«Μελέτη της συμπεριφοράς χάλυβα με 9% Ni σε θαλάσσιο περιβάλλον»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του φοιτητή

ΠΕΤΡΟΥ ΠΑΥΛΟΥ

Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών

Του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια : Παναγιώτα Βασιλείου

Θερινό εξάμηνο 2020

1 Περιεχόμενα

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 8
1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗ 8
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ [8,9] 8
1.2 ΣΗΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ [1,2,9] 8
1.3 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [1,2,3,9] 9
1.4 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ [1,4] 10
1.5 ΜΟΡΦΕΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [1,5, 6,7,8,9] 11
1.5.1 ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ Ή ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (CORROSION) 11
1.5.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΥΣ (PITTING CORROSION) 12
1.5.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΑΡΑΓΗΣ 13
1.5.4 ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (GALVANIC CORROSION) 14
1.5.5 ΠΕΡΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ 16
1.5.6 ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ 17
1.5.7 ΤΥΠΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ... 17
1.5.8 ΘΕΡΜΟΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ 19
1.5.9 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ Η ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ 19
1.5.10 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ 19
1.5.11 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟ ΡΕΥΜΑΤΑ ΔΙΑΦΥΓΗΣ 20
1.6 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ [1,5] 24
1.7 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [1,4] 25
1.8 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [1] 27
1.8.1 ΑΠΟΚΑΛΥΨΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ 28
1.8.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ WAGNER [1,10,11] 29
1.8.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΑΛΥΣΗΣ [1,11,12,13] 31
1.8.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ ΠΟΥ ΟΔΗΓΕΙ ΣΕ ΨΑΘΥΡΗ ΘΡΑΥΣΗ [10,11,13,14,15] 31
1.8.5 Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΞΑΧΝΩΣΗΣ (ΣΠΗΛΑΙΩΔΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ)[1,10,13,14] 33
1.8.6 ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [1,2,10,14] 33
1.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 34
2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ 36
2.1 ΓΕΝΙΚΑ [1,2,5,8,9] 36
2.2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ 38

2.2.1 ΕΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ [1,2,11,12] 38
2.2.2 ΆΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ [1,6,17] 45
2.3 Καταπολέμηση του ρεύματος διάβρωσης `[1,2,10] 49
2.3.1 ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΜΕ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ [4,18,19,20] 50
2.3.2 ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΜΕ ΚΑΛΥΠΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΔΡΟΥΝ ΣΑ ΦΡΑΓΜΑ [3,11,12,21] .. 52
2.3.3 ΧΡΗΣΗ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ Ή ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ [2,3,10,11,12] 52
2.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 53
3 ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ [1-21] 55
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 55
3.1.1 ΣΥΝΔΕΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ (ΦΟΡΕΑΣ) 55
3.1.2 ΣΤΕΡΕΑ ΣΕ ΔΙΑΣΠΟΡΑ – ΠΙΓΜΕΝΤΑ 56
3.1.3 ΔΙΑΛΥΤΗΣ Η ΑΡΑΙΩΤΙΚΟ 57
3.1.4 ΠΡΟΣΘΕΤΑ 58
3.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ 4 58
3.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ 62
3.3.1 ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ 63
3.3.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ 64
3.3.3 ΈΛΕΓΧΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ 66
3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ 66
3.5 ΔΡΑΣΗ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ 67
3.5.1 ΜΟΝΩΣΗ 67
3.5.2 ΠΑΘΗΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ 68
3.5.3 ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ 68
3.5.4 ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΕΝΤΑΣΗΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ 69
3.5.5 ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΔΡΑΣΗ 69
3.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 3ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 70
4 ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΚΡΥΟΓΕΝΙΚΟΣ ΧΑΛΥΒΑΣ [1,2] 72
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 72
4.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 73
5 ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΧΡΩΜΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ [1,2] 74
5.1 ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (INORGANIC ZINC COATINGS-IOZ) 76
5.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 84
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ [1,2] 85
6 ΓΕΝΙΚΑ 85

6.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ 85
6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ 88
6.2.1 ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ 92
6.2.2 ΑΠΩΛΕΙΑ ΒΑΡΟΥΣ 93
6.2.3 ΓΕΝΙΚΕΥΜΕΝΗ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΒΑΡΟΥΣ 96
6.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΖΝ ΣΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) 97
6.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 105

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Θεωρώ λοιπόν χρέος να εκφράσω τις ολόθερμες ευχαριστίες μου σε όλους αυτούς που συνέβαλλαν στην πραγματοποίηση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ και ταυτόχρονα θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην επιβλέπουσα της εργασίας αυτής, κυρία Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε , την άμεση ανταπόκρισή της σε οποιοδήποτε πρόβλημα μου παρουσιαζόταν καθώς και για την καθοδήγηση της κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Η ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας οφείλεται στην ιδιαίτερα σημαντική ηθική και επιστημονική συμπαράστασή της ,στην υπομονή της και τις συνεχείς υποδείξεις της σε όλο το διάστημα της συνεργασία μας.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω επίσης τους υποψήφιους Διδάκτορες κύριο Μ. Δελαγραμμάτικα και κυρία Ο. Παπαδοπούλου για τις χρήσιμες συμβουλές τους και παρατηρήσεις κατά την διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα την οικογένεια μου, συγκεκριμένα τον Πατέρα μου Παύλου Σταύρο την μητέρα μου Καζάκου Σοφία για την αμέριστη συμπαράσταση τους, υλική, ηθική αλλά και ψυχολογική καθώς και για το ήθος και την ανατροφή που μου έδωσαν, όπως επίσης τα αδέρφια μου Νικόλαο και Ελίνα για την αμέριστη βοήθεια τους.

Με εκτίμηση
Παύλου Πέτρος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά την διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2019-2020 και έχει ως σκοπό την αξιολόγηση της συμπεριφοράς του κρυογενικού χάλυβα 9%Ni σε συνθήκες υδραυλικής δοκιμής με θαλασσινό νερό και έχοντας ως προστασία πυριτικό ψευδάργυρο (αστάρι). Η συγκεκριμένη εργασία απαρτίζεται από δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό.

Το πρώτο μέρος περικλείει τη θεωρητική βάση και περιέχει θεματικές ενότητες που αφορούν τη διάβρωση του Χάλυβα και γενικότερα των μετάλλων και την προστασία αυτών με τη χρήση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων. Επιπλέον γίνεται αναφορά συγκεκριμένα στον κρυογενικό χάλυβα με 9% Ni και τις ιδιότητες του αλλά και στις ιδιότητες του πυριτικού ψευδάργυρου που χρησιμοποιήθηκε για την προστασία αυτού.

Στο πειραματικό μέρος περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία Πιο συγκεκριμένα τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν διαβρώθηκαν σε διαφορετικούς χρόνους με τη διαδικασία της εμβάπτισης. Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία μελετήθηκε η απώλεια βάρους και έγινε η ανάλυση των αποτελεσμάτων με τη μορφή πινάκων και διαγραμμάτων. Ακόμα έγινε ανάλυση του επιστρώματος των δοκιμίων μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης Ύστερα παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τις μετρήσεις και τα διαγράμματα.

Τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο και εφαρμοσμένης ηλεκτροχημείας του τμήματος Χημικών μηχανικών υπό την επίβλεψη της καθηγήτριας Ε.Μ.Π κ. Παναγιώτας Βασιλείου.

Summary

The current thesis was presented during the academic year of 2019-2020 and aims to evaluate the behavior of 9% cryogenic steel Ni in hydraulic tested in conditions of seawater and having as protection silicate zinc (primer). This thesis consists of two parts, the theoretical and the experimental one.

The first part includes the theoretical basis and contains sections concerning the corrosion of Steel and other metals and their protection with the use of anti-corrosion paints. In addition, reference is made specifically to cryogenic steel with 9% Ni and its properties but also to the properties of silicon zinc used to protect it.

The experimental part describes in detail the e process. More specifically, the specimens used were eroded at different times by the immersion process. After the process was completed, the weight loss was studied and the results were analyzed in the form of tables and diagrams. The test strip was also analyzed using the electronic scanning microscope. Then the conclusions are drawn from the measurements and diagrams are presented.

The experiments of this thesis were carried out in the Laboratory and applied electrochemistry of the Department of Chemical Sciences under the supervision of the Professor Mr. Panagiotas Vassiliou.

I would like to thank Mrs. Panagiota Vassiliou, Professor of NTUA. of the Department of Materials Science and Engineering, department of Chemical Engineering, for the assignment of the thesis, her support and her valuable advice.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ [8,9]

Η χρήση και η επεξεργασία των μετάλλων αποτέλεσε σημαντικό παράγοντα στην βιομηχανική πορεία της ιστορίας του ανθρώπου. Ακόμα και στην σημερινή εποχή η κατεργασία των μετάλλων και των κραμάτων τους είναι απαραίτητη για την δημιουργία κάθε ανθρώπινης κατασκευής. Η διάβρωση αποτελεί την κυριότερη αιτία καταστροφής των μετάλλων, συνεπώς γεννήθηκε η ανάγκη για την μελέτη της με σκοπό την αντιμετώπιση της.

Κάθε μέταλλο και κράμα υφίσταται διάβρωση λόγω της φυσικής προδιάθεσης του. Κατά κύριο λόγο τα μέταλλα βρίσκονται στην φύση με την μορφή ενώσεων κυρίως οξείδια εκτός από μερικές περιπτώσεις μετάλλων (χρυσός ,λευκόχρυσος, αργυρός και χαλκός) που βρίσκονται στην φύση σε καθαρή μεταλλική μορφή. Με την βοήθεια της μεταλλουργίας, με αναγωγικές δράσεις μετατρέπονται σε μέταλλα. Η κατασκευή κάθε υλικού μέσω διάφορων διαδικασιών προκαλεί την ενεργειακή αναβάθμιση του σε σχέση με την αρχική του μορφή. Βάσει του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου κάθε υλικό που είναι ενεργειακά αναβαθμισμένο έχει την τάση να υποβαθμιστεί όταν αυτό αφεθεί ελεύθερο στο περιβάλλον. Ουσιαστικά πρόκειται για την ένωση του υλικού με το οξυγόνο που δημιουργεί τα οξείδια η άλλες ενώσεις. Η τάση του μετάλλου να επαναφέρεται στην αρχική του μορφή ορίζει το αίτιο της διάβρωσης .

1.2 ΣΗΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ [1,2,9]

Οι οικονομικές επιπτώσεις στην Οικονομία ενός κράτους λόγω της διάβρωσης καθώς και η έντονη προσπάθεια για την αντιμετώπιση της υποδεικνύουν άμεσα πόσο σημαντικό είναι το φαινό1μενο της διάβρωσης.

Το εύρος των φθορών λόγω του φαινόμενου της διάβρωσης είναι πολύ υψηλό. Αυτό συμβαίνει, γιατί την σημερινή εποχή η εκμετάλλευση των μετάλλων έχει αποτελέσει σημαντικό παράγοντα στην παγκόσμια βιομηχανική ανάπτυξη. Η ανάγκη λοιπόν για αντιμετώπιση της διάβρωσης είναι μεγάλης σημασίας καθώς οι φθορές που δημιουργούνται λόγω του φαινόμενου αυτού μπορεί να οδηγήσουν στην ολική καταστροφή της οποιαδήποτε κατασκευής .Είναι λοιπόν προφανές ότι η διάβρωση

καθώς και οι απόπειρες για την αντιμετώπιση της επηρεάζει στον τομέα της οικονομίας και της βιομηχανικής διαδικασίας.

Το 40 % των μετάλλων και των κραμάτων που παράγονται παγκοσμίως υφίσταται καταστροφές λόγω του φαινομένου της διάβρωσης. Συνεπώς είναι αναγκαία η αντικατάσταση τμημάτων κατασκευών τα οποία έχουν υποστεί φθορές λόγω διάβρωσης ώστε να αποφευχθεί η ολική καταστροφή τους.

Η διάβρωση επηρεάζει κυρίως τους ακόλουθους τομείς:

- **Οικονομικός τομέας:** καθώς για την ομαλή λειτουργία των μηχανημάτων /κατασκευών επιβάλλεται η αντικατάσταση των τμημάτων που έχουν προσβληθεί από διάβρωση με την βοήθεια κατάλληλου εργατικού προσωπικού (κόστος αντικατάστασης, κόστος εργατικού προσωπικού)
- **Τομέας της ενέργειας:** για την ανακατασκευή των μετάλλων απαιτούνται μεγάλες ποσότητες ενεργείας.
- **Τομέας της ασφάλειας:** υπάρχει κίνδυνος ατυχημάτων καθώς οι κατασκευές στις όποιες υπάρχουν φθορές λόγω διάβρωσης χάνουν την ανθεκτικότητα τους και είναι πιθανή η αποκόλληση τμημάτων.

Για την καταπολέμηση του φαινομένου της διάβρωσης λαμβάνονται υπόψη τα χαρακτηριστικά του μετάλλου και οι συνθήκες του περιβάλλοντος οπού θα βρίσκεται η κατασκευή .Αξίζει να σημειωθεί πως δεν έχει εφευρεθεί ακόμα μια μοναδική αποτελεσματική μέθοδος προστασίας από την διάβρωση .

1.3 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [1,2,3,9]

Για το φαινόμενο της διάβρωσης έχουν δοθεί πολλοί ορισμοί, ο συνηθέστερος ορισμός όμως είναι:

«Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος η του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του» (ISO 8044 του 1986)

Μέσω συζητήσεων των μελών της «Ευρωπαϊκής Ομοσπονδίας Διάβρωσης» της «Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφήλων» και Διεθνών συνεδρίων τέθηκε πιο ακριβής ορισμός του φαινομένου:

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

Ουσιαστικά, το μέταλλο όταν προσβάλλεται από διάβρωση σε συνθήκες περιβάλλοντος χάνει ηλεκτρόνια τα οποία δεσμεύονται από το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Υπάρχει δηλαδή αύξηση του σθένους του μετάλλου κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση.

$$\mathbf{Me \rightarrow Me^{n+} ne^{-}}$$

Η διάβρωση σαν φαινόμενο κατά κύριο λόγο εμφανίζεται στην επιφάνεια του μετάλλου που έχει εκτεθεί στο περιβάλλον. Ο όρος διάβρωση αφορά μόνο μεταλλικά υλικά και κράματα συνεπώς δεν αποτελεί αντικείμενο συζήτησης η διάβρωση για παράδειγμα που υφίσταται το ξύλο. Υπάρχουν διάφορα ειδή διάβρωσης ανάλογα με τις συνθήκες περιβάλλοντος και την μηχανική καταπόνηση του μετάλλου για τα οποία θα γίνει αναφορά παρακάτω.

1.4 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ [1,4]

Οι επιστήμονες μέσω συνεχομένων μελετών και διαρκής έρευνας πάνω στο φαινόμενο της διάβρωσης αποκάλυψαν νέα δεδομένα τα οποία βοηθούν ώστε να γίνουν κατανοητά τα αποτελέσματα, τα αίτια και οι μηχανισμοί των ειδών της διάβρωσης. Συμφώνα με αυτά τα δεδομένα κατέληξαν σε συμπεράσματα για τις επιπτώσεις της διάβρωσης και τις συνθήκες που την επηρεάζουν, τα οποία συνεισφέρουν στο να γίνει ευκολότερη η θερμοδυναμική και κινητική μελέτη του φαινομένου. Ωστόσο αξίζει να αναφερθεί ότι προέκυψαν και εσφαλμένα συμπεράσματα τα οποία δεν θα αναφερθούν. Συνεπώς αναφέρονται παρακάτω παράγοντες που επιταχύνουν το φαινόμενο :

- Οι τριεπιφάνειες μεγαλώνουν την διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων

- Όσο πιο μεγάλη είναι η αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος, τόσο πιο μεγάλη είναι και η διάβρωση
- Κάθε ανομοιογένεια της επιφάνειας ενός μετάλλου η κράματος μεγαλώνει τη διάβρωση
- Επίδραση της εναλλαγής του διαβρωτικού περιβάλλοντος η των ιδιοτήτων του.
- Το τοποχημικό της διάβρωσης
- Επίδραση γεωμετρικών ανωμαλιών
- Επίδραση πλαστικών παραμορφώσεων και αταξιών δομής
- Επίδραση ελαστικών παραμορφώσεων
- Επίδραση περιπατητικών ηλεκτρικών ρευμάτων
- Όξινο διάλυμα μεγαλώνει την διάβρωση
- Όσο η θερμοκρασία αυξάνει η διάβρωση μεγαλώνει

Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί πως η υγρασία εντείνει το φαινόμενο της διάβρωσης με την αγωγιμότητά της, καθώς η αναλογία οξυγόνου ως προς το άζωτο είναι μεγαλύτερη από αυτή στον αέρα. Συνεπώς η διάβρωση εμφανίζεται γρηγορότερα με το νερό. Επιπροσθέτως, τα άλατα προκαλούν αύξηση της αγωγιμότητας οπότε το φαινόμενο της διάβρωσης παρουσιάζεται γρηγορότερα.

Τέλος, υπάρχει επιτάχυνση του φαινομένου της διάβρωσης από την παρουσία μικροοργανισμών.

1.5 ΜΟΡΦΕΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [1,5, 6,7,8,9]

1.5.1 ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ Ή ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (CORROSION)

Είναι το πιο συνηθισμένο είδος διάβρωσης. Σε αυτό το είδος παρατηρείται είτε η δημιουργία ενός ομοιόμορφου στρώματος σταθερού πάχους λόγω της διάβρωσης πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου είτε η ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας. Συνήθως πάνω στην ομοιόμορφα διαβρωμένη επιφάνεια παραμένουν τα προϊόντα διάβρωσης τα οποία για την απομάκρυνση τους είναι αναγκαίο να επιβληθεί ταχύτητα με μηχανική δράση η άλλους μηχανισμούς. Η εμφάνιση αυτού του είδους διάβρωσης γίνεται όταν το κράμα βρίσκεται σε επαφή με οξύ η διάλυμα όπως και σε ξηρή ατμόσφαιρα. Ο υπολογισμός του χρόνου ζωής των μετάλλων που

προσβάλλονται από αυτό το είδος διάβρωσης επιτυγχάνεται σχετικά εύκολα μέσω απλών δοκιμών. Λόγω αυτής της ευκολίας αποτελεί το απλούστερο είδος διάβρωσης.

Ορισμένα παραδείγματα ομοιόμορφης διάβρωσης είναι η οξείδωση του χάλυβα και η πράσινη πατίνα που σχηματίζεται στον χαλκό .

Υπάρχουν δύο μέθοδοι προκειμένου να προσδιοριστεί το ποσοστό διάβρωσης των μετάλλων από ομοιόμορφη διάβρωση. Η απώλεια πάχους ανά μονάδα χρόνου και η απώλεια βάρους του μετάλλου ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας. Συνήθως χρησιμοποιείται η δεύτερη μέθοδος όπου χρησιμοποιώντας ένα δοκίμιο αρχικά γίνεται καταγραφή των χαρακτηριστικών του (βάρος, μέτρηση επιφάνειας) και αφού εκτεθεί για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα καθαρίζεται από τα προϊόντα διάβρωσης και ζυγίζεται ξανά. Ο υπολογισμός της απώλειας της ποσότητας του μετάλλου (που προκύπτει μέσω του υπολογισμού της απώλειας βάρους του μετάλλου) γίνεται προκειμένου να υπολογιστεί η απώλεια πάχους. Έτσι λοιπόν η ομοιόμορφη διάβρωση είναι το πιο ακίνδυνο είδος διάβρωσης καθώς μπορεί να διαπιστωθεί εύκολα και η αντιμετώπιση του μπορεί να επιτευχθεί εύκολα με την κατάλληλη αύξηση του αρχικού πάχους στα απαιτούμενα όρια.

1.5.2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΥΣ (PITTING CORROSION)

Σε αυτό το είδος η διάβρωση είναι πιο έντονη σε κάποιες περιοχές της επιφάνειας από ότι σε άλλες με αποτέλεσμα την δημιουργία οπών. Η κινητήρια δύναμη για αυτό το είδος διάβρωσης είναι η αποστράγγιση μιας μικρής περιοχής η οποία γίνεται ανοδική ενώ μια άγνωστη αλλά μεγάλη περιοχή γίνεται καθοδική οδηγώντας σε πολύ τοπική γαλβανική διάβρωση η οποία διαπερνά τη μάζα του μετάλλου με περιορισμένη διάβρωση ιόντων.

Αυτός ο τύπος διάβρωσης είναι εξαιρετικά επικίνδυνος καθώς προκαλεί μικρή απώλεια υλικού. Η διάβρωση μπορεί να ξεκινήσει εξαιτίας μιας γρατζουνιάς στην επιφάνεια του μετάλλου. Συνεπώς οι γυαλισμένες επιφάνειες παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στην διάτρηση.

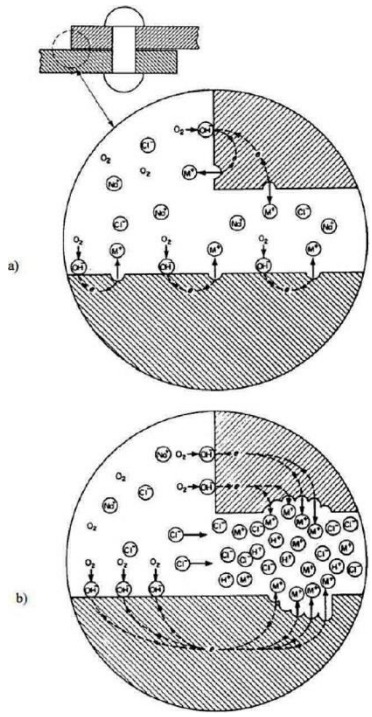
Κύριες αιτίες που μπορούν να οδηγήσουν σε αυτό το είδος διάβρωσης είναι η διάφορα συγκέντρωσης θερμοκρασίας, οξυγόνου ,ταχύτητα ροής και πιο συγκεκριμένα οποιαδήποτε διαφορά στις συνθήκες περιβάλλοντος. Στους

ανοξείδωτους χάλυβες και στα κράματα αλουμινίου η διάβρωση με βελονισμούς ευνοείται από την ύπαρξη στάσιμων νερών τα οποία είναι χαμηλά σε περιεκτικότητα οξυγόνου.

1.5.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΑΡΑΓΗΣ

Η διάβρωση χαραγής αναφέρεται στη διάβρωση που εμφανίζεται σε περιορισμένους χώρους στους οποίους η πρόσβαση του υγρού είναι περιορισμένη. Αυτοί οι χώροι είναι είτε σχισμές είτε προφυλαγμένες περιοχές μεταλλικής επιφάνειας .Οποιαδήποτε κατάσταση που δημιουργεί μια διαφορά στο περιβάλλον μεταξύ των περιοχών ενός μετάλλου μπορεί να προκαλέσει αυτό το είδος διάβρωσης .

Αυτό το είδος διάβρωσης μπορεί να παρουσιαστεί σε μέταλλα που έχουν ήδη παθητικοποιηθεί η είναι επιρρεπή στο να παθητικοποιηθούν (ανοξείδωτος χάλυβας ,αλουμίνιο) όταν εκτίθενται σε περιβάλλον που περιέχει διαβρωτικά στοιχεία (χλώριο) με συνέπεια να οδηγήσει σε αστοχία του παθητικού στρώματος. Ο σχεδιασμός και οι διαδικασίες για την πρόληψη της διάβρωσης χαραγής παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα:

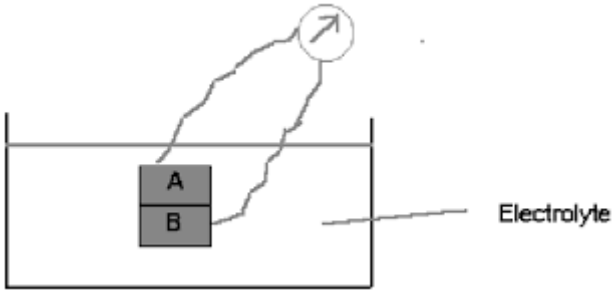


Εικόνα 1.5-1 Διάβρωση Χαραγής a) αρχικό b) επόμενο στάδιο

1.5.4 ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (GALVANIC CORROSION)

Η γαλβανική διάβρωση είναι μια επιταχυνόμενη μορφή διάβρωσης καθώς πρόκειται για μία ηλεκτροχημική διαδικασία που συμβαίνει όταν δύο μέταλλα με διαφορετική ηλεκτρική δραστηριότητα βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή μεταξύ τους. Το πιο παθητικό μέταλλο οδηγεί στη διάβρωση του ενεργού μετάλλου και ταυτόχρονα το παθητικό παραμένει αβλαβές. Συνεπώς το δραστικότερο μέταλλο γίνεται άνοδος και το ευγενέστερο κάθοδος.

Η χρησιμότητα των γαλβανικών σειρών έγκειται στο να δείχνουν την ροή του ρεύματος μεταξύ των δύο μετάλλων και σε ποιο από τα δύο μέταλλα θα επέλθει διάβρωση παρουσία ενός ηλεκτρολύτη (νερό).



Εικόνα 1.5-2 Γαλβανική διμεταλλική διάβρωση

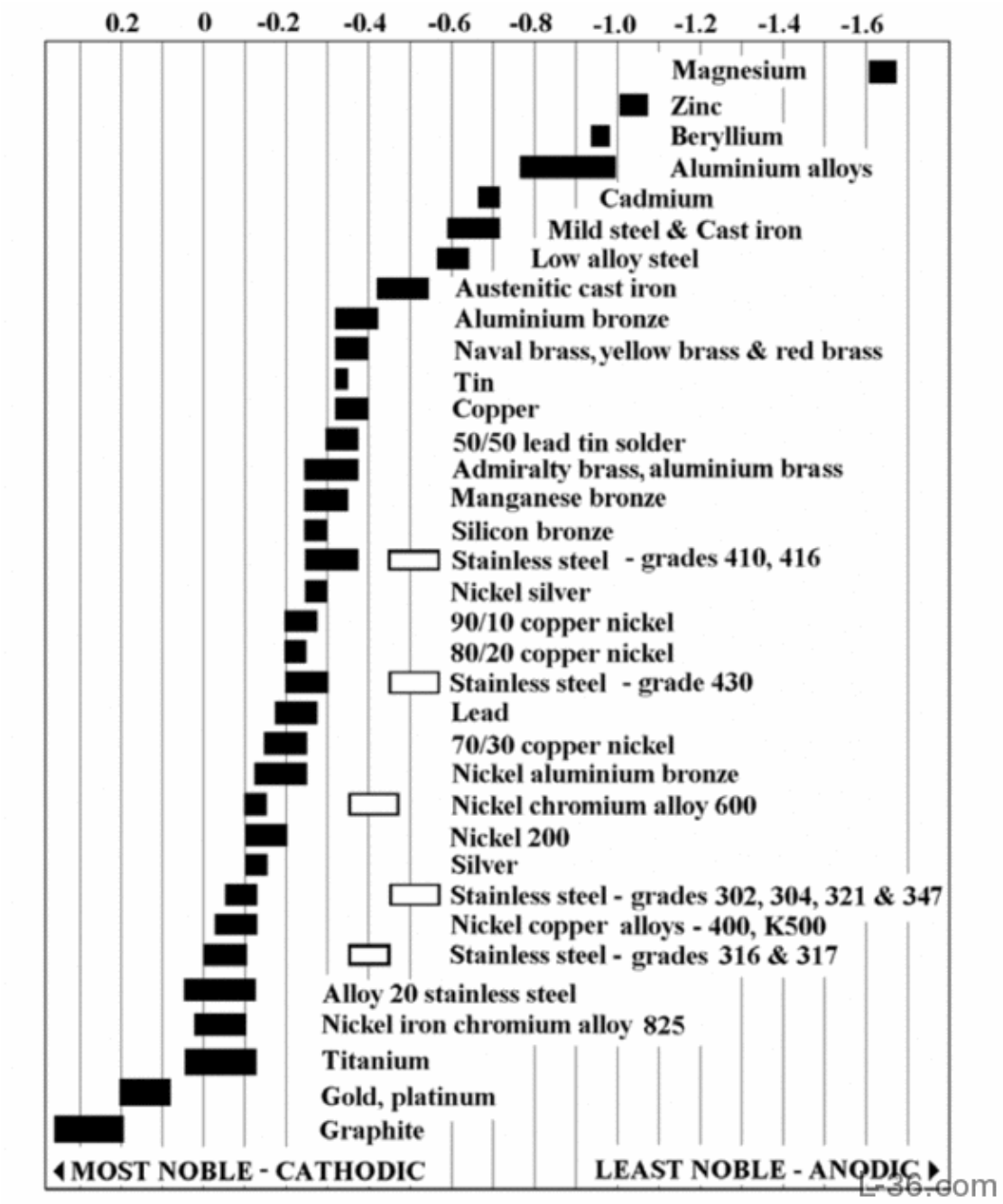
Για την έναρξη της γαλβανικής διάβρωσης θα πρέπει:

α) Τα μέταλλα θα πρέπει να είναι μακριά στην γαλβανική σειρά:
Στην γαλβανική σειρά η ταξινόμηση των μετάλλων γίνεται με βάση το δυναμικό τους το οποίο υπολογίζεται με το τυποποιημένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα, Saturated Calomel Electode (S.C.E).Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε μορφή διαγράμματος. Το διάγραμμα αυτό δείχνει πως τα «ανοδικά» μέταλλα έχουν περισσότερες πιθανότητες να διαβρωθούν από εκείνα στο «καθοδικό» η «ευγενές» τέλος της σειράς. Η διαφορά στο δυναμικό των δύο υλικών ορίζει το κρίσιμο σημείο.

β) Τα μέταλλα θα πρέπει να είναι σε ηλεκτρική επαφή:
Τα δύο ανόμοια μέταλλα πρέπει να βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή μεταξύ τους, γεγονός που είναι σύνηθες.

γ) Η σύνδεση των μετάλλων πρέπει να γίνει με την παρουσία ενός ηλεκτρολύτη:

Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα ηλεκτρικά αγώγιμο ρευστό. Στην περίπτωση που το αγώγιμο ρευστό χαρακτηρίζεται από υψηλή αγωγιμότητα (όπως το θαλασσινό νερό) στο λιγότερο ευγενές μέταλλο η γαλβανική διάβρωση θα έχει εξαπλωθεί σε μία μεγαλύτερη περιοχή ενώ σε περίπτωση ρευστού χαμηλής αγωγιμότητας το λιγότερο ευγενές μέταλλο θα παρουσιάσει διάβρωση κοντά στην σύνδεση.



Εικόνα 1.5-3 Γαλβανική σειρά μετάλλων με βάση το δυναμικό τους, το οποίο μετριέται με ηλεκτροδιο καλομέλανα,Standard Calomel Etrodecalomel

Η γαλβανική διάβρωση επηρεάζεται από:

- Τη φύση και διαβρωτικότητα περιβάλλοντος
- Τα υψηλά ποσοστά υγρασίας στην ατμόσφαιρα. Για παράδειγμα σε παραθαλάσσιες περιοχές λόγω των υψηλών ποσοστών υγρασίας και υψηλής συγκέντρωσης αλάτων προκαλείται γαλβανική διάβρωση σε μεταλλικά ζεύγη
- Την αγωγιμότητα του περιβάλλοντος καθώς καθορίζει το μέγεθος της προσβολής.
- Τον λόγο της ανοδικής προς την καθοδική επιφάνεια: καθώς ο συνδυασμός μεγάλης επιφάνειας καθόδου με μικρή επιφάνεια καθόδου αυξάνει το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης. Πιο συγκεκριμένα ο ρυθμός διάβρωσης είναι μεγαλύτερος όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα ρεύματος στην ανοδική περιοχή.

1.5.5 ΠΕΡΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η περικρυσταλλική διάβρωση εμφανίζεται στα περατωτικά όρια των κόκκων και στην υπόλοιπη επιφάνεια η προσβολή είναι αμελητέα. Στην συνέχεια η προσβολή μπορεί να εξαπλωθεί και στο υπόλοιπο υλικό. Εξαιτίας της προσβολής των ορίων των κόκκων και των γειτονικών περιοχών επέρχεται διαχωρισμός των κόκκων του μετάλλου και σε ορισμένες περιπτώσεις προκαλείται απόσπαση των κόκκων με αποτέλεσμα την δημιουργία κοιλοτήτων. Έτσι λοιπόν η περικρυσταλλική διάβρωσης αποτελεί μια επικίνδυνη μορφή διάβρωσης καθώς μέσω αυτής η δυσθραυτότητα του υλικού μειώνεται σημαντικά και μπορεί να οδηγήσει ακόμα και στην θραύση του Αιτία αυτού του είδους διάβρωσης αποτελεί ο σχηματισμός γαλβανικών στοιχείων είτε εξαιτίας υψηλότερης κρυσταλλικής ενέργειας των σημείων αυτών (περατωτικά όρια των κόκκων) είτε λόγω συγκέντρωσης ακαθαρσιών και στοιχείων κραματοποίησης. Η μικροσκοπική εξέταση των δειγμάτων είναι απαραίτητη για τον έλεγχο εμφάνισης περικρυσταλλικής διάβρωσης .

Η περικρυσταλλική διάβρωση παρουσιάζεται συνήθως σε κράματα με βάση το νικέλιο, το χρώμιο, το χαλκό, τον χυτό ψευδάργυρο και το αλουμίνιο καθώς επίσης και σε ανοξείδωτους χάλυβες .

1.5.6 ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ

Εκλεκτική προσβολή η έκπλυση είναι η απομάκρυνση ενός μόνο στοιχείου από ετερογενές στερεό κράμα. Αυτό το είδος διάβρωσης παρουσιάζεται σε κράματα όπου δύο η περισσότερα μέταλλα δημιουργούν στερεό διάλυμα. Κατά τη διαβρωτική διαδικασία μόνο το ευγενές μέταλλο διαλύεται, το υπόλοιπο διατηρεί την μεταλλική του μορφή με ταυτόχρονη ελάττωση της μηχανικής του αντοχής. Η αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων εξαρτάται από την σύνθεση τους και αυξάνεται με τη συγκέντρωση του ευγενέστερου συστατικού. Στην περίπτωση που η τιμή της αντίστασης του κράματος ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή τότε η τιμή της γίνεται σχεδόν ίση με την τιμή του ευγενέστερου συστατικού στη καθαρή του μορφή.

Την πιο συνηθισμένη περίπτωση αυτού του είδους διάβρωσης αποτελεί η αποψευδαργύρωση, η εκλεκτική απομάκρυνση του ψευδάργυρου από τον ορείχαλκο. Το υλικό με την αποψευδαργύρωση γίνεται ασθενές, διαπερατό, πορώδες και εύθραυστο χωρίς να υφίσταται μεταβολή το πάχος του.

Στην εκλεκτική προσβολή ένα η περισσότερα κραματικά στοιχεία υφίστανται επιλεκτική διάβρωση, αφήνοντας ένα πορώδες υπόλοιπο που μπορεί να επανακτήσει το αρχικό σχήμα του κράματος. Εμφάνιση της εκλεκτικής προσβολής γίνεται σε ευγενή μεταλλικά κράματα (χρυσού-αργυρού, χρυσού-χαλκού) και η χρήση της έγκειται για τον εξευγενισμό του χρυσού.

1.5.7 ΤΥΠΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

1.5.7.1 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΕΝΟΣ ΥΓΡΟΥ ΠΑΝΩ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ

1. **Διάβρωση Εκτριβής η Ρευστομηχανική Διάβρωση:**

Πρόκειται για την επιτάχυνση του ρυθμού καταστροφής η προσβολής ενός μετάλλου λόγω της σχετικής κίνησης ενός ρευστού στην μεταλλική επιφάνεια. Κυρίως κράματα χαμηλής αντοχής παρουσιάζουν αυτού του είδους διάβρωσης (ανθρακούχοι χάλυβες, ο χαλκός και το αλουμίνιο). Για την αντιμετώπιση της απαιτείται καταλληλότερος σχεδιασμός και επιλογή καταλληλότερων υλικών.

2. **Σπηλαιώδης διάβρωση:**

Η σπηλαιώδης διάβρωση είναι ένα είδος διάβρωσης από απόξεση και εμφανίζεται εξαιτίας της δημιουργίας και της καταστροφής φυσαλίδων κοντά στην μεταλλική επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα κατά την κίνηση των ρευστών δημιουργούνται φυσαλίδες σε περιοχές χαμηλής υδροδυναμικής πίεσης η όταν η πίεση είναι χαμηλή στα σημεία αυτά. Με την είσοδο των φυσαλίδων σε περιοχές υψηλής πίεσης προκαλείται η καταστροφή τους κοντά στην μεταλλική επιφάνεια με αποτέλεσμα την έντονη κρούση στο μέταλλο. Το μέταλλο παρουσιάζει έντονη πλαστική παραμόρφωση στα σημεία αυτά και οδηγεί στην καταστροφή της επιφάνειας του.

3. **Μηχανική δράση ενός στερεού πάνω στο μέταλλο**
   Διάβρωση από τριβή παλινδρόμησης:

Είναι ένας συνδυασμός τριβής και διάβρωσης και ορίζεται ως η διάβρωση που συμβαίνει στα σημεία επαφής μεταξύ δύο επιφανειών όπου κινούνται η μία προς την άλλη καθώς βρίσκονται σε επαφή και υπό φορτίο. Η επαναλαμβανόμενη σχετική κίνηση μεταξύ των δύο επιφανειών είναι απαραίτητη για την εμφάνιση αυτού του φαινομένου.

1.5.7.2 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΜΕΣΑ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟ

1. **Διάβρωση με Μηχανική καταπόνηση:**

Καλείται η ρωγμάτωση εξαιτίας της ταυτόχρονης δράσης εφελκυστικών τάσεων και διαβρωτικού περιβάλλοντος. Με την εμφάνιση αυτού του είδους διάβρωσης δημιουργούνται λεπτές ρωγμές που προχωρούν στο εσωτερικό του μετάλλου με κατεύθυνση κάθετη στη διεύθυνση της μηχανικής τάσης ακολουθώντας περικρυσταλλικό η ενδοκρυσταλλικό δρόμο.

2. **Βλάβη από Υδρογόνο:**

Κατά την εφαρμογή της βλάβης από υδρογόνο δημιουργούνται ατέλειες στο υλικό εξαιτίας της ρόφησης υδρογόνου χωρίς να υπάρχει δράση διάβρωσης στην επιφάνεια.

3. **Διάβρωση Κόπωσης:**

Προκαλείται από τον συνδυασμό διαβρωτικής προσβολής και εναλλασσόμενης φόρτισης. Σε διαβρωτικό περιβάλλον, η αντοχή στην κόπωση διαφόρων κραμάτων

είναι μειωμένη. Η αντοχή μειώνεται λόγω της συνδυασμένης δράσης ηλεκτροχημικών παραγόντων και μηχανικών παραγόντων.

1.5.8 ΘΕΡΜΟΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Αυτό το είδος διάβρωσης προκαλείται από την εμφάνιση διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ δύο τμημάτων του ίδιου μεταλλικού αντικειμένου. Αυτή η διαφορά θερμοκρασίας προκαλεί την εμφάνιση διαφοράς δυναμικού μεταξύ της θερμής και της ψυχρής περιοχής όπου οδηγεί στην τοπική προσβολή. Αντιμετωπίζεται με την αποφυγή ανομοιόμορφης θέρμανσης η ψύξης η θέρμανση τμήματος κατασκευής, κατάλληλο σχεδιασμό για αποφυγή με ρευστά από εξωτερική πηγή διαφορετικής θερμοκρασίας και με καλύτερη μόνωση η επένδυση .

1.5.9 ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ Η ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Ορίζεται η διάβρωση που ξεκινά η επιταχύνεται εξαιτίας της παρουσίας μικροοργανισμών (βακτηρίδια). Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών αυτών εμφανίζεται στο νερό, στο έδαφος, στα φυσικά προϊόντα πετρελαίου και στα διαλύματα πλύσης μεταλλευμάτων Οι μικροοργανισμοί αυτοί ασκούν επηρεάζουν είτε άμεσα τις ανοδικές και καθοδικές δράσεις είτε με προσβολή των προστατευτικών επιστρωμάτων η και των αναστολέων είτε με παράγωγη διαβρωτικών ουσιών είτε με παράγωγη αποθέσεων με τη μορφή σωρών η εξογκωμάτων.

1.5.10 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Στην ατμοσφαιρική διάβρωση ο ηλεκτρολύτης είναι υγρασία από την ομίχλη, το θαλασσινό νερό ή άλλες πηγές.
Οι παράγοντες που επηρεάζουν περισσότερο την διαβρωτική ικανότητα είναι το ποσοστό χλωριδίου από την θάλασσα και το ποσοστό των βιομηχανικών ρύπων που φθάνουν στην επιφάνεια και το χρονικό διάστημα που οι επιφάνειες εκτίθενται στην υγρασία.

Σε όλα τα ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα η ύπαρξη οξυγόνου είναι άφθονη συνεπώς η διάβρωση των περισσότερων μετάλλων δεν περιορίζεται από την ποσότητα του παρόντος οξυγόνου και μπορεί να προχωρήσει υπό την παρουσία ηλεκτρολύτη. Οι λιγότερο διαβρωτικές ατμόσφαιρες βρίσκονται σε ξηρές περιοχές ενώ οι πιο

διαβρωτικές βρίσκονται σε βιομηχανικές περιοχές. Η διαβρωτικότητα των υγρών τροπικών τοποθεσιών οφείλεται στην συνεχή υγρασία και τις πολύ μεγάλες θερμοκρασίες. Ωστόσο οι τοπικοί παράγοντες και τα χαρακτηριστικά του σχεδιασμού των μεταλλικών κατασκευών έχουν τέτοια επιρροή στην εμφάνιση της διάβρωσης που ξεπερνάνε τους ατμοσφαιρικούς παράγοντες.

1.5.11 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟ ΡΕΥΜΑΤΑ ΔΙΑΦΥΓΗΣ

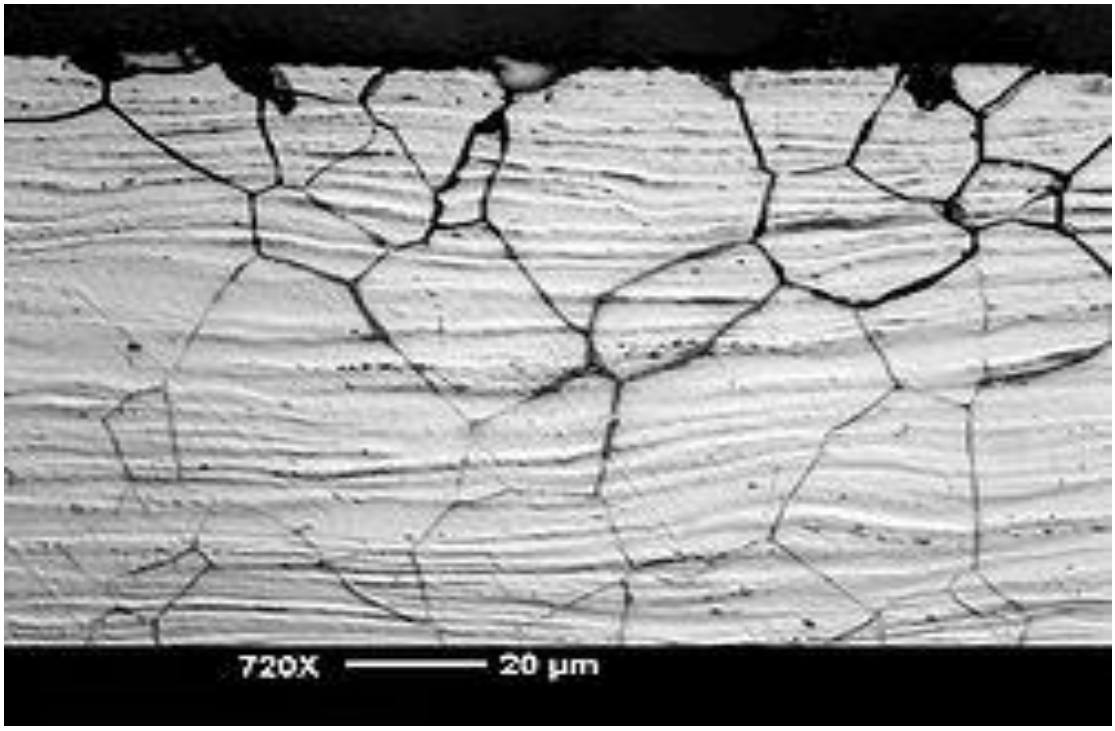
Ρεύματα διαφυγής καλούνται τα συνεχή ρεύματα που δεν ακολουθούν τον προβλεπόμενο δρόμο. Πιο συγκεκριμένα σε περίπτωση που μια ηλεκτρική εγκατάσταση γειώνεται, δημιουργείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος στο έδαφος. Αν οι μεταλλικοί αγωγοί είναι τοποθετημένοι στο έδαφος κοντά σε αυτές τις ηλεκτρικές εγκαταστάσεις ,το ρεύμα δύναται να διέλθει διαμέσου των αγωγών αυτών αφού έχουν μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από αυτή του εδάφους. Έτσι δημιουργούνται ανοδικές και καθοδικές ζώνες στους αγωγούς και κατά συνέπεια επιτάχυνση της διάβρωσης. Μπορεί να αντιμετωπιστεί με κατάλληλη σύνδεση διατάξεων, επιφανειακά στρώματα, ηλεκτρική μόνωση, καθοδική προστασία, χρήση μη αγώγιμων ρευστών και θυσιαζόμενων ανόδων.

Εικόνες που φαίνονται τα διάφορα είδη διάβρωσης

Εικόνα 1.5-4 Ομοιόμορφη διάβρωση σε σιδερένιο μεταβυζαντινό σταυρό

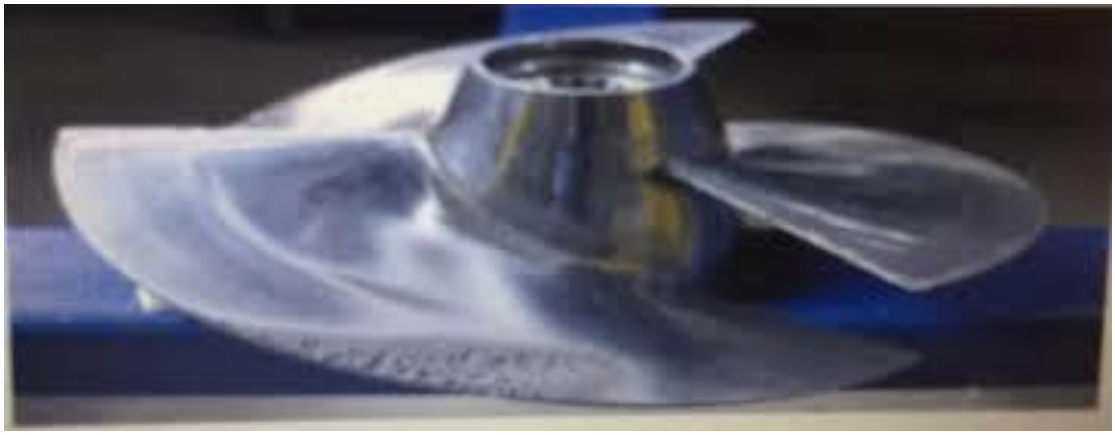
Εικόνα 1.5-5 γαλβανική διάβρωση

Εικόνα 1.5-6 Διάβρωση με βελονισμούς



Εικόνα 1.5-7 Περικρυσταλλική διάβρωση Ανοξείδωτου χάλυβα.

Εικόνα 1.5-8 διάβρωση με μηχανική καταπόνηση



Εικόνα 1.5-9 Σπηλαιώδης διάβρωση

Εικόνα 1.5-10 Διάβρωση χαραγής

Εικόνα 1.5-11 Βακτηριακή διάβρωση

1.6 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ [1,5]

Αξίζει να αναφερθεί ότι δεν υπάρχει μέταλλο η κράμα που να μην υφίσταται διάβρωση όσο ευγενές η παθητικό είναι. Συμφώνα με τον δεύτερο Θερμοδυναμικό νόμο κάθε μέταλλο η κράμα ανεξάρτητα από το διαβρωτικό περιβάλλον που βρίσκεται έχει την τάση να διαβρωθεί. Για τον λόγο ότι διακρίνεται ποσοτική διάφορα από την άποψη της ταχύτητας ,της αλλαγής του μηχανισμού διάβρωσης και των αποτελεσμάτων της. Έτσι έχουν διακριθεί (Ευρωπαϊκή Ομοσπονδία Διάβρωσης) τα παρακάτω ήδη περιβάλλοντος:

1. **Ατμοσφαιρικός αέρας (ξηρός ή υγρός ,καθαρός ή ρυπασμένος):**

Η διαβρωτική του δράση οφείλεται λόγω της ύπαρξης οξυγόνου και της υγρασίας που υπάρχει στην ατμόσφαιρα, και εντείνεται με την ύπαρξη ρυπαίνοντων αερίων (οξείδια θείου και αζώτου) ή άλλες προσμίξεις.

2. **Έδαφος (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο):**

Η διαβρωτική δράση του εδάφους οφείλεται στην ύπαρξη υγρασίας αλάτων μικροοργανισμών την αγωγιμότητα όπως και στην ύπαρξη τριεπιφάνειας (έδαφος-μέταλλο-αέρας). Εντείνεται με την ρύπανση.

3. **Γλυκό νερό:**

Η διαβρωτική δράση του νερού οφείλεται στην ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου, διαλυμένων αλάτων και αεριών, στους μικροοργανισμούς και τα διαλυμένα η απλώς αιωρούμενα σωματίδια.

4. **Θαλασσινό νερό:**

Η διαβρωτική του δράση οφείλεται στο υψηλό ποσοστό αλάτων που περιέχει, στο διαλυμένο οξυγόνο και στους μικροοργανισμούς.

5. **Καυσαέρια ή θερμά αέρια (ξηρά η με υγρασία):**

Οι υψηλές θερμοκρασίες, πιέσεις, ταχύτητες ροής ,και τα συστατικά που περιέχουν είναι αυτά που οφείλονται για την διαβρωτική τους δράση.

6. **Χημικό περιβάλλον:**

Μέσα στο χημικό περιβάλλον περιλαμβάνονται χημικές ουσίες των οποίων η έντονη διαβρωτική τους δράση οφείλεται στην χημική συγγένεια των ουσιών αυτών με τις μεταλλικές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή από την θερμοκρασία την πίεση και την ταχύτητα ροής.

7. **Πυρηνικό περιβάλλον :**

Οι ακτινοβολίες που υπάρχουν μέσα στο περιβάλλον αυτό επηρεάζουν την χημική σύσταση ,την δομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων και τον μηχανισμό ηλεκτροχημικών αντιδράσεων εκεί οφείλεται και η διαβρωτική επίδραση του πυρηνικού περιβάλλοντος.

1.7 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [1,4]

Με την θερμοδυναμική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης θα προσδιοριστούν τα αίτια της διάβρωσης, συνθήκες πραγματοποίηση της, οι μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν καθώς και η ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας που πραγματοποιείται κατά το φαινόμενο.

Όλα τα μέταλλα υπάρχουν στην φύση με την μορφή χημικών ενώσεων (εκτός από τα ευγενή μέταλλα) δηλαδή βρίσκονται στο περιβάλλον με οξειδωμένη μορφή που είναι και η φυσιολογική τους. Μέσω αναγωγικών δράσεων τα μεταλλεύματα μετατρέπονται σε μέταλλα (μεταλλουργία). Αυτή η μετατροπή των μεταλλευμάτων σε μέταλλα είναι αντιστροφή της αυθόρμητης και απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Στα μέταλλα που παρασκευάστηκαν μένει ένα μέρος της ενέργειας αυτής με την μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης ενέργειας (ΔF) και κατά συνέπεια αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια ($\Delta U = \Delta F + T\Delta S$) από αυτήν που είχαν με την μορφή μεταλλευμάτων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα βάση του δεύτερου Θερμοδυναμικού νόμου τα μέταλλα να έχουν την τάση να υποβαθμιστούν ενεργειακά και να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση (φυσιολογική) .

Βάση της θεωρίας του Wagner ανάμεσα στο μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον δημιουργείται αυτόματα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου με πόλους το μέταλλο (ή το κράμα) και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Το μέταλλο αποτελεί τον αρνητικό πόλο (άνοδο) καθώς σε αυτό

πραγματοποιούνται οξειδώσεις ,το διαβρωτικό περιβάλλον αποτελεί θετικό πόλο (κάθοδο) του γαλβανικού στοιχείου.

Στα δυναμικά που δημιουργούνται (μεταξύ μετάλλου διαβρωτικού περιβάλλοντος), αν πραγματοποιηθεί μέτρηση αυτών σε συνηθισμένη θερμοκρασία, χωρίς υγρασία και για ακραίες εργαστηριακές συνθήκες καθαρότητας μετάλλων (χωρίς αταξίες δομής), βρίσκονται μεταξύ 250-350 mV, ενώ χωρίς τις προηγούμενες επεξεργασίες μεταξύ 320-450 mV.

Η ενίσχυση του δυναμικού του μετάλλου σε συνηθισμένη θερμοκρασία και ξερό αέρα, προκύπτει από την παρουσία τοπικών γαλβανικών στοιχείων στην επιφάνεια των μετάλλων:

- Από πρόσμιξη ανοδικότερου μετάλλου
- Από γεωμετρική αταξία δομής
- Από ενδόκοκκη αταξία δομής
- Από πρόσμιξη καθοδικότερου η παθητικότερου μετάλλου η από μη μεταλλική ακαθαρσία
- Από διαφορικό αερισμό

Το ολικό δυναμικό ,το οποίο δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο και στο διαβρωτικό περιβάλλον και μεγαλώνει με τους οποιοδήποτε τρόπους που αναφέρθηκαν παραπάνω ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης

Κάθε μέταλλο έχει διαφορετική προδιάθεση σε διάβρωση στις ίδιες συνθήκες. Αυτό εξαρτάται από την τιμή του $\Delta\mu^{o}_{o\lambda}$ (ολικό πρότυπο χημικού δυναμικού) και του $\Delta\mu^{o}_{o\lambda}$ κατά το σχηματισμό των προϊόντων διάβρωσης: όσο αυτή είναι μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή τόσο μεγαλύτερη είναι η προδιάθεσή του για διάβρωση.

$$\Delta\mu^{o}_{o\lambda} = -E_0\, n_e F'$$

- E_0 : είναι το κανονικό δυναμικό ενός ημιστοιχείου, που αποτελείται από το μέταλλο και κανονικό διάλυμα ιόντων σε θερμοκρασία $25^{o}C$
- n_e : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοϊόν
- F’: σταθερά Faraday

Για την πρόβλεψη της προδιάθεσης για διάβρωση των μετάλλων συγκριτικά μεταξύ τους σε περιβάλλον ιόντων τους και σε $25^{o}C$ χρησιμοποιείται η ηλεκτροδιακή σειρά των χημικών στοιχείων (όπου τα μέταλλα έχουν τοποθετηθεί κατά ελλατούμενη προδιάθεση για διάβρωση). Τα δυναμικά του πίνακα ηλεκτροδιακής σειράς των μετάλλων είναι και τα δυναμικά διάβρωσης τους αφού σε αυτόν εξετάζεται η δράση.

$M^{I} - 1e \rightarrow M^{+}$, $M^{II} - 2e \rightarrow M^{2+}$,$M^{III} - 3e \rightarrow M^{3+}$

Όσο μεγαλύτερη είναι η θετική τιμή των δυναμικών αυτών (η όσο μικρότερη αρνητική είναι η κατά απόλυτη τιμή αυτών) τόσο μεγαλύτερη είναι η διάβρωση.

Αν όμως τα μέταλλα είναι εμβαπτισμένα σε διάλυμα διαφορετικής συγκέντρωσης η για θερμοκρασίες διαφορετικές από τους $25^{o}C$, τοτε το δυναμικό διάβρωσης μπορεί να υπολογιστεί από τον νόμο του **Nernst :**

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \cdot \log[M^{+}]$$

Με αυτόν τον τύπο βγαίνει το συγκριτικό συμπέρασμα για τη μεγαλύτερη προδιάθεση για διάβρωση ανάμεσα στα δυο μέταλλα.

Σε άλλες περιπτώσεις διαβρωτικού περιβάλλοντος είναι αναγκαία η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης ώστε να καθοριστεί η προδιάθεση για διάβρωση των μετάλλων.

1.8 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [1]

Ύστερα από την θερμοδυναμική εξέταση της διάβρωσης, η οποία μας παρείχε μακροσκοπικά δεδομένα σχετικά με τα αίτια της διάβρωσης, τις συνθήκες πραγματοποίησή της, τις μακροσκοπικές συνθήκες που επιδρούν στην μορφή και στην ποσότητα της ανταλλασσόμενης ενέργειας, αναπτύσσεται παρακάτω η κινητική της διάβρωσης (ταχύτητες και μηχανισμοί).

Η διερεύνηση της κινητικής της διάβρωσης αποσκοπεί στην μικροσκοπική εξέταση του μηχανισμού μιας φυσικής η χημικής δράσης, πιο συγκεκριμένα το πιο αργό στάδιο της δράσης, το οποίο την ταχύτητα του και τις συνθήκες πραγματοποίησης του σε όλο το φαινόμενο. Έπειτα από την αποκάλυψη του βραδύτερου σταδίου

αποκαλύπτονται νέες μακροσκοπικές και μικροσκοπικές συνθήκες που ασκούν επιρροή στην ταχύτητα του. Με τις συνθήκες αυτές είναι εφικτό να επιβραδυνθεί το φαινόμενο.

1.8.1 ΑΠΟΚΑΛΥΨΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η κινητική εξέταση της διάβρωσης αντίθετα από την θερμοδυναμική εξέταση, η οποία είναι μακροσκοπική και δεν εμβαθύνει στις ιδιοτυπίες κάθε δράσης γίνεται χωριστά για κάθε μία περίπτωση, όπως αυτές προκύπτουν:

1. Από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος (χωρίς – με υγρασία , χωρίς – με ρύπανση, υψηλές-χαμηλές θερμοκρασίες)
2. Από την κλίμακα (εργαστηριακή, προ-ημιβιομηχανική , ημιβιομηχανική)
3. Από τον ορισμό της διάβρωσης και των διευκρινίσεων, που δόθηκαν για αυτόν (αυθόρμητη- εκβιασμένη, ηλεκτροχημική- χημική - μηχανική φύση της διάβρωσης)
4. Από το είδος των δράσεων που πραγματοποιούνται (οξείδωση- σπανιότερα τοπική αναγωγή, σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης-διάλυση)
5. Από το είδος της διάβρωσης (ομοιόμορφη με βελονισμούς, με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση, σπηλαιώδης μηχανική)

Οπότε η κινητική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης ανάγεται στην διευκρίνιση:

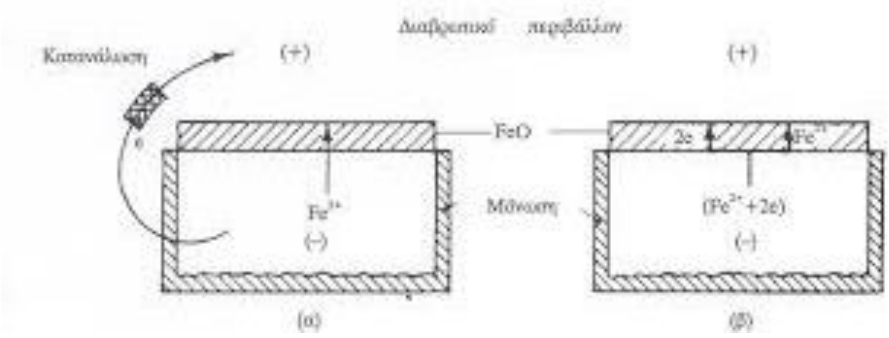
- του ηλεκτροχημικού μηχανισμού του Wagner
- του χημικού μηχανισμού
- του μηχανισμού διάβρωσης (κάποιων περιπτώσεων με μηχανική καταπόνηση) που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση
- του μηχανισμού εξάχνωσης(σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση)

Ωστόσο είναι αναγκαία η ξεχωριστή εξέταση της κινητικής του καθενός από τα παραπάνω είδη για τον λόγο ότι η εκλογή των μεθόδων προστασίας (ποιοτικά) και οι συνθήκες που με αυτές θα εφαρμοστούν οι μέθοδοι (ποσοτικά) εξαρτάται από το είδος της διάβρωσης .

1.8.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ WAGNER [1,10,11]

Ο Wagner ισχυρίστηκε και ύστερα αποδείχτηκε πως ανάμεσα στο μέταλλο η το κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο. Το μέταλλο η κράμα αποτελεί τον αρνητικό πόλο (άνοδο) αφού σε αυτό γίνονται οξειδώσεις, ενώ το διαβρωτικό περιβάλλον τον θετικό πόλο (κάθοδο) ,τον ρόλο ηλεκτρολύτη αποτελεί το προϊόν διάβρωσης.

Το δυναμικό αυτού του γαλβανικού στοιχείου (δυναμικό διάβρωσης) δύναται να οδηγήσει σε μια κίνηση τα ηλεκτρόνια του μετάλλου (ή του κράματος) από τον αρνητικό στον θετικό πόλο, μέσα από το στρώμα του προϊόντος της διάβρωσης προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Η ταχύτητα τους είναι αρκετή ώστε η ηλεκτρική ενέργεια που παρέχεται στο μέταλλο να οδηγεί έναν αριθμό ιόντων σε άτακτες θέσεις που δύναται να κινηθούν, να διαχυθούν, να μεταναστεύσουν και βάση με αυτά που αναφέρθηκαν τα θετικά ιόντα του μετάλλου κατευθύνονται προς τον θετικό πόλο. Συνεπώς σύμφωνα με τον Wagner η διάβρωση πραγματοποιείται με την μορφή ενός εσωτερικά αυτοβραχυκυκλώμενου γαλβανικού στοιχείου (εικόνα)



Εικόνα 1.8-1 όδευση ηλεκτρονίων σε εσωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο

Η ταχύτητα προώθησης του στρώματος της διάβρωσης διέπεται από τον ακόλουθο νόμο: $y^2 = Kt$

Όπου y το πάχος στρώματος προιόντος διάβρωσης , K σταθερά ταχύτητας και t ο χρόνος.

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

Με E_δ το δυναμικό διάβρωσης, (μ+) αριθμός μεταφοράς των ιόντων του μετάλλου, (μ_e) ο αριθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων, u ολική ειδική αγωγιμότητα , V_M μοριακός

όγκος του οξειδίου, n_e αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά γραμμοϊόν και F= 96500 Cb σταθερά.

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

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

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

Στην επόμενη φάση η επιφάνεια του μετάλλου είναι καλυμμένη με οξείδιο. Τα ιόντα του μετάλλου και τα ηλεκτρόνια διαχέονται προς τη επιφάνεια μετάλλου-οξειδίου όπου γίνεται απόσπαση ηλεκτρονίων. Η διάχυση άτακτων ιόντων του μετάλλου (που γίνεται εν τω μεταξύ από το οξείδιο προς τη διεπιφάνεια οξειδίου-διαβρωτικού περιβάλλοντος) έχει οδηγήσει στην απελευθέρωση ιόντων O_2 τα οποία ενώνονται με τα νέα ιόντα του μετάλλου. Μέσα στο οξείδιο συνεχίζεται παράλληλα η διάχυση άτακτων ιόντων μετάλλου και ηλεκτρονίων χωριστά πλέον προς τη διεπιφάνεια οξειδίου – διαβρωτικού περιβάλλοντος. Εκεί συνεχίζεται η δημιουργία νέου οξειδίου με την αναγωγή μορίων οξυγόνου από τα ηλεκτρόνια που φτάνουν στη διεπιφάνεια και με τη συνένωση των ιόντων οξυγόνου με τα διαχεόμενα ιόντα του μετάλλου.

Η οξείδωση του μετάλλου στη διεπιφάνεια του μετάλλου– οξειδίου και η αναγωγή του O_2 στη διεπιφάνεια οξειδίου– διαβρωτικού περιβάλλοντος οδηγούν στη δόμηση του οξειδίου (προϊόντος διάβρωσης) από την επιφάνεια του μετάλλου προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Υπάρχει συνεπώς διόγκωση του μετάλλου. Επιπρόσθετα σύμφωνα με τον μηχανισμό του παραπάνω μηχανισμού της διάχυσης των άτακτων ιόντων προς το διαβρωτικό περιβάλλον θα πρέπει να υπάρχει αραίωση του εσωτερικού μετάλλου.

1.8.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΑΛΥΣΗΣ [1,11,12,13]

Σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει ομοιόμορφη διάλυση του προϊόντος διάβρωσης. Επιπλέον ισχύει ο μηχανισμός της διάλυσης των στερεών σε υγρό όπου το βραδύτερο στάδιο είναι διάχυση σε διάλυμα των ιόντων (ή των μορίων) του διαβρωτικού μέσου προς την επιφάνεια του μετάλλου η κράματος. Συνεπώς ισχύει μία από τις εξισώσεις του Fick,ή είναι η διάχυση σε διάλυμα των προϊόντων διάβρωσης προς το εσωτερικό του διαβρωτικού περιβάλλοντος και ισχύει:

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

Το K είναι σταθερά και είναι συνάρτηση του συντελεστή διάχυσης και της προσαρτημένης στιβάδας. Αφού υπάρχει δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου, η κράματος που προσβάλλεται χημικά ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον, συνυπάρχει σαν στάδιο η διάχυση ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση. Όμως αυτή είναι πιο γρήγορη σε αυτήν την περίπτωση από την διάχυση ιόντων σε διάλυμα. Η τιμή του E_δ (δυναμικό διάβρωσης) δεν επηρεάζει το φαινόμενο με τον ίδιο τρόπο που επηρεάζει μια ηλεκτροχημική διάβρωση. Ασκεί επιρροή όμως στην διάχυση των ιόντων σε διάλυμα και για αυτό το λόγο αυτή η ενέργεια ενεργοποίησης έχει μεγαλύτερη τιμή από αυτήν στην ελεύθερη διάχυση. Συνεπώς η καθαρά χημική προσβολή επηρεάζεται από όλους τους παράγοντες που προαναφέρθηκαν καθώς και από το ηλεκτρικό ρεύμα. Στην περίπτωση που η διάχυση των ιόντων σε διάλυμα γίνει αυθόρμητα ή σκόπιμα μέσω εξωτερικών παραγόντων τόσο γρήγορη ώστε η όδευση των ιόντων του μετάλλου να γίνει το βραδύτερο στάδιο τότε η διάβρωση μετατρέπεται σε ηλεκτροχημικής φύσης από καθαρά χημικής φύσης. Ο όρος της χημικής διάβρωσης αναφέρεται στη μετατροπή ενός μετάλλου σε κάποιο οξείδιο η και τη διάλυση του με την παρουσία νερού βάση της γενικής αντίδρασης οξειδοαναγωγής.

1.8.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ ΠΟΥ ΟΔΗΓΕΙ ΣΕ ΨΑΘΥΡΗ ΘΡΑΥΣΗ [10,11,13,14,15]

Έχουν διατυπωθεί τέσσερις θεωρίες προκειμένου να ερμηνευτεί το φαινόμενο αυτό. Οι θεωρίες αναφέρονται στον τρόπο δημιουργίας του ενεργού δρόμου.

Παρατηρήθηκε πως ο δρόμος αυτός είναι περικρυσταλλικός ή ενδοκρυσταλλικός και εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων ακόμα και για το ίδιο το μέταλλο .

Μηχανιστικές θεωρίες:

- **1η θεωρία**:

«Ο ενεργός δρόμος προϋπάρχει με την μορφή εσωτερικών τάσεων, που έμειναν μετά την κατεργασία των μετάλλων και των κραμάτων και που οφείλονται και στη μεταλλουργική κατεργασία παρασκευής τους και στον παράγοντα της σύστασης τους· ο ενεργός αυτός δρόμος ενισχύεται με τη μηχανική καταπόνηση».

- **2η θεωρία**:

«Ο ενεργός δρόμος δημιουργείται απ'τη μηχανική καταπόνηση, που 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 στο πυθμένα της εσοχής και που θα επιβράδυναν η σταμάταγαν τη θραύση»

Ηλεκτροχημικές θεωρίες

- **1η θεωρία**:

«Ο ενεργός δρόμος είναι αποτέλεσμα εξασθένησης της συνοχής του υλικού, που προξενείτε από εκλεκτική ρόφηση και διάχυση συστατικών του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Η διάχυση αυτή ευνοείται σε περιοχές, που, εξαιτίας της μηχανικής καταπόνησης, έχουν δημιουργηθεί δομικές αταξίες» (για χάλυβες)

- **2η θεωρία (Θ. Σκουλικίδης):**

«Ο ενεργός δρόμος δημιουργείται κατά τη διάρκεια του σχηματισμού των εσοχών από βελονισμούς, που κατ'αυτούς κινητά (άτακτα) ιόντα του μετάλλου διαχέονται γρήγορα σε στερεή κατάσταση προς τον πυθμένα της εσοχής, όπου βρίσκεται το διαβρωτικό περιβάλλον, και προξενούν δομικές αταξίες στα ακίνητα ιόντα· αυτό οδηγεί σε ενεργειακή αναβάθμιση και λύση της συνοχής κατά μήκος του δρόμου διάχυσης προς τον πυθμένα της εσοχής η τεχνητής εγκοπής» (για κράματα αλουμίνιου)»

Οι πιο έγκυρες θεωρίες από τις παραπάνω είναι οι δύο ηλεκτροχημικές. Η 1η ηλεκτροχημική θεωρία ταιριάζει περισσότερο στη περίπτωση του χάλυβα των κραμάτων σιδήρου και των συγγενών μετάλλων και κραμάτων. Η 2η θεωρία (Θ. Σκουλικίδης) ταιριάζει πιο πολύ σε κράματα αλουμινίου.

1.8.5 Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΞΑΧΝΩΣΗΣ (ΣΠΗΛΑΙΩΔΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ)[1,10,13,14]

Η μηχανική σπηλαιώδης διάβρωση δεν επηρεάζεται από τους παραπάνω μηχανισμούς που αναφέρθηκαν. Σε αυτήν την περίπτωση από άποψη μηχανισμού ισχύει ο μηχανισμός της εξάχνωσης. Η ταχύτητα της εξάχνωσης εξαρτάται κυρίως από την επιφάνεια του μετάλλου, την τάση των ατμών του μετάλλου, την θερμοκρασία, την ταχύτητα περιστροφής, τον αριθμό και την ένταση των ενεργών κέντρων.

Η ταχύτητα εξάχνωσης είναι η μεγαλύτερη από την ταχύτητα οποιουδήποτε κάθε άλλου είδους διάβρωσης.

1.8.6 ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [1,2,10,14]

Έχει αναφερθεί ότι ο Wagner διατύπωσε την εξίσωση που δείχνει τη χρονική εξέλιξη του φαινομένου της διάβρωσης και την εξάρτηση από μια σταθερά **K**. Διαπιστώθηκε πως η σταθερά αυτή είναι ανάλογη του δυναμικού διάβρωσης, των αριθμών μεταφοράς ηλεκτρονίων και ιόντων μετάλλου, ανάλογη της ειδικής αγωγιμότητας και του μοριακού όγκου του προϊόντος διάβρωσης και αντιστρόφως ανάλογη του ne που είναι ανάλογο προς το σθένος του μετάλλου.

Επιπλέον έχει αναφερθεί ότι η διάβρωση προκαλεί μία αύξηση του στρώματος οξειδίου που αρχικά έχει σχηματιστεί στην μεταλλική επιφάνεια λόγω της έκθεσης της στην ατμόσφαιρα. Τα μέταλλα που σχηματίζουν σταθερά οξείδια παρουσιάζουν δύο τύπους οξειδίων.

1. Τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες(Na,K,Mg) που σχηματίζουν ένα πορώδες φιλμ οξειδίου
2. Μέταλλα όπως Fe, Cu,Ni σχηματίζουν πιο πυκνά φιλμ.

Ο βαθμός προστασίας που δίνει το οξείδιο στο μέταλλο καθορίζεται από το πάχος, την ταχύτητα αύξησης του στα οξείδια αυτά και την αγωγιμότητά τους (n ή p). Ο λόγος Pilling- Bedworth εκφράζει τον λόγου του οξειδίου προς τον όγκο του μετάλλου που οξειδώθηκε και καθορίζει κατά πόσο είναι πορώδες η πυκνό το οξείδιο που σχηματίζεται:

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

Με M το μοριακό βάρος του οξειδίου, D η πυκνότητα του οξειδίου, m το ατομικό βάρος του μετάλλου, d πυκνότητα του μετάλλου, α αριθμός ατόμων του μετάλλου στο μόριο του οξειδίου.

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

Παραπάνω αναφέρονται οι νόμοι χρονικής εξέλιξης της διάβρωσης. Αξίζει να αναφερθεί ξανά πως σε αυτούς τους νόμους δεν αλλάζει ο μηχανισμός της διάβρωσης

1.9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. Π. Βασιλείου, Θ. Σκουλικίδης, « Διάβρωση και προστασία υλικών». Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα, 2007
2. Η. Παλαιοκώστα, «Διπλωματική Εργασία: Μελέτη διάβρωσης συστήματος συγκολλημένων χαλύβων υψηλής αντοχής σε θαλάσσιο περιβάλλον», επιβλέπουσα καθηγήτρια: Παναγιώτα βασιλείου, Αθήνα 2018.
3. https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%94%CE%B9%CE%AC%CE%B2%CF%81%CF%89%CF%83%CE%B7
4. Μ. Μπάτσα, Π. Μπάτζια «ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΧΑΛΥΒΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ», επιβλέπων καθηγητής: Ιωαννίδης Γεώργιος, ΕΜΚ ΔΕ 2013 59. Ιούλιος 2013

5. Α. Πέτρος Καρύδης «Επιθεώρηση, Συντήρηση και επισκευή της μεταλλικής κατασκευής του πλοίου»,Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2002
6. https://www.azom.com/article.aspx?articleid=1177
7. https://www.corrosionsource.com/
8. Α. Ιωσηφίδου «Διπλωματική:ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΧΑΛΥΒΩΝ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΜΕ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ ΠΙΓΜΕΝΤΟ ΑΠΟ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟ ΧΑΛΥΒΑ», επιβλέπουσα καθηγήτρια : Π. Βασιλείου, Αθήνα 2009
9. Δ.Ι. Παντελής, Δ. Τσιούρβα «ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΝΑΥΠΗΓΙΚΏΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΩΝΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ», εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2012
10. Σωτήρη Π. Βλάχου: «ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΧΑΛΥΒΑ ΑΠΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗ», Αθήνα 1991
11. Μαλλή Β: «Μεταπτυχιακή εργασία: ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΟΥ ΣΤΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΜΕ ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ» ,επιβλέπων Καθηγητής: Γ. Μπάτσης, Αθήνα 2015
12. K. Barton: «Protection Against Atmospheric Corrosion», J. Willey and Sons, London, 1976
13. Θ. Ν. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου, Α. Ανδρεόπουλος: «Τεχνικά Υλικά. Συμπεριφορά και προστασία», Ε.Μ.Π., 1989.
14. Θ.Ν. Σκουλικίδη: "Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία. Α. Διάβρωση και προστασία", Β΄Έκδοση, Αθήνα 1976 και Δ΄Έκδοση, Αθήνα, 1985
15. Γ. Μπατής: "Περί του μηχανισμού σχηματισμού ενεργού δρόμου, κατά υιών διαβρώσεων υπό μηχανική καταπόνηση κραμάτων του αλουμινίου", Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1976

2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ [1,2,5,8,9]

Προκειμένου να επιτευχθεί η προστασία της διάβρωσης καθώς και η αποφυγή της σε διάφορες εγκαταστάσεις και κατασκευές είναι απαραίτητο να τηρηθούν τα παρακάτω στάδια:

1. Επιλογή κατάλληλων μετάλλων ή κραμάτων βάση της χρήσης που προορίζονται
2. Εξέταση των ιδιοτήτων των υλικών ως προς τη διάβρωση και το διαβρωτικό περιβάλλον
3. Διάγνωση του είδους της διάβρωσης που προσβάλλει την εγκατάσταση
4. Επιλογή κατάλληλων μεθόδων προστασίας κατά της διάβρωσης
5. Έλεγχος της αποτελεσματικότητας των μεθόδων προστασίας που εφαρμόστηκαν

Ωστόσο είναι αναγκαίος ο περιορισμός των γενικών συνθηκών που οδηγούν σε επιτάχυνση του συγκεκριμένου φαινομένου.

Σχετικά με τις εγκαταστάσεις που υφίστανται διάβρωση θα πρέπει να αποφεύγονται:

- Οι γεωμετρικές μακροσκοπικές και μικροσκοπικές ανωμαλίες
- Οι πλαστικές παραμορφώσεις
- Αταξίες δομής
- Η επαφή δύο διαφορετικών μετάλλων ή κραμάτων
- Η επιφανειακή ανομοιογένεια
- Οι τρι-επιφάνειες
- Οι ελαστικές παραμορφώσεις
- Τα περιπατητικά ρεύματα
- Οι υψηλές θερμοκρασίες

Επιπλέον είναι απαραίτητο να λαμβάνεται υπόψη η διόγκωση κατά τη διάβρωση.

Σχετικά με το διαβρωτικό περιβάλλον είναι ωφέλιμο να αποφεύγονται:

1. Η αγωγιμότητα και το pH

2. Η μεγάλη ποσότητα οξυγόνου
3. Η εναλλαγή διαβρωτικού περιβάλλοντος ή ιδιοτήτων του

Με τις παραπάνω επεμβάσεις είναι δυνατό πολλές φορές να επιτευχθεί περιορισμός της διάβρωσης σε ικανοποιητικό βαθμό και ως επακόλουθο η εφαρμογή μεθόδων προστασίας να μην είναι αναγκαία. Στην περίπτωση που κριθεί αναγκαία η εφαρμογή μεθόδων προστασίας χρειάζεται να γίνει εξέταση για το ποιες μέθοδοι θα εφαρμοστούν και με ποιον τρόπο.

Οι βασικές μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση που εφαρμόζονται σε όλα τα είδη διάβρωσης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:[1]

Α. Καταπολέμηση του δυναμικού της διάβρωσης (E_δ):

Έμμεσες μέθοδοι:

- Εναζάτωση, φωσφάτωση, ενανθράκωση-χρήση LASER και πλάσματος.
- Επιμεταλλώσεις
- Κάλυψη του χάλυβα με Fe_3O_4 και των κραμάτων αργιλίου με $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$
- Ανοδική προστασία

Άμεσες μέθοδοι:

- Μέθοδος θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων η ανόδων
- Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενα ηλεκτρόνια
- Καθοδική προστασία από εξωτερική ηλεκτρική τάση
- Καθοδική προστασία από θυσιαζόμενες αταξίες
- Καθοδική προστασία από ακίδες– διόδους (χρήση του ατμοσφαιρικού ηλεκτρισμού)

Β. Καταπολέμηση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης ή αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης με:[1,10]

- Επίστρωση με αντιδιαβρωτικά χρώματα που περιέχουν ουσίες με μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση, διπολικά μόρια, σκόνες μετάλλων η οξείδια.
- Χρήση επιβραδυντών ή αναστολέων

- Επίστρωση με διάφορες ουσίες οι οποίες δρουν ως φράγμα ανάμεσα στο μέταλλο και στο διαβρωτικό περιβάλλον (εμαγιέ, κεραμικές επικαλύψεις).

Οι μέθοδοι προστασίας για τους οποίους έγινε αναφορά παραπάνω αποσκοπούν στη προστασία των μετάλλων και των κραμάτων, έχουν βασιστεί στη θερμοδυναμική και κινητική μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης. Η χρησιμότητά τους δεν περιορίζεται μόνο για την προστασία μετάλλων αντιθέτως μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για άλλα υλικά (μάρμαρα). Επιπλέον για αποτελεσματικότερη προστασία των υλικών από τη διάβρωση δύναται να χρησιμοποιηθεί παραπάνω από μία μέθοδο. Συνεπώς συμφώνα με όσα προαναφέρθηκαν διακρίνονται δύο είδη προστασίας από τη διάβρωση:

1. **Ενεργό προστασία:**

Πρόληψη της διάβρωσης του υλικού, με επίδραση στους παράγοντες που επιταχύνουν το φαινόμενο αυτό.

2. **Παθητική προστασία:**

Όπου με χρήση διάφορων προστατευτικών επιστρωμάτων παρεμποδίζεται η επαφή του υλικού με το διαβρωτικό περιβάλλον.

Η προστασία που μπορεί να επιτευχθεί με τις μεθόδους που προαναφέρθηκαν μπορεί να είναι είτε προσωρινή (για κάποιο χρονικό διάστημα) είτε μόνιμη (με την επιβράδυνση η ακόμα και την εξάλειψη των συνθηκών που προκαλούν διάβρωση). Οι μέθοδοι μόνιμης προστασίας έχουν μεγάλη πρακτική αξία για την προστασία υλικών, όποτε είναι αναγκαίο να αναφερθούν και να αναπτυχθούν στη συνέχεια.

2.2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΚΑΤΑΠΟΛΕΜΗΣΗ ΤΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

2.2.1 ΕΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ [1,2,11,12]

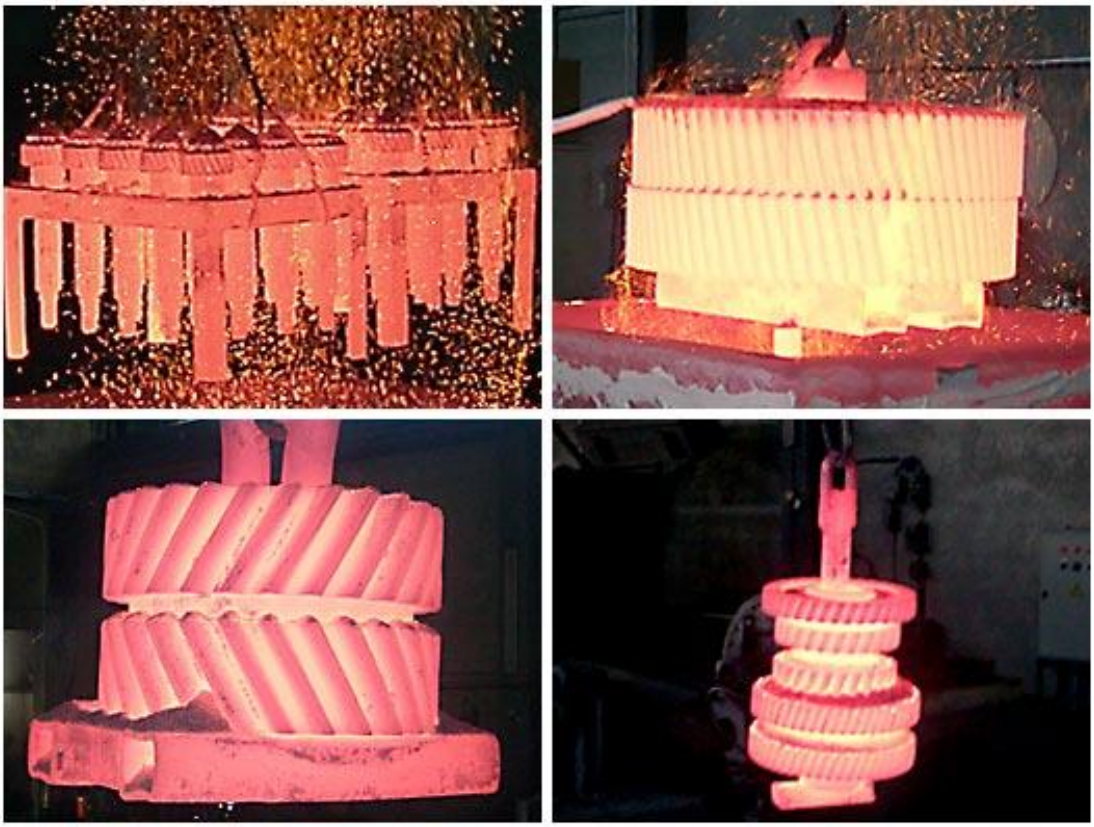
Σε αυτές τις μεθόδους περιλαμβάνεται μία σειρά επιφανειακών επεξεργασιών ,οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία επιστρωμάτων πάνω στα μέταλλα η κράματα, των οποίων οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες είναι διαφορετικές από αυτές των μετάλλων. Η προδιάθεση για διάβρωση αυτών των επιστρωμάτων είναι μικρότερη αφού το δυναμικό διάβρωσης είναι μικρότερο από αυτό των μετάλλων.

2.2.1.1 Επιφανειακές επεξεργασίες[10]

Οι επιφανειακές επεξεργασίες της επιφάνειας χάλυβα πέρα από τη βελτίωση των τελευταίων αποσκοπούν την αύξηση της αντοχής στη διάβρωση. Ως τέτοιοι αναφέρονται:

- Εναζώτωση
- Ενανθράκωση
- Εναργιλίωση: ο χάλυβας προστατεύεται έως τους 750°C από τον σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος από Al_2O_3
- Φωσφάτωση

Με την εφαρμογή των παραπάνω μεθόδων δημιουργείται ένα ομοιόμορφο στρώμα εμποτισμένης στοιβάδας πάνω στο χάλυβα και έτσι επιτυγχάνεται η προστασία του χάλυβα. Στην περίπτωση όμως που μείνουν ακάλυπτες περιοχές τότε δημιουργούνται γαλβανικά στοιχεία τα οποία ευνοούν την επιτάχυνση της διάβρωσης με ειδικές μορφές. Η χρήση αυτών των μεθόδων στη μεταλλουργία έγκειται για την καλυτέρευση των επιφανειακών ιδιοτήτων του χάλυβα.



Εικόνα 2.2-1 διαδικασία ενανθράκωσης

Εικόνα 2.2-2 αντικείμενα που έχουν υποστεί αέρια εναζώτωση

2.2.1.2 ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ [2,8,10,11,12,13,14]

Κατά τις επιμεταλλώσεις γίνεται απόθεση στο μέταλλο (που επιδιώκεται να προστατευτεί) άλλο μέταλλο που υφίσταται λιγότερη διάβρωση. Συνεπώς το μέταλλο που επιδιώκεται να προστατευτεί δεν έρχεται σε άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον άλλα ένα μέταλλο με μικρότερο δυναμικό διάβρωσης. Αξίζει να αναφερθεί πως οι επιμεταλλώσεις αποτελούν τις παλαιότερες μεθόδους προστασίας όποτε υπάρχει πληθώρα δεδομένων στην βιβλιογραφία.

Εικόνα 2.2-3 Επιμεταλλωσεις κοσμημάτων

Μερικοί τρόποι επιμετάλλωσης είναι:

- Ψεκασμό με λιωμένο μέταλλο
- Βύθιση σε λιωμένο μέταλλο
- Διάχυση εν θερμώ
- Μέθοδοι κονιομεταλλουργίας (τήξη του στρώματος σκόνης μετάλλου που έχει αποτεθεί)
- Ηλεκτρολυτική απόθεση από διάλυμα η λιωμένο άλας

Κατά τη διαδικασία της επιμετάλλωσης επηρεάζονται οι ιδιότητες του στρώματος (όπως δημιουργία πόρων από τον ψεκασμό). Συνεπώς είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε και την υφή του στρώματος που εναποτίθεται, εκτός από το είδος του, με μία από τις παραπάνω μεθόδους, προκειμένου να προστατέψουμε πιο αποτελεσματικά το μέταλλο που επιμεταλλώνουμε.

Εικόνα 2.2-4 επιμεταλλώσεις πλαστικών αντικειμένων

Τα κυριότερα μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την αντιδιαβρωτική προστασία του χάλυβα είναι: Zn, Cd, Al, Ni,Cu, Pb και Sn και κάποια κράματα (όπως Zn-Fe ή Zn-Sn) ή συνδυασμοί αυτών.

Οι πιο σημαντικές επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία περιγράφονται παρακάτω.

Α) Επιψευδαργύρωση του χάλυβα

Είναι η παλαιότερη και η πιο γνωστή μέθοδος. Για το λόγο ότι ο ψευδάργυρος είναι πιο ανοδικός συγκριτικά με το χάλυβα, η επικάλυψη δρα σα θυσιαζόμενη άνοδος. Έχει αποδειχτεί ότι η ευεργετική επίδραση των προϊόντων διάβρωσης του ψευδάργυρου είναι η αιτία που η μέθοδος της επιψευδαργύρωσης έχει μεγάλη διάρκεια.

Εικόνα 2.2-5 Γαλβανισμός/ Επιψευδαργύρωση του χάλυβα

Β) Επικαδμίωση

Το Κάδμιο είναι λιγότερο αποτελεσματικό συγκριτικά με τον ψευδάργυρο . Η συμπεριφορά του συγκεκριμένου μετάλλου στην επικάλυψη του χάλυβα δεν έχει

διάφορα με αυτή του ψευδάργυρου σχετικά με την προστασία του χάλυβα στην ατμόσφαιρα.

Γ) Επικάλυψη του χάλυβα με αλουμίνιο:

Εν αντίθεση με τον ψευδάργυρο , το αλουμίνιο παραμένει παθητικοποιημένο σχεδόν σε όλες τις ατμόσφαιρες. Όταν το περιβάλλον χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε χλωριόντα η παθητική δράση του στρώματος δύναται να σταματήσει. Στην περίπτωση που το αλουμίνιο ψεκάζεται εν θερμό στην επιφάνεια του χάλυβα δημιουργούνται ελαττώματα (πόροι) στην επιφάνεια με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της διάβρωσης σε αυτές τις περιοχές.

Δ) Επικασσιτέρωση:

Η χρήση του κασσίτερου είναι ευρέως διαδεδομένη κυρίως με ηλεκτρολυτική επικάλυψη με σκοπό τη προστασία του χάλυβα. Το προϊόν λευκοσίδηρος χρησιμοποιείται στη παραγωγή κονσερβών. Έχουν γίνει διάφορες μελέτες πάνω στη συμπεριφορά τους στην διάβρωση σε διάφορα περιβάλλοντα (τροφές, χυμούς, κ.α.)

Ε) Επικάλυψη με μόλυβδο:

Η χρήση του μόλυβδου περιορίζεται μόνο σε μικρά αντικείμενα όπου δεν υπάρχει δυνατότητα να εμφανιστεί βλάβη στην επιφάνεια .Ο λόγος που δεν χρησιμοποιείται ο μόλυβδος για προστασία του χάλυβα σε βιομηχανική κλίμακα είναι το χαμηλό σημείο τήξης του και ότι είναι καθοδικός από τον σίδηρο.

Ζ) Επικάλυψη με νικέλιο ή χαλκό:

Στην βιομηχανία συχνά χρησιμοποιούνται επικαλύψεις με νικέλιο με υπόστρωμα χαλκού ή και χωρίς. Το νικέλιο σχεδόν σε όλες τις ατμόσφαιρες παραμένει παθητικό. Ο συνδυασμός της παθητικότητας του νικελίου και η καθοδική συμπεριφορά του χαλκού είναι απαραίτητος για την προστασία του χάλυβα (Η μέθοδος περιγράφεται στο(DIN 50967)).

Η) Άλλες μεταλλικές επικαλύψεις:

Πέρα από τα μέταλλα για τα οποία έγινε αναφορά παραπάνω δύναται να χρησιμοποιηθούν και αλλά μέταλλα η και συνδυασμό αυτών για την προστασία

σιδηρούχων μετάλλων. Μέταλλα όπως: Sb, Cr , Si, Mo ,Ti και κράματα όπως: Ni- Sn, Zn-Al, Sn-Cd, Sn-Zn.

Θ) Μεταλλικές επικαλύψεις σε μη σιδηρούχα μέταλλα:

Οι συγκεκριμένες επικαλύψεις αποσκοπούν στη διατήρηση των επιφανειακών ιδιοτήτων των μη σιδηρούχων μετάλλων (ηλεκτρικές ιδιότητες, εμφάνιση, κα). Εφαρμόζονται κατά κύριο λόγο δηλαδή για διακοσμητικούς σκοπούς.

2.2.1.3 ΑΝΟΔΙΚΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΕΙΣ (ΚΑΛΥΨΗ ΤΟΥ ΧΑΛΥΒΑ ΜΕ Fe_3O_4 ΚΑΙ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΡΓΙΛΙΟΥ ΜΕ $AL_2O_3 - 3H_2O$) [7,10,12]

Πρόκειται για μία ειδική μέθοδο, στην οποία δημιουργούνται οξυγονούχα στρώματα πάνω στην επιφάνεια ορισμένων μετάλλων και κραμάτων. Η πιο διαδεδομένη περίπτωση είναι η δημιουργία επιτεταρτοξειδίου του σίδηρου (Fe) στην επιφάνεια του χάλυβα και υδρίτη του τριοξειδίου του αλουμίνιου (Al) στην επιφάνεια κραμάτων αργιλίου. Για τον λόγο ότι αυτά δημιουργούνται με ανοδική οξείδωση χαρακτηρίζονται από καλή πρόσφυση, καλή μηχανική αντοχή σκληρότητα, και δεν έχουν πόρους, εν αντιθέσει με τα οξείδια που δημιουργούνται αυθόρμητα τα οποία έχουν πόρους, εσωτερικές μηχανικές τάσεις και ενεργά κέντρα.

2.2.1.4 ΑΝΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ [1,10,15,16,17]

Συμφώνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω διαπιστώθηκε πως η παρουσία οξειδίων στην επιφάνεια των μετάλλων επιβραδύνει το φαινόμενο της διάβρωσης ιδιαίτερα όταν τα οξείδια είναι συνεκτικά και η συνάφεια τους με το μέταλλο είναι ικανοποιητική. Η ανάγκη δημιουργίας τέτοιων επιστρωμάτων σε άλλα μέταλλα (εκτός από τον σίδηρο και το αλουμίνιο) οδήγησε τον Edeleanou να εφεύρει τη μέθοδο που ονομάζεται ανοδική προστασία .

Στη συγκεκριμένη μέθοδο η κατασκευή που είναι προς προστασία φορτίζεται, δηλαδή μετατρέπεται από άνοδος γαλβανικού στοιχείου σε άνοδος κελιού ηλεκτρόλυσης. Έτσι τα οξείδια που δημιουργούνται από τη διάβρωση και που απομακρύνθηκαν από την επιφάνεια της κατασκευής, δημιουργούνται ξανά και συνεχίζουν να προστατεύουν την κατασκευή. Βασικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι είναι δυνατόν να εφαρμοστεί σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον ενώ παράλληλα έχει χαμηλές απαιτήσεις σε ρεύμα. Η εφαρμογή της

μεθόδου περιορίζεται μόνο σε μέταλλα που παθαίνουν παθητικοποίηση (όπως Fe, Cr, Ti, Ni και τα κράματα τους). Για το λόγο ότι οι συνθήκες λειτουργίας δεν επιτρέπουν τη δημιουργία του ελεύθερου δυναμικού της διάβρωσης σε τέτοιες τιμές ώστε να οδηγούν το υλικό σε παθητικοποίηση, με την ανοδική προστασία το δυναμικό έρχεται στη περιοχή όπου γίνεται παθητικοποίηση και η ταχύτητα διάβρωσης ελαττώνεται.

- Η ανοδική προστασία δύναται να πραγματοποιηθεί με τους παρακάτω τρόπους
- Εφαρμογή συνεχούς ρεύματος από ξένη πηγή (σύνδεση της κατασκευής με το θετικό πόλο ώστε το υλικό να παθητικοποιηθεί)
- Ανύψωση της καθοδικής πυκνότητας ρεύματος με τη δημιουργία τοπικών καθόδων (προστίθεται δηλαδή σε μικρή ποσότητα ένα ευγενέστερο μέταλλο και με τον τρόπο αυτό ενισχύεται η τάση διαλυτοποίησης του μετάλλου που είναι προς προστασία και άρα η παθητικοποίησης του)
- Προσθήκη επιβραδυντών (όπως οξειδωτικών μέσων τα οποία βοηθούν στο σχηματισμό παθητικοποιημένου στρώματος).

2.2.2 ΆΜΕΣΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ [1,6,17]

Έγινε αναφορά πως κατά τις έμμεσες μεθόδους καταπολέμησης του δυναμικού της διάβρωσης καλύπτεται η επιφάνεια των μετάλλων η κραμάτων με υλικά που διαθέτουν μικρότερο δυναμικό διάβρωσης, χωρίς να γίνεται μείωση του δυναμικού διάβρωσης των ίδιων μετάλλων η κραμάτων που είναι προς προστασία. Με τις μεθόδους αυτές επιτυγχάνεται μια σχετική επιβράδυνση της διάβρωσης αλλά και οι επιπτώσεις όπως είναι η διάβρωση με βελονισμούς, ενίσχυση της διάβρωσης λόγω ρήξης επιστρωμάτων κα.

Με την εφαρμογή άμεσων μεθόδων επιτυγχάνεται η ελάττωση του ίδιου δυναμικού διάβρωσης των μετάλλων η κραμάτων. Συνεπώς αυτά συμπεριφέρονται σαν να έχουν μικρότερη προδιάθεση για διάβρωση και για το λόγο αυτό η προστασία με αυτές τις μεθόδους είναι αποτελεσματικότερη.

2.2.2.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΘΥΣΙΑΖΟΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ [1,11,12,14]

Σε αυτήν τη μέθοδο τοποθετούνται πλάκες ανοδικότερου μετάλλου πάνω στην γυμνή επιφάνεια της κατασκευής που είναι προς προστασία. Για τη προστασία του χάλυβα

χρησιμοποιούνται τα μέταλλα μαγνήσιο (Mg) ,ψευδάργυρος (Zn) και το αλουμίνιο (Al).

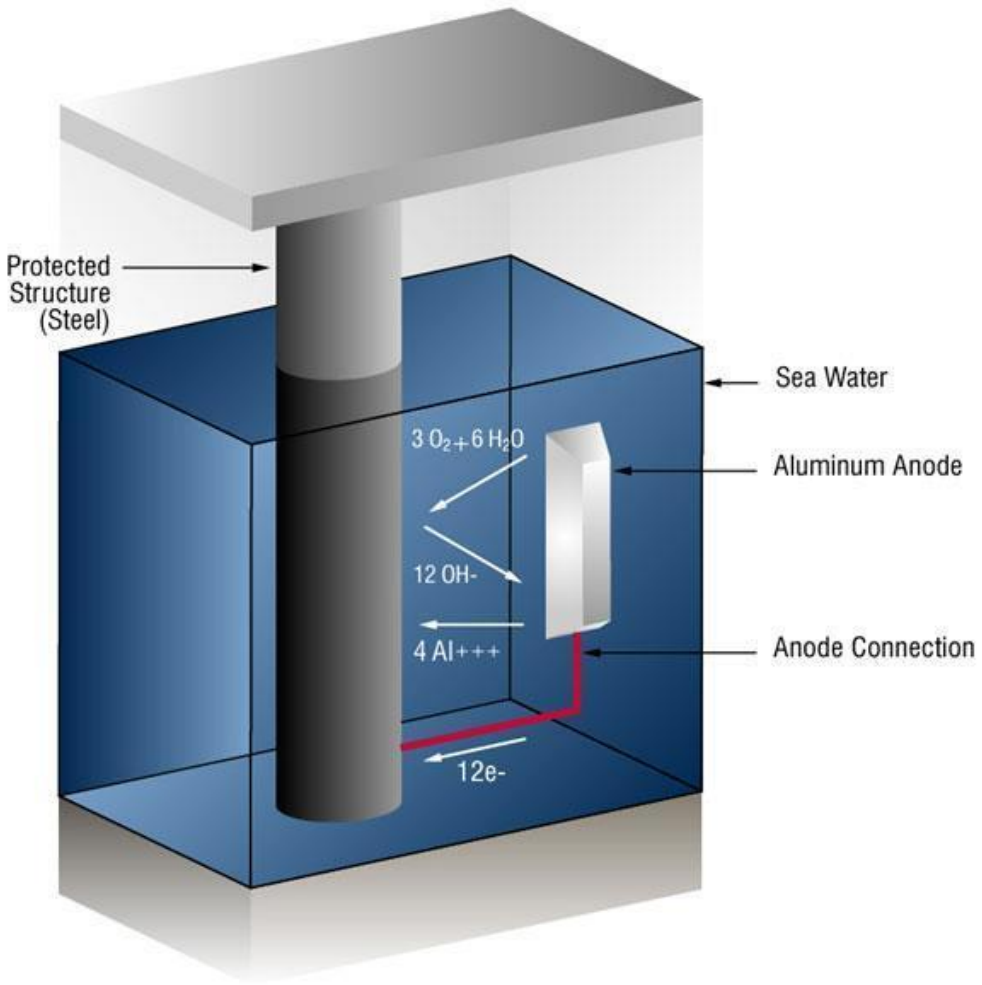
Τα ανοδικότερα μέταλλα που αναφέρθηκαν (Mg, Zn, Al) αποκτούν αυθόρμητα αρνητικό δυναμικό ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Επιπλέον και η χαλύβδινη κατασκευή που πρόκειται να προστατευτεί είναι το ίδιο αρνητικά φορτισμένη ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Για το λόγο ότι τα μέταλλα αυτά είναι ανοδικότερα από τον χάλυβα φορτίζονται περισσότερο αρνητικά. Ο Χάλυβας λοιπόν φορτίζεται θετικά ως προς τα μέταλλα αυτά. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ένα γαλβανικό στοιχείο με το μέταλλο να αποτελεί τον αρνητικό πόλο και τον χάλυβα τον θετικό. Επιβάλλεται από τα ανοδικότερα μέταλλα στο χάλυβα δυναμικό αντίστροφο, από το δυναμικό διάβρωσής του. Παράλληλα λόγω της δημιουργίας του γαλβανικού στοιχείου, οξειδώνεται το ανοδικότερο μέταλλο (απώλεια ηλεκτρονίων σχηματισμός ιόντων) και καταναλίσκεται περισσότερο, πάρα αν ήταν μόνο του δηλαδή θυσιάζεται για την προστασία της κατασκευής.

Συνεπώς είναι απαραίτητο να έχει γίνει καλός καθαρισμός της επιφάνειας που είναι προς προστασία ,να υπάρχει τέλεια επαφή με το ανοδικότερο μέταλλο, να μην σχηματίζεται στην επιφάνεια των ανόδων οξείδιο και να μην έχει σχηματιστεί οξείδιο ανάμεσα στα δύο μέταλλα. Το τελευταίο πράγματι συμβαίνει επειδή μονώνεται η επιφάνεια και το οξείδιο των ανόδων διαλύεται ανοδικά λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης των δυναμικών γραμμών στην επιφάνεια της κατασκευής. Επομένως η προστασία διαρκεί όσο υπάρχει ανοδικότερο μέταλλο. Καινούριο μέταλλο είναι απαραίτητο να προστεθεί πριν γίνει πλήρης κατανάλωση του προηγούμενου μετάλλου.

2.2.2.2 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ [1,11,12]

Κατά τη συγκεκριμένη μέθοδο φορτίζεται αρνητικά η εγκατάσταση η οποία είναι προς προστασία. Όποτε από άνοδος γαλβανικού στοιχείου (αρνητικός οξειδωτικός πόλος) η εγκατάσταση γίνεται κάθοδος ηλεκτρονικού κελιού (αρνητικός αναγωγικός πόλος). Αυτό σημαίνει πως η εγκατάσταση συνεχίζει να είναι αρνητικά φορτισμένη όπως και πριν την εφαρμογή προστασίας, όμως η δράση αντιστρέφεται: έχει προδιάθεση να πάθει αναγωγή και όχι οξείδωση. Συνεπώς κατά την μέθοδο αυτή δεν ελαττώνεται μόνο το δυναμικό διάβρωσης αλλά αντιστρέφεται κιόλας.

Για την εφαρμογή αυτής της μεθόδου χρησιμοποιούνται είτε θυσιαζόμενα ηλεκτρόνια είτε ηλεκτρική τάση από πηγή συνεχούς ρεύματος.



Εικόνα 2.2-6 θυσιαζόμενη

2.2.2.3 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΘΥΣΙΑΖΟΜΕΝΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑ[1]

Κατά τον τρόπο αυτό της καθοδικής προστασίας, χρησιμοποιούνται αναλώσιμα κομμάτια από μέταλλα που είναι πολύ ανοδικά και που τοποθετούνται σε κατάλληλα σημεία, έτσι ώστε να φθαρούν και με τον τρόπο αυτόν να μεταβάλλουν το μέταλλο που είναι προς προστασία σε κάθοδο. Πιο αναλυτικά τοποθετείται μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον σειρά πλακών από μέταλλο ανοδικότερο από το μέταλλο που είναι προς προστασία. Αυτές οι πλάκες συνδέονται με την κατασκευή χωριστά, ή

κάθε μία, με την βοήθεια εξωτερικά μονωμένων αγωγών και με την παρεμβολή αντίστασης.

2.2.2.4 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΕΞΩΤΕΡΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΤΑΣΗ[1]

Κατά τον τρόπο αυτό εφαρμογής της μεθόδου, ο αρνητικός πόλος πηγής συνεχούς ρεύματος συνδέεται με την βοήθεια μονωμένων εξωτερικά παράλληλων αγωγών , με την εγκατάσταση και ο θετικός πόλος με αδρανή παράλληλα ηλεκτρόδια (από γραφίτη ή επιλευκοχρυσωμένο τιτάνιο), τα οποία τοποθετούνται μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον. Ο μηχανισμός δράσης είναι ίδιος με αυτόν που περιεγράφηκε προηγουμένως.

Η εφαρμογή της μεθόδου και με τους δύο παραπάνω τρόπους που αναφέρθηκαν ,απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, καθώς αν εφαρμοστεί υπό λαθεμένες συνθήκες, η αύξηση της καθοδικότητας της εγκατάστασης πάνω από ορισμένο όριο (υπερπροστασία), μεγαλώνει κατά μεγάλο βαθμό την ταχύτητα της διάβρωσης. Η καθοδική προστασία από εξωτερική ηλεκτρική τάση είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος ιδιαίτερα όταν συνδυαστεί με χρήση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων. Ανάμεσα στους δύο τρόπους εφαρμογής της καθοδικής προστασίας ο δεύτερος (με εξωτερική τάση) είναι καλύτερος καθώς είναι ευκολότερη η αυτόματη αναπροσαρμογή της καθοδικής τάσης και δεν χρειάζεται η συχνή αντικατάσταση των ανόδων, αφού αυτές είναι αδρανείς και δεν θυσιάζονται.

2.2.2.5 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΘΥΣΙΑΖΟΜΕΝΕΣ ΑΤΑΞΙΕΣ[1]

Είναι μία καινούρια μέθοδος προστασίας από τη διάβρωση, η οποία ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων της καθοδική προστασίας. Κατά τη μέθοδο αυτή, ενεργειακά αναβαθμισμένο οξείδιο του μαγνησίου (SIMAC) αναμειγμένο με κονία σκυροδέματος φορτίζει την κατασκευή αρνητικά (η ηλεκτρική επαφή πραγματοποιείται με την επαφή μεταξύ των κόκκων και την επαφή του με την εγκατάσταση). Κατά την λειτουργία της μεθόδου μειώνονται αταξίες και η μεταβολή του χημικού δυναμικού μετατρέπεται σε ηλεκτρικό έργο.

Αξίζει να σημειωθεί πως η μέθοδος αυτή δεν εφαρμόζεται ακόμα, όμως τα πρόσφατα αποτελέσματα της από την εργαστηριακή εφαρμογή της ως αντιδιαβρωτικού χρώματος για τα πλοία προδικάζουν ευρύτερη χρησιμοποίηση της.

2.2.2.6 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΑΚΙΔΕΣ-ΔΙΟΔΟΥΣ[1]

Είναι και αυτή μία καινούρια μέθοδος από τη διάβρωση η οποία ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων της καθοδικής προστασίας που βρίσκεται σε στάδιο προβιομηχανικής και ημιβιομηχανικής κλίμακας. Σε αυτή τη μέθοδο γίνεται εκμετάλλευση του ατμοσφαιρικού ηλεκτρισμού, συνεπώς δεν θυσιάζονται άνοδοι, ρεύμα ή αταξίες.

2.3 Καταπολέμηση του ρεύματος διάβρωσης `[1,2,10]

Οι μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση που προαναφέρθηκαν πέρα από την έμμεση η άμεση ελάττωση του δυναμικού της διάβρωσης , προκαλούν έμμεση ελάττωση του ρεύματος διάβρωσης (νόμος του Ohm).

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

Είναι απαραίτητο η επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος να αποκτήσει μερικές ιδιότητες οι οποίες είναι απαραίτητες για τη διευκόλυνση πρόσφυσης του στρώματος στην επιφάνεια του μετάλλου, προτού δημιουργηθεί κάποιο επικαλυπτικό στρώμα . Οι ιδιότητες αυτές αναφέρονται στα τοπογραφικά χαρακτηριστικά (τραχύτητα), στην επιφάνεια του μετάλλου, στην καθαρότητα της επιφάνειας , στην κατεργασία του υλικού.

Οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν με σκοπό την μελέτη της δημιουργίας των χαρακτηριστικών της επιφάνειας οδήγησαν τόσο σε ειδικές μεθόδους παραγωγής των υλικών όσο και κατεργασίας τους πριν την εφαρμογή επικάλυψης. Επιπρόσθετα οι επιφάνειες θα πρέπει να είναι καθαρές από οξείδια η άλλες ουσίες αφού λόγω της ύπαρξής τους δημιουργούνται τοπικά γαλβανικά στοιχεία που εντείνουν την διάβρωση. Η νηματοειδής διάβρωση είναι γνωστό ότι εμφανίζεται κάτω από διάφορες επικαλύψεις.

Οι προκατεργασίες αυτές των επιφανειών πραγματοποιούνται με μεθόδους χημικές (σαπωνοποίηση λιπαρών οξέων ή υδρογονανθράκων ή γαλακτοματοποίηση τους,

καθαρισμός με οργανικούς διαλύτες), μηχανικές (αμμοβολή, λείανση) ή ηλεκτροχημικές (ηλεκτρολυτικός καθαρισμός ή λείανση).

Επιπλέον είναι απαραίτητη η κάλυψη της επιφάνειας με ένα πρώτο στρώμα (primer) ή να δημιουργηθούν ανόργανα μη μεταλλικά στρώματα προτού γίνει κάλυψη της επιφάνειας με ορισμένες από αυτές τις ουσίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ο χρωμικός ψευδάργυρος, το μίνιο (Pb_3O_4), ή σκόνη ψευδάργυρου (με κάποιο φορέα Zinc – Rich – Epoxy) ενώ στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι εμποτίσεις, φωσφάτωση. Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη των επιφανειών τοποθετούνται πάνω σε αυτές με επίχριση με πινέλο, με εκνέφωση, με συνέλαση, με δημιουργία κενού (τοποθέτηση φύλλου της καλυπτικής ουσίας πάνω στην επιφάνεια και αφαίρεση του μεταξύ τους αέρα). Λόγω της μεγάλης ποικιλίας αυτών των καλυπτικών ουσιών θα τις κατατάξουμε σε δύο γενικές κατηγορίες:

- Αντιδιαβρωτικά χρώματα

  Ανήκουν οι ουσίες που τοποθετούνται με επίχριση ή εκνέφωση .Οι ουσίες αυτές είναι είτε υγρές που στερεοποιούνται με πολυμερισμό ή διαλύτες σε διαλυτικά μέσα

- Άλλες καλυπτικές ουσίες

  Ανήκουν οι ουσίες που τοποθετούνται με συνέλαση ή δημιουργία κενού.

Ορισμένες ουσίες αξίζει να αναφερθεί ότι ανήκουν και στις δύο παραπάνω κατηγορίες.

Παρακάτω θα αναπτυχθούν διάφορες κατηγορίες επικαλύψεων, και τις πιο σημαντικές επιφανειακές μεταβολές.

2.3.1 ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΜΕ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ [4,18,19,20]

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα αποτελούνται από πολυμερή η μίγμα πολυμερών με επιπρόσθετες ουσίες η και χωρίς τα οποία επιστρώνονται σε επιφάνεια μετάλλου η οποία είναι καθαρισμένη από οξείδια και ακαθαρσίες. Διακρίνουμε τρεις κατηγορίες αντιδιαβρωτικών χρωμάτων.

2.3.1.1 ΜΕΓΑΛΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΔΙΠΟΛΙΚΑ ΜΟΡΙΑ[10]

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

2.3.1.2 ΟΥΣΙΕΣ ΜΕ ΜΕΓΑΛΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ [10]

Τα αντιδιαβρωτικά αυτά χρώματα χαρακτηρίζονται από μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση. Το πιο διαδεδομένο είναι το χλωριωμένο καουτσούκ αλλά και πλήθος πολυμερών ουσιών

2.3.1.3 ΠΟΛΥΜΕΡΗΣ ΦΟΡΕΑΣ ΜΕ ΣΚΟΝΗ ΑΝΟΔΙΚΟΤΕΡΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ Η ΟΞΕΙΔΙΑ [10,11,12]

Και σε αυτήν την κατηγορία χρησιμοποιούνται πολυμερή με πιγμέντα όπως σκόνη ψευδάργυρου, αλουμινίου, μαγνησίου (για χάλυβες). Το συνηθέστερο είναι με σκόνη ψευδαργύρου (Zinc Rich Epoxy : Z.R.E).

Αυτά δρουν με θυσία της σκόνης των μετάλλων . Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η προστασία πρέπει ο φορέας (το πολυμερές) να είναι πορώδης έτσι ώστε να υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ σκόνης μετάλλου και του μετάλλου που είναι προς προστασία με τη βοήθεια και της υγρασίας του αέρα ή του εδάφους. Τα χρώματα αυτά χρησιμοποιούνται για κατασκευές που έρχονται σε επαφή με το νερό .

Είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος προστασίας μαζί με την καθοδική προστασία με εξωτερική τάση. Η διάρκεια της είναι περιορισμένη επειδή διαρκεί όσο και οι σκόνες μετάλλων.

2.3.2 ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΜΕ ΚΑΛΥΠΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΠΟΥ ΔΡΟΥΝ ΣΑ ΦΡΑΓΜΑ [3,11,12,21]

Σε αυτήν την μέθοδο το μέταλλο προστατεύεται από το περιβάλλον του με επικάλυψη που δρα σα φράγμα και εμποδίζει τη διείσδυση των διαβρωτικών συστατικών του περιβάλλοντος να έρθουν σε επαφή με το μέταλλο. Τέτοιες επικαλύψεις είναι :

- Ανοδικά οξείδια:

Τα οποία χρησιμοποιούνται για την προστασία αλουμινίου

- Κεραμικές επικαλύψεις:

Τα οποία βασίζονται σε διάφορες ουσίες που προστατεύουν το χάλυβα από τη διάβρωση. Αυτές χρησιμεύουν σα φράγμα σε ένα αλκαλικό περιβάλλον στη διεπιφάνεια χάλυβα- κεραμικού στην οποία ο ρυθμός διάβρωσης είναι χαμηλός. Ανόργανες επικαλύψεις χρησιμοποιούνται για την προστασία του ανοξείδωτου χάλυβα από το χάσιμο της λάμψης του.

- Εμαγιέ:

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

2.3.3 ΧΡΗΣΗ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ Ή ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ [2,3,10,11,12]

Ουσιαστικά πρόκειται για ουσίες που προσθέτονται στο διαβρωτικό περιβάλλον κυρίως όταν είναι κλειστό σύστημα οι οποίες παθητικοποιούν την επιφάνεια των μετάλλων με τους εξής τρόπους:

- Με απομάκρυνση του O_2 με SO_2 Θειώδες οξύ η υδραζίνη
- Με καθυστέρηση έκλυσης H_2 ,που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση
- Με τη δημιουργία παθητικών οξυγονούχων στρωμάτων (δημιουργία οξειδίων μετάλλων)
- Με ρόφηση ουσιών (οργανικές μεγαλομοριακές ενώσεις) στα ενεργά κέντρα επιφάνειας

Βάση των παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι οι επιβραδυντές αναστέλλουν τις δράσεις στην άνοδο ή κάθοδο σε όλη την επιφάνεια του μετάλλου και κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται όταν η επιφάνεια πολλών μετάλλων είναι σε επαφή μεταξύ τους (γαλβανική διάβρωση) και με το περιβάλλον. Χρησιμοποιείται κυρίως για τον καθαρισμό των μετάλλων (σωλήνων και ελασμάτων με οξέα που με την παρουσία τους αποφεύγεται η προσβολή των μετάλλων μετά από την διάλυση οξειδίων).

2.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. Θ. Σκουλικίδης- Π. Βασιλείου: «Διάβρωση και προστασία των υλικών», Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2007
2. Δ. Κ. Υφαντής: «Υλικά: Διάβρωση και προστασία», Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2003
3. Κ. Α. Καγκαράκη: «Προστασία των Μετάλλων εκ της Διαβρώσεως», Ε.Μ.Π., Αθήνα 1971
4. Ν. Κουλούμπη: «Διάβρωση και προστασία» Ε.Μ.Π., Αθήνα 1994
5. Δ. Παντελής, Θ. Τσιούρβα: «Διάβρωση και προστασία Ναυπηγικών και Μηχανολογικών κατασκευών», εργαστηριακές σημειώσεις Ε.Μ.Π. , Αθήνα 2012
6. Lioyd's List events conference "Prevention and Management of Marine corrosion". London 2003
7. http://www.westcoastcorrosion.com/service%20anode%20Protection.htm
8. Ε. Τσαγκαράκη - Καπλανόγλου: "Προστασία από τη διάβρωση. Χρώματα και Βερνίκια", ΟΕΔΒ, Αθήνα, 1985
9. Θ. Ν. Σκουλικίδη: "Φυσικοχημεία ΙΙ1α,1β. Αριστοποίηση Φυσικών και Χημικών δράσεων", Αθήνα, 1985.
10. Μαλλή Β: «Μεταπτυχιακή εργασία: ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΟΠΛΙΣΜΟΥ ΣΤΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΜΕ ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ» ,επιβλέπων Καθηγητής: Γ. Μπάτσης, Αθήνα 2015
11. Θ.Ν. Σκουλικίδη: "Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία. Α. Διάβρωση και προστασία", Β΄Έκδοση, Αθήνα 1976 και Δ΄Έκδοση, Αθήνα, 1985.
12. Σωτήρη Π. Βλάχου: "Προστασία Χάλυβα από Διάβρωση", Αθήνα 1991

13. 18 K. Barton: "Protection Against Atmospheric Corrosion", J. Willey and Sons, London, 1976
14. Θ. Ν. Σκουλικίδης - Π. Βασιλείου - Α. Ανδρεόπουλος: "Τεχνικά Υλικά. Συμπεριφορά και προστασία", Ε.Μ.Π., 1989.
15. Γ. Μπατής, "Φθορά και προστασία υλικών-Φθορά και Προστασία Οπλισμένου Σκυροδέματος ", Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2006
16. Guang-Ling Song, Zhenqing Xu, "Crystal orientation and electrochemical corrosion of polycrystalline Mg, Corrosion Science", Volume 63, October 2012, pp. 100-112 15E. McCafferty, "Introduction to Corrosion Science", Springer, USA, 2010
17. Θ. Ν. Σκουλικίδη: "Φυσικοχημεία ΙΙ1α,1β. Αριστοποίηση Φυσικών και Χημικών δράσεων", Αθήνα, 1985.
18. prEN 1992-1-1, Eurocode 2: Design of Concrete Structures - Part 1: General Rules and Rules for Buildings", European Committee for Standardization, 2002
19. J.R. Davis, "Corrosion: Understanding the basics", ASM International, The Materials Information Society, U.S.A, 2004 3ISO 8044 -99, "Corrosion of Metals and Alloys - Basic Terms and Definitions"
20. R.W. Revie, H. H. Uhlig, "Corrosion and corrosion control: An Introduction to corrosion science and engineering", John Wiley & Sons, Inc., 4th edition, N.Jersey 2008
21. Π. Γ. Βασιλείου: "Νέα Αντιδιαβρωτικά χρώματα. Αξιοποίηση των n-ημιαγωγικών ιδιοτήτων μετάλλων οξειδίων", Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π.,

3 ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ [1-21]

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επικάλυψη με οργανικές ουσίες αποτελεί την πιο παλιά μέθοδο προστασίας και διακόσμησης επιφανειών. Οι οργανικές επικαλύψεις προστατεύουν το μεταλλικό υπόστρωμα από το εξωτερικό περιβάλλον με οικονομικό τρόπο. Ο βαθμός προστασίας βέβαια εξαρτάται από το πάχος του οργανικού επιστρώματος, το είδος του μετάλλου και την προετοιμασία που έχει υποστεί το υπόστρωμα.

Τα κύρια συστατικά των οργανικών επικαλύψεων είναι το συνδετικό υλικό (φορέας), το πιγμέντο, ο διαλύτης (αραιωτικό) και τα πρόσθετα. Κάθε ένα από τα προαναφερθέντα συστατικά επιφέρει διαφορετικό αποτέλεσμα στο επίστρωμα και τις ιδιότητες του. Τον κυριότερο ρόλο στις ιδιότητες του προστατευτικού φιλμ κατέχει το συνδετικό υλικό, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι ο τύπος η ποσότητα του πιγμέντου ,του διαλύτη και των πρόσθετων δεν επιδρούν στις ιδιότητες αυτές.

Τα βασικά μέρη των οργανικών επικαλύψεων είναι το αστάρι, το ενδιάμεσο στρώμα και το τελικό επίστρωμα. Πλέον υπάρχουν συστήματα στο εμπόριο που συνδυάζουν το αστάρι με το τελικό επίστρωμα σε ένα προϊόν. Τα αστάρια για τους χάλυβες ταξινομούνται του πιγμέντου αναστολής διάβρωσης (μεταλλικά αστάρια ψευδαργύρου η αλουμινίου), ενώ τα ενδιάμεσα και τα τελικά επιστρώματα βάσει των συνδετικών υλικών.

3.1.1 ΣΥΝΔΕΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ (ΦΟΡΕΑΣ)

Αποτελεί το πιο σημαντικό συστατικό των περισσότερων χρωμάτων καθώς σχηματίζει την μήτρα όπου πάνω σε αυτήν κυκλοφορούν όλα τα συστατικά. Περνά από την υγρή στη στερεά φάση, διαμορφώνοντας το προστατευτικό σώμα, μέσω φυσικής εξάτμισης των διαλυτών ή μέσω χημικών αντιδράσεων (ανοδικών και καθοδικών) μεταξύ των μορίων του. Οι ιδιότητες όπως η χημική αντίσταση, αντίσταση της υπεριώδους ακτινοβολίας και η διαπερατότητα του φιλμ προστασίας οφείλονται αποκλειστικά στην πυκνότητα και την σύνθεση του συνδετικού υλικού.

Διαλύματα με διαφορετικά συνδετικά υλικά μπορεί να μην έχουν ίδια ονομασία όπως στη περίπτωση που το συνδετικό υλικό μεταπηδά από την υγρή στην αέρια φάση ,

ύστερα από απομάκρυνση των διαλυτών λόγω εξάτμισης ονομάζεται λάκκα ενώ λόγω χημικών αντιδράσεων ονομάζεται βερνίκι.

3.1.2 ΣΤΕΡΕΑ ΣΕ ΔΙΑΣΠΟΡΑ – ΠΙΓΜΕΝΤΑ

Πρόκειται για συστατικά των οργανικών επικαλύψεων, χαμηλής κοκκομετρίας τα οποία χρησιμοποιούνται για την δομική ενίσχυση και την εμφάνιση συγκεκριμένων ιδιοτήτων στο επίστρωμα. Τα πιγμέντα κυκλοφορούν αδιάλυτα στο συνδετικό υλικό και με την τεχνική αλέσματος διασπείρονται σε αυτό. Τα πιγμέντα προσδίδουν χρώμα και βελτιώνουν την αντιδιαβρωτική προστασία. Επιπλέον τα πιγμέντα που διασκορπίζονται στο συνδετικό υλικό πρέπει να είναι συμβατά με αυτό και τα άλλα συστατικά προκειμένου να διευκολυνθεί η εφαρμογή της βαφής και η διαδικασία του αλέσματος. Με την προσθήκη πιγμέντων μετάλλου σε βερνίκια παράγεται μεταλλικό επίστρωμα (π.χ. βαφή αλουμινίου).

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

- **Τα πιγμέντα αποκλεισμού:**

Τα οποία είναι λεπιοειδή σωματίδια μεγάλης επιφάνειας και μικρού πάχους και απορροφώνται από την ενεργή μεταλλική επιφάνεια σχηματίζοντας ένα τείχος που εμποδίζει την ανταλλαγή ιόντων από και προς το υπόστρωμα.

- **Τα πιγμέντα χρώματος:**

Τα οποία χρησιμοποιούνται για να προσφέρουν κυρίως αισθητική αξία, γυαλάδα, λάμψη και αδιαπερατότητα στη βαφή.

- **Τα γαλβανικά πιγμέντα:**

Όπου πρόκειται για μεταλλικά μόρια τα οποία είναι δραστικότερα συγκριτικά με το μέταλλο του υποστρώματος . Συνεπώς εκτιθέμενα στο διαβρωτικό περιβάλλον διαβρώνονται προς προστασία του υποστρώματος, όπου συμβαίνουν καθοδικές αντιδράσεις.

- **Τα πιγμέντα παθητικοποίησης:**

Τα οποία δημιουργούν και σταθεροποιούν ένα στρώμα οξειδίου με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση δημιουργίας ηλεκτροχημικών κελιών στην περιοχή αυτή. Κατά κύριο

λόγο χρησιμοποιούνται χρωμικά άλατα ψευδαργύρου και στροντίου που προσφέρουν περιορισμένη διαλυτότητα στο νερό. Η δημιουργία φλυκταινών εμποδίζεται με την ύπαρξη τέτοιων πιγμέντων.

Το μίνιο (κόκκινος μόλυβδος), ο φωσφορικός ψευδάργυρος, το μολυβδικό ασβέστιο, η σκόνη ψευδαργύρου η μαγνησίου ή αλουμινίου είναι τα πιο χρησιμοποιημένα πιγμέντα σε αστάρια προστασίας μετάλλων.

3.1.3 ΔΙΑΛΥΤΗΣ Η ΑΡΑΙΩΤΙΚΟ

Ο διαλύτης χρησιμοποιείται με σκοπό να μειώσει το ιξώδες του συνδετικού υλικού και άλλων συστατικών για να γίνει πιο εύκολη η εφαρμογή της βαφής καθώς και η διαδικασία αλέσματος των πιγμέντων και πρόσθετων.

Ο ρόλος του διαλύτη είναι αντικρουόμενος πριν την εφαρμογή της επικάλυψης αλλά και μετά. Ο διαλύτης, πριν την εφαρμογή πετυχαίνει ικανοποιητικό βαθμό διασποράς όλων των συστατικών της βαφής με αποτέλεσμα η εφαρμογή της να είναι καλύτερη και πιο εύκολη και οι διαδικασίες ξήρανσης βελτιστοποιούνται. Μετά την εφαρμογή, μία ελκτική δύναμη ανάμεσα στα διάφορα συστατικά είναι αναγκαία σε μεγάλο βαθμό προκειμένου να σχηματιστεί ένα ομοιόμορφο και συνεχές φιλμ προστασίας. Οι αντιδράσεις των συστατικών με τον διαλύτη είναι απαραίτητο να ελαχιστοποιηθούν σε μεγάλο βαθμό για να προέλθει πλήρης εξάτμιση του διαλύτη. Για τον λόγο αυτό η σωστή εκλογή των συστατικών της βαφής είναι απαραίτητη και ιδιαίτερης σημασίας.

Οι συνθήκες στις οποίες πρέπει να εφαρμόζονται οι επικαλύψεις είναι συνήθως

- 50 % υγρασία
- 24 C

Στην περίπτωση που οι συνθήκες δεν συμπίπτουν με τις παραπάνω είναι απαραίτητη η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύτη σε τέτοιο βαθμό ώστε να επιτευχθεί, η καλύτερη δυνατή εφαρμογή και ξήρανση.

Επιπλέον η επιλογή του διαλύτη και η εφαρμογή του απαιτεί ιδιαίτερα μεγάλη προσοχή. Είναι απαραίτητη η λήψη κατάλληλων μέτρων ασφαλείας ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος για δημιουργία αναφλέξεων καθώς και μέτρα για την μη πρόκληση ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Οι διαλύτες διακρίνονται σε αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, κέτονες, αλκοόλες, εστέρες, αιθέρες (αλκοολίκοι αιθέρες) και νερό.

Οι οργανικοί διαλύτες (νερό) απαιτούνται μόνο κατά την εφαρμογή και στην συνέχεια εξατμίζονται. Ο ρυθμός με τον οποίο εξατμίζεται ο διαλύτης επηρεάζει σε αρκετά μεγάλο βαθμό τα χαρακτηριστικά του επιστρώματος. Εάν ο διαλύτης δεν εξατμιστεί εντελώς είναι βέβαιο πως θα επέλθει πρόωρη αστοχία λόγω φλυκταίνων.

Αξίζει να αναφερθεί ότι υπάρχουν περιπτώσεις οργανικών επικαλύψεων χωρίς την παρουσία διαλύτη , όμως η μίξη και η εφαρμογή αυτών των επιστρωμάτων γίνεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία.

3.1.4 ΠΡΟΣΘΕΤΑ

Η προσθήκη πρόσθετων γίνεται προκειμένου η βαφή να αποκτήσει συγκεκριμένες ιδιότητες. Ουσιαστικά πρόκειται για στοιχεία τα οποία προστίθενται στην βαφή σε αρκετά μικρή ποσότητα. Η χρήση αυτών των στοιχείων επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την αποτελεσματικότητα της βαφής. Πρόσθετα αποτελούν συχνά οι σταθεροποιητές χρώματος (stabilisers), οι επιβραδυντές ξήρανσης (driers) και οι αναστολείς διάβρωσης (corrosion inhibitors). Ένα κλασσικό παράδειγμα είναι το οξείδιο του ψευδαργύρου το οποίο χρησιμοποιείται ως πρόσθετο που καθυστερεί την επιδείνωση της ριτίνης εξαιτίας της έκθεσης σε υψηλή θερμοκρασία και στις ακτίνες του ήλιου.

3.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ [4]

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα πρέπει να χαρακτηρίζονται από τις ίδιες ιδιότητες που χαρακτηρίζονται και τα άλλα επιστρώματα (ορισμένο πάχος, ορισμένη συνάφεια και σκληρότητα, ορισμένη συνοχή και χημική αντοχή σε αλκαλικά διαλύματα). Όταν η επικάλυψη περιέχει σκόνη μετάλλων, η ποσότητα του πορώδες πρέπει να είναι αρκετή, για να υπάρχει ηλεκτρική επαφή ανάμεσα της σκόνης και του μετάλλου που είναι προς προστασία.

Για την προστασία χαλύβδινων κατασκευών από την θαλάσσια διάβρωση, τα αντιδιαβρωτικά χρώματα που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά σε ορισμένες ιδιότητες συγκριτικά με τις συμβατικές επικαλύψεις όπως

η συνάφεια, η συνεκτικότητα, η αντίσταση σε χημικά περιβάλλοντα και στις καιρικές συνθήκες, την υγρασία και το νερό.

Παρακάτω αναφέρονται οι ιδιότητες που πρέπει να έχει μία επικάλυψη

- **Πάχος**: το πάχος του αντιδιαβρωτικού χρώματος που τοποθετείται στην επιφάνεια του μετάλλου σχετίζεται άμεσα με την χρονική αντοχή του μετάλλου. Συνεπώς είναι προφανές πως όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος τόσο βραδύτερα καταναλώνεται. Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι μέτρησης του πάχους (οπτικοί, ηλεκτρικοί, ακτινοβολίας) ωστόσο δεν έχουν οριστεί διεθνείς προδιαγραφές για τα πάχη διαφόρων τύπων επικάλυψης.
- **Πορώδες**: επιστρώματα μη πορώδη ελαττώνουν την άμεση επαφή ανάμεσα στο μέταλλο και στο διαβρωτικό περιβάλλον συνεπώς περιορίζεται το φαινόμενο της διάβρωσης. Επιστρώματα πορώδη είναι απαραίτητα όταν η οργανική επικάλυψη περιέχει σκόνη μετάλλων, σε αυτήν την περίπτωση η ποσότητα του πορώδες πρέπει να είναι αρκετή για να υπάρχει ηλεκτρική επαφή ανάμεσα στην σκόνη και το μέταλλο.
- **Συνάφεια**: η ιδιότητα της επικάλυψης για όσο το δυνατόν καλύτερη πρόσφυση στη μεταλλική επιφάνεια ονομάζεται συνάφεια (μονάδα μέτρησης Kgr/mm^2). Η τιμή της συνάφειας όσο μεγαλύτερη είναι τόσο αυξάνει η αντοχή του επιστρώματος σε αποφλοίωση. Ουσιαστικά πρόκειται για μία δύναμη της οποίας η τιμή κυμαίνεται μεταξύ του ορίου θραύσης του μετάλλου και του επιστρώματος.
- **Σκληρότητα**: η ιδιότητα της σκληρότητας δείχνει την αντοχή των επικαλύψεων με ένα αντικείμενο και κατά επέκταση την αντοχή τους σε αποφλοίωση.
- **Συνοχή**: μετριέται, όπου αυτό είναι δυνατόν, με έλξη του ελάσματος που φέρει την επικάλυψη και έλεγχο της ρηγμάτωσής της. Το μέτρο της συνοχής θεωρείται η δύναμη για την οποία φάνηκαν οι ρηγματώσεις.
- **Αντίσταση στο νερό** : μετά την έκθεση του επιστρώματος σε θαλασσινό νερό υπάρχει πιθανότητα μείωσης της συνάφειας η της αντοχής στο σχηματισμό φλυκταίνων η ρωγματώσεων.
- **Χαμηλή απορρόφηση υγρασίας**: η συγκεκριμένη ιδιότητα 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. Συνεπώς όσο μικρότερη είναι η απορρόφηση υγρασίας, τόσο καλύτερα προστατεύεται το μέταλλο η κράμα.

- **Ρυθμός μεταφοράς υγρασίας**: είναι ο ρυθμός με τον οποίο το νερό περνάει μέσα από το επίστρωμα. Η ιδιότητα αυτή είναι πολύ σημαντική και χαρακτηριστική για κάθε επικάλυψη. Όσο πιο μικρός είναι ο ρυθμός μεταφοράς υγρασίας της επικάλυψης τόσο πιο αποτελεσματική είναι.
- **Χημική αντίσταση σε αλκαλικά διαλύματα:** Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα συνδυάζονται με την μέθοδο της καθοδικής προστασίας. Συνεπώς η αρνητική φόρτιση του μετάλλου έχει σαν αποτέλεσμα τη δέσμευση ή την εξουδετέρωση υδροξωνίων και τη δημιουργία αλκαλικού περιβάλλοντος. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη χημική προσβολή των ουσιών ή του φορέα τους, τη σαπουνοποίηση τους και την τελική διάλυσή τους ή την εμφάνιση φλυκταίνων (έκλυση υδρογόνου).
- **Αντίσταση στην ώσμωση** : το φαινόμενο της μεταφοράς νερού μέσα από μία ημιπερατή μεμβράνη από διάλυμα μικρής συγκέντρωσης σε διάλυμα συγκέντρωσης ονομάζεται ώσμωση. Στην περίπτωση μας οι οργανικές επικαλύψεις 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 του μετάλλου-επικάλυψης και τη δημιουργία φλυκταινών.
- **Αντίσταση στην ιοντική μεταφορά**: Η οργανική επικάλυψη είναι απαραίτητο να παρουσιάζει την ιδιότητα της αντίστασης στη μεταφορά ιόντων , όπως Cl^{-},$SO4^{-2}$,$CO3^{-2}$.Γιατί όταν περάσουν μέσα από το επίστρωμα συμβάλλουν στη διάβρωση της κατασκευής που προστατεύεται.
- **Αντίσταση στην ηλεκτροενδόσμωση**: Ηλεκτροενδόσμωση ονομάζουμε 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 την μεμβράνη. Οι περισσότερες επικαλύψεις είναι αρνητικά φορτισμένες

και οι μεταλλικές περιοχές γύρω από μία 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 πυκνότητας του στρώματος του χρώματος χρησιμοποιούνται οι συνηθισμένοι μέθοδοι ζύγισης όμως στη περίπτωση πορώδους φιλμ ο υπολογισμός είναι δύσκολος με τέτοιου είδους 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 στερεά λαμβάνονται υπόψιν)
- **Εσωτερικές τάσεις** Οι εσωτερικές τάσεις σε συνδυασμό με τη συνάφεια μιας επικάλυψης επηρεάζουν την συμπεριφορά της. Όταν οι τάσεις αυτές είναι μεγάλες τότε εντείνεται ο κίνδυνος της δημιουργίας εύθρυπτης επικάλυψης. Κατά κύριο λόγο οι εσωτερικές τάσεις αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της ξήρανσης του επιστρώματος, όπου το πάχος ελαττώνεται καθώς στερεοποιείται. Η μέτρηση αυτών των τάσεων επιτυγχάνεται με την χρήση μηχανικών και φωτοελαστικών μεθόδων.
- **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 αποτελεί την πιο αντιπροσωπευτική μέθοδο (χάραξη με ειδικό μολύβι υπό γωνία 45°). Επιπρόσθετα η αντοχή σε κρούση μπορεί να συσχετιστεί με τις μηχανικές της ιδιότητες της, το ίδιο συμβαίνει και με τις δοκιμές κάμψεις.
- **Αισθητική οπτική της επικάλυψης**: το χρώμα ,η στιλπνότητα και η ανακλαστικότητα αποτελούν ιδιότητες που χαρακτηρίζουν οπτικά μία επικάλυψη.
- **Ρεολογικές ιδιότητες αντιδιαβρωτικών χρωμάτων**: οι συγκεκριμένες ιδιότητες συμβάλλουν σημαντικά στην αποθήκευση, την εφαρμογή και το σχηματισμό του επιστρώματος. Έτσι λοιπόν είναι αναγκαία η μελέτη και η γνώση του ιξώδους κάτω από διάφορες συνθήκες.

- **Ιδιότητες γήρανσης των οργανικών επικαλύψεων**: οι ιδιότητες που αφορούν: τη συμπεριφορά των επικαλύψεων σε διάφορα περιβάλλοντα και τη ικανότητα υπολογισμού της ανθεκτικότητας του. Οι κυριότερες αιτίες πρόκλησης υποβάθμισης συμπεριφοράς του επιστρώματος είναι: η έκθεσή του στην ηλιακή ακτινοβολία ή σε θερμοκρασιακές αλλαγές, σε οξυγόνο ή/και σε άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας.
- **Ιδιότητες πρόσφυσης των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων**: οι μηχανισμοί πρόσφυσης έχουν απόλυτη συσχέτιση με τις ιδιότητες που αφορούν το σύστημα μετάλλου/επίστρωμα. ο καθορισμός των ιδιοτήτων αυτών εξαρτάται από την γνώση για τη χημεία του χρώματος, τις φυσικές ιδιότητες του αλλά και τους μηχανισμούς θραύσης του και για της ιδιότητες ροής. Η απώλεια πρόσφυσης δεν οδηγεί απόλυτα στον περιορισμό της αντιδιαβρωτικής τάσης όταν το διάλυμα, που δημιουργείται μέσα στις φλύκταινες ή κάτω από το επίστρωμα, δεν είναι διαβρωτικό.

3.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Παίζει καθοριστικό ρόλο στη συμπεριφορά ενός επικαλυπτικού συστήματος βαφής. Ο ρόλος της βαφής είναι διττός: α) η δημιουργία ισχυρής πρόσφυσης βαφής στο μεταλλικό υπόστρωμα (με την απομάκρυνση ορατών και μη ακαθαρσιών και προϊόντων) β) αύξηση της ταχύτητας και του εμβαδόν του.

Δεδομένου ότι ένας κόκκος διαθέτει μεγαλύτερο εμβαδόν από ότι μια επίπεδη επιφάνεια, γίνεται αντιληπτό ότι με την αύξηση της ενεργής επιφάνειας γίνεται εφικτή η επικάλυψη όλο και περισσότερων σημείων με το αστάρι. Άλλωστε από οικονομικής κριτικής είναι πολύ σημαντικό αν ο υπολογισμός του κόστους προετοιμασίας της επιφάνειας αγγίζει τις περισσότερες φορές το 50% το του συνολικού κόστους επίστρωσης.

Ιδανική επιφάνεια πρέπει να είναι ελεύθερη από: σκουριά, γράσα, σκονη, βρώμια, υγρασία και ρινίσματα. Ο καθαρισμός των τελευταίων είναι ιδιαίτερα σημαντικός όταν αφορά κατασκευές για περιβάλλοντα με υψηλή αγωγιμότητα ούτως ώστε να εμποδίζεται η δημιουργία ρευμάτων διάβρωσης (πχ. Πυθμένας πλοίου).

Τρία στάδια προετοιμασίας επιφάνειας για βαφή:

1. Προκαταρκτικός έλεγχος
2. Επιθεώρηση επιφάνειας
3. Έλεγχος καθαρισμού

3.3.1 ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ

Στοχεύει στον καθορισμό των επιπλέον δράσεων που πρέπει να διενεργηθούν πριν την εφαρμογή της κυρίως διαδικασίας καθαρισμού.

Για παράδειγμα, η πιο αποδοτική λειτουργία του συστήματος επικάλυψης προκύπτει από την απομάκρυνση α) της κατασκευής που πρέπει να προστατευτεί από το περιβάλλον ή απομάκρυνση των μικρών ποσοτήτων υλικών συγκόλλησης, λαδιών ή λιπών (συνήθως από τα διάφορα σημεία ρινισμάτων).

Διαδικασία απολίπανσης: μέθοδος απόξεσης της επιφάνειας με τη χρήση οργανιτών διαλυτικών απορρυπαντικών σε υδατική διάλυση, λ.χ. Ακετόλι, βενζόλιο, ξυλένιο κ.α. ανάλογα με τον τύπο της μεταλλικής επιφάνειας και τη φύση των ακαθαρσιών χρησιμοποιείται ο κατάλληλος διαλύτης.

Millscale (καλαμίνα): Στρώμα οξειδίου Fe2O, Fe304, FeO το ποιο ανάλογα με την θερμοκρασία έλασης και το μέγεθος του χάλυβα διαφέρει ως προς το μέγεθος και τη σύνθεση. Η δημιουργία της καλαμίνας προκύπτει από την διαδικασία παραγωγής θερμικά αναπτυγμένων χαλύβδινων ελασμάτων- ουσιαστικά γίνεται αντίδραση του θερμού χάλυβα με το διοξείδιο της ατμόσφαιρας και σχηματίζονται οξείδια. Σε περίπτωση που η καλαμίνα εξαιτίας της κακής πρόσφυσης στο μεταλλικό υπόστρωμα παραμείνει τότε ο χρωματισμός χάνει πιο γρήγορα την πρόσφυσή του στην επιφάνεια. Η διαφορά του δυναμικού της καλαμίνας και του χάλυβα προκαλεί τη δημιουργία του Γαλβανικού στοιχείου.

Η απομάκρυνση της καλαμίνας προϋποθέτει την έκθετη των χαλύβδινων ελασμάτων στο ανοικτό περιβάλλον «removal of misscale by weathering». Η διαδικασία αυτή κατά την ανέγερση ενός πλοίου ονομάζεται «δόμηση στη σκουριά» (building in the rust) καθώς τα άλατα της θάλασσας κατά τη μεταφορά τους από τον αέρα ή αποβιομηχανικές δραστηριότητες- προσκολλώνται στις επιφάνειες. Η παραμονή των αλάτων είναι καταστροφική για το σύστημα βαφής και πρέπει να αφαιρεθούν. Το

κυριότερο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη χρονική διάρκεια που καλύπτει.

3.3.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Υπάρχει πλήθος διεργασιών καθαρισμού που εφαρμόζονται ανάλογα με το σύστημα επικάλυψης που εφαρμόζεται. Υπάρχουν μηχανικοί, χημικοί και ηλεκτρολυτικοί μέθοδοι καθαρισμού.

Μηχανικός: παραδοσιακός τρόπος απομάκρυνσης οξειδίων ή/και προηγούμενων στρώσεων χρωμάτων και προσκολλούμενων οργανισμών που επικάθονται στα ύφαλα του πλοίου.

Σε μικρές επιφάνειες χρησιμοποιούνται εργαλεία χειρός πχ ματσακόνια, κοπίδια, ξύστρες, μηχανήματα εξομάλυνσης, ενώ η απομάκρυνση της σκόνης επιτυγχάνεται με πεπιεσμένο αέρα ή με μία μαλακή πετσέτα. Η χρήση αυτής της διαδικασία είναι περιορισμένη λόγω της μεγάλης διάρκειας, της δυσκολίας και των δυσανάλογων αποτελεσμάτων που προσφέρει.

Ηλεκτρικός: Σε μικρές επιφάνειες χρησιμοποιούνται επιπλέον ηλεκτρικά εργαλεία και ο καθαρισμός επιτυγχάνεται με:

- Πρόσκρουση (impact cleaning)
- Περιστροφή (rotary cleaning)

ή/και με συνδυασμό των.

Η μέθοδος αυτή είναι ταχύτερη από τα εργαλεία χειρός αλλά ακριβότερη από τον καθαρισμό με ψηγματοβολή.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως στα ύφαλα, έξαλα και την ίσαλη ζώνη ενός πλοίου καθώς και στους εσωτερικούς χώρους των δεξαμενών.

Καθαρισμός με ψηγματοβολή: χρησιμοποιείται κυρίως σε μεγάλες επιφάνειες και εμφανίζει πιο ικανοποιητικά και γρήγορα αποτελέσματα συμφώνα με αυτήν τη διαδικασία με την πρόσκρουση ψηγμάτων στη μεταλλική επιφάνεια αποκολλώνται επιστρώματα και οξείδια. Ένα βασικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου αποτελεί ο

κίνδυνος της δημιουργίας γεωμετρικής ομοιογένειας, δηλαδή να παραμένουν ψήγματα ή/και πλήθος από ενεργά κέντρα στην επιφάνεια.

Υπάρχουν αρκετές παραλλαγές ψηγματοβολής ανάλογα με το μέγεθος, μέσο μεταφοράς, τύπος και είδος εξοπλισμού. Οι σημαντικότερος είναι η ψηγματοβολή με:

- Ακροφύσιο
- Χρήση φυγόκεντρου συμπιεστή
- Κενό
- Υδροβολή
- Αμμοβολή

Άλλες εναλλακτικές διαδικασίες για προετοιμασία και καθαρισμό της επιφάνειας αποτελούν: α) υδροαμμοβολή, υδροαμμοβολή με «κουρτίνα νερού», υδροαμμοβολή τύπου πολφού και υδροαμμοβολή με έξυση αποξεστικού. Υπάρχουν και άλλες μέθοδοι ψηγματοβολής που χρησιμοποιούνται όπως η ψηγματοβολή στο κενό, η κλειστού τύπου ψηγματοβολή, η με σφαιρίδια ψευδαργύρου, η ψηγματοβολή με σπογγίδια κόκκινα/καφέ/πράσινα/κίτρινα, με χρήση πλαστικών και καθαρισμός με ξηρό πάγο ή με σπασμένο γυαλί.

Καθαρισμός με χημικά μέσα: πραγματοποιείται με την τοποθέτηση του χάλυβα σε θερμό υγρό οξέων και με την προσθήκη επιβραδυντών διάβρωσης προκειμένου να αποφευχθεί η προσβολή του μετάλλου από τα οξέα. Ύστερα η χρήση μεγάλης ποσότητας νερού απομακρύνει τα υπολειπόμενα οξέα. Ενώ στο τελικό στάδιο πραγματοποιείται η διαδικασία παθητικοποίησης του χάλυβα με κατάλληλο διάλυμα πχ διάλυμα φωσφορικού οξέως 2% κα. Η μέθοδος δεν εφαρμόζεται πολύ λόγω του μεγέθους των ελασμάτων.

Μετά τον καθαρισμό των ναυπηγικών ελασμάτων έπεται η διαδικασία «prefabrication/ shop primers) ή αλλιώς αστάρια κατασκευής. Ουσιαστικά, η εφαρμογή των ασταριών γίνεται σε μικρό πάχος πριν γίνει η χρήση του μόνιμου συστήματος επικάλυψης. δύο είδη ασταριών προκατασκευής: αστάρια από οξείδια σιδήρου (iron oxide)όπως PMB και αστάρια πλούσια σε ψευδάργυρο «zin-rich» (πχ εποξειδικα και πυριτικά άλατα).

3.3.3 ΈΛΕΓΧΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Εφαρμόζεται αυτή η διαδικασία προκειμένου να εποπτευθεί αν έχουν απομακρυνθεί τα λίπη, τα λάδια, παλαιότερα χρώματα κλπ. Αυτή η διαδικασία ελέγχου επιτυγχάνεται με την εμβάπτιση της επιφάνειας σε λουτρό Cu^{2+}, με εξωηλεκρόνια ή με υγρούς κρυστάλλους.

3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Μια πολύ σημαντική διαδικασία κατά την οποία σε περίπτωση που οι επίστρωμα δεν εφαρμοστεί κατάλληλα σε διάφορα σημεία υπάρχει ο κίνδυνος να καταρρεύσουν πρώτα από τη διαβρωτική ατμόσφαιρα. Υπάρχει πληθώρα τεχνικών που μπορεί να εφαρμοστεί αυτή η μέθοδος, βιοτεχνική ή βιομηχανικού χαρακτήρα είναι δεδομένο ότι οργανικές επικαλύψεις είναι πολυστρωματικές και κάθε στοιβάδα έχει έναν συγκεκριμένο ρόλο/σκοπό. Εξαρτάται από τον το υλικό επίστρωσης η κατάλληλη επιλογή της μεθόδου. Γενικότερα, στα περισσότερα συστήματα επίστρωσης (αντιδιαβρωτικά) χρησιμοποιείται η μέθοδος των συμβατικών ψεκασμών χωρία αέρα. Ο ψεκασμός αυτός τοποθετεί ένα ομοιόμορφο στρώμα με ικανό πάχος ελέγχου και καλή εμφάνιση και σε πιο γρήγορο χρονικό διάστημα συγκριτικά με τη χρήση βούρτσα ή ρολού.

Οι πιο σημαντικές μέθοδοι επικαλύψεων αποτελούν:

- **Εφαρμογή με πινέλο και ρόλο(brush/roller):**

Πρόκειται για μια μέθοδο κατά την οποία βουρτσίζεται η επιφάνεια με τη χρήση πινέλου ή ρόλο. Σημαντικό ρόλο παίζει η εμπειρία του τεχνικού για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα. Χρησιμοποιείται κυρίως σε κατασκευές που απαιτούν ιδιαίτερη δεξιοτεχνία και περίεργη γεωμετρία.

- **Εφαρμογή με έκθεση(spraying):**

Διαδικασία που κυρίως χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα και δύνανται να εφαρμοστεί με ή χωρίς αέρα/ θέρμανση. Χρησιμοποιείται κατά κόρον για μεγάλες επιφάνεια, ενώ είναι ταχύτερη διαδικασία από την προαναφερθείσα. Επισημαίνεται ότι για την αποφυγή υπερκατανάλωσης χρώματος χρειάζεται η προσεκτική κατανομή

του χρόνου ανάμεσα στην εφαρμογή των διαδοχικών επιστρωμάτων αλλά και στην ρύθμιση της ποσότητας.

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

Πρωταρχικά, μέσα σε ένα κρύο μύλο με χαλίκια τοποθετούνται όλα τα υλικά για να αλεσθούν (διάρκεια:24 ώρες) για να δημιουργηθεί η πούδρα. Ύστερα, γίνεται η εφαρμογή της σε θερμασμένη μεταλλική επιφάνεια είτε με ηλεκτροστατικό σπρέι είτε με άλλη μέθοδο η οποία κατεβάζει το αντικείμενο που έχει θερμανθεί στην πούδρα. Έτσι το αντικείμενο, που έχει περάσει τη θερμοκρασία τήξης, απορροφά την πούδρα και την λιώνει πάνω στην επιφάνεια.

Σημειώνεται ότι στην εφαρμογή οργανικών επικαλύψεων έχουν υψηλό βαθμό επιρροής οι συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία του αέρα αλλά και του χάλυβα επηρεάζουν: α) τις ιδιότητες του βουρτσίσματος και του ψεκασμού, την εξάτμιση του διαλυτικού, το χρόνο στεγνώματος και σκλήρυνσης κοκ. Ενώ όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλή τότε η διαδικασία γίνεται δύσκολη ή/και αναπόφευκτη. Για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα χρειάζεται σε πρακτικό στάδιο να έχει γίνει η προσμέτρηση της θερμοκρασίας του Χάλυβα με ένα θερμόμετρο επαφής και να έχει εξασφαλιστεί ότι πάνω από το σημείο δρόσου διατηρείται 3° c.

3.5 ΔΡΑΣΗ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Πέρα από τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες που διαθέτουν τα χρώματα αυτά, χρειάζεται να διαθέτει 3 ακόμη βασικά χαρακτηριστικά: α) καλή αντοχή ενάντια στη γήρανση β) καλή συνάφεια με το υπόστρωμα, σκληρότητα και αισθητικά αποδεκτή εικόνα. Η ορθή χρήση τω αντιδιαβρωτικών χρωμάτων βοηθά στη μόνωση του μετάλλου από το εξωτερικό περιβάλλον, την υγρασία, την θερμοκρασία αλλά και στη μείωση της τυχόν διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο επιφανειών ούτως ώστε να μην εντοπίζεται υψηλός ρυθμός διάβρωσης σε αυτές.

Τρόποι δράσης αντιδιαβρωτικών:

3.5.1 ΜΟΝΩΣΗ

Η μόνωση του μετάλλου πρέπει να διαθέτει κάποιες προϋποθέσεις: αντοχή στο νερό, παντελής έλλειψη πόρων προκείμενου να γίνεται απορρόφηση των υδρατμών και

συστατικά του διαβρωτικού περιβάλλοντος, μικρή θερμική αγωγιμότητα και παρεμπόδιση των φαινομένων όσμωσης και ηλεκτρώσμωσης.

Αποκλεισμός μεταφοράς μάζας: τα χρώματα χρειάζεται να είναι πορώδη ούτως ώστε να αποτρέπεται η μεταφοράς μάζας -διαβρωτικών ουσιών- από το μέταλλο στο περιβάλλον και αντίστροφα.

Μόνωση από το νερό και την υγρασία: η χρήση επιφανειακά ενεργών ουσιών μπορεί να ενισχύσει την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των χρωμάτων καθώς αυξάνουν τη διαβροχή της επιφάνειας από το χρώμα και δυναμώνουν έτσι και την προστασία. Ως εκ τούτου το χρώμα γίνεται υδρόφοβο και είναι κατ έκταση πιο εύχρηστο και οικονομικό.

Θερμική μόνωση: η διαπερατότητα του στρώματος επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει τη διάλυση και οδηγεί παράλληλα στη διαστολή των πόρων του επιστρώματος. Με βάση τα παραπάνω σε περίπτωση που θερμοκρασία του διαβρωτικού διαλύματος είναι υψηλότερη από εκείνη περιβάλλοντος χρειάζεται τα διάφορα στρώματα να μονώνουν και θερμικά το μέταλλο προκειμένου να προστατεύεται από το περιβάλλον.

3.5.2 ΠΑΘΗΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ

Είναι δεδομένο ότι ο χάλυβας κατά την αντίδρασή του με τη διάβρωση σχηματίζει ένα παθητικό στρώμα οξειδίου το οποίο δρα προστατευτικά. Υπάρχει μια κατηγορία χρωμάτων που ενισχύει αυτήν την παθητικοποίηση και αυξάνει πρώτα το σχηματισμό του παθητικού στρώματος και έπειτα συγκεκριμενοποιεί τις συνθήκες σχηματισμού του- την ταχύτητα- έτσι ώστε το χρώμα να διαθέτει καλή πρόσφυση στη επιφάνεια, να είναι συνεκτικό και να μην σχηματίζεται σε ασύμφορες συνθήκες που επιβάλει το διαβρωτικό περιβάλλον.

3.5.3 ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η ταχύτητα διάβρωσης εξαρτάται από το δυναμικό διάβρωσης. Για το λόγο αυτό δημιουργήθηκαν χρώματα αντιδιαβρωτικά χρώματα με σκοπό τον περιορισμό του δυναμικού της διάβρωσης. 3 βασικά αντιδιαβρωτικά χρώματα:

- **Δίπολα μόρια:**

Αφορά τα χρώματα που η δράση τους σχετίζεται με την διπολικά των μορίων τους. Τα χρώματα αυτά δεν απαιτείται να έρχονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους και με τη μεταλλική επιφάνεια, παρά το γεγονός ότι με αυτόν τον τρόπο δρουν καλύτερα.

- **Θυσιαζόμενες αταξίες:**

Αφορά τα χρώματα που η δράση τους σχετίζεται με την θυσία φυσικών (θηραϊκή γη) ή τεχνικών (SIMAC)αταξιών. Η θηραϊκή γη, που προέρχεται από ηφαιστειογενές περιβάλλοντα και περιέχει υψηλή ποσότητα siO2, με τον σχηματισμό της περιέχει μεγάλη ποσότητα παγωμένων αταξιών δομής. Ενώ το SIMAC είναι τεχνητό προϊόν που παράγεται από την απότομη ψύξη (από 1000° C) του MgO επομένως διαθέτει και αυτό μεγάλο αριθμό παγωμένων αταξιών δομής.

- **Θυσιαζόμενες μεταλλικές σκόνες:**

Αφορά τα χρώματα που χρησιμοποιών σαν πιγμέντα σκόνη ψευδαργύρου, μαγνησίου ή αλουμινίου. Τα μέταλλα αυτά έχουν ανοδική τάση απέναντι στο Χάλυβα και χρησιμοποιούνται με τη μορφή μεταλλικών πλακών ούτως ώστε να παρέχουν καθοδική προστασία του Χάλυβα.

3.5.4 ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΕΝΤΑΣΗΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Επειδή η ταχύτητα διάβρωσης εξαρτάται από την ηλεκτρική αντίσταση και κατ επέκταση επηρεάζει την ένταση του ρεύματος διάβρωσης, γι αυτό δημιουργήθηκαν αντιδιαβρωτικά χρώματα με ισχυρή ένταση στην ηλεκτρική αντίσταση. Κύριος σκοπός του είναι να περιορίσουν την ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Όλα τα πολυμερή έχουν την παραπάνω δράση και χρησιμοποιούνται ως μονωτικά ηλεκτρισμού.

3.5.5 ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΔΡΑΣΗ

Ένα χρώμα μπορεί να συνδυάζει όλες τις παραπάνω δράσεις και να δρα συνδυαστικά. Είναι προτιμότερο ένα χρώμα να περιέχει περισσότερες ιδιότητες κατ αντιστοιχία με την ένταση του περιβάλλοντος, το μηχανισμό διάβρωσης 2και την αξία της κατασκευής που πρέπει να προστατευτεί.

3.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 3ΟΥ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1 Θ.Σκουλικίδης& Π..Βασιλείου: «Διάβρωση και προστασία των υλικών», εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2007

2 Δ. Κ. Υφαντής : «Υλικά: διάβρωση και προστασία» , πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα 2003

3 Κωνσταντίνου Α. Καγκαράκη: « Η προστασία των μετάλλων εκ της διαβρώσεως», Ε.Μ.Π, Αθήνα 1971

4 Coatings Charles G. Munger, Louis D. Vincent, Houston: "Corrosion Protection By Protective" Tx. : National Association Of Corrosion Engineers, 1999

5 Νίκη Κουλουμπή: Διάβρωση και προστασία, Ε.Μ.Π , Αθήνα 1994

6 Π.Καρύδης : «Επιθεώρηση, Συντήρηση και επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής Του Πλοίου», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα 2002

7 Ραγκούσης, Α.Θ. Μηχανισμός διάβρωσης Fe σε διάλυμα NaCl και προστασία με χρώματα και πολυμερή, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π. 1989

8 Βλάχος, Σ. Προστασία χάλυβα από διάβρωση, διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π. 1991

9 Διαμαντής, Ν. Προστασία μεταλλικών κατασκευών σε συνδυασμό αντιδιαβρωτικών χρωμάτων και καθοδικής προστασίας, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π. 1996

10 Παντελής, Δ.Ι. & Τσιούρβα, Θ. Διάβρωση και προστασία ναυπηγικών κατασκευών, Ε.Μ.Π. 2006

11 Βασιλείου, Π & Ανδρεόπουλος, Α. Υλικά: Ξύλο, Κεραμικά, Πολυμερή, Μέταλλα, 2004

12 Μανίδης, Α. & Χατζηκωνσταντής, Γ. & Τσαρακλής, Ζ. & Παπαϊωάννου, Ν. Προδιαγραφές Ασφάλειας για Αμμοβολές – Υδροβολές, 2009 library.tee.gr/digital/m2382.pdf

13 Greenpeace, Τοξικά χρώματα σε πλοία, επικίνδυνα επίπεδα τοξικών ουσιών στα λιμάνια Πειραιά και Θεσσαλονίκη, 2000

Ξένη Βιβλιογραφία

14 Fontana M.G., Corrosion engineering
15 Cathodic protection pdf, department of defence
16 Bohnes,H.& Richter,B. Handbook of Cathodic Corrosion Protection, Elsevier Science 1997
17 Ahmad Z., Principles of corrosion engineering and corrosion control, Elsevier Science & Technology Books 2006
18 14. ASM International, Corrosion: Understanding the Basics, 2000
19 Schweitzer, P.E. Paint and Coatings: Application and Corrosion Resistance, 2006
20 Rasmussen, S.N. Corrosion Protection of Offshore Structures
21 Mathiazhagan,A. Design and programming of Cathodic Protection for Ships, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 1, No. 3, October 2010
22 DetNorskeVeritas Recommended Practice for Corrosion Protection, 2000
23 Departments of the Army, the Navy and the Air Force of the United States of America Paints and Protective Coatings, June 1981
24 US Department of Transportation, Inspection, prevention, control and repair on avionics equipment, 2001
25 Clegg,N. What is paint?, paper from the course held at the University of Plymouth,Department of Mechanical and Marine Engineering, 32nd Wegment School on Marine Coatings, 10-14 July 2000

4 ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΚΡΥΟΓΕΝΙΚΟΣ ΧΑΛΥΒΑΣ [1,2]

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Είναι γνωστό ότι ο χάλυβας 9% Ni έχει υψηλή αντοχή ακόμη και σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες (-196 ° C), Για τον λόγο αυτό έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα ως υλικό αποθήκευσης και μεταφοράς φυσικού αερίου.

Απαιτείται η υδροστατική δοκιμή της εσωτερικής δεξαμενής μετά την κατασκευή για περίπου 30 ημέρες. Λόγω της έννοιας της «πράσινης ανάπτυξης», το υδραυλικό μέσο δοκιμής (γλυκό νερό) αντικαθίσταται βαθμιαία από το θαλασσινό νερό. Εξαιτίας της επιθετικής φύσης του θαλασσινού νερού, η αντοχή στη διάβρωση των υλικών που εκτίθενται σε αυτό αποτελεί βασική ανησυχία. Υπάρχουν πληροφορίες σχετικά με την συμπεριφορά του κρυογενικού χάλυβα σε γλυκό νερό.

Συμπεριφορά κρυογενικού χάλυβα σε γλυκό νερό

Ο κρυογενικός χάλυβας που βυθίζεται σε φυσικό νερό είναι γνωστό ότι παράγει συχνά ένα στρώμα διάβρωσης στην επιφάνεια του. Τα οξυυδροξείδια όπως το α-FeOOH, γ-FeOOH και β-FeOOH σχηματίζονται στη στρώση σκουριάς ανάλογα με το περιβάλλον . Ορισμένα οξείδια σιδήρου που σχηματίζονται στην επιφάνεια του χάλυβα χρησιμεύουν ως προστατευτικό στρώμα που επιβραδύνει την περαιτέρω διάβρωση, αλλά μερικά οξείδια σιδήρου δεν εμποδίζουν τη συνεχή απώλεια χάλυβα.

Επομένως, η χρήση θαλάσσιου νερού για υδροστατικές δοκιμές παρουσιάζει το πρόβλημα της διάβρωσης του χάλυβα 9% Ni. Οι περισσότερες έρευνες για το χάλυβα 9% Ni σχετίζονται με τις μηχανικές του ιδιότητες και τις θερμικές επεξεργασίες και πολύ λίγα έγγραφα αναφέρουν τα χαρακτηριστικά διάβρωσης του σε θαλασσινό νερό.

Ωστόσο έγινε μια έρευνα η οποία δίνει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την διάβρωση του χάλυβα 9% Ni σε διάλυμα 3,5% NaCl.

Αποτελέσματα της έρευνας

- Οι ηλεκτροχημικές δοκιμές αποκάλυψαν ότι η καθοδική αντίδραση του χάλυβα 9% Ni σε 3,5% NaCl ήταν κυρίως η μείωση του οξυγόνου.Συνεπώς δεν μπορεί να σχηματιστεί ένα προστατευτικό στρώμα εντός 30 ημερών.

- Η μικροδομή του χάλυβα Ni 9% αποτελείται από μαρτενσίτη και επανεισαγμένο ωστενίτη σύμφωνα με τη μεταλλογραφική εξέταση. Ο αναστρεφόμενος ωστενίτης είναι πλούσιος σε Ni.Ο μονοφασικός ωστενίτης και ο πολυφασικός μαρτενσίτης ευθύνονται για τη μη ομοιόμορφη διάβρωση του μετάλλου.
- Μετά από 30 ημέρες εμβύθισης, τα χαλαρά προϊόντα εξωτερικής διάβρωσης αποτελούνται κυρίως από λεπιδοκοκκικό γ-FeOOH, ιχνοστοιχεία goethite α-FeOOH και μαγνητίτη Fe3O4 όπως ανιχνεύονται με ανάλυση EDS, XRD, FTIR και Raman. Επιπλέον, υπήρχε ένα πλούσιο σε νικέλιο στρώμα κάτω από το χαλαρό στρώμα διάβρωσης.

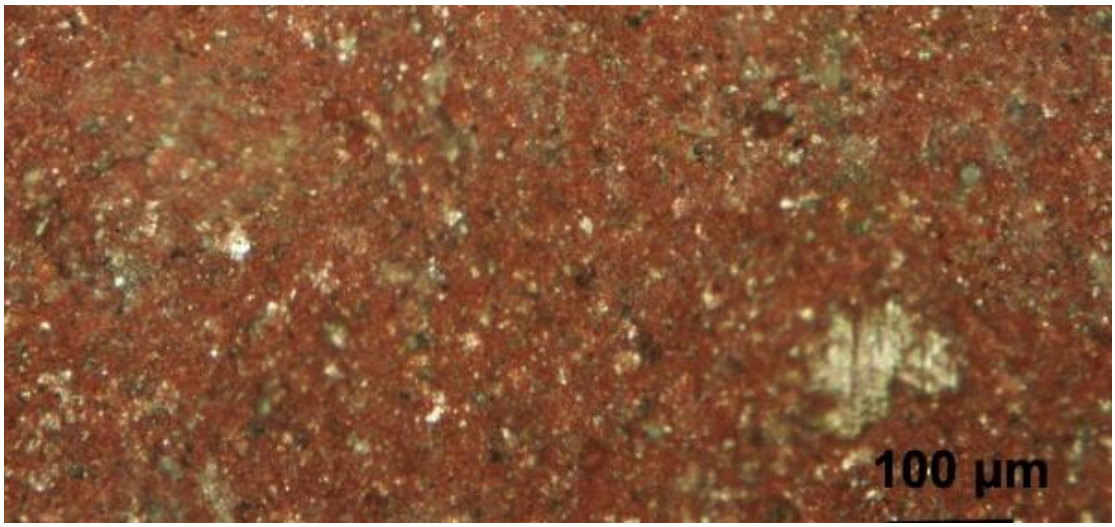
Η παρουσία του Ni επιτάχυνε τη διάβρωση του Fe-matrix επειδή ο σίδηρος (Fe) είναι πιο χημικά ενεργός από το Νικέλιο(Ni), πράγμα που μπορεί να επηρεάσει τη διάρκεια ζωής του χάλυβα 9% Ni .

4.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. https://industeel.arcelormittal.com/wp-content/uploads/2016/01/DS-PRESSURE-CRYELSO9Qv3.pdf
2. http://www.electrochemsci.org/papers/vol13/130706537.pdf

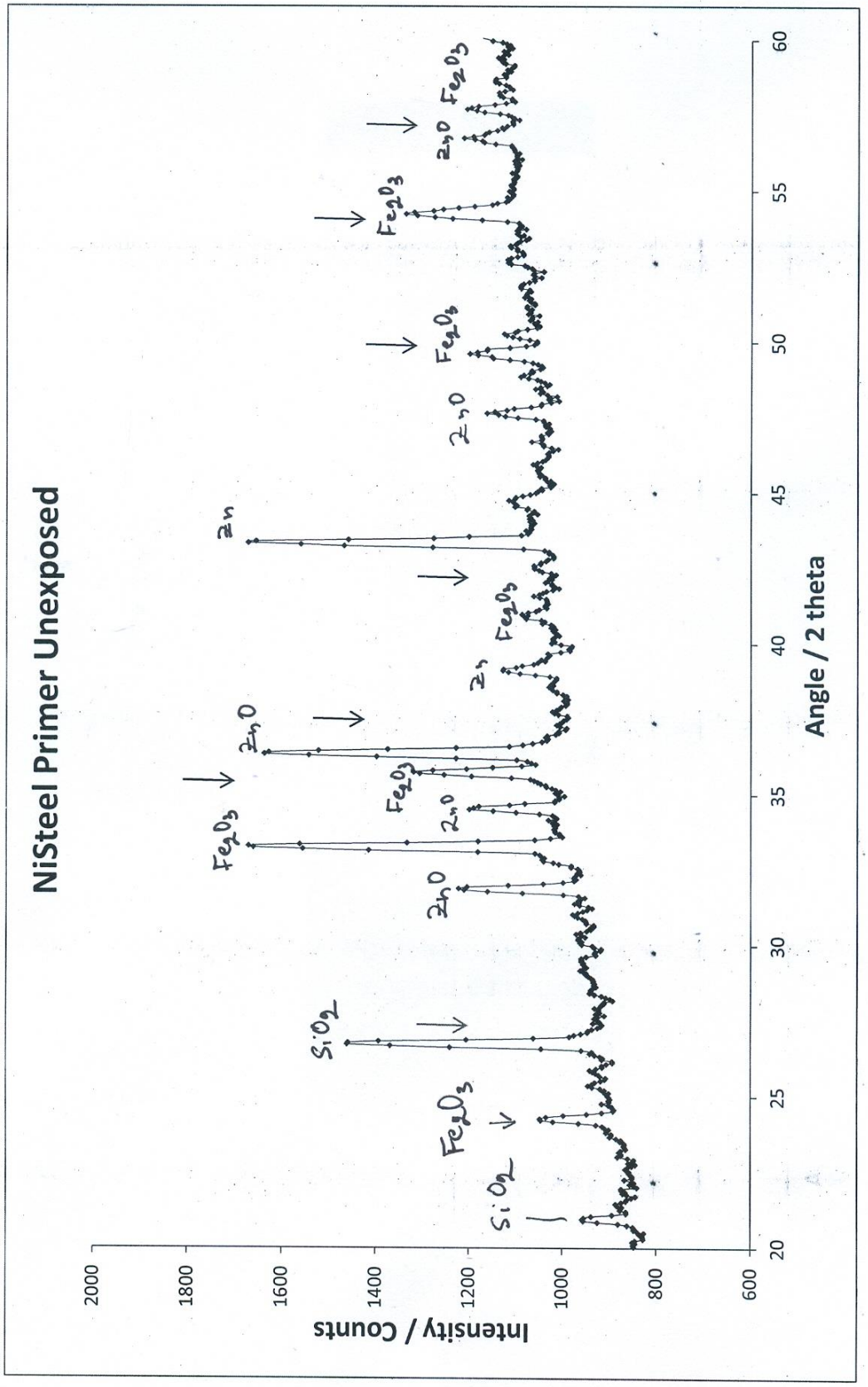
5 ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΧΡΩΜΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ [1,2]

Το αντιδιαβρωτικό αστάρι που χρησιμοποιήθηκε είναι με πυριτικό φορέα και αντιδιαβρωτικό πιγμέντο από ψευδάργυρο (Περιέχει SiO_2 Quartz, Αιματίτη Fe_2O_3, ZnO και Zn ψευδάργυρο σε συγκέντρωση 25%.



Εικόνα 4.2-1 Μικροφωτογραφία Χ100 από οπτικό μικροσκόπιο του ασταρίου

Εικόνα 4.2-2 Μικροφωτογραφία από οπτικό μικροσκόπιο τομής, που φαίνεται το επικαλυπτικό στο μεταλλικό υπόστρωμα Χ500 (με πολωμένο φως)



Σχήμα 4.2-1 Περίθλαση ακτίνων Χ του ασταριού πάνω στον χάλυβα με 9% Ni. Περιέχονται Quartz(πυριτία)SiO2,αιματίτης(Fe2O3-το κόκκινο χρώμα) ZnO οξείδιο του ψευδαργύρου και μεταλλικός ψευδάργυρος.

5.1 ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (INORGANIC ZINC COATINGS-IOZ)

Οι επικαλύψεις πυριτικού άλατος ανόργανου ψευδαργύρου (IOZ) μονής επικάλυψης μπορούν να προσφέρουν μακροχρόνια προστασία στον χάλυβα, ειδικά σε θαλάσσια ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα. Αξίζει να αναφερθεί ότι η λεπτή επίστρωση, είναι πολύ οικονομική. Βέβαια υπάρχουν πιθανά προβλήματα που προκύπτουν από τη χρήση των επικαλύψεων αυτών, τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε αποτυχία.

Η εφαρμογή των ανόργανων επιστρώσεων πυριτικού ψευδαργύρου απαιτεί ειδικές δεξιότητες

Για την επεξεργασία του ανόργανου πυριτικού ψευδάργυρου δεν μπορεί να ακολουθηθεί η ίδια διαδικασία όπως χρησιμοποιείται για άλλες βαφές καθώς υπάρχει ο κίνδυνος να οδηγήσει σε ελαττωματική εφαρμογή. Για παράδειγμα, η χρωστική ουσία ψευδαργύρου είναι βαριά και θα «εγκατασταθεί» γρήγορα. Γι' αυτό το λόγο πρέπει να αναμιγνύεται συνεχώς και η συσκευή εφαρμογής θα πρέπει να εφαρμόζει την επίστρωση ως υγρή σε ομοιόμορφα παράλληλα περάσματα. Γενικά, οι συνθήκες πάχυνσης, θερμοκρασίας και υγρασίας είναι όλες πολύ σημαντικές για τη σωστή σκλήρυνση. Συνεπώς είναι απαραίτητη η ύπαρξη εξειδικευμένων δεξιοτήτων για την επιτυχή ανάμειξη και εφαρμογή επικαλύψεων πυριτικού ψευδάργυρου.

Διαδικασία σκλήρυνσης πυριτικού ψευδαργύρου

Το πρώτο στάδιο είναι η εξάτμιση του διαλύτη, η οποία συμβαίνει εύκολα ακόμη και κάτω από πολύ κρύες συνθήκες. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη, το αλκυλο (τυπικώς αιθυλο) πυριτικό αντιδρά με νερό (αντίδραση υδρόλυσης) για να σχηματίσει σιλανόλη και αιθανόλη. Τα μόρια σιλανόλης διασυνδέονται σε αντίδραση συμπύκνωσης για να σχηματίσουν ένα πυριτικό πολυμερές και νερό. Τα ιόντα ψευδαργύρου, που παράγονται με την προσθήκη σκόνης ψευδαργύρου στο πυριτικό συνδετικό, χρησιμεύουν για να καταλύουν τόσο τις αντιδράσεις υδρόλυσης όσο και την συμπύκνωση.

Αν και συνήθως πιστεύεται ότι αντιδρά με την ατμοσφαιρική υγρασία, έρευνα με αεριοχρωματογραφία έχει δείξει ότι το νερό για την αντίδραση υδρόλυσης είναι, στην πραγματικότητα, το νερό που απελευθερώνεται από την αντίδραση συμπύκνωσης.

Αυτό επιβεβαιώνεται από πρακτικές παρατηρήσεις. Ένας κατασκευαστής πρόσφατα εισήγαγε ένα υγροσκοπικό πρόσθετο «humectant additive» για τις ξηρές συνθήκες, το οποίο συγκρατεί την υγρασία της αντίδρασης συμπύκνωσης εντός της μεμβράνης επικάλυψης, ενώ πραγματοποιείται η σκλήρυνση.

Επιπλέον, ορισμένοι κατασκευαστές επιτρέπουν την εφαρμογή των προϊόντων τους κάτω από 0 ° F (-18 ° C), παρόλο που δεν υπάρχει διαθέσιμο υγρό νερό στην ατμόσφαιρα. Κάτω από το σημείο ψύξης του νερού, το πυριτικό υγρό δρα ως αντιψυκτικό, επομένως οι δύο αντιδράσεις μπορούν να συνεχίσουν, αν και με αργό ρυθμό. Πάνω από 32 ° F (0 ° C), ωστόσο, απαιτείται ένα υγρό περιβάλλον για να διασφαλιστεί ότι το νερό παραμένει μέσα στην ακατέργαστη επίστρωση έτσι ώστε το πρακτικό αποτέλεσμα να είναι το ίδιο όπως αν συνέβαινε με την ατμοσφαιρική υγρασία.

Ιδανικές συνθήκες για την εφαρμογή επικάλυψης με πυριτικό IOZ που μεταφέρεται με διαλύτη είναι θερμοκρασία επιφανείας από 68 έως 77 ° F (20 έως 25 ° C), με σχετική υγρασία (RH) μεταξύ 70 και 90%. Οι χρόνοι σκλήρυνσης αυξάνονται όσο οι πραγματικές συνθήκες απομακρύνονται από τις ιδανικές συνθήκες. Υπό συνθήκες χαμηλής υγρασίας, η επικάλυψη «στεγνώνει» αλλά προκύπτει μία μαλακή, εύθρυπτη, ακατέργαστη επικάλυψη. Πρέπει να διεξάγεται ψεκασμός νερού ή ατμού σε περίπτωση που η RH πέσει κάτω από το 50% κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης (60% εάν έχει επικαλυφθεί), αλλά τέτοιες ενέργειες δεν θα θεραπεύσουν μια επίστρωση που έχει στεγνώσει. Η επίστρωση επίσης θα σκληρύνει υπό πολύ υψηλές συνθήκες υγρασίας, αλλά η εξάτμιση του διαλύτη θα επιβραδυνθεί και υπάρχει μεγαλύτερος κίνδυνος βλάβης από τη βροχή ή τη συμπύκνωση. Υπάρχει ένας αριθμός δοκιμών που έχουν προταθεί για τον έλεγχο της επικάλυψης πυριτικών IOZ που προέρχονται από διαλύτες, αλλά μια άλλη έρευνα διαπιστώθηκε ότι η δοκιμή διαλύματος μεθυλ αιθυλ κετόνης (MEK) (ASTM D47523) ήταν η μόνη αξιόπιστη μέθοδος πεδίου.

Για το υδατογενές προϊόν, το πρώτο στάδιο σκλήρυνσης είναι η εξάτμιση του νερού, επομένως απαιτούνται ζεστές/ ξηρές συνθήκες. Αφού το νερό εξατμιστεί, ένα από τα πρώτα προϊόντα αντίδρασης κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης είναι το αλκαλικό υδροξείδιο (OH-) (τυπικά υδροξείδιο του καλίου [KOH]). Σε αντίθεση με την αιθανόλη που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης του προϊόντος που μεταφέρεται με διαλύτη, το υδροξείδιο παραμένει στην επιφάνεια. Υπό κανονικές

συνθήκες, αυτό εξουδετερώνεται μέσω της αντίδρασης με το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα (CO2) και την υγρασία. Ωστόσο, βαριά πάχνη/υδρασία ή τα λιμνάζοντα νερά μπορεί να προκαλέσει το υδροξείδιο αυτό και να προσβάλει τον ψευδάργυρο ή το πυριτικό άλας και να προκαλέσει σκουριά, φουσκάλες ή μία μαλακή/ μη σκληρυνθείσα μεμβράνη (Σχήμα 1). Η έντονη βροχή συνήθως πλένει το υδροξείδιο από την μεμβράνη, οπότε αυτή η ζημιά μπορεί να μην εμφανιστεί. Ανάλογα με τις καιρικές συνθήκες, μπορεί να πάρει εβδομάδες ή μήνες προτού το υδροξείδιο αντιδράσει ή αφαιρεθεί από την επικάλυψη και να επιτευχθεί μία ουδέτερη επιφάνεια.

Εικόνα 5.1-1 Σκουριά σημείου και φουσκάλες σε υδατοδιαλυτή επικάλυψη πυριτικού IOZ λόγω της παραγωγής αλκαλίων από συμπύκνωση κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης.

Ιδανικές συνθήκες για την εφαρμογή υδατοδιαλυτών επικαλύψεων πυριτικού IOZ είναι μία θερμοκρασία επιφανείας από 68 έως 77 ° F (20 έως 25 ° C) και μια RH μεταξύ 40 και 50%. Υπό αυτές τις συνθήκες, η σκλήρυνση της αντίστασης του νερού μπορεί να επιτευχθεί σε 2 ή 3 ώρες, αν και οι τύποι υψηλής αναλογίας μπορούν να φθάσουν σε υδατοδιαλυτότητα μέσα σε μία ώρα. Η απομάκρυνση από τις ιδανικές συνθήκες επιμηκύνει τον χρόνο σκλήρυνσης των επιχρισμάτων. Τα προϊόντα νερού «Water-borne products» (υδατοφερόμενα) δεν θα πρέπει να εφαρμόζονται κάτω από τους 40 ° F (5 ° C), αλλά ούτε γενικά σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς μπορεί να

προκαλέσουν ξηρό ψεκασμό. Η επικάλυψη πρέπει να προστατεύεται από τη βροχή ή/και τη υγρασία κατά τη διάρκεια της περιόδου σκλήρυνσης.

Ο κινούμενος αέρας είναι επίσης σημαντικός για την ξήρανση οποιασδήποτε επικάλυψης με νερό και έτσι συνιστάται ανεπιφύλακτα η χρήση ανεμιστήρων για την αποφυγή της στασιμότητα του αέρα. για να επιτευχθεί μια ικανοποιητική σκλήρυνση θα πρέπει να έχουν προβλεφθεί οι κατάλληλες προδιαγραφές από ειδικούς ούτως ώστε να επιτραπεί η χρήση ενός επιστρώματος πυριτικού διαλύτη ή νερού και να χρησιμοποιηθεί ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν.

Προβλήματα προκύπτουν από το υπερβολικό πάχος (Excessive Thickness)

Ένα από τα προβλήματα που προκύπτουν με τις επικαλύψεις πυριτικού IOZ, ειδικά με τους διαλύτες «solvent-borne», είναι η τάση τους να προκαλούν ρωγμές αποξήρανσης όταν εφαρμόζονται υπερβολικά παχύρρευστη μορφή. Γενικότερα, ωστόσο οι ρωγμές αποξήρανσης δεν αποτελούν σοβαρό πρόβλημα καθώς με πολλές συνθέσεις, δεν γίνονται ορατές εκτός αν η επίστρωση είναι εκατοντάδες μέτρα πάχους.

Για εκπαιδευμένους και έμπειρους εφαρμοστές, η διατήρηση του πάχους σε κατάλληλα επίπεδα δεν πρέπει να αποτελεί πρόβλημα. Τα προϊόντα διάβρωσης γεμίζουν φυσιολογικά τις ρωγμές με τον ίδιο τρόπο που οι λεπτές ρωγμές στο σκυρόδεμα αυτο-επουλώνονται.

Πρέπει να διεξάγεται εμπεριστατωμένη οπτική επιθεώρηση για να εξασφαλιστεί ότι δεν υπάρχει σοβαρή ρωγμή αποξήρανσης, η οποία να απαιτεί επισκευή. Η ελάχιστη ρωγμή αποξήρανσης που είναι προσκολλημένη συνήθως μπορεί να αφεθεί χωρίς δημιουργηθούν σοβαρές συνέπειες.

Το υπερβολικό πάχος μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς την επικάλυψη πυριτικών επικαλύψεων IOZ υψηλής αναλογίας που εφαρμόζονται σε λιγότερο ευνοϊκές συνθήκες περιβάλλοντος και έτσι προτείνεται ένα μέγιστο πάχος 6 μιλίων (150 μm) για αυτά τα υλικά. Αυτό θα ήταν πιθανώς ένα λογικό ανώτατο όριο για οποιαδήποτε επίστρωση IOZ. Ωστόσο, είναι πιο κρίσιμο να διασφαλιστεί ότι υπάρχει αρκετή επίστρωση που καλύπτει κάθε τμήμα της δομής. Για να επιτευχθεί αυτό, το πάχος θα πρέπει να εξαλείψει την πιθανότητα να υπάρχουν περιοχές με επικάλυψη μικρότερη από 3 mils (~ 75 μm). Για να επιτευχθεί αυτό, οι εξειδικευμένοι εφαρμοστές θα

πρέπει να επιδιώκουν τουλάχιστον <4 mils (100 μm). Αυτό θα πρέπει να εξασφαλίζει επαρκή επικάλυψη σε ολόκληρη την επιφάνεια, ώστε να ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος πρόωρης διάσπασης σε περιοχές με χαμηλό πάχος στεγνού φιλμ «dry film thickness» (DFT)

Μπορεί μια επικάλυψη από ανόργανο πυριτικό ψευδάργυρο να επισκευαστεί από μόνη της;

Οι συστάσεις επισκευής για επικαλύψεις πυριτικού άλατος ΙΟΖ κυμαίνονται από την πλήρη απομάκρυνση έως την επισκευή με εποξειδικές επιχρίσεις εποξειδικού ψευδαργύρου ή επιφανειακής ανοχής. Στην πραγματικότητα, με λίγες πρόσθετες εκτιμήσεις που διαφέρουν από την επισκευή άλλων τύπων επικάλυψης, ένα πυριτικό επίστρωμα ΙΟΖ μπορεί να επανακαλυφθεί από μόνο του, αν και αυτό απαιτεί ιδιαίτερη επιδεξιότητα και φροντίδα.

Εάν η επίστρωση διαπιστωθεί ότι είναι πολύ λεπτή μετά την εφαρμογή και απαιτείται επιπλέον επίστρωση, το διάλυμα πυριτικού άλατος από οποιαδήποτε επίστρωση επισκευής θα μετακινηθεί μέσα στα κενά και θα αφήσει μια εύθρυπτη και σκόνισμένη επιφάνεια (εάν το πορώδες της επιφάνειας δεν είχε την ευκαιρία να γεμίσει με διάβρωτικά προϊόντα). Το περιεχόμενο σε υγρό για την επισκευή της επίστρωσης πρέπει να αυξηθεί κατά 10 έως 15%, ώστε για να είναι αρκετό και για να εμποδίσει το επιφανειακό στρώμα από το να είναι συνδεδεμένο και να στερείται προσκόλλησης.

Όταν περάσει καιρός από την επίστρωση, το πορώδες δεν αποτελεί πλέον πρόβλημα. Και όπως και με οποιαδήποτε άλλη επίστρωση επισκευής, η επιφάνεια πρέπει να καθαριστεί σωστά πριν εφαρμοστεί μια τελική επικάλυψη του ΙΟΖ. Όσο η επιφάνεια είναι καλά καθαρή και απαλλαγμένη από χαλαρή μόλυνση, τόσο κατάλληλη θα είναι για επικάλυψη. Μια επίστρωση ΙΟΖ μπορεί να επισκευαστεί είτε με επικάλυψη με πυριτικό ΙΟΖ που μεταφέρεται με διαλύτη είτε με νερό, η οποία θα έχει καλύτερες επιδόσεις από τις εναλλακτικές. Το ΙΟΖ που έχει ως βάση το διαλύτη έχει καλύτερα χαρακτηριστικά διαβροχής και είναι ευκολότερο να εφαρμοστεί στον τομέα και ως εκ τούτου συνίσταται εφόσον οι συνθήκες υγρασίας είναι κατάλληλες. Η αρχική πρόσφυση αμέσως μετά την εφαρμογή μιας επισκευαστικής επίστρωσης ΙΟΖ είναι «φτωχή/ αδύναμη», αλλά μόλις η επισκευαστική επικάλυψη σκληρυνθεί πλήρως (η οποία μπορεί να διαρκέσει αρκετούς μήνες), αναπτύσσεται ένας προσκολλημένος

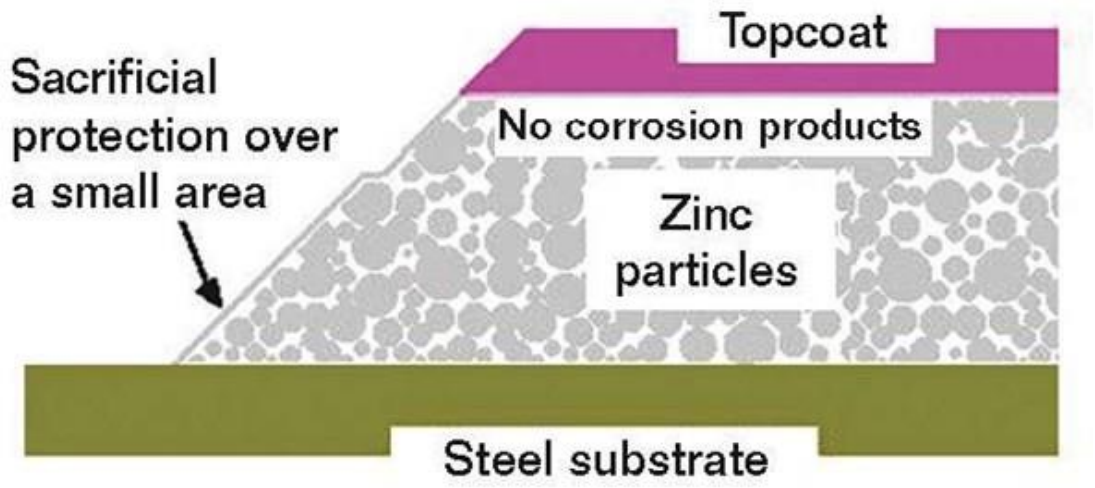
δεσμός μεταξύ της νέας και της παλαιάς επίστρωσης, όπως φαίνεται στην εικόνα Εικόνα 5-5.

Εικόνα 5.1-2 Οι επιστρώσεις επισκευής αναπτύσσουν καλή πρόσφυση μετά από αρκετές εβδομάδες.

Το Topcoat παρέχει πρόσθετη προστασία σε μία επικάλυψη ανόργανου πυριτικού ψευδαργύρου;

Οι περισσότερες επιστρώσεις είναι συνήθως καλύτερές για συμβατικές επικαλύψεις, αλλά οι επικαλύψεις πυριτικού IOZ συμπεριφέρονται διαφορετικά. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα στο Σχήμα 3, η εφαρμογή ενός τελικού στρώματος «topcoat» εμποδίζει το σχηματισμό προστατευτικών προϊόντων διάβρωσης. Επιπλέον, η καθοδική προστασία για γυμνές περιοχές από χάλυβα μειώνεται με ένα τελικό στρώμα, καθώς μειώνει σημαντικά την διαθέσιμη επιφάνεια του ανοδικού ψευδαργύρου. Πολλές δοκιμές έδειξαν ότι η επικάλυψη δεν είναι απαραίτητη και, σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί πράγματι να είναι επιζήμια για την ανθεκτικότητα του συστήματος επικάλυψης. Οι επικαλύψεις πρέπει να εφαρμόζονται μόνο εάν απαιτείται χρώμα και στη συνέχεια πρέπει να προσδιορίζεται ένα σύστημα εποξειδικού αστάρι ψευδαργύρου το οποίο είναι εύκολο να εφαρμόζει, έχει

λιγότερους περιορισμούς ξήρανσης και σκλήρυνσης και παρέχει παρόμοιες επιδόσεις με ένα σύστημα πολλαπλών επιστρώσεων.



Εικόνα 5.1-3 Η προστασία με ψευδάργυρο μειώνεται με ένα τελικό στρώμα.

Ποιοι παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψη για την επίστρωση ανόργανου πυριτικού ψευδαργύρου;

Η κορυφαία επίστρωση (topcoating) προκαλεί ανησυχίες κατά την εφαρμογή. Οι απαιτήσεις σκλήρυνσης για συστήματα πολλαπλών επιστρώσεων είναι ακόμη πιο κρίσιμες από ό, τι για τα συστήματα μονής επίστρωσης επειδή, μόλις εφαρμοστεί η τελική επίστρωση, δεν μπορεί να γίνει περαιτέρω σκλήρυνση της επίστρωσης IOZ. Όταν εφαρμόζεται σε μη σκληρυμένο ψευδάργυρο, τα τελικά στρώματα μπορεί να αποτύχουν με σχίσιμο του ψευδάργυρου «zin splitting»,

Η πορώδης φύση του ψευδαργύρου μπορεί να προκαλέσει τη τη δημιουργία φυσαλίδων (αερισμού) ή τσακίσματα (pinhoing) της τελικής επίστρωσης, η οποία συνήθως έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση κηλίδων όταν είναι ξηρή (Εικόνα 5.7) Υπάρχει μια σειρά τεχνικών που χρησιμοποιούνται για την ελαχιστοποίηση αυτού του κινδύνου, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης ενός χαμηλού στρώματος ομίχλης DFT, της εφαρμογής ενός πρόσθετου τελικού χρώματος που έχει αραιωθεί σημαντικά ή τη χρήση ενός συμβατού επικαλύπτικού δεσίματος. Ιδανικά, η τελική επικάλυψη πρέπει να εφαρμόζεται αφού το IOZ έχει εκτεθεί σε καιρικές συνθήκες για αρκετές εβδομάδες.

Εικόνα 5.1-4 μεμβράνη από την επικάλυψη μιας επίστρωσης ΙΟΖ εάν δεν πραγματοποιηθούν σωστές διαδικασίες.

Οι επικαλύψεις ΙΟΖ με βάση το νερό δεν πρέπει κανονικά να επικαλύπτονται από την κορυφή λόγω του προβλήματος της πιθανής υπολειμματικής αλκαλικότητας, η οποία μπορεί να καταστρέψει οποιαδήποτε εφαρμοζόμενη επικάλυψη.Εντούτοις, μια υδατοδιαλυτή επίστρωση πυριτίου ΙΟΖ επικαλυμμένη με ακρυλικό λάτεξ “acrylic latex “είναι ένα μοναδικό σύστημα που συνδυάζει εξαιρετική ανθεκτικότητα με χαμηλές ή καθόλου πτητικές οργανικές ενώσεις “ volatile organic compounds ” (VOC) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα "πράσινο" σύστημα επικάλυψης όπου απαιτείται χρώμα και καλή ανθεκτικότητα. Το σύστημα αυτό χρησιμοποιήθηκε για την εικονική γέφυρα Golden Gate, διασχίζει τον κόλπο του Σαν Φρανσίσκο, που επιχρίστηκε τη δεκαετία του 1980. Αν αυτό το σύστημα είναι ειδικά καθορισμένο, είναι δυνατόν να μην υπάρχει υπολειμματική αλκαλικότητα στην επιφάνεια του αστάρι. Οι έρευνες από το Υπουργείο Μεταφορών των Η.Π.Α. έδειξαν ότι τα ακρυλικά επικαλύμματα επικαλυμμένα με νερό επικαλύψεις ΙΟΖ που αναδύθηκαν έβγαζαν αναπόφευκτα φυσαλίδες εντός των 60 ημερών, εκτός και αν το αστάρι είχε

εξουδετερωθεί. οι ερευνητές συνέστησαν να ελεγχθεί το pH της επιφάνειας εάν πρόκειται να επικαλυφθεί, για να εξασφαλιστεί ότι είναι μεταξύ 4 και 7.

Συμπεράσματα

Οι επικαλύψεις πυριτικού άλατος IOZ, ανεξάρτητα από το αν διανέμονται με διαλύτη ή με βάση το νερό, παρέχουν μια σειρά από μοναδικές προκλήσεις στους ειδικούς. Ωστόσο, η άριστη προστασία, η ταχεία εφαρμογή και η καλή οικονομία που παρέχουν τα συστήματα αυτά υποδηλώνουν ότι αξίζει να μάθουμε να τα εφαρμόζουμε σωστά και να κατανοούμε τα όρια και τις ιδιοσυγκρασίες τους. Η επιτυχής εφαρμογή θα ανταμείψει τον ιδιοκτήτη του ενεργητικού με ένα μοναδικό και ισχυρό προϊόν στην καταπολέμηση της διάβρωσης

5.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. http://www.materialsperformance.com/articles/coating-linings/2016/06/what-do-you-know-about-inorganic-zinc-coatings
2. https://www.duluxprotectivecoatings.com.au/media/1559/381_inorganic_zinc_silicate_primers.pdf

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ [1,2]

6 ΓΕΝΙΚΑ

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία έγινε μελέτη της προστασίας δοκιμίων χάλυβα με 9% Ni (Νικέλιο) με αντιδιαβρωτικό χρώμα πυριτικό ψευδάργυρο. Τα δοκίμια που επιλέχθηκαν διαβρώθηκαν με τη διαδικασία της εμβάπτισης.

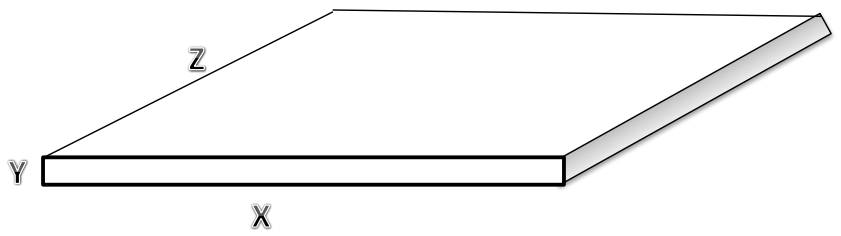
6.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν 24 δοκίμια. Τα δοκίμια έχουν τετράγωνη διατομή όπως στην **εικόνα 6.2-1** .

Σε αυτό το σημείο κρίνεται απαραίτητο να ορίσουμε δύο ομάδες δοκιμίων ώστε να είναι πιο εύκολη η επεξήγηση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε:

ΟΜΑΔΑ Α: Την αποτελούν 12 δοκίμια τα οποία εκτέθηκαν σε διάβρωση στο εργαστήριο σε διάλυμα 3,5% NaCl για 60 ημέρες με αφαίρεση τριών δοκιμίων κάθε 15 ημέρες για μέτρηση.

ΟΜΑΔΑ Β: Την αποτελούν 12 δοκίμια τα οποία είχαν ήδη εκτεθεί στην θάλασσα για 20 ημέρες και εκτέθηκαν σε διάβρωση στο εργαστήριο σε διάλυμα 3,5% NaCl για 60 ημέρες με αφαίρεση τριών δοκιμίων κάθε 15 ημέρες για μέτρηση .



Εικόνα 6.1-1

Πίνακας 6.1-1 Διαστάσεις των δοκιμίων της ομάδας Α

Αριθμός δοκιμίου	Πλευρά X(mm)	Πλευρά Z(mm)	Πλευρά Y(mm)
A1	46,24	49,58	5,61
A2	51,67	49,44	5,69
A3	52,09	49,76	5,64
A4	49,81	46,54	5,8
A5	49,34	48,51	5,76
A6	52,31	47,09	5,72
A7	46,56	48,19	5,62
A8	48,52	46,43	5,7
A9	49,15	47,67	5,74
A10	46, 39	49,24	5,75
A11	48,71	48,80	5,8
A12	51,96	48,54	5,69

Πίνακας 6.1-2 Διαστάσεις των δοκιμίων της ομάδας Β

Αριθμός δοκιμίου	Πλευρά X(mm)	Πλευρά Z(mm)	Πλευρά Y(mm)
B1	48,24	49,48	5,64
B2	48,35	48,30	5,7
B3	48,65	51,95	5,72
B4	49,69	48,48	5,72
B5	52,50	45,64	5,75
B6	51,38	48,22	5,72
B7	49,81	47,89	5,74
B8	48,65	44,10	5,72
B9	50,58	50,62	5,70
B10	49,10	52,26	5,75
B11	48,07	48,08	5,71
B12	47,9	46,14	5,74

Πίνακας 6.1-3 Διαστάσεις βαμμένης επιφάνειας και διαστάσεις ελεύθερης επιφάνειας των δοκιμίων της ομάδας Α

	ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΒΑΜΜΕΝΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (mm^2)		ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (mm^2)	
A1	(46,24x49,58)x2	4.585,16	(46,24x5,61)x2 +(49,58x5,61)x2	1.075,10
A2	(51,67x49,44)x2	5.109,13	(51,67x5,69)x2 + (49,44x5,69)x2	1.150,63
A3	(52,09x 49,76)x2	5.184,00	(52,09x5,64)x2 +(49,76x5,64)x2	1.148,87
A4	(49,81x46,54)x2	4.636,31	(49,81x5,8)x2 + (46,54x5,8)x2	1.117,66
A5	(49,34x 48,51)x2	4.786,97	(49,34x5,76)x2 +(48,51x5,76)x2	1.127,23
A6	(52,31x 47,09)x2	4.926,56	(52,31x5,72)x2 +(47,09x5,72)x2	1.137,14
A7	(46,56x48,19)x2	4.487,45	(46,56x5,62)x2 + (48,19x5,62)x2	1.064,99
A8	(48,52x46,43)x2	4.505,57	(48,52x5,7)x2 + (46,43x5,7)x2	1.082,43
A9	(49,15x47,67)x2	4.685,96	(49,15x5,74)x2 +(47,67x5,74)x2	1.111,49
A10	(46, 39x49,24)x2	4.568,49	(46,39x5,75)x2 + (49,24x5,75)x2	1.099,75
A11	(48,71x48,80)x2	4.754,10	(48,71x5,8)x2 + (48,80x5,8)x2	1.131,12
A12	(51,96x48,54)x2	5.044,28	(51,96x5,69)x2 +(48,54x5,69)x2	1.143,69

Πίνακας 6.1-4 Διαστάσεις βαμμένης επιφάνειας και διαστάσεις ελεύθερης επιφάνειας των δοκιμίων της ομάδας Β

	ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΒΑΜΜΕΝΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ mm^2		ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ mm^2	
B1	(48,24x49,48)x2	4.773,83	(48,24x5,64)x2 + (49,48x5,64)x2	1.102,28
B2	(48,35x48,30)x2	4.670,61	(48,35x5,7)x2 + 48,30x5,7)x2	1.101,81
B3	(48,65x51,95)x2	5.054,74	(48,65x5,72)x2 + (51,95x5,72)x2	1.150,86
B4	(49,69x48,48)x2	4.817,94	(49,69x5,72)x2 + (48,48x5,72)x2	1.123,06
B5	(52,50x45,64)x2	4.792,20	(52,50x5,75)x2 + (45,64x5,75)x2	1.128,61
B6	(51,38x48,22)x2	4.955,09	(51,38x5,72)x2+ (48,22x5,72)x2	1.139,42
B7	(49,81x47,89)x2	4.770,80	(49,81x5,74)x2 + (47,89x5,74)x2	1.121,60
B8	(48,65x44,10)x2	4.290,93	(48,65x5,72)x2 + (44,10x5,72)x2	1.061,06
B9	(50,58x50,62)x2	5.120,72	(50,58x5,70)x2+ (50,62x5,70)x2	1.153,68
B10	(49,10x52,26)x2	5.131,93	(49,10x5,75)x2 + (52,26x5,75)x2	1.165,64
B11	(48,07x48,08)x2	4.622,41	(48,07x5,71)x2 + (48,08x5,71)x2	1.098,03
B12	(47,9x46,14)x2	4.420,21	(47,9x5,74)x2 + (46,14x5,74)x2	1.079,58

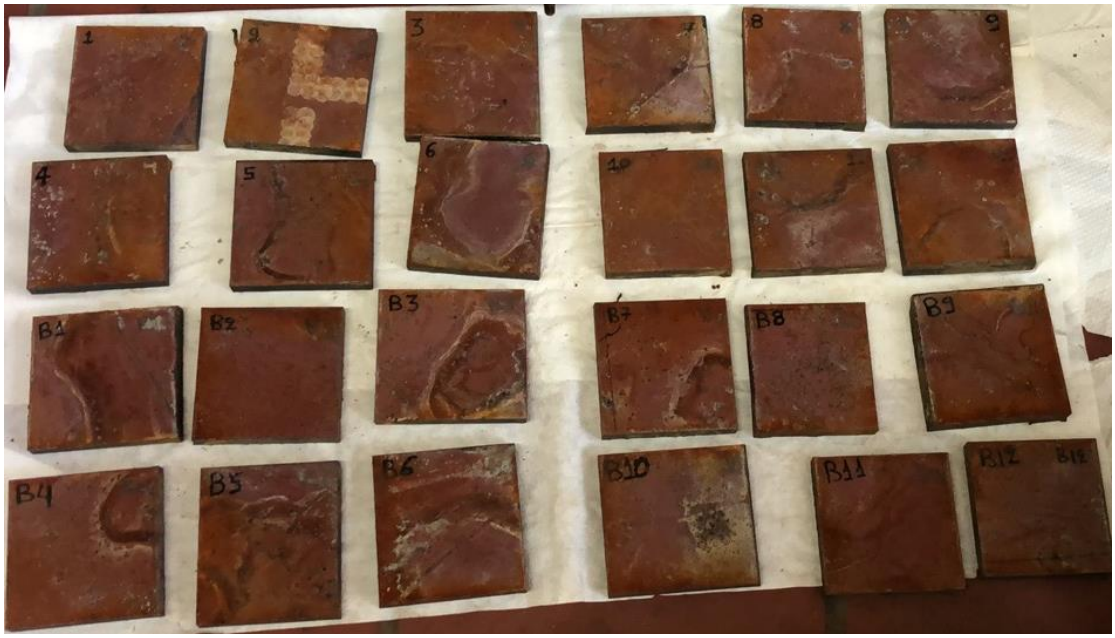
Από τους δύο παραπάνω πίνακες (Πίνακας 6.1-5, Πίνακας 6.1-6) παρατηρείται ότι η επικαλυμμένη επιφάνεια από το προστατευτικό αστάρι είναι πενταπλάσια της μη επικαλυμμένης στο δοκίμιο. Ο ψευδάργυρος (Zn) που περιέχεται σε κάθε δοκίμιο προστατεύει και την μη επικαλυμμένη περιοχή.

6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας του τομέα Επιστήμης και τεχνικής των υλικών της σχολής του τμήματος χημικών μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου μελετήθηκε η συμπεριφορά του χάλυβα με 9% Ni. Τα δοκίμια εκτέθηκαν σε τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον (διάλυμα 3,5% NaCl). Ο τρόπος διάβρωσης των δοκιμίων ήταν η εμβάπτιση.

Αρχικά ακολουθήθηκε η διαδικασία:

- καθαρισμός με αλκαλικό διάλυμα,
- στέγνωμα,
- μαρκάρισμα δοκιμίων,
- μέτρηση διαστάσεων και ζύγισή τους.



Εικόνα 6.2-1Μαρκάρισμα των δοκιμίων (πιο αναλυτικά τα A1-A12 ανήκουν στην ομάδα A και τα B1-B12 ανήκουν στην ομάδα B)

Ζύγιση δοκιμίων στον ηλεκτρονικό ζυγό

Ηλεκτρονικός ζυγός

Ο ηλεκτρονικός ζυγός αποτελείται από έναν αισθητήρα βάρους και συνήθως από έναν μικροεπεξεργαστή. Ο μικροεπεξεργαστής επιτρέπει την μετατροπή του βάρους σε διάφορες μονάδες, υπολογίζει την δύναμη που έλκει η Γη το προς μέτρηση βάρος συγκρίνοντας την με την δύναμη έλξης ενός πρότυπου βάρους, επιτρέπει την άμεση μεταφορά τον αποτελεσμάτων σε έναν υπολογιστή.

Ο αισθητήρας βάρους των ηλεκτρονικών ζυγών είναι συνήθως ένας μεταλλάκτης μηχανικής τάσης(load cell) ή ένας ηλεκτροδυναμικός μεταλλάκτης. Ο μεταλλάκτης μηχανικής τάσης αποτελείται από μια αντίσταση σύρματος στερεωμένη σε ένα λεπτό πλαστικό φιλμ. Λειτουργεί στερεωμένος σε μια κυψέλη φορτίου από αλουμίνιο ή ατσάλι που παραμορφώνεται από το βάρος. Στα τέσσερα σημεία της κυψέλης υπάρχουν μεταλλάκτες που συνδέονται σε γέφυρα Wheatstone, μετρώντας την μεταβολή της γέφυρας, μετράμε το βάρος.

Ο ηλεκτροδυναμικός μεταλλάκτης φορτίου αποτελείται από έναν μεταλλικό κύλινδρο που έχει τυλιγμένο ένα πηνίο, προσαρμοσμένο στο εσωτερικό ενός μαγνήτη, στο οποίο στηρίζετε ο δίσκος ζύγισης. Το πηνίο ανυψώνει τον δίσκο ανάλογα με το ρεύμα που του στέλνει το τμήμα ελέγχου, που αποτελείται από μια φωτοδίοδο, έναν ενισχυτή, και ένα συγκριτή. Από την μέτρηση του ρεύματος που διαρρέει το πηνίο ο μικροεπεξεργαστής υπολογίζει το βάρος.

Για την ορθή χρήση του ζυγού θα πρέπει να τηρούνται τα παρακάτω:

- Ο ζυγός πρέπει να είναι πάνω σε μια αρκετά σταθερή επιφάνεια, που δεν θα χρησιμοποιείται για τίποτα άλλο.
- Ο χώρος που βρίσκεται ο ζυγός θα πρέπει να έχει σταθερή θερμοκρασία και υγρασία και να μην έχει ρεύματα αέρος.
- Το επίπεδο του ζυγού πρέπει να είναι πάντα οριζόντιο.
- Το κάλυμμα του ζυγού, εάν έχει, πρέπει να είναι κλειστό.
- Τα προς ζύγιση αντικείμενα πρέπει να τοποθετούνται με λαβίδες στο δίσκο ζύγισης.
- Τα προς ζύγιση αντικείμενα πρέπει να μην διαβρώνουν το ζυγό.

- Δεν πρέπει να υπερφορτώνεται ο ζυγός.
- Μετά την ζύγιση πρέπει να αφαιρούνται όλα τα βάρη και να καλύπτεται ο ζυγός.
- Ο ζυγός πρέπει να διατηρείται καθαρός

Τα σφάλματα κατά την ζύγιση είναι η άνωση του αέρα, που οφείλεται στην διαφορά του όγκου των προς ζύγιση αντικειμένων με τα πρότυπα βάρη, και ο στατικός ηλεκτρισμός, που αναπτύσσεται συνήθως στα γυάλινα ή πλαστικά αντικείμενα.

Τακτικές ελέγχου των εργαστηριακών ζυγών

- Επίδραση του χρόνου προθέρμανσης. Με αυτήν την τακτική υπολογίζεται ο μέγιστος χρόνος που χρειάζεται ο ηλεκτρονικός ζυγός για να δώσει σταθερές μετρήσεις.
- Έκκεντρη τοποθέτηση του βάρους. Γίνεται έλεγχος της μέγιστης επί τοις εκατό διαφορά βάρους όταν τοποθετείται το προς ζύγιση σώμα σε ακραίες θέσεις του δίσκου ζύγις.
- Χρόνος σταθεροποίησης. Μετράται ο χρόνος που χρειάζεται ο ζυγός ώστε να δώσει σταθερή ένδειξη κατά την ζύγιση ενός βάρους.

Εικόνα 6.2-2 Ηλεκτρονικός ζυγός που χρησιμοποιήθηκε για την ζύγιση των δοκιμίων.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζεται το βάρος των δοκιμίων.

Πίνακας 6.2-1 Βάρος δοκιμίων της ομάδας Α

Βάρος δοκιμίων ομάδας Α (gr)	
A1	101,095
A2	112,513
A3	114,168
A4	101,476
A5	105,491
A6	107,732
A7	97,848
A8	98,929
A9	102,970
A10	100,033
A11	104,479
A12	114,664

Πίνακας 6.2-2 Βάρος δοκιμίων της ομάδας Β

Βάρος δοκιμίων ομάδας Β(gr)	
Β1	103,737
Β2	102,304
Β3	109,255
Β4	105,238
Β5	104,433
Β6	108,140
Β7	104,215
Β8	93,836
Β9	110,841
Β10	111,539
Β11	101,050
Β12	96,439

6.2.1 **ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ**

Η εμβάπτιση πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β θερμοκρασίας 20 ° C. Στην συνέχεια μαρκάραμε με μία ευθεία γραμμή το πάνω μέρος της στάθμης του διαλύματος ώστε όταν πέφτει η στάθμη του νερού λόγω εξάτμισης του να προσθέτουμε όσο χρειάζεται με ακρίβεια. Τα δοκίμια τοποθετούνται μέσα σε μία λεκάνη και σκεπάζονται με μία διαφανή μεμβράνη που καλύπτει το άνω μέρος της λεκάνης. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η ποσότητα του νερού που εξατμίζεται. Οι παραπάνω παράμετροι διατηρήθηκαν σταθεροί καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων.

Πίνακας 6.2-3 Λεκάνη μέσα στην οποία τοποθετήθηκαν τα δοκίμια προκειμένου να πραγματοποιηθεί το πείραμα της εμβάπτισης

6.2.2 ΑΠΩΛΕΙΑ ΒΑΡΟΥΣ

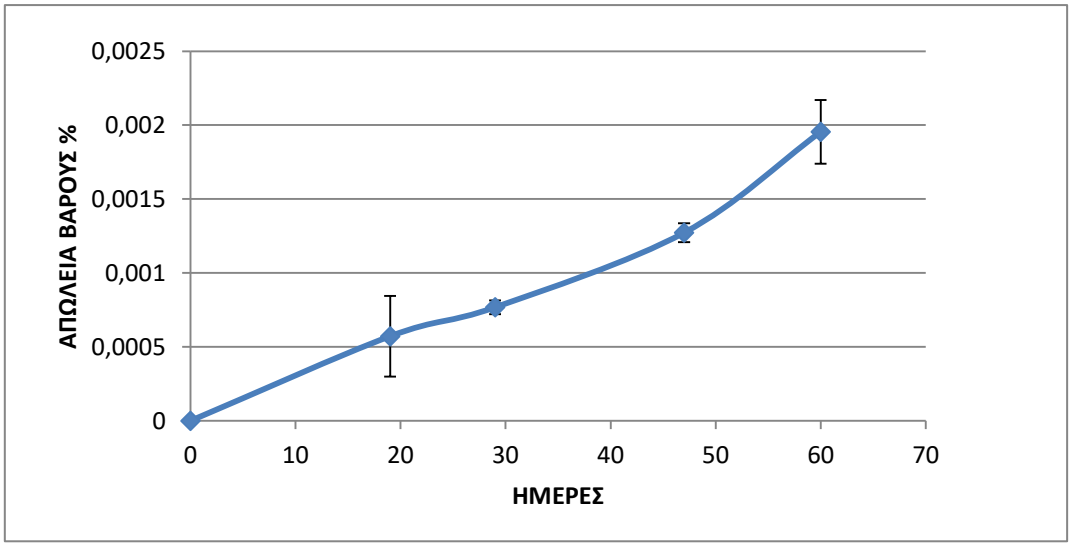
Η πειραματική διαδικασία ήταν τεχνητή διάβρωση με την μέθοδο της εμβάπτισης. περίπου κάθε 15 ημέρες γινόταν η αφαίρεση τριών δοκιμίων από την κάθε ομάδα. Τα δοκίμια ζυγίστηκαν πριν το πείραμα και μετά την αφαίρεση τους από το δοχείο με το διαβρωτικό διάλυμα.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα του πειράματος εμβάπτισης.

Πίνακας 6.2-4 Πείραμα εμβάπτισης – Απώλεια βάρους δοκιμίων της ομάδας Α

Αριθμός Δοκιμίου	Χρόνος (days)	Αρχικό Βάρος (gr)	Τελικό Βάρος (gr)	Απώλεια Βάρους (gr)
A1	19	101.0950	101.0114	0.0836
A2	19	112.5132	112.4630	0.0502
A3	19	114.1678	114.1173	0.0505
A4	29	101.4761	101.4017	0.0744
A5	29	105.4906	105.4093	0.0813
A6	29	107.7315	107.6453	0.0862
A7	47	97.8482	97.7191	0.1291
A8	47	98.9291	98.8036	0.1255
A9	47	102.9698	102.8432	0.1266
A10	60	100.0326	99.8416	0.1910
A11	60	104.4788	104.2969	0.1819
A12	60	110.6643	110.4193	0.2450

Μετά τον υπολογισμό απώλειας βάρους υπολογίστηκε η καμπύλη βάρους που περνάει από τα σημεία υπολογισμού για τα 12 δοκίμια τα οποία εκτέθηκαν σε διάβρωση στο εργαστήριο σε διάλυμα 3,5% NaCl για 60 ημέρες με αφαίρεση τριών δοκιμίων κάθε 15 ημέρες για μέτρηση (Ομάδα Α).



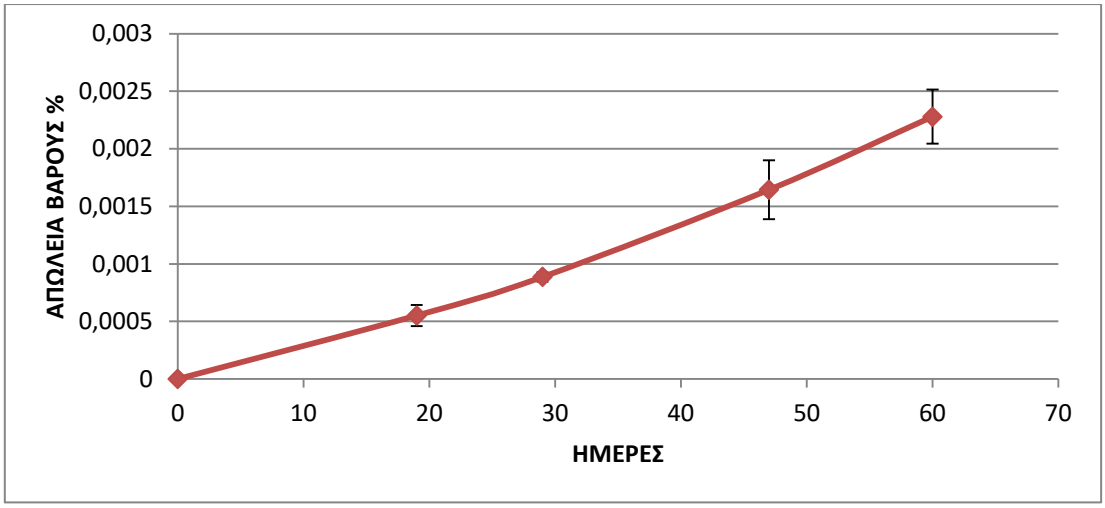
Πίνακας 6.2-5 Καμπύλη διάβρωσης δοκιμίων της ομάδας Α

Παρατηρείται πως η απώλεια βάρους μετά τις 30 ημέρες αυξάνεται σημαντικά για τα δοκίμια τα οποία εκτέθηκαν σε διάβρωση στο εργαστήριο σε διάλυμα 3,5% NaCl για 60 ημέρες με αφαίρεση τριών δοκιμίων κάθε 15 ημέρες για μέτρηση (Ομάδα Α)

Πίνακας 6.2-6Πείραμα εμβάπτισης – Απώλεια βάρους δοκιμίων της ομάδας Β

Αριθμός Δοκιμίου	**Χρόνος (days)**	**Αρχικό Βάρος (gr)**	**Τελικό Βάρος (gr)**	**Απώλεια Βάρους (gr)**
B1	19	103.7367	103.6698	0.0669
B2	19	102.3042	102.2536	0.0506
B3	19	109.2549	109.1986	0.0563
B4	29	105.2382	105.1459	0.0923
B5	29	104.4331	104.3409	0.0922
B6	29	108.1396	108.0423	0.0973
B7	47	104.2148	104.0615	0.1533
B8	47	93.8358	93.6596	0.1762
B9	47	110.8406	110.6652	0.1754
B10	60	111.5391	111.2828	0.2563
B11	60	101.0501	100.8409	0.2092
B12	60	96.4389	96.2007	0.2382

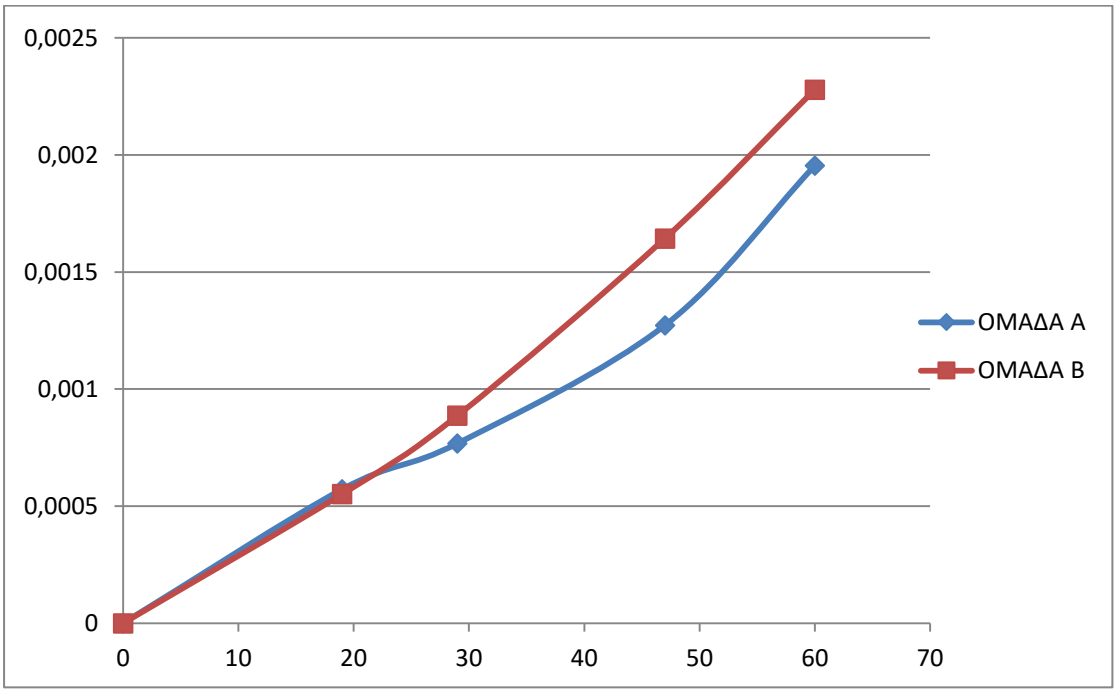
Ομοίως μετά τον υπολογισμό απώλειας βάρους υπολογίστηκε η καμπύλη βάρους που περνάει από τα σημεία υπολογισμού για τα 12 δοκίμια τα οποία είχαν ήδη εκτεθεί στην θάλασσα για 20 ημέρες και εκτέθηκαν σε διάβρωση στο εργαστήριο σε διάλυμα 3,5% NaCl για 60 ημέρες με αφαίρεση τριών δοκιμίων κάθε 15 ημέρες για μέτρηση της(Ομάδα Β).



Σχήμα 6.2-1 Καμπύλη διάβρωσης δοκιμίων της ομάδας Β

Παρατηρείται ότι η απώλεια βάρους είναι σχεδόν γραμμική στα δοκίμια τα οποία είχαν ήδη εκτεθεί στην θάλασσα για 20 ημέρες και εκτέθηκαν σε διάβρωση στο εργαστήριο σε διάλυμα 3,5% NaCl για 60 ημέρες με αφαίρεση τριών δοκιμίων κάθε 15 ημέρες για μέτρηση (Ομάδα Β).

6.2.3 ΓΕΝΙΚΕΥΜΕΝΗ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΒΑΡΟΥΣ



Σχήμα 6.2-2Γενικευμένη σύγκριση καμπυλών απώλειας βάρους μεταξύ των δοκιμίων της ομάδας Α και των δοκιμίων της ομάδας Β που έχουν υποστεί εμβάπτιση (απώλεια βάρους). Όπως φαίνεται την μεγαλύτερη απώλεια βάρους την εμφανίζουν τα δοκίμια της ομάδας Β

Στο σχήμα 5.4-2 γίνεται σύγκριση της απώλειας βάρους επί τις εκατό μεταξύ των δοκιμίων όπου εκτέθηκαν σε διάβρωση στο εργαστήριο σε διάλυμα 3,5% NaCl για 60 ημέρες με αφαίρεση τριών δοκιμίων κάθε 15 ημέρες για μέτρηση (Ομάδα Α) και των

δοκιμίων όπου είχαν ήδη εκτεθεί στην θάλασσα για 20 ημέρες και εκτέθηκαν σε διάβρωση στο εργαστήριο σε διάλυμα 3,5% NaCl για 60 ημέρες με αφαίρεση τριών δοκιμίων κάθε 15 ημέρες για μέτρηση (ομάδα Β). Παρατηρείται πως μετά τις 60 μέρες τα δοκίμια της ομάδας Α ενδέχεται να παρουσιάζουν μεγαλύτερη απώλεια βάρους από τα δοκίμια της ομάδας Β.

6.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΖΝ ΣΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Για τον προσδιορισμό της ποσότητας ψευδαργύρου (Zn) στο προστατευτικό επίστρωμα, έγινε χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Η λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι περίπου ίδια με την λειτουργία ενός οπτικού μικροσκοπίου με την διαφορά ότι χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως για να εξεταστούν αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελεί ένα όργανο της ηλεκτρονικής μακροσκοπίας, το οποίο χρησιμοποιείται για την εξέταση της επιφάνειας αντικειμένων με την χρήση ηλεκτροχημικής δέσμης. Στο ΗΜΣ χρησιμοποιούνται ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητικοί φακοί με σκοπό την δημιουργία ειδώλου της επιφάνειας ενός αντικειμένου στην οθόνη ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Μετά το πείραμα της εμβάπτισης το οποίο διήρκησε 2 μήνες περίπου . Από την ομάδα Α δοκιμίων κόψαμε ένα κομμάτι από το δοκίμιο Α12 (2 μήνες στο πείραμα εμβάπτισης) από την ομάδα Β δοκιμίων κόψαμε ένα κομμάτι από το δοκίμιο Β12 (2 μήνες στο πείραμα εμβάπτισης. Επιπλέον κόπηκε και ένα κομμάτι από ένα δοκίμιο το οποίο δεν είχε εκτεθεί καθόλου σε θαλάσσια διάβρωση .

Εικόνα 6.3-1Δοκίμιο A12 (2 μήνες στο πείραμα εμβάπτισης)

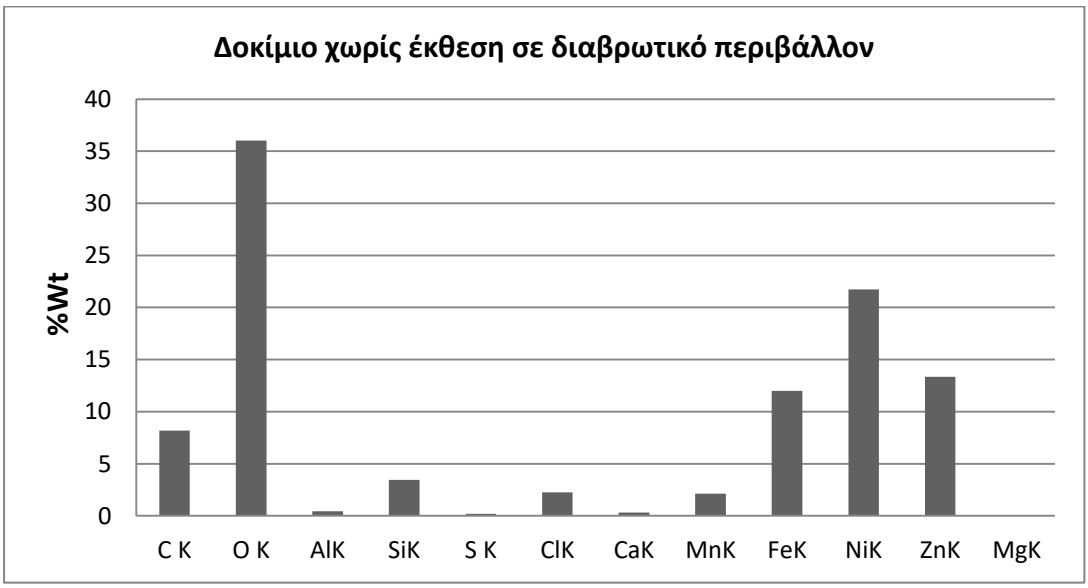
Εικόνα 6.3-2 Δοκίμιο B12 (2 μήνες στο πείραμα εμβάπτισης)

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα μετά την ανάλυση που έγινε για κάθε σειρά δοκιμίων, με όλα τα στοιχεία που περιείχε το επίστρωμα. Μεγαλύτερη

βαρύτητα δόθηκε στην ποσότητα του ψευδαργύρου, για τον λόγο ότι ο ψευδάργυρος αποτελεί το κυρίως αντιδιαβρωτικό του επιστρώματος που χρησιμοποιήθηκε.

Πίνακας 6.3-1 Αποτελέσματα στοιχείων επιστρώματος απο SEM για δοκίμιο χωρίς έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον

Δοκίμιο χωρίς έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον	
Στοιχείο	%Wt
C K	8.17
O K	36.01
AlK	0.43
SiK	3.44
S K	0.20
ClK	2.26
CaK	0.31
MnK	2.13
FeK	11.99
NiK	21.74
ZnK	13.34
MgK	—

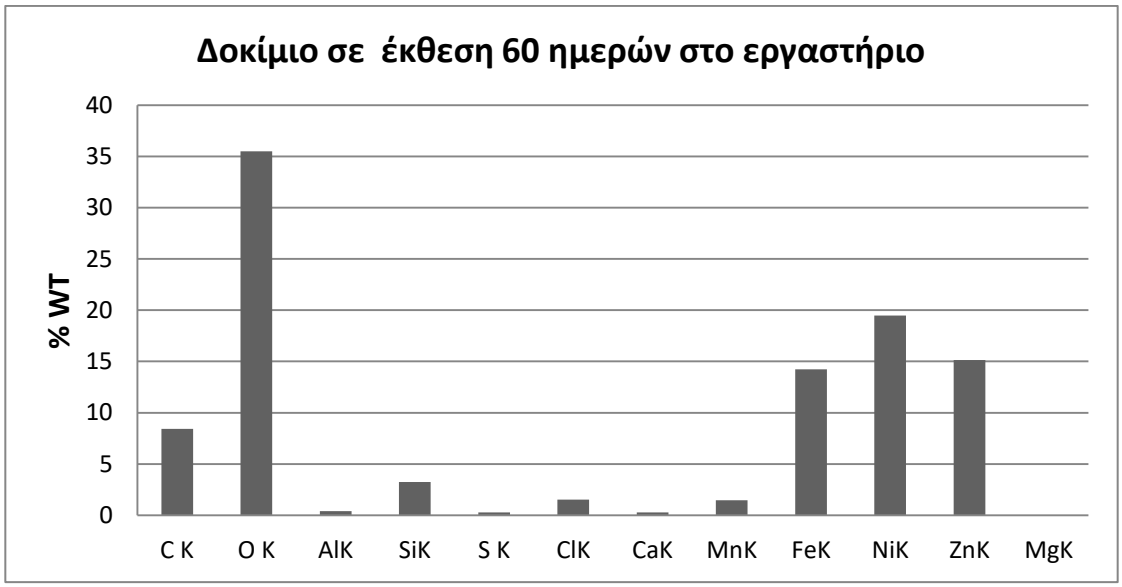


Σχήμα 6.3-1Διάγραμμα ποσότητας στοιχείων στο επίστρωμα για δοκίμιο χωρίς έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον

Παρατηρείται ότι η τιμή του ψευδάργυρου (Zn) που μετρήθηκε είναι χαμηλή σε σχέση με την ονομαστική τιμή (25%) που είχε από την κατασκευάστρια εταιρία. Επίσης παρατηρείται ότι στο συγκεκριμένο δοκίμιο έχει βρεθεί ποσότητα πυριτίου(Si) (3,44%) η οποία είναι χαμηλή. Τα παραπάνω οφείλονται σε λάθος του οργάνου SEM .

Πίνακας 6.3-2: Αποτελέσματα στοιχείων επιστρώματος απο SEM για δοκίμιο σε εκθεση 60 ημερών στο εργαστήριο

Δοκίμιο σε έκθεση 60 ημερών στο εργαστήριο	
Στοιχείο	%Wt
C K	8.42
O K	35.49
AlK	0.41
SiK	3.24
S K	0.29
ClK	1.53
CaK	0.27
MnK	1.47
FeK	14.24
NiK	19.49
ZnK	15.15
MgK	—

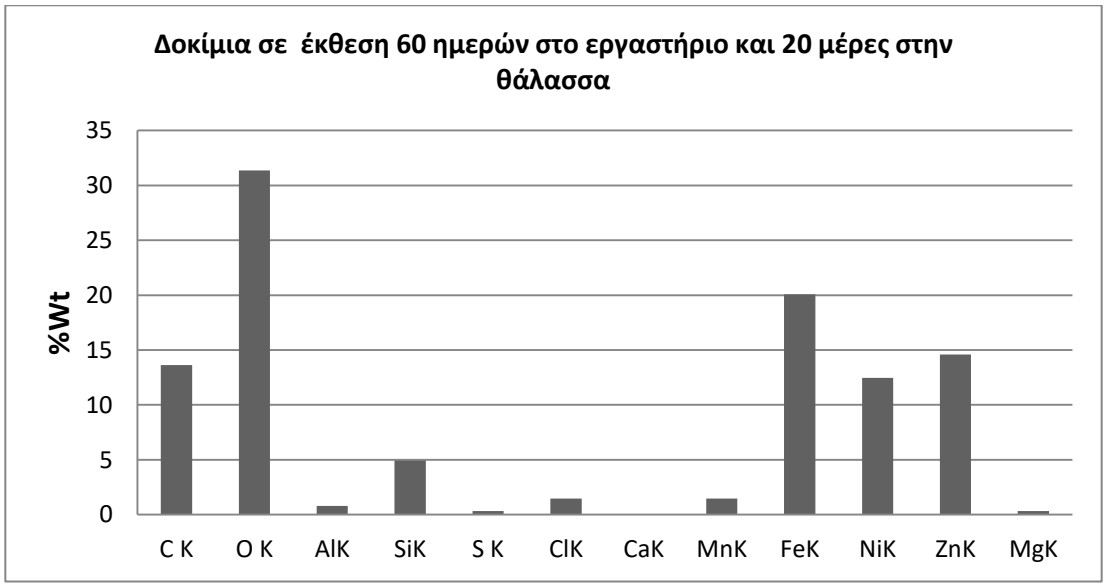


Σχήμα 6.3-2Διάγραμμα ποσότητας στοιχείων στο επίστρωμα για δοκίμιο παραμονής 60 ημερών στον θάλαμο εμβάπτισης

Παρατηρείται ότι η τιμή του πυριτίου(Si) που μετρήθηκε είναι επίσης χαμηλή (3,24%). Αυτό οφείλεται σε λάθος του οργάνου SEM .

Πίνακας 6.3-3Αποτελέσματα στοιχείων επιστρώματος απο SEM για δοκίμιο σε έκθεση 60 ημερών στο εργαστήριο και 20 ημέρες στην θάλασσα

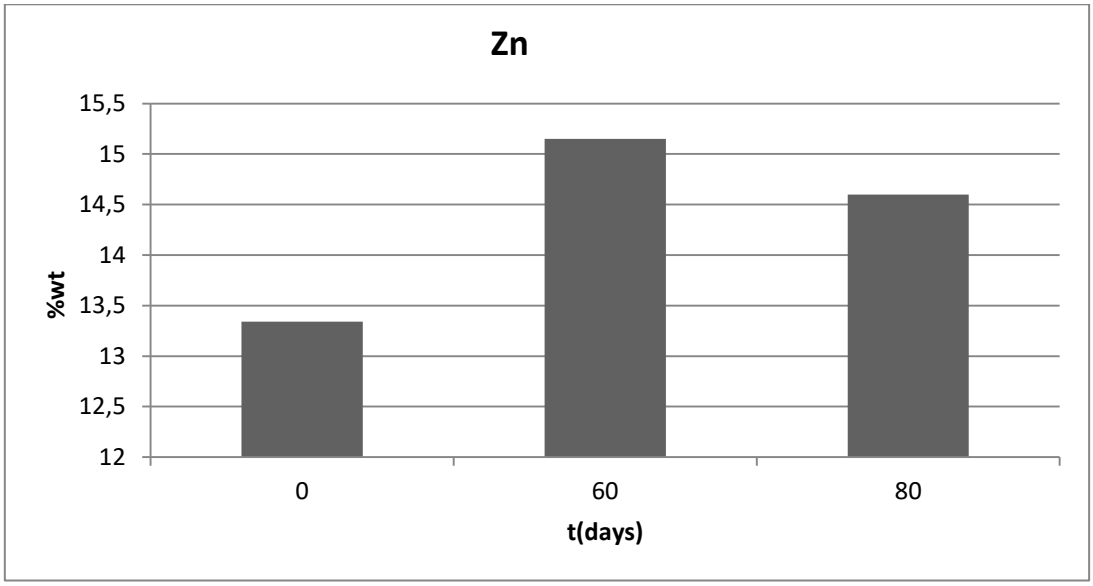
Δοκίμιο σε έκθεση 60 ημερών στο εργαστήριο και 20 μέρες στην θάλασσα	
Στοιχείο	**%Wt**
C K	13.64
O K	31.36
AlK	0.79
SiK	4.94
S K	0.32
ClK	1.46
CaK	—
MnK	1.47
FeK	20.09
NiK	12.46
ZnK	14.60
MgK	0.33



Σχήμα 6.3-3 Διάγραμμα ποσότητας στοιχείων στο επίστρωμα για δοκίμιο παραμονής 60 ημερών στο θάλαμο εμβάπτισης και 20 ήμερες στην θάλασσα.

Παρατηρείται ότι η τιμή του πυριτίου(Si) που μετρήθηκε είναι χαμηλή(4,94%). Αυτό οφείλεται σε λάθος του οργάνου SEM .

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



Σχήμα 6.3-4 Διάγραμμα ποσότητας ψευδαργύρου στο επίστρωμα για δοκίμιο χωρίς έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον, για δοκίμιο σε έκθεση 60 ημερών σε διαβρωτικό περιβάλλον, και για δοκίμιο σε έκθεση 60 ημερών σε θάλαμο εμβάπτισης και 20 ημερών σε έκθεση στην θάλασσα.

Παρατηρείται ότι υπάρχει μείωση της ποσότητας του ψευδαργύρου όσο μεγαλώνει η περίοδος εμβάπτισης από 60 σε 80 ημέρες .

Επισης παρατηρείται ότι στο δοκίμιο που δεν εκτέθηκε σε διαβρωτικό περιβάλλον η ποσότητα του ψευδάργυρου που μετρήθηκε είναι μικροτερη από την ονομαστική τιμή που είχε από την κατασκευάστρια εταιρία. Αυτό οφείλεται σε λάθος του οργάνου SEM.

Γενικά συμπεράσματα

- Σε αυτήν την διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα ώστε να διαπιστωθεί πως ο κρυογενικός χάλυβας 9% Ni συμπεριφέρεται σε συνθήκες υδραυλικής δοκιμής με θαλασσινό νερό και έχοντας ως προστασία πυριτικό ψευδάργυρο. Δεδομένου ότι το αντιδιαβρωτικό χρώμα δεν κάλυπτε όλη την επιφάνεια των δοκιμίων. Η επιφάνεια (των δοκιμίων) που μένει απροστάτευτη από το αστάρι βασίζεται στην προστασία από την γειτονική περιοχή, καθώς ο

ψευδάργυρος που περιέχεται στα δοκίμια προστατεύει και την μη επικαλλυμένη περιοχή.Έτσι λοιπόν εξασθενήθηκαν δύο σειρές δοκιμίων :η μία σειρά με διαβρωση από θάλασσα και διάβρωση με την μέθοδο της εμβάπτισης σε 3,5% NaCl μέσα στο εργαστήριο και μία σειρα που διαβρώθηκε με την μεθοδο της εμβάπτισης σε 3,5% NaCl στο εργαστήριο μόνο

- Σκοπός της εργασίας ήταν η μελέτη των χαρακτηριστικών διάβρωσης του χάλυβα Ni 9% σε 3,5% κ.β. % διάλυμα NaCl για την παροχή αναφοράς για μελλοντικές εφαρμογές μηχανικής. Το αντιδιαβρωτικό χρώμα είχε από την κατασκευάστρια εταιρεία (Arcelor Mittal – USA) ως βάση πυριτικό ψευδάργυρο. Η αντιδιαβρωτική ικανότητα της επικάλυψης δοκιμάστηκε με την εισαγωγή δοκιμίων στον θάλαμο εμβάπτισης. Η μέθοδος για την πρόβλεψη του ρυθμού διάβρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή της διαφοράς βαρών.
- Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων συμπεραίνεται ότι ο χάλυβας με 9% Ni έχει ήπια διαβρωτική δράση. Επιπλέον συμπεραίνεται ότι το φαινόμενο της διάβρωσης εντείνεται όσο μεγαλώνει το χρονικό διάστημα που τα δοκίμια εκτίθενται σε διαβρωτικό περιβάλλον. Τα παραπάνω συμπεράσματα επιβεβαιώνονται από τις γενικευμένες καμπύλες απώλειας βάρους για τα δοκίμια των πειραμάτων διάβρωσης του μετάλλου.

Ο ψευδάργυρος σχηματίζει προϊόντα διάβρωσης όπως το οξείδιο ψευδαργύρου, τα οποία δημιουργούν ένα προστατευτικό επίστρωμα προσδίδοντας ηλεκτρόνια, (λειτουργεί ως θυσιαζομένη άνοδος) και περιορίζουν την ταχύτητα διάβρωσης του υποστρώματος. Για την ιδιότητα του αυτή ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται για τις επικαλύψεις των μετάλλων με αποτέλεσμα να θυσιάζεται ο ίδιος και να προστατεύεται το μέταλλο. Αξίζει να σημειωθεί ότι από την ανάλυση του επιστρώματος που έγινε μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μετρήθηκε μικρότερη ποσότητα ψευδαργύρου στο δοκίμιο που δεν εκτέθηκε καθόλου σε θαλάσσια διάβρωση από τα δοκίμια που εκτέθηκαν. Αυτό οφείλεται σε λάθος του οργάνου SEM καθώς αναμενόταν μεγαλύτερη αρχική ποσότητα ψευδαργύρου (-25%) διότι η ποσότητα του ψευδάργυρου μειώνεται καθώς διαβρώνεται το δοκίμιο(εφόσον υδρολύεται). Επίσης και στα τρία δοκίμια η ποσότητα του πυριτίου που βρέθηκε είναι πολύ μικρή και αυτό οφείλεται επίσης λάθος του οργάνου SEM που δεν το

μέτρησε αν και είναι ο φορέας στο επίστρωμα. Το αντιδιαβρωτικό χρώμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν αντιδιαβρωτικό αστάρι με πυριτικό φορέα και αντιδιαβρωτικό πιγμέντο από ψευδάργυρο συνεπώς η συγκεκριμένη ποσότητα πυριτίου που βρέθηκε στα δοκίμια δεν είναι αντιπροσωπευτική. Ωστόσο υπάρχει μείωση της ποσότητας του ψευδαργύρου όσο μεγαλώνει η περίοδος εμβάπτισης από 60 σε 80 ημέρες.

- Αξίζει να σημειωθεί ότι το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης δεν ήταν δυνατό να επισκευασθεί άμεσα. Για τον λόγο αυτό η επανάληψη των πειραμάτων δεν μπορούσε να πραγματοποιηθεί.

Καταλήγουμε λοιπόν στα ακόλουθα συμπεράσματα.

- Το επίστρωμα ψευδαργύρου λειτουργεί ως θυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο και θυσιάζεται αυτό αντί για το μέταλλο. Συνεπώς έχουμε ηλεκτροχημική προστασία με θυσιαζόμενο ηλεκτρόδιο το επίστρωμα του ψευδαργύρου.
- Στην απώλεια βάρους αξίζει να αναφερθεί πως το φαινόμενο της διάβρωσης θα ήταν εντονότερο στην περίπτωση που τα δοκίμια δεν είχαν επίστρωμα του ψευδαργύρου.
- Επιπλέον στην απώλεια βάρους παρατηρείται πως το φαινόμενο της διάβρωσης είναι εντονότερο στα δοκίμια τα οποία είχαν ήδη εκτεθεί σε θαλάσσια διάβρωση συγκριτικά με αυτά που δεν είχαν εκτεθεί.
- Τέλος στην σύγκριση της απώλειας βάρους επί τις εκατό μεταξύ των δοκιμίων όπου εκτέθηκαν σε διάβρωση στο εργαστήριο σε διάλυμα 3,5% NaCl για 60 ημέρες με αφαίρεση τριών δοκιμίων κάθε 15 ημέρες για μέτρηση (Ομάδα Α) και των δοκιμίων όπου είχαν ήδη εκτεθεί στην θάλασσα για 20 ημέρες και εκτέθηκαν σε διάβρωση στο εργαστήριο σε διάλυμα 3,5% NaCl για 60 ημέρες με αφαίρεση τριών δοκιμίων κάθε 15 ημέρες για μέτρηση (ομάδα Β) παρατηρείται πως μετά τις 60 μέρες τα δοκίμια της ομάδας Α ενδέχεται να παρουσιάζουν μεγαλύτερη απώλεια βάρους από τα δοκίμια της ομάδας Β.

6.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. Χ. Σοκουζούδης: «Διπλωματική: Μελέτη Διάβρωσης χάλυβα σε διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου ($CaCl_2$)», Επιβλεπουσα καθηγητρια: Παναγιωτα Βασιλειου, Αθήνα, 2015.
2. https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%96%CF%85%CE%B3%CF%8C%CF%82#%CE%97%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CE%BF%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CF%8C%CF%82_%CE%B6%CF%85%CE%B3%CF%8C%CF%82