

ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
**Διάβρωση Μεταλλικών Κατασκευών υπό την  
επίδραση Υγρών**



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ : ΜΟΥΣΤΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ Α.Μ. : 3968**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ : Δρ. ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ-ΠΑΓΩΝΑ**

**Πάτρα 05/02/2012**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Πτυχιακή Εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολογίας του Ανώτατου Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Πάτρας και αναφέρεται στην διάβρωση Μεταλλικών Κατασκευών υπό την επίδραση Υγρών.

Η σημασία της πρόληψης της διάβρωσης είναι αρκετά μεγάλη στην σύγχρονη βιομηχανία αλλά και σε άλλες εκφάνσεις της σύγχρονης τεχνολογίας, καθώς τυχόν αστοχίες μπορούν να έχουν ανυπολόγιστο κόστος τόσο σε επίπεδο χρημάτων, όσο και σε επίπεδο ανθρώπινων ζώων. Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι μία γενική ενημέρωση πάνω στο τεράστιο θέμα, που αποτελεί η διάβρωση και ως εκ τούτου η ευαισθητοποίηση των νέων, και μη ,επιστημόνων ώστε να ενημερωθούν κατάλληλα και εξειδικευμένα βάσει του πεδίου δραστηριοποίησης τους. Καθότι η εργασία εξειδικεύεται σε συγκεκριμένα σημεία του θέματος της διάβρωσης παρατίθενται εκτενέστερες αναφορές και τρόποι αντιμετώπισης της διάβρωσης μεταλλικών κατασκευών υπό την επίδραση υγρών, ένα τεράστιο κομμάτι της διάβρωσης που επηρεάζει σε πολύ μεγάλη κλίμακα το σύνολο της βαριάς βιομηχανίας καθώς και κάθε παράκτια και θαλάσσια ή υποθαλάσσια δραστηριότητα.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κυρία Δρ. Μαρία Παγώνα Θεοδοροπούλου του Τμήματος Μηχανολογίας τόσο για την ανάθεση της εργασίας όσο και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση καθ'όλη την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Πτυχιακή Εργασία αναφέρεται στην διάβρωση μεταλλικών κατασκευών υπό την επίδραση υγρών ένα θέμα μελέτης με τεράστιο οικονομικό αντίκτυπο στην σύγχρονη βιομηχανία αλλά και στις περισσότερες εκφάνσεις της σύγχρονης τεχνολογίας. Αποτυχία στην πρόβλεψη, πρόληψη, εντοπισμό, και αντιμετώπιση της διάβρωσης έγκαιρα και αποτελεσματικά μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τεράστιες απώλειες τόσο οικονομικές όσο και ανθρωπιστικές.

Η ανάπτυξη του θέματος γίνεται σε 12 Κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μία εισαγωγή και γενική επεξήγηση πάνω στο φαινόμενο της διάβρωσης και την χημεία της.

Στο δεύτερο Κεφάλαιο παρατίθενται συγκεντρωτικά οι γνώσεις και τα συμπεράσματα που έχουν συγκεντρωθεί μέσα στα χρόνια από την επιστημονική μελέτη και παρατήρηση των θερμοδυναμικών και των κινητικών δεδομένων της εκάστοτε περίπτωσης διάβρωσης μετάλλων.

Στο τρίτο Κεφάλαιο ακολουθεί η κατηγοριοποίηση της διάβρωσης, κάτι το οποίο είναι απαραίτητο για την αναγνώριση του είδους την διάβρωσης και κατ'επέκταση την σωστή, έγκαιρη και οικονομικά συμφέρουσα αντιμετώπισή της. Στο εν λόγω κεφάλαιο παρατίθενται φωτογραφίες από κάθε περίπτωση διάβρωσης καθώς και επεξηγηματικά σχήματα και πίνακες όπου κρίθηκε σκόπιμο. Για προφανείς λόγους οι κατηγορίες που εμπίπτουν πιο άμεσα στην παρούσα εργασία χρίζουν εκτενέστερης μελέτης με παραπομπή σε εργαστηριακές μελέτες και έρευνες.

Στο τέταρτο κεφάλαιο διακρίνονται και περιγράφονται τα είδη των διαβρωτικών περιβαλλόντων με εκτενέστερη αναφορά στο γλυκό και θαλασσινό νερό καθώς αποτελούν σημαντικό κομμάτι του θέματος που πραγματεύεται η εργασία.

Στο πέμπτο Κεφάλαιο μελετάται το φαινόμενο της διάβρωσης από θερμοδυναμικής απόψεως οπότε και προσδιορίζονται πολλές παράμετροι του φαινομένου που επηρεάζουν την εμφάνιση της και την ενεργειακή συμπεριφορά της.

Στο έκτο Κεφάλαιο αναλύεται μικροσκοπικά η διάβρωση, οι μηχανισμοί της και η κινητική της και μέσω αυτής της μελέτης του φαινομένου ξεκινάμε να μπαίνουμε στην λογική της αντιμετώπισης της.

Στο έβδομο Κεφάλαιο απαριθμούνται και περιγράφονται οι στρατηγικές κατά της διάβρωσης.

Στο όγδοο Κεφάλαιο μελετάται η επιλογή της βέλτιστης μεθόδου προστασίας βάσει του είδους της διαβρώσεως που θα αντιμετωπίσουμε.

Στο ένατο κεφάλαιο αναλύεται η διαδικασία και ο ορθός τρόπος σκέψης ως προς την ιδανική επιλογή υλικών για την αποφυγή της διάβρωσης.

Στο δέκατο κεφάλαιο γίνεται εκτενέστερη αναφορά προστασία διάβρωσης από θαλάσσιο ύδωρ.

Στο ενδέκατο κεφαλαίο γίνεται εκτενής και διεξοδική αναφορά στην προστασία από διάβρωση με προστατευτικές επιστρώσεις.

Στο δωδέκατο και τελευταίο κεφάλαιο εξάγονται τα συμπεράσματα του φοιτητή/ερευνητή από τα στοιχεία που συνελλέχθησαν και παρατίθενται στοιχεία που καταδεικνύουν τον μεγάλο ρόλο που διαδραματίζει η διάβρωση στην παγκόσμια οικονομία.

# Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### 1 Εισαγωγή

1.1 Γενικά.....	6
1.2 Χημεία της διάβρωσης.....	7
1.3 Ορισμός της διάβρωσης.....	8

### 2 Μακροσκοπικές Παρατηρήσεις

2 Μακροσκοπικές παρατηρήσεις.....	10
-----------------------------------	----

### 3 Κατηγορίες της διάβρωσης

3.1 Γενική (ή ομοιόμορφη) διάβρωση.....	12
3.1.1 Ατμοσφαιρική Διάβρωση.....	13
3.1.2 Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση.....	17
3.1.3 Διάβρωση Υψηλών Θερμοκρασιών.....	21
3.1.4 Περικρυσταλλική διάβρωση.....	21
3.1.5 Διάβρωση συντονισμένης δράσης μηχανικών-χημικών παραγόντων.....	22
3.1.6 Θερμογαλβανική διάβρωση.....	24
3.1.7 Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής.....	24
3.1.8 Βιολογική ή μικροβιολογική διάβρωση.....	26
3.1.9 Διάβρωση με βελονισμούς ( Pitting Corrosion).....	28
3.1.10 Διάβρωση χαραγής.....	29
3.1.11 Εκλεκτική προσβολή.....	30

### 4 Είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος

4. Είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος.....	31
--	----

### 5 Θερμοδυναμική της διάβρωσης

5. Θερμοδυναμική της διάβρωσης.....	34
-------------------------------------	----

### 6 Μηχανισμοί της διάβρωσης και κινητική της διάβρωσης

6.1 Μηχανισμός κατά Wagner.....	36
6.2 Μηχανισμός ομοιόμορφης διαλυτικής προσβολής στερεών από υγρά.....	38
6.3 Μηχανισμός διάβρωσης από διαλυμένο οξυγόνο.....	39
6.4 Οξείδωση σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα – επίδραση της θερμοκρασίας.....	40
6.5 Ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων.....	41

6.6 Εφαρμογή διαγραμμάτων δυναμικού-pH.....	41
6.7 Διάγραμμα Rourbaix.....	49
6.8 Παράγοντες επίδρασης στο ρυθμό διάβρωσης ενός μετάλλου .....	49
6.8.1 Πόλωση ηλεκτροδίων.....	49
6.8.2 Θερμοκρασία.....	50
6.8.3. Συγκέντρωση οξειδωτικού παράγοντα.....	50

## **7 Στρατηγικές προστασίας κατά της διάβρωσης**

7.1 Μέτρα προστασίας από την διάβρωση κατά το στάδιο του σχεδιασμού.....	51
7.2 Γενικές μέθοδοι προστασίας.....	53
7.2.1 Παθητικότητα.....	53
7.2.2 Περιβαλλοντικές συνθήκες.....	54
7.3 Γενικά Καθοδική και Ανοδική Προστασία.....	55
7.3.1 Ανοδική Προστασία.....	57
7.3.1.1 Προστασία από θεϊκό οξύ .....	59
7.3.1.2 Ανοδική προστασία σε αλκαλικό περιβάλλον.....	61
7.4 Καθοδική προστασία.....	62
7.4.1 Μέθοδος καθοδικής προστασίας μέσω θυσιαζόμενης ανόδου .....	62
7.4.2 Επιβαλλόμενη τάση .....	64
7.4.3 Καθοδική προστασία με την μέθοδο Storcog.....	65
7.5 Προστασία από την διάβρωση με προστατευτικές επιστρώσεις.....	67

## **8 Επιλογή μεθόδων προστασίας με βάση τον τύπο της διάβρωσης**

8.1 Ομοιόμορφη διάβρωση.....	68
8.2 Γαλβανική διάβρωση .....	68
8.3 Σπηλαιώδης διάβρωση.....	68
8.4 Διάβρωση με βελονισμούς.....	69

## **9 Επιλογή υλικών για την αποτροπή διάβρωσης**

9.1 Αναστολείς της διάβρωσης.....	70
-----------------------------------	----

## **10 Προστασία από διάβρωση από θαλάσσιο ύδωρ**

10.1 Γενικά.....	74
10.2 Βασικά στοιχεία διάβρωσης από θαλασσινό νερό.....	74
10.3 Θαλάσσια επικαλυπτικά.....	74
10.4 Προστασία για τα διάφορα μέρη του πλοίου.....	78
10.4.1 Παράγοντες που επηρεάζουν τον ρυθμό διάβρωσης.....	82

## **11 Προστατευτικές επιστρώσεις**

11.1 Προστασία με μη μεταλλικά επιστρώματα.....	84
11.2 Είδη οργανικών επιστρωμάτων.....	84
11.3 Σύσταση των οργανικών επιστρωμάτων.....	84
11.3.1 Συνδετικό μέσα οργανικών επιστρωμάτων.....	84

11.3.2 Διαλύτες.....	85
11.3.3 Πιγμέντα.....	86
11.3.4 Πρόσθετα.....	88
11.4 Κριτήρια επιλογής συστήματος επικάλυψης.....	88
11.5 Μηχανισμοί προστασίας των οργανικών επιστρωμάτων.....	89
11.6 Αντιδιαβρωτικά χρώματα.....	89
11.6.1 Ιδιότητες αντιδιαβρωτικών χρωμάτων.....	89
11.7 Αστάρια (Priming Systems).....	93
11.7.1 Απαιτούμενες ιδιότητες ασταριών.....	94
11.8 Κριτήρια επιλογής του κατάλληλου αντιδιαβρωτικού επιστρώματος.....	94
11.9 Επιταχυνόμενη γήρανση.....	96
11.9.1 Μόνωση.....	96
11.9.2 Παθητικοποίηση.....	97
11.9.3 Ελάττωση δυναμικού διάβρωσης.....	98
11.9.4 Ελάττωση έντασης ρεύματος.....	98
11.9.5 Συνδυασμένη δράση.....	98
11.10 Προετοιμασία της επιφάνειας πριν την βαφή.....	98
11.10.1 Γενικά.....	98
11.10.2 Ακαθαρσίες μεταλλικής επιφάνειας.....	98
11.10.3 Υδατοδιαλυτές ακαθαρσίες.....	99
11.10.4 Ακαθαρσίες αδιάλυτες στο νερό.....	99
11.10.5 Προετοιμασία επιφάνειας πριν την βαφή.....	99
11.10.6 Μέθοδοι προετοιμασίας της επιφάνειας.....	99
11.11 Τραχύτητα.....	103
11.12 Επιταχυνόμενη γήρανση.....	105

## **12 Συμπεράσματα σημασία και οικονομικές επιπτώσεις της διάβρωσης**

12 Συμπεράσματα σημασία και οικονομικές επιπτώσεις της διάβρωσης.....	107
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>110</b>

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 ΓΕΝΙΚΑ

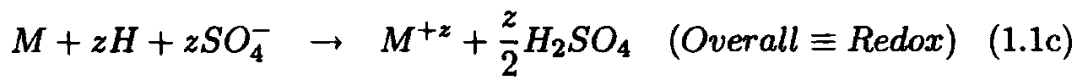
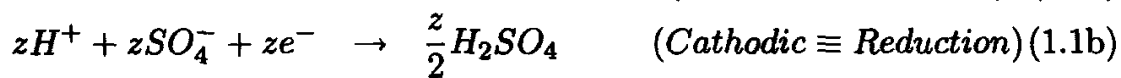
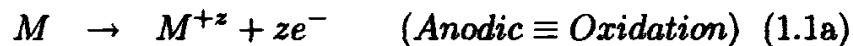
Η χρήση των μετάλλων υπήρξε αναμφισβήτητα μια από τις σημαντικότερες στιγμές της δημιουργικής πορείας του ανθρώπου. Μέχρι και σήμερα τα μέταλλα και τα κράματα τους, χάρη στις εξαιρετικές τους ιδιότητες, φυσικές και μηχανικές (αντοχή, σκληρότητα, εύκολη κατεργασία κ.λπ.), αποτελούν τα βασικά δομικά υλικά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

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

Σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, κάθε υλικό που έχει κατασκευαστεί με μία σειρά διεργασιών, και είναι επομένως ενεργειακά αναβαθμισμένο υλικό σε σχέση με τις πρώτες ύλες του, αν αφεθεί ελεύθερο στο περιβάλλον, έχει την προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι συνήθως ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, οπότε έχουν την τάση να επανέλθουν στη φυσική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή, η οποία βρίσκεται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη απ' ότι τα καθαρά μέταλλα. Συγκεκριμένα υπάρχει η τάση να ενωθούν με το οξυγόνο και να μετατραπούν σε οξείδια ή ενδεχομένως και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν, με ταυτόχρονη αποβολή θερμότητας. Η αυθόρμητη αυτή προδιάθεση κυρίως των μεταλλικών υλικών να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση από την οποίαν προήλθαν αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης. Ο όρος οξείδωση αναφέρεται στην φθορά ή επιφανειακή ζημία υλικού ή μετάλλου σε δυσχερές περιβάλλον. Η διάβρωση είναι μία χημική ή ηλεκτροχημική διαδικασία, στην οποία το μέταλλο απελευθερώνει ηλεκτρόνια στο περιβάλλον και υφίσταται μεταβολή του αριθμού οξείδωσης του από μηδέν σε μία θετική τιμή  $z$ . Το περιβάλλον μπορεί να είναι υγρό, αέριο ή υβριδικό στερεό-υγρό. Αυτά τα περιβάλλοντα λέγονται ηλεκτρολύτες καθώς διαθέτουν ίδια αγωγιμότητα για μεταφορά ηλεκτρονίων.

## 1.2 Χημεία της διάβρωσης

Ένας ηλεκτρολύτης αναλογεί σε ένα αγώγιμο διάλυμα, το οποίο περιέχει θετικά και αρνητικά φορτισμένα ιόντα που ονομάζουμε ανιόντα και κατιόντα αντίστοιχα. Ένα ιόν είναι ένα άτομο που έχει χάσει ή προσλάβει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας και φέρει ηλεκτρικό φορτίο. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι, η διαδικασία διάβρωσης, που μπορεί να είναι χημικής φύσης ή ηλεκτροχημική λόγω ροής ρεύματος, απαιτεί τουλάχιστον δύο αντιδράσεις που θα πρέπει να λάβουν χώρα σε ένα συγκεκριμένο διαβρωτικό περιβάλλον. Αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να διακριθούν σε ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις και καθορίζονται ακολούθως για μέταλλο Μ εμβαπτισμένο σε διάλυμα θεικού οξέως ( $H_2SO_4$ ) χάριν παραδείγματος, άρα, οξείδωση μετάλλου γίνεται μέσω ανοδικής αντίδρασης και αναγωγή μέσω καθοδικής αντίδρασης όπως φαίνεται παρακάτω



Όπου Μ = Μέταλλο

$H^{+}$  = Υδρογονικό κατιόν

Z = Κατάσταση σθένους ή οξείδωσης

$SO_4^{-}$  = Κατιόν θεικού άλατος

$M^{+z}$  = Μεταλλικό κατιόν

Η εξέταση των παραπάνω εξισώσεων υποδεικνύει ότι, μία ανοδική αντίδραση, που αντιστοιχεί στην οξείδωση, χάνει  $ze^{-}$  ηλεκτρόνια μετάλλου και η καθοδική αντίδραση αποδέχεται ή αποκτά  $ze^{-}$  ηλεκτρόνια κατά αντιστοιχία με τα μειούμενα ιόντα. Συμπερασματικά, οι ανοδικές και οι καθοδικές αντιδράσεις δρουν ως ζεύγη στην διαδικασία διάβρωσης. Προσθέτοντας τις εξ. (1.1a) και (1.1b) προκύπτει η εξ. (1.1c), όπου REDOX ( RED = reduction ) (μείωση) και OX = oxidation ( οξείδωση) η προκύπτουσα σχέση αντίδρασης, σχ. (1.1c), που αντιστοιχεί στην συνολική αντίδραση σε ισοζύγιο με την ταύτιση των τιμών των ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων.

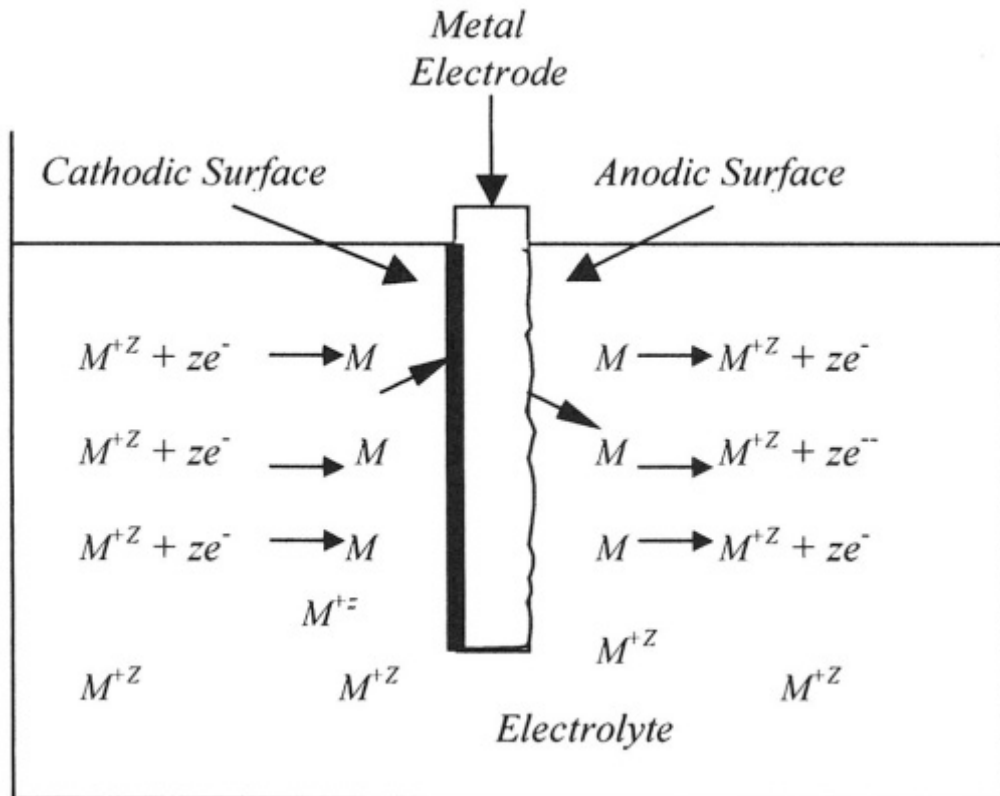
Παρατηρούμε ότι, αναφερόμαστε στην ανοδική αντίδραση και ως αντίδραση οξείδωσης καθώς έχει χάσει  $ze^{-}$  ηλεκτρόνια, τα οποία είχαν προσληφθεί από την καθοδική αντίδραση και κατά την παραγωγή θεικού οξέως ( $H_2SO_4$ ). Άρα, μία καθοδική αντίδραση αντιστοιχεί σε μία αντίδραση μείωσης. Επιπροσθέτως, τα βέλη στην σχ. (1.1) υποδεικνύουν, σύμφωνα με την χάραξή τους, την φορά της αντίδρασης και συμβολίζουν μη αναστρέψιμες αντιδράσεις. Αντιθέτως, μία αντιστρέψιμη αντίδραση συμβολίζεται με το σύμβολο ίσον. Άρα, η αντίδραση μετάλλου μπορεί να προχωρήσει προς τα δεξιά για οξείδωση ή προς τα αριστερά για αναγωγή όπως φαίνεται στην σχ. (1.2)



Σύμφωνα με αυτή την σχέση η αντίδραση εξελίσσεται από αριστερά προς τα δεξιά ή αντιστρόφως υπό συγκεκριμένες χημικές ή ηλεκτροχημικές προϋποθέσεις. Οι έννοιες της μεταλλικής οξείδωσης και της μεταλλικής μείωσης ή ηλεκτρομετάθεσης αποδίδονται σχηματικά στο Σχήμα 1.1. Η έντονη μαύρη γραμμή επί του ηλεκτροδίου μετάλλου



αναπαριστά την συσσώρευση μετάλλου ως συνέπεια της μείωσης των μεταλλικών ιόντων, ενώ η οξείδωση του μετάλλου φαίνεται στην αριστερή πλευρά του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 1.1 Σχεδιάγραμμα ηλεκτροχημικού στοιχείου

### 1.3 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Έχουν δοθεί κατά καιρούς από διάφορους οργανισμούς, διαφορετικοί ορισμοί για τη διάβρωση. Ένας από τους πληρέστερους είναι αυτός ο οποίος προέκυψε από συζητήσεις στα πλαίσια της Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων Κατασκευών και Διεθνών Συνεδρίων κατά τον οποίο:

**“Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, κατ’επέκταση εκβεβιασμένη, ηλεκτροχημικής, κατ’επέκταση χημικής, κατ’επέκταση μηχανικής, κατ’επέκταση βιολογικής φύσης αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων που οδηγεί σε απώλεια υλικού”.**

Σε οποιοσδήποτε συνθήκες η διάβρωση είναι φαινόμενο θερμοδυναμικά αυθόρμητο. Η διάβρωση που χαρακτηρίζεται ως αυθόρμητη, πραγματοποιείται σε φυσικό περιβάλλον : στον αέρα, σε γλυκό ή θαλασσινό νερό ή στο έδαφος. Σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον (όπως χημικές ουσίες, υψηλή θερμοκρασία, ραδιενέργεια, ανοδική ηλεκτρική φόρτιση κ.λ.π.) η διαδικασία της διάβρωσης επιταχύνεται, όπως θα αναλυθεί εκτενέστερα παρακάτω και σε αυτή την περίπτωση η διάβρωση χαρακτηρίζεται ως εκβιασμένη. Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι κυρίως ηλεκτροχημικό. Κατά τη διάβρωση το μεταλλικό υλικό υπό την επίδραση του περιβάλλοντος χάνει ηλεκτρόνια, τα οποία δεσμεύονται από το οξυγόνο του

περιβάλλοντος. Υπάρχει δηλαδή αύξηση του σθένους του μετάλλου κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση:



Το φαινόμενο είναι επιφανειακό, δηλαδή εντοπίζεται στην εκτεθειμένη προς το περιβάλλον επιφάνεια του μετάλλου. Ως επιφάνεια του μετάλλου δεν εννοείται μόνο η γεωμετρική, αλλά η πραγματική, που περιλαμβάνει και τις επιφανειακές ανωμαλίες, τους πόρους, τα ενεργά κέντρα καθώς επίσης και τους ενεργούς δρόμους από αταξίες δομής. Μόνο μια τέτοια επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων της διάβρωσης και μόνο δια μέσου της διεπιφάνειας “πραγματική επιφάνεια σώματος - διαβρωτικό περιβάλλον” πραγματοποιείται μεταφορά μάζας και ενέργειας. Είναι δυνατό να σχηματίζονται στην επιφάνειά του ενώσεις με έντονη πρόσφυση σε αυτή, με αποτέλεσμα το συνολικό βάρος να παραμένει σταθερό ή ακόμα και να αυξάνει. Έτσι ως απώλεια υλικού εννοείται η απώλεια ως προς την αρχική μορφή του υλικού και όχι απαραίτητα η απώλεια μάζας του. Ο ίδιος ορισμός ισχύει, εκτός από τα μέταλλα και τα κράματα, και για οποιοδήποτε άλλο υλικό, με την παρατήρηση ότι σε αυτά υπερέχει η αλλοίωση φυσικής ή χημικής φύσης ως προς την ηλεκτροχημική (π.χ. πολυμερή) και μεγαλώνει η αλλοίωση βιολογικής φύσης (π.χ. ξύλο, πέτρα).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Κύρια χαρακτηριστικά του φαινομένου της διάβρωσης είναι η πολυπλοκότητα του και η συχνά μη προβλέψιμη φύση του, ο τοποχρονικός και τοποχημικός χαρακτήρας του, η ευαισθησία του στις διάφορες συνθήκες και στην εναλλαγή τους, η ποικιλία των μορφών του, που μαζί με την ποικιλία των μεθόδων προστασίας που υπάρχουν και με την ποικιλία των συνθηκών εφαρμογής τους καθιστούν κάθε περίπτωση διάβρωσης ιδιαίτερο πρόβλημα. Έτσι παλαιότερη πείρα από παραπλήσια ή και στην ίδια περίπτωση είναι απλώς υποβοηθητική. Δηλαδή για κάθε πρόβλημα χρειάζεται να εξαχθούν τα δεδομένα της διάβρωσης από το συνδυασμό των μακροσκοπικών παρατηρήσεων, των θερμοδυναμικών και των κινητικών δεδομένων. Εντούτοις, προκειμένου να προωθηθεί τόσο η θερμοδυναμική, όσο και η κινητική μελέτη του φαινομένου, αλλά και για να γίνουν πιο κατανοητά τα αποτελέσματα, οι αιτίες και οι μηχανισμοί του, στοιχεία και μακροσκοπικές παρατηρήσεις διάφορων περιπτώσεων διάβρωσης οδήγησαν σε συμπεράσματα που αφορούν τις συνθήκες που το επηρεάζουν. Έτσι :

- **α.** Οι τριεπιφάνειες μεγαλώνουν την έκταση της διάβρωσης π.χ. ίσαλος γραμμή πλοίου (χάλυβας-θαλασσινό νερό-αέρας)
- **β.** Όσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος (π.χ. θαλασσινό νερό) τόσο μεγαλύτερη είναι και την έκταση της διάβρωσης.
- **γ.** Κάθε ανομοιογένεια της επιφάνειας ενός μετάλλου ή κράματος αυξάνει την έκταση της διάβρωσης.
- **δ.** Εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή και των ιδιοτήτων (θερμοκρασία, αγωγιμότητα, pH, σύσταση) του ίδιου του περιβάλλοντος μεγαλώνουν την έκταση της διάβρωσης. Τέτοια μπορεί να είναι η εναλλασσόμενη πλήρωση δεξαμενών με διαφορετικά υγρά, εναλλασσόμενη διοχέτευση διαφορετικών υγρών μέσα από σωλήνες, εναλλασσόμενη χρησιμοποίηση μηχανημάτων σε διαφορετικό διαβρωτικό περιβάλλον (μηχανήματα εκσκαφής βυθού θάλασσας, εξωλέμβιες μηχανές κ.λ.π.) μεταβαλλόμενες κλιματολογικές συνθήκες κ.λ.π. Οι εναλλαγές αυτές προκαλούν εντονότερες διαβρώσεις, από την παραμονή των υλικών σε σταθερές συνθήκες, έστω και περισσότερες διαβρωτικές.
- **ε.** Πλαστικές παραμορφώσεις ή πρόσθετες αταξίες δομής, που δημιουργήθηκαν με μηχανική ή θερμική κατεργασία, μεγαλώνουν την έκταση της διάβρωσης.
- **στ.** Τα περιπατητικά ηλεκτρικά ρεύματα (δηλαδή τα ηλεκτρικά ρεύματα που κυκλοφορούν στο νερό, έξω από το υπάρχον κύκλωμα τους, λόγω διαφυγής) μεγαλώνουν την έκταση της διάβρωσης, ιδιαίτερα στα σημεία που τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν τις μεταλλικές επιφάνειες π.χ. έντονη διάβρωση εξωτερικών ελασμάτων του πλοίου κατά την αποκατάσταση εσωτερικών ελασμάτων δεξαμενών με χρήση ηλεκτροσυγκόλλησης.

- **ζ.** Μακροσκοπικές (ύπαρξη προεξοχών) ή μικροσκοπικές γεωμετρικές ανωμαλίες(γεωμετρικά ενεργά κέντρα) διαβρώνονται γρηγορότερα.
- **η.** Η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου είναι αποφασιστικός παράγοντας στην εξέλιξη της διάβρωσης. Αύξηση της περιεκτικότητας σε ένα διάλυμα αυξάνει συνήθως τη διαβρωτικότητα του διαλύματος. Επομένως νερό γλυκό ή θαλασσίνο, που δεν έχει απαερωθεί, μεγαλώνει περισσότερο την έκταση της διάβρωσης.
- **θ.** Όσο η θερμοκρασία αυξάνει τόσο μεγαλώνει η έκταση της διάβρωσης.
- **ι.** Όξινο διάλυμα μεγαλώνει την έκταση της διάβρωσης. Αλκαλικό διάλυμα μικραίνει την έκταση της διάβρωσης, μόνο αν συνυπάρχει υδρόλυση.
- **ια.** Αν δύο διαφορετικά μέταλλα ή ακόμη και τα ίδια (με διαφορετικό ποσοστό αταξιών δομής) ή κράματα (έστω και με τα ίδια συστατικά, αλλά διαφορετικής σύστασης ή δομής) βρίσκονται σε επαφή, τότε το ένα από αυτά διαβρώνεται περισσότερο (το ανοδικότερο από αυτά) και το άλλο λιγότερο απ' ότι αν βρισκόταν χωριστά στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον, λόγω δημιουργίας γαλβανικού στοιχείου.
- **ιβ.** Όταν τα προϊόντα της διάβρωσης παραμένουν στην επιφάνεια της διαβρωμένης επιφάνειας προκαλείται διόγκωση που οδηγεί σε ρήξη των γύρω τους υλικών, για παράδειγμα μέταλλα ή κράματα εγκιβωτισμένα μέσα σε υλικά ( π.χ. σκυρόδεμα).
- **ιγ.** Τα ιόντα μετάλλων μπορούν να διαχυθούν μέσα από αγωγίμο ή μη αγωγίμο επίστρωμα προς το διαβρωτικό περιβάλλον με αποτέλεσμα σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης πάνω σε μεταλλικά ή μη καλυπτικά επιστρώματα του μετάλλου ή του κράματος, που παθαίνει διάβρωση, δηλαδή χωρίς άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον.
- **ιδ.** Τέλος, ένας σπουδαίος παράγοντας που επηρεάζει την έκταση της διάβρωσης είναι η ταχύτητα με την οποία διέρχεται το νερό κατά μήκος μιας μεταλλικής επιφάνειας. Μάλιστα, όσο μεγαλύτερη είναι αυτή, αυξάνεται η επιφάνεια επαφής με οξυγόνο και κατά συνέπεια το μέγεθος της έκτασης της διάβρωσης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

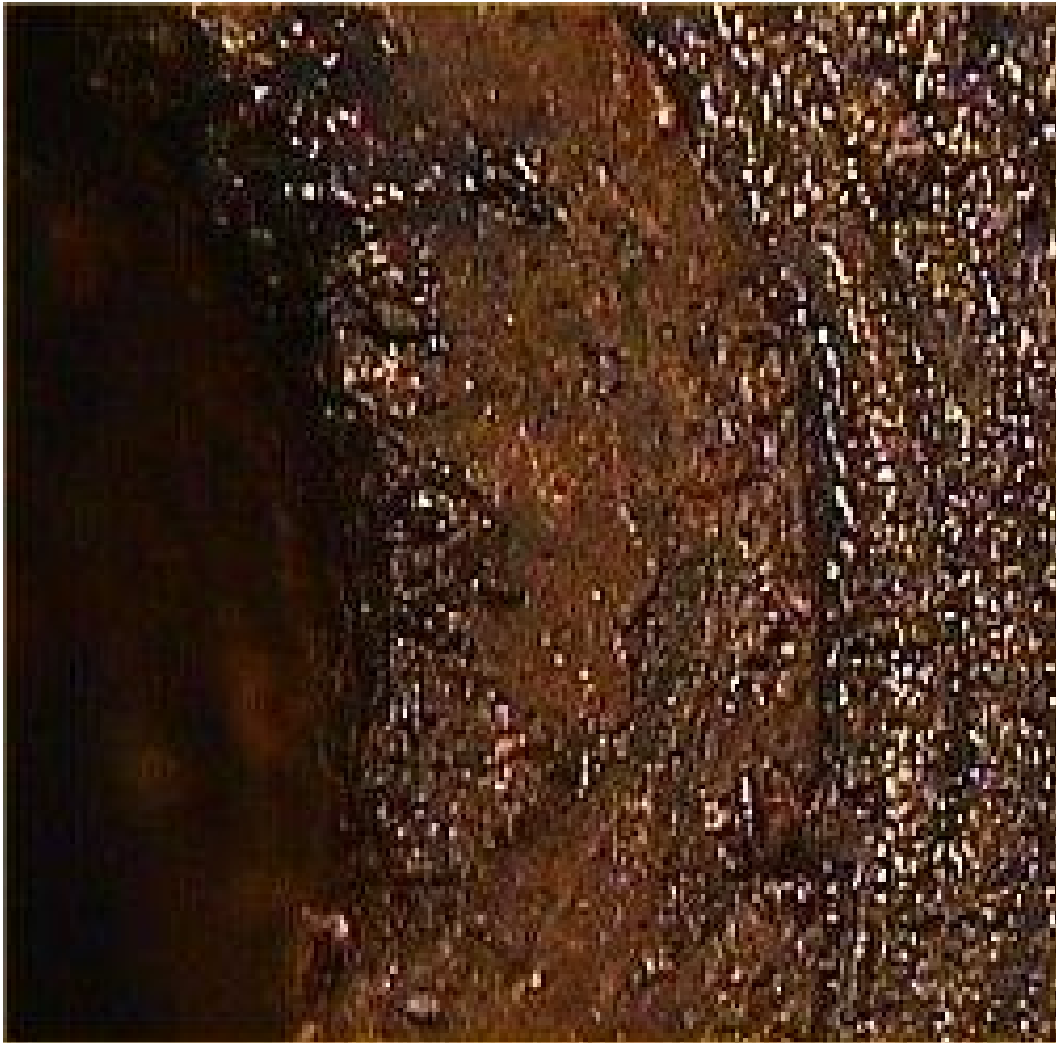
Ακολουθεί μια κατηγοριοποίηση της διάβρωσης που σκοπό έχει την εύκολη αναγνώριση και ταυτοποίηση της εκάστοτε περίπτωσης διάβρωσης με σκοπό την έγκαιρη, σωστή, αποτελεσματική και οικονομική επίλυση του προβλήματος.

#### 3.1 Γενική (ή ομοιόμορφη) διάβρωση



**Εικόνα 3.1 Γενική διάβρωση**

Σε αυτήν την περίπτωση η εκτεθειμένη επιφανειακή περιοχή του μετάλλου, ή κράματος, διαβρώνεται ομοιόμορφα σε περιβάλλον που μπορεί να είναι υγρός ηλεκτρολύτης (χημικό διάλυμα, υγρό μέταλλο), αέριος ηλεκτρολύτης (αέρας,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  κτλ.), ή υβριδικός ηλεκτρολύτης (στερεά και νερό, βιολογικοί οργανισμοί, κτλ.). Παρότι η γενική διάβρωση ευθύνεται για ένα μικρό μόνο ποσοστό βιομηχανικών αστοχιών διάβρωσης, θεωρείται ότι προκαλεί την μεγαλύτερη απώλεια υλικού από κάθε είδους διάβρωση. Είναι σχετικά εύκολο να μετρηθεί, να προβλεφθεί και να προληφθεί. Συνήθως αντιμετωπίζεται με επιλογή κατάλληλων υλικών, προστατευτικών επιστρώσεων, καθοδικής προστασίας και αντιδιαβρωτικών. Ακολουθούν κάποιοι τύποι γενικής διάβρωσης.



**Εικόνα 3.2** Σε αυτή την φωτογραφία βλέπουμε το πώς πως η γενική διάβρωση μπορεί να δημιουργήσει μια επιφάνεια με εξογκώματα και κοιλώσεις, που υποδεικνύουν περιοχές που έχουν υποστεί φθορά διαφορετικής κλίμακας. Αυτή η εμφάνιση δεν πρέπει να συγχέεται με την κοιλωματική διάβρωση

### **3.1.1 Ατμοσφαιρική Διάβρωση**

Μπορεί να ορισθεί ως η βαθμιαία υποβάθμιση ή μεταλλαγή ενός υλικού ερχόμενου σε επαφή με τον αέρα και τα ρυπογόνα του όπως είναι το οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα, οι υδρατμοί κ.α. και όχι καταβυθισμένου σε υγρό.

Η ατμοσφαιρική διάβρωση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί περαιτέρω σε στεγνή, νωπή και υγρή. Στην περίπτωση της νωπής, τα φιλμ υγρασίας δημιουργούνται σε ένα συγκεκριμένο κρίσιμο επίπεδο υγρασίας (κυρίως λόγω της απορρόφησης μορίων νερού) ενώ τα υγρά φιλμ συσχετίζονται με πάχνη και σπρέι νερού θαλασσινού ή βρόχινου.

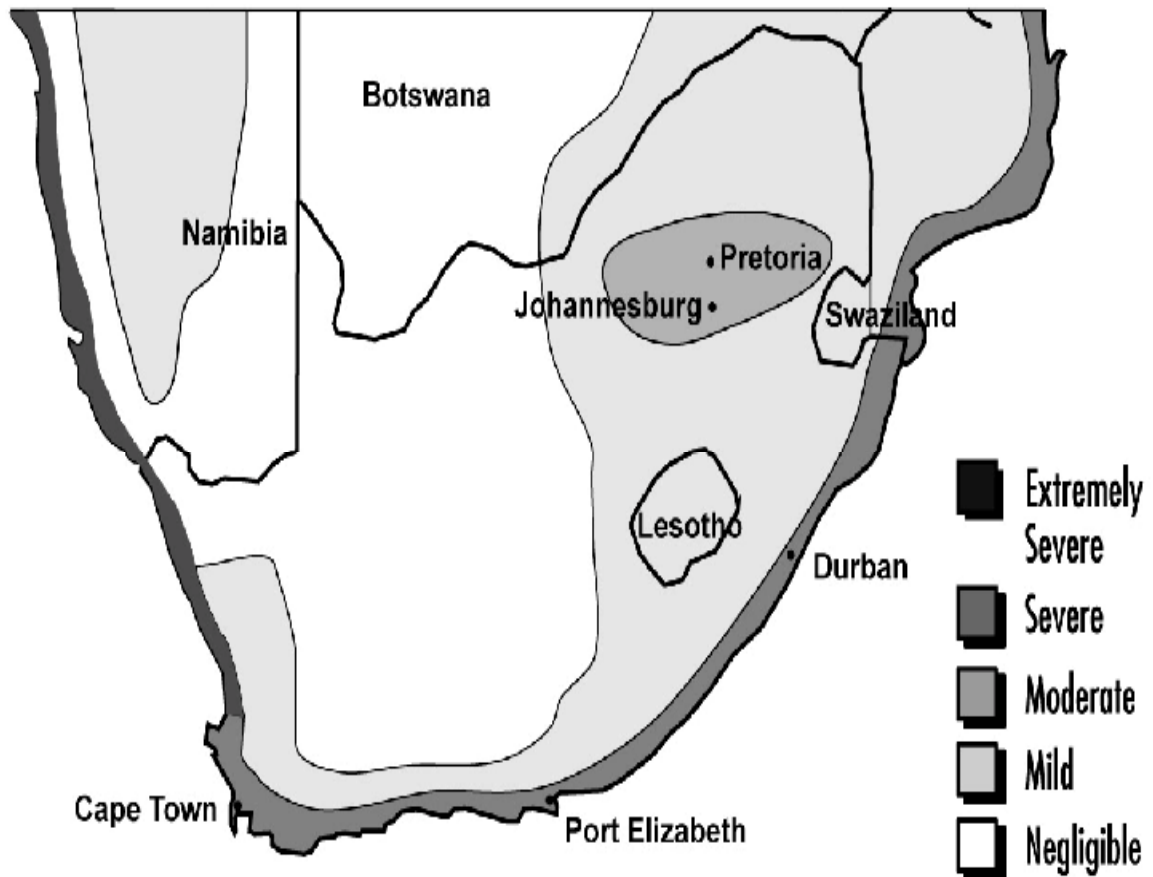
Ο σημαντικότερος παράγοντας σε αυτήν την περίπτωση, σημαντικότερος και από την ρύπανση, είναι η υγρασία είτε αυτή είναι σε μορφή βροχής, είτε πάχνης, είτε συγκέντρωσης. Απουσία υγρασίας οι μολυσματικές ουσίες θα είχαν καθόλου ή λίγη διαβρωτική επίδραση. Η βροχή μπορεί να έχει θετική επίδραση καθώς μπορεί να απομακρύνει τις ατμοσφαιρικές μολυσματικές ουσίες που έχουν κατακαθίσει στις εκτεθειμένες επιφάνειες, επίδραση

ιδιαιτέρως αισθητή σε θαλάσσια περιβάλλοντα. Από την άλλη, αν η βροχή συγκεντρωθεί σε θύλακες ή σχισμές, μπορεί να επιταχύνει την διάβρωση παρέχοντας συνεχή υγρασία.

Λόγω της φύσης της, η ατμοσφαιρική διάβρωση αποτελεί αιτία για αστοχίες σε κόστος και τονάζ περισσότερο από οποιονδήποτε άλλο παράγοντα. Η επίδραση της ατμοσφαιρικής διάβρωσης τείνει να ποικίλει σημαντικά ανάλογα με την τοποθεσία. Τα περιβάλλοντα κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- **Αγροτικό.** Θεωρείται γενικά το λιγότερο διαβρωτικό περιβάλλον και συνήθως δεν περιέχει χημικά ρυπογόνα, αλλά περιέχει οργανικά και ανόργανα σωματίδια. Οι κύριοι διαβρωτές είναι η υγρασία, το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα.
- **Αστικό.** Είναι παρόμοιο με το αγροτικό περιβάλλον ως προς το ό,τι υπάρχει μικρή βιομηχανική δραστηριότητα. Πρόσθετα ρυπογόνα είναι της κατηγορίας των SO<sub>x</sub> και NO<sub>x</sub> προερχόμενα από τις εκπομπές καύσεων καυσίμων των αυτοκινήτων και των κατοικιών.
- **Βιομηχανικό.** Συνδέεται με τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας της βαριάς βιομηχανίας και μπορεί να περιέχει συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου, χλωρίδια, φωσφορικά και νιτρικά άλατα.
- **Θαλάσσιο.** Αερομεταφερόμενα σωματίδια χλωριδίων που κατακάθονται σε επιφάνειες χαρακτηρίζουν αυτού του είδους το περιβάλλον. Τα θαλάσσια περιβάλλοντα είναι συνήθως ιδιαίτερως διαβρωτικά, με την διαβρωτικότητα να εξαρτάται σημαντικά από την διεύθυνση του ανέμου, την ταχύτητα του ανέμου και την απόσταση από την ακτή. Πρέπει να σημειωθεί ότι αντιστοίχως διαβρωτικά περιβάλλοντα δημιουργούνται με την εναπόθεση αλάτων αποπάγωσης σε δρόμους πολλών ψυχρών περιοχών του πλανήτη.

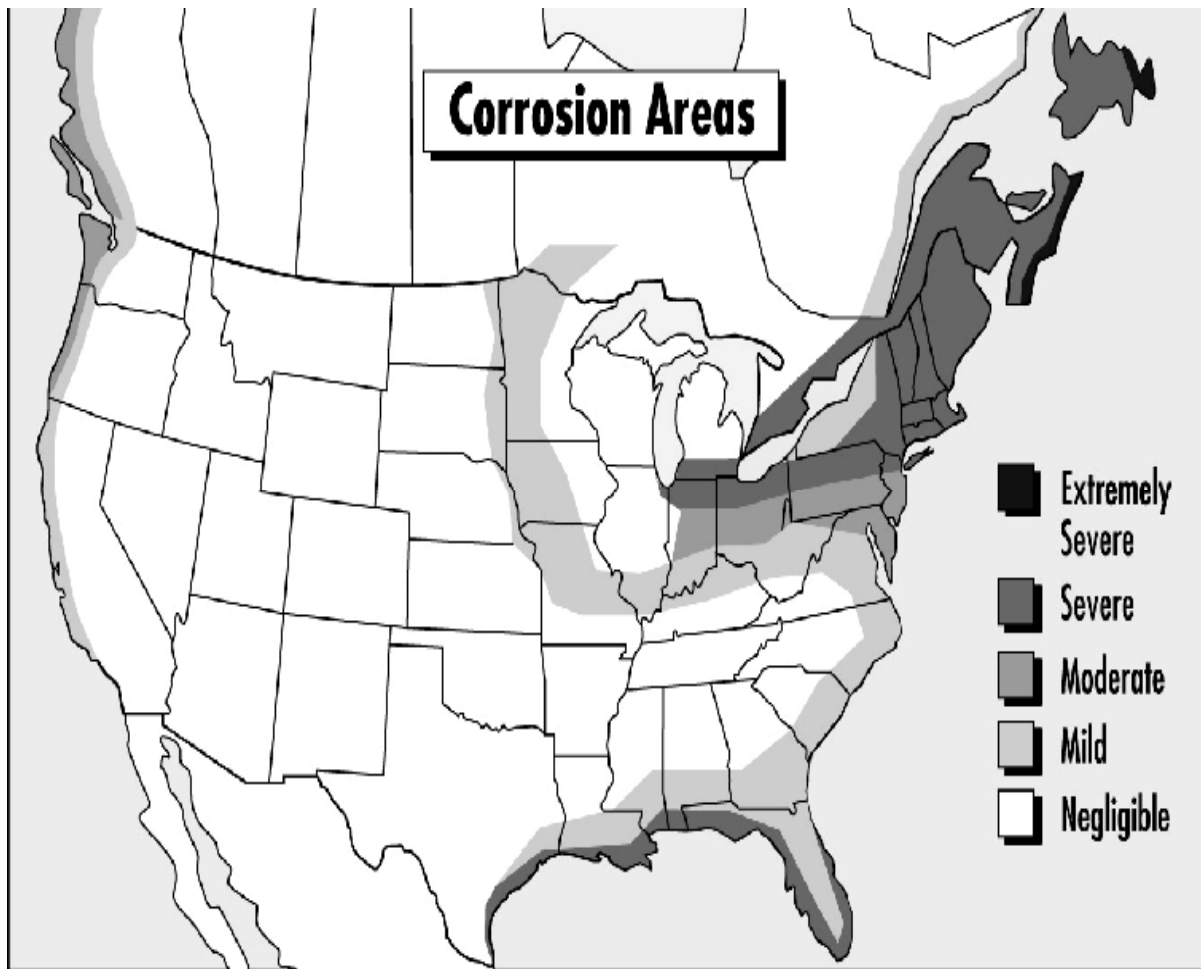
Έχουν χαραχθεί χάρτες πολλών γεωγραφικών περιοχών που απεικονίζουν τις μακροσκοπικές διαφοροποιήσεις στην ατμοσφαιρική διαβρωτικότητα. Στα σχήματα αναπαρίστανται χάρτες της νοτίου Αφρικής και της βορείου Αμερικής που απεικονίζουν την διάβρωση των επιφανειών των οχημάτων.



**Σχήμα 3.1 Σχηματική αναπαράσταση, ατμοσφαιρικής διαβρωτικότητας Ν. Αφρικής**

Εδώ αναπαρίστανται σχηματικά είκοσι χρόνια μελέτης ατμοσφαιρικής έκθεσης. Οι παράκτιες, περιοχές που εκτείνονται περί τα τέσσερα, πέντε χιλιόμετρα προς την ενδοχώρα τείνουν να έχουν τις πιο διαβρωτικές ατμόσφαιρες εξαιτίας των αερομεταφερόμενων χλωριδίων. Υψηλά επίπεδα υγρασίας τείνουν να εντείνουν τις αρνητικές επιδράσεις τέτοιων χλωριδίων. Η επίδραση της βροχής είναι πιο δύσκολο να προσδιορισθεί. Από την μία η βροχή όντως παρέχει την υγρασία που είναι απαραίτητη για τις αντιδράσεις διάβρωσης, από την άλλη όμως απομακρύνει και διαλύει διαβρωτικά στοιχεία που έχουν κατακαθίσει στις επιφάνειες.





Σχήμα 3.2 Σχηματική αναπαράσταση, ατμοσφαιρικής διαβρωτικότητας Β. Αμερικής

Οι υψηλές τιμές διάβρωσης κατά μήκος της ακτής του κόλπου και της Φλόριντα μπορούν να προσαφθούν στο διαβρωτικό θαλάσσιο περιβάλλον. Στις βορειοανατολικές περιοχές, τα άλατα αποπάγωση αποτελούν την βασική αιτία των υψηλών τιμών διάβρωσης. Παρότι οι επιταχυμένες εργαστηριακές δοκιμές είναι επαρκείς για την εκτίμηση της ανθεκτικότητας των νέων υλικών και επιστρώσεων, η καταδεικτική εκτίμηση των ολοκληρωμένων συστημάτων προκύπτει από την μακροχρόνια έκθεση των οχημάτων στα στοιχεία του περιβάλλοντος, που αποτελούν κατά βάση, τεράστια εργαστήρια δοκιμών. Όμως οι διαδικασίες συγκέντρωσης στοιχείων σε συνθήκες εξωτερικού περιβάλλοντος καθώς και η εκτίμηση αυτών των στοιχείων μπορεί να διαφέρει σημαντικά από κατασκευαστή σε κατασκευαστή. Τα τεστ μεταξύ τους διαφέρουν καταλυτικά και αποδίδουν διαφορετικά αποτελέσματα και το κλειδί για μία επιτυχημένη δοκιμή είναι η σωστή ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

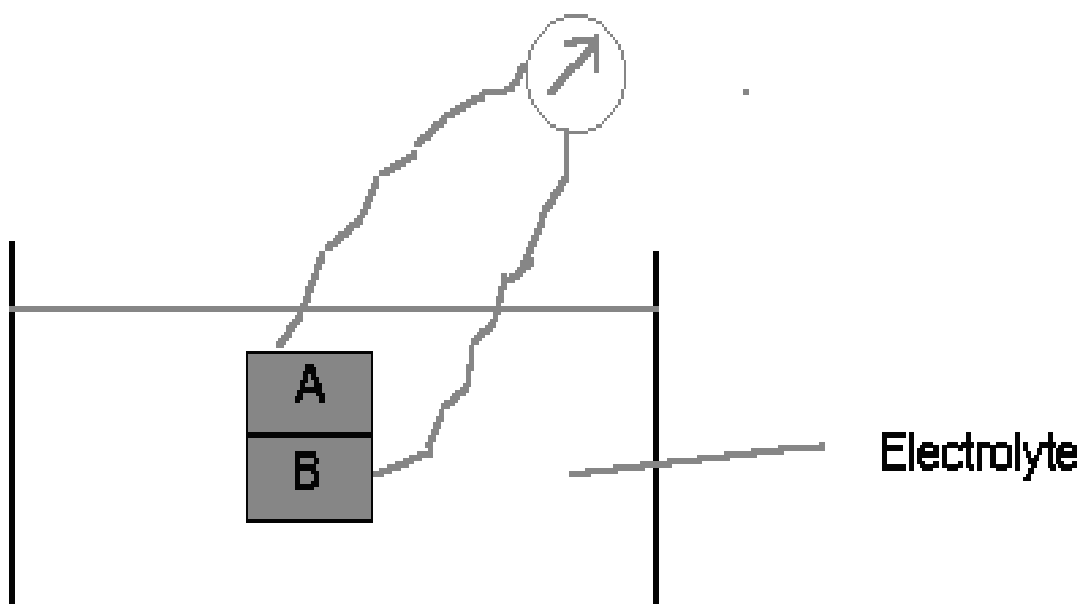
Επί σειρά ετών γυμνές πλάκες χάλυβα προσαρμόζονταν σε διάφορα οχήματα στο βορειοανατολικό τμήμα των Ηνωμένων Πολιτειών και τον Καναδά και κατά περιόδους αφαιρούνταν και υπολογιζόταν η απώλεια μετάλλου. Τα δεδομένα από αυτές τις πλάκες χρησιμοποιούνταν για να στοχευθούν τα ζητούμενα των τεστ διάβρωσης όσον αφορά την απώλεια μετάλλου και να προσδιορισθούν οι περιοχές υψηλής διάβρωσης για μελλοντικές μελέτες.



**Εικόνα 3.3 Γαλβανισμένη οροφή με ομοιόμορφα κατανεμημένες ζώνες σκουριάς**

### **3.1.2 Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση**

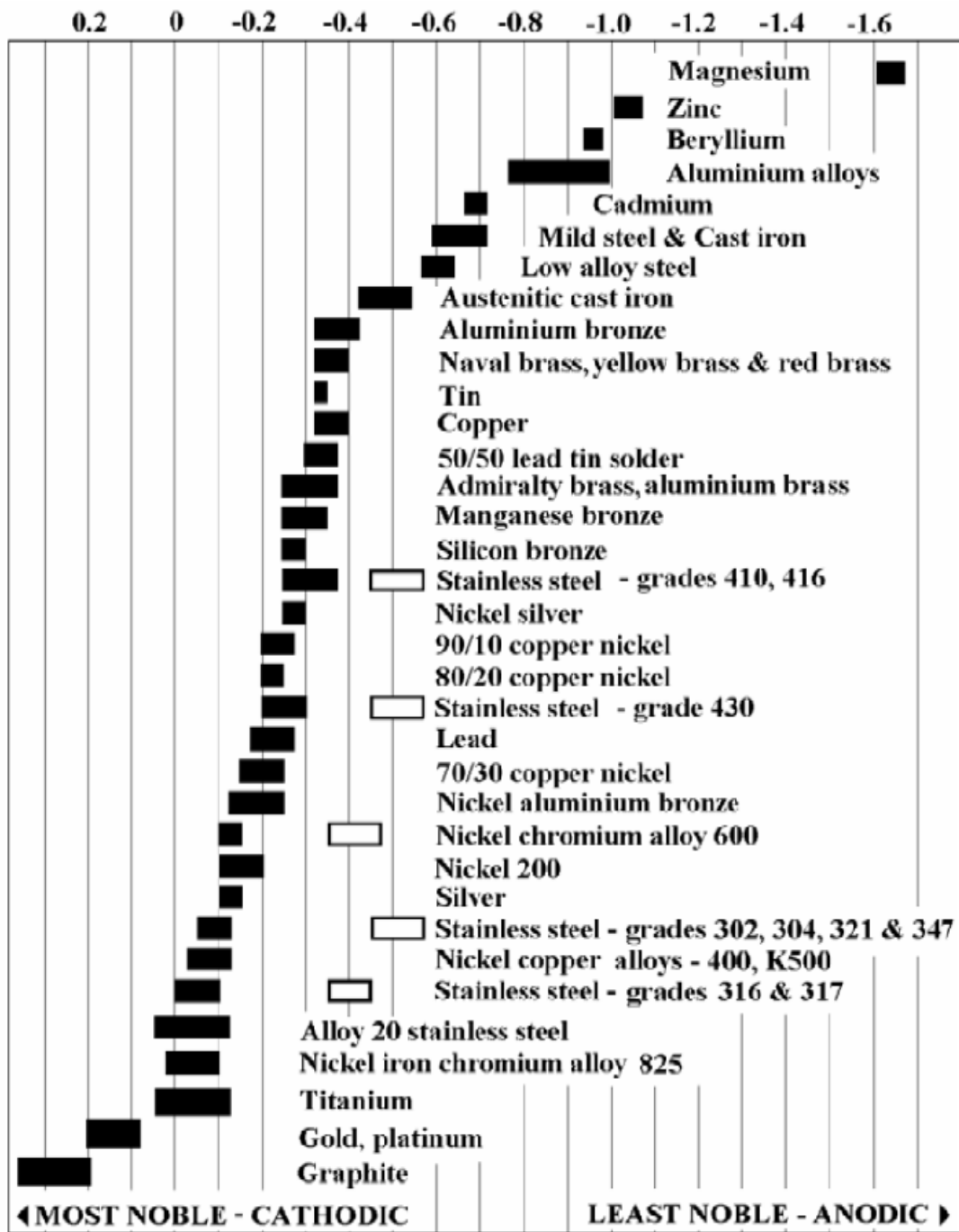
Μεταξύ δύο σε επαφή ανόμοιων μετάλλων που βρίσκονται σε διαβρωτικό ή γενικά αγώγιμο περιβάλλον υφίσταται διαφορά δυναμικού που προκαλεί ροή ηλεκτρονίων στο σύστημα τους. Αυτό συνεπάγεται την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης του λιγότερο ανθεκτικού στη διάβρωση μετάλλου (άνοδος) και την ελάττωση της ταχύτητας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



**Σχήμα 3.4 Γαλβανική διάβρωση δύο μετάλλων A και B σε ηλεκτρολυτικό υγρό**

Για την έναρξη της γαλβανικής διάβρωσης θα πρέπει:

- Τα μέταλλα πρέπει να είναι χαμηλά στη ηλεκτροχημική σειρά: Η γαλβανική ή ηλεκτροχημική σειρά ταξινομεί τα μέταλλα σύμφωνα με το δυναμικό τους, που μετριέται με το τυποποιημένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα, Standard Calomel Electrode (S.C.E.). Τα αποτελέσματα δίνονται σε μορφή διαγράμματος παρόμοιο με αυτό που ακολουθεί στην επόμενη σελίδα. Αυτό το διάγραμμα δείχνει ότι τα "ανοδικά" ή "λιγότερα ευγενή" μέταλλα, όπως το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο - είναι πιθανότερο να διαβρωθούν από εκείνα στο "καθοδικό" ή "ευγενές" τέλος της σειράς όπως ο χρυσός και ο γραφίτης. Το κρίσιμο σημείο είναι η διαφορά στη δυναμικό των δύο υλικών.
- Τα μέταλλα πρέπει να είναι σε ηλεκτρική επαφή: Τα δύο διαφορετικά μέταλλα πρέπει να είναι σε ηλεκτρική επαφή το ένα με το άλλο, πράγμα που συμβαίνει αρκετά συχνά.
- Η σύνδεση μετάλλων πρέπει να γεφυρωθεί από έναν ηλεκτρολύτη: Ένας ηλεκτρολύτης είναι απλά ένα ηλεκτρικά αγώγιμο ρευστό. Σχεδόν οποιοδήποτε ρευστό εμπίπτει σε αυτήν την κατηγορία, με το αποσταγμένο νερό ως εξαίρεση. Ακόμη και το νερό της βροχής είναι πιθανό να γίνει αρκετά αγώγιμο κάτω από την επίδραση των κοινών περιβαλλοντικών μολυσματικών παραγόντων. Εάν η αγωγιμότητα του υγρού είναι υψηλή (ένα κοινό παράδειγμα είναι θαλασσινό νερό) η γαλβανική διάβρωση του λιγότερο ευγενούς μετάλλου θα είναι εξαπλωμένη σε μια μεγαλύτερη περιοχή ενώ στα υγρά χαμηλής αγωγιμότητας η διάβρωση θα εντοπιστεί στην περιοχή του λιγότερο ευγενούς μετάλλου κοντά στη σύνδεση.



**Διάγραμμα 3.1 Ηλεκτροχημική σειρά**

Η θέση και η εξέλιξη της διμεταλλικής διάβρωσης επηρεάζεται από :

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

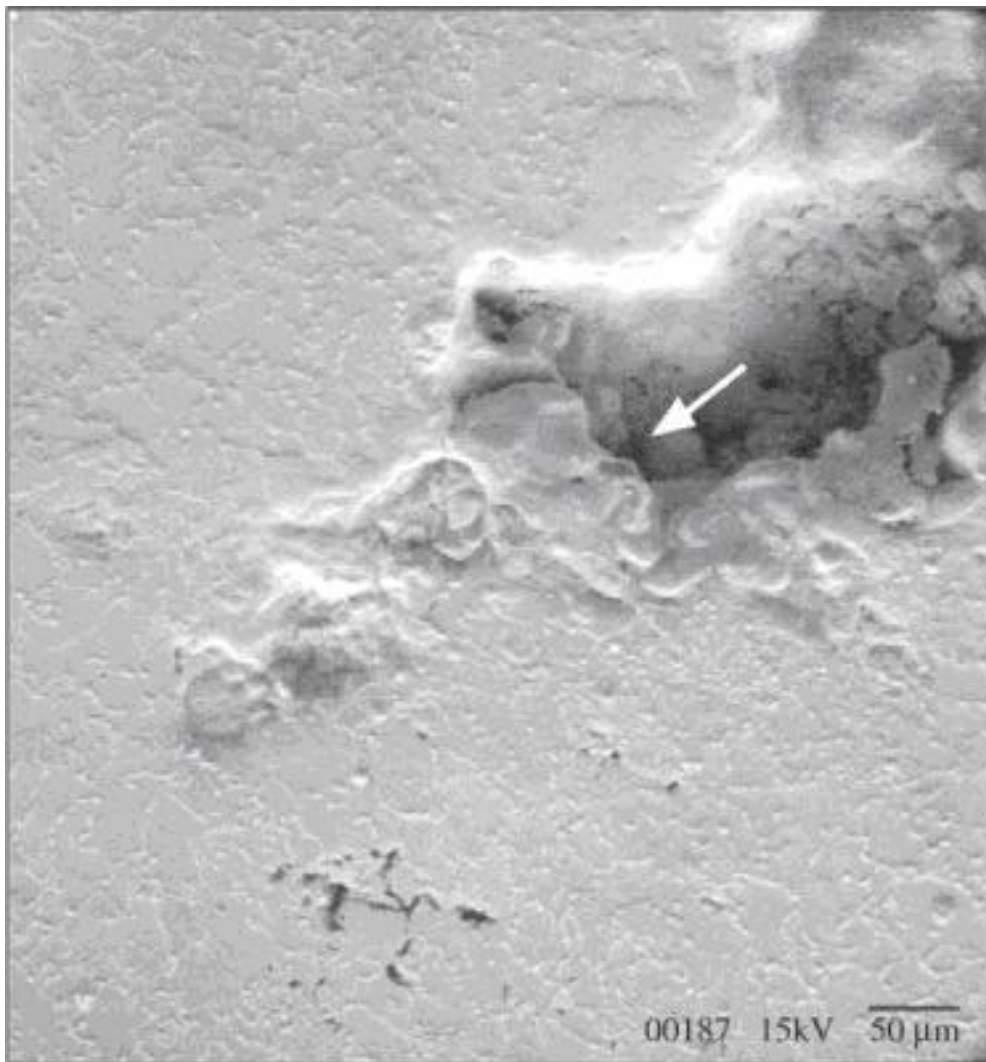
- τον λόγο ανοδικής προς καθοδική επιφάνεια, με δυσμενέστερη την περίπτωση μικρής ανόδου προς μεγάλη κάθοδο. Αν για παράδειγμα μια μικρή επιφάνεια ανόδου (το λιγότερο ευγενές μέταλλο, όπως το αλουμίνιο) που ενώνεται με μια μεγάλη επιφάνεια καθόδου (το ευγενέστερο μέταλλο, όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας)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



**Εικόνα 3.4 Γαλβανική διάβρωση ()**

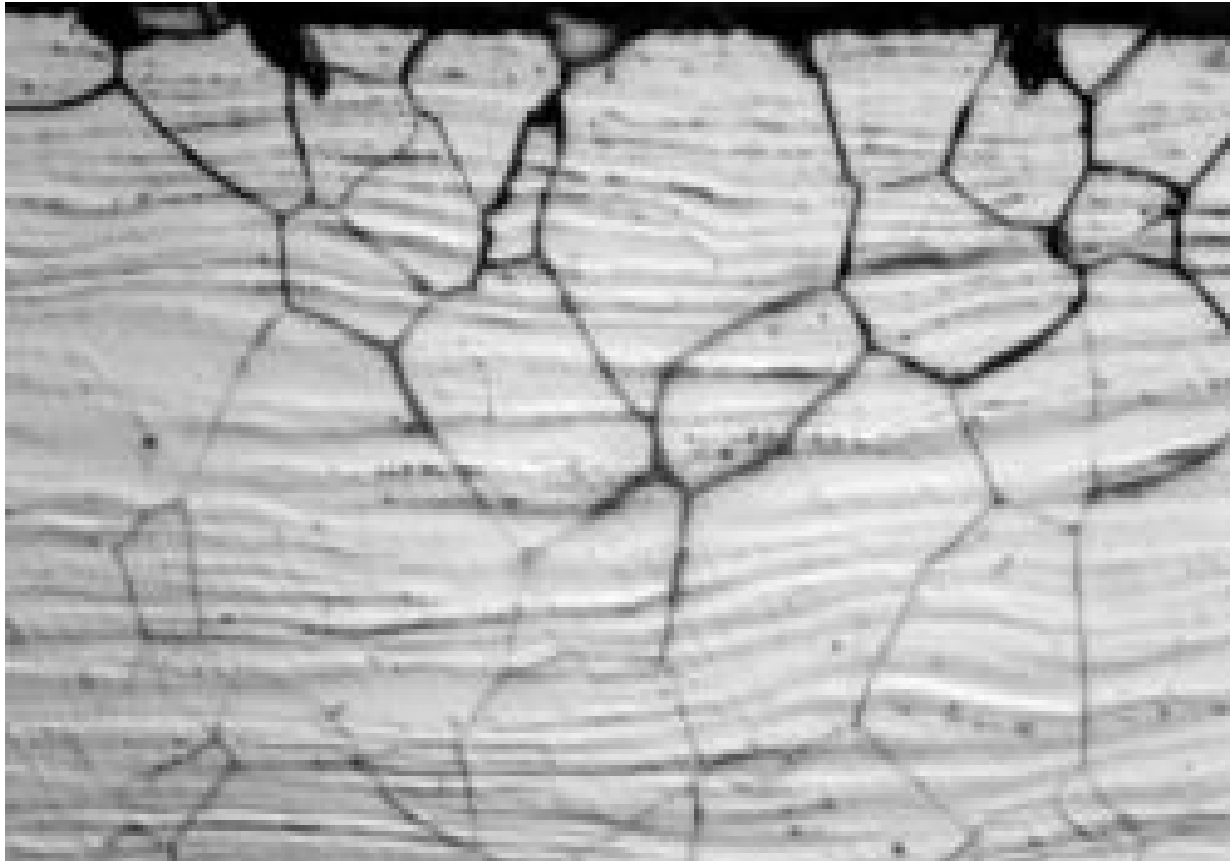
### 3.1.3 Διάβρωση Υψηλών Θερμοκρασιών

Είναι μια μορφή διάβρωσης που δεν προϋποθέτει την ύπαρξη υγρού ηλεκτρολύτη (για αυτό και είναι γνωστή και ως στεγνή διάβρωση). Αποτελεί μια χημική υποβάθμιση υλικού (συνήθως μετάλλου) σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η μη γαλβανική μορφή διάβρωσης μπορεί να λάβει χώρα όταν ένα μέταλλο εκτίθεται σε ατμόσφαιρα υψηλής θερμοκρασίας που περιλαμβάνει οξυγόνο, θείο ή άλλες ουσίες ικανές να οξειδώσουν (ή να βοηθήσουν στην οξείδωση) του μετάλλου. Αντοχή σε τέτοιου είδους διάβρωση καλούνται να έχουν τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική, στην παραγωγή ενέργειας και σε μηχανές εσωτερικής καύσης καθώς υπόκεινται σε παρατεταμένες περιόδους υψηλών θερμοκρασιών, όπου μπορεί να εκτίθενται σε ατμόσφαιρες που περιέχουν ιδιαίτερος διαβρωτικά προϊόντα καύσης.



**Εικόνα 3.5 Τοπικά κενά πλησίον άκρου ρωγμής σε Χάλυβα Γραφίτη**

### 3.1.4 Περικρυσταλλική διάβρωση



**Εικόνα 3.6 Περικρυσταλλική διάβρωση ανοξειδωτου χάλυβα όπως παρατηρείται στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.**

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

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

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

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

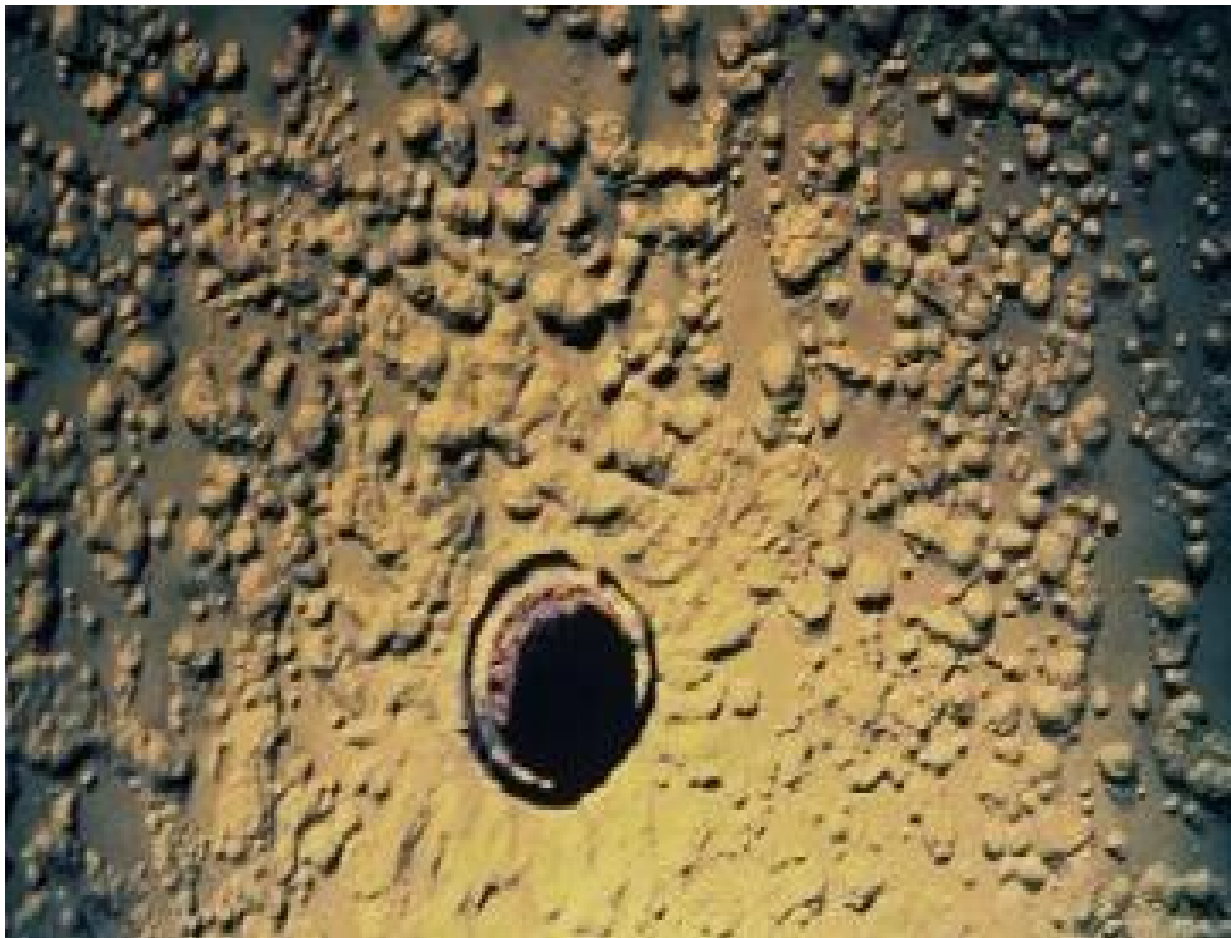
**α) Διάβρωση εκτριβής ή ρευστού:** Πρόκειται για την αύξηση της ταχύτητας φθοράς ή προσβολής του μετάλλου λόγω της σχετικής κίνησης του υγρού διαβρωτικού μέσου και της μεταλλικής επιφάνειας. Η διάβρωση εκτριβής αντιμετωπίζεται με επιλογή κατάλληλων υλικών, εισαγωγή φίλτρων για την απομάκρυνση των αιωρούμενων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

διακοπτόμενης και τυρβώδους ροής, επικάλυψη με διαφόρων ειδών επιστρώματα και χρήση αναστολέων.

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

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

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



**Εικόνα 3.7 Σπηλαιώδης Διάβρωση**

**Μηχανικές δυνάμεις μέσα στο μέταλλο**

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





**Εικόνα 3.8** Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση

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

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

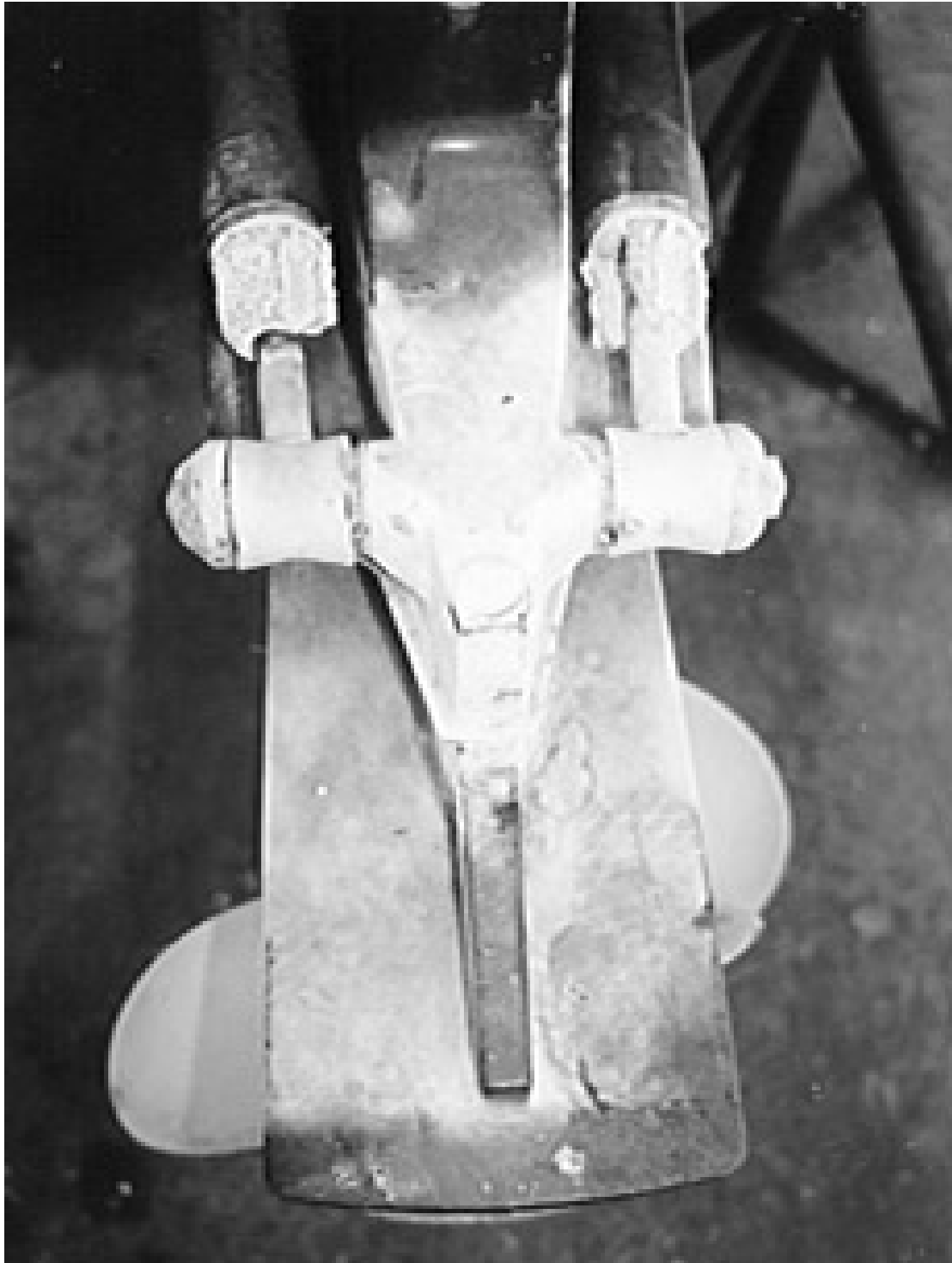
### **3.1.6** Θερμογαλβανική διάβρωση

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

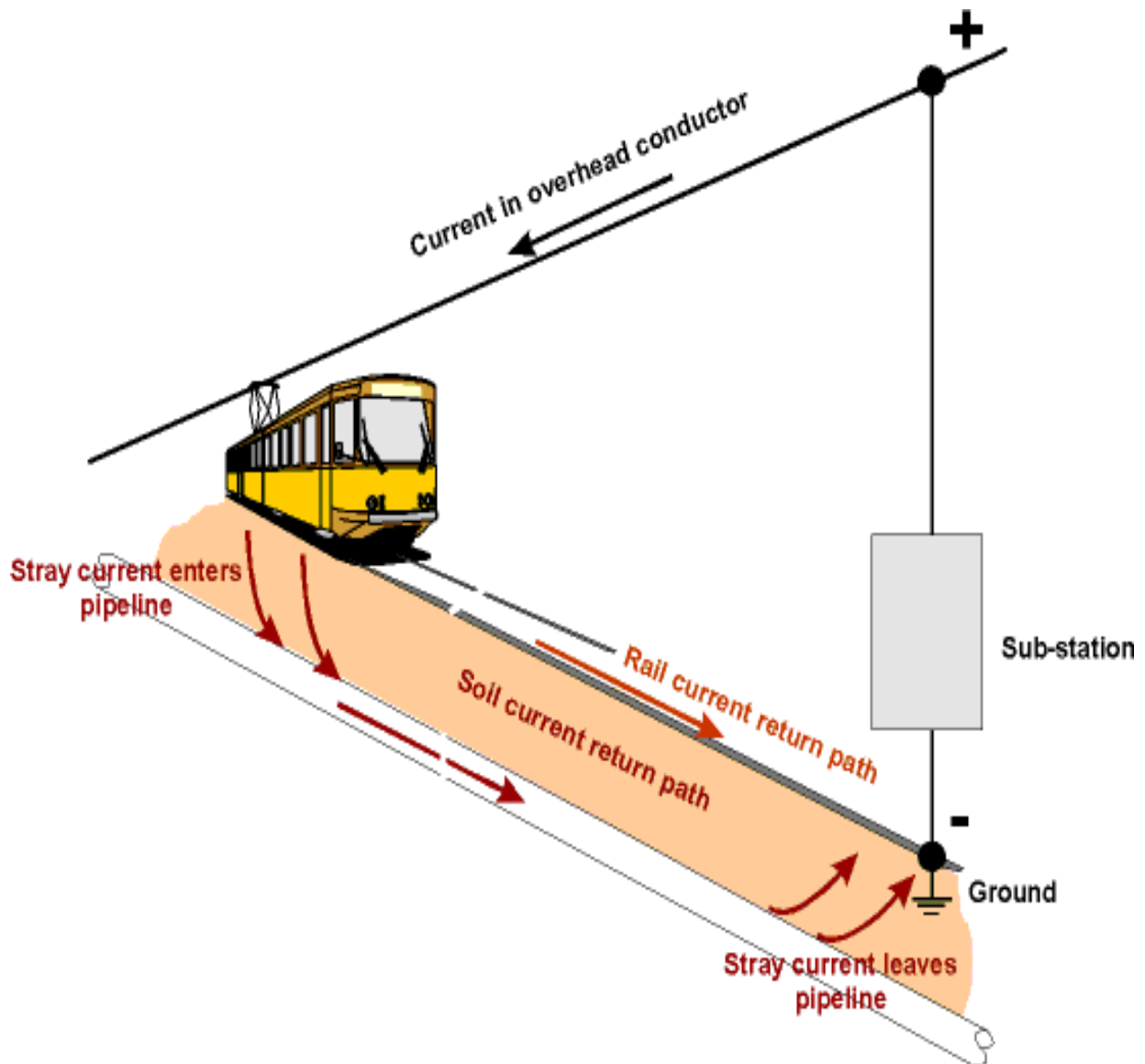
### **3.1.7** Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής

Ρεύματα διαφυγής ονομάζονται τα συνεχή ρεύματα που ακολουθούν δρόμο διαφορετικό από τον προβλεπόμενο. Τα ρεύματα αυτά μπορεί να προέρχονται από σιδηρόδρομους, διατάξεις συγκολλήσεων, συστήματα γείωσης και καθοδικής προστασίας,

κ.λ.π. Η διάβρωση εμφανίζεται στα σημεία εξόδου των ρευμάτων από τις κατασκευές. Αντιμετωπίζεται με κατάλληλη σύνδεση διατάξεων, ηλεκτρική μόνωση, επιφανειακά επιστρώματα, καθοδική προστασία, χρήση μη αγωγίμων ρευστών και θυσιαζόμενων ανόδων.



**Εικόνα 3.8 Σκάφος εκτός θάλασσας με οξείδιο του ψευδαργύρου να καλύπτει το ‘πόδι’ της μηχανής λόγω διαφυγόντος ρεύματος και των ανοδίων ψευδαργύρου**



Σχήμα 3.5 Το έδαφος γύρω από τις γραμμές και οποιαδήποτε μεταλλική κατασκευή εντός αυτού αποτελούν αγωγό για το διαφυγόν ρεύμα

### 3.1.8 Βιολογική διάβρωση.

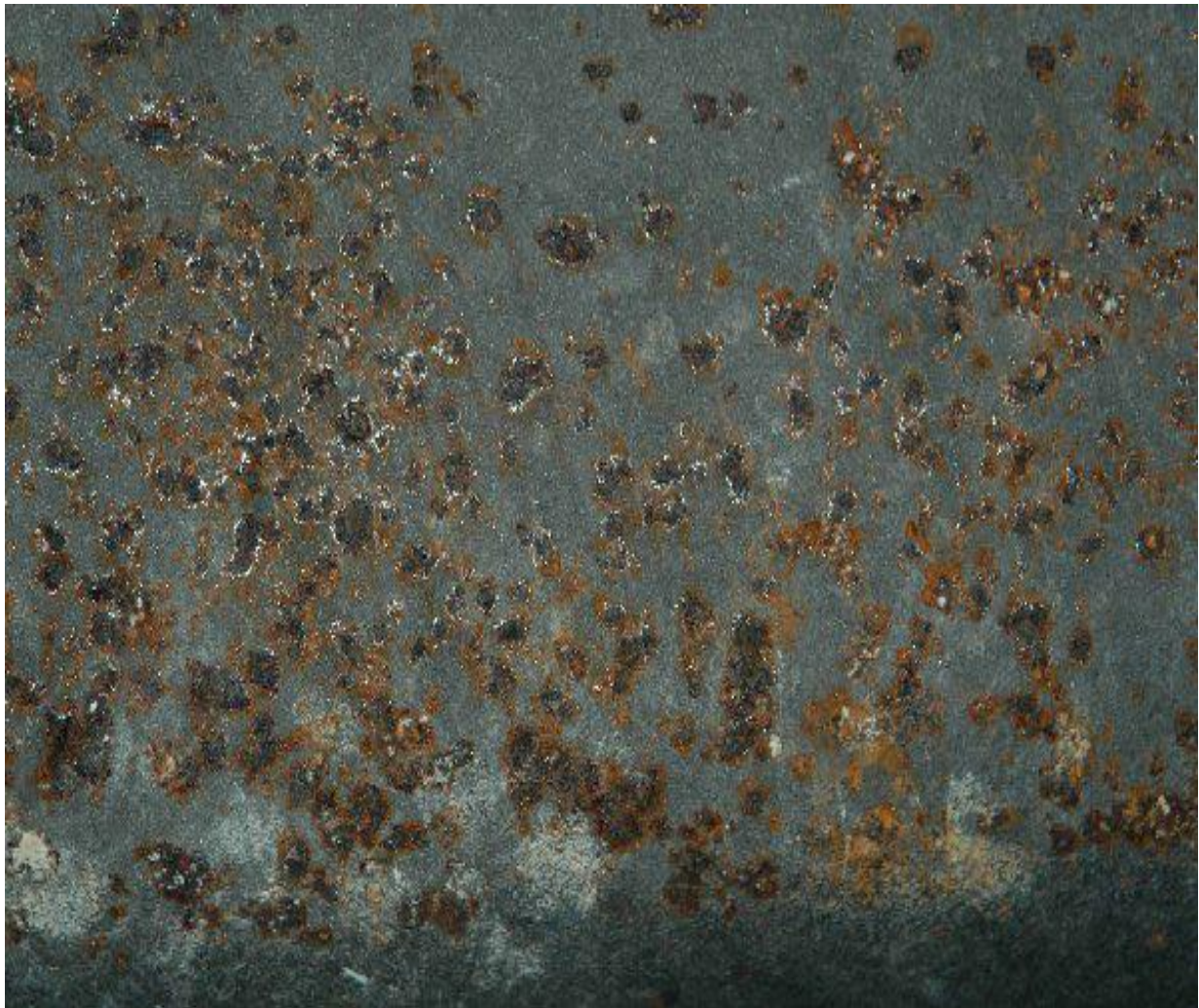
Ως βιολογική διάβρωση ορίζεται η διάβρωση που ξεκινά ή επιταχύνεται από την παρουσία μικροοργανισμών (βακτηρίδια). Ποικιλίες των μικροοργανισμών αυτών αναπτύσσονται στο νερό, στο έδαφος, στα φυσικά προϊόντα πετρελαίου και στα διαλύματα πλύσης μεταλλευμάτων. Οι μικροοργανισμοί επηρεάζουν είτε άμεσα τις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



**Εικόνα 3.9 Βακτηρική διάβρωση**

### 3.1.9 Διάβρωση με βελονισμούς

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



**Εικόνα 3.10** Διάβρωση με βελονισμούς

Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ένα από τα πιο καταστρεπτικά είδη γιατί προκαλεί καταστροφή των υλικών λόγω διάτρησης ακόμα και για πολύ μικρό εκατοστιαίο ποσοστό απώλειας βάρους της κατασκευής. Είναι συχνά δύσκολο να διακρίνουμε τους βελονισμούς είτε λόγω του μικρού τους μεγέθους είτε γιατί συχνά καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης. Το περιβάλλον που δημιουργεί κυρίως απώλειες από βελονισμούς είναι τα διαλύματα χλωριόντων. Τα περισσότερο ευπαθή μέταλλα σε αυτό το είδος της διάβρωσης, είναι αυτά που προστατεύονται με λεπτά στρώματα οξειδίων, όπως ο χαλκός, ο ανοξείδωτος χάλυβας, το αλουμίνιο, το τιτάνιο και το μαγνήσιο. Μπορεί όμως να εμφανιστεί και στο κοινό χάλυβα, το σίδηρο, το μόλυβδο και πολλά άλλα μέταλλα.

### 3.1.10 Διάβρωση χαραγής

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



Εικόνα 3.11 Διάβρωση χαραγής

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

### **3.1.11 Εκλεκτική διάβρωση**

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

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω κάθε μέταλλο ή κράμα σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο έχει την τάση να διαβρωθεί ανεξάρτητα από το διαβρωτικό περιβάλλον που βρίσκεται. Το διαβρωτικό περιβάλλον παίζει ρόλο από την άποψη της ταχύτητας, της αλλαγής του μηχανισμού διάβρωσης και των αποτελεσμάτων της.

Διακρίνουμε τα παρακάτω είδη του διαβρωτικού περιβάλλοντος:

- **α. Ατμοσφαιρικός αέρας** (ξηρός ή υγρός, καθαρός ή ρυπασμένος) : Ο ατμοσφαιρικός αέρας διακρίνεται ανάλογα με την σύσταση του σε βιομηχανικό, θαλάσσιο και αγροτικό. Η διαβρωτική του δράση κυρίως οφείλεται στην ύπαρξη σε αυτόν οξυγόνου και υγρασίας και ενισχύεται επίσης με την παρουσία ρυπαντικών αερίων και αμμωνίας (  $\text{SO}_2$  ,  $\text{NO}_x$  ,  $\text{H}_2$  ,  $\text{S}$  ,  $\text{NH}_3$  ).
- **β. Έδαφος** (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο) : Το έδαφος είναι διαπερατό στο νερό και περιέχει μεγάλο αριθμό διαλυμένων σωμάτων. Επομένως η διαβρωτική δράση του εδάφους οφείλεται στην υγρασία, την οξύτητα, στα διαλυμένα άλατα, στους μικροοργανισμούς, στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του και είναι πιο έντονη στις συνθήκες όπου έχουμε τριεπιφάνειες (έδαφος -μέταλλο-υγρός αέρας).
- **γ. Γλυκό νερό** : Η διαβρωτική δράση του νερού εξαρτάται κυρίως από το διαλυμένο οξυγόνο μέσα σε αυτό, τα διαλυμένα άλατα και αέρια, τους μικροοργανισμούς, τα διαλυμένα ή απλώς αιωρούμενα σωματίδια.

Η άφθονη παροχή γλυκού νερού είναι απαραίτητη στην βιομηχανική ανάπτυξη. Τεράστιες ποσότητες απαιτούνται για την ψύξη προϊόντων και εξοπλισμού, για τις ανάγκες της επεξεργασίας, την τροφοδοσία βραστήρων και λόγους καθαριότητας και υγιεινής. Το 1980 οι απαιτήσεις ύδατος της βιομηχανίας στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής είχε υπολογισθεί περί τα 525 δισεκατομμύρια λίτρα την ημέρα. Ένα σημαντικό μέρος αυτού του νερού ξαναχρησιμοποιούταν . Η εισροή ‘καινούργιου’ νερού ημερησίως υπολογιζόταν περί τα 140 δισεκατομμύρια λίτρα. Αν αυτό το νερό ήταν καθαρό και δεν περιείχε ρυπογόνα δεν θα υπήρχε μεγάλη ανάγκη για επεξεργασία του.

Το νερό διαθέτει αρκετές μοναδικές ιδιότητες, όπως η ικανότητα του να διαλύει σε κάποιο βαθμό κάθε ουσία που απαντάται στον φλοιό της γης και την ατμόσφαιρα. Λόγω αυτής της διαλυτικής ιδιότητας το νερό συνήθως περιέχει διάφορες ακαθαρσίες. Αυτές οι ακαθαρσίες είναι πηγή πιθανών επιπλοκών λόγω της κατακάθισης αυτών των ακαθαρσιών στις σωληνώσεις και στα προϊόντα τα οποία έρχονται σε επαφή με το νερό.

Το διαλυμένο οξυγόνο, το βασικό περιεχόμενο αέριο στο νερό, είναι υπεύθυνο για τις δαπανηρές αντικαταστάσεις σωληνώσεων και εξοπλισμού ως αποτέλεσμα της διαβρωτικής επίδρασης που έχει στα μέταλλα με τα οποία έρχεται σε επαφή.

Τα υπόγεια αποθέματα γλυκού νερού διαφέρουν από τα επιφανειακά σε τρία σημεία, δύο από τα οποία είναι επωφελή για βιομηχανική χρήση: η σχετικά σταθερή θερμοκρασία και η απουσία αιωρούμενης ύλης. Το υπόγειο, όπως και το επιφανειακό νερό υπόκειται σε διαφοροποιήσεις στην φύση των διαλυμένων ακαθαρσιών, διότι η γεωλογική δομή του υδροφόρου ορίζοντα από τον οποίο αντλείται θα επηρεάσει



σημαντικά τα κυρίαρχα μεταλλικά στοιχεία. Το υπόγειο νερό είναι συνήθως πλουσιότερο σε μεταλλικά στοιχεία από το αντίστοιχο της επιφανείας στην ίδια γεωγραφική περιοχή λόγω της επιπρόσθετης διαλυτοποιητικής επιρροής του διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα. Η υψηλότερη συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα στο υπόγειο νερό σε σχέση με το επιφανειακό νερό οφείλεται στην αποσύνθεση οργανικής ύλης χόμα της επιφανείας.

Σε κάποιες εφαρμογές, όπως η αγωγή τροφοδοτούμενου νερού για βραστήρες υψηλής πίεσης, η αφαίρεση του οξυγόνου είναι μείζονος σημασίας. Στις περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές ωστόσο η απομάκρυνση του οξυγόνου είναι μη εφαρμόσιμη, καθώς το νερό που χρησιμοποιείται είναι σε συνεχή έκθεση στον αέρα, από τον οποίο και θα τροφοδοτούνταν συνέχεια με οξυγόνο. Οπότε θα πρέπει να δίδεται προσοχή στην δημιουργία συνθηκών υπό τις οποίες το οξυγόνο θα δυσχεραίνει παρά θα προωθεί την διάβρωση. Έχει παρατηρηθεί ότι το καθαρό αποσταγμένο νερό είναι λιγότερο διαβρωτικό όταν είναι πλήρως οξυγονωμένο και πως κάποιιοι αναστολείς δρουν καλύτερα παρουσία οξυγόνου. Σε αυτές τις περιπτώσεις το οξυγόνο αδρανοποιεί τις ανοδικές περιοχές των κοιτίδων διάβρωσης.

- **δ. Θαλασσινό νερό :** Η διαβρωτική δράση του θαλασσινού νερού οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα αλάτων, στο διαλυμένο σε αυτό οξυγόνο αλλά και στην ύπαρξη μικροοργανισμών που είτε παράγουν με το μεταβολισμό τους αποπαθητικοποιητικά ιόντα, είτε καταλύουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Τα συστήματα θαλασσινού νερού χρησιμοποιούνται από πολλές βιομηχανίες, όπως η ναυσιπλοΐα, η παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου ανοικτής θαλάσσης, τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας και τα παράκτια βιομηχανικά εργοστάσια. Η κύρια χρήση του θαλασσινού νερού είναι για ψύξη, αλλά χρησιμοποιείται και για πυρόσβεση, έγχυση νερού σε κοιτάσματα πετρελαίου και σε εργοστάσια αφαλάτωσης. Τα προβλήματα διάβρωσης σε αυτά τα συστήματα έχουν μελετηθεί επί σειρά ετών, αλλά παρότι έχουν δημοσιευθεί πληροφορίες πάνω στην συμπεριφορά των υλικών σε θαλασσινό νερό, ακόμη παρατηρούνται αστοχίες.

Η συγκέντρωση διαλυμένων υλικών στην θάλασσα ποικίλει ιδιαίτερα βάσει της περιοχής και του χρόνου διότι το θαλασσινό νερό μπορεί να διαλυθεί από τα ποτάμια, την βροχή και τον λιωμένο πάγο και να συμπυκνωθεί από την εξάτμιση. Οι πιο σημαντικές ιδιότητες του θαλασσινού νερού είναι οι εξής:

- Ø Εξαιρετικά σταθερές αναλογίες των συγκεντρώσεων των βασικών συστατικών παγκοσμίως.
- Ø Υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων, κυρίως χλωριούχου νατρίου.
- Ø Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Ø Σχετικά υψηλό και σταθερό pH
- Ø Ρυθμιστική ικανότητα
- Ø Διαλυτότητα για αέρια, από τα οποία το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα ιδιαίτερος είναι σημαντικά όσον αφορά την διάβρωση
- Ø Παρουσία πληθώρας οργανικών συστατικών

Ø Η παρουσία βιολογικής ζωής.

- **ε . Καυσαέρια ή θερμά αέρια** : Τα περισσότερα καυσαέρια και θερμά αέρια είναι πολύ έντονα διαβρωτικά και η έντονη αυτή διαβρωτική τάση τους οφείλεται κυρίως στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες, πιέσεις, ταχύτητες ροής και στα συστατικά που περιέχουν.
- **στ. Χημικό περιβάλλον** : Εδώ περιλαμβάνονται όλες οι χημικές ουσίες ανόργανες και οργανικές και η έντονη διαβρωτική τους επίδραση εξαρτάται από την χημική συγγένεια των ουσιών αυτών με τις μεταλλικές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή, από την θερμοκρασία, την πίεση και την ταχύτητα ροής.
- **ζ. Πυρηνικό περιβάλλον** : Το περιβάλλον στο οποίο γίνεται χρήση ραδιενεργών ουσιών ή γίνονται πυρηνικές αντιδράσεις είναι έντονα διαβρωτικό. Και αυτό γίνεται επειδή οι ακτινοβολίες επηρεάζουν την χημική σύσταση, την δομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων (δημιουργία ενεργών κέντρων και αταξιών δομής) και τον μηχανισμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (προσφορά ενέργειας ενεργοποίησης).

Κάποιοι από αυτούς τους παράγοντες αλληλοεπηρεάζονται και εξαρτώνται από φυσικές, χημικές και βιολογικές μεταβλητές, όπως το βάθος, η θερμοκρασία, η ένταση φωτός και η διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών. Ο κύριος αριθμητικός προσδιορισμός του θαλασσινού νερού είναι η αλατότητα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Με τη θερμοδυναμική (μακροσκοπική) εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης, καθορίζονται τα αίτια της διάβρωσης, οι συνθήκες πραγματοποίησής της, οι μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν και η ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας που πραγματοποιείται κατά το φαινόμενο.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, όλα σχεδόν τα μέταλλα, εκτός από τα ευγενή βρίσκονται στην φύση υπό την μορφή ενώσεων και αποτελούν τα ορυκτά. Τα μεταλλεύματα, τα μείγματα δηλαδή των ορυκτών με τις γαιώδεις προσμίξεις, είναι τα φυσικά προϊόντα από τα οποία εξάγονται τα μέταλλα. Είναι επομένως η πρώτη ύλη για την παραγωγή των μετάλλων. Η μετατροπή των μεταλλευμάτων σε μέταλλα πραγματοποιείται με πρόσληψη ηλεκτρονίων και αφαίρεση του οξυγόνου. Η διαδικασία αυτή αποτελεί τη μεταλλουργία. Η μετατροπή αυτή όμως είναι πράξη αντίστροφη της αυθόρμητης και απαιτεί την δαπάνη ενέργειας. Μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας ( $\Delta S$ ) και ελεύθερης ενέργειας ( $\Delta F$ ) μένει στα μέταλλα που παρασκευάστηκαν και έτσι αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια ( $\Delta U = \Delta F + T\Delta S$ ), από την αρχική, εσωτερική ενέργεια του αρχικού μεταλλεύματος.

Επομένως τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους. Οπότε σύμφωνα με τον 2<sup>ο</sup> θερμοδυναμικό νόμο, έχουν την προδιάθεση να υποβαθμιστούν ενεργειακά, και να επανέλθουν στη φυσιολογική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή όπου θα μετατραπούν σε χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης οξειδία ή και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Το ίδιο συμβαίνει και στα κράματα. Η προδιάθεση αυτή των μετάλλων για ενεργειακή υποβάθμιση γίνεται ελαττώνοντας, την ελεύθερη ενέργεια τους ( $F$ ), ή την ελεύθερη ενθαλπία τους ( $H$ ), ή το χημικό δυναμικό τους ( $G$ ), και αυξάνοντας την εντροπία τους ( $S$ ).

Σύμφωνα με τη θεωρία του Wagner ανάμεσα στο μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον δημιουργείται αυθόρμητα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με πόλους το μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Το μέταλλο ή κράμα αποτελεί τον αρνητικό πόλο (άνοδο), αφού σε αυτό γίνονται οξειδώσεις, και το διαβρωτικό περιβάλλον αποτελεί τον θετικό πόλο (κάθοδο) του γαλβανικού στοιχείου.

Τα δυναμικά που δημιουργούνται ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον, αν μετρηθούν σε συνηθισμένη θερμοκρασία, χωρίς υγρασία και για μέταλλα που έχουν υποστεί ανόπτηση και ηλεκτρολυτική λείανση της επιφάνειάς τους (χωρίς αταξίες δομής) βρίσκεται ότι είναι μεταξύ 320-450 mV, ενώ για μέταλλα που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία (χωρίς ενεργά κέντρα δηλαδή) βρίσκεται μεταξύ 250-350 mV. Το δυναμικό διάβρωσης μεγαλώνει, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, από τοπικά γαλβανικά στοιχεία, που δημιουργούνται στην επιφάνεια των μετάλλων ή των κραμάτων :

- Από πρόσμιξη αγενέστερου μετάλλου
- Από πρόσμιξη ευγενέστερου ή παθητικότερου μετάλλου ή από μη μεταλλική πρόσμιξη.
- Από γεωμετρικές αταξίες δομής.
- Από ενδόκοκες αταξίες δομής.
- Από διαφορικό αερισμό (εύκολη ή όχι, πρόσβαση του διαλυμένου οξυγόνου).

Το ολικό δυναμικό, που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο ή κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον και ενισχύεται με οποιοδήποτε από τους πιο πάνω τρόπους, λέγεται δυναμικό διάβρωσης.

Σύμφωνα με το κριτήριο της χημικής θερμοδυναμικής για την αυθόρμητη κατεύθυνση μιας φυσικής ή χημικής δράσης, η αρνητική τιμή του  $\Sigma\Delta_{\text{ολ}}$  δηλαδή του ολικού πρότυπου χημικού δυναμικού, αποδεικνύει ότι για όλα τα μέταλλα και τα κράματα υπάρχουν οι θερμοδυναμικά επιτρεπτές παράμετροι για την έναρξη της διάβρωσης σε συνηθισμένη θερμοκρασία, ή και κάτω από αυτή και χωρίς υγρασία. Η πραγματική θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης είναι υψηλότερη από τη θερμοδυναμικά επιτρεπτή λόγω των εμποδίων και των πεδησεων, όπως η έλλειψη αντιστρεπτών ιοντικών αταξιών, με τις οποίες εξασφαλίζεται η συνέχιση της διάβρωσης. Το  $\Delta\mu^{\circ}_{\text{ολ}}$  υπολογίζεται από τη σχέση :

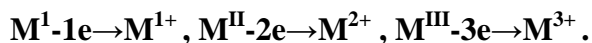
$$\Delta\mu^{\circ}_{\text{ολ}} = -E_0 n_c F'$$

Όπου  $E_0$  ; το κανονικό δυναμικό ενός ημιστοιχείου που αποτελείται από το μέταλλο και κανονικό διάλυμα ιόντων του σε θερμοκρασία 25°C.

$n_c$  : αριθμός ηλεκτρονίων ανα γραμμοίον,

$F'$  : σταθερά του Faraday ίση με 96500Cb

Η τιμή του συγκεντρωτικού (  $N=1, t=25^{\circ}\text{C}$  ) δυναμικού των μετάλλων και των κραμάτων καθορίζει την προδιάθεσή τους για διάβρωση. Τα δυναμικά του πίνακα της ηλεκτροχημικής σειράς των μετάλλων είναι και τα δυναμικά διάβρωσής τους αφού σε αυτόν εξετάζεται η δράση :



Όσο μεγαλύτερη θετική τιμή έχουν τα δυναμικά αυτά ή όσο μικρότερη αρνητική (μικρότερη κατά απόλυτη τιμή), τόσο μεγαλύτερη η διάβρωση. Σε περίπτωση που τα μέταλλα είναι εμβαπτισμένα σε διαφορετικής συγκέντρωσης διάλυμα τους, ή για θερμοκρασίες διαφορετικές από τους 25°C, τότε το δυναμικό διάβρωσης υπολογίζεται από το νόμο του Nernst :

$$E = E_0 - (RT/nF) \cdot \log(M^+)$$

απ' όπου βγαίνει το συγκριτικό συμπέρασμα για τη μεγαλύτερη προδιάθεση για διάβρωση ανάμεσα στα δύο μέταλλα. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις διαβρωτικού περιβάλλοντος απαιτείται η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης, για τον καθορισμό της προδιάθεσης για διάβρωση των μετάλλων ή των κραμάτων. Η πρόβλεψη αυτή πρέπει να συνδυάζεται και με την τιμή της έντασης του ρεύματος διάβρωσης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

# ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Σε αντίθεση με τη θερμοδυναμική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης που διερευνά το φαινόμενο μακροσκοπικά, η κινητική της διάβρωσης μελετά τον μικροσκοπικό μηχανισμό της, δηλαδή την ταχύτητα και τις συνθήκες που επηρεάζουν τη δημιουργία και την εξέλιξη του φαινομένου, γεγονός που συμβάλει αποφασιστικά στην αντιμετώπισή του. Με εξαίρεση τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση και ορισμένες περιπτώσεις της ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, όλα τα υπόλοιπα είδη διάβρωσης, ανεξάρτητα από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, των δράσεων που πραγματοποιούνται, της διάβρωσης και της κλίμακας, ανάγονται ποιοτικά στους δύο ακόλουθους μηχανισμούς:

- τον ηλεκτροχημικό μηχανισμό του Wagner και
- τον χημικό μηχανισμό

### 6.1 Μηχανισμός κατά Wagner :

Όπως ήδη έχει αναφερθεί μεταξύ όλων των μετάλλων ή των κραμάτων και οποιουδήποτε είδους διαβρωτικού περιβάλλοντος δημιουργείται δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με αρνητικό πόλο το μέταλλο ή το κράμα και θετικό πόλο το διαβρωτικό περιβάλλον. Η αποκατάσταση γαλβανικού στοιχείου, οδηγεί στην αρχή στην κάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου με λιγομοριακό στρώμα προϊόντος αντίδρασης.

Το παραπάνω γαλβανικό στοιχείο που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον είναι εσωτερικά βραχυκυκλωμένο στοιχείο και τα ιόντα του μετάλλου, ακολουθώντας τους νόμους των γαλβανικών στοιχείων, οδεύουν προς το διαβρωτικό περιβάλλον και σχηματίζονται προϊόντα διάβρωσης, από τη διεπιφάνεια μετάλλου-προϊόντος διάβρωσης προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Προς την ίδια κατεύθυνση οδεύει ισοδύναμος αριθμός ηλεκτρονίων. Επομένως, στο γαλβανικό αυτό στοιχείο μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος της ηλεκτρόλυσης του Faraday σύμφωνα με τον οποίο το βάρος του οξειδίου που εναποτίθεται (παράγεται) δίνεται από τη σχέση:

$$\beta = I t M / n_e F'$$

όπου,  $\beta$  : βάρος οξειδίου που παράγεται, [gr]

$I$  : ένταση του ρεύματος, [A]

$t$  : χρόνος, [sec]

$M$  : μοριακό βάρος του οξειδίου

$n_e$ : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοίον

$F'$  : σταθερά του Faraday ίση με 96500 Cb

Κατά το πρωταρχικό στάδιο, στην περίπτωση ομοιόμορφης διάβρωσης αρχικά καλύπτεται όλη η επιφάνεια από λιγομοριακό στρώμα προϊόντος διάβρωσης και μετά αρχίζει η αύξηση του πάχους του. Κατά το στάδιο αυτό και μέχρι πάχους 1000Å , η χρονική εξέλιξη του πάχους των προϊόντων της διάβρωσης δίνεται από τον τύπο :

$$y^2 = Kt, \text{ όπου:}$$

**y** : πάχος προϊόντος διάβρωσης,  
**K** : σταθερά της ταχύτητας,  
**t** : χρόνος.

Η σχέση αυτή ισχύει στην περίπτωση που η συνοχή του υλικού είναι μικρή και η αραίωση του στο εσωτερικό, εξαιτίας της διάβρωσης, δημιουργεί αξονική τρύπα. Η δημιουργία αξονικής τρύπας είναι συνέπεια της αυτοδιάχυσης των ιόντων του μετάλλου και της διάχυσης τους μέσα από το οξειδίο προς το διαβρωτικό περιβάλλον με αποτέλεσμα την αραίωση του εσωτερικού του μετάλλου και τελικά τη δημιουργία αξονικής τρύπας.

Στην περίπτωση που η συνοχή του μετάλλου ή κράματος είναι πολύ μεγάλη, τότε δεν σχηματίζεται αξονική τρύπα, αλλά χωρίς να αλλάζει ο μικροσκοπικός μηχανισμός του φαινομένου, η χρονική εξέλιξη του φαινομένου δίνεται από την πιο κάτω σχέση, την πρώτη εξίσωση διάχυσης του Fick.

$$dx/dy = Kt$$

Η σταθερά της ταχύτητας K, στις πιο πάνω εξισώσεις, δίνεται από την σχέση:

$$K=2 \cdot E_{\delta} \cdot \mu_{+} \cdot \mu_{e} \cdot u \cdot V_m / n_e \cdot F'$$

επομένως και η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από :

- α.** Το δυναμικό διάβρωσης ( $E_{\delta}$ ).
- β.** Τους αριθμούς μεταφοράς των ιόντων του μετάλλου ( $\mu_{+}$ ), και των ηλεκτρονίων ( $\mu_{e}$ ) στο προϊόν διάβρωσης.
- γ.** Την ειδική αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του προϊόντος διάβρωσης ( $u$ ), επομένως και την ένταση διάβρωσης.
- δ.** Τον μοριακό όγκο του προϊόντος διάβρωσης ( $V_m$ ).
- ε.** Το σθένος του μετάλλου ( $n_e$ )
- στ.** Τη θερμοκρασία κατά το νόμο Arrhenius που δίνεται από τη σχέση :

$$\log K = - (q^*/(2.3 R T)) + \log A \text{ ή } K = A e^{-q^*/RT}$$

όπου:  $q^* = 18 \text{ Kcal/mol} = 76 \text{ KJ/mol}$ , η ενέργεια ενεργοποίησης, είναι η ελάχιστη ενέργεια σύγκρουσης που χρειάζονται δύο μόρια για να αντιδράσουν

**T** : απόλυτη θερμοκρασία,

**R** : σταθερά των αερίων

**A** : σταθερά

Επισημαίνεται ότι το K αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας, υπάρχουν όμως και ορισμένες περιπτώσεις όπου παρατηρείται ελάττωση με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί, με την αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα και αυτό υπερκαλύπτει την αύξηση του αριθμού των άτακτων ιόντων και της ευκινησίας τους.

ζ. Την καθαρότητα ή μη και την συγκέντρωση του οξυγόνου ή άλλου διαβρωτικού αερίου. Στην περίπτωση όπου δεν έχουμε πίεση μιας ατμόσφαιρας, αντί του  $E_{\delta}$  στην σχέση που δίνει την σταθερά ταχύτητας,  $K$ , χρησιμοποιείται η σχέση :

$$E_{\delta} = (0,059/4) \cdot \log Ca \text{ για } 25^{\circ}C$$

όπου  $P_a$ : μερική πίεση αερίου, όταν είναι σε μίγμα (αέρας) ή η πίεση του αερίου, όταν είναι καθαρό.

η. Τον αριθμό και την ένταση των ενεργών κέντρων (αταξιών δομής).

Ο μηχανισμός Wagner είναι πολύ γενικής ισχύος και ισχύει για όλες τις ηλεκτροχημικές και ορισμένες περιπτώσεις ηλεκτροχημικής και χημικής φύσης διαβρώσεις.

## 6.2 Μηχανισμός ομοιόμορφης διαλυτικής προσβολής στερεών από υγρά

Ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται στην περίπτωση της ομοιόμορφης χημικής διαλυτικής προσβολής στερεών από υγρά. Στην εν λόγω περίπτωση ισχύει ο γενικός μηχανισμός των διαλύσεων σε υγρά, όπου το βραδύτερο στάδιο είναι, είτε η διάχυση σε διάλυμα των ιόντων, ή των μορίων του διαβρωτικού μέσου προς την επιφάνεια του μετάλλου, οπότε ισχύει μια από τις εξισώσεις του Fick (ευθύγραμμη ή παραβολική), είτε η διάχυση σε διάλυμα των προϊόντων της διάβρωσης προς το εσωτερικό του διαβρωτικού περιβάλλοντος, οπότε ισχύει η σχέση  $y = e^{kt}$ .

Η ενέργεια ενεργοποίησης και στις δύο περιπτώσεις είναι  $Q=6$  kcal/mol και η σταθερά της ταχύτητας  $K$ , είναι συνάρτηση του συντελεστή διάχυσης και της προηγούμενης στοιβάδας.

Και στον μηχανισμό της χημικής διάλυσης, υπάρχει δυναμικό διάβρωσης του προσβαλλόμενου μετάλλου του κράματος. Κατά συνέπεια συνυπάρχει σαν στάδιο η διάχυση των ιόντων του μετάλλου ή του κράματος σε στερεή κατάσταση, αλλά είναι ταχύτερη από την διάχυση των ιόντων στο διάλυμα, που είναι το βραδύτερο στάδιο της χημικής προσβολής. Επομένως στην περίπτωση αυτή, η τιμή του δυναμικού διάβρωσης δεν επηρεάζει το φαινόμενο με τον ίδιο τρόπο, που το επηρεάζει σε μια ηλεκτροχημική διάβρωση. Επηρεάζει όμως την διάχυση των ιόντων σε διάλυμα. Έτσι, η καθαρά χημική προσβολή επηρεάζεται ακόμα και από το ηλεκτρικό ρεύμα.

Μάλιστα, αν η διάχυση των ιόντων στο διάλυμα γίνει, σκόπιμα ή αυθόρμητα, τόσο γρήγορη, ώστε η όδευση των ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση να γίνει το βραδύτερο στάδιο, τότε η διάβρωση από καθαρά χημικής φύσης μετατρέπεται σε ηλεκτροχημικής φύσης.

Ο μηχανισμός χημικής διάλυσης ισχύει: για την ομοιόμορφη χημική προσβολή και για την διάβρωση με βελονισμούς, όταν αυτή εξελίσσεται σε χημική .

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονίσουμε τα εξής:

Κάποια χαρακτηριστικά της απόδοσης που αναμένουμε από μέταλλα και μεταλλικές κατασκευές κατά την χρήση τους μπορούν να προβλεφθούν από τα εγγενή χαρακτηριστικά τους που προσδιορίζονται από την σύσταση τους, την δομή τους όπως αυτή παρατηρείται στο μικροσκόπιο και το ιστορικό θερμικών και μηχανικών κατεργασιών που αυτά έχουν υποστεί. Αυτά τα χαρακτηριστικά ελέγχουν την πυκνότητα, την θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα,

την ολκιμότητα, την αντοχή υπό στατικά φορτία σε ήπια περιβάλλοντα και άλλες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Αυτές οι πτυχές της απόδοσης σε χρήση είναι σχετικά σταθερές και ελεγχόμενες, αλλά υπάρχουν άλλες πτυχές της απόδοσης που είναι λιγότερο εμφανείς και δύσκολες στον έλεγχο διότι εξαρτώνται όχι μόνο από τα εγγενή χαρακτηριστικά των μετάλλων αλλά και από τις συνθήκες υπό τις οποίες αποδίδουν έργο. Αυτές εναγκαλίζουν την ευπάθεια σε διάβρωση, κόπωση μετάλλου και φθορά που μπορεί να είναι υπεύθυνες για ολική πρόωρη αστοχία με ζημιολογικές και επικίνδυνες συνέπειες.

Η υποβάθμιση λόγω διάβρωσης, κόπωσης και φθοράς μπορεί να προσεγγισθεί μόνο μελετώντας το μέταλλο ως τμήμα ενός ευρύτερου συστήματος που περιλαμβάνει το μέταλλο, το χημικό περιβάλλον, την καταπόνηση και τον χρόνο. Ως εκ τούτου ένα μέταλλο που αποδίδει θετικά σε ενός τύπου χημικό περιβάλλον ή συστήματος καταπόνησης μπορεί να αποδειχθεί εντελώς ακατάλληλο για ένα άλλο.

### **6.3 Μηχανισμός διάβρωσης από διαλυμένο οξυγόνο**

Είναι γνωστό ότι το απροστάτευτο σίδηρο σκουριάζει σε καθαρό ουδέτερο νερό, αλλά μόνο εφόσον εμπεριέχει διαλυμένο οξυγόνο. Βάσει αυτής της παρατήρησης, οι συνήθεις μέθοδοι ελέγχου της διάβρωσης του χάλυβα εντός βραστήρα με υδρατμούς, περιλαμβάνουν την αφαίρεση του διαλυμένου οξυγόνου από το νερό. Αυτό φαίνεται να έρχεται σε αντίθεση με παρατηρήσεις σύμφωνα με τις οποίες, ο καθαρός χαλκός έχει καλή αντοχή εντός ουδέτερου νερού, είτε αυτό εμπεριέχει διαλυμένο οξυγόνο, είτε όχι. Επιπροσθέτως, ο χαλκός διαλύεται σε οξέα που εμπεριέχουν διαλυμένο οξυγόνο, αλλά ουσιαστικά δεν επηρεάζεται αν το οξυγόνο αναιρεθεί, ενώ το ακριβώς αντίστροφο ισχύει για το ανοξειδωτο ατσάλι.

Αυτές και πολλές άλλες φαινομενικά αντικρουόμενες παρατηρήσεις μπορούν να εναρμονιστούν υπό το πρίσμα της ηλεκτροχημικής προέλευσης των αρχών στις οποίες υπόκεινται οι διεργασίες διάβρωσης και οι μέθοδοι προστασίας. Στην πιο απλουστευμένη του μορφή, ένα σύστημα διάβρωσης οδηγείται από δύο αυθόρμητες αντιδράσεις ζεύξης που λαμβάνουν χώρα στην αλληλεπίδραση μετάλλου και υδατικού περιβάλλοντος. Στην μία αντίδραση χημικά είδη από το υδατικό περιβάλλον αναιρούν μέταλλα από το μέταλλο στην άλλη άτομα από την επιφάνεια του μετάλλου συμμετέχουν στην αναπλήρωση της ανεπάρκειας ηλεκτρονίων. Η ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο αντιδράσεων συνιστά ένα ηλεκτρικό ρεύμα στην επιφάνεια του μετάλλου με αποτέλεσμα να επιβάλλεται ένα ηλεκτρικό δυναμικό στην επιφάνεια του μετάλλου με τιμή τέτοια ώστε η προσφορά και η ζήτηση ηλεκτρονίων στην ζεύξη αντιδράσεων να ισορροπήσουν.

Το δυναμικό που επιβάλλεται στο μέταλλο έχει πολύ μεγαλύτερη σημασία από το να εξισορροπεί απλά τις συμπληρωματικές αντιδράσεις που το παράγουν διότι είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες που καθορίζουν το είδος των αντιδράσεων που θα έχουμε. Στο δυναμικό που προσλαμβάνει σε ουδέτερο αερισμένο νερό, η πιο ευνοούμενη αντίδραση για τον σίδηρο είναι η διάλυση του μετάλλου ως διαλυτό είδος που διασκορπίζεται εντός του διαλύματος επιτρέποντας στην αντίδραση να συνεχιστεί. Αν το δυναμικό μειωθεί με αφαίρεση του διαλυμένου οξυγόνου η αντίδραση επιβραδύνεται ή καταστέλλεται. Εναλλακτικά, αν το δυναμικό εξυψωθεί με κατάλληλες προσθήκες στο νερό, η ευνοούμενη αντίδραση μπορεί να αλλάξει ώστε να παραχθεί ένα στέρεο προϊόν στην επιφάνεια του σιδήρου που αποτελεί αποτελεσματική προστασία κατά της διάβρωσης. Το ίδιο μπορεί να επιτευχθεί και αυξάνοντας την αλκαλικότητα του νερού.

Ένα χαρακτηριστικό της διαδικασίας, κατά την οποία απορροφάται οξυγόνο, έχει δύο σημαντικές επιδράσεις, μία ωφέλιμη και μία επιβλαβή. Σε στάσιμα νερά, το οξυγόνο που χρησιμοποιείται στην διαδικασία πρέπει να παρέχεται εκ νέου από μακρινή πηγή, συνήθως την επιφάνεια του νερού που βρίσκεται σε επαφή με τον αέρα, ο παράγοντας που ελέγχει τον ρυθμό είναι η διάχυση δια μέσω της χαμηλής διαλυτότητας του οξυγόνου στο νερό. Η



ωφέλιμη επίδραση είναι ό,τι η απορρόφηση του οξυγόνου ελέγχει τον γενικό ρυθμό διάβρωσης που ως εκ τούτου είναι πολύ πιο αργή απ' ό,τι θα αναμενόταν. Η επιβλαβής επίδραση εντοπίζεται στις διαφορές στην συγκέντρωση οξυγόνου στην επιφάνεια του μετάλλου λόγω της δυσκολίας παροχής οξυγόνου, διαφορές που μπορεί να διεγείρουν έντονη διάλυση μετάλλου σε περιοχές στερημένες από οξυγόνο, ιδιαίτερα σε ρωγμές.

#### **6.4 Οξείδωση σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα – επίδραση της θερμοκρασίας**

Τα συστατικά του καθαρού αέρα που είναι ενεργά προς μέταλλα είναι το οξυγόνο και οι υδρατμοί. Το ατμοσφαιρικό άζωτο δρα κυρίως ως αραιωτικό διότι παρόλο που τα μέταλλα όπως το μαγνήσιο και το αλουμίνιο σχηματίζουν νιτρίδια σε αμιγές αέριο άζωτο, τα νιτρίδια είναι ασταθή σε σχέση με τα αντίστοιχα οξειδία υπό την παρουσία οξυγόνου.

Σε συνηθισμένες θερμοκρασίες, τα περισσότερα μηχανολογικά μέταλλα προστατεύονται από πολύ λεπτά φιλμ οξειδίου, της τάξεως των 3 μέχρι 10 nm( $m^{-9}$ ) πάχους. Αυτά τα φιλμ σχηματίζονται πολύ γρήγορα κατά την επαφή με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο αλλά η ακόλουθη ανάπτυξη σε αμόλυντο αέρα με χαμηλή υγρασία είναι ανεπαίσθητη. Για αυτόν τον λόγο το αλουμίνιο, το χρώμιο, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο και μερικά ακόμα συνηθισμένα μέταλλα παραμένουν γυαλιστερά σε εσωτερικούς χώρους με καθαρό αέρα.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τα οξειδία που σχηματίζονται στην επιφάνεια των πιο κοινών μηχανολογικών μετάλλων, που συμπεριλαμβάνουν τον σίδηρο, τον χαλκό, το νικέλιο, τον ψευδάργυρο και πολλά από τα κράματα τους, διατηρούν την συνοχή τους και παραμένουν προσκολλημένα στο υπόστρωμα μετάλλου αλλά η αντίδραση συνεχίζεται διότι αντιδρώντα είδη μπορούν να διαπεράσουν την δομή οξειδίου οπότε και το οξείδιο αυξάνει σε πάχος. Αυτά τα οξειδία ανήκουν στην κατηγορία των προστατευτικών οξειδίων καθώς ο ρυθμός της οξείδωσης ελαττώνεται καθώς αυξάνει το πάχος τους, παρότι η προστασία είναι ατελής. Το οξείδιο αναπτύσσεται από μια γενική αντίδραση που άγεται από δυο ηλεκτροχημικές διαδικασίες, μία ανοδική διαδικασία που μετατρέπει το μέταλλο σε κατιόντα και παράγει ηλεκτρόνια στην αλληλεπίδραση μετάλλου/οξειδίου και καθοδική διαδικασία που μετατρέπει το οξυγόνο σε ανιόντα και καταναλώνει ηλεκτρόνια στην αλληλεπίδραση οξειδίου οξυγόνου/ατμόσφαιρας. Η φύση αυτών των ιόντων και οι συναφείς μηχανισμοί ηλεκτρονικής αγωγιμότητας διαφέρουν αρκετά από τα αντίστοιχα τους στην υδατική διάβρωση. Μία νέα μονάδα οξειδίου παράγεται όταν ένα ανιόν και ένα κατιόν έρχονται σε επαφή. Για να επιτευχθεί αυτό το ένα από τα δύο ιόντα θα πρέπει να διαχυθεί δια μέσω του οξειδίου. Τα ιόντα διαχέονται δια μέσω ελλατωμάτων σε ατομική κλίμακα, που αποτελούν χαρακτηριστικά στοιχεία των οξειδικών δομών. Τα αντίστοιχα ελαττώματα στην ηλεκτρονική δομή προσφέρουν την ηλεκτρονική αγωγιμότητα που χρειάζεται για την μεταφορά από την αλληλεπίδραση μετάλλου/οξειδίου στην οξειδίου/αέρα. Αυτές οι δομές διαφέρουν από οξείδιο σε οξείδιο και είναι μείζονος σημασίας στην επιλογή μετάλλων και στην σύσταση κραμάτων για προστασία από οξείδωση. Για παράδειγμα τα οξειδία χρωμίου και αλουμινίου, έχουν τόσο μικρούς ελαττωματικούς πληθυσμούς που προσδίδουν προστασία μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Η προστασία από την οξείδωση που προσδίδουν αυτά τα οξειδία μπορεί να αποδοθεί σε άλλα μέταλλα με κραματοποίηση ή επεξεργασία τη επιφάνειας. Αυτή είναι η αρχή υπό την οποία αποδίδεται προστασία οξείδωσης σε ανοξείδωτους χάλυβες και σε υπερκράματα νικελίου για τους έλικες αεριοστρόβιλων.

Για κάποια μέταλλα όμως, οι διαφορές στην σχέση των όγκων ενός οξειδίου και του μετάλλου που καταναλώνεται κατά τον σχηματισμό του προκαλούν διατμητικές τάσεις αρκετά υψηλές ώστε να δυσχεράνουν τον σχηματισμό συνεκτικών και επικαλυπτικών προστατευτικών στρωμάτων οξειδίων. Αν τέτοια μέταλλα επιλεχθούν για λειτουργία υψηλών θερμοκρασιών σε ατμόσφαιρες με δυναμικό οξυγόνου, πρέπει να προστατευθούν. Ως

παράδειγμα μπορούμε να φέρουμε την αναγκαιότητα να προστατεύσουμε εντός κάδων τις ράβδους καυσίμων ουρανίων εντός πυρηνικών αντιδραστήρων λόγω της φύσης του οξειδίου.

## 6.5 Ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων

Η κατάταξη των μετάλλων σύμφωνα με την τιμή του κανονικού δυναμικού οξειδοαναγωγής του υδρογόνου ( $E_H$ ) αποτελεί την ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων και δίνεται στον Πίνακα 6.1, στον οποίο έχει συμπεριληφθεί και το στοιχείο αναφοράς, δηλαδή, το υδρογόνο. Όσο μεγαλύτερη αρνητική τιμή  $E_H$  έχει ένα μέταλλο, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του μετάλλου για διάβρωση. Με βάση την ηλεκτροχημική τους σειρά ο κασσίτερος διαβρώνεται βραδύτερα από το σίδηρο. Για το λόγο αυτό στο λευκοσίδηρο ο κασσίτερος καλύπτει πλήρως την επιφάνεια του σιδήρου, προκειμένου να τον προστατεύσει από τη διάβρωση

Μέταλλο	Αντίδραση Ισορροπίας	$E_H$ (Volts)
Χρυσός	$Au^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Au$	+ 1.50
	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O$	+ 1.23
Χαλκός	$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	+ 0.34
Υδρογόνο	$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	0.00 (Εξ'ορισμού)
Μόλυβδος	$Pb^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pb$	- 0.13
Κασσίτερος	$Sn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Sn$	- 0.14
Σίδηρος	$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe$	-0.44
Χρόμιο	$Cr^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Cr$	- 0.74
Αργίλιο	$Al^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Al$	- 1.66

Πίνακας 6.1 Ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων

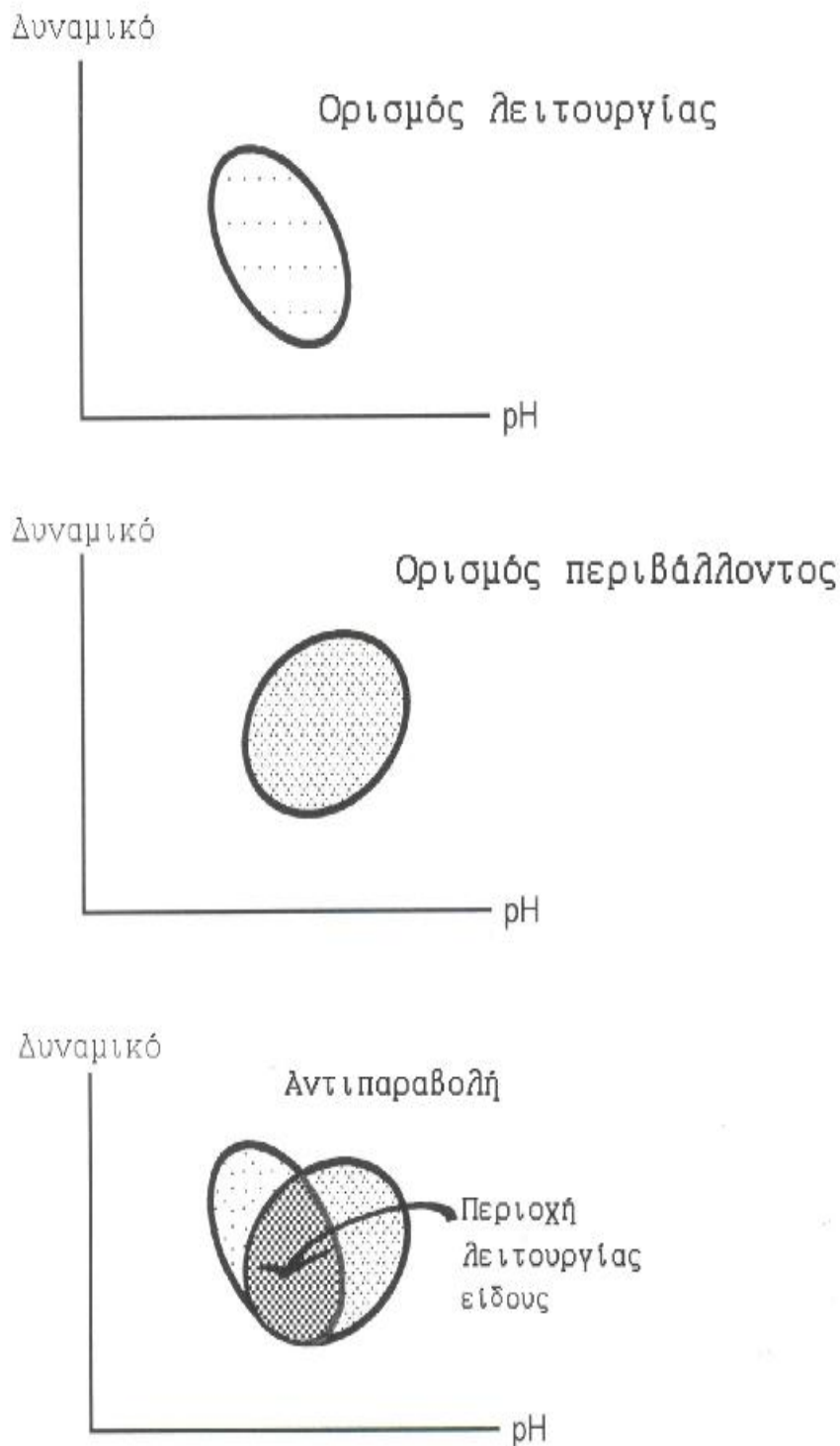
## 6.6 Εφαρμογή διαγραμμάτων δυναμικού-pH

Τα διαγράμματα E-pH αποτελούν έναν βολικό τρόπο σύνοψης πολλών θερμοδυναμικών δεδομένων και προσφέρουν ένα χρήσιμο μέσο σύνοψης της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς ενός μετάλλου και των συναφών ειδών του υπό συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες. Τα διαγράμματα E-pH συνήθως χαράσσονται για διάφορα ισοζύγια σε κανονικές καρτεσιανές συντεταγμένες με το δυναμικό στον κάθετο άξονα Y και το pH στον οριζόντιο άξονα X.

Στην διάβρωση σε υδατικά μέσα δύο βασικές μεταβλητές, το δυναμικό και το pH κρίνονται ιδιαίτερα σημαντικές. Αλλαγές στις άλλες μεταβλητές, όπως η συγκέντρωση οξυγόνου, τείνουν να αντικατοπτρίζονται σε αλλαγές στο δυναμικό της διάβρωσης. Λαμβάνοντας υπόψη αυτές τις δύο βασικές παραμέτρους, ο Staehle εισήγαγε την ιδέα της συμψήφισης των διαγραμμάτων λειτουργίας και περιβάλλοντος για τον καθορισμό των περιβαλλοντικών συνθηκών υπό τις οποίες ένα συγκεκριμένο είδος διάβρωσης φθοράς θα προκύψει. Είναι πολύ σημαντικό να λάβουμε υπόψη και να προσδιορίσουμε το περιβάλλον στην μεταλλική επιφάνεια, όπου οι αντιδράσεις διάβρωσης λαμβάνουν χώρα. Ιδιαίτερα διαβρωτικά τοπικά περιβάλλοντα που διαφέρουν σημαντικά από τον ονομαστικό κυρίως όγκο μπορούν να στηθούν σε τέτοιες επιφάνειες.

Εφαρμόζοντας τα διαγράμματα E-pH σε περιπτώσεις διάβρωσης, τα θερμοδυναμικά δεδομένα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να χαρτογραφηθεί η εμφανισημότητα διάβρωσης, παθητικότητας και ευγένειας ενός μετάλλου ως λειτουργία του pH και του δυναμικού. Το λειτουργών περιβάλλον μπορεί επίσης να καθορισθεί με τις ίδιες συντεταγμένες, καθιστώντας δυνατή μια πρόβλεψη για την φύση της φθοράς διάβρωσης. Ένα περιβαλλοντικό διάγραμμα

που δείχνει την θερμοδυναμική σταθερότητα διαφορετικών χημικών ειδών συσχετισμένα με το νερό μπορεί να προκύψει και θερμοδυναμικά. Ένα τέτοιο διάγραμμα, μπορούμε να το αντιπαράβουμε στα διαγράμματα E-pH, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 6.3.



**Διάγραμμα 6.1 Αναπαράσταση ενός είδους διάβρωσης καθώς και η ευπάθεια σε διάβρωση ενός μετάλλου σε συγκεκριμένο περιβάλλον σε μια κλίμακα E-pH**

Ενώ το διάγραμμα E-pH δεν παρέχει καθόλου κινητικές πληροφορίες, καθορίζει τα θερμοδυναμικά όρια για σημαντικά είδη διάβρωσης και αντιδράσεις. Η παρατηρούμενη

συμπεριφορά διάβρωσης ενός συγκεκριμένου μετάλλου ή κράματος μπορεί επίσης να αντιπαραβληθεί σε διαγράμματα E-pH. Μια τέτοια αντιπαραβολή παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.2. Η συμπεριφορά διάβρωσης του χάλυβα σε αυτό το διάγραμμα χαρακτηρίζεται από μετρήσεις πόλωσης για διαφορετικά δυναμικά σε διαλύματα με κυμαινόμενα επίπεδα pH.

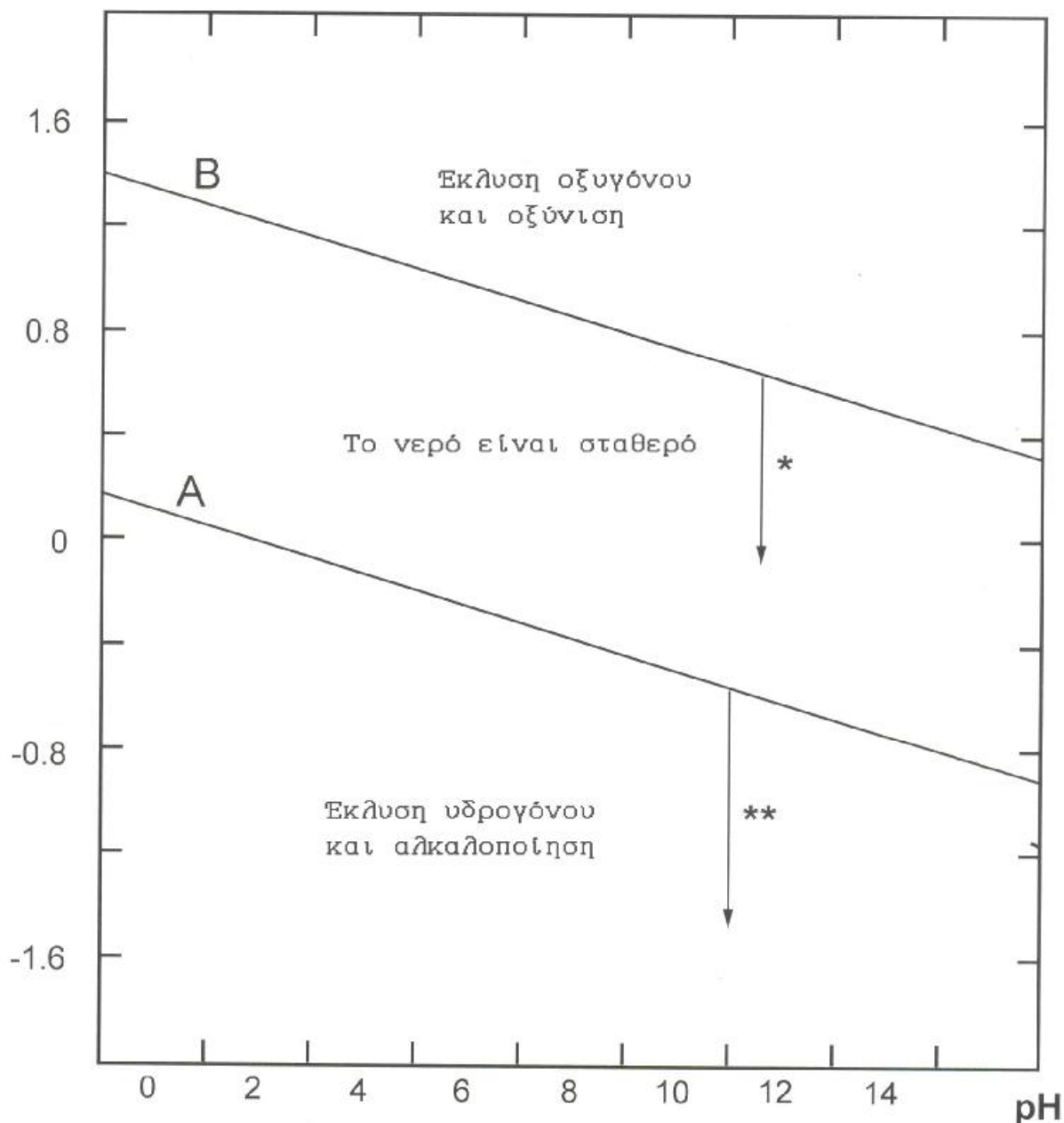
Πολλά φαινόμενα που συνδέονται με την φθορά διάβρωσης στην οποία υπόκεινται κράματα σιδήρου εντός νερού υψηλών θερμοκρασιών μπορούν να εξορθολογισθούν βάσει διαγραμμάτων E-pH. Πρακτικό παράδειγμα αποτελούν οι ναυτικοί βραστήρες των πλοίων.

Οι βραστήρες που χρησιμοποιούνται σε εμπορικά και πολεμικά πλοία είναι ουσιαστικά μεγάλοι αντιδραστήρες μέσα στους οποίους το νερό θερμαίνεται και μετατρέπεται σε ατμό. Παρότι ως μέσο τροφοδοσίας των μηχανών ή των τουρμπίνων πλοίων πλησιάζει γρήγορα στην κατάργησή του, ο ατμός χρησιμοποιείται για ποικίλους άλλους σκοπούς. Όλα τα επιβατικά πλοία χρειάζονται ατμό για θέρμανση, μαγείρεμα και καθάρισμα ρούχων. Παρότι δεν κινούνται με ατμό, τα μηχανοκίνητα τάνκερ χρειάζονται ατμό για καθάρισμα και θέρμανση.

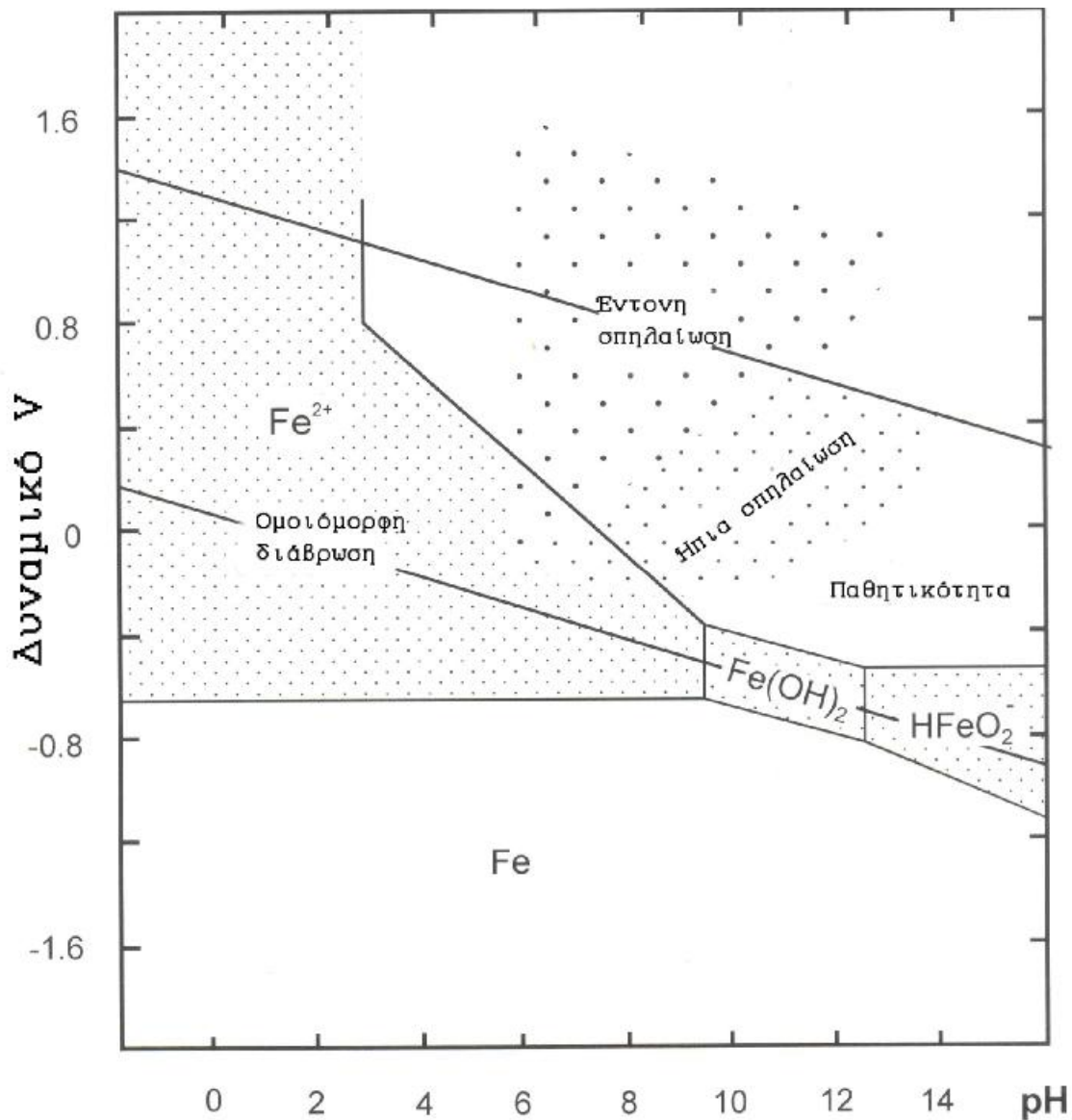
Ο χάλυβας χρησιμοποιείται εκτεταμένα ως υλικό κατασκευής για βραστήρες υπό πίεση και βοηθητικά συστήματα σωληνώσεων. Ο βραστήρας και τα συναπτόμενα κυκλώματα ατμού/νερού αποτελούν νευραλγικά κομμάτια ενός πλοίου. Η ξαφνική εκρηκτική απελευθέρωση υψηλής πίεσης ατμού/νερού μπορεί να έχει καταστροφικές συνέπειες.

Δύο σημαντικές μεταβλητές που επηρεάζουν την παράκτια διάβρωση σε κράματα σιδήρου θαλάσσιων βραστήρων είναι το pH και το περιεχόμενο οξυγόνου στο νερό. Καθώς τα επίπεδα οξυγόνου στο νερό έχουν σημαντική επίδραση στο δυναμικό της διάβρωσης, αυτές οι δύο μεταβλητές ασκούν απευθείας επίδραση στον καθορισμό της θέσης στο διάγραμμα E-pH. Υψηλότερος βαθμός αερισμού ανεβάζει το δυναμικό διάβρωσης του σιδήρου στο νερό, ενώ μικρότερο περιεχόμενο οξυγόνου το κατεβάζει.

Όταν μελετάμε την παράκτια διάβρωση του χάλυβα σε θαλάσσιους βραστήρες, τόσο οι περιπτώσεις αυξημένης θερμοκρασίας όσο και αυτές θερμοκρασίας περιβάλλοντος πρέπει να λαμβάνονται υπόψη, καθώς η τελευταία είναι σημαντική για τις περιόδους μη λειτουργίας. Η αγωγή του βραστήρα με τροφοδοσία ύδατος αποτελεί ένα σημαντικό στοιχείο στην ελαχιστοποίηση της φθοράς διάβρωσης.

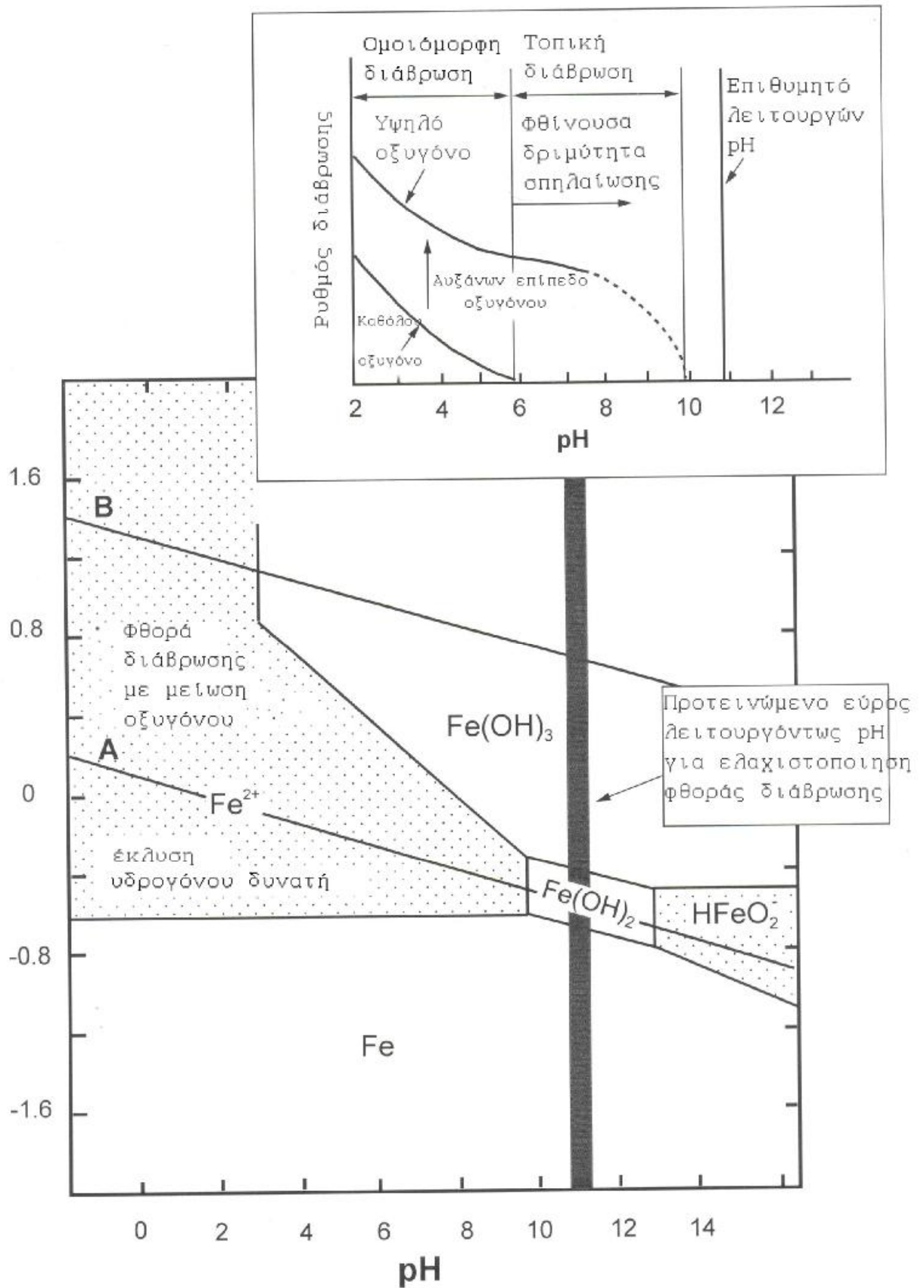


**Διάγραμμα 6.2** Θερμοδυναμική σταθερότητα νερού, οξυγόνου και υδρογόνου. Η Α είναι η ισοζύγιος γραμμή της αντίδρασης  $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ . Η Β είναι η ισοζύγιος γραμμή για την αντίδραση  $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ . Το \* υποδεικνύει αυξανόμενη θερμοδυναμική οδηγό δύναμη για καθοδική μείωση οξυγόνου, καθώς το δυναμικό πέφτει κάτω από την γραμμή Β. Το \*\* υποδεικνύει αυξανόμενη θερμοδυναμική οδηγό δύναμη για καθοδική έκλυση υδρογόνου καθώς το δυναμικό πέφτει κάτω από την γραμμή Α.



**Διάγραμμα 6.3** Θερμοδυναμικά όρια των ειδών διάβρωσης που παρατηρούνται σε χάλυβα

Μία βασική αρχή που πρέπει να τηρείται για την αγωγή είναι η διατήρηση αλκαλικής τιμής pH, ιδανικά της τάξεως του 10,5 με 11 σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτή η προφύλαξη εξαλείφει το πεδίο της ενεργούς διάβρωσης στο αριστερό τμήμα διαγραμμάτων E-pH όπως φαίνεται και στα διαγράμματα A1 και A2. Στα προτεινόμενα επίπεδα pH, περί το 11, το διάγραμμα E-pH A1, υποδεικνύει την παρουσία θερμοδυναμικά σταθερών οξειδίων πάνω από την ζώνη ανοσίας. Είναι η παρουσία αυτών των οξειδίων στην επιφάνεια του, που προστατεύουν τον χάλυβα από φθορά διάβρωσης στους βραστήρες.



**Διάγραμμα 6.4 Διάγραμμα E=pH σιδήρου σε νερό σους 25°C**

Πρακτικά συμπεράσματα σχετικά με την κινητική διάβρωσης σε βραστήρες για διαφόρων pH τροφοδοτούμενα ύδατα συμπεριλήφθησαν στο διάγραμμα A1. Οι κινητικές

πληροφορίες στο διάγραμμα A1 υποδεικνύουν ότι υψηλές τιμές οξυγόνου είναι γενικά ανεπιθύμητες. Πρέπει επίσης να σημειώσουμε από τα διαγράμματα A1 και A2 πως η ενεργή διάβρωση είναι δυνατή σε όξινο, ανεπεξέργαστο, βραστό νερό ακόμα και απουσία οξυγόνου. Κάτω από την γραμμή εξέλιξης υδρογόνου, η εξέλιξη υδρογόνου ευνοείται θερμοδυναμικά ως η καθοδική αντίδραση όπως φαίνεται. Ανεπιθύμητη αύξηση της οξύτητας των υδάτων μπορεί να οφείλεται σε μόλυνση θαλάσσιων αλάτων ή υπολειμμάτων καθαριστικών.

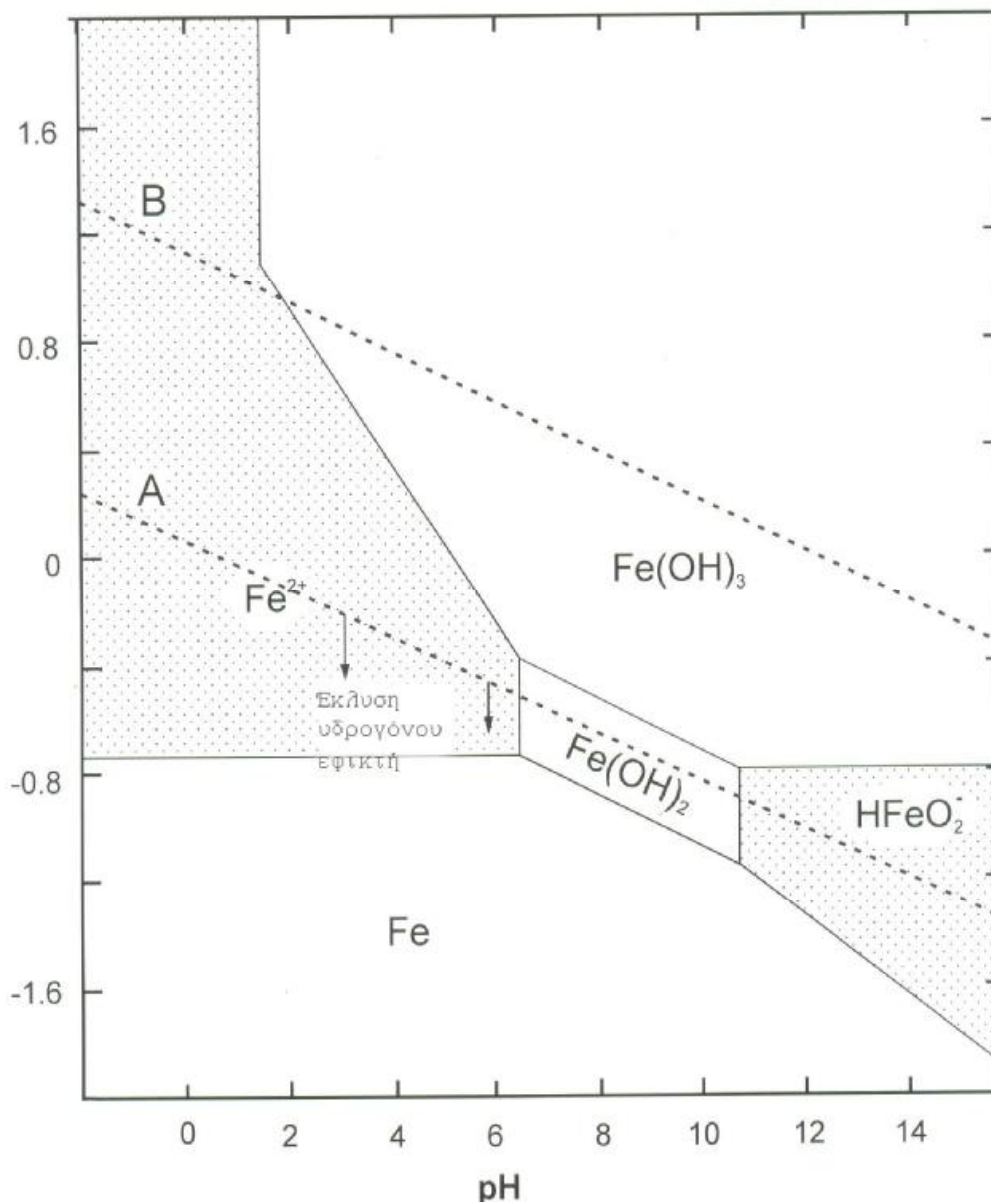
Μελετώντας τα κινητικά δεδομένα του διαγράμματος A1 αποκαλύπτεται μια τάση για τοπική σπηλαιώδη διάβρωση για τροφοδοτούμενα ύδατα επιπέδων pH από 6 μέχρι 10. Αυτό το εύρος pH αναπαριστά μια περίπτωση ανάμεσα σε ολική επικάλυψη επιφανείας από φιλμ προστατευτικών οξειδίων και την απουσία αυτών των φιλμ. Τοπική ανοδική διάλυση είναι αναμενόμενη σε μία χαλύβδινη επιφάνεια καλυμμένη από ασυνεχές φιλμ οξειδίου, με το φιλμ οξειδίου να δρα ως κάθοδος. Ένας άλλος τύπος τοπικής διάβρωσης, η καυστική διάβρωση, μπορεί να λάβει χώρα όταν το pH ανέβει υπερβολικά σε τοπική κλίμακα. Τα διαγράμματα E-pH A1 και A2 υποδεικνύουν την πιθανότητα φθοράς διάβρωσης στην κορυφή του άξονα του pH, όπου τα προστατευτικά οξείδια δεν είναι πλέον σταθερά. Τέτοιες ανεπιθύμητες αυξήσεις της τιμής του pH τείνουν να λαμβάνουν χώρα σε ζώνες υψηλών θερμοκρασιών. Ένα περαιτέρω πρόβλημα διάβρωσης που μπορεί να ανακύψει σε υψηλώς αλκαλικά περιβάλλοντα, είναι η λόγω πίεσης.

Παραδείγματα στα οποία τέτοια μικροπεριβάλλοντα έχουν παρατηρηθεί περιλαμβάνουν ραφές, πριτσίνια και μούφες από σωληνώσεις καυστήρων.

Υδραυλική θέρμανση ή θέρμανση ζεστού νερού χρησιμοποιείται εκτεταμένα στην κεντρική θέρμανση κτιρίων. Στα πλεονεκτήματα έναντι συστημάτων ζεστού νερού περιλαμβάνεται η απουσία κυκλοφορίας σκόνης και η υψηλότερη απόδοση θερμότητας (δεν υπάρχουν απώλειες θερμότητας λόγω μεγάλων αγωγών). Με πολύ απλούς όρους, ένα υδραυλικό σύστημα μπορεί να περιγραφεί ως ένας μεγάλος βραστήρας με προσαρτημένες σωληνώσεις για να κυκλοφορεί το ζεστό νερό και καλοριφέρ για να διαχέεται η θερμότητα.

Η θέρμανση επιτυγχάνεται με καύση βενζίνης ή πετρελαίου ή με ηλεκτρισμό. Το νερό συνήθως φεύγει από τον βραστήρα σε θερμοκρασίες από 80 μέχρι 90°C. Το ζεστό νερό που φεύγει από τον βραστήρα περνάει από σωλήνες, που το οδηγούν στα σώματα καλοριφέρ για την διάχυση της θερμότητας. Τα σώματα καλοριφέρ τροφοδοτούνται με ζεστό νερό και ακολούθως το ψυχρό, πλέον, νερό απομακρύνεται. Πτερύγια μπορεί να προστεθούν στο καλοριφέρ για να αυξηθεί η επιφάνεια του και να γίνει πιο αποτελεσματική η μεταφορά θερμότητας. Χαλύβδινα καλοριφέρ, αποτελούμενα από συγκολλημένες πρεσαριστές πλάκες χάλυβα, χρησιμοποιούνται ευρέως στα υδραυλικά συστήματα θέρμανσης. Στο παρελθόν χρησιμοποιούνταν πολύ βαρύτερα μαντεμένα (χυτοσίδηρου) καλοριφέρ που ακόμα βρίσκουμε σε παλαιότερα κτίρια. Οι σωληνώσεις ζεστού νερού συνήθως αποτελούνται από σωλήνες χαλκού λεπτού χείλους ή χαλύβδινες σωλήνες. Το σύστημα κυκλοφορίας θα πρέπει να μπορεί να ανταπεξέλθει στην διαστολή του νερού λόγω της θέρμανσης του στον βραστήρα. Μια δεξαμενή διαστολής προβλέπεται για αυτόν τον σκοπό. Μία σωλήνα επιστροφής μεταφέρει το ψυχρό





**Διάγραμμα 6.5 Διάγραμμα E-pH σιδήρου σε νερό στους 210°C**

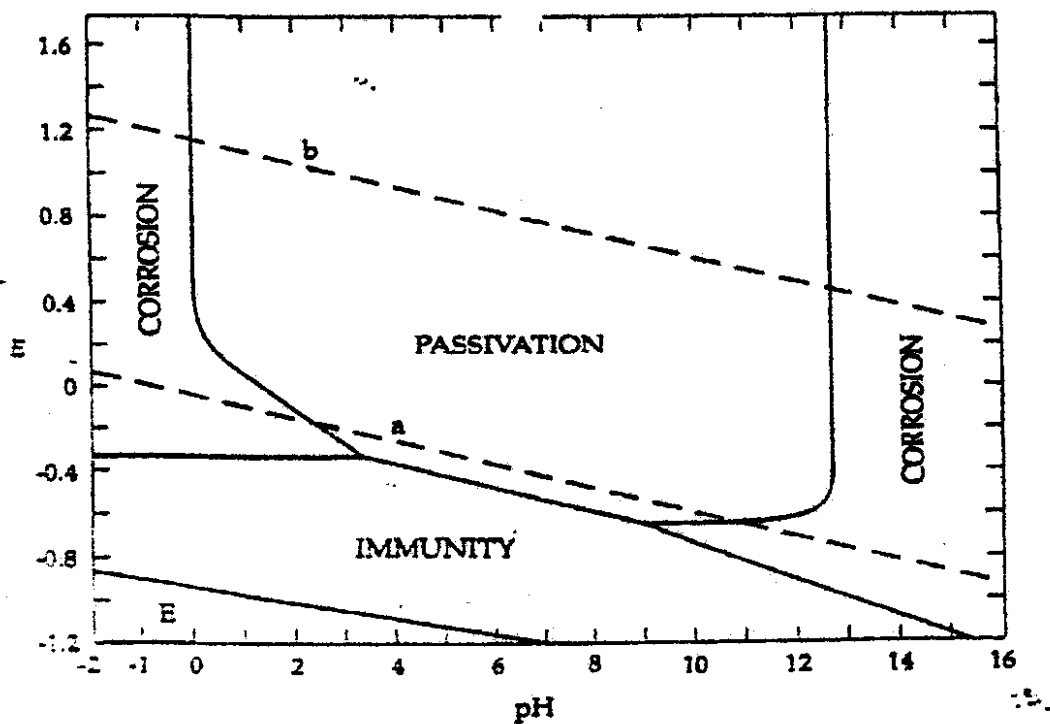
νερό από τα καλοριφέρ πίσω στον βραστήρα. Συνήθως, η θερμοκρασία του νερού στον σωλήνα επιστροφής είναι 20°C χαμηλότερη από αυτή του νερό που φεύγει από τον βραστήρα.

Ακολουθεί μια λεπτομερής αναφορά φθοράς διάβρωσης σε χάλυβα για ροή ζεστού νερού σε καλοριφέρ και σωλήνες. Με δοθέν εύρος pH για το νερό του δικτύου ύδρευσης από 6,5 μέχρι 8 και τα διαγράμματα E- pH Γ1(25°C) και Γ2(85°C), γίνεται προφανές ότι έχουμε ελάχιστη φθορά διάβρωσης όσο το δυναμικό της διάβρωσης παραμένει υπό το -0,65 V (SHE). Η θέση της γραμμής μείωσης οξυγόνου υποδεικνύει ότι η καθοδική αντίδραση μείωσης οξυγόνου ευνοείται θερμοδυναμικά.

## 6.7 Διάγραμμα Pourbaix

Το διάγραμμα δυναμικού - pH είναι γνωστό ως διάγραμμα Pourbaix. Τα διαγράμματα Pourbaix, όπου πήραν και το όνομα του δημιουργού τους, εμφανίστηκαν το 1938. Τα διαγράμματα Pourbaix είναι κατάλληλα για τη μελέτη της διάβρωσης. Δείχνουν τις περιοχές που η διάβρωση είναι θερμοδυναμικά δυνατή, περιοχές όπου το προϊόν της αντίδρασης είναι στερεό και μπορεί να εμποδίσει την διάβρωση και τέλος περιοχές που είναι ενεργές στην διάβρωση (Perez, 2004).

Ένα απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix του συστήματος Sn-H<sub>2</sub>O παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 7.1**, όπου φαίνονται οι περιοχές καταστάσεων μη προσβολής, διάβρωσης και παθητικότητας. Στο διάγραμμα του Sn δεν λαμβάνει χώρα διάβρωση του Sn στη ζώνη της μη προσβολής. Όμως η παρουσία άλλων ιόντων, αυτών που σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις με τον Sn μεταβάλλουν σημαντικά τα όρια των περιοχών (Wet et al., 1993).

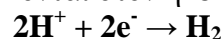


Διάγραμμα 6.6 Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Sn-H<sub>2</sub>O

## 6.8 Παράγοντες επίδρασης στο ρυθμού διάβρωσης ενός μετάλλου

### 6.8.1 Πόλωση ηλεκτροδίων.

Η πόλωση ηλεκτροδίων είναι η κατάσταση εκείνη κατά την οποία η ηλεκτροχημική σειρά μεταξύ των μετάλλων μεταβάλλεται με την επίδραση διάφορων παραγόντων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η διαφορά δυναμικού μεταξύ των μετάλλων και συνεπώς και ο ρυθμός της διάβρωσης. Κατά τη διάβρωση ενός μετάλλου που ενεργεί ως άνοδος ελευθερώνονται ηλεκτρόνια τα οποία εξουδετερώνονται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου από τα ιόντα του υδρογόνου που βρίσκονται στον ηλεκτρολύτη κατά την αντίδραση:



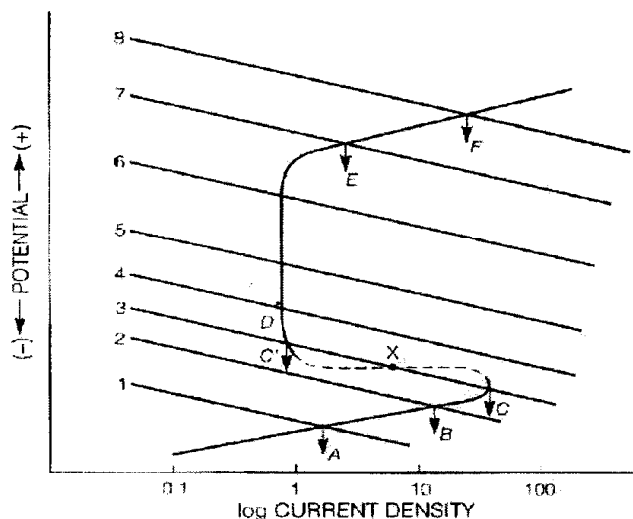
Σημαντικό μέρος του αερίου  $H_2$  που παράγεται στην κάθοδο διαφεύγει στο περιβάλλον. Ωστόσο, ορισμένες φυσαλίδες προσκολλώνται στην κάθοδο όπου σχηματίζουν ένα επιφανειακό στρώμα. Αυτό παρεμποδίζει την επαφή του ηλεκτρολύτη με την κάθοδο και αντιστρέφει την φορά ροής των ηλεκτρονίων από την κάθοδο προς την άνοδο, δημιουργείται δηλαδή πόλωση καθόδου.

### 6.8.2 Θερμοκρασία.

Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ρυθμό της διάβρωσης, καθώς περισσότερα μόρια ή ιόντα ενεργοποιούνται και αντιδρούν μεταξύ τους. Επίσης, με την αύξησή της αυξάνεται και ο ρυθμός διάχυσης των μορίων ή των ιόντων στον ηλεκτρολύτη.

### 6.8.3. Συγκέντρωση οξειδωτικού παράγοντα.

Αυξάνοντας την συγκέντρωση του οξειδωτικού παράγοντα στο διάλυμα αυξάνεται και ο ρυθμός διάβρωσης του μετάλλου. Σύμφωνα με το διάγραμμα 6.7 αυξάνοντας την συγκέντρωση του οξειδωτικού παράγοντα από την καμπύλη 1 στην καμπύλη 2, ο ρυθμός διάβρωσης και το δυναμικό διάβρωσης αυξάνονται από A σε B όπως για ένα συνηθισμένο μέταλλο ή κράμα. Αυξάνοντας την συγκέντρωση στην καμπύλη 3 το κράμα μπορεί να υπάρξει είτε στην ενεργή περιοχή C είτε στην παθητική περιοχή D. Στο σημείο X το δυναμικό δεν είναι σταθερό και αυτή η περιοχή δεν παρατηρείται ποτέ αν επέλθει η παθητικοποίηση από αδιάλυτους οξειδωτικούς παράγοντες. Αυξάνοντας την συγκέντρωση από 4 σε 5 η παθητικοποιημένη περιοχή μένει σταθερή και ο ρυθμός διάβρωσης πέφτει στις χαμηλότερες τιμές παθητικοποίησης κοντά στο D. Αυξάνοντας περισσότερο την συγκέντρωση από 7 σε 8 επέρχεται η υπερπαθητικοποίηση και ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται από E σε F



Διάγραμμα 6.7 Υπερπαθητικοποίηση

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

#### 7.1 ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΤΑΔΙΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ

Υπάρχουν πάρα πολλοί παράγοντες που υπεισέρχονται στη μελέτη σχεδιασμού μιας κατασκευής και που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τη αποτελεσματική πρόληψη από τη διάβρωση. Παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν και επιταχύνουν την διάβρωση και που θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας, είναι οι παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης, καθώς και το περιβάλλον που αυτή θα λειτουργήσει. Οι παράγοντες αυτοί θα πρέπει να αποφεύγονται όταν θέλουμε να προστατέψουμε από τη διάβρωση μία εγκατάσταση, η οποία αρχίζει τώρα να λειτουργεί ή πιθανόν να λειτουργεί ήδη και είτε προβλέπεται προστασία είτε και αν ακόμη δεν προβλέπεται.

Ως προς τους παράγοντες, που επιδρούν στην έναρξη και την ταχύτητα της διάβρωσης, θα πρέπει να αποφεύγονται ή όσο είναι δυνατόν να περιορίζονται:

- **α.** Γεωμετρικές μακροσκοπικές και μικροσκοπικές επιφανειακές ανωμαλίες, πλαστικές παραμορφώσεις, αταξίες δομής, εσωτερικοί μηχανισμοί τάσεων : Πρέπει να αποφεύγονται όσο είναι αυτό δυνατό τα αιχμηρά άκρα, σε μηχανήματα και εγκαταστάσεις, δηλαδή οι γεωμετρικές ανωμαλίες λόγω συγκέντρωσης ηλεκτρικών δυναμικών γραμμών. Γι' αυτό θα πρέπει, τα άκρα αυτά, όπως και κάθε περατωτικό άκρο, να καταλήγουν σε καμπύλες και όχι σε γωνίες. Επιβάλλεται ακόμη η αποφυγή δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων, ο περιορισμός ή η εξάλειψη μικροσκοπικών επιφανειακών ανωμαλιών, πλαστικών παραμορφώσεων, εσωτερικών μηχανικών τάσεων γενικά, κάθε είδους αταξιών δομής από μηχανικές ή θερμικές κατεργασίες και γι' αυτό θα πρέπει να γίνεται ανόπτηση και ηλεκτρολυτική λείανση. Επίσης πρέπει να αποφεύγονται σχηματισμοί (λ.χ. χαραγές), που μπορεί να κατακρατούν υγρά ή υγρασία.
- **β.** Επαφή δύο διαφορετικών μετάλλων ή κραμάτων : Επιτυγχάνεται με την παρεμβολή κατάλληλου μονωτικού του ηλεκτρισμού όπως το λάστιχο, το πλαστικό, βερνίκι. Σε περίπτωση σωλήνων από διαφορετικά μέταλλα , να παρεμβάλλεται φλάντζα.
- **γ.** Επιφανειακή ανομοιογένεια : Πρέπει να αποφεύγεται κάθε τοπική επιφανειακή ανομοιογένεια, που μπορεί ενδεχομένως να οφείλεται σε ορυκτέλαιο, σκόνη, κατακάθιση λάσπης ή ιζήματα κ.τ.λ.
- **δ.** Τριεπιφάνειες : Όπου έχουμε τριεπιφάνειες θα πρέπει να παρεμβάλλεται μονωτικό του ηλεκτρισμού (λάστιχο ή πλαστικό ή βερνίκι, ακόμη και κατάλληλα κατεργασμένο ξύλο).
- **ε.** Ελαστικές παραμορφώσεις : Σε περίπτωση, που τμήμα μηχανής, κινείται περιστρέφεται κ.τ.λ. θα πρέπει, με κατάλληλο αξονισμό ή σχεδιασμό του, να ελαττωθούν όσο γίνεται, οι ελαστικές παραμορφώσεις.
- **στ.** Περιπατητικά ρεύματα : Πρέπει να αποφεύγονται, διαφυγές ηλεκτρικών ρευμάτων και για την καταπολέμησή τους, τα μηχανήματα και οι εγκαταστάσεις, πρέπει να γειώνονται. Γείωση επίσης απαιτείται και σε σωλήνες, που σε αυτούς κυκλοφορούν ρευστά με μεγάλη ταχύτητα, και για ένα άλλο λόγο, τα ρευστά και οι σωλήνες φορτίζονται ηλεκτρικά (δυναμικό ροής) και εκτός από τον κίνδυνο αυξημένης

διάβρωσης, υπάρχει κίνδυνος έκρηξης, αν τα ρευστά είναι εύφλεκτα (πετρέλαιο, βενζίνη κ.τ.λ.)

- **ζ.** Υψηλές θερμοκρασίες : Πρέπει να αποφεύγονται όσο είναι δυνατό λόγω επιτάχυνσης της διάβρωσης με αύξηση της θερμοκρασίας.
- **η.** Τέλος θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η διόγκωση κατά τη διάβρωση. Ο τρόπος αντιμετώπισης της διόγκωσης (όπου αυτό δεν έχει ως συνέπεια την κακή συνάφεια του μετάλλου με το υλικό) είναι η παρεμβολή μεταξύ μετάλλου και υλικού, κάποιου υλικού που μπορεί να ρηγματωθεί, όπως είναι ο μόλυβδος ή το λάστιχο, που μπορεί να δεχτεί και να περιορίσει τις μηχανικές τάσεις από διόγκωση.

Ως προς τους παράγοντες που επιδρούν στο περιβάλλον της διάβρωσης που αυτή θα λειτουργήσει, θα πρέπει να αποφεύγονται :

**α.** Εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Πρέπει να αποφεύγεται:

**ι.** Η εναλλασσόμενη διοχέτευση, με τους ίδιους σωλήνες, διαφορετικών υγρών.

**ιι.** Η εκκένωση κυκλώματος κυκλοφορίας υγρού, κατά την αναστολή λειτουργίας του, εκτός αν αυτό επιβάλλεται για λόγους επισκευής του ίδιου του κυκλώματος.

**ιιι.** Η εκκένωση λεβήτων και η παραμονή τους αχρησιμοποίητων για μεγάλο χρονικό διάστημα.

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

**γ.** Πρέπει να γίνεται ρύθμιση του pH στην περιοχή όπου το μέταλλο μετέχει περισσότερο. Μπορούμε να επέμβουμε κυρίως σε περιορισμένο διαβρωτικό περιβάλλον (τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον), όπως στην περίπτωση κλειστού κυκλώματος θέρμανσης ή ψύξης, τότε πρέπει να προτιμάται αποσταγμένο νερό, επειδή έχει μικρή αγωγιμότητα. Όπου δεν μπορούμε να μικρύνουμε την αγωγιμότητα (χημικά μέσα), πρέπει αν αυτό δεν επηρεάζει την αριστοποίηση της δράσης να ρυθμιστεί το pH με ρυθμιστικά διαλύματα σε όρια, που δεν προκαλούν χημική προσβολή των παθητικών οξειδίων ή και του μετάλλου.

Η αναγνώριση των συμπτωμάτων και του μηχανισμού ενός προβλήματος διάβρωσης είναι ένα σημαντικό προκαταρκτικό βήμα στην εύρεση μίας κατάλληλης λύσης. Κατά βάση υπάρχουν πέντε μέθοδοι ελέγχου της διάβρωσης:

**§** Αλλαγή σε πιο κατάλληλο υλικό

- § Τροποποιήσεις στο περιβάλλον
- § Χρήση προστατευτικών επιστρώσεων
- § Εφαρμογή καθοδικής ή ανοδικής προστασίας
- § Σχεδιαστικές τροποποιήσεις του συστήματος ή του στοιχείου

Κάποια προληπτικά μέτρα μπορούν να εφαρμοσθούν στους περισσότερους τύπους διάβρωσης. Αυτά είναι περισσότερο εφαρμόσιμα στο στάδιο του σχεδιασμού, το ίσως πιο σημαντικό στάδιο στην καταπολέμηση της διάβρωσης σε βάθος χρόνου :

- § Παροχή επαρκούς εξαερισμού και αποχέτευσης για ελαχιστοποίηση της συγκέντρωσης υγρασίας.
- § Αποφυγή χρήσης απορροφητικών υλικών (όπως τσόχα, ασβέστης και υφάσματα) σε επαφή με μεταλλικές επιφάνειες
- § Κατάλληλη προετοιμασία των επιφανειών πριν την εφαρμογή οποιασδήποτε επίστρωσης προστασίας
- § Χρήση τεχνικών υγρής κόλλησης για την δημιουργία ενός αποτελεσματικού φράγματος στεγανοποίησης κατά της εισροής υγρασίας ή υγρών ( χρησιμοποιείται εκτεταμένα με επιτυχία στην αεροναυπηγική)
- § Παροχή εύκολης πρόσβασης για ελέγχους διάβρωσης και εργασίες συντήρησης.

## 7.2 ΓΕΝΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Βασική προϋπόθεση για την εφαρμογή οποιασδήποτε μεθόδου προστασίας από τη διάβρωση είναι η εξακρίβωση του είδους της διάβρωσης και εξέταση με προσοχή των διαφόρων συνθηκών που επικρατούν στο διαβρωτικό περιβάλλον. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, με εξαίρεση τη μηχανική σπληλαιώδη διάβρωση και μερικές περιπτώσεις της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση (μετά το αρχικό στάδιο της δημιουργίας εσοχής), ότι το αίτιο της διάβρωσης είναι το αποκαθιστόμενο δυναμικό, ενισχυμένο από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, που δημιουργείται ανάμεσα στις μεταλλικές εγκαταστάσεις ή κατασκευές, που διαβρώνονται, και το διαβρωτικό περιβάλλον, με μέτρο της ταχύτητας διάβρωσης, την ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Αν το μέταλλο δεν είναι προστατευμένο, η διάβρωση εξαρτάται ιδιαίτερα από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, ενώ αν είναι προστατευμένο, η διάβρωση εξαρτάται ιδιαίτερα από το παραπάνω δυναμικό. Έτσι οι μέθοδοι προστασίας, που επινοήθηκαν, επιδιώκουν την έμμεση , ή άμεση ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης, ή και ελάττωση, της έντασης της διάβρωσης.

### 7.2.1 Παθητικότητα

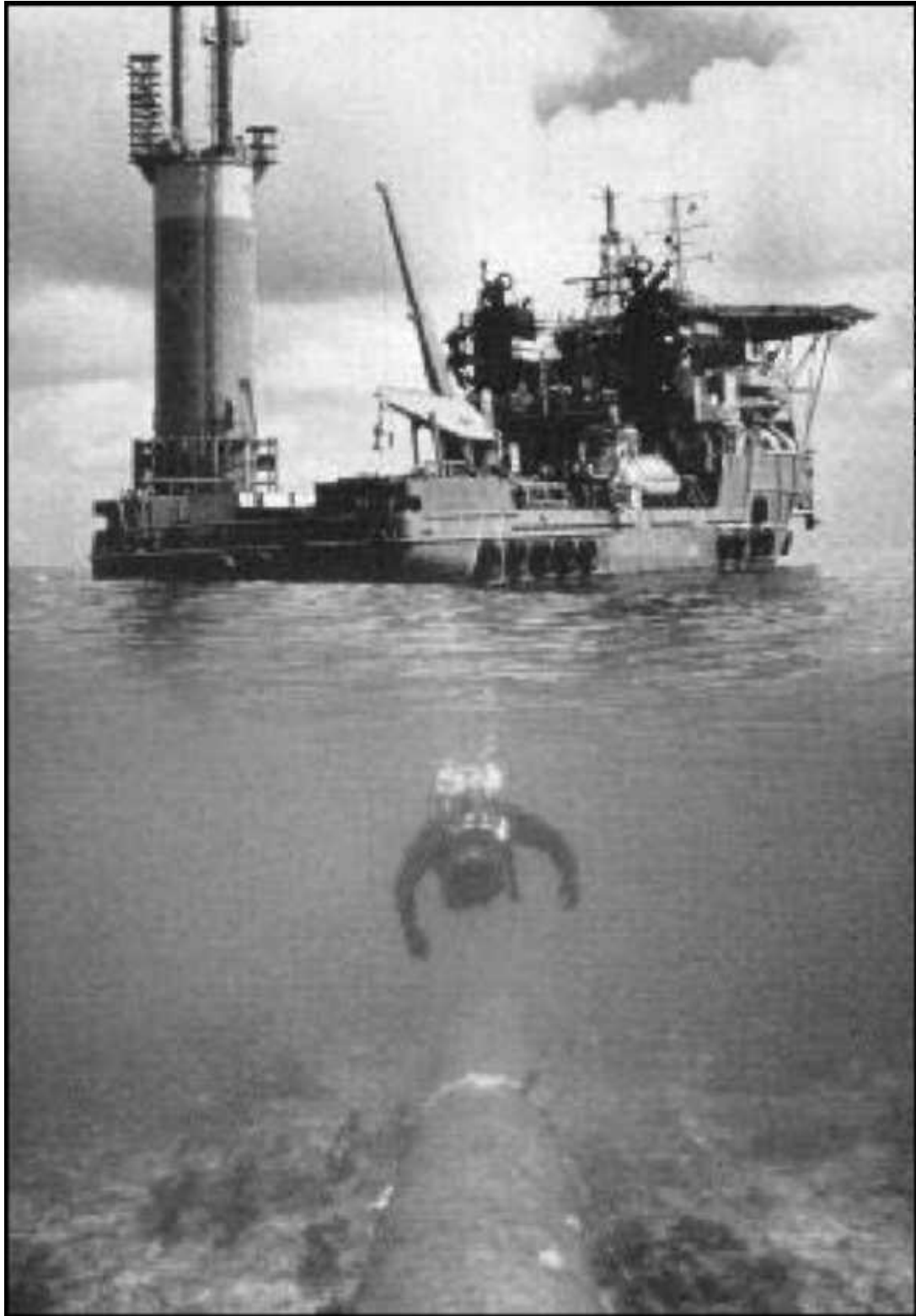
Το αλουμίνιο είναι ένα τυπικό παράδειγμα μετάλλου προικισμένο με μία από φυσικού της ουδέτερη επιφάνεια σε κατάλληλα περιβάλλοντα. Παραδόξως το αλουμίνιο σε θεωρητικό

επίπεδο τείνει να αντιδρά με τον αέρα και το νερό με μερικές από τις πιο ενεργητικές χημικές αντιδράσεις που γνωρίζουμε αλλά υπό την προϋπόθεση ο,τι αυτά τα μέσα δεν είναι ούτε υπερβολικά όξινα ή αλκαλικά και δεν εμπεριέχουν κάποια επιθετικά ρυπογόνα, τα αρχικά προϊόντα της αντίδρασης σχηματίζουν ένα αδιάβλητο λεπτό αδιάβλητο φράγμα που διαχωρίζει το μέταλλο από το περιβάλλον. Η προστασία που προσδίδει αυτή η κατάσταση είναι τόσο αποτελεσματική που το αλουμίνιο και κάποια από τα κράματα του είναι τα πρότυπα υλικά για αρκετές εφαρμογές όπου η επιφάνεια του μετάλλου είναι συνέχεια εκτεθειμένη σε αέρα και νερό. Αντίστοιχα αποτελέσματα ευθύνονται για την χρήση κάποιων άλλων μετάλλων εκμεταλλευόμενοι την αντίσταση τους στην διάβρωση, όπως ο ψευδάργυρος, το τιτάνιο, το κοβάλτιο και το νικέλιο. Σε κάποια συστήματα απλά παθητικά χαρακτηριστικά μπορούν να αποδοθούν σε κράμα στο οποίο το κυρίαρχο συνθετικό είναι ένα ενεργό μέταλλο υπό κανονικές συνθήκες. Αυτή η προσέγγιση ακολουθείται στην σύνθεση ανοξειδωτων χαλύβων, που είναι κράματα βασισμένα στον σίδηρο με χρώμιο ως το συνθετικό που προσδίδει παθητικότητα.

### **7.2.2 Περιβαλλοντικές συνθήκες**

Απροστάτευτα ενεργά μέταλλα εκτεθειμένα στο νερό ή την βροχή είναι ευπαθή αλλά η διάβρωση μπορεί να επιβραδυνθεί ή ακόμα και να αποφευχθεί υπό φυσικές ή τεχνητές συνθήκες περιβάλλοντος. Οι χάλυβες διαβρώνονται ενεργά σε υγρό αέρα και νερό που εμπεριέχει διαλυμένο αέρα αλλά ο ρυθμός της διάλυσης μπορεί να αναχαιτισθεί με την αργή επανατροφοδότηση οξυγόνου καθώς και την κατάθεση ασβεστόλιθου ή άλλων ιζημάτων στην επιφάνεια του μετάλλου από φυσικά νερά. Για παχιά κομμάτια χάλυβα, όπως του σιδηροδρόμου, δεν χρειάζεται περαιτέρω προστασία.

Σε υψηλής σημασίας εφαρμογές όπου χρησιμοποιούνται λεπτότερα κομμάτια, όπως σε βραστήρες ατμού, σχεδόν απόλυτη προστασία μπορεί να επιτευχθεί αφαιρώντας το σύνολο του διαλυμένου οξυγόνου από το νερό και καθιστώντας το ελαφρώς αλκαλικό ώστε να προσδώσουμε παθητικότητα στην, υπό κανονικές συνθήκες, ενεργή επιφάνεια του σιδήρου.



**Εικόνα 7.1 Δύτης σε έλεγχο για σημάδια διάβρωσης**

### **7.3 Γενικά Καθοδική και Ανοδική Προστασία**

Όπως αναπτύχθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια τα περισσότερα μέταλλα διαβρώνονται μεταξύ μίας καλώς ορισμένης περιοχής δυναμικού ηλεκτρικού διαλύματος ή ενός διαλύματος pH. Για δυναμικό χαμηλότερο αυτής της περιοχής, η διάβρωση διακόπτεται (καθοδική προστασία). Για δυναμικό υψηλότερο αυτής της περιοχής, ορισμένα μέταλλα



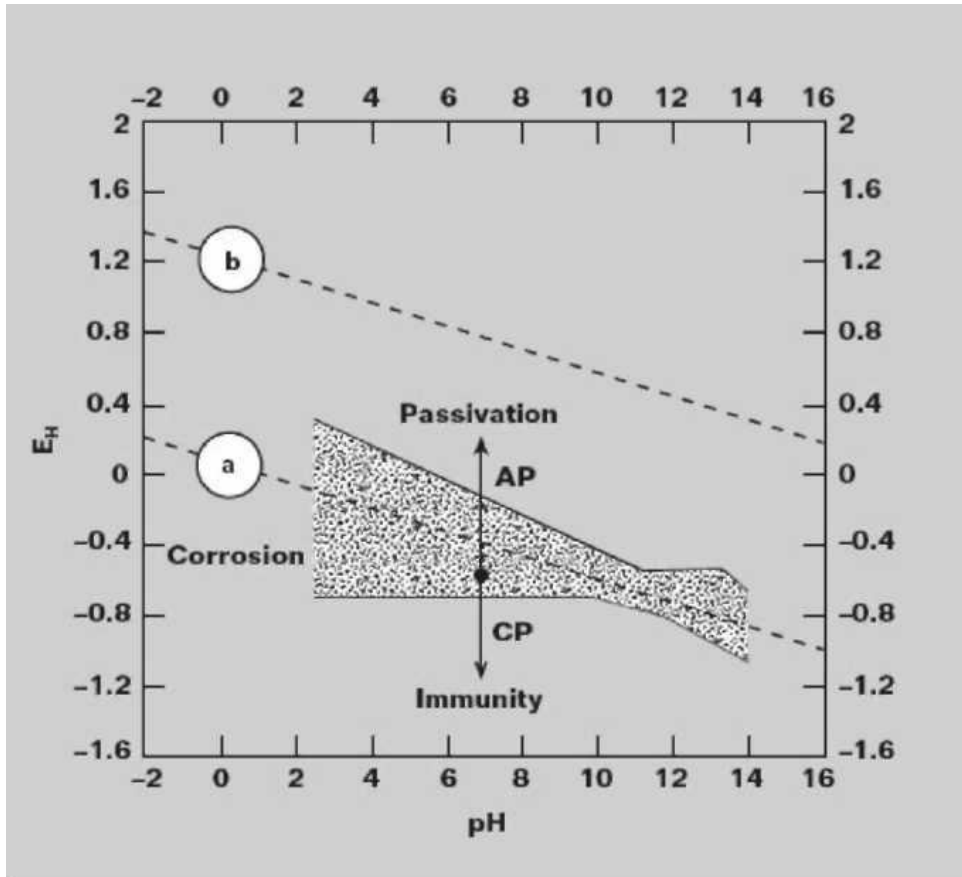
παθητικοποιούνται. Για αυτά τα μέταλλα το δυναμικό μπορεί να μετακινηθεί ηλεκτροθετικά στην περιοχή παθητικοποίησης μέσω της ανοδικής προστασίας (ΑΠ). Η ΑΠ είναι εφαρμόσιμη κυρίως στο θεϊκό οξύ και σε άλλα υγρά καυστικά περιβάλλοντα. Η ΑΠ συχνά επιτρέπει στο σχεδιαστή να χρησιμοποιήσει κράματα χαμηλών προσμείξεων αντί για ανθεκτικά στη διάβρωση μέταλλα στα πλαίσια της μείωσης του συνολικού κόστους.

Τα περισσότερα μέταλλα που εκτίθενται σε υγρό διαβρωτικό περιβάλλον μπορούν να προστατευτούν από την διάβρωση χρησιμοποιώντας μία ηλεκτροχημική τεχνική παρεμπόδισης αυτής, την καθοδική και την ανοδική προστασία. Η επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου (καθοδική ή ανοδικής προστασίας) εξαρτάται αρχικά από τη φύση του μετάλλου και τα χαρακτηριστικά του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Αν ένα μέταλλο διαβρώνεται σε ένα καθορισμένο περιβάλλον μπορεί να καθορισθεί όπως αναφέραμε με την μελέτη του συστήματος μέταλλο περιβάλλον. Το διάγραμμα 7.2 περιγράφει την συμπεριφορά του χάλυβα σε υδατικό περιβάλλον.

Όπως φαίνεται, το διάγραμμα είναι χωρισμένο σε τρεις περιοχές: η αδρανής περιοχή, η περιοχή διάβρωσης και η περιοχή παθητικοποίησης. Στο κάθετο άξονα του διαγράμματος έχουμε την ηλεκτρική διαφορά δυναμικού του διαλύματος και στον οριζόντιο άξονα έχουμε το pH του διαλύματος. Εφαρμογή των νόμων της Θερμοδυναμικής μπορεί να μας δώσει πολύτιμες πληροφορίες για την ανοχή του συστήματος στην διάβρωση.

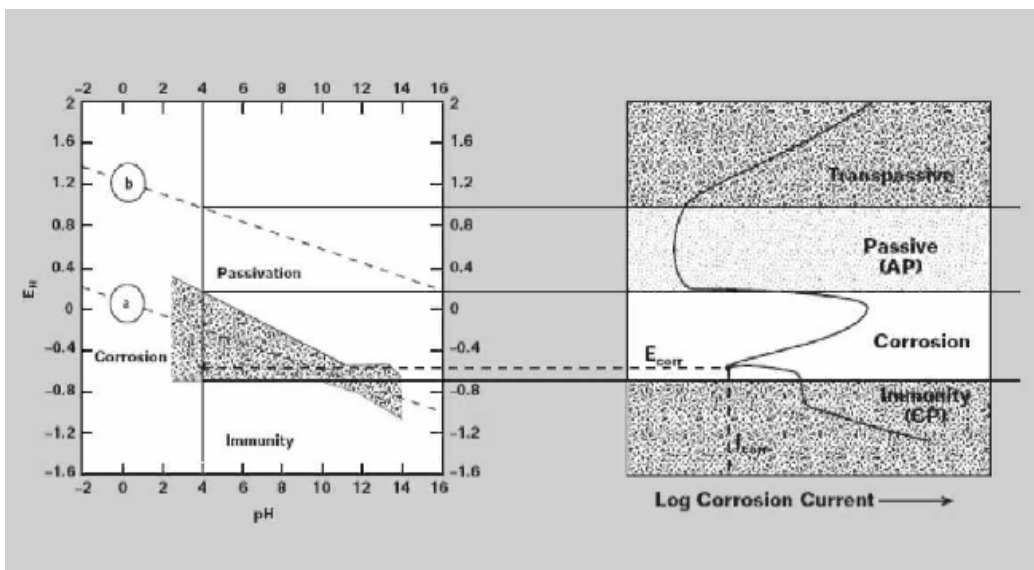
Ενώ το διάγραμμα, κατασκευασμένο βάσει των νόμων της Θερμοδυναμικής, μπορεί να καθορίσει σε ποια περίπτωση ο σίδηρος διαβρώνεται, δεν έχουμε καμία πληροφορία σχετικά με τον ρυθμό της διάβρωσης αυτής. Επειδή ακριβώς δεν είναι δυνατόν να πάρουμε τέτοιες πληροφορίες από την θερμοδυναμική μελέτη οποιοδήποτε συστήματος. Στην περιοχή μη προσβολής του διαγράμματος η διάβρωση είναι θερμοδυναμικά αδύνατη για δεδομένο pH εφόσον η διαφορά δυναμικού του περιβάλλοντος διατηρείται μέσα στην περιοχή αδράνειας (π.χ. για  $-0,80\text{V}$ ,  $\text{pH}3 - 9$ ). Όταν μία χαλύβδινη επιφάνεια διαβρώνεται ενεργά και το δυναμικό του διαλύματος μεταφερθεί σε ηλεκτραρνητικότερη περιοχή - όπως στην περίπτωση της καθοδικής προστασίας - τότε η διάβρωση μπορεί να αποφευχθεί. Αντιθέτως, υπάρχουν κάποια μέταλλα τα οποία εμφανίζουν ενεργο-παθητική συμπεριφορά σε μερικές περιπτώσεις. Μερικά από αυτά τα μέταλλα είναι: χάλυβας (ανοξειδωτος χάλυβας), νικέλιο, τιτάνιο. Το δυναμικό διάβρωσης των μετάλλων αυτών μπορεί να μεταφερθεί σε ηλεκτροθετικότερες περιοχές και να έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας παθητικοποιημένης επιφάνειας και κατά συνέπεια μεγάλη μείωση του ρυθμού διάβρωσης.



Διάγραμμα 7.1 Διάγραμμα συμπεριφοράς χάλυβα σε υδάτινο περιβάλλον

### 7.3.1 Ανοδική Προστασία

Ένας αριθμός μετάλλων εμφανίζουν αυτό που είναι γνωστό ως «ενεργο-παθητική» μετάβαση όταν πολώνονται στην ηλεκτροθετική κατεύθυνση (Διάγραμμα 7.2).



Διάγραμμα 7.2 Ενεργοπαθητική πόλωση μετάλλων με την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος

Σε αυτήν την κατάσταση, το δυναμικό του μετάλλου μεταφέρεται στην περιοχή παθητικοποίησης όταν μετακινείται στην ηλεκτροθετική κατεύθυνση αφότου του έχει επιβληθεί συνεχές ρεύμα. Στην κατάσταση παθητικοποίησης δημιουργείται ένα επιφανειακό φιλμ το οποίο προκαλεί μείωση στην πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης και άρα ένα χαμηλότερο ρυθμό διάβρωσης. Αύξηση στην ανοδική πόλωση στην μετα-παθητική περιοχή μπορεί να προκαλέσει την αστοχία στο παθητικοποιημένο φιλμ και να οδηγήσει σε διάβρωση με βελονισμούς.

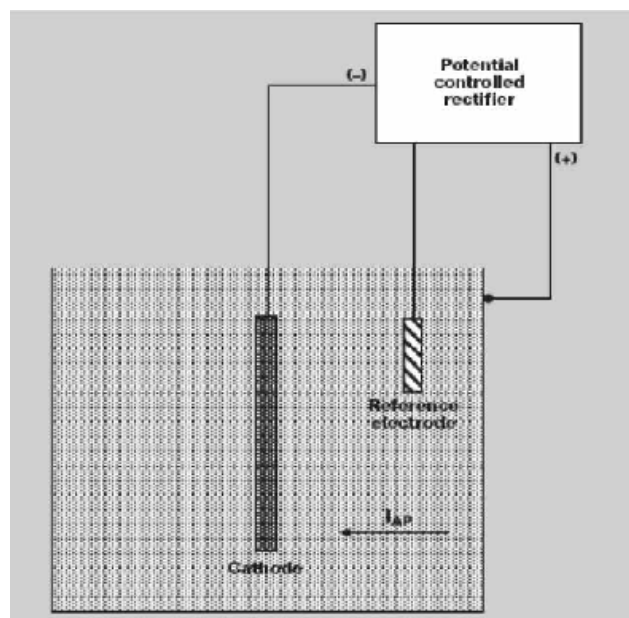
Εάν εφαρμόσουμε μία πυκνότητα ρεύματος μεγαλύτερη από την κρίσιμη τότε η διαμόρφωση του παθητικοποιημένου φιλμ είναι απαραίτητα ένα φαινόμενο Coulomb. Έτσι, συνάγεται ότι η απαιτούμενη ποσότητα ρεύματος για να ξεπεραστεί το πρωταρχικό δυναμικό παθητικοποίησης είναι συνάρτηση του χρόνου. Για παράδειγμα απαιτούνται υψηλότερα ρεύματα όταν η χρονική περίοδος είναι μικρή και το αντίστροφο. Το ρεύμα που απαιτείται για να παθητικοποιηθεί η μεταλλική επιφάνεια είναι συνήθως μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερο από αυτό που απαιτείται για να διατηρηθεί η παθητικοποίηση (βλ. Διάγραμμα 7.2).

Η περιοχή του δυναμικού παθητικοποίησης και η απαιτούμενη πυκνότητα ρεύματος προκειμένου να επιτευχθεί η παθητικοποίηση εξαρτάται από:

- τον τύπο του μετάλλου και του ηλεκτρολύτη
- την τιμή του pH
- την θερμοκρασία
- το βαθμό οξείδωσης κ. α.

Ο μαλακός χάλυβας, ο ανοξείδωτος χάλυβας και πολλά άλλα μέταλλα της μεταβατικής ομάδας του περιοδικού πίνακα εμφανίζουν «ενεργο-παθητική» συμπεριφορά.

Στο παρακάτω διάγραμμα 7.3 φαίνεται μία διάταξη ανοδικής οξείδωσης για δεξαμενή ή δοχείο.



**Διάγραμμα 7.3** Διάταξη ανοδικής οξείδωσης για δεξαμενή

Το ρεύμα της ανοδικής προστασίας  $I_{ap}$  παρέχεται από μία πηγή ρεύματος (ελεγκτής τάσης - ανορθωτής) που είναι απαραίτητο να διατηρεί τη δομή σε ένα συγκεκριμένο δυναμικό στην περιοχή παθητικοποίησης. Είναι σύνηθες να προκαθορίζουμε το ιδανικό

δυναμικό για τη λειτουργία είτε με εργαστηριακή δοκιμή είτε, προτιμότερα, με μία τεχνική μελέτης των ανοδικών δυναμοστατικών καμπύλων πόλωσης σε δοκίμια μέσα στο πραγματικό δοχείο.

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι απαραίτητο για να παρέχει μία μέτρηση της τιμής δυναμικού την οποία συγκρίνουμε με το δυναμικό που εμφανίζεται μεταξύ της καθόδου και του τοιχώματος του δοχείου. Ο τύπος του ηλεκτροδίου αναφοράς που χρησιμοποιείται διαφοροποιείται ανάλογα με την συμβατότητά του με το υγρό μέσο.

Τυπικά ηλεκτρόδια αναφοράς κατασκευάζονται από:

- πλατίνα
- ύαλο
- άργυρο / χλωριούχο άργυρο
- υδράργυρο / θειικό υδράργυρο
- ανοξείδωτο χάλυβα

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της καθόδου επιλέγονται με βάση την ανθεκτικότητά του στο υγρό μέσο ιδιαίτερα γιατί η κάθοδος συχνά περνάει από την φάση εξάχνωσης και αφήνεται ευάλωτη σε έντονη ατμοσφαιρική διάβρωση. Συνήθη υλικά καθόδων είναι ο χάλυβας, ο χάλυβας με προσμείξεις νικελίου και χρωμίου, ορείχαλκος επενδεδυμένος με πλατίνα.

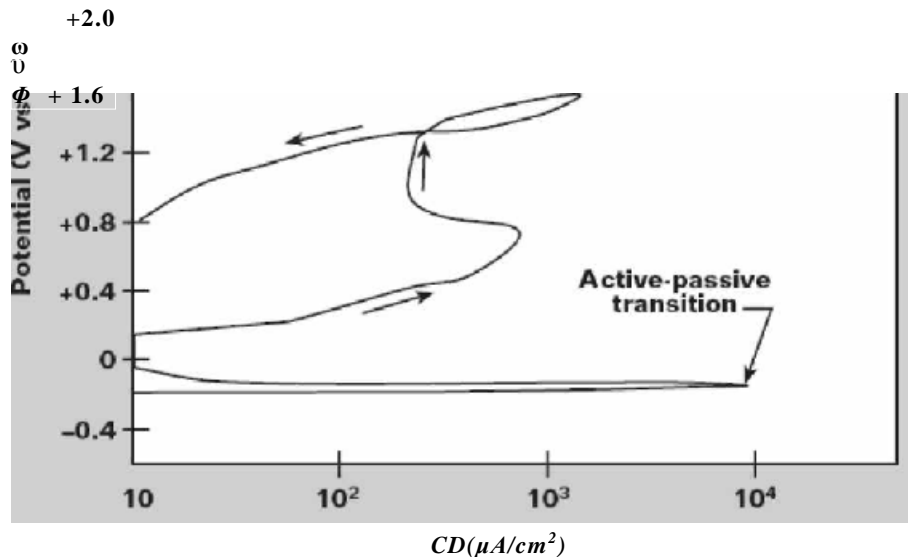
Η ανοδική προστασία χρησιμοποιείται συνήθως για την προστασία δεξαμενών που περιέχουν θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ ) και είναι κατασκευασμένες από μαλακό ή ανοξείδωτο χάλυβα και σε μικρότερο βαθμό για την προστασία ψυκτικών συσκευών και σωληνώσεων. Έχει εφαρμοστεί επίσης στον μαλακό χάλυβα για διαλύματα λιπασμάτων. Κάθε κατάσταση στην οποία ένας συνδυασμός μετάλλου / διαλύματος δημιουργεί μία ενεργο-παθητική συμπεριφορά είναι υποψήφια για ανοδική προστασία αν προκύψει κάποιο πρόβλημα διάβρωσης.

### 7.3.1.1 Προστασία από θειικό οξύ

Ο ρυθμός διάβρωσης του χάλυβα ή του ανοξείδωτου χάλυβα σε θειικό οξύ είναι μία συνάρτηση της θερμοκρασία και της συγκέντρωσης του οξέος. Ο Πίνακας 7.1 υποδεικνύει την τυπική μείωση του ρυθμού διάβρωσης που μπορεί να λάβει χώρα δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (93% και 98%) με την εφαρμογή της ανοδικής προστασίας.

<b>Πίνακας 7.1</b>				
	93% $H_2SO_4$		98% $H_2SO_4$	
Θερμοκρασία	Μη προστατευμένο	Προστατευμένο	Μη Προστατευμένο	Προστατευμένο
70°C	29	<2	-	-
1000°C	495	25	41	<2

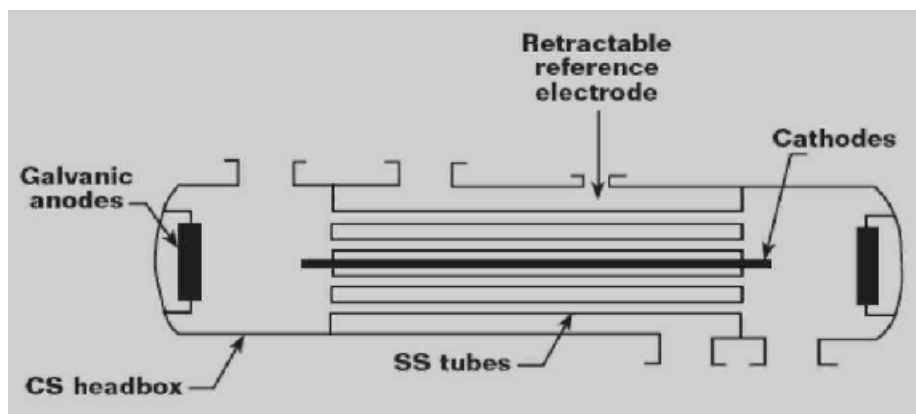
Στο διάγραμμα 7.4 φαίνεται η καμπύλη της ανοδικής πόλωσης για τον ανοξειδωτο χάλυβα τύπου 316 σε διάλυμα θειικού οξέως 93% και σε θερμοκρασία 70°C. Όπως βλέπουμε και στο σχήμα η πυκνότητα ρεύματος που απαιτείται για να επιτευχθεί η παθητικοποίηση είναι 104  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Αυτό το διάγραμμα υποδεικνύει ότι για να υπερβεί το σύστημα το σημείο μετάβασης μεταξύ ενεργητικής και παθητικής κατάστασης, απαιτείται ένα μη πρακτικά μεγάλο ρεύμα διάβρωσης. Ευτυχώς όμως, η μετάβαση αυτή μπορεί να επιτευχθεί και με μονάδες μικρότερης χωρητικότητας όταν λειτουργούν γαλβανοστατικά. Οι πυκνότητες ρεύματος που



**Διάγραμμα 7.4 Καμπύλη ανοδικής πόλωσης ανοξειδωτου χάλυβα τύπου 316 σε διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  93% κ.β (  $T_a=70^\circ\text{C}$  )**

απαιτούνται για την διατήρηση της παθητικοποίησης είναι κατά κανόνα μίας τάξης μικρότερες από την αρχική πυκνότητα ρεύματος μετάβασης.

Μία ενδιαφέρουσα εφαρμογή της ηλεκτροχημικής προστασίας εμπλέκει την συνδυασμένη χρήση της ανοδικής και καθοδικής προστασίας για μετρίαση της διάβρωσης σε όξινους εναλλάκτες θερμότητας στο σχήμα 7.1



**Σχήμα 7.1 Συνδυασμένη χρήση ανοδικής καθοδικής προστασίας σε όξινους εναλλάκτες θερμότητας**

Το περίβλημα και οι σωλήνες, φτιαγμένοι από 316L SS (ανοξειδωτο χάλυβα) και εκτεθειμένοι στο οξύ, προστατεύονται ανοδικά εκεί όπου δύο ράβδοι από Hastelloy, τοποθετημένες ανάμεσα σε δύο σωλήνες, δρουν σαν κάθοδοι. Επιπλέον η κεφαλές του κουτιού από ανθρακούχο χάλυβα (carbon steel - CS) που εκτίθενται στο ψυχώμενο νερό προστατεύονται με γαλβανικές ανόδους. Το σύστημα σωληνώσεων που μεταφέρει το θειικό οξύ, μπορεί επίσης να προστατευτεί ανοδικά.

### 7.3.1.2 Ανοδική προστασία σε αλκαλικό περιβάλλον

Η χρήση της ανοδικής προστασίας σε αλκαλικό περιβάλλον περιορίζεται σχεδόν αποκλειστικά στην βιομηχανία χαρτιού και χαρτοπολτού. Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται για την προστασία των «χωνευτηριών» χαρτοπολτού και των δεξαμεμών αποθήκευσης καυστικών υγρών επεξεργασίας χαρτονιού, τα οποία συνίστανται σε ένα μίγμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) και σουλφιδικού νατρίου (Na<sub>2</sub>S). Ο ανθρακούχος χάλυβας μπορεί ομοίως να υποστεί ανοδική προστασία σε αλκαλικό διάλυμα NaOH σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η Ανοδική Προστασία μπορεί να εγκατασταθεί σε σύμπραξη με νέες και υπάρχουσες δομές. Τα οικονομικά οφέλη είναι ελκυστικά και στις δύο περιπτώσεις. Η ανοδική προστασία μπορεί να επιτρέψει στο σχεδιαστή του δοχείου να χρησιμοποιήσει ένα λιγότερο δαπανηρό υλικό ή μία εναλλακτική τεχνική μετριασμού της διάβρωσης. Για παράδειγμα μία δεξαμενή που χρησιμοποιείται για την αποθήκευση πυκνού διαλύματος θειικού οξέος μπορεί να κατασκευαστεί από ανθρακούχο χάλυβα με ανοδική οξείδωση σε αντίθεση με την πιο δαπανηρή κατασκευή από ανοξειδωτο χάλυβα ή ανθρακούχο χάλυβα με οργανική επένδυση.

Η βελτιστοποίηση του κόστους της ανοδικής προστασίας είναι συνάρτηση της επιφάνειας της δεξαμενής. Γενικά η αύξηση της επιφάνειας της δεξαμενής στην οποία χρησιμοποιείται η μέθοδος της ανοδικής προστασίας ισοδυναμεί με σημαντική μείωση του κόστους ανά μονάδα επιφάνειας.

Σαν αποτέλεσμα στις μεγάλες διαφοροποιήσεις του ρυθμού διάβρωσης μεταξύ των δοχείων στην ενεργητική και παθητική κατάσταση είναι επιτακτική η ανάγκη τα συστήματα της ανοδικής προστασίας να λειτουργούν στην ενδεικνυόμενη ανοδική τάση για όσο το δυνατόν περισσότερο χρόνο. Σε αντίθετη περίπτωση που τα όρια της ανοδικής τάσης ξεφύγουν από τον έλεγχο, εξαιτίας της μεγάλης διακύμανσης των ιδιοτήτων του διαβρωτικού περιβάλλοντος πραγματοποιείται εξαιρετικά μεγάλη επιτάχυνση της διάβρωσης από ανοδική διάλυση του οξειδίου και του ίδιου του μετάλλου ή κράματος της κατασκευής. Γι αυτό τον λόγο όλα τα συστήματα είναι εφοδιασμένα με μονάδες τηλεπαρακολούθησης από 'που εξειδικευμένο προσωπικό, ακόμα και μακριά από τον χώρο της διεργασίας μπορούν να ανασκοπήσουν και να αναλύσουν τα δεδομένα της κατεργασίας και να προτείνουν αλλαγές.

Συμπερασματικά τα ηλεκτροχημικά συστήματα ανοδικής προστασίας παρέχουν στην διαδικασία συντήρησης ένα πολύ σημαντικό εργαλείο ελέγχου της διάβρωσης το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί σε εξοπλισμό που εκτίθεται σε διάφορα υγρές φάσης περιβάλλοντα ιδιαίτερα θειικού οξέως και καυστικών υγρών. Η ανοδική προστασία μπορεί να εγκατασταθεί κατά τη διάρκεια της κατασκευής ή και αργότερα. Αυτά τα συστήματα απαιτούν εξωτερική ηλεκτρική τροφοδοσία και πρέπει να επιβλέπονται συνεχώς προκειμένου να είναι αποτελεσματικά - αυτό μπορεί να είναι κάποιες φορές μία πρόσθετη απαίτηση της συντήρησης. Παρόλα αυτά, νέα τεχνολογία τηλεπαρακολούθησης διευκολύνει την εποπτεία των συστημάτων και επιτρέπει τον αυτόματο έλεγχο της κατάστασης είτε από τον επιβλέποντα της διεργασίας είτε από τον παροχέα του συστήματος.

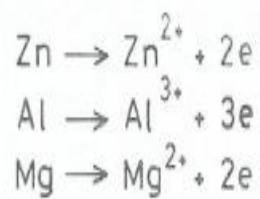
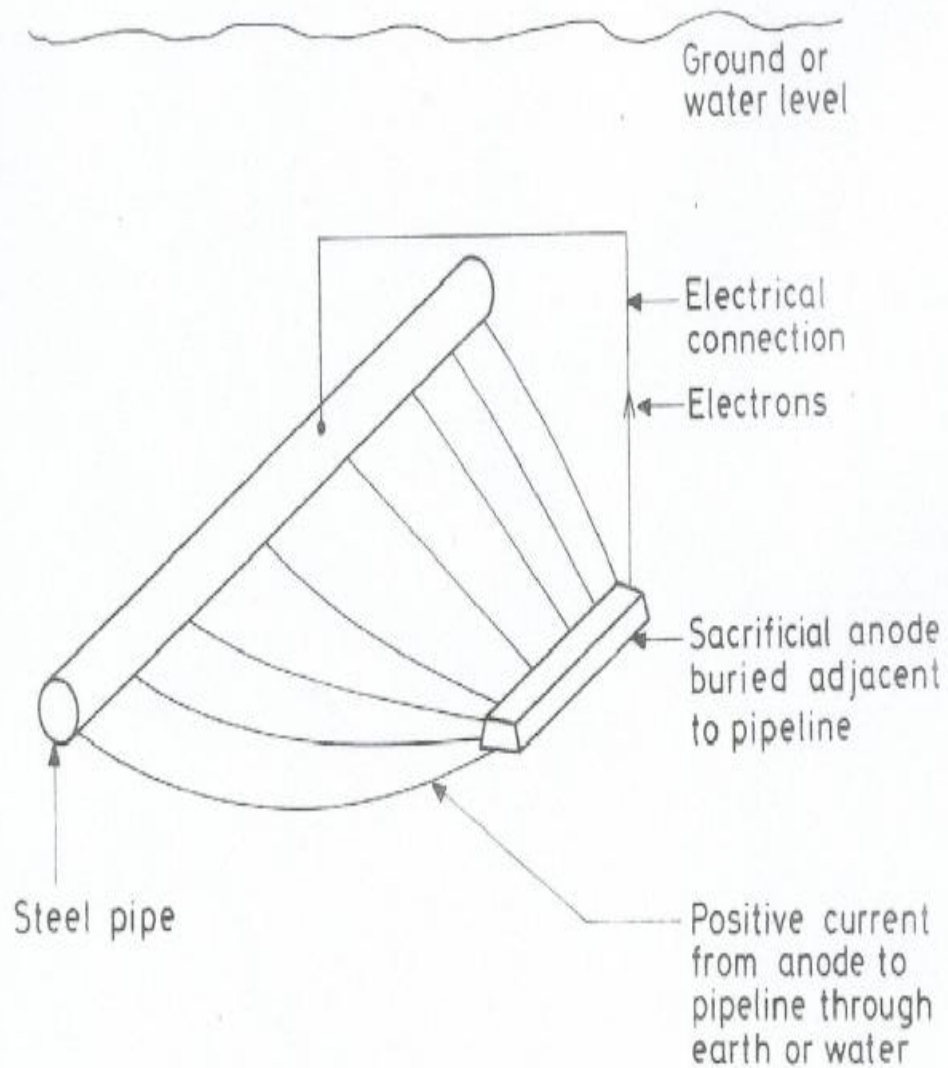
## 7.4 Καθοδική προστασία

Για την αποφυγή των ζημιών και καταστροφών επιβάλλεται καθοδική προστασία η οποία πραγματοποιείται με την τοποθέτηση μάζας δραστικού μετάλλου στο ίδιο περιβάλλον που δημιουργείται η φθορά. Τα κυριότερα και οικονομικότερα δραστικά μέταλλα είναι ο ψευδάργυρος, το αλουμίνιο και το μαγνήσιο. Οι κυριότερες μέθοδοι καθοδικής προστασίας είναι:

### 7.4.1 Μέθοδος καθοδικής προστασίας μέσω θυσιαζόμενης ανόδου

Μία από αυτές είναι η μέθοδος μέσω θυσιαζόμενης εμβαπτιζομένης ή ενταφιασμένης ανόδου, με την οποία διάφορα μέταλλα (π.χ. λευκόχρυσος, τιτάνιο, ανοξείδωτο ατσάλι, χαλκός, μόλυβδος, σίδηρος ή ατσάλι, κάδμιο, ψευδάργυρος, αλουμίνιο, μαγνήσιο) τοποθετούνται στο ίδιο περιβάλλον ηλεκτρολυτικού κελιού όπου υπάρχει το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης. Τα τεμάχια αυτά των δραστικών μετάλλων λέγονται ανόδια. Τα ανόδια θυσιάζονται αποβάλλοντας την μάζα τους σε μορφή ιόντων τα οποία μεταφέρονται προς τη λιγότερο δραστική μεταλλική μάζα που είναι οι διάφορες κατασκευές. Γι αυτό και η μέθοδος αυτή λέγεται καθοδική προστασία μέσω θυσιαζόμενης ανόδου. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται στη ναυτιλία, και γενικά σε υδραυλικές εγκαταστάσεις στους σωλήνες των οποίων κυκλοφορεί νερό. Στην ναυτιλία εφαρμόζεται στα πλοία συνήθως τοποθετείται μάζα ψευδαργύρου ή αλουμινίου στις πλευρές του πλοίου και σε σημεία που βρέχονται συνεχώς από νερό. Στις εγκαταστάσεις σωληνώσεων τοποθετούνται τεμάχια μάζας μαγνησίου κυρίως εντός των σωληνώσεων που κυκλοφορεί νερό. Στις υπόλοιπες κατασκευές τοποθετείται τεμάχιο μάζας μαγνησίου μέσα στο έδαφος (ενταφιασμός), και πραγματοποιείται σύνδεση του τεμαχίου αυτού με τις εγκαταστάσεις μέσω τεμαχίου καλωδίου.

Αυτή η μέθοδος μειονεκτεί διότι απαιτεί πολλαπλά σημεία τοποθέτησης λόγω της μικρής εμβέλειας καθοδικής προστασίας που αποδίδει. Άλλο μειονέκτημά της είναι τα κατάλοιπα υλών της θυσιαζόμενης ανόδου, τα οποία δημιουργούνται και διαχέονται στις σωληνώσεις όπου προκαλούν μεγάλα προβλήματα στα παρεμβαλλόμενα εξαρτήματα. Η απόδοση της καθοδικής προστασίας δεν είναι όμοια καθ' όλη τη διάρκειά του χρόνου της εγκατάστασης αλλά φθίνουσα λόγω της προοδευτικής μείωσης της μάζας. Δεν εφαρμόζεται δε σε όλες τις περιπτώσεις.

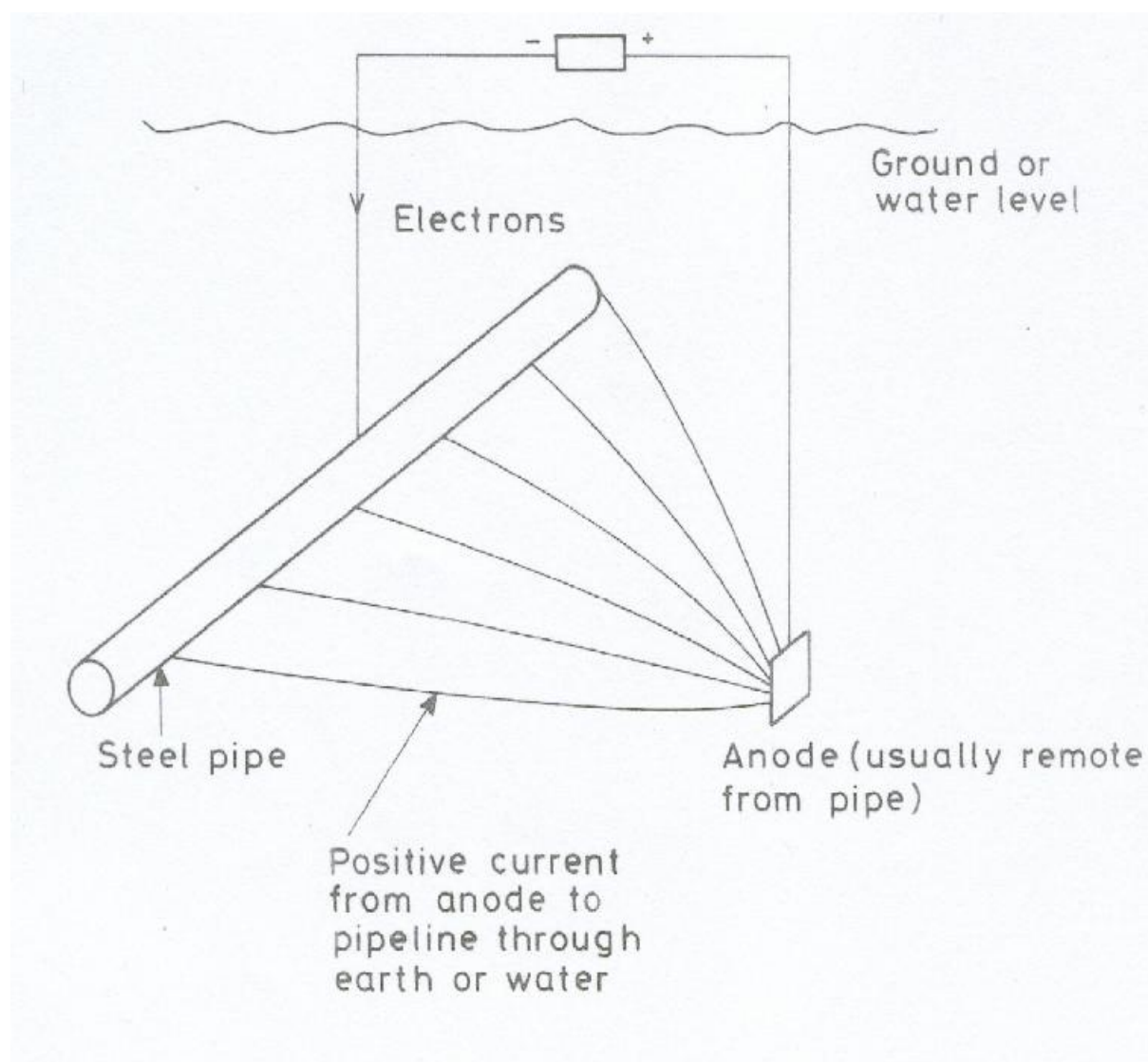


**Σχήμα 7.2 Σύστημα καθοδικής προστασίας με θυσιαζόμενη άνοδο**



### 7.4.2 Επιβαλλόμενη τάση

Η άλλη μέθοδος καθοδικής προστασίας είναι η μέθοδος μέσω επιβαλλόμενης τάσεως (impress current), με την οποία επιβάλλεται μία ηλεκτρική τάση στα μέταλλα που υπόκεινται στην διάβρωση, με τροφοδοσία από εξωτερική πηγή ενέργειας. Η τάση και η ένταση που επιβάλλονται με αυτή την μέθοδο προκύπτει από ειδικούς ανιχνευτές οι οποίοι διεγείρουν ανάλογα ηλεκτρονικά κυκλώματα σε μονάδα ελέγχου η οποία εν συνεχεία δίνει εντολή ανάλογης επιβολής τάσης και έντασης. Η τάση αυτή προέρχεται από πηγή ηλεκτρικού ρεύματος (κυρίως ρεύμα πόλεως ) το οποίο έχει μετασχηματισθεί σε χαμηλή τάση και έχει ανορθωθεί σε συνεχές. Η μέθοδος επιβολής τάσεως (impress current) είναι αποδοτικότερη σε σχέση με την προηγούμενη αλλά προϋποθέτει δικτυακή εγκατάσταση, κατόπιν προηγούμενης ηλεκτροχημικής μελέτης και εγκατάσταση από εξειδικευμένους τεχνίτες , ενώ έχει πολύ υψηλό κόστος, πράγμα που την καθιστά απαγορευτική για μικρές και μεσαίες εγκαταστάσεις και κατασκευές και απαιτεί συνεχή επιτήρηση από ειδικά καταρτισμένο επιτηρητή.



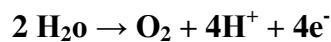
Σχήμα 7.3 Σύστημα καθοδικής προστασίας μέσω επιβαλλόμενης τάσεως

Ένα παράδειγμα τέτοιας διάταξης φαίνεται στο σχήμα 7.2. Ο χάλυβας δέχεται ρεύμα από πηγή συνεχούς ρεύματος μέσω αδρανούς ηλεκτροδίου. Έτσι ο χάλυβας μετατρέπεται σε

κάθοδο και το ηλεκτρόδιο σε άνοδο, το οποίο πολλές φορές αποτελείται από θραύσματα σιδήρου όπου σε αυτή την περίπτωση λαμβάνει χώρα η ακόλουθη αντίδραση :



Εάν ως άνοδος χρησιμοποιηθεί ευγενές μέταλλο ή ένα ηλεκτροχημικά αδρανές υλικό, το γύρω περιβάλλον θα οξειδωθεί και σε περίπτωση που υπάρχει νερό θα πραγματοποιηθεί η ακόλουθη αντίδραση :



Σε αλατούχα διαλύματα παρ' όλα αυτά μπορεί να παραχθεί στην άνοδο χλώριο και έτσι ενδέχεται να παρουσιαστούν προβλήματα σε κλειστούς χώρους.

Οι απαιτήσεις που έχουν αυτά τα συστήματα είναι αδρανείς άνοδοι, πηγή παροχής συνεχούς ρεύματος, αγωγούς χαμηλής αντάστασης και καλή ηλεκτρική μόνωση μεταξύ ανόδου-πηγής και χαμηλής αντίστασης συνδέσεις μεταξύ πηγής και κατασκευής.

Υπάρχει μία μεγάλη ποικιλία από υλικά τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως άνοδοι. Οι ιδιότητες που πρέπει να έχουν αυτά τα υλικά είναι η καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, χαμηλός ρυθμός διάβρωσης, καλές μηχανικές ιδιότητες ώστε να μπορούν να παραλάβουν τις φορτίσεις που ενδέχεται να παρουσιαστούν κατά τη τοποθέτηση και λειτουργία τους, η δυνατότητα εύκολης και γρήγορης κατασκευής σε διάφορα σχήματα, το χαμηλό κόστος και να μπορούν να αντέξουν υψηλές εντάσεις ρεύματος χωρίς να σχηματίζουν ανθεκτικά στρώματα οξειδίων. Ως άνοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί μαγνητίτης, ανθρακούχα μέταλλα όπως γραφίτης, σίδηρος υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο (14-18% Si), μόλυβδος όπως και οξείδια και κράματα μόλυβδου, επιλευκοχρυσωμένα υλικά όπως ταντάλιο και τιτάνιο. Ο λευκόχρυσος λόγω της υψηλής ανθεκτικότητάς του στη διάβρωση θα ήταν ιδανικός ως υλικό ανόδου, αλλά μειονεκτεί ως προς το υψηλό κόστος.

### 7.4.3 Καθοδική προστασία με την μέθοδο Storcor

Με την παρούσα μέθοδο Storcor, (καθοδικής προστασίας με επιβαλλόμενη τάση μέσω θυσιαζόμενης ανόδου) παρέχεται προστασία με συνδυασμό των δύο προαναφερομένων μεθόδων. Πραγματοποιείται με αυτόνομη συσκευή στα πλοία, η επιβαλλόμενη τάση καλύπτει και προστατεύει μεγάλες επιφάνειες μετάλλων με πολύ μικρότερη θυσιαζόμενη μάζα δραστικού μετάλλου (ανοδίου).

Το ρεύμα που επιβάλλεται παράγεται από την μεταφορά ιόντων λόγω της διαφοράς δυναμικού μεταξύ της μάζας του μαγνησίου και του δευτέρου ηλεκτρολυτικού πόλου (περιβλήματος χαλκού). Το ρεύμα είναι απολύτως συνεχές και συμβατό για την επιβολή του στα άλλα μέταλλα, διότι παράγεται με φυσικό τρόπο. Φορτίζει αρνητικά απολύτως ικανοποιητικά τα προστατευόμενα μέταλλα και έτσι με την μέθοδο αυτή ενώ η επιφάνεια ήταν άνοδος γαλβανικού στοιχείου δηλαδή οξειδωτικός πόλος, γίνεται κάθοδος ηλεκτρολυτικού κελιού δηλαδή αρνητικός αναγωγικός πόλος. Η προστατευόμενη επιφάνεια εξακολουθεί να είναι αρνητικά φορτισμένη αλλά η δράση της αντιστρέφεται και έχει προδιάθεση να υποσθεί αναγωγή και όχι οξείδωση. Η επιβαλλόμενη τάση πρέπει να είναι άνω των 0,8 volt και άνω των 10 mA

Τα πλεονεκτήματα της συσκευής σε σχέση με τις άλλες μεθόδους είναι πολλά, μερικά των οποίων παραθέτουμε:

- Η συσκευή είναι αυτόνομη και δεν χρειάζεται εξωτερική πηγή ενέργειας για να λειτουργήσει.

- Δεν χρειάζεται οποιαδήποτε επιτήρηση, συντήρηση, ή επισκευή διότι όταν εξαντληθεί η μάζα του ανοδίου σταματά να λειτουργεί και απορρίπτεται.
- Δεν ρυπαίνει το περιβάλλον.
- Είναι απολύτως ασφαλής.
- Δεν επηρεάζεται από οποιαδήποτε καιρικά ή άλλα φαινόμενα
- Δεν επηρεάζει τους περιβάλλοντες χώρους όπου τοποθετείται.
- Δεν έχει επαφή με υγρά ή αν συνδεθεί με δίκτυο ύδρευσης δεν έχει επαφή με το πόσιμο νερό.
- Παρέχει σταθερή τάση και ένταση για όλη τη διάρκεια της ζωής της.
- Παρέχει μακρόχρονη προστασία.
- Είναι οικονομικά προσιτή λόγω χαμηλού κατασκευαστικού κόστους.
- Δεν απαιτεί καθόλου τεχνικές γνώσεις για την τοποθέτησή της.
- Δεν χρειάζεται παρέμβαση διόρθωση ή τροποποίηση στις εγκαταστάσεις όπου τοποθετείται.
- Παρέχει καθοδική προστασία απόλυτα συμβατή με τα μέταλλα διότι η τάση παράγεται με φυσικό τρόπο από τα πλέον δραστικότερα μέταλλα το οποίο επιβάλλεται σε όλα τα άλλα.
- Προστατεύει μεγάλες επιφάνειες σε σχέση με τις άλλες μεθόδους.
- Έχει παρατηρηθεί ότι σε πολλές εγκαταστάσεις και κατασκευές που υπάρχουν ιδιαιτερότητες, λόγω της μορφής των κατασκευών ή λόγω των υλικών που κυκλοφορούν σε κάποιους σωλήνες, αλλά και λόγω της ιδιομορφίας του εδάφους που είναι εγκαταστημένες, αποτελεί την βέλτιστη λύση

Επιπροσθέτως ανάλογα, , με τις απαιτήσεις των μεταλλικών επιφανειών για περισσότερη ένταση ή τάση, η συσκευή έχει βελτιωθεί με την σειρά storcor plus ώστε να παρέχει πολλαπλάσια επιβαλλόμενη τάση και περισσότερη πυκνότητα ρεύματος. Με την μέθοδο αυτή τα ανόδια μπορούν να αποδίδουν πυκνότητα ρεύματος ανά συσκευή έως και 100 mA ανεβάζοντας την ένταση της επιβαλλόμενης τάσης και έτσι με τον τρόπο αυτό προστατεύεται πολλαπλάσια έκταση μεταλλικής επιφάνειας, ή ακόμα η δράση της προστασίας είναι ισχυρή ακόμα και σε μεταλλικές επιφάνειες οι οποίες βρέχονται από όξινα υγρά.

Σε κάποιες περιοχές έχει παρατηρηθεί ότι ανάλογα με την εδαφολογική μορφολογία και ενώ πραγματοποιείται καθοδική προστασία σε εγκαταστάσεις να δημιουργείται απορρόφηση της επιβαλλόμενης τάσης των ανοδίων με αποτέλεσμα η επιβολή να είναι μικρότερη του 1 volt. Για να ανέλθει η επιβαλλόμενη τάση στα επιθυμητά επίπεδα διαμορφώνουμε την συνδεσμολογία της συσκευής εν σειρά για την ενίσχυση της επιβαλλόμενης τάσης .

Για τις μεταλλικές κατασκευές που περικλείονται από νερό όπως πλοία, η ράβδος γείωσης πρέπει να είναι μέσα στο νερό. Αυτό γίνεται με μία πλάκα χαλκού στο κάτω μέρος του πλοίου μέσα στο νερό διαρκώς, μονωμένη ώστε να μην υπάρχει αγωγίμη επαφή με το υπόλοιπο πλοίο. Η πλάκα αυτή αποτελεί το σημείο γείωσης του πλοίου πάνω στο οποίο συνδέονται όλες οι ηλεκτρικές γειώσεις του. Και τέλος για την εφαρμογή σε μηχανές οχημάτων και λοιπές κατασκευές οι οποίες διαθέτουν κλειστό κύκλωμα ψύξης η γείωση γίνεται μέσω εξαρτήματος (ηλεκτρόδιο) η οποία μπαίνει σε κάποιο σημείο του κυκλώματος όπου κυκλοφορεί συνεχώς νερό. Το ηλεκτρόδιο έχει εξωτερικά ακροδέκτη ο οποίος συνδέεται με την συσκευή καθοδικής προστασίας από το πάνω μέρος με περικόχλιο. Ο ακροδέκτης αυτός διαπερνά το ηλεκτρόδιο και εισέρχεται στο εσωτερικό μονωμένος με μόνωση η οποία σταθεροποιεί τον ακροδέκτη, χωρίς να έχει επαφή στα πλευρά του και

διατηρεί τη στεγανότητα του κλειστού κυκλώματος. Το μέταλλο της ακίδας ακροδέκτη είναι από τιτάνιο ή νιόβιο για την αποφυγή οξειδωσης

### **7.5 Προστασία από την διάβρωση με προστατευτικές επιστρώσεις**

Όταν οι άλλες μέθοδοι προστασίας είναι ακατάλληλες ή αντιοικονομικές, τα ενεργά μέταλλα πρέπει να προστατεύονται με επιστρώσεις. Οι πιο γνωστές επιστρώσεις είναι οι βαφές, ένας όρος που καλύπτει διάφορα οργανικά μέσα, συνήθως με βάση αλκυδικές και εποξικές ρητίνες, περασμένες σε μορφή υγρών που εν τέλει πολυμερίζονται σε σκληρές επιστρώσεις. Ποικίλουν από λαδομπογιές που στεγνώνουν σε επαφή με τον αέρα και περνιούνται με πινέλο για αστικές κατασκευές, μέχρι θερμοσκληραινόμενα μέσα διασκορπισμένα σε νερό για ηλεκτροχημική εφαρμογή σε βιομηχανικά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων των σασί των αυτοκινήτων. Αντιστρόφως, ένα ευπαθές και οικονομικό μέταλλο μπορεί να προστατευθεί από μία λεπτή επίστρωση ακριβής ρητίνης, που συνήθως εφαρμόζεται ηλεκτροχημικά. Παράδειγμα αποτελεί η επίστρωση κασσίτερου σε χαλύβδινες κονσέρβες φαγητού, το σύστημα νικελίου/χρωμίου που εφαρμόζεται σε χάλυβες όπου χρειάζεται συνδυασμός της προστασίας από διάβρωση με την καλαισθησία.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8**

### **ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟΝ ΤΥΠΟ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ**

#### **8.1 Ομοιόμορφη διάβρωση**

Η χρήση προστατευτικών επιστρώσεων, καθοδικής προστασίας, η επιλογή των υλικών και η χρήση αναστολέων διάβρωσης συνήθως βοηθούν στον έλεγχο της γενικής διάβρωσης. Κάποιες από αυτές τις μεθόδους χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό. Για παράδειγμα σε υπόγειους αγωγούς πετρελαίου και αερίου η κύρια αντιδιαβρωτική προστασία επιτυγχάνεται με οργανικές επιστρώσεις, με συστήματα καθοδικής προστασίας να παίζουν δευτερεύοντα ρόλο παρέχοντας επιπρόσθετη προστασία σε αστοχίες ή αδυναμίες των επιστρώσεων.

#### **8.2 Γαλβανική διάβρωση**

Για τον έλεγχο της γαλβανικής διάβρωσης, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται υλικά με παρόμοιες τιμές δυναμικού, υπό συγκεκριμένο περιβάλλον. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και μόνωση για τον φυσικό διαχωρισμό γαλβανικά ασύμβατων υλικών αλλά αυτό δεν είναι πάντοτε πρακτικά εφαρμόσιμο. Προστατευτικές επιστρώσεις μπορούν να εφαρμοσθούν αλλά μόνο με ιδιαίτερη προσοχή καθώς μπορεί να έχει καταστροφικές επιπτώσεις στην πράξη. Στις αστοχίες (πανταχού παρούσες) τέτοιων επιστρώσεων, ιδιαιτέρως ταχείες διεισδύσεις διάβρωσης θα λάβουν χώρα σε περιοχές δυσμενών αναλογιών. Αποτελεί πολύ καλύτερη τακτική η επίστρωση της καθοδικής επιφάνειας της γαλβανικής ζεύξης. Στην περίπτωση που δεν μπορεί να αποφευχθεί η επαφή ανόμοιων υλικών είναι συνετό να σχεδιάζουμε για αυξημένα ανοδικά τμήματα και εύκολα αντικαταστάσιμα ανοδικά στοιχεία. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αναστολείς διάβρωσης, λαμβάνοντας υπόψιν ότι οι επιδράσεις στα διάφορα υλικά θα ποικίλουν.

#### **8.3 Σπηλαιώδης διάβρωση**

Η επιλογή υλικών παίζει σημαντικό ρόλο στην ελαχιστοποίηση του κινδύνου εμφάνισης σπηλαιώδους διάβρωσης. Γενικά η επικινδυνότητα αυξάνεται υπό συνθήκες στασιμότητας οπότε δημιουργούνται στην επιφάνεια διαβρωτικά μικροπεριβάλλοντα. Ξήρανση και εξαερισμός μπορούν να αποτρέψουν αυτήν την συγκέντρωση στάσιμων ηλεκτρολυτών στον πάτο σωλήνων, αγωγών και ούτο καθ' εξής. Η ανακίνηση επίσης μπορεί να αποτρέψει την συγκέντρωση τοπικά υψηλών διαβρωτικών συνθηκών. Η χρήση καθοδικής προστασίας μπορεί να ληφθεί υπόψιν στην περίπτωση της σπηλαιώδους διάβρωσης, αλλά η ανοδική προστασία είναι γενικά ακατάλληλη.

Περιβαλλοντικές τροποποιήσεις όπως η απαέρωση, η απομάκρυνση ιόντων χλωρίου και η προσθήκη αναστολέων διάβρωσης μπορεί να μειώσει τον κίνδυνο εμφάνισης σπηλαιώσης. Πάραυτα, οι ωφέλιμες επιδράσεις σε υπάρχουσες σπηλαιώσεις με εγκατεστημένα διαβρωτικά περιβάλλοντα μπορεί να είναι ελάχιστα. Περαιτέρω, αν η σπηλαιώση δεν εξαληφθεί παντελώς με την χρήση αναστολέων διάβρωσης, η διείσδυση μπορεί και να επιταχυνθεί λόγω της συγκέντρωσης της διάλυσης μετάλλου σε μικρότερη επιφάνεια.

#### **8.4 Διάβρωση με βελονισμούς**

Όπου είναι δυνατόν, οι συνθήκες διάβρωσης με βελονισμούς θα πρέπει να αποφεύγονται. Συγκολλημένες ενώσεις αποτελούν εναλλακτική των καρφωμένων ή βιδωμένων ενώσεων. Στους εναλλάκτες θερμότητας, τα συγκολλημένα φύλλα σωληνώσεων θα πρέπει να προτιμώνται έναντι των αντίστοιχων τύπου έλασης. Τα επιβλαβή ιζήματα επιφανείας μπορούν να αφαιρούνται με πλύση. Το φιλτράρισμα μπορεί να εξαλείφει αιωρούμενα στερεά που σε αντίθετη περίπτωση θα δημιουργούσαν ίζημα και θα σχημάτιζαν επιβλαβείς συνθήκες διάβρωσης με βελονισμούς. Υπό αυτό το πρίσμα και η ανακίνηση μπορεί να είναι ωφέλιμη. Όταν πρέπει να χρησιμοποιηθούν τσιμούχες, προτείνονται μη απορροφητικά υλικά, όπως το τεφλόν.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

### ΕΠΙΛΟΓΗ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΤΡΟΠΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Στην αρχική σύλληψη ενός μεταλλικού προϊόντος ή κατασκευής, είναι φυσικό να λαμβάνουμε υπόψη την ενός οικονομικού, εύκολα επεξεργάσιμου μετάλλου, όπως είναι ένας απλός ανθρακούχος χάλυβας. Κατόπιν περεταίρω μελέτης, μπορεί να γίνει ξεκάθαρο ότι απροστάτευτα οικονομικά υλικά δεν θα αντισταθούν στο περιβάλλον και θα πρέπει να ληφθεί απόφαση σχετικά με το αν θα πρέπει να εφαρμοσθεί προστασία, να ελέγξουμε το περιβάλλον ή να επιλεγεί πιο ακριβό μέταλλο. Η επιλογή επηρεάζεται από τις επικρατούσες τιμές των μετάλλων.

Οι τιμές των μετάλλων ποικίλουν σημαντικά από μέταλλο σε μέταλλο και υπόκεινται σε διακυμάνσεις κατά αναλογία με την προσφορά και την ζήτηση όπως αυτές εκφράζονται σε τιμές ορισμένες στις ανταλλαγές μετάλλων υπό τις οποίες αυτά συναλλάσσονται. Οι τιμές επίσης ποικίλουν βάσει της καθαρότητας και της διαμόρφωσης, καθώς περιλαμβάνουν κόστη φινιρίσματος και διαμόρφωσης.

Η χρήση διαφορετικών μετάλλων σε επαφή μπορεί να αποτελεί κίνδυνο διάβρωσης διότι σε κάποια ζεύγη μετάλλων, το ένα από το ζεύγος προστατεύεται και το άλλο θυσιάζεται (καθοδική προστασία). Παραδείγματα δυσμενών μεταλλικών ζευγών που συναντούμε σε μη ικανοποιητικά σχέδια είναι αλουμίνιο/ορείχαλκος και ανθρακούχοι χάλυβες/ανοξειδωτοί χάλυβες, που απειλούν με εντατικοποίηση της επίθεσης επί του αλουμινίου και του ανθρακούχου χάλυβα αντίστοιχα.

#### 9.1 ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Οι αναστολείς της διάβρωσης (inhibitors, Inhibitoren ) είναι ουσίες οι οποίες όταν προστίθενται στο διαβρωτικό περιβάλλον ενός υλικού ελαττώνουν τη ταχύτητα της διάβρωσής του. Οι αναστολείς συνήθως είναι ενεργοί σε μικρές συγκεντρώσεις και ο μηχανισμός της δράσης τους έχει διευκρινισθεί σε λίγες μόνον περιπτώσεις. Οι αναστολείς που χρησιμοποιούνται στη πράξη συνήθως περιέχουν περισσότερα του ενός δραστικά συστατικά.

Οι αναστολείς επηρεάζουν τις μερικές αντιδράσεις στο μηχανισμό της ηλεκτροχημικής διάβρωσης (ανοδική διάλυση του μετάλλου ή καθοδική αναγωγή ενός οξειδωτικού μέσου) και συνεπώς χαρακτηρίζονται ως ανοδικοί ή καθοδικοί αντίστοιχα. Στην περίπτωση κατά την οποία επηρεάζουν και τις δύο μερικές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ως «μικτού τύπου».

Ο χαρακτήρας των αναστολέων μπορεί να διευκρινισθεί με τη λήψη καμπυλών δυναμικού – πυκνότητας ρεύματος (βλ. παραδείγματα στη συνέχεια). Η ανοδική αναστολή συχνά αποδίδεται στη δημιουργία στοιβάδων που καλύπτουν την επιφάνεια του μετάλλου. Αν όμως η συγκέντρωση του αναστολέα δεν είναι επαρκής υφίσταται κίνδυνος τοπικής διάβρωσης. Αντίθετα στην περίπτωση της καθοδικής αναστολής δεν υπάρχει ο προηγούμενος κίνδυνος. Κατά συνέπεια σε περίπτωση χρησιμοποίησης ανοδικών αναστολέων επιβάλλεται προσεκτικός έλεγχος της συγκέντρωσής τους (αριστοποίηση συγκέντρωσης)

Σε κυκλώματα ροής όπου απαιτείται προστασία του μεταλλικού δικτύου οι αναστολείς προστίθενται συνήθως μέσω δοσιμετρικών αντλιών.

Η προστατευτική δράση ενός αναστολέα της διάβρωσης μπορεί να εκφραστεί από τον ακόλουθο τύπο:

$$z = \frac{w_o - w_i}{w_o} \cdot 100$$

Όπου:

$z$  : ο βαθμός προστασίας %

$w_o$  : ο ρυθμός ελάττωσης του πάχους  $w_o$  ( mm a-1 ) χωρίς αναστολέα και

$w_i$  : με αναστολέα ( mm a-1 όπου a = έτος )

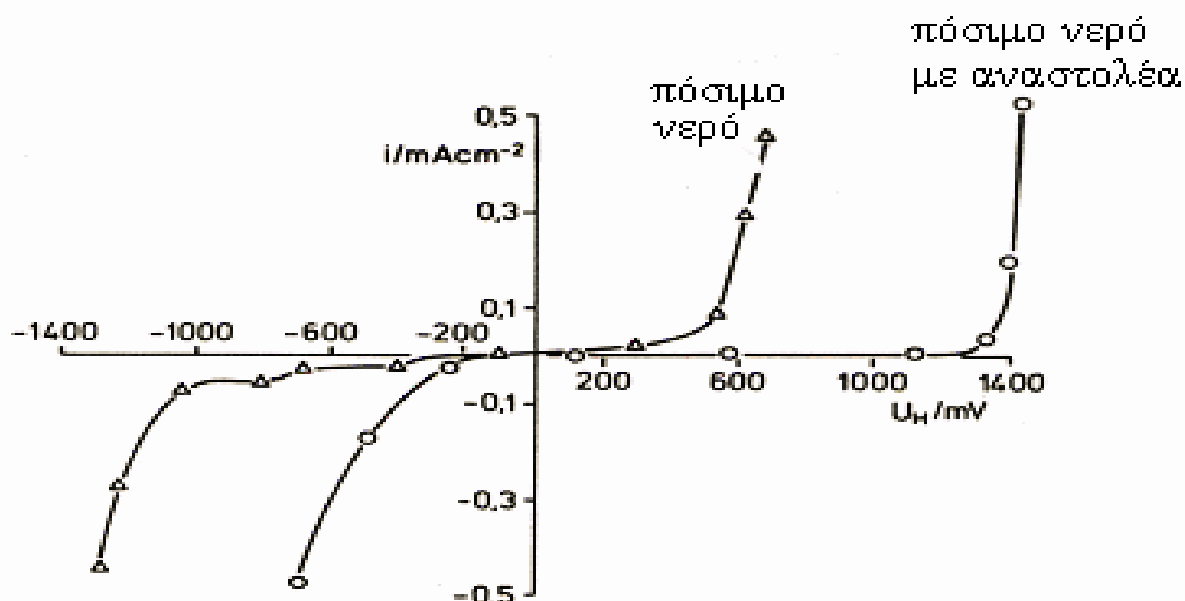
Η ανασχετική δράση μιας ουσίας συνδέεται με το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Για τον λόγο αυτό οι αναστολείς είναι ενεργοί μόνο σε ορισμένες περιοχές δυναμικού. Τα αίτια της συμπεριφοράς αυτής μπορούν να αποδοθούν σε φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης στη μεταλλική επιφάνεια ή ακόμη σε οξειδωτικές ή και αναγωγικές μεταβολές του ίδιου του αναστολέα. Μερική εκρόφηση ενός αναστολέα μπορεί να οδηγήσει σε τοπική διάβρωση με μορφή στιγμάτων ή οπών (pitting corrosion, Lochkorrosion).

Η επίδραση των αναστολέων στην ανοδική και τη καθοδική περιοχή μπορεί να μελετηθεί καταρχήν ποιοτικά με τη μέτρηση του δυναμικού ηρεμίας και τη λήψη καμπυλών πυκνότητας ρεύματος/ δυναμικού σε διαλύματα (διαβρωτικό περιβάλλον) με και χωρίς αναστολέα .

Παρακάτω δίνονται δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα αναστολής της διάβρωσης κοινού χάλυβα με αναστολείς Διάγραμμα 9.1 και Διάγραμμα 9.2

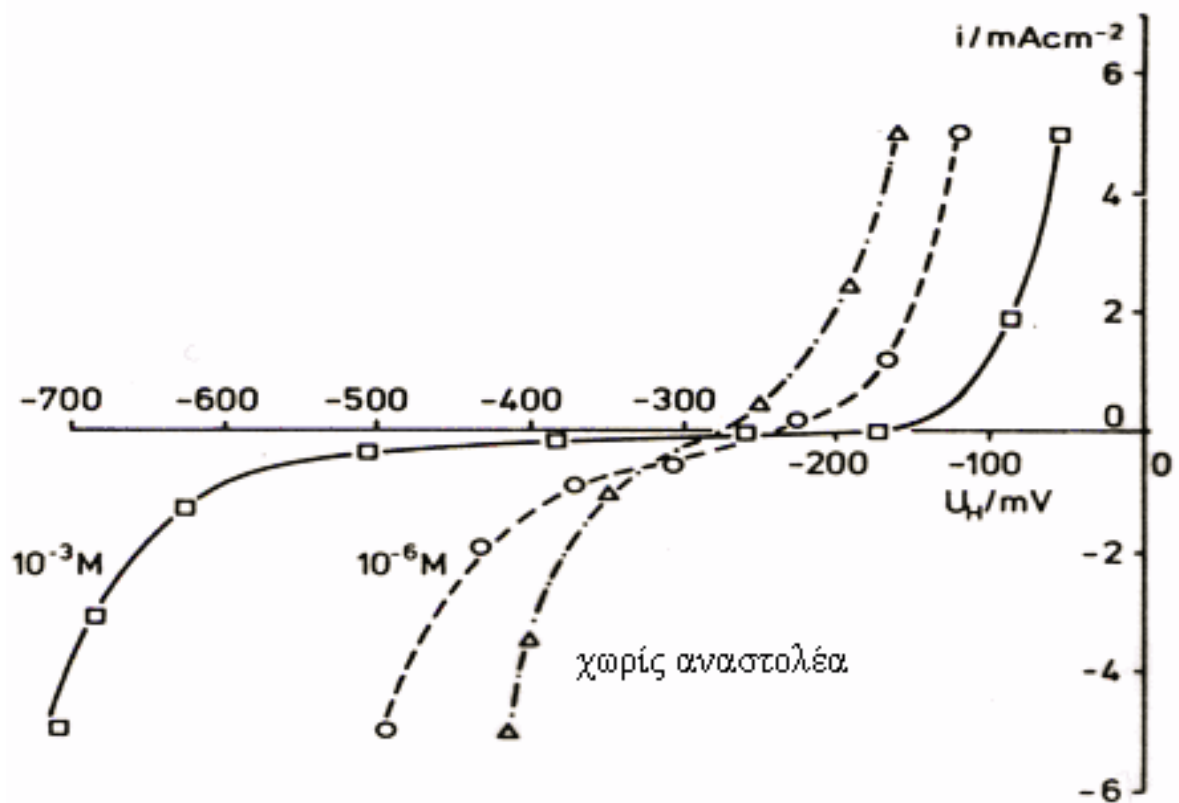
- Η πρώτη περίπτωση Διάγραμμα 9.1 αναφέρεται σε πόσιμο νερό χωρίς αναστολέα και με περίπου 1.65 % αναστολέα του εμπορίου (δραστικό συστατικό το βενζοϊκό νάτριο).

- Η δεύτερη περίπτωση Διάγραμμα 9.2 αναφέρεται σε υδατικό διάλυμα 1M HCl χωρίς αναστολέα και με όξινο αναστολέα (δραστικό συστατικό το δι-βρωμιούχο τριφαίνυλο-φωσφόριο του τετρα-μεθυλενίου) σε δύο συγκεντρώσεις 10-6 M και 10-3 M αντίστοιχα.



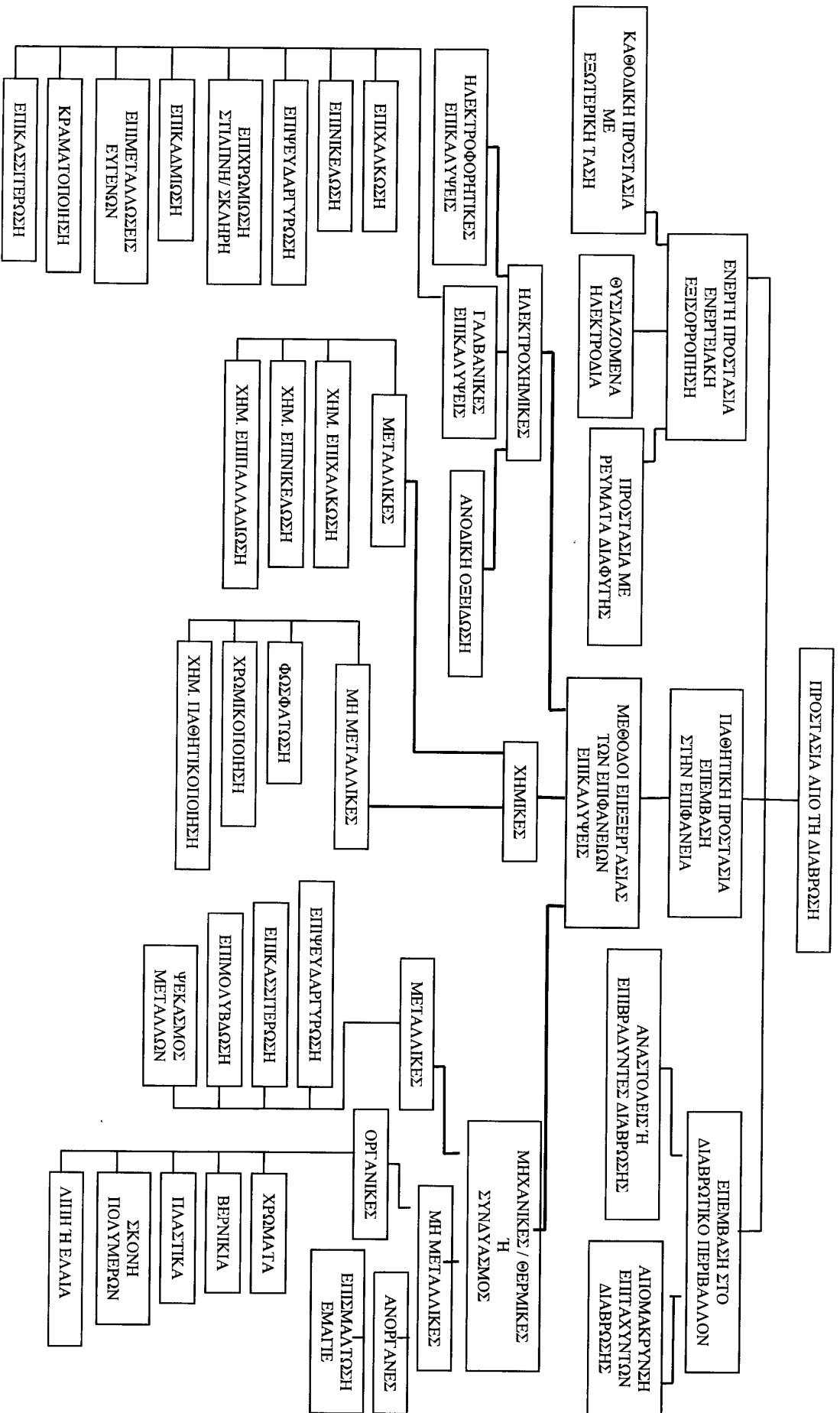
**Διάγραμμα 9.1 :** Επίδραση αναστολέα στη πορεία της καμπύλης (πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει δυναμικού) υλικό: κοινός χάλυβας, ηλεκτρολύτης: πόσιμο νερό και ταχύτητα σάρωσης δυναμικού: 1.2 V/h





Διάγραμμα 9.2 : Επίδραση αναστολέα στη πορεία της καμπύλης (πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει δυναμικού) υλικό: κοινός χάλυβας, ηλεκτρολύτης: 1M HCl και ταχύτητα σάρωσης δυναμικού:  $1.2\text{V/h}^{92}$

**Πίνακας XII : Μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση**



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

# ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΥΔΩΡ

### 10.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η ρύπανση της γάστρας των πλοίων, είναι το σύνολο της ύλης, οργανικής και ανόργανης, η οποία με την πάροδο του χρόνου προσκολλάται στα ύφαλα του σκάφους. Οι οργανισμοί, που ρυπαίνουν τα ύφαλα είναι κυρίως οι βάλανοι, τα πολύζωα, σερπουλίδες, ασκίδια, σπόγγοι φύκια κ.λ.π. Οι οργανισμοί αυτοί, όπως φυτικοί και ζωικοί μικροοργανισμοί, κολλάνε στα πλοία κυρίως όταν αυτά είναι λιμενισμένα, δηλαδή όταν δεν ταξιδεύουν. Η προσκόλληση αυτή, εκτός από το να μεγαλώνει τη διάβρωση εξαιτίας των εκκρίσεων των οργανισμών αυτών κατά την ανταλλαγή της ύλης τους και της ανομοιογένειας που δημιουργούν, έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία τραχιάς επιφάνειας της γάστρας, που προκαλεί επιβράδυνση του πλοίου και γι' αυτό πρέπει να καταπολεμάται. Η αύξηση λόγω της ρυπάνσεως, της ιπποδύναμης πρόωσης, για επίτευξη ορισμένης ταχύτητας μέσα σε ένα έτος, είναι της τάξεως των 24% (που ισοδυναμεί με ελάττωση της ταχύτητας κατά 8% περίπου για σταθερή ιπποδύναμη).

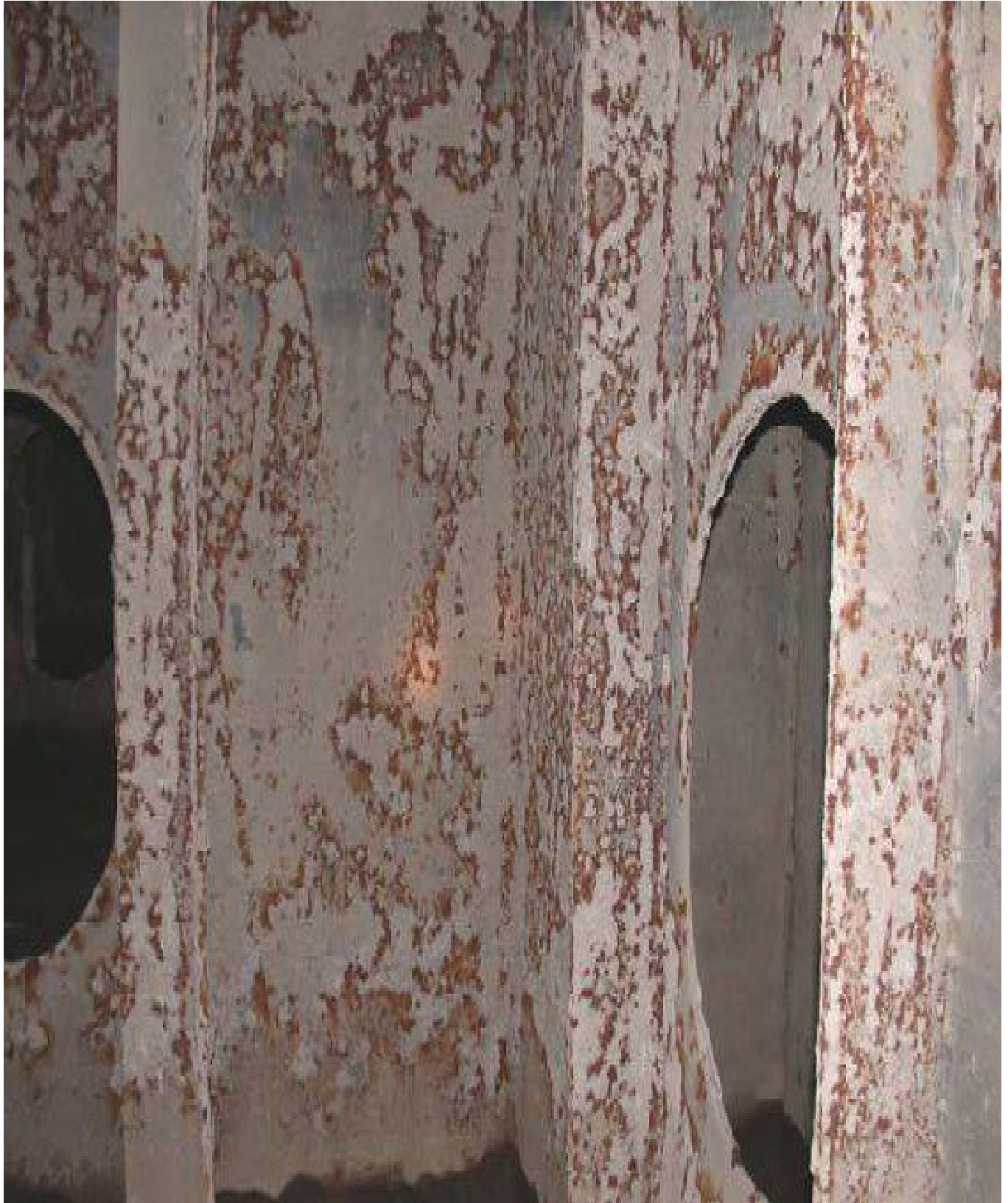
Το κόστος των θαλάσσιων επικαλυπτικών και των άλλων μεθόδων προστασίας κατά της διάβρωσης των πλοίων έχουν αλλάξει εντυπωσιακά με την πάροδο των χρόνων, και ειδικά τα τελευταία 10 -15 έτη, λόγω των αλλαγών στα υλικά και τις τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται, καθώς και λόγω των περιβαλλοντικών αλλαγών. **Μερικές από τις σημαντικότερες περιοχές του πλοίου που χρειάζονται την προστασία είναι οι δεξαμενές έρματος, τα ύφαλα του πλοίου, το κατάστρωμα και οι δεξαμενές φορτίου.**

### 10.2 ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΑΠΟ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟ ΝΕΡΟ

Το θαλασσινό νερό είναι κατά προσέγγιση ισοδύναμο με διάλυμα χλωριούχου νατρίου 3.5 % κ.β. , αλλά στην πραγματικότητα έχει πολύ πιο πολύπλοκη σύνθεση. Χαρακτηριστικά στοιχεία του είναι η αλμυρότητά του (συνολικό ποσοστό των διαλυμένων αλάτων) και η περιεκτικότητά του σε χλωριόντα. Το θαλάσσιο περιβάλλον συγκεντρώνει πολλά διαβρωτικά στοιχεία όπως αλατόνερο, υγρασία, υπεριώδη ακτινοβολία κ.λ.π. Επιπλέον η παρουσία μικροοργανισμών που δημιουργεί αποθέσεις στις διάφορες επιφάνειες, καθώς και η παρουσία χημικών ουσιών σε μολυσμένα νερά περιπλέκει το πρόβλημα.

### 10.3 ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ

Τα θαλάσσια επικαλυπτικά είναι η πιο κοινή μέθοδος με την οποία παρέχεται προστασία κατά της διάβρωσης καθώς δεν επιτρέπουν στα ιόντα και τους θαλάσσιους μικροοργανισμούς να τα διαπεράσουν και να φτάσουν στο χάλυβα. Θαλάσσια επικαλυπτικά θεωρούνται αυτά που χρησιμοποιούνται για προστασία κατασκευών που λειτουργούν μέσα ή επάνω στη θάλασσα, όπως πλοία, εξέδρες, σημαντήρες κ.λ.π. Ειδικά για τα πλοία, το επικαλυπτικό εκτός από το να προστατεύει από τη διάβρωση, πρέπει και να προλαμβάνει την απόθεση μικροοργανισμών, φυκιών και οστράκων. Η περιοχή που παρουσιάζει τα εντονότερα προβλήματα από πλευράς προστασίας είναι τα ύφαλα του πλοίου.



**Εικόνα 10.1 Σπάσιμο επιστρώματος χωρίς μεγάλη απώλεια μετάλλου**



**Εικόνα 10.2** Επιστρωμά γενικά άθικτο με ορατά ίχνη διάβρωσης στα άκρα

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

- § α. Μεγάλη αντοχή στη διάβρωση.
- § β. Ευχέρεια εφαρμογής με πινέλο, κύλινδρο ή πιστόλι.
- § γ. Καλή αντοχή σε τριβή.
- § δ. Γρήγορη ξήρανση (ελάχιστη καθυστέρηση του πλοίου για εργασίες συντήρησης)
- § ε. Χαμηλή διαπερατότητα υγρασίας.
- § στ. Καλή συνάφεια με προϋπάρχουσες επιστρώσεις.
- § ζ. Χαμηλό κόστος.
- § η. Δυνατότητα εφαρμογής σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών.
- § θ. Σημείο ανάφλεξης άνω των 27°C.
- § ι. Έλλειψη τοξικότητας



**Εικόνα 10.3** Εμφανής απώλεια μετάλλου

Στην **εικόνα 10.1** το επίστρωμα έχει “σπάσει” αλλά δεν υπάρχει μεγάλη απώλεια μετάλλου. Η αντοχή της κατασκευής θεωρείται ακόμα ικανοποιητική, απαιτούνται, εντούτοις, ενέργειες για τη διατήρηση της σχετικά καλής κατάστασης της δομής, και η μόνη λύση σε αυτήν την περίπτωση είναι ένα νέο επίστρωμα. Η οικονομικώς πιο αποδοτική στρατηγική είναι οι έγκαιρες επισκευές για τη συντήρηση του επιστρώματος που επεκτείνουν τη διάρκεια υπηρεσιών του υπάρχοντος επιστρώματος. Η πρόληψη της μεγάλης φθοράς λόγω διάβρωσης προσφέρει αντοχή και οικονομία .

Στη **εικόνα 10.2** παρουσιάζεται ένα επίστρωμα που είναι ακόμα γενικά άθικτο, αλλά διακρίνονται ίχνη διάβρωσης στις άκρες . Αυτή η δεξαμενή θα μπορούσε ενδεχομένως να επισκευαστεί τοπικά. Εάν το επίστρωμα σε αυτήν την δεξαμενή αφηθεί ως έχει , θα συνεχίσει να υποβιβάζεται και θα καταλήξει όπως στην πρώτη ή την τρίτη εικόνα, η οποία παρουσιάζει μια δεξαμενή που έχει υποστεί γενική διάβρωση. Η απώλεια μετάλλου είναι εμφανής, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει την αποδυνάμωση ολής της κατασκευής .

#### 10.4 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΑΦΟΡΑ ΜΕΡΗ ΤΟΥ ΠΛΟΙΟΥ

Για την προστασία των δεξαμενών έρματος στο παρελθόν χρησιμοποιούνταν ως επιστρώματα διάφοροι τύποι προϊόντων όπως προϊόντα πίσσας, καυτή ανθρακόπισσα, λίπος προβάτων, ξηρά φυτικά έλαια, κ.λπ. Το πιο κοινό επίστρωμα που χρησιμοποιήθηκε στα νέα σκάφη στη δεκαετία του '60 και τη δεκαετία του '70 έως και τις αρχές της δεκαετίας του '80 ήταν η λιθανθρακόπισσα (CTE). Τα τελευταία χρόνια έγινε συχνότερη η χρήση καθαρότερων εποξικών προϊόντων. Ο κύριος λόγος, εκτός από τον έλεγχο της διάβρωσης, είναι πλέον και η ικανοποίηση των απαιτήσεων των διάφορων οργανισμών. Το σύστημα επίστρωσης πρέπει να εφαρμόζεται σύμφωνα με τις συστάσεις του κατασκευαστή και να διατηρείται σύμφωνα με ένα συμφωνηθέν σχέδιο συντήρησης. Αρκετά πλοία κρίνονται ακατάλληλα για μεταφορά φορτίου επειδή η κατάσταση του επιστρώματος στις δεξαμενές έρματος δεν καλύπτουν τις απαιτήσεις του IACS μετά από επιθεώρηση, ακόμα κι αν η κατασκευή είναι εξ ολοκλήρου ασφαλής.

Η **εικόνα 10.4** απεικονίζει μια πρόσφατα επικαλυμμένη δεξαμενή, προτού να χρησιμοποιηθεί, ενώ η **εικόνα 10.5** μια δεξαμενή μετά από 5 χρόνια υπηρεσίας. Το επίστρωμα δεν παρουσίασε καμία ατέλεια μετά από 5 χρόνια, το οποίο δείχνει ότι είναι δυνατή η μακροχρόνια απόδοση των επιστρωμάτων για τα διαμερίσματα αυτά.



**Εικόνα 10.4** Αχρησιμοποίητη, πρόσφατα επικαλυμμένη δεξαμενή



**Εικόνα 10.5 Δεξαμενή μετά από πενταετή χρήση**



**Εικόνα 10.6 Εδώ απεικονίζεται μια κατάσταση που δεν είναι πλέον αποδεκτή**





**Εικόνα 10.7 Εξαιρετικά ρυπασμένη γάστρα σκάφους**

Η περιοχή που βρίσκεται επάνω από την ίσαλο γραμμή δέχεται την επίδραση του νερού, του αέρα και της ηλιακής ακτινοβολίας καθώς και την έντονη καταπόνηση από την τριβή λόγω της επαφής με το νερό. Οι απαιτήσεις λοιπόν ενός επικαλυπτικού πρέπει να βασίζονται στα παραπάνω στοιχεία. Ο κύριος λόγος που χρησιμοποιούνται επιστρώματα για την περιοχή αυτή είναι κυρίως αισθητικός καθώς το ποσοστό διάβρωσης σε αυτές στις περιοχές δεν είναι στην πραγματικότητα αυξημένο στα περισσότερα από τα πλοία. Τα τελευταία 10-15 χρόνια η βιομηχανία έχει στραφεί στη χρήση εποξειδικών και πολυουρεθανικών συστημάτων προστασίας. Για την περιοχή αυτή δεν απαιτείται προστασία με αντιρρυπαντικό.

Τα επικαλυπτικά που χρησιμοποιούνται στο κατάστρωμα και τις υπερκατασκευές πρέπει να συνδυάζουν τις αντιδιαβρωτικές και αντιολισθητικές ιδιότητες με την υψηλή αντοχή έναντι των καιρικών συνθηκών και της υπερϊώδους ακτινοβολίας καθώς και την καλή εμφάνιση που παρέχει μια ελκυστική πρώτη εντύπωση του σκάφους.

Η επιλογή του επικαλυπτικού των δεξαμενών φορτίου υπαγορεύεται από τις απαιτήσεις υπηρεσίας του πλοίου. Οι αρμόδιοι οργανισμοί έχουν ορίσει συγκεκριμένες απαιτήσεις για την περίπτωση αυτή όπως ισχύει και για τις δεξαμενές έρματος. Εκτός από τη διάβρωση, τα επικαλυπτικά πρέπει να προστατεύουν τη φύση του φορτίου από αλλοιώσεις των τοιχωμάτων της δεξαμενής, αλλά και να προστατεύουν τα τελευταία από την επίθεση ισχυρών τύπων φορτίου, όπως διάφορα χημικά.

Στο μηχανοστάσιο και τα αποθηκευτικά διαμερίσματα χρησιμοποιούνται επικαλυπτικά κυρίως για αισθητικούς λόγους και για να αποτελέσουν ένα καλό εργασιακό περιβάλλον για το πλήρωμα του σκάφους.

Για την προστασία της έλικας και του πηδαλίου, που είναι ιδιαίτερης σημασίας για την απόδοσή του, γίνεται χρήση αντιρρυπαντικών προϊόντων, αν και στις μέρες μας εξετάζονται συστήματα προστασίας βασισμένα στη σιλικόνη. Αυτά προσδίδουν δηλαδή μια πιο λεία επιφάνεια και έτσι περιορίζουν την "παγίδευση" του ύδατος στην έλικα και το πηδάλιο, μειώνουν την ποσότητα νερού που "εγκλωβίζεται" γύρω από την έλικα και τελικά το ποσό ενέργειας που απαιτείται για κάθε στροφή. Εκτιμάται ότι καλά προστατευμένη έλικα είναι δυνατόν να προσδώσει αύξηση ταχύτητας 5-8%, μειωμένες δονήσεις καθώς και μειωμένη κατανάλωση καυσίμου. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι επιπτώσεις που προκαλεί μια ρυπασμένη έλικα είναι εξίσου σημαντικές με αυτές μιας ρυπασμένης γάστρας.

Τα υφαλοχρώματα πρέπει να επιτελούν δύο βασικές λειτουργίες: προστασία από τη διάβρωση (αντιδιαβρωτικά υφαλοχρώματα) και προστασία από τις αποθέσεις φυκιών, οστράκων και άλλων θαλάσσιων μικροοργανισμών (αντιρρυπαντικά υφαλοχρώματα). Συνήθως δεν είναι δυνατός ο συνδυασμός και των δύο δράσεων από ένα τύπο επικαλυπτικού. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα αντιρρυπαντικά χρώματα περιέχουν τοξικά πρόσθετα (π.χ. ενώσεις χαλκού) τα οποία μπορούν να επιταχύνουν τη διάβρωση όταν έλθουν σε επαφή με το χάλυβα. Έτσι απαιτείται πρώτα η εφαρμογή του αντιδιαβρωτικού υφαλοχρώματος, το οποίο δρα και σαν προστατευτικό της επιφάνειας από τα πρόσθετα του αντιρρυπαντικού.

Η αντιδιαβρωτική προστασία ενός χαλύβδινου αντικειμένου που είναι εμβαπτισμένο στο θαλάσσιο νερό, μπορεί να βασισθεί στη χρησιμοποίηση ενός επικαλυπτικού που σχηματίζει ένα υμένα πλήρως αδιαπέραστο από το νερό αφήνοντας πάντα κάποια ποσά νερού να διαχέονται μέσω του υμένα. Έτσι, τα οργανικά επικαλυπτικά μπορούν να λειτουργήσουν σαν ένα μονωτικό στρώμα που περιορίζει σημαντικά τη διαπερατότητα του νερού. Ουσιαστικότερη βεβαίως μέθοδος για την προστασία των υφάλων του πλοίου είναι καθοδική προστασία με τη χρησιμοποίηση ηλεκτρικής τάσης ή ηλεκτροδίων από μέταλλο ανοδικότερο του χάλυβα.

Άλλη μέθοδος για την αντιδιαβρωτική προστασία είναι η χρησιμοποίηση χρωστικών οι οποίες σε ορισμένους τύπους επικαλυπτικών παρεμποδίζουν την αντιδιαβρωτική δράση. Για να λειτουργήσουν αυτές οι χρωστικές πρέπει το πολυμερές που τις συνδέει να είναι αρκετά πορώδες και να επιτρέπει τη διέλευση του θαλάσσιου νερού ώστε να σχηματίζονται κατάλληλα ιόντα που επιβραδύνουν τη διάβρωση. Έτσι, στην επιλογή ενός επικαλυπτικού εμφανίζονται δύο δυνατότητες: η χρήση ενός έντονα στεγανωτικού μέσου ή ενός επικαλυπτικού που περιέχει αντιδιαβρωτικές χρωστικές.

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

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

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

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

Τα αντιρρυπαντικά μπορούν να ταξινομηθούν σε επικαλυπτικά διάλυσης και επικαλυπτικά επαφής. Τα πρώτα χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε εμπορικά σκάφη λόγω του σχετικά χαμηλού τους κόστους και κυρίως δρουν με την αργή διάλυση των συστατικών τους από το θαλάσσιο νερό και την τοπική δημιουργία δηλητηριώδους περιβάλλοντος. Τα επικαλυπτικά επαφής βασίζονται στην ενσωμάτωση υψηλών ποσοτήτων υψηλών τοξικών συστατικών. Ο χρόνος ζωής τους είναι περίπου τριπλάσιος από των επικαλυπτικών διάλυσης και το κόστος τους είναι γενικά υψηλότερο, γι' αυτό χρησιμοποιούνται, κατά κανόνα, σε πολεμικά σκάφη.

#### 10.4.1 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΡΥΘΜΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, η διάβρωση είναι ένα φαινόμενο πολύ δύσκολο στην πρόβλεψη και στην αντιμετώπισή του. Παρόλα αυτά, η εμπειρία που έχει αποκτηθεί μετά από παρατήρηση διάφορων ειδών διάβρωσης αλλά και ο συσχετισμός με τις συνθήκες κάτω από τις οποίες αναπτύχθηκαν, οδήγησαν στον προσδιορισμό ορισμένων παραμέτρων που κρίνεται ότι επιδρούν στη έναρξη του φαινομένου αλλά και επηρεάζουν το ρυθμό διάβρωσης. Έτσι, επικεντρώνοντας στο θέμα που εξετάζουμε, δηλαδή τη διάβρωση των μεταλλικών στοιχείων του πλοίου, μπορούμε να πούμε ότι οι παράγοντες που συντελούν στους διαφορετικούς ρυθμούς διάβρωσης των πλοίων είναι:

- **Χρονική διάρκεια ερματισμού :** Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η διάρκεια ερματισμού ενός διαμερίσματος, τόσο υψηλότερος είναι ο ρυθμός διάβρωσης του χάλυβα λόγω της έκθεσης στο θαλασσινό νερό. Η απουσία του αέρα σε μια πλήρως ερματισμένη δεξαμενή προκαλεί μείωση του ρυθμού διάβρωσης.
- **Φορτίο :** Οι υψηλότεροι ρυθμοί διάβρωσης παρατηρούνται στις δεξαμενές υγρών φορτίων, ειδικά αυτών που περιέχουν οξέα και οξυγόνο ( π.χ. βενζίνη).
- **Το είδος του προστατευτικού επιστρώματος :** Η καλή συντήρηση των προστατευτικών επιστρωμάτων προσφέρει ικανοποιητική αντιδιαβρωτική προστασία, η οποία όμως δεν είναι αρκετή μετά από την εμφάνιση φθοράς ή μηχανικής φθοράς. Έτσι, κατά τη επιθεώρηση πρέπει να καθορίζεται με ακρίβεια η πιθανή απουσία διάβρωσης αλλά και πιθανός ρυθμός κατάρρευσης του προστατευτικού επιστρώματος. Για μια περιοχή στην οποία εφαρμόζεται νέο στρώμα προστατευτικού πρέπει να λαμβάνεται νέα σειρά δεδομένων για τη διάβρωση.
- **Καθοδική προστασία :** Η καθοδική προστασία εφαρμόζεται μόνο σε διαμερίσματα όπου υπάρχουν ηλεκτρολύτες (όπως οι δεξαμενές έρματος) αφού ως γνωστό οι άνοδοι λειτουργούν προστατευτικά μόνο όταν είναι βυθισμένες σε κάποιον ηλεκτρολύτη. Το σύστημα καθοδικής προστασίας με επιβαλλόμενο ρεύμα υψηλής έντασης προσφέρει μεγάλη προστασία αλλά μπορεί να καταστρέψει το προστατευτικό επίστρωμα.

- **Περιοχές ναυσιπλοΐας του σκάφους :** Μπορούν να επηρεάσουν το ρυθμό διάβρωσης λόγω της θερμοκρασίας αλλά και της διάρκειας του ταξιδιού. Για παράδειγμα, η αύξηση της θερμοκρασίας λόγω ηλιακής ακτινοβολίας μπορεί να οδηγήσει σε ταχείς ρυθμούς διάβρωσης των πλευρικών δεξαμενών αλλά και τα μικρής διάρκειας ταξίδια δεν προσφέρουν το απαιτούμενο χρόνο για την δράση της καθοδικής προστασίας.
- **Υγρασία διαμερίσματος :** Η υγρασία στα διαμερίσματα, η έκταση της οποίας εξαρτάται αποκλειστικά από την ακολουθούμενη πορεία, μπορεί να οδηγήσει σε συμπύκνωση των υδρατμών και αύξηση του ρυθμού ομοιόμορφης διάβρωσης.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

## ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ

### 11.1 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΜΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ

Η εφαρμογή οργανικών επικαλύψεων αποτελεί τη μέθοδο με τα περισσότερα τεχνικά και οικονομικά πλεονεκτήματα για την προστασία μεταλλικών κατασκευών από τη διάβρωση. Υπολογίζεται ότι επικαλύπτεται περίπου το 85% των μεταλλικών κατασκευών που εκτίθενται σε διάφορα διαβρωτικά μέσα και ότι το κόστος τους αντιστοιχεί στο μισό περίπου των εξόδων που γίνονται για τα μέτρα κατά της διάβρωσης. Η απόδοση της αντιδιαβρωτικής τους προστασίας εξαρτάται από το συνολικό σύστημα: το μεταλλικό υπόστρωμα, την προκατεργασία της επιφάνειας, το σύστημα επικάλυψης, τις μεθόδους εφαρμογής, τη διαδικασία γήρανσης και τη φύση του περιβάλλοντος. Έτσι, το μέταλλο απομονώνεται από το διαβρωτικό περιβάλλον και το φαινόμενο της διάβρωσης ή παρεμποδίζεται ή αναστέλλεται πλήρως.

Η προστασία με μη μεταλλικά επιστρώματα, επιτυγχάνεται καταπολεμώντας την ένταση του ρεύματος διάβρωσης και άρα και την ταχύτητα διάβρωσης. Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα έχουν αυξημένη ηλεκτρική αντίσταση, κυρίως επειδή είναι μονωτές του ηλεκτρικού ρεύματος. Έτσι η εφαρμογή τους στην επιφάνεια της κατασκευής, εκτός από το να την προστατεύει από την άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον, την μονώνει ηλεκτρικά ή θερμικά και προκαλεί την μείωση της έντασης του δυναμικού διάβρωσης .

Βασικός παράγοντας της λειτουργίας των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων και γενικά τέτοιων ουσιών, είναι το πόσο καλά έχουν προσφυθεί στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος Έτσι η επιφάνεια του μετάλλου πρέπει να έχει τέτοια τραχύτητα έτσι ώστε να επιτευχθεί η σωστή πρόσφυση της ουσίας. Η συνήθης προετοιμασία της επιφάνειας του μετάλλου είναι η ψηγατοβολή που ταυτόχρονα παρέχει και καθαρισμό της επιφάνειας.

### 11.2 ΕΙΔΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Τα οργανικά επιστρώματα διακρίνονται σε:

#### § Χρώματα.

§ **Βερνίκια** : Είναι μίγματα ενός ελαίου που ξηραίνεται με οξείδωση, διαλυμένων ρητινών και ενός πτητικού αρωματικού.

§ **Λάκες** : Αποτελούνται κυρίως από φυσικές ή συνθετικές ρητίνες σε ένα πτητικό οργανικό διαλύτη, αλλά υπάρχουν λάκες με συνδεδετικά διαλυτά σε νερό και άλλες που περιέχουν και πιγμέντα.

### 11.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Τα οργανικά επιστρώματα είναι συνήθως μίγματα τεσσάρων συστατικών: του συνδεδετικού , του πιγμέντου , του διαλύτη και των προσθέτων.

#### 11.3.1 ΣΥΝΔΕΤΙΚΑ ΜΕΣΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Το συνδεδετικό αποτελεί το πιο σημαντικό από τα συστατικά των χρωμάτων καθώς εξασφαλίζει την προσκόλληση και συνοχή μέσα στο στρώμα αυτού. Η φύση του καθορίζει το

τύπο και τις ιδιότητες του χρώματος (διαλυτότητα, διαπερατότητα, μηχανικές ιδιότητες, ρεολογική συμπεριφορά).

Σαν συνδεδετικά χρωμάτων, τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά είναι συνθετικά πολυμερή (αλκυλικές, βινυλικές, εποξειδικές ή αμινορητίνες, εποξειδικές ρητίνες με πίσσα (cole tar epoxy), πολυεστέρες, πολυουρεθάνες παράγωγα του φυσικού καουτσούκ ή τεχνητού καουτσούκ) σαν αιώρημα σε νερό (χρώματα υδατικής διασποράς ή πλαστικά χρώματα) ή σε φυσικά έλαια (π.χ. λινέλαιο) ή σε οργανικά μέσα όπως εστέρες, κετόνες και αρωματικοί υδρογονάνθρακες (μη υδατικά χρώματα).

Μετά την εφαρμογή, το διαλυμένο έλαιο οξειδώνεται και πολυμερίζεται σε στερεά διαδικασία που μπορεί να επιταχυνθεί από μικρές ποσότητες καταλύτη. Στις περιπτώσεις χρησιμοποίησης ρητινών, μετά την εφαρμογή ξηραίνονται με εξάτμιση του διαλύτη στον αέρα ή με πολυμερισμό μέσω θερμότητας ή με προσθήκη κατάλληλων καταλυτών. Οι διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά τη στερεοποίηση διακρίνονται σε τρεις τύπους:

- **Φυσική ξήρανση** : Η ανάπτυξη του φιλμ με φυσική ξήρανση οφείλεται στην εξάτμιση των διαλυτών που υπάρχουν στο υγρό επίστρωμα αμέσως μετά την εφαρμογή αυτού.
- **Χημικός σχηματισμός πλέγματος** : Με τη χημική γήρανση ο σχηματισμός του φιλμ είναι αποτέλεσμα χημικής αντίδρασης. Τα μόρια του συνδεδετικού αντιδρούν και δίνουν ένα πολυμερές τρισδιάστατο μόριο το οποίο κανονικά δεν μπορεί να διαλυθεί ξανά αφού οι δράσεις είναι μη αντιστρεπτές. Παραδείγματα επιστρωμάτων με τέτοια συνδεδετικά είναι τα εποξειδικά και τα πολυεστερικά.
- **Συσσωμάτωση** : Σε επιστρώματα διασποράς, κυρίως στα υδατικά, το συνδεδετικό δεν διαλύεται, αλλά διασπείρεται σε μικρά τεμάχια. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη τα πολυμερή σωματίδια συνενώνονται μεταξύ τους και δημιουργούν ένα αδιάλυτο φιλμ.

### 11.3.2 ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Ο διαλύτης χρησιμοποιείται όταν το συνδεδετικό είναι στερεά ουσία σε συνηθισμένη θερμοκρασία και επιτρέπει την εφαρμογή του στρώματος σε υγρή κατάσταση καθώς οδηγεί σε μείωση του ιξώδους. Το διαλυτικό (η φύση και το ποσό του) επηρεάζει τη συνολική συγκέντρωση των διαφόρων ουσιών του χρώματος και επομένως, την ταχύτητα πήξης του, ιδιαίτερα δε την ανακλαστικότητα του τελικού επιστρώματος μετά την πήξη του. Ο διαλύτης δεν είναι απαραίτητος όταν το επίστρωμα περιέχει έλαιο χαμηλού ιξώδους. Ο ρυθμός εξάτμισης των διαλυτών εξαρτάται κυρίως από τον τρόπο επίστρωσης του χρώματος . Αν ο διαλύτης δεν εξατμιστεί πλήρως, το χρώμα συνήθως αστοχεί λόγω του ότι δημιουργούνται φλύκταινες ή βελονισμοί. Γι' αυτό, επιβάλλεται, όταν χρησιμοποιούνται τέτοια υλικά να αφήνεται το επίστρωμα αρκετό καιρό για να στεγνώσει. Τυπικά διαλυτικά είναι υδρογονάνθρακες (όπως βενζόλιο, τολουόλιο , ξυλένιο), κετόνες, αλκοόλες, εστέρες κ.α. Για περιβαλλοντικούς λόγους αναπτύσσονται νέα επιστρώματα με λιγότερους οργανικούς διαλύτες, όπως τα υδατικά χρώματα.

Συνήθως στο διαλυτικό προστίθενται αραιωτικά για να ρυθμιστεί η επιφανειακή τάση του διαλύματος και η διεπιφανειακή τάση μετάλλου - χρώματος έτσι ώστε να προκύψουν καλύτερες συνθήκες εξάπλωσης του χρώματος. Είναι, επίσης, δυνατά τα αραιωτικά να καθορίσουν την ταχύτητα πήξης του χρώματος. Τα υλικά αυτά πρέπει να είναι αναμίξιμα τόσο με το διαλύτη όσο και με το συνδεδετικό μέσο και περισσότερο πτητικά από τον πραγματικό διαλύτη. Τα πιο κοινά αραιωτικά είναι το νέφτι, η κηροζίνη και το νερό.

### 11.3.3 ΠΙΓΜΕΝΤΑ

Τα πιγμέντα χρησιμοποιούνται για τη δομική ενίσχυση του επιστρώματος, για να προσδώσουν χρώμα και γυαλάδα, για την προστασία του μετάλλου, για ενίσχυση της αδιαπερατότητας και για να διατηρήσουν την στιλπνότητα. Τα πιγμέντα που προστίθενται για τις πρώτες στρώσεις έχουν κυρίως μια δράση αναστολέα καθώς απορροφούν ή αντανακλούν την υπεριώδη ακτινοβολία και τη μετατρέπουν σε έναν παράγοντα αβλαβή. Είναι ξηρές σκόνες αδιάλυτες στο χρώμα και διασπείρονται σ' αυτό με μια τεχνική αλέσματος. Η φύση τους κυμαίνεται από φυσικά μεταλλεύματα μέχρι συνθετικές οργανικές ενώσεις. Ευρύτατα χρησιμοποιούμενα πιγμέντα είναι τα οξειδία του σιδήρου, το διοξείδιο του τιτανίου, ο άνθρακας κ.α. Το μέγεθος των σωματιδίων των ανόργανων πιγμένων που χρησιμοποιούνται στις βαφές κυμαίνεται μεταξύ 0.50-10μm, ενώ εκείνο των διαφανών πιγμένων μεταξύ 0.01-0.05μm

Τα πιγμέντα πρέπει να είναι συμβατά με το συνδετικό υλικό και φυσικά να μην αλλοιώνονται εξαιτίας του περιβάλλοντος στο οποίο εφαρμόζονται. Τα υδατοδιαλυτά άλατα ενισχύουν τη διαβρωτική δράση και γι' αυτό πρέπει να χρησιμοποιούνται πιγμέντα μικρής περιεκτικότητας σε άλατα στο αστάρι (primer), για εφαρμογή σε χάλυβες.

Η επιλογή ενός πιγμέντου γίνεται με βάση των ιδιοτήτων του:

- **Χρώμα:** το χρώμα θα πρέπει να είναι ανθεκτικό σε διαφορετικά περιβάλλοντα, να μην ξεθωριάζει / σκουραίνει.
- **Αδιαφάνεια :** το πιγμένο πρέπει να εμποδίζει το φως να φτάνει στο υπόστρωμα. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με το να το διασκορπίζει, είτε με το να το αντανακλά (λευκά πιγμέντα) ή να το απορροφά (χρωματιστά πιγμέντα).
- **Διάρκεια/αντοχή :** απορρόφηση ή ανάκλαση της υπεριώδους ακτινοβολίας για την προστασία του πολυμερούς συστήματος ,αντοχή του χρώματος μετά από βύθιση σε νερό (περιορισμός διέλευσης μορίων νερού ή ιόντων προς το υπόστρωμα), αντοχή στη φωτιά (διαστολή του φιλμ κατά την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες), βιοκτόνες ιδιότητες (μυκητοκτόνα πιγμέντα), αντιδιαβρωτικές ιδιότητες.
- **Μηχανικές ιδιότητες :** σκληρότητα ,ανθεκτικότητα σε απόξεση, κρούση, λυγισμό κτλ.
- **Χημική αντοχή και δραστηριότητα :** τα χρώματα θα πρέπει να αντιστέκονται στην υποβάθμιση των ιδιοτήτων του διαλύτη, στα έλαια, οξέα, λίπη, αλκάλια και άλλα χημικά.
- **Έκχυση :** η ιδιότητα του πιγμέντου να διαλύεται σε περισσότερους από έναν διαλύτες.
- **Ρεολογικές ιδιότητες :** μετά από μεγάλης διάρκειας αποθήκευση, τα συστατικά του χρώματος δεν πρέπει να κατακάθονται στον πυθμένα του δοχείου αποθήκευσης και επιπλέον να είναι δυνατή η εφαρμογή του σε παχιές στρώσεις χωρίς το χρώμα να στάζει.

- **Θερμική σταθερότητα :** να μην αλλάζει δηλαδή η φυσική κατάσταση του πιγμέντου όταν βρίσκεται σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

## ΕΙΔΗ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ

**1) Φυσικά-συνθετικά πιγμέντα :** πολλά ανόργανα πιγμέντα παράγονται από ιζηματογενή πετρώματα και υφίστανται κατάλληλη προεργασία. Συχνά υπάρχουν συνθετικά ισοδύναμα πιγμέντα, φαινομενικά τα ίδια αλλά συχνά με διαφορετικές ιδιότητες. Η κύρια οικογένεια φυσικών πιγμέντων είναι τα οξειδία του σιδήρου (ώχρα, όμβρα, σιέννα και κόκκινα, κίτρινα και μαύρα οξειδία του σιδήρου).

Τα δύο πιο συνηθισμένα ανόργανα πιγμέντα είναι το διοξείδιο του τιτανίου (το πιο σύνηθες λευκό πιγμέντο, άριστης καλυπτικότητας και σταθερότητας σε υπεριώδη ακτινοβολία) και το οξείδιο του σιδήρου (το πιο σύνηθες κόκκινο πιγμέντο που χρησιμοποιείται στα ανώτερα και κατώτερα επιστρώματα) .

**2) Οργανικά-ανόργανα πιγμέντα :** τα ανόργανα πιγμέντα αποτελούνται από ξεχωριστά σωματίδια, συνήθως κρυσταλλικά, που βρίσκονται σε διασπορά μέσα στο χρώμα, συνήθως με τη βοήθεια προσθέτων που βελτιώνουν τη συμβατότητά τους με τα διάφορα είδη ρητινών.

Τα οργανικά πιγμέντα είναι συνήθως πολύπλοκα οργανικά μόρια, κάποια από τα οποία είναι μερικώς διαλυτά σε συγκεκριμένες ρητίνες και διαλύτες. Το βασικό τους χαρακτηριστικό είναι η ποικιλία χρωμάτων που μπορούν να δώσουν αλλά και η ευαισθησία τους.

Ακολουθεί ταξινόμηση των διαφόρων τύπων πιγμέντων ανάλογα με το είδος της χρήσης τους.

**α. Αντιδιαβρωτικά:** Το κύριο συστατικό ενός αντιδιαβρωτικού χρώματος είναι ένας αριθμός ουσιών, που υπάγονται στις ακόλουθες κατηγορίες και επιτείνουν τις αντίστοιχες ιδιότητες:

- § **i.** Ουσίες που επιτείνουν τη μόνωση της επιφάνειας από το περιβάλλον. Βασικά ελαττώνουν τυχόν πορώδες του φορέα.
- § **ii.** Υδρόφοβες ουσίες όπως οι σιλικόνες.
- § **iii.** Ουσίες με δίπολα μόρια (μοριακές κόλλες) που με το θετικό τμήμα τους προσανατολίζονται στην αρνητική επιφάνεια του μετάλλου και ελαττώνουν το δυναμικό διάβρωσης, ενώ σύγχρονα παρεμβάλλουν εμπόδια στη διάχυση των ιόντων του μετάλλου.
- § **iv.** Ουσίες που αυξάνουν την ηλεκτρική αντίσταση του φορέα (μίκια).
- § **v.** Σκόνες ανοδικότερων του υποστρώματος μετάλλων, π.χ. ψευδάργυρος, αλουμίνιο, μαγνήσιο, που δρουν σαν θυσιαζόμενες άνοδοι, προστατεύοντας καθοδικά το μέταλλο.
- § **vi.** Ουσίες που δρουν με θυσιαζόμενες αταξίες (θηραϊκή γη, SIMAC).



**β. Βελτιωτικά :** Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν ουσίες που χρησιμοποιούνται για την αισθητική βελτίωση των επιστρωμάτων (θολερότητα, ανακλαστικότητα, μεταλλική λάμψη κ.λ.π.).

**γ. Επιβραδυντές :** Σε συνδυασμό με τις παραπάνω αντιδιαβρωτικές ουσίες ή και μόνες τους, προστίθενται ουσίες επιβραδυντικές της διάβρωσης, όπως είναι  $Pb_3O_4$  (μίνιο) κυρίως για σιδηρούχα υποστρώματα,  $ZnCrO_4$ , φωσφορικά άλατα,  $Ca_2PbO_4$

**δ. Χρωστικές ουσίες :** Προστίθενται επίσης ουσίες όπως  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Ca_2PbO_4$ , για να προσδώσουν άσπρο χρώμα,  $CoO$  για μπλε,  $CdS$ ,  $Pb_3O_4$ , για κόκκινο,  $CaS$  για κίτρινο,  $BaCrO_4$  για πορτοκαλί,  $Fe_3O_4$  για μαύρο κ.λ.π.

### 11.3.4 ΠΡΟΣΘΕΤΑ

Ένα χρώμα σπάνια αποτελείται μόνο από ένα πιγμέντο σε διασπορά σε ένα συνδετικό μέσο. Συνήθως προστίθενται σε αυτό σε μικρές ποσότητες βοηθητικές ουσίες, τα πρόσθετα.

Τα πρόσθετα διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες:

- **Ξηραντικά πρόσθετα:** Αποτελούν την πιο σημαντική κατηγορία προσθέτων. Είναι οργανικά άλατα μετάλλων όπως το κοβάλτιο, το μαγγάνιο και ο μόλυβδος. Χρησιμοποιούνται σε όλα τα ξηραίνόμενα στον αέρα και σε πολλά ξηραίνόμενα σε φούρνο χρώματα.
- **Αντιοξειδωτικά πρόσθετα:** Χρησιμοποιούνται για την αποφυγή σχηματισμού πηγματος στα τοιχώματα των δοχείων και για να ελαττώσουν την οξείδωση της περισσειας του χρώματος που στραγγίζει από τα αντικείμενα και ανακυκλώνεται.
- **Επιφανειακά ενεργά πρόσθετα:** Διευκολύνουν και διατηρούν τη διασπορά των στερεών κατά την αποθήκευση, καθώς και την ομοιογένεια του μίγματος κατά την ξήρανση του χρώματος.
- **Παχυντές και παράγοντες αντικαθίζησης:** Επηρεάζουν τη ροή και ελαττώνουν την προστα κάτω ροή του χρώματος αμέσως μετά την επικάλυψη αποτρέποντας την ανομοιόμορφη (παχύτερη) κάλυψη του κάτω άκρου του αντικειμένου.
- **Διαμορφωτές επιστρώματος:** Επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της ροής προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη μέθοδος επίχρισης (π.χ. πινέλο, εκνέφωση) και μεταβάλλουν το ιξώδες του υγρού από το οποίο επηρεάζεται το πάχος της επικάλυψης.

### 11.4 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ

Κατά την επιλογή ενός συστήματος επικάλυψης γίνεται αρχικά προσδιορισμός του περιβάλλοντος στο οποίο θα βρεθεί η κατασκευή ή το αντικείμενο που πρόκειται να προστατευθεί και κατόπιν η επιλογή του καλύτερου συστήματος, η οποία βασίζεται στην κατά το δυνατόν ευρύτερη κάλυψη των παρακάτω κριτηρίων:

- **1. Καλύτερη δυνατή σταθερότητα στις αναμενόμενες συνθήκες, δηλαδή αντίσταση που εμφανίζει στα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος (όπως υγρασία, βιομηχανικά**

αέρια, υπεριώδεις ακτινοβολίες), χημική αντίσταση (όπως σε οξέα, αλκάλια, άλατα), μηχανική αντίσταση (σε τριβή, δόνηση κλπ.), θερμική αντίσταση, αντίσταση στην ώσμωση κ.λ.π.

- **2.** Ελαχιστοποίηση του κόστους εργασίας για την προκατεργασία της επιφάνειας, την εφαρμογή και την επιδιόρθωση του επιστρώματος, καθώς και για την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών επιδράσεων.
- **3.** Ελαχιστοποίηση του κόστους πρώτων υλών σε σχέση όχι μόνο με την τρέχουσα τιμή του χρώματος αλλά και με τον αναμενόμενο χρόνο ζωής του.
- **4.** Περιβαλλοντικές επιδράσεις του επιστρώματος και της διαδικασίας εφαρμογής του. Πρέπει να λαμβάνονται υπόψη περιβαλλοντικοί νόμοι και κανονισμοί που αφορούν τη σύνθεση και τον τρόπο εφαρμογής των διαφόρων χρωμάτων και συστημάτων επικάλυψης.

Είναι προφανές ότι δεν υπάρχει ένα χρώμα που να ικανοποιεί όλες αυτές τις απαιτήσεις, όπως επίσης δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστεί κάθε χρώμα σε κάθε επιφάνεια.

## **11.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ**

Τα οργανικά επιστρώματα προστατεύουν το μεταλλικό υπόστρωμα από τη διάβρωση με τρεις τρόπους:

- **1.** Δρώντας ως φράγματα, που αυξάνουν το δρόμο διείσδυσης των διαβρωτικών παραγόντων, απομονώνοντας το υπόστρωμα από διαβρωτικές ουσίες όπως νερό, οξυγόνο, χλωριόντα κ.α.
- **2.** Δρώντας ως φορείς αναστολέων της διάβρωσης. Συνήθως περιλαμβάνουν υδατοδιαλυτά πιγμέντα, που προκαλούν αναστολή της ανοδικής ή της καθοδικής δράσης.
- **3.** Δρώντας ως θυσιαζόμενα επιστρώματα.. Δρουν σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο παρέχουν καθοδική προστασία μέσω των ενεργών πιγμένων που περιέχουν, π.χ. ψευδάργυρος σε ηλεκτρική επαφή με το χάλυβα. Στο δεύτερο κλείνουν με τα προϊόντα του πρώτου σταδίου τους πόρους (επίστρωμα φράγμα).

## **11.6 ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ**

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα είναι από τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο για την προστασία των μετάλλων. Έχει υπολογιστεί ότι περίπου το 50% των μεταλλικών επιφανειών, που απαιτούν επιφάνεια χωρίς πόρους με καλή εμφάνιση και με προστατευτικές ιδιότητες, καλύπτονται με κάποιο είδος αντιδιαβρωτικού χρώματος και το 40% με πορώδη αντιδιαβρωτικά. Για τις υπόλοιπες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται άλλα επικαλυπτικά (επιμεταλώσεις, ανοδιώσεις κ.λ.π.).

### **11.6.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ**

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα πρέπει να έχουν τις ίδιες ιδιότητες, που απαιτούνται για τα άλλα επιστρώματα, δηλαδή ορισμένο πάχος, ορισμένη συνάφεια και σκληρότητα,

ορισμένο πορώδες κ.λ.π. Όμως η βασική ιδιότητα τους, είναι η αυξημένη ηλεκτρική αντίσταση που παρουσιάζουν, με αποτέλεσμα, με την παρουσία τους στην επιφάνεια της κατασκευής, να έχουμε μείωση του ρεύματος διάβρωσης άρα και ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης.

Τονίζεται ότι, τα αντιδιαβρωτικά χρώματα, κύριος στόχος των οποίων είναι η προστασία από τη θαλάσσια διάβρωση, πρέπει να παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τις συνηθισμένες επικαλύψεις που συχνά χρησιμοποιούνται, όσον αφορά τη συνάφεια, την αντίσταση σε χημικά περιβάλλοντα και στις καιρικές συνθήκες, την υγρασία, τη συνεκτικότητα κ.ά. Επίσης σε περιβάλλον αλάτων τα αντιδιαβρωτικά χρώματα, πρέπει να παρουσιάζουν αντίσταση στη μεταφορά ιόντων. Σημαντικό είναι επίσης να ακολουθούν τις συστολές και διαστολές της επιφάνειας πάνω στην οποία έχουν εφαρμοστεί. Όσον αφορά το πορώδες, σε αντιδιαβρωτικά χρώματα με σκόνη μετάλλων, θα πρέπει αυτό να είναι αρκετό, ώστε να υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ σκόνης και μετάλλου, που προστατεύεται μέσω του ηλεκτρολύτη και για να απομακρύνει τα προϊόντα της διάβρωσης. Το ίδιο ισχύει και για τα αντιρρυπαντικά χρώματα, για να υπάρχει η αντίστοιχη επαφή του αντιδιαβρωτικού χρώματος που είναι από κάτω, και για να διευκολύνεται η έκπλυση του αντιρρυπαντικού.

Στην συνέχεια αναλύονται διεξοδικότερα οι ιδιότητες των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων:

- **α. Πάχος :** Η χρονική αντοχή ενός μετάλλου ή κράματος είναι ανάλογη του πάχους του αντιδιαβρωτικού χρώματος που το προστατεύει. Αυτό δικαιολογείται από την άποψη ότι μεγάλο πάχος καταναλώνεται μετά από μεγάλο χρόνο, καθώς και από το ότι κατά τη διάβρωση με βελονισμούς τα ιόντα του μετάλλου ή κράματος που προστατεύεται, έχουν να διατρέξουν μεγαλύτερη διαδρομή. Πρέπει ωστόσο να ονιστεί ότι μεγάλα πάχη αντιδιαβρωτικού χρώματος είναι σε μεγάλο βαθμό αντιοικονομικά, ενώ δεν είναι δεδομένο αν το υπερβολικά μεγάλο πάχος έχει τη δυνατότητα να παρακολουθεί το μέταλλο σε όλη τη διάσταση του.
- **β. Πορώδες :** Μη πορώδη επιστρώματα δρουν ανασταλτικά στην άμεση επαφή μεταξύ διαβρωτικού περιβάλλοντος και προστατευόμενου μετάλλου, άρα περιορίζουν την διάβρωση. Ωστόσο, σε επιστρώματα με σκόνη μετάλλων, το πορώδες πρέπει να είναι αρκετό, ώστε να υπάρχει ηλεκτρική επαφή μεταξύ της σκόνης και του μετάλλου που προστατεύεται.
- **γ. Συνάφεια :** Ονομάζουμε συνάφεια την όσο το δυνατόν ισχυρότερη πρόσφυση, μεταξύ του προστατευόμενου μετάλλου με το αντιδιαβρωτικό χρώμα και είναι σημαντική μιας και σε μεγάλο βαθμό καθορίζει την αντοχή του χρώματος σε αποφλοιώση.
- **δ. Σκληρότητα :** Η έλλειψη ικανοποιητικής σκληρότητας είναι δυνατόν να οδηγήσει σε τραυματισμό και αποφλοιώση του αντιδιαβρωτικού χρώματος.
- **ε. Συνοχή :** Η συνοχή ελέγχεται όπου είναι δυνατόν με έλξη ελάσματος, που φέρει το στρώμα της ουσίας και γίνεται έλεγχος της ρηγματώσής της. Ως μέτρο της συνοχής παίρνεται η δύναμη, για την οποία φάνηκαν οι ρηγματώσεις. Άλλη μέθοδος είναι να τοποθετηθεί η ουσία πάνω σε λάστιχο και να καταπονηθεί σε έλξη.
- **στ. Αντίσταση στο νερό :** Είναι προφανές ότι η συνεχής έκθεση του συστήματος μετάλλου -επικάλυψης στο θαλασσινό νερό μπορεί να επιφέρει μείωση της συνάφειας

ή της αντοχής της επικάλυψης με σχηματισμό φλукταινών (Blistering) ή ρηγματώσεως της (Cracking).

- **ζ. Χημική αντίσταση σε αλκαλικά διαλύματα :** Η χημική αντίσταση (ή χημική αντοχή) στα αλκαλικά διαλύματα, μπορεί να τεθεί υπό έλεγχο, μιας και τα αντιδιαβρωτικά χρώματα καθώς και οι άλλες καλυπτικές ουσίες συνδυάζονται με τη μέθοδο της καθοδικής προστασίας.
- **η. Χαμηλή απορρόφηση υγρασίας :** Με την έκφραση χαμηλή απορρόφηση υγρασίας, εννοούμε την ποσότητα του νερού που παραμένει μεταξύ των μορίων της βασικής ρητίνης. Με την έκθεση της επικάλυψης στο θαλασσινό νερό, επέρχεται ισορροπία στην απορρόφηση υγρασίας, η οποία διατηρείται με την εξάτμιση του νερού όταν η επικάλυψη βρεθεί σε ξηρό περιβάλλον και με την απορρόφηση νερού όταν βρεθεί σε θαλασσινό. Όσο χαμηλότερη είναι η απορρόφηση υγρασίας από την επικάλυψη τόσο πιο αποτελεσματική είναι η επικάλυψη για την προστασία του μετάλλου ή του κράματος. Ιδιαίτερα για τα αντιδιαβρωτικά χρώματα που χρησιμοποιούνται για τα ύφαλα ναυπηγικών κατασκευών απαιτείται μηδενική απορρόφηση υγρασίας.
- **θ. Ρυθμός μεταφοράς υγρασίας :** Σαν ρυθμό μεταφοράς υγρασίας (P.M.Y.) ορίζουμε το ρυθμό με τον οποίο το νερό περνά μέσα από το φιλμ της επικάλυψης. Ο P.M.Y. είναι εξαιρετικά σημαντικό μέγεθος και καθορίζει την προστασία του μετάλλου ή του κράματος. Κάθε επικάλυψη έχει διαφορετικό P.M.Y. ενώ όσο μικρότερος είναι αυτός τόσο καλύτερη κρίνεται η επικάλυψη.
- **ι. Αντίσταση στην ώσμωση :** Ονομάζουμε ώσμωση τη μεταφορά νερού διαμέσω ημιπερατής μεμβράνης από ένα διάλυμα μικρής συγκέντρωσης σε ένα διάλυμα μεγάλης συγκέντρωσης. Οι οργανικές επικαλύψεις συμπεριφέρονται σαν ημιδιαπερατές μεμβράνες. Όταν αυτές τοποθετηθούν σε επιφάνεια που έχει χλωριόντα ή άλλα ιόντα, αυτά υποβοηθούν το σχηματισμό διαλύματος μεγάλης συγκέντρωσης με αποτέλεσμα τη δημιουργία φλукταινών (Blistering) στις περιοχές αυτές από τη μεταφορά νερού προς τη διεπιφάνεια επικάλυψης -μετάλλου. Είναι προφανές ότι όσο μεγαλύτερο είναι το φαινόμενο της ώσμωσης, τόσο μειώνεται η διάρκεια ζωής και η αποτελεσματικότητα της επικάλυψης.

**-ια. Αντίσταση στην ιοντική μεταφορά :** Κρίνεται απαραίτητη η αντίσταση στη μεταφορά ιόντων ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ), τα οποία όταν περάσουν μέσα από το φιλμ, συμβάλλουν στη διάβρωση του μετάλλου ή κράματος που προστατεύει η επικάλυψη.

**-ιβ. Αντίσταση στην ηλεκτροενδόσμωση :** Ονομάζουμε ηλεκτροενδόσμωση το φαινόμενο της μεταφοράς νερού διαμέσω μεμβράνης, κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος προς την κατεύθυνση του πόλου που έχει το ίδιο φορτίο προς τη μεμβράνη. Οι περισσότερες επικαλύψεις είναι αρνητικά φορτισμένες και οι μεταλλικές περιοχές γύρω από μια ασυνέχεια της επικάλυψης, είναι καθοδικές και περιέχουν περίσσεια ηλεκτρονίων.

**-ιγ. Πυκνότητα του στρώματος :** Οι συνηθισμένες μέθοδοι ζύγισης χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της πυκνότητας του στρώματος του χρώματος, ενώ σε πορώδες φιλμ ο υπολογισμός είναι δύσκολος με τέτοιου είδους μεθόδους.

**-ιδ. Συγκέντρωση όγκου πιγμέντου :** Ορίζουμε συγκέντρωση όγκου πιγμέντου (P.V.C.: Pigment Volume Concentration) το λόγο του όγκου του πιγμέντου στη μονάδα όγκου ενός δοσμένου μίγματος πιγμέντου-φορέα (μόνο τα στερεά λαμβάνονται υπόψη) και εκφράζεται από τη σχέση:

$$P.V.C. = V\pi / (V\pi + V\phi )$$

όπου,  $V\pi$  : ο όγκος του πιγμέντου, και  $V\phi$  : ο όγκος του φορέα

Τονίζεται ότι είναι άμεση η εξάρτηση της συμπεριφοράς ενός αντιδιαβρωτικού χρώματος από το κρίσιμο Critical.P.V.C.

**-ιε. Εσωτερικές τάσεις :** Οι εσωτερικές τάσεις κυρίως συνδυάζονται με την πρόσφυση των επικαλύψεων. Μεγάλες εσωτερικές τάσεις συνδυάζονται σε εύθρυπτη επικάλυψη. Οι εσωτερικές τάσεις αναπτύσσονται κατά κύριο λόγο σαν αποτέλεσμα της ξήρανσης του φιλμ, όπου το πάχος του φιλμ ελαττώνεται καθώς στερεοποιείται.

**-ιστ. Μηχανικές ιδιότητες :** Έχει αποδειχθεί από διάφορες έρευνες ότι οι μηχανικές ιδιότητες του φιλμ μεταβάλλονται καθώς μεταβάλλεται ο δείκτης P.V.C. (αυξάνουν καθώς το P.V.C. τείνει προς το C.P.V.C.). Εκτός από τις μηχανικές ιδιότητες του φιλμ, σημαντικές είναι και οι μηχανικές ιδιότητες του όλου συστήματος για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς της επικάλυψης αφού η συμπεριφορά μιας επικάλυψης επηρεάζεται από την αλληλεπίδραση του φιλμ με το μέταλλο που επικαλύπτεται. Οι πιο κοινές από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται είναι οι μετρήσεις σκληρότητας και αντοχής σε κρούση. Προσπάθειες έχουν γίνει και για τη συσχέτιση της σκληρότητας του φιλμ με τις ελαστικές ιδιότητες της επικάλυψης. Επειδή όμως είναι άμεση η επιρροή της σκληρότητας τόσο από το βάρος που εφαρμόζουμε όσο και από το ρυθμό εφαρμογής του βάρους αυτού, δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα καμία μέθοδος που να συσχετίζει την σκληρότητα του φιλμ με τις ελαστικές ιδιότητες της επικάλυψης.

**-ιζ. Οπτικές ερμηνείες της επικάλυψης :** Για την ερμηνεία των οπτικών ιδιοτήτων μιας επικάλυψης χρησιμοποιούνται, το χρώμα και η ανακλαστικότητα.

**-ιη. Ρεολογικές ιδιότητες αντιδιαβρωτικών χρωμάτων :** Έχει βρεθεί πως οι ρεολογικές ιδιότητες των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων παίζουν αποφασιστικό ρόλο στην αποθήκευση, την εφαρμογή και το σχηματισμό του στρώματος ενός χρώματος. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η μελέτη του ιξώδους, κάτω από διάφορες συνθήκες.

**-ιθ. Ιδιότητες πρόσφυσης των αντιδιαβρωτικών χρωμάτων :** Η συμπεριφορά μιας επικάλυψης σε μεγάλο βαθμό εξαρτάται από τις ιδιότητες πρόσφυσης της. Θεωρείται πως το φαινόμενο της πρόσφυσης συμβαίνει στη διεπιφάνεια επικάλυψης-μετάλλου και οφείλεται σε δυνάμεις που αναπτύσσονται εκεί.

**-ικ. Ιδιότητες γήρανσης των επικαλύψεων:** Οι ιδιότητες γήρανσης μιας επικάλυψης συσχετίζουν τη συμπεριφορά της σε διάφορα περιβάλλοντα. Η μελέτη των ιδιοτήτων αυτών μας δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της ανθεκτικότητας της επιφάνειας, όταν αυτή βρίσκεται σε διάφορα περιβάλλοντα: ηλιακή ακτινοβολία (UV ακτινοβολία), θερμοκρασιακές αλλαγές, οξυγόνο ή άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας και υγρασία.

## 11.7 ΑΣΤΑΡΙΑ (PRIMING SYSTEMS)

Ο σκοπός των αρχικών επιστρώματων είναι να παρέχουν καλή πρόσφυση στα επιστρώματα που θα ακολουθήσουν και να συνεισφέρουν στην προστασία από την διάβρωση. Κανένας από τους τύπους των επιστρώματων δεν κατέχει από μόνος του όλες τις βασικές ιδιότητες που απαιτούνται για προστασία από τη διάβρωση. Παρ' όλα αυτά, συνδυασμοί δύο ή περισσότερων τύπων είναι δυνατόν να δώσει έναεπικαλυπτικό σύστημα το οποίο να πληρεί όλες τις ιδανικές απαιτήσεις. Πρέπει να τονίσουμε ότι ο μηχανισμός προστασίας από τη διάβρωση από ατμοσφαιρικές επιρροές, είναι αρκετά διαφορετικός από τον αντίστοιχο σε μεταλλικές κατασκευές βυθισμένες στο νερό. Αυτό είναι κάτι που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την επιλογή αντιδιαβρωτικών συστημάτων.

Ένα τυπικό σύστημα χρώματος βασισμένο σε λάδια για χάλυβα εκτιθέμενο μόνο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, αποτελείται από ένα πρώτο στρώμα (primer coat), το οποίο περιέχει ενεργά χημικά εναντίον της σκουριάς, και έναν αριθμό τελικών επιστρώματων χρώματος (finishing coats of paint), καθένα από τα οποία έχει τις δικές του λειτουργίες στο συνολικό αντιδιαβρωτικό σύστημα.

Τα τελικά επιστρώματα δρουν σαν μια προχωρημένη γραμμή άμυνας, εναντίον των “εχθρών” : του νερού και του οξυγόνου. Όταν πρόκειται για χρώματα που περιέχουν λάδια, συμπεριλαμβανομένων και των αλκυδικών, τα τελικά επιστρώματα, κάτω από συνθήκες υγρασίας, επιτρέπουν στο νερό να εισέλθει στο συνδετικό υλικό (το φιλμ φουσκώνει). Κατά τη διάρκεια μεταγενέστερων ξηρών περιόδων το νερό εγκαταλείπει το φιλμ του χρώματος. Παρ' όλα αυτά, κατά τη διάρκεια παρατεταμένων περιόδων υψηλής υγρασίας, όλο και περισσότερο νερό απορροφάται και κινείται διαμέσου των τελικών επιστρώματων, με αποτέλεσμα να διεισδύει στο αρχικό επίστρωμα (priming coat), φθάνοντας στην μεταλλική επιφάνεια. Στο αρχικό επίστρωμα, το νερό διαλύει μέρος των ενεργών χημικών συστατικών αυτού. Όσο μεγαλύτερες είναι οι ποσότητες των συστατικών αυτών, τόσο πιο μεγάλη είναι η αποτελεσματικότητα και η προστατευτική ικανότητα του αρχικού επιστρώματος. Χωρίς όμως την παρουσία των τελικών επιστρώματων, τα οποία ελαχιστοποιούν την ποσότητα του νερού που εισέρχεται στο αρχικό επίστρωμα και καταναλώνει τις περιορισμένες ποσότητες των χημικών, η ενεργή διάρκεια ζωής του primer θα ήταν σημαντικά μικρότερη. Κάποια στιγμή, τα προστατευτικά χημικά συστατικά του primer θα εξαντληθούν. Τότε, η προστασία εξαρτάται πλέον αποκλειστικά στην αποτελεσματικότητα των τελικών επιστρώματων, τα οποία τελικά αποσυντίθενται, οπότε είναι απαραίτητη η πλήρης απομάκρυνση όλων των χρωμάτων έως το γυμνό μέταλλο, για την εφαρμογή ενός νέου προστατευτικού συστήματος.

Αντίθετα, κάτω από το νερό, βασιζόμαστε μόνο στην προστατευτική δράση των τελικών επιστρώματων, τα οποία καλούνται να φράξουν την είσοδο του νερού. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η πίσσα και η άσφαλτος, οι οποίες έχουν πολύ χαμηλή διαπερατότητα και που δεν διογκώνονται εύκολα, είναι τα πιο κατάλληλα συστατικά. Η έλλειψη αντίστασης στις υπεριώδεις ακτινοβολίες και το σκούρο χρώμα τους δεν έχουν καμία συνέπεια, καθώς θα είναι αόρατες εκεί που θα βρίσκονται και δεν θα εκτίθενται στην ηλιακή ακτινοβολία. Είναι επίσης συνηθισμένο να ενισχύονται τέτοια υποβρύχια επιστρώματα με πιγμέντα, τα οποία κάνουν τη διαδρομή μέσα από τα επιστρώματα πιο δύσκολη.

Τα primers που βασίζονται στα, ιδιαίτερα αυτά που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λάδι, δεν είναι κατάλληλα για υποβρύχιες χρήσεις, διότι παρουσιάζουν έντονη διόγκωση εξαιτίας του νερού που διεισδύει σε αυτά, με άμεση επίδραση και στα άλλα επιστρώματα.

### 11.7.1 ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΣΤΑΡΙΩΝ

Το πρώτο στρώμα που εφαρμόζεται στο μέταλλο, το λεγόμενο primer, πρέπει να επιλέγεται συνετά, με βάση το βαθμό επεξεργασίας της προς επικάλυψη επιφάνειας, τον τύπο του τελικού επιστρώματος/επιστρωμάτων, καθώς και άλλους παράγοντες. Ένα ικανοποιητικό primer για χρήση ως μέρος ενός προστατευτικού συστήματος, πρέπει να έχει τις εξής ιδιότητες :

- **α.** Ικανότητα να “καταπνίγει” και να επιβραδύνει οποιεσδήποτε “διαβρωτικές” αντιδράσεις του βασικού μετάλλου στις γεωμετρικές ατέλειες της επιφάνειας, στα εκτεθειμένα σημεία ή κάτω από το συνεχές φιλμ.
- **β.** Καλή, συνεχή μεταλλική πρόσφυση σε επιφάνειες, οι οποίες δεν έχουν υποστεί καλή επεξεργασία-ανοχή για επιφανειακές ακαθαρσίες, ξένα σώματα, σκουριά, άλατα κ.λ.π.
- **γ.** Αντοχή στην αποφλοιώση και στην αστοχία λόγω φλукταινών στα ραγίσματα και στις οπές.
- **δ.** Καλό δέσιμο και συνοχή με τα τελικά επιστρώματα που εφαρμόζονται πάνω από αυτό, για την αποφυγή διάβρωσης κάτω από το φιλμ, για όσο το δυνατό μεγαλύτερο διάστημα.
- **ε.** Καλή αντοχή στην υγρασία και στις καιρικές συνθήκες, για να παρέχει ικανοποιητική προστασία στο μέταλλο, ακόμη και αν το μέταλλο προσωρινά προστατεύεται μόνο από το primer.
- **στ.** Γενική χημική αντίσταση, αν είναι δυνατό, με αυτή των τελικών επιστρωμάτων, έτσι ώστε το όλο προστατευτικό σύστημα να μην είναι ευαίσθητο σε έντονη χημική έκθεση.
- **ζ.** Να εφαρμόζεται εύκολα στις μεταλλικές επιφάνειες.
- **η.** Να στεγνώνει σχετικά γρήγορα.

### 11.8 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΥ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Στο σημείο αυτό αναλύονται οι παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή του αντιδιαβρωτικού επιστρώματος. Η σπουδαιότητα κάθε παράγοντα διαφέρει ανάλογα με την εφαρμογή. Παρ’ όλα αυτά, όσον αφορά τις περισσότερες εφαρμογές, οι παράγοντες έχουν καταγραφεί σε φθίνουσα σειρά προτεραιότητας.

- **α. Απαιτήσεις περιβάλλοντος :** Είναι σχεδόν προφανές ότι διαφορετικά περιβάλλοντα απαιτούν αντιδιαβρωτικά χρώματα με διαφορετικές ιδιότητες. Υπάρχουν όμως και πολλά περιβάλλοντα, τα οποία είναι τόσο επιβαρνημένα, ώστε να είναι αδύνατη η προστασία με κάποιο χρώμα. Ως τέτοια περιβάλλοντα θεωρούνται όσα προκαλούν ρυθμούς διάβρωσης μεγαλύτερους από 50 mpy (milliinch per year). Σε αυτά τα επιβαρνημένα περιβάλλοντα απαιτείται η χρήση ιδιαίτερα ανθεκτικών καλυπτικών ουσιών με ειδική σύσταση χρησιμοποιώντας συνθετικές ρητίνες ως

συνδετικό υλικό. Σε λιγότερο επιβαρημένα περιβάλλοντα μπορούν να γίνουν οι κατάλληλες προσαρμογές ως προς τον τύπο του επιστρώματος, την προετοιμασία της επιφάνειας και τη βαφή.

- **β. Αναμενόμενη διάρκεια ζωής του αντιδιαβρωτικού επιστρώματος :** Μεγάλης σημασίας είναι και η διάρκεια της προστασίας που παρέχει το χρώμα. Στην περίπτωση που έχει αποφασιστεί η μέθοδος προστασίας με αντιδιαβρωτικό χρώμα, είναι επιθυμητό να επιλεγεί αυτό με την όσο το δυνατό μεγαλύτερη διάρκεια. Όμως αν η διάρκεια της προστασίας δεν είναι το κυρίως ζητούμενο (κάτι που συμβαίνει συχνότερα από όσο θα μπορούσε κανείς να φανταστεί), μπορούν να επιλεγούν φθηνότερα χρώματα.
- **γ. Κόστος :** Ο συνυπολογισμός του είναι προφανής αλλά συχνά δε λαμβάνεται υπόψη. Οι απαιτούμενες διεργασίες για τη βαφή περιλαμβάνουν και την προετοιμασία της επιφάνειας. Αυτές οι δύο βασικές διεργασίες (προετοιμασία της επιφάνειας και βαφή) γίνονται καλύτερα και φθηνότερα όταν πραγματοποιούνται σε ειδικούς εργοστασιακούς χώρους ή αναλαμβάνονται από ειδικά εξοπλισμένες ομάδες τεχνικών. Για διαβρωτικά περιβάλλοντα η προετοιμασία της επιφάνειας φθάνει το 50% του συνολικού κόστους βαφής. Το κόστος του χρώματος έχει συνήθως μικρή συμμετοχή στο συνολικό κόστος.
- **δ. Καταλληλότητα προετοιμασίας της επιφάνειας και των μέσων εφαρμογής του χρώματος :** Σε ορισμένα περιβάλλοντα δεν είναι δυνατή η χρήση ορισμένων τεχνικών βαφής ή προετοιμασίας της επιφάνειας. Για παράδειγμα πολλές εταιρείες δεν επιτρέπουν τον καθαρισμό με ψηγματοβολή σε ανοιχτό χώρο στον οποίο συνήθως υπάρχουν πολλές ηλεκτροκίνητες μηχανές. Ακόμα όταν απαιτείται η χρήση ειδικών μηχανημάτων ορισμένες μέθοδοι καθαρισμού και βαφής μπορούν να εφαρμοστούν μόνο σε συγκεκριμένες εγκαταστάσεις (π.χ. χημικός καθαρισμός, ηλεκτροστατική βαφή).
- **ε. Ασφάλεια :** Οι συνηθισμένες απαιτήσεις ασφαλείας περιλαμβάνουν : αερισμό του χώρου, απομάκρυνση των διαλυτών από το χώρο βαφής, κατάλληλη και ασφαλή πρόσβαση στο προς βαφή αντικείμενο κ.λ.π. Πάντως ανάλογα με την περίπτωση πρέπει να έχουν προβλεφθεί και επιπρόσθετα μέτρα ασφαλείας. Για παράδειγμα, πολλοί εργάτες που εργάζονται σε χαλύβδινες κατασκευές (ψηλά κτίρια, γέφυρες) δυσκολεύονται (είναι επικίνδυνο) να περπατούν πάνω σε βαμμένο χάλυβα γιατί είναι γλιστερός. Σε αυτή την περίπτωση είναι προτιμότερο να είναι βαμμένος ο χάλυβας με επίστρωμα πλούσιο σε ψευδάργυρο.
- **στ. Ευκολία συντήρησης και επιδιόρθωση :** Πολλά επικαλυπτικά που προσφέρουν καλή και μεγάλης διάρκειας προστασία (π.χ. Zinc Rich Epoxy) είναι αρκετά δύσκολο να αντικατασταθούν σε περίπτωση φθοράς ή τοπικής αστοχίας. Η πρόσφυση πρόσφατα επιστρωμένων χρωμάτων σε παλιότερα επιστρώματα (π.χ. εποξειδικών, ουρεθάνης) είναι συνήθως μειωμένη με αποτέλεσμα την αποφλοίωση του πρόσφατου επιστρώματος. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουμε και με επιστρώματα που έχουν μεγάλο ποσοστό πιγμέντου. Αντίθετα τα θερμοπλαστικά, έχουν την ικανότητα να διαλύονται κατά την επίστρωση του νέου χρώματος σχηματίζοντας ένα επίστρωμα που είναι μίγμα μεταξύ του παλιού και του νέου χρώματος. Γενικά τα ελαιοχρώματα (αλκύλια, εποξειδικοί εστέρες και τα τροποποιημένα παράγωγα τους) παρουσιάζουν τα καλύτερα αποτελέσματα πάνω σε όχι καλά προετοιμασμένες επιφάνειες ή/και



πάνω σε παλαιά στρώματα χρώματος. Μάλιστα, ακριβώς για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται συχνά σε μη καθαρές επιφάνειες παρά το ότι έχουν σχετικά μικρότερη διάρκεια προστασίας.

- **ζ. Διακόσμηση και αισθητική :** Συνήθως το χρώμα, η στιλπνότητα και η γενική εμφάνιση του επιχρίσματος είναι μικρής σημασίας από την άποψη της προστασίας από τη διάβρωση. Παρ' όλα αυτά πολλά από τα αντιδιαβρωτικά χρώματα που είναι διαθέσιμα είναι ταυτόχρονα και αισθητικά ελκυστικά (π.χ. αλειφατική ουρεθάνη). Η αντιδιαβρωτική ικανότητα αυτών των χρωμάτων είναι περίπου η ίδια με αυτήν που έχουν π.χ. ορισμένα εποξικά των οποίων το κόστος είναι περίπου το μισό. Όμως η μεγάλη διαφορά στο αισθητικό αποτέλεσμα έχει οδηγήσει στην ευρύτατη χρήση τους, π.χ. της ουρεθάνης, (αυτοκίνητα, αεροπλάνα, δεξαμενές νερού και καυσίμων και σε πολλές κατασκευές οι οποίες είναι εκτεθειμένες σε κοινή θέα και η εξωτερική εμφάνιση τους είναι σημαντική).

## 11.9 ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Κύριος στόχος ενός αντιδιαβρωτικού χρώματος πέρα από τις αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες είναι να πληρεί και μια σειρά από άλλες προϋποθέσεις όπως αντοχή στις καιρικές συνθήκες (γήρανση), σκληρότητα, καλή συνάφεια με το υπόστρωμα, αντοχή στους μικροοργανισμούς και στο χρόνο και τελικά να είναι και αισθητικά αποδεκτό. Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα, που πληρούν τις παραπάνω προϋποθέσεις γενικά, είναι αυτά που μονώνουν το μέταλλο από το περιβάλλον (μη πορώδη), το μονώνουν ηλεκτρικά και θερμικά από την υγρασία, αυτά που ελαττώνουν το δυναμικό με δίπολα μόρια και που περιέχουν μέσα υλικά που θυσιάζονται γαλβανοστατικά για να προστατέψουν το υπόστρωμα, και τελικά χρώματα με συνδυασμό δράσεων. Στην συνέχεια γίνεται περιγραφή των μεθόδων αυτών:

### 11.9.1 ΜΟΝΩΣΗ

Οι προϋποθέσεις τις οποίες πρέπει να πληρούν τα αντιδιαβρωτικά χρώματα για μονώσουν το περιβάλλον είναι :

- **α.** να έχουν αντοχή στο νερό (να μην το απορροφούν)
- **β.** να έχουν αμελητέο συντελεστή μεταφοράς υδρατμών και συστατικών του διαβρωτικού περιβάλλοντος
- **γ.** να μην ευνοούν την όσμωση και την ηλεκτροενδόσμωση
- **δ.** να έχουν μικρή θερμική αγωγιμότητα

Γενικότερα, τα χρώματα αυτά πρέπει να χαρακτηρίζονται από έλλειψη πόρων:

- § **ι.** Αποκλεισμός μεταφοράς μάζας : Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα χρώματα που χρησιμοποιούνται για μόνωση της επιφάνειας του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον, πρέπει να είναι μη πορώδη. Έτσι αποκλείεται η μεταφορά μάζας (δηλαδή διαβρωτικών ουσιών) από το περιβάλλον στο μέταλλο και αντίστροφα.

§ **ii.** Μόνωση από το νερό και την υγρασία : Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά ενός χρώματος μπορεί να αυξηθεί με την χρησιμοποίηση επιφανειακά ενεργών ουσιών, οι οποίες μεγαλώνουν τη διαβροχή της επιφάνειας από το χρώμα αυξάνοντας έτσι και την προστασία. Το χρώμα γίνεται υδρόφοβο και ταυτόχρονα πιο εύχρηστο και πιο φτηνό.

§ **iii.** Θερμική μόνωση : Η θερμοκρασία είναι ο βασικότερος παράγοντας που επηρεάζει τη διαπερατότητα ενός στρώματος. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε επιτάχυνση της διάλυσης, προκαλώντας ταυτόχρονα διαστολή των πόρων του επιστρώματος. Αν η θερμοκρασία του διαβρωτικού διαλύματος είναι μεγαλύτερη από αυτή του περιβάλλοντος, θα πρέπει τα διάφορα στρώματα να μονώνουν και θερμικά το μέταλλο από το περιβάλλον.

### 11.9.2 ΠΑΘΗΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ

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

### 11.9.3 ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Είναι γνωστό ότι η ταχύτητα διάβρωσης άμεσα εξαρτάται από το δυναμικό διάβρωσης. Με βάση αυτό κατασκευάστηκαν αντιδιαβρωτικά χρώματα με κύριο στόχο την ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης. Ο διαχωρισμός τους γίνεται ως εξής:

- **α. Δίπολα μόρια :** Μερικά αντιδιαβρωτικά χρώματα δρουν με διπολικότητα των μορίων τους. Τα χρώματα αυτά δεν είναι απαραίτητο να βρίσκονται σε άμεση επαφή τους με την καθαρή επιφάνεια του μετάλλου, παρόλο που τότε δρουν καλύτερα, αλλά έχουν την ικανότητα να προστατεύουν τις ήδη σκουριασμένες επιφάνειες από τις οποίες έχουν απομακρυνθεί τα στρώματα των μη συνεκτικών οξειδίων (η επιφάνεια ωστόσο δεν έχει πλήρως καθαριστεί). Αυτό είναι δυνατό διότι επιδρούν με το θετικό τους τμήμα και ελαττώνουν το δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου και με τη βοήθεια των οξειδίων που είναι ημιαγωγοί.
- **β. Θυσιάζομενες αταξίες :** Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα χρώματα που δρουν θυσιάζοντας φυσικές (θηραϊκή γη), ή τεχνικές (SIMAC) αταξίες τους. Η θηραϊκή γη (που περιέχει μεγάλη ποσότητα SiO<sub>2</sub>) είναι ηφαιστειογενούς προέλευσης και κατά τον σχηματισμό της έχει μεγάλο αριθμό παγωμένων αταξιών δομής. Το SIMAC είναι τεχνητό προϊόν που παράγεται από την απότομη ψύξη (από τους 1000°C) του MgO οπότε και αυτό έχει μεγάλο αριθμό παγωμένων αταξιών δομής.
- **γ. Θυσιάζομενες μεταλλικές σκόνες :** Πρόκειται περί χρωμάτων, που σαν πιγμέντα χρησιμοποιούν σκόνες ψευδαργύρου, αλουμινίου ή μαγνησίου. Και τα τρία αυτά μέταλλα είναι ανοδικότερα του χάλυβα και χρησιμοποιούνται με μορφή πλακών ώστε να επιβάλλουν καθοδική προστασία στο χάλυβα. Αντιπροσωπευτικότερο είδος των χρωμάτων αυτών είναι το Zinc Rich Epoxy με 90% περιεκτικότητα ψευδαργύρου.

#### **11.9.4 ΕΛΑΤΤΩΣΗ ΕΝΤΑΣΗΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ**

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

#### **11.9.5 ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΔΡΑΣΗ**

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

#### **11.10 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΠΡΙΝ ΤΗ ΒΑΦΗ**

##### **11.10.1 ΓΕΝΙΚΑ**

Η κατάλληλη προετοιμασία της επιφάνειας είναι ζωτικής σημασίας για τη βέλτιστη διάρκεια ζωής, του αντικειμένου που πρόκειται να βαφεί. Η όποια προετοιμασία της επιφάνειας αποσκοπεί σε δύο κυρίως πράγματα :

- **α.** στον καθαρισμό της επιφάνειας από ακαθαρσίες,
- **β.** στην δημιουργία της αρμόζουσας τραχύτητας (η επιφάνεια του μετάλλου, πρέπει να έχει τέτοια τραχύτητα έτσι ώστε να επιτευχθεί η σωστή πρόσφυση της ουσίας).

Ο καθαρισμός της επιφάνειας από ακαθαρσίες είναι απαραίτητος γιατί οι όποιες ακαθαρσίες και τα προϊόντα της διάβρωσης αποτελούν αιτίες δημιουργίας γαλβανικών στοιχείων, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της καταστροφής του αντιδιαβρωτικού χρώματος.

Με την επίτευξη της κατάλληλης τραχύτητας εξασφαλίζεται η καλή και μόνιμη πρόσφυση του συστήματος στην επιφάνεια και συνεπώς μια διαρκής και αποτελεσματική προστασία, με την προϋπόθεση βέβαια της σωστής εκλογής και προετοιμασίας του κατάλληλου συστήματος βαφής .

##### **11.10.2 ΑΚΑΘΑΡΣΙΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ**

Σαν ακαθαρσίες της μεταλλικής επιφάνειας, εννοούνται οποιαδήποτε συστατικά που παραμένουν σε μια μεταλλική επιφάνεια, μετά τον καθαρισμό της με συμβατικές μεθόδους, και έχουν επιζήμια επίδραση κατά τη διεργασία της επικάλυψης. Οι ακαθαρσίες υπάρχουν σε όλες τις χρησιμοποιούμενες και διαβρωμένες επιφάνειες χάλυβα. Ωστόσο, ακόμη και νέες επιφάνειες μπορεί να έχουν ακαθαρσίες που απέκτησαν κατά την κατασκευή τους, τη

μεταφορά ή την αποθήκευση τους. Οι ακαθαρσίες διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις υδατοδιαλυτές ακαθαρσίες και ακαθαρσίες αδιάλυτες στο νερό.

### 11.10.3 ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΕΣ ΑΚΑΘΑΡΣΙΕΣ

Οι υδατοδιαλυτές ακαθαρσίες εκπροσωπούν πιθανώς τη μεγαλύτερη και δυνάμει πιο καταστρεπτική κατηγορία ακαθαρσιών. Οι ουσίες αυτές είναι άχρωμες σε υδατικό διάλυμα και επομένως είναι αόρατες όταν βρίσκονται στην επιφάνεια των μετάλλων σε μικρές ποσότητες, οι οποίες είναι όμως αρκετές για να προκαλέσουν την έναρξη της κυκλικής αντίδρασης που προκαλεί εκτεταμένη και συνεχή διάβρωση και/ή φλύκταινες κάτω από το επίστρωμα που συχνά οδηγούν σε πλήρη καταστροφή του επιστρώματος. Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για να απομακρυνθούν τα υδατοδιαλυτά άλατα από την επιφάνεια του χάλυβα είναι ο καθαρισμός με ψηγματοβολή, ο οποίος απαιτείται να επαναληφθεί, όταν η επιφάνεια έχει διαβρωθεί αρκετά (βελονισμός).

Οι σημαντικότερες υδατοδιαλυτές ακαθαρσίες είναι τα άλατα σιδήρου, τα χλωριούχα άλατα, θειικά άλατα, οξέα, αλκάλια.

### 11.10.4 ΑΚΑΘΑΡΣΙΕΣ ΑΔΙΑΛΥΤΕΣ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Οι κυριότερες, ακαθαρσίες αδιάλυτες στο νερό, είναι οξείδια, θειούχα άλατα, έλαια και κεριά, λιπαρά οξέα, σιλικόνες.

### 11.10.5 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΠΡΙΝ ΤΗ ΒΑΦΗ

Η κατάλληλη προετοιμασία της επιφάνειας είναι ζωτικής σημασίας για τη βέλτιστη διάρκεια ζωής του αντικειμένου που πρόκειται να βαφεί. Η προετοιμασία της επιφάνειας του χάλυβα αποσκοπεί στην απελευθέρωση της από την καλαμίνια (mill scale), την σκουριά, το λίπος, τα διαλυτά άλατα (συνήθως του Fe) και από οποιεσδήποτε άλλες ακαθαρσίες που μπορούν να προκαλέσουν έναρξη της διάβρωσης. Επιπλέον η επιφάνεια του χάλυβα πρέπει να τραχυνθεί ώστε να πετύχουμε την κατάλληλη τραχύτητα έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η καλή πρόσφυση του συστήματος βαφής.

### 11.10.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Η βάση της αποτελεσματικής προστασίας της επιφάνειας από τη διάβρωση είναι αρχικά η καλή προετοιμασία, δηλαδή ο καλός καθαρισμός της. Οι μέθοδοι της προετοιμασίας της επιφάνειας είναι οι ακόλουθες :

**α . Απολίπανση (degreasing).** Σκοπός της απολίπανσης είναι η απομάκρυνση από την επιφάνεια, μεγάλων ποσοτήτων λαδιού ή/και λίπους. Η απομάκρυνση τους γίνεται αρχικά με απόξεση, και στην συνέχεια με οργανικούς διαλύτες ή κάποια αλκαλική ουσία (απορρυπαντικό), που έχουν την ικανότητα να διαλύουν τις λιπαρές ουσίες.

Οι οργανικοί διαλύτες, που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι, ακετόνη, αλκοόλες, βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλένιο, τριχλωροαιθυλένιο, τετραχλωροάνθρακας, χλωρομεθυλένιο και επιλέγονται ανάλογα με το είδος της επιφάνειας και το οικονομικό σκέλος της επεξεργασίας.

Αν η επιφάνεια έχει απολιπανθεί κατάλληλα, τότε μια σταγόνα νερού θα απλωθεί σε ένα συνεχές πάχος (φιλμ), ενώ αν υπάρχει ακόμα λάδι ή λίπος, το νερό συστέλλεται σχηματίζοντας μικρές σταγόνες (τεστ διαλυτότητας νερού).

**β . Απομάκρυνση της καλαμίνης (remove the mill scale).** Για την απομάκρυνση της καλαμίνης (στρώμα οξειδίων  $Fe_2O$ ,  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της παραγωγής θερμικά ανοπτημένων χαλύβδινων) υπάρχουν διάφορες μέθοδοι, από τις οποίες, η μέθοδος απομάκρυνσης με τη βοήθεια των καιρικών συνθηκών, είναι η παλαιότερη και απαιτεί, την έκθεση των χαλύβδινων ελασμάτων στο ανοιχτό περιβάλλον (open air). Αν αυτό συμβαίνει κατά την συναρμολόγηση των ελασμάτων και κατά την ανέγερση του πλοίου, η διαδικασία λέγεται “δόμηση στην σκουριά” (building in the rust).

Επισημαίνεται ότι, κατά την διάρκεια της “δόμησης στην σκουριά” ενός πλοίου οι επιφάνειες των ελασμάτων προσβάλλονται από άλατα της θάλασσας, τα οποία μεταφέρονται με τον αέρα. Απαιτείται δε, ιδιαίτερη προσοχή, γιατί τα άλατα αυτά, δεν απομακρύνονται τελείως με τις χειρονακτικές μεθόδους καθαρισμού (ματσακόνι, βούρτσες) και έτσι, η παραμονή τους στην επιφάνεια, μπορεί να αποβεί καταστροφική, για το σύστημα βαφής που θα χρησιμοποιηθεί.

**γ . Μηχανικός καθαρισμός (mechanical cleaning).** Με την τεχνική αυτή απομακρύνεται σημαντική ποσότητα μετάλλου από τις επιφάνειες και έτσι οι επιφάνειες γίνονται σχετικά λείες και στιλπνές. Μαζί με το μέταλλο απομακρύνεται και μεγάλο μέρος των ακαθαρσιών που προέρχονται από τα στάδια κατασκευής.

Υπάρχουν δύο τεχνικές μηχανικού καθαρισμού :

**i . Καθαρισμός με εργαλεία χειρός :** Τα συνηθισμένα εργαλεία χειρονακτικού καθαρισμού είναι το σφυρί θρυμματισμού (ματσακόνι), το σμιλευτήρι κ.λ.π. Όταν η επιφάνεια έχει ελευθερωθεί από προσκολλημένη σκουριά, χρώμα παλαιού συστήματος και τις διάφορες ακαθαρσίες, βουρτσίζεται με συρματόβουρτσες ή τρίβεται με αποξεστικές ουσίες. Στην συνέχεια η σκόνη απομακρύνεται με καθαρό πεπιεσμένο αέρα ή με βούρτσισμα με μαλακή βούρτσα. Η πρώτη στρώση βαφής πρέπει να τοποθετηθεί όσο το δυνατό γρηγορότερα μετά τον καθαρισμό. Ο καθαρισμός που επιτυγχάνεται είναι κατώτερος από τον καθαρισμό που γίνεται με άλλες μεθόδους, γι’ αυτό χρησιμοποιείται γενικά για περιοχές απρόσιτες σε άλλου είδους τεχνικών καθαρισμού.

**ii. Καθαρισμός που γίνεται με χρήση ηλεκτροκίνητων εργαλείων:** Αποτελεί τον παραδοσιακό τρόπο καθαρισμού μιας επιφάνειας πριν τη βαφή. Εκτελείται με τη βοήθεια φορητών εργαλείων. Ο καθαρισμός γίνεται με πρόσκρουση, ή με περιστροφή (ξύσιμο), ή με τον συνδυασμό και των δύο προηγούμενων.

Τα πιο διαδεδομένα εργαλεία καθαρισμού πρόσκρουσης είναι οι σφύρες σμίλευσης/απολέπισης. Ο καθαρισμός πρόσκρουσης είναι αργή μέθοδος η οποία αφήνει μια μη ικανοποιητικά καθαρισμένη επιφάνεια. Τα εργαλεία καθαρισμού περιστροφής είναι οριζόντιες ή κατακόρυφες μηχανές. Οι οριζόντιες μηχανές χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με ακτινικές συρματόβουρτσες και λειαντικούς τροχούς. Οι συρματόβουρτσες πρέπει να κατασκευάζονται από χάλυβα γιατί τα μη-σιδηρούχα υλικά μπορεί να παράγουν αποθέσεις που προάγουν γαλβανική διάβρωση. Μετά το μηχανικό καθαρισμό η επιφάνεια πρέπει να μείνει ελεύθερη από σκόνη και το πρώτο στρώμα βαφής να απλωθεί όσο το δυνατό γρηγορότερα. Επισημαίνεται ότι ο μηχανικός καθαρισμός πάντοτε ακολουθείται από απολίπανση.

**δ . Ψηγματοβολή (blast cleaning).** Πριν εφαρμοσθεί ο καθαρισμός με ψηγματοβολή, η επιφάνεια θα έπρεπε να έχει απολιπανθεί, να έχουν απομακρυνθεί η καλαμίνη, τα υπόλοιπα

των συγκολλήσεων και όλες οι τυχόν ακαθαρσίες, έτσι ώστε η επιφάνεια να έχει γίνει λεία. Μετά τον καθαρισμό με ψηγματοβολή η επιφάνεια ελευθερώνεται από την σκόνη και το πρώτο στρώμα βαφής επιχρίεται όσο το δυνατό πιο γρήγορα. Ο καθαρισμός με ψηγματοβολή βασίζεται στην μηχανική δράση των προσπιπτόντων (αεριοθούμενων), προς την καθοριζόμενη χαλύβδινη επιφάνεια, ψηγμάτων.

Σημαντικοί παράγοντες, για ένα σωστό καθαρισμό, με ψηγματοβολή είναι :

- κατάλληλη επιλογή ψήγματος (υλικό, μέγεθος, πιθανή ρύπανση)
- έγκαιρη απομάκρυνση σκόνης και ακαθαρσιών
- κατάλληλη εκλογή πίεσης βολής
- ξηρός αέρας (όταν χρησιμοποιείται αέρας)
- κατάλληλος διαχωρισμός λαδιού/νερού
- κατάλληλη αναλογία ψήγματος και μέσου μεταφοράς (αέρα ή νερό)

Επισημαίνεται ότι, ο καθαρισμός με ψηγματοβολή, προσδίδει στην χαλύβδινη επιφάνεια σημαντική τραχύτητα, η οποία στους κάθετους τομείς, φαίνεται σαν μια διαδοχή κορυφών και κοιλάδων και είναι γνωστή ως “roughness profile“ (κατατομή τραχύτητας). Προφανώς το είδος του ψήγματος (σε επόμενη παράγραφο), η διάρκεια της βολής και οι συνθήκες υγρασίας επηρεάζουν την διαφορά ύψους (μεταξύ κορυφών και κοιλάδων) και την τελική τραχύτητα της επιφάνειας. Όσο πιο τραχυνμένη είναι μια επιφάνεια, τόσο περισσότερο χρώμα, χρειάζεται για να καλυφθεί επαρκώς.

Κατά τον καθαρισμό με ψηγματοβολή, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί, στις συνθήκες υγρασίας. Σε συνθήκες υγρασίας ο χάλυβας, που έχει καθαρισθεί με ψηγματοβολή, αρχίζει να σκουριάζει γρήγορα, γι' αυτό καλύτερα να αποφεύγεται η ψηγματοβολή σε τέτοιες καιρικές συνθήκες. Επίσης η διαφορά θερμοκρασίας, μεταξύ επιφάνειας και αέρα περιβάλλοντος, επηρεάζει την συμπύκνωση του νερού στον αέρα (εφύγρανση). Η παρουσία ψυχρών υγρών στο εσωτερικό δεξαμενών αυξάνει την παραπάνω διαφορά. Για καλύτερα αποτελέσματα η θερμοκρασία της επιφάνειας του χάλυβα θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 3°C μεγαλύτερη από το σημείο δρόσου του αέρα του περιβάλλοντος.

Οι πιο σημαντικές μέθοδοι καθαρισμού με ψηγματοβολή είναι:

**i. Καθαρισμός με χρήση ακροφυσίων (nozzle-blasting):** Τα ψήγματα προωθούνται με μέσα πεπιεσμένου αέρα. Η μέθοδος εφαρμόζεται σε ανοικτούς χώρους αλλά για μεγάλης κλίμακας καθαρισμούς θα πρέπει να αποφεύγεται η χρήση της, εξαιτίας της μόλυνσης του περιβάλλοντος που προκαλείται (σκόνη) και του θορύβου που δημιουργείται.

**ii. Καθαρισμός με χρήση φυγόκεντρου συμπιεστού (impeller/centrifugal blast-cleaning) :** Τα ψήγματα (σφαιρικά συνήθως), εκτοξεύονται προς την επιφάνεια, από φυγόκεντρες μηχανές με εξωθητηρίους τροχούς, καθώς οι μηχανές κινούνται σε όλη την έκταση της επιφάνειας. Συχνά η επιφάνεια (χαλύβδινη) προθερμαίνεται σε θερμοκρασία 35-40° C και αμέσως αφού η μηχανή την καθαρίσει και απομακρυνθεί, η επιφάνεια καλύπτεται με ένα

αστάρι προσωρινής προστασίας για τον χρόνο κατασκευής του πλοίου. Το χρησιμοποιούμενο ψήγμα διαχωρίζεται από τις ακαθαρσίες, σε ένα ειδικό διαχωριστήρα (air wash) και στην συνέχεια επαναχρησιμοποιείται, αποφεύγοντας έτσι την μόλυνση του περιβάλλοντος. Προφανώς, ο βαθμός τραχύτητας και η τελική επιφάνεια του χάλυβα καθορίζονται από την ταχύτητα, με την οποία κινείται η μηχανή πάνω στον χάλυβα, και από την φύση και τον κύκλο ανανέωσης του ψήγματος.

**iii . Καθαρισμός με υδατοβολή (water blast cleaning) :** Η μέθοδος καθαρισμού με υδατοβολή συνίσταται στο "πλύσιμο" της επιφάνειας με χρήση εκτοξευτήρα νερού υψηλής πίεσης. Η πίεση του νερού είναι περίπου 150-300 bar. Χρησιμοποιείται κυρίως στη συντήρηση της γάστρας των πλοίων. Ρύποι (λόγω προσκόλλησης θαλάσσιων μικροοργανισμών), βαφή χαλαρής προσκόλλησης, και υδατοδιαλυτά άλατα απομακρύνονται από την χαλύβδινη επιφάνεια. Η υδατοβολή δεν αντικαθιστά την ψηγματοβολή (blast cleaning) μιας και δεν διαμορφώνει την τραχύτητα (προφίλ) της επιφάνειας.

Η μέθοδος καθαρισμού με υδατοβολή είναι κατά μακράν ο καλύτερος τρόπος απομάκρυνσης των αλάτων από μια ρυπασμένη επιφάνεια. Όμως μετά τον καθαρισμό, η επιφάνεια είναι υγρή, και αυτό δεν είναι ιδανικό περιβάλλον για βαφή εκτός και αν χρησιμοποιηθούν ειδικά αστάρια ανθεκτικά στην υγρασία.

**i v. Καθαρισμός με ψηγματοβολή εν κενώ (vacuum -blasting) :** Στον καθαρισμό με ψηγματοβολή εν κενώ, το μίγμα αέρα/ψήγματος προωθείται σε μια πλαστική κλειστή σακούλα. Τα ψήγματα και όλη η σκόνη ρίπτονται πίσω στη μηχανή εκτόξευσης, όπου διαχωρίζονται και το πρώτο επαναχρησιμοποιείται. Λόγω αυτής της ανακύκλωσης, η διαδικασία καθαρισμού εν κενώ παράγει σκόνη και προκαλεί μόλυνση. Όπως και στον καθαρισμό με χρήση φυγόκεντρου συμπιεστού (impeller- blasting), το ανακυκλούμενο ψήγμα πρέπει τακτικά να ελέγχεται για τις ιδιότητες του. Η ψηγματοβολή εν κενώ, είναι περισσότερο χρονοβόρα και κουραστική από τις υπόλοιπες ενώ παρουσιάζεται και δυσκολία καθαρισμού γωνιών. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται σε μικροεπισκευές και καθαρισμό ραφών συγκόλλησης.

**ε. Καθαρισμός με φλόγα (flame cleaning).** Στη μέθοδο αυτή φλόγα οξυγόνου-ασετιλίνης (οξυασετιλίνης) πέφτει πάνω στη χαλύβδινη επιφάνεια και η θερμική διαστολή που δημιουργείται μεταξύ της επιφάνειας και της καλαμίνης ή της σκουριάς προκαλεί στα τελευταία ρηγματώσεις και απώλεια της συνάφειας με τον χάλυβα. Η ταχύτητα της φλόγας πάνω στην χαλύβδινη επιφάνεια ποικίλει μεταξύ των τιμών 1 έως 5 m/min, ανάλογα με την κατάσταση της επιφάνειας. Η αναλογία μεταξύ ασετιλίνης και οξυγόνου θα πρέπει να είναι τέτοια, ώστε να μην εναποτίθενται ποσότητες αιθάλης (καπνιάς) πάνω στα ελάσματα (οξειδωτική φλόγα). Πριν το καθαρισμό με φλόγα πρέπει να απομακρυνθούν τα στρώματα σκουριάς με απόξεση, ενώ μετά τον καθαρισμό η επιφάνεια πρέπει να περαστεί με μηχανική συρματοβρουστα.

Εξαιτίας της χαμηλής αποτελεσματικότητας της η μέθοδος δεν συνιστάται για συστήματα βαφής υψηλής ποιότητας. Το ίδιο ισχύει και για τις πλωτές κατασκευές λόγω κινδύνου έναρξης φωτιάς. Ο καθαρισμός με φλόγα προτιμάται συνήθως όταν για οποιοδήποτε λόγο ο καθαρισμός με βολή είναι αδύνατον ή ανεπίτρεπτο να εφαρμοστεί

**στ. Χημικός καθαρισμός-αποξείδωση (pickling).** Με τη μέθοδο αυτή, καλαμίνα ή σκουριά, απομακρύνονται με εμβάπτιση της επιφάνειας σε θερμό λουτρό οξέων. Στο λουτρό προστίθενται επιβραδυντές για την αποφυγή επαφής του μετάλλου με το οξύ. Πριν εφαρμοστεί η μέθοδος, η επιφάνεια πρέπει να απολιπανθεί και να απελευθερωθεί από τη σκόνη. Η απολίπανση συνήθως πραγματοποιείται σε θερμό λουτρό. Μετά την εφαρμογή της μεθόδου, ο χάλυβας ξεπλένεται με καθαρό νερό, για να απομακρυνθούν τα υπολείμματα του οξέος. Αν αυτά δεν απομακρυνθούν αποτελεσματικά, το σύστημα βαφής μπορεί να αστοχήσει πρόωρα (δημιουργία φλукταινών). Μετά το ξέπλυμα, ο χάλυβας παθητικοποιείται μέσα σε ζεστό 2% φωσφορικό οξύ.

Η μέθοδος αυτή καθώς και η μέθοδος του αλκαλικού καθαρισμού χρησιμοποιείται ελάχιστα στα ναυπηγεία λόγω των δυσκολιών που παρουσιάζει η εφαρμογή τους, επειδή απαιτείται η ύπαρξη μεγάλων δεξαμεμών εμβάπτισης, αποθήκευσης ισχυρών οξέων και αλκαλίων καθώς και η μεγάλη απαίτηση σε κατανάλωση νερού. Τέλος, χρησιμοποιείται συνήθως σε σωληνομηχανίες και γενικά σε εφαρμογές όπου δεν έχουμε μεγάλες επιφάνειες καθαρισμού.

### 11.11 ΤΡΑΧΥΤΗΤΑ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η επίτευξη της κατάλληλης τραχύτητας πριν την εφαρμογή του αντιδιαβρωτικού χρώματος, είναι απαραίτητη για την καλή πρόσφυσή του στην επιφάνεια και έχει ζωτική σημασία για την σωστή προστασία του μετάλλου.

Η τραχύτητα είναι μια μηχανική ιδιότητα η οποία προσδιορίζει κυρίως μακροσκοπικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας και αποτελεί βασικό κριτήριο της ποιότητάς της. Σχετίζεται με τον αριθμό και το μέγεθος των κάθετων αποκλίσεων της πραγματικής επιφάνειας από την ιδανική μορφή της. Εάν αυτές οι αποκλίσεις είναι μεγάλες, η επιφάνεια είναι τραχιά εάν είναι μικρές η επιφάνεια είναι ομαλή. Το σχήμα των ανωμαλιών έχει μεγάλη σημασία. «Μυτερές» κορυφές και κοιλάδες ελαττώνουν τη φέρουσα επιφάνεια και οδηγούν σε ταχύτερη κόπωση του υλικού. Οι τραχιές επιφάνειες συνήθως φθείρονται γρηγορότερα και έχουν υψηλότερο συντελεστή τριβής από τις ομαλές επιφάνειες. Η τιμή της τραχύτητας επηρεάζεται από τις χημικές ή μηχανικές κατεργασίες τις οποίες υφίσταται η επιφάνεια των υλικών. Είναι προφανές ότι η τραχύτητα της τελικής επιφάνειας είναι συνάρτηση του είδους του ψήγματος που χρησιμοποιείται κατά την ψηγατοβολή, την διάρκεια της βολής και των συνθηκών εργασίας. Σφαιρικά ψήγματα (shot) οδηγούν συνήθως σε επιφάνειες λείες και ομαλές, ενώ ψήγματα με πολλαπλές έδρες (grit) επιτυγχάνουν μεγαλύτερη τραχύτητα της επιφάνειας.

Η επιφανειακή τραχύτητα επιδρά σε σημαντικές ιδιότητες των μετάλλων όπως είναι η αντανάκλαστικότητα, η διάβρωση, η αντοχή σε κόπωση, η ηλεκτρική αντίσταση, η θερμική εναλλαγή, η φθορά και ο θόρυβος των κινητών μερών διάφορων μηχανών, όπως επίσης και από την δυνατότητα χρήσης τους ως επικαλυπτικά μέσα ή μέσα ηλεκτρικών επαφών. Η τραχύτητα είναι συχνά ενδεικτική της απόδοσης ενός μηχανικού συστατικού, δεδομένου ότι οι ανωμαλίες στην επιφάνειά του μπορούν να αποτελέσουν πυρήνες έναρξης ρωγμών ή διάβρωσης. Υπερβολικά χαμηλή τραχύτητα επιφάνειας, εκτός του αυξημένου κόστους που απαιτείται για την επίτευξη της, οδηγεί σε αμφίβολο αποτέλεσμα, επειδή με την λειτουργία σε πραγματικές συνθήκες η επιφάνεια πιθανά αποκτά έτσι ή αλλιώς μία μέση τραχύτητα που μπορεί να είναι αρκετά υψηλότερη από την αρχική.

Η μετρολογία της μικρογεωμετρίας της επιφάνειας συνίσταται στη μέτρηση σφαλμάτων των οποίων το μέγεθος κυμαίνεται από 1mm σε 1 nm στις ακραίες περιπτώσεις. Η ανάλυση της τραχύτητας των επιφανειών γίνεται συνήθως σε δισδιάστατες τομές και εκφράζεται μέσω των τιμών Rz Rt και Ra. Η τραχύτητα επιφάνειας χαρακτηρίζεται

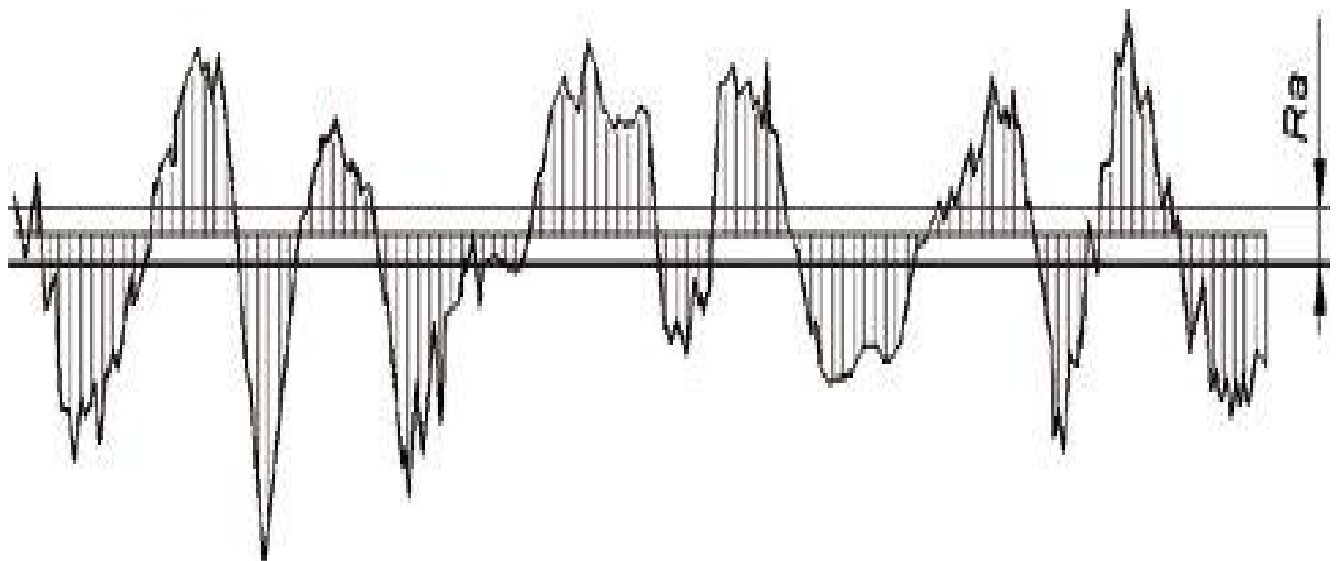


συνηθέστατα από την αριθμητική μέση απόκλιση  $R_a$  από τη «μέση γραμμή» της επιφάνειας μέσα σε ένα μήκος αναφοράς  $l_n$  το οποίο χωρίζεται σε πεπερασμένο πλήθος ίσων τμημάτων (συνήθως 5 τμήματα) που ονομάζονται βήματα.

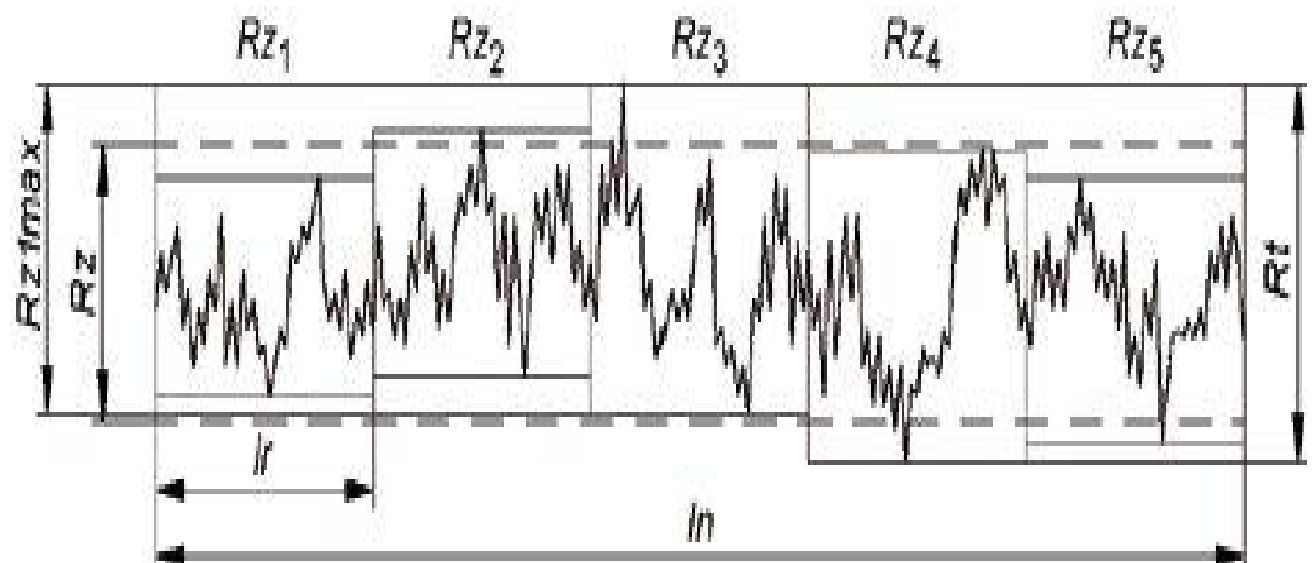
**Μέση τραχύτητα  $R_z$**  : είναι ο αριθμητικός μέσος των μέγιστων αποκλίσεων, οι οποίες αφορούν το καθένα από τα πέντε βήματα.

**Μέγιστη τραχύτητα  $R_t$**  : είναι η μέγιστη απόκλιση στο συνολικό διανυόμενο μήκος της ακίδας ( $l_n$ )

**Ολική μέση τραχύτητα  $R_a$**  : είναι ο ολικός μέσος όρος της επιφάνειας που περιγράφεται από τις αποκλίσεις τις ακίδας ως προς μία γραμμή αναφοράς, κατά τη μέτρηση του  $l_n$ .



Διάγραμμα 11.1 Ολική μέση τραχύτητα  $R_a$



Διάγραμμα 11.2 Μέγιστη τραχύτητα  $R_t$ , Μέση τραχύτητα  $R_z$  μέγιστη τραχύτητα από τη μέση γραμμή επιφάνειας  $Rz1max$

## 11.12 ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΓΗΡΑΝΣΗ

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει επιτακτική η ανάγκη για την μελέτη της διάρκειας ζωής των υλικών. Αυτό σημαίνει ότι ο χρόνος που χρειάζεται για αυτές τις δοκιμές πρέπει να μειωθεί για οικονομικούς λόγους. Στην προσπάθεια επιτάχυνσης της γήρανσης προσομοιώνονται οι συνθήκες του περιβάλλοντος σε κατάλληλες συσκευές. Οι τέσσερις κυριότεροι παράγοντες που εμπλέκονται στη γήρανση είναι το ηλιακό φως, η υγρασία, το οξυγόνο και η θερμότητα. Ο όρος “επιταχυνόμενη γήρανση” χρησιμοποιείται συχνότερα για να χαρακτηρίσει την τεχνητή γήρανση λόγω του ότι τα φαινόμενα της ακτινοβολίας, της θερμότητας και της υγρασίας είναι είτε μικρότερα σε διάρκεια, είτε εντονότερα απ’ ότι στην έκθεση σε πραγματικές συνθήκες περιβάλλοντος. Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται στην επιταχυνόμενη γήρανση θα πρέπει να είναι σχεδιασμένες για να παράγουν συνθήκες δοκιμής που να ελέγχονται και να αναπαράγονται, ώστε τα δεδομένα να μπορούν να αναπαραχθούν σε καθημερινή βάση και να συγκριθούν μεταξύ των εργαστηρίων.

Οι βασικοί παράγοντες υποβάθμισης των υλικών είναι οι εξής :

- -Ακτινοβολία
- -Θερμοκρασία
- -Υγρασία
- -Καυσαέρια (VOC, NO<sub>x</sub>/SO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>)

Όλοι οι παράγοντες που αναφέρθηκαν συντελούν τόσο το καθένα ξεχωριστά όσο και σε συνδυασμό στην υποβάθμιση των υλικών και στην καταστροφή των επικαλύψεων.

Πριν εφαρμοστεί οποιαδήποτε δοκιμή διάβρωσης, πρέπει να δοθεί προσοχή στην επιλογή του διαβρωτικού μέσου και την προετοιμασία του δείγματος δοκιμής. Οι δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης αντιπροσωπεύουν συχνά περιβάλλοντα εντονότερα από αυτά που θα αντιμετωπίσει η κατασκευή, μπορεί να δημιουργηθούν δηλαδή πολύ επιθετικοί παράγοντες που οδηγούν στην έναρξη της διάβρωσης, η οποία μπορεί να επιταχυνθεί με έναν απρόβλεπτο τρόπο. Συνεπώς, οι περισσότερες δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται για να προβλεφθούν η διάρκεια ζωής ή τα ποσοστά διάβρωσης. Αυτές οι δοκιμές είναι χαρακτηριστικά ποιοτικές και οι πληροφορίες που λαμβάνονται από αυτές θα πρέπει να χρησιμοποιούνται ως συγκριτικά στοιχεία και για να επιλεγθούν τα κατάλληλα υλικά για συγκεκριμένες εφαρμογές.

Η μέθοδος που επιλέγεται για τη δοκιμή διάβρωσης εξαρτάται από το υλικό που εξετάζεται, το περιβάλλον και τον μηχανισμό διάβρωσης. Για την υδάτινη διάβρωση, ο ηλεκτρολύτης και η ιοντική αγωγιμότητα καθορίζει το ποσοστό επίθεσης διάβρωσης. Ο έλεγχος των μεταβλητών αυτών είναι απαραίτητος ακόμα και όταν οι δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης είναι εγγενώς αργές. Εκτός από την αλλαγή του μηχανισμού διάβρωσης, μεγάλες μεταβολές όλων αυτών των παραγόντων είναι ικανές να αλλάξουν την κινητική των ενδιάμεσων αντιδράσεων διάβρωσης που οδηγούν σε ανακριβή και παραπλανητικά αποτελέσματα.

Δεδομένου ότι οι περισσότερες εργαστηριακές δοκιμές διάβρωσης είναι επιταχυνόμενες, πρέπει να δίνεται προσοχή στην προσεκτική εκτέλεσή τους ώστε να επιτευχθούν ορθά αποτελέσματα. Η σωστή επιλογή των συνθηκών πραγματοποίησης των πειραμάτων τα τελευταία χρόνια διευκολύνεται ιδιαίτερα από την τυποποίησή τους σύμφωνα με συγκεκριμένα πρότυπα. Κάθε δοκιμή περιλαμβάνει μια σειρά συνθηκών που έχουν οριστεί για κάθε περίπτωση. Για παράδειγμα, η δοκιμή αλατονέφωσης κατά ASTM B 117 που πραγματοποιήθηκε στο παρόν πείραμα επιτρέπει στη συγκέντρωση διαλύματος NaCl από 3,5% έως 20%.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΗΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η ίδια η διάβρωση και οι προσπάθειες για την αντιμετώπιση της καταστροφικής επίδρασής της στα υλικά έχουν σημαντική επίπτωση στην οικονομική και την βιομηχανική διαδικασία. Το πρόβλημα της αντιμετώπισης της διάβρωσης οξύνθηκε τα τελευταία χρόνια. Θεωρείται ότι το 40% των μετάλλων και κραμάτων, που παράγονται παγκόσμια, καταστρέφεται κάθε χρόνο από τη διάβρωση. Η πρόληψη λοιπόν και ο περιορισμός της είναι απαραίτητα και αποτελούν τόσο τεχνικά όσο και οικονομικά προβλήματα. Ο μηχανικός πρέπει να είναι σε θέση να προβλέψει τις δυσμενείς συνθήκες και να προλάβει την καταστροφή του υλικού, που στις περισσότερες περιπτώσεις οφείλεται στην διάβρωση. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα για την εκτίμηση του κόστους της διάβρωσης στην εθνική οικονομία είναι οι:

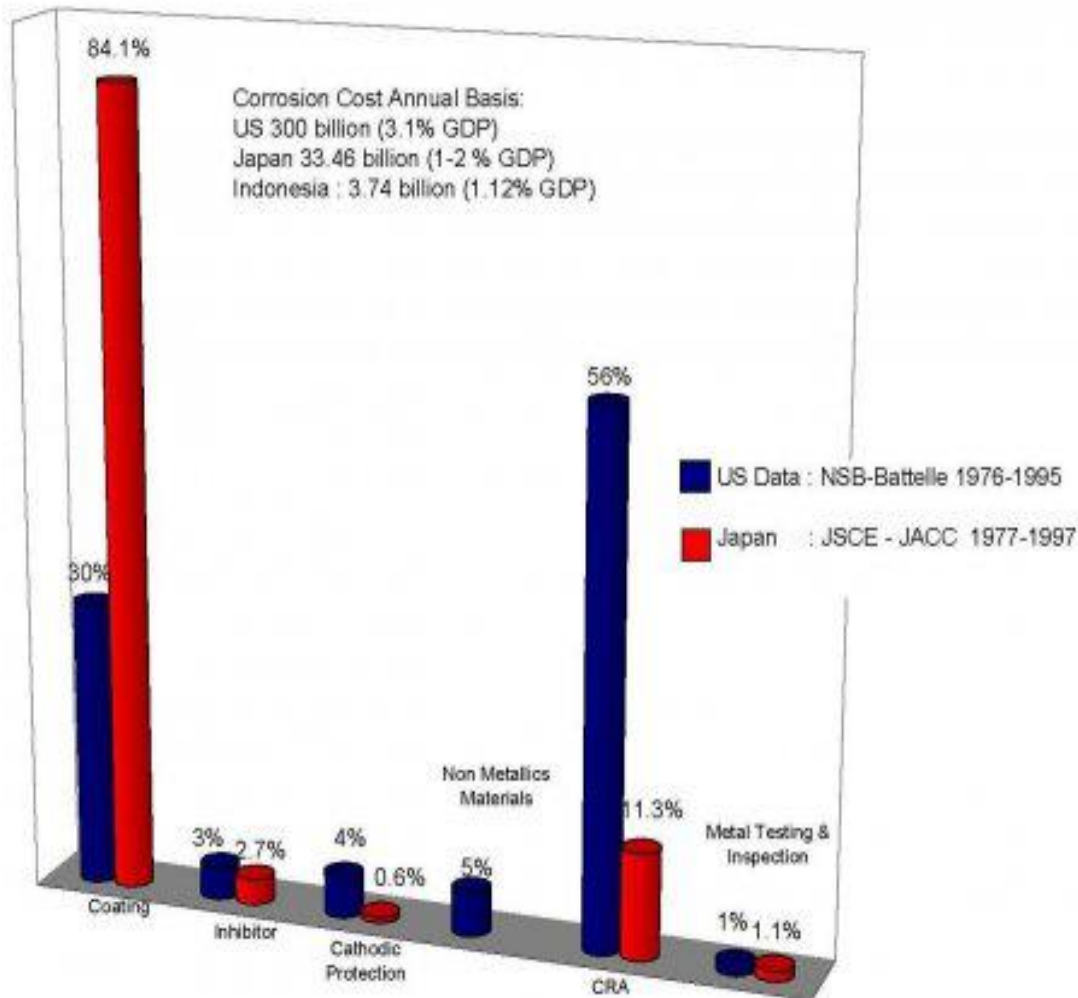
- Μέθοδος Uhlig, που εστιάζει στις επιπτώσεις στην παραγωγή
- Μέθοδος Hoar, που εξετάζει κάθε βιομηχανικό τομέα λεπτομερώς και υπολογίζει το σύνολο από τις άμεσες απώλειες και τις δαπάνες για την πρόληψη της διάβρωσης
- Μέθοδος In/Out, που συνυπολογίζει το έμμεσο κόστος της διάβρωσης και διαχωρίζεται ο κόστος διάβρωσης σε δύο κατηγορίες:

-Το άμεσο κόστος, που αποτελείται από το κόστος σχεδιασμού, της παραγωγής και της κατασκευής (επιλογή υλικών, επίστρωμα, στεγανωτικές ουσίες, αναστολείς, καθοδική προστασία) συμπεριλαμβανομένου του κόστους εργασίας και του εξοπλισμού και το κόστος της διαχείρισης (επιθεώρηση, αποκατάσταση, επισκευή)

-Το έμμεσο κόστος, που περιλαμβάνει τις απώλειες στην παραγωγικότητα λόγω των διακοπών λειτουργίας, των καθυστερήσεων, των αποτυχιών, της προσφυγής στο δικαστήριο, και των φόρων του αυξημένου κόστους διάβρωσης.

Το παρακάτω ραβδόγραμμα (Σχήμα 1.2) έχει βασιστεί στις μελέτες των εταιριών Battelle (1995) και CC Technologies (2002) για το κόστος της προστασίας από τη διάβρωση στις Ηνωμένες Πολιτείες και την Ιαπωνία. Η εταιρία Battelle διαπίστωσε ότι οι περισσότερες δαπάνες στις ΗΠΑ οφείλονται στην εκτενή ανάπτυξη και εφαρμογή των ανθεκτικών στη διάβρωση κραμάτων (CRA) (56%) και των προστατευτικών επιστρωμάτων (30%). Η μέθοδος καθοδικής προστασίας που επιδρά σημαντικά στο σύστημα προστασίας και δρα συμπληρωματικά στο προστατευτικό επίστρωμα συμβάλει μόνο στο 4% του συνολικού κόστους της διάβρωσης. Σε ανάλογο βαθμό συμβάλλουν επίσης η εφαρμογή αναστολέων διάβρωσης και η χρήση αμέταλλων υλικών.

## ANNUAL CORROSION COST IN US & JAPAN



**Διάγραμμα 12.1 Κατανομή δαπανών για την αντιδιαβρωτική προστασία στις ΗΠΑ και την Ιαπωνία**

Σχετικά με το κόστος της διάβρωσης (μη συμπεριλαμβανομένου του έμμεσου κόστους) στην Ιαπωνία, η έκθεση υπολόγισε ότι το 1977 ανερχόταν στο 1-2 τοις εκατό του ακαθάριστου εθνικού προϊόντος (ΑΕΠ). Το κόστος της διάβρωσης το 1997 υπολογίστηκε με τη μέθοδο Uhlig και τη μέθοδο Hoar. Το εκτιμώμενο κόστος συγκρίθηκε με το προηγούμενα στοιχεία που υπολογίστηκαν το 1977 με τις ίδιες μεθόδους. Εκτός από την ανωτέρω εκτίμηση πραγματοποιήθηκε και μια προκαταρκτική ανάλυση με τη μέθοδο In/Out για τον υπολογισμό του συνολικού κόστους διάβρωσης συμπεριλαμβανομένων των άμεσων και έμμεσων δαπανών. Οι γενικές δαπάνες εκτιμώμενες με τις μεθόδους Uhlig και Hoar για το 1997 ήταν 3.938 δισεκατομμύριο γεν και 5.258 δισεκατομμύριο γεν, αντίστοιχα, τα οποία ήταν ισοδύναμα με το 0,77% και το 1,02% του ΑΕΠ της Ιαπωνίας. Το συνολικό κόστος συμπεριλαμβανομένων των άμεσων και έμμεσων δαπανών, υπολογιζόμενο με τη μέθοδο In/Out είναι πιθανό να ήταν περισσότερες από 2 φορές μεγαλύτερο από το άμεσο κόστος εκτιμώμενο με τη μέθοδο Uhlig. Μια άλλη μελέτη με τίτλο 'Οι δαπάνες για τη διάβρωση και οι προληπτικές στρατηγικές στις Ηνωμένες Πολιτείες' που δημοσιεύθηκε στις ΗΠΑ το 2002 από την Federal Highway Administration είχε σαν βασικό αντικείμενο τις άμεσες δαπάνες που συνδέθηκαν με τη διάβρωση των μετάλλων σχεδόν σε κάθε τομέα της αμερικανικής

βιομηχανίας. Στη μελέτη αυτή, στο συνολικό κόστος συνυπολογίζεται το κόστος των μεθόδων προστασίας κατά της διάβρωσης αλλά και οι υπηρεσίες ερευνών και ενημέρωσης για την αποτελεσματικότερη αντιμετώπισή της. Οι μέθοδοι ελέγχου της διάβρωσης που εξετάστηκαν περιλαμβάνουν τα προστατευτικά επιστρώματα, τα ανθεκτικά στη διάβρωση μέταλλα και τα κράματά τους, τους αναστολείς διάβρωσης, τα πολυμερή, την ανοδική και καθοδική προστασία, τις υπηρεσίες ελέγχου διάβρωσης καθώς και την έρευνα για τον περιορισμό της και τέλος την εκπαίδευση και την κατάρτιση πάνω σε σχετικά θέματα. Το συνολικό ετήσιο κόστος της διάβρωσης εκτιμώμενο με αυτήν την μέθοδο για το έτος 1998 ήταν \$121.41 δισεκατομμύρια (περίπου το 1,4 % του ακαθάριστου εγχώριου προϊόντος των ΗΠΑ). Τα παραπάνω συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ	ΕΥΡΟΣ	ΜΕΣΟ ΚΟΣΤΟΣ	
	(\$ x ΔΙΣ)	(\$ x ΔΙΣ)	(%)
Προστατευτικά επιστρώματα			
Οργανικά επιστρώματα	40,2-174,2	107,2	88,3
Μεταλλικά επιστρώματα	1,4	1,4	1,2
Μέταλλα & κράματα	7,7	7,7	6,3
Αναστολείς διάβρωσης	1,1	1,1	0,9
Πολυμερή	1,8	1,8	1,5
Ανοδική & καθοδική προστασία	0,73-1,22	0,98	0,8
Υπηρεσίες	1,2	1,2	1,0
Έρευνα	0,020	0,02	<0,1
Εκπαίδευση και κατάρτιση	0,01	0,01	<0,1
<b>Σύνολο</b>	\$54,16- \$188,65	\$121,41	100%

**ΠΙΝΑΚΑΣ 12.1**

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker Inc, New York 2002.
2. Essential engineering hydraulics, R.E. Featherstone C. Nalluri, Paris, 1995.
3. Electrochemistry and corrosion science, Nestor Perez, Kluwer Academic Publishers Boston, 2004
4. The Ocean Engineering Handbook, Ferial El-Hawary, CRC Press LLC, 2001
5. Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill - Roberge P.R, San Francisco, 1999
6. Corrosion Science And Technology, CRC - Talbot D & J, Butterworth-Heinemann, Phoenix, 1998
7. Corrosion, SHREIR, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1993
8. Tribology in Machine Design, STOLARSKI, T. A, Butterworth-Heinemann, 1990
9. Practical Design of Ships and Other Floating Structures, WU, Y.-S, Wei-Cheng Cui, Shanghai, (2001)
10. Practical Ship Design WATSON, D. G. M, Cambridge, 1998
11. <http://en.wikipedia.org/>
12. [http://corrosion.ksc.nasa.gov/corr\\_fundamentals.htm](http://corrosion.ksc.nasa.gov/corr_fundamentals.htm)
13. <http://corrosion-doctors.org/>
14. <http://www.stopcor.gr/profile.php>
15. <http://www.texnikos.gr/>
16. <http://www.multilingualarchive.com>
17. <http://www.inoxmetal.gr/>
18. <http://www.michanikos.gr/>
19. <http://www.buildnet.gr/>