περιβαλλοντικών συνθηκών, εγκατάστασης και μηχανισμού διάβρωσης. Η ανάγκη να βρεθεί μία τέτοια αποτελεσματική μέθοδος προστασίας από την διάβρωση γίνεται όλο και πιο επιτακτική καθώς η συνεχόμενη ανάπτυξη της βιομηχανίας, οδηγεί στον περιορισμό των αποθεμάτων των ορυκτών και γενικότερα των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μετάλλων και κραμάτων αυτών.

Επίσης στη προσπάθεια του ανθρώπου να εκτιμήσει το κόστος της διάβρωσης στην καθημερινή ζωή, αναπτύχθηκαν κάποιες μέθοδοι που προσεγγίζουν το κόστος της διάβρωσης εξετάζοντάς την από διάφορες πλευρές. Οι πιο γνωστές μέθοδοι είναι οι:

α) Μέθοδος Uhlig, που εστιάζει στις επιπτώσεις στην παραγωγή

β) Μέθοδος Hoar, που εξετάζει κάθε βιομηχανικό τομέα λεπτομερώς και υπολογίζει τις άμεσες απώλειες και τις δαπάνες για την πρόληψη της διάβρωσης

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

- Το άμεσο κόστος, που αποτελείται από το κόστος σχεδιασμού, της παραγωγής και της κατασκευής (επιλογή υλικών, επίστρωμα, στεγανωτικές ουσίες, αναστολείς, καθοδική προστασία) συμπεριλαμβανομένου του κόστους εργασίας και του εξοπλισμού και το κόστος της διαχείρισης (επιθεώρηση, αποκατάσταση, επισκευή)
- Το έμμεσο κόστος, που περιλαμβάνει τις απώλειες στην παραγωγικότητα λόγω των διακοπών λειτουργίας, των καθυστερήσεων, των αποτυχιών, της προσφυγής στο δικαστήριο, και των φόρων του αυξημένου κόστους διάβρωσης.

### 1.3 ΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 1.1 που αναφέρεται γενικά στη διάβρωση, 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 του ( $\mu_0$ ) 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 οξειδία 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).

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν διάφοροι ορισμοί. Πολλοί απ' 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., κ.λ.π.).

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

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

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

Σε οποιοδήποτε συνθήκες η διάβρωση είναι φαινόμενο θερμοδυναμικά αυθόρμητο. Η διάβρωση που χαρακτηρίζεται ως αυθόρμητη, πραγματοποιείται σε φυσικό περιβάλλον: στον αέρα, σε γλυκό ή θαλασσινό νερό ή στο έδαφος. Σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον (όπως χημικές ουσίες, υψηλή θερμοκρασία, ραδιενέργεια, ανοδική ηλεκτρική φόρτιση κ.λ.π.) η διαδικασία της διάβρωσης επιταχύνεται και σε αυτή την περίπτωση η διάβρωση χαρακτηρίζεται ως εκβιασμένη. Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι κυρίως ηλεκτροχημικό. Κατά τη διάβρωση το μεταλλικό υλικό υπό την

επίδραση του περιβάλλοντος χάνει ηλεκτρόνια, τα οποία δεσμεύονται από το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Υπάρχει δηλαδή αύξηση του σθένους του μετάλλου κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση:



Κατά την αντίδραση αυτή είναι δυνατό στην επιφάνεια του μετάλλου να σχηματίζονται ενώσεις με έντονη πρόσφυση σε αυτή, με αποτέλεσμα το συνολικό βάρος να παραμένει σταθερό ή ακόμα και να αυξάνει. Έτσι ως απώλεια υλικού εννοείται η απώλεια που παρουσιάζει το μέταλλο ως προς την αρχική του μορφή και όχι η απώλεια μάζας του.

Η διάβρωση αποτελεί μια *αυθόρμητη αλλοίωση*. Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι έτσι κι αλλιώς φαινόμενο αυθόρμητο και εκδηλώνεται, όπως έχει αναφερθεί, από υψηλότερη 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, υψηλή θερμοκρασία κ.λ.π.). 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 απ'την αυξημένη ταχύτητα στη δεύτερη περίπτωση και απ'την πιθανότητα να αλλάξει το είδος της διάβρωσης (αν αυτή εκβιαστεί).

Σαν μηχανική αλλοίωση θεωρείται κάθε επιφανειακή μηχανική κάκωση λόγω τριβών, κρούσεων, επίδρασης των ρευστών ή και εξάχνωσης (λόγω της δημιουργίας υποπίεσης). Στις μηχανικές αυτές αλλοιώσεις ανήκει και η αμμοβολή που κάνουμε για τον καθαρισμό μεταλλικών επιφανειών απ' τα οξείδια ή που γίνεται απ' τα αιωρούμενα στον αέρα σωματίδια, που χτυπάνε πάνω στα μέταλλα και τα άλλα υλικά και τα αποξύνουν μηχανικά.

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

Με τον όρο *αλλοίωση επιφάνειας* εννοείται η αλλοίωση της πραγματικής επιφάνειας. Στην πραγματική επιφάνεια περιλαμβάνονται η γεωμετρική επιφάνεια μαζί με τις επιφανειακές ανωμαλίες, τους πόρους καθώς και τα ενεργά κέντρα και τους ενεργούς δρόμους από τις αταξίες δομής.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>**



# ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

## 2.1 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΑ ΑΙΤΙΑ ΠΟΥ ΤΗΝ ΠΡΟΚΑΛΟΥΝ

Οι κατηγορίες στις οποίες χωρίζεται η διάβρωση ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν είναι οι εξής:

- α) Ηλεκτροχημική διάβρωση
- β) Μηχανική διάβρωση
- γ) Χημική διάβρωση
- δ) Βιολογική διάβρωση

### 2.1.1 Ηλεκτροχημική διάβρωση

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

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

Χαρακτηριστικό της ηλεκτροχημικής πορείας της διάβρωσης είναι η μεταφορά των φορτίων (ιόντων και ηλεκτρονίων) δια μέσου της οριακής επιφάνειας του μετάλλου

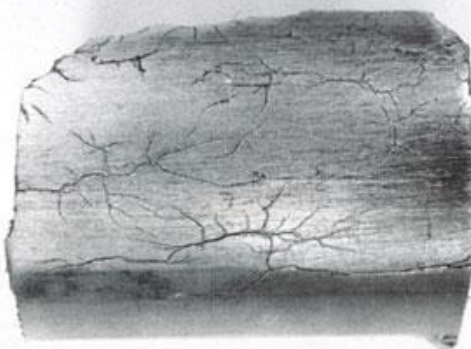
προς το διαβρωτικό περιβάλλον και η δημιουργούμενη διαφορά δυναμικού καθώς και η ροή ρεύματος. Το περιβάλλον – μέσο θα πρέπει να επιτρέπει την κίνηση των ιόντων. Η φύση της ουσίας που θα δεχθεί τα ηλεκτρόνια, που αφήνει ελεύθερα το μέταλλο που διαβρώνεται, επηρεάζει σημαντικά την όλη πορεία της διάβρωσης .



2.1.1 Ηλεκτροχημική διάβρωση λόγω διαφοράς δυναμικού της επιφάνειας με τους κοχλίες

### 2.1.2 Μηχανική διάβρωση

Είναι η φθορά μιας επιφάνειας με απομάκρυνση μικρών σωματιδίων λόγω μηχανικής δράσης, συνήθως από πρόσκρουση υγρού, τριβή από αιώρημα ή σωματίδια, φυσαλίδες ή σταγονίδια αιωρούμενα σε ένα ταχέως κινούμενο υγρό ή αέριο.



2.1.2 Μηχανική διάβρωση ανοξείδωτου χάλυβα

### 2.1.3 Χημική διάβρωση

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

χημικής διάβρωσης είναι συνήθως μια ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας του μετάλλου.

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. Αυτά αναφέρονται γιατί υπάρχουν αρκετά κοινά ανάμεσα στην ηλεκτροχημική και την χημική διάβρωση.

Επομένως, η διάκριση ανάμεσα στις χημικές και στις ηλεκτροχημικές αλλοιώσεις γίνεται με βάση τα παρακάτω κριτήρια:

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

β) 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.

γ) Οι ηλεκτροχημικές δράσεις πραγματοποιούνται με αποκλεισμό πραγματοποίησης των αντίστοιχων χημικών δράσεων. Δηλαδή, κάτω απ'τις συνθήκες που βρίσκονται τα συστατικά των συστημάτων στα γαλβανικά στοιχεία ή στα κελιά ηλεκτρόλυσης, η αντίστοιχη χημική δράση, δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί.

δ) Οι ηλεκτροχημικές δράσεις πραγματοποιούνται και κάτω από την θερμοδυναμική επιτρεπτή θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης, ακόμα και σε συνήθη θερμοκρασία. Γενικά, οι ηλεκτροχημικές δράσεις γίνονται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία απ'ότι οι αντίστοιχες χημικές.

ε) Η χημική απόδοση των ηλεκτροχημικών δράσεων είναι πολύ μεγαλύτερη.

#### **2.1.4 Βιολογική διάβρωση**

Ως βιολογική διάβρωση ορίζεται η διάβρωση που ξεκινά ή επιταχύνεται από την παρουσία μικροοργανισμών (βακτηρίδια). Ποικιλίες των μικροοργανισμών αυτών αναπτύσσονται στο νερό, στο έδαφος, στα φυσικά προϊόντα πετρελαίου και στα διαλύματα πλύσης μεταλλευμάτων. Οι μικροοργανισμοί επηρεάζουν είτε άμεσα τις ανοδικές και καθοδικές δράσεις είτε με προσβολή των προστατευτικών επιστρωμάτων ή/και των αναστολέων είτε με παραγωγή διαβρωτικών ουσιών είτε με παραγωγή αποθέσεων με τη μορφή σωρών ή εξογκωμάτων. Στην περίπτωση των μετάλλων, η ύπαρξη άμεσης ή έμμεσης βιολογικής διάβρωσης, παίζει μικρότερο ρόλο απ'ότι σε άλλα υλικά, όπως π.χ. ξύλο, πέτρα κ.λ.π.



2.1.4 Βιολογική διάβρωση σε ύφαλα πλοίου

## 2.2 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΟΡΦΗ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ

Από την άποψη των αποτελεσμάτων της διάβρωσης μπορούμε να διακρίνουμε τα εξής είδη:

### 2.2.1 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (General Corrosion)

Είναι το πιο κοινό είδος διάβρωσης. Χαρακτηρίζεται γενικά από χημική ή ηλεκτροχημική δράση που προχωρά ομοιόμορφα στο σύνολο ή στο μεγαλύτερο μέρος της εκτεθειμένης επιφάνειας, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ομοιόμορφου και περίπου ισοπαχούς στρώματος προϊόντος διάβρωσης ή μιας περίπου ομοιόμορφης διάλυσης της επιφάνειας. Τα προϊόντα διάβρωσης παραμένουν συνήθως πάνω στην ομοιόμορφα διαβρωμένη επιφάνεια αλλά μπορούν να αφαιρεθούν κάτω από την επίδραση της ταχύτητας, με μηχανική δράση ή άλλους μηχανισμούς.

Εμφανίζεται συνήθως όταν το μέταλλο είναι σε επαφή με οξύ ή διάλυμα, αλλά, και σε ξηρή ατμόσφαιρα (οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες οπότε το προϊόν της διάβρωσης μπορεί να είναι είτε προστατευτικό είτε όχι. Από τεχνικής πλευράς αποτελεί το απλούστερο είδος διάβρωσης γιατί ο χρόνος ζωής των εγκαταστάσεων μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια με σχετικά απλές δοκιμές.

Ο χάλυβας που έχει οξειδωθεί στην ατμόσφαιρα και η διάβρωση των κραμάτων χαλκού στο νερό της θάλασσας είναι κοινά παραδείγματα όπου εμφανίζεται συνήθως

η ομοιόμορφη διάβρωση. Ο χάλυβας, όταν βυθιστεί στο νερό της θάλασσας μπορεί να διαβρωθεί ομοιόμορφα αλλά, κάτω από ορισμένες περιστάσεις, είναι πιθανό να υποστεί ανομοιόμορφη διάβρωση.

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



2.2.1 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (General Corrosion)

### 2.2.2 Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting Corrosion)

Σε αυτό το είδος διάβρωσης παρουσιάζεται εκλεκτικός τοπικός σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης, ακόμα και όταν το μέταλλο ή κράμα έχει καλυφθεί με προστατευτικό επίστρωμα, ή εκλεκτική τοπική διάλυση της επιφάνειας. Έστω κι αν η διάβρωση έχει σαν αρχικό στάδιο τον εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης, εξελίσσεται σε τοπική εκλεκτική διάλυση, δηλαδή τελικά σχηματίζονται εσοχές και κρατήρες .

Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ένα από τα πιο καταστρεπτικά είδη γιατί προκαλεί καταστροφή των υλικών λόγω διάτρησης ακόμα και για πολύ μικρό εκατοστιαίο ποσοστό απώλειας βάρους της κατασκευής. Είναι συχνά δύσκολο να διακρίνουμε τους βελονισμούς είτε λόγω του μικρού τους μεγέθους είτε γιατί συχνά

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



2.2.2 Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting Corrosion)

### 2.2.3 Διάβρωση χαραγής

Μια σχισμή ή μια προφυλαγμένη περιοχή μεταλλικής επιφάνειας μπορεί να αποτελέσει συχνά αιτία έντονης εντοπισμένης διάβρωσης εξαιτίας εμφάνισης διαφορετικής συγκέντρωσης μέσα και έξω από αυτή. Οποιαδήποτε κατάσταση που δημιουργεί μια διαφορά στο περιβάλλον μεταξύ των περιοχών ενός μετάλλου μπορεί να προκαλέσει αυτό το είδος διάβρωσης. Ο βασικός μηχανισμός είναι ουσιαστικά ο ίδιος όπως στη γαλβανική διάβρωση αλλά στην περίπτωση της διάβρωσης σε σχισμές η κατευθυντήρια δύναμη είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ των περιοχών του ίδιου του μετάλλου που εκτίθεται σε διαφορετικά περιβάλλοντα και όχι τη διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο διαφορετικών μετάλλων που εκτίθενται στο ίδιο περιβάλλον. Τα ποσοστά διάβρωσης επηρεάζονται από το λόγο επιφανειών ανόδων/καθόδων όπως γίνεται στη γαλβανική διάβρωση. Στη διάβρωση χαραγής, η αντίσταση του ηλεκτρολύτη στη ροή των ιόντων μπορεί επίσης να είναι ένας σημαντικός παράγοντας στον περιορισμό της διάβρωσης.

Φαινόμενο που σχετίζεται με το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ο διαφορικός αερισμός. Αυτή η μορφή διάβρωσης είναι συχνά η δυσκολότερη στο να αποφευχθεί κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού και είναι επίσης μια από τις πιο κοινές αιτίες της αστοχίας του ναυτικού εξοπλισμού.



2.2.3 Διάβρωση χαραγής (crevice corrosion)

#### 2.2.4 Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση

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

Για την έναρξη της γαλβανικής διάβρωσης θα πρέπει:

1. Τα μέταλλα πρέπει να είναι μακριά στη γαλβανική σειρά: Η γαλβανική ή ηλεκτροχημική σειρά ταξινομεί τα μέταλλα σύμφωνα με το δυναμικό τους, που μετριέται με το τυποποιημένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα, Standard Calomel Electrode (S.C.E.). Τα αποτελέσματα δίνονται σε μορφή διαγράμματος παρόμοιο με αυτό που ακολουθεί στην επόμενη σελίδα. Αυτό το διάγραμμα δείχνει ότι τα "ανοδικά" ή "λιγότερα ευγενή" μέταλλα, όπως το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο - είναι πιθανότερο να διαβρωθούν από εκείνα στο "καθοδικό" ή "ευγενές" τέλος της σειράς όπως ο χρυσός και ο γραφίτης. Το κρίσιμο σημείο είναι η διαφορά στη δυναμικό των δύο υλικών.

2. Τα μέταλλα πρέπει να είναι σε ηλεκτρική επαφή: Τα δύο διαφορετικά μέταλλα πρέπει να είναι σε ηλεκτρική επαφή το ένα με το άλλο, πράγμα που συμβαίνει αρκετά συχνά.

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

Η θέση και η εξέλιξη της διμεταλλικής διάβρωσης επηρεάζεται από :

α) τη φύση και τη διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος

β) την αγωγιμότητα του περιβάλλοντος : σε μεγάλες επιφάνειες σε επαφή με διάλυμα υψηλής αγωγιμότητας π.χ. θάλασσα, η προσβολή μπορεί να επεκταθεί σε μεγάλη απόσταση από την επαφή και έτσι να γίνει λιγότερο επικίνδυνη, ενώ σε μαλακό νερό και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες η προσβολή παρουσιάζεται κοντά στις συνδέσεις και είναι πιο επικίνδυνη γιατί φθάνει μέχρι και δημιουργία αυλακώσεων μεγάλου βάθους.

γ) το λόγο ανοδικής προς καθοδική επιφάνεια, με δυσμενέστερη την περίπτωση μικρής ανόδου προς μεγάλη κάθοδο. Αν για παράδειγμα μια μικρή επιφάνεια ανόδου (το λιγότερο ευγενές μέταλλο, όπως το αλουμίνιο) που ενώνεται με μια μεγάλη επιφάνεια καθόδου (το ευγενέστερο μέταλλο, όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας) θα οδηγήσει σε μια υψηλή πυκνότητα ρεύματος στο αλουμίνιο, και ως εκ τούτου ένα υψηλό ποσοστό διάβρωσης. Αντιθέτως εάν η επιφάνεια της ανόδου είναι μεγάλη έναντι αυτής της καθόδου αυτό ελαττώνει τη διαβρωτική επίδραση, στις περισσότερες περιπτώσεις μέχρι το σημείο που κανένα πρόβλημα δεν εμφανίζεται.

δ) την υγρασία, που είναι καθοριστικός παράγοντας εμφάνισης και εξέλιξης της γαλβανικής διάβρωσης



2.2.4 Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση αρχικό και προχωρημένο στάδιο



### 2.2.5 Περικρυσταλλική διάβρωση

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

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



2.2.5 Περικρυσταλλική διάβρωση (intergranular corrosion)

### 2.2.6 Εκλεκτική προσβολή

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

## 2.2.7 Τύποι διάβρωσης που επηρεάζονται από μηχανικούς παράγοντες

Στην πράξη υπάρχουν τύποι διάβρωσης που προκαλούνται από τη συντονισμένη δράση μηχανικών και χημικών παραγόντων. Ανάλογα με τη φύση των μηχανικών τάσεων που δρουν διακρίνονται οι παρακάτω περιπτώσεις:

### **Μηχανική δράση ενός υγρού πάνω στο μέταλλο:**

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

**β) Σπηλαιώδης διάβρωση:** Οφείλεται στο σχηματισμό φυσαλίδων ατμού μέσα σε ρευστό που κινείται με μεγάλη ταχύτητα. Οι φυσαλίδες σπάνε κοντά στη μεταλλική επιφάνεια προκαλώντας κύματα πρόσκρουσης σε αυτήν υψηλής πίεσης.

### **Μηχανική δράση ενός στερεού σώματος στο μέταλλο**

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

### **Μηχανικές δυνάμεις μέσα στο μέταλλο**

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

**β) Βλάβη από υδρογόνο:** Προκαλείται από τη ρόφηση υδρογόνου από το μέταλλο χωρίς να υπάρχει δράση διάβρωσης στην επιφάνεια.

**γ) Διάβρωση κόπωσης:** Είναι η συνδυασμένη δράση διαβρωτικής προσβολής και κυκλικών τάσεων δηλ. γρήγορα εναλλασσομένων εφελκυστικών και θλιπτικών τάσεων.

### **2.2.8 Θερμογαλβανική διάβρωση**

Είναι η διάβρωση που προκαλείται από την εμφάνιση διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ δύο τμημάτων της ίδιας κατασκευής. Προκαλείται διαφορετική πόλωση του μετάλλου, οπότε δημιουργούνται ανοδικές και καθοδικές περιοχές που οδηγούν σε τοπική προσβολή. Αντιμετωπίζεται με αποφυγή ανομοιόμορφης θέρμανσης ή ψύξης ή θέρμανση τμήματος κατασκευής, κατάλληλο σχεδιασμό για αποφυγή επαφής με υγρά από εξωτερική πηγή διαφορετικής θερμοκρασίας και εξασφάλιση της συνέχειας της μόνωσης ή της επένδυσης.

### **2.2.9 Βιολογική ή μικροβιολογική διάβρωση**

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

### **2.2.10 Ατμοσφαιρική διάβρωση**

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

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

Σε όλα τα ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα υπάρχει άφθονο οξυγόνο, κατά συνέπεια η διάβρωση των περισσότερων μετάλλων στα ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα δεν περιορίζεται από το ποσό παρόντος οξυγόνου και μπορεί να προχωρήσει γρήγορα υπό την παρουσία του ηλεκτρολύτη. Γενικά, οι λιγότερο διαβρωτικές ατμόσφαιρες βρίσκονται στις ξηρές περιοχές (ερήμους) και οι πιο διαβρωτικές περιοχές είναι οι βιομηχανικές ή περιοχές κοντά σε ναυπηγεία. Η διαβρωτικότητα των υγρών τροπικών τοποθεσιών οφείλεται στην μεγάλης διάρκειας υγρασία και τις υψηλές θερμοκρασίες. Εντούτοις, οι τοπικοί παράγοντες και τα χαρακτηριστικά του σχεδιασμού των

κατασκευών έχουν συχνά τέτοια επιρροή στην εμφάνιση της διάβρωσης που υπερβαίνουν τους ατμοσφαιρικούς παράγοντες.



2.2.10 Ατμοσφαιρική διάβρωση

### 2.2.11 Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής

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

## 2.3 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

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

- **Θερμοκρασία:**

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

- **Υγρασία:**  
 Η υγρασία και οι βροχοπτώσεις επιταχύνουν την διάβρωση. Είναι γνωστό ότι στην ξηρή ατμόσφαιρα η διάβρωση των μετάλλων ή των κραμάτων έχει πολύ μικρή εξέλιξη. Αντίθετα παρουσία υγρασίας η ταχύτητα της αυξάνει σημαντικά.
- **Τριεπιφάνειες:**  
 Από μακροσκοπικές παρατηρήσεις προέκυψε το συμπέρασμα πως η ύπαρξη τριεπιφάνειας όπως πχ. στην ίσαλο γραμμή ενός πλοίου (χάλυβας – θαλασσινό νερό – αέρας) ή στην βάση μεταλλικών στηλών για μεταφορά ηλεκτρικής ενέργειας (χάλυβας – έδαφος ή οπλισμένο σκυρόδεμα – αέρας) οδηγεί σε έντονη, εντοπισμένη διάβρωση. Αυτό δε οφείλεται αφενός μεν λόγω αύξησης της πυκνότητας ρεύματος του ηλεκτροστατικού πεδίου που δημιουργείται και αφετέρου δε λόγω δημιουργίας γαλβανικού στοιχείου κατά την επαφή του μετάλλου με άλλο καθοδικότερο, που συνεπάγεται έντονη τοπική διάλυση του ανοδικότερου μετάλλου.
- **Επαφή μετάλλων:**  
 Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο σημείο αν δύο διαφορετικά μέταλλα ή ακόμη και τα ίδια (με διαφορετικό ποσοστό αταξιών δομής) ή κράματα (έστω και με τα ίδια συστατικά, αλλά διαφορετικής σύστασης ή δομής) βρίσκονται σε επαφή, τότε το ένα από αυτά διαβρώνεται περισσότερο (το ανοδικότερο από αυτά) και το άλλο λιγότερο απ' ότι αν βρισκόταν χωριστά στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον, λόγω δημιουργίας γαλβανικού στοιχείου.
- **Συγκέντρωση - αγωγιμότητα περιβάλλοντος, pH:**  
 Όσο η συγκέντρωση και η αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος είναι μεγαλύτερη τόσο και η διάβρωση είναι μεγαλύτερη. Όσο πιο όξινο είναι το περιβάλλον( μικρό pH) τόσο πιο έντονη είναι η διάβρωση, λόγω αύξησης της αγωγιμότητας(αύξηση των OH<sup>-</sup> και των H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) είτε λόγω διάλυσης των μετάλλων, των κραμάτων και των οξειδίων. Αν το περιβάλλον είναι αλκαλικό ελαττώνεται η διάβρωση του χάλυβα (εφόσον ευνοείται δημιουργία Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) και αυξάνεται η διάβρωση του Al. Έτσι μπορούμε να πούμε πως το pH όσο απομακρύνεται από την ουδέτερη περιοχή αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης
- **Οι μηχανικές τάσεις:**  
 Η ύπαρξη των μηχανικών τάσεων αυξάνει γενικά την ταχύτητα της διάβρωσης. Κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να προκαλέσει και την θραύση του μεταλλικού στοιχείου.(Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση).

- **Τα διαφεύγοντα ρεύματα:**

Διαφεύγοντα ή περιπατητικά ρεύματα είναι αυτά που κυκλοφορούν στο έδαφος, τους τοίχους, τις κατασκευές ή και τα νερά, έξω από τα υπάρχοντα κυκλώματα, λόγω διαφυγής τους. Η διαδρομή που ακολουθούν τέτοια ρεύματα καθορίζεται από την αρχή ότι το ηλεκτρικό ρεύμα ακολουθεί το δρόμο με τη μικρότερη αντίσταση. Ιδιαίτερα έντονα διαβρωτικά φαινόμενα παρουσιάζονται στα σημεία που τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν τις μεταλλικές επιφάνειες (λόγω ανοδικής διάλυσης). Πηγές τέτοιων ρευμάτων είναι εγκαταστάσεις γειωμένες σε περισσότερες από μια θέσεις (π.χ. ηλεκτρικοί σιδηρόδρομοι, εγκαταστάσεις για τη σήμανση τους κ.λ.π.), άλλοι αγωγοί ή καλώδια που προστατεύονται καθοδικά, τηλεφωνικές εγκαταστάσεις, ή ηλεκτρικά δίκτυα, κατά τις ηλεκτροσυγκολλήσεις, ηλεκτροκίνητοι γερανοί πάνω σε σιδηροτροχιές, ηλεκτρολυτικές εγκαταστάσεις, κ.α.

- **Εναλλαγή ή αλλαγή συνθηκών:**

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

- **Ανομοιογένεια επιφάνειας:**

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

- **Ελαστικές και πλαστικές παραμορφώσεις:**

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

- **Ταχύτητα κίνησης του διαβρωτικού περιβάλλοντος :**

Αυξάνει τη διάβρωση είτε απομακρύνοντας το προστατευτικό στρώμα των προϊόντων διάβρωσης από την επιφάνεια του μετάλλου εκθέτοντας έτσι τα απρόσβλητα ως τότε τμήματα στο διαβρωτικό περιβάλλον, είτε επηρεάζοντας τη διάχυση ιόντων του διαλύματος (για παράδειγμα αυξημένη ροή νερού σε κάποιο σωλήνα).

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

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

## 2.4 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

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 ρυπογόνων αερίων (π.χ. οξείδια θείου και αζώτου, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> κ.λ.π.) ή από άλλες προσμίξεις (όπως π.χ. σταγονίδια θαλασσινού νερού κ.α. αδρανή προσροφητικά ή μη σωματίδια).

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

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

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

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

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

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



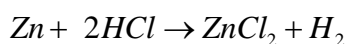
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>



# ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

## 3.1 Ηλεκτροχημεία της Διάβρωσης

Η φύση της διάβρωσης είναι κατ' εξοχήν ηλεκτροχημική, δηλαδή εμπεριέχει μεταφορά ηλεκτρονίων. Για να περιγράψουμε την ηλεκτροχημική διεργασία της διάβρωσης, θα θεωρήσουμε ψευδάργυρο (Zn) σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέως (HCl). Όταν το μέταλλο τοποθετηθεί στο διάλυμα αυτό, λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση:



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

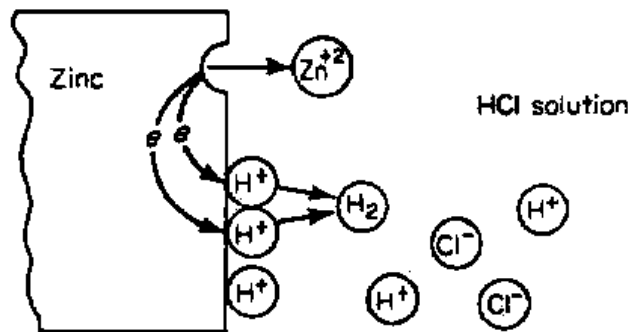
Οξείδωση (Ανοδική αντίδραση)  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

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

Ο ψευδάργυρος στο διάλυμα HCl οξειδώνεται προς ιόντα ψευδαργύρου  $\text{Zn}^{2+}$  και τα ιόντα υδρογόνου ανάγονται προς αέριο υδρογόνο. Η **οξείδωση** ή ανοδική αντίδραση χαρακτηρίζεται από αύξηση στο φορτίο (παραγωγή ηλεκτρονίων). Μείωση του φορτίου (κατανάλωση ηλεκτρονίων) υποδεικνύει **αναγωγή** ή καθοδική αντίδραση. Κάτωθεν παρουσιάζονται οι επιμέρους αντιδράσεις, οι οποίες συμβαίνουν ταυτόχρονα και με τον ίδιο ρυθμό στην επιφάνεια του μετάλλου. Αν δεν συνέβαινε αυτό, το μέταλλο θα αποκτούσε αμέσως ηλεκτρικό φορτίο. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί μία από τις βασικότερες αρχές της διάβρωσης : κατά τη διάβρωση των μετάλλων, ο ρυθμός της οξείδωσης ισούται με το ρυθμό της αναγωγής (με όρους παραγωγής και δαπάνης ηλεκτρονίων).

Ένα άτομο ψευδαργύρου μετατρέπεται σε ιόν ψευδαργύρου και ελευθερώνονται δύο ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά που παραμένουν στην επιφάνεια του μετάλλου, καταναλώνονται αμέσως από την αναγωγή των ιόντων του υδρογόνου. Στο σχήμα αυτό οι δύο

διεργασίες παρουσιάζονται ξεχωριστά για λόγους ευκρίνειας. Ανεξάρτητα από το αν οι δύο διεργασίες είναι διαχωρισμένες ή συμβαίνουν στο ίδιο σημείο της επιφάνειας, η αρχή διατήρησης του φορτίου δεν επηρεάζεται. Σε κάποιες περιπτώσεις διάβρωσης, η αντίδραση της οξείδωσης συμβαίνει ομοιόμορφα στην επιφάνεια, ενώ σε άλλες περιπτώσεις είναι εντοπισμένη και συμβαίνει σε συγκεκριμένες περιοχές.

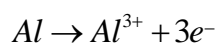
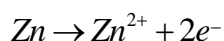


**ΣΧΗΜΑ 3.1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά τη διάβρωση ψευδαργύρου σε απαερωμένο διάλυμα HCl.**

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



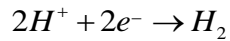
π.χ.



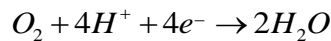
Σε κάθε περίπτωση ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται ισούται με το φορτίο του ιόντος. Υπάρχουν ωστόσο, πολλές διαφορετικές καθοδικές αντιδράσεις που συμμετέχουν στη διάβρωση των μετάλλων. Οι συνηθέστερες

είναι :

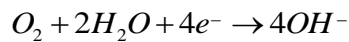
- Έκλυση υδρογόνου



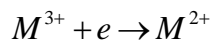
- Αναγωγή οξυγόνου (όξινα διαλύματα)



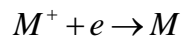
- Αναγωγή οξυγόνου (ουδέτερα ή βασικά διαλύματα)



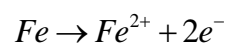
- Αναγωγή ιόντων μετάλλου



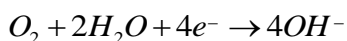
- Απόθεση μετάλλου



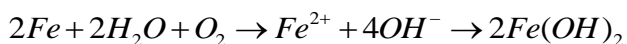
Η έκλυση υδρογόνου αποτελεί κοινή καθοδική αντίδραση αφού οξέα και όξινα μέσα συναντώνται συχνά. Επίσης η αναγωγή του οξυγόνου είναι συνήθης αφού κάθε υδατικό διάλυμα σε επαφή με τον αέρα μπορεί να παράξει αυτήν την αντίδραση. Οι αντιδράσεις της αναγωγής του μετάλλου καθώς και της απόθεσης δε συμβαίνουν πολύ συχνά, αλλά αποτελούν μέρος χημικών διεργασιών. Όλες οι ανωτέρω αντιδράσεις πραγματοποιούνται με δαπάνη ηλεκτρονίων. Με βάση τις ανωτέρω επιμέρους αντιδράσεις ερμηνεύονται ουσιαστικά όλα τα θέματα της διάβρωσης. Στην περίπτωση σιδήρου εμβαπτισμένου σε νερό ή θαλασσινό νερό που εκτίθεται στην ατμόσφαιρα και διαβρώνεται, η ανοδική αντίδραση είναι :



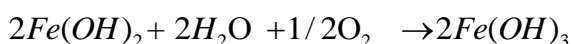
Αφού το υδατικό μέσο εκτίθεται στην ατμόσφαιρα, περιέχει διαλυμένο οξυγόνο. Το νερό και το θαλασσινό νερό είναι σχεδόν ουδέτερα διαλύματα και γι' αυτό η καθοδική αντίδραση είναι η ακόλουθη :



Έχοντας υπόψη ότι τα ιόντα του νατρίου και του χλωρίου δε συμμετέχουν στην αντίδραση, η συνολική αντίδραση είναι :



Από το διάλυμα κατακρημνίζεται υδροξείδιο του σιδήρου  $Fe(OH)_3$



Ωστόσο, η ένωση αυτή δεν είναι σταθερή σε διαλύματα που περιέχουν οξυγόνο και έτσι οξειδώνεται σε σιδηρούχο άλας, που αποτελεί και το τελικό προϊόν (κοινή σκουριά):

Κατά τη διάβρωση μπορεί να συμβούν περισσότερες από μία αντιδράσεις αναγωγής ή/και οξείδωσης. Όταν διαβρώνεται ένα κράμα, στοιχεία του μετάλλου περνούν στο διάλυμα με τη μορφή των αντίστοιχων ιόντων. Επίσης περισσότερες από μία καθοδικές αντιδράσεις μπορεί να συμβούν κατά τη διάβρωση (όξινο διάλυμα που περιέχει  $O_2$ , με αποτέλεσμα μεγαλύτερη δαπάνη ηλεκτρονίων και συνεπώς αύξηση του ρυθμού διάλυσης του μετάλλου. Συνεπώς, όξινα διαλύματα που περιέχουν διαλυμένο οξυγόνο είναι περισσότερο διαβρωτικά από εκείνα που δεν περιέχουν.

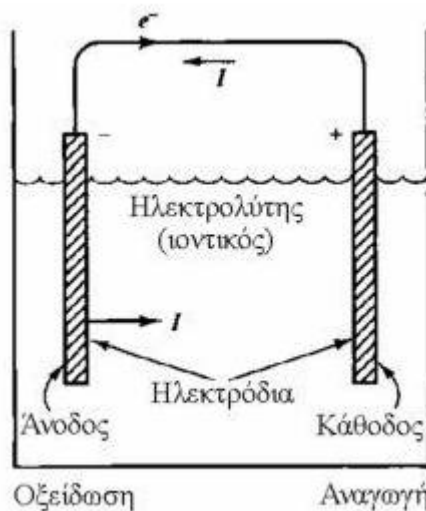
Επειδή οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής στη διάβρωση είναι αλληλοεξαρτώμενες, μείωση του ρυθμού διάβρωσης μπορεί να επιτευχθεί με μείωση του ρυθμού πραγματοποίησης κάθε αντίδρασης.

Αν η επιφάνεια του μετάλλου καλύπτεται από βαφή ή άλλο μη αγώγιμο υλικό οι ρυθμοί οξείδωσης και αναγωγής μειώνονται δραστικά και η διάβρωση επιβραδύνεται. Οι αναστολείς διάβρωσης είναι ουσίες οι οποίες όταν προστίθενται σε διαβρωτικό μέσο μειώνουν τη διαβρωτικότητά του. Οι αναστολείς διάβρωσης δρουν παρεμβαίνοντας στην καθοδική αντίδραση, στην

ανοδική ή και στις δύο. Πολλές από αυτές τις ουσίες είναι οργανικές. Δημιουργούν αδιαπέραστη μεμβράνη στην επιφάνεια του μετάλλου ή παρεμβαίνουν στην αντίδραση οξειδωσης ή αναγωγής. Αμίνες υψηλού μοριακού βάρους επιβραδύνουν την έκλυση υδρογόνου μειώνοντας έτσι το ρυθμό διάβρωσης. Είναι προφανές ότι η καλή αγωγιμότητα θα πρέπει να διατηρείται στο μέταλλο και στον ηλεκτρολύτη κατά τη διάβρωση. Βέβαια δεν είναι πρακτικό να αυξάνεται η ηλεκτρική αντίσταση του μετάλλου, αφού οι ανοδικές και οι καθοδικές περιοχές δεν είναι γνωστές και δεν μπορούν να προβλεφθούν. Ωστόσο, αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη συνεπάγεται μείωση της διάβρωσης. Το καθαρό νερό είναι πολύ λιγότερο διαβρωτικό από το ακάθαρτο ή το φυσικό νερό. Η χαμηλή διαβρωτικότητα του νερού υψηλής καθαρότητας οφείλεται στην υψηλή ηλεκτρική του αντίσταση.

### 3.2 Το ηλεκτροχημικό κελί

Η διάβρωση είναι μία ηλεκτροχημική διαδικασία αφού περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων ανάμεσα στην επιφάνεια του μετάλλου και στο υδατικό διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Οι αρχές της διάβρωσης μπορούν να παρατηρηθούν σε ένα ηλεκτροχημικό κελί (Σχ.3.2). Το κελί αποτελείται από δύο συνδεδεμένα ηλεκτρόδια (στερεοί ηλεκτρονιακοί αγωγοί με τα ηλεκτρόνια ως τους φορείς του φορτίου) μία άνοδο και μία κάθοδο, που είναι σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη (που είναι ο ιοντικός αγωγός, με τα ιόντα να μεταφέρουν το φορτίο)



### Σχ.3.2: Ηλεκτροχημικό κελί με υδατικό διάλυμα ως ηλεκτρολύτη

Όταν συμβαίνει η διάβρωση έχουμε ταυτόχρονα οξείδωση στην άνοδο και αναγωγή στην κάθοδο, γι' αυτό ονομάζεται διεργασία οξειδοαναγωγής. Η συνολική διεργασία στο κελί διαφέρει από μια συνήθη χημική αντίδραση γιατί περιλαμβάνει μεταφορά, ή απώλεια ηλεκτρονίων μεταξύ ηλεκτρονιακών και ιοντικών αγωγών. Έτσι αναφέρεται ως ηλεκτροχημική αντίδραση και το ρεύμα ρέει μέσα από το κύκλωμα γιατί κινούνται τα φορτία (τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα)

Στο Σχ. 3.2 φαίνονται τα τέσσερα βασικά στοιχεία της υδατικής ηλεκτροχημικής διάβρωσης:

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

### 3.3 Θερμοδυναμική της Διάβρωσης

Όλα τα μέταλλα (και αυτά που προορίζονται για ναυπηγική χρήση) με εξαίρεση το χρυσό, τον υδράργυρο και το λευκόχρυσο δε βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μορφή αλλά σε οξειδωμένη (μεταλλεύματα). Έτσι, τα μεταλλεύματα μετατρέπονται σε μέταλλα με κατάλληλες φυσικοχημικές κατεργασίες στις οποίες απαιτείται ενέργεια .

Ένα μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας ( $\Delta S$ ) και ελεύθερης ενέργειας ( $\Delta G$ ) παραμένει στα μεταλλικά υλικά. Η αύξηση της ελεύθερης ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα τα μέταλλα να αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια από αυτή του αρχικού μεταλλεύματος. Κάθε υλικό που έχει κατασκευαστεί με μία σειρά διεργασιών είναι συνήθως υλικό αναβαθμισμένο ενεργειακά σε σχέση με τις πρώτες ύλες του. Επομένως, σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, έχει την προδιάθεση να ελαττώσει την ελεύθερη ενέργεια ( $G$ ) ή την ελεύθερη ενθαλπία ( $H$ ) και να αυξήσει την εντροπία του ( $S$ ). Έχει την τάση να



υποβαθμιστεί ενεργειακά, γεγονός που στη περίπτωση των μετάλλων και των κραμάτων ισοδυναμεί με τάση προς οξείδωση (επιστροφή στην αρχική τους κατάσταση) με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Αυτή είναι η αιτία διάβρωσης των μεταλλικών υλικών.

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

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

όπου,

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

F : η σταθερά του Faraday ( $96490 \text{ Cb} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

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

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

Στον κάτωθι πίνακα, δίνεται η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας  $\Delta G^\circ$  κατά Gibbs κατά το σχηματισμό τεσσάρων χαρακτηριστικών οξειδίων μετάλλων σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$  ( $298^\circ\text{K}$ ).

### ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3.1 Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας $\Delta G^\circ$ κατά Gibbs

Οξειδοαναγωγική δράση	Οξείδιο	$\Delta G^\circ$ σε kJ/mol
$2\text{Cu} + 1/2 \text{O}_2$	$\text{Cu}_2\text{O}$	-
$\text{Fe} + 1/2 \text{O}_2$	$\text{FeO}$	-
$2\text{Cr} + 3/2 \text{O}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	-
$2\text{Al} + 3/2 \text{O}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	-

Φαίνεται ότι το αλουμίνιο Al έχει τη μεγαλύτερη τάση μεταξύ των τεσσάρων μετάλλων να μετατραπεί σε οξείδιο. Στην πράξη όμως το αλουμίνιο ενώνεται αμέσως με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας δημιουργώντας λεπτή στοιβάδα οξειδίου που είναι πολύ συνεκτική με το μέταλλο, με αποτέλεσμα να το προστατεύει από την περαιτέρω οξείδωση (παθητικοποίηση). Το φαινόμενο αυτό βρίσκει εφαρμογή ως μέθοδος προστασίας του Al (ανοδίωση).

Από τον πίνακα 3.3.1 φαίνεται επίσης ότι ο χαλκός έχει τη μικρότερη τάση σχηματισμού οξειδίου, που σημαίνει ότι δε διαβρώνεται εύκολα παρουσία οξυγόνου.

Από τα προηγούμενα εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

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

Σχετικό μέτρο τάσης για την διάβρωση ενός μετάλλου είναι το δυναμικό του ηλεκτροδίου του μετάλλου (μέταλλο διαλύματος των ιόντων του) ως προς ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς (π.χ. υδρογόνου, καλομέλινα, χαλκού/θεικού χαλκού, αργύρου/χλωριούχου αργύρου) σε αυστηρά καθορισμένες συνθήκες.

Η συστηματική κατάταξη των μετάλλων με ελαττούμενη προδιάθεση για οξείδωση είναι η γνωστή ηλεκτροχημική σειρά των στοιχείων. Όμως η κατάταξη αυτή έχει σχετική αξία στη μελέτη της διάβρωσης για δύο λόγους :

- αναφέρεται σε καθαρά μέταλλα και όχι σε κράματα που χρησιμοποιούνται στην πράξη,
- το ηλεκτρολυτικό διάλυμα δεν αντιστοιχεί στο διαβρωτικό περιβάλλον στη πράξη.

Αυτό οδήγησε στη διαμόρφωση πρακτικών πινάκων ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των μετάλλων και των κραμάτων τους. Ένας τέτοιος πίνακας είναι αυτός που ακολουθεί . Στον πίνακα αυτό φαίνονται οι τιμές δυναμικών διαφόρων μετάλλων ως προς τρία διαφορετικά ηλεκτρόδια αναφοράς (υδρογόνου, χαλκού/θεικού χαλκού και καλομέλινα) για ταχύτητες ροής θαλασσινού νερού από 2.4 έως 4 m/sec και σε θερμοκρασιακή διακύμανση από 10 - 27°C.

## **3.4 Κινητική της Διάβρωσης**

### **3.4.1 Γενικά**

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.

### 3.4.2 Οι μηχανισμοί της διάβρωσης

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.: οξείδωση - σπανιότερα τοπική αναγωγή, σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης - διάλυση.
- Από το είδος της διάβρωσης, δηλ.: ομοιόμορφη, με βελονισμούς, με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση, σπηλαιώδης μηχανική.
- Από την κλίμακα: εργαστηριακή, προ-ημιβιομηχανική, ημιβιομηχανική.

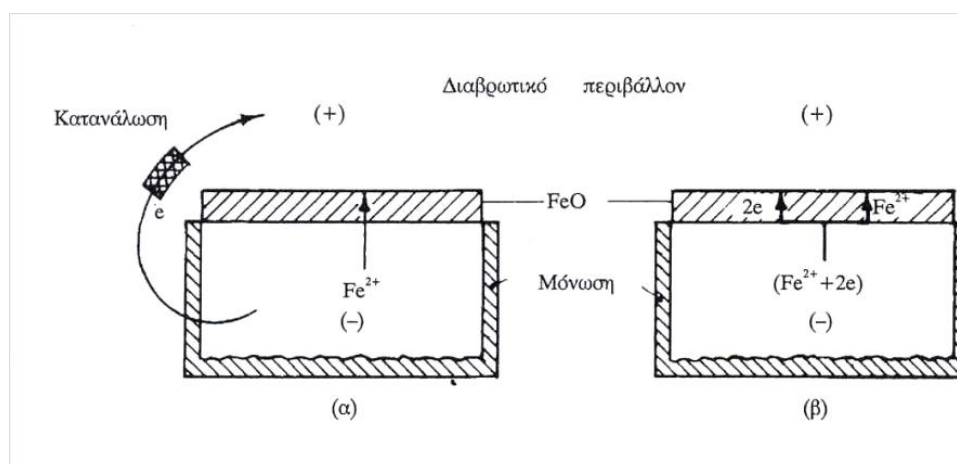
Έτσι, η κινητική εξέταση της διάβρωσης ανάγεται στη διευκρίνηση:

- 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 μ' 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.

### 3.4.2.1 Ηλεκτροχημικός μηχανισμός Wagner

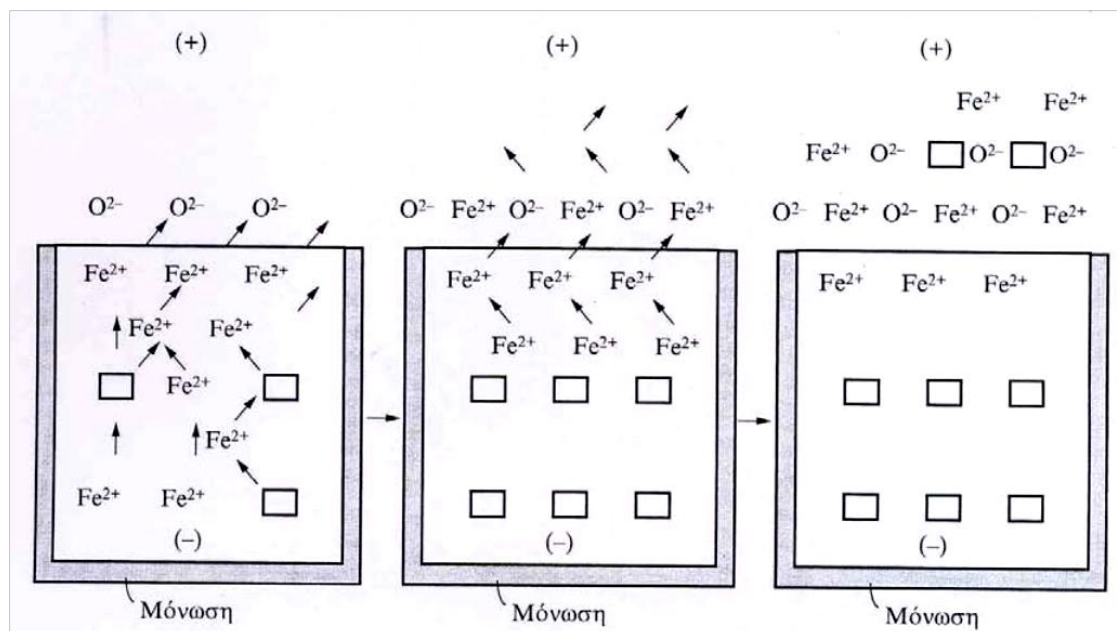
Όπως προαναφέραμε μεταξύ του μετάλλου και του διαβρωτικού περιβάλλοντος δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο, με το μέταλλο να αποτελεί την άνοδο, το περιβάλλον την κάθοδο και ηλεκτρολύτη το προϊόν της διάβρωσης. Το δυναμικό του γαλβανικού αυτού στοιχείου επιτρέπει την κίνηση των ηλεκτρονίων από τον αρνητικό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



**Σχήμα 3.4.2.1.1:** Οδευση ηλεκτρονίων σε εσωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο

Αριθμός μεταλλικών ιόντων στο μέταλλο και στο προϊόν διάβρωσης μετατοπίζεται σε παραπλεγματικές άτακτες θέσεις. Τα θετικά ιόντα σε άτακτες θέσεις είναι ευκίνητα και υπακούοντας στους νόμους των γαλβανικών στοιχείων, που επιβάλλει την κίνηση των θετικών ιόντων προς τον θετικό πόλο, διαχέονται προς το διαβρωτικό περιβάλλον μέσα από τις άτακτες θέσεις του οξειδίου και στην επιφάνειά του δομούν νέο οξείδιο. Επομένως κατά τη διάβρωση δημιουργείται ένα εσωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο, κι αυτό επειδή δεν υπάρχει εξωτερική κατανάλωση τα ηλεκτρόνια οδεύουν προς το θετικό πόλο εσωτερικά. Τα άτακτα

ίοντα του οξειδίου, που καταναλώθηκαν εξαιτίας της αντίδρασης στην επιφάνεια, αντικαθιστούνται από άτακτα ίοντα του εσωτερικού του οξειδίου. Τα άτακτα ίοντα του οξειδίου, σε επαφή με το μέταλλο, που έφυγαν, αντικαθιστούνται από άτακτα ίοντα γειτονικά στην επιφάνεια του μετάλλου κι αυτά από άτακτα ίοντα του εσωτερικού του. Ο αριθμός των άτακτων ίοντων είναι μικρότερος από εκείνον που καταναλίσκεται εξαιτίας της αντίδρασης, έτσι ίοντα από τακτικές θέσεις πάνε σε άτακτες θέσεις. Έτσι μπορεί να καταναλωθεί όλο το μέταλλο. Σύμφωνα με τα παραπάνω το προϊόν της διάβρωσης που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-διαβρωτικού περιβάλλοντος προχωράει προς το διαβρωτικό περιβάλλον, καθώς επίσης και το μέταλλο προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Με αποτέλεσμα τη διόγκωση κατά τη διάβρωση.



**Σχήμα 3.4.2.1.2:** Κατά Wagner μηχανισμός αύξησης του πάχους του προϊόντος διάβρωσης.

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

$$y^3 = Kt \quad (3.1)$$

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

Για πάχος πάνω από 1000 Å ισχύει η σχέση:

$$y^2 = Kt \quad (3.2)$$

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

Η σταθερά της ταχύτητας δίνεται από τη σχέση:

$$K = \frac{2 \cdot E\delta \cdot \mu'_+ \cdot \mu'_e \cdot u \cdot VM}{ne \cdot F'} \quad (3.3)$$

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

#### 3.4.2.2 Μηχανισμός χημικής διάλυσης

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

$$y = e^{kt} \quad \text{ή} \quad \log y = K-t \quad (3.4)$$

Η σταθερά  $K$  είναι συνάρτηση του συντελεστή διάχυσης και της προσαρτημένης στοιβάδας. Υπάρχει δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου ή κράματος που προσβάλλεται χημικά ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Συνεπώς συνυπάρχει σαν στάδιο η διάχυση ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση αλλά αυτή είναι

πιο γρήγορη στην περίπτωση αυτή απ'τη διάχυση ιόντων σε διάλυμα. Η τιμή του δυναμικού διάβρωσης ( $E_{\delta}$ ) δεν επηρεάζει το φαινόμενο με τον ίδιο τρόπο που το επηρεάζει μια ηλεκτροχημική διάβρωση. Όμως επηρεάζει τη διάχυση των ιόντων σε διάλυμα και για το λόγο αυτό η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγαλύτερη 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 οξειδίο ή και τη διάλυση του με την παρουσία νερού σύμφωνα με τη γενική αντίδραση οξειδοαναγωγής.

### **3.4.2.3 Μηχανισμός διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση**

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:

#### **ο Μηχανιστικές θεωρίες:**

Κατά την πρώτη θεωρία, ο ενεργός δρόμος προϋπάρχει από παραμένουσες εσωτερικές τάσεις και εκδηλώνεται, όταν παρουσιαστεί αυτή η σύνθετη συνθήκη διάβρωσης και μηχανικής καταπόνησης. Οι τάσεις αυτές παρέμειναν μετά απ'τη μεταλλουργική ή μηχανική κατεργασία των μετάλλων και των κραμάτων και εξαρτώνται και από την σύστασή τους.

Η δεύτερη θεωρία δέχεται ότι ο ενεργός δρόμος δεν προϋπάρχει αλλά δημιουργείται απ' τη μηχανική καταπόνηση. Η τελευταία προξενεί τέτοιες δομικές

αλλοιώσεις στα μέταλλα και στα κράματα ώστε να ευνοούνται αντιδράσεις ή κρυσταλλικές ολισθήσεις με αποτέλεσμα την καταστροφή των στρωμάτων των προϊόντων διάβρωσης που θα σχηματιζόταν στον πυθμένα της εσοχής και που θα επιβράδυναν τη θραύση.

#### ο 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.

#### 3.4.2.4 Μηχανισμός της εξάχνωσης (Σπηλαιώδης Μηχανική Διάβρωση)

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



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

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

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>**

# ΜΕΤΡΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

## 4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η αποκάλυψη των μηχανισμών των διαφόρων ειδών διάβρωσης και τα συμπεράσματα των μακροσκοπικών και θερμοδυναμικών μελετών τους, υποδεικνύουν το είδος και τις συνθήκες εφαρμογής των μεθόδων προστασίας. Γνωρίζοντας το μηχανισμό και το είδος διάβρωσης δεν σημαίνει βέβαια ότι μπορούμε να καταπολεμήσουμε την επέκτασή του ή να εξαλήψουμε την εμφάνισή του στην όποια κατασκευή μας. Οι συνεχής αλλαγές στις συνθήκες που επικρατούν γύρω από τις κατασκευές (π.χ. περιβαλλοντικές και κλιματολογικές συνθήκες) μας αναγκάζει να περιοριστούμε στην επιβράδυνση του ρυθμού διάβρωσης και όχι στην εξάλειψή του. Κάθε περίπτωση διάβρωσης αποτελεί μεμονωμένο πρόβλημα και χρίζει ξεχωριστής μελέτης και μεθόδου προστασίας. Μία τυχόν λάθος εκτίμηση των συνθηκών και του είδους της διάβρωσης που παρουσιάζεται μπορεί να οδηγήσει σε χρήση μίας μεθόδου προστασίας που όχι μόνο δε θα φέρει τα αποτελέσματα που θα θέλαμε, αλλά μπορεί ακόμα και να συνεισφέρει στην επέκταση του φαινομένου διάβρωσης και στην επιτάχυνση του ρυθμού διάβρωσης.

Παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν και επιταχύνουν την διάβρωση και που θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας, είναι οι παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης, καθώς και το περιβάλλον που αυτή θα λειτουργήσει. Οι παράγοντες αυτοί θα πρέπει να αποφεύγονται όταν θέλουμε να προστατέψουμε από τη διάβρωση μία κατασκευή.

## 4.2 Μέθοδοι Προστασίας

Όπως ήδη αναφέρθηκε, βασική προϋπόθεση για την εφαρμογή οποιασδήποτε μεθόδου προστασίας από τη διάβρωση είναι η εξακρίβωση του είδους της διάβρωσης και εξέταση με προσοχή των διαφόρων συνθηκών που επικρατούν στο διαβρωτικό περιβάλλον. Με εξαίρεση τη μηχανική σπηλαιώδη διάβρωση και μερικές περιπτώσεις της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση (μετά το αρχικό στάδιο της δημιουργίας εσοχής), το αίτιο της διάβρωσης είναι το αποκαθιστόμενο δυναμικό, ενισχυμένο από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, που δημιουργείται ανάμεσα στις μεταλλικές εγκαταστάσεις ή κατασκευές, που διαβρώνονται, και το διαβρωτικό περιβάλλον, με μέτρο της ταχύτητας διάβρωσης, την ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Αν το μέταλλο δεν είναι προστατευμένο, η διάβρωση εξαρτάται ιδιαίτερα από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, ενώ αν είναι

προστατευμένο, η διάβρωση εξαρτάται ιδιαίτερα από το παραπάνω δυναμικό. Έτσι οι μέθοδοι προστασίας, που επινοήθηκαν, επιδιώκουν την έμμεση, ή άμεση ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης, ή και ελάττωση, της έντασης της διάβρωσης.

#### **4.2.1 ΑΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ**

Με τις άμεσες μεθόδους ελαττώνεται το δυναμικό διάβρωσης των μετάλλων ή των κραμάτων, ώστε να συμπεριφέρονται σαν να είχαν μικρότερη προδιάθεση για διάβρωση. Στις άμεσες μεθόδους προστασίας από την διάβρωση, περιλαμβάνονται:

**α). Μέθοδος θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων**

**β). Καθοδική προστασία**

- **Καθοδική προστασία θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια.**
- **Καθοδική προστασία από εξωτερική ηλεκτρική τάση.**

**γ). Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενες αταξίες.**

**δ).Καθοδική προστασία από ακίδες-διόδους.**

##### **4.2.1.1 Μέθοδος θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων**

Κατά τη μέθοδο αυτή τοποθετούνται πλάκες ανοδικότερου μετάλλου πάνω στη γυμνή επιφάνεια μιας κατασκευής. Η επιφάνεια πρέπει να έχει από πριν καθαριστεί και απολιπανθεί πάρα πολύ καλά για την επίτευξη τέλειας ηλεκτρικής επαφής. Τα ανοδικότερα αυτά μέταλλα αποκτούν αυθόρμητα αρνητικό δυναμικό ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Αρνητικά ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον, είναι φορτισμένη αυθόρμητα και η κατασκευή από χάλυβα που πρόκειται να προστατευτεί. Το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο επειδή είναι ανοδικότερα από τον χάλυβα, φορτίζονται εντονότερα αρνητικά. Έτσι, ο χάλυβας φορτίζεται θετικά ως προς τα μέταλλα αυτά με αποτέλεσμα να επιβάλλεται από τα ανοδικότερα μέταλλα, στο χάλυβα αντίστροφο δυναμικό, από το δυναμικό διάβρωσης του, και το τελευταίο να ελαττώνεται. Ταυτόχρονα, εξαιτίας του γαλβανικού στοιχείου, που αναφέρθηκε, το ανοδικότερο μέταλλο οξειδώνεται και καταναλίσκεται περισσότερο, παρά αν ήταν μόνο του. Έτσι η διάρκεια της προστασίας συνεχίζεται, όσο υπάρχει το ανοδικό μέταλλο. Πριν λοιπόν την τέλεια κατανάλωση του πρέπει να προστεθεί νέο μέταλλο. Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, είναι προφανές ότι το μέγεθος της ελάττωσης του δυναμικού διάβρωσης της κατασκευής που προστατεύεται, εξαρτάται από το δυναμικό διάβρωσης ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον, από το είδος του ανοδικότερου μετάλλου και από το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας κατασκευής. Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι με τη μέθοδο αυτή δεν μπορεί να μηδενιστεί το δυναμικό διάβρωσης και δεν μπορεί να αναπροσαρμοστεί το εφαρμοζόμενο

δυναμικό, ανάλογα με τη διακύμανση του δυναμικού διάβρωσης, που προέρχεται από την διακύμανση των ιδιοτήτων του διαβρωτικού περιβάλλοντος

#### **4.2.1.2 Καθοδική προστασία**

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

##### **α. Καθοδική προστασία θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια:**

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

##### **β. Καθοδική προστασία από εξωτερική ηλεκτρική τάση.**

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

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

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

#### **4.2.1.3 Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενες αταξίες**

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

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

#### **4.2.1.4 Καθοδική προστασία από ακίδες-διόδους**

Πρόκειται και εδώ για μια νέα μέθοδο προστασίας από την διάβρωση, που ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων της καθοδικής προστασίας που βρίσκεται σε στάδιο προημιβιομηχανικής και ημιβιομηχανική κλίμακας. Με τη μέθοδο αυτή γίνεται εκμετάλλευση του ατμοσφαιρικού ηλεκτρισμού. Έτσι δεν θυσιάζονται άνοδοι, ρεύμα ή αταξίες.

### **4.2.2 ΕΜΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ**

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

- α).** Εναζώτωση, φωσφορυλίωση, ενανθράκωση, κ.α. εμποτισμοί,
- β).** Επιμεταλλώσεις,
- γ).** Κάλυψη των χαλύβων με  $Fe_3O_4$  και των κραμάτων αργίλιου,
- δ).** Ανοδική προστασία.

#### 4.2.2.1 Εναζώτωση, φωσφορυλίωση, ενανθράκωση, κ.α. εμποτισμοί

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

#### 4.2.2.2 Επιμεταλλώσεις

Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται μέθοδοι προστασίας που έχουν ως σκοπό την απόθεση πάνω στο μέταλλο, ενός άλλου μετάλλου που είναι λιγότερο ανοδικό ή παθητικότερο, Έτσι σε άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον θα βρίσκεται ένα μέταλλο με μικρότερο δυναμικό διάβρωσης από αυτό του μετάλλου που θέλουμε να προστατέψουμε. Οι μέθοδοι επιμετάλλωσης είναι οι παλαιότεροι τρόποι προστασίας των μετάλλων και οι πιο συνηθισμένοι είναι ο ηλεκτρολυτικός, ο πιστολισμός, η συνέλαση, η εμβάπτιση σε τήγμα. Η διαδικασία και το είδος της επιμετάλλωσης επιδρά στο τελικό επίστρωμα του μετάλλου. Επομένως πρέπει να γνωρίζουμε την υφή του στρώματος που σχηματίζεται με τις μεθόδους ώστε να μπορέσουμε να προστατέψουμε καλύτερα το μέταλλο που θέλουμε. Ο παράγοντας που έχει τη μεγαλύτερη σημασία στην εκλογή της μεθόδου επιμετάλλωσης είναι η δημιουργία μεγαλύτερης δυνατής συνάφειας και ισχυρής πρόσφυσης ανάμεσα στα δύο μέταλλα. Πριν από τη διαδικασία επιμετάλλωσης προηγείται μία κατεργασία της επιφάνειας που περιλαμβάνει την απολίπανση και την ηλεκτρολυτική λείανση της επιφάνειας.

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

Η ηλεκτρολυτική λείανση απαιτείται για την επίτευξη όσο γίνεται πιο λείας επιφάνειας. Με τον τρόπο αυτό πετυχαίνουμε ομοιόμορφη μορφή του μετάλλου και καλύτερη πρόσφυση, άρα και μεγαλύτερη αντοχή του επιστρώματος. Μετά τις

παραπάνω επεξεργασίες ακολουθεί η επιμετάλλωση της επιφάνειας που θέλουμε να προστατέψουμε. Οι κυριότερες επιμεταλλώσεις είναι:

- **Επιχάλκωση:** Εφαρμόζεται για χάλυβα, ορείχαλκο, άργυρο κ.α. Πραγματοποιείται συνήθως πριν από την επιμετάλλωση γιατί έτσι πετυχαίνουμε καλύτερη πρόσφυση μεταξύ του μετάλλου και του επερχόμενου επιστρώματος. Μετά την επιχάλκωση, ο χαλκός οξειδώνεται λόγω της επαφής του με την ατμόσφαιρα. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με την εμβάπτιση των επιχάλκωμένων αντικειμένων σε λουτρό επινικέλωσης.



εικόνα: επιχάλκωση

- **Επινικέλωση:** Τα λουτρά επινικέλωσης περιέχουν άλατα νικελίου, χλωριούχου αμμωνίου, βορικό οξύ και ποικιλία άλλων προσμίξεων. Το νικέλιο μπορεί να αποτελέσει το τελικό στρώμα προστασίας, αλλά μπορούμε όμως να αυξήσουμε την αντοχή στη διάβρωση των αντικειμένων αν αυτά επιχρωμαθούν.



εικόνα: επινικέλωση

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





εικόνα: επιχρωμίωση

- **Επιψευδαργύρωση:** Η μέθοδος αυτή είναι η πιο παλιά και πιο διαδεδομένη επιμετάλλωση του χάλυβα. Ο ψευδάργυρος είναι πιο ανοδικός από το χάλυβα και διαβρώνεται πιο εύκολο. Ωστόσο αργεί να διαλυθεί και ο χρόνος διάρκειας της προστασίας είναι μεγάλος, λόγω των προϊόντων της διάβρωσης(οξειδία και υδροξείδια) που σχηματίζονται. Χρησιμοποιείται ευρέως σε σύρματα, συρματοπλέγματα, βίδες, λαμαρίνες και αλλού.



εικόνα: επιψευδαργύρωση

- **Επικαδμίωση:** Το κάδμιο προσλαμβάνεται από τον ψευδάργυρο με κλασματική απόσταξη και έχουν την ίδια περίπου συμπεριφορά όσον αφορά την επικάλυψη του χάλυβα. Ωστόσο το κάδμιο παρέχει μικρότερη προστασία από ότι ο ψευδάργυρος. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την προστασία από διάβρωση του οπλισμού σκυροδέματος, βιδών και μικρών χαλύβδινων εξαρτημάτων.
- **Επικασσιτέρωση:** Πρόκειται για μέθοδο που χρησιμοποιείται αρκετά για την επικάλυψη του χάλυβα. Το τελικό αποτέλεσμα βρίσκει ευρύτατη εφαρμογή σε ραδιόφωνα, τηλεοράσεις, την κονσερβοποιία κ.λ.π.



εικόνα: επικασσιτέρωση

- **Επαργύρωση:** Ο άργυρος έχει καλή αντοχή στη διάβρωση αλλά προσβάλλεται από τρόφιμα και το οξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ) που βρίσκεται στον αέρα. Η μέθοδος αυτή βρίσκει ευρύτατη εφαρμογή στην κάλυψη αντικειμένων όπως μαχαίρια, τα κουτάλια, τα πιρούνια, οι δίσκοι, τα χειρουργικά όργανα κ.α.



εικόνα: επαργύρωση

#### 4.2.2.3 Κάλυψη των χαλύβων με $\text{Fe}_3\text{O}_4$ και των κραμάτων αργιλίου με $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Πρόκειται για μία ειδική μέθοδο καταπολέμησης του δυναμικού διάβρωσης, με τη δημιουργία οξυγονούχων στρωμάτων στην επιφάνεια ορισμένων μετάλλων και κραμάτων. Η πιο συνηθισμένη περίπτωση είναι η δημιουργία επιτεταρτοξειδίου του σιδήρου στην επιφάνεια των χαλύβων και υδρίτη του τριοξειδίου του αργιλίου στην επιφάνεια κραμάτων αργιλίου. Τα οξείδια αυτά παράγονται στην επιφάνεια των μετάλλων και κραμάτων με αυθόρμητη διάβρωση, αλλά λόγω της αυθόρμητης φυσικής εμφάνισής τους έχουμε εμφάνιση εσωτερικών μηχανικών τάσεων και ενεργά κέντρα στα οξείδια. Με αποτέλεσμα τη δημιουργία εσοχών και τη ρήξη του

επιστρώματος του μετάλλου. Αν όμως τα οξειδία αυτά δημιουργηθούν με ανοδική οξείδωση τότε μπορεί οι ιδιότητες των οξειδίων που δημιουργούνται να ικανοποιούν τους όρους που απαιτούνται για ένα επίστρωμα σε ότι αφορά την πρόσφυση, την καλή μηχανική αντοχή, την έλλειψη πόρων, τη σκληρότητα και την ομοιόμορφη διάβρωση.

#### **4.2.2.4 Ανοδική προστασία**

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

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

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

#### **4.2.3 Σύνθετες μέθοδοι**

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

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

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>**

# ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

## 5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η επικάλυψη με οργανικές ουσίες είναι ιστορικά η παλαιότερη μέθοδος προστασίας και διακόσμησης επιφανειών. Οι οργανικές επικαλύψεις προστατεύουν το μεταλλικό υπόστρωμα από το εξωτερικό περιβάλλον με σχετικά οικονομικό τρόπο. Βέβαια, ο βαθμός προστασίας εξαρτάται από το πάχος του οργανικού επιστρώματος, το είδος του μετάλλου που θέλουμε να προστατεύσουμε καθώς και την προετοιμασία που έχει υποστεί το υπόστρωμα.

Τα βασικά συστατικά των οργανικών επικαλύψεων είναι το συνδετικό υλικό ή φορέας, το πιγμέντο, ο διαλύτης ή αραιωτικό και τα πρόσθετα. Κάθε συστατικό επιφέρει διαφορετικό αποτέλεσμα στο επίστρωμα και τις ιδιότητές του. Παρόλο που το συνδετικό υλικό κατέχει τον πρωτεύοντα ρόλο στις ιδιότητες του προστατευτικού φιλμ, ο τύπος και η ποσότητα του πιγμέντου, του διαλύτη και των πρόσθετων επιδρούν στις ιδιότητες αυτές.

Τα κύρια μέρη των οργανικών επικαλύψεων είναι το αστάρι, το(α) ενδιάμεσο(α) στρώμα(τα) και το τελικό επίστρωμα. Τα τελευταία χρόνια βέβαια διατίθενται στο εμπόριο συστήματα που συνδυάζουν το αστάρι και το τελικό επίστρωμα σε ένα προϊόν. Τα αστάρια για τους χάλυβες συνήθως ταξινομούνται βάσει του πιγμέντου αναστολής διάβρωσης π.χ. μεταλλικά αστάρια αλουμινίου ή ψευδαργύρου. Τα ενδιάμεσα στρώματα και τα τελικά επιστρώματα ταξινομούνται βάσει των συνδετικών υλικών.

### 5.1.1 Συνδετικό Υλικό ή Φορέας (binder)

Το συνδετικό υλικό είναι το σημαντικότερο συστατικό των περισσότερων χρωμάτων γιατί σχηματίζει τη μήτρα του επιστρώματος πάνω στην οποία κυκλοφορούν όλα τα συστατικά. Πέραν από την υγρή στη στερεά φάση, διαμορφώνοντας το προστατευτικό στρώμα, είτε μέσω φυσικής εξάτμισης των διαλυτών είτε μέσω χημικών αντιδράσεων (ανοδικών και καθοδικών) μεταξύ των μορίων του. Η πυκνότητα και σύνθεσή του είναι υπεύθυνα για ιδιότητες όπως η χημική αντίσταση, η διαπερατότητα του φιλμ προστασίας από την υγρασία και η αντίσταση έναντι υπεριώδους ακτινοβολίας.

Διαλύματα διάφορων συνδετικών υλικών μπορεί να έχουν διαφορετική ονομασία. Για παράδειγμα, όταν το συνδετικό υλικό μεταπηδά από την υγρή στην αέρια φάση, μετά από απομάκρυνση των διαλυτών λόγω εξάτμισης καλείται λάκκα ενώ λόγω χημικών αντιδράσεων μεταξύ των μορίων του καλείται βερνίκι.

### 5.1.2 Στερεά σε Διασπορά - Πιγμέντα (pigment)

Είναι συστατικό των οργανικών επικαλύψεων, χαμηλής κοκκομετρίας, που χρησιμοποιούνται για τη δομική ενίσχυση και την εμφάνιση συγκεκριμένων ιδιοτήτων στο επίστρωμα. Τα πιγμέντα κυκλοφορούν αδιάλυτα στο συνδετικό υλικό και διασπείρονται σε αυτό με τεχνική αλέσματος. Έχουν διττό ρόλο καθώς και προσδίδουν χρώμα και βελτιώνουν την αντιδιαβρωτική προστασία (αντιδιαβρωτικά πιγμέντα). Τα πιγμέντα που διασκορπίζονται στο συνδετικό υλικό πρέπει να είναι συμβατά με αυτό και τα άλλα συστατικά ώστε να διευκολυνθεί η εφαρμογή της βαφής και η διαδικασία του αλέσματος. Επίσης, πιγμέντα μετάλλου μπορούν να προστεθούν σε βερνίκια και να παραχθεί μεταλλικό επίστρωμα, όπως η βαφή αλουμινίου.

Τα πιγμέντα ταξινομούνται σε διάφορα είδη ανάλογα με τον τρόπο που δρουν προς προστασία της κατασκευής.

- Τα πιγμέντα αποκλεισμού είναι συνήθως λεπιοειδή σωματίδια μεγάλης επιφάνειας και πολύ μικρού πάχους που απορροφώνται από την ενεργή μεταλλική επιφάνεια σχηματίζοντας ένα τείχος που εμποδίζει την ανταλλαγή ιόντων από και προς το υπόστρωμα.
- Τα γαλβανικά πιγμέντα είναι μεταλλικά μόρια δραστικότερα σε σχέση με το μέταλλο του υποστρώματος οπότε εκτιθέμενα στο διαβρωτικό περιβάλλον διαβρώνονται προς προστασία του υποστρώματος, όπου συμβαίνουν καθοδικές αντιδράσεις.
- Τα πιγμέντα παθητικοποίησης δημιουργούν και σταθεροποιούν ένα στρώμα οξειδίου στην επιφάνεια του υποστρώματος που εμποδίζει τη δημιουργία ηλεκτροχημικών κελιών σε αυτήν την περιοχή. Χρησιμοποιούνται κυρίως χρωμικά άλατα ψευδαργύρου και στροντίου που προσφέρουν περιορισμένη διαλυτότητα στο νερό. Με την παρουσία τέτοιων πιγμένων εμποδίζεται η δημιουργία φλυκταινών λόγω ώσμωσης.
- Τα πιγμέντα χρώματος χρησιμοποιούνται για να προσφέρουν αισθητική αξία, γυαλάδα και διατήρησή της, λάμψη και αδιαπερατότητα στη βαφή.

Συχνά χρησιμοποιούμενα πιγμέντα σε αστάρια προστασίας μετάλλων είναι το μίνιο ή κόκκινος μόλυβδος (επιτεταρτοξείδιο του μολύβδου), ο φωσφορικός ψευδάργυρος, το μολυβδικό ασβέστιο, η σκόνη ψευδαργύρου ή μαγνησίου ή αλουμινίου.

Το μίνιο είναι πιθανότατα το πιο γνωστό και πιο αποτελεσματικό πιγμέντο όταν χρησιμοποιείται σε συνδετικά μέσα λαδιού ξήρανσης. Παρόλο που χρησιμοποιείται και σε άλλα συνδετικά μέσα εκτός του λαδιού, δεν είναι τόσο αποτελεσματικό σε αυτά. Πιστεύεται ότι το μίνιο δεν έχει αντιδιαβρωτικές ιδιότητες εκτός κι αν βρίσκεται σε συνδετικό μέσο λαδιού. Εξαιτίας του τοξικού του χαρακτήρα, η χρήση του μειώνεται δραστικά ή και απαγορεύεται από κάποιους οργανισμούς.

Ο φωσφορικός ψευδάργυρος (zinc phosphate), είναι ένα νέο πιγμέντο που δεν θεωρείται τοξικό, χρησιμοποιείται ευρέως σε αστάρια αντικαθιστώντας τα διάφορα τοξικά πιγμέντα. Όμως, οι αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες είναι χαμηλότερες και γι' αυτό γίνονται προσπάθειες περαιτέρω ενίσχυσής του μέσω προσθέτων.

Το μολυβδικό ασβέστιο (calcium plumbate), αν εφαρμοστεί σε γαλβανικά επιστρώματα εξασφαλίζεται καλή πρόσφυση. Παρ' όλα αυτά κάποιες από αυτές τις επικαλύψεις μπορεί να υποστούν αλκαλική αντίδραση γεγονός που μπορεί να επηρεάσει τις επικαλύψεις που έχουν εφαρμοστεί πάνω τους.

Η σκόνη αλουμινίου, είναι χρήσιμη για την παραγωγή επικαλύψεων που αντιστέκονται στις υψηλές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιείται επίσης σαν σύνορο σε τελικά επιστρώματα αλλά μπορεί να αντιδράσει με ατμοσφαιρικούς ρύπους προς παραγωγή αλάτων αλουμινίου και προκαλώντας τοπική αστοχία του επιστρώματος.

### 5.1.3 Διαλύτης ή Αραιωτικό (solvent)

Χρησιμοποιείται για να μειώσει το ιξώδες του συνδετικού υλικού και άλλων συστατικών ώστε να διευκολυνθεί η εφαρμογή της βαφής και η διαδικασία αλέσματος των πιγμένων και πρόσθετων.

Ο διαλύτης έχει αντικρουόμενο ρόλο πριν και μετά την εφαρμογή της επικάλυψης. Πριν την εφαρμογή, ο διαλύτης επιτυγχάνει ικανοποιητικό βαθμό διασποράς όλων των συστατικών της βαφής οπότε η εφαρμογή της είναι καλύτερη και ευκολότερη και βελτιστοποιούνται οι διαδικασίες ξήρασης. Μετά την εφαρμογή, μια ελκτική δύναμη ανάμεσα στα διάφορα συστατικά είναι απαραίτητη προς σχηματισμό ενός ομοιόμορφου και συνεχούς φιλμ προστασίας. Η αντιδράσεις των συστατικών με το διαλύτη πρέπει να μειωθούν στο ελάχιστο ώστε αυτός να εξατμιστεί πλήρως. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο είναι απαραίτητη η σωστή εκλογή των συστατικών της βαφής, κάτι το οποίο απαιτεί μεγάλη εμπειρία στον τομέα.

Οι επικαλύψεις πρέπει να εφαρμόζονται συνήθως σε θερμοκρασία 24°C και 50% υγρασία. Εάν οι συνθήκες είναι διαφορετικές τότε πρέπει να μεταβληθεί ανάλογα η συγκέντρωση του διαλύτη ώστε να επιτευχθεί, η καλύτερη δυνατή εφαρμογή και ξήραση.

Απαιτείται μεγάλη προσοχή κατά την επιλογή του διαλύτη ή του μίγματος διαλυτών και κατά την εφαρμογή του. Ο κίνδυνος πυρκαγιάς και ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι υπαρκτός και πρέπει να λαμβάνονται αυστηρά μέτρα ασφάλειας.

Οι διαλύτες μπορούν να διακριθούν μέσω της χημικής τους σύστασης σε αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, κετόνες, εστέρες, αλκοόλες, αιθέρες ή αλκοολικοί αιθέρες και νερό.

Οι οργανικοί διαλύτες (νερό) συνήθως απαιτούνται μόνο κατά την εφαρμογή και έπειτα εξατμίζονται. Ο ρυθμός εξάτμισης επηρεάζει κατά ισχυρό τρόπο τα χαρακτηριστικά του επιστρώματος καθώς σε περίπτωση που ο διαλύτης δεν εξατμιστεί πλήρως η πρόωρη αστοχία λόγω φλυκταινών είναι αναμενόμενη.

Υπάρχουν περιπτώσεις οργανικών επικαλύψεων χωρίς διαλύτη. Η μίξη και εφαρμογή τέτοιων επιστρωμάτων γίνεται σε υψηλότερη θερμοκρασία

#### 5.1.4 Πρόσθετα (additives)

Τα πρόσθετα είναι συγκεκριμένα στοιχεία που προστίθενται στη βαφή σε πολύ μικρή ποσότητα, που είναι δύσκολο να ανιχνευτεί ακόμα και μετά από χημική ανάλυση, ώστε αυτή να αποκτήσει συγκεκριμένες ιδιότητες. Σε ορισμένες περιπτώσεις μπορούν να αποβούν εξαιρετικά κρίσιμα για την απόδοση της βαφής. Ως πρόσθετα αναφέρονται συνήθως οι σταθεροποιητές χρώματος (stabilisers), οι επιβραδυντές ξήρανσης (driers) και οι αναστολείς διάβρωσης (corrosion inhibitors). Για παράδειγμα, το οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται ως πρόσθετο που καθυστερεί την επιδείνωση της ρητίνης λόγω έκθεσης σε υψηλή θερμοκρασία και στις ακτίνες του ήλιου. Οι βαφές βινυλίου περιέχουν συχνά 1% καρβοξυλικό οξύ για καλύτερη πρόσφυση στο μεταλλικό υπόστρωμα.

## 5.2 Ιδιότητες αντιδιαβρωτικών χρωμάτων

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

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα που χρησιμοποιούνται για την προστασία των χαλύβδινων κατασκευών από τη θαλάσσια διάβρωση, πρέπει να εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τις συμβατικές επικαλύψεις όσον αφορά σε ορισμένες ιδιότητες όπως η συνάφεια, η συνεκτικότητα, η αντίσταση σε χημικά περιβάλλοντα και στις καιρικές συνθήκες, την υγρασία και το νερό.

Οι ιδιότητες που πρέπει να έχει μία επικάλυψη είναι:

- **Πάχος:** Η χρονική αντοχή ενός μετάλλου ή κράματος είναι ανάλογη του πάχους του αντιδιαβρωτικού χρώματος που τοποθετείται. Όσο πιο μεγάλο είναι το πάχος τόσο πιο πολύ αργεί να καταναλωθεί. Επίσης, στη διάβρωση με βελονισμούς τα ιόντα του μετάλλου ή του κράματος πρέπει να διατρέξουν μεγαλύτερη απόσταση μέχρι το περιβάλλον. Ωστόσο η πληθωρική χρήση του χρώματος στην επιφάνεια που προστατεύεται μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να είναι και αντιοικονομική. Το πάχος μπορεί να μετρηθεί με διάφορες μεθόδους όπως οπτικές, ηλεκτρικές, ακτινοβολίας κ.α. Πρέπει να τονιστεί ότι δεν υπάρχουν διεθνείς προδιαγραφές για τα πάχη των διαφόρων τύπων επικάλυψης.



- **Πορώδες:** Επιστρώματα μη πορώδη περιορίζουν τη διάβρωση γιατί εμποδίζουν σε ικανοποιητικό βαθμό την άμεση επαφή μεταξύ του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του μετάλλου ή κράματος. Τα πορώδη επιστρώματα προτιμώνται, όπως προαναφέραμε, στις περιπτώσεις όπου η οργανική επικάλυψη περιέχει σκόνη μετάλλων. Τότε το πορώδες πρέπει να είναι αρκετό, ώστε να υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ της σκόνης και του μετάλλου.
- **Συνάφεια:** Η συνάφεια ονομάζουμε την ιδιότητα που έχει η επικάλυψη για όσο το δυνατόν καλύτερη πρόσφυση στη μεταλλική επιφάνεια. Η συνάφεια μετριέται σε  $\text{Kg/mm}^2$  και όσο μεγαλύτερη είναι τόσο μεγαλώνει και η αντοχή του επιστρώματος σε αποφλοίωση. Αποτελεί δηλαδή μία δύναμη που η τιμή της κυμαίνεται μεταξύ του ορίου θραύσης του μετάλλου και του επιστρώματος.
- **Σκληρότητα:** Η ιδιότητα αυτή δείχνει την αντοχή των επικαλύψεων σε κρούση με κάποιο αντικείμενο και κατεπέκταση την αντοχή τους σε αποφλοίωση.
- **Συνοχή:** Μετριέται, όπου αυτό είναι δυνατόν, με έλξη του ελάσματος, που φέρει την επικάλυψη και έλεγχο της ρηγματώσής της. Το μέτρο της συνοχής θεωρείται η δύναμη για την οποία φάνηκαν ρηγματώσεις.
- **Αντίσταση στο νερό:** Το επίστρωμα ειδικά όταν εκτίθεται σε θαλασσινό νερό μπορεί να επιφέρει τη μείωση της συνάφειας ή της αντοχής στο σχηματισμό φλυκταινών (blistering) ή ρηγματώσεων (cracking).
- **Χαμηλή απορρόφηση υγρασίας:** Η ιδιότητα αυτή των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων σχετίζεται με την ποσότητα του νερού που παραμένει μεταξύ των μορίων της βασικής ρητίνης. Με την έκθεση του επιστρώματος στο θαλασσινό νερό, επέρχεται ισορροπία στην απορρόφηση υγρασίας, η οποία διατηρείται με την εξάτμιση του νερού όταν η επικάλυψη βρεθεί σε ξηρό περιβάλλον και με την απορρόφηση νερού όταν βρεθεί σε θαλασσινό. Άρα όσο μικρότερη είναι η απορρόφηση υγρασίας, τόσο καλύτερα προστατεύεται το μέταλλο ή το κράμα.
- **Ρυθμός μεταφοράς υγρασίας:** Ορίζεται ως ο ρυθμός με τον οποίο το νερό περνά μέσα από το επίστρωμα. Η ιδιότητα αυτή είναι πολύ σημαντική και χαρακτηριστική για κάθε επικάλυψη. Η επικάλυψη όσο μικρότερο ρυθμό μεταφοράς υγρασίας έχει τόσο αποτελεσματικότερη είναι.
- **Χημική αντίσταση σε αλκαλικά διαλύματα:** Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα συνδυάζονται με τη μέθοδο της καθοδικής προστασίας. Έτσι η αρνητική φόρτιση του μετάλλου έχει σαν συνέπεια τη δέσμευση ή την εξουδετέρωση υδροξονίων και τη δημιουργία αλκαλικού περιβάλλοντος. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη χημική προσβολή των ουσιών ή του φορέα τους, τη σαπουνοποίησή τους και την τελική διάλυσή τους ή την εμφάνιση φλυκταινών (έκλυση υδρογόνου).
- **Αντίσταση στην όσμωση:** Όσμωση ονομάζεται το φαινόμενο της μεταφοράς νερού μέσα από μια ημιπερατή μεμβράνη από διάλυμα μικρής συγκέντρωσης σε διάλυμα μεγάλης συγκέντρωσης. Στην περίπτωση μας οι οργανικές επικαλύψεις συμπεριφέρονται ως ημιπερατές μεμβράνες. Όταν αυτές τοποθετηθούν σε επιφάνειες που έχουν χλωριόντα ή ιόντα αυτά υποβοηθούν το σχηματισμό διαλύματος μεγάλης συγκέντρωσης. Με αποτέλεσμα τη μεταφορά νερού προς τη διεπιφάνεια μετάλλου-επικάλυψης και τη δημιουργία φλύκταινων (blistering).

- **Αντίσταση στην ιοντική μεταφορά:** Η οργανική επικάλυψη πρέπει να παρουσιάζει την ιδιότητα της αντίστασης στη μεταφορά ιόντων, όπως είναι τα  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ . Γιατί όταν περάσουν μέσα από το επίστρωμα συμβάλλουν στη διάβρωση της κατασκευής που προστατεύεται.
- **Αντίσταση στην ηλεκτροενδόσμωση:** Ηλεκτροενδόσμωση ονομάζεται το φαινόμενο της μεταφοράς νερού μέσα από μία μεμβράνη υπό την επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος, προς την κατεύθυνση του πόλου που έχει το ίδιο φορτίο με τη μεμβράνη. Οι περισσότερες επικαλύψεις είναι αρνητικά φορτισμένες και οι μεταλλικές περιοχές γύρω από μια ασυνέχεια της επικάλυψης είναι καθοδικές με περίσσεια ηλεκτρονίων. Έτσι έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων νερού προς τη διεπιφάνεια μετάλλου επικάλυψης και τη δημιουργία φλυκταινών.
- **Πυκνότητα στρώματος:** Για τον υπολογισμό της χρησιμοποιούνται οι συνηθισμένες μέθοδοι ζύγισης, ενώ σε πορώδες φιλμ ο υπολογισμός είναι δύσκολος με αυτές τις μεθόδους.
- **Συγκέντρωση όγκου πιγμέντου(P.V.C.:Pigment-Volume-Concentration):** Ορίζεται ως ο λόγος του όγκου του πιγμέντου στη μονάδα όγκου ενός δοσμένου μίγματος πιγμέντου/φορέα (μόνο τα στερεά λαμβάνονται υπόψη).
- **Εσωτερικές τάσεις:** Οι εσωτερικές τάσεις σε συνδυασμό με τη συνάφεια μιας επικάλυψης επηρεάζουν τη συμπεριφορά της. Αν οι τάσεις αυτές είναι αρκετά μεγάλες τότε υπάρχει ο κίνδυνος της δημιουργίας εύθραπτης επικάλυψης. Οι εσωτερικές τάσεις αναπτύσσονται κυρίως κατά τη διάρκεια της ξήρανσης του επιστρώματος, όπου το πάχος του ελαττώνεται καθώς στερεοποιείται. Για τη μέτρηση αυτών των τάσεων χρησιμοποιούνται μηχανικές και φωτοελαστικές μέθοδοι.
- **Μηχανικές ιδιότητες:** Οι μηχανικές ιδιότητες του επιστρώματος μεταβάλλονται καθώς μεταβάλλεται ο δείκτης P.V.C. Οι πιο κοινές από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται είναι οι μετρήσεις σκληρότητας και αντοχής σε κρούση. Για τη σκληρότητα του φιλμ η δοκιμή χάραξης είναι η πιο αντιπροσωπευτική μέθοδο (χάραξη με ειδικό μολύβι υπό γωνία  $45^\circ$ ). Επίσης η αντοχή σε κρούση μπορεί να συσχετιστεί με τις μηχανικές ιδιότητές της, όπως συμβαίνει και με τις δοκιμές κάμψης.
- **Αισθητική οπτική της επικάλυψης:** Το χρώμα, η στιλπνότητα και η ανακλαστικότητα είναι οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν οπτικά μία επικάλυψη.
- **Ρεολογικές ιδιότητες αντιδιαβρωτικών χρωμάτων:** Οι ιδιότητες αυτές παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποθήκευση, την εφαρμογή και το σχηματισμό του επιστρώματος. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η μελέτη και η γνώση του ιξώδους, κάτω από διάφορες συνθήκες.
- **Ιδιότητες γήρανσης των οργανικών επικαλύψεων:** Οι ιδιότητες αυτές παρέχουν πληροφορίες για τη συμπεριφορά των επικαλύψεων σε διάφορα περιβάλλοντα και δίνουν τη δυνατότητα υπολογισμού της ανθεκτικότητάς τους. Υποβάθμιση της συμπεριφοράς του επιστρώματος προκαλείται όταν αυτό βρίσκεται εκτεθειμένο σε ηλιακή ακτινοβολία, σε θερμοκρασιακές αλλαγές, σε υγρασία, σε οξυγόνο και σε άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας.

- **Ιδιότητες πρόσφυσης των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων:** Οι μηχανισμοί απώλειας πρόσφυσης μπορεί να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, ωστόσο σχετίζονται απόλυτα με τις ιδιότητες του συστήματος επιφάνεια μετάλλου/επίστρωμα. Οι ιδιότητες αυτές προσδιορίζονται γνωρίζοντας τη χημεία της επιφάνειας, τις φυσικές της ιδιότητες, τη χημεία του χρώματος, τους μηχανισμούς θραύσης του, τις φυσικές του ιδιότητες καθώς και τις ιδιότητες ροής. Η απώλεια πρόσφυσης δεν οδηγεί πάντοτε σε απομείωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας, εφόσον το διάλυμα μέσα στις φλύκταινες που δημιουργούνται ή κάτω από το επίστρωμα δεν είναι διαβρωτικό. Ωστόσο η αντιδιαβρωτική προστασία χάνεται όταν συμβεί αποκόλληση του επιστρώματος.

### 5.3 Προετοιμασία Επιφάνειας

Η προετοιμασία της επιφάνειας αποτελεί το σημαντικότερο παράγοντα στη συμπεριφορά ενός επικαλυπτικού συστήματος βαφής. Ο ρόλος της είναι διπλός καθώς με την απομάκρυνση ορατών και αοράτων ακαθαρσιών και προϊόντων διάβρωσης δημιουργείται ισχυρή πρόσφυση της βαφής στο μεταλλικό υπόστρωμα αφενός και αφετέρου αυξάνεται η τραχύτητα και το εμβαδόν του. Είναι γνωστό ότι ένας κόκκος έχει πολύ μεγαλύτερο εμβαδόν από ότι μία επίπεδη επιφάνεια. Αυξάνοντας λοιπόν την ενεργή επιφάνεια, επιτυγχάνεται η εμφάνιση ολοένα και περισσότερων σημείων που θα επικαλυφθούν αργότερα από το αστάρι. Εξάλλου, το κόστος της προετοιμασίας της επιφάνειας μπορεί να φτάσει σε αρκετές περιπτώσεις το 50% του συνολικού κόστους επίστρωσης οπότε από οικονομικής άποψης είναι πολύ σημαντικό στάδιο.

Η ιδανική επιφάνεια είναι ελεύθερη σκουριάς, ρινισμάτων, γράσων, σκόνης, βρωμιάς και υγρασίας. Μάλιστα, ο καθαρισμός των ρινισμάτων που συνήθως προέρχονται από τη λείανση της επιφάνειας είναι ιδιαίτερα σημαντικός κυρίως για κατασκευές σε περιβάλλον υψηλής αγωγιμότητας, όπως ο πυθμένας των πλοίων, ώστε να εμποδίζεται η δημιουργία ρευμάτων διάβρωσης.

Η προετοιμασία μιας επιφάνειας για βαφή περιλαμβάνει εν γένει τρία στάδια: τον προκαταρκτικό έλεγχο – επιθεώρηση της επιφάνειας, τον καθαρισμό της επιφάνειας και τέλος τον έλεγχο του καθαρισμού. Γενικώς, οι πιο ήπιες ενέργειες καλό είναι να χρησιμοποιούνται για βέλτιστα αποτελέσματα.

#### 5.3.1 Προκαταρκτικός Έλεγχος & Επιθεώρηση της Επιφάνειας

Ο έλεγχος αυτός έχει ως στόχο να καθορίσει τις επιπλέον δράσεις που πρέπει να γίνουν ώστε να ξεκινήσει η κυρίως διαδικασία καθαρισμού. Για παράδειγμα, η απομάκρυνση της κατασκευής που θέλουμε να προστατεύσουμε από το περιβάλλον λειτουργίας ή η απομάκρυνση λαδιών και λιπών (απολίπανση), μικρών ποσοτήτων

υλικού συγκόλλησης που πιθανώς να έχει προσκολληθεί σε διάφορα σημεία και ριניσμάτων, έχουν ως αποτέλεσμα την αποδοτικότερη λειτουργία του συστήματος επικάλυψης.

Η διαδικασία της απολίπανσης είναι ουσιαστικά διαδικασία απόξεσης της επιφάνειας η οποία συνδυάζεται με χρήση οργανικών διαλυτικών ή απορρυπαντικών σε υδατική διάλυση. Τέτοια οργανικά διαλυτικά είναι η ακετόνη, οι αλκοόλες, το βενζόλιο, το ξυλένιο, ο τετραχλωράνθρακας, το τολουόλιο κ.α. Η επιλογή του διαλύτη εξαρτάται από τον τύπο της μεταλλικής επιφάνειας και τη φύση των ακαθαρσιών.

Η καλαμίνα (millscale) είναι στρώμα οξειδίου  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$ , που ποικίλει σε πάχος και σύνθεση ανάλογα με τη θερμοκρασία έλασης και το μέγεθος του χάλυβα. Δημιουργείται κατά τη διαδικασία παραγωγής θερμικά ανοπτημένων χαλύβδινων ελασμάτων όπου ο θερμός χάλυβας αντιδρά με το διοξείδιο της ατμόσφαιρας και σχηματίζει οξείδια. Αν η καλαμίνα παραμείνει, λόγω της κακής πρόσφυσης της στο μεταλλικό υπόστρωμα, το χρώμα χάνει πιο σύντομα την πρόσφυσή του στην επιφάνεια και λόγω της διαφοράς δυναμικού μεταξύ της καλαμίνας και του χάλυβα, δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο

Για την απομάκρυνσή της απαιτείται, έκθεση των χαλύβδινων ελασμάτων στο ανοικτό περιβάλλον (removal of millscale by weathering). Κατά την ανέγερση πλοίου, η διαδικασία αυτή ονομάζεται “δόμηση στη σκουριά” (building in the rust) όπου όλες οι επιφάνειες προσβάλλονται από άλατα της θάλασσας μεταφερόμενα με τον αέρα. Κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η μεγάλη χρονική της διάρκεια (σε βιομηχανικό περιβάλλον έξι μήνες κατ’ ελάχιστο) και η προσβολή των επιφανειών από άλατα που προέρχονται από τις διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες ή μεταφέρονται μέσω του αέρα. Η παραμονή αυτών των αλάτων είναι καταστροφική για το σύστημα βαφής και πρέπει να αφαιρεθούν.

### 5.3.2 Καθαρισμός της Επιφάνειας

Υπάρχουν διαθέσιμες πολλές διεργασίες καθαρισμού και η χρήση της κάθε μίας γίνεται βάσει του εκάστοτε συστήματος επικάλυψης. Υπάρχουν μηχανικοί, χημικοί και ηλεκτρολυτικοί μέθοδοι καθαρισμού.

Ο καθαρισμός με μηχανικά μέσα αποτελεί τον παραδοσιακό τρόπο αφαίρεσης οξειδίων από τη μεταλλική επιφάνεια ή των προηγούμενων στρώσεων χρωμάτων καθώς και των προσκολλούμενων οργανισμών που επικάθονται στα ύφαλα του πλοίου.

Σε μικρές επιφάνειες χρησιμοποιούνται εργαλεία χειρός όπως τα ματσακόνια, τα κοπίδια, οι ξύστρες και τα μηχανήματα εξομάλυνσης. Η σκόνη που δημιουργείται απομακρύνεται με πεπιεσμένο αέρα ή με μια μαλακή πετσέτα. Πολύ σημαντικό είναι να ακολουθήσει όσο πιο γρήγορα γίνεται το πρώτο στρώμα του συστήματος επικάλυψης. Πρόκειται προφανώς για αρκετά επίπονη και χρονοβόρα διαδικασία με δυσανάλογης ποιότητας αποτελέσματα γι’ αυτό και η χρήση τους είναι περιορισμένη.

Σε μικρές επιφάνειες χρησιμοποιούνται επίσης ηλεκτρικά εργαλεία όπου ο καθαρισμός επιτυγχάνεται με πρόσκρουση (impact cleaning), με περιστροφή (rotary cleaning) ή συνδυασμό τους. Η μέθοδος είναι ταχύτερη από την αντίστοιχη με εργαλεία χειρός αλλά ακριβότερη από τον καθαρισμό με ψηγματοβολή. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται σε τοπικές επισκευές. Λόγω των υπολειμμάτων σε σκουριά και άλατα, η μέθοδος δε χρησιμοποιείται γενικά στα ύφαλα, τα έξαλα, την ίσαλο ζώνη ενός πλοίου καθώς και στους εσωτερικούς χώρους δεξαμενών.

Σε μεγάλες επιφάνειες χρησιμοποιείται καθαρισμός με ψηγματοβολή που εμφανίζει ικανοποιητικά αποτελέσματα στις περισσότερες περιπτώσεις και προσδίδει επιπλέον τραχύτητα. Κατά τη διαδικασία αυτή, ψήγματα προσκρούουν στη μεταλλική επιφάνεια οπότε αποκολλούνται επιστρώματα και οξείδια. Υπάρχει φυσικά ο κίνδυνος να δημιουργηθεί μεγάλη γεωμετρική ανομοιογένεια, πλήθος από ενεργά κέντρα ή ακόμα και να παραμείνουν ψήγματα στην επιφάνεια.

Υπάρχουν αρκετές παραλλαγές ψηγματοβολής στις οποίες μεταβάλλονται το μέγεθος και ο τύπος του ψήγματος, το μέσο μεταφοράς τους (νερό ή αέρας), ο τύπος και το είδος του απαιτούμενου μηχανολογικού εξοπλισμού. Οι σημαντικότερες παραλλαγές είναι η ψηγματοβολή με ακροφύσιο (nozzle blasting), η ψηγματοβολή με χρήση φυγόκεντρου συμπιεστή (impeller/centrifugal blasting), η ψηγματοβολή στο κενό (vacuum blasting), η υδροβολή (water jet blasting) και ο καθαρισμός με αμμοβολή (sand blasting).

Εναλλακτικές μέθοδοι καθαρισμού και προετοιμασίας της επιφάνειας είναι η υδρο-αμμοβολή, η υδρο-αμμοβολή με 'κουρτίνα' νερού, η υδρο-αμμοβολή τύπου πολφού και η υδρο-αμμοβολή με έγχυση αποξεστικού. Επιπλέον μέθοδοι ψηγματοβολής είναι η ψηγματοβολή στο κενό, η ψηγματοβολή κλειστού τύπου, η ψηγματοβολή με σφαιρίδια ψευδαργύρου (zinc shot blasting), η ψηγματοβολή με σπογγίδια πράσινα - καφέ - κίτρινα - αργυρά - κόκκινα (sponge blasting), η ψηγματοβολή με χρήση πλαστικών (plastic media blasting), ο καθαρισμός με ξηρό πάγο (παγοβολή) και ο καθαρισμός με σπασμένο γυαλί (crushed glass).

Ο καθαρισμός με χημικά μέσα αφορά στην εμβάπτιση του χάλυβα σε θερμό λουτρό οξέων όπου προστίθενται και επιβραδυντές διάβρωσης ώστε να αποφευχθεί η προσβολή του μετάλλου από τα οξέα. Έπειτα, ακολουθείται καθαρισμός με άφθονο καθαρό νερό ώστε να απομακρυνθούν υπολείμματα οξέων. Στο τέλος, ακολουθεί η παθητικοποίηση του χάλυβα με κατάλληλο διάλυμα (π.χ. διάλυμα φωσφορικού οξέως 2%κ.β.). Είναι προφανές ότι η χρήση τους σε ναυπηγικά ελάσματα είναι περιορισμένη εξαιτίας του μεγέθους των ελασμάτων.

Όταν καθαριστούν ναυπηγικά ελάσματα, αμέσως μετά πρέπει να εφαρμοστούν τα λεγόμενα αστάρια προκατασκευής (prefabrication/ shop primers) που στόχο έχουν την προστασία από τη διάβρωση κατά τη διαδικασία ανέγερσης της κατασκευής. Τα αστάρια εφαρμόζονται με μικρό πάχος που δε επηρεάζουν τη συγκόλληση των ελασμάτων και απομακρύνονται λίγο πριν την εφαρμογή του μόνιμου συστήματος επικάλυψης. Στο εμπόριο κυκλοφορούν δύο ειδών αστάρια προκατασκευής: αστάρια πλούσια σε ψευδάργυρο (zinc-rich) όπως εποξειδικά και αιθυλικά πυριτικά άλατα και αστάρια από οξείδια του σιδήρου (iron oxide) όπως PVB (polyvinyl buteral), εποξειδικό εστέρες και εποξειδικά οξείδια.

### 5.3.3 Έλεγχος Καθαρισμού της Επιφάνειας

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία καθαρισμού της επιφάνειας, θα πρέπει να γίνει κάποιος έλεγχος ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσο έχουν απομακρυνθεί τα οξείδια, τα λίπη, τα λάδια, τα παλαιότερα χρώματα κ.λ.π. Τέτοιοι έλεγχοι γίνονται τοποθετώντας την επιφάνεια σε λουτρό  $\text{Cu}^{2+}$  ή με εξωηλεκτρόνια ή με υγρούς κρυστάλλους.

## 5.4 Μέθοδοι Εφαρμογής των Επικαλύψεων

Η εφαρμογή των επικαλύψεων είναι πολύ σημαντική διαδικασία. Τα σημεία όπου το επίστρωμα είναι δύσκολο να εφαρμοστεί πιθανότατα θα καταρρεύσουν πρώτα σε διαβρωτική ατμόσφαιρα.

Οι οργανικές επικαλύψεις εφαρμόζονται με πλήθος τεχνικών βιοτεχνικού ή βιομηχανικού χαρακτήρα. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι οργανικές επικαλύψεις είναι συνήθως πολυστρωματικές. Κάθε στοιβάδα εξυπηρετεί συγκεκριμένο στόχο. Ο τύπος του υλικού επίστρωσης καθορίζει την επιλογή της πιο κατάλληλης μεθόδου επίστρωσης. Στα περισσότερα αντιδιαβρωτικά συστήματα επίστρωσης γίνεται συνήθως χρήση συμβατικών ψεκασμών, χωρίς αέρα. Ο ψεκασμός εναποθέτει ένα ομοιόμορφο στρώμα με μεγάλο πάχος ελέγχου και καλή εμφάνιση και με ρυθμό πολύ πιο γρήγορο από ότι με βούρτσα ή με ρολό.

Οι κυριότερες μέθοδοι εφαρμογής των οργανικών επικαλύψεων είναι:

- *Εφαρμογή με πινέλο ή ρολό (brush/roller)*: Σε αυτή τη μέθοδο βουρτσίζουμε την επιφάνεια με την χρήση πινέλου ή ρολό. Η εμπειρία του τεχνικού παίζει μεγάλο ρόλο στην ποιότητα του αποτελέσματος. Είναι αρκετά χρήσιμη όταν αντιμετωπίζουμε κατασκευές με περίεργη γεωμετρία.
- *Εφαρμογή με εκνέφωση (spraying)*: Πρόκειται για μέθοδο που εφαρμόζεται κυρίως σε βιομηχανική κλίμακα και μπορεί να πραγματοποιηθεί με ή χωρίς αέρα/ θέρμανση. Είναι ταχύτερη από την ανωτέρω ειδικά, για μεγάλες επιφάνειες. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στο χρόνο ανάμεσα στην εφαρμογή των διαδοχικών επιστρωμάτων αλλά και στην ρύθμιση της ποσότητας αέρα ώστε να μην έχουμε υπερβολική κατανάλωση χρώματος.
- *Εφαρμογή στερεών επικαλύψεων σαν πούδρα (powder coating)*: Σ' αυτή την περίπτωση τα συστατικά τοποθετούνται σε κρύο μύλο με χαλίκια ο οποίος για 24 ώρες αλέθει όλα τα υλικά μέχρι να επιτευχθεί ο σωστός τύπος επικάλυψης. Όταν η

πούδρα είναι έτοιμη, εφαρμόζεται στη θερμότερη μεταλλική επιφάνεια είτε με ηλεκτροστατικό σπρέι ή με άλλη μέθοδο η οποία κατεβάζει το αντικείμενο που έχει θερμανθεί στην πούδρα. Το αντικείμενο που είναι πάνω από τη θερμοκρασία τήξης, απορροφά γρήγορα την πούδρα και την λιώνει πάνω στην επιφάνεια.

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

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

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

## **5.5 Δράση Αντιδιαβρωτικών Χρωμάτων**

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα πέρα από τις αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες πρέπει να παρουσιάζουν καλή αντοχή ενάντια στην γήρανση λόγω καιρικών συνθηκών, καλή συνάφεια με το υπόστρωμα, σκληρότητα καθώς και μία αισθητικά αποδεκτή εικόνα. Με την χρήση των σωστών αντιδιαβρωτικών επιτυγχάνουμε μόνωση του μετάλλου από το εξωτερικό περιβάλλον, από την υγρασία, την θερμοκρασία αλλά και την μείωση της τυχόν διαφοράς δυναμικού ανάμεσα σε δύο επιφάνειες ώστε να μη παρατηρείται έντονος ρυθμός διάβρωσης σε αυτές. Οι τρόποι δράσης των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων είναι αυτοί που ακολουθούν.

### **5.5.1 Μόνωση**

Τα χρώματα, που δρουν μονώνοντας το μέταλλο από το περιβάλλον πρέπει να πληρούν συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Τέτοιες είναι η αντοχή στο νερό, η παντελής έλλειψη πόρων ώστε να μη γίνεται ρόφιση υδρατμών και συστατικών του

διαβρωτικού περιβάλλοντος, η μικρή θερμική αγωγιμότητα και η παρεμπόδιση των φαινομένων της όσμωσης και της ηλεκτρώσμωσης

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

### 5.5.2 Παθητικοποίηση

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

### 5.5.3 Ελάττωση δυναμικού διάβρωσης

Είναι γνωστό ότι η ταχύτητα διάβρωσης άμεσα εξαρτάται από το δυναμικό διάβρωσης. Με βάση αυτό κατασκευάστηκαν αντιδιαβρωτικά χρώματα με κύριο στόχο την ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης. Υπάρχουν τριών ειδών αντιδιαβρωτικά χρώματα για το σκοπό αυτό :

α) **Δίπολα μόρια :** Μερικά αντιδιαβρωτικά χρώματα δρουν με διπολικότητα των μορίων τους. Τα χρώματα αυτά δεν είναι απαραίτητο να βρίσκονται σε άμεση επαφή τους με την καθαρή επιφάνεια του μετάλλου παρόλο που τότε δρουν καλύτερα.



β) **Θυσιαζόμενες αταξίες** : Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα χρώματα που δρουν θυσιάζοντας φυσικές (θηραϊκή γη), ή τεχνικές (SIMAC) αταξίες τους. Η θηραϊκή γη (που περιέχει μεγάλη ποσότητα SiO<sub>2</sub>) είναι ηφαιστειογενούς προέλευσης και κατά τον σχηματισμό της έχει μεγάλο αριθμό παγωμένων αταξιών δομής. Το SIMAC είναι τεχνητό προϊόν που παράγεται από την απότομη ψύξη (από τους 1000C<sup>ο</sup>) του MgO οπότε και αυτό έχει μεγάλο αριθμό παγωμένων αταξιών δομής.

γ) **Θυσιαζόμενες μεταλλικές σκόνες** : Πρόκειται περί χρωμάτων, που σαν πιγμέντα χρησιμοποιούν σκόνες ψευδαργύρου, αλουμινίου ή μαγνησίου. Και τα τρία αυτά μέταλλα είναι ανοδικότερα του χάλυβα και χρησιμοποιούνται με μορφή πλακών ώστε να επιβάλλουν, θυσιαζόμενα, καθοδική προστασία στο χάλυβα.

#### **5.5.4 Ελάττωση έντασης ρεύματος**

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

#### **5.5.5 Συνδυασμένη δράση**

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

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>**

# ΧΑΛΥΒΑΣ και ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ

## -ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

### 6.1 Χάλυβας

Ο **χάλυβας** (κοινώς ατσάλι) είναι κράμα σιδήρου άνθρακα που περιέχει λιγότερο από 2,06 % w/w άνθρακα, λιγότερο από 1,0% μαγγάνιο και πολύ μικρά ποσοστά πυριτίου, φωσφόρου, θείου και οξυγόνου. Οι κραματωμένοι χάλυβες, όπως π.χ. οι ανοξείδωτοι χάλυβες, οι εργαλειοχάλυβες, κ.λπ., αποτελούν ειδική κατηγορία χαλύβων που περιέχουν υψηλότερα ποσοστά άλλων μετάλλων.

Είναι το πιο διαδεδομένο κατασκευαστικό υλικό μετά το σκυρόδεμα και το ξύλο. Χρησιμοποιείται παντού: από την αρχιτεκτονική και τη ναυπηγική μέχρι την κατασκευή χειρουργικών εργαλείων. Το ατσάλι είναι ένα από τα σημαντικότερα βιομηχανικά υλικά και οι χαλυβουργίες (εργοστάσια παραγωγής χάλυβα) ανήκουν στις «βαριές βιομηχανίες».

Ο χάλυβας παράγεται με τρεις βασικές μεθόδους:

1. με αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων σε υψικάμινο για την παραγωγή χυτοσιδήρου, και την μετατροπή του χυτοσιδήρου σε χάλυβα μέσα σε μεταλλάκτη με εμφύσηση οξυγόνου
2. με την άμεση αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων (δηλ. αναγωγή σε στερεά κατάσταση) σε φρεατώδη κάμινο για την παραγωγή σπογγώδους σιδήρου (αγγλ., 'Direct Reduced Iron' ή 'DRI'), και την μετατροπή του σπογγώδους σιδήρου σε χάλυβα μέσα σε κάμινο (κλίβανο) ηλεκτρικού τόξου· και
3. με την ανάτηξη παλαιοσιδήρου (σκραπ) σε κάμινο (κλίβανο) ηλεκτρικού τόξου (Electric Arc Furnace - EAF).

Ο χάλυβας δεν είναι ένα μοναδικό προϊόν. Σήμερα υπάρχουν περισσότερα από 3.500 διαφορετικά είδη χαλύβων με πολύ διαφορετικές φυσικές, χημικές και περιβαλλοντικές ιδιότητες. Περίπου τα τρία τέταρτα των ειδών των χαλύβων δημιουργήθηκαν μόλις τα τελευταία είκοσι χρόνια. Οι σύγχρονοι χάλυβες είναι πολύ πιο ανθεκτικοί σε σύγκριση με παλιότερες ποιότητες χαλύβων.

Οι χάλυβες διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες (αγγλ. grades), ανάλογα με την χημική τους σύσταση, την περαιτέρω κατεργασία τους, την κρυσταλλική τους δομή ή και την τελική τους χρήση.

Ως προς την χημική τους σύσταση, οι χάλυβες ταξινομούνται ως εξής:

- Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες (αγγλ. Carbon steels). Περιέχουν άνθρακα (έως 2,06%) και μικρό ποσοστό μαγγανίου (έως 1,65%), πυριτίου (έως 0,6%) και χαλκού (έως 0,6%). Χρησιμοποιούνται πολύ και συγκολλούνται εύκολα. Με βάση τον περιεχόμενο άνθρακα, οι κοινοί χάλυβες διακρίνονται στις εξής υποκατηγορίες:

- χάλυβες χαμηλού άνθρακα ή μαλακοί χάλυβες (αγγλ. Mild steels·  $C < 0,30\%$ ),
  - χάλυβες μέτριου άνθρακα (αγγλ. Medium carbon steels·  $0,30\% < C < 0,60\%$ ),
  - χάλυβες υψηλού άνθρακα (αγγλ. High carbon steels·  $0,60\% < C < 1,00\%$ ), και
  - χάλυβες πολύ υψηλού άνθρακα (αγγλ. ultra-high carbon steels·  $1,00\% < C < 2,00\%$ ).
- Κραματωμένοι χάλυβες (αγγλ. Alloy steels), δηλ. κράματα σιδήρου με άλλα μέταλλα σε σημαντική περιεκτικότητα. Τέτοιοι είναι οι

- Ελαφρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης, που περιέχουν συνήθως χρώμιο, μολυβδαίνιο, βανάδιο, νικέλιο κ.λπ. σε συνολικό ποσοστό που δεν ξεπερνά το 10 % w/w, όπως π.χ. οι εργαλειοχάλυβες ( $0,7\% < C < 1,4\%$ ,  $Mn < 0,3\%$ ), και οι

- ισχυρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες υψηλής κραμάτωσης, όπως οι ανοξειδώτοι χάλυβες ( $Cr > 10,5\%$ ), οι ταχυχάλυβες ( $C \sim 0,7\%$ ,  $Cr \sim 4,0\%$ ,  $5,0\% < Mo < 10\%$ ,  $1,5\% < W < 18,0\%$ ,  $0\% < Co < 8,0\%$ ), κ.λπ.

Ανάλογα με την περαιτέρω κατεργασία τους, οι χάλυβες διακρίνονται σε:

- χάλυβες διαμόρφωσης, που υφίστανται περαιτέρω μηχανική κατεργασία (έλαση, διέλαση, κ.λπ.), και
- χυτοχάλυβες, που παράγονται απευθείας με χύτευση υπό μορφή πλινθωμάτων («χελωνών») και επαναχυτεύονται για την κατασκευή διαφόρων εξαρτημάτων.

## 6.2 Αλουμίνιο

Το αλουμίνιο είναι ένα μέταλλο με ευρεία εφαρμογή σε πολλούς τομείς και αυτό οφείλεται στο χαμηλό του κόστος παραγωγής καθώς και στις πολύ καλές φυσικές του ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα το αλουμίνιο είναι ένα ελαφρύ μέταλλο με καλή αντοχή στη διάβρωση, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες όσο και στο νερό (συμπεριλαμβανομένου του θαλασσινού νερού), όπως και σε διαφόρων τύπων χημικών ουσιών και λαδιών.

Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων το αλουμίνιο και τα κράματά του βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην κατασκευή κτηρίων, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στη ναυπηγική, στην αεροπορική και αεροδιαστημική βιομηχανία, στην κατασκευή στρατιωτικού εξοπλισμού, καθώς και στην παρασκευή συσκευασιών τροφίμων.

Το γεγονός ότι είναι τόσο διαδεδομένη η χρήση του αλουμινίου οδηγεί σε έρευνα για κατασκευή νέων κραμάτων ανάλογα με τις εκάστοτε επιθυμητές ιδιότητες. Συνεχίζεται η έρευνα για νέες μεθόδους θερμικών και μηχανικών κατεργασιών, οι οποίες μεταβάλλουν πολλές τεχνολογικές ιδιότητες και ιδιαίτερα την αντοχή σε διάβρωση των κραμάτων αλουμινίου.

Το αλουμίνιο διατίθεται σε μεγάλη ποικιλία κραμάτων. Η επιλογή του κατάλληλου κράματος γίνεται ανάλογα με την χρήση του τελικού προϊόντος και τις ιδιαίτερες απαιτήσεις, καθώς και από την μέθοδο της παραγωγικής επεξεργασίας. Η δυνατότητα που έχει το αλουμίνιο, να επιτυγχάνει διαφορετικές ιδιότητες προκειμένου να καλύψει τις ειδικές απαιτήσεις κάθε προϊόντος, οφείλεται στο γεγονός της εύκολης κραματοποίησής του. Με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων κραματοποιών (χημικών) στοιχείων (π.χ. χαλκός, μαγνήσιο, πυρίτιο, μαγγάνιο, ψευδάργυρος κλπ), μπορούμε να επιτύχουμε πρώτη ύλη αλουμινίου με τις επιθυμητές και κατάλληλες ιδιότητες για κάθε τύπο προϊόντος.

<b>ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ</b>		
	<b>Στοιχεία</b>	<b>Μον. μέτρ.</b>
Ατομικό βάρος	26,98	
Πυκνότητα (20 °C)	2,6898	gr/cm <sup>3</sup>
Σημείο Τήξης	660,2	°C
Γραμμική διαστολή (0-100 °C)	23,5X10 <sup>-6</sup>	(m/m)/°C
Ηλεκτρική Αντίσταση (20 °C)	2,69	μΩcm
Μέτρο Ελαστικότητας (E)	68,3	GPa
Μέτρο Στρέψης (G)	25,5	GPa
Συντελεστής Poisson	0,34	

Οι τελικές ιδιότητες κάθε προϊόντος που θα παραχθεί από αλουμίνιο, επιτυγχάνονται με την επιλογή του κατάλληλου κράματος αλουμινίου, την μέθοδο επεξεργασίας του (μηχανική πλαστική διαμόρφωση ή χύτευση) και τις θερμικές κατεργασίες (βαφή, τεχνητή γήρανση, ανόπτηση κλπ) που θα υποστεί.

Το αλουμίνιο και τα κράματά του, (είτε πρωτόχυτο είτε δευτερόχυτο), διαίρονται σε δύο κύριες κατηγορίες :

- Αλουμίνιο ή κράματα αλουμινίου για χρήση σε χυτήρια (παραγωγή χυτών αντικειμένων).
- Αλουμίνιο ή κράματα αλουμινίου για μηχανική μεταποίηση (παραγωγή προϊόντων έλασης, διέλασης, ολκής, κλπ).

Οι ιδιότητες των προϊόντων του αλουμινίου ή των κραμάτων του, εξαρτώνται τόσο από την κραματοποίηση όσο και από τις μηχανικές ή θερμικές κατεργασίες που θα υποστεί.

## 6.2.1 Οι κατηγορίες των κραμάτων Αλουμινίου

Το αλουμίνιο και τα κράματά του - είτε πρωτόχυτο είτε δευτερόχυτο - διαιρούνται σε δύο κύριες κατηγορίες : Αλουμίνιο ή κράματα αλουμινίου για μηχανική πλαστική διαμόρφωση (παραγωγή προϊόντων έλασης, διέλασης, ολκής, κλπ). Αλουμίνιο ή κράματα αλουμινίου για χρήση σε χυτήρια (παραγωγή χυτών αντικειμένων).

Κράματα για μηχανική πλαστική διαμόρφωση Το αλουμίνιο και τα κράματά του που προορίζονται για μηχανική πλαστική διαμόρφωση (έλαση, διέλαση, ολκή, σφυρηλασία κλπ) προσδιορίζονται από το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 573 και προσδιορίζονται από τη χημική τους σύσταση βάσει ενός διεθνώς αποδεκτού συστήματος που χρησιμοποιεί τέσσερις αριθμούς. Το πρώτο από τα τέσσερα ψηφία δείχνει την ομάδα κράματος σύμφωνα με το, σε μεγαλύτερη αναλογία ευρισκόμενο, κραματοποιό στοιχείο. Τα κράματα για μηχανική επεξεργασία χωρίζονται σε: θερμοσκληρυνόμενα μη θερμοσκληρυνόμενα.

### 6.2.1.1 Κράματα θερμοσκληρυνόμενα

Τα κράματα αυτά αποκτούν τις μηχανικές αντοχές μετά από θερμική επεξεργασία.

**Σειρά 2000:** κράματα αλουμινίου χαλκού Τα κράματα της σειράς αυτής αποκτούν μηχανικές αντοχές υψηλότερες από αυτές του μέσου χάλυβα. Χρησιμοποιούνται στις περιπτώσεις κατασκευών με απαίτηση υψηλές μηχανικές αντοχές. Κάτω από ειδικές συνθήκες παρουσιάζουν μια αυξημένη ευαισθησία στην ατμοσφαιρική διάβρωση, γι αυτό θα πρέπει να λαμβάνεται ειδική μέριμνα προστασίας. Τα κράματα της σειράς αυτής μπορούν να συγκολληθούν με ειδικές τεχνικές, μόνον όπως η συγκόλληση με δέσμη ηλεκτρονίων. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην αεροναυπηγική, βιομηχανία όπλων κλπ. Χαρακτηριστικά κράματα 2017, 2024.

**Σειρά 6000:** κράματα αλουμινίου - πυριτίου μαγνησίου Αποτελούν τα κράματα που κατά βάση χρησιμοποιούνται στην διέλαση για την παραγωγή προφίλ. Η ομάδα αυτή χωρίζεται σε δύο βασικές κατηγορίες. Στην κατηγορία των κραμάτων που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο και πυρίτιο και που σε συνδυασμό με το μαγγάνιο, χρώμιο και ψευδάργυρο εξασφαλίζουν υψηλές μηχανικές ιδιότητες. Χαρακτηριστικά κράματα: 6005, 6061, 6082. Η άλλη κατηγορία αποτελείται από κράματα που περιέχουν μικρότερες ποσότητες μαγνησίου και πυριτίου και προσφέρουν μεγάλες ταχύτητες διέλασης, αλλά χαμηλότερες μηχανικές ιδιότητες. Παρουσιάζουν καλή διακοσμητική συμπεριφορά και έτσι χρησιμοποιούνται ευρέως

στις αρχιτεκτονικές και διακοσμητικές εφαρμογές. Χαρακτηριστικά κράματα: 6060,6063.

**Σειρά 7000:** κράματα αλουμινίου ψευδαργύρου Ο ψευδάργυρος με το μαγνήσιο είναι τα κύρια κραματοποιά στοιχεία. Τα κράματα αυτά επιτυγχάνουν τις υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες από όλα τα κράματα αλουμινίου. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην αεροναυπηγική και αεροδιαστημική βιομηχανία.

### 6.2.1.2 Κράματα μη θερμοσκληρυνόμενα

Τα κράματα αυτά αποκτούν τις μηχανικές αντοχές τους ανάλογα με το βαθμό της μηχανικής κατεργασίας που υφίστανται.

**Σειρά 1000:** Καθαρό αλουμίνιο με 99,00% ελάχιστη καθαρότητα Το καθαρό αλουμίνιο υποδιαιρείται σε κατηγορίες ανάλογα με την περιεκτικότητα σε αλουμίνιο. Το καθαρό αλουμίνιο χαρακτηρίζεται από την υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και την εύκολη μορφοποίηση. Οι μηχανικές αντοχές είναι σχετικά χαμηλές.

**Σειρά 3000:** κράματα αλουμινίου - μαγγανίου Τα χαρακτηριστικά των κραμάτων της σειράς αυτής είναι: η εύκολη μορφοποίηση, η καλή αντοχή στην ατμοσφαιρική διάβρωση, η ευκολία συγκόλλησης με τις συνήθεις μεθόδους. Χαρακτηριστικά κράματα το 3003 και 3004.

**Σειρά 4000:** κράματα αλουμινίου - πυριτίου Η παρουσία του πυριτίου ελαττώνει το σημείο τήξης των κραμάτων της κατηγορίας αυτής. Το γεγονός αυτό, καθιστά αυτά τα κράματα κατάλληλα για χρήση ως ηλεκτρόδια πλήρωσης σε εργασίες συγκόλλησης κομματιών αλουμινίου.

**Σειρά 5000:** κράματα αλουμινίου - μαγνησίου Τα χαρακτηριστικά των κραμάτων αυτών είναι: πολύ καλή συγκολλητικότητα, πολύ καλή συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες (κρυογενικά συστήματα), πολύ καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά στο θαλάσσιο περιβάλλον, μέσες μηχανικές αντοχές. Χρησιμοποιείται ευρέως στη ναυπηγική, στη χημική βιομηχανία, στις οικοδομές, στα μεταφορικά μέσα, κλπ. Χαρακτηριστικά κράματα: 5005, 5052, 5754, 5083, 5086, 5182.

## 6.3 ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

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

Τα υφαλοχρώματα γενικά διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τα αντιδιαβρωτικά και τα αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα. Γενικά, απαιτείται πρώτα η εφαρμογή του αντιδιαβρωτικού επικαλυπτικού ώστε να προστατεύει τη χαλύβδινη επιφάνεια και από τα πρόσθετα του αντιρρυπαντικού (π.χ. χαλκός) τα οποία είναι ανοδικότερα του χάλυβα και σε αντίθετη περίπτωση θα επιτάχυναν το φαινόμενο της διάβρωσης.

Τις τελευταίες δεκαετίες μάλιστα, έχει συντελεστεί πολύ μεγάλη εξέλιξη στα χρησιμοποιούμενα συστήματα βαφής των θαλάσσιων κατασκευών λόγω των συνεχώς αναβαθμισμένων κανονισμών και νόμων, ειδικά εκείνων που σχετίζονται με την προστασία του περιβάλλοντος και της προστασίας της ανθρώπινης υγείας. Αυτή η εξέλιξη έχει επικεντρωθεί κυρίως στη μείωση της χρήσης πτητικών οργανικών συστατικών (volatile organic compounds – VOC) και στον περιορισμό των τοξικών και καρκινογόνων συστατικών των παραδοσιακών προϊόντων.

### 6.3.1 Αντιδιαβρωτικά Χρώματα

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

Ως αντιδιαβρωτικό επίστρωμα μπορεί να οριστεί ένα ρευστό μέσο, ικανό να εφαρμοστεί ή να απλωθεί σε μία επιφάνεια πάνω στην οποία βαθμιαία ξηραίνεται και σκληραίνει ώστε να δημιουργηθεί ένα προσκολλημένο, συνεχές στρώμα υπό μορφή μεμβράνης. Πρόκειται για μίγμα ουσιών καθεμιά από τις οποίες του προσδίδει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά.

Γενικά, ένα αντιδιαβρωτικό χρώμα εκτός από τις αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες, πρέπει να πληροί και κάποιες από τις γενικές ιδιότητες των υφαλοχρωμάτων που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Τέτοιες ιδιότητες



είναι η αντοχή στις καιρικές συνθήκες, η συνάφεια με το μεταλλικό υπόστρωμα, η αντοχή, η σκληρότητα, η καλή αισθητική και η αντοχή στους μικροοργανισμούς.

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

### **6.3.2 Αντιρρυπαντικά Χρώματα**

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

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.

### **6.3.3 Επικαλυπτικά για τα υπόλοιπα σημεία του πλοίου**

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

Η εμπειρία έδειξε ότι τα αντιδιαβρωτικά χρώματα είναι μια καλή μέθοδος προστασίας ιδίως στα πλοία και στις ύφαλες κατασκευές σε συνδυασμό με

αντιρρυπαντικά χρώματα. Εξ αιτίας αυτής της εφαρμογής τα αντιδιαβρωτικά χρώματα έχουν μελετηθεί πολύ στο παρελθόν, ερευνούνται και τώρα και θα τελειοποιούνται στο μέλλον.

#### 6.4 Αστοχία Επιστρωμάτων

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

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

- *Orange – peeling*: Ακανόνιστη επιφάνεια του επιστρώματος σε μορφή φλούδας πορτοκαλιού.
- *Cissing*: Το χρώμα δεν παραμένει στην επιφάνεια ή σχηματίζει κρατήρες.
- *Bubbling (blistering)*: Παγιδευμένος αέρας στο επίστρωμα που δε μπορεί να απομακρυνθεί και δημιουργούνται φουσαλίδες.
- *Sagging (running)*: Το επίστρωμα ‘τρέχει’ σε κατακόρυφες επιφάνειες προξενώντας τοπικά μεγάλα πάχη ή σταγόνες.
- *Brush marks*: Το πινέλο αφήνει γραμμές (αποτυπώματα) στη μεταλλική επιφάνεια.
- *Lifting*: Η επαναβαφή προκαλεί ‘μάζεμα’ του επιστρώματος ή αποκολλήσεις ή φουσαλίδες.
- *Discolouration*: Μεταβολή του χρώματος μετά τη βαφή.
- *Flocculation*: Διαφορετικές τοπικές αποχρώσεις και μπαλώματα.
- *Delaying on drying time*: Το επίστρωμα δε στεγνώνει μετά το χρόνο που καθορίζεται από τον κατασκευαστή.
- *Blooming*: Θαμπή εμφάνιση.
- *Cracking*: Πάνω στην επιφάνεια του επιστρώματος δημιουργούνται μικρές και μεγάλες ρωγμές (cracks).
- *Blushing*: Το χρώμα παρουσιάζεται θαμπό.
- *Bleeding*: Συστατικό του υποστρώματος διαπερνά το τελικό στρώμα και το κηλιδώνει.
- *Chalking*: Το επίστρωμα κονιορτοποιείται στην επιφάνειά του.
- *Wrinkling*: Η μεμβράνη ‘μαζεύει’ και παρατηρούνται ρυτίδες.
- *Rusting*: Παρατηρείται σκουριά στην εξωτερική επιφάνεια του

επιστρώματος.

- *Scaling*: Κακή πρόσφυση μεταξύ διαδοχικών επιστρώσεων, που προκαλεί την αποκόλληση μικρών ή μεγάλων τμημάτων του επιστρώματος

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>0</sup>**

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. Υπάρχουν φορές που ολόκληρες εγκαταστάσεις και κατασκευές διαφόρων μετάλλων και κραμάτων εκτίθενται σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον, χωρίς κάποιο είδος προστασίας με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται έντονα φαινόμενα διάβρωσης σε σχετικά μικρά χρονικά διαστήματα. Για αυτό το λόγο αναπτύχθηκαν , όπως αναφέραμε και στα προηγούμενα κεφάλαια, μέθοδοι προστασίας των μετάλλων και κραμάτων αυτών από τα διάφορα φαινόμενα διάβρωσης.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μελέτη της προστασίας δοκιμίων χάλυβα και αλουμινίου με χρήση αντιδιαβρωτικού επιστρώματος. Πιο συγκεκριμένα το ενδιαφέρον μας επικεντρώθηκε στην μελέτη της διαβρωτικής συμπεριφοράς δοκιμίων γαλβανισμένου χάλυβα και δοκιμίων αλουμινίου τα οποία διαβρώθηκαν σε διάταξη αλατονέφωσης και εμβάπτισης, με και χωρίς προστασία ώστε να μπορεί να γίνει μια σύγκριση αποτελεσμάτων που θα μας δείχνει το επίπεδο προστασίας που μας προσφέρει το αντιδιαβρωτικό επίστρωμα που χρησιμοποιήσαμε.

## **7.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ**

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, χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια:

- α) γαλβανισμένου χάλυβα πάχους 1mm και επιφάνειας 26,5 cm<sup>2</sup> και κάποια επιφάνειας 32,5 cm<sup>2</sup> ,
- β) αλουμινίου πάχους 1 mm και επιφάνειας 68 cm<sup>2</sup> .

Η προετοιμασία των επιφανειών προς βαφή έγινε με την μέθοδο του αλκαλικού καθαρισμού καθώς και τον καθαρισμό τους με διάλυμα ακετυλενίου. Στόχος μας ήταν ο καθαρισμός των επιφανειών από ακαθαρσίες, σκουριά, σκόνη και γενικά οτιδήποτε θα μπορούσε να παρεμποδίσει την σωστή πρόσφυση του αντιδιαβρωτικού επιστρώματος στην επιφάνεια του δοκιμίου.

### 7.1.1 Χημική σύσταση δοκιμών χάλυβα και αλουμινίου

Τα δοκίμια χάλυβα που χρησιμοποιήθηκαν είναι δοκίμια κοινού ή ανθρακούχου χάλυβα (περιεκτικότητα άνθρακα (C) μεταξύ 0,008% κ.β και 2% κ.β) τα οποία βρίσκονται στην υποευθηκτοειδή περιοχή (ποσοστό άνθρακα μικρότερο του 0.8% κ.β) με δομές προευθηκτοειδούς φερρίτη και περλίτη. η χημική σύστασή τους παρουσιάζεται στον πίνακα που ακολουθεί.

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
Χρόμιο	Cr	0,02595	Νιόβιο	Nb	0,00097
Νικέλιο	Ni	0,02432	Αρσενικό	As	0,00115
Μολυβδένιο	Mo	0,00493	Ασβέστιο	Ca	0,00001
Μόλυβδος	Mb	0,00282	Οξυγόνο	O	0,21460
Άζωτο	N	0,06916	Μαγγάνιο / Θείο	Mn/S	13,90218
			Ισοδύναμη τιμή σε άνθρακα	Ceq	0,13860

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1:** Χημική σύσταση δοκιμών χάλυβα

Τα δοκίμια αλουμινίου που χρησιμοποιήθηκαν είναι της σειράς 5000 που έχουν ως κύρια κραματική προσθήκη το Μαγνήσιο. Συγκεκριμένα ήταν κράμα της σειράς 5052. Τα χαρακτηριστικά των κραμάτων αυτών είναι η πολύ καλή συγκολλησιμότητα, η καλή συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες, η πολύ καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά στο θαλάσσιο περιβάλλον και οι μέτριες μηχανικές ιδιότητες. Χρησιμοποιείται ευρέως στη ναυπηγική, στη χημική βιομηχανία, στις

οικοδομές και στα μεταφορικά μέσα. Η χημική τους σύσταση φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Chemical Element	% Present
Manganese (Mn)	0.8
Iron (Fe)	0.22
Copper (Cu)	0.5
Magnesium (Mg)	2.6
Silicon (Si)	0.17
Zinc (Zn)	0.5
Chromium (Cr)	0.21
Others (Total)	0.14
Other (Each)	0.4
Aluminium (Al)	94.46

**ΠΙΝΑΚΑΣ 2:** Χημική σύσταση δοκιμίων Αλουμινίου

### 7.1.2 Αλατονέφωση

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

Η θερμοκρασία στο θάλαμο αλατονέφωσης είναι 30°C, με πίεση 1 bar και η παροχή του υδατικού διαλύματος ισούται με 0,6 l/h.

Η συσκευή αλατονέφωσης αποτελείται από τρία κυρία μέρη:

1. Το πιεστικό μηχάνημα (αεροσυμπιεστής και αεροφυλάκιο).

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



**ΕΙΚΟΝΑ 1: Πιεστικό Μηχάνημα Αλατονέφωσης**

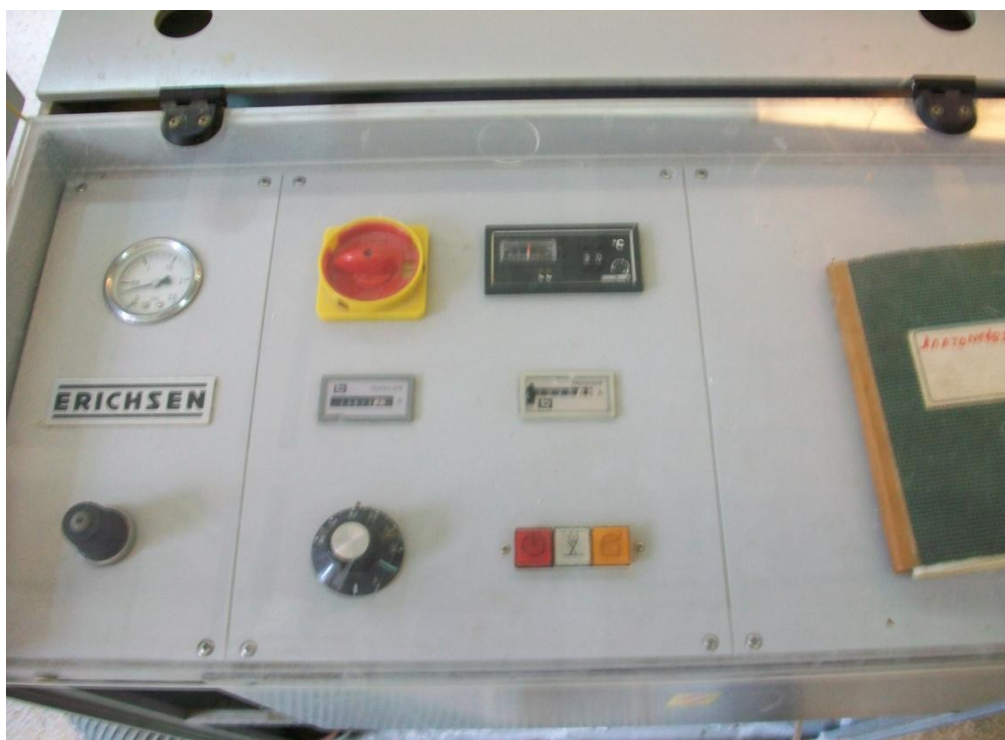
2. Τη δεξαμενή διαλύματος και τον πίνακα ελέγχου

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





**ΕΙΚΟΝΑ 2:** Δεξαμενή Διαλύματος Αλατονέφωσης



**ΕΙΚΟΝΑ 3:** Πίνακας Ελέγχου Αλατονέφωσης

3. Τον θάλαμο αλατονέφωσης του διαλύματος.

Ο θάλαμος εκνέφωσης αποτελείται από μια μεγάλη κυλινδρική βάση η οποία σφραγίζεται από πάνω με ένα διαφανή θόλο που έχει την δυνατότητα να ανοίγει και να κλείνει όποτε απαιτείται για την τοποθέτηση δοκιμίων. Σύμφωνα με τα Αμερικανικά Πρότυπα Έλεγχου Υλικών (ASTM B117 ) για την συσκευή αλατονέφωσης θα πρέπει να ισχύουν τα εξής:

- Σταγόνες διαλύματος οι οποίες συσσωρεύονται στο θόλο του θαλάμου εκνέφωσης δεν επιτρέπεται να πέφτουν πάνω στα εξεταζόμενα δοκίμια. Οι σταγόνες διαλύματος που πέφτουν από τα δοκίμια δεν πρέπει να επιστραφούν στη δεξαμενή διαλύματος για επαναψεκασμό
- Τα υλικά κατασκευής της συσκευής πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μην επηρεάζονται από τις διαβρωτικές ιδιότητες του διαλύματος



**ΕΙΚΟΝΑ 4:** Θάλαμος Αλατονέφωσης

Η θέση των δοκιμίων μέσα στον θάλαμο πρέπει να είναι τέτοια ώστε να ικανοποιούνται οι ακόλουθες απαιτήσεις:

- Τα δοκίμια πρέπει να στηρίζονται ή να κρέμονται έτσι ώστε να σχηματίζουν γωνία  $15^{\circ}$  έως  $30^{\circ}$  μοίρες με την κατακόρυφο.
- Τα δοκίμια δεν πρέπει να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους ή με οποιοδήποτε άλλο μεταλλικό υλικό.
- Κάθε δοκίμιο πρέπει να τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι δυνατή η ελεύθερη διαβροχή όλων των άλλων δοκιμίων.

- Διαβρωτικό διάλυμα από ένα δοκίμιο δεν πρέπει να στάζει σε κανένα άλλο δοκίμιο.



**ΕΙΚΟΝΑ 5:** Διάταξη Δοκιμίων μέσα στο Θάλαμο Αλατοnéφωσης

Στο κέντρο του πυθμένα της βάσης βρίσκεται η βαλβίδα ψεκασμού πάνω από την οποία τοποθετείται ένας κενός μακρύς κύλινδρος σχετικά μικρής διαμέτρου έτσι ώστε κατευθύνεται η ροή των σταγονιδίων και ο ψεκασμός να γίνεται από ψηλά καταλαμβάνοντας σχεδόν ολόκληρη την επιφάνεια του θόλου. Επίσης στον πυθμένα βρίσκεται η αντίσταση που προσδίδει την απαιτούμενη θερμότητα στο θάλαμο και η οποία θα πρέπει να καλύπτεται συνεχώς με νερό. Νερό θα πρέπει να υπάρχει περιφερειακά στη βάση του θόλου έτσι ώστε να υπάρχει στεγανότητα και να μην διαρρέει το μίγμα του αέρα με τα σταγονίδια. Η δεξαμενή παρέμεινε κλειστή και ο ψεκασμός λειτουργούσε διαρκώς, αν εξαιρέσουμε βέβαια τις περιπτώσεις που ανοίγαμε τον θόλο για την εξαγωγή των δοκιμίων και την συμπλήρωση διαλύματος στην δεξαμενή.



**ΕΙΚΟΝΑ 6:** Γενική διάταξη Συσκευής Αλατονέφωσης

### 7.1.3 Εμβάπτιση

Η εμβάπτιση πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. θερμοκρασίας 30ο C. Στην συνέχεια μαρκάραμε με μια ευθεία γραμμή το πάνω μέρος της στάθμης του διαλύματος. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 30ο C,  $\pm 1$ ο 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 30ο 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 σταθεροί καθόλου στην διάρκεια των πειραμάτων.



**ΕΙΚΟΝΑ 7:** Διάταξη Εμβάπτισης



**ΕΙΚΟΝΑ 8:** Διάταξη δοκιμίων στον θάλαμο εμβάπτισης

#### **7.1.4 Αντιδιαβρωτικό επίστρωμα**

Το αντιδιαβρωτικό επίστρωμα που χρησιμοποιήθηκε για την βαφή των επιφανειών των δοκιμίων τόσο του χάλυβα αλλά και του αλουμινίου είναι το Δ.Π. 834412 (δείγμα χημείου). Το επίστρωμα έχει σαν βάση τον ψευδάργυρο και έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

Απόχρωση	Μεταλλικό Γκρί
Ειδικό βάρος	3.15 kg/litre
Στερεά κ.ο.	69.50%
Καλυπτικότητα	10 m <sup>2</sup> /litre
Πάχος ξηρού υμένα	58 μm
Χρόνος πλήρους ξήρανσης	5-8 ώρες στους 23 βαθμούς C

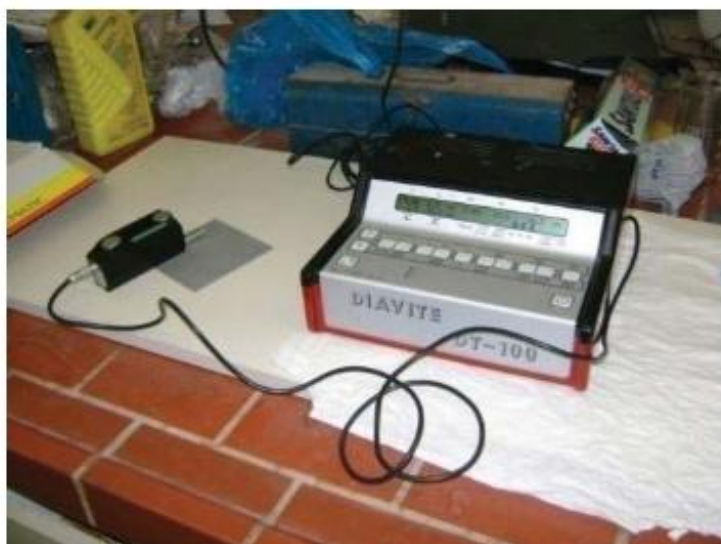
Το πολυμερές έχει βάση την αλκυδική ρυτίνη. Οι ρυτίνες αυτές, είναι προϊόντα φτιαγμένα από γλυκερόλη και φθαλικό οξύ. Περιέχουν συνήθως και λιπαρά οξέα κάποιων ξηρών λαδιών όπως του λιναρόσπορου. Τα αλκύδια είναι διαλυτά σε τυπικούς διαλύτες και αραιωτικά χρωμάτων και βερνικιών.

Τα αλκύδια έχουν αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό τις βαφές με βάση το λάδι (oil paints) στη συντήρηση και προστασία θαλάσσιων κατασκευών χάρη στην μεγαλύτερη σκληρότητα, την διατήρηση της στιλπνότητας, του γρήγορου στεγνώματος αλλά και της καλύτερης αντίστασης στο νερό.

Η καλή τους αντίσταση στο νερό μειώνεται δραστικά όταν βρεθούν απευθείας μέσα σε υδάτινο περιβάλλον, για αυτό και αποφεύγεται η χρήση τους σε υποβύχιες κατασκευές εκτός κάποιων συγκεκριμένων αλκυδίων.

### 7.1.5 ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ

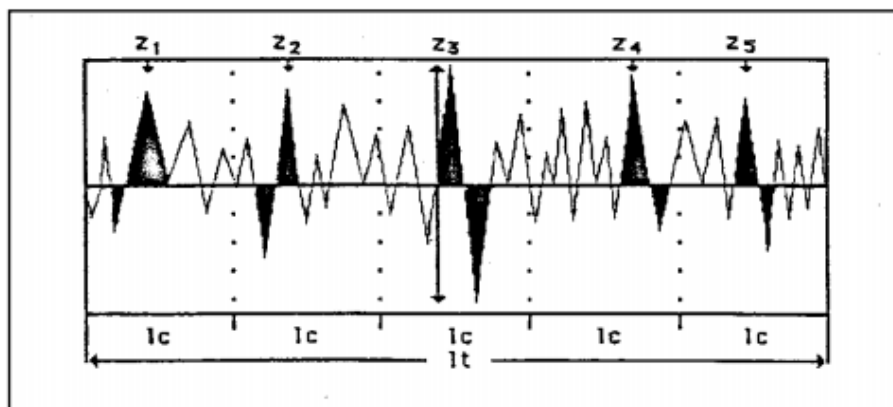
Στα δοκίμια έγινε και μέτρηση της τραχύτητας της επιφάνειας τους με την χρήση προφίλομέτρου τύπου DIAVITE DT-100. Η τραχύτητα (roughness) είναι μια μηχανική ιδιότητα η οποία προσδιορίζει τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας και αποτελεί βασικό κριτήριο της ποιότητας της. Το μέγεθος της τραχύτητας επηρεάζεται από τις χημικές και τις μηχανικές κατεργασίες τις οποίες υφίσταται η επιφάνεια των υλικών. Επειδή τα δοκίμια και του χάλυβα αλλά και του αλουμινίου προέρχονται από το ίδια φύλλα μετάλλου, οπότε έχουν υποστεί την ίδια συγκεκριμένη κατεργασία κατά την κατασκευή τους, θεωρούμε ότι η μέτρηση της τραχύτητας σε ένα τυχαίο δείγμα δοκιμίων είναι αρκετή για να πάρουμε μια εικόνα της τραχύτητας όλων των δοκιμίων που χρησιμοποιήσαμε στα πειράματα.



**ΕΙΚΟΝΑ 9:** Προφιλόμετρο τύπου DIAVITE DT-100

Η επιφανειακή τραχύτητα επιδρά στις ιδιότητες των μετάλλων όπως είναι η ανακλαστικότητα, η διάβρωση, η αντοχή σε κόπωση, η ηλεκτρική αντίσταση, η θερμική εναλλαγή, η φθορά καθώς επίσης και στην δυνατότητα χρήσης τους ως επικαλυπτικά μέσα. Η προσδιοριζόμενη τραχύτητα είναι ένα μέγεθος το οποίο επηρεάζεται από την δομή των κρυσταλλιτών του στερεού και από διάφορες ατέλειες της επιφάνειας οι οποίες οφείλονται σε μηχανικές και χημικές δράσεις.

Η ανάλυση της τραχύτητας των επιφανειών γίνεται συνήθως σε διδιάστατες τομές και εκφράζεται με τις τιμές  $R_z$ ,  $R_t$  και  $R_a$ . Η εξεταζόμενη επιφάνεια χωρίζεται συνήθως σε πέντε ίσα τμήματα στα οποία μετρείται η τραχύτητα.



**ΣΧΗΜΑ 1:**Γράφημα της μορφολογίας της επιφάνειας κατά την λειτουργία του Τραχυμέτρου

Η μέση τραχύτητα ( $R_z$ ) είναι ο αριθμητικός μέσος των μεγίστων αποκλίσεων οι οποίες αφορούν σε καθένα από τα πέντε βήματα. Η μέγιστη τραχύτητα ( $R_t$ ) είναι η μέγιστη απόκλιση η οποία αφορά στο συνολικό διανυόμενο μήκος. Η ολική μέση

τραχύτητα (Ra) είναι ο ολικός μέσος όρος της επιφάνειας που περιγράφεται από τις αποκλίσεις της ακίδας ως προς μια γραμμική αναφοράς.

Για να δούμε αν η πρόσφυση του επιστρώματος πάνω στην επιφάνεια των δοκιμίων ήταν καλή ή κακή πραγματοποιήσαμε μέτρηση τραχύτητας σε 6 από τα δοκίμιά μας ώστε να πετύχουμε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια. Εφόσον τα δοκίμιά μας προέρχονται από το ίδιο φύλλο μετάλλου το οποίο έχει υποστεί συγκεκριμένη κατεργασία κατά την κατασκευή του, θεωρούμε ότι η μέτρηση της τραχύτητας σε έναν αριθμό δοκιμίων μπορεί να μας δώσει μία καλή περιγραφή της τραχύτητας όλων των δοκιμίων.

Δοκίμιο	Ra (μm)	Rt (μm)	Rz (μm)
Δοκίμιο 5	2.91	24.2	17.6
	2.83	19.6	17.2
	2.96	21.4	17.3
	2.58	22.7	19.1
	3.02	24.9	19.4
	3.13	19.8	18.4
Δοκίμιο 7	3.97	28.9	22.2
	4.01	32.6	24.9
	3.89	28.5	24.8
	3.24	30.1	22.3
	3.49	26.2	20.2
	3.91	27.5	22.3

**ΠΙΝΑΚΑΣ 3:** Αποτελέσματα μετρήσεων τραχύτητας δοκιμίων

Η τραχύτητα της επιφάνειας των δοκιμίων προκύπτει από τον μέσο όρο των τιμών των δύο δοκιμίων και έχει τις ακόλουθες τιμές:

$$\mathbf{Ra = 3.33 \mu m \quad Rt = 25.53 \mu m \quad Rz = 20.48 \mu m}$$

### 7.1.6 ΠΑΧΥΜΕΤΡΗΣΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Το πάχος του επιστρώματος παίζει προφανώς σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της προστασίας που προσφέρει το κάθε αντιδιαβρωτικό επίστρωμα. Θα πρέπει σίγουρα να ξεπερνάει ένα ελάχιστο αποδεκτό όριο. Σημαντικό ρόλο επίσης παίζει και το πόσο ομοιόμορφα έχει "απλωθεί" το επίστρωμα πάνω στην κάθε προς προστασία επιφάνεια. Την ομοιομορφία αυτή προσπαθήσαμε να επιτύχουμε ακολουθώντας την συγκεκριμένη μέθοδο βαφής που περιγράφηκε σε προηγούμενη παράγραφο (αρχικά βαφή κατά πλάτος και μετά κατά ύψος).

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. Οι μετρήσεις έγιναν αφού



σιγουρευτήκαμε ότι όλα τα δοκίμια έχουν στεγνώσει καλά και έχει εξατμιστεί τελείως ο διαλύτης του αντιδιαβρωτικού επιστρώματος.



**ΕΙΚΟΝΑ 10:** Elcometer F456

Αριθμός Δοκιμίου	Μέση τιμή πάχους Βαφής (μm)	Τυπική Απόκλιση (μm)
1	51,8	11,2
2	58,4	9
3	45,3	11,1
4	49,9	9,1
5	56,6	14,1
6	50,2	12,6
7	51	11,2
8	46,9	7,9
9	45,6	11,2
10	46,3	13,2
Μέσος Όρος Τιμών	50,2	11,06

**Πίνακας 4:** Παχymέτρηση Δοκιμίων Χάλυβα

Η μέση τιμή του πάχους βαφής των δοκιμίων χάλυβα είναι λοιπόν:  
 $50,2 \pm 11,06 \mu\text{m}$

Αριθμός Δοκιμίου	Μέση τιμή πάχους Βαφής ( $\mu\text{m}$ )	Τυπική Απόκλιση ( $\mu\text{m}$ )
1	64	8
2	55	10
3	56	9
4	62	11
5	60	12
6	63	12
7	56	7
8	61	10
9	54	6
10	54	10
11	62	11
12	59	10
13	60	8
14	59	11
15	66	12
16	63	9
17	71	12
18	61	10
<b>Μέσος Όρος Τιμών</b>	<b>60,33</b>	<b>9,89</b>

**Πίνακας 5:** Παχυμέτρηση Δοκιμίων Αλουμινίου

Η μέση τιμή του πάχους βαφής των δοκιμίων αλουμινίου είναι λοιπόν:  
 $60,33 \pm 9,89 \mu\text{m}$ .

#### **7.1.7 ΠΟΣΟΣΤΟ ΣΤΕΡΕΩΝ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΕΠΙ ΤΟΙΣ % ΚΑΤΑ ΒΑΡΟΣ**

Στο επίστρωμα που χρησιμοποιήσαμε για την προστασία των μετάλλων καθώς και σε όλα τα επιστρώματα περιέχονται εκτός από στερεά συστατικά και υγρά. Αυτό το υγρό μέρος του χρώματος αποτελεί τον φορέα και τον διαλύτη δηλαδή είναι στην ουσία το μέσο ώστε να εναποτεθεί το πιγμέντο πάνω στην προς προστασία επιφάνεια. Μέρος των υγρών αυτών εξατμίζεται κατά την ξήρανση με αποτέλεσμα να

παραμένουν στην επιφάνεια το πιγμέντο και οι συνδετικές ουσίες αλλά επίσης, όπως είναι φυσικό, να μειώνεται και ο αρχικός όγκος του χρώματος που χρησιμοποιήσαμε σε κάθε επιφάνεια. Έχουμε δηλαδή διαφορά πάχους της υγρής από την ξηρή μεμβράνη όπως ονομάζονται. Το πιγμέντο και οι συνδετικές ουσίες αποτελούν τα στερεά συστατικά του χρώματος.

Όταν ένα χρώμα εφαρμόζεται σε μία επιφάνεια, έχει ένα αρχικό πάχος. Όταν στεγνώσει όμως, είναι το ποσοστό των στερεών συστατικών του χρώματος αυτό που καθορίζει το πάχος που θα έχει η ξηρή μεμβράνη που θα σχηματιστεί πάνω στην επιφάνεια. Αυτό πολύ απλά σημαίνει ότι ένα χρώμα το οποίο έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε στερεά συστατικά, δημιουργεί παχύτερο στρώμα ξηρής μεμβράνης το οποίο σημαίνει καλύτερη επικάλυψη αλλά και μεγαλύτερη διάρκεια προστασίας της επιφάνειας. Καταλαβαίνουμε λοιπόν ότι μία τυχόν αραίωση των επικαλυπτικών μειώνει την περιεκτικότητα σε στερεά συστατικά οπότε και τη αποτελεσματικότητα της προστασίας που προσφέρει το χρώμα.

Για να υπολογίσουμε το ποσοστό στερεών συστατικών του συγκεκριμένου επικαλυπτικού επιστρώματος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμά μας, κάναμε υπολογισμό κατά ΕΛΟΤ. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις ωρολογύαλοι οι οποίοι αρχικά αριθμήθηκαν, τους τοποθετήθηκε στον καθένα από ένας συνδετήρας και ζυγίστηκαν σε ζυγαριά ακριβείας. Έπειτα ρίξαμε μία ποσότητα χρώματος στον καθένα, και αφού το ανακατέψαμε με τον συνδετήρα, τους ζυγίσαμε ξανά. Έτσι είδαμε το βάρος που είχε το χρώμα σε υγρή μορφή. Αφήνοντας τους υάλους να στεγνώσουν για αρκετές μέρες, τους ξαναζυγίσαμε παίρνοντας έτσι το βάρος που έχει το χρώμα αφού εξατμιστούν οι όποιες πτητικές ουσίες και μένει σε στερεή μορφή.



**ΕΙΚΟΝΑ 11:** Διάταξη υάλων με το προστατευτικό επίστρωμα σε υγρή μορφή

Στη συνέχεια φαίνονται οι πίνακες στους οποίους καταγράφονται τα αποτελέσματα των ζυγίσεων αλλά και τα αποτελέσματα των υπολογισμών των στερεών συστατικών του επιστρώματος.

Αριθμός γυαλιού	Βάρος γυαλιού με τον συνδετήρα (gr)	Βάρος γυαλιού με τον συνδετήρα και το χρώμα σε υγρή μορφή (gr)	Βάρος γυαλιού με τον συνδετήρα και χρώμα σε στεγνή μορφή (gr)	Διαφορά βάρους (gr)	Ποσοστό (%)
1	3.9860	5.5507	5.0708	0.4799	30.67
2	6.5064	8.6723	8.0253	0.647	29.86
3	10.2984	11.6135	11.2081	0.4054	30.83

**ΠΙΝΑΚΑΣ 6:** Ποσοστά στερεών συστατικών επιστρώματος

Από τον παραπάνω πίνακα μετά από υπολογισμούς προκύπτει ότι οι πτητικές ουσίες στο επίστρωμα βρίσκονται σε ποσοστό 30,45% άρα το ποσοστό κατά βάρος των στερεών συστατικών είναι 69,55%

## 7.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Τόσο στα χαλύβδινα δοκίμια όσο και σε αυτά του αλουμινίου πριν την χρησιμοποίησή τους για την εκτέλεση των πειραμάτων προηγήθηκε η προετοιμασία τους που περιελάμβανε την αρίθμηση τους και έπειτα τον καθαρισμό τους με την μέθοδο του αλκαλικού καθαρισμού αλλά και την χρήση διαλύματος ακετυλενίου για να αφαιρεθούν όσο το δυνατόν καλύτερα τυχόν προσμείξεις και ακαθαρσίες. Τα δοκίμια αφού καθαρίστηκαν ώστε να είναι έτοιμα προς βαφή ζυγίστηκαν με την χρήση ζυγαριάς ακριβείας. Η βαφή όλων των δοκιμίων έγινε με συγκεκριμένο τρόπο έτσι ώστε να μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η επικάλυψη τους με το αντιδιαβρωτικό αστάρι είναι η ίδια για όλα τα δοκίμια. Αρχικά λοιπόν, τα δοκίμια βάφτηκαν κατά πλάτος των επιφανειών τους και από τις 2 μεριές τους. Αφού τα αφήναμε για περίπου μισή ώρα ώστε να στεγνώσει το πρώτο στρώμα βαφής, στη συνέχεια τα βάφαμε καθ' ύψος δηλαδή κάθετα στο προηγούμενο τρόπο βαφής. Έπειτα τα αφήσαμε να στεγνώσουν καλά για περίπου 2 μέρες και στη συνέχεια τα ζυγίσαμε ξανά με την

χρήση της ίδιας ζυγαριάς ακριβείας που χρησιμοποιήσαμε κατά την πρώτη μέτρησή μας.

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκαν τα εξής πειράματα:

α) Τοποθετήθηκαν δοκίμια γαλβανισμένου χάλυβα στον θάλαμο αλατονέφωσης χωρίς προστασία

β) Τοποθετήθηκαν δοκίμια γαλβανισμένου χάλυβα στον θάλαμο αλατονέφωσης με προστασία δηλαδή μετά την επικάλυψή τους με αντιδιαβρωτικό επίστρωμα.

γ) Τοποθετήθηκαν δοκίμια αλουμινίου στον θάλαμο αλατονέφωσης χωρίς προστασία

δ) Τοποθετήθηκαν δοκίμια αλουμινίου στον θάλαμο αλατονέφωσης με προστασία δηλαδή μετά την επικάλυψή τους με αντιδιαβρωτικό επίστρωμα.

ε) Τοποθετήθηκαν δοκίμια γαλβανισμένου χάλυβα στην λεκάνη της εμβάπτισης χωρίς προστασία.

στ) Τοποθετήθηκαν δοκίμια γαλβανισμένου χάλυβα στην λεκάνη της εμβάπτισης με προστασία.

ζ) Τοποθετήθηκαν δοκίμια αλουμινίου στην λεκάνη της εμβάπτισης χωρίς προστασία.

η) Τοποθετήθηκαν δοκίμια αλουμινίου στην λεκάνη της εμβάπτισης με προστασία.

θ) Έγινε εκτίμηση του ρυθμού διάβρωσης των δοκιμίων, με και χωρίς προστασία, με ηλεκτροχημική μέτρηση κάνοντας χρήση της μεθόδου γραμμικής πόλωσης-μέθοδος Tafel.

ι) Τοποθετήθηκε ένα βαμμένο δοκίμιο αλουμινίου σε θάλαμο UVA Weather Tester.

Τα πειράματα αλατονέφωσης έγιναν ξεχωριστά. Πρώτα τοποθετήθηκαν όλα τα δοκίμια χάλυβα, αυτά χωρίς προστασία αλλά και αυτά που είχαν βαφεί. Κάθε 15 μέρες βγάσαμε 3 τυχαία δοκίμια από κάθε μία ομάδα δοκιμίων (με και χωρίς προστασία). Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία αυτή μετά από 45 μέρες, τοποθετήθηκαν τα αντίστοιχα δοκίμια αλουμινίου και ακολουθήσαμε την ίδια ακριβώς διαδικασία.

Κάτι αντίστοιχο έγινε και για το πείραμα της εμβάπτισης. Στη λεκάνη της εμβάπτισης τοποθετήθηκαν δύο μικρότερες γυάλινες γυάλες στις οποίες, με την βοήθεια 2 ράβδων που είχαμε στηρίξει στα χείλη τους, είχαμε κρεμάσει αρχικά τα δοκίμια χάλυβα και τα είχαμε σκεπάσει με διαφανή ζελατίνα έτσι ώστε να έχουμε μικρότερο ποσοστό εξάτμισης του διαλύματος όπως αναφέραμε και όταν περιγράφαμε την πειραματική διάταξη του κάθε πειράματος. Αφού ακολουθήσαμε την ίδια διαδικασία με αυτή της αλατονέφωσης, εξαγωγή 3 δοκιμίων κάθε φορά ανά 15 μέρες, ολοκληρώσαμε την διαδικασία με τα δοκίμια χάλυβα και ακολούθησαν αυτά του αλουμινίου.

Το βαμμένο δοκίμιο αλουμινίου που βάλουμε σε UVA και συγκεκριμένα σε Accelerated Weather Tester της εταιρείας QUV, έμεινε εκεί για 50 ώρες σε συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας 50° C και UV ανά 4 ώρες.

Μετά το πέρας όλων των πειραμάτων όλα τα δοκίμια ζυγίστηκαν ξανά αφού αφαιρέσαμε από αυτά τα επιστρώματα με την χρήση του διαλυτικού ακετόνη ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), ενώ στα δοκίμια χωρίς προστασία απομακρύναμε τα οξείδια από την επιφάνειά τους με την χρήση υδροχλωρικού οξέως με αναστολέα. Πριν τη ζύγισή τους όλα τα δοκίμια ξεπλύθηκαν και με νερό.



**ΕΙΚΟΝΑ 12:** Αφαίρεση επιστρώματος με την χρήση ακετόνης

### **7.3 ΣΚΟΠΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ**

Σκοπός του συγκεκριμένου πειράματος είναι η πρόβλεψη του ρυθμού διάβρωσης των δοκιμίων χωρίς προστασία και αυτών με προστασία και η σύγκριση αυτών. Για να γίνει μακροχρόνια πρόβλεψη του ρυθμού διάβρωσης χρησιμοποιήθηκαν η ηλεκτροχημική μέτρηση (μέθοδος γραμμικής πόλωσης, μέθοδος TAFEL) και η μέθοδος της διαφοράς βάρους.

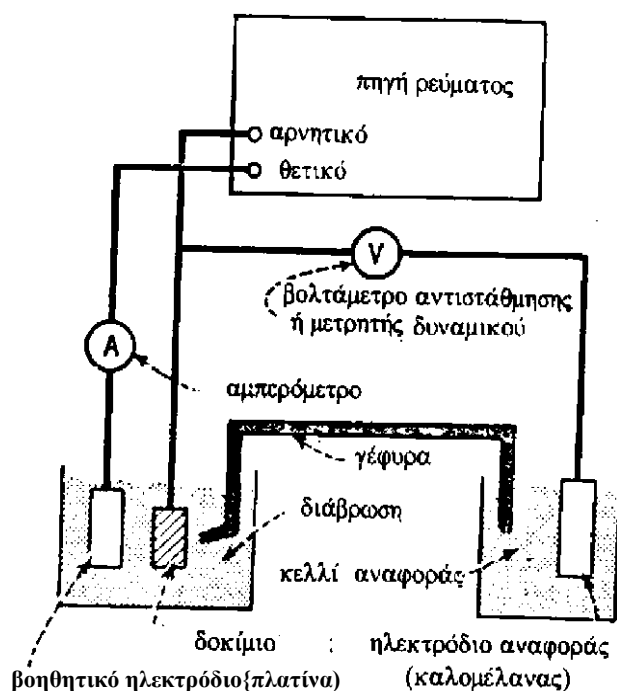
#### **7.3.1 TAFEL**

Για την μακροχρόνια πρόβλεψη του ρυθμού διάβρωσης επινοήθηκε η μέθοδος των δυναμοστατικών-εντασιοστατικών καμπύλων πόλωσης. Η μέθοδος αυτή

βασίζεται στην ανοδική φόρτιση του δοκιμίου που επιταχύνει τη διάβρωση και μας δίνει αποτελέσματα για μακροχρόνια έκθεση των δοκιμίων σε διαβρωτικό περιβάλλον. Σύμφωνα με τις καμπύλες αυτές με καθοδική φόρτιση προκύπτουν δεδομένα για τη συμπεριφορά των δοκιμίων σε καθοδική φόρτιση, ενώ με ανοδική και καθοδική φόρτιση μπορεί να προκύψουν στοιχεία για την ταχύτητα διάβρωσης.

### 7.3.1.1 Διάταξη, μετρήσεις, καμπύλες και συμπεράσματα

Η διάταξη για την λήψη των καμπύλων αυτών φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί. Το δοκίμιο τοποθετήθηκε σε δοχείο διαλύματος χλωριούχου νατρίου (NaCl) περιεκτικότητας 3,5%. Στο ίδιο δοχείο τοποθετήθηκε ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο από λευκόχρυσο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς που ήταν από καλομέλινα. Το δοχείο συνδέθηκε με την πηγή ρεύματος η οποία με την βοήθεια του δυναμοστάτη (ποτενσιοστάτη) επιβλήθηκαν διάφορες σταθερές τάσεις (θετικές ή αρνητικές) μεταξύ δοκιμίου και ηλεκτροδίου αναφοράς και μετρήθηκαν οι αντίστοιχες εντάσεις του ρεύματος που πέρασαν από το κύκλωμα.



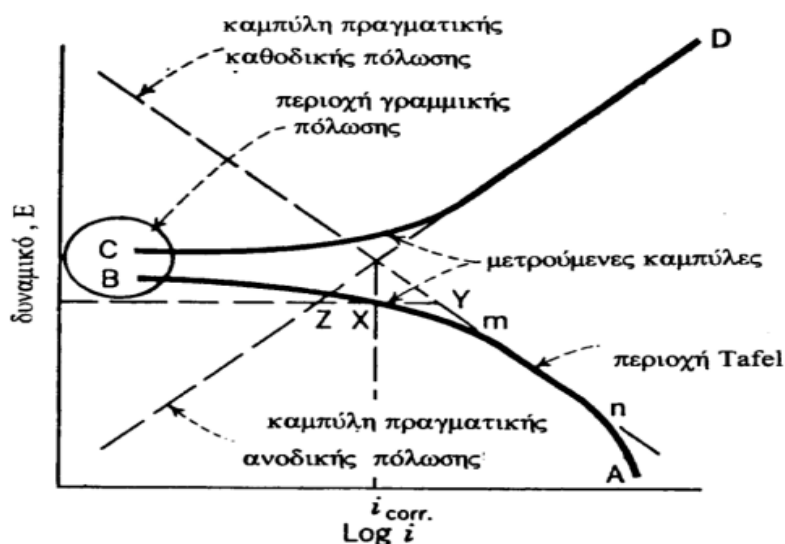
Σχήμα 2: Διάταξη για λήψη καμπύλων

Κατά την ανοδική φόρτιση επιτείνεται η διαβρωτική δράση δηλαδή οξείδωση του σιδήρου ( διάλυση => απώλεια ηλεκτρονίων), ενώ κατά την καθοδική φόρτιση ανάγονται τα υδροξόνια προς υδρογόνο (πρόσληψη ηλεκτρονίων =>αναγωγή). Στο σημείο τομής των δυο καμπυλών (ισορροπία) βρίσκεται το δυναμικό διάβρωσης και η ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Στο σημείο αυτό προφανώς γίνεται σύγχρονα οξείδωση του σιδήρου και αναγωγή των υδροξονίων με την ίδια ταχύτητα. Πάντως οι

μετρούμενες καμπύλες είναι οι CD και BA του παρακάτω σχήματος και οι πραγματικές

προκύπτουν από προέκταση των ευθύγραμμων τμημάτων τους. Οπότε από την τομή τους προκύπτει η ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Ανεξάρτητα από τη δυνατότητα που προσφέρουν τέτοιες καμπύλες για την σύγκριση της διαβρωτικότητας διαφόρων μετάλλων και κραμάτων, όπως θα δούμε παρακάτω, με αυτές μπορεί να υπολογιστεί η απώλεια υλικού σε ορισμένο χρονικό διάστημα, δηλ. η ηλεκτροχημική ταχύτητα διάβρωσης. Για τον σκοπό αυτό αρκεί η καθοδική φόρτιση του δοκιμίου ξεκινώντας από το δυναμικό διάβρωσης.

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



**ΣΧΗΜΑ 3:** Καμπύλες CD και BA για τον υπολογισμό της έντασης του ρεύματος διάβρωσης

Γνωρίζοντας το ρεύμα διάβρωσης και με την χρήση του νόμου του Faraday υπολογίζεται ο ρυθμός διάβρωσης. Επειδή όμως το ρεύμα ρέει μεταξύ πολλών τοπικών ανόδων και καθόδων στην επιφάνεια του μετάλλου, πολλές φορές δε γίνεται να μετρηθεί κατευθείαν το ρεύμα διάβρωσης. Έτσι η μέτρηση γίνεται έμμεσα, κάνοντας πιο έντονες τις ανοδικές και καθοδικές διεργασίες του μετάλλου με την χρήση αδρανών ηλεκτροδίων και ηλεκτρικού κυκλώματος. Για παράδειγμα αν θέλουμε να κάνουμε το δοκίμιο μας να λειτουργεί σαν άνοδος του αλλάζουμε το δυναμικό του με την βοήθεια εξωτερικού κυκλώματος, έτσι ώστε το αδρανές ηλεκτρόδιο να ενεργεί ως κάθοδος. Αυτό λέγεται ανοδική πόλωση, ενώ το αντίθετο καθοδική.

Στο παραπάνω σχήμα έχουμε και τις ανοδικές και τις καθοδικές καμπύλες. Στις περισσότερες των περιπτώσεων χρειάζεται μόνο η μία από τις δύο. Ξεκινάμε από



το αρνητικό δυναμικό και σαρώνουμε μέχρι το δυναμικό διάβρωσης. Στην πράξη η κοινή πρακτική είναι να ξεκινάμε από το δυναμικό διάβρωσης και να γίνεται η σάρωση προς την ανοδική ή την καθοδική περιοχή. Μια άλλη παραλλαγή είναι ή να αλλάξουμε το δυναμικό και να μετράμε το ρεύμα ή να αλλάξουμε το ρεύμα και να μετράμε το δυναμικό.

Οι καμπύλες AB και CD χρησιμοποιούνται για την εύρεση του ρυθμού διάβρωσης του ανθόρμητα διαβρωμένου μετάλλου. Οι δύο πιο κοινές μέθοδοι είναι: η μέθοδος Tafel και η μέθοδος της γραμμικής πόλωσης.

Η μέθοδος Tafel βασίζεται στο γεγονός ότι μακριά από το δυναμικό διάβρωσης ισχύει μια ευθύγραμμη σχέση μεταξύ δυναμικών και λογαρίθμου της έντασης διάβρωσης δηλαδή οι θεωρητικές καμπύλες πόλωσης ταυτίζονται με αυτές των μετρήσεων οπότε με την προέκτασή τους βρίσκεται η ένταση διάβρωσης:  $i_{\text{διαβρ}}$ . (όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα). Από το ίδιο σχήμα φαίνεται ότι δεν χρειάζονται και οι δύο καμπύλες (ανοδική και καθοδική) καθώς η  $i_{\text{διαβρ}}$  βρίσκεται από το σημείο τομής της καθοδικής γραμμής Tafel και του δυναμικού διάβρωσης. Αν εφαρμοστεί ο νόμος του Faraday :

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

όπου  $i_{\delta}$  : η ένταση διάβρωσης, M: το μοριακό βάρος του μετάλλου,  $n_e$ : ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά ιόν και  $F=96500\text{Cb}$  βρίσκουμε το  $\beta$  σε χρόνο t.

Η απώλεια βάρους που βρίσκεται με την χρήση αυτής της μεθόδου διαφέρει αρκετά από την απευθείας μετρούμενη απώλεια βάρους. Για να μπορεί να πάρει κανείς μια προκαταρκτική εικόνα της ταχύτητας διάβρωσης μπορεί να χρησιμοποιήσει την μέθοδο αυτή μετά από διόρθωση των τιμών με την βοήθεια της πραγματικής απώλειας βάρους.

Για την δεύτερη μέθοδο, αυτή της γραμμικής πόλωσης, ισχύει:

$$i_{\delta} = \left[ \frac{Ba * Bc}{2.3(Ba * Bc)} \right] \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

όπου Ba η ανοδική και Bc η καθοδική κλίση των ευθειών Tafel και η κλίση της ευθείας  $\Delta E/\Delta I$  έχει μονάδες αντίστασης και ονομάζεται αντίσταση πόλωσης όπου E: πόλωση και I: εφαρμοζόμενο ρεύμα.

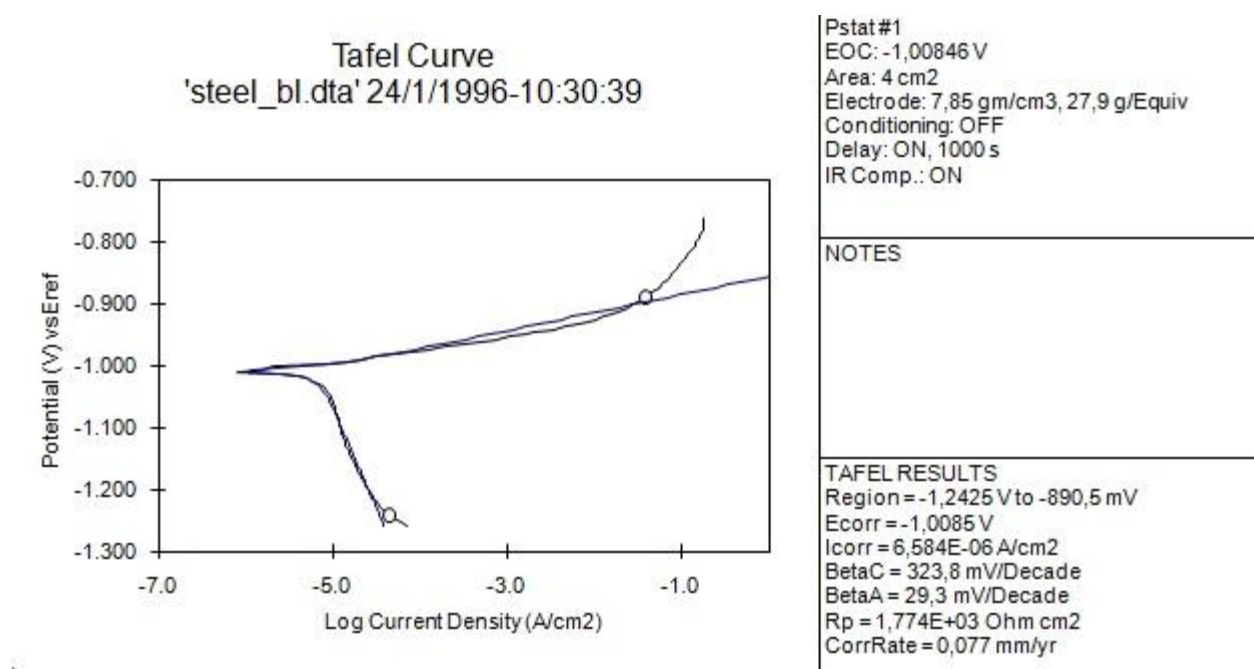
Το αποτέλεσμα της τεχνικής Tafel είναι μία γραφική παράσταση του λογαριθμικού συναρτήσεως του δυναμικού. Αναλύοντας αυτή την γραφική παράσταση οδηγούμαστε στα εξής:

- α) Δυναμικό διάβρωσης
- β) Ρεύμα και Ρυθμός διάβρωσης

γ)Κινητικές πληροφορίες-συντελεστές Beta-για την ανοδική και καθοδική αντίδραση.

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

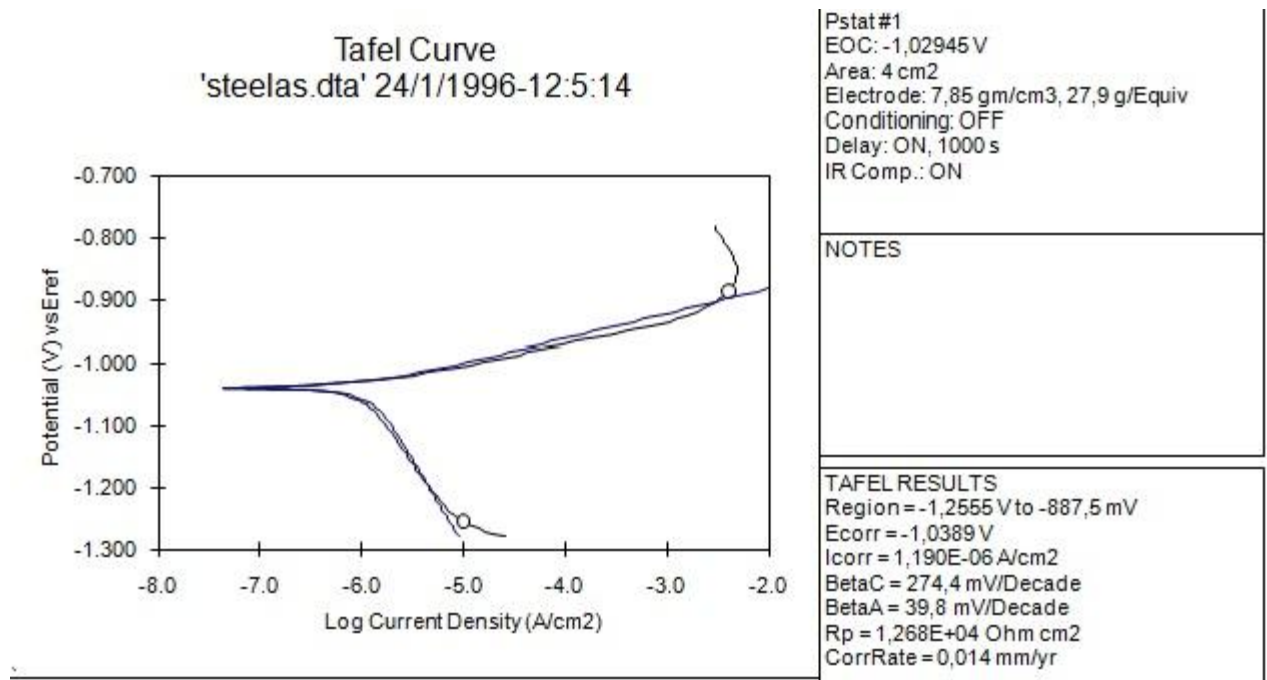
Για να πάρουμε κάποιες πληροφορίες για τον ρυθμό διάβρωσης του χάλυβα και του αλουμινίου της περίπτωσης που εξετάζουμε, χρησιμοποιήσαμε 4 δοκίμια. Τα 2 ήταν δοκίμια χάλυβα , ένα χωρίς και ένα με προστασία, και τα άλλα 2 ήταν δοκίμια αλουμινίου από τα οποία το ένα με προστασία και το άλλο χωρίς. Στα παρακάτω σχήματα φαίνονται οι καμπύλες Tafel αυτών των δοκιμίων καθώς και τα αποτελέσματα για το ρυθμό και το ρεύμα διάβρωσης.



ΣΧΗΜΑ 4: Διάγραμμα TAFEL Χάλυβα χωρίς προστασία

Άρα τα αποτελέσματα της μεθόδου TAFEL για το αρχικό δοκίμιο είναι:

Δυναμικό διάβρωσης $E_{corr}(V)$	Πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης $I_{corr}(A/cm^2)$	Αντίσταση $R_p (Ohm \cdot cm^2)$	Ρυθμός Διάβρωσης Corr Rate (mm/year)
-1.00846	6.584E-06	1.1774E+03	0.077

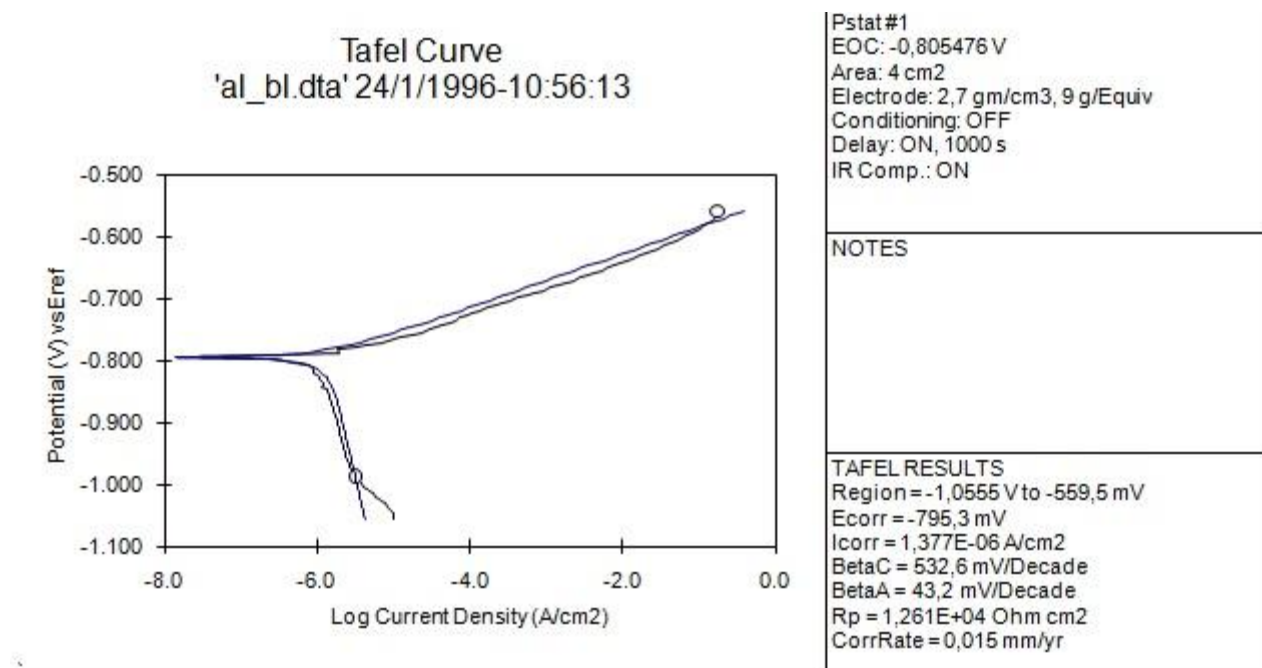


**ΣΧΗΜΑ 5:** Διάγραμμα TAFEL Χάλυβα με προστασία

Άρα τα αποτελέσματα της μεθόδου TAFEL για το δοκίμιο με προστασία είναι:

Δυναμικό διάβρωσης $E_{corr}(V)$	Πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης $I_{corr}(A/cm^2)$	Αντίσταση $R_p (Ohm \cdot cm^2)$	Ρυθμός Διάβρωσης Corr Rate (mm/year)
-1.0389	1,190E-06	1.268E+04	0.014

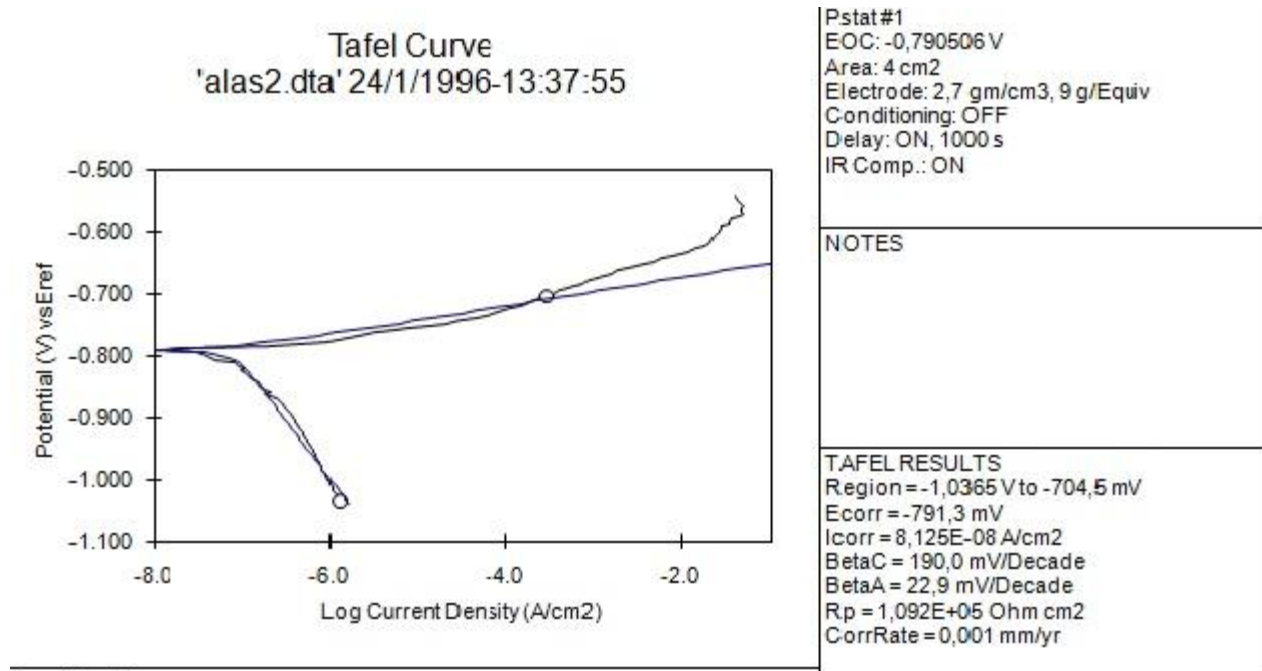
Για τα αντίστοιχα δοκίμια Αλουμινίου έχουμε:



**ΣΧΗΜΑ 6:** Διάγραμμα TAFEL Αλουμινίου χωρίς προστασία

Άρα τα αποτελέσματα της μεθόδου TAFEL για το δοκίμιο Αλουμινίου χωρίς προστασία είναι:

Δυναμικό διάβρωσης $E_{corr}$ (mV)	Πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης $I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Αντίσταση $R_p$ (Ohm*cm <sup>2</sup> )	Ρυθμός Διάβρωσης Corr Rate (mm/year)
-795.3	1,377E-06	1.261E+04	0.015



**ΣΧΗΜΑ 7:** Διάγραμμα TAFEL Αλουμινίου με προστασία

Άρα τα αποτελέσματα της μεθόδου TAFEL για το δοκίμιο Αλουμινίου με προστασία είναι:

Δυναμικό διάβρωσης $E_{corr}(mV)$	Πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης $I_{corr}(A/cm^2)$	Αντίσταση $R_p(Ohm \cdot cm^2)$	Ρυθμός Διάβρωσης Corr Rate (mm/year)
-791,3	8,125E-08	1,092E+05	0,001

Παρατηρούμε ότι η αντίσταση πόλωσης είναι αρκετά μικρότερη στα γυμνά δοκίμια και ως εκ τούτου η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης σε αυτά είναι μεγαλύτερη, αυξάνοντας έτσι τον ρυθμό διάβρωσης ανά έτος. Κάνοντας σύγκριση του ρυθμού διάβρωσης που είχαμε ανάμεσα στα 2 δοκίμια χάλυβα, χωρίς και με προστασία, βλέπουμε ότι ο ρυθμός διάβρωσης μειώθηκε με την χρήση του προστατευτικού μέσου κατά ένα ποσοστό 81,2% . Καταλαβαίνουμε λοιπόν την μεγάλη αποτελεσματικότητα που έχει το προστατευτικό μέσο και την σημασία αυτού στην προστασία του μετάλλου όταν βρίσκεται σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Ανάλογα είναι τα αποτελέσματα και στα δοκίμια Αλουμινίου στα οποία ο ρυθμός διάβρωσης με την χρήση του προστατευτικού μέσου μειώθηκε κατά 93,3% .

### 7.3.2 Μέθοδος Διαφοράς βάρους

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.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν 120 δοκίμια, 60 από τα οποία διαβρώθηκαν με τη μέθοδο της εμβάπτισης (30 δοκίμια χάλυβα απο τα οποία 15 με και 15 χωρίς προστασία και τα άλλα 30 δοκίμια Αλουμινίου, 15 χωρίς και 15 με προστασία) και τα υπόλοιπα 60 με τη μέθοδο της αλατονέφωσης. Τα δοκίμια καθαρίστηκαν με υδροχλωρικό οξύ με αναστολέα για την απομάκρυνση του επιστρώματος και των οξειδίων που σχηματίστηκαν και στο τέλος ζυγίστηκαν για τον υπολογισμό του τελικού βάρους τους.

Εκ των προτέρων, γνωρίζουμε ότι γενικά οι καμπύλες που παρουσιάζουν την απώλεια βάρους δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο είναι της γενικής μορφής  $y=ax^b$ . Εάν η παραγόμενη καμπύλη εμφανίζει κοίλα προς τα κάτω το επίστρωμα προστατεύει το μέταλλο. Στην περίπτωση που τα κοίλα είναι στραμμένα προς τα πάνω, το οργανικό επίστρωμα όχι μόνο δεν προστατεύει αλλά επιταχύνει τη διάβρωση του μεταλλικού υποστρώματος. Τέλος, στην περίπτωση που μιλάμε για μία καμπύλη σχεδόν ευθεία το επίστρωμα ούτε προστατεύει ούτε όμως και επιταχύνει τη διάβρωση, πρόκειται δηλαδή για 'αδιάφορο' επίστρωμα.

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

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

Με

- A : η επιφάνεια μετρομενη σε cm<sup>2</sup>
- D : η πυκνότητα του υλικού σε gr/cm<sup>3</sup>
- T : ο χρόνος έκθεσης μετρούμενος σε ώρες
- K : συντελεστής ο οποίος εξαρτάται από την μονάδα μέτρησης της επιφάνειας και του χρόνο και φαίνεται στον παρακάτω πίνακα

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

<sup>A</sup>Density is not needed to calculate the corrosion rate in these units. The density in the constant K cancels out the density in the corrosion rate equation.

#### ΠΙΝΑΚΑΣ 7: Συντελεστής μετατροπής ρυθμού διάβρωσης

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

1. Ρυθμός διάβρωσης ανά έτος < 0,15 mm/year , όπου έχουμε καλή αντοχή σε διάβρωση και το μέταλλο μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κρίσιμα σημεία όπως είναι οι άξονες αντλιών, φτερωτές και ελατήρια
2. Ρυθμός διάβρωσης ανά έτος από 0,15 mm/year μέχρι 1,5 mm/year, όπου η συμπεριφορά του μετάλλου είναι ικανοποιητική μόνο σε

περιπτώσεις που ένας υψηλός βαθμός διάβρωσης μπορεί να είναι ανεκτός, πχ. σε δεξαμενές και σωληνώσεις

3. Ρυθμός διάβρωσης ανά έτος > 1,5 mm/year όπου συνήθως το μέταλλο δεν έχει καλή αντοχή σε διάβρωση και κρίνεται μη ικανοποιητικό.

## 7.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ

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

### 7.4.1 Αλατονέφωση σε δοκίμια χωρίς επίστρωμα

Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 33 δοκίμια 15 εκ των οποίων ήταν δοκίμια χάλυβα και 18 δοκίμια αλουμινίου. Λόγω της διάταξης που είχαν στον θάλαμο αλατονέφωσης διαβρώθηκαν και οι 2 πλευρές τους. Τα δοκίμια αλουμινίου παρουσίαζαν σημάδια διάβρωσης καθ'όλη την επιφανειά τους, και από τις 2 πλευρές τους, ενώ αυτά του χάλυβα παρουσίαζαν διάβρωση σε ολόκληρη την εμπρός επιφάνειά τους αλλά η πίσω πλευρά τους είχε ένα σχεδόν άθικτο κομμάτι περίπου στο κέντρο της και η διάβρωση ήταν εμφανής περιμετρικά από αυτό. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δοκίμια Αλουμινίου δεν παρουσίασαν απώλεια βάρους αλλά αύξηση αλλά τους λόγους θα τους παρουσιάσουμε αργότερα. Τα αποτελέσματα απώλειας (αύξησης) βάρους των δοκιμών χωρίς επίστρωμα φαίνονται παρακάτω:

αριθμός δοκιμίου	Χρόνος (ημέρες)	Αρχικό Βάρος(gr)	Τελικό Βάρος(gr)	Απώλεια Βάρους(gr)	Απώλεια Βάρους ανά Επιφάνεια(gr/cm <sup>2</sup> )
1	15	22,9158	22,764	0,1518	0,0050448654
4	15	22,8042	22,6491	0,1551	0,0049759384
7	15	22,6198	22,4782	0,1416	0,0046214099
10	15	22,2148	22,0541	0,1607	0,0050983503
13	15	23,8855	23,7011	0,1844	0,0053870874
3	30	22,5456	22,3294	0,2162	0,0068331226
6	30	22,3913	22,1615	0,2298	0,0068977938
9	30	22,8269	22,5657	0,2612	0,0080171885
12	30	22,4838	22,1769	0,3069	0,0080784417
15	30	22,3639	22,0465	0,3174	0,0077320341
2	45	22,714	22,4164	0,2976	0,0089248763



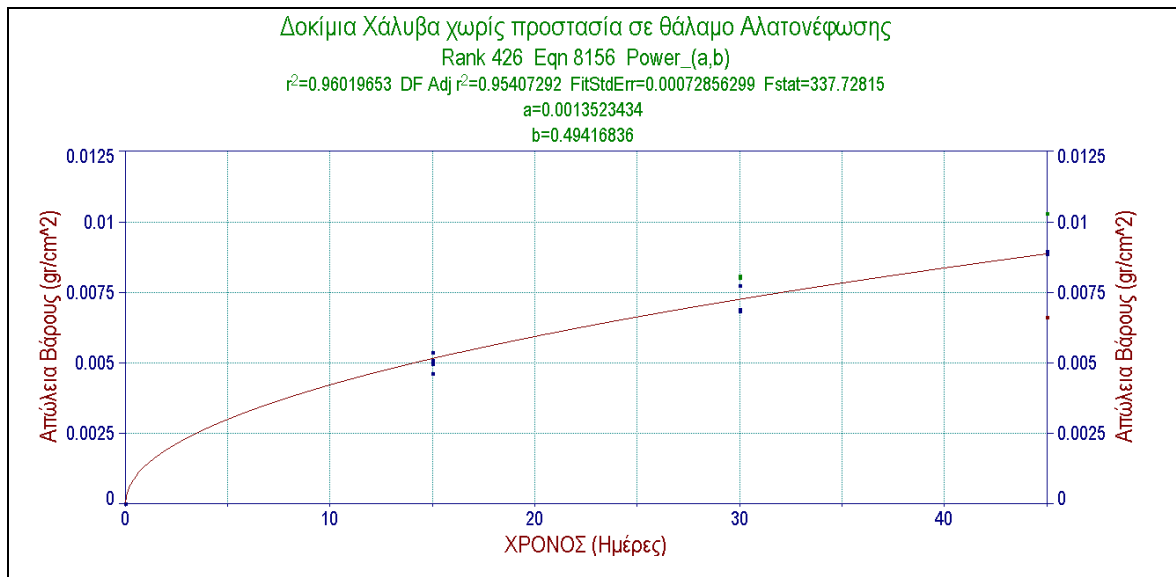
5	45	22,0938	21,8845	0,2093	0,0066276124
8	45	23,1133	22,8148	0,2985	0,0089760938
11	45	22,5195	22,1665	0,353	0,0103125913
14	45	22,8355	22,5231	0,3124	0,0088762608

ΠΙΝΑΚΑΣ 8: Πείραμα Αλατονέφωσης-Δοκίμια Χάλυβα χωρίς προστασία

αριθμός δοκιμίου	Χρόνος (ημέρες)	Αρχικό Βάρος(gr)	Τελικό Βάρος(gr)	Αύξηση Βάρους(gr)	Αύξηση Βάρους ανά Επιφάνεια(gr/cm <sup>2</sup> )
1	15	27,2072	27,2094	0,0022	0,0000161765
3	15	26,0986	26,1025	0,0039	0,0000286765
6	15	26,5209	26,522	0,0011	0,0000080882
10	15	26,5687	26,5706	0,0019	0,0000139706
14	15	27,2805	27,283	0,0025	0,0000183824
17	15	25,967	25,9696	0,0026	0,0000191176
4	30	26,8147	26,8224	0,0077	0,0000566176
5	30	26,7692	26,774	0,0048	0,0000352941
8	30	27,2239	27,2231	0,0008	0,0000058824
11	30	27,8345	27,8309	0,0036	0,0000264706
13	30	26,8552	26,8593	0,0041	0,0000301471
15	30	26,9024	26,9067	0,0043	0,0000316176
2	45	26,497	26,5054	0,0084	0,0000617647
7	45	26,9779	26,984	0,0061	0,0000448529
9	45	27,6672	27,6717	0,0045	0,0000330882
12	45	27,6144	27,6171	0,0027	0,0000198529
16	45	28,0975	28,1009	0,0034	0,0000250000
18	45	26,7246	26,7289	0,0043	0,0000316176

ΠΙΝΑΚΑΣ 9: Πείραμα Αλατονέφωσης-Δοκίμια Αλουμινίου χωρίς προστασία

Κάνοντας χρήση του προγράμματος **Table curve vs 5.01** υπολογίστηκε η βέλτιστη εκθετική καμπύλη που περιγράφει καλύτερα τα παραπάνω αποτελέσματα.



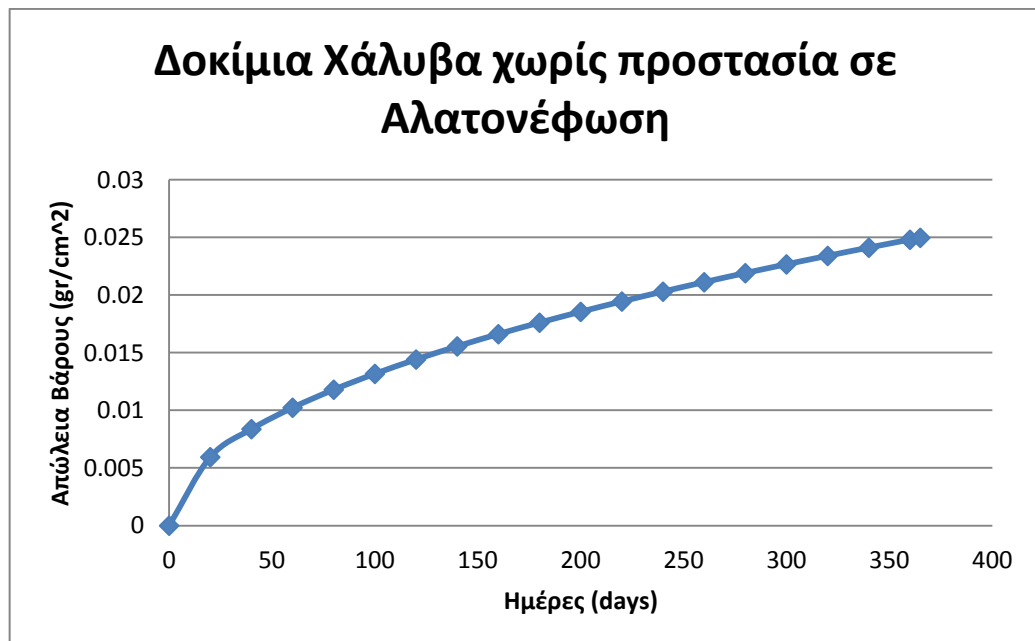
**ΣΧΗΜΑ 8:** Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης δοκιμίων χάλυβα

Από το σχήμα προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Δοκίμια Χάλυβα

Μορφή καμπύλης:  $y=ax^b$  όπου  $a=0,0013523434$ ,  $b=0,49416836$  και συντελεστή συσχέτισης  $r^2=0,96019653$

Η εξίσωση αυτή περιγράφει την απώλεια βάρους των δοκιμίων σε σχέση με την έκθεσή τους στο θάλαμο αλατονέφωσης για 45 ημέρες. Με βάση αυτή την εξίσωση θα σχηματιστεί η καμπύλη που θα περιγράφει την απώλεια βάρους ανά έτος.



**ΣΧΗΜΑ 9:** Απώλεια Βάρους Δοκιμίων Χάλυβα χωρίς προστασία ανά έτος

Η απώλεια βάρους ανά έτος είναι  $0,0249626707 \text{ gr/cm}^2$  . Ο ρυθμός διάβρωσης σε mm/year υπολογίζεται με τον ακόλουθο τύπο:

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

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

$C=49.8$  διότι θέλω να υπολογίσω τον ρυθμό διάβρωσης των δοκιμίων ανά έτος

και ο λόγος Διαφοράς βάρους προς επιφάνεια και χρόνο αποδίδεται από την απώλεια βάρους ανά έτος που υπολογίσαμε νωρίτερα δηλαδή την τιμή  $0,0249626707 \text{ gr/cm}^2$

Οπότε ο ρυθμός διάβρωσης ανά έτος είναι  $0,03161 \text{ mm/year}$ .

ΧΡΟΝΟΣ	1 έτος (365 ημέρες)
Απώλεια Βάρους	$0,0249626707 \text{ gr/cm}^2$
Ρυθμός Διάβρωσης	$0.03161 \text{ mm/year}$

Για τα δοκίμια Αλουμινίου έχουμε:

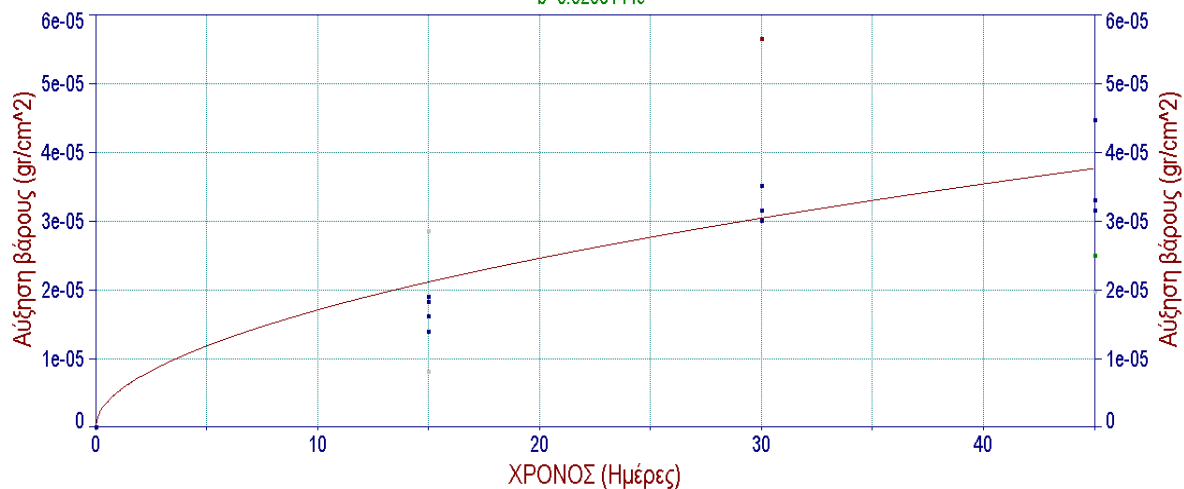
Δοκίμια Αλουμινίου χωρίς προστασία σε θάλαμο Αλατονέφωσης

Rank 413 Eqn 8156 Power\_(a,b)

$r^2=0.71952938$  DF Adj  $r^2=0.67278427$  FitStdErr= $9.0637822e-06$  Fstat= $33.350665$

$a=5.0841847e-06$

$b=0.52631449$



**ΣΧΗΜΑ 10:** Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης δοκιμίων αλουμινίου

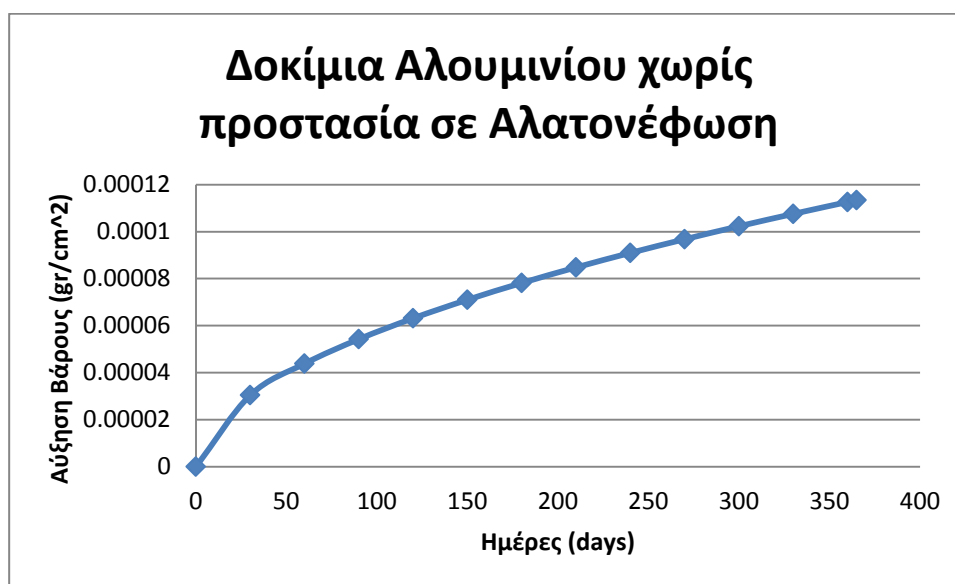
Εδώ, όπως παρατηρούμε, παρουσιάστηκε αύξηση του βάρους των δοκιμίων μετά την παραμονή τους στο διαβρωτικό περιβάλλον. Κάνοντας χρήση μικροσκοπίου παρατηρήσαμε ότι αυτή η αύξηση βάρους οφείλεται στο σχηματισμό στρώματος  $Al_2O_3$  που καλύπτει τις επιφάνειες των δοκιμίων αλουμινίου, στο σχηματισμό ενώσεων  $NaCl$  που οφείλονται στην επικάλυψη κρυστάλλων από τα σταγονίδια του διαβρωτικού μέσου και σε ύπαρξη  $Ca$  που οφείλεται στην χρήση νερού για το ξέπλυμα των δοκιμίων όταν βγήκαν από τον θάλαμο αλατονέφωσης. Οι εικόνες από το μικροσκόπιο καθώς και οι παρατηρήσεις που βασίστηκαν σε αυτές παρουσιάζονται αναλυτικότερα σε παράγραφο που θα ακολουθήσει.

Από το σχήμα προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

#### Δοκίμια Αλουμινίου

Μορφή καμπύλης:  $y=ax^b$  όπου  $a=5,0841847*10^{-6}$   $b=0,52631449$  και συντελεστή συσχέτισης  $r^2=0,71952938$

Αυτά ισχύουν για τις 45 ημέρες έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον. Με βάση τα παραπάνω θα προσδιορίσουμε την καμπύλη που περιγράφει την πορεία της διάβρωσης ανά έτος.



**ΣΧΗΜΑ 11:** Αύξηση βάρους Δοκιμίων Αλουμινίου ανά έτος

Η μορφή της καμπύλης είναι αυτή που φαίνεται. Είναι προφανές ότι αφού τα δοκίμια παρουσίασαν αύξηση βάρους και όχι απώλεια, δεν μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την μέθοδο απώλειας βάρους για να βγάλουμε κάποια ασφαλή συμπεράσματα για την διάβρωση των δοκιμίων στον θάλαμο αλατονέφωσης. Αυτό που μπορούμε να πούμε με σιγουριά πάντως είναι ότι η προσβολή του αλουμινίου δεν είναι ιδιαίτερα έντονη. Με γυμνό μάτι παρατηρείται μόνο μια αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας και απώλεια της αρχικής στιλπνότητας.

#### 7.4.2 Αλατονέφωση σε δοκίμια με επίστρωμα

Η διαδικασία ήταν η ίδια που ακολουθήσαμε και στα δοκίμια χωρίς επίστρωμα. Χρησιμοποιήσαμε 15 χαλύβδινα δοκίμια βαμμένα με αστάρι και 18 δοκίμια αλουμινίου. Ανά 3 μέρες βγάζαμε 3 δοκίμια από κάθε ομάδα μετάλλου. Τα δοκίμια ζυγίστηκαν πριν μπουν στον θάλαμο και άλλη μια φορά αφού βγήκαν, αφαιρέθηκε το αστάρι και καθαρίστηκε η επιφάνειά τους από τυχόν ακαθαρσίες και άλατα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

αριθμός δοκιμίου	Χρόνος (ημέρες)	Αρχικό Βάρος(gr)	Τελικό Βάρος(gr)	Απώλεια Βάρους(gr)	Απώλεια βάρους ανά Επιφάνεια(gr/cm <sup>2</sup> )
1	15	22.534	22.5318	0.0022	0.0000414938
4	15	22.7906	22.7891	0.0015	0.0000282912
7	15	22.6042	22.6027	0.0015	0.0000282912
10	15	22.7354	22.7348	0.0006	0.0000113165
13	15	22.5675	22.5647	0.0028	0.0000528103
2	30	22.3382	22.3324	0.0058	0.0001093927
5	30	22.4044	22.401	0.0034	0.0000641267
6	30	22.2279	22.2226	0.0053	0.0000999623
9	30	22.2602	22.256	0.0042	0.0000792154
12	30	23.3582	23.3549	0.0033	0.0000622407
3	45	22.5888	22.5821	0.0067	0.0001263674
8	45	23.0059	22.9995	0.0064	0.0001207092
11	45	22.6671	22.6578	0.0093	0.0001754055
14	45	23.391	23.3849	0.0061	0.0001150509
15	45	22.4254	22.4179	0.0075	0.0001414561

ΠΙΝΑΚΑΣ 10: Πείραμα Αλατονέφωσης-Δοκίμια Χάλυβα με προστασία

αριθμός δοκιμίου	Χρόνος (ημέρες)	Αρχικό Βάρος(gr)	Τελικό Βάρος(gr)	Αύξηση Βάρους(gr)	Αύξηση βάρους ανά Επιφάνεια(gr/cm <sup>2</sup> )
1	15	26.4424	26.4488	0.0064	0.0000470588
4	15	27.2628	27.2683	0.0055	0.0000404412
7	15	27.0618	27.0724	0.0106	0.0000779412
10	15	26.7889	26.7896	0.0007	0.0000051471
13	15	26.8272	27.8342	1.007	0.0074044118
16	15	27.607	27.6112	0.0042	0.0000308824
2	30	26.4642	26.4696	0.0054	0.0000397059
6	30	26.396	26.4021	0.0061	0.0000448529
9	30	28.2737	28.2778	0.0041	0.0000301471
12	30	26.1523	27.1604	1.0081	0.0074125000
15	30	27.3525	27.3628	0.0103	0.0000757353
18	30	27.0617	27.0674	0.0057	0.0000419118
3	45	25.858	25.8607	0.0027	0.0000198529
5	45	26.8954	26.9008	0.0054	0.0000397059
8	45	28.0189	28.0295	0.0106	0.0000779412
11	45	26.608	26.6138	0.0058	0.0000426471
14	45	27.624	27.6282	0.0042	0.0000308824
17	45	26.8073	26.8176	0.0103	0.0000757353

ΠΙΝΑΚΑΣ 11: Πείραμα Αλατονέφωσης-Δοκίμια Αλουμινίου με προστασία

Κάνοντας χρήση του προγράμματος και πάλι του προγράμματος **Table curve vs 5.01** υπολογίστηκε η βέλτιστη εκθετική καμπύλη που περιγράφει καλύτερα τα παραπάνω αποτελέσματα.

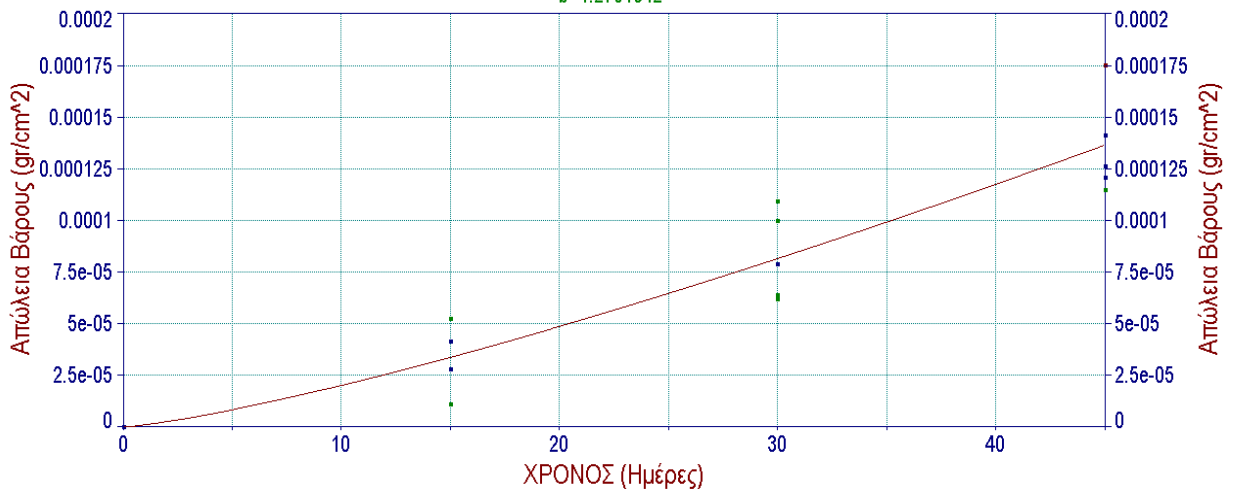
### Δοκίμια Χάλυβα με προστασία σε θάλαμο Αλατονέφωσης

Rank 467 Eqn 8156 Power\_(a,b)

$r^2=0.91168027$  DF Adj  $r^2=0.90128972$  FitStdErr=1.6887098e-05 Fstat=185.80497

$a=1.0836911e-06$

$b=1.2701342$



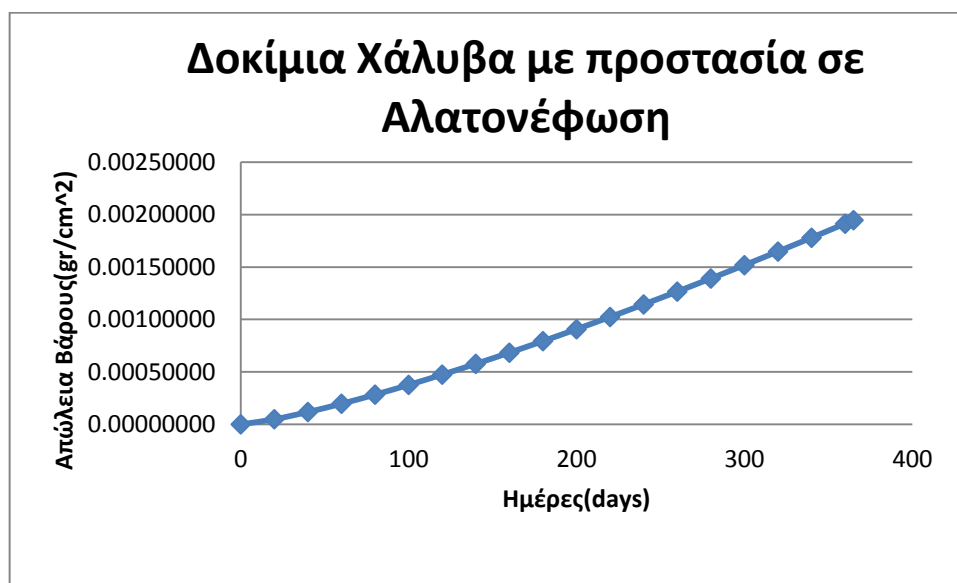
**ΣΧΗΜΑ 12:** Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης δοκιμίων χάλυβα με προστασία

Από το σχήμα προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

#### Δοκίμια Χάλυβα

Μορφή καμπύλης:  $y=ax^b$  όπου  $a=1,0836911 \cdot 10^{-6}$ ,  $b=1,2701342$  και συντελεστή συσχέτισης  $r^2=0,91168027$

Η εξίσωση αυτή περιγράφει την απώλεια βάρους των δοκιμίων σε σχέση με την έκθεσή τους στο θάλαμο αλατονέφωσης για 45 ημέρες. Με βάση αυτή την εξίσωση θα σχηματιστεί η καμπύλη που θα περιγράφει την απώλεια βάρους ανά έτος.



**ΣΧΗΜΑ 13:** Απώλεια Βάρους Δοκιμίων Χάλυβα με προστασία ανά έτος

Η απώλεια βάρους ανά έτος είναι 0,00194698 gr/cm<sup>2</sup> . Με τη χρήση της ίδιας σχέσης:

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

έχω τελικά :

$$\text{ρυθμός διάβρωσης ανά έτος} = 0,002465 \text{ mm/year}$$

ΧΡΟΝΟΣ	1 έτος (365 ημέρες)
Απώλεια Βάρους	0,00194698 gr/cm <sup>2</sup>
Ρυθμός Διάβρωσης	0.002465 mm/year

Από το σχήμα φαίνεται ότι η εκθετική καμπύλη έχει τα κοίλα προς τα πάνω. Αυτό σημαίνει ότι με την πάροδο του χρόνου η απώλεια βάρους αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό. Αυτό συμβαίνει γιατί ενώ το επίστρωμα όσο ήταν σε καλή κατάσταση προστάτευει το μέταλλο, με την πάροδο του χρόνου το επίστρωμα έχει παρουσιάσει φθορά και έτσι η διάβρωση έχει αρχίσει και προσβάλλει πιο εύκολα το ίδιο το μέταλλο.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε πάντως ότι ο ρυθμός διάβρωσης μειώθηκε πάρα πολύ (92,2%) με την χρήση του επιστρώματος αλλά και ότι είναι αρκετά χαμηλός και στις 2 περιπτώσεις, με και χωρίς προστασία, αφού είναι πολύ μικρότερος από τα 0,15 mm/year, κάτι που σημαίνει ότι η αντίσταση στη διάβρωση του συγκεκριμένου χάλυβα στο περιβάλλον της αλατονέφωσης είναι αρκετά καλή.

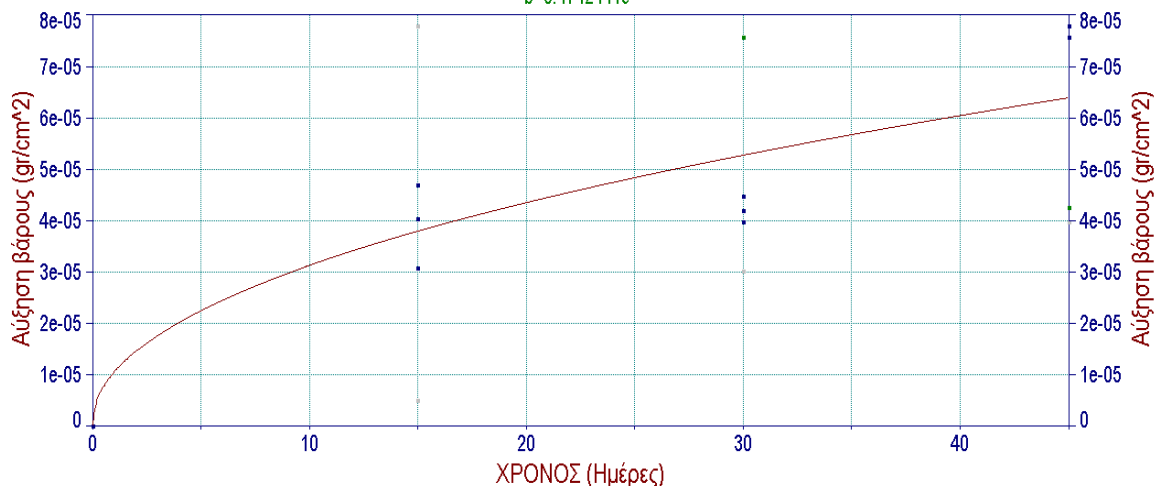
#### Δοκίμια Αλουμινίου με προστασία στον θάλαμο Αλατονέφωσης

Rank 387 Eqn 8156 Power\_(a,b)

r<sup>2</sup>=0.65426891 DF Adj r<sup>2</sup>=0.56783613 FitStdErr=1.4165047e-05 Fstat=17.031792

a=1.0510533e-05

b=0.47424419



**ΣΧΗΜΑ 14:** Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης δοκιμίων Αλουμινίου με προστασία



Όπως και στην περίπτωση που είχαμε δοκίμια αλουμινίου χωρίς προστασία έτσι και τώρα, τα δοκίμια αλουμινίου παρουσίασαν αύξηση βάρους. Και πάλι παρατηρήθηκε ο σχηματισμός των ίδιων ενώσεων με αυτών που βρέθηκαν στα δοκίμια αλουμινίου χωρίς προστασία.

#### 7.4.3 Εμβάπτιση σε δοκίμια χωρίς προστασία

Χρησιμοποιήθηκαν σύνολο 25 δοκίμια, 9 δοκίμια χάλυβα και 16 δοκίμια αλουμινίου. Κάθε 15 ημέρες αφαιρούσαμε 3 δοκίμια χάλυβα και 4 δοκίμια αλουμινίου. Τα δοκίμια είχαν ζυγιστεί πριν μπουν στον θάλαμο της εμβάπτισης και κάναμε μία δεύτερη μέτρηση βάρους αφού βγήκαν από αυτόν.

Λόγω της διάταξης των δοκιμίων στον θάλαμο της εμβάπτισης, τα δοκίμια παρουσίασαν διάβρωση και στις 2 πλευρές τους. Και στο συγκεκριμένο πείραμα τα δοκίμια αλουμινίου παρουσίασαν αύξηση και όχι απώλεια βάρους. Τα τελικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

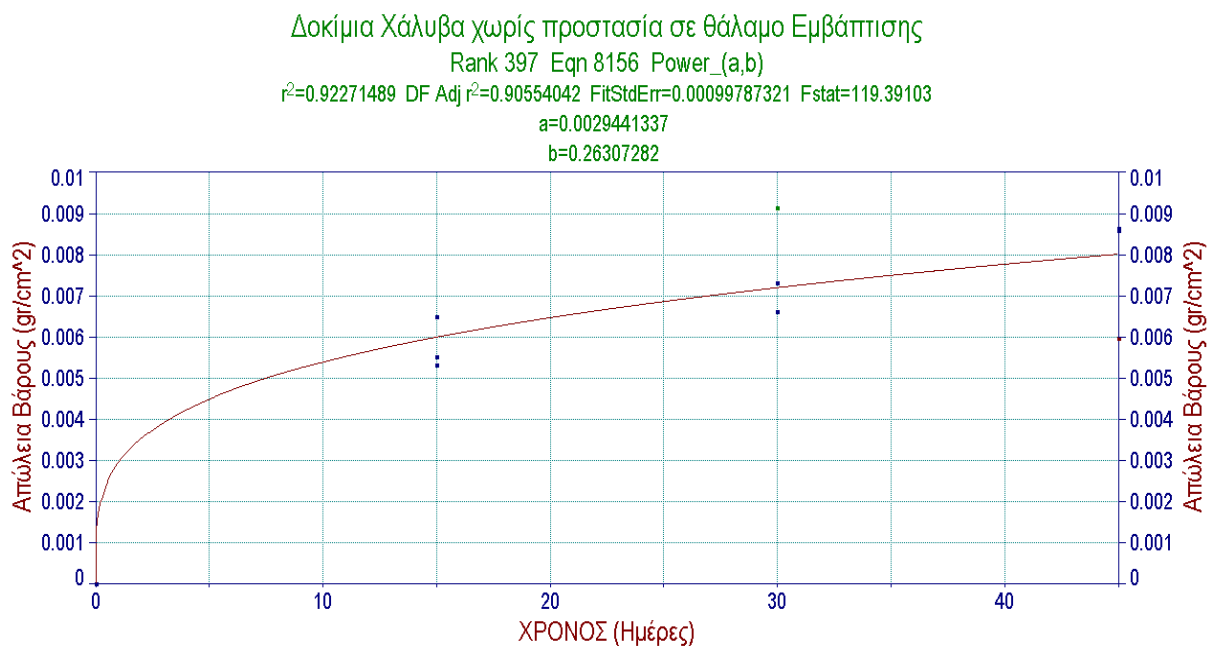
αριθμός δοκιμίου	Χρόνος (ημέρες)	Αρχικό Βάρος(gr)	Τελικό Βάρος(gr)	Απώλεια Βάρους(gr)	Απώλεια βάρους ανά Επιφάνεια( $\text{gr}/\text{cm}^2$ )
1	15	22.869	22.5756	0.2934	0.0055337608
2	15	22.6201	22.2752	0.3449	0.0065050924
3	15	22.2092	21.9275	0.2817	0.0053130894
4	30	22.7181	22.2335	0.4846	0.0091437194
5	30	22.4769	22.089	0.3879	0.0073161071
6	30	22.3989	22.0472	0.3517	0.0066333459
7	45	22.1808	21.8643	0.3165	0.0059694455
8	45	22.4072	21.9496	0.4576	0.0086307054
9	45	22.424	21.9679	0.4561	0.0086024142

ΠΙΝΑΚΑΣ 12: Πείραμα Εμβάπτισης-Δοκίμια Χάλυβα χωρίς προστασία

αριθμός δοκιμίου	Χρόνος (ημέρες)	Αρχικό Βάρος(gr)	Τελικό Βάρος(gr)	Αύξηση Βάρους(gr)	Αύξηση βάρους ανά Επιφάνεια(gr/cm <sup>2</sup> )
1	15	28.4168	28.4175	0.0007	0.0000051471
2	15	27.4752	27.4753	0.0001	0.0000007353
3	15	26.8761	26.8763	0.0002	0.0000014706
4	15	26.9078	26.9089	0.0011	0.0000080882
5	30	26.1528	26.1822	0.0294	0.0002161765
6	30	27.4279	27.4558	0.0279	0.0002051471
7	30	28.7052	28.7348	0.0296	0.0002176471
8	30	28.1962	28.2249	0.0287	0.0002110294
9	45	28.0226	28.0595	0.0369	0.0002713235
10	45	27.1143	27.1463	0.0320	0.0002352941
11	45	27.3801	27.4161	0.0360	0.0002647059
12	45	28.0272	28.0618	0.0346	0.0002544118
13	60	27.9093	27.9492	0.0399	0.0002933824
14	60	26.6195	26.6554	0.0359	0.0002639706
15	60	27.4309	27.4666	0.0357	0.0002625000
16	60	27.6271	27.6624	0.0353	0.0002595588

ΠΙΝΑΚΑΣ 13: Πείραμα Εμβάπτισης-Δοκίμια Αλουμινίου χωρίς προστασία

Με την χρήση του προγράμματος **Table curve vs 5.01** βρέθηκε η βέλτιστη εκθετική καμπύλη που περιγράφει καλύτερα τα παραπάνω αποτελέσματα



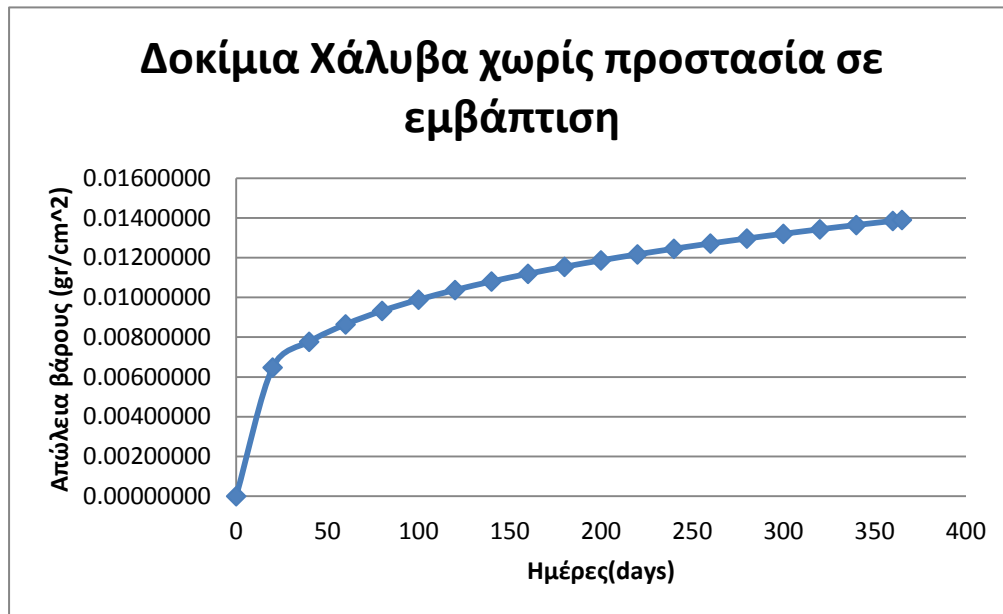
ΣΧΗΜΑ 15: Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης δοκιμίων χάλυβα χωρίς προστασία

Από το σχήμα προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Δοκίμια Χάλυβα

Μορφή καμπύλης:  $y=ax^b$  όπου  $a=0,0029441337$ ,  $b=0,26307282$  και συντελεστή συσχέτισης  $r^2=0,92271489$

Η εξίσωση αυτή περιγράφει την απώλεια βάρους των δοκιμίων σε σχέση με την έκθεσή τους στο θάλαμο εμφάπτισης για 45 ημέρες. Με βάση αυτή την εξίσωση θα σχηματιστεί η καμπύλη που θα περιγράφει την απώλεια βάρους ανά έτος.



Η απώλεια βάρους ανά έτος είναι  $0,01390039 \text{ gr/cm}^2$ . Με τη χρήση της ίδιας σχέσης:

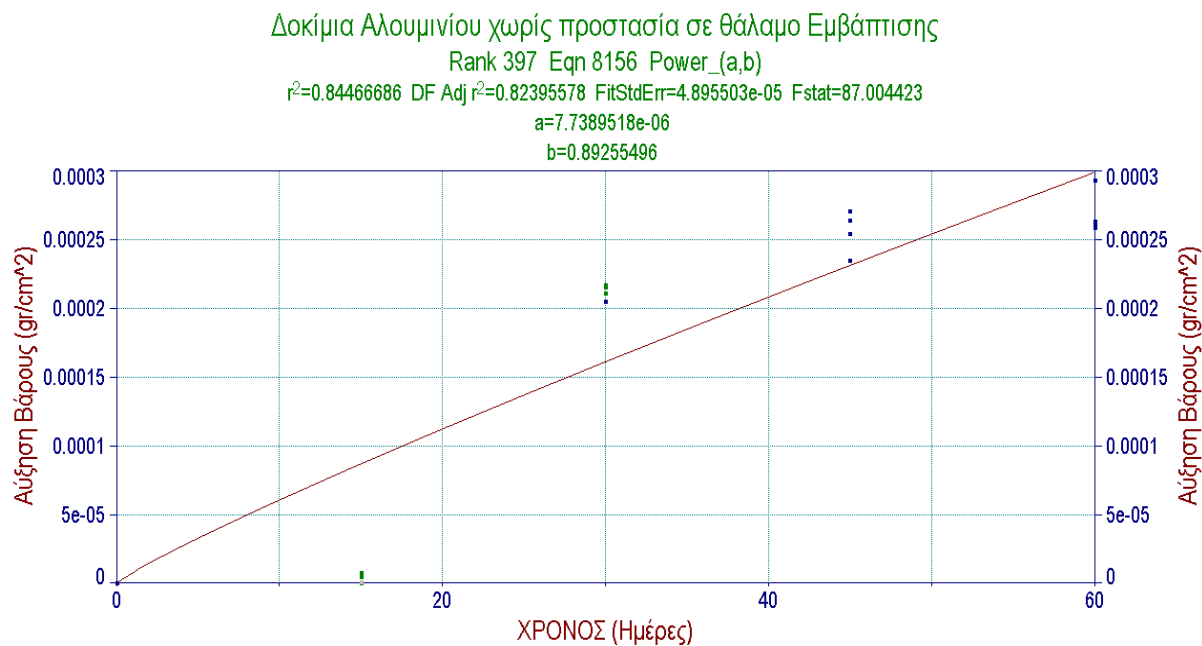
$$\text{ρυθμός διάβρωσης σε mm/year} = 0,0254 * C * K * \frac{\text{Διαφορά Βάρους}}{\text{Επιφάνεια} * \text{Χρόνος}}$$

έχω τελικά :

$$\text{ρυθμός διάβρωσης ανά έτος} = 0,0176 \text{ mm/year}$$

ΧΡΟΝΟΣ	1 έτος (365 ημέρες)
Απώλεια Βάρους	$0,01390039 \text{ gr/cm}^2$
Ρυθμός Διάβρωσης	$0.0176 \text{ mm/year}$

Για τα δοκίμια αλουμινίου η γραφική παράσταση που έδωσε το πρόγραμμα Table Curve είναι η παρακάτω:



**ΣΧΗΜΑ 16:** Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης δοκιμίων Αλουμινίου χωρίς προστασία

Όπως αναφέραμε νωρίτερα και σε αυτή την περίπτωση, όπως και σε αυτές των πειραμάτων αλατοnéφωσης, τα δοκίμια αλουμινίου παρουσίασαν αύξηση και όχι απώλεια βάρους.

#### 7.4.4 Εμβάπτιση σε δοκίμια με προστασία

Χρησιμοποιήθηκαν και πάλι 25 δοκίμια, 9 δοκίμια χάλυβα και 16 δοκίμια αλουμινίου. Ακολουθήσαμε την ίδια διαδικασία με αυτή που χρησιμοποιήσαμε στα δοκίμια χωρίς προστασία. Κάθε 15 ημέρες αφαιρούσαμε 3 δοκίμια χάλυβα και 4 δοκίμια αλουμινίου. Τα δοκίμια είχαν ζυγιστεί πριν μπουν στον θάλαμο της εμβάπτισης και κάναμε μία δεύτερη μέτρηση βάρους αφού βγήκαν από αυτόν και αφού αφερέθηκε από αυτά το προστατευτικό μέσο. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις βαρών παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

αριθμός δοκιμίου	Χρόνος (ημέρες)	Αρχικό Βάρος(gr)	Τελικό Βάρος(gr)	Απώλεια Βάρους(gr)	Απώλεια βάρους ανά Επιφάνεια(gr/cm <sup>2</sup> )
1	15	25.6429	25.6415	0.0014	0.0000215385
2	15	25.6867	25.6829	0.0038	0.0000584615
3	15	25.4215	25.4185	0.003	0.0000461538
4	30	25.1339	25.1254	0.0085	0.0001307692
5	30	26.1105	26.1047	0.0058	0.0000892308
6	30	25.9324	25.9282	0.0042	0.0000646154
7	45	25.8144	25.8098	0.0046	0.0000707692
8	45	26.7551	26.7355	0.0196	0.0003015385
9	45	25.7808	25.775	0.0058	0.0000892308

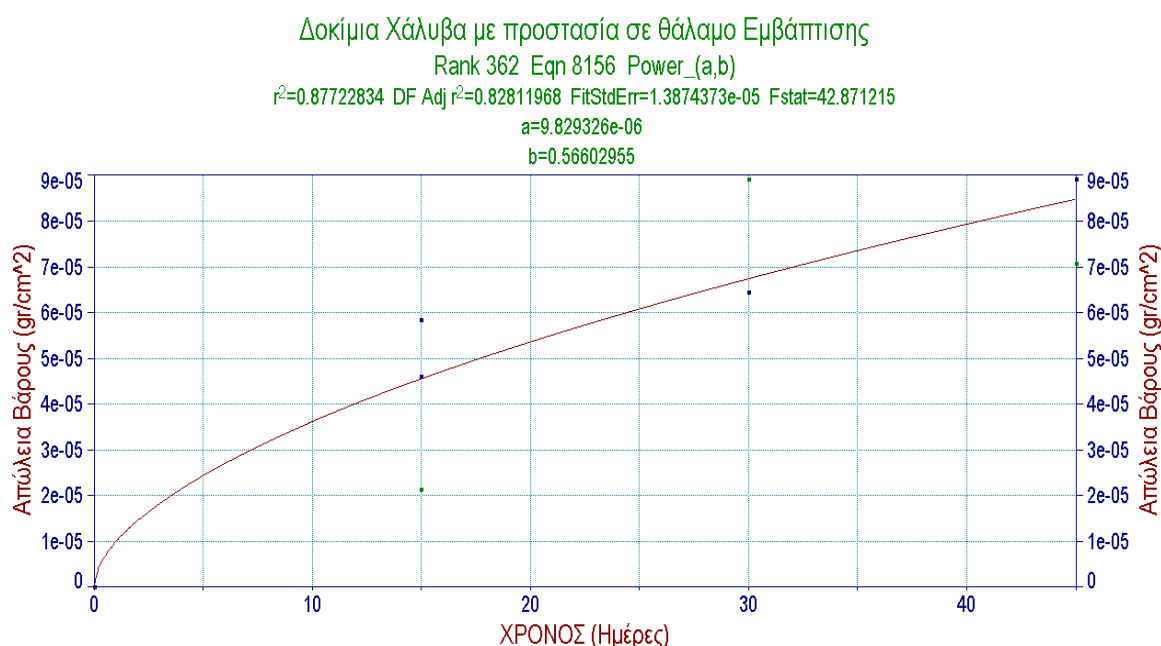
ΠΙΝΑΚΑΣ 14: Πείραμα Εμβάπτισης-Δοκίμια Χάλυβα με προστασία

αριθμός δοκιμίου	Χρόνος (ημέρες)	Αρχικό Βάρος(gr)	Τελικό Βάρος(gr)	Αύξηση Βάρους(gr)	Αύξηση βάρους ανά Επιφάνεια(gr/cm <sup>2</sup> )
1	15	28.4526	28.4657	0.0131	0.0000963235
4	15	27.6774	27.6861	0.0087	0.0000639706
17	15	27.094	27.1089	0.0149	0.0001095588
18	15	25.6559	25.6728	0.0169	0.0001242647
5	30	27.3238	27.3284	0.0046	0.0000338235
6	30	26.346	26.3499	0.0039	0.0000286765
7	30	27.5366	27.5467	0.0101	0.0000742647
8	30	29.2725	29.283	0.0105	0.0000772059
9	45	25.8623	25.8705	0.0082	0.0000602941

10	45	27.1174	27.1292	0.0118	0.0000867647
11	45	26.5945	26.6044	0.0099	0.0000727941
12	45	26.8608	26.871	0.0102	0.0000750000
13	60	28.0752	28.0852	0.0100	0.0000735294
14	60	27.0347	27.0521	0.0174	0.0001279412
15	60	28.0444	28.0573	0.0129	0.0000948529
16	60	26.9031	26.908	0.0049	0.0000360294

ΠΙΝΑΚΑΣ 15: Πείραμα Εμβάπτισης-Δοκίμια Αλουμινίου με προστασία

Με την χρήση του προγράμματος **Table curve vs 5.01** βρέθηκε η βέλτιστη εκθετική καμπύλη που περιγράφει καλύτερα τα παραπάνω αποτελέσματα



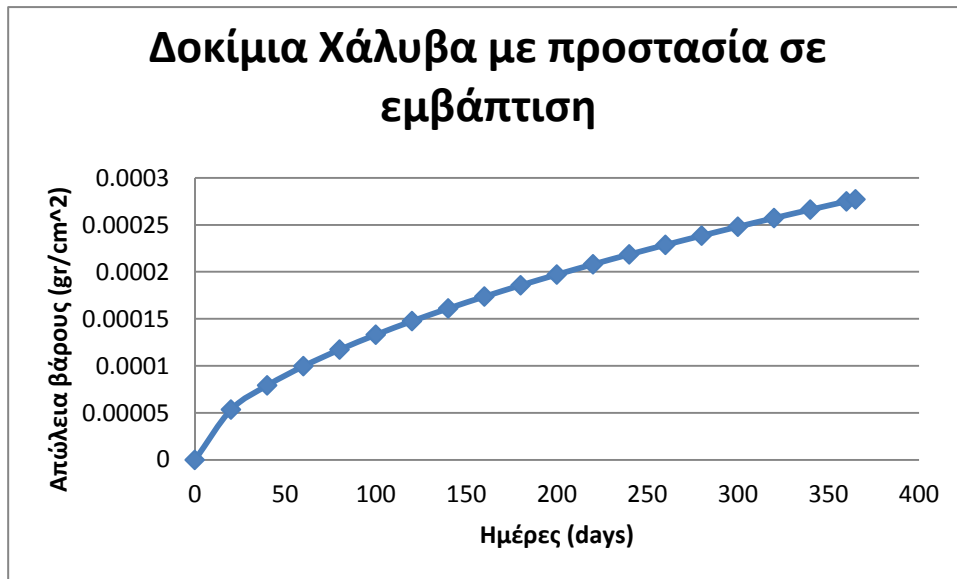
**ΣΧΗΜΑ 17:** Υπολογισμός εξίσωσης καμπύλης διάβρωσης δοκιμίων χάλυβα με προστασία

Από το σχήμα προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Δοκίμια Χάλυβα

Μορφή καμπύλης:  $y=ax^b$  όπου  $a=9,829326 \cdot 10^{-6}$ ,  $b=0,56602955$  και συντελεστή συσχέτισης  $r^2=0,87722834$

Η εξίσωση αυτή περιγράφει την απώλεια βάρους των δοκιμίων σε σχέση με την έκθεσή τους στο θάλαμο εμβάπτισης για 45 ημέρες. Με βάση αυτή την εξίσωση θα σχηματιστεί η καμπύλη που θα περιγράφει την απώλεια βάρους ανά έτος.



Η απώλεια βάρους ανά έτος είναι  $0,000277 \text{ gr/cm}^2$  . Με τη χρήση της ίδιας σχέσης:

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

έχω τελικά :

$$\text{ρυθμός διάβρωσης ανά έτος} = 0,000351 \text{ mm/year}$$

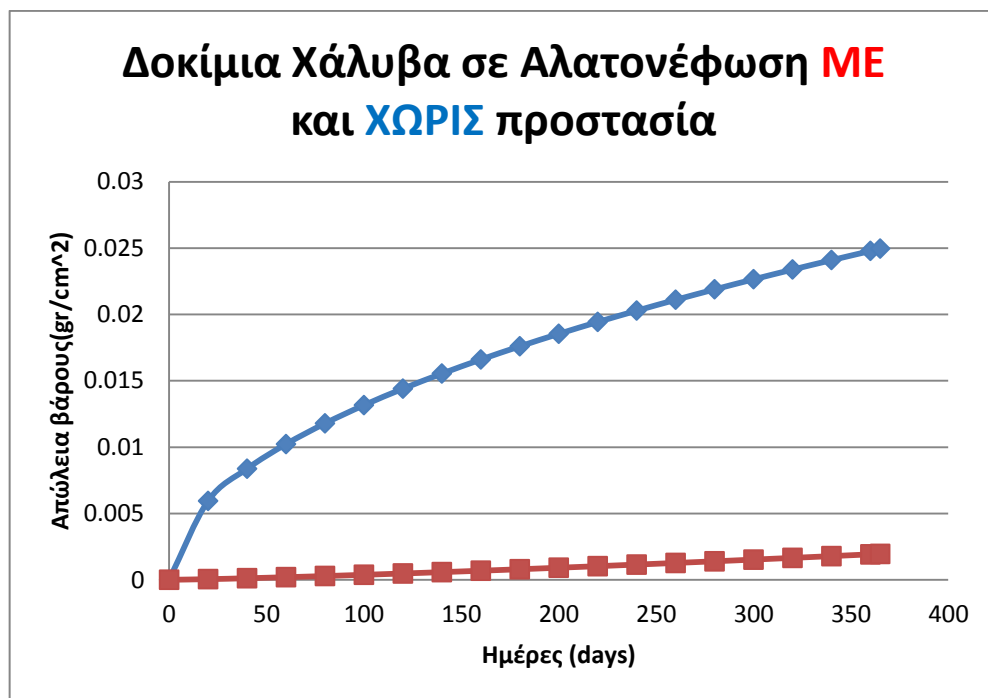
ΧΡΟΝΟΣ	1 έτος (365 ημέρες)
Απώλεια Βάρους	$0,000277 \text{ gr/cm}^2$
Ρυθμός Διάβρωσης	$0.000351 \text{ mm/year}$

Για τα δοκίμια Αλουμινίου της συγκεκριμένης περίπτωσης, δεν βρέθηκε κάποια εκθετική καμπύλη που μπορεί να προσεγγίσει αρκετά καλά την συμπεριφορά που είχαν τα δοκίμια σε αυτές της συνθήκες. Όλα τα δοκίμια παρουσίασαν μια παρόμοια διαφορά βάρους ανεξάρτητα από το χρόνο που έμεινε το καθένα μέσα στο θάλαμο της εμβάπτισης.

## 7.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ-ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ

### ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ

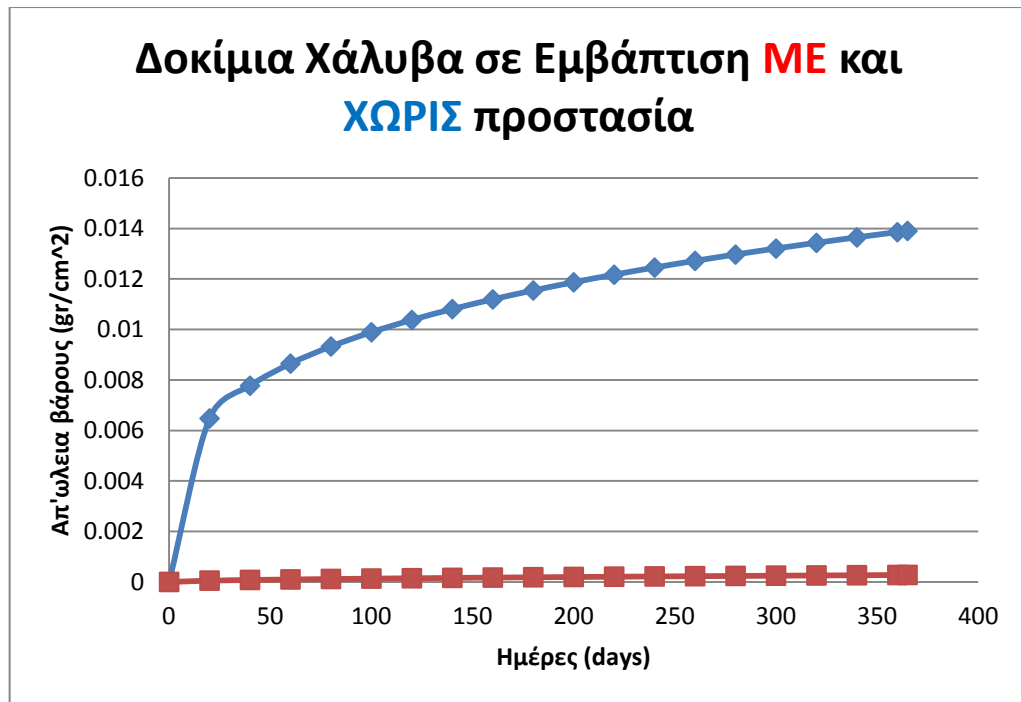
Η σύγκριση των αποτελεσμάτων μέσω των γραφικών παραστάσεων της κάθε περίπτωσης θα μας βοηθήσει να βγάλουμε πιο εύκολα συμπεράσματα για το κατά πόσο το προστατευτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε ήταν αποτελεσματικό αλλά και για το ποιο διαβρωτικό περιβάλλον ήταν το δυσμενέστερο για τα χαλύβδινα δοκίμια.



**ΣΧΗΜΑ 18:** Δοκίμια χάλυβα σε αλατονέφωση με και χωρίς προστασία

Από το παραπάνω σχήμα φαίνεται η μεγάλη διαφορά σε απώλεια βάρους ανάμεσα στα γυμνά δοκίμια χάλυβα και σε αυτά με προστασία. Μπορούμε να θεωρήσουμε λοιπόν ότι το προστατευτικό μέσο που χρησιμοποιήσαμε λειτούργησε πολύ καλά στην προστασία του μετάλλου στον θάλαμο αλατονέφωσης.

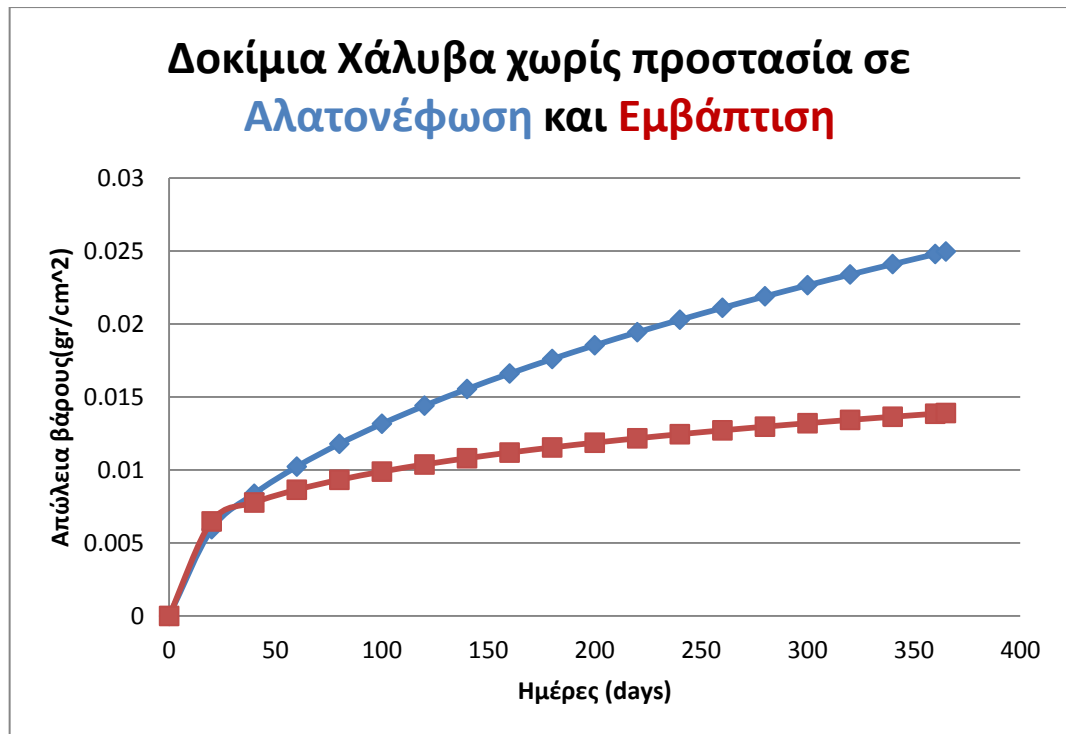




**ΣΧΗΜΑ 19:** Δοκίμια χάλυβα σε εμβάπτιση με και χωρίς προστασία

Ανάλογα συμπεράσματα μπορούμε να βγάλουμε κοιτάζοντας τα αποτελέσματα που αποτυπώνονται στο παραπάνω σχήμα που αφορά την έκθεση χαλύβδινων δοκιμίων, με και χωρίς προστασία, στον θάλαμο της εμβάπτισης. Το προστατευτικό μέσο λειτούργησε και σε αυτή τη περίπτωση πολύ καλά και δεν επέτρεψε την υψηλή προσβολή σε διάβρωση της επιφάνειας του χάλυβα.

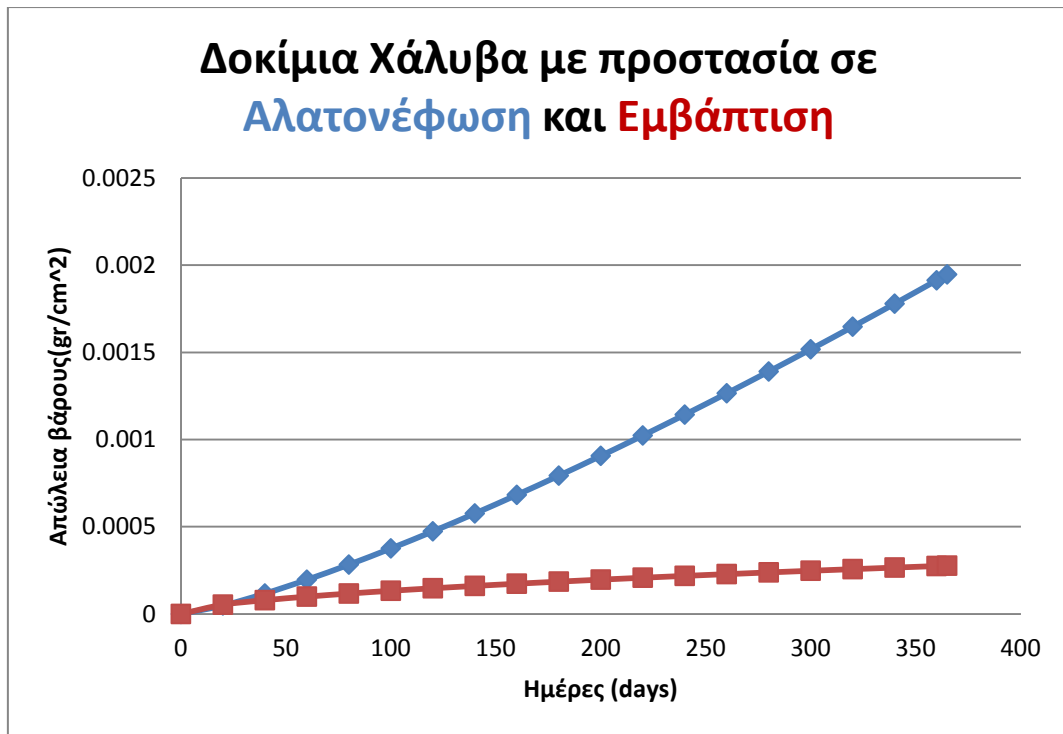
Και στις 2 περιπτώσεις παρατηρήσαμε ότι σημάδια διάβρωσης παρουσιάστηκαν έντονα μόνο στο προστατευτικό μέσο και όχι στις επιφάνειες των δοκιμίων. Με ανανέωση του προστατευτικού μέσου ανά τακτά χρονικά διαστήματα, όπου και όποτε είναι δυνατόν, μπορούμε λοιπόν να επεκτείνουμε το χρόνο ζωής του χάλυβα που βρίσκεται σε διαβρωτικό περιβάλλον.



**ΣΧΗΜΑ 20:** Δοκίμια χάλυβα χωρίς προστασία σε αλατονέφωση και σε εμβάπτιση

Στο παραπάνω σχήμα φαίνονται τα αποτελέσματα απώλειας βάρους δοκιμίων χωρίς προστασία και στα 2 διαβρωτικά περιβάλλοντα που βρέθηκαν έτσι ώστε να δούμε ποιο από τα 2 ήταν δυσμενέστερο για το μέταλλο.

Είναι φανερό ότι στο περιβάλλον της αλατονέφωσης τα γυμνά δοκίμια παρουσίασαν μεγαλύτερη απώλεια βάρους σε σχέση με αυτά της εμβάπτισης, οπότε η έκθεση του μετάλλου στο διαβρωτικό περιβάλλον της αλατονέφωσης ήταν δυσμενέστερη από αυτή στην εμβάπτιση.



**ΣΧΗΜΑ 21:** Δοκίμια χάλυβα με προστασία σε αλατονέφωση και σε εμβάπτιση

Τα αποτελέσματα και στην περίπτωση των δοκιμών με προστασία δεν διαφέρουν πολύ από την προηγούμενη περίπτωση. Έχουμε και πάλι μεγαλύτερη απώλεια βάρους στα δοκίμια που βρέθηκαν στο θάλαμο αλατονέφωσης από αυτά που βρέθηκαν στο θάλαμο της εμβάπτισης. Επιπλέον όμως βλέπουμε ότι στα δοκίμια του θαλάμου αλατονέφωσης, με την πάροδο του χρόνου παρατηρείται αύξηση του ρυθμού διάβρωσης καθώς η καμπύλη έχει τα κοίλα προς τα πάνω. Μπορεί λοιπόν το προστατευτικό μέσο να μειώσει τον ρυθμό διάβρωσης σε σχέση με τα δοκίμια χωρίς προστασία, αλλά με την πάροδο του χρόνου δεν λειτουργεί το ίδιο προστατευτικά για το μέταλλο.

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα προέκυψαν και οι ρυθμοί διάβρωσης που παρουσίασαν τα δοκίμια στις διάφορες καταστάσεις που δοκιμάστηκαν. Στο παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλοι οι ρυθμοί διάβρωσης.

ΠΕΙΡΑΜΑ και ΕΠΙΣΤΡΩΜΑ	ΡΥΘΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ Corr Rate (mm/year)
ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗ ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ	0.03161
ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗ ΔΟΚΙΜΙΑ ΜΕ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ	0.002465
ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΩΡΙΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ	0.0176
ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΔΟΚΙΜΙΑ ΜΕ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ	0.000351

**ΠΙΝΑΚΑΣ 16:** Ετήσιοι ρυθμοί διάβρωσης από απώλεια βάρους δοκιμών σε mm/year

Όπως φαίνεται και από τον παραπάνω πίνακα, τα δοκίμια χωρίς προστασία είχαν γενικά υψηλό ρυθμό διάβρωσης σε αντίθεση με τα δοκίμια με προστατευτικό επίστρωμα όπου μειώνεται δραστικά ο ρυθμός διάβρωσης. Το επίστρωμα που χρησιμοποιήθηκε λοιπόν προστατεύει τον χάλυβα και στις 2 περιπτώσεις, αλατονέφωσης και εμβάπτισης, και εμφανίζει καλύτερη συμπεριφορά στο διαβρωτικό περιβάλλον σε σχέση με το γυμνό μέταλλο.

Η χρήση λοιπόν προστατευτικού επιστρώματος αλλά και η διαρκής διόρθωση και συντήρησή του μπορεί να επιμηκύνει την διάρκεια ζωής του μετάλλου κρατώντας το ταυτόχρονα σε καλή κατάσταση χωρίς έντανα σημάδια φθοράς και διάβρωσης.

## **7.6 ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ**

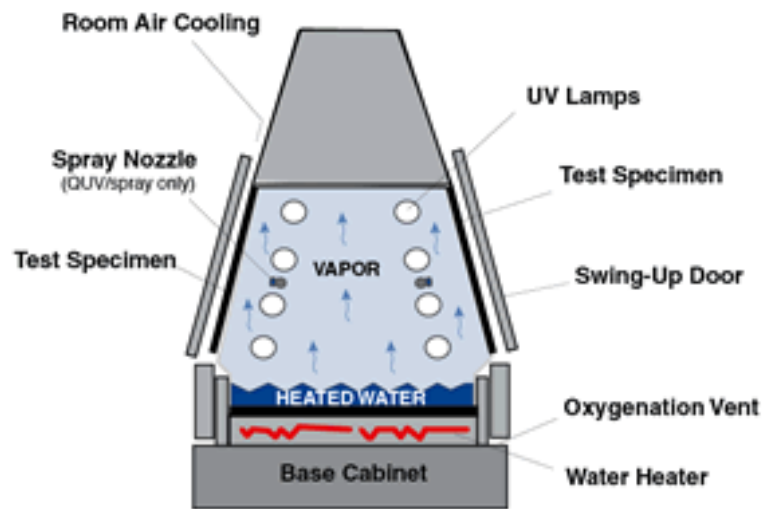
Η υγρασία, σε συνδυασμό με την ακτινοβολία, είναι συνήθως οι βασικές αιτίες της διάβρωσης των υλικών. Η υγρασία, υπό μορφή ψεκασμού ή απευθείας βύθισης στο υγρό, μπορεί να συμβάλει στην υποβάθμιση μέσω των μηχανικών δυνάμεων που επιβάλλονται όταν απορροφάται ή εκροφάται. Η υγρασία μπορεί επίσης να συμμετέχει στις φωτοχημικές αντιδράσεις. Η συχνότητα και η διάρκεια της έκθεσης στην υγρασία είναι συχνά μια κρίσιμη παράμετρος και ένα μεγάλο ποσοστό υγρασίας μπορεί να είναι τόσο διαβρωτικό όσο και η απευθείας επαφή με το νερό.

Η απορρόφηση νερού από τα συνθετικά υλικά όπως τα πολυμερή και τα επιστρώματα, λόγω υγρασίας ή από την άμεση επαφή με το αυτό, είναι μια ελεγχόμενη διαδικασία. Η υδάτωση των επιφανειακών στρωμάτων μπορεί να προκαλέσει διόγκωση, με συνέπεια τη μηχανική πίεση στα ξηρότερα στρώματα κάτω από την επιφάνεια. Η ισορροπία μπορεί να επιτευχθεί καθώς η υγρασία διασκορπίζεται στο εσωτερικό. Το στέγνωμα του επιφανειακού στρώματος καταλήγει σε συστολή του όγκου. Τα εσωτερικά ενυδατωμένα στρώματα αντιστέκονται σε αυτήν την συστολή και η πίεση μπορεί να οδηγήσει σε ράγισμα της επιφάνειας.

Στην προσπάθεια επιτάχυνσης της γήρανσης των επικαλυμμένων δοκιμίων, έγινε χρήση συσκευής επιταχυνόμενης γήρανσης στην οποία προσομοιώνονται οι συνθήκες του περιβάλλοντος αυξάνοντας την ένταση της ακτινοβολίας και την τιμή της θερμοκρασίας.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η QUV της εταιρείας Q-LAB. Το δοκίμιο παρέμεινε στο θάλαμο για 52 ώρες. Η θερμοκρασία στο θάλαμο έμεινε σταθερή στους 50° C ενώ επικρατούσαν συνθήκες υγρασίας και ακτινοβολία UV ανά 4 ώρες. Η έκθεση σε UV ακτινοβολία προσομοιάζει την ζημιά που γίνεται στα αντικείμενα από την έκθεσή τους στις ακτίνες του ήλιου. Οι ζημιές που προκαλούνται στα δοκίμια κατά την έκθεσή τους στον θάλαμο της συσκευής επιταχυνόμενης γήρανσης είναι η αλλαγή χρώματος, η απώλεια στιλπνότητας, η ρωγμή, το φούσκωμα ή ακόμα και το σπάσιμο του επικαλυπτικού μέσου. Εμείς παρατηρήσαμε με γυμνό μάτι την αλλαγή του χρώματος του δοκιμίου μας μετά την έκθεση του στον θάλαμο

καθώς και την κατάσταση ως προς την πρόσφυση που είχε το προστατευτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε κάνοντας χρήση της πρότυπης δοκιμής ASTM D-3359 με τη βοήθεια του χαρακτηριστικού εργαλείου που χρησιμοποιείται για την μέθοδο αυτή.



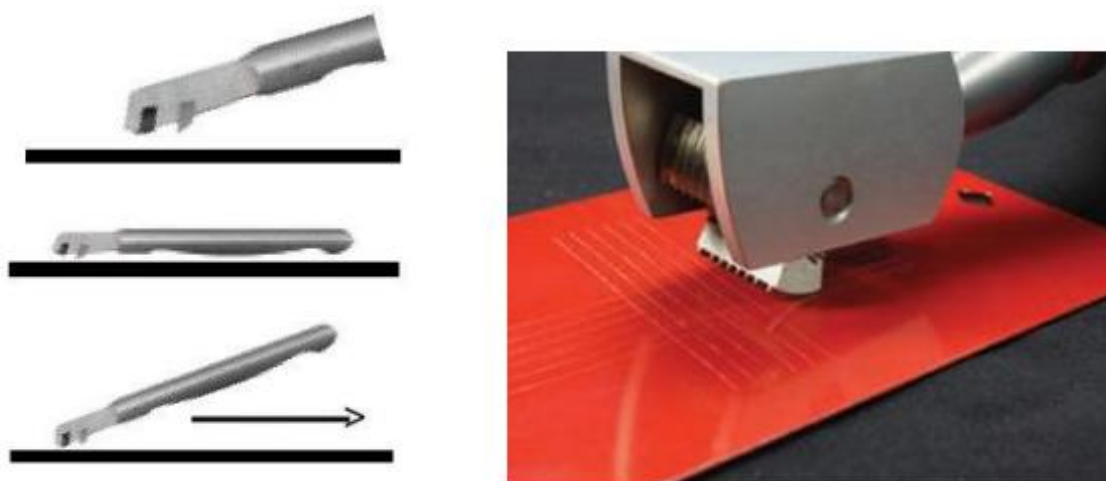
**ΕΙΚΟΝΑ 13α:** Διάταξη συσκευής επιταχυνόμενης γήρανσης



**ΕΙΚΟΝΑ 13β:** Συσκευή επιταχυνόμενης γήρανσης QUV

Σύμφωνα με τη δοκιμή αυτή, το εργαλείο τοποθετείται στην επιφάνεια δοκιμής σε οριζόντια θέση. η λεπίδα σύρεται σε ευθεία ασκώντας ελαφριά πίεση έως ότου να ανυψωθεί η λαβή δημιουργώντας γωνία περίπου 15 μοιρών με την επιφάνεια.

Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται περιστρέφοντας το όργανο κατά 90° στην επιφάνεια δοκιμής, χαράσσοντας έτσι κάθετα πάνω στην προηγούμενη επιφάνεια. Τα αποτελέσματα αξιολογούνται με βάση τον παρακάτω πίνακα, όπου χρησιμοποιείται η κλίμακα 0 έως 5 ανάλογα με την αποκόλληση του στρώματος στην περιοχή των χαραγών.



**ΕΙΚΟΝΑ 14:** Χαρακτηριστικό εργαλείο για την εκτέλεση δοκιμής ASTM D-3359

Surface of cross-cut area from which flaking has occurred. (Example for 6 parallel cuts)	None					Greater than 65%
<b>Classification</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>0</b>

**ΠΙΝΑΚΑΣ 17:** Εκτίμηση της πρόσφυσης σε σχέση με το ποσοστό αποκόλλησης του επιστρώματος

Στο δοκίμιό μας, όπως φαίνεται και στην παρακάτω φωτογραφία δεν παρατηρήθηκε κάποια αλλαγή στο χρώμα, αλλά και είχαμε μηδενική αποκόλληση του στρώματος του προστατευτικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε κάτι που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αρχικά έγινε σωστή επικάλυψη της επιφάνειας των δοκιμίων, είχαμε καλή πρόσφυση του προστατευτικού μέσου πάνω στις επιφάνειες και τέλος, μπορούμε να πούμε ότι το προστατευτικό επίστρωμα που χρησιμοποιήσαμε έχει υψηλή αντοχή στη γήρανση και δεν επηρεάζεται η αντοχή του από την μακροπρόθεσμη έκθεσή του στον ήλιο και την υγρασία.



**ΕΙΚΟΝΑ 15:** Δοκίμιο μετά την έκθεσή του σε θάλαμο επιταχυνόμενης γήρανσης

## **7.7 ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΜΕ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ**

Στη προσπάθειά μας να εξετάσουμε περαιτέρω γιατί τα δοκίμια αλουμινίου παρουσίασαν αύξηση και όχι απώλεια βάρους, παρατηρήσαμε ένα από αυτά με μικροσκόπιο. Το δοκίμιο που εξετάστηκε είναι δοκίμιο αλουμινίου χωρίς προστασία μετά την έκθεσή του στο θάλαμο αλατονέφωσης για 45 ημέρες. Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται η ύπαρξη ενώσεων  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Mg}$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ακολουθούν 3 ειδών εικόνες ανάλογα με την ρύθμιση του μικροσκοπίου.

α) Εικόνες μορφής bsed (back scattered electrons image)

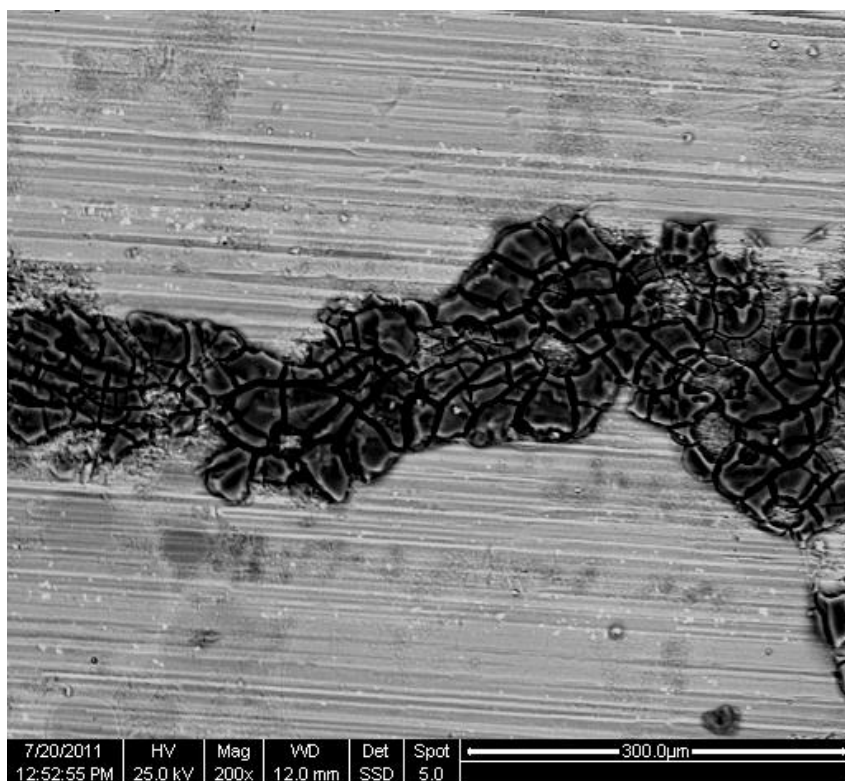
Είναι εικόνες κατά τις οποίες η κατανομή και η απεικόνιση των ενώσεων της επιφάνειας γίνεται βάση της ατομικής τους πυκνότητας.

β) Εικόνες μορφής sed (secondary electrons image)

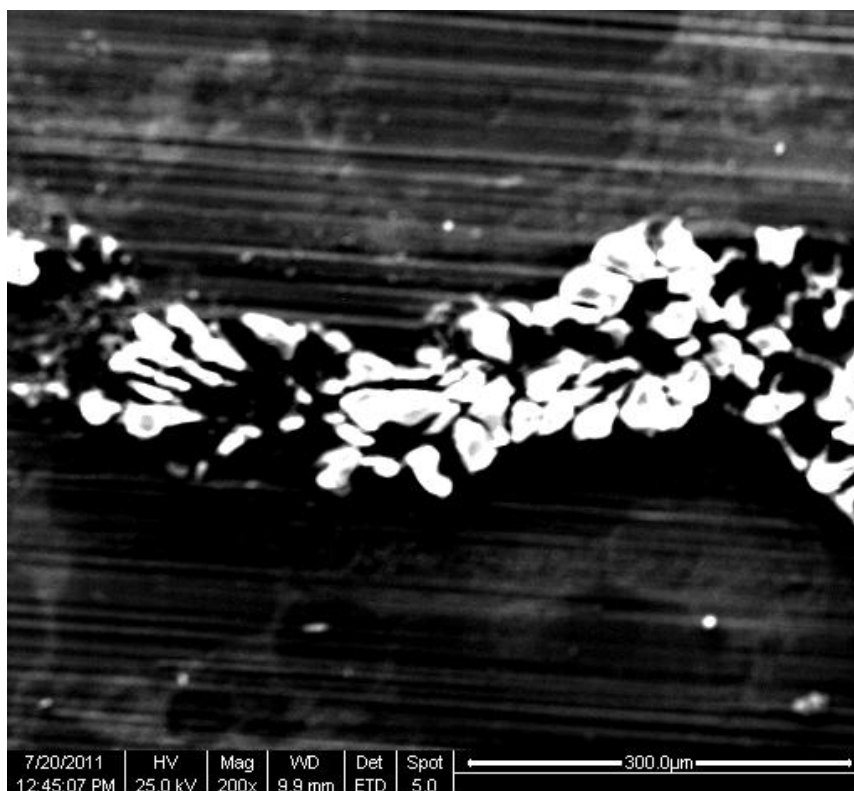
Είναι εικόνες που απεικονίζουν καλύτερα την μορφολογία που παρουσιάζει η εξεταζόμενη επιφάνεια

γ) Εικόνες mix

Είναι μία μορφή εικόνας που συνδυάζει τις 2 προηγούμενες μορφές εικόνας.

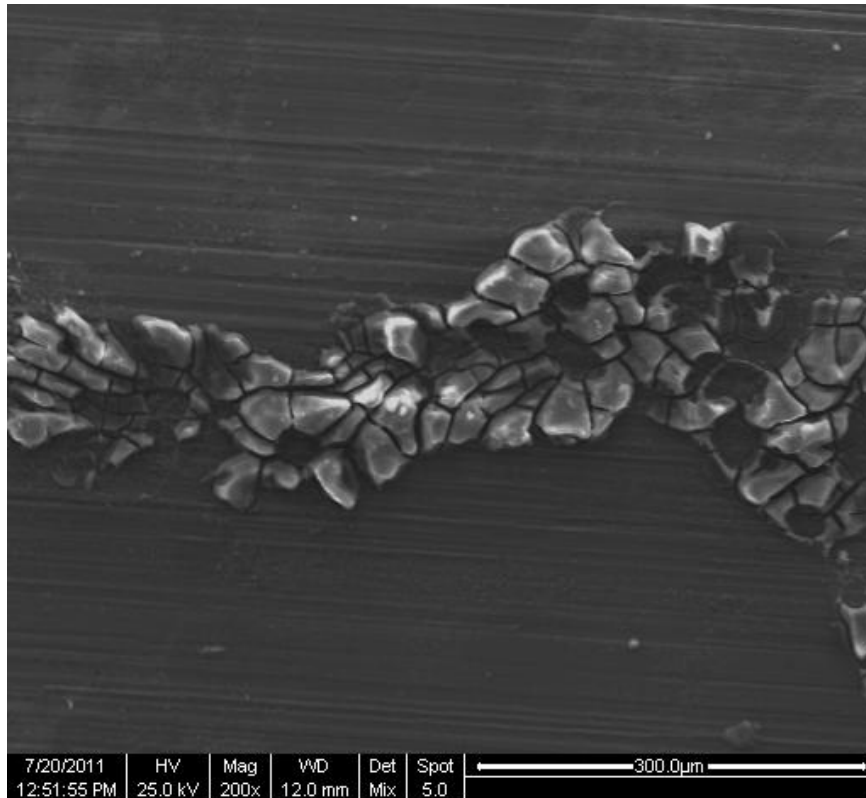


**ΕΙΚΟΝΑ 16:** Εικόνα bseed (μεγέθυνση 200x)

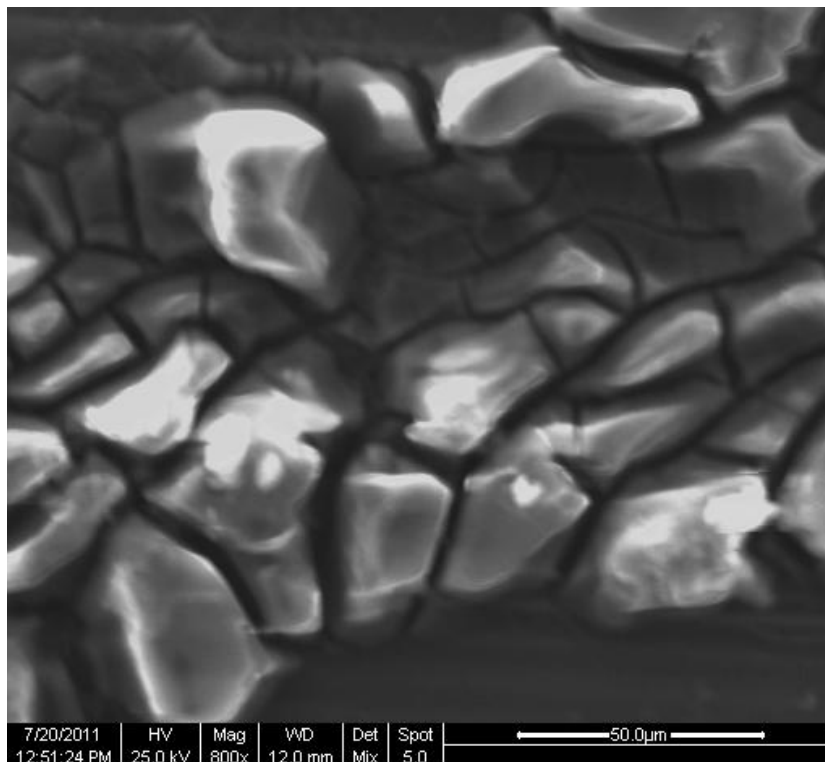


**ΕΙΚΟΝΑ 17:** Εικόνα sed (μεγέθυνση 200x)





**ΕΙΚΟΝΑ 18:** Εικόνα mix (μεγέθυνση 200x)



**ΕΙΚΟΝΑ 19:** Εικόνα mix (μεγέθυνση 800x)

Από τις παραπάνω εικόνες παρατηρήσαμε ότι εκτός από το στρώμα  $Al_2O_3$ , έχουν σχηματιστεί και άλλες ενώσεις πάνω στην υπό εξέταση επιφάνεια. Είναι κυρίως ενώσεις στερεού διαλύματος  $NaCl$ ,  $Mg$  και  $Ca$ . Το χρώμα τους, κατά την παρατήρηση με το μικροσκόπιο, φαίνεται λευκό. Αυτό σημαίνει ότι στη συγκεκριμένη περιοχή τα άτομα είναι πιο στοιβαγμένα, έχουμε αύξηση της ατομικής πυκνότητας κάτι που σε συνδυασμό με την δημιουργία αυτών των στερεών ενώσεων είχε ως αποτέλεσμα και την αύξηση του βάρους των δοκιμίων. Η πρόσφυση αυτών των ενώσεων πάνω στην υπό εξέταση επιφάνεια ήταν τόσο καλή που παρέμειναν προσκολλημένες πάνω στο μέταλλο ακόμα και μετά των καθαρισμό των δοκιμίων με την χρήση υδροχλωρικού οξέως με αναστολέα (Dreca).

## 7.8 Υπολογισμός πυκνότητας Επιστρώματος

Η περιεκτικότητα μάζας σε ορισμένο όγκο, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και σε ορισμένη πίεση ορίζεται ως πυκνότητα. Ο τύπος που δίνει την πυκνότητα είναι:

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

Για τον υπολογισμό της πυκνότητας χρησιμοποιήσαμε ένα κατάλληλο κυλινδρικό δοχείο όγκου  $100\text{cm}^3$ , το οποίο αρχικά ζυγίσαμε ενώ ήταν άδειο για να βρούμε το καθαρό βάρος του και έπειτα το γεμίσαμε με επίστρωμα έως ότου αυτό ξεχειλίσει από το πάνω μέρος του δοχείου.



**ΕΙΚΟΝΑ 20:**Κυλινδρικό δοχείο όγκου 100cc

Το καθαρό βάρος του δοχείου ήταν 50,1254gr ενώ το βάρος του όταν ήταν γεμάτο με το επίστρωμα ήταν 188,79gr. Επομένως το βάρος των 100cc επιστρώματος ήταν 138,6646gr. Άρα η πυκνότητα του επιστρώματος είναι:

$$\rho = \frac{m}{V} = 1.387 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$



## ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο χάλυβας χρησιμοποιείται ευρέως ως υλικό κατασκευής σκαφών λόγω της αντοχής του, της εύκολης παραγωγής του, της στεγανότητάς του αλλά και του χαμηλού κόστους του. Στο θαλάσσιο περιβάλλον απαιτεί προστασία με αντιδιαβρωτικά χρώματα τόσο για να αντέξει στη διάβρωση όσο και για τη βελτίωση της εμφάνισής του. Μειονέκτημά του είναι ότι διαβρώνεται εύκολα είτε σε αέριο περιβάλλον (ουσιαστικά στον αέρα) είτε σε υγρό περιβάλλον (συνήθως σε θαλασσινό νερό).

Οι ιδιότητες που κάνουν το αλουμίνιο τόσο σημαντικό για την βιομηχανία είναι το χαμηλό του βάρος, η υψηλή αντοχή του σε μηχανικές καταπονήσεις και η εξαιρετική αντοχή του στη διάβρωση, η οποία οφείλεται στο φαινόμενο της παθητικοποίησης. Το καθαρό αλουμίνιο είναι αρκετά μαλακό και όλκιμο. Με την προσθήκη σιδήρου, χαλκού και άλλων κραματικών στοιχείων βελτιώνονται κατά πολύ οι μηχανικές ιδιότητες. Το αλουμίνιο κατεργάζεται εύκολα με χύτευση και με αφαίρεση υλικού. Παρουσιάζει επίσης πολύ καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Παρουσιάζει μεγάλη χημική δραστηριότητα και καλή αντίσταση στη διάβρωση, γιατί καλύπτεται γρήγορα από ένα λεπτό στρώμα οξειδίου που προστατεύει την επιφάνεια από άλλες αλλοιώσεις. Από πλευράς μηχανικών ιδιοτήτων δεν παρουσιάζει αυξημένη μηχανική αντοχή αφού με την άσκηση σχετικά χαμηλών τάσεων παραμορφώνεται πλαστικά.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν να ελέγξουμε την αποτελεσματικότητα του επικαλυπτικού που χρησιμοποιήθηκε, δηλαδή την φθορά ή την υποβάθμισή του, σε θαλάσσιο περιβάλλον, με συνθήκες επιταχυνόμενης γήρανσης. Πριν την εφαρμογή του χρώματος οι επιφάνειες των δοκιμίων, χαλύβδινων και αλουμινίου, προετοιμάστηκαν κατάλληλα με σκοπό τον καθαρισμό τους και την επίτευξη της κατάλληλης τραχύτητας.

Η αντιδιαβρωτική ικανότητα του χρώματος δοκιμάστηκε με την εισαγωγή των βαμμένων δοκιμίων στους θαλάμους αλατονέφωσης και εμβάπτισης, οι οποίοι εξυπηρέτησαν στην προσομοίωση του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Έγινε επίσης έλεγχος της πρόσφυσης του επικαλυπτικού στο επίστρωμα. Πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις σύμφωνα με τη μέθοδο Tafel καθώς και μέτρηση της απώλειας βάρους με σκοπό την πρόβλεψη του ρυθμού διάβρωσης των δοκιμίων. Για να δούμε την αποτελεσματικότητα του επιστρώματος κατά της διάβρωσης εκτελέστηκαν τα ίδια πειράματα και σε δοκίμια χωρίς προστασία για να βγάλουμε σαφέστερα συμπεράσματα μέσω της σύγκρισης των αποτελεσμάτων.

- Το επίστρωμα που χρησιμοποιήθηκε δρα προστατευτικά για το μέταλλο. Υπήρχε μεγάλη διαφορά της απώλειας βάρους αλλά και του ρυθμού διάβρωσης των δοκιμίων χωρίς προστασία έναντι αυτών με προστασία, γεγονός που πιστοποιεί το συμπέρασμα στο οποίο καταλήξαμε.
- Στην γραφική παράσταση των δοκιμίων χάλυβα με προστασία που βρέθηκαν στο θάλαμο αλατονέφωσης παρατηρήθηκε ότι η καμπύλη είχε τα κοίλα προς τα πάνω. Αυτό σημαίνει ότι από ένα χρονικό σημείο και μετά ο ρυθμός διάβρωσης άρχισε να αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό απ' ότι νωρίτερα. Ο ρυθμός διάβρωσης και η απώλεια βάρους των δοκιμίων ήταν όμως εμφανώς μικρότεροι σε σχέση με τα δοκίμια χωρίς προστασία. Το επίστρωμα λοιπόν δρά όντως προστατευτικά για το μέταλλο αλλά μετά την έκθεσή του για μέρες στο διαβρωτικό περιβάλλον, αρχίζει να χαλάει η συνοχή του, να μειώνεται η πρόσφυση που είχε με την επιφάνεια, να υποβαθμίζεται οπότε και να χάνει τις αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες με αποτέλεσμα να επιτρέπει στο φαινόμενο της διάβρωσης να προσβάλλει το ίδιο το μέταλλο..
- Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις με την μέθοδο Tafel που έγιναν σε δοκίμια χάλυβα και αλουμινίου, με και χωρίς προστασία, είναι ακόμη μία απόδειξη του συμπεράσματος που εξήχθη από το πείραμα απώλειας βάρους, καθώς και στο συγκεκριμένο πείραμα ο ρυθμός διάβρωσης των δοκιμίων με προστασία ήταν σημαντικά μικρότερος σε σχέση με τον ρυθμό διάβρωσης των δοκιμίων χωρίς προστασία. Τόσο τα δοκίμια χάλυβα όσο και τα δοκίμια αλουμινίου χωρίς προστασία, παρουσίασαν ρυθμούς διάβρωσης με μέτρο πολλαπλάσιο έναντι των αντίστοιχων δοκιμίων με προστασία.
- Στα δοκίμια αλουμινίου παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ενώσεων Μαγνησίου, Ασβεστίου και NaCl πάνω στις επιφάνειές τους. Λόγω της καλής πρόσφυσης των ενώσεων αυτών με την επιφάνεια του μετάλλου, δεν ήταν δυνατό να αφαιρεθούν τελείως χωρίς να προκληθεί ζημιά στην ίδια την επιφάνεια του μετάλλου. Έτσι τα συμπεράσματά μας για τον ρυθμό διάβρωσης προέκυψαν μόνο μέσω των ηλεκτροχημικών μετρήσεων Tafel.
- Στον Πίνακα 14 της παραγράφου 7.5 φαίνεται ακόμη μία φορά η μεγάλη διαφορά των ρυθμών διάβρωσης μεταξύ των δοκιμίων με και χωρίς προστασία. Παρατηρείται ακόμη ότι τα δοκίμια που εκτέθηκαν στον θάλαμο αλατονέφωσης, είτε γυμνά είτε με προστασία, παρουσίασαν μεγαλύτερη απώλεια βάρους και εντονότερο ρυθμό διάβρωσης σε σχέση με αυτά του λουτρού εμβάπτισης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι συνθήκες που επικρατούν στον θάλαμο

αλατονέφωσης είναι εντονότερες από αυτές που επικρατούν στο λουτρό εμβάπτισης.

- Μετά την έκθεση ενός δοκιμίου με προστασία σε UV ακτινοβολία, συμπεράναμε ότι το αστάρι που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζει πολύ καλή αντοχή στην γήρανση και δεν επηρεάζεται η αντοχή του από την μακροπρόθεσμη έκθεσή του στον ήλιο και την υγρασία. Επίσης με την εκτέλεση της δοκιμής ASTM D-3359, στην οποία είχαμε μηδενική αποκόλληση του επιστρώματος από την επιφάνεια, συμπεραίνουμε ότι η πρόσφυση του επιστρώματος στην επιφάνεια του μετάλλου ήταν πάρα πολύ καλή και ότι έγινε σωστή επικάλυψη της επιφάνειας των δοκιμίων από το επίστρωμα.





## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Β.Ι. Παπάζογλου, “Ναυπηγική Τεχνολογία”, Ε.Μ.Π. 1995
2. Θ. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου : “Διάβρωση και προστασία Υλικών”, Αθήνα 2000.
3. Π.Α. Καρύδης: “Επιθεώρηση, Συντήρηση & Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου”, Αθήνα 2002.
4. Θ.Ν. Σκουλικίδης: "Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία. Α. Διάβρωση και προστασία", Β' Έκδοση, Αθήνα 1976 και Δ' Έκδοση, Αθήνα, 1985.
5. Ε. Ντάφλου : “Ανθεκτικότητα οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης - Διδακτορική διατριβή” , Αθήνα 2012.
6. Δ. Υφαντής : “Υλικά : Διάβρωση και προστασία” , Αθήνα 2003.
7. Γ.Δ. Χρυσουλάκης, & Δ.Ι. Παντελής,: “Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών” Αθήνα 1996.
8. Ν. Κουλουμπή, «Διάβρωση και Προστασία», Ε.Μ.Π, Αθήνα 2010
9. Δ.Ι. Παντελής, Γ. Δ. Χρυσουλάκης, , Επιστήμη και Τεχνολογία Μεταλλικών Υλικών, Παπασωτηρίου, 1996
10. Δ.Ι. Παντελής, & Θ. Τσιούρβα: “Διάβρωση και προστασία ναυπηγικών Κατασκευών”, Ε.Μ.Π. 2006.
11. Μ. G. Fontana – Ν. Greene: "Corrosion Engineering", Mc Graw – Hill, U.S.A., 1982.
12. Ζ. Ahmad, “Principles of corrosion engineering and corrosion control”, Elsevier Science & Technology Books 2006
13. Α. Ιωσηφίδου : “Προστασία χαλύβων σε θαλάσσιο περιβάλλον με αντιδιαβρωτικό επικαλυπτικό που περιέχει πιγμέντο από ανοξείδωτο χάλυβα - Διπλωματική εργασία” , Αθήνα 2009.
14. Γ. Ντούσια: “Η συμπεριφορά μετάλλου χάλυβα με επικάλυψη από οργανικό επικαλυπτικό, φιλικού στο περιβάλλον, σε έκθεση σε επιταχυνόμενη γήρανση – Διπλωματική εργασία”, Αθήνα 2011.
15. Σ. Π. Βλάχου: "Προστασία Χάλυβα από Διάβρωση - Διδακτορική διατριβή ", Αθήνα 1991

16. Λαζαρίδης Λάζαρος "Μελέτη της συμπεριφοράς μετάλλου χάλυβα με επικάλυψη από οργανικό επικαλυπτικό με πιγμέντο από ανοξειδωτο χάλυβα σε έκθεση σε επιταχυνόμενη γύραση σε τεχνητό θαλάσσιο περιβάλλον- Διπλωματική εργασία" Αθήνα 2013

17. <http://portal.tee.gr/portal/page/portal/library>

18. <http://www.mead.upatras.gr/>

19. <http://openarchives.gr/>

20. <http://www.chemeng.ntua.gr/>

21. <http://dspace.lib.ntua.gr/>

22. <http://www.buildnet.gr/default.asp?pid=185&la=1&catid=164&artid=874>

23. <http://www.didaktorika.gr/>

24. [http://users.uoi.gr/mgeorgat/down/7\\_stoixeia%20antoxhs%20diavrosh%20anodiosi.pdf](http://users.uoi.gr/mgeorgat/down/7_stoixeia%20antoxhs%20diavrosh%20anodiosi.pdf)

25. <http://phdtheses.ekt.gr/eadd/handle/10442/28215>

26. <http://www.corrview.com>

27. <http://www.corrosionlab.com>

28. <http://www.corrosion-doctors.org>