



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Βασιλόπουλος Φώτιος – Κωνσταντίνος

A.M.: 51113103

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Καθοδική προστασία σε πλοία με τη μέθοδο
των θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων (SACP)**

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Δρ. Σταματίνα Θεοχάρη

Αν. Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής

Αθήνα, Φεβρουάριος 2021



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Σταματίνα Θεοχάρη, Αν. Καθηγήτρια, Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής

Γεώργιος Χατζηκωνσταντής, Επίκουρος Καθηγητής, Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής

Ισίδωρος Ιακωβίδης, Λέκτορας, Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής

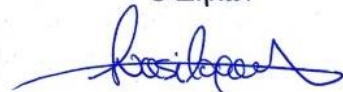
ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος Βασιλόπουλος Φώτιος - Κωνσταντίνος του Γεωργίου, με αριθμό μητρώου 51113103 φοιτητής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Μηχανικών του Τμήματος Ναυπηγών Μηχανικών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Ο Δηλών



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και ιδιαίτερα τους γονείς μου, που με στήριξαν στις αποφάσεις μου και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Η εκπόνηση της Διπλωματικής μου εργασίας έγινε με την επίβλεψη της Δρ. Σταματίνας Θεοχάρη την οποία ευχαριστώ για την πολύτιμη βοήθεια, τις συμβουλές και την καθοδήγησή της.

Επίσης, ευχαριστώ την ναυτιλιακή εταιρεία “*ALL SEAS MARINE S.A*” με έδρα τη Βούλα Αττικής, που μου παραχώρησε κατασκευαστικά σχέδια πλοίων, καθώς και την κατασκευαστική εταιρεία ανοδίων “*MARPO Marine & Industrial Services Ltd*” με έδρα τη Γλυφάδα Αττικής, που μου παρείχε καθοδήγηση για την εκπόνηση του ερευνητικού μέρους της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου Αγγελική, Βασίλη, Γιώργο και Δημήτρη για τη συμβολή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Περιεχόμενα

Περίληψη	6
Λέξεις κλειδιά	6
Abstract.....	7
Key words	7
Εισαγωγή	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΝΑΥΠΗΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	9
1.1 Εισαγωγή.....	9
1.2 Υλικά ναυπηγικών κατασκευών	9
1.2.1 Η χρήση του χάλυβα στη ναυπηγική.....	10
1.2.2 Η χρήση του αλουμινίου στη ναυπηγική.....	14
1.2.3 Η χρήση των κραμάτων τιτανίου στη ναυπηγική	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Η ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	18
2.1 Διάβρωση	18
2.1.2 Το πρόβλημα της διάβρωσης στη ναυτιλία	20
2.2 Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση στο θαλάσσιο περιβάλλον	20
2.2.1 Η διάχυση των ιόντων	21
2.2.2 Θερμοκρασία	22
2.2.3 Αγωγιμότητα.....	23
2.2.4 Τύποι ιόντων	23
2.2.5 Οξύτητα και αλκαλικότητα νερού (pH)	24
2.2.6 Ηλεκτροχημικό δυναμικό	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Η ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΣΤΑ ΠΛΟΙΑ	27
3.1 Εισαγωγή.....	27
3.2 Η καθοδική προστασία στα πλοία	29
3.2.1 Πως λειτουργεί η καθοδική προστασία στα πλοία.....	29
3.3 Η χρήση του εξωτερικά επιβαλλόμενου ρεύματος (<i>ICCP</i>).....	33
3.4 Καθοδική προστασία σε πλοία με χρήση θυσιαζόμενων ανόδων (<i>SACP</i>).....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΘΥΣΙΑΖΟΜΕΝΩΝ ΑΝΟΔΙΩΝ	41
4.1 Ιστορική αναδρομή	41
4.2 Γαλβανικές ή Θυσιαζόμενες άνοδοι (άνοδια)	42
4.2.1 Τα βασικά τμήματα των θυσιαζόμενων ανόδων.....	42

4.3 Η ταξινόμηση των θυσιαζόμενων ανόδων	43
4.3.1 Η γεωμετρία (σχήμα) των ανοδίων	43
4.3.2 Το μέγεθος των ανοδίων.....	45
4.3.3 Το υλικό κατασκευής των ανοδίων.....	46
4.4 Κριτήρια επιλογής των υλικών των θυσιαζόμενων ανόδων.....	50
4.5 Τύποι ανοδίων ανάλογα με την προσάρτηση τους στην μεταλλική επιφάνεια των πλοίων	50
4.5.1 Μέθοδοι προσάρτησης των ανοδίων στη προστατευόμενη επιφάνεια	54
4.6 Βασικές αρχές του σχεδιασμού της καθοδικής προστασίας με τη χρήση θυσιαζόμενων ανόδων ...	56
4.7 Υπολογισμός της ποσότητας και του αριθμού των θυσιαζόμενων ανόδων	58
4.7.1 Τρέχουσα ζήτηση πυκνότητας ρεύματος για προστασία μιας επιφάνειας	59
4.7.2 Αρχική, τελική και μέση τρέχουσα ζήτηση πυκνότητας ρεύματος.....	59
4.8 Εκτίμηση της αντίστασης της ανόδου στην κίνηση.....	61
4.9 Υπολογισμοί και εκτίμηση για τα σημεία τοποθέτησης των ανοδίων στην γάστρα του πλοίου.....	63
4.9.1 Υπολογισμός βρεχόμενης επιφάνειας της γάστρας του πλοίου	64
4.9.2 Συντελεστής Γάστρας του πλοίου <i>C_b</i>	64
4.10 Ο συνδυασμός καθοδικής προστασίας και επιστρώσεων στα πλοία	64
4.10.1 Η προστατευτική δράση των επικαλύψεων στο χάλυβα	66
4.10.2 Κατηγορίες επιστρώσεων Χάλυβα.....	69
4.11 Προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος για την προστασία του πλοίου.....	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ, ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ.....	71
5.1 Πειραματική διαδικασία.....	71
Μελέτη και υπολογισμοί για την εφαρμογή του συστήματος <i>SACP</i> στη γάστρα ενός πλοίου τύπου <i>Double skin Bulk Carrier</i>	71
5.2 Σύγχρονες προσεγγίσεις – Η εφαρμογή σύγχρονων υλικών στις γαλβανικές ανόδους	88
5.2.1 Μελέτη περίπτωσης 1	88
5.2.2 Εισαγωγή	88
5.3.1 Μελέτη περίπτωσης 2	93
5.3.4 Αποτελέσματα	96
Επίλογος – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	103
Βιβλιογραφία – Αναφορές- Διαδικτυακές πηγές:	104

Περίληψη

Αντικείμενο της Διπλωματικής Εργασίας είναι η μελέτη των προβλημάτων διάβρωσης και της αντιμετώπισης αυτής με τη χρήση θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων (SACP).

Στο πλαίσιο αυτό, περιλαμβάνεται η αναφορά των μεταλλικών υλικών που χρησιμοποιούνται στη ναυπηγική βιομηχανία, καθώς και το θέμα της διάβρωσης και των προβλημάτων που προκαλεί στον ναυπηγοεπισκευαστικό τομέα. Ιδιαίτερη έμφαση, δίνεται στην καθοδική προστασία των πλοίων ως μεθόδου αντιδιαβρωτικής προστασίας και ειδικότερα στην χρήση των θυσιαζόμενων ανοδίων. Παράλληλα, παρουσιάζονται σύγχρονες προσεγγίσεις του θέματος με μελέτες και πειράματα που αφορούν τη χρήση νέων κραμάτων για ανόδια κατασκευασμένα από νανο-υλικά.

Σε αυτή την εργασία, εκτός από τη θεωρητική μελέτη, περιλαμβάνεται η εφαρμογή και ο σχεδιασμός ενός συστήματος καθοδικής προστασίας, με χρήση θυσιαζόμενων ανόδων σε ένα πλοίο τύπου *Bulk Carrier*.

Λέξεις κλειδιά: Διάβρωση σε θαλάσσιο περιβάλλον, Καθοδική προστασία, Θυσιαζόμενα ανόδια

Abstract

The subject of this Diploma Thesis is the study of corrosion problems and its treatment using sacrificial electrodes (SACP).

In this context, a study is made of the metal materials used in the shipbuilding industry, as well as a study of the corrosion and the problems that causes in the shipbuilding and repair sector. Special emphasis is given to the cathodic protection of ships as a method of corrosion protection and in particular to the use of sacrificial anodes. At the same time, modern approaches to the subject are presented including studies and experiments of new anode alloys consisting of nano-materials.

This project, in addition to the theoretical study, includes the implementation and design of a cathodic protection system, using sacrificial anodes in a Bulk Carrier.

Key words: Corrosion in marine environment, Cathodic protection, Sacrificial Anodes

Εισαγωγή

Η σύγχρονη ναυπηγική βιομηχανία έρχεται αντιμέτωπη καθημερινά με το πρόβλημα της διάβρωσης στο θαλάσσιο περιβάλλον. Στην περίπτωση των πλοίων, η πιο συνηθισμένη προσέγγιση για την πρόληψη και αντιμετώπιση των επιπτώσεων της διάβρωσης είναι ο συνδυασμός της εφαρμογής προστατευτικών επικαλύψεων και της καθοδικής προστασίας. Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η προσέγγιση των προβλημάτων που δημιουργεί η διάβρωση στα πλοία και η διεξοδική αναζήτηση των μεθόδων πρόληψης και αντιμετώπισης αυτών με την εφαρμογή της καθοδικής προστασίας και ειδικότερα με την χρήση των θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων (ανοδίων). Στα πλαίσια αυτά, γίνεται ολοκληρωμένη μελέτη - πρόταση για την προστασία πλοίου τύπου *Bulk Carrier* και στη συνέχεια παρουσιάζονται οι σύγχρονες ερευνητικές προσεγγίσεις μέσω δυο χαρακτηριστικών μελετών, που επιλέχθηκαν από την αναζήτηση των διεθνών επιστημονικών δημοσιεύσεων, σχετικά με την κατασκευή και το χαρακτηρισμό των σύγχρονων υλικών κατασκευής των θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων.

Πιο συγκεκριμένα, το 1^ο Κεφάλαιο της εργασίας αναφέρεται στα ναυπηγικά υλικά, με ιδιαίτερη έμφαση στην χρήση και τα είδη του χάλυβα. Στο 2^ο Κεφάλαιο, μελετάται το πρόβλημα της διάβρωσης στη ναυτιλία και οι παράγοντες που συμβάλουν στην εμφάνισή της. Στο 3^ο Κεφάλαιο, παρουσιάζεται η καθοδική προστασία στα πλοία με την επιβολή εξωτερικής τάσης (*ICCP*) και την χρήση θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων - ανοδίων (*SACP*). Το 4^ο Κεφάλαιο, περιλαμβάνει εκτενή παρουσίαση της καθοδικής προστασίας στα πλοία με χρήση θυσιαζόμενων ανοδίων. Ειδικότερα, αναφέρονται η δομή, το υλικό και η γεωμετρία των ανοδίων, καθώς και οι μέθοδοι προσάρτησής τους στην μεταλλική επιφάνεια των πλοίων. Δίνονται επίσης οδηγίες για τον υπολογισμό της απαιτούμενης ποσότητας των ανοδίων που χρειάζονται για την αποτελεσματική προστασία μίας επιφάνειας και την σωστή κατανομή τους στο πλοίο. Τέλος, στο 5^ο Κεφάλαιο, περιλαμβάνεται το ερευνητικό μέρος της εργασίας, που αναφέρεται στην μελέτη της περίπτωσης ενός πλοίου τύπου *Bulk Carrier*. Σε αυτή την μελέτη, αποτυπώνεται η εφαρμογή των απαραίτητων μαθηματικών σχέσεων σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα και τα αποτελέσματα απεικονίζονται σχεδιαστικά με το σχεδιαστικό πρόγραμμα *AutoCad*. Επιπλέον, στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται μετά από εκτενή βιβλιογραφική αναζήτηση, δυο ενδεικτικές σύγχρονες προσεγγίσεις αναφορικά με την καθοδική προστασία στα πλοία, σχετικά με τη σύνθεση νέων κραμάτων κατασκευής θυσιαζόμενων ανοδίων και τις σύγχρονες εργαστηριακές μεθόδους για τον χαρακτηρισμό και την εκτίμηση της απόδοσής τους. Η εργασία ολοκληρώνεται με τον επίλογο, συμπεράσματα και την παράθεση των αναφορών - παραπομπών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΝΑΥΠΗΓΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

1.1 Εισαγωγή

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τις ναυπηγικές κατασκευές θα πρέπει να είναι ανθεκτικά στο θαλάσσιο περιβάλλον. Οι ναυπηγοί έρχονται καθημερινά αντιμέτωποι με την πρόκληση του να επιλέξουν τα πλέον κατάλληλα υλικά για να έρχονται σε επαφή με το θαλασσινό νερό, τον αέρα, τα κύματα, τον πάγο, τις υψηλές και τις χαμηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, εκτός των άλλων παραγόντων θα πρέπει να ανταποκρίνονται στο έντονα διαβρωτικό θαλάσσιο περιβάλλον. Ταυτόχρονα εφόσον τα υλικά αυτών των κατασκευών έρχονται σε επαφή με το νερό, δεν θα πρέπει να είναι επικίνδυνα και τοξικά για τους υδρόβιους οργανισμούς (*Randal, 2010*)

1.2 Υλικά ναυπηγικών κατασκευών

Οι απαιτήσεις που πρέπει να ικανοποιούνται, ώστε ένα υλικό να μπορεί να χρησιμοποιείται στη ναυπηγική είναι οι εξής:

- υψηλός λόγος αντοχής προς το βάρος του υλικού
- μεγάλη δυσθραυστότητα (ικανότητα του υλικού να απορροφά ενέργεια κατά την πλαστική παραμόρφωση)
- αντοχή σε κόπωση (προοδευτική αύξηση ρωγμών για μικρές τάσεις)
- αντοχή σε διάβρωση και σε διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (που οδηγεί σε ρωγμάτωση – απώλεια υλικού – ψαθυρή θραύση)
- άλλες ιδιότητες όπως η συγκολλησιμότητα, το κόστος, η συντήρηση καθώς και η ευχέρεια διαμόρφωσης σε περιπτώσεις μελλοντικής διαμόρφωσης

Τα μεταλλικά υλικά που χρησιμοποιούνται και πληρούν αυτές τις απαιτήσεις είναι τα εξής:

- χάλυβες και κράματα χάλυβων
- κράματα αλουμινίου και
- κράματα τιτανίου (*Randal, 2010, Παπαευθυμίου, 2017*)

1.2.1 Η χρήση του χάλυβα στη ναυπηγική

Το μέταλλο που χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στη ναυπηγική βιομηχανία είναι ο χάλυβας. Οι διάφοροι τύποι χαλύβων αποτελούνται από κράματα σιδήρου με περιεκτικότητα σε άνθρακα μικρότερη ή ίση του 1,5% κατά βάρος. Ανάλογα με τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται, οι χάλυβες μπορούν να περιέχουν μικρές ποσότητες από ορισμένα άλλα στοιχεία κραμάτωσης, για την τροποποίηση των φυσικοχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους.

Όσον αφορά τη μικροδομή των ναυπηγικών χαλύβων, αυτή συνίσταται σε αιωρήματα σεμεντίτη (*cementite*) διεσπαρμένα σε φερριτική μήτρα (*ferrite*). Η μικροδομή του χάλυβα που αποτελείται από στρώσεις σεμεντίτη και φερρίτη ονομάζεται περλίτης (*pearlite*) και αποτελεί ένα από τα κυριότερα συστατικά των ναυπηγικών χαλύβων. Γενικά, το ποσοστό του άνθρακα και ο ρυθμός απόψυξης επιδρούν στη μικροδομή, η οποία με τη σειρά της καθορίζει την αντοχή και τη σκληρότητα (*hardness*) του χάλυβα (*Storch, Lee, Hammon, Colins, Bunch, McRaven, Moore, 2007*).

Οι ποιότητες των ναυπηγικών χαλύβων συνήθως και υψηλής αντοχής καθορίζονται από τους νηογνώμονες μέσω πινάκων, οι οποίοι περιλαμβάνουν χάλυβες διαφορετικών επιπέδων δυσθραυστότητας (*fracture toughness*). Επιπλέον, αναφέρονται οι επιτρεπόμενες χρήσεις των διαφόρων χαλύβων στις ναυπηγικές κατασκευές, καθώς και οι επιτρεπόμενες διαστάσεις.

Οι χάλυβες, που συνήθως χρησιμοποιούνται στη ναυπηγική σήμερα, χωρίζονται σε συγκεκριμένες κατηγορίες ανάλογα με την χημική σύσταση και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Οι κατηγορίες αυτές είναι οι: A, B, D και E, με τα γράμματα αυτά να παριστάνουν τη σταδιακή αύξηση της σκληρότητας και την ποιότητα του υλικού, και συνεπώς την αύξηση της αντίστασης στη διάδοση της ρωγμής. Χάλυβες κατηγορίας F χρησιμοποιούνται συνήθως σε κατασκευές που βρίσκονται σε ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες και έτσι δεν γίνεται χρήση αυτών στην κατασκευή δεξαμενόπλοιων.



Εικόνα 1: Συναρμολόγηση τμημάτων του πλοίου. Υλικο:Χάλυβας (Adimar Shipping, 2017)

Οι κατηγορίες των χάλυβων αναλογούν επίσης και σε ελάχιστες τάσεις διαρροής. Οι συνήθεις τάσεις διαρροής είναι 235 MPa , 315 MPa , και 355 MPa . Οι τάσεις αυτές πρέπει να αναφέρονται στα κατασκευαστικά σχέδια και όταν συνδυάζονται με τις παραπάνω κατηγορίες να δηλώνονται με τους ανάλογους συμβολισμούς (π.χ. A , $AH32$ και $AH36$ για την κατηγορία A αντίστοιχα). Οι χάλυβες που δηλώνονται με απλό γράμμα αποτελούν τους λεγόμενους κοινούς χάλυβες ενώ οι συνδυασμοί γραμμάτων και αριθμών τους χάλυβες υψηλής αντοχής. Σπανιότερα, χάλυβες υψηλής αντοχής δηλώνονται και με τους κωδικούς $HT32$ και $HT36$.

Οι συνήθεις προδιαγραφές των χάλυβων αυτών καλύπτουν δοκιμές χημικής σύστασης, μηχανικών ιδιοτήτων και πάχους, με μέγιστη απόκλιση πάχους $0,3\text{ mm}$ από το ονομαστικό πάχος. Χάλυβες με υψηλότερη τάση διαρροής (π.χ. 390 N/mm^2) μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε πλοία ειδικών χρήσεων, αλλά και σε δεξαμενόπλοια (Παπαευθυμίου, 2017).

Οι χάλυβες διακρίνονται στα εξής είδη:

- Κοινί χάλυβες (*mild steels*)
- Χάλυβες υψηλής αντοχής (*high strength steels*)
- Μικροκραματοποιημένοι χάλυβες υψηλής αντοχής (*high strength low alloy HSLA steels*)

Κοινοί χάλυβες:

Είναι οι χάλυβες στους οποίους δεν έχουν προστεθεί στοιχεία κραμάτωσης παρά μόνο ελάχιστες ποσότητες ικανές να βελτιώσουν τις ιδιότητες του κράματος. Τυχόν διαφορές στην περιεκτικότητα σε άνθρακα επηρεάζουν την αντοχή των χαλύβων αλλά και τις χρήσεις τους. Διακρίνουμε τους παρακάτω τύπους:

Κατηγορία A (Grade A)

Η κατηγορία αυτή προδιαγράφεται για κάθε συνήθη χρήση ελασμάτων πάχους μέχρι 19 *mm*. Για πάχη από 19*mm* μέχρι 51*mm* είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί σε ορισμένα τμήματα του πλοίου με εξαίρεση τον πυθμένα, τμήματα του κύριου καταστρώματος και άλλων στοιχείων που υπόκεινται σε έντονες καταπονήσεις.

Κατηγορία B (Grade B)

Γίνεται δεκτή για πάχη μεγαλύτερα των 25 *mm* και για ειδικές χρήσεις σε ελάσματα του κυρτού της γάστρας, του ζωστήρα κ.λπ. πάχους μέχρι 16 *mm*.

Κατηγορία D (Grade D)

Αφορά ελάσματα πάχους μέχρι 35 *mm* και για ειδικές χρήσεις μέχρι 22,5 *mm*.

Κατηγορίες CS και E

Οι κατηγορίες αυτές προβλέπονται για πάχη μέχρι 51 *mm* και για κάθε χρήση

Χάλυβες υψηλής αντοχής (*high strength steels*)

Χάλυβες υψηλής αντοχής, χάρη στην περιεκτικότητα, μέχρι 3%, σε χρώμιο, μολυβδαίνιο, νικέλιο και μαγγάνιο. Διακρίνουμε τους παρακάτω τύπους:

Κατηγορία AH

Χρησιμοποιείται για πάχη μέχρι 19 *mm* για κάθε χρήση. Για πάχη από 19 *mm* μέχρι 51 *mm* μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιοδήποτε τμήμα του σκάφους εκτός από τον πυθμένα, το ζωστήρα, το κύριο κατάστρωμα καθώς και άλλα τμήματα που υπόκεινται σε ισχυρή καταπόνηση.

Κατηγορία DH

Είναι δεκτή για κάθε χρήση μέχρι 51 *mm* εκτός από ειδικά τμήματα της κατασκευής για τα οποία επιτρέπεται η χρήση πάχους μέχρι 27,5 *mm*.

Κατηγορία EH

Προδιαγράφεται για κάθε χρήση χωρίς εξαιρέσεις πάχους μέχρι 51 mm.

Στη δεκαετία του 1940 και στις αρχές της δεκαετίας του 1950 άρχισαν να χρησιμοποιούνται νέοι τύποι χαλύβων με αντοχή υψηλότερη από την αντοχή των μέχρι τότε χρησιμοποιούμενων χαλύβων στη ναυπηγική. Έτσι, άρχισε η χρήση χαλύβων υψηλής αντοχής (*high tensile steels-HTS*) με όριο διαρροής 350 MPa, σε αντικατάσταση του κοινού χάλυβα που έχει όριο διαρροής περίπου 235-245 MPa. Ακολούθησε η χρήση του χάλυβα τύπου HY-130 με όριο διαρροής 560 MPa, ενώ περαιτέρω εξελίξεις στους χάλυβες υψηλής αντοχής ανέδειξαν τους τύπους HY-100 και HY-130 με όρια διαρροής 690 MPa και 900MPa αντίστοιχα. (*American Bureau of shipping*)

Μικροκραματοποιημένοι χάλυβες υψηλής αντοχής (*high strength low alloy HSLA steels*)

Μία σχετικά νέα ομάδα χαλύβων υψηλής αντοχής ονομάζονται «μικροκραματοποιημένοι χάλυβες υψηλής αντοχής» (*high strength low alloy – HSLA – steels*). Η αντοχή των χαλύβων αυτών οφείλεται στο συνδυασμό «καθαρών» μεθόδων παρασκευής, προσεκτικής προσθήκης μικρών ποσοτήτων βελτιωτικών στοιχείων και κατάλληλων θερμικών κατεργασιών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία φερριτικής μικροδομής που οδηγεί σε πολύ καλύτερη συγκολλησιμότητα (*weldability*).

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι χημικές συστάσεις ορισμένων χαλύβων υψηλής αντοχής που βρίσκουν εφαρμογή σε τομείς της ναυπηγικής, όπου η υψηλή αντοχή και η δυσθραυστότητα θεωρούνται απαραίτητες.

Πίνακας 1 – Χημική σύσταση χαλύβων υψηλής αντοχής (Storch, et al., 2007)

Τύπος Χάλυβα	Περιεκτικότητα μετάλλου στο κράμα (%)									
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	V
HSLA-80	0.07 max	0.40-0.70	0.025 max	0.025 max	0.40 max	0.60-0.90	0.70-1.00	0.15-0.25	1.00-1.30	---
HY-80	0.18 max	0.10-0.40	0.025 max	0.025 max	0.15-0.35	1.00-1.80	2.00-3.25	0.20-0.60	0.26 max	0.03 max
HY-100	0.12-0.20	0.10-0.40	0.025 max	0.025 max	0.15-0.35	1.00-1.80	2.25-3.50	0.20-0.60	0.25 max	0.03 max
HY-130	0.12 max	0.60-0.90	0.010 max	0.010 max	0.20-0.35	0.40-0.70	4.75-5.25	0.30-0.65	0.25 max	0.05-0.10
HTS	0.18 max	0.90-1.60	0.04 max	0.04 max	0.10-0.50	0.25 max	0.40 max	0.08 max	0.35 max	0.10 max

1.2.2 Η χρήση του αλουμινίου στη ναυπηγική

Τα κράματα του αλουμινίου που χρησιμοποιούνται στη ναυπηγική διακρίνονται σε μαλακτά και σε κράματα χύτευσης. Και στις δύο αυτές κατηγορίες υπάρχουν κράματα που είναι δυνατόν να υποστούν θερμική επεξεργασία και εκείνα που δεν είναι δυνατόν να υποστούν θερμική επεξεργασία.

1) Κράματα διαμόρφωσης (*Wrought Alloys*)

α. Κράματα που δεν είναι δυνατόν να υποστούν θερμική επεξεργασία

Είναι κράματα που περιέχουν *Mn* μέχρι περίπου 1,5% κ.β. και *Mg* από 2% κ.β. μέχρι 7,5% κ.β. Τα κράματα αυτά υπόκεινται σε διαδικασία σκλήρυνσης με ψυξηλασία και εμφανίζουν καλή αντοχή στη διάβρωση. Τα κράματα που περιέχουν μαγνήσιο διαθέτουν ιδιαίτερη αντοχή στο θαλάσσιο περιβάλλον, και για το λόγο αυτό βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στη ναυπηγική βιομηχανία.

β. Κράματα που είναι δυνατόν να υποστούν θερμική επεξεργασία (γήρανση)

Τα κράματα αυτής της κατηγορίας προκειμένου να αποκτήσουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, υπόκεινται σε διαδικασία σκλήρυνσης με κατακρήμνιση μέσω γήρανσης. Σε αυτή την κατηγορία χρησιμοποιούνται ως προσθήκες ο χαλκός, το μαγνήσιο, το πυρίτιο και ο ψευδάργυρος.

2) Κράματα χύτευσης ή χυτά κράματα (*Cast Alloys*)

α. Κράματα που δεν είναι δυνατόν να υποστούν θερμική επεξεργασία (γήρανση)

Αυτά τα κράματα περιέχουν πυρίτιο από 10% κ.β. μέχρι 12% κ.β. και είναι κατάλληλα για χύτευση. Οι μηχανικές τους ιδιότητες βελτιώνονται, όταν κατά την χύτευση προστεθεί στο τήγμα νάτριο περίπου 0,05%. Αυτό συμβαίνει καθώς το νάτριο καθιστά λεπτότερους τους κόκκους της κρυσταλλικής δομής. Πολύ σημαντικά είναι επίσης τα κράματα αργιλίου - μαγνησίου - μαγγανίου, τα οποία εμφανίζουν μεγάλη αντοχή σε διάβρωση, και μάλιστα ιδιαίτερα στο θαλάσσιο περιβάλλον.

β. Κράματα που είναι δυνατόν να υποστούν θερμική επεξεργασία

Τα περισσότερα από αυτά τα κράματα περιέχουν κυρίως χαλκό σε περιεκτικότητα 4% κ.β, ενώ άλλα περιέχουν επιπλέον και νικέλιο 2% κ.β. Ένα διαφορετικό κράμα χύτευσης περιέχει πυρίτιο σε περιεκτικότητα 12% κ.β. ή 5% κ.β. με επιπλέον προσθήκη χαλκού, μαγνησίου και νικελίου ή μαγνησίου και μαγγανίου.

Γενικά τα κράματα του αλουμινίου είναι δυνατόν να ισχυροποιηθούν με φυσική ή τεχνητή γήρανση, δηλαδή με θερμική κατεργασία για ορισμένο χρόνο σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και στη συνέχεια με αργή ή ραγδαία απόψυξη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επιπρόσθετα, με

θερμή (θερμηλασία) και κυρίως με ψυχρή έλαση (ψυχρηλασία) μπορούν να υποστούν σημαντική σκλήρυνση. Με βάση τη θερμική κατεργασία που έχει υποστεί, το αλουμίνιο μπορεί να χαρακτηριστεί ως ψυχρήλατο (*H/ cold worked*), θερμήλατο (*hot rolled*), ανοπτημένο (*O*), θερμικά επεξεργασμένο (*T*) ή χυτό (*F/ as-fabricated*).



Εικόνα 2: *Benchijigua Express*, Το μεγαλύτερο πλοίο στον κόσμο κατασκευασμένο από αλουμίνιο (Djukanovic, 2016)

1.2.3 Η χρήση των κραμάτων τιτανίου στη ναυπηγική

Τα κράματα τιτανίου έχουν χρησιμοποιηθεί στη ναυπηγική βιομηχανία από τη δεκαετία του 1960, περίπου 10 χρόνια μετά την χρήση του τιτανίου σε αεροσκάφη. Οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Ρωσία, η Ιαπωνία και η Κίνα είναι οι πρώτες χώρες που έκαναν εφαρμογή αυτού του υλικού στον τομέα των πλοίων (Ross, 2018).

Η κατασκευή της γάστρας από τιτάνιο

Το κύτος του πλοίου από τιτάνιο είναι ελαφρύτερο και έτσι μπορεί να αυξηθεί το όριο βάρους του φορτίου για μεταφορά. Το μέτρο ελαστικότητας του τιτανίου είναι ίσο με το 50% περίπου από αυτό του χάλυβα και 50 % μεγαλύτερο από του αλουμινίου. Επομένως, τα προβλήματα παραμορφώσεων που συναντώνται σε αλουμινένιες κατασκευές δεν είναι τόσο σοβαρά στην περίπτωση κατασκευών από κράματα τιτανίου. Έχει επίσης μεγάλη διάρκεια ζωής, απαιτεί λίγη

συντήρηση και η θαλάσσια βιοσυσσώρευση που αναπτύσσεται στην επιφάνειά του είναι εύκολο να αφαιρεθεί.



Εικόνα 3: Πλοίο του πολεμικού ναυτικού της Αμερικής, κατασκευασμένο από Τιτάνιο (Thomson, 2019)

Αντλίες, σωληνώσεις και άλλα μέρη του πλοίου

Το τιτάνιο έχει εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση, καλή αντίσταση σε παραμόρφωση και χαμηλή πυκνότητα, οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή λεπτών τοιχωμάτων, σωλήνων μικρής διατομής και βαλβίδων. Οι σωλήνες και τα εξαρτήματα των πλοίων από τιτάνιο μπορούν όχι μόνο να μειώσουν το βάρος αλλά και να επεκτείνουν σημαντικά τη διάρκεια ζωής του συστήματος.

Στην πράξη φαίνεται ότι τα κράματα τιτανίου έχουν υψηλή αξιοπιστία τόσο στην μηχανική αντοχή, όσο και στη διάβρωση από το θαλασσινό νερό. Μάλιστα, η διάρκεια ζωής τους υπολογίζεται στα 40 έτη περίπου. Γενικά, η διάρκεια ζωής όλων των ειδών αντλιών, βαλβίδων και σωλήνων από κράμα τιτανίου είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των προϊόντων χαλκού ή ανοξείδωτου χάλυβα.

Σύστημα πρόωσης

Οι έλικες και οι άξονες από κράμα τιτανίου μπορούν να αυξήσουν την ταχύτητα πρόωσης και να παρατείνουν τη διάρκεια ζωής. Η χρήση κράματος τιτανίου μπορεί να επεκτείνει τη διάρκεια ζωής του κινητήρα περισσότερο από 10 φορές. Εκτός αυτού, μεγάλες ποσότητες από κράμα τιτανίου χρησιμοποιούνται επίσης σε μέρη του κινητήρα του πλοίου, όπως ο δίσκος του κινητήρα.



Εικόνα 4: Άξονας πλοίου, κατασκευασμένος από Τιτάνιο (*Chongqing New Maritime Import & Export Co, 2020*)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Η ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

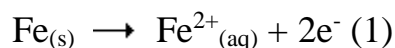
2.1 Διάβρωση

Ως διάβρωση μετάλλων ορίζεται το φαινόμενο κατά το οποίο συμβαίνει αλληλεπίδραση (συνήθως ηλεκτροχημικού χαρακτήρα) ανάμεσα στο μέταλλο και το περιβάλλον του και οδηγεί σε φθορά, σε υποβάθμιση των ιδιοτήτων του ή ακόμα και σε καταστροφή του μετάλλου.

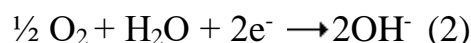
Η διάβρωση είναι φαινόμενο που λαμβάνει χώρα αυθόρμητα αμέσως μόλις το μέταλλο έρθει σε επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον και που δεν σταματά παρά μόνον αφού έχει καταστραφεί όλο το μέταλλο. Η μόνη παρέμβαση που μπορεί να γίνει είναι να καθυστερήσει η διεργασία αυτή με διάφορες μεθόδους που αναφέρονται γενικά με τον όρο «προστασία έναντι της διάβρωσης».

Η οικονομική σημασία του φαινομένου είναι τεράστια στις σύγχρονες κοινωνίες, αφού όπως αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία, το κόστος των βλαβών που προκαλεί μπορεί να φτάσει το 1% του Α.Ε.Π. Ας σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι αν και το κόστος αλλαγής ενός μεταλλικού τμήματος που διαβρώθηκε είναι σχετικά μικρό, εάν το τμήμα αυτό αποτελεί μέρος μιας κατασκευής, θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν το κόστος παύσης της λειτουργίας ολόκληρης της κατασκευής, της επισκευής, της απώλειας χρόνου κ.λπ. Σήμερα τα κριτήρια που εφαρμόζονται για την επιλογή ενός υλικού για συγκεκριμένη εφαρμογή είναι η κατάλληλη αντοχή, η ευκολία και το κόστος παραγωγής, το κόστος συντήρησης και η αντίσταση στη διάβρωση στο συγκεκριμένο περιβάλλον που πρόκειται να τοποθετηθεί. Το εύρος των περιπτώσεων διάβρωσης είναι τόσο μεγάλο ώστε σήμερα η μελέτη των φαινομένων της διάβρωσης καθώς και η πρόληψή της, να αποτελεί από μόνη της έναν ολόκληρο κλάδο της Επιστήμης και της Τεχνολογίας.

Κατά κανόνα όταν το διαβρωτικό περιβάλλον είναι κάποιο υγρό (συνήθως υδατικό διάλυμα), ο μηχανισμός της διάβρωσης είναι ηλεκτροχημικού χαρακτήρα και ονομάζεται «ηλεκτροχημική διάβρωση». Ιδιαίτερα στα ουδέτερα διαλύματα η διάβρωση περιλαμβάνει μία ανοδική δράση (για παράδειγμα διάλυση σιδήρου)



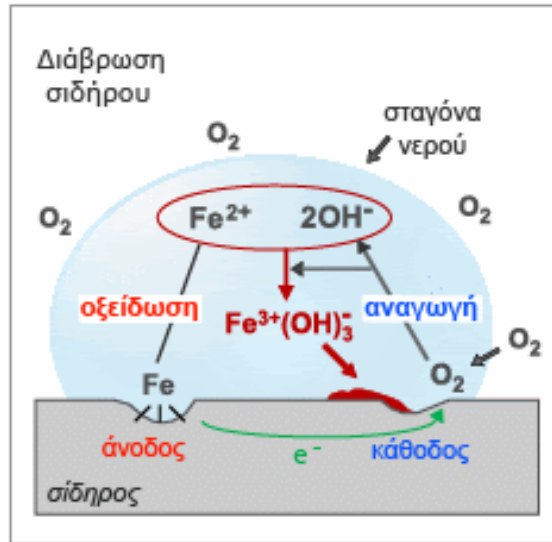
και μια καθοδική δράση



Είναι επομένως προφανές ότι για να συμβεί διάβρωση σιδήρου (1), δηλαδή παραγωγή e^{-} , θα πρέπει ταυτόχρονα να γίνεται και η καθοδική δράση (2), δηλαδή κατανάλωση e^{-} .

Η έκταση της διάβρωσης εκφράζεται με διάφορους τρόπους, όπως με την μεταβολή βάρους του υλικού (π.χ. g/m^2 έτος, mg/dm^2 ημέρα= mdd), ή το βάθος της περιοχής της επιφάνειας που έχει διαβρωθεί (π.χ. $\mu\text{m}/\text{έτος}$).

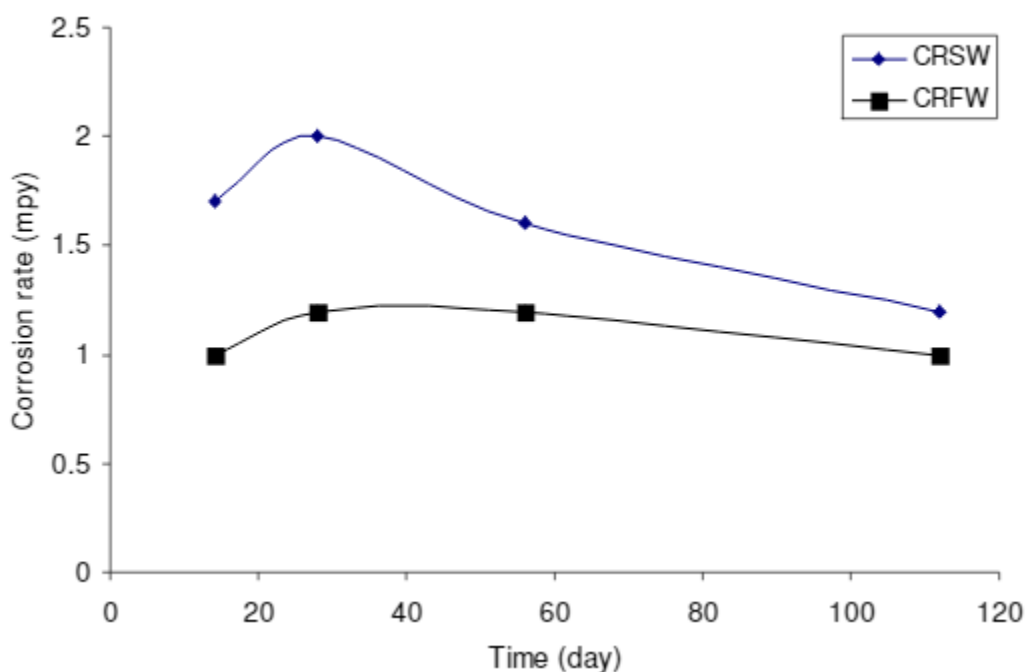
Αρκετές φορές η διάβρωση των μετάλλων είναι «ομοιόμορφη». Ωστόσο, κάτω από ορισμένες συνθήκες είναι δυνατόν οι ανοδικές και καθοδικές περιοχές να είναι εντοπισμένες με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος για μεγαλύτερη καταστροφή (Βατάλης 2009).



Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση της διάβρωσης του σιδήρου (ΔιχηNET, 2007)

2.1.2 Το πρόβλημα της διάβρωσης στη ναυτιλία

Η συνεχής έκθεση των ναυπηγικών κατασκευών στο υδάτινο περιβάλλον και πόσο μάλλον στο θαλασσινό νερό, αποτελεί μείζονα πρόκληση για την κατασκευή, την συντήρηση και τη διάρκεια ζωής τους. Οι χημικές δράσεις που συμβαίνουν στο θαλασσινό ή το υφάλμυρο νερό, μπορεί να είναι πολλών ειδών, με αποτέλεσμα να υπάρχει ισχυρή επίδραση στις διεργασίες διάβρωσης των μετάλλων. Το θαλασσινό νερό είναι πολύ πιο διαβρωτικό ως μέσον σε σχέση με το γλυκό (πόσιμο) νερό, καθώς η αλατότητα του νερού επηρεάζει την ταχύτητα της διάβρωσης την οποία αυξάνει. Επίσης, άλλες παράμετροι, όπως η συγκέντρωση του οξυγόνου και το pH επηρεάζουν το φαινόμενο της διάβρωσης καθοριστικά (Βατάλης 2009, Lee, et al., 2007).

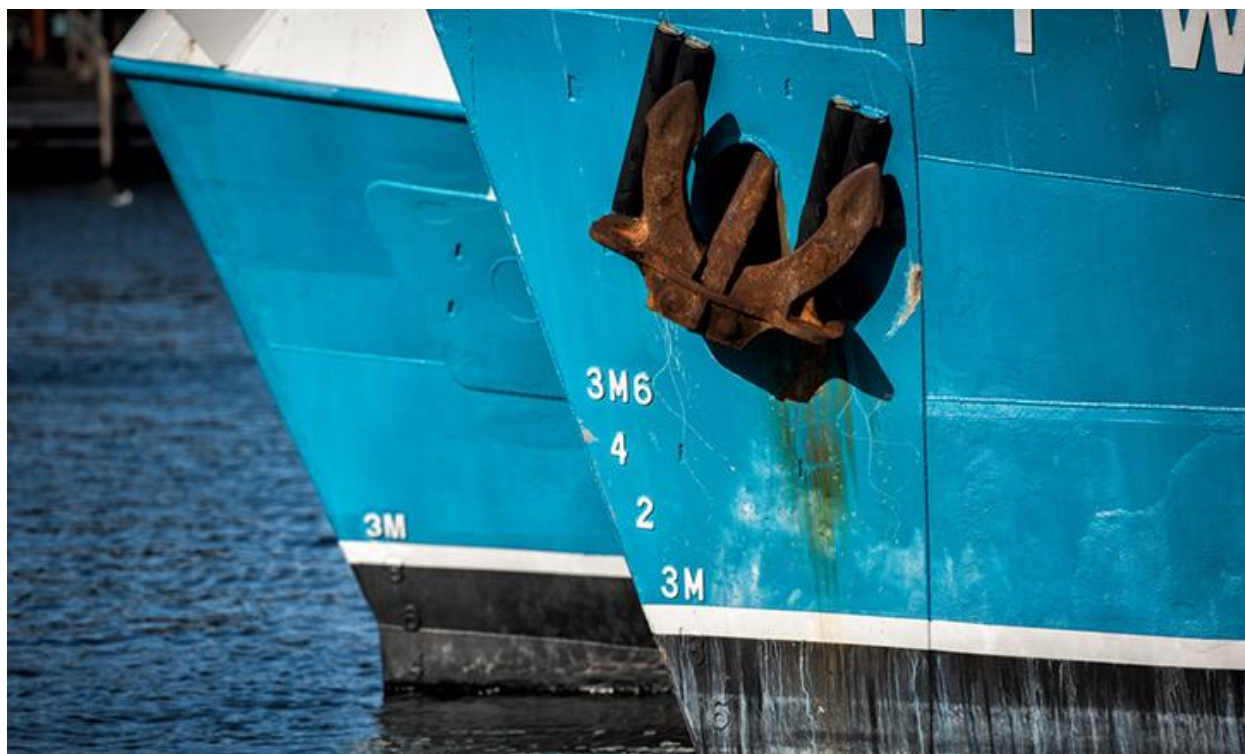


Εικόνα 6: Ο ρυθμός διάβρωσης ενός δοκιμίου χάλυβα στο γλυκό (μαύρη γραμμή) και στο θαλασσινό νερό (μπλε γραμμή) (Amadi, et al., 2011)

2.2 Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση στο θαλάσσιο περιβάλλον

Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό διάβρωσης, όπως η διάχυση των αντιδρώντων στην μεταλλική επιφάνεια (*diffusion*), η θερμοκρασία του περιβάλλοντος (αέρα ή νερού), η αγωγιμότητα, ο τύπος ιόντων, το pH του νερού και το ηλεκτροχημικό δυναμικό. Ο ρυθμός διάβρωσης μπορεί να ελεγχθεί ή να περιοριστεί εφαρμόζοντας αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις ή τεχνικές προστασίας από τη διάβρωση, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης σύνθετων ενώσεων επισκευής, στόκων επισκευής μετάλλων και της μεθόδου καθοδικής προστασίας.

Η διαβρωτικότητα του θαλάσσιου περιβάλλοντος εξαρτάται από την τοπογραφία της ακτής, από τους κυματισμούς στην επιφάνεια της μεταλλικής κατασκευής του πλοίου, τους ανέμους που επικρατούν στην περιοχή καθώς και από την σχετική υγρασία. Ενώ η διαβρωτικότητα μειώνεται όσο αυξάνεται η απόσταση του πλοίου από την ακτή (λόγω χαμηλότερης αλατότητας), οι καιρικές συνθήκες, όπως για παράδειγμα μία καταιγίδα, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την συγκέντρωση των σωματιδίων άλατος στην ατμόσφαιρα, τα οποία επικάθονται στις μεταλλικές επιφάνειες που είναι εκτεθειμένες στον αέρα (Lee, et al., 2007).



Εικόνα 7 : Εμφανή σημάδια διάβρωσης τόσο στην γάστρα του πλοίου όσο και στην άγκυρα (Chongging New Maritime Import & Export Co, 2020)

2.2.1 Η διάχυση των ιόντων

Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο ρυθμός διάβρωσης των μετάλλων ελέγχεται από τη διάχυση των αντιδρώντων ιόντων προς και από τη μεταλλική επιφάνεια. Οι πρόσφατα εκτεθειμένες γυμνές επιφάνειες του χάλυβα θα διαβρωθούν με ταχύτερο ρυθμό σε σχέση με αυτές που καλύπτονται με ένα συμπαγές στρώμα σκουριάς. Ο ρυθμός διάβρωσης ελέγχεται επίσης σε μεγάλο βαθμό από τη διάχυση οξυγόνου μέσω του νερού στην επιφάνεια του χάλυβα. Σε περιοχές του πλοίου που η ροή είναι αυξημένη, όπως για παράδειγμα στην πρύμνη, η διάχυση του οξυγόνου είναι μεγαλύτερη, οπότε η διάβρωση φαίνεται να εμφανίζεται σε γρηγορότερους ρυθμούς. Επίσης οι περιοχές που

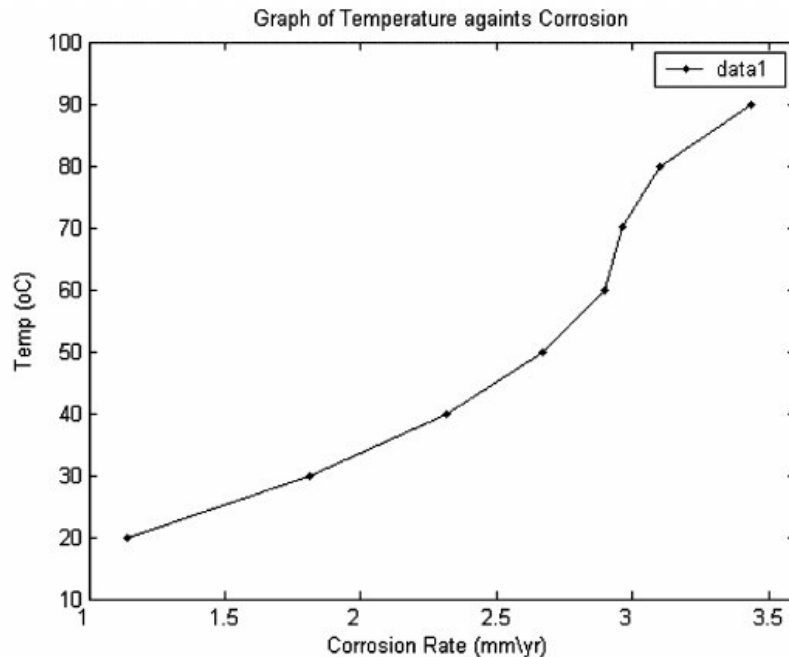
καλύπτονται από μια λεπτή, αγωγήμη μεμβράνη υγρασίας θα διαβρώνονται γρηγορότερα από τις περιοχές που είναι πλήρως βυθισμένες, καθώς και πάλι στην περιοχή αυτή, η συγκέντρωση του οξυγόνου θα είναι μεγαλύτερη. Επομένως, οι μεταλλικές επιφάνειες στην κορυφή των δεξαμενών έρματος και στην κορυφή του διπύθμενου, όπου ο αέρας μπορεί να παγιδευτεί, τείνουν να διαβρωθούν πιο γρήγορα από αυτές που είναι πλήρως βυθισμένες και υπάρχει χαμηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου (Lee, et al., 2007).



Εικόνα 8: Στρώμα σκουριάς σε μεταλλική επιφάνεια (Rousseaux, 2018)

2.2.2 Θερμοκρασία

Ο ρυθμός διάβρωσης καθορίζεται από τη διάχυση των αντιδρώντων στην μεταλλική επιφάνεια, κι επίσης ελέγχεται από τη θερμοκρασία. Ο χάλυβας και άλλα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στη ναυπηγική διαβρώνονται με ταχύτερους ρυθμούς σε υψηλότερες από ό,τι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ως αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου, οι περιοχές που βρίσκονται δίπλα στο μηχανοστάσιο ή σε θερμαινόμενες δεξαμενές φορτίου, τείνουν να διαβρώνονται γρηγορότερα. Ένα από τα χαρακτηριστικά ενός σύγχρονου δεξαμενόπλοιου διπλού πυθμένα με πλήρως διαχωρισμένες δεξαμενές έρματος, είναι ότι όταν οι δεξαμενές φορτίου είναι πλήρως φορτωμένες, οι κενές δεξαμενές έρματος λειτουργούν ως «θερμομόνωση» και διατηρούν τη θερμότητα στο φορτίο για σημαντικά μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα από ότι τα δεξαμενόπλοια μονής γάστρας. Αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της δεξαμενής του φορτίου σε συνδυασμό με το ψυχρότερο περιβάλλον του εξωτερικού κελύφους (στις υποβρύχιες περιοχές) παράγει ένα πολύπλοκο σύνολο συνθηκών διάβρωσης και οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού διάβρωσης του χάλυβα στις δεξαμενές έρματος. Τα ποσοστά διάβρωσης στις δεξαμενές φορτίου θα είναι επίσης υψηλότερα λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας (Lee, et al., 2007, Obanijesu, 2009).



Εικόνα 9: Διάγραμμα επικόνισης του ρυθμού διάβρωσης του χάλυβα συναρτήσει της θερμοκρασίας (Lin, 2020)

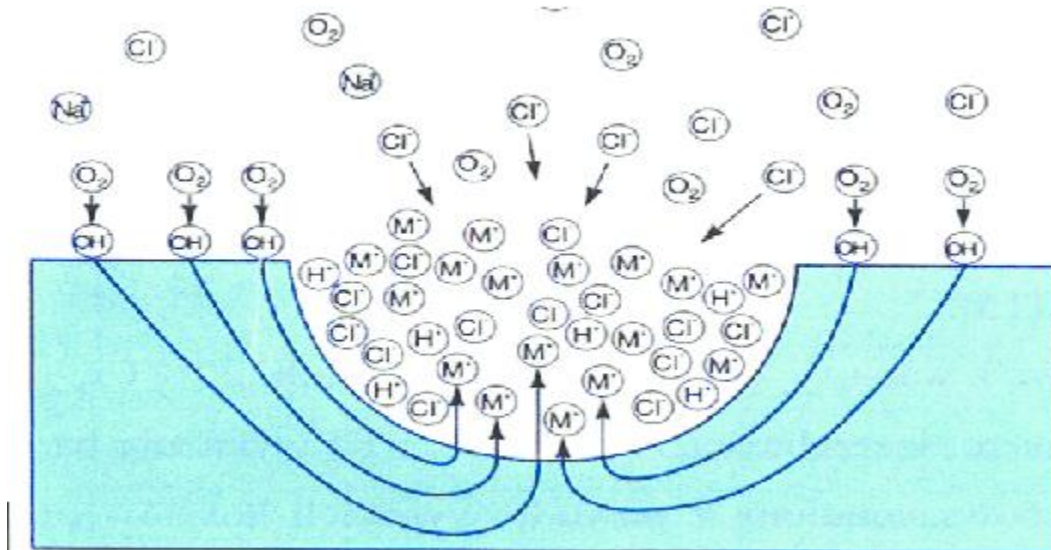
2.2.3 Αγωγιμότητα

Για να συμβεί διάβρωση μιας μεταλλικής επιφάνειας θα πρέπει να υπάρχει αγωγίμο μέσο μεταξύ των δύο μερών της αντίδρασης διάβρωσης. Έτσι, για παράδειγμα δεν προβλέπεται να συμβεί διάβρωση μέσα στο απεσταγμένο νερό ενώ αντίθετα ο ρυθμός διάβρωσης θα αυξάνεται καθώς η αγωγιμότητα θα αυξάνεται, επίσης, λόγω της παρουσίας περισσότερων ιόντων στο διάλυμα. Ο ρυθμός διάβρωσης του χάλυβα φτάνει το μέγιστο κοντά στην συνήθη ιοντική περιεκτικότητα του θαλάσσιου νερού. Το γλυκό νερό διαβρώνει το χάλυβα σε μικρότερο βαθμό από το υφάλμυρο, με το θαλασσινό νερό να είναι συνήθως το πιο διαβρωτικό για το χάλυβα (Obanijesu, 2009).

2.2.4 Τύποι ιόντων

Μερικοί τύποι ιόντων που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό ή στα φορτία που μεταφέρονται είναι πιο διαβρωτικοί από άλλους. Τα χλωριούχα ιόντα είναι συνήθως τα πιο καταστροφικά, με τα θειικά και άλλα θειούχα ιόντα να παρουσιάζουν επίσης σημαντικά προβλήματα. Τα χλωριούχα ιόντα έχουν καταστρεπτική επίδραση τόσο στις προστατευτικές επικαλύψεις των μετάλλων όσο και στα στρώματα σκουριάς που παράγονται εισχωρώντας έτσι ακόμα πιο βαθιά στο μέταλλο. Τα θειούχα ιόντα εμπλέκονται σε επιπλέον αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσα στην ίδια τη σκουριά, η οποία με τη σειρά της συμμετέχει σε μια κυκλικά επαναλαμβανόμενη διαδικασία. Αυτό

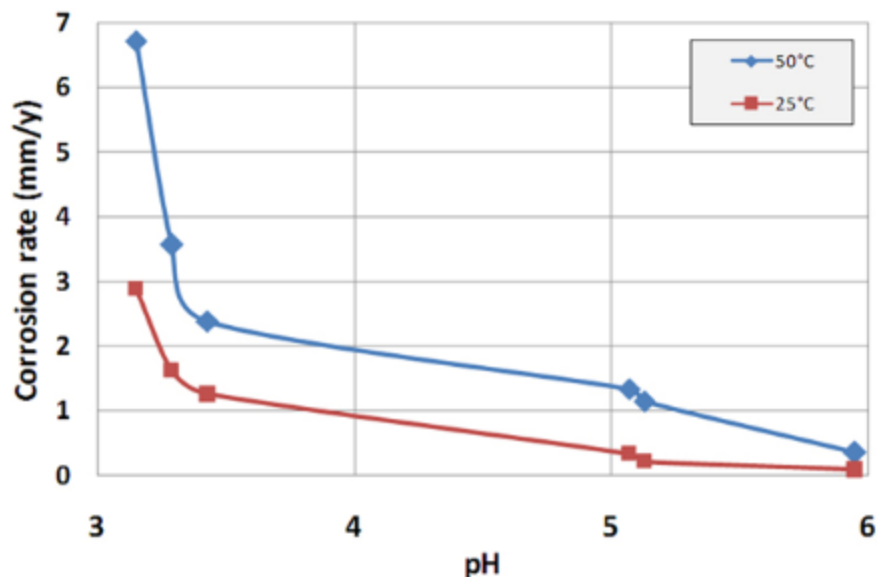
μπορεί να προκαλέσει διάβρωση οπών (*pitting corrosion*) στο εσωτερικό των δεξαμενών μεταφοράς φορτίου. Τα ιόντα θείου μπορεί να προέρχονται τόσο από το σύστημα αδρανούς αερίου (*Inert gas system*) που χρησιμοποιείται για την ασφαλή μεταφορά του πετρελαίου, όσο και από φορτία που περιέχουν θείο, όπως το αργό πετρέλαιο (Anish, 2020, Seal 2017).



Εικόνα 10: Μικροδιάβρωση (*pitting corrosion*) από ιόντα χλωρίου (Log, 2010)

2.2.5 Οξύτητα και αλκαλικότητα νερού (pH)

Το *pH* είναι ένα μέτρο της οξύτητας ή της αλκαλικότητας ενός υδατικού διαλύματος κι εκφράζεται στην κλίμακα του *pH* από 1 έως 14. Ένα διάλυμα με *pH*=7 είναι ουδέτερο. Στο ουδέτερο θαλασσινό νερό, το *pH* είναι περίπου 7,5 που σημαίνει ότι τα κατιόντα υδρογόνου (οξώνια) και τα ανιόντα υδροξυλίου είναι περίπου ίσα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η αντίδραση που εξισορροπεί τη διάλυση του σιδήρου είναι η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου για το σχηματισμό ιόντων υδροξυλίου. Εάν όμως το περιβάλλον γίνει πιο όξινο και το *pH* μειωθεί σε τιμή κοντά στο 1, τότε υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα ιόντων υδρογόνου από τα ιόντα υδροξυλίου που υπάρχουν στο διάλυμα. Η περίσσεια ιόντων υδρογόνου μπορεί να προκαλέσει την καθοδική αντίδραση που έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση αερίου υδρογόνου. Σε αυτή την περίπτωση, καθώς τόσο τα ιόντα υδρογόνου όσο και το αέριο υδρογόνο μπορούν να διαχέονται πολύ γρήγορα, οπότε και ο χάλυβας μπορεί να διαβρώνεται γρηγορότερα. Αυτό είναι ένα συνηθισμένο φαινόμενο όταν μεταφέρονται φορτία, όπως θείο και αργό πετρέλαιο. Σε αλκαλικές συνθήκες, όπου υπάρχει περίσσεια ιόντων υδροξυλίου και τα επίπεδα *pH* τείνουν προς το 14, ο χάλυβας δεν μπορεί να διαβρωθεί και παραμένει ανεπηρέαστος. Πολλές από τις «φυσαλίδες» (*blisters*) που βρίσκονται σε δεξαμενές έρματος, ιδιαίτερα στο διπύθμενο, γεμίζουν με υγρό υψηλού *pH*. Όταν αφαιρούνται, ο χάλυβας είναι καθαρός από κάτω. Ωστόσο, το μέταλλο θα αρχίσει να διαβρώνεται όταν αφαιρεθούν οι «φυσαλίδες» (Anish, 2020, Prawoto, et al., 2009).



Εικόνα 11: Διάγραμμα του ρυθμού διάβρωσης ενός δοκιμίου χάλυβα σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (Tezdogan, et al., 2014)

2.2.6 Ηλεκτροχημικό δυναμικό

Κάθε μέταλλο αναπτύσσει ένα συγκεκριμένο ηλεκτροχημικό δυναμικό όταν βυθίζεται σε κάποιο αγώγιμο υγρό. Αυτό το δυναμικό ονομάζεται δυναμικό ημι-στοιχείου (*half-cell potential*) καθώς μπορεί να μετρηθεί μόνο συγκρίνοντάς το με άλλο γνωστό δυναμικό αναφοράς που αναπτύσσει ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Συνήθη ηλεκτρόδια αναφοράς για την περίπτωση αυτή είναι τα ηλεκτρόδια καλομέλανα (*SCE*), τα ηλεκτρόδια χλωριούχου αργύρου και τα ηλεκτρόδια αναφοράς χαλκού /θεικού χαλκού. Το δυναμικό που αναπτύσσει ένα μέταλλο σε μια αντίδραση μπορεί να καθορίσει εάν και πόσο γρήγορα θα διαβρωθεί. Το δυναμικό αυτό μπορεί να αλλάξει όταν το μέταλλο συνδεθεί με ένα άλλο μέταλλο (όπως συμβαίνει στη γαλβανική διάβρωση ή με τη χρήση θυσιαζόμενων ανόδων - *SACP*) ή όταν επιβληθεί εξωτερικό δυναμικό, όπως συμβαίνει σε ένα ενεργό σύστημα καθοδικής προστασίας (*ICCP*) που χρησιμοποιείται για την προστασία της μεταλλικής κατασκευής του πλοίου (Prawoto, et al., 2009).



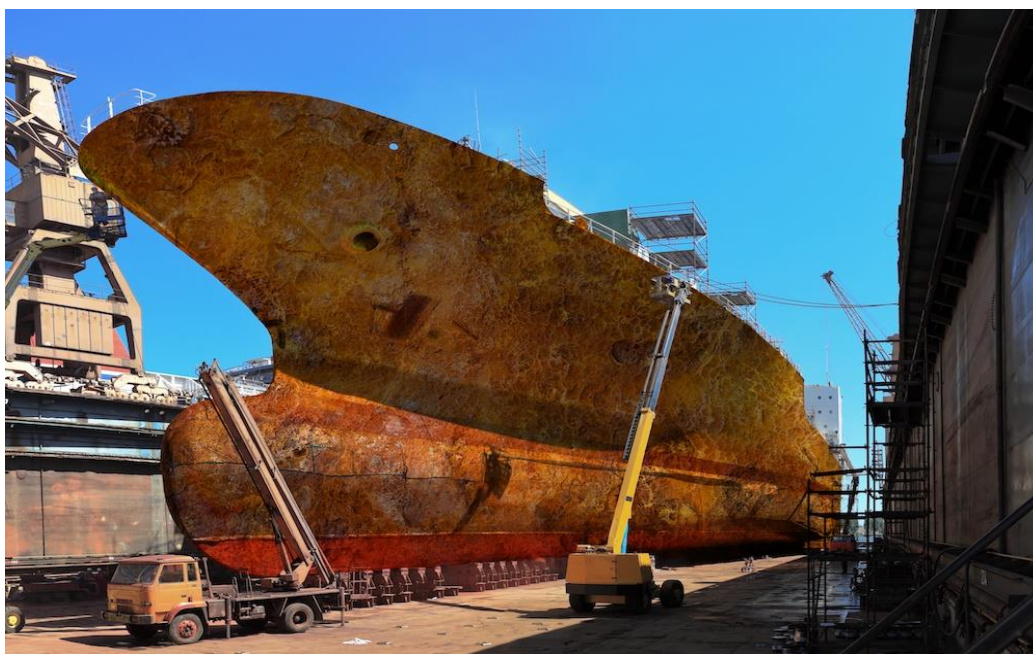
Εικόνα 12: Ηλεκτρόδιο αναφοράς καλομέλινα (*saturated calomel electrode- SCE*), (Wuhan Corrtest Instruments Corp. Ltd, 2020)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Η ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΣΤΑ ΠΛΟΙΑ

3.1 Εισαγωγή

Ο έλεγχος των προβλημάτων που σχετίζονται με τη διάβρωση είναι ένα πρωταρχικό ζήτημα για τη δομική ακεραιότητα των πλοίων. Οι θαλάσσιες κατασκευές προκαλούν ιδιαίτερη ανησυχία λόγω της συνεχούς έκθεσής τους σε ένα ιδιαίτερα επιθετικό διαβρωτικό περιβάλλον.

Το κόστος επισκευής, το κόστος των ανταλλακτικών και η ξαφνική αστοχία κάποιου υλικού είναι μόνο μερικά από τα προβλήματα, που σχετίζονται με τη διάβρωση στις θαλάσσιες κατασκευές. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι προστασίας του κύτους και άλλων περιοχών του πλοίου από τη διάβρωση. Η μέθοδος που επιλέγεται κάθε φορά, ως η πλέον κατάλληλη, εξαρτάται από την προστατευόμενη περιοχή, το σχήμα και τη θέση στην οποία βρίσκεται (*Darchivio, et al., 2009*).



Εικόνα 13: Δεξαμενισμός πλοίου με εμφανή σημάδια διάβρωσης στην γάστρα (*Marthur, 2020*)

Υπάρχουν τρεις βασικές μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση στα πλοία:

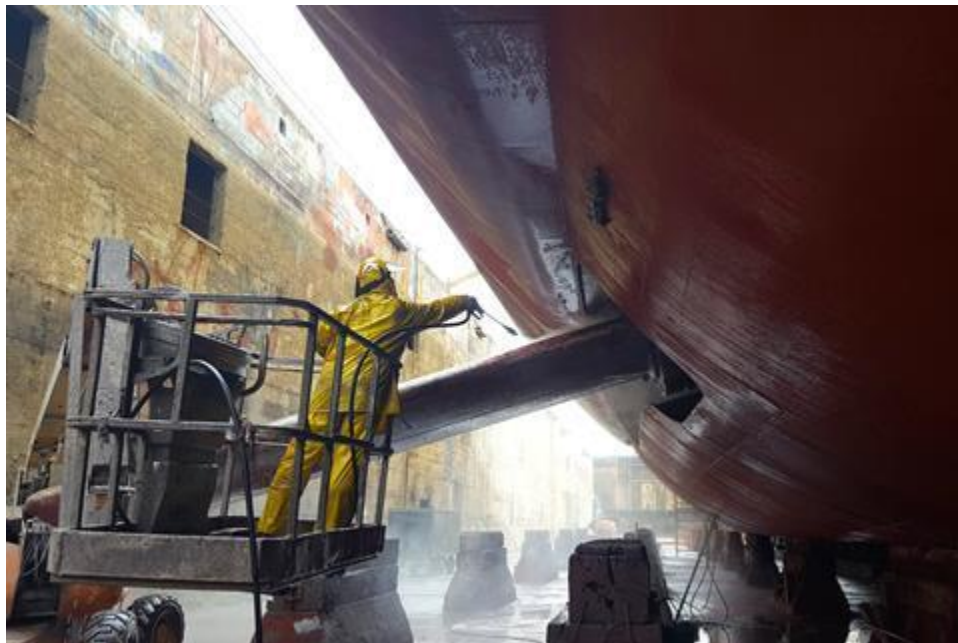
- Αντιδιαβρωτικά χρώματα - μεταλλικά / οργανικά
- Καθοδική προστασία με χρήση εξωτερικά επιβαλλόμενου ρεύματος και
- Καθοδική προστασία με χρήση θυσιαζόμενων ανόδων

Στην περίπτωση των πλοίων, η πιο συνηθισμένη προσέγγιση για τη μείωση των προβλημάτων από τη διάβρωση είναι ο συνδυασμός της εφαρμογής χρωμάτων και της καθοδικής προστασίας.

Στα κύτη του πλοίου, όπως και σε πολλές άλλες κατασκευές, τα χρώματα χρησιμοποιούνται ως η κύρια άμυνα κατά της διάβρωσης. Τα αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις (χρώματα) μειώνουν το μέγεθος της φθοράς από τη διάβρωση με την απομόνωση του υλικού που προστατεύεται από το περιβάλλον. Τα χρώματα που δεν εφαρμόστηκαν σωστά ή αυτά που έχουν καταστραφεί διευκολύνουν την εμφάνιση διάβρωσης.

Προβλήματα στην ακεραιότητα μιας βαμμένης επιφάνειας θα έχουν δραματική επίδραση στην έκταση της παρεχόμενης προστασίας κατά της διάβρωσης. Η υποβάθμιση των ιδιοτήτων της επιστρώσης με το χρόνο μπορεί να επιταχυνθεί από την έκθεση σε δραστικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες, βιολογικές προσβολές, μηχανικές επιπτώσεις ή επιφανειακή φθορά.

Κατά κανόνα, η γήρανση των χρωμάτων και οι μηχανικές ή βιολογικές βλάβες συσσωρεύονται με την πάροδο του χρόνου. Για το λόγο αυτό, συνήθως εφαρμόζονται επιπρόσθετα και κάποια δευτερεύοντα συστήματα πρόληψης της διάβρωσης για τη μείωση της φθοράς από τη διάβρωση που θα συμβεί μόλις η επιστρώση με χρώμα υποστεί κάποια φθορά. Τα συστήματα καθοδικής προστασίας είναι τα δευτερεύοντα συστήματα αντιδιαβρωτικής προστασίας, που χρησιμοποιούνται για την προστασία του κύτους του πλοίου (Darchivio, 2009).



Εικόνα 14: Επίστρωση προστατευτικού χρώματος κατά τον δεξαμενισμό (Zainzinger, 2019)

3.2 Η καθοδική προστασία στα πλοία

Τα πλοία εκτίθενται συχνά σε πολύ διαφορετικές και ιδιαίτερα σκληρές συνθήκες στο θαλάσσιο περιβάλλον. Επομένως, σχεδόν όλα τα μέρη του πλοίου υφίστανται διάβρωση, αλλά με διαφορετική ένταση. Το κύτος του πλοίου είναι ιδιαίτερα εκτεθειμένο στο διαβρωτικό περιβάλλον, με τα τμήματά του που είναι υποβρύχια ή εκτεθειμένα σε νερό (π.χ. δεξαμενές έρματος και σωλήνες) να επηρεάζονται περισσότερο.

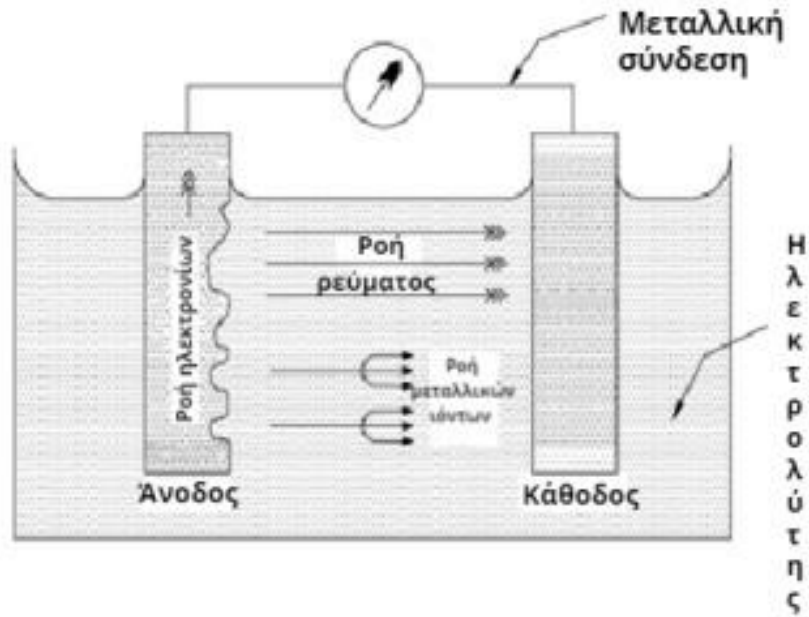
Γενικά, τα τμήματα του πλοίου που εκτίθενται σε μεγάλο βαθμό στη διάβρωση είναι:

- Το εξωτερικό μέρος της γάστρας του πλοίου
- Το πηδάλιο
- Ο άξονας της προπέλας
- Η τρόπιδα- καρίνα
- Οι δεξαμενές φορτίου
- Οι δεξαμενές έρματος
- Οι σωληνώσεις που φέρουν το έρμα

Η διαβρωτικότητα του θαλασσινού νερού όσον αφορά τη γενική διάβρωση στο χάλυβα, όπως έχει ήδη αναφερθεί αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, την περιεκτικότητα σε οξυγόνο, την περιεκτικότητα σε ιόντα, την αγωγιμότητα κ.λπ. Το θαλασσινό νερό καθώς περιέχει αλάτι σχηματίζει έναν ιδανικό ηλεκτρολύτη και σε συνδυασμό με το κύτος του πλοίου και άλλα μέταλλα μέσω της καθοδικής προστασίας, σχηματίζει γαλβανικό στοιχείο (*Marthur, 2020, Darchivio, et al., 2009*).

3.2.1 Πως λειτουργεί η καθοδική προστασία στα πλοία

Εάν δύο διαφορετικά μέταλλα βρεθούν σε επαφή μεταξύ τους παρουσία κάποιου διαβρωτικού μέσου (ηλεκτρολύτης), τότε το πιο ενεργό μέταλλο (στη σειρά δραστηρότητας) δρα ως άνοδος και υφίσταται διάβρωση και το λιγότερο ενεργό μέταλλο δρα ως κάθοδος και παραμένει προστατευμένο.



Εικόνα 15: Σχηματική απεικόνιση ενός απλού συστήματος καθοδικής προστασίας (Mathur, 2020)

Εάν αυτά τα δύο μέταλλα τοποθετηθούν σε θαλασσινό νερό και βρεθούν σε άμεση ηλεκτρική επαφή, θα περάσει ρεύμα μέσω του ηλεκτρολύτη από το πιο ενεργό μέταλλο (άνοδο) στο λιγότερο ενεργό μέταλλο (κάθοδο). Σε αυτή την περίπτωση, το ηλεκτρικό ρεύμα αναφέρεται ως ρεύμα διάβρωσης και είναι υπεύθυνο για την μεταφορά μεταλλικών ιόντων και ηλεκτρονίων από την άνοδο, η οποία διαλύεται και περνά στο διάλυμα. Το στοιχείο στο οποίο λαμβάνει χώρα η διαδικασία διάβρωσης ονομάζεται γαλβανικό στοιχείο.

Σε αυτό το γαλβανικό στοιχείο το πιο ανοδικό (ενεργό) μέταλλο σταδιακά θα διαλύεται ενώ το πιο καθοδικό (ευγενές) μέταλλο θα προστατεύεται. Ο Πίνακας 2 που ακολουθεί, περιλαμβάνει την γαλβανική σειρά των μετάλλων στο θαλασσινό νερό. Σε αυτόν φαίνεται ότι τα μέταλλα στην κορυφή (ανοδικά) καταστρέφονται ενώ αυτά που βρίσκονται στο κάτω μέρος του Πίνακα (καθοδικά) θα προστατεύονται.

Πίνακας 2: Η γαλβανική σειρά των μετάλλων στο θαλασσινό νερό (Marthur, 2020)

<u>Galvanic Series of Metals in Seawater</u>			
<u>Metals and Alloys</u>	<u>Corrosion Potential</u> (volts DC ref. Ag/AgCl)		
Magnesium and Magnesium Alloys	-1.60	to -1.63	anodic - active
Aluminum - Anode	-1.10		
Zinc	-0.98	to -1.03	
Aluminum Alloys	-0.76	to -1.00	
Mild Steel (clean & shiny)	-0.60	to -0.71	
Mild Steel (rusted)	-0.20	to -0.50	
Cast Iron (not graphitized)	-0.60	to -0.71	
Stainless steels	-0.46	to -0.58	
Stainless Steel, Type 316 (active in saltwater)	-0.43	to -0.54	
Aluminum Bronze (92% Cu, 8% Al)	-0.31	to -0.42	
Copper	-0.30	to -0.57	
Naval Brass (60% Cu, 39% Zn)	-0.30	to -0.40	
Yellow Brass (65% Cu, 35% Zn)	-0.30	to -0.40	
Red Brass (85% Cu, 15% Zn)	-0.30	to -0.40	
Muntz Metal (60% Cu, 40% Zn)	-0.30	to -0.40	
Admiralty Brass (71% Cu, 28% Zn, 1% Sn)	-0.28	to -0.36	
Aluminum Brass (76% Cu, 22% Zn, 2% Al)	-0.28	to -0.36	
Silicone Bronze (96% Cu max, 0.80% Fe, 1.5% Zn, 2.00% Si, 0.75% MN, 1.60% Sn)	-0.26	to -0.29	
90% Cu, 10% Ni	-0.21	to -0.28	
75% Cu, 20% Ni, 5% Zn	-0.19	to -0.25	
Lead	-0.19	to -0.25	
70% Cu, 30% Ni	-0.18	to -0.23	
Stainless steel, Type 304 (passive)	-0.05	to -0.10	
Stainless steel, Type 316 (passive)	-0.00	to -0.10	
Titanium	+0.06	to -0.05	
Platinum	+0.25	to +0.19	
Carbon, Graphite, Coke	+0.30	to +0.20	cathodic - noble

Οι αντιδράσεις διάβρωσης στα πλοία

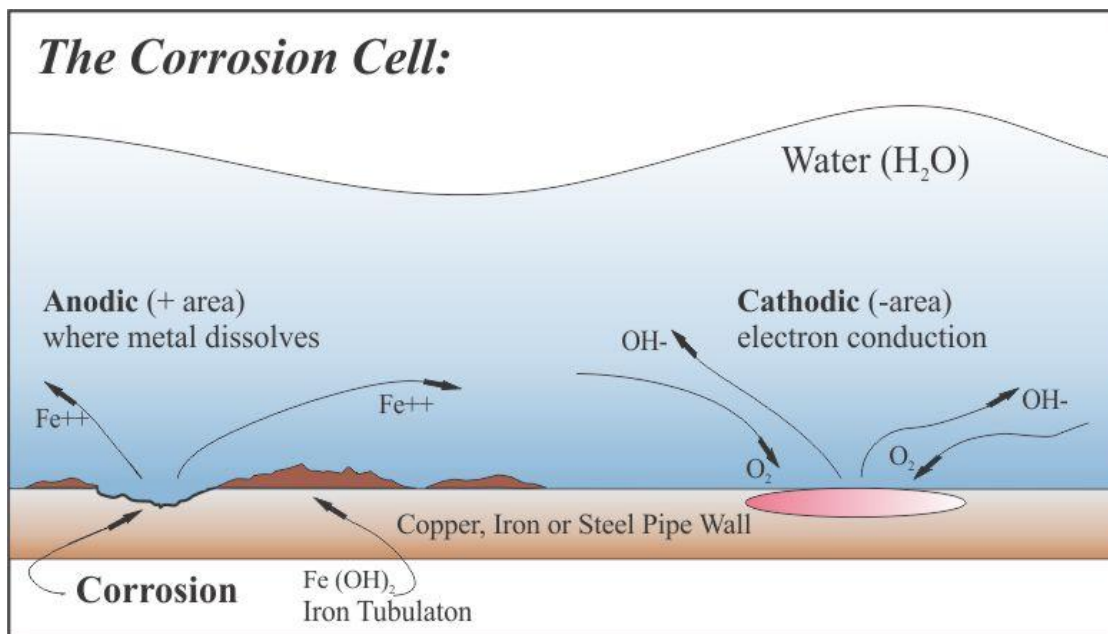
Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα πλοία είναι κατασκευασμένα από χάλυβα, το κύριο συστατικό του οποίου είναι ο σίδηρος. Ο σίδηρος είναι ένα ηλεκτροθετικό στοιχείο και έχει την τάση να αποβάλλει τα ηλεκτρόνια και να σχηματίζει ελεύθερα ιόντα.

1) Η ανοδική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι: $2\text{Fe} \rightarrow 2\text{Fe}^{++} + 4\text{e}^-$

2) Το θαλασσινό νερό αποτελείται από οξυγόνο και υδρογόνο και παράγει κατιόντα υδροξυλίου $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ κατά την πρόσληψη των ηλεκτρονίων που αποβάλλονται από τον σίδηρο.

3) Τα ιόντα σιδήρου ενώνονται με τα ιόντα υδροξυλίου στο θαλασσινό νερό για να σχηματίσουν υδροξείδιο του σιδήρου $2\text{Fe}^{++} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2$. Η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως οξείδωση του σιδήρου.

4) Στη συνέχεια το υδροξείδιο του σιδήρου παρουσία περίσσειας οξυγόνου στο νερό οξειδώνεται για να σχηματίσει οξείδιο του σιδήρου και νερό, το οποίο ονομάζεται κοινώς σκουριά (*rust*):
 $2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (σκουριά)



Εικόνα 16: Σχηματική απεικόνιση της διάβρωσης του χάλυβα (SPER, 2020)

Διάφοροι παράγοντες, όπως η ετερογένεια του μαλακού χάλυβα στο κύτος του πλοίου, μαζί με άλλους, όπως η μη ομοιομορφία της πλάκας του κύτους, το πάχος της λαμαρίνας, το πάχος και η ποιότητα του χρώματος- επίστρωσης, οι διαφορές στις ραφές συγκόλλησης της δομής του πλοίου, τα διαφορετικά μέταλλα που βρίσκονται σε επαφή και η περιεκτικότητα σε οξυγόνο στο θαλασσινό νερό συνδυάζονται για να δημιουργήσουν στο κύτος του πλοίου περιοχές που λειτουργούν ως κάθοδοι και άλλες ως άνοδοι, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό ενός γαλβανικού στοιχείου.

Εφόσον, με βάση την ηλεκτροχημική σειρά δραστηρότητας, ένα πιο δραστικό μέταλλο (άνοδος) μπορεί να διαβρωθεί σε σχέση με ένα λιγότερο δραστικό μέταλλο (κάθοδος), συνδέοντας τη δομή του πλοίου με ένα πιο ενεργό μέταλλο, όπως ο ψευδάργυρος ή το μαγνήσιο, δημιουργείται ένα γαλβανικό στοιχείο. Σε αυτό το στοιχείο, το ενεργό μέταλλο λειτουργεί ως άνοδος και παρέχει συνεχή ροή ηλεκτρονίων στη δομή που με τη σειρά της λειτουργεί ως κάθοδος. Με τον τρόπο αυτό, η κάθοδος προστατεύεται και η άνοδος διαλύεται σταδιακά, και για το λόγο αυτό ονομάζεται θυσιαζόμενη άνοδος.

Στοιχεία όπως ο ψευδάργυρος, το αλουμίνιο, το μαγνήσιο ή τα κράματά τους χρησιμοποιούνται ως θυσιαζόμενα ανόδια για την προστασία του μητρικού στοιχείου (χάλυβας) που αποτελεί την κάθοδο. Ωστόσο, αυτή η εφαρμογή των θυσιαζόμενων ανοδίων εμφανίζει ορισμένα μειονεκτήματα, όπως η ανάγκη συντήρησης και αντικατάστασης μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα και η απουσία κατάλληλων ενδεικτικών μέσων για την διαπίστωση εάν οι άνοδοι λειτουργούν σωστά (Marthur, 2020, Darvichio, et al., 2009).

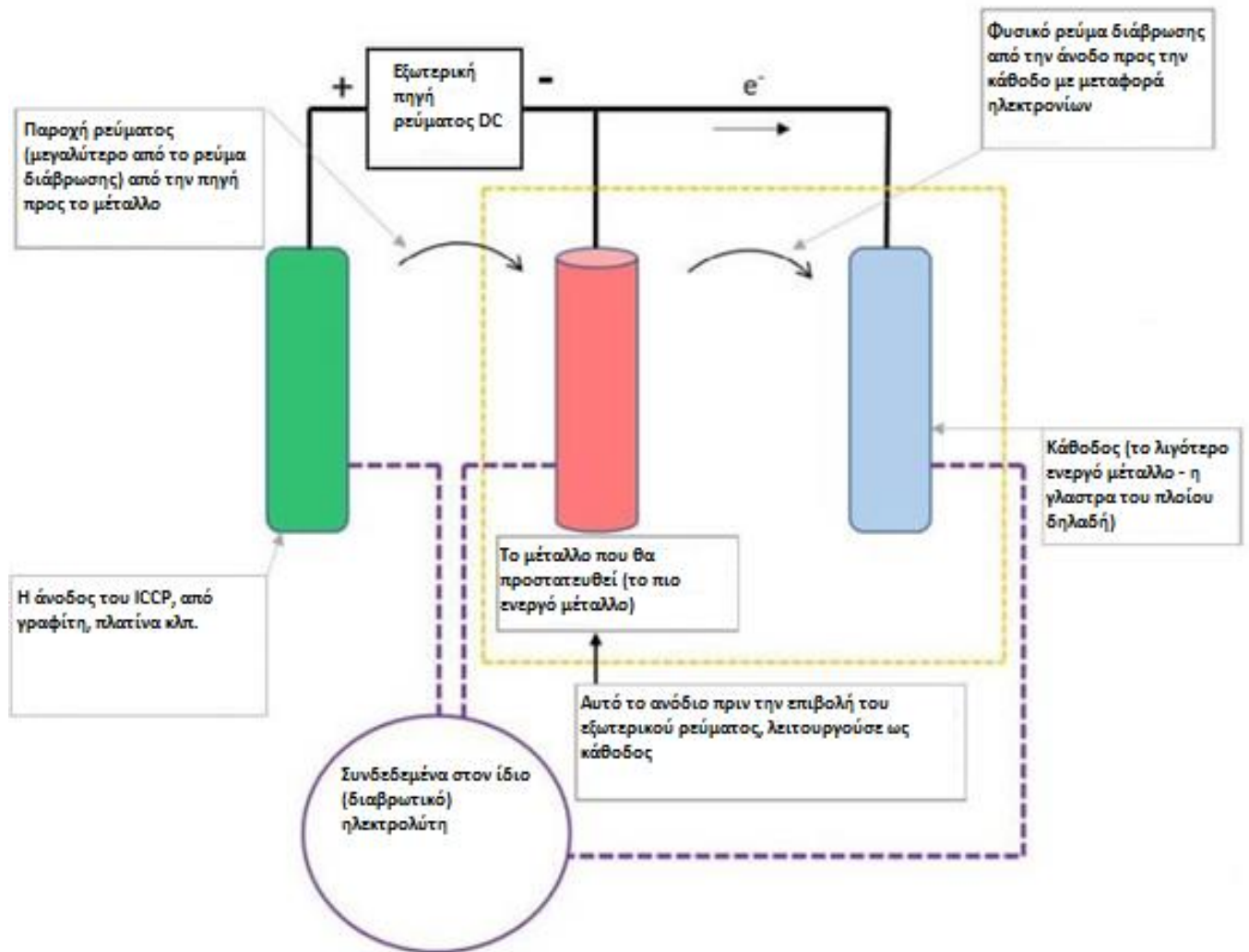
3.3 Η χρήση του εξωτερικά επιβαλλόμενου ρεύματος (ICCP)

Είναι γνωστό από τη λειτουργία του γαλβανικού στοιχείου και το ρόλο των θυσιαζόμενων ανόδων, ότι απαιτείται μια διαφορά δυναμικού μεταξύ δυο ηλεκτροδίων για την εμφάνιση ρεύματος διάβρωσης. Το ρεύμα διάβρωσης διαλύει την άνοδο στον ηλεκτρολύτη ενώ εάν δεν υπάρχει διαφορά δυναμικού στο κύτος του πλοίου, το ρεύμα διάβρωσης θα είναι ελάχιστο και η διάβρωση δεν θα πραγματοποιηθεί.

Στην πραγματικότητα με αυτό τον τρόπο λειτουργεί και η μέθοδος καθοδικής προστασίας με εξωτερικά επιβαλλόμενο ρεύμα. Προστατεύει την γάστρα του πλοίου, διατηρώντας στο ελάχιστο τη διαφορά δυναμικού εισάγοντας ένα ρεύμα αντίθετο από το φυσικό (αυθόρμητο) ρεύμα διάβρωσης, προστατεύοντας έτσι την άνοδο και αποτρέποντας τη διάβρωση.

Σήμερα, τα συστήματα καθοδικής προστασίας με τη χρήση εξωτερικά επιβαλλόμενου ρεύματος θεωρούνται ως η πλέον προηγμένη τεχνολογικά και μακροπρόθεσμη λύση σε προβλήματα διάβρωσης και θεωρείται ως ανώτερη εναλλακτική λύση έναντι των συστημάτων θυσιαζόμενων ανόδων.

Στη μέθοδο ICCP (*Impressed Current Cathodic Protection*), το προς προστασία μέταλλο συνδέεται με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ρεύματος (DC) και μια άνοδος συνδέεται με το θετικό πόλο της πηγής, οπότε το επιβαλλόμενο ρεύμα έχει φορά αντίθετη προς το ρεύμα διάβρωσης, κι έτσι το μέταλλο που κινδυνεύει να διαβρωθεί μετατρέπεται σε κάθοδο και προστατεύεται από τη διάβρωση. Η χρησιμοποιούμενη άνοδος μπορεί να είναι από γραφίτη, τιτάνιο επιμεταλλωμένο με λευκόχρυσο (πλατίνα) ή άλλα αδρανή στοιχεία (Marthur, 2020).



Εικόνα 16: Σχηματική απεικόνιση ενός συστήματος ICCP (Marthur, 2020)

Στην εικόνα 16, φαίνεται ένα γαλβανικό στοιχείο που περιλαμβάνει μια άνοδο (πιο ενεργό μέταλλο), μια κάθοδο (λιγότερο ενεργό μέταλλο), και ένα εξωτερικό ρεύμα που επιβάλλεται στο σύστημα. Κάτω από τις συνήθεις συνθήκες, χωρίς το σύστημα αυτό, δημιουργείται ρεύμα διάβρωσης που διαβρώνει την άνοδο, ωστόσο, στη συγκεκριμένη περίπτωση, επιβάλλεται συνεχές ρεύμα (DC) αντίθετο με το φυσικό ρεύμα διάβρωσης μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Το συνεχές αυτό ρεύμα πρέπει να έχει τιμή ίση ή ελαφρώς μεγαλύτερη από το φυσικό ρεύμα διάβρωσης, έτσι ώστε η άνοδος να προστατευτεί αποτελεσματικά και να μην διαβρώνεται.

Συγκεκριμένα, επιλέγεται ένα σημείο επαφής στο κύτος του πλοίου και συνδέεται με ένα ηλεκτροδίο αναφοράς, που μετρά το φυσικό ρεύμα διάβρωσης, το οποίο στην πραγματικότητα είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ του κύτους και αυτού του ηλεκτροδίου. Το ρεύμα διάβρωσης στο κύτος είναι αναγκαίο να μετρηθεί, έτσι ώστε να ρυθμιστεί η παροχή συγκεκριμένης τιμής

συνεχούς ρεύματος από την πηγή του συστήματος *ICCP*, που είναι ίση ή ελαφρώς μεγαλύτερη από την τιμή του ρεύματος διάβρωσης. Στη συνέχεια το σύστημα αυτό, παρέχει ένα προστατευτικό ρεύμα στο κύτος του πλοίου, με το κύτος να αποτελεί μια κάθοδο που προστατεύεται από τη διάβρωση (*Marthur, 2020*).

Η λειτουργία και τα τμήματα του συστήματος *ICCP*

1) Μονάδα τροφοδοσίας

Η τροφοδοσία *DC* μπορεί να περιλαμβάνει μια μονάδα ανορθωτή που μετατρέπει την τροφοδοσία 440V *AC* σε ρεύμα *DC*.

Τα μεγαλύτερα πλοία έχουν συνήθως 2 μονάδες τροφοδοσίας το καθένα (μία στο *Forward section* και μία στο *Aft*). Η Μονάδα Τροφοδοσίας είναι επίσης γνωστή ως πίνακας *Quantum ICCP* και περιέχει ένα δίκτυο θύριστορ και μία πλακέτα αποτύπωσης του κυκλώματος (*Printed Circuit Board- PCB*) που παρακολουθούν τις τιμές της τάσης του ρεύματος από τα κελιά αναφοράς και στη συνέχεια στέλνει τα κατάλληλα σήματα στις ανόδους. Επίσης, σε αυτές τις μονάδες η απόδοση παρακολουθείται από τον πίνακα ελέγχου, ο οποίος φέρει ενσωματωμένο συναγερμό για την περίπτωση που θα διαπιστωθούν ενδείξεις εκτός ορίων (*Marthur, 2020, Team TheNavalArch, 2017*).



Εικόνα 17: Πηγή ρεύματος *DC* για χρήση σε καθοδική προστασία (*IndiaMART, 2020*)

2) Άνοδοι

Οι εξελεγμένες άνοδοι που χρησιμοποιούνται στα σύγχρονα συστήματα *ICCP* συνήθως αποτελούνται από ισχυρά αδιάλυτα υλικά, όπως το τιτάνιο. Μπορεί να κυκλικής ή ορθογωνικής διατομής. Δύο (2) ή τέσσερις (4) μονάδες τοποθετούνται συμμετρικά στο εμπρόσθιο και οπίσθιο μέρος του σκάφους.

Οι άνοδοι συγκολλούνται προσεκτικά στην επιφάνεια του κύτους του πλοίου. Σημειώνεται ότι αυτό το υλικό ανόδου χρησιμεύει μόνο ως πόλος που συνδέεται με την πηγή ηλεκτρονίων και τα μεταφέρει στο κύτος και δεν καταναλώνεται για την παροχή του ρεύματος προστασίας.

3) Ηλεκτρόδιο αναφοράς

Το ηλεκτρικό σύστημα αποτελείται από μια ομάδα ηλεκτροδίων αναφοράς το οποίο είναι τοποθετημένο δεξιά και αριστερά, μεταξύ των ανόδων, όπου είναι πιθανό να εμφανιστεί το χαμηλότερο δυνατό δυναμικό, έτσι ώστε να ανιχνευθεί το παραμικρό ρεύμα διάβρωσης. Αυτή η ένδειξη επιστρέφει στον πίνακα ελέγχου που προσαρμόζει αυτόματα την ένταση του παρεχόμενου ρεύματος προστασίας. Οι συνδέσεις γίνονται μέσω καλωδίων και στερεώνονται πάνω στην επιφάνεια του κύτους του πλοίου.

4) Πίνακας ελέγχου

Ένας πίνακας παρακολούθησης στο θάλαμο ελέγχου του κινητήρα, παρέχει όλες τις πληροφορίες για τις παραμέτρους του *ICCP*, που παρακολουθούνται και καταγράφονται καθημερινά. Η πηγή ισχύος *ICCP* πρέπει είναι απενεργοποιημένη όταν το σκάφος είναι αγκυροβολημένο. Διαφορετικά, υπάρχει πιθανότητα τα ρεύματα του συστήματος *ICCP* του πλοίου και της ακτής να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, προκαλώντας ζημιά στις προστατευτικές επικαλύψεις του πλοίου. Η περίσσεια του ρεύματος στην επιφάνεια του κύτους μπορεί να οδηγήσει σε απολέπιση του χρώματος.

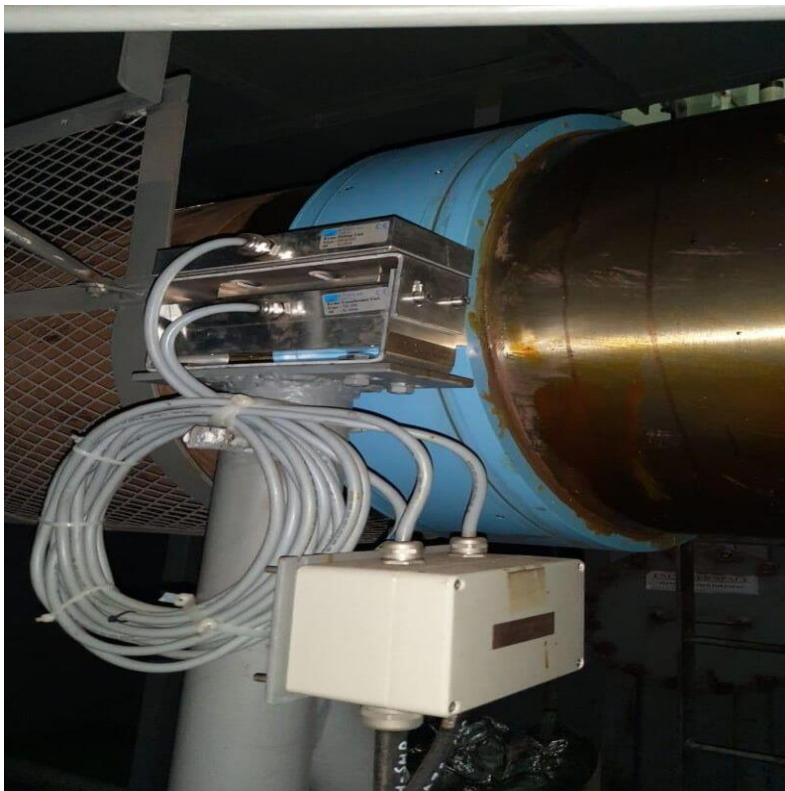
5) Καλώδιο συγκόλλησης πηδαλίου

Για να επιτραπεί στο πηδάλιο να λάβει διαβρωτική προστασία μέσω του συστήματος *ICCP*, χρησιμοποιείται ένα εύκαμπτο καλώδιο συγκόλλησης από καουτσούκ με το ένα άκρο προσαρτημένο στο πάνω μέρος του πηδαλίου και το άλλο άκρο στη δομή του κύτους.

6) Διάταξη γείωσης του άξονα της έλικας

Ακόμα και σε πλοία εξοπλισμένα με σύστημα *ICCP*, τα έδρανα του άξονα της έλικας είναι ευάλωτα στη διάβρωση λόγω τριβής. Αυτό συμβαίνει επειδή ο περιστρεφόμενος άξονας της έλικας, μονώνεται ηλεκτρικά από το κύτος εξαιτίας του λιπαντικού λαδιού στα ρουλεμάν. Λόγω αυτής της δημιουργίας μόνωσης, αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό δυναμικό μεταξύ του άξονα και του κύτους που μπορεί να προκαλέσει τη ροή ρευμάτων στο ρουλεμάν.

Τα ρεύματα αυτά μπορούν επίσης να ρέουν και στον υπόλοιπο μηχανολογικό εξοπλισμό με τον οποίο είναι συνδεδεμένα και να προκαλέσουν σημάδια βλάβης που οδηγούν σε ζημιά στον κύριο κινητήρα. Αυτό το πρόβλημα εξαλείφεται με τη γείωση του άξονα της έλικας, με τη βοήθεια ενός δακτυλίου ολίσθησης (Marthur, 2020, Team TheNavalArch, 2017).



Εικόνα 18: Άξονας προπέλας σε κοντινή λήψη, όπου διακρίνεται και το λιπαντικό υλικό (Mathur, 2020)

3.4 Καθοδική προστασία σε πλοία με χρήση θυσιαζόμενων ανόδων (SACP)

Υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός παλαιότερων πλοίων, για τα οποία η εγκατάσταση ενός συστήματος ICCP δεν είναι εφικτή. Η εγκατάσταση ενός συστήματος SACP (Sacrificial Anode Cathodic Protection) προτιμάται για αυτά τα πλοία, καθώς έτσι θα αποφευχθεί το υψηλό αρχικό κόστος εγκατάστασης ενός συστήματος ICCP. Το σύστημα SACP χρησιμοποιείται κυρίως για βραχυπρόθεσμη λειτουργία λόγω του χαμηλού κόστους του.

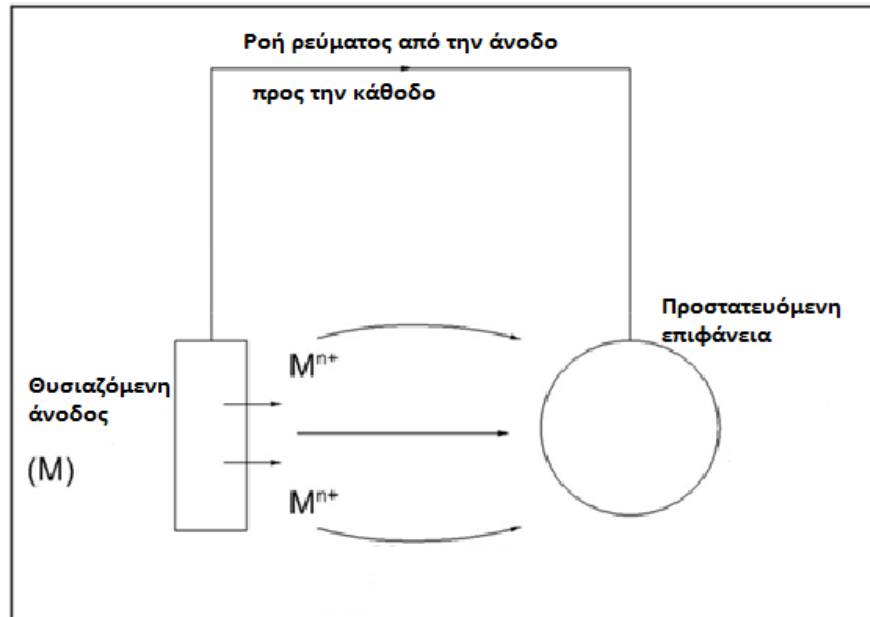
Η βάση του συστήματος SACP είναι ότι η πιθανή διαφορά δυναμικού μεταξύ του προστατευόμενου χάλυβα (κάθοδος) και ενός δεύτερου μετάλλου (άνοδος) στο ίδιο περιβάλλον προκαλεί τη δημιουργία διαφοράς δυναμικού. Εάν δεν υπήρχαν άνοδοι στο κύτος του πλοίου, με την πάροδο του χρόνου ο χάλυβας θα άρχιζε να αλληλεπιδρά με ηλεκτρολύτες και το διαλυμένο

οξυγόνο στο θαλασσίνο νερό. Κατά συνέπεια, ο χάλυβας θα κατέληγε να υποστεί διάβρωση για να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση, δηλαδή να μετατραπεί σε οξείδιο του σιδήρου, όπως ήταν όταν παρελήφθη από το φυσικό μέταλλο. Οι θυσιαζόμενοι άνοδοι χρησιμοποιούνται ακριβώς για το λόγο αυτό, δηλαδή για να αποτραπεί η διάβρωση του κύτους με την οξείδωση.

Κατά την εγκατάσταση, οι άνοδοι συγκολλούνται προσεκτικά στην χαλύβδινη επιφάνεια του κύτους, για να διασφαλιστεί η μόνιμη επαφή μεταξύ των δύο τύπων μετάλλων. Τα δύο μέταλλα θα έχουν διαφορετικά ηλεκτροχημικά δυναμικά, επομένως όπως είναι γνωστό μεταξύ των δύο μετάλλων θα δημιουργηθεί ένα γαλβανικό στοιχείο. Σε αυτό το στοιχείο (ηλεκτροχημικό κελί), ο χάλυβας του κύτους λειτουργεί ως κάθοδος, σε συνδυασμό με την θυσιαζόμενη άνοδο. Στη συνέχεια πραγματοποιείται αντίδραση οξειδοαναγωγής μεταξύ των δύο μετάλλων, με μεταφορά ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο, που υπαγορεύεται από τη διαφορά τους στο ηλεκτροχημικό δυναμικό. Πιο συγκεκριμένα, η κάθοδος υφίσταται αναγωγή, φορτίζεται αρνητικά λόγω της παροχής ηλεκτρονίων από την άνοδο και η άνοδος υφίσταται οξείδωση, με θετικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα (κατιόντα) να σχηματίζονται στην επιφάνειά του. Αυτά τα κατιόντα θα συμμετέχουν σε αντιδράσεις με το διαλυμένο οξυγόνο στο θαλασσίνο νερό, οδηγώντας στο σχηματισμό μεταλλικών οξειδίων (διάβρωση) στην επιφάνεια της ανόδου.

Η επιβαλλόμενη διαφορά στο ηλεκτροχημικό δυναμικό μεταξύ της θυσιαζόμενης ανόδου και του κύτους του πλοίου αποτρέπει τη διάβρωση στην ίδια την επιφάνεια του κύτους και αντ' αυτού, μόνο η συνδεδεμένη άνοδος υφίσταται διάβρωση, που για το λόγο αυτό της αποδίδεται ο χαρακτηρισμός «θυσιαζόμενη άνοδος» (*Team The NavalArch, 2017*).

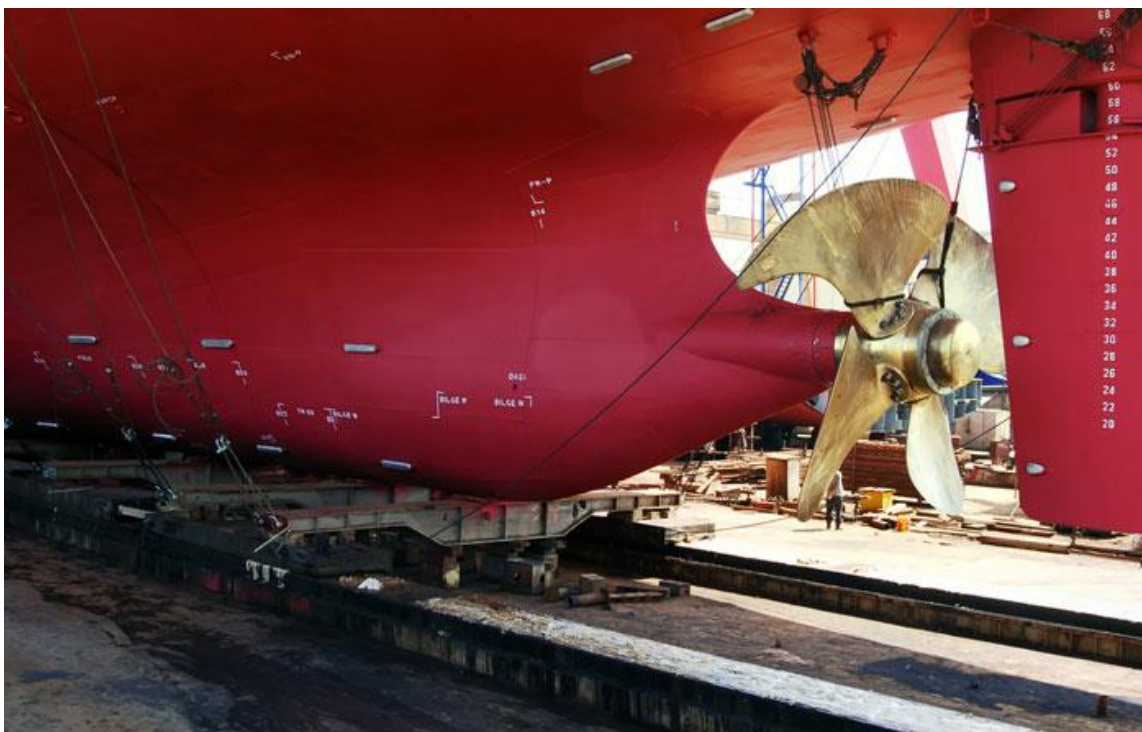
Γενικά, αυτού του είδους οι άνοδοι γενικά κατασκευάζονται από κράματα αλουμινίου, ψευδαργύρου ή μαγνησίου, τα οποία είναι ανοδικά σε σχέση με τον χάλυβα σύμφωνα με την ηλεκτροχημική σειρά δραστηριότητας των μετάλλων. Μια σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού συστήματος *SACP* δίνεται στην εικόνα 19.



Εικόνα 19: Σχηματική αναπαράσταση ενός απλού συστήματος SACP

Ο καθορισμός του τύπου ανόδου είναι εξαιρετικά κρίσιμης σημασίας. Η επιλογή ανόδου εξαρτάται τόσο από οικονομικούς, όσο και από υπολογιστικούς μηχανικούς παράγοντες. Συνήθως, συνιστάται η εγκατάσταση του 15% - 20% των θυσιαζομενων ανόδων στην πρύμνη και το πηδάλιο του πλοίου. Μια τυπική εγκατάσταση θυσιαζόμενων ανόδων γύρω από την πρύμνη ενός πλοίου φαίνεται και στην παρακατω εικόνα. Ο υπολογισμός ενός συστήματος καθοδικής προστασίας θα εξηγηθεί στο επόμενο κεφάλαιο.

Το σύστημα SACP διαθέτει μια σειρά από πλεονεκτήματα: καταρχάς, δεν απαιτείται εγκατάσταση τροφοδοσίας, η τεχνική των θυσιαζόμενων ανόδων είναι επίσης πολύ απλή στη συντήρηση και τη χρήση. Ωστόσο, σε βάθος χρόνου το σύστημα αυτό θεωρείται πιο ακριβό από ένα σύστημα ICCP για μακροπρόθεσμη λειτουργία, αν και το αρχικό κόστος του είναι χαμηλό.



Εικόνα 19: Εγκατάσταση θυσιαζόμενων ανόδων στην γάστρα του πλοίου (Jassal, 2016)

Γενικά, το σύστημα *SACP* χρησιμοποιείται για την προστασία του κύτους του πλοίου για τους εξής λόγους:

- Απαιτεί απλή εγκατάσταση
- Η διαθεσιμότητα των ανοδίων είναι άμεση σε παγκόσμιο επίπεδο
- Έχει χαμηλό κόστος για βραχυπρόθεσμη λειτουργία

Το σύστημα *SACP* είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για εσωτερική χρήση και σύνθετες δομές, καθώς η προστασία ολόκληρης της δομής παρέχεται με τη διανομή μικρών ανοδίων. Για το λόγο αυτό, οι δεξαμενές των πλοίων προστατεύονται συχνά χρησιμοποιώντας θυσιαζόμενες ανόδους.

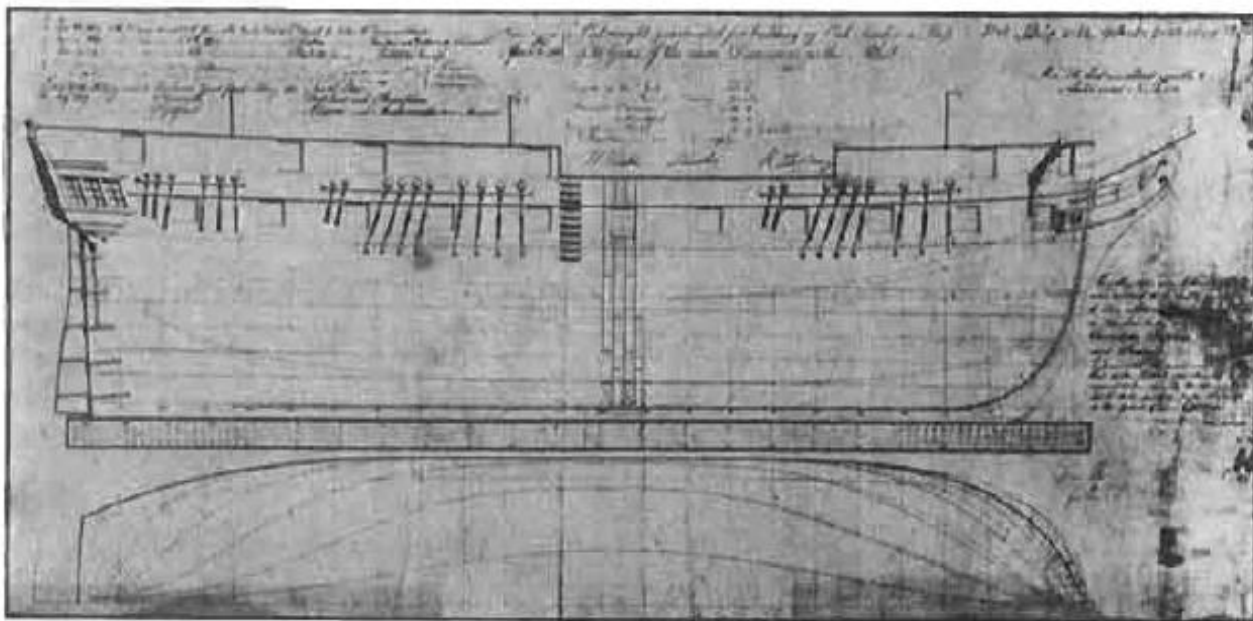
Εάν αποφασιστεί ότι για συγκεκριμένες περιπτώσεις το σύστημα *SACP* είναι η καλύτερη επιλογή, τότε θα πρέπει να ληφθεί απόφαση σχετικά με το ποιο κράμα μετάλλου θα χρησιμοποιηθεί. Μπορεί να προτιμώνται αρκετά μέταλλα, αλλά συνήθως χρησιμοποιούνται οι άνοδοι ψευδαργύρου (*Zn*) ή αλουμινίου (*Al*). Το μαγνήσιο δεν χρησιμοποιείται στο θαλασσινό νερό, καθώς απελευθερώνει μεγάλο όγκο αερίου υδρογόνου λόγω της διαδικασίας αυτοδιάβρωσης. Για την επιλογή, το μέγεθος, το υλικό και τον σχεδιασμό του συστήματος καθοδικής προστασίας *SACP* θα γίνει ανάλυση στο 4^ο Κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΘΥΣΙΑΖΟΜΕΝΩΝ ΑΝΟΔΙΩΝ

4.1 Ιστορική αναδρομή

Η πρώτη αναφορά εφαρμογής καθοδικής προστασίας γίνεται την δεκαετία του 1820, όταν ο *Sir Humphrey Davy* ορίστηκε από το Βασιλικό Ναυτικό της Αγγλίας, να διερευνήσει θέματα που αφορούσαν την διάβρωση της χάλκινης επένδυσης της ξύλινης κατασκευής των τότε πολεμικών πλοίων. Ο ίδιος, κάνοντας πειράματα και βυθίζοντας δοκίμια χαλκού σε θαλασσινό νερό, ανακάλυψε ότι μείωνε σε σημαντικό βαθμό τον ρυθμό διάβρωσης του χαλκού προσκολλώντας στην επιφάνειά του τμήματα άλλων μετάλλων, όπως σίδηρο, ψευδάργυρο και κασσίτερο. Όπως χαρακτηριστικά είπε τότε ο *Davy*, «ο χαλκός έγινε καθοδικά προστατευμένος».

Η πρώτη εφαρμογή σε πλοίο, έγινε το 1824 στην βρετανική φρεγάτα *Samarang*, όταν στο χάλκινο περίβλημα του κύτους τοποθετήθηκαν ανόδια σιδήρου, που μείωναν τον ρυθμό διάβρωσης της μεταλλικής κατασκευής. Σύντομα ωστόσο, η μέθοδος απορρίφθηκε, καθώς εκτός της θαλάσσιας ρύπανσης που προκαλούσε λόγω της απελευθέρωσης μεταλλικών ιόντων, επηρεαζόταν και η υδροδυναμική απόδοση της φρεγάτας. Έτσι, το Βασιλικό Ναυτικό αποφάσισε ότι είναι προτιμότερο ο χαλκός να διαβρώνεται φυσιολογικά.



Εικόνα 20: Κατασκευαστικό σχέδιο της βρετανικής φρεγάτας *Sammarang* (Bohnes, et al., 1997)

Η ουσιαστική επαναφορά και εφαρμογή της καθοδικής προστασίας έγινε στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής και μέχρι το 1945 η μέθοδος ήταν σε συμφωνία με τις απαιτήσεις της βιομηχανίας πετρελαίου και φυσικού αερίου, όπου ήδη γινόταν εκτεταμένη χρήση σωληνώσεων χάλυβα σε υπόγειες δομές. Αντίθετα, στο Ηνωμένο Βασίλειο μέχρι και τις αρχές της δεκαετίας του 1950, η μέθοδος δεν ήταν ευρέως διαδεδομένη και χρησιμοποιούνταν ελάχιστα για την προστασία σωληνώσεων από χυτοσίδηρο.

Η μέθοδος έγινε ευρέως γνωστή από το 1952 και μετά, αφού προστάτευσε περισσότερα από 1000 μίλια δικτύου υγρών καυσίμων, σε καιρό πολέμου. Σήμερα, εφαρμόζεται και χρησιμοποιείται σε μία ευρεία κλίμακα προστασίας υπόγειων και θαλάσσιων κατασκευών από το φαινόμενο της διάβρωσης (Bohnes, et al., 1997).

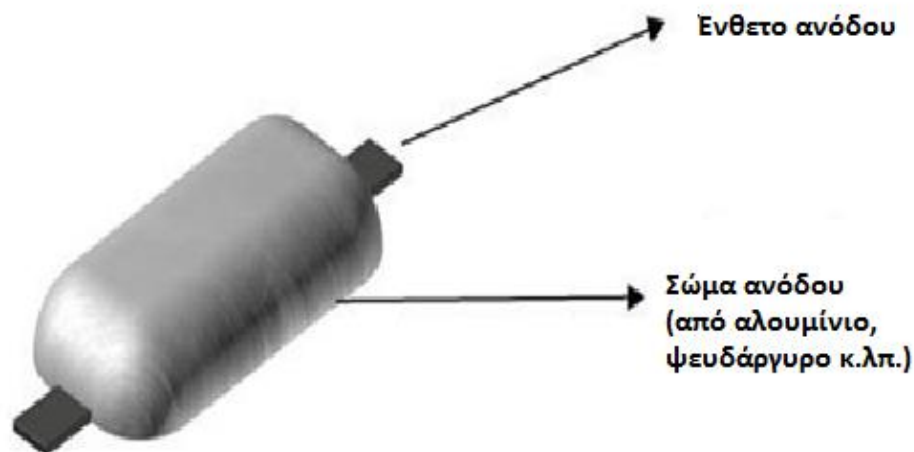
4.2 Γαλβανικές ή Θυσιαζόμενες άνοδοι (ανόδια)

Τα θυσιαζόμενα ανόδια αποτελούνται από εξαιρετικά δραστικά μέταλλα, που αποτρέπουν τη διάβρωση μιας λιγότερο δραστικής μεταλλικής επιφάνειας. Αυτή η διαδικασία εμποδίζει αποτελεσματικά τις αντιδράσεις οξειδωσης του προστατευόμενου μετάλλου. Κατασκευάζονται από κράματα μετάλλων με πιο ηλεκτροθετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό οξειδωσης σε σχέση με το μέταλλο που θα χρησιμοποιηθεί για την προστασία του. Η ονομασία τους αποδίδεται στο ότι καταστρέφονται, καθώς στην κυριολεξία θυσιάζονται, προκειμένου να προστατευτεί η μεταλλική κατασκευή που επιλέγεται.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την καθοδική προστασία είναι είτε καθαρά μέταλλα χωρίς προσμίξεις, όπως ψευδάργυρος ή μαγνήσιο ή κράματα μαγνησίου ή αλουμινίου που έχουν παραχθεί για τη μέθοδο αυτή. Η θυσιαζόμενη άνοδος λειτουργεί καθώς σχηματίζεται γαλβανικό στοιχείο κατά την σύνδεσή της με την προστατευόμενη μεταλλική επιφάνεια. Τότε το παραγόμενο ρεύμα ρέει από την άνοδο προς το προστατευόμενο μέταλλο (κάθοδο), οπότε οι αντιδράσεις της οξειδωσης πραγματοποιούνται στην γαλβανική άνοδο, η οποία και θυσιάζεται προκειμένου να προστατευτεί η μεταλλική κατασκευή (Bohnes, et al., 1997, Lee, et al., 2007.)

4.2.1 Τα βασικά τμήματα των θυσιαζόμενων ανόδων

Μια απλή άνοδος αποτελείται από δύο τμήματα: το σώμα και το ένθετο της ανόδου. Το σώμα ανόδου είναι το πραγματικό θυσιαζόμενο υλικό της ανόδου (ψευδάργυρος, αλουμίνιο, ή όποιο άλλο υλικό επιλεγεί), ενώ το ένθετο είναι μία επίπεδη ράβδος ή ένας σωλήνας, που είναι κατασκευασμένος από χάλυβα. Το ένθετο χρησιμοποιείται για την προσάρτηση της ανόδου επάνω στην επιφάνεια που πρόκειται να προστατευτεί είτε με συγκόλληση είτε με βίδωμα. Το παρακάτω σχήμα απεικονίζει αυτά τα τμήματα:



Εικόνα 20: Τα δομικά μέρη μίας ανόδου (Team The NavalArch, 2017)

4.3 Η ταξινόμηση των θυσιαζόμενων ανόδων

Τα ανόδια μπορούν να ταξινομηθούν με βάση:

- τη γεωμετρία (σχήμα)
- το μέγεθος
- το υλικό κατασκευής
- τον τύπο της προσάρτησης επάνω στην προστατευόμενη επιφάνεια
- και τη μέθοδο στερέωσης επάνω στην προστατευόμενη επιφάνεια

4.3.1 Η γεωμετρία (σχήμα) των ανοδίων

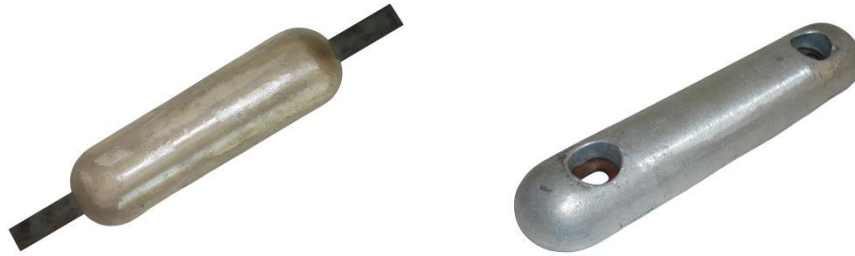
Μερικά ευρέως χρησιμοποιούμενα σχήματα ανόδων είναι:

- Τα **επίπεδα** (*flat or block shaped anodes*)



Εικόνα 21: Επίπεδη άνοδος με βιδωτό ένθετο (AllAnodes, 2020)

- Τα ημικυλινδρικά (*semi-cylindrical*)



Εικόνα 22: Ημικυλινδρικά ανόδια με ένθετο συγκόλλησης (αριστερά) και βιδωτό (δεξιά) (AllAnodes, 2020)

- Σε σχήμα σταγόνας (*tear-drop anodes*)



Εικόνα 23: Ανόδιο σε σχήμα σταγόνας με βιδωτό ένθετο (AllAnodes, 2020)

- Σε σχήμα δακτυλίου/βραχιόλι (*bracelet anodes*) –χρησιμοποιούνται σε αγωγούς



Εικόνα 24: Ανόδια σε σχήμα δακτυλίου (AllAnodes, 2020)

- Σε σχήμα δίσκου (*disc shaped*)



Εικόνα 25: Βιδωτή άνοδος σε σχήμα δίσκου (AllAnodes, 2020)

- Σε σχήμα σωλήνα (*tubular anodes*)



Εικόνα 26: Άνοδος σε σχήμα σωλήνα (Lin, 2020)

4.3.2 Το μέγεθος των ανοδίων

Τα ανόδια μπορεί να είναι μεγάλου ή μικρού μεγέθους, γεγονός που επηρεάζει όχι μόνο το δικό τους βάρος αλλά και το συνολικό βάρος της δομής που πρόκειται να προστατευτεί. Το μέγεθος των ανοδίων που θα επιλεγθούν εξαρτάται επίσης από πολλούς παράγοντες, όπως το σχήμα και το μέγεθος της περιοχής που θα προστατευτεί. Για παράδειγμα η γάστρα ενός πλοίου είναι δυνατόν να δεχθεί ανόδια μεγάλου μεγέθους, ενώ ένα μικρό πηδάλιο ενδέχεται να είναι αδύνατον να δεχτεί τα ίδια ανόδια. Η διαθεσιμότητα χώρου μιας επιφάνειας είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας. Για παράδειγμα, η φλάντζα μιας δοκού έχει λιγότερο διαθέσιμο χώρο και δεν μπορεί να δεχθεί μεγάλες ανόδους (Lee, et al., 2007).

4.3.3 Το υλικό κατασκευής των ανοδίων

Στην καθοδική προστασία των πλοίων, χρησιμοποιούνται ενεργά μέταλλα σαν θυσιαζόμενες άνοδοι και το ρεύμα που απαιτείται για την προστασία της μεταλλικής κατασκευής, παρέχεται από τη διάβρωσή αυτών των ανόδων. Η αρχή αυτού του συστήματος δηλαδή, βασίζεται στη διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ διαφορετικών μετάλλων ή κραμάτων λόγω διαφορετικής γαλβανικής σειράς. Στον Πίνακα 2 φαίνεται η γαλβανική σειρά αυτών των μετάλλων.

Πίνακας 2: Γαλβανική σειρά των μετάλλων (*Petrakis presentation, 2020*)

Galvanic Series Chart			
	Active	Magnesium	
Anode (-)	(most susceptible to corrosive attack)	Zinc	
Electrical current/movement of ions ↓	↑ Direction of attack	Galvanized Steel	
		Aluminum	
		Mild Steel	
		Cast Iron	
		Lead	
		Brass	
		Copper	
		Bronze	
		Monel	
		Nickel	
		Stainless Steel 304	
		Stainless Steel 316	
		Silver	
		Titanium	
		Noble	Gold
		Cathode (+)	(least susceptible to corrosive attack)
		Platinum	

Τα συνήθη κράματα για άνοδια κατασκευάζονται από τα εξής υλικά διαφορετικά υλικά:

- Αλουμίνιο (*Al*)
- Ψευδάργυρο (*Zn*)
- Μαγνήσιο (*Mg*)

Η επιλογή του κράματος που θα χρησιμοποιηθεί ως άνοδιο εξαρτάται από την επιθυμητή απόδοση σε σχέση με την προστατευόμενη μεταλλική επιφάνεια, αλλά και από την καταλληλότητα και την σύσταση του κράματος και του ηλεκτρολύτη. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται μερικές πληροφορίες για τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως θυσιαζόμενες άνοδοι, αναφορικά με την δραστηρότητά τους και την ικανότητα παροχής ηλεκτρονίων στην καθοδική προστασία.

Πίνακας 3: Τυπικές τιμές δραστηριότητας θυσιαζόμενων ανοδίων (Bohnes, et al., 1997)

Υλικό ανόδου		Δυναμικό (V) (Ag/AgCl/seawater)	Ηλεκτροχημική Απόδοση (Ah/kg)	Ρυθμός Κατανάλωσης (kg/A year)
Μαγνήσιο	Πρότυπο κράμα	-1.5	1200	7.3
	Κράμα υψηλού δυναμικού	-1.7	1200	7.3
Ψευδάργυρος	Κράμα Z 1	-1.03	780	11.2
	Κράμα Z 2	-1.00	760	11.5
	Κράμα Z 3	-1.03	780	11.2
Αλουμίνιο	Κράμα A 1	1.09	2500	3.5
	Κράμα A 2	1.09	2500	3.5
	Κράμα A 3	1.09	2500	3.5

Συνήθως για θαλάσσιες εφαρμογές, χρησιμοποιούνται άνοδοι ψευδαργύρου ή αλουμινίου. Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται παραδοσιακά για προστασία από τη διάβρωση, αν και το αλουμίνιο χρησιμοποιείται πλέον ευρέως. Δύο παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη σχετικά με την απόδοση μιας ανόδου παρατίθενται παρακάτω:

1. Το δυναμικό κλειστού κυκλώματος (*Closed Circuit Potential*). Η πρώτη παράμετρος είναι το δυναμικό κλειστού κυκλώματος, που υποδηλώνει την ευκολία με την οποία θα διαβρωθεί η άνοδος. Όσο πιο αρνητική είναι η τιμή της ανόδου, τόσο πιο εύκολα θα διαβρωθεί. Γενικά, απαιτείται ένα δυναμικό μικρότερο από -0,08 Volts για να είναι αποτελεσματική η καθοδική προστασία του χάλυβα ναυπηγικής.
2. Η ηλεκτροχημική χωρητικότητα/ικανότητα (*Electrochemical Capacity*) (σε Ah/kg). Η δεύτερη παράμετρος αφορά την ηλεκτροχημική χωρητικότητα και υποδηλώνει τον ρυθμό με τον οποίο προβλέπεται να καταναλώνεται το υλικό της ανόδου (Bohnes, et al., 1997, Lee, et al., 2007, Storch, et al., 2007).

Οι δύο αυτές παράμετροι που αφορούν τον ψευδάργυρο και το αλουμίνιο παρατίθενται στον πίνακα 4:

Πίνακας 4: Παράμετροι κατανάλωσης ανόδων

Παράμετρος	Αλουμίνιο	Ψευδάργυρος
Δυναμικό κλειστού κυκλώματος	-1.1V	-1.05V
Ηλεκτροχημική ικανότητα (Ah/kg)	2000	780

4.3.3.1 Ανόδια από αλουμίνιο

Τα ανόδια αλουμινίου χρησιμοποιούνται στην καθοδική προστασία, αν και είναι λιγότερο δραστικά σε σχέση με αυτά που είναι κατασκευασμένα από μαγνήσιο. Έχουν πιο αργό ρυθμό κατανάλωσης και είναι ιδανικά για εφαρμογή σε κατασκευές που βρίσκονται σε επαφή με το θαλασσινό νερό (αν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε γλυκό νερό).

Τα ανόδια αλουμινίου είναι κατάλληλα για την πρόληψη της διάβρωσης της χαλύβδινης κατασκευής του πλοίου, και χρησιμοποιούνται τόσο στην προστασία της γάστρας του πλοίου που βρίσκεται σε άμεση επαφή με το υγρό στοιχείο, όσο και στον μηχανολογικό εξοπλισμό, σε ναυπηγικές εγκαταστάσεις και λιμάνια, θαλάσσιους αγωγούς και δεξαμενές έρματος.

Έχουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως μικρότερο βάρος, με πολύ μεγαλύτερη χωρητικότητα έναντι του ψευδαργύρου και βραδύτερο ρυθμό κατανάλωσης από αυτό του μαγνησίου. Αποτελούν δημοφιλή επιλογή, λόγω της ικανότητάς τους να δρουν σε διαφορετικά είδη νερού και της αυξημένης διάρκειας ζωής τους. Είναι επίσης φιλικότερα προς το περιβάλλον καθώς δεν θεωρούνται ρύποι και είναι ανθεκτικότερα στην διάβρωση που προκαλείται από την αλατότητα του νερού, οπότε αποτελούν ιδανική επιλογή για χρήση σε θαλασσινό και υφάλμυρο νερό (*Bohnes, et al., 1997*).

4.3.3.2 Ανόδια από ψευδάργυρο

Τα ανόδια ψευδαργύρου κατασκευάζονται από καθαρό ψευδάργυρο με ελάχιστες προσμίξεις, οπότε έχουν περιεκτικότητα περίπου 99,99% σε ψευδάργυρο. Είναι μία απλή και οικονομική επιλογή που ταυτόχρονα δεν χρειάζεται συντήρηση. Είναι επομένως ιδανικά για εγκαταστάσεις που δεν είναι εφικτό να πραγματοποιείται μελλοντική επιθεώρηση ή συχνή συντήρηση. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην καθοδική προστασία τόσο σε γλυκό όσο και θαλασσινό και υφάλμυρο νερό.

Σε εγκαταστάσεις αποτελούμενες από χάλυβα, τα ανόδια ψευδαργύρου βρίσκουν εφαρμογή για πάνω από 20 χρόνια σε μία ευρεία κλίμακα υπόγειων και θαλάσσιων κατασκευών. Είναι ένα αρκετά εύκαμπτο υλικό, γεγονός που επιτρέπει στον τεχνίτη να κάνει μικρές τροποποιήσεις στο υλικό, κατά τη διάρκεια της τοποθέτησης για καλύτερη επαφή (Darchivio, 2009).

4.3.3.3 Ανόδια από μαγνήσιο

Τα ανόδια μαγνησίου χρησιμοποιούνται κυρίως στην καθοδική προστασία συστημάτων που βρίσκονται σε επαφή με θαλασσινό, υφάλμυρο ή και γλυκό νερό. Η χρήση τους είναι πολύ αποτελεσματική και οικονομική, και εφαρμόζονται εδώ και αρκετές δεκαετίες σε κατασκευές από χάλυβα ως μέσα αντιδιαβρωτικής προστασίας. Τα ανόδια μαγνησίου οξειδώνονται πιο εύκολα και γρήγορα από τις χαλύβδινες κατασκευές με τις οποίες συνδέονται, και συνήθως αποτελούνται από προσμίξεις μαγνησίου με άλλα μέταλλα.

Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι ανόδων μαγνησίου, που έχουν σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο για να προσφέρουν διαφορετική αγωγιμότητα και επιλογές σύνδεσης σε συγκεκριμένους τύπους δομών. Στα πλοία για παράδειγμα είναι με τέτοιο τρόπο κατασκευασμένα, έτσι ώστε να τοποθετούνται στην επιφάνεια της γάστρας, στις φραχτές, στις δεξαμενές έρματος κ.λπ. μέσω μεταλλικών ελασμάτων που χρησιμεύουν στην σύνδεση ανόδου και προστατευόμενης μεταλλικής επιφάνειας.

Τα ανόδια μαγνησίου είναι πολύ ηλεκτροθετικά, με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλα ώστε να τροφοδοτούν με ηλεκτρόνια τον πιο ηλεκτραρνητικό χάλυβα όταν βρίσκονται σε επαφή με το νερό, κι έτσι επιτυγχάνουν την καθοδική προστασία της χαλύβδινης επιφάνειας. Έχουν πολύ υψηλή διαθεσιμότητα και πολύ καλή απόδοση, ιδιότητες που τα καθιστούν ιδανικά για κατασκευές που χρήζουν ιδιαίτερης αντιδιαβρωτικής προστασίας.

Κατά την κατασκευή τους χρησιμοποιούνται καθαρές ράβδοι μαγνησίου χωρίς άλλες προσμίξεις και προηγμένες τεχνολογίες που εξασφαλίζουν την υψηλότερη δυνατή ποιότητα. Συγκεκριμένα, οι ράβδοι τήκονται με κατάλληλες διεργασίες, ακολουθούν οι προσμίξεις με άλλα μέταλλα και στην συνέχεια με την χύτευση αποκτούν το κατάλληλο σχήμα. Ακόμα και μετά τις προσμίξεις η περιεκτικότητα σε μαγνήσιο είναι άνω του 80% ενώ παράλληλα κατά τη διάρκεια της χύτευσης χρησιμοποιούνται αδρανή αέρια, που δεν επιτρέπουν την εμφάνιση αστοχιών όπως φυσαλίδες, ανομοιομορφίες κ.λπ. που μπορεί να προκληθούν από τον διαλύτη, την καύση, κτλ (*Special casting Ltd*, 2020).

4.4 Κριτήρια επιλογής των υλικών των θυσιαζόμενων ανόδων

Η επιλογή του υλικού των ανοδίων θα πρέπει να γίνεται πολύ προσεκτικά καθώς εκτός των άλλων παραγόντων θα πρέπει να εξετάζεται και ο τύπος του περιβάλλοντος στο οποίο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί.

Για παράδειγμα το αλουμίνιο έχει υψηλότερο δυναμικό κλειστού κυκλώματος κι έτσι θα αρχίσει να λειτουργεί πιο εύκολα σε σύγκριση με τον ψευδάργυρο. Έχει επίσης υψηλότερη ηλεκτροχημική ικανότητα σε σύγκριση με τον ψευδάργυρο και θα διαρκέσει περισσότερο για το ίδιο μέγεθος ανόδου.

Περαιτέρω, είναι γνωστό ότι ο ψευδάργυρος τείνει να αναπτύξει ασβεστολιθική επικάλυψη στην επιφάνεια της ανόδου, η οποία εμποδίζει την αποτελεσματική λειτουργία του κατά την εφαρμογή του σε συνθήκες γλυκού νερού.

Ωστόσο, μερικές φορές οι άνοδοι ψευδαργύρου βρέθηκαν πιο αξιόπιστες σε περιβάλλοντα με χαμηλό οξυγόνο, π.χ. σε περιοχές με θαλάσσια ιζήματα ή υψηλή βακτηριδιακή δραστηριότητα. Έτσι, ενώ το αλουμίνιο είναι πιο δραστικό, ο ψευδάργυρος μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικός σε ορισμένες περιπτώσεις.

Επιπλέον, τα ανόδια αλουμινίου, εάν πέσουν από ύψος σε οξειδωμένο χάλυβα, μπορούν να δημιουργήσουν σπινθήρες. Επομένως, δεν συνιστώνται ούτε χρησιμοποιούνται σε δεξαμενές που φέρουν εύφλεκτα υλικά. Το μέγιστο ύψος πάνω από τον πυθμένα της δεξαμενής που μπορούν να τοποθετηθούν είναι 28 / W μέτρα, όπου το W είναι το βάρος της ανόδου σε kg (Bohnes, et al., 1997).

4.5 Τύποι ανοδίων ανάλογα με την προσάρτηση τους στην μεταλλική επιφάνεια των πλοίων

Ένα πολύ σημαντικό ζήτημα που αφορά την εγκατάσταση των ανοδίων είναι η μέθοδος προσάρτησης τους στην μεταλλική επιφάνεια. Η διαμόρφωση δηλαδή του ενθέματος και η τοποθέτηση του ανοδίου επάνω στη προστατευόμενη επιφάνεια.

Με βάση την τεχνική τοποθέτησης, δύο είναι οι βασικοί τύποι ανοδίων που χρησιμοποιούνται σε πλοία:

- Αυτά που είναι τοποθετημένα σε επαφή με την επιφάνεια (*flush mounted anodes*). Σε αυτόν τον τύπο, το υλικό της ανόδου βρίσκεται σε άμεση επαφή με την επιφάνεια που πρέπει να προστατευτεί. Το ένθετο είναι επίπεδο και είναι δυνατόν να συγκολληθεί ή να βιδωθεί επάνω στην επιφάνεια.



Εικόνα 27: Ανόδιο με άμεση επαφή στην προστατευόμενη επιφάνεια (*Team TheNavalArch, 2017*)

- Λεπτά ανόδια χωρίς άμεση επαφή με την επιφάνεια (*slender stand-off anodes*). Σε αυτό τον τύπο, το υλικό της ανόδου δεν βρίσκεται σε άμεση επαφή με την επιφάνεια που πρόκειται να προστατευτεί και υπάρχει ένα κενό μεταξύ τους (εξ ου και το όνομα *stand-off*). Το ένθετο σε αυτή την περίπτωση είναι ένα σωληνοειδές που μπορεί να συγκολληθεί ή να βιδωθεί στην επιφάνεια.



Εικόνα 28: Ανόδιο χωρίς άμεση επαφή με την προστατευόμενη επιφάνεια (*Team TheNavalArch, 2017*)

Σε αυτό το σημείο μπορεί να προκύψει το ερώτημα, γιατί να χρησιμοποιηθεί αυτός ο τύπος ανοδίων και όχι αυτός που προσκολλάται στην επιφάνεια του κύτους με άμεση επαφή.

Το πλεονέκτημα του συγκεκριμένου τύπου ανοδίων είναι ότι το υλικό της ανόδου χρησιμοποιείται καλύτερα κατ' αυτόν τον τρόπο και ποσοτικοποιείται με μια παράμετρο που ονομάζεται «συντελεστής χρησιμοποίησης ανόδου» (“*anode utilization factor*”). Ουσιαστικά πρόκειται για το κλάσμα του υλικού της ανόδου που χρησιμοποιείται στην πραγματικότητα κατά τη διάρκεια ζωής της ανόδου. Για τα ανόδια που προσκολλώνται στην επιφάνεια, ο συντελεστής αυτός είναι περίπου 80%, ενώ για τα ανόδια *stand-off* είναι 85 έως 90%. Είναι επομένως κατανοητό ότι τα τελευταία αποδίδουν καλύτερα κατά το χρόνο ζωής τους.

Επιπλέον, με την εφαρμογή των ανοδίων που προσκολλώνται στην επιφάνεια του κύτους του πλοίου, λόγω της συνεχούς επαφής μεταξύ του υλικού της ανόδου και της επιφάνειας, συνήθως προκαλείται περαιτέρω αλλοίωση της επιφάνειας από την εναπόθεση ιόντων του υλικού της ανόδου στην κάθοδο (δηλαδή στην προστατευόμενη επιφάνεια).

Ωστόσο, τα ανόδια αυτά όταν χρησιμοποιούνται στο εξωτερικό μέρος του κύτους ενός σκάφους, επηρεάζουν δυσμενώς το βέλτιστο σχήμα του σκάφους και επομένως οδηγούν στην αύξηση της αντίστασής του και σε υψηλότερες απαιτήσεις ισχύος σε αντίθεση με τα ανόδια που προσκολλώνται κατευθείαν επάνω στην γάστρα. Για τον λόγο αυτό λοιπόν, τα ανόδια που είναι προσαρτημένα πλήρως στην γάστρα του πλοίου συνήθως προτιμώνται για εφαρμογή στην εξωτερική επιφάνεια του κύτους (*Darchivio, et al., 2009*).



Εικόνα 29: Εγκατεστημένα ανόδια στο sea chest (Report of S.S V)



Εικόνα 30: Αλλαγή ανοδίων σε Water Ballast Tanks πριν(αριστερά) και μετά(δεξιά) (Report of S.S V)



Εικόνα 31: Εγκατεστημένη άνοδος στο παρατροπίδιο του πλοίου (Log, 2010)

4.5.1 Μέθοδοι προσάρτησης των ανοδίων στη προστατευόμενη επιφάνεια

Υπάρχουν τρεις βασικές μέθοδοι προσάρτησης των ανοδίων στην επιφάνεια που πρέπει να προστατευθεί (Bohnes, et al., 1997). Αυτές είναι:

1. Συγκόλληση



Εικόνα 32: Άνοδιο με ένθεμα συγκόλλησης (Thefitoutorpontoon, 2020)

2. Βίδωμα



Εικόνα 33: Ανόδιο με βιδωτό ένθεμα (*Thefitoutorontoon, 2020*)

3. Η εφαρμογή με μπρακέτα



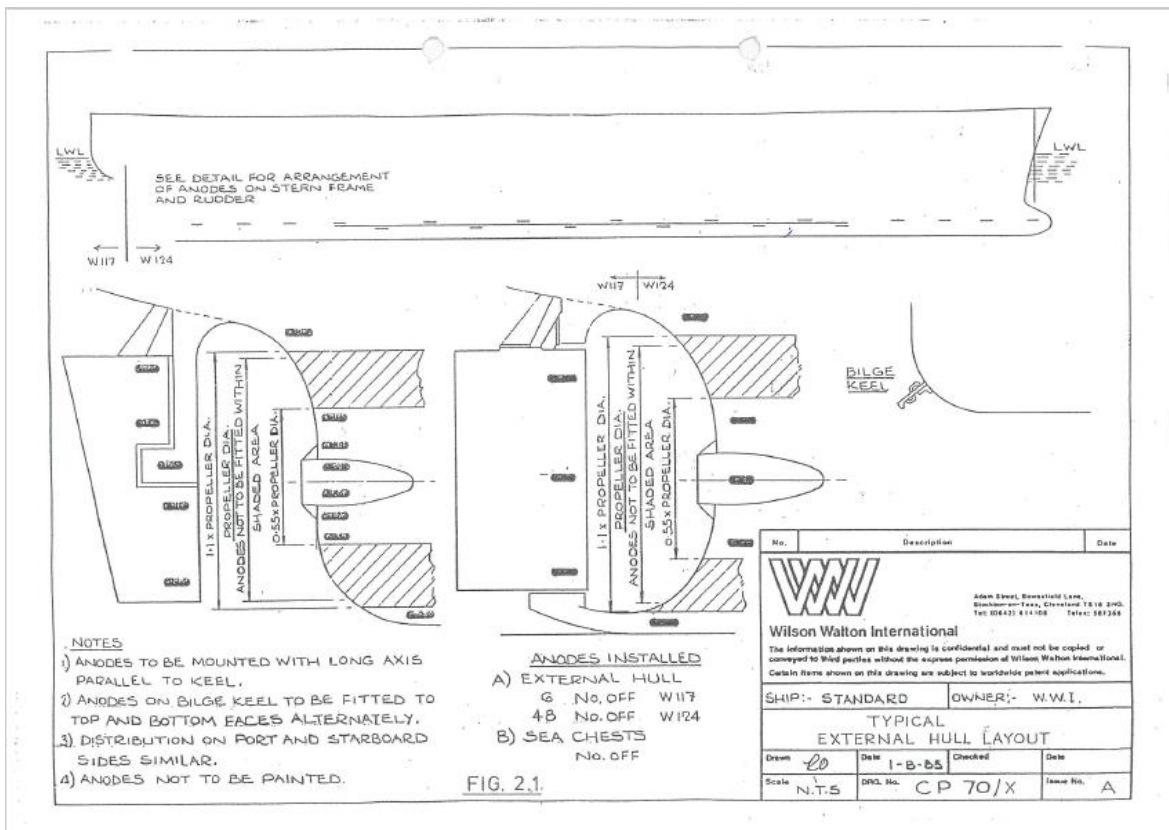
Εικόνα 34: Ανόδια με μπρακέτα (*Team TheNavalArch, 2017*)

Η συγκόλληση εξασφαλίζει την καλύτερη ηλεκτρική επαφή μεταξύ της ανόδου και της επιφάνειας προς προστασία, διασφαλίζοντας έτσι καλή αγωγιμότητα μεταξύ της ανόδου και επιφάνειας μέσω του υλικού εισαγωγής. Ωστόσο, λόγω προβλημάτων προσβασιμότητας, ορισμένα σημεία του πλοίου (π.χ. *girders, stringers* κ.λπ.) ενδέχεται να μην ευνοούν τη συγκόλληση και σε αυτή την περίπτωση μπορεί να προτιμώνται οι εγκαταστάσεις βιδώματος ή τα μπρακέτα.

Μετά την τοποθέτησή τους, τα ανόδια δεν θα πρέπει να βάζονται. Μάλιστα, προτείνεται αυτά να καλύπτονται κατά την βαφή του κύτους του πλοίου και σε περίπτωση ατυχήματος θα πρέπει η

επιφάνεια της ανόδου να καθαριστεί αμέσως με κατάλληλο διαλυτικό, προκειμένου να αφαιρεθεί η μπογιά.

Επιπλέον, εάν οι άνοδοι πρέπει να αντικαθίστανται σχετικά συχνά, τότε οι βιδωτές άνοδοι είναι σχετικά πιο εύκολες στην αντικατάσταση σε σύγκριση με τις συγκολλημένες. Οι άνοδοι μπορούν επίσης να βιδωθούν σε μικρά στηρίγματα ή αγκύλες που με τη σειρά τους συγκολλούνται στο κύτος.



Εικόνα 35: Τυπικό σχεδιάγραμμα της Wilson Walton International για την κατανομή των ανοδίων στην γάστρα, το πηδάλιο και το παρατροπίδιο (Marpo Group)

4.6 Βασικές αρχές του σχεδιασμού της καθοδικής προστασίας με τη χρήση θυσιαζόμενων ανόδων

Η διάβρωση της μεταλλικής επιφάνειας του πλοίου οδηγεί σε απώλεια μάζας του μετάλλου, αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας, και κατά συνέπεια σε αύξηση της αντίστασης τριβής, που επηρεάζει καθοριστικά την κατανάλωση καυσίμου. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να σχεδιαστεί

ένα σύστημα καθοδικής προστασίας για τη μεγιστοποίηση της προστασίας του κύτους του πλοίου από τη διάβρωση. Απαιτούνται δύο βασικές ομάδες δεδομένων για το σχεδιασμό αυτό: δεδομένα της κατασκευής του πλοίου και της διαστασιολόγησης του.

Τα δεδομένα που απαιτούνται περιλαμβάνουν τα εξής:

- Ένα γενικό σχέδιο της δομής που πρόκειται να προστατευτεί
- Δήλωση της τρέχουσας κατάστασης (διάσπαση χρώματος, βλάβες από διάβρωση)
- Τα υλικά κατασκευής της δομής που χρειάζεται να προστατεύεται
- Πληροφορίες για το περιβάλλον και τις συνθήκες (φορτίο, εξωτερικό περιβάλλον κ.λπ.)
- Το επίπεδο φορτίου ή έρματος στη δεξαμενή

Ο σχεδιασμός ενός συστήματος καθοδικής προστασίας, εξαρτάται από τον αριθμό και τις απαιτούμενες θέσεις των θυσιαζόμενων ανόδων. Αυτοί οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται σε σχέση με τις ακόλουθες παραμέτρους:

- Η περιοχή μεταλλικής επιφάνειας (m^2) για προστασία
- Μέση πυκνότητα ρεύματος (mA / m^2)
- Η διάρκεια ζωής της προστασίας σε χρόνια (y)
- Το ρεύμα που παρέχει το υλικό της ανόδου (A / kg)
- Ο ρυθμός κατανάλωσης της ανόδου ($kg / A.y$)

Κάθε κατασκευή απαιτεί διαφορετική πυκνότητα ρεύματος. Διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του πλοίου και την κατάσταση του κύτους του. Ο Πίνακας 5 μας δίνει μια γενική ιδέα για τις τρέχουσες απαιτήσεις πυκνότητας διαφορετικών σκαφών σε δύο διαφορετικές συνθήκες. Η πρώτη στήλη παραθέτει τις τρέχουσες απαιτήσεις πυκνότητας των νεόκτιστων σκαφών, και η δεύτερη αφορά εκείνες για τα πλοία που βρίσκονται σε λειτουργία.

Πίνακας 5: Απαιτήσεις πυκνότητας διαφορετικών σκαφών σε δύο διαφορετικές συνθήκες (Marpo Group)

	<u>New Building</u> mA/m ²	<u>In service</u> mA/m ²
Ocean going ships (SPC coating)	10	15
Other ocean going ships	12	15
Coasters	14	20
Ro-Ro/Ferries	14	20
Trawlers	22	24
Kort Nozzle Tugs	22	24
Dredgers	24	27
Ice Vessels	25	30
Tugs	18	22

4.7 Υπολογισμός της ποσότητας και του αριθμού των θυσιαζόμενων ανόδων

Ο σχεδιασμός καθοδικής προστασίας ενός πλοίου πραγματοποιείται σύμφωνα με τους παρακάτω απλούς υπολογισμούς. Κατ' αρχάς καθορίζεται η συνολική απαίτηση καθαρού βάρους ανόδου του συστήματος (Εξ. 1), και στη συνέχεια βρίσκεται ο αριθμός των ανόδων (Εξ. 2). Οι μαθηματικοί τύποι για αυτούς τους υπολογισμούς δίνονται παρακάτω (Marpo Group) :

$$W = \frac{A \times I \times C \times T}{1000} \text{ (Εξίσωση 1)}$$

όπου

W = Συνολικό καθαρό βάρος ανόδου (kg)

A = Περιοχή που προστατεύεται (m²)

i = Τρέχουσα πυκνότητα ρεύματος της δομής (mA / m²)

C = Ποσοστό κατανάλωσης ανόδου (kg / A / y)

T = Διάρκεια ζωής (y).

Αντίστοιχα, ο αριθμός των ανόδων υπολογίζεται από τον παρακάτω μαθηματικό τύπο:

$$N = \frac{W}{w} \text{ (Εξίσωση 2)}$$

όπου

N = Αριθμός ανόδων και

w = Καθαρό βάρος των ανόδων (kg).

4.7.1 Τρέχουσα ζήτηση πυκνότητας ρεύματος για προστασία μιας επιφάνειας

Όταν το ανόδιο συνδέεται σε μια επιφάνεια, δημιουργεί ένα ηλεκτρικό κύκλωμα και το ρεύμα ρέει από αυτό προς την κάθοδο. Η επιφάνεια που πρόκειται να προστατευτεί απαιτεί να τροφοδοτείται με ένα ελάχιστο ρεύμα για επαρκή προστασία. Αυτό ονομάζεται «τρέχουσα ζήτηση πυκνότητας ρεύματος» της επιφάνειας προς προστασία. Αυτή υπολογίζεται με βάση την ποσότητα ρεύματος που απαιτείται για την προστασία μιας μονάδας επιφάνειας της επιφάνειας, που όπως είναι γνωστό, ορίζεται ως πυκνότητα ρεύματος. Η τρέχουσα ζήτηση σε ρεύμα μιας επιφάνειας σχετίζεται με διάφορους παράγοντες (*Bohnes, et al., 1997*) όπως:

- Η περιεκτικότητα του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό
- Η θερμοκρασία του νερού
- Η αλατότητα του νερού

Εάν η απαιτούμενη πυκνότητα ρεύματος για την προστατευόμενη επιφάνεια είναι i_c και η επιφάνεια της είναι A_s , τότε η συνολική τρέχουσα ζήτηση I_c της επιφάνειας θα είναι:

$$I_c = i_c \times A_s \text{ (Εξίσωση 3)}$$

4.7.2 Αρχική, τελική και μέση τρέχουσα ζήτηση πυκνότητας ρεύματος

Η τρέχουσα ζήτηση ρεύματος της επιφάνειας προστασίας δεν είναι σταθερή αλλά μπορεί να ποικίλλει κατά τη διάρκεια της ζωής της. Αρχικά, όταν εγκαθίστανται οι άνοδοι, τότε το επιφανειακό μέταλλο είναι γυμνό και φρέσκο. Η αρχική τρέχουσα ζήτηση ρεύματος θα είναι η ποσότητα ρεύματος που απαιτείται για την πραγματοποίηση της πόλωσης της καθαρής (ελεύθερης) μεταλλικής επιφάνειας σε μικρό χρονικό διάστημα, ώστε να ξεκινήσει να λειτουργεί η καθοδική προστασία. Αυτή ορίζεται ως «αρχική τρέχουσα ζήτηση ρεύματος».

Ωστόσο, λόγω της καθοδικής προστασίας, η επιφάνεια αναπτύσσει ασβεστολιθικές εναποθέσεις, καθώς και θαλάσσια βιοσυσσώρευση. Τα υλικά αυτά δρουν αποτρεπτικά στη διάβρωση και έτσι μειώνουν την τρέχουσα ζήτηση. Αργότερα, όταν οι άνοδοι πλησιάζουν στην εξάντληση, τότε το απαιτούμενο ρεύμα για την έναρξη προστασίας σε σύντομο χρονικό διάστημα ονομάζεται «τελική τρέχουσα ζήτηση ρεύματος».

Πίνακας 6: Αρχική, τελική και μέση τρέχουσα ζήτηση πυκνότητας ρεύματος (Team TheNavalArch, 2017)

Design Current Densities (A/m ²)												
	Tropical >20°C			Sub-Tropical 12°-20°C			Temperate 7°-12°C			Arctic <7°C		
Depth (m)	Initial	Final	Average	Initial	Final	Average	Initial	Final	Average	Initial	Final	Average
0 - 30	0.150	0.090	0.070	0.170	0.110	0.080	0.200	0.130	0.100	0.250	0.170	0.120
>30	0.130	0.080	0.060	0.150	0.090	0.070	0.180	0.110	0.080	0.220	0.130	0.100

Όταν η καθοδική προστασία (CP) λειτουργήσει για μεγάλο χρονικό διάστημα, τότε το δυναμικό της καθόδου καθίσταται πιο αρνητικό οπότε το σύστημα καθοδικής προστασίας θεωρείται ότι έχει φτάσει σε σταθερή κατάσταση. Αυτή η κατάσταση χαρακτηρίζεται ως καθοδική πόλωση και μειώνει την τρέχουσα ζήτηση κατά τη διάρκεια λειτουργίας της δομής. Η τρέχουσα ζήτηση κατά τη σταθερή κατάσταση ονομάζεται «μέση τρέχουσα ζήτηση».

Για την καλύτερη κατανόηση του θέματος, θα πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ των αρχικών / τελικών και των μέσων τρεχουσών απαιτήσεων ρεύματος. Ενώ οι αρχικές / τελικές τρέχουσες απαιτήσεις είναι τα ρεύματα που απαιτούνται για την έναρξη της καθοδικής προστασίας, η μέση τρέχουσα ζήτηση είναι το ρεύμα που απαιτείται για την καθοδική προστασία ώστε να συνεχίσει να λειτουργεί κατά τη διάρκεια ζωής της ανόδου. Η μέση τρέχουσα ζήτηση είναι περίπου το 50% των αρχικών / τελικών τρεχουσών απαιτήσεων, καθώς η καθοδική πόλωση οδηγεί σε μικρότερο καθοδικό δυναμικό, μειώνοντας το απαιτούμενο ρεύμα για να διατηρηθεί η λειτουργία του συστήματος (Tezdogan, et al., 2014, Team TheNavalArch, 2017).

Με δεδομένο ότι η τρέχουσα ζήτηση μετριέται με βάση την τρέχουσα πυκνότητα ρεύματος, χρησιμοποιούνται τα παρακάτω σύμβολα και τύποι για τις αρχικές, μέσες και τελικές τρέχουσες απαιτήσεις ρεύματος, (Bohnes, et al., 1997) :

$$\text{Αρχική ζήτηση ρεύματος, } \mathbf{I_{ci}} = \mathbf{i_{ci}} \times \mathbf{A_C} \text{ (Εξίσωση 4)}$$

Όπου,

i_{ci} = αρχική πυκνότητα ρεύματος

A_C = περιοχή επιφάνειας προστασίας

Μέση ζήτηση ρεύματος, $I_{cm} = i_{cm} \times A_C$ (Εξίσωση 5)

Όπου,

i_{cm} = μέση πυκνότητα ρεύματος

A_C = περιοχή επιφάνειας προστασίας

Τελική ζήτηση ρεύματος, $I_{cf} = i_{cf} \times A_C$ (Εξίσωση 6)

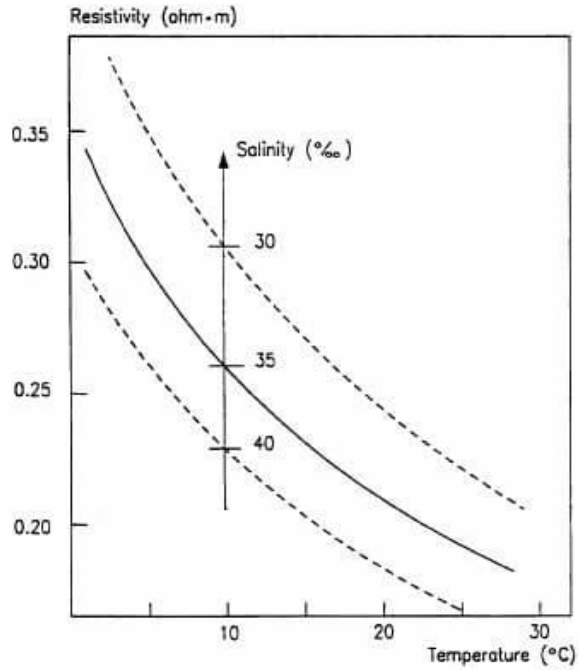
Όπου,

i_{cf} = τελική πυκνότητα ρεύματος

A_C = περιοχή επιφάνειας προστασίας

4.8 Εκτίμηση της αντίστασης της ανόδου στην κίνηση

Η αντίσταση της ανόδου είναι απλώς συνάρτηση των διαστάσεων της ανόδου, της γεωμετρίας της και της αντίστασης του θαλασσινού νερού. Η αντίσταση στο νερό εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την αλατότητα του θαλασσινού νερού. Στην εικόνα 36, βλέπουμε ένα γράφημα για τον προσδιορισμό της αντίστασης στο θαλασσινό νερό. Στον άξονα Y είναι η αντίσταση του θαλασσινού νερού, στον άξονα X η θερμοκρασία και η τέμνουσα κάθετη γραμμή απεικονίζει την αλατότητα του θαλασσινού νερού (Bohnes, et al., 1997).



Εικόνα 36: Γράφημα της αντίστασης της ανόδου στο θαλασσινό νερό (Team TheNavalArch, 2017)

Ανάλογα με τον τύπο της ανόδου, υπάρχουν διαφορετικοί μαθηματικοί τύποι για τον υπολογισμό της αντίστασης της ανόδου, όπως φαίνεται στον Πίνακα 7:

Πίνακας 7: Μαθηματικοί τύποι για τον υπολογισμό της αντίστασης της ανόδου (Team TheNavalArch, 2017)

<i>Anode Type</i>	<i>Resistance Formula</i>
Long slender stand-off ^{1) 2)} $L \geq 4r$	$R_a = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot L} \left(\ln \frac{4 \cdot L}{r} - 1 \right)$
Short slender stand-off ^{1) 2)} $L < 4r$	$R_a = \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot L} \left[\ln \left\{ \frac{2L}{r} \left(1 + \sqrt{1 + \left(\frac{r}{2L} \right)^2} \right) \right\} + \frac{r}{2L} - \sqrt{1 + \left(\frac{r}{2L} \right)^2} \right]$
Long flush mounted ²⁾ $L \geq 4 \cdot \text{width}$ and $L \geq 4 \cdot \text{thickness}$	$R_a = \frac{\rho}{2 \cdot S}$
Short flush-mounted, bracelet and other types	$R_a = \frac{0.315 \cdot \rho}{\sqrt{A}}$
<p>1) The equation is valid for anodes with minimum distance 0.30 m from protection object. For anode-to-object distance less than 0.30 m but minimum 0.15 m the same equation may be applied with a correction factor of 1.3</p> <p>2) For non-cylindrical anodes: $r = c / 2 \pi$ where c (m) is the anode cross sectional periphery</p>	

Από τους παραπάνω μαθηματικούς τύπους, φαίνεται ότι η αντίσταση εξαρτάται από τις διαστάσεις της ανόδου. Ωστόσο, καθώς η άνοδος καταναλώνεται κατά τη χρήση της, η μάζα της εξαντλείται και οι τελικές διαστάσεις μιας πλήρως χρησιμοποιούμενης ανόδου θα είναι μικρότερες σε σύγκριση με το χρόνο εγκατάστασης μιας νέας. Έτσι, η αντίσταση στις αρχικές και τελικές συνθήκες της ανόδου θα είναι διαφορετική.

4.9 Υπολογισμοί και εκτίμηση για τα σημεία τοποθέτησης των ανοδίων στην γάστρα του πλοίου

Προκειμένου να υπολογιστεί η ποσότητα των ανοδίων και οι θέσεις στις οποίες θα πρέπει αυτά να τοποθετηθούν στην γάστρα του πλοίου, είναι απαραίτητο να είναι γνωστή η συνολική βρεχόμενη επιφάνεια της γάστρας, ο συντελεστής γάστρας C_b (Block Coefficient), οι διαστάσεις του πλοίου καθώς και το υλικό από το οποίο θα είναι κατασκευασμένα τα ανόδια. Στο 5^ο Κεφάλαιο θα παρουσιαστεί αναλυτικά μία τέτοια εφαρμογή.

4.9.1 Υπολογισμός βρεχόμενης επιφάνειας της γάστρας του πλοίου

Για τον υπολογισμό της βρεχόμενης επιφάνειας του πλοίου εφαρμόζεται ο μαθηματικός τύπος (*Marpo Group*):

$$WSA = 15.6 \times LBP \sqrt{\frac{MB \times D \times Cb}{25}} \text{ (Εξίσωση 7)}$$

Όπου,

WSA: η συνολική βρεχόμενη επιφάνεια (*wetted surface area*)- (**m²**)

LBP: το μήκος μεταξύ καθέτων (*length between perpendiculars*)- (**m**)

MB: το πλάτος του πλοίου (*moulded breadth or Width*)- (**m**)

D: το βύθισμα σε πλήρη φόρτωση (*draft at maximum full load*)- (**m**)

BC: ο συντελεστής γάστρας του πλοίου- (*Block Coefficient*), (*Marpo Group*)

4.9.2 Συντελεστής Γάστρας του πλοίου *Cb*

Ο συντελεστής γάστρας ενός πλοίου δίνεται συνήθως μαζί με τα κατασκευαστικά σχέδια είτε στα υδροστατικά του πλοίου. Ωστόσο, υπάρχουν τρόποι υπολογισμού αλλά και κάποιες εμπειρικές τιμές για διάφορους τύπους πλοίων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8 (*Marpo Group*).

Πίνακας 8: Τυπικές τιμές *Cb* για διάφορους τύπους πλοίων (*Marpo Group*)

Type of Vessel	Average Block Coefficient
Destroyers and fast vessels	0,45
Container and fast cargo ships	0,60 – 0,65
General cargo ships	0,70 – 0,80
Bulk carriers (20.000-100.000 tonnes)	0,75 – 0,85
Oil Tankers(over 100.000 tonnes)	0,80 – 0,85

4.10 Ο συνδυασμός καθοδικής προστασίας και επιστρώσεων στα πλοία

Μια βαμμένη επικάλυψη της χαλύβδινης επιφάνειας είναι πιθανό να φθαρεί με την πάροδο του χρόνου. Μετά από ένα ορισμένο χρονικό διάστημα λειτουργίας, οι ιδιότητες του συστήματος συχνά μειώνονται κάτω από το επιτρεπόμενο όριο, εκτός εάν το σύστημα επιδιορθωθεί. Αυτό τελικά οδηγεί σε υψηλό κόστος επισκευής. Στην περίπτωση αυτή, η καθοδική προστασία μπορεί να βελτιώσει την προστασία του συστήματος.

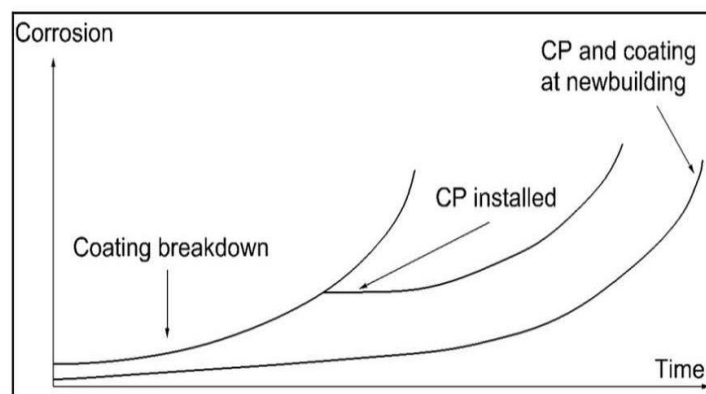
Τα ανόδια μπορούν να εγκατασταθούν σε δύο βασικές χρονικές περιόδους κατά τη διάρκεια ζωής ενός σκάφους. Μια επιλογή περιλαμβάνει την εγκατάσταση των ανοδίων κατά την κατασκευή του ίδιου του σκάφους. Η δεύτερη επιλογή αφορά την εγκατάσταση των ανοδίων μετά από μια συγκεκριμένη περίοδο ζωής και λειτουργίας του.

Από την μελέτη των αποτελεσμάτων από τη μακρόχρονη εμπειρία αυτών των εφαρμογών προκύπτει ότι η εγκατάσταση των ανοδίων στο στάδιο κατασκευής του πλοίου δίνει το καλύτερο αποτέλεσμα για προστασία από τη διάβρωση. Εάν οι άνοδοι εγκατασταθούν μετά τη διάβρωση, το προκύπτον στρώμα στην επιφάνεια του χάλυβα θα αποτελείται από ένα μείγμα της υπάρχουσας σκουριάς και της ασβεστολιθικής εναπόθεσης. Ένα τέτοιο στρώμα θα προστατεύει το βασικό υλικό, αλλά θα έχει οπωσδήποτε μειωμένη προστατευτική δράση.

Πρέπει επίσης να τονιστεί ότι όταν η εφαρμογή επίστρωσης στο κύτος του πλοίου είναι εξαιρετική, αυτό συνεπάγεται μια σχεδόν μηδαμινή κατανάλωση των ανοδίων. Σε αυτήν την περίπτωση, οι άνοδοι θα αρχίσουν να λειτουργούν αμέσως μετά την αλλοίωση και υποβάθμιση της επικάλυψης.

Μια εικόνα της επίδρασης της χρήσης καθοδικής προστασίας σε συνδυασμό με τις επικαλύψεις παρουσιάζεται στην εικόνα 38. Η εγκατάσταση ενός συστήματος καθοδικής προστασίας μετά την καταστροφή της επικάλυψης είναι μια προσωρινή και ταυτόχρονα δαπανηρή λύση. Από την άλλη πλευρά, όπως φαίνεται στο σχήμα, ο συνδυασμός καθοδικής προστασίας και επικάλυψης κατά το στάδιο κατασκευής του σκάφους αποδεικνύεται ως η πιο αποτελεσματική και τελικά η πιο οικονομική μέθοδος προστασίας από τη διάβρωση.

Τέλος, η συμβατότητα του συστήματος βαφής με την καθοδική προστασία πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη κατά τον σχεδιασμό της καθοδικής προστασίας. Διαφορετικά, ενδέχεται η αποτελεσματική προστασία της επιφάνειας να μην είναι δυνατόν να διασφαλιστεί.



Εικόνα 38: Απεικόνιση της λειτουργίας του συστήματος καθοδικής προστασίας σε συνδυασμό με τις προστατευτικές (Team TheNavalArch, 2017)



Εικόνα 39: Εμφανείς φθορές στην μεταλλική κατασκευή ενός πλοίου που λειτουργούσε 2 χρόνια χωρίς καθοδική προστασία. Η ζημιά στις κολλήσεις είναι εμφανής (προσωπικό αρχείο)

4.10.1 Η προστατευτική δράση των επικαλύψεων στο χάλυβα

Η χρήση διαφόρων επικαλύψεων στο χάλυβα μειώνει δραστικά την τρέχουσα ζήτηση στο σύστημα καθοδικής προστασίας. Αυτό μπορεί να εξοικονομήσει το κόστος και το δομικό βάρος που σχετίζεται με το σύστημα των θυσιαζόμενων ανόδων.

Συγκεκριμένα, όταν μια επιφάνεια επικαλύπτεται με ηλεκτρικά μονωτική επίστρωση (εποξειδική, πολυουρεθάνης ή βινυλίου), τότε αυτή είναι δυνατόν να παρέχει πρόσθετη προστασία από τη διάβρωση και να μειώνει την τρέχουσα ζήτηση ρεύματος.

Ο παράγοντας με τον οποίο η επικάλυψη μειώνει την τρέχουσα ζήτηση μιας κατασκευής ονομάζεται «συντελεστής διάσπασης της επικάλυψης», που κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1. Όταν ο

συντελεστής είναι 0 σημαίνει ότι η επικάλυψη είναι 100% μονωτική και όταν είναι 1 σημαίνει ότι η επικάλυψη δεν παρέχει μείωση της τρέχουσας ζήτησης ρεύματος.

Το πόσο θα μειωθεί η τρέχουσα ζήτηση ρεύματος εξαρτάται από τον τύπο της επικάλυψης και το βάθος του νερού στο οποίο είναι εγκατεστημένη η κατασκευή.

Πιο συγκεκριμένα, η τρέχουσα ζήτηση καθοδικής προστασίας ενός επιστρώματος χάλυβα μπορεί να εκτιμηθεί πολλαπλασιάζοντας την ποσότητα του μη επικαλυμμένου χάλυβα με τον «συντελεστή διάσπασης επικάλυψης» (f_c). Ο συντελεστής αυτός, αποτελεί έναν συντελεστή ασφαλείας, για τον εντοπισμό περιοχών με πιθανή βλάβη στις επικαλύψεις των χρωμάτων, οι οποίες αντιμετωπίζονται ως «γυμνή» μεταλλική επιφάνεια (Bohnes, et al., 1997). Για το σκοπό του σχεδιασμού του συστήματος καθοδικής προστασίας, ο μέσος και τελικός συντελεστής διάσπασης της επικάλυψης για μια διάρκεια ζωής τριών ετών ορίζονται ως εξής:

$$f_c(\text{average}) = k_1 + k_2 \frac{tr}{2} \text{ (Εξίσωση 8)}$$

όπου tr = η διάρκεια ζωής της επικάλυψης

$$f_c(\text{final}) = k_1 + k_2 tr \text{ (Εξίσωση 9)}$$

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

$$F_c(\text{average}) = 1 - \frac{(1 - k_1^2)}{2 k_2 tr} \text{ (Εξίσωση 10)}$$

Εάν η υπολογισμένη τιμή υπερβαίνει το 1, τότε εφαρμόζεται $f_c = 1$.

Στον Πίνακα 9 φαίνονται οι διάφορες τιμές των k_1 και k_2 αναφορικά με τον τύπο της επικάλυψης (U.S Naval Academy, 1996).

Πίνακας 9: Τιμές των k_1 και k_2 ανάλογα με τον τύπο της επικάλυψης (U.S Naval Academy 1996)

Κατηγορία	Περιγραφή	k_1	k_2 0-30 m	k_2 >30 m
I	Μία στρώση primer περίπου 50 μ m ονομαστικό DFT	0,10	0,10	0,05
II	Μία στρώση primer, συν μία στρώση επικάλυψης 150 – 250 μ m ονομαστικό DFT	0,05	0,03	0,02
III	Μία στρώση primer, συν δύο τουλάχιστον στρώσεων επικάλυψης 300 μ m ονομαστικό DFT	0,02	0,015	0,012
IV	1 στρώση primer, συν τουλάχιστον 3 στρώσεων επικάλυψης 450 μ m ονομαστικό DFT	0,02	0,012	0,012

* DFT = Πάχος ξηρού υμένα

4.10.2 Κατηγορίες επιστρώσεων Χάλυβα

Κατηγορία I

- Ένα στρώμα εποξειδικής βαφής, ελάχιστο 20 μm ονομαστικό *DFT*

Κατηγορία II

- Ένα ή περισσότερα στρώματα βαφής θαλάσσιου χρώματος (εποξειδικό, πολυουρεθάνης ή με βάση το βινύλιο), συνολικό ονομαστικό *DFT min.* 250 μm .

Κατηγορία III

- Δύο ή περισσότερα στρώματα βαφής θαλάσσιου χρώματος (εποξειδικής, πολυουρεθάνης ή με βάση το βινύλιο), συνολικό ονομαστικό *DFT min.* 350 μm .

Ο συντελεστής διάσπασης της επικάλυψης εάν δίνεται από τη σχέση:

$$f = a + b.t \text{ (Εξίσωση 11)}$$

όπου,

t: η ηλικία επικάλυψης και

a,b: συντελεστές που προσδιορίζονται στον Πίνακα 10

Πίνακας 10: Οι τιμές των a και b για τις 3 κατηγορίες επιστρώσεων χάλυβα, (U.S Naval Academy 1996)

Depth (m)	Συνιστώμενες τιμές των a και b για τις κατηγορίες I, II και III		
	I (a = 0,10)	II (a = 0,050)	III (a = 0,02)
0 - 30	b = 0,10	b = 0,025	b = 0,012
>30	b = 0,05	b = 0,015	b = 0,008

Ο συντελεστής κατανομής επίστρωσης είναι διαφορετικός κατά την αρχική, την τελική και τη μέση φάση (δεδομένου ότι ο χρόνος «t» είναι διαφορετικός για κάθε στάδιο, αντίστοιχα) και πρέπει να υπολογίζεται ξεχωριστά για κάθε στάδιο.

4.11 Προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος για την προστασία του πλοίου

Είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί ο τύπος και η κατάσταση του χρώματος επίστρωσης, καθώς αυτό επηρεάζει την τρέχουσα απαίτηση που απαιτείται για την προστασία της μεταλλικής κατασκευής του πλοίου.

Εάν το σκάφος είναι νέο ή έχει καθαριστεί επιμελώς με αμμοβολή και ξαναβαφτεί εκ νέου με ένα πλήρες σύστημα βαφής, τότε η κατάσταση βαφής θα είναι σαφώς σε καλύτερη κατάσταση από εκείνη ενός σκάφους ηλικίας 4-10 ετών για τους ακόλουθους λόγους:

- η επιφάνεια του παλιού κύτους θα είναι πολύ πιο τραχιά
- η βαφή που είχε εφαρμοστεί σαν επικάλυψη πάνω στην αρχική δεν θα ήταν τόσο αξιόπιστη, σε σύγκριση με ένα νέο σύστημα βαφής
- μπορεί να υπάρχουν διαβρωμένα σημεία τα οποία δεν είναι εμφανή με γυμνό οφθαλμό

Για τους παραπάνω λόγους, έχουν προσδιοριστεί εμπειρικά κάποιες ελάχιστες τιμές, που αφορούν την πυκνότητα του ρεύματος για διάφορους τύπους πλοίων, προκειμένου η καθοδική προστασία να τίθεται σε λειτουργία. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται αυτές οι τιμές:

Πίνακας 11: Ενδεικτικές τιμές της απαραίτητης πυκνότητας του ρεύματος για την λειτουργία του SACP σε διάφορους τύπους σκαφών, (Marpo Group)

Τύπος σκάφους	<u>New Building</u> mA/m ²	<u>In service</u> mA/m ²
Ocean going ships (SPC coating)	10	15
Other ocean going ships	12	15
Coasters	14	20
Ro-Ro/Ferries	14	20
Trawlers	22	24
Kort Nozzle Tugs	22	24
Dredgers	24	27
Ice Vessels	25	30
Tugs	18	22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ, ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ

5.1 Πειραματική διαδικασία

Μελέτη και υπολογισμοί για την εφαρμογή του συστήματος *SACP* στη γάστρα ενός πλοίου τύπου *Double skin Bulk Carrier*



Εικόνα 40: Το υπό μελέτη *Bulk Carrier* της Διπλωματικής, (*Shipspotting*, 2013)

5.1.1 Εισαγωγή

Στα πλαίσια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε μελέτη, και έγιναν οι απαραίτητοι υπολογισμοί για την εφαρμογή του συστήματος καθοδικής προστασίας με χρήση θυσιαζόμενων ανοδίων, σε ένα *double skin Bulk – Carrier* της Ναυτιλιακής εταιρείας “*All Seas*” με έδρα τη Βούλα Αττικής.

Πιο αναλυτικά, στην εργασία περιλαμβάνεται η μέθοδος προσδιορισμού της βρεχόμενης επιφάνειας του πλοίου, προκειμένου να υπολογιστεί η επιθυμητή τάση του ρεύματος που απαιτείται για την προστασία της μεταλλικής κατασκευής του πλοίου. Στη συνέχεια, υπολογίζεται η ποσότητα (αριθμός) των θυσιαζόμενων ανοδίων που απαιτούνται, καθώς και τα σημεία στα

οποία θα τοποθετηθούν, σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα. Τέλος, σημειώνεται ότι αυτή η μελέτη αποτυπώνεται σχηματικά στο σχεδιαστικό πρόγραμμα *AutoCad*, προκειμένου να δοθεί η πλήρης εικόνα της. Για αυτό το σκοπό, και αυστηρά για τα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν τα κατασκευαστικά σχέδια του πλοίου που παραχωρήθηκαν από τη Ναυτιλιακή εταιρεία “*ALL Seas*”.

Για τους υπολογισμούς και την μελέτη παραχωρήθηκε, επίσης, εκτενές υλικό και καθοδήγηση από την κατασκευαστική εταιρεία ανοδίων “*Marpo Marine & Industrial Sservices Ltd*”, με έδρα την Γλυφάδα Αττικής. Σημειώνεται ότι η συγκεκριμένη εταιρεία αποτελεί μέρος του παγκόσμιου δικτύου της “*Wilson Walton International*” με έδρα την Ισπανία και έχει εμπειρία άνω 50 ετών στον τομέα της διάβρωσης.

5.1.2 Τα χαρακτηριστικά του προς μελέτη πλοίου

Πίνακας 12: Τα χαρακτηριστικά του πλοίου, (*Marpo Group*)

<u>Double skin Bulk Carrier (CSR)</u>	
NAME	PRECIOUS SEAS
LENGTH SCATLING	189.943m
LENGTH B.P	182.985m
BREADTH	28.294m
DEPTH	15.204m
SCANTLING DRAFT (MOULD)	10.50m
CB (SCATLING)	0.854
CAMBER	0.50m
CLASS	LR
YEAR OF BUILD	2010

5.1.3 Υπολογισμός βρεχόμενης επιφάνειας του πλοίου

Για να προσδιοριστεί το μέγεθος της βρεχόμενης επιφάνειας της γάστρας του πλοίου, γίνεται χρήση της εξίσωσης 7:

$$WSA = 15,6 \times LBP \sqrt{\frac{MB \times D \times BC}{35}}$$

Όπου,

WSA: η συνολική βρεχόμενη επιφάνεια (**m²**)

LBP: το μήκος μεταξύ καθέτων (**m**)

MB: το πλάτος του πλοίου (**m**)

D: το βύθισμα σε πλήρη φόρτωση (**m**)

BC: ο συντελεστής γάστρας του πλοίου

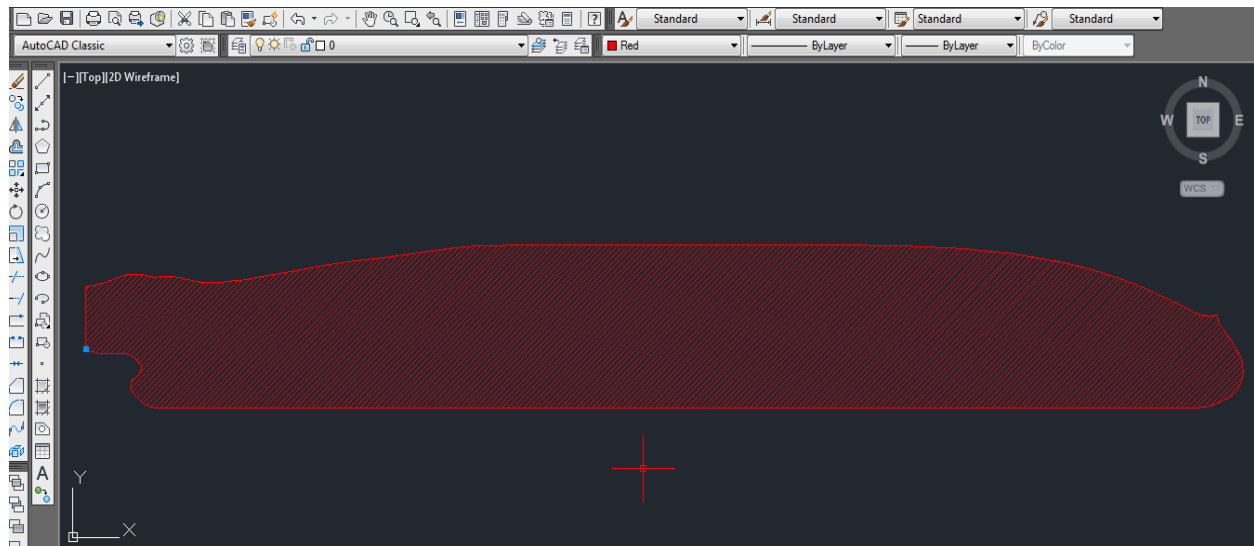
Άρα, απο τα παραπάνω έχουμε,

$$WSA = 15,6 \times 182,985 \sqrt{\frac{28,294 \times 15,204 \times 0,854}{35}}$$

$$\Rightarrow WSA = 15,6 \times 182,985 \times 3,239$$

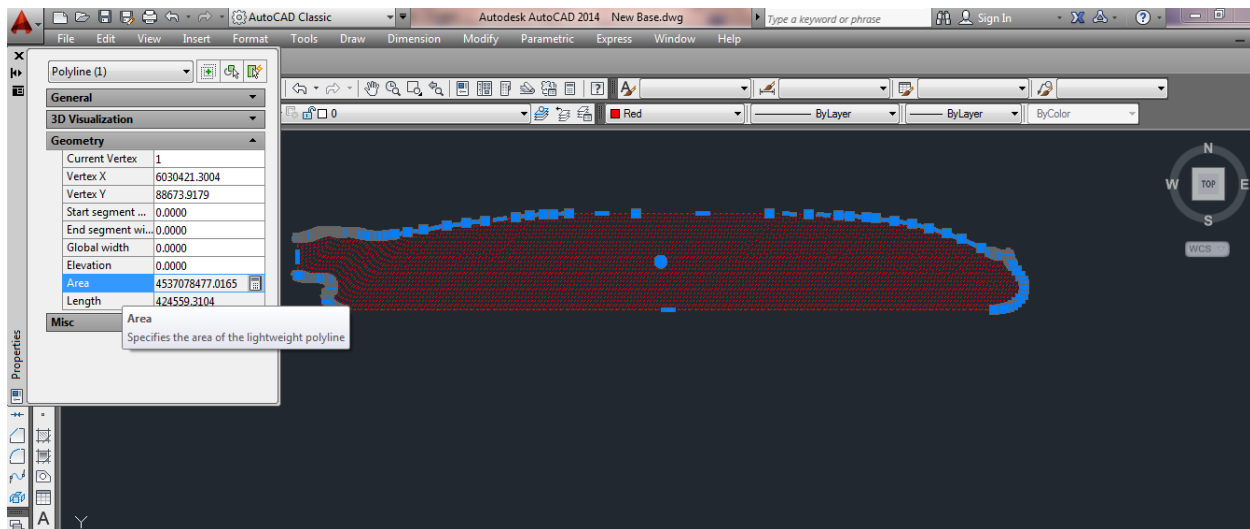
$$\Rightarrow WSA = 9.248,282 \text{ m}^2$$

Προκειμένου να γίνει επιβεβαίωση της παραπάνω τιμής πραγματοποιήθηκε υπολογισμός μέσω του σχεδιαστικού προγράμματος *Autocad*. Για το σκοπό αυτό εντοπίστηκε η γραμμή φόρτωσης από το ανάπτυγμα του πλοίου *Shell Expansion* και στην συνέχεια αποτυπώθηκε στο πρόγραμμα όπως φαίνεται στην εικόνα 41.



Εικόνα 41: Απεικόνιση της βρεχόμενης επιφάνειας του πλοίου

Στη συνέχεια, επιλέγοντας το σχέδιο και με την εντολή “*Properties*” υπολογίστηκε μέσω του προγράμματος η βρεχόμενη επιφάνεια όπως φαίνεται στην εικόνα 42 στα **4.537,078 m²**.



Εικόνα 42: Υπολογισμός της βρεχόμενης επιφάνειας του πλοίου

Διπλασιάζοντας αυτή την τιμή, καθώς αυτή αφορά την μισή βρεχόμενη επιφάνεια της γάστρας του πλοίου, υπολογίστηκε η νέα τιμή στα **9.074,156 m²**.

Διαπιστώνεται δηλαδή μία απόκλιση της τάξεως του **1,91%**. Η απόκλιση αυτή θεωρείται αναμενόμενη και οφείλεται στη μορφοποίηση των καμπυλών κατά τη σχεδίαση του πλοίου στο *Autocad*.

Επομένως για λόγους ακριβείας αλλά και ασφάλειας επιλέγεται η (μεγαλύτερη) πειραματική τιμή:

$$\Rightarrow \text{WSA} = 9.248,282 \text{ m}^2$$

5.1.4 Υπολογισμός της πυκνότητας ρεύματος

Για τον προσδιορισμό της ελάχιστης πυκνότητας του ρεύματος που απαιτείται για την προστασία της μεταλλικής κατασκευής του πλοίου, θα χρησιμοποιηθεί ο Πίνακας 11 της *Wilson Walton International*.

	<u>New Building</u> mA / m ²	<u>In Service</u> mA / m ²
Ocean – going Ships (SPC Coated)	10	15
Other ocean going ships	12	15
Coasters	14	20
Ro – Ro / Ferries	14	20
Trawlers	22	24
Kort Nozzle Tugs	22	24
Dredgers / Barges	24	27
Ice Vessels	25	30
Tugs	18	22

5.1.5 Υπολογισμός του ρεύματος προστασίας

Για να προσδιοριστεί η ποσότητα του ρεύματος που χρειάζεται η γάστρα του πλοίου, προκειμένου να γίνει χρήση της καθοδικής προστασίας, θα χρησιμοποιηθεί η ακόλουθη σχέση που δίνεται από την *Wilson Walton International*, (*Marpo Group*):

$$\text{Total current} = \text{Area} \times \frac{\text{Current Density}}{1000}$$

Όπου,

Total current: η ποσότητα του ρεύματος που χρειάζεται η γάστρα (A)

Area: η συνολική βρεχόμενη επιφάνεια που υπολογίσαμε πιο πάνω (m²)

Current Density: η πυκνότητα του ρεύματος (A / m²)

Από τον Πίνακα 11, αφού το συγκεκριμένο πλοίο είναι 11 χρόνων, επιλέγεται η τιμή 15mA /m²

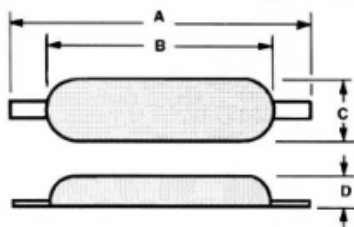
Άρα, από τα παραπάνω προκύπτει ότι :

$$\text{Total current} = 9.248,282 \times \frac{15}{1000}$$

$$\Rightarrow \text{Total current} = 138,72 \text{ A}$$

5.1.7 Υπολογισμός της ποσότητας των ανοδίων

Για τον υπολογισμό της ποσότητας (αριθμό) των ανοδίων που θα χρειαστεί για την καθοδική προστασία της γάστρας σε διάστημα 2 ετών, επιλέχθηκαν τα ανόδια W.124, τα οποία είναι κατασκευασμένα από κράμα αλουμινίου.



Type	A (mm)	B (mm)	C (mm)	D (mm)
W131	300	200	95	32
W130	350	270	150	32
W111	500	400	150	32
W114	650	550	130	50
W117	650	550	130	65
W119	650	550	130	75
W118	650	550	130	95
W124	1015	920	130	50

Εικόνα 43: Πίνακας με τις διαστάσεις των ανοδίων, (Marpo Group)

Η επιλογή των συγκεκριμένων ανοδίων έγινε ανάμεσα σε ανόδια αλουμινίου και ψευδαργύρου. Επιλέχθηκαν αυτά από αλουμίνιο προκειμένου να χρησιμοποιηθεί μικρότερος αριθμός ανοδίων για οικονομικούς λόγους. Επιπλέον, τα ανόδια από αλουμίνιο έχουν καλύτερη απόδοση στην προστασία του χάλυβα και αποδίδουν μεγαλύτερη τάση ρεύματος. Επομένως, για την γάστρα του συγκεκριμένου πλοίου επιλέχθηκαν τα ανόδια W.124, τα οποία είναι ευρέως διαδεδομένα και διαθέσιμα στην αγορά.

Τα ανόδια αυτά αποδίδουν 1,8 A, επομένως η ποσότητα των ανοδίων που απαιτούνται είναι:

$$\frac{\text{Total Current}}{1,8} = \frac{138,72}{1,8} = 77,06 \text{ ανόδια}$$

Κατά την προσέγγιση, η ποσότητα αυτή κατά κανόνα στρογγυλοποιείται προς τα πάνω για λόγους επαρκούς κάλυψης, επομένως η τελική ποσότητα των ανοδίων που θα χρειαστούν είναι **78 ανόδια**. Τα 78 ανόδια αναφέρονται σε όλη την γάστρα του πλοίου, που θα τοποθετηθούν 39 ανόδια αριστερά (*port*) και 39 ανόδια δεξιά (*starboard*).

Στην ποσότητα αυτή δεν συμπεριλαμβάνονται τα ανόδια που απαιτούνται για την καθοδική προστασία του πηδαλίου.

5.1.8 Η κατανομή των ανοδίων στην γάστρα του πλοίου

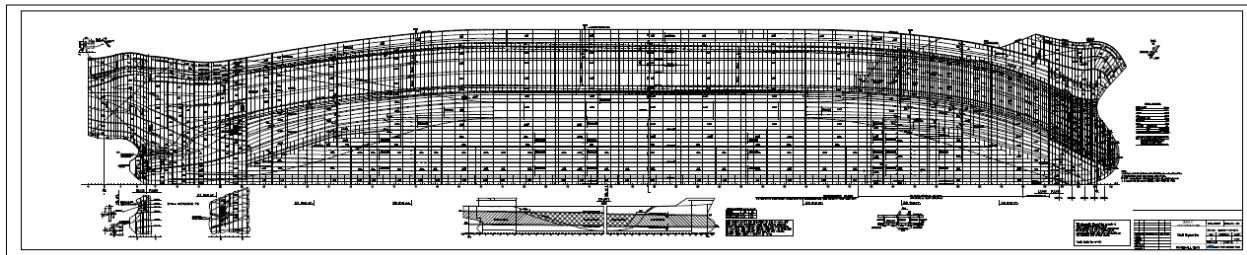
Έχοντας προσδιορίσει τον αριθμό των ανοδίων που απαιτούνται για την προστασία της γάστρας είναι σημαντικό στη συνέχεια να προσδιοριστεί και η θέση στην οποία αυτά θα τοποθετηθούν. Εφόσον, η προπέλα βρίσκεται στο πρυμναίο τμήμα του σκάφους θα πρέπει η μεγαλύτερη ποσότητα των ανοδίων να τοποθετηθούν εκεί. Σαν οδηγός χρησιμοποιείται ο κανόνας ότι το 60% των ανοδίων τοποθετούνται από την μέση και πίσω (*after half*) και το υπόλοιπο 40% στο προωαίο τμήμα (*forward section*).

Επίσης, λόγω της πιθανότητας φθοράς του χρώματος στα σημεία όπου υπάρχει επαφή με την αλυσίδα της άγκυρας θα πρέπει να τοποθετηθούν περισσότερα ανόδια στη συγκεκριμένη περιοχή. Πρέπει να δοθεί προσοχή ώστε τα ανόδια να μην τοποθετηθούν ακριβώς πάνω σε αυτά τα ελάσματα (*plates*) γιατί υπάρχει ο κίνδυνος αποκόλλησής τους, (*Marpo Group*).

5.1.9 Σχηματική απεικόνιση της γάστρας και των ελασμάτων

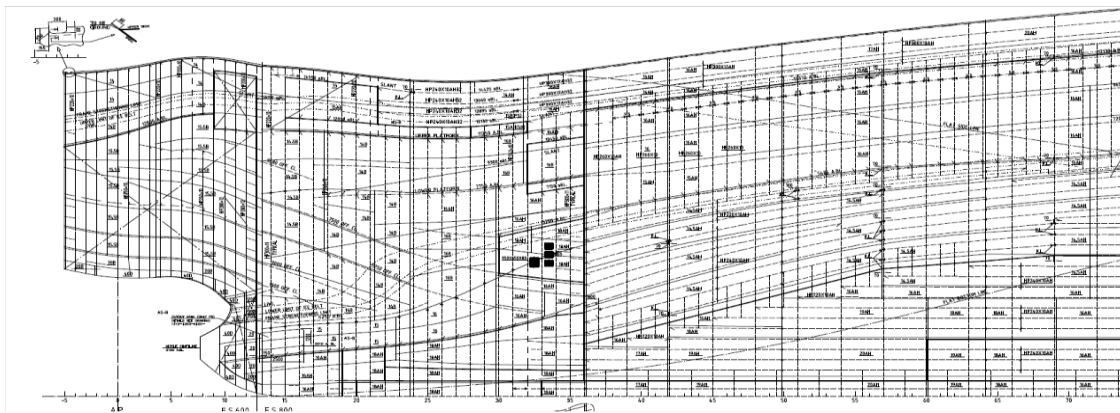
Για την σχηματική απεικόνιση της τοποθέτησης των ανοδίων, χρειάστηκαν αρχικά τα κατασκευαστικά σχέδια του πλοίου. Τα σχέδια αυτά, όπως προαναφέρθηκε, παραχωρήθηκαν από την ναυτιλιακή εταιρεία “*All Seas*” αυστηρά στα πλαίσια της εκπόνησης της μελέτης της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

Συγκεκριμένα, για την απεικόνιση της γάστρας, έγινε χρήση του σχεδίου “*Shell Expansion*”.

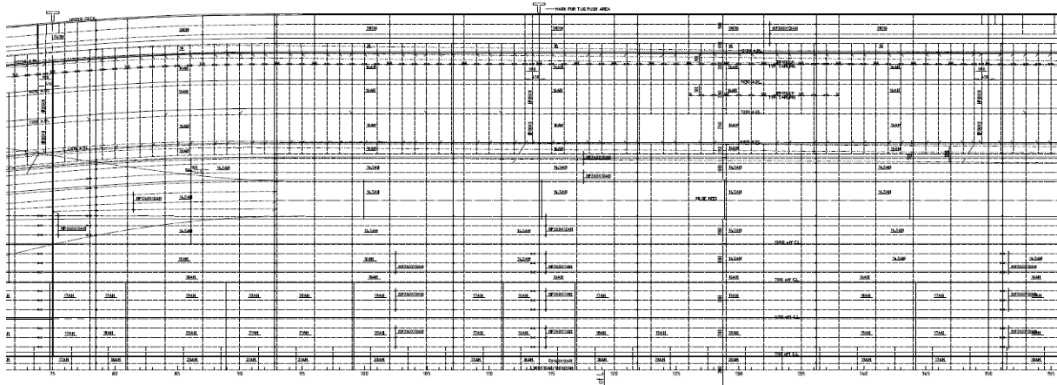


Εικόνα 44: “Shell Expansion”

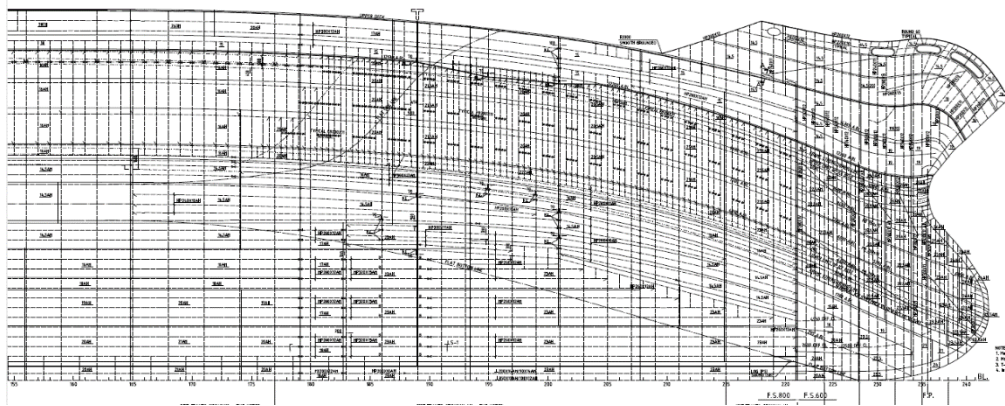
Στην συνέχεια, προκειμένου αυτό να χωρέσει και να σχεδιαστεί στο πρόγραμμα *AutoCad* χωρίστηκε σε τρία τμήματα, όπως φαίνεται ακολούθως:



Εικόνα 45: Πρώτο τμήμα – Νομέας -5 έως 73

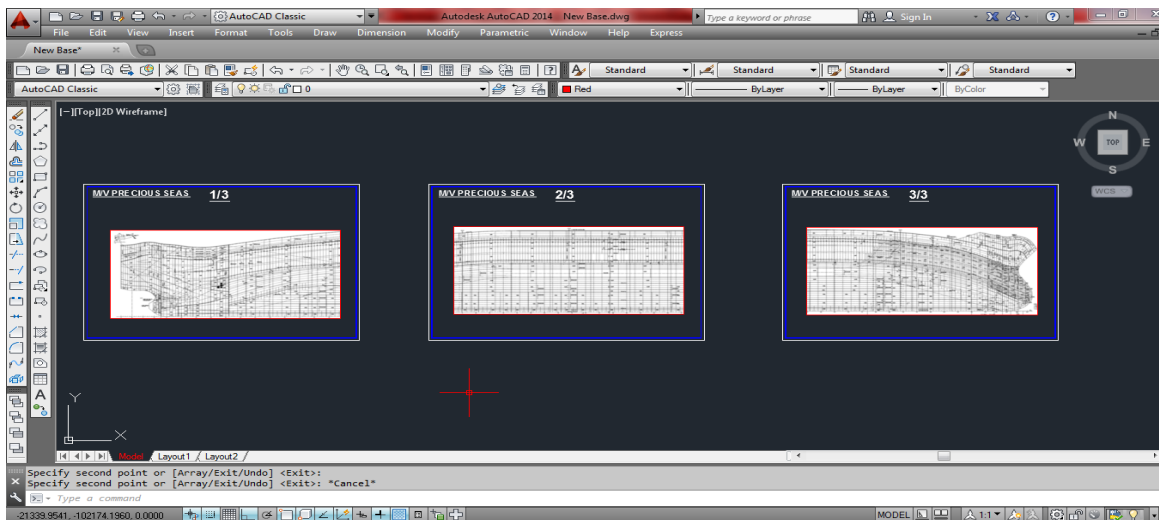


Εικόνα 46: Δεύτερο τμήμα – Νομέας 73 έως 166



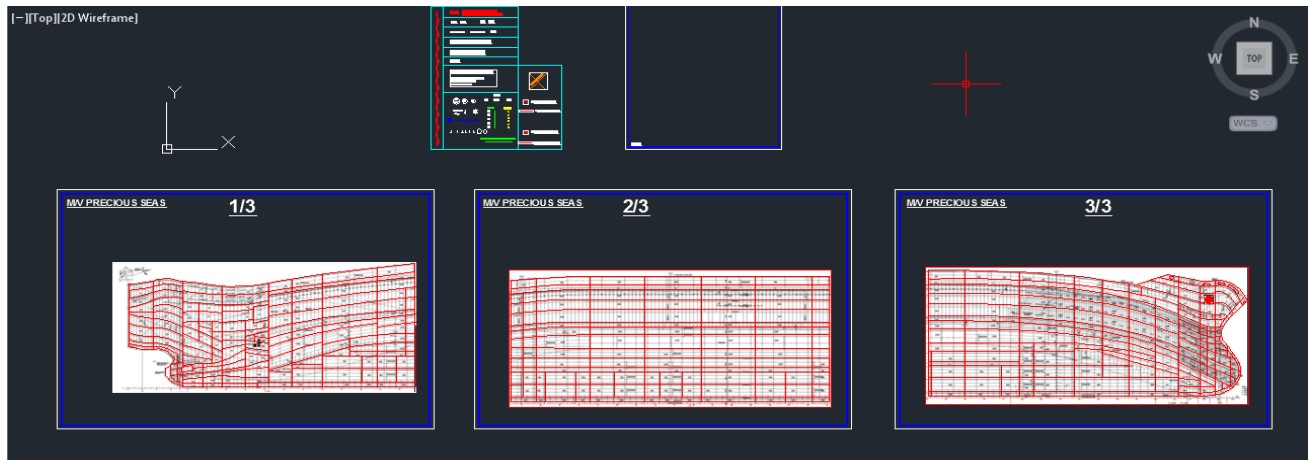
Εικόνα 47: Τρίτο τμήμα – Νομέας 166 έως 245

Στην συνέχεια τα τμήματα αυτά εισήχθησαν ένα προς ένα στο πρόγραμμα με “*Insert - Raster Image*”.

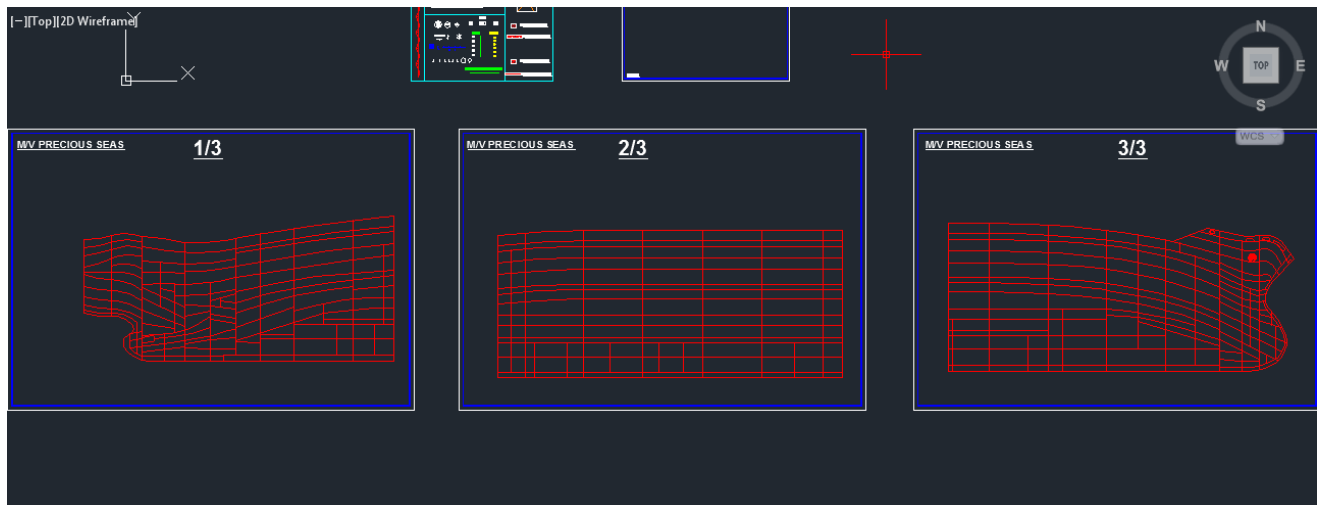


Εικόνα 48: Τα 3 τμήματα του *Shell Expansion* περασμένα στο *AutoCad*

Έπειτα, τμηματικά σχεδιάστηκαν στο *AutoCad* όπως φαίνεται παρακάτω:

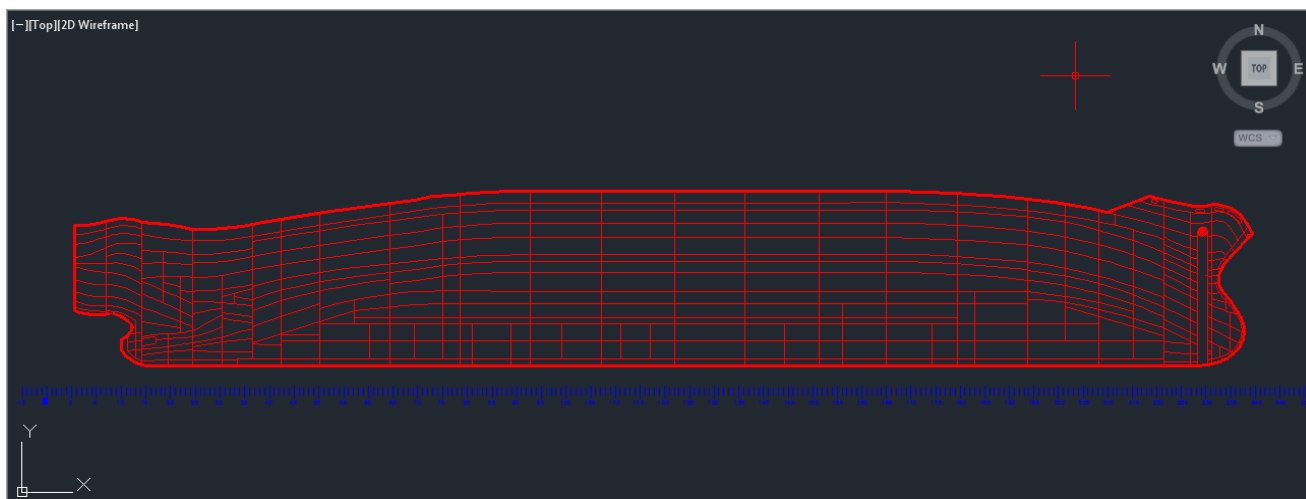


Εικόνα 49: Τα 3 τμήματα του *Shell Expansion* σχεδιασμένα στο *AutoCad*



Εικόνα 50: Τα 3 τμήματα του *Shell Expansion* σχεδιασμένα στο *AutoCad*

Κατόπιν, τα 3 αυτά τμήματα ενώθηκαν μεταξύ τους και τοποθετήθηκαν στο σχέδιο οι νομείς, προκειμένου να φαίνεται σε ποια σημεία θα τοποθετηθούν τα ανόδια.

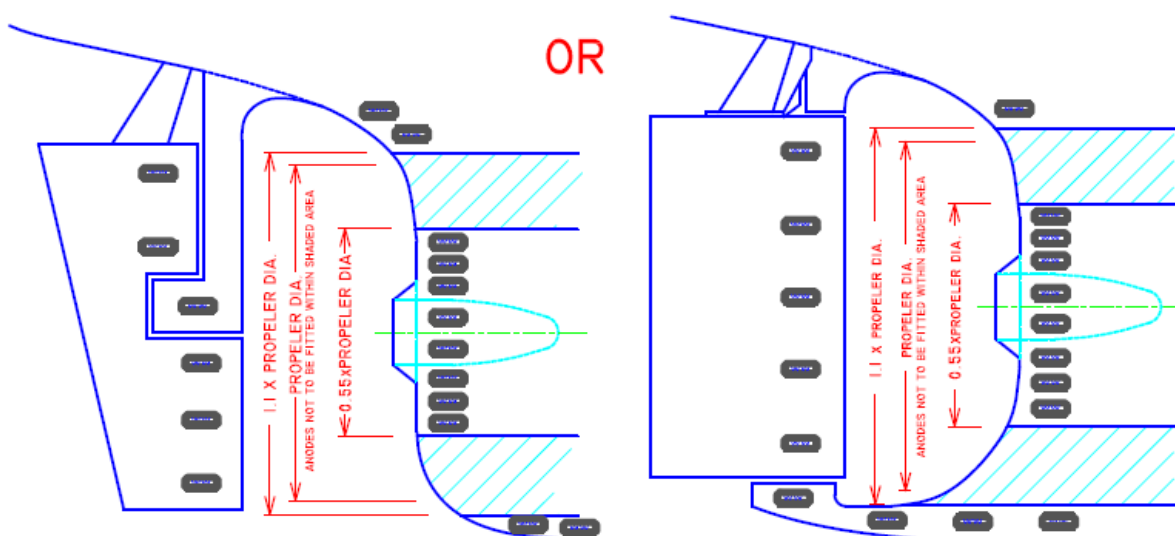


Εικόνα 51: Το σχέδιο του πλοίου ολοκληρωμένο με τα *plates* και τους νομείς

5.1.10 Η περιοχή της πρύμνης όπου δεν τοποθετούνται ανόδια

Κατά τον σχεδιασμό, πρέπει να ληφθεί υπόψιν μία περιοχή στην πρύμνη όπου δεν τοποθετούνται ανόδια. Ο λόγος είναι ότι τα ανόδια που είναι προσκολλημένα στο κύτος, κατά την κίνηση του πλοίου προκαλούν δίνες οι οποίες δεν θέλουμε να επηρεάζουν τη λειτουργία της προπέλλας.

Παρακάτω στην εικόνα 52 παρουσιάζεται μία σχηματική απεικόνιση της περιοχής αυτής.



Εικόνα 52: Σχηματική απεικόνιση της περιοχής της πρύμνης, όπου δεν τοποθετούνται ανόδια, (Marpo Group)

Για τον σκοπό αυτό έγιναν οι ακόλουθοι υπολογισμοί:

$$1,1 \times D = 6,49\text{m}$$

$$0,55 \times D = 3,245\text{m}$$

Όπου **D** η διάμετρος της προπέλας του πλοίου με

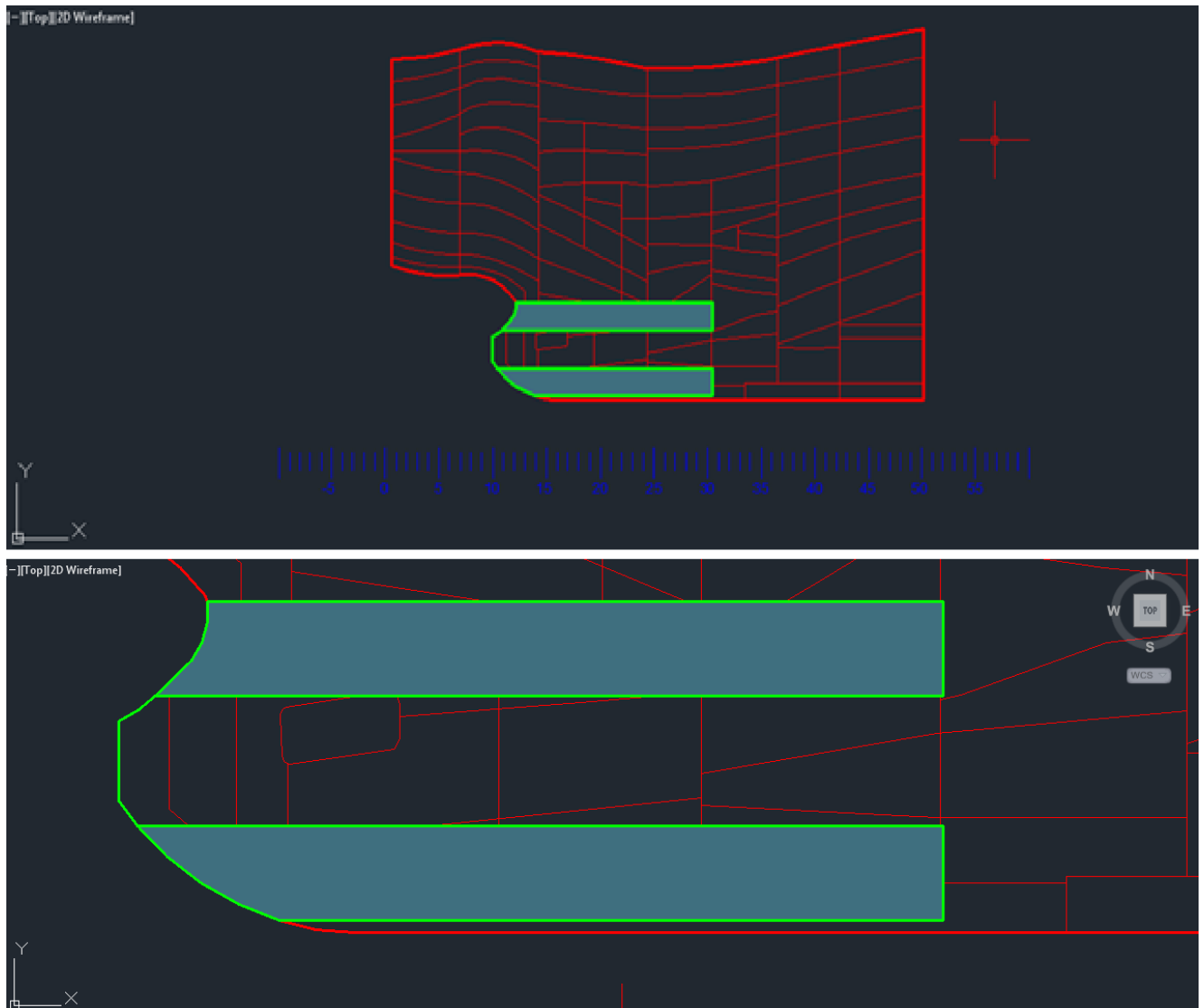
$$D = 5900\text{mm} = 5,9\text{m}$$

Επίσης, προκειμένου να υπολογιστούν οι τιμές αυτές πάνω στο σχέδιο έπρεπε να υπολογιστεί και η ισαπόσταση των νομέων. Η ισαπόσταση υπολογίστηκε διαιρώντας το ολικό μήκος του πλοίου *LOA (Length Over All)* προς τους νομείς.

Άρα, ισχύει:

$$\frac{189,943}{251} = 0,76 \text{ m}$$

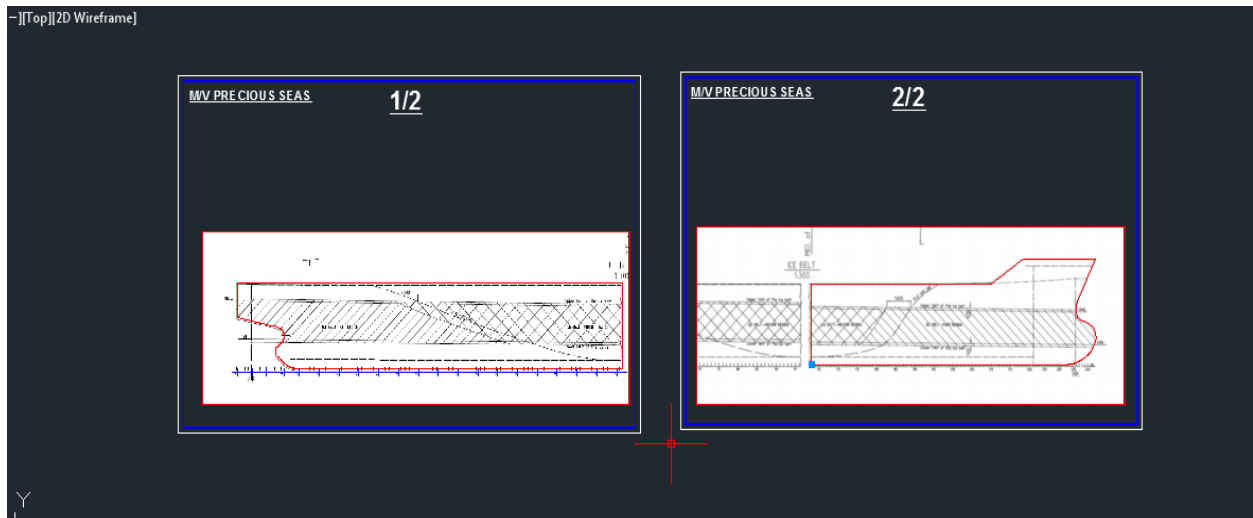
Στην συνέχεια σχεδιάστηκε αυτό το τμήμα όπως φαίνεται στην εικόνα 53:



Εικόνα 53: Σχεδίαση της περιοχής της πρύμνης, όπου δεν τοποθετούνται ανόδια

5.1.11 Απεικόνιση της τοποθέτησης των ανοδίων πάνω στη γάστρα

Για την απεικόνιση της τοποθέτησης των ανοδίων πάνω στην γάστρα έγινε σχεδίαση του προφίλ του πλοίου, κάνοντας χρήση των κατασκευαστικών σχεδίων όπως φαίνεται στην εικόνα 54.



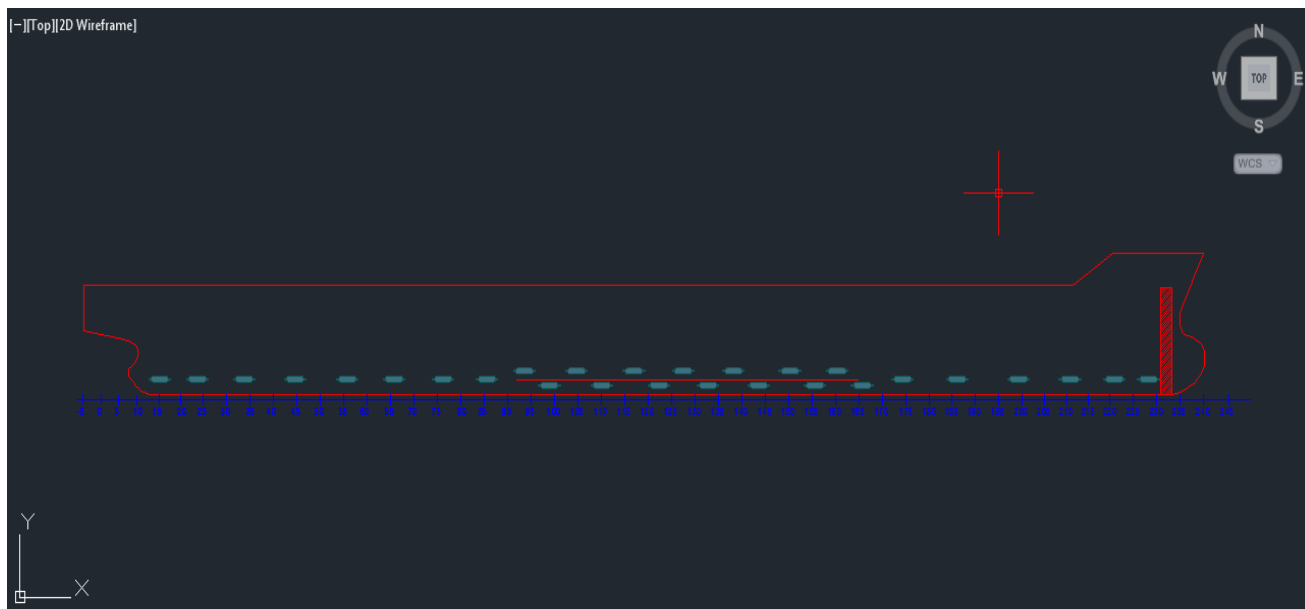
Εικόνα 54: Απεικόνιση του προφίλ του πλοίου

Στην συνέχεια σχεδιάστηκε το πλοίο όπως φαίνεται ακολούθως προκειμένου να γίνει η απεικόνιση της τοποθέτησης των ανοδίων.



Εικόνα 55: Σχεδίαση του προφίλ του πλοίου

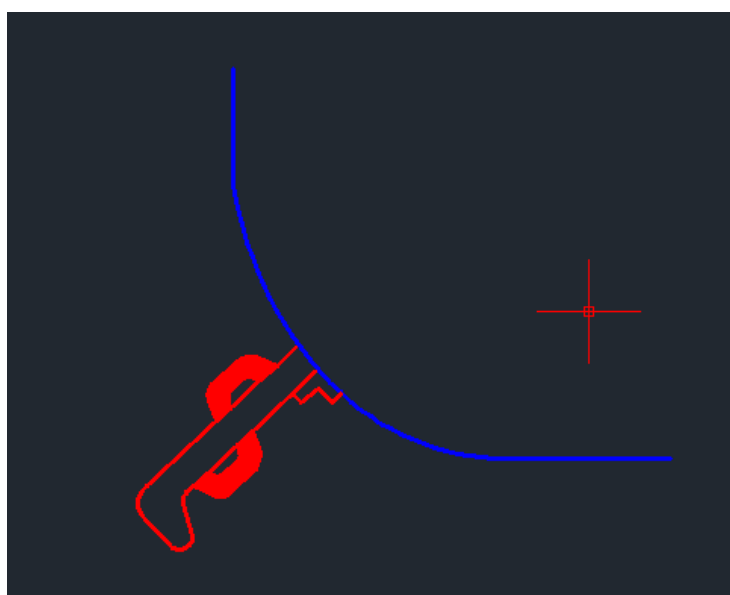
Έπειτα, τα ανόδια 39 ανόδια που υπολογίστηκε ότι χρειάζονται για την προστασία του πλοίου κατανεμήθηκαν στη γάστρα σύμφωνα με τις υποδείξεις που αναφέρθηκαν παραπάνω.



Εικόνα 56: Απεικόνιση των ανοδίων στη γάστρα του πλοίου

Για λόγους καλύτερης απεικόνισης της κατανομής των ανοδίων, τα ανόδια έχουν σχεδιαστεί μεγαλύτερα από ότι είναι στην πραγματικότητα σε σχέση με την αναλογία τους προς το πλοίο.

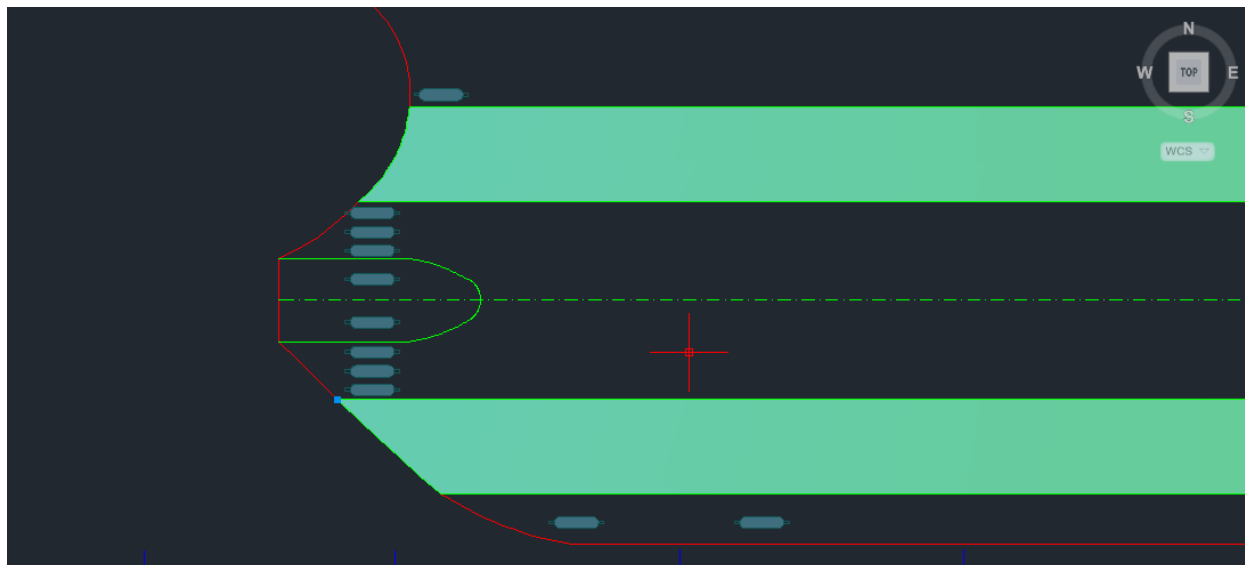
Στο παρατροπίδιο απεικονίζονται τα ανόδια εναλλάξ πάνω κάτω. Στην πραγματικότητα αυτά βρίσκονται κολλημένα πάνω στο παρατροπίδιο κι όχι στην γάστρα του πλοίου, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 57.



Εικόνα 57: Απεικόνιση του παρατροπίδιου

Στο πρωραίο τμήμα που έχει σχεδιαστεί, φαίνεται ότι υπάρχει μία «κόκκινη ζώνη» με διαγράμμιση. Σε αυτό το τμήμα απεικονίζεται η περιοχή όπου δεν τοποθετούνται ανόδια για λόγους ασφαλείας, καθώς εκεί περνάει η αλυσίδα της άγκυρας και υπάρχει κίνδυνος αποκόλλησης των ανοδίων.

Το πρυμναίο τμήμα σχεδιάστηκε ξεχωριστά, όπως φαίνεται στην εικόνα 58.



Εικόνα 58: Απεικόνιση των ανοδίων στο πρυμναίο τμήμα

Με γαλάζιο χρώμα απεικονίζεται η περιοχή όπου δεν τοποθετούνται ανόδια στο πρυμναίο τμήμα.

5.1.12 Ενδεικτικό κόστος ανοδίων

Πίνακας 13: Τρέχον τυπικό κόστος ανοδίων

<u>Περιγραφή</u>	<u>Τύπος ανοδίων</u>	<u>Ποσότητα</u>	<u>Τρέχουσα τιμή*</u>	<u>Συνολικό ποσό</u>
Ανόδια Αλουμινίου Με συγκολλητό ένθεμα	W. 124	39	64,50 \$ / τεμάχιο	2.515,5 \$

*Στην τιμή δεν συμπεριλαμβάνεται το κόστος τοποθέτησης

5.1.13 Αποτελέσματα - Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική επιλέχθηκε ένα πλοίο τύπου *Bulk Carrier* προκειμένου να γίνει μία εφαρμογή του συστήματος καθοδικής προστασίας με χρήση θυσιαζόμενων ανοδίων. Από τους υπολογισμούς προέκυψε ότι χρειάζονται 78 ανόδια συνολικά για την προστασία της γάστρας από τη διάβρωση.

Επιλέχθηκαν ανόδια αλουμινίου, με συγκολλητό ένθεμα τύπου W. 124, τα οποία είναι ευρέως διαδεδομένα στην αγορά και εύκολα διαθέσιμα.

Οι υπολογισμοί έγιναν σύμφωνα με τους κανονισμούς της *Wilson Walton International*.

Αρχικά, σχεδιάστηκαν τα μέρη του πλοίου και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η απεικόνισή τους στη γάστρα του πλοίου, προκειμένου να γίνει καλύτερα αντιληπτό το πως αυτά κατανέμονται.

Τέλος, έγινε ο υπολογισμός ενός ενδεικτικού τυπικού κόστους των ανοδίων που χρειάστηκαν, στο οποίο όμως δεν συμπεριλαμβάνεται η τοποθέτησή τους.

5.2 Σύγχρονες προσεγγίσεις – Η εφαρμογή σύγχρονων υλικών στις γαλβανικές ανόδους

5.2.1 Μελέτη περίπτωσης 1

Εφαρμογή του σεληνίου (Se) σε γαλβανικές ανόδους από αλουμίνιο. Βασίζεται στο άρθρο *S.M.A. Shibli, V.S. Gireesh, (2005). “Activation of aluminium alloy sacrificial anodes by selenium”*. *Corrosion Science* 47, 2091–2097.

5.2.2 Εισαγωγή

Η εφαρμογή θυσιαζόμενων ανόδων από κράματα αλουμινίου για την καθοδική προστασία χαλύβδινων κατασκευών, είναι γνωστή από τις αρχές της δεκαετίας του 1960. Το αλουμίνιο προτιμάται ως μέταλλο κατασκευής θυσιαζόμενων ανόδων κυρίως λόγω της υψηλής αγωγιμότητάς του, αλλά θα πρέπει να περιέχει στοιχεία όπως το ίνδιο, ο ψευδάργυρος, το βισμούθιο, ο υδράργυρος και ο κασσίτερος για την ενεργοποίησή του, επειδή το καθαρό αλουμίνιο σχηματίζει ένα παθητικό στρώμα οξειδίου στην επιφάνειά του όταν εκτίθεται στην ατμόσφαιρα. Οι περισσότερες εργασίες σε αυτό το πεδίο επικεντρώνονται σε θυσιαζόμενες ανόδους αλουμινίου πλούσιες σε ψευδάργυρο, καθώς ο ψευδάργυρος εμποδίζει το σχηματισμό του Al_2O_3 στην επιφάνεια.

Το σελήνιο ως μέταλλο έχει χρησιμοποιηθεί για διάφορες κατασκευές, όπως για την κατασκευή καταλυτών για μπαταρίες. Καθώς έχει αναφερθεί η τοξικότητά του, είναι πολύ λίγες οι αναφορές προσθήκης σεληνίου σε κράματα αλουμινίου-ψευδάργυρου αλλά και άλλων κραμάτων. Για τον λόγο αυτό, δεν υπάρχει αρκετή βιβλιογραφία σχετικά με την επίδραση του σεληνίου στις θυσιαζόμενες ανόδους, παρόλο που είναι γνωστό ότι το σελήνιο διαθέτει καλή μεταλλουργική σταθερότητα σε κράματα αλουμινίου και υψηλή καταλυτική δράση.

Σε αυτό το κεφάλαιο ωστόσο, θα παρουσιαστεί η αποτελεσματικότητα της χρήσης θυσιαζόμενων ανόδων από κράμα αλουμινίου στο οποίο έγινε προσθήκη σεληνίου (Se). Στη μελέτη περιλαμβάνονται και άλλα κραματικά στοιχεία – ενεργοποιητές, όπως ο κασσίτερος (Sn) και το βισμούθιο (Bi), που μαζί με το σελήνιο εξετάζονται σε σχέση με τη βελτίωση της μεταλλουργικής και γαλβανικής απόδοσης της ανόδου.

5.2.3 Μεθοδολογία -αποτελέσματα

Το κράμα που επιλέχθηκε για την παρασκευή της θυσιαζόμενης ανόδου είναι 95% Al + 5% Zn. Μετά την τήξη της απαιτούμενης ποσότητας αλουμινίου και ψευδαργύρου σε χωνευτήριο από γραφίτη, διατηρήθηκε σε κατάλληλο φούρνο σε θερμοκρασία $700 \pm 10^\circ\text{C}$. Στη συνέχεια, το τήγμα

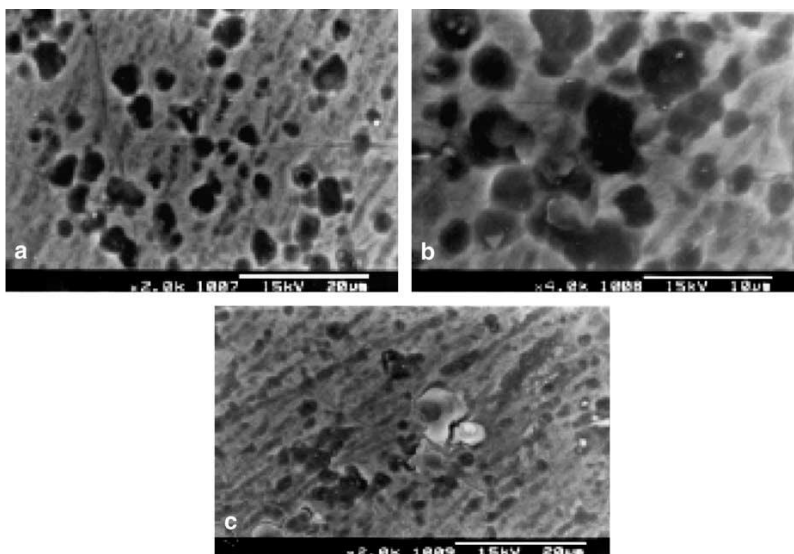
ομογενοποιήθηκε υπό ανάδευση και στην συνέχεια έγινε η χύτευση σε καλούπι γραφίτη διαστάσεων 5 x 3 x 1cm. Οι απαιτούμενες ποσότητες των Se, Sn και Bi προστέθηκαν στο τήγμα με επαρκή ανάδευση πριν από την επαναθέρμανση και την χύτευση στον γραφίτη.

Η παρατήρηση της μικροδομής, όπως το μέγεθος κόκκου και τα όρια κόκκων των ανόδων χαρακτηρίστηκαν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Η ανοδική πόλωση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός ποτενσιοστάτη με σύστημα τριών ηλεκτροδίων. Χρησιμοποιήθηκε επίσης, ένα γυάλινο διπλότοιχο δοχείο Pyrex, η άνοδος για τις δοκιμές αποτελούσε το ηλεκτρόδιο εργασίας (*working electrode*), ενώ ένα φύλλο πλατίνας μεγάλης επιφάνειας χρησιμοποιήθηκε ως αντίθετο ηλεκτρόδιο (*counter electrode*). Ένα ηλεκτρόδιο SCE (*saturated calomel electrode*) χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο αναφοράς (*reference electrode*).

Η δοκιμαστική άνοδος και η κάθοδος είχαν εμβαδόν επιφάνειας σε αναλογία 1:10, συνδέθηκαν και εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα NaCl 3% για περίοδο 90 ημερών. Στην συνέχεια το βάρος της ανόδου μετά τη βύθιση του γαλβανικού συστήματος για την περίοδο αυτή, προσδιορίστηκε με ζύγιση πριν και μετά τον καθαρισμό της, σύμφωνα με το πρότυπο (ASTM G 31). Από την μετρούμενη απώλεια βάρους, υπολογίστηκε το θεωρητικό ρεύμα που παρέχεται από την άνοδο.

Στις φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης – SEM (*scanning electron microscope*) (Εικόνα 59) φαίνεται η επιφάνεια της ανόδου από κράμα αλουμινίου και ψευδαργύρου (Al + 5%Zn) με (a) και χωρίς (b) την προσθήκη Se, καθώς και με την προσθήκη Se, Sn, Bi (c). Οι μικροφωτογραφίες από την κάθετη τομή των δοκιμίων ελήφθησαν μετά από σχολαστική λείανση (*polishing*) των ανόδων με χρήση γυαλόχαρτου (κατάλληλης κοκκομετρίας).



Εικόνα 59: Μικροφωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (Shibli, et al., 2005)

Όπως ήταν αναμενόμενο, η ενσωμάτωση του Se προκάλεσε σημαντική βελτίωση της μεταλλογραφικής κατάστασης του κράματος. Και οι δυο μικροφωτογραφίες έδειξαν ότι το κράμα είναι απαλλαγμένο από κενά και ελαττώματα και άμορφους σχηματισμούς. Το μέγεθος και η ομοιομορφία των κόκκων διαπιστώθηκε ότι βελτιώνονται λόγω της προσθήκης σεληνίου. Το μέγεθος των μικρών κόκκων και η ομοιόμορφη κατανομή τους αναμένεται κανονικά ότι οδηγούν σε υψηλή απόδοση. Ίχνη από κατακρήμνιση Se που παρατηρήθηκαν σε μια μεγάλη μεγέθυνση της ανόδου (X2000) δεν αξιολογήθηκαν ως σημαντικά, ωστόσο η προσθήκη του σεληνίου σε ποσοστά πάνω από 0.5% δεν προτείνεται σε αυτό το στάδιο. Αντίθετα, η καλύτερη συγκέντρωση θεωρείται κάτω από 0.5%. Η ομογενής φάση της μάζας του κράματος παρατηρείται ως αποτέλεσμα της προσθήκης Sn και Bi σε ανόδους στις οποίες έχει ενσωματωθεί Se (Εικόνα 59 c). Ως εκ τούτου, μπορεί να συμπεράνει κανείς ότι η προσθήκη Sn και Bi δεν διευκολύνει την κατακρήμνιση του Se αυξάνοντας έτσι την αποτελεσματική χρήση του περιεχομένου Se, το οποίο κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλη την εσωτερική μάζα της ανόδου. Η υψηλή γαλβανική απόδοση της ανόδου μπορεί να εξηγηθεί λόγω αυτού του χαρακτηριστικού.

Ο Πίνακας 14 δείχνει τη γαλβανική απόδοση των ανόδων με σελήνιο σε σύγκριση με αυτές χωρίς αυτό. Μάλιστα φάνηκε ότι η γαλβανική απόδοση των ανόδων βελτιώθηκε πολύ όταν το Se ενσωματώθηκε σε αυτές. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μια αύξηση κατά 20% της γαλβανικής απόδοσης όταν ενσωματώθηκε σελήνιο σε ποσοστό 0.1% στην άνοδο.

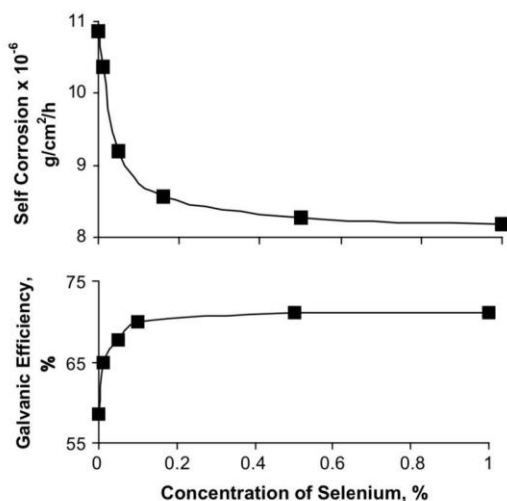
Πίνακας 14: Η γαλβανική απόδοση των ανόδων που περιέχουν σελήνιο (Shibli, et al., 2005)

Sl. no.	Se content %	OCP V/SCE	CCP V/SCE at $i =$			Self corrosion $\times 10^{-6}$ g/cm ² /h	Efficiency %	Energy density Ah/kg
			0.01 mA/cm ²	0.1 mA/cm ²	1.0 mA/cm ²			
1	0	-0.930	-0.925	-0.915	-0.889	10.860	58.5	1520
2	0.10	-1.035	-1.020	-1.010	-0.996	8.363	70.2	1824

Αυτή η καλύτερη απόδοση της ανόδου αποδίδεται στη βελτίωση των κόκκων λόγω της ενσωμάτωσης του Se και οδηγεί σε χαμηλά επίπεδα την απώλεια φορτίων σε ανόδους αυτού του τύπου. Η απώλεια αυτή, που αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην γαλβανική απόδοση, μπορεί επιβεβαιωθεί με την εκτίμηση του ρυθμού διάβρωσης της ανόδου. Ο ρυθμός αυτός (διάβρωσης της ανόδου) μειώθηκε από 10.860×10^{-6} g/ m² /h σε 8.363×10^{-6} g/cm² /h όταν ενσωματώθηκε 0.1% Se στην άνοδο, επιβεβαιώνοντας ότι οι κόκκοι και τα όρια των κόκκων βελτιώθηκαν πολύ λόγω αυτής της ενσωμάτωσης (Se). Οι τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (*Open Circuit Potential OCP*) και του δυναμικού καθοδικής προστασίας από τη διάβρωση (*Cathodic Corrosion Protection, CCP*) της ανόδου όπου υπήρχε Se, βρέθηκαν να είναι περισσότερο καθοδικές σε

σύγκριση με την άνοδο χωρίς Se, αποδεικνύοντας την αποτελεσματική καθοδική προστασία που παρέχεται στην κάθοδο από χάλυβα.

Στο διάγραμμα της εικόνας 60 παρουσιάζεται η γαλβανική απόδοση των ανοδίων, όπου έχει ενσωματωθεί σελήνιο σε διάφορες συγκεντρώσεις (%). Φαίνεται ότι η γαλβανική απόδοση αυξάνεται απότομα με αύξηση της περιεκτικότητας σε Se έως και συγκέντρωση 0,5%.



Εικόνα 60: Η γαλβανική απόδοση των ανοδίων με διαφορετικές συγκεντρώσεις σεληνίου (Shibli, et al., 2005)

Πέρα από αυτήν τη συγκέντρωση σεληνίου στο κράμα δείχνει μόνο μια μηδαμινή βελτίωση στη γαλβανική απόδοση. Το γεγονός ότι η γαλβανική απόδοση αυξάνεται γραμμικά με αύξηση της περιεκτικότητας σε Se έως και τη συγκέντρωση των 0.5%, μπορεί να αποδοθεί στη βελτίωση των μεταλλουργικών ιδιοτήτων της ανόδου με αποτέλεσμα τον χαμηλό ρυθμό αυτοδιάβρωσης.

Πίνακας 15: Η απόδοση των ανόδων με προσθήκη σεληνίου και άλλων στοιχείων

Se content %	Sn content %	Bi content %	OCP V/SCE	CCP V/SCE at $i =$			Self corrosion $\times 10^{-6}$ g/cm ² /h	Efficiency %	Energy density Ah/kg
				0.01 mA/cm ²	0.1 mA/cm ²	1.0 mA/cm ²			
-	0.1	0.1	-1.025	-1.024	-1.018	-1.002	8.561	71.4	1863
0.01	0.10	0.10	-1.022	-1.018	-1.000	-0.988	8.220	73.4	1914
0.05	0.10	0.10	-1.050	-1.048	-1.036	-1.010	7.630	79.8	2083
0.10	0.10	0.10	-1.116	-1.112	-1.105	-1.079	6.802	88.9	2319
0.50	0.10	0.10	-1.120	-1.120	-1.110	-1.092	6.700	90.0	2349

Η κατακρήμιση σεληνίου στους κόκκους και τα όρια των κόκκων του κράματος ξεκινά από την συγκέντρωση 0.5% και μετά, ενώ η γαλβανική απόδοση δείχνει μηδαμινή πάνω από αυτή την τιμή. Κατά συνέπεια, η βέλτιστη συγκέντρωση του Se στην άνοδο του κράματος αλουμινίου αποδείχτηκε ότι είναι σε ποσοστό 0.5%. Το ίδιο αποτέλεσμα παρατηρείται επίσης και στην περίπτωση του ρυθμού αυτοδιάβρωσης (*self-corrosion rate*).

Εκτός από το σελήνιο (Se) στο κράμα ενσωματώθηκαν τα στοιχεία κασσίτερος (Sn) και βισμούθιο (Bi). Αναφέρθηκε από αρκετούς ερευνητές ότι η βέλτιστη συγκέντρωση αυτών για την αποτελεσματική δράση των ανόδων από κράμα αλουμινίου ήταν η συγκέντρωση της τάξεως του 0.15% από το κάθε στοιχείο (κασσίτερο και βισμούθιο). Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν επίσης οι συγκεντρώσεις των Sn και Bi, καθώς και οι μεταβολές στη συγκέντρωση του Se, στη συνολική γαλβανική απόδοση της ανόδου, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 15. Για λόγους σύγκρισης, στον ίδιο Πίνακα περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα από την άνοδο με περιεκτικότητα 0.1% σε Sn και Bi, χωρίς προσθήκη Se.

Η περιεκτικότητα της τάξεως του 0.15% σε Sn και Bi χωρίς την παρουσία Se στο κράμα έχει ως αποτέλεσμα να μεταβάλει την τιμή γαλβανικής απόδοσης σε 71.4%. Η γαλβανική απόδοση της ανόδου με 0.1% περιεκτικότητα σε Sn και Bi αυξάνεται επίσης, με την αύξηση της συγκέντρωσης Se επιτυγχάνοντας μια γαλβανική απόδοση 90% όταν η συγκέντρωση σε Se είναι 0.5%. Η συγκέντρωση Se πάνω από 0.5% δεν θεωρείται κατάλληλη λόγω πιθανής κατακρήμισης Se, που οδηγεί σε μείωση της γαλβανικής απόδοσης. Οι τιμές των *OCP* και *CCP* των ανόδων βρέθηκαν να είναι πιο καθοδικές στις ανόδους όπου έχει ενσωματωθεί σελήνιο παρά σε αυτές που υπάρχουν μόνο Sn και Bi. Ο ρυθμός αυτοδιάβρωσης της ανόδου με περιεκτικότητα 0.1% σε Sn και Bi και 0.5% σε Se βρέθηκε να είναι 6.700×10^{-6} g/cm²/h, ενώ σε αυτήν χωρίς την παρουσία Se βρέθηκε να είναι 8.561×10^{-6} g/cm²/h. Κατά συνέπεια, η βέλτιστη συγκέντρωση των επιπλέον στοιχείων κραματοποίησης στις ανόδους από κράμα Al + 5% Zn αξιολογήθηκε ότι ήταν 0.1% Sn, 0.15% Bi και 0.5% Se.

5.2.4 Συμπεράσματα

Από το παρόν πείραμα, στο οποίο κατασκευάστηκε μία άνοδος από αλουμίνιο με προσθήκη σεληνίου και στη συνέχεια, κασσιτέρου και βισμούθιου, συμπεραίνεται ότι με την προσθήκη Se της τάξεως του 0.5%, 0.1% Sn και 0.1% Bi επιτυγχάνεται βελτιστοποίηση στην γαλβανική απόδοση. Συγκεκριμένα, επιτυγχάνεται γαλβανική απόδοση έως και 90% με ρυθμό αυτοδιάβρωσης αντίστοιχα πολύ χαμηλό, στην τιμή του $6,7 \times 10^{-6}$ g/cm²/h.

5.3.1 Μελέτη περίπτωσης 2

Προσθήκη νανο-σωματιδίων οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) σε γαλβανικές ανόδους από αλουμίνιο (case 2). Βασίζεται στο άρθρο *S.M.A. Shibli, S.R. Archana, P. Muhamed Ashraf* (2008). “*Development of nano cerium oxide incorporated aluminium alloy sacrificial anode for marine applications*”, *Corrosion Science* 50, 2232–2238.

5.3.2 Εισαγωγή

Η χρήση γαλβανικών ανόδων από αλουμίνιο για την καθοδική προστασία του χάλυβα είναι ευρέως γνωστή λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του αλουμινίου, όπως το χαμηλό βάρος του, το μεγάλο ηλεκτροχημικό του ισοδύναμο, η διαθεσιμότητα του και το λογικό κόστος του. Το καθαρό αλουμίνιο δεν είναι κατάλληλο για χρήση σε γαλβανικές ανόδους επειδή παρουσιάζει σχετικά ευγενές δυναμικό στο θαλασσινό νερό λόγω του σχηματισμού ενός λεπτού στρώματος οξειδίου στην επιφάνεια του, όταν οξειδώνεται. Η επιτυχία της ανόδου από αλουμίνιο βασίζεται στην ανάμειξη ορισμένων μετάλλων ως κραματικών στοιχείων και των οποίων ο ρόλος είναι να αποτρέψει το σχηματισμό ενός συνεχούς προστατευτικού οξειδίου που προσφύεται πάνω στο κράμα, επιτρέποντας με αυτό τον τρόπο την συνεχή γαλβανική απόδοση. Για να βελτιωθεί δραστηριότητα του, το αλουμίνιο συνήθως αναμειγνύεται και κραματοποιείται με μικρές ποσότητες στοιχείων, όπως Zn, Hg, In, Sn, Bi, Ti και Mg. Οι περισσότερες έρευνες στο πεδίο αυτό αναφέρονται στις θυσιαζόμενες ανόδους από κράμα αλουμινίου, πλούσιο σε ψευδάργυρο και σε συγκεντρώσεις που δείχνουν την βέλτιστη συμπεριφορά σε ποσοστά 5 % σε ψευδάργυρο, λόγω της βελτίωσης των μεταλλουργικών και των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του κράματος με τη δημιουργία της β-φάσης.

Η τροποποίηση της ανόδου από κράμα $\text{Al}+5\%\text{Zn}$ είναι πολύ σημαντική λόγω της απώλειας του ηλεκτρικού φορτίου (noncolumbic loss) και της χαμηλής γαλβανικής απόδοσης. Επιπλέον, η επιφάνεια της ανόδου μπορεί να υποστεί επίθεση από μικροβιακή βιοσυσσώρευση, εάν είναι σε επαφή με υδατικό περιβάλλον που περιέχει μικροοργανισμούς. Ο εγκλεισμός μεταλλικών οξειδίων μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τα μεταλλουργικά χαρακτηριστικά των ανόδων. Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι τα οξείδια των $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό. Οπότε, σε αυτά τα πλαίσια, επιλέχθηκε το νανο-οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) για τη μελέτη της δημιουργίας ενισχυμένων θυσιαζόμενων ανόδων αλουμινίου. Το οξείδιο του δημητρίου θεωρείται ήδη ως ένα από τα πιο σημαντικά οξείδια λόγω των επιθυμητών ιδιοτήτων του, όπως ο υψηλός δείκτης διάθλασης, η υψηλή διαπερατότητα, η καλή πρόσφυση, η υψηλή σταθερότητα έναντι της μηχανικής καταπόνησης, όπως χάραξη και της καταλυτικής δραστηριότητας. Η βιολογική δραστηριότητα του οξειδίου του δημητρίου έχει αναφερθεί ήδη στη βιβλιογραφία. Ο ανέπτυξε έναν τύπο θυσιαζόμενης ανόδου από κράμα αλουμινίου με πολλά άλλα στοιχεία, που περιέχει δημήτριο για θαλάσσιες εφαρμογές. Ωστόσο, καμιά άλλη εργασία δεν έχει αναφερθεί μέχρι στιγμής που να περιλαμβάνει τον εγκλεισμό νανο-οξειδίου του δημητρίου για την ενεργοποίηση του κράματος αλουμινίου σε θυσιαζόμενες ανόδους. Σε αυτή τη βάση, η εργασία

αυτή μπορεί να αποδειχθεί χρήσιμη για την ανάπτυξη μιας νέας θυσιαζόμενης ανόδου με υψηλή απόδοση και βιολογική δραστικότητα για αποτελεσματική χρήση σε θαλάσσιο περιβάλλον.

5.3.3 Μεθοδολογία

Έγινε σύνθεση νανο-κρυσταλλικής σκόνης οξειδίου του δημητρίου με τη μέθοδο της καθίζησης (καταβύθισης). Προστέθηκε διάλυμα αμμωνίας με pH 8 σε διάλυμα νιτρικού δημητρίου ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και θερμάνθηκε στους 80°C υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια το μείγμα διατηρήθηκε σε αυτή τη θερμοκρασία για 2 ώρες. Το ίζημα συλλέχθηκε με διήθηση, ξεπλύθηκε και τελικά πυρώθηκε στους 350°C σε κλίβανο για 2 ώρες παρουσία αέρα.

Για να μελετηθεί η σταθερότητα της κρυσταλλικής φάσης του νανο-οξειδίου του δημητρίου, τα σωματίδια θερμάνθηκαν στους 720°C για 2 ώρες στον κλίβανο παρουσία αέρα και στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε ανάλυση ακτίνων-Χ χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu K α . Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της μεθόδου XRD. Το μέγεθος των σωματιδίων, D_{XRD} υπολογίστηκε από την εξίσωση Scherrer: $D_{\text{XRD}} = 0.9\lambda / \beta \cos \theta$, όπου λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, θ η γωνία περίθλασης και β το πλάτος σε ακτίνια. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων επιβεβαιώθηκε επίσης με ανάλυση TEM.

Για την κατασκευή του κράματος χρησιμοποιήθηκαν: αλουμίνιο περιεκτικότητας 99.75% και ψευδάργυρος περιεκτικότητας 99.95%. Η σύσταση αυτή ευνοεί το σχηματισμό της β-φάσης κρυσταλλογραφικής κατάστασης κατά τη διάρκεια της χύτευσης. Στη συνέχεια, τα τεμάχια (*ingots*) κόπηκαν, ζυγίστηκαν και τήχθηκαν σε κλίβανο με θερμοκρασία 720°C . Στο τήγμα προστέθηκαν διαφορετικές ποσότητες νανο-σωματιδίων CeO_2 και αναδεύτηκαν χρησιμοποιώντας μια ράβδο SiC για ομογενοποίηση. Το τήγμα διατηρήθηκε και πάλι στον κλίβανο για άλλα 15 λεπτά στην ίδια θερμοκρασία και στη συνέχεια χυτεύτηκε σε προθερμασμένο καλούπι (μήτρα) από γραφίτη διαστάσεων 5.5 x 3.5 x 0.5 cm.

Οι άνοδοι ελέγχθηκαν με τη δοκιμασία μικροσκληρότητας (*Vickers*, ASTM-E 385-05). Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν στην εργασία αυτή είναι: φορτίο 50 g, χρόνος 14 s και θερμοκρασία 25.5°C . Οι μικροσκοπικές δομές, όπως το μέγεθος κόκκου και τα όρια κόκκων των ανόδων χαρακτηρίστηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και φαίνονται παρακάτω. Τα ανόδια υπέστησαν λείανση με γυαλόχαρτα διαφορετικών τύπων <1000, ξεπλύθηκαν με αραιό NaOH και απεσταγμένο νερό. Συγκρίθηκαν οι μικρογραφίες SEM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις για ανάλυση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των δοκιμίων.

Ακολούθως, εφαρμόστηκε βολταμετρία γραμμικής σάρωσης σε συνδυασμό με το σύστημα ελέγχου της διάβρωσης. Ο ηλεκτρολύτης ήταν αεριζόμενο (aerated) διάλυμα 3.5% NaCl. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν Ag/AgCl, το αντίθετο ηλεκτρόδιο Pt και τα δοκίμια είχαν επιφάνεια έκθεσης 1 cm^2 . Τα δοκίμια επίσης, λειάνθηκαν με γυαλόχαρτα <1000, απολιπώθηκαν με ακετόνη και ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό. Μετά εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα 3.5% NaCl για 1h πριν τις μετρήσεις πόλωσης (scan rate 0.005 V/s, $30 \pm 2^\circ\text{C}$).



Εικόνα 61: Μικροφωτογραφίες από TEM νανο-σωματιδίων του οξειδίου του δημητρίου (Shibli, et al., 2005)

Η άνοδος (ηλεκτρόδιο εργασίας) και η χαλύβδινη κάθοδος που έχουν εμβαδόν επιφανείας 1 cm^2 και 10 cm^2 αντίστοιχα, συνδέθηκαν και εμβάπτιστηκαν σε διάλυμα 3% NaCl στους $30 \pm 2^\circ \text{C}$ για χρονική περίοδο ενός μήνα και καταγράφηκε το ρεύμα μεταξύ του χάλυβα καθόδου και της θυσιαζόμενης ανόδου ως συνάρτηση του χρόνου. Η μάζα της ανόδου πριν και μετά την εμβάπτιση και τη σύνδεση του γαλβανικού ζεύγους προσδιορίστηκε μετά τον καθαρισμό της ανόδου σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G 31. Από την απώλεια μάζας υπολογίζεται το θεωρητικό ρεύμα που παράγεται από την άνοδο, σύμφωνα με την εξίσωση: $\text{γαλβανική απόδοση} = A/B \times 100$, όπου A είναι το πραγματικό ρεύμα και B το θεωρητικό σύμφωνα με το νόμο του Faraday.

Επίσης, μετά από εμβάπτιση για 30 ημέρες σε διάλυμα 3% NaCl στους $30 \pm 2^\circ \text{C}$, οι άνοδοι καθαρίστηκαν σε θερμό διάλυμα από 20 g διχρωμικό κάλιο, 50 mL φωσφορικό οξύ σε 1L νερό. Στη συνέχεια ξηπλώθηκαν, στέγνωσαν και ζυγίστηκαν. Η διαφορά μάζας πριν και μετά την εμβάπτιση χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του ρυθμού αυτό-διάβρωσης ως εξής:

$$\text{Ρυθμός διάβρωσης της ανόδου} = \text{απώλεια μάζας (g cm}^{-2}\text{h}^{-1}) / \text{επιφάνεια} \times \text{χρόνος}$$

Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (OCP), η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και κανονικού ηλεκτροδίου καλομέλανα (SCE) καταγράφονταν συνεχώς για μια χρονική περίοδο 1 μήνα από την αρχή της εμβάπτισης της ανόδου σε διάλυμα ηλεκτρολύτη (3% NaCl στους $30 \pm 2^\circ \text{C}$). Το δυναμικό κλειστού κυκλώματος (CCP) μετρήθηκε μεταξύ των ανόδων και της καθόδου από χάλυβα σε

αναλογίες επιφανειών 1:10. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων CCP η πυκνότητα ρεύματος διατηρήθηκε σταθερή με τη χρήση μεταβλητής αντίστασης.

Μετρήσεις ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (EIS - *Electrochemical impedance spectroscopy*) (EIS) με ηλεκτρολύτη 3.5% NaCl. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl, αντίθετο ηλεκτρόδιο Pt και ηλεκτρόδιο εργασίας - άνοδος με επιφάνεια επαφής με το διάλυμα 1 cm². Η ανάλυση έγινε στην κλίμακα συχνοτήτων 1 MHz to 0.1 Hz και σε αναφορά με το δυναμικό OCP μετά από 30 min χρόνο έκθεσης των δοκιμίων στον ηλεκτρολύτη.

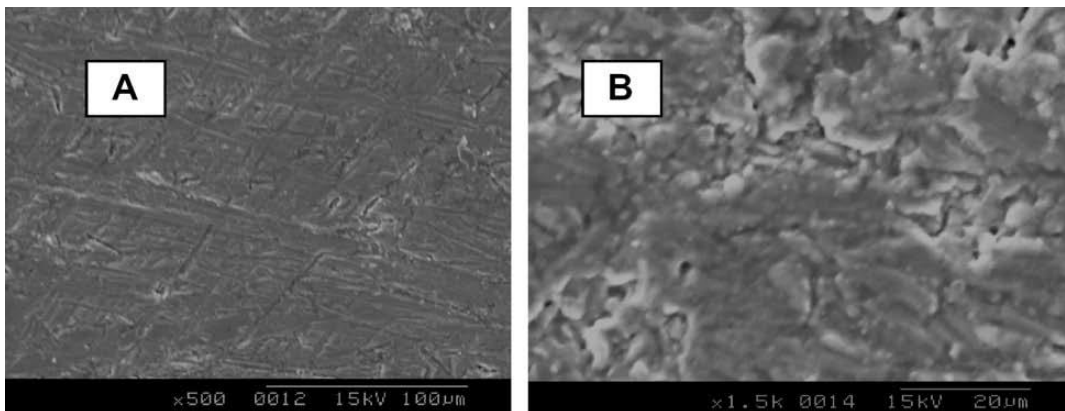
Όσον αφορά την αξιολόγηση των δοκιμίων (ανόδια) στη βιολογική διάβρωση και μετά την εμφάνισή τους σε θαλασσινό νερό, ακολουθήθηκε η παρακάτω πορεία εργασίας: Μετά από 3 ημέρες εμφάνισης, τα ανόδια απομακρύνθηκαν από το θαλασσινό νερό για τον προσδιορισμό της βιοσυσσώρευσης στην επιφάνειά τους. Σημειώνεται ότι το θαλάσσιο περιβάλλον προσομοιώθηκε διατηρώντας τις ανόδους σε μια δεξαμενή θαλασσινού νερού μέχρι να μεταφερθούν στο εργαστήριο. Για τον προσδιορισμό των θαλάσσιων οργανισμών που αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια των ανόδων, χρησιμοποιήθηκαν αποστειρωμένα βαμβακερά μαντηλάκια με τα οποία καθαρίστηκε η επιφάνεια, και στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε απιονισμένο νερό, όπου οι οργανισμοί διασκορπίστηκαν ομοιόμορφα στο νερό με ανάδευση επί 5 min. Μετά από παρέλευση χρόνου 30 min, τα δοκίμια αραιώθηκαν με απεσταγμένο νερό μέχρι να επιτευχθεί αραιώση 10⁻⁴. Μετά ένα δείγμα (1 mL) από το παραπάνω διάλυμα (10⁻⁴) απομονώθηκε σε κατάλληλο υπόστρωμα (*Zobell marine agar plates*) και η επώαση έγινε στους 37°C για 24 h. Στη συνέχεια οι αποικίες καταμετρήθηκαν ως ομάδες και έγιναν οι υπολογισμοί ως εξής:

Μονάδες μικροβίων = αριθμός ομάδων αποικιών X συντελεστής αραιώσης

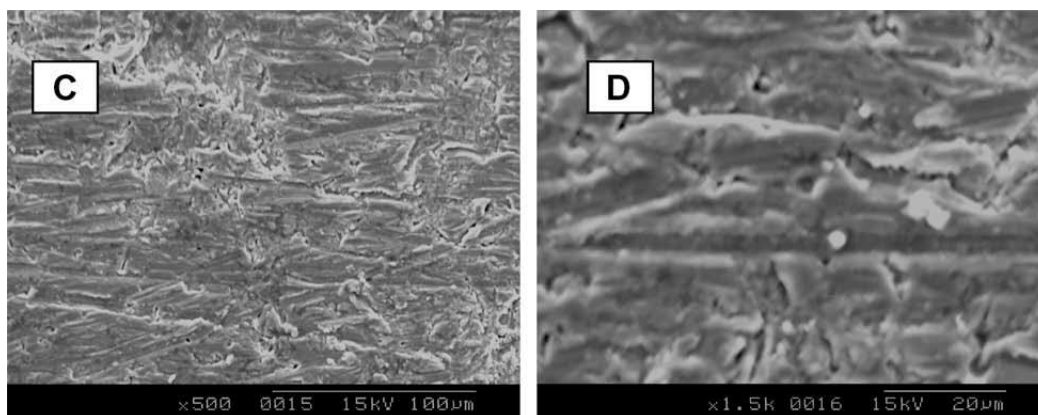
5.3.4 Αποτελέσματα

Όπως ήδη αναφέρθηκε, το κράμα που επιλέχθηκε για την παρούσα μελέτη ήταν κράμα Al+5% Zn, το οποίο έχει αποδειχθεί ότι είναι το πιο κατάλληλο και αποτελεσματικό κράμα για κατασκευή θυσιαζόμενων ανόδων μέσω πρόσφατης βιβλιογραφικής και πρακτικής έρευνας. Σε αυτή την περίπτωση το οξείδιο του δημητρίου χρησιμοποιείται στην άνοδο προκειμένου να έχει συνδυαστική δράση με τον ψευδάργυρο. Ως εκ τούτου, η ομοιόμορφη και ομαλή κατανομή του οξειδίου του δημητρίου καταστέλλει αποτελεσματικά το σχηματισμό του οξειδίου αργιλίου (Al₂O₃) στην επιφάνεια της ανόδου του κράματος Al.

Στην εικόνα 62, που ελήφθη με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, παρουσιάζεται η επιφάνεια της ανόδου κράματος Al + 5%Zn, που αποδεικνύει την ομοιογένεια του κράματος, καθώς δεν υπάρχει κάποια ανομοιογένεια ή κατακρήμνιση. Στην εικόνα 63 φαίνεται η δομή του κράματος μετά την προσθήκη και την ενσωμάτωση του νανο-οξειδίου του δημητρίου στο κράμα Al+5%Zn.



Εικόνα 62: Μικροφωτογραφία της επιφάνειας της ανόδου κράματος Al + 5%Zn (Shibli, et al., 2005)



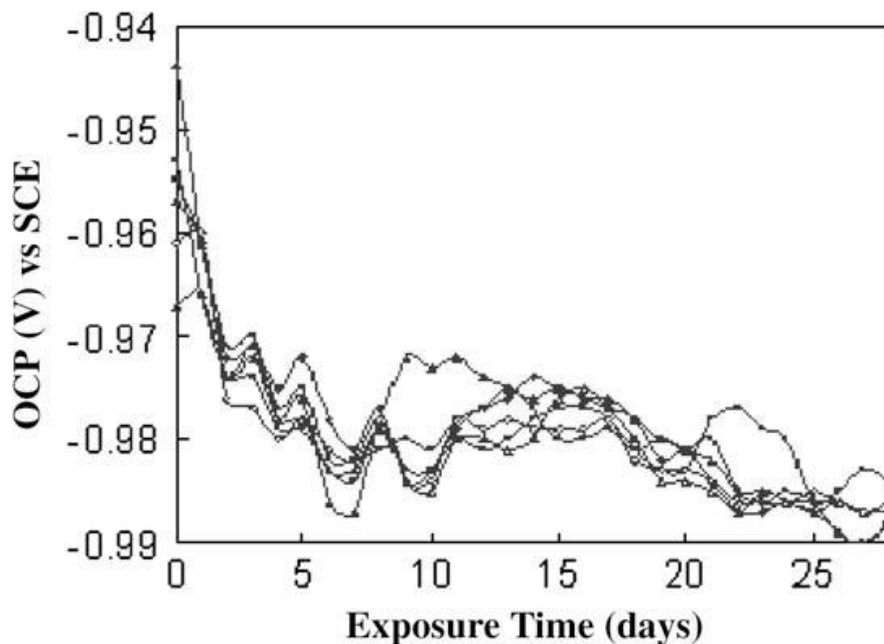
Εικόνα 63: Η μικροδομή του κράματος μετά την προσθήκη και την ενσωμάτωση νανο-σωματιδίων του οξειδίου του δημητρίου (Shibli, et al., 2005)

Στις εικόνες αυτές παρατηρούνται διάχυτα τα όρια μεταξύ των υλικών και σε ορισμένα από αυτά φαίνονται οι περιοχές με έντονη κατακρήμνιση (φωτεινές κηλίδες στην εικόνα), που οφείλονται στην προσθήκη του νανο-δημητρίου, καθώς όπως είναι αναμενόμενο δεν διαλύεται πλήρως στο αλουμίνιο.

Ωστόσο, με την ενσωμάτωση αδρανούς οξειδίου του μετάλλου, η σκληρότητα (*HVN*) του κράματος βελτιώθηκε. Οι τιμές σκληρότητας των ανοδίων Al + 5% Zn με 0%, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.5% και 1% νανο-οξείδιο του δημητρίου ήταν 34 ± 2.7 , 31 ± 2.2 , 35 ± 2.4 , 36 ± 2.2 , 42 ± 2.3 και 62 ± 2.3 *HVN*, αντίστοιχα. Τα στοιχεία αυτά φανερώνουν ότι η σκληρότητα αυξάνεται με την ενσωμάτωση νανο-δημητρίου, και ταυτόχρονα βελτιώνονται οι μεταλλουργικές ιδιότητες των ανόδων.

Από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις καταγράφηκε αρχικά η τάση ανοιχτού κυκλώματος (*OCP*) της ανόδου έναντι του χρόνου που οι άνοδοι βυθίστηκαν σε διάλυμα NaCl 3% (Εικόνα 61). Η αρχική τάση του κράματος νανο-οξειδίου του δημητρίου ήταν πιο χαμηλή από την αρχική τάση

του κράματος ανόδου Al- Zn. Συγκεκριμένα η αρχική τάση της ανόδου Al + 5% Zn ήταν -0,944V και μετά από 1 μήνα εμβάπτισης στο θαλασσινό νερό άλλαξε σε -0,986V. Για το κράμα με το νανο-δημητριο οι τιμές ήταν από -0,953V έως -0,967V και μετά από 1 μήνα στο θαλασσινό νερό κυμάνθηκε από -0,986V έως -0,989V. Με την πάροδο του χρόνου, οι τιμές της τάσης μετατοπίστηκαν αργά σε πιο καθοδική περιοχή. Δεν υπήρχε σημαντική διαφορά δυναμικού μεταξύ των ανόδων μετά από 1 μήνα.



Εικόνα 64: Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (*OCP*) της ανόδου έναντι του χρόνου (*Shibli, et al., 2005*)

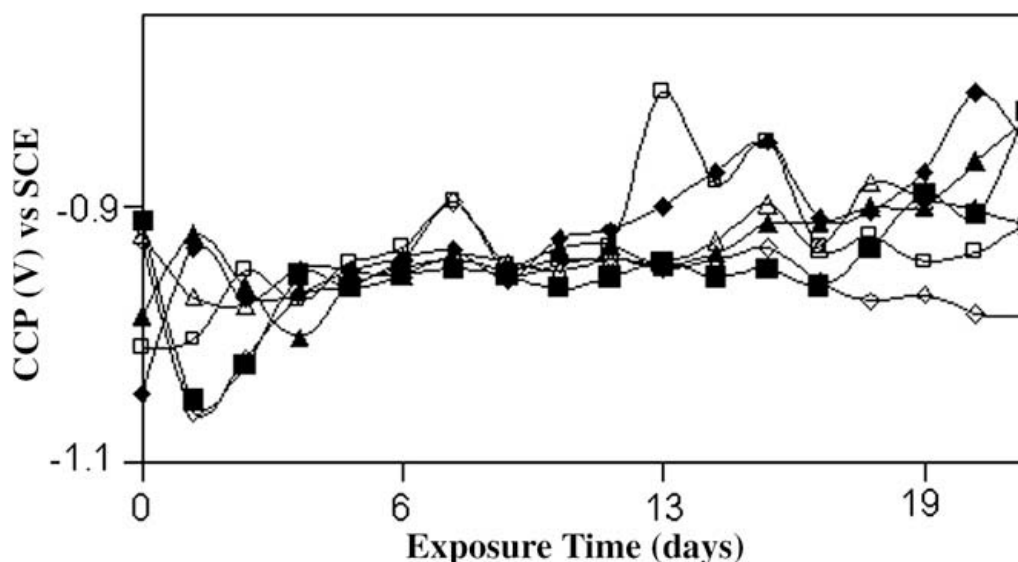
Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (*OCP*) ωστόσο, επειδή δεν μπορεί να θεωρηθεί ως μοναδικός παράγοντας που καθορίζει την βελτίωση της απόδοσης, πραγματοποιήθηκε περαιτέρω ανάλυση για να εκτιμηθεί λεπτομερώς η απόδοση των ανόδων.

Πιο συγκεκριμένα, συγκρίθηκαν το δυναμικό κλειστού κυκλώματος (*CCP*) των ανόδων κράματος Al+%Zn που ενσωματώθηκαν με διαφορετικές ποσότητες νανο-δημητρίου (Πίνακας 16)

Πίνακας 16: Χαρακτηριστικά μεγέθη από μετρήσεις κλειστού κυκλώματος (CCP) των ανόδων που περιέχουν νανο-δημήτριο σε διάφορες συγκεντρώσεις (Shibli, et al., 2005)

Sl no.	Amount of nano cerium oxide (%)	OCP V vs. SCE	CCP V vs. SCE at different current densities (mA cm ⁻²)			Self-corrosion × 10 ⁻⁶ g cm ⁻² h ⁻¹	Efficiency (%)
			1	10	15		
1	0	-0.944	-0.965	-9.922	-0.910	19.01	44.4
2	0.05	-0.953	-0.983	-0.935	-0.932	20.83	38.4
3	0.1	-0.957	-0.972	-0.943	-0.940	22.14	63.9
4	0.2	-0.961	-0.987	-0.954	-0.941	14.14	78.6
5	0.5	-0.955	-0.982	-0.964	-0.942	16.21	62.6
6	1	-0.967	-0.974	-0.956	-0.950	18.34	48.5

Τα ανόδια κράματος Al+5%Zn με ενσωμάτωση 0.2% νανο-οξειδίου εμφανίζουν μειωμένη τάση CCP (-0.987 V) (βλ. Εικόνα 63)

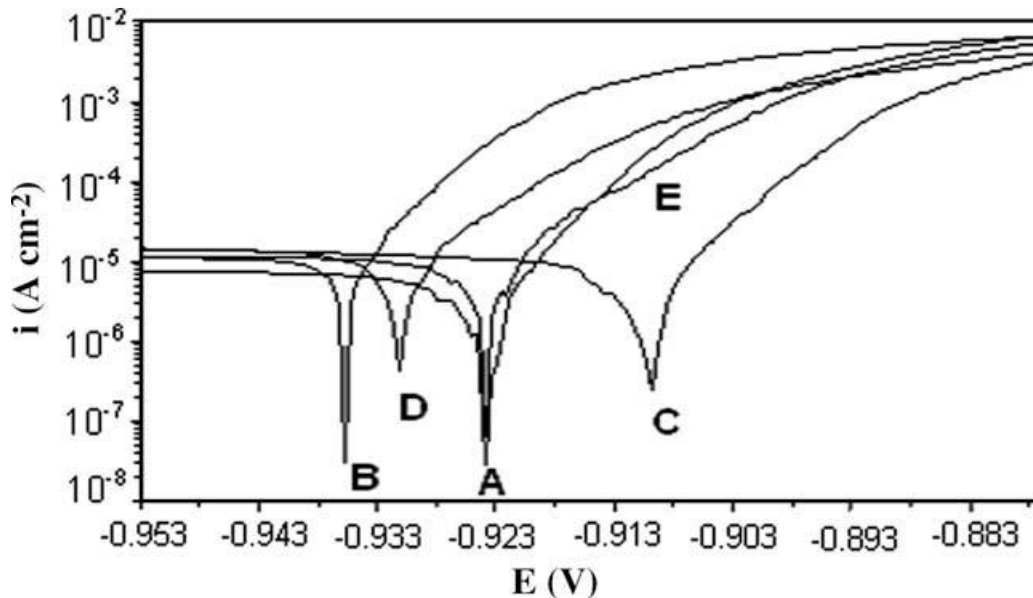


Εικόνα 65: Το δυναμικό CCP των ανόδων αλουμινίου με 0,2% νανο-οξειδίου (Shibli, et al., 2005)

Οι άνοδοι πρέπει επίσης να διαθέτουν υψηλή γαλβανική απόδοση για να αποφεύγεται η συχνή αντικατάστασή τους. Από τα πειράματα που διεξήχθησαν για περιεκτικότητα σε νανο-δημήτριο 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.5% και 1% προέκυψαν οι μέσες τιμές του βαθμού απόδοσης που ήταν 38.4%, 63.9%, 78.6%, 62.6% και 48.5%, αντίστοιχα ενώ ο βαθμός απόδοσης της άνοδου Al+5%Zn ήταν 44.4%. Βλέπουμε λοιπόν ότι η γαλβανική απόδοση των ανόδων βελτιώθηκε πολύ με την ενσωμάτωση του νανο-δημητρίου.

Η επίδραση των νανოსωματιδίων του οξειδίου του δημητρίου στη δοκιμασία πόλωσης της άνοδου (βλ. Εικόνα 66) έδειξε ότι μετατοπίζει το δυναμικό σε πιο αρνητικές τιμές, κάτι που είναι επιθυμητό για τα συστήματα καθοδικής προστασίας. Επίσης, η παρουσία του μειώνει την

αντίσταση πόλωσης (R_p) και αυξάνει το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) σε πιο αρνητική κατεύθυνση. Ο ρυθμός διάβρωσης και το ρεύμα διάβρωσης (I_{corr}) είχαν μέγιστη τιμή και η αντίσταση ήταν η ελάχιστη για την ποσότητα 0.2% νανο- οξειδίου του δημητρίου στην άνοδο από το συγκεκριμένο κράμα.



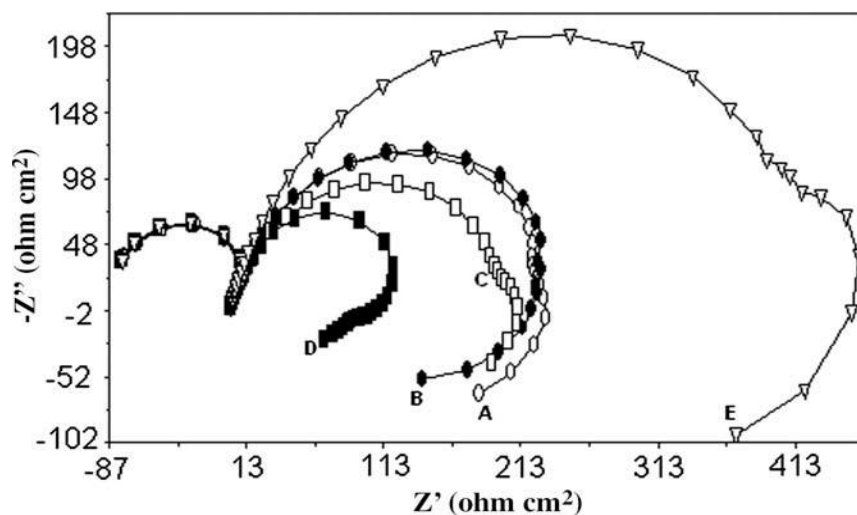
Εικόνα 66: Η επίδραση του νανο - οξειδίου του δημητρίου στη δοκιμασία πόλωσης της ανόδου (Shibli, et al., 2005)

Η μελέτη με τη χρήση φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (EIS) έδωσαν πληροφορίες για την ηλεκτροχημική και φυσικοχημική συμπεριφορά και τα φαινόμενα που σχετίζονται με τις αντιδράσεις που συμβαίνουν στα ηλεκτρόδια κατά τη διαδικασία της γαλβανικής διάλυσης. Τα διαγράμματα παρατίθενται στην εικόνα 65 και οι εξαγόμενες τιμές στον Πίνακα 17.

Πίνακας 17: Η ηλεκτροχημική και η φυσικοχημική συμπεριφορά των ανοδίων κατά τη διαδικασία της μελέτης διάβρωσης

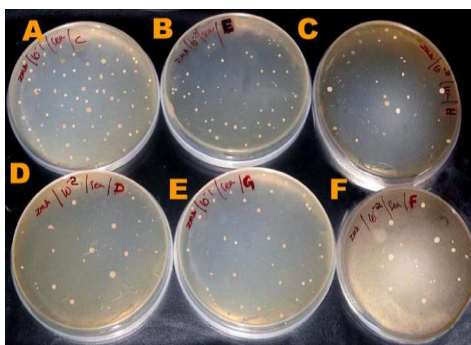
Percentage of cerium oxide	E_{corr} (V)	I_{corr} ($A\ cm^{-2}$) $\times 10^{-5}$	R_p ($\Omega\ cm^2$)	b_c V dec ⁻¹	b_a V dec ⁻¹	Corrosion rate mm/year
0	-0.924	0.644	799.1	0.385	0.011	0.062
0.05	-0.935	2.839	791.4	-0.142	0.012	0.276
0.1	-0.910	1.795	371.2	-0.059	0.012	0.174
0.2	-0.931	15.86	168.6	-0.056	0.029	1.538
0.5	-0.924	1.527	414.9	-0.216	0.014	0.148
1	-0.930	1.209	892.1	-0.289	0.023	0.117

Στα διαγράμματα της εικόνας 67, φαίνονται οι χαρακτηριστικές μορφές των καμπυλών για την ομοιόμορφη γαλβανική διάβρωση των κράματων Al-Zn. Το διάγραμμα στις υψηλές συχνότητες σχετίζεται με φαινόμενα μεταφοράς φορτίου και στις χαμηλές συχνότητες με φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Το ημικύκλιο στις υψηλές συχνότητες δείχνει παρόμοια συμπεριφορά παρά την διαφορετική σύσταση σε οξείδιο του δημητρίου. Το δεύτερο ημικύκλιο μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό επιστρωμάτων $Zn(OH)_2$ και $Al(OH)_3$ στην επιφάνεια της ανόδου λόγω της οξείδωσης των μετάλλων. Επίσης, η μορφή του δεύτερου ημικυκλίου μπορεί να αποδοθεί στην ενεργή διαλυτοποίηση. Η ανομοιογένεια του κράματος επίσης, μπορεί να επηρεάσει τη γενική μορφή του διαγράμματος της σύνθετης αντίστασης. Από τα δεδομένα του Πίνακα 17, φαίνεται καθαρά ότι τόσο η χαμηλή όσο και η υψηλή περιεκτικότητα σε οξείδιο του δημητρίου προκαλεί την μικρότερη βελτίωση, ενώ προσθήκη από 0.2% έως 0.5% οδηγεί στα καλύτερα αποτελέσματα. Γενικά, η μέθοδος μπορεί να δώσει λεπτομερείς πληροφορίες για το σύστημα που μελετάται και χρειάζεται περαιτέρω ανάλυση και διερεύνηση.



Εικόνα 67: Οι καμπύλες από μετρήσεις *EIS* για τα κράματα Al-Zn (Shibli, et al., 2005)

Η μικροβιακή ανάλυση έδωσε αποτελέσματα που απεικονίζονται στην εικόνα 66 και τον Πίνακα 17, όπου φαίνεται το μικροβιακό φορτίο σε διαφορετικά δείγματα. Φαίνεται επομένως, ότι η παρουσία μικροοργανισμών επηρεάζει την διάβρωση καθώς μεταβάλλει τις ηλεκτροχημικές συνθήκες της μεταλλικής επιφάνειας. Η προσκόλληση των μικροοργανισμών προκαλεί μεταβολή στη διεπιφάνεια μεταξύ μετάλλου και διαλύματος, συμβάλλοντας στην υποβάθμιση και την απώλεια ενέργειας εξαιτίας του βιοεπιστρώματος και της βιολογικής διάβρωσης. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνεται ότι όταν αυξάνει η ποσότητα του συστατικού, τόσο μειώνεται το μικροβιακό φορτίο, καθώς το οξείδιο του δημητρίου δρα ως βιοκτόνο.



Εικόνα 68: Η ανάλυση μικροβιακού φορτίου (Shibli, et al., 2005)

Πίνακας 18: Το μικροβιακό φορτίο συναρτῆσει της ποσότητας του οξειδίου του δημητρίου (Shibli, et al., 2005)

Sample (%)	Bacterial count (CFU cm ⁻²)
0	3.8×10^4
0.05	3.2×10^4
0.1	2.2×10^3
0.2	8.1×10^3
0.5	9.9×10^2
1	2.8×10^3

5.3.5 Συμπεράσματα

Τα μεταλλουργικά χαρακτηριστικά των ανόδων αυτού του τύπου βελτιώθηκαν σημαντικά με την ενσωμάτωση του οξειδίου του δημητρίου και η σκληρότητα του υλικού αυξήθηκε επίσης με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξειδίου που ενσωματώθηκε. Η ενίσχυση της ανόδου κράματος Al + 5% Zn με 0.2% νανο-οξείδιο του δημητρίου αύξησε την απόδοση από 44.43% σε 78.62%. Η άνοδος που περιείχε 0.2% νανο-οξειδίου επιλέχθηκε ως η βέλτιστη όσον αφορά τη σύστασή της. Η παρουσία οξειδίου νανο-δημητρίου στην άνοδο προκάλεσε αποτελεσματική παρεμπόδιση στην δημιουργία της παθητικής μεμβράνης που αναπτύσσει το αλουμίνιο κατά τη διάβρωσή του, γεγονός που διευκόλυνε την ενίσχυση της απόδοσης της γαλβανικής ανόδου και μείωσε αποτελεσματικά τη βιοσυσσώρευση στην επιφάνεια της ανόδου. Οι άνοδοι αυτές έχουν επίσης πλεονεκτήματα, όπως αυτό του χαμηλότερου κόστους, εύκολη κατασκευή, τροποποιημένη γαλβανική απόδοση και βραδύτερο ρυθμό αυτοδιάβρωσης. Ακόμα καλύτερη απόδοση των ανόδων θα μπορούσε να είχε επιτευχθεί εάν είχαν προστεθεί και άλλα μεταλλικά στοιχεία - ενεργοποιητές ως νανοϋλικά επιπρόσθετα με το οξείδιο του δημητρίου. Η βελτιωμένη βιολογική

δραστηριότητα των ανόδων μπορεί να αξιοποιηθεί για την τροποποίηση των ανόδων, που είναι κατάλληλες για χρήση σε ιδιαίτερα επιθετικό θαλάσσιο περιβάλλον.

Επίλογος – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στην παρούσα διπλωματική αρχικά μελετήθηκε εκτενώς το θέμα της καθοδικής προστασίας με τη χρήση θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων σε πλοία, και στην συνέχεια επιλέχθηκε ένα πλοίο τύπου *Bulk Carrier* προκειμένου να γίνει μελέτη – πρόταση σχετικά με την εφαρμογή του συστήματος καθοδικής προστασίας με χρήση θυσιαζόμενων ανοδίων. Από τους υπολογισμούς προέκυψε ο συνολικός αριθμός των ανοδίων συγκεκριμένου τύπου για την προστασία της γάστρας από τη διάβρωση και κατόπιν με βάση τα διεθνή πρότυπα και τις υποδείξεις της *Wilson Walton International*, έγινε σχεδιασμός και απεικόνιση τόσο του πλοίου όσο και των ανοδίων τοποθετημένα στη γάστρα.

Επίσης, μετά από διεξοδική επισκόπηση της σύγχρονης διεθνούς επιστημονικής βιβλιογραφίας, επιλέχθηκαν και παρουσιάζονται δύο ερευνητικές εργασίες στις οποίες μελετήθηκαν κράματα με τις κατάλληλες προσθήκες σύγχρονων υλικών προκειμένου να προσδιοριστεί πειραματικά κατά πόσο αυτά παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με την προστασία από τη διάβρωση. Πιο συγκεκριμένα, κατά την προσθήκη σεληνίου (*Se*) σε άνοδο από κράμα αλουμινίου - ψευδαργύρου ($95\%Al+5\%Zn$), αλλά και δοκιμές με προσθήκη κασσιτέρου (*Sn*) και βισμούθιου (*Bi*), προέκυψε σημαντική βελτίωση στην γαλβανική απόδοση της ανόδου ενώ μειώθηκε αρκετά ο ρυθμός αυτοδιάβρωσής της. Στο δεύτερο πείραμα, σε παρόμοιας σύστασης ανόδου από κράμα αλουμινίου - ψευδαργύρου ($95\%Al+5\%Zn$), ενσωματώθηκαν νανο-σωματίδια οξειδίου του δημητρίου (CeO_2). Τα υλικά αυτά έδειξαν να έχουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως μικρότερο βάρος, εύκολη κατασκευή και επιπλέον βελτιώνουν την απόδοση της ανόδου και επιδεικνύουν βραδύτερο ρυθμό αυτοδιάβρωσης.

Η διπλωματική εργασία επιβεβαίωσε ότι η εφαρμογή της καθοδικής προστασίας έχει αποτελεσματική δράση στην αντιμετώπιση της διάβρωσης της μεταλλικής κατασκευής των πλοίων. Το ερευνητικό μέρος της εργασίας μπορεί να αποτελέσει αντικείμενο περαιτέρω μελέτης για τον εκσυγχρονισμό και τη βελτίωση των κλασικών μεθόδων καθοδικής προστασίας, και ιδιαίτερα για τη διερεύνηση των σύγχρονων προσεγγίσεων στον ιδιαίτερα κρίσιμο τομέα της προστασίας των πλοίων από τη διάβρωση. Προτείνεται δε, η διερεύνηση της χρήσης των συγκεκριμένων αλλά και άλλων σύγχρονων κραμάτων και νέων υλικών για την κατασκευή, την μελέτη σε εργαστηριακή κλίμακα αλλά και την δοκιμή για την εφαρμογή τους στη σύγχρονη ναυπηγική βιομηχανία.

Βιβλιογραφία – Αναφορές- Διαδικτυακές πηγές:

1. Adimar Shipping, Inc – Ship Agents (2017). “Shipbuilding with alternative materials”, Ανακτημένο στις 29-11-20 από το διαδικτυακό τόπο: [“https://www.adimarships.com/shipbuilding-alternative-materials/”](https://www.adimarships.com/shipbuilding-alternative-materials/)
2. AllAnodes. “Anode types, Aluminium, Zinc – ANNEX US MIL Spec A-18001K, Magnesium – Industry standards”. Ανακτήθηκε τον Ιανουάριο του 2021 από το διαδικτυακό τόπο: [“http://allanodes.co.uk/anode-types/”](http://allanodes.co.uk/anode-types/)
3. Amadi, S. A., Ahuchogu, I. G., Odharo, J. (2011). “Modeling the rate of biocorrosion and the effects of redox-reactions of metals in water environment”
4. American Bureau of Shipping/ ABS Steel Grades – SSAB. Ανακτημένο στις 10-01-2021 από το διαδικτυακό τόπο: «<https://www.ssab.us/products/commercial-steel/products/american-bureau-of-shipping-abs-steel-grades>»
5. Anish, (2020). “What is an Inert Gas or IG System on Ships?”. Ανακτήθηκε το Δεκέμβριο του 2020 από το διαδικτυακό τόπο: [“https://www.marineinsight.com/marine-safety/protection-against-explosion-the-i-g-system/”](https://www.marineinsight.com/marine-safety/protection-against-explosion-the-i-g-system/)
6. Anmol Mathur (2020). “Hull Corrosion And Impressed Current Cathodic Protection (ICCP) On Ships – Construction And Working”, ανακτημένο στις 10.1.2021 από το διαδικτυακό τόπο: [“https://www.marineinsight.com/tech/hull-corrosion-and-impressed-current-cathodic-protection-iccp-on-ships-construction-and-working/”](https://www.marineinsight.com/tech/hull-corrosion-and-impressed-current-cathodic-protection-iccp-on-ships-construction-and-working/)
7. Bohnes, H. and Richter, B. (1997). Cathodic Protection of Ships. In W. Von Baeckmann, W. Schwenk, and W. Prinz, (Eds). “Handbook of CATHODIC CORROSION PROTECTION”, 3rd Edition, Huston, TX, Gulf Professional Publishing.
8. Capt Rajeev Jassal (2016). “A complete guide of bringing a ship to dry dock”. Ανακτήθηκε το Δεκέμβριο του 2020 από το διαδικτυακό τόπο: <https://www.myseatime.com/blog/detail/a-complete-guide-of-bringing-a-ship-to-dry-dock>
9. Charles Rousseaux (2014). “New Perspective on a Corrosive Problem”. Ανακτήθηκε το Δεκέμβριο του 2020 από το διαδικτυακό τόπο: [“https://www.energy.gov/articles/new-perspective-corrosive-problem”](https://www.energy.gov/articles/new-perspective-corrosive-problem)
10. Chongging New Maritime Import & Export Co., Ltd. (2020). “Intermediate Shaft/ Propeller Shaft/ Marine Thrust Shaft”, Ανακτημένο στις 29-11-20 από το διαδικτυακό τόπο: <https://newmaritime.en.made-in-china.com/product/mNFxQJdjngWs/China-Intermediate-Shaft-Propeller-Shaft-Marine-Thrust-Shaft.html>
11. Comite Europeen de Normalisation (2013). “Galvanic anodes for cathodic protection in seawater and saline mud”. EN 12496 : 2013
12. Darchivio, F., Cassanelli, A. and Simison, S. (2009). “Cathodic Protection of Ship Hulls by galvanic anodes: Design evaluation”, Paper No. 09524, NACE International, Corrosion 2009. Ανακτήθηκε το Δεκέμβριο του 2020 από το διαδικτυακό τόπο: [“https://www.researchgate.net/publication/254547203_CATHODIC_PROTECTION_OF_SHIP_HULLS_BY_GALVANIC_ANODES_DESIGN_EVALUATION”](https://www.researchgate.net/publication/254547203_CATHODIC_PROTECTION_OF_SHIP_HULLS_BY_GALVANIC_ANODES_DESIGN_EVALUATION)

13. Deepwater Ltd. “Sacrificial anodes, Aluminum and Zinc anodes for Cathodic Protection, anodes for new assets”. Ανακτήθηκε τον Ιανουάριο του 2021 από το διαδικτυακό τόπο: [“https://stoprust.com/sacrificial-anodes/”](https://stoprust.com/sacrificial-anodes/)
14. Djukanovic, G. (2016). “Aluminium alloys in shipbuilding – a fast growing trend”, Ανακτημένο στις 29-11-20 από το διαδικτυακό τόπο: [“https://aluminiuminsider.com/aluminium-alloys-in-shipbuilding-a-fast-growing-trend/”](https://aluminiuminsider.com/aluminium-alloys-in-shipbuilding-a-fast-growing-trend/)
15. DNVGL. “Cathodic protection design”, Recommended practice DNV-RP-B401
16. Frith, J. (2015). “Rust removal and protection”. Ανακτήθηκε το Δεκέμβριο του 2020 από το διαδικτυακό τόπο: “ <https://www.maritimejournal.com/news101/vessel-build-and-maintenance/vessel-repair-and-maintenance/rust-removal-and-protection>”
17. IndiaMART. ICCP Control Unit (2020). Ανακτήθηκε το Δεκέμβριο του 2020 από το διαδικτυακό τόπο: “ <https://www.indiamart.com/proddetail/iccp-control-unit-3251918212.html>”
18. Lee, Ho Il, Lee, Chul Hwan, Jung, Mong Kyu and Baek, Kwang Ki (2007). Critical Design Issues on the Cathodic Protection Systems of Ships. *Corrosion Science and Technology*, 6 (3), 90-95.
19. Lin J. (2020). “Howah Industry Technology Co.,Ltd”. MMO Tubular Anode. Ανακτήθηκε τον Ιανουάριο του 2021 από το διαδικτυακό τόπο: [“https://www.tradesparq.com/products/931360/MMO-Tubular-Anode-manufacturers”](https://www.tradesparq.com/products/931360/MMO-Tubular-Anode-manufacturers)
20. Lottie’s Log (2010). “Cathodic Protection”. Ανακτήθηκε τον Ιανουάριο του 2021 από το διαδικτυακό τόπο: [“https://tridentlottie.com/engineering/cathodic-protection/”](https://tridentlottie.com/engineering/cathodic-protection/)
21. Marpo Group «ΜΑΡΠΟ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΠΛΟΙΩΝ & ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ Ε.Π.Ε.». Έγγραφο υλικό, το οποίο παραχωρήθηκε στα πλαίσια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας
22. Mihail-Vlad V. (2019). “Marine Impressed Current Cathodic Protection System”, “HIDRAULICA” (No. 4/2019), Magazine of Hydraulics, Pneumatics, Tribology, Ecology, Sensorics, Mechatronics . Ανακτήθηκε το Δεκέμβριο του 2020 από το διαδικτυακό τόπο: “ <https://hidraulica.fluidas.ro/2019/nr4/45-62.pdf>”
23. Ogo-Oluwa Obanijesu, E. (2009). “Modeling the H2S Contribution to Internal Corrosion Rate of Natural Gas Pipeline”, Energy sources Part A
24. Petrakis, V. 2020. Mining and metallurgical Engineering of NTUA/ Technical advisor, Katradis SA. “Sacrificial Anodes, Calculations| Production” presentation
25. Randal, R. (2010). «*Elements of Ocean Engineering*», SNAME, 2nd Edition, Jersey City, New Jersey, U.S.A.
26. Report of Special Survey V & D/D at Daewoo Shipbuilding & Marine Eng. Co., Ltd Shanhaiguan (2018)
27. Ross, L. (2018). «*How to do Titanium alloys work on the shipbuilding industry*», Ανακτημένο στις 10-01-2021 από το διαδικτυακό τόπο: [“http://www.22titanium.com/how-do-titanium-alloys-work-on-the-shipbuilding-industry/”](http://www.22titanium.com/how-do-titanium-alloys-work-on-the-shipbuilding-industry/)

28. Sacrificial Anodes, “Aluminum and Zinc Alloyed Anode Catalogue”, Ανακτήθηκε το Φεβρουάριο του 2020 από το διαδικτυακό τόπο: “http://marpo.gr/?page_id=164”
29. Seal, Admin (2017). “*Factors influencing Rate of Corrosion*”. Ανακτήθηκε το Δεκέμβριο του 2020 από το διαδικτυακό τόπο: “<https://www.sealxpert.com/factors-influencing-rate-of-corrosion>”
30. Ship Spotting, Ship Information, Ship Photos and Shipping New. Ανακτήθηκε τον Ιανουάριο του 2021 από το διαδικτυακό τόπο: “<http://www.shipspotting.com/gallery/photo.php?lid=1742106>”
31. Słania, J. and Sacharz– Szewczyk, A. (2016). “Protective Coatings in the Power Boilers which are Used to Combust Waste – Surfacing Anticorrosive Layers”. Ανακτήθηκε το Δεκέμβριο του 2020 από το διαδικτυακό τόπο: “https://www.researchgate.net/publication/304997539_Protective_Coatings_in_the_Power_Boilers_which_are_Used_to_Combust_Waste_-_Surfacing_Anticorrosive_Layers”
32. Specialist casting Ltd. “Sacrificial Anodes”. Ανακτήθηκε τον Ιανουάριο του 2021 από το διαδικτυακό τόπο: “<https://www.specialistcastings.com/anodes/sacrificial-anodes/magnesium-anodes/>”
33. SPER Chemical Corporation. “Internal Corrosion within Water Distribution Systems”. Ανακτήθηκε το Δεκέμβριο του 2020 από το διαδικτυακό τόπο: “<https://www.sperchemical.com/polyphosphate/corrosion-inhibition/>”
34. Storch, Richard Lee, Hammon, Colin P., Bunch, Howard McRaven, Moore, Richard C. (2007). «*Ship Production*», SNAME, Jersey City, New Jersey, U.S.A.
35. Team The NavalArch (2017). «*Ship Corrosion – Cathodic Protection and Sacrificial Anodes*», ανακτημένο στις 10.1.2021 από το διαδικτυακό τόπο: “<https://thenavalarch.com/>”
36. Tezdogan, Tahsin, and Demirel, Yigit Kemal (2014). An overview of marine corrosion protection with a focus on cathodic protection and coatings. *Shipbuilding*, 65 (2), 49-59.
37. Thefitoutponton. “Canal Boat Planning Design & Build, Anodes”. Ανακτήθηκε τον Ιανουάριο του 2021 από το διαδικτυακό τόπο: “<https://www.thefitoutponton.co.uk/electrics/anodes/>”
38. Thomson, M. (2019). “The U.S. Navy's Titanium “Tin Can””, Ανακτημένο στις 29-11-20 από το διαδικτυακό τόπο: “<https://www.pogo.org/analysis/2019/01/the-u-s-navys-titanium-tin-can/>”
39. United States Naval Academy (1996). Class Notes, “Cathodic Protection Design”. Ανακτήθηκε τον Ιανουάριο του 2021 από το διαδικτυακό τόπο: “https://www.usna.edu/NAOE/files/documents/Courses/EN380/Course_Notes/Cathodic%20Protection%20Design.pdf”
40. Wuhan Corrtest Instruments Corp., Ltd. “Saturated Calomel Reference Electrode Sce” (2020). Ανακτήθηκε το Δεκέμβριο του 2020 από το διαδικτυακό τόπο: “<https://corrtest.en.made-in-china.com/product/csLmAtvuaekY/China-Saturated-Calomel-Reference-Electrode-Sce.html>”

41. Yunan Prawoto, Khaled M. Ibrahim, Wan Sani Wan Nik (2009). “Effect of ph and chloride concentration on the corrosion of duplex stainless steel”. Ανακτήθηκε το Δεκέμβριο του 2020 από το διαδικτυακό τόπο: [“https://www.researchgate.net/publication/238739911 Effect of ph and chloride concentration on the corrosion of duplex stainless steel”](https://www.researchgate.net/publication/238739911_Effect_of_ph_and_chloride_concentration_on_the_corrosion_of_duplex_stainless_steel)
42. Zainzinger, V. (2019). “Copper coatings keep ships clear from unwanted sea life but environmental concerns mean some are keen to move away from the metal. Can it be replaced?”. Ανακτήθηκε το Δεκέμβριο του 2020 από το διαδικτυακό τόπο: <https://www.chemistryworld.com/news/antifouling-coatings-cling-to-copper/3010011.article>
43. Βατάλης, Σ. Αργύρης (2009). *Επιστήμη & Τεχνολογία Υλικών*. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.
44. ΔιχηNET, (2007). «Η διάβρωση του σιδήρου». Ανακτήθηκε το Δεκέμβριο του 2020 από το διαδικτυακό τόπο: “ <http://users.sch.gr/marbagana/entheta/entheta03.html>”
45. Μηναδάκης, Χρήστος (2009). *Χημική Τεχνολογία*. Εκδόσεις Ίων, Αθήνα.
46. Παπαευθυμίου, Σπύρος Α. (2017). «*Τεχνολογία Υλικών*», Β΄ Έκδοση, Ίδρυμα Ευγενίδου, Αθήνα.