

Πίνακας Περιεχομένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	6
1.1. Ιστορική Αναδρομή	6
1.2. Επιπτώσεις Διάβρωσης	6
1.3. Κόστος Διάβρωσης.....	8
1.3.1. Κόστος διάβρωσης και στρατηγικές πρόληψης στις Ηνωμένες Πολιτείες (NACE).....	8
1.3.2. Κόστος διάβρωσης και στρατηγικές πρόληψης στο Ηνωμένο Βασίλειο.....	12
1.3.3. Κόστος διάβρωσης και στρατηγικές πρόληψης στο Κουβέιτ.....	13
1.3.4. Κόστος διάβρωσης και στρατηγικές πρόληψης στην Αυστραλία	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	14
2.1. Ηλεκτροχημικές Δράσεις Φαινομένου Διάβρωσης	14
2.2. Θερμοδυναμική Φαινομένου Διάβρωσης	16
2.2.1. Ελεύθερη Ενέργεια.....	16
2.2.2. Ολικό Δυναμικό Κελιού (E)	16
2.2.3. Διάγραμμα Pourbaix.....	18
2.3. Κινητική Φαινομένου Διάβρωσης	19
2.3.1. Νόμος Faraday.....	19
2.3.2. Ηλεκτροχημική Πόλωση	20
2.3.2.1. Πόλωση Ενεργοποίησης(η_{act})	20
2.3.2.2. Πόλωση Συγκέντρωσης (η_{conc})	22
2.3.2.3. Πόλωση Ωμικής Αντίστασης (iR)	24
2.3.2.4. Συνδυασμένη Πόλωση	24
2.3.3. Η θεωρία του Μικτού Δυναμικού.....	25
2.3.4. Μικτά Ηλεκτρόδια	25
2.3.5. Παθητικοποίηση	27
2.3.5.1. Παθητική Συμπεριφορά.....	28
2.3.5.2. Παθητική Συμπεριφορά και Μικτά Ηλεκτρόδια	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο	30
3.1. Ομοιόμορφη ή Γενική Διάβρωση	30
3.2. Γαλβανική Διάβρωση	31
3.3. Διάβρωση με Βελονισμούς	33
3.4. Διάβρωση Χαραγής	35
3.5. Περικρυσταλλική Διάβρωση.....	38

3.6.	Εκλεκτική Προσβολή.....	39
3.6.1.	Αποψευδαργύρωση.....	39
3.6.2.	Γραφίτιση ή σπογγίωση.....	39
3.7.	Σπηλαιώδης Μηχανική Διάβρωση.....	40
3.8.	Διάβρωση με Μηχανική Καταπόνηση.....	41
3.9.	Προσβολή από Υδρογόνο	42
3.9.1.	Δημιουργία Φλυκταινών από Υδρογόνο σε Χαμηλές Θερμοκρασίες.....	42
3.9.2.	Ψαθυροποίηση από Υδρογόνο σε Χαμηλές Θερμοκρασίες.....	43
3.9.3.	Προσβολή από Υδρογόνο που Οδηγεί σε Απανθράκωση	43
3.10.	Οξειδωση	44
3.11.	Είδη Διαβρωτικού Περιβάλλοντος.....	44
3.11.1.	Ατμοσφαιρικό Περιβάλλον.....	44
3.11.2.	Υπόγειο Περιβάλλον.....	45
3.11.3.	Υδάτινο Περιβάλλον.....	45
3.11.4.	Όξινο Περιβάλλον.....	45
3.11.5.	Αλκαλικό Περιβάλλον	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο	46
4.1.	Κατάλληλος Σχεδιασμός Κατασκευής (Design).....	46
4.2.	Κατάλληλη Επιλογή Υλικού	47
4.2.1.	Μεταλλικά Υλικά.....	47
4.2.2.	Μη μεταλλικά Υλικά.....	48
4.3.	Καθοδική – Ανοδική Προστασία	48
4.3.1.	Καθοδική Προστασία.....	48
4.3.1.1.	Γαλβανική Καθοδική Προστασία ή Καθοδική Προστασία Θυσιαζόμενων Ανόδων..	49
4.3.1.2.	Καθοδική Προστασία Επιβαλλόμενου Ρεύματος	50
4.3.2.	Ανοδική Προστασία	52
4.4.	Επέμβαση στην Επιφάνεια του Υλικού.....	53
4.4.1.	Μεταλλικά Επιστρώματα.....	53
4.4.2.	Μη μεταλλικά ανόργανα επιστρώματα	55
4.4.2.1.	Επισμαλτωμένα Επιστρώματα – Εμαγιέ (enameling).....	55
4.4.2.2.	Τσιμεντοκονία	55
4.4.2.3.	Επιστρώματα Χημικής Μετατροπής	55
4.4.3.	Οργανικές Επικαλύψεις.....	56
4.4.3.1.	Τα Βασικά Συστατικά των Οργανικών Επικαλύψεων.....	56
4.4.3.2.	Το Σύστημα Προστασίας των Οργανικών Επικαλύψεων	60
4.4.3.3.	Προετοιμασία Επιφάνειας	62

4.4.3.4. Μέθοδοι Εφαρμογής των Επικαλύψεων.....	65
4.4.3.5. Εήραση Οργανικών Επικαλύψεων	67
4.4.3.6. Υγιεινή & Ασφάλεια	67
4.5. Δοκιμές και Συνεχής Παρακολούθηση (Monitoring).....	68
4.5.1. Εργαστηριακές Δοκιμές.....	69
4.5.2. Δοκιμές ημιβιομηχανικής κλίμακας (pilot plant)	70
4.5.3. Δοκιμές Βιομηχανικής κλίμακας	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο	72
5.1 Εισαγωγή.....	72
5.2. Το Θαλάσσιο Περιβάλλον	72
5.3. Επικαλυπτικά Θαλάσσιων Κατασκευών - Υφαλοχρώματα.....	73
5.3.1. Αντιδιαβρωτικά Χρώματα	74
5.3.2. Αντιρρυπαντικά Χρώματα	79
5.4. Άλλες Αντιρρυπαντικές Μέθοδοι	86
5.5. Εφαρμογή Επικαλύψεων σε Περιοχές ενός Πλοίου.....	87
5.6. Αστοχία Επιστρωμάτων.....	92
5.7. Προστασία Πλωτών Κατασκευών	93
5.8. Εφαρμογή Καθοδικής Προστασίας σε Πλοία.....	94
5.8.1. Συνδυαστική Δράση Επικαλυπτικών & Καθοδικής Προστασίας	96
5.8.2. Καθοδική Προστασία με Θυσιαζόμενες Ανόδους.....	96
5.8.3. Καθοδική Προστασία με Επιβαλλόμενο Ρεύμα.....	97
5.8.4. Καθοδική Προστασία Δεξαμενών Έρματος.....	98
5.8.5. Καθοδική Προστασία Εξωτερικής Επιφάνειας Γάστρας	100
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο	102
6.1. Εισαγωγή στα Σύνθετα υλικά.....	102
6.2. Κατηγορίες Σύνθετων Υλικών	103
6.2.1. Σύνθετα Υλικά Σωματιδίων	103
6.2.2. Ινώδη σύνθετα υλικά – F.R.P.....	103
6.2.3. Πολύστρωτα ή Αλληλοεπιστρωμένα Σύνθετα Υλικά	104
6.3. Είδη Οργανικών Μητρών (Organic Matrixes) ή Ρητινών.....	104
6.4. Είδη Ενισχυτικών Ινών	106
6.5. Μηχανική Συμπεριφορά Σύνθετων Υλικών	109

6.7.	Κατασκευαστική διαμόρφωση	110
6.8.	Κατασκευαστικές Μέθοδοι Ινωδών Σύνθετων Υλικών (FRP)	111
6.8.1.	Μορφοποίηση με Απλή Επαφή (Contact Molding)	111
6.8.2.	Μορφοποίηση με Πίεση (Compression Molding)	112
6.8.3.	Μέθοδος Περιέλιξης Ινών (Filament Winding)	113
6.8.4.	Μέθοδος Έκχυσης Ρητίνης (Resin Transfer Molding - RTM).....	114
6.8.5.	Λοιπές Μέθοδοι	115
6.9.	Υγιεινή & Ασφάλεια.....	115
6.10.	Εφαρμογές στη Ναυπηγική Βιομηχανία	116
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ^ο		118
7.1.	Γενικά	118
7.2.	Φυσική Γήρανση	118
7.3.	Ανάλυση Παραγόντων που Εμπλέκονται στο Φαινόμενο της Γήρανσης	118
7.4.	Επιταχυνόμενη Γήρανση	120
7.5.	Χρωματομετρία	123
7.5.1.	Χρωματικό Μοντέλο RGB.....	124
7.5.2.	Χρωματικό Μοντέλο CIELab.....	125
7.6.	Μακροχρόνια Πρόβλεψη Ρυθμού Διάβρωσης με Χρήση της Μεθόδου ‘Tafel’	126
7.6.1.	Εισαγωγικά για τις Δυναμοστατικές & Εντασιοστατικές Καμπύλες Πόλωσης	126
7.6.2.	Ειδικά για τη Μέθοδο ‘Tafel’	126
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ^ο		132
8.1.	Περιγραφή Μεταλλικών Δοκιμίων.....	132
8.2.	Αντιδιαβρωτικό Αστάρι	132
8.3.	Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας	133
8.4.	Πειραματικές Διατάξεις.....	136
8.4.1.	Θάλαμος αλατονέφωσης	136
8.4.2.	Λουτρό εμβάπτισης	137
8.5.	Παχυμέτρηση Επιστρώματος.....	137
8.6.	Μέτρηση Βάρους Δοκιμίων Πριν & Μετά την Εφαρμογή Επιστρώματος	139
8.7.	Περιγραφή Δοκιμίων από Σύνθετα Υλικά.....	140

8.8.	<i>Επίστρωμα</i>	140
8.9.	<i>Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας</i>	140
8.10.	<i>Πειραματικές Διατάξεις</i>	141
8.11.	<i>Μέτρηση Βάρους Δοκιμίων Πριν & Μετά Την Εφαρμογή Επιστρώματος</i>	141
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο		142
9.1.	<i>Εισαγωγικά</i>	142
9.2.	<i>Έλεγχος Πρόσφυσης Επιστρώματος</i>	143
9.3.	<i>Μέθοδος Αξιολόγησης Βαθμού Διάβρωσης</i>	145
9.3.1.	<i>Πείραμα Αλατονέφωσης</i>	147
9.3.2.	<i>Πείραμα Εμβάπτισης σε Λουτρό NaCl</i>	152
9.4.	<i>Μέθοδος απώλειας Βάρους</i>	158
9.4.1.	<i>Πείραμα Αλατονέφωσης</i>	158
9.4.2.	<i>Πείραμα Εμβάπτισης σε Λουτρό NaCl</i>	162
9.5.	<i>Δοκιμή σε Κρούση – Πίπτοντος Βάρους (κατά ASTM D2794)</i>	164
9.6.	<i>Μέθοδος Tafel</i>	165
9.7.	<i>Συμπεράσματα</i>	167
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο		170
10.1	<i>Οπτική Εξέταση Δοκιμίων</i>	170
10.2.	<i>Εξέταση Δοκιμίων Σε Οπτικό Μικροσκόπιο</i>	175
10.3.	<i>Χρωματομετρία</i>	179
10.4.	<i>Δοκιμή Σκληρότητας</i>	181
10.5.	<i>Συμπεράσματα</i>	182
<i>Παράρτημα</i>		184
<i>Βιβλιογραφία</i>		188

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΚΟΙΝΩΝΙΑ

1.1. Ιστορική Αναδρομή

Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι τόσο παλιό όσο και η ίδια η ύπαρξη της Γης. Από τα αρχαία χρόνια επηρεάζει όχι μόνο την ποιότητα της καθημερινής ζωής αλλά και την τεχνολογική πρόοδο της ανθρώπινης κοινωνίας. Η διάβρωση είναι μια φυσική διαδικασία. Όπως το νερό ρέει προς κατώτερα επίπεδα έτσι όλες οι φυσικές διαδικασίες τείνουν προς τη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Φιλόσοφοι, συγγραφείς και επιστήμονες ανά τους αιώνες παρατηρούν το φαινόμενο και κάνουν αναφορές στα έργα τους.

- Ήδη από τον 5^ο π.Χ. αιώνα, ο Ηρόδοτος προτείνει την επικασσιτέρωση του σιδήρου για την αποτελεσματικότερη προστασία του.
- Ο R. Austin το 1788 παρατηρεί ότι νερό με ουδέτερο PH παρουσία σιδήρου γίνεται αλκαλικό.
- Ο L.J. Thenard το 1819 προτείνει τη διάβρωση ως ηλεκτροχημικό φαινόμενο.
- Ο A. Hall το 1829 αναφέρει ότι ο σίδηρος δε σκουριάζει απουσία οξυγόνου.
- Ο Sir H. Davy το 1824 προτείνει μέθοδο θυσιαζόμενης προστασίας του σιδήρου με ψευδάργυρο.

Βέβαια, οι μεγαλύτερες συνεισφορές έγιναν αργότερα από τον Faraday (1791-1867) που εισήγαγε μία ποσοτική σχέση μεταξύ των χημικών δράσεων και του ηλεκτρικού ρεύματος. Αναφορικά με τον έλεγχο του φαινομένου, οι πρώτες ιδέες εμφανίστηκαν στις αρχές του 19^{ου} μ.Χ. αιώνα. Σημαντική πρόοδος προς τη μοντέρνα θεωρία κατανόησης του φαινομένου έγινε από τους Evans, Uhlig και Fontana.

1.2. Επιπτώσεις Διάβρωσης

Πρέπει να τονιστεί ότι η συμπεριφορά ενός υλικού στο φαινόμενο της διάβρωσης εξαρτάται από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται και η διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος εξαρτάται επίσης από το υλικό που εκτίθεται στο συγκεκριμένο περιβάλλον. Υπάρχει δηλαδή μια σχέση αλληλεξάρτησης ανάμεσα στο περιβάλλον και στο υλικό που διαβρώνεται.

Γενικά είναι χρήσιμο να προσδιοριστούν φυσικοί και αφύσικοι συνδυασμοί περιβάλλοντος και υλικού όσον αφορά τη διάβρωση: Παράδειγμα φυσικού συνδυασμού περιβάλλοντος – υλικού: μόλυβδος στο νερό ή αλουμίνιο εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα ή νικέλιο σε καυστικό περιβάλλον. Σε αυτές τις περιπτώσεις δεν καταλήγουμε σε καταστροφικά ή δαπανηρά αποτελέσματα. Παράδειγμα

αφύσικου συνδυασμού περιβάλλοντος – υλικού: ανοξειδωτος χάλυβας σε περιβάλλον που περιέχει χλώριο όπως το θαλασσινό νερό ή ο μόλυβδος με το κρασί (το οξικό οξύ του κρασιού διαβρώνει το μόλυβδο) ή χαλκός σε διάλυμα αμμωνίας.

Επικρατεί μάλιστα η άποψη ότι η πτώση της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας οφείλεται, κατά ένα βαθμό τουλάχιστον, σε προβλήματα διάβρωσης λόγω αποθήκευσης του κρασιού σε βαρέλια με εσωτερική επένδυση μολύβδου. Ο μόλυβδος διαλυόταν στο κρασί οπότε και καταναλωνόταν από την ανώτερη ρωμαϊκή ιεραρχία οδηγώντας τους στην τρέλα η οποία συνεισέφερε στην πτώση της αυτοκρατορίας. Είναι γνωστό ότι ο μόλυβδος ακόμα και σε σχετικά χαμηλά επίπεδα στο ανθρώπινο σώμα μπορεί να προκαλέσει μη αναστρέψιμη βλάβη του εγκεφάλου και βλάβη των συστημάτων παραγωγής αίματος.

Τα αποτελέσματα της διάβρωσης στην καθημερινή ζωή μπορούν να χαρακτηριστούν ως άμεσα αφού επηρεάζουν την καθημερινότητά μας αλλά και έμμεσα αφού επηρεάζουν την παραγωγή προϊόντων που καθημερινά χρησιμοποιούμε.

- Αλλαγή εξωτερικής εμφάνισης: τα αυτοκίνητα βάνονται γιατί οι σκουριασμένες επιφάνειες δεν είναι ευχάριστες στα μάτια κανενός. Σε πολλά αγροτικά και αστικά περιβάλλοντα, θα ήταν φτηνότερο σε μια κατασκευή να χρησιμοποιήσουμε παχύτερο έλασμα από το να εφαρμόσουμε και να συντηρούμε προστατευτικά επιστρώματα. Όμως κάτι τέτοιο θα ήταν αντιαισθητικό και θα οδηγούσε σε υποβάθμιση της ποιότητας ζωής.
- Προβλήματα συντήρησης και λειτουργικά έξοδα: σημαντική οικονομία μπορεί να επιτευχθεί σε πολλά είδη εργοστασίων χρησιμοποιώντας υλικά ανθεκτικά στη διάβρωση για την κατασκευή τους. Γενικά, οι προληπτικές δράσεις είναι απαραίτητες και οδηγούν στην εξοικονόμηση μεγάλων ποσών. Οι σχεδιαστές και οι μηχανικοί που ασχολούνται με θέματα διάβρωσης οφείλουν να συνεργάζονται σε αυτόν τον τομέα ώστε να επιτευχθεί το καλύτερο αποτέλεσμα.
- Διακοπή λειτουργίας μονάδων παραγωγής: ο περιοδικός έλεγχος μια εργοστασιακής μονάδας παραγωγής είναι επιβλητική στην αποφυγή αστοχιών λόγω διάβρωσης που θα μπορούσαν να οδηγήσουν στη διακοπή της παραγωγικής διαδικασίας.
- Προσβολή προϊόντων: πολύ συχνά η τιμή πώλησης ενός προϊόντος σχετίζεται με την καθαρότητά του από προσμίξεις και την ποιότητά του. Η αποφυγή μόλυνσης των προϊόντων στην παραγωγή τροφίμων, φαρμάκων, πλαστικών και βαφών είναι δεδομένη. Είναι δυνατό μια μικρή ποσότητα μεταλλικών ιόντων να οδηγήσει σε επιτάχυνση της αποσύνθεσης του προϊόντος.
- Επιπτώσεις στη δημόσια ασφάλεια και αξιοπιστία: τα προϊόντα της διάβρωσης μπορούν να κάνουν δύσκολη τη διατήρηση του εξοπλισμού επεξεργασίας και παροχής πόσιμου νερού σε συγκεκριμένα αποδεκτά επίπεδα υγιεινής. Επιπλέον, η διάβρωση του χάλυβα στο οπλισμένο σκυρόδεμα μπορεί να οδηγήσει σε καταστροφές τμημάτων δρόμων ταχείας κυκλοφορία και κτιρίων, κατάρρευση ηλεκτρικών πύργων, γεφυρών κλπ. με άμεση επίδραση

στη δημόσια ασφάλεια και στην οικονομία της περιοχής αφού η επιδιόρθωση των κατεστραμμένων κατασκευών είναι πολυδάπανη. Ξαφνικές αστοχίες λόγω διάβρωσης μπορεί να προκαλέσουν και εκρήξεις, φωτιές, απελευθέρωση τοξικών ουσιών στο περιβάλλον πέραν των καταρρεύσεων. Τέλος, η διάβρωση κατέχει προεξέχοντα ρόλο και στον τομέα της ιατρικής όπου χρησιμοποιούνται μέταλλα για δημιουργία βαλβίδων καρδιάς, συνδέσμων κλπ. Γενικά, η οικονομία στα υλικά κατασκευής δεν είναι επιθυμητή εάν αυξάνει ανεπιθύμητα ο κίνδυνος όσον αφορά την ασφάλεια.

- Επιπτώσεις στα αποθέματα φυσικών πόρων: η διάβρωση προκαλεί ελάττωση των φυσικών πόρων, μετάλλων και καυσίμου, ώστε να παρασκευαστούν τα προϊόντα εκ νέου. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι περίπου πέντε τόνοι σιδήρου το δευτερόλεπτο καταστρέφονται λόγω διάβρωσης. Επίσης, έχει αντίκτυπο και στην υγεία λόγω μόλυνσης του περιβάλλοντος με την διαρροή διάφορων προϊόντων (π.χ. πετρέλαιο) από διαβρωμένο εξοπλισμό (π.χ. αγωγό μεταφοράς) ή λόγω διάβρωσης του ίδιου του προϊόντος.
- Παρόλα αυτά, η διάβρωση είναι επιθυμητή ή και ωφέλιμη σε κάποιες περιπτώσεις. Η ανοδίωση του αλουμινίου ώστε να λάβουμε καλύτερη εμφάνιση αφού δημιουργείται ένα προστατευτικό επίστρωμα στην επιφάνεια. Επίσης, η χημική επεξεργασία (chemical machining) ή χημικό άλεσμα (chemical milling) χρησιμοποιείται στην αεροναυπηγική και σε άλλες εφαρμογές όπου απροστάτευτες περιοχές μετάλλου υφίστανται την επίδραση οξέος οπότε διαλύεται το μέταλλο που δεν χρειαζόμαστε. Η διαδικασία όμως δεν υιοθετείται παρά μόνο εάν τα μέρη αυτά είναι δύσκολο να επεξεργαστούν μέσω συμβατικών μεθόδων.

Πολλές χώρες όπως οι Η.Π.Α, το Ηνωμένο Βασίλειο, η Ιαπωνία, η Αυστραλία, η Γερμανία, η Φιλανδία, η Σουηδία, η Κίνα και η Ινδία έχουν ασχοληθεί με έρευνες που σχετίζονται με το κόστος της διάβρωσης. Το πιο σύνηθες συμπέρασμα που προκύπτει μέσω αυτών των ερευνών είναι ότι το ετήσιο κόστος διάβρωσης κυμαίνεται στο 1 – 5 % του εθνικού ακαθάριστου προϊόντος της κάθε χώρας.

1.3. Κόστος Διάβρωσης

Διάφορες έρευνες έχουν γίνει από διάφορες χώρες ώστε να υπολογιστεί το συνολικό κόστος της διάβρωσης συνυπολογίζοντας και υλικά και μεθόδους που σχετίζονται με τον έλεγχο του φαινομένου.

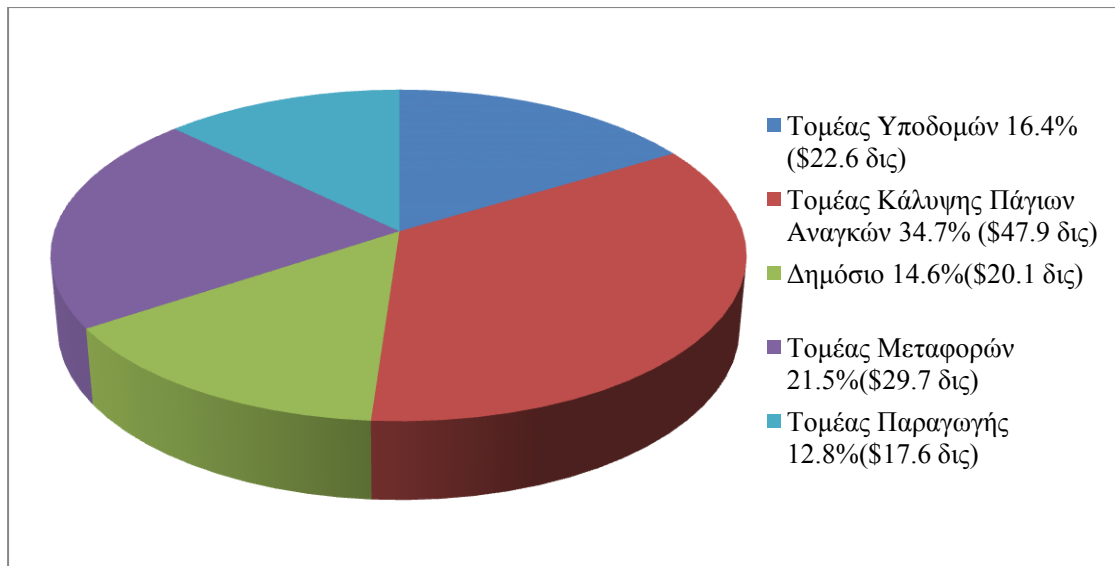
1.3.1. Κόστος διάβρωσης και στρατηγικές πρόληψης στις Ηνωμένες Πολιτείες (NACE)

Πρόκειται για έρευνα που δημοσιεύτηκε το 2002 και διήρκησε 2 χρόνια. Διενεργήθηκε από το 1999 έως το 2001 από τα εργαστήρια CC Technologies Laboratories με τη βοήθεια των FHWA (Federal Highway Administration) και

NACE. Η έρευνα ασχολείται με τα άμεσα κόστη που σχετίζονται με τη δράση της διάβρωσης σε μεταλλικές κατασκευές και αφορά σχεδόν όλους τους κλάδους οικονομίας των Η.Π.Α.

Η οικονομία των Η.Π.Α. διαιρέθηκε σε πέντε κύριους τομείς ανάλυσης και στη συνέχεια σε 26 υποτομείς. Οι κύριοι τομείς και υποτομείς είναι οι κάτωθι:

- i. Υποδομές
 - γέφυρες
 - αγωγοί μεταφοράς καυσίμων
 - θαλάσσιες υποδομές και λιμάνια
 - αποθήκευση επικίνδυνων υλικών
 - αεροδρόμια
 - σιδηροδρομικό δίκτυο
- ii. Κάλυψη πάγιων αναγκών
 - διανομή φυσικού αερίου
 - δίκτυο ύδρευσης και αποχέτευσης
 - δίκτυο παραγωγής ηλεκτρισμού
 - τηλεπικοινωνίες
- iii. Μεταφορές
 - αυτοκίνητα
 - πλοία
 - μεταφορά επικίνδυνων υλικών
 - ναυλωτά φορτηγά
 - αεροσκάφη
- iv. Παραγωγή
 - εξερεύνηση και παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου
 - μετάλλευση
 - παράγωγα πετρελαίου
 - παραγωγή χημικών, πετροχημικών και φαρμακευτικών προϊόντων
 - χαρτοβιομηχανία
 - αγροτική παραγωγή
 - επεξεργασία τροφίμων
 - ηλεκτρονικά
 - οικιακές συσκευές
- v. Δημόσιο
 - δαπάνες σχετικές με την άμυνα
 - αποθήκευση ραδιενεργών αποβλήτων



Διάγραμμα 1. 1: Κατανομή Κόστους Διάβρωσης Η.Π.Α., NACE 2002

Από το διάγραμμα 1.1, το τελικό άμεσο κόστος της διάβρωσης στον τομέα της βιομηχανίας ανέρχεται στα 137.9 δις δολάρια ετησίως. Το ποσόν αυτό για όλη την οικονομία των Η.Π.Α. τελικά αντιστοιχεί σε 276 δις δολάρια.

Στις τιμές αυτές δεν περιέχεται το έμμεσο κόστος της διάβρωσης το οποίο συντηρητικά λαμβάνεται ίσο με το άμεσο κόστος. Ως έμμεσο κόστος θεωρούνται τα κάτωθι:

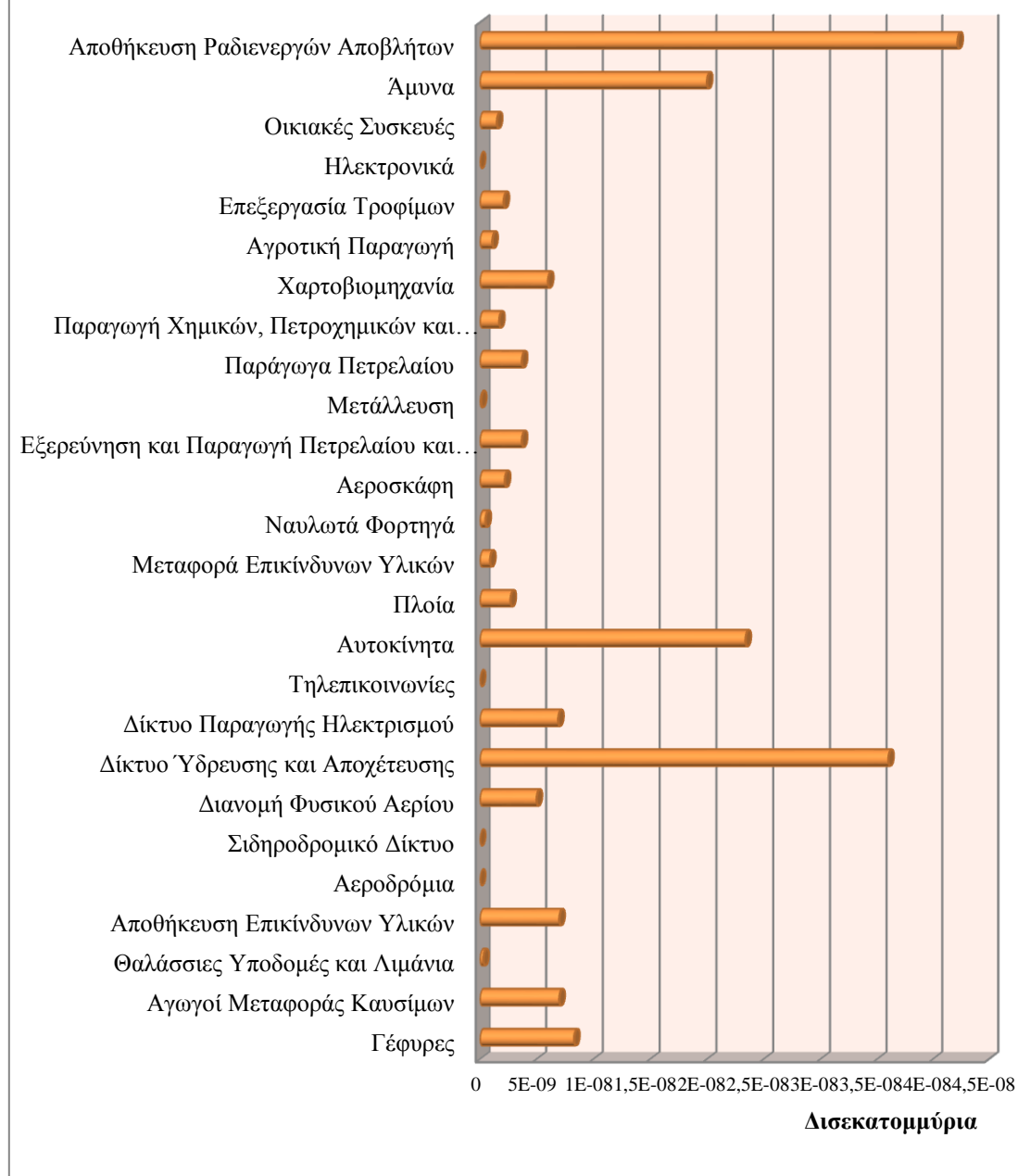
- το κόστος εργασίας για δραστηριότητες διαχείρισης διάβρωσης
- το κόστος του απαιτούμενου εξοπλισμού για αυτές τις δραστηριότητες
- απώλεια εισοδήματος λόγω διαταραχών στην προμήθεια προϊόντων
- κόστος λόγω απώλειας αξιοπιστίας

Συντηρητικά λοιπόν, το κόστος της διάβρωσης –άμεσο και έμμεσο- έρχεται στα 552 δις δολάρια ποσό που αντιστοιχεί στο 6% του Α.Ε.Π. των Η.Π.Α.

Επιπλέον, υπάρχει και το κόστος που σχετίζεται με τις μεθόδους προστασίας, τις υπηρεσίες ελέγχου του φαινομένου, την έρευνα και την τελειοποίηση μεθόδων και την εκπαίδευση. Ανέρχεται στα 121 δις δολάρια ή στο 1.38% του Α.Ε.Π. των Η.Π.Α. και το μεγαλύτερο μέρος αποδίδεται στις οργανικές επικαλύψεις! Πρέπει να διευκρινιστεί ότι αυτό το ποσόν δεν περιλαμβάνει την εργασία που σχετίζεται με την ανάπτυξη, το σχεδιασμό και την εγκατάσταση αντιδιαβρωτικών συστημάτων προστασίας.

Από όλα τα παραπάνω είναι εμφανές ότι η διάβρωση έχει τεράστιες οικονομικές επιπτώσεις στο Α.Ε.Π. των χωρών χωρίς να συμπεριλαμβάνονται οι επιπτώσεις του φαινομένου στη δημόσια ασφάλεια, στη δημόσια και ιδιωτική περιουσία και στο περιβάλλον! Παρόλα αυτά, εκτιμάται ότι το 25 – 30 % του ετήσιου κόστους που σχετίζεται με φαινόμενα διάβρωσης μπορεί να εξοικονομηθεί εάν εφαρμοστούν βέλτιστες πρακτικές προστασίας και διαχείρισης του φαινομένου.

ΚΟΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΝΑ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ



Διάγραμμα 1. 2. : Κόστος Διάβρωσης Ανά Δραστηριότητα, NACE 2002

Όσον αφορά τους υποτομείς των ηλεκτρονικών, των τηλεπικοινωνιών, του σιδηροδρομικού δικτύου και των αεροδρομίων τα κόστη δεν ήταν εφικτό να ποσοτικοποιηθούν στην έρευνα λόγω ελλειπών οικονομικών στοιχείων.

Η έρευνα αποκάλυψε ότι παρόλο που ο τομέας της γενικότερης διαχείρισης φαινομένων διάβρωσης έχει παρουσιάσει σημαντική πρόοδο τις τελευταίες δεκαετίες, πρέπει η έρευνα να συνεχίσει προς αυτήν την κατεύθυνση και να βρεθούν νέες πρακτικές προστασίας και βελτιστοποίησης των ήδη υπάρχοντων μεθόδων ελέγχου του φαινομένου. Προτείνεται:

- Περαιτέρω ενημέρωση για τα κόστη του φαινομένου και των ενδεχόμενων εξοικονομήσεων.
- Πρόκειται για παρανόηση ή πεποίθηση ότι τίποτα δεν μπορεί να γίνει για τη διάβρωση.
- Αλλαγή πολιτικής, κανονισμών, κριτηρίων και διαχείρισης ενεργειών που θα επιτρέψουν την εξοικονόμηση χρημάτων.
- Βελτίωση εκπαίδευσης ώστε να γίνεται γρηγορότερα αναγνώριση του προβλήματος.
- Περαιτέρω βελτίωση και ανάπτυξη πρακτικών για την αποτελεσματικότερη διαχείριση του φαινομένου.
- Περαιτέρω βελτίωση μεθόδων προβλεπόμενου κύκλου ζωής και αξιολόγησης επιδόσεων.
- Περαιτέρω ανάπτυξη έρευνας, και εκτέλεσης αντιδιαβρωτικής τεχνολογίας.

1.3.2. Κόστος διάβρωσης και στρατηγικές πρόληψης στο Ηνωμένο Βασίλειο

Πρόκειται για μελέτη του 1970 σύμφωνα με την οποία το κόστος της διάβρωσης είναι περίπου £1,365 δισεκατομμύρια ετησίως, ποσό που αντιστοιχεί στο 3.5% του Α.Ε.Π. της ίδιας χρονιάς. Με καλύτερη τεχνογνωσία και τεχνικές προστασίας το ετήσιο κόστος θα μπορούσε να λάβει μείωση της τάξεως του 20 – 25%.

Τα τρία σημαντικότερα ευρήματα της έρευνας ήταν:

1. Η ανάγκη για καλύτερη διασπορά των πληροφοριών και των γνώσεων σχετικών με την προστασία έναντι διάβρωσης,
2. Η ανάγκη καλύτερης εκπαίδευσης πάνω στο φαινόμενο και τις μεθόδους προστασίας.
3. Η ανάγκη για αυξημένη ενημέρωση σχετικά με τις καταστροφές που μπορεί να προκαλέσει η διάβρωση.

Η επιτροπή που διεξήγαγε τη μελέτη διαμοίρασε το συνολικό κόστος της διάβρωσης στους διάφορους τομείς της βιομηχανίας. Οι απαιτούμενες πληροφορίες συλλέχθηκαν μέσω συνεντεύξεων ειδικών και μέσω ερευνών σχετικών με τις πρακτικές προστασίας έναντι διάβρωσης.

Εκτός όλων των άλλων, αξίζει να σημειωθεί ότι το τότε σύστημα φορολογίας της χώρας ευνοούσε τη χαμηλή αρχική επένδυση και την υψηλή εκ των υστέρων δαπάνη συντήρησης σε συγκεκριμένες βιομηχανίες. Έτσι, ενώ οι επιχειρήσεις είχαν επίγνωση των συνεπειών της διάβρωσης, επιλέγοντας υλικά κατώτερης ποιότητας ουσιαστικά αύξαναν τρομερά τα έξοδα συντήρησης και ως εκ τούτου αύξαναν το ποσοστό έκπτωσης επί της φορολόγησης. Αυτό το φορολογικό σύστημα οδήγησε σε μεγάλη αύξηση του κόστους διάβρωσης.

Ένα άλλο σημαντικό αποτέλεσμα της έρευνας ήταν ότι συγκεκριμένες βιομηχανίες (κυρίως πετρελαϊκές, χημικές, κατασκευής αεροσκαφών και παραγωγής πυρηνικής ενέργειας) ήταν ιδιαίτερα προσεκτικές όσον αφορά το φαινόμενο της διάβρωσης ήδη

από το στάδιο του σχεδιασμού. Από την άλλη μεριά, οι υπόλοιπες βιομηχανίες επιδείκνυαν μεγάλο εύρος γνώσης του φαινομένου, από άριστη μέχρι και μηδενική.

1.3.3. Κόστος διάβρωσης και στρατηγικές πρόληψης στο Κουβέιτ

Πρόκειται για μελέτη του 1995 σύμφωνα με την οποία το κόστος της διάβρωσης είναι περίπου \$1 δισεκατομμύριο ετησίως, ποσό που αντιστοιχεί στο 5.2% του Α.Ε.Π. της ίδιας χρονιάς. Με καλύτερη τεχνογνωσία και τεχνικές προστασίας το ετήσιο κόστος θα μπορούσε να λάβει μείωση της τάξεως του 18%.

1.3.4. Κόστος διάβρωσης και στρατηγικές πρόληψης στην Αυστραλία

Πρόκειται για μελέτη του 1983 που υπέδειξε συνολικό κόστος διάβρωσης \$2 δισεκατομμύρια δολάρια Αυστραλίας, ποσό που αντιστοιχεί στο 1.5% του Α.Ε.Π. της ίδιας χρονιάς. Η βελτίωση της τεχνολογίας στις μεταφορές και υλοποίησή της πιθανόν να οδηγούσε σε μείωση αυτού του κόστους.

Αυτά τα τεράστια ποσά που δαπανώνται λόγω διάβρωσης δεν είναι προς έκπληξη εάν αναλογιστεί κανείς ότι το φαινόμενο είναι παρόν, με διάφορες διαβαθμίσεις, οποτεδήποτε χρησιμοποιούνται μέταλλα και άλλα υλικά.

- Η διάβρωση γεφυρών είναι ένα τεράστιο πρόβλημα καθώς γερνούν και απαιτούν αντικατάσταση με τεράστιο φυσικά κόστος. Εάν η αντικατάσταση μετατεθεί για αργότερα ή ακόμα εάν δεν έχει γίνει ο απαραίτητος έλεγχος πάνω στην κατασκευή τα αποτελέσματα είναι καταστροφικά. Για παράδειγμα, η κατάρρευση της Silver Bridge στον ποταμό Ohio το 1967 ‘κόστισε’ 40 ανθρώπινες ζωές και εκατομμύρια δολάρια.
- Η βιομηχανία χάρτου υπολογίζει ότι η τιμή του χαρτιού αυξάνει λόγω διάβρωσης 6 – 7 δολάρια τον τόνο.
- Είναι γεγονός ότι τα κόστη λόγω φυσικών καταστροφών (πλημμύρες, τυφώνες, πυρκαγιές, σεισμοί) είναι μικρότερα από αυτά που αφορούν στη διάβρωση. Επίσης, είναι προφανές ότι αυτό το κόστος θα αυξάνεται συνεχώς σε παγκόσμια κλίμακα. Αν και η διάβρωση είναι αναπόφευκτη στις διάφορες κατασκευές, το κόστος της μπορεί να μειωθεί σημαντικά σε αντιδιαστολή με το κόστος λόγω φυσικών καταστροφών το οποίο δε δύναται να μειωθεί. Για παράδειγμα, η χρήση μιας ανόδου μαγνησίου μπορεί να διπλασιάσει τη ζωή ενός οικιακού θερμοσίφωνα ή το ξέπλυμα του αμαξίου ώστε να απομακρύνονται τα υπολείμματα αλατιού από το δρόμο.
- Εκτός από το κόστος της διάβρωσης σε ανθρώπινες ζωές και σε χρήμα οδηγεί και σε εξάντληση των φυσικών πόρων πάνω στους οποίους έχει οικοδομηθεί η σύγχρονη κοινωνία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ

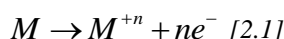
2.1. Ηλεκτροχημικές Δράσεις Φαινομένου Διάβρωσης

Η διάβρωση είναι μία ηλεκτροχημική διαδικασία αφού περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων ανάμεσα στην επιφάνεια του μετάλλου και στο υδατικό διάλυμα του ηλεκτρολύτη.

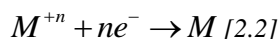
Κάθε αντίδραση η οποία δύναται να διαχωριστεί σε δύο (ή περισσότερες) μερικές αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής, καλείται ηλεκτροχημική.

Η οξείδωση ή ανοδική αντίδραση χαρακτηρίζεται από αύξηση φορτίου αφού παράγονται ηλεκτρόνια οπότε προκύπτει το ιόν του μετάλλου. Μπορεί να συμβαίνει ομοιόμορφα στην επιφάνεια του μετάλλου ενώ υπάρχουν και περιπτώσεις όπου παρατηρείται έντονη τοπικότητα του φαινομένου.

Η γενική μορφή αυτής της αντίδρασης φαίνεται παρακάτω:



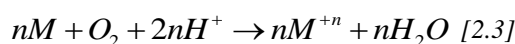
Η αναγωγή ή καθοδική αντίδραση χαρακτηρίζεται από μείωση του φορτίου του μετάλλου αφού καταναλώνονται ηλεκτρόνια οπότε το μεταλλικό ιόν ανάγεται στο μέταλλό του. Η γενική μορφή της αντίδρασης φαίνεται παρακάτω:



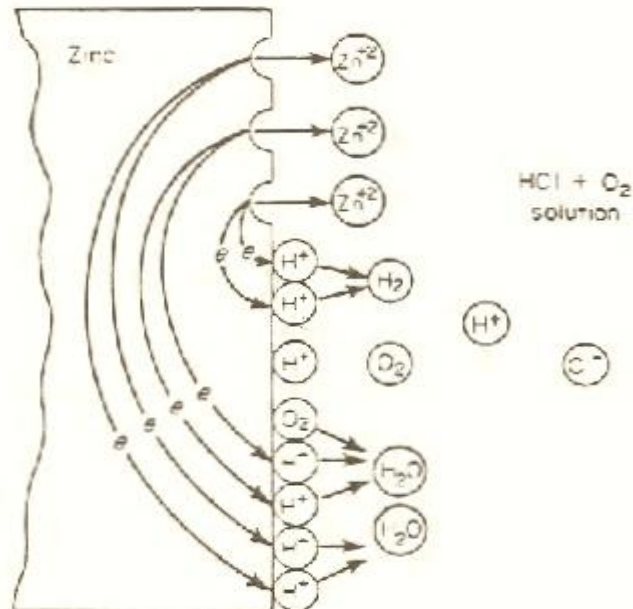
Και οι δύο αντιδράσεις συμβαίνουν ταυτοχρόνως και με τον ίδιο ρυθμό στη μεταλλική επιφάνεια οπότε δημιουργούν ηλεκτρολυτικό κελί. Εάν αυτό δε γινόταν, τότε τα μέταλλα αυτομάτως θα φορτίζονταν ηλεκτρικά, κάτι το οποίο είναι απίθανο. Με αυτήν την παρατήρηση, οδηγούμαστε σε μία από τις βασικότερες αρχές του φαινομένου: *κατά τη μεταλλική διάβρωση, ο ρυθμός οξείδωσης ισούται με το ρυθμό αναγωγής (στα πλαίσια παραγωγής και κατανάλωσης ηλεκτρονίων).*

Όταν ένα μέταλλο διαβρώνεται σε διάλυμα, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είναι δυνατό να συμβαίνουν σε μεγάλες αποστάσεις. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι ασύνηθες όταν το μέταλλο εκτίθεται στον αέρα οπότε οι αντιδράσεις της οξείδωσης και της αναγωγής γίνονται πάντα κοντά η μία στην άλλη. Επίσης, κατά τη διάρκεια του φαινομένου της διάβρωσης, περισσότερες των ενός οξειδώσεων και αναγωγών δύναται να πραγματοποιηθούν. Αρχικά, το άτομο του μετάλλου χάνει n ηλεκτρόνια (εξίσωση 1.1) οπότε και ιονίζεται. Το μεταλλικό ιόν περνά στο διάλυμα. Αυτά τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από το άτομο, χρησιμοποιούνται στην αναγωγή του υδρογόνου και του οξυγόνου, που είναι διαθέσιμα στο διάλυμα, προς σχηματισμό νερού οπότε το όξινο διάλυμα γίνεται λιγότερο όξινο.

Η συνολική αντίδραση για n άτομα μετάλλου περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

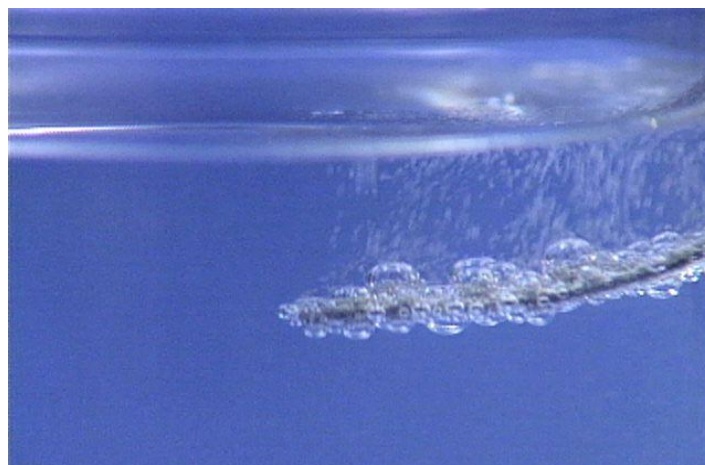


Παράδειγμα, αποτελεί η διάβρωση ψευδαργύρου (Zn) σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) που περιέχει οξυγόνο. Δύο καθοδικές αντιδράσεις είναι δυνατές: η αναγωγή υδρογόνου που οδηγεί σε έκλυση μοριακού υδρογόνου H_2 και η αναγωγή του οξυγόνου. Αφού οι ρυθμοί, αντιδράσεων αναγωγής και οξειδωσης οφείλουν να είναι ίδιοι, η αύξηση του συνολικού ρυθμού αναγωγής αυξάνει και το συνολικό ρυθμό οξειδωσης του μετάλλου.



Εικόνα 2. 1.: Ηλεκτροχημικές Αντιδράσεις κατά την Είσοδο Zn σε Δ/μα HCl Περιέχον O_2

Από το παράδειγμα αυτό συμπεραίνουμε ότι όξινα διαλύματα που περιέχουν διαλυμένο οξυγόνο δύνανται να είναι πιο οξειδωτικά από τα αντίστοιχα απαερωμένα. Η απομάκρυνση του οξυγόνου αποτελεί ένα κοινό μέτρο μείωσης της διαβρωτικότητας και μπορεί να επιτευχθεί μέσω χημικών και μηχανικών μέσων.



Εικόνα 2. 2.: Οπτική Παρατήρηση Zn σε δ/μα HCl

2.2. Θερμοδυναμική Φαινομένου Διάβρωσης

Μία διαφορετική προσέγγιση της διάβρωσης, η οποία δεν έρχεται σε σύγκρουση με τη θεωρία που αναφέρθηκε παραπάνω, πετυχαίνεται μελετώντας τη θερμοδυναμική διάσταση του φαινομένου. Δε γίνεται αναφορά σε τοπικές ανόδους και καθόδους παρά μόνο σε ενεργειακές μεταβολές.

Μέσω της θερμοδυναμικής εξέτασης του φαινομένου, θα καθοριστούν τα αίτια της διάβρωσης, οι συνθήκες πραγματοποίησής της, οι μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν καθώς και η ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας που θα συντελεστεί.

2.2.1. Ελεύθερη Ενέργεια

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (συμβολίζεται με ΔG) είναι μέγεθος ενδεικτικό της διαθέσιμης ενέργειας που είναι διαθέσιμη στο εκάστοτε σύστημα. Εάν, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι αρνητική ($\Delta G < 0$), υποδεικνύεται αυθόρμητη αντίδραση που συνοδεύεται από απώλεια ελεύθερης ενέργειας αφού τα συστήματα σύμφωνα με τον 2^ο Θερμοδυναμικό Νόμο, κινούνται αυθόρμητα προς χαμηλότερες ενεργειακές στάθμες. Αντίθετα εάν, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι θετική ($\Delta G > 0$), υποδεικνύεται εξαναγκασμένη αντίδραση αφού προσδίδεται στο σύστημα πρόσθετη ενέργεια.

Αυτό που αξίζει να τονιστεί είναι ότι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι ανεξάρτητη της ακολουθούμενης διαδρομής και *δε δύναται να γίνει πρόβλεψη της ταχύτητας της αντίδρασης* (για πληρέστερη κατανόηση βλέπε §3.4. για μικτά δυναμικά). Στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών δράσεων ισχύει η σχέση του Gibbs:

$$\Delta G = -nFE \quad [2.4]$$

Όπου, ΔG η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την αντίδραση, F η σταθερά του Faraday ($96490 \text{ Cb} \cdot \text{mol}^{-1}$) και E το δυναμικό ισορροπίας μεταξύ της αρχικής και τελικής κατάστασης ή αλλιώς το ολικό δυναμικό του κελιού.

2.2.2. Ολικό Δυναμικό Κελιού (E)

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας που συνοδεύει τη διάβρωση μπορεί να υπολογιστεί μέσω του υπολογισμού του ολικού δυναμικού της αντίδρασης που δημιουργείται σε ένα κελί.

Για την πλήρη κατανόηση της έννοιας του ολικού δυναμικού δίνεται το παράδειγμα ενός ηλεκτρολυτικού κελιού που αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο χαλκού και ένα ψευδαργύρου. Κατά τη βύθιση ηλεκτροδίου σε ηλεκτρολύτη, το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία. Τα δύο μέρη του κελιού είναι χωρισμένα με μία πορώδη μεμβράνη ώστε η ανάμειξη των ιόντων τους να καθυστερήσει όσο το δυνατόν περισσότερο. Τα δύο ηλεκτρόδια είναι εμποτισμένα σε διάλυμα, περιεκτικότητας κατά βάρος ενός γραμμαρίου μεταλλικού ιόντος ανά λίτρο. Τα δύο μέταλλα είναι ενωμένα με μεταλλικό αγωγό και βολτόμετρο. Η τάση που μετράει το βολτόμετρο ονομάζεται ολικό δυναμικό κελιού.

Εάν εστιάσουμε στο μισό του κελιού, για παράδειγμα στο κομμάτι που αφορά το ηλεκτρόδιο του χαλκού, παρατηρείται ότι υπάρχουν σημεία επί της μεταλλικής επιφάνειας όπου άτομα χαλκού οξειδώνονται και μετατρέπονται σε ιόντα καθώς και σημεία όπου τα ιόντα ανάγονται σε άτομα χαλκού με τον ίδιο ρυθμό (πρόκειται για αυθόρμητο γαλβανικό στοιχείο με ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης). Δημιουργείται λοιπόν μια ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια που ονομάζεται 'ηλεκτρική διπλοστοιβάδα'. Η συμπεριφορά της είναι ανάλογη αυτής του πυκνωτή οπότε κατά μήκος της διεπιφάνειας αυτής που είναι σαν σύνολο ουδέτερη ηλεκτρικά, αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού. Έτσι, εισάγεται ο όρος του δυναμικού ημιστοιχείου ή του δυναμικού οξειδοαναγωγής για τις αντίστοιχες αντιδράσεις ημιστοιχείου. Με την εισαγωγή αυτού του όρου, απλοποιούνται σημαντικά οι υπολογισμοί που αφορούν το ολικό δυναμικό. Βέβαια πρέπει να τονιστεί ότι είναι αδύνατη η μέτρηση της απόλυτης τιμής του δυναμικού του ημιστοιχείου ως έχει. Μόνο δυναμικά που αποτελούνται από δύο ημιστοιχεία είναι μετρήσιμα οπότε το ένα θα πρέπει να λαμβάνεται ως αναφορά. Αυθαίρετα, ως σημείο αναφοράς (μηδενικό δυναμικό ημιστοιχείου) λαμβάνεται το δυναμικό του ημιστοιχείου του υδρογόνου σε σταθερή κατάσταση. Αποτελείται από δοκίμιο πλατίνας εμβαπτισμένο σε όξινο διάλυμα μοναδιαίας ενεργότητας, μέσω του οποίου διέρχεται αέριο υδρογόνο σε πίεση μίας ατμόσφαιρας. Η πραγματική απόλυτη τιμή του δυναμικού του ημιστοιχείου δεν είναι μηδέν αλλά λαμβάνεται ως τέτοια για λόγους σύμβασης.

Με τη βοήθεια του δοκιμίου πλατίνας, δημιουργήθηκε ο πίνακας οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων των διάφορων ημιστοιχείων. Δημιουργώντας ένα κελί με ηλεκτρόδιο πλατίνας και με ηλεκτρόδιο του υπό μελέτη μετάλλου, που συνδέονται αγωγή και με βολτόμετρο, λαμβάνουμε ένα δυναμικό. Αυτό το δυναμικό αντιστοιχεί στο ημιστοιχείο αφού η πλατίνα ως ημιστοιχείο θεωρείται ότι έχει μηδενικό δυναμικό (σημείο αναφοράς).

Για τον προσδιορισμό του δυναμικού κελιού στο οποίο τα αντιδρώντα μέταλλα δεν είναι σε ισορροπία (ενεργότητα $\neq 1$), χρησιμοποιείται η εξίσωση του Nernst.

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{oxid}}{a_{red}} \quad [2.5]$$

Όπου, E το ζητούμενο δυναμικό ημιστοιχείου, E_0 το δυναμικό ημιστοιχείου όπως προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα, R η σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία, n ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων, F η σταθερά του Faraday ($96490 \text{ Cb} \cdot \text{mol}^{-1}$) και $a_{oxid} - a_{red}$ οι συγκεντρώσεις των συστατικών που οξειδώνονται και ανάγονται αντίστοιχα.

Πρέπει να τονιστεί ότι αυτό που κυρίως μας ενδιαφέρει μελετώντας το φαινόμενο της διάβρωσης θερμοδυναμικά είναι το πρόσημο της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας, αφού έτσι υποδεικνύεται εάν το φαινόμενο είναι αυθόρμητο ή όχι. Σε οποιαδήποτε ηλεκτροχημική αντίδραση, το πιο αρνητικό ή ενεργό ημιστοιχείο τείνει να οξειδώνεται και το πιο θετικό ή ευγενές ημιστοιχείο τείνει να ανάγεται (χρησιμοποιώντας τον Πίνακα 2.1.). Η διάβρωση εμφανίζεται όταν η αυθόρμητη κατεύθυνση της αντίδρασης υποδεικνύει οξείδωση του μετάλλου. Η θερμοδυναμική μελέτη του συστήματος τελικά, υποδεικνύει αναμφισβήτητα πότε δεν πρόκειται να

συμβεί διάβρωση. Όμως, όταν η κατεύθυνση της αντίδρασης υποδεικνύει μεταλλική οξείδωση τότε διάβρωση μπορεί να συμβεί αλλά μπορεί και όχι!

	Ισοδυναμία Μετάλλου – Μεταλλικού Ιόντος		Δυναμικό ημιστοιχείου ως προς Πρότυπο Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου (Volts) στους 25°C
Ευγενέστερα Μέταλλα	Χρυσός	Au ³⁺	+1.498
	Χλώριο	Cl ⁻	+1.358
	Πλατίνα	Pt ²⁺	+1.200
	Παλλάδιο	Pd ²⁺	+0.987
	Ασήμι	Ag ⁺	+0.799
	Υδράργυρος	Hg ²⁺	+0.788
	Άνθρακας		+0.740
	Χαλκός	Cu ²⁺	+0.337
	Υδρογόνο	H ⁺	0.000
	Μόλυβδος	Pb ²⁺	-0.126
	Κασσίτερος	Sn ²⁺	-0.136
	Νικέλιο	Ni ²⁺	-0.250
	Κοβάλτιο	Co ²⁺	-0.277
	Κάδμιο	Cd ²⁺	-0.403
	Σίδηρος	Fe ²⁺	-0.440
	Χρώμιο	Cr ³⁺	-0.744
	Ψευδάργυρος	Zn ²⁺	-0.763
	Αλουμίνιο	Al ³⁺	-1.662
	Μαγνήσιο	Mg ²⁺	-2.363
	Νάτριο	Na ⁺	-2.714
Δραστικότερα Μέταλλα	Κάλιο	K ⁺	-2.925

Πίνακας 2. 1. : Πίνακας Πρότυπου Δυναμικού Ημιστοιχείου

2.2.3. Διάγραμμα Pourbaix

Όπως έγινε προφανές, η κινητήρια δύναμη που προωθεί αυτήν την ανταλλαγή ηλεκτρονίων ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο ονομάζεται ηλεκτροδιακό δυναμικό. Ένας πολύ χρήσιμος τρόπος να μελετηθεί η σχέση του δυναμικού με τη διάβρωση είναι το λεγόμενο διάγραμμα Pourbaix. Αναπτύχθηκε από τον καθηγητή Marcel Pourbaix και παρουσιάζει τη σχέση της οξειδωτικής ικανότητας του διαλύματος (δυναμικό) και της οξύτητας ή αλκαλικότητας (PH) σε υδατικά ηλεκτροχημικά συστήματα. Πρακτικά πρόκειται για χάρτη που δείχνει τη σταθερότητα των διαφόρων φάσεων συναρτήσει του δυναμικού και του PH. Τα διάφορα όρια που φαίνονται στα διαγράμματα προκύπτουν από την εξίσωση του Nernst [2.5].

Οι σημαντικότερες εφαρμογές των διαγραμμάτων Pourbaix είναι:

1. Πρόβλεψη αυθόρμητης κατεύθυνσης της αντίδρασης
2. Εκτίμηση της σύστασης των προϊόντων διάβρωσης
3. Πρόβλεψη περιβαλλοντικών αλλαγών που θα αποτρέψουν ή θα επιβραδύνουν το φαινόμενο.

Τα διαγράμματα Pourbaix, αντιπροσωπεύουν συνθήκες ισορροπίας οπότε δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της ταχύτητας της αντίδρασης.

2.3. Κινητική Φαινομένου Διάβρωσης

Η κινητική μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης, αποκαλύπτει το μικροσκοπικό μηχανισμό της δράσης και κατ' επέκταση το βραδύτερο στάδιο που επιβάλλει την ταχύτητά του και τις συνθήκες πραγματοποίησής του στο όλο φαινόμενο. Με την αποκάλυψη των μικροσκοπικών και μακροσκοπικών συνθηκών που επηρεάζουν την ταχύτητα του φαινομένου, είναι δυνατή η επιβράδυνση του φαινομένου.

Εξάλλου, η ίδια μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την τιθάσευση της πυρηνικής έκρηξης, ώστε να γίνει εκμεταλλεύσιμη η πυρηνική ενέργεια, και για την ομαλοποίηση της έκρηξης καυσίμων, ώστε να γίνει δυνατή η ανάπτυξη των μηχανών εσωτερικής καύσης.

2.3.1. Νόμος Faraday

Η ταχύτητα της διάβρωσης εξαρτάται κυρίως από το ρεύμα διάβρωσης και όχι από τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου. Ως ρεύμα διάβρωσης ορίζεται η ροή ηλεκτρονίων από ή προς τη διεπιφάνεια της αντίδρασης. Ο νόμος του Faraday σε μία ηλεκτροχημική αντίδραση, δίνει τη σχέση ανάμεσα στην απώλεια μάζας του μετάλλου της ανόδου συναρτήσει του χρόνου.

$$m = \frac{It(AB)}{nF} \quad [2.6]$$

Όπου, m [gr] η απώλεια μάζας του μετάλλου της ανόδου, I [A] το ρεύμα διάβρωσης, F η σταθερά του Faraday, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους του μετάλλου της ανόδου, AB το ατομικό βάρος του μετάλλου της ανόδου και t [s] ο χρόνος.

Ο ρυθμός διάβρωσης r , προκύπτει διαιρώντας την απώλεια μάζας με τον χρόνο και το εμβαδόν της επιφάνειας της ανόδου.

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{i(AB)}{nF} \quad [2.7]$$

Όπου, $i = I/A$ [2.8], η πυκνότητα ρεύματος [A/m^2]

Από τις σχέσεις [2.7] και [2.8] προκύπτει ότι η πυκνότητα ρεύματος (i) είναι ανάλογη του ρυθμού διάβρωσης (r) και εξαρτάται από την τραχύτητα της επιφάνειας. Η παρατήρηση αυτή σημαίνει πρακτικά το ίδιο φορτίο συγκεντρωμένη σε μικρότερη επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης. Η

πυκνότητα του φορτίου είναι μέγεθος που μπορεί να υπολογιστεί εύκολα και με ακρίβεια με τη βοήθεια ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

2.3.2. Ηλεκτροχημική Πόλωση

Ως ηλεκτροχημική πόλωση, ορίζεται η μετατόπιση του ηλεκτροδιακού δυναμικού ενός ηλεκτροδίου από το δυναμικό ισορροπίας του, ως αποτέλεσμα της μη ισότητας της πυκνότητας ρεύματος ανόδου και καθόδου οπότε η εξίσωση του Nernst [1.5] δεν ικανοποιείται. Το μέγεθος της πόλωσης μετράται με όρους υπέρτασης (η) όπου E , το τελικό δυναμικό διάβρωσης που προκύπτει από συμβιβασμό μεταξύ των διαφόρων δυναμικών των ημιστοιχείων των ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων που περιλαμβάνονται στη διαδικασία και E_0 , το δυναμικό ισορροπίας του ημιστοιχείου.

$$\eta = E - E_0 \quad [2.9]$$

Η πόλωση διακρίνεται στην ανοδική πόλωση (η_a) και στην καθοδική πόλωση (η_c).

Η ανοδική πόλωση έχει εξ ορισμού θετική τιμή και συμβαίνει όταν ηλεκτρόνια απομακρύνονται από το μέταλλο οπότε το ηλεκτροδιακό δυναμικό μετακινείται προς τιμές θετικότερες του δυναμικού ισορροπίας του ημιστοιχείου.

Η καθοδική πόλωση έχει εξ ορισμού αρνητική τιμή και συμβαίνει όταν ηλεκτρόνια προσλαμβάνονται από το μέταλλο οπότε το ηλεκτροδιακό δυναμικό μετακινείται προς τιμές αρνητικότερες του δυναμικού ισορροπίας του ημιστοιχείου.

20

Διακρίνονται τρία διαφορετικά είδη πόλωσης που είναι αθροιστικά: η πόλωση ενεργοποίησης, η πόλωση συγκέντρωσης και η πόλωση ωμικής αντίστασης.

$$\eta_{total} = \eta_{act} + \eta_{conc} + iR \quad [2.10]$$

Γνωρίζοντας το είδος της πόλωσης, επιτρέπεται ο καθορισμός των χαρακτηριστικών της διαβρώνομενης επιφάνειας. Για παράδειγμα, εάν το φαινόμενο της διάβρωσης ελέγχεται από την πόλωση συγκέντρωσης, οποιαδήποτε αλλαγή που αυξάνει το ρυθμό διάχυσης των ενεργών μορίων (π.χ. του οξυγόνου), όπως η ανάδευση του ηλεκτρολύτη, θα οδηγήσει σε αύξηση του ρυθμού διάβρωσης. Όμως, εάν η διάβρωση ελέγχεται από την πόλωση ενεργοποίησης η ανάδευση του ηλεκτρολύτη δεν οδηγεί σε μεταβολή του ρυθμού διάβρωσης.

2.3.2.1. Πόλωση Ενεργοποίησης (η_{act})

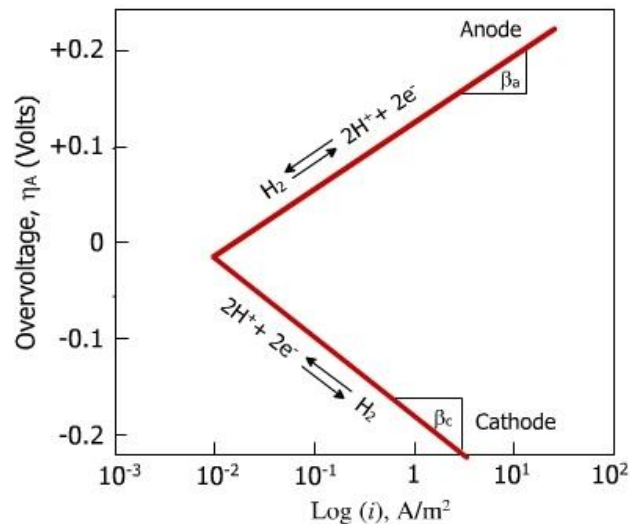
Είναι κυρίαρχη σε μικρές τιμές πόλωσης και οφείλεται σε παράγοντες που ελέγχουν το βραδύτερο στάδιο μιας από τις συμμετέχουσες αντιδράσεις οπότε καθυστερείται η συνολική κινητική του φαινομένου.

Για παράδειγμα, η έκλυση υδρογόνου στην επιφάνεια του μετάλλου που περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση, $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ [2.11], πραγματοποιείται σε τρία στάδια.

1. Αρχικά, ένα H^+ αντιδρά με ένα ηλεκτρόνιο προερχόμενο από το μέταλλο προς σχηματισμό ατόμου υδρογόνου H_{ads} προσροφημένου στην επιφάνεια:
 $H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$ [2.12]
2. Έπειτα, δύο προσροφημένα άτομα αντιδρούν προς σχηματισμό μορίου υδρογόνου: $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$ [2.13]
3. Επαρκής αριθμός μορίων υδρογόνου ενώνονται και απελευθερώνουν φυσαλίδες υδρογόνου στην επιφάνεια.

Οποιοδήποτε από αυτά τα στάδια μπορεί να ελέγχει την αντίδραση [2.11] και να προκαλεί πόλωση ενεργοποίησης. Η πόλωση ενεργοποίησης σχετίζεται με το ρυθμό αντίδρασης οξείδωσης ή αναγωγής, εκφρασμένου συναρτήσεως της πυκνότητας ρεύματος οξείδωσης και αναγωγής. Πρέπει να τονιστεί ότι η πυκνότητα ρεύματος είναι μία παράμετρος που μεταβάλλεται αστραπιαία κατά την έκθεση της επιφάνειας σε κάποιο περιβάλλον διαφοροποιώντας τις συνθήκες που επικρατούν στη μεταλλική επιφάνεια. Δεν υπάρχει απλή μέθοδος υπολογισμού της πυκνότητας ρεύματος για συγκεκριμένο σύστημα όμως μπορεί να καθοριστεί εργαστηριακά μέσω της ηλεκτροχημικής μέτρησης Tafel.

Στην πειραματική διάταξη Tafel ένας ποτενσιοστάτης ελέγχει το ρεύμα που περνά ανάμεσα στο υπό μελέτη ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς, που είναι βυθισμένα σε διάλυμα, παρακολουθώντας ταυτόχρονα το δυναμικό του ηλεκτροδίου σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το αποτέλεσμα της μέτρησης είναι ένα διάγραμμα πόλωσης – πυκνότητας ρεύματος που περιλαμβάνει μία καμπύλη ανοδικής και μία καμπύλη καθοδικής πόλωσης.



Εικόνα 2. 3.: Καμπύλες Πόλωσης Ενεργοποίησης Υδρογόνου

Η ύπαρξη των δύο καμπυλών πόλωσης σε μία μόνο αντίδραση οφείλεται στο ότι όταν η πόλωση ενεργοποίησης είναι αρνητική, έχουμε καθοδική πυκνότητα ρεύματος που εκφράζεται από τη σχέση

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_0} \quad [2.14]$$

Όμοια, όταν η πόλωση ενεργοποίησης είναι θετική, έχουμε ανοδική πυκνότητα ρεύματος που εκφράζεται από τη σχέση

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad [2.15]$$

Οι εξισώσεις [2.14] και [2.15] ονομάζονται εξισώσεις Tafel και οι σταθερές β_c και β_a σταθερές Tafel.

- ❖ Οι απόλυτες τιμές των σταθερών Tafel δίνονται από τη σχέση $\beta = \frac{2.3RT}{anF}$ [2.16] όπου $0 < a < 1$, ένας συντελεστής μεταφοράς ηλεκτρονίων. Οι απόλυτες τιμές των δύο σταθερών κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0.03 και 0.2V και μπορεί να μην είναι ίσες για τις ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις. Ωστόσο, οι τιμές +0.1V και -0.1V θεωρούνται κατάλληλες για τις β_a και β_c αντίστοιχα. Επιπλέον οι σταθερές αυτές καθορίζουν και τις κλίσεις της καθοδικής και ανοδικής καμπύλης.
- ❖ Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι όταν το ρεύμα βρίσκεται σε λογαριθμική κλίμακα, η σχέση μεταξύ της υπέρτασης ή δυναμικού και της πυκνότητας ρεύματος είναι γραμμική. Λόγω όμως της λογαριθμικής κλίμακας, οι πυκνότητες ρεύματος της ανόδου και της καθόδου είναι πολύ ευαίσθητες ακόμα και σε μικρές μεταβολές του δυναμικού.
- ❖ Το ανοδικό ρεύμα i_a και το καθοδικό i_c ρέουν προς αντίθετες κατευθύνσεις.
- ❖ Ακριβώς στην τιμή του δυναμικού ισορροπίας ο ρυθμός οξειδωσης είναι ίσος με το ρυθμό αναγωγής οπότε οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος είναι ίσες.
- ❖ Με i_0 συμβολίζεται η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής δηλαδή, ο ρυθμός των αντιδράσεων οξειδωσης και αναγωγής στην κατάσταση ισορροπίας του ηλεκτροδίου, εκφρασμένος ως πυκνότητα ρεύματος.
- ❖ Για μηδενική πόλωση, η πυκνότητα του ρεύματος καθόδου και ανόδου είναι ίσα με i_0 .
- ❖ Κάθε μέταλλο/μεταλλικό ιόν έχει τα δικά του i_0 και E_0 .

2.3.2.2. Πόλωση Συγκέντρωσης (η_{conc})

Οφείλεται στην αλλαγή συγκέντρωσης των ιόντων του περιβάλλοντος που συνορεύει με την επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα υποδηλώνει είτε έλλειψη αντιδρώντων είτε συσσώρευση προϊόντων αντίδρασης στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη. Συνήθως είναι πρωτεύουσας σημασίας σε αντιδράσεις αναγωγής όπου υπάρχει συγκεκριμένο απόθεμα ιόντων σε αντίθεση με τις αντιδράσεις οξειδωσης όπου υπάρχει απεριόριστος αριθμός διατιθέμενων μεταλλικών ιόντων.

Ως παράδειγμα, μπορεί να αναφερθεί η αναγωγή ιόντων υδρογόνου προς σχηματισμό μοριακού υδρογόνου. Σε χαμηλούς ρυθμούς αναγωγής η κατανομή των ιόντων υδρογόνου στη διεπιφάνεια διαλύματος – μεταλλικής επιφάνειας είναι σχετικά ομοιόμορφη. Για υψηλότερους ρυθμούς αναγωγής, δημιουργείται έλλειψη ιόντων υδρογόνου στη διεπιφάνεια. Αν ο ρυθμός αναγωγής αυξηθεί περαιτέρω, ο ρυθμός αναγωγής αποκτά οριακή τιμή η οποία ορίζεται από το ρυθμό διάχυσης των ιόντων υδρογόνου προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και δε δύναται να ξεπεραστεί.

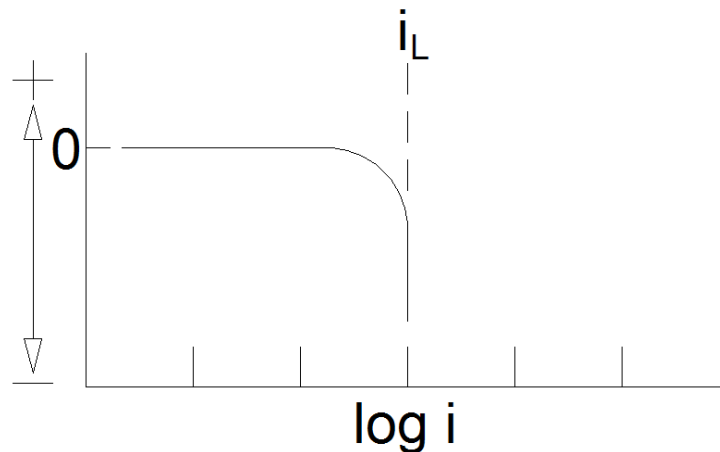
Αυτή η οριακή τιμή ονομάζεται οριακή πυκνότητα ρεύματος διάχυσης i_L και αντιπροσωπεύει το μέγιστο ρυθμό αντίδρασης αναγωγής σε ένα σύστημα που δε δύναται να ξεπεραστεί.

$$i_L = \frac{DnFC_B}{\delta} \quad [2.17]$$

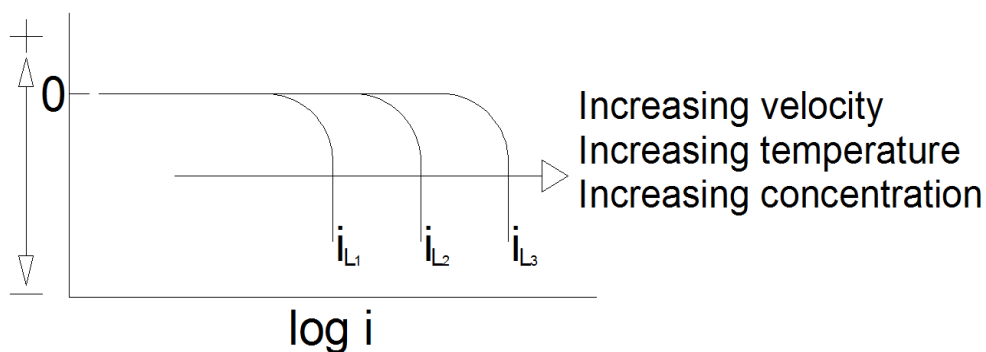
Όπου, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση, F η σταθερά του Faraday, D ο συντελεστής διάχυσης των αντιδρώντων ιόντων, C_B η συγκέντρωση ιόντων στο διάλυμα και δ το πάχος του στρώματος διάχυσης που εξαρτάται από το είδος του διαλύματος. Αλλαγές που επηρεάζουν αυτές τις παραμέτρους επηρεάζουν την οριακή πυκνότητα ρεύματος διάχυσης. Η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος αυξάνει την τιμή του i_L . Επίσης, αυξάνοντας τη θερμοκρασία και ανακατεύοντας το διάλυμα, αυξάνεται ο συντελεστής διάχυσης οπότε αυξάνει η τιμή της οριακής πυκνότητας ρεύματος.

Είναι προφανές ότι όσο μειώνεται η συγκέντρωση του ιόντος που ανάγεται στη διεπιφάνεια, το ηλεκτροδιακό δυναμικό του ημιστοιχείου μειώνεται. Η μεταβολή αυτή του δυναμικού αποτελεί την πόλωση συγκέντρωσης και δίνεται από τη σχέση:

$$\eta_c = 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad [2.18]$$



Εικόνα 2. 4.: Καμπύλη Καθοδικής Πόλωσης Συγκέντρωσης

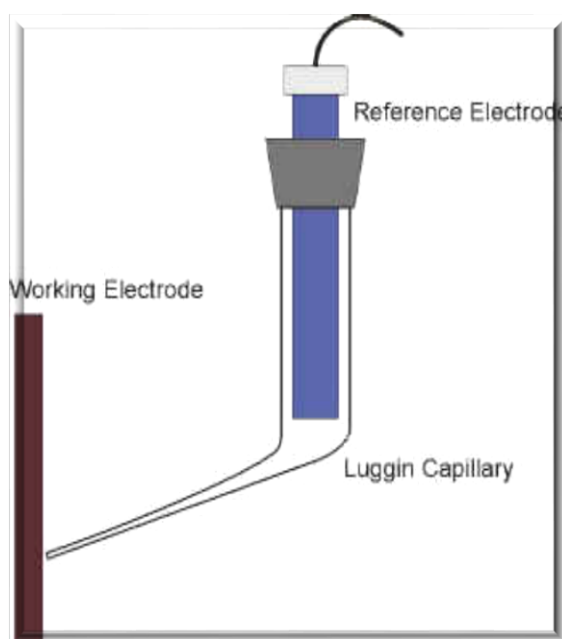


Εικόνα 2. 5.: Επίδραση Περιβαλλοντικών Παραμέτρων στην Καμπύλη Καθοδικής Πόλωσης Συγκέντρωσης

2.3.2.3. Πόλωση Ωμικής Αντίστασης (iR)

Είναι το προϊόν της αντίστασης και του ρεύματος διάβρωσης μεταξύ της ανόδου και της καθόδου σε μία διαδικασία διάβρωσης. Τις περισσότερες φορές η πόλωση αυτή είναι αμελητέα ειδικά όταν το περιβάλλον είναι ιδιαίτερα αγωγίμο (ηλεκτρολύτης θαλασσινό νερό). Υπάρχουν βέβαια και περιπτώσεις όπου αυτό το είδος πόλωσης δε γίνεται να αμεληθεί όπως στη γαλβανική διάβρωση.

Στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις η πόλωση ωμικής αντίστασης μηδενίζεται τοποθετώντας το ηλεκτρόδιο αναφοράς σε σκεύος που καλείται luggin capillary. Ομοιάζει με τριχοειδές αγγείο και μέσα βρίσκεται ο ηλεκτρολύτης που υπάρχει και στην πειραματική διάταξη.



Εικόνα 2. 6. : Ηλεκτρόδια Αναφοράς

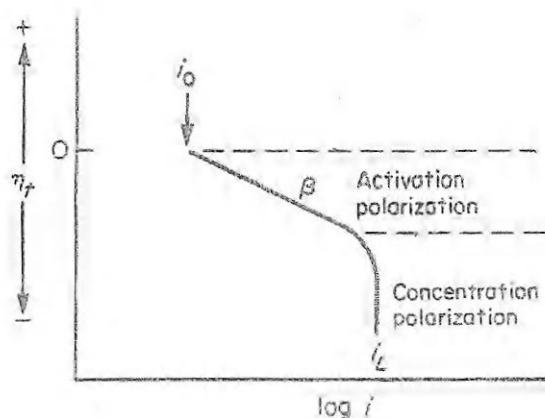
2.3.2.4. Συνδυασμένη Πόλωση

Σε ένα ηλεκτρόδιο συνήθως πραγματοποιείται πόλωση ενεργοποίησης και πόλωση συγκέντρωσης. Την πόλωση ωμικής αντίστασης την παραλείπουμε. Όταν πρόκειται για χαμηλούς ρυθμούς αντίδρασης, το φαινόμενο ελέγχεται από την πόλωση ενεργοποίησης ενώ σε υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης επικρατεί το φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης.

Η συνολική πόλωση σε αντιδράσεις αναγωγής δίνεται λοιπόν από τη σχέση

$$\eta_{T,c} = \eta_{act,c} + \eta_{conc,c} \Rightarrow \eta_{T,c} = \beta_c \log \frac{i_c}{i_0} + \frac{2.3RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad [2.19]$$

και η γραφική της παράσταση φαίνεται στην επόμενη σελίδα.



Εικόνα 2. 7. : Καμπύλη Συνδυασμένης Πόλωσης

Η συνολική πόλωση σε αντιδράσεις οξειδωσης δίνεται από τη σχέση

$$\eta_{T,a} = \eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_0} [2.15].$$

2.3.3. Η θεωρία του Μικτού Δυναμικού

Η πρώτη επίσημη παρουσίαση της θεωρίας αυτής έγινε το 1938 από τους Wagner και Traud. Η θεωρία μικτού δυναμικού βασίζεται σε δύο απλές υποθέσεις:

1. Κάθε ηλεκτροχημική διεργασία μπορεί να χωριστεί σε δύο ή περισσότερες επιμέρους αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής.
2. Κατά τη διάρκεια μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας δε μπορεί να υπάρξει καθαρή συσσώρευση φορτίου.

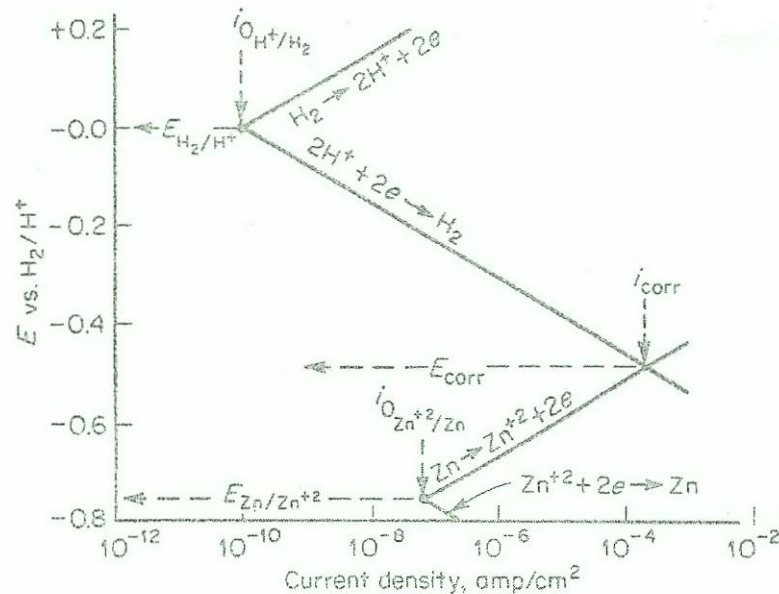
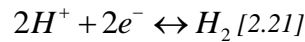
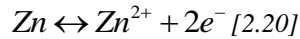
Η δεύτερη υπόθεση αποτελεί μια έκφραση της αρχής διατήρησης του φορτίου. Κάθε μέταλλο που βυθίζεται σε έναν ηλεκτρολύτη δε μπορεί να αποκτήσει αυθόρμητα ηλεκτρικό φορτίο. Από αυτό, εξάγεται το συμπέρασμα ότι κατά τη διάβρωση ηλεκτρικά μονωμένου μετάλλου, ο συνολικός ρυθμός οξειδωσης είναι ίσος με το συνολικό ρυθμό αναγωγής.

Η θεωρία του μικτού δυναμικού σε συνδυασμό με τις εξισώσεις κινητικής που προαναφέρθηκαν, αποτελούν τη βάση της μοντέρνας κινητικής θεωρίας των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

2.3.4. Μικτά Ηλεκτρόδια

Η θεωρία του Μικτού Δυναμικού βρίσκει εφαρμογή στα μικτά ηλεκτρόδια. Το μικτό ηλεκτρόδιο είναι ένα ηλεκτρόδιο μετάλλου το οποίο βρίσκεται σε επαφή με δύο ή περισσότερα συστήματα οξειδοαναγωγής. Ως παράδειγμα μπορούμε να θεωρήσουμε την απλή περίπτωση ψευδαργύρου (Zn) σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl).

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο κελί, παρουσιάζονται από τις σχέσεις [2.20] και [2.21] και γραφικά στο σχήμα που ακολουθεί:

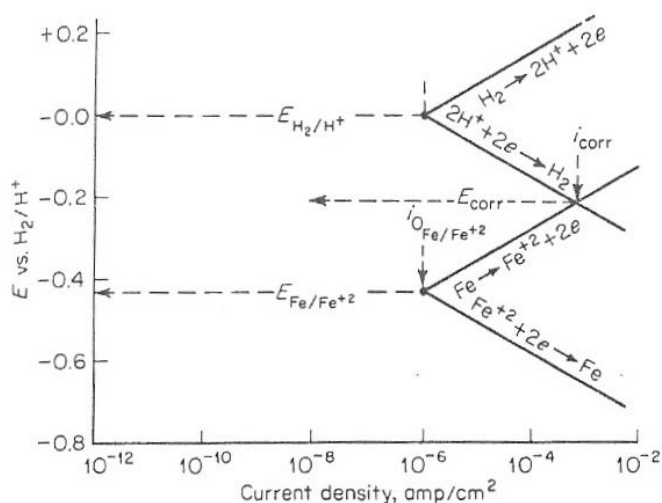
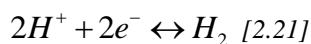
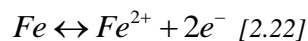


Εικόνα 2. 8.: Κινητική Συμπεριφορά Zn Σε Όξινο Διάλυμα

Υπό την παρουσία οξέος, ο ψευδάργυρος διαλύεται γρήγορα και οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής πραγματοποιούνται ταυτόχρονα. Κάθε μία από τις αντιδράσεις διαθέτει το δικό της δυναμικό ημιστοιχείου και πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Τα δύο ηλεκτροδιακά δυναμικά συνυπάρχουν και το καθένα πολώνει το άλλο σύμφωνα με τις εξισώσεις Tafel έως ότου εξισωθούν στο δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) ή μικτό δυναμικό όπως φαίνεται και στο σχήμα. Στην τιμή του μικτού δυναμικού, ικανοποιείται η δεύτερη υπόθεση της θεωρίας μικτού δυναμικού σύμφωνα με την οποία ο συνολικός ρυθμός οξείδωσης ισούται με το συνολικό ρυθμό αναγωγής οπότε, ο ρυθμός διάλυσης του ψευδαργύρου είναι ίσος με το ρυθμό σχηματισμού μοριακού υδρογόνου. Η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στο μικτό δυναμικό καλείται πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}).

Αν οι τιμές των σταθερών Tafel (β) και η τιμή του ρεύματος ανταλλαγής είναι γνωστές, για το συγκεκριμένο σύστημα είναι δυνατή η πρόβλεψη του ρυθμού διάβρωσης του ψευδαργύρου, από ηλεκτροχημικά δεδομένα. Η ακριβής σχέση μεταξύ του ρεύματος ανταλλαγής και του ρυθμού διάβρωσης υπολογίζεται με χρήση του νόμου του Faraday.

Ας θεωρηθεί το παράδειγμα σιδήρου (Fe) σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl). Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο κελί, παρουσιάζονται από τις σχέσεις [2.22] και [2.21] και γραφικά στο σχήμα που ακολουθεί:



Εικόνα 2. 9.: Κινητική Συμπεριφορά Fe Σε Όξινο Διάλυμα

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, η ισορροπία τους συστήματος με την έννοια της ισότητας του ρυθμού αντιδράσεων οξειδοαναγωγής τοποθετείται στο σημείο τομής των δύο καμπυλών πόλωσης. Παρόλο που η ελεύθερη ενέργεια του διαλύματος με το σίδηρο είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του διαλύματος με τον ψευδάργυρο (το δυναμικό σιδήρου είναι 0.440V και το δυναμικό του ψευδαργύρου είναι 0.76V ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου), ο ρυθμός διάβρωσης του σιδήρου είναι μεγαλύτερος από αυτόν του ψευδαργύρου για τις ίδιες συνθήκες έκθεσης σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην μικρή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής κατά το σχηματισμό μοριακού υδρογόνου κοντά σε επιφάνειες ψευδαργύρου. Έτσι, παρόλο που η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για τη διάβρωση ψευδαργύρου είναι αρνητική και μεγαλύτερη από του σιδήρου, ο ρυθμός διάβρωσης του ψευδαργύρου είναι μικρότερος από αυτόν του σιδήρου (επεξήγηση παραγράφου §2.1.).

Για όλες τις περιπτώσεις, ακόμα και πιο σύνθετες, η διαδικασία που ακολουθείται για την εύρεση του ρυθμού διάβρωσης του μετάλλου είναι η ίδια. Τέλος, πρέπει να τονιστεί ότι τα παραπάνω παραδείγματα ισχύουν για συστήματα με πόλωση ενεργοποίησης. Οι ίδιες αρχές βέβαια ισχύουν και για τα συστήματα υπό πόλωση συγκέντρωσης.

2.3.5. Παθητικοποίηση

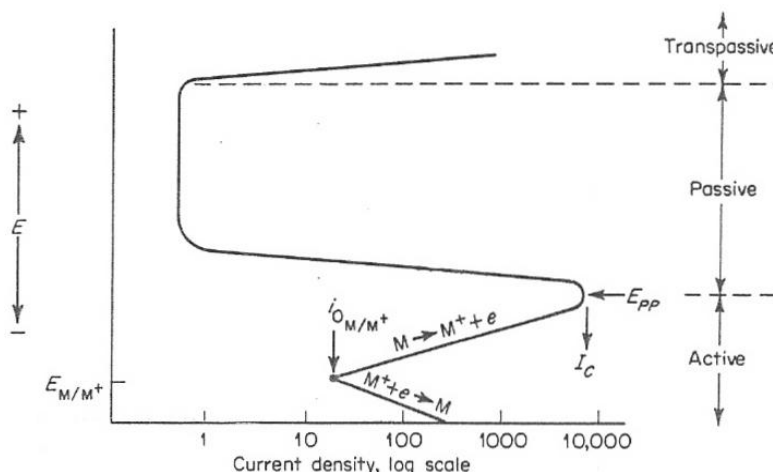
Η παθητικοποίηση, έξω από τα πλαίσια της ηλεκτροχημείας, είναι η απώλεια της χημικής δραστηριότητας ενός μετάλλου υπό συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες. Η παθητική συμπεριφορά ενός μετάλλου είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας λεπτού προστατευτικού στρώματος στην επιφάνεια του μετάλλου, πάχους μικρότερου των 30 Armstrong, το οποίο όμως είναι πολύ ευαίσθητο σε μεταβολές των περιβαλλοντικών συνθηκών.

2.3.5.1. Παθητική Συμπεριφορά

Τα διάφορα πειράματα που έχουν διεξαχθεί ήδη από το 1840, καταδεικνύουν δύο σημαντικά χαρακτηριστικά. Κατά πρώτον, στην παθητική κατάσταση ο ρυθμός διάβρωσης του μετάλλου είναι πολύ χαμηλός. Κατά δεύτερον, η παθητική κατάσταση είναι ασταθής και το προστατευτικό στρώμα επιρρεπές στην καταστροφή του. Έτσι λοιπόν, από μηχανολογικής άποψης, η παθητικότητα προσφέρει μοναδική δυνατότητα ελέγχου του φαινομένου της διάβρωσης αλλά πρέπει να χρησιμοποιείται φειδωλά αφού η πιθανότητα μετάβασης από την παθητική στην ενεργή κατάσταση είναι πολύ υψηλή.

Ο σίδηρος, το χρώμιο, το τιτάνιο και κράματα που περιέχουν σημαντικές ποσότητες αυτών των στοιχείων επιδεικνύουν παθητική συμπεριφορά.

Το μέταλλο αρχικά, στην ενεργή περιοχή (active state), συμπεριφέρεται σύμφωνα με την εξίσωση Tafel και ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνει εκθετικά. Σε θετικότερες τιμές δυναμικού ή υπέρτασης, ο βαθμός διάβρωσης του μετάλλου μειώνεται αρκετά και παραμένει έτσι για μία ευρεία περιοχή δυναμικού που καλείται περιοχή παθητικοποίησης ή παθητικής κατάστασης (passive state). Τελικά, για ακόμα θετικότερες τιμές δυναμικού, ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνει εκ νέου οπότε το μέταλλο έχει περάσει στην περιοχή υπερπαθητικής κατάστασης (transpassive state).



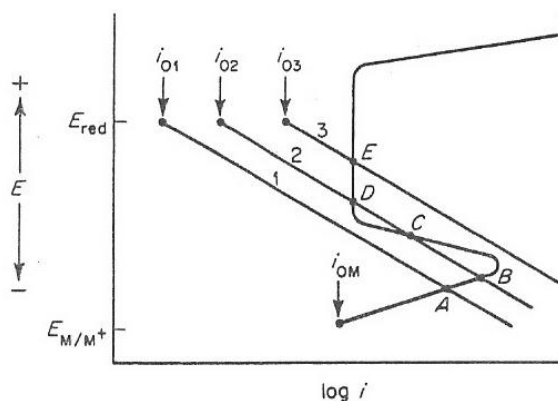
Εικόνα 2. 10.: Τυπική Ανοδική Συμπεριφορά Παθητικού Μετάλλου

Το παραπάνω σχήμα προσφέρει μέθοδο αναγνώρισης της παθητικότητας. Όλα τα παθητικά μέταλλα και κράματα θα εμφανίζουν ανοδική καμπύλη υπό μορφής S (εξαιρέση αποτελεί το τιτάνιο που δεν εμφανίζει περιοχή υπερπαθητικής κατάστασης). Επιπλέον, από το διάγραμμα είναι εμφανής η μείωση στο ρυθμό διάλυσης του μετάλλου που συνοδεύει τη μετάβαση από την ενεργή στην παθητική περιοχή, που οφείλεται στη δημιουργία του προστατευτικού στρώματος. Η υπερπαθητική περιοχή όπου οι ρυθμοί διάβρωσης του μετάλλου αυξάνουν εκ νέου οφείλεται προφανώς στην καταστροφή του προστατευτικού στρώματος.

2.3.5.2. Παθητική Συμπεριφορά και Μικτά Ηλεκτρόδια

Όταν τα μικτά ηλεκτρόδια περιλαμβάνουν ένα παθητικό μέταλλο τότε η περίεργη ανοδική καμπύλη σχήματος S, συχνά οδηγεί σε ασυνήθιστα αποτελέσματα.

Στο σχήμα παρουσιάζεται μία καμπύλη αναγωγής, όπως η έκλυση υδρογόνου, με τρεις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής (συνολικά δηλαδή εμφανίζονται τρεις καμπύλες αναγωγής) και μία καμπύλη οξειδωσης σχήματος S.



Εικόνα 2. 11.: Συμπεριφορά Παθητικού Μετάλλου Σε Διαφορετικές Διαβρωτικές Συνθήκες

Στην πρώτη περίπτωση (αντιστοιχεί στην τιμή i_1) υπάρχει μόνο ένα σημείο τομής των καμπυλών ανόδου και καθόδου, A, που βρίσκεται στην ενεργή περιοχή οπότε παρατηρείται υψηλός ρυθμός διάβρωσης του μετάλλου. Τυπικά συστήματα τέτοιου είδους είναι το τιτάνιο παρουσία αραιού υδροχλωρικού ή απαερωμένου θειούχου οξέος.

Στη δεύτερη περίπτωση (αντιστοιχεί στην τιμή i_2) παρατηρούνται τρία σημεία τομής, τα B, C και D. Όμως, το σημείο C είναι ηλεκτρικά ασταθές οπότε το σύστημα δε μπορεί να ισορροπήσει σε αυτό το σημείο. Το σημείο B βρίσκεται στην ενεργή περιοχή οπότε παρατηρείται υψηλός ρυθμός διάβρωσης ενώ το σημείο D, βρίσκεται στην περιοχή παθητικής κατάστασης οπότε παρατηρείται χαμηλός ρυθμός διάβρωσης. Συνεπώς, το σύστημα μπορεί να ισορροπεί είτε στην περιοχή ενεργής είτε στην περιοχή παθητικής κατάστασης. Τυπικά συστήματα τέτοιου είδους είναι το χρώμιο παρουσία απαερωμένου θειούχου οξέος και ο σίδηρος παρουσία αραιού νιτρικού οξέος.

Στην τρίτη περίπτωση (αντιστοιχεί στην τιμή i_3) το μέταλλο ή κράμα θα περάσει αυθόρμητα και θα παραμείνει στην περιοχή παθητικής κατάστασης. Τυπικά συστήματα τέτοιου είδους είναι ο ανοξειδωτος χάλυβας και το τιτάνιο παρουσία όξινου διαλύματος περιέχον σιδηρούχα άλατα ή οξυγόνο όπως και ο σίδηρος σε πυκνό νιτρικό οξύ.

Από μηχανικής άποψης, η τρίτη περίπτωση είναι η επιθυμητή. Η πιο ανεπιθύμητη περίπτωση είναι η δεύτερη λόγω της αυθόρμητης μετακίνησης του μετάλλου από την ενεργή στην παθητική περιοχή, ως αποτέλεσμα περιβαλλοντικών αλλαγών. Όσον αφορά στην πρώτη περίπτωση, εφόσον ο ρυθμός διάβρωσης παραμένει σταθερός και δύναται να γίνουν προβλέψεις βασισμένες σε εργαστηριακά πειράματα, είναι πιο επιθυμητή από τη δεύτερη περίπτωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ & ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΩΝ

Η διάβρωση μπορεί να ταξινομηθεί με διάφορα κριτήρια. Η ταξινόμηση με κριτήριο την εμφάνιση της διαβρωνόμενης επιφάνειας ή του μηχανισμού διάβρωσης δίνει εννέα κατηγορίες διάβρωσης.

- Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση
- Γαλβανική διάβρωση
- Διάβρωση με βελονισμούς
- Διάβρωση χαραγής
- Περικρυσταλλική διάβρωση
- Εκλεκτική προσβολή
- Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση
- Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, κόπωση λόγω διάβρωσης
- Προσβολή από υδρογόνο.

Παρόλο που αυτά τα είδη διάβρωσης είναι παρόντα στη λεγόμενη υγρή διάβρωση, πολλά από αυτά συναντώνται και στην ξηρή διάβρωση (οξειδωση), υπό υψηλές θερμοκρασίες. Στη ξηρή διάβρωση, υπάρχει πεπερασμένη ποσότητα νερού και διαλυμένων ιόντων ενώ η πρόσβαση στο οξυγόνο είναι απεριόριστη.

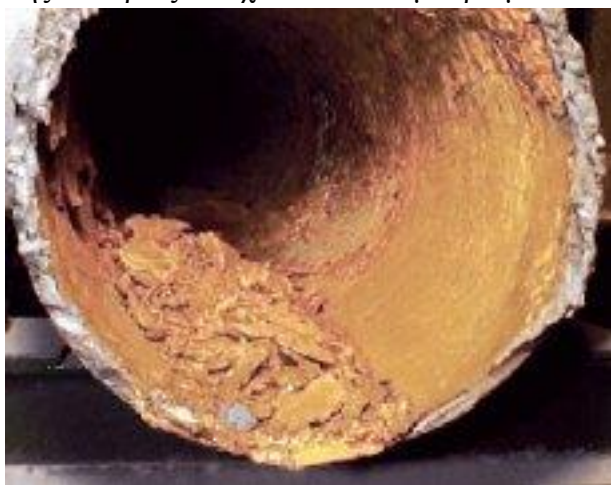
Η λίστα αυτή είναι βολική αλλά αυθαίρετη και φυσικά όχι πλήρης. Πολλά προβλήματα οφείλονται σε περισσότερα του ενός είδη διάβρωσης που δρουν ταυτόχρονα. Όμως, η χρησιμότητά της έγκειται στην ανάλυση των διάφορων αστοχιών και στην καθοδήγηση των ερευνητών ώστε να καθοριστούν οι συνεισφερόμενοι παράγοντες και μέθοδοι ελέγχου συγκεκριμένου είδους διάβρωσης.

3.1. Ομοιόμορφη ή Γενική Διάβρωση

Είναι το πιο διαδεδομένο είδος διάβρωσης και αντιπροσωπεύει τη μεγαλύτερη καταστροφή μετάλλου σε τόνους. Παρόλα αυτά, αποτελεί αποδεκτό είδος διάβρωσης και όχι τόσο μεγάλου ενδιαφέροντος από τεχνικής πλευράς αφού η διάρκεια ζωής της κατασκευής μπορεί να προβλεφθεί με ακρίβεια με απλά πειράματα εμβάπτισης. Αυτά τα πειράματα επιτρέπουν την επίβλεψη της απώλειας μάζας και επιτρέπουν τον υπολογισμό της σε συνάρτηση με το χρόνο.

Έχει ως αποτέλεσμα τη σχεδόν ομοιόμορφη διείδυση επί της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας λόγω της ύπαρξης πολλών ανόδων και καθόδων που λειτουργούν στη μεταλλική επιφάνεια σε δεδομένη στιγμή και που οι θέσεις τους μεταβάλλονται συνεχώς. Όλα τα μέταλλα προσβάλλονται από αυτό το είδος διάβρωσης αν και τα μέταλλα που παθητικοποιούνται (ανοξειδωτος χάλυβας, κράματα νικελίου – χρωμίου) είναι συνήθως επιρρεπή σε εντοπισμένες μορφές

προσβολής. Παραδείγματα ομοιόμορφης διάβρωσης είναι η σκουριά στο χάλυβα, ο σχηματισμός πράσινης σκουριάς στο χαλκό και το μαύρισμα στο ασήμι.



Εικόνα 3. 1. : Ομοιόμορφη Διάβρωση

Προφυλάξεις από το φαινόμενο:

- Κατάλληλη επιλογή υλικών
- Χρήση επιστρωμάτων ή/και αναστολέα ή/και καθοδικής προστασίας ή/και ανοδικής προστασίας
- Υπερδιαστασιολόγηση της κατασκευής

3.2. Γαλβανική Διάβρωση

Μεταξύ διαφορετικών μετάλλων, τα οποία είναι βυθισμένα σε διαβρωτικό ή αγώγιμο διάλυμα, συνήθως εμφανίζεται μια διαφορά δυναμικού. Όταν αυτά τα μέταλλα συνδέονται ηλεκτρικά τότε παρατηρείται ροή ηλεκτρονίων ανάμεσά τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης του λιγότερο ανθεκτικού στη διάβρωση μετάλλου και την ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης του ανθεκτικότερου ή ευγενέστερου, σε σχέση φυσικά με την αντίστοιχη ταχύτητα ελλείπει ηλεκτρικής επαφής. Το λιγότερο ανθεκτικό μέταλλο γίνεται άνοδος και το περισσότερο ανθεκτικό κάθοδος και διαβρώνεται ελάχιστα η και καθόλου.

Επειδή σε πραγματικά προβλήματα διάβρωσης δεν υπάρχει ισορροπία των ιόντων των μετάλλων, δεν χρησιμοποιείται ο πίνακας πρότυπου δυναμικού ημιστοιχείων ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου [Πίνακας 2.1.] αλλά ο πίνακας γαλβανικής σειράς μετάλλων και κραμάτων του εμπορίου στο θαλασσινό νερό. Ο πίνακας αναπτύχθηκε από την εταιρεία 'International Nickel Company' με τη διενέργεια πειραμάτων γαλβανικής διάβρωσης σε αμόλυντο θαλασσινό νερό. Ο πίνακας υποδεικνύει τη σχετική ανθεκτικότητα των μετάλλων στη διάβρωση και όχι το δυναμικό τους. Ιδανικά θα πρέπει να πραγματοποιηθούν αντίστοιχα πειράματα σε όλα τα πιθανά περιβάλλοντα και θερμοκρασίες.

Το δυναμικό που αναπτύσσεται στο γαλβανικό κελί μεταξύ των μετάλλων, μεταβάλλεται με την έλευση του χρόνου. Το αναπτυσσόμενο δυναμικό προκαλεί ροή ηλεκτρονίων προς το ανοδικό μέταλλο. Καθώς εξελίσσεται αυτό το φαινόμενο είναι πιθανή η συσσώρευση προϊόντων διάβρωσης είτε στην άνοδο, είτε στην κάθοδο είτε

και στα δύο μέταλλα. Αυτή η συσσώρευση μειώνει την ταχύτητα εξέλιξης του φαινομένου.

Στη γαλβανική διάβρωση η πόλωση της καθοδικής αντίδρασης συνήθως κυριαρχεί. Αφού ο βαθμός καθοδικής πόλωσης και η αποτελεσματικότητά της μεταβάλλεται στα διάφορα μέταλλα και κράματα είναι απαραίτητη η γνώση των χαρακτηριστικών πόλωσης πριν γίνει η πρόβλεψη για το μέγεθος της γαλβανικής διάβρωσης για δεδομένο ζεύγος μετάλλων. Για παράδειγμα, το τιτάνιο είναι πολύ ευγενές στο θαλασσινό νερό οπότε, η γαλβανική διάβρωση μετάλλου λιγότερο ανθεκτικού στη διάβρωση στο νερό είναι συνήθως πολύ μικρότερη από την αναμενόμενη. Η αιτία είναι ότι το τιτάνιο πολώνεται καθοδικά στο νερό.

Noble or cathodic	Platinum	
	Gold	
	Graphite (Carbon) (non-metal)	
	Titanium	
	Silver	
	Stainless steel (Type 304)	PASSIVE
	Stainless steel (Type 430)	PASSIVE
	Nickel	PASSIVE
	Silver solders (70% Ag 30% Cu)	
	Monel	
	Bronze	
	Copper	
	Brasses	
	Nickel	
	Tin	
	Lead	
	Lead-tin solders	
	Stainless steel (Type 304; 18% Cr 10% Ni)	ACTIVE
	Stainless steel (Type 430; 18% Cr)	ACTIVE
	Cast iron	
	Mild steel	
	Duralumin (Al with 4½% Cu)	
	Cadmium	
	Aluminium (commercial)	
	Zinc	
Active or anodic	Magnesium	

Πίνακας 3. 1. : Γαλβανικής Σειράς σε Θαλασσινό Νερό Κατά International Nickel Co

Διάφοροι περιβαλλοντικοί παράγοντες επιδρούν στο φαινόμενο. Για παράδειγμα, γαλβανική διάβρωση δε συμβαίνει όταν υπάρχει πλήρης απουσία υγρασίας αφού δεν υπάρχει ηλεκτρολύτης διαμέσου του οποίου μεταφέρεται το ρεύμα. Στην πράξη, το φαινόμενο επιταχύνεται στην περίπτωση στην περιοχή σύνδεσης των μετάλλων και εξασθενεί όσο απομακρυνόμαστε από αυτό. Επίσης, άλλος σημαντικό παράγοντα αποτελεί ο λόγος ανοδικής προς καθοδικής επιφάνειας με δυσμενέστερη την περίπτωση μικρής ανόδου προς μεγάλη κάθοδο.

Ένα αξίωμα σχετικό με τη γαλβανική διάβρωση είναι το εξής: εάν ένα από τα δύο μέταλλα που είναι σε επαφή πρέπει να βαφεί, αυτό είναι το ευγενέστερο ή ανθεκτικότερο στη διάβρωση. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση της εκτιθέμενης επιφάνειας της καθόδου!

Προφυλάξεις από το φαινόμενο:

- Επιλογή μετάλλων κοντά στον πίνακα γαλβανικής σειράς
- Αποφυγή ανεπιθύμητου λόγου ανόδου προς καθόδου
- Απομόνωση όταν είναι δυνατό των διαφορετικών μετάλλων
- Εφαρμογή προστατευτικών επιστρωμάτων με προσοχή και κατάλληλη συντήρησή τους ειδικά στο ανοδικό μέταλλο.
- Προσθήκη αναστολέων, όπου αυτό είναι δυνατό, ώστε να μειωθεί η επιθετικότητα του περιβάλλοντος
- Αποφυγή σπειρωτών ενώσεων για μέταλλα που βρίσκονται μακριά στον πίνακα γαλβανικής σειράς
- Τα ανοδικά μέρη της κατασκευής πρέπει να σχεδιάζονται είτε παχύτερα, είτε ευκόλως αντικαταστάσιμα.
- Χρήση τρίτου μετάλλου ανοδικότερου των άλλων δύο.

Μία ευεργετική εφαρμογή της γαλβανικής διάβρωσης είναι η μέθοδος της καθοδικής προστασίας. Στην ουσία μετατρέπεται το προς προστασία μέταλλο σε κάθοδο. Για παράδειγμα, με την επικάλυψη χάλυβα με βαφή που περιέχει ψευδάργυρο, ο ψευδάργυρος λειτουργεί ως θυσιαζόμενη άνοδος. Εάν όμως χρησιμοποιηθεί βαφή τιτανίου, στην περίπτωση διάρρηξης του στρώματος βαφής, η διάβρωση του χάλυβα θα επιταχυνθεί.

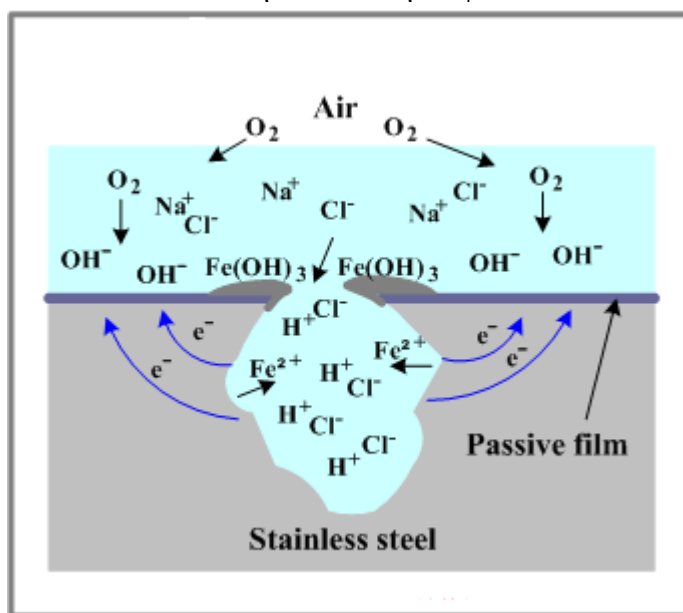
3.3. Διάβρωση με Βελονισμούς

Η διάβρωση με βελονισμούς είναι εξαιρετικά εντοπισμένη μορφή προσβολής που σχετίζεται με τον εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό οπών, κρατήρων και εσοχών στο μέταλλο. Ως οπή χαρακτηρίζεται μία κοιλότητα με διάμετρο ανοίγματος περίπου ίση ή λίγο μικρότερη από το βάθος της. Μπορεί να είναι απομονωμένες ή τόσο κοντά που να ομοιάζουν με ομοιόμορφα διαβρωμένη επιφάνεια. Συνήθως αναπτύσσονται και μεγαλώνουν κατά τη διεύθυνση της βαρύτητας.

Αποτελεί μία από τις πιο καταστροφικές και ύπουλες μορφές διάβρωσης. Προκαλεί αστοχία εξοπλισμού λόγω διάτρησης σε συνδυασμό με πολύ μικρή απώλεια υλικού στο σύνολο της κατασκευής. Πολλές φορές είναι δύσκολη η ανίχνευση των οπών γιατί είναι μικρού μεγέθους και συχνά καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης. Δύσκολος είναι και ο εντοπισμός και η πρόβλεψη του φαινομένου ακόμα και με τη βοήθεια εργαστηριακών μετρήσεων αφού μερικές φορές οι οπές απαιτούν αρκετό χρονικό διάστημα ώστε να αναπτυχθούν και να γίνουν ορατές. Γι' αυτό το λόγο η υποεπιφανειακή βλάβη είναι συνήθως πιο σοβαρή απ' ό,τι φαίνεται εξωτερικά.

Η διάβρωση με βελονισμούς μπορεί να θεωρηθεί ως το ενδιάμεσο στάδιο ανάμεσα στην ομοιόμορφη διάβρωση και στην πλήρη παθητικοποίηση όπου συντελείται μηδενική διάβρωση.

Η διάβρωση με βελονισμούς είναι ένα μοναδικό είδος ανοδικής αντίδρασης. Πρόκειται για διαδικασία αυτοκατάλυσης. Αυτό σημαίνει ότι οι διαδικασίες διάβρωσης σε μία οπή δημιουργούν τις απαραίτητες προϋποθέσεις που είναι ταυτόχρονα και διεγερτικές για τη συνέχεια του φαινομένου. Η γρήγορη διάλυση μετάλλου μέσα στην οπή δημιουργεί περίσσεια θετικών ιόντων $[M^+]$ οπότε ανιόντα χλωρίου $[Cl^-]$ καταφθάνουν στην περιοχή ώστε να διατηρηθεί η ουδετερότητα στο φορτίο. Έτσι, αυξάνεται η συγκέντρωση σε MCl και ως αποτέλεσμα υδρόλυσης η συγκέντρωση σε κατιόντα υδρογόνου $[H^+]$. Τα ιόντα υδρογόνου και χλωρίου διεγείρουν τη διάλυση των περισσότερων μετάλλων και κραμάτων οπότε η διαδικασία της διάβρωσης επιταχύνεται με την πάροδο του χρόνου. Μέσα στην οπή δε συμβαίνει αναγωγή οξυγόνου, αφού η διαλυτότητα του οξυγόνου είναι σχεδόν μηδενική σε συγκεντρωμένα διαλύματα, οπότε η καθοδική αναγωγή του στη γειτονική της οπής επιφάνεια, τείνει να καταστείλει τη διάβρωση. Κατά μία έννοια λοιπόν, η οπή προστατεύει καθοδικά την υπόλοιπη επιφάνεια.



Εικόνα 3. 2. : Μηχανισμός Διάβρωσης με Βελονισμούς

Πρακτικά, οι περισσότερες αστοχίες λόγω διάβρωσης βελονισμού συμβαίνουν λόγω ύπαρξης χλωριόντων που είναι παρόντα σε διάφορους βαθμούς στα περισσότερα υγρά περιβάλλοντα. Επίσης, το φαινόμενο σχετίζεται με λιμνάζοντα νερά και με την ταχύτητα, αυξανόμενη ταχύτητα μειώνεται η επιθετικότητα του φαινομένου. Επιπλέον, τα κράματα ανοξείδωτων χαλύβων είναι τα πιο επιρρεπή σε αυτό το είδος διάβρωσης και γι' αυτό γίνονται διάφορες μελέτες για την αύξηση της αντοχής τους.

Για την εκτίμηση της πυκνότητας των βελονισμών, η επιφάνεια και το βάθος συγκρίνονται με πρότυπους πίνακες διάβρωσης με βελονισμούς. Σημαντική παράμετρος είναι το μέγιστο βάθος των βελονισμών αφού είναι προφανές ότι οι

μετρήσεις απώλειας μάζας είναι ανεπαρκείς. Πολύ μικρή απώλεια μάζας που αντιστοιχεί σε λίγους βελονισμούς, μπορεί να προκαλέσει αστοχία εάν αυτοί διεισδύσουν σε όλο το πάχος του μετάλλου.



Εικόνα 3. 3.: Βελονισμοί

Προφυλάξεις από το φαινόμενο:

- Αναβάθμιση των υλικών κατασκευής, υπερκραμάτωση συγκολλήσεων και χρήση ανθεκτικών στη διάβρωση κραμάτων.
- Μείωση παραγόντων που αυξάνουν την επιθετικότητα του περιβάλλοντος όπως μείωση συγκέντρωσης χλωριόντων, θερμοκρασίας κ.λ.π.
- Προσοχή κατά το σχεδιασμό ώστε να αποφεύγεται ο σχηματισμός λιμνάζοντων νερών
- Υλικά που εμφανίζουν τάση διάβρωσης με βελονισμούς κατά τα διάφορα τεστ, θα πρέπει να αποφεύγονται.
- Η προσθήκη αναστολέων πολλές φορές είναι επιβοηθητική αλλά μπορεί να γίνει και επικίνδυνη εάν η επιθετικότητα του περιβάλλοντος δε σταματήσει τελείως.

3.4. Διάβρωση Χαραγής

Πρόκειται για εντοπισμένη μορφή διάβρωσης λόγω εναπόθεσης λάσπης, σκόνης και βρωμιάς στη μεταλλική επιφάνεια ή λόγω ύπαρξης χαραγών, τρυπών και κοιλοτήτων μεταξύ στενά δύο στενά προσκολλημένων επιφανειών. Οι προσκολλημένες αυτές επιφάνειες μπορεί να είναι είτε και οι δύο από μέταλλο, είτε η μία από μέταλλο και η άλλη από αμέταλλο. Σημαντική συνθήκη για να συμβεί διάβρωση χαραγής είναι η ύπαρξη κελιού με κατά τόπους διαφορετική περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Στον ηλεκτρολύτη εντός της χαραγής, υπάρχει έλλειψη οξυγόνου, και στον ηλεκτρολύτη εκτός χαραγής, υπάρχει περίσσεια οξυγόνου. Το υλικό εντός της σχισμής λειτουργεί ως άνοδος και το εξωτερικό υλικό ως κάθοδος.

Οι χαραγές μπορεί να δημιουργηθούν λόγω σχεδιασμού αλλά και λόγω ατελειών στις μεθόδους κατασκευής. Λόγω σχεδιασμού, υπάρχουν στις φλάντζες, στα

παρεμβύσματα στεγανοποίησης, στις ροδέλες, κάτω από τα επιστρώματα και τη μόνωση και όπου υπάρχουν επιφάνειες πολύ κοντά προσαρμοσμένες.

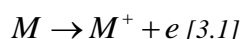
Η αντίσταση σε αυτόν τον τύπο διάβρωσης ποικίλει από το ένα σύστημα κράματος – περιβάλλοντος στο άλλο. Αν και επηρεάζει και ενεργά και παθητικά μέταλλα, η διάβρωση είναι πιο σοβαρή στα παθητικά κράματα και ιδίως σε αυτά που ανήκουν στην κατηγορία των ανοξειδωτων χαλύβων. Κατάλυση του παθητικού στρώματος σε περιορισμένη γεωμετρία οδηγεί σε γρήγορη απώλεια μετάλλου σε αυτήν την περιοχή.

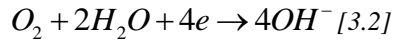
Διάφοροι αλληλοσυσχετιζόμενοι μεταλλουργικοί, γεωμετρικοί και περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, επηρεάζουν και την έναρξη αλλά και τη διάδοση της χαραγής.

Παράγοντες	Τύπος
Γεωμετρικοί	Τύπος χαραγής
	Μέταλλο σε μέταλλο
	Αμέταλλο σε μέταλλο
	Άνοιγμα χαραμάδας
	Βάθος χαραγής
	Λόγος εξωτερικού προς εσωτερικού εμβαδού επιφάνειας
Περιβαλλοντικοί	Διάλυμα
	PH
	Περιεχόμενο σε O ₂
	Επίπεδο χλωριώντων
	Θερμοκρασία
	Ταραχές
	Μαζική μεταφορά, μετανάστευση
	Διάχυση, μεταγωγή θερμότητας
	Διάλυμα στη χαραγή, ισοροπία ηλεκτρόλυσης
	Βιολογικές επιδράσεις
Ηλεκτροχημικής δράσης	Διάλυση μετάλλου
	Αναγωγή O ₂
	Οξείδωση H ₂
Μεταλλουργικοί	Σύνθεση κράματος
	Κύρια συστατικά
	Δευτερεύοντα συστατικά
	Ακαθαρσίες

Πίνακας 3. 2. : Παράγοντες που Επηρεάζουν την Έναρξη & διάδοση Χαραγής

Ο μηχανισμός αυτού του είδους διάβρωσης είναι εξαιρετικά περίπλοκος. Αρχικά, κάνουμε την υπόθεση ότι ένα τμήμα κατασκευής, που αποτελείται από δύο λαμαρίνες του ίδιου μετάλλου Μ σταθερά προσκολλημένες, είναι βυθισμένο σε θαλασσινό νερό (PH=7), παρουσία οξυγόνου. Η συνολική διαδικασία περιλαμβάνει την οξείδωση του μετάλλου Μ και την αναγωγή του οξυγόνου στο υδροξείδιό του.

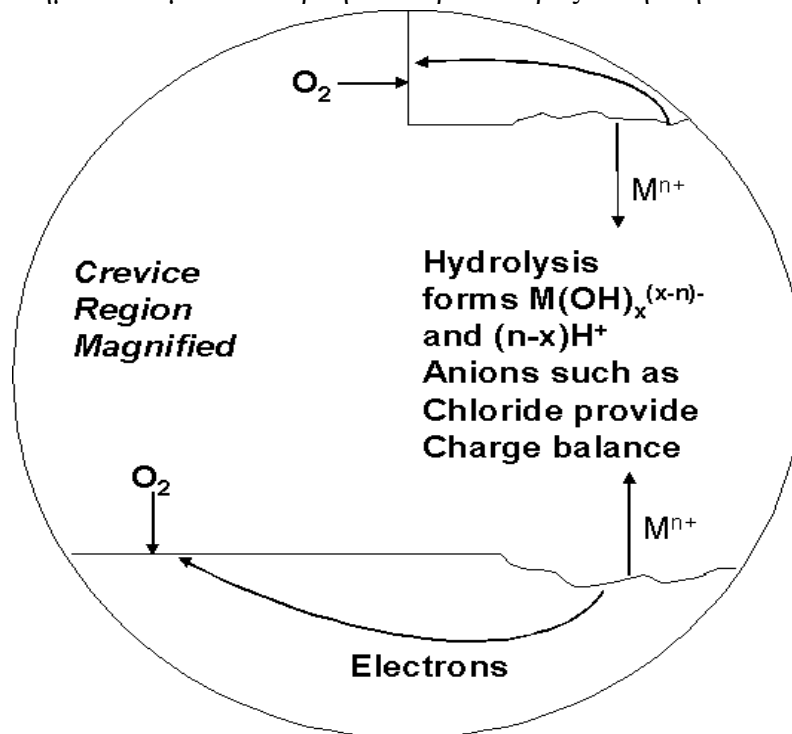




Αρχικά, οι αντιδράσεις αυτές συμβαίνουν ομοιόμορφα σε ολόκληρη την επιφάνεια, περιλαμβάνοντας και το εσωτερικό της χαραγής. Η ισορροπία στο φορτίο διατηρείται και στο μέταλλο και στο διάλυμα. Σύντομα, το οξυγόνο εντός της χαραγής εκλείπει λόγω της περιορισμένης μετάδοσης θερμότητας οπότε η αντίδραση αναγωγής [3.2] σταματά. Κατ' αυτόν τον τρόπο, δημιουργείται περίσσεια μεταλλικών κατιόντων που εξισορροπείται από τη μετανάστευση ιόντων χλωρίου. Τα ιόντα υδρολύονται στο νερό οπότε παράγεται υδροχλωρικό οξύ σύμφωνα με την εξίσωση [3.3]. Το οξύ διατηρεί το ΡΗ του διαλύματος μικρότερο του 2 στην περιοχή εντός της χαραμάδας ενώ εκτός διατηρείται ουδέτερη τιμή.



Ο πραγματικός μηχανισμός του φαινομένου όμως, είναι περιπλοκότερος από τον ενοποιημένο μηχανισμό που αναφέρθηκε παραπάνω. Το φαινόμενο είναι ισχυρά απρόβλεπτο λόγω των πολλών παραγόντων από τους οποίους επηρεάζεται. Γι' αυτό είναι σημαντικό να γίνει η αναγνώριση τους ώστε να δοθεί αξιόπιστος μηχανισμός. Η ανάπτυξη μαθηματικών μοντέλων βοηθούν αρκετά προς αυτήν την κατεύθυνση.



Εικόνα 3. 4.: Μηχανισμός Διάβρωσης Χαραγής

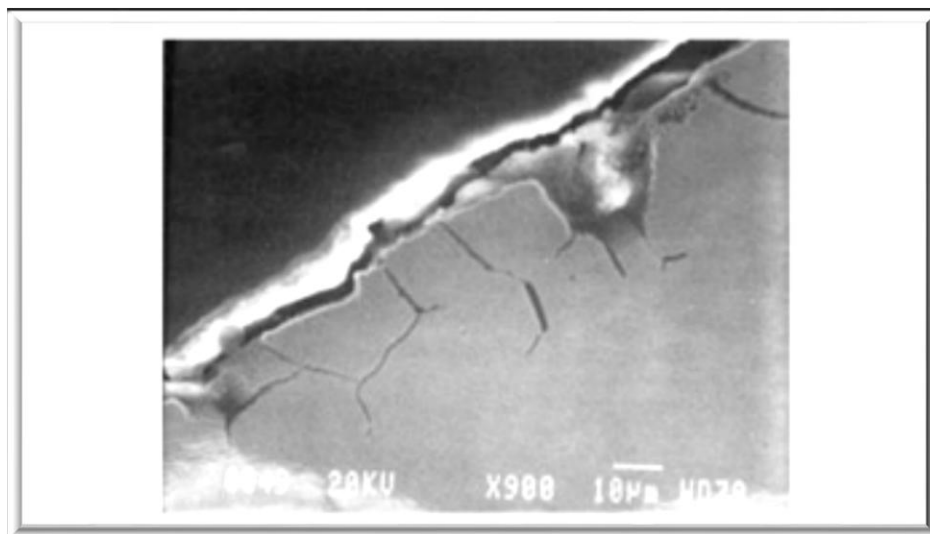
Προφυλάξεις από το φαινόμενο:

- Χρήση συγκολλημένων αρθρώσεων και όχι βιδωτών.
- Αεροστεγές σφράγισμα των χαραγών με χρήση αντιδιαβρωτικών υλικών
- Ελαχιστοποίηση αν δεν είναι δυνατή η εξάλειψη της διάβρωσης χαραγής στο στάδιο σχεδίασης
- Ελαχιστοποίηση επαφής μετάλλων με πλαστικά, υφάσματα και βρωμιά

- Ελαχιστοποίηση αιχμηρών γωνιών και σχισμών όπου βρωμιά μπορεί να κατακαθίσει
- Σε κρίσιμες περιοχές, χρήση οξυγονοκολλημένων επιστρωμάτων από αντιδιαβρωτικά κράματα
- Χρήση κραμάτων ανθεκτικών σε αυτό το είδος διάβρωσης. Τα κράματα αυτά θα υφίστανται τεστ για λειτουργία σε συγκεκριμένες συνθήκες.
- Απομάκρυνση ιζημάτων κατά καιρούς και επιθεώρηση εξοπλισμού .
- Εφαρμογή καθοδικής προστασίας στον ανοξείδωτο χάλυβα και εφαρμογή επικαλυπτικού.
- Διατήρηση υψηλής ταχύτητας, για θαλάσσια λειτουργία, ώστε να στερεά να μένουν σε απόσταση.

3.5. Περικρυσταλλική Διάβρωση

Αναφέρεται σε διάβρωση στα περατωτικά όρια των μικροκρυστάλλων που αποτελούν τη μικροδομή των μετάλλων και κραμάτων. Πρόκειται για εντοπισμένη μορφή διάβρωσης που καθώς αναπτύσσεται κατά μήκος των ορίων των κρυστάλλων, αυτοί γίνονται συνεχώς πιο αδύναμοι έως ότου αποσυντεθούν. Αυτή η διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. Εμφανίζεται συχνά σε κράματα αλουμινίου, χαλκού καθώς και στους ανοξείδωτους χάλυβες.



Εικόνα 3. 5. : Περικρυσταλλική Διάβρωση

Υπάρχουν διάφορες θεωρίες που προσπαθούν να εξηγήσουν αυτό το φαινόμενο όπως, η ηλεκτροχημική θεωρία, η θεωρία ελάττωσης χρωμίου (the chromium depletion theory), η θεωρία αποχωρισμού διαλυμένης ύλης (solute segregation theory), κ.α.

Σύμφωνα με την ηλεκτροχημική θεωρία, η διαφορά δυναμικού μεταξύ του πλέγματος κρυστάλλων και των κατακρημνίσεων που συγκεντρώνονται στα όρια των κρυστάλλων, είναι το αίτιο αυτού του είδους διάβρωσης. Το ποιο από τα δύο θα

θεωρείται άνοδος και κάθοδος εξαρτάται από τον χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολύτη. Εάν οι κατακρημνίσεις είναι ανοδικές προς το πλέγμα κρυστάλλων τότε δημιουργείται ένα είδος ‘καναλιού’ ή ρωγμής στα όρια μεταξύ των κρυστάλλων. Στην αντίθετη περίπτωση, οι κατακρημνίσεις μένουν ανέπαφες και ρωγμή δημιουργείται στην προσκείμενη στο όριο του κρυστάλλου ζώνη.

3.6. Εκλεκτική Προσβολή

Αναφέρεται σε απομάκρυνση ενός κραματικού στοιχείου μέσω διαδικασιών διάβρωσης. Συγκεκριμένες κατηγορίες εκλεκτικής προσβολής, παίρνουν το όνομα του στοιχείου που απομακρύνεται. Για παράδειγμα, η απομάκρυνση του ψευδαργύρου από το κράμα του ορείχαλκου καλείται αποψευδαργύρωση. Στην περίπτωση του χυτοσιδήρου, η απομάκρυνση του σιδήρου, καλείται γραφίτιωση ή σπογγίωση.

3.6.1. Αποψευδαργύρωση

Ο κοινός ορείχαλκος αποτελείται από 70% χαλκό και 30% ψευδάργυρο περίπου. Η αποψευδαργύρωση γίνεται ορατή με γυμνό μάτι αφού το κράμα αποκτά ένα κόκκινο χρώμα σε αντίθεση με το αρχικό κίτρινο. Υπάρχουν δύο είδη αποψευδαργύρωσης, η ομοιόμορφη και η εντοπισμένη. Συναντάται κυρίως σε στάσιμα διαλύματα, ουδέτερου ή αλκαλικού PH, υψηλής περιεκτικότητας σε χλωριούχο νάτριο και θερμοκρασίας ανώτερη των 25°C.

Καθ’ όλη τη διαδικασία, οι ολικές διαστάσεις του κράματος δε μεταβάλλονται γι’ αυτό είναι απαραίτητες συχνές επιθεωρήσεις της κατασκευής. Η δομή και η σύνθεση του κράματος έχουν πρωτεύουσα σημασία όπως. Για παράδειγμα, αστοχίες κόκκινου ορείχαλκου (περιεκτικότητας 15% σε ψευδάργυρο) σπάνια συμβαίνουν.

Υπάρχουν δύο θεωρίες μηχανισμού της αποψευδαργύρωσης. Η μία ισχυρίζεται ότι ο ψευδάργυρος διαλύεται, αφήνοντας κενές τις περιοχές της μικροδομής του ορείχαλκου στις οποίες βρισκόταν, περνώντας μέσα από έναν λαβύρινθο άδειων τοποθεσιών. Η δεύτερη θεωρία συνίσταται από τρία στάδια: αρχικά διαλύεται ο ορείχαλκος, στη συνέχεια ιόντα ψευδαργύρου παραμένουν στο διάλυμα και τέλος ο χαλκός επανενώνεται. Ο ψευδάργυρος είναι αρκετά δραστικός ενώ ο χαλκός πιο ευγενής. Ο ψευδάργυρος μπορεί να αρχίσει να διαβρώνεται αργά στο καθαρό νερό ενώ το νερό ανάγεται σε αέριο υδρογόνο και ανιόντα υδροξυλίου. Γι’ αυτό το λόγο η αποψευδαργύρωση γίνεται και απουσία οξυγόνου. Όταν είναι παρόν, αυξάνει το ρυθμό διάβρωσης. Η πορώδης φύση των προϊόντων της διάβρωσης επιτρέπει την επικοινωνία του κυρίως μετάλλου με το διάλυμα οπότε το φαινόμενο συνεχίζεται.

3.6.2. Γραφίτιωση ή σπογγίωση

Εμφανίζεται μόνο στον φαιό χυτοσίδηρο που δομείται από περλιτική μήτρα με φυλλίδια γραφίτη αλληλοσυνδεδεμένα σε πλέγμα και σε σχετικά ήπια περιβάλλοντα. Ο γραφίτης είναι πιο ευγενής από την περλιτική μήτρα η οποία διαβρώνεται,

μετατρέπεται σε σκουριά και μαζί με τα φυλλίδια γραφίτη δημιουργεί μία σπογγώδη μάζα που κόβεται εύκολα με μαχαίρι.

Είναι γενικά μία αργή διαδικασία που δε συνοδεύεται από αλλαγές στις διαστάσεις του κράματος που προσβάλλεται οπότε είναι αναγκαία η έγκαιρη διάγνωση του προβλήματος. Προκαλεί υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του χυτοσίδηρου οπότε η κατασκευή πρέπει να αντικατασταθεί.

Προφυλάξεις από το φαινόμενο:

- Μείωση της επιθετικότητας του περιβάλλοντος με απομάκρυνση του O_2 (αντιοικονομική μέθοδος).
- Καθοδική προστασία (αντιοικονομική μέθοδος).
- Χρήση λιγότερο ευπαθών κραμάτων όπως ο κόκκινος ορείχαλκος (15% ψευδάργυρος) κράματα χαλκού – νικελίου (cupronickels).
- Ανάπτυξη νέων κραμάτων με προσθήκη τιτανίου, αρσενικού, αντιμονίου ή φωσφόρου.

3.7. Σπηλαιώδης Μηχανική Διάβρωση

Αυτό το είδος διάβρωσης είναι αποτέλεσμα διάβρωσης και μηχανικής φθοράς λόγω σπηλαιώσης. Οφείλεται στην ανάπτυξη φυσαλίδων ατμού οι οποίες σπάνε λόγω υποπίεσης κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου και δημιουργούν τοπικά υψηλές πιέσεις, θόρυβο και δονήσεις. Λόγω αυτών των πιέσεων, παρατηρείται τοπική εξάχνωση του υλικού οπότε δημιουργούνται εσοχές, σπήλαια και κρατήρες και καταστρέφεται η μεταλλική επιφάνεια ή το προστατευτικό της οξειδίο.

Εμφανίζεται κυρίως σε υδραυλικές τουρμπίνες, προπέλες πλοίων, φτερωτές αντλιών και γενικά σε επιφάνειες που υφίστανται ταχεία ροή υγρών και μεταβολές πίεσης.

Προφυλάξεις από το φαινόμενο:

- Αποφυγή σκόνης και λοιπών ακαθαρσιών.
- Χρήση υλικών ανθεκτικών στη σπηλαιώση.
- Κατάλληλος σχεδιασμός εγκατάστασης ώστε να ελαχιστοποιούνται οι διαφορές της υδροδυναμικής πίεσης στη διαδρομή της ροής.
- Βελτιστοποίηση συνθηκών λειτουργίας εγκατάστασης.
- Εφαρμογή καθοδικής προστασίας όπου οι φυσαλίδες υδρογόνου που παράγονται ανακουφίζουν την εγκατάσταση από τα βίαια αποτελέσματα της σπηλαιώσης απορροφώντας τα κύματα κρούσης που δημιουργούνται. Χρήσιμη είναι και η εφαρμογή θυσιαζόμενων ανόδων όπως ο ψευδάργυρος και το μαγνήσιο.
- Χρήση ανθεκτικών επιστρωμάτων όπως το νεοπρένιο, ελαστικά ή παρόμοια ελαστομερή σε μεταλλικά μέρη.
- Εξασφάλιση λείων επιφανειών σε τμήματα εγκαταστάσεων όπως οι φτερωτές αντλιών και οι προπέλες.

3.8. Διάβρωση με Μηχανική Καταπόνηση

Η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση που καταλήγει σε ρωγμάτωση (stress corrosion cracking, SCC), προκαλείται από τη συνδυασμένη δράση εσωτερικών ή εξωτερικών εφελκυστικών τάσεων και συγκεκριμένου διαβρωτικού περιβάλλοντος. Για να συμβεί αυτό το φαινόμενο, θα πρέπει να ικανοποιούνται ταυτόχρονα τρεις προϋποθέσεις: κατάλληλο διαβρωτικό περιβάλλον που θα προωθή τη ρωγμάτωση, ευπαθές κράμα και δράση εφελκυστικών τάσεων.

Αξίζει να τονιστεί ότι δεν είναι όλοι οι συνδυασμοί μετάλλου – περιβάλλοντος επιρρεπείς σε ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η σύγκριση μεταξύ ορείχαλκου και ανοξείδωτου χάλυβα. Ο ορείχαλκος ρωγματώνεται σε περιβάλλον που περιέχει αμμωνία αλλά όχι σε περιβάλλον που περιέχει χλωριόντα (Cl⁻). Το ακριβώς αντίθετο συμβαίνει στην περίπτωση του ανοξείδωτου χάλυβα. Επιπλέον, ο αριθμός των διαφορετικών περιβαλλόντων όπου ένα συγκεκριμένο κράμα υφίσταται ρωγμάτωση λόγω διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση είναι μικρός. Για παράδειγμα, οι ανοξείδωτοι χάλυβες δε ρωγματώνονται λόγω αυτού του φαινομένου σε περιβάλλον νιτρικού οξέος, θεικού οξέος, οξικού οξέος ή καθαρού νερού αλλά σε περιβάλλον χλωριόντων και καυστικών αλκαλίων (Na, K).

Οι σημαντικότερες μεταβλητές που επηρεάζουν τη ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση είναι: η θερμοκρασία, η σύνθεση του διαλύματος, η σύνθεση του μετάλλου, η επιβαλλόμενη τάση και η δομή του μετάλλου.

Το φαινόμενο αυτό είναι πολύ σημαντικό αφού κατασκευές και μηχανές που μέχρι πρότινος λειτουργούσαν ικανοποιητικά, ξαφνικά αστοχούν και μάλιστα σε φορτίο μικρότερο του ορίου διαρροής. Το μέταλλο φαίνεται σχεδόν απρόσβλητο στο μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας όμως λεπτές ρωγμές προχωρούν προς το εσωτερικό ώσπου να επέλθει κατάρρευση. Η διάδοσή τους γίνεται με δύο τρόπους: περικρυσταλλικά ή/και διακρυσταλλικά. Κατά την περικρυσταλλική διάδοση, η ρωγή διαδίδεται κατά μήκος των ορίων των κόκκων, ενώ κατά τη διακρυσταλλική, διαμέσου των κόκκων κατά μία διεύθυνση ή και διακλαδισμένα. Συχνά, η διάδοση πραγματοποιείται και με τους δύο τρόπους, ανάλογα με το περιβάλλον και τη δομή του μετάλλου. Γενικά, οι ρωγμές διαδίδονται κάθετα στη διεύθυνση της τάσης και μάλιστα μπορεί να εμφανίζουν και διακλαδώσεις. Ανάλογα με το περιβάλλον, τη δομή και τη σύσταση του μετάλλου, είναι δυνατόν οι διακλαδώσεις να είναι τόσες πολλές που να παρομοιάζονται με το ‘δέλτα των ποταμών’.

Τα στάδια της ρωγμάτωσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση είναι τα ακόλουθα: δημιουργία εσοχής, περίοδος εκκόλαψης της ρωγμής και γρήγορη προώθηση της ρωγμής και θραύση. Κατά τη διάρκεια της περιόδου εκκόλαψης, η προώθηση της ρωγμής γίνεται αργά αν και συγχρόνως γίνεται και η προετοιμασία του επόμενου σταδίου.

Ο μηχανισμός αυτού του πολύ σημαντικού είδους διάβρωσης δεν έχει ακόμα εξιχνιαστεί. Ο κύριος λόγος είναι η σύνθετη αλληλεπίδραση των χαρακτηριστικών του μετάλλου, της διεπιφάνειας και του περιβάλλοντος. Επίσης, είναι απίθανο ότι θα βρεθεί κάποτε συγκεκριμένος μηχανισμός που θα ανταποκρίνεται σε όλα τα

συστήματα μετάλλου – περιβάλλοντος. Οι πιο αξιόπιστες και χρήσιμες πληροφορίες λαμβάνονται από εμπειρικά πειράματα.

Προφυλάξεις από το φαινόμενο:

- Μείωση της επιβαλλόμενης τάσης . Αυτό μπορεί να γίνει μειώνοντας το φορτίο ή κάνοντας παχύτερη τη διατομή.
- Ελαχιστοποίηση κρίσιμων περιβαλλοντικών ειδών μέσω διύλισης, απαερώσεως και αφαλάτωσης.
- Αλλαγή του κράματος στην περίπτωση που δε δύναται η μεταβολή περιβάλλοντος και τάσης.
- Εφαρμογή καθοδικής προστασίας. Χρήση σε μικρές εγκαταστάσεις.
- Προσθήκη αναστολέων, αν αυτό είναι δυνατό.
- Η επικάλυψη με επιστρώματα είναι σε κάποιες περιπτώσεις χρήσιμη.
- Βολή της επιφάνειας με διάφορα υλικά ώστε να δημιουργηθούν θλιπτικές παραμένουσες τάσεις στην επιφάνεια του μετάλλου.

3.9. Προσβολή από Υδρογόνο

Είναι ένας γενικός όρος που αναφέρεται σε μηχανική υποβάθμιση μετάλλου λόγω ύπαρξης υδρογόνου στο περιβάλλον και αλληλεπίδρασης με αυτό. Κατηγοριοποιείται σε τέσσερις τύπους προσβολής:

- Δημιουργία φλυκταινών από υδρογόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Ψαθυροποίηση από υδρογόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Προσβολή από υδρογόνο σε υψηλές θερμοκρασίες που οδηγεί σε απανθράκωση του κράματος (συνήθως χάλυβας)

Η παρουσία υδρογόνου προέρχεται είτε από την παρουσία νερού σε υδατικά διαλύματα, είτε από την παρουσία οξέων σε όξινα διαλύματα, αλλά και από τις διάφορες επιφανειακές κατεργασίες μετάλλων και την εφαρμογή καθοδικής προστασίας. Εκτός των άλλων, ουσίες όπως ο φώσφορος και το αρσενικό που χρησιμοποιούνται για τη μείωση του ρυθμού αναγωγής του υδρογόνου, συντελούν στην ύπαρξη πολλών μονοατομικών σωματιδίων στην επιφάνεια του μετάλλου.

Πρέπει να τονιστεί ότι το ατομικό υδρογόνο είναι το μόνο άτομο το οποίο μπορεί να διαχέεται στον χάλυβα και στα λοιπά μέταλλα. Το μοριακό υδρογόνο δεν έχει αυτήν τη δυνατότητα.

3.9.1. Δημιουργία Φλυκταινών από Υδρογόνο σε Χαμηλές Θερμοκρασίες

Προκαλείται από διείσδυση ατομικού υδρογόνου στο μέταλλο. Αυτό παγιδεύεται σε κοιλότητες ή κενά του κρυσταλλικού πλέγματος και μαζί με ένα ακόμα άτομο ενώνεται προς σχηματισμό μοριακού υδρογόνου. Τοπικά λοιπόν, δημιουργείται υψηλή πίεση δημιουργώντας φλύκταινες και ρωγμές.

Συναντάται συνήθως στη βιομηχανία πετρελαίου. Συμβαίνει σε δεξαμενές αποθήκευσης και διαδικασίες διύλισης.

Προφυλάξεις από το φαινόμενο:

- Χρήση επιστρωμάτων – μεταλλικών, οργανικών και ανόργανων – αδιαπέραστων από ατομικό υδρογόνο.
- Χρήση αναστολέων διάβρωσης.
- Χρήση εναλλακτικών κραμάτων όπως χάλυβες νικελίου και γενικά κράματα νικελίου που εμφανίζουν χαμηλούς ρυθμούς διάχυσης ατομικού υδρογόνου.
- Απομάκρυνση ουσιών που προκαλούν αναγωγή υδρογόνου όπως ιόντα φωσφόρου, μίγματα αρσενικού και σουλφίδια.

3.9.2. Ψαθυροποίηση από Υδρογόνο σε Χαμηλές Θερμοκρασίες

Προκαλείται από διείσδυση ατομικού υδρογόνου στο μέταλλο, το οποίο είτε προσροφάται και διαχέεται στα επίπεδα των διαταραχών ελαττώνοντας τη δυνατότητα πλαστικής παραμόρφωσης, είτε σχηματίζει εύθραυστα υβρίδια.

Ο μηχανισμός αυτής της διαδικασίας δεν είναι γνωστός. Υπάρχει μία γενική άποψη σύμφωνα με την οποία ακαθαρσίες διαχωρισμένες ανάμεσα στα όρια των κρυστάλλων, λειτουργούν ως δηλητήριο και αυξάνουν την προσρόφηση του ατομικού υδρογόνου σε αυτές τις περιοχές.

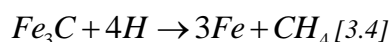
Ο διαχωρισμός ανάμεσα στην ψαθυροποίηση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση και στην ψαθυροποίηση από υδρογόνο μπορεί να γίνει εύκολα με εφαρμογή ηλεκτρικών ρευμάτων. Εάν εφαρμόζοντας ηλεκτρικό ρεύμα, ένα δείγμα της επιφάνειας γίνεται ανοδικότερο και επιταχύνεται η ρωγμάτωση τότε πρόκειται για SCC, και η ανοδική αντίδραση του μετάλλου συνεισφέρει στην εξέλιξη του φαινομένου. Εάν η ρωγμάτωση επιταχύνεται στη εφαρμογή ρεύματος αντίθετης κατεύθυνσης και παρατηρείται η αντίδραση αναγωγής υδρογόνου, τότε πρόκειται για ψαθυροποίηση από υδρογόνο.

Οι διαφορές της ψαθυροποίησης από υδρογόνο και της ψαθυροποίησης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση από τοπογραφική άποψη παρουσιάζονται παρακάτω:

1. SCC ξεκινά από την επιφάνεια του μετάλλου ενώ η ψαθυροποίηση από υδρογόνο από το εσωτερικό
2. Η διάβρωση έχει πολύ σημαντικό ρόλο στην εκκίνηση της ρωγμάτωσης λόγω διάβρωσης και μηχανικής καταπόνησης ενώ στην ψαθυροποίηση από υδρογόνο δεν έχει.

3.9.3. Προσβολή από Υδρογόνο που Οδηγεί σε Απανθράκωση

Σε υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 230°C) το υδρογόνο αντιδρά με τον άνθρακα του χάλυβα προς σχηματισμό μεθανίου σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Αυτή η απομάκρυνση του άνθρακα προκαλεί απώλεια αντοχής ενώ η συγκέντρωση μεθανίου στις κοιλότητες του χάλυβα δημιουργεί πολύ υψηλές πιέσεις. Προσθήκη χρωμίου και μολυβδενίου στο χάλυβα βελτιώνει την αντοχή στο

φαινόμενο αφού τα καρβίδια που σχηματίζονται είναι θερμοδυναμικά σταθερότερα από τα καρβίδια σιδήρου.

3.10. Οξείδωση

Πρόκειται για ξηρή διάβρωση των μετάλλων λόγω των αερίων που τα περιβάλλουν. Είναι εξαιρετικά επικίνδυνος τύπος διάβρωσης και ειδικά για υψηλές θερμοκρασίες. Κατά τη διάρκεια του φαινομένου, στην επιφάνεια του μετάλλου σχηματίζεται ένα στρώμα οξειδίου το οποίο προκαλεί απώλεια υλικού και κατ' επέκταση υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων το οξυγόνο του αέρα ενώνεται με άτομα του μετάλλου προς σχηματισμό οξειδίων. Όταν το περιβάλλον περιέχει θειούχα οξείδια τότε τα προϊόντα της οξείδωσης καλούνται σουλφίδια. Επίσης, τα μέταλλα μπορεί να προσβληθούν και από αλογόνα (Cl, Br, I) αλλά και από προϊόντα καύσης (CO, CO₂, κ.λ.π.).

Τα μέταλλα προστατεύονται από την οξείδωση με τη δημιουργία πυρίμαχων κραμάτων και τη δημιουργία προστατευτικών επιστρωμάτων. Τα πυρίμαχα κράματα είναι υλικά που διατηρούν ικανοποιητικά τις μηχανικές τους ιδιότητες ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες γιατί το στρώμα οξειδίου που δημιουργείται δρα προστατευτικά και εμποδίζει την περαιτέρω διάδοση του φαινομένου. Μάλιστα, για λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει η τάση αντικατάστασης των μεταλλικών εξαρτημάτων από κεραμικά τα οποία δε διαβρώνονται. Τα προστατευτικά επιστρώματα είναι αδρανή ή σχεδόν αδρανή με τα αέρια της ατμόσφαιρας και παρουσιάζουν καλή συνάφεια με το υπόστρωμα. Στους χάλυβες, χρησιμοποιούνται κυρίως επιστρώματα χρωμίου και νικελίου αλλά και κεραμικά! Σημαντική παράμετρος για τη σωστή λειτουργία της κατασκευής είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής των επιστρωμάτων να μη διαφέρει σημαντικά από αυτόν των μετάλλων ώστε κατά τη λειτουργία σε διάφορες θερμοκρασίες η κατασκευή να δρα ομοιόμορφα.

3.11. Είδη Διαβρωτικού Περιβάλλοντος

Τα διαβρωτικά περιβάλλοντα γενικά μπορούν να ταξινομηθούν σε ατμοσφαιρικά, υπόγεια (έδαφος), υδάτινα, όξινα, αλκαλικά και συνδυασμός τους. Επιπλέον, διάφορες παράμετροι όπως το PH, η θερμοκρασία, η παρουσία βιολογικών οργανισμών κ.α. περιπλέκουν το φαινόμενο. Το διαβρωτικό περιβάλλον αποτελείται από πολλά και διάφορα διαβρωτικά στοιχεία αφού είναι σπάνιο για ένα συγκεκριμένο περιβάλλον η ύπαρξη ενός μόνο ρυπαντή. Όσο πιο επιθετικό είναι το περιβάλλον, τόσο κρισιμότερη τίθεται η επιλογή κατάλληλου προστατευτικού επιστρώματος και μεθόδου προστασίας. Τέλος, το μόνο περιβάλλον στο οποίο δε θα πραγματοποιηθεί ποτέ διάβρωση είναι το κενό!

3.11.1. Ατμοσφαιρικό Περιβάλλον

- Βιομηχανικό Περιβάλλον: χαρακτηρίζεται από την παρουσία θειούχων και νιτρικών οξειδίων στον αέρα. Ο συνδυασμός τους με υγρασία προκαλεί την

όξινη βροχή και την αιθαλομίχλη. Επίσης, είναι δυνατή και η παρουσία άλλων διαβρωτικών ουσιών όπως τα χλωριούχα άλατα.

- Θαλάσσιο Περιβάλλον: χαρακτηρίζεται από την παρουσία κρυσταλλικού άλατος το οποίο εναποτίθεται στις διάφορες κατασκευές. Η διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος εξαρτάται βέβαια από την απόσταση της κατασκευής από τη θάλασσα και από την ταχύτητα του ανέμου. Οι κατασκευές που επιβαρύνονται περισσότερο είναι αυτές που υφίστανται εναλλαγή του περιβάλλοντος με συγκεκριμένη συχνότητα.
- Αγροτικό Περιβάλλον: χαρακτηρίζεται ως σχετικά ήπιο αφού δεν περιέχονται δυνατοί χημικοί μολυντές σε αυτό.
- Εσωτερικό Περιβάλλον: και αυτό χαρακτηρίζεται ως σχετικά ήπιο με την προϋπόθεση η υγρασία και η ύπαρξη διαβρωτικών συστατικών να είναι υπό έλεγχο.

3.11.2. Υπόγειο Περιβάλλον

Η υπόγεια διάβρωση αφορά όλες τις κατασκευές υπό του εδάφους οι οποίες πρέπει να αντιμετωπίσουν επιτυχώς τον αερισμό και την υγρασία του χώματος, την οξύτητα και τα άλατα του εδάφους καθώς και τα βακτήρια ή άλλα έμβια όντα που δύναται να υπάρχουν. Σε τέτοιο περιβάλλον, χρησιμοποιούνται επιτυχώς τα τελευταία χρόνια μη μεταλλικά υλικά όπως πολυαιθυλένιο, PVC και άλλα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες γυαλιού. Επίσης, γίνεται εκτεταμένη χρήση και μετάλλων όπως ο χυτοσίδηρος, ο χαλκός και ο απλός και ανοξείδωτος χάλυβας.

3.11.3. Υδάτινο Περιβάλλον

Τα υδάτινα περιβάλλοντα κατηγοριοποιούνται στα εξής είδη: καθαρό νερό, υφάλμυρο, θαλασσινό και γεωθερμικό. Παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η διαβρωτικότητα του εκάστοτε ύδατος είναι η ηλεκτρική του αγωγιμότητα, η οξειδωτική του ικανότητά καθώς και η παρουσία στοιχείων τα οποία ενδεχομένως να αυξάνουν ή να μειώνουν αυτή την ιδιότητα. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν είναι η ύπαρξη ή μη στερεών αντικειμένων εντός του υγρού, η θερμοκρασία, η ταχύτητα ροής και η παρουσία βιολογικών οργανισμών.

Το θαλασσινό νερό έχει ιδιαίτερα υψηλή αγωγιμότητα με περιεκτικότητα 3.4% σε άλας. Άλλοι παράγοντες που συνεισφέρουν είναι η υψηλή συγκέντρωση σε οξυγόνο, η ταχύτητα ροής, η θερμοκρασία και η παρουσία βιολογικών οργανισμών όπως αναφέρθηκε και στην άνωθεν παράγραφο.

3.11.4. Οξινό Περιβάλλον

Εμφανίζεται σε βιομηχανίες που περιλαμβάνουν οξέα στις διάφορες διεργασίες. Τα συνήθη οξέα είναι: θειικό οξύ, νιτρικό οξύ, υδροχλωρικό οξύ, υδροφθορικό οξύ, φωσφορικό οξύ, οργανικά οξέα και τέλος οξικά οξέα.

3.11.5. Αλκαλικό Περιβάλλον

Πρόκειται γενικά για το πιο ήπιο διαβρωτικό περιβάλλον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η προστασία από το φαινόμενο γίνεται με τη βοήθεια των παρακάτω πέντε γενικών μεθόδων που αναφέρονται κάτωθι και παρουσιάζονται διεξοδικά στη συνέχεια του κεφαλαίου.

- Κατάλληλος σχεδιασμός κατασκευής (design)
- Κατάλληλη επιλογή υλικού
- Καθοδική – ανοδική προστασία
- Επέμβαση στην επιφάνεια του υλικού
- Δοκιμές και συνεχής παρακολούθηση (monitoring)

4.1. Κατάλληλος Σχεδιασμός Κατασκευής (Design)

Οι προληπτικές δράσεις έναντι της διάβρωσης οφείλουν να ξεκινούν ήδη από το αρχικό στάδιο σχεδιασμού της κατασκευής. Ένας καλός σχεδιασμός στο χαρτί δεν είναι πιο δαπανηρός από έναν κακό· ένας κακός σχεδιασμός όμως, είναι πάντα πιο δαπανηρός από έναν καλό στην πραγματική ζωή!

Το στάδιο του σχεδιασμού αποτελεί ίσως το κρισιμότερο αναφορικά με τον έλεγχο του φαινομένου. Παρόλα αυτά δε μπορεί να είναι απόλυτος. Γενικά, υπάρχει πάντα ένας συμβιβασμός ανάμεσα στο κόστος και τη διαθεσιμότητα υλικών και πόρων. Εάν ο έλεγχος του φαινομένου εισαχθεί προς το τέλος του σχεδιασμού ή ακόμα χειρότερα με το πέρας της κατασκευής, σπάνια μπορεί να επιτευχθεί επαρκής έλεγχος.

Ο σχεδιασμός σε διαδικασία αποτελείται από τέσσερα βήματα:

1. Οριοθέτηση της επιθυμητής λειτουργίας του συστήματος
2. Οριοθέτηση του περιβάλλοντος λειτουργίας του συστήματος
3. Επιλογή κατάλληλων υλικών και λεπτομέρειες διεργασιών.
4. Επιθεώρηση και συνεχής παρακολούθηση του συστήματος έχει ως αποτέλεσμα την εν γένει μείωση του συνολικού κόστους διάβρωσης.

Γενικά, υπάρχουν διάφοροι κανόνες σχεδίασης που θα πρέπει να ακολουθούνται για την επιτυχή αντιμετώπιση του φαινομένου. Παρακάτω αναφέρονται ενδεικτικά οι βασικότεροι:

1. Εύκολη πρόσβαση στις περιοχές που απαιτούν συχνή συντήρηση ή επισκευές. Στις υπόλοιπες περιοχές καλό είναι να χρησιμοποιούνται βαφές μεγάλης διάρκειας και κατάλληλου πάχους.

2. Χρήση τεχνικών που στεγανοποιούν τις δεξαμενές και ικανοποιητικός εξαερισμός όλων των περιοχών ώστε να αποφεύγεται η συγκέντρωση υγρασίας.
3. Οι δεξαμενές πρέπει να έχουν συνδέσεις συγκολλημένες και να σχεδιάζονται ώστε να είναι δυνατή η εύκολη απορροή και καθαρισμός.
4. Αποφυγή μηχανικών και παραμενουσών τάσεων.
5. Προσεκτική επιλογή υλικών τα οποία βρίσκονται κοντά στη γαλβανική σειρά μετάλλων ώστε να είναι μειωμένο το δυναμικό διάβρωσης. Επιπλέον, τα υλικά καλό είναι να συνοδεύονται από εκτενείς καταλόγους προδιαγραφών που θα πρέπει να τηρούνται.
6. Εύκολη αντικατάσταση στοιχείων που προβλέπεται ότι θα αστοχήσουν κατά τη λειτουργία.
7. Αποφυγή ανομοιόμορφων μεταβολών στη θερμοκρασία.
8. Ικανοποιητική προετοιμασία επιφάνειας προς εφαρμογή οποιουδήποτε συστήματος προστασίας. Ορισμένες μελέτες δείχνουν ότι το 85% των αστοχιών βαφής οφείλονται σε λάθη αυτού του σταδίου.
9. Η εγκατάσταση θα πρέπει να τοποθετούνται μακριά από ρυπαντές.
10. Ικανοποιητικά πάχη ελασμάτων που λαμβάνουν υπόψη τους τη διάβρωση σε συνδυασμό βέβαια με τις μηχανικές και οικονομικές απαιτήσεις.
11. Γενικός κανόνας που συνοψίζει ει δυνατόν τα παραπάνω είναι η αποφυγή γενικής ετερογένειας ώστε οι συνθήκες σε όλο το σύστημα να είναι ομοιόμορφες.

4.2. Κατάλληλη Επιλογή Υλικού

Η κατάλληλη επιλογή υλικού είναι συμπληρωματική διαδικασία προς τον κατάλληλο σχεδιασμό και ίσως να αποτελεί και τη σημαντικότερη μέθοδο προστασίας ή τουλάχιστον περιορισμού του φαινομένου.

4.2.1. Μεταλλικά Υλικά

- Τα καθαρά μέταλλα ενώ σε γενικές γραμμές εμφανίζουν καλή αντοχή σε διάβρωση σε σχέση με τα κράματά τους, δεν εμφανίζουν καλές μηχανικές ιδιότητες και είναι συνήθως ακριβότερα. Εξαιρέση αποτελεί το αλουμίνιο (Al) καθαρότητας 99.5% και άνω που χρησιμοποιείται για εφαρμογές σε περιβάλλον υπεροξειδίου του υδρογόνου.
- Τα κράματα εμφανίζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τα καθαρά μέταλλα και γι' αυτό χρησιμοποιούνται κατά κόρον στις περισσότερες εφαρμογές. Με την πάροδο των ετών έχουν αναπτυχθεί ορισμένοι εμπειρικοί συνδυασμοί κράματος και διαβρωτικού περιβάλλοντος που βασίζονται σε εμπειρικούς κανόνες που συνήθως είναι ακριβείς. Για παράδειγμα, σε περιβάλλον νιτρικού οξέος ενδείκνυται η χρήση ανοξειδωτού χάλυβα, σε περιβάλλον όπου υπάρχει πολύ καθαρό αποσταγμένο νερό ενδείκνυται η

χρήση κασσίτερου και των κραμάτων του ενώ σε καυστικά περιβάλλοντα συνήθως χρησιμοποιείται νικέλιο και τα κράματά του.

Εμπειρικοί κανόνες:

Σε αναγωγικό ή μη οξειδωτικό περιβάλλον, χρησιμοποιείται νικέλιο, ο χαλκός και τα κράματα τους.

Σε οξειδωτικό περιβάλλον, χρησιμοποιούνται κράματα που περιέχουν χρώμιο.

Σε ισχυρό οξειδωτικό περιβάλλον, χρησιμοποιείται τιτάνιο και τα κράματα τού.

4.2.2. Μη μεταλλικά Υλικά

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τα ελαστομερή που διακρίνονται σε φυσικά και τεχνητά, τα πλαστικά, τα κεραμικά, το ξύλο και τον άνθρακα και γραφίτη. Καθένα από αυτά παρουσιάζουν συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα γι' αυτό χρησιμοποιούνται σε ειδικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, ενώ τα κεραμικά εμφανίζουν άψογη συμπεριφορά όσον αφορά τη διάβρωση είναι πολύ ψαθυρά και κατά συνέπεια η χρήση τους περιορίζεται πάρα πολύ. Το ξύλο, που σε περασμένους αιώνες ήταν το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό, δεν είναι ανθεκτικό σε επιθετικά περιβάλλοντα. Επίσης, οι άνθρακες είναι και αυτοί ψαθυροί παρουσιάζουν όμως ικανοποιητική αντοχή σε διάβρωση και ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Τέλος, τα ελαστομερή και τα πλαστικά ενώ σε σχέση με τα μέταλλα είναι πιο ασθενή και μαλακά, εμφανίζουν υψηλή αντίσταση σε ισχυρά οξειδωτικά περιβάλλοντα.

4.3. Καθοδική – Ανοδική Προστασία

Πρόκειται για μεθόδους που γενικά προσπαθούν να καταπολεμήσουν το δυναμικό διάβρωσης. Η καθοδική προστασία το καταπολεμά άμεσα και η ανοδική έμμεσα. Με τον όρο άμεση καταπολέμηση δυναμικού διάβρωσης εννοούμε μία προσπάθεια ελάττωσης του δυναμικού μόνιμα. Αντίθετα, με τον όρο έμμεση καταπολέμηση δυναμικού διάβρωσης εννοούμε μια επιφανειακή επεξεργασία των μετάλλων και κραμάτων ώστε να δημιουργηθούν πάνω τους επιστρώματα άλλων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων. Ουσιαστικά θα λειτουργούν ως φράγματα προστασίας.

4.3.1. Καθοδική Προστασία

Η μέθοδος της καθοδικής προστασίας εφαρμόζεται ήδη από το 1824, δηλαδή πολύ πριν αναπτυχθεί η επιστήμη της ηλεκτροχημείας. Ο Sir Hamphrey Davy και ο συνεργάτης του Michael Faraday, τη χρησιμοποίησαν στα πλοία του βρετανικού στόλου με πρώτο το 'Samarang'. Σήμερα συναντάται ευρέως σε κατασκευές όπως οι πλωτές κατασκευές εξόρυξης υδρογονανθράκων, ναυπηγεία, αεροσκάφη, πλοία, υποβρύχια, γέφυρες, προβλήτες, εναλλάκτες θερμότητας, υπόγειες δεξαμενές, αγωγοί κ.α. Ο σχεδιασμός τέτοιων συστημάτων είναι εν γένει περίπλοκος όμως βασίζεται σε απλές ηλεκτροχημικές αρχές. Συνήθως συνδυάζεται με επικάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου.

Η μέθοδος σε γενικές γραμμές, βασίζεται στην ελαχιστοποίηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου. Ηλεκτρόνια που παράγονται κατά την ανοδική αντίδραση – οξειδωση καταναλώνονται στην καθοδική αντίδραση-αναγωγή. Εάν τη μεταλλική κατασκευή που θέλουμε να προστατεύσουμε την προμηθεύσουμε με επιπλέον ηλεκτρόνια τότε θα αυξηθεί ο ρυθμός των καθοδικών αντιδράσεων, εφόσον θα υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων, και ταυτόχρονα θα μειωθεί ο ρυθμός των ανοδικών αντιδράσεων. Κατά συνέπεια, ο ρυθμός διάλυσης του μετάλλου της κατασκευής μειώνεται και μπορεί ακόμα και να μηδενιστεί.

Το ερώτημα που λογικά τίθεται είναι από πού προέρχονται τα επιπλέον ηλεκτρόνια. Η προέλευσή τους μας δίνει τη δυνατότητα να διακρίνουμε δύο είδη καθοδικής προστασίας:

- Γαλβανική καθοδική προστασία (galvanic system for cathodic protection) ή προστασία μέσω θυσιαζόμενων ανόδων (sacrificial anode system for cathodic protection)
- Καθοδική προστασία επιβαλλόμενου ρεύματος(impressed current system for cathodic protection)

4.3.1.1. Γαλβανική Καθοδική Προστασία ή Καθοδική Προστασία Θυσιαζόμενων Ανόδων

Η γαλβανική καθοδική προστασία βασίζεται στη δημιουργία ενός γαλβανικού κελιού. Ένα γαλβανικό κελί δημιουργείται όταν δύο μέταλλα διαφορετικού δυναμικού ενώνονται. Πρακτικά, μέταλλα ανοδικότερα του υλικού της κατασκευής που θέλουμε να προστατεύσουμε συγκολλώνται σε αυτήν ή βρίσκονται στο ίδιο περιβάλλον και είναι ενωμένα μέσω εξωτερικά μονωμένων αγωγών. Επειδή το ανοδικότερο μέταλλο φορτίζεται αρνητικότερα από την κατασκευή, ηλεκτρόνια ρέουν από το μέταλλο αυτό προς την εγκατάσταση και την μετατρέπουν σε αρνητικό πόλο ηλεκτρολυτικού κελιού όπου πραγματοποιείται αναγωγή. Η εγκατάσταση με αυτόν τον τρόπο προστατεύεται ενώ το ανοδικότερο μέταλλο θυσιάζεται και μάλιστα διαβρώνεται γρηγορότερα, παρά αν ήταν μόνο του.

Συνήθη υλικά θυσιαζόμενων ανόδων είναι το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος, το αλουμίνιο και τα κράματά τους. Ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο χρησιμοποιούνται κυρίως στην προστασία θαλάσσιων κατασκευών ενώ το μαγνήσιο σε κατασκευές εδάφους και υπεδάφους. Άνοδοι μαγνησίου ξεκίνησαν να χρησιμοποιούνται πειραματικά λίγο πριν τον δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο από το Πολεμικό Ναυτικό του Καναδά. Η έρευνα έπειτα στράφηκε προς τα κράματα του ψευδαργύρου και του αλουμινίου που επέδειξαν τρομερή αξιοπιστία και βελτίωσαν την απόδοση της μεθόδου προστασίας. Γενικά, οι άνοδοι οφείλουν να αντικαθίστανται εύκολα και να μην έχουν λειτουργική αξία για την κατασκευή. Επίσης, πρέπει να έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής, να μην παθητικοποιούνται και να έχουν καλή ηλεκτροχημική απόδοση.



Εικόνα 4. 1.: Σύστημα Καθοδικής Προστασίας Θυσιάζομενων Ανόδων

Πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελεί η απουσία εξωτερικής πηγής ρεύματος που μπορεί οποιαδήποτε στιγμή να σταματήσει να λειτουργεί, η εύκολη εγκατάσταση και συντήρηση, η ομοιόμορφη κατανομή ρεύματος συνεπώς και προστασίας. Γενικά πρόκειται για μια οικονομική μέθοδο που έχει μικρή επίδραση σε γειτονικές κατασκευές λόγω μικρών ποσοτήτων διαφεύγοντος ρεύματος. Παρόλα αυτά, είναι μία μέθοδος με περιορισμένο πεδίο εφαρμογών και το κόστος προστασίας είναι εξαιρετικά υψηλό για συστήματα χωρίς κάποιο επίστρωμα. Εκτός των άλλων, η προστασία που προσφέρει είναι ανάλογης διάρκειας με την ποσότητα του υλικού των ανόδων.

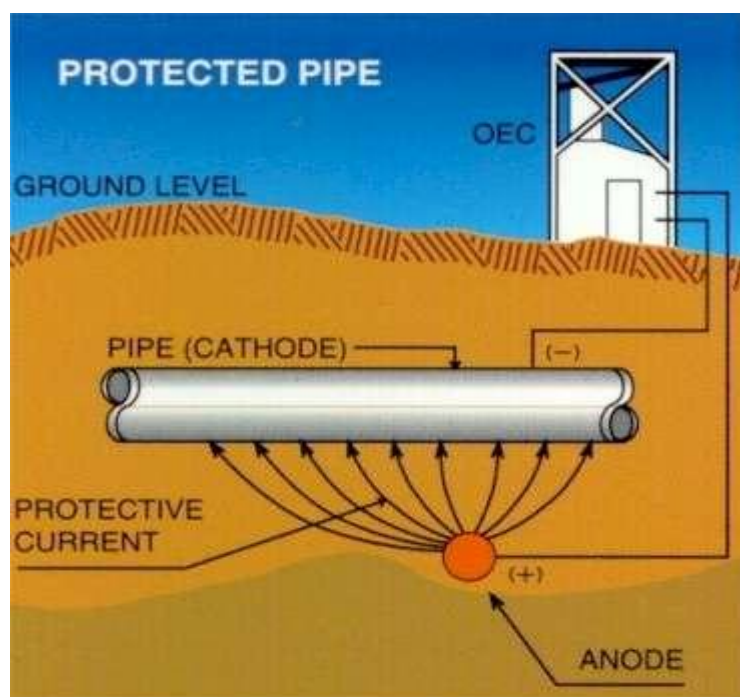
Η αντικατάσταση των ανόδων πρέπει να γίνεται πριν οι παλιές άνοδοι καταναλωθούν πλήρως και κατά προτίμηση όταν το πλοίο έχει δεξαμενιστεί. Οι επιθεωρήσεις των ανόδων γίνονται από επιθεωρητές επιστρωμάτων (coating inspector).

4.3.1.2. Καθοδική Προστασία Επιβαλλόμενου Ρεύματος

Η καθοδική προστασία επιβαλλόμενου ρεύματος βασίζεται στη δημιουργία ενός κελιού συγκέντρωσης. Τέτοιο κελί δημιουργείται όταν για παράδειγμα υπάρχει διαφορά συγκέντρωσης άλατος ή βαθμού αερισμού ή ακόμα βαθμού καταπόνησης της μεταλλικής κατασκευής κλπ. Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ανοδικών και καθοδικών περιοχών ακόμα και στην ίδια επιφάνεια. Στη μέθοδο αυτή, υπάρχει μία πηγή συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος που τροφοδοτεί την κατασκευή με ηλεκτρόνια. Η προστατευόμενη επιφάνεια συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής και ο θετικός με ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο (ηλεκτρογραφίτης, ανοξειδωτος χάλυβας, πυριτιούχος σίδηρος, άνθρακας). Στα πλοία, ως υλικό ανόδου χρησιμοποιείται

συνήθως τιτάνιο επικαλυμμένο με μικτά οξειδία. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση ή ακόμα και η αντιστροφή του δυναμικού διάβρωσης. Αξίζει να τονιστεί ότι τα επιβαλλόμενα ρεύματα προστασίας καθορίζονται συνήθως από την εμπειρία. Επιθετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα συνήθως απαιτούν υψηλά ρεύματα, π.χ., για προστασία χάλυβα, ενώ τα λιγότερο επιθετικά ρεύματα χαμηλότερης έντασης.

Πλεονεκτήματα της μεθόδου η οποία εφαρμόζεται ευρέως, αποτελούν η ανθεκτικότητά της, αφού σχεδιάζονται συστήματα προστασίας με ορίζοντα εικοσαετίας, η απαίτηση μικρού αριθμού ανόδων, οι περιορισμένες απαιτήσεις σε έλεγχο και η εύκολη αυτοματοποίηση της όλης διαδικασίας. Εκτός των άλλων, το σύστημα σχεδιάζεται ώστε να είναι αποδοτικό σε μία ευρεία γκάμα απαιτήσεων ρεύματος και δυναμικού και να προσαρμόζεται σε μεταβαλλόμενες συνθήκες. Όμως, το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για τη λειτουργία του συστήματος είναι υψηλό και κάποια αστοχία της πηγής ρεύματος μπορεί να προκαλέσει σωρεία προβλημάτων και σφαλμάτων που μπορεί να μην παρατηρηθούν αμέσως. Συνεπώς ο κίνδυνος είναι μεγάλος. Εκτός των παραπάνω, επηρεάζει και γειτονικές κατασκευές λόγω της μεγάλης ποσότητας διαφυγόντος ρεύματος.



Εικόνα 4. 2.: Καθοδική Προστασία Επιβαλλόμενου Ρεύματος

Ο σχεδιασμός και η εγκατάσταση ενός συστήματος καθοδικής προστασίας με επιβαλλόμενο ρεύμα πρέπει να γίνεται από εξειδικευμένες εταιρείες που έχουν επιδείξει καλά αποτελέσματα στο παρελθόν. Το σύστημα πρέπει να ελέγχεται και να προσαρμόζεται από τον προμηθευτή συχνά (π.χ. κάθε 2^ο χρόνο) για καλή λειτουργία.

Το αποτέλεσμα και των δύο μεθόδων είναι ότι η ένταση του ρεύματος διάβρωσης μικραίνει όμως η εφαρμογή των μεθόδων απαιτεί εξαιρετικά μεγάλη προσοχή. Η αύξηση της καθοδικότητας της εγκατάστασης πάνω από ένα όριο μεγαλώνει την ταχύτητα διάβρωσης (υπερπροστασία).

Η σωστή εφαρμογή της καθοδικής προστασίας απαιτεί εν γένει τη ρύθμιση ορισμένων παραμέτρων:

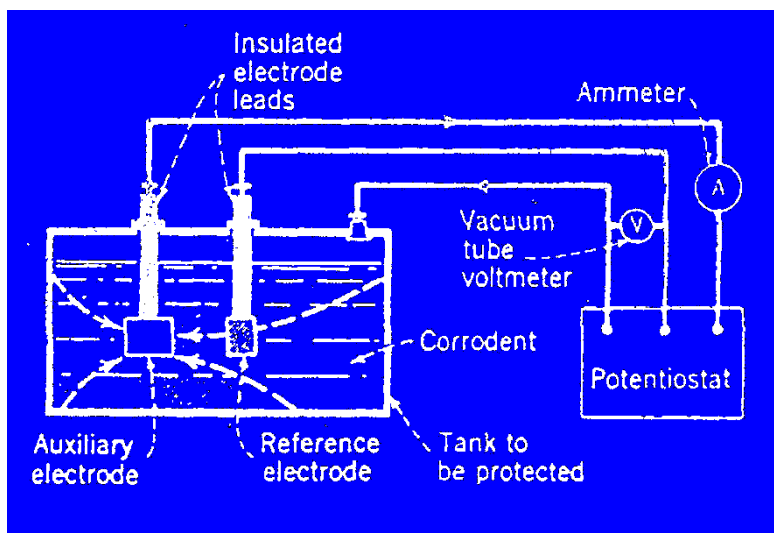
1. Σωστή εκλογή ορίων τιμών της καθοδικής τάσης και σωστή εφαρμογή της.
2. Επιτυχής αντιμετώπιση των αλλαγών του διαβρωτικού περιβάλλοντος.
3. Επιτυχής αντιμετώπιση διάβρωσης γειτονικών εγκαταστάσεων εξαιτίας της εφαρμογής της καθοδικής προστασίας.

4.3.2. *Ανοδική Προστασία*

Πρόκειται για μέθοδο προστασίας που επινοήθηκε σχετικά πρόσφατα, μόλις το 1954 από τον Edeleanu και άρχισε να εφαρμόζεται σε κατασκευές τη δεκαετία του 1970. Η αρχή της ανοδικής προστασίας διαφέρει από της καθοδικής γιατί ο στόχος είναι να αυξηθεί η τιμή του δυναμικού διάβρωσης ώστε να δημιουργηθεί ένα προστατευτικό στρώμα στο εκάστοτε μέταλλο, ώστε αυτό να μην έρχεται σε άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον. Για το λόγο αυτό πρέπει τα υλικά της κατασκευής να εμφανίζουν παθητική συμπεριφορά [Κεφάλαιο 2, §3.5]. Τέτοια υλικά είναι το τιτάνιο, το νικέλιο, ο σίδηρος, το χρώμιο καθώς και τα κράματά τους. Παρόλα αυτά, εάν δεν εφαρμοστεί σωστά μπορεί να αποδειχτεί καταστροφική για την κατασκευή που θέλουμε να προστατεύσουμε.

Για την εφαρμογή της μεθόδου απαραίτητα στοιχεία είναι ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode), ένα ηλεκτρόδιο που θα λειτουργεί ως κάθοδος στη διάταξη (auxiliary electrode), μία συσκευή που καλείται ποτενσιοστάτης (potentiostat), μια ηλεκτρική πηγή συνεχούς ρεύματος και φυσικά η προς προστασία κατασκευή που θα λειτουργεί ως άνοδος.

Στο κάτωθι σχήμα, παρουσιάζεται μία δεξαμενή που περιέχει κάποιο οξύ. Η δεξαμενή που θέλουμε να προστατεύσουμε από τη διάβρωση, συνδέεται με το θετικό πόλο της πηγής συνεχούς ρεύματος. Ο αρνητικός πόλος της πηγής συνδέεται με μία ή περισσότερες καθόδους συνδεδεμένες παράλληλα μεταξύ τους. Γενικά, οι κάθοδοι θα πρέπει να είναι από υλικά αδιάλυτα στο εκάστοτε περιβάλλον και να μην επηρεάζονται από το επιβαλλόμενο ρεύμα. Επίσης, οι διαστάσεις τους πρέπει να επιλέγονται ώστε να ταιριάζουν με τη γεωμετρία της δεξαμενής και να αντιστοιχούν σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη επιφάνεια. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς παρουσιάζει σταθερό ηλεκτροχημικό δυναμικό συναρτήσει του χρόνου και δεν επηρεάζεται από θερμοκρασιακές αλλαγές και αλλαγές στη σύσταση του διαλύματος. Ο ποτενσιοστάτης είναι μια ηλεκτρονική συσκευή με διττό ρόλο. Αφενός μετράει το δυναμικό του συστήματος και το συγκρίνει με το αρχικά επιθυμητό αφετέρου, αποστέλλει σήμα στην πηγή του ηλεκτρικού ρεύματος ώστε η πυκνότητά του να μεταβληθεί με τέτοιον τρόπο ώστε το δυναμικό να φθάσει την επιθυμητή τιμή. Αυτή η επιθυμητή τιμή του δυναμικού οφείλει να είναι καθορισμένη με ακρίβεια, μέσω ηλεκτροχημικών μετρήσεων εργαστηριακής, προ-ημιβιομηχανικής αλλά και ημιβιομηχανικής κλίμακας αν χρειάζεται, ώστε να υπάρξει το επιθυμητό αποτέλεσμα.



Εικόνα 4. 3. : Ανοδική Προστασία Δεξαμενής

Λόγω της εφαρμογής του ανοδικού ρεύματος στην μεταλλική κατασκευή, ο ρυθμός διάλυσης του μετάλλου αυξάνει ενώ ταυτόχρονα μειώνεται ο ρυθμός παραγωγής ατομικού υδρογόνου σύμφωνα με την κινητική θεωρία που αναπτύχθηκε σε ανωτέρω κεφάλαιο. Το αποτέλεσμα είναι να δημιουργείται το προστατευτικό επίστρωμα το οποίο πρέπει να διατηρείται με ομοιόμορφο πάχος και χωρίς ρωγμές και σπασίματα. Σε περίπτωση που το προστατευτικό αυτό φιλμ σπάσει σε κάποιο σημείο, η διάβρωση εντείνεται!

Στα μεγάλα πλεονεκτήματα της μεθόδου ανήκουν η εφαρμογή της μεθόδου σε εξαιρετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα και οι χαμηλές απαιτήσεις σε ηλεκτρικό ρεύμα. Στα μειονεκτήματα από την άλλη μεριά ανήκουν το μεγάλο μέγεθος και κόστος του αναγκαίου εξοπλισμού.

Ενδεικτικές εφαρμογές της ανοδική προστασίας είναι η προστασία δεξαμενών που περιέχουν ισχυρά οξέα και εναλλακτών θερμότητας που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή οξέων. Επίσης, μέσω αυτής της μεθόδου αυξάνεται το εύρος των θερμοκρασιών όπου μπορεί να γίνει χρήση ανοξειδωτων χαλύβων αλλά και η συγκέντρωση των οξέων που αποθηκεύονται σε δεξαμενές.

4.4. Επέμβαση στην Επιφάνεια του Υλικού

4.4.1. Μεταλλικά Επίστρώματα

Η προστασία με επιμετάλλωση είναι μία από τις παλαιότερες μεθόδους έναντι διάβρωσης. Με την κάλυψη του μεταλλικού υποστρώματος μιας μεταλλικής κατασκευής με ένα μεταλλικό επίστρωμα το οποίο είναι ευγενέστερο από το πρώτο (π.χ. επιμετάλλωση χάλυβα με χαλκό, νικέλιο, χρώμιο) ή λιγότερο ευγενές αλλά παθητικοποιείται (επιμετάλλωση χάλυβα με ψευδάργυρο, κάδμιο), πετυχαίνεται μείωση του συνολικού δυναμικού διάβρωσης και εμποδίζεται η άμεση επαφή του κυρίως μετάλλου με το διαβρωτικό περιβάλλον. Μέθοδοι επιμετάλλωσης είναι οι κάτωθι:

- Επιμετάλλωση με πιστολισμό
- Επιμετάλλωση με καθοδική διασκόρπιση
- Επιμετάλλωση με διάχυση
- Ηλεκτροφορητική επιμετάλλωση
- Επιμετάλλωση χωρίς ρεύμα
- Επιμετάλλωση με έκρηξη
- Επιμετάλλωση με διασκόρπιση με φλόγα
- Επιμετάλλωση με σύντηξη
- Επιμετάλλωση από αέριο
- Επιμετάλλωση με συνέλαση (cladding)
- Επιμετάλλωση με πλάσμα
- Επιμετάλλωση με εμβάπτιση σε τήγμα

Η μέθοδος επιμετάλλωσης επιδρά στις ιδιότητες του επιστρώματος οπότε χρειάζεται προσοχή στην επιλογή. Ο παράγοντας που έχει τη μεγαλύτερη σημασία είναι η δημιουργία μεγαλύτερης δυνατής συνάφειας και ισχυρής πρόσφυσης ανάμεσα στα δύο μέταλλα.

Ακολουθούν παραδείγματα επιμεταλλώσεων:

Επιψευδαργύρωση χάλυβα (γαλβανισμός) είναι η πιο παλιά και διαδεδομένη μέθοδος προστασίας χάλυβα. Ο ψευδάργυρος εκτός του ότι είναι ανοδικότερος του χάλυβα και δρα ως θυσιαζόμενη άνοδος, δημιουργεί οξειδία τα οποία παθητικοποιούν το επίστρωμα. Χρησιμοποιείται ευρέως σε σύρματα, συρματοπλέγματα, βίδες, λαμαρίνες και αλλού.

Η **επικαδμίσωση χάλυβα** προσφέρει ιδιότητες που ομοιάζουν με αυτές του γαλβανισμού, προσφέρουν όμως μικρότερη προστασία. Το κάδμιο εμφανίζει αντοχή μόνο σε αλκάλια οπότε η μέθοδος χρησιμοποιείται για την προστασία από διάβρωση του οπλισμού σκυροδέματος, βιδών και μικρών χαλύβδινων εξαρτημάτων.

Η **επικάλυψη χάλυβα με αλουμίνιο** προστατεύει σε πάρα πολλά περιβάλλοντα αφού το αλουμίνιο εμφανίζει παθητική συμπεριφορά στις περισσότερες ατμόσφαιρες. Παρόλα αυτά, σε ατμόσφαιρες υψηλής περιεκτικότητας σε χλωριόντα η παθητικότητα αναστέλλεται και ο χάλυβας δεν προστατεύεται.

Η **επικασσιτέρωση χάλυβα** χρησιμοποιείται για προστασία από διάβρωση σε ραδιόφωνα, τηλεοράσεις, ηλεκτρικά ψυγεία και κονσέρβες.

Η **επαργύρωση** προσφέρει ικανοποιητική προστασία έναντι της διάβρωσης αλλά προσβάλλεται από τρόφιμα και το οξείδιο του θείου που βρίσκεται στον αέρα. Χρησιμοποιείται σε πιρούνια, κουτάλια, μαχαίρια, δίσκους, μουσικά και χειρουργικά όργανα και αλλού.

4.4.2. Μη μεταλλικά ανόργανα επιστρώματα

4.4.2.1. Επισμαλτωμένα Επιστρώματα – Εμαγιέ (enameling)

Πρόκειται για υαλώδες επίστρωμα πυριτικής βάσης που παρασκευάζεται από τις ουσίες παρασκευής του γυαλιού. Ουσιαστικά το γυαλί μετατρέπεται σε πούδρα και εφαρμόζεται με διάφορες διαδικασίες στη μεταλλική επιφάνεια. Με τη δημιουργία εμαγιέ, συνδυάζεται η χημική σταθερότητα του γυαλιού με τις μηχανικές ιδιότητες του μετάλλου. Αυτός ο τρόπος προστασίας χρησιμοποιείται ήδη από τον ενδέκατο π.Χ. αιώνα. Η μέθοδος έχει υψηλό κόστος και το προϊόν παρουσιάζει ευθραυστότητα σε θερμικά και μηχανικά σοκ γι' αυτό και χρησιμοποιείται κυρίως σε διακοσμητικά αντικείμενα, σε δεξαμενές αποθήκευσης αγροτικών προϊόντων, σε σωλήνες ύδρευσης, σε εναλλάκτες θερμότητας κ.α..

4.4.2.2. Τσιμεντοκονία

Πρόκειται για επίστρωμα τσιμέντου που χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία όπου υπάρχει συνδυασμός υψηλών θερμοκρασιών, άλλων επιθετικών περιβαλλοντικών παραγόντων και περίπλοκων γεωμετριών. Έχει χαμηλό κόστος, εφαρμόζεται και επιδιορθώνεται εύκολα.

4.4.2.3. Επιστρώματα Χημικής Μετατροπής

- Φωσφορικό Επίστρωμα

Παρασκευάζεται με εμβάπτιση ή ψεκασμό του προς προστασία μετάλλου (σίδηρος, χάλυβας, γαλβανισμένος χάλυβας, αλουμίνιο) σε αραιό διάλυμα φωσφορικού οξέος. Ο ψεκασμός είναι φθηνότερη μέθοδος αλλά η εμβάπτιση οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα. Το φωσφορικό επίστρωμα χρησιμοποιείται είτε γυμνό είτε σε συνδυασμό με άλλα επιστρώματα για προστασία έναντι διάβρωσης. Η δεύτερη περίπτωση είναι η πιο συνήθης.

- Χρωμικό Επίστρωμα

Πρόκειται για άμορφο προστατευτικό στρώμα που αποτελείται από χρωμικά άλατα, οξειδία του μετάλλου και τα λοιπά συστατικά του λουτρού. Το επίστρωμα βελτιώνει την αντοχή σε διάβρωση, βελτιώνει την πρόσφυση μετέπειτα επιστρωμάτων και προσδίδει καλή εμφάνιση στο μεταλλικό υπόστρωμα. Σε μεγάλο μειονέκτημα έχει αναχθεί η χρήση και διάθεση ορισμένων χρωμικών συστατικών που εμφανίζουν μεγάλη τοξικότητα και υπάρχουν ενδείξεις ότι είναι καρκινογόνα.

- Επίστρωμα οξειδίων

Πρόκειται για ειδική μέθοδο ανοδικής οξείδωσης που εφαρμόζεται σε συγκεκριμένα μέταλλα και κράματα σε συγκεκριμένο λουτρό δημιουργώντας ένα προστατευτικό οξυγονούχο φιλμ προστασίας. Τα οξειδία αυτά έχουν καλή πρόσφυση, μηχανική αντοχή, σκληρότητα και απουσία πόρων. Στην περίπτωση ρηγμάτωσης, βέβαια, το μέταλλο που προστατεύεται διαβρώνεται γρηγορότερα παρά να ήταν γυμνό. Πρακτικά αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται σε εμπορική κλίμακα μόνο για το μαγνήσιο και το αλουμίνιο με τα κράματά του.

4.4.3. Οργανικές Επικαλύψεις

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

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

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

4.4.3.1. Τα Βασικά Συστατικά των Οργανικών Επικαλύψεων

❖ Συνδετικό Υλικό ή Φορέας (binder)

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

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

Τα κύρια είδη συνδετικών υλικών αναφέρονται παρακάτω με ενδεικτικές πληροφορίες.

- Το αλκυδικό συνδετικό υλικό, πρόκειται για τροποποιημένη ρητίνη φθαλείνης που στεγνώνει αντιδρώντας με το οξυγόνο της περιβάλλουσας ατμόσφαιρας. Είναι οικονομικό, γενικής εφαρμογής και διαθέσιμο σε καθαρή μορφή αλλά και μαζί με το συνδετικό υλικό. Τα επιστρώματα με αλκυδικό συνδετικό υλικό,

διατηρούν το χρώμα και τη λάμψη τους καθώς και τα κύρια χαρακτηριστικά τους σε εσωτερικά και εξωτερικά περιβάλλοντα.

- Το τσιμέντο αναμειγμένο με διάφορα συστατικά δρα ως συνδετικό υλικό όταν αντιδρά με το νερό. Η βαφή προμηθεύεται ως σκόνη και το νερό προστίθεται πριν τη χρήση. Χρησιμοποιούνται σε τραχιές επιφάνειες.
- Το εποξικό συνδετικό υλικό αποτελείται από δύο συστατικά που αναμειγνύονται πριν τη χρήση, μία εποξική ρητίνη και ένα σκληρυντή από πολυαμίδιο. Αυτά αντιδρούν προς σχηματισμό του τελικού επιστρώματος. Έχουν περιορισμένη περίοδο λειτουργίας, συνήθως μιας ημέρας, όμως το φιλμ που παράγεται έχει πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα και είναι εξαιρετικής σκληρότητας και αντοχής σε τριβή, σε αλκάλια και διαλύτες ενώ εμφανίζει υψηλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Η προσθήκη πίσσας στο εποξικό συνδετικό υλικό, έχει ως αποτέλεσμα σημαντική μείωση στο κόστος, σε συνδυασμό με αμελητέα απώλεια αντοχής σε διάβρωση. Χρησιμοποιείται κυρίως σε εσωτερικές και καλυμμένες με κάποιο υγρό επιφάνειες.
- Τα ανόργανα συνδετικά υλικά αποτελούν ευδιάλυτα πυριτικά άλατα νατρίου, καλίου και λιθίου. Προστίθενται σε αστάρια που περιέχουν πιγμέντο σκόνης ψευδαργύρου το οποίο θα αντιδράσει με τον καθαρό ψευδάργυρο του μετάλλου προς σχηματισμό ενός πολύ σκληρού επιστρώματος.
- Το συνδετικό υλικό φαινόλης χρησιμοποιείται ως τελικό επίστρωμα σε περιβάλλον έντονης υγρασίας ή ως αστάρι σε περιβάλλον με πόσιμο νερό. Εμφανίζει εξαιρετική αντίσταση σε τριβή και σε υδατικά και ήπια χημικά περιβάλλοντα.
- Το φαινολικό – αλκυδικό συνδετικό υλικό, αποτελεί συνδυασμό φαινολικού και αλκυδικού συνδετικού υλικού, ώστε να συνδυάζεται η σκληρότητα και αντοχή του φαινολικού με το χρώμα και τη διατήρηση του χρώματος του αλκυδικού.
- Το συνδετικό υλικό από έλαιο λιναρόσπορου είναι το παλαιότερο και χρησιμοποιείται ευρέως σε βαφές σπιτιών από τα αρχαία χρόνια. Σε ορισμένες περιπτώσεις τροποποιείται με αλκυδική ρητίνη ώστε να μειωθεί ο χρόνος ξήρανσης, να βελτιωθεί η σκληρότητα, η λάμψη και η διατήρησή της.
- Το συνδετικό υλικό σιλικόνης χρησιμοποιείται σε βαφές για αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και σε βαφές που δεν απορροφούν υγρασία. Όταν συνδυαστεί με αλκυδική ρητίνη, δημιουργείται ένα ακριβό αλλά εξαιρετικής αντοχής επίστρωμα που χρησιμοποιείται σε λεία μέταλλα.
- Το συνδετικό υλικό βινυλίου είναι πρακτικά ρητίνη τροποποιημένου πολυβινυλοχλωριδίου. Οι λάκκες με συνδετικό υλικό βινυλίου χρησιμοποιούνται στο χάλυβα, έχουν υψηλό αρχικό κόστος και απαιτούν πολύ καλή προετοιμασία επιφάνειας ώστε να δημιουργηθεί δυνατός δεσμός με το μεταλλικό υπόστρωμα. Έχουν άριστη συμπεριφορά στο νερό και σε διαβρωτικά περιβάλλοντα όμως δεν είναι ανθεκτικά σε ισχυρούς διαλύτες. Ο συνδυασμός τους με αλκυδική ρητίνη συμβιβάζει την εξαιρετική αντοχή της ρητίνης πολυβινυλοχλωριδίου με το χαμηλότερο κόστος, την υψηλή πρόσφυση και την εύκολη εφαρμογή της πρώτης.

❖ Στερεά σε Διασπορά - Πιγμέντα (pigment)

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

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

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

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

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

Ο φωσφορικός ψευδάργυρος (zinc phosphate), είναι ένα νέο πιγμέντο που δεν θεωρείται τοξικό, χρησιμοποιείται ευρέως σε αστάρια αντικαθιστώντας τα διάφορα

τοξικά πιγμέντα. Όμως, οι αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες είναι χαμηλότερες και γι' αυτό γίνονται προσπάθειες περαιτέρω ενίσχυσής του μέσω προσθέτων.

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

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

❖ Διαλύτης ή Αραιωτικό (solvent)

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

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

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

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

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

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

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

❖ Πρόσθετα (additives)

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

4.4.3.2. Το Σύστημα Προστασίας των Οργανικών Επικαλύψεων

Οι απαιτούμενες απαιτήσεις των οργανικών επικαλύψεων είναι οι κάτωθι:

1. Αδιαφάνεια (opacity)
2. Χρώμα
3. Στιλπνότητα ή λάμψη (sheen or gloss)
4. Συνάφεια με το μέταλλο (adhesion)
5. Ειδικές μηχανικές ή φυσικές ιδιότητες όπως αντοχή στην τριβή και σε κρούσεις
6. Χημική αντίσταση
7. Αντιδιαβρωτική προστασία
8. Ανθεκτικότητα στο χρόνο (durability)
9. Μη τοξικότητα (ισχύει μόνο για εμπορικά σκάφη)
10. Χαμηλό κόστος
11. Σημείο ανάφλεξης άνω των 27 βαθμών της κλίμακας Κελσίου
12. Εύκολη εφαρμογή

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

Για την κάλυψη των παραπάνω απαιτήσεων, απαραίτητη είναι η εφαρμογή πολλών διαδοχικών επιστρώσεων που αποτελούν το λεγόμενο επικαλυπτικό σύστημα βαφής (paint system). Συνήθως, τα συστήματα αυτά αποτελούνται από τα ακόλουθα μέρη: το αστάρι (primer), το ενδιάμεσο στρώμα (undercoat) και το τελικό επίστρωμα (finish coat ή topcoats). Σημειώνεται ότι τα ενδιάμεσα επιστρώματα μπορεί να αποτελούνται από δύο συστήματα υλικών undercoat και intermediate coat. Το συνολικό πάχος των διαφόρων στρωμάτων βαφής για ένα τέτοιο σύστημα επικάλυψης κυμαίνεται από 120 – 180μm. Τα τελευταία χρόνια ωστόσο διατίθενται

συστήματα βαφής που συνδυάζουν αστάρι (primer) και τελικό επίστρωμα (finish coat) σε ένα προϊόν που όμως απαιτούν μεγαλύτερο πάχος.

Αστάρι (primer)

Το αστάρι αποτελεί βασικό συστατικό όλων των αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων και θεωρείται ίσως το πιο σημαντικό στοιχείο του συστήματος προστασίας. Ένα καλό αστάρι οδηγεί στην αναστολή ή τουλάχιστον στην επιβράδυνση της διάβρωσης. Απαραίτητη επίσης είναι η εξασφάλιση ικανοποιητικής απόδοσης του ασταριού, η πολύ καλή πρόσφυση με το μέταλλο βάσης, και η κατάλληλη συγκέντρωση αναστολέα διάβρωσης. Τα βασικά χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτει το αστάρι είναι:

- Πρόσφυση με το υπόστρωμα
- Συνοχή
- Αδράνεια σε σχέση με το περιβάλλον
- Καλή σύνδεση με το ενδιάμεσο στρώμα του συστήματος προστασίας
- Κατάλληλη ευκαμψία

Υπάρχουν δύο ήδη ασταριών που εμφανίζουν διαφορετική δράση:

- 1) Αστάρια που περιέχουν πιγμέντα μεταλλικών στοιχείων ανοδικότερων του προς προστασία μετάλλου που δρουν ως θυσιαζόμενες άνοδοι σε περίπτωση έκθεσης του υποστρώματος στο περιβάλλον. Η δράση αυτή εμποδίζει αποτελεσματικά τη διάβρωση του χάλυβα και τη διάλυση του ασταριού έως την εξάντληση του ανοδικού μετάλλου. Τα αστάρια που είναι πλούσια σε ψευδάργυρο είναι τα πιο διαδεδομένα.
- 2) Αστάρια που εμφανίζουν υψηλή πρόσφυση και καλές ιδιότητες έναντι στα χημικά του περιβάλλοντος. Η απαιτούμενη πρόσφυση επιτυγχάνεται μόνο σε εξονυχιστικά καθαρή επιφάνεια και αυτό είναι αρκετό για να αποφευχθεί η διάβρωση στις ρωγμές εξαιτίας μηχανικής καταπόνησης. Αυτού του είδους τα αστάρια, μπορεί να περιέχουν πιγμέντα με αναστολείς διάβρωσης. Ο φωσφορικός ψευδάργυρος, για παράδειγμα, είναι ένα πιγμέντο με αναστολέα μεσαίας ισχύος και η χρήση του είναι πολύ διαδεδομένη στην παρασκευή των σύγχρονων ασταριών. Τα συγκεκριμένα αστάρια χρησιμοποιούνται για προστασία σε γέφυρες, χημικά και πετροχημικά εργοστάσια καθώς επίσης και σε κάθε περιοχή που κινδυνεύει από υγρή διάβρωση.

Ενδιάμεσες επιστρώσεις (undercoats)

Οι ενδιάμεσες επιστρώσεις εφαρμόζονται για να συμπληρωθεί το συνολικό πάχος του συστήματος επίστρωσης, σε συστήματα προστασίας όπου το πάχος της επικάλυψης και η δομή της αποτελούν σημαντική παράμετρο. Γενικά, όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος της επίστρωσης τόσο μεγαλύτερη η διάρκεια ζωής του.

Κάποια βασικά χαρακτηριστικά παρουσιάζονται παρακάτω:

- Παρέχουν το απαιτούμενο πάχος στο σύστημα επικάλυψης. Η επίστρωση πρέπει να σχηματίζει συνεχή μεμβράνη χωρίς διακοπές και μικρές οπές.
- Εμφανίζουν αντοχή στα χημικά και στη φθορά
- Εμφανίζουν αντίσταση στη μεταφορά υγρασίας και ατμών
- Παρέχουν μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση
- Έχουν ισχυρή συνοχή και ευκαμψία

- Έχουν *καλή πρόσφυση* τόσο με το προηγούμενο στρώμα επικάλυψης, το primer, όσο και με αυτό που ακολουθεί, το τελικό επίστρωμα (topcoat). Η επίστρωση όχι μόνο πρέπει να προσφύεται ισχυρά στην επιφάνεια για να μην αποκολλάται εξ' αιτίας φυσικών επιδράσεων αλλά και η πρόσφυση να είναι τέτοια ώστε να παρεμποδίζεται η πρόοδος της διάβρωσης.
- Παρουσιάζουν *μικρή διαπερατότητα*. Η διαπερατότητα εκφράζεται συνήθως ως η ταχύτητα με την οποία το νερό διέρχεται μέσω του στρώματος υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση ατμού. Η ταχύτητα διόδου του νερού μέσω μίας επικάλυψης μειώνεται καθώς το πάχος αυξάνεται.
- Ενδείκνυται το χρώμα του να είναι συγγενικό με αυτό του τελικού επιστρώματος αλλά όχι ίδιο ώστε να είναι εμφανείς τυχόν ακάλυπτες περιοχές

Τελικό επίστρωμα (Topcoat)

Το τελικό επίστρωμα εξασφαλίζει την αντοχή της εξωτερικής επιφάνειας του συνολικού συστήματος επίστρωσης στους παράγοντες της διάβρωσης και παρέχει την απαιτούμενη εξωτερική εμφάνιση. Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα τελικά επιστρώματα (topcoats) είναι οργανικές επικαλύψεις που στεγνώνουν στον αέρα (air-drying) και βερνίκια με βάση έλαια που σκληραίνουν με οξείδωση, ακρυλικά και άλλες λάκκες που στεγνώνουν με εξάτμιση του διαλύτη, καθώς και οργανικές επικαλύψεις πολυ-ουρεθάνης και εποξικές.

Οργανικές επικαλύψεις πολυ-ουρεθάνης χρησιμοποιούνται ευρέως σε θαλάσσιες κατασκευές. Ωστόσο αυτές οι οργανικές επικαλύψεις είναι αρκετά ψαθυρές και καταστρέφονται σχηματίζοντας ρωγμές και νιφάδες. Για το λόγο αυτό προτιμούνται ακρυλικές οργανικές επικαλύψεις που στεγνώνουν με εξάτμιση του διαλύτη, ως τελικό επίστρωμα. Οι οργανικές αυτές επικαλύψεις μπορούν να αφαιρεθούν τοπικά με διαλύτη μέχρι και το αστάρι.

Τα τελικά επιστρώματα σε κάθε περίπτωση πρέπει να παρέχουν:

- Αδιαπέραστο στρώμα αντίστασης σε διάβρωση για όλο το σύστημα προστασίας. Τις περισσότερες φορές απαιτούνται παραπάνω από ένα επιστρώματα. Το πάχος είναι απαραίτητο γιατί η βαφή ξεθωριάζει με το χρόνο.
- Αρχικό φράγμα προστασίας από το περιβάλλον.
- Καλή αντίσταση στα χημικά, στο νερό και στις καιρικές συνθήκες.
- Καλές μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε κρούση και αντίσταση σε απόξεση).
- Καλή εξωτερική επιφάνεια (απαιτούμενη στιλπνότητα και επιθυμητό χρώμα)

Η επιλογή του σωστού τελικού επιστρώματος είναι σημαντική. Με χαμηλό σχετικά κόστος, η κατάλληλη επιλογή topcoat μπορεί να οδηγήσει σε πολύ καλή προστασία έναντι της διάβρωσης και σε καλή εμφάνιση.

4.4.3.3. Προετοιμασία Επιφάνειας

Η προετοιμασία της επιφάνειας αποτελεί το σημαντικότερο παράγοντα στη συμπεριφορά ενός επικαλυπτικού συστήματος βαφής. Ο ρόλος της είναι διττός καθώς με την απομάκρυνση ορατών και αοράτων ακαθαρσιών και προϊόντων διάβρωσης

δημιουργείται ισχυρή πρόσφυση της βαφής στο μεταλλικό υπόστρωμα αφενός και αφετέρου αυξάνεται η τραχύτητα και το εμβαδόν του. Είναι γνωστό ότι ένας κόκκος έχει πολύ μεγαλύτερο εμβαδόν από ότι μία επίπεδη επιφάνεια. Αυξάνοντας λοιπόν την ενεργή επιφάνεια, επιτυγχάνεται η εμφάνιση ολοένα και περισσότερων σημείων που θα επικαλυφθούν αργότερα από το αστάρι. Εξάλλου, το κόστος της προετοιμασίας της επιφάνειας μπορεί να φτάσει σε αρκετές περιπτώσεις το 50% του συνολικού κόστους επίστρωσης οπότε από οικονομικής άποψης είναι πολύ σημαντικό στάδιο.

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

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

➤ Προκαταρκτικός Έλεγχος & Επιθεώρηση της Επιφάνειας

Ο έλεγχος αυτός έχει ως στόχο να καθορίσει τις επιπλέον δράσεις που πρέπει να γίνουν ώστε να ξεκινήσει η κυρίως διαδικασία καθαρισμού. Για παράδειγμα, η απομάκρυνση της κατασκευής που θέλουμε να προστατεύσουμε από το περιβάλλον λειτουργίας ή η απομάκρυνση λαδιών και λιπών (απολίπανση), καλαμίνας, μικρών ποσοτήτων υλικού συγκόλλησης που πιθανώς να έχει προσκολληθεί σε διάφορα σημεία και ρινισμάτων, έχουν ως αποτέλεσμα την αποδοτικότερη λειτουργία του συστήματος επικάλυψης.

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

Η καλαμίνα (millscale) είναι στρώμα οξειδίου Fe_2O , Fe_3O_4 , FeO , που ποικίλει σε πάχος και σύνθεση ανάλογα με τη θερμοκρασία έλασης και το μέγεθος του χάλυβα. Δημιουργείται κατά τη διαδικασία παραγωγής θερμικά ανοπτημένων χαλύβδινων ελασμάτων όπου ο θερμός χάλυβας αντιδρά με το διοξείδιο της ατμόσφαιρας και σχηματίζει οξείδια κατά την αντίδραση $xFe + yO_2 = Fe_xO_y$. Αν η καλαμίνα παραμείνει, λόγω της κακής πρόσφυσης της στο μεταλλικό υπόστρωμα, το χρώμα χάνει πιο σύντομα την πρόσφυσή του στην επιφάνεια και λόγω της διαφοράς δυναμικού μεταξύ της καλαμίνας και του χάλυβα, δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο.

Για την απομάκρυνσή της απαιτείται, έκθεση των χαλύβδινων ελασμάτων στο ανοικτό περιβάλλον (removal of millscale by weathering). Κατά την ανέγερση πλοίου, η διαδικασία αυτή ονομάζεται “δόμηση στη σκουριά” (building in the rust)

όπου όλες οι επιφάνειες προσβάλλονται από άλατα της θάλασσας μεταφερόμενα με τον αέρα. Κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η μεγάλη χρονική της διάρκεια (σε βιομηχανικό περιβάλλον έξι μήνες κατ' ελάχιστο) και η προσβολή των επιφανειών από άλατα που προέρχονται από τις διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες ή μεταφέρονται μέσω του αέρα. Η παραμονή αυτών των αλάτων είναι καταστροφική για το σύστημα βαφής και πρέπει να αφαιρεθούν.

➤ Καθαρισμός της Επιφάνειας

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

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

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

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

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

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

Εναλλακτικές μέθοδοι καθαρισμού και προετοιμασίας της επιφάνειας είναι η υδρο-αμμοβολή, η υδρο-αμμοβολή με 'κουρτίνα' νερού, η υδρο-αμμοβολή τύπου πολφού και η υδρο-αμμοβολή με έγχυση αποξεστικού. Επιπλέον μέθοδοι

ψηγματοβολής είναι η ψηγματοβολή στο κενό, η ψηγματοβολή κλειστού τύπου, η ψηγματοβολή με σφαιρίδια ψευδαργύρου (zinc shot blasting), η ψηγματοβολή με σπογγίδια πράσινα - καφέ - κίτρινα - αργυρά - κόκκινα (sponge blasting), η ψηγματοβολή με χρήση πλαστικών (plastic media blasting), ο καθαρισμός με ξηρό πάγο (παγοβολή) και ο καθαρισμός με σπασμένο γυαλί (crushed glass).

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

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

➤ Έλεγχος Καθαρισμού της Επιφάνειας

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

4.4.3.4. Μέθοδοι Εφαρμογής των Επικαλύψεων

Η εφαρμογή των επικαλύψεων δηλαδή, η λήψη και μεταφορά μπογιάς από το δοχείο στην επιφάνεια που πρέπει να επιστρωθεί, είναι πολύ σημαντική διαδικασία ειδικά όταν αντιμετωπίζουμε μορφολογικές ιδιομορφίες όπως γωνίες, άκρες και άλλες παρόμοιες περιοχές. Τα σημεία όπου το επίστρωμα είναι δύσκολο να εφαρμοστεί πιθανότατα θα καταρρεύσουν πρώτα σε διαβρωτική ατμόσφαιρα. Οι περισσότερες κατασκευές, οι δεξαμενές και οι πλωτές κατασκευές είναι ιδιαίτερα δύσκολο να επικαλυφθούν ακόμα και κάτω από τις καλύτερες συνθήκες.

Οι οργανικές επικαλύψεις εφαρμόζονται με πλήθος τεχνικών βιοτεχνικού ή βιομηχανικού χαρακτήρα. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι οργανικές επικαλύψεις είναι συνήθως πολυστρωματικές. Κάθε στοιβάδα εξυπηρετεί συγκεκριμένο στόχο. Ο τύπος του υλικού επίστρωσης καθορίζει την επιλογή της πιο κατάλληλης μεθόδου επίστρωσης. Στα περισσότερα αντιδιαβρωτικά συστήματα επίστρωσης γίνεται συνήθως χρήση συμβατικών ψεκασμών, χωρίς αέρα. Ο ψεκασμός εναποθέτει ένα

ομοιόμορφο στρώμα με μεγάλο πάχος ελέγχου και καλή εμφάνιση. Ο ρυθμός εφαρμογής είναι πολύ μεγαλύτερος με τον ψεκασμό παρά με την εφαρμογή με βούρτσα ή με ρολό. Υπάρχουν, γενικά, διάφοροι τρόποι επικαλύψεων.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι κυριότερες μέθοδοι εφαρμογής των οργανικών επικαλύψεων.

- Εφαρμογή με πινέλο ή ρολό (brush/roller):

Σ' αυτή τη μέθοδο βουρτσίζουμε απαλά και εύκολα και τις μεταλλικές και τις ξύλινες επιφάνειες, με το λάδι να δρα ως λιπαντικό. Πρόκειται για επίπονη διαδικασία με αμφίβολης ποιότητας αποτέλεσμα που εξαρτάται από τη δυνατότητα πρόσβασης στο σημείο εργασίας και από την εμπειρία του τεχνικού. Παρόλα αυτά, χρησιμοποιείται σε μικρές επιφάνειες αλλά και σε περιοχές μεγάλων επιφανειών με περίεργη γεωμετρία.

- Εφαρμογή με εκνέφωση (spraying):

Πρόκειται για μέθοδο που εφαρμόζεται κυρίως σε βιομηχανική κλίμακα και μπορεί να πραγματοποιηθεί με ή χωρίς αέρα/ θέρμανση. Είναι ταχύτερη από την ανωτέρω ειδικά, για μεγάλες επιφάνειες. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στο χρόνο ανάμεσα στην εφαρμογή των διαδοχικών επιστρώματων.

Στην εκνέφωση με αέρα σημαντικό είναι να μην παρέχεται περίσσεια αέρα που μπορεί να προκαλέσει υπερβολική κατανάλωση επιστρώματος. Η θερμή εκνέφωση και η χωρίς αέρα εκνέφωση εμφανίζουν περισσότερα πλεονεκτήματα και δημιουργούν επιστρώματα μεγαλύτερου πάχους. Μία παραλλαγή της μεθόδου είναι και η ηλεκτροστατική εκνέφωση όπου το μεταλλικό υπόστρωμα φορτίζεται με φορτίο αντίθετο εκείνου των σωματιδίων του επιστρώματος.

- Εφαρμογή στερεών επικαλύψεων σαν πούδρα (powder coating):

Υπάρχουν και κάποιες στερεές επικαλύψεις οι οποίες απλώνονται στις επιφάνειες σαν πούδρα. Αυτές οι επικαλύψεις δημιουργούνται με τη μέθοδο του ξηρού αλέσματος. Σ' αυτή την περίπτωση τα συστατικά τοποθετούνται σε κρύο μύλο με χαλίκια ο οποίος για 24 ώρες αλέθει όλα τα υλικά μέχρι να επιτευχθεί ο σωστός τύπος επικάλυψης. Όταν η πούδρα είναι έτοιμη, εφαρμόζεται στη θερμότερη μεταλλική επιφάνεια είτε με ηλεκτροστατικό σπρέι ή με άλλη μέθοδο η οποία κατεβάζει το αντικείμενο που έχει θερμανθεί στην πούδρα. Το αντικείμενο που είναι πάνω από τη θερμοκρασία τήξης, απορροφά γρήγορα την πούδρα και την λιώνει πάνω στην επιφάνεια.

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

► Θερμοκρασία:

Η θερμοκρασία του αέρα και η θερμοκρασία του χάλυβα επηρεάζουν την εξάτμιση του διαλυτικού, τις ιδιότητες του βουρτσίσματος και του ψεκασμού, το χρόνο του στεγνώματος και της σκλήρυνσης, κτλ. Όταν η βαφή γίνεται σε ζεστό περιβάλλον, σχηματίζονται πορώδη επιστρώματα με τραχιά επιφάνεια και ανομοιογενές πάχος. Αντίθετα, όταν γίνεται σε κρύο περιβάλλον αυτή καθίσταται

εξαιρετικά δύσκολη εάν όχι αδύνατη. Όπου απαιτείται θέρμανση, αυτή πρέπει να γίνεται μόνο με έμμεσες μεθόδους.

► **Ατμοσφαιρική Υγρασία:**

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

4.4.3.5. Ξήρανση Οργανικών Επικαλύσεων

Ως ξήρανση ορίζεται η δημιουργία στερεού υμένα από το συνήθως ρευστό επικαλυπτικό υλικό. Συνήθως, συμπίπτει με τη 'χρηστική σκληρότητα' της επικάλυψης στο σύνολο του πάχους της. Η ξήρανση μπορεί να γίνει στον αέρα για αεροστέγνωστα αστάρια, μέσω ακτινοβολιών και μέσω θερμικής ξήρανσης για τα λεγόμενα χρώματα φούρνου.

Ως χρόνος ξήρανσης ορίζεται ο χρόνος που μεσολαβεί από την εφαρμογή του χρώματος μέχρι την καθορισμένη κατάσταση ξήρανσης.

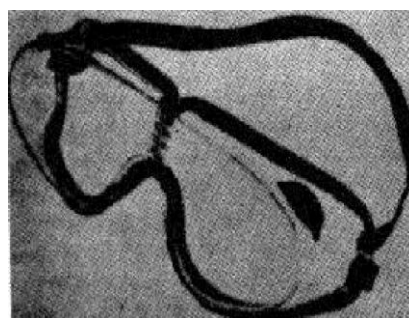
4.4.3.6. Υγιεινή & Ασφάλεια

Οποιαδήποτε εργασία περιλαμβάνει έκθεση προσωπικού σε διαδικασίες βαφής εμπιρεύει πραγματικό ή ενδεχόμενο κίνδυνο. Ο κίνδυνος αυτός είναι άμεσα εξαρτώμενος και από το περιβάλλον εργασίας, τα χρησιμοποιούμενα υλικά και από την άγνοια ή την απροσεξία του χειριστή. Η ενημέρωση πάνω σε όλους τους πιθανούς κινδύνους συνδυαστικά με τη συνεχή χρήση αυτοματοποιημένων προληπτικών μέτρων, ελαχιστοποιούν το πρόβλημα και βελτιώνουν και την αποδοτικότητα του προσωπικού.

Επαρκείς προληπτικές διαδικασίες ασφάλειας, παρέχουν προστασία έναντι τριών κύριων τύπων κινδύνου: ατυχήματα, φωτιά και υγεία. Όλο το προσωπικό πρέπει να είναι οικείο με όλους τους κανονισμούς ασφάλειας και ο κάθε εργαζόμενος είναι υπεύθυνος για την λήψη όλων των μέτρων που αφορούν στη δική του ασφάλεια αλλά και στων άλλων.



Εικόνα 4. 4. : Μάσκα



Εικόνα 4. 5. : Προστατευτικά Γυαλιά

- “No Smoking” warnings**
- Clothing**
- Eye protection**
- Respiratory protection**
- Safety belts and lines**
- Warning tags and signs**
- Hazardous materials**
- First aid**
- Falling objects**
- Electrical hazards**
- Working surface**
- Moving objects, cranes, traffic, etc.**
- Safety showers and eye baths**
- Fire alarm station**
- Fire extinguishers, fire blankets**
- Nearest telephone**
- Barricades**
- Equipment grounded**
- Sparkproof tools**
- Safety or fire permits**
- Flammability or flash point**
- Condition of ladders and scaffolding**
- Buddy system**

Εικόνα 4. 6. : Safety Check List

Γενικά σε όλες αυτές τις διεργασίες εφαρμογής επιστρωμάτων, τίποτα δεν πρέπει να θεωρείται ως δεδομένο και γι' αυτό πρέπει να γίνεται σωστή εκμάθηση χρήσης όλου του εξοπλισμού από εξειδικευμένο προσωπικό. Μάλιστα πρέπει να οργανώνονται και συμπληρωματικά – επαναληπτικά σεμινάρια σε συχνή βάση.

Ποικιλία συστατικών που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή βαφών είναι βλαβερά για τον άνθρωπο σε διάφορους βαθμούς και γι' αυτό μπορεί να υπομείνει την έκθεση για μικρές χρονικές περιόδους. Επίσης, μπορεί να αποβούν πολύ επικίνδυνα για ανθρώπους με χρόνια προβλήματα και διαταραχές.

4.5. Δοκιμές και Συνεχής Παρακολούθηση (Monitoring)

Το πεδίο της μέτρησης, του ελέγχου και πρόληψης της διάβρωσης μιας εγκατάστασης είναι πολύ ευρύ οπότε περιλαμβάνει ένα μεγάλο φάσμα τεχνικών δοκιμών και δραστηριοτήτων παρακολούθησης. Στόχος τους είναι να οδηγήσουν στην επιλογή των κατάλληλων υλικών, τρόπων προστασίας, εσωτερικών και εξωτερικών επιστρωμάτων και γεωμετρίας μιας κατασκευής. Ουσιαστικά, καθορίζονται όλοι οι παράμετροι που αναφέρθηκαν στο παρόν κεφάλαιο ώστε το

σύστημα που θα παραχθεί να είναι βέλτιστο όσον αφορά στην αντοχή στις διαβρωτικές συνθήκες που θα αντιμετωπίσει καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του.

Οι τεχνικές μέτρησης της διάβρωσης στοχεύουν στον καθορισμό της διαβρωτικότητας του περιβάλλοντος και στον υπολογισμό του ρυθμού απώλειας του υλικού που θέλουμε να προστατεύσουμε. Πρόκειται για μετρήσεις που δίνουν ποσοτικά αποτελέσματα οπότε αξιολογούνται οι μέθοδοι προστασίας και τα χρησιμοποιούμενα υλικά και μέσω ανάδρασης οδηγούν στη βελτιστοποίηση του εκάστοτε συστήματος.

Αυτές οι μετρήσεις μπορεί να λειτουργήσουν ως προειδοποίηση ότι επίκειται πρόβλημα και βοηθούν στη συσχέτιση διαφόρων παραμέτρων λειτουργίας με τη διαβρωτικότητα του συστήματος. Με τη διάγνωση ενός συγκεκριμένου προβλήματος μπορεί ευκολότερα να βρεθεί η αιτία που το προκάλεσε οπότε σταδιακά δημιουργείται μία βιβλιοθήκη πληροφοριών καλύτερης διαχείρισης και απαιτήσεων συντήρησης. Εκτός των ανωτέρω, οι μετρήσεις αυτές αξιολογούν τη δράση και την αποτελεσματικότητα των διαφόρων μεθόδων προστασίας και κατ' επέκταση καθορίζουν τις βέλτιστες.

Οι δοκιμές διάβρωσης ταξινομούνται σε τρεις γενικές κατηγορίες:

- A. Εργαστηριακές
- B. Ημιβιομηχανικής κλίμακας (Pilot plant)
- Γ. Βιομηχανικής κλίμακας

4.5.1. Εργαστηριακές Δοκιμές

69

Οι δοκιμές αυτές εφαρμόζονται για όλα τα είδη διάβρωσης εκτός από τη μηχανική σπηλαιώδη διάβρωση.

1. Στατική μέτρηση δυναμικού διάβρωσης
2. Χρονική εξέλιξη δυναμικού διάβρωσης
3. Ένταση ρεύματος ή πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης
4. Χρονική εξέλιξη του ρεύματος ή της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης
5. Διαγράμματα Pourbaix (δυναμικού – PH)
6. Δυναμοστατικές και εντασιοστατικές καμπύλες πόλωσης
7. Ηλεκτροχημική σύνθετη αντίσταση
8. Αριθμός και ένταση ενεργών κέντρων
 - a. Μέθοδος έξω ηλεκτρονίων (μέθοδος Krammer)
 - b. Μέθοδος δεικτών
 - c. Μέτρηση του δυναμικού τοπικών γαλβανικών στοιχείων
 - d. Ρόφηση ραδιενεργών μεγαλομοριακών ενώσεων
 - e. Ηλεκτρογραφία
 - f. Υγροί κρύσταλλοι
 - g. Ραδιογραφία νετρονίων (NDT: Neutron detection)
 - h. Υπέρηχοι (UT: Ultrasonic examination)
 - i. Ακουστικές εκπομπές (AE: Acoustic Emission)
 - j. Δινορεύματα
9. Μέτρηση αύξησης βάρους δοκιμίου

10. Μέτρηση απώλειας υλικού
11. Μέτρηση πάχους προϊόντος διάβρωσης
12. Μετρήσεις PH
13. Μετρήσεις θερμοκρασίας
14. Μετρήσεις αγωγιμότητας
15. Μετρήσεις περιεκτικότητας σε οξυγόνο
16. Μέτρηση μηχανικά αιωρούμενων ουσιών
17. Μετρήσεις που αφορούν παρουσία κολλοειδών
18. Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση διαβρωτικού περιβάλλοντος

Εκτός από τις ανωτέρω δοκιμές, διάφοροι οργανισμοί έχουν προτυποποιήσει διάφορες μεθόδους για την πρόβλεψη και πιστοποίηση της διάβρωσης και του είδους της. Επιπλέον, πρέπει να τονιστεί ότι όλες οι δοκιμές έχουν συγκεκριμένο βαθμό αξιοπιστίας οπότε για πιο ακριβή αποτελέσματα πρέπει να γίνεται συνδυασμός μεθόδων.

Οι μετρήσεις εργαστηριακής κλίμακας χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη της διαβρωτικής συμπεριφοράς όταν υπάρχει έλλειψη προηγούμενης εμπειρίας και έλλειψη χρημάτων οπότε δεν είναι δυνατή η πραγματοποίηση δοκιμών σε ημι-βιομηχανική ή βιομηχανική κλίμακα. Οι μετρήσεις ποικίλλουν από απλά πειράματα εμφάνισης σε πιο σύνθετα σε ελεγχόμενα περιβάλλοντα και περιλαμβάνουν και ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Πρόκειται για μετρήσεις σε περιβάλλοντα που επιταχύνουν τις διεργασίες ώστε σε σύντομο χρονικό διάστημα να υπάρξει εξαγωγή αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων. Βέβαια, ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται διότι οι επιταχυνόμενες συνθήκες μπορεί να μεταβάλλουν τους μηχανισμούς διάβρωσης οπότε σε μεγαλύτερη κλίμακα το υλικό να εμφανίσει διαφορετική συμπεριφορά και να αστοχήσει πρόωρα. Γι' αυτό πρέπει να συνεχιστούν και δοκιμές μεγαλύτερης κλίμακας που να προσομοιάζουν καλύτερα τις πραγματικές συνθήκες.

4.5.2. Δοκιμές ημιβιομηχανικής κλίμακας (*pilot plant*)

Οι δοκιμές που αναφέρθηκαν στην εργαστηριακή κλίμακα μπορούν να γίνουν και σε αυτήν την κλίμακα και μάλιστα είναι προτιμότερες εάν βέβαια, υπάρχει διαθέσιμος επαρκής χρηματικός και χρονικός προϋπολογισμός. Οι μετρήσεις γίνονται σε σύστημα που αποτελεί ακριβές αντίγραφο του πραγματικού σε μικρότερη κλίμακα (1/10 έως 1/100 της πραγματικής). Εδώ δεν εξετάζονται δοκίμια αλλά η εγκατάσταση σε μικρογραφία από και οι υπολογισμοί γίνονται με βάση τη θεωρία της ομοιότητας.

Κατ' αυτόν τον τρόπο, γίνονται αντιληπτά εξ αρχής αρκετά σχεδιαστικά προβλήματα οπότε αυτά διορθώνονται, εκπαιδεύονται οι διαχειριστές του συστήματος και τα υλικά δοκιμάζονται σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Άλλο μεγάλο πλεονέκτημα είναι ότι το αντίγραφο δύναται να τροποποιείται συνεχώς έως ότου βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας. Όμως η συνεχής αυτή διαδικασία για να έχει αποτέλεσμα, απαιτεί προσεκτική και πλήρη καταγραφή του ιστορικού

έκθεσης ώστε να μην υπάρξουν ελλείψεις, παρανοήσεις και υποθέσεις αναφορικά με τη χρήση ενός συγκεκριμένου υλικού σε δεδομένη εφαρμογή.

4.5.3. Δοκιμές Βιομηχανικής κλίμακας

Οι δοκιμές αυτής της κλίμακας είναι οι πιο αξιόπιστες όσον αφορά την πρόβλεψη της διαβρωτικής συμπεριφοράς σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Οι δοκιμές είναι οι ίδιες με αυτές που αναφέρθηκαν παρακάτω και διαρκούν από μερικούς μήνες έως μερικά χρόνια.

Τα προς μελέτη υλικά και συστήματα υπόκεινται σε κυκλική έκθεση καιρού, γεωγραφικών και βακτηριδιακών παραγόντων που δε μπορούν να αποδοθούν ρεαλιστικά στην εργαστηριακή κλίμακα. Χρησιμοποιούνται για την ορθή επιλογή υλικών, την πρόβλεψη της διάρκειας ζωής του συστήματος, τη βαθμονόμηση των εργαστηριακών δοκιμών διάβρωσης και την αξιολόγηση νέων κραμάτων και διαδικασιών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ & ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

5.1 Εισαγωγή

Τα πλοία, οι πλωτές αλλά και παράκτιες κατασκευές εκτίθενται σε ένα δραστικό διαβρωτικό περιβάλλον με αποτέλεσμα η φθορά λόγω διάβρωσης να είναι ένας από τους κύριους παράγοντες κατάρρευσης κατά τη διάρκεια λειτουργίας.

Τα πλοία είναι ιδιαίτερα ευπαθή στο φαινόμενο αφού και οι εξωτερικές αλλά και οι εσωτερικές του επιφάνειες βρίσκονται σε συνεχή επαφή με νερό, είτε θαλασσινό είτε πόσιμο αλλά και με άλλα υγρά φορτία που αποτελούν καθαρά διαβρωτικές ουσίες, και με ξηρά φορτία που υπό ορισμένες συνθήκες θα αναπτυχθεί υγρασία στο εσωτερικό τους.

Μέτρα πρόληψης του φαινομένου, σε αντίθεση με την πολιτική που ακολουθείτο στο παρελθόν, λαμβάνονται ήδη από τη στιγμή που θα ξεκινήσει η κοπή των λαμαρινών στο ναυπηγείο. Όλα τα ελάσματα καθαρίζονται και βάζονται με ένα αστάρι σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή, ώστε στη συνέχεια να υποστούν διάφορες μηχανουργικές κατεργασίες και να σχηματίσουν τις πρώτες μονάδες (blocks) και υπομονάδες (pre-blocks) της κατασκευής. Έπειτα, αυτές οι μονάδες μεταφέρονται στο σημείο κατασκευής του πλοίου. Εν τέλει, ακολουθούν κατάλληλες διεργασίες προετοιμασίας των επιφανειών ανάλογα με την περιοχή λειτουργίας και έκθεσης τους.

Από τα παραπάνω, είναι προφανές ότι ήδη από το στάδιο του σχεδιασμού θα πρέπει να ληφθούν αποφάσεις που σχετίζονται με τη διάταξη και το είδος προστασίας που πρέπει να υιοθετηθούν σε συνδυασμό πάντα με την περιοχή λειτουργίας του προς κατασκευή πλοίου και της στρατηγικής συντήρησης που θα ακολουθηθεί. Ο ρυθμός διάβρωσης πρέπει να παρακολουθείται στις τακτικές επιθεωρήσεις της κατασκευής και να λαμβάνονται τα απαιτούμενα μέτρα κάθε φορά ώστε το φαινόμενο να αντιμετωπιστεί αποτελεσματικά. Κατά τη διάρκεια των επισκευαστικών διεργασιών πρέπει να γίνονται οι αναγκαίες επισκευές για την αποκατάσταση τυχόν προβλημάτων με νέα, αναβαθμισμένα μέτρα.

5.2. Το Θαλάσσιο Περιβάλλον

Έχει αποδειχτεί ότι διάφορες παράμετροι του θαλάσσιου περιβάλλοντος επιδρούν στην απόδοση των αντιρρυπαντικών επιστρωμάτων (§5.3.3.) αφού επηρεάζουν τις διάφορες χημικές αντιδράσεις καθώς και τα φαινόμενα διάχυσης.

Εν γένει, η απόδοση αυτών των επικαλυπτικών επηρεάζεται από συγκεκριμένες παραμέτρους του θαλάσσιου περιβάλλοντος όπως η αλμυρότητα, η θερμοκρασία, το

pH, ο κορεσμός του νερού της επιφάνειας με αέρια της ατμόσφαιρας (O₂, N₂ και CO₂) κ.α.

- Αλμυρότητα: το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του θαλασσινού νερού αποτελεί το υψηλό περιεχόμενο σε άλας. Επηρεάζει τη διάλυση των μορίων του πιγμέντου που βρίσκεται στο συνδετικό υλικό και την αποκόλληση των βιοκτόνων στα αυτολειόμενα αντιρρυπαντικά χρώματα.
- Θερμοκρασία: επηρεάζει το ρυθμό όλων των χημικών αντιδράσεων, των ρυθμών διάλυσης και τις διαδικασίες μεταφοράς που σχετίζονται με τη δραστηριότητα των χημικά ενεργών αντιρρυπαντικών επιστρωμάτων.
- pH: επηρεάζει το ρυθμό διάλυσης των βιοκτόνων και συνδέεται με το ρυθμό διάλυσης των μορίων του πιγμέντου.

Πρέπει να τονιστεί ότι οι περισσότερες μελέτες που σχετίζονται με την ανάπτυξη νέων αντιρρυπαντικών χρωμάτων δεν αναφέρονται καθόλου σε συνθήκες διαφορετικές από αυτές που χαρακτηρίζονται ως ‘μέσες’.

5.3. Επικαλυπτικά Θαλάσσιων Κατασκευών - Υφαλοχρώματα

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

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

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

5.3.1. Αντιδιαβρωτικά Χρώματα

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

Ως αντιδιαβρωτικό επίστρωμα μπορεί να οριστεί ένα ρευστό μέσο, ικανό να εφαρμοστεί ή να απλωθεί σε μία επιφάνεια πάνω στην οποία βαθμιαία ξηραίνεται και σκληραίνει ώστε να δημιουργηθεί ένα προσκολλημένο, συνεχές στρώμα υπό μορφή μεμβράνης. Πρόκειται για μίγμα ουσιών καθεμιά από τις οποίες του προσδίδει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά [§4.4.3.].

Γενικά, ένα αντιδιαβρωτικό χρώμα εκτός από τις αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες, πρέπει να πληροί και κάποιες από τις γενικές ιδιότητες των υφαλοχρωμάτων που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Τέτοιες ιδιότητες είναι η αντοχή στις καιρικές συνθήκες, η συνάφεια με το μεταλλικό υπόστρωμα, η αντοχή, η σκληρότητα, η καλή αισθητική και η αντοχή στους μικροοργανισμούς.

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

• Ιδιότητες Αντιδιαβρωτικών Χρωμάτων

Μια ιδανική επικάλυψη πρέπει να έχει τις εξής ιδιότητες:

1. Πάχος: όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος, τόσο μεγαλύτερη είναι η χημική αντοχή του προς προστασία μέταλλου και κράματος. Αφενός, το επίστρωμα θα καταναλωθεί μετά από μεγαλύτερο χρόνο, αφετέρου ένα πρόκειται για διάβρωση με βελονισμούς τα ιόντα του μετάλλου έχουν να διατρέξουν μεγαλύτερο δρόμο. Πρέπει να τονιστεί ότι δεν υπάρχουν διεθνείς προδιαγραφές για τα πάχη των διαφόρων τύπων επικάλυψης.
2. Συνάφεια – Πρόσφυση: έχει μεγάλο ενδιαφέρον αυτή η ιδιότητα αφού έτσι εξασφαλίζεται η αντοχή στην αποφλοίωση. Μετριέται σε kg/mm^2 και η τιμή της πρέπει να είναι ανάμεσα στην αντοχή θραύσης του μεταλλικού υποστρώματος και του καλυπτικού υλικού.
3. Σκληρότητα: τα επιστρώματα πρέπει είναι σκληρά γιατί διαφορετικά υπάρχει κίνδυνος τραυματισμού και αποφλοίωσης κατά τη χρήση αντικειμένων. Η σκληρότητα μετριέται με τη μέθοδο Vickers.
4. Πορώδες: είναι απαραίτητη η έλλειψη πόρων ώστε να εμποδίζεται η άμεση επαφή του διαβρωτικού περιβάλλοντος με το μεταλλικό υπόστρωμα.
5. Συνοχή: η ιδιότητα αυτή εξετάζεται, όπου είναι δυνατόν, με έλξη ενός ελάσματος που φέρει το επίστρωμα και έλεγχο της ρηγμάτωσής της. Σα

μέτρο της συνοχής λαμβάνεται η τιμή της δύναμης όπου εμφανίστηκαν οι πρώτες ρηγματώσεις.

6. Χημική Αντοχή σε Αλκαλικά Διαλύματα: το αλκαλικό περιβάλλον προσβάλλει χημικά διάφορες ουσίες ή τον φορέα του επιστρώματος και τους σαπωνοποιεί οπότε το επίστρωμα διαλύεται ή συρρικνώνεται ή δημιουργούνται φλύκταινες.
7. Εξαιρετική Αντίσταση στο Νερό: η συνεχής έκθεση του επιστρώματος στο νερό δεν πρέπει να μειώνει τη συνάφεια του ή την αντοχή του και να δημιουργεί ρηγματώσεις και φλύκταινες.
8. Χαμηλή Απορρόφηση Υγρασίας: ως απορρόφηση υγρασίας εννοούμε την ποσότητα νερού που παραμένει ανάμεσα στα μόρια της βασικής ρητίνης του επιστρώματος. Η απορρόφηση της υγρασίας συμβάλλει στην ανάπτυξη της διάβρωσης όταν συνδυαστεί με άλλους παράγοντες οπότε όσο χαμηλότερη είναι τόσο καλύτερης ποιότητας είναι το επίστρωμα.
9. Ρυθμός Μεταφοράς της Υγρασίας: ως ρυθμό μεταφοράς υγρασίας εννοούμε το ρυθμό με τον οποίο το νερό περνά μέσα από το στρώμα της επικάλυψης. Κάθε επικάλυψη έχει χαρακτηριστικό ρυθμό και γενικά όσο μικρότερος είναι τόσο καλύτερης ποιότητας είναι το επίστρωμα.
10. Αντίσταση στην Όσμωση: ως όσμωση εννοούμε τη μεταφορά νερού διαμέσου μιας ημιδιαπερατής μεμβράνης από ένα διάλυμα χαμηλότερης συγκέντρωσης σε ένα διάλυμα υψηλότερης. Οι οργανικές επικαλύψεις δρουν ως ημιδιαπερατές μεμβράνες και όταν εφαρμοστούν σε επιφάνειες που στο περιβάλλον τους υπάρχουν χωριόντα ή άλλα ιόντα, αυτά υποβοηθούν το σχηματισμό διαλύματος υψηλής συγκέντρωσης. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία φλυκταινών στις περιοχές αυτές λόγω της ροής του νερού προς τη διεπιφάνεια επιστρώματος - μετάλλου.
11. Αντίσταση σε Ιονική Μεταφορά: προφανώς το επίστρωμα πρέπει να εμφανίζει αντίσταση στη μεταφορά ιόντων (π.χ. χλωριόντα) που όταν περάσουν από το επίστρωμα βοηθούν στη διάβρωση του υποστρώματος.
12. Αντίσταση στην Ηλεκτροενδόσμωση: ως ηλεκτροενδόσμωση εννοούμε τη μεταφορά νερού μέσω μιας μεμβράνης, υπό την επίδραση διαφοράς δυναμικού, προς την κατεύθυνση του πόλου που έχει το ίδιο φορτίο με τη μεμβράνη. Οι επικαλύψεις είναι συνήθως αρνητικά φορτισμένες και οι μεταλλικές περιοχές γύρω από μία ασυνέχεια είναι καθοδικές με περίσσεια ηλεκτρονίων. Η μεταφορά νερού στις περιοχές αυτές οδηγεί στη δημιουργία φλυκταινών.
13. Πυκνότητα του Στρώματος: ερμηνεύεται με τη βοήθεια μεθόδων ζύγισης. Όταν το επίστρωμα είναι πορώδες ο υπολογισμός είναι δύσκολος.
14. Εσωτερικές Τάσεις: σχετίζονται με τη συμπεριφορά της επικάλυψης σε σχέση με την πρόσφυση και αναπτύσσονται σαν αποτέλεσμα της ξήρανσης του στρώματος επικάλυψης.
15. Συγκέντρωση Όγκου Πιγμέντου (PVC, Pigment Volume Concentration): ορίζεται ως ο λόγος του όγκου του πιγμέντου στη μονάδα όγκου ενός δοσμένου μίγματος πιγμέντος – φορέα.

16. Μηχανικές Ιδιότητες: η μέτρησή τους για όλο το σύστημα και όχι μόνο του επιστρώματος είναι βασική για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς μιας επικάλυψης. Οι πιο κοινές μέθοδοι μέτρησης είναι μετρήσεις σκληρότητας (διείσδυσης – χαραγής) και οι μετρήσεις αντοχής σε κρούσης.
17. Οπτικές Ιδιότητες: η ερμηνεία των οπτικών ιδιοτήτων γίνεται χρησιμοποιώντας το χρώμα και την ανακλαστικότητα. Η μέτρηση του χρώματος γίνεται με όργανα που καλούνται φασματοφωτόμετρα και βασίζεται στη διαφορά που υπάρχει ανάμεσα στα μήκη κύματος του κάθε χρώματος. Σημαντικό ρόλο παίζει και η ανακλαστικότητα (100% για τελείως άσπρο και 0% για το μαύρο). Τα πρότυπα CIE (Commission International de l' Eclairage) περιγράφουν μεθόδους που πρέπει να ακολουθηθούν και έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ειδικών διαγραμμάτων.
18. Ιδιότητες Γήρανσης: σχετίζονται με τη συμπεριφορά των επικαλύψεων σε διάφορα περιβάλλοντα. Η υποβάθμιση των ιδιοτήτων γίνεται λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας, της υγρασίας, των θερμοκρασιακών μεταβολών και του οξυγόνου και των άλλων συστατικών της ατμόσφαιρας. Επειδή η υποβάθμιση προφανώς και είναι πολύ αργή σε συνηθισμένες συνθήκες, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι επιταχυνόμενων συνθηκών σε πραγματικές και εργαστηριακές συνθήκες.
19. Ρεολογικές Ιδιότητες: επηρεάζουν την αποθήκευση, την εφαρμογή και το σχηματισμό του στρώματος μιας επίστρωσης.
20. Ιδιότητες Πρόσφυσης: το φαινόμενο της πρόσφυσης εντοπίζεται στη διεπιφάνεια επικάλυψης – υποστρώματος και οφείλονται στις δυνάμεις που αναπτύσσονται εκεί. Οι θεωρίες που προσπαθούν να ερμηνεύσουν το φαινόμενο χωρίζονται σε 4 κατηγορίες, οι ηλεκτρικές θεωρίες, οι θεωρίες προσρόφησης, οι θεωρίες διάχυσης και οι θεωρίες ασθενούς οριακού στρώματος. Η μέτρησή της πειραματικά γίνεται μετρώντας τη δύναμη προσκόλλησης και υπολογίζοντας την ενέργεια αποκόλλησης.

- **Δράση Αντιδιαβρωτικών Χρωμάτων**

- I. *Μόνωση*

Τα χρώματα, που δρουν μονώνοντας το μέταλλο από το περιβάλλον πρέπει να πληρούν συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Τέτοιες είναι η αντοχή στο νερό, η παντελής έλλειψη πόρων ώστε να μη γίνεται ρόφηση υδρατμών και συστατικών του διαβρωτικού περιβάλλοντος, η μικρή θερμική αγωγιμότητα και η παρεμπόδιση των φαινομένων της όσμωσης και της ηλεκτρώσμωσης.

- i. Αποκλεισμός μεταφοράς μάζας: Η πρώτη σκέψη αναφορικά με την προστασία από τη διάβρωση, φάνηκε να είναι ο πλήρης αποκλεισμός του μεταλλικού υποστρώματος από το διαβρωτικό περιβάλλον ώστε να μην είναι δυνατή η μεταφορά μάζας. Γενικά έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες για το συγκεκριμένο θέμα και έχουν προταθεί για διάφορα μέταλλα και διαβρωτικά περιβάλλοντα συγκεκριμένα αντιδιαβρωτικά

χρώματα. Αυτά τα χρώματα γενικά έχουν μικρή διάρκεια ζωής και για να δράσουν προστατευτικά πρέπει να μείνουν μακριά από υγρασία αφού η παραμικρή ποσότητα νερού καταστρέφει την πρόσφυση με το υπόστρωμα. Το χρώμα ηλεκτρολύεται και παράγει αέρια και δημιουργεί φλύκταινες.

- ii. Μόνωση από το νερό και την υγρασία: Αφού τα επιστρώματα δεν πρέπει να έχουν πόρους, επιδιώχθηκε να είναι υδρόφοβα. Μέσα από υδρόφοβα πολυμερή έχει παρατηρηθεί από διάφορους ερευνητές ότι μπορούν να περάσουν μόνο πτητικά στοιχεία (π.χ. NH_3 , HCl), και όχι μη πτητικά (H_3PO_4 , H_2SO_4 , άλατα) και διαλύματα ηλεκτρολυτών. Επίσης, τα εποξειδικά επιστρώματα, τα αλκυδικά επιστρώματα και το χλωριωμένο λάστιχο έχουν βρεθεί να έχουν καλή αντοχή και να μην επηρεάζονται από τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος, υπό την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχουν διάκενα στο στρώμα.
- iii. Θερμική μόνωση: Η διαπερατότητα του επιστρώματος σε διαβρωτικά συστατικά και υγρασία εξαρτάται και από τη θερμοκρασία αφού η αύξησή της οδηγεί σε αύξηση της διάχυσης και σε διαστολή των πόρων του. Πρέπει το προστατευτικό επίστρωμα να έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, ώστε το υπόστρωμα να προφυλάσσεται από πιθανές αυξήσεις θερμοκρασίας του διαβρωτικού μέσου.

II. Παθητικοποίηση

Τα χρώματα αυτά, δρουν βοηθητικά προς την έμφυτη τάση του χάλυβα για παθητικοποίηση αφού σχηματίζουν ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου στην επιφάνειά τους. Η βοήθεια έγκειται στην επιτάχυνση του σχηματισμού του προστατευτικού επιστρώματος και στη ρύθμιση των συνθηκών σχηματισμού του ώστε να έχει καλή πρόσφυση στο μεταλλικό υπόστρωμα και να είναι συνεκτικό. Η παθητικοποίηση προωθείται είτε με άμεσο είτε με έμμεσο τρόπο.

- i. Άμεσος τρόπος – Οξείδωση: Στην περίπτωση αυτή τα πιγμένα δρουν οξειδωτικά οπότε ευνοούν τη δημιουργία παθητικού στρώματος. Τέτοιες ουσίες που ονομάζονται ανοδικοί παθητικοποιητές είναι το PbSO_4 , ZnCrO_4 , φωσφορικά άλατα κ.α.
- ii. Έμμεσος τρόπος –αλκαλοποίηση: Στην περίπτωση αυτή τα πιγμένα δρουν προς δημιουργία κατάλληλου αλκαλικού περιβάλλοντος (PH 7-9) στο οποίο ο χάλυβας θα παθητικοποιηθεί. Τέτοιες ουσίες είναι το Pb_3O_4 , ZnO , PbCO_3 , ερυθρά ίλυσ.

III. Ελάττωση Δυναμικού

Όπως είναι γνωστό, η ταχύτητα της διάβρωσης εξαρτάται από το δυναμικό της διάβρωσης. Για το λόγο αυτό έχουν παρασκευαστεί χρώματα που έχουν ως στόχο την ελάττωση αυτού του δυναμικού. Τα χρώματα αυτά δρουν με τους παρακάτω τρεις τρόπους:

- i. Δίπολα μόρια: Πρόκειται για οργανικά μόρια που έχουν διπολικότητα και δρουν με το θετικό τους τμήμα ελαττώνοντας το δυναμικό. Τέτοιου τύπου

ενώσεις είναι το Coal Tar Epoxy και Araldite. Αξίζει να τονιστεί ότι τα χρώματα αυτά δε χρειάζεται να είναι σε άμεση επαφή με την καθαρή επιφάνεια του μετάλλου, οπότε και δρουν βέλτιστα, αλλά χρησιμοποιούνται και σε σκουριασμένες επιφάνειες χωρίς να γίνει πλήρης καθαρισμός τους.

- ii. Θυσιαζόμενες αταξίες: Πρόκειται για χρώματα που δρουν θυσιάζοντας της φυσικές (θηραϊκή γη) ή τεχνητές αταξίες (SIMAC) της δομής τους. Για να δράσουν αποτελεσματικά είναι αναγκαίο ο φορέας να είναι σχετικά πορώδης ώστε να διευκολύνεται η διακίνηση των ιόντων του διαβρωτικού περιβάλλοντος και να σχηματιστεί γαλβανικό στοιχείο. Το SIMAC είναι τεχνητό προϊόν που παράγεται από απότομη ψύξη MgO οπότε και αποκτά παγωμένες αταξίες δομής. Η θηραϊκή γη είναι ηφαιστιογενούς προέλευσης και κατά το σχηματισμό της με απότομη ψύξη από το ηφαιστειακό τήγμα αποκτά μεγάλο αριθμό παγωμένων αταξιών δομής.
- iii. Θυσιαζόμενες μεταλλικές σκόνες: Πρόκειται για χρώματα που περιέχουν πιγμέντα ανοδικότερα του χάλυβα (ψευδάργυρος, μαγνήσιο, αλουμίνιο) και θυσιαζόμενα πετυχαίνουν την καθοδική προστασία της χαλύβδινης κατασκευής. Προφανώς είναι και εδώ απαραίτητη η ύπαρξη πορώδους φορέα ώστε τα πιγμέντα να βρίσκονται σε συνθήκες ανοδικής διάλυσης. Σε αντίθετη περίπτωση θα δημιουργηθεί παθητικό στρώμα που θα αναστρέψει το δυναμικό και θα επιταχύνει τη διάβρωση. Αντιπροσωπευτικό χρώμα αυτής της κατηγορίας είναι το Zinc Rich Epoxy με 90% περιεκτικότητα σε ZnO.

IV. *Ελάττωση Έντασης Ρεύματος*

Τα χρώματα αυτά έχουν ως κύριο χαρακτηριστικό τους τη μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση στη δίοδο μορίων και ιόντων. Το αποτέλεσμα είναι να μειώνεται η ένταση του ρεύματος. Τέτοια δράση έχουν κυρίως τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως μονωτικά του ηλεκτρισμού όπως ο βακελίτης. Τα χρώματα που έχουν σχεδιαστεί υπό αυτές τις προδιαγραφές περιέχουν ουσίες υψηλής ηλεκτρικής αντίστασης είτε στο φορέα (πολυμερή) είτε ως προσμίξεις (φυλλώδης μίκα).

V. *Συνδυασμένη Δράση*

Ο στόχος είναι η εφαρμογή ενός επιστρώματος με μικτή δράση ώστε να συνδυάζει πολλές ιδιότητες, ειδικά σε σχετικά έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα και σε ακριβές κατασκευές. Έτσι, για παράδειγμα τα χρώματα που οδηγούν σε ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης, επιδιώκεται να περιέχουν και ουσίες μονωτικές του ηλεκτρισμού, που οδηγούν και σε έμμεση ελάττωση της έντασης διάβρωσης.

Εκτός αυτού, για να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή προστασία, τα χρώματα χρησιμοποιούνται και συνδυαστικά με άλλες μεθόδους προστασίας όπως η επιβολή αναπροσαρμοζόμενης εξωτερικής τάσης.

5.3.2. Αντιρρυπαντικά Χρώματα

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

Το φαινόμενο χωρίζεται σε δύο μεγάλες ομάδες:

- Ρύπανση σε μακροσκοπική κλίμακα (Macrofouling) - Περιλαμβάνει ρύπανση από φυτά (flora) και ζώα (fauna).
- Ρύπανση σε μικροσκοπική κλίμακα (Microfouling) - Περιλαμβάνει ρύπανση από μονοκύτταρους οργανισμούς και βακτήρια.

Έχουν βρεθεί πάνω από 4000 είδη που δημιουργούν αυτό το πρόβλημα. Τα διαφορετικά επίπεδα και τύποι μικροοργανισμών που αναπτύσσονται σε πλοία που είναι αγκυροβολημένα φαινομενικά σε ίδιο περιβάλλον μπορεί να απέχουν δραστικά μεταξύ τους καθώς οι συνθήκες δημιουργίας μικροοργανισμών επηρεάζονται από το φως του ήλιου και την σκιά, την θερμοκρασία, την ροή του νερού, τα επίπεδα ρύπανσης και την εισροή γλυκού νερού.

Για τα συμβατικά πλοία, 50-80% τις αντίστασης προκαλείται από την τριβή μεταξύ του νερού και τις επιφάνειες του πλοίου. Η λεία βρεχόμενη επιφάνεια του καινούριου πλοίου χαρακτηρίζεται από τραχύτητα περίπου 130μm. Αυτή η τραχύτητα αυξάνεται κι άλλο από την προσκόλληση των διαφόρων οργανισμών στη γάστρα.

Η διαδικασία της ρύπανσης διακρίνεται σε τέσσερα στάδια σύμφωνα με τους Davis & Williamson (1995).

1. Το πρώτο στάδιο ξεκινά μέσα σε μερικά δευτερόλεπτα από τη στιγμή που η κατασκευή βυθίζεται στο νερό και διαρκεί πολύ λίγο (ένα λεπτό περίπου). Στην κατασκευή συσσωρεύονται αυθόρμητα διαλυμένες, οργανικής φύσεως, ουσίες και μόρια όπως πολυσακχαρίτες, γλυκοπρωτεΐνες, πρωτεΐνες, κ.α.. Τα στάδια αυτό δημιουργεί το κατάλληλο έδαφος ώστε να αναπτυχθούν τα επόμενα τρία στάδια.
2. Το δεύτερο στάδιο εμφανίζεται μέσα στο πρώτο εικοσιτετράωρο εμφάνισης της κατασκευής. Εδώ, βακτήρια (*Pseudomonas putrefaciens*, *Vibrio alginolyticus*, κ.α) και μονοκύτταροι οργανισμοί (*Achnantes brevipes*, *Amphora coffeaeformis*, κ.α.) εγκαθίστανται στην επιφάνεια δημιουργώντας ένα μικροβιακό βιο – στρώμα. Από την καλή προσκόλληση αυτού του στρώματος εξαρτάται και αυτή των μεγαλύτερων οργανισμών που θα ακολουθήσουν.
3. Η παρουσία προσκολλημένων εκκριμάτων και η σκληρότητα των βιο-αποικιών επιτρέπει την εγκατάσταση και άλλων οργανισμών όπως πρωτόζωα (*Vaginicola* sp., *Vorticella* sp.), θαλάσσιο fungi και σπόροι φυκιών (*Ulothrix zonata*, *Enteromorpha intestinalis*). Έτσι το μικροβιακό βιο-στρώμα του δεύτερου σταδίου, μετατρέπεται σε μια πιο περίπλοκη κοινωνία που περικλείει πολλούς πολυκύτταρους οργανισμούς. Το στάδιο αυτό μπορεί να ξεκινήσει με το πέρας της πρώτης εβδομάδας εμφάνισης.

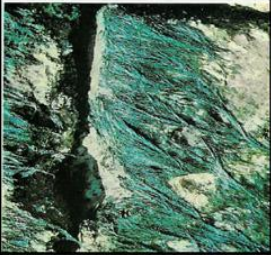




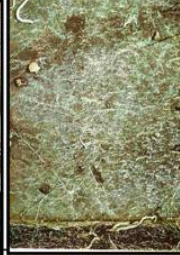












4. Το τελικό στάδιο περιλαμβάνει εγκατάσταση νέων οργανισμών και ανάπτυξη των ήδη υπαρχόντων. Ξεκινάει στις πρώτες δύο με τρεις εβδομάδες εμφάνισης. Στο στάδιο αυτό, τα φύκια μπορούν να αναπτυχθούν αρκετά ώστε να φτάσουν σε μήκος μέχρι και 15 εκατοστά.

Με την ανωτέρω διαδικασία ρύπανσης μειώνονται δραματικά οι επιδόσεις των πλοίων. Ο Collatz το 1984 αναφέρει 20% αύξηση τις τριβής για ένα πλοίο 150m, 15kn. Ο Gitlitz το 1980 παρουσιάζει τον οικονομικό αντίκτυπο αυτού του αριθμού. Μέτρια ρύπανση μπορεί εύκολα να αυξήσει το απαραίτητο καύσιμο για τη διατήρηση τις ταχύτητας έως 30% ή αλλιώς να αυξήσει το κόστος λειτουργία κατά 1 εκατομμύριο δολάρια.



Εικόνα 5. 1. : Παραδείγματα Ρύπανσης

Στην επόμενη σελίδα ακολουθεί πίνακας με τους κυριότερους ρυπαντικούς οργανισμούς. Είναι γνωστό ότι οι περισσότεροι από αυτούς δεν προσκολλώνται στα πλοία για ταχύτητες μεγαλύτερες των 4 – 5 κόμβων. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι τα ταχύπλοα και τα πλοία που δεν παραμένουν για μεγάλα διαστήματα σε λιμάνι προστατεύονται ευκολότερα.

Groups	Algae (plants)	Invertebrates (animals)							
Subgroups	(a) green, (b) brown and (c) red	Hard shell organisms				Grass type organisms	Small bush organisms	Spineless organisms	
Designation	(a) <i>Enteromorpha, Ulva and Cladophora</i> , (b) (<i>Ectocarpus and Fucus</i> , and (c) (<i>Ceramium</i>)	<i>Balanus</i>	<i>Barnacles</i>	<i>Molluscs</i>	<i>Fouling bryozoans</i>	<i>Hydroids or bryozoans</i>	<i>Hydroids or bryozoans</i>	<i>Ascidians</i>	<i>Sponges and sea anemones</i>
Example of typical aspect									
Designation	<i>Green algae</i>	<i>Balanus</i>	<i>Calcereous polychaetes</i>	<i>Molluscs</i>	<i>Fouling bryozoans</i>	<i>Bryozoans</i>	<i>Bryozoans</i>	<i>Ascidians</i>	
Example of typical aspect									
Short description	Only plants that become attached to immersed surface: a) close to surface; b) at mid depth; and c) at depth	Attached trunco-conical or cylindrical crustaceans	Barnacles are Balanus that are fixed to surfaces via a stem	Bivalves containing a spineless animal in their interior	Calcereous incrustations that multiply from a central individual	Organisms that cover surfaces with an open grass or fur	Like bushes of several centimetres and with branches	Constituted by a spineless bag with two tubular openings or starry plates	Spineless and spongy aspect (sponges) and sea anemones

Εικόνα 5. 2. : Παρουσίαση συγκεκριμένων χαρακτηριστικών κυριότερων οργανισμών θαλάσσιας ρύπανσης

Η ιστορία των αντιρρυπαντικών μεθόδων μετρά ήδη από την αρχαιότητα όμως ακόμα και σήμερα παραμένει αντικείμενο έρευνας. Το παλαιότερο αντιρρυπαντικό προϊόν που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα μίγμα από κερί, πίσσα και άσφαλο. Οι Φοίνικες και οι Καρχηδόνιοι το 700π.Χ., προστάτευαν τις ξύλινες γάστρες τους με επικάλυψη από ρετσίνα και πιθανώς χαλκού. Οι Έλληνες το 300 π.Χ., χρησιμοποιούσαν επικάλυψη από κερί, πίσσα και μόλυβδο ενώ λίγα χρόνια αργότερα, 200π.Χ. – 45μ.Χ το αντικατέστησαν με επικάλυψη μολύβδου που περιείχε ρινίσματα χαλκού.

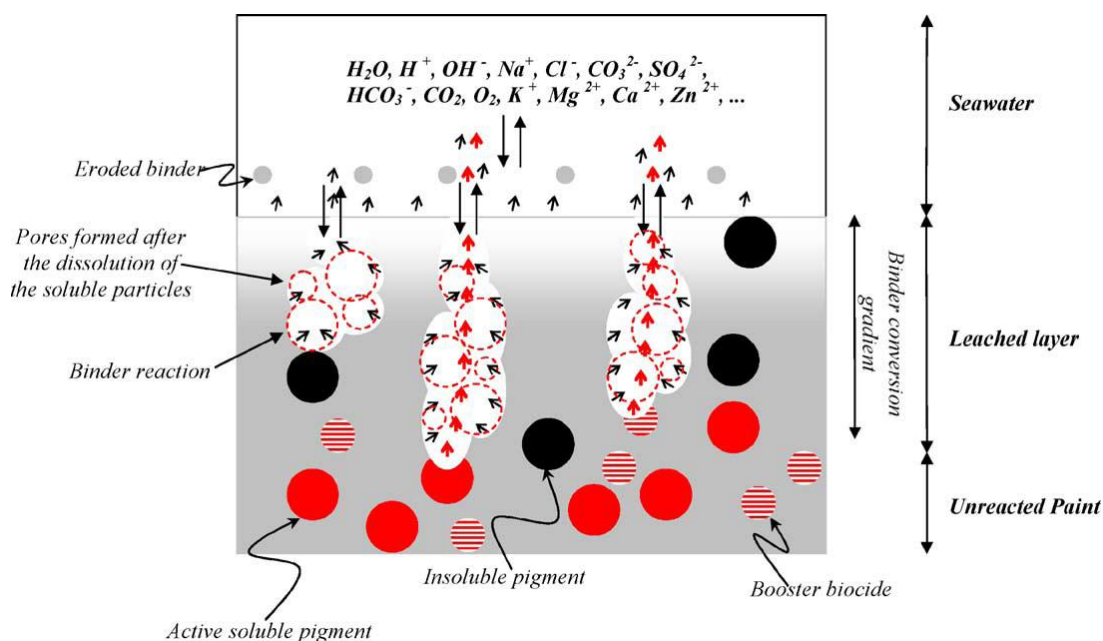
Χωρίς αποτελεσματικές αντιρρυπαντικές μεθόδους, οι θαλάσσιες μεταφορές θα είχαν οδηγηθεί σε αδιέξοδο όχι μόνο λόγω του συνεχώς αυξανόμενου κόστους του πετρελαίου αλλά και επειδή τα συστήματα πρόωσης που εγκαθίστανται δεν έχουν μεγάλο περιθώριο λειτουργίας. Πάντως η βασική αρχή παραμένει αμετάβλητη με το πέρασμα των αιώνων: κάποια τοξική ουσία (χαλκός, αρσενικό, υδράργυρος κ.α.) αναμειγνύεται με το μίγμα επικάλυψης και σκοτώνει οποιοδήποτε είδος θαλάσσιου οργανισμού που θα θελήσει να προσκολληθεί στη μεταλλική επιφάνεια.

Τα αντιδιαβρωτικά επιστρώματα εφαρμόζονται στο μεταλλικό υπόστρωμα όπως αναφέρθηκε παραπάνω και ενδέχεται να υπάρξει και υποστήριξη από συστήματα καθοδικής προστασίας. Τα αντιρρυπαντικά επιστρώματα από την άλλη μεριά, εφαρμόζονται πάνω στα αντιδιαβρωτικά και δεν υποστηρίζονται από κάποιο άλλο σύστημα. Η κατασκευή των πρώτων αντιρρυπαντικών χρωμάτων ξεκίνησε στα μέσα του 1970. Το προϊόν προωθήθηκε μετρώντας την τραχύτητα της γάστρας και υπολογίζοντας τα οφέλη μιας λείας γάστρας από την άποψη της οικονομίας καυσίμου.

Η συμβατική μέθοδος ελέγχου της ρύπανσης βασίστηκε στην αναγνώριση και χρήση βιοκτόνων (biocides), οι οποίες ενσωματώνονταν στις αντιρρυπαντικές βαφές με συνεχώς βελτιωμένους μηχανισμούς απελευθέρωσης. Ένα τέτοιο βιοκτόνο είναι ο χαλκός που βέβαια χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Παρόλα αυτά, ο χαλκός δεν είναι αποδοτικός στην απομάκρυνση όλων των παραγόντων θαλάσσιας ρύπανσης. Η ευαισθησία στο χαλκό μειώνεται με την παρακάτω σειρά: μικροοργανισμοί, ασπόνδυλα, άλγη, διπλοκέλυφα, μακρόφυτα. Άλλα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν και χρησιμοποιούνται μέχρι και σήμερα ως βιοκτόνα είναι ο ψευδάργυρος, ο σίδηρος, και το τιτάνιο.

Τη δεκαετία του 1930 εμφανίστηκαν οι πρώτες αντιρρυπαντικές βαφές διαλυτής μήτρας με σχετικά μικρή όμως διάρκεια ζωής ενώ τις επόμενες δεκαετίες του 1940 και 1950 εμφανίστηκαν αυτές αδιάλυτης μήτρας όπου το στρώμα της βαφής παρέμενε ακέραιο στη γάστρα, αυξάνοντας το συντελεστή τριβής, πτωχό όμως σε βιοκτόνα. Επειδή όμως στόχος ήταν και είναι η παροχή προστασίας για όσο το δυνατόν μεγαλύτερη περίοδο και από μία ευρεία γκάμα οργανισμών η συνεχής έρευνα οδήγησε, το 1974, στην εμφάνιση της πρώτης αντιρρυπαντικής, αυτολειόμενης βαφής με τριβουτυλοκασσίτερο (TBT – SPC paint) όπου η διάλυση του τοξικού ελέγχεται πλέον από μοριακό επίπεδο. Στις βαφές αυτές χρησιμοποιήθηκε υδρόφοβο συμπολυμερές που εμποδίζει τη διείσδυση του νερού στο εσωτερικό της επικάλυψης μέσω των πόρων της οπότε η αντίδραση με το θαλασσινό

νερό συμβαίνει με χαμηλή ταχύτητα. Με την πάροδο του χρόνου, το θαλασσινό νερό διαλύει συνεχώς μόρια συνδετικού στη διεπιφάνεια επιστρώματος - νερού, οπότε το συμπολυμερές γίνεται ψαθυρό και εύκολα διαβρώσιμο και κατά συνέπεια, απελευθερώνονται συνεχώς νέες περιοχές από αυτό όπου ακόμη δεν έχει απελευθερωθεί το τοξικό TBT (αυτολείανση). Με τις ανωτέρω δράσεις, η βαφή αυτή επέτρεψε σε πλοία συγκεκριμένων κλάσεων να παραμένουν στο νερό μέχρι και 5 χρόνια, χωρίς δηλαδή να απαιτείται πρόωρος δεξαμενισμός ή καθαρισμός από δύτες.



Εικόνα 5. 3.: Σχηματική Απεικόνιση της Συμπεριφοράς Αντιρρυπαντικού Επικαλυπτικού Συστήματος με Βιοκτόνα Εκτιθέμενο σε Θαλασσινό Νερό

Όμως, το TBT κατηγορήθηκε ότι προκαλεί διαταραχές του ενδοκρινικού συστήματος σε οστρακοειδή. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως "imposex", και σημαίνει στην πράξη ότι θηλυκοί οργανισμοί αναπτύσσουν αρσενικά χαρακτηριστικά λόγω της δράσης του TBT στο ορμονικό σύστημα. Η δράση αυτή εμφανίζεται σε γαστερόποδα ακόμη και όταν οι συγκεντρώσεις TBT στο νερό είναι εξαιρετικά μικρές (της τάξης του τρισεκατομμυριοστού του γραμμαρίου ανά λίτρο νερού). Το TBT προκαλεί παραμορφώσεις και μειώνει τους ρυθμούς ανάπτυξης των οστρακοειδών, ενώ προκαλεί και φανερή πάχυνση του κελύφους τους, μειώνοντας έτσι σημαντικά το μέγεθος του ζώου στο εσωτερικό και καθιστώντας το μη εμπορεύσιμο. Επίσης, συγκεκριμένα είδη όπως το *Nucella lapillus* απλά εξαφανίστηκαν σε πολυσύχναστα λιμάνια και σημαντικές συγκεντρώσεις TBT έχουν ανιχνευτεί και σε ψάρια ιχθυοκαλλιεργειών. Πρέπει να τονιστεί ότι το TBT και οι άλλες οργανικές ενώσεις του κασσιτέρου δεν καταστρέφονται με το μαγείρεμα και απλά συσσωρεύονται στον ανθρώπινο οργανισμό. Υψηλές συγκεντρώσεις TBT έχουν ανιχνευτεί και σε αίμα ανθρώπων που εξετάστηκαν, ενώ εκφράζονται φόβοι ότι το TBT και άλλες συγγενείς του ενώσεις μπορούν να επηρεάσουν και το ανθρώπινο ενδοκρινικό σύστημα, όπως συμβαίνει και στους θαλάσσιους οργανισμούς.

Για τους παραπάνω λόγους, στην 42^η συνεδρίαση του IMO (International Maritime Organization) συμφωνήθηκε η απαγόρευσή του από 1^η Ιανουαρίου 2003 και όλες οι παλαιότερες κατασκευές όφειλαν να ακολουθήσουν και να αντικαταστήσουν τα συγκεκριμένα αντιρρυπαντικά έως την 1^η Ιανουαρίου 2008.

Παρόμοια μέτρα δε λήφθηκαν για τον περιορισμό χρήσης του χαλκού ως βιοκτόνου αφού παρόλο που είναι ένα τοξικό στοιχείο, υπάρχει σε μεγάλη ποσότητα στο θαλάσσια περιβάλλον και είναι εν γένει ωφέλιμο για όλα τα φυτά και ζώα. Επίσης, έχει υπολογιστεί ότι 3.000 τόνοι χαλκού απελευθερώνονται ετησίως από τις αντιρρυπαντικές βαφές, ποσότητα σχετικά χαμηλή σε σύγκριση με τους 250.000 τόνους που απελευθερώνονται από φυσικές πηγές (J.D. Pidgeon, Marine Safety Agency, 1993) και τέλος είναι γνωστό ότι ο χαλκός δε συσσωρεύεται στους οργανισμούς. Παρόλα αυτά, υπάρχουν δεύτερες σκέψεις αναφορικά με τη δράση της πολύ υψηλής συγκέντρωσης χαλκού σε συγκεκριμένους οργανισμούς και δεν αποκλείεται στο μέλλον να απαγορευθεί και αυτός.

Λόγω της απαγόρευσης του TBT ως βιοκτόνου, έπρεπε να αναπτυχθούν νέα βιοκτόνα και να χρησιμοποιηθούν σε νέες βαφές που θα τα περιέχουν αλλά θα είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον ώστε να καλυφθεί το κενό. Οι απαιτήσεις για τα νέα 'φιλικότερα' βιοκτόνα τίθενται από το ευρωπαϊκό πρόγραμμα REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals). Κάποια από τα νέα βιοκτόνα που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται είναι το Irgarol 1051, Diuron, copper pyriothione, sea-nineTM 211 και το Zineb. Οι νέες αντιρρυπαντικές βαφές που χρησιμοποιούν τα νέα βιοκτόνα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- CDPs, Controlled Depletion Paints: μεγάλο ποσοστό τους αποτελείται από ένα μη τοξικό ευδιάλυτο στο νερό φορέα που ξηραίνεται φυσικά και συνδυάζεται με πολυμερικά συστατικά ικανά να ελέγξουν το φυσικό ρυθμό διάλυσης του επιστρώματος. Χρειάζονται μεγάλη ποσότητα χαλκού και άλλων βιοκτόνων για να λειτουργήσει σωστά ο μηχανισμός τους με τα ανάλογα βέβαια περιβαλλοντικά μειονεκτήματα. Παρέχουν προστασία μέχρι τρία χρόνια και χρησιμοποιούνται συνήθως σε σκάφη αναψυχής και μικρά πλοία με σχετικά μικρές περιόδους λειτουργίας.
- TF – SPCs, Tin – free self polishing paints: βαφές ακρυλικής μήτρας που χρησιμοποιούν διάφορες τεχνολογίες (π.χ. by Hempel Portugal και by Chugoku) και που κατ' ορισμένους συγγραφείς, σε καμία περίπτωση δε μπορούν να θεωρηθούν όσο αποτελεσματικές όσο αυτές που περιείχαν TBT. Η διάρκεια ζωής τους κυμαίνεται από τρία μέχρι πέντε χρόνια.
- Υβριδικά συστήματα: οι βαφές αυτές βασίζονται σε ταυτόχρονη δράση διαφορετικών μηχανισμών που εξελίσσονται συνεχώς όπως για παράδειγμα, με την εισαγωγή μικροϊνών από την Hempel.

Από την αρχή του νέου αιώνα, σημαντικός αριθμός αυτολειόμενων επικαλυπτικών (self polishing) καινοτόμησε ενσωματώνοντας συνθετικές μικροίνες (μήκους 50 – 100μm και διαμέτρου 2-10μm) με στόχο την αύξηση της αποδοτικότητας αρκετών συνδετικών υλικών (methacrylates, acrylates, silylates κ.α.). Το αποτέλεσμα είναι ένα εξαιρετικά δυνατό και ευέλικτο επιστρώμα διατηρώντας τα χαρακτηριστικά της αυτολειόμενης βαφής. Το μειονέκτημα αυτών των βαφών είναι η

αύξηση της τραχύτητας της γάστρας ενώ έχει παρατηρηθεί ότι οι κοντύτερες ίνες εμφανίζουν καλύτερα αποτελέσματα από τις μακρύτερες.

Παρακάτω, γίνεται αναφορά σε αντιρρυπαντικές βαφές που δε χρησιμοποιούν βιοκτόνα.

- Αντιρρυπαντικές βιολογικές βαφές: στην κηπουρική, ιδιαίτερη ανάπτυξη γνωρίζει η χρήση οικολογικών μεθόδων για την απομάκρυνση των παρασίτων. Συγκεκριμένα φυτά είναι γνωστά για την παρασιτοκτόνο δράση τους και μια ανάμειξη με τα φυτά του κήπου μας δύναται να μειώσουν αν όχι να καταργήσουν τη χρήση φυτοφαρμάκων. Όσον αφορά τη ναυπηγική, βιολόγοι ανακάλυψαν ότι ορισμένα φυτά και φυσικά προϊόντα έχουν τη δυνατότητα να απομακρύνουν τους θαλάσσιους οργανισμούς που ευθύνονται για τη ρύπανση. Για παράδειγμα, Ιάπωνες ερευνητές βρήκαν ότι η μίξη πράσινου τσαγιού, ευκαλύπτου και του βοτάνου αρμορακιά απομακρύνει τη θαλάσσια ζωή.
- AMBIO Project (Advanced Nanostructured Surfaces for the Control of Biofouling): πρόκειται για πενταετές πρόγραμμα χρηματοδοτούμενο από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή (E.C.) που μόλις τελείωσε. Στο πρόγραμμα αυτό συμμετείχαν 31 συνολικά εταίροι από όλη την Ευρώπη. Ο στόχος ήταν να κατασκευαστούν νέα επιστρώματα που θα προλαμβάνουν ή θα μειώνουν την προσκόλληση των οργανισμών που προκαλούν τη ρύπανση μέσω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των επιφανειών χωρίς την απελευθέρωση τοξικών. Έχουν ήδη κατασκευαστεί από βιομηχανίες χρωμάτων τρεις νέες τεχνολογικές καινοτομίες που άμεσα θα είναι έτοιμες για εμπορική εκμετάλλευση (Biocyl από τη Nanocyl, sol-gel technology από την TNO για χρήση σε προπέλες και SiO_x-like coatings από την Teer).
- Βαφές χαμηλής επιφανειακής ενέργειας (low surface energy paints - LSE): Αυτά τα αντιρρυπαντικά επιστρώματα είναι τελείως άλλης φιλοσοφίας από τα συμβατικά. Αποτελούν ταυτόχρονα ένα υδρόφοβο οριακό στρώμα και μία πολύ λεία επιφάνεια που εξασφαλίζει πολύ χαμηλή τριβή οπότε η προσκόλληση των θαλάσσιων οργανισμών γίνεται δυσκολότερη. Μέχρι στιγμής βασίζονται σε ελαστομερή πολυμερή φθοριούχας σιλικόνης μικρού πάχους και παραμένουν ενεργά για όσο καιρό η επικάλυψη είναι άθικτη. Η μεταλλική επιφάνεια της γάστρας καθαρίζεται από το στρώμα ρύπανσης μέσω μιας διαδικασίας αυτοκαθαρισμού λόγω της κίνησης του θαλασσινού νερού σε σχέση με τη μεταλλική επιφάνεια. Ακόμα όμως και αν το στρώμα ρύπανσης δεν αποφευχθεί εντελώς, αυτού του είδους η βαφή χαμηλής επιφανειακής ενέργειας κάνει πιο εύκολο τον καθαρισμό. Έχουν ήδη γίνει δοκιμαστικές εφαρμογές σε υποβρύχια και πλοία αγώνων. Μετά από τρίχρονη έκθεση στο θαλασσινό νερό, βρέθηκε ότι οι βαφές αυτές μπορούν να εμποδίσουν την προσκόλληση των οργανισμών ρύπανσης περίπου στο 20% της συνολικής εκτιθέμενης επιφάνειας και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται κυρίως σε ταχύπλοα σκάφη ($V > 22\text{knots}$). Τα LSE μπορούν να συνδυαστούν και με ρομπότ καθαρισμού επιφανειών τα οποία βρίσκονται σε ανάπτυξη στα πανεπιστήμια του Newcastle, της Hiroshima, του Hamburg. Το κύριο μειονέκτημα αυτών των βαφών είναι το υψηλό τους κόστος (δύο έως επτά φορές ακριβότερες από τις TF – SPC που αναφέρθηκαν παραπάνω), η ευαισθησία τους σε μηχανική καταπόνηση και διάφορα προβλήματα ρύπανσης της σιλικόνης.

5.4. Άλλες Αντιρρυπαντικές Μέθοδοι

Παράλληλα με την ανάπτυξη των αντιρρυπαντικών βαφών, αναπτύχθηκε πλήθος άλλων τεχνικών με τον ίδιο στόχο. Κάποιες από αυτές παρουσιάζονται παρακάτω.

- Τη δεκαετία του 1950, δοκιμάστηκε η χρήση υπερήχων ώστε να αποτρέπεται η εγκατάσταση οργανισμών στη γάστρα. Η μέθοδος αυτή δε βρέθηκε πολύ αποδοτική και λόγω του υψηλού της κόστους εγκαταλείφθηκε.
- Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, ο όμιλος Mitsubishi ανέπτυξε μία πρακτική μέθοδο ηλεκτρικού antifouling που ονομάστηκε Magret. Το θαλασσινό νερό περιέχει διάφορα άλατα αλλά κυρίως NaCl. Το νερό με υδρόλυση αποσυντίθεται σε υδρογόνο και ανιόντα OH. Τα ανιόντα αυτά αντιδρούν με τα ιόντα Cl σχηματίζοντας ClO⁻ που λειτουργούν ως αντιρρυπαντικός παράγοντας. Φυσικά η πραγματική διαδικασία δεν είναι τόσο απλή αλλά μπορεί να προσδιοριστεί με αρκετή ακρίβεια όπως παρακάτω.
- Ηλεκτροαγωγίμα χρώματα (electro –condustive paints): Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, ο όμιλος Mitsubishi ανέπτυξε μία πρακτική μέθοδο ηλεκτρικής αντιρρύπανσης που ονομάστηκε Magret. Το θαλασσινό νερό περιέχει διάφορα άλατα αλλά κυρίως NaCl. Το νερό με υδρόλυση αποσυντίθεται σε υδρογόνο και ανιόντα OH. Τα ανιόντα αυτά αντιδρούν με τα ιόντα Cl σχηματίζοντας ClO⁻ που λειτουργούν ως παράγοντας αντιρρύπανσης. Φυσικά η πραγματική διαδικασία δεν είναι τόσο απλή.
- Έρευνες, και μάλιστα με πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα, έχουν γίνει αναφορικά με την βιοκτόνο δράση των ίδιων των παραγόντων ρύπανσης. Οι έρευνες αυτές έχουν δείξει ότι δευτερεύοντα προϊόντα μεταβολισμού των οργανισμών που προκαλούν τη ρύπανση μπορούν να δράσουν ως φυσικά βιοκτόνα. Ο Πλούταρχος αναφέρει ότι στα χρόνια του χρησιμοποιούσαν ως αντιρρυπαντική μέθοδο το πέρασμα της ξύλινης γάστρας του πλοίου με ένα μίγμα από φύκια, κάποιο γλοιώδες υγρό (π.χ. σαλιγκαριού) και ρετσίνι από κωνοφόρα δένδρα. Όμως, σε μπορούν να ληφθούν αξιόπιστα συμπεράσματα από την μέχρι τώρα ανάπτυξη των ενζυματικών, φυσικών βιοκτόνων αλλά υπάρχει η ελπίδα ότι στο μέλλον θα οδηγήσουν σε ενζυματικά αντιρρυπαντικά συστήματα συγκεκριμένης απόδοσης.
- Τα τελευταία χρόνια μελετώνται έντονα συγκεκριμένα θαλάσσια θηλαστικά όπως τα δελφίνια και οι φάλαινες δολοφόνοι που περνούν όλη τους τη ζωή στη θάλασσα και όμως δεν υποφέρουν από κάποια εμφανή δημιουργία κρούστας από επικαθίσεις θαλάσσιων οργανισμών πάνω στο δέρμα τους.

Γενικά, όλες οι νέες διαδικασίες προστασίας έναντι της ρύπανσης στοχεύουν σε μία όσο το δυνατόν αυτοκαθαριζόμενη ή τουλάχιστον εύκολα καθαριζόμενη, που δεν θα απαιτεί την παρουσία δύτη για τον καθαρισμό. Υπάρχουν διάφορες υπό εξέλιξη προσεγγίσεις καθαρισμού αυτή τη στιγμή:

- Remotely operated vehicle (ROV),
- Κατασκευή μεγάλων εγκαταστάσεων όμοιων με πλυντήρια αυτοκινήτων μέσα στη θάλασσα.

Και τα δύο συστήματα καθαρισμού πρέπει να κατέχουν τεχνολογία που να επιτρέπει τον καθαρισμό της γάστρας χωρίς ταυτόχρονα να καταστρέφει το

επίστρωμα. Για την αύξηση της απόδοσής τους, μπορεί να συνδυάζονται με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας, υπερήχων και ακτίνων laser. Το κόστος τέτοιων υποθαλάσσιων μεθόδων καθαρισμού ρύπανσης μπορεί στο μέλλον να καταστεί ανταγωνιστικό σε σχέση με τη συμβατική μέθοδο καθαρισμού υδροβολής στις κλίνες καθαρισμού των ναυπηγείων.

Το μέλλον σίγουρα ανήκει σε ένα μη τοξικό αντιρρυπαντικό χρώμα σε συνδυασμό με κάποιο υποθαλάσσιο σύστημα καθαρισμού που δε θα καταστρέφει το επίστρωμα.

5.5. Εφαρμογή Επικαλύψεων σε Περιοχές ενός Πλοίου

❖ Ύφαλα Πλοίου

Τα ύφαλα του πλοίου βρίσκονται συνεχώς υπό την άμεση επίδραση του θαλασσινού περιβάλλοντος. Συνεπώς, πρέπει να εμφανίζουν καλή αντιδιαβρωτική και αντιρρυπαντική συμπεριφορά. Επειδή συνήθως δεν καλύπτονται και οι δύο απαιτήσεις από ένα μόνο είδος επικαλυπτικού, πρώτα εφαρμόζεται το αντιδιαβρωτικό επίστρωμα και στη συνέχεια το αντιρρυπαντικό. Μάλιστα, το τελευταίο στρώμα αντιρρυπαντικού χρώματος πρέπει να εφαρμόζεται λίγο καιρό πριν την κατέλκυση λόγω μικρής αντοχής στην ατμοσφαιρική διάβρωση. Οι ιδιότητες που πρέπει να ικανοποιεί το επικαλυπτικό αυτό σύστημα, είναι η αντοχή στο θαλασσινό νερό, στη φθορά τριβής και στην κρούση, η επαρκής λειότητα, η καλή αντιρρυπαντική συμπεριφορά και τέλος η συμβατότητα με καθοδική προστασία.

Σε ορισμένα σημεία του πλοίου όπου απαιτείται μεγάλη αντοχή σε τριβή, τα ύφαλα μπορεί να επικαλυφθούν με πολύ παχιά στρώματα που πιθανώς να περιέχουν και φυλλίδια γυαλιού (glass flake) και στην περίπτωση που χρησιμοποιείται και η καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα, οι γύρω περιοχές από τις ανόδους πρέπει να προστατεύονται επιπλέον.

Το επικαλυπτικό σύστημα συνήθως αποτελείται από ορισμένα στρώματα αντιδιαβρωτικών χρωμάτων ακολουθούμενα από δύο ή περισσότερα στρώματα αντιρρυπαντικής προστασίας.

Περιοχή της Κατασκευής	Προετοιμασία της Επιφάνειας	Ιδιότητες Επιστρώματος	Σύστημα Βαφής
Ύφαλα	Καθαρισμός με ψηγματοβολή	Αντιδιαβρωτικό	Αντιδιαβρωτικά χρώματα υψηλών προδιαγραφών με βάση: Πισσώδη Εποξειδικά $\geq 250\mu\text{m}$ ή Πισσώδη
		Αντοχή στο νερό	
	Βάψιμο με μπογιά (shop-coat)	Αντοχή στη φθορά τριβής	Πολυουρεθανικά $\geq 250\mu\text{m}$ ή Πισσώδη
		Αντιρρυπαντικό	Πισσώδη Βινυλικά $\geq 200\mu\text{m}$ ή Χλωριωμένου ελαστικού $\geq 200\mu\text{m}$ ή Βινυλικά $\geq 200\mu\text{m}$
	Καθαρισμός από shop-coat με ψηγματοβολή ή μηχανικό καθάρισμα	Λείο	σε συνδυασμό με δύο ή παραπάνω στρώματα αντιρρυπαντικού επιστρώματος
	Συμβατό με καθοδική προστασία	Αντιδιαβρωτικά επιστρώματα με βάση κάποιο ασφαλικό προϊόν $\geq 150\mu\text{m}$ σε συνδυασμό με δύο στρώματα αντιρρυπαντικού επιστρώματος	

❖ Ίσαλος Ζώνη

Αυτή η περιοχή του πλοίου παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία αφού βρίσκεται υπό την άμεση επίδραση του θαλασσινού νερού, του αέρα, της ηλιακής ακτινοβολίας και των κρουστικών πιέσεων των κυμάτων. Οι ιδιότητες που πρέπει το σύστημα προστασίας να ικανοποιεί είναι η αντοχή στη διάβρωση, σε ξέση, σε λάδια, στις καιρικές συνθήκες, η λειότητα, ο εύκολος καθαρισμός και η συμβατότητα με σύστημα καθοδικής προστασίας.

Το επικαλυπτικό σύστημα αποτελείται από ορισμένα στρώματα αντιδιαβρωτικών χρωμάτων και από ένα ή δύο στρώματα που προσδίδουν το επιθυμητό χρώμα στην ίσαλο ζώνη. Τα χρώματα που συνήθως προτιμώνται είναι το μαύρο, κόκκινο, το σκούρο πράσινο ή κοκκινωπό.

Τα συστήματα από χλωριωμένο ελαστικό δεν εμφανίζουν αντοχή σε λάδια. Εάν στην ίσαλο ζώνη πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ανοικτό χρώμα, δεν πρέπει να χρησιμοποιηθούν αντιδιαβρωτικά επιστρώματα ασφαλικής βάσης. Τέλος, για καλύτερη αντοχή στην τριβή χρησιμοποιούνται και εδώ παχιά επιστρώματα που περιέχουν φυλλίδια γυαλιού.

Περιοχή της Κατασκευής	Προετοιμασία της Επιφάνειας	Ιδιότητες Επιστρώματος	Σύστημα Βαφής
Ίσαλος Ζώνη	Καθαρισμός με ψηγματοβολή Βάψιμο με μπογιά (shop-coat) Καθαρισμός από shop-coat με ψηγματοβολή ή μηχανικό καθάρισμα Πλύσιμο	Συμβατό με καθοδική προστασία	Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα υψηλών προδιαγραφών που αναφέρθηκαν στα ύφαλα σε συνδυασμό με ένα ή δύο στρώματα από χρώμα που περιέχουν είτε ρητίνη πολουρεθάνης, είτε χλωριωμένο λάστιχο, είτε συμπολυμερή βινυλίου.
		Αντοχή στις καιρικές συνθήκες	
		Αντοχή σε τριβή	
		Αντοχή σε λάδια	
		Εύκολος καθαρισμός	
		Αντιδιαβρωτικό	
		Υδατοστεγές	Τα συνηθισμένα αντιδιαβρωτικά χρώματα σε συνδυασμό με ένα χρώμα για την ίσαλο ζώνη με βάση αλκυδική ρητίνη ή άσφαλτο.
		Αντοχή σε κρούση	
		Λειότητα	
Αντιρρυπαντικό			

❖ Έξαλα & Εκτεθειμένα Μέρη Καταστρωμάτων

Η συγκεκριμένη περιοχή πρέπει να εμφανίζει πολύ καλή αντοχή στις καιρικές συνθήκες, σε κρούση, ξέση και να καθαρίζεται εύκολα.

Περιοχή της Κατασκευής	Προετοιμασία της Επιφάνειας	Ιδιότητες Επιστρώματος	Σύστημα Βαφής
Έξαλα & Εκτεθειμένα Τμήματα Καταστρωμάτων	Αμμοβολή ή καθαρισμός με μηχανικά μέσα	Αντοχή στις καιρικές συνθήκες	Αντιδιαβρωτικά χρώματα υψηλών προδιαγραφών με βάση: Εποξειδικά $\geq 200\mu\text{m}$ ή Πολυουρεθανικά $\geq 200\mu\text{m}$ ή Χλωριωμένου ελαστικού $\geq 200\mu\text{m}$ ή Βινυλικά $\geq 200\mu\text{m}$
		Αντοχή σε κρούση	
		Αντοχή σε ξέση	
		Εύκολος καθαρισμός	Αντιδιαβρωτικά χρώματα που βασίζονται σε συμβατικά αλκυδικά με επεξεργασμένα λάδια $\geq 140\mu\text{m}$
Διακοσμητικός ρόλος			

❖ Κύτη Φορτίου

Τα κύτη φορτίου πρέπει να εμφανίζουν πολύ καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, αντοχή σε φθορά, κρούση και ξέση λόγω της κίνησης του φορτίου και της συχνής αλλαγής φορτίου. Επιπλέον, πολύ σημαντική είναι η επιλογή κατάλληλου επικαλυπτικού συστήματος προστασίας που θα είναι κατάλληλο για τη μεταφορά τροφίμων.

Περιοχή της Κατασκευής	Προετοιμασία της Επιφάνειας	Ιδιότητες Επιστρώματος	Σύστημα Βαφής
Κύτη Φορτίου	Υδροβολή ή πλύσιμο	Αντιδιαβρωτικό	Αντιδιαβρωτικά χρώματα υψηλών προδιαγραφών με βάση: Πισσώδη εποξειδικά $\geq 200\mu\text{m}$ Πισσώδη Πολυουρεθανικά $\geq 200\mu\text{m}$ Εποξειδικά $\geq 200\mu\text{m}$ Πυριτικά Ψευδαργύρου 75-200 μm
		Αντοχή σε φθορά	
	Αμμοβολή ή καθαρισμός με μηχανικά μέσα	Αντοχή σε κρούση	
		Αντοχή σε ξέση	
Ματσακόνι	Αποδεκτό για τρόφιμα	Αντιδιαβρωτικά χρώματα που βασίζονται σε συμβατικά αλκυδικά $> 140\mu\text{m}$	

❖ Δεξαμενές Πετρελαίου – Πόσιμου Νερού – Καυσίμου – Έρματος

Περιοχή της Κατασκευής	Προετοιμασία της Επιφάνειας	Ιδιότητες Επιστρώματος	Σύστημα Βαφής
Δεξαμενές Πετρελαίου	Αμμοβολή ή καθαρισμός με μηχανικά μέσα	Χωρίς πόρους	Αντιδιαβρωτικά χρώματα υψηλών προδιαγραφών με βάση: Εποξειδικά $\geq 250\mu\text{m}$ Πισσώδη Πολυουρεθανικά $\geq 250\mu\text{m}$
		Αντοχή στο νερό	
		Αντοχή στο πετρέλαιο	
	Υδροβολή	Συμβατό με καθοδική προστασία	
		Αντιδιαβρωτικό	
Δεξαμενές Πόσιμου Νερού	Αμμοβολή ή καθαρισμός με μηχανικά μέσα	Χωρίς πόρους	Αντιδιαβρωτικά χρώματα υψηλών προδιαγραφών με βάση: Εποξειδικά $\geq 250\mu\text{m}$ ή Βινυλικά $\geq 250\mu\text{m}$
		Αντοχή στο νερό	Συνήθη χρώματα από ασφαλικά επιστρώματα άοσμα και άγευστα $\geq 300\mu\text{m}$ ή ασφαλτικές συνθέσεις χωρίς διαλυτικό με πάχος αρκετών χιλιοστών
		Μη τοξικό	Επίστρωμα τσιμέντου ή λιπαρής ουσία χωρίς οσμή ή γεύση
		Να μη διαλύεται στο νερό	
		Αντιδιαβρωτικό	
Δεξαμενές Καυσίμου	Υδροβολή ή πλύσιμο	Αντιδιαβρωτικό	Αντιδιαβρωτικά χρώματα υψηλών προδιαγραφών με βάση: Πισσώδη εποξειδικά $\geq 250\mu\text{m}$
	Αμμοβολή ή καθαρισμός με μηχανικά μέσα		
Δεξαμενές Έρματος	Αμμοβολή ή καθαρισμός με μηχανικά μέσα	Χωρίς πόρους	Αντιδιαβρωτικά χρώματα υψηλών προδιαγραφών με βάση: Πισσώδη Πολυουρεθανικά $\geq 250\mu\text{m}$ Εποξειδικά $\geq 250\mu\text{m}$ Πισσώδη Βινυλικά $\geq 200\mu\text{m}$ Εποξειδικά $\geq 200\mu\text{m}$
		Αντοχή στο νερό	
		Συμβατό με καθοδική προστασία	
	Πλύσιμο	Αντιδιαβρωτικό	

Όσον αφορά στις δεξαμενές, πρέπει να εξασφαλίζεται εκτός από τα παραπάνω και η δυνατότητα χρησιμοποίησής τους για διαφορετικά είδη φορτίου. Επιπλέον, μεγάλη προσοχή πρέπει να δίνεται στις συνθήκες υπό τις οποίες συντελείται η βαφή ώστε να μην υπάρξει γρήγορη αποφλοιώση και καταστροφή της.

Αναφορικά με τις δεξαμενές καυσίμου, πρέπει να αποφεύγεται η ρύπανση του καυσίμου ειδικά αν το σύστημα πρόωσης περιλαμβάνει αεριοστρόβιλο. Για τις δεξαμενές πόσιμου νερού το επίστρωμα που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να έχει λάβει επίσημη έγκριση χρήσης σε δοχεία νερού και εάν χρησιμοποιείται επίστρωμα τσιμέντου ή λίπους, πρέπει να επαναλαμβάνεται τακτικά.

❖ Μηχανοστάσιο

Περιοχή της Κατασκευής	Προετοιμασία της Επιφάνειας	Ιδιότητες Επιστρώματος	Σύστημα Βαφής
Μηχανοστάσιο	Πλύσιμο	Αντιδιαβρωτικό	Αντιδιαβρωτικά χρώματα υψηλών απόδοσης με βάση: Πολυουρεθανικά $\geq 150\mu\text{m}$ ή Πισσώδη Εποξειδικά $> 200\mu\text{m}$ ή Πισσώδη Πολυουρεθανικά $\geq 200\mu\text{m}$ ή Εποξειδικά $\geq 200\mu\text{m}$
	Αμμοβολή ή καθαρισμός με μηχανικά μέσα	Αντοχή στα λάδια	Συνήθη αντιδιαβρωτικά χρώματα με βάση συμβατικά αλκυδικά $\geq 100\mu\text{m}$
		Εύκολος καθαρισμός	
	Υδροβολή	Να μην κιτρινίζει	
Καθαρισμός με χημικά μέσα	Να αντέχει στο νερό		

Το επιφανειακό επίστρωμα πρέπει να περιέχει κάποια ρητίνη που δεν κιτρινίζει και επίσης, σε αρκετές χώρες οι μπογιές πρέπει να περιέχουν και συστατικό επιβραδυντικό για πυρκαϊά.

❖ Καταστρώματα

Περιοχή της Κατασκευής	Προετοιμασία της Επιφάνειας	Ιδιότητες Επιστρώματος	Σύστημα Βαφής
Καταστρώματα	Αμμοβολή ή καθαρισμός με μηχανικά μέσα	Αντοχή στις καιρικές συνθήκες, ακτίνες UV	Αντιδιαβρωτικά χρώματα υψηλών προδιαγραφών με βάση: Πολυουρεθανικά $\geq 200\mu\text{m}$ Χλωριωμένου ελαστικού $\geq 200\mu\text{m}$ Πυριτικά ψευδαργύρου 75-120 μm Εποξειδικά $\geq 200\mu\text{m}$
		Αντοχή σε κρούση	
		Αντοχή σε ξέση	
	Αντοχή σε φθορά τριβής		
	Πλύσιμο	Αντιολισθητικό	Συμβατικά αντιδιαβρωτικά χρώματα με βάση: συμβατικά αλκυδικά $\geq 140\mu\text{m}$
		Αντοχή σε νερό, λάδια, κλπ.	
		Αντιδιαβρωτικό	

91

❖ Εξωτερικοί Χώροι

Περιοχή της Κατασκευής	Προετοιμασία της Επιφάνειας	Ιδιότητες Επιστρώματος	Σύστημα Βαφής
Εξωτερικοί χώροι	Αμμοβολή ή καθαρισμός με μηχανικά μέσα	Αντοχή στο νερό	Αντιδιαβρωτικά χρώματα υψηλών προδιαγραφών με βάση πολυουρεθανικά $\geq 200\mu\text{m}$
		Αντοχή σε σάπωνες	Συμβατικά αντιδιαβρωτικά χρώματα με βάση συμβατικά αλκυδικά $\geq 120\mu\text{m}$
		Αντοχή σε ξέση	
		Αντοχή στις ακτίνες UV	

❖ Ενδιαίτηση

Περιοχή της Κατασκευής	Προετοιμασία της Επιφάνειας	Ιδιότητες Επιστρώματος	Σύστημα Βαφής
Ενδιαίτηση	Καθαρισμός	Εύκολος καθαρισμός	Ελάσματα: συμβατικά αντιδιαβρωτικά χρώματα με βάση συμβατικά αλκυδικά $\geq 120\mu\text{m}$
		Εύκολια επαναβαφής	Ξύλο: Μία στρώση βερνίκι για ξύλο και μία ή δύο στρώσεις βαφής με βάση αλκυδικό που δεν κιτρινίζει
		Διακόσμηση	Κόντρα Πλακέ: Όπως για το ξύλο που σφραγίζεται αρχικά με μαραϊό επικαλυπτικό ξύλου με κυτταρίνη.
		Καλή πρόσφυση	Μοριοσανίδες: Όπως για το κόντρα πλακέ με ένα επιπλέον επίστρωμα πάνω από το αρχικό

Γενικά, κλειδί για την ασφαλή εφαρμογή των επικαλύψεων στα πλοία είναι ο εξαερισμός αφού η συγκέντρωση των ατμών του διαλύματος στον αέρα είναι η κρίσιμη συνθήκη. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις επίσης, ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος έκρηξης. Κάποιοι γενικοί κανόνες ασφάλειας είναι:

- A) Η παροχή επιπλέον εξαερισμού από τον ήδη προτεινόμενο στο χώρο βαφής.
- B) Χρήση μηχανικών μέσων για την απομάκρυνση των ατμών του επικαλυπτικού μέσω ρεύματος αέρα.
- Γ) Ο σωστός εξαερισμός να διαρκέσει έως ότου το επικαλυπτικό στεγνώσει εντελώς.
- Δ) Απαγόρευση του καπνίσματος σε όλους τους χώρους του πλοίου.
- E) Χρήση εξοπλισμού που δε δημιουργεί σπίθες.
- ΣΤ) Χρήση από όλο το εργατικό δυναμικό κατάλληλου ρουχισμού και αναπνευστικών συσκευών.

5.6. Αστοχία Επιστρωμάτων

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

Οι τυπικότερες μορφές αστοχίας επιστρωμάτων που συναντώνται στην πράξη στα πλοία είναι οι παρακάτω [σύμφωνα με Καρύδης, Π.Α. *Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου*, σελ. 365]:

- Orange – peeling: Ακανόνιστη επιφάνεια του επιστρώματος σε μορφή φλούδας πορτοκαλιού.

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

5.7. Προστασία Πλωτών Κατασκευών

Όταν γίνεται αναφορά σε πλωτές κατασκευές, συνήθως εννοούνται οι πλωτές εξέδρες εξόρυξης υδρογονανθράκων και παραγωγής αιολικής ενέργειας που είναι κατασκευασμένες από χάλυβα υψηλής αντοχής ώστε να εμφανίζουν καλή απόδοση. Αυτές, ενώ παλαιότερα μετακινούνταν ώστε να είναι εύκολη η επιθεώρηση και ο δεξαμενισμός τους, σήμερα προβλέπεται η μόνιμη παραμονή τους στον τόπο λειτουργίας τους.

Ως jack up, θεωρείται η στατική πλωτή κατασκευή που αποτελείται από γάστρα, πόδια στήριξης και σύστημα ανέλκυσης που επιτρέπει την παροχή σταθερού καταστρώματος εργασίας ικανό να αντέξει στα περιβαλλοντικά φορτία (φορτία ανέμου, κυμάτων, χιονιού, πάγου, σεισμικών δονήσεων).



Εικόνα 5. 4. : Σύστημα Jack Up, Giancarlo Rinaldi για BBC Scotland

Προφανώς, απαραίτητα στοιχεία είναι η σωστή σχεδίαση και επιλογή υλικών ώστε να εξασφαλιστεί η ακεραιότητα της κατασκευής για όσο το δυνατό μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Οι βασικοί τρόποι ελέγχου και πρόληψης της διάβρωσης παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο ιδίως στην περιοχή που βρίσκεται άλλοτε βυθισμένη στο νερό και άλλοτε εκτεθειμένη στην ατμόσφαιρα.

Για την κατασκευής τους, απαιτούνται μεγάλες ποσότητες υλικού, λόγω του μεγάλου απαιτούμενου πάχους και μεγέθους της κατασκευής. Οι χρησιμοποιούμενοι κραματωμένοι χάλυβες πρέπει να εμφανίζουν καλή συγκολλησιμότητα και ικανοποιητική αντίσταση έναντι ψαθυρής θραύσης και κόπωσης. Επειδή η χρήση επικαλυπτικών συστημάτων για την προστασία των βυθισμένων τμημάτων των πλωτών κατασκευών έναντι διάβρωσης είναι σπάνια, η πιο συνηθισμένη μέθοδος προστασίας είναι η καθοδική προστασία με χρήση θυσιαζόμενων ανόδων καταναμημένων γύρω από την κατασκευή. Η διάρκεια της καθοδικής προστασίας θα πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με την προβλεπόμενη διάρκεια ζωής της κατασκευής.

Βέβαια, αν έχει προηγηθεί σύστημα βαφής, τότε το σύστημα καθοδικής προστασίας πρέπει να σχεδιαστεί ώστε να εξασφαλιστεί επαρκής προστασία όταν το επίστρωμα αρχίζει να παρουσιάζει προβλήματα. Φυσικά, είναι ανοικτό το ενδεχόμενο άνισης κατανομής του δυναμικού κατά μήκος της κατασκευής γι' αυτό απαιτείται μια πολύ καλή μελέτη.

5.8. Εφαρμογή Καθοδικής Προστασίας σε Πλοία

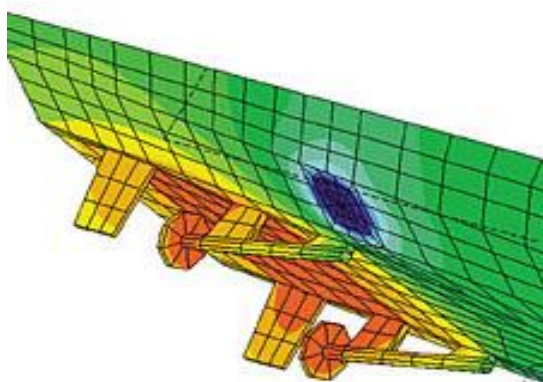
Η καθοδική προστασία στα πλοία περιλαμβάνει την προστασία των υφάλων του πλοίου, των εσωτερικών δεξαμενών φορτίου και έρματος, των δεξαμενών στο διπύθμενο, των σωληνώσεων, των διάφορων ανοιγμάτων και πρόσθετων (έλικα, πηδάλιο, κ.α.). Η απαιτούμενη τάση προστασίας ενός πλοίου ή μιας θαλάσσιας κατασκευής καθορίζεται από το δυναμικό διάβρωσης ως προς το διαβρωτικό

περιβάλλον. Το μεγάλο πρόβλημα έγκειται στο ότι τα πλοία εκτίθενται σε περιβάλλοντα μεταβαλλόμενων συνθηκών και καταστάσεων αντιδιαβρωτικού και αντιρρυπαντικού χρώματος οπότε η τάση προστασίας πρέπει να αναπροσαρμόζεται ώστε να υπάρξει επαρκής προστασία. Συνεπώς, είναι αναγκαία η συνεχής μεταβολή και του απαιτούμενου καθοδικού ρεύματος προστασίας της κατασκευής. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η προσεκτική μελέτη και ο μηχανολογικός σχεδιασμός των συστημάτων προστασίας σε συνδυασμό με τη βοήθεια ειδικών σχεδίασης.

Η καθοδική προστασία ενός πλοίου έχει δύο κυρίαρχες συνέπειες. Κατά πρώτον εμποδίζει την εξέλιξη του φαινομένου της διάβρωσης οπότε τα ελάσματα δε λεπταίνουν, οι συγκολλήσεις δεν καταναλώνονται και δε συμβαίνουν βελονισμοί. Κατά δεύτερον, η γάστρα διατηρείται λεία και συνεπώς δεν υπάρχουν επιπλέον οικονομικές επιβαρύνσεις λόγω της αύξησης της τριβής.

Προβλήματα και αστοχίες συστημάτων καθοδικής προστασίας εν γένει δεν επιφέρουν μόνο οικονομικό κόστος αλλά απειλούν τη ζωή των επιβαινόντων και του περιβάλλοντος. Για την καλύτερη αντιμετώπιση λοιπόν αυτών των προβλημάτων, έχουν αναπτυχθεί λογισμικά προσομοίωσης σε Η/Υ που επιτρέπουν την προσομοίωση της κατασκευής, του περιβάλλοντος καθώς και των ηλεκτροχημικών διεργασιών που συμβαίνουν στη μεταλλική επιφάνεια.

Μέσω αυτών των λογισμικών, οι σχεδιαστές έχουν πολλές δυνατότητες. Για παράδειγμα, μπορούν να αποτιμήσουν την απόδοση των συστημάτων προστασίας, να βελτιστοποιήσουν τη σχεδίαση μεταβάλλοντας παραμέτρους όπως η τοποθέτηση των ανόδων, του ηλεκτροδίου αναφοράς και του αριθμού των ανόδων αλλά και να διερευνήσουν την επίδραση παρακείμενων συστημάτων προστασίας άλλων κατασκευών. Εκτός των παραπάνω, δίνουν τη δυνατότητα καθορισμού του δυναμικού προστασίας, του ρυθμού διάβρωσης, της ζωής του συστήματος καθώς και την επίδραση των διαφορετικών περιβαλλοντολογικών παραμέτρων στη λειτουργία του συστήματος. Επίσης, τους παρέχεται η δυνατότητα να αξιολογούν τη λειτουργία του συστήματος υπό διάφορες συνθήκες βλάβης και να μοντελοποιούν τη μεταβατική δυναμική απόκριση του. Τα λογισμικά αυτά μοντελοποιούν κάθε γεωμετρία πλοίων, βαρκών, αγωγών και δεξαμενών χρησιμοποιώντας κατάλληλες βιβλιοθήκες. Τέλος, ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να συγκρίνει εναλλακτικά συστήματα καθ σε δικής προστασίας διαφορετικά περιβάλλοντα και γεωμετρίες γάστρας.



Εικόνα 5. 5.: Μοντελοποίηση Καθοδικού Συστήματος Προστασίας

5.8.1. Συνδυαστική Δράση Επικαλυπτικών & Καθοδικής Προστασίας

Η καθοδική προστασία της γάστρας χωρίς τη χρήση προστατευτικού επιστρώματος, είναι μια οικονομικά λανθασμένη επιλογή λόγω της υψηλής πυκνότητας του ρεύματος προστασίας που διαφορετικά θα απαιτείτο για την αποτελεσματική προστασία της κατασκευής.

Η καθοδική προστασία μπορεί να είναι ολική η μερική, προστατεύοντας μόνο την περιοχή της πρύμνης η οποία εν γένει υφίσταται αυξημένους ρυθμούς διάβρωσης λόγω των παρελκόμενων (έλικα, πηδάλιο) και της αυξημένης ταχύτητας ροής νερού. Η ολική καθοδική προστασία καθίσταται αναγκαία με την αύξηση της ηλικίας του πλοίου διότι οι ελαττωματικές περιοχές των επιστρωμάτων, κυρίως στην πλώρη και στο μέσον, πληθαίνουν. Επίσης ολική προστασία απαιτείται όταν το υλικό που χρησιμοποιείται είναι το αλουμίνιο ή ο ανοξείδωτος χάλυβας.

5.8.2. Καθοδική Προστασία με Θυσιαζόμενες Ανόδους

Πρόκειται για την παλαιότερη μορφή καθοδικής προστασίας που αναπτύχθηκε μέσω δύο διαφορετικών κατευθύνσεων. Οι άνοδοι (Mg, Zn, Al) είτε συγκολλούνται στη γάστρα μέσω συγκολλημένων εξοχών είτε, τοποθετούνται πάνω σε στηρίγματα συγκολλημένα επί της γάστρας. Έτσι, ενώ στην πρώτη περίπτωση η άνοδος διαβρώνεται άνισα δίπλα στην εξοχή και για να προληφθεί πρέπει η εξοχή να επικαλυφθεί με κάποιο κεραμικό ή με επιψευδαργύρωση, στη δεύτερη περίπτωση δεν εξασφαλίζεται καλή ηλεκτρική επαφή με τη γάστρα και απαιτείται συγκόλληση με σύρμα.

Η πιο σημαντική παράμετρος είναι η κατανομή στην υποθαλάσσια επιφάνεια ώστε να επιτευχθεί καλή διανομή του ρεύματος προστασίας. Ο αριθμός και η κατανομή τους έχουν υπολογιστεί από εταιρείες οπότε υπάρχει σχετική τυποποίηση για την πλειονότητα των εμπορικών ανόδων. Παρόλα αυτά, υπάρχουν κάποιες αρχές στις οποίες βασίζονται όλες οι τυποποιήσεις.

Το 25% του συνολικού βάρους των ανόδων πρέπει να προστατεύουν την περιοχή της πρύμνης. Το υπόλοιπο βάρος πρέπει να κατανέμεται στην πλώρη και στο μέσον του πλοίου. Οι άνοδοι που βρίσκονται στο μέσον του πλοίου τοποθετούνται στο έλασμα του κυρτού της γάστρας ώστε να προστατεύονται από αποκόλληση λόγω χτυπημάτων. Η ισαπόσταση στην περιοχή αυτή κυμαίνεται από έξι έως οκτώ μέτρα ώστε να μην υπάρχει επικάλυψη των περιοχών προστασίας. Η ακριβής βέβαια απόσταση προκύπτει έπειτα από μελέτες που λαμβάνουν υπόψη τους τις περιοχές πλεύσης του πλοίου οι οποίες βέβαια μπορεί κατά τη διάρκεια ζωής του πλοίου να μεταβληθούν. Στην περιοχή της πλώρης οι άνοδοι πρέπει να είναι κεκλιμένες λόγω της ροής του νερού και να προστατεύονται από την αλυσίδα της άγκυρας. Στην περιοχή της πρύμνης τέλος, τοποθετούνται στην περιοχή του άξονα της έλικας ενώ, ειδικά σχεδιασμένες άνοδοι τοποθετούνται στο πηδάλιο.

Τα πλοία που δεν είναι κατασκευασμένα από μεταλλικά υλικά, πρέπει να προστατεύονται καθοδικά στις περιοχές όπου χρησιμοποιούνται μέταλλα. Τότε οι

άνοδοι στηρίζονται στην εξωτερική επιφάνεια της γάστρας και συνδέονται με τα προστατευόμενα μέρη με καλώδια από τους εσωτερικούς χώρους.

Γενικά, η χρήση αρκετών ανόδων ώστε να προφυλάσσεται η γάστρα από τυχαίες καταστροφές του χρώματος, μπορεί να σημαίνει ότι η γάστρα υπερπροστατεύεται ενώ μια πιο συντηρητική προσέγγιση μπορεί να σημαίνει μείωση του επιπέδου προστασίας. Η υπερπροστασία όμως σημαίνει και ότι αυξάνεται ο ρυθμός διάβρωσης και ότι υπάρχουν πολλές άνοδοι σε μικρή απόσταση και λόγω των πολλών προεξοχών αυξάνεται ο συντελεστής τριβής του πλοίου. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω επειδή οι συνθήκες λειτουργίας ενός πλοίου είναι δύσκολο να προβλεφθούν, η ευρεία διακύμανση σε απαιτήσεις ρεύματος σημαίνει ότι ακόμα και με άνοδο μικρού δυναμικού, μπορεί να υπάρξει αρκετά μεγάλη διακύμανση στο δυναμικό όλης της γάστρας.

Μία συχνά ακολουθούμενη μεθοδολογία αντικατάστασης των ανόδων περιλαμβάνει την αντικατάσταση των μισών ανόδων σε κάθε δεξαμενισμό ώστε να γίνεται μια πιο πλήρης κατανάλωση των ανόδων. Το κόστος της αντικατάστασης είναι υπολογίσιμο επειδή αφενός, οι άνοδοι αντικαθίσταται καταναλωμένες ή μη αφετέρου, επεκτείνεται η χρονική διάρκεια του δεξαμενισμού.

5.8.3. Καθοδική Προστασία με Επιβαλλόμενο Ρεύμα

Η μέθοδος αναπτύχθηκε λόγω της ανεπάρκειας της μεθόδου θυσιαζόμενων ανόδων. Τα πρώτα εργαστηριακά πειράματα από τον Edison το 1880 οδήγησαν τη μέθοδο στο περιθώριο αφού αποδείχθηκε αντιοικονομική. Γύρω στο 1950 επέστρεψε στο προσκήνιο αναπτυσσόμενη σε δύο κατευθύνσεις.

Κατά την πρώτη, γίνεται χρήση συρόμενου επιλευκοχρυσωμένου άργυρου ή σύρματος αλουμινίου που λειτουργεί ταυτόχρονα και ως άνοδος και ως κάθοδος και καθώς καταναλωνόταν, ξετύλιγαν και άλλο σύρμα.

Κατά τη δεύτερη που επικράτησε, οι άνοδοι παραμένουν προσαρτημένοι πάνω στη γάστρα ώστε να μην αυξάνεται ο συντελεστής τριβής. Οι άνοδοι παραμένουν μονωμένες από το μέταλλο της γάστρας και τροφοδοτούνται με ρεύμα από το εσωτερικό του πλοίου. Εξαιτίας της κοντινής απόστασης των ανόδων από τη γάστρα, η περιοχή αυτή πρέπει να μονώνεται με φύλλο νεοπρενίου ή λάστιχο ώστε να μην υπάρξει βραχυκύκλωμα με τη θάλασσα. Η περιοχή αυτή καλείται 'ασπίδα' (shield) και η επιφάνειά της μπορεί να μετρηθεί για διαφορετικές παροχές και μορφές ανόδου. Οι ζημιές που πιθανώς να προκύψουν στο σύστημα μόνωσης πρέπει να αποκαθίστανται άμεσα.

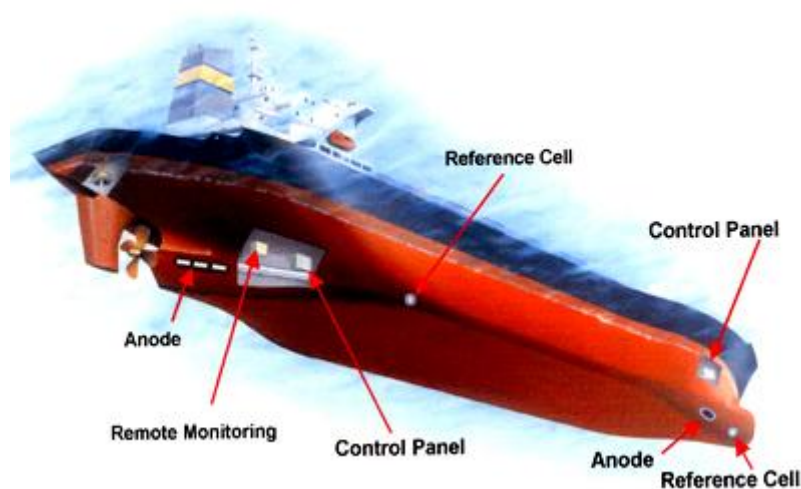
Η μέθοδος αυτή είναι οικονομικά ανώτερη από αυτή των θυσιαζόμενων ανόδων στην περίπτωση που για αποτελεσματική προστασία χρησιμοποιείται μεγάλος αριθμός ανόδων οπότε υπάρχει αυξημένο κόστος υλικών και πλαισίων στήριξης. Η προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα αντιστοιχεί σε υψηλότερα δυναμικά και λιγότερες ανόδους. Επιπλέον, επιτρέπει τη μεταβολή του ρεύματος προστασίας όταν οι συνθήκες λειτουργίας του πλοίου αλλάζουν.

Οι χρησιμοποιούμενες άνοδοι επιλέγονται ανάλογα με τη σοβαρότητα των συνθηκών λειτουργίας σε συνδυασμό με το κόστος και την αντοχή τους.

Διαχωρίζονται σε ανόδους – σημεία και σε γραμμικές ανόδους. Οι σημειακές άνοδοι τοποθετούνται στη γάστρα και εμφανίζουν μία ισοδυναμική ημισφαιρική κατανομή του δυναμικού. Οι γραμμικές άνοδοι εμφανίζουν ελλειψοειδές ισοδυναμικό πεδίο εάν διατηρηθεί ομοιόμορφη παροχή ρεύματος. Η κατανομή που αναφέρθηκε στην παραπάνω παράγραφο ισχύουν και γι' αυτή τη μέθοδο προστασίας. Βέβαια, δεν υπάρχει απαίτηση για τήρηση ελάχιστης απόστασης μεταξύ των ανόδων αφού η τιμή και το πεδίο λειτουργίας του ρεύματος προστασίας είναι ρυθμιζόμενα.

Μετά από πολλές δοκιμές και προτάσεις επιλέχθηκαν δίσκοι λευκόχρυσου για σημειακές ανόδους και κράμα μολύβδου με 2% άργυρο. Η μορφή των ανόδων πρέπει να είναι υδροδυναμική για να σχεδιάζεται με βάση τη θέση που θα τοποθετηθούν. Όσον αφορά στο μέγεθος και τον αριθμό τους η επιλογή γίνεται με βάση την προδιάθεση κάθε μέρους του πλοίου για διάβρωση. Τα 2/3 των ανόδων συνήθως τοποθετούνται στο πίσω μέρος του πλοίου και το 1/3 μπροστά. Για να γίνει δυνατή η μέτρηση του εκάστοτε δυναμικού διάβρωσης, χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια από μολύβδο στα οποία μετρείται το δυναμικό τους ως προς ηλεκτρόδια αναφοράς (Zn, Ag/AgCl). Φυσικά έχει προηγηθεί, πριν τη βαφή, η συσχέτιση του δυναμικού του γυμνού ελάσματος της γάστρας ως προς Zn ή Ag/AgCl και κατά την αναπροσαρμογή λαμβάνεται υπόψη αυτή η συσχέτιση με κάποιο σφάλμα φυσικά το οποίο μπορεί να είναι και άνω της τάξεως του 10%.

Για το υπολογισμό της έντασης ρεύματος προστασίας πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η ολική επιφάνεια που πρέπει να προστατευθεί.



Εικόνα 5. 6.: Καθοδική Προστασία Γάστρας Με Επιβαλλόμενο Ρεύμα

5.8.4. Καθοδική Προστασία Δεξαμενών Έρματος

Για την προστασία των δεξαμενών έρματος προτείνεται η καθοδική προστασία θυσιαζόμενων ανόδων σε συνδυασμό πάντα με βαφή γιατί η πλήρης προστασία σε άβαφες δεξαμενές είναι πρακτικά ακατόρθωτη λόγω της σύνθετης δομής και του μεγάλου αριθμού ανόδων που απαιτούνται. Τα συστήματα προστασίας δεν ασκούν κάποια επίδραση όταν οι κατασκευές είναι κενές και ενεργοποιούνται πλήρως μετά από κάποιο χρόνο (μισή ημέρα ή περισσότερο) από την πλήρη κάλυψη της από έρμα.

Η καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα δεν χρησιμοποιείται στις δεξαμενές έρματος λόγω πιθανής έκρηξης από την παραγωγή χλωρίου και υδρογόνου.

Συγκριτικά με τις ανόδους προστασίας των εξωτερικών επιφανειών, οι άνοδοι στις εσωτερικές δεξαμενές καλύπτονται από ένα παχύτερο και εντονότερο στρώμα διάβρωσης αφού ο ηλεκτρολύτης δεν μετακινείται και περιέχει και ακαθαρσίες. Αυτή η συμπεριφορά δίνει την εντύπωση ότι οι άνοδοι παύουν να είναι αποτελεσματικές. Συνήθως όμως, αυτό το στρώμα διάβρωσης είναι πορώδες και σπογγώδες και εύκολα αφαιρέσιμο με ψεκασμό κατά την πλύση της δεξαμενής. Σε περίπτωση όμως που μειωθεί η περιεκτικότητα του θαλασσινού νερού σε αλάτι, οι άνοδοι μπορεί να αδρανοποιηθούν.

Τα συστήματα θυσιαζόμενων ανόδων σχεδιάζονται με βάση κάποιες βασικές αρχές:

1. Το μέγεθος, το σχήμα και οι περιοχές που θέλουμε να προστατεύσουμε πρέπει να παρουσιαστούν αναλυτικά και με λεπτομέρεια στον προμηθευτή του συστήματος.
2. Οι περιοχές που θα βαφτούν και αυτές που θα παραμείνουν άβαθες πρέπει να καθοριστούν με ακρίβεια.
3. Να γίνει υπόδειξη των περιόδων που οι δεξαμενές θα παραμένουν ερματισμένες, της ποιότητας του έρματος και το συνολικό ποσοστό του χρόνου όπου οι δεξαμενές θα είναι γεμάτες.
4. Το δυναμικό των επιφανειών που προστατεύονται πρέπει να είναι $-0.8V$ ή αρνητικότερο με ηλεκτρόδιο αναφοράς $Ag/AgCl$ ή ισοδύναμο δυναμικό με άλλα ηλεκτρόδια αναφοράς. Γενικά προτιμώνται δυναμικά θετικότερα του $-1.05V$ με ηλεκτρόδιο αναφοράς $Ag/AgCl$.
5. Η μέση πυκνότητα ρεύματος που απαιτείται για πλήρη προστασία παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

<i>Περιοχή</i>	<i>Πυκνότητα Ρεύματος [mA/m^2]</i>
Καθαρές δεξαμενές έρματος	100-110
Upper wing tanks	120
Fore and aft peak tanks	100-110
Lower wing tanks and double bottom tanks (γυμνό μέταλλο)	80-90
Χώροι φορτίου ή βρώμικου έρματος	40-60

Πίνακας 5. 1. : Πυκνότητα Ρεύματος σε Περιοχές Πλοίου

6. Στα συστήματα καθοδικής προστασίας θεωρούμε ότι το έρμα έχει ειδική αντίσταση $25\Omega\cdot cm$.

5.8.5. Καθοδική Προστασία Εξωτερικής Επιφάνειας Γάστρας

Για την προστασία της εξωτερικής γάστρας, η έρευνα έχει μετατεθεί προς τα λεγόμενα υβριδικά συστήματα καθοδικής προστασίας. Πρόκειται για μεθόδους που συνδυάζουν τις δύο μεθόδους που αναφέρθηκαν παραπάνω με στόχο την ταυτόχρονη εμφάνιση των πλεονεκτημάτων τους. Για την επιτυχή εφαρμογή της μεθόδου πρέπει:

1. Να καθοριστούν με ακρίβεια τα παρακάτω:
 - Σχήμα, μέγεθος και επιφάνεια εξωτερικής γάστρας.
 - Ταχύτητα και πιθανή ρότα πλοίου καθώς και εκτιμώμενος χρόνος φορτο-εκφόρτωσης στους λιμένες.
 - Τύπος προπέλας, μέγεθος, υλικά κατασκευής.
 - Το πηδάλιο και τα εξαρτήματά του.
 - Όλα τα λοιπά εξαρτήματα της γάστρας.
- Γενικά, όλα τα εξωτερικά εξαρτήματα πρέπει να βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή με τη γάστρα και να συμπεριλαμβάνονται στο σύστημα προστασίας.
2. Το δυναμικό της επιφάνειας να κυμαίνεται από -1.05 έως $-0.8V$ με ηλεκτρόδιο αναφοράς $Ag/AgCl$ ή ισοδύναμο δυναμικό με άλλο ηλεκτρόδιο αναφοράς.
 3. Η μέση πυκνότητα ρεύματος για πλήρη καθοδική προστασία καλά επιστρωμένων γαστρών είναι περίπου $10mA/m^2$ ή περισσότερο.
 4. Όσον αφορά τις ειδικές αντιστάσεις τις θάλασσας θεωρούμε τα κάτωθι:
 - Ανοικτή θάλασσα στους $25^{\circ}C$, $20\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$
 - Ανοικτή θάλασσα στους $-10^{\circ}C$, $30\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$
 - Νερό ποταμού, $200\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$
 - Αποσταγμένο νερό, $500000\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ & ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΝΑΥΠΗΓΙΚΗ

6.1. Εισαγωγή στα Σύνθετα υλικά

Ανέκαθεν, ο άνθρωπος αναζητούσε το ιδανικό υλικό για το χτίσιμο της κατοικίας του και έπειτα των λοιπών χρήσιμων κατασκευών. Όμως, κανένα υλικό δεν πληροί όλες τις κατασκευαστικές ανάγκες αφού το καθένα έχει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα καθώς και μειονεκτήματα που πρέπει να συνεκτιμώνται για τη λήψη της τελικής απόφασης επιλογής. Η λύση σε αυτό το πρόβλημα δόθηκε, έως ένα βαθμό τουλάχιστον, με τη δημιουργία και χρήση των σύνθετων υλικών. Από τα πρώτα και πιο διαδεδομένα έως σήμερα σύνθετο υλικό αποτελεί το οπλισμένο σκυρόδεμα που χρησιμοποιείται στις κατασκευές. Τα τελευταία 35 χρόνια, αρχής γενομένης από την Ιαπωνία, έχει συντελεστεί πολλή μεγάλη ανάπτυξη στον τομέα των σύνθετων υλικών.

Τα σύνθετα υλικά είναι υλικά τα οποία προκύπτουν από συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών μεταξύ τους σε μακροσκοπική κλίμακα, χωρίς όμως να λαμβάνεται ένα ομοιογενές υλικό όπως για παράδειγμα γίνεται με τα κράματα. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, χαρακτηριστικό παράδειγμα σύνθετου υλικού αποτελεί το οπλισμένο σκυρόδεμα αφού αποτελείται από το μπετόν και το σιδηροπλισμό. Η ένωση των δύο υλικών δεν πραγματοποιείται σε μικροσκοπικό επίπεδο συνεπώς τα δύο υλικά είναι ευδιάκριτα στο τελικό προϊόν.

Στην πραγματικότητα, δεν υπάρχει ένας ευρέως αποδεκτός ορισμός για τα σύνθετα υλικά (composite materials). Ως σύνθετα μπορούν να θεωρούνται τα υλικά, τα οποία μακροσκοπικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικά ευδιάκριτα συστατικά μέρη που έχουν μια συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους [Agarwal, 1990]. Κατά συνέπεια, όποιο υλικό διαθέτει δύο ή περισσότερα συνιστώμενα υλικά ή φάσεις, μπορεί να θεωρηθεί ως σύνθετο.

Κύριο και εξέχουσας σημασίας χαρακτηριστικό όλων των σύνθετων υλικών είναι η ανισοτροπία. Με τον όρο αυτό εννοούμε ότι οι μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των υλικών αυτών διαφέρουν σημαντικά στις διαφορετικές διευθύνσεις προσανατολισμού. Η ιδιότητα αυτή παρέχει μεγάλες δυνατότητες κατά το σχεδιασμό οδηγώντας σε μεγάλη μείωση του βάρους ώστε, η εφαρμογή των σύνθετων υλικών να είναι ευρεία στη βιομηχανία και σε κατασκευές υψηλής τεχνολογίας κυρίως στους τομείς της αεροναυπηγικής, της αεροδιαστημικής και της ναυπηγικής.

Οι ιδιότητες μιας κατασκευής που μπορεί να βελτιωθούν με την ορθή χρήση σύνθετων υλικών είναι μεταξύ άλλων, η μηχανική αντοχή, η ακαμψία, η αντοχή σε διάβρωση, η ανθεκτικότητα σε φθορά, η εμφάνιση, το μικρό βάρος, η αντοχή σε κόπωση, η απουσία ραφών και συγκολλήσεων, η εύκολη επιδιόρθωση, η μεγάλη διάρκεια ζωής, η εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία συμπεριφορά, η θερμική και ακουστική μόνωση και η θερμική αγωγιμότητα. Επίσης, λόγω των σχετικά εύκολων

διαδικασιών παραγωγής και του επίσης σχετικά μειωμένου κόστους συντήρησης είναι πιθανόν να επιτευχθεί εν τέλει μειωμένο κόστος. Σε αντίθεση με τα παραπάνω, τα σύνθετα υλικά εμφανίζουν υψηλά επίπεδα ερπυσμού, μικρή αντίσταση σε μηχανικές φθορές, ευαισθησία σε δύσκολες περιβαλλοντολογικές συνθήκες, όπως είναι το θαλάσσιο, ευπάθεια στη φωτιά, δυσκολία στην εγκατάσταση μεταλλικών εξαρτημάτων και υψηλό αρχικό κόστος κατασκευής όταν πρόκειται για ένα μόνο σκάφος. Εάν πρόκειται να κατασκευαστούν περισσότερα του ενός πλοία, το κόστος μειώνεται γιατί δε χρειάζεται να φτιαχτεί δεύτερο καλούπι.

6.2. Κατηγορίες Σύνθετων Υλικών

Τα σύνθετα υλικά υποδιαιρούνται σε τρεις γενικές κατηγορίες ανάλογα με τη μορφή τους:

- Σύνθετα υλικά σωματιδίων (particulate composite materials)
- Ινώδη σύνθετα υλικά (fibrous composite materials ή fiber reinforced plastics – F.R.P.)
- Πολύστρωτα ή αλληλοεπιστρωμένα σύνθετα υλικά (laminated composite materials)

6.2.1. Σύνθετα Υλικά Σωματιδίων

Τα σύνθετα υλικά σωματιδίων αποτελούνται από σωματίδια ενός ή περισσότερων υλικών, άτακτα τοποθετημένων μέσα σε άλλο υλικό, τη μήτρα (matrix). Ως σωματίδια θεωρούνται οι ενισχύσεις που έχουν περίπου και τις τρεις διαστάσεις τους ίδιες. Μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στα σύνθετα υλικά με ενίσχυση μικρών σωματιδίων σε διασπορά (dispersion – strengthened metals) και με ενίσχυση σωματιδίων μεγάλου μεγέθους. Αυτό το είδος σύνθετων υλικών δε χρησιμοποιείται εν γένει στη ναυπηγική.

6.2.2. Ινώδη σύνθετα υλικά – F.R.P.

Αποτελούνται από τη μήτρα (matrix) και ίνες ενός άλλου υλικού με συγκεκριμένη ή τυχαία διάταξη μέσα της. Ως ίνες θεωρείται η ενίσχυση που έχει τη μία της διάσταση πολύ μεγαλύτερη από τις άλλες δύο. Οι ίνες είναι από τη φύση τους πιο άκαμπτες και πιο ανθεκτικές από το ίδιο το υλικό σε ογκώδη μορφή. Ο λόγος είναι ότι κατά την παραγωγή τους όλοι οι κρύσταλλοι ευθυγραμμίζονται με τον κύριο άξονά της ίνας οπότε οι εσωτερικές ανωμαλίες του υλικού περιορίζονται στο ελάχιστο. Η μήτρα (ουσιαστικά πρόκειται για ένα είδος ρητίνης) αρχικά βρίσκεται σε υγρή μορφή, πολυμερίζεται και στο τέλος της παραγωγικής διαδικασίας στερεοποιείται. Ο ρόλος της μήτρας είναι σημαντικότατος αφού σταθεροποιεί, υποστηρίζει και προστατεύει τις ίνες ενώ επίσης, μεταφέρει τις τάσεις μεταξύ των ινών και τις διασκορπίζει σε μεγάλη περιοχή του υλικού.

6.2.3. Πολύστρωτα ή Αλληλοεπιστρωμένα Σύνθετα Υλικά

Τα πολύστρωτα όπως περιγράφει το ίδιο το όνομά τους, αποτελούνται από στρώσεις (laminaes ή layers) δύο τουλάχιστον διαφορετικών υλικών (ακόμα και ενός αλλά με διαφορετικό προσανατολισμό), οι οποίες διατάσσονται σε διαδοχικές στρώσεις προς σχηματισμό του τελικού προϊόντος. Ο διαφορετικός προσανατολισμός των επάλληλων στρώσεων ινών (F.R.P.) είναι που δημιουργούν την ανισοτροπικότητα στο τελικό πολύστρωτο (laminated). Πολύ γνωστά παραδείγματα πολύστρωτων αποτελούν η φορμάκια με ευρεία χρήση στην επιπλοποιία και το γυαλί ασφαλείας που χρησιμοποιείται στα σύγχρονα αυτοκίνητα.

Η εκάστοτε στρώση αποτελείται από το υλικό κατασκευής, δηλαδή το ενισχυμένο με ίνες γυαλιού πλαστικό, που στο εμπόριο κυκλοφορεί σε τρεις βασικούς τύπους διαποτισμένη με το υλικό της μήτρας (ρητίνη).

6.3. Είδη Οργανικών Μητρών (Organic Matrixes) ή Ρητινών

Υπάρχουν δύο είδη οργανικών ρητινών, οι θερμοσκληρυνόμενες (thermosetting resins) και οι θερμοπλαστικές (thermoplastic resins). Οι μεν πρώτες σκληραίνουν μόνιμα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας του πολυμερισμού και σκλήρυνσης (curing) οι δε δεύτερες, σε αυξημένες θερμοκρασίες (συνήθως 150°C με 200°C) μαλακώνουν και μορφοποιούνται. Οι θερμοσκληρυνόμενες εφαρμόζονται ευρέως στη ναυπηγική για κατασκευή σκαφών ενώ, οι θερμοπλαστικές εφαρμόζονται σε μερικές μικρές γάστρες και σε εξειδικευμένα τμήματα κατασκευών όπως σε κεραίες και θόλους ραντάρ ενώ γίνονται και δοκιμές σε θαλάσσιες κατασκευές υψηλών επιδόσεων.

Η επιλογή ενός συγκεκριμένου είδους ρητίνης, εξαρτάται από τις μηχανικές ιδιότητες, την ανθεκτικότητα στο θαλάσσιο περιβάλλον (για ναυπηγικές εφαρμογές), τη συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες και σε συνθήκες πυρκαγιάς και η καταλληλότητα για χρήση σε μια οικονομικά συμφέρουσα διαδικασία παραγωγής. Και τα δύο είδη εμφανίζουν συγκρίσιμες μηχανικές ιδιότητες εκτός από την παραμόρφωση μέχρι τη θραύση που φυσικά είναι μεγαλύτερη στις θερμοπλαστικές. Οι θερμοσκληρυνόμενες εφαρμόζονται εύκολα, δε χρειάζονται απαραίτητα πίεση ή θερμότητα για τη σκλήρυνσή τους, είναι γενικά οικονομικές και πιο κατάλληλες για λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες ενώ, συχνά απελευθερώνουν πτητικά αέρια (VOCs), τα προϊόντα τους δεν ανακυκλώνονται και δεν εμφανίζουν ελκυστική εξωτερική επιφάνεια καθώς και μικρό χρόνο εργασίας (pot life) με κάποιες εξαιρέσεις. Οι θερμοπλαστικές δίνουν προϊόντα που μπορούν να ανακυκλωθούν, δεν απελευθερώνουν αέρια, μπορούν να ενωθούν με άλλες θερμοπλαστικές ρητίνες, μπορούν να μορφοποιηθούν εκ νέου με αύξηση της θερμοκρασίας, επιδεικνύουν ελκυστική εξωτερική επιφάνεια ενώ, είναι πιο δύσκολη η δημιουργία πρωτύπων.

Υπάρχουν τέσσερα βασικά είδη θερμοσκληρυνόμενων ρητινών: οι πολυεστερικές, οι βινυλεστερικές, οι εποξικές και οι φαινολικές. Από τις παραπάνω, οι ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες στη ναυπηγική βιομηχανία.

Οι πολυεστερικές ρητίνες εφαρμόζονται εύκολα και με τη μέθοδο επίστρωσης με το χέρι και με ψεκασμό και εμφανίζουν πολύ καλή συμπεριφορά στο θαλάσσιο περιβάλλον. Υπάρχουν δύο είδη διαθέσιμων ρητινών που διαφέρουν στη χημική τους σύσταση. Οι ορθοφθαλικοί πολυεστέρες που είναι πιο φθινοί και χρησιμοποιούνται ευρέως στην κατασκευή μικρών βαρκών. Οι ισοφθαλικοί από την άλλη μεριά είναι πιο ακριβοί, εμφανίζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και αντοχή στο νερό και χρησιμοποιούνται σε μεγάλα σκάφη. Η διαδικασία πολυμερισμού αυτών των ρητινών είναι εξώθερμη διαδικασία και η θερμοκρασία που εκλύεται βοηθά στη σκλήρυνση, η οποία όμως μπορεί να οδηγήσει σε πολύ μεγάλη αύξηση θερμοκρασίας και καταστροφή του υλικού στην περίπτωση που το πάχος είναι μεγάλο. Για το λόγο αυτό υπάρχει συνήθως περιορισμός στο πάχος γύρω στα δύο χιλιοστά. Οι ρητίνες παρέχονται αναμειγμένες με τον επιταχυντή (accelerator) ώστε η σκλήρυνση να ξεκινήσει απλά με την προσθήκη καταλύτη (catalyst). Ο χρόνος ζωής (shelf life) της ρητίνης όταν είναι αποθηκευμένη σε κατάλληλες συνθήκες που ορίζονται από τον κατασκευαστή είναι έξι έως δώδεκα μήνες, ενώ ο χρόνος εργασίας (pot life) όπου είναι δυνατή η εργασία με τη ρητίνη αφού έχει προστεθεί ο καταλύτης κυμαίνεται από μερικά λεπτά μέχρι κάποιες ώρες, ανάλογα με τις συνθήκες περιβάλλοντος. Όταν πρόκειται για επίστρωση κατακόρυφων επιφανειών ή οροφών ή για τον έλεγχο της συρρίκνωσης, προστίθενται σε μικρές ποσότητες ειδικά προσθετικά στοιχεία (fillers).

Οι εποξικές ρητίνες εμφανίζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, συρρίκνωση κατά τη σκλήρυνση και αντίσταση στο νερό από τις πολυεστερικές με αυξημένο όμως κόστος. Για τη σκλήρυνση (curing) συνήθως απαιτείται η προσθήκη σκληρυντικής ουσίας (hardener) και αυξημένη θερμοκρασία μεταξύ 60°C και 150°C. Αυτές οι ρητίνες συνήθως εφαρμόζονται σε αυτοματοποιημένες μεθόδους παραγωγής και η χρήση τους στη ναυπηγική είναι εξαιρετικά περιορισμένη λόγω του κόστους τους.

Οι βινυλεστερικές ρητίνες παράγονται από τις εποξικές και ομοιάζουν χημικά με αυτές. Η διαδικασία σκλήρυνσής τους είναι εξώθερμη και προσφέρουν, με σχεδόν διπλάσιο κόστος από τις ισοφθαλικές πολυεστερικές, καλύτερη αντοχή στο νερό, σε χημικά, σε κρούση, σε κόπωση, καλύτερη διατήρηση της αντοχής και της δυσκαμψίας σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες καθώς και μεγαλύτερες τιμές παραμόρφωσης μέχρι τη θραύση. Παρόλα αυτά, χρησιμοποιούνται σε μικρό βαθμό και κυρίως στις Η.Π.Α. για την κατασκευή μικρών σκαφών υψηλών απαιτήσεων.

Οι φαινολικές ρητίνες τέλος, εμφανίζουν πολύ καλή αντοχή σε φωτιά ενώ η σκλήρυνσή τους, που είναι εξώθερμη, γίνεται εν ψυχρώ. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στην παραγωγή υδρατμών που τείνει να δημιουργεί κενά – φυσαλίδες στο υλικό και σε μεγαλύτερα επίπεδα απορρόφησης νερού. Για το λόγο αυτό, οι φαινολικές ρητίνες χρησιμοποιούνται στη ναυπηγική κυρίως σε πυράντοχες εσωτερικές φρακτές, σε καταστρώματα και στοιχεία επίπλωσης. Εμφανίζουν τέλος λίγο χαμηλότερο κόστος από αυτό των ισοφθαλικών πολυεστέρων αλλά λίγο αυξημένο κόστος παραγωγής.

6.4. *Είδη Ενισχυτικών Ινών*

❖ Ίνες Γυαλιού (glass fibers)

Τα κύρια χαρακτηριστικά των ινών γυαλιού είναι η υψηλή αντοχή, η σχετικά χαμηλή δυσκαμψία τους και το χαμηλό κόστος. Οι ίνες παράγονται μεμονωμένα και έχουν διαμέτρους που κυμαίνονται από 4 έως 20 μm. Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος τύπος ινών γυαλιού στη ναυπηγική είναι ο τύπος E. Οι ίνες τύπου S παράγονται κυρίως στις Η.Π.Α. και εμφανίζουν ανώτερες μηχανικές ιδιότητες και κόστος. Ενδιάμεσες μηχανικές ιδιότητες παρέχονται από τις ίνες τύπου S-2, οι οποίες για λόγους κόστους αντικαθιστούν τις E.

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα των ινών γυαλιού είναι η μεγάλη τους ευαισθησία σε λύσεις της επιφανειακής συνέχειας, με γρατζουνιές και χαράξεις, που έχουν ως συνέπεια την άμεση υποβάθμιση των μηχανικών τους ιδιοτήτων.

Στο εμπόριο, οι ίνες γυαλιού διατίθενται σε διάφορες μορφές. Οι βασικές είναι το υαλοπίλημα (Chopped Strand Mat - C.S.M.), οι πλεξίδες νημάτων (Rovings), το υαλούφασμα (Woven Rovin - W.R.), τα υφάσματα πυκνής πλέξης (Woven Fabrics), τα μονοαξονικά υφάσματα (Unidirectional Rovings – U.D.) και τα πεπλεγμένα υφάσματα (Knitted Rovings). Αυτές οι μορφές υλικού διατίθενται σε ρολλά, όπως τα υφάσματα, με πολύ μικρό πάχος και πλάτος που κυμαίνεται από 1 – 1.5 μέτρα

Το υαλοπίλημα (C.S.M.) κατασκευάζεται από κοντές ίνες γυαλιού μήκους από 6 έως 50 mm περίπου. Οι ίνες αυτές συνδέονται μεταξύ τους με τη βοήθεια συνδετικού υλικού (π.χ. σκόνη πολυεστέρα), δημιουργώντας ένα ‘χαλαρό ύφασμα’ με περίπου τυχαίο προσανατολισμό ινών. Τα διάφορα είδη υαλοπιλημάτων χαρακτηρίζονται από το επιφανειακό τους βάρος.



Εικόνα 6. 1: Chopped Strand Mat

Η πλεξίδα νημάτων (roving) δημιουργείται ομαδοποιώντας μία έως εκατό παράλληλες, μη στριμμένες ίνες. Χρησιμοποιούνται είτε σε συγκεκριμένες κατασκευαστικές μεθόδους (π.χ. μέθοδος περιέλιξης ινών) είτε, στη δημιουργία του λεγόμενου υαλούφασματος (W.R.).

Το υαλούφασμα (W.R.), αποτελείται από πλεξίδες νημάτων που πλέκονται μεταξύ τους με αραιή πλέξη, ώστε να σχηματίσουν μία διάταξη που ομοιάζει με αυτή του υφάσματος. Το υαλούφασμα έχει συνήθως επίπεδη ύφανση και ισοσταθμισμένη διαμόρφωση (balanced), δηλαδή περίπου ίσο αριθμό ινών στις δύο κάθετες διευθύνσεις. Οι δύο κάθετες διευθύνσεις καλούνται στημόνι (warp) και γέμισμα (fill), όπου το στημόνι είναι η διεύθυνση η παράλληλη με το μήκος του υαλουφάσματος. Παρόλα αυτά, υπάρχουν και υφάσματα μη ισοσταθμισμένα με διαφορετική αναλογία ινών στις δύο διευθύνσεις.



Εικόνα 6. 2: Ύφασμα Wooven Roving (W.R.)

Το ύφασμα πυκνής πλέξης (Woven Fabric), αποτελείται από απλά νήματα που έχουν υποστεί περιστροφή (yarns). Αυτός ο τύπος υφάσματος είναι συνήθως πιο ελαφρύς από το υαλούφασμα, ακριβότερος και χρησιμοποιείται όπου υπάρχουν πολύ υψηλές απαιτήσεις αντοχής.

Το μονοαξονικό ύφασμα (U.D.), ομοιάζει με το υαλούφασμα με τη διαφορά ότι τα νήματα ράβονται ή συγκρατούνται με το συνδετικό υλικό μεταξύ τους σε μία μόνο διεύθυνση. Στην κάθετη της υπάρχουν λιγότερες ίνες ή κολλητικές ταινίες που συγκρατούν τις παράλληλες ομάδες νημάτων σε ένα σώμα.



Εικόνα 6. 3: Unidirectional Roving

Το πεπλεγμένο ύφασμα (knitted fabric), παρουσιάζει ένα παράξενο τρισδιάστατο σχήμα που είναι ενισχυμένο και κατά τη διεύθυνση του πάχους. Αυτού του τύπου η ενίσχυση παρέχει καλύτερη αντοχή σε αποχωρισμό των στρώσεων (delamination) των πολύστρωτων. Παρόλα αυτά, εμφανίζουν σχετικά μειωμένες συνεπίπεδες δυνάμεις.

❖ Ίνες Άνθρακα και Γραφίτη (carbon fibers)

Ο όρος ‘ίνες γραφίτη’ χρησιμοποιείται για τις ίνες εκείνες με περιεκτικότητα σε άνθρακα μεγαλύτερη του 99%, ενώ ο όρος ‘ίνες γραφίτη’ για αυτές με περιεκτικότητα σε άνθρακα από 80% έως 95%. Οι ίνες παράγονται μεμονωμένα ώστε να έχουν διαμέτρους γύρω στα 7μm, μέσω ελεγχόμενης καύσης του οξυγόνου, του αζώτου και των λοιπών συστατικών της πρόδρομης ίνας ώστε στο τέλος να λαμβάνεται μία ίνα που αποτελείται μόνο από άνθρακα. Οι ίνες άνθρακα παράγονται σε θερμοκρασίες 1.000 – 2.000°C ενώ, οι ίνες γραφίτη απαιτούν θερμοκρασίες από 2.000 – 3.000°C.

Αυτός ο τύπος ινών λόγω του υψηλού κόστους και του χαμηλού βάρους, χρησιμοποιείται ευρύτατα σε αεροδιαστημικές εφαρμογές. Στη ναυπηγική χρησιμοποιούνται σε εξειδικευμένες εφαρμογές όπως σε ταχύπλοα υδροπτέρυγα και υψηλών απαιτήσεων υποβρύχια οχήματα.

Οι ίνες αυτές διατίθενται σε διάφορες μορφές: συνεχή νήματα ενωμένα παράλληλα ή έχοντας υποστεί περιστροφή (rovings, yarns), σε υφάσματα πυκνής πλέξης, σε τυχαία κατανομή (mat) και σε λωρίδες κολλημένες ή ελαφρά ραμμένες μεταξύ τους (tapes).

Η διαδικασία παραγωγής αυτών των ινών οδηγεί στη δημιουργία είτε ινών υψηλής αντοχής (high strength – H.S.) είτε, ινών υψηλού μέτρου ελαστικότητας (high modulus – H.M.) που μάλιστα είναι ακριβότερες.

❖ Ίνες Aramid

Πρόκειται για πολυμερικές ίνες που κατασκευάστηκαν το 1971 που πλέκονται εύκολα δημιουργώντας υφάσματα. Έχουν πολύ υψηλή ειδική αντοχή σε εφελκυσμό λόγω του μικρού ειδικού βάρους αλλά χαμηλή σε θλίψη και κάμψη. Άλλο σημαντικό πλεονέκτημά τους είναι ο υψηλός συντελεστής απόσβεσης κραδασμών. Οι ίνες παράγονται μεμονωμένα και έχουν διαμέτρους περίπου 12 μm. Το κόστος τους είναι πολύ υψηλότερο από τις ίνες γυαλιού και λίγο μεγαλύτερο από τις ίνες άνθρακα υψηλής αντοχής.

❖ Άλλες Ίνες

Άλλων ειδών ίνες που όμως δεν παρουσιάζουν εφαρμογές στη ναυπηγική είναι οι ίνες boron, κάποιες κεραμικές όπως οι ίνες αλούμινας και καρβιδίου του πυριτίου καθώς και διάφορες οργανικές.

6.5. Μηχανική Συμπεριφορά Σύνθετων Υλικών

Εν γένει, τα περισσότερα υλικά είναι ομογενή ή/και ισοτροπικά. Ομογενές καλείται το υλικό που εμφανίζει σε κάθε σημείο του ομοιόμορφες ιδιότητες, οπότε οι αυτές δεν είναι συνάρτηση της θέσης του σημείου αυτού στο υλικό. Ισοτροπικό καλείται το υλικό που οι ιδιότητές του σε κάποιο σημείο είναι ίδιες σε όλες τις διευθύνσεις.

Τα σύνθετα υλικά είναι συχνά και ετερογενή και μη ισοτροπικά (ορθοτροπικά ή γενικότερα ανισοτροπικά). Ετερογενές καλείται το υλικό που εμφανίζει μη ομοιόμορφες ιδιότητες μέσα στο σώμα του οπότε αυτές είναι συνάρτηση της θέσης του σημείου αυτού στο υλικό. Ορθοτροπικό καλείται το υλικό που έχει τρία κάθετα μεταξύ τους επίπεδα συμμετρίας και ταυτόχρονα οι ιδιότητες σε κάποιο σημείο του είναι διαφορετικές στις τρεις κάθετες διευθύνσεις. Ανισοτροπικό καλείται αυτό που οι ιδιότητες σε κάποιο σημείο είναι διαφορετικό σε όλες τις διευθύνσεις και δεν εμφανίζει επίπεδα συμμετρίας ιδιοτήτων.

Τα σύνθετα υλικά ως ετερογενή μελετώνται με δύο τρόπους, μικροσκοπικά (μικρομηχανικά) και μακροσκοπικά (μακρομηχανικά). Η συμπεριφορά τους μελετάται μικροσκοπικά όταν εξετάζεται σε μικροσκοπικό επίπεδο η ετερογένεια τους και η αλληλεπίδραση των συστατικών τους μερών, ενώ μελετάται μακροσκοπικά όταν το υλικό θεωρείται ομογενές και η δράση των συστατικών μερών αντισταθμίζεται με ισοδύναμες, μέσες ιδιότητες που ισχύουν σε κάθε σημείο του υλικού.

Ο καθορισμός των ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών βασίζεται σε πειράματα τα οποία συσχετίζουν την παραμόρφωση με την καταπόνηση. Επίσης, η έμφυτη ανισοτροπικότητά τους (τις περισσότερες φορές μόνο ορθοτροπικότητα) οδηγεί σε χαρακτηριστικά μηχανικής συμπεριφοράς αρκετά διαφορετικά από εκείνα των συμβατικών ισοτροπικών υλικών. Για παράδειγμα, μια διατμητική τάση προκαλεί διατμητική παραμόρφωση σε ορθοτροπικό υλικό όμως το μέγεθος αυτής είναι ανεξάρτητο των μέτρων ελαστικότητας του Young και των λόγων του Poisson.

Σε γενικές γραμμές τα σύνθετα υλικά που χρησιμοποιούνται στη ναυπηγική βιομηχανία έχουν μικρότερη δυσκαμψία από τα αντίστοιχα μεταλλικά ενώ εμφανίζουν και διαφορετικούς τρόπους βλάβης και αστοχίας. Για παράδειγμα, ενώ ένα ενισχυμένο μεταλλικό έλασμα θα μετέβαινε από την ελαστική παραμόρφωση στην πλαστική και θα κατέρρευε ολικά, στα πολύστρωτα ελάσματα αστοχεί κάθε φορά μια διαφορετική στρώση προκαλώντας διαφορές στην αντοχή και στη δυσκαμψία και προειδοποιητικές ρωγμές στις στρώσεις έως ότου οδηγηθούμε σε καταστροφική αστοχία. Η διάδοση των ρωγμών δε γίνεται με τον ίδιο τρόπο όπως στα μέταλλα και η πιο συνήθης μορφή αστοχίας μεταξύ δύο επάλληλων στρώσεων είναι η αποκόλληση τους (delamination) που όμως είναι δυνατό να μην οδηγήσει σε εισροή νερού όπως θα γινόταν στα μέταλλα. Επίσης, τα σύνθετα υλικά δεν έχουν όριο διαρροής αλλά συμπεριφέρονται ελαστικά μέχρι τη θραύση οπότε η καμπύλη τάσεων – παραμορφώσεων είναι περίπου μία ευθεία γραμμή. Για το λόγο αυτό οι συντελεστές ασφάλειας που αναφέρονται στην τάση θραύσης είναι γενικά υψηλότεροι. Τέλος, η αντοχή και η δυσκαμψία τους είναι διαφορετικές όταν αυτά φορτίζονται σε

εφελκυσμό, θλίψη ή κάμψη ενώ, οι ιδιότητες σε κάμψη είναι γενικά υψηλότερες, συνήθως ως και δύο φορές, από εκείνες σε εφελκυσμό και θλίψη.

6.6. Αντοχή Στις Καιρικές Συνθήκες (Weathering)

Η αντοχή στις καιρικές συνθήκες των διαφόρων σύνθετων υλικών γίνεται με την υποβολή δειγμάτων αυτών στην επίδραση ακτινοβολίας (lightening) προερχόμενη από κατάλληλη λυχνία (π.χ. Ξένου) η οποία δίνει φάσμα παραπλήσιας μορφής με το ηλιακό φως. Επίσης, ρυθμίζεται η θερμοκρασία και η υγρασία ώστε να εξομοιώνονται όσο το δυνατόν καλύτερα οι πραγματικές καιρικές συνθήκες.

Ο έλεγχος της αντοχής στις καιρικές συνθήκες μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Είναι δυνατόν είτε να εξεταστεί σειρά δειγμάτων υπό τις ίδιες συνθήκες ώστε να γίνουν συγκριτικές παρατηρήσεις είτε να γίνουν συγκρίσεις μετρήσεων με χρήση εξειδικευμένων οργάνων.

Η προστασία έναντι των καιρικών συνθηκών αφορά κυρίως στην προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία και μπορεί να βελτιωθεί με χρήση πρόσθετων πολυμερών που λειτουργούν ως φίλτρα ή ως μέσα δέσμευσης της υπεριώδους ακτινοβολίας.

6.7. Κατασκευαστική Διαμόρφωση

➤ Στρώση (layer, ply, lamina): Πρόκειται για επίπεδη και σε ορισμένες περιπτώσεις καμπύλη διαμόρφωση ινών σε μία μήτρα (ρητίνη). Οι ίνες αποτελούν το κύριο μέσο ενίσχυσης ή μεταφοράς φορτίο ενώ η μήτρα τις υποστηρίζει, τις προστατεύει και παρέχει ένα μέσο διανομής φορτίου από τη μία ίνα στην άλλη.

➤ Πολύστρωτο (laminated): Πρόκειται για στιβάδα στρώσεων, η μία πάνω στην άλλη, όπου βέβαια η κάθε στρώση μπορεί να έχει διαφορετικό προσανατολισμό των κύριων διευθύνσεων του υλικού σε σχέση με τα γεωμετρικά του άκρα. Οι διάφορες στρώσεις ενώνονται κολλιούνται μεταξύ τους με το ίδιο υλικό μήτρας που υπάρχει σε κάθε μεμονωμένη στρώση. Κύριο στόχο της επίστρωσης επάλληλων στρώσεων προς σχηματισμό πολύστρωτου αποτελεί η ρύθμιση των αντοχών και των δυσκαμψιών στις διάφορες διευθύνσεις. Κύριο πρόβλημα αποτελούν οι διατμητικές τάσεις μεταξύ των πολύστρωτων αφού η κάθε στρώση τείνει να παραμορφώνεται ανεξάρτητα από τις υπόλοιπες. Αυτές οι διατμητικές τάσεις μεγιστοποιούνται συνήθως στα άκρα των πολύστρωτων και μπορούν να οδηγήσουν ακόμα και σε αποκόλληση των στρώσεων (delamination).

➤ Κατασκευή Sandwich: Πρόκειται για κατασκευή αποτελούμενη από δύο λεπτά περιβλήματα (skins, faces) από ινώδη σύνθετα υλικά (FRP) που κολλιούνται εκατέρωθεν ενός παχύτερου αλλά ελαφρύτερου πυρήνα από αφρό ή ξύλο balsa. Στο σημείο αυτό έγκειται και η δυσκολία του εγχειρήματος αφού απαιτούνται συγκεκριμένα μέτρα ώστε να εξασφαλιστεί καλή σύνδεση μεταξύ των περιβλημάτων και του πυρήνα. Σκοπός της συγκεκριμένης δομής είναι η αύξηση της ακαμψίας, αυξανόμενου του πάχους της πλάκας, με σχετικά μικρή αύξηση του βάρους. Η πλάκα sandwich λειτουργεί με τρόπο παρόμοιο με εκείνον της δοκού I, με τη διαφορά ότι εδώ πετυχαίνεται καλύτερη αποτελεσματικότητα τοποθετώντας το υλικό μακριά από τον ουδέτερο άξονα. Τα περιβλήματα φέρουν την κάμψη ενώ ο πυρήνας τα θλιπτικά φορτία και τα μεταφέρει στις στηρίξεις.

6.8. Κατασκευαστικές Μέθοδοι Ινωδών Σύνθετων Υλικών (FRP)

Οι κυρίαρχες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή FRP παρουσιάζονται αναλυτικά στις παρακάτω παραγράφους.

6.8.1. Μορφοποίηση με Απλή Επαφή (Contact Molding)

Πρόκειται για μια από τις πιο συνηθισμένες μεθόδους κατασκευής F.R.P., που χρησιμοποιείται ευρέως και στη ναυπηγική για την κατασκευή σκαφών όλων των μεγεθών από ινώδη σύνθετα υλικά. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται ένα ανοικτό καλούπι της επιθυμητής κατασκευής.

Το πρώτο στάδιο αφορά στη δημιουργία του καλουπιού. Όσον αφορά στη ναυπηγική, τα καλούπια μικρών σκαφών κατασκευάζονται από GRP, με βάση ένα αρσενικό ξύλινο 'πρότυπο'. Η εξωτερική επιφάνεια αυτού του προτύπου καθορίζει επακριβώς την απαιτούμενη κατασκευή (στην περίπτωση της ναυπηγικής, τη γάστρα). Η προετοιμασία του καλουπιού ολοκληρώνεται με την επικάλυψή του με μία στρώση από κερί ώστε να επιτευχθούν ομαλές επιφάνειες και από ένα αποκολλητικό μέσον ώστε να επιτευχθεί εύκολη αποκόλληση.

Στη συνέχεια, εφαρμόζεται μία χρωματισμένη εξωτερική επικάλυψη από ρητίνη καλής ποιότητας (gel coat), είτε με ψεκασμό είτε με πινέλο. Σκοπός αυτής της επικάλυψης είναι η πολύ καλή εξωτερική εμφάνιση και γυαλάδα της τελικής κατασκευής σε συνδυασμό με την προστασία των επακόλουθων στρώσεων από την άμεση επαφή τους με το εξωτερικό περιβάλλον.

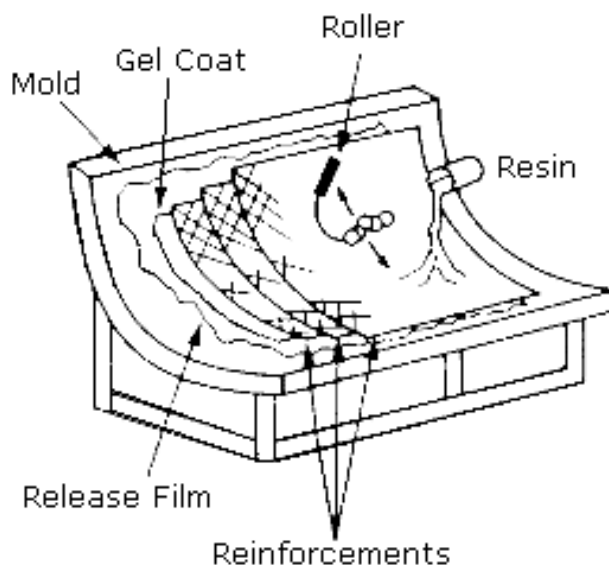
Η επόμενη επίστρωση (καλείται barrier coat) πρέπει να εφαρμοστεί πριν στερεοποιηθεί τελείως το gel coat, είτε με ψεκασμό (spray – up) είτε, με το χέρι (hand lay – up). Αυτή η στρώση βοηθά στη βελτίωση της ποιότητας της εξωτερικής εμφάνισης της κατασκευής αφού βελτιώνει τις ιδιότητες του gel coat μειώνοντας τις ρωγματώσεις. Ακολουθεί η πρώτη στρώση ενίσχυσης (καλείται skin laminate) που διατηρείται πολύ λεπτή ώστε να βελτιωθεί η αντοχή του gel coat και να αποφευχθούν φαινόμενα όσμωσης. Έπειτα, επιστρώνονται διάφορες άλλες στρώσεις ώστε να αυξηθεί το πάχος της κατασκευής με δυσανάλογη αύξηση του βάρους (coating material). Στο τέλος ακολουθούν τα τελικά FRP επιστρώματα (bulk laminate) ώστε να ενισχυθούν η αντοχή και οι δομικές ιδιότητες της κατασκευής.

Η επίστρωση με ψεκασμό είναι μία ημι-αυτοματοποιημένη μέθοδος παραγωγής σε γραμμή που περιλαμβάνει την ανάμιξη στο πιστόλι ψεκασμού, πλεξίδων νημάτων γυαλιού (glass rovings) μήκους 25 έως 50mm, πολυεστερικής ρητίνης, επιταχυντή και καταλύτη. Στη συνέχεια το επίστρωμα αφού ψεκαστεί στην επιφάνεια, μορφοποιείται πιεζόμενο με ρολά με το χέρι. Η ποιότητα της παραγόμενης κατασκευής είναι χαμηλότερη από αυτήν με επίστρωση με το χέρι.

Η επίστρωση με το χέρι περιλαμβάνει μία υγρή ρητίνη αναμεμιγμένη με καταλύτη και επιταχυντή που εναποτίθεται ελεύθερα επάνω στο προηγούμενο επίστρωμα από gel coat με τη βοήθεια πινέλου ή πιστολιού ψεκασμού. Έπειτα, ξετυλίγεται από ρολό μία στρώση ενισχυτικών (είτε υαλοπίλημα, είτε υαλούφασμα) που απλώνεται πάνω στην υγρή ρητίνη με πινέλο ή ρολό ώστε να αποφευχθεί η

δημιουργία φυσαλίδων αέρα. Η ποιότητα της παραγόμενης επιφάνειας είναι πολύ καλή και χρησιμοποιείται και για κατασκευές υψηλών απαιτήσεων.

Και οι δύο τρόποι επίστρωσης εμφανίζουν χαμηλό κόστος αφού δεν απαιτούν την παρουσία μεγάλου και ακριβού εξοπλισμού. Επίσης, παρέχουν τη δυνατότητα παραγωγής μεγάλων και περίπλοκων κατασκευών. Παρόλα αυτά απαιτούν αρκετές εργατοώρες, η ποιότητα της κατασκευής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επιδεξιότητα και εμπειρία του τεχνίτη και είναι δύσκολη η διατήρηση της ομοιομορφίας σε ένα και μόνο προϊόν ή μεταξύ των προϊόντων.



Εικόνα 6. 4. Μέθοδος επίστρωσης με το Χέρι

6.8.2. Μορφοποίηση με Πίεση (*Compression Molding*)

Πρόκειται για μεθόδους που περιλαμβάνουν την άσκηση πίεσης συνοδευόμενη συνήθως και από θερμότητα ώστε να επιταχυνθούν οι διαδικασίες πολυμερισμού και σκλήρυνσης, να μειωθούν τα κενά αέρα και να αυξηθεί η περιεκτικότητα σε ίνες. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι είναι η μορφοποίηση με σάκο κενού (*vacuum bag molding*), η εξέλιξή της σε μέθοδο έκχυσης ρητίνης σε σάκο κενού (*vacuum infusion processing – V.I.P.*) και η μορφοποίηση σε θερμαινόμενο θάλαμο πίεσης (*autoclave molding*).

Κατά τη μορφοποίηση σε σάκο κενού, μετά τη εφαρμογή του μη στερεοποιημένου πολύστρωτου πάνω στην επιφάνεια του καλουπιού (αρσενικό ή θηλυκό) τοποθετείται ένα ελαστικό διάφραγμα (μεμβράνη ή σάκος), στεγανοποιούνται αεροστεγώς τα άκρα και αναρροφάται ο αέρας ώστε το πολύστρωτο να φορτιστεί σε πίεση που φτάνει και το 1 bar. Για την επιτάχυνση της διαδικασίας σκλήρυνσης η όλη εγκατάσταση μπορεί να τοποθετηθεί μέσα σε φούρνο ή να χρησιμοποιηθεί ένα θερμαινόμενο καλούπι.

Εξέλιξη της παραπάνω μεθόδου αποτελεί η μέθοδος έκχυσης ρητίνης σε σάκο κενού. Οι ενισχυτικές ίνες τοποθετούνται ξερές πάνω στο καλούπι που κλείνεται αεροστεγώς και αναρροφάται ο αέρας ενώ ταυτόχρονα η ρητίνη εκχύεται με πίεση.

Κατά τη μορφοποίηση σε θερμαινόμενο θάλαμο πίεσης επιτυγχάνονται πολύ υψηλότερες πιέσεις από 5 έως 15 bar οπότε αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ίνες της κατασκευής και παρουσιάζοντας καλύτερες μηχανικές ιδιότητες.

Οι μέθοδοι αυτής της κατηγορίας οδηγούν σε πολύς καλής ποιότητας κατασκευές που διατηρείται από κατασκευή σε κατασκευή. Παρόλα αυτά, ο απαιτούμενος εξοπλισμός έχει πολύ υψηλό κόστος και στην περίπτωση που χρησιμοποιείται φούρνος ή θερμαινόμενος θάλαμος πίεσης, δημιουργείται αυτομάτως περιορισμός στο μέγεθος των παραγόμενων προϊόντων.



Εικόνα 6. 5. Προετοιμασία Μεθόδου Έκχυσης Ρητίνης σε Σάκο Κενού –V.I.P.

6.8.3. Μέθοδος Περιέλιξης Ινών (Filament Winding)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στην κατασκευή κυλινδρικών κατασκευών από σύνθετα υλικά. Οι ενισχυτικές ίνες, που είναι σε μορφή πλεξίδων νήματος, εμβαπτίζονται σε λουτρό ρητίνης και στη συνέχεια τυλίγονται γύρω από ένα αξονικό καλούπι (καλείται mandrel) ώστε να ληφθεί το ζητούμενο σχήμα. Ακολουθεί ξήρανση στον αέρα ή σε κλίβανο. Το αποτέλεσμα είναι κατασκευές υψηλής μηχανικής αντοχής λόγω του ισχυρού προσανατολισμού των ινών. Για την εφαρμογή της μεθόδου πρέπει το αξονικό καλούπι να αντέχει τα θλιπτικά φορτία από την τάση περιέλιξης καθώς και τις υψηλές θερμοκρασίες που δημιουργούνται κατά τη σκλήρυνση.

Η μέθοδος αυτή μπορεί να αυτοματοποιηθεί και κατ' επέκταση να μειωθεί σημαντικά το κόστος της. Περιλαμβάνει τη χρήση λιγότερου υλικού, εργασίας και μεταφορικών σε σχέση με τις περισσότερες μεθόδους. Σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί η παραγωγή εξαιρετικά ελαφρών κατασκευών με υψηλές μηχανικές ιδιότητες.

Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την κατασκευή δεξαμενών αποθήκευσης καυσίμων, νερού, χημικών και αγωγών υψηλών πιέσεων (π.χ. υποθαλάσσιοι αγωγοί και δίκτυο σωληνώσεων σκαφών).



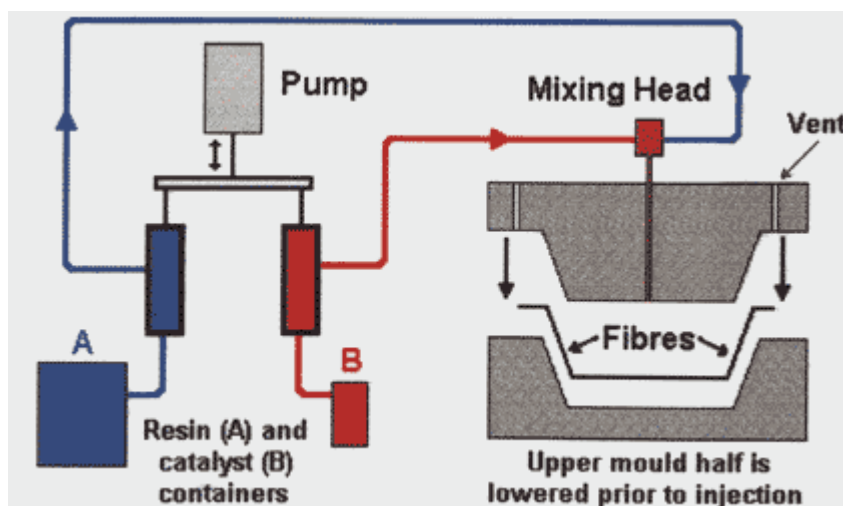
Εικόνα 6. 6. Μέθοδος Περιέλιξης Ινών

6.8.4. Μέθοδος Έκχυσης Ρητίνης (*Resin Transfer Molding - RTM*)

Πρόκειται για αυτοματοποιημένη μέθοδο παραγωγής που έχει την απαρχή της τη δεκαετία του 1930 (Marco process) όπου χρησιμοποιούνται ένα αρσενικό και ένα θηλυκό καλούπι όπου ανάμεσά τους τοποθετούνται οι ξηρές ενισχυτικές ίνες. Έπειτα, ένα μίγμα ρητίνης και καταλύτη εισέρχεται υπό πίεση από ένα κανάλι έκχυσης ώστε να ρέει ανάμεσα από τις ενισχυτικές ίνες προς το κανάλι διαφυγής. Καθώς οι ενισχυτικές ίνες ανθίστανται στο ροή αυτή, μια δύναμη απαιτείται για τη διατήρηση της ισορροπίας που προέρχεται από τη διαφορά πίεσης της ρητίνης στο κανάλι έκχυσης και της πίεσης του αέρα μέσα στο καλούπι. Με αυτή τη διαδικασία αφαιρούνται τα κενά αέρα από το επίστρωμα. Αφού γίνει η σκλήρυνση της ρητίνης, το καλούπι μπορεί να ανοίξει και να απομακρυνθεί το τελικό προϊόν.

Για να προληφθεί η είσοδος αέρα μέσα στην κοιλότητα του καλουπιού, συνήθως διαμορφώνεται ένα περιφερειακό κανάλι που ονομάζεται στεγανοποιητική στεφάνη που διατηρεί πάντα πίεση αέρα μικρότερη από εκείνη της κοιλότητας του καλουπιού εμποδίζοντας έτσι τη διαρροή αέρα προς το καλούπι.

Με τη μέθοδο αυτή παράγονται εξαιρετικής εξωτερικής επιφάνειας και υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων προϊόντα, ελέγχεται το πάχος όλων των συνιστωσών μερών μίας κατασκευής ώστε να είναι ομοιόμορφου πάχους ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η εκπομπή αερίων κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Εκτός των άλλων ορισμένα είδη ενισχύσεων (παχιά ή τρισδιάστατα υφάσματα) που είναι δύσκολο να επιστρωθούν με τα συμβατικά μέσα, με τη μέθοδο αυτή επιστρώνονται χωρίς τη δημιουργία σημαντικών προβλημάτων. Παρόλα αυτά, η μέθοδος απαιτεί υψηλό αρχικό κόστος λόγω των δύο καλουπιών.



Εικόνα 6. 7. Μέθοδος Έκχυσης Ρητίνης

6.8.5. Λοιπές Μέθοδοι

Άλλες μέθοδοι παραγωγής κατασκευών από σύνθετα υλικά, που όμως χρησιμοποιούνται σπάνια στη ναυπηγική, είναι η μέθοδος μορφοποίησης με διαιρετό καλούπι (matched die molding), η μέθοδος μορφοποίησης με έλξη (pultrusion) και η μέθοδος συνεχούς μορφοποίησης ελασμάτων (sheet molding compounds – S.M.C.).

6.9. Υγιεινή & Ασφάλεια

Το ασφαλές περιβάλλον εργασίας και ο περιοδικός έλεγχος του είναι ουσιώδη στοιχεία κατά τις διάφορες διεργασίες παραγωγής. Πολλά από τα χρησιμοποιούμενα υλικά όπως οι ρητίνες, τα διάφορα σκληρυντικά μέσα και οι ενισχυτικές ίνες αποτελούν ενδεχόμενο κίνδυνο για την υγεία των εργαζομένων στη γραμμή παραγωγής προϊόντων από σύνθετα υλικά.

Μέτρα ασφάλειας που πρέπει να λαμβάνονται από τη διοίκηση της μονάδας παραγωγής είναι η απομόνωση και ο επαρκής εξαερισμός εκείνων των χώρων όπου υπάρχει έκθεση των εργαζομένων σε επικίνδυνες ουσίες. Τέτοιοι χώροι είναι οι χώροι μίξης των ρητινών, σκλήρυνσης, πολυμερισμού και επιδιόρθωσης προϊόντων. Επίσης, πρέπει να υπάρχει συνεχής ενημέρωση και εκπαίδευση του προσωπικού ώστε να ελαχιστοποιείται η έκθεση του σε βλαπτικές ουσίες για το δέρμα ή/και το αναπνευστικό σύστημα. Επιπλέον, πρέπει να ακολουθούνται σε όλες τις διαδικασίες παραγωγής και ελέγχου οι ενδεδειγμένες διαδικασίες, να ακολουθείται κάποιο πρόγραμμα υγιεινής του προσωπικού που θα περιλαμβάνει και τον καθαρισμό του προστατευτικού του εξοπλισμού. Εκτός των άλλων, οι έλεγχοι των διαδικασιών παραγωγής πρέπει να είναι περιοδικοί και να υπάρχει συνεχής και ουσιαστική επίβλεψη του προσωπικού.

Αναφορικά με τον προσωπικό προστατευτικό εξοπλισμό του προσωπικού, συνήθως απαιτείται η χρήση γαντιών, προστατευτικού ρουχισμού και γυαλιών προστασίας ειδικά στα τμήματα που περιλαμβάνουν έκθεση σε ρητίνες, σκληρυντές και διαλύτες. Τα υλικά παρασκευής του προστατευτικού εξοπλισμού πρέπει να είναι

τέτοια ώστε να μπορούν να προστατεύσουν έναντι στις συγκεκριμένες ουσίες. Επειδή όμως δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία ακόμα για τα παραπάνω, πρόκειται ουσιαστικά για μια διαδικασία δοκιμής και λάθους (trial and error process). Προστασία της αναπνοής απαιτείται εκεί όπου συμβαίνουν εξώθερμες διεργασίες, εκεί όπου τα επίπεδα σκόνης είναι υψηλά και εκεί που εξαιρετικά μεγάλες επιφάνειες επιστρώνονται με το χέρι. Τέλος, μία ακόμη μέθοδος για ελεγχόμενη έκθεση του προσωπικού σε επικίνδυνες συνθήκες είναι ο προγραμματισμός συγκεκριμένων διαδικασιών ώστε να βρίσκεται στο χώρο μόνο το ελάχιστο απαιτούμενο προσωπικό δυναμικό.

6.10. Εφαρμογές στη Ναυπηγική Βιομηχανία

Μπορεί η χρήση σύνθετων υλικών στη ναυπηγική βιομηχανία να βρίσκεται ακόμα σε εμβρυακό στάδιο παρόλα αυτά, έχει συντελεστεί τρομακτική ανάπτυξη στη χρήση τους τα τελευταία τριάντα χρόνια. Σήμερα σύνθετα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξ ολοκλήρου κατασκευή γάστρας μικρών σκαφών, όπως τα αλιευτικά και τα σκάφη αναψυχής, πολεμικών πλοίων και τμημάτων μεγάλων κατασκευών όπως οι υπερκατασκευές μεγάλων εμπορικών πλοίων.

Η πρώτη απόπειρα εφαρμογής της τεχνολογίας των σύνθετων υλικών στη ναυπήγηση μικρών σκαφών φαίνεται ότι πραγματοποιήθηκε από το Πολεμικό Ναυτικό των Η.Π.Α. στις αρχές του 1940 με μερική μόνο επιτυχία. Όταν λίγο αργότερα, τη δεκαετία του 1950, γνώρισε αλματώδη ανάπτυξη η μέθοδος επίστρωσης με το χέρι, τα ποσοστά μικρών σκαφών από GRP αυξήθηκε μεταξύ των ετών 1952 και 1972 από το 4% στο 80%, τιμή που διατηρήθηκε σταθερή κατά τη δεκαετία του 1980. Επιπλέον βασικοί λόγοι αυτής της αύξησης είναι αφενός η ανάπτυξη του αισθήματος ασφάλειας που αυτά τα σκάφη ενέπνεαν αφετέρου, η μικρότερη κατανάλωση καυσίμου σε συνδυασμό με την ανάπτυξη υψηλών ταχυτήτων λόγω της μείωσης του βάρους των παραγόμενων σκαφών.

Τα αλιευτικά σκάφη ενισχυμένα με ίνες γυαλιού άργησαν να γίνουν αποδεκτά λόγω των υψηλών απαιτήσεων αντοχής. Σήμερα στατιστικές δείχνουν ότι η τάση αυτή έχει ξεπεραστεί αφού το ποσοστό των νηολογημένων αλιευτικών σκαφών από GRP σε ορισμένες χώρες ξεπερνά το 60% .

Εφαρμογές ινωδών σύνθετων υλικών στην πολεμική βιομηχανία αποτελούν τα αποβατικά σκάφη, τα ταχύπλοα περιπολικά και κάποια υποβρύχια οχήματα. Εφαρμογή σύνθετων υλικών ενισχυμένων με ίνες γυαλιού αποτελούν τα ναρκαλιευτικά σκάφη γιατί με τη χρήση τους επιτυγχάνεται χαμηλή μαγνητική υπογραφή, ώστε να αποφεύγεται η ενεργοποίηση των μαγνητικών ναρκών.

Αναφορικά με σκάφη υψηλών αποδόσεων, σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται στην κατασκευή σκαφών υδροπτερυγων αφού έτσι μειώνεται το βάρος και το σχετικά υψηλότερο κόστος κτήσης τους ισοσκελίζεται από το χαμηλό κόστος συντήρησης καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του. Επίσης, σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται και σε ιστιοπλοϊκά αγώνων και ταχύπλοα σκάφη υπερ-υψηλής απόδοσης. Σε αυτές τις περιπτώσεις δεν υπάρχει συνήθως περιορισμός στο κόστος και συνήθως χρησιμοποιούνται νέες, ακραίες τεχνολογίες που μελλοντικά αποτελούν τη βάση δεδομένων για νέες μεθόδους σχεδιασμού στα συμβατικά πλοία.

Τα σύνθετα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί και στην κατασκευή επανδρωμένων ή μη υποβρύχιων οχημάτων που σχεδιάζονται για συνεχή λειτουργία υπό της επιφάνειας της θάλασσας και σε μεγάλα βάθη. Εκεί το ζητούμενο είναι να ελαχιστοποιηθεί το βάρος της κατασκευής ώστε να αυξηθεί το ωφέλιμο φορτίο (π.χ. μπαταρίες) και να αυξηθεί το επιχειρησιακό τους εύρος.

Η χρήση τους για την κατασκευή των υπερκατασκευών των πλοίων οδηγεί στην αποφυγή της ανεπιθύμητης αλληλεπίδρασης της με τη γάστρα και στην επίτευξη καλύτερης αντίστασης στη φωτιά. Επίσης, η συνεπαγόμενη μείωση του βάρους των υπερκατασκευών συνεπάγεται ότι στο πλοίο μπορεί να εγκατασταθεί επιπλέον εξοπλισμός άνω της ίσαλου γραμμής χωρίς να θυσιάζεται η ευστάθεια.

Άλλες εφαρμογές αφορούν στην κατασκευή αξόνων και ελίκων καθώς και πτερυγίων και υδροδυναμικών βοηθημάτων που προσαρμόζονται στις γάστρες υποβρυχίων. Επίσης, σύνθετα υλικά εφαρμόζονται στην παραγωγή θόλων ραντάρ αεροσκαφών και θόλων ηχοβολιστικών στα πολεμικά πλοία.

Μελλοντικά, η χρήση αυτών των υλικών αναμένεται να επεκταθεί και σε άλλους τομείς, όπως για παράδειγμα στον τομέα των πλωτών κατασκευών, αφού στα τόσα χρόνια λειτουργίας όλων των σκαφών που αναφέρθηκαν παραπάνω δεν έχουν προκύψει σημαντικά προβλήματα κόπωσης και διάβρωσης. Αυτό οφείλεται και στην πείρα που αποκτήθηκε από μερικές καταστροφικές αστοχίες και στη συστηματοποίηση των μεθόδων ελέγχου και επιθεώρησης των κατασκευών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

Γήρανση – Χρωματομετρία – Πρόβλεψη Ρυθμού Διάβρωσης

7.1. Γενικά

Τα χρώματα και οι επικαλύψεις χρησιμοποιούνται για να προστατέψουν τα υποστρώματα και για να προσδώσουν μια ελκυστική εξωτερική εμφάνιση. Και οι δύο αυτές λειτουργίες διάβρωσης επηρεάζονται από το φαινόμενο της **γήρανσης**. Οι τέσσερις κυριότεροι παράγοντες που εμπλέκονται στη γήρανση είναι το ηλιακό φως (ιδίως η υπεριώδης ακτινοβολία), η υγρασία, το οξυγόνο και η θερμότητα. Άλλοι παράγοντες που εντείνουν το φαινόμενο της γήρανσης είναι η έκθεση σε χημικά, κάποιοι παροδικοί περιβαλλοντικοί παράγοντες μόλυνσης όπως η όξινη βροχή και ο άνεμος καθώς και διάφοροι βιολογικοί παράγοντες όπως βακτήρια, έντομα και μύκητες.

7.2. Φυσική Γήρανση

Με τον όρο φυσική γήρανση των υλικών νοούνται οι διάφορες μεταβολές που υφίστανται γενικά τα υλικά από την επίδραση διάφορων περιβαλλοντικών παραγόντων και οι οποίες είναι ανεξάρτητες από τις μηχανικές καταπονήσεις που υφίστανται.

Η ραγδαία αύξηση των ρύπων στην ατμόσφαιρα, κατά τα τελευταία χρόνια, έχει επιταχύνει τη γήρανση των υλικών και έχει προκαλέσει αλλοιώσεις και φθορές, οι οποίες ήταν σχεδόν άγνωστες στο παρελθόν.

Συνεπώς, η γνώση των αιτιών της γήρανσης των υλικών συμβάλλει αποφασιστικά στην ορθή χρήση τους, στην προστασία τους και τελικά στην ανθεκτικότητά τους στο χρόνο.

7.3. Ανάλυση Παραγόντων που Εμπλέκονται στο Φαινόμενο της Γήρανσης

Το **ηλιακό φως** αποτελείται από την ορατή, την υπεριώδη και την υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η βλαβερή περιοχή του ηλιακού φωτός έχει αποφασιστεί ότι είναι η υπεριώδης (ultraviolet – UV), ειδικά στα μικρότερα μήκη κύματος. Χωρίζεται σε τρεις χώρους: UV-A [315-400nm]. UV-B [280-315nm], UV -C [200-280nm]. Η UV- C είναι η πιο βλαβερή αλλά φιλτράρεται από την ατμόσφαιρα. Η UV-A διαφέρει από τη UV-B τόσο στο μήκος κύματος όσο και στο βαθμό σοβαρότητας της καταστροφής. Στα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται στην επιταχυνόμενη γήρανση, το φως εξομοιώνεται από τόξα υδραργύρου, τόξα άνθρακα ανοικτού και κλειστού τύπου, τόξα ξένου, λαμπτήρες φθορίου και από την ανάκλαση του φωτός που συλλέγεται. Η επιλογή τους έγινε διότι βρέθηκε είτε ότι εξομοιώνουν καλύτερα την υπεριώδη ακτινοβολία του ηλιακού φωτός είτε ότι προκαλούν ταχύτερα

δραματικές αλλαγές στην επικάλυψη. Ανάλογα με τον τύπο της επικάλυψης και τις συνθήκες περιβάλλοντος έχουν διατυπωθεί πολλές διαφορετικές προδιαγραφές οι οποίες υποδεικνύουν ποια πηγή φωτός θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί. Μόλις επιλεγθεί η πηγή φωτός, γίνεται η υπόθεση ότι πραγματοποιούνται αρκετές δοκιμές σε μια περίοδο αρκετών μηνών ή ετών ώστε να εκτιμηθεί η σχετική απόδοση των χρωμάτων. Εντούτοις, η υπόθεση αυτή δεν είναι πάντα σωστή. Η πηγή τόξου ξένου είναι η μόνη συσκευή που πωλείται πάντα με τη δυνατότητα μέτρησης της ακτινοβολίας ως παράμετρο λειτουργίας και όχι ως απλή επιλογή. Όμως, ακόμα και με αυτόν τον έλεγχο, η απόδοση της πηγής ποικίλει ανάλογα με τη φροντίδα και τη συντήρηση της συσκευής. Η υπεριώδης ακτινοβολία μπορεί να προκαλέσει αποχρωματισμό, πρόωρη απώλεια στιλπνότητας, αποφλοίωση, ψαθυρότητα και κιμωλίαση.

Η **υγρασία** συνήθως παραβλέπεται ως σημαντικός παράγοντας υποβάθμισης των χρωμάτων λόγω της εσφαλμένης αντίληψης ότι οι κατασκευές βρέχονται μόνο όταν βρέχει, όταν πιτσιλίζονται ή όταν είναι εμβαπτισμένες σε υγρά. Έρευνες στις ΗΠΑ και τον Καναδά αναφορικά με τον πραγματικό χρόνο εφύγρανσης έδειξαν ότι τα δοκίμια ήταν υγρά περίπου οκτώ ώρες καθημερινά. Μπορεί να προκαλέσει φλυκταίνωση, απολέπιση, μούχλα και πρόωση απώλεια πρόσφυσης. Αν το νερό διαπεράσει και αλληλεπιδράσει ή αντιδράσει με ένα υδατοδιαλυτό υλικό, τότε μπορεί να δημιουργηθεί ένα κελί όσμωσης. Εάν διαπεράσει την επικάλυψη και αντιδράσει με το υπόστρωμα τότε ο δεσμός υποστρώματος και επικάλυψης, μπορεί να εξασθενήσει ή και να καταστραφεί. Η υγρασία εξομοιώνεται με ψεκασμό νερού, υγραποίηση, ομίχλη ή εμβάπτιση. Η επιτάχυνση της υποβάθμισης είναι δυνατή αυξάνοντας τον αριθμό των κύκλων του υγρού/ξερού ή του χρόνου έκθεσης.

Η αυξημένη θερμοκρασία καθώς και οι θερμοκρασιακές μεταβολές μπορεί να οδηγήσουν στην ανάπτυξη τάσεων διαστολής και συστολής στην επικάλυψη. Αυτές οι τάσεις μπορεί να μεγαλώσουν από τη διαστολή και συστολή του ίδιου του υποστρώματος οδηγώντας σε απώλεια πρόσφυσης, ρηγμάτωση, αποφλοίωση, ψαθυροποίηση και χάραγμα της επιφάνειας. Η θερμοκρασία επιταχύνει τις επιδράσεις των άλλων παραγόντων γήρανσης. Γενικά, καλό είναι οι θερμοκρασίες δοκιμής να βρίσκονται εντός του αναμενόμενου πεδίου θερμοκρασιών και να αποφεύγονται υπερβολικές θερμοκρασίες.

Η **ύπαρξη οξυγόνου** εντείνει την οξειδωση της εξωτερικής επιφάνειας των επικαλύψεων. Η διαδικασία της οξειδωσης περιλαμβάνει σπάσιμο πρωτογενών και δευτερογενών δεσμών και διαφέρει για τους διάφορους χημικούς τύπους επικαλύψεων. Τα αποτελέσματά της εκτείνονται από ψαθυρότητα μέχρι αποσκλήρυνση μαζί με ράγισμα, ρηγμάτωση ή αποχωρισμό. Η δράση της ξεκινά συνήθως επιφανειακά καταστρέφοντας τις εξωτερικές συνδετικές στρώσεις του πολυμερούς. Το νερό μπορεί να περάσει διαμέσου των στρώσεων και να προκληθεί περαιτέρω καταστροφή (συχνά επιταχυνόμενη) των συνδετικών και βοηθητικών ουσιών. Η έκθεση σε οξυγόνο μεταβάλλεται αμελώς στις συσκευές επιταχυνόμενης γήρανσης. Η συμπίκνωση, η ομίχλη, η εμβάπτιση ή ο ψεκασμός με νερό μπορεί να εισάγει οξυγόνο στο περιβάλλον των δοκιμίων.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα μιας επικάλυψης είναι η διαδικασία της σκλήρυνσης ή στεγνώματος του επιστρώματος σε συνδυασμό με τις χρησιμοποιούμενες μεθόδους βαφής του μεταλλικού υποστρώματος. Επιπλέον, οι κατασκευές σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας έχουν να αντιμετωπίσουν τυχαίους περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως η όξινη βροχή, που επηρεάζουν τη ζωή του επιστρώματος.

7.4. Επιταχυνόμενη Γήρανση

Η επιταχυνόμενη ή τεχνητή γήρανση εμπεριέχει τη χρήση εργαστηριακού εξοπλισμού για την προσομοίωση της υποβάθμισης που συμβαίνει κατά της διάρκεια της έκθεσης σε πραγματικές συνθήκες περιβάλλοντος. Η γήρανση αυτή καλείται 'επιταχυνόμενη' γιατί τα φαινόμενα ακτινοβολίας- υγρασίας- θερμότητας είναι μεγαλύτερα είτε σε διάρκεια είτε σε ένταση από τα αντίστοιχα σε συνθήκες περιβάλλοντος. Το αποτέλεσμα μιας τέτοιας έκθεσης είναι η γρηγορότερη φθορά και υποβάθμιση της επικάλυψης σε σχέση με την έκθεση σε φυσικό περιβάλλον.

- Πλεονεκτήματα Επιταχυνόμενης Γήρανσης:

1. Δυνατότητα αναπαραγωγής δεδομένων συνθηκών σε καθημερινή βάση και σύγκριση μεταξύ εργαστηρίων. Στη φυσική γήρανση όπου δεν υπάρχει κανένας έλεγχος πάνω στους περιβαλλοντικούς παράγοντες, τα αποτελέσματα της δε δύναται να αναπαραχθούν..
2. Τα αποτελέσματα της τεχνητής γήρανσης είναι διαθέσιμα σε σύντομο χρονικό διάστημα σε σχέση με τη φυσική. Ο χρόνος που εξοικονομείται στις δοκιμές αυτές αντιστοιχεί σε μείωση των δαπανών για τη δημιουργία νέων προϊόντων.

- Μειονεκτήματα Επιταχυνόμενης Γήρανσης:

1. Υπάρχει πάντα ο κίνδυνος υπερβολικά επιθετικών τεχνητών συνθηκών οι οποίες να μην αντιστοιχούν στην πραγματικότητα οπότε προκύπτουν τελείως διαφορετικά αποτελέσματα από αυτά που θα προέκυπταν από φυσική γήρανση. Τα αποτελέσματα λοιπόν που προκύπτουν λειτουργούν ως συγκριτικά στοιχεία. Αν παρατηρηθούν παρόμοιοι τρόποι αποτυχίας μεταξύ μιας δοκιμής επιταχυνόμενης γήρανσης και μιας δοκιμής στο εξωτερικό περιβάλλον τότε μπορεί να αναπτυχθεί μια αντιστοιχία για το συγκεκριμένο προϊόν.
2. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από την επιταχυνόμενη γήρανση δε μπορούν πάντα να αναπαραχθούν.
3. Κάθε συσκευή τεχνητής γήρανσης έχει περιοχές λειτουργίας όπου η έκθεση είναι εντονότερη. Υπάρχουν λοιπόν επιδράσεις άνισης έκθεσης οπότε συνιστώνται διαδικασίες χειροκίνητης περιστροφής για τα δείγματα.
4. Η απόδοση μιας συσκευής τεχνητής γήρανσης επηρεάζεται και από τις συνθήκες που την περιβάλλουν. Οι συνθήκες περιβάλλοντος δεν καθορίζονται από τα πρότυπα του ASTM όμως δίνονται οδηγίες από τους κατασκευαστές. Στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται μια αεριζόμενη περιοχή ώστε να διατηρούνται ή να επιτευχθούν οι μεταβολές θερμοκρασίας μέσα στη συσκευή.

Δεδομένου ότι οι περισσότερες εργαστηριακές δοκιμές διάβρωσης είναι επιταχυνόμενες όπως θα δούμε στη συνέχεια, απαιτείται προσεκτική εκτέλεση τους και σε κατάλληλες συνθήκες ώστε να λάβουμε ορθά αποτελέσματα. Η ανωτέρω ανάγκη οδήγησε στην ανάπτυξη τυποποιημένων πειραματικών διαδικασιών σύμφωνα με συγκεκριμένα πρότυπα που περιλαμβάνουν συγκεκριμένες συνθήκες.

7.4.1. Γήρανση σε Θάλαμο Αλατονέφωσης

Εν γένει σε τέτοιες συσκευές, το σύστημα αλατονέφωσης αποτελείται από τρία κύρια μέρη:

i. Το πιεστικό μηχάνημα (αεροσυμπιεστής και αεροφυλάκιο)

Παρέχει την απαραίτητη πίεση αέρα στο στόμιο εξαγωγής που βρίσκεται στη βάση του θαλάμου εκνέφωσης που σε συνδυασμό με την παροχή διαλύματος, οδηγεί στη δημιουργία συγκεκριμένης ποσότητας νέφους μέσα στο θάλαμο. Η παροχή διατηρήθηκε περίπου σταθερή και ίση με 0,5-0,6lt/h κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Το πιεστικό μηχάνημα λειτουργεί αυτόματα σε εύρος πίεσης 6-8bar. Όταν η πίεση ξεπεράσει τα 8bar σταματά η λειτουργία του και ξαναρχίζει μόλις η πίεση πέσει κάτω από τα 6bar. Αυτή η διαδικασία γίνεται περίπου ανά μισή ώρα και εξαρτάται από τη ρύθμιση της πίεσης του θαλάμου αλατονέφωσης, που στο πείραμά μας είχε ρυθμιστεί στα 0,9-1,1bar.

ii. Τη δεξαμενή διαλύματος και τον πίνακα ελέγχου

Η δεξαμενή διαλύματος έχει επιφάνεια 50cm x 68cm και η χωρητικότητά της είναι 200lt. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείτο από απιονισμένο νερό και 5% NaCl βάσει της προδιαγραφής B117 της American Society for Testing and Materials(1939). Στον πυθμένα της δεξαμενής υπάρχει φίλτρο καθαρισμού ώστε να αποφεύγεται η διέλευση ακαθαρσιών στο θάλαμο εκνέφωσης.

Στο μπροστινό μέρος της δεξαμενής είναι ενσωματωμένος ο πίνακας ελέγχου της συσκευής που διαθέτει τους διακόπτες λειτουργίας, τις ενδείξεις πίεσης και θερμοκρασίας του θαλάμου και το χρονόμετρο. Το χρονόμετρο έχει δύο ενδείξεις, με υποδιαίρεση σε εκατοστά της ώρας, με την πρώτη να αναφέρεται στις συνολικές ώρες λειτουργίας της μηχανής και τη δεύτερη να αναφέρεται στις συνολικές ώρες του πειράματος γι' αυτό έχει και δυνατότητα μηδενισμού.

Η θερμοκρασία του θαλάμου εκνέφωσης ρυθμίζεται από τον πίνακα ελέγχου και διατηρείται σταθερή στους $30^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ με τη βοήθεια ρυθμιζόμενης ηλεκτρικής αντίστασης.

iii. Τον θάλαμο αλατονέφωσης

Αποτελείται από μια μεγάλη κυλινδρική βάση που σφραγίζεται στο επάνω μέρος με ένα διαφανή θόλο που έχει τη δυνατότητα να ανοιγοκλείνει ώστε να γίνεται η τοποθέτηση και η απομάκρυνση των δοκιμίων.

Στο κέντρο του πυθμένα υπάρχει η βαλβίδα ψεκασμού πάνω από την οποία τοποθετείται ένας μακρύς κύλινδρος ο οποίος κατευθύνει τη ροή των σταγονιδίων και ο ψεκασμός τελικά γίνεται από ψηλά καταλαμβάνοντας σχεδόν ολόκληρη την επιφάνεια του θόλου. Στον πυθμένα υπάρχει επιπλέον και η αντίσταση που προσδίδει την απαιτούμενη θερμότητα στο θάλαμο και θα πρέπει να καλύπτεται συνεχώς με

νερό. Τέλος, για να υπάρχει στεγανότητα και να μη διαρρέει το μίγμα του αέρα με τα σταγονίδια θα πρέπει να υπάρχει νερό περιφερειακά στο αυλάκι που βρίσκεται στη βάση του θόλου.

Για το θάλαμο αλατονέφωσης θα πρέπει να ισχύουν τα κάτωθι (ASTM B117):

- Οι σταγόνες του διαλύματος που συσσωρεύονται στο θόλο του θαλάμου δεν επιτρέπεται να πέφτουν πάνω στα δοκίμια.
- Οι σταγόνες του διαλύματος που πέφτουν από τα δοκίμια δεν επιτρέπεται να γυρνούν στη δεξαμενή διαλύματος για επαναψεκασμό.
- Τα υλικά κατασκευής της εγκατάστασης δεν πρέπει να επηρεάζονται από τις διαβρωτικές ιδιότητες του διαλύματος.
- Η θέση των δοκιμίων πρέπει να είναι τέτοια ώστε να είναι δυνατή η διαβροχή όλων των δοκιμίων χωρίς όμως να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους ή με άλλο μεταλλικό υλικό, να σχηματίζουν γωνία 15 έως 30 μοιρών με την κατακόρυφο και το διαβρωτικό διάλυμα από ένα δοκίμιο δε θα πρέπει να στάζει σε άλλο.

7.4.2. Γήρανση στην Εργαστηριακή Συσκευή QUV

Η συσκευή QUV εισήχθη από την εταιρεία Q-Panel το 1969 και χρησιμοποιείται για τη δοκιμή της επιταχυνόμενης γήρανσης. Είναι κατασκευασμένη από υλικά που αντέχουν στη διάβρωση και περιέχει οκτώ λαμπτήρες φθορίου (40W) υπεριώδους ακτινοβολίας [280-350nm], ένα θερμαινόμενο δοχείο νερού, στεγνωτήρες των δοκιμίων και ένα ψεκαστήρα απιονισμένου νερού. Τα δείγματα (μέχρι 20 στον αριθμό) υφίστανται κυκλική έκθεση υπεριώδους ακτινοβολίας, ψεκασμού νερού, συμπύκνωσης και εμβάπτισης. Το τμήμα εμβάπτισης του κύκλου, επιτρέπει την πιθανή διείσδυση του υγρού δοκιμής, που παράγεται από τους ψεκαστήρες, μέσα στο επίστρωμα. Το βάθος της εμβάπτισης ελέγχεται από τη χρονική διάρκεια λειτουργίας του ψεκαστήρα και τα δοκίμια είναι εμβαπτισμένα σε τέτοια γωνία ώστε να παράγεται ένα αποτέλεσμα ακτογραμμής κατά τη διάρκεια του κύκλου. Η απορρόφηση νερού που αναφέρθηκε παραπάνω μπορεί να προκαλέσει τη διόγκωση ορισμένων επιστρωμάτων και υποστρωμάτων. Κατά τη διάρκεια του στεγνώματος προκαλείται στο επίστρωμα συρρίκνωση. Ο βαθμός της χημικής/υδατικής υποβάθμισης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Διάφορες συνθήκες δοκιμών μπορούν να πραγματοποιηθούν αλλά ο συνήθης κύκλος περιλαμβάνει έξι ώρες έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία στους 60 °C, δύο λεπτά ψεκασμό με νερό, έξι ώρες συμπύκνωσης στους 50°C και ένα μέγιστο επίπεδο λιμνάζοντος νερού που να καλύπτει το μισό κάθε δοκιμίου. Η πηγή της υπεριώδους ακτινοβολίας μπορεί να είναι οποιοσδήποτε από τους λαμπτήρες και εξαρτάται κάθε φορά από το υπό εξέταση υλικό.



Εικόνα 7. 1.: Συσκευή QUV

7.5. Χρωματομετρία

Στην καθημερινότητα, η λέξη ‘χρώμα’ χρησιμοποιείται για να εκφράσει διαφορετικές έννοιες. Για παράδειγμα, όταν αναφερόμαστε σε ένα ‘κόκκινο’ φως υπονοούμε ότι το χρώμα είναι μια ιδιότητα του φωτός ανεξάρτητη από τον παρατηρητή αλλά όταν αναφερόμαστε σε ένα ‘κόκκινο’ αντικείμενο υπονοούμε ότι το χρώμα είναι μια ιδιότητα της όρασης. Επίσης, η λέξη ‘χρώμα’ συχνά συνδέεται με το ίδιο το αντικείμενο στο οποίο αναφέρεται οπότε περιμένουμε το αντικείμενο να έχει το ίδιο χρώμα υπό οποιεσδήποτε συνθήκες. Στη ψυχολογία συνδέεται με τα συναισθήματα ενώ στην ιατρική με τη λειτουργία των αισθητηρίων της όρασης και του εγκεφάλου.

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι δεν υπάρχει αμφιμονοσήμαντος ορισμός του χρώματος, καθολικά αποδεκτός, αφού κάθε επιστημονικό πεδίο το προσεγγίζει διαφορετικά.

Σύμφωνα με τη Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού CIE (Commission Internationale de l' éclairage), το χρώμα ορίζεται με δύο τρόπους. Ως αντιλαμβανόμενο και ως ψυχοφυσικό χρώμα. Στην πρώτη περίπτωση πρόκειται για ιδιότητα της οπτικής αντίληψης οπότε έχει υποκειμενικό χαρακτήρα και δεν έχει ακόμα προταθεί μέθοδος καθορισμού ή μέτρησης. Στην δεύτερη περίπτωση πρόκειται για ιδιότητα της ορατής ακτινοβολίας (380nm – 710nm), με την ποία ένας παρατηρητής είναι δυνατό να διακρίνει διαφορές, που οφείλονται στη φασματική σύνθεση της ακτινοβολίας, ανάμεσα σε δύο οπτικά πεδία ίδιου μεγέθους, σχήματος και δομής. Αυτός ο ορισμός δίνει τη δυνατότητα καθορισμού και κατ' επέκταση μέτρησης του χρώματος με βάση τη φασματική κατανομή ακτινοβολίας που δέχεται ο παρατηρητής.

Χρωματομετρία (colorimetry) είναι η επιστήμη που ασχολείται με τον ποσοτικό προσδιορισμό και τη φυσική περιγραφή της ανθρώπινης αντίληψης του χρώματος. Εμφανίστηκε τη δεκαετία του 1930 από τη CIE με τη διεξαγωγή πειραμάτων οπτικής. Τα χρωματομετρικά συστήματα της Διεθνούς Επιτροπής Φωτισμού είναι τα μόνα

παγκοσμίως αποδεκτά για τη μέτρηση του χρώματος οπότε όλα τα διεθνή πρότυπα είναι βασισμένα σε αυτά.

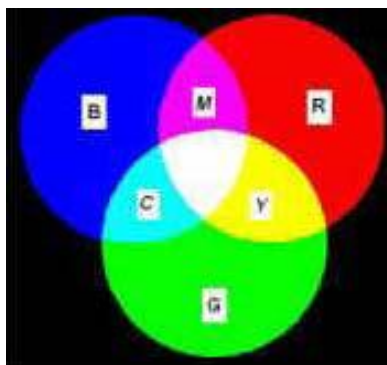
Το χρώμα είναι εκφρασμένο με μαθηματικές τιμές που προκύπτουν από μαθηματικές εξισώσεις ανεπτυγμένες από τη CIE. Η προσπάθεια για επακριβή προσδιορισμό του χρώματος ξεκίνησε στις αρχές του 19^{ου} αιώνα με τη δημιουργία χρωματικών μοντέλων, χώρων δηλαδή που σε κάθε χρώμα αντιστοιχούν αριθμητικές συντεταγμένες. Διάφορα τέτοια χρωματικά μοντέλα είναι τα RGB, CMY(K), HSB, CIELab κ.α. Παρακάτω αναφέρονται με περισσότερες λεπτομέρειες τα RGB και CIELab.

Για να υπάρξει χρώμα θα πρέπει να υπάρξουν ταυτόχρονα πηγή φωτός, αντικείμενο και παρατηρητής – οφθαλμός. Εύκολα συμπεραίνουμε ότι η ποιότητα του χρώματος εξαρτάται από την ποιότητα της πηγής. Επιπλέον, το χρώμα επηρεάζεται από την επιφάνεια πάνω στην οποία εφαρμόζεται. Συνεπώς, όταν αναφερόμαστε στη σύγκριση ή μέτρηση χρωμάτων θα πρέπει να είναι εξασφαλισμένες ακριβώς οι ίδιες συνθήκες.

7.5.1. Χρωματικό Μοντέλο RGB

Το χρωματικό μοντέλο RGB βασίζεται στα τρία βασικά χρώματα: Κόκκινο (R), Πράσινο (G) και Μπλε (B) και στο γεγονός πως προσθέτοντας στις κατάλληλες αναλογίες τα τρία αυτά χρώματα μπορούμε να πάρουμε οποιοδήποτε άλλο. Ειδικότερα, συνδυάζοντάς τα ανά δύο παίρνουμε τα τρία δευτερεύοντα χρώματα, Κίτρινο (Y) (Κόκκινο και Πράσινο), Κυανό (C) (Πράσινο και Μπλε) και Ιώδες (M) (Μπλε και Κόκκινο).

124



Εικόνα 7. 2: Μοντέλο RGB

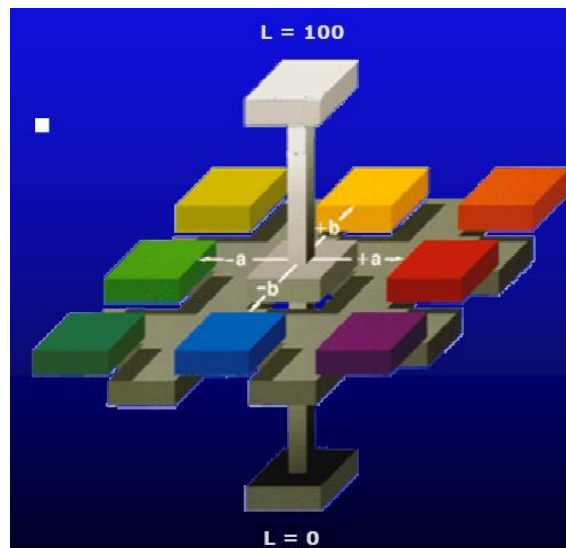
Η απόχρωση, η φωτεινότητα και ο κορεσμός ενός χρώματος στο χρωματικό μοντέλο RGB εξαρτώνται και στα τρία από τις τρεις συντεταγμένες. Αλλάζοντας οποιαδήποτε από αυτές αλλάζουν και τα τρία χαρακτηριστικά του χρώματος. Αυτό αποτελεί ένα σχετικό μειονέκτημα του μοντέλου ως προς την επεξεργασία απέναντι σε άλλα. Ένα άλλο μειονέκτημα του μοντέλου είναι ότι είναι "device dependent", εξαρτάται δηλαδή από τη συσκευή απεικόνισης με αποτέλεσμα ίδιες συντεταγμένες να δίνουν διαφορετικά χρώματα σε διαφορετικές συσκευές, ή με διαφορετικές ρυθμίσεις της ίδιας συσκευής.

Το RGB είναι όμως πιο κοντά από κάθε άλλο μοντέλο στο επίπεδο της φυσικής λειτουργίας των μέσων απεικόνισης όπως οι τηλεοράσεις και οι οθόνες των υπολογιστών.

7.5.2. Χρωματικό Μοντέλο CIELab

Το χρωματικό μοντέλο CIELab ή L^* , a^* , b^* παρουσιάστηκε από την CIE το 1976. Πρόκειται για ένα ομοιόμορφο οπτικά χρωματικό χώρο (*uniform color space*) ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών.

Το κάθε χρώμα περιγράφεται από 3 κανάλια ή συντεταγμένες ή παράγοντες όπως και στον χρωματικό χώρο RGB. Στο CIELab χρωματικό μοντέλο ή σύστημα, οι χρωματικές συντεταγμένες ή χρωματικοί παράγοντες ονομάζονται L^* , a^* και b^* , (γι' αυτό και η ονομασία) και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ο παράγοντας L^* (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό) ενώ οι παράγοντες a^* και b^* την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Θετικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου ενώ αρνητικές τιμές του a^* αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου ενώ αρνητικές τιμές b^* αποχρώσεις του μπλε.



Εικόνα 7. 3: Μοντέλο CIELab

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό αυτού του χρωματικού μοντέλου είναι η ανεξαρτησία των πληροφοριών φωτεινότητας και χρώματος, που μας δίνει πάρα πολλές δυνατότητες. Ο παράγοντας L^* δηλαδή περιγράφει την άσπρη μαύρη εκδοχή του προς εξέταση αντικειμένου με διευρυμένο συνήθως φάσμα.

Το μοντέλο CIELab είναι ένας τεράστιος χρωματικός χώρος. Είναι υπερσύνολο και του RGB καθώς και όλων των άλλων χρωματικών μοντέλων. Αν φτάσουμε στα όριά του, προκύπτουν χρώματα πρωτόγνωρα ή εξωπραγματικά, έξω από τις δυνατότητες πολλών συσκευών απεικόνισης. Τέλος πολύ σημαντικό είναι ότι το χρωματικό μοντέλο CIELab είναι 'device independent' ανεξάρτητο δηλαδή από ιδιότητες συσκευών καταγραφής ή απεικόνισης κάτι που δεν συμβαίνει με τα υπόλοιπα χρωματικά μοντέλα.

7.6. Μακροχρόνια Πρόβλεψη Ρυθμού Διάβρωσης με Χρήση της Μεθόδου ‘Tafel’

7.6.1. Εισαγωγικά για τις Δυναμοστατικές & Εντασιοστατικές Καμπύλες Πόλωσης

Η μέθοδος των δυναμοστατικών και εντασιοστατικών καμπύλων πόλωσης, επινοήθηκε προκειμένου να γίνεται μακροχρόνια πρόβλεψη του ρυθμού διάβρωσης. Ουσιαστικά το δοκίμιο φορτίζεται ανοδικά οπότε επιταχύνεται η διάβρωσή του και με αυτόν τον τρόπο, μπορούμε να λάβουμε σε σύντομο χρονικό διάστημα συμπεράσματα για μακροχρόνια έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον. Επίσης, με τη μέθοδο αυτή μπορεί να προκύψουν συμπεράσματα για τη συμπεριφορά του δοκιμίου σε καθοδική φόρτιση καθώς και στοιχεία για την ταχύτητα της διάβρωσης με συνδυασμό ανοδικής και καθοδικής φόρτισης.

Η διάταξη για τη λήψη αυτών των καμπυλών είναι η εξής: το προς εξέταση δοκίμιο πρέπει να τοποθετηθεί μαζί με ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο (συνήθως από πλατίνα) σε δοχείο που περιέχει το διαβρωτικό περιβάλλον. Σε άλλο δοχείο, πρέπει να τοποθετηθεί το ηλεκτρόδιο αναφοράς (συνήθως καλομέλανα). Τα δύο δοχεία συνδέονται μεταξύ τους με το λεγόμενο ‘ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο’ ή ‘ γέφυρα άλατος’. Εάν συνδέσουμε στο παραπάνω κύκλωμα έναν ποτενσιοστάτη, τότε μπορούμε να επιβάλλουμε διάφορες σταθερές τάσεις μεταξύ του δοκιμίου και του ηλεκτροδίου αναφοράς ώστε να λαμβάνουμε τις αντίστοιχες εντάσεις ρεύματος και τούμπαλιν.

Τα ηλεκτρόδια καλομέλανα είναι ημιστοιχεία που αποτελούνται από σταγόνες υδραργύρου που βρίσκονται σε επαφή με συγκεκριμένη συγκέντρωση ιόντων υδραργύρου που αυτή ελέγχεται από συγκέντρωση ιόντων χλωριούχου καλίου σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου υφυδραργύρου.

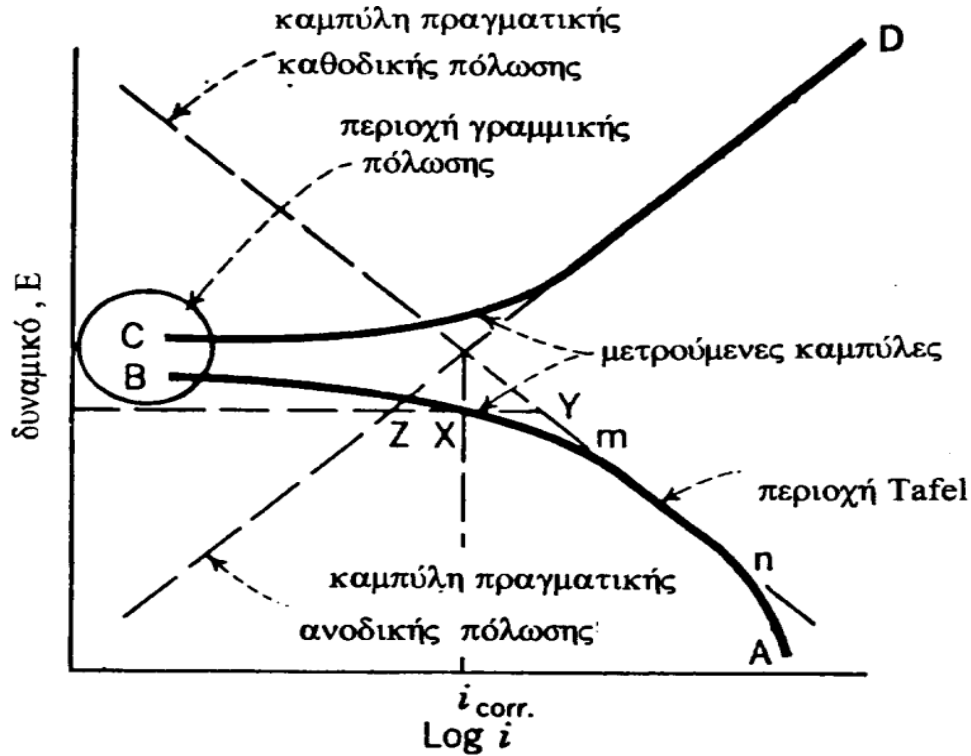
Αξίζει να τονιστεί ότι αυτές οι μέθοδοι δεν αποδίδουν την πραγματικότητα ούτε ως προς την πρόβλεψη της διαβρωτικότητας ούτε ως προς την ταχύτητα διάβρωσης (αυτό που λαμβάνουμε είναι η λεγόμενη ‘ηλεκτροχημική ταχύτητα διάβρωσης’).

Κατά την ανοδική φόρτιση επιτείνεται η διάβρωση του δοκιμίου από σίδηρο που μας ενδιαφέρει, ενώ κατά την καθοδική φόρτιση ανάγονται υδροξόνια προς υδρογόνο. Το σημείο τομής των δύο καμπυλών αντιστοιχεί στο σημείο ισορροπίας του συστήματος, όπου γίνεται ταυτόχρονα αναγωγή των υδροξονίων και οξείδωση του σιδήρου με την ίδια ταχύτητα, οπότε βρίσκεται και το δυναμικό διάβρωσης και η ένταση του ρεύματος διάβρωσης [εικόνα 6.1].

7.6.2. Ειδικά για τη Μέθοδο ‘Tafel’

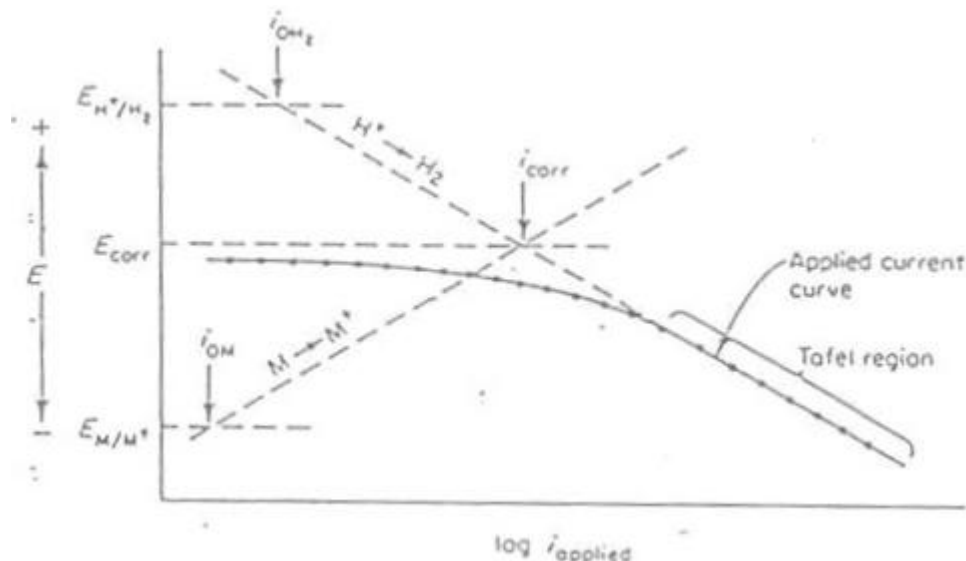
Η μέθοδος ‘Tafel’ βασίζεται στο γεγονός ότι μακριά από το δυναμικό διάβρωσης ισχύει ευθύγραμμη σχέση μεταξύ του δυναμικού και του λογαρίθμου της έντασης του ρεύματος διάβρωσης. Συνεπώς, επεκτείνοντας τις δύο πειραματικές καμπύλες πόλωσης, λαμβάνουμε τις δύο θεωρητικές και το σημείο τομής τους αντιστοιχεί στο ^{ιδιάβρωσης} [εικόνα 7.3].

Προκειμένου το πειραματικό αποτέλεσμα να είναι πράγματι ευθείες ‘Tafel’ και όχι καμπύλες, η δράση πρέπει να είναι απολύτως ελεγχόμενη από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου και να μην εμφανίζεται πόλωση συγκέντρωσης, ωμική πτώση τάσης λόγω αντίστασης του ηλεκτρολύτη ή άλλη δράση στην εξεταζόμενη περιοχή ‘Tafel’.



Εικόνα 7. 4: Καμπύλες Πόλωσης, Πειραματικές & Πραγματικές

Στην εικόνα 7.3., διακρίνουμε δύο καμπύλες πόλωσης. Συχνά, δε χρειαζόμαστε και τις δύο καμπύλες για να βρεθεί το $i_{διάβρωσης}$ αλλά τη μία μόνο, καθώς αυτό βρίσκεται στο σημείο τομής της καθοδικής καμπύλης ‘Tafel’ και του δυναμικού διάβρωσης [εικόνα 7.4].



Εικόνα 7. 5: Καμπύλη Πόλωσης με Εφαρμογή Καθοδικού Ρεύματος σε Μέταλλο που Διαβρώνεται. Μέθοδος Προσδιορισμού του Ρεύματος Διάβρωσης Προεκτείνοντας τη μία από τις δύο καμπύλες Tafel

Με εφαρμογή του νόμου του Faraday, έχουμε ότι $\beta = \frac{i_{\delta} \cdot t \cdot M}{n_e \cdot F}$ [σχ. 7.1]

Όπου,

M το μοριακό βάρος του μετάλλου

N_e ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά ιόν

F η σταθερά του Faraday που ισούται με 96500Cb

i_{δ} η ένταση του ρεύματος διάβρωσης

β η απώλεια βάρους σε χρόνο t.

Η απώλεια βάρους που παίρνουμε με αυτόν τον τρόπο, διαφέρει πολύ από την απευθείας μετρούμενη μέσω της μεθόδου απώλειας βάρους.

Για να έχει κάποιος μια εικόνα της ταχύτητας διάβρωσης, όχι όμως την πραγματική, μπορεί να χρησιμοποιήσει αυτή τη μέθοδο αλλά στη συνέχεια θα πρέπει να τη διορθώσει με τα αποτελέσματα της μεθόδου απώλειας βάρους.

Η ‘ηλεκτροχημική ένταση διάβρωσης’ μπορεί να υπολογιστεί και με τη μέθοδο της ‘γραμμικής πόλωσης’:

$$i_{\text{διάβρωσης}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} \text{ [σχ. 7.2]}$$

Όπου, b_a και b_c οι κλίσεις των ευθειών Tafel (ανοδική και καθοδική αντίστοιχα), E η πόλωση και I το εφαρμοζόμενο ρεύμα.

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου ‘Tafel’ συγκαταλέγονται τα εξής:

1. Υπό ιδανικές συνθήκες, η ακρίβεια της μεθόδου είναι μεγαλύτερη ή ίση με αυτή των συμβατικών μεθόδων μελέτης της διάβρωσης όπως της απώλειας βάρους.
2. Δίνεται η δυνατότητα μέτρησης εξαιρετικά χαμηλών ρυθμών διάβρωσης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος συνεχούς παρακολούθησης του ρυθμού διάβρωσης ενός συστήματος.
3. Τα διαγράμματα που προκύπτουν μας προσφέρουν μια πιο απτή εικόνα του ρεύματος διάβρωσης που μπορεί και να σχετίζεται με το ρυθμό διάβρωσης.
4. Ο γρήγορος καθορισμός ρυθμών διάβρωσης που προσφέρει η μέθοδος, μας διευκολύνει σε μελέτες όπου αξιολογούνται διάφοροι αναστολείς διάβρωσης και συγκρίνονται διαφορετικά κράματα.

7.7. Σκληρομέτρηση












Η σκληρότητα των πλαστικών συνήθως μετράται είτε με τη λεγόμενη κατά Shore δοκιμή σκληρότητας (durometer), είτε με τη δοκιμή κατά Rockwell. Και οι δύο μέθοδοι υπολογίζουν την αντίσταση του πλαστικού έναντι μιας διείδυσης.

Οι κλίμακες κατά Shore, ορίστηκαν από τον Albert F. Shore τη δεκαετία του 1920 ο οποίος ανέπτυξε και την αντίστοιχη συσκευή.



Εικόνα 7. 6.: Συσκευή Durometer

Υπάρχουν συνολικά δώδεκα κλίμακες σκληρότητας κατά Shore: A, B, C, D, DO, M, O, OO, OOO, OOO και R. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες όμως είναι οι A και D. Υπάρχει ένας περιορισμός όσον αφορά στο πάχος του υπό μελέτη δοκιμίου που δεν πρέπει να είναι μικρότερο από 6.4mm. Οι μετρήσεις σκληρότητας κατά Shore γίνονται βάσει του προτύπου ASTM D22400-00.

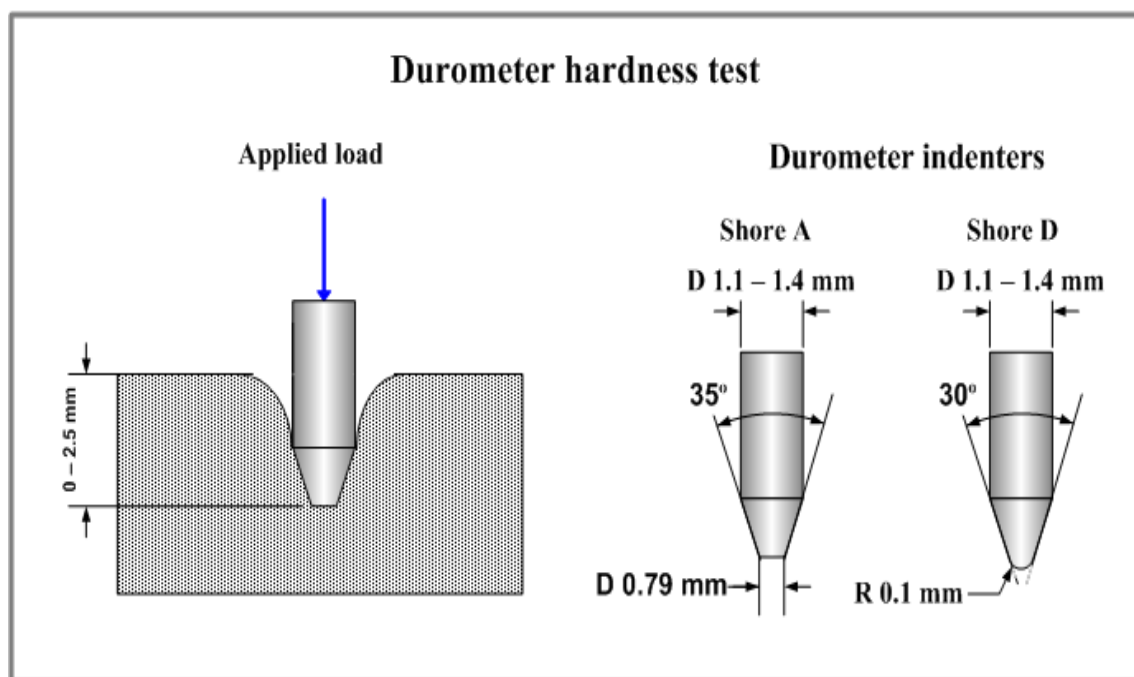
DUROMETER TYPES	APPLICATIONS	INDENTOR SHAPE	MAIN SPRING
TYPE A (ASTM D2240)	Soft rubber, plastics, and elastomers, printer's rolls.	Flat Cone Point 35° Included Angle 	822 GM 1.81 LB.
TYPE D (ASTM D2240)	Hard rubber and plastics such as thermo plastics, flooring and bowling balls.	Sharp Cone Point 30° Included Angle 	4536 GM 10.0 LB.
TYPE B (ASTM D2240)	Harder elastomers and plastics. Paper and fibrous materials, Use above 93 Duro A.	Sharp Cone Point 30° Included Angle 	822 GM 1.81 LB
TYPE C (ASTM D2240)	Medium hard elastomers and plastics. Also useful to avoid surface marks.	Flat Cone Point 35° Included Angle 	4536 GM 10.0 LB
TYPE DO (ASTM D2240)	Dense granular material, textile windings.	3/32" Spherical 	4536 GM 10.0 LB
TYPE O (ASTM D2240)	Very soft elastomers, textile windings, soft granular materials. Use below 20 Duro A.	3/32" Spherical 	822 GM 1.81 LB
TYPE OO (ASTM D2240)	Light foams, sponge rubber gels, animal tissue.	3/32" Spherical 	113 GM
TYPE OOO (ASTM D2240)	Ultra soft gels and sponge rubber.	1/2" Spherical 	113 GM
TYPE M (ASTM D2240)	Materials as thin as .050"	Sharp Cone Point 30° Included Angle 	
TYPE RR (NOT ASTM)	Drywall, fiberboard, artificial brick	1/2" 	1410 GM
TYPE CF (NOT ASTM)	Foam padding	1/2" 	20 lbs.

Πίνακας 7. 1.: Συμπυκνωμένος Οδηγός για Δοκιμές Σκληρότητας κατά Shore

Η κλίμακα A όπως διακρίνεται και στον ανωτέρω πίνακα, χρησιμοποιείται για 'μαλακά' πλαστικά ενώ η κλίμακα D για 'σκληρότερα'. Στην κλίμακα A, το

χρησιμοποιούμενο βάρος που διεισδύει είναι 822g (1.812 lb)ενώ στην κλίμακα D, είναι 4536g (10 lb).

Οι τιμές που λαμβάνονται από τη δοκιμή αυτή δεν έχουν απόλυτη έννοια και δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη άλλων χαρακτηριστικών όπως η αντοχή ή η αντίσταση σε απόξεση και τριβή. Για τη σχεδίαση νέων προϊόντων, πρέπει τα αποτελέσματα που λαμβάνονται να συνδυάζονται απαραίτητα και με αυτά άλλων δοκιμών. Οι κατά Shore δοκιμές μας παρέχουν αποτελέσματα με τιμές που ποικίλλουν από την τιμή 0 μέχρι την τιμή 100. Η μέγιστη διείσδυση κυμαίνεται από 2.5mm – 2.54mm. Αυτή η τιμή αντιστοιχεί στη μικρότερη τιμή σκληρότητας (τιμή μηδέν). Η μέγιστη τιμή σκληρότητας (τιμή εκατό) αντιστοιχεί σε μηδενική διείσδυση.



Εικόνα 7. 7.: Δοκιμή Σκληρότητας κατά Shore

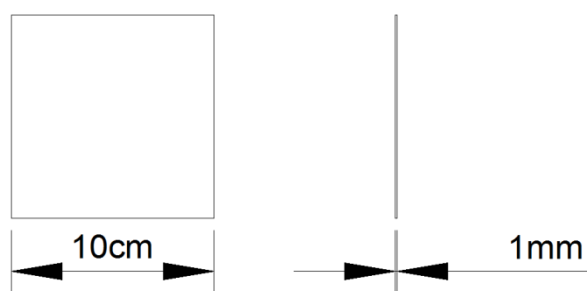
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Α. ΧΑΛΥΒΔΙΝΑ ΔΟΚΙΜΙΑ

8.1. Περιγραφή Μεταλλικών Δοκιμίων

Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά τριάντα (30) χαλύβδινα τετράγωνα δοκίμια πλευράς 10 εκατοστών (cm) και πάχους 1mm. Η χημική σύσταση του χάλυβα δε λήφθηκε υπόψη στην όλη διαδικασία.



Εικόνα 8. 1: Σκαρίφημα Μεταλλικού Δοκιμίου υπό κλίμακα 1:4

8.2. Αντιδιαβρωτικό Αστάρι

Το αντιδιαβρωτικό αστάρι (primer) που χρησιμοποιήθηκε για την προστασία των χαλύβδινων δοκιμίων αποτελείται από αλκυδική ρητίνη κοντής αλυσίδας από λινέλαιο και ταγκέλαιο, τροποποιημένη με φαινολική ρητίνη και ρητίνη από πεύκο (short oil alkyd resin based on linseed/tung oil, modified with phenolic resin and rosin). Η ρητίνη έχει 60% στερεά και είναι διαλυμένη σε ξυλόλη. Η συγκεκριμένη ρητίνη είναι κατάλληλη για ταχυστέγνωστα αστάρια. Το αντιδιαβρωτικό πιγμέντο που χρησιμοποιείται είναι το μη τοξικό zinc aluminium orthophosphate hydrate (ZPA).

Η αλκυδική ρητίνη προκύπτει από την αντίδραση αλκοολών υψηλού μοριακού βάρους (γλυκερόλη) με βασικά οξέα. Στη βιομηχανία χρωμάτων εμφανίστηκαν τη δεκαετία του 1950. Αρχικά εμφανίζονται μη τροποποιημένες αλκυδικές ρητίνες. Κατασκευάζονται με ακόρεστα λιπαρά οξέα (όπως η σόγια, το ταγκέλαιο, ο λιναρόσπορος) και με διάφορα έλαια (όπως το έλαιο από σπόρο καρδάμου). Το μεγαλύτερο τους πλεονέκτημα είναι η υψηλή ταχύτητα ξήρανσης, το σχεδόν διαυγές χρώμα, η μεγάλη επιφανειακή λάμψη και η αντοχή. Η ρητίνη στεγνώνει αρχικά με την εξάτμιση του διαλύτη και ακολουθεί αντίδραση με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο προς σχηματισμό του πολυμερούς. Χρησιμοποιείται ευρέως σε ναυπηγικές κατασκευές λόγω της εύκολης εφαρμογής στις περισσότερες των περιπτώσεων, της καλής εμφάνισης, της υψηλής προστασίας και αντοχής σε συνδυασμό πάντα με ένα λογικό κόστος.

Όταν αναφερόμαστε σε αλκυδική ρητίνη κοντής αλυσίδας αναφερόμαστε σε τροποποιημένη αλκυδική ρητίνη όπου διάφορα έλαια αντικαθίστανται με εναλλακτικά φθηνότερα ή μειώνονται οι ποσότητες των ελαίων στη ρητίνη. Εμφανίζουν μεγάλη έκπτωση κόστους παραγωγής γενικά όμως δε χρησιμοποιούνται

ως παραδοσιακά ναυπηγικά επιστρώματα αφού θεωρείται απίθανο να παρέχουν το ίδιο ποσοστό προστασίας με την αντίστοιχη ρητίνη μακριάς αλυσίδας. Όσο αυξάνεται η ποσότητα ελαίων στην αλκυδική ρητίνη, τόσο μεγαλώνει η ελαστικότητα και η αδιαπερατότητα στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο με ταυτόχρονη όμως καθυστέρηση ξήρανσης και μείωσης της σκληρότητας, λάμψης και αντίσταση στη δράση διαλυτών και λιπαντικών ελαίων.

Η τροποποιημένη ρητίνη πρόκειται για βελτιωμένη ρητίνη ενσωματώνοντας άλλα έλαια ή ρητίνες. Υπάρχουν ρητίνες τροποποιημένες με ουρεθάνη, με σιλικόνη κ.α.

Η ρητίνη πεύκου έχει ως αποτέλεσμα ένα εύθραυστο πολυμερές που λιώνει σε θερμοκρασία μεταξύ 80 και 150 βαθμών της κλίμακας Κελσίου. Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο για την αύξηση της σκληρότητας του επιστρώματος.

Το αντιδιαβρωτικό πιγμέντο ZPA έχει την παρακάτω σύσταση:

ZPA	
Στοιχείο	Χημική Σύσταση[%]
Zinc	39
Alouminium	4,5
Phosphorus	55,5
Chloride	max 0,025
Sulfate	max 0,05
Lead	max 0,001
Cadmium	max 0,001
average particle size	3 microns

8.3. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

Αρχικά, τα τριάντα δοκίμια καθαρίστηκαν με ψηγματοβολή και οξείδιο του αλουμινίου (60-80grid) σε ειδική εργαστηριακή διάταξη (θάλαμος ψηγματοβολής) ώστε να αφαιρεθούν προηγούμενες βαφές.



Εικόνα 8. 2: Θάλαμος Ψηγματοβολής Εργαστηρίου Χ.Μ.Μ.

Μετά τον καθαρισμό ακολούθησε η αρίθμηση των δοκιμίων και η μέτρηση του αρχικού βάρους του κάθε δοκιμίου σε ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας.



Εικόνα 8. 3: Ηλεκτρονικός Ζυγός Ακριβείας Εργαστηρίου Χ.Μ.Μ.

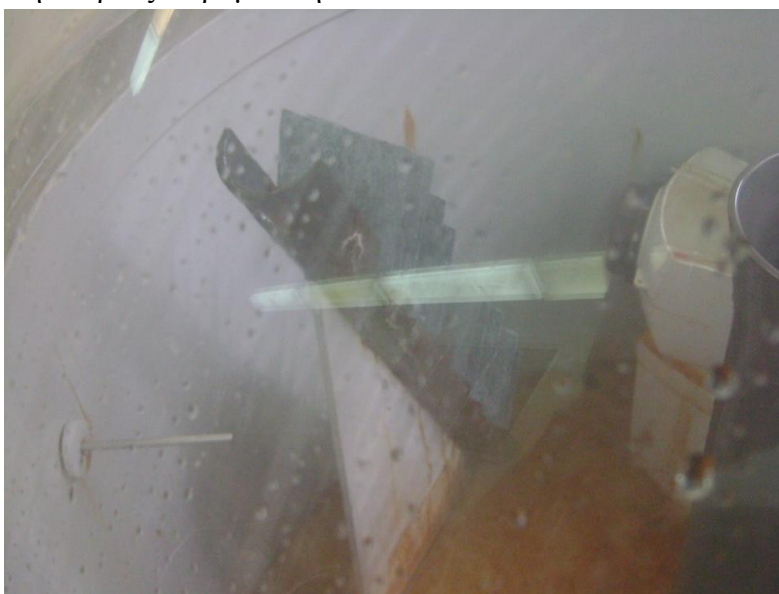
Κατόπιν, ακολούθησε η βαφή των δοκιμίων με το αστάρι ψευδαργύρου. Τα δοκίμια βάφτηκαν και από τις δύο πλευρές κατά την κατακόρυφη διεύθυνση. Αφού στέγνωσε η πρώτη στρώση, ακολούθησε μία δεύτερη στην οριζόντια διεύθυνση.

Αφού πέρασαν δύο ημέρες, ώστε το αστάρι να στεγνώσει, έγινε μέτρηση του βάρους των βαμμένων πια δοκιμίων καθώς και μέτρηση του πάχους του επιστρώματος μέσω κατάλληλης συσκευής (Coating Thickness Gauge 256FN).



Εικόνα 8. 4: Coating Thickness Gauge Εργαστηρίου Χ.Μ.Μ.

Με την ολοκλήρωση των παραπάνω διαδικασιών, τα δοκίμια χωρίστηκαν σε δύο ομάδες. Από την πρώτη ομάδα τα δεκατέσσερα (14) δοκίμια εισήχθησαν στο λουτρό χλωριούχου νατρίου (NaCl) [Φωτ. 7.6]. Τα δοκίμια καλύπτονταν πλήρως από το διάλυμα χλωριούχου νάτριο. Από τη δεύτερη ομάδα όλα τα δοκίμια (15) εισήχθησαν στο θάλαμο αλατονέφωσης [Φωτ. 7.5]. Κάθε δεκαπέντε ημέρες περίπου γινόταν εξαγωγή τριών δοκιμίων από κάθε εργαστηριακή διάταξη τα οποία στη συνέχεια ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθούν σε πρώτη φάση τα προϊόντα διάβρωσης. Τα ακριβή χρονικά διαστήματα φαίνονται στους αντίστοιχους πίνακες που θα ακολουθήσουν. Με την ολοκλήρωση των μεταλλικών δοκιμίων, εισήχθησαν τα δοκίμια από σύνθετα υλικά. Η ανωτέρω διαδικασία αποτελεί και την κυρίως πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 8. 5: Βαμμένα Δοκίμια στο Θάλαμο αλατονέφωσης



Εικόνα 8. 6: Εμβαπτισμένα Δοκίμια στο Λουτρό

Μετά την εξαγωγή όλων των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε καθαρισμός τους από το αστάρι με την εμβάπτισή τους σε διάλυμα ακετόνης (CH_3COCH_3). Στο τέλος,

για την απομάκρυνση της βαφής, του ψευδάργυρου και των διαφόρων οξειδίων από την επιφάνεια των χαλύβων χρησιμοποιήθηκε υδροχλωρικό οξύ με αναστολέα (DRECA).

Το ένα δοκίμιο που δεν υπέστη οποιαδήποτε έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον, χρησιμοποιήθηκε στην καταστρεπτική δοκιμή πίπτοντος βάρους καθώς και στην ηλεκτροχημική καταστρεπτική μέθοδο Tafel.

8.4. Πειραματικές Διατάξεις

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Σε πρώτη φάση, τα τριάντα (30) δοκίμια επικαλύφθηκαν με το υπό μελέτη αντιδιαβρωτικό επίστρωμα και εν συνεχεία εκτέθηκαν σε τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον. Δεκατέσσερα (14) εισήχθησαν σε λουτρό εμβάπτισης, δεκαπέντε (15) στο θάλαμο αλατονέφωσης και ένα (1) παρέμεινε σε συνθήκες περιβάλλοντος

8.4.1. Θάλαμος αλατονέφωσης

Ο θάλαμος αλατονέφωσης, που διαθέτει το Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας, είναι της εταιρείας ERICHSEN Model 606 και ψεκάζει υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl) με μορφή νέφους προσομοιώνοντας έτσι τη συμπεριφορά μιας κατασκευής κοντά σε θαλάσσιο περιβάλλον.

Το διάλυμα είναι περιεκτικότητας 5% κ.β. σε NaCl και η θερμοκρασία εντός του θαλάμου σταθερή στους 30°C. Η πίεση είναι 1 bar και η παροχή του υδατικού διαλύματος ισούται με 0.6litres/hour.



Εικόνα 8. 7: Θάλαμος Αλατονέφωσης Εργαστηρίου Χ.Μ.Μ.

8.4.2. Λουτρό εμβάπτισης

Η διάταξη αποτελείται από μία δεξαμενή μέσα στην οποία τοποθετούνται δύο λεκάνες που περιέχουν τα δεκατέσσερα χαλύβδινα δοκίμια καθώς και το διαβρωτικό διάλυμα περιεκτικότητας 3.5% κ.β. NaCl. Ο υπόλοιπος χώρος εντός της δεξαμενής γεμίζει με απιονισμένο νερό. Η δεξαμενή διαθέτει επιπλέον θερμοστάτη συνδεδεμένο με ειδικό κυκλοφορητή που διοχετεύει θερμό απιονισμένο νερό σε κλειστό κύκλωμα γυάλινων σωλήνων στο κάτω μέρος της δεξαμενής ώστε να είναι πάντα καλυμμένο από το απιονισμένο νερό. Κατ' αυτόν τον τρόπο η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 30°C εντός της δεξαμενής και των λεκανών. Επειδή όμως η θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι μικρότερη από τους 30°C, σημαντική ποσότητα νερού εξατμίζεται από τις λεκάνες και τη δεξαμενή. Για να αποφευχθεί η μεγάλη εξάτμιση από τις λεκάνες, που μας ενδιαφέρουν αφού εκεί μέσα βρίσκεται το διαβρωτικό περιβάλλον, τοποθετούνται διάφανες μεμβράνες ώστε το νερό που εξατμίζεται να μη διαφεύγει εκτός και να υγροποιείται εκ νέου. Φυσικά, σε τακτά χρονικά διαστήματα γίνεται έλεγχος της στάθμης σε σχέση με μια στάθμη αναφοράς ώστε να γίνονται συμπληρώσεις απιονισμένου νερού και διατηρείται η κατά βάρος σύσταση του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Το νερό εκτός των λεκανών ελέγχεται επίσης περιοδικά και συμπληρώνεται. Κατ' αυτόν τον τρόπο το περιβάλλον διατηρείται όσο το δυνατό σταθερότερο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας.



Εικόνα 8. 8: Λουτρό Εμβάπτισης Εργαστηρίου Χ.Μ.Μ.

8.5. Παχymέτρηση Επιστρώματος

Όπως είναι προφανές, το πάχος του επιστρώματος διαδραματίζει σημαντικότατο ρόλο στην αποτελεσματικότητα της προστασίας. Το επίστρωμα πρέπει να είναι ομοιόμορφο και συνεχές και το πάχος του να ξεπερνά ένα ελάχιστο όριο. Για τη σωστή παχymέτρηση θα πρέπει το επίστρωμα να έχει στεγνώσει τελείως και να έχει εξατμιστεί ο διαλύτης.

Οι μετρήσεις έγιναν με ειδικού τύπου συσκευή που καλείται Coating Thickness Gauge 256FN [Φωτ. 7.4]. Προηγήθηκε βέβαια η κατάλληλη ρύθμιση (καλιμπράρισμα) της συσκευής με τη βοήθεια ενός καθαρού ελάσματος.

Ο πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζει τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μέτρησης

Αριθμός Δοκιμίου (συνολικά 9 μετρήσεις)	Άνω Πλευρά		Κάτω Πλευρά	
	Μέση τιμή[μm]	Τυπική απόκλιση[μm]	Μέση τιμή[μm]	Τυπική απόκλιση[μm]
1	67.3	19.0	37.7	13.7
2	68.7	21.2	25.3	5.3
3	31.1	8.9	43.7	12.7
4	30.0	19.8	64.8	25.5
5	42.6	32.2	79.0	26.6
6	45.4	14.5	51.5	25.6
7	36.2	12.8	79.6	36.5
8	43.1	12.9	54.8	15.1
9	29.8	8.0	68.0	22.1
10	46.3	11.3	61.3	19.1
11	36.4	20.3	49.0	20.9
12	30.9	11.0	32.5	12.3
13	42.5	8.9	26.9	7.4
14	47.3	18.9	46.1	18.4
15	60.3	12.1	56.0	21.4
16	68.7	15.5	35.2	9.2
17	40.5	12.2	71.2	22.5
18	67.3	25.5	68.9	20.1
19	49.1	11.8	54.1	16.1
20	69.4	22.7	38.6	7.5
21	62.9	13.7	59.7	18.6
22	71.8	12.9	46.0	14.1
23	41.3	10.7	58.0	15.5
24	65.0	6.1	75.7	9.1
25	68.6	11.0	64.8	15.9
26	81.5	27.0	57.0	17.2
27	43.1	9.9	75.7	12.5
28	46.0	7.8	48.9	14.7
29	57.1	12.2	65.3	13.8
30	65.2	15.0	80.5	13.8

Πίνακας 8. 1. : Παχymέτρηση Επιστρώματος

Ο μέσος όρος των μέσων τιμών και τυπικών αποκλίσεων για την άνω πλευρά είναι $51.8 \pm 14.9\mu\text{m}$.

Ο μέσος όρος των μέσων τιμών και τυπικών αποκλίσεων για την κάτω πλευρά είναι $55.9 \pm 16.8\mu\text{m}$.

8.6. Μέτρηση Βάρους Δοκιμίων Πριν & Μετά την Εφαρμογή Επιστρώματος

Όπως αναφέρθηκε και στην περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας, πριν και μετά την εφαρμογή του επιστρώματος πραγματοποιήθηκε μέτρηση του βάρους των δοκιμίων με τη βοήθεια ηλεκτρονικού ζυγού ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Δοκίμιο	Αρχικό Βάρος Αβαφου Δοκιμίου [g]	Βάρος Βαμμένου Δοκιμίου [g]	Δοκίμιο	Αρχικό Βάρος Αβαφου Δοκιμίου [g]	Βάρος Βαμμένου Δοκιμίου [g]
1	74,1625	78,2870	16	74,8175	79,5328
2	74,9985	79,2475	17	76,8778	81,5197
3	77,5082	81,0290	18	77,1227	81,5858
4	73,9954	78,2145	19	75,474	79,8560
5	74,3426	78,6619	20	76,1971	80,6473
6	74,3754	78,7004	21	76,7429	81,1327
7	74,2967	79,0549	22	80,6126	84,8605
8	74,6636	78,5270	23	81,5493	85,8733
9	73,8008	78,1577	24	81,3494	85,8739
10	74,9654	79,1613	25	81,2147	85,9026
11	78,0712	81,6767	26	79,3604	83,9910
12	76,0809	79,2767	27	77,8613	82,4154
13	78,6804	82,1600	28	76,3105	80,2984
14	78,8008	83,0270	29	78,5531	82,6643
15	74,3547	78,3627	30	75,6849	80,1768

Πίνακας 8. 2. : Βάρος Μεταλλικών Δοκιμίων Πριν και Μετά την Εφαρμογή Επιστρώματος

B. ΔΟΚΙΜΙΑ ΑΠΟ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

8.7. Περιγραφή Δοκιμών από Σύνθετα Υλικά

Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά δεκαπέντε (15) δοκίμια από σύνθετα υλικά. Τα δώδεκα (12) είναι διαστάσεων 9,7cm x 10cm και πάχους 1 εκατοστόμετρου (cm). Τα υπόλοιπα τρία (3) είναι διαστάσεων 9cm x 9cm και πάχους 1 εκατοστόμετρου (cm). Τα δοκίμια μας τα παρέιχε το Εργαστήριο Σύνθετων Υλικών της σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών.

8.8. Επίστρωμα

Το χρησιμοποιούμενο επίστρωμα πρόκειται για εμπορικό σκεύασμα gel coat 704 Pennello serie με παραφίνη, της εταιρείας Neotex. Ο παρακάτω πίνακας συστατικών του gel coat είναι παρμένος από το φυλλάδιο του κατασκευαστή που μας προμήθευσε η Neotex.

Name	Content
Styrene	20%
phthalic anhydride	0.3%
solvent naphtha (petroleum), light arom.	0.2%
stoddard solvent	0.2%

Σε πραγματικές κατασκευές, το gel coat εφαρμόζεται ως πρώτη στρώση στο καλούπι πριν την πλαστικοποίηση. Συνεπώς, εμείς ακολουθήσαμε ανάστροφη πορεία αφού είχαμε ήδη τα πλαστικοποιημένα δοκίμια και πάνω σε αυτά εφαρμόστηκε το gel coat. Επιπλέον, πριν την εφαρμογή του gel coat έγινε και χρήση πολυεστερικού στόκου επίσης, της εταιρείας Neotex, στα ακραία μέρη των δοκιμίων πριν την εφαρμογή του επιστρώματος.

8.9. Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

Αρχικά, τα δεκαπέντε δοκίμια αριθμήθηκαν και έγινε και η μέτρηση του αρχικού βάρους του κάθε δοκιμίου σε ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας.

Κατόπιν, ακολούθησε το πέρασμα των άκρων των δοκιμίων με ένα παχύρευστο υλικό (πολυεστερικός στόκος) ώστε να μην εισχωρήσει νερό ανάμεσα στις στρώσεις του σύνθετου υλικού και υπάρξει αποκόλληση των στρωμάτων κατά τη διάρκεια της έκθεσης. Έπειτα, τα δοκίμια βάφτηκαν με το gel coat και από τις δύο πλευρές κατά την κατακόρυφη διεύθυνση. Αφού στέγνωσε η πρώτη στρώση, ακολούθησε μία δεύτερη στην οριζόντια διεύθυνση. Επιπλέον, τρία ορθογώνια δοκίμια αλουμινίου βάφτηκαν με το gel coat ώστε να γίνει το πείραμα της χρωματομετρίας.

Με την ολοκλήρωση των παραπάνω διαδικασιών, τα σύνθετα δοκίμια χωρίστηκαν σε δύο ομάδες. Η πρώτη ομάδα αποτελείτο από τα δοκίμια 1, 2, 3, 4, 5, 6, 13 και τα οποία εισήχθησαν στο λουτρό χλωριούχου νατρίου (NaCl) όπως είχε

γίνει πρωτίτερα για τα μεταλλικά. Η δεύτερη ομάδα αποτελείτο από τα δοκίμια 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15 και τα οποία εισήχθησαν στο θάλαμο αλατονέφωσης. Αφήνω εκτός διαδικασίας έκθεσης το δοκίμιο με αύξοντα αριθμό 14. Κάθε δεκαπέντε ημέρες περίπου γινόταν εξαγωγή τριών δοκιμίων από κάθε εργαστηριακή διάταξη τα οποία στη συνέχεια ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό.

8.10. Πειραματικές Διατάξεις

Στη δεύτερη φάση της πειραματικής διαδικασίας, δεκαπέντε (15) σύνθετα δοκίμια και τρία (3) δοκίμια αλουμινίου επικαλύφθηκαν με το υπό μελέτη gel coat και εν συνεχεία εκτέθηκαν σε τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον. Επτά (7) εισήχθησαν σε λουτρό εμβάπτισης, επτά (7) στο θάλαμο αλατονέφωσης και ένα (1) παρέμεινε σε συνθήκες περιβάλλοντος. Τα τρία δοκίμια αλουμινίου εισήχθησαν σε συσκευή επιταχυνόμενης γήρανσης.

Στο θάλαμο αλατονέφωσης και στο λουτρό εμβάπτισης έχει γίνει ήδη αναφορά οπότε δεν υπάρχει κάποια επιπλέον πληροφορία να δοθεί.

8.11. Μέτρηση Βάρους Δοκιμίων Πριν & Μετά Την Εφαρμογή Επιστρώματος

Η μέτρηση του βάρους έγινε με ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών του εργαστηρίου, όπως και για τα μεταλλικά δοκίμια.

ΣΥΝΘΕΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ				
A/A	Βάρος Άβαφου Δοκιμίου [g]	Βάρος Βαμμένου δοκιμίου [g]	Διαφορά Βάρους [g]	Διαφορά Βάρους/Επιφάνεια [g/cm ²]
1	91,1036	109,04	17,9364	0,15
2	91,2912	108,38	17,0888	0,14
3	89,2483	106,34	17,0917	0,14
4	95,6757	112,29	16,6143	0,14
5	91,5248	108,1	16,5752	0,14
6	93,6526	109,33	15,6774	0,13
7	91,0666	107,09	16,0234	0,13
8	91,9118	109,2	17,2882	0,14
9	91,7735	110,49	18,7165	0,16
10	91,7083	108,91	17,2017	0,14
11	94,5038	112,63	18,1262	0,15
12	92,9371	109,49	16,5529	0,14
13	70,6739	82,9218	12,2479	0,13
14	76,5205	90,7543	14,2338	0,16
15	74,8405	88,1776	13,3371	0,15

Πίνακας 8. 3. : Βάρος Σύνθετων Δοκιμίων Πριν και Μετά την Εφαρμογή Επιστρώματος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

9.1. Εισαγωγικά

Οι έλεγχοι αντοχής σε διάβρωση βαμμένων μεταλλικών δοκιμίων μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τέσσερις κατηγορίες.

Η πρώτη κατηγορία αφορά σε ελέγχους με έκθεση του δοκιμίου σε καθορισμένο διαβρωτικό περιβάλλον (π.χ. θάλαμος ελατονέφωσης, υγρασίας, SO₂, εμφύσηση σε διάλυμα NaCl), στη φυσική ατμόσφαιρα, στο φυσικό διαβρωτικό περιβάλλον και τέλος σε σύστημα προσομοίωσης του φυσικού διαβρωτικού περιβάλλοντος. Οι έλεγχοι αυτοί είναι συνήθως χρονοβόροι, η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων δε γίνεται συνήθως με αντικειμενικό τρόπο, τα αποτελέσματα δε μπορούν να ποσοτικοποιηθούν και δεν παρέχουν τη δυνατότητα διερεύνησης του μηχανισμού της διάβρωσης.

Δεύτερη κατηγορία ελέγχων αποτελούν αυτοί των ιδιοτήτων του υμένα χρώματος. Παραδείγματα αποτελούν οι έλεγχοι πρόσφυσης, διαπερατότητας σε H₂O, διαπερατότητας σε O₂, αντοχής σε διάφορα χημικά και οι έλεγχοι των μηχανικών ιδιοτήτων.

Την τρίτη κατηγορία αποτελούν οι ηλεκτρικοί έλεγχοι όπως η μέτρηση της αντίστασης του υμένα. Η δεύτερη και τρίτη κατηγορία ελέγχων, παρόλο που είναι αξιόπιστες, είναι συμπληρωματικές αυτών της πρώτης κατηγορίας.

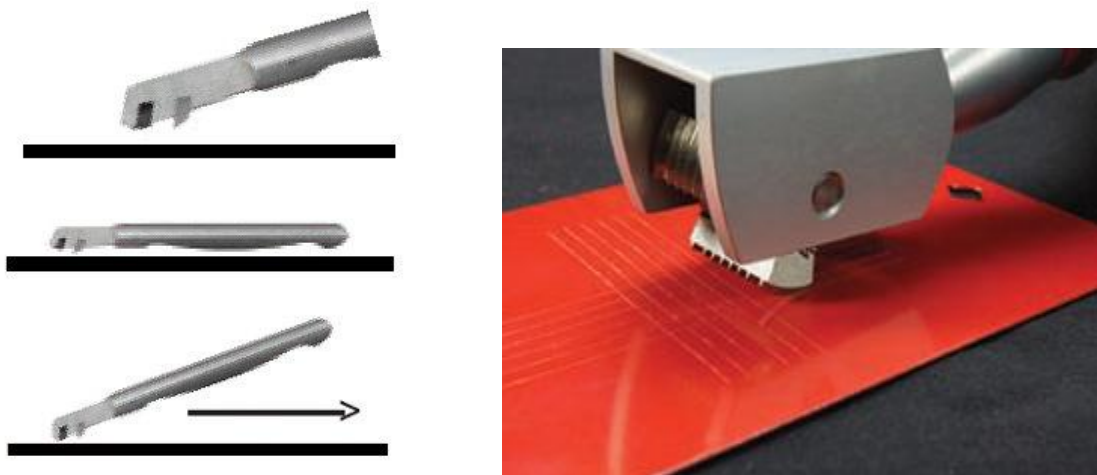
Την τελευταία κατηγορία ελέγχων αποτελούν οι ηλεκτροχημικοί όπως οι μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης και οι καμπύλες πόλωσης. Πρόκειται για ταχύτερες διαδικασίες που επιτρέπουν τη μελέτη του μηχανισμού διάβρωσης και τα αποτελέσματά τους είναι ποσοτικά και αντικειμενικά. Βέβαια, υπάρχουν επιφυλάξεις αναφορικά με την επιβολή εξωτερικής τάσης στο δοκίμιο που επιταχύνει το φαινόμενο της διάβρωσης, και θα μπορούσε να επηρεάσει εν τέλει το μηχανισμό του. Συνεπώς, η διεξαγωγή ελέγχων μόνο από αυτήν την κατηγορία θα μπορούσε να οδηγήσει σε επισφαλή συμπεράσματα.

Στο παρόν κεφάλαιο, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα τέτοιων ελέγχων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο.

9.2. Έλεγχος Πρόσφυσης Επιστρώματος

Για να μπορέσει ένα επίστρωμα να πετύχει το στόχο του, θα πρέπει να υπάρξει επαρκής πρόσφυση με το μεταλλικό υπόστρωμα που προστατεύει καθ' όλη τη διάρκεια ζωής της κατασκευής. Συνεπώς, μία μέθοδος αξιολόγησης της πρόσφυσης είναι πολύ χρήσιμη.

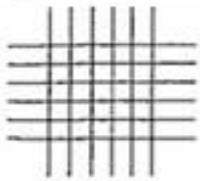
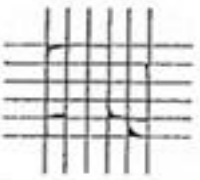
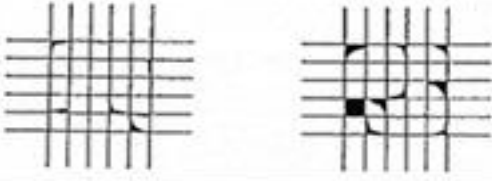

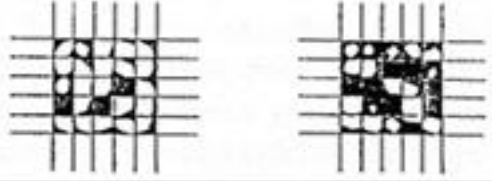
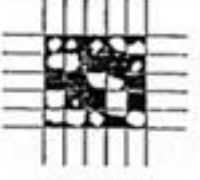
Η πρόσφυση του οργανικού επιστρώματος με το μεταλλικό υπόστρωμα εξετάστηκε στο εργαστήριο σύμφωνα με την πρότυπη δοκιμή κατά ASTM D3359 και τη βοήθεια ειδικού χαρακτηριστικού, για τη δοκιμή αυτή, εργαλείου.



Εικόνα 9. 1.: Δοκιμή ASTM D3359

Για την πραγματοποίηση της δοκιμής αυτής, το χαρακτηριστικό εργαλείο που διαθέτει οκτώ λεπίδες, τοποθετείται στην επιφάνεια οριζοντίως. Το εργαλείο σύρεται ασκώντας υψηλή πίεση, σε ευθεία γραμμή για απόσταση περίπου ίση με 1,9-2,5cm, έως ότου οι λεπίδες να διεισδύσουν στην επιφάνεια. Κατ' αυτόν τον τρόπο, η λαβή θα ανυψωθεί κατά περίπου 15 μοίρες από την επιφάνεια. Η διαδικασία αυτή θα επαναληφθεί στην κάθετη διεύθυνση ($\pm 5^\circ$) οπότε παίρνουμε το αποτέλεσμα που φαίνεται στην πάνω αριστερή φωτογραφία της σελίδας [Εικόνα 9.10.].

Τα αποτελέσματα της δοκιμής αξιολογούνται βάσει του παρακάτω πίνακα αξιολόγησης (Πίνακας 9.1.) που έχει κλίμακα από ένα (1) έως πέντε (5) ανάλογα με την αποκόλληση του επιστρώματος στην περιοχή των χαραγών. Για να είναι αποδεκτή η πρόσφυση του επιστρώματος, θα πρέπει ο βαθμός πρόσφυσης να μην έχει χαρακτηριστεί ως μικρότερος του 3B που αντιστοιχεί σε απώλεια στρώματος 5-15% [ANSI/SDI A250.3-2007].

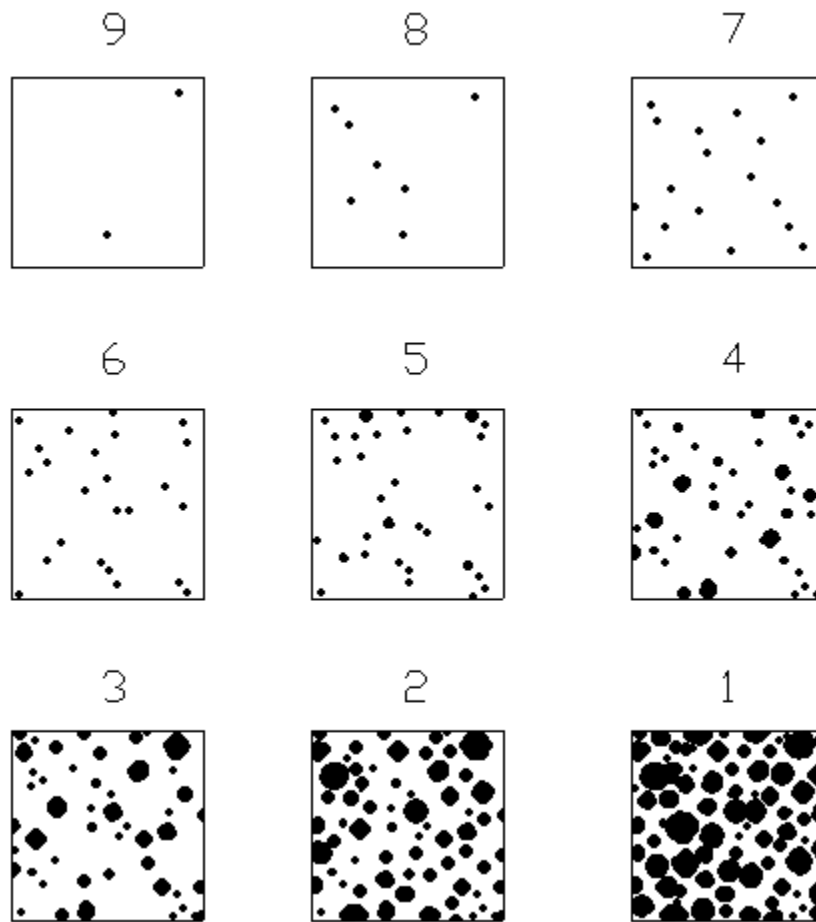
Classification	% of Area Removed	Surface of Cross-cut Area From Which Flaking has Occured for 6 Parrallel Cuts & Adhesion range by %
5B	0% None	
4B	Less than 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Greater than 65%	

Πίνακας 9. 1.: Βαθμονομημένη Κλίμακα Αξιολόγησης Δοκιμής ASTM D3359

Σε εφαρμογή της δοκιμής σε ένα βαμμένο δοκίμιο, παρατηρήθηκε μηδενική αποκόλληση του επιστρώματος, χαρακτηρίζοντάς το με βαθμό 5B.

9.3. Μέθοδος Αξιολόγησης Βαθμού Διάβρωσης

Για την ορθή χρήση της μεθόδου, πρέπει η εμφάνιση των διαβρωμένων δοκιμίων να συσχετιστούν με κάποιον πίνακα αξιολόγησης. Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιηθεί το Standard της ASTM, 'Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel surfaces', ASTM D610-01. Η εικόνα και ο πίνακας που ακολουθούν, παρουσιάζουν την κλίμακα αξιολόγησης της μεθόδου. Αξίζει να τονιστεί ότι η μέθοδος αναφέρεται σε επιφάνεια εμβαδού 1ft^2 , τα μεταλλικά δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν είναι εμβαδού $0,1\text{ft}^2$.



Εικόνα 9. 2: Οπτική Παρατήρηση Διαβρωμένων Επιφανειών

ΒΑΘΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ASTM D610-01	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ	ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ
10	Λιγότερο από το 0,01% της επιφάνειας διαβρωμένη	Χωρίς διάβρωση
9	Λιγότερο από το 0,03% της επιφάνειας έχει διαβρωθεί. Πρόκειται για ελάχιστη διάβρωση	1-2 σημεία διάβρωσης ανά ft²
8	Λιγότερο από το 0,1% της επιφάνειας έχει διαβρωθεί. Λίγες μεμονωμένες θέσεις σκουριάς	3-6 σημεία διάβρωσης ανά ft²
7	Λιγότερο από το 0,3% της επιφάνειας έχει διαβρωθεί. Λίγες μεμονωμένες θέσεις σκουριάς	20 σημεία διάβρωσης ανά ft²
6	Λιγότερο από το 1% της επιφάνειας έχει διαβρωθεί. Πολλές θέσεις σκουριάς	30 σημεία διάβρωσης (έως 1/32in) ανά ft²
5	Έχει διαβρωθεί το 3% της επιφάνειας	30 σημεία διάβρωσης (έως 1/16in) ανά ft²
4	Έχει διαβρωθεί το 10% της επιφάνειας	50 σημεία διάβρωσης (1/32-1/8in) ανά ft²
3	Έχει διαβρωθεί περίπου το 1/6 της επιφάνειας	Περίπου 1/6 της επιφάνειας διαβρωμένη με σημεία διάβρωσης (1/32-1/8in)
2	Έχει διαβρωθεί περίπου το 1/3 της επιφάνειας	Περίπου 1/3 της επιφάνειας διαβρωμένη με σημεία διάβρωσης (1/32-1/4in)
1	Έχει διαβρωθεί περίπου το 1/2 της επιφάνειας	Περίπου 1/2 της επιφάνειας διαβρωμένη με σημεία διάβρωσης (1/32-1/2in)
0	Έχει διαβρωθεί περίπου όλη η επιφάνεια	Περίπου 100% της επιφάνειας έχει διαβρωθεί



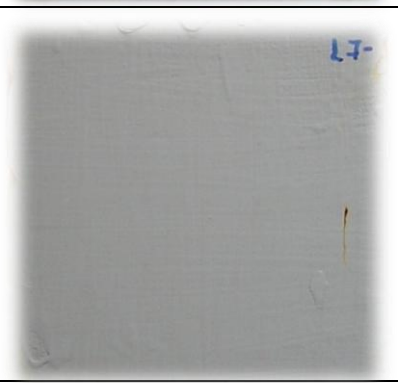


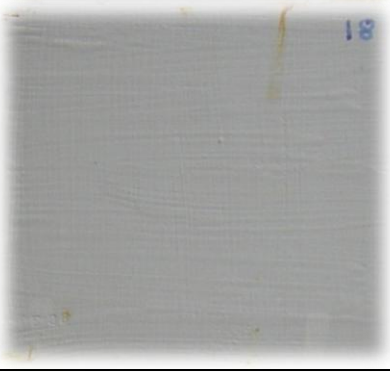
Πίνακας 9. 2 : Βαθμός Διάβρωσης



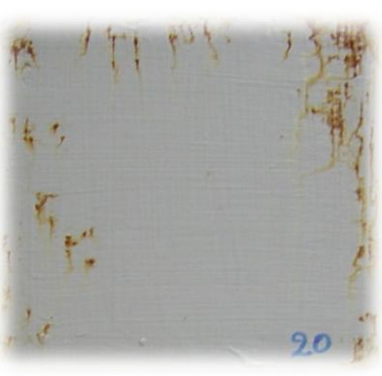



9.3.1. Πείραμα Αλατονέφωσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, δεκαπέντε (15) χαλύβδινα δοκίμια καθαρίστηκαν, αριθμήθηκαν και ζυγίστηκαν άβαφα με ζυγό ακριβείας. Έπειτα, ακολούθησε η διαδικασία της βαφής τους με το υπό μελέτη αστάρι και στη συνέχεια η εκ νέου μέτρηση του βάρους τους.



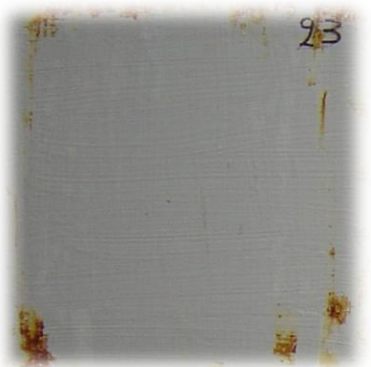



Η πρώτη πειραματική διαδικασία αφορά στη διάβρωση σε θάλαμο αλατονέφωσης. Κάθε δεκαπέντε ημέρες περίπου γινόταν η εξαγωγή τριών, τυχαία επιλεγμένων, δοκιμίων. Και τα τρία αυτά δοκίμια, καθαρίζονται και στη συνέχεια ζυγίζονται ώστε να υπολογιστεί η απώλεια βάρους.

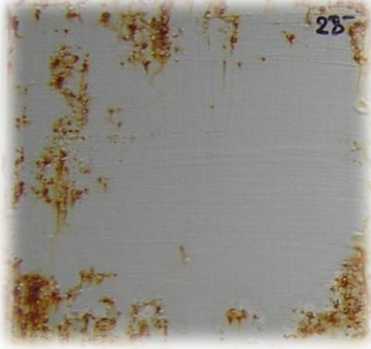
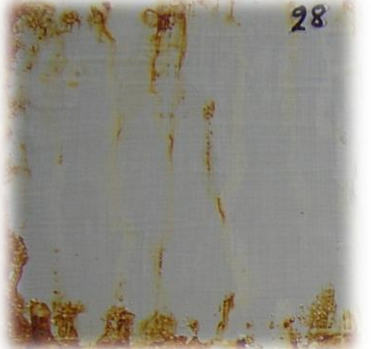




Η συνολική διαβρωνόμενη επιφάνεια του κάθε δοκιμίου ισούται με 100cm^2 που αντιστοιχεί στην μία πλευρά του δοκιμίου συν ένα ποσοστό της από κάτω πλευράς. Οι κάτωθι φωτογραφίες παρουσιάζουν την εμφάνιση κάθε δοκιμίου μετά την έκθεσή τους στο διαβρωτικό περιβάλλον του θαλάμου αλατονέφωσης.

ΔΟΚΙΜΙΑ	Παραμονή Σε Θάλαμο Αλατονέφωσης [Ωρες]	Πάνω Περιοχή	Κάτω Περιοχή
No 16	360		
No 17			
No 18			



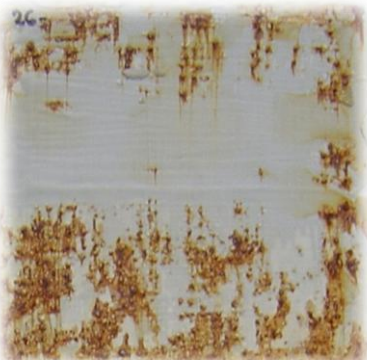

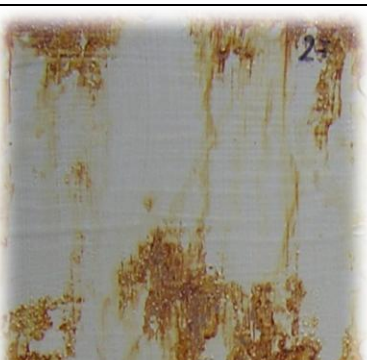
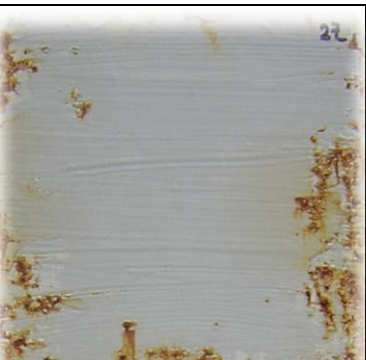
ΔΟΚΙΜΙΑ	Παραμονή Σε Θάλαμο Αλατονέφωσης [Ώρες]	Πάνω Περιοχή	Κάτω Περιοχή
No 19	696		
No 20			
No 21			

148

ΔΟΚΙΜΙΑ	Παραμονή Σε Θάλαμο Αλατονέφωσης [Ώρες]	Πάνω Περιοχή	Κάτω Περιοχή
No 22	1056		
No 23			
No 24			

ΔΟΚΙΜΙΑ	Παραμονή Σε Θάλαμο Αλατονέφωσης [Ωρες]	Πάνω Περιοχή	Κάτω Περιοχή
No 28	1344		
No 29			
No 30			

150

ΔΟΚΙΜΙΑ	Παραμονή Σε Θάλαμο Αλατονέφωσης [Ωρες]	Πάνω Περιοχή	Κάτω Περιοχή
No 25	1680		
No 26			
No 27			

151

Με οπτική παρατήρηση των διαβρωμένων μεταλλικών δοκιμίων και σε συνάρτηση με το πρότυπο ASTM D610-01, συμπληρώνεται ο παρακάτω πίνακας.

Διάρκεια Παραμονής Σε Θάλαμο Αλατονέφωσης [Ωρες]	Δοκίμιο	Βαθμός Διάβρωσης Πάνω Περιοχής	Βαθμός Διάβρωσης Κάτω Περιοχής
360	16	10	10
	17	10	10
	18	10	10
696	19	9	10
	20	9	10
	21	9	10
1056	22	9	10
	23	9	10
	24	9	9
1344	28	8	9
	29	8	9
	30	9	9
1680	25	8	9
	26	7	9
	27	7	8

Πίνακας 9. 3 : Αξιολόγηση Βαθμού Διάβρωσης κατά ASTM D610-01


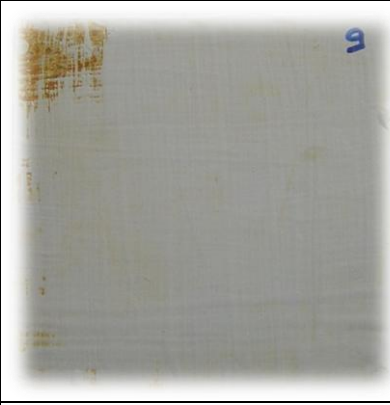
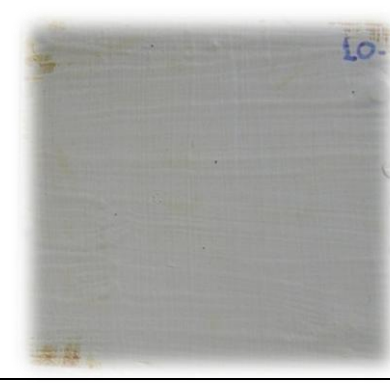
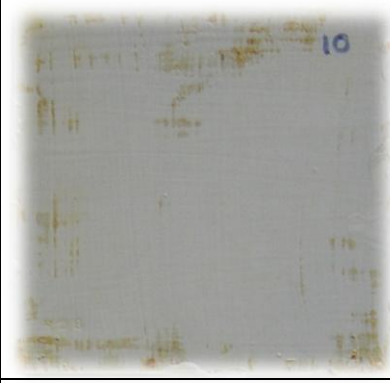

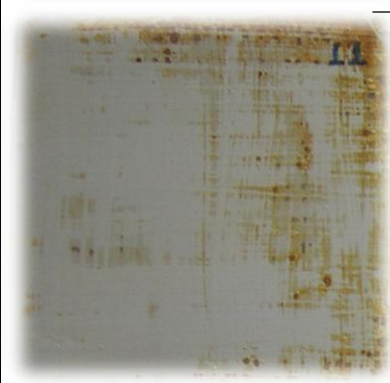
9.3.2. Πείραμα Εμβάπτισης σε Λουτρό NaCl

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, δεκατέσσερα (14) χαλύβδινα δοκίμια καθαρίστηκαν, αριθμήθηκαν και ζυγίστηκαν άβαφα με ζυγό ακριβείας. Έπειτα, ακολούθησε η διαδικασία της βαφής τους με το υπό μελέτη αστάρι και στη συνέχεια η εκ νέου μέτρηση του βάρους τους.

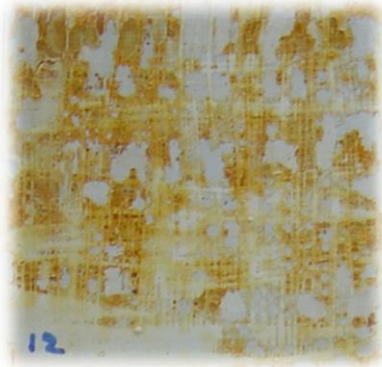
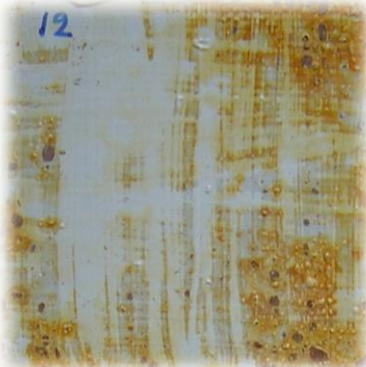
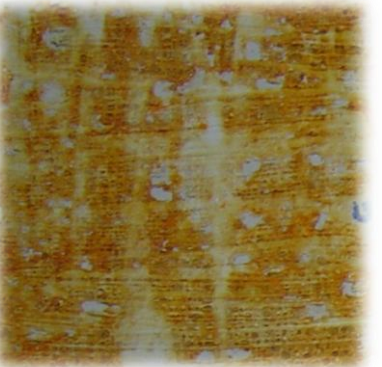

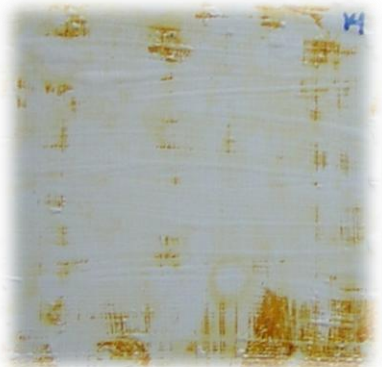

Η δεύτερη πειραματική διαδικασία αφορά στη διάβρωση δοκιμίων εμβάπτισμένων σε λουτρό περιεκτικότητας 3.5% NaCl. Κάθε δεκαπέντε ημέρες περίπου γινόταν η εξαγωγή τριών, τυχαία επιλεγμένων, δοκιμίων. Και τα τρία αυτά δοκίμια, καθαρίζονται και στη συνέχεια ζυγίζονται ώστε να υπολογιστεί η απώλεια βάρους.






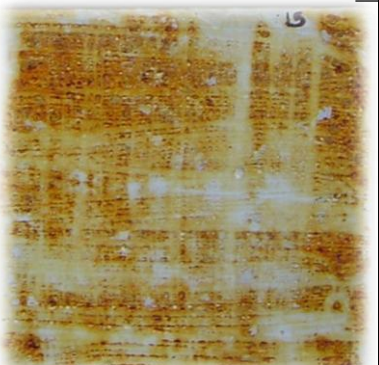
Η συνολική διαβρωνόμενη επιφάνεια του κάθε δοκιμίου μετρήθηκε ίση με 200cm². Οι κάτωθι φωτογραφίες παρουσιάζουν την εμφάνιση κάθε δοκιμίου μετά την έκθεσή τους στο διαβρωτικό περιβάλλον του λουτρού NaCl.

Με οπτική παρατήρηση των διαβρωμένων μεταλλικών δοκιμίων και σε συνάρτηση με το πρότυπο ASTM D610-01, συμπληρώνεται ο πίνακας 9.3.






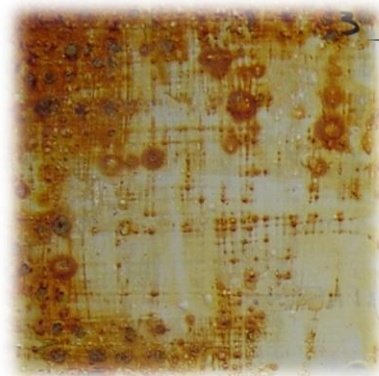
ΔΟΚΙΜΙΑ	Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτισης [Ημέρες]	Μπροστινή Όψη	Πίσω Όψη
No 9	17		
No 10			
No 11			


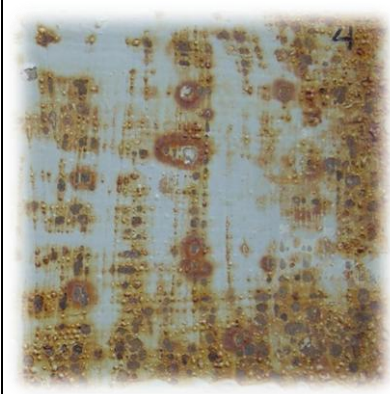


153

ΔΟΚΙΜΙΑ	Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτισης [Ημέρες]	Μπροστινή Όψη	Πίσω Όψη
No 12	31	 12	 12
No 13			 13
No 14		 14	 14

ΔΟΚΙΜΙΑ	Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτισης [Ημέρες]	Μπροστινή Όψη	Πίσω Όψη
No 6	46		
No 7			
No 15			

155

ΔΟΚΙΜΙΑ	Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτισης [Ημέρες]	Μπροστινή Όψη	Πίσω Όψη
No 1	58		
No 2			
No 3			

ΔΟΚΙΜΙΑ	Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτισης [Ημέρες]	Μπροστινή Όψη	Πίσω Όψη
No 4	73		
No 5			

157

Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτισης [Ημέρες]	Δοκίμιο	Βαθμός Διάβρωσης Μπροστά Επιφάνειας	Βαθμός Διάβρωσης Πίσω Επιφάνειας
408	9	9	10
	10	10	9
	11	10	9
744	12	6	6
	13	5	7
	14	8	9
1104	6	9	8
	7	8	7
	15	8	6
1392	1	7	9
	2	6	9
	3	7	5
1752	4	8	5
	5	8	5

Πίνακας 9. 4 : Αξιολόγηση Βαθμού διάβρωσης κατά ASTM D610-01

Στο σημείο αυτό πρέπει να γίνει αναφορά στην ασυνέχεια που παρατηρείται στο βαθμό διάβρωσης των εμβαπτισμένων δοκιμίων που δεν παρατηρήθηκε σε αυτά που εισήχθησαν στο θάλαμο αλατονέφωσης. Το γεγονός αυτό πιθανώς να οφείλεται σε χαμηλή πρόσφυση των συγκεκριμένων δοκιμίων που μπορεί να μην καθαρίστηκαν πολύ καλά και σε λάθη κατά την εφαρμογή του επιστρώματος.

9.4. Μέθοδος απώλειας Βάρους

Πρόκειται για μία από τις πιο κλασικές μη ηλεκτρικές μεθόδους πρόβλεψης και εκτίμησης του ρυθμού διάβρωσης μιας κατασκευής. Στη μέθοδο αυτή, γνωρίζουμε εξ αρχής το βάρος του κάθε άβαφου δοκιμίου. Έπειτα, αφού το δοκίμιο επιστρωθεί, εκτεθεί για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε διαβρωτικό περιβάλλον και στη συνέχεια καθαριστεί από τα προϊόντα διάβρωσης και το επίστρωμα, μετράμε το νέο βάρος του δοκιμίου. Η διαφορά των δύο αυτών βαρών μας δίνει την απώλεια βάρους που αντιστοιχεί στο χρονικό διάστημα της έκθεσης. Ο ρυθμός διάβρωσης ανά έτος που υπολογίζεται στο τέλος, λαμβάνεται μετά από συγκεκριμένη μεθοδολογία.

Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί ότι κατά τον καθαρισμό του βαμμένου δοκιμίου, είναι πολύ δύσκολο να μην υπάρξει και αποκόλληση μετάλλου. Επίσης, η μέθοδος αυτή έχει νόημα μόνο στις περιπτώσεις ομοιόμορφης διάβρωσης ή σε αυτές που με τη βοήθεια μεθόδων προστασίας η διάβρωση μετατρέπεται σε ομοιόμορφη.

Η αξία της μεθόδου έγκειται στη μελέτη της διάβρωσης μεταξύ μετάλλων ίδιου μεγέθους και για ίδια χρονική περίοδο γιατί μας τροφοδοτεί με ποιοτικά αποτελέσματα και συμπεράσματα.

9.4.1. Πείραμα Αλατονέφωσης

Στην παρούσα παράγραφο, παρουσιάζονται πινακοποιημένα οι λεπτομέρειες του πειράματος αλατονέφωσης που αφορούν στις ώρες παραμονής των δοκιμίων, στα αρχικά και τελικά βάρη των δοκιμίων πριν και μετά την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον, στη διαφορά των δύο βαρών που αποτελούν την απώλεια βάρους λόγω διάβρωσης και τέλος στο ρυθμό διάβρωσης ανά έτος σε mils/έτος και mm/έτος.

Ο ρυθμός διάβρωσης αρχικά σε mils/έτος και έπειτα σε mm/έτος, υπολογίζεται από το μέγεθος της απώλειας βάρους που παρουσιάζεται στον παραπάνω πίνακα βάσει των παρακάτω τύπων:

$$mpy \left[\frac{\text{mils}}{\text{έτος}} \right] = C \times \frac{\text{Διαφορά Βάρους}}{\text{Επιφάνεια} \times \text{Χρόνος}} \times K$$
$$\frac{\text{mm}}{\text{έτος}} = 0.0254 mpy$$

Όπου, το K είναι συντελεστής που έχει σχέση με την πυκνότητα.

το C είναι ο συντελεστής μετατροπής του ρυθμού διάβρωσης

Για κράματα χάλυβα με $\rho = 7.85 \text{ gr/cm}^3$, $K = 1.001$ [Βασιλείου, Π. & Ανδρεόπουλος, Α. Υλικά: ξύλο, κεραμικά, πολυμερή, μέταλλα, σελ. Πίνακας σελίδων 454-455]. Επίσης, $C = 4370$ από τον παρακάτω πίνακα.

Διαφορά Βάρους	Επιφάνεια	Συντελεστής C				
		Ωρα	Ημέρα	Εβδομάδα	Μήνας	Έτος
mg	cm ²	4,37	18,2	2,59	0,598	0,0498
	dm ²	4,37	0,182	0,0259	0,00598	0,000498
	m ²	0,0437	0,00182	0,000259	0,0000598	0,00000498
	in ²	67,7	2,82	0,402	0,0927	0,00772
	ft ²	0,47	0,0196	0,00279	0,000644	0,0000536
g	cm ²	4370	182	2,59	5,98	49,8
	dm ²	4,37	1,82	25,9	5,98	0,498
	m ²	43,7	1,82	0,259	0,0598	0,00498
	in ²	677	2,82	0,402	92,7	7,72
	ft ²	4,70	19,6	2,79	0,644	0,0536

Πίνακας 9. 5 : Συντελεστής Μετατροπής Ρυθμού Διάβρωσης

Εφαρμόζοντας τις παραπάνω σχέσεις, προκύπτει ο παρακάτω πίνακας:

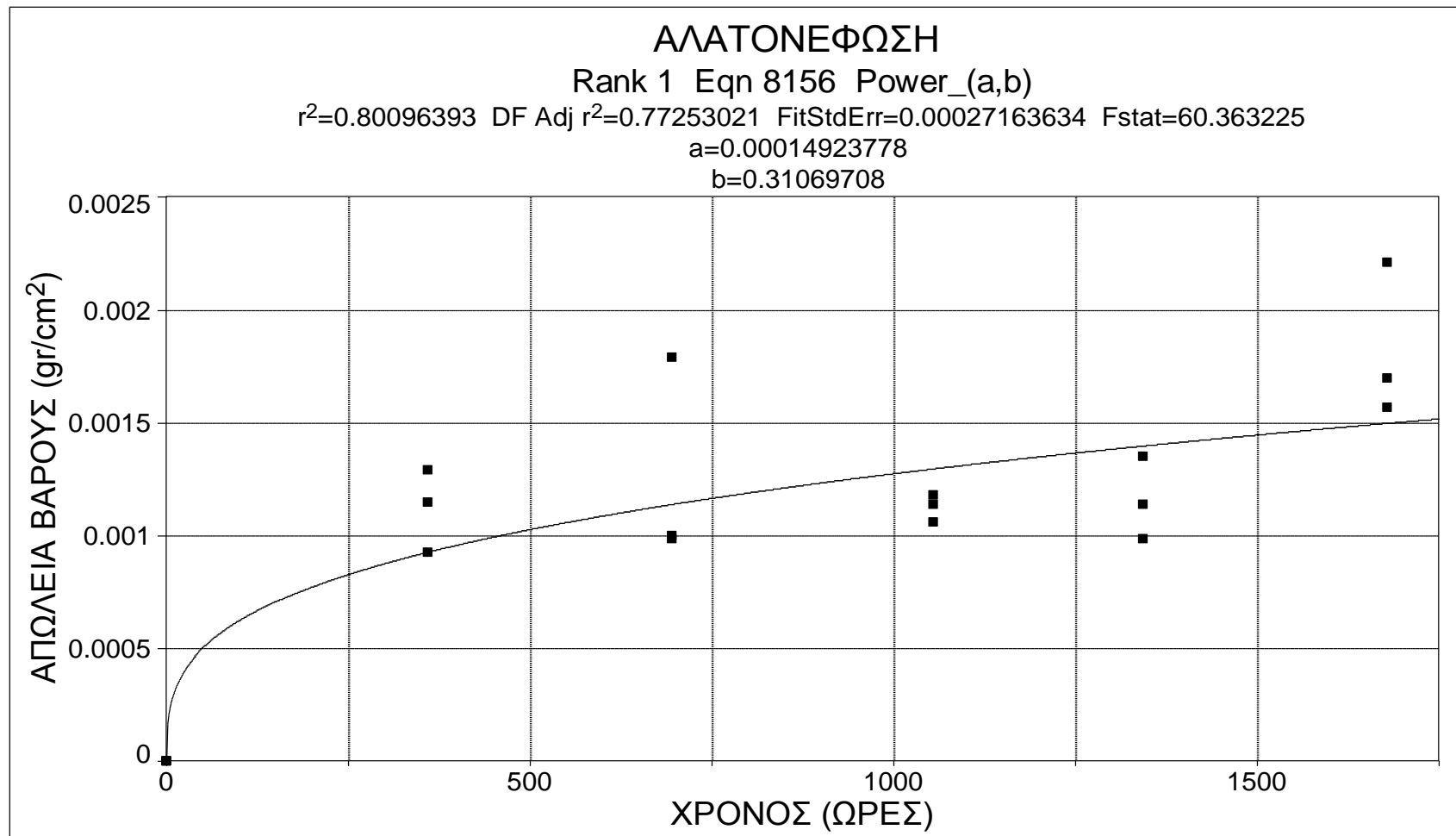
	Δοκίμιο	Ωρες Έκθεσης	Αρχικό Βάρος Άβαφου Δοκιμίου [g]	Βάρος Καθαρισμένου & Διαβρωμένου Δοκιμίου [g]	Απώλεια Βάρους [g/cm ²]	Ρυθμός Διάβρωσης [mils/έτος]	Ρυθμός Διάβρωσης [mm/έτος]
Αλατονέφωση	16	360	74,8175	74,6817	1,29E-03	1,57E-02	3,99E-04
	17		76,8778	76,7568	1,15E-03	1,40E-02	3,56E-04
	18		77,1227	77,0254	9,27E-04	1,13E-02	2,86E-04
	19	696	75,474	75,3653	9,88E-04	6,21E-03	1,58E-04
	20		76,1971	76,0869	1,00E-03	6,30E-03	1,60E-04
	21		76,7429	76,5457	1,79E-03	1,13E-02	2,86E-04
	22	1056	80,6126	80,4764	1,18E-03	4,91E-03	1,25E-04
	23		81,5493	81,4276	1,06E-03	4,38E-03	1,11E-04
	24		81,3494	81,2185	1,14E-03	4,72E-03	1,20E-04
	28	1344	76,3105	76,1489	1,35E-03	4,38E-03	1,11E-04
	29		78,5531	78,4169	1,14E-03	3,69E-03	9,38E-05
	30		75,6849	75,5665	9,87E-04	3,21E-03	8,16E-05
	25	1680	81,2147	81,0186	1,57E-03	4,08E-03	1,04E-04
	26		79,3604	79,0845	2,21E-03	5,75E-03	1,46E-04
27	77,8613		77,6492	1,70E-03	4,42E-03	1,12E-04	

Πίνακας 9. 6 : Πείραμα Αλατονέφωσης-Μέτρηση Απώλειας Βάρους

Για να υπολογιστεί η απώλεια του βάρους σε $[g/cm^2]$, θεωρήθηκε ότι το διαβρωμένο εμβαδόν στα δοκίμια 16-17-18 είναι $105cm^2$, στα 19-20-21 είναι $110cm^2$, στα 22-23-24 είναι $115cm^2$, στα 28-29-30 είναι $120cm^2$ και στα 25-26-27 είναι $125cm^2$.

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

Εισάγοντας λοιπόν τα αποτελέσματα που αφορούν στην απώλεια βάρους σε κατάλληλη εφαρμογή του εργαστηρίου, λαμβάνεται το παρακάτω διάγραμμα. Στη λεζάντα του διαγράμματος, φαίνονται και οι τιμές των σταθερών a,b.



Διάγραμμα 9. 1: Απώλεια Βάρους Συναρτήσει του Χρόνου Δοκιμών Εκτεθειμένα στο Θάλαμο Αλατοnéφωσης

9.4.2. Πείραμα Εμβάπτισης σε Λουτρό NaCl

	Δοκίμιο	Ημέρες Παραμονής	Αρχικό Βάρος Άβαφου Δοκιμίου [g]	Βάρος Καθαρισμένου & Διαβρωμένου Δοκιμίου [g]	Απώλεια Βάρους [g/cm ²]	Ρυθμός Διάβρωσης [mils/έτος]	Ρυθμός Διάβρωσης [mm/έτος]
Λουτρό	9	17	73,8008	73,7001	5,03E-04	5,40E-03	1,37E-04
	10		74,9654	74,8692	4,81E-04	5,15E-03	1,31E-04
	11		78,0712	77,9731	4,91E-04	5,26E-03	1,34E-04
	12	31	76,0809	75,882	9,94E-04	5,84E-03	1,48E-04
	13		78,6804	78,5276	7,64E-04	4,49E-03	1,14E-04
	14		78,8008	78,7225	3,91E-04	2,30E-03	5,84E-05
	6	46	74,3754	74,2331	7,12E-04	2,82E-03	7,16E-05
	7		74,2967	74,1523	7,22E-04	2,86E-03	7,26E-05
	15		74,3547	74,1591	9,78E-04	3,87E-03	9,84E-05
	1	58	74,1625	73,8856	1,38E-03	4,35E-03	1,10E-04
	2		74,9985	74,6733	1,63E-03	5,11E-03	1,30E-04
	3		77,5082	77,1614	1,73E-03	5,45E-03	1,38E-04
	4	73	73,9954	73,5725	2,11E-03	5,28E-03	1,34E-04
	5		74,3426	74,0137	1,64E-03	4,10E-03	1,04E-04

162

Πίνακας 9. 7 : Πείραμα Εμβάπτισης σε Λουτρό – Μέτρηση Απώλειας Βάρους

Για να υπολογιστεί η απώλεια του βάρους σε [g/cm²], θεωρήθηκε ότι το διαβρωμένο εμβαδόν σε όλα τα δοκίμια είναι 200cm².

Εισάγοντας λοιπόν τα αποτελέσματα που αφορούν στην απώλεια βάρους σε κατάλληλη εφαρμογή του εργαστηρίου, λαμβάνεται το παρακάτω διάγραμμα. Στη λεζάντα του διαγράμματος, φαίνονται και οι τιμές των σταθερών a,b.

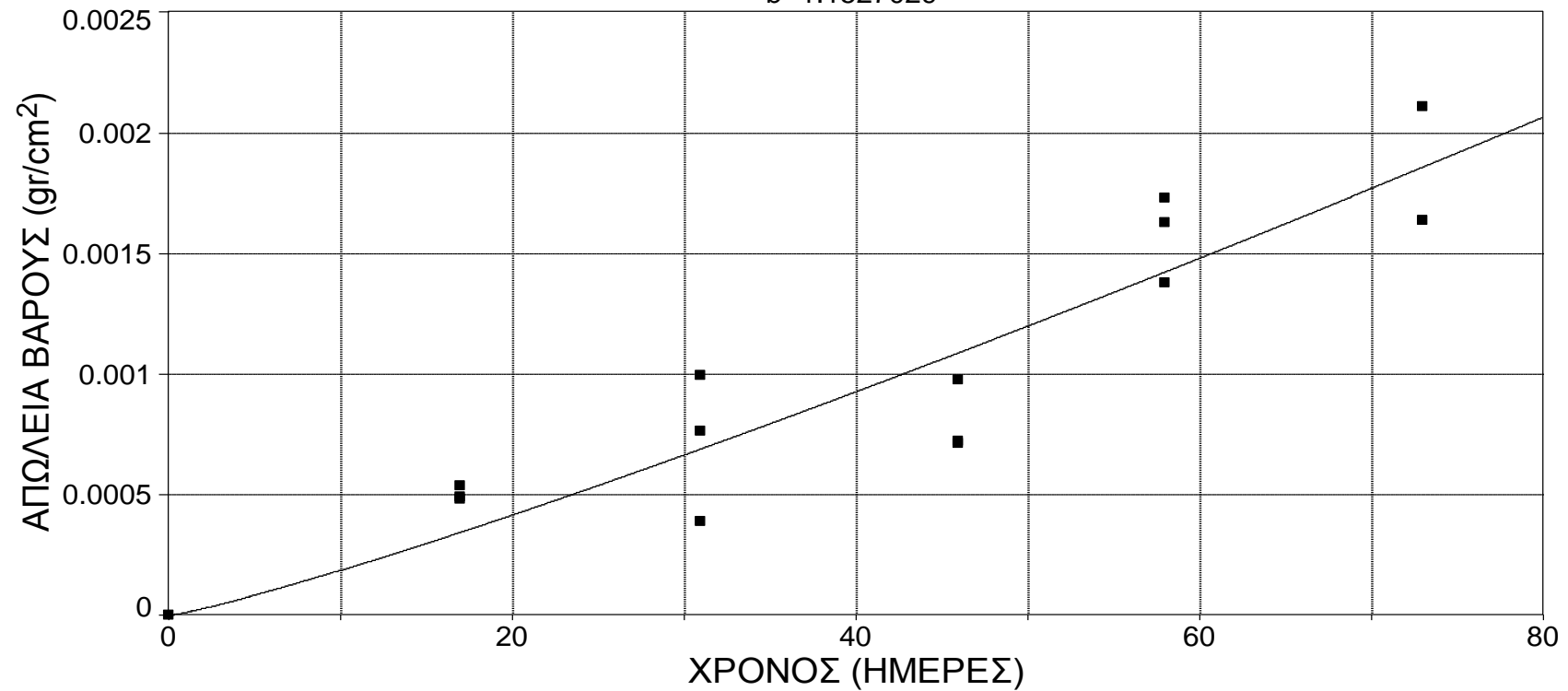
ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ

Rank 1 Eqn 8156 Power_(a,b)

$r^2=0.87988475$ DF Adj $r^2=0.85986554$ FitStdErr=0.00023360853 Fstat=95.229385

$a=1.3217863e-05$

$b=1.1527029$



Διάγραμμα 9. 2: Διάγραμμα Απώλειας Βάρους Συναρτήσει Χρόνου Εμβαπτισμένων Δοκιμίων

9.5. Δοκιμή σε Κρούση – Πίπτοντος Βάρους (κατά ASTM D2794)

Η δοκιμή πίπτοντος βάρους παρέχει αξιόπιστη αξιολόγηση της αντοχής ενός επιστρώματος στην πρόσκρουση. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τη δοκιμή είναι της εταιρείας Sheep και αποτελείται από έναν βαθμονομημένο σωλήνα που καταλήγει σε συμπαγή βάση.

Ένα βαρίδιο το οποίο βρίσκεται μέσα στον βαθμονομημένο σωλήνα πέφτει από διάφορα ύψη, με άνω όριο το ένα μέτρο, καταλήγοντας σε ένα συγκεκριμένης γεωμετρίας πρότυπο αντικείμενο το οποίο επιβάλλεται πάνω στο βαμμένο δοκίμιο. Το βαρίδιο αυτό έχει βάρος 0,90718Kg (ASTM D2794). Χρησιμοποιώντας ένα μάνταλο που σταθεροποιεί αυτό το βαρίδιο σε συγκεκριμένο ύψος, μπορούμε να πετύχουμε ακριβώς την ίδια δύναμη πρόσκρουσης σε κάθε δοκιμή. Μεταβάλλοντας διαδοχικά το ύψος από το οποίο πέφτει το βάρος, βρίσκουμε το ύψος πάνω από το οποίο το επίστρωμα αστοχεί οπότε και αποκολλάται από την επιφάνεια που προστατεύει.

Η χρησιμότητα της συγκεκριμένης δοκιμής έγκειται στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια ζωής των επιστρωμάτων, είναι πολύ πιθανόν αυτά να υποστούν φθορές λόγω κρούσης. Εκμεταλλευόμενοι τη δοκιμή μπορούμε να λάβουμε πληροφορίες σχετικά με την αντοχή του επιστρώματος στην κρούση οπότε να χρησιμοποιήσουμε το κατάλληλο επίστρωμα στο κατάλληλο σημείο.

Στο πείραμα που διενεργήθηκε στο εργαστήριο, χρησιμοποιήθηκε ένα μέρος του δοκιμίου οκτώ (No8) ενώ το υπόλοιπο στη μέθοδο Tafel που θα αναλυθεί στην επόμενη παράγραφο.

Πραγματοποιήθηκαν λοιπόν, διαδοχικές ρίψεις του βαριδίου από τα 30,20,15,12.5,11,10.5 και 10 εκατοστά χρησιμοποιώντας την βαθμονομημένη κλίμακα που παρέχεται.

- Όταν το βαρίδιο έπεσε από τα 30, 20, 15, 12.5 εκατοστά παρατηρήθηκε αποκόλληση του επιστρώματος. Μάλιστα, η δοκιμή από τα 12.5 εκατοστά διενεργήθηκε δύο φορές καθώς το αποτέλεσμα της πρώτης συνέπεσε με τη δοκιμή από τα 10 εκατοστά.
- Για πτώση από τα 11 εκατοστά, τα αποτελέσματα είναι οριακά.
- Τέλος, για πτώση από τα 10 εκατοστά δεν παρατηρείται αποκόλληση του επιστρώματος.

Συμπερασματικά, το υπό μελέτη αστάρι δεν πρέπει να τοποθετηθεί σε στοιχεία μηχανών και κατασκευών που καταπονούνται μηχανικά αφού δεν παρουσιάζει καλή αντοχή σε κρούση.



Εικόνα 9. 3: Όργανο Δοκιμής Πίπτοντος Βάρους

9.6. Μέθοδος Tafel

Πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις με τη μέθοδο Tafel για να υπάρξει πληρέστερη μελέτη της διάβρωσης των βαμμένων χαλύβδινων δοκιμίων.

Με τη μέθοδο Tafel μπορώ να προσδιορίσω τέσσερα μεγέθη: δυναμικό διάβρωσης ($E_{\text{corrosion}}$), πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης ($i_{\text{corrosion}}$), ρυθμό διάβρωσης (corrosion rate) και αντίσταση επιστρώματος.

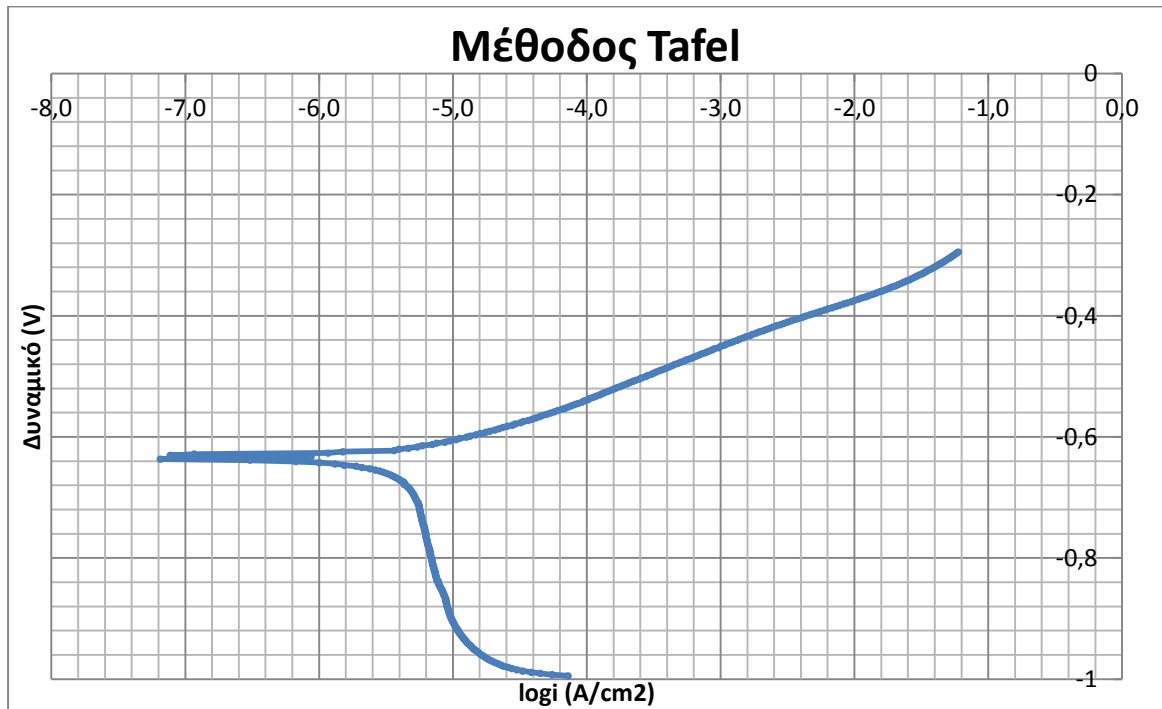
Η μέθοδος Tafel βασίζεται στο γεγονός ότι μακριά από το δυναμικό διάβρωσης ισχύει ευθύγραμμη σχέση μεταξύ δυναμικών και λογαρίθμου της έντασης διάβρωσης, δηλαδή οι θεωρητικές καμπύλες πόλωσης ταυτίζονται με τις πειραματικές και άρα προεκτείνοντας βρίσκω την ένταση διάβρωσης, i_{corr} .



Εικόνα 9. 4 : Η Μέθοδος Tafel στο Εργαστήριο της Σχολής Χ.Μ.Μ.

Για την εφαρμογή της συγκεκριμένης δοκιμής χρησιμοποιήθηκαν τα κάτωθι στοιχεία: ηλεκτρόδιο αναφοράς (καλομέλινα), βοηθητικό ηλεκτρόδιο (πλατίνα) και ηλεκτρόδιο εργασίας (κομμάτι από το δοκίμιο Νο 8) σε ηλεκτροχημικό κελί (δοχείο) με διάλυμα NaCl περιεκτικότητας 3.5% κατά βάρος. Τα ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα με ποτενσιοστάτη μέσω του οποίου επιβάλλεται το δυναμικό και με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του οποίου γίνονται οι μετρήσεις της πυκνότητας του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Αρχικά, αφήνω το δοκίμιο μέσα στο διάλυμα που θα εκτεθεί για περίπου είκοσι λεπτά έως ότου επέλθει ισορροπία στο ηλεκτρολυτικό κελί. Η ισορροπία επέρχεται εάν το δυναμικό του κελιού δεν μεταβληθεί πάνω από 1mV σε χρονική διάρκεια 50sec.



Pstat #1
 EOC: -0,64449 V
 Area: 7 cm²
 Electrode: 7,86 gm/cm³, 55,847 g/Equiv
 Conditioning: OFF
 Delay: ON, 1000 s
 IR Comp.: ON

TAFEL RESULTS
 Region = -900,5 mV to -400,5 mV
 E_{corr} = -634,2 mV
 I_{corr} = 1,672E-06 A/cm²
 BetaC = 305,3 mV/Decade
 BetaA = 66,3 mV/Decade
 R_p = 1,414E+04 Ohm cm²
 CorrRate = 0,039 mm/yr

Διάγραμμα 9. 3: Καμπύλες Tafel

Οι βασικές μετρήσεις της μεθόδου φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Αριθμός Δοκιμίου	Ώρες Έκθεσης σε Διαβρωτικό Περιβάλλον	Δυναμικό Διάβρωσης E _{corr} (mV)	Πυκνότητα Ρεύματος Διάβρωσης i _{corr} [A/cm ²]	Αντίσταση R _p [Ohm/cm ²]	Ρυθμός Διάβρωσης [mm/έτος]
8	0	-634,2	1,672E-06	1,414E+04	0,039

Πίνακας 9. 8 : Αποτελέσματα Μεθόδου 'Tafel'

Για την εξαγωγή περισσότερων συμπερασμάτων, θα έπρεπε να είχα και άλλα ηλεκτρόδια που θα αντιστοιχούν σε δοκίμια που έχουν ήδη εκτεθεί στο διαβρωτικό περιβάλλον ώστε να έχω εικόνα και σε άλλες χρονικές στιγμές και όχι μόνο στην αρχική.

9.7. Συμπεράσματα

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας, δηλαδή τη φθορά ή την υποβάθμιση, του αντιδιαβρωτικού ασταριού (primer) στην αντιδιαβρωτική προστασία χαλύβδινων δοκιμίων σε υδάτινο περιβάλλον που προσομοιάζει το θαλάσσιο. Το αντιδιαβρωτικό αστάρι που επιλέχθηκε να μελετηθεί έχει αναλυθεί παραπάνω και δεν αποτελεί ακόμα εμπορεύσιμο προϊόν.

Η αντιδιαβρωτική ικανότητα του χρώματος δοκιμάστηκε στα ιδιαίτερος απαιτητικά περιβάλλοντα του θαλάμου αλατονέφωσης και του λουτρού εμβάπτισης NaCl. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της πρόσφυσης του επιστρώματος κατά ASTM D3359 και αξιολόγηση της αντοχής του σε κρούση κατά ASTM D2704.

Με οπτική παρατήρηση των δοκιμίων που εκτέθηκαν σε διαβρωτικό περιβάλλον, κατά ASTM D610-01, εύκολα μπορεί να διαπιστώσει κάποιος ότι το αντιδιαβρωτικό αστάρι αλκυδικής ρητίνης με πιγμέντο zinc aluminium, παρέχει καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά στα δοκίμια που εισήχθησαν στο θάλαμο αλατονέφωσης. Αυτά τα δοκίμια εμφανίζουν χαμηλά ποσοστά διαβρωμένης επιφάνειας.

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και από τη μορφή των καμπυλών της απώλειας βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο και από τις τιμές του ρυθμού διάβρωσης σε mm/έτος που υπολογίστηκαν βάσει της συγκεκριμένης μεθοδολογίας. Στα δοκίμια του θαλάμου αλατονέφωσης ο ρυθμός διάβρωσης σε mm/έτος βαίνει συνεχώς μειούμενος όσο αυξάνονται οι ώρες έκθεσης και μάλιστα στις 1344 ώρες έκθεσης παρουσιάζεται ο χαμηλότερος. Από τα παραπάνω, το αστάρι φαίνεται να λειτουργεί ικανοποιητικά. Οι περιοχές όπου εμφανίζονται τα πρώτα σημάδια διάβρωσης είναι περιμετρικά του δοκιμίου ενώ το κέντρο παραμένει ανέπαφο και στην πάνω και στην κάτω επιφάνεια.

Για το δοκίμια που εμβαπτίστηκαν στο λουτρό NaCl, η παραγόμενη καμπύλη της απώλειας βάρους σε συνάρτηση με το χρόνο καθώς και οι τιμές του ρυθμού διάβρωσης σε mm/έτος που υπολογίστηκαν υποδεικνύουν ότι το αστάρι αυτό δεν προστατεύει τα δοκίμια, χωρίς ωστόσο να επιταχύνει το φαινόμενο της διάβρωσης. Οι τιμές του ρυθμού διάβρωσης, σε mm/έτος, παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες και μόνο για τα δοκίμια στις 46 ημέρες έκθεσης παρουσιάζεται μικρή πτώση. Τα χαλύβδινα δοκίμια δηλαδή, συμπεριφέρονται ως να μην είναι επικαλυμμένα.

Από τα ανωτέρω, δεν προτείνεται η χρήση του συγκεκριμένου ασταριού σε υποθαλάσσιες εφαρμογές παρά μόνο σε κατασκευές κοντά στο θαλάσσιο περιβάλλον όπως, οι υπερκατασκευές, τμήματα της γάστρας άνω της ίσαλου γραμμής και μεταλλικές κατασκευές σε παραθαλάσσιες περιοχές.

Σύμφωνα με τη δοκιμή πίπτοντος βάρους η αντίσταση του επικαλυπτικού σε κρούση θεωρείται επαρκής εάν εμφανιστούν ρωγμές έπειτα από ρήψη από ύψος 20 εκατοστόμετρων. Με απλή οπτική παρατήρηση της επιφάνειας του δοκιμίου, το επίστρωμα εμφανίζει ρωγμές για ρήψεις από 10 εκατοστόμετρα. Επίσης, δεν τίθεται θέμα ανεπαρκούς πρόσφυσης του επιστρώματος στο μεταλλικό υπόστρωμα μιας και στον έλεγχο πρόσφυσης, το επίστρωμα αξιολογήθηκε με 5B. Συνεπώς, το επίστρωμα δεν παρουσιάζει πολύ καλή αντοχή και αντίσταση σε κρούσεις.

Τέλος, σύμφωνα με τη μέθοδο Tafel που πραγματοποιήθηκε στο δοκίμιο που δεν εισήχθη σε διαβρωτικό περιβάλλον, το αστάρι εμφανίζει υψηλό ετήσιο ρυθμό διάβρωσης ίσο με 0,039mm/έτος. Η απώλεια βάρους που παίρνουμε με αυτόν τον τρόπο, διαφέρει πολύ από αυτήν της μεθόδου απώλειας βάρους. Κι αυτό γιατί η μέθοδος Tafel χρησιμοποιείται ώστε να έχει κάποιος μια εικόνα της ταχύτητας διάβρωσης, που όμως δεν είναι πραγματική.


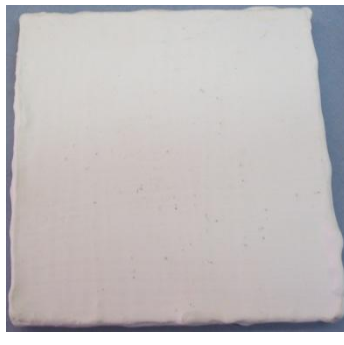
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο

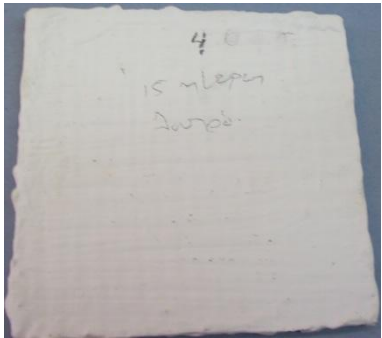

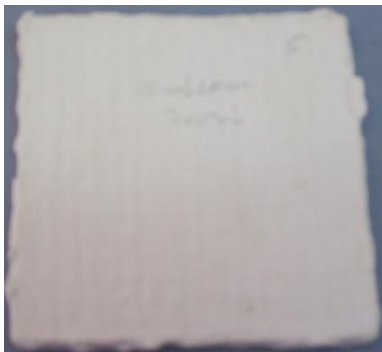

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΑΠΟ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

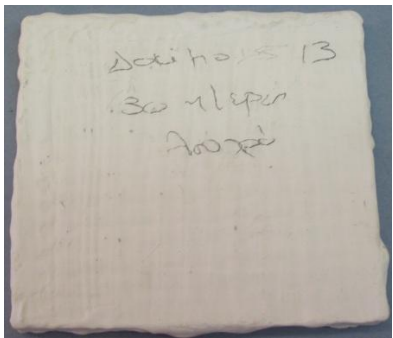

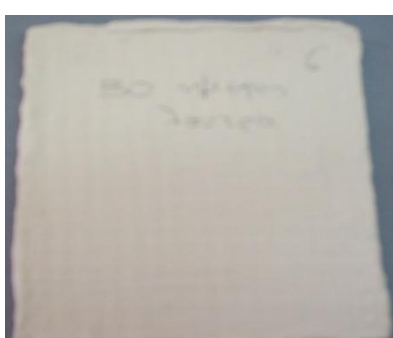
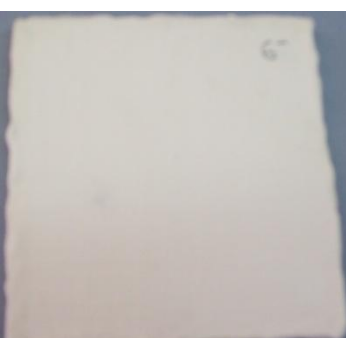
10.1 Οπτική Εξέταση Δοκιμίων

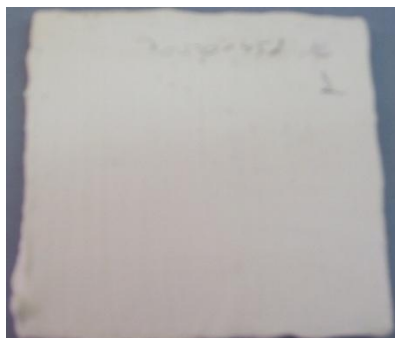

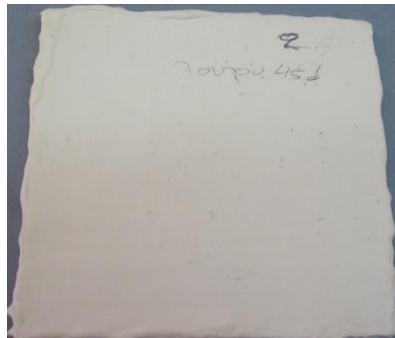

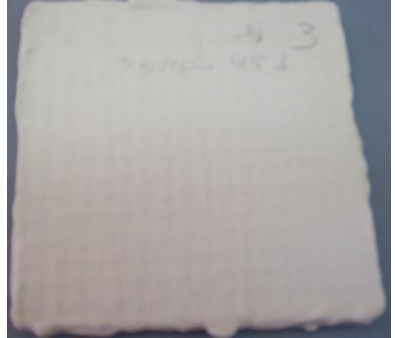

Στις παρακάτω φωτογραφίες παρουσιάζονται το βαμμένο σύνθετο δοκίμιο Νο14 το οποίο δεν εκτέθηκε σε διαβρωτικό περιβάλλον προς σύγκριση των υπόλοιπων που εκτέθηκαν στο θαλάμο αλατονέφωσης και στο λουτρό εμβάπτισης.



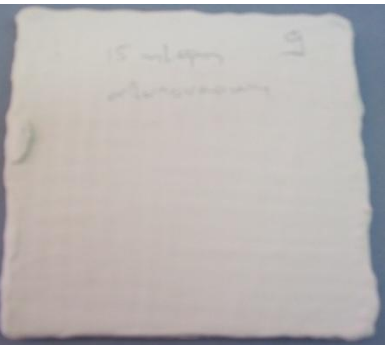

Με οπτική σύγκριση των δοκιμίων είναι προφανές ότι το επίστρωμα δεν έπαθε κάποιου είδους βλαβή.

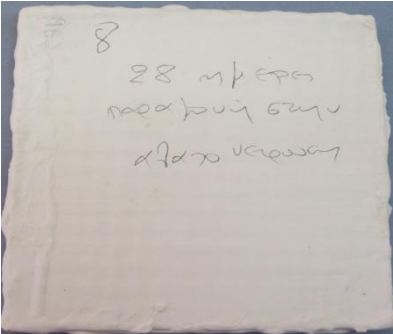

ΔΟΚΙΜΙΟ	Έκθεση	Μπροστινή Όψη	Πίσω Όψη
No 14	0		

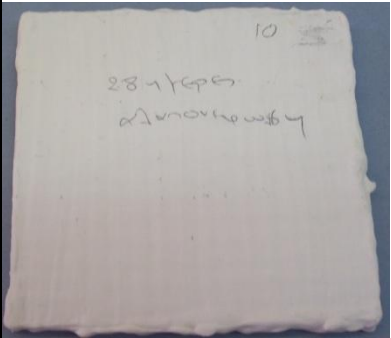


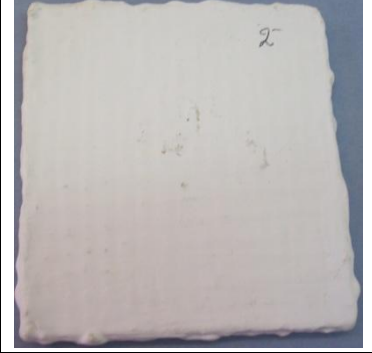
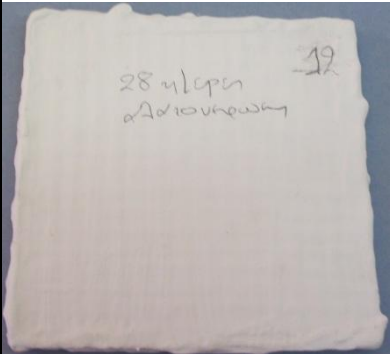

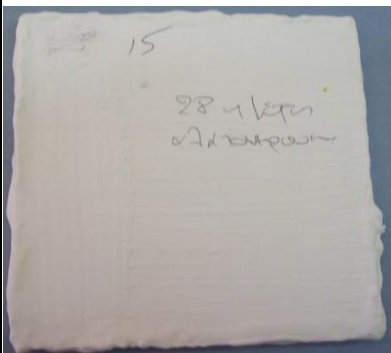

ΔΟΚΙΜΙΑ	Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτισης [Ημέρες]	Μπροστινή Όψη	Πίσω Όψη
No 4	15		
No 5			

ΔΟΚΙΜΙΑ	Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτισης [Ημέρες]	Μπροστινή Όψη	Πίσω Όψη
No 13	30		
No 6			

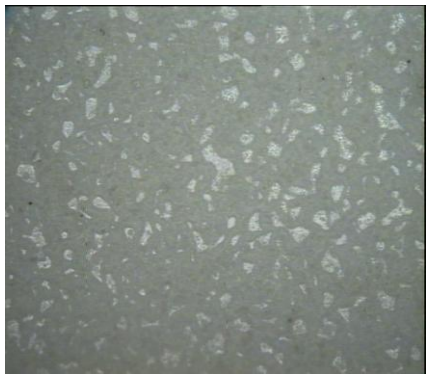

ΔΟΚΙΜΙΑ	Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτισης [Ημέρες]	Μπροστινή Όψη	Πίσω Όψη
No 1	45		
No 2			
No 3			



ΔΟΚΙΜΙΑ	Παραμονή Σε Θάλαμο Αλατονέφωσης [Ωρες]	Μπροστινή Όψη	Πίσω Όψη
No 7	360		
No 9			



ΔΟΚΙΜΙΑ	Παραμονή Σε Θάλαμο Αλατονέφωσης [Ωρες]	Μπροστινή Όψη	Πίσω Όψη
No 8	672		

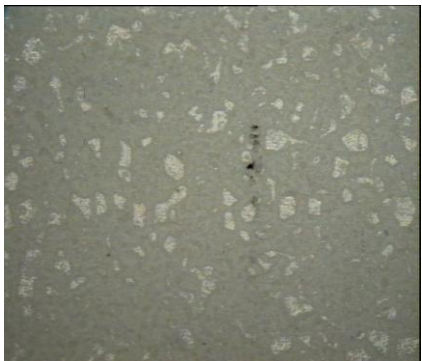

No 10		
No 11		
No 12		
No 15		



10.2. Εξέταση Δοκιμίων Σε Οπτικό Μικροσκόπιο

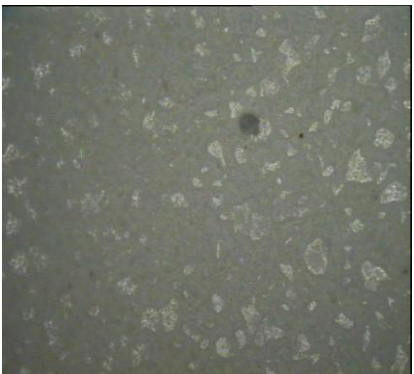

ΔΟΚΙΜΙΟ	Μεγέθυνση x 100	
No 14		

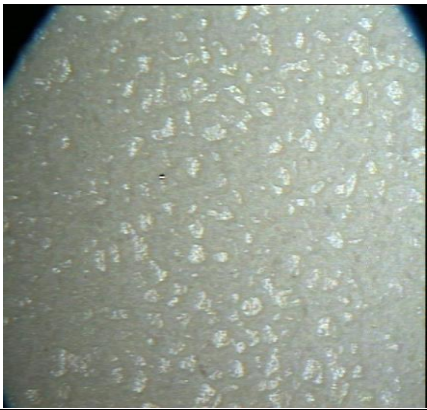

ΔΟΚΙΜΙΟ	Μεγέθυνση x 100	
No 4 Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτισης Επί 15 Ημέρες		



ΔΟΚΙΜΙΟ	Μεγέθυνση x 100	Μεγέθυνση x 200
No 5 Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτισης Επί 15 Ημέρες		

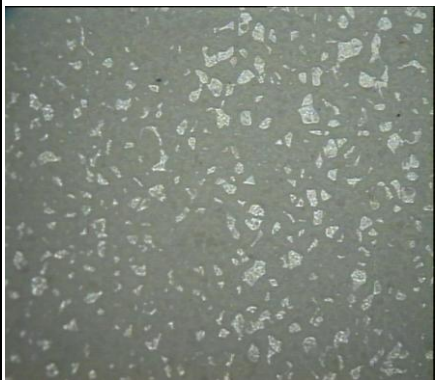

ΔΟΚΙΜΙΟ	Μεγέθυνση x 100	
No 6 Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτισης Επί 30 Ημέρες		

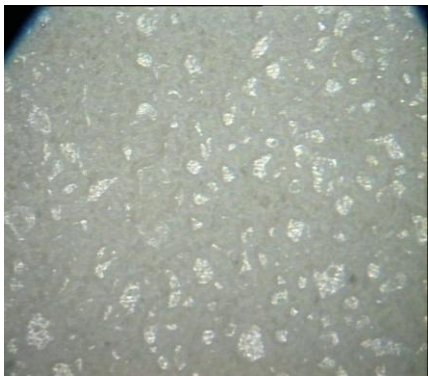
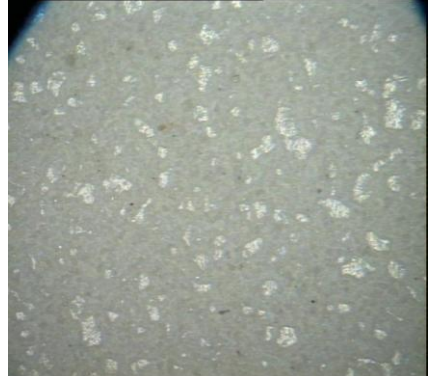
ΔΟΚΙΜΙΟ	Μεγέθυνση x 100	
No 13 Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτισης Επί 30 Ημέρες		



ΔΟΚΙΜΙΟ	Μεγέθυνση x 100	
No 1 Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτισης Επί 45 Ημέρες		

ΔΟΚΙΜΙΟ	Μεγέθυνση x 100	
No 2 Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτ. Επί 45 Ημέρες		

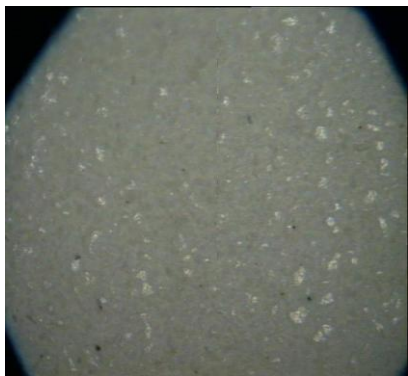

ΔΟΚΙΜΙΟ	Μεγέθυνση x 100	
No 3 Παραμονή Σε Λουτρό Εμβάπτ. Επί 45 Ημέρες		

ΔΟΚΙΜΙΟ	Μεγέθυνση x 100	ΔΟΚΙΜΙΟ	Μεγέθυνση x 100
No 7 Παραμονή Σε Θάλαμο Αλατονέφωσης Επί 360 Ωρες		No 9 Παραμονή Σε Θάλαμο Αλατονέφωσης Επί 360 Ωρες	

ΔΟΚΙΜΙΟ	Μεγέθυνση x 100	ΔΟΚΙΜΙΟ	Μεγέθυνση x 100
No 8 Παραμονή Σε Θάλαμο Αλατονέφωσης Επί 672 Ώρες		No 10 Παραμονή Σε Θάλαμο Αλατονέφωσης Επί 672 Ώρες	

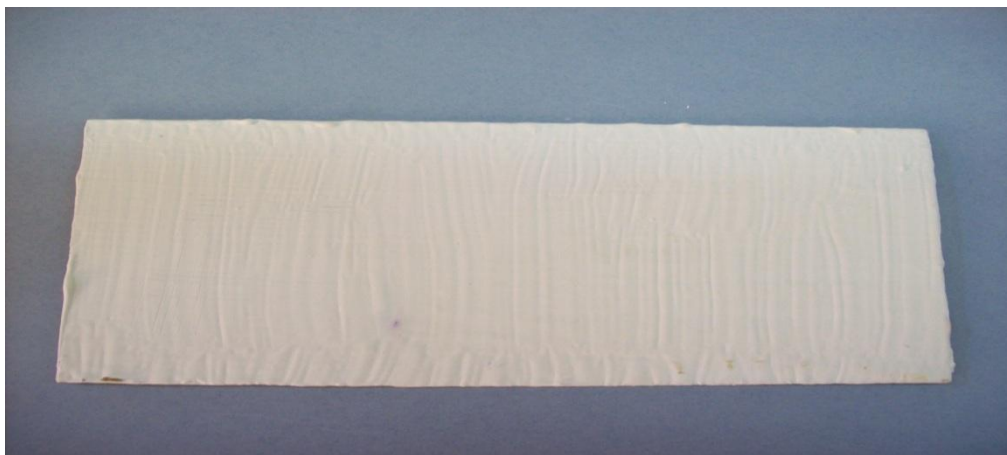
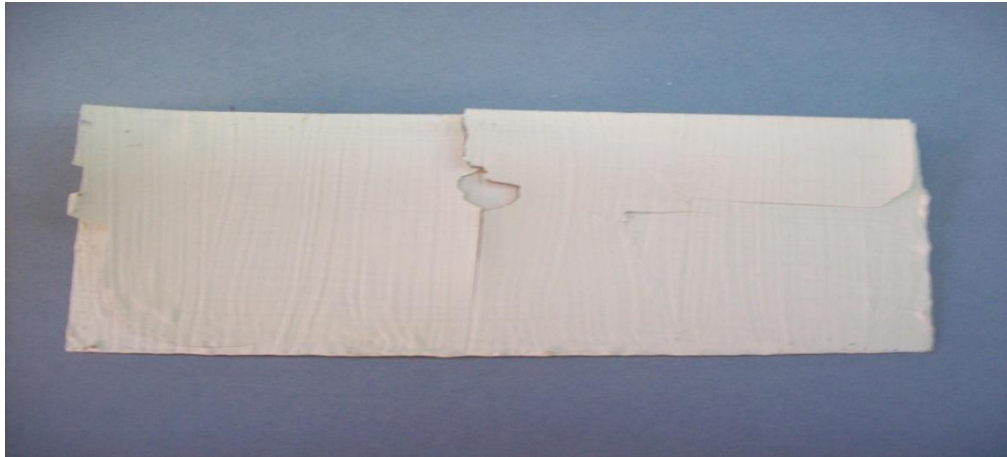
ΔΟΚΙΜΙΟ	Μεγέθυνση x 100	ΔΟΚΙΜΙΟ	Μεγέθυνση x 100
No 11 Παραμονή Σε Θάλαμο Αλατονέφωσης Επί 672 Ώρες		No 12 Παραμονή Σε Θάλαμο Αλατονέφωσης Επί 672 Ώρες	

178

ΔΟΚΙΜΙΟ	Μεγέθυνση x 100	
No 15 Παραμονή Σε Θάλαμο Αλατον. Επί 672 Ώρες		

10.3. Χρωματομετρία

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, για τη δοκιμή της χρωματομετρίας τα τρία βαμμένα δοκίμια αλουμινίου εισήχθησαν στο θάλαμο επιταχυνόμενης γήρανσης QUV. Πραγματοποιήθηκε ένας κύκλος επιταχυνόμενης γήρανσης των 72 ωρών κατά τη διάρκεια του οποίου η θερμοκρασία παρέμεινε σταθερή στους 60°C. Μετά την εξαγωγή των δοκιμίων προσδιορίστηκε η χρωματική αλλαγή των επιφανειών των δοκιμίων σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab. Κατά τη διάρκεια της επιταχυνόμενης γήρανσης, στο ένα δοκίμιο το επίστρωμα αποκολλήθηκε.



Εικόνα 10. 1. : Δοκίμια Αλουμινίου Μετά Από Έκθεση Στο Θάλαμο QUV

Οι μετρήσεις των χρωματικών συνιστωσών έγιναν με τη χρήση χρωματόμετρου Micromatch Plus Ref.181 (Sheen). Σύμφωνα με το σύστημα μέτρησης η πρότυπη πηγή φωτισμού είναι D65 (Daylight), ο πρότυπος παρατηρητής είναι καθορισμένος στις 10° και οι συντεταγμένες που μετρώνται για τον καθορισμό του χρώματος είναι L(Lightness),a και b του χρωματικού μοντέλου CIELab.

L: μαύρο (0) – άσπρο (100)

a: πράσινο (-) – κόκκινο (+)

b: μπλε (-) – κίτρινο (+)

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι μετρήσεις για κάθε δοκίμιο, οι μισές αφορούν στην επιφάνεια όπου το χρώμα έχει αλλοιωθεί και οι άλλες μισές στην επιφάνεια όπου το χρώμα έμεινε αναλλοίωτο.

	L		a		b	
	Αρχική Μέτρηση	Τελική Μέτρηση	Αρχική Μέτρηση	Τελική Μέτρηση	Αρχική Μέτρηση	Τελική Μέτρηση
No 1	92,27	92,04	-0,3	-0,26	8,01	8,19
	92,02	92,32	-0,22	-0,26	8,26	8,23
	92,12	91,91	-0,37	-0,09	8,16	7,94
Μέση Τιμή	92,14	92,09	-0,30	-0,20	8,14	8,12
No 2	92,25	91,19	-0,24	-0,25	8,06	10,58
	92,29	91,59	-0,24	-0,19	8,18	8,16
	92,11	91,69	-0,36	-0,13	8,15	7,82
Μέση Τιμή	92,22	91,49	-0,28	-0,19	8,13	8,85
No 3	92,22	90,96	-0,27	-0,29	8,19	9,75
	92,22	90,97	-0,27	-0,37	8,19	9,75
	92,13	91,37	-0,24	-0,33	7,81	9,23
	92,07	91,52	-0,34	-0,22	8,04	9,53
Μέση Τιμή	92,16	91,21	-0,28	-0,30	8,06	9,57

Πίνακας 10. 1. : Μετρήσεις L, a, b

$$\Delta L_1 = -0,05 \quad \Delta a_1 = 0,09 \quad \Delta b_1 = -0,02$$

$$\Delta L_2 = -0,73 \quad \Delta a_2 = 0,09 \quad \Delta b_2 = 0,72$$

$$\Delta L_3 = -0,95 \quad \Delta a_3 = -0,02 \quad \Delta b_3 = 1,51$$

Τελικά, οι μέσες τιμές των τριών συντελεστών είναι:

$$\Delta L = -0,58 / \Delta a = 0,05 / \Delta b = 0,74$$

Είναι προφανές, και με απλή οπτική παρατήρηση, ότι το χρώμα δεν αλλοιώνεται σημαντικά κατά την έκθεσή του στην υπεριώδη ακτινοβολία αφού οι διαφορές των μεγεθών L, a, b πριν και μετά την τεχνητή γήρανση είναι αρκετά μικρές.

10.4. Δοκιμή Σκληρότητας

Η δοκιμή σκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκε από τον Καθηγητή Ανδρέοπουλο, Α. στα εργαστήρια της σχολής Χ.Μ.. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Επιπλέον, έχει υπολογιστεί η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής σκληρότητας για κάθε δοκίμιο (δύο σημαντικά ψηφία και ακρίβεια δεύτερου δεκαδικού).

Έχοντας κάνει n μετρήσεις σκληρότητας με αποτελέσματα x_i ($i= 1,2,\dots,n$) η

μέση τιμή αυτών δίνεται από τη σχέση
$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i .$$

Ως τυπική απόκλιση της μέσης τιμής ορίζουμε την απόκλιση της μέσης τιμής \bar{x}

από την πραγματική x_0 . Αποδεικνύεται ότι
$$\sigma_{\mu} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} .$$

Η φυσική σημασία αυτού του μεγέθους είναι ότι δίνει ένα μέτρο του πιθανού σφάλματος που κάνουμε υποθέτοντας ότι η \bar{x} είναι η τιμή του μεγέθους που έχει πραγματική τιμή x_0 .

Πίνακας 10. 2.: Πίνακας Σκληρομετρήσεων

Μέτρηση	1η	2η	3η	4η	5η	6η	7η	8η	9η	10η	11η	12η	13η	14η	15η	16η	M.T.	Απ.
No14	86	83	87	88	87	87	87	85	85	85	-	-	-	-	-	-	86	0,47
No7, 360 Ωρες Αλατωνέφωση	85	80	75	75	80	83	82	82	84	78	-	-	-	-	-	-	80	1,10
No8, 672 Ωρες Αλατωνέφωση	85	80	86	82	87	85	82	85	78	-	-	-	-	-	-	-	83	0,89
No4, 15 Ημέρες Λουτρό	83	80	85	82	80	78	80	84	80	85	-	-	-	-	-	-	82	0,78
No 6, 30 Ημέρες Λουτρό	85	82	85	81	82	81	86	81	81	78	-	-	-	-	-	-	82	0,77
No 13, 30 Ημέρες Λουτρό	90	88	87	86	84	85	86	86	85	85	85	84	86	-	-	-	86	0,61
No1, 45 Ημέρες Λουτρό	82	82	85	81	85	84	82	81	81	81	82	84	80	-	-	-	82	0,60
No2, 45 Ημέρες Λουτρό	78	82	82	79	82	80	81	80	80	82	80	82	82	82	83	80	81	0,58

Συγκεντρωτικά,

	Σκληρότητα
No14	86,00±0,47
No7, 360 Ώρες Αλατονέφωση	80,00±1,10
No8, 672 Ώρες Αλατονέφωση	83,00±0,89
No4, 15 Ημέρες Λουτρό	82,00±0,78
No 6, 30 Ημέρες Λουτρό	82,00±0,77
No 13, 30 Ημέρες Λουτρό	86,00±0,61
No1, 45 Ημέρες Λουτρό	82,00±0,60
No2, 45 Ημέρες Λουτρό	81,00±0,58

Πίνακας 10. 3.: Μέσος Όρος Σκληρότητας Σύνθετων Δοκιμίων

10.5. Συμπεράσματα

Από την οπτική εξέταση των δοκιμίων, δεν προκύπτει κάποιο συμπέρασμα ότι τα δοκίμια και η επικάλυψη έχουν υποστεί κάποια φθορά λόγω της έκθεσης στα διαβρωτικά περιβάλλοντα του θαλάμου αλατονέφωσης και του λουτρού NaCl. Για το λόγο αυτό ακολουθούν και άλλοι έλεγχοι.

Η εξέταση των δοκιμίων σε οπτικό μικροσκόπιο δεν φανερώνουν κάποια ιδιαίτερη φθορά του gel –coat στις διάφορες συνθήκες έκθεσης. Μόνα στα δοκίμια 2 & 3 που έχουν εμβαπτιστεί στο λουτρό NaCl για 45 ημέρες εμφανίστηκε σε κάποια σημεία του δοκιμίου ‘σκαμμένη’ επιφάνεια. Το γεγονός αυτό βέβαια είναι μάλλον τυχαίο, οφείλεται σε λάθη στη διαδικασία βαφής, και προϋπήρχε της εμβάπτισης.

Η χρωματομετρία που ακολουθεί τη διαδικασία της επιταχυνόμενης γήρανσης στη συσκευή QUV, φανερώνει μία μικρή αλλοίωση του χρώματος λόγω της μεταβολής των τιμών των L, a, b.

Η δοκιμή της σκληρομέτρησης, αν εξαιρεθεί το δοκίμιο 13 που είναι εμβαπτισμένο στο λουτρό NaCl για 30 ημέρες, δείχνει μια πτωτική τάση στην τιμή της σκληρότητας. Παρόλο που αυτή η πτώση δεν είναι σημαντική, σε πραγματικές εφαρμογές και περιβάλλοντα πιθανόν να αποβεί προβληματική για τη σωστή λειτουργία της κατασκευής.

Συμπερασματικά, όπως ήταν αναμενόμενο τα σύνθετα υλικά που είναι επαρκώς μονωμένα από το θαλάσσιο περιβάλλον δεν εμφανίζουν προβλήματα διάβρωσης ή αποκόλλησης των στρώσεών τους αφού προστατεύονται επαρκώς από το gel coat. Υπάρχει μία μικρή αλλοίωση χρώματος που όμως είναι αναμενόμενη λόγω έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία και μείωση της σκληρότητας.

Παράρτημα

Εικόνων – Πινάκων - Διαγραμμάτων

Κεφάλαιο 1^ο

Διαγράμματα

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1. 1: ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΚΟΣΤΟΥΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ Η.Π.Α., NACE 2002.....	10
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1. 2. : ΚΟΣΤΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΝΑ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ, NACE 2002.....	11

Κεφάλαιο 2^ο

Εικόνες

ΕΙΚΟΝΑ 2. 1.: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΕΙΣΟΔΟ ΖΝ ΣΕ Δ/ΜΑ HCL ΠΕΡΙΕΧΟΝ Ο ₂	15
ΕΙΚΟΝΑ 2. 2.: ΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΖΝ ΣΕ Δ/ΜΑ HCL.....	15
ΕΙΚΟΝΑ 2. 3.: ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΠΟΛΩΣΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	21
ΕΙΚΟΝΑ 2. 4.: ΚΑΜΠΥΛΗ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ.....	23
ΕΙΚΟΝΑ 2. 5.: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ.....	23
ΕΙΚΟΝΑ 2. 6. : ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ	24
ΕΙΚΟΝΑ 2. 7. : ΚΑΜΠΥΛΗ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ	25
ΕΙΚΟΝΑ 2. 8.: ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΖΝ ΣΕ ΘΕΙΝΟ ΔΙΑΛΥΜΑ	26
ΕΙΚΟΝΑ 2. 9.: ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ FE ΣΕ ΘΕΙΝΟ ΔΙΑΛΥΜΑ	27
ΕΙΚΟΝΑ 2. 10.: ΤΥΠΙΚΗ ΑΝΟΔΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΠΑΘΗΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ	28
ΕΙΚΟΝΑ 2. 11.: ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΠΑΘΗΤΙΚΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	29

184

Πίνακες

ΠΙΝΑΚΑΣ 2. 1. : ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΗΜΙΣΤΟΙΧΕΙΟΥ	18
---	----

Κεφάλαιο 3^ο

Εικόνες

ΕΙΚΟΝΑ 3. 1. : ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	31
ΕΙΚΟΝΑ 3. 2. : ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΜΕ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΥΣ	34
ΕΙΚΟΝΑ 3. 3.: ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΙ.....	35
ΕΙΚΟΝΑ 3. 4.: ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΧΑΡΑΓΗΣ.....	37
ΕΙΚΟΝΑ 3. 5. : ΠΕΡΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	38

Πίνακες

ΠΙΝΑΚΑΣ 3. 1. : ΓΑΛΒΑΝΙΚΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ ΚΑΤΑ INTERNATIONAL NICKEL CO32	
ΠΙΝΑΚΑΣ 3. 2. : ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΈΝΑΡΞΗ & ΔΙΑΔΟΣΗ ΧΑΡΑΓΗΣ.....	36

Κεφάλαιο 4^ο

Εικόνες

ΕΙΚΟΝΑ 4. 1.: ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΘΥΣΙΑΖΟΜΕΝΩΝ ΑΝΟΔΩΝ.....	50
ΕΙΚΟΝΑ 4. 2.: ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΕΠΙΒΑΛΛΟΜΕΝΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ.....	51
ΕΙΚΟΝΑ 4. 3. : ΑΝΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΔΕΞΑΜΕΝΗΣ.....	53
ΕΙΚΟΝΑ 4. 4. : ΜΑΣΚΑ.....	67
ΕΙΚΟΝΑ 4. 5. : ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΓΥΑΛΙΑ	67
ΕΙΚΟΝΑ 4. 6. : SAFETY CHECK LIST	68

Κεφάλαιο 5^ο

Εικόνες

ΕΙΚΟΝΑ 5. 1. : ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΡΥΠΑΝΣΗΣ.....	80
ΕΙΚΟΝΑ 5. 2. : ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ.....	81
ΕΙΚΟΝΑ 5. 3.: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΤΙΚΟΥ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΒΙΟΚΤΟΝΑ ΕΚΤΙΘΕΜΕΝΟ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ.....	83
ΕΙΚΟΝΑ 5. 4. : ΣΥΣΤΗΜΑ JACK UP, GIANCARLO RINALDI ΓΙΑ BBC SCOTLAND.....	94
ΕΙΚΟΝΑ 5. 5.: ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΘΟΔΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ.....	95
ΕΙΚΟΝΑ 5. 6.: ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΓΑΣΤΡΑΣ ΜΕ ΕΠΙΒΑΛΛΟΜΕΝΟ ΡΕΥΜΑ.....	98

Πίνακες

ΠΙΝΑΚΑΣ 5. 1. : ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΕ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΠΛΟΙΟΥ.....	99
--	----

Κεφάλαιο 6^ο

Εικόνες

ΕΙΚΟΝΑ 6. 1: CHOPPED STRAND MAT.....	106
ΕΙΚΟΝΑ 6. 2: ΎΦΑΣΜΑ WOOVEN ROVING (W.R.).....	107
ΕΙΚΟΝΑ 6. 3: UNIDIRECTIONAL ROVING.....	107
ΕΙΚΟΝΑ 6. 4. ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗΣ ΜΕ ΤΟ ΧΕΡΙ.....	112
ΕΙΚΟΝΑ 6. 5. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΕΘΟΔΟΥ ΈΚΧΥΣΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ ΣΕ ΣΑΚΟ ΚΕΝΟΥ –V.I.P.	113
ΕΙΚΟΝΑ 6. 6. ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΕΡΙΕΛΙΞΗΣ ΙΝΩΝ.....	114
ΕΙΚΟΝΑ 6. 7. ΜΕΘΟΔΟΣ ΈΚΧΥΣΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ.....	115

Κεφάλαιο 7^ο

Εικόνες

ΕΙΚΟΝΑ 7. 1.: ΣΥΣΚΕΥΗ QUV.....	123
ΕΙΚΟΝΑ 7. 2: ΜΟΝΤΕΛΟ RGB.....	124
ΕΙΚΟΝΑ 7. 3: ΜΟΝΤΕΛΟ CIELAB.....	125
ΕΙΚΟΝΑ 7. 4: ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΠΟΛΩΣΗΣ, ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ & ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΕΣ.....	127
ΕΙΚΟΝΑ 7. 5: ΚΑΜΠΥΛΗ ΠΟΛΩΣΗΣ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΑΘΟΔΙΚΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΟ ΠΟΥ ΔΙΑΒΡΩΝΕΤΑΙ. ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΠΡΟΕΚΤΕΙΝΟΝΤΑΣ ΤΗ ΜΙΑ ΑΠΟ ΤΙΣ ΔΥΟ ΚΑΜΠΥΛΕΣ TAFEL.....	127
ΕΙΚΟΝΑ 7. 6.: ΣΥΣΚΕΥΗ DUROMETER.....	129
ΕΙΚΟΝΑ 7. 7.: ΔΟΚΙΜΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑ SHORE.....	131

Πίνακες

ΠΙΝΑΚΑΣ 7. 1.: ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΟΣ ΟΔΗΓΟΣ ΓΙΑ ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑ SHORE.....	130
---	-----

Κεφάλαιο 8^ο

Εικόνες

ΕΙΚΟΝΑ 8. 1: ΣΚΑΡΙΦΗΜΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΔΟΚΙΜΙΟΥ.....	132
ΕΙΚΟΝΑ 8. 2: ΘΑΛΑΜΟΣ ΨΗΓΜΑΤΟΒΟΛΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ Χ.Μ.Μ.	133
ΕΙΚΟΝΑ 8. 3: ΗΛΕΚΤΟΝΙΚΟΣ ΖΥΓΟΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ Χ.Μ.Μ.	134
ΕΙΚΟΝΑ 8. 4: COATING THICKNESS GAUGE ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ Χ.Μ.Μ.	134
ΕΙΚΟΝΑ 8. 5: ΒΑΜΜΕΝΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΣΤΟ ΘΑΛΑΜΟ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ.....	135
ΕΙΚΟΝΑ 8. 6: ΕΜΒΑΠΤΙΣΜΕΝΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΣΤΟ ΛΟΥΤΡΟ.....	135
ΕΙΚΟΝΑ 8. 7: ΘΑΛΑΜΟΣ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ Χ.Μ.Μ.	136
ΕΙΚΟΝΑ 8. 8: ΛΟΥΤΡΟ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ Χ.Μ.Μ.	137

Πίνακες

ΠΙΝΑΚΑΣ 8. 1. : ΠΑΧΥΜΕΤΡΗΣΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ	138
ΠΙΝΑΚΑΣ 8. 2. : ΒΑΡΟΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ.....	139
ΠΙΝΑΚΑΣ 8. 3. : ΒΑΡΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ	141

Κεφάλαιο 9^ο

Εικόνες

ΕΙΚΟΝΑ 9. 1.: ΔΟΚΙΜΗ ASTM D3359	143
ΕΙΚΟΝΑ 9. 2: ΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΔΙΑΒΡΩΜΕΝΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ	145
ΕΙΚΟΝΑ 9. 3: ΟΡΓΑΝΟ ΔΟΚΙΜΗΣ ΠΙΠΤΟΝΤΟΣ ΒΑΡΟΥΣ.....	164
ΕΙΚΟΝΑ 9. 4 : Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΑΦΕΛ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ Χ.Μ.Μ.	165

Πίνακες

ΠΙΝΑΚΑΣ 9. 1.: ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΜΕΝΗ ΚΛΙΜΑΚΑ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΔΟΚΙΜΗΣ ASTM D3359	144
ΠΙΝΑΚΑΣ 9. 2 : ΒΑΘΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	146
ΠΙΝΑΚΑΣ 9. 3 : ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΒΑΘΜΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΤΑ ASTM D610-01	152
ΠΙΝΑΚΑΣ 9. 4 : ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΒΑΘΜΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΤΑ ASTM D610-01	157
ΠΙΝΑΚΑΣ 9. 5 : ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΡΥΘΜΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	159
ΠΙΝΑΚΑΣ 9. 6 : ΠΕΙΡΑΜΑ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ-ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΒΑΡΟΥΣ	159
ΠΙΝΑΚΑΣ 9. 7 : ΠΕΙΡΑΜΑ ΕΜΒΑΠΤΙΣΗΣ ΣΕ ΛΟΥΤΡΟ – ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΒΑΡΟΥΣ.....	162
ΠΙΝΑΚΑΣ 9. 8 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΘΟΔΟΥ ‘ΤΑΦΕΛ’	166

Διαγράμματα

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9. 1: ΑΠΩΛΕΙΑ ΒΑΡΟΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΕΚΤΕΘΕΙΜΕΝΑ ΣΤΟ ΘΑΛΑΜΟ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ	161
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9. 2: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΒΑΡΟΥΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΧΡΟΝΟΥ ΕΜΒΑΠΤΙΣΜΕΝΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ.....	163
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9. 3: ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΤΑΦΕΛ	166

Κεφάλαιο 10^ο

Εικόνες

ΕΙΚΟΝΑ 10. 1. : ΔΟΚΙΜΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΈΚΘΕΣΗ ΣΤΟ ΘΑΛΑΜΟ QUV	179
---	-----

Πίνακες

ΠΙΝΑΚΑΣ 10. 1. : ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ L, A, B.....	180
ΠΙΝΑΚΑΣ 10. 2.: ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	181
ΠΙΝΑΚΑΣ 10. 3.: ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	182

Βιβλιογραφία

Κεφάλαιο 1^ο

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Παντελής, Δ.Ι. & Τσιούρβα, Θ. *Διάβρωση και προστασία ναυπηγικών κατασκευών*, Ε.Μ.Π. 2006 [σελ.1-5]

Ξένη Βιβλιογραφία

2. ASM International, *Corrosion: Understanding the Basics*, 2000 [Chapter 1 The effects and economic impact of corrosion]
3. Koch, G. & Brongers, M. & Thompson, N. & Virmani, Y.P. & Payer, J.H. *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States* 188 publication No. FHWA-RD-01-156
4. Fontana, M.G. *Corrosion engineering* [σελ. 1-11]
5. Ahmad, Z. *Principles of corrosion engineering and corrosion control*, Elsevier Science & Technology Books 2006 [σελ.1-2]

188

Διαδίκτυο

6. <http://www.docstoc.com/docs/7025414/SUMMARY-OF-THE-1978-UNITED-STATES-wbr-REPORT>
7. www.corrosion-doctors.org/Principles/Cost.htm

Κεφάλαιο 2^ο

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Παντελής, Δ.Ι. & Τσιούρβα, Θ. *Διάβρωση και προστασία ναυπηγικών κατασκευών*, Ε.Μ.Π. 2006 [σελ.11-15, 35-48]
2. Σκουλικίδης, Θ. & Βασιλείου, Π. *Διάβρωση και Προστασία Υλικών*, Συμμεών 2007 [σελ.51-59]
3. Χρυσουλάκης, Γ.Δ. & Παντελής, Δ.Ι. *Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών* [σελ.241-242]

Ξένη Βιβλιογραφία

4. Fontana, M.G. *Corrosion engineering* [σελ. 14-19,445-473]

5. Plane, D.C. *Science of electrolytic corrosion*, paper from the course held at the University of Plymouth, Department of Mechanical and Marine Engineering, 32nd Wegment School on Marine Coatings, 10-14 July 2000

Διαδίκτυο

6. http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/aqueous_corrosion/mechanism.php
7. <http://electrochem.cwru.edu/encycl/>, επιλογή άρθρου electrochemistry of corrosion, Jerome Kruger The Johns Hopkins University, Baltimore (April, 2001)
8. http://corrosion.ksc.nasa.gov/electrochem_cells.htm
9. <http://www.mhprofessional.com/downloads/products/0071482431/RobergeCh5.pdf>
10. <http://aluminium.matter.org.uk/content/html/eng/default.asp?catid=178&pageid=2144416659>
11. <http://teacher.buet.ac.bd/kazibayzid/che409/04.Polarization.ppt>
12. http://www.gamry.com/App_Notes/DC_Corrosion/GettingStartedWithEchemCorrMeasurements.htm
13. <http://www.jce.divched.org/JCESoft/CCA/CCA3/MAIN/VOLTAGE/PAGE1.HTM> (Εικόνα 2.2.)
14. <http://faculty.kfupm.edu.sa/ME/hussaini/Corrosion%20Engineering/02.07.01.htm> (Εικόνα 2.3)
15. <http://events.nace.org/library/corrosion/References/Luggin.asp> (Εικόνα 2.6)

Κεφάλαιο 3^ο

189

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Παντελής, Δ.Ι. & Τσιούρβα, Θ. *Διάβρωση και προστασία ναυπηγικών κατασκευών*, Ε.Μ.Π. 2006 [σελ. 55-76]

Ξένη Βιβλιογραφία

2. Fontana, M.G. *Corrosion engineering* [σελ. 41-51, σελ. 53-59, σελ.63-76, σελ. 86-105, σελ. 109-117, σελ. 143-150, σελ.529-532]
3. ASM International, *Corrosion: Understanding the Basics*, 2000 [σελ. 100-109,σελ.193-235]
4. Atlas Steel Technical Note No. 7 "Galvanic Corrosion"
5. Ahmad, Z. *Principles of corrosion engineering and corrosion control*, Elsevier Science & Technology Books 2006 [σελ. 120, σελ. 139-145, σελ. 151-154, σελ. 159-160, σελ. 162-163, σελ. 183-187, σελ. 211-216, σελ. 247-249]

Διαδίκτυο

6. http://www.argentumsolutions.com/wiki/en/Crevice_Corrosion

7. <http://corrosion-doctors.org/Corrosion-Atmospheric/Types-of-atmospheres.htm>
8. http://www.bronz_glow.com/tech_data_savings/define_corrosive_enviro.htm
9. http://www.ndt.net/article/v07n07/ginzel_r/ginzel_r.htm (Εικόνα 3.3.)

Κεφάλαιο 4^ο

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Ραγκούσης, Α.Θ. *Μηχανισμός διάβρωσης Fe σε διάλυμα NaCl και προστασία με χρώματα και πολυμερή*, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π. 1989
2. Βλάχος, Σ. *Προστασία χάλυβα από διάβρωση*, διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π. 1991 [σελ. 57-72, 190-192]
3. Διαμαντής, Ν. *Προστασία μεταλλικών κατασκευών σε συνδυασμό αντιδιαβρωτικών χρωμάτων και καθοδικής προστασίας*, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π. 1996
4. Παντελής, Δ.Ι. & Τσιούρβα, Θ. *Διάβρωση και προστασία ναυπηγικών κατασκευών*, Ε.Μ.Π. 2006 [σελ. 84-88,89-98,105,107-108,113-114]
5. Σκουλικίδης, Θ. & Βασιλείου, Π. *Διάβρωση και Προστασία Υλικών*, Συμπεών 2007 [σελ.104-151, 160-175]
6. Βασιλείου, Π & Ανδρεόπουλος, Α. *Υλικά: Ξύλο, Κεραμικά, Πολυμερή, Μέταλλα*, 2004
7. Υφαντής, Δ.Κ. *Υλικά Διάβρωσης & Προστασία*, Ε.Μ.Π. 2003 [σελ. 115-121]
8. Μανίδης, Α. & Χατζηκωνσταντής, Γ. & Τσαρακλής, Ζ. & Παπαϊωάννου, Ν. *Προδιαγραφές Ασφάλειας για Αμμοβολές – Υδροβολές*, 2009 library.tee.gr/digital/m2382.pdf
9. Καρύδης, Π.Α. *Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου* [Κεφάλαιο 11]

Ξένη Βιβλιογραφία

10. Fontana M.G., *Corrosion engineering* [σελ. 292-294]
11. Cathodic protection pdf, department of defence
12. Bohnes,H.& Richter,B. *Handbook of Cathodic Corrosion Protection*, Elsevier Science 1997 [chapter 17]
13. Ahmad Z., *Principles of corrosion engineering and corrosion control*, Elsevier Science & Technology Books 2006 [σελ. 271-295,438-451]
14. ASM International, *Corrosion: Understanding the Basics*, 2000 [σελ. 301-328, 397-400,428-429]
15. Schweitzer, P.E. *Paint and Coatings: Application and Corrosion Resistance*, 2006[σελ.67-68, 89-95]
16. Rasmussen, S.N. *Corrosion Protection of Offshore Structures*

17. Mathiazhagan,A. *Design and programming of Cathodic Protection for Ships*, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 1, No. 3, October 2010
18. DetNorskeVeritas Recommended Practice for Corrosion Protection, 2000 [σελ. 15-17]
19. Departments of the Army, the Navy and the Air Force of the United States of America *Paints and Protective Coatings*, June 1981 [σελ.3.1-3.29, 6.1-6.6]
20. US Department of Transportation, *Inspection, prevention, control and repair on avionics equipment*, 2001 [σελ. 69]
21. Clegg,N. *What is paint?*, paper from the course held at the University of Plymouth,Department of Mechanical and Marine Engineering, 32nd Wegment School on Marine Coatings, 10-14 July 2000

Διαδίκτυο

22. <http://events.nace.org/library/corrosion/Design/Control-design.asp>
23. http://www.glass-on-metal.com/intro_to_enamel/

Κεφάλαιο 5^ο

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Greenpeace, *Τοξικά χρώματα σε πλοία, επικίνδυνα επίπεδα τοξικών ουσιών στα λιμάνια Πειραιά και Θεσσαλονίκη*, 2000
2. Διαμαντής, Ν. *Προστασία μεταλλικών κατασκευών σε συνδυασμό αντιδιαβρωτικών χρωμάτων και καθοδικής προστασίας*, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π. 1996 [σελ. 40-42]
3. Βλάχος, Σ. *Προστασία χάλυβα από διάβρωση*, διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π. 1991[σελ. 177-185]
4. Μανίδης, Α. & Χατζηκωνσταντής, Γ. & Τσαρακλής, Ζ. & Παπαϊωάννου, Ν. *Προδιαγραφές Ασφάλειας για Αμμοβολές – Υδροβολές*, 2009 library.tee.gr/digital/m2382.pdf [σελ. 43-47]
5. Παντελής, Δ.Ι. & Τσιούρβα, Θ. *Διάβρωση και προστασία ναυπηγικών κατασκευών*, Ε.Μ.Π. 2006 [σελ. 136-137]
6. Καρύδης, Π.Α. *Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου* [Κεφάλαιο 11]
7. Σκουλικίδης, Θ. & Βασιλείου, Π. *Διάβρωση και Προστασία Υλικών*, Συμείων 2007 [σελ.230-250]

Ξένη Βιβλιογραφία

8. Beltran, V, *Past, Present and Prospects of Antifouling*, paper from the course held at the University of Plymouth,Department of Mechanical and Marine Engineering, 32nd Wegment School on Marine Coatings, 10-14 July 2000
9. Jones, D. *Afloat Maintenance, the Control of Marine Fouling and the Care of Coatings Underwater*, paper from the course held at the University of

Plymouth, Department of Mechanical and Marine Engineering, 32nd Wegment School on Marine Coatings, 10-14 July 2000

10. The publishable final activity report of the AMBIO integrated project
11. Almeida, E. & Diamantino, T.C. & Orlando de Sousa *Marine Paints: The particular case of antifouling paints*, Elsevier 2007
12. Yebra, D.M. & Kiil, S. & Dam – Johansen, K. *Antifouling Technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings*, Elsevier 2003
13. Baeckmann, W & Schwenk, W. & Prinz, W. *Handbook of Cathodic Corrosion Protection 3rd Edition*, Elsevier 1997 [σελ. 401-404]

Διαδίκτυο

14. http://www.bbengr.com/jack_up_primer.pdf

Κεφάλαιο 6^ο

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Παντελής, Δ.Ι. *Μη μεταλλικά Τεχνικά Υλικά, Δομή – Ιδιότητες – Τεχνολογία – Εφαρμογές*, Παπασωτηρίου 1996 [σελ. 184-193, 217-223, 231-232]
2. Παπάζογλου, Β.Ι. *Ναυπηγική Τεχνολογία*, Ε.Μ.Π. 1995 [σελ.54-71]
3. Τσούβαλης, Ν.Γ. *Ανάλυση και Σχεδίαση Σκαφών από Σύνθετα Υλικά*, Ε.Μ.Π. 1998 [Κεφάλαιο 1^ο]
4. Βασιλείου, Π. & Ανδρεόπουλος, Α., *Υλικά: ξύλο, κεραμικά, πολυμερή, μέταλλα*, Ε.Μ.Π 2004 [σελ.119-122]

Ξένη Βιβλιογραφία

5. Potter, K. *Resin Transfer Moulding*, Chapman & Hall 1997 [σελ. ix – xi εισαγωγής]
6. McManuis, R. *Composites in Ships and Marine Structures - Reasons for Use and Materials Testing and Evaluation*, Instron

Διαδίκτυο

7. <http://composite.about.com/od/equipment/a/What-Is-Open-Molding.htm>
8. <http://composite.about.com/od/equipment/a/Filament-Winding-The-Basics.htm>
9. http://en.wikipedia.org/wiki/Transfer_molding
10. <http://www.engineershandbook.com/MfgMethods/resintransfermolding.htm>
11. <http://www.rtmcomposites.com/whattrm.html>
12. http://www.sandwichpanels.org/articles/article_thermoplasticresin.html
13. http://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_iii/otm_iii_1.html

Κεφάλαιο 7^ο

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Σκουλικίδης, Θ. & Βασιλείου, Π. *Διάβρωση και Προστασία Υλικών*, Συμπεράσματα 2007 [σελ. 114-119]
2. Αιδίνη, Α. *Καθοδική Προστασία του Σιδηροπλισμού στο Σκυρόδεμα*, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π. 1997 [σελ. 34-36]

Διαδίκτυο

3. <http://www.che.sc.edu/faculty/popov/drbtnp/ECHE789b/Corrosion%20Measurements.pdf>
4. http://www.rexgauge.com/content/tech_reference_guide (Πίνακας 7.1.)
5. <http://www.worldoftest.com/hpe-am-m.htm> (Εικόνα 7.6.)
6. http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=shore_durometer_hardness_test (Εικόνα 7.7.)

Κεφάλαιο 8^ο

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Βασιλείου, Π. & Ανδρεόπουλος, Α., *Υλικά: ξύλο, κεραμικά, πολυμερή, μέταλλα*, Ε.Μ.Π 2004.

Ξένη Βιβλιογραφία

2. Clegg, N., *What is paint?*, paper from the course held at the University of Plymouth, Department of Mechanical and Marine Engineering, 32nd Wegment School on Marine Coatings, 10-14 July 2000
3. Raskovic, L. & Djorgjevic, D. & Cacic, S., *Untoxic anti – corrosion pigments for ground coat in organic coating*, University of Nis, Yugoslavia, July 1998
4. Nikolaev, A. F. *Sinteticheskie polimery i plasticheskie massy na ikhosnove*, The Great Soviet Encyclopedia, 3rd edition, 1970-1979

Websites

5. <http://www.matcoinc.com/paints-a-coatings/quv-weathering>
6. <http://www.ptli.com/testlopedia/tests/QUV-D4329.asp>
7. <http://www.plastech.com/Architectural/quv.htm>
8. http://www.gardco.com/pages/adhesion/circular_blade.cfm
9. <http://www.erichsen.de/corrosion-testing/salt-spray-fog-and-condensation-tests/corrosion-testing-apparatus-model-606-basic>
10. www.tetsutani.co.jp/pdf/heuback.pdf

Κεφάλαιο 9^ο

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Υφαντής, Δ.Κ. *Υλικά Διάβρωσης & Προστασία*, Ε.Μ.Π. 2003 [σελ. 136-137]

Ξένη Βιβλιογραφία

2. American National Standard (ANSI/SDI), *Test Procedure and Acceptance Criteria for Factory Applied Finish Coatings for Steel Doors and Frames*, 2007
3. Sheen Corporation, *Operating manual of tubular impact tester*, May 1998

Διαδίκτυο

4. <http://www.wmtr.com/Content/astmB117.htm>
5. <http://www.sheeninstruments.com/products/deformation/tubular-impact.htm>

Κεφάλαιο 10^ο

Διαδίκτυο

1. http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=hardness_test_methods&Do kuWiki=7cc693ff7964ba6d7dc77d54ba9b4830

