



ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.
ΜΑΘΗΜΑ: ΕΠΙΣΚΕΥΕΣ-ΜΕΤΑΣΚΕΥΕΣ-ΕΠΙΘΕΩΡΗΣΕΙΣ ΠΛΟΙΩΝ
ΕΑΡΙΝΟ ΕΞΑΜΗΝΟ 2016

ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΛΟΙΩΝ

ΣΠΥΡΟΥ ΣΩΤΗΡΑΚΗΣ

Α.Μ. 06149

ΕΞΑΜΗΝΟ ΦΟΙΤΗΣΗΣ: ΠΤΧ'

ΔΙΔΑΣΚΩΝ: Ν. ΦΡΑΓΚΙΑΔΑΚΗΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό την παρουσίαση των αντιδιαβρωτικών μεθόδων προστασίας του πλοίου. Περιλαμβάνει αναφορές σε θέματα που αφορούν το φαινόμενο της διάβρωσης, τα διάφορα είδη διάβρωσης και διαβρωτικού περιβάλλοντος, τα μέτρα προστασίας κατά το στάδιο του σχεδιασμού και τις μεθόδους προστασίας του πλοίου που χρησιμοποιούνται για τον περιορισμό της διάβρωσης καθώς και άλλα χρήσιμα και απαραίτητα στοιχεία για την κατανόηση του φαινομένου.

ABSTRACT

The present study aims to present the anticorrosion methods protection of the ship. Includes reports on issues related to the phenomenon of corrosion, various types of corrosion and corrosive environment, protection measures at the design stage and the ship's protection methods used for corrosion limitation and other useful and necessary data for understanding the phenomenon.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	5
1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	5
1.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	5
1.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	6
1.4 ΚΟΣΤΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ	12
2.1 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	12
2.1.1 ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ Ή ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	12
2.1.2 ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	13
2.1.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΥΣ.....	16
2.1.4 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΑΡΑΓΗΣ.....	18
2.1.5 ΠΕΡΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	20
2.1.7 ΣΠΗΛΛΑΙΩΔΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	21
2.1.8 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ	22
2.1.9 ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΑΠΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ	23
2.1.10 ΟΞΕΙΔΩΣΗ	24
2.2 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΤΑΔΙΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΛΟΙΩΝ	26
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	26
3.2 ΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	26
3.3 ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΕΠΙΛΟΓΗ ΥΛΙΚΟΥ	27
3.4 ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ-ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ.....	29
3.4.1 ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ.....	29
3.4.2 ΑΝΤΙΡΥΠΑΝΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ.....	34
3.5 ΑΛΛΕΣ ΑΝΤΙΡΥΠΑΝΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	40
3.6 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ	41
3.6.1 ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ	43
3.6.2 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΘΥΣΙΑΖΟΜΕΝΕΣ ΑΝΟΔΟΥΣ	43

3.6.3 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΕΠΙΒΑΛΛΟΜΕΝΟ ΡΕΥΜΑ.....	44
3.6.4 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΕΞΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΓΑΣΤΡΑΣ.....	47
3.7 ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ	48
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	50
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

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

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

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

1.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

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

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

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

Me →Men+ + ne-

Το φαινόμενο είναι επιφανειακό, δηλαδή εντοπίζεται στην εκτεθειμένη προς το περιβάλλον επιφάνεια του μετάλλου. Ως επιφάνεια του μετάλλου δεν εννοείται μόνο η γεωμετρική, αλλά η πραγματική, που περιλαμβάνει και τις επιφανειακές ανωμαλίες, τους πόρους, τα ενεργά κέντρα καθώς επίσης και τους ενεργούς δρόμους από αταξίες δομής. Μόνο μια τέτοια επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων της διάβρωσης και μόνο δια μέσου της διεπιφάνειας “πραγματική επιφάνεια σώματος-διαβρωτικό περιβάλλον” πραγματοποιείται μεταφορά μάζας και ενέργειας. Είναι δυνατό να σχηματίζονται στην επιφάνειά του ενώσεις με έντονη πρόσφυση σε αυτή, με αποτέλεσμα το συνολικό βάρος να παραμένει σταθερό ή ακόμα και να αυξάνει. Έτσι ως απώλεια υλικού εννοείται η απώλεια ως προς την αρχική μορφή του υλικού και όχι απαραίτητα η απώλεια μάζας του.

Ο ίδιος ορισμός ισχύει, εκτός από τα μέταλλα και τα κράματα, και για οποιοδήποτε άλλο υλικό, με την παρατήρηση ότι σε αυτά υπερέχει η αλλοίωση

φυσικής ή χημικής φύσης ως προς την ηλεκτροχημική (π.χ. πολυμερή) και μεγαλώνει η αλλοίωση βιολογικής φύσης (π.χ. ξύλο, πέτρα

1.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

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

Γενικά είναι χρήσιμο να προσδιοριστούν φυσικοί και αφύσικοι συνδυασμοί περιβάλλοντος και υλικού όσον αφορά τη διάβρωση: Παράδειγμα φυσικού συνδυασμού περιβάλλοντος – υλικού: μόλυβδος στο νερό ή αλουμίνιο εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα ή νικέλιο σε καυστικό περιβάλλον. Σε αυτές τις περιπτώσεις δεν καταλήγουμε σε καταστροφικά ή δαπανηρά αποτελέσματα. Παράδειγμα αφύσικου συνδυασμού περιβάλλοντος – υλικού: ανοξείδωτος χάλυβας σε περιβάλλον που περιέχει χλώριο όπως το θαλασσινό νερό ή ο μόλυβδος με το κρασί (το οξικό οξύ του κρασιού διαβρώνει το μόλυβδο) ή χαλκός σε διάλυμα αμμωνίας.

Επικρατεί μάλιστα η άποψη ότι η πτώση της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας οφείλεται, κατά ένα βαθμό τουλάχιστον, σε προβλήματα διάβρωσης λόγω αποθήκευσης του κρασιού σε βαρέλια με εσωτερική επένδυση μολύβδου. Ο μόλυβδος διαλυόταν στο κρασί οπότε και καταναλωνόταν από την ανώτερη ρωμαϊκή ιεραρχία οδηγώντας τους στην τρέλα η οποία συνεισέφερε στην πτώση της αυτοκρατορίας. Είναι γνωστό ότι ο μόλυβδος ακόμα και σε

σχετικά χαμηλά επίπεδα στο ανθρώπινο σώμα μπορεί να προκαλέσει μη αναστρέψιμη βλάβη του εγκεφάλου και βλάβη των συστημάτων παραγωγής αίματος.

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

- Αλλαγή εξωτερικής εμφάνισης: τα αυτοκίνητα βιάφονται γιατί οι σκουριασμένες επιφάνειες δεν είναι ευχάριστες στα μάτια κανενός. Σε πολλά αγροτικά και αστικά περιβάλλοντα, θα ήταν φτηνότερο σε μια κατασκευή να χρησιμοποιήσουμε παχύτερο έλασμα από το να εφαρμόσουμε και να συντηρούμε προστατευτικά επιστρώματα. Όμως κάτι τέτοιο θα ήταν αντιαισθητικό και θα οδηγούσε σε υποβάθμιση της ποιότητας ζωής.
- Προβλήματα συντήρησης και λειτουργικά έξοδα: σημαντική οικονομία μπορεί να επιτευχθεί σε πολλά είδη εργοστασίων χρησιμοποιώντας υλικά ανθεκτικά στη διάβρωση για την κατασκευή τους. Γενικά, οι προληπτικές δράσεις είναι απαραίτητες και οδηγούν στην εξοικονόμηση μεγάλων ποσών. Οι σχεδιαστές και οι μηχανικοί που ασχολούνται με θέματα διάβρωσης οφείλουν να συνεργάζονται σε αυτόν τον τομέα ώστε να επιτευχθεί το καλύτερο αποτέλεσμα.
- Διακοπή λειτουργίας μονάδων παραγωγής: ο περιοδικός έλεγχος μια εργοστασιακής μονάδας παραγωγής είναι επιβοηθητική στην αποφυγή αστοχιών λόγω διάβρωσης που θα μπορούσαν να οδηγήσουν στη διακοπή της παραγωγικής διαδικασίας.
- Προσβολή προϊόντων: πολύ συχνά η τιμή πώλησης ενός προϊόντος σχετίζεται με την καθαρότητά του από προσμίξεις και την ποιότητά του. Η αποφυγή μόλυνσης των προϊόντων στην παραγωγή τροφίμων, φαρμάκων, πλαστικών και βαφών είναι δεδομένη. Είναι δυνατό μια μικρή ποσότητα μεταλλικών ιόντων να οδηγήσει σε επιτάχυνση της αποσύνθεσης του προϊόντος.
- Επιπτώσεις στη δημόσια ασφάλεια και αξιοπιστία: τα προϊόντα της διάβρωσης μπορούν να κάνουν δύσκολη τη διατήρηση του εξοπλισμού επεξεργασίας και παροχής πόσιμου νερού σε συγκεκριμένα αποδεκτά επίπεδα υγιεινής. Επιπλέον, η διάβρωση του χάλυβα στο οπλισμένο σκυρόδεμα μπορεί να οδηγήσει σε καταστροφές τμημάτων δρόμων ταχείας κυκλοφορία και κτιρίων, κατάρρευση ηλεκτρικών πύργων, γεφυρών κλπ. με άμεση επίδραση στη δημόσια ασφάλεια και στην οικονομία της περιοχής αφού η επιδιόρθωση των κατεστραμμένων κατασκευών είναι πολυδάπανη. Ξαφνικές αστοχίες λόγω διάβρωσης μπορεί να προκαλέσουν και εκρήξεις, φωτιές, απελευθέρωση τοξικών ουσιών στο περιβάλλον πέραν των καταρρεύσεων. Τέλος, η διάβρωση κατέχει προεξέχοντα ρόλο και στον τομέα της ιατρικής όπου χρησιμοποιούνται μέταλλα για δημιουργία βαλβίδων καρδιάς, συνδέσμων κλπ. Γενικά, η οικονομία στα υλικά κατασκευής δεν είναι επιθυμητή εάν αυξάνει ανεπιθύμητα ο κίνδυνος όσον αφορά την ασφάλεια.
- Επιπτώσεις στα αποθέματα φυσικών πόρων: η διάβρωση προκαλεί ελάττωση των φυσικών πόρων, μετάλλων και καυσίμου, ώστε να παρασκευαστούν τα προϊόντα εκ νέου. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι περίπου πέντε τόνοι σιδήρου το δευτερόλεπτο καταστρέφονται λόγω διάβρωσης. Επίσης, έχει αντίκτυπο και στην υγεία λόγω

μόλυνσης του περιβάλλοντος με την διαρροή διάφορων προϊόντων (π.χ. πετρέλαιο) από διαβρωμένο εξοπλισμό (π.χ. αγωγό μεταφοράς) ή λόγω διάβρωσης του ίδιου του προϊόντος.

- Παρόλα αυτά, η διάβρωση είναι επιθυμητή ή και ωφέλιμη σε κάποιες περιπτώσεις. Η ανοδίωση του αλουμινίου ώστε να λάβουμε καλύτερη εμφάνιση αφού δημιουργείται ένα προστατευτικό επίστρωμα στην επιφάνεια. Επίσης, η χημική επεξεργασία (chemical machining) ή χημικό άλεσμα (chemical milling) χρησιμοποιείται στην αεροναυπηγική και σε άλλες εφαρμογές όπου απροστάτευτες περιοχές μετάλλου υφίστανται την επίδραση οξέος οπότε διαλύεται το μέταλλο που δεν χρειαζόμαστε. Η διαδικασία όμως δεν υιοθετείται παρά μόνο εάν τα μέρη αυτά είναι δύσκολο να επεξεργαστούν μέσω συμβατικών μεθόδων.

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

1.4 ΚΟΣΤΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Πρόκειται για έρευνα που δημοσιεύτηκε το 2002 και διήρκησε 2 χρόνια. Διενεργήθηκε από το 1999 έως το 2001 από τα εργαστήρια CC Technologies Laboratories με τη βοήθεια των FHWA (Federal Highway Administration) και NACE. Η έρευνα ασχολείται με τα άμεσα κόστη που σχετίζονται με τη δράση της διάβρωσης σε μεταλλικές κατασκευές και αφορά σχεδόν όλους τους κλάδους οικονομίας των Η.Π.Α.

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

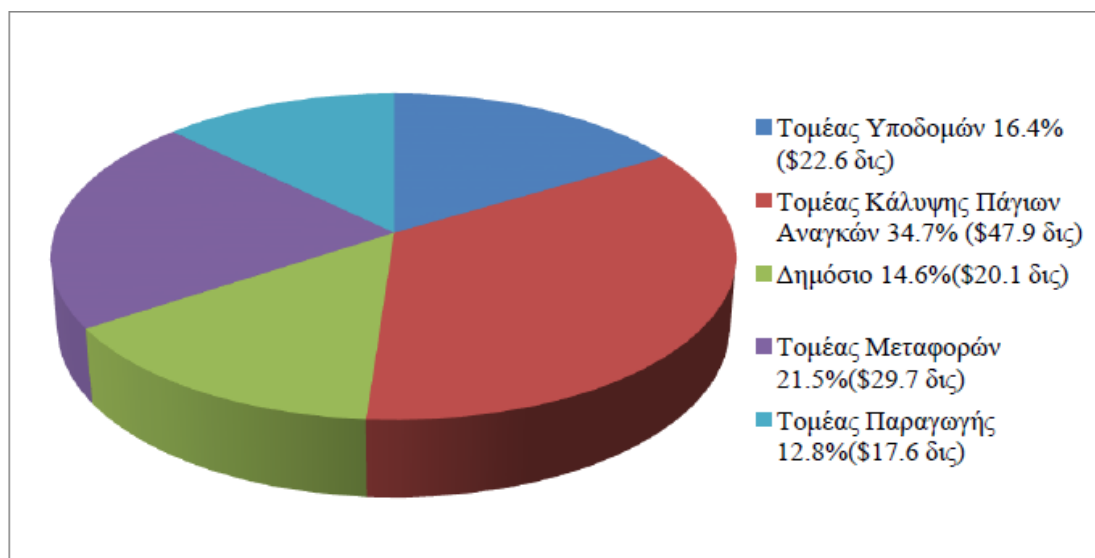
- i. Υποδομές
 - γέφυρες
 - αγωγοί μεταφοράς καυσίμων
 - θαλάσσιες υποδομές και λιμάνια
 - αποθήκευση επικίνδυνων υλικών
 - αεροδρόμια
 - σιδηροδρομικό δίκτυο
- ii. Κάλυψη πάγιων αναγκών
 - διανομή φυσικού αερίου
 - δίκτυο ύδρευσης και αποχέτευσης
 - δίκτυο παραγωγής ηλεκτρισμού
 - τηλεπικοινωνίες
- iii. Μεταφορές
 - αυτοκίνητα
 - πλοία
 - μεταφορά επικίνδυνων υλικών
 - ναυλωτά φορτηγά
 - αεροσκάφη

iv. Παραγωγή

- εξερεύνηση και παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου
- μετάλλευση
- παράγωγα πετρελαίου
- παραγωγή χημικών, πετροχημικών και φαρμακευτικών προϊόντων
- χαρτοβιομηχανία
- αγροτική παραγωγή
- επεξεργασία τροφίμων
- ηλεκτρονικά
- οικιακές συσκευές

v. Δημόσιο

- δαπάνες σχετικές με την άμυνα
- αποθήκευση ραδιενεργών αποβλήτων



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

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

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

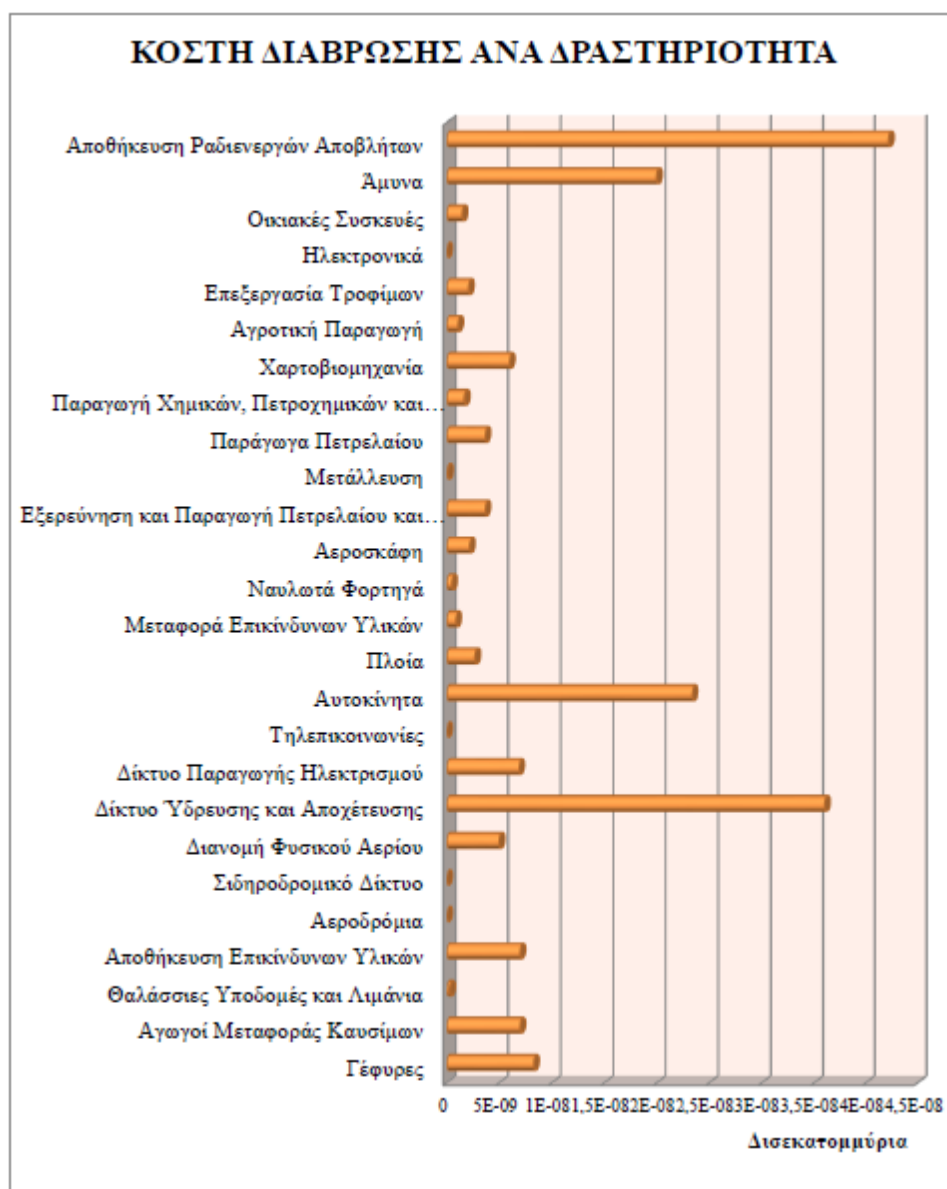
- το κόστος εργασίας για δραστηριότητες διαχείρισης διάβρωσης
- το κόστος του απαιτούμενου εξοπλισμού για αυτές τις δραστηριότητες
- απώλεια εισοδήματος λόγω διαταραχών στην προμήθεια προϊόντων
- κόστος λόγω απώλειας αξιοπιστίας

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

Επιπλέον, υπάρχει και το κόστος που σχετίζεται με τις μεθόδους προστασίας, τις υπηρεσίες ελέγχου του φαινομένου, την έρευνα και την τελειοποίηση μεθόδων και την εκπαίδευση.

Ανέρχεται στα 121 δις δολάρια ή στο 1.38% του Α.Ε.Π. των Η.Π.Α. και το μεγαλύτερο μέρος αποδίδεται στις οργανικές επικαλύψεις! Πρέπει να διευκρινιστεί ότι αυτό το ποσόν δεν περιλαμβάνει την εργασία που σχετίζεται με την ανάπτυξη, το σχεδιασμό και την εγκατάσταση αντιδιαβρωτικών συστημάτων προστασίας.

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



Διάγραμμα 2: Κόστος Διάβρωσης Ανά Δραστηριότητα, NACE 2002

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

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

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2:ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

2.1 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

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

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

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

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

2.1.1 ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ Ή ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

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

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

είναι η σκουριά στο χάλυβα, ο σχηματισμός πράσινης σκουριάς στο χαλκό και το μαύρισμα στο ασήμι



Εικόνα 1: Ομοιόμορφη διάβρωση

Προφυλάξεις από το φαινόμενο:

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

2.1.2 ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

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

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

Το δυναμικό που αναπτύσσεται στο γαλβανικό κελί μεταξύ των μετάλλων, μεταβάλλεται με την έλευση του χρόνου. Το αναπτυσσόμενο δυναμικό προκαλεί ροή ηλεκτρονίων προς το

ανοδικό μέταλλο. Καθώς εξελίσσεται αυτό το φαινόμενο είναι πιθανή η συσσώρευση προϊόντων διάβρωσης είτε στην άνοδο, είτε στην κάθοδο είτε και στα δύο μέταλλα. Αυτή η συσσώρευση μειώνει την ταχύτητα εξέλιξης του φαινομένου.

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

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

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

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

ανοδικής προς καθοδικής επιφάνειας με δυσμενέστερη την περίπτωση μικρής ανόδου προς μεγάλη κάθοδο.

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

Προφυλάξεις από το φαινόμενο:

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

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



Εικόνα 2 Γαλβανική διάβρωση (χάλυβας, χαλκός)

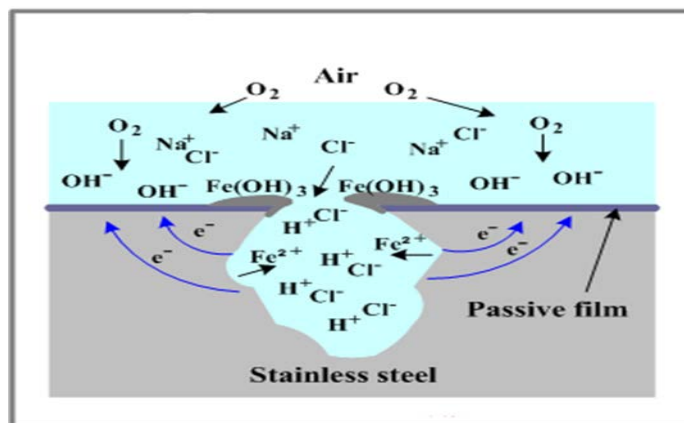
2.1.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΥΣ

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

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

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

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



Εικόνα 3: Μηχανισμός Διάβρωσης με Βελονισμούς

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

Για την εκτίμηση της πυκνότητας των βελονισμών, η επιφάνεια και το βάθος συγκρίνονται με πρότυπους πίνακες διάβρωσης με βελονισμούς. Σημαντική παράμετρος είναι το μέγιστο βάθος των βελονισμών αφού είναι προφανές ότι οι μετρήσεις απώλειας μάζας είναι ανεπαρκείς. Πολύ μικρή απώλεια μάζας που αντιστοιχεί σε λίγους βελονισμούς, μπορεί να προκαλέσει αστοχία εάν αυτοί διεισδύσουν σε όλο το πάχος του μετάλλου.

Προφυλάξεις από το φαινόμενο:

- Αναβάθμιση των υλικών κατασκευής, υπερκράμπτωση συγκολλήσεων και χρήση ανθεκτικών στη διάβρωση κραμάτων.
- Μείωση παραγόντων που αυξάνουν την επιθετικότητα του περιβάλλοντος όπως μείωση συγκέντρωσης χλωριόντων, θερμοκρασίας κ.λ.π.
- Προσοχή κατά το σχεδιασμό ώστε να αποφεύγεται ο σχηματισμός λιμνάζοντων νερών
- Υλικά που εμφανίζουν τάση διάβρωσης με βελονισμούς κατά τα διάφορα τεστ, θα πρέπει να αποφεύγονται.

Η προσθήκη αναστολέων πολλές φορές είναι επιβοηθητική αλλά μπορεί να γίνει και επικίνδυνη εάν η επιθετικότητα του περιβάλλοντος δε σταματήσει τελείως.



Εικόνα 4: Βελονισμοί

2.1.4 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΑΡΑΓΗΣ

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

Οι χαραγές μπορεί να δημιουργηθούν λόγω σχεδιασμού αλλά και λόγω ατελειών στις μεθόδους κατασκευής. Λόγω σχεδιασμού, υπάρχουν στις φλάντζες, στα παρεμβύσματα στεγανοποίησης, στις ροδέλες, κάτω από τα επιστρώματα και τη μόνωση και όπου υπάρχουν επιφάνειες πολύ κοντά προσαρμοσμένες.

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

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

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

Πίνακας 2: Παράγοντες που επηρεάζουν την έναρξη και διάδοση χαραγής

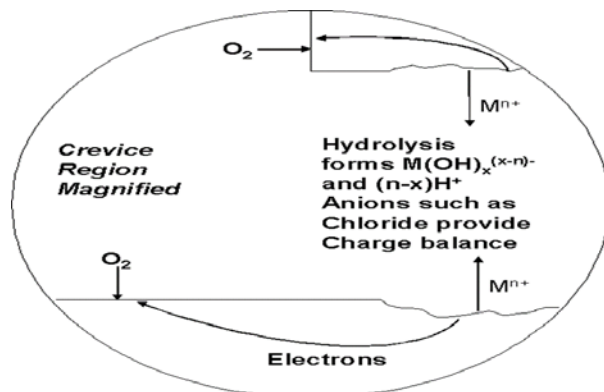
Ο μηχανισμός αυτού του είδους διάβρωσης είναι εξαιρετικά περίπλοκος. Αρχικά, κάνουμε την υπόθεση ότι ένα τμήμα κατασκευής, που αποτελείται από δύο λαμαρίνες του ίδιου μετάλλου M σταθερά προσκολλημένες, είναι βυθισμένο σε θαλασσινό νερό (PH=7), παρουσία οξυγόνου. Η συνολική διαδικασία περιλαμβάνει την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

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



Εικόνα 5 Διάβρωση χαραγής

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



Εικόνα 6: Μηχανισμός διάβρωσης χαραγής

Προφυλάξεις από το φαινόμενο:

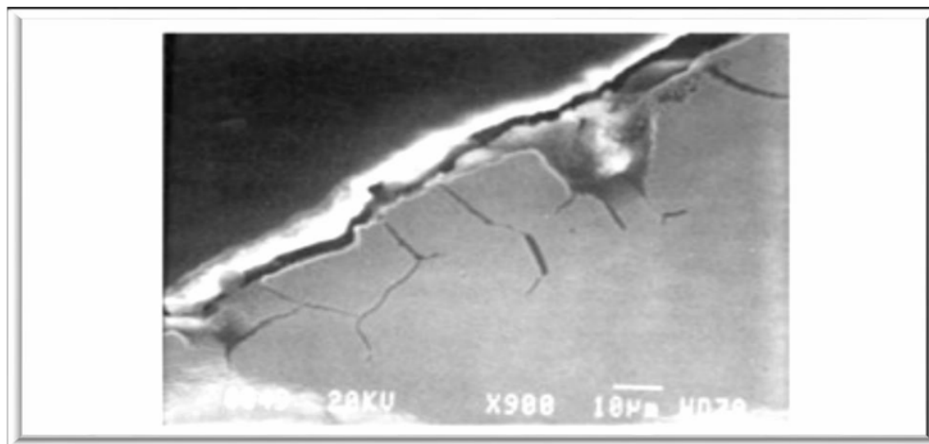
- Χρήση συγκολλημένων αρθρώσεων και όχι βιδωτών.
- Αεροστεγές σφράγισμα των χαραγών με χρήση αντιδιαβρωτικών υλικών
- Ελαχιστοποίηση αν δεν είναι δυνατή η εξάλειψη της διάβρωσης χαραγής στο στάδιο σχεδίασης
- Ελαχιστοποίηση επαφής μετάλλων με πλαστικά, υφάσματα και βρωμιά
- Ελαχιστοποίηση αιχμηρών γωνιών και σχισμών όπου βρωμιά μπορεί να κατακαθίσει
- Σε κρίσιμες περιοχές, χρήση οξυγονοκολλημένων επιστρωμάτων από αντιδιαβρωτικά κράματα
- Χρήση κραμάτων ανθεκτικών σε αυτό το είδος διάβρωσης. Τα κράματα αυτά θα υφίστανται τεστ για λειτουργία σε συγκεκριμένες συνθήκες.
- Απομάκρυνση ιζημάτων κατά καιρούς και επιθεώρηση εξοπλισμού .
- Εφαρμογή καθοδικής προστασίας στον ανοξείδωτο χάλυβα και εφαρμογή επικαλυπτικού.
- Διατήρηση υψηλής ταχύτητας, για θαλάσσια λειτουργία, ώστε να στερεά να μένουν σε απόσταση.

2.1.5 ΠΕΡΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

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

Ειδική περίπτωση περικρυσταλλικής διάβρωσης αποτελεί η διάβρωση στη περιοχή των συγκολλήσεων των ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων.

Αντιμετωπίζεται με θερμική κατεργασία έξω από τη ζώνη ευαισθητοποίησης, ελάττωση του περιεχόμενου άνθρακα κάτω από 0.03%, προσθήκη καρβιδίων Ta,Ti, Nb, κ.ά



Εικόνα 7: Περικρυσταλλική διάβρωση

2.1.6 ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

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

2.1.7 ΣΠΗΛΑΙΩΔΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Αυτό το είδος διάβρωσης είναι αποτέλεσμα διάβρωσης και μηχανικής φθοράς λόγω σπηλαιώσης. Οφείλεται στην ανάπτυξη φυσαλίδων ατμού οι οποίες σπάνε λόγω υποπίεσης κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου και δημιουργούν τοπικά υψηλές πιέσεις, θόρυβο και δονήσεις. Λόγω αυτών των πιέσεων, παρατηρείται τοπική εξάχνωση του υλικού οπότε δημιουργούνται εσοχές, σπήλαια και κρατήρες και καταστρέφεται η μεταλλική επιφάνεια ή το προστατευτικό της οξειδίο. Εμφανίζεται κυρίως σε υδραυλικές τουρμπίνες, προπέλες πλοίων, φτερωτές αντλιών και γενικά σε επιφάνειες που υφίστανται ταχεία ροή υγρών και μεταβολές πίεσης.

Προφυλάξεις από το φαινόμενο:

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



Εικόνα 8 Σπηλαιώδης διάβρωση

2.1.8 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ

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

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

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

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

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

Ο μηχανισμός αυτού του πολύ σημαντικού είδους διάβρωσης δεν έχει ακόμα εξιχνιαστεί. Ο κύριος λόγος είναι η σύνθετη αλληλεπίδραση των χαρακτηριστικών του μετάλλου, της διεπιφάνειας και του περιβάλλοντος. Επίσης, είναι απίθανο ότι θα βρεθεί κάποτε συγκεκριμένος μηχανισμός που θα ανταποκρίνεται σε όλα τα συστήματα μετάλλου – περιβάλλοντος. Οι πιο αξιόπιστες και χρήσιμες πληροφορίες λαμβάνονται από εμπειρικά πειράματα.

Προφυλάξεις από το φαινόμενο:

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

Βολή της επιφάνειας με διάφορα υλικά ώστε να δημιουργηθούν θλιπτικές παραμένουσες τάσεις στην επιφάνεια του μετάλλου.



Εικόνα 9: Μηχανική καταπόνηση

2.1.9 ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΑΠΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟ

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

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

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

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

2.1.10 ΟΞΕΙΔΩΣΗ

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

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

2.2 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

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

Διακρίνουμε τα παρακάτω είδη του διαβρωτικού περιβάλλοντος:

α. Ατμοσφαιρικός αέρας (ξηρός ή υγρός, καθαρός ή ρυπασμένος) : Ο ατμοσφαιρικός αέρας διακρίνεται ανάλογα με την σύσταση του σε βιομηχανικό, θαλάσσιο και αγροτικό. Η

διαβρωτική του δράση κυρίως οφείλεται στην ύπαρξη σε αυτόν οξυγόνου και υγρασίας και ενισχύεται επίσης με την παρουσία ρυπαντικών αερίων και αμμωνίας (SO₂, NO_x, H₂S, NH₃).

β. Έδαφος (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο) : Το έδαφος είναι διαπερατό στο νερό και περιέχει μεγάλο αριθμό διαλυμένων σωμάτων. Επομένως η διαβρωτική δράση του εδάφους οφείλεται στην υγρασία, την οξύτητα, στα διαλυμένα άλατα, στους μικροοργανισμούς, στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του και είναι πιο έντονη στις συνθήκες όπου έχουμε τριεπιφάνειες (έδαφος -μέταλλο-υγρός αέρας).

γ. Γλυκό νερό: Η διαβρωτική δράση του νερού εξαρτάται κυρίως από το διαλυμένο οξυγόνο μέσα σε αυτό, τα διαλυμένα άλατα και αέρια, τους μικροοργανισμούς, τα διαλυμένα ή απλώς αιωρούμενα σωματίδια.

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

ε. Κουσαέρια ή θερμά αέρια: Τα περισσότερα κουσαέρια και θερμά αέρια είναι πολύ έντονα διαβρωτικά και η έντονη αυτή διαβρωτική τάση τους οφείλεται κυρίως στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες, πιέσεις, ταχύτητες ροής και στα συστατικά που περιέχουν.

στ. Χημικό περιβάλλον: Εδώ περιλαμβάνονται όλες οι χημικές ουσίες ανόργανες και οργανικές και η έντονη διαβρωτική τους επίδραση εξαρτάται από την χημική συγγένεια των ουσιών αυτών με τις μεταλλικές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή, από την θερμοκρασία, την πίεση και την ταχύτητα ροής.

ζ. Πυρηνικό περιβάλλον: Το περιβάλλον στο οποίο γίνεται χρήση ραδιενεργών ουσιών ή γίνονται πυρηνικές αντιδράσεις είναι έντονα διαβρωτικό. Και αυτό γίνεται επειδή οι ακτινοβολίες επηρεάζουν την χημική σύσταση, την δομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων (δημιουργία ενεργών κέντρων και αταξιών δομής) και τον μηχανισμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (προσφορά ενέργειας ενεργοποίησης).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΤΡΑ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ΣΤΑΔΙΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΛΟΙΩΝ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

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

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

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

3.2 ΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

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

Εν γένει, η απόδοση αυτών των επικαλυπτικών επηρεάζεται από συγκεκριμένες παραμέτρους του θαλάσσιου περιβάλλοντος όπως η αλμυρότητα, η θερμοκρασία, το pH, ο κορεσμός του νερού της επιφάνειας με αέρια της ατμόσφαιρας (O₂, N₂ και CO₂) κ.α.

- Αλμυρότητα: το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό του θαλασσινού νερού αποτελεί το υψηλό περιεχόμενο σε άλας. Επηρεάζει τη διάλυση των μορίων του πιγμέντου που βρίσκεται στο συνδετικό υλικό και την αποκόλληση των βιοκτόνων στα αυτολειόμενα αντιρρυπαντικά χρώματα.

- Θερμοκρασία: επηρεάζει το ρυθμό όλων των χημικών αντιδράσεων, των ρυθμών διάλυσης και τις διαδικασίες μεταφοράς που σχετίζονται με τη δραστηριότητα των χημικά ενεργών αντιρρυπαντικών επιστρωμάτων.
- pH: επηρεάζει το ρυθμό διάλυσης των βιοκτόνων και συνδέεται με το ρυθμό διάλυσης των μορίων του πιγμέντου.

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

3.3 ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΕΠΙΛΟΓΗ ΥΛΙΚΟΥ

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

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

Ο σχεδιασμός σε διαδικασία αποτελείται από τέσσερα βήματα:

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

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

1. Εύκολη πρόσβαση στις περιοχές που απαιτούν συχνή συντήρηση ή επισκευές. Στις υπόλοιπες περιοχές καλό είναι να χρησιμοποιούνται βαφές μεγάλης διάρκειας και κατάλληλου πάχους.
2. Χρήση τεχνικών που στεγανοποιούν τις δεξαμενές και ικανοποιητικός εξαερισμός όλων των περιοχών ώστε να αποφεύγεται η συγκέντρωση υγρασίας.
3. Οι δεξαμενές πρέπει να έχουν συνδέσεις συγκολλημένες και να σχεδιάζονται ώστε να είναι δυνατή η εύκολη απορροή και καθαρισμός.
4. Αποφυγή μηχανικών και παραμενουσών τάσεων.
5. Προσεκτική επιλογή υλικών τα οποία βρίσκονται κοντά στη γαλβανική σειρά μετάλλων ώστε να είναι μειωμένο το δυναμικό διάβρωσης. Επιπλέον, τα υλικά

καλό είναι να συνοδεύονται από εκτενείς καταλόγους προδιαγραφών που θα πρέπει να τηρούνται.

6. Εύκολη αντικατάσταση στοιχείων που προβλέπεται ότι θα αστοχήσουν κατά τη λειτουργία.
7. Αποφυγή ανομοιομορφων μεταβολών στη θερμοκρασία.
8. Ικανοποιητική προετοιμασία επιφάνειας προς εφαρμογή οποιουδήποτε συστήματος προστασίας. Ορισμένες μελέτες δείχνουν ότι το 85% των αστοχιών βαφής οφείλονται σε λάθη αυτού του σταδίου.
9. Η εγκατάσταση θα πρέπει να τοποθετούνται μακριά από ρυπαντές.
10. Ικανοποιητικά πάχη ελασμάτων που λαμβάνουν υπόψη τους τη διάβρωση σε συνδυασμό βέβαια με τις μηχανικές και οικονομικές απαιτήσεις.
11. Γενικός κανόνας που συνοψίζει ει δυνατόν τα παραπάνω είναι η αποφυγή γενικής ετερογένειας ώστε οι συνθήκες σε όλο το σύστημα να είναι ομοιομορφες

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

A. Μεταλλικά υλικά.

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

Εμπειρικοί κανόνες:

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

Σε οξειδωτικό περιβάλλον, χρησιμοποιούνται κράματα που περιέχουν χρώμιο. Σε ισχυρό οξειδωτικό περιβάλλον, χρησιμοποιείται τιτάνιο και τα κράματα τού.

B. Μη μεταλλικά υλικά

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τα ελαστομερή που διακρίνονται σε φυσικά και τεχνητά, τα πλαστικά, τα κεραμικά, το ξύλο και τον άνθρακα και γραφίτη. Καθένα από αυτά

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

3.4 ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ-ΥΦΑΛΟΧΡΩΜΑΤΑ

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

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

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

3.4.1 ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

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

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

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

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

3.4.1.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Μια ιδανική επικάλυψη πρέπει να έχει τις εξής ιδιότητες:

1. Πάχος: όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος, τόσο μεγαλύτερη είναι η χημική αντοχή του προς προστασία μετάλλου και κράματος. Αφενός, το επίστρωμα θα καταναλωθεί μετά από μεγαλύτερο χρόνο, αφετέρου ένα πρόκειται για διάβρωση με βελονισμούς τα ιόντα του μετάλλου έχουν να διατρέξουν μεγαλύτερο δρόμο. Πρέπει να τονιστεί ότι δεν υπάρχουν διεθνείς προδιαγραφές για τα πάχη των διαφόρων τύπων επικάλυψης.
2. Συνάφεια – Πρόσφυση: έχει μεγάλο ενδιαφέρον αυτή η ιδιότητα αφού έτσι εξασφαλίζεται η αντοχή στην αποφλοίωση. Μετριέται σε kg/mm² και η τιμή της πρέπει να είναι ανάμεσα στην αντοχή θραύσης του μεταλλικού υποστρώματος και του καλυπτικού υλικού.
3. Σκληρότητα: τα επιστρώματα πρέπει είναι σκληρά γιατί διαφορετικά υπάρχει κίνδυνος τραυματισμού και αποφλοίωσης κατά τη χρήση αντικειμένων. Η σκληρότητα μετριέται με τη μέθοδο Vickers.
4. Πορώδες: είναι απαραίτητη η έλλειψη πόρων ώστε να εμποδίζεται η άμεση επαφή του διαβρωτικού περιβάλλοντος με το μεταλλικό υπόστρωμα.
5. Συνοχή: η ιδιότητα αυτή εξετάζεται, όπου είναι δυνατόν, με έλξη ενός ελάσματος που φέρει το επίστρωμα και έλεγχο της ρηγματώσής της. Σαν μέτρο της συνοχής λαμβάνεται η τιμή της δύναμης όπου εμφανίστηκαν οι πρώτες ρηγματώσεις.
6. Χημική Αντοχή σε Αλκαλικά Διαλύματα: το αλκαλικό περιβάλλον προσβάλλει χημικά διάφορες ουσίες ή τον φορέα του επιστρώματος και τους σαπνοποιεί οπότε το επίστρωμα διαλύεται ή συρρικνώνεται ή δημιουργούνται φλύκταινες.
7. Εξαιρετική Αντίσταση στο Νερό: η συνεχής έκθεση του επιστρώματος στο νερό δεν πρέπει να μειώνει τη συνάφεια του ή την αντοχή του και να δημιουργεί ρηγματώσεις και φλύκταινες.
8. Χαμηλή Απορρόφηση Υγρασίας: ως απορρόφηση υγρασίας εννοούμε την ποσότητα νερού που παραμένει ανάμεσα στα μόρια της βασικής ρητίνης του επιστρώματος. Η απορρόφηση της υγρασίας συμβάλλει στην ανάπτυξη της διάβρωσης όταν συνδυαστεί με άλλους παράγοντες οπότε όσο χαμηλότερη είναι τόσο καλύτερης ποιότητας είναι το επίστρωμα.

9. Ρυθμός Μεταφοράς της Υγρασίας: ως ρυθμό μεταφοράς υγρασίας εννοούμε το ρυθμό με τον οποίο το νερό περνά μέσα από το στρώμα της επικάλυψης. Κάθε επικάλυψη έχει χαρακτηριστικό ρυθμό και γενικά όσο μικρότερος είναι τόσο καλύτερης ποιότητας είναι το επίστρωμα.
10. Αντίσταση στην Όσμωση: ως όσμωση εννοούμε τη μεταφορά νερού διαμέσου μιας ημιδιαπερατής μεμβράνης από ένα διάλυμα χαμηλότερης συγκέντρωσης σε ένα διάλυμα υψηλότερης. Οι οργανικές επικαλύψεις δρουν ως ημιδιαπερατές μεμβράνες και όταν εφαρμοστούν σε επιφάνειες που στο περιβάλλον τους υπάρχουν χωριόντα ή άλλα ιόντα, αυτά υποβοηθούν το σχηματισμό διαλύματος υψηλής συγκέντρωσης. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία φλукταινών στις περιοχές αυτές λόγω της ροής του νερού προς τη διεπιφάνεια επιστρώματος - μετάλλου.
11. Αντίσταση σε Ιονική Μεταφορά: προφανώς το επίστρωμα πρέπει να εμφανίζει αντίσταση στη μεταφορά ιόντων (π.χ. χλωριόντα) που όταν περάσουν από το επίστρωμα βοηθούν στη διάβρωση του υποστρώματος.
12. Αντίσταση στην Ηλεκτροενδόσμωση: ως ηλεκτροενδόσμωση εννοούμε τη μεταφορά νερού μέσω μιας μεμβράνης, υπό την επίδραση διαφοράς δυναμικού, προς την κατεύθυνση του πόλου που έχει το ίδιο φορτίο με τη μεμβράνη. Οι επικαλύψεις είναι συνήθως αρνητικά φορτισμένες και οι μεταλλικές περιοχές γύρω από μία ασυνέχεια είναι καθοδικές με περίσσεια ηλεκτρονίων. Η μεταφορά νερού στις περιοχές αυτές οδηγεί στη δημιουργία φλукταινών.
13. Πυκνότητα του Στρώματος: ερμηνεύεται με τη βοήθεια μεθόδων ζύγισης. Όταν το επίστρωμα είναι πορώδες ο υπολογισμός είναι δύσκολος.
14. Εσωτερικές Τάσεις: σχετίζονται με τη συμπεριφορά της επικάλυψης σε σχέση με την πρόσφυση και αναπτύσσονται σαν αποτέλεσμα της ξήρανσης του στρώματος επικάλυψης.
15. Συγκέντρωση Όγκου Πιγμέντου (PVC, Pigment Volume Concentration): ορίζεται ως ο λόγος του όγκου του πιγμέντου στη μονάδα όγκου ενός δοσμένου μίγματος πιγμέντος – φορέα.
16. Μηχανικές Ιδιότητες: η μέτρησή τους για όλο το σύστημα και όχι μόνο του επιστρώματος είναι βασική για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς μιας επικάλυψης. Οι πιο κοινές μέθοδοι μέτρησης είναι μετρήσεις σκληρότητας (διείσδυσης – χαραγής) και οι μετρήσεις αντοχής σε κρούσης.
17. Οπτικές Ιδιότητες: η ερμηνεία των οπτικών ιδιοτήτων γίνεται χρησιμοποιώντας το χρώμα και την ανακλαστικότητα. Η μέτρηση του χρώματος γίνεται με όργανα που καλούνται φασματοφωτόμετρα και βασίζεται στη διαφορά που υπάρχει ανάμεσα στα μήκη κύματος του κάθε χρώματος. Σημαντικό ρόλο παίζει και η ανακλαστικότητα (100% για τελείως άσπρο και 0% για το μαύρο). Τα πρότυπα CIE (Commission International de l' Eclairage) περιγράφουν μεθόδους που πρέπει να ακολουθηθούν και έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ειδικών διαγραμμάτων.

18. Ιδιότητες Γήρανσης: σχετίζονται με τη συμπεριφορά των επικαλύψεων σε διάφορα περιβάλλοντα. Η υποβάθμιση των ιδιοτήτων γίνεται λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας, της υγρασίας, των θερμοκρασιακών μεταβολών και του οξυγόνου και των άλλων συστατικών της ατμόσφαιρας. Επειδή η υποβάθμιση προφανώς και είναι πολύ αργή σε συνηθισμένες συνθήκες, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι επιταχυνόμενων συνθηκών σε πραγματικές και εργαστηριακές συνθήκες.
19. Ρεολογικές Ιδιότητες: επηρεάζουν την αποθήκευση, την εφαρμογή και το σχηματισμό του στρώματος μιας επίστρωσης.
20. Ιδιότητες Πρόσφυσης: το φαινόμενο της πρόσφυσης εντοπίζεται στη διεπιφάνεια επικάλυψης – υποστρώματος και οφείλονται στις δυνάμεις που αναπτύσσονται εκεί. Οι θεωρίες που προσπαθούν να ερμηνεύσουν το φαινόμενο χωρίζονται σε 4 κατηγορίες, οι ηλεκτρικές θεωρίες, οι θεωρίες προσρόφησης, οι θεωρίες διάχυσης και οι θεωρίες ασθενούς οριακού στρώματος. Η μέτρησή της πειραματικά γίνεται μετρώντας τη δύναμη προσκόλλησης και υπολογίζοντας την ενέργεια αποκόλλησης.

3.4.1.2 ΔΡΑΣΗ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

❖ Μόνωση

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

- Αποκλεισμός μεταφοράς μάζας: Η πρώτη σκέψη αναφορικά με την προστασία από τη διάβρωση, φάνηκε να είναι ο πλήρης αποκλεισμός του μεταλλικού υποστρώματος από το διαβρωτικό περιβάλλον ώστε να μην είναι δυνατή η μεταφορά μάζας. Γενικά έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες για το συγκεκριμένο θέμα και έχουν προταθεί για διάφορα μέταλλα και διαβρωτικά περιβάλλοντα συγκεκριμένα αντιδιαβρωτικά χρώματα. Αυτά τα χρώματα γενικά έχουν μικρή διάρκεια ζωής και για να δράσουν προστατευτικά πρέπει να μείνουν μακριά από υγρασία αφού η παραμικρή ποσότητα νερού καταστρέφει την πρόσφυση με το υπόστρωμα. Το χρώμα ηλεκτρολύεται και παράγει αέρια και δημιουργεί φλύκταινες.
- Μόνωση από το νερό και την υγρασία: Αφού τα επιστρώματα δεν πρέπει να έχουν πόρους, επιδιώχθηκε να είναι υδρόφοβα. Μέσα από υδρόφοβα πολυμερή έχει παρατηρηθεί από διάφορους ερευνητές ότι μπορούν να περάσουν μόνο πτητικά στοιχεία (π.χ. NH_3 , HCl), και όχι μη πτητικά (H_3PO_4 , H_2SO_4 , άλατα) και διαλύματα ηλεκτρολυτών. Επίσης, τα εποξειδικά επιστρώματα, τα αλκυδικά επιστρώματα και το χλωριωμένο λάστιχο έχουν βρεθεί να έχουν καλή αντοχή και να μην επηρεάζονται από τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος, υπό την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχουν διάκενα στο στρώμα.
- Θερμική μόνωση: Η διαπερατότητα του επιστρώματος σε διαβρωτικά συστατικά και υγρασία εξαρτάται και από τη θερμοκρασία αφού η αύξησή της οδηγεί σε αύξηση της διάχυσης και σε διαστολή των πόρων του. Πρέπει το προστατευτικό επίστρωμα

να έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, ώστε το υπόστρωμα να προφυλάσσεται από πιθανές αυξήσεις θερμοκρασίας του διαβρωτικού μέσου.

❖ Παθητικοποίηση

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

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

❖ Ελάττωση Δυναμικού

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

- Δίπολα μόρια: Πρόκειται για οργανικά μόρια που έχουν διπολικότητα και δρουν με το θετικό τους τμήμα ελαττώνοντας το δυναμικό. Τέτοιου τύπου ενώσεις είναι το Coal Tar Epoxy και Araldite. Αξίζει να τονιστεί ότι τα χρώματα αυτά δε χρειάζεται να είναι σε άμεση επαφή με την καθαρή επιφάνεια του μετάλλου, οπότε και δρουν βέλτιστα, αλλά χρησιμοποιούνται και σε σκουριασμένες επιφάνειες χωρίς να γίνει πλήρης καθαρισμός τους.
- Θυσιαζόμενες αταξίες: Πρόκειται για χρώματα που δρουν θυσιάζοντας της φυσικές (θηραϊκή γη) ή τεχνητές αταξίες (SIMAC) της δομής τους. Για να δράσουν αποτελεσματικά είναι αναγκαίο ο φορέας να είναι σχετικά πορώδης ώστε να διευκολύνεται η διακίνηση των ιόντων του διαβρωτικού περιβάλλοντος και να σχηματιστεί γαλβανικό στοιχείο. Το SIMAC είναι τεχνητό προϊόν που παράγεται από απότομη ψύξη MgO οπότε και αποκτά παγωμένες αταξίες δομής. Η θηραϊκή γη είναι ηφαιστιογενούς προέλευσης και κατά το σχηματισμό της με απότομη ψύξη από το ηφαιστειακό τήγμα αποκτά μεγάλο αριθμό παγωμένων αταξιών δομής.
- Θυσιαζόμενες μεταλλικές σκόνες: Πρόκειται για χρώματα που περιέχουν πιγμέντα ανοδικότερα του χάλυβα (ψευδάργυρος, μαγνήσιο, αλουμίνιο) και θυσιαζόμενα πετυχαίνουν την καθοδική προστασία της χαλύβδινης κατασκευής. Προφανώς είναι και εδώ απαραίτητη η ύπαρξη πορώδους φορέα ώστε τα πιγμέντα να βρίσκονται σε συνθήκες ανοδικής διάλυσης. Σε αντίθετη περίπτωση θα δημιουργηθεί παθητικό στρώμα που θα αναστρέψει το δυναμικό και θα επιταχύνει τη διάβρωση. Αντιπροσωπευτικό χρώμα αυτής της κατηγορίας είναι το Zinc Rich Epoxy με 90% περιεκτικότητα σε ZnO .

❖ Ελάττωση Έντασης Ρεύματος

Τα χρώματα αυτά έχουν ως κύριο χαρακτηριστικό τους τη μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση στη δίοδο μορίων και ιόντων. Το αποτέλεσμα είναι να μειώνεται η ένταση του ρεύματος. Τέτοια δράση έχουν κυρίως τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως μονωτικά του

ηλεκτρισμού όπως ο βακελίτης. Τα χρώματα που έχουν σχεδιαστεί υπό αυτές τις προδιαγραφές περιέχουν ουσίες υψηλής ηλεκτρικής αντίστασης είτε στο φορέα (πολυμερή) είτε ως προσμίξεις (φυλλώδης μίκα).

❖ Συνδυασμένη Δράση

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

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

3.4.2 ANTIRYPANTIKA ΧΡΩΜΑΤΑ

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

Το φαινόμενο χωρίζεται σε δύο μεγάλες ομάδες:

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

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

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

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

1. Το πρώτο στάδιο ξεκινά μέσα σε μερικά δευτερόλεπτα από τη στιγμή που η κατασκευή βυθίζεται στο νερό και διαρκεί πολύ λίγο (ένα λεπτό περίπου). Στην κατασκευή συσσωρεύονται αυθόρμητα διαλυμένες, οργανικής φύσεως, ουσίες και

μόρια όπως πολυσακχαρίτες, γλυκοπρωτεΐνες, πρωτεΐνες, κ.α.. Τα στάδια αυτά δημιουργεί το κατάλληλο έδαφος ώστε να αναπτυχθούν τα επόμενα τρία στάδια.

2. Το δεύτερο στάδιο εμφανίζεται μέσα στο πρώτο εικοσιτετράωρο εμφάνισης της κατασκευής. Εδώ, βακτήρια (*Pseudomonas putrefaciens*, *Vibrio alginolyticus*, κ.α.) και μονοκύτταροι οργανισμοί (*Achnantes brevipes*, *Amphora coffeaeformis*, κ.α.) εγκαθίστανται στην επιφάνεια δημιουργώντας ένα μικροβιακό βιο – στρώμα. Από την καλή προσκόλληση αυτού του στρώματος εξαρτάται και αυτή των μεγαλύτερων οργανισμών που θα ακολουθήσουν.
3. Η παρουσία προσκολλημένων εκκριμάτων και η σκληρότητα των βιο- αποικιών επιτρέπει την εγκατάσταση και άλλων οργανισμών όπως πρωτόζωα (*Vaginicola* sp., *Vorticella* sp.), θαλάσσιο fungi και σπόροι φυκιών (*Ulothrix zonata*, *Enteromorpha intestinalis*). Έτσι το μικροβιακό βιο-στρώμα του δεύτερου σταδίου, μετατρέπεται σε μια πιο περίπλοκη κοινωνία που περιλαμβάνει πολλούς πολυκύτταρους οργανισμούς. Το στάδιο αυτό μπορεί να ξεκινήσει με το πέρας της πρώτης εβδομάδας εμφάνισης.
4. Το τελικό στάδιο περιλαμβάνει εγκατάσταση νέων οργανισμών και ανάπτυξη των ήδη υπαρχόντων. Ξεκινάει στις πρώτες δύο με τρεις εβδομάδες εμφάνισης. Στο στάδιο αυτό, τα φύκια μπορούν να αναπτυχθούν αρκετά ώστε να φτάσουν σε μήκος μέχρι και 15 εκατοστά.

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



Εικόνα 10 Παραδείγματα ρύπανσης

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

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

Εικόνα 11 Παρουσίαση συγκεκριμένων χαρακτηριστικών κυριότερων οργανισμών θαλάσσιας ρύπανσης

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

Χωρίς αποτελεσματικές αντιρρυπαντικές μεθόδους, οι θαλάσσιες μεταφορές θα είχαν οδηγηθεί σε αδιέξοδο όχι μόνο λόγω του συνεχώς αυξανόμενου κόστους του πετρελαίου αλλά και επειδή τα συστήματα πρόωσης που εγκαθίστανται δεν έχουν μεγάλο περιθώριο λειτουργίας. Πάντως η βασική αρχή παραμένει αμετάβλητη με το πέρασμα των αιώνων: κάποια τοξική ουσία (χαλκός, αρσενικό, υδράργυρος κ.α.) αναμειγνύεται με το μίγμα επικάλυψης και σκοτώνει οποιοδήποτε είδος θαλάσσιου οργανισμού που θα θελήσει να προσκολληθεί στη μεταλλική επιφάνεια. Τα αντιδιαβρωτικά επιστρώματα εφαρμόζονται στο μεταλλικό υπόστρωμα όπως αναφέρθηκε παραπάνω και ενδέχεται να υπάρξει και υποστήριξη από συστήματα καθοδικής προστασίας. Τα αντιρρυπαντικά επιστρώματα από την άλλη μεριά, εφαρμόζονται πάνω στα αντιδιαβρωτικά και δεν υποστηρίζονται από κάποιο άλλο σύστημα. Η κατασκευή των πρώτων αντιρρυπαντικών χρωμάτων ξεκίνησε στα μέσα του 1970. Το προϊόν προωθήθηκε μετρώντας την τραχύτητα της γάστρας και υπολογίζοντας τα οφέλη μιας λείας γάστρας από την άποψη της οικονομίας καυσίμου.

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

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

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

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

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

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

Λόγω της απαγόρευσης του TBT ως βιοκτόνου, έπρεπε να αναπτυχθούν νέα βιοκτόνα και να χρησιμοποιηθούν σε νέες βαφές που θα τα περιέχουν αλλά θα είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον ώστε να καλυφθεί το κενό. Οι απαιτήσεις για τα νέα 'φιλικότερα' βιοκτόνα

τίθενται από το ευρωπαϊκό πρόγραμμα REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals). Κάποια από τα νέα βιοκτόνα που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται είναι το Irgarol 1051, Diuron, copper pyriothione, sea-nine™ 211 και το Zineb. Οι νέες αντιρρυπαντικές βαφές που χρησιμοποιούν τα νέα βιοκτόνα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

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

Από την αρχή του νέου αιώνα, σημαντικός αριθμός αυτολειόμενων επικαλυπτικών (self polishing) καινοτόμησε ενσωματώνοντας συνθετικές μικροίνες (μήκους 50 – 100μm και διαμέτρου 2-10μm) με στόχο την αύξηση της αποδοτικότητας αρκετών συνδετικών υλικών (methacrylates, acrylates, silylates κ.α.). Το αποτέλεσμα είναι ένα εξαιρετικά δυνατό και ευέλικτο επίστρωμα διατηρώντας τα χαρακτηριστικά της αυτολειόμενης βαφής. Το μειονέκτημα αυτών των βαφών είναι η αύξηση της τραχύτητας της γάστρας ενώ έχει παρατηρηθεί ότι οι κοντύτερες ίνες εμφανίζουν καλύτερα αποτελέσματα από τις μακρύτερες.

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

- Αντιρρυπαντικές βιολογικές βαφές: στην κηπουρική, ιδιαίτερη ανάπτυξη γνωρίζει η χρήση οικολογικών μεθόδων για την απομάκρυνση των παρασίτων. Συγκεκριμένα φυτά είναι γνωστά για την παρασιτοκτόνο δράση τους και μια ανάμειξη με τα φυτά του κήπου μας δύναται να μειώσουν αν όχι να καταργήσουν τη χρήση φυτοφαρμάκων. Όσον αφορά τη ναυπηγική, βιολόγοι ανακάλυψαν ότι ορισμένα φυτά και φυσικά προϊόντα έχουν τη δυνατότητα να απομακρύνουν τους θαλάσσιους οργανισμούς που ευθύνονται για τη ρύπανση. Για παράδειγμα, Ιάπωνες ερευνητές βρήκαν ότι η μίξη πράσινου τσαγιού, ευκαλύπτου και του βοτάνου αρμορακιά απομακρύνει τη θαλάσσια ζωή.
- AMBIO Project (Advanced Nanostructured Surfaces for the Control of Biofouling): πρόκειται για πενταετές πρόγραμμα χρηματοδοτούμενο από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή (E.C.) που μόλις τελείωσε. Στο πρόγραμμα αυτό συμμετείχαν 31 συνολικά εταίροι από όλη την Ευρώπη . Ο στόχος ήταν να κατασκευαστούν νέα επιστρώματα που θα προλαμβάνουν ή θα μειώνουν την προσκόλληση των οργανισμών που προκαλούν τη ρύπανση μέσω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των επιφανειών χωρίς την απελευθέρωση τοξικών. Έχουν ήδη κατασκευαστεί από βιομηχανίες χρωμάτων τρεις νέες τεχνολογικές καινοτομίες που άμεσα θα είναι έτοιμες για εμπορική

εκμετάλλευση (Biocyl από τη Nanocyl, sol-gel technology από την TNO για χρήση σε προπέλες και SiO_x-like coatings από την Teer).

- Βαφές χαμηλής επιφανειακής ενέργειας (low surface energy paints - LSE): Αυτά τα αντιρρυπαντικά επιστρώματα είναι τελείως άλλης φιλοσοφίας από τα συμβατικά. Αποτελούν ταυτόχρονα ένα υδρόφοβο οριακό στρώμα και μία πολύ λεία επιφάνεια που εξασφαλίζει πολύ χαμηλή τριβή οπότε η προσκόλληση των θαλάσσιων οργανισμών γίνεται δυσκολότερη. Μέχρι στιγμής βασίζονται σε ελαστομερή πολυμερή φθοριούχας σιλικόνης μικρού πάχους και παραμένουν ενεργά για όσο καιρό η επικάλυψη είναι άθικτη. Η μεταλλική επιφάνεια της γάστρας καθαρίζεται από το στρώμα ρύπανσης μέσω μιας διαδικασίας αυτοκαθαρισμού λόγω της κίνησης του θαλασσινού νερού σε σχέση με τη μεταλλική επιφάνεια. Ακόμα όμως και αν το στρώμα ρύπανσης δεν αποφευχθεί εντελώς, αυτού του είδους η βαφή χαμηλής επιφανειακής ενέργειας κάνει πιο εύκολο τον καθαρισμό. Έχουν ήδη γίνει δοκιμαστικές εφαρμογές σε υποβρύχια και πλοία αγώνων. Μετά από τρίχρονη έκθεση στο θαλασσινό νερό, βρέθηκε ότι οι βαφές αυτές μπορούν να εμποδίσουν την προσκόλληση των οργανισμών ρύπανσης περίπου στο 20% της συνολικής εκτιθέμενης επιφάνειας και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται κυρίως σε ταχύπλοα σκάφη ($V > 22\text{knots}$). Τα LSE μπορούν να συνδυαστούν και με ρομπότ καθαρισμού επιφανειών τα οποία βρίσκονται σε ανάπτυξη στα πανεπιστήμια του Newcastle, της Hiroshima, του Hamburg. Το κύριο μειονέκτημα αυτών των βαφών είναι το υψηλό τους κόστος (δύο έως επτά φορές ακριβότερες από τις TF – SPC που αναφέρθηκαν παραπάνω), η ευαισθησία τους σε μηχανική καταπόνηση και διάφορα προβλήματα ρύπανσης της σιλικόνης.

3.5 ΑΛΛΕΣ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

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

- Τη δεκαετία του 1950, δοκιμάστηκε η χρήση υπερήχων ώστε να αποτρέπεται η εγκατάσταση οργανισμών στη γάστρα. Η μέθοδος αυτή δε βρέθηκε πολύ αποδοτική και λόγω του υψηλού της κόστους εγκαταλείφθηκε.
- Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, ο όμιλος Mitsubishi ανέπτυξε μία πρακτική μέθοδο ηλεκτρικού antifouling που ονομάστηκε Magret. Το θαλασσινό νερό περιέχει διάφορα άλατα αλλά κυρίως NaCl. Το νερό με υδρόλυση αποσυντίθεται σε υδρογόνο και ανιόντα OH. Τα ανιόντα αυτά αντιδρούν με τα ιόντα Cl σχηματίζοντας ClO⁻ που λειτουργούν ως αντιρρυπαντικός παράγοντας. Φυσικά η πραγματική διαδικασία δεν είναι τόσο απλή αλλά μπορεί να προσδιοριστεί με αρκετή ακρίβεια όπως παρακάτω.
- Ηλεκτροαγώγιμα χρώματα (electro –conductive paints): Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, ο όμιλος Mitsubishi ανέπτυξε μία πρακτική μέθοδο ηλεκτρικής αντιρρύπανσης που ονομάστηκε Magret. Το θαλασσινό νερό περιέχει διάφορα άλατα αλλά κυρίως NaCl. Το νερό με υδρόλυση αποσυντίθεται σε υδρογόνο και ανιόντα OH. Τα ανιόντα αυτά αντιδρούν με τα ιόντα Cl σχηματίζοντας ClO⁻ που λειτουργούν ως παράγοντας αντιρρύπανσης. Φυσικά η πραγματική διαδικασία δεν είναι τόσο απλή.

- Έρευνες, και μάλιστα με πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα, έχουν γίνει αναφορικά με την βιοκτόνο δράση των ίδιων των παραγόντων ρύπανσης. Οι έρευνες αυτές έχουν δείξει ότι δευτερεύοντα προϊόντα μεταβολισμού των οργανισμών που προκαλούν τη ρύπανση μπορούν να δράσουν ως φυσικά βιοκτόνα. Ο Πλούταρχος αναφέρει ότι στα χρόνια του χρησιμοποιούσαν ως αντιρρυπαντική μέθοδο το πέρασμα της ξύλινης γάστρας του πλοίου με ένα μίγμα από φύκια, κάποιο γλοιώδες υγρό (π.χ. σαλιγκαριού) και ρετσίνι από κωνοφόρα δένδρα. Όμως, σε μπορούν να ληφθούν αξιόπιστα συμπεράσματα από την μέχρι τώρα ανάπτυξη των ενζυματικών, φυσικών βιοκτόνων αλλά υπάρχει η ελπίδα ότι στο μέλλον θα οδηγήσουν σε ενζυματικά αντιρρυπαντικά συστήματα συγκεκριμένης απόδοσης.
- Τα τελευταία χρόνια μελετώνται έντονα συγκεκριμένα θαλάσσια θηλαστικά όπως τα δελφίνια και οι φάλαινες δολοφόνοι που περνούν όλη τους τη ζωή στη θάλασσα και όμως δεν υποφέρουν από κάποια εμφανή δημιουργία κρούστας από επικαθίσεις θαλάσσιων οργανισμών πάνω στο δέρμα τους.

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

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

Και τα δύο συστήματα καθαρισμού πρέπει να κατέχουν τεχνολογία που να επιτρέπει τον καθαρισμό της γάστρας χωρίς ταυτόχρονα να καταστρέφει το επίστρωμα. Για την αύξηση της απόδοσής τους, μπορεί να συνδυάζονται με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας, υπερήχων και ακτίνων laser. Το κόστος τέτοιων υποθαλάσσιων μεθόδων καθαρισμού ρύπανσης μπορεί στο μέλλον να καταστεί ανταγωνιστικό σε σχέση με τη συμβατική μέθοδο καθαρισμού υδροβολής στις κλίνες καθαρισμού των ναυπηγείων.

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

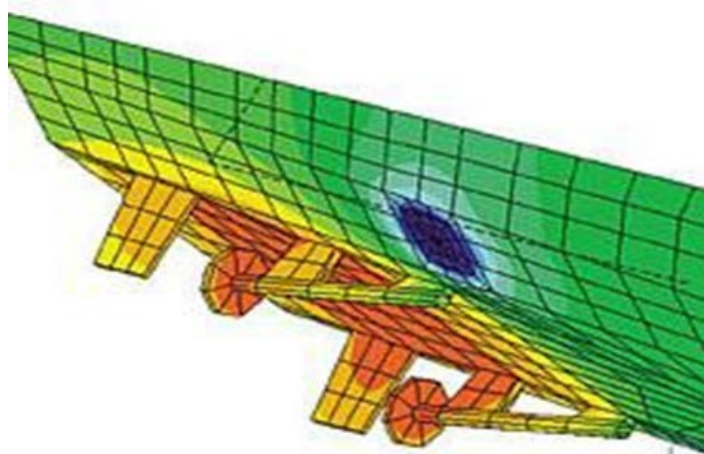
3.6 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

Η καθοδική προστασία στα πλοία περιλαμβάνει την προστασία των υφάλων του πλοίου, των εσωτερικών δεξαμενών φορτίου και έρματος, των δεξαμενών στο διπύθμενο, των σωληνώσεων, των διάφορων ανοιγμάτων και πρόσθετων (έλικα, πηδάλιο, κ.α.). Η απαιτούμενη τάση προστασίας ενός πλοίου ή μιας θαλάσσιας κατασκευής καθορίζεται από το δυναμικό διάβρωσης ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Το μεγάλο πρόβλημα έγκειται στο ότι τα πλοία εκτίθενται σε περιβάλλοντα μεταβαλλόμενων συνθηκών και καταστάσεων αντιδιαβρωτικού και αντιρρυπαντικού χρώματος οπότε η τάση προστασίας πρέπει να αναπροσαρμόζεται ώστε να υπάρξει επαρκής προστασία. Συνεπώς, είναι αναγκαία η συνεχής μεταβολή και του απαιτούμενου καθοδικού ρεύματος προστασίας της κατασκευής. Για το

λόγο αυτό είναι απαραίτητη η προσεκτική μελέτη και ο μηχανολογικός σχεδιασμός των συστημάτων προστασίας σε συνδυασμό με τη βοήθεια ειδικών σχεδίασης.

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

Προβλήματα και αστοχίες συστημάτων καθοδικής προστασίας εν γένει δεν επιφέρουν μόνο οικονομικό κόστος αλλά απειλούν τη ζωή των επιβαινόντων και του περιβάλλοντος. Για την καλύτερη αντιμετώπιση λοιπόν αυτών των προβλημάτων, έχουν αναπτυχθεί λογισμικά προσομοίωσης σε Η/Υ που επιτρέπουν την προσομοίωση της κατασκευής, του περιβάλλοντος καθώς και των ηλεκτροχημικών διεργασιών που συμβαίνουν στη μεταλλική επιφάνεια. Μέσω αυτών των λογισμικών, οι σχεδιαστές έχουν πολλές δυνατότητες. Για παράδειγμα, μπορούν να αποτιμήσουν την απόδοση των συστημάτων προστασίας, να βελτιστοποιήσουν τη σχεδίαση μεταβάλλοντας παραμέτρους όπως η τοποθέτηση των ανόδων, του ηλεκτροδίου αναφοράς και του αριθμού των ανόδων αλλά και να διερευνήσουν την επίδραση παρακείμενων συστημάτων προστασίας άλλων κατασκευών. Εκτός των παραπάνω, δίνουν τη δυνατότητα καθορισμού του δυναμικού προστασίας, του ρυθμού διάβρωσης, της ζωής του συστήματος καθώς και την επίδραση των διαφορετικών περιβαλλοντολογικών παραμέτρων στη λειτουργία του συστήματος. Επίσης, τους παρέχεται η δυνατότητα να αξιολογούν τη λειτουργία του συστήματος υπό διάφορες συνθήκες βλάβης και να μοντελοποιούν τη μεταβατική δυναμική απόκριση του. Τα λογισμικά αυτά μοντελοποιούν κάθε γεωμετρία πλοίων, βαρκών, αγωγών και δεξαμενών χρησιμοποιώντας κατάλληλες βιβλιοθήκες. Τέλος, ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να συγκρίνει εναλλακτικά συστήματα καθ σε δικής προστασίας διαφορετικά περιβάλλοντα και γεωμετρίες γάστρας.



Εικόνα 12 Μοντελοποίηση καθοδικού συστήματος προστασίας

3.6.1 ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

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

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

3.6.2 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΘΥΣΙΑΖΟΜΕΝΕΣ ΑΝΟΔΟΥΣ

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

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

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

Τα πλοία που δεν είναι κατασκευασμένα από μεταλλικά υλικά, πρέπει να προστατεύονται καθοδικά στις περιοχές όπου χρησιμοποιούνται μέταλλα. Τότε οι άνοδοι στηρίζονται στην εξωτερική επιφάνεια της γάστρας και συνδέονται με τα προστατευόμενα μέρη με καλώδια από τους εσωτερικούς χώρους.

Γενικά, η χρήση αρκετών ανόδων ώστε να προφυλάσσεται η γάστρα από τυχαίες καταστροφές του χρώματος, μπορεί να σημαίνει ότι η γάστρα υπερπροστατεύεται ενώ μια

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

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

3.6.3 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΕΠΙΒΑΛΛΟΜΕΝΟ ΡΕΥΜΑ

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

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

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

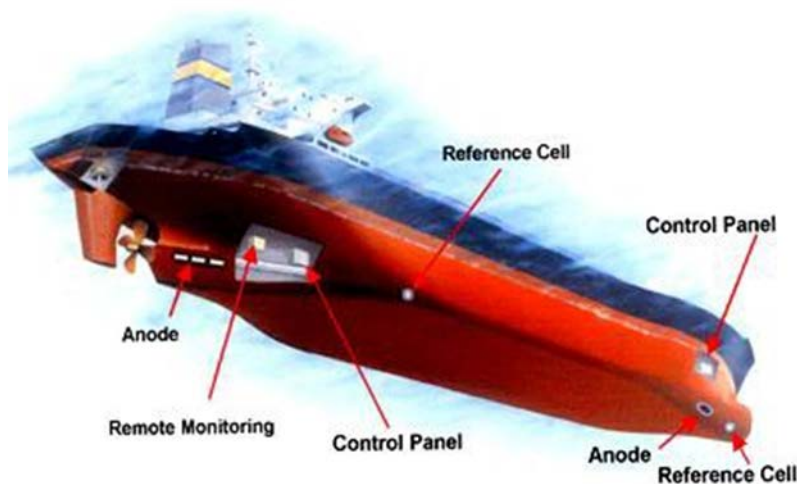
Η μέθοδος αυτή είναι οικονομικά ανώτερη από αυτή των θυσιαζόμενων ανόδων στην περίπτωση που για αποτελεσματική προστασία χρησιμοποιείται μεγάλος αριθμός ανόδων οπότε υπάρχει αυξημένο κόστος υλικών και πλαισίων στήριξης. Η προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα αντιστοιχεί σε υψηλότερα δυναμικά και λιγότερες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

Οι χρησιμοποιούμενες άνοδοι επιλέγονται ανάλογα με τη σοβαρότητα των συνθηκών λειτουργίας σε συνδυασμό με το κόστος και την αντοχή τους. Διαχωρίζονται σε ανόδους – σημεία και σε γραμμικές ανόδους. Οι σημειακές άνοδοι τοποθετούνται στη γάστρα και εμφανίζουν μία ισοδυναμική ημισφαιρική κατανομή του δυναμικού. Οι γραμμικές άνοδοι εμφανίζουν ελλειψοειδές ισοδυναμικό πεδίο εάν διατηρηθεί ομοιόμορφη παροχή ρεύματος. Η κατανομή που αναφέρθηκε στην παραπάνω παράγραφο ισχύουν και γι' αυτή τη μέθοδο προστασίας. Βέβαια, δεν υπάρχει απαίτηση για τήρηση ελάχιστης

απόστασης μεταξύ των ανόδων αφού η τιμή και το πεδίο λειτουργίας του ρεύματος προστασίας είναι ρυθμιζόμενα.

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

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



Εικόνα 13 Καθοδική προστασία δεξαμενών έρματος

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

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

Τα συστήματα θυσιαζόμενων ανόδων σχεδιάζονται με βάση κάποιες βασικές αρχές:

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

<i>Περιοχή</i>	<i>Πυκνότητα Ρεύματος [mA/m²]</i>
Καθαρές δεξαμενές έρματος	100-110
Upper wing tanks	120
Fore and aft peak tanks	100-110
Lower wing tanks and double bottom tanks (γυμνό μέταλλο)	80-90
Χώροι φορτίου ή βρώμικου έρματος	40-60

Πίνακας 3 Πυκνότητες ρεύματος σε περιοχές πλοίου

Στα συστήματα καθοδικής προστασίας θεωρούμε ότι το έρμα έχει ειδική αντίσταση 250hm·cm.

3.6.4 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΕΞΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΓΑΣΤΡΑΣ

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

1. Να καθοριστούν με ακρίβεια τα παρακάτω:
 - Σχήμα, μέγεθος και επιφάνεια εξωτερικής γάστρας.
 - Ταχύτητα και πιθανή ρότα πλοίου καθώς και εκτιμώμενος χρόνος φορτο-εκφόρτωσης στους λιμένες.
 - Τύπος προπέλας, μέγεθος, υλικά κατασκευής.
 - Το πηδάλιο και τα εξαρτήματά του.
 - Όλα τα λοιπά εξαρτήματα της γάστρας.

Γενικά, όλα τα εξωτερικά εξαρτήματα πρέπει να βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή με τη γάστρα και να συμπεριλαμβάνονται στο σύστημα προστασίας.

2. Το δυναμικό της επιφάνειας να κυμαίνεται από -1.05 έως $-0.8V$ με ηλεκτρόδιο αναφοράς $Ag/AgCl$ ή ισοδύναμο δυναμικό με άλλο ηλεκτρόδιο αναφοράς.
3. Η μέση πυκνότητα ρεύματος για πλήρη καθοδική προστασία καλά επιστρωμένων γαστρών είναι περίπου $10mA/m^2$ ή περισσότερο.
4. Όσον αφορά τις ειδικές αντιστάσεις τις θάλασσας θεωρούμε τα κάτωθι:
 - Ανοικτή θάλασσα στους $25^{\circ}C$, $20\ \Omega\cdot cm$
 - Ανοικτή θάλασσα στους $-10^{\circ}C$, $30\ \Omega\cdot cm$
 - Νερό ποταμού, $200\ \Omega\cdot cm$
 - Αποσταγμένο νερό, $500000\ \Omega\cdot cm$.

3.7 ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΕΙΣ

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

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

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

Ακολουθούν παραδείγματα επιμεταλλώσεων:

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

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

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

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

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

3.8 ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΙ ΣΥΝΕΧΗΣ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ

Το πεδίο της μέτρησης, του ελέγχου και πρόληψης της διάβρωσης μιας εγκατάστασης είναι πολύ ευρύ οπότε περιλαμβάνει ένα μεγάλο φάσμα τεχνικών δοκιμών και δραστηριοτήτων παρακολούθησης. Στόχος τους είναι να οδηγήσουν στην επιλογή των κατάλληλων υλικών, τρόπων προστασίας, εσωτερικών και εξωτερικών επιστρωμάτων και γεωμετρίας μιας κατασκευής. Ουσιαστικά, καθορίζονται όλοι οι παράμετροι που αναφέρθηκαν στο παρόν κεφάλαιο ώστε το σύστημα που θα παραχθεί να είναι βέλτιστο όσον αφορά στην αντοχή στις διαβρωτικές συνθήκες που θα αντιμετωπίσει καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του.

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

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

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο χάλυβας χρησιμοποιείται ευρέως ως υλικό κατασκευής σκαφών λόγω της αντοχής του, της εύκολης παραγωγής του και της στεγανότητάς του. Στο θαλάσσιο περιβάλλον απαιτεί προστασία με αντιδιαβρωτικά χρώματα τόσο για να αντέξει στη διάβρωση όσο και για τη βελτίωση της εμφάνισής του. Η διάβρωση του χάλυβα μπορεί να προληφθεί απλά με προσεκτική προετοιμασία της επιφάνειας και της εφαρμογής του συστήματος βαφής. Αυτό παρέχει φυσικό φραγμό στην υγρασία και το οξυγόνο, μονώνοντας την χαλύβδινη επιφάνεια από τους διαβρωτικούς παράγοντες. Η αποτελεσματικότητα μιας μεθόδου προστασίας, εκτός από τα χαρακτηριστικά της εγκατάστασης προς προστασία (υλικό, μέγεθος, σχήμα), εξαρτάται και από τις διακυμάνσεις του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Για την επίτευξη καλύτερης προστασίας από την διάβρωση τις περισσότερες φορές δεν χρησιμοποιείται μια μόνο μέθοδος αλλά συνδυάζονται πολλές μεταξύ τους για να έχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα. Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τον τομέα της ναυπηγικής. Είναι επιτακτική η αντιμετώπιση του φαινομένου διότι η ελλιπής και λανθασμένη διαχείριση του επηρεάζει την ασφαλή λειτουργία του πλοίου και έχει ως αποτέλεσμα την επιβάρυνση του κόστους συντήρησης του.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ΕΠΙΘΕΩΡΗΣΗ, ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΚΑΙ ΕΠΙΣΚΕΥΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΤΟΥ ΠΛΟΙΟΥ, Π.Καρύδης ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π. ΑΘΗΝΑ 2002
2. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, Θ.Σκουλικίδης-Π.Βασιλείου ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΣΥΜΕΩΝ, Β'ΕΚΔΟΣΗ ΑΘΗΝΑ 2000
3. Παντελής, Δ.Ι. & Τσιούρβα, Θ. Διάβρωση και προστασία ναυπηγικών κατασκευών, Ε.Μ.Π. 2006
4. ASM International, Corrosion: Understanding the Basics, 2000 [Chapter 1 The effects and economic impact of corrosion]
5. Greenpeace, Τοξικά χρώματα σε πλοία, επικίνδυνα επίπεδα τοξικών ουσιών στα λιμάνια Πειραιά και Θεσσαλονίκη, 2000
6. Διαμαντής, Ν. Προστασία μεταλλικών κατασκευών σε συνδυασμό αντιδιαβρωτικών χρωμάτων και καθοδικής προστασίας, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π. 1996
7. Βλάχος, Σ. Προστασία χάλυβα από διάβρωση, διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π. 1991
8. Ιωσηφίδου Α. προστασία χαλυβων σε θαλάσσιο περιβαλλον, διπλωματική εργασία 2009