



**ΤΕΙ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.**

Πτυχιακή Εργασία

«ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ»

Φοιτητής: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΟΡΤΙΝΑΣ ΑΜ:6351

Φοιτητής: ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΚΑΣΒΙΚΗΣ ΑΜ:6753

Επιβλέπων Καθηγητής: ΣΤΕΦΑΝΟΣ ΤΣΙΝΟΠΟΥΛΟΣ

ΠΑΤΡΑ, 2018

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετάται η καθοδική προστασία των μεταλλικών επιφανειών. Η συγκεκριμένη εργασία αποτελείται από τρία (3) κεφάλαια. Ειδικότερα: Στο πρώτο κεφάλαιο μελετάται η έννοια της διάβρωσης. Πιο συγκεκριμένα αναλύεται τι είναι διάβρωση ενώ παράλληλα αναφέρονται τα είδη της διάβρωσης που είναι η Ομοιόμορφη προσβολή, η Διάβρωση εσοχής (crevice), ο Βελονισμός (pitting), η Περικρυσταλλική διάβρωση, η Επιλεκτική απομύζηση, η Διάβρωση Φθοράς, η Διάβρωση υπό μηχανική τάση. Στη συνέχεια αναλύονται τα Διαβρωτικά περιβάλλοντα, η Ηλεκτροχημεία Διάβρωσης, οι οικονομικές επιπτώσεις της διάβρωσης ενώ τέλος αναφέρεται στη διάβρωση ναυπηγικών κατασκευών σε θαλάσσιο περιβάλλον.

Το δεύτερο κεφάλαιο αφορά την προστασία από τη διάβρωση αναλύοντας τις άμεσες και τις έμμεσες μεθόδους.

Το τρίτο κεφάλαιο περιλαμβάνει την Καθοδική προστασία με γαλβανικές (θυσιαζόμενες) ανόδους, την Καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα, το Σχεδιασμό ενός συστήματος καθοδικής προστασίας, τους παράγοντες που σχετίζονται με την καθοδική προστασία, το Εύρος εφαρμογών καθοδικής προστασίας, τα Πρότυπα και προδιαγραφές και τα Μοντέλα εφαρμογών.

Τέλος, ακολουθούν τα συμπεράσματα και η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

ABSTRACT

This thesis examines the cathodic protection of metallic surfaces. This work consists of three (3) chapters. Particularly:

In the first chapter we study the concept of erosion. More specifically, it is analyzed what is erosion, while the types of corrosion that are the Uniform Insult, Crevice, Acidification, Pericrystalline Corrosion, Selective Deterioration, Deterioration Erosion, Corrosion under mechanical tension. It then analyzes corrosive environments, Corrosion Electrochemistry, the economic effects of corrosion and finally refers to the erosion of shipbuilding structures in the marine environment.

The second chapter deals with protection against erosion by analyzing direct and indirect methods.

The third chapter includes Cathodic protection with galvanic (sacrificial) anodes, cathodal protection with impeded current, design of a cathodic protection system, factors related to cathodic protection, range of cathodic protection applications, standards and specifications and models applications.

Finally, the conclusions and the bibliography used for the preparation of this dissertation work follow.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT	2
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	7
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	8
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Διάβρωση	10
1.1 Εισαγωγή	10
1.2 Ορισμός.....	12
1.3 Είδη διάβρωσης	16
1.3.1 Ομοιόμορφη προσβολή	17
1.3.2 Γαλβανική διάβρωση.....	19
1.3.3 Διάβρωση εσοχής (crevice).....	22
1.3.4 Βελονισμός (pitting)	24
1.3.5 Περικρυσταλλική διάβρωση.....	26
1.3.6 Επιλεκτική απομύζηση	28
1.3.7 Διάβρωση φθοράς.....	28
1.3.8 Διάβρωση υπό μηχανική τάση	30
1.4 Διαβρωτικά περιβάλλοντα	37
1.5 Ηλεκτροχημεία διάβρωσης.....	39
1.6 Θερμοδυναμική της διάβρωσης.....	47
1.7 Κινητική της διάβρωσης	52
1.8 Οικονομικές επιπτώσεις της διάβρωσης.....	56
1.9 Διάβρωση ναυπηγικών κατασκευών σε θαλάσσιο περιβάλλον.....	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Προστασία από τη διάβρωση	64

2.1	Άμεσες μέθοδοι.....	64
2.2	Έμμεσες μέθοδοι.....	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Καθοδική προστασία.....		68
3.1	Καθοδική προστασία με γαλβανικές (θυσιαζόμενες) ανόδους.....	68
3.2	Καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα	70
3.3	Σχεδιασμός ενός συστήματος καθοδικής προστασίας.....	71
3.4	Παράγοντες που σχετίζονται με την καθοδική προστασία.....	80
3.5	Εύρος εφαρμογών καθοδικής προστασίας.....	84
3.6	Πρότυπα και προδιαγραφές	85
3.7	Μοντέλα εφαρμογών	88
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....		91
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		93

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: (α) Μηχανικό ανάλογο της μεταβολής ενέργειας Gibbs με αυθόρμητηκατεύθυνση και (β) με δύο θερμοδυναμικά επιτρεπτούς δρόμους.....	49
Σχήμα 2: Όδευση ηλεκτρονίων σε εσωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο .	53
Σχήμα 3: Ο κατά Wagner Μηχανισμός αύξησης του πάχους του προϊόντος διάβρωσης	54
Σχήμα 4: Δημιουργία αξονικής τρύπας λόγω αυτοδιάχυσης των ιόντων σιδήρου	56

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Παράγοντες που επηρεάζουν την έναρξη και διάδοση εσοχής	23
Πίνακας 2: Παραδείγματα μηχανισμών διάβρωσης.....	36
Πίνακας 3:Πρότυπη Σειρά ΗΕΔ (ή Πρότυπη σειρά δυναμικών αναγωγής)	45
Πίνακας 4: Γαλβανική σειρά	46
Πίνακας 5: Μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας (25 ^ο , 1 atm) κατά τηνοξείδωση μετάλλων σε ιόντα τους.....	48
Πίνακας 6: Ο ρυθμός διάβρωσης του χάλυβα για διαφορετικές συνθήκες έκθεσης.....	61

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Φαινόμενο διάβρωσης σε μέταλλο (αλυσίδα άγκυρας).....	11
Εικόνα 2: Ομοιόμορφη διάβρωση σε δεξαμενή.....	17
Εικόνα 3: Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση.....	18
Εικόνα 4: Γαλβανική/διμεταλλική διάβρωση.....	19
Εικόνα 5: Γαλβανική διάβρωση σε κύκλωμα θέρμανσης.....	20
Εικόνα 6: Μηχανισμός διάβρωσης εσοχής.....	23
Εικόνα 7: Διάβρωση με βελονισμούς.....	25
Εικόνα 8: Τυπικές μορφές εγκάρσιας διατομής των κοιλοτήτων διάβρωσης.....	25
Εικόνα 9: Περικρυσταλλική διάβρωση.....	27
Εικόνα 10: Διάβρωση φθοράς σε προπέλα πλοίου.....	29
Εικόνα 11: Παράδειγμα διάβρωσης υπο μηχανική τάση.....	32
Εικόνα 12: Διάβρωση σε θαλάσσιο περιβάλλον (τμήμα σκάφους).....	38
Εικόνα 13: Ηλεκτρόδιο στην ηλεκτροχημεία (απλουστευμένο).....	42
Εικόνα 14: Μέτρηση δυναμικού ηλεκτροδίου.....	44
Εικόνα 15: Οι κυριότερες τεχνολογίες υπεράκτιων κατασκευών εξόρυξης πετρελαίου.....	62

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ολοκληρώνοντας την παρούσα πτυχιακή εργασία, θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες σε όσους βοήθησαν τόσο στα πλαίσια της παρούσας πτυχιακής εργασίας, όσο και κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω πρώτα από όλους τον καθηγητή κ.για την ανάθεση και την επίβλεψη της πτυχιακής μου εργασίας καθώς και για την άψογη συνεργασία και καθοδήγηση του σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Θα ήθελα επίσης, να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, καθώς και όλους τους διδάσκοντες του τμήματοςγια τις γνώσεις που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, επειδή με την εργασία αυτή ολοκληρώνονται και οι σπουδές μου ως προπτυχιακός φοιτητής, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την αμέριστη στήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα μέταλλα/κράματα αποτελούν ένα υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως και είναι διαδεδομένο τα τελευταία χρόνια στον τεχνολογικό κλάδο. Για τη χρήση τους χρειάζεται ειδικός σχεδιασμός προκειμένου να παρέχουν συγκεκριμένες ιδιότητες ενώ παράλληλα δίνεται ιδιαίτερη προσοχή σε προστατευτικά μέτρα από τη φθορά. Η διάβρωση αποτελεί μια διαδικασία κατά την οποία προκαλείται αλλοίωση μέσω μιας ηλεκτροχημικής διαδικασίας.

Τα βασικότερα χαρακτηριστικά της διάβρωσης είναι:

- η πολυπλοκότητα,
- η φύση,
- ο τοποχημικός και τοποχρονικός χαρακτήρας,
- η ευαισθησία σε διάφορες συνθήκες.

Η διάβρωση αποτελεί ένα φαινόμενο το οποίο δημιουργεί πολλά προβλήματα. Για την αντιμετώπιση αυτών κρίνεται απαραίτητη η μείωση του κόστους σε συνδυασμό με την βελτίωση της ασφάλειας των μεταλλικών κατασκευών. Η διάβρωση μπορεί να αποφευχθεί με την εξάλειψη οποιασδήποτε ολίσθησης μεταξύ δύο επιφανειών που έρχονται σε επαφή.

Η διάβρωση εκτιμάται ότι καταστρέφει σε ετήσια βάση το 25% της ετήσιας παραγωγής χάλυβα, ποσοστό που αντιστοιχεί σε περίπου 150 εκατομμύρια τόνους ετησίως, ή αλλιώς πέντε τόνους ανά δευτερόλεπτο. Αξιοσημείωτο είναι ότι η διάβρωση δεν περιορίζεται μόνο στον χάλυβα, αλλά επιδρά σε όλα τα μεταλλικά υλικά, τα πολυμερή αλλά και τα κεραμικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Διάβρωση

1.1 Εισαγωγή

Αναμφίβολα τα περισσότερα υλικά δέχονται κάποιο είδος επίδρασης από το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται. Τις περισσότερες φορές, οι αλληλεπιδράσεις αυτές εξασθενίζουν τη χρησιμότητα του υλικού, καθώς δημιουργείται φθορά που αφορά τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού, όπως είναι για παράδειγμα η ολκιμότητα και η αντοχή, καθώς και άλλες φυσικές ιδιότητες. Πολλές φορές δε, η συμπεριφορά στη φθορά ενός υλικού αγνοείται με αποτέλεσμα ο τρόπος με τον οποίο φθείρονται τα υλικά διαφέρει ανάλογα με το είδος του υλικού. Τα μέταλλα για παράδειγμα υφίστανται πραγματική απώλεια υλικού, είτε από διάλυση (διάβρωση), είτε από τον σχηματισμό φλοιού ή υμενίου (οξειδωση) από αμέταλλο. (Callister, 2008)

Η διάβρωση όπως θα δούμε διεξοδικά στη συνέχεια είναι αποτέλεσμα χημικών ή φυσικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του υλικού και του περιβάλλοντος του. Ενδεικτικά παραδείγματα φαινομένων διάβρωσης είναι τα ακόλουθα:

- Μετατροπή του χάλυβα σε σκουριά
- Πυρόλυση ορείχαλκου παρουσία αμμωνίας
- Οξειδωση χαλκού από ηλεκτρική επαφή
- Διάβρωση εν θερμών ενός υπερκράματος σε υδροστρόβιλο
- Διόγκωση του PVC όταν έρχεται σε επαφή με διαλύτη (Landolt, 2007)

Το φαινόμενο της διάβρωσης μπορεί να αναφερθεί ότι υπάρχει από όταν δημιουργήθηκε ο κόσμος. Στην αρχαιότητα επηρέαζε την ποιότητα της καθημερινότητας όπως και την τεχνολογική πρόοδο της ανθρώπινης κοινωνίας. Δεν θα πρέπει να παραληφθεί ότι πλήθος φιλοσόφων, συγγραφέων και επιστημόνων στο πέρασμα του χρόνου παρατήρησαν και μελέτησαν εκτενώς το φαινόμενο. Από τον 5^ο αιώνα π.Χ., ο Ηρόδοτος φαίνεται να προτείνει την επικασσιτέρωση του σιδήρου, προκειμένου να προστατευθεί αποτελεσματικά. Αργότερα, το 1778μ.Χ. ο R. Austin, διαπιστώνει ότι το νερό όταν έχει ουδέτερο pH, παρουσία σιδήρου γίνεται αλκαλικό. Τα επόμενα χρόνια πύκνωσαν οι αναφορές στη διάβρωση, ενδεικτικά, το 1819 ο L.J. Thenard, μελέτησε τη διάβρωση ως ηλεκτροχημικό φαινόμενο, ενώ ο A.Hall, το 1829, αναφέρει ότι απουσία οξυγόνου, ο σίδηρος δεν σκουριάζει και ο Sir H. Davy, το 1824

προτείνει μια μέθοδο θυσιαζόμενης προστασίας του σιδήρου με ψευδάργυρο. Σημαντική ήταν η συνεισφορά του Faraday (1791-1867) στη μελέτη του φαινομένου, καθώς ήταν το πρόσωπο που δημιούργησε μια ποσοτική σχέση μεταξύ των χημικών δράσεων και του ηλεκτρικού ρεύματος. Τέλος, οι Evans, Uhling και Fontana μελέτησαν το φαινόμενο της διάβρωσης και τις επιδράσεις που φαίνεται να έχει. (Σπύρου, 2016)

Εικόνα 1: Φαινόμενο διάβρωσης σε μέταλλο (αλυσίδα άγκυρας)¹



Στο σύγχρονο επιχειρηματικό περιβάλλον, όπου κυριαρχεί έντονα ο ανταγωνισμός, οι επιχειρήσεις που θέλουν να μην έχουν αποτυχία θα πρέπει να δώσουν ιδιαίτερη σημασία στη διάβρωση, ιδίως κατά το στάδιο του σχεδιασμού. Έτσι, επιδιώκουν να αποτρέψουν φαινόμενα που οφείλονται στη διάβρωση όπως τραυματισμοί, θάνατοι, μη προγραμματισμένες διακοπές λειτουργίας της παραγωγικής διαδικασίας καθώς και περιβαλλοντική επιβάρυνση. Ιδιαίτερα ευαίσθητες στο θέμα της διάβρωσης θα πρέπει να είναι οι λεγόμενες βαριές βιομηχανίες, όπου εκτελούν και πολύπλοκες λειτουργίες. (Roberge, 2008)

¹ Πηγή: https://ocp.teiath.gr/modules/units/?course=SAET_UNDER103&id=1451

1.2 Ορισμός

Ένας γενικός ορισμός που μπορεί να δοθεί για τη διάβρωση είναι ότι πρόκειται για την υποβάθμιση του υλικού που μπορεί να γίνει μέσω της επίδρασης με το περιβάλλον του. Ο ορισμός αυτός μπορεί να περιλαμβάνει το σύνολο των υλικών είτε είναι φυσικά, είτε είναι τεχνητά, όπως είναι τα πλαστικά, τα κεραμικά και τα μέταλλα. (Peabody, 2001)

Ένας άλλος ορισμός που μπορεί να δοθεί για τη διάβρωση είναι ο ακόλουθος: Με τον όρο διάβρωση, εννοείται η καταστροφή, η φθορά καθώς και η λειτουργική υποβάθμιση ενός υλικού, που οφείλεται σε χημικές, ηλεκτροχημικές ή μηχανικές δράσεις του υλικού με το περιβάλλον του. Συνήθως, η έννοια της διάβρωσης αφορά τα μεταλλικά υλικά, είτε είναι καθαρά μέταλλα, είτε είναι κράματα. Ωστόσο, η έννοια της διάβρωσης χρησιμοποιείται ιδίως τα τελευταία χρόνια και για άλλα πολυμερή ή σύνθετα υλικά. (Υφαντής, 2003)

Ως διάβρωση μπορεί να οριστεί η αλληλεπίδραση που έχει ένα μέταλλο με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα να αλλάζουν οι ιδιότητες του μετάλλου, με αρκετές φορές να καταλήγει σε υποβάθμιση της λειτουργίας του, ή στην υποβάθμιση του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος που μπορεί να αποτελεί τμήμα του. (Παντελής & Τσιούρβα, 2012)

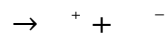
Σύμφωνα με τον (Callister, 2008) η διάβρωση είναι η καταστροφική και χωρίς πρόθεση προσβολή ενός μετάλλου. Είναι ηλεκτροχημική και αρχίζει από την επιφάνεια του μετάλλου.

Με την έννοια αυθόρμητη αλλοίωση εννοείται ότι η διάβρωση είναι ένα φαινόμενο που γίνεται αυθόρμητα και εκδηλώνεται από τα υψηλότερα ενεργειακά στρώματα προς τα χαμηλότερα, ακολουθώντας τις επιταγές του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου. Η αυθόρμητη αλλοίωση αφορά τη διάβρωση που πραγματοποιείται σε περιβάλλον όπου επικρατούν οι συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η εκβιασμένη αλλοίωση, αφορά την επιτάχυνση της διάβρωσης που συμβαίνει λόγω τεχνητού διαβρωτικού περιβάλλοντος. Τέτοιο περιβάλλον μπορεί να θεωρηθεί αυτό που δημιουργείται εξαιτίας υψηλών θερμοκρασιών, λόγω παρουσίας ραδιενέργειας ή

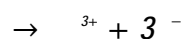
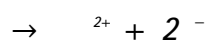
εξαιτίας της ανοδικής ηλεκτρικής φόρτισης. Η διάκριση μεταξύ ηλεκτρικής και χημικής αλλοίωσης έγκειται στο ότι, στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις παίρνει μέρος το ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ στις χημικές αντιδράσεις υπάρχει οξειδοαναγωγικό στάδιο, όπου γίνεται ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Ως μηχανικής αλλοίωση, μπορεί να χαρακτηριστεί κάθε επιφανειακή μηχανική κάκωση που συμβαίνει εξαιτίας τριβών, κρούσεων, επίδρασης της ροής των ρευστών ή και λόγω εξάχνωσης, κυρίως λόγω υποπίεσης. Η ψηγματοβολή που εφαρμόζεται για τον καθαρισμό μεταλλικών επιφανειών, από τα οξείδια, όπως και η κρούση των αιωρούμενων σωματιδίων πάνω στα μέταλλα, μπορούν να συμπεριληφθούν στην μηχανική αλλοίωση. Βιολογική αλλοίωση είναι αυτή που προκαλείται από μικροοργανισμούς, είτε αυτοί φυτικοί είτε είναι ζωικοί, οι οποίοι προκαλούν μέσω των εκκρίσεων τους διάβρωση των μετάλλων, όπως γίνεται για παράδειγμα συνήθως στα ύφαλα των πλοίων. Τέλος, ως απώλεια υλικού μπορεί να οριστεί η απώλεια που συμβαίνει στο υλικό σχετικά με την αρχική μορφή που είχε, ενώ δεν είναι αναγκαστικά απώλεια που αφορά την μάζα του υλικού. (Παντελής & Τσιούρβα, 2012)

Στη βιβλιογραφία η έννοια της διάβρωσης αναφέρεται επίσης ως corrosion science, Korrosionswissenschaft, corrosion protection, Korrosionsschutz, corrosion engineering-Korrosionstechnologie. (Υφαντής, 2003)

Όπως ήδη έχει αναφερθεί το φαινόμενο της διάβρωσης είναι ηλεκτροχημικό, δηλαδή διεξάγεται μια χημική αντίδραση, όπου υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα χημικό συστατικό σε κάποιο άλλο. Έτσι, τα άτομα των μετάλλων χάνουν ή δίνουν ηλεκτρόνια κατά τη διάρκεια της διαδικασίας που ονομάζεται οξείδωση. Το υποθετικό μέταλλο M, το οποίο έχει σθένος n οξειδώνεται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Όπου στην παραπάνω σχέση, το μέταλλο M, μετατρέπεται σε ένα θετικό φορτισμένο ιόν, ενώ στην πορεία χάνει τα n ηλεκτρόνια τα οποία δεσμεύονται από το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Παραδείγματα οξείδωσης μετάλλων είναι τα ακόλουθα: (Callister, 2008)



Ο ορισμός αυτός δεν αφορά μόνο τα μέταλλα και τα κράματα, αλλά και άλλα υλικά, υπό την προϋπόθεση ότι συμβαίνει αλλοίωση της φυσικής ή χημικής φύσης τους ως προς την ηλεκτροχημική, αν μιλάμε για πολυμερή, ή μεγαλώνει η αλλοίωση της βιολογικής φύσης, όπως συμβαίνει σε ένα ξύλο για παράδειγμα.

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επιδρούν στη διάβρωση όσον αφορά το υλικό είναι οι ακόλουθοι:

- Ø Η χημική σύσταση του υλικού
- Ø Η δομή του, για παράδειγμα το είδος της κρυσταλλογραφίας που έχει, το μέγεθος των κόκκων κτλ.
- Ø Η μέθοδος καθώς και οι συνθήκες χύτευσης, όπως είναι για παράδειγμα το χρόνος απόψυξης, η ανόπτηση κτλ.
- Ø Οι μηχανικές κατεργασίες που έχει υποστεί το υλικό, όπως είναι η σφυρηλάτηση ή η εν ψυχρών κατεργασία
- Ø Η τελική επεξεργασία της επιφάνειας, π.χ. αν έχει υποστεί λείανση. (Υφαντής, 2003)

Επιπλέον, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες που επιδρούν στη διάβρωση εκτός από τα διαβρωτικά περιβάλλοντα που θα εξεταστούν σε ξεχωριστό υποκεφάλαιο, και είναι οι εξής:

- Ø Η ύπαρξη τριεπιφάνειας, όπως συμβαίνει στην ίσαλο γραμμή μιας πλωτής εξέδρας, όπου συνυπάρχουν γάλυβας-νερό της θάλασσας και αέρας, όπου σε τέτοιες περιπτώσεις αναπτύσσεται έντονη διάβρωση.
- Ø Η ανομοιογένεια της επιφάνειας, καθώς όσο πιο ανομοιογενής είναι μια επιφάνεια ενός ορισμένου μετάλλου ή κράματος, τόσο αυξάνονται τα επίπεδα της διάβρωσης. Η ανομοιογένεια μπορεί να συμβαίνει είτε λόγω διαφορετικής χημικής σύστασης, είτε λόγω κάποιων ατελειών που εμφανίζει η επιφάνεια, όπως είναι οι γεωμετρικές ατέλειες, οι αταξίες δομής, είτε τέλος λόγω των τοπικών αποθέσεων που συμβαίνουν εξαιτίας του διαβρωτικού περιβάλλοντος, το οποίο οδηγεί στη δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων.
- Ø Οι μεγάλες εντάσεις του ήχου, μπορεί να αυξήσουν σε μικρό βαθμό την ταχύτητα της διάβρωσης, καθώς δημιουργούνται φυσαλίδες υδρογόνου.

- Ø Η ύπαρξη μακροσκοπικών ή μικροσκοπικών ανωμαλιών, συμβάλλουν επίσης στην ενίσχυση της διάβρωσης, καθώς οι τυχόν προεξοχές αλλά και οι γεωμετρικές ανωμαλίες διαβρώνονται με πιο γρήγορο ρυθμό.
- Ø Η διατήρηση των προϊόντων της διάβρωσης στην επιφάνεια συμβάλλουν στη περαιτέρω διάβρωση του υλικού, καθώς προκαλείται διόγκωση που οδηγεί σε ρήξη των υλικών της περιοχής, όπως συμβαίνει με κράματα και μέταλλα που είναι εγκιβωτισμένα στα υλικά. (Σκουλικίδης & Βασιλείου, "Διάβρωση και προστασία υλικών", 2007)

Προκειμένου να επιλέξουμε ένα υλικό για οποιαδήποτε κατασκευή εξετάζεται η συμπεριφορά που έχει στη διάβρωση και λαμβάνονται υπόψη οι εξής παράγοντες:

- Το κόστος, το πόσο οικονομικό είναι τόσο για τον αγορά του όσο και σε όλο το κύκλο ζωής του
- Οι μηχανικές ιδιότητες, όπως είναι για παράδειγμα η αντοχή σε εφελκυσμό
- Η συμπεριφορά που επιδεικνύει έναντι της διάβρωσης, όπως π.χ. ποια είναι η αντοχή του στη διάβρωση
- Τα χαρακτηριστικά που εμφανίζει στη διαμόρφωση, όπως είναι η ευκαμψία
- Η αντοχή που επιδεικνύει στη θερμική καταπόνηση
- Η διαθεσιμότητα του υλικού σε κατάλληλη μορφή, ανάλογα με την χρήση που επιδιώκουμε
- Η εμφάνιση/όψη του υλικού
- Η ευκολία χρήσης που εμφανίζει κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας
- Η συμβατότητα του υλικού με τα άλλα υλικά του συστήματος, έτσι ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα διάβρωσης και φθοράς
- Τα θερμικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά που εμφανίζει
- Οι ειδικές απαιτήσεις, όπως είναι για παράδειγμα η χαμηλή πυκνότητα του υλικού ή η χρήση σε πυρηνικό αντιδραστήρα, όπου απαιτείται διαφορετική αντοχή και συμπεριφορά γενικότερα. (Υφαντής, 2003)

1.3 Είδη διάβρωσης

Στη βιβλιογραφία παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει ενιαία κατάταξη των τύπων της διάβρωσης, καθώς χρησιμοποιούνται διαφορετικά κριτήρια. Σύμφωνα με το πρότυπο DIN 50900 η διάβρωση χωρίζεται στη με και χωρίς μηχανική καταπόνηση διάβρωση. Η διάβρωση χωρίς μηχανική καταπόνηση χωρίζεται σε 18 τύπους, ενώ με μηχανική καταπόνηση χωρίζεται σε 6 τύπους. Με κριτήριο τη γεωμετρική κατανομή της διάβρωσης στην επιφάνεια χωρίς μηχανική καταπόνηση μπορούν να διακριθούν δύο τύποι: η ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση, που συμβαίνει όταν η επιφάνεια του μετάλλου καλύπτεται από ένα ομοιόμορφο στρώμα διάβρωσης, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στη διάλυση των μετάλλων σε οξέα, και την τοπική διάβρωση, που συμβαίνει όταν η προσβολή είναι εντοπισμένη σε συγκεκριμένες περιοχές της επιφανείας, όπου υπάρχει και διαφορετική ταχύτητα διάβρωσης στην επιφάνεια. (Υφαντής, 2003)

Με βάση της αιτίες που την προκαλούν η διάβρωση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως εξής:

- Ηλεκτροχημική διάβρωση
- Χημική διάβρωση
- Μηχανική διάβρωση
- Βιολογική διάβρωση (Παντελής & Τσιούρβα, 2012)

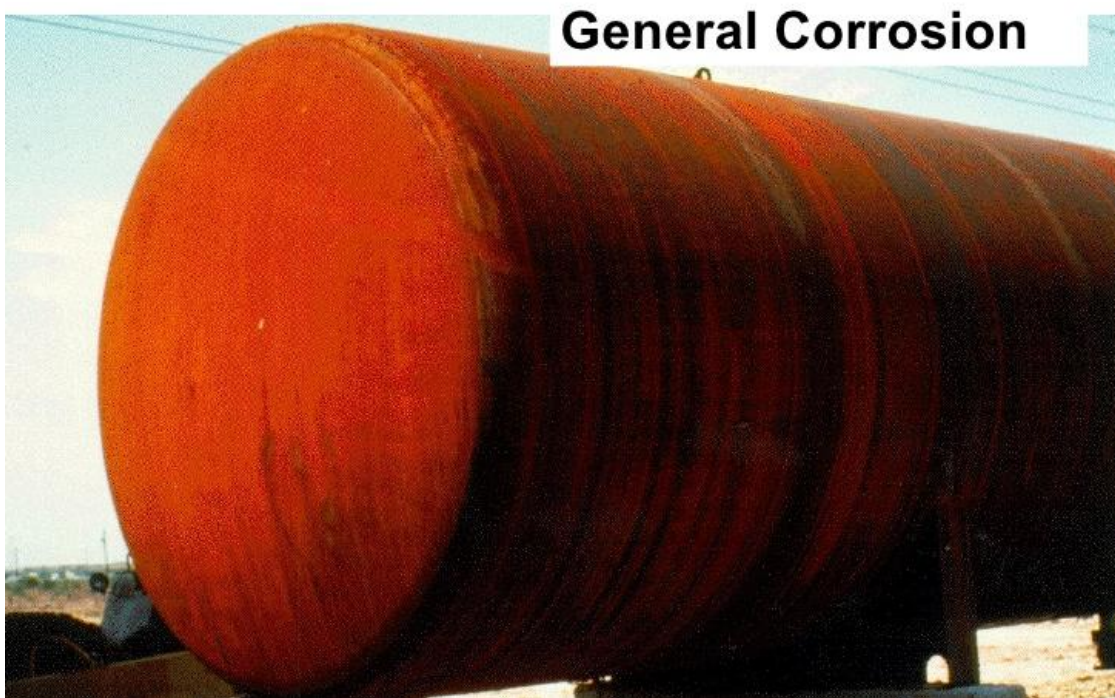
Σύμφωνα με τον τρόπο με τον οποίο εκδηλώνεται η διάβρωση μπορεί να ταξινομηθεί σε οκτώ μορφές κατά τον (Callister, 2008), οι οποίες είναι:

- ∅ Η ομοιόμορφη προσβολή
- ∅ Η γαλβανική διάβρωση
- ∅ Η διάβρωση εσοχής (crevice)
- ∅ Ο βελονισμός (pitting)
- ∅ Η περικρυσταλλική διάβρωση
- ∅ Επιλεκτική απομύζηση
- ∅ Διάβρωση φθοράς
- ∅ Διάβρωση υπό μηχανική τάση

1.3.1 Ομοιόμορφη προσβολή

Η ομοιόμορφη διάβρωση είναι το πιο διαδεδομένο είδος διάβρωσης, ενώ μπορούμε να πούμε ότι αντιπροσωπεύει την μεγαλύτερη καταστροφή του μετάλλου σε τόνους σε ετήσια βάση. Αξιοσημείωτο είναι ότι αυτό το είδος της διάβρωσης μπορεί να προβλεφθεί η διάρκεια ζωής της κατασκευής χρησιμοποιώντας απλά πειράματα εμβάπτισης. Βέβαια δεν είναι τόσο εύκολα ανιχνεύσιμη η διάβρωση όταν υπάρχει εσωτερικά, όπως για παράδειγμα σε κάποιο αγωγό ή σε κάποιο βυθισμένο μέρος μιας κατασκευής. Μέσω αυτών των πειραμάτων δύνεται η δυνατότητα να υπολογισθεί η απώλεια μάζας, ενώ γίνονται επίσης υπολογισμοί που συσχετίζουν την απώλεια υλικού με τον χρόνο.

Εικόνα 2: Ομοιόμορφη διάβρωση σε δεξαμενή ²



Η ομοιόμορφη προσβολή αποτελεί μια μορφή ηλεκτροχημικής διάβρωσης, η οποία εκδηλώνεται με ισοδύναμη ένταση πάνω σε ολόκληρη την εκτιθέμενη επιφάνεια, ενώ συνήθως πίσω της αφήνει ένα επικάθισμα ή μια εναπόθεση. Από μικροσκοπικής πλευρά οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής εμφανίζονται με τυχαίο τρόπο επιφανειακά. Τα προϊόντα της διάβρωσης είτε παραμένουν τις περισσότερες φορές

² Πηγή: <https://www.slideshare.net/Steve1954/corrosion-sl-part-two>

πάνω στην διαβρωμένη επιφάνεια, είτε αφαιρούνται υπό την επίδραση ταχύτητας, χρησιμοποιώντας μηχανικής δράση ή άλλους μηχανισμούς.

Εικόνα 3: Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση³



Αυτού του είδους η διάβρωση εμφανίζεται συνήθως, όταν το μέταλλο βρίσκεται σε επαφή με κάποιο οξύ ή διάλυμα, αλλά η εμφάνιση της μπορεί να παρατηρηθεί και σε ξηρή ατμόσφαιρα, όταν για παράδειγμα συμβαίνει οξείδωση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Παραδείγματα της ομοιόμορφης διάβρωσης είναι η γενική σκωρίαση (σκούριασμα) που παρατηρείται ως γνωστόν στους χάλυβες και στον σίδηρο, όπως και το αμαύρωμα των ασημικών. Επίσης, παράδειγμα είναι και η διάβρωση των κραμάτων χαλκού σε θαλάσσιο περιβάλλον.

Μέτρο της ομοιόμορφης προσβολής συνιστά η απώλεια πάχους ανά μονάδα χρόνου, που βρίσκει εφαρμογές κυρίως στις ΗΠΑ, με μονάδα μέτρησης το ipy-ίντσες ανά έτος, καθώς και η απώλεια βάρους του μετάλλου ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας, που βρίσκει ευρύτερες εφαρμογές στην Ευρώπη, με μονάδα μέτρησης το mdd-mg ανά dm^2 ανά ημέρα. Ο έλεγχος υπερήχων φαίνεται να χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες προκειμένου να εντοπίσει την διάβρωση αυτού τους είδους. Τα τελευταία χρόνια με την εξέλιξη των υπολογιστών και της τεχνολογίας ευρύτερα, έχουν δημιουργηθεί νέες τεχνικές που παρακολουθούν την διάβρωση και μάλιστα με

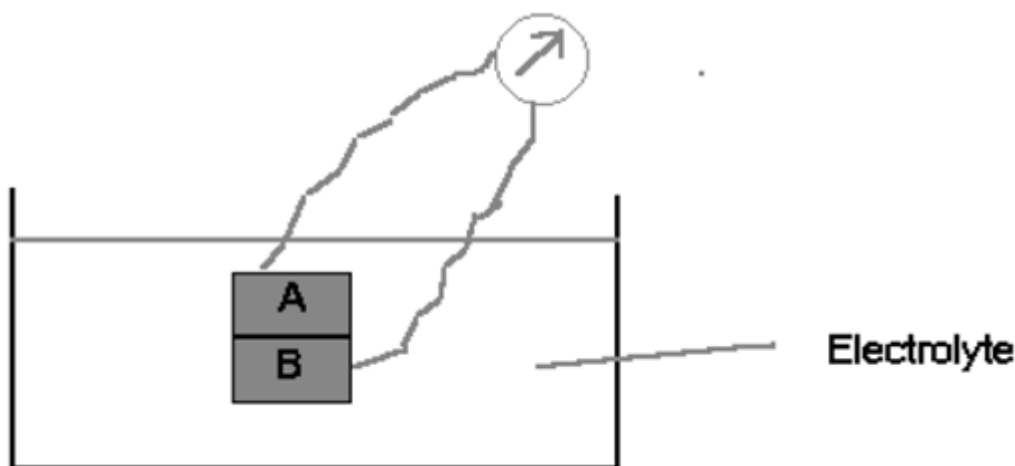
³ Πηγή: Roberge, P. R. (2008). *Corrosion Engineering -Principles and Practice* . McGraw Hill Companies Inc.

μικρό σφάλμα μετρήσεων. (Callister, 2008), (Roberge, 2008), (Παντελής & Τσιούρβα, 2012), (Σκουλικίδης & Βασιλείου, "Διάβρωση και προστασία υλικών", 2007)

1.3.2 Γαλβανική διάβρωση

Όταν δύο μέταλλα ή κράματα τα οποία έχουν διαφορετικές συστάσεις συνδέονται ηλεκτρικά, ενώ είναι εκτεθειμένα σε ένα ηλεκτρολύτη, τότε μιλάμε για γαλβανική διάβρωση ή αλλιώς διμεταλλική διάβρωση. Στη γαλβανική διάβρωση το λιγότερο ευγενές ή αλλιώς περισσότερο δραστικό μέταλλο στο συγκεκριμένο περιβάλλον θα υποστεί διάβρωση, ενώ το πιο αδρανές μέταλλο θα προστατευτεί. Η συγκεκριμένη μορφή διάβρωσης εμφανίζεται κυρίως στις συνδέσεις των μετάλλων ή στις περιοχές όπου κάποιο κατασκευαστικό μέταλλο διαδέχεται κάποιο άλλο. Παράδειγμα γαλβανικής διάβρωσης αποτελούν οι χαλύβδινες βίδες που διαβρώνονται όταν έρχονται σε επαφή με ορείχαλκο σε θαλάσσιο περιβάλλον ή όταν ενώνονται χάλκινες και χαλύβδινες σωληνώσεις σε ένα οικιακό θερμαντήρα νερού, τότε δημιουργείται διάβρωση κοντά στην περιοχή της σύνδεσης.

Εικόνα 4: Γαλβανική/διμεταλλική διάβρωση⁴



Ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνει η γαλβανική προσβολή εξαρτάται από το σχετικό μέγεθος των επιφανειών καθόδου και ανόδου που είναι εκτεθειμένες στον ηλεκτρολύτη, ενώ ο ρυθμός σχετίζεται άμεσα και με τον λόγο των επιφανειών ανόδου

⁴ Πηγή: Ιωσηφίδου Α., Πτυχιακή Εργασία: Προστασία χαλύβων σε θαλάσσιο περιβάλλον με αντιδιαβρωτικό επικαλυπτικό που περιέχει πιγμέντο από ανοξείδωτο χάλυβα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών. Αθήνα 2009

και καθόδου. Ουσιαστικά, για μια δεδομένη καθοδική επιφάνεια, μια μικρότερη άνοδος διαβρώνεται πι εύκολα συγκριτικά με μια μεγαλύτερη, για αυτό και θα πρέπει να αποφεύγονται μεγάλες διαφοροποιήσεις στην αναλογία των μετάλλων που χρησιμοποιούνται. Η αιτία για αυτό είναι ότι ο ρυθμός διάβρωσης εξαρτάται από την πυκνότητα του ρεύματος, δηλαδή το ρεύμα ανά μονάδα επιφανείας που υφίστανται διάβρωση, και όχι απλά το ρεύμα. Επομένως, μια μεγάλη πυκνότητα ρεύματος προκύπτει για την άνοδο όταν η επιφάνεια είναι μικρή σχετικά σε σχέση με την επιφάνεια της καθόδου.

Εικόνα 5: Γαλβανική διάβρωση σε κύκλωμα θέρμανσης⁵



Επίσης, στο φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης διάφοροι παράγοντες επιδρούν, όπως είναι για παράδειγμα η υγρασία. Υπό πλήρη απουσία υγρασίας, δεν μπορεί να υπάρξει γαλβανική διάβρωση, εφόσον δεν υπάρχει ηλεκτρολύτης μέσω του οποίου θα μεταφερθεί ρεύμα.

Η γαλβανική διάβρωση αποτελεί ένα συνηθισμένο τύπο διάβρωσης που εμφανίζεται σε κάθε ανοιχτό ή κλειστό κύκλωμα θέρμανσης ή κλιματισμού, αμέσως μετά την πλήρωση με νερό και την έναρξη λειτουργία τους συστήματος. Έτσι δημιουργούνται οξείδια των μετάλλων, που είναι γνωστά ως μαγνητίτες ή αλλιώς

⁵ Πηγή:

<https://www.ximikoskatharismos.gr/%CE%B3%CE%B1%CE%BB%CE%B2%CE%B1%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%AE-%CE%B4%CE%B9%CE%AC%CE%B2%CF%81%CF%89%CF%83%CE%B7/>

«λάσπη». Τα οξείδια αυτά καθώς είναι πέντε φορές πιο βαριά από το νερό, εναποθέτονται στα πιο ήσυχια σημεία της εγκατάστασης όπως είναι για παράδειγμα οι κάτω γωνίες των θερμαντικών σωμάτων, με αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμαντική επιφάνεια τους. Επίσης, όταν υπάρχουν εναλλάκτες ζεστού νερού χρήσης, μπορεί να διαπιστωθεί μείωση της απόδοσης τους λόγω της γαλβανικής διάβρωσης, καθώς τα οξείδια του σιδήρου που μεταφέρονται στον δευτερεύοντα εναλλάκτη στη πλευρά της ροής ζεστού νερού κεντρικής θέρμανσης έχουν «λερώσει» τον εναλλάκτη με αποτέλεσμα να γίνεται μειωμένη εναλλαγή με το κρύο νερό χρήσης. (Τεχνο-χημική - Τεχνολογία Επεξεργασίας Νερού , 2017)

Προκειμένου να αντιμετωπισθεί το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης υπάρχει δυνατότητα λήψης μια σειρά από μέτρων όπως είναι τα ακόλουθα:

- Εάν κριθεί απαραίτητη η σύζευξη δύο γαλβανικών μετάλλων, τότε επιλέγουμε δύο που είναι κοντά στη γαλβανική σειρά.
- Αποφυγή δυσμενούς αναλογίας του λόγου επιφανειών ανόδου/καθόδου, ενώ είναι επιθυμητή η χρήση όσο το δυνατόν μεγαλύτερης επιφάνειας.
- Απομόνωση των ηλεκτρικά ανόμοιων μετάλλων μεταξύ τους.
- Κατάλληλη εφαρμογή προστατευτικών επιστρωμάτων με προσοχή και κατάλληλη συντήρηση , ειδικά του ανοδικού μετάλλου.
- Προσθήκη αναστολέων, όπου μπορούν να προστεθούν, καθώς έτσι είναι δυνατό να μειωθεί η επιθετικότητα του περιβάλλοντος.
- Αποφυγή σπειρωτών ενώσεων ιδίως για τα μέταλλα που βρίσκονται μακριά στον πίνακα της γαλβανικής σειράς.
- Θα πρέπει τα ανοδικά μέρη της κατασκευής να είναι παχύτερα ή εναλλακτικά θα πρέπει να υπάρχει δυνατότητα εύκολης αντικατάστασης τους.
- Ηλεκτρική σύνδεση τρίτου μετάλλου, που είναι ανοδικό σε σχέση με τα άλλα δυο, που αποτελεί και ένα τύπο καθοδικής προστασίας που θα αναλυθεί εκτενέστερα στη συνέχεια αφού αποτελεί το βασικό θέμα που πραγματεύεται η παρούσα εργασία. (Callister, 2008), (Παντελής & Τσιούρβα, 2012), (Roberge, 2008)

1.3.3 Διάβρωση εσοχής (crevice)

Ηλεκτροχημική διάβρωση μπορεί να πραγματοποιηθεί και ως συνέπεια της διαφοράς συγκέντρωσης ιόντων ή διαλυτών αερίων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, μεταξύ δύο περιοχών του ίδιου μεταλλικού τεμαχίου. Σε ένα τέτοιο στοιχείο συγκέντρωσης, η διάβρωση παρατηρείται στον χώρο που έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση. Τέτοιου είδους διάβρωση παρατηρείται συνήθως σε σχισμές και εσοχές ή κάτω από εναποθέσεις ακαθαρσιών και προϊόντων διάβρωσης, όπου συνήθως το διάλυμα είναι στάσιμο παρατηρείται τοπική μείωση διαλυμένου οξυγόνου. Η διάβρωση λοιπόν που παρατηρείται εκλεκτικά σ' αυτές τις θέσεις λέγεται διάβρωση εσοχής. Η συγκεκριμένη εσοχή θα πρέπει να είναι αρκετά ευρεία, έτσι ώστε να εισχωρήσει το διάλυμα, αλλά ταυτόχρονα θα πρέπει να είναι και επαρκώς στενή, έτσι ώστε δημιουργηθεί στασιμότητα, με το πλάτος της να αγγίζει τα μερικά χιλιοστά της ίντσας.

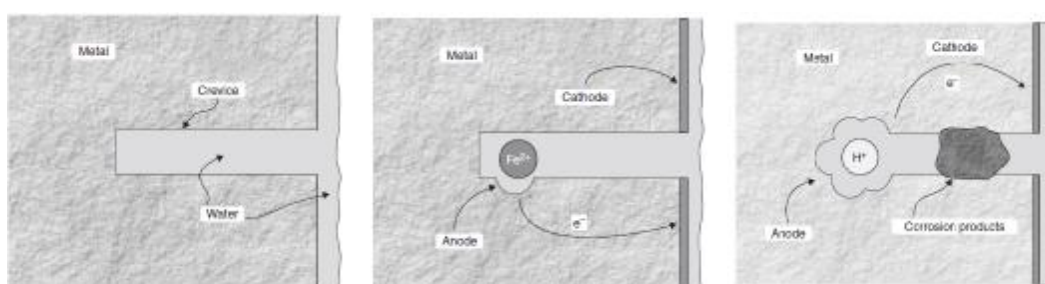
Οι εσοχές αυτές δημιουργούνται είτε λόγω σχεδιασμού είτε λόγω κάποιων ατελειών που εμφανίζονται στη μέθοδο κατασκευής. Εξαιτίας του σχεδιασμού μπορούν να εντοπιστούν στις φλάντζες, στα παρεμβύσματα που χρησιμοποιούνται για στεγανοποίηση, στις ροδέλες, κάτω από τα επιστρώματα και τη μόνωση, καθώς και όπου υπάρχουν επιφάνειες που είναι πολύ κοντά στις προσαρμοσμένες.

Ο μηχανισμός της διάβρωσης εσοχής μπορεί να χαρακτηριστεί ως αρκετά περίπλοκος. Μετά τη μείωση του οξυγόνου στην εσοχή, παρουσιάζεται οξείδωση του μετάλλου στη θέση αυτή. Ηλεκτρόνια από τη συγκεκριμένη ηλεκτροχημική αντίδραση οδηγούνται δια μέσου του μετάλλου σε παράπλευρες περιοχές, όπου καταναλώνονται με αναγωγή. Αξιοσημείωτο είναι ότι σε πολλά υδατικά περιβάλλοντα, παρατηρείται μια συγκέντρωση ιόντων H^+ και Cl^- , τα οποία εμφανίζουν ιδιαίτερα διαβρωτική συμπεριφορά.

Η συγκόλληση με τήξη αντί για κάρφωμα όπως και το βίδωμα με αρμούς, μπορούν να συμβάλλουν στη πρόληψη της διάβρωσης εσοχής. Επίσης, προς αυτή τη κατεύθυνση βοηθάει η χρήση φλαντζών που δεν έχουν τη δυνατότητα απορρόφησης, απομακρύνοντας συχνά συσσωρευμένες εναποθέσεις και σχεδιάζοντας αποθηκευτικά δοχεία, που διασφαλίζουν πλήρη αποστράγγιση. Επίσης, η ελαχιστοποίηση ή ακόμα και η εξάλειψη της διάβρωσης εσοχής κατά το στάδιο σχεδίασης, όπως η

ελαχιστοποίηση της επαφής των μετάλλων με πλαστικά, υφάσματα και βρωμιά μπορούν να συμβάλλουν στην προστασία από αυτού του είδους τη διάβρωση. Επιπρόσθετα, προς αυτή τη κατεύθυνση μπορεί να συμβάλει η χρήση οξυγονοκολλημένων επιστρωμάτων από αντιδιαβρωτικά κράματα. Τέλος, ένας ακόμη τρόπος αποτροπής της διάβρωσης εσοχής είναι η διατήρησης υψηλής ταχύτητας σε θαλάσσιες λειτουργίες, έτσι ώστε τα στερεά να μένουν σε απόσταση. (Landolt, 2007), (Σκουλικίδης & Βασιλείου, "Διάβρωση και προστασία υλικών", 2007), (Callister, 2008), (Σπύρου, 2016)

Εικόνα 6: Μηχανισμός διάβρωσης εσοχής⁶



Πίνακας 1: Παράγοντες που επηρεάζουν την έναρξη και διάδοση εσοχής⁷

Παράγοντες	Τύπος
Γεωμετρικοί	Τύπος εσοχής
	Μέταλλο σε μέταλλο
	Αμέταλλο σε μέταλλο
	Άνοιγμα χαραμάδας
	Βάθος εσοχής
	Λόγος εξωτερικού προς εσωτερικού εμβαδού επιφανείας
Περιβαλλοντικοί	Διάλυμα
	PH
	Επίπεδο χλωριόντων
	Θερμοκρασία
	Ταραχές
	Μαζική μεταφορά
	Διάχυση, μεταγωγή θερμότητας
	Διάλυση στην εσοχή, ισορροπία ηλεκτρόλυσης
Βιολογικές επιδράσεις	

⁶ Πηγή: Roberge, P. R. (2008). *Corrosion Engineering -Principles and Practice* . McGraw Hill Companies Inc.

⁷ Πηγή: Σπύρου, Σ. (2016). *Εργασία: Μέθοδοι Αντιδιαβρωτικής Προστασίας Πλοίων* . Αθήνα : ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ-Σχολή τεχνολογικών εφαρμογών- Τμήμα Ναυπηγών Μηχανικών Τ.Ε

Ηλεκτροχημική δράση	Διάλυση μετάλλου
	Αναγωγή O ₂
	Οξείδωση H ₂
Μεταλλουργικοί	Σύνθεση κράματος
	Κύρια συστατικά
	Δευτερεύοντα συστατικά
	Ακαθαρσίες

1.3.4 Βελονισμός (pitting)

Ο βελονισμός αποτελεί μια μορφή πολύ εντοπισμένης διαβρωτικής προσβολής κατά την οποία δημιουργούνται μικρά κυκλώματα ή οπές. Τις περισσότερες φορές διεισδύουν από το πάνω προς το κάτω μέρος μιας οριζόντιας επιφάνειας, έχοντας σχεδόν μια κάθετη κατεύθυνση. Πρόκειται για ένα ύπουλο τύπο διάβρωσης, που εξελίσσεται, ενώ ο εντοπισμός του φαντάζει μια δυσκολία διαδικασία και στην εξέλιξη του η απώλεια υλικού είναι περιορισμένη, μέχρι να παρουσιαστεί κάποια αστοχία. Ακόμα και με τη εφαρμογή εργαστηριακών μετρήσεων είναι δύσκολος ο εντοπισμός αυτού του τύπου διάβρωσης, καθώς οι οπές προκειμένου να αναπτυχθούν απαιτούν σημαντικά μεγάλο χρονικό διάστημα και ιδίως για να γίνουν ορατές. Η πλειοψηφία των αστοχιών που γίνονται λόγω αυτού του τύπου διάβρωσης, οφείλονται στην ύπαρξη χλωριόντων, τα οποία είναι παρόντα σε διάφορους βαθμούς στα περισσότερα υγρά περιβάλλοντα. Προκειμένου να εκτιμηθεί η ποιότητα των βελονισμών, η επιφάνεια και το βάθος τους συγκρίνονται με πρότυπους πίνακες διάβρωσης με βελονισμούς. Σ' αυτό που εστιάζεται η προσοχή είναι το μέγιστο βάθος στο οποίο φθάνουν οι βελονισμοί, καθώς τις περισσότερες φορές η απώλεια μάζας είναι αμελητέα, ενώ μικρή απώλεια μάζας που συσχετίζεται με λίγους βελονισμούς μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία, μόνο εφόσον οι βελονισμοί διεισδύσουν σε όλο το πάχος του μετάλλου.

Ο μηχανισμός του βελονισμού παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με τον μηχανισμό της διάβρωσης εσοχής, καθώς η οξείδωση συμβαίνει μέσα στην κοιλότητα, με συμπληρωματική αναγωγή στην επιφάνεια. Σημαντικές έρευνες αναφέρουν ότι η επίδραση της βαρύτητας είναι καθοριστική για την ανάπτυξη των κοιλοτήτων (βελονισμών) προς τα κάτω, ενώ το διάλλειμα στην κορυφή της κοιλότητας γίνεται πιο συμπυκνωμένο και πυκνό όσο συνεχίζει η ανάπτυξη των κοιλοτήτων. Ο βελονισμός τις περισσότερες φορές ξεκινάει είτε από μια αμυχή είτε από μια μικρή

διαφοροποίηση στη σύσταση. Πιο συγκεκριμένα, μπορούμε να πούμε ότι η διάβρωση με βελονισμούς είναι μια διαδικασία αυτοκατάλυσης. Το μέταλλο διαλύεται γρήγορα μέσα στην οπή δημιουργώντας μια σημαντική περίσσεια θετικών ιόντων $[M^+]$, επομένως ανιόντα χλωρίου $[Cl^-]$, έρχονται στη περιοχή προκειμένου να διατηρηθεί η ουδετερότητα στο φορτίο. Η διαδικασία της διάβρωσης επιτυγχάνεται με την διέλευση του χρόνου, ενώ μπορούμε να πούμε ότι η οπή προστατεύει καθοδικά την υπόλοιπη επιφάνεια.

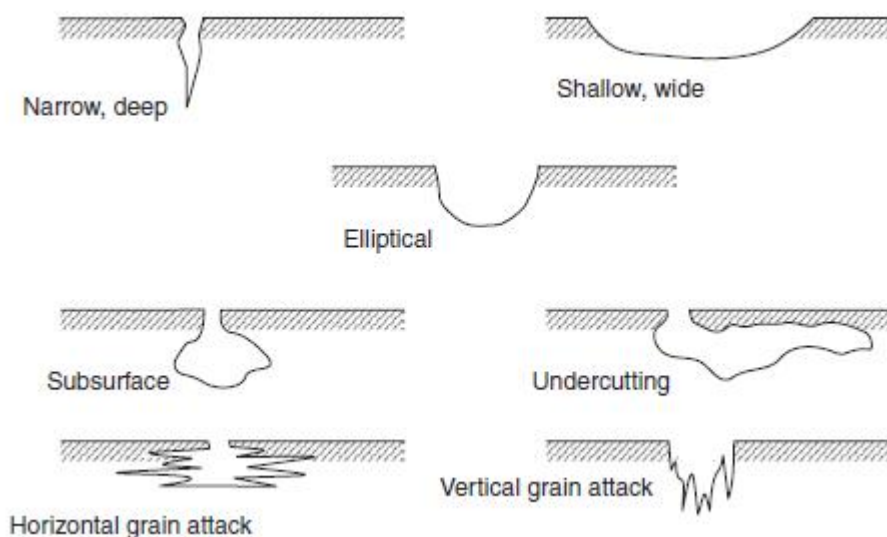
Εικόνα 7: Διάβρωση με βελονισμούς⁸



Μέσα από έρευνες έχει διαπιστωθεί ότι τα δείγματα των οποίων η επιφάνεια έχει υποστεί λείανση, εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά απέναντι στη διάβρωση αυτού του είδους, καθώς επιδεικνύουν καλύτερη αντίσταση. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες είναι πιο ευάλωτοι σε αυτόν τον τύπο της διάβρωσης, ενώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι τυχόν κραμάτωση σε ποσοστό 2% με μολυβδαίνιο μπορεί να αυξήσει σημαντικά την αντίστασή τους. Σημαντικές ενέργειες για την προστασία από αυτού του είδους την διάβρωση είναι η αναβάθμιση των υλικών κατασκευής μέσω της χρήσης ανθεκτικών ως προς τη διάβρωση κραμάτων. Επιπλέον, απαιτείται προσοχή κατά το στάδιο του σχεδιασμού της κατασκευής, έτσι ώστε να μην δημιουργούνται λιμνάζοντα νερά τα οποία επιταχύνουν τη διάβρωση. Τέλος, όποια υλικά εμφανίζουν τάσεις διάβρωσης με βελονισμούς κατά τη διάρκεια διαφόρων τεστ, θα πρέπει να αποφεύγονται. (Callister, 2008), (Roberge, 2008), (Σκουλικίδης & Βασιλείου, "Διάβρωση και προστασία υλικών", 2007), (Σπύρου, 2016), (Παντελής & Τσιούρβα, 2012)

Εικόνα 8: Τυπικές μορφές εγκάρσιας διατομής των κοιλοτήτων διάβρωσης⁹

⁸ Πηγή: Roberge, P. R. (2008). *Corrosion Engineering -Principles and Practice* . McGraw Hill Companies Inc.



1.3.5 Περικρυσταλλική διάβρωση

Η περικρυσταλλική διάβρωση μπορεί να συμβεί επιλεκτικά κατά μήκος των ορίων των κόκκων σε μερικά κράματα, καθώς και σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα. Τελικό αποτέλεσμα της περικρυσταλλικής διάβρωσης είναι ότι συγκεκριμένο μακροσκοπικό δείγμα αποσυντίθεται κατά μήκος των ορίων των κόκκων του. Ο συγκεκριμένος τύπος διάβρωσης συναντάται κυρίως σε ορισμένες κατηγορίες από ανοξείδωτους χάλυβες, καθώς όταν αυτά τα κράματα θερμανθούν σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 500-800°C για αρκετά μεγάλη χρονική περίοδο ευαισθητοποιούνται ως προς την περικρυσταλλική προσβολή. Πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι με τη συγκεκριμένη θερμική διεργασία δημιουργούνται μικρά κατακρημνισμένα σωματίδια καρβιδίου του χρωμίου (Cr_{23}C_6), τα οποία προκύπτουν κατόπιν αντίδρασης μεταξύ του χρωμίου και του άνθρακα στον ανοξείδωτο χάλυβα. Τα σωματίδια αυτά δημιουργούνται κατά μήκος των ορίων των κόκκων, ενώ το χρώμιο και ο άνθρακας θα πρέπει να διαχυθούν στα όρια των κόκκων για να δημιουργήσουν τις κατακρημνίσεις και έτσι δημιουργείται μια ζώνη που είναι μειωμένη σε χρώμιο προς τα όρια των κόκκων, γεγονός που καθιστά αυτή την περιοχή ιδιαίτερα ευάλωτη σε διάβρωση. Ιδιαίτερα

⁹ Πηγή: Roberge, P. R. (2008). *Corrosion Engineering -Principles and Practice* . McGraw Hill Companies Inc.

σημαντικά προβλήματα δημιουργεί η περικρυσταλλική διάβρωση στη συγκόλληση με τήξη των ανοξειδωτων χαλύβων, το οποίο ονομάζεται και αποσύνθεση συγκόλλησης.

Εικόνα 9: Περικρυσταλλική διάβρωση¹⁰

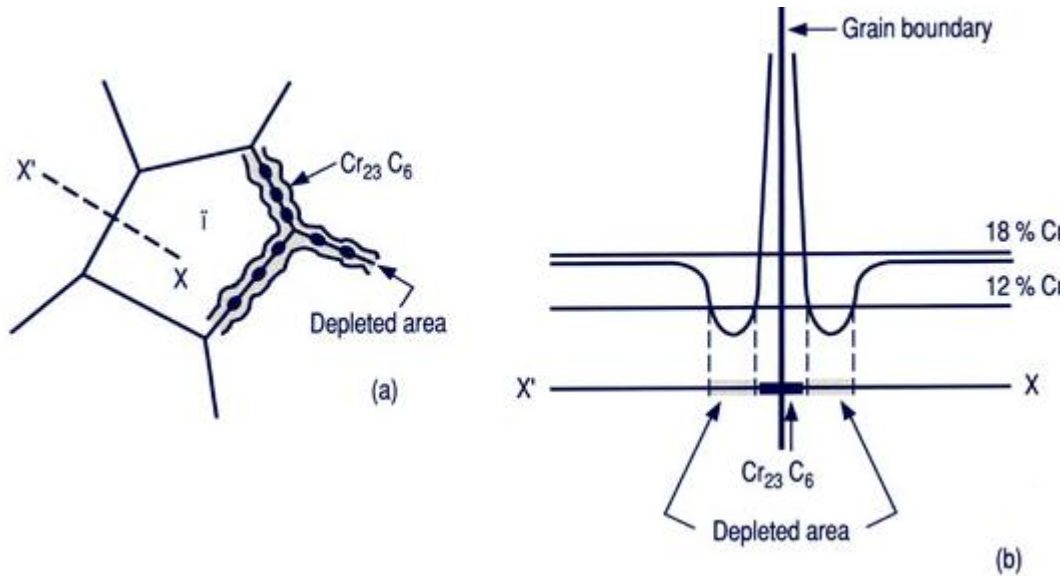
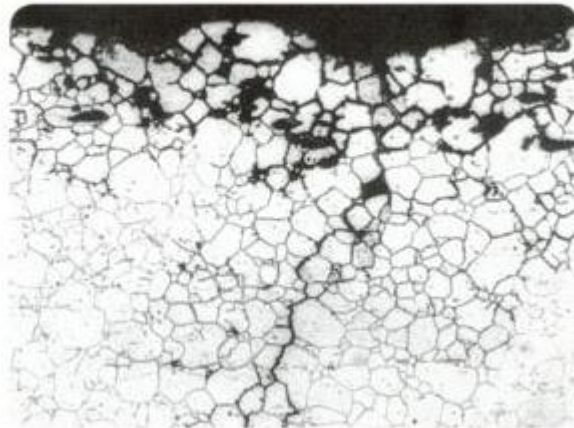


Figure 4 - Diagram showing the depleting phenomenon at the grain boundaries.



Ως πιθανούς τρόπους για την προστασία από την περικρυσταλλική διάβρωση διακρίνουμε τους ακόλουθες:

- Θερμική κατεργασία υψηλής θερμοκρασίας για το ευαισθητοποιημένο υλικό, κατά την οποία όλα τα σωματίδια του καρβιδίου του χρωμίου επαναδιαλύονται.

¹⁰ Πηγή: http://www.christoforidis.gr/gr/intergranular_corrosion.php

- Ελάττωση της περιεκτικότητας σε άνθρακα κάτω από το 0.03% κ.β. C, έτσι ώστε ο σχηματισμός καρβιδίου να είναι ελάχιστος.
- Κραμάτωση του ανοξείδωτου χάλυβα με κάποιο άλλο μέταλλο, όπως είναι το νιόβιο ή το τιτάνιο, το οποίο θα πρέπει να έχει μεγαλύτερη τάση να σχηματίζει καρβίδια συγκριτικά με το χρώμιο, έτσι ώστε το χρώμιο να παραμείνει με την μορφή στερεού διαλύματος. (Callister, 2008)

1.3.6 Επιλεκτική απομύζηση

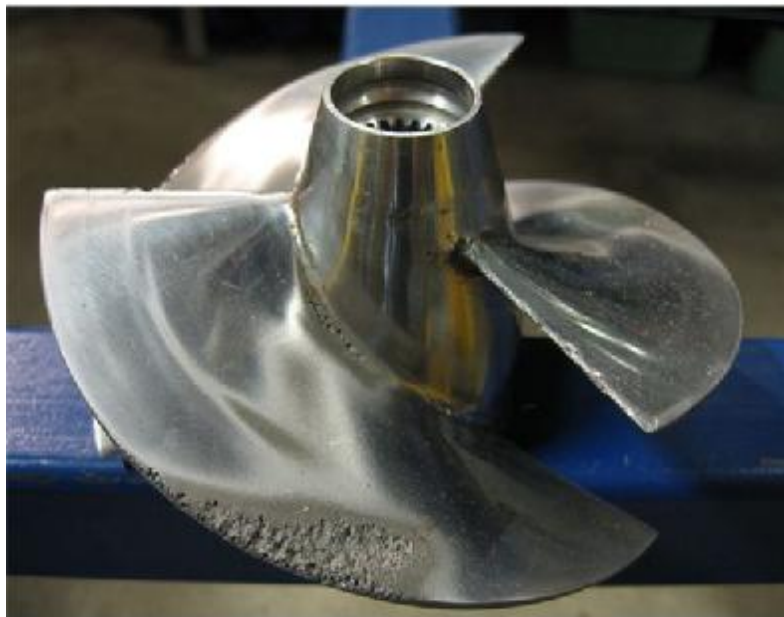
Η επιλεκτική απομύζηση, αφορά κράματα στερεού διαλύματος και συμβαίνει όταν ένα στοιχείο ή συστατικό απομακρύνεται επιλεκτικά ως αποτέλεσμα των διεργασιών διάβρωσης. Συνηθέστερο παράδειγμα αυτού του τύπου διάβρωσης είναι η αποψευδαργύρωση του ορειχάλκου, στην οποία ο ψευδάργυρος αφαιρείται ή αλλιώς απομυζείται εκλεκτικά από ένα κράμα ορειχάλκου χαλκού-ψευδαργύρου. Οι μηχανικές ιδιότητες του κράματος παρουσιάζουν εξασθενημένα χαρακτηριστικά εφόσον στην περιοχή παραμένει μόνο μια πορώδης μάζα χαλκού από την οποία έχει αποψευδαργυρωθεί. Επίσης, το υλικό παρουσιάζει αλλαγή και έτσι το χρώμα του από κίτρινο γίνεται χάλκινο ή κόκκινο. Σύνηθες είναι να συμβαίνει επιλεκτική απομύζηση και σε άλλα συστήματα κραμάτων όπως είναι το αλουμίνιο, το κοβάλτιο και το χρώμιο τα οποία είναι ευπαθή στην επιλεκτική αφαίρεση. (Callister, 2008)

1.3.7 Διάβρωση φθοράς

Η διάβρωση φθοράς προκύπτει από τη συνδυασμένη δράση χημικής προσβολής και μηχανικής απόξεσης ή τριβής που προκύπτει ως αποτέλεσμα της κίνησης του ρευστού. Η συντριπτική πλειοψηφία των μετάλλων παρουσιάζουν ευαισθησία, στη διάβρωση φθοράς. Η διάβρωση φθοράς είναι ιδιαίτερα επιβλαβής σε κράματα τα οποία παθητικοποιούνται και σχηματίζουν προστατευτικά επιφανειακά στρώματα (φίλμ). Η δράση της απόξεσης ενδέχεται να φθείρει το επίστρωμα αφήνοντας κατά αυτό τον τρόπο εκτεθειμένη μια ακάλυπτη μεταλλική επιφάνεια. Οι συνέπειες της διάβρωσης μπορεί να είναι ιδιαίτερα σοβαρές, εάν το επίστρωμα δεν είναι σε θέση να ανασχηματίζεται συνεχώς και γρήγορα λειτουργώντας ουσιαστικά ως ένα

προστατευτικό φράγμα. Σ αυτόν τον τύπο προσβολής μπορούμε να πούμε επίσης όταν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα μέταλλα όπως είναι ο χαλκός και ο μόλυβδος. Η διάβρωση φθοράς αναγνωρίζεται από επιφανειακές αυλακώσεις και κυματώσεις όπου εμφανίζουν περιγράμματα χαρακτηριστικά της ροής του ρευστού. Σημαντική επίδραση στη διάβρωση φαίνεται να έχει η φύση του ρευστού, καθώς και η αύξηση της ταχύτητας του ρευστού, η οποία όταν συμβαίνει εντείνεται το φαινόμενο της διάβρωσης. Επιπλέον, θα πρέπει να τονισθεί ότι μεγαλύτερη φθορά εμφανίζεται σε ένα διάλυμα όταν περιέχει φυσαλίδες καθώς και αιωρούμενα στερεά σωματίδια, καθώς οι φυσαλίδες ατμού σπάνε λόγω υποποπίεσης κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου με αποτέλεσμα να δημιουργούνται εσοχές, σπήλαια, κρατήρες και να καταστρέφεται η μεταλλική επιφάνεια ή το προστατευτικό οξειδίο.

Εικόνα 10: Διάβρωση φθοράς σε προπέλα πλοίου¹¹



Η διάβρωση φθοράς συναντάται κυρίως σε σωληνώσεις, ιδίως εκεί που γίνονται καμπές, γωνίες και παρατηρούνται απότομες αλλαγές στη διάμετρο των σωληνώσεων, καθώς στα σημεία αυτά αλλάζει η διεύθυνση και η ροή από στρωτή γίνεται τυρβώδης. Επίσης, όσον αφορά την ναυτική τεχνολογία μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι

¹¹ Πηγή: http://www.brighthubengineering.com/marine-engines-machinery/123875-resurfacing-of-bronze-rudders-and-propellers/#imgn_0

προπέλες, λεπίδες τουρμπινών, βαλβίδες, φτερωτές αντλιών, τρόμπες είναι ευαίσθητες στη διάβρωση αυτού του είδους καθώς και γενικότερα οι επιφάνειες όπου υπάρχει ταχεία ροή ρευστών καθώς και μεταβολές πίεσης.

Προκειμένου να αντιμετωπιστεί να αντιμετωπιστεί η διάβρωση φθοράς, συνήθως αλλάζει ο σχεδιασμός προκειμένου να μετριαστούν τα φαινόμενα τυρβώδους ροής, καθώς και να υπάρξει ελαχιστοποίηση της υδροδυναμικής πίεσης κατά μήκος της διαδρομής, ενώ προτείνεται και η βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας της εγκατάστασης. Επίσης, προκειμένου να περιοριστεί το φαινόμενο θα πρέπει να αποφεύγεται η σκόνη και οι υπόλοιπες ακαθαρσίες που υπάρχουν στην εγκατάσταση, καθώς και να προκρίνονται υλικά τα οποία εμφανίζουν υψηλή αντοχή στην σπηλαιώση. Επιπλέον, προκειμένου η εγκατάσταση να προφυλάσσεται από αυτού του είδους την διάβρωση συνίσταται εφαρμογή καθοδικής προστασία κατά την οποία οι φυσαλίδες υδρογόνου που παράγονται μπορούν να ανακουφίσουν την εγκατάσταση από τα βίαια αποτελέσματα που προκαλεί η σπηλαιώση απορροφώντας παράλληλα τα κύματα κρούσης που δημιουργούνται. Ιδιαίτερα χρήσιμη μπορεί να χαρακτηριστεί και η εφαρμογή θυσιαζόμενων ανόδων όπως είναι ο ψευδάργυρος και το μαγνήσιο. Τέλος, άλλα μέτρα που συνίσταται προκειμένου να μετριαστεί το φαινόμενο της διάβρωσης φθοράς αφορούν τη χρήση επιστρωμάτων όπως είναι το νεοπρένιο, τα ελαστικά ή ελαστομερή σε μεταλλική μέρη, καθώς επίσης και η εξασφάλιση λείων επιφανειών σε τμήματα εγκαταστάσεων που όπως είδαμε εμφανίζουν ιδιαίτερη ευαισθησία όπως είναι οι φτερωτές των αντλιών καθώς και οι προπέλες. (Callister, 2008), (Σπύρου, 2016), (Διαμαντής, 1996)

1.3.8 Διάβρωση υπό μηχανική τάση

Η διάβρωση υπό μηχανική τάση, συνήθως συναντάται και ως ρηγμάτωση υπό διάβρωση και μηχανική πίεση (stress corrosion cracking - SCC), προκαλείται από τη συνδυασμένη ενέργεια μιας εφαρμοζόμενης εφελκυστικής τάσης και ενός διαβρωτικού διαλύματος, ενώ θα πρέπει να τονιστεί ότι προκειμένου να εμφανιστεί το φαινόμενο και οι δύο προϋποθέσεις είναι απαραίτητες, όπως επίσης θα πρέπει το κράμα να είναι ευπαθές. Ουσιαστικά, ορισμένα υλικά τα οποία είναι αδρανή σε ένα συγκεκριμένο διαβρωτικό μέσο, μόλις εφαρμοσθεί μια μηχανική τάση γίνονται ευάλωτα σε αυτού

του είδους τη διάβρωση. Στην διάβρωση υπό μηχανική τάση, δημιουργούνται μικρές ρωγμές, οι οποίες διαδίδονται σε μια διεύθυνση που είναι κάθετη στην τάση, με αποτέλεσμα να προκαλείται τελικά αστοχία. Η συμπεριφορά αυτή της θραύσης συναντάται σε ψαθυρά υλικά, αν και το μεταλλικό κράμα μπορεί να χαρακτηριστεί ως ενδογενώς όλκιμο. Επίσης, παρατηρείται σχηματισμός ρωγμών σε χαμηλά επίπεδα τάσης, που είναι πολύ πιο χαμηλά σε σχέση με την αντοχή σε εφελκυσμό. Παράδειγμα αποτελούν οι ανοξειδωτοι χάλυβες, οι οποίοι υφίσταται διάβρωση υπό μηχανική τάση κυρίως σε διαλύματα που περιέχουν ιόντα χλωρίου, ενώ ένα ακόμα παράδειγμα είναι τα κράματα ορείχαλκου που είναι ιδιαίτερα ευπαθή όταν εκτίθενται σε αμμωνία, αλλά όχι σε περιβάλλοντα που περιέχουν χλωριόντα. Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι ο αριθμός των διαφορετικών περιβαλλόντων, όπου ένα συγκεκριμένο κράμα υφίσταται ρωγμάτωση λόγω διάβρωσης υπό μηχανική καταπόνηση είναι μικρός. Παράδειγμα αποτελούν οι ανοξειδωτοι χάλυβες, όπου δεν ρωγματώνονται εξαιτίας αυτού του φαινομένου σε περιβάλλοντα νιτρικού οξέος, θεικού οξέος, οξικού οξέος ή καθαρού νερού, αλλά εμφανίζουν ρωγμάτωση σε περιβάλλοντα χλωριόντων καθώς επίσης και καυστικών αλκαλίων, όπως είναι το κάλιο και το νάτριο.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική τάση είναι οι ακόλουθοι:

- Η θερμοκρασία
- Η σύνθεση του διαλύματος
- Η σύνθεση του μετάλλου
- Η επιβαλλόμενη τάση
- Η δομή του μετάλλου

Η τάση που προκαλεί ρηγμάτωση λόγω διάβρωσης υπό μηχανική τάση δεν είναι αναγκαίο να εφαρμοστεί εξωτερικά, καθώς μπορεί να αποτελεί μια εναπομένουσα τάση που προξενείτε από γρήγορες θερμοκρασιακές αλλαγές και μη ομοιόμορφη συστολή, ή για ένα κράμα δύο φάσεων στο οποίο κάθε φάση εμφανίζει και ένα διαφορετικό συντελεστή διαστολής. Επιπλέον, στερεά αλλά και αέρια προϊόντα διάβρωσης που εγκλωβίζονται στο εσωτερικό του υλικού μπορούν να δημιουργήσουν εσωτερικές τάσεις.

Εικόνα 11: Παράδειγμα διάβρωσης υπο μηχανική τάση¹²



Η διάβρωση υπό μηχανική τάση είναι ένα φαινόμενο πολύ συνηθισμένο αλλά και πολύ σημαντικό καθώς πολλές κατασκευές και μηχανές μέχρι πρότινος λειτουργούσαν ικανοποιητικά, χωρίς να εμφανίζουν προβλήματα δυσλειτουργίας, ξαφνικά αστοχούν και αυτό συμβαίνει με φορτίο που είναι μικρότερο του ορίου διαρροής. Ενώ το μέταλλο φαίνεται σχεδόν απρόσβλητο στο πιο μεγάλο μέρος της επιφάνειας, εμφανίζονται λεπτές ρωγμές όπου προχωρούν στο εσωτερικό του μετάλλου, μέχρι ως όπου επέλθει κατάρρευση. Η διάδοση των ρωγμών γίνεται με δύο τρόπους, είτε περικρυσταλλικά, είτε διακρυσταλλικά, ενώ ενδέχεται οι δύο τρόποι αυτοί να συνδυαστούν, ανάλογα με το περιβάλλον και τη δομή του μετάλλου. Στην περικρυσταλλική διάδοση, η ρωγή διαδίδεται κατά μήκος των ορίων των κόκκων, ενώ στην διακρυσταλλική διάδοση, η ρωγή διαδίδεται δια μέσου των κόκκων είτε κατά μία διεύθυνση είτε διακλαδισμένα. Γενικά μπορούμε να πούμε ότι οι ρωγμές διαδίδονται κάθετα στη διεύθυνση της τάσης, ενώ μπορεί να εμφανίζονται και ορισμένες διακλαδώσεις. Ο αριθμός αυτός των διακλαδώσεων εξαρτάται από το περιβάλλον, τη δομή, καθώς και τη σύσταση του μετάλλου, ενώ ενδέχεται ο αριθμός τους να είναι τόσο μεγάλος με αποτέλεσμα να θυμίζουν το «δέλτα ενός ποταμού». Κατά την εξέλιξη της ρωγμάτωσης εξαιτίας της διάβρωσης από μηχανική καταπόνηση, μπορούμε να πούμε ότι υπάρχουν ορισμένα στάδια τα οποία είναι τα εξής;

¹² Πηγή: <https://abduh137.wordpress.com/2008/01/20/corrosion-morphology/>

- Δημιουργία εσοχής
- Περίοδος εκκόλαψης της ρωγμής
- Γρήγορη προώθηση της ρωγμής
- Θραύση

Θα πρέπει να τονισθεί ότι κατά την περίοδο εκκόλαψης της ρωγμής, η προώθηση της ρωγμής γίνεται με αργό ρυθμό, ενώ προετοιμάζεται για το επόμενο στάδιο που ακολουθεί και περιλαμβάνει την γρήγορη προώθηση της ρωγμής.

Αν και συνηθισμένος τύπος διάβρωσης, ο μηχανισμός σχηματισμού είναι ακόμα υπό μελέτη, κυρίως εξαιτίας του σύνθετης αλληλεπίδρασης που εμφανίζουν τα χαρακτηριστικά τους μετάλλου της διεπιφάνειας και του περιβάλλοντος του. Παρόλο που οι έρευνες συνεχίζονται και διαρκώς προκύπτει κάτι νέο, είναι σχεδόν αδύνατο να ερμηνευτεί ο μηχανισμός για όλο το φάσμα συστήματος μετάλλου-περιβάλλοντος, ενώ τα πιο αξιόπιστα συμπεράσματα προκύπτουν από εμπειρικές διερευνήσεις.

Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το φαινόμενο της διάβρωσης υπό μηχανική τάση, είτε να εξαλειφθεί παντελώς, θα πρέπει να μειωθεί το μέγεθος της τάσης που επιβάλλεται. Κάτι τέτοιο μπορεί να συμβεί μειώνοντας το εξωτερικό φορτίο, ή σε άλλες περιπτώσεις αυξάνοντας τη κάθετη διατομή στην εφαρμοζόμενη τάση, κάνοντας την ουσιαστικά πιο παχιά. Επιπρόσθετα, μια κατάλληλη θερμική διεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να υπάρξει ανόπτηση εσωτερικών θερμικών τάσεων. Όσον αφορά τις περιβαλλοντικές παραμέτρους, μέσω της ελαχιστοποίησης των κρίσιμων περιβαλλοντικών ειδών μέσω διυλίσεως, απαερώσεως καθώς και αφαλάτωσης, μπορεί να επιτευχθεί προστασία από το φαινόμενο. Σε περίπτωση που δεν είναι δυνατή η μεταβολή του περιβάλλοντος και της τάσης, συνίσταται η αλλαγή του κράματος, ενώ όπου είναι δυνατό συνίσταται η προσθήκη αναστολέων. Τέλος, άλλα μέτρα που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να μετριασθεί η διάβρωση υπό μηχανική τάση είναι, η επικάλυψη με επιστρώματα καθώς και η βολή της επιφάνειας με διάφορα υλικά, έτσι ώστε να δημιουργηθούν παραμένουσες τάσεις στην επιφάνεια του μετάλλου. (Σκουλικίδης & Βασιλείου, "Διάβρωση και προστασία υλικών", 2007), (Callister, 2008), (Σπύρου, 2016), (Παντελής & Τσιούρβα, 2012)

Προσβολή από υδρογόνο

Με την έννοια της προσβολής από υδρογόνο αναφερόμαστε σε μια μηχανική υποβάθμιση που υφίσταται το μέταλλο λόγω της ύπαρξης υδρογόνου στο περιβάλλον καθώς και της αλληλεπίδρασης με αυτό. Διακρίνονται τρεις τύποι προσβολής που είναι οι ακόλουθοι:

- Δημιουργία φλυκταινών από υδρογόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Ψαθυροποίηση από υδρογόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Προσβολή από υδρογόνο σε υψηλές θερμοκρασίες που έχει επακόλουθο την απανθράκωση του κράματος (το οποίο είναι συνήθως χάλυβας). (Σπύρου, 2016)

Ψαθυροποίηση από υδρογόνο (Hydrogen Embrittlement)

Έχει παρατηρηθεί ότι αρκετά μεταλλικά κράματα, ιδίως ορισμένοι χάλυβες, οδηγούνται σε σημαντική μείωση στην ολκιμότητα και την αντοχή σε εφελκυσμό όταν το ατομικό υδρογόνο (H) διαπερνά το υλικό. Το φαινόμενο στη βιβλιογραφία αναφέρεται συχνότερα ως ψαθυροποίηση από υδρογόνο, όπου πρόκειται ουσιαστικά για έναν τύπο αστοχίας, ενώ ορισμένες φορές χρησιμοποιούνται οι όροι ρηγμάτωση προκαλούμενη από υδρογόνο (hydrogen induced cracking) και ρηγμάτωση από υδρογόνο υπό μηχανική τάση (hydrogen stress cracking). Η καταστροφική ψαθυρή θραύση προκύπτει σε απόκριση της εφαρμοζόμενης ή εναπομένουσας εφελκυστικής τάσης, καθώς οι ρωγμές αναπτύσσονται και μεταδίδονται γρήγορα. Το υδρογόνο στην ατομική του μορφή, εν αντιθέσει με το διατομικό υδρογόνο (H₂), διαχέεται στις θέσεις παρεμβολής στο κρυσταλλικό πλέγμα, ενώ συγκεντρώσεις που είναι τόσο χαμηλές όσο μερικά μέρη του εκατομμυριοστού ενδέχεται να οδηγήσουν σε ρηγμάτωση. Οι ρωγμές που προκαλούνται από υδρογόνο είναι τις περισσότερες φορές διακρυσταλλικές, ενώ για ορισμένα συστήματα κραμάτων μπορεί να παρατηρηθεί περικρυσταλλική θραύση.

Η ψαθυροποίηση από υδρογόνο είναι παρόμοια με τη θραύση από διάβρωση υπό μηχανική τάση, καθώς ένα όλκιμο μέταλλο υφίσταται ψαθυρή θραύση όταν εκτεθεί σε μια εφελκυστική τάση υπό διαβρωτική ατμόσφαιρα. Τα δύο αυτά φαινόμενα μπορούν να διαχωριστούν με βάση την αλληλεπίδραση με εφαρμοζόμενα ηλεκτρικά ρεύματα. Με την καθοδική προστασία μειώνεται ή προκαλείται μια παύση της διάβρωσης υπό μηχανική τάση, ωστόσο μπορεί η καθοδική προστασία να οδηγήσει στην έναρξη ή ένταση της ψαθυροποίησης από υδρογόνο.

Προκειμένου να υπάρξει ψαθυροποίηση από υδρογόνο, θα πρέπει να υπάρχουν ορισμένες πηγές υδρογόνου, καθώς να υπάρχει και δυνατότητα σχηματισμού της ατομικής του μορφής. Τέτοιες συνθήκες προκαλούνται όταν γίνεται καθαρισμός χαλύβων σε θειικό οξύ, όταν γίνεται ηλεκτροεναπόθεση, καθώς και όταν υπάρχει ατμόσφαιρα που φέρει υδρογόνο, ακόμα και αν είναι ατμοί νερού, σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως συμβαίνει για παράδειγμα κατά τη διαδικασία της ηλεκτροσυγκόλλησης με τήξη και θερμικές διεργασίες. Επιπλέον, το θείο όπως και οι ενώσεις αρσενικού μπορεί να συμβάλλουν στη δημιουργία ψαθυροποίησης από υδρογόνο. Οι συγκεκριμένες ουσίες, εμποδίζουν τον σχηματισμό μοριακού υδρογόνου και έτσι αυξάνεται ο χρόνος παραμονής του ατομικού υδρογόνου στην μεταλλική επιφάνεια. Το υδρόθειο, το πιο ίσως είναι και το πιο ισχυρό δηλητήριο, συναντάται σε πετρελαϊκά ρευστά, στο φυσικό αέριο, στις άλμες των πηγών πετρελαίου καθώς και στα γεωθερμικά ρευστά.

Οι χάλυβες υψηλής αντοχής φαίνεται να είναι ευπαθείς στη ψαθυροποίηση από υδρογόνο, ενώ όταν συμβαίνει αύξηση της αντοχής τους, αυξάνεται και η ευαισθησία του υλικού. Σε αυτό τον τύπο της αστοχίας μπορούμε να πούμε ότι είναι ιδιαίτερα ευπαθείς οι μαρτενιτικοί χάλυβες, ενώ οι μπενιτικοί, φεριτικοί και σφαιροειδείς χάλυβες εμφανίζουν υψηλότερη αντοχή. Ακόμη, εδροκεντρωμένα κράματα, όπως είναι οι ωστενιτικοί ανοξειδωτοί χάλυβες καθώς και τα κράματα του χαλκού, του αλουμινίου και του νικελίου, εμφανίζουν υψηλότερη αντοχή στη ψαθυροποίηση από υδρογόνο, καθώς εμφανίζουν έμφυτη υψηλή πλαστικότητα. Επίσης, η ενδοτράχυνση από παραμόρφωση σε αυτού του είδους τα κράματα μπορεί να αυξήσει την ευαισθησία τους στη ψαθυροποίηση.

Προκειμένου να μειωθεί η πιθανότητα από ψαθυροποίηση εξαιτίας του υδρογόνου, εφαρμόζονται κάποια προληπτικά μέτρα όπως είναι η μείωση της εφελκυστικής αντοχής του κράματος με μια θερμική επεξεργασία, η απομάκρυνση της πηγής υδρογόνου, το «ψήσιμο» του κράματος σε μια υψηλή θερμοκρασία για να γίνει εξαγωγή του διαλυμένου υδρογόνου, καθώς και η αντικατάσταση του κράματος με ένα που εμφανίζει πιο ανθεκτική συμπεριφορά απέναντι στη ψαθυροποίηση. (Callister, 2008)

Στο σύστημα διάβρωσης, δηλαδή στο σύστημα υλικό περιβάλλον, η διάβρωση μπορεί να προκληθεί μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, χημικών αντιδράσεων

καθώς και φυσικών αντιδράσεων. Ο πίνακας 2 αποτυπώνει παραδείγματα μηχανισμών διάβρωσης.

Πίνακας 2: Παραδείγματα μηχανισμών διάβρωσης¹³

Είδος διάβρωσης	Σύστημα διάβρωσης	Ιοντική φάση	Δράση που προκαλεί τη διάβρωση
Διάβρωση με οξέα	Μέταλλο/οξύ	Οξύ	Ανοδική διάλυση του μετάλλου (ηλεκτρολυτική τάση)
Διάβρωση παρουσία οξυγόνου	Μέταλλο/υδατικά διαλύματα	Διάλυμα ηλεκτρολύτη, στοιβάδα αντίδρασης	Ανοδική διάλυση μετάλλου (ηλεκτρολυτική διάβρωση)
Οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες	Μέταλλο/οξυγονούχο αέριο	Στοιβάδα οξειδίου	Ανοδική οξείδωση μέταλλο-οξείδιο
Καθοδική διάβρωση μολύβδου	Pb/ υδατικά διαλύματα	Διάλυμα ηλεκτρολύτη	Χημική αντίδραση σχηματισμού υδριδίου που προσβάλλει το μέταλλο
Αποσάθρωση υδρογόνου ή διάβρωση ρωγμών με μηχανική καταπόνηση, εξαιτίας ατόμων υδρογόνου	Fe/H ₂ S	Υδατικό διάλυμα υδρόθειου (H ₂ S)	Ρόφηση ατόμων υδρογόνου, φυσικό φαινόμενο που προκαλεί ρωγμές
Διάβρωση ρωγμών	Ορείχαλκος/HgNO ₃	Διάλυμα νιτρικού	Αποβολή

¹³ Πηγή: Υφαντής, Δ. Κ. (2003). *Υλικά: Διάβρωση και Προστασία*. Αθήνα : Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.

με μηχανική καταπόνηση σε ρευστά μέταλλα		υφυδραργύρου $HgNO_3$	υδραργύρου (Hg), φαινόμενο που προκαλεί ρωγμές
--	--	--------------------------	--

1.4 Διαβρωτικά περιβάλλοντα

Το υλικό και το περιβάλλον ή το διαβρωτικό μέσο συνιστούν ένα σύστημα διάβρωσης. Το διαβρωτικό σύστημα χαρακτηρίζεται με κριτήρια όπως είναι το διαβρωτικό περιβάλλον, π.χ. αν η διάβρωση είναι ατμοσφαιρική, με κριτήριο το υλικό, για παράδειγμα αν η διάβρωση γίνεται σε σίδηρο, με κριτήριο τη μορφολογία της προσβολής, π.χ. αν είναι ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση, με κριτήριο τις ηλεκτροχημικές δράσεις μεταξύ του υλικού και του περιβάλλοντος, για παράδειγμα αν η διάβρωση γίνεται με το μηχανισμό οξυγόνου ή με το μηχανισμό υδρογόνου και τέλος με κριτήριο αν υπάρχουν επιπλέον μηχανικές τάσεις στο σύστημα ή αν υπάρχουν εσωτερικές τάσεις που οδηγούν σε ρωγμή. (Υφαντής, 2003)

Στα διαβρωτικά περιβάλλοντα θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η πολυπλοκότητα του περιβάλλοντος, δηλαδή αν πραγματοποιούνται ταυτόχρονα πολλές ηλεκτροχημικές δράσεις, καθώς σε αυτή τη περίπτωση συνήθως αυξάνεται το ρεύμα διάβρωσης. Επίσης, θα πρέπει στο διαβρωτικό περιβάλλον να λαμβάνεται υπόψη και η θερμοκρασία καθώς ενδεχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί και σε αύξηση των χημικών αντιδράσεων. Ακόμη, σημαντικός παράγοντας που μπορεί να επιδράσει στη δημιουργία της διάβρωσης είναι η εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος και των ιδιοτήτων που το χαρακτηρίζουν. Ως εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος μπορεί να χαρακτηριστεί η εναλλασσόμενη πλήρωση των δεξαμενών με διαφορετικά υγρά, η εναλλασσόμενη διοχέτευση διαφορετικών υγρών μέσα από σωλήνες, εναλλασσόμενη χρήση μηχανημάτων δε διαφορετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα, όπως είναι τα μηχανήματα εκσκαφής του βυθού ή οι εξωλέμβιες μηχανές κτλ.

Τα διαβρωτικά περιβάλλοντα μπορούν να περιλαμβάνουν την ατμόσφαιρα, τα υδατικά διαλείμματα, το έδαφος, τα οξέα, τις βάσεις, τα ανόργανα διαλύματα, τα άλατα που βρίσκονται σε τήξη, τα υγρά μέταλλα καθώς και το ανθρώπινο σώμα. Λαμβάνοντας υπόψη το βάρος, η ατμοσφαιρική διάβρωση είναι υπεύθυνη για τις μεγαλύτερες απώλειες, Σημαντική επίδραση στη διαμόρφωση του διαβρωτικού

περιβάλλοντος διαμορφώνει και η υγρασία που περιέχει το διαλυμένο οξυγόνο, καθώς και άλλες ουσίες, όπως είναι οι ενώσεις του θείου και του χλωριούχου νατρίου. Κάτι τέτοιο συναντάμε σε θαλάσσιο ατμόσφαιρες, όπου η παρουσία χλωριούχου νατρίου δημιουργεί διαβρωτικό περιβάλλον. Επιπλέον, είναι πολύ σύνηθες σε βιομηχανικά περιβάλλοντα να δημιουργείται διαβρωτικό περιβάλλον εξαιτίας της ύπαρξης αραιών διαλυμάτων θειικού οξέος.

Εικόνα 12: Διάβρωση σε θαλάσσιο περιβάλλον (τμήμα σκάφους)¹⁴



Επιπρόσθετα, στα υδατικά περιβάλλοντα εμφανίζονται χαρακτηριστικά διάβρωσης, κυρίως στο θαλασσινό νερό το οποίο περιέχει αλάτι κατά 3,5%, συγκριτικά με το φυσικό νερό. Το θαλασσινό νερό δημιουργεί πολύ συχνά διάβρωση βελονισμού και εσοχής. Σημαντικό ρόλο για να αποφευχθούν φαινόμενα διάβρωσης ή να έχουν τις λιγότερες δυνατές συνέπειες, είναι η σωστή επιλογή του υλικού στο κατάλληλο περιβάλλον. Έτσι, σε κανονικό νερό ως κατάλληλα για χρήση υλικά μπορεί να είναι οι χυτοσίδηροι, οι χάλυβες, το αλουμίνιο, ο χαλκός, ο ορείχαλκος και ορισμένοι ανοξείδωτοι χάλυβες. Από την άλλη, στο θαλασσινό νερό υλικά όπως το τιτάνιο, ο ορείχαλκος, μερικοί μπρούντζοι, τα κράματα χαλκού-νικελίου, τα κράματα νικελίου-χωρίου-μολυβδενίου, φαίνονται να είναι εξαιρετικά ανθεκτικά. Ακόμη, το έδαφος μπορεί να συμβάλει στη δημιουργία διαβρωτικού περιβάλλοντος καθώς

¹⁴ Πηγή: <http://www.psarema-skafos.gr/ell/product/I.-Kalogerakis.-Prostasia-Katharismos-eksartimatou-kai-aksesoyar->

επιδρούν παράγοντες όπως είναι η υγρασία, το οξυγόνο, η περιεκτικότητα σε άλατα, η αλκαλικότητα, η οξύτητα καθώς και η ύπαρξη ή μη ορισμένων βακτηρίων. Για παράδειγμα, σε υπόγειες κατασκευές, είναι πιο συμφέρον να χρησιμοποιηθούν υλικά όπως είναι οι χυτοσίδηροι, οι απλοί ανθρακούχοι χάλυβες με ή και χωρίς επιφανειακά στρώματα, καθώς εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά απέναντι στην ενδεχόμενη διάβρωση. (Callister, 2008)

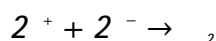
Επιπλέον, διαβρωτικό περιβάλλον μπορεί να δημιουργηθεί από τα καυσαέρια ή τα θερμά αέρια, καθώς τα καυσαέρια είναι πολύ διαβρωτικά εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών, πιέσεων, ταχυτήτων ροής αλλά και των συστατικών που περιέχουν. Διαβρωτικό περιβάλλον μπορεί να προκύψει και εκεί που υπάρχει χημικό περιβάλλον, καθώς εμπεριέχονται όλες οι χημικές ανόργανες και οργανικές ουσίες, οι οποίες έχουν ιδιαίτερα έντονη διαβρωτική επίδραση, ενώ η επίδραση του εξαρτάται και από τη χημική συγγένεια των ουσιών αυτών με τις μεταλλικές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή, όπως επίσης με τη θερμοκρασία, την πίεση και την ταχύτητα ροής. Τέλος, έντονα διαβρωτικό περιβάλλον διαμορφώνεται εκεί όπου υπάρχει πυρηνικό περιβάλλον, καθώς οι ακτινοβολίες επηρεάζουν τόσο τη χημική σύσταση, όσο και τη δομή αλλά και της ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων. (Παντελής & Τσιούρβα, 2012)

1.5 Ηλεκτροχημεία διάβρωσης

Ως ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να οριστεί μια χημική αντίδραση που περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων, ενώ είναι και μια αντίδραση που περιλαμβάνει οξείδωση και αναγωγή. Η διάβρωση των μετάλλων, είναι σχεδόν πάντοτε μια ηλεκτροχημική διαδικασία. Χαρακτηριστικό γνώρισμα των μετάλλων είναι ότι χάνουν ή δίνουν ηλεκτρόνια κατά τη διάρκεια της διαδικασίας οξείδωσης, όπως έχει ήδη τονισθεί και προηγουμένως.

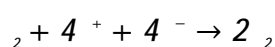
Η θέση όπου λαμβάνει χώρα η οξείδωση λέγεται άνοδος, ενώ ορισμένες φορές η οξείδωση αποκαλείται και ανοδική αντίδραση. Τα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται από το κάθε άτομο μετάλλου που οξειδώνεται θα πρέπει να μεταφερθούν και να γίνουν μέρος ενός άλλου χημικού είδους κατά τη διάρκεια μιας διαδικασίας που

ονομάζεται αναγωγή. Παράδειγμα αποτελούν ορισμένα μέταλλα που διαβρώνονται σε όξινα διαλύματα, έχοντας υψηλή συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου (H⁺). Τα ιόντα (H⁺), μπορούν να αναχθούν ως εξής:

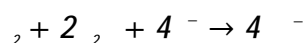


ενώ εκλύεται αέριο (H₂) υδρογόνο

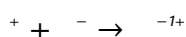
Ανάλογα με τη φύση του διαλύματος στο οποίο εκτίθεται το μέταλλο, είναι δυνατές και άλλες αντιδράσεις αναγωγής. Για ένα όξινο διάλυμα με διαλυμένο οξυγόνο, θα συμβεί η αναγωγή ως εξής:



Για ένα ουδέτερο ή βασικό διάλυμα στο οποίο είναι διαλυμένο οξυγόνο η αντίδραση είναι:



Όλα τα μεταλλικά ιόντα που βρίσκονται στο διάλυμα έχουν τη δυνατότητα αναγωγής. Για ιόντα τα οποία μπορούν να υπάρχουν σε περισσότερες από μία καταστάσεις σθένους, που ονομάζονται και πολυσθενή, η αναγωγή συμβαίνει σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



στην οποία αντίδραση το μεταλλικό ιόν μειώνει το σθένος του καθώς δέχεται ένα ηλεκτρόνιο. Ένα μέταλλο μπορεί να υποστεί ολική αναγωγή από ιοντική σε μια ουδέτερη μεταλλική κατάσταση σύμφωνα με τη σχέση:

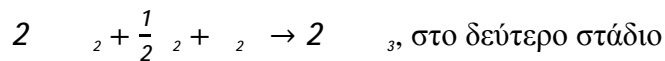
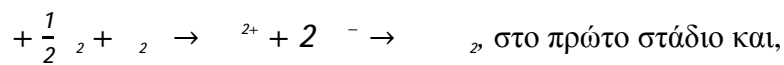


Η θέση στην οποία συμβαίνει η αναγωγή λέγεται κάθοδος, ενώ υπάρχει ενδεχόμενο οι δύο αντιδράσεις αναγωγής που αναφέρθηκαν να συμβούν ταυτόχρονα.

Μια συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση θα πρέπει να αποτελείται κατ' ελάχιστον από μία αντίδραση οξειδωσης και μία αντίδραση αναγωγής, των οποίων το αποτέλεσμα αποτελεί το άθροισμα. Οι μεμονωμένες αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής ονομάζονται ημιαντιδράσεις. Επειδή δεν μπορεί να υπάρχει συσσώρευση ηλεκτρικού φορτίου από τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα, ο συνολικός αριθμός οξειδωσης θα πρέπει να

είναι ίσος με τον συνολικό αριθμό αναγωγής, ή με διαφορετικά λόγια όλα τα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται κατά την διαδικασία της οξείδωσης θα πρέπει να καταναλωθούν από την αναγωγή.

Για παράδειγμα θα αναφερθούμε στην οξείδωση ή σκούριασμα του σιδήρου σε νερό, παρουσία οξυγόνου. Η διεργασία αυτή συμβαίνει σε δύο στάδια, στο πρώτο ο Fe οξειδώνεται σε Fe²⁺ (σαν Fe(OH)₂), ενώ στο δεύτερο στάδιο ο σίδηρος οξειδώνεται προς Fe³⁺ (σαν Fe(OH)₃), με την ένωση Fe(OH)₃ να είναι η γνωστή σκουριά. Οι αντιδράσεις οξείδωσης που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας είναι οι ακόλουθες:



Όταν η επιφάνεια του μετάλλου καλύπτεται από βαφή, είτε από κάποιο άλλο μη αγώγιμο υλικό, οι ρυθμοί οξείδωσης και αναγωγής μπορούν να μειωθούν δραστικά, ενώ η διάβρωση παρουσιάζει επιβράδυνση. Οι αναστολές διάβρωσης ή αλλιώς παρεμποδιστές διάβρωσης, είναι ουσίες οι οποίες όταν προστεθούν σε σχετικά χαμηλή συγκέντρωση στο περιβάλλον, μειώνουν τη διαβρωτική του ικανότητα. Ο αναστολής διάβρωσης εξαρτάται τόσο από το κράμα, όσο και από το διαβρωτικό περιβάλλον. Οι αναστολές της διάβρωσης δρουν παρεμβαίνοντας είτε στην καθοδική αντίδραση, είτε στην ανοδική αντίδραση ή και στις δύο. Μερικοί μηχανισμοί αντιδρούν με ένα χημικά ενεργό συστατικό του διαλύματος και ουσιαστικά το εξαλείφουν, ενώ άλλα μόρια παρεμποδιστών προσκολλώνται στην επιφάνεια που διαβρώνεται. Αμίνες με υψηλό μοριακό βάρος συμβάλλουν στην επιβράδυνση της έκλυσης υδρογόνου, μειώνοντας κατά αυτόν τον τρόπο τον ρυθμό της διάβρωσης. Οι παρεμποδιστές συνήθως χρησιμοποιούνται σε κλειστά συστήματα όπως είναι τα συστήματα ψύξεως των αυτοκινήτων και οι λέβητες ατμού. Η αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η διάβρωση. Για παράδειγμα, το καθαρό νερό φαίνεται να είναι πολύ λιγότερο διαβρωτικό από το ακάθαρτο ή το φυσικό νερό, ενώ η χαμηλή διαβρωτικότητα του νερού υψηλής καθαρότητας σχετίζεται με την υψηλή ηλεκτρική αντίσταση. (Callister, 2008), (Μπότσης, 2015)

Επίσης, μπορούμε να διακρίνουμε τους ασφαλείς και τους επικίνδυνους αναστολές. Ως ασφαλής ορίζεται ο αναστολέας που όταν με τη προσθήκη του

ελαττώνεται ομοιόμορφα η διάβρωση στην ανοδική επιφάνεια. Όταν χρησιμοποιείται μικρότερη συγκέντρωση καθοδικού αναστολέα επικαλύπτεται ένα μόνο μέρος της καθοδικής επιφάνειας με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός της διάβρωσης. Όταν εντοπίζεται ανεπαρκής συγκέντρωση του ανοδικού αναστολέα για να καλύψει την άνοδο, τότε η διάλυση εντοπίζεται στην εκτεθειμένη περιοχή με αποτέλεσμα να προκύπτει κηλιδωματική διάβρωση. Παρόλο, που οι ανόργανες ουσίες χρησιμοποιούνται στον έλεγχο της διάβρωσης, οι οργανικές ενώσεις ως αναστολείς παρουσιάζουν πρωτεύουσα σημασία.

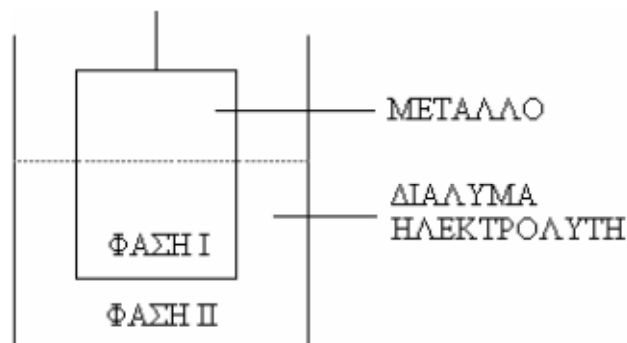
Οι οργανικοί αναστολείς λειτουργούν μέσω μηχανισμών προσρόφησης και η δράση τους εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

- Χημική σύσταση του αναστολέα
- Σύσταση του διαβρωτικού διαλύματος
- Φύση της επιφάνειας του μετάλλου
- Το ηλεκτροχημικό δυναμικό της διεπιφάνειας του μετάλλου-διαλύτη (Callister, 2008), (Clubley, 1990)

Ηλεκτρόδιο-Διάλυμα ηλεκτρολύτη

Όλα τα μέταλλα δεν οξειδώνονται με τον ίδιο βαθμό ευκολίας προκειμένου να σχηματίσουν ιόντα. Ας υποθέσουμε ότι βυθίζεται ένα μέρος μιας μεταλλικής πλάκας σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη. Διακρίνουμε σύστημα δύο φάσεων που βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους. Η εικόνα 13 απεικονίζει σχηματικά τη διάταξη του ηλεκτροδίου απλουστευμένα.

Εικόνα 13: Ηλεκτρόδιο στην ηλεκτροχημεία (απλουστευμένο)¹⁵

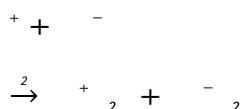


¹⁵ Πηγή: Υφαντής, Δ. Κ. (2003). *Υλικά: Διάβρωση και Προστασία*. Αθήνα : Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.

Η μία φάση ηλεκτρικά χαρακτηρίζεται ως αγωγός ηλεκτρονίων, ενώ η άλλη φάση είναι αγώγιμη μέσω των ιόντων του ηλεκτρολύτη. Το εν λόγω σύστημα χαρακτηρίζεται ως «ηλεκτρόδιο», αν και πολλές φορές με αυτόν όρο χαρακτηρίζεται μόνο ο ηλεκτρονικός αγωγός (φάση I), ο οποίος βυθίζεται σε ένα διάλυμα.

Στη συνέχεια θα δώσουμε τον ορισμό του ηλεκτροδίου που είναι ο ακόλουθος: «Ως ηλεκτρόδιο νοείται ένα σύστημα ηλεκτρικά αγώγιμων φάσεων όπου στη μία τουλάχιστον φάση διακρίνονται ιόντα (εννοείται ότι μπορούν να υπάρχουν και τρεις φάσεις, όπως είναι για παράδειγμα Ag/AgCl/KCl, Φάση I/II/III που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. (Υφαντής, 2003)

Οι ηλεκτρολύτες είναι ενώσεις, μπορεί να είναι οξέα, βάσει ή άλατα, που βρίσκονται στο διάλυμα είτε υπό τη μορφή θετικών (κατιόντων) είτε υπό τη μορφή αρνητικών (ανιόντων) σωματιδίων. Στο διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη ο αριθμός των κατιόντων είναι ισοδύναμος ως προς το φορτίο με τον αριθμό των ανιόντων, καθώς ισχύει η αρχή της ηλεκτροουδετερότητας. Μπορούμε να διακρίνουμε δύο είδη ηλεκτρολυτών. Στο πρώτο είδος, τα φορτισμένα σωματίδια υπάρχουν ήδη στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης και λόγω της επίδρασης του νερού εξαιτίας της μεγάλης του διηλεκτρικής σταθεράς ϵ καταστρέφεται το πλέγμα και ελευθερώνονται ιόντα στο διάλυμα. Η σχέση που περιγράφει αυτή την κατάσταση είναι η ακόλουθη:



Το πρώτο σκέλος της σχέσης είναι το πλέγμα/στερεό, ενώ το δεύτερο είναι το διάλυμα ηλεκτρολύτη. Οι ηλεκτρολύτες αυτού του τύπου χαρακτηρίζονται ως «γνήσιοι». Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται ως ηλεκτρολυτική διάσπαση των ηλεκτρολυτών ή αλλιώς είναι γνωστό ως θεωρία του Arrhenius.

Στον δεύτερο τύπο, όπως για παράδειγμα με το NH₃, η εμφάνιση των ιόντων οφείλεται στη χημική δράση του νερού σύμφωνα με το σχήμα:



Οι ηλεκτρολύτες αυτού του τύπου ονομάζονται «δυνητικοί» ηλεκτρολύτες. (Υφαντής, 2003)

Δυναμικό Ηλεκτροδίων

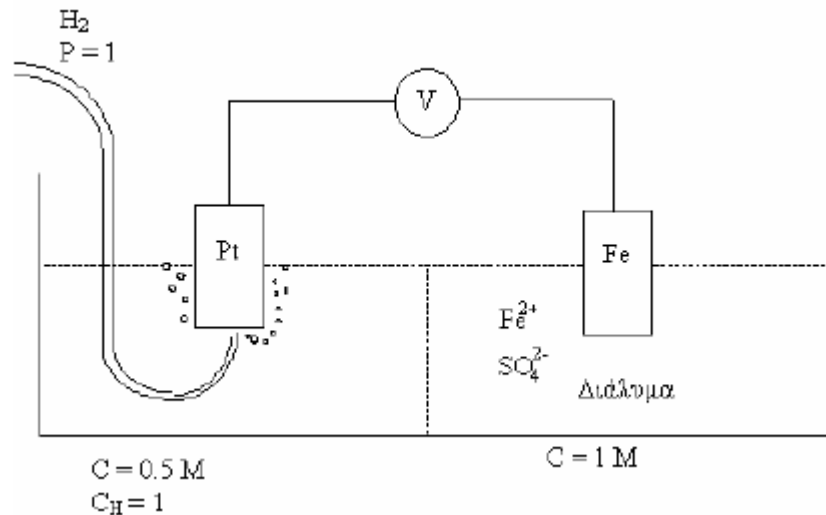
Το δυναμικό ηλεκτροδίου είναι ο σχηματισμός της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας στη μεταλλική επιφάνεια που προκαλεί διαφορά δυναμικού μεταξύ του μετάλλου και του διαλύματος. Το μέγεθος του δυναμικού ηλεκτροδίων εξαρτάται από το κάθε μέταλλο και είναι διαφορετικό, ενώ επιδρούν επίσης παράγοντες όπως είναι η σύνθεση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος καθώς και η θερμοκρασία. Υπό κάποιες συνθήκες, ενδέχεται να υπάρξει αντιστροφή, δηλαδή η επιφάνεια των μετάλλων να φορτιστεί θετικά, και έτσι τα αρνητικά ιόντα στο διάλυμα να αποτελούν νέφος αρνητικών σωματιδίων, με αποτέλεσμα το δυναμικό του ηλεκτροδίου να έχει αντίθετο σημείο. Από αυτά προκύπτει, ότι η φόρτιση του μεταλλικού ηλεκτροδίου δεν προϋποθέτει την ύπαρξη μεταλλοϊόντων ομοίων προς το μέταλλο του ηλεκτροδίου. Επιπρόσθετα, είναι πολύ πιθανό να δημιουργηθούν ηλεκτρόδια αερίων όπως είναι το H^+ και το OH^- .

Πρότυπη σειρά ηλεκτρεγερτικής δύναμης

Στον κλάδο της ηλεκτροχημείας χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο αναφοράς το πρότυπο ηλεκτρόνιο υδρογόνου (Π.Η.Υ.-SHE, Standard Hydrogen Electrode –NWE Normal Wasserstoff Elektrode). Το πρότυπο ηλεκτρόνιο υδρογόνου αποτελείται από ένα αδρανές ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου που βρίσκεται σε ένα διάλυμα συγκέντρωσης 1M ιόντων H^+ κεκορεσμένο με αέριο υδρογόνο το οποίο αναβλύζει στο διάλυμα υπό πίεση 1atm και θερμοκρασία 25°C, ενώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο ίδιος ο λευκόχρυσος δεν λαμβάνει χώρα στην ηλεκτροχημική αντίδραση και λειτουργεί ως μια επιφάνεια επί της οποίας τα άτομα του υδρογόνου μπορούν να οξειδωθούν ή τα ιόντα υδρογόνου μπορούν να αναχθούν. Στην εικόνα 14 αποτυπώνεται η διαμόρφωση ενός γαλβανικού στοιχείου με ηλεκτρόδιο αναφοράς το πρότυπο ηλεκτρόνιο υδρογόνου και ηλεκτρόδιο Fe/Fe^{2+} .

Εικόνα 14: Μέτρηση δυναμικού ηλεκτροδίου¹⁶

¹⁶ Πηγή: Υφαντής, Δ. Κ. (2003). *Υλικά: Διάβρωση και Προστασία*. Αθήνα : Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.



Η σειρά ηλεκτρεγερτικής δύναμης (ΗΕΔ) δημιουργείται μέσω της σύζευξης με το πρότυπο ηλεκτρόνιο υδρογόνου, πρότυπων ημιστοιχείων διαφόρων μετάλλων και κατατάσσεται σύμφωνα με το μετρούμενο δυναμικό. Ο πίνακας 3, απεικονίζει τις προδιαθέσεις για διάβρωση που εμφανίζουν κάποια μέταλλα. Αυτά που βρίσκονται στην κορυφή όπως είναι χρυσός και ο λευκόχρυσος, είναι ευγενή ή χημικά αδρανή. Κατεβαίνοντας προς τα κάτω στον πίνακα τα μέταλλα γίνονται αυξανόμενα πιο ενεργά, δηλαδή αυξάνεται ο βαθμός ευαισθησίας τους στην οξείδωση. Το νάτριο και το κάλιο εμφανίζουν τις υψηλότερες δραστηριότητες. Τα δυναμικά που εμφανίζονται στον πίνακα 3, είναι με τη μορφή αντιδράσεων αναγωγής, με τα ηλεκτρόνια να είναι στην αριστερή πλευρά της χημικής αντίδρασης. Όσον αφορά την οξείδωση, η διεύθυνση της αντίδρασης αντιστρέφεται και το πρόσημο του δυναμικού αλλάζει. (Υφαντής, 2003)

Πίνακας 3: Πρότυπη Σειρά ΗΕΔ (ή Πρότυπη σειρά δυναμικών αναγωγής)¹⁷

Αυξανόμενη αδράνεια (καθοδικό)	Αντίδραση Ηλεκτροδίου	Πρότυπο Δυναμικό Ηλεκτροδίου, V ^ο (V)
	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- @ \text{Au}$	+1.420
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ @ 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- @ \text{Pt}$	+1.2
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- @ \text{Ag}$	+0.800
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- @ \text{Fe}^{2+}$	+0.771
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- @ 4(\text{OH})^-$	+0.401
Αυξανόμενη δραστηριότητα (ανοδικό)	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- @ \text{Cu}$	+0.340
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- @ \text{H}_2$	0.000

¹⁷ Πηγή: Callister, W. D. (2008). *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*. Θεσσαλονίκη : Εκδόσεις Τζιόλα

	$Pb^{2+} + 2e^- @ Pb$	-0.126
	$Sn^{2+} + 2e^- @ Sn$	-0.136
	$Ni^{2+} + 2e^- @ Ni$	-0.250
	$Co^{2+} + 2e^- @ Co$	-0.277
	$Cd^{2+} + 2e^- @ Cd$	-0.403
	$Fe^{2+} + 2e^- @ Fe$	-0.440
	$Cr^{3+} + 3e^- @ Cr$	-0.744
	$Zn^{2+} + 2e^- @ Zn$	-0.763
	$Al^{3+} + 3e^- @ Al$	-1.662
	$Mg^{2+} + 2e^- @ Mg$	-2.363
	$Na^+ + e^- @ Na$	-2.714
	$K^+ + e^- @ K$	-2.924

Ο πίνακας 3 δημιουργήθηκε και αποτυπώνει στοιχεία κάτω από εντελώς ιδανικές συνθήκες έχοντας ομολογουμένως περιορισμένη δραστηριότητα. Μια πιο χρήσιμη και πρακτική διαβάθμιση μπορεί να γίνει με τη γαλβανική σειρά που παρουσιάζεται στον πίνακα 4. Η γαλβανική σειρά αντιπροσωπεύει τις σχετικές δραστηριότητες ενός αριθμού μετάλλων και κραμάτων σε θαλάσσιο νερό. Τα κράματα που βρίσκονται στην κορυφή είναι καθοδικά και μη δραστικά, ενώ αυτά που βρίσκονται στο βάθος είναι τα πλέον ανοδικά. Συγκρίνοντας την πρότυπη ΗΕΔ με την γαλβανική προκύπτει ένας υψηλός βαθμός ανταπόκρισης μεταξύ της σχετικής θέσης των καθαρών βασικών μετάλλων. Η πλειοψηφία των μετάλλων και των κραμάτων υπόκεινται σε οξειδωση ή διάβρωση κατά τον έναν ή τον άλλο βαθμό σε μια ποικιλία από περιβάλλοντα, δηλαδή είναι πιο ευσταθή σε μια ιοντική μορφή σε σχέση με την μορφή των μετάλλων. Όλα τα μέταλλα υπάρχουν στη φύση υπό τη μορφή ενώσεων όπως είναι τα οξείδια, τα υδροξείδια τα ανθρακικά, τα πυριτίδια, τα θειούχα και τα θειώδη. Εξαιρέσεις αποτελούν ο λευκός και ο λευκόχρυσος που αποτελούν τα ευγενή μέταλλα, τα οποία δεν οξειδώνονται στα περισσότερα περιβάλλοντα, και έχουν τη δυνατότητα να υπάρχουν στη φύση σε μεταλλική μορφή.

Πίνακας 4: Γαλβανική σειρά¹⁸

Αύξηση αδράνειας (καθοδικό)	Λευκόχρυσος
	Χρυσός
	Γραφίτης
	Τιτάνιο
	Αργυρος
	316 Ανοξειδωτος χάλυβας (παθητικός)
	304 Ανοξειδωτος χάλυβας (παθητικός)

¹⁸ Πηγή: Callister, W. D. (2008). *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*. Θεσσαλονίκη : Εκδόσεις Τζιόλα

	Inconel (80Ni-13Cr-7Fe) (παθητικός)
	Νικέλιο (παθητικό)
	Monel (70Ni-30Cu)
	Κράματα χαλκού-νικελίου
	Μπρούτζοι (κράματα Cu-Zn)
	Χαλκός
	Ορείχαλκος (κράματα Cu-Zn)
	Inconel (ενεργό)
	Νικέλιο (ενεργό)
	Κασσίτερος
Αύξηση δραστηριότητας (ανοδικό)	Μόλυβδος
	316 Ανοξειδωτος χάλυβας (ενεργός)
	304 Ανοξειδωτος χάλυβας (ενεργός)
	Χυτοσίδηρος
	Σίδηρος και χάλυβας
	Κράματα αλουμινίου
	Κάδμιο
	Αλουμίνιο εμπορικής καθαρότητας
	Ψευδάργυρος
	Μαγνήσιο και κράματα μαγνησίου

1.6 Θερμοδυναμική της διάβρωσης

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, όλα τα μέταλλα, και αυτά που προορίζονται για ναυπηγική χρήση, με εξαίρεση τις περιπτώσεις του αυτοφυούς Hg, Au και ορισμένες φορές ο Cu που προέρχεται από αναγωγικές αντιδράσεις, καθώς επίσης και τον χρυσό, τον υδράργυρο και τον λευκόχρυσο, βρίσκονται στη φύση υπό τη μορφή των ενώσεων, δηλαδή σε οξειδωμένη μορφή. Από τις ενώσεις αυτές με τις κατάλληλες μεθόδους, όπως είναι η μεταλλουργία καθώς και με την κατανάλωση ενέργειας παράγονται τα μέταλλα, όπως για παράδειγμα για τον σίδηρο και τον χάλυβα υπολογίζεται ότι απαιτούνται 55.000-70.000 KJ/kg. Ωστόσο, η κατάσταση αυτή είναι μετασταθής, Καθώς η μετατροπή αυτή είναι πράξη αντίθετη της αυθόρμητης, απαιτείται δαπάνη ενέργειας. Ένα μέρος της ενέργειας με την μορφή εντροπίας (ΔS), και ελεύθερης ενέργειας παραμένει στα μεταλλικά υλικά, ενώ με την αύξηση της ελεύθερης ενέργειας τα μέταλλα αποκτούν περισσότερη εσωτερική ενέργεια συγκριτικά με αυτή που είχε το αρχικό μέταλλευμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο σίδηρος και ο χάλυβας εμφανίζουν διαβρωτική συμπεριφορά κυρίως σε παραθαλάσσιες περιοχές συγκριτικά με τις αγροτικές περιοχές, καθώς τα σταγονίδια του θαλασσινού νερού μέσω των ανέμων σε μεγάλες αποστάσεις από τις ακτές, καθώς τα ιόντα

χλωρίου από το θαλασσινό νερό συμβάλουν σε πολύ μεγάλο βαθμό στη διάβρωση του χάλυβα. (Υφαντής, 2003)

Κάθε υλικό που έχει κατασκευαστεί μετά από μια σειρά διεργασιών, είναι τις περισσότερες φορές αναβαθμισμένο ενεργειακά, συγκριτικά με τις πρώτες ύλες του. Σύμφωνα λοιπόν με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, το υλικό αυτό έχει την προδιάθεση να ελαττώσει την ελεύθερη ενέργεια του (G) ή την ελεύθερη ενθαλπία (H) ή να προχωρήσει στην αύξηση της εντροπίας του (S). Το υλικό έχει την τάση να υποβαθμιστεί ενεργειακά, κάτι που σημαίνει για τα μέταλλα και τα κράματα ότι ισοδυναμεί με μία τάση προς οξείδωση, δηλαδή ουσιαστικά επιστροφή στην αρχική τους κατάσταση η οποία θα συνοδεύεται από ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Η διαδικασία αυτή αποτελεί και αιτία διάβρωσης των μεταλλικών υλικών. (Βλάχος, 1991)

Όπως αναφέρει η θεωρία του Wagner, μεταξύ του μετάλλου ή του κράματος και του διαβρωτικού περιβάλλοντος, δημιουργείται αυθόρμητα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου με πόλους το μέταλλο ή το κράμα, ενώ ως προϊόντα διάβρωσης θεωρούνται το διαβρωτικό περιβάλλον και ο ηλεκτρολύτης. Το μέταλλο ή κράμα αποτελεί τον αρνητικό πόλο (άνοδος), καθώς σε αυτό πραγματοποιούνται οι οξειδώσεις, ενώ το διαβρωτικό περιβάλλον αποτελεί τον θετικό πόλο (κάθοδο) του γαλβανικού στοιχείου.

Πίνακας 5: Μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας (25°, 1 atm) κατά την οξείδωση μετάλλων σε ιόντα τους¹⁹

Αντίδραση	$\Delta F(\text{Kcal})$
$\text{K} \hat{=} \text{K}^+$	-86.2
$\text{Ca} \hat{=} \text{Ca}^{2+}$	-85.1
$\text{Na} \hat{=} \text{Na}^+$	-81.3
$\text{Mg} \hat{=} \text{Mg}^{2+}$	-73.4
$\text{Al} \hat{=} \text{Al}^{3+}$	-57.2
$\text{Mn} \hat{=} \text{Mn}^{2+}$	-45.9
$\text{Zn} \hat{=} \text{Zn}^{2+}$	-36.7
$\text{Cr} \hat{=} \text{Cr}^{3+}$	-35.9
$\text{Fe} \hat{=} \text{Fe}^{2+}$	-30.4
$\text{Cd} \hat{=} \text{Cd}^{2+}$	-28.0
$\text{Co} \hat{=} \text{Co}^{2+}$	-25.2
$\text{Ni} \hat{=} \text{Ni}^{2+}$	-24.5
$\text{Sn} \hat{=} \text{Sn}^{2+}$	-21.93

¹⁹ Πηγή: Βλάχος, Σ. (1991). *Διδακτορική Διατριβή: Προστασία από Διάβρωση*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο- Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών .

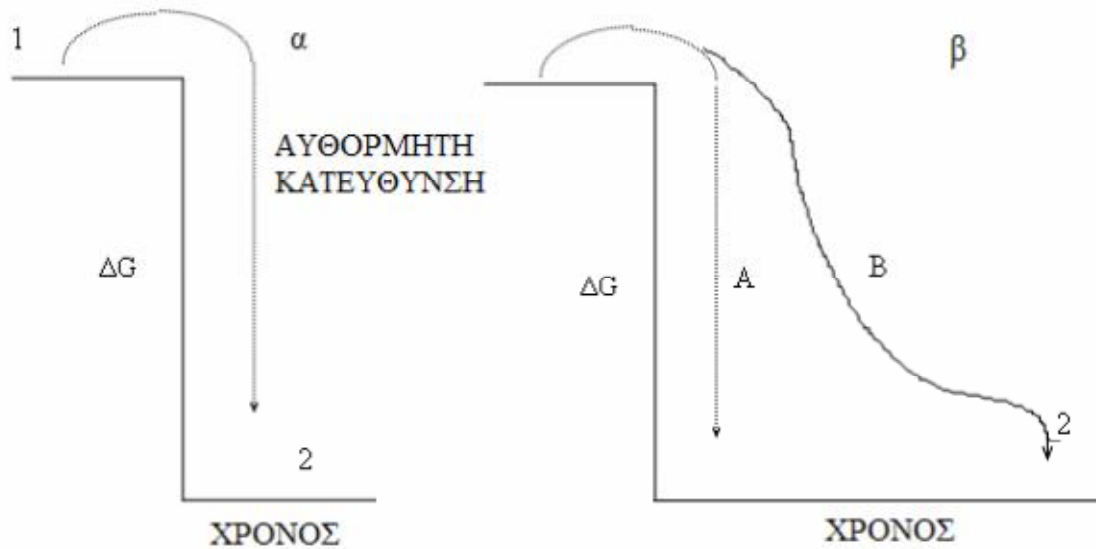
$\text{Pb} \hat{=} \text{Pb}^{2+}$	-21.7
$\text{H} \hat{=} \text{H}^+$	-18.8
$\text{Cu} \hat{=} \text{Cu}^{2+}$	-11.02
$\text{Hg} \hat{=} 1/2 \text{Hg}^{2+}$	-2.25
$\text{Ag} \hat{=} \text{Ag}^+$	-2.04
$\text{Pd} \hat{=} \text{Pd}^{2+}$	+3.95
$\text{Ir} \hat{=} \text{Ir}^{2+}$	+4.26
$\text{Pt} \hat{=} \text{Pt}^{2+}$	+8.60
$\text{Au} \hat{=} \text{Au}^{3+}$	+15.7

Το αρνητικό πρόσημο υποδηλώνει την μείωση της ελεύθερης ενέργειας, ενώ η αύξησή της κατά απόλυτη τιμή δείχνει την αυξημένη πιθανότητα να μετατραπεί το μέταλλο σε ιόντα του, καθώς υπάρχει πρόσληψη μεγαλύτερου ποσού ενέργειας για την μετατροπή των ιόντων σε μέταλλο. Το θετικό πρόσημο δείχνει αύξηση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος, όπως επίσης και ότι η αντίδραση ιοντοποίησης δεν μπορεί να προχωρήσει από μόνη της. Επίσης, προϋποθέτει ότι τα μέταλλα που εξετάζονται δεν έχουν αταξίες δομής (ανόπτηση) και έχουν υποστεί ηλεκτρολυτική λείανση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εξέλιξη του φαινομένου της διάβρωσης, εξαρτάται από μια σειρά από άλλους παράγοντες, πέρα από την τιμή του ΔF , κάτι που δείχνει ότι η αντίσταση του μετάλλου στη διάβρωση δεν μπορεί να εκφραστεί από έναν αριθμό μόνο, όπως γίνεται για τις μηχανικές ιδιότητες. Επομένως, η θερμοδυναμική εικόνα ισχύει μόνο για τις θερμικά διεγερόμενες δράσεις. (Βλάχος, 1991)

Το σχήμα 1, παρουσιάζει τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG , η οποία δείχνει την αυθόρμητη κατεύθυνση της χημικής δράσης, όπου ουσιαστικά από την κατάσταση 1 μεταβαίνουμε στην κατάσταση 2. Η μετάβαση από τη θέση 1 στη θέση 2 μπορεί να γίνει είτε με τον τρόπο Α είτε με τον τρόπο Β. Με τον δρόμο Β η μεταβολή γίνεται με αργό ρυθμό και η ταχύτητα της διάβρωσης είναι μικρή. Η ΔG είναι ανεξάρτητη από τον τρόπο μεταβολής δηλαδή τόσο η διαδρομή Α όσο και η διαδρομή Β, είναι θερμοδυναμική επιτρεπτή.

Σχήμα 1: (α) Μηχανικό ανάλογο της μεταβολής ενέργειας Gibbs με αυθόρμητη κατεύθυνση και (β) με δύο θερμοδυναμικά επιτρεπτούς δρόμους²⁰

²⁰ Πηγή: Υφαντής, Δ. Κ. (2003). *Υλικά: Διάβρωση και Προστασία*. Αθήνα : Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.



Τα δυναμικά που δημιουργούνται μεταξύ του μετάλλου και του διαβρωτικού περιβάλλοντος όταν μετρώνται σε συνήθη θερμοκρασία, χωρίς υγρασία και χωρίς να έχουν υποστεί ανόπτηση και ηλεκτρολυτική λείανση της επιφάνειάς τους, δηλαδή χωρίς αταξίες δομής, βρίσκεται ότι είναι μεταξύ 320-450mV, ενώ για τα μέταλλα τα οποία έχουν υποστεί επεξεργασία, δηλαδή δεν έχουν ενεργά κέντρα, κυμαίνεται μεταξύ 250-350 mV. Το δυναμικό διάβρωσης μεγαλώνει από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, τα οποία δημιουργούνται στην επιφάνεια των μετάλλων και των κραμάτων. Ειδικότερα οι περιπτώσεις αυτές είναι:

- Από την πρόσμιξη ευγενέστερου μετάλλου.
- Από την πρόσμιξη ευγενέστερου ή παθητικότερου μετάλλου καθώς και από μη μεταλλική πρόσμιξη.
- Από τις γεωμετρικές αταξίες δομής που υπάρχουν.
- Από τις ενδόκοκες αταξίες δομής.
- Από τον διαφορικό αερισμό, δηλαδή το πόσο εύκολα ή όχι υπάρχει πρόσβαση του διαλυμένου οξυγόνου στο υλικό. (Βλάχος, 1991), (Σκουλικίδης & Βασιλείου, Διάβρωση και Προστασία των Υλικών, 2000)

Σε μια οξειδοαναγωγική χημική αντίδραση που έχει την κατάλληλη διαμόρφωση μπορεί να γίνει ηλεκτροχημικά υπό τη μορφή γαλβανικού στοιχείου και εμφανίζεται επομένως και ηλεκτρική τάση E. Η ηλεκτρική τάση E του γαλβανικού στοιχείου συνδέεται με την μεταβολή της ελεύθερης αντίδρασης ενέργειας μέσω του τύπου:

$$= -$$

Όπου:

n: Είναι ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων, δηλαδή ο αριθμός των ηλεκτρονίων που προσφέρονται από την στοιχειώδη δράση της οξείδωσης και καταναλίσκονται κατά τη στοιχειώδη δράση της αναγωγής

F: Πρόκειται για την σταθερά Faraday η οποία ισοδυναμεί με τη μετακίνηση $6,023 \times 10^{23}$ στοιχειωδών ηλεκτρικών φορτίων, δηλαδή ηλεκτρονίων.

Η σχέση αυτή βρίσκεται σε πλήρη αναλογία με τον γνωστό τύπου υπάρχει για το ηλεκτρικό έργο η οποία είναι $W=QU$, όπου εκφράζει το έργο για τη μετακίνηση του φορτίου Q που παρουσιάζει διαφορά δυναμικού U της φυσικής.

Όταν επικρατούν συνθήκες ισοροπίας η προηγούμενη σχέση διαμορφώνεται ως εξής:

$$= -$$

Όπου η K_p : Είναι η σταθερά ισοροπίας

Η σχέση αυτή εκφράζεται ηλεκτροχημικά κάνοντας χρήση της εξίσωσης του Nernst, όπου αναφέρεται στην ηλεκτροχημική ισοροπία. Όπως συμβαίνει και με τη μεταβολή της ΔG , που δεν είναι δυνατή η πρόβλεψη της ταχύτητας της αντίδρασης, έτσι μπορούμε να πούμε ότι συμβαίνει και με την τάση E των γαλβανικών στοιχείων, που μπορούν να ερμηνεύσουν τα φαινόμενα διάβρωσης, δεν είναι δυνατό να προβλεφθεί η ταχύτητα της διάβρωσης αλλά μπορεί να προβλεφτεί η προδιάθεση των μετάλλων για διάβρωση. Ουσιαστικά μπορούμε να πούμε ότι η σχέση $\Delta G = -nFE$, συνιστά τον συνδετικό κρίκο που συνδέει τη θερμοδυναμική με την ηλεκτροχημεία (διάβρωση). Προκειμένου να καταφέρουμε να κατανοήσουμε πλήρως τα φαινόμενα της διάβρωσης, θα πρέπει να είμαστε σε θέση μελετήσουμε συστηματικά τις συνθήκες δημιουργίας των γαλβανικών στοιχείων. (Υφαντής, 2003)

Διαφορά θερμοκρασίας

Σε ένα μεταλλικό αντικείμενο η διαφορά θερμοκρασίας είναι ικανή να προκαλέσει την εμφάνιση στη διαφορά δυναμικού, μεταξύ της θερμής αλλά και της ψυχρής περιοχής. Η ψυχρή ζώνη, χαρακτηρίζεται ως πιο ηλεκτροθετική από τη θερμή, με αποτέλεσμα να διαβρώνονται πιο εύκολα. (Κουλουμπή, 1994)

Αξιοσημείωτο είναι ότι η χημική σύσταση του νερού, παρουσιάζει διαφορές ανάλογα με την εποχή του έτους καθώς και το βάθος του νερού. Παρόλο που μέχρι σήμερα η επίδραση της χημικής σύστασης του νερού στη διαδικασία της διάβρωσης σε ναυπηγικούς χάλυβες δεν έχει ακόμα μελετηθεί πλήρως, υπάρχει σημαντικός αριθμός πληροφοριών που αφορά την αξιολόγηση παραγόντων όπως είναι το pH, τη περιεκτικότητα σε οξυγόνο όπως επίσης και τη σύσταση του θαλασσινού νερού.

Σε μια κατασκευή ο σημαντικότερος παράγοντας που επιδρά στη διάρκεια ζωής είναι η περιεκτικότητα σε οξυγόνο στο διαβρωτικό περιβάλλον, καθώς όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε οξυγόνο ελαττώνεται η αντίσταση στην έναρξη και διάδοση της ρωγμής. Σύμφωνα με εργαστηριακές δοκιμές που έχουν πραγματοποιηθεί σε ναυπηγικούς χάλυβες σε διάλυμα NaCl 5%, παρουσίασαν σαφή βελτίωση όταν το διάλυμα υπέστη εξαέρωση μέχρι ενός βαθμού στον οποίο η επιθετικότητα του διαβρωτικού αρχικά περιβάλλοντος ισοδυναμεί με αυτήν του ατμοσφαιρικού αέρα. (Κουλουμπί, 1994)

Θα πρέπει να τονισθεί η ιδιαίτερη σημασία που έχει το οξυγόνο για την βιολογική ρύπανση., καθώς σε περιοχές όπου υπάρχει χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο και ο δείκτης οξύτητας κυμαίνεται μεταξύ 5.5-8.6, δηλαδή ουσιαστικά ουδέτερο περιβάλλον, δρουν βακτήρια που συμβάλλουν στην αφαίρεση του θείου με τη βοήθεια τωνθειικών αλάτων ενώ στη συνέχεια προκύπτει αφαίρεση σιδήρου με αποτέλεσμα να υπάρχουν ταχύτεροι ρυθμοί γενικής διάβρωσης. Επομένως, συνάγεται ότι η αλλαγή στην περιεκτικότητα του οξυγόνου του περιβάλλοντος δημιουργεί αλλαγή στο ηλεκτρικό δυναμικό, ενώ οι δυο αυτοί παράγοντες έχουν άμεση συσχέτιση με φαινόμενα εμφάνισης κόπωσης. (Κουλουμπί, 1994)

1.7 Κινητική της διάβρωσης

Προκειμένου να διερευνηθεί ένα φαινόμενο επαρκώς είναι αναγκαίο να μελετηθεί τόσο από την μακροσκοπική του πλευρά , δηλαδή θερμοδυναμικά, καθώς και μικροσκοπικά (από κινητικής απόψεως), δηλαδή θα πρέπει να διαπιστωθεί ο μηχανισμός που επιβάλλει στην ταχύτητα καθώς και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται το φαινόμενο. Μέσω της θερμοδυναμικής προσέγγισης της

διάβρωσης που προηγήθηκε μελετήθηκαν μακροσκοπικά δεδομένα που προσδιόριζαν τα αίτια της διάβρωσης, τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται, τις μακροσκοπικές συνθήκες που της επηρεάζουν και τέλος τη μορφή αλλά και την ποσότητα της ενέργειας που ανταλλάσσεται κατά το στάδιο της πραγματοποίησης τους.

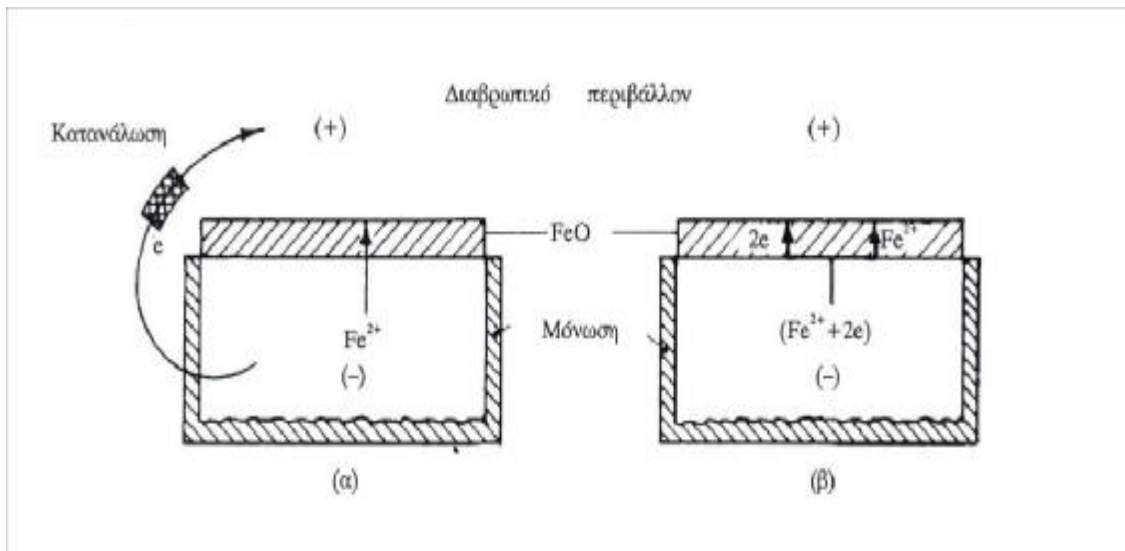
Ωστόσο, μεταξύ των αντιδρώντων σωμάτων καθώς και των προϊόντων της αντίδρασης, παρεμβάλλεται ένας σημαντικός αριθμός ενδιάμεσων σταδίων μέχρι να φτάσουμε στα τελικά προϊόντα που παράγονται. Όλες οι περιπτώσεις διάβρωσης, ανεξάρτητα από τον τύπο της διάβρωσης καθώς και το περιβάλλον της διάβρωσης, με εξαίρεση τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση, και τη διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση, μπορούμε να πούμε ότι ανάγονται σε δύο βασικούς μηχανισμούς: Τον ηλεκτροχημικό μηχανισμό του Wagner καθώς και τον χημικό μηχανισμό. (Βλάχος, 1991)

Ηλεκτροχημικό μηχανισμό του Wagner

Σύμφωνα με τον Wagner, μεταξύ του μετάλλου ή του κράματος και του διαβρωτικού περιβάλλοντος αποκαθίσταται γαλβανικό στοιχείο, με το μέταλλο να λειτουργεί ως άνοδος και το διαβρωτικό περιβάλλον να λειτουργεί ως κάθοδος. Η αποκατάσταση του γαλβανικού στοιχείου, οδηγεί στην αρχή στην κάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου με λιγομοριακό στρώμα προϊόντος αντίδρασης. Το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που δημιουργείται (δυναμικό διάβρωσης) θεωρείται αρκετό για να οδηγήσει σε κίνηση τα ηλεκτρόνια του μετάλλου του κράματος από τον αρνητικό στο θετικό πόλο, μέσα από το στρώματα του προϊόντος της διάβρωσης προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Τα ιόντα που βρίσκονται σε άτακτες θέσεις, έχουν τη δυνατότητα να κινηθούν, να διαχυθούν και να μεταναστεύσουν, ενώ τα θετικά ιόντα του μετάλλου προχωρούν προς τον θετικό πόλο. Το σχήμα 2, αποτυπώνει την όδευση των ηλεκτρονίων σε εσωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο.

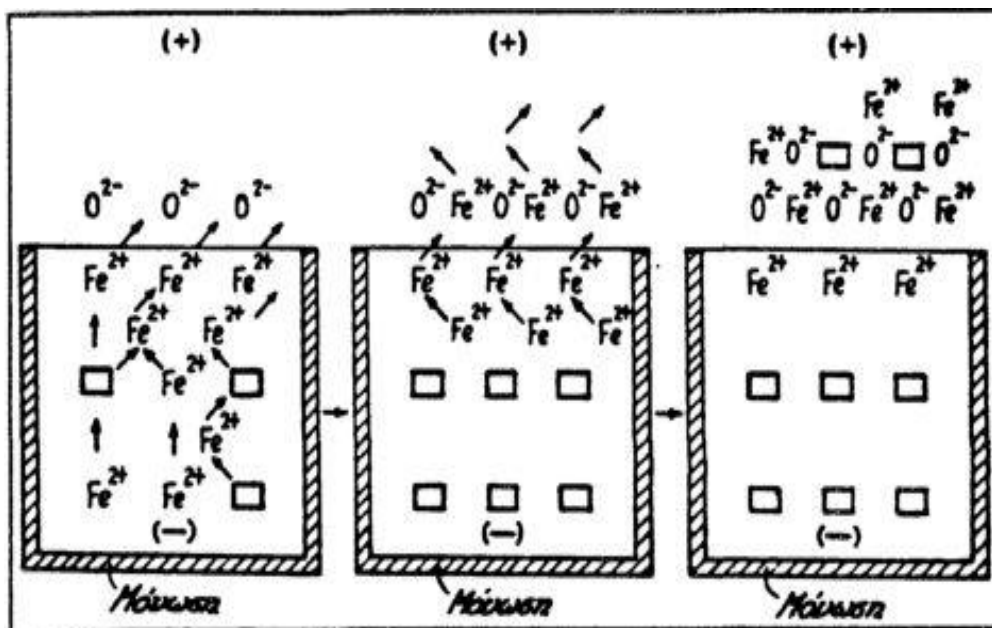
Σχήμα 2: Όδευση ηλεκτρονίων σε εσωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο²¹

²¹ Πηγή: Μπότσης, Π. (2015). *Διπλωματική Εργασία*: . Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο-Τμήμα Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών - Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών-Τμήμα Χημικών Μηχανικών.



Το σχήμα 3, περιγράφει τον μηχανισμό κατά Wagner που ερμηνεύει την αύξηση του πάχους του προϊόντος της διάβρωσης.

Σχήμα 3: Ο κατά Wagner Μηχανισμός αύξησης του πάχους του προϊόντος διάβρωσης²²



Το γαλβανικό στοιχείο που δημιουργείται μεταξύ του μετάλλου και του διαβρωτικού περιβάλλοντος θεωρείται εσωτερικά βραχυκυκλωμένο στοιχείο, ενώ τα

²² Πηγή: Βλάχος, Σ. (1991). *Διδακτορική Διατριβή: Προστασία από Διάβρωση*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο- Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών .

ιόντα του μετάλλου σύμφωνα με τους νόμους των γαλβανικών στοιχείων, κατευθύνονται προς το διαβρωτικό περιβάλλον σχηματίζοντας προϊόντα διάβρωσης από τη διεπιφάνεια μετάλλου-προϊόντος διάβρωσης προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Άρα συνάγεται ότι στο εν λόγω γαλβανικό στοιχείο μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος της ηλεκτρόλυσης του Faraday, σύμφωνα με τον οποίο το βάρος του οξειδίου που παράγεται αποτυπώνεται από τη σχέση:

$$= \frac{B}{I \cdot t} \cdot M \cdot n_e \cdot F'$$

Όπου:

B: βάρος του οξειδίου που παράγεται [gr]

I: ένταση του ρεύματος [A]

t: χρόνος [sec]

M: μοριακό βάρος του οξειδίου

n_e : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμομόριο

F' : σταθερά του Faraday που ισούται με 96.500 Cb.

Στην περίπτωση της ομοιόμορφης διάβρωσης, αρχικά καλύπτεται πρώτα όλη η επιφάνεια από ένα λιγομοριακό στρώμα, όπως αναφέρθηκε και πρωτύτερα, ενώ μετά αρχίζει η αύξηση του πάχους του. Στο στάδιο αυτό και έως ότου το πάχος φτάσει στα 1000Å, η εξέλιξη του πάχους των προϊόντων της διάβρωσης σε σχέση με τον χρόνο δίνεται από τη σχέση:

$$^3 =$$

Όπου:

y: πάχος προϊόντος διάβρωσης

K: σταθερά της ταχύτητας

t: χρόνος

Κατά το επόμενο στάδιο, η παραβολή της εξάνθησης δίνεται από τον τύπο:

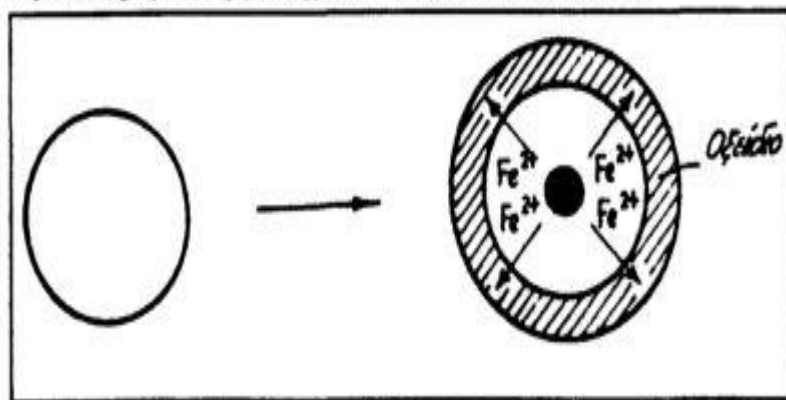
$$^2 = ,$$

Όπου το y παίρνει τιμές μεγαλύτερες από 1000\AA .

Η σχέση αυτή εφαρμόζεται ακόμα και αν η συνοχή του υλικού είναι μικρή και η αραίωση του εσωτερικού, δημιουργεί αξονική τρύπα λόγω της διάβρωσης. Αυτό προκύπτει ως συνέπεια της αυτοδιάχυσης των ιόντων του μετάλλου και της διάχυσης τους μέσα από το οξείδιο προς το διαβρωτικό περιβάλλον, με αποτέλεσμα να προκύπτει αραίωση στο εσωτερικό του μετάλλου και επομένως αξονική τρύπα. (Σκουλικίδης & Βασιλείου, "Διάβρωση και προστασία υλικών", 2007)

Το σχήμα 4 απεικονίζει τη δημιουργία της αξονικής τρύπας λόγω της αυτοδιάχυσης των ιόντων σιδήρου.

Σχήμα 4: Δημιουργία αξονικής τρύπας λόγω αυτοδιάχυσης των ιόντων σιδήρου²³



1.8 Οικονομικές επιπτώσεις της διάβρωσης

Η διάβρωση επηρεάζει όλους τους τομείς της οικονομίας, από ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα, μέχρι και μια γέφυρα που είναι κατασκευασμένη από οπλισμένο σκυρόδεμα. Σε παγκόσμιο επίπεδο, το κόστος της διάβρωσης υπολογίζεται ότι αντιπροσωπεύει το 4% του Ακαθάριστου Εθνικού Προϊόντος. (ASM Metals , 1987) Πέρα από την επίδραση της διάβρωσης στο ΑΕΠ, σε πιο πρακτικό επίπεδο η διάβρωση επιδρά στο περιβάλλον ως εξής:

²³ Πηγή: Βλάχος, Σ. (1991). *Διδακτορική Διατριβή: Προστασία από Διάβρωση*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο- Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών .

- Κόστος περιβαλλοντικών ζημιών: Κανένα οικονομικό αντίτιμο δεν μπορεί να αντισταθμίσει την πραγματική ζημία που προκαλείται στο περιβάλλον, από την αποτυχία μιας κατασκευής. Εννοείται ότι σε αυτό το κόστος δεν συμπεριλαμβάνεται το ενδεχόμενο κόστος καθαρισμού, καθώς και τα ρυθμιστικά πρόστιμα και τις δράσεις που θα επηρεάσουν άμεσα την οικονομική ευρωστία της εκάστοτε εταιρείας
- Απώλεια παραγωγής και χρόνος διακοπής εργασιών λόγω της διάβρωσης: Λόγω της διάβρωσης και της βλάβης που προκύπτει, είναι πολύ πιθανό να διακοπεί η παραγωγική διαδικασία και να απαιτηθούν επισκευές. Έτσι μειώνεται η παραγωγή και συνεπώς μειώνονται και τα έσοδα. Το κόστος αυτό αν προστεθεί στο κόστος εφεδρικής λειτουργίας και απώλειας καυσίμων, γίνεται ιδιαίτερα σημαντικό, ακόμα και δεν περιλαμβάνει πιθανή απώλεια αγοράς και κόστος φήμης.
- Ατυχήματα: Οι αστοχίες που οφείλονται στη διάβρωση συνιστούν από μόνες τους ατυχήματα, ωστόσο η διάβρωση μπορεί να επιφέρει και ατυχήματα που να προξενήσουν απώλειες ζωής και σοβαρούς τραυματισμούς, ενώ στα ατυχήματα μπορούν να συμπεριληφθούν και οι μεγάλες οικονομικές απώλειες που συμβαίνουν λόγω διάβρωσης. Παράλληλα. Στην ίδια κατηγορία εντάσσονται και η απώλεια μεριδίου αγοράς ως συνέπεια της διάβρωσης και της περιορισμένης παραγωγής καθώς και η απώλεια φήμης, εξαιτίας των πιθανών διαστάσεων που θα έχει λάβει το ατύχημα ή εξαιτίας των πιθανών αντιδράσεων που θα προκληθούν στην τοπική κοινωνία.
- Μολύνσεις προϊόντων: Για πολλές βιομηχανίες, η μόλυνση των προϊόντων της εξαιτίας της διάβρωσης μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρά προβλήματα ποιότητας, σε απώλεια φήμης αλλά ακόμη μπορεί να έχει και σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία και στη ζωή ευρύτερα των καταναλωτών. Τέτοιες βιομηχανίες είναι για παράδειγμα οι βιομηχανίες τροφίμων και ποτών.
- Απώλεια απόδοσης: Ενδεχόμενη υπερδιαστασιολόγηση οδηγεί σε απώλειες ενέργειας. Σε ορισμένες περιπτώσεις η διάβρωση είναι αναμενόμενη και για το λόγο αυτό, το σύστημα σχεδιάζεται έτσι ώστε να επιδεικνύει αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Ωστόσο, η έλλειψη της πλήρους κατανόησης της διάβρωσης καθώς και των πιθανών επιπτώσεων που μπορεί να προξενήσει, οδηγεί σε υπερδιαστασιολογήσεις του εξοπλισμού και των

συστημάτων, με αποτέλεσμα να αντιμετωπίζουν λειτουργικά προβλήματα. Έτσι, απαιτείται σημαντικό κόστος για ενέργεια καθώς το σύστημα είναι υπερδιαστασιολογημένο, ένα κόστος που ενσωματώνεται στο τελικό προϊόν μειώνοντας την ανταγωνιστικότητα.

- Αυξημένο κόστος κεφαλαίου: Ένα κακό σχεδιασμένο σύστημα που αποσκοπεί στην αντιμετώπιση και στον μετριασμό του φαινομένου της διάβρωσης, οδηγεί σε αυξημένο κόστος κεφαλαίου.

Σύμφωνα με μελέτη της NACE International, που διεξήχθη το 2002, το ετήσιο κόστος της διάβρωσης ανέρχεται σε 2,5 τρισεκατομμύρια δολάρια, ποσοστό που κυμαινόταν τότε στο 3,4% του ακαθάριστου εγχώριου προϊόντος. Ιδιαίτερα σημαντικό κρίνεται, όπως αναφέρει η μελέτη, με την εφαρμογή των κατάλληλων βέλτιστων πρακτικών πρόληψης της διάβρωσης, θα μπορούσε να επέλθει μια σημαντική εξοικονόμηση 15-35% αυτού του κόστους, το οποίο μεταφράζεται σε \$375-\$875 δισεκατομμύρια. Σύμφωνα με την ίδια μελέτη, διαπιστώθηκε ότι η ετήσια εξοικονόμηση λόγω διαχείρισης της διάβρωσης το 1999, συγκριτικά με το 1975, άγγιξε τα 9,6 δισεκατομμύρια δολάρια, ή σε εκφραζόμενο σε ποσοστό 52%. Ωστόσο, στα κόστη αυτά δεν περιέχεται το έμμεσο κόστος της διάβρωσης το οποίο μπορεί να αφορά το κόστος εργασίας για δραστηριότητες διάβρωσης, το κόστους του εξοπλισμού που απαιτείται για αυτές τις δραστηριότητες, η απώλεια του εισοδήματος που προκύπτει λόγω των διαταραχών στην προμήθεια των προϊόντων, καθώς και το κόστος που προκύπτει λόγω απώλειας της αξιοπιστίας. Επιπρόσθετα, πέρα από αυτά τα κόστη που αναφέρθηκαν υπάρχει το κόστος που αφορά τις μεθόδους προστασίας, τις υπηρεσίες ελέγχου του φαινομένου, το κόστος για την έρευνα καθώς και το κόστος για την εκπαίδευση.

Από την ίδια έρευνα προκύπτει ότι το κόστος της διάβρωσης διαφέρει ανά τύπο δραστηριότητας για τις ΗΠΑ. Την πρωτοκαθεδρία στο κόστος της διάβρωσης φαίνεται να έχει ο κλάδος αποθήκευσης ραδιενεργών αποβλήτων, ενώ ακολουθεί το δίκτυο ύδρευσης και αποχέτευσης, ο κλάδος του αυτοκινήτου και η άμυνα. Από την άλλη, ως κλάδοι με πολύ μικρή ως ελάχιστη διάβρωσης είναι οι κλάδοι των ηλεκτρονικών, της μετάλλευσης καθώς και οι συγκοινωνιακές υποδομές όπως είναι το σιδηροδρομικό δίκτυο και το αεροδρόμιο.

Οι λόγοι αυτοί οδηγούν μια ευρεία γκάμα επιστημόνων να μελετήσουν το φαινόμενο και να αναζητήσουν βέλτιστες λύσεις προκειμένου να εξασφαλιστεί η υψηλή ανταγωνιστικότητα για τις επιχειρήσεις. Τέτοιου είδους επιστήμονες είναι οι μεταλλουργοί, οι αεροναυπηγοί, οι πολιτικοί, χημικοί και ηλεκτρολόγοι μηχανικοί, ενώ στον κλάδο της διάβρωσης ρόλο διαδραματίζουν και οι επιστήμες της φυσικής, των μαθηματικών, της χημείας της στατιστικής. (Engineering360 News Desk, 2016)

Σε πιο πρόσφατα στοιχεία, το κόστος της διάβρωσης για την Μεγάλη Βρετανία αγγίζει τα 70,6 δισεκατομμύρια δολάρια (με στοιχεία του 2008), για την Μαλαισία τα 6,7 δισεκατομμύρια δολάρια (στοιχεία του 2009), για την Αυστραλία 70,6 δισεκατομμύρια δολάρια (στοιχεία του 2009) και τέλος για τις ΗΠΑ , με στοιχεία που αφορούν το έτος 2007, το κόστος της διάβρωσης άγγιξε τα 429 δισεκατομμύρια δολάρια. (A&E Systems, 2017)

Συνέπειες της μεταλλικής διάβρωσης στην κοινωνία

Πέρα από το οικονομικό κόστος, η διάβρωση συμβάλλει και στην εξάντληση των φυσικών αποθεμάτων των πρώτων υλών. Για παράδειγμα, καθότι ο χάλυβας λαμβάνεται από τα ορυκτά του σιδήρου, η διάβρωση του χάλυβα συντελεί στην διαρκή μείωση των αποθεμάτων των ορυκτού σιδήρου.

Επίσης, έντονο πρόβλημα λόγω της διάβρωσης προκαλείται σε τομείς όπως η αρχαιολογία και η ιστορία, καθώς τα νομίσματα και τα έργα τέχνης που είναι κατασκευασμένα από μέταλλα ή κράματα μετάλλων διαβρώνονται έντονα και αυτό συνιστά σοβαρό πρόβλημα για τον τρόπο με τον οποίο θα πρέπει να διαφυλαχτούν. Παρ' όλα αυτά, τα αρχαιολογικά ευρήματα που ανακαλύπτονται σήμερα έχουν διασωθεί καθώς έχει υπάρξει μια ισορροπία μεταξύ των διαβρωμένων μετάλλων και τους περιβάλλοντος μέσα στο οποίο έμειναν θαμμένα. Όμως καθώς προχωρά η ανασκαφή η ισορροπία αυτή μπορούμε να πούμε ότι διαταράσσεται και προκύπτει η ανάγκη καθαρισμού και συντήρησης του ευρήματος. Τέλος, θα μπορούσαμε να πούμε ότι η διάβρωση είναι και ένα πολιτιστικό πρόβλημα, καθώς στην Ελλάδα ειδικά, έρχονται συνέχεια στο φως νέα αρχαιολογικά ευρήματα με ιδιαίτερα μεγάλη ιστορική

σημασία και απαιτούν προστασία και συντήρηση καθώς είναι κατασκευασμένα από μεταλλικά υλικά. (Μπαρούνη, 2011)

1.9 Διάβρωση ναυπηγικών κατασκευών σε θαλάσσιο περιβάλλον

Η διάβρωση στο θαλάσσιο περιβάλλον εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων όπως είναι η περιεκτικότητα σε αλάτι που έχει το νερό, η συγκέντρωση του οξυγόνου, το pH, τη θερμοκρασία του νερού, την ταχύτητα της ροής του νερού γύρω από την κατασκευή. Οι μεταβλητές αυτές μπορούν να συνδέονται μεταξύ τους καθώς και να εξαρτώνται από διάφορες παραμέτρους, όπως είναι οι φυσικές, οι χημικές, οι βιολογικές κτλ. Παράδειγμα αποτελεί ο ρυθμός διάβρωσης του σιδήρου μέσα στο θαλάσσιο περιβάλλον, ο οποίος μειώνεται όσο αυξάνεται η αλατότητα καθώς μειώνεται η περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Επίσης, η περιεκτικότητα σε οξυγόνο έχει άμεση συσχέτιση με την θερμοκρασία, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ρυθμό διάβρωσης, και η ταυτόχρονη μείωση της διαλυτότητας του οξυγόνου μειώνει το ρυθμό διάβρωσης. Επιπλέον, κατά τους θερινούς μήνες έχει διαπιστωθεί ότι ο ρυθμός διάβρωσης του χάλυβα παρουσιάζει μια αύξηση της τάξεως του 50% σε σχέση με τους χειμερινούς μήνες. (Παντελής & Τσιούρβα, 2012), (Lloyd's Register , 2013)

Στις ναυπηγικές κατασκευές η διάβρωση εμφανίζεται με διαφορετικές μορφές ανάλογα με την θέση της κατασκευής σε σχέση με την επιφάνεια της θάλασσας. Για το λόγο αυτό μπορούμε να πούμε ότι το θαλάσσιο περιβάλλον, μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε πέντε ζώνες που είναι οι ακόλουθες:

- Η ατμοσφαιρική ζώνη, όπου εμφανίζει υψηλά ποσοστά αλατονέφωσης (Atmospheric zone)
- Η ζώνη ψεκασμού πάνω από το maximum βύθισμα (Splash zone)
- Η ζώνη της παλίρροιας (Boot topping zone)
- Η ζώνη βύθισης (Submerged zone)
- Η ζώνη που βρίσκεται υπό του θαλασσίου πυθμένα (Subsoil) (Παντελής & Τσιούρβα, 2012)

Πίνακας 6: Ο ρυθμός διάβρωσης του χάλυβα για διαφορετικές συνθήκες έκθεσης²⁴

Περιβαλλοντικές συνθήκες	Ρυθμός διάβρωσης (mm/year)
Ατμοσφαιρική ζώνη	0,128
Ζώνη ψεκασμού	0,272
Ζώνη παλίρροιας	0,083
Ζώνη βύθισης	0,09
Υπό του θαλάσσιου πυθμένα	0,075

Διάβρωση υπεράκτιων πλατφορμών εξόρυξης υδρογονανθράκων

Καθώς εξελισσόταν τη τεχνική των γεωτρήσεων στη στεριά, άρχισαν να αναπτύσσονται και οι υπεράκτιες πλατφόρμες εξόρυξης πετρελαίου, ιδίως από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα και έπειτα, ενώ στο πέρασμα του χρόνου κατασκευάστηκε σημαντικός αριθμός κατασκευών προκειμένου να ανταποκριθούν στις αυξημένες ανάγκες εξόρυξης που προέκυπταν διαρκώς. Οι πλωτές (offshore) εξέδρες εξόρυξης υδρογονανθράκων κατηγοριοποιούνται με βάση την δυνατότητα τους να μετακινούνται από το ένα σημείο εξόρυξης στο άλλο, και έτσι μπορούμε να πούμε ότι χωρίζονται σε σταθερές και πλωτές. Οι πρώτες κατασκευές ήταν σταθερές και χρησιμοποιήθηκαν σε μικρά βάθη κοντά στις ακτές, ενώ η ανάγκη που προέκυψε για την επέκταση των δραστηριοτήτων σε πιο μεγάλη βάθη, είχε ως αποτέλεσμα να δημιουργηθούν πλωτές κατασκευές σε μεγάλο βαθμό και με σύνθετα χαρακτηριστικά.

Οι κυριότερες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στις πλατφόρμες εξόρυξης πετρελαίου είναι οι ακόλουθες:

Μόνιμες ή σταθερές πλατφόρμες (Fixed platforms)

- Πλατφόρμες βαρύτητας
- “Jackets” πλατφόρμες
- “Compliant towers”

Πλωτές εξέδρες με δυνατότητα μετακίνησης τους από τον τόπο εγκατάστασης (Floating and Tethered Platforms)

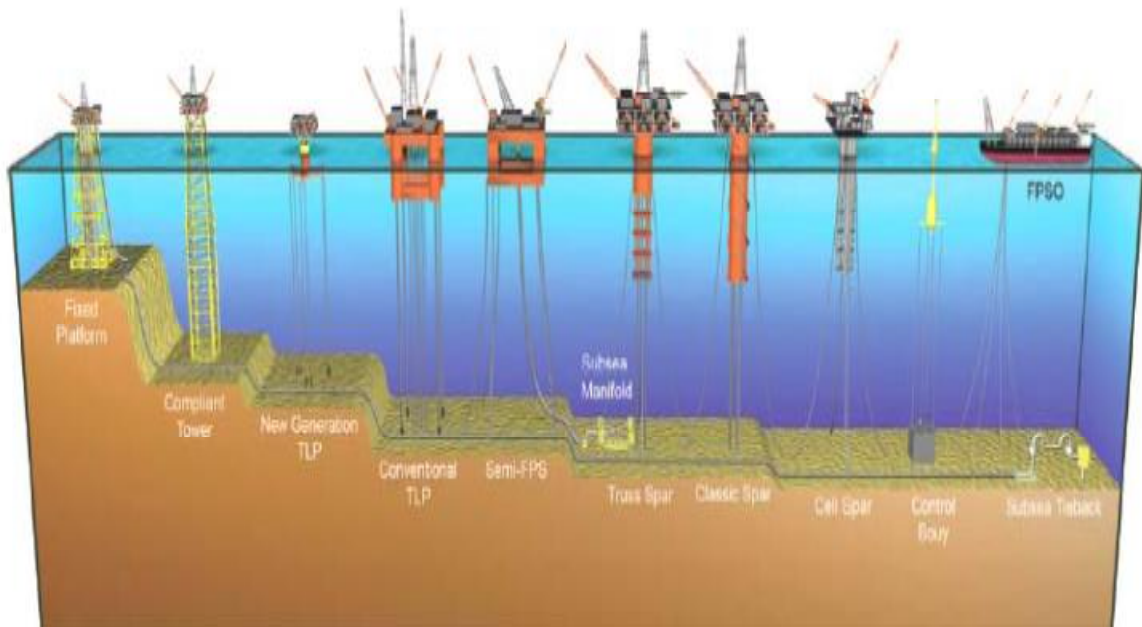
- Πλωτές ημι-βυθισμένες πλατφόρμες (FPSs)
- Tension legs πλατφόρμες (TLPs)

²⁴ Πηγή: Παντελής, Δ. Ι., & Τσιούρβα, Θ. (2012). *Διάβρωση και προστασία ναυπηγικών και μηχανολογικών κατασκευών*. Αθήνα : Εκδόσεις ΕΜΠ .

- Πλατφόρμες Spar
- Πλωτές μονάδες παραγωγής αποθήκευσης και εκφόρτωσης (FPSOs)
- “Jack – up” πλατφόρμες
- Γεωτρητικά σκάφη (Drilling ships)

Στην εικόνα 15 αποτυπώνονται οι κυριότερες τεχνολογίες υπεράκτιων κατασκευών εξόρυξης πετρελαίου.

Εικόνα 15: Οι κυριότερες τεχνολογίες υπεράκτιων κατασκευών εξόρυξης πετρελαίου²⁵



Οι υπεράκτιες κατασκευές μπορούμε να πούμε ότι λειτουργούν κάτω από ιδιαίτερες συνθήκες, ενώ αντιμετωπίζουν και μια σειρά από απειλές όπως είναι η έντονοι κυματισμοί, που ποικίλουν ανάλογα και με την περιοχή της εγκατάστασης, οι δυναμικές φορτίσεις, η βιολογική ρύπανση καθώς και το έντονα διαβρωτικό περιβάλλον λόγω του θαλάσσιου περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα η διάβρωση των κατασκευών αυτών να λαμβάνει πιο σύνθετες διαστάσεις συγκριτικά με τη διάβρωση των πλοίων.

²⁵ Πηγή: Kyriakides, S., & Corona, E. (2007). *Mechanics of Offshore Pipelines, Vol I, Buckling and Collapse*. Oxford : Jordan Hill.

Οι σημαντικότεροι λόγοι για την προστασία των υπεράκτιων κατασκευών είναι οι ακόλουθοι:

- Ακραίες συνθήκες λειτουργίας
- Ύπαρξη έντονων διαβρωτικών στοιχείων στις περιοχές δραστηριοποίησης.
- Συνήθως είναι ακίνητες, στάσιμες, στηρίζονται στο βυθό ή είναι αγκυροβολημένες για μεγάλα χρονικά διαστήματα.
- Τα βάθη όπου δραστηριοποιούνται οι υπεράκτιες κατασκευές είναι πολλά μεγάλα, κυρίως ωκεανοί και όχι προστατευόμενες περιοχές.
- Οι πλωτές υπεράκτιες κατασκευές δεν δεξαμενίζονται τακτικά.
- Υπάρχει έντονη βιολογική ρύπανση, καθώς στις πλωτές δεξαμενές υπάρχει έντονη παρουσία διοξειδίου του άνθρακα καθώς και υδρόθειο, ιδίως σε αυτές τις κατασκευές που σχετίζονται με την εξόρυξη πετρελαίου.
- Κυριαρχεί έντονη υγρασία καθώς και ιδιαίτερες θερμοκρασίας λειτουργίας.
- Υψηλός κίνδυνος στο περιβάλλον αυτό να εκδηλωθεί φωτιά.
- Ο δεξαμενισμός αυτών των κατασκευών είναι μια δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία.
- Υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις απαιτήσεις του νηογνώμονα, πιο υψηλές απαιτήσεις σε σχέση με τα πλοία, σχετικά με το ρεύμα προστασίας. (Μαυράκος, 1999)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Προστασία από τη διάβρωση

2.1 Άμεσες μέθοδοι

- Αντιμετώπιση της διάβρωσης

Μερικές φορές είναι δυνατό να ξεπεραστεί η τριβή αυξάνοντας το φορτίο στις επιφάνειες, που μπορεί να αποτρέψει τη σχετική κίνηση. Εναλλακτικά, η μείωση του φορτίου μπορεί να ελαχιστοποιήσει την επίδραση της δονητικής κίνησης. Σε άλλες περιπτώσεις, η σκλήρυνση των επιφανειών μπορεί να αυξήσει την τριβή μεταξύ των επιφανειών και να σταματήσει την κίνηση. Η διάβρωση μπορεί επίσης να καθυστερήσει σημαντικά με λίπανση των επιφανειών επαφής με λάδι ή γράσο με επαρκή φέροντα χαρακτηριστικά, ώστε να χωρίσει την επιφάνεια από το περιβάλλον (Singh, 2014).

- Αντιμετώπιση της διάτρησης

Δεδομένου ότι η διάτρηση είναι μια ηλεκτροχημική διαδικασία, μπορεί να σταματήσει μέσω της καθοδικής προστασίας. Μπορεί επίσης να προληφθεί με τη χρήση αναστολέων για να μεταβάλλουν τις αντιδράσεις ηλεκτροδίων του τοπικού κυττάρου και να απομακρύνουν την κινητήρια δύναμή τους. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η ανάδευση του περιβάλλοντος θα αποτρέψει την εμφάνιση περιβαλλοντικών διαφορών και θα αποτρέψει την διάτρηση που θα συμβεί σε διαφορετική περίπτωση.

Η διείδυση που συμβαίνει λόγω της διάτρησης εμποδίζεται συχνά με επικάλυψη της επιφάνειας ενός μετάλλου με ένα θυσιαστικό στρώμα άλλου κράματος, όπως ψευδάργυρο σε χάλυβα ή Alclad σε αλουμίνιο, ή με εφαρμογή προστατευτικών επικαλύψεων. Μια πλούσια σε ψευδάργυρο βαφή είναι θυσιακά ενεργή και θα αποτρέψει το σκασίματα χάλυβα ή αλουμινίου (Singh, 2014).

Ένας άλλος τρόπος για την αποφυγή της διάβρωσης είναι η απλή επιλογή ενός υλικού ανθεκτικό στη διάβρωση. Ένα εμπειρικό σύστημα ταξινόμησης που περιγράφει την ευαισθησία διάβρωσης των ωστενιτικών και διπλών ανοξειδωτων χαλύβων μπορεί να προσφέρει κάποια χρήσιμη καθοδήγηση. Ο ισοδύναμος αριθμός αντοχής στη διάβρωση (PREN) προβλέπει την αντοχή σε σκασίματα αυτών των κραμάτων συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε χρώμιο, μολυβδαίνιο, βολφράμιο και άζωτο.

- Αντιμετώπιση της διάβρωσης της σχισμής

Η διάβρωση της σχισμής αποτρέπεται ιδανικά στο στάδιο του σχεδιασμού όπου αποφεύγεται η δημιουργία της κατά πρώτο λόγο ή κατά τη διάρκεια της κατασκευής όπου γεμίζονται οι μη διαβρωμένες ξηρές σχισμές με μια ανθεκτική ένωση σύνδεσης, η οποία θα αποκλείσει την υγρασία και θα παραμείνει ανθεκτική.

Ρωγμές μπορεί να παρουσιαστούν σε πολλούς τύπους εξοπλισμού. Παραδείγματα είναι οι παρεμβυσμάτων φλάντζες, οι αρμοί έλασης μεταξύ σωλήνων και φύλλων σωλήνων που βρίσκονται μέσα σε εναλλάκτες θερμότητας, οι επιφάνειες επαφής μεταξύ δεξαμενών και υποστηρικτικών δομών και ούτω καθεξής. Τα υγρά και τα χημικά διαλύματα μπορεί να παγιδευτούν μέσα στις ρωγμές και να παραμείνουν στάσιμα. Πρέπει να αποφευχθούν οι κατασκευές γωνιακού σιδήρου, η συγκόλληση παράκαμψης, οι μεγάλες έξοδοι στους πυθμένες των δεξαμενών, οι "νεκρές" περιοχές ροής στα σωληνάρια των σωληνώσεων, οι εναλλάκτες θερμότητας και τα δοχεία. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες διαδικασίες για να αποφευχθεί η διάβρωση των ρωγμών κατά το σχεδιασμό.

1. Χρήση αρθρώσεων με άκρες αντί περιστροφικών αρθρώσεων
2. Απομάκρυνση ή σφράγιση των αρθρώσεων έτσι ώστε να μην είναι ανοίγουν εύκολα
3. Παροχή πλήρους αποστράγγισης
4. Τακτικός έλεγχος και προσεκτικός καθαρισμός
5. Προσοχή κατά την χρήση υλικών συσκευασίας ή θερμομόνωσης που μπορεί να κρατήσουν την υγρασία σε επαφή με τα μέταλλα (Clubley, 1990).

2.2 Έμμεσες μέθοδοι

1. Ποιότητα της επίστρωσης στην πρωτογενή δομή

Όσο καλύτερη είναι η επίστρωση, τόσο μικρότερη θα είναι το ρεύμα που απαιτείται για προστασία και το μικρότερο θα είναι τα αποτελέσματα αλληλεπίδρασης.

2. Ποιότητα της επικάλυψης στη δευτερεύουσα δομή

Μια επικάλυψη στη δευτερογενή δομή τείνει να αυξάνει τις μετρούμενες θετικές μεταβολές του δυναμικού δομής / ηλεκτρολύτη. Το μεγαλύτερο μέρος της αυξημένης μεταβολής της διαφοράς δυναμικού συμβαίνει κατά μήκος της επικάλυψης και μπορεί να θεωρηθεί ως σφάλμα μέτρησης που προκύπτει επειδή δεν είναι εφικτό να τοποθετηθεί το ηλεκτρόδιο μέτρησης αρκετά κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου. Ωστόσο, οι υψηλές θετικές μεταβολές της δομής / δυναμικού του εδάφους σε μια ειδική αντίσταση δηλώνουν την πιθανότητα αυξημένης διάβρωσης, εάν υπάρχουν τοπικά ελαττώματα επικάλυψης ή αναπτύσσονται αργότερα.

3. Μέγεθος της αλλαγής δυναμικού δομής / ηλεκτρολύτη της πρωτεύουσας δομής που εγγυάται στη δευτερογενή δομή

Επειδή τα αποτελέσματα αλληλεπίδρασης είναι κατά προσέγγιση αναλογικά προς αυτή τη μεταβολή του δυναμικού δομής / ηλεκτρολύτη, θα πρέπει να διατηρούνται στο ελάχιστο απαιτούμενο επίπεδο για να παρέχουν προστασία σε θέσεις απομακρυσμένες από το σημείο εφαρμογής. Μία μεγαλύτερη αλλαγή δυναμικού δομής / ηλεκτρολύτη είναι απαραίτητη στα σημεία εφαρμογής, αν το μήκος της δομής που προστατεύεται από οποιοδήποτε σημείο αυξάνεται.

Έτσι, η αλληλεπίδραση μπορεί να μειωθεί εφαρμόζοντας προστασία σε μεγαλύτερο αριθμό σημείων έτσι ώστε η μεταβολή του δυναμικού της δομής / ηλεκτρολύτη στην πρωτογενή δομή να είναι πιο ομοιόμορφη και εξασφαλίζοντας, εφόσον επιτρέπονται και άλλες εκτιμήσεις, ότι τα σημεία εφαρμογής και η σχετική μεγαλύτερη δομή / οι μεταβολές δυναμικού ηλεκτρολύτη είναι απομακρυσμένες από άλλες δομές (Peabody, 2001).

4. Διαχωρισμός μεταξύ πρωτεύουσας και δευτερεύουσας δομής

Η αλληλεπίδραση θα είναι μεγαλύτερη σε σημείο διέλευσης ή σε άλλη γειτνίαση. Όσο μεγαλύτερος είναι ο διαχωρισμός των δομών, τόσο μικρότερο θα είναι το αποτέλεσμα.

5. Απόσταση μεταξύ των κηλίδων εδάφους ή των ανόδων και της δευτερεύουσας δομής

Οι δομές που βρίσκονται κοντά στο σύστημα ανόδου ενδέχεται να επηρεαστούν από τη δυναμική κλίση γύρω από την άνοδο. Επομένως, οι άνοδοι ή τα γείσα δεν πρέπει να τοποθετούνται κοντά σε άλλες δομές.

6. Αντοχή εδάφους ή νερού

Η δυναμική κλίση σε οποιοδήποτε σημείο του εδάφους είναι το προϊόν της πυκνότητας ρεύματος και της αντίστασης. Έτσι, γενικά, η αλληλεπίδραση ελαχιστοποιείται με τοποθέτηση κρεβατιών εδάφους σε περιοχές χαμηλής ειδικής αντίστασης (Singh, 2014).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Καθοδική προστασία

3.1 Καθοδική προστασία με γαλβανικές (θυσιαζόμενες) ανόδους

- Αντιμετώπιση της γαλβανικής διάβρωσης

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι με τους οποίους μπορεί να προληφθεί η γαλβανική διάβρωση. Οι οποίοι μπορεί να χρησιμοποιηθούν μεμονωμένα ή σε συνδυασμό. Όλα αυτοί οι τρόποι ακολουθούν άμεσα τον βασικό μηχανισμό της γαλβανικής διάβρωσης.

1. Αποφυγή της χρήσης ανόμοιων μετάλλων όπου είναι δυνατόν. Αν αυτό δεν είναι πρακτικό, προσπάθεια για χρήση μετάλλων που βρίσκονται κοντά στην γαλβανική σειρά (Roberge P. , 2008)

2. Αποφυγή μια δυσμενούς αναλογίας περιοχής όποτε είναι δυνατόν, ιδιαίτερα υπό την παρουσία ενός ηλεκτρολυτικά αγωγίμου περιβάλλοντος.

3. Εάν χρησιμοποιούνται ανόμοια μέταλλα, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί ηλεκτρική μόνωση μεταξύ αυτών.

4. Εάν είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν ανόμοια μέταλλα και αυτά δεν μπορούν να μονωθούν, τότε το πιο ανοδικό μέρος θα πρέπει να σχεδιαστεί για εύκολη αντικατάσταση ή να κατασκευαστεί από παχιά υλικά για να απορροφήσει περισσότερο τα αποτελέσματα της διάβρωσης.

5. Επικάλυψη της καθόδου (ή και της ανόδου και της καθόδου) κοντά στη διασταύρωση για να μειωθεί η αποτελεσματική καθοδική περιοχή. Μην επικαλύπτεται ποτέ μόνο η άνοδος αφού οποιαδήποτε οπή ή διακοπή θα είναι η θέση της ταχείας ανοδικής επίθεσης λόγω της μεγάλης αναλογίας επιφάνειας S_c / S_a .

Γαλβανικές Άνοδοι

Οι άνοδοι πρέπει να επιθεωρούνται για τα εξής:

1. Ελευθερία από ηλεκτρικές βλάβες.
2. Ηλεκτρική ασφάλεια και συνέχεια των συνδέσεων.

3. Συνέχιση ανόδου-προς-πυρήνα.
4. Σωστή μεταλλική μάζα.
5. Διόρθωση του προφίλ.
6. Συμμόρφωση των ανόδων (συμπεριλαμβανομένης της συμπλήρωσης ανόδου) με τα "πρότυπα".

Η μόνωση όλων των άκρων των καλωδίων θα πρέπει να επιθεωρείται για την ύπαρξη γρατσουνιών, κομματιών ή άλλων μορφών ζημιάς.

Οι συσκευασμένες άοδοι θα πρέπει να επιθεωρούνται και να λαμβάνονται μέτρα για να εξασφαλιστεί ότι το υλικό συμπλήρωσης περιβάλλει πλήρως την άοδο. Ο μεμονωμένος υποδοχέας για το υλικό συμπλήρωσης και η άοδος πρέπει να είναι άθικτα. Εάν παρέχονται μεμονωμένα συσκευασμένα άκρα σε αδιάβροχα δοχεία, το δοχείο πρέπει να αφαιρεθεί πριν από την εγκατάσταση.

Οι συσκευασμένοι άοδοι πρέπει να διατηρούνται στεγνοί κατά την αποθήκευση. Η ηλεκτρική συνέχεια μεταξύ ανόδου και σύρματος μολύβδου πρέπει να δοκιμάζεται χωρίς να τίθεται σε κίνδυνο η ακεραιότητα της συσκευασίας.

Άλλοι γαλβανικοί άοδοι, όπως ο μη συσκευασμένος τύπος "Βραχιόλι" ή κορδέλα, θα πρέπει να επιθεωρούνται ώστε να διασφαλίζεται ότι οι διαστάσεις συμμορφώνονται με τις προδιαγραφές σχεδιασμού και ότι οποιαδήποτε ζημία κατά τη διάρκεια του χειρισμού δεν επηρεάζει την εφαρμογή. Εάν χρησιμοποιείται επίστρωση στις ζώνες και στην εσωτερική πλευρά των τμημάτων ανόδου των "Βραχιόνων", θα πρέπει να επιθεωρηθεί και, αν υποστεί ζημιά, να επισκευαστεί πριν εγκατασταθούν οι άοδοι (Roberge P. , 2008)

Όταν ένα ξεχωριστό σύστημα ανάρτησης, όπως το σχοινί, χρησιμοποιείται για να στηρίξει το βάρος μιας ανόδου, το σύστημα ανάρτησης θα πρέπει να επιθεωρείται για ζημιά και όλα τα ελαττώματα θα πρέπει να επισκευαστούν.

Στην περίπτωση συγκολλητικού τύπου γαλβανικών ανόδων, οι πυρήνες χάλυβα πρέπει να επιθεωρούνται για συμμόρφωση με τις προδιαγραφές. Εάν οι πυρήνες ανόδου έχουν συγκολλημένους συνδέσμους ή συνδέσεις, θα πρέπει να επιθεωρούνται για να εξασφαλίζεται η συμμόρφωση με τις προδιαγραφές συγκόλλησης δομών. Όταν

τα καλώδια ανάρτησης γαλβανικής ανόδου χρησιμοποιούνται ως καλώδια αγωγού, θα πρέπει να επιθεωρούνται ως προς την αντοχή και την καλή ηλεκτρική επαφή τους με την άνοδο. Όπου χρησιμοποιούνται ξεχωριστά καλώδια ανάρτησης, πρέπει να διασφαλιστεί ότι τα καλώδια αγωγού ανόδου δεν είναι σε τέτοια τάση ώστε να βλάψουν τα καλώδια ή τις συνδέσεις. Εάν οι επιστρώσεις καθορίζονται για γαλβανική υποστήριξη ανόδου ή για καλώδια ανάρτησης, θα πρέπει να ελέγχονται οπτικά και οι επιστρώσεις θα πρέπει να επισκευάζονται εάν έχουν υποστεί ζημιά (Callister, 2008).

3.2 Καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα

Μια πηγή ηλεκτρικού ρεύματος συνεχούς τάσης χρησιμοποιείται για να βοηθήσει στην οδήγηση της προστατευτικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Για μεγαλύτερες δομές ή όπου η ηλεκτρολυτική αντίσταση είναι υψηλή, οι γαλβανικές άνοδοι δεν μπορούν να παράγουν οικονομικά αρκετό ρεύμα για να παρέχουν προστασία. Σε αυτές τις περιπτώσεις, χρησιμοποιούνται εντυπωμένα συστήματα καθοδικής προστασίας (ICCP). Αυτά αποτελούνται από ανόδους που συνδέονται με μια πηγή ρεύματος συνεχούς τάσης, συχνά χρησιμοποιείται ένας ανορθωτής-μετασχηματιστής συνδεδεμένος σε εναλλασσόμενο ρεύμα. Ελλείψει εναλλασσόμενου ρεύματος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικές πηγές ενέργειας, όπως οι ηλιακοί συλλέκτες, η αιολική ενέργεια ή οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες που τροφοδοτούνται με αέριο (Alireza, 2014)

Οι άνοδοι για τα συστήματα ICCP διατίθενται σε διάφορα σχήματα και μεγέθη. Οι κοινοί άνοδοι είναι σωληνοειδείς και σε στερεές μορφές ράβδων ή συνεχείς κορδέλες διαφόρων υλικών. Αυτές περιλαμβάνουν υψηλή συγκέντρωση πυριτίου χυτοσίδηρο, γραφίτη, μικό μεταλλικό οξείδιο, πλατίνα και νιόβιο επικαλυμμένο σε σύρμα και άλλα υλικά.

Για τους αγωγούς, οι άνοδοι είναι διατεταγμένοι σε χωμάτινες επιφάνειες είτε κατανεμημένοι σε βαθιά κάθετη οπή, βασισμένοι σε πολλούς παράγοντες σχεδίασης και πεδίου, συμπεριλαμβανομένων των σημερινών απαιτήσεων διανομής.

Οι μονάδες μετασχηματιστή-ανορθωτή καθοδικής προστασίας είναι συχνά κατασκευασμένες και εξοπλισμένες με διάφορες λειτουργίες, όπως η απομακρυσμένη

παρακολούθηση και έλεγχος, ολοκληρωμένοι διακόπτες ρεύματος και διάφοροι τύποι ηλεκτρικών περιβλημάτων. Ο αρνητικός ακροδέκτης εξόδου DC συνδέεται με τη δομή που πρόκειται να προστατευθεί από το σύστημα καθοδικής προστασίας. Το θετικό καλώδιο DC εξόδου ανορθωτή συνδέεται στις ανόδους. Το καλώδιο τροφοδοσίας AC είναι συνδεδεμένο με τους ακροδέκτες εισόδου του ανορθωτή (Landolt, 2007).

Η έξοδος του συστήματος ICCP θα πρέπει να βελτιστοποιηθεί ώστε να παρέχει αρκετό ρεύμα για να παρέχει προστασία στη δομή στόχου. Ορισμένες μονάδες μετασχηματιστή-ανορθωτή καθοδικής προστασίας έχουν σχεδιαστεί με παρακεντήσεις στις περιελίξεις του μετασχηματιστή και τους ακροδέκτες βραχυκυκλωτήρα ώστε να επιλέγεται η έξοδος τάσης του συστήματος ICCP. Οι μονάδες μετασχηματιστή-ανορθωτή καθοδικής προστασίας για δεξαμενές νερού που χρησιμοποιούνται σε άλλες εφαρμογές γίνονται με κυκλώματα στερεάς κατάστασης για να ρυθμίζουν αυτόματα την τάση λειτουργίας ώστε να διατηρούν τη βέλτιστη ισχύ εξόδου ή το δυναμικό δομής προς τον ηλεκτρολύτη. Αναλογικοί ή ψηφιακοί μετρητές εγκαθίστανται συχνά για να δείξουν την τάση λειτουργίας (DC και κάποτε AC) και την έξοδο ρεύματος. Για δομές ακτών και άλλες μεγάλες σύνθετες δομές στόχων, το σύστημα ICCP σχεδιάζεται συχνά με πολλαπλές ανεξάρτητες ζώνες ανόδων με ξεχωριστά κυκλώματα μετασχηματιστή-ανορθωτή καθόδου.

3.3 Σχεδιασμός ενός συστήματος καθοδικής προστασίας

Μεταλλικές κατασκευές που έρχονται σε επαφή με νερό, χώμα, σκυρόδεμα και υγρό αέρα υπόκεινται σε διάβρωση. Η καθοδική προστασία είναι μια από τις λίγες μεθόδους που επιτυχώς μετριάζει τη διάβρωση. Μπορεί να εφαρμοστεί σε κάθε περίπτωση όπου το περιβάλλον γύρω από το μέταλλο λειτουργεί ως αγωγός για ηλεκτρικό ρεύμα. Έχει επιτυχία εάν εφαρμοστεί σε υπεράκτιες κατασκευές, πλοία, βάρκες, έλικες, αγκυροβόλια, σωληνώσεις, αποθήκευτικές δεξαμενές, προβλήτες, γέφυρες, ενυδρεία, όργανα κ.α.

· ΔΟΜΗ

Ο σχεδιασμός της καθοδικής προστασίας ξεκινά με μια λεπτομερή κατανόηση της δομής που πρέπει να προστατευθεί. Αυτό περιλαμβάνει τις ακόλουθες πληροφορίες:

- ο Τύπος(-οι) μετάλλου
- ο Συνθήκες λειτουργίας
- ο Διαστάσεις και επιφάνεια
- ο Επίστρωση
- ο Δεδομένα προηγούμενων δομών και συστημάτων καθοδικής προστασίας
- ο Σχεδιάσμος ζωής

· ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες καθορίζονται από τη θέση της προτεινόμενης εγκατάστασης. Παράγοντες όπως το κλίμα, η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και η χημεία, η φυσική φόρτιση και η βιολογική δραστηριότητα, επηρεάζουν όλες τις απαιτήσεις της καθοδικής προστασίας. Αυτοί οι παράγοντες επιτρέπονται γενικά στα κριτήρια δυνητικής ζήτησης και πόλωσης της καθοδικής προστασίας.

· ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Οι πιθανολογούμενες μετρήσεις είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα κριτήρια για να εξακριβωθεί το επίπεδο καθοδικής προστασίας που παρέχεται σε μέταλλα και κράματα. Οι δυνητικές τιμές καθοδικής προστασίας ποικίλλουν ανάλογα με το μέταλλο και το περιβάλλον. Η διάβρωση είναι πιθανό να συμβεί σε δυναμικό που είναι πιο θετικό από την προστατευόμενη τιμή. Μπορεί επίσης να προκληθεί βλάβη εάν το μέταλλο υπερθερμανθεί (δηλ. Το δυναμικό είναι πολύ αρνητικό). Το πιο συνηθισμένο σφάλμα που σχετίζεται με πιθανές μετρήσεις είναι αποτέλεσμα της πτώσης IR. Αυτή είναι η μετατόπιση του μετρούμενου μεταλλικού δυναμικού λόγω της ροής ρεύματος διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Η υψηλή αντίσταση ηλεκτρολυτών και οι υψηλές πυκνότητες ρεύματος μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές διαφορές μεταξύ του μετρούμενου και του πραγματικού μεταλλικού δυναμικού (Υφαντής, 2003).

- ο Δυνητικές αξίες

Η μέτρηση του δυναμικού σε σχέση με ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι πιθανώς η πιο κοινή μέθοδος αξιολόγησης του βαθμού της καθοδικής προστασίας δοθεί σε μια δομή.

- ο Μετατόπιση 300 mV

Το πρότυπο NACE, RP-02-85 δηλώνει ότι μια ελάχιστη αρνητική (καθοδική) μετατόπιση τάσης των 300mV, που παράγεται με την εφαρμογή προστατευτικού ρεύματος, θα πρέπει να παρέχει καθοδική προστασία σε σίδηρο και χάλυβα. Η μετατόπιση της τάσης μετράται μεταξύ της επιφάνειας δομής και ενός σταθερού ηλεκτροδίου αναφοράς που έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Τα κριτήρια αυτά δεν ισχύουν για δομές που έρχονται σε επαφή με ανόμοια μέταλλα.

- ο Μετατόπιση 100 mV

Το πρότυπο NACE, RP-02-85 δηλώνει ότι μια ελάχιστη αρνητική (καθοδική) τάση μετατόπισης 100mV που μετράται μεταξύ της επιφάνειας της δομής και ενός σταθερού ηλεκτροδίου αναφοράς που έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη πρέπει να παρέχει καθοδική προστασία στον σίδηρο και τον χάλυβα. Αυτή η μετατόπιση τάσης πόλωσης προσδιορίζεται με διακοπή του προστατευτικού ρεύματος και μέτρηση της στιγμιαίας αποσύνθεσης και της αποσύνθεσης πόλωσης. Η τιμή στιγμιαίας απενεργοποίησης λαμβάνεται αμέσως μετά τη διακοπή του ρεύματος καθοδικής προστασίας. Η μετατόπιση τάσης είναι ισοδύναμη με την πτώση IR που δημιουργείται από την αντίσταση ρεύματος καθοδικής προστασίας και ηλεκτρολυτών. Η αποσύνθεση της πόλωσης μετράται ως μεταβολή του δυναμικού σε μια χρονική περίοδο από την άμεση τιμή εκτός λειτουργίας (Alireza, 2014).

- ο Καμπύλη E-log-I

Το πρότυπο NACE, RP-02-85 δηλώνει ότι μια τάση δομής προς ηλεκτρολύτη που είναι αρνητική (καθοδική), όπως αυτή που είχε αρχικά καθιερωθεί στην αρχή του τμήματος Tafel της καμπύλης E-log-I θα πρέπει να παρέχει καθοδική προστασία σε σίδηρο και χάλυβα. Αυτή η τάση δομής προς ηλεκτρολύτη μετράται μεταξύ της επιφάνειας της δομής και ενός σταθερού ηλεκτροδίου αναφοράς που έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη στην ίδια θέση όπου ελήφθησαν μετρήσεις τάσης για να ληφθεί η καμπύλη E-log-I.

- ο Σημεία απόρριψης της αιοδικής ρεύματος

Το πρότυπο NACE, RP-02-85 δηλώνει ότι ένα καθαρό προστατευτικό ρεύμα από τον ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια της δομής, όπως μετράται με μια τεχνική γήινου ρεύματος που εφαρμόζεται σε προκαθορισμένα σημειακά ρεύματα εκφόρτισης

(ανοδικών) της κατασκευής, θα πρέπει να παρέχει καθοδική προστασία στον σίδηρο και τον χάλυβα (Singh, 2014).

· ΑΝΟΔΟΣ ΚΑΙ ΕΠΙΛΟΓΗ HARDWARE

Οι άνοδοι, τόσο για εντυπωμένο ρεύμα όσο και για θυσιαζόμενα ανόδια, επιλέγονται σύμφωνα με το μέγεθος και τη χημική τους σύνθεση. Αυτό καθορίζει την τρέχουσα διάρκεια παραγωγής και σχεδίασης.

Μέγεθος ανόδου, βάρος, αριθμός, διανομή και διάρκεια σχεδιασμού

Οι υπολογισμοί για τα συστήματα καθοδικής προστασίας επιβαλλόμενου ρεύματος είναι σχετικά απλοί. Σε αυτή την περίπτωση, είναι απαραίτητο μόνο να ταιριάζει ο αριθμός των ανόδων γνωστής εξόδου ρεύματος με τη συνολική τρέχουσα ζήτηση της δομής και να είναι βέβαιος ότι η κατανομή της ανόδου εξασφαλίζει μια ισορροπημένη και ισορροπημένη κατανομή ρεύματος.

Οι υπολογισμοί για συστήματα θυσίας καθοδικής προστασίας είναι λίγο πιο περίπλοκοι. Ο αριθμός των ανόδων όχι μόνο πρέπει να ικανοποιεί την τρέχουσα ζήτηση της δομής, αλλά πρέπει επίσης να έχει αρκετή μάζα για να παρέχει ηλεκτρική ενέργεια για τη διάρκεια ζωής της δομής.

Το μέγεθος και το σχήμα της ανόδου καθορίζονται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- Απαιτήσεις για την ελάχιστη και μέγιστη έξοδο ρεύματος
- Απαιτήσεις για τοποθέτηση και στερέωση
- Απαιτήσεις για εξορθολογισμό
- Απαίτηση για το βάρος του υλικού ανόδου (sacrificial)
- Εμπορική διαθεσιμότητα

Οι τύποι μεθόδων συναρμολόγησης κυμαίνονται από πυρήνες χαλύβων συγκόλλησης, χυτεύονται στα υλικά ανόδου, απευθείας στη δομή, στη συναρμολόγηση σύνθετων διηλεκτρικών ασπίδων με βίδα σε πλατίνα τιτανίου εντυπωμένων σημερινών ανόδων. Όπου απαιτείται εξορθολογισμός, μπορούν να

ενσωματωθούν εσοχές στη δομή για να φιλοξενήσουν τόσο τους εντυπωμένους όσο και τους θυσιαστικούς τύπους ανόδων.

Ο σχεδιασμός συστημάτων καθοδικής προστασίας θυσίας απαιτεί το βάρος του υλικού ανόδου επαρκεί για την παροχή ρεύματος για τη διάρκεια σχεδιασμού της δομής. Αυτό υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$W = \frac{(8760 \frac{h}{y})YC}{ZU}$$

where :

W = weight of anode material

Y = design life (yrs)

C = current demand (Amps)

Z = anode capacity

U = utilization factor (0.9 for aluminum and zinc)

Τέλος, λόγω πρακτικών εκτιμήσεων, η επιλογή ανόδου μπορεί τελικά να καθοριστεί με την εμπορική διαθεσιμότητα. Είναι συχνά πάρα πολύ ακριβό να προσαρμόζεται το μέγεθος και η γεωμετρία ανόδου για μία εργασία. Ως εκ τούτου, εκτός από μεγάλες και εξειδικευμένες απαιτήσεις, τα κέντρα σχεδιασμού συστημάτων καθοδικής προστασίας σχεδιάζονται γύρω από τυποποιημένους, εμπορικά διαθέσιμους τύπους ανόδου (Peattie & Edward, 1999)

· ΤΥΠΟΣ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Ο τύπος της καθοδικής προστασίας καθορίζει τον τρόπο παροχής του καθοδικού ρεύματος στη δομή. Η καθοδική προστασία μπορεί να εφαρμοστεί είτε από ένα εντυπωμένο σύστημα ρεύματος είτε από ένα σύστημα θυσίας ανόδου. Τα εντυπωμένα τρέχοντα συστήματα καθοδικής προστασίας χρησιμοποιούν μια εξωτερική πηγή ρεύματος DC και μια ποικιλία υλικών ανόδου για την παροχή καθοδικού ρεύματος. Τα συστήματα θυσίας των ανόδων καθοδικής προστασίας δημιουργούν το καθοδικό ρεύμα από τη διάβρωση των μετάλλων λιγότερο ευγενή από το μέταλλο που πρόκειται να προστατευθεί.

Η επιλογή μεταξύ του επιβαλλόμενο ρεύμα και της θυσιαζόμενης καθοδικής προστασίας εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και μπορεί να είναι μόνο προσωπική

προτίμηση. Υπάρχουν, ωστόσο, καταστάσεις όπου το ένα ή το άλλο παρέχει τη σωστή επιλογή. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα κάθε τύπου συστήματος καθοδικής προστασίας περιγράφονται στον Πίνακα που ακολουθεί (Singh, 2014).

επιβαλλόμενο ρεύμα	θυσιαζόμενη καθοδική προστασία
Πλεονεκτήματα	
Μεταβλητός έλεγχος του ρεύματος και του δυναμικού	Μπορεί να είναι αυτορυθμιζόμενος
Μπορεί να αυτοματοποιηθεί	Αυτοπεριεχόμενο
Διάφορα γεωμετρία ανόδου	Η πολικότητα των συνδέσεων είναι πάντα σωστή
Ελαφρύ βάρος και λιγότερα ανόδια	Δεν χρειάζεται εποπτεία
Μεγάλη διάρκεια ζωής με αδρανείς ανόδους	Απλή εγκατάσταση
Μειονεκτήματα	
Σύνθετη εγκατάσταση και συντήρηση	Ακριβής μέθοδος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας
Απαιτεί εξωτερική πηγή ενέργειας	Δεν υπάρχει μεταβλητός έλεγχος
Οι ανόδους απαιτούν διηλεκτρικές ασπίδες	Οι άνοδοι προσθέτουν βάρος
Οι άνοδοι μπορεί να καταστραφούν	Οι άνοδοι έχουν πεπερασμένη διάρκεια ζωής
Πιθανότητα αδιαθεσίας διάβρωσης ρεύματος	Μικρή αντίσταση μολύβδου μειώνει το ρεύμα

· ΤΡΕΧΟΥΣΗ ΖΗΤΗΣΗ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Η τρέχουσα ζήτηση καθοδικής προστασίας είναι η ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για την πόλωση της δομής σε επίπεδο που πληρεί τα κριτήρια που προαναφέρθηκαν. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί από μια δοκιμαστική πόλωση της δομής στο σημείο εγκατάστασης, μια δοκιμαστική πόλωση ενός δοκιμαστικού μεταλλικού αντικειμένου στο χώρο εγκατάστασης ή από συντηρητικές εκτιμήσεις που προκύπτουν

από ιστορικές πληροφορίες που έχουν ληφθεί από προηγούμενες κατασκευές που λειτουργούν υπό τις καθορισμένες συνθήκες. Για λόγους σχεδιασμού είναι συχνά δυνατόν να βασίζονται σε συντηρητικές εκτιμήσεις που παρέχονται από τη συνιστώμενη πρακτική. Υπάρχουν διάφορες πηγές για αυτές τις πληροφορίες. Η πιο πρόσφατη είναι η συνιστώμενη πρακτική RP B401, Design καθοδικής προστασίας, Det Norske Veritas Industri Norge AS, 1993.

1) Συνιστώμενη πρακτική RP B401, Det Norske Veritas

Οι πυκνότητες ρεύματος καθοδικής προστασίας υπολογίζονται για διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες και συνθήκες του χάλυβα (δηλ. Μη επιχρισμένο χάλυβα, χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, αγωγιμότητα).

1. Χάλυβας χωρίς επικάλυψη

Έχουν δοθεί τρεις σχεδιαστικές πυκνότητες ρεύματος: αρχική, τελική και μέση.

Αρχική

Αυτή είναι η πυκνότητα ρεύματος που απαιτείται για την επίτευξη πολώσεως του αρχικά εκτεθειμένου γυμνού χάλυβα. Υποθέτει κάποια ατμοσφαιρική σκουριά ή / και λέπια σκουριάς.

Η αρχική πυκνότητα ρεύματος είναι υψηλότερη λόγω έλλειψης ασβεστολιθικών κλιμάκων (καθοδικές κιμωλίες). Μία σωστή αρχική πυκνότητα ρεύματος επιτρέπει τον γρήγορο σχηματισμό προστατευτικών ασβεστολιθικών ζυγών (Roberge P. R., 2008).

Τελική

Αυτή είναι η πυκνότητα ρεύματος που απαιτείται για την προστασία της μεταλλικής επιφάνειας με εγκατεστημένη θαλάσσια ανάπτυξη και ασβεστολιθικά στρώματα. Λαμβάνει υπόψη την πυκνότητα ρεύματος που απαιτείται για την επαναπόλωση της δομής σε περίπτωση απομάκρυνσης αυτών των στρωμάτων από καταιγίδες, εργασίες καθαρισμού κλπ.

· Μέση τιμή

Αυτή είναι η προβλεπόμενη πυκνότητα ρεύματος που απαιτείται μόλις το σύστημα καθοδικής προστασίας φθάσει στη σταθερή του κατάσταση. Η μέση πυκνότητα ή η πυκνότητα ρεύματος συντήρησης χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ελάχιστης μάζας του υλικού ανόδου που απαιτείται για την προστασία της κατασκευής καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του σχεδιασμού (Landolt, 2007).

2. Επικαλυμμένος χάλυβας

Η χρήση επιχρισμάτων σε χάλυβα μειώνει δραματικά την τρέχουσα ζήτηση στο σύστημα καθοδικής προστασίας. Αυτό μπορεί να εξοικονομήσει το κόστος και το δομικό βάρος που σχετίζονται με τα συστήματα θυσίας ανόδου. Η τρέχουσα ζήτηση καθοδικής προστασίας ενός επικαλυμμένου υπεράκτιου μανδύα εκτιμάται πολλαπλασιάζοντας τη ζήτηση ρεύματος από γυμνό χάλυβα με συντελεστή διάσπασης της επικάλυψης (f_c). Ο συντελεστής διάσπασης της επικάλυψης δεν επιτρέπει μηχανική βλάβη στις βαφές. Οι περιοχές αυτές αντιμετωπίζονται ως γυμνή μεταλλική επιφάνεια. Για τους σκοπούς σχεδιασμού καθοδικής προστασίας, οι μέσοι και τελικοί συντελεστές κατανομής της επίστρωσης για μια διάρκεια σχεδιασμού των ετών t_r έχουν ως εξής:

$$f_c(\text{average}) = k_1 + k_2 \frac{t_r}{2}$$

$$f_c(\text{final}) = k_1 + k_2 t_r$$

Όταν η διάρκεια ζωής του συστήματος CP υπερβαίνει εκείνη του συστήματος επίστρωσης, τότε το f_c (μέσος όρος) υπολογίζεται ως εξής:

$$f_c(\text{average}) = 1 - \frac{(1 - k_1^2)}{2k_2 t_r}$$

Εάν η υπολογιζόμενη τιμή υπερβαίνει το 1, τότε $f_c = 1$ εφαρμόζεται στο σχέδιο.

3. Τρέχουσες απαιτήσεις για την προστασία των πλοίων

Οι πληροφορίες σχετικά με τις απαιτήσεις πυκνότητας ρεύματος για την προστασία της γάστρας του πλοίου είναι περιορισμένες. Μια πηγή πληροφοριών είναι η έκθεση τεχνικών και ερευνών R-21, Βασικές αρχές της Καθοδικής Προστασίας της

Θαλάσσιας Υπηρεσίας, της Εταιρείας Ναυτικών Αρχιτεκτόνων και Ναυτικών Μηχανικών, τον Ιανουάριο του 1976. Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτό καταρτίστηκε πριν από την ανάπτυξη σύγχρονων επιστρώσεων πυθμένα ημέρας. Μπορεί λοιπόν να είναι καλύτερο να χρησιμοποιήσετε η Πρακτική DNV για επικαλυμμένο χάλυβα και να συμπεριλάβει ένα επίδομα για κατεστραμμένες επιφάνειες (Harvey, 1999).

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΠΙΣΚΕΥΗ ΠΛΟΙΟΥ

GRIT BLAST

NACE # 1, με προφίλ αγκύρωσης 1 - 2 εκατ

BAMBAKI ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Μαλακή σκληρή μαστίχη, εποξειδική αμίνη δύο συστατικών

Δύο στρώσεις, 3 mils D.F.T.

Κάλυψη ανά ένα εκατομμύριο ξηρό - 564 sq.ft./gal.

Κόστος, 23,00 δολάρια / γαλ.

Κόστος για 6 mils D.F.T. \$ 0.24 / sq.ft.

Πυκνότητες προστατευτικού ρεύματος για πλοία. [από την Τεχνική και την Έρευνα Αναφορά R-21, Βασικές αρχές της καθοδικής προστασίας της Υπηρεσίας του θαλάσσιου περιβάλλοντος, Εταιρεία Ναυτικών Αρχιτεκτόνων και Ναυτικών Μηχανικών, Ιανουάριος 1976]	
Ειδική περιοχή πυκνότητας ρεύματος,	mA / m ²
Εξωτερική γάστρα	22-54
Κορδόνια (με επικάλυψη και για ταχύτητες που δεν υπερβαίνουν τους 5 κόμβους. Τρέχουσα ζήτηση ίσως 3 ή περισσότερες φορές σε εξέλιξη)	490
Έλικες (Για ταχύτητες που δεν υπερβαίνουν τους 5 κόμβους)	150 -170

Ζήτηση ίσως 3 ή περισσότερες φορές σε εξέλιξη)	
Επικαλυμμένες δεξαμενές	11
Διαχωρισμένος έρματος	150
Πλυμένα φορτία / καθαρό έρμα	130
Δεξαμενές βρώμικου έρματος	86

· ΚΟΣΤΟΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Υπάρχουν πολλοί τύποι σχεδιασμού συστημάτων καθοδικής προστασίας, ωστόσο, για να είναι επιτυχείς, πρέπει να ικανοποιούν οικονομικούς περιορισμούς και να είναι εύκολο να εγκατασταθούν και να λειτουργήσουν. Παραδείγματα σχεδίων καθοδικής προστασίας παρουσιάζονται σε πλατφόρμες πετρελαίου και πλοία (Harvey, 1999).

3.4 Παράγοντες που σχετίζονται με την καθοδική προστασία

Πριν αποφασιστεί ποιος τύπος συστήματος καθοδικής προστασίας θα χρησιμοποιηθεί (γαλβανικό ή εντυπωμένο ρεύμα) και πριν σχεδιαστεί το σύστημα πρέπει να συγκεντρωθούν ορισμένα προκαταρκτικά δεδομένα.

1. Φυσικές διαστάσεις της δομής που πρέπει να προστατευθεί. Ένα σημαντικό στοιχείο στο σχεδιασμό ενός συστήματος καθοδικής προστασίας είναι οι φυσικές διαστάσεις της δομής (για παράδειγμα, μήκος, πλάτος, ύψος και διάμετρος). Αυτά τα δεδομένα χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της επιφάνειας που πρόκειται να προστατευθεί.
2. Σχέδιο δομής προς προστασία. Τα σχέδια εγκατάστασης πρέπει να περιλαμβάνουν μεγέθη, σχήματα, τύπο υλικού και θέσεις των μερών της δομής που πρόκειται να προστατευθούν.
3. Ηλεκτρική μόνωση. Εάν μια δομή πρόκειται να προστατευθεί από το καθοδικό σύστημα, πρέπει να συνδεθεί ηλεκτρικά με την άνοδο. Μερικές φορές τμήματα μιας δομής ή συστήματος είναι ηλεκτρικά απομονωμένα μεταξύ τους από τους μονωτήρες. Για παράδειγμα, σε ένα σύστημα διανομής αγωγών φυσικού αερίου, ο αγωγός εισόδου σε κάθε κτίριο μπορεί να περιέχει έναν ηλεκτρικό

μονωτήρα για την απομόνωση εσωτερικών σωληνώσεων από τον αγωγό. Επίσης, ένας ηλεκτρικός μονωτήρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια βαλβίδα κατά μήκος του αγωγού για να απομονώνει ηλεκτρικά ένα τμήμα του συστήματος από το άλλο. Δεδομένου ότι κάθε ηλεκτρικά απομονωμένο τμήμα μιας δομής θα χρειαζόταν τη δική του καθοδική προστασία, πρέπει να καθοριστούν οι θέσεις αυτών των μονωτών (Harvey, 1999).

4. Βραχυκύκλωμα. Όλα τα βραχυκυκλώματα πρέπει να εξαλειφθούν από υπάρχοντα και νέα συστήματα καθοδικής προστασίας. Υπάρχει βραχυκύκλωμα όταν ένα σύστημα σωλήνων έρχεται σε επαφή με άλλο, προκαλώντας παρεμβολή στο σύστημα καθοδικής προστασίας. Κατά την ενημέρωση των υπάρχοντων συστημάτων, η εξάλειψη των βραχυκυκλωμάτων θα ήταν ένα απαραίτητο πρώτο βήμα.
5. Ιστορικό διάβρωσης δομών στην περιοχή. Η μελέτη του ιστορικού διάβρωσης στην περιοχή μπορεί να αποδειχθεί πολύ χρήσιμη κατά το σχεδιασμό ενός καθοδικού συστήματος προστασίας. Η μελέτη θα πρέπει να ενισχύσει τις προβλέψεις για τη διαβρωτικότητα μιας δεδομένης δομής και του περιβάλλοντος της. Επιπλέον, μπορεί να αποκαλύψει μη κανονικές συνθήκες που δεν υποπτεύονται άλλως. Το προσωπικό των εγκαταστάσεων μπορεί να αποτελέσει καλή πηγή πληροφοριών για το ιστορικό της διάβρωσης.
6. Έρευνα ηλεκτρολυτικής αντίστασης. Ο ρυθμός διάβρωσης μιας δομής είναι ανάλογος με την ειδική ηλεκτρολυτική αντίσταση. Χωρίς καθοδική προστασία, καθώς μειώνεται η αντίσταση του ηλεκτρολύτη, επιτρέπεται να ρέει περισσότερο ρεύμα από τη δομή στον ηλεκτρολύτη. Έτσι, η δομή διαβρώνεται πιο γρήγορα. Καθώς αυξάνει η αντίσταση του ηλεκτρολύτη, μειώνεται ο ρυθμός διάβρωσης. Η αντίσταση μπορεί να μετρηθεί είτε σε εργαστήριο είτε στην περιοχή με τα κατάλληλα όργανα. Τα δεδομένα αντίστασης θα χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των μεγεθών των ανόδων και του ανορθωτή που απαιτούνται για το σχεδιασμό του συστήματος καθοδικής προστασίας (Harvey, 1999).
7. Μελέτη pH του ηλεκτρολύτη. Η διάβρωση είναι επίσης ανάλογη με το pH του ηλεκτρολύτη. Γενικά, ο ρυθμός διάβρωσης του χάλυβα αυξάνεται καθώς το pH μειώνεται όταν η αντίσταση του εδάφους παραμένει σταθερή.
8. Μελέτη δυναμικού δομής έναντι ηλεκτρολυτών. Για υπάρχουσες κατασκευές, το δυναμικό μεταξύ της δομής και του ηλεκτρολύτη θα δώσει μια άμεση

ένδειξη της διαβρωτικότητας. Σύμφωνα με το πρότυπο NACE αριθ. RP-01, η πιθανή απαίτηση για καθοδική προστασία είναι ένα αρνητικό (καθοδικό) δυναμικό τουλάχιστον 0,85 volt όπως μετράται μεταξύ της δομής και ενός κορεσμένου ηλεκτροδίου αναφοράς θεικού χαλκού-χαλκού σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Ένα δυναμικό που είναι λιγότερο αρνητικό από -0,85 volt θα ήταν πιθανώς διαβρωτικό, με τη διαβρωτικότητα να αυξάνεται καθώς η αρνητική τιμή μειώνεται (γίνεται πιο θετική).

9. Τρέχουσα απαίτηση. Ένα κρίσιμο μέρος των υπολογισμών σχεδιασμού για συστήματα καθοδικής προστασίας σε υπάρχουσες κατασκευές είναι η ποσότητα ρεύματος που απαιτείται ανά τετραγωνικό πόδι (ονομαζόμενη πυκνότητα ρεύματος) για να αλλάξει το δυναμικό της δομής σε -0,85 volt. Η πυκνότητα ρεύματος που απαιτείται για τη μετατόπιση του δυναμικού υποδεικνύει την κατάσταση της επιφάνειας της δομής. Μια καλώς επικαλυμμένη δομή (για παράδειγμα, ένας αγωγός καλώς επικαλυμμένος με εποξειδική πίσσα άνθρακα) θα απαιτήσει πολύ χαμηλή πυκνότητα ρεύματος (περίπου 0,05 milliamperes ανά τετραγωνικό πόδι). Μια μη επικαλυμμένη δομή θα απαιτούσε υψηλή πυκνότητα ρεύματος (περίπου 10 milliamperes ανά τετραγωνικό πόδι). Η μέση πυκνότητα ρεύματος που απαιτείται για την καθοδική προστασία είναι 2 milliamperes ανά τετραγωνικό πόδι γυμνού χώρου. Η ποσότητα ρεύματος που απαιτείται για την πλήρη καθοδική προστασία μπορεί να καθοριστεί με τρεις τρόπους: (Peattie & Edward, 1999).
- a) Μια πραγματική δοκιμή σε υπάρχουσες κατασκευές χρησιμοποιώντας μια προσωρινή εγκατάσταση καθοδικής προστασίας.
 - b) Ένας θεωρητικός υπολογισμός που βασίζεται στην αποτελεσματικότητα της επίστρωσης.
 - c) Εκτίμηση των τρεχουσών απαιτήσεων με τη χρήση πινάκων βασισμένων στην εμπειρία πεδίου.
 - i) Η δεύτερη και η τρίτη μέθοδος παραπάνω μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο σε υφιστάμενες όσο και σε νέες δομές.
 - ii) Οι τρέχουσες απαιτήσεις μπορούν να υπολογιστούν βάσει της αποτελεσματικότητας της επικάλυψης και της επιθυμητής πυκνότητας ρεύματος (ρεύμα ανά τετραγωνικό πόδι). Η αποτελεσματικότητα της επικάλυψης όπως παρέχεται θα έχει άμεση επίδραση στην συνολική απαίτηση ρεύματος, όπως εξηγεί η Εξίσωση 1:

$$I = (A)(I')(1.0-CE) \text{ (eq 2-1)}$$

όπου I είναι το συνολικό προστατευτικό ρεύμα, το A είναι η συνολική επιφάνεια της δομής σε τετραγωνικά πόδια, είναι απαραίτητη η πυκνότητα ρεύματος και το CE είναι η επίστρωση. Η εξίσωση 1 μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν δεν είναι δυνατή μια δοκιμή τρέχουσας απαίτησης, όπως στις νέες δομές, ή ως έλεγχος της τρέχουσας δοκιμής απαιτήσεων σε υπάρχουσες δομές. Η αποτελεσματικότητα της επίστρωσης επηρεάζεται άμεσα από τον τύπο της επίστρωσης που χρησιμοποιείται και από τον ποιοτικό έλεγχο κατά την εφαρμογή επικάλυψης. Η σημασία της αποτελεσματικότητας της επικάλυψης είναι εμφανής στο γεγονός ότι μια γυμνή κατασκευή μπορεί να απαιτεί 100.000 φορές περισσότερο ρεύμα από ότι θα ήταν η ίδια δομή αν ήταν καλώς επικαλυμμένη (Landolt, 2007).

10. Αντοχή επίστρωσης. Η αντίσταση μιας επικάλυψης μειώνεται σημαντικά με την ηλικία και επηρεάζει άμεσα την αντίσταση δομής-ηλεκτρολύτη για τον υπολογισμό του σχεδιασμού. Οι κατασκευαστές επιστρώσεων παρέχουν τιμές αντίστασης επίστρωσης.
11. Απαίτηση προστατευτικού ρεύματος. Γνωρίζοντας τις φυσικές διαστάσεις της δομής που πρόκειται να προστατευθεί, μπορεί να υπολογιστεί η επιφάνεια. Το προϊόν της επιφανείας που πολλαπλασιάζεται με την πυκνότητα ρεύματος που ελήφθη προηγουμένως στην εξίσωση παραπάνω δίνει το συνολικό απαιτούμενο ρεύμα.
12. Η ανάγκη για καθοδική προστασία. Για τις υφιστάμενες δομές, η τρέχουσα έρευνα απαίτησης (παραπάνω) θα επαληθεύσει την ανάγκη για σύστημα καθοδικής προστασίας. Για τα νέα συστήματα, η συνήθης πρακτική είναι να ληφθεί μια πυκνότητα ρεύματος τουλάχιστον 2 milliamperes ανά τετραγωνικό πόδι γυμνού χώρου για την προστασία της δομής. (Ωστόσο, η τοπική διάβρωση μπορεί να απαιτήσει διαφορετική πυκνότητα ρεύματος.) Επιπλέον, η καθοδική προστασία είναι υποχρεωτική για τις υπόγειες γραμμές διανομής φυσικού αερίου (Τμήμα Μεταφορών - Τίτλος 49, Κώδικας Ομοσπονδιακών Κανονισμών, Οκτώβριος 1979) Χωρητικότητα 250.000 γαλονιών ή μεγαλύτερη. Η καθοδική προστασία επίσης απαιτείται για συστήματα υπόγειων σωληνώσεων που βρίσκονται σε απόσταση 10 ποδιών από οπλισμένο σκυρόδεμα, επειδή θα υπάρχει γαλβανική διάβρωση μεταξύ του οπλισμού χάλυβα και του αγωγού.

Καθορισμός του τύπου και του σχεδιασμού του συστήματος καθοδικής προστασίας. Όταν έχουν συλλεχθεί όλα τα προκαταρκτικά δεδομένα και έχει εκτιμηθεί το προστατευτικό ρεύμα, μπορεί να ξεκινήσει η σχεδίαση. Το πρώτο ερώτημα που πρέπει να τεθεί είναι: ποιος τύπο (γαλβανικού ή εντυπωσιακού ρεύματος) συστήματος καθοδικής προστασίας είναι απαραίτητο. Οι συνθήκες που επικρατούν στο χώρο καθορίζουν μερικές φορές την επιλογή. Ωστόσο, όταν αυτό δεν είναι σαφές, το κριτήριο που χρησιμοποιείται ευρύτερα βασίζεται στην απαιτούμενη πυκνότητα που απαιτείται και στην αντίσταση του εδάφους. Αν η αντίσταση του εδάφους είναι χαμηλή (κάτω από 5000 ohm-centimeters) και η απαίτηση πυκνότητας ρεύματος είναι χαμηλή (λιγότερο από 1 milliamperes ανά τετραγωνικό πόδι), μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα γαλβανικό σύστημα. Ωστόσο, αν η αντίσταση του εδάφους και / ή η απαίτηση πυκνότητας ρεύματος υπερβούν τις παραπάνω τιμές, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα εντυπωμένο σύστημα ρεύματος (Harvey, 1999).

3.5 Εύρος εφαρμογών καθοδικής προστασίας

Η πρώτη πρακτική χρήση της καθοδικής προστασίας γενικά πιστώνεται στον Sir Humphrey Davy στη δεκαετία του 1820. Η συμβουλή του Davy ζητήθηκε από το Βασιλικό Ναυτικό για να διερευνήσει τη διάβρωση των φύλλων χαλκού που χρησιμοποιούνται για την επένδυση των κύβων των ναυτικών σκαφών. Ο Davy βρήκε ότι θα μπορούσε να διατηρήσει τον χαλκό σε θαλασσινό νερό με την προσκόλληση μικρών ποσοτήτων σιδήρου ή ψευδαργύρου. ο χαλκός έγινε, όπως το έθεσε ο Davy, "με καθοδική προστασία".

Η ταχύτερη ανάπτυξη συστημάτων καθοδικής προστασίας έγινε στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής για να ικανοποιήσει τις απαιτήσεις της ταχέως αναπτυσσόμενης βιομηχανίας πετρελαίου και φυσικού αερίου που ήθελε να επωφεληθεί από τα πλεονεκτήματα της χρήσης μεταλλικών σωλήνων λεπτού τοιχώματος για υπόγεια μετάδοση. Για το σκοπό αυτό η μέθοδος καθιερώθηκε καλά στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1945.

Στο Ηνωμένο Βασίλειο, όπου χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα χυτοσίδηροι χαμηλής πίεσης με χοντρά τοιχώματα, εφαρμόστηκε ελάχιστη καθοδική προστασία μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1950. Η αυξανόμενη χρήση της καθοδικής προστασίας

προέκυψε από την επιτυχία της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε από το 1952 και μετά για την προστασία περίπου 1000 μιλίων του δικτύου πόλεων καυσίμων που είχε τεθεί μεταξύ του 1940 και του 1944. Η μέθοδος είναι πλέον καλά εδραιωμένη.

Η καθοδική προστασία μπορεί κατ' αρχήν να εφαρμοστεί σε οποιαδήποτε μεταλλική δομή σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη μεγάλου όγκου. Στην πράξη, η κύρια χρήση του είναι η προστασία των χαλύβδινων δομών που είναι θαμμένες στο έδαφος ή βυθισμένες στο νερό. Δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόληψη της ατμοσφαιρικής διάβρωσης.

Δομές που προστατεύονται συνήθως είναι οι εξωτερικές επιφάνειες των αγωγών, των φλοιών των πλοίων, των ακροπτερυγίων, των σκαλοπατιών, των χαλύβδινων φύλλων και των ανοικτών πλατφορμών. Η καθοδική προστασία χρησιμοποιείται επίσης στις εσωτερικές επιφάνειες των δεξαμενών αποθήκευσης ύδατος και των συστημάτων κυκλοφορίας του νερού. Ωστόσο, δεδομένου ότι μια εξωτερική άνοδος σπάνια διασπείρει την προστασία σε απόσταση μεγαλύτερη των δύο ή τριών διαμέτρων σωλήνων, η μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για την προστασία των μικρών σωληνώσεων.

Η καθοδική προστασία έχει επίσης εφαρμοστεί στον χάλυβα που είναι ενσωματωμένος σε σκυρόδεμα, στα κράματα με βάση το χαλκό στα συστήματα ύδρευσης και, κατ' εξαίρεση, στα καλώδια με μολυβδοσφραγίδες και στα κράματα αλουμινίου, όπου τα καθοδικά δυναμικά πρέπει να ελέγχονται πολύ προσεκτικά (Clubley, 1990).

3.6 Πρότυπα και προδιαγραφές

Όταν τα ανόμοια μέταλλα βρίσκονται σε ηλεκτρική ή φυσική επαφή (η πρώτη μέσω ηλεκτρολύτη), μπορεί να λάβει χώρα γαλβανική διάβρωση. Η διαδικασία είναι παρόμοια με ένα απλό κύτταρο συνεχούς ρεύματος (dc) στο οποίο το πιο ενεργό μέταλλο γίνεται η άνοδος και διαβρώνεται, ενώ το λιγότερο ενεργό μέταλλο γίνεται η κάθοδος και προστατεύεται. Η σειρά ηλεκτροκινητικών δυνάμεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη του μετάλλου που θα διαβρωθεί σε επαφή με άλλο μέταλλο, με βάση το αν είναι καθοδικό ή ανοδικό σε σχέση με το άλλο.

Η καθοδική προστασία είναι ένα ηλεκτροχημικό μέσο ελέγχου της διάβρωσης, στο οποίο η αντίδραση οξειδωσης σε ένα γαλβανικό στοιχείο συμπυκνώνεται στην άνοδο και καταστέλλει τη διάβρωση της καθόδου στο ίδιο κύτταρο. Ο χαλύβδινος αγωγός προστατεύεται κατά βάθος από τη σύνδεσή του με θυσάνους ανόδου μαγνησίου που έχουν ταφεί στον ίδιο ηλεκτρολύτη εδάφους.

Η καθοδική προστασία αναπτύχθηκε για πρώτη φορά από τον Sir Humphrey Davy το 1824 ως μέσο για τον έλεγχο της διάβρωσης στα βρετανικά ναυτικά πλοία. Σχεδόν όλοι οι σύγχρονοι αγωγοί είναι επικαλυμμένοι με οργανική προστατευτική επικάλυψη που συμπληρώνεται με συστήματα καθοδικής προστασίας που έχουν μέγεθος τέτοιο ώστε να αποτρέπουν τη διάβρωση κατά τις διακοπές στο προστατευτικό επίχρισμα. Αυτός ο συνδυασμός προστατευτικής επικάλυψης και καθοδικής προστασίας χρησιμοποιείται σε όλες σχεδόν τις βυθισμένες ή θαμμένες κατασκευές ανθρακούχου χάλυβα, με εξαίρεση τις πλατφόρμες παραγωγής υπεράκτιων πετρελαιοειδών και τις δομές από οπλισμένο σκυρόδεμα.

Τα κριτήρια για την καθοδική προστασία συμφωνούν γενικά με την τρέχουσα αναθεώρηση της NACE RP-01-69-83 και σε ειδική συμφωνία με τα γεγονότα που αναφέρουν ότι "η επιλογή ενός συγκεκριμένου κριτηρίου για την επίτευξη του στόχου της χρήσης της καθοδικής προστασίας είναι ο έλεγχος της διάβρωσης των μεταλλικών επιφανειών που έρχονται σε επαφή με τους ηλεκτρολύτες, εξαρτάται εν μέρει από προηγούμενη εμπειρία με παρόμοιες δομές και περιβάλλοντα όπου το κριτήριο έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία." (Harvey, 1999).

Επειδή οι συνθήκες και τα περιβάλλοντα το καθιστούν ανέφικτο να συμμορφωθούν με την παράγραφο 6.2.4 της NACE RP-01-69, η οποία αναφέρει ότι "οι μετρήσεις τάσης σε όλες τις θαμμένες κατασκευές πρέπει να γίνονται με το ηλεκτρόδιο αναφοράς τοποθετημένο όσο το δυνατόν πιο κοντά στη δομή (IR), εκτός από εκείνες που βρίσκονται στο όριο δομής-ηλεκτρολύτη (IR), πέφτει η παρουσία ανόμοιων μετάλλων και η επίδραση άλλων δομών για έγκυρη ερμηνεία των μετρήσεων της τάσης του. Το συγκεκριμένο πρότυπο κριτήριο ενσωματώνει δικαιώματα για τις εγγενείς ανακρίβειες των δομών για μετρήσεις των ηλεκτρολυτικών δυνατοτήτων (Engineering360 News Desk, 2016)

Γενικά

Το σύστημα καθοδικής προστασίας πρέπει να σχεδιάζεται λαμβάνοντας δεόντως υπόψη το περιβάλλον, τις συνθήκες, τις γειτονικές δομές και άλλες δραστηριότητες. Ο σχεδιασμός του συστήματος καθοδικής προστασίας πρέπει να βασίζεται στις ανόδους θυσίας. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο ανθεκτικές όσο και ανόδια βραχιόλι. Η ακριβής θέση και η κατανομή των διαφόρων τύπων ανόδων πρέπει να αποτελούν μέρος του λεπτομερούς σχεδιασμού προστασίας από τη διάβρωση. Ο σχεδιασμός υπόκειται σε επαλήθευση στο τέλος της φάσης κατασκευής. Όταν χρησιμοποιούνται ανώνυμες άνοδοι, πρέπει να λαμβάνονται προφυλάξεις κατά την εγκατάσταση και διανομή αυτών των ανόδων ώστε να μην παρεμποδίζουν τις επεμβάσεις υποθαλάσσιας επέμβασης.

Το σύστημα καθοδικής προστασίας πρέπει να είναι ικανό να πολώνει όλο τον βυθισμένο χάλυβα των εγκαταστάσεων σε δυναμικό μεταξύ -800 mV και -1050 mV έναντι του ηλεκτροδίου αναφοράς Ag / AgCl / θαλασσινού νερού και να διατηρεί το δυναμικό σε αυτό το διάστημα καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του σχεδιασμού εγκαταστάσεις (Singh, 2014).

Σύσταση:

Η χρήση εντυπωμένων συστημάτων καθοδικής προστασίας ρεύματος μπορεί να εξεταστεί για τις κινητές μονάδες παραγωγής.

Το σύστημα καθοδικής προστασίας σχεδιάζεται για τη διάρκεια ζωής της εγκατάστασης χρησιμοποιώντας τη διαδικασία υπολογισμού που περιγράφεται στο DnV RP B401. Η αναπροσαρμογή μπορεί να προγραμματιστεί εάν αυτό τεκμηριώνεται ότι είναι οικονομικά αποδοτικό. Τα μοντέλα υπολογιστών μπορούν να αξιολογηθούν στο λεπτομερές σχέδιο για την επαλήθευση της προστασίας των εξαρτημάτων με περίπλοκη γεωμετρία στην περιοχή του σωρού κάλυψης, των αγωγών πλαισίων οδηγών και κώνων J-tube και για αξιολόγηση τυχόν παρεμβολών μεταξύ ανόδων και / ή μεταξύ δομών.

Για τον υπολογισμό των επιφανειών πρέπει να χρησιμοποιούνται οι τελευταίες αναθεωρήσεις των σχεδίων και πρέπει να περιλαμβάνονται όλες οι περιοχές κάτω από το επίπεδο των μέσων υδάτων.

Πρέπει να αναγράφονται τα αντικείμενα που καλύπτονται από το σχέδιο, με περιγραφή της επιφανειακής επεξεργασίας (γυμνά, βαμμένα, επικαλυμμένα με καουτσούκ κ.λπ.) Πρέπει επίσης να αναγράφονται είδη που δεν καλύπτονται από το σχέδιο, δηλαδή προσωρινά αντικείμενα που πρέπει να αφαιρεθούν. Πρέπει να παρατίθενται τα στοιχεία στα οποία επιτρέπεται η τρέχουσα αποστράγγιση.

Για υλικά χάλυβα υψηλής αντοχής (ελάχιστη καθορισμένη αντοχή διαρροής > 700 Mpa, μέγιστη πραγματική ισχύς απόκλισης 950 Mpa) απαιτείται ειδική αξιολόγηση όσον αφορά την πρόσκρουση υδρογόνου. Ο αντίκτυπος μπορεί να τεκμηριωθεί σύμφωνα με το EN 10002 (Singh, 2014).

3.7 Μοντέλα εφαρμογών

Εκτός από την επανεξέταση των προληπτικών μέτρων που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια της εγκατάστασης του συστήματος καθοδικής προστασίας και της διασφάλισης ότι το ρεύμα είναι το ελάχιστο αναγκαίο για την παροχή αποδεκτού επιπέδου προστασίας, οι ενδιαφερόμενοι πρέπει να θεωρούν μία ή περισσότερες από τις ακόλουθες μεθόδους ως μέσο της μείωσης της αλληλεπίδρασης της διάβρωσης στα σημεία της δευτερογενούς δομής όπου έχουν μετρηθεί θετικές μεταβολές που υπερβαίνουν το συνιστώμενο μέγιστο.

Η μέθοδος που υιοθετείται πρέπει να αποσκοπεί στην αποκατάσταση της δομής / δυναμικού εδάφους της δευτερογενούς δομής στην αρχική τιμή ή κατά προτίμηση καθιστώντας την αρνητικότερη από την αρχική τιμή. Η συγκόλληση μεταξύ δομών μπορεί να αποκλείεται για λόγους ασφαλείας.

Για παράδειγμα, η σύνδεση των πύργων μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας και των αγωγών που περιέχουν εύφλεκτα υγρά ή αέρια πρέπει γενικά να αποφεύγεται. Σε τέτοιες περιπτώσεις, προτιμώνται τα άλλα μέτρα για την εξάλειψη των επιδράσεων της αλληλεπίδρασης, και πιο κάτω στα σημεία 3-5 (Σπύρου, 2016).

Οι ακόλουθες τεχνικές είναι διαθέσιμες:

1. Πρέπει να χρησιμοποιείται ένα κοινό σύστημα καθοδικής προστασίας, ώστε να παρέχεται πλήρης προστασία και στις δύο δομές.

2. Η σύνδεση των δύο δομών μέσω ενός ή περισσοτέρων διορθωτικών δεσμών θα πρέπει να περιλαμβάνει κατάλληλες αντιστάσεις για να περιορίσει το ρεύμα στο ελάχιστο απαραίτητο για τη διόρθωση της αλληλεπίδρασης. Αυτή είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους για τη μείωση της πιθανής αλληλεπίδρασης της διάβρωσης. Ένας επανορθωτικός δεσμός θα πρέπει κατά προτίμηση να συνδέεται με τη δευτερεύουσα δομή στο σημείο ή κοντά στο σημείο όπου μετρήθηκε η μέγιστη θετική δομή / αλλαγή δυναμικού ηλεκτρολύτη, αλλά αν οι δομές είναι σε κάποια απόσταση σε αυτό το σημείο και είναι πιο βολικό, η εγκατάσταση ενός ο αποκαταστατικού δεσμού σε ένα σημείο που δεν είναι πολύ μακρινό, αλλά οι δομές είναι πιο κοντά μεταξύ τους, μπορεί να είναι ικανοποιητική.

Για αρκετούς λόγους, είναι απαραίτητο κάθε δομή που είναι έτσι συνδεδεμένη να είναι ηλεκτρικά συνεχής. Εάν υπάρχει υποψία ότι η δευτερογενής δομή μπορεί να είναι ασυνεχής, οι αρμοί πρέπει να ελέγχονται και οι δεσμοί συνέχειας να εγκαθίστανται όπως είναι απαραίτητο. Ο δεσμός, οι συνδέσεις με τις δύο δομές και οι τυχόν αντιστάσεις, θα πρέπει να κατασκευαστούν σύμφωνα με προδιαγραφές ικανοποιητικές και για τα δύο μέρη. Ο δεσμός θα πρέπει να είναι μονωμένος αγωγός χαλκού και επαρκούς μεγέθους για τη μεταφορά οποιασδήποτε ποσότητας ρεύματος που μπορεί να ρέει, αλλά δεν θα πρέπει να είναι διατομεακή περιοχή <math><16 \text{ mm}^2</math> (Παντελής & Τσιούρβα, 2012).

Ο δεσμός θα πρέπει να εγκατασταθεί μέσα σε ένα κατάλληλο περίβλημα ή κτίριο όπου μπορεί να επιθεωρείται τακτικά. Όταν απαιτείται ταφικός δεσμός, μπορεί να είναι απαραίτητη η μηχανική προστασία από τις εργασίες εκσκαφής. Είναι επιθυμητό να παρέχονται κατάλληλες αναγνωριστικές ενδείξεις. Σε περιπτώσεις όπου είναι σαφές ότι θα υπάρξει αλληλεπίδραση διάβρωσης, η ύπαρξη αρκετού χρόνου δοκιμών θα εξοικονομηθεί εάν οι δεσμοί εγκατασταθούν σε κατάλληλες θέσεις πριν διεξαχθούν οι δοκιμές αλληλεπίδρασης. Είναι απαραίτητο πάντοτε να μετράται το ρεύμα που ρέει στον δεσμό, αλλά απαιτείται ένας τακτικός έλεγχος του ρεύματος, όπου υπάρχουν δεσμοί αντοχής για τον έλεγχο του ρεύματος, για αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα

κατάλληλο περίβλημα και κάποιος αφαιρούμενος σύνδεσμος ή άλλη βιδωτή σύνδεση που μπορεί να εγκατασταθεί σε σημείο προσπελάσιμο και από τα δύο μέρη.

3. Μια γαλβανική άνοδος πρέπει να συνδέεται με τη δευτερεύουσα δομή εάν οι θετικές αλλαγές είναι μικρές και εντοπισμένες, για παράδειγμα, ένα μέτρο περίπου σε κάθε πλευρά ενός σημείου όπου δύο δομές είναι κοντά η μια στην άλλη.

4. Η αντίσταση θα πρέπει να αυξηθεί μεταξύ των δύο δομών, σε ένα σημείο όπου μετριέται μια θετική αλλαγή, εφαρμόζοντας τοπικά επιπρόσθετη καλής ποιότητας επικάλυψη ή στρέβλωση στην πρωτογενή ή / και δευτερογενή δομή. Εάν η δευτερεύουσα δομή είναι επικαλυμμένη, είναι απαραίτητο να είναι ελεύθερη από διακοπές (Lloyd's Register , 2013).

5. Στην περίπτωση ενός αγωγού, πρέπει να απομονωθεί ένα τμήμα σωλήνα δίπλα σε δευτερεύουσες δομές μέσω συνδέσεων απομόνωσης. Το απομονωμένο τμήμα μπορεί στη συνέχεια να γεφυρωθεί με ένα μονωμένο καλώδιο κατάλληλου μεγέθους για να διατηρηθεί η συνέχεια κατά μήκος του κύριου τμήματος του αγωγού. Το απομονωμένο τμήμα μπορεί γενικά να προστατεύεται μέσω γαλβανικών ανόδων. Εναλλακτικά, ένας από τους συνδέσμους απομόνωσης μπορεί να απομακρυνθεί από έναν αντιστάτη τέτοιας αξίας ώστε ο σωλήνας μεταξύ των αρμών απομόνωσης να προστατεύεται χωρίς να προκαλεί υπερβολική αλληλεπίδραση. Αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα εφαρμόσιμη σε τμήματα της διαδρομής κοντά στα γήπεδα όπου η πρωτεύουσα δομή / δυναμικό ηλεκτρολύτη είναι έντονα αρνητική, δημιουργώντας πιθανή σοβαρή αλληλεπίδραση στις δευτερεύουσες δομές. Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί σε διασταυρώσεις οδών όπου μπορεί να υπάρχει αριθμός δευτερευουσών δομών ή σε σιδηροδρομική διασταύρωση, ώστε να περιορίζεται η αλληλεπίδραση με άλλο εξοπλισμό σηματοδότησης. Ένα τμήμα του σωλήνα μπορεί επίσης να απομονωθεί σε διασταυρώσεις με ηλεκτροφόρα σιδηροτροχιές για να μειωθούν οι επιπτώσεις της αδέσποτης έλξης του αγωγού. Είναι πολύ σημαντικό να διασφαλιστεί ότι οι μέθοδοι που συνεπάγονται επέκταση της καθοδικής προστασίας σε περαιτέρω δομές δεν χρησιμοποιούνται με τέτοιο τρόπο ώστε οι επακόλουθες αρνητικές μεταβολές σε τέτοιες δομές, με τη σειρά τους, να προκαλούν αλληλεπίδραση διάβρωσης σε μια τρίτη δομή (Singh, 2014).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η Διεθνής Επιτροπή Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων Κατασκευών και Διεθνών Συνεδρίων, όρισε την διάβρωση ως εξής: Διάβρωση είναι 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.

Με την έννοια αλλοίωση επιφανείας εννοούμε την αλλοίωση που συμβαίνει στην πραγματική επιφάνεια, ενώ ως πραγματική επιφάνεια δεν θεωρείτε μόνο η σχηματική αλλά και η γεωμετρική που εμπεριέχει τις επιφανειακές ανωμαλίες, τους πόρους, τα ενεργά κέντρα κτλ.

Οι εναλλαγές του περιβάλλοντος δημιουργούν συνθήκες διάβρωσης περισσότερο από ότι να διατηρούνται το υλικό σε σταθερές συνθήκες. Ακόμη, η ταχύτητα κίνησης του διαλύματος συμβάλει στην αύξηση της ταχύτητας της διάβρωσης, όταν το σύστημα ελέγχεται από τη διάχυση, ενώ παραμένει ίδια όταν το σύστημα ελέγχεται από την υπέρταση φορτίου.

Η συμπεριφορά που εμφανίζουν στη διάβρωση τα μέταλλα και τα κράματα διαφέρουν ανάλογα με τη ζώνη στην οποία βρίσκεται η κατασκευή. Στη ζώνη της παλίρροιας ο ρυθμός διάβρωσης είναι ιδιαίτερα μικρός, ενώ στη ζώνη ψεκασμού, ο ρυθμός διάβρωσης είναι ιδιαίτερα μεγάλος, καθώς δέχεται διαρκώς αλατονέφωση.

Η διάβρωση αποτελεί πολύ σοβαρό πρόβλημα για τις υπεράκτιες κατασκευές, καθώς αυτές παραμένουν ακίνητες για μεγάλα χρονικά διαστήματα, δραστηριοποιούνται σε μεγάλη βάθη στους ωκεανούς και όχι σε προστατευόμενες περιοχές, όποτε η ανάγκη για προστασία που προκύπτει είναι μεγαλύτερη. Η διάβρωση σε μια θαλάσσια κατασκευή αφορά όλα τα μεταλλική μέρα, τα συστήματα σωληνώσεων, τυχόν δεξαμενές αν υπάρχουν, καθώς και στα μηχανολογικά εξαρτήματα.

Το σύστημα καθοδικής προστασίας πρέπει να σχεδιάζεται έτσι ώστε να παρέχει το απαιτούμενο ρεύμα σε κάθε τμήμα της δομής για την απαιτούμενη διάρκεια ζωής του σχεδιασμού. Αυτό απαιτεί τον καθορισμό του μεγέθους, του βάρους, του αριθμού και της κατανομής της ανόδου.

Τα πλοία απαιτούν προστασία τόσο από τη διάβρωση όσο και από την ανάπτυξη συσσώρευσης βιολογικής ρύπανσης. Η πρώτη επιτυγχάνεται τόσο με συστήματα επίστρωσης όσο και με καθοδική προστασία και τα τελευταία με αντιρρυπαντικές επικαλύψεις. Εκτός από το βασικό κόστος των συστημάτων επικάλυψης και καθοδικής προστασίας, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα κόστη ξηρού φορτίου, η απώλεια εισοδήματος και η αυξημένη κατανάλωση καυσίμου και η απώλεια επιδόσεων λόγω της αύξησης της οπισθέλκουσας της τριβής λόγω της χαμηλής συντήρησης της γάστρας και της βιοσυσσώρευσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A&E Systems. (2017). *International Corrosion Cost Facts*. Ανάκτηση Ιούλιος 1, 2017, από A& E Systmes: <http://www.ae-systems.com/>

Alireza, B. (2014). *Cathodic Corrosion Protection Systems A Guide for Oil and Gas Industries*. Australia: Science & Engineering, Southern Cross University.

ASM Metals . (1987). *ASM Metalas Handbook* . Park Ohio : ASM Metals .

Callister, W. D. (2008). *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*. Θεσσαλονίκη : Εκδόσεις Τζιόλα .

Clubley, B. G. (1990). *Chemical Inhibitors for Corrosion Control*. Cambridge: Royal Society of Chemistry .

Engineering360 News Desk. (2016, Μάρτιος 21). *Annual Global Cost of Corrosion: \$2.5 Trillion*. Ανάκτηση Ιούλιος 1, 2017, από Engineering 360: <http://insights.globalspec.com/article/2340/annual-global-cost-of-corrosion-2-5-trillion>

Harvey, P. H. (1999). *Designing Cathodic Protection systems for Marine Structures and Vehicles*. Baltimor: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.

Kyriakides, S., & Corona, E. (2007). *Mechanics of Offshore Pipelins, Vol I, Buckling and Collapse* . Oxford : Jordan Hill.

Landolt, D. (2007). *Corrosion and Surface Chemistry of Metals* . EPFL Press.

Lloyd's Register . (2013). *Rules and Regulations for the Classification of Mobile Offshore Units, Corrosion Control* . Lloyd's Register .

Peabody, A. W. (2001). *Peabody's Control of Pipeline Corrosion-Secondn Edition- Edited by Ronald L. Bianchetti* . NACE Interantional - The Corrosion Society .

Peattie, M. E., & Edward, P. (1999). *Pipe Line Corrosion and Cathodic Protection*. United States of America.: Elsevier.

Roberge, P. (2008). *Corrosion Engineering Principles and Practice*. United States of America: McGraw-Hill.

Roberge, P. R. (2008). *Corrosion Engineering -Principles and Practice* . McGraw Hill Companies Inc. .

Singh, R. (2014). *Cathodic Protection and High-Efficiency Coating*. Elsevier.

Βλάχος, Σ. (1991). *Διδακτορική Διατριβή: Προστασία από Διάβρωση* . Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο- Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών .

Διαμαντής, Ν. (1996). *Διδακτορική διατριβή: Προστασία μεταλλικών κατασκευών σε συνδυασμό αντιδιαβρωτικών χρωμάτων και καθοδικής προστασίας* . Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο .

Κουλουμπή, Ν. (1994). *Διάβρωση και προστασία* . Αθήνα : Ε.Μ.Π.

Μαυράκος, Σ. Α. (1999). *Μελέτη και σχεδίαση πλωτών κατασκευών* . Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο .

Μπαρούνη, Ε. Π. (2011). *Διπλωματική Εργασία:Σύμπλοκες Ενώσεις του Ψευδαργύρου με Υποκατεστημένα Βενζοτριάζόλια ως Υποκαταστάτες: Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Συσχέτισή τους με την Αναστολή της Διάβρωσης του Μετάλλου* . Πάτρα : Πανεπιστήμιο Πατρών-Σχολή Θετικών Επιστημών-Τμήμα Χημείας .

Μπότσης, Π. (2015). *Διπλωματική Εργασία:* . Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο- Τμήμα Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών - Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών-Τμήμα Χημικών Μηχανικών.

Παντελής, Δ. Ι., & Τσιούρβα, Θ. (2012). *Διάβρωση και προστασία ναυπηγικών και μηχανολογικών κατασκευών* . Αθήνα : Εκδόσεις ΕΜΠ .

Σκουλικίδης, Θ., & Βασιλείου, Π. (2007). *"Διάβρωση και προστασία υλικών"*. Αθήνα: Εκδόσεις Συμεών.

Σκουλικίδης, Θ., & Βασιλείου, Π. (2000). *Διάβρωση και Προστασία των Υλικών* . Αθήνα : Εκδόσεις Συμεών .

Σπύρου, Σ. (2016). *Εργασία: Μέθοδοι Αντιδιαβρωτικής Προστασίας Πλοίων* . Αθήνα : ΤΕΙ ΑΘΗΝΑΣ-Σχολή τεχνολογικών εφαρμογών- Τμήμα Ναυπηγών Μηχανικών Τ.Ε.

Τεχνο-χημική - Τεχνολογία Επεξεργασίας Νερού . (2017). *Γαλβανική διάβρωση*.
Ανάκτηση Ιούλιος 1, 2017, από Τεχνο-χημική:
<https://www.ximikoskatharismos.gr/%CE%B3%CE%B1%CE%BB%CE%B2%CE%B1%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%AE-%CE%B4%CE%B9%CE%AC%CE%B2%CF%81%CF%89%CF%83%CE%B7/>

Υφαντής, Δ. Κ. (2003). *Υλικά: Διάβρωση και Προστασία*. Αθήνα : Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.