



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΑΠΟΧΛΩΡΙΩΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ  
ΜΝΗΜΕΙΩΝ**

**ΑΠΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

**ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

Ελένη Χρ. Σιόβα

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός M.Sc.Eng E.M.Π

ΑΘΗΝΑ

2023





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΑΠΟΧΛΩΡΙΩΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ

ΑΠΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ελένη Χρ. Σιόβα

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός M.Sc. Eng E.M.Π

ΑΘΗΝΑ

2023



---

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή γνώμων του συγγραφέα.

(Ν.5343/1932, Άρθρο 202)

Απαγορεύεται, η εν μέρει αντιγραφή ή κατά οποιονδήποτε τρόπο αναπαραγωγή (εκτύπωση, φωτοτύπιση, φωτογράφιση, φιλομολόγηση, σάρωση κ.λ.π) κειμένων, πινάκων, σχεδίων και διαγραμμάτων του βιβλίου αυτού, χωρίς γραπτή άδεια του συγγραφέα.





ΑΠΟΧΛΩΡΙΩΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ  
ΑΠΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ  
ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Σιόβα Ελένη

Επιβλέπων Καθηγητής

Μπατής Γεώργιος

Ομ. Καθ. Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π

Συμβουλευτική Επιτροπή

Μπατής Γεώργιος

Ομ. Καθ. Ε.Μ.Π

Αργυροπούλου Βασιλική

Καθ. ΠΑ.Δ.Α

Σίδερης Κοσμάς

Καθ. Δ.Π.Θ

Εξεταστική Επιτροπή

Μπατής Γεώργιος

Ομ. Καθ. Ε.Μ.Π

Αργυροπούλου Βασιλική

Καθ. ΠΑ.Δ.Α

Σίδερης Κοσμάς

Καθ. Δ.Π.Θ

Ζουμπουλάκης Λουκάς

Καθ. Ε.Μ.Π

Τσιβιλής Σωτήρης

Καθ. Ε.Μ.Π

Καραντώνης Αντώνης

Αν. Καθ. Ε.Μ.Π

Μπουρουσιάν Μιρτάτ

Αν. Καθ. Ε.Μ.Π





*Στους φάρους της ζωής μου*

*τους Γονείς μου*

*Χρήστο Σιόβα και Μαρία Τέγου - Σιόβα*

*ως ένα πολύ μικρό δείγμα ευγνωμοσύνης*



*Πολλά ταξίδια συνεχίζονται για πολύ καιρό ακόμα  
αφότου  
έχει σταματήσει η κίνηση στο χρόνο και στο χώρο.*

*John Steinbeck, 1902-1968  
Αμερικανός συγγραφέας, Νόμπελ 1962*



## *Πρόλογος - Ευχαριστίες*

Τα αρχαιολογικά μνημεία από σίδηρο αποτελούν σημαντικό κομμάτι της πολιτιστικής κληρονομιάς κάθε λαού. Ο σίδηρος έχει χρησιμοποιηθεί αιώνες τώρα για την κατασκευή ποικίλων αντικειμένων, όπως όπλα, εργαλεία, νομίσματα, πλοία, οικοδομήματα κ.α, ως εκ τούτου όλα τα αντικείμενα ή κατασκευές φέρουν πολύτιμες πληροφορίες για την τεχνολογική, οικονομική, πολιτιστική αλλά και πολιτισμική εξέλιξη των ανθρώπων της κάθε εποχής. Η ανικανότητα σωστής συντήρησης όλων αυτών των αντικειμένων, σημαίνει και λήθη της ιστορίας του κάθε λαού και του πολιτισμού γενικότερα.

Τα ναυάγια των πλοίων αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της πολιτιστικής κληρονομιάς, εκτός αυτού φέρουν πολλές ναυτικές τραγωδίες με την απώλεια ανθρώπων, επομένως η σωστή συντήρηση των ναυαγίων είτε μετά την ανέλκυσή τους είτε επί τόπου στην θάλασσα αποτελούν ιστορικά στοιχεία, δίνοντας την δυνατότητα στους επισκέπτες να αποκτήσουν περαιτέρω γνώσεις.

Οι παλιότερες γενιές μας έχουν κληροδοτήσει την ιστορία τους, είναι υποχρέωση μας με την κατάλληλη τεχνογνωσία και διεπιστημονικότητα να ενισχύσουμε την μνήμη ενάντια στην λήθη και να την μεταφέρουμε στις επόμενες γενιές διατηρώντας την αειφορία της.

Στα πλαίσια αυτής ακριβώς της διεπιστημονικότητας και καλής συνεργασίας πραγματοποιήθηκε και η εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής “Αποχλωρίωση Βιομηχανικών Μεταλλικών Μνημείων από Θαλάσσιο Περιβάλλον με Ηλεκτροχημικές Μεθόδους”. Η συνεργασία πραγματοποιήθηκε από το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, την σχολή Χημικών Μηχανικών και του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, του τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, μετά από πρόταση του Βιομηχανικού μουσείου Σύρου για την συντήρηση του τροχού του τροχοκίνητου Ατμόπλοιου “Πατρίς” για την έκθεσή του τον προαύλιο εξωτερικό χώρο του μουσείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω για την άψογη συνεργασία, για την υλοποίηση τόσο της συντήρησης του τροχού, αλλά και του πειραματικού μέρους που πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά τους:

Κύριο Μπατή Γεώργιο Ομότιμο Καθηγητής της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και μου ανέθεσε την διεκπεραίωση της διδακτορικής διατριβής, που συνέλαβε την ιδέα της πρότυπης αποχλωρίωσης του τροχού, κατηύθυνε και οργάνωσε την διεπιστημονική ομάδα για την υλοποίηση του έργου, αλλά και με την υπομονή,

την βοήθεια, την καθοδήγηση και συμβουλές του οδήγησε στην ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

Κυρία Αργυροπούλου Βασιλική Καθηγήτρια του Τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, που συνέβαλε στην υλοποίηση και οργάνωση των εργασιών για την αποχλωρίωση του τροχού, κατηύθυνε και οργάνωσε την διεπιστημονική ομάδα για την υλοποίηση του έργου, αλλά και με τις εξαιρετικές επιστημονικές της γνώσεις βοήθησε και πρόλαβε λάθη και παραλείψεις στην ολοκλήρωση της παρούσης.

Κύριο Κοσμά Σίδηρη Καθηγητή του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Δημοκρίτειου Πανεπιστημίου Θράκης για την βοήθεια και υποστήριξη του στην ολοκλήρωση της διατριβής.

Από το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο τις Δρ. Αγγελική Ζαχαροπούλου Χημικό Μηχανικό και Δρ. Ευγενία Ζαχαροπούλου Πολιτικό Μηχανικό για την σημαντική βοήθειά τους στην εφαρμογή της μεθόδου αποχλωρίωσης του τροχού στην Σύρο, καθώς και τον κύριο Αστερίδη Πάνο για την πολύτιμη βοήθεια που προσέφερε στην σύνδεση των οργάνων για την εφαρμογή της μεθόδου στον τροχό. Επίσης, τη Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π για την κοπή ράβδου που λήφθηκε από το ναυάγιο του “Πατρίς” και χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία και τη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π για την ανάλυση μικροδομής με μεταλλογραφικό μικροσκόπιο. Τον κύριο Ζέρρη Χρήστο Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π για τον σχεδιασμό της βάσης όπου τοποθετήθηκε ο τροχός στον προαύλιο χώρο του Μουσείου της Σύρου. Τέλος, τον κύριο Κυριάκο Λαμπρόπουλο Δρ. Χημικό Μηχανικό του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π για τις πολύτιμες συμβουλές του.

Από το Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής τον κύριο Θεόδωρο Πάνου για την ραδιογραφίες του τροχού, τον κύριο Καραμπότσο Αθανάσιο για τις αναλύσεις με SEM-EDX των προϊόντων διάβρωσης και τον κύριο Βογιατζή Άκη για τις αναλύσεις XRD.

Από την Σύρο, τον κύριο Κωστή Μπιτζάνη Διευθυντή του Βιομηχανικού Μουσείου στην Ερμούπολη της Σύρου, τον Σύλλογο φίλων Μουσείου και τον κύριο Ριγκούτσο Αντώνη για την πολύτιμη βοήθεια τους.

Τον κύριο Καφετζηδάκη Ιωάννη, Μηχανικό Πωλήσεων της Μ. Ι Πρινωτάκης Α. Ε για την βοήθεια του στην αγορά του οργάνου μέτρησης χλωριόντων αλλά και στον τρόπο χρήσης του.

Το ΕΛΚΕΜΕ για την χημική ανάλυση δείγματος από τον τροχό.

Επίσης, τον κύριο Μιχάλη Πατέρα για την χρηματοδότηση της συντήρησης του τροχού του ατμόπλοιου “Πατρίς”.

Η καλή συνεργασία όλων έφερε εις πέρας την συντήρηση του τροχού του τροχοκίνητου ατμόπλοιου “Πατρίς” και την τελική έκθεση του στο Βιομηχανικό Μουσείο της Σύρου, αλλά και του πειραματικού μέρους που πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Χρήστο και Μαρία Σιόβα που σαν φάροι αδιάλειπτα φωτίζουν και προστατεύουν τον δρόμο μου, που μου έμαθαν να πιστεύω στις δυνάμεις μου, στις αξίες, στο Θεό. Έτσι, θα ήθελα να μάθω και στα δικά μου παιδιά Σταύρο και Χρήστο να μην τα παρατάνε και να κατακτούν τα όνειρά τους και να τα ευχαριστήσω που με το δικό τους τρόπο με στηρίζουν και με διδάσκουν. Τον σύζυγό μου Μάριο Καφετζή για την υπομονή και την υποστήριξη του στις δύσκολες στιγμές, καθώς και τον αδελφό μου Βασίλη Σιόβα για την ενθάρρυνση και την συμπαράστασή όλα αυτά τα χρόνια.





*Το πειραματικό μέρος της παρούσας διδακτορικής διατριβής χρηματοδοτήθηκε:*

*Από τον κο. Μιχάλη Πατέρα για την αποκατάσταση του τροχού του τροχοκίνητου ατμόπλοιου «Πατρίς».*

*Το πρόγραμμα του ΠΑ.Δ.Α (πρώην Τ.Ε.Ι Αθήνας), «Έρευνα και Εκπαίδευση για την Συντήρηση του Τροχού του Ατμόπλοιου Πατρίς», με επιστημονικά υπεύθυνη την κα. Αργυροπούλου Βασιλική.*

*Από το πρόγραμμα «Αρχιμήδης ΙΙΙ – Ενίσχυση Ερευνητικών Ομάδων στο Τ.Ε.Ι Αθήνας», Υπόεργο 44 με τίτλο «Νέες Εφαρμογές Ηλεκτροχημικών Μεθόδων και Αναστολών Διάβρωσης για επί τόπου Επιθεώρηση σε Ναυάγια και Επεμβάσεις σε Ενάλια και Σύνθετα Αντικείμενα με Μεταλλικά Στοιχεία», με επιστημονικά υπεύθυνη την κα. Αργυροπούλου Βασιλική, για την διεκπεραίωση του πειραματικού μέρους αποχλωρίωσης των πειραματικών δοκιμίων που πραγματοποιήθηκε εργαστηριακά.*





## Περίληψη

Το επιβατηγό τροχοκίνητο ατμόπλοιο «Πατρίς» βυθίστηκε το 1868 κοντά στη νήσο Κέα. Ο ένας από τους δύο σιδερένιους τροχούς του ατμόπλοιου ανελκύστηκε από το ναυάγιο το 2007 και μεταφέρθηκε το 2010 στον προαύλιο χώρο του Βιομηχανικού μουσείου της Σύρου για την έκθεσή του. Δεδομένου ότι ο τροχός μετά την ανέλκυσή του αφέθηκε να στεγνώσει, δεν ήταν εφικτή η πλήρης απομάκρυνση χλωριόντων αλλά η σταθεροποίησή του. Λόγω του μεγέθους του (βάρος 6 tn, εξωτερική διάμετρος 6,8 m και μήκος άξονα 5 m), οι παραδοσιακές μέθοδοι αποχλωρίωσης (πλήρης εμβάπτιση) δεν ήταν εφικτό να χρησιμοποιηθούν. Για την συντήρηση του εφαρμόστηκε πρότυπη ηλεκτροχημική μέθοδος με συνεχές ρεύμα και πορώδες μέσο εμποτισμένο με αλκαλικό διάλυμα, τεχνική που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση χλωριόντων από τους οπλισμούς στο σκυρόδεμα. Η αποχλωρίωση του τροχού πραγματοποιήθηκε κατά τμήματα, επί τόπου, σε δύο φάσεις διάρκειας 24 ωρών η κάθε μία. Από τα αποτελέσματα της μεθόδου αποχλωρίωσης στον τροχό, προέκυψε ότι επιτεύχθηκε απομάκρυνση χλωριόντων αρκετά μεγάλης συγκέντρωσης από τα προϊόντα διάβρωσης.

Στην συνέχεια, σε σιδερένια ράβδο που ανελκύστηκε από το ναυάγιο και κόπηκε σε ισομερή κυλινδρικά δοκίμια, εφαρμόστηκε η ηλεκτροχημική μέθοδος για διάφορες εντάσεις ρεύματος με ή χωρίς σπογγώδες μέσο, για 24, 48, 72 ώρες και χρήση δύο ειδών ανόδων ανοξειδωτού χάλυβα (πλάκες και πλέγμα), ώστε να προσδιοριστούν οι βέλτιστες παράμετροι αποχλωρίωσης. Τα αποτελέσματα εφαρμογής της ηλεκτροχημικής μεθόδου έδειξαν ότι η αλλαγή του σπογγώδους μέσου κάθε 24 ώρες για συνολική διάρκεια εφαρμογής της μεθόδου 72 ώρες και η χρήση πλέγματος αντί για πλάκες ως άνοδοι επιφέρουν καλύτερα αποτελέσματα αποχλωρίωσης.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η αποχλωρίωση μεγάλων σιδερένιων κατασκευών που προέρχονται ή βρίσκονται κοντά σε θαλάσσιο περιβάλλον μπορεί να γίνει επί τόπου, οικονομικά και με ελάχιστα απόβλητα συγκριτικά με τις παραδοσιακές μεθόδους αποχλωρίωσης.

**Λέξεις κλειδιά:** αποχλωρίωση, επί τόπου, σπογγώδες μέσο, συνεχές ρεύμα, ηλεκτροχημική μέθοδος, θαλάσσιο περιβάλλον, σίδηρος.



## *Summary*

The passenger paddle wheels - steamship "Patris" sank in 1868 near the island of Kea. One of the two iron paddle wheels of the steamship excavated from the wreck in 2007 and was transported in 2010 to the foreyard of the Industrial Museum of Syros for its exhibition. Since the wheel after its excavated was left to dry, it was not possible to completely remove chlorides but to stabilize it. Due to its size (weight 6 tn, outer diameter 6.8 m and shaft length 5 m), traditional dechlorination methods (completely immersion) were not feasible to use. For its maintenance, a standard electrochemical method was applied with direct current and porous medium impregnated with alkaline solution, a technique which is used to remove chlorides from rebars in concrete. The dechlorination of the wheel was carried out in parts, in situ, in two phases lasting 24 hours each. From the results of the dechlorination method on the wheel, it showed that removal of fairly high concentration of chlorides in the corrosion products was achieved.

Moreover, an iron rod, which was excavated from the wreck, was cut into isomeric cylindrical specimens. The electrochemical method was applied on the specimens with various current densities, with or without a porous medium, for 24, 48, 72 hours and using two kinds of stainless steel anodes (plates and mesh), in order to determine the optimal dechlorination parameters. The results of applying the electrochemical method showed that changing the sponge every 24 hours for duration of application of the method of 72 hours and using stainless steel mesh instead of plates as anode, is the best approach for the dechlorination of the specimens.

From the above results, it can be concluded that the dechlorination of large iron structures that come from or locate near a marine environment can be achieved in situ, economically and with less waste compared to traditional dechlorination methods.

**Keywords:** dechlorination, in situ, porous medium, direct current, electrochemical method, marine environment, iron.



*Μέρος τις έρευνας της παρούσας διδακτορικής διατριβής έχει δημοσιευθεί στα παρακάτω επιστημονικά περιοδικά:*

Siova,E., Argyropoulos,V., Batis,G., “An Investigation of Electrochemical Dechlorination of wrought Iron Specimens from the Marine Environment”, *Heritage*, 2023, Vol.6, No1,pp.587-599.

<https://doi.org/10.1108/ACMM-11-2013-1326>

Batis,G. ,Zacharopoulou,A., Zacharopoulou,E., Siova,H. and Argyropouloulos, V., “Dechlorination of large marine iron artifact using a novel technique involving ipresed current”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2015, Vol.62, No.4, pp.259-269.

<https://doi.org/10.1108/ACMM-11-2013-1326>





## *Περιεχόμενα*

Πρόλογος – Ευχαριστίες	12
Περίληψη	18
Summary	20
Περιεχόμενα	24
Κατάλογος Εικόνων	30
Κατάλογος Πινάκων	34
Κατάλογος Διαγραμμάτων	38
Κεφάλαιο 1	
Θεωρία της Διάβρωσης	
<u>Γενική Εισαγωγή</u>	
1.1 Φθορά των υλικών	44
1.2 Είδη Διάβρωσης	46
1.3 Παράγοντες που Επηρεάζουν την Διάβρωση	48
1.4 Θαλάσσια Διάβρωση – Σύντομη Περιγραφή	49
1.5 Περιβαλλοντικοί Παράγοντες που Επιδρούν στη Διάβρωση – Η Επίδραση του Θαλασσινού Νερού	50
1.6 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	53
1.7 Αλογόνα	53
1.8 Η Επίδραση του Θαλασσινού Νερού στη Διάβρωση – Το Χλωριούχο Νάτριο	54
1.9 Η Επίδραση του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος στη Διάβρωση των Μετάλλων στο Θαλασσινό Νερό	56
1.10 Η Επίδραση του pH	56

1.11	Η Επίδραση του Οξυγόνου	57
1.12	Άλλα Διαλυτά Αέρια	58
1.13	Φυσαλίδες Αέρα	59
1.14	Μικρόοργανισμοί	59
1.15	Θερμοκρασία	59
1.16	Θαλάσσια Ρεύματα	60
1.17	Γαλβανική Διάβρωση	61
1.18	Η Θεωρία των Μικτών Δυναμικών	62
1.19	Roubaix Διαγράμματα – Θερμοδυναμική προσέγγιση της Διάβρωσης	64

## Κεφάλαιο 2

### Διάβρωση Σιδήρου – Προστασία Ενάλιων Αντικειμένων

#### Γενική Εισαγωγή

2.1	Σίδηρος	70
2.2	Η Παραγωγή του Βιομηχανικού Σιδήρου τον 19ο Αιώνα –Ιστορική Αναδρομή	73
2.3	Η Εξέλιξη των Ατμόπλοιων κατά τον 18ο και 19ο Αιώνα	74
2.4	Η Διάβρωση του Σιδήρου (σύντομη περιγραφή)	75
2.4.1	Σίδηρος – Θεωρία της Διάβρωσης – Προϊόντα Διάβρωσης	76
2.4.2	Θεωρητική Προσέγγιση της Δημιουργίας και Μορφής των Προϊόντων Διάβρωσης σε Μεταλλικά Αντικείμενα	81
2.5	Χρονικός Παραλληλισμός Μεταξύ των Προϊόντων Διάβρωσης και των Συνθηκών του Ναυαγίου	83
2.6	Σχηματισμός Συμπηγμάτων	84
2.7	Η Ανέλκυση Ναυαγίων στο Ατμοσφαιρικό Περιβάλλον	85
2.8	Απομάκρυνση Συμπηγμάτων	88
2.9	Μεθοδολογία Διάγνωσης	90

2.10	Η Χρήση Ακτινογραφιών	90
2.11	Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)	90
2.12	Στερεομικροσκόπιο	91
2.13	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Στοιχειακή Ανάλυση (SEM – EDX)	91
2.14	Συντήρηση Ενάλιων Μεταλλικών Αντικειμένων	91
2.14.1	Νεότεροι Μέθοδοι Συντήρησης	96
2.14.2	Χρήση Διαλυμάτων (Active Conservation)	99
2.15	Παράμετροι που Πρέπει να Ληφθούν Υπόψη για την Αποχλωρίωση Μεταλλικών Αντικειμένων	101
2.15.1	Θερμοκρασία	101
2.15.2	Συγκέντρωση του Διαλύματος και pH	102
2.15.3	Χρόνος Εφαρμογής και Συχνότητα Αλλαγής του Διαλύματος Αποχλωρίωσης	102
2.16	Μέτρηση Συγκέντρωσης Χλωριόντων στα Διαλύματα Επεμβάσεων	103
2.17	Ορίζοντας την Επιτυχή Μέθοδο Αποχλωρίωσης για την Συντήρηση Μεταλλικών Αντικειμένων	104
2.18	Η προστασία της Ενάλιας Πολιτιστικής Κληρονομιάς	105
2.19	Επί τόπου Συντήρηση Βυθισμένων Ναυαγίων	105
2.20	Ναυάγια στον Κόσμο <u>Ειδική Εισαγωγή</u>	109
2.21	Συμπεράσματα για της επεμβάσεις Αποχλωρίωσης με Αλκαλικά Διαλύματα	109
2.22	Ηλεκτρολυτικός Καθαρισμός Μεταλλικών Αντικειμένων από Cl- με χρήση συνεχούς ρεύματος	115
2.23	Έκλυση Υδρογόνου	117
2.24	Ηλεκτρόλυση Ενάλιων Μεταλλικών Αντικειμένων – Ιστορική Αναδρομή	117

2.25	Συνοπτικά για την Διάβρωση και Προστασία των Σιδερένιων Κατασκευών	120
------	--	-----

## Κεφάλαιο 3

### Πειραματικό Μέρος

#### Ειδική Εισαγωγή

3.1	Σκοπός	122
3.2	Ατμόπλοιο «Πατρίς» - Απωλεσθέν το 1868	125
3.3	Ο τροχός του Ατμόπλοιου «Πατρίς»	127
3.4	Γεωμετρικά Χαρακτηριστικά του τροχού	131

#### 1ο Πειραματικό Μέρος: Εφαρμογή της Ηλεκτροχημικής Μεθόδου Αποχλωρίωσης στον Τροχό του Τροχοκίνητου Ατμόπλοιου «Πατρίς»

3.5	Μετρήσεις πριν την Εφαρμογή της Μεθόδου Αποχλωρίωσης στον Τροχό του Ατμόπλοιου «Πατρίς»	133
3.6	Διαγνωστική Διερεύνηση	133
3.7	Ραδιογραφίες	134
3.8	Χημική Ανάλυση Δείγματος από τον Τροχό	136
3.9	Ανάλυση SEM – EDX δείγματος που Λήφθηκε από τον Τροχό πριν την Εφαρμογή της Μεθόδου	137
3.10	Ανάλυση XRD του Δείγματος από την Εξωτερική Περίμετρο του Τροχού Πριν την Εφαρμογή της Μεθόδου Αποχλωρίωσης	140
3.11	Εφαρμογή της Ηλεκτρολυτικής Μεθόδου στον Τροχό του Ατμόπλοιου «Πατρίς»	141
3.11.1	Επιλογή Σπόγγου	141
3.12	Αποτελέσματα Πρώτης Εφαρμογής της Μεθόδου Αποχλωρίωσης στον Τροχό	144
3.13	Ανάλυση SEM – EDX Δειγμάτων Μετά την Εφαρμογή της Πρώτης Αποχλωρίωσης	147

3.14	Ανάλυση XRD μετά την Πρώτη Αποχλωρίωση	149
3.15	Πρώτο Μερικό Συμπέρασμα	150
3.16	Εφαρμογή Δεύτερης Ηλεκτρολυτικής Μεθόδου στον Τροχό	150
3.17	Αποτελέσματα Δεύτερης Εφαρμογής της Μεθόδου στον Τροχό	151
3.18	Ανάλυση SEM – EDX Δειγμάτων μετά την Εφαρμογή της Δεύτερης Αποχλωρίωσης	152
3.19	Ανάλυση XRD Δείγματος της Εξωτερικής Περιμέτρου του Τροχού Μετά την Δεύτερη Αποχλωρίωση	155
3.20	Εφαρμογή της μεθόδου Αποχλωρίωσης του Τροχού για 48 ώρες σε ένα Τμήμα του Τροχού μετά την Δεύτερη Αποχλωρίωση	156
3.21	Δεύτερο Μερικό Συμπέρασμα	156
3.22	Συμπεράσματα 1ου Πειραματικού Μέρους	158

2ο Πειραματικό Μέρος: Εφαρμογή της Ηλεκτροχημικής Μεθόδου Αποχλωρίωσης σε Πειραματικά Δοκίμια

3.23	Επιλογή Χρησιμοποιούμενων Υλικών	159
3.23.1	Δοκίμια	159
3.23.2	Πορώδες Μέσο	160
3.23.3	Άνοδοι	161
3.23.4	Ηλεκτρόδιο Αναφοράς – Όργανο Μέτρησης	162
3.24	Σχεδιασμός Πειραματικής Διαδικασίας	162
3.25	Μετρήσεις Αποτελέσματα	165
3.25.1	Ανάλυση Μικροδομής	165
3.25.2	Εφαρμογή της Ηλεκτροχημικής Μεθόδου στα Δοκίμια	166
3.26	Συγκριτικά Αποτελέσματα της Εφαρμογής της Μεθόδου στα Δοκίμια 13, 17, 18, 20	184
3.27	Συνοπτικά Αποτελέσματα Μετά την Ηλεκτρόλυση των Δοκιμίων	184
3.28	Παράγοντας Διάχυσης Χλωριόντων	189
3.29	Διαλυτοποίηση σε HNO <sub>3</sub> (PA 65%)	192
3.30	Ανάλυση SEM – EDX	195

3.31	Συνοπτικά Αποτελέσματα Ανάλυσης SEM-EDX	202
3.32	Παράγοντας F Αποχλωρίωσης των Δοκιμίων	205
3.33	Ανάλυση XRD	206
3.33.1	Μετατροπή του Ακαγενίτη σε Μαγνητίτη	209
3.34	Ρυθμός Αποχλωρίωσης των Δοκιμίων – Μαθηματικό Μοντέλο	209
3.35	Τρίτο Μερικό Συμπέρασμα	211
3.36	Συμπεράσματα 2ου Πειραματικού Μέρους	214
3.37	Σύγκριση Αποτελεσμάτων Ηλεκτρόλυσης του Τροχού με τα Πειραματικά Δοκίμια	215
3.38	Συγκριτικά Αποτελέσματα της Ηλεκτρόλυσης του Τροχού με τα Πειραματικά Δοκίμια, σύμφωνα με τις αναλύσεις SEM και XRD	219
3.39	Σύγκριση Εφαρμογής Ηλεκτροχημικής Μεθόδου με Άλλες Μεθόδους Αποχλωρίωσης	221
3.40	Γενικά Συμπεράσματα	224
3.41	Προτάσεις για Συνέχιση της Έρευνας	226
4	Βιβλιογραφία	228

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1: Διάφορες μορφές διάβρωσης. (πηγή: Dilman. A. J)	47
Εικόνα 1.2: Το σύνθετο θαλάσσιο περιβάλλον. (πηγή: Memet, 2007)	50
Εικόνα 2.1: Συγκέντρωση χλωριόντων συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου, σύμφωνα με τους North and Pearson.	97
Εικόνα 2.2: Συγκέντρωση χλωριόντων συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου, σύμφωνα με τους Selwyn et al, 2001.	98
Εικόνα 2.3: Το ναυάγιο «Δημήτριος». (πηγή: <a href="https://www.argolikeseidhseis.gr">https://www.argolikeseidhseis.gr</a> )	105
Εικόνα 2.4: Το ναυάγιο «Παναγιώτης». (πηγή: <a href="https://www.tanea.gr">https://www.tanea.gr</a> )	105
Εικόνα 2.5: Το ναυάγιο «Ολυμπία». (πηγή: <a href="https://www.touristorama.com">https://www.touristorama.com</a> )	105
Εικόνα 2.6: Το ναυάγιο «Βρεταννικός». (πηγή: <a href="https://www.elliniko-panorama.gr">https://www.elliniko-panorama.gr</a> )	106
Εικόνα 2.7: Ναυάγιο αντιτορπιλικού Βασίλισσα Όλγα. (πηγή: <a href="http://lerosisland.gr">lerosisland.gr</a> )	107
Εικόνα 2.8: Ναυάγιο αρχαιοελληνικού πλοίου στον Εύξεινο Πόντο. (πηγή: <a href="https://www.mixanitouxronou.gr">https://www.mixanitouxronou.gr</a> )	107
Εικόνα 2.9: Το συντηρημένο ναυάγιο του Vasa, στην Σουηδία. (πηγή: <a href="https://periklisdeligiannis.wordpress.com/">https://periklisdeligiannis.wordpress.com/</a> )	108
Εικόνα 2.10: Αντικείμενο που ανασύρθηκε από το ναυάγιο του «Τιτανικού». (πηγή: <a href="https://www.rareirishstuff.com">https://www.rareirishstuff.com</a> )	110
Εικόνα 2.11: Το ναυάγιο του «Bismark». (πηγή: <a href="https://gr.pinterest.com/">https://gr.pinterest.com/</a> )	110
Εικόνα 2.12: Το ναυάγιο του USS Arizona. (πηγή: <a href="https://www.hawaiipublicradio.org/">https://www.hawaiipublicradio.org/</a> )	111
Εικόνα 2.13: Η καθοδική προστασία στο οπλισμένο σκυρόδεμα. (πηγή: Pedeferra, 1996)	115
Εικόνα 3.1: Ατμόπλοιο «Πατρίς» (πηγή: <a href="https://www.wrecksite.eu/">https://www.wrecksite.eu/</a> )	125
Εικόνα 3.3: Από τις εφημερίδες της εποχής για την έλευση στην Ελλάδα. (πηγή: Βιομηχανικό Μουσείο Σύρου)	126
Εικόνα 3.3: Από τις εφημερίδες της εποχής για το ναυάγιο του «Πατρίς».	

(πηγή: Βιομηχανικό Μουσείο Σύρου)	126
Εικόνα 3.4: Ο ένας από τους δύο τροχούς του «Πατρίς», πριν την ανέλκυσή του.	
(πηγή: <a href="https://www.ww2wrecks.com">https://www.ww2wrecks.com</a> )	127
Εικόνα 3.5: Ο ένας από τους δύο τροχούς του «Πατρίς», πριν την ανέλκυσή του.	
(πηγή: <a href="http://top2bottom.tech">top2bottom.tech</a> )	127
Εικόνα 3.6: Ο ένας από τους δύο τροχούς του «Πατρίς», πριν την ανέλκυσή του.	
(πηγή: <a href="http://top2bottom.tech">top2bottom.tech</a> )	127
Εικόνα 3.7: Ναυάγιο του «Πατρίς».	
(πηγή: <a href="http://top2bottom.tech">top2bottom.tech</a> )	128
Εικόνα 3.8: Ναυάγιο του «Πατρίς».	
(πηγή: <a href="http://top2bottom.tech">top2bottom.tech</a> )	128
Εικόνα 3.9: Ναυάγιο του «Πατρίς».	
(πηγή: <a href="http://top2bottom.tech">top2bottom.tech</a> )	128
Εικόνα 3.10: Η ανέλκυση ενός εκ των δύο τροχών του ατμόπλοιου «Πατρίς». (πηγή: <a href="http://www.ketepo.gr">http://www.ketepo.gr</a> )	129
Εικόνα 3.11: Η κατάσταση και τοποθέτηση του τροχού του ατμόπλοιου «Πατρίς», μετά την ανέλκυσή του από την θάλασσα.	129
Εικόνα 3.12: Διάβρωση του τμήματος τροχού.	130
Εικόνα 3.13: Ο τροχός πάνω στην βάση του, στην τελική του θέση, στον προαύλιο χώρο του Βιομηχανικού Μουσείου της Σύρου, πριν την εφαρμογή της μεθόδου αποχλωρίωσης.	131
Εικόνα 3.14: Χαλαρά συνδεδεμένα συμπήγματα του τροχού με το μέταλλο.	134
Εικόνα 3.15: Μικρή διατομή μέλους.	134
Εικόνα 3.16: Συνδεδετικός άξονας με εμφανή διάβρωση.	134
Εικόνα 3.17: Συμπαγής κεντρικός άξονας του τροχού.	134
Εικόνα 3.18: Μέλος τροχού – Ραδιογραφία Εικ. 3.18	135
Εικόνα 3.19: Μέλος τροχού – Ραδιογραφία Εικ. 3.19	135
Εικόνα 3.20: Συμπήγματα – Ραδιογραφία Εικ. 3.20	135
Εικόνα 3.21: Λήψη δείγματος από τον τροχό.	137
Εικόνα 3.22: Πάχος προϊόντων διάβρωσης.	138
Εικόνα 3.23: Χρησιμοποιούμενος σπόγγος.	142
Εικόνα 3.24: Εφαρμογή μεθόδου αποχλωρίωσης στον τροχό.	143
Εικόνα 3.25: Χρησιμοποιούμενα δοκίμια.	160
Εικόνα 3.26: Χρησιμοποιούμενα δοκίμια.	160
Εικόνα 3.27: Χρησιμοποιούμενος βιομηχανικός σπόγγος.	162



Εικόνα 3.28: Χρησιμοποιούμενες άνοδοι.	162
Εικόνα 3.29: Χρησιμοποιούμενο ηλεκτρόδιο αναφοράς.	163
Εικόνα 3.30: Ανάλυση μικροδομής 50x.	167
Εικόνα 3.31: Ανάλυση μικροδομής 200x.	167
Εικόνα 3.32: Το σύστημα συνδεδεμένο με τον ανορθωτή – μετασχηματιστή.	167
Εικόνα 3.33: Εμφάνιση φυσαλίδων κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.	171
Εικόνα 3.34: Η πειραματική διαδικασία της ηλεκτρόλυσης με το πλέγμα του ανοξειδωτου χάλυβα.	183
Εικόνα 3.35: Δείγματα δοκιμίων σε διάλυμα $\text{HNO}_3$ 5N.	193
Εικόνα 3.36: Δοκίμιο αναφοράς βυθισμένο σε διάλυμα 5N $\text{HNO}_3$ .	195
Εικόνα 3.37: Ανάλυση SEM των προϊόντων διάβρωσης.	197



## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Χημική ανάλυση προσομοιωμένου θαλασσινού νερού.	52
Πίνακας 2.1: Συγκριτικός πίνακας για τα είδη χυτοσίδηρου	72
Πίνακας 2.2: Χημική σύσταση του σφυρήλατου σίδηρου.	73
Πίνακας 3.1: χημική ανάλυση (% κ.β) δείγματος από τον τροχό.	137
Πίνακας 3.2: Συγκέντρωση χλωριόντων %wt των σημείων του πάχους διάβρωσης των προϊόντων.	139
Πίνακας 3.3: Συγκέντρωση χλωριόντων (ppm) κατά την διάρκεια της 1ης αποχλωρίωσης του τροχού από το διάλυμα NaOH της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού.	145
Πίνακας 3.4: Μέση τιμή συγκέντρωσης χλωριόντων (ppm) κατά την διάρκεια της 1ης αποχλωρίωσης του τροχού για όλα τα δείγματα διαλύματος NaOH που λήφθηκαν.	146
Πίνακας 3.5: Συγκέντρωση χλωριόντων %κ.β για τα δείγματα που λήφθηκαν από τα διάφορα σημεία του τροχού.	148
Πίνακας 3.6: Συγκέντρωση χλωριόντων %wt όλων των δειγμάτων που ελήφθησαν από τον τροχό μετά την 1η αποχλωρίωση.	148
Πίνακας 3.7: Συγκέντρωση χλωριόντων (ppm) των διαλυμάτων NaOH που λήφθηκαν από όλα τα σημεία του τροχού κατά την διάρκεια της 2ης αποχλωρίωσης.	153
Πίνακας 3.8: Συγκέντρωση %wt των χλωριόντων στο πάχος των προϊόντων διάβρωσης.	154
Πίνακας 3.9: Συγκέντρωση (ppm) χλωριόντων του δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού για 48 ώρες ηλεκτρόλυση κατά την δεύτερη εφαρμογή της μεθόδου.	157
Πίνακας 3.10: Χαρακτηριστικά των δοκιμών που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων.	161
Πίνακας 3.11: Συνοπτικός πίνακας εργασιών πριν την εφαρμογή των ηλεκτρολύσεων στα δοκίμια.	164
Πίνακας 3.12: Ηλεκτροχημική επεξεργασία των δοκιμών.	169
Πίνακας 3.13: Συγκεντρωτικός πίνακας των δοκιμών 3,4,5,6 και 7.	172
Πίνακας 3.14: Συγκεντρωτικός πίνακας των δοκιμών 8, 9, 10, 11 και 12.	173
Πίνακας 3.15: Συγκεντρωτικός πίνακας των δοκιμών 14, 15 και 16.	176
Πίνακας 3.16: Δυναμικό ως προς SSE σε σχέση με τον χρόνο των δοκιμών	

14, 15 και 16.	176
Πίνακας 3.17: Χαρακτηριστικά δοκιμίου 17.	177
Πίνακας 3.18: Χρόνος ηλεκτρόλυσης δοκιμίου 17 σε συνάρτηση με τον χρόνο και την ένταση του ρεύματος.	178
Πίνακας 3.19: Χρόνος ηλεκτρόλυσης δοκιμίου 18 σε συνάρτηση με το δυναμικό πόλωσης και την ένταση ρεύματος.	179
Πίνακας 3.20: Αθροιστική συγκέντρωση χλωριόντων σε σχέση με τον χρόνο και τον όγκο χρησιμοποιούμενου διαλύματος 1N NaOH.	181
Πίνακας 3.21: Δυναμικό ως προς SSE σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης και την ένταση του ρεύματος του δοκιμίου 19.	181
Πίνακας 3.22: Πίνακας του χρόνου ηλεκτρόλυσης του δοκιμίου 20 σε σχέση με το δυναμικό και την ένταση του ρεύματος.	184
Πίνακας 3.23: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων και πειραματικών διαδικασιών μετά την διαδικασία ηλεκτρόλυσης των δοκιμίων και πριν την επεξεργασία και αναλύσεις των δειγμάτων.	186
Πίνακας 3.24: Θεωρητική συγκέντρωση ιόντων χλωρίου στο αλκαλικό διάλυμα.	191
Πίνακας 3.25: Παράγοντας α της κίνησης των χλωριόντων στο αλκαλικό διάλυμα.	192
Πίνακας 3.26: Συγκέντρωση χλωριόντων μετά την διαλυτοποίηση δειγμάτων δοκιμίων σε διάλυμα HNO <sub>3</sub> 5N για 48 ώρες.	194
Πίνακας 3.27: Διαφορά συγκέντρωσης χλωριόντων	194
Πίνακας 3.28: Συγκέντρωση των χλωριόντων σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια μεταλλικού δείγματος.	197
Πίνακας 3.29: Συγκέντρωση των χλωριόντων σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια μεταλλικού δείγματος.	197
Πίνακας 3.30: Συγκέντρωση χλωριόντων σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια του μεταλλικού δείγματος.	198
Πίνακας 3.31: Συγκέντρωση χλωριόντων της επιφάνειας του δοκιμίου 2 μετά την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης.	198
Πίνακας 3.32: Συγκέντρωση χλωριόντων της επιφάνειας του δοκιμίου 13 μετά την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης.	199
Πίνακας 3.33: Συγκέντρωση χλωριόντων των προϊόντων διάβρωσης του δοκιμίου 14.	200
Πίνακας 3.34: Συγκέντρωση χλωριόντων των προϊόντων	

διάβρωσης του δοκιμίου 15.	200
Πίνακας 3.35: Συγκέντρωση χλωριόντων των προϊόντων διάβρωσης του δοκιμίου 16.	201
Πίνακας 3.36: Συγκέντρωση χλωριόντων της επιφάνειας του δοκιμίου 17 μετά την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης.	201
Πίνακας 3.37: Συγκέντρωση χλωριόντων της επιφάνειας του δοκιμίου 18 μετά την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης.	202
Πίνακας 3.38: Συγκέντρωση χλωριόντων της επιφάνειας του δοκιμίου 20 μετά την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης.	202
Πίνακας 3.39: Συγκεντρωτικά συνοπτικά αποτελέσματα της ανάλυσης SEM των δοκιμίων R, 13, 14, 15, 16, 17,18, 20, R και R1 (μετά την διαλυτοποίηση σε HNO <sub>3</sub> ).	203
Πίνακας 3.40: Παράγοντας F αποχλωρίωσης των δοκιμίων σύμφωνα με την ανάλυση SEM-EDX.	205
Πίνακας 3.41: Ρυθμός αποχλωρίωσης των δοκιμίων.	210
Πίνακας 3.42: Συγκεντρώσεις χλωριόντων (ppm) του διαλύματος NaOH των δοκιμίων 7, 12, 14, 15, 17 και 20 για 48 ώρες ηλεκτρόλυσης.	215



## Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1: Μεταβολές στο θαλασσινό νερό σε σχέση με το βάθος (πηγή: North and McLeod, 1987).	51
Διάγραμμα 1.2: Η επίδραση της συγκέντρωσης του NaCl στην διάβρωση του σιδήρου (πηγή: Jones, 1996).	54
Διάγραμμα 1.3: Τυπική απώλεια πάχους μη προστατευμένης μεταλλικής κατασκευής από το θαλασσινό νερό. (πηγή: <a href="http://m.international-pc.com/">http://m.international-pc.com/</a> ).	55
Διάγραμμα 1.4: Pourbaix διάγραμμα για τον σίδηρο. (πηγή: Fahrana et al. 2013)	65
Διάγραμμα 3.1: Συγκέντρωση χλωριόντων %wt των δειγμάτων, του πάχους των προϊόντων διάβρωσης (από την εσωτερική προς την εξωτερική), της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού.	139
Διάγραμμα 3.2: Κορυφές των προϊόντων διάβρωσης δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού.	140
Διάγραμμα 3.3: Ανάλυση XRD δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού μετά από 198 σαρώσεις των προϊόντων διάβρωσης.	141
Διάγραμμα 3.4: Συγκέντρωση χλωριόντων, του χρησιμοποιούμενου αλκαλικού διαλύματος, σε συνάρτηση με τον χρόνο για την 1η αποχλωρίωση της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού.	145
Διάγραμμα 3.5: Συγκέντρωση χλωριόντων, του χρησιμοποιούμενου αλκαλικού διαλύματος, σε συνάρτηση με τον χρόνο για την 1η αποχλωρίωση για όλα τα δείγματα που ελήφθησαν από τα διάφορα σημεία του τροχού.	147
Διάγραμμα 3.6: Συγκέντρωση χλωριόντων %κ.β συναρτήσει της απόστασης του πάχους διάβρωσης από την διεπιφάνεια (μέταλλο / προϊόντα διάβρωσης) προς την εξωτερική, για όλα τα δείγματα που ελήφθησαν από τον τροχό.	149
Διάγραμμα 3.7: Διάγραμμα EDAX των προϊόντων διάβρωσης της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού, μαζί με αντίστοιχη εικόνα SEM.	150

Διάγραμμα 3.8: Ανάλυση XRD δείγματος εξωτερικής περιμέτρου τροχού μετά από 150 σαρώσεις.	150
Διάγραμμα 3.9: Συγκέντρωση χλωριόντων (ppm), συναρτήσει του χρόνου αποχλωρίωσης, κατά την διάρκεια εφαρμογής της 2ης αποχλωρίωσης.	153
Διάγραμμα 3.10: Συγκέντρωση χλωριόντων (% wt) των σημείων από την εσωτερική προς την εξωτερική επιφάνεια του πάχους διάβρωσης των χλωριόντων συναρτήσει της απόστασης.	155
Διάγραμμα 3.11: Κορυφές συγκέντρωσης χλωριόντων μετά την δεύτερη αποχλωρίωση, δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού.	155
Διάγραμμα 3.12: Διάγραμμα ανάλυσης XRD του δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού, μετά την δεύτερη αποχλωρίωση.	156
Διάγραμμα 3.13: Δυναμικό πόλωσης ως προς SSE σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος του συστήματος.	171
Διάγραμμα 3.14: Συγκέντρωση χλωριόντων σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης των δοκιμίων 3, 4, 5, 6 και 7.	172
Διάγραμμα 3.15: Συγκέντρωση χλωριόντων σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης των δοκιμίων 8, 9, 10, 11 και 12.	174
Διάγραμμα 3.16: Συγκέντρωση χλωριόντων του δοκιμίου 13 σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσής του.	175
Διάγραμμα 3.17: Συγκέντρωση χλωριόντων σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης των δοκιμίων 14, 15 και 16.	177
Διάγραμμα 3.18: Συγκέντρωση χλωριόντων σε συνάρτηση του χρόνου ηλεκτρόλυσης δοκιμίου 17.	178
Διάγραμμα 3.19: Συγκέντρωση χλωριόντων σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης δοκιμίου 18.	180
Διάγραμμα 3.20: Συγκέντρωση χλωριόντων δοκιμίου 19 σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης.	182
Διάγραμμα 3.21: Συγκέντρωση χλωριόντων συναρτήσει του χρόνου ηλεκτρόλυσης του δοκιμίου 20.	184
Διάγραμμα 3.22: Συγκριτικά αποτελέσματα συγκέντρωσης χλωριόντων σε σχέση με τον χρόνο για τα δοκίμια 13, 17, 18 και 20 τα οποία επεξεργάστηκαν με την ίδια ένταση ρεύματος.	185
Διάγραμμα 3.23: Συγκέντρωση χλωριόντων για δείγμα του δοκιμίου	



αναφοράς A για διαλυτοποίηση σε 5N HNO <sub>3</sub> συναρτήσει του χρόνου.	196
Διάγραμμα 3.24: Συγκέντρωση χλωριόντων των προϊόντων διάβρωσης σε σχέση με την απόσταση από την εξωτερική επιφάνεια των δοκιμίων.	204
Διάγραμμα 3.25: Συγκέντρωση χλωριόντων των προϊόντων διάβρωσης σε σχέση με την απόσταση από την εξωτερική επιφάνεια των δοκιμίων.	204
Διάγραμμα 3.26: XRD ανάλυση του δοκιμίου R (αναφοράς).	206
Διάγραμμα 3.27: Ανάλυση XRD δείγματος δοκιμίου 13 που έχει υποστεί ηλεκτρόλυση 72 ωρών χωρίς σπογγώδες μέσο.	207
Διάγραμμα 3.28: Ανάλυση XRD δείγματος δοκιμίου 17 που έχει υποστεί 72 ώρες ηλεκτρόλυσης με διαφορετικό σπογγώδες μέσο κάθε 24 ώρες.	207
Διάγραμμα 3.29: Ανάλυση XRD δείγματος δοκιμίου 1 που έχει υποστεί συνεχόμενη ηλεκτρόλυση 72 ωρών με σπογγώδες μέσο.	208
Διάγραμμα 3.30: Συγκριτικό διάγραμμα 1ης αποχλωρίωσης του τροχού και 24 πρώτων ωρών ηλεκτρόλυσης για τα πειραματικά δοκίμια.	216
Διάγραμμα 3.31: Συγκριτικό διάγραμμα 2ης αποχλωρίωσης του τροχού και 24 επόμενων ωρών (σύνολο ηλεκτρόλυσης 48 ώρες) ηλεκτρόλυσης για τα πειραματικά δοκίμια.	217
Διάγραμμα 3.32: Συγκριτικό διάγραμμα της συγκέντρωσης χλωριόντων των 14, 15, 16, 17 και 20 και δείγματος του τροχού σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης (72 ώρες).	218
Διάγραμμα 3.33: Συγκριτικά αποτελέσματα συγκέντρωσης χλωριόντων (%wt) του τροχού και των πειραματικών δοκιμίων, για πάχος διάβρωσης 3,5cm.	220



# Κεφάλαιο 1

## Θεωρία της Διάβρωσης



## Γενική Εισαγωγή

*“Στην άμμο τα έργα χτίζονται μεγάλα των ανθρώπων, και σαν παιδάκι τα γκρεμίζει ο χρόνος με το πόδι”*

*Κώστας Καρυωτάκης*

*Φθορά, 1927*

### 1.1 Φθορά των υλικών

Γενικά όλα τα υλικά ασχέτως χημικής συστάσεως τους υφίστανται φθορά.

*Με τον όρο φθορά νοείται η απομείωση στον χρόνο των ιδιοτήτων (φυσικών, χημικών, μηχανικών κ.α) και των χαρακτηριστικών (ορυκτολογικών, υφής κ.α), της συνοχής, των διαστάσεων και της αισθητικής των υλικών (Μοροπούλου, 2004).*

Η αντοχή ενός υλικού στη φθορά ως ιδιότητα είναι συνάρτηση συνεπώς της δομής και της μεθόδου κατεργασίας του. Η εξωτερική παράμετρος, που εισάγεται στην συνάρτηση αυτή, είναι η επίδραση του περιβάλλοντος στο οποίο εκτίθεται το υλικό. Με βάση λοιπόν την συσχέτιση του κόστους παραγωγής και συμπεριφοράς στην φθορά προκύπτει και η βέλτιστη μέθοδος προστασίας των υλικών (Υφαντής, 2002).

Γενικά, τα φαινόμενα φθοράς κατατάσσονται ως εξής:

- Μηχανική ή φυσική φθορά: αφορά τόσο την μηχανική χαλάρωση των δομών και διαχωρισμό των συστατικών του υλικού, λόγω θλιπτικών, εφελκυστικών ή διατμητικών τάσεων, όσο και αναπτυσσόμενων δυνάμεων εσωτερικά του υλικού, λόγω ανισοτροπίας ή διαδικασιών που σχετίζονται με την παρουσία διαλυτών αλάτων και κύκλων ύγρανσης – ψύξης.
- Χημική φθορά: περιλαμβάνει τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο υλικό υπό την επίδραση περιβαλλοντικών παραγόντων ή θερμοδυναμικής αστάθειας ορισμένων συστατικών του υλικού.
- Βιολογική φθορά: αφορά την φθορά την προερχόμενη από διάφορους οργανισμούς στα υλικά και σχετίζεται με τις δύο προηγούμενες. Τα

φαινόμενα φθοράς εμφανίζονται επομένως, στις διεπιφάνειες υλικού – περιβάλλοντος και υλικού – υλικού (Μοροπούλου,2004).

Το φαινόμενο της διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων τους, ήταν γνωστό από την Μινωική εποχή, όπου παρατηρήθηκε ότι μετά από ένα χρονικό διάστημα από την παραγωγή των χάλκινων ειδών, αυτά έχαναν την στιλπνότητά τους.

Από τον περασμένο αιώνα, η ανάπτυξη της χρησιμοποίησης των μετάλλων και των κραμάτων τους, καθώς και η ρύπανση του περιβάλλοντος, έδωσαν νέα ώθηση στην μελέτη του φαινομένου της φθοράς-διάβρωσης των αντικειμένων (Μπατής, 2004).

*Με τον όρο διάβρωση (corrosion) εννοείται η καταστροφή, φθορά ή και λειτουργική αχρήστευση ενός υλικού, εξαιτίας χημικής ή ηλεκτροχημικής ή μηχανικής επίδρασης με το περιβάλλον του. Ο όρος δεν είναι τόσο μονοσήμαντος και αναφέρεται τόσο στο φαινόμενο της δράσης όσο και στο αποτέλεσμα της (Υφαντής, 2002).*

Ο παραπάνω ορισμός είναι πολύ γενικός. Συνήθως ο όρος διάβρωση χρησιμοποιείται για τα μεταλλικά υλικά (καθαρά μέταλλα ή κράματα) (Υφαντής 2002).

Ο ορισμός της διάβρωσης από την Διεθνή Επιτροπή Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης έχει ως εξής: *Διάβρωση καλείται κάθε αυθόρμητη κατά επέκταση εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής, κατά χημικής ή μηχανικής φύσεως αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων ή κραμάτων που οδηγεί στην απώλεια υλικού.* (Μπατής, 2004)

Σύμφωνα με το πρότυπο DIN 50900 και το προσχέδιο του ΕΛΟΤ για την διάβρωση, ο ορισμός είναι ο ακόλουθος: *Διάβρωση είναι η αντίδραση ενός υλικού με το περιβάλλον του, η οποία προκαλεί μια μετρήσιμη μεταβολή του υλικού. Μπορεί να υποβαθμίσει τη λειτουργία ενός μεταλλικού εξαρτήματος ή ενός ολόκληρου συστήματος. Η φύση της διάβρωσης στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ηλεκτροχημική, σε μερικές όμως μπορεί να είναι χημική ή φυσικο-μεταλλουργική.*

Στο ίδιο πρότυπο, η βλάβη από διάβρωση ορίζεται ως η υποβάθμιση ενός μεταλλικού εξαρτήματος ή ενός συνόλου μέσω της διάβρωσης.

Το φαινόμενο της διάβρωσης δεν είναι άμοιρο συνεπειών. Οι οικονομικές επιπτώσεις που προκαλούνται είναι μεγάλες, δεδομένου ότι το 40% των παγκοσμίως παραγόμενων κραμάτων και μετάλλων καταστρέφεται (Μπατής κ.α, 2000).

## 1.2 Είδη Διάβρωσης

Η διάβρωση έχει καταταγεί κατά καιρούς σε κατηγορίες, με διαφόρους τρόπους, ανάλογα με το πώς εμφανίζεται. Μία μέθοδος διαχωρίζει τη διάβρωση σε:

- χαμηλών θερμοκρασιών
- υψηλών θερμοκρασιών.

Άλλη μέθοδος διαχωρίζει τη διάβρωση σε:

- ηλεκτροχημική
- λόγω παρουσίας οξυγόνου.

(Μπατής, 2004)

Η διάβρωση ανάλογα με το είδος του μετάλλου και του διαβρωτικού περιβάλλοντος, παρουσιάζει διαφορετικές μορφές.

- Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (uniform corrosion).

Όταν στην επιφάνεια του μετάλλου ή κράματος δημιουργείται ένα ομοιόμορφο, σχεδόν ισόπαχο στρώμα προϊόντος διάβρωσης. Ακόμα δύναται αντί του σχηματισμού προϊόντος διάβρωσης να υπάρξει ομοιόμορφη διάλυση του μετάλλου στο διαβρωτικό περιβάλλον.

- Διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion).

Στην επιφάνεια του μετάλλου ή κράματος σχηματίζεται εκλεκτικά σε ορισμένες περιοχές προϊόν διάβρωσης. Ακόμα μπορεί αντί σχηματισμού προϊόντος, να υπάρχει τοπική διάλυση της επιφάνειας του μετάλλου ή του κράματος. Αποτελεί ένα από το πιο καταστρεπτικά είδη διάβρωσης, γιατί οδηγεί στην διάβρωση των υλικών λόγω διάτρησης, ενώ ταυτόχρονα διακρίνεται πολύ δύσκολα επειδή επικαλύπτεται από τα προϊόντα διάβρωσης.

- Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (stress corrosion), που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση (cracking).

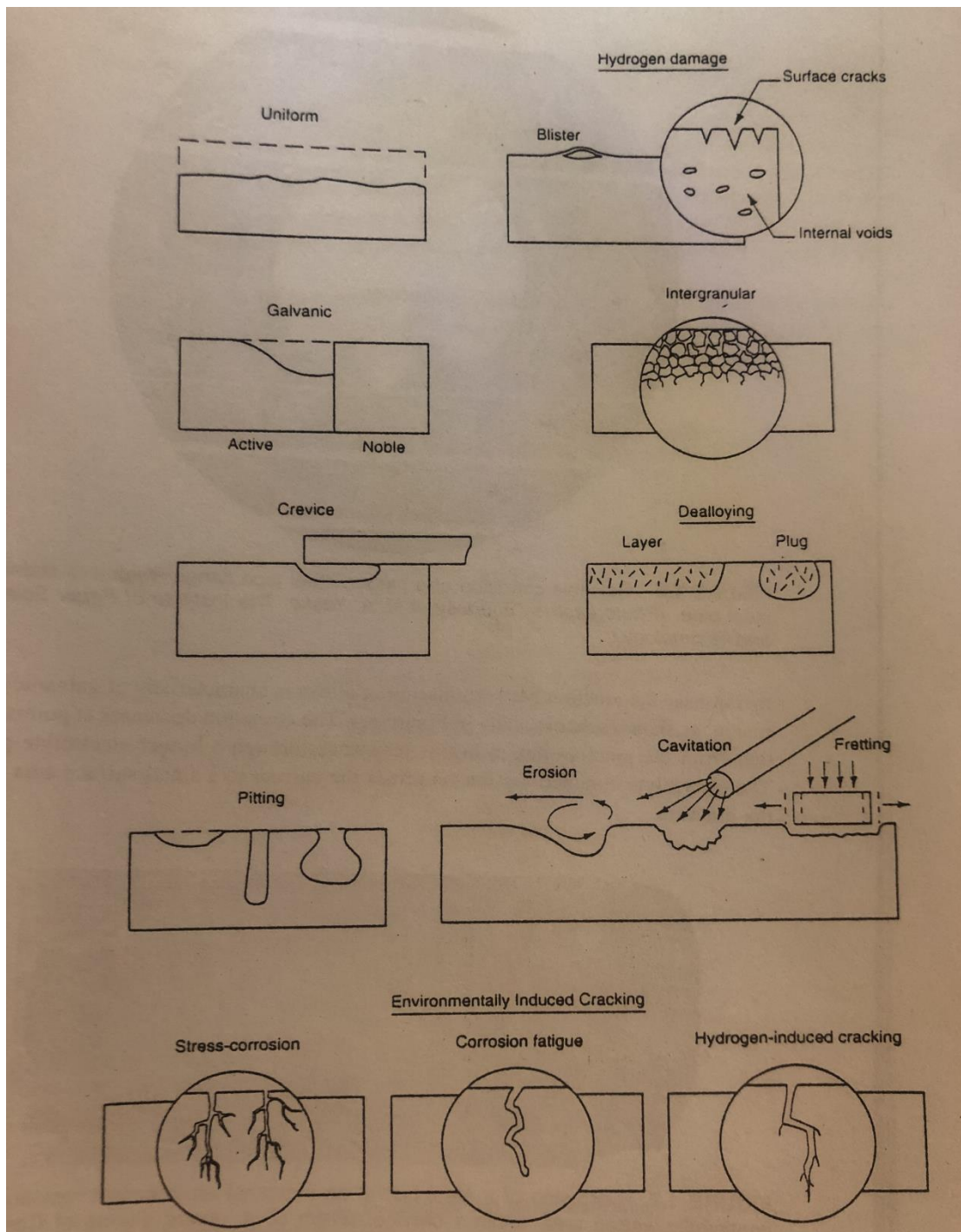
Για την εμφάνιση αυτού του είδους της διάβρωσης απαιτείται τόσο η ύπαρξη διαβρωτικού περιβάλλοντος, όσο και η ύπαρξη σημαντικών μηχανικών τάσεων που ενεργούν ταυτόχρονα στην επιφάνεια του μεταλλικού υλικού με αποτέλεσμα την θραύση του.

- Μηχανική σπηλαιώδης διάβρωση (cavitation)

Η περίπτωση αυτή εμφανίζεται όταν λόγω μηχανικών πιέσεων δημιουργούνται σπήλαια ή κρατήρες σε μια μεταλλική επιφάνεια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ύπαρξη έντονης ροής ρευστού σε μια μεταλλική επιφάνεια, με αποτέλεσμα την δημιουργία υποπίεσεων σε ορισμένες περιοχές της.

- Γαλβανική διάβρωση (galvanic corrosion)

Όταν δύο διαφορετικά μεταλλικά κράματα με διαφορετικά δυναμικά διάβρωσης έχουν ενωθεί (συγκολληθεί). Παρουσία ενός διαβρωτικού περιβάλλοντος το ένα από τα δύο θα υποστεί πιο γρήγορα διάβρωση (Jones, 1996).



Εικόνα 1.1: Διάφορες μορφές διάβρωσης (πηγή: Jones. A. J).



### 1.3 Παράγοντες που Ευνοούν την Διάβρωση

Το υλικό και τα περιβάλλον ή το διαβρωτικό μέσο αποτελούν ένα σύστημα διάβρωσης. Σε κάθε περίπτωση το σύστημα είναι ετερογενές και η διάβρωση εμφανίζεται στην διεπιφάνεια. Επομένως, ο κατεξοχήν κρίσιμος παράγοντας στην εξέλιξη του φαινομένου είναι η επιφανειακή κατάσταση του υλικού.

Παράγοντες που επηρεάζουν κατά περίπτωση την διάβρωση του υλικού είναι:

- ✓ Η χημική του σύσταση.
- ✓ Η δομή του (π.χ κρυσταλλική δομή, μέγεθος κόκκων).
- ✓ Οι συνθήκες χύτευσης (π.χ ο χρόνος απόψυξης, ανακρυστάλλωση).
- ✓ Οι μηχανικές κατεργασίες (π.χ σφυρηλάτηση, εν ψυχρό κατεργασία).
- ✓ Η τελική επεξεργασία της επιφάνειας (π.χ λείανση, στίλβωση). (Μπατής, 2004, Χρυσουλάκης, 1992)

Η διάβρωση δεν εξελίσσεται σε όλες τις περιπτώσεις με την ίδια ταχύτητα. Υπάρχουν ορισμένοι παράγοντες που ευνοούν την ταχύτερη εξέλιξή της. Η γνώση των παραγόντων αυτών είναι πολύ σημαντική, διότι η αποφυγή τους οδηγεί στην σημαντική μείωση της διάβρωσης. Αυτοί οι παράγοντες είναι:

- Η παρουσία υγρασίας στην ατμοσφαιρική διάβρωση.

Είναι γενικά γνωστό ότι στην ξηρή ατμόσφαιρα η διάβρωση των μετάλλων ή κραμάτων έχει πολύ μικρή εξέλιξη. Αντίθετα, παρουσία υγρασίας η διάβρωση αυξάνεται σημαντικά. Από την άποψη της ατμοσφαιρικής διάβρωσης το σημαντικό μέγεθος είναι η σχετική υγρασία. Η αύξηση της ταχύτητας της διάβρωσης για σχετική υγρασία πάνω από 60% είναι πολύ σημαντική.

- Η θερμοκρασία.

Η αύξηση της θερμοκρασίας γενικά αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10 βαθμούς αυξάνει στο διπλάσιο την ταχύτητα της διάβρωσης. Η επίδραση αυτή οφείλεται στην γενική αύξηση της κινητικότητας των ατόμων και μορίων με την αύξηση της θερμοκρασίας.

- Η τριεπιφάνεια.

Γενικά, η ύπαρξη τριεπιφάνειας επιτείνει την διάβρωση. Αυτό παρατηρείται στην τριεπιφάνεια νερού – αέρα - μετάλλου, χάλυβα – σκυροδέματος - αέρα κ.λ.π.

- Η τιμή του pH.

Όσο μικρότερη είναι η τιμή του τόσο μεγαλύτερη είναι η διάβρωση.

- Οι μηχανικές τάσεις.

Η ύπαρξη των μηχανικών τάσεων αυξάνει γενικά την ταχύτητα της διάβρωσης. Κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να προκαλέσει και την θραύση του μεταλλικού στοιχείου.

- Οι μηχανικές ανωμαλίες στην επιφάνεια της μεταλλικής κατασκευής.

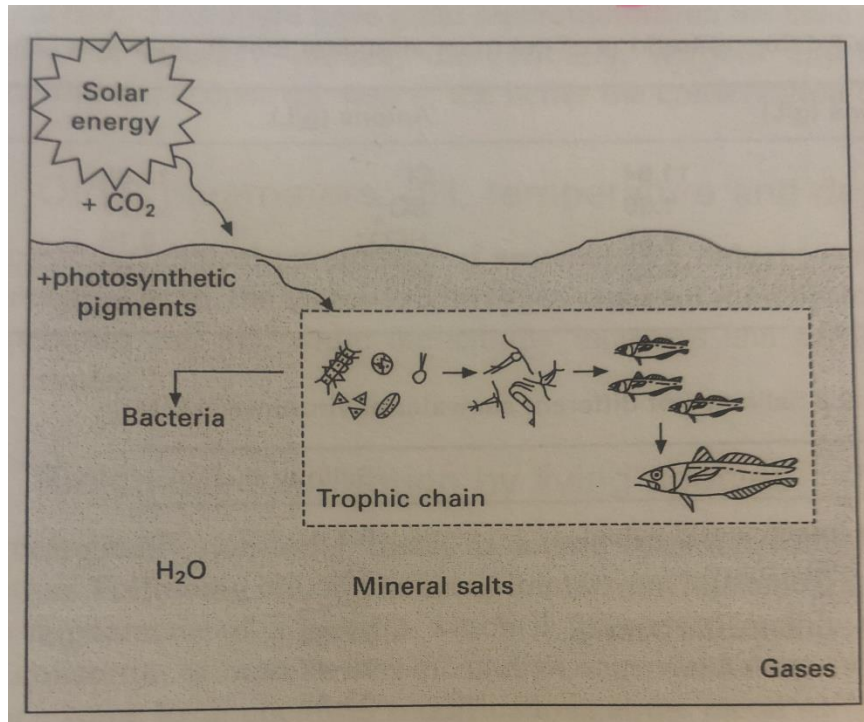
Γενικά, οι προεξοχές, οι γωνίες, τα τσακίσματα υφίστανται μεγαλύτερη διάβρωση από τα γειτονικά σημεία.

- Τα διαφεύγοντα ρεύματα.

Έχει παρατηρηθεί ότι η ύπαρξη διαφυγόντων ρευμάτων αυξάνει γενικά την διάβρωση. Το συνεχές ρεύμα προκαλεί αύξηση της διάβρωσης, ενώ το εναλλασσόμενο όχι. Όμως συχνά τα προϊόντα της διάβρωσης είναι ημιαγωγοί και προκαλούν μερική ανόρθωση του ρεύματος, με συνέπεια την αύξηση της διάβρωσης (Μπατής, 2004).

#### 1.4 Θαλάσσια Διάβρωση – Σύντομη Περιγραφή

Το θαλασσινό νερό αποτελεί ένα πολυσύνθετο μέσω που απαρτίζεται από καθαρό νερό, ορυκτά άλατα, μικρο – μακρο οργανισμούς που συμμετέχουν στην διατροφική αλυσίδα και άλλα αιωρήματα που προέρχονται από την χημική αποσύνθεση ζωντανών οργανισμών και ιζημάτων (εικόνα 1.2). Υπογραμμίζοντας ότι το περιβάλλον αυτό είναι χημικά σύνθετο και βιολογικά ενεργό, συνιστά ένα πολύ διαβρωτικό μέσο. Όσον αφορά τις μεταλλικές επιφάνειες, η διάβρωση από το θαλασσινό νερό προέρχεται είτε από τις χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις του μετάλλου με το θαλασσινό νερό, είτε εξαιτίας των μηχανικών δράσεων από το κύματα και τα ιζήματα (λάσπη, άμμος), είτε από τις αποικίες των οργανισμών στην μεταλλική επιφάνεια, οι οποίες δύναται να προκαλέσουν χημικές δράσεις. Τα παραπάνω αποτελούν και τον λόγο που είναι πολύ σημαντική η γνώση των περιβαλλοντικών παραμέτρων όπου βρέθηκε το ναυάγιο (Memet, 2007).



Εικόνα 1.2: Το σύνθετο θαλάσσιο περιβάλλον (πηγή: Memet, 2007).

## 1.5 Περιβαλλοντικοί Παράγοντες που Επιδρούν στην Διάβρωση του Μετάλλου - Η Επίδραση του Θαλασσινού Νερού

Το θαλασσινό νερό περιέχει σε μερικό βαθμό όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα και δεν είναι πρακτικό να μελετηθεί η επίδραση του καθενός από αυτά στην διάβρωση μετάλλων, αφού παίζει πολύ σημαντικό ρόλο η συγκέντρωσή τους. Επιπλέον, μερικά από αυτά δρουν επιθετικά στα μέταλλα ενώ άλλα τα προστατεύουν.

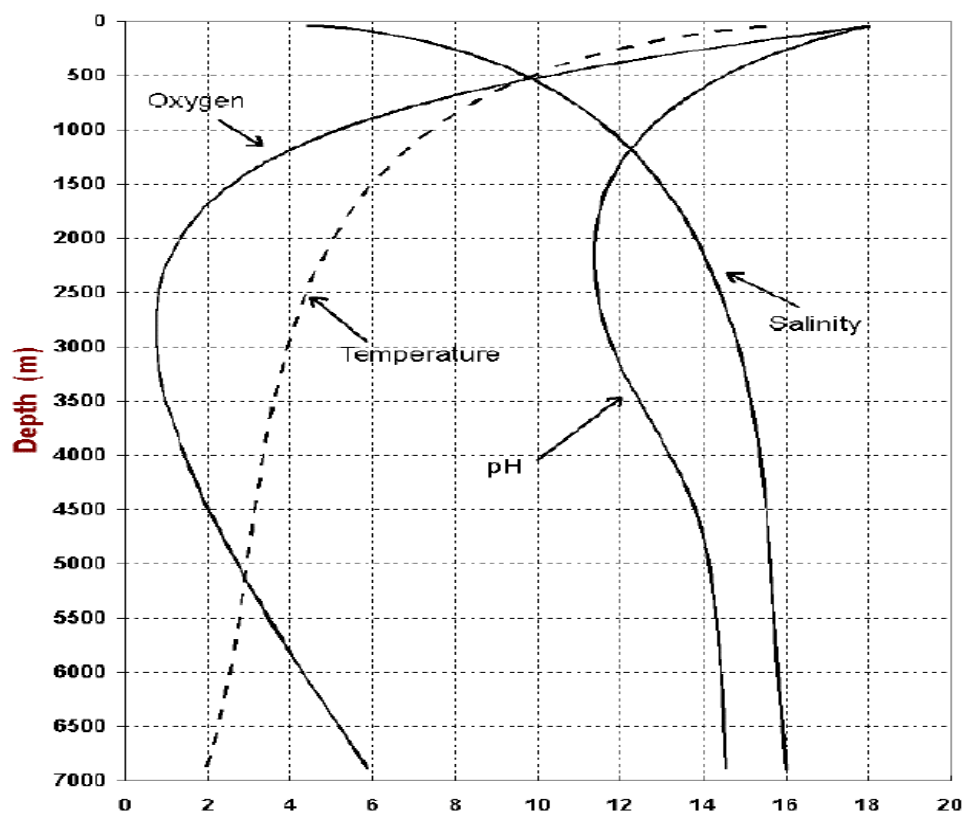
Η συνολική ποσότητα αλατιού που περιέχει το θαλασσινό νερό συχνά αναφέρεται ως αλατότητα (salinity). Η αλατότητα καθορίζεται ως η συνολική ποσότητα στερεού σε γραμμάρια σε ένα κιλό θαλασσινού νερού, εάν όλο το διοξείδιο του άνθρακα έχει μετατραπεί σε οξείδιο, το βρώμιο και το ιώδιο έχουν αντικατασταθεί από χλώριο και όλες οι οργανικές ενώσεις έχουν πλήρως οξειδωθεί (Sabot et al, 2002). Στην ανοιχτή θάλασσα η αλατότητα κυμαίνεται μεταξύ 32 και 36, ενώ εμφανίζει ψηλότερη τιμή στα τροπικά νερά και σε κλειστές θάλασσες π.χ στην κόκκινη θάλασσα είναι περίπου 41, σε κόλπους και ποτάμια κυμαίνεται σε φυσιολογικά επίπεδα (Roberge, 2000).

Ένας απλούστερος τρόπος να μετρηθεί η αλατότητα του θαλασσινού νερού είναι με βάση την συγκέντρωση χλωρίου σε αέρια μορφή (chlorinity). Αυτό καθορίζεται με τιτλοδότηση με νιτρικό άργυρο χρησιμοποιώντας δείκτη διχρωμικού καλίου. Το χλώριο σε αέρια μορφή (chlorinity) καθορίζεται ως η συνολική συγκέντρωση του χλωρίου σε γραμμάρια σε ένα κιλό θαλασσινού νερού, θεωρώντας ότι το βρώμιο και το ιώδιο έχουν αντικατασταθεί από το χλώριο.

Η χλωριότητα συνδέεται με την αλατότητα ως εξής:

$$\text{salinity} = 1,80655 * \text{chlorinity}$$

Η χλωριότητα του θαλασσινού νερού, σε ανοιχτή θάλασσα, κυμαίνεται μεταξύ 18 και 20. Η αλατότητα μπορεί να εκτιμηθεί με αρκετή ακρίβεια μετρώντας βάρος ή πυκνότητα και λαμβάνοντας υπόψη την θερμοκρασία π.χ η πυκνότητα όταν η αλατότητα έχει τιμή 35 στους 5°C είναι 1,227 και μειώνεται στην τιμή 1,2176 στους 30°C. Υπάρχουν επίσης διακυμάνσεις στην αλατότητα, ανάλογα με το βάθος όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα 1.1 που ακολουθεί (North and McLeod, 1987).



Διάγραμμα 1.1: Μεταβολές στο θαλασσινό νερό σε σχέση με το βάθος (πηγή: North and McLeod, 1987).

Η περιοχή στην οποία είναι πιθανότερο να υπάρχει μικρότερη συγκέντρωση σε οξυγόνο είναι αυτή στην οποία οι θαλάσσιοι μικροοργανισμοί εμφανίζουν την μεγαλύτερη αποσύνθεση. Αυτό μπορεί να συμβαίνει στον πυθμένα των θαλασσών. Οι διαφορετικές συγκεντρώσεις σε διαλυμένο οξυγόνο παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο όταν για παράδειγμα αγωγοί διασχίζουν την θάλασσα.

Οι συγκεντρώσεις των συστατικών του θαλασσινού νερού είναι αυτές που παίζουν τον σημαντικότερο ρόλο στην διάβρωση των μετάλλων (North and Mc Leod, 1987, Jickel and Tim, 2012).

Η χημική ανάλυση του θαλασσινού (el.wikipedia.org) νερού όπως περιγράφεται στο πρότυπο ASTM (Standard Specification for Substitute Ocean Water Designation) D1141-52 παρουσιάζεται στον πίνακα 1.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 1.1: Χημική ανάλυση προσομοιωμένου θαλασσινού νερού. (Χλώριο σε αέρια μορφή = 19,38 / pH = 8,2 / 0,1N NaOH) (North and Mc Leod, 1987).

Χημική Ένωση	Συγκέντρωση (g/l)
NaCl	24,53
MgCl <sub>2</sub>	5,20
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,09
CaCl <sub>2</sub>	1,16
KCl	0,695
NaHCO <sub>3</sub>	0,201
KBr	0,101
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,027
SrCl <sub>2</sub>	0,025
NaF	0,003
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,0000994
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,000034
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,0000308
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,0000151
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,0000066
Ag(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,0000049

## 1.6 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

Το θαλασσινό νερό συγκριτικά με άλλα νερά, εμφανίζει πολύ υψηλότερη αγωγιμότητα, περίπου 250 φορές μεγαλύτερη και η τιμή ποικίλει ανάλογα με την θερμοκρασία και το χλώριο σε αέρια μορφή (chlorinity). Η υψηλή αγωγιμότητα του θαλασσινού νερού είναι αυτή που δίνει στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη σημαντικό ρόλο στο να καθορίζει τον βαθμό διάβρωσης των μετάλλων. Η διάβρωση επηρεάζεται επίσης από ανοδικά ή καθοδικά φαινόμενα πόλωσης, που καθορίζονται από τις δράσεις διάβρωσης. Για παράδειγμα, η επιφάνεια δύο γαλβανικών ημιστοιχείων σε ένα μέταλλο παίζει σημαντικότερο ρόλο στην διάβρωση από ότι η απόσταση μεταξύ τους (North and McLeod, 1987).

Η υψηλή αγωγιμότητα του θαλασσινού νερού επίσης επιτρέπει σε μεγάλες μεταλλικές επιφάνειες να πάρουν μέρος στις δράσεις διάβρωσης. Το παραπάνω είναι χαρακτηριστικό όταν ενώ η ανοδική δράση στα γαλβανικά στοιχεία μπορεί να εμφανιστεί σε μικρή επιφάνεια, ή διαβρώνεται σχεδόν όλη η μεταλλική επιφάνεια με την μορφή βελονισμού ή την σπηλαιώδη. Αυτό είναι πολύ σημαντικό αν ληφθεί υπόψη ότι η δημιουργία των γαλβανικών στοιχείων πραγματοποιείται με την εμφάνιση ανόδων και καθόδων στην μεταλλική επιφάνεια σε μια σειρά (Memet, 2007).

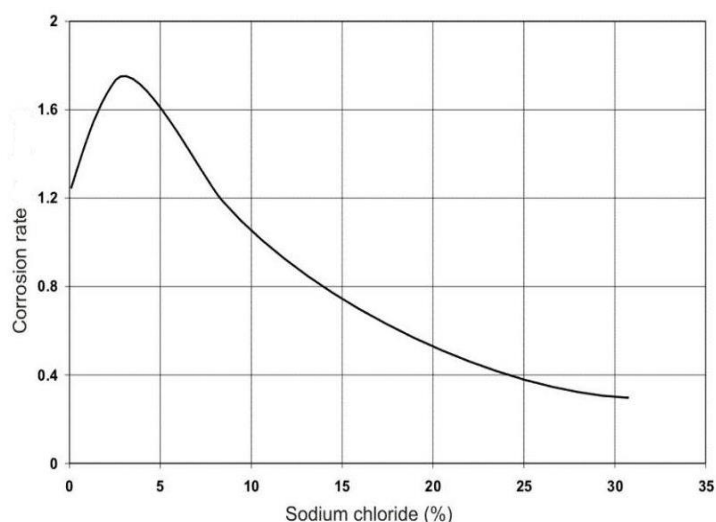
## 1.7 Αλογόνα

Τα ιόντα χλωρίου, βρωμίου και ιωδίου που περιέχονται στο θαλασσινό νερό έχουν εξέχοντα ρόλο στην διάβρωση, δεδομένου ότι καταστρέφουν τα φιλμ οξειδίων υπαίτια για την παθητικότητα και την αντίσταση στην διάβρωση των μετάλλων, όπως του ανοξειδώτου χάλυβα.

Μια δεύτερη επίδραση των ιόντων αυτών στην διάβρωση είναι ότι ευθύνονται για την δημιουργία διαλυτών όξινων προϊόντων διάβρωσης, όπως του χλωριούχου σιδήρου. Η οξύτητα τέτοιων προϊόντων διάβρωσης που έχουν pH μικρότερο του 3 ευθύνεται για τον μεγάλο ρυθμό διάβρωσης, ο οποίος μπορεί να μεγαλώσει περισσότερο όταν τα προϊόντα αυτά είναι παγιδευμένα, με την συγκέντρωσή τους συνεχώς να αυξάνεται (Jones, 1996).

## 1.8 Η Επίδραση του Θαλασσινού Νερού στην Διάβρωση (το Χλωριούχο Νάτριο NaCl)

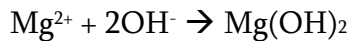
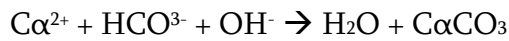
Τα άλατα είναι αυτά που δεν μεταβάλλουν ιδιαίτερα το pH του νερού όταν διαλύονται σε αυτό. Το καλύτερο παράδειγμα είναι αυτό του NaCl, το οποίο υπάρχει άφθονο στο θαλασσινό νερό. Η επίδραση της συγκέντρωσης του NaCl στον ρυθμό διάβρωσης του σιδήρου σε θερμοκρασία δωματίου φαίνεται στο γράφημα 1.2 που ακολουθεί. Η αρχική αύξηση του ρυθμού διάβρωσης οφείλεται στην αυξημένη αγωγιμότητα του διαλύματος. Χαμηλή αγωγιμότητα συνεπάγεται μόνο δημιουργία διπλανών ανόδων και καθόδων. Υψηλή αγωγιμότητα επιτρέπει μεγαλύτερη διάβρωση. Εν τούτοις, η μεγαλύτερη συγκέντρωση NaCl μειώνει την διαλυτότητα του οξυγόνου και ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται όταν η συγκέντρωση πλησιάζει το 3%κ.β NaCl.



Διάγραμμα 1.2: Η επίδραση της συγκέντρωσης του NaCl στην διάβρωση του σιδήρου (πηγή: Jones, 1996).

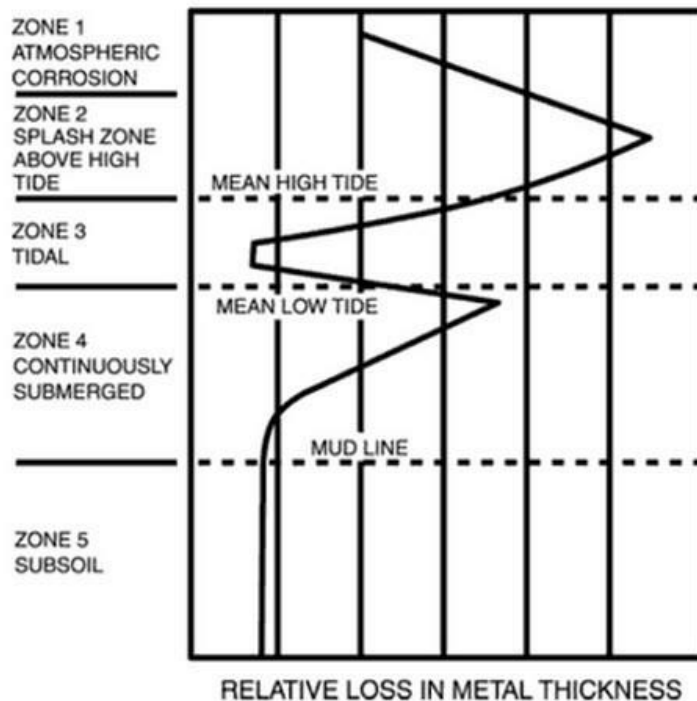
Άλλα άλατα όπως τα KCl, LiCl, NaSO<sub>4</sub>, KI, NaBr κ.α παρουσιάζουν περίπου τα ίδια αποτελέσματα όπως το NaCl.

Ένα υδατικό διάλυμα 3,5%κ.β NaCl χρησιμοποιείται συνήθως για να προσομοιώσει το θαλασσινό νερό. Όμως, ένα τέτοιο περιβάλλον είναι περισσότερο επιθετικό από το φυσικό όσον αφορά τους κοινούς χάλυβες και αυτό λόγω των συγκεντρώσεων των Ca<sup>2+</sup> και Mg<sup>2+</sup>, τα οποία σε συνδυασμό με το οξυγόνο δημιουργούν ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες με ιζήματα CaCO<sub>3</sub> και Mg(OH)<sub>2</sub> όπως φαίνεται στις αντιδράσεις:



Αυτά τα ιζήματα επιφέρουν μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης. Εν τούτοις, η θερμοκρασία, το διαλυμένο οξυγόνο, τα θαλάσσια ρεύματα, οι βιολογικοί οργανισμοί και η μόλυνση μπορούν να αυξήσουν τον ρυθμό διάβρωσης στα μέταλλα που βρίσκονται στο θαλασσινό νερό σε μικρό ή μεγάλο βάθος. Για αυτό το θαλασσινό νερό αποτελεί ένα πολύπλοκο περιβάλλον διάβρωσης του οποίου η δράση εξαρτάται από την συγκέντρωση, από το διαλυμένο οξυγόνο, την αλατότητα, τα ιόντα, την βιολογική δραστηριότητα και την μόλυνση. Τα τελευταία με την σειρά τους επηρεάζονται από την θερμοκρασία, το βάθος και τα θαλάσσια ρεύματα.

Στο διάγραμμα 1.3 που ακολουθεί παρουσιάζεται η επίδραση στην διάβρωση του θαλασσινού νερού σε συνάρτηση με την θέση - βάθος του κοινού χάλυβα σε αυτό (Jones, 1996).



Διάγραμμα 1.3: Τυπική απώλεια πάχους μη προστατευμένης μεταλλικής κατασκευής από το θαλασσινό νερό

(πηγή: <http://m.international-pc.com/Pages/news.html>).



## 1.9 Η επίδραση του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος στη Διάβρωση των Μετάλλων

Όπως αναμένεται το χλώριο σε αέρια μορφή (spray) είναι κατεξοχήν υπεύθυνο για την διάβρωση των μετάλλων σε θαλάσσιο περιβάλλον, κυρίως για τις επιφάνειες εκείνες που δεν είναι εξολοκλήρου βυθισμένες στο θαλασσινό νερό. Το πόσο επιθετικό είναι το περιβάλλον αυτό εξαρτάται και από την απόσταση, της μεταλλικής κατασκευής από την θάλασσα. Ο ρυθμός της ατμοσφαιρικής διάβρωσης εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως την κατεύθυνση και ταχύτητα των ανέμων που έρχονται από την θάλασσα και το τοπογραφικό της περιοχής όπου βρίσκεται η μεταλλική κατασκευή, τα οποία επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την συγκέντρωση του αέρα σε αλάτι (NaCl) (Μπατής, 2004, Marechal et al,2007).

## 1.10 Το pH

Η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου στο θαλασσινό νερό είναι συνήθως 8,1 με 8,3. Το παραπάνω αντικατοπτρίζει και την ισορροπία μεταξύ των αλκαλικών ανιόντων του νερού και του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Όταν η συγκέντρωση του τελευταίου μειώνεται λόγω του φαινομένου της φωτοσύνθεσης των φυτών, η αλκαλικότητα μπορεί να αυξηθεί και το pH μπορεί να φτάσει στο 9. Η αποσύνθεση των θαλάσσιων μικροοργανισμών έχει ως αποτέλεσμα να χαθεί οξυγόνο και η δημιουργία υδρόθειου χαμηλώνει το pH περίπου στο 8. Εφόσον αυτές οι διεργασίες πραγματοποιούνται σε διάφορα βάθη, το υψηλότερο pH μπορεί να βρεθεί εκεί κοντά στην επιφάνεια της θάλασσας όπου μπορεί να υπάρξει και το φαινόμενο της φωτοσύνθεσης και το χαμηλότερο στα χαμηλότερα βάθη, εκεί δηλαδή όπου η συγκέντρωση του οξυγόνου είναι πολύ μικρή και η αποσύνθεση των οργανισμών είναι πιο ενεργή. Το χαμηλότερο pH έχει και ως αποτέλεσμα τον μικρότερο βαθμό διάβρωσης.

Εφόσον το pH του θαλασσινού νερού είναι συνήθως λίγο πάνω από το όριο όπου η παραγωγή υδρογόνου ξεκινάει, η πιο σημαντική καθοδική αντίδραση στην διάβρωση είναι η μείωση του οξυγόνου. Κατά συνέπεια, ο ρυθμός διάβρωσης των μετάλλων στο νερό εξαρτάται άμεσα από την συγκέντρωση του οξυγόνου. ( Jones, 1996, North and McLeod, 1987).

## 1.11 Το Οξυγόνο

Η συγκέντρωση του οξυγόνου στο θαλασσινό νερό παίζει επίσης σπουδαίο ρόλο στην διάβρωση, δεδομένου ότι κατέχει εξέχον ρόλο στις καθοδικές αντιδράσεις και στην διατήρηση της παθητικότητας του ανοξείδωτου χάλυβα και στην δημιουργία προστατευτικών φιλμ με οξειδία σε μέταλλα όπως το αλουμίνιο και το τιτάνιο. Η συγκέντρωση του οξυγόνου στο θαλασσινό νερό σε θερμοκρασία 25°C και αλατότητα 35 είναι περίπου 6,5 ppm. Με την ίδια αλατότητα και θερμοκρασία 50°C είναι περίπου 9,7ppm. Η συγκέντρωση του οξυγόνου σε θερμοκρασία 25°C είναι περίπου 8ppm, η συγκέντρωση δηλαδή αυξάνεται με την μείωση της αλατότητας.

Η συγκέντρωση του οξυγόνου μεταβάλλεται με την δράση των θαλάσσιων φυτών και μικροοργανισμών. Η φωτοσύνθεση αυξάνει την συγκέντρωση, ενώ η αποσύνθεση των οργανισμών την μειώνει. Οι παραπάνω διεργασίες προκαλούν και μεταβολή στην συγκέντρωση με το βάθος, με τα θαλάσσια ρεύματα αλλά και με την τοποθεσία.

Με τα περισσότερα μέταλλα, εκτός από το αλουμίνιο, η χαμηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου σε μεγάλα βάθη, συνεπάγεται και μικρή ταχύτητα διάβρωσης.

Ο ρόλος του οξυγόνου στην διάβρωση των μετάλλων είναι αρκετά περίπλοκος. Μερικά υλικά όπως ο χάλυβας διαβρώνονται καθώς συμπεριφέρονται σαν καθοδικοί αποπολωτές, ενώ ο ανοξείδωτος χάλυβας επιβραδύνει την διάβρωση με το να δημιουργείται στην επιφάνεια του ζευγάρια φιλμ οξειδίων που τον οδηγούν σε παθητική κατάσταση. Οι διαφορετικές συγκεντρώσεις οξυγόνου από σημείο σε σημείο της επιφάνειας του μετάλλου δημιουργούν επίσης ρεύματα διάβρωσης με τις επιφάνειες με τις μικρότερες συγκεντρώσεις να δρουν σαν άνοδοι.

Στα μέταλλα τα οποία ολόκληρη ή μέρος της επιφάνειας τους βρίσκεται στην επιφάνεια της θάλασσα ( splash zone) ή πάνω από αυτή η διάβρωση εξαρτάται κυρίως από το θαλασσινό νερό και την ατμοσφαιρική θερμοκρασία. Σε ψυχρότερα κλίματα ο ρυθμός διάβρωσης είναι μικρότερος, ενώ αυξάνει στα πιο θερμά κλίματα και με την κίνηση των κυμάτων. (Jones, 1996 , North and McLeod, 1987, Marechal et al, 2007).

## 1.12 Άλλα Διαλυτά Αέρια

Το θαλασσινό νερό περιέχει διοξείδιο του άνθρακα σε ισοδυναμία με την ατμόσφαιρα από την οποία και προέρχεται. Η συνολική ποσότητα σε διοξείδιο του άνθρακα συνυπολογίζεται και με την συγκέντρωση των υπόλοιπων καρβονικών ενώσεων όπως του ανθρακικού οξέως και κυμαίνεται περίπου από 60 έως 100ppm. Η ισορροπία στην συγκέντρωση του ανθρακικού οξέως επιτυγχάνεται από την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και την απορρόφηση του στην διεργασία της φωτοσύνθεσης.

Η ρύπανση μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία μικρών ποσοτήτων αμμωνίας, περίπου 0,05 ppm, η οποία μπορεί με το οξυγόνο να δημιουργήσουν μορφή επιθετικής διάβρωσης με την μορφή ραγισμάτων σε υλικά όπως στα κράματα άνθρακα-ψευδαργύρου.

Η ύπαρξη υδρόθειου και άλλων σουλφιδίων είναι το συνηθισμένο αποτέλεσμα της μόλυνσης από οργανικές ενώσεις και το υποπροϊόν βακτηρίων που ανάγουν το θείο. Η συγκέντρωση του υδρόθειου φτάνει πολλές φορές τα 50 ppm και είναι ακόμα μεγαλύτερη στη θαλάσσια ζώνη των λιμανιών.

Τα φιλμ σουλφιδίων τα οποία δημιουργούνται ως τα προϊόντα διάβρωσης στα μολυσμένα νερά προστατεύουν την επιφάνεια των μετάλλων εφόσον παραμένουν αδρανή. Από την στιγμή όμως που θα σπάσουν τοπικά προκαλούν επιθετική διάβρωση με την μορφή βελονισμού (North and McLeod, 1987, Jones, 1996, ).

## 1.13 Φυσαλίδες Αέρα

Οι φυσαλίδες αέρα εμφανίζονται στο θαλασσινό νερό από τα διερχόμενα πλοία με τις προπέλες τους, τις σωληνώσεις που διέρχονται μέσα στην θάλασσα κ.α και πιθανότατα παίζουν ρόλο στην διάβρωση των μετάλλων.

Παρ' όλη την έλλειψη πειραματικών στοιχείων οι μηχανικοί που ασχολούνται με τα φαινόμενα της θαλάσσιας διάβρωσης των μετάλλων είναι πεπεισμένοι για την σημαντικότητά τους.

Κάθε προσπάθεια που οδηγεί στην μείωση των φυσαλίδων είναι επιθυμητή, παρόλο που δεν είναι σίγουρο ότι η εξαφάνισή τους θα μειώσει το πρόβλημα της διάβρωσης.

Οι φυσαλίδες αέρα ευθύνονται για την μείωση της σπηλαιώδους διάβρωσης αμβλύνοντας τις μηχανικές δράσεις που σχετίζονται με την κατάρρευση των δημιουργούμενων κοιλοτήτων. Έχει βρεθεί ότι παράγονται φυσαλίδες υδρογόνου από τις μεταλλικές επιφάνειες στην καθοδική προστασία, οι οποίες είναι περισσότερο υπεύθυνες για την μείωση της σπηλαιώδους διάβρωσης από ότι η καθεαυτού καθοδική προστασία. Οι φυσαλίδες οξυγόνου που παράγονται από τα ανοδικά ρεύματα είναι επίσης δραστικές λαμβάνοντας υπόψη την διαφορετική ποσότητα ρεύματος που απαιτείται για να παραχθεί ο ίδιος όγκος φυσαλίδων οξυγόνου ή υδρογόνου (Memet, 2007).

### 1.14 Μικροοργανισμοί

Οι σημαντικότεροι οργανισμοί που επιδρούν στο φαινόμενο της διάβρωσης των μετάλλων στο θαλασσινό νερό είναι αυτοί που ανάγουν το θείο, όπως οι *Sporonibrio desulfuricans*. Αυτοί οι οργανισμοί ευδοκιμούν σε αναερόβιες συνθήκες και δημιουργούνται από τα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου όταν βρίσκεται στο θαλασσινό νερό. Στην περίπτωση των κραμάτων με χαλκό τα προϊόντα διάβρωσης εμφανίζονται να έχουν τοξική επίδραση καταστέλλοντας την δράση αυτών των οργανισμών.

Σε δείγματα χάλυβα όπου υπάρχει μεγάλος πληθυσμός από βακτήρια που ανάγουν το θείο βρέθηκε ότι η διάβρωση ήταν περίπου ίδια με την διάβρωση σε ήπια θαλασσινά νερά περίπου 25mg (dm<sup>2</sup>) (day). Προφανώς η επίδραση των οργανισμών είχε να κάνει με το ότι εμπόδιζαν το οξυγόνο να διαχυθεί και να δημιουργήσει την συνήθη καθοδική αντίδραση στον χάλυβα.

Τα βακτήρια αυτά παίρνουν μέρος στην καθοδική αντίδραση επιτρέποντας την μετατροπή των θειικών αλάτων σε θειώδη. Οι περισσότερες έρευνες για την διαβρωτική δράση των μικροοργανισμών έχουν γίνει σε υπόγειες σωληνώσεις (North and McLeod, 1987, Jones, 1996, Efirid, 1982).

### 1.15 Θερμοκρασία

Όπως αναμένεται από τα προαναφερθέντα η αύξηση της θερμοκρασίας του θαλασσινού νερού αυξάνει και την ταχύτητα διάβρωσης των μετάλλων που βρίσκονται σε αυτό. Τα ανθρακικά άλατα σε θερμοκρασίες περίπου 65 °C, καθώς και τα θειικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρέχουν προστασία. Από την άλλη το αλουμίνιο υποφέρει από τα θειικά άλατα σε πολύ ζεστά θαλασσινά νερά.

Η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας στην διάβρωση του χάλυβα, χωρίς να ληφθεί υπόψη η ύπαρξη θαλάσσιων μικροοργανισμών, αναμένεται να διπλασιάζει τον ρυθμό διάβρωσης για κάθε αύξηση της θερμοκρασίας 10 °C. Εντούτοις, η ανάπτυξη των μικροοργανισμών, κυρίως στα πιο ζεστά νερά επιφέρει τα αντίθετα αποτελέσματα, καθώς δημιουργούν φιλμ προστασίας στην επιφάνεια του μετάλλου. Για παράδειγμα σε δοκίμια μαλακού χάλυβα που είχαν εκτεθεί σε διαφορετικές θαλάσσιες περιοχές ο ρυθμός διάβρωσης ήταν περίπου 0,11mm/year (Tylecote, 1977). Σε αντίθεση χάλκινα δοκίμια στα οποία δεν ευδοκιμεί εύκολα η ανάπτυξη μικροοργανισμών, ο ρυθμός διάβρωσης ήταν περίπου διπλάσιος για κάθε αύξηση 10 °C. Ο ρυθμός διάβρωσης για μέταλλα σε ναυάγια αναμένεται να είναι μεταξύ των παραπάνω, λαμβάνοντας υπόψη και τις επικαθήσεις των μικροοργανισμών. Η θερμοκρασία του νερού θα πρέπει να μετράται επί τόπου, καθώς επίσης να σημειώνονται και οι ετήσιες διακυμάνσεις (North and McLeod, 1987).

## 1.16 Θαλάσσια Ρεύματα

Η κίνηση του νερού κατά μήκος του ναυαγίου επηρεάζει τον ρυθμό διάβρωσης του μετάλλου, άμεσα με την καταστροφή των προστατευτικών φιλμ και έμμεσα με την αλλαγή της συγκέντρωσης του οξυγόνου γύρω από το μέταλλο που είναι υπεύθυνο για καθοδικές αντιδράσεις.

Η πιο χαρακτηριστική επίδραση των θαλάσσιων ρευμάτων στις μεταλλικές επιφάνειες είναι αυτή όπου τα θαλάσσια κύματα και ρεύματα είναι τόσο έντονα, με αποτέλεσμα το ναυάγιο να μετακινείται στον βυθό της θάλασσας. Σε αυτή την περίπτωση η μηχανικές καταπονήσεις και η τριβή είναι οι κύριες αιτίες της διάβρωσης μειώνοντας με γοργό ρυθμό τον χρόνο ζωής του ναυαγίου. Ακόμα είναι δυνατόν λόγω των έντονων θαλάσσιων ρευμάτων τα ναυάγια με το πέρασμα των χρόνων να οδηγηθούν προς τις ακτές και να εκτεθούν στην ατμόσφαιρα. Το αποτέλεσμα του παραπάνω είναι η περιοδική διαβροχή και στέγνωμα του μετάλλου, αυξημένη συγκέντρωση ατμοσφαιρικού οξυγόνου, φυσική καταστροφή των προστατευτικών φιλμ των προϊόντων διάβρωσης, μεγαλύτερες διακυμάνσεις στην θερμοκρασία και στην συγκέντρωση των αλάτων, επομένως και μεγαλύτερος ρυθμός διάβρωσης.

Στην περίπτωση που τα θαλάσσια ρεύματα και κύματα είναι έντονα αλλά δεν μπορούν να μετακινήσουν το ναυάγιο, τα μέταλλα διαβρώνονται επίσης γρήγορα δεδομένου ότι δέχονται βίαιες ριπές από άμμο. Μεγαλύτερο ρυθμό

διάβρωσης σε αυτή την περίπτωση εμφανίζονται τα κράματα χαλκού δεδομένου ότι δύσκολα δημιουργείται πάνω τους φιλμ από μικροοργανισμούς.

Σε αντίθεση με τα παραπάνω, εάν το θαλασσινό νερό είναι στάσιμο για μεγάλα διαστήματα, όπως συμβαίνει συνήθως σε κλειστούς κόλπους, τότε υπάρχει μεγάλη μείωση του οξυγόνου και το φαινόμενο της διάβρωσης των μετάλλων είναι αρκετά διαφορετικό από ότι σε οξυγονωμένο περιβάλλον.

Το αποτέλεσμα των θαλάσσιων ρευμάτων στις μεταλλικές επιφάνειες είναι ότι εμποδίζει να δημιουργηθεί το προστατευτικό φιλμ από τα προϊόντα διάβρωσης. Αυτά τα φιλμ δημιουργούνται όταν η συσσώρευση από τα ιόντα του μετάλλου φτάνει σε κορεσμό. Με την ύπαρξη των θαλάσσιων ρευμάτων τα ιόντα απομακρύνονται με την δημιουργία τους, με αποτέλεσμα να μην δημιουργούνται φιλμ στην επιφάνεια των μετάλλων. Ο ρυθμός διάβρωσης είναι συνήθως μεγαλύτερος όταν απουσιάζουν τα φιλμ των προϊόντων διάβρωσης (North and McLeod, 1987).

### 1.17 Γαλβανική Διάβρωση

Όταν δύο διαφορετικά μέταλλα είναι σε επαφή μεταξύ τους σε ένα ναυάγιο, τότε το μέταλλο με το χαμηλότερο δυναμικό διάβρωσης (E<sub>corr</sub>) βρίσκεται σε ενεργή κατάσταση και θα διαβρωθεί γρηγορότερα από αυτό με το υψηλότερο δυναμικό διάβρωσης (E<sub>corr</sub>). Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο μετάλλων σε επαφή τόσο γρηγορότερα εμφανίζεται η γαλβανική διάβρωση. Ο ρυθμός της διάβρωσης επίσης εξαρτάται και από την επιφάνεια των μετάλλων, μεγαλύτερο ρυθμό εμφανίζει το μέταλλο με την μικρότερη επιφάνεια. Επίσης, η γαλβανική διάβρωση πάντα θα είναι παρούσα όταν δύο παρόμοιες μεταλλικές επιφάνειες είναι σε επαφή. Παρόλα αυτά, έχει αναφερθεί, από τους Camper και Mills η απουσία της γαλβανικής διάβρωσης σε μεταλλικά ναυάγια που βρέθηκαν στα νησιά Scilly παρόλο που οι μεταλλικές επιφάνειες ήταν σε επαφή. Αντίθετα, ναυάγιο στην δυτική Αυστραλία παρουσίασε μια μορφή προστασίας των χάλκινων επιφανειών από τις σιδερένιες παρόλο που δεν ήταν σε επαφή μεταξύ τους.

Γενικά η γαλβανική διάβρωση θα πρέπει πάντα να εμφανίζεται όταν δύο διαφορετικά μέταλλα βρίσκονται σε επαφή και θα πρέπει να μειώνεται όταν τα δύο μέταλλα αποχωρίζονται. Όμως αυτό δεν αποτελεί κανόνα στα ναυάγια (Jones, 1996, North and McLeod, 1987).

## 1.18 Η θεωρία των Μικτών Δυναμικών

Κοινό χαρακτηριστικό όλων των μορφών διάβρωσης είναι η επιφανειακή αλλοίωση των υλικών. Η τελευταία οφείλεται στα προϊόντα διάβρωσης που είναι το αποτέλεσμα ηλεκτροχημικής ή χημικής δράσης μεταξύ υλικού και περιβάλλοντος. Τα προϊόντα διάβρωσης είτε συσσωρεύονται στην επιφάνεια καλύπτοντάς την τοπικά ή σε όλη την έκτασή της ή διαφεύγουν προς το διαβρωτικό περιβάλλον χωρίς να αποκλείονται και τα δύο. Σε κάθε περίπτωση τα προϊόντα διαφέρουν από χημικής άποψης από το μέταλλο ή το κράμα. Το μέταλλο ή τα συστατικά του κράματος βρίσκονται σε μηδενική βαθμίδα οξειδωσης ( $Me^0$ ), ενώ τα προϊόντα διάβρωσης σε υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα ( $ME^{n+}$ ). Συνεπώς κατά την διάβρωση παρατηρείται μεταβολή της οξειδωτικής βαθμίδας του μετάλλου. Σε μορφή χημικής δράσης η προηγούμενη μεταβολή απαιτεί απόσπαση ηλεκτρονίων:



n: το σθένος του μετάλλου

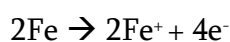
Άρα η διάβρωση είναι μια οξειδωτική δράση που δεν είναι αυθύπαρκτη, αλλά συνοδεύεται και από την αντίστοιχη αναγωγική δράση, που συνήθως αποκαθίσταται από το διαβρωτικό περιβάλλον, δηλαδή στα διαβρωτικά συστήματα συμβαίνουν οξειδοαναγωγικές δράσεις.

Τα προϊόντα της διάβρωσης από χημικής άποψης είναι οξείδια, υπεροξείδια ή άλατα και εξαρτώνται τόσο από την χημική σύσταση του υλικού όσο και από το περιβάλλον.

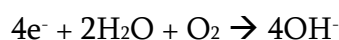
Στα κράματα κυρίως λόγω των πολλών συστατικών τους απαιτείται συστηματική χημική ανάλυση για την διευκρίνιση της σύστασής τους (Υφαντής, 2002).

Η θεωρία των μικτών δυναμικών δίνει μια εξήγηση της διάβρωσης των μετάλλων ή κραμάτων με έναν παραστατικό τρόπο. Σύμφωνα με την θεωρία αυτή ένα τμήμα της επιφάνειας του μετάλλου ή κράματος, λειτουργεί σαν άνοδος, ενώ ένα άλλο τμήμα λειτουργεί σαν κάθοδος.

Συγκεκριμένα για τον χάλυβα, η δράση στην άνοδο θα είναι η ανοδική διάλυση του σιδήρου (Fe):



Σε μία διπλανή περιοχή, η οποία συμπεριφέρεται σαν κάθοδος, το οξυγόνο που προέρχεται από την διάχυση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας, μετατρέπεται σε υδροξύλιο (OH<sup>-</sup>) κατά την αντίδραση:



Τα αναγκαία για την αντίδραση αυτή ηλεκτρόνια προέρχονται από την μετακίνηση των τεσσάρων ηλεκτρονίων της ανοδικής διάλυσης των δύο ατόμων του σιδήρου μέσω του μετάλλου. Με τον τρόπο αυτό, συνεχίζεται η διάλυση του σιδήρου στην άνοδο ενώ συνεχώς παράγεται ποσότητα υδροξυλίων στην κάθοδο. Η θεωρία αυτή εξηγεί, γιατί ένα χαλυβδόφυλλο μπορεί να τρυπήσει σε ένα ορισμένο σημείο, ενώ η γειτονική του περιοχή να παραμένει άθικτη. Φυσικά στην επιφάνεια ενός χαλυβδόφυλλου δεν υπάρχει μόνο μία άνοδος αλλά πολλές.

Η ύπαρξη ανόδου – καθόδου δημιουργεί ένα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου που ονομάζεται *δυναμικό διάβρωσης*. Η ύπαρξη του δυναμικού αυτού, είναι στην ουσία η κινητήρια δύναμη της διάβρωσης, δίνει σε αυτήν τον ηλεκτροχημικό χαρακτήρα και υποδεικνύει τρόπους προστασίας, όπως π.χ η καθοδική προστασία. Επομένως, το ποσό της σχηματιζόμενης σκουριάς και η ποσότητα των ηλεκτρονίων, δηλ. το ηλεκτρικό φορτίο, αποτελούν ευθέως ανάλογα μεγέθη. Με την διαίρεση με τον χρόνο προκύπτει ότι η ποσότητα των προϊόντων διάβρωσης προς τον χρόνο που σχηματίστηκαν, είναι ανάλογο μέγεθος με το φορτίο δια του χρόνου, δηλ. την ένταση του ρεύματος του γαλβανικού στοιχείου. Όλα αυτά εκφράζονται με τον γνωστό νόμο του Faraday από το 1834. Σύμφωνα με αυτόν, το ποσό της σχηματιζόμενης σκουριάς σε γραμμάρια  $\beta$  είναι ίσο με:

$$\beta = I \cdot t \cdot M / n \cdot F.$$

όπου I: η ένταση του ρεύματος σε A

t: ο χρόνος σε sec

M: το μοριακό βάρος των προϊόντων διάβρωσης

n: ο αριθμός ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων

F: η σταθερά του Faraday ίση προς 96.500 Cb

Ακόμη το δυναμικό και η ένταση συνδέονται με τον νόμο του Ohm:  $V = I \cdot R$ .

Επομένως, η ένταση του ρεύματος θα είναι μεγαλύτερη, όσο το δυναμικό είναι μεγαλύτερο. Αντίθετα, όσο η αντίσταση στην ροή των ηλεκτρονίων είναι



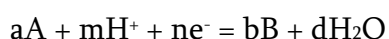
μεγαλύτερη, τόσο η ένταση του ρεύματος διάβρωσης θα είναι μικρότερη. Όμως η ροή των ηλεκτρονίων θα πρέπει να συσχετιστεί με την κίνηση των ιόντων στο διαβρωτικό περιβάλλον, δεδομένου ότι οι αποδέκτες των ηλεκτρονίων είναι τα ιόντα σιδήρου και υδροξυλίου στην περίπτωση του χάλυβα. Συνεπώς, η παρεμπόδιση της μετακίνησης των ιόντων στο διαβρωτικό περιβάλλον έχει επιβραδυντική επίδραση στην διάβρωση. Η αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνει την δυνατότητα μετακίνησης των ιόντων και επομένως αυξάνει την διαλυτότητα των προϊόντων της διάβρωσης. Για τους λόγους αυτούς, η αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνει την ταχύτητα της διάβρωσης (Gene and Aaron, 1954, Strong, 1961).

### 1.19 Pourbaix Διαγράμματα – Θερμοδυναμική Προσέγγιση της Διάβρωσης

Τα διαγράμματα Pourbaix θεωρούνται σαν ένας χάρτης που δείχνει τον συσχετισμό του δυναμικού ενός διαλύματος προς οξείδωση και του pH για τις διάφορες φάσεις που είναι σταθερές σε ένα υδατικό ηλεκτροχημικό σύστημα. Τα όρια στο διάγραμμα, τα οποία χωρίζουν τις περιοχές σταθερότητας του συστήματος για τις διάφορες φάσεις προκύπτουν από τον νόμο του Nernst:

$$e = e^0 + (0,059/n) \log(A^a/B^b) - (m/n) 0,059 \text{ pH}$$

για μια γενική εξίσωση ημιστοιχείου:

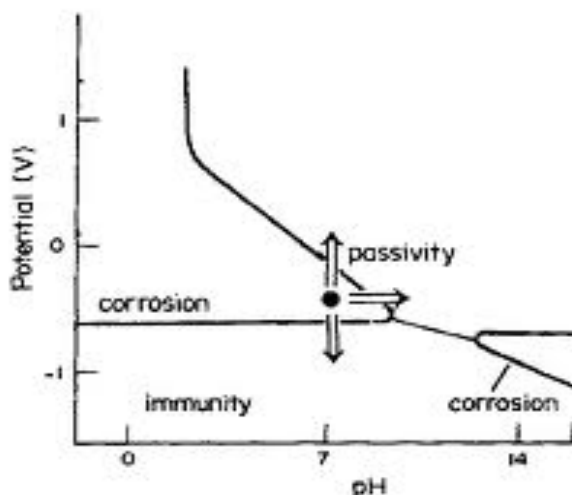


(North and McLeod, 1987)

Τα διαγράμματα Pourbaix δείχνουν τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται, καθώς και τα προϊόντα των αντιδράσεων σε καθαρό νερό, όταν η ισορροπία έχει επιτευχθεί. Επίσης δείχνουν τις συνθήκες στις οποίες η διάβρωση είναι θερμοδυναμικά αδύνατη.

Για τις συνηθισμένες συνθήκες στις περιοχές των διαγραμμάτων όπου η διάβρωση είναι πιθανή, δεν μπορούν να γίνουν προβλέψεις για τον ρυθμό της διάβρωσης σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, παρά μόνο για υψηλές θερμοκρασίες, όπου ο ρυθμός αντίδρασης είναι μεγαλύτερος.

Ένα παράδειγμα διαγράμματος Pourbaix για το σίδηρο παρουσιάζεται στο γράφημα 1.2 που ακολουθεί. Υπάρχουν περιοχές στο διάγραμμα που χαρακτηρίζονται σαν παθητική, διάβρωση και προστατευμένη. Εν τούτοις, αυτοί οι χαρακτηρισμοί-περιοχές δεν μπορούν να δώσουν με ακρίβεια πληροφορίες για την διάβρωση ενός συστήματος, δεδομένου ότι ένα σύστημα μπορεί να υποστεί διάβρωση ενώ το διάγραμμα να δίνει πληροφορίες ότι τα διαλυτά ιόντα του μετάλλου είναι σταθερά. Τα μέταλλα πιθανόν να είναι σε παθητική ή προστατευμένη μορφή σε περιοχές του διαγράμματος όπου τα οξείδια τους είναι σταθερά. Δυναμικό διάβρωσης μπορεί να εντοπιστεί σε Pourbaix διάγραμμα σε περιοχή προστατευμένη, με την καθοδική προστασία (Jones, 1996).



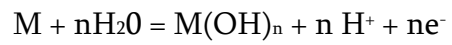
Διάγραμμα 1.4: Pourbaix διάγραμμα για τον σίδηρο (πηγή: Fahrana et al. 2013).

Στο διάγραμμα Pourbaix φαίνεται ότι ο σίδηρος είναι ανθεκτικός σε αλκαλικά διαλύματα.

Οι τρεις αντιδράσεις οι οποίες οδήγησαν στην κατασκευή του διαγράμματος, σύμφωνα με τις οποίες το μέταλλο M, μπορεί να αντιδράσει ανοδικά παρουσία νερού:



Σε υδροξείδιο ή οξείδιο μετάλλου:



Σε υδατικά ανιόντα:



(Jones, 1996).



# Κεφάλαιο 2

Διάβρωση Σιδήρου

-

Προστασία

Ενάλιων Αντικειμένων



## *Γενική Εισαγωγή*

*“None can destroy iron, but his own rust can!”*

*Likewise none can destroy a person but his own mindset can”*

*Rata Tata*

### **2.1 Σίδηρος**

Ο σίδηρος αποτέλεσε ένα πολύ σημαντικό μέταλλο στην ιστορία της ανθρωπότητας, δεν είναι τυχαίο που μια ολόκληρη εποχή ονομάστηκε εποχή του σιδήρου. Ο χάλυβας, που είναι κράμα σιδήρου και άνθρακα με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, έκανε την εμφάνισή του στον Ελλαδικό χώρο γύρω στην 1<sup>η</sup> χιλιετία π.Χ. Από κει και ύστερα ο ρυθμός ανέλιξης του πολιτισμού είναι εξαιρετικά μεγάλος.

Στη σύγχρονη εποχή και από τα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα, δύο αιώνες μετά την βιομηχανική επανάσταση, παρατηρείται μεγάλη αλλαγή στον τρόπο παραγωγής του χάλυβα, η οποία φέρει μεγάλες επιπτώσεις στις παραγωγικές και κοινωνικές σχέσεις, ιδίως των βιομηχανικών χωρών και φυσικά σε ολόκληρη την εξέλιξη της ανθρωπότητας.

Θα πρέπει να υπογραμμιστεί ότι ο χάλυβας μέχρι τότε ήταν ένα ακριβό μέταλλο, αφού για την παραγωγή του χρειαζόταν να ακολουθηθεί μια χρονοβόρα διαδικασία. Για τον λόγο αυτό τα πρώτα ατμόπλοια ήταν από ξύλο και μόνο οι καπνοδόχοι, άγκυρες και οι μηχανές ήταν από χάλυβα ή χυτοσίδηρο. Ακόμη και τα πρώτα αυτοκίνητα ήταν από ξύλο, αλλά με χαλύβδινες μηχανές. Από την στιγμή που ένας Άγγλος μηχανουργός ο Bessemer κατάφερε να μετατρέψει τον χυτοσίδηρο σε χάλυβα, η παραγωγή του αυξήθηκε κατακόρυφα και η τιμή του έπεσε. Η παραγωγή σιδηρένιων αντικειμένων ξεκίνησε (Βαρουφάκης, 2005).

- Χυτοσίδηρος (Cast Iron)

Ο χυτοσίδηρος είναι ένα υλικό που περιέχει 2 – 6% άνθρακα και μικρές ποσότητες πυριτίου, είναι σίδηρος στον οποίο ο άνθρακας διαλύθηκε και εμφανίστηκε με την μορφή νιφάδας ή μικρών σφαιρών. Η έγκληση του άνθρακα σε αυτή την μορφή, δίνουν στον σίδηρο μεγάλη αντοχή κατά την συμπίεση, ενώ ταυτόχρονα τον καθιστούν εύθραυστο κατά τον εφελκυσμό, λόγω των εγκλεισμάτων άνθρακα. Ο χυτοσίδηρος επίσης είναι εύκολο να επεξεργαστεί, είναι δλδ εύκολο να χυτευθεί (Brandt, 1992). Τέλος, ο χυτοσίδηρος μπορεί να

αναμειχθεί με τον με τον σφυρήλατο σίδηρο και με θέρμανση να παραχθεί ατσάλι, με το να μειωθεί η συγκέντρωση άνθρακα (Scott, 1991)

## Εφαρμογές

Ο χυτοσίδηρος χρησιμοποιείται για πλαίσια μεγάλων αντικειμένων και μηχανών, λόγω επίσης και των πολύ καλών χαρακτηριστικών του είναι κατάλληλος για οποιοδήποτε μηχάνημα, μπορεί να υποστεί πίεση ή καταπόνηση, όπως για παράδειγμα τα πιστόνια μηχανών. Στην αρχιτεκτονική χρησιμοποιείται για την κατασκευή σκαλοπατιών και πυλώνων λαμπτήρων και όπου οι αντοχές του μπορεί να είναι χρήσιμες (Brandt, 1992).

## Είδη χυτοσίδηρου

- Γκρι χυτοσίδηρος (Grey Cast Iron)  
Είναι και το είδος που χρησιμοποιείται ευρέως. Είναι πιο σκληρός και εύθραυστος και έχει μικρότερη αντοχή στον εφελκυσμό σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη, γιατί εμπεριέχει ζώνη γραφίτη. Εν τούτοις, εμφανίζει άριστη συμπεριφορά στην πίεση, επεξεργάζεται εύκολα και είναι φθηνότερος.
- Λευκός χυτοσίδηρος (White Cast Iron)  
Ο λευκός χυτοσίδηρος δεν χρησιμοποιείται τόσο συχνά όσο ο γκρι, γιατί είναι σκληρότερος, πιο εύθραυστος και είναι δύσκολο να επεξεργαστεί. Τέλος, αποτελεί το ενδιάμεσο στάδιο κατά την παραγωγή του ελατού χυτοσίδηρου.
- Ελατός χυτοσίδηρος (Malleable Cast Iron)  
Ο ελατός χυτοσίδηρος εμφανίζει ιδιαίτερες ιδιότητες, όπως μεγαλύτερη αντοχή στον εφελκυσμό, είναι περισσότερο εύπλαστος και εμφανίζει μεγαλύτερη αντοχή στα χτυπήματα. Είναι ακόμα ακριβότερος από τα δύο είδη που έχουν αναφερθεί.  
Για να παραχθεί ο ελατός χυτοσίδηρος πρέπει πρώτα να περάσει από το στάδιο παραγωγής του λευκού χυτοσίδηρου, ο τελευταίος θερμαίνεται εκτενώς σε θερμοκρασίες 150°C - 230°C. Όταν τα καρβίδια σπάσουν σε άνθρακα και ελεύθερο σίδηρο, δημιουργείται ο ελατός χυτοσίδηρος ο οποίος έχει την μορφή μικρών σφαιρών, δίνοντάς του την ικανότητα να είναι εύπλαστος και επεξεργάσιμος.  
(Brandt, 1991, Παπαδημητρίου, 1993)
- Μαλακτός χυτοσίδηρος (Ductile Cast Iron)  
Ο χυτοσίδηρος αυτός, παρόλο που από το όνομα του φαίνεται ότι εμφανίζει τη δυνατότητα της μάλαξης, δλδ της πλαστικής



παραμόρφωσης, δεν ισχύει. Οι χυτοσίδηροι αυτού του είδους εμφανίζουν απλώς μεγάλη δυσθραυστότητα. Είναι ακόμα επιδεκτικοί μηχανουργικής κατεργασίας με κοπτικά εργαλεία.

Για την παραγωγή αντικειμένων από μαλακό χυτοσίδηρο χυτεύονται τα αντικείμενα από λευκό χυτοσίδηρο, τα οποία υποβάλλονται σε ανόπτηση για χρονικό διάστημα 2 -3 ημέρες σε θερμοκρασία 870<sup>0C</sup> – 950<sup>0C</sup>.

(Παπαδημητρίου, 1993)

- Χυτοσίδηρος από ειδικά κράματα (Special Alloy Cast Iron)  
Ο χυτοσίδηρος από κατασκευής του περιέχει κράματα άνθρακα και πυριτίου. Ένας αριθμός χυτοσιδήρων με ειδικά κράματα έχει παραχθεί για να ανταπεξέλθει σε ιδιαίτερες απαιτήσεις. Αυτά τα ειδικά κράματα μπορεί να περιέχουν υψηλά ποσοστά σε νικέλιο, χαλκό, χρώμιο κ.α Τα παραπάνω προσθέτουν στον χυτοσίδηρο ιδιότητες όπως καλή αντιδιαβρωτική δράση καθώς και αντίσταση στα οξέα. Επίσης πολλά από αυτά τα κράματα μπορούν να δώσουν στον χυτοσίδηρο μεγαλύτερη αντοχή και καλύτερη συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες (Brandt, 1992).

Στον πίνακα 2.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ιδιότητες για τα διάφορα είδη χυτοσιδήρου που υπάρχουν.

Πίνακας 2.1 : Συγκριτικός πίνακας για τα είδη χυτοσιδήρου (Brandt, 1992).

Types of cast iron →	Properties of Cast Iron			
	Gray	White	Malleable	Ductile
Weight (lbs / in <sup>3</sup> )	0.25 – 0.27	0.25 – 0.28	0.26 – 0.27	0.25 – 0.27
Tensile Strength (psi x 10 <sup>-3</sup> )	20 - 70	20 - 50	50 – 100	60 - 150
Compressive strength (psi x 10 <sup>-3</sup> )	100 - 170	100 – 150E	200 – 290	120 - 300
Impact Strength V – Notched Charpy (ft – lb)	Low	3 - 10	14 – 17	2 - 30
Hardness (Bhn)	140 -290	300 - 580	110 – 270	140 - 330
Modulus of Elasticity (psi x 10 <sup>-6</sup> )	12 - 20	Low	25 – 28	18 -25
Coefficient of Thermal Expansion (in / in °F) x 10 <sup>6</sup>	6	5	6-8	6-10

- Σφυρήλατος σίδηρος (Wrought Iron)

Ο σφυρήλατος σίδηρος είναι πολύ διαφορετικός από τον χυτοσίδηρο, δεδομένου ότι είναι σχεδόν καθαρός σίδηρος, περιέχει πολύ μικρή ποσότητα άνθρακα. Αυτό ακριβώς είναι που κάνει τον σφυρήλατο σίδηρο να εμφανίζει μικρή αντοχή και σκληρότητα. Πριν το 1960 αποτελούσε το σημαντικότερο μέταλλο για τις κατασκευές. Η βασική του ιδιαιτερότητα είναι ότι εμφανίζει μεγάλη αντοχή στην διάβρωση.

Στον πίνακα 2.2 που ακολουθεί παρουσιάζεται η χημική σύσταση του σφυρήλατου σιδήρου.

Πίνακας 2.2: Χημική σύσταση του σφυρήλατου σιδήρου (Brandt, 1992).

<b>Wrought Iron typical Chemical Makeup</b>	
<b>Iron</b>	Over 99,6%
<b>Carbon</b>	0,6 – 0,8%
<b>Silicon</b>	0,10 – 0,16%
<b>Manganese</b>	0,2 – 0,5%
<b>Sulfur</b>	0,01%
<b>Phosphorus</b>	0,06 – 0,07%

## 2.2 Η Παραγωγή του Βιομηχανικού Σιδήρου τον 19<sup>ο</sup> αιώνα.

Η παραγωγική διαδικασία του σιδήρου της εποχής, στηριζόταν σε μια διαδικασία γνωστή ως άμεση αναγωγή του σιδήρου (direct reduced iron – DIR) σύμφωνα με την οποία, παλιοσίδηρα (scrap) υφίστανται θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες λίγο χαμηλότερες από το σημείο όπου λιώνει ο σίδηρος. Αποτέλεσμα αυτού είναι τα οξείδια του σιδήρου να μετατρέπονται σε σίδηρο. Το προϊόν αυτής της διαδικασίας είναι μέταλλο σε «υγρή μορφή», το οποίο πολύ εύκολα χυτεύεται και σφυρηλατείται (Βαρουφάκης, 2005). Σε αυτήν ακριβώς την παραγωγική διαδικασία οφείλεται και η ύπαρξη των μεταλλικών αντικειμένων σήμερα, τα οποία είναι αρκετά ανθεκτικά στην διάβρωση εξαιτίας της αλλαγής της μικροδομής τους (Grobler and Minit, 1999).

## 2.3 Η Εξέλιξη των Ατμόπλοιων κατά τον 18<sup>ο</sup> και 19<sup>ο</sup> αιώνα. Ιστορική αναδρομή

Στις αρχές του 1700 στέφτηκε με επιτυχία η λειτουργία των πρώτων ατμομηχανών και παράλληλα οι πρώτοι μηχανικοί ξεκίνησαν να προσαρμόζουν τροχούς στα πλοία για την γρηγορότερη κίνησή τους. Ο Isambard Kingdom Brunel, Άγγλος μηχανικός, έφερε την τεχνολογία των τροχοκίνητων πλοίων στο ζενίθ της με το Great Western στα τέλη του ίδιου αιώνα. Το μεγαλύτερο και γρηγορότερο τροχοκίνητο ατμόπλοιο της εποχής διέσχισε τον Ατλαντικό 67 φορές, κάνοντας την διαδρομή Μπρίστολ - Νέα Υόρκη σε 12 ημέρες και 6 ώρες. Τον 19<sup>ο</sup> αιώνα ο χάλυβας ακόμα ήταν ένα ακριβό υλικό, αφού για την παραγωγή του απαιτούνταν μια εξαιρετικά χρονοβόρα διαδικασία (Selwyn and Sirois, 1999). Για αυτό το λόγο τα πρώτα ατμόπλοια ήταν κατασκευασμένα από ξύλο και μόνο οι καπνοδόχοι, οι αλυσίδες, οι άγκυρες και φυσικά οι μηχανές ήταν σιδερένιες, όμως η μετάβαση από το ξύλο στο σίδηρο δεν άργησε να έρθει. Τα ατμόπλοια με τους ξύλινους τροχούς είχαν να αντιμετωπίσουν την συχνή καταστροφή των τελευταίων είτε από πάγους είτε κατά την προσάραξή τους στο λιμάνι. Από την στιγμή όμως που η παραγωγική διαδικασία μεγάλων σιδερένιων αντικειμένων άρχισε να πραγματοποιείται, όλα τα μέλη των ατμόπλοιων άρχιζαν να γίνονται μεταλλικά. Αρχικά χρησιμοποιούνταν χυτοσίδηρος, όμως λόγω της μεγαλύτερης αντοχής του, δημοφιλέστερος έγινε ο σφυρήλατος σίδηρος (Hunter, 1950).

## 2.4 Η Διάβρωση του Σιδήρου

Η διάβρωση του σιδήρου σε θαλάσσιο περιβάλλον κυριαρχείται από τα μαζικά συμπήγματα που καλύπτουν ολόκληρη την επιφάνεια του μετάλλου. Αυτά τα συμπήγματα δημιουργούν ένα εμπόδιο μεταξύ του σιδήρου και του θαλάσσιου περιβάλλοντος, που έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός μικρο-περιβάλλοντος στην επιφάνειά του. Επομένως ο σίδηρος διαβρώνεται σε ένα περιβάλλον που είναι σχεδόν ανεξάρτητο από το θαλάσσιο (North and McLeod, 1987).

Ο ρυθμός διάβρωσης σχεδόν για έναν 'απομονωμένο' χάλυβα είναι περίπου 0,11mm/year και είναι σχεδόν ο ίδιος για οποιοδήποτε θαλάσσιο περιβάλλον (Poberge, 2000). Κράματα σιδήρου παρουσιάζουν μικρές αποκλείσεις από τον παραπάνω ρυθμό. Ο ρυθμός διάβρωσης για τον χυτοσίδηρο και τον σφυρήλατο

σίδηρο σε ναυάγια είναι περίπου 0,1mm/year, οι αποκλείσεις που μπορεί να υπάρχουν προέρχονται κυρίως από την επίδραση των άλλων υλικών του ναυαγίου (North and McLeod, 1987).

Ο σφυρήλατος σίδηρος είναι ουσιαστικά καθαρός σίδηρος. Περιέχει λιγότερο από 0,2% κ.β άνθρακα και διαλύματα εγκλεισμάτων σκουριάς. Κατά την διαδικασία της σφυρηλάτησης αυτά τα εγκλείσματα σκουριάς μορφοποιούνται και συμπιέζονται κατά μήκος της κατεργασίας. Στον πυθμένα της θάλασσας τα εγκλείσματα επιτρέπουν την διείσδυση του νερού στο μεγαλύτερο μέρος το μετάλλου με αποτέλεσμα, διάβρωση να προκαλείται όχι μόνο στην επιφάνεια του μετάλλου αλλά και στα τοιχώματα των εγκλεισμάτων. Αποτέλεσμα του παραπάνω είναι η διάβρωση που προκαλείται στο μέταλλο να του δίνει την όψη ξύλου. Τα προϊόντα διάβρωσης του σφυρήλατου σιδήρου επηρεάζουν το αρχικό σχήμα της μεταλλικής επιφάνειας αντικειμένου. Εντούτοις, όταν το σιδερένιο κατασκεύασμα έχει διαβρωθεί ολόκληρο, το αρχικό του σχήμα μπορεί να ανακτηθεί.

Ο χυτοσίδηρος τυπικά περιέχει 2-6% κ.β άνθρακα, ποσότητα του οποίου εμφανίζεται με την μορφή γραφίτη. Ο χυτοσίδηρος διαβρώνεται αλλά ο γραφίτης που περιέχει συγκρατεί το αρχικό σχήμα της κατασκευής, αφού συγκρατεί τα προϊόντα διάβρωσης. Η φύση των προϊόντων διάβρωσης καθιστούν την ζώνη γραφίτη εξαιρετικά ευαίσθητη κατά την έκθεση της κατασκευής στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Μετά την ανέλκυσή της αποσυντίθεται ταχύτατα αν δεν συντηρηθεί σωστά.

Τα κύρια προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου από θαλάσσιο περιβάλλον είναι  $\text{FeO(OH)}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeCO}_3$  και  $\text{FeCl}$  (Noth and McLeod, 1987).

#### **2.4.1 Θεωρία διάβρωσης του Σιδήρου - προϊόντα διάβρωσης**

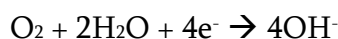
Σε όλα τα ναυάγια που περιέχουν σίδηρο και είναι πριν του 1900 ο σίδηρος κατατάσσεται σε δύο κατηγορίες ή σφυρήλατος σίδηρος (wrought iron) ή χυτοσίδηρος (cast iron) σύμφωνα με την περιεκτικότητά του σε άνθρακα και τον τρόπο διάβρωσής του (North, 1987), όπως αναφέρθηκε.

Συνήθως τα μεταλλικά αντικείμενα ναυαγίων από χυτοσίδηρο εμφανίζουν έναν καθαρό πυρήνα ο οποίος είναι περικυκλωμένος από ένα στρώμα προϊόντων

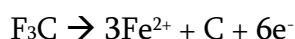
διάβρωσης γραφίτη. Το στρώμα των προϊόντων διάβρωσης είναι ενσωματωμένο με το μέταλλο χωρίς κάποιο όριο μεταξύ τους, αν και η πλειονότητα των αντικειμένων αυτών εμφανίζουν καθαρό πυρήνα δεν είναι λίγες οι περιπτώσεις που η διάβρωση φτάνει μέχρι τον πυρήνα του μετάλλου.

Τα προϊόντα διάβρωσης στην ζώνη γραφίτη στον χυτοσίδηρο αποτελούνται κυρίως από  $H_2O$ ,  $FeO(OH)$  151,545,587, χλωρίδια σιδήρου,  $SiO_2$ ,  $Fe_3C$  και γραφίτη. Φερίτης και περλίτης εμφανίζονται στον πυρήνα του μετάλλου. Ο γραφίτης δημιουργεί ένα τρισδιάστατο σύστημα το οποίο βοηθά στο να διατηρείται το αρχικό σχήμα του αντικειμένου. Αφού ο γραφίτης είναι ηλεκτρικά αγώγιμος δημιουργεί και την κατάλληλη δίοδο ώστε τα ηλεκτρόνια να μεταφέρονται από τον πυρήνα στην εξωτερική επιφάνεια του μετάλλου. Εφόσον τα αντικείμενα από χυτοσίδηρο αφεθούν να στεγνώσουν στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον τότε δημιουργούνται και οι κατάλληλες συνθήκες ώστε τα προϊόντα διάβρωσης να δώσουν ενώσεις όπως  $Fe_2O_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $HCl$  και  $FeO(OH)$ . Αυτό το μίγμα των ενώσεων σε συνδυασμό με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας δημιουργούν και τις ιδανικές συνθήκες για ταχεία διάβρωση του αντικειμένου.

Κοντά στην επιφάνεια της κατασκευής η σπασμένη ζώνη γραφίτη δημιουργεί μια καθοδική περιοχή χαμηλής πόλωσης για την αντίδραση:



Εσωτερικά της ζώνης γραφίτη ο σίδηρος δημιουργεί ανοδική περιοχή



ή



ή πιθανόν



(North, 1987)

Επιπρόσθετα, εάν το pH πέσει αρκετά, εξαιτίας της δημιουργίας  $HCl$  από την οξείδωση των  $H^+$  που μπορεί να πραγματοποιηθεί στην ζώνη γραφίτη, ο σεμεντίτης ή ο γραφίτης μπορούν να αποτελέσουν την κάθοδο ώστε να παραχθούν υδροξείδια ή υπεροξείδια του άνθρακα (Staicopolus, 1963). Αποτέλεσμα αυτού είναι η ζώνη γραφίτη γρήγορα να κορεστεί με ιόντα  $Fe^{2+}$  και

$Fe^{3+}$  τα οποία με την σειρά τους δίνουν  $FeO(OH)$  ή  $Fe_3O_4$ . Η αύξηση του όγκου του σιδήρου καθώς από την μεταλλική του μορφή μετατρέπεται σε  $Fe(OH)$  ή  $Fe_3O_4$  δημιουργεί πίεση στην ζώνη γραφίτη και σπάσιμο αυτής. Καθώς η διάβρωση προχωράει, αυξάνεται και η θερμοκρασία και επιταχύνεται ο ρυθμός διάβρωσης, για αυτό τον λόγο τα αντικείμενα από χυτοσίδηρο πρέπει να είναι συνέχεια βρεγμένα. Ακόμα και αν δεν υπάρχουν εμφανή σπασίματα στην ζώνη γραφίτη, εφόσον το αντικείμενο έχει στεγνώσει, κατά την διάρκεια της συντήρησης μπορεί να αποκολληθεί η ζώνη γραφίτη από το υπόλοιπο μέταλλο εξαιτίας της χαλάρωσης των δεσμών που έχουν επέλθει. Αν στο αντικείμενο κρατείται υγρό, εμποδίζεται η προσβολή του από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, ώστε να εισέλθει στην ζώνη γραφίτη και να συνεχιστεί η διάβρωση (North, 1982).

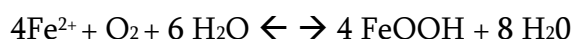
Η άμεση εμβάπτιση των μεταλλικών αντικειμένων μετά την ανέλκυσή τους σε  $NaOH$  είναι η πιο αποτελεσματική για την προστασία τους και αυτό όχι μόνο γιατί το  $NaOH$  εμποδίζει την είσοδο του οξυγόνου της ατμόσφαιρας στην ζώνη γραφίτη, αλλά επίσης γιατί δρα σαν ανοδικός αναστολέας με την δημιουργία παθητικού φιλμ στην επιφάνεια των μεταλλικών αντικειμένων.

Τα ενάλια αντικείμενα από σφυρήλατο σίδηρο δεν είναι τόσο επιρρεπή στην διάβρωση μετά την ανέλκυσή τους, όσο τα αντικείμενα από χυτοσίδηρο. Αυτό οφείλεται στο ότι ο σφυρήλατος σίδηρος έχει χαμηλότερη συγκέντρωση σε άνθρακα, δεν περιέχει γραφίτη και περιέχει πολύ λίγο σεμεντίτη. Σαν αποτέλεσμα τα προϊόντα διάβρωσης είναι κυρίως  $FeO(OH)$ , ιόντα χλωρίου,  $SiO_2$ , και πυριτικά άλατα. Χωρίς την ζώνη γραφίτη να τα συγκρατεί στην επιφάνεια του αντικειμένου, αποκολλούνται εύκολα από αυτή χωρίς να βλάπτουν το αντικείμενο. Παρόλα αυτά τα προϊόντα διάβρωσης του χυτοσίδηρου περιέχουν υψηλή συγκέντρωση χλωροϊόντων και υγρασία και αν δεν συντηρηθούν σωστά, θα διαβρωθούν πολύ γρηγορότερα από άλλα σιδερένια αντικείμενα (North, 1987).

Για όλα τα αντικείμενα από σίδηρο ή κράματα αυτού, από την στιγμή που έρχονται σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον, τα προϊόντα διάβρωσης που φέρουν αντιδρούν με το περιβάλλον, με αποτέλεσμα να συνεχίζεται η διάβρωσή τους (Stahl et al, 2003).

Κατά τους Selwyn et al (Selwyn et al, 1999) υπάρχουν δύο στάδια στην διαδικασία της διάβρωσης των αντικειμένων που δείχνουν την βαρύτητα της επίδρασης του περιβάλλοντος και την παρουσία ποικίλων ιόντων. Το πρώτο

συνίσταται στην συγκέντρωση των χλωριόντων που υπάρχουν στο αντικείμενο πριν την επαφή του με το ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Αυτά τα ιόντα χλωρίου χαρακτηρίζονται από μεγάλη κινητικότητα σε αλληλεπίδραση με το περιβάλλον τους και εγκλωβίζονται στους πόρους και στις ρωγμές των αντικειμένων. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την διάβρωση από το ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Οι Askey et al (Askey et al, 1999) ανέπτυξαν ένα μοντέλο για τον κύκλο της διάβρωσης λόγω χλωριόντων, τα οποία παίζουν και τον κύριο ρόλο στην διάβρωση των σιδερένιων αντικειμένων. Σύμφωνα με αυτό τον κύκλο, ο σχηματισμός όξυ – υδροξειδίων (α -, β - ή γ - FeOOH) μπορεί να φθείρει το σιδερένιο αντικείμενο, από την πίεση που ασκεί ο όγκος τους, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους τους από τα αρχικά προϊόντα διάβρωσης (Turgoose, 1982, Oddy and Hughes, 1970, North and Pearson, 1978). Τα προϊόντα αυτά δημιουργούνται από την οξείδωση των ιόντων σιδήρου Fe<sup>2+</sup>.



Όπως φαίνεται και από την παραπάνω αντίδραση, δημιουργούνται στερεής μορφής ενώσεις ιόντων σιδήρου με όξυ – υδροξείδια. Συγκεκριμένα:

- Γοεθίτης (α- FeOOH ) ο οποίος είναι και ο πιο θερμοδυναμικά σταθερός
- Λεπιδοκροκίτης (γ - FeOOH ) ο οποίος είναι λιγότερο σταθερός από τον Γοεθίτη και συναντάται κυρίως στα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου που βρίσκονται σε εξωτερικούς χώρους (Graedel and Frankenthal, 1990) ή όταν παρατηρείται ταχύτατη οξείδωση του σιδήρου (Misawa et al, 1974).
- Ακαγενίτης (β - FeOOH ), ο οποίος σπάνια εμφανίζεται σαν φυσικό προϊόν (Cornell and Schwertmann, 1996), αλλά βρίσκεται σε αρχαιολογικά σιδερένια αντικείμενα που χωρίς συντήρηση έχουν εκτεθεί στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον (Zucchi et al, 1977, Sjorgen and Buchwald, 1991).

Παρόλο που δεν φαίνεται στην χημική ένωση του ακαγενίτη, η δομή του σταθεροποιείται από τα ιόντα χλωρίου (Coburn, 1978). Όταν παράγεται συνθετικά σε σκόνη, ο γοεθίτης και ο ακαγενίτης έχουν χρώμα κίτρινο – καφέ και ο λεπιδοκροκίτης πορτοκαλή (Cornel and Schwertmann, 1996), αλλά όταν δημιουργούνται φυσικά το χρώμα των παραπάνω ενώσεων εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα τους και μπορεί να έχουν ποικίλες αποχρώσεις του καφέ, κίτρινου και πορτοκαλί ( Schwertmann and Cornel, 1991).

Τα στερεά προϊόντα διάβρωσης  $\text{FeOOH}$  φθείρουν το στρώμα διάβρωσης των σιδερένιων αντικειμένων. Ο ακαγενίτης είναι υπεύθυνος για την θραύση που προκαλείται στα αντικείμενα μετά την επαφή τους με το ατμοσφαιρικό περιβάλλον (Turgoose, 1993, Turgoose <sup>a</sup>, 1982, Knight, 1982) αφού η δημιουργία του εντείνεται σε συνδυασμό με τα ιόντα χλωρίου που υπάρχουν στους πόρους του αντικειμένου. Όμως, ο ακαγενίτης δεν είναι ο μόνος υπεύθυνος για την διάβρωση των σιδερένιων αντικειμένων. Το pH, ο ρυθμός οξειδωσης των ιόντων σιδήρου, η δομή και η αρχική σύνθεση του σιδερένιου αντικειμένου παίζουν καθοριστικό ρόλο (Misawa et al, 1974). Νεότερες έρευνες των Refait και Genin (Refait and Genin, 1990, Refait et al, 1993), οι οποίοι μελέτησαν την οξείδωση σχεδόν ουδέτερων διαλυμάτων  $\text{FeCl}_2$  κατάφεραν να προσδιορίσουν τα τελικά προϊόντα. Βρήκαν μόνο ακαγενίτη όταν η συγκέντρωση χλωριόντων ήταν μεγάλη και λεπιδοκροκίτη, γοεθίτη και μαγνητίτη σε μικρότερες συγκεντρώσεις χλωριόντων. Από αυτό εξάγεται το συμπέρασμα ότι τόσο ο γοεθίτης, όσο και ο λεπιδοκροκίτης μπορούν να δώσουν ενώσεις  $\text{FeCl}_2$  και να βλάψουν τα σιδερένια αντικείμενα. Η αύξηση του όγκου οποιουδήποτε από αυτά τα όξυ – υδροξείδια μπορούν να προκαλέσουν πιέσεις, σπασίματα, ραγίσματα, τα οποία επιτρέπουν στο οξυγόνο και την υγρασία να εισέλθουν στην εσωτερική επιφάνεια του αντικειμένου και να το διαβρώσουν περαιτέρω (Selwyn et al, 1999).

Ο ακαγενίτης ( $\beta$  –  $\text{FeOOH}$ ) εμφανίζεται σε όλα τα προϊόντα διάβρωσης σιδερένιων ενάλιων αντικειμένων. Η υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων σε συνάρτηση με το χαμηλό pH οδηγεί στην δημιουργία ακαγενίτη. (Turgoose <sup>b</sup>, 1982). Ο ακαγενίτης συχνά εμφανίζεται στο αντικείμενο στην διεπιφάνεια μετάλλου – οξειδίων, ενώ ορισμένες βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρουν για την παρουσία πορτοκαλή πούδρας στην επιφάνεια των αντικειμένων, η οποία αναφέρεται ως ακαγενίτης (Selwyn et al, 1999, Turgoose <sup>b</sup>, 1982). Η κρυσταλλική δομή του ακαγενίτη καθορίστηκε αρχικά από τον Mackay (Mackay, 1960), ο οποίος έδειξε ότι κρυσταλλώνεται δημιουργώντας τετραγωνικό κελί.

Η πρώτη έρευνα του ακαγενίτη έγινε από τους Weiser και Milligan το 1935, οι οποίοι μελετώντας την δομή του έδειξαν ότι πάντα υπήρχε παρουσία χλωριόντων, τα οποία αποτελούν βασικό στοιχείο για την σταθεροποίηση της δομής του. Όταν πρωτοεκτιμήθηκε η περιεκτικότητα των χλωριόντων ήταν 6 – 8% κ.β, αλλά με εκτεταμένη πλύση μπορεί να μειωθεί σε επιθυμητές τιμές. Για παράδειγμα, οι Keller and co - workers (Keller, 1969) επισημαίνουν ότι αυτή η συγκέντρωση μπορεί να μειωθεί από 6,5 στο 3% κ.β. Μερικοί συγγραφείς, επίσης αναφέρουν ότι ο ακαγενίτης, μετά από πολύ καιρό, μπορεί να χάσει όλα



τα ιόντα χλωρίου και να μετατραπεί σε γοεθίτη, όμως κανένας από αυτούς τους ισχυρισμούς δεν έχει επιβεβαιωθεί (Roeger and Dillmann, 2007).

Μια άλλη ένωση που εμφανίζεται στα ενάλια σιδερένια αντικείμενα και πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι ο οξυχλωριούχος σίδηρος ( $\text{FeOCl}$ ). Οι Argo (Argo, 1981) και North and Pearson (North and Pearson, 1978) απέδειξαν ότι αυτή η φάση μπορεί να αποτελεί ένδειξη για την δημιουργία ακαγενίτη, εξαιτίας της θερμοδυναμικής αστάθειάς του και της ικανότητάς του να απελευθερώνει χλωριόντα. Παρ' όλη της συχνής παρουσίας του στα προϊόντα διάβρωσης από ενάλια σιδερένια αντικείμενα, δεν έχει αναφερθεί στα προϊόντα διάβρωσης από σιδερένια αντικείμενα που προέρχονται από εκσκαφές. Επί πρόσθετα πρέπει να σημειωθεί μια άλλη χημική ένωση, ο τετραένυδρος υδροξυχλωριούχος σίδηρος ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) η οποία ταχύτατα κρυσταλλώνεται σε σφαιρικό κελί και κατά την οξειδωσή του μπορεί να δίνει ακαγενίτη (Gilberg and Seeley, 1981).

Όταν στο περιβάλλον υπάρχει χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο, οι σχετικά ασταθής ενώσεις του  $\text{Fe}^{2+}$  όπως τα  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  και  $\beta - \text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  μπορεί να εμφανίζονται. Μόνο ορισμένες μελέτες όμως αναφέρονται στην τελευταία ένωση. Εν τούτοις, οι Oswald και Fetknecht (Oswald and Fetknecht, 1964) ανέφεραν ότι η κρυσταλλική δομή των υδροξυχλωριδίων είναι εξαγωνική ρομβοειδή, ισομορφική με το  $\text{CO}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  και τη  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ . Οι Refait και Genin (Refait and Genin, 1997) περιέγραψαν αρκετούς μηχανισμούς στις συνθήκες για τιμές  $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-] > 1$  σε διαλύματα που περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις χλωριόντων ( $1 - 1,5 \text{ mol.l}^{-1}$ ). Όπως πρωτοαναφέρθηκε από τον Keller (Keller 1969) και τους Mackay et al (Mackay, 1962) και επιβεβαιώθηκε από τους Misawa et al (Misawa et al, 1974), η δημιουργία του ακαγενίτη μπορεί να προέρχεται από στέγνωμα του είδη σχηματισμένου υδροξυχλωριούχου σιδήρου ( $\beta - \text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ). Αυτός ο μηχανισμός απαιτεί υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων ( $2 - 3 \text{ mol.l}^{-1}$ ), καθώς και όξινες συνθήκες, με το pH να κυμαίνεται μεταξύ 4 - 6. Όλες αυτές οι συνθήκες μπορούν να υπάρξουν σε μέρη με μεγάλη συγκέντρωση χλωριόντων, όπως διεπιφάνεια μεταξύ του σιδερένιου αντικειμένου και οξειδίων του σιδήρου. Παρά την συχνή παρουσία του ακαγενίτη, για τα σιδερένια αντικείμενα από εκσκαφές δεν έχει βρεθεί ποτέ η παρουσία του υδροξυχλωριούχου σιδήρου, οπότε αποτελεί ένα προϊόν διάβρωσης κατεξοχήν για τα ενάλια σιδερένια αντικείμενα (Reguer and Dillmann, 2007).

## 2.4.2 Θεωρητική Προσέγγιση της Δημιουργίας και Μορφής των Προϊόντων Διάβρωσης στα Μεταλλικά Αντικείμενα

Η ταχύτητα της διάβρωσης για μεταλλικό αντικείμενο σε θαλάσσιο περιβάλλον είναι περίπου 0,1 mm/year και εξαρτάται εκτός των προαναφερθέντων παραγόντων και από το πάχος της μεταλλικής κατασκευής στα διάφορα σημεία της. Το πάχος αυτό μπορεί να είναι από μερικά χιλιοστά έως πολλά εκατοστά και η συνολική φθορά που υπεισέρχεται στην κατασκευή μπορεί να κρατήσει από μερικές δεκαετίες έως αιώνες (Roberge, 2000).

Η πλειονότητα των μεταλλικών αντικειμένων τα οποία ανασύρονται από την θάλασσα είναι κατασκευασμένα από χυτοσίδηρο, σφυρήλατο σίδηρο, χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα μέταλλα και ανοξείδωτο χάλυβα.

Από την στιγμή που το μεταλλικό αντικείμενο βυθιστεί στο θαλασσινό νερό δέχεται την επιθετικότητά του και οι δεκαετίες που ακολουθούν έχουν σαν αποτέλεσμα την δημιουργία προϊόντων διάβρωσης και επικαθήσεων, το πάχος και το είδος των οποίων εξαρτάται από τα γεωλογικά και χημικά χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος του ναυαγίου (Memet, 2007). Παρόλα αυτά είναι αποδεκτό, ότι αυτό το στρώμα επικαθήσεων παρέχει και ένα είδος προστασίας της μεταλλικής επιφάνειας, καθώς εμποδίζει την μεταφορά ιόντων μέσω του στρώματος διάβρωσης, στην επιφάνεια του αντικειμένου, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο των ρυθμό διάβρωσης (North and McLeod, 1987, pg77).

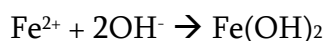
Τα σιδερένια αντικείμενα στο θαλασσινό νερό σε συνθήκες αερόβιες διαβρώνονται, όπως έχει αναφερθεί, με τις ακόλουθες ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις:

- Ανοδική οξείδωση του σιδήρου  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$

Η καθοδική αντίδραση εξαρτάται από το pH και από την επάρκεια του οξυγόνου. Η αναγωγή του οξυγόνου, αποτελεί την αντίδραση ισορροπίας για την ανοδική αντίδραση σε ουδέτερα ή βασικά διαλύματα, όπως αυτό του θαλασσινού νερού.

- Αναγωγή του οξυγόνου:  $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$

Αυτές οι δύο αντιδράσεις έχουν σαν αποτέλεσμα την:



(Degrigny and Sorsa, 1999)

Από θερμοδυναμική άποψη στις αερόβιες συνθήκες η διάβρωση του σιδήρου ξεκινά ακαριαία με τον σχηματισμό του  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  σύμφωνα με την αντίδραση παραπάνω αντίδραση. Το προϊόν αυτό δεν είναι σταθερό (Barker et al, 1982) και η οξείδωσή του οδηγεί στην δημιουργία του  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (North, 1976) το οποίο είναι επίσης ασταθές και των  $\alpha\text{-FeOOH}$  ή  $\gamma\text{-FeOOH}$  που είναι πιο σταθερές μορφές. Αυτά όξυ-υδροξύλια του τρισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{3+}$ ) είναι πορώδη, επιτρέποντας μέσα στα προϊόντα αυτά την διάχυση του διαλυτού οξυγόνου και την αναγωγή του, στην μεταλλική επιφάνεια. Εξαιτίας του παραπάνω, μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και των όξυ-υδροξυλίων δημιουργείται ένα σταθερό οξείδιο, που ονομάζεται μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Sorba and Degrigny, 1999).

Ο μηχανισμός της διάβρωσης εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, όπως η σύσταση του σιδερένιου αντικειμένου, η θερμοκρασία, η υγρασία, το pH, η παρουσία και συγκέντρωση του οξυγόνου κ.α (Turgoose, 1982).

Τα προϊόντα διάβρωσης συνήθως περιέχουν ανιόντα από το θαλάσσιο περιβάλλον. Η παρουσία τους εξηγείται από τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της διάβρωσης, όπως:



Η παραπάνω αντίδραση δημιουργεί ένα πλεόνασμα θετικού φορτίου στο σύστημα των προϊόντων διάβρωσης. Για να διατηρηθεί η ισορροπία, τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια του θαλάσσιου περιβάλλοντος μετακινούνται προς την επιφάνεια του μετάλλου. Εξαιτίας αυτής της κινητικότητας και του μικρού μεγέθους τους, τα χλωριόντα αυξάνουν την συγκέντρωσή τους στο σύστημα διάβρωσης. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται όσο διαβρώνεται ο σίδηρος και ιόντα σιδήρου παράγονται, (Sorsa and Derigny, 1999).

Όσον αφορά τα μεταλλικά αντικείμενα, η σύνθεσή τους επηρεάζει την διαδικασία διάβρωσης.

Συγκεκριμένα για τον σφυρήλατο σίδηρο τα εγκλείσματα σκουριάς που περιέχει, προκαλούν ηλεκτροχημική διάβρωση, επιτρέποντας να περάσει το νερό στο μέταλλο. Το αποτέλεσμα, όπως έχει αναφερθεί, είναι όψη ξύλου της επιφάνειας του αντικειμένου, αλλοιώνοντας την εξωτερική εμφάνιση του αντικειμένου.

Για τα αντικείμενα από χυτοσίδηρο, η διάβρωση είναι περισσότερο πολύπλοκη, αφού περιέχει μεγαλύτερη συγκέντρωση άνθρακα. Η φάση γραφίτη που περιέχει παραμένει ανέπαφη από την διάβρωση. Δημιουργείτε στην επιφάνεια του ένα τρισδιάστατο δίκτυο, το οποίο μπλοκάρει τα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου, με αποτέλεσμα το αντικείμενο να διατηρεί την αρχική του όψη (North, 1976).

## 2.5 Χρονολογικός Παραλληλισμός Μεταξύ των Προϊόντων Διάβρωσης και των Συνθηκών του Ναυαγίου

Ο χρόνος παραμονής του ναυαγίου στην θάλασσα έχει άμεση σχέση με την μορφή των προϊόντων διάβρωσης που φέρει το μεταλλικό αντικείμενο. Κατά τις πρώτες εβδομάδες βύθισης του αντικειμένου στην θάλασσα, δεν έχει προλάβει το ναυάγιο να καλυφθεί με θαλάσσιους οργανισμούς και λάσπη. Δύο περιβαλλοντικές καταστάσεις μπορούν να περιγραφούν σε σχέση με το βάθος του ναυαγίου:

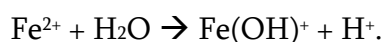
- Εάν το βάθος είναι λιγότερο από 10 μέτρα, το ναυάγιο άμεσα υποβάλλεται στην κίνηση των κυμάτων και οι συγκεντρώσεις διαλυτού οξυγόνου στην επιφάνεια του αντικειμένου είναι αρκετά υψηλές. Αυτό καθιστά την μεταλλική επιφάνεια πολύ ενεργή και ο ρυθμός διάβρωσης είναι μεγάλος και σε συνδυασμό με την κίνηση της άμμου ή των ιζημάτων που την 'χτυπούν' προκαλώντας την λείανσή της. Ο ρυθμός διάβρωσης συνεχώς αυξάνεται.
- Εάν το βάθος του ναυαγίου είναι μεγαλύτερο των 10 μέτρων, τα ναυάγια δεν επηρεάζονται από την κίνηση των κυμάτων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται να σταθεροποιούνται και ο ρυθμός διάβρωσης να είναι μικρός και στα προϊόντα εμφανίζεται ο μαγνητίτης.

Μετά την περίοδο που περιγράφηκε παραπάνω, λάσπη και άμμος καλύπτουν το αντικείμενο. Η συγκέντρωση του διαλυτού οξυγόνου μειώνεται, με αποτέλεσμα ο ρυθμός διάβρωσης να είναι πολύ μικρός. Μόνο εξαιρετικές περιπτώσεις θα μπορούσαν να τον αλλάξουν, π.χ μόλυνση της θάλασσας που φέρει αλλαγή στο pH ή κάποιες πολύ έντονες καταιγίδες (Memet, 2007).

## 2.6 Σχηματισμός Συμπηγμάτων

Ο σίδηρος δεν είναι τοξικό μέταλλο, για αυτό όταν βρεθεί σε θαλάσσιο περιβάλλον περικλύζεται ταχύτατα από θαλάσσιους μικροοργανισμούς. Αυτοί οι οργανισμοί 'χτίζουν' στην επιφάνεια του μετάλλου ένα στρώμα κατά κύριο λόγο από  $\text{CaCO}_3$ . Η επακόλουθη διάχυση του  $\text{Fe}^{2+}$  σε  $\text{Fe}^{3+}$  του σιδήρου προκαλεί χημικές αλλαγές στο σχηματισμένο βιολογικό υλικό.

Κατά την διάρκεια των πρώτων χρόνων ενός ναυαγίου, ο σίδηρος καλύπτεται από κοράλλια και φύκια, τα οποία αποτελούν ένα ιδανικό στρώμα για δευτερογενείς σχηματισμούς φυκιών, σκληρών κοραλλιών, μαλακίων και πλαγκτόν. Τα συμπήγματα δημιουργούν ένα σκληρό περίβλημα που παγιδεύει άμμο, θραύσματα κοραλλιών και άλλα συντρίμμια που μεταφέρονται εκεί με το κύμα και τα θαλάσσια ρεύματα. Τα παραπάνω βιολογικό σύστημα προκαλεί στην επιφάνεια του σιδήρου ένα στρώμα χαμηλού πορώδους. Το οξυγόνο, που υπάρχει στο νερό και έχει εγκλωβιστεί σε αυτό το σύστημα, σε επαφή με το σιδερένιο αντικείμενο, δημιουργεί τις κατάλληλες συνθήκες για καθοδικές αντιδράσεις στο στρώμα του συστήματος. Οι ανοδικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην επιφάνεια του σιδήρου, δημιουργούν σε αυτή όξινο διάλυμα (pH 4,8) πλούσιο σε ιόντα  $\text{Fe}^{2+}$  σε  $\text{Fe}^{3+}$ . Η αύξηση της οξύτητας οφείλεται σε αντιδράσεις υδρόλυσης όπως:



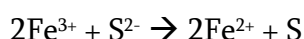
Ο διαχωρισμός των ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων δημιουργούν ένα διαβρωτικό σύστημα παρόμοιο με αυτό της σπηλαιώδους διάβρωσης των μετάλλων.

Η ισορροπία του συστήματος διάβρωσης δημιουργείται από την διάχυση των θετικών ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  και  $\text{H}^+$  προς το θαλασσινό νερό και των αρνητικών ιόντων όπως το  $\text{Cl}^-$  από το θαλασσινό νερό προς το σύστημα. Η διάχυση των ιόντων χλωρίου έχει σαν αποτέλεσμα τόσο τα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου, όσο και στο βιολογικό σύστημα να εμφανίζουν υψηλή συγκέντρωση χλωρίου. Επειδή η διάχυση των ιόντων  $\text{Na}^+$ , από το θαλασσινό νερό προς το σύστημα, πραγματοποιείται σε πολύ μικρό βαθμό, το νάτριο εμφανίζεται με πολύ μικρές συγκεντρώσεις στα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου.

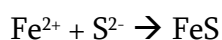
Καθώς τα όξινα διαλύματα ιόντων σιδήρου διαχέονται από την μεταλλική επιφάνεια προς τα έξω, περνούν από τα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου (ζώνη γραφίτη για τον χυτοσίδηρο) και ενώνονται με προϊόντα διάβρωσης όπως

σουλφίδια, φωσφορούχα, αλκάλια και αλκαλικά μέταλλα. Αποτέλεσμα αυτού είναι τα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου να περιέχουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις από τα παραπάνω από ότι το αρχικό μέταλλο (North and Mc Leod, 1987).

Αφού τα ιόντα περνούν από τα προϊόντα διάβρωσης, έρχονται σε επαφή με τα συμπήγματα που περιέχουν κατά κύριο λόγο  $\text{CaCO}_3$ , τα  $\text{Fe}^{2+}$  αντιδρούν με αυτό δίνοντας  $\text{FeCO}_3$ , ενώ κάποια ποσότητα  $\text{CaCO}_3$  αντιδρά με τα  $\text{H}^+$  δίνοντας  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  το οποίο αυξάνει το pH. Η αύξηση του pH έχει σαν αποτέλεσμα την σταδιακή καθίζηση των  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$  σαν οξειδία, ένυδρα οξειδία και χλωριούχα υδροξειδία. Οι καθιζήσεις αυτές γεμίζουν τους πόρους των συμπηγμάτων τα οποία αντικαθιστούν το αρχικό ασβεστιτικό στρώμα που αρχίζει αργά να διαλύεται. Οι αντιδράσεις των ιόντων σιδήρου με τα ιόντα  $\text{S}^{2-}$  παράγονται από τα βακτήρια που ανάγουν το θείο, δίνοντας τις αντιδράσεις:



και



Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι ότι το  $\text{CaCO}_3$  στο εσωτερικό των συμπηγμάτων έχει σχεδόν αντικατασταθεί από τα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου. Η συγκέντρωση του ασβεστίου είναι περίπου της τάξης 0,01-0,5% κ.β της αρχικής ποσότητας (30 – 35%κ.β). Η εξωτερική επιφάνεια των συμπυγμάτων περιέχει σίδηρο σε ποσότητα μέχρι 2%κ.β που προέρχεται από το εσωτερικό τους και χαρακτηριστικές ποσότητες ανόργανου  $\text{CaCO}_3$  σαν αποτέλεσμα της διάχυσης προς τα έξω του ασβεστίου.

Η διαφορά των προϊόντων διάβρωσης του θαμμένου στην άμμο σιδήρου από αυτόν που είναι εξολοκλήρου εκτεθειμένος στο θαλασσινό νερό έγκειται στο ότι ο πρώτος δίνει σαν κύριο οξείδιο το  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  αφού δεν εμφανίζει μεγάλο αριθμό συμπηγμάτων, ενώ ο δεύτερος τα  $\text{FeO}(\text{OH})$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (North and Mc Leod, 1987).

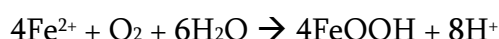
## 2.7 Η Ανέλκυση Ναυαγίων στο Ατμοσφαιρικό Περιβάλλον

Η ανέλκυση ενός ναυαγίου προμηνύει μικρές και μεγάλες αλλαγές στις φυσικοχημικές παραμέτρους που περιβάλλουν το αντικείμενο. Χωρίς την συντήρηση και την αποκατάσταση της κατασκευής, αυτές οι αλλαγές δύνανται

να επιφέρουν μη αναστρέψιμη φθορά στο αντικείμενο που πολλές φορές οδηγεί στην ολική βλάβη της αρχικής επιφάνειας.

Όταν τα ναυάγια βρίσκονται στην θάλασσα είναι καλυμμένα από άμμο, κοράλλια ή λάσπη με το πέρασμα των χρόνων έρχονται σε ισορροπία με το περιβάλλον τους, η υποβάθμισή τους με το πέρασμα των χρόνων μειώνεται και βρίσκονται σε μια σταθερή κατάσταση. Όταν οι συντηρητές καλούνται να τα ανελκύσουν, ταχύτατα μεταβάλλεται το σταθερό περιβάλλον στο οποίο βρίσκονταν. Κατά την ανέλκυση νερό και οξυγόνο περιβάλλει το ναυάγιο που πρώτα ήταν καλυμμένο με άμμο μια νέα υποβάθμισή του ξεκινά. Αυτό σημαίνει ότι πριν την ανέλκυση κάποιου ναυαγίου πρέπει να έχουν αποφασιστεί ο τόπος αποθήκευσής του πριν την έναρξη της συντήρησής του.

Οι πιο δραματικές συνέπειες από στέγνωμα ναυαγίου στην ατμόσφαιρα φέρουν εκείνα τα αντικείμενα από σίδηρο. Εάν το αντικείμενο ανελκυστεί και αφεθεί να στεγνώσει, θα εκτεθεί σε ταχύτατη διάβρωση. Το στρώμα διάβρωσης σπάει, επιτρέποντας το οξυγόνο να εισέλθει στην μεταλλική επιφάνεια (Bertholon, 2007). Σύμφωνα με τον Turgoose (Turgoose, 1982) αυτή η οξειδωση προκαλεί την δημιουργία στερεής μορφής όξυ – υδροξειδίων του σιδήρου, όπως περιγράφονται από την εξίσωση:



Υπάρχουν αρκετές μορφές όξυ – υδροξειδίων του σιδήρου, η ύπαρξη κάθε μορφής εξαρτάται από την συγκέντρωση των χλωριόντων. Παρόλα αυτά, το ράγισμα ή σπάσιμο των όξυ – υδροξειδίων καταστρέφει το στρώμα της διάβρωσης, αφού οποιοδήποτε από αυτά τα προϊόντα αυξάνει τον όγκο του (Mathiesen et al, 2003). Εάν ο σφυρήλατος σίδηρος μετά την ανέλκυση του αφεθεί να στεγνώσει στην ατμόσφαιρα τα συστατικά του δισθενή σιδήρου που υπάρχουν, δίνουν οξειδία και χλωρίδια τριθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{FeCl}_3$ ), όξυ-υδροξύλια ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) και υδροχλωρικό οξύ ( $\text{HCl}$ ). Ο συνδυασμός των παραπάνω ενώσεων με την παρουσία του ατμοσφαιρικού οξυγόνου δημιουργούν τις βέλτιστες συνθήκες διάβρωσης του αντικειμένου. Για τα αντικείμενα από χυτοσίδηρο, η περαιτέρω διάβρωσή τους, αν δεν κρατείται συνεχώς υγρό, είναι ταχύτατη, δεδομένου ότι υπάρχουν τα ιόντα χλωρίου ( $\text{Cl}^-$ ) σε ποσοστό 6-12% κ.β στην ζώνη γραφίτη. Ακόμα και αν δεν παρουσιάζεται αρχικά στο αντικείμενο ορατή φθορά λόγω του στεγνώματός του, η ζώνη των προϊόντων διάβρωσης έχει αποκολληθεί από την επιφάνεια του αντικειμένου παίρνοντας μαζί της και μέταλλο (Bertholon, 2001).

Παρόλο που η διάβρωση είναι μια φυσική διαδικασία και αναπόφευκτη, υπάρχουν πολλές μέθοδοι για τον έλεγχο αλλά και την μείωση της διάβρωσης. Όταν τμήματα ή όλο το ναυάγιο ανελκύνονται από την θάλασσα τα μεταλλικά του μέρη εμφανίζονται καλυμμένα με προϊόντα διάβρωσης περιέχοντας σημαντικές ποσότητες αλάτων, κυρίως χλωρίου. Τα αντικείμενα όμως παρά την διάβρωση που έχουν υποστεί, πριν την ανέλκυσή τους βρίσκονται σε σταθερή κατάσταση. Η κατάσταση αυτή μπορεί να αλλάξει ταχύτατα με την ανέλκυσή τους κυρίως όταν πρόκειται για αντικείμενα κατασκευασμένα από σφυρήλατο σίδηρο τα οποία υποβαθμίζονται αν δεν αποθηκευθούν σωστά μέχρι η συντήρησή τους ξεκινήσει.

Με σκοπό την αποφυγή αυτής της καταστροφικής υποβάθμισης του αντικειμένου πολλές τεχνικές μπορούν να εφαρμοστούν ώστε να σταθεροποιηθεί το αντικείμενο. Ο κύριος στόχος αυτών των τεχνικών, οι οποίες βασίζονται σε χημικές, φυσικές ή ηλεκτροχημικές μεθόδους, είναι να αποχλωριώσουν το αντικείμενο κρατώντας τα προϊόντα διάβρωσης που φέρουν ιστορικές πληροφορίες (Dilman et al, 2004). Η αποχλωρίωση οδηγεί στην σταθεροποίηση του αντικειμένου και επομένως στην αποκατάστασή του (Hjem-Hansen et al, 1994).

Τα περισσότερα μεταλλικά αντικείμενα μετά την ανέλκυσή τους καθαρίζονται από τα συμπήγματα είτε με μηχανικούς είτε με χημικούς τρόπους χωρίς μεγάλη δυσκολία. Τα πιο χαρακτηριστικά προβλήματα όμως στην συντήρηση μεταλλικών αντικειμένων είναι η σταθεροποίηση των προϊόντων διάβρωσης και η απομάκρυνση των χλωριόντων. Μετά από πολλά χρόνια στο βυθό της θάλασσας στην μεταλλική επιφάνεια των ναυαγίων έχει δημιουργηθεί ένα παχύ στρώμα προϊόντων διάβρωσης. Σε μέταλλα όπως ο μπρούτζος, ο σφυρήλατος σίδηρος και ο άργυρος αυτό το στρώμα των προϊόντων βοηθάει στο να κρατηθεί η αρχική επιφάνεια του αντικειμένου. Για αυτό όταν αυτά τα ναυάγια ανασύρονται πρέπει εκτός του πυρήνα του μετάλλου να συντηρηθεί και το στρώμα των προϊόντων διάβρωσης.

Η παρουσία των χλωριόντων τόσο στο μέταλλο όσο και στα προϊόντα διάβρωσης αποτελεί ένα μεγάλο πρόβλημα στην συντήρηση. Για πολλά μέταλλα όπως ο σίδηρος η παρουσία των ιόντων χλωρίου επιταχύνουν την ταχύτητα διάβρωσης, η οποία θα ήταν εξαιρετικά μικρή με την απουσία τους. Επομένως, οι συντηρητές πρέπει εκτός του να απομακρύνουν τα χλωριόντα από το αντικείμενο, να μπορούν να καθορίσουν το ποσοστό μείωσής τους μετά την μέθοδο αποχλωρίωσης (Pearson, 1987).



Από την στιγμή που ένα ενάλιο αντικείμενο ανασυρθεί με ασφάλεια από τον βυθό της θάλασσας, με βάση την κατάσταση διατήρησης του, αναλόγως του μεγέθους του, πρέπει να ακολουθηθεί και η διαδικασία προστασίας του με κατάλληλες μεθόδους και υλικά. Αυτό αποσκοπεί στην εξάλειψη κινδύνου από την περιβαλλοντική αλλαγή και στην διατήρηση της φυσικής και χημικής ακεραιότητας του αντικειμένου πριν την διαδικασία της συντήρησης.

Η αποθήκευση των ενάλιων αντικειμένων πριν από την συντήρηση πρέπει να γίνεται ακολουθώντας τα παρακάτω κριτήρια:

- Να διασφαλίζεται η περιεχόμενη υγρασία του ενάλιου αντικειμένου, δεδομένου ότι τα αντικείμενα δεν πρέπει να στεγνώσουν
- Να διατηρούνται υγρά ή πλήρως εμβαπτισμένα (αναλόγως του μεγέθους τους) σε θαλασσινό νερό
- Να διατηρούνται σε κρύο περιβάλλον
- Να φυλάσσονται σε σκιερό μέρος
- Να αποθηκεύονται με αντικείμενα από το ίδιο υλικό ή με αδρανή και ουδέτερα υλικά.

Κατά την αποθήκευσή τους θα πρέπει να συσκευάζονται με υλικά αδρανή (φύλλα ή σακούλες πολυαιθυλενίου , πλαστικά δοχεία), αντιόξινα και να δημιουργείτε το κατάλληλο μικροπεριβάλλον για το αντικείμενο π.χ ανοξικό περιβάλλον.

Συγκεκριμένα, για τα αντικείμενα από σίδηρο που ανασύρονται από την θάλασσα θα πρέπει να αποθηκεύονται σε θαλασσινό νερό για μικρό χρονικό διάστημα και σε αλκαλικά διαλύματα αναστολέων διάβρωσης (2% NaOH, 5% NaCO<sub>3</sub> σε απιονισμένο νερό) και πάλι όχι για μακρόχρονη αποθήκευση. (Αργυροπούλου κ.α 2015, Argyropoulos and Batis, 2013).

## 2.8 Απομάκρυνση των Συμπηγμάτων

Η απομάκρυνση των συμπηγμάτων από τα ανελκυσθέντα ναυάγια μπορεί να γίνει είτε επί τόπου είτε αν είναι εφικτό στο εργαστήριο συντήρησης. Συνήθως όμως η απομάκρυνσή τους γίνεται επί τόπου ιδιαίτερα αν πρόκειται για πολύ μεγάλα αντικείμενα ή για αντικείμενα με μεγάλο αριθμό συμπηγμάτων αφού η μεταφορά στο εργαστήριο είναι εξαιρετικά δαπανηρή. Πρέπει να σημειωθεί ότι πριν την απομάκρυνση των συμπηγμάτων θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και

ορισμένες παράμετροι. Τα συμπήγματα προστατεύουν το μεταλλικό αντικείμενο κατά την μεταφορά του από εκεί που τοποθετήθηκε προσωρινά μετά την ανέλκυσή του, στο εργαστήριο ή στον τελικό χώρο έκθεσής του. Για αυτό και θα πρέπει να έχει εξαρχής σχεδιαστεί ο χώρος που θα βγουν τα συμπήγματα. Εκτός αυτού θα πρέπει να ελεγχθεί το είδος του μετάλλου που υπάρχει σε επαφή με τα συμπήγματα ώστε να καθοριστεί και ο τρόπος αφαίρεσής τους. Για παράδειγμα στα κράματα χαλκού το μέταλλο φαίνεται αρκετά σκληρό και φαινομενικά χωρίς μεγάλη διάβρωση, όμως οι δεσμοί των συμπηγμάτων με το μέταλλο είναι αρκετά ασθενής. Σε αυτή την περίπτωση συνήθως τα συμπύγματα αφαιρούνται με σφυρί. Αν όμως πρόκειται για μικρά αντικείμενα από σφυρήλατο σίδηρο τα συμπήγματά τους πρέπει να αφαιρεθούν με μεγάλη προσοχή. Τέλος, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και οποιαδήποτε άλλα υλικά έχουν αναμειχτεί με τα συμπήγματα, όπως ξύλο, μέταλλο, γυαλί, κεραμικά, βρύα, λειχήνες και όστρακα για να μην γίνει πιο εύθραυστο το αντικείμενο με την απομάκρυνσή τους.

Για την απομάκρυνση των συμπηγμάτων μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν διαλύματα οξέων. Όμως σε περιπτώσεις όπως αυτές των σιδερένιων αντικειμένων τα συμπήγματα μπορούν να απομακρυνθούν με ισχυρά οξέα. Η χρήση όμως τέτοιων διαλυμάτων επηρεάζουν το αντικείμενο και τα προϊόντα διάβρωσής του. Σε περιπτώσεις που τα μεταλλικά αντικείμενα είναι από ασήμι, τα διαλύματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν (Pearson, 1987).

## 2.9 Μεθοδολογία Διάγνωσης

Πριν από οποιαδήποτε επέμβαση στο αντικείμενο ακολουθούνται τεχνικές καταστρεπτικές (που απαιτούν δειγματοληψία από το αντικείμενο) και μη, προκειμένου να προσδιοριστεί η χημική σύσταση του αντικειμένου, η τεχνική κατασκευής, η σύσταση των προϊόντων διάβρωσης και των επικαθήσεων και η παθολογία του γενικότερα.

Οι βασικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι:

- Ακτινογράφηση, Φθορισμομετρία ακτίνων X (XRF – X-ray Fluorescence), Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD- X-ray Diffraction)
- Στερεομικροσκόπιο, Μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με στοιχειακή ανάλυση ( SEM / EDX - Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
- Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR)

## 2.10 Η χρήση Ακτινογραφιών

Η εφαρμογή της ραδιογραφίας με ακτίνες X για την εξέταση των αντικειμένων της πολιτιστικής κληρονομιάς είναι ευρέως διαδεδομένη (Lang and Middleton, 1997). Με ακτινογραφίες μπορεί να βρεθεί η κατάσταση του μετάλλου κάτω από τα συμπήγματα ώστε να μην προκληθεί φθορά του αντικειμένου με την απομάκρυνσή τους. Οι ακτινογραφίες αυτές έχουν μικρά μήκη κύματος και υψηλή ενέργεια από το ορατό φως και το κατά πόσο μπορούν να διαπεράσουν ένα αντικείμενο εξαρτάται από το πάχος του και τα ατομικά βάρη των στοιχείων από τα οποία αποτελείται. Τα πιο ελαφριά στοιχεία όπως H, C, N και O είναι διαφανή στις ακτινογραφίες. Τα τυπικά όμως στοιχεία από τα οποία αποτελούνται τα αρχαιολογικά ναυάγια όπως ο Cu, Fe, και Sn είναι βαρύτερα και απορροφούν μέτρια την ακτινοβολία και ο Pb ισχυρά. Τα θαλάσσια συμπήγματα κυρίως αποτελούνται από CaCO<sub>3</sub>, μείγματα σιδήρου και θαλάσσιους μικροοργανισμούς. Σαν αποτέλεσμα η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το αντικείμενο πραγματοποιείται κάπου μεταξύ των στερεών μετάλλων και των καθαρών οργανικών υλικών (North, 1987).

Με την χρήση των ακτινογραφιών προσδιορίζεται η κατάσταση συντήρησης του συμπαγούς μεταλλικού πυρήνα του αντικειμένου, το πάχος των στρωμάτων διάβρωσης και των επικαθήσεων. Για τα ενάλια αντικείμενα κατασκευασμένα από σφυρήλατο σίδηρο ή κράμα σιδήρου, λόγω των σκληρών και μεγάλου πάχους συμπηγμάτων που φέρουν, δημιουργούν ένα φυσικό καλούπι που διατηρεί το φυσικό σχήμα του αντικειμένου, αλλά δυσχεραίνει την ταυτοποίηση του ακριβούς σχήματος, των διαστάσεων και της φθοράς του. Η τεχνική με ακτίνες X μπορεί να δώσει όλες εκείνες τις απαραίτητες παραμέτρους για την σωστή συντήρηση των μεταλλικών αντικειμένων (Giannoulaki et al, 2005)

## 2.11 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X χρησιμοποιείται προκειμένου να ληφθούν πληροφορίες για την δομή, την σύνθεση και την κατάσταση των πολυκρυσταλλικών υλικών (Murty, 1996, Giannoulaki et al, 2008). Η μέθοδος απαιτεί μικρή ποσότητα δειγμάτων (<20 μg) και επεξεργασία του δείγματος για την παραγωγή λεπτής κόνεως. Με την ανάλυση του δείγματος μπορεί να ταυτοποιηθούν ορυκτολογικά και να προσδιοριστούν ποσοτικά τα προϊόντα διάβρωσης των μεταλλικών αντικειμένων (Giannoulaki et al, 2007).

## 2.12 Στερεομικροσκόπιο

Το στερεομικροσκόπιο δίνει την δυνατότητα με την μεγέθυνση του δείγματος να δώσει πληροφορίες για την υφή, την κατάσταση διατήρησης και γενικότερα την τοπογραφία της εξεταζόμενης επιφάνειας, οπότε και μπορεί να πραγματοποιηθεί και ταυτοποίηση των προϊόντων διάβρωσης. Από την ανάλυση του δείγματος προκύπτουν πληροφορίες για:

- Την μικροδομή του μετάλλου.
- Τη στρωματογραφία της διάβρωσης και την κατάσταση των επιφανειακών στρωμάτων (Macur, 1996).

## 2.13 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με στοιχειακή ανάλυση (SEM – EDX)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης απαιτεί την χρήση στερεών δειγμάτων με μεγάλη διαχωριστική ικανότητα και με την βοήθεια του μικροαναλυτή (EDX) να κάνει στοιχειακή ανάλυση σημείων του δείγματος.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ανάλογο με το οπτικό μικροσκόπιο σάρωσης αλλά η χρήση διαφορετικής πηγής ακτινοβολίας, με διαφορετικό μήκος κύματος δίνει μεγεθύνσεις x 75.000 (Macur, 1996).

## 2.14 Συντήρηση Ενάλιων Αντικειμένων

Η κυρίαρχος σκοπός όλων των μεθόδων συντήρησης αντικειμένων που προέρχονται από θαλάσσιο έγκειται στην απομάκρυνση των χλωριόντων από τα προϊόντα διάβρωσης. Εφόσον αυτό επιτευχθεί, ο ρυθμός διάβρωσης των αντικειμένων θα μειωθεί. Με το πέρασμα των χρόνων πολλές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την συντήρησή τους, οι οποίες παλιότερα συνοψίζονταν στις μεθόδους πλυσίματος των αντικειμένων και στις μεθόδους με θέρμανση. Στην πρώτη κατηγορία η απομάκρυνση των χλωριόντων πραγματοποιείται με την βύθιση των αντικειμένων σε κατάλληλο διάλυμα, στην δεύτερη με την θέρμανση του αντικειμένου τα χλωριόντα απομακρύνονται με την εξαέρωση (North, 1987). Σήμερα, η συντήρηση των αντικειμένων μπορεί να χωριστεί σε δύο άλλες γενικές κατηγορίες, στην προληπτική συντήρηση και στην ενεργή συντήρηση (Rimmer 2010).

## Προληπτική συντήρηση

Η προληπτική συντήρηση των μεταλλικών αντικειμένων έχει σαν στόχο τον έλεγχο του περιβάλλοντος του αντικειμένου, χωρίς την οποιαδήποτε παρέμβαση στο αντικείμενο που θα μπορούσε να του επιφέρει μη επιθυμητό ή μη αναστρέψιμο αποτέλεσμα (Cronyn, 1990). Στην προληπτική συντήρηση συμπεριλαμβάνονται ο έλεγχος του φωτισμού, της υγρασίας, της θερμοκρασίας, της αποθήκευσής του, του χρόνου έκθεσής του στο κοινό, αλλά και της συχνότητας συντήρησής του (Ashley-Smith 1999).

Όσον αφορά τον αρχαιολογικό σίδηρο οι βασικοί παράγοντες που εξετάζονται είναι η υγρασία και το οξυγόνο του περιβάλλοντος του αντικειμένου. Αν και η μείωση της θερμοκρασίας είναι δυνατόν να μειώσει τον ρυθμό διάβρωσης δεν είναι συνηθισμένη μέθοδος, δεδομένου ότι η χρήση της μεθόδου για μεγάλο χρονικό διάστημα μπορεί να προκαλέσει την φθορά του αντικειμένου (Schmutzler and Ebinger-Rist, 2008).

Η αποθήκευση του αντικειμένου έλλειψης οξυγόνου μειώνει επίσης τον ρυθμό διάβρωσης με επιτυχία. Όμως θα πρέπει το αντικείμενο από την στιγμή που θα αλλάξει το αρχικό του περιβάλλον, άμεσα να μεταβεί σε περιβάλλον χωρίς οξυγόνο (Mathias et all, 2004).

Η υγρασία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο για τα αντικείμενα από σίδηρο που περιέχουν χλωριόντα. Σύμφωνα με έρευνες η διάβρωση ξεκινά όταν η υγρασία του περιβάλλοντος χώρου είναι μεγαλύτερη από 12% RH (Watkinson and Lewis, 2005a). Κάτω από 30% RH θεωρείται ότι ρυθμός διάβρωσης είναι μικρός, ενώ όταν η υγρασία είναι στο 50% RH η διάβρωση εξελίσσεται ραγδαία (Thicket, 2005).

## Ενεργή συντήρηση

Η ενεργή συντήρηση για τα αντικείμενα από σίδηρο έγκειται κυρίως στην απομάκρυνση μέρους ή όλου του ποσού χλωριόντων τα οποία αποτελούν και τον βασική αιτία της διάβρωσής τους. Σε μια ιστορική αναδρομή, αρχικά για την προστασία από την διάβρωση τα αντικείμενα από σίδηρο επεξεργάζονταν με υψηλές θερμοκρασίες και αφαίρεση όλων των προϊόντων διάβρωσης (Scharff and Hausmann, 1998).

- μέθοδοι συντήρησης με θέρμανση

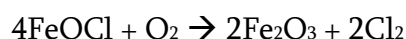
η μέθοδος συντήρησης με θέρμανση αποσκοπεί στην εξαέρωση των χλωριόντων από τα μεταλλικά αντικείμενα. Δύο είδη επεξεργασίας με θέρμανση μπορούν να χρησιμοποιηθούν:

- Θέρμανση με αέρα

Και

- αναγωγική ατμόσφαιρα, στην περίπτωση αυτή ένα μέρος των ενώσεων των χλωριόντων των προϊόντων διάβρωσης μετατρέπεται σε μεταλλικό σίδηρο και επιπροσθέτως βελτιώνονται οι μηχανικές αντοχές του αντικειμένου.

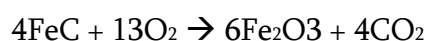
Στην πρώτη περίπτωση, στην θέρμανση με αέρα στους 400°C θεωρητικά τα FeCl<sub>2</sub> και FeOCl των προϊόντων διάβρωσης δίνουν τις αντιδράσεις:



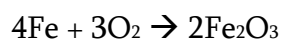
Το FeCl<sub>3</sub> είναι αέριο το οποίο και φεύγει από το αντικείμενο.

Στην πράξη όμως ένας αριθμός προβλημάτων προκύπτουν. Το εναπομείναντα FeCl<sub>2</sub> μπορεί να απομακρυνθεί σε θερμοκρασίες πάνω από 670°C, οπότε πρακτικά στους 400°C δεν απομακρύνεται όλη η ποσότητα FeCl<sub>2</sub>.

Το δεύτερο και βασικότερο πρόβλημα είναι ότι σε αυτή την θερμοκρασία πραγματοποιούνται και συμπληρωματικές αντιδράσεις μεταξύ του σιδήρου που υπάρχει στο αντικείμενο και του οξυγόνου της ατμόσφαιρας, με τις πιο σημαντικές:



Και

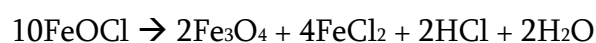


Αυτές οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται αργά σε θερμοκρασία δωματίου και ιδιαίτερα γρήγορα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το αποτέλεσμα που επιφέρει η δράση των δύο αυτών αντιδράσεων είναι να αυξάνεται ο όγκος των προϊόντων

διάβρωσης και να εξασθενεί ο δεσμός των προϊόντων διάβρωσης και του αντικειμένου, με τα πρώτα να σπάνε και να πέφτουν εύκολα από αυτό. Για τα αντικείμενα από χυτοσίδηρο αυτό μπορεί να είναι καταστροφικό, αφού τα προϊόντα διάβρωσης φέρουν σημαντικές πληροφορίες.

Στην δεύτερη περίπτωση στην αναγωγική ατμόσφαιρα.

Εφόσον η θέρμανση πραγματοποιείται σε αναγωγική ατμόσφαιρα όπως υδρογόνου ή μίγμα αζώτου – υδρογόνου σε θερμοκρασία 100 – 300°C πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις:



Σε παρόμοιες θερμοκρασίες το  $\text{FeCl}_3$  μετατρέπεται σε  $\text{FeCl}_2$ .

Σε θερμοκρασίες πάνω από 350°C πραγματοποιείται απευθείας αναγωγή και του  $\text{FeCl}_2$  αλλά και των οξειδίων του σιδήρου από το υδρογόνο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αλλοίωση της δομής του σιδήρου του μετάλλου (North, 1987).

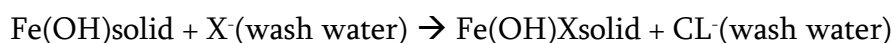
Τα αποτελέσματα των παραπάνω μεθόδων αυτών επιφέρουν σημαντικές αλλοιώσεις και περαιτέρω φθορά στα αντικείμενα. Μεγάλη αλλαγή στον τρόπο συντήρησης των μεταλλικών αντικειμένων έγινε από το 1960 και μετά αφού διαπιστώθηκε ότι οι υψηλές θερμοκρασίες επέφεραν σημαντικές αλλοιώσεις στην μεταλλογραφική δομή τους καθώς επίσης και η αποδοχή ότι τα προϊόντα διάβρωσης φέρουν πολλές σημαντικές αρχαιολογικές πληροφορίες (Cronyn, 1990, Tylecote and Black, 1980), επομένως πρέπει να παραμείνουν στο αντικείμενο και να συντηρηθούν με αυτό.

#### 2.14.1 Νεότεροι Μέθοδοι Συντήρησης

❖ βύθιση του αντικειμένου σε αλκαλικό διάλυμα

Η μέθοδος αυτή φέρει αρκετά μεγάλη επιτυχία στην αποχλωρίωση μεταλλικών αντικειμένων συγκριτικά με άλλες μεθόδους συντήρησης. Στην αρχή της εφαρμογής χρήσης της μεθόδου το αντικείμενο καθαριζόταν μηχανικά από τα συμπήγματα και στην συνέχεια βυθιζόταν εξολοκλήρου σε διάλυμα  $\text{NaOH}$  2%κ.β. ή 5M. Ο όγκος του αλκαλικού διαλύματος θα πρέπει να είναι τουλάχιστον πέντε φορές ο όγκος του αντικειμένου (North, 1987).

Στην μέθοδο αυτή η γενική αντίδραση απομάκρυνσης των χλωριόντων είναι:



Όπου  $X^-$  συνήθως είναι τα  $\text{OH}^-$ , αλλά μπορεί και να είναι  $\text{HCO}_3^-$  ή  $\text{CO}_3^{2-}$ . Τα  $\text{OH}^-$  διαχέονται μέσα στα προϊόντα διάβρωσης, αντιδρώντας με τις ενώσεις που περιέχουν  $\text{Cl}^-$  για να δώσουν ελεύθερα  $\text{Cl}^-$  τα οποία με την σειρά τους διαχέονται εκτός των προϊόντων διάβρωσης μέσα στο αλκαλικό διάλυμα. Το υψηλό pH του αλκαλικού διαλύματος (pH 12) δεν είναι αυτό που κατά κύριο λόγο διασφαλίζει την διάχυση των  $\text{OH}^-$  στο εσωτερικό των προϊόντων διάβρωσης, αποτελώντας βασικό παράγοντα του ρυθμού ελευθέρωσης των χλωριόντων. Παρόλα αυτά, αν χρησιμοποιηθούν άλλα υδατικά διαλύματα όπως  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ή  $\text{NaHCO}_3$  και το pH είναι μικρότερο του 12, ο ρυθμός ελευθέρωσης των χλωριόντων από τα προϊόντα διάβρωσης είναι μικρότερος.

Ο ρυθμός διάχυσης των χλωριόντων των προϊόντων διάβρωσης στο αλκαλικό διάλυμα ακολουθεί τους νόμους διάχυσης:

$$Q^\infty = (Dt)^{1/2}$$

Όπου  $Q$  η συγκέντρωση των χλωριόντων που εξάγονται

$t$  ο χρόνος βύθισης και

$D$  συντελεστής διάχυσης των χλωριόντων στα προϊόντα διάβρωσης

Με το πέρασμα του χρόνου η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$Q^\infty = (1 - k_1 \exp[-k_2 Dt/d^2])$$

Όπου  $k_1$  και  $k_2$  είναι σταθερές που εξαρτώνται από σχήμα του αντικειμένου και

$D$  το πάχος του στρώματος των προϊόντων διάβρωσης

Από τις δύο παραπάνω εξισώσεις συμπεραίνεται ότι η συγκέντρωση των χλωριόντων στο αλκαλικό διάλυμα θα πρέπει να αυξάνεται γραμμικά συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου που είναι βυθισμένο το αντικείμενο. Αυτό συνεπάγεται ότι περίπου το 85% των χλωριόντων έχουν εξαχθεί στο διάλυμα και οποιαδήποτε σταθεροποίηση της συγκέντρωσης των χλωριόντων, αποτελεί ένδειξη αλλαγής του αλκαλικού διαλύματος. Εν τούτοις, αν και με την αλλαγή του αλκαλικού διαλύματος η συγκέντρωση των χλωριόντων στο διάλυμα παραμένει περίπου σταθερή, τότε η διάχυση των



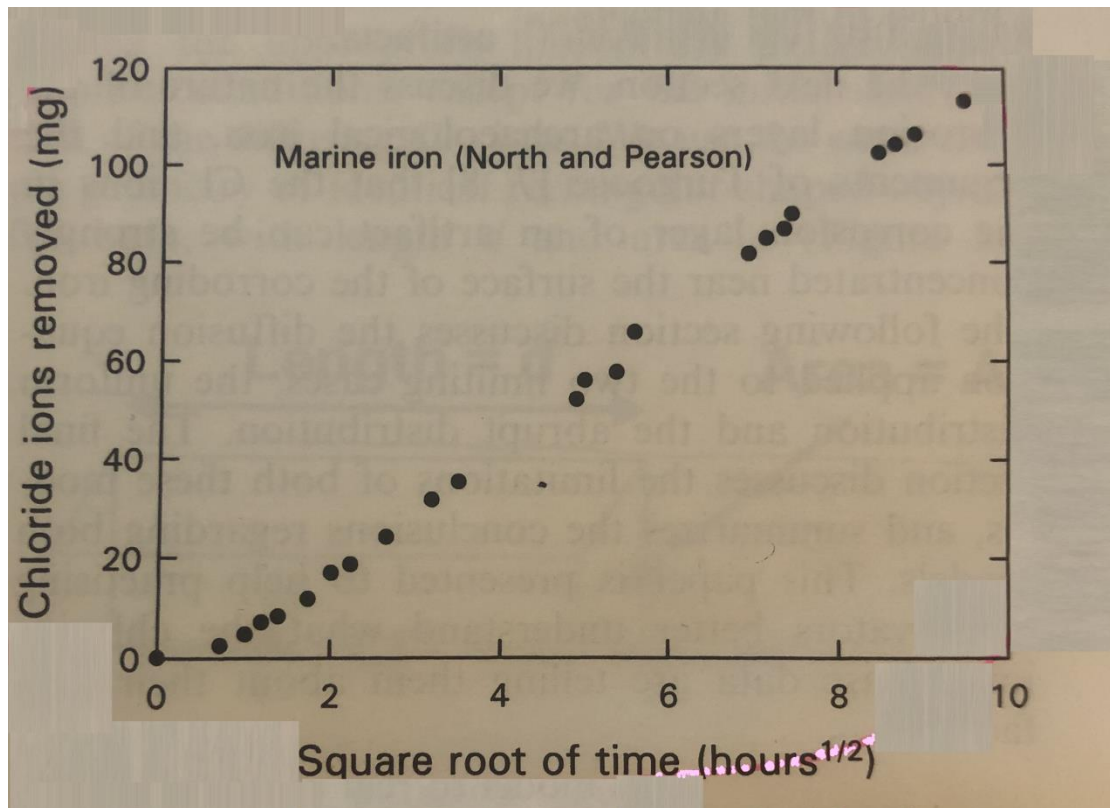
χλωριόντων έχει σταματήσει και η συγκέντρωση των χλωριόντων στα προϊόντα διάβρωσης είναι εξαιρετικά μικρή.

Για την επιτυχία εξαγωγής των χλωριόντων από τα προϊόντα διάβρωσης πρέπει να ληφθεί υπόψη και το περιβάλλον που πραγματοποιείται η μέθοδος, σε περιοχές με ζεστό και ξηρό περιβάλλον, όπου η διάβρωση δεν ευνοείται, η τελική συγκέντρωση χλωριόντων πρέπει να είναι μικρή (περίπου 50 ppm) για να θεωρηθεί και η μέθοδος αποτελεσματική, σε περιοχές όμως με μεγαλύτερη υγρασία αποδεκτές είναι και οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Από τις δύο παραπάνω εξισώσεις προκύπτουν οι καθοριστικοί συντελεστές από τους οποίους εξαρτάται η διάχυση των χλωριόντων είναι οι  $D$  και  $d$ . Ο συντελεστής  $D$  εξαρτάται από το πορώδες του των προϊόντων διάβρωσης, δηλ αν έχουν μεγάλο πορώδες τότε και η διάχυση των χλωριόντων γίνεται γρηγορότερα, αυτό συμβαίνει κυρίως σε αντικείμενα από χυτοσίδηρο. Ο συντελεστής  $d$  είναι αυτός που επηρεάζει τον χρόνο βύθισης του αντικειμένου και πρέπει να ληφθεί υπόψη από τον συντηρητή (North, 1987).

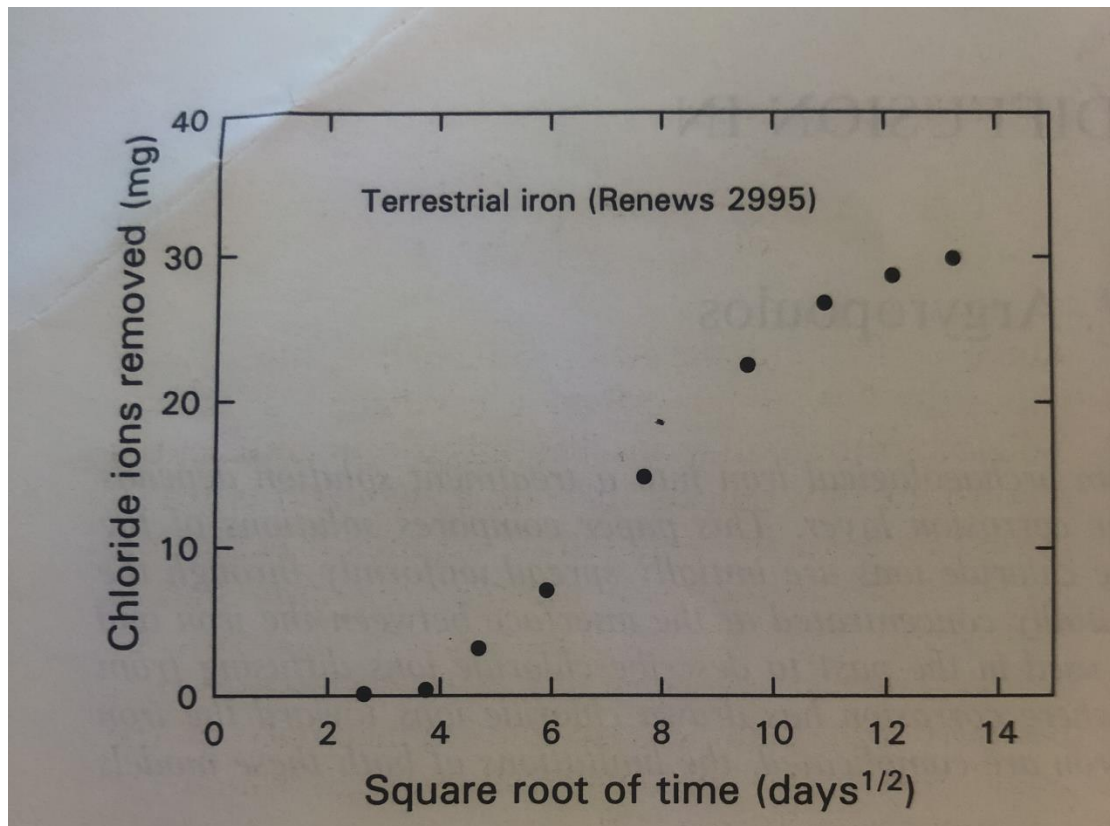
Η μέθοδος αυτή αν και είναι αρκετά εύκολη στην χρήση παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα. Η βύθιση των αντικειμένων σε διάλυμα  $\text{NaOH}$  για μεγάλο χρονικό διάστημα, κυρίως αντικειμένων από χυτοσίδηρο, δημιουργεί χαλάρωση της ζώνης γραφίτη. Επίσης δύναται η μέθοδος αυτή να δώσει αναξιόπιστα αποτελέσματα καθότι εξαρτάται η διάχυση των χλωριόντων από τους συντελεστές  $D$ ,  $d$  (North, 1987).

Σύμφωνα με την παραπάνω λεπτομερή περιγραφή της διάχυσης των χλωριόντων από ενάλια αντικείμενα από χυτοσίδηρο και σφυρήλατο σίδηρο, τα ιόντα χλωρίου των προϊόντων διάβρωσης, ενιαία διαχέονται στο αλκαλικό διάλυμα για την συντήρησή τους. Με βάση αυτό, η εξίσωση της διάχυσης των χλωριόντων προβλέπει ότι η συνολική συγκέντρωση των ιόντων που φεύγουν από το αντικείμενο είναι γραμμική συναρτήσε της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1: Συγκέντρωση χλωριόντων συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου, σύμφωνα με τους North and Pearson.

Αυτό το μοντέλο διάχυσης χλωριόντων είναι κοινώς αποδεκτό, αν είναι όμως αποδεκτό ότι η απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου από τα προϊόντα διάβρωσης γίνεται ενιαία. Εν τούτοις προκύπτει το ερώτημα τι γίνεται στην περίπτωση όπου το διάγραμμα που προκύπτει δεν είναι γραμμικό. Σε μελέτη που έγινε από τους Selwyn L.S et al (Selwyn et al, 2001) για σφυρήλατο σίδηρο που προέρχεται από εκσκαφή, σε υδατικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την συντήρηση του (Argyropoulos et al, 1997), αν και ορισμένα αντικείμενα έδωσαν διαγράμματα παρόμοια με το 2.1, πολλά αντικείμενα δεν έδωσαν αυτή την ευθεία γραμμή, αλλά μια σχήματος S όπως φαίνεται στην εικόνα 2.2 που ακολουθεί.



Εικόνα 2.2: Συγκέντρωση χλωριόντων συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου, σύμφωνα με τους Selwyn et al, 2001.

Αυτή η καθυστέρηση οφείλεται στον συντελεστή διάχυσης των ιόντων χλωρίου μέσα στους πόρους των προϊόντων διάβρωσης και στο πάχος αυτού του στρώματος. Ακόμα αυτή η καθυστέρηση μπορεί να οφείλεται στον χρόνο που χρειάζονται τα χλωριόντα που βρίσκονται στο υδατικό διάλυμα, να διαχυθούν στην επιφάνεια του σιδήρου και να την παθητικοποιήσουν (Selwyn et al, 2001).

#### Μοντέλο διάχυσης χλωριόντων

Όταν ένα αντικείμενο αρχαιολογικού σιδήρου βυθίζεται σε αλκαλικό διάλυμα για να συντηρηθεί, τα ιόντα χλωρίου διαχέονται από τις περιοχές διάβρωσης με μεγάλη συγκέντρωση αυτών, μέσω του πορώδους των προϊόντων διάβρωσης στο διάλυμα, όπου η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου είναι μικρή ή ανύπαρκτη. Η διάχυση οποιουδήποτε είδους, είτε είναι στερεό, είτε αέριο, είτε ιόν διαλυμένο σε υγρό, μπορεί να περιγραφεί με μαθηματικό μοντέλο. Η διάχυση αυτού του είδους περιγράφεται από τον δεύτερο νόμο του Fick. Για διάχυση ενός είδους  $\alpha$  προς μία κατεύθυνση δίνεται από την εξίσωση:

$$\partial C_{\alpha} / \partial t = D_{\alpha} (\partial^2 C_{\alpha} / \partial x^2)$$

Όπου

$C_{\alpha}$  είναι η συγκέντρωση του  $\alpha$

$t$  ο χρόνος

$x$  η θέση του

$D_{\alpha}$  συντελεστής διάχυσης του  $\alpha$

Ο συντελεστής διάχυσης είναι μία σταθερά που δείχνει τον ρυθμό που το  $\alpha$  μεταφέρεται στο υλικό. Εφόσον τα ιόντα διαπερνούν τους πόρους του στρώματος διάβρωσης, ο συντελεστής αυτός θα αντικατοπτρίζει το πορώδες του στρώματος, το μέγεθος των πόρων και την συνδεσιμότητα του στρώματος των προϊόντων διάβρωσης του διαλύματος, μέσα στο οποίο διαχέονται τα χλωριόντα (North, 1987).

Ο μαθηματικός νόμος του Fick εξαρτάται από το ίδιο το αντικείμενο και από το σχήμα – μέγεθος του στρώματος διάβρωσης, μέσα από το οποίο διαχέονται τα ιόντα (Selwyn et al, 2001).

### 2.14.2 Χρήση διαλυμάτων (Active Conservation)

Μεγάλος αριθμός μεθόδων για την συντήρηση σιδερένιων αντικειμένων έχουν πραγματοποιηθεί και έχουν προταθεί από τους συντηρητές τις προηγούμενες δεκαετίες (Rimmer, 2010,).

Η έρευνα για τον μηχανισμό διάβρωσης του σιδήρου και τις επεμβάσεις συντήρησης ξεκίνησε να δίνει σχετικά καλά αποτελέσματα από τις αρχές της δεκαετίας του 1960. Τότε είναι που θεωρήθηκε ότι τα προϊόντα διάβρωσης που φέρουν τα αρχαιολογικά αντικείμενα παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες (Cronyn, 1990) και ότι η χρήση της μεθόδου των υψηλών θερμοκρασιών αλλάζει την μεταλλογραφική δομή των αντικειμένων (Tylecote and Black, 1980), κάτι που οδήγησε στην χρήση νέων μεθόδων, όπως στις επεμβάσεις χαμηλών θερμοκρασιών με υδατικά διαλύματα. Το 1975 οι North και Pearson εισήγαγαν την επέμβαση με αλκαλικά θειώδη διαλύματα για την συντήρηση του ενάλιου σιδήρου (North and Pearson, 1978), το οποίο γρήγορα υιοθετήθηκε και για την συντήρηση του αρχαιολογικού σιδήρου από εκσκαφές, αφού θεωρήθηκε σαν από τις πιο επιτυχημένες μεθόδους συντήρησης (Skinner, 1980, Watkinson, 1996).

Μη υδατικά διαλύματα επίσης χρησιμοποιήθηκαν, όπως μίξη υδροξειδίου του λιθίου (LiOH) και αιθανόλης ή παρόμοιοι διαλύτες, τα οποία πρωτοχρησιμοποιήθηκαν το 1970 για νεότερες ατσάλινες επιφάνειες και μετά για αρχαιολογικά μέταλλα (Watkinson, 1982, Oddy, 1987). Η χρήση μη υδατικών διαλυμάτων, θεωρήθηκε πρωτοπόρος, καθώς η μη χρήση νερού για την συντήρηση των αντικειμένων θα μείωνε την περαιτέρω διάβρωση. Αφενός, οι επεμβάσεις δεν έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα από τις υδατικές (Watkinson 1982) και αφετέρου υπήρχε δυσκολία στην διαχείριση των οργανικών διαλυτών μετά το πέρας των επεμβάσεων.

Πολλές άλλες επεμβάσεις πραγματοποιήθηκαν τις δεκαετίες 1970 και 1980, συμπεριλαμβανομένου της χρήσης της άνυδρης αμμωνίας, του οξειδίου του αιθυλενίου, της μεθανόλης και υδατικών διαλυμάτων (Oddy, 1987, Knight, 1997). Πολλές από αυτές τις επεμβάσεις κρίθηκαν ανεπιτυχείς (Keene & Orton 1985) και άλλες πολύ βλαβερές για τους συντηρητές. Μια πολλά υποσχόμενη επέμβαση ήταν η χρήση της αιθυλοδιαμίνης μαζί με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (Argyropoulos et al, 1997). Η μέθοδος αυτή θεωρήθηκε ότι μπορεί να εμποδίσει την αποσταθεροποίηση των στρωμάτων διάβρωσης κατά την εμφάνιση του αντικειμένου σε διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου, για διάστημα 8 – 12 μηνών. Εντούτοις, περαιτέρω έρευνα έδειξε ότι η αιθυλοδιαμίνη σχηματίζει διαλυτά σύμπλοκα με τα ιόντα σιδήρου, με αποτέλεσμα να είναι πιο πιθανό να προκληθεί περαιτέρω διάβρωση από το να αποφευχθεί (Selwyn & Argyropoulos 2005). Η χρήση μιας δεύτερης αμίνης, της υδροξυλαμίνης έχει βρεθεί ότι επίσης είναι ακατάλληλη για επεμβάσεις συντήρησης, λόγω του ότι οξειδώνει τα ιόντα σιδήρου ( $Fe^{2+}$ ) σε μαγνητίτη (Wiesner et al 2007).

Από το 1990 και μετά οι μέθοδοι αποχλωρίωσης σημείωσαν πτώση. Οι χρησιμοποιούμενες τεχνικές προκαλούσαν αλλαγές στην εμφάνιση των αντικειμένων και σε μερικές φορές ακόμα και σοβαρές φθορές. Υπάρχουν έρευνες όπου αναφέρεται ότι μετά την επέμβαση τα προϊόντα διάβρωσης μαλάκωσαν ή άλλαξαν, κυρίως σε αλκαλικά διαλύματα (Selwyn & Argyropoulos 2005). Σε άλλες περιπτώσεις τα μεταλλικά αντικείμενα συνέχιζαν να φθείρονται μετά τις επεμβάσεις συντήρησης (Berducou, 1996).

Παρ' όλα τα προβλήματα που μπορεί να προέκυπταν με τις μεθόδους αποχλωρίωσης, οι μέθοδοι αυτές γενικά μπορούσαν να βελτιώσουν και να επιμηκύνουν τον χρόνο ζωής των σιδερένιων αντικειμένων και να εμποδίσουν την συνέχιση της διάβρωσής τους. Οι μέθοδοι που φέρουν τα καλύτερα αποτελέσματα έναντι της διάβρωσης, είναι αυτές στις οποίες χρησιμοποιούνται

αλκαλικά διαλύματα, όπως τα αλκαλικά θειώδη (Scott & Seeley, 1987). Σύμφωνα με έρευνα για την χρήση αλκαλικών διαλυμάτων από την Suzanne Keene, σε μεταλλικά αντικείμενα στο μουσείο του Λονδίνου, η χρήση των διαλυμάτων επιμήκυνε τον χρόνο ζωής των αντικειμένων, παρόλο που δεν παρείχαν πάντα προστασία για περαιτέρω διάβρωση (Keene and Orton, 1985). Άλλες μελέτες έδειξαν ότι η χρήση αλκαλικών θειώδη είχαν πολύ καλά αποτελέσματα (Gasteiger, 2008). Έρευνα στην Γαλλία σε 5000 αντικείμενα τα οποία αποχλωρίωθηκαν με διάλυμα 0,5 M NaOH / 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> βρέθηκε ότι ο ρυθμός αύξησης της περαιτέρω διάβρωσης ήταν 0,02% (Loeper – Attia and Weker, 1997).

Έρευνες στην κεντρική Ευρώπη για τις μεθόδους αποχλωρίωσης σε σχέση με την συγκέντρωση διαλυμάτων των αλκαλικών θειώδων, έδειξαν πως μια συγκέντρωση της τάξης 0,5 M NaOH / 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (σε σχέση με αυτή που είχε προταθεί από τους North & Pearson (North and Pearson, 1978) διάλυμα 0,5 M NaOH / 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) δεν μειώνει τον ρυθμό διάχυσης των χλωριόντων (Mathias 1994). Η μικρότερη συγκέντρωση του Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> οδήγησε στην δημιουργία διαλυμάτων πιο ασφαλή και λιγότερο επιβλαβή για το περιβάλλον, διατηρώντας καλά αποτελέσματα αποχλωρίωσης.

## 2.15 Παράμετροι που Πρέπει να Ληφθούν Υπόψη για την Αποχλωρίωση Μεταλλικών Αντικειμένων

Για την βέλτιστη αποχλωρίωση των μεταλλικών αντικειμένων, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι παρακάτω παράμετροι:

- θερμοκρασία
- συγκέντρωση του διαλύματος
- pH
- χρόνος εφαρμογής
- συχνότητα αλλαγής του διαλύματος κατά την διάρκεια της μεθόδου

### 2.15.1 θερμοκρασία

Η συνήθη θερμοκρασία που χρησιμοποιείται κατά τις μεθόδους αποχλωρίωσης είναι 50 – 70 °C, οι οποίες και δίνουν αυξημένο ρυθμό διάχυσης των χλωριόντων (Schmidt – Ott & Oswald 2006). Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι υψηλές

θερμοκρασίες μπορούν να προκαλέσουν αλλαγές στην μεταλλογραφική δομή του αντικειμένου, ραγίσματα και αύξηση της διάβρωσης (Selwyn and Argyropoulos 2005), παρόλο που αυξάνουν τον ρυθμό διάχυσης των χλωριόντων.

### 2.15.2 Συγκέντρωση του Διαλύματος και pH

Το υψηλό pH αποτελεί βασική παράμετρο για την επιτυχία της μεθόδου αποχλωρίωσης, για τον λόγο αυτό τα διαλύματα με NaOH δίνουν καλύτερα αποτελέσματα (Watkinson and Al – Zahrani, 2008). Το Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> σαν βάση των διαλυμάτων αυτών βοηθάει σε μεγαλύτερα pH ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις. Με την εμβάπτιση των αντικειμένων αυτών σε αλκαλικά διαλύματα (pH>12) προκαλείται αναστολή της διάβρωσης του σιδήρου και στην εξάλειψη υψηλών ταχυτήτων διάχυσης των χλωριόντων, λόγω παθητικοποίησης που προκαλείται με την απουσία νέων ιόντων Fe<sup>2+</sup>. Το τελευταίο συνεπάγεται ότι τα χλωριόντα δεν έλκονται από τα θετικά φορτισμένα ιόντα σιδήρου και μπορούν να διαχυθούν προς το διάλυμα αποχλωρίωσης (Selwyn and Argyropoulos, 2005). Οι μικρές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων, δίνουν τα ίδια αποτελέσματα αποχλωρίωσης των μεταλλικών αντικειμένων και προτιμούνται καθώς παρέχουν καλύτερη ασφάλεια για την υγεία αλλά και για οικονομικούς λόγους.

### 2.15.3 Χρόνος Εφαρμογής και Συχνότητα Αλλαγής του Διαλύματος Αποχλωρίωσης

Η αποχλωρίωση ενός μεταλλικού αντικειμένου είναι μια ελεγχόμενη διαδικασία. Με το να μεγιστοποιηθεί η ταχύτητα διάχυσης των χλωριόντων στο διάλυμα, μειώνεται και ο χρόνος εφαρμογής της μεθόδου. Με την αλλαγή του αλκαλικού διαλύματος διατηρείται η ταχύτητα της διάχυσης των ιόντων χλωρίου μεταξύ του αντικειμένου και του διαλύματος. Καθώς τα χλωριόντα διαχέονται στο διάλυμα ο ρυθμός αυτός μειώνεται καθώς υπεισέρχεται ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης των ιόντων του αντικειμένου και του διαλύματος. Η εξαγωγή των χλωριόντων από το αντικείμενο θα πρέπει να είναι περίπου 75% σε κάθε αλλαγή διαλύματος για τις πρώτες 14 – 21 ημέρες εφαρμογής της μεθόδου (Watkinson, 1982). Ο ρυθμός διάχυσης μειώνεται μετά τις πρώτες 10 – 14 ημέρες σε κάθε αλλαγή διαλύματος (Liu and Li, 2008, Wang et al, 2008). Από το παραπάνω

προκύπτει ότι τα διαλύματα θα πρέπει να αλλάζονται κάθε δεκατέσσερις ημέρες (Schmitdt – Ott and Oswald, 2006). Με το πέρασμα του χρόνου και την αλλαγή των διαλυμάτων κάθε φορά θα προκύπτει και μικρότερη συγκέντρωση χλωριόντων, δεδομένου ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις επιτεύχθηκαν στις αρχές της εφαρμογής. Η αποχλωρίωση θεωρείται ότι έχει τελειώσει όταν η συγκέντρωση των χλωριόντων του διαλύματος είναι μικρότερη από 5 ppm (Loeper – Attia and Weker, 1997).

## 2.16 Μέτρηση Συγκέντρωσης Χλωριόντων στα Διαλύματα Επεμβάσεων

Η αποτελεσματικότητα της εφαρμογής της ηλεκτρολυτικής μεθόδου για την αφαίρεση χλωριόντων εξαρτάται από την ποσότητα των χλωριόντων που θα εξαχθούν από το μεταλλικό αντικείμενο και του σημείου τερματισμού της επέμβασης της μεθόδου. Υπάρχουν πολλές χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για την ανάλυση των χλωριόντων στα διαλύματα (BROMEC 4, 2002).

Δύο διαδεδομένες τεχνικές υπάρχουν για την ανάλυση χλωριόντων στο πεδίο της συντήρησης.

- Το ηλεκτρόδιο ιόντων χλωρίου
- Η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση με νιτρικό άργυρο ( $\text{AgNO}_3$ )

Τα πλεονεκτήματά τους είναι η ακρίβεια και η ορθότητα των μετρήσεων, εντούτοις στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται το υψηλό κόστος για την αγορά του εξοπλισμού, η κατάλληλη προετοιμασία του δείγματος και τα απόβλητα που δημιουργούνται και στις δύο μεθόδους (Αργυροπούλου κ.α, 2015).

Όσον αφορά την χρήση του νιτρικού αργύρου, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι είναι τοξική ένωση και μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό στο δέρμα και τα μάτια (Jaqueline, 1997), τα απόβλητα που δημιουργούνται περιέχουν ενώσεις του αργύρου οι οποίες είναι επίσης τοξικές (Nordberg, 2007).

Παλαιότερες μελέτες έδειξαν ότι η χρήση των δύο αυτών μεθόδων μετρούν ένα μέγεθος της τάξης 3 – 100ppm χλωριόντων για την ποτενσιομετρική τιτλοδότηση και 30 – 100ppm χλωριόντων για το ηλεκτρόδιο, με την ακρίβεια της μέτρησης να κυμαίνεται από 5 -15% ανάλογα με την ποσότητα των χλωριόντων στο δείγμα. (Selwyn and Argyropoulos, 2005). Το σφάλμα υφίσταται συνήθως λόγω της



ανεπαρκούς βαθμονόμησης και αποτέλεσμα της παρουσίας άλλων ιόντων αντίστοιχα (Watkinson et al, 2014).

## 2.17 Ορίζοντας την Επιτυχία στην Συντήρηση Σιδερένιων Αντικειμένων

Η επιτυχία στην συντήρηση σιδερένιων αντικειμένων έγκειται στην αξία της παράτασης ζωής και της πρακτικότητας που μία μέθοδος αποχλωρίωσης μπορεί να πετύχει. Αν η επιτυχία συμπεριλαμβάνει τον όρο «τέλος διάβρωσης», τότε είναι αδύνατο οποιαδήποτε μέθοδος να επιφέρει αυτό το αποτέλεσμα και να χαρακτηριστεί ως επιτυχής. Η διάβρωση είναι ένα θερμοδυναμικό φαινόμενο και μια διαδικασία αναπόφευκτη, επομένως η παράταση ζωής ενός αντικειμένου δεν γίνεται να προβλεφθεί και να εγγυηθεί με καμία μέθοδο συντήρησης (Ashley – Smith, 1999). Μόνο η εξολοκλήρου απομάκρυνση του οξυγόνου και του νερού από το περιβάλλον του, θα μπορούσε να εμποδίσει την διάβρωση ενός μεταλλικού αντικειμένου.

Η ταχύτατη διάβρωση που προκαλείτε στα σιδερένια αντικείμενα μετά την ανέλκυσή τους, εφόσον αφεθούν χωρίς καμία προστασία, αποτελεί και ένα θέμα ηθικής. Η λογική που κλίνει περισσότερο στην πραγματικότητα του μη αναστρέψιμου φαινομένου της διάβρωσης, είναι η συντήρηση για την διατήρηση του αντικειμένου για όσο το δυνατό μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, λαμβάνοντας υπόψη ότι κάποια στιγμή θα αποδομηθεί. Ο χρόνος παράτασης της ζωής του αντικειμένου που θα φέρει η χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την συντήρηση του, είναι και αυτό που χαρακτηρίζει μια μέθοδο επιτυχής. Σε αυτό όμως θα πρέπει να συμπεριληφθεί ότι δεν χαρακτηρίζεται ως επιτυχής μια μέθοδος, μόνο αν παρατείνει τη ζωή ενός αντικειμένου, θα πρέπει να μην αλλοιώνει και την εξωτερική εμφάνισή του και αυτό αποτελεί μια πολύ σημαντική παράμετρο.

Για να κατανοηθεί πλήρως αν μια μέθοδος συντήρησης είναι επιτυχής ή όχι πρέπει να ληφθεί υπόψη η ζημιά που μπορεί να προκληθεί στο αντικείμενο κατά την διάρκεια εφαρμογής της μεθόδου, αλλά και στην παράταση του χρόνου ζωής που επιφέρει. Η «αξία» ενός αρχαιολογικού αντικειμένου, έγκειται στην σχέση του με το παρελθόν και τις πληροφορίες που αυτό φέρει, για αυτό και η σωστή συντήρησή του είναι κρίνεται αναγκαία.

## 2.18 Η Προστασία της Ενάλιας Πολιτιστικής Κληρονομιάς

Τα ναυάγια των πλοίων αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της πολιτιστικής κληρονομιάς, εκτός αυτού φέρουν πολλές ναυτικές τραγωδίες με την απώλεια ανθρώπων. Με το πέρασμα του χρόνου έχουν δημιουργηθεί ιδιαίτερες ακτογραμμές και στον βυθό της θάλασσας με σκοπό την προσέλκυση επισκεπτών, δίνοντάς του την δυνατότητα να αποκτήσουν γνώσεις με όλα εκείνα τα ιστορικά στοιχεία που φέρει το ναυάγιο.

Στην Ελλάδα υπάρχουν τρία ναυάγια πλοίων που περιλαμβάνονται στην λίστα με τα πιο εκπληκτικά ναυάγια στον κόσμο:

- Ο “Δημήτριος” που προσέκρουσε στην παραλία του Γυθείου (εικόνα 2.3).
- Ο “Παναγιώτης” που προσέκρουσε το 1980 στην παραλία ναυάγιο της Ζακύνθου (εικόνα 2.4).
- Η “Ολυμπία” που συνετρίβη στην ακτή, στην Αμοργό το 1980 (εικόνα 2.5).



Εικόνα 2.3



Εικόνα 2.4



Εικόνα 2.5

Εικόνες 2.3, 2.4, 2.5: Τα ναυάγια των “Δημήτριος”, “Παναγιώτης”, “Ολυμπία” αντίστοιχα (πηγή: [https://www.argolikeseidhseis.gr/2018/09/drone\\_9.html](https://www.argolikeseidhseis.gr/2018/09/drone_9.html), <https://www.touristorama.com/>, <https://www.tanea.gr/2018/09/14/people/nayagio-i-istoria-tou-ploiou-panagiotis-pou-prosarakse-sti-diasimi-paralia/>).

Εκτός από τα παραπάνω ναυάγια που εντοπίζονται σε ακτές παραλιών, υπάρχουν και τα υποθαλάσσια, τα οποία είναι δύσκολα επισκέψιμα. Το πιο γνωστό σύγχρονο ναυάγιο στην Ελλάδα είναι το ΗΜΗΣ Βρεταννικός (εικόνα 2.6), το οποίο βυθίστηκε το 1916, από υποβρύχια νάρκη, αποτελώντας το μεγαλύτερο πλοίο που χάθηκε κατά την διάρκεια του Α' Παγκοσμίου Πολέμου. Ανακαλύφθηκε το 1975 από τον Ζακ - Υβ Κουστώ σε βάθος 122 μέτρων, στο κανάλι της Κέας (Αργυροπούλου κ.α, 2015).



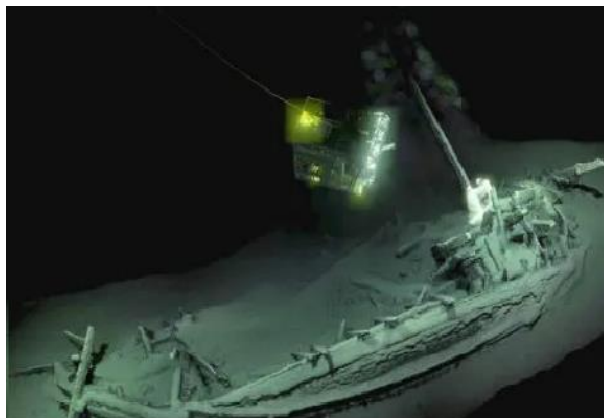
Εικόνα 2.6: Το ναυάγιο “Βρεταννικός” (πηγή: <https://www.elliniko-panorama.gr>).

Εκτός της ιστορίας που φέρουν, η επισκεψιμότητα των ναυαγίων, όχι μόνο αυτών που βρίσκονται στις ακτογραμμές, αλλά και αυτών που είναι βυθισμένα από καταδυτικά κέντρα, καθιστούν αναγκαία την προστασία και συντήρησή τους δεδομένου ότι προσφέρουν στην οικονομική ανάπτυξη των περιοχών που βρίσκονται. Η Λέρος κρύβει στη θάλασσά της τα περισσότερα μετά την Νορμανδία ναυάγια στον κόσμο (εικόνα 2.7), εξελίσσοντάς την σε κορυφαίο προορισμό καταδυτικού τουρισμού, ενώ το τουριστικό γερμανικό περιοδικό “Tauchen Magazin” έχει χαρακτηρίσει το νησί: “Μέκκα των ναυαγίων” (travel.gr).



Εικόνα 2.7: Ναυάγιο αντιτορπιλικού Βασίλισσα Όλγα (πηγή: lerosisland.gr).

Ένα από τα αρχαιότερα ναυάγια πλοίων βρέθηκε σε 100 μ βάθος στον Εύξεινο Πόντο. Το αρχαιοελληνικό ξύλινο πλοίο μήκους 23 μ, χρονολογείται περίπου το 4 π.χ. Λόγω της ιδιαιτερότητας της μαύρης θάλασσας που στερείται οξυγόνου, το πλοίο βρέθηκε σε άριστη κατάσταση (εικόνα 2.8).



Εικόνα 2.8: Ναυάγιο αρχαιοελληνικού πλοίου στον Εύξεινο Πόντο (πηγή: <https://www.mixanitouxronou.gr>).

Όσον αφορά τα ναυάγια που παραμένουν βυθισμένα, μόλις το 2001 με την συνθήκη της UNESCO ([unesco.org](http://unesco.org)) για την διατήρηση της ενάλιας πολιτιστικής κληρονομιάς, έγινε δημοφιλής η επί τόπου έρευνα για την συντήρησή τους. Η διεθνής εμπειρία από μουσεία συντηρημένων ναυαγίων (όπως το Vasa στη Σουηδία, εικόνα 2.9), έχει δείξει ότι κόστος συντήρησης, διατήρησης και έκθεσης ναυαγίων είναι οικονομικά απαγορευτικό. Επομένως, στη συντήρηση ναυαγίων επί τόπου, το οικονομικό όφελος είναι μεγάλο, δεδομένου ότι αποτελούν πόλο έλξης με την δημιουργία ενάλιων πάρκων σε όλο τον κόσμο, για την αειφόρο

ανάπτυξη των ναυαγίων (Αργυροπούλου κ.α, 2015). Στην Ελλάδα το 2005 έγινε πραγματικότητα η δημιουργία ενάλιων πάρκων με το νόμο Ν.3049/2005.



Εικόνα 2.9: Το συντηρημένο ναυάγιο του Vasa, στην Σουηδία (πηγή: <https://periklisdelligiannis.wordpress.com/>).

Στην Ελλάδα, στον κόλπο του Ναυαρίνου δημιουργήθηκε το πρώτο ενάλιο πάρκο, όπου οι επισκέπτες έχουν την δυνατότητα να περιηγηθούν σε ναυάγια του 18<sup>ου</sup> αιώνα και ανάμεσά τους και τριών πολεμικών Οθωμανικών πλοίων, που βυθίστηκαν κατά την διάρκεια της ομώνυμης ναυμαχίας του 1827 ([visitgreece.gr](http://visitgreece.gr)). Άλλα ναυάγια που προβλέπονται να γίνουν ενάλια πάρκα είναι αυτό της «Περιστέρας» στην Αλόνησο και το Εθνικό Πάρκο Βορείων Σποράδων που πρωτοφωτίστηκε αρχαιολογικά το 1992 – 93 και στις σελίδες των «New York Times» και θα λειτουργήσει επισήμως σαν ένα μεγάλο υποθαλάσσιο Μουσείο, επισκέψιμο με καθοδηγούμενη κατάδυση. Αντίστοιχη αξιοποίηση επιφυλάσσει και άλλα ενάλια πάρκα στους Φούρνους της Ικαρίας, καθώς και στην ευρύτερη περιοχή του Σουνίου και των Λεγραινών Αττικής, όπου εντοπίζονται ναυάγια κυρίως από τον Β' Παγκόσμιο πόλεμο. Στην περιοχή βρίσκεται επίσης από το 1944 το νορβηγικών συμφερόντων ατμόπλοιο «Όρια», που προσέκρουσε στην νησίδα Πάτροκλος, παίρνοντας μαζί του 4.000 Ιταλούς αιχμαλώτους πολέμου. Μια ναυτική τραγωδία πολύ μεγαλύτερη από το ναυάγιο του Τιτανικού ([protagon.gr](http://protagon.gr)).

Σήμερα στην Μεσόγειο υπάρχουν 25 προστατευμένες θέσεις και άλλες 30 είναι υπό εξέταση (Αργυροπούλου κ.α, 2015).

## 2.19 Επί Τόπου Συντήρηση Βυθισμένων Ναυαγίων

Ο σχεδιασμός για την συντήρηση ναυαγίων και μεταλλικών ευρημάτων βασίζεται στην παρακολούθηση της βραχύχρονης και μακρόχρονης διάβρωσής τους, μέσω δοκιμίων που έχουν τοποθετηθεί στο σημείο του ναυαγίου, εφόσον αυτό είναι εφικτό. Με τον τρόπο αυτό γίνεται ποσοτική ανάλυση, τόσο για τα προϊόντα διάβρωσης, όσο και για τους διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες που τα επηρεάζουν (π.χ βιορύπανση).

Στα ναυάγια αυτά, η διαδικασία ελέγχου περιλαμβάνει περιοδικές επιθεωρήσεις, φωτογραφική τεκμηρίωση, καθώς και μετρήσεις των δυναμικών διάβρωσης και του pH της μεταλλικής επιφάνειας, κάτω από τα συμπίγματα, με βάση το υπολειπόμενο πάχος του μετάλλου.

Η μέθοδος συντήρησης που εφαρμόζεται είναι η επί τόπου καθοδική προστασία. Οι θυσιαζόμενες άνοδοι τοποθετούνται γύρω από το ναυάγιο, έχοντας σαν αγωγίμο περιβάλλον το θαλασσινό νερό. Η μέθοδος αυτή έχει εφαρμοστεί σε ναυάγια στην Αυστραλία και στην Ιταλία, ως μία μέθοδος μακροχρόνιας διατήρησης και επιμήκυνσης της πολιτιστικής κληρονομιάς (Αργυροπούλου κ.α, 2015).

## 2.20 Ναυάγια στον Κόσμο

Η αξία ενός ναυαγίου έγκειται κατά κύριο λόγο στα ιστορικά στοιχεία που φέρει. Ανά τον κόσμο υπάρχουν πολλά ιστορικά πλοία που χρησιμοποιήθηκαν σε πολέμους ή έγιναν γνωστά λόγω του μεγέθους τους ή των αριθμό των ανθρώπων που θυσιάστηκαν μαζί τους.

Από τα πιο γνωστά ναυάγια είναι αυτό του «Τιτανικού», που λόγω του βάθους που βρίσκεται (12.500ft) δεν είναι εφικτή ούτε η ανέλκυση του, ούτε η επισκεψιμότητά του. Όμως από το ναυάγιο αυτό έχουν ανελκυστεί και συντηρηθεί διάφορα αντικείμενα (εικόνα 2.10), ([en.wikipedia.org](http://en.wikipedia.org)<sup>a</sup>).



Εικόνα 2.10: Αντικείμενο που ανασύρθηκε από το ναυάγιο του «Τιτανικού» (πηγή: <https://www.rareirishstuff.com>).

Υπάρχουν επίσης ναυάγια που βρίσκονται στον βυθό της θάλασσας σε άριστη κατάσταση, όπως το γερμανικό πολεμικό πλοίο «Bismark», το οποίο βυθίστηκε στον Βόρειο Ατλαντικό το 1941 (εικόνα 2.11), ([en.wikipedia.org](http://en.wikipedia.org)<sup>b</sup>).



Εικόνα 2.11: Το ναυάγιο του «Bismark» (πηγή: <https://gr.pinterest.com/>).

Άλλα ναυάγια όπως αυτό του USS Arizona (BB – 39) που βρίσκεται στο Pearl Harbor, έχει μετατραπεί σε πλωτό μουσείο (εικόνα 2.12). Το USS Arizona ήταν θωρηκτό του πολεμικού ναυτικού των ΗΠΑ και βυθίστηκε το 1941. Το πλοίο διαλύθηκε κατά την διάρκεια του πολέμου, όμως διασώθηκε ο πολεμικός σπλισμός του ([en.wikipedia.org](http://en.wikipedia.org)<sup>c</sup>).





Εικόνα 2.12: Το ναυάγιο του USS Arizona (πηγή: <https://www.hawaiipublicradio.org/>).



Ειδική  
Εισαγωγή

Εισαγωγή



## *Ειδική Εισαγωγή*

### **2.21 Συμπεράσματα για τις Επεμβάσεις Αποχλωρίωσης σε Μεταλλικά Αντικείμενα**

Οι πιο κοινές μέθοδοι χημικής εμβάπτισης για ενάλια σιδερένια αντικείμενα είναι δύο:

- Εμβάπτιση σε αλκαλικά διαλύματα (pH 13-14) 2%κ.β NaOH, με την υψηλή συγκέντρωση υδροξυλίωντων ( $\text{OH}^-$ ) να ευνοεί την εξαγωγή των χλωριόντων.
- Εμβάπτιση με την μέθοδο του θειώδους αλκαλίου (0,5M NaOH + 0,5M  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  σε pH=13,7) η οποία αναπτύχθηκε από τους North & Pearson.(North and Pearson, 1978)

Και οι δύο επεμβάσεις είναι χαμηλού κόστους και εύκολες στην χρήση τους.

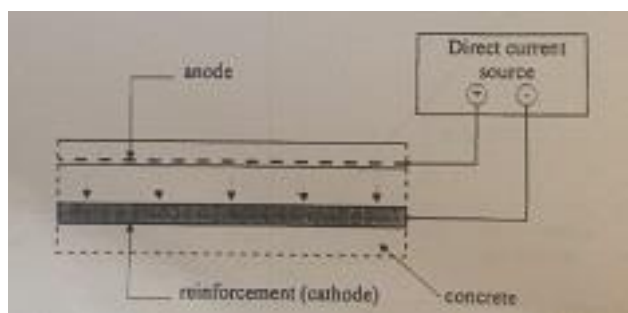
Στην κεντρική Ευρώπη μια άλλη νεότερη και δημοφιλής μέθοδος αποχλωρίωσης είναι η εφαρμογή με πλάσμα. Το πλάσμα παράγεται από αέρια όπως το υδρογόνο και χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης. Αρχικά η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε σε υψηλές θερμοκρασίες, όμως λόγω των προβλημάτων που δημιουργούνται στο αντικείμενο, όπως έχει αναφερθεί, ερευνήθηκε η εφαρμογή της σε χαμηλότερη θερμοκρασία περίπου 80 °C (Schmidt – Ott, 2004). Όμως σε χαμηλές θερμοκρασίες, η μέθοδος από μόνη της, δεν μπορεί να απομακρύνει τα προϊόντα διάβρωσης. Για αυτό, συνήθως χρησιμοποιείται πριν τις επεμβάσεις με αλκαλικά διαλύματα, για να βελτιώσει την απομάκρυνση των χλωριόντων (Oswald, 1997). Θα πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη και το κόστος της εφαρμογής της, το οποίο είναι ιδιαίτερα υψηλό (Rimmer, 2010).

## 2.22 Ηλεκτρολυτικός Καθαρισμός Μεταλλικών Αντικειμένων από $\text{Cl}^-$ με Χρήση Συνεχούς Ρεύματος

Οι ηλεκτροχημικές εφαρμογές εφαρμόζονται για τη συντήρηση μετάλλων από τα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα, παρόλο που η χρήση τους ως μια αποτελεσματική μέθοδος επέμβασης για τα ενάλια μεταλλικά αντικείμενα, έγινε αποδεκτή την δεκαετία του 1980. Οι Γάλλοι επιστήμονες ήταν και οι πρωτοπόροι στην προώθηση του πεδίου των ηλεκτρολυτικών εφαρμογών για την σταθεροποίηση μεταλλικών αντικειμένων της πολιτιστικής κληρονομιάς. Η Εταιρία Ηλεκτρικής Ενέργειας της Γαλλίας (EDF) έφερε εις πέρας την ασφαλή επέμβαση με ηλεκτρολυτικές μεθόδους σε τεχνουργήματα από το ναυάγιο του Τιτανικού, δίνοντας νέα δυναμική στην επιστημονική έρευνα (Pennec et al, 1990).

Σε μεγαλύτερη κλίμακα, στη βιομηχανία των κατασκευών οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι εφαρμόζονται επί τόπου, δημιουργώντας μια μεθοδολογία κοινών πρακτικών για την συντήρηση μεγάλων κατασκευών, όπως κατασκευές από οπλισμένο σκυρόδεμα, γέφυρες, αγωγοί κ.λ.π.

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι είναι κατεξοχήν δημοφιλείς από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 για την προστασία του σιδηροπλισμού στο σκυρόδεμα. Συγκεκριμένα, συνεχές ρεύμα εφαρμόζεται στον χάλυβα (σιδηροπλισμός), ο οποίος αποτελεί την κάθοδο και μία άνοδος (ανοξειδωτός χάλυβας) που τοποθετείται έξω από το σκυρόδεμα, το σκυρόδεμα αποτελεί το αγώγιμο μέσο. (Boomfield, 2008, Pedefferri, 1996). Η μέθοδος αυτή γνωστή ως καθοδική προστασία (CP) του χάλυβα στο σκυρόδεμα παρουσιάζεται στην εικόνα 2.12.



Εικόνα 2.12: Η καθοδική προστασία στο οπλισμένο σκυρόδεμα (πηγή: Pedefferri, 1996).

Η χρήση των μεθόδων αυτών για το οπλισμένο σκυρόδεμα είναι σήμερα κατοχυρωμένες και ακολουθούν Ευρωπαϊκά και Διεθνή πρότυπα (NACE international, 2007, shop.bsigroup.com, 2011).

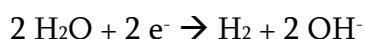
Σύμφωνα με τα διαγράμματα Pourbaix, αλλάζοντας το δυναμικό ενός διαβρωμένου μετάλλου σε διάλυμα συγκεκριμένου pH, δύναται να προκληθούν αλλαγές στην κατάσταση διάβρωσης της επιφάνειας. Λαμβάνοντας υπόψη και την κινητική των ηλεκτρονίων μπορεί να βρεθεί το πραγματικό δυναμικό που λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις, δημιουργώντας ένα διάγραμμα της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος σε συνάρτηση με το δυναμικό  $I = f(E)$ . Το διάγραμμα Pourbaix μπορεί να ληφθεί συνδέοντας το μέταλλο με εξωτερική πηγή και μεταβάλλοντας σταδιακά το δυναμικό της πηγής (Pourbaix, 1972). Το μέταλλο μπορεί να συνδεθεί καθοδικά, με τον αρνητικό πόλο της πηγής ή ανοδικά, δηλ να συνδεθεί με τον θετικό πόλο αυτής.

Κατά την καθοδική πόλωση πραγματοποιούνται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην συντήρηση για την προστασία των μεταλλικών αντικειμένων (Αργυροπούλου κ.α 2015).

Συγκεκριμένα:

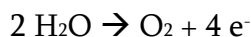
Αντιδράσεις αναγωγής

Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται εμφανίζονται συνήθως πριν την αποσύνθεση του διαλύματος που βρίσκεται βυθισμένο το μέταλλο (αναγωγή του νερού με απελευθέρωση υδρογόνου).



Αντιδράσεις οξείδωσης

Πραγματοποιούνται όταν οξειδώνεται το μέταλλο, λίγο πριν την αποσύνθεση του διαλύματος (οξείδωση του νερού με απελευθέρωση οξυγόνου).



Σκοπός της ηλεκτρόλυσης είναι να αυξήσει το πορώδες των προϊόντων διάβρωσης, ώστε τα χλωριόντα να μπορέσουν να διαχυθούν με ταχύτητα στο υδατικό διάλυμα που περιβάλλει το αντικείμενο. Προϊόντα διάβρωσης όπως το  $\text{FeO}(\text{OH})$  που ανάγεται σε  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  αυξάνουν το πορώδες τους και χαλαρώνουν

τους δεσμούς μεταξύ των προϊόντων διάβρωσης και του μεταλλικού αντικειμένου (North, 1987).

Όσον αφορά την απομάκρυνση των χλωριόντων σε αντικείμενα από χυτοσίδηρο τα αποτελέσματα των ηλεκτρολυτικών μεθόδων δείχνουν ότι δεν παρατηρείται αλλαγή στην δομή του μεταλλικού αντικειμένου και η περαιτέρω εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος προκαλεί παραγωγή υδρογόνου. (North, 1987). Οι παράμετροι που εφαρμόζονται κατά την ηλεκτρόλυση πρέπει να καθοριστούν προσεκτικά ώστε να αποφευχθεί η παραγωγή υδρογόνου στην επιφάνεια του αντικειμένου (Dalard et al, 2002, Liu et al, 2008), παρόλο που μια μικρή παραγωγή μπορεί να βοηθήσει στην μείωση της συγκέντρωσης χλωριόντων (Lacoudre et al, 1991, Degriigny, 2004). Η αποφυγή έκλυσης υδρογόνου ιδιαίτερα κατά το στάδιο της σταθεροποίησης του αντικειμένου είναι αναγκαία γιατί μπορεί να κάνει το αντικείμενο εύθραυστο ή ακόμα και να προκληθούν χρωματικές αλλοιώσεις. (Guilminot et al, 2012). Συγκεκριμένα, στα αντικείμενα από σφυρήλατο σίδηρο η ηλεκτρόλυση με έκλυση υδρογόνου μπορεί να προκαλέσει αποκόλληση της επιφάνειας του αντικειμένου (North, 1987).

## 2.23 Έκλυση Υδρογόνου

Η έκλυση υδρογόνου κατά την εφαρμογή της καθοδικής προστασίας εμφανίζεται όταν το δυναμικό του μετάλλου ( $E$ ) είναι χαμηλότερο από το δυναμικό ισορροπίας του υδρογόνου ( $E_{eq,H}$ ):  $E < E_{eq,H}$ . Το δυναμικό ισορροπίας του υδρογόνου εξαρτάται από το pH σύμφωνα με τον νόμο του Nerst. Σε κάθε περίπτωση, έκλυση υδρογόνου όταν το pH της επιφάνειας του μεταλλικού αντικειμένου είναι μεγαλύτερο από 12,5 (συνθήκη που πρέπει να πληρείται στην καθοδική προστασία)  $E_{eq,H} < -950 \text{ mV (vs SCE)}$  (Pedefferri, 1996, ).

## 2.24 Ηλεκτρόλυση Ενάλιων Μεταλλικών Αντικειμένων - Ιστορική Αναδρομή

Πριν ξεκινήσει η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης στα ενάλια μεταλλικά αντικείμενα θα πρέπει να απομακρυνθεί ένα μεγάλο μέρος συμπηγμάτων από το αντικείμενο. Τα προϊόντα διάβρωσης που απομένουν πάνω στο αντικείμενο μπορούν πολύ εύκολα να απομακρυνθούν, δεδομένου ότι η ηλεκτρόλυση χαλαρώνει τους δεσμούς μεταξύ των συμπηγμάτων και της επιφάνειας του μετάλλου. Το

γδυμένο ουσιαστικά αντικείμενο βυθίζεται σε μια δεξαμενή, αφήνοντας τον απαραίτητο χώρο για να τοποθετηθούν οι άνοδοι σε μια απόσταση περίπου 20 – 80 cm, οι οποίες δεν θα πρέπει να έρθουν σε επαφή με το μέταλλο. Το μέγεθος της δεξαμενής και των ανόδων, καθώς η απόσταση των ανόδων από το αντικείμενο εξαρτάται από το μέγεθος του αντικειμένου. Το παραπάνω σύστημα συνδέεται εξωτερικά με πηγή συνεχούς ρεύματος κατάλληλης έντασης και δυναμικού. Ο θετικός πόλος της γεννήτριας συνδέεται με τις ανόδους και ο αρνητικός με το μεταλλικό αντικείμενο. Στην συνέχεια τοποθετείται στην δεξαμενή διάλυμα καυστικού νατρίου. Για ενάλια αντικείμενα από χυτοσίδηρο η συνιστώμενη συγκέντρωση του διαλύματος είναι 0,5 M NaOH και για αντικείμενα από σφυρήλατο σίδηρο 1,0 M NaOH. Ο χρόνος εφαρμογής της ηλεκτρόλυσης, βιβλιογραφικά αναφέρεται στις οχτώ εβδομάδες. Στην συνέχεια το αντικείμενο ξεπλένεται, αν τα εναπομείναντα προϊόντα διάβρωσης δεν αποκολλούνται από την επιφάνεια τότε η εφαρμογή επαναλαμβάνεται.

Η ηλεκτρόλυση θεωρητικά έχει έλθει εις πέρας όταν η συγκέντρωση χλωριόντων στο αλκαλικό διάλυμα είναι γραμμική συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου εφαρμογής της ηλεκτρόλυσης (2000ppm) (North, 1987).

Η δεξαμενή δεν θα πρέπει να είναι μεταλλική, σε περίπτωση που είναι δεν θα πρέπει το αντικείμενο ή οι άνοδοι να έρχονται σε επαφή. Οι άνοδοι θα πρέπει να είναι από χαλυβδοσίδηροι, ιδανικά σε μορφή φύλλου.

Για την ηλεκτρόλυση ενάλιων αντικειμένων το ιδανικότερο διάλυμα είναι αυτό του καυστικού νατρίου. Τόσο για τον χυτοσίδηρο, όσο και για τον σφυρήλατο σίδηρο ένα υδατικό διάλυμα της συγκέντρωσης 0,5M NaOH είναι ικανοποιητικό για την εφαρμογή της μεθόδου, απαιτείται όμως μεγαλύτερη ένταση ρεύματος. Συγκεκριμένα, για τον χυτοσίδηρο, η μεγαλύτερη ένταση ρεύματος προκαλεί γρήγορη υποβάθμιση των ανόδων. Για αυτό μια συγκέντρωση διαλύματος 1M NaOH είναι ιδανικότερη. Στο παραπάνω μπορεί να ληφθεί υπόψη και το κόστος, αν δηλ η συχνή αντικατάσταση των ανόδων είναι οικονομικότερη.

Οι ηλεκτρολύτες που έχουν βάση το ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) χρησιμοποιούνταν κατεξοχήν για την ηλεκτρόλυση σιδερένιων αντικειμένων, καθώς είναι λιγότερο καυστικοί, εν τούτοις δεν εμφανίζουν τόσο καλή αγωγιμότητα όσο το καυστικό νάτριο και πρέπει να χρησιμοποιείται σε συγκεντρώσεις 5 – 8%κ.β σε αντίθεση με το NaOH που χρησιμοποιείται σε συγκεντρώσεις 5 – 8%κ.β. Το ανθρακικό νάτριο είναι επίσης λιγότερο διαλυτό και σε μεγάλες ποσότητες, όπως απαιτούνται για την ηλεκτρόλυση αγκυρών ή κανονιών, δεν μπορεί να διαλυθεί εύκολα. Τέλος, ο χαλυβδοσίδηρος διαβρώνεται

γρηγορότερα όταν το pH είναι χαμηλό, όπως συμβαίνει με τα διαλύματα  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Για τους παραπάνω λόγους προτιμάται η χρήση διαλυμάτων  $\text{NaOH}$  παρόλο που είναι πιο επικίνδυνο – τοξικό.

Το νερό που χρησιμοποιείται είναι απιονισμένο ή απεσταγμένο.

Το συνεχές ρεύμα για την ηλεκτρόλυση είναι περίπου 150 A στα 6 V για τα αντικείμενα από χυτοσίδηρο σίδηρο και 20 A στα 3 V για τα αντικείμενα από σφυρήλατο σίδηρο. Το δυναμικό πρέπει να ρυθμίζεται καθ' όλη την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Το επιβαλλόμενο δυναμικό εξαρτάται καταρχήν από το ίδιο το μεταλλικό αντικείμενο, αν δηλ είναι από χυτοσίδηρο ή από σφυρήλατο σίδηρο.

Για αντικείμενα από χυτοσίδηρο μια επιβαλλόμενη τάση στα 5V DC δίνει καλά αποτελέσματα αποχλωρίωσης. Αυτό το δυναμικό το οποίο είναι αρνητικότερο από το δυναμικό παραγωγής υδρογόνου, προκαλεί μικρή έκλυση υδρογόνου στην μεταλλική επιφάνεια πάνω στην οποία βρίσκονται τα προϊόντα διάβρωσης. Αυτά που απομένουν γρήγορα δίνουν μαγνητίτη.

Η εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης με τις παραπάνω παραμέτρους και με μικρή έκλυση υδρογόνου, χρησιμοποιήθηκε κυρίως για την αποχλωρίωση ναυαγίων πλοίων το 1940 και 1950.

Για αντικείμενα από χυτοσίδηρο καθώς πρέπει να διατηρηθεί η ζώνη γραφίτη στο στρώμα διάβρωσης, η ηλεκτρόλυση είναι πιο ήπια. Το επιβαλλόμενο δυναμικό πρέπει να είναι ελάχιστα μικρότερο από αυτό που προκαλεί έκλυση υδρογόνου, το οποίο όμως και εξαρτάται από παράγοντες όπως το σχήμα και το μέγεθος του αντικειμένου, η απόσταση του αντικειμένου από τις ανόδους και η αγωγιμότητα του διαλύματος. Αυτό αποτελεί και τον βασικό λόγο που το επιβαλλόμενο δυναμικό είναι διαφορετικό για κάθε αντικείμενο και θα πρέπει να επιλέγεται πειραματικά κάθε φορά (North, 1987).

Κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης ο ρυθμός εξαγωγής των ιόντων χλωρίου από το σιδερένιο αντικείμενο, θα πρέπει να παρατηρείται και το διάλυμα να αλλάζεται όταν κρίνεται απαραίτητο. Συνήθως αυτό συμβαίνει όταν η συγκέντρωση χλωριόντων στο υδατικό διάλυμα παραμένει κάτω από 50 ppm, το οποίο δείχνει, ότι δεν μπορούν να εξαχθούν άλλα χλωριόντα από το αντικείμενο.

Το όριο της συγκέντρωσης των 50 ppm στο αλκαλικό διάλυμα έχει καθοριστεί από την συντήρηση ενάλιων μεταλλικών αντικειμένων στην Δυτική Αυστραλία. Πρέπει όμως να ληφθεί υπόψη ότι το κλίμα εκεί είναι ζεστό και ξηρό και βοηθάει



στην μείωση της διάβρωσης. Σε άλλα μέρη με μεγαλύτερη υγρασία, ίσως να απαιτείται χαμηλότερη τελική συγκέντρωση των χλωρίωντων (North, 1987).

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα ενάλια μεταλλικά αντικείμενα από χυτοσίδηρο και σφυρήλατο σίδηρο δεν θα πρέπει να ηλεκτρολύονται ταυτόχρονα, δεδομένου όπως αναφέρθηκε πρέπει να ληφθούν υπόψη διαφορετικοί παράμετροι (North, 1987).

## **2.25 Συνοπτικά για την Διάβρωση και Προστασία των Σιδερένιων Κατασκευών**

Συνοψίζοντας, οι κατασκευές από σίδηρο και κράματα αυτού που αποτελούν κομμάτι της πολιτιστικής μας κληρονομιάς, χρήζουν την ανάγκη συντήρησης. Οι κατασκευές αυτές μπορεί να προέρχονται ή να βρίσκονται σε θαλάσσιο, χερσαίο ή υπαίθριο περιβάλλον και παρουσιάζουν συνήθως μεγάλη συγκέντρωση αλάτων χλωρίου τα οποία προέρχονται από την θάλασσα, το έδαφος και τα αερολύματα. Για την συντήρηση των μεταλλικών κατασκευών τα άλατα αυτά πρέπει να απομακρυνθούν. Σε αντίθεση με τα πορώδη υλικά (π.χ κεραμικά και πέτρα), στα μεταλλικά αντικείμενα τα άλατα χλωρίου συνήθως διεισδύουν στο εσωτερικό τους και με το πέρασμα χρόνων δημιουργούν μια συμπαγή κρούστα προϊόντων διάβρωσης. Είναι γνωστό ότι τα χλωριόντα μπορούν να κινηθούν και να διεισδύσουν επιθετικά στις περισσότερες μεταλλικές επιφάνειες με την μορφή διαλυτών ή δυσδιάλυτων αλάτων, δημιουργώντας συνθήκες ενεργής διάβρωσης τους, με αποτέλεσμα την φθορά αλλά και το χάσιμο της αρχικής μορφής των μεταλλικών μνημείων. Με τις κατάλληλες συνθήκες σχετικής υγρασίας, συγκεντρώσεως οξυγόνου, pH, και άλλων παραγόντων σχηματίζονται αρχικά πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου άλατα χλωριούχου σιδήρου που αποτελούν την άνοδο του συστήματος διάβρωσης. Αυτά τα άλατα πολύ γρήγορα μπορούν να αλλάξουν μορφή, όταν ξαφνικά εκτίθενται σε διαφορετικό περιβάλλον (π.χ από χερσαίο ή θαλάσσιο σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον) με τις αλλαγές π.χ κύκλων ξήρανσης – ύγρανσης των αντικειμένων. Οι παραπάνω αλλαγές έχουν σαν αποτέλεσμα την αλλοίωση της αρχικής μορφής των μεταλλικών κατασκευών ή αντικειμένων της πολιτιστικής κληρονομιάς και το χάσιμο των πολύτιμων ιστορικών πληροφοριών που φέρουν.

Οι έρευνες πάνω στην συντήρηση μεταλλικών αντικειμένων της πολιτιστικής κληρονομιάς έχουν εστιάσει στον τρόπο για τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους αποχλωρίωσης των αντικειμένων δεδομένου ότι αν δεν απομακρυνθούν τα

χλωριόντα είναι πολύ δύσκολο να συντηρηθούν ακόμη και αν χρησιμοποιούνται ελεγχόμενες συνθήκες (π.χ θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας κ.α) ή ακόμα και επικαλυπτικά, ρητίνες και βαφές.

Σήμερα χρησιμοποιούνται πολλές μέθοδοι για την συντήρηση των μεταλλικών αντικειμένων της πολιτιστικής κληρονομιάς. Μία από τις συνηθισμένες μέθοδοι είναι η καταβύθιση των αντικειμένων σε αλκαλικά διαλύματα για να επιτευχθεί η διάχυση των χλωριόντων στο αλκαλικό περιβάλλον και η δημιουργία ενός σταθερότερου προϊόντος διάβρωσης. Αυτή η τεχνική βύθισης δύναται να επιφέρει αλλαγές στα διάφορα στρώματα διάβρωσης η οποία μπορεί και να είναι η επιθυμητή. Αντί των μεθόδων βύθισης σε αλκαλικά διαλύματα μπορεί να χρησιμοποιηθούν μέθοδοι βύθισης με ταυτόχρονη ηλεκτρόλυση οι οποίες εκτός του ότι προκαλούν ταχύτερη διάχυση των χλωριόντων στο αλκαλικό περιβάλλον, επιτρέπουν και τον έλεγχο στις αλλαγές που μπορεί να πραγματοποιούνται στα στρώματα διάβρωσης. Οι μέθοδοι βύθισης σε αλκαλικά διαλύματα ή με ηλεκτρόλυση σπάνια χρησιμοποιούνται σε μεγάλες υπαίθριες κατασκευές (π.χ κανόνια, άγκυρες κ.α) ακόμα και αν αυτές βρίσκονται σε περιοχές με υψηλή συγκέντρωση αερολυμάτων ή αλάτων από χιόνια ή ακόμη και σε θαλάσσιο περιβάλλον, όπου τα προϊόντα διάβρωσής τους περιέχουν υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων. Για τις κατασκευές αυτές συνήθως χρησιμοποιούνται μέθοδοι που βασίζονται σε πρότυπα στην βιομηχανία του μετάλλου όπως η ξηρή ή υγρή αμμοβολή για την απομάκρυνση των διαλυτών αλάτων των μετάλλων (προσμίξεις χλωριδίων και σουλφιδίων). Εντούτοις, αυτές οι μέθοδοι είναι πολύ επιθετικές για τα μεταλλικά μνημεία της πολιτιστικής κληρονομιάς, αφού απαιτούν την πλήρη απογύμνωση της μεταλλικής επιφάνειας χωρίς την ύπαρξη επικαλύψεων, μη επιφέροντας πάντα το ελάχιστο εκείνο όριο συγκέντρωσης των διαλυτών αλάτων ώστε να είναι αποτελεσματικές (Rimmer et al, 2012).

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αποχλωρίωση μεταλλικών αντικειμένων, μπορούν να παρέχουν πληροφορίες για την εξέλιξη της διάβρωσης που υφίστανται τα ενάλια αρχαιολογικά αντικείμενα. Δύο είναι οι βασικές μέθοδοι αποχλωρίωσης με ηλεκτρόλυση που χρησιμοποιούνται στα ενάλια αντικείμενα, η πλήρης εμβάπτιση σε αλκαλικά διαλύματα και αυτή των θυσιαζόμενων ανόδων επί τόπου (Sorsa and Degriigny, 1999).

# Κεφάλαιο 3

## Πειραματικό Μέρος

Εφαρμογή

Ηλεκτροχημικής

Μεθόδου

Αποχλωρίωσης

στον Τροχό του

Ατμόπλοιου «Πατρίς»

και

Σε Πειραματικά Δοκίμια



## *Ειδική Εισαγωγή*

*“Excavation without conservation is vandalism”*

(C. Pearson, 1987)

### 3.1 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η εύρεση των παραμέτρων για την βέλτιστη αποχλωρίωση, πρωτοποριακής εφαρμογής σημειακής ηλεκτρόλυσης σε μεταλλικές κατασκευές (μεγάλων διαστάσεων) που προέρχονται ή βρίσκονται σε ενάλιο περιβάλλον. Η επιλογή της μεθόδου έγινε με βάση την αποχλωρίωση του τροχού του τροχοκίνητου ατμόπλοιου Πατρίς που βρίσκεται στην Σύρο. Η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης εκτός του ότι θα έπρεπε να δίνει την βέλτιστη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου, θα έπρεπε να είναι οικονομική, γρήγορη, να μην έχει μεγάλο όγκο αποβλήτων και να είναι ασφαλής για το επιστημονικό προσωπικό και το περιβάλλον, απαιτήσεις που ήλθαν εις πέρας.

Η τεχνογνωσία που αποκομίζεται από την εφαρμογή αυτής της τεχνικής, έρχεται να προσθέσει καινούριες γνώσεις και λύσεις, δεδομένου ότι αποτελεί οικονομική και γρήγορη μέθοδο για την αποχλωρίωση μεταλλικών αντικειμένων και κατασκευών που προέρχονται από θαλάσσιο περιβάλλον ή βρίσκονται κοντά σε αυτό.

### 3.2 Ατμόπλοιο «Πατρίς» - Απωλεσθέν το 1868

*«Μέγα δυστύχημα ανηγγέλθη χθες εις την πρωτεύουσαν. Το ωραιότερον ατμόπλοιον της ελληνικής ατμοπλοϊκής εταιρίας, η «Πατρίς», μεταβαίνων εκ Πειραιώς εις Σύρων, εκτύπησεν επί ύφαλων έξωθεν της Κέας και διερράγην απωλέσθη.»*

*Εφημερίδα «Αυγή» 24 Φεβρουαρίου 1868*

Το τροχοκίνητο ατμόπλοιο «Πατρίς» παραγγέλθηκε στα ναυπηγεία C. Lungley & Co, Deptford, στον ποταμό Thames, της Αγγλίας από τον Βασιλιά Όθωνα το 1859 και παρελήφθη το 1860. Μήκους 217 ποδών, πλάτους 27.5 ποδών, 787 κόρων, 641 τόνων (επίσης αναφερόταν και ως 800 τόνων) και 180 HP.

Κατασκευασμένο σε μια περίοδο πριν την εύρεση της προπέλας και με ευρεία χρήση του ξύλου σαν δομικό υλικό του κύττους των πλοίων, το «Πατρίς» ναυπηγήθηκε με σιδερένιο σκελετό με ξύλινη επένδυση, ενώ για την προώθησή του χρησιμοποιήθηκαν τροχοί στις δύο πλευρές του σκάφους, κατασκευασμένοι από σφυρήλατο σίδηρο και ξύλο. Ακόμα είχε δύο κατάρτια, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.1: Ατμόπλοιο «Πατρίς» (πηγή: <https://www.wrecksite.eu/>).

Το «Όθων» μετονομάστηκε σε «Πατρίς» και δόθηκε στην πρώτη ακτοπλοϊκή εταιρεία που ιδρύθηκε στην Ελλάδα, με την επωνυμία «Ελληνική Ατμοπλοϊα». Το Πατρίς χρησιμοποιήθηκε από την εταιρία μέχρι το 1868, όταν βυθίστηκε μετά από πρόσκρουση σε ξέρα στη θέση Κούνδουρος, ανοιχτά της νήσου Κέας, όπως αναφέρουν ιστορικά στοιχεία (εικόνες 3.2 και 3.3).

1860

Το α/π ΒΑΣΙΛΕΥΣ ΟΘΩΝ  
[από το 1862: ΠΑΤΡΙΣ]  
Κατασκευή στην Αγγλία  
και άφιξη στη Σύρο

ΕΦΗΜΕΡΙΣ ΑΣΤΗΡ ΤΩΝ ΚΥΚΛΑΔΩΝ, ΕΡΜΟΥΠΟΛΕΩΣ ΣΥΡΟΥ (12/6/1860)

«Η Ελλάς δεικνύει σημεία ζωτικότητος εν ταις επιχειρήσεσι των εμπόρων αυτής, ως απεδείχθη τούτο και πάλι το Σάββατον. Οι πολίται αυτής κατασκευάζουσιν εμπορικών ατμοκίνητων στόλων. Τα ατμοκίνητα της ελληνικής ατμοπλοϊκής εταιρίας εισίν ικανώς γνωστά εις τον Τάμεσιν, η δε ελληνική σημαία κατέστη κοινή εις τας ημετέρας θαλάσσας. Άλλη δε εταιρία, καλουμένη "Ελληνική Ατμοπλοϊκή Εταιρία", προήχθη εις ύπαρξιν υπό των αναγκών του εμπορίου, ίνα συναγωνισθή επαξίως προς τον Αυστριακόν Λόυδ, και τας αυτοκρατορικής διαπορθμεύσεις της Μεσογείου, έν τε τη Μεσογείω και τη Μαύρη θαλάσση. Η εταιρία αύτη έχει ήδη επτά ατμοκίνητα θαλασσοπορούντα, και προτίθεται ν' αναβιάση τον αριθμόν αυτών εις 25. Τέσσαρα εκ τούτων αποπλεύουσιν εντός ολίγου της Αγγλίας, κατερχόμενα εις την Ελλάδα. Τα δύο τούτων εναυπηγήθησαν εν Δεπφόρδ έτερον προσεγγίζει το πέρας εν τοις ναυπηγίοις του κ. Πιλ εν Ουεσ Χαρτλπούλ, και τέταρτον θέλει μετ' ολίγον καθελκυσθή εκ του ναυπηγείου του κ. Λωριου, εν Γλασκόβη.

Το δοκιμασθέν το Σάββατον εσχεδιάσθη και συνεφανήθη μετá του κ. Ιωάννου Δουρζόν και κατασκευάσθη υπό του κ. Λάγγλεϋ. Είναι δε σιδηρούν και τροχοφόρον και καλείται ο "Βασιλεύς Όθων". Το μήκος αυτού είναι 210 ποδών, το πλάτος 28 ποδών και 6 δακτύλων, το βάθος 15 ποδών και 6 δακτύλων, η διάμετρος του κυλίνδρου 52 δακτύλων, το μεταξύ των πτερωτών τροχών διάστημα είναι 4 ποδών και 6 δακτύλων, και η διάμετρος των τροχών 21 ποδών. Αι μηχαναί του, κατασκευασθείσαι υπό των κ.κ. Δουρζόν εισί ζεύγος δυνάμειω 90 ίππων εκάστη, εν όλω 180. Η χωρητικότης αυτού είναι 700 τόνων. Οι τροχοί του εισίν εκ ξύλου και επισίδηροι. Το εκτο-

1868

Το α/π ΠΑΤΡΙΣ-η απώλεια,  
Το ναυάγιο  
στον όρμο Κούντουρο  
της Κέας

ΕΦΗΜΕΡΙΣ ΑΙΩΝ, ΑΘΗΝΩΝ (4/3/1868)

ΙΑ[ΙΛΙΤΕΡΑ] ΑΛΛ[ΗΛΟΓΡΑΦΙΑ] ΑΙΩΝΟΣ: ΕΡΜΟΥΠΟΛΙΣ (ΣΥΡΟΥ) 28 ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΥ

«Εδημοσιεύθη ήδη παρά του Αιώνος το εν Κέα ναυάγιον της "Πατρίδος". Λόγος πολύς εγένετο περί των αιτιών του δυστύχηματος τούτου και κατά συνέπειαν ουχί μόνον η Διεύθυνσις της ατμοπλοίας προέβη εις εξετάσεις περί της διαγωγής των διευθυνόντων το ατμόπλοιον, αλλά και η δικαστική αρχή αυστηράς ενεργεί ανακρίσεις περί των συμβασών κατά το δυστύχημα απωλειών πραγμάτων και χρημάτων των επιβατών, πλείσται των οποίων, κατά κοινή φωνήν απεδόθησαν εις το πλήρωμα του ατμοπλοίου. Το εξαγόμενον των τοιούτων ερευνών θέλει διαφωτίση το κοινόν περί των διαδομένων, τα οποία εκ πρώτης όψεως δεικνύονται εξογκωμένα. Η αξία του ατμοπλοίου ήτο κατά το πλείστον ησφαλισμένη. Δυστυχώς όμως, η ζημία επιπίπτει εις τους ασφαλισαντας συμπολίτας μας. Η Εταιρεία απέστειλεν ήδη εις Κέαν εκβυθιστάς και ελπίζεται δι' αυτών να σωθώσι πολλά πράγματα· η οπωσούν δικαιολογημένη υπό του πληρώματος μομφή συνίσταται εις το ότι από της 5 σχεδόν πρωινής ώρας, ότε εντελώς αφέθη το ατμόπλοιον επί της υφάλου μέχρι της μεσημβρίας, ότε η φορά των κυμάτων παρέσυρεν αυτό και εβυθίσθη, ήτο δυνατή η διάσωσις των εν αυτώ και ιδίως των επί του καταστρώματος και των όπισθεν δωματίων και μόλα ταύτα δεν ελήφθη η προσήκουσα πρόνοια προς διάσωσιν. Ο Διευθυντής ισχυρίζεται ότι το πλήρωμα δεν υπήκουε πλέον τας διαταγάς του, και τούτο μέλει να προκύψη, εάν έχη υπόστασιν εκ των ανακρίσεων. Αυτηρών είναι, ότι το αυστριακόν αποπλεύσαν εκ του ιδίου λιμένος δι' εδω ολίγην ώραν μετά την "Πατρίδα", έφθασεν ασφαλώς, όπερ

Εικόνες 3.2 και 3.3: Από τις εφημερίδες της εποχής για την έλευση στην Ελλάδα και το ναυάγιο του «Πατρίς», αντίστοιχα (πηγή: Βιομηχανικό Μουσείο Σύρου).

Στις 23 Φεβρουαρίου του 1868 το Πατρίς με 400 επιβάτες έφυγε από τον Πειραιά με τελικό προορισμό την Σύρο. Κατά τις βραδινές ώρες και ενώ οι συνθήκες ήταν φυσιολογικές, από λάθος του καπετάνιου και του πηδαλιούχου, το πλοίο προσέκρουσε σε ξέρα στη θέση Κούνδουρος της Κέας και βυθίστηκε, χωρίς όμως ανθρώπινες απώλειες. Το πλοίο χωρίστηκε κατά την βύθισή του σε δύο κομμάτια, με το ένα να εναποτίθεται σε ρηχά νερά και το άλλο σε βαθύτερα (βάθος 55m). Η πλώρη του ατμόπλοίου του βρίσκεται σε βάθος 37m (ketepo.gr).

Παρά τα χρόνια που είναι βυθισμένο, το ναυάγιο βρίσκεται σε πάρα πολύ καλή κατάσταση με το μεγαλύτερο μέρος (από την πρύμνη ως και το μέσο του караβιού), καθώς και ο ένας εκ των δύο τροχών του να είναι στην θέση του. Το δεύτερο τμήμα του πλοίου, μέρος του καταστρώματος και η πλώρη του, βρίσκονται σε όρθια θέση στο ρηχότερο τμήμα του βυθού. Η πρόσβαση και για τα δύο κομμάτια του ναυαγίου είναι εφικτή.



### 3.3 Ο Τροχός του Ατμόπλοιου «Πατρίς»

Όπως έχει γίνει και σε άλλα ναυάγια, το Πατρίς λεηλατήθηκε. Το ναυάγιο εντοπίστηκε επίσημα το 1979, ενώ η ανέλκυση του ενός εκ των δύο τροχών, καθώς και αντικειμένων που ανασύρθηκαν (όπως κανόνια), πραγματοποιήθηκε το 2007. Η ανέλκυση πραγματοποιήθηκε από το Βιομηχανικό Μουσείο Ερμούπολης της Σύρου, το Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, την Εφορεία Ενάλιων Αρχαιοτήτων και την Υποβρύχια Ερευνητική Ομάδα Κινηματογράφου, εικόνες 3.4 έως 3.10.

Το πρόγραμμα συντήρησης του τροχού, του ατμόπλοιου «Πατρίς», χρηματοδοτήθηκε από την εφοπλιστική οικογένεια του Γεώργιου Μ. Πατέρα και υποστηρίχθηκε από τον Δήμο Σύρου και τους «Φίλους του Βιομηχανικού Μουσείου Σύρου».



Εικόνα 3.4



Εικόνα 3.5



Εικόνα 3.6

Εικόνες 3.4, 3.5, 3.6: Ο ένας από τους δύο τροχούς του «Πατρίς», πριν την ανέλκυσή του, (πηγή: <https://www.ww2wrecks.com>, <https://top2bottom.tech/el/pss-patris-1868/>).





Εικόνα 3.7



Εικόνα 3.8



Εικόνα 3.9

Εικόνες 3.7, 3.8, 3.9: Ναυάγιο του Πατρής, (πηγή: <https://top2bottom.tech/el/pss-patris-1868/>).



Εικόνα 3.10: Η ανέλκυση ενός εκ των δύο τροχών του ατμόπλοιου Πατρίς». (πηγή: <http://www.ketepo.gr>).

Ο τροχός του «Πατρίς» είναι βάρους 10 τόνων, διαμέτρου 6 m και στηρίζεται σε άξονα από σφυρήλατο σίδηρο (puddle wrought iron) μήκους 5 m και διαμέτρου 40 cm, αποτελεί ένα εξαιρετικό δείγμα ναυπηγικής τέχνης. Αρχικά ο τροχός τοποθετήθηκε στο λιμάνι της Σύρου στην περιοχή Ταρσανάς, δίπλα στην θάλασσα εικόνα 3.11.



Εικόνα 3.11: Η κατάσταση και τοποθέτηση του τροχού του ατμόπλοιου «Πατρίς», μετά την ανέλκυσή του από την θάλασσα.

Ο τροχός μετά την ανέλκυσή του, υπέστη δραματικές αλλαγές από την απότομη έκθεσή του στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Το αποτέλεσμα της απότομης ξήρανσής του, ήταν τα χαρακτηριστικά σημάδια της ενεργούς διάβρωσης του σιδήρου, όπως αποφλοιώση, αποκόλληση τμημάτων και θραύση επιφανειακών στρωμάτων, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.12.



Εικόνα 3.12: Διάβρωση του τμήματος τροχού.

Η συντήρηση του αποτέλεσε αντικείμενο έρευνας και εφαρμογής από ομάδα συντηρητών από το Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής και ομάδα Χημικών Μηχανικών από Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Το 2010 ο τροχός μεταφέρθηκε στην τελική του θέση, στον προαύλιο χώρο του Βιομηχανικού Μουσείου της Σύρου και τοποθετήθηκε σε βάση, που σχεδιάστηκε από τον Κω Χρήστο Ζέρη Πολιτικό Μηχανικό Αναπ. καθ. ΕΜ.Π. Σύμφωνα με την επιτόπια επίσκεψη στον προαύλιο χώρο του Μουσείου, διερευνήθηκαν δύο εναλλακτικοί χώροι τοποθέτησης του τροχού, επί βάσεως από οπλισμένο σκυρόδεμα (ΟΣ), η οποία κατασκευάστηκε από έγχυτο επί τόπου σκυρόδεμα κατηγορίας τουλάχιστον C30 (σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN206-1) και με κατάλληλα πρόσμικτα, ώστε να αντιμετωπιστούν με ευκολία τυχόν μακροχρόνιες διαβρωτικές δράσεις, λόγω γειτνίασης του έργου με την θάλασσα, εικόνα 3.13.





Εικόνα 3.13: Ο τροχός πάνω στην βάση του, στην τελική του θέση, στον προαύλιο χώρο του Βιομηχανικού Μουσείου της Σύρου, πριν την εφαρμογή της μεθόδου αποχλωρίωσης.

### 3.4 Γεωμετρικά Χαρακτηριστικά του Τροχού

Ο τροχός δείγμα εξαιρετης ναυπηγικής τέχνης αποτελείται από έναν ακτινωτό πλευρικό τροχό με ένα σιδερένιο πλαίσιο. Το μεταλλικό πλαίσιο του τροχού έχει 11 ακτινικούς βραχίονες σε κάθε πλευρά του άξονα αντίστοιχα, οι οποίοι εφάπτονται σε κάθε πλευρά του τροχού στο εσωτερικό και εξωτερικό περιχέλωμα, σε κάθε πλευρά του, σε διαφορετικές γωνίες. Ο ακτινικός εσωτερικός βραχίονας είναι 1,4 m, με συνολικό μήκος μέχρι το εξωτερικό περιχέλωμα τα 2,6 m. Η εξωτερική και εσωτερική περιφέρεια του περιχελώματος του τροχού είναι 4,4 m και 6,8 m αντίστοιχα. Το εσωτερικό και εξωτερικό τμήμα του τροχού έχουν απόσταση 1,4 m. Υπάρχουν 22 τμήματα πλωτήρων κατασκευασμένα από ξύλο που βρίσκονται ανά δύο στους 11 ακτινικούς βραχίονες σε κάθε πλευρά του. Κάθε ένα από αυτά τα τμήματα απολήγει σε έναν βραχίονα ή ράβδο με πείρους ή άξονες περιστροφής και με μία οριζόντια σιδερένια ράβδο που συνδέεται με κάθε ζεύγος πλωτήρων στο διάστημα μεταξύ των αξόνων περιστροφής. Οι ακτινικοί βραχίονες συνδέονται γρανάζι, ώστε να ελέγχεται η γωνία περιστροφής του κάθε πλωτήρα. Σε απόσταση 4 m από το άκρο του άξονα του τροχού βρίσκεται ένα κωνικό

κάλυμμα, διαστάσεων 1 m ύψος και διαμέτρου 2,9 m και ακτίνα 2,6 m, το οποίο χρησιμοποιούνταν ως παγίδα για το λάδι (ουσιαστικά σε αυτή γινόταν η περισυλλογή του λαδιού για την κίνηση του στροφαλοδρόρου του άξονα. Ήταν κατασκευασμένη από τρία μεταλλικά τμήματα ενωμένα με μεταλλουργική κόλληση και συγκρατούνταν στην θέση του με καρφιά. Το εξωτερικό μέρος του καλύμματος έχει ένα μεταλλικό στήριγμα για να το συγκρατεί με παξιμάδια και μπουλόνια στη θέση του, στο στέλεχος και στον άξονα του τροχού.

Η διεπιστημονική ομάδα του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής και του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με επικεφαλής τους Κα Αργυροπούλου Βασιλική Καθ. της Σχολής Συντήρησης και Έργων Τέχνης του Π.Α.Δ.Α και τον Κο. Μπατή Γεώργιο Καθ. Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, ανέλαβαν το έργο αποκατάστασης του τροχού του τροχοκίνητου ατμόπλοιου Πατρής, χρησιμοποιώντας μια πρωτοποριακή εφαρμογή σημειακής ηλεκτρόλυσης, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στη συνέχεια.

## *1<sup>ο</sup> πειραματικό Μέρος*

### *Εφαρμογή της Ηλεκτροχημικής Μεθόδου Αποχλωρίωσης στο Τροχό του Τροχοκίνητου Ατμόπλοιου «Πατρίς».*

#### **3.5 Μετρήσεις Πριν την Εφαρμογή της Μεθόδου Αποχλωρίωσης στο Τροχό του Ατμόπλοιου «Πατρίς»**

Πριν την εφαρμογή της μεθόδου έγιναν διαγνωστική διερεύνηση, μετρήσεις χημικής ανάλυσης σε δείγμα που λήφθηκε από τον τροχό, καθώς λήψη ακτινογραφιών και αναλύσεις SEM-EDX και XRD για να προσδιοριστούν ποσοτικά και ποιοτικά τα προϊόντα διάβρωσης.

#### **3.6 Διαγνωστική Διερεύνηση**

Από την διαγνωστική διερεύνηση προέκυψε ότι ο τροχός φέρει κρουστώδης επικαθήσεις ανθρακικού ασβεστίου, υδροξειδίων του μαγνησίου, προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου και κοχυλίων και πεταλίδων (συμπήγματα), τα οποία είναι χαλαρά συνδεδεμένα με την επιφάνεια του μετάλλου (εικόνα 3.14) και με την αποκόλλησή τους παρασύρουν υλικό. Επίσης, ορισμένα δομικά στοιχεία του τροχού εμφανίζουν ιδιαίτερα μικρή διατομή (εικόνα 3.15). Το μέταλλο σε όλα σχεδόν τα σημεία του εμφανίζει φυλλοειδή διάβρωση, δηλαδή το μέταλλο επιφανειακά τουλάχιστον έχει διαρραγεί (εικόνα 3.16). Αυτό συνεπάγεται ότι χλωριόντα συνεχώς διεισδύουν εσωτερικά του μετάλλου και το διαβρώνουν. Αντιθέτως, ο κεντρικός άξονας του τροχού εμφανίζεται σε καλύτερη κατάσταση από τους δακτυλίους και τους συνδετικούς άξονες, αν και είναι στο μεγαλύτερο μέρος του καλυμμένος από συμπήγματα (εικόνα 3.17). Επίσης, σε πολλά σημεία του, το μέταλλο είναι ιδιαίτερα μαγνητικό, που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιθανότατα το μέταλλο εσωτερικά βρίσκεται σε καλή κατάσταση. Παρά δλδ την επιφανειακή αποφλοίωση, την αποκόλληση τμημάτων και την απώλεια της αυθεντικής επιφάνειας, διατηρεί σημαντικό ποσοστό του συμπαγούς μεταλλικού πυρήνα.



Εικ 3.14: Χαλαρά συνδεδεμένα συμπήγματα με το μέταλλο.



Εικ 3.15: Μικρή διατομή μέλους του τροχού.



Εικ 3.16. Συνδετικός άξονας με εμφανή διάβρωση.



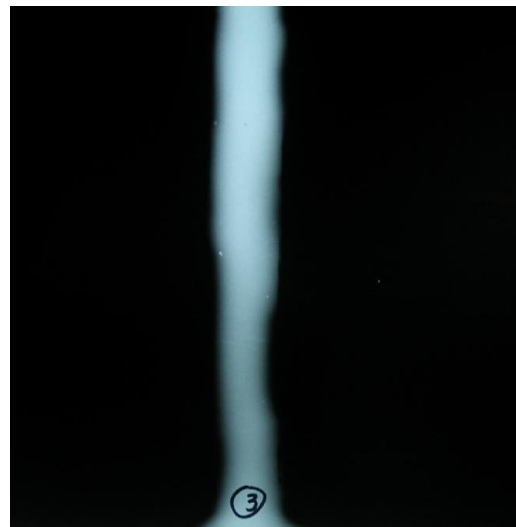
Εικ 3.17: Συμπαγής κεντρικός άξονας του τροχού.

### 3.7 Ραδιογραφίες

Οι ραδιογραφίες, έγιναν για να αναδείξουν την ύπαρξη συμπαγούς μετάλλου σε αντιστοιχία με τον βαθμό διάβρωσης (η ακτινοβολία εξασθενεί λιγότερο), από τις οποίες προέκυψε ότι εσωτερικά το μέταλλο βρισκόταν σε καλή κατάσταση, ενώ η διάβρωση τις περισσότερες φορές είναι επιφανειακή. Εν τούτοις, υπάρχουν ορισμένα σημεία στα οποία ενώ κατά την οπτική παρατήρηση δείχνουν ικανού πάχους και διατομής, η ραδιογραφία αποδεικνύει ότι το συμπαγές μέταλλο εμφανίζει πολύ μικρή διατομή, ενώ τα υπόλοιπα περιβάλλοντα στοιχεία να αποτελούν σαθρά προϊόντα διάβρωσης. Τέλος, κάποια τμήματα έχουν εσωτερικές ρωγμές, που τα όριά τους και η επίπτωση τους στην στατική αντοχή του τροχού δεν μπορούν να εκτιμηθούν συνολικά.



Εικ. 3.18: Μέλος τροχού



Ραδιογραφία εικόνας 3.18



Εικ. 3.19: Μέλος τροχού

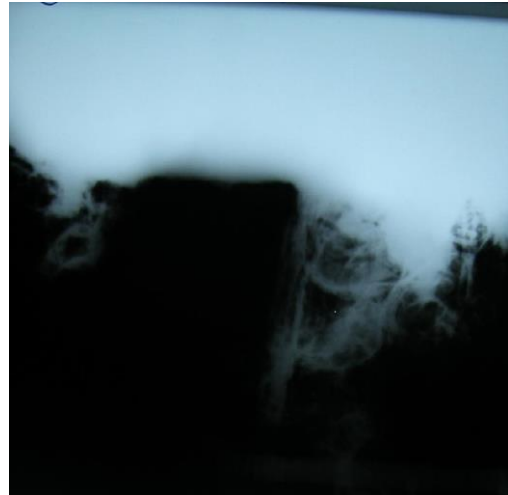


Ραδιογραφία εικόνας 3.19





Εικ. 3.20: Συμπήγματα



Ραδιογραφία εικόνας 3.20

Οι παραπάνω ραδιογραφίες με τις αντίστοιχες εικόνες τους είναι ενδεικτικές από τις συνολικά είκοσι που τραβήχτηκαν. Σε αυτές φαίνεται ότι το μέταλλο απορρόφησε ολόκληρη την ακτινοβολία, από όπου και συμπεραίνεται ότι εσωτερικά το μέταλλο είναι συμπαγές. Όμως εμφανές είναι και η μείωση της διατομής του σιδήρου σε ορισμένες περιοχές. Στις ραδιογραφίες των εικόνων 3.18 και 3.19 παρατηρούνται κάποια κενά στο μέταλλο, δηλαδή σε εκείνα τα σημεία το υλικό δεν είναι συμπαγές.

Ειδικά για τις ραδιογραφίες που περιλαμβάνουν ξύλινα στοιχεία, με δεδομένο ότι το ξύλο εξασθενεί ελάχιστα την ακτινοβολία δεν απεικονίζεται, παρατηρείται ότι αναδεικνύονται περιοχές υψηλής εξασθένησης που οφείλονται α. σε προϊόντα διάβρωσης β. σε συμπύγματα υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο (κελύφη, μικροοργανισμοί, κλπ.) και γ. σε εσωτερικά μεταλλικά στηρίγματα (ραδιογραφία εικόνας 3.20).

### 3.8 Χημική Ανάλυση Δείγματος του Τροχού

Αρχικά δείγματα λήφθηκαν από τον τροχό, ώστε να προσδιοριστούν, τόσο η χημική ανάλυση του μετάλλου, όσο και τα προϊόντα διάβρωσης όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.21 που ακολουθεί. Το δείγμα, καθώς και το σημείο της εξωτερικής περιμέτρου (κάτω μέρος) του τροχού, αποτελεί σημείο αναφοράς για όλες τις μετρήσεις που έγιναν. Οι μετρήσεις από όλα τα άλλα δείγματα του τροχού και των διαλυμάτων που ελήφθησαν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά, με μέση τιμή.



Εικόνα 3.21: Λήψη δείγματος από τον τροχό.

Η χημική ανάλυση δείγματος από τον τροχό της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού, έγινε με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης, στο ΕΛΚΕΜΕ και παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.1: χημική ανάλυση (% κ.β) δείγματος από τον τροχό.

<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Si</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Al</b>	<b>Sn</b>
0,007	0,139	0,02	0,141	0,77	0,12	0,002	0,005	0,002	0,026	0,001
		3			3					
<b>Mo</b>	<b>Ti</b>	<b>Pb</b>	<b>Co</b>	<b>As</b>	<b>Ca</b>	<b>Nb</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>Mn_S</b>	<b>Ceq</b>
0,002	0,014	0,00	0,008	0,005	0,26	0,00001	0,0171	15,329	6,66	0,032
		2			7					

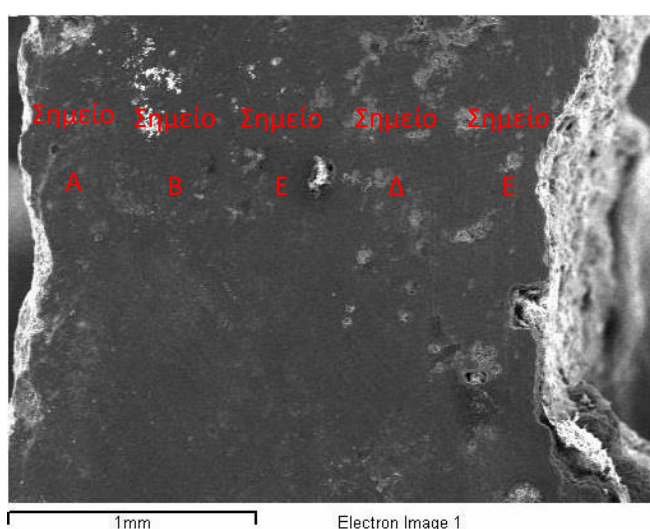
Από τον πίνακα προκύπτει ότι ο τροχός είναι κατασκευασμένος από σφυρήλατο σίδηρο, αφού περιέχει άνθρακα σε ποσοστό μικρότερο από 8% κ.β.

### 3.9 Ανάλυση SEM – EDX Δείγματος που Λήφθηκε από τον Τροχό ΠΡΙΝ την Εφαρμογή της Μεθόδου

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα σημεία από οποία λήφθηκαν δείγματα ήταν ίδια, τόσο πριν, όσο και μετά την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης στον τροχό, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι όσο το δυνατόν συγκρίσιμα. Από τα σημεία αυτά έγινε κατά την διάρκεια της εφαρμογής και στο τέλος της μεθόδου λήψη ηλεκτρολυτικού διαλύματος NaOH.

Το δείγμα που λήφθηκε από τον τροχό πριν από την εφαρμογή της μεθόδου, ήταν διαστάσεων 6 x 3,4 cm και λήφθηκε από σημείο της εξωτερικής περιμέτρου στο κάτω μέρος της επιφάνειας του τροχού.

Για την εύρεση της συγκέντρωσης των χλωριόντων του δείγματος, με ανάλυση SEM – EDX, χρησιμοποιήθηκε ανάλογο μηχάνημα τύπου GAOL GSM 5310. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής και τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης χλωριόντων παρουσιάζονται από την εσωτερική προς την εξωτερική επιφάνεια των προϊόντων διάβρωσης, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 3.22.



Εσωτερική επιφάνεια (μέταλλο/οξειδία) ←-----→ Εξωτερική επιφάνεια οξειδίων

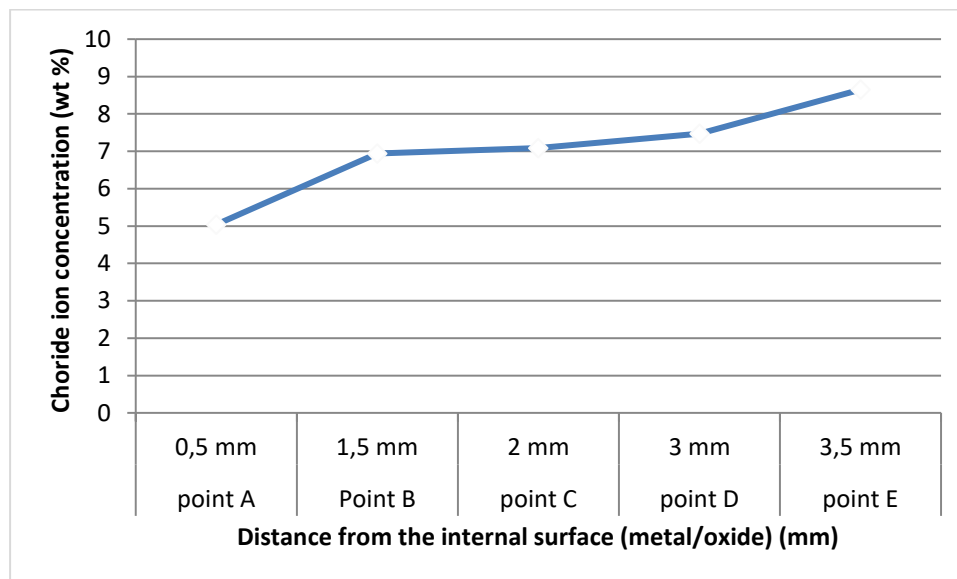
Εικόνα 3.22: Πάχος προϊόντων διάβρωσης.

Η συγκέντρωση των χλωριόντων κάθε σημείου του δείγματος παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Συγκέντρωση χλωριόντων %wt των σημείων του πάχους διάβρωσης των προϊόντων.

	Συγκέντρωση Cl <sup>-</sup> (%wt)
Σημείο Α (0,5mm)	5,04
Σημείο Β (1,5mm)	6,94
Σημείο Γ (2mm)	7,09
Σημείο Δ (3mm)	7,47
Σημείο Ε (3,5mm)	8,65

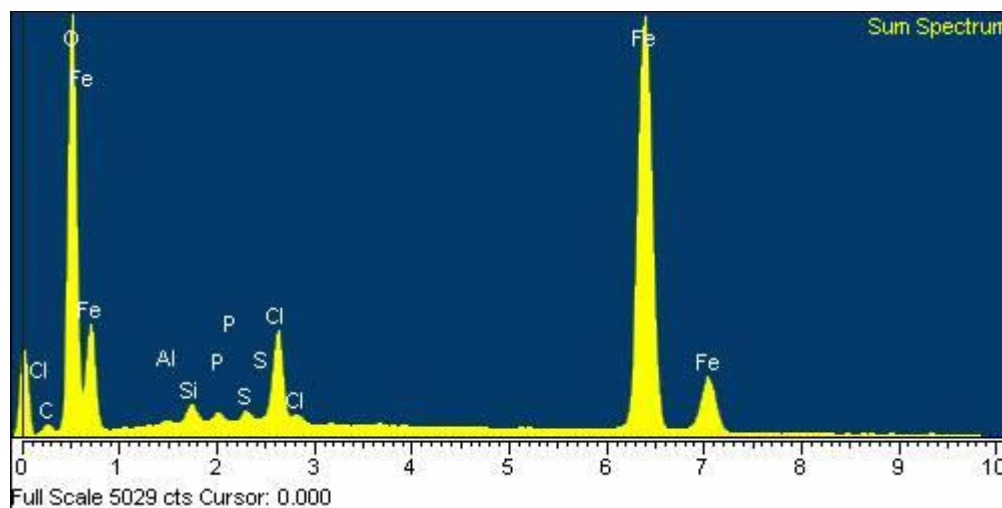
Στο παρακάτω διάγραμμα 3.1 παρουσιάζεται η συγκέντρωση χλωριόντων σε σχέση με το πάχος των προϊόντων διάβρωσης.



Διάγραμμα 3.1: Συγκέντρωση χλωριόντων %wt των δειγμάτων, του πάχους των προϊόντων διάβρωσης (από την εσωτερική προς την εξωτερική), της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού.

Από το διάγραμμα 3.1 προκύπτει ότι η εξωτερική επιφάνεια του πάχους των προϊόντων διάβρωσης είναι μεγαλύτερη και όσο οι μετρήσεις πλησιάζουν προς την διεπιφάνεια προϊόντα διάβρωσης / μέταλλο μειώνεται.

Στο παρακάτω διάγραμμα 3.2 παρουσιάζεται η ανάλυση EDX του δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού.



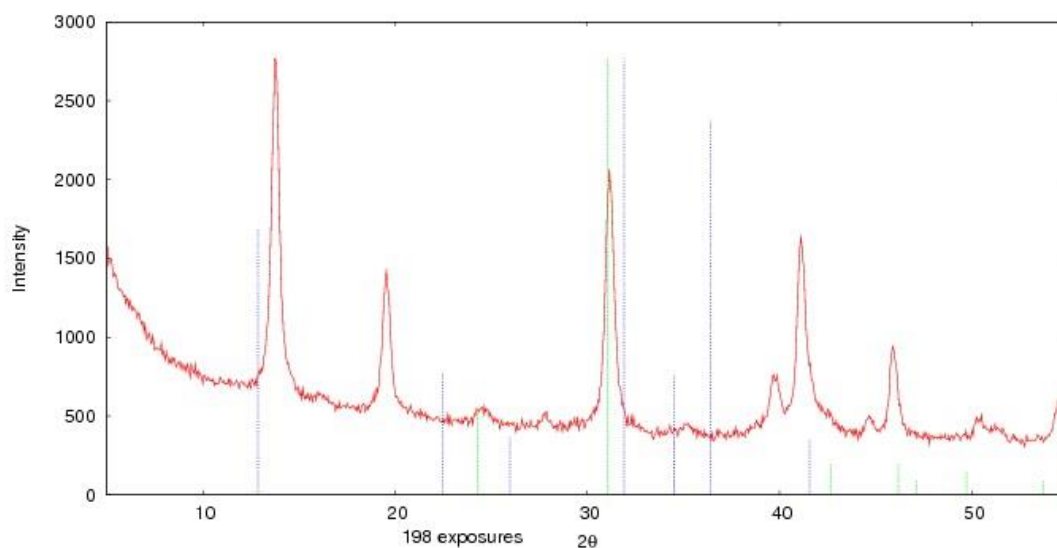
Διάγραμμα 3.2: Κορυφές των προϊόντων διάβρωσης δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού.

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι οι κορυφές των Cl είναι αρκετά υψηλές, δηλ η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου του δείγματος είναι μεγάλη.

### 3.10 Ανάλυση XRD του Δείγματος από την Εξωτερική Περίμετρο του τροχού ΠΙΠΝ την Εφαρμογή της Μεθόδου Αποχλωρίωσης

Η ανάλυση XRD πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Συντήρησης Μετάλλου στο τμήμα Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, με το πρόγραμμα in Xitu – Xpowder.

Πριν από την εφαρμογή της μεθόδου αποχλωρίωσης στο δείγμα που λήφθηκε από την εξωτερική περίμετρο του τροχού, κατά την ανάλυση XRD, διάγραμμα 3.3, παρατηρούνται κορυφές που παραπέμπουν σε προϊόν διάβρωσης ακαγενίτη ( $\beta$  – FeOOH).



Διάγραμμα 3.3: Ανάλυση XRD δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού μετά από 198 σαρώσεις των προϊόντων διάβρωσης.

### 3.11 Εφαρμογή της Ηλεκτροχημικής Μεθόδου στον τροχό του Ατμόπλοιου «Πατρίς»

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν:

- Ένας μετασχηματιστής ανορθωτής (24V, 10A) με δυνατότητα μεταβολής του δυναμικού εξόδου, δηλ του συνεχούς ρεύματος.
- Άνοδοι ανθεκτικοί στην διάβρωση. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν άνοδοι ανοξειδώτου χάλυβα τύπου 316, πάχους 2 mm.
- Μέσο που θα συγκρατήσει τον ηλεκτρολύτη. Σπόγγος 60% φυσικό σφουγγάρι, 40% πολυουρεθάνη, πάχους 4 cm, 50 cm x 50 cm. Τα κριτήρια επιλογής του περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω
- Ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag / AgCl

#### 3.11.1 Επιλογή Σπόγγου

Δοκιμάστηκαν τρία είδη σφουγγαριών, ώστε να βρεθεί το κατάλληλο που θα αποτελεί το μέσο που θα περιέχει το αλκαλικό διάλυμα μεταξύ των ανόδων και της καθόδου.

1. 60% φυσικό σφουγγάρι, 40% πολυουρεθάνη, πάχους 4 cm

2. 60% φυσικό σφουγγάρι , 40% πολυουρεθάνη, παχους 2 cm
3. Σφουγγάρι από πολυουρεθάνη με λειαντικές ίνες, πάχους 4 cm και κατασκευασμένο από μη τοξικά υλικά, όπως πολυεστερα, πολυεθέρα και κυτταρίνη

Δείγμα διαστάσεων 50 x 50 cm ή 200 g από το κάθε είδος σπόγγου βυθίστηκε σε ισό-ογκα διαλύματα 1M NaOH. Οι σπόγγοι παρέμειναν στο αλκαλικό διάλυμα για δύο ώρες, αφέθηκαν σε επιφάνεια ύαλου για 24 ώρες και μετά ζυγίστηκαν.

Το βάρος κάθε σπόγγου ήταν 287 g, 215 g και 254 g αντίστοιχα. Όπως φαίνεται και από τα βάρη τους τα σφουγγάρια 1 και 3 είχαν καλύτερη απορροφητικότητα από το 2. Τα 1 και 2 εμφάνιζαν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στο αλκαλικό διάλυμα από το 3. Οπότε, επιλέχτηκε το σφουγγάρι 1 (εικόνα 3.32) γιατί εμφάνιζε την μεγαλύτερη απορροφητικότητα και αντοχή στο διάλυμα NaOH (Batis et al.).



Εικόνα 3.23: Χρησιμοποιούμενος σπόγγος.

Οι παράμετροι για την εφαρμογή της μεθόδου ήταν:

- Ένταση συνεχούς ρεύματος 15 mA / m<sup>2</sup>.
- Ηλεκτρόλυση για 24 ώρες (24 + 24), σε δύο περιόδους.  
Η πρώτη από Δεκέμβριο του 2010 μέχρι και τον Φεβρουάριο του 2011 και η δεύτερη από τον Οκτώβριο του 2012 μέχρι και τον Φεβρουάριο του 2013.
- Ηλεκτρολυτικό διάλυμα 1N NaOH



- Έλεγχος του δυναμικού με βάση το ηλεκτρόδιο αναφοράς, ώστε το δυναμικό μεταξύ της επιφάνειας του τροχού και των ανόδων να μην ξεπερνά το όριο έκλυσης υδρογόνου.

Πριν την εφαρμογή της μεθόδου ο τροχός ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό, τρεις φορές, για την απομάκρυνση της σκόνης και οποιουδήποτε άλλου διαλυτού άλατος. Τα τμήματα του σπόγγου χρησιμοποιήθηκαν για να καλύψουν τμηματικά τον τροχό και να αποτελέσουν το αγώγιμο περιβάλλον με την εμπότισή τους με 1N NaOH. Το σπογγώδες μέσω και οι πλάκες ανοξειδωτού χάλυβα (άνοδος) κρατήθηκαν στην θέση του με την χρήση μονωμένων χάλκινων συρμάτων, εξασφαλίζοντας ότι οι άνοδοι δεν έρχονταν σε επαφή με τον τροχό (κάθοδος), ώστε να μην βραχυκυκλώσει το σύστημα.



Εικόνα 3.24: Εφαρμογή μεθόδου αποχλωρίωσης στον τροχό.

Η άνοδος συνδέθηκε με τον θετικό πόλο του μετασχηματιστή – ανορθωτή και ο τροχός με τον αρνητικό. Η επαφή διασφαλίστηκε με την δημιουργία μιας μικρής τρύπας στον τροχό και με την βοήθεια μιας μικρής βίδας συνδέθηκε με τον αρνητικό πόλο του μετασχηματιστή.

Μόλις το ηλεκτρολυτικό κελί κάθε φορά ολοκληρωνόταν, ο σπόγγος εμποτιζόταν με ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Για να διασφαλιστεί ότι το μέσο ήταν συνεχώς εμποτισμένο με διάλυμα, είχαν τοποθετηθεί σε αυτό μπουκάλια που από μικρές τρύπες, χυνόταν αργά διάλυμα 1N NaOH. Μετά τις 24 ώρες, ο



ανοξειδωτος χάλυβας και ο σπόγγος απομακρύνονταν και το τμήμα του τροχού που ηλεκτρολύθηκε, ξεπλενόταν με απιονισμένο νερό με σκοπό να απομακρυνθεί το NaOH από την επιφάνειά του. Επίσης ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό και οι άνοδοι. Μετά το πέρας της εφαρμογής, εκτός από την λήψη διαλύματος από τα σφουγγάρια, πραγματοποιούνταν και λήψη δείγματος από την επιφάνεια του τροχού, για να υπολογισμός της συγκέντρωσης των χλωριόντων που απέμειναν. Οι λήψεις δειγμάτων από των τροχό γίνονταν από τα ίδια σημεία καθ' όλη την εφαρμογή της μεθόδου, για να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο συγκρίσιμα τα αποτελέσματα.

### 3.12 Αποτελέσματα Πρώτης Εφαρμογής της Μεθόδου στον Τροχό

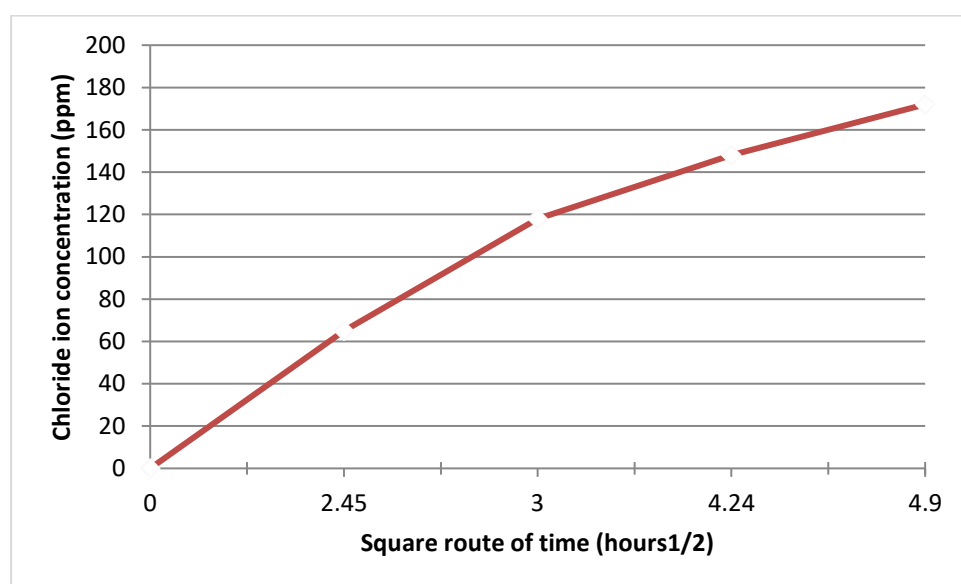
Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των χλωριόντων ελήφθησαν δείγματα 40 ml διαλύματος 1N NaOH από τα σφουγγάρια. Ακολούθησαν μετρήσεις τιτλοδότησης στα διαλύματα αυτά, με 1N AgNO<sub>3</sub>. Καμιά από τις ενώσεις της αντίδρασης  $AgNO_{3(aq)} + NaCl_{(aq)} \leftrightarrow AgCl_{(s)} + NaNO_{3(aq)}$  δεν συμμετείχε επαρκώς στην αγωγιμότητα του διαλύματος, γι' αυτό και κατά την διάρκεια της τιτλοδότησης η αγωγιμότητα μειωνόταν (Wang et al, 2008). Στο ισοδύναμο σημείο, όταν δλδ αρκετή ποσότητα του τιτλοδότη προστέθηκε, ώστε να αντιδράσει με το διάλυμα του σφουγγαριού, η αγωγιμότητα του διαλύματος έφτασε στο χαμηλότερο σημείο της. Με την αύξηση της ποσότητας του τιτλοδότη, η αγωγιμότητα του διαλύματος άρχισε πάλι να αυξάνεται. Για αυτό το διάγραμμα της αγωγιμότητας α (S / cm) VS όγκου V (ml) του τιτλοδότη έχει σχήμα V (Batis et al, ).

Από το δείγμα διαλύματος που λήφθηκε από την ηλεκτρόλυση της εξωτερικής περιμέτρος του τροχού, προέκυψαν τα αποτελέσματα όπως φαίνεται στον πίνακα 3.4 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.3: Συγκέντρωση χλωριόντων (ppm) κατά την διάρκεια της 1<sup>ης</sup> αποχλωρίωσης του τροχού από το διάλυμα NaOH της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού.

Συγκέντρωση χλωριόντων (ppm) (μέσες τιμές)	Χρόνος (ώρες)			
	6h	9h	18h	24h
	65	118	148	172

Στο διάγραμμα 3.4 που ακολουθεί παρουσιάζεται ο μέσος όρος της συγκέντρωσης των χλωριόντων σε σχέση με τον χρόνο για την εξωτερική περίμετρο του τροχού.



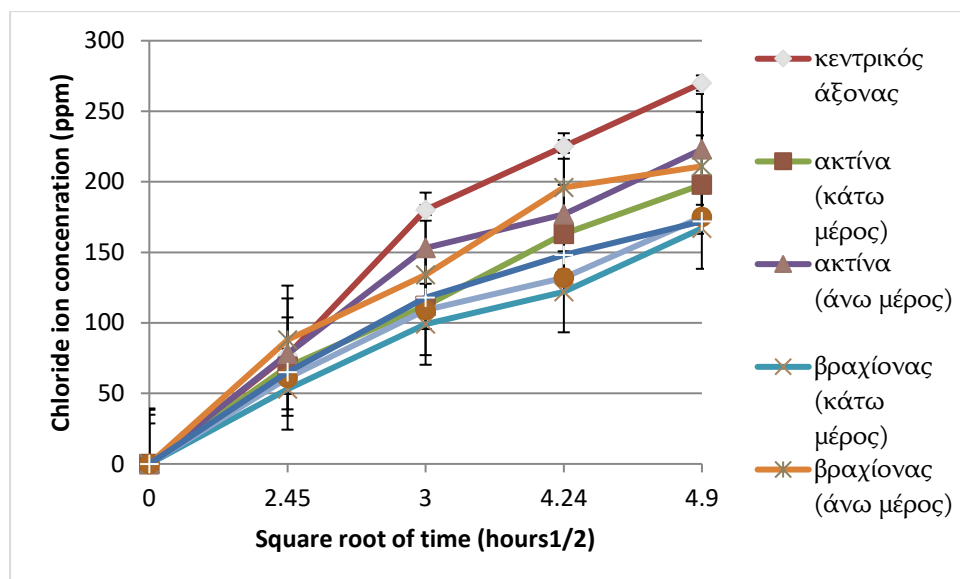
Διάγραμμα 3.4: Συγκέντρωση χλωριόντων, του χρησιμοποιούμενου αλκαλικού διαλύματος, σε συνάρτηση με τον χρόνο για την 1<sup>η</sup> αποχλωρίωση της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού.

Δείγματα διαλύματος από NaOH ελήφθησαν από διάφορα μέρη του τροχού κατά την διάρκεια της αποχλωρίωσης, τα μέσα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων συνολικά, με τις μέσες τιμές που προέκυψαν με τιτλοδότηση με AgNO<sub>3</sub>, παρουσιάζονται στον πίνακα 3.4 που ακολουθεί:

Πίνακας 3.4: Μέση τιμή συγκέντρωσης χλωριόντων (ppm) κατά την διάρκεια της 1<sup>ης</sup> αποχλωρίωσης του τροχού για όλα τα δείγματα διαλύματος NaOH που λήφθηκαν.

Συγκέντρωση χλωριόντων (ppm) (μέσες τιμές)	Χρόνος (ώρες)			
	6h	9h	18h	24h
Εξωτερική περίμετρος	65	118	148	172
Κεντρικός άξονας	75	180	225	270
Ακτίνα (κάτω μέρος)	69	112	163	198
Ακτίνα (άνω μέρος)	78	153	177	223
Βραχίονας (κάτω μέρος)	53	99	122	167
Βραχίονας (άνω μέρος)	88	134	196	211
Κωνικό κάλυμμα	61	109	132	175

Στο διάγραμμα 3.5 που ακολουθεί παρουσιάζεται η συγκέντρωση των χλωριόντων σε σχέση με τον χρόνο για τα διάφορα σημεία που πραγματοποιήθηκε λήψη δείγματος διαλύματος NaOH, καθώς επίσης και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές συγκέντρωσης των σημείων.



Διάγραμμα 3.5: Συγκέντρωση χλωριόντων, του χρησιμοποιούμενου αλκαλικού διαλύματος, σε συνάρτηση με τον χρόνο για την 1<sup>η</sup> αποχλωρίωση για όλα τα δείγματα που ελήφθησαν από τα διάφορα σημεία του τροχού.

### 3.13 Ανάλυση SEM – EDAX Δειγμάτων Μετά την Εφαρμογή της Πρώτης Αποχλωρίωσης

Η συγκέντρωση των χλωριόντων που έμειναν στον τροχό μετά την εφαρμογή της μεθόδου αποχλωρίωσης, προσδιορίστηκε με ανάλυση SEM – EDX (τύπου GAOL GSM 5310).

Μετά την εφαρμογή της πρώτης αποχλωρίωσης λήφθηκαν δείγματα από τα ίδια σημεία από τον τροχό, από όπου έγινε και η λήψη δείγματος διαλύματος NaOH. Τα δείγματα από τον τροχό ήταν περίπου ίδιων διαστάσεων και παρουσιάζονται στον πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5: συγκέντρωση χλωριόντων %κ.β για τα δείγματα που λήφθηκαν από τα διάφορα σημεία του τροχού.

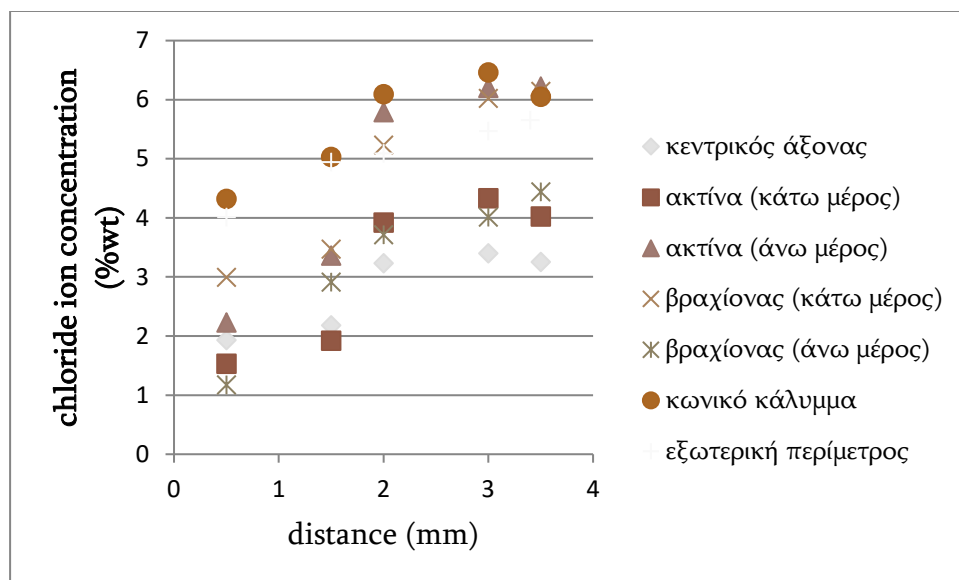
	Διαστάσεις δείγματος (cm)
Εξωτερική περίμετρος	6 x 3,4
Κεντρικός άξονας	5,9 x 3,4
Ακτίνα (κάτω μέρος)	6 x 3,5
Ακτίνα (άνω μέρος)	5,8 x 3,2
Βραχίονας (κάτω μέρος)	6,1 x 3,4
Βραχίονας (άνω μέρος)	6 x 3,6
Κωνικό κάλυμμα	6,2 x 3,6

Τα αποτελέσματα ανάλυσης SEM – EDAX των δειγμάτων από τον τροχό που λήφθηκαν μετά την εφαρμογή της πρώτης αποχλωρίωσης παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Στον πίνακα 3.6 παρουσιάζεται η συγκέντρωση χλωριόντων σε σχέση με τη απόσταση των σημείων των δειγμάτων, από την εσωτερική (μέταλλο – οξειδία) προς την εξωτερική (οξειδία) επιφάνεια, του πάχους των προϊόντων διάβρωσης.

Πίνακας 3.6: Συγκέντρωση χλωριόντων %wt όλων των δειγμάτων που ελήφθησαν από τον τροχό μετά την 1<sup>η</sup> αποχλωρίωση.

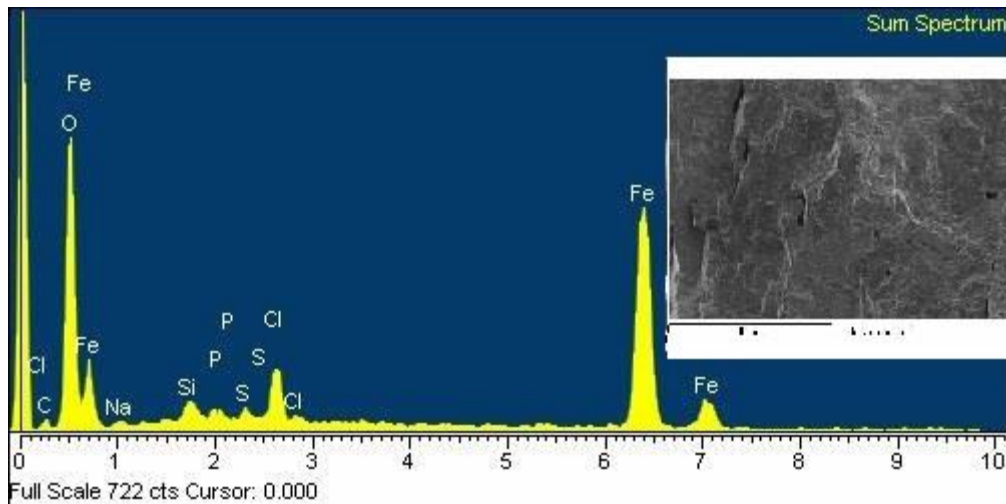
Συγκέντρωση Cl <sup>-</sup> (% wt)	Απόσταση από την επιφάνεια (mm)				
	0,5	1,5	2	3	3,5
Εξωτερική περίμετρος	4,01	4,94	5,09	5,47	5,65
Κεντρικός άξονας	1,93	2,18	3,23	3,40	3,25
Ακτίνα (κάτω μέρος)	1,53	1,92	3,92	4,33	4,02
Ακτίνα (άνω μέρος)	2,23	3,36	5,75	6,20	6,22
Βραχίονας (κάτω μέρος)	2,99	3,47	5,23	6,02	6,14
Βραχίονας (άνω μέρος)	1,17	2,91	3,71	4,01	4,44
Κωνικό κάλυμμα	4,32	5,03	6,09	6,46	6,05

Στο διάγραμμα 3.6 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πρώτης αποχλωρίωσης του τροχού με βάση την ανάλυση SEM –EDAX σε συνάρτηση με την απόσταση του σημείου από την επιφάνεια του κάθε δείγματος.



Διάγραμμα 3.6: Συγκέντρωση χλωριόντων %κ.β συναρτήσει της απόστασης του πάχους διάβρωσης από την διεπιφάνεια (μέταλλο / προϊόντα διάβρωσης) προς την εξωτερική, για όλα τα δείγματα που ελήφθησαν από τον τροχό.

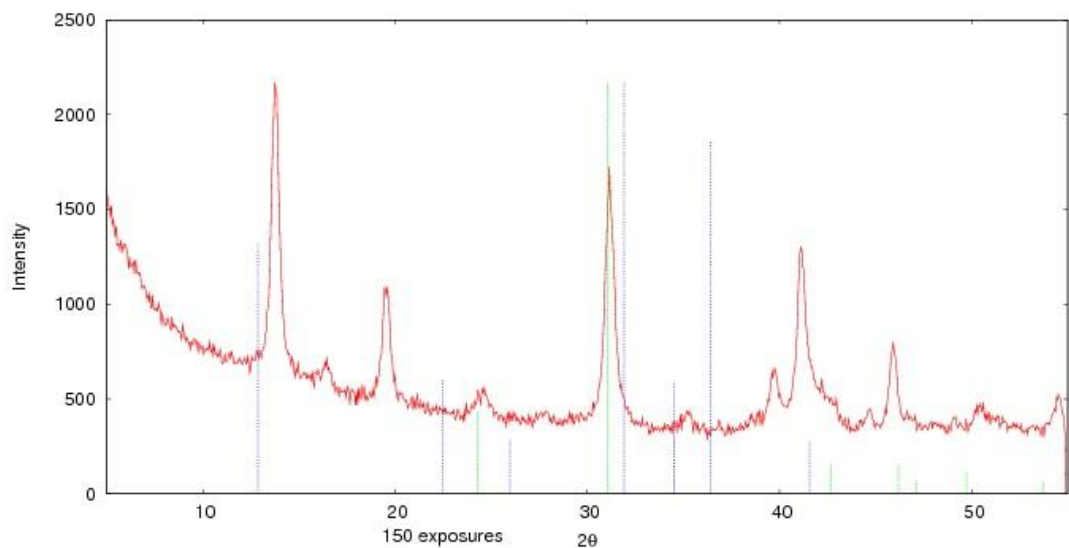
Στην παρακάτω διάγραμμα 3.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα EDAX των προϊόντων διάβρωσης του δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού σε πάχος 3,5 cm.



Διάγραμμα 3.7: Διάγραμμα EDAX των προϊόντων διάβρωσης της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού, μαζί με αντίστοιχη εικόνα SEM.

### 3.14 Ανάλυση XRD Μετά την Πρώτη Αποχλωρίωση

Το παρακάτω διάγραμμα 3.8 δείχνει την ανάλυση XRD του δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού μετά από 24 ώρες αποχλωρίωση.



Διάγραμμα 3.8: Ανάλυση XRD δείγματος εξωτερικής περιμέτρου τροχού μετά από 150 σαρώσεις.

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι υπάρχουν κορυφές που παραπέμπουν σε ακαγενίτη, όμως είναι πολύ χαμηλότερες από ότι στο διάγραμμα (3.6) που προέκυψε, όταν το δείγμα δεν είχε υποστεί αποχλωρίωση.

### 3.15 Πρώτο Μερικό Συμπέρασμα

Από τα αποτελέσματα της πρώτης εφαρμογής της ηλεκτροχημικής μεθόδου στον τροχό προέκυψε ότι η τεχνική είναι αποτελεσματική στο να απομακρύνει ένα μεγάλο ποσοστό χλωριόντων.

Συγκεκριμένα από την τιτλοδότηση με διάλυμα  $\text{AgNO}_3$  προέκυψε ότι:

- ✓ Μετά τις 24 ώρες ηλεκτρόλυσης τα χλωριόντα που κινήθηκαν προς το διάλυμα  $\text{NaOH}$  ήταν 46% περισσότερα από ότι στις 9 ώρες για το δείγμα διαλύματος που λήφθηκε από την εξωτερική περίμετρο του τροχού.
- ✓ Στα διαλύματα που λήφθηκαν από τα υπόλοιπα δείγματα στις 24 ώρες και στις 9 ώρες ηλεκτρόλυσης του τροχού, κυμαίνονται από 46% (για το δείγμα διαλύματος ακτίνα (άνω μέρος)), ως 77% (για το δείγμα διαλύματος ακτίνα (κάτω μέρος)).

Από τα αποτελέσματα με ανάλυση SEM – EDX του δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού προέκυψε ότι:

- ✓ Για το δείγμα της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού μετά από 24 ώρες ηλεκτρόλυση η μείωση των χλωριόντων μετά την ηλεκτρόλυση ανέρχεται σε ποσοστό 33% για την εξωτερική επιφάνεια (3,5mm) του των προϊόντων διάβρωσης και 20% για την εσωτερική (0,5mm).

Από τα αποτελέσματα με ανάλυση XRD του δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού προέκυψε ότι:

- ✓ Μετά από 24 ώρες αποχλωρίωση υπάρχουν κορυφές που παραπέμπουν σε ακαγενίτη αλλά χαμηλότερες σε σχέση με το δείγμα που δεν είχε υποστεί αποχλωρίωση.

### 3.16 Εφαρμογή Δεύτερης Ηλεκτρολυτικής Μεθόδου στον Τροχό

Πριν από την εφαρμογή της δεύτερης επέμβασης αποχλωρίωσης στον τροχό, πραγματοποιήθηκε μηχανικός καθαρισμός των εναπομείναντα συμπηγματών που υπήρχαν σε αυτόν, ώστε να αποκαλυφθεί η μεταλλική επιφάνεια και να είναι πιο αποτελεσματική η επέμβαση της δεύτερης εφαρμογής.

Το πειραματικό μέρος της εφαρμογής για την δεύτερη αποχλωρίωση στον τροχό του ατμόπλοιου «Πατρίς», σχεδιάστηκε και εφαρμόστηκε με τις ίδιες



παραμέτρους και υλικά, όπως και στην πρώτη εφαρμογή, η οποία έχει περιγραφεί αναλυτικά στο 3.12.

### 3.17 Αποτελέσματα Δεύτερης Εφαρμογής της Μεθόδου στον Τροχό

Όπως και στην εφαρμογή της πρώτης ηλεκτρόλυσης, έτσι και στην δεύτερη λήφθηκαν δείγματα διαλύματος NaOH από χρησιμοποιούμενα σφουγγάρια κατά την διάρκεια της εφαρμογής στις 6, 9, 18 και 24 ώρες.

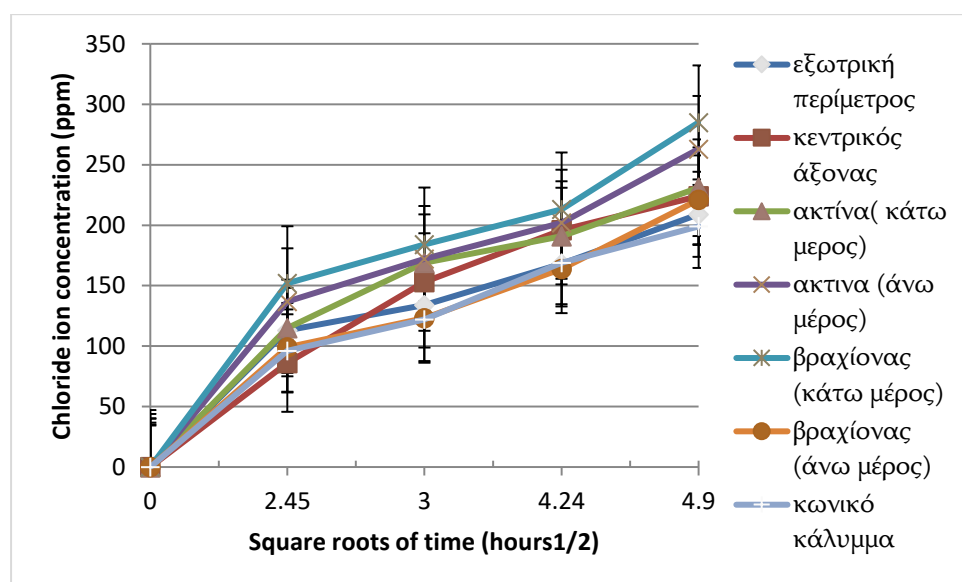
Τα διαλύματα από τα σφουγγάρια λήφθηκαν από τα ίδια σημεία του τροχού της πρώτης αποχλωρίωσης, με σκοπό τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα. Η συγκέντρωση χλωριόντων προσδιορίστηκε με την χρήση κατάλληλου ιοντόμετρου για την μέτρηση ιόντων χλωρίου, το ίδιο που χρησιμοποιήθηκε για το πειραματικό μέρος. Οι μετρήσεις έγιναν όπως περιγράφεται στο 3.20. Επίσης έγιναν και αναλύσεις SEM – EDAX των δειγμάτων που ελήφθησαν από τα αντίστοιχα σημεία, μετά το πέρας της εφαρμογής της μεθόδου και ανάλυση XRD.

Οι μέσες τιμές των αποτελεσμάτων, της συγκεντρώσεως των χλωριόντων, από τα διαλύματα NaOH, για τα σημεία του τροχού παρουσιάζονται στον πίνακα 3.7 που ακολουθεί:

Πίνακας 3.7: Συγκέντρωση χλωριόντων (ppm) των διαλυμάτων NaOH που λήφθηκαν από όλα τα σημεία του τροχού κατά την διάρκεια της 2<sup>ης</sup> αποχλωρίωσης.

	Συγκέντρωση χλωριόντων (ppm) (μέση τιμή)			
	6h	9h	18h	24h
Εξωτερική περίμετρος	113	134	168	209
Κεντρικός άξονας	86	153	196	224
Ακτίνα (κάτω μέρος)	115	169	191	231
Ακτίνα (άνω μέρος)	137	172	202	263
Βραχίονας (κάτω μέρος)	152	184	213	285
Βραχίονας (κάτω μέρος)	99	123	164	221
Κωνικό κάλυμμα	96	122	169	199

Το διάγραμμα 3.9 της συγκέντρωσης χλωριόντων συναρτήσει του χρόνου εφαρμογής της αποχλωρίωσης παρουσιάζεται παρακάτω.



Διάγραμμα 3.9: Συγκέντρωση χλωριόντων (ppm), συναρτήσει του χρόνου αποχλωρίωσης, κατά την διάρκεια εφαρμογής της 2<sup>ης</sup> αποχλωρίωσης.

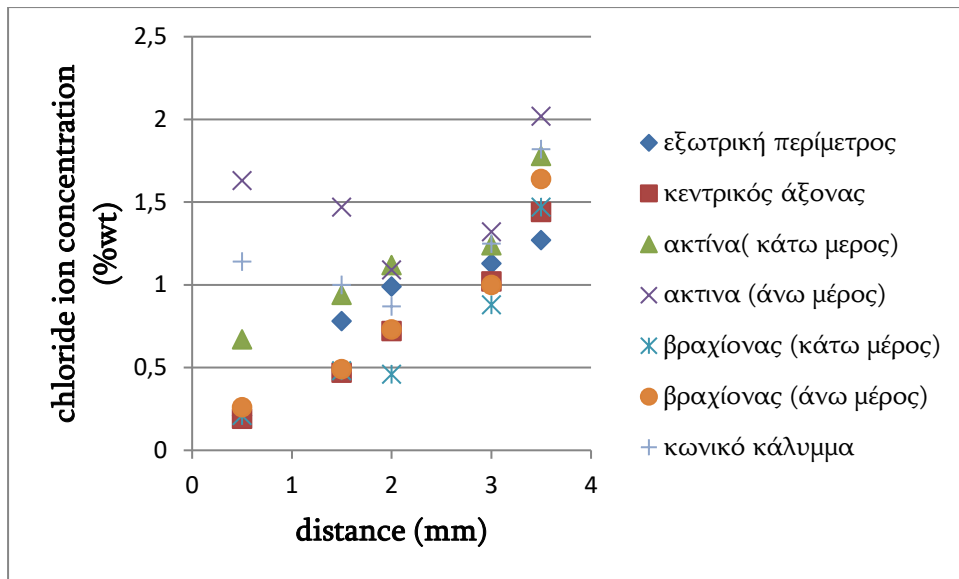
### 3.18 Ανάλυση SEM – EDAX Δειγμάτων μετά την Εφαρμογή της Δεύτερης Αποχλωρίωσης

Μετά το τέλος της δεύτερης αποχλωρίωσης, λήφθηκαν δείγματα από τα ίδια σημεία του τροχού που είχαν ληφθεί και μετά την πρώτη εφαρμογή. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM – EDAX παρουσιάζονται στον πίνακα 3.8 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.8: Συγκέντρωση %wt των χλωριόντων στο πάχος των προϊόντων διάβρωσης.

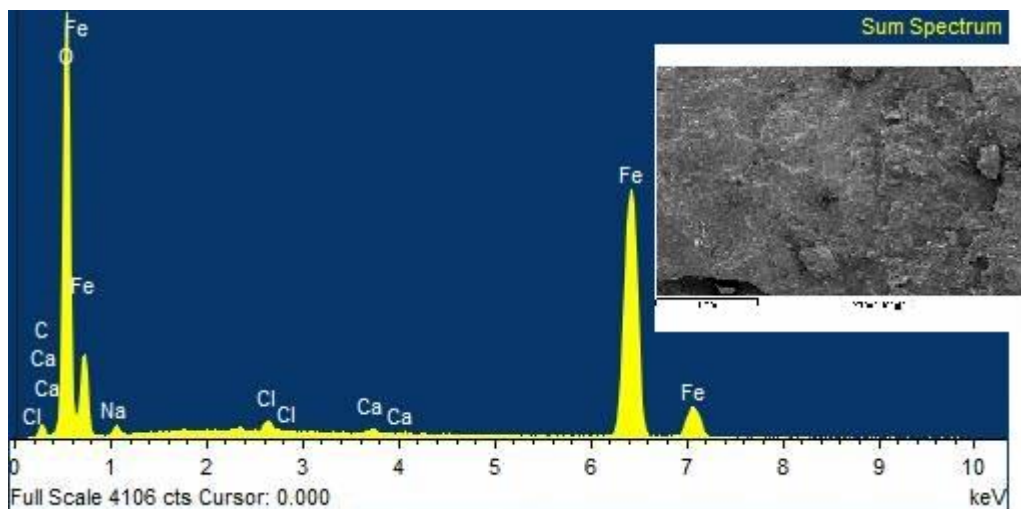
Συγκέντρωση Cl <sup>-</sup> (% wt)	Απόσταση από την επιφάνεια (mm)				
	0,5	1,5	2	3	3,5
Εξωτερική περίμετρος	0,21	0,78	0,99	1,13	1,27
Κεντρικός άξονας	0,19	0,47	0,72	1,02	1,44
Ακτίνα (κάτω μέρος)	0,67	0,94	1,12	1,24	1,78
Ακτίνα (άνω μέρος)	1,63	1,47	1,09	1,32	2,02
Βραχίονας (κάτω μέρος)	0,21	0,48	0,46	0,88	1,47
Βραχίονας (άνω μέρος)	0,26	0,49	0,73	1,00	1,64
Κωνικό κάλυμμα	1,14	1,00	0,87	1,25	1,82

Τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα, της συγκέντρωσης χλωριόντων του κάθε σημείου των δειγμάτων συναρτήσει της απόστασης του πάχους των προϊόντων διάβρωσης (από την διεπιφάνεια (μετάλλου/οξειδίου προς την εξωτερική) παρουσιάζεται στο διάγραμμα 3.10 που ακολουθεί.



Διάγραμμα 3.10: Συγκέντρωση χλωριόντων (% wt) των σημείων από την εσωτερική προς την εξωτερική επιφάνεια του πάχους διάβρωσης των χλωριόντων συναρτήσει της απόστασης.

Στην παρακάτω διάγραμμα 3.11 παρουσιάζεται το διάγραμμα EDAX των προϊόντων διάβρωσης του δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού σε πάχος 3,5 cm.

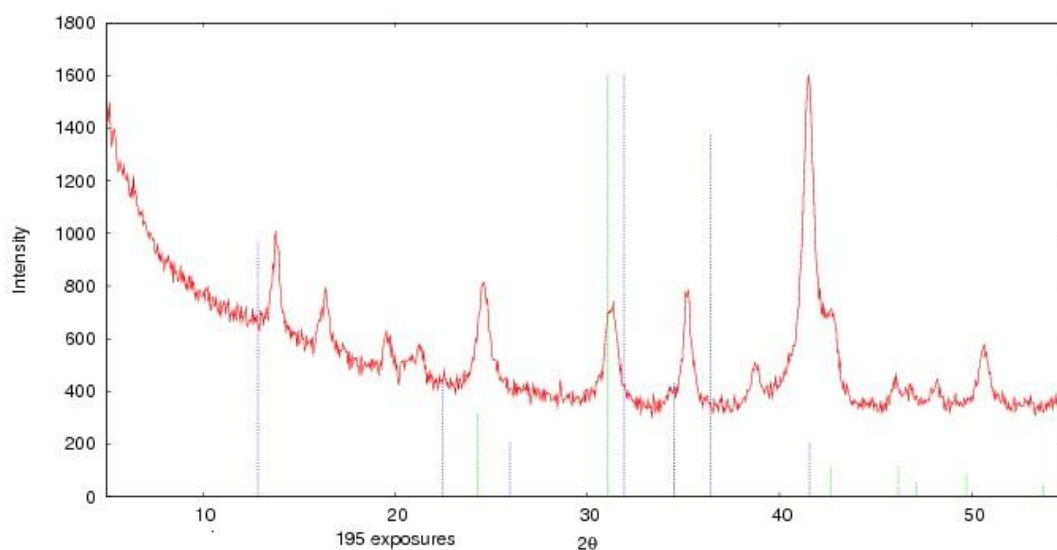


Διάγραμμα 3.11: Κορυφές συγκέντρωσης χλωριόντων μετά την δεύτερη αποχλωρίωση, δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού.

Από την παραπάνω εικόνα προκύπτει ότι η μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων χλωρίου στο δείγμα είναι αισθητά μικρότερη, δεδομένου ότι οι κορυφές χλωριόντων είναι αρκετά χαμηλότερες.

### 3.19 Ανάλυση XRD Δείγματος της Εξωτερικής Περιμέτρου του Τροχού Μετά την Δεύτερη Αποχλωρίωση

Στο διάγραμμα 3.12 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ανάλυση XRD του δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού.



Διάγραμμα 3.12: Διάγραμμα ανάλυσης XRD του δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού, μετά την δεύτερη αποχλωρίωση.

Από την ανάλυση XRD του δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού προέκυψε ότι υπάρχουν κορυφές που δείχνουν προϊόν διάβρωσης ακαγενίτη, αλλά οι κορυφές αυτές όπως φαίνεται και από το διάγραμμα είναι ιδιαίτερα χαμηλές.

### 3.20 Εφαρμογή της Μεθόδου Αποχλωρίωσης του για 48 ώρες σε ένα Τμήμα του Τροχού

Μετά το τέλος της δεύτερης αποχλωρίωσης του τροχού εφαρμόστηκε για άλλες 24 ώρες ηλεκτρόλυση σε ένα τμήμα της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού δοκιμαστικά, με σκοπό να ληφθεί διάλυμα NaOH για την μέτρηση των χλωριόντων μετά από 24 ώρες με αλλαγή σπόγγου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.9 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.9: Συγκέντρωση (ppm) χλωριόντων του δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού για 48 ώρες ηλεκτρόλυση κατά την δεύτερη εφαρμογή της μεθόδου.

	Συγκέντρωση χλωριόντων (ppm) 48 ώρες
Εξωτερική περίμετρος	243

*Από τον πίνακα 3.9 προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι επιπλέον 24 ώρες ηλεκτρόλυσης στο τμήμα του τροχού, δεν έφεραν μεγάλη αλλαγή στην συγκέντρωση των χλωριόντων του διαλύματος NaOH.*

### 3.21 Δεύτερο Μερικό Συμπέρασμα

Από τα αποτελέσματα της δεύτερης εφαρμογής της ηλεκτροχημικής μεθόδου στον τροχό προέκυψε ότι όπως και στην πρώτη αποχλωρίωση, η εφαρμοζόμενη μέθοδος είναι αρκετά αποτελεσματική για την απομάκρυνση των χλωριόντων.

Συγκεκριμένα, από τα δείγματα που λήφθηκαν από το χρησιμοποιούμενο διάλυμα NaOH και έγιναν μετρήσεις χλωριόντων σε αυτά προέκυψε ότι:

- ✓ Στις 24 ώρες ηλεκτρόλυσης η αύξηση της συγκέντρωσης των χλωριόντων στο διάλυμα στην δεύτερη εφαρμογή, για το αλκαλικό διάλυμα που λήφθηκε από την εξωτερική περίμετρο του τροχού είναι 56% σε σχέση με τις 9 ώρες ηλεκτρόλυσης.
- ✓ Για τα υπόλοιπα σημεία η αύξηση της συγκέντρωσης κυμαίνεται μεταξύ 37% (για την ακτίνα (κάτω μέρος)) μέχρι 80% (βραχίονας (άνω μέρος)).

- ✓ Το δείγμα της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού που ηλεκτρολύθηκε επιπλέον για 24 ώρες (συνολική διάρκεια 48 ώρες) η απομάκρυνση χλωριόντων για τις επιπλέον 24 ώρες ηλεκτρόλυσης ανέρχεται στο 22%.
- ✓ Για το δείγμα της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού για τις επιπλέον 24 ώρες με αλλαγή σπογγώδους μέσου, η συγκέντρωση των χλωριόντων που απομακρύνονται είναι 16% σε σχέση με την δεύτερη αποχλωρίωση και 41%.

Από την ανάλυση SEM – EDX μετά την δεύτερη αποχλωρίωση, προκύπτει:

- ✓ Για το δείγμα της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού η μείωση της συγκέντρωσης των χλωριόντων ανέρχεται σε ποσοστό 89% για την εξωτερική επιφάνεια (3,5mm) του πάχους των προϊόντων διάβρωσης και 96% για την εσωτερική επιφάνεια (0,5mm)

Από την ανάλυση XRD του δείγματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού προκύπτει ότι:

- ✓ Τα προϊόντα διάβρωσης του δείγματος παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερες κορυφές από ότι παρουσιάζονται στο διάγραμμα της πρώτης αποχλωρίωσης. Αυτό παραπέμπει ότι ένα μέρος του ακαγενίτη έχει μετατραπεί σε μαγνητίτη.

### 3.22 Συμπεράσματα 1ου Πειραματικού Μέρους

Από την αποχλωρίωση του τροχού του τροχοκίνητου ατμόπλοιου “Πατρίς” που πραγματοποιήθηκε επί τόπου στον προαύλιο χώρο του βιομηχανικού μουσείου της Σύρου, προκύπτουν τα παρακάτω:

Από τις μετρήσεις της συγκέντρωσης των χλωριόντων που λήφθηκαν από το αλκαλικό διάλυμα με την μέθοδο της ηλεκτρόλυσης για 24 + 24 ώρες, επετεύχθη κατά ένα μεγάλο μέρος η απομάκρυνση χλωριόντων. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώθηκε και από τις μετρήσεις SEM – EDX που πραγματοποιήθηκαν σε συγκεκριμένα τμήματα- όπου λήφθηκαν δείγματα των προϊόντων διάβρωσης και από τα αποτελέσματα XRD όπου οι κορυφές του ακαγενίτη είναι αρκετά χαμηλότερες μετά την αποχλωρίωση, δίνοντας μαγνητίτη.

Μετά τις επιπλέον 24 ώρες εφαρμογής της ηλεκτροχημικής μεθόδου, η απομάκρυνση χλωριόντων είναι σαφώς μικρότερη από ότι στην πρώτη εφαρμογή, γεγονός που υποδηλώνει ότι ένα μεγάλο μέρος των χλωριόντων απομακρύνθηκε στις πρώτες 24 ώρες.



## *2<sup>ο</sup> Πειραματικό Μέρος*

### *Εφαρμογή της Ηλεκτροχημικής Μεθόδου Αποχλωρίωσης σε Πειραματικά Δοκίμια*

#### **3.23 Επιλογή Χρησιμοποιούμενων Υλικών**

Για την εφαρμογή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικά δοκίμια που προέρχονταν από τμήμα του ναυαγίου «Πατρίς», καθώς επίσης πλάκες και πλέγμα ανοξείδωτου χάλυβα και πορώδες μέσο, όπως αναλυτικά περιγράφονται παρακάτω.

##### **3.23.1 Δοκίμια**

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων ήταν κυλινδρικά, όπως φαίνονται στις εικόνες 3.25 και 3.26 που ακολουθούν, ενώ τα χαρακτηριστικά αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 3.10.



Εικόνες 3.25 και 3.26: Χρησιμοποιούμενα δοκίμια.

Πίνακας 3.10: Χαρακτηριστικά των δοκιμών που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Δοκίμιο	Διάσταση	Αρχικό Βάρος
1	15cm, Ø 3,4cm	1051g
2	15cm, Ø 3,5cm	1042g
3	15cm, Ø 3,4cm	1059g
4	15cm, Ø 3,5cm	1058g
5	15cm, Ø 3,4cm	1100g
6	15cm, Ø 3,5cm	1055g
7	15cm, Ø 3,5cm	1102g
8	15cm, Ø 3,6cm	1063g
9	15cm, Ø 3,5cm	1071g
10	15cm, Ø 3,6cm	1069g
11	15cm, Ø 3,5cm	1030g
12	15cm, Ø 3,4cm	1074g
13	15cm, Ø 3,4cm	1048g
14	15cm, Ø 3,4cm	1018g
15	15cm, Ø 3,5cm	1045g
16	15cm, Ø 3,5cm	1052g
17	15cm, Ø 3,5cm	1009g
18	15cm, Ø 3,4cm	1058g
20	15cm, Ø 3,5cm	1015g

### 3.23.2 Πορώδες Μέσο

Η επιλογή του χρησιμοποιούμενου σπόγγου έγινε με κριτήρια της ανθεκτικότητας σε διάλυμα NaOH (PA 98,5%) 1N για χρονικό διάστημα τουλάχιστον 72 ώρες, της απορροφητικότητας στο αλκαλικό διάλυμα και της διατήρησης του pH του συστήματος πάνω από 13.

Το χρησιμοποιούμενο σφουγγάρι ήταν βιομηχανικός σπόγγος διαστάσεων 18cm x 13cm και πάχους 3cm (εικόνα 3.27).

Συγκεκριμένα, δύο σφουγγάρια εμποτίστηκαν με 180ml διάλυμα 1N NaOH, το πρώτο στραγγίχτηκε ελαφρά ενώ το δεύτερο όχι και τα δύο αφέθηκαν σε μια λεκάνη για 72 ώρες. Κάθε 24 ώρες ελεγχόταν ως προς την ανθεκτικότητα τους, την απορροφητικότητα τους (να παρέμεναν αρκετά υγρά) και ως προς την τιμή του pH. Το pH του διαλύματος έπρεπε να είναι για χρονικό διάστημα 72 ωρών

αλκαλικό. Το pH για το πρώτο σφουγγάρι στις 24 πρώτες ώρες ήταν 13,6 και στις 72 ώρες 13,4, ενώ για το δεύτερο σφουγγάρι ήταν 13,8 και 13,6 αντίστοιχα.



Εικόνα 3.27: Χρησιμοποιούμενος βιομηχανικός σπόγγος.

### 3.23.3 Άνοδοι

Οι χρησιμοποιούμενες άνοδοι ήταν ανοξείδωτος χάλυβας τύπου 316 διαστάσεων 15cm x 8cm x 2mm και πλέγμα ανοξείδωτου χάλυβα (εικόνα 3.28).



Εικόνα 3.28: Χρησιμοποιούμενες άνοδοι.

### 3.23.4 Ηλεκτρόδιο Αναφοράς – Όργανο Μέτρησης

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν Hg/HgSO<sub>4</sub> τύπου G0093 της METROLAB. Οι μετρήσεις συγκέντρωσης των χλωριόντων πραγματοποιήθηκαν με όργανο της εταιρίας HANNA INSTRUMENTS HI 98172N και ηλεκτρόδιο HI 4107 (εικόνα 3.29).



Εικόνα 3.29: Χρησιμοποιούμενο ηλεκτρόδιο αναφοράς.

### 3.24 Σχεδιασμός Πειραματικής Διαδικασίας

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μετάλλου του τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, καθώς και στο Εργαστήριο του Τομέα Τεχνικής των Υλικών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Πραγματοποιήθηκε σχεδιασμός της πειραματικής διαδικασίας ώστε να καθοριστούν όσο το δυνατόν, οι παράμετροι που θα επιφέρουν τα καλύτερα αποτελέσματα της μεθόδου αποχλωρίωσης. Στον πίνακα 3.11 που ακολουθεί παρουσιάζεται συνοπτικά η πειραματική διαδικασία πριν την εφαρμογή της μεθόδου ηλεκτρόλυσης σε δοκίμια.

Πίνακας 3.11: Συνοπτικός πίνακας εργασιών πριν την εφαρμογή των ηλεκτρολύσεων στα δοκίμια.

Δοκίμιο	Μέγεθος	Αρχικό βάρος	Είδος κατεργασίας	Αναλύσεις
1 αναφοράς (R)	15cm, Ø 3,4cm	1051g		SEM/ XRD/ Διαλυτοποίηση σε 5N HNO <sub>3</sub>
2	15cm, Ø 3,5cm	1042g	Ηλεκτρόλυση με σπογγώδες μέσο ώστε να προσδιοριστεί εκείνη η τιμή του δυναμικού όπου παρατηρείται η δημιουργία φυσαλίδων	
3,4,5,6 και 7	15cm, Ø 3,4- 3,5cm	1058- 1102g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες με το ίδιο σπογγώδες μέσο, σταθερό δυναμικό και μεταβολή του ρεύματος σε συγκεκριμένες τιμές. Λήψη δείγματος από το σπογγώδες μέσο κάθε 24 ώρες	
8,9,10,11 και 12	15cm, Ø 3,4- 3,6cm	1030- 1074g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες χωρίς σπογγώδες μέσο, σταθερό δυναμικό, και μεταβολή του ρεύματος σε συγκεκριμένες τιμές. Λήψη δείγματος κάθε 24 ώρες	
13	15cm, Ø 3,4cm	1048g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες χωρίς το δοκίμιο να περιβάλλεται από σπογγώδες μέσο	XRD/ SEM/ Διαλυτοποίηση σε 5N HNO <sub>3</sub>
14,15,16	15cm, Ø 3,4cm	1018- 1052g	Ηλεκτρόλυση για 24,48 και 72 ώρες και λήψη δείγματος από το σπογγώδες μέσο στο τέλος της ηλεκτρόλυσης.	XRD/ SEM
17	15cm, Ø 3,5cm	1009g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες με αλλαγή του μέσου και λήψη δείγματος από το σπογγώδες μέσο κάθε 24ώρες	SEM/ XRD/ Διαλυτοποίηση σε 5N HNO <sub>3</sub>

18	15cm, Ø 3,4cm	1058g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες με σταθερή ένταση ρεύματος και μεταβαλλόμενο δυναμικό. Λήψη δείγματος από το σπογγώδες μέσο κάθε 24 ώρες.	SEM/ XRD Διαλυτοποίηση σε 5N HNO <sub>3</sub>
19	15cm, Ø 3,4cm	1001g	Ηλεκτρόλυση για 78 ώρες με το ίδιο μέσο εμποτισμένο με μικρή ποσότητα αλκαλικού διαλύματος. Κάθε 24 ώρες αφαιρούνται και προστίθενται 50ml διαλύματος.	
20	15cm, Ø 3,5cm	1015g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες με σπογγώδες μέσο και λήψη δείγματος κάθε 24 ώρες.  Οι άνοδοι είναι πλέγμα ανοξειδωτου χάλυβα.	SEM/ XRD Διαλυτοποίηση σε 5N HNO <sub>3</sub>
21 Αναφοράς R1	Ημικυκλικό δοκίμιο 4cm,  R 1,7cm	154g	Δοκίμιο Αναφοράς Α	Διαλυτοποίηση σε 5N HNO <sub>3</sub>

Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος χώρου κατά την διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών αλλά και των μετρήσεων ήταν περίπου 20 °C.

Σε κάθε πειραματική διαδικασία λαμβάνονταν 50ml διαλύματος από το σφουγγάρι και προστίθενταν σε αυτό 50ml ώστε ο συνολικός όγκος NaOH καθόλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας να παραμένει σταθερός. Οι μόνες πειραματικές διαδικασίες στις οποίες δεν προστέθηκε όγκος διαλύματος NaOH ήταν αυτές των δοκιμών 14, 15 και 16 στις οποίες δείγμα λήφθηκε στο τέλος του πειράματος. Στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται τα διαγράμματα συγκέντρωσης χλωριόντων σε σχέση με τον χρόνο, όλα τα αποτελέσματα συγκέντρωσης επίσης είναι αθροιστικά εκτός από αυτά των δοκιμών 14,15 και 16.

Συγκεκριμένα, τα δείγματα από το σφουγγάρι πριν την χρήση του ιοντόμετρου επεξεργάζονταν ως εξής: σε 50ml δείγματος προστίθενταν περίπου 25ml HNO<sub>3</sub> 1N ώστε το pH του αλκαλικού διαλύματος του δείγματος να κυμαίνεται μεταξύ 5 και 7. Προστίθενταν επίσης 1ml διαλύματος HANNA ISA for Halide Electrodes (HI 4000-00) και 1ml ρυθμιστικού διαλύματος. Το ρυθμιστικό διάλυμα παρασκευάζονταν εργαστηριακά με την διάλυση 19,5g οξικού αμμωνίου και 15ml οξικού οξέως σε 200ml απιονισμένου νερού και την αραιώσή του διαλύματος στα 250ml. Το τελικό διάλυμα του δείγματος πριν την λήψη μετρήσεων αναδευόταν σε μαγνητικό αναδευτήρα τουλάχιστον για 15 λεπτά.

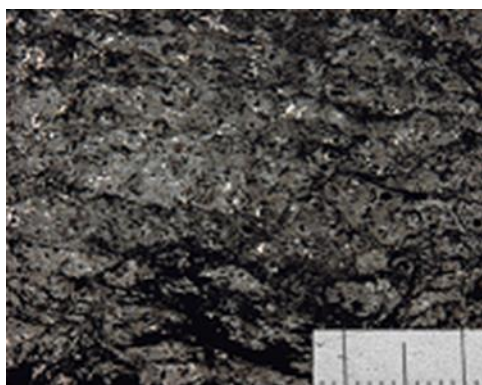
Πρέπει να σημειωθεί ότι πριν από κάθε μέτρηση ελεγχόταν η αξιοπιστία του ιοντόμετρου με την χρήση πρότυπων διαλυμάτων, HI 4007-02 100ppm Chloride Standard και HI 4007-03 1000ppm Chloride Standard. Για τα πρότυπα αυτά ακολουθούνταν η ίδια διαδικασία πριν την μέτρηση με το ιοντόμετρο όπως περιγράφηκε παραπάνω αντικαθιστώντας το δείγμα από το διάλυμα του σφουγγαριού με το πρότυπο διάλυμα.

Πριν την κάθε μέτρηση το ιοντόμετρο καθαρίζονταν και γεμίζονταν με 3,5M KCl + AgCl Reference Electrolyte for pH and Redox Electrodes Maintenance Solution της HANNA INSTRUMENTS.

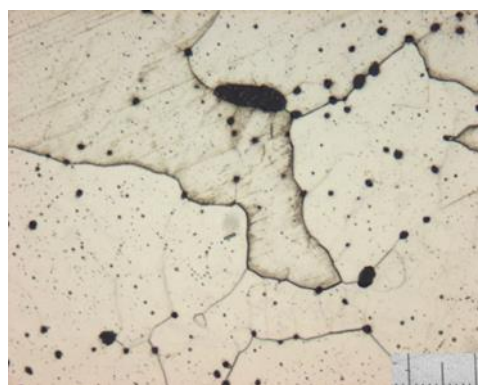
### **3.25 Μετρήσεις – Αποτελέσματα**

#### **3.25.1 Ανάλυση Μικροδομής**

Η ανάλυση μικροδομής του δείγματος από το δοκίμιο αναφοράς πραγματοποιήθηκε στο ELKEME, σύμφωνα με την οποία πρόκειται για σφυρήλατο σίδηρο δεδομένου ότι η περιεκτικότητα σε C είναι μικρότερη του 0,08%. Η σφυρηλασία ήταν μέθοδος παραγωγής του καθαρού σιδήρου με απομάκρυνση της σκωρίας από τα πολλαπλά χτυπήματα.



Εικόνα 3.30: Ανάλυση μικροδομής  
50x.



Εικόνα 3.31: Ανάλυση μικροδομής  
200x.

Πρέπει να τονιστεί ότι τα μεταλλικά αντικείμενα που έχουν σφυρηλατηθεί κατά την παραγωγή τους, εμφανίζουν μεγαλύτερες μηχανικές αντοχές, λόγω του μικρόκοκκου μεγέθους που αποκτούν τα δομικά στοιχεία τους.

### 3.25.2 Εφαρμογή της Ηλεκτροχημικής Μεθόδου στα Δοκίμια

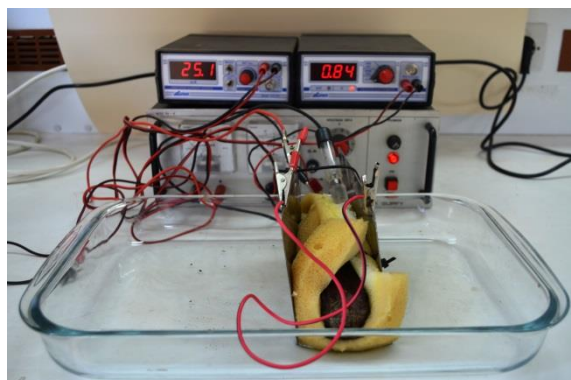
Η εφαρμογή της ηλεκτροχημικής μεθόδου πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Συντήρησης Μετάλλου του τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης του Π.Α.Δ.Α Αθηνών, καθώς και στην Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών.

Κάθε ένα δοκίμιο πριν την εφαρμογή της μεθόδου αποχλωρίωσης ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό και αφού στεγνωνόταν ζυγίζονταν. Στην συνέχεια καλύπτονταν με τον σπόγγο ώστε να φέρουν την ηλεκτρική επαφή μέσω διαλύματος  $\text{NaOH}$  1N με την άνοδο (πλάκες ανοξειδωτου χάλυβα) ή το πλέγμα και την κάθοδο (μεταλλικό δοκίμιο). Το σπογγώδες υλικό κρατήθηκε γύρω από το δοκίμιο με την χρήση δεματικών. Οι πλάκες ανοξειδωτου χάλυβα τοποθετήθηκαν στην επιφάνεια του σπόγγου, δεξιά και αριστερά και κρατήθηκαν εκεί με την χρήση δεματικών, εξασφαλίζοντας ότι οι πλάκες δεν έρχονταν σε επαφή με το δοκίμιο για να μην βραχυκυκλώνει το σύστημα (εικόνα 3.32).

Η άνοδος συνδέθηκε με τον θετικό πόλο μετασχηματιστή – ανορθωτή και το μεταλλικό δείγμα με τον αρνητικό πόλο. Η επαφή εξασφαλιζόταν ξύνοντας την σκουριά του δοκιμίου ώστε να φανεί καθαρό μέταλλο.



Στο σφουγγάρι τοποθετούνταν το ηλεκτρόδιο αναφοράς Hg/HgSO<sub>4</sub> ώστε να μετράται η τάση πόλωσης μεταξύ της ανόδου και της καθόδου του συστήματος.



Εικόνα 3.32: Το σύστημα συνδεδεμένο με τον ανορθωτή – μετασχηματιστή.

Πρέπει να σημειωθεί ότι το σπογγώδες υλικό πριν καλύψει το δοκίμιο εμποτιζόταν με διάλυμα NaOH, όσο μπορούσε να απορροφήσει, στυβόταν ελαφρώς και ζυγίζονταν, προσέχοντας κάθε φορά ο όγκος απορρόφησης NaOH να είναι ο ίδιος για την ίδια σειρά πειραμάτων. Καθ' όλη την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης το σπογγώδες υλικό ήταν επαρκώς υγρό ώστε να πραγματοποιούνταν σωστά η πειραματική διαδικασία.

Μετά το τέλος της πειραματικής διαδικασίας κάθε δείγμα ξεπλενόταν με απιονισμένο νερό και αφού στέγνωσε σε φούρνο για 40min στους 115°C, ζυγίζόταν. Στον πίνακα 3.12 που ακολουθεί παρουσιάζεται συνοπτικά η ηλεκτροχημική επεξεργασία των δοκιμών.

Πίνακας 3.12: Ηλεκτροχημική επεξεργασία των δοκιμίων.

Δοκίμιο	Πορώδες μέσο	Όγκος αλκαλικού διαλύματος (ml) 1N NaOH	Ένταση ρεύματος (mA/cm <sup>2</sup> )	Δυναμικό (mV) SSE	Χρόνος ηλεκτρόλυσης (ώρες)
Αναφοράς R	-	-	-	-	-
3	σπόγγος	350	1	-980 to -900	72
4	σπόγγος	350	5	-980 to -900	72
5	σπόγγος	350	7,5	-980 to -900	72
6	σπόγγος	350	10	-980 to -900	72
7	σπόγγος	350	15	-980 to -900	72
8	Χωρίς σπόγγο	1000	1	-980	72
9	Χωρίς σπόγγο	1000	5	-980	72
10	Χωρίς σπόγγο	1000	7,5	-980	72
11	Χωρίς σπόγγο	1000	10	-980	72
12	Χωρίς σπόγγο	1000	15	-980	72
13	Χωρίς σπόγγο	1000	8	-795 to -835	72
14	σπόγγο	180	4	-880 to -840	24
15	σπόγγος	180	4	-890 to -680	48
16	σπόγγο	180	4	-820 to -660	72
17	Διαφορετικός σπόγγος κάθε 24 ώρες		8	-785 to -690	72
18	σπόγγος	350	8	-760 to -700	72
20	Σπόγγος και άνοδοι πλέγμα από	350	8	-760 to -680	72

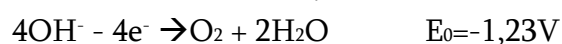
## 1<sup>η</sup> ΜΕΤΡΗΣΗ – δοκίμιο 2

Το πρώτο πείραμα της ηλεκτροχημικής μεθόδου που πραγματοποιήθηκε σκοπό είχε να προσδιοριστεί εκείνο το δυναμικό πόλωσης ώστε να προσδιοριστεί το δυναμικό έκλυσης υδρογόνου.

Από την βιβλιογραφία (Tiam et al.2022) είναι γνωστό ότι σύμφωνα με την ηλεκτροδιακή σειρά των στοιχείων στους 25°C για το ηλεκτρόδιο υδρογόνου (H<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>O) ισχύει



Για το ηλεκτρόδιο οξυγόνου (O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>) ισχύει



Επομένως αναμενόταν να παρατηρηθούν φυσαλίδες στο σύστημα όταν το δυναμικό θα γινόταν περίπου -1230mV.

Χρησιμοποιήθηκε το Δοκίμιο 2

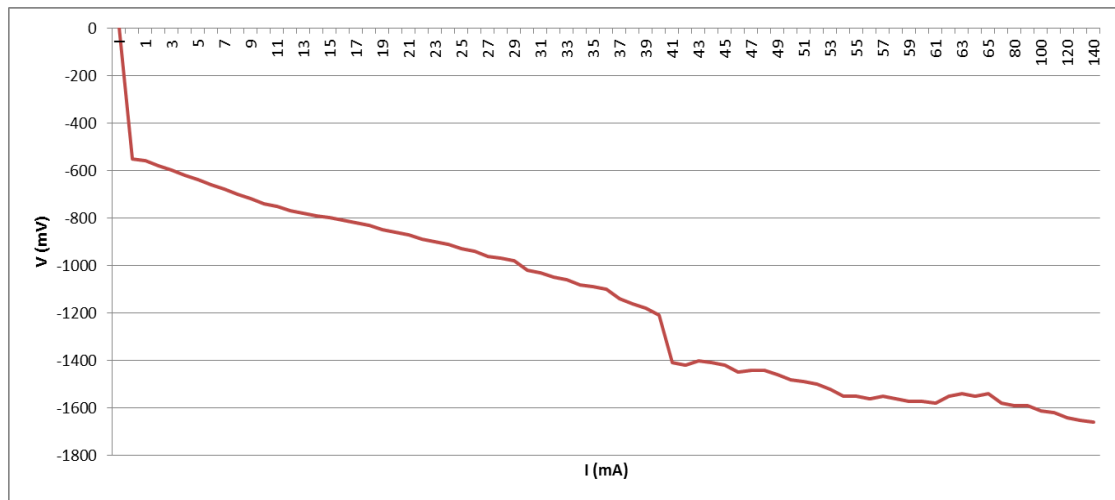
με διαστάσεις 15cm, Ø 3,5cm,

το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν 500ml NaOH 1N.

Αρχικό βάρος: 1042g και μετά την επεξεργασία Τελικό βάρος: 1027g.

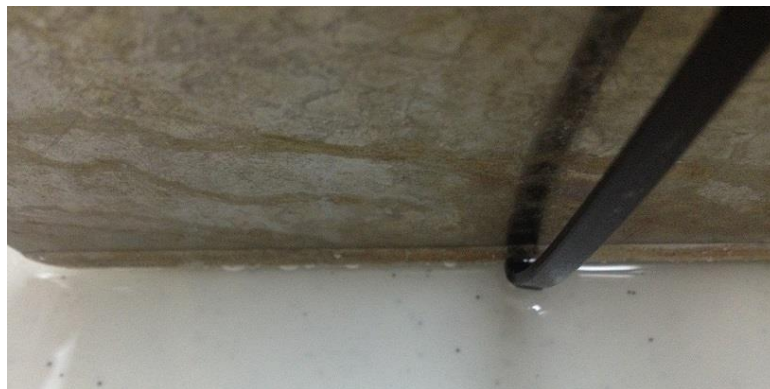
Το δοκίμιο τυλίχτηκε με σπόγγο εμποτισμένο με 500ml διαλύματος NaOH 1N. Ακολουθήθηκε η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης όπως έχει περιγραφεί παραπάνω ξεκινώντας από μηδενικό δυναμικό και ένταση ρεύματος αυξάνοντας σταδιακά το ρεύμα κατά 1mA σημειώνοντας κάθε φορά την ένδειξη του βολτόμετρου (SSE).

Από αυτή την πειραματική διαδικασία προέκυψε το διάγραμμα 3.13 που ακολουθεί.



Διάγραμμα 3.13: Δυναμικό πόλωσης ως προς SSE σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος του συστήματος.

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι πιθανότατα ξεκινάει να πραγματοποιείται έκλυση φυσαλίδων από το σύστημα περίπου στα  $-1210\text{mV}$ . Οι φυσαλίδες (εικόνα 3.33 είναι ορατές με γυμνό μάτι μετά τα  $-1350\text{mV}$ .



Εικόνα 3.33: Εμφάνιση φυσαλίδων κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

## 2<sup>η</sup> ΜΕΤΡΗΣΗ – (δοκίμια 3,4,5,6 και 7)

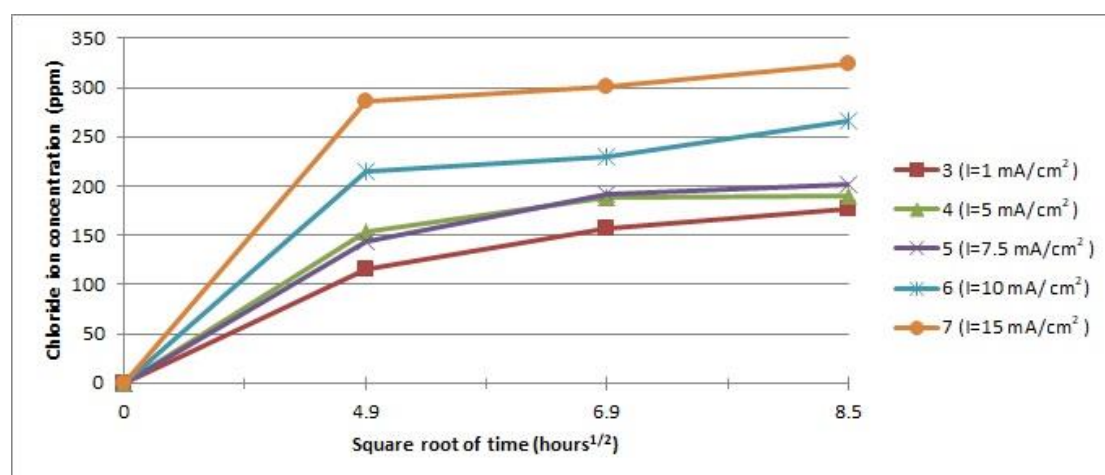
Στην συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή της μεθόδου με ηλεκτρόλυση των δοκιμίων τα οποία ήταν τυλιγμένα με σπογγώδες μέσο με το σύστημα να διαρρέεται με συγκεκριμένες εντάσεις ρεύματος και σταθερό δυναμικό ως προς SSE. Ο σκοπός αυτής της πειραματικής διαδικασίας είναι να προσδιοριστεί ο τρόπος που η ένταση του ρεύματος επηρεάζει την αποχλωρίωση.

Χρησιμοποιήθηκαν 350ml NaOH 1N

Πίνακας 3.13: Συγκεντρωτικός πίνακας των δοκιμών 3,4,5,6 και 7.

	Διαστάσεις	Αρχικό βάρος	Τελικό βάρος	Επεξεργασία
Δοκίμιο 3	15cm, Ø3,4cm	1059g	1058g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες Ένταση ρεύματος 1mA Δυναμικό -980mV με -900mV
Δοκίμιο 4	15cm, Ø3,5cm	1058g	1057g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες Ένταση ρεύματος 5mA Δυναμικό -980mV με -900mV
Δοκίμιο 5	15cm, Ø3,4cm	1100g	1098g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες Ένταση ρεύματος 7,5mA Δυναμικό -980mV με -900mV
Δοκίμιο 6	15cm, Ø3,5cm	1055g	1053g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες Ένταση ρεύματος 10mA Δυναμικό -980mV με -900mV
Δοκίμιο 7	15cm, Ø3,5cm	1102g	1100g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες Ένταση ρεύματος 15mA Δυναμικό -980mV με -900mV

Από την παραπάνω πειραματική διαδικασία προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα 3.14.



Διάγραμμα 3.14: Συγκέντρωση χλωριόντων σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης των δοκιμών 3, 4,5, 6 και 7.

Από το διάγραμμα 3.14 προκύπτει ότι όσο η ένταση του ρεύματος αυξάνεται, αυξάνεται και η συγκέντρωση των χλωριόντων που μεταφέρεται στο διάλυμα.

#### 4<sup>η</sup> ΜΕΤΡΗΣΗ– (δοκίμια 8,9,10,11 και 12)

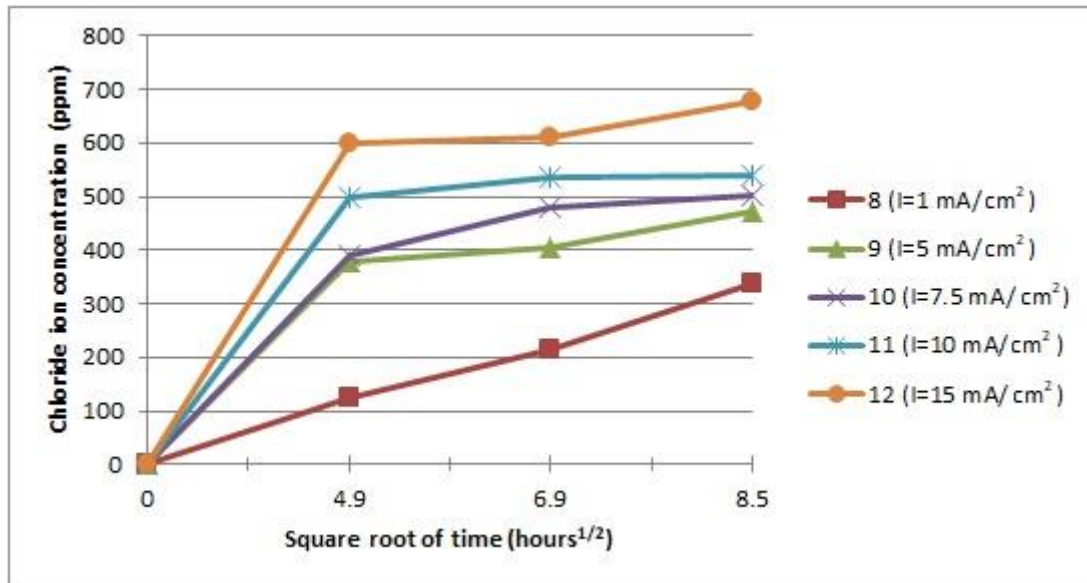
Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε το ίδιο πείραμα ηλεκτρόλυσης των δοκιμών με παραπάνω με την διαφορά ότι τα δοκίμια δεν ήταν τυλιγμένα με σπογγώδες μέσο, αλλά εμβαπτισμένα στο διάλυμα του NaOH. Σκοπός ήταν να βρεθεί συγκριτικά με την 3<sup>η</sup> μέτρηση αν το διάλυμα σε σχέση με το διάλυμα που είναι απορροφημένο στο σπόγγο επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα στην πειραματική διαδικασία.

Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 1L NaOH 1N.

Πίνακας 3.14: Συγκεντρωτικός πίνακας των δοκιμών 8, 9, 10, 11 και 12.

	Διαστάσεις	Αρχικό βάρος	Τελικό βάρος	Επεξεργασία
Δοκίμιο 8	15cm, Ø3,4cm	1063g	1062g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες Ένταση ρεύματος 1mA Δυναμικό -980mV
Δοκίμιο 9	5cm, Ø3,4cm	1071g	1070g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες Ένταση ρεύματος 5mA Δυναμικό -980mV
Δοκίμιο 10	5cm, Ø3,3cm	1069g	1065g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες Ένταση ρεύματος 7,5mA Δυναμικό -980mV
Δοκίμιο 11	5cm, Ø3,3cm	1030g	1048g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες Ένταση ρεύματος 10mA Δυναμικό -980mV
Δοκίμιο 12	5cm, Ø3,4cm	1074g	1072g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες Ένταση ρεύματος 15mA Δυναμικό -980mV

Από αυτή την πειραματική διαδικασία προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα 3.15 για τις συγκεντρώσεις χλωριόντων.



Διάγραμμα 3.15: Συγκέντρωση χλωριόντων σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης των δοκιμίων 8, 9, 10, 11 και 12.

*Η συγκέντρωση χλωριόντων που εισέρχεται στο διάλυμα στην ηλεκτρόλυση χωρίς σπόγγο είναι, όπως άλλωστε αναμένεται μεγαλύτερη από αυτή που είναι τυλιγμένο με σπόγγο σε ποσοστό 61% και 65% περίπου για 48 και 72 ώρες ηλεκτρόλυσης αντίστοιχα.*

### 5<sup>η</sup> ΜΕΤΡΗΣΗ – (δοκίμιο 13)

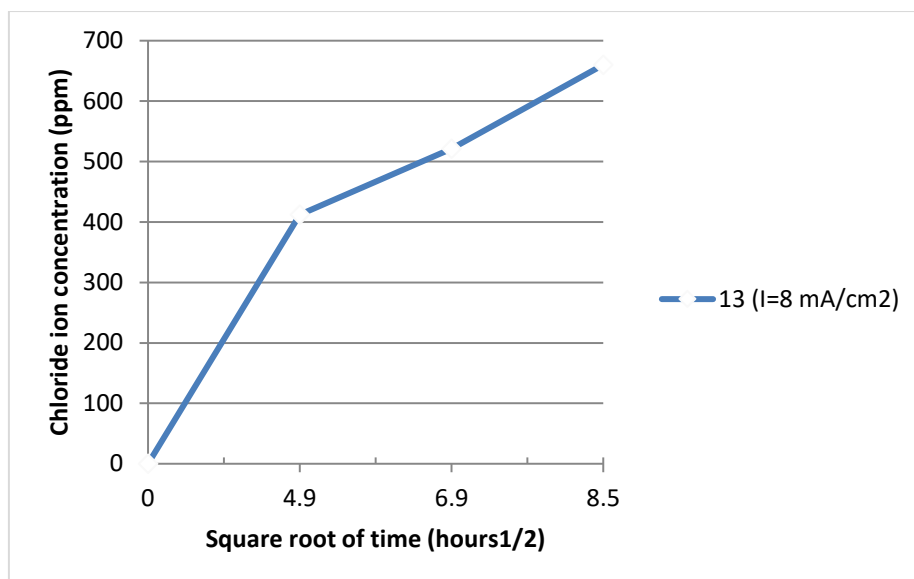
Στην παρούσα πειραματική διαδικασία το δοκίμιο χωρίς να είναι τυλιγμένο με σπογγώδες μέσο ηλεκτρολύθηκε για 72 ώρες με σταθερή ένταση ρεύματος 8mA και μεταβαλλόμενο δυναμικό.

Διαστάσεις Δοκιμίου 13 20cm, Ø3,5

Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 350ml NaOH 1N

Αρχικό βάρος: 1048g και μετά την επεξεργασία Τελικό βάρος: 1035g

Από την πειραματική διαδικασία προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα 3.16.



Διάγραμμα 3.16: Συγκέντρωση χλωριόντων του δοκιμίου 13 σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσής του.

*Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση απομάκρυνσης των χλωριόντων συναρτησει του χρόνου ελαττώνεται.*

#### 6<sup>η</sup> ΜΕΤΡΗΣΗ – (δοκίμια 14,15 και 16)

Στην συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή της μεθόδου με σκοπό την εύρεση της μέγιστης συγκέντρωσης εξαγωγής χλωριόντων από μεταλλικό δοκίμιο χωρίς αλλαγή του σπογγώδους μέσου για 24, 48 και 72 ώρες συνεχόμενης ηλεκτρόλυσης και λήψη δείγματος στο τέλος κάθε πειραματικής διαδικασίας. Χρησιμοποιήθηκαν 180ml NaOH 1N σε κάθε διαδικασία.



Πίνακας 3.15: Συγκεντρωτικός πίνακας των δοκιμών 14, 15 και 16.

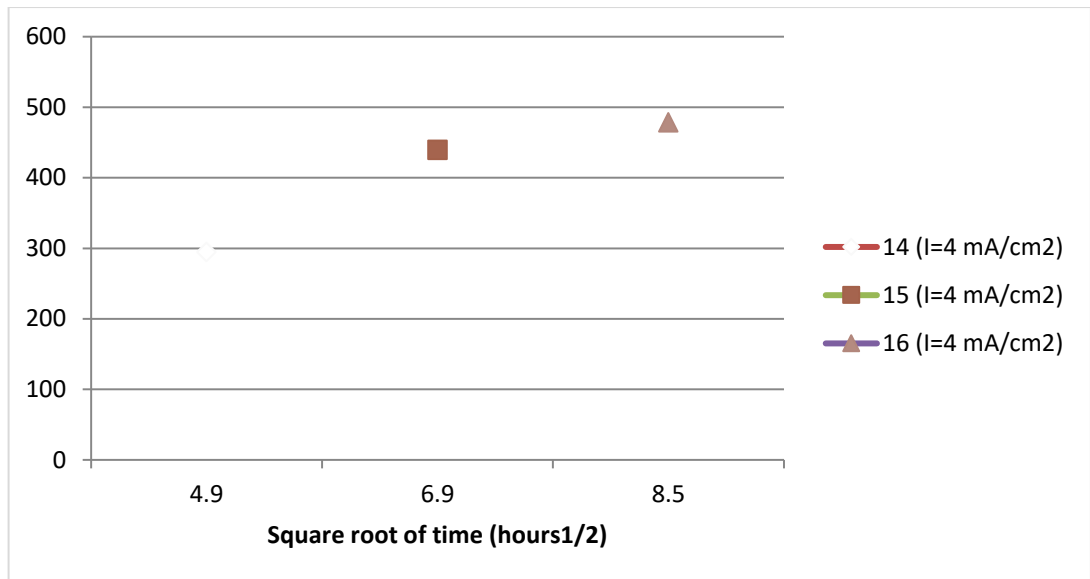
	Διαστάσεις	Αρχικό βάρος	Τελικό βάρος	Επεξεργασία
Δοκίμιο 14	15cm, 3,4cm	Ø 1018g	1016g	Ηλεκτρόλυση για 24 ώρες και λήψη δείγματος στο τέλος της διαδικασίας
Δοκίμιο 15	15cm, 3,4cm	Ø 1045g	1037g	Ηλεκτρόλυση για 48 ώρες και λήψη δείγματος στο τέλος της διαδικασίας
Δοκίμιο 16	15cm, 3,4cm	Ø 1052g	1049g	Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες και λήψη δείγματος στο τέλος της διαδικασίας

Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας το ρεύμα ήταν σταθερό 4mA ενώ το δυναμικό μεταβαλλόταν.

Πίνακας 3.16: Δυναμικό ως προς SSE σε σχέση με τον χρόνο των δοκιμών 14, 15 και 16.

	Δυναμικό ως προς SSE			
	0	24 ώρες	48 ώρες	72 ώρες
Δοκίμιο 14	-880mV	-840mV		
Δοκίμιο 15	-890mV	-810mV	-680mV	
Δοκίμιο 16	-820mV	-760mV	-700mV	-660mV

Από την παραπάνω πειραματική διαδικασία προέκυψαν τα αποτελέσματα όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα 3.17.



Διάγραμμα 3.17: Συγκέντρωση χλωριόντων σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης των δοκιμίων 14, 15 και 16.

*Και από αυτή την μέτρηση προκύπτει ότι η συγκέντρωση χλωριόντων που απομακρύνεται από το δοκίμιο ελαττώνεται συναρτήσει του χρόνου.*

### 7<sup>η</sup> ΜΕΤΡΗΣΗ – (δοκίμιο 17)

Στην συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή της μεθόδου με σκοπό την εύρεση της μέγιστης συγκέντρωσης εξαγωγής χλωριόντων από το μεταλλικό δοκίμιο. Κατά την διαδικασία του πειράματος η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης διακοπτόταν κάθε 24 ώρες το σπογγώδες μέσο αλλάζόταν και το δοκίμιο αφού στέγνωσε σε φούρνο ζυγιζόταν.

Πίνακας 3.17: Χαρακτηριστικά δοκιμίου 17.

	Διαστάσεις	Αρχικό βάρος	Βάρος μετά από 24 ώρες	Βάρος μετά από 48 ώρες	Βάρος μετά από 72 ώρες
Δοκίμιο 17	15cm, Ø 3,5cm	1009g	1008g	1006g	1001g

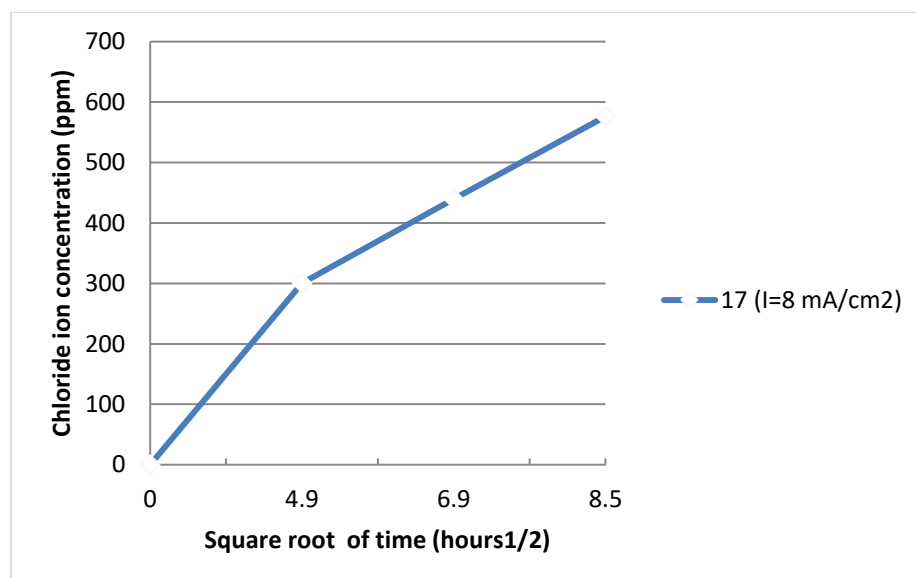
Το σπογγώδες υλικό σε κάθε πειραματική διαδικασία είχε τις ίδιες διαστάσεις και ήταν εμποτισμένο με τον ίδιο όγκο 180ml 1N NaOH και κάθε φορά παίρνονταν η ίδια ποσότητα δείγματος από το σφουγγάρι.

Η ένταση του ρεύματος ήταν σταθερή 8mA ενώ το δυναμικό ως προς SSE μεταβαλλόταν.

Πίνακας 3.18: Χρόνος ηλεκτρόλυσης δοκιμίου 17 σε συνάρτηση με τον χρόνο και την ένταση του ρεύματος.

	Χρόνος ηλεκτρόλυσης			
	0	24 ώρες	48 ώρες	72 ώρες
Δυναμικό ως προς SSE	-785mV	-710mV	-695mV	-690mV

Στο διάγραμμα 3.18 που ακολουθεί τα αποτελέσματα συγκέντρωσης χλωριόντων παρουσιάζονται αθροιστικά.



Διάγραμμα 3.18: Συγκέντρωση χλωριόντων σε συνάρτηση του χρόνου ηλεκτρόλυσης δοκιμίου 17.

Από την μέτρηση αυτή προκύπτει ότι η συγκέντρωση των χλωριόντων που απομακρύνεται από το δοκίμιο εξαρτάται από τον χρόνο. Όσο ο χρόνος αυξάνεται η συγκέντρωση χλωριόντων στο διάλυμα ελαττώνεται. Η ελάττωση όμως αυτή είναι μικρότερη από αυτή των δοκιμίων όπως παρουσιάστηκε στην έκτη μέτρηση. Η αλλαγή δηλαδή του σπογγώδους μέσου κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα στην αποχλωρίωση των δοκιμίων.

## 8<sup>ο</sup> ΜΕΤΡΗΣΗ – (δοκίμιο 18)

Στην συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας εφαρμόστηκε ηλεκτροχημική μέθοδος σε μεταλλικό δοκίμιο για 72 ώρες συνεχόμενης ηλεκτρόλυσης και κάθε 24 ώρες λαμβανόταν δείγμα από το σφουγγάρι για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης χλωριόντων, χωρίς διακοπή της μεθόδου.

Χρησιμοποιήθηκαν 350ml διαλύματος 1N NaOH

Διαστάσεις δοκιμίου: 15cm, Ø 3,4cm

Αρχικό βάρος δοκιμίου: 1058g

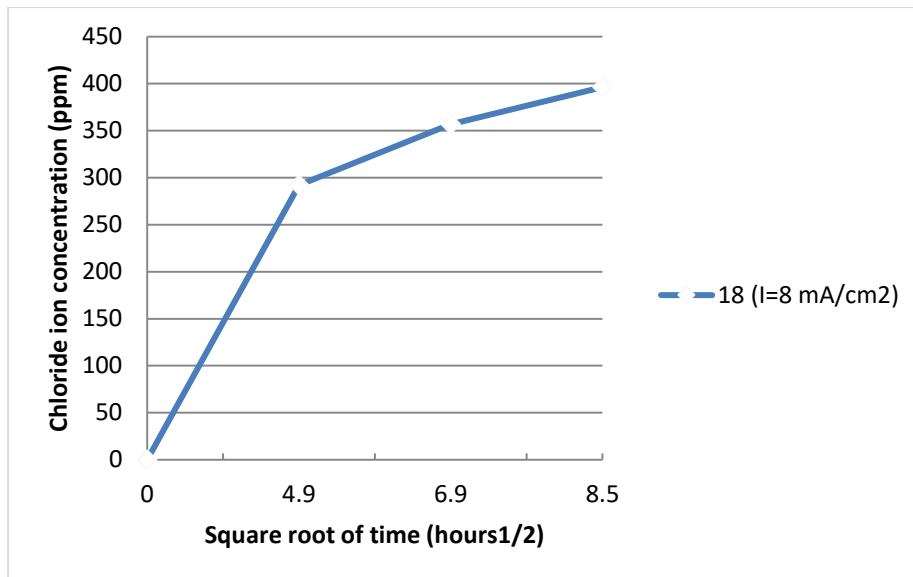
Τελικό βάρος δοκιμίου: 1054g

Στον πίνακα 3.19 που ακολουθεί φαίνεται πως μεταβάλλεται δυναμικό σε σχέση με τον χρόνο. Η ένταση του ρεύματος ήταν σταθερή 8mA.

Πίνακας 3.19: Χρόνος ηλεκτρόλυσης δοκιμίου 18 σε συνάρτηση με το δυναμικό πόλωσης και την ένταση ρεύματος.

	Χρόνος ηλεκτρόλυσης			
	0	24 ώρες	48 ώρες	72 ώρες
Δυναμικό ως προς SSE	-760mV	-710mV	-710mV	-700mV

Στο διάγραμμα 3.19 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης χλωριόντων σε σχέση με τον χρόνο εφαρμογής της ηλεκτροχημικής μεθόδου.



Διάγραμμα 3.19: Συγκέντρωση χλωριόντων σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης δοκιμίου 18.

*Όπως προκύπτει η συγκέντρωση των χλωριόντων που απομακρύνεται από το δοκίμιο ελαττώνεται με τον χρόνο. Τα αποτελέσματα αυτής της μέτρησης πλησιάζουν αυτά της έκτης μέτρησης.*

#### 9<sup>η</sup> ΜΕΤΡΗΣΗ – (δοκίμιο 19)

Στην συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή της μεθόδου σε μεταλλικό δοκίμιο για 72 ώρες. Το μεταλλικό δοκίμιο ήταν τυλιγμένο σπογγώδες μέσο εμποτισμένο μικρή ποσότητα NaOH. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν για τον αρχικό εμποτισμό του σπόγγου 350ml 1N NaOH. Κάθε 6 ώρες περίπου λαμβάνονταν 50ml δείγματος από το μέσο και 50ml NaOH προστίθενταν στον σπόγγο.

Διαστάσεις δοκιμίου 19: 15cm, Ø3,4

Αρχικό βάρος δοκιμίου: 1001g

Τελικό βάρος δοκιμίου: 998g

Στον πίνακα 3.20 που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας.

Πίνακας 3.20: Αθροιστική συγκέντρωση χλωριόντων σε σχέση με τον χρόνο και τον όγκο χρησιμοποιούμενου διαλύματος 1N NaOH.

Ώρες	Συγκέντρωση Cl <sup>-</sup>			Όγκος NaOH σφουγγαριού (ml)
	(ppm)	Συγκέντρωση Cl <sup>-</sup> (mg)	Συγκέντρωση χλωριόντων (ppm)	
6	55,8	19,53	55,8	350
18	54,3	16,29	110,1	300
24	54,5	13,63	164,6	250
30	99,6	29,88	264,2	300
42	71,6	17,9	335,8	250
54	78,7	15,74	414,5	200
60	129,8	32,45	544,3	250
72	120,5	24,1	664,8	200

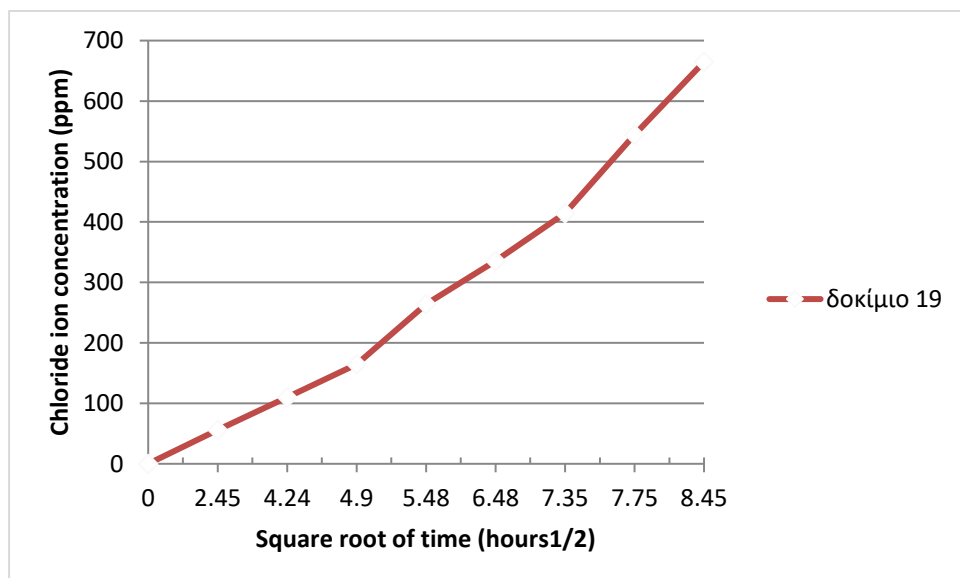
Στον πίνακα 3.21 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ένταση του ρεύματος και το δυναμικό σε σχέση με τον χρόνο.

Πίνακας 3.21: Δυναμικό ως προς SSE σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης και την ένταση του ρεύματος του δοκιμίου 19.

Ώρες	Δυναμικό (mV)	Ρεύμα (mA)
0	-1105	62,2
6	-1195	57,5
18	-1180	52,5
24	-1181	65,5

30	-1170	54,5
42	-1163	50
54	-1146	47,5
60	-1118	34,2
72	-1182	59

Στο διάγραμμα 3.20 που ακολουθεί παρουσιάζεται η συγκέντρωση χλωριόντων σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Διάγραμμα 3.20: Συγκέντρωση χλωριόντων δοκιμίου 19 σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης.

*Στην μέτρηση αυτή τα πειραματικά αποτελέσματα για χρονικό διάστημα 72 ωρών, όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα, προσεγγίζουν την ευθεία.*

### 10<sup>η</sup> ΜΕΤΡΗΣΗ – (δοκίμιο 20)

Στην συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή της ηλεκτροχημικής μεθόδου με την χρήση σπογγώδους υλικού. Σε αυτή την πειραματική διαδικασία οι χρησιμοποιούμενες άνοδοι ήταν πλέγμα ανοξειδωτού

χάλυβα (εικόνα 3.34). Σκοπός του πειράματος ήταν να προσδιοριστεί κατά πόσο οι άνοδοι μπορεί να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

Δείγμα από το διάλυμα του μέσου λαμβάνονταν κάθε έξι περίπου ώρες και όση ποσότητα δείγματος λαμβάνονταν τόση προστίθενταν στο σφουγγάρι. Το σφουγγάρι αρχικά εμποτίστηκε με 350ml διαλύματος 1N NaOH.



Εικόνα 3.34: Η πειραματική διαδικασία της ηλεκτρόλυσης με το πλέγμα του ανοξείδωτου χάλυβα.

#### Δοκίμιο 20

Διαστάσεις δοκιμίου: 15cm, Ø 3,5cm

Αρχικό βάρος δοκιμίου: 1015g

Τελικό βάρος δοκιμίου μετά την επεξεργασία: 1011g

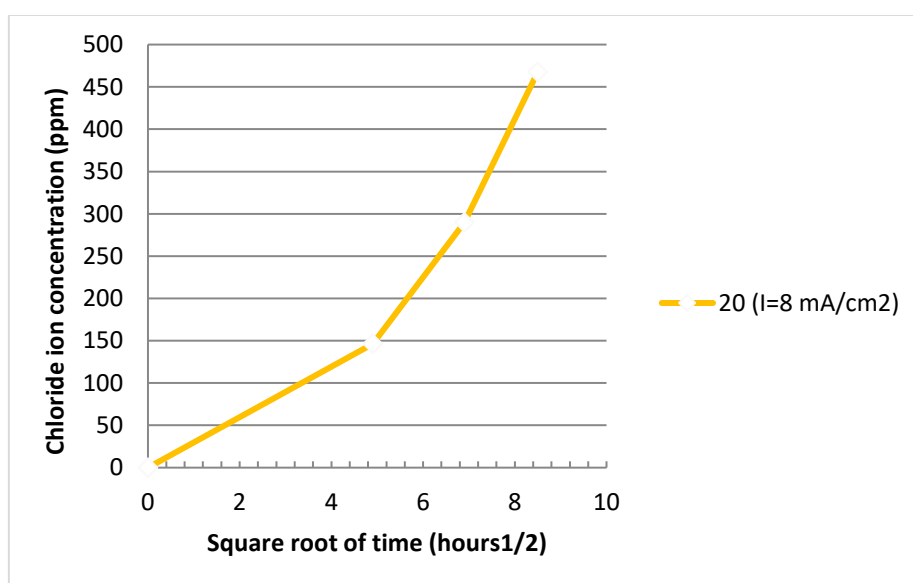
Στον πίνακα 3.22 που ακολουθεί φαίνεται πως μεταβάλλεται το δυναμικό ως προς SSE με σταθερή ένταση ρεύματος 8 mA/cm<sup>2</sup> σε σχέση με τον χρόνο.



Πίνακας 3.22: Πίνακας του χρόνου ηλεκτρόλυσης του δοκιμίου 20 σε σχέση με το δυναμικό και την ένταση του ρεύματος.

Χρόνος ηλεκτρόλυσης (ώρες)	Δυναμικό (mV)
0	-760
6	-765
12	-755
18	-750
24	-690
30	-689
42	-690
48	-710
54	-730
66	-759
72	-760

Στο διάγραμμα 3.21 που ακολουθεί παρουσιάζεται η αθροιστική συγκέντρωση χλωριόντων σε σχέση με τον χρόνο.

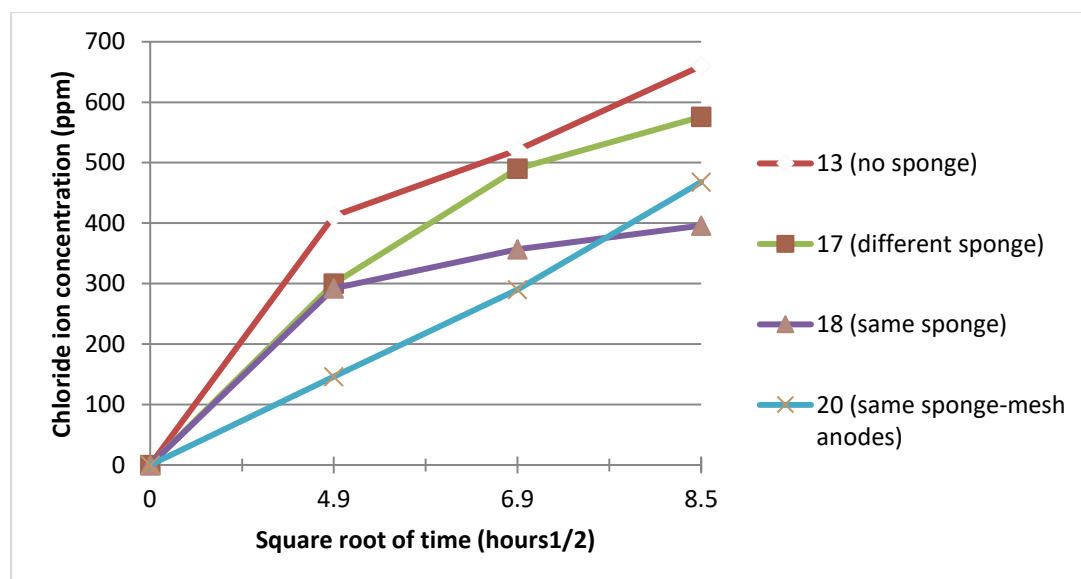


Διάγραμμα 3.21: Συγκέντρωση χλωριόντων συναρτήσει του χρόνου ηλεκτρόλυσης του δοκιμίου 20.

Στην πειραματική μέτρηση όπως φαίνεται και από το διάγραμμα η συγκέντρωση χλωριόντων συναρτήσει του χρόνου πλησιάζει την ευθεία.

### 3.26 Συγκριτικά Αποτελέσματα της Εφαρμογής της Μεθόδου στα Δοκίμια 13, 17, 18, 20

Τα συγκριτικά αποτελέσματα αποχλωρίωσης των δοκιμίων με βάση τα αποτελέσματα συγκέντρωσης χλωριόντων στο αλκαλικό διάλυμα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.22 που ακολουθεί.



Διάγραμμα 3.22: Συγκριτικά αποτελέσματα συγκέντρωσης χλωριόντων σε σχέση με τον χρόνο για τα δοκίμια 13, 17, 18 και 20 τα οποία επεξεργάστηκαν με την ίδια ένταση ρεύματος.

*Ο συντελεστής διάχυσης των χλωριόντων είναι υψηλότερος για το δοκίμιο που δεν ήταν τυλιγμένο με πορώδες μέσο. Το δοκίμιο 17 εμφανίζει μεγαλύτερη συγκέντρωση χλωριόντων στο αλκαλικό διάλυμα συγκριτικά με τα δοκίμια 18 και 20 στις 72 ώρες ηλεκτρόλυσης.*

### 3.27 Συνοπτικά Αποτελέσματα Μετά την Ηλεκτρόλυση των Δοκιμίων

Στον πίνακα 3.23 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων μετά την ολοκλήρωση της ηλεκτρόλυσης των δειγμάτων των δοκιμίων και πριν την επεξεργασία των δειγμάτων με διάλυμα HNO<sub>3</sub>.

Πίνακας 3.23: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων και πειραματικών διαδικασιών μετά την διαδικασία ηλεκτρόλυσης των δοκιμών και πριν την επεξεργασία και αναλύσεις των δειγμάτων.

Δοκίμιο	Διαφορά βάρους	[Cl <sup>-</sup> ] σε ppm 24 ώρες	[Cl <sup>-</sup> ] σε ppm 48 ώρες	[Cl <sup>-</sup> ] σε ppm 72 ώρες	Επεξεργασία - Αναλύσεις
1 Αναφοράς R					SEM  XRD  Διαλυτοποίηση 2 g σε διάλυμα 5N HNO <sub>3</sub>
2 Ηλεκτρόλυση για 48 ώρες με αλλαγή του σπογγώδους μέσου στις 24 ώρες σε δυναμικό τέτοιο ώστε να επιτευχθεί έκλυση υδρογόνου	15g	400ppm	760ppm		
3 Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες με το ίδιο σπογγώδες μέσο με I=1mA και λήψη δείγματος κάθε 24 ώρες	1g	115,43ppm	156,89ppm	177,23ppm	
4 Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες με το ίδιο σπογγώδες μέσο με I=5mA και λήψη δείγματος κάθε 24 ώρες	1g	154,32ppm	188,75ppm	190,33ppm	
5 Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες με το ίδιο σπογγώδες μέσο με	2g	143,84ppm	191,78ppm	201,02ppm	

I=7,5mA και λήψη δείγματος  
κάθε 24 ώρες

**6**

2g 215,43ppm 229,64ppm 266,77ppm

Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες με  
το ίδιο σπογγώδες μέσο με  
I=10mA και λήψη δείγματος  
κάθε 24 ώρες

**7**

2g 286,23ppm 301,45ppm 324,11ppm

Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες με  
το ίδιο σπογγώδες μέσο με  
I=15mA και λήψη δείγματος  
κάθε 24 ώρες

**8**

1g 124,76ppm 213,99ppm 338,09ppm

Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες  
χωρίς σπογγώδες μέσο, με  
I=1mA και λήψη δείγματος  
κάθε 24 ώρες

**9**

1g 380,33ppm 405,71ppm 473,39ppm

Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες  
χωρίς σπογγώδες μέσο, με  
I=5mA και λήψη δείγματος  
κάθε 24 ώρες

**10**

4g 390,09ppm 480,77ppm 501,45ppm

Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες  
χωρίς σπογγώδες μέσο, με  
I=7,5mA και λήψη δείγματος  
κάθε 24 ώρες

**11**

2g 496,47ppm 533,99ppm 540,95ppm

Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες χωρίς σπογγώδες μέσο, με I=10mA και λήψη δείγματος κάθε 24 ώρες	12	2g	599,86ppm	608,57ppm	679,19ppm	
Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες χωρίς σπογγώδες μέσο, με I=15mA και λήψη δείγματος κάθε 24 ώρες	13	13g	412ppm	521ppm	660ppm	SEM XRD
Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες χωρίς το δοκίμιο να περιβάλλεται από σπογγώδες μέσο με I=8mA	14	2g	295ppm	-	-	Διαλυτοποίηση 2g δείγματος σε διάλυμα HNO <sub>3</sub> 5N
Ηλεκτρόλυση για 24 ώρες και λήψη δείγματος από το σπογγώδες μέσο	15	8g	-	440ppm	-	Διαλυτοποίηση 2g δείγματος σε διάλυμα HNO <sub>3</sub> 5N
Ηλεκτρόλυση για 48 ώρες και λήψη δείγματος από το σπογγώδες μέσο	16	3g	-	-	478ppm	Διαλυτοποίηση 2g δείγματος σε διάλυμα HNO <sub>3</sub> 5N  - XRD
Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες και λήψη δείγματος από το σπογγώδες μέσο	17	8g	300ppm	490ppm	576ppm	Διαλυτοποίηση 2g δείγματος σε διάλυμα HNO <sub>3</sub> 5N  - XRD  -
Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες με αλλαγή του σπογγώδους μέσου και λήψη δείγματος						

κάθε 24 ώρες					SEM
<b>18</b>	4g	292ppm	357ppm	396ppm	SEM
Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες χωρίς αλλαγή του σπογγώδους μέσου και λήψη δείγματος κάθε 24 ώρες					Διαλυτοποίηση 2g δείγματος σε διάλυμα HNO <sub>3</sub> 5N
<b>19</b>	3g	164,6ppm	335,8ppm	664,8ppm	
Ηλεκτρόλυση για 78 ώρες με το ίδιο σπογγώδες μέσο, λήψη δείγματος κάθε 6 ώρες					
<b>20</b>	4g	146,33ppm	289,71ppm	467,61	SEM
Ηλεκτρόλυση για 72 ώρες με το ίδιο σπογγώδες μέσο, λήψη δείγματος κάθε 6 ώρες					Διαλυτοποίηση 2g δείγματος σε διάλυμα HNO <sub>3</sub> 5N
Οι χρησιμοποιούμενες άνοδοι από πλέγμα ανοξείδωτο χάλυβα					
<b>δοκίμιο αναφοράς R1</b>	-	-	-	-	Διαλυτοποίηση του δοκιμίου σε 400ml 5N HNO <sub>3</sub> - SEM

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω: σε κάθε πειραματική διαδικασία λαμβάνονταν 50ml διαλύματος από το σφουγγάρι και προστίθενταν σε αυτό 50ml ώστε ο συνολικός όγκος NaOH καθόλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας να παραμένει σταθερός. Οι μόνες πειραματικές διαδικασίες στις οποίες δεν προστέθηκε όγκος διαλύματος NaOH ήταν αυτές των δοκιμών 14, 15 και 16 στις οποίες δείγμα λήφθηκε στο τέλος του πειράματος. Στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται τα διαγράμματα συγκέντρωσης χλωριόντων σε σχέση με τον χρόνο, όλα τα αποτελέσματα συγκέντρωσης επίσης είναι αθροιστικά εκτός από αυτά των δοκιμών 14,15 και 16.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διαφορά βάρους δεν συμβαδίζει με τα ποσά των χλωριόντων που απομακρύνθηκαν. Αυτό είναι αναμενόμενο διότι με το τύλιγμα – ξετύλιγμα του σπόγγου μικρά τεμάχια των προϊόντων διάβρωσης αποκρίθηκαν και επικάθησαν στο σπογγώδες μέσο. Η αλλαγή του μέσου επίτεινε το φαινόμενο. Το ίδιο βέβαια παρατηρείται και κατά την ηλεκτροχημική απομάκρυνση χλωριόντων σε διάλυμα NaOH, όπου τεμάχια των προϊόντων διάβρωσης απομακρύνονται από την επιφάνεια του δοκιμίου και πέφτουν στον πυθμένα της λεκάνης.

### 3.28 Παράγοντας Διάχυσης Χλωριόντων

Σύμφωνα με την θεωρητική προσέγγιση διάχυσης των χλωριόντων σύμφωνα με τον νόμο του Faraday για την ηλεκτρόλυση σε αλκαλικά διαλύματα προκύπτει:

$$[Cl] = \frac{ItM}{nF} \quad (1)$$

Όπου

I: πυκνότητα ρεύματος

t: χρόνος

M: μοριακό βάρος χλωρίου

n: απόλυτος αριθμός σθένους ιόντος χλωρίου

F: σταθερά του Faraday

Η θεωρητική συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου  $[Cl]_{th}$  στο αλκαλικό διάλυμα για τις εφαρμοζόμενες πυκνότητες ρεύματος παρουσιάζονται στον πίνακα 3.24 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.24: Θεωρητική συγκέντρωση ιόντων χλωρίου στο αλκαλικό διάλυμα.

Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm <sup>2</sup> )	Θεωρητική συγκέντρωση ιόντων χλωρίου (g)		
	24 ώρες	48 ώρες	72 ώρες
1	0,032	0,064	0,095
4	0,127	-	-
	-	0,254	-
	-	-	0,381
5	0,159	0,317	0,476
7,5	0,238	0,476	0,715
8	0,264	0,508	0,762
10	0,317	0,634	0,953
15	0,476	0,952	1,429

*Είναι προφανές ότι η θεωρητική συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου αυξάνεται με τον χρόνο και με την εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος.*

Ο παράγοντας (α) της κίνησης των χλωριόντων στο αλκαλικό διάλυμα θα είναι:

$$\alpha = [Cl^-]_{th} / [Cl^-]_t \quad (2)$$

Όπου:

$[Cl^-]_{th}$ : η θεωρητική συγκέντρωση σύμφωνα με τον Νόμο του Faraday.

$[Cl^-]_t$ : η πειραματική συγκέντρωση κίνησης των ιόντων χλωρίου στο αλκαλικό διάλυμα για 24, 48 και 72 ώρες.

Ο παράγοντας α για τις εφαρμοζόμενες πυκνότητες ρεύματος συνοπτικά παρουσιάζεται στον πίνακα 3.25 που ακολουθεί.



Πίνακας 3.25: Παράγοντας  $\alpha$  της κίνησης των χλωριόντων στο αλκαλικό διάλυμα.

Δοκίμιο	Πυκνότητα α ρεύματος (mA/cm <sup>2</sup> )	Πορώδες μέσο	Παράγοντας 1- $\alpha$ 24 ώρες	Παράγοντας 1- $\alpha$ 48 ώρες	Παράγοντας 1- $\alpha$ 72 ώρες
3	1	σπόγγος	0.102	0.387	0.534
4	5	σπόγγος	0.758	0.851	0.900
5	7,5	σπόγγος	0.849	0.899	0.929
6	10	σπόγγος	0.830	0.909	0.930
7	15	σπόγγος	0.850	0.921	0.943
8	1	χωρίς σπόγγο	0.023	0.164	0.111
9	5	χωρίς σπόγγο	0.403	0.680	0.752
10	7,5	χωρίς σπόγγο	0.590	0.747	0.825
11	10	χωρίς σπόγγο	0.609	0.789	0.858
12	15	χωρίς σπόγγο	0.685	0.840	0.881
13	8	χωρίς σπόγγο	0.610	0.744	0.784
14	4	σπόγγος	0.429	-	-
15	4	σπόγγος	-	0.567	-
16	4	σπόγγος	-	-	0.686
17	8	Διαφορετικός σπόγγος	0.716	0.759	0.811
18	8	σπόγγος	0.723	0.824	0.870
20	8	σπόγγος και άνοδοι από πλέγμα	0.862	0.858	0.846

*Από τον πίνακα 3.25 φαίνεται όταν ότι η εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος είναι μικρή, η διάχυση των χλωριόντων στο αλκαλικό διάλυμα πραγματοποιείται με τρόπο αντιστρεπτό (Denbigth, 1981), (Abbott et al, 1972).*

### 3.29 Διαλυτοποίηση σε HNO<sub>3</sub> (PA 65%)

Στην συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας λήφθηκαν 2g δείγματος προϊόντων διάβρωσης από δοκίμιο αναφοράς A που δεν έχει υποστεί ηλεκτρόλυση και από τα δοκίμια 14, 15, 16 και 17 και διαλυτοποιήθηκαν σε διάλυμα 50ml HNO<sub>3</sub> 5N, ώστε να βρεθεί η αρχική συγκέντρωση χλωριόντων και οι τελικές συγκεντρώσεις χλωριόντων μετά την ηλεκτρόλυση αντίστοιχα (Fajardo et al, 2006). Η διαλυτοποίηση των δειγμάτων διήρκεσε 48 ώρες.

Επίσης τοποθετήθηκε το δοκίμιο αναφοράς A διαστάσεων 4cm , Ø 3cm σε 400ml διαλύματος 5N HNO<sub>3</sub>. Από το διάλυμα λήφθηκαν δείγματα 50ml αρχικά στις 24, 48 και 72 ώρες και για τον πρώτο μήνα ανά εβδομάδα και στην συνέχεια ανά δύο εβδομάδες. Η πειραματική διαδικασία διήρκεσε τρεις μήνες. Κάθε φορά που λαμβάνονταν 50ml δείγματος ξαναπροστίθενταν 50ml διαλύματος και το διάλυμα όπου βρισκόταν το δοκίμιο αναδευόταν. Το δοχείο ήταν σκεπασμένο καθόλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

## 11<sup>η</sup> ΜΕΤΡΗΣΗ

### Διαλυτοποίηση σε διάλυμα 50ml HNO<sub>3</sub> 5N

Δείγματα 2g των προϊόντων διάβρωσης από το δοκίμιο αναφοράς και τα δοκίμια 14, 15, 16 και 17 λήφθηκαν επιφανειακά και τοποθετήθηκαν σε 50 ml διαλύματος HNO<sub>3</sub> 5N για 48 ώρες.



Εικόνα 3.35: Δείγματα δοκιμίων σε διάλυμα HNO<sub>3</sub> 5N.

Στον πίνακα 3.26 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των δειγμάτων που λήφθηκαν από τα δοκίμια μετά την αποχλωρίωση τους.

Πίνακας 3.26: Συγκέντρωση χλωριόντων μετά την διαλυτοποίηση δειγμάτων δοκιμίων σε διάλυμα HNO<sub>3</sub> 5N για 48 ώρες.

	Δοκίμια							
	R	13	14	15	16	17	18	20
Συγκέντρωση χλωριόντων (ppm)	601	234	478	445	399	329	352	336

Πίνακας 3.27: Διαφορά σΣυγκέντρωσης χλωριόντων μετά την διαλυτοποίηση δειγμάτων δοκιμίων σε διάλυμα HNO<sub>3</sub> 5N για 48 ώρες.

	Δοκίμιο	Δοκίμιο	Δοκίμιο	Δοκίμιο	Δοκίμιο	Δοκίμιο	Δοκίμιο
	13	14	15	16	17	18	20
Συγκέντρωση χλωριόντων (ppm)	367	123	156	202	272	249	265

*Από τον παραπάνω πίνακα 3,27 προκύπτει ότι η αποτελεσματικότητα της ηλεκτροχημικής μεθόδου, όταν χρησιμοποιείται πορώδες μέσο, είναι μεγαλύτερη όταν πραγματοποιείται αλλαγή σπόγγου κάθε 24 ώρες (δοκίμιο 18).*

## 12<sup>η</sup> ΜΕΤΡΗΣΗ

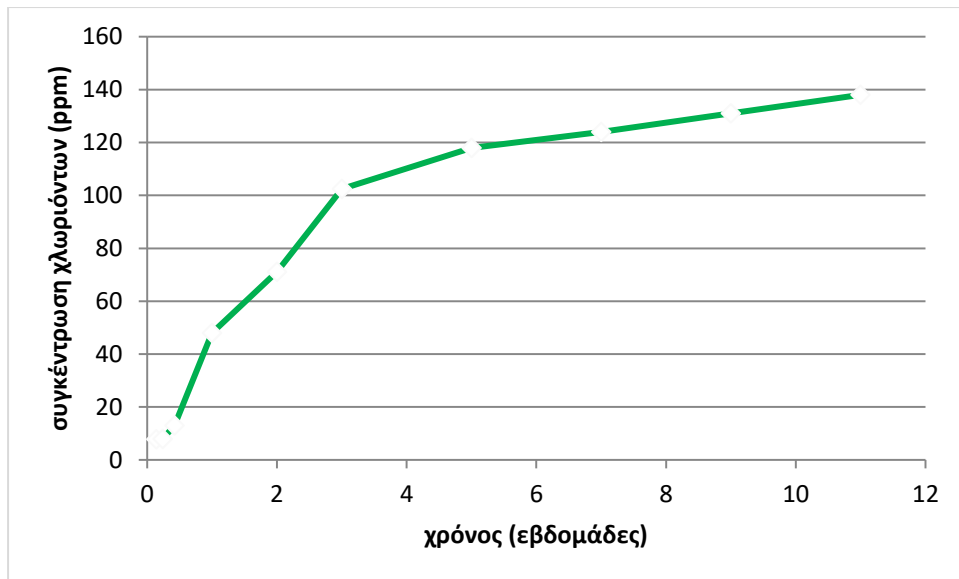
### Διαλυτοποίηση σε διάλυμα 400ml HNO<sub>3</sub> 5N

Ολόκληρο το δοκίμιο R1 τοποθετήθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο στον οποίο υπήρχε 400ml 5N HNO<sub>3</sub>, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.36.



Εικόνα 3.36: Δοκίμιο αναφοράς βυθισμένο σε διάλυμα 5N HNO<sub>3</sub>.

Στο διάγραμμα 3.23 που ακολουθεί παρουσιάζεται η αθροιστική συγκέντρωση των χλωριόντων του δοκιμίου αναφοράς R1 στις 24, 48 και 72 ώρες μέχρι και στους τρεις μήνες διαλυτοποίησης του σε 400 ml 5N HNO<sub>3</sub>.



Διάγραμμα 3.23: Συγκέντρωση χλωριόντων για δείγμα του δοκιμίου αναφοράς Α για διαλυτοποίηση σε 5N HNO<sub>3</sub> συναρτήσει του χρόνου.

*Από το διάγραμμα 3.20 προκύπτει ότι μετά την πάροδο των εννέα εβδομάδων η συγκέντρωση των χλωριόντων που απομακρύνεται είναι περίπου σταθερή.*

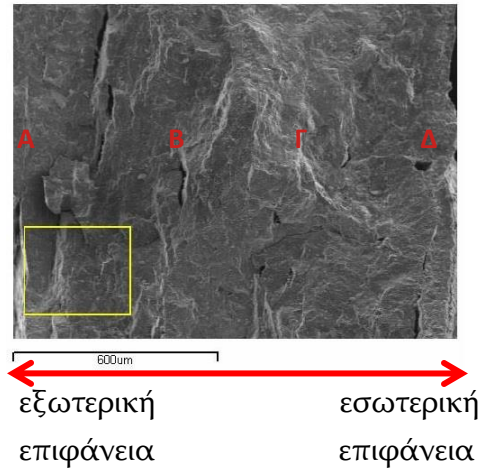
### 3.30 Ανάλυση SEM - EDAX

Η ανάλυση XRD πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Συντήρησης Μετάλλου του τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, με μηχάνημα τύπου JEOL JSM-6510LV και ανιχνευτή X-act .

### ΔΟΚΙΜΙΟ ΑΝΑΦΟΡΑΣ R

Αρχικά πραγματοποιήθηκε ανάλυση SEM στο δοκίμιο αναφοράς R για να βρεθεί η αρχική %wt συγκέντρωση χλωριόντων των δοκιμίων πριν την εφαρμογή της πειραματικής διαδικασίας. η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε αφαιρώντας τμήμα της εξωτερικής επιφάνειας του δοκιμίου.

Στην παρακάτω εικόνα 3.36 παρουσιάζεται η %wt συγκέντρωση χλωριόντων από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό του μετάλλου πριν από οποιαδήποτε επεξεργασία.



Εικόνα 3.37: Ανάλυση SEM των προϊόντων διάβρωσης.

Πίνακας 3.28: Συγκέντρωση των χλωριόντων σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια μεταλλικού δείγματος.

Δοκίμιο αναφοράς R	Απόσταση από την επιφάνεια			
	Σημείο A	Σημείο B	Σημείο Γ	Σημείο Δ
	0,5mm	1,5mm	2,00mm	3,00mm
%wt [Cl <sup>-</sup> ]	2,74	4,94	5,09	5,65

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση SEM στο δοκίμιο αναφοράς R μετά την διαλυτοποίηση δείγματος 2g του στο διάλυμα 5N HNO<sub>3</sub> για 48 ώρες για να προσδιοριστεί η % κ.β συγκέντρωση χλωριόντων που έχει απομείνει.

Πίνακας 3.29: Συγκέντρωση των χλωριόντων σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια μεταλλικού δείγματος.

Δοκίμιο αναφοράς R μετά την διαλυτοποίηση σε 5N HNO <sub>3</sub>	Απόσταση από την επιφάνεια			
	Σημείο A	Σημείο B	Σημείο Γ	Σημείο Δ
	0,5mm	1,5mm	2,00mm	3,00mm
%wt [Cl <sup>-</sup> ]	0,11	0,11	0,13	0,16

Η ανάλυση SEM του δείγματος του δοκιμίου αναφοράς R1 που διαλυτοποιήθηκε σε διάλυμα 400ml HNO<sub>3</sub> 5N για χρονικό διάστημα 3 μηνών παρουσιάζεται στον πίνακα 3.30 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.30: Συγκέντρωση χλωριόντων σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια του μεταλλικού δείγματος.

Δοκίμιο αναφοράς R1	Απόσταση από την επιφάνεια			
	Σημείο A	Σημείο B	Σημείο Γ	Σημείο Δ
	0,5mm	1,5mm	2,00mm	3,00mm
%wt [Cl <sup>-</sup> ]	0,00	0,04	0,04	0,05

## ΔΕΙΓΜΑ δοκιμίου 2

Στην συνέχεια λήφθηκε δείγμα από το ολόκληρο το δοκίμιο 2 το οποίο υπέστη ηλεκτρόλυση σε τέτοιο δυναμικό ώστε να εμφανιστούν φυσαλίδες. Τα αποτελέσματα από την ανάλυση SEM φαίνονται στον πίνακα 3.31 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.31: Συγκέντρωση χλωριόντων της επιφάνειας του δοκιμίου 2 μετά την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης.

Δοκίμιο 2	Απόσταση από την επιφάνεια			
	Σημείο A	Σημείο B	Σημείο Γ	Σημείο Δ
	0,5mm	1,5mm	2,00mm	3,00mm
%wt [Cl <sup>-</sup> ]	0,96	1,27	2,62	2,79

*Στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης με παραγωγή υδρογόνου το ποσό του ρεύματος καταναλώνεται και για την παραγωγή υδρογόνου και για την απομάκρυνση χλωριόντων. Στην περίπτωση που δεν έχουμε παραγωγή*

υδρογόνου το ρεύμα καταναλώνεται μόνο για την απομάκρυνση των χλωριόντων.

Επομένως το ποσό του ηλεκτρολυτικού ρεύματος και το πώς καταναλώνεται είναι η βάση σύγκρισης για το αποτέλεσμα όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 3.35 σε σχέση με τα αποτελέσματα που ακολουθούν.

### ΔΕΙΓΜΑ δοκιμίου 13

Ανάλυση SEM πραγματοποιήθηκε σε δείγμα του δοκιμίου 13. Στο δοκίμιο 13 πραγματοποιήθηκε ηλεκτρόλυση 72 ωρών χωρίς το δοκίμιο να είναι τυλιγμένο με σπογγώδες μέσο.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM παρουσιάζονται στον πίνακα 3.32 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.32: Συγκέντρωση χλωριόντων της επιφάνειας του δοκιμίου 13 μετά την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης.

Δοκίμιο 13	Απόσταση από την επιφάνεια			
	Σημείο Α	Σημείο Β	Σημείο Γ	Σημείο Δ
	0,5mm	1,5mm	2,00mm	3,00mm
%wt [Cl-]	0,46	1,89	2,02	2,45

### ΔΕΙΓΜΑ δοκιμίου 14

Σε δείγμα από το δοκίμιο 14 το οποίο υπέστη ηλεκτρόλυση για 24 ώρες με ένταση ρεύματος 4mA/cm<sup>2</sup> με χρήση σπογγώδους μέσου, πραγματοποιήθηκε ανάλυση SEM τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον πίνακα 3.33 που ακολουθεί.



Πίνακας 3.33: Συγκέντρωση χλωριόντων των προϊόντων διάβρωσης του δοκιμίου 14.

Δοκίμιο 14	Απόσταση από την επιφάνεια			
	Σημείο Α	Σημείο Β	Σημείο Γ	Σημείο Δ
	0,5mm	1,5mm	2,00mm	3,00mm
%wt [Cl <sup>-</sup> ]	2,56	3,96	3,96	4,26

#### ΔΕΙΓΜΑ δοκιμίου 15

Σε δείγμα από το δοκίμιο 15 το οποίο ηλεκτρολήθηκε για 48 ώρες, με ρεύμα έντασης  $I=4\text{mA/cm}^2$  και χρήση σπογγώδους μέσου, πραγματοποιήθηκε ανάλυση SEM, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον πίνακα 3.34 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.34: Συγκέντρωση χλωριόντων των προϊόντων διάβρωσης του δοκιμίου 15.

Δοκίμιο 15	Απόσταση από την επιφάνεια			
	Σημείο Α	Σημείο Β	Σημείο Γ	Σημείο Δ
	0,5mm	1,5mm	2,00mm	3,00mm
%wt [Cl <sup>-</sup> ]	2,39	3,33	3,62	4,17

#### ΔΕΙΓΜΑ δοκιμίου 16

Σε δείγμα από το δοκίμιο 16 το οποίο ηλεκτρολήθηκε για 72 ώρες, με ρεύμα έντασης  $I=4\text{mA/cm}^2$  και χρήση σπογγώδους μέσου, πραγματοποιήθηκε ανάλυση SEM, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον πίνακα 3.35 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.35: Συγκέντρωση χλωριόντων των προϊόντων διάβρωσης του δοκιμίου 16.

Δοκίμιο 16	Απόσταση από την επιφάνεια			
	Σημείο Α	Σημείο Β	Σημείο Γ	Σημείο Δ
	0,5mm	1,5mm	2,00mm	3,00mm
%wt [Cl-]	2,04	3,01	3,66	4,08

### ΔΕΙΓΜΑ δοκιμίου 17

Σε δείγμα από το δοκίμιο 17 το οποίο υπέστη ηλεκτρόλυση 72 ωρών με αλλαγή του σπογγώδους μέσου ανά 24 ώρες, πραγματοποιήθηκε ανάλυση SEM τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον πίνακα 3.36 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.36: Συγκέντρωση χλωριόντων της επιφάνειας του δοκιμίου 17 μετά την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης.

Δοκίμιο 17	Απόσταση από την επιφάνεια			
	Σημείο Α	Σημείο Β	Σημείο Γ	Σημείο Δ
	0,5mm	1,5mm	2,00mm	3,00mm
%wt [Cl-]	1,12	2,32	3,04	3,12

### ΔΕΙΓΜΑ δοκιμίου 18

Μετά από 72 ώρες ηλεκτρόλυσης με ρεύμα έντασης  $I=8\text{mA/cm}^2$  του δοκιμίου 18 με το ίδιο σπογγώδες μέσο, τα αποτελέσματα SEM παρουσιάζονται στον πίνακα 3.37.

Πίνακας 3.37: Συγκέντρωση χλωριόντων της επιφάνειας του δοκιμίου 18 μετά την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης.

Δοκίμιο 18	Απόσταση από την επιφάνεια			
	Σημείο Α	Σημείο Β	Σημείο Γ	Σημείο Δ
	0,5mm	1,5mm	2,00mm	3,00mm
%wt [Cl-]	2,03	3,24	3,36	3,64

*Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η επαφή του μέσου με το δοκίμιο είναι πολύ σημαντική για την καλύτερη αποχλωρίωση των δοκιμίων.*

### ΔΕΙΓΜΑ δοκιμίου 20

Από το δοκίμιο 20 το οποίο ηλεκτρολύθηκε για 72 ώρες με ρεύμα έντασης  $I=8\text{mA/cm}^2$  και αντί για πλάκες χρησιμοποιήθηκε πλέγμα ανοξειδωτού χάλυβα, λήφθηκε δείγμα. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM παρουσιάζονται στον πίνακα 3.38 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.38: Συγκέντρωση χλωριόντων της επιφάνειας του δοκιμίου 20 μετά την εφαρμογή της ηλεκτρόλυσης.

Δοκίμιο 20	Απόσταση από την επιφάνεια			
	Σημείο Α	Σημείο Β	Σημείο Γ	Σημείο Δ
	0,5mm	1,5mm	2,00mm	3,00mm
%wt [Cl-]	1,94	2,32	3,03	3,41

### 3.31 Συνοπτικά Αποτελέσματα Ανάλυσης SEM – EDX

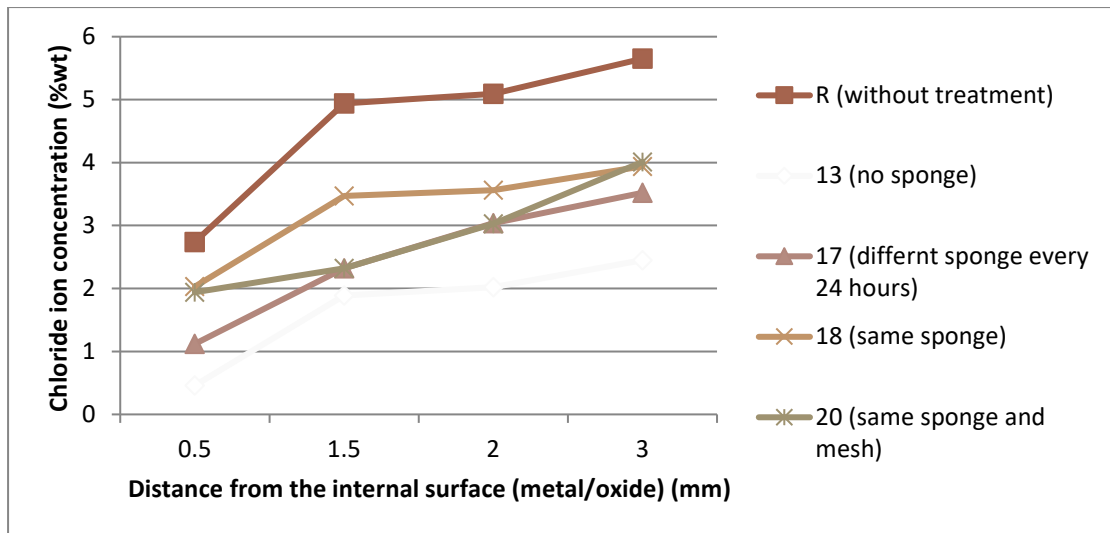
Στον πίνακα 3.39 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα συνοπτικά αποτελέσματα των αποτελεσμάτων SEM των δειγμάτων των δοκιμίων.

Τα συνοπτικά αποτελέσματα των αποτελεσμάτων των αναλύσεων SEM των δοκιμίων 13, 14, 15, 16, 17, 18 και 20 παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 3.38 και διαγράμματα 3.21 και 3.22.

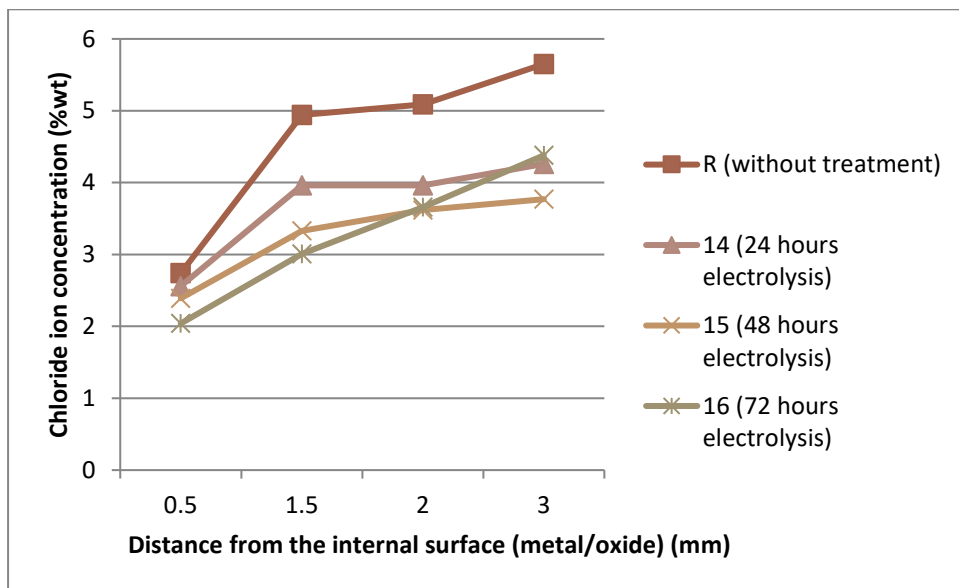
Πίνακας 3.39: Συγκεντρωτικά συνοπτικά αποτελέσματα της ανάλυσης SEM των δοκιμίων R, 13, 14, 15, 16, 17,18, 20, R και R1(μετά την διαλυτοποίηση σε HNO<sub>3</sub>).

Δοκίμιο	Μέσος όρος της συγκέντρωσης % wt των δοκιμίων	Χρόνος επεξεργασίας
R (δοκίμιο χωρίς καμία επεξεργασία)	4,61	0
13(I=8mA/cm <sup>2</sup> ) χωρίς σπόγγο	1,71	72
14 (I=4mA/cm <sup>2</sup> ) με σπόγγο	3,69	24
15 (I=4mA) με σπόγγο	3,38	48
16 (I=4mA) με σπόγγο	3,2	72
17 (I=8mA) με διαφορετικό σπόγγο κάθε 24 ώρες	2,4	72
18 (I=8mA) με ίδιο σπόγγο	3,07	72
20 (I=8mA) με σπόγγο και πλέγμα	2,67	72
R (5g) μετά την διαλυτοποίηση με 5N HNO <sub>3</sub>	0,13	48
R1 μετά την διαλυτοποίηση με 5N HNO <sub>3</sub>	0,033	3 μήνες

Στα διαγράμματα 3.24 και 3.25 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα συγκέντρωσης χλωριόντων %wt των προϊόντων διάβρωσης σε σχέση με την απόσταση από την εξωτερική επιφάνεια των δοκιμίων.



Διάγραμμα 3.24: Συγκέντρωση χλωριόντων των προϊόντων διάβρωσης σε σχέση με την απόσταση από την εξωτερική επιφάνεια των δοκιμίων.



Διάγραμμα 3.25: Συγκέντρωση χλωριόντων των προϊόντων διάβρωσης σε σχέση με την απόσταση από την εξωτερική επιφάνεια των δοκιμίων.

### 3.32 Παράγοντας F Αποχλωρίωσης των Δοκιμίων

Ο παράγοντας F, σύμφωνα με την μέσο όρο συγκέντρωση χλωριόντων για τα σημεία A, B, Γ, Δ με βάση τον μέσο όρο συγκέντρωσης των χλωριόντων των σημείων A, B, Γ, Δ για κάθε δοκίμιο από την ανάλυση SEM-EDX, δίνεται στον πίνακα 3.40 που ακολουθεί. Πρέπει να σημειωθεί ότι για όλα τα δοκίμια η αρχική συγκέντρωση των χλωριόντων θεωρείται αυτή που προέκυψε από την ανάλυση SEM-EDX για το δοκίμιο αναφοράς R.

Πίνακας 3.40: Παράγοντας F αποχλωρίωσης των δοκιμίων σύμφωνα με την ανάλυση SEM-EDX.

Δοκίμιο	Επεξεργασία	Παράγοντας (F)
13	Χωρίς σπόγγο	0,63
14	σπόγγος	0,2
15	σπόγγος	0,266
16	σπόγγος	0,305
17	Διαφορετικός σπόγγος κάθε 24 ώρες	0,479
18	σπόγγος	0,334
20	Σπόγγος και άνοδοι από πλέγμα	0,419
R	Διαλυτοποίηση σε 5N HNO <sub>3</sub> για 48 ώρες	0,972

*Από τις μετρήσεις συγκέντρωσης χλωριόντων με ανάλυση SEM στα δείγματα R, 13, 14, 15, 16, 17, 18 και 20 προκύπτει ότι:*

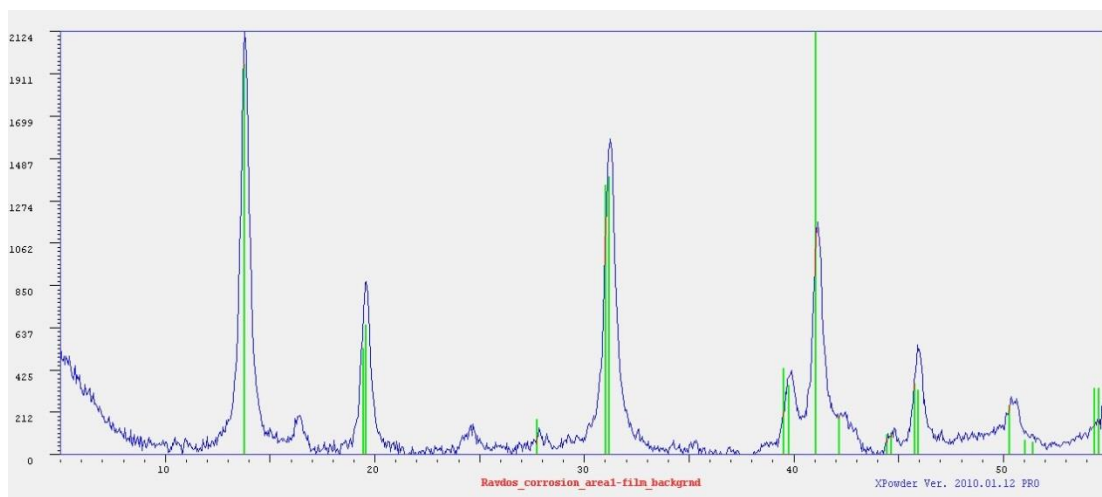
*Η ηλεκτρόλυση είναι αποτελεσματικότερη όταν δεν χρησιμοποιείται σπογγώδες μέσο αλλά εμβάπτιση.*

*Η ηλεκτρόλυση με σφουγγάρι μπορεί να υπολείπεται της εμβάπτισης, αλλά συνεπάγεται και την χρήση μικρότερης ποσότητας διαλύματος. Η διαφορά οφείλεται στην διάχυση η οποία στην περίπτωση του διαλύματος είναι μεγαλύτερη. Αυτό επιβεβαιώνεται από την μέτρηση με το ίδιο σφουγγάρι στις 72 ώρες σε σχέση με αυτή που αλλάζει κάθε 24 ώρες. Η αλλαγή του σφουγγαριού ανά 24 ώρες προσφέρει καινούριο διάλυμα χωρίς χλωριόντα που υποβοηθούν την διάχυση.*

*Συγκρίνοντας την περίπτωση του δοκιμίου 20 με αυτή του δοκιμίου 18 προκύπτει ότι η μορφή των ανόδων επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της ηλεκτρόλυσης. Η περίπτωση του πλέγματος δίνει κάποιο μικρό πλεονέκτημα, λόγω της συγκέντρωσης των δυναμικών γραμμών, καθώς επίσης και της καλύτερης κάλυψης της επιφάνειας του δοκιμίου.*

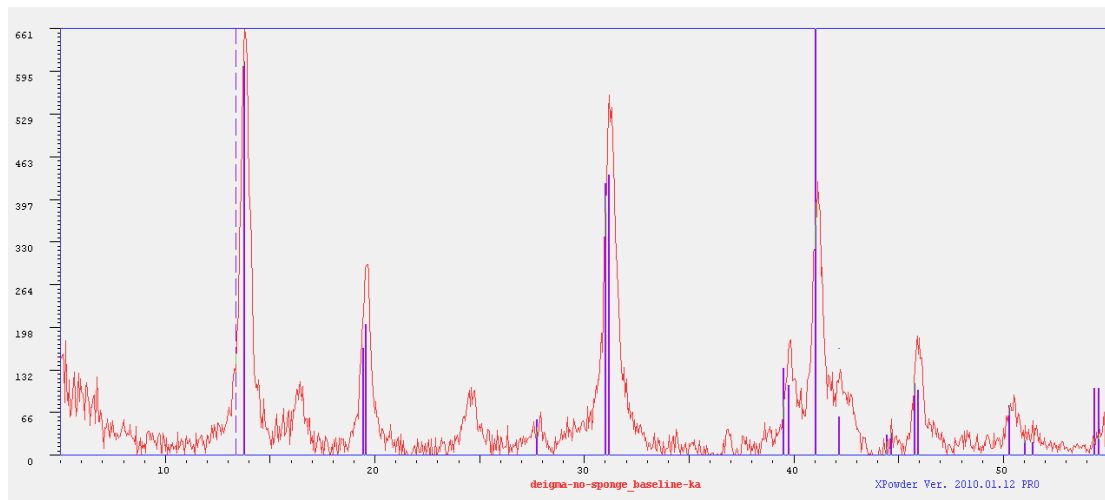
### 3.33 Ανάλυση XRD

Η ανάλυση XRD πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Συντήρησης Μετάλλου του τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής με το πρόγραμμα In Xitu – Xprowder. Πριν την εφαρμογή της μεθόδου αποχλωρίωσης σε δείγμα του δοκιμίου R, πραγματοποιήθηκε XRD ανάλυση με σκοπό να ταυτοποιηθούν τα προϊόντα διάβρωσης του ακαγενίτη ( $\beta$ -FeOOH) (κορυφές 14 και 31), ( $\alpha$ -FeO(OH)) (κορυφή 19-20) και μαγνητίτη Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (κορυφή 41).

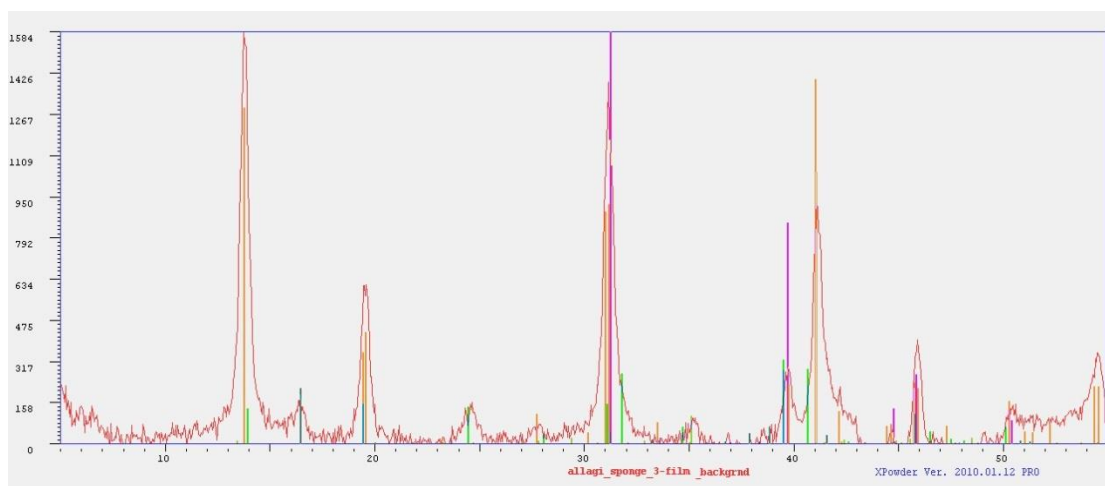


Διάγραμμα 3.26: XRD ανάλυση του δοκιμίου R (αναφοράς).

Στην συνέχεια ακολουθούν οι αναλύσεις XRD των προϊόντων διάβρωσης των δοκιμίων 13, 17, και 18.

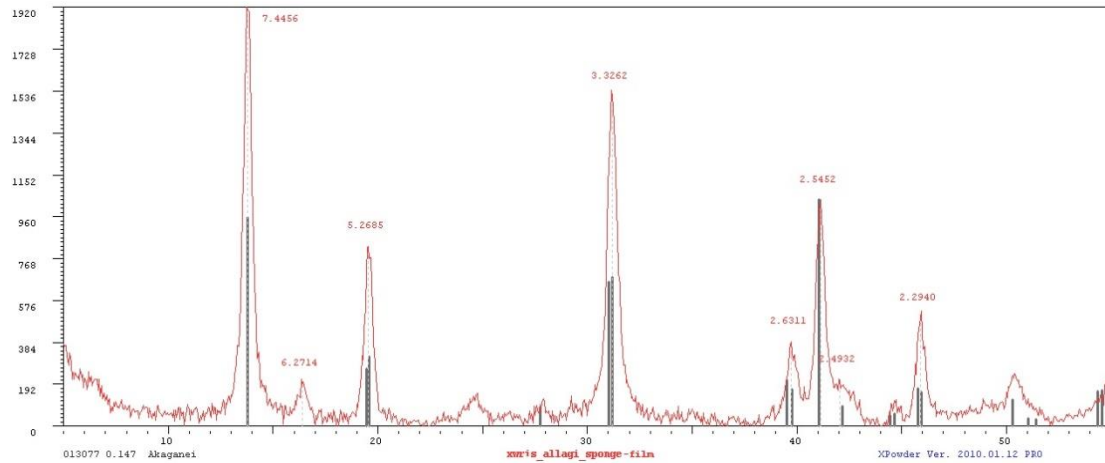


Διάγραμμα 3.27: Ανάλυση XRD δείγματος δοκιμίου 13 που έχει υποστεί ηλεκτρόλυση 72 ωρών χωρίς σπογγώδες μέσο.



Διάγραμμα 3.28: Ανάλυση XRD δείγματος δοκιμίου 17 που έχει υποστεί 72 ώρες ηλεκτρόλυσης με διαφορετικό σπογγώδες μέσο κάθε 24 ώρες.





Διάγραμμα 3.29: Ανάλυση XRD δείγματος δοκιμίου 18 που έχει υποστεί συνεχόμενη ηλεκτρόλυση 72 ωρών με σπογγώδες μέσο.

Από τις αναλύσεις XRD των δειγμάτων προκύπτει ότι ο ακαγενίτης στα μεταλλικά δοκίμια παραμένει μετά την επεξεργασία αλλά σε μικρότερη συγκέντρωση δεδομένου ότι οι κορυφές όπως παρουσιάζονται στα διαγράμματα είναι χαμηλότερες σε σχέση με το δείγμα από το δοκίμιο αναφοράς R.

Επιπροσθέτως, το δοκίμιο το οποίο δεν έχει καλυφθεί από σπογγώδες μέσο εμφανίζει και τις χαμηλότερες κορυφές εμφάνισης ακαγενίτη (δοκίμιο 13), με υψηλότερες το δοκίμιο εκείνο που έχει υποστεί 72 ώρες συνεχόμενης ηλεκτρόλυσης (δοκίμιο 18) συγκριτικά με το δοκίμιο 17 που έχει υποστεί τον ίδιο χρόνο ηλεκτρόλυσης αλλά με αλλαγή του μέσου κάθε 24 ώρες.

### 3.32.1 Μετατροπή Ακαγενίτη σε Μαγνητίτη

Τα ποσοστά  $r$  του ακαγενίτη σε σχέση με τον μαγνητίτη στα προϊόντα διάβρωσης, σύμφωνα με τις κορυφές από τα διαγράμματα ανάλυσης XRD με ακτινοβολία κοβαλτίου (Co) (Khan et al. 2015) είναι:

- ✓ Για το δοκίμιο αναφοράς R:  $r_R=1,341$ .
- ✓ Για το δοκίμιο 13:  $r_{13}=1,561$ .
- ✓ Για το δοκίμιο 17:  $r_{17}=1,852$ .
- ✓ Για το δοκίμιο 18:  $r_{18}=1,851$ .

*Είναι προφανές ότι η ηλεκτροχημική αποχλωρίωση των δοκιμίων, μετατρέπει τον ακαγενίτη σε μαγνητίτη  $Fe_3O_4$ , δηλαδή σε οξειδία του σιδήρου χωρίς ιόντα χλωρίου.*

### 3.33 Ρυθμός Αποχλωρίωσης των Δοκιμίων – Μαθηματικό Μοντέλο

Σύμφωνα με την έρευνα των Quyang. W., Cao. X., Wang. N., (2009) (Quyang et al. 2009) για τα αντικείμενα από χυτοσίδηρο που προέρχονται από θαλάσσιο περιβάλλον, ο συνολικός αριθμός ιόντων χλωρίου που υπάρχουν αρχικά στο αντικείμενο θα δίνεται από την σχέση:

$$N_0=(C_f^0 + C_b^0) * A * D \quad (3)$$

όπου:

$C_f^0$ : η αρχική συγκέντρωση των ελεύθερων χλωριόντων.

$C_b^0$ : η αρχική συγκέντρωση των δεσμευμένων χλωριόντων.

A: η επιφάνεια του αντικειμένου.

D: το μήκος του αντικειμένου.

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία είχαν μέσο όρο επιφάνειας  $A= 184.08 \text{ cm}^2$  και  $D= 15 \text{ cm}$ . Για την παραπάνω μαθηματική εξίσωση (3), οι συγγραφείς υπέθεσαν ο όγκος του χρησιμοποιούμενου διαλύματος ήταν τόσο μεγάλος ώστε η συγκέντρωση των χλωριόντων που εισερχόταν σε αυτό κατά την διάρκεια της αποχλωρίωσης να θεωρείται αμελητέα, συγκριτικά με αυτή που υπήρχε στο στρώμα διάβρωσης των δοκιμίων. Στην παρούσα έρευνα, εφόσον η αρχικές συγκεντρώσεις των ελευθερων χλωριόντων

$C_i^0$  των στρωμάτων διάβρωσης των δοκιμίων ήταν γνωστές, λήφθηκαν υπόψη. Οι αρχικές συγκεντρώσεις των δεσμευμένων χλωριόντων  $C_b^0$  ήταν επίσης γνωστές.

Οι συγκεντρώσεις των χλωριόντων που παρέμειναν αλλά και εξήχθησαν στο αλκαλικό διάλυμα σε σχέση με τον χρόνο σύμφωνα με την έρευνα, δίνονται από τις σχέσεις (4) και (5) αντίστοιχα.

$$N_{in(t)} = C_b \cdot A \cdot d \quad (4)$$

$$N_{out(t)} = N_o - N_{in} \quad (5)$$

Η διαίρεση των δύο παραπάνω εξισώσεων, δίνει τον ρυθμό αποχλωρίωσης των δοκιμίων, εξίσωση (6). Ο ρυθμός αποχλωρίωσης παρουσιάζεται στον πίνακα 3.41.

$$\frac{N_{in(t)}}{N_{out(t)}} \% \quad (6)$$

Πίνακας 3.41: Ρυθμός αποχλωρίωσης των δοκιμίων.

Δοκίμιο	Πυκνότητα ρεύματος I (mA/cm <sup>2</sup> )	Όγκος αλκαλικού διαλύματος (ml)	Επεξεργασία	Ρυθμός αποχλωρίωσης %
13	8	1000	Χωρίς σπόγγο (72 hours)	63.1
14	4	180	σπόγγος (24 hours)	19.9
15	4	180	σπόγγος (48 hours)	26.5
16	4	180	σπόγγος (72 hours)	30.5
17	8	350	Διαφορετικός σπόγγος κάθε 24 ώρες	47.1
18	8	350	σπόγγος (72 hours)	33.4
20	8	350	Σπόγγος και άνοδοι από πλέγμα (72 hours)	41.9

Από τον πίνακα 40 προκύπτει ότι ο ρυθμός αποχλωρίωσης εξαρτάται από την πυκνότητα ρεύματος, τον όγκο του αλκαλικού διαλύματος, την χρήση πορώδους μέσου, αλλά και το είδος των χρησιμοποιούμενων ανόδων.

*Από τα δοκίμια 14, 15 και 16 με πορώδες μέσο, την ίδια πυκνότητα ρεύματος και τον ίδιο όγκο αλκαλικού διαλύματος αλλά διαφορετικό χρόνο συμπεραίνεται ότι ο ρυθμός αποχλωρίωσης ελαττώνεται μετά τις 48 ώρες επεξεργασίας.*

*Για τα δοκίμια 17, 18 και 20, είναι προφανές ότι η αλλαγή του πορώδους μέσου κάθε 24 ώρες επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα στην αποχλωρίωση των δοκιμίων, όπως και η χρήση για άνοδο πλέγματος αντί για πλάκες. Η χρήση πλέγματος προσφέρει καλύτερη κάλυψη με το πορώδες μέσο στα δοκίμια.*

### **3.34 Τρίτο Μερικό Συμπέρασμα**

Από την πειραματική διαδικασία της ηλεκτρόλυσης προκύπτει ότι για τα δοκίμια που ήταν τυλιγμένα με σπόγγο:

- Από την επεξεργασία του δοκιμίου 2, το δυναμικό έκλυσης υδρογόνου είναι περίπου στα  $-1210\text{mV}$ , ενώ η εμφάνιση φυσαλίδων αντιληπτή με το μάτι γίνεται περίπου στα  $-1350\text{mV}$ .
- Για αυτά (δοκίμια 3,4,5,6 και 7) που στην διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε συγκεκριμένη ένταση ρεύματος το δοκίμιο 7 για το οποίο η ένταση του ρεύματος ήταν υψηλότερη παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα αποχλωρίωσης και για τις τρεις χρονικές περιόδους που λήφθηκε δείγμα 24,48 και 72 ώρες.
- Για τα δοκίμια 3, 4, 5, 6, 7 και 8, 9, 10, 11, 12 όπως φαίνεται στα διαγράμματα 3.11 και 3.12 παρατηρείται μία καθυστέρηση η οποία το πιθανότερο να οφείλεται σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Selwyn et al. 2001) στον συντελεστή διάχυσης των χλωριόντων στο στρώμα των προϊόντων διάβρωσης ή στην χρήση του πορώδους μέσου.
- Τα δοκίμια 14, 15 και 16 που αποχλωρίωθηκαν με συνεχή ηλεκτρόλυση χωρίς καμία παρεμβολή στο σύστημα κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας για 24, 48 και 72 ώρες αντίστοιχα, τα καλύτερα αποτελέσματα τα εμφανίζει το δοκίμιο που ηλεκτρολύθηκε για 72 ώρες.
- Για τα δοκίμια 17 και 18 τα οποία αποχλωρίωθηκαν για 72 ώρες αλλά στο πρώτο κάθε 24 ώρες πραγματοποιούνταν αλλαγή σπογγώδους μέσου ενώ στο δεύτερο κάθε 24 ώρες λαμβάνονταν δείγμα, καλύτερα

αποτελέσματα εμφανίζει το δοκίμιο 17 για τις ίδιες ώρες λήψης δείγματος και συνολικής διάρκειας πειραματικής διαδικασίας.

- Το δοκίμιο 20 στο οποίο χρησιμοποιήθηκε πλέγμα ανοξείδωτου χάλυβα για άνοδο εμφανίζει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με εκείνο το δοκίμιο που χρησιμοποιήθηκαν πλάκες ανοξείδωτου χάλυβα για τις ίδιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης.

Για τα δοκίμια εκείνα που δεν χρησιμοποιήθηκε σπογγώδες μέσο κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης προκύπτει:

- Από τα δοκίμια 8,9,10,11 και 12 τα οποία ηλεκτρολύθηκαν με συγκεκριμένες τιμές έντασης ρεύματος τα καλύτερα αποτελέσματα αποχλωρίωσης τα εμφανίζει το 12 δλδ το δοκίμιο εκείνο στο οποίο χρησιμοποιήθηκε υψηλότερη ένταση ρεύματος.
- Συγκριτικά με τα δοκίμια 3,4,5,6 και 7, τα δοκίμια τα οποία δεν ήταν τυλιγμένα με σπογγώδες μέσο αλλά πλήρως εμβαπτισμένα στο διάλυμα εμφανίζουν καλύτερα αποτελέσματα αποχλωρίωσης για τις ίδιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης.
- Το δείγμα του δοκιμίου 2 το οποίο ηλεκτρολύθηκε σε δυναμικό τέτοιο ώστε να εμφανιστούν φυσαλίδες εμφανίζει και την υψηλότερη συγκέντρωση χλωριόντων στο αλκαλικό διάλυμα. Στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης με παραγωγή υδρογόνου το ποσό του ρεύματος καταναλώνεται και για την παραγωγή υδρογόνου και για την αποχλωρίωση. Επομένως είναι λογικό να εμφανίζεται υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων μετά την ηλεκτρόλυση.

Διαλυτοποίηση σε 5N HNO<sub>3</sub>:

- Από τα αποτελέσματα της διαλυτοποίησης δειγμάτων των δοκιμών σε 50ml 5N HNO<sub>3</sub> για 48 ώρες προκύπτει ότι συμπίπτουν με αυτά που προέκυψαν από τις αποχλωρίώσεις των αντίστοιχων δοκιμών.
- Μετά την διαλυτοποίηση με 5N HNO<sub>3</sub> του δοκιμίου R1 για τρεις μήνες, αυτό εμφανίζει σχεδόν μηδαμινή συγκέντρωση χλωριόντων, μόλις 0,033ppm.

### Ανάλυση SEM-EDX:

- Από την ανάλυση SEM προκύπτει ότι πριν οποιαδήποτε επεξεργασία των δοκιμίων η μεγαλύτερη συγκέντρωση χλωριόντων εμφανίζεται επιφανειακά των δοκιμίων. Από την ανάλυση SEM των δειγμάτων των δοκιμίων R,13,14, 15, 16, 17, 18, και 20 προκύπτει ότι η ηλεκτρόλυση είναι αποτελεσματικότερη όταν δεν χρησιμοποιείται σπογγώδες μέσο αλλά εμφάπτιση. Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων των δοκιμίων 18 και 20 συμπεραίνεται ότι η μορφή των ανόδων επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της ηλεκτρόλυσης.
- Από τις αναλύσεις XRD των δειγμάτων προκύπτει όπως αναφέρθηκε ότι ο ακαγενίτης στα μεταλλικά δοκίμια παραμένει μετά την επεξεργασία αλλά σε μικρότερη συγκέντρωση δεδομένου ότι οι κορυφές όπως παρουσιάζονται στα διαγράμματα είναι χαμηλότερες σε σχέση με το δείγμα από το δοκίμιο αναφοράς. Καλύτερα αποτελέσματα εμφανίζει το δοκίμιο το οποίο δεν είναι τυλιγμένο με σπογγώδες μέσο, το οποίο εμφανίζει και την μεγαλύτερη μετατροπή ακαγενίτη σε μαγνητίτη. Ενώ από τα δοκίμια στα οποία χρησιμοποιήθηκε σφουγγάρι την μεγαλύτερη μετατροπή την εμφανίζει εκείνο το δοκίμιο στο οποίο πραγματοποιείται αλλαγή σπόγγου κάθε 24 ώρες.

Το πορώδες μέσο που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας, όπως αναφέρθηκε στο 3.2.2, ήταν κοινός βιομηχανικός σπόγγος, η επιλογή του οποίου έγινε με κριτήρια της ανθεκτικότητας σε διάλυμα NaOH (PA 98,5%) 1N για χρονικό διάστημα τουλάχιστον 72 ώρες, της απορροφητικότητας στο αλκαλικό διάλυμα και της διατήρησης του pH του συστήματος πάνω από 13. Το ίδιο πορώδες μέσο χρησιμοποιήθηκε και στην αποχλωρίωση του τροχού του τροχοκίνητου ατμόπλοιου “Πατρίς”, τα αποτελέσματα του οποίου ακολουθούν παρακάτω. Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας ανθεκτικότητας του πορώδους μέσου παρουσιάζονται αναλυτικά στο 3.20.

### 3.35 Συμπεράσματα 2ου Πειραματικού Μέρους

- ✓ Το δυναμικό έκλυσης υδρογόνου είναι περίπου  $-1210\text{mV}$ .
- ✓ Όσο αυξάνεται η ένταση του ρεύματος, αυξάνεται και η συγκέντρωση χλωριόντων που εισέρχεται στο αλκαλικό διάλυμα.
- ✓ Η ηλεκτρόλυση με σπογγώδες μέσο υστερεί της εμβάπτισης σε για τις ίδιες συνθήκες.
- ✓ Η ηλεκτρόλυση με αλλαγή σπόγγου επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα από ότι η χρήση του ίδιου σπόγγου για το ίδιο χρονικό διάστημα ηλεκτρόλυσης.
- ✓ Η συγκέντρωση χλωριόντων που απομακρύνεται από τα δοκίμια κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης μειώνεται σε σχέση με τον χρόνο.
- ✓ Οι άνοδοι από πλέγμα επιφέρουν καλύτερα αποτελέσματα από την χρήση πλακών από ανοξείδωτο χάλυβα.
- ✓ Για ίδιες συνθήκες ηλεκτρόλυσης (πυκνότητα ρεύματος, ποσότητα αλκαλικού διαλύματος) η διάχυση χλωριόντων στο αλκαλικό διάλυμα μειώνεται μετά τις 48 ώρες.

### 3.36 Σύγκριση Αποτελεσμάτων Αποχλωρίωσης του Τροχού με τα Πειραματικά Δοκίμια

Στο πειραματικό μέρος τα αποτελέσματα της αποχλωρίωσης των δοκιμίων παρουσιάζονται αθροιστικά για χρονικό διάστημα 72ώρες, δεδομένου ότι η αποχλωρίωση στον τροχό του ατμόπλοιου «Πατρίς» πραγματοποιήθηκε δύο φορές (για 24 + 24 ώρες), προσδιορίστηκε η συγκέντρωση χλωριόντων στο διάλυμα NaOH για 24 + 24 ώρες και για τα πειραματικά δοκίμια για να εξαχθούν συγκρίσιμα αποτελέσματα.

Τα δοκίμια που επιλέχθηκαν για συγκριτικά αποτελέσματα είναι τα 7, 12, 14, 15, 17 και 20 και τα αποτελέσματα συγκέντρωσης των χλωριόντων υπολογίστηκαν για 48 ώρες ηλεκτρόλυσης.

Τα παραπάνω δοκίμια επιλέχθηκαν λόγω του ότι οι διαφορές στις παραμέτρους της αποχλωρίωσης είναι πολύ μικρές, οπότε τα αποτελέσματα της αποχλωρίωσης του τροχού με το πειραματικό μέρος μπορούν εύκολα να συγκριθούν.

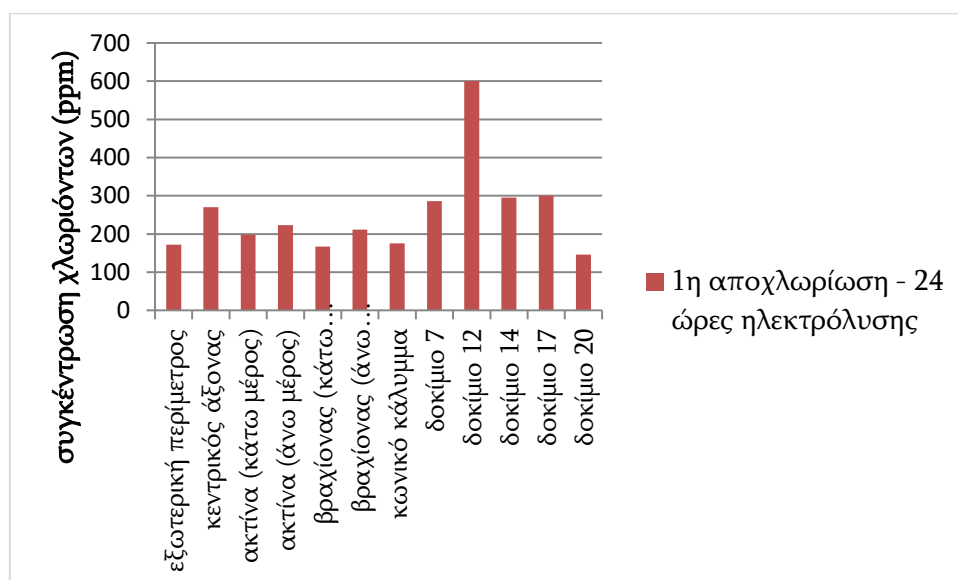
Οι συγκεντρώσεις των χλωριόντων των δειγμάτων από το διάλυμα 1M NaOH των παραπάνω δοκιμίων για 24 και 48 ώρες ηλεκτρόλυσης, παρουσιάζονται στον πίνακα 3.42 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.42: Συγκεντρώσεις χλωριόντων (ppm) του διαλύματος NaOH των δοκιμίων 7, 12, 14, 15, 17 και 20 για 48 ώρες ηλεκτρόλυσης.

δοκίμια	Χρόνος ηλεκτρόλυσης	
	24 ώρες	48 ώρες
7 (χωρίς αλλαγή σπόγγου, 15 mA)	280	25
12 (χωρίς σπόγγο, 15mA)	600	80
14 (με σπόγγο για 24 ώρες)	295	
15 (με σπόγγο για 48 ώρες)		440
17 (με αλλαγή σπόγγου)	299	241
18 (με σπόγγο και άνοδοι από πλέγμα)	130	150



Τα συγκριτικά αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών με τα διαλύματα NaOH που λήφθηκαν από τον τροχό για τις 24 πρώτες ώρες ηλεκτρόλυσης παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.30 που ακολουθεί.



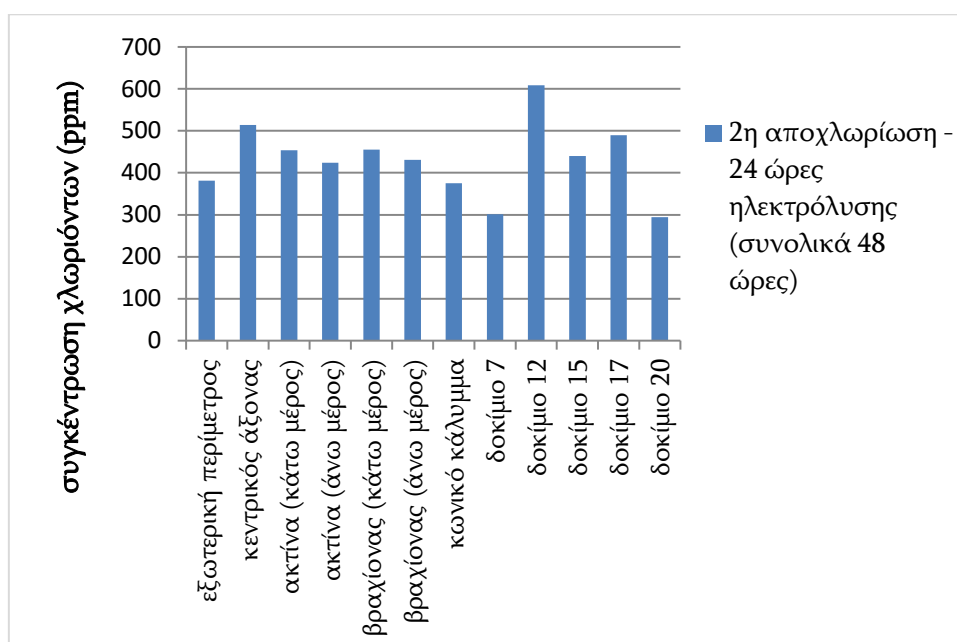
Διάγραμμα 3.30: Συγκριτικό διάγραμμα 1<sup>ης</sup> αποχλωρίωσης του τροχού και 24 πρώτων ωρών ηλεκτρόλυσης για τα πειραματικά δοκίμια.

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτουν ότι:

- ✓ Τα δοκίμια εμφανίζουν κατά μέσο όρο καλύτερα αποτελέσματα, δηλ για τον ίδιο χρόνο ηλεκτρόλυσης, η συγκέντρωση χλωριόντων που απομακρύνεται από τα δοκίμια είναι μεγαλύτερη από αυτή στα δείγματα από τον τροχό. Το αποτέλεσμα αυτό είναι κατεξοχήν λογικό, διότι το πειραματικό μέρος διεξάχθηκε σε προστατευμένο περιβάλλον.
- ✓ Το δοκίμιο 12 που ηλεκτρολύθηκε χωρίς μέσο (σπόγγο) εμφανίζει τα καλύτερα αποτελέσματα αποχλωρίωσης, αποτέλεσμα αναμενόμενο διότι τα ιόντα χλωρίου μπορούσαν να κινηθούν ελεύθερα προς το αλκαλικό διάλυμα.

Παρόλο που ο τροχός βρισκόταν σε εξωτερικό χώρο, τα αποτελέσματα αποχλωρίωσης μετά από 24 ώρες εφαρμογής της πρώτης ηλεκτρόλυσης, είναι ανταγωνίσιμα αυτών των πειραματικών δοκιμών, όπου οι συνθήκες ήταν ελεγχόμενες.

Από το παραπάνω διάγραμμα 3.31 προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα που παρουσιάζει τα συγκριτικά αποτελέσματα της δεύτερης εφαρμογής ηλεκτρόλυσης στον τροχό σε σχέση με τα πειραματικά δοκίμια, για διάρκεια εφαρμογής μεθόδου 24 ώρες (συνολικά 48 ώρες ηλεκτρόλυσης), χωρίς τα αποτελέσματα τις συγκέντρωσης χλωριόντων να είναι αθροιστικά.



Διάγραμμα 3.31: Συγκριτικό διάγραμμα 2<sup>ης</sup> αποχλωρίωσης του τροχού και 24 επόμενων ωρών (σύνολο ηλεκτρόλυσης 48 ώρες) ηλεκτρόλυσης για τα πειραματικά δοκίμια.

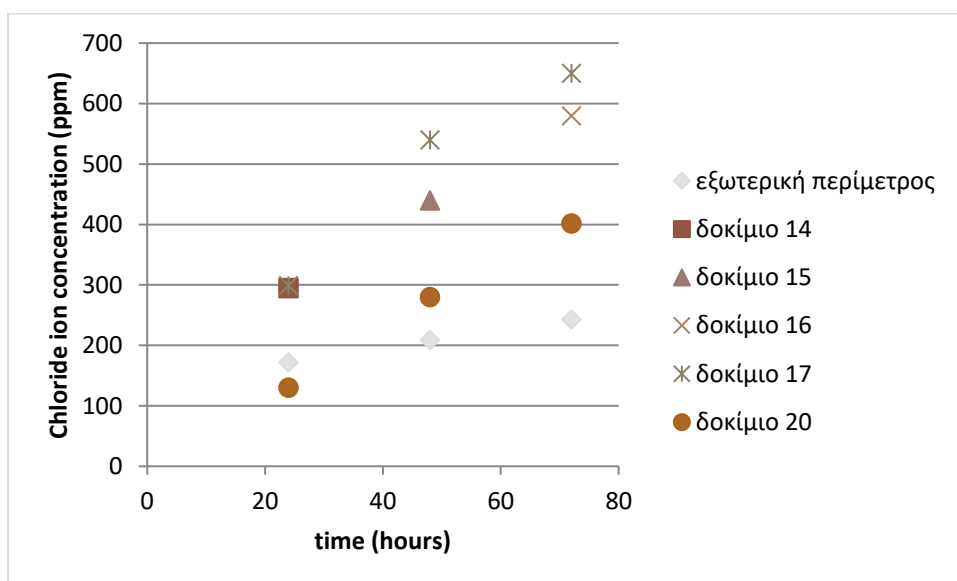
Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι:

- ✓ Το δοκίμιο 15 εμφανίζει την καλύτερη συμπεριφορά στην ηλεκτρόλυση, δηλ εμφανίζει την μεγαλύτερη αποχλωρίωση. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί, γιατί το δοκίμιο αυτό, υπέστη συνεχόμενη ηλεκτρόλυση σε προστατευμένο περιβάλλον
- ✓ Επίσης, όσον αφορά το δοκίμιο 15, ηλεκτρολύθηκε χωρίς να διακοπεί καθόλου η εφαρμογή της μεθόδου με ένταση ρεύματος 15 mA/m<sup>2</sup>, όπως ακριβώς και στον τροχό, όμως στον τροχό η εφαρμογή της μεθόδου έγινε σε δύο χρονικές περιόδους και όχι συνεχόμενα
- ✓ Τα δείγματα από τον τροχό εμφανίζουν κατά μέσο όρο μεγαλύτερη αποχλωρίωση από ότι τα πειραματικά δοκίμια για τον ίδιο χρόνο εφαρμογής της μεθόδου. Ακριβώς παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει το

δοκίμιο 17 που ηλεκτρολύθηκε αρχικά για 24 ώρες, πραγματοποιήθηκε αλλαγή του σπογγώδους μέσου και συνεχίστηκε η εφαρμογή της μεθόδου για ακόμη 24 ώρες

- ✓ Τέλος, από τα πειραματικά αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου στα πειραματικά δοκίμια, συγκριτικά με την εφαρμογή της μεθόδου στον τροχό, δύναται να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων χλωρίου πραγματοποιείται τις πρώτες 24 ώρες αποχλωρίωσης, τις επόμενες 24 ώρες η συγκέντρωση χλωριόντων είναι αρκετά μικρότερη.

Στο παρακάτω διάγραμμα 3.32 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα των δοκιμών 14, 15, 16 (συνεχής ηλεκτρόλυση για 24, 48, 72 ώρες χωρίς αλλαγή μέσου), 17 (με αλλαγή μέσου κάθε 24 ώρες), 20 (χωρίς αλλαγή μέσου και χρήση ανόδου από πλέγμα) και του δείγματος διαλύματος της εξωτερικής περιμέτρου του τροχού.



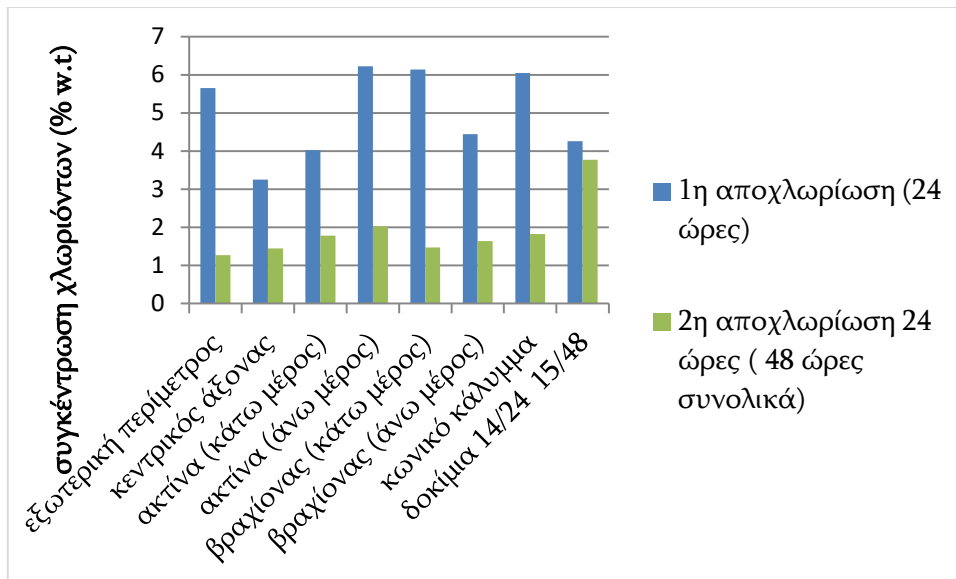
Διάγραμμα 3.32: Συγκριτικό διάγραμμα της συγκέντρωσης χλωριόντων των 14, 15, 16, 17 και 20 και δείγματος του τροχού σε συνάρτηση με τον χρόνο ηλεκτρόλυσης (72 ώρες).

Από το παραπάνω διάγραμμα 3.32 προκύπτει ότι:

- ✓ Το δοκίμιο 17 εμφανίζει την μεγαλύτερη αποχλωρίωση σε ποσοστό 62% σε σχέση με το δείγμα από τον τροχό, το οποίο εμφανίζει την μικρότερη για 72 ώρες ηλεκτρόλυσης
- ✓ Πολύ καλά αποτελέσματα εμφανίζει το δοκίμιο 16 που συγκριτικά με το δείγμα του τροχού ανέρχονται στο 58%.

### **3.37 Συγκριτικά Αποτελέσματα της Ηλεκτρόλυσης του Τροχού με τα Πειραματικά Δοκίμια σύμφωνα με τις αναλύσεις SEM και XRD**

Τα δείγματα των αναλύσεων SEM των πειραματικών δοκιμίων λήφθηκαν μετά από 72 ώρες ηλεκτρόλυσης, η ηλεκτρόλυση στον τροχό συνολικά εφαρμόστηκε για 48 ώρες ηλεκτρόλυσης, τα αποτελέσματα από χρονικής διάρκειας της εφαρμογής της μεθόδου δεν είναι απολύτως συγκρίσιμα. Το μόνο δείγμα που θα μπορούσε καλύτερα να συγκριθεί είναι αυτό του δοκιμίου 17, όπου το δοκίμιο υπέστη ηλεκτρόλυση για 72 ώρες και γινόταν αλλαγή σπογγώδους μέσου κάθε 24. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται α συγκριτικά αποτελέσματα ανάλυσης SEM για τα δείγματα του τροχού και του δοκιμίου 17 για απόσταση 3,5 mm του πάχους των προϊόντων διάβρωσης. Στο διάγραμμα 3.33 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η συγκέντρωση χλωριόντων για 72 ώρες ηλεκτρόλυσης δοκιμίων και δείγματος από τον τροχό, για το εξωτερικό πάχος διάβρωσης των χλωριόντων.



Διάγραμμα 3.33: Συγκριτικά αποτελέσματα συγκέντρωσης χλωριόντων( %wt) του τροχού και των πειραματικών δοκιμίων, για πάχος διάβρωσης 3,5cm.

*Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι η συγκέντρωση των χλωριόντων του δείγματος από το δοκίμιο 17 το οποίο υπέστη ηλεκτρόλυση για 72 ώρες με αλλαγή του σπογγώδους μέσου κάθε 24 ώρες, εμφανίζει μεγαλύτερη μείωση χλωριόντων από ότι εμφανίζουν τα δείγματα από τον τροχό και μετά την δεύτερη αποχλωρίωση .*

### 3.38 Σύγκριση Αποτελεσμάτων Εφαρμογής Ηλεκτροχημικής Μεθόδου με Άλλες Μεθόδους Αποχλωρίωσης

Η διεξαγωγή σημειακής ηλεκτρόλυσης με σταθερό δυναμικό και συνεχές ρεύμα εφαρμόζεται με μεγάλη επιτυχία στις κατασκευές από οπλισμένο σκυρόδεμα για την προστασία του οπλισμού. Το αγώγιμο μέσο σε αυτή την περίπτωση, αποτελεί το σκυρόδεμα. Συγκεκριμένα οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι τέσσερις:

- Καθοδική προστασία (CP, Cathodic Protection)
- Καθοδική πρόληψη (CPr, Cathodic Prevention)
- Ηλεκτροχημική απομάκρυνση ιόντων χλωρίου (ECE, Electrochemical Chloride Extraction)
- Επανααλκαλικοποίηση (Re - A, Re - alkalization) (Batis et al, 2005, Batis and Rakanta, 2005)

Η CP απαιτεί συχνότητα ρεύματος του οπλισμού στο σκυρόδεμα, 0,01 – 0,02 A/m<sup>2</sup>, ενώ η CPr 0,001 – 0,002 A/m<sup>2</sup>. Τόσο η καθοδική προστασία, όσο και η καθοδική πρόληψη εφαρμόζονται καθόλη τον χρόνο ζωής της κατασκευής και μπορούν να ελέγχονται και να παρακολουθούνται. Η διάρκεια εφαρμογής για την ECE διαρκεί μεταξύ τεσσάρων και οχτώ εβδομάδων με ένταση ρεύματος του οπλισμού στο σκυρόδεμα 1 A/m<sup>2</sup> και συνολική ένταση στην επιφάνεια του σκυροδέματος από 650 – 2000 A/m<sup>2</sup>. Ηλεκτρολύτες, όπως το νερό ή διαλύματα ασβεστίου χρησιμοποιούνται κατά την εφαρμογή της μεθόδου. Από την άλλη, η παρόμοια μέθοδος με την ECE, Re - A εφαρμόζεται για μερικές μέρες, με την χρήση ηλεκτρολυτών νατρίου και καλίου και ένταση ρεύματος μεταξύ 70 – 200 A/m<sup>2</sup>. Η εφαρμοζόμενη ένταση ρεύματος είναι καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία των ECE και Re - A. Μεταξύ 1/3 και 2/3 από την συνολική συγκέντρωση χλωριόντων μπορούν να απομακρυνθούν κατά την διάρκεια της ECE και να μειωθεί η συγκέντρωσή τους στο σκυρόδεμα και στον οπλισμό (Elsener and Angst, 2007, Orellan et al, 2004, Garces et al, 2005).

Πρέπει να σημειωθεί η μέθοδος ECE επιτυγχάνει να μειώσει τη συνολική συγκέντρωση χλωριόντων περίπου στο 76% της κατασκευής οπλισμένου σκυροδέματος, την πρώτη κιόλας εβδομάδα για ένταση ρεύματος 1000 μA/cm<sup>2</sup> (Weichung et al, 2006), 74% σε τριάντα ημέρες, για τύπο τσιμέντου CEM I (Voinitci et al, 2008), περίπου 55 – 65% σε σαράντα δύο ημέρες, εάν το βάθος που βρίσκονται εγκλωβισμένα τα χλωριόντα είναι μικρότερο ή ίσο με το πάχος του οπλισμού (Arya and Shawqi, 1996) και 70 – 75% σε εβδομήντα δύο ημέρες

στο σκυρόδεμα και 50 – 60% στη ζώνη του οπλισμού (Swamy and Mc Hugh, 2006), όπως έχουν δείξει οι αντίστοιχες έρευνες.

Εκτός από την ένταση του ρεύματος που εφαρμόζεται κατά την διάρκεια της ECE, πολύ σημαντικό ρόλο έχει το πορώδες και το πάχος του σκυροδέματος. Η αναλογία νερού/τσιμέντου ( $w / c$ ) είναι αυτή που καθορίζει το πορώδες. Όσο πιο μεγάλο το πορώδες τόσο πιο εύκολη είναι η απομάκρυνση των χλωριόντων και όσο μεγαλύτερο το πάχος του τσιμέντου, τόσο πιο δύσκολη είναι η απομάκρυνση των χλωριόντων (Weighung et al, 2006). Για τις ίδιες αναλογίες  $w / c$  και για πάχος 6,4 cm και 3,8 cm, η απομάκρυνση των χλωριόντων σε πειραματικά δοκίμια ήταν 0 – 52% και 33 – 76% αντίστοιχα (Sharp et al, 2002).

Όσον αφορά τις ηλεκτροχημικές μεθόδους αποχλωρίωσης μεταλλικών αντικειμένων που προέρχονται από ενάλιο περιβάλλον ή από ανασκαφές, όπως εκτεταμένα αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3, η απομάκρυνση χλωριόντων γίνεται κατά κύριο λόγο με την εμβάπτιση τους σε αλκαλικά διαλύματα.

Από την εκσκαφή αρχαιολογικών αντικειμένων από χυτοσίδηρο και την αποχλωρίωσή τους με διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) και αιθυλοδιαμίνης (EN) προέκυψε 42 – 99,5% απομάκρυνση χλωριόντων με την χρήση του διαλύματος 5% v/v EN για pH 11,7 και θερμοκρασία 50°C, 67% με διάλυμα 20% v/v EN (pH 12,6 και θερμοκρασία 50°C), 65% για διάλυμα 2% w/v NaOH (pH 13,2 και θερμοκρασία 22°C) και 86 % για διάλυμα 0,01% w/v NaOH (pH 11,2 και θερμοκρασία 22°C) (Selwyn and Argyropoulos, 2006).

Για αρχαιολογικά αντικείμενα από σφυρήλατο σίδηρο που προέρχονταν από εκσκαφή, η αποχλωρίωση πραγματοποιήθηκε με την χρήση τριών διαλυμάτων 0,1M NaOH / 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> σε θερμοκρασία 60°C(AS60) για 96 ημέρες και 0,1M NaOH από – οξυγονωμένο με νιτρικό αέριο (dNaOH) σε θερμοκρασία 20°C για 56 ημέρες. Με την χρήση του διαλύματος dNaOH επετεύχθη 70% απομάκρυνση ιόντων χλωρίου, με το διάλυμα AS60 92% . (Rimmer et al, 2012)

Τον Αύγουστο του 2000 ανελκύστηκε το υποβρύχιο H.L Hunley από τον Ατλαντικό ωκεανό μετά από 140 χρόνια. Σε μεταλλικά δείγματα που εμβάπτιστηκαν σε διάλυμα 2,5% wt Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> για 72 ώρες, βρέθηκε ότι 50% των ιόντων χλωρίου είχαν απομακρυνθεί (Gonzalez et al, 2004).

Σύμφωνα με έρευνα που έγινε σε αντικείμενα χυτοσίδηρου από ενάλιο περιβάλλον, για την αποχλωρίωσή τους με ηλεκτρόλυση συνεχούς ρεύματος, με την χρήση διαλύματος 2,5% wt, βρέθηκε ότι για ένταση ρεύματος 0,50 mA/cm<sup>2</sup> στις 24 ώρες η απομάκρυνση των χλωριόντων ήταν 34,8%, ενώ στις 48 ώρες

42,2%. Για ένταση ρεύματος 0,75 mA/cm<sup>2</sup> στις 24 ώρες ήταν 38,9% και στις 48 ώρες 45,8%. Τέλος, για ένταση ρεύματος 1,50 mA/cm<sup>2</sup> στις 24 ώρες η αποχλωρίωση επιτεύχθηκε σε ποσοστό 44,8%, ενώ για τις 48 ώρες ήταν 51,1% (Quyng et al, 2009).

Από την παραπάνω αναφορά άλλων παρόμοιων ερευνών για την αποχλωρίωση με ηλεκτροχημικές μεθόδους σιδερένιων αντικειμένων, αλλά και την εφαρμογή αποχλωρίωσης σε δοκίμια οπλισμένου σκυροδέματος με συνεχές ρεύμα, συγκριτικά με τα αποτελέσματα που έχουν αναφερθεί σε αυτό το κεφάλαιο για τα δείγματα στο πειραματικό μέρος αλλά και επί τόπου για την αποχλωρίωση του τροχού του ατμόπλοιου «Πατρίς» προκύπτει ότι:

- Για την εφαρμογή της ηλεκτροχημικής μεθόδου στα δοκίμια χωρίς αλλαγή σπογγώδους μέσου η απομάκρυνση χλωριόντων επιτυγχάνεται σε ποσοστό 97% για 72 ώρες ηλεκτρόλυσης σε σχέση με τις 24 ώρες.
- Με αλλαγή σπογγώδους μέσου το ποσοστό αποχλωρίωσης ανέρχεται στο 49% για 72 ώρες ηλεκτρόλυσης, σε σχέση με τις 48 ώρες.
- Για την εφαρμογή της μεθόδου στον τροχό, για την 2<sup>η</sup> αποχλωρίωση συγκριτικά με την πρώτη επιτυγχάνεται για ορισμένα σημεία σε ποσοστό 99%, με ένα μέσο όρο όλων των σημείων 36%. Ενώ για το σημείο εκείνο που ηλεκτρολύθηκε συνολικά για 72 ώρες, το ποσοστό ανέρχεται στο 41% και 22% για συνεχόμενη ηλεκτρόλυση 48 ωρών.

Από τα παραπάνω παρατηρείται ότι με βάση τις βιβλιογραφικές αναφορές για τις μεθόδους αποχλωρίωσης μεταλλικών αντικειμένων, η πιλοτική εφαρμογή στον τροχό του ατμόπλοιου «Πατρίς», ήταν αρκετά αποτελεσματική.



### 3.39 Γενικά Συμπεράσματα

Η απομάκρυνση των ιόντων χλωρίου από τον αρχαιολογικό σίδηρο και η σταθεροποίηση του, έχει αποτελέσει αντικείμενο ερευνών για πολλές δεκαετίες. Όταν ένα σιδερένιο αντικείμενο ανελκύεται από την θάλασσα, φέρει πάνω του προϊόντα διάβρωσης κυρίως ακαγενίτη, που αν δεν συντηρηθεί γρήγορα και επαρκώς η κατάστασή του επιδεινώνεται ταχύτατα, όπως συνέβη στον τροχό του ατμόπλοιου «Πατρίς».

Θεωρείται, ότι με την απομάκρυνση συγκέντρωσης χλωριόντων από τον αρχαιολογικό σίδηρο βελτιώνεται η σταθεροποίηση του αντικείμενου, όμως δεν υπάρχει έρευνα που να το έχει αποδείξει κάτι τέτοιο. Αυτό όμως που έχει αποδειχθεί από τις έρευνες είναι ότι τα αντικείμενα τα οποία αποχλωριώνονται έχουν μεγαλύτερο χρόνο ζωής από αυτά που δεν συντηρούνται (Rimmer et al, 2012). Ουσιαστικά είναι αδύνατο να απομακρυνθούν όλα τα χλωριόντα από ένα μεταλλικό αντικείμενο. Τα ιόντα χλωρίου παγιδεύονται στα προϊόντα διάβρωσης σχηματίζοντας ισχυρούς δεσμούς και εισέρχονται βαθύτερα όσο το πορώδες το επιτρέπει (Journal of the American institute for conservation).

Από τις βιβλιογραφικές αναφορές και τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την πιλοτική εφαρμογή της μεθόδου αποχλωρίωσης τόσο στα πειραματικά δοκίμια όσο και επί τόπου στον τροχό προκύπτουν τα παρακάτω:

- Το δυναμικό έκλυσης υδρογόνου που προκύπτει από το πειραματικό μέρος είναι περίπου -1210mV.
- Όσο αυξάνεται η ένταση του ρεύματος, αυξάνεται και η συγκέντρωση χλωριόντων που εισέρχεται στο αλκαλικό διάλυμα, κάτι που επιβεβαίωσαν όλες οι πειραματικές μετρήσεις και οι βιβλιογραφικές αναφορές.
- Η ηλεκτρόλυση με σπογγώδες μέσο υστερεί της εμφάνισης των δοκιμίων σε ποσοστό 47,85% περίπου για τις ίδιες συνθήκες.
- Η ηλεκτρόλυση με αλλαγή σπόγγου επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα από ότι η χρήση του ίδιου σπόγγου σε ποσοστό 40% για το ίδιο χρονικό διάστημα ηλεκτρόλυσης.
- Η συγκέντρωση χλωριόντων που απομακρύνεται από τα δοκίμια κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης μειώνεται σε σχέση με τον χρόνο. Το πιθανότερο είναι ότι το σύστημα συγκέντρωσης ιόντων χλωρίου των προϊόντων διάβρωσης με την συγκέντρωση χλωριόντων που εισέρχεται στο αλκαλικό διάλυμα, έρχεται σε ισορροπία σε 48 ώρες εφαρμογής της μεθόδου.

- Οι άνοδοι από πλέγμα επιφέρουν καλύτερα αποτελέσματα από την χρήση πλακών από ανοξείδωτο χάλυβα σε ποσοστό 42,17%.
- Η 1<sup>η</sup> εφαρμογή της μεθόδου στον τροχό (24 ώρες) επιτυγχάνει μείωση των χλωριόντων σε αυτόν σε ποσοστό που κυμαίνεται κατά μέσο όρο για τα δείγματα που μελετήθηκαν 61,5%. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα με ανάλυση SEM για όλη την επιφάνεια του πάχους διάβρωσης των χλωριόντων ανέρχονται σε ποσοστό 29%.
- Μετά την 2<sup>η</sup> εφαρμογή της μεθόδου στον τροχό (24 ώρες) επιτυγχάνεται μείωση της συγκέντρωσης των χλωριόντων σε σχέση με την 1<sup>η</sup> εφαρμογή σε ποσοστό κατά μέσο όρο όλων των δειγμάτων σε ποσοστό 58,5%. Από την ανάλυση SEM σε σχέση με την 1<sup>η</sup> εφαρμογή, η απομάκρυνση των χλωριόντων, για όλη την επιφάνεια του πάχους διάβρωσης, επιτυγχάνεται σε ποσοστό 83%, ενώ σε σχέση με δείγμα που δεν έχει αποχλωριωθεί είναι 88%.
- Για το δείγμα στο οποίο εφαρμόστηκε η μέθοδος για επιπλέον 24 ώρες μετά το πέρας και της 2<sup>ης</sup> αποχλωρίωσης, το ποσοστό συγκέντρωσης των χλωριόντων ανέρχεται στο 16%.
- Από την εφαρμογή της πιλοτικής μεθόδου αποχλωρίωσης στον τροχό συμπεραίνεται, όπως και στο πειραματικό μέρος η ισορροπία συγκέντρωσης των χλωριόντων στα προϊόντα διάβρωσης και στο αλκαλικό διάλυμα συμβαίνει στις 48 ώρες εφαρμογής της μεθόδου.

### 3.40 Προτάσεις για Συνέχιση της Έρευνας

Τα ενάλια σιδερένια αντικείμενα που ανασύρονται από θαλάσσιο περιβάλλον αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της πολιτιστικής κληρονομιάς κάθε λαού και φέρουν σημαντικά στοιχεία ιστορίας. Η συντήρηση τέτοιων αντικειμένων και κατασκευών κρίνεται απολύτως αναγκαία.

Η επιστημονική κοινότητα που ασχολείται με την συντήρηση όλων αυτών των αντικειμένων έχει κάνει ραγδαία άλματα για την βελτίωσή τους και την αποτελεσματικότητά τους. Η έρευνα που περιγράφηκε σε αυτή την διδακτορική διατριβή προσθέτει μια αποτελεσματική αντιμετώπιση για την αποχλωρίωση βιομηχανικών μνημείων από θαλάσσιο περιβάλλον με ηλεκτροχημική μέθοδο, η οποία είναι χαμηλού κόστους και μη τοξική τόσο στην εφαρμογή της, όσο και για το περιβάλλον .

Όμως η έρευνα δεν σταματάει, κάθε μελέτη δύναται να δώσει το έναυσμα όχι μόνο για βελτίωση, αλλά και για καινοτόμες ιδέες, με σκοπό να φέρουν πιο αξιόπιστα και λειτουργικά αποτελέσματα στην προσπάθεια για αειφορία των ενάλιων μεταλλικών μνημείων.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εισάγει την μελέτη νέων παραμέτρων για την καλύτερη αποτελεσματικότητα της εφαρμοζόμενης μεθόδου. Αυτές οι παράμετροι είναι:

- Η χρήση κάποιου άλλου μέσου, π.χ αντί για σπόγγο, τζελ που να έχει μεγάλη απορροφητικότητα και αντοχή σε αλκαλικά διαλύματα.
- Η χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων του αλκαλικού διαλύματος. Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε μόνο διάλυμα 1M NaOH. Αλκαλικό διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης μπορεί να φέρει μικρότερους χρόνους αποχλωρίωσης και να επιτυγχάνει μεγαλύτερη απομάκρυνση χλωριόντων.
- Η χρήση άλλων αλκαλικών διαλυμάτων. Με βάση τις βιβλιογραφικές αναφορές ένα διάλυμα που επιφέρει πολύ καλά αποτελέσματα στην αποχλωρίωση μεταλλικών αντικειμένων είναι αυτό το  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  το οποίο θα μπορούσε να μελετηθεί σε διάφορες συγκεντρώσεις.
- Στο πειραματικό μέρος διαπιστώθηκε ότι η χρήση ανόδων από πλέγμα, οδήγησαν σε καλύτερα αποτελέσματα, επομένως η χρήση άλλων ανόδων για την αποχλωρίωση του τροχού του ατμόπλοιου «Πατρίς», θα μπορούσε να φέρει πιθανότατα ακόμη καλύτερα αποτελέσματα και

μικρότερη διάρκεια εφαρμογής της μεθόδου, αν και μπορεί να αυξάνει το κόστος.

- Η πιλοτική μέθοδος αποχλωρίωσης εφαρμόστηκε με αλλαγή του σπογγώδους μέσου κάθε 24 ώρες, το οποίο έφερε καλύτερα αποτελέσματα για τον ίδιο χρόνο εφαρμογής. Η αλλαγή του μέσου σε μικρότερο χρονικό διάστημα (π.χ 6ώρες), πιθανότατα να έφερε καλύτερα αποτελέσματα.
- Από το πειραματικό μέρος διαπιστώθηκε ότι η μεγαλύτερη ένταση ρεύματος οδηγούσε σε μεγαλύτερη συγκέντρωση απομάκρυνσης χλωριόντων. Στον τροχό εφαρμόστηκε 15  $\mu\text{A}/\text{m}^2$ , μεγαλύτερη ένταση ρεύματος, με δυναμικό μικρότερο από - 1200 mV (ώστε να αποφευχθεί έκλυση υδρογόνου), θα μπορούσε να φέρει καλύτερα και σε μικρότερη διάρκεια αποτελέσματα.
- Αυτό που θα πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι το ατμοσφαιρικό περιβάλλον στο οποίο εφαρμόζεται η μέθοδος αποχλωρίωσης. Στην περίπτωση του τροχού ήταν τελείως απροστάτευτος από τις καιρικές συνθήκες, στο ήδη υπάρχον επιθετικό λόγω αλατονέφωσης περιβάλλον της Σύρου. Η δημιουργία ενός στεγάστρου στο προς αποχλωρίωση μνημείο το προστατεύει από την συνεχή έκθεση στον ήλιο, με αποτέλεσμα να μην εξατμίζεται γρήγορα το αλκαλικό διάλυμα, αλλά και από την βροχή, ώστε να μην αραιώνεται η συγκέντρωση του διαλύματος λόγω εμποτισμού του πορώδους μέσου από το βρόχινο νερό.

## *Βιβλιογραφία*

***“If you steal from one author it’s plagiarism, if you steal from many it’s research”***

*Wilson Mizner*

### Αργυροπούλου κ.α, 2015

Αργυροπούλου. Β, Γιαννουλάκη. Μ, Πολυκρέτη. Ν, “Η ανάρσωση ενάλιων μεταλλικών αντικειμένων”, Οδηγός καλής πρακτικής, 2015, ΤΕΙ Αθηνών (σελ19),(σελ 124-125),(σελ128-130),(σελ144),(σελ154),(σελ157)

### Βαρουφάκης, 2005

Βαρουφάκης. Γ, “Η ιστορία του σιδήρου από τον Όμηρο στον Ξενοφώντα”, Ελληνικά γράμματα, 2005,(σελ26-30)

### Γιαννουλάκη κ.α, 2015

Γιαννουλάκη. Μ, Ζαχαροπούλου. Α, Καμάνη. Κ, Μπατής. Γ, Πιτσιρή. Π, Ράπτη. Σ, Τυράσκη. Β, “Διαχείριση ενάλιων ευρημάτων από το ναυάγιο του «Πατρίς»”, Οδηγός καλής πρακτικής, 2015, ΤΕΙ Αθηνών, (σελ173-174)

### Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας

Δελτίο δεδομένων ασφαλείας σύμφωνα με τον 1907/2006/ΕΚ, Άρθρο 31

### Μοροπούλου, 2004

Μοροπούλου. Α, “Φαινόμενα και μηχανισμοί φθοράς”, Εισαγωγή στην παθολογία και αποκατάσταση μνημείων και υλικών, ΜΔΕ-Προστασία μνημείων και συνόλων, ΕΜΠ, 2004, Αθήνα

### Μπατής, 2004

Μπατής. Γ, “Η διάβρωση του οπλισμού του σκυροδέματος”, ΕΜΠ, 2004, Αθήνα

### Μπατής κ.α, 2000

Μπατής. Γ, Ρακαντά. Ε, Τσάμπρας. Λ, Μουγιάκος. Σ, Αγναντιάρη. Γ, “Διάβρωση χαλύβων οπλισμού του σκυροδέματος”, ΤΕΕ, 2000, Αθήνα

### Παπαδημητρίου, 1993

Παπαδημητρίου. Γ. Δ, “Γενική μεταλλογνωσία ΙΙ-Τα κράματα”, ΕΜΠ, 1993, (σελ44, σελ105)

Υφαντής, 2002

Υφαντής. Δ. Κ, “Υλικά-Διάβρωση και προστασία”, ΕΜΠ, 2002, Αθήνα

Χρυσουλάκης, 1992

Χρυσουλάκης. Γ, “Στοιχεία φυσικής μεταλλουργίας”, Vol.2, ΕΜΠ, 1992, σελ58-62

Abbott, 1972

Abbott, M.M.; Van Ness, H.C. *Schaum's Outline of Theory and Problems of Thermodynamics*. McGraw-Hill: New York, NY, USA, A972 New York, NY, USA, 1972. <https://snia.mop.gov.cl/repositorioidga/handle/20.500.13000/2577>

Argo, 1981

Argo. I, “On the nature of ‘ferrous’ corrosion products on marine iron”, *Studies in Conservation*, 1981, 26:42-44

Πηγή: [https://www.argolikeseidhseis.gr/2018/09/drone\\_9.html](https://www.argolikeseidhseis.gr/2018/09/drone_9.html)

Argyropoulos and Batis, 2013

Argyropoulos.V, Batis. G, “Saving a marine iron paddle wheel removed from the 1868 steam engine shipwreck ‘Patris’ during an economic crises in Greece”, Bigstuff, Ottawa, 2013

Argyropoulos et al, 1997

Argyropoulos. V, Selwyn. L. S, Logan. J. A, “Developing a conservation treatment using ethylenediamine as a corrosion inhibitor for wrought iron objects found terrestrial archaeological sites”, *Metal '95*, James & James Ltd,1997, London, 153-158

Arya and Shawqi, 1996

Arya. C, Shawqi. Q. Said, “Factors influencing electrochemical removal of chloride from concrete”, *Cement and Concrete Research*, 1996

Askey et al, 1997

Askey. A, Lyon. S. , Thompson, G. E, Wood. G. C, Cooke. M, Sage. P, “The corrosion of iron and zinc by atmospheric hydrogen chloride”, *Corrosion Science*, 1997, 39:539-553

Ashley-Smith, 1999

Ashley-Smith. J, “Risk assessment for object conservation”, Butterworth-Heinemann, 1999, Oxford

Batis et al, 2015

Batis. G, Zacharopoulou. A, Zacharopoulou. E, Siova. E, Argyropoulos. V, “Dechlorination of large marine iron artifact using a novel technique involving impressed current”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2015, pp259-269

Batis et al, 2005

Batis. G, Kouloumbi. N, Pantazopoulou. P,  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.02.015>

Batis and Rakanta, 2005

<http://dx.doi.org/1016/j.cemconcomp.2004.02.038>

Barker et al, 1982

Barker. B. D, Kendell. K, O’ Shea. S, “The hydrogen reduction process for the conservation of ferrous objects”, *Maritime Monographs and Reports*, No 53, 1982, 23-27

Berducou, 1996

Berducou. M, “Introduction to archaeological conservation”, Los Angeles, J. Paul Getty Trust:248-259, 1996

Bertholon, 2001

Bertholon. R, “Characterization and location of the original surface of corroded archaeological objects”, *Surface Engineering*, 17(3), 2001, 241-245

Bertholon, 2007

Bertholon. R, “Archaeological metal artefacts and conservation issues: long-term corrosion studies”, Woodhead, Cambridge, 2007, England

Boomfield, 2008

Boomfield. J, “The application of electrochemical and other techniques to our aging built infrastructure for the repair and conservation of buildings, bridges and structures of historic and architectural importance”, 17<sup>th</sup> International Corrosion Congress 2008, Corrosion control in the service of society, 2008, Las Vegas, pp1-19

Boyatzis et al, 2012

Boyatzis. S, Douvas. C, Antonios. M, Argyropoulos. V, Siatou. A, Vlachopoulou. M, “Characterization of a water-dispersive metal protective coating with Fourier Transform Infrared Spectroscopy, modulated differential scanning calorimetry and ellipsometry”, *Applied Spectroscopy*, 66(5), 2012, 132A-144A

Bradley, 1985

Bradley. S. M, in S. Keene ed “Corrosion inhibitors in conservation”, UKIC occasional paper 4, UK institute in Conservation, 1985, 29-30

Brandt, 1992

Brandt. D. A, "Metallurgy fundamentals", The Goodheart-Willcox Company, INC, South Holland, 1992 Illinois, (pp 32-38)

BROMECC 4

Comparison of quantitative methods of Cl measurements for metal conservation and desalination, BROME(4), ICOM-CC, 2002, Metal working group

Brostoff, 1996

Brostoff L. B, Metals '95, James & James Ltd, 1996, 99-108

Brostoff and De La Rie, 1998

Brostoff L. B, De La Rie E.R, in Metals '98, James & James Ltd, 1998, 320-328

Chase, 1994

Chase. T, "Chinese bronzes: casting, finishing, patination and corrosion", In Scott D. A, Podany. J and Cosidine.B. B, eds: "Metallurgy of the heritage and surface science", The Getty Conservation Institute, 1984, 85-117

Cobern, 1978

Cobern. S. K, "Corrosion in fresh water", Metals Handbook, Vol1, American society for metals, Metals Park, 1978, Ohio, 733-738

Cornel and Schwertmann, 1996

Cornel. R. M, Schwetmann. U, "The iron oxides", VCH, 1996, Weinheim

Cronyn, 1990

Cronyn. J. M, "The elements of archaeological conservation", Routledge, 1990, London

Denbigh, 1981

Denbigh, K. *The Principles of Chemical Equilibrium*, 4<sup>th</sup> ed, Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1981

Dermaz et al, 2007

Dermaz. A, Chebabe. D, Hammouch. H, Goursa. M, Hajjaji. N, Srhiri. A, "Atmospheric corrosion inhibitor of historical steel by FTPTS formulation based of triazole-thione", Laboratory of Electrochemistry, Corrosion and Environment, Faculty of Science, 2007, Morocco

Dilman et al, 2004

Dilman. P, Mazaudier. F, Hoerle. S, "Advances in understanding atmospheric corrosion of iron I – Rust characterization of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion", Corrosion Science, 2004, 46(6), 1401-1429



Efird, 1982

Efird. K. D, “Forms of corrosion recognition and preservation”, Corrosion/75, C.P. Dilon ed, NACE. Houston, 1982, p35

Elligson et al, 2004

Elligson. L. A, Shedlosky. T. J, Bierwagen. G.P, DE La Rie. E. R, Brostoff. L. B, Studies in Conservation, 49, 2004, 53-62

Elsener and Angst, 2007

Elsener. B, Angst. U, “Mechanism of electrochemical chloride removal”, Corrosion Science, 49, 2007, 4504-4522

Πηγή: <https://www.elliniko-panorama.gr/articles/208/1,6/britannic%7C-o-vasilias-twn-nauagiwn-tis-mesogeiou.html>).

[en.wikipedia.org](https://en.wikipedia.org)<sup>a</sup>

[https://en.wikioedia.org/wiki/wreck\\_of\\_the\\_RMS\\_Titanic](https://en.wikioedia.org/wiki/wreck_of_the_RMS_Titanic)

[en.wikipedia.org](https://en.wikipedia.org)<sup>b</sup>

[https://en.wikioedia.org/wiki/German\\_battleship\\_Bismark](https://en.wikioedia.org/wiki/German_battleship_Bismark)

[en.wikipedia.org](https://en.wikipedia.org)<sup>c</sup>

[https://en.wikioedia.org/wiki/USS\\_Arizona\\_\(BB\\_39\)](https://en.wikioedia.org/wiki/USS_Arizona_(BB_39))

[en.wikipedia.org](https://en.wikipedia.org)<sup>d</sup>

[https://en.wikioedia.org/wiki/%CE%98%CE%B1%CE%B9%CE%BF\\_%CE%BD%CE%B5%CF%81%CF%8C](https://en.wikioedia.org/wiki/%CE%98%CE%B1%CE%B9%CE%BF_%CE%BD%CE%B5%CF%81%CF%8C)

Πηγή: Fahrana et al, 2013

Fahrana. Z. F., Kamarudin. H., Rahmat. Azmin., Al Bakri Mustafa., “A Study on Corrosion Behavior of Reinforcement Bar Embedded in Geopolymer Paste by Open Circuit Potential”, Australian Journal of basic and Applied Sciences, 7(5): 230-235, 2013, ISSN 1991-8178

Erhardt et al, 1984

Erhardt. D, Hopwood. W, Padfield. T, Veloz. N. F, ICOM-CC, 7<sup>th</sup> Triennial Meeting, Compehagen, 1984, 1-3

Espie et al, 2000

Espie. L, Lacoudre. N, Beldjoudi. T, Dugot. J, Techne, 12(2000), 19-27

Fajardo et al, 2006

Fajardo. G, Escadeillas. G, Arlagueie. G, “Electrochemical chloride extraction (ECE) from steel-reinforced concrete specimens contaminated by ‘artificial sea-water’”, Corrosion Science, 48, 2006, 110-125

Fowler, 1992

Fowler. P. J, “The past in contemporary society: then, now”, London, Routledge, 1992

Garces et al, 2005

Garces. P. J, Sanchez de Rozas, Climent. M. A, “Effect of reinforcement bar arrangement on the efficiency of electrochemical chloride removal technique applied to reinforced concrete structures”, Corrosion Science, 2005

Gastaiger, 2008

Gastaiger. S, “Nachhaltige Konservierung archaologischer Eisenfunde durch Natrium- Sulfid Entsalzung”, Jahrbuch der Bayerischen Denkmalpflege, Band 60/61, 2008, 19-24

Gene and Aaron, 1954

Gene. E, Aaron. I, “Faraday’s electrochemical laws and the determination of equivalent weights”, Journal of Chemical Education, 31, 1954, 226-232

Giannoulaki et al, 2005

Giannoulaki. M, Argyropoulos. V, Panou. T, Moundrea-Agrafioti. A, Themelis. P, “The feasibility of using portal X-Ray radiography for the examination of the technology and the condition of metals collection housed in the museum of Ancient Messene, Greece”, Art Conservation-Restoration-Studies and Practise, Vol VIII, Poland, 2005, pp163-176

Giannoulaki et al, 2007

Giannoulaki. M, Argyropoulos. V, Michalakakos. G, Panou. T, Kantarelou. V, Zarkadas. Ch, Karydas. A, Perdikatsis. V, Apostolaki. C, “A conservation survey of museum metals collections using portable scientific techniques: A case study in the museum of ancient Messene, Greece”, In C. Degryny, R van Langh, I. Jcosten, B. Akersmit, (eds), Metal '07, Interim meeting of the ICOM-CC Metal WG, Amsterdam, Book 1, 2007, pp 67-72

Giannoulaki et al, 2008

Giannoulaki. M, Argyropoulos. V, Michalakakos. G, Panou. T, Kantarelou. V, Poulimeneas. S, “A systematic approach for the damage assessment of museum metals collections based on statistics and portable techniques: The case study of Ancient Messene, Greece”, British Archaeological Reports, BAR, 2008, 121-129

Gilberg and Seeley, 1981

Gilberg, M. R and Seeley N. I, “The identity of compounds containing chloride ions in marine iron corrosion products: a critical review”, *Studies in Conservation*, 26, 1981, 50-56

Gonzales et al, 2004

Gonzales. N.G, De Vivies. P, Drews. J. M, Mardikian.P, “Hunting free and bound chloride in the wrought iron rivets from the American civil war submarine H. L. Hunley”, *Journal of the American Institute for Conservation*, No 2, 2004, 143

Griz et al, 2000

Griz. V. E, Milova. L. Ya, Kuchinsky. V. N, Levin. S. Z, Vinogradova. V. P, *Pro.Met*, 12, 1976, 180-172

Graedel and Frankenthal, 1990

Graedel. T. E, Frankenthal. R. P, “Corrosion mechanisms for iron and low alloy steels exposed to the atmosphere”, *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 1990, 2385-2394

Grobler and Minnit, 1999

Grobler. F, Minnit. R.C.A, “The increasing role of a direct reduced iron in global steelmaking”, *The Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy*, 199, 1999, (pp111-116)

Guilminot et al, 2012

Guilminot. E, Neff. D, Remazeiles. C, Reguer. S, Kergoulay, F, Pele. C, Rebiere. J, “Influence of crucial parameters on the dechlorination treatments of ferrous objects from seawater”, *Studies in Conservation*, 57(4), 2012, 227-236

Πηγή: <https://www.hawaiipublicradio.org/local-news/2021-12-15/no-timeline-on-reopening-as-dock-repairs-begin-for-uss-arizona-memorial>

Hein and Degrigny, 2008

Hein. A, Derigny. C, “The application of non-destructive technologies for the damage assessment of metal objects”, In Argyropoulos (ed), *Metals and Museums in the Mediterranean*, TEI of Athens, 125-136

Hjelm – Hansen et al, 1992

Hjelm-Hansen. N, van Lanschot. J, Szalkay. C. D, Turgoose. S, “Electrochemical monitoring of archaeological iron artifact during treatment, Non-destructive testing”, *Microanalytical Methods and Environment Evaluation for Study and Conservation of Works of Art*, 3<sup>rd</sup> International Conference, Viterbo, 1992, 361-373

Hollner et al, 2007

Hollner. S, Mirambet. F, Texier. A, Rocca. E, Steinmetz. J, “Development of new non-toxic corrosion inhibitors for cultural property made of iron and copper alloys”, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, 2007, France

Hunter, 1950

Hunter. L. C, “Steamboats on the western rivers – an economical and technological history”, Dover publications, 1950, (pp 107-120)

Jaqueline and Kroschwitz, 1997

Jaqueline. Ed, Kroschwitz. I, “Silver compounds”, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol22, 4<sup>th</sup> Edition, John Wiley and Sons, 1997, New York

Jickell and Tim, 2012

Jickell. Ch, Tim. R, “Marine Geochemistry”, Blackwell Publishing, ISBN 978-1-118-34907-6

Jones, 1996

Jones. D. A, “Principles and prevention of corrosion”, Corrosion and Anti-Corrosives, 1996, pp 11-24, 51-54, 357-379

Karydas, 2007

Karydas. A, “Application of portable XRF spectrometer in the analysis of museum metal collections”, Annali di chimica, 97,7,2007, pp419-432

Keene, 1984

Keene. S, IIC Conference: Adhesive and Consolidants, 1984, 104-106

Keene and Orton, 1985

Keene. S, Orton. C, “Stability of treated archaeological iron: An assessment”, Studies in Conservation, 30,1985, 136-142

Keller, 1965

Keller. P, “Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von beta-FeOOH in Rost”, Werkstoffe und Korrosion, 2, 1969, 102-108

Ketepo.gr

<http://www.ketepo.gr/el/>

Khan et al. 2015

Khan, Umar Saeed, et al. Transformation Mechanism of Magnetite nanoparticles. *Materials Science-Poland*. 2015, Vol. 33, 2, pp. 278-285.  
DOI: 10.1515/msp-2015-0037.

Knight, 1982

Knight. B, "Why do some iron objects break up in store?", Conservation of iron, National Maritime Museum Monographs and Reports, No 53, Greenwich, 1982, 50-51

Knight, 1997

Knight. B, "The stabilization of archaeological iron, past, present, future", Metal '95, James and James, London, 1997, 36-40

Lang and Middleton, 1997

Lang. J, Middleton. A, "Radiography of cultural material", Butterworth, 1997

Liu and Li, 2008

Liu. J and Li. Y, "The study of immersion chloride extraction of iron artifacts", Materials and Corrosion, 59(1), 2008, 52-55

Loeper-Attia and Weker, 1997

Loeper-Attia. M. A, Weker. W, "Dechloruration d'Objects Archaeologiques en fer par la Methode du Sulfite Alcalin a l'IRRAP", Metal '95, James and James, London, 1997, 162-166

Πηγή: <http://m.international-pc.com/Pages/news.html>

Mackay, 1960

Mackay. A. L, "Beta-ferric oxyhydroxide", Mineralogical Magazine, 32, 1960, 270-280

Macur, 1996

Macur. J.M-C, "Microscopy: A guide to materials characterization and chemical analysis", John. P. Sibilis, 1996

Madsen, 1967

Madsen. H. B. "Studies in conservation", 18, 1967, 163-167

Marechal et al, 2007

Marechal. L, Perrin. S, Dillman. P, Santarini. G, "Study of the atmospheric corrosion of iron by ageing historical artefacts and contemporary low – alloy steel in a climatic chamber: comparison with mechanistic modelin", Commisariat a l'Energie Atomique, France, Woodhead, 2007, 132-133

Mathias, 1994

Mathias. C, "A conservation strategy for seventeenth-century archaeological site at ferryland, Newfoundland", Journal of the International Institute for Conservation-Canadian Group, 19, 1994, 14-23

Mathias et al, 2004

Mathias. C, Ramsdale. K, Nixon. D, “Saving archaeological iron using the revolutionary preservation system, Metal ’04, Canberra, Australia, 2004

Mathiesen et al, 2003

Mathiesen. H, Hilbert. L. R, Gregory. D. J, “The occurrence and stability of siderite as a corrosion product on archaeological iron from waterlogged environment”, Studies in Conservation, 48 (3), 2003, 183-194

Memet, 2007

Memet. J. B, “The corrosion of metallic artefacts in seawater: descriptive analysis”, Laboratoire Arc’ Antique, France, Woodhead, Publishing in Materials, 48, 2007, 153-164

Merk, 1981

Merk. L.E, “Studies in conservation”, 26, 1981, 73-76

Misawa et al, 1974

Misawa. T, Hashimoto. K, Shimodaira. S, “The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature”, Corrosion Science, 14, 1974, 131-149

Πηγή: <https://www.mixanitouxronou.gr/apo-toys-argonaytes-sto-archaiotero-athikto-nayagio-ploiyo-poia-itan-i-poreia-toy-sti-mayri-thalassa-kai-giati-epivevaionei-oti-i-argo-den-itan-apla-enas-mythos/>.

Mourey, 1996

Mourey. W, in Metals ’95, James and James Ltd, 1996, 225-227

Mourey and Czerwinsky, 1993

Mourey. W, Czerwinsky. E, ICOM-CC 10<sup>th</sup> Triennial Meeting, Washington, DC , 1993, 779-785

Murty, 1996

Murty. N, “X-Ray Analysis: A guide to materials characterization and chemical analysis”, John. P. Sibilis, 1996

NACE International, 2007

NACE International, SP0107-2007, Electrochemical Realkalization and chloride extraction for reinforced concrete, 2007

Πηγή: <http://www.nace.org/cstm/store/product.aspx?id=1c0efa23-0162-41c5-857e-1133af5398cd>

Nordberg, 2007

Nordberg. G, "Handbook on the toxicology of metals", Academic Press, ISBN 0123694132, 2007, pp 810-813

North, 1976

North. N. A, "Formation of coral concretions on marine iron", The international journal of nautical archaeology and underwater exploration, 5.3, 1976, 253-258

North, 1982

North. N. A, "Corrosion product on marine iron", Studies in Conservation, 27, 1982, 75-83

North, 1987

North. N. A, "Conservation of metals", Conservation of marine archaeological objects, Butterworth, 1987, pp214-227

North and McLeod, 1987

North. N. A, McLeod. I. D, "Corrosion of metals", Butterworths, Series in conservation and museology. 1987, pp 73-76

North and Pearson, 1978

North. N. A, Pearson. C, "Washing methods for chlorine removal from marine iron artefacts", Studies in Conservation, 23, 1978, 174-186

Oddy, 1987

Oddy. W. A, "A new method for the conservation of iron", Recent Advances in conservation and analysis of artifacts, Summer School Press, London, 1987, 155-158

Oddy and Hughes, 1982

Oddy. W. A, Hughes. S, "The stabilization of active bronze and iron antiquities by the use of sodium sesquicarbonate", Studies in Conservation, 15, 1970, 183-189

Orellan et al, 2004

Orellan. B, Escadeillas. G, Arliquie. G, "Electrochemical chloride extraction: Efficiency and side effects", Cement and Concrete Research, 34 (2), 2004, 227-234

Otieno – Alego et al, 1998

Otieno – Alego. V, Hallam. D, Viduka. A, Neath. G, Greagh. D in Metals '98, James and James Ltd, 1998, 315-319

Oswald, 1997

Oswald. N, "In search of the lost surface. 10 years of active hydrogen research: An attempt to convert destructive criticism into improvements of the plasma method", Metal '95, James and James, London, 1997, 133-137

Oswald and Feitknecht, 1964

Oswald. H.R, Feitknecht. W, "Über die Hydroxidhalogenide  $Me_2(OH)_3 Cl, -Br-I,$  zweiwertiger Metalle (Me=Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Mn)", Helvetica Chimica Acta, 47, 1964, 272-289

Pearson, 1987

Pearson. C, "On - Site storage and conservation", Conservation of Marine Archaeological Objects, Butterworths, 1987, pp105-107

Pedefferi, 1996

Pedefferi. P, "Cathodic protection and Cathodic prevention", Construction and Building Materials, Vol 10, No 5, 1996, pp341-402

Pennec et al, 1990

Pennec. S, Lacourde. N, Montlucon. J, "The conservation of Titanic artefacts", Bulletin of the Australian Institute for Maritime Archaeology, 13(2), 1990, 23-26

Πηγή: <https://periklisdeligiannis.wordpress.com/2016/09/02/replica-of-vasa-bronze-cannon-shot/>.

Πηγή: <https://gr.pinterest.com/pin/542261611355486721/>

Poberge, 2000

Poberge. P. R, "Oxygen in seawater", McGraw Hill, 2000, pp1140

Pourbaix, 1972

Pourbaix. M, "Significance of protection potential in pitting, intergranular corrosion and stress corrosion cracking", Journal of Less Common Metals, 28, 1972, 51-69

Preece et al, 1996

Preece. C, Hallam. D, Health. G, Greagh. D, Ashton. J, in Metals '95, James and James Ltd, 1996, 223-241

Protagon.gr

<http://www.protagon.gr/themata/katadysi-sta-pio-elkystika-navagia-tou-kosmou-44341817931>

Quyang et al, 2009



Quyang. W, Cao. X, Wang. N, “A mathematical model for electrochemical chloride removal from marine cast iron artifacts”, Science Direct, Vol 2, No 2, 2009

Πηγή:<https://www.rareirishstuff.com/blog/pocket-watch-retrieved-from-an-unknown-victim-of-the-titanic.5128.html>.

Refait and Gemin, 1997

Refait. Ph, Gemin. J-M.R, “The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl in aqueous solution:the formation of akageneite vs goethite”, Corrosion Science, 39, 1997, 539-553

Reguer and Dillmann, 2007

Reguer. S, Dillmann. P, “Contribution of local and structural characterization for studies of the corrosion mechanisms related to the presence of chlorine on archaeological ferrous artefacts”, Corrosion of Metallic Heritage Artefacts, European Federation of Corrosion Publication, No 48, 2007

Rimmer, 2010

Rimmer. M, “Investigating the treatment of chloride infested archaeological iron objects”, Thesis submitted to Gardiff University In Canditature for Phd, June 2010, 54-58

Rimmer et al, 2012

Rimmer. M, Watkinson. D, Wang. Q, “The efficiency of chloride extraction from archaeological iron objects using deoxygenated alkaline solution”, Studies in Conservation, 57(1), 2012

Roberge, 2000

Roberge. P. R, “Oxygen in seawater”, Handbook of Corrosion McGraw-Hill, 2000, pp1140

Rocca and Mirambet, 2007

Rocca. E, Mirambet. F, “Corrosion inhibitors for metallic artefacts: Temporary protection”, European Federation of Corrosion Publications, No48, 2007, pp 306-314

Sabot et al, 2002

Sabot. R, Compere. C, Memet. J. B, “Corrosion des Metaux et alliges, Mecanismes et Phenomenes”, Hermes Science Publications, Lavoiser, Paris 2002, pp353-368

Scharff and Black, 1980

Scharff. W, Black. B. W. J, “The effect of hydrogen reduction on the properties of ferrous materials”, Studies in Conservation, 25, 1980, 87-96

Schmidt-Ott, 2004

Schmidt-Ott. K, "Plasma-reduction: Its potential for use in the conservation of metals", Metal '04, National Museum of Australia, 2004, 235-246

Schmidt-Ott and Oswald, 2006

Schmidt-Ott. K, Oswald. N, "Alkaline sulfite desalination: Tips and tricks", VDR Conference Hnadbook, Mannheim, Germany, 17, 2006

Schmutzler and Ebinger – Rist, 2008

Schmtzler. B, Ebinger-Rist. N, "The conservation of iron objects in archaeologicalpreservation-application and further development of alkaline sulphite method for conservation of large quantities of iron finds", Materials and Corrosion, 59(3), 2008, 248-253

Schwertmann and Cornell, 1991

Schwertmann. U, Cornell. R. M, "Iron oxides in the laboratory", VCH Publishers, New York, 1991

Scott, 1991

Scott. D.A, "Metallography and microstructure of ancient and historic metals", The Getty Conservation Institute, 1991, 37

Scott and Seeley, 1987

Scott. D. A, Seeley. N. J, "The washing of fragile iron artifacts", Studies in Conservation, 32, 1987, 73-76

Selwyn and Argyropoulos, 2005

Selwyn. L. S, Argyropoulos. V, "Removal of chloride and ions from archaeological wrought iron with sodium hydroxide and ethylenediamine solutions", Studies in Conservation, 50(2), 2005, 81-100

Selwyn and Argyropoulos, 2006

Selwyn. L, Argyropoulos. V, "Chlorine determination in archaeological wrought iron by instrumental neutron activation analysis", Canadia Conservation Institute, J.ACCR, Vol 31, 2006

Selwyn et al, 1999

Selwyn. L. S, Sirois. P. J, Argyropoulos. A, "The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeite", Studies in Conservation, Vo 44, 1999, 217-232

Selwyn et al, 2001

Selwyn. L. S, McKinnon. R. W, Argyropoulos. V, "Models for chlorine ion diffusion in archaeological iron", Studies in Conservation, 46, 2001, 109-120

Sharp et al, 2002

Sharp. R. St, Clemena. G. G, Virmani. P. Y, Stoner. E. G, Kelly. G. R, "Electrochemical chloride extraction: Influence of concrete surface on treatment", U.S Department of Transportation, The state of Virginia, 2002, pp17-28

shop.bsigroup.com, 2011

<http://shop.bsigroup.com/ProductDetail/?pid=000000000030185961>

Siatou et al, 2007

Siatou. A, Argyropoulos. V, Charalambous. D, Polikreti. K, Kaminari. A, "Testing new coatings systems for long-term protection of copper and iron alloy collections exposed in uncontrolled museum environment", CSSIM Conference, 2007

Siegwart et al, 2005

Siegwart. M, Lyness. J. F, McFarland. B. J, Doyle. G, "The effect of electrochemical chloride extraction on Pre-stressed concrete", Construction and Building Materials, 19, 2005, 585-594

Sjogren and Buchwald, 1991

Sjogren. A, Buchwald. V. F, "Hydrogen plasma reactions in a d.c mode for the conservation of iron meteorites and antiquities", Studies in Conservation, 36, 1991, 161-171

Skinner, 1980

Skinner. T, "The treatment of archaeological iron by the alkaline sulphite method", Conservation of Iron, National Museum of Antiquities of Conservation of Scotland

Sorsa and Degriigny, 1999

Sorsa. S, Degriigny. Ch, "Immersion of marine iron artefacts in basic solution", ARC' ANTIQUE, Institute of Art and Design, Vantaa-Finland, 1999, pp9

Stahl et al, 2003

Stahl. K, Nielsen. K, Jiang. J, Hanson . C. J, Norby. P, Lanshot. J. V, "One the akageneit crystal structure, phase transformation and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts", Corrosion Science, 45, 2003, pp2563-2575

Staicopoulos, 1963

Staicopoulos. D. N, "The role of cementine in acionic corrosion of iron", Journal Electrochemical Society, 110, 1963, 1121-1124

Strong, 1961

Strong. F. C, "Faraday's Laws in one equation", Journal of Chemical Education, 38(2):98, 1961

Swamy and McHugh, 2006

Swamy. R. M, McHugh St, “Effectiveness and structural implications of electrochemical chloride extraction from reinforced concrete beams”, Cement and Concrete Composites, 2006

Technishes Merkblatt

Technishes Merkblatt, Conrads, Dr.A. Conrads Lacke GmbH and Co.KG

Technochrom S.A

Technochrom S.A, Technodur AB, Head Office

Thicket, 2005

Thicket. D, “Analysis of iron corrosion products with Fourier transform infra-red and Raman spectroscopies”, Proceedings of Sixth Infra-red and Raman Users Group Conference, Florence, Italy, 2005, 86-92

Tian et al. 2022

Tian, H.; Cui, Z.; Ma, H.; Zhao, P.; Yan, M.; Wang, X.; Cui, H. “Corrosion Evolution and Stress Corrosion Cracking Behavior of Low Carbon Steel Bainite Steel in the Marine Environments: Effect of Marine Zones.” *Corros. Sci.* 2022, 206, 110490. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110490>.

Turgoose, 1982<sup>a</sup>

Turgoose. S, “The corrosion of archaeological iron during burial and treatment”, *Studies in Conservation*, 30, 1982, 13-18

Turgoose, 1982<sup>b</sup>

Turgoose. S, “Post – excavation changes in iron antiquities”, *Studies in Conservation*, 27, 1982, 97-101

Turgoose, 1985

Turgoose. S, in S. Keene ed, “Corrosion inhibitors in conservation”, UKIC Occasional, Paper 4, UK Institute for conservation, 1985, 13-17

Πηγή: <https://www.tanea.gr/2018/09/14/people/nayagio-i-istoria-tou-ploiou-panagiotis-pou-prosarakse-sti-diasimi-paralia/>).

Πηγή: [top2bottom.tech/el/pss-patris-1868](http://top2bottom.tech/el/pss-patris-1868)

Πηγή:

<https://www.touristorama.com/m/%CE%BD%CE%B1%CF%85%CE%B1%CE%B3%CE%B9%CE%B1%CE%B5%CE%BB%CE%BB%CE%B7%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CF%89%CE%BD%CE%B8%CE%B1%CE%BB%CE%B1%CF%83%CF%83%CF%89%CE%BD-10086>

Turgoose, 1993

Turgoose. S, "Structure, composition and deterioration of unearthed iron objects in current problems in the conservation of metal antiquities", National Research Institute of cultural Properties, Tokyo, 1993, 35-42

Turner, 1985

Turner. S. J in S. Keene ed "Corrosion inhibitors in conservation", UKIC, Occasional Paper 4, UK Institute in Conservation , 1985, 29-30

Tylecote, 1977

Tylecote. R. F, "Durable materials for seawater: The archaeological evidence", International Journal of Natural Archaeology and Underwater Exploration, 6, 1997, 269-283

Tylecote and Black, 1980

Tylecote. R. F, Black. W. J, "The effect of hydrogen reduction on properties of ferrous materials", Studies in Conservation, 25, 1980, 87-96

Unesco.org

Unesco 2001 on the protection of underwater cultural heritage  
<http://www.unesco.org/new/en/culture/themes/underwater-cultural-heritage/2001-convention/official-text>

visitgreece.gr

[http://www.visitgreece.gr/el/greeceonthespotlight/diving\\_parks](http://www.visitgreece.gr/el/greeceonthespotlight/diving_parks)

Voinitci et al, 2008

Voinitci. D, Juliens. S, L' Orente. S, "The relation between electrokinetics and chloride transport through cement-based materials", Cement and Concrete Composites, 2007

Wang et al, 2008

Wang. Q, Dove. S, Shearman. F, Smirniou. M, "Evaluation of methods of chloride ion concentration determination and effectiveness of desalination treatments using sodium hydroxide and alkaline sulphite solutions", The Conservator, Vol 31, 2008

Watkinson, 1982

Watkinson. D, "An assessment of lithium hydroxide and sodium hydroxide treatments for archaeological iron work", National Maritime Museum, London, 1982, 28-40

Watkinson, 1996

Watkinson. D, “Chloride extraction from archaeological iron: Comparative treatment efficiencies”, International Institute for Conservation, London, 1996, 208-212

Watkinson and Al-Zahrani, 2008

Watkinson. D, Al-Zahrani. A, “Towards quantified assessment of aqueous chloride extraction methods for archaeological iron: De-oxygenated treatment environments”, The conservator, 31, 2008, 31-86

Watkinson and Lewis, 2005

Watkinson. D, Lewis. M. R. T, “The role of beta-FeOOH in the corrosion of archaeological iron”, Material Issues in Art and Archaeology VII, Materials Research Society of America Symposium, 2005, 103-114

Watkinson et al, 2014

Watkinson. D, Rimmer. M, Kasztovsky. Z, Kis. Z, Maroti. B, Szentmiklosi. L, “ The use of neutron analysis techniques for detecting the concentration and distribution of chloride ions in archaeological iron”, Archaeometry, 56(5), 2014, 841-859

Weichung et al, 2006

Weichung. Y, Chang J. J, Hung. C. C, “Selecting adequate procedure for the electrochemical chloride removal”, Cement and Concrete Research, 2005

Weil, 1975

Weil. P, ICOM-CC, 4<sup>th</sup> Triennial Meeting, Venice, 1975, 21-24

Wiesner et al, 2007

Wiesner. I, Schmutzler. B, Eggert. G, “The desalination of archaeological iron objects with hydroxylamine”, Metal '07, Protection of Metal Artifacts, Amsterdam, 2007

Wilthew, 1985

Wilthew. P.T, ICOM – CC, 6<sup>th</sup> Triennial Meeting, Ottawa, 1981, 183-189

Πηγή: <https://www.wrecksite.eu/wrecked-on-this-day.aspx?gPn3l9MalC8TvsBMBpaXVw==>.

Πηγή: <https://www.w2wrecks.com/portfolio/paddle-steamer-patris-sunk-in-1868-a-unique-shipwreck-in-the-aegean-sea-greece/>

Zucchi et al, 1977

Zucchi. F, Morigi. G, Bertolasi. V, "Beta iron oxide hydroxide formation in localized active corrosion of iron artifacts", Corrosion and Metal Artifacts, ed B. F. Brown et al, NBS, Special publication 479, Washington DC, 1977, 103-105





*“It always seems impossible, until it’s done”*

*Nelson Mandela*



Σιόβα Ελένη

Email: [sieleni@yahoo.gr](mailto:sieleni@yahoo.gr)