



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΚΑΙ ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΕΜΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΑΛΑΝΤΩΣΕΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Συγκρίσεις Πακέτων Συνοριακών Στοιχείων για Καθοδική Προστασία

Γεώργιος-Χρήστος Πέππας

Αριθμός Μητρώου: 1026727

Επιβλέπων :Πολύζος Δημοσθένης, Καθηγητής

Διπλωματική εργασία υποβληθείσα στο Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών του
Πανεπιστημίου Πατρών

ΠΑΤΡΑ, Φεβρουάριος 2022

Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών
Πέππας Γεώργιος-Χρήστος

© 2022 – Με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος

Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών – [Τομέας Εφαρμοσμένης Μηχανικής,
Τεχνολογίας Υλικών και Εμβιομηχανικής]



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΚΑΙ ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

[ΤΟΜΕΑΣ]

[ΟΝΟΜΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ]

Η παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάστηκε

από τον

Πέππα Γεώργιο-Χρήστο

με αριθμό μητρώου 1026727

την ογδόη Μαρτίου 2022

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας δεν υποδηλοί την αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα.
Κατά τη συγγραφή τηρήθηκαν οι αρχές της ακαδημαϊκής δεοντολογίας.

Συγκρίσεις Πακέτων Συνοριακών Στοιχείων για Καθοδική Προστασία

Πέππας Γεώργιος-Χρήστος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διάβρωση είναι ένα φυσικό φαινόμενο που προσβάλλει και καταπονεί κατασκευές οι οποίες λειτουργούν σε διαβρωτικό περιβάλλον. Οι μηχανολογικές κατασκευές κατά το πλείστον λειτουργούν σε τέτοια περιβάλλοντα, όπως υποθαλάσσιες κατασκευές, κατασκευές που βρίσκονται στο υπέδαφος ακόμα και ο ατμοσφαιρικός αέρας προκαλεί διάβρωση. Επομένως η προστασία από την διάβρωση αποτελεί μείζον ζήτημα. Η καθοδική προστασία αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδο προστασίας μετάλλων από την διάβρωση. Υπάρχουν δύο τύποι καθοδικής προστασίας, η μέθοδος των καταναλισκόμενων ανοδίων και η μέθοδος του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Αμφότερες οι δυο περιπτώσεις προστατεύουν την κατασκευή με την μετατροπή αυτής σε κάθοδο. Η σχεδίαση συστημάτων καθοδικής προστασίας απαιτεί των ακριβή καθορισμό του ηλεκτρικού δυναμικού και της πυκνότητας ρεύματος στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Επομένως η άρτια και ορθή μοντελοποίηση του προβλήματος αποτελεί σημαντικό ζήτημα. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι για την μοντελοποίηση προβλημάτων καθοδικής προστασίας είναι η μέθοδος των συνοριακών στοιχείων (ΜΣΣ), η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων (ΜΠΣ). Η μέθοδος των συνοριακών στοιχείων αποτελεί μία ιδανική μέθοδο για την μοντελοποίηση και επίλυση των συγκεκριμένων προβλημάτων καθώς μοντελοποιεί το πλέγμα μόνο των συνόρων και όχι ολόκληρου του χώρου του ηλεκτρολύτη σε αντίθεση με την μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Επομένως με την χρήση της μεθόδου των συνοριακών στοιχείων επιτυγχάνεται καλύτερη και ακριβέστερη μελέτη των προβλημάτων καθοδικής προστασίας

καθώς και εξοικονόμηση υπολογιστικού χρόνου. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο λογισμικά το COMSOL Multiphysics και το FEAC'S PITHIA για την επίλυση προβλημάτων καθοδικής προστασίας με ΜΣΣ. Τα αποτελέσματα αυτών συγκρίθηκαν με αποτελέσματα αναλυτικών λύσεων που προέκυψαν από αλγόριθμο που αναπτύχθηκε στο MATLAB.

Λέξεις κλειδιά :

Καθοδική Προστασία, Διάβρωση, Μέθοδος των Συνοριακών Στοιχείων, Καταναλισκόμενα Ανόδια, Μέθοδος Εφαρμοζόμενου Ρεύματος.

Boundary Element Software Packages for Solving Cathodic Protection Problems

Peppas Georgios-Christos

ABSTRACT

Corrosion is a natural phenomenon that occurs in metals when those are located in corrosive environments. Metals used for mechanical purposes are meant to be working in corrosive environments as offshore structures, subsoil provision even the atmospheric air is corrosive for metals. Therefore, a method to protect metals from corroding is necessary. Cathodic protection is a widely known method that protect metals from corroding. Cathodic protection is divided in two major protection categories. The first one is the method of sacrificial anodes and the second one is the method of impressed current density. Both those methods tend to protect the metal by converting the metal into a cathode. Designing a cathodic protection system requires an accurate determination of the electric potential and the current density, at the electrodes surfaces. Hence a proper modeling for the problem is extremely important. The most common methods to model a cathodic protection problem is the Boundary Element Method (BEM) and the Finite Element Method (FEM). The boundary element method is an ideal method to model and solve cathodic protection problems owning the fact that meshes only the boundary of the electrodes, in comparison to the finite element method that models the whole domain of the problem. In conclusion the boundary element method manages a more accurate analysis of the problem, with precise results and less computation time. For this project COMSOL Multiphysics and FEAC'S PITHIA was used, to simulate cathodic protection problems with BEM. The results

from those two programs have been compared with the analytical results, which have been solved in a MATLAB developed programs.

Keywords:

Cathodic Protection, Corrosion, Boundary Element Method, Sacrificial Anodes, Impressed Current Cathodic Protection

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	V
ABSTRACT	VII
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	XIII
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	2
1.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	6
1.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΕΙΔΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	9
1.3.1 ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	10
1.3.2 ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	11
1.3.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟ	12
1.3.4 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΟΙΛΟΤΗΤΩΝ	13
1.3.5 ΡΕΥΣΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	15
1.3.6 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΣΠΗΛΑΙΩΣΗ	16
1.3.7 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΠΑΛΙΝΔΡΟΜΗΣΗΣ	17
1.3.8 ΠΕΡΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	18
1.3.9 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗΣ	19
1.3.10 ΑΠΟΚΡΑΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ.....	20
1.3.11 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ.....	21
1.3.12 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΚΟΠΩΣΗ	23
2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	25
2.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	25
2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΗΜΙ-ΚΕΛΙΑ	30
2.2.1 ΗΜΙ-ΚΕΛΙΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΕΙΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ	32
2.3 ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ	35
2.4 ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΗΜΙ-ΚΕΛΙΩΝ.....	38

2.5	ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ	39
3	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	41
3.1	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ	41
3.1.1	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ EVANS	42
3.2	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΡΟΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ BUTLER-VOLMER ΚΑΙ TAFTEL	44
4	ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ	47
4.1	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ	47
4.1.1	ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΛΙΣΚΟΜΕΝΗΣ ΑΝΟΔΟΥ	
	51	
4.1.2	ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ	53
4.1.3	ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ	55
4.1.4	ΚΑΤΑΝΑΛΙΣΚΟΜΕΝΑ ΑΝΟΔΙΑ.....	57
4.1.5	ΑΝΟΔΙΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΟ ΡΕΥΜΑ	58
4.2	ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΡΟΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΙΚΑΝΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ	60
5	ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΥΠΩΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ.....	63
5.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	63
5.2	ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ	
	63	
6	ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΟΡΙΑΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΛΥΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ	67
6.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΝΟΡΙΑΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	67
6.2	ΟΛΟΚΛΗΡΩΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΟΡΙΑΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....	69
6.3	ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ	70

6.3.1	ΜΕΘΟΔΟΣ POINT COLLOCATION	72
6.3.2	ΜΗΤΡΩΑ ΤΩΝ ΟΛΟΚΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ	73
6.3.3	ΑΛΓΕΒΡΙΚΗ ΕΠΙΛΥΣΗ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ ΣΥΝΟΡΙΑΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ	74
7	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΣΥΝΟΡΙΑΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	77
7.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΕΠΙΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ	77
7.2	ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΗΜΙΑΠΕΙΡΟΥ ΠΑΡΑΛΛΗΛΟΓΡΑΜΜΟΥ.....	81
7.3	ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΟΜΟΚΕΝΤΡΩΝ ΗΜΙΚΥΛΙΝΔΡΩΝ	88
7.4	ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΟΜΟΕΠΙΠΕΔΩΝ ΠΑΡΑΛΛΗΛΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ	93
7.5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΠΑΚΕΤΩΝ.....	99
	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ	101
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	103

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Θα ήθελα σε αυτό το σημείο να ευχαριστήσω των επιβλέπων καθηγητή Πολύζο Δημοσθένη για την δυνατότητα διεξαγωγής μίας πολύ ενδιαφέρουσας έρευνας μέσω της οποίας έμαθα πάρα πολλά. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον υποψήφιο Διδάκτορα Δημήτρη Καλοβελώνη για την συνεχή βοήθεια και τις συμβουλές σχετικά με την εργασία καθώς και τις χρήσιμες ιδέες του. Τελικώς θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ευκαιρία που μου έδωσαν, να φοιτήσω στην σχολή της επιλογής μου στο Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών του Πανεπιστημίου της Πάτρας και την απεριόριστη στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διάβρωση είναι ένα φυσικό φαινόμενο, το οποίο εκτυλίσσεται ως η αλληλεπίδραση του μετάλλου με το περιβάλλον λειτουργίας του. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στις μηχανολογικές κατασκευές βρίσκονται συνήθως σε διαβρωτικά περιβάλλοντα επομένως η διάβρωση αποτελεί σύνηθες φαινόμενο. Η παρουσία της διάβρωσης οδηγεί σε αλλαγή των ιδιοτήτων των μετάλλων και αυτό μπορεί να προκαλέσει υποβάθμιση της λειτουργίας τους. Η διάβρωση των μετάλλων προκαλεί απώλεια ηλεκτρονίων και αποσύνθεση του υλικού σε πιο θερμοδυναμικά σταθερές ενώσεις όπως τα οξείδια, υδροξείδια, άλατα, ανθρακικά άλατα[1].

Από την περιβαλλοντική σκοπιά η διάβρωση είναι ένα ακόμα φυσικό εργαλείο ανακύκλωσης και ένας τρόπος να επέλθει το σύστημα σε μία πιο σταθερή κατάσταση. Από την οπτική του μηχανικού είναι μια καταστροφική διαδικασία η οποία μπορεί να αποτελέσει έναυσμα για τη δημιουργία ατελειών μέχρι και ολική αστοχία της κατασκευής. Σκοπός είναι η όσο το δυνατόν πληρέστερη προστασία της κατασκευής από τη διάβρωση.

Οι επιπτώσεις της διάβρωσης σε μια κατασκευή έχει αρκετές πτυχές [2].

- Οικονομικά, η απώλεια υλικού σε μία κατασκευή μπορεί να είναι καταστροφική όσον αφορά την λειτουργικότητα της. Ειδικά σε κατασκευές όπως οι σωληνώσεις, δεξαμενές, γέφυρες όπου βρίσκονται σε περιβάλλοντα εξαιρετικά διαβρωτικά.
- Ασφάλεια ανθρώπων ή περιουσίας εκτίθενται σε κίνδυνο όταν υπάρχει διάβρωση σε κατασκευές όπως γέφυρες, πλοία, αεροπλάνα.

- Από την περιβαλλοντική σκοπιά, η απώλεια υλικού και κυρίως μετάλλων και κραμάτων, τα οποία είναι ορυκτοί πόροι οδηγεί στην αυξημένη κατανάλωση φυσικών πόρων. Επομένως σε συνδυασμό με την ήδη αυξημένη κατανάλωση στο σύγχρονο πολιτισμό είναι απαραίτητο να επιδιώκεται ο περιορισμός δαπάνης των φυσικών πόρων.

1.1 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η διάβρωση όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι ένα φυσικό φαινόμενο επομένως δεν μπορεί να εξαλειφθεί, σκοπός είναι να προστατευτεί η κατασκευή όσο γίνεται καλύτερα [2].

Σαν ορισμό της διάβρωσης σύμφωνα με τον NACE(National Association of Corrosion Engineers) [2]:

“Η αποσύνθεση μιας ουσίας (συνήθως ενός μετάλλου), λόγω των αντιδράσεων αυτής με το περιβάλλον στο οποίο εκτίθεται.”

Από αυτό γίνεται αντιληπτό ότι περιβάλλοντα ικανά να προκαλέσουν διάβρωση σε ένα μέταλλο μπορεί να είναι πολλά. Επίσης η αντιμετώπιση του φαινομένου της διάβρωσης χρήζει γνώσης τόσο του μετάλλου, το οποίο διαβρώνεται όσο και του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Η ύπαρξη πολύ υψηλών θερμοκρασιών, πιέσεων, χλωριδίων, η ατμοσφαιρική, η παρουσία συγκεκριμένων διαβρωτικών ρευστών, η αυξημένη υγρασία είναι παράγοντες που προκαλούν διάβρωση. Ο πιο απλός και γνωστός τύπος διάβρωσης(στο σίδηρο) είναι η σκουριά [1].

Οι διαδικασίες διάβρωσης μπορούν να χωριστούν στις τρεις παρακάτω κατηγορίες:

- Χημική
- Βιοχημική

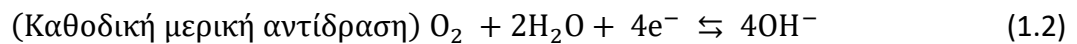
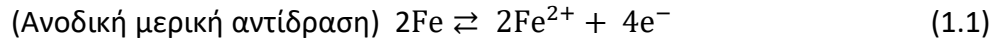
- Ηλεκτροχημική

Για να καταταχθεί μια διαδικασία διάβρωσης ως χημική θα πρέπει τα αντιδρώντα στοιχεία να έρθουν σε ηλεκτρική επαφή, προκειμένου να υπάρξει μεταφορά ηλεκτρονίων. Από θερμοδυναμικής σκοπιάς ορίζεται ως ο λόγος της εσωτερικής ενέργειας προς την ενέργεια ενεργοποίησης. Η χημική διάβρωση επέρχεται από την άμεση αντίδραση μεταξύ των ατόμων της επιφάνειας του μετάλλου και των στοιχείων που απαρτίζουν την διαβρωτική ουσία(ηλεκτρολύτη). Η διάβρωση του μετάλλου υπακούει στους ετερογενείς νόμους των χημικών αντιδράσεων. Παραδείγματα χημικής διάβρωσης είναι η διάβρωση από διαβρωτικά αέρια, λόγω υψηλών θερμοκρασιών[3], [1].

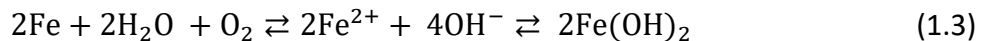
Η βιοχημική διάβρωση είναι ικανή να εμφανιστεί σε οποιοδήποτε περιβάλλον μπορούν να σχηματιστούν ιζήματα. Μία μεταλλική κατασκευή θαμμένη στο έδαφος ή σε αντίστοιχο περιβάλλον, στο οποίο υπάρχουν στάσιμα νερά με υψηλή ζήτηση σε οξυγόνο, έχει αυξημένες πιθανότητες να αναπτύξει βακτήρια θειικού άλατος και να υποστεί βιοχημική διάβρωση. Η βιοχημική διάβρωση εντοπίζεται συνήθως σε υπόγειους αγωγούς, δεξαμενές θαμμένες στο έδαφος (δεξαμενές καυσίμων πρατηρίων), καλώδια τηλεπικοινωνιών.[3]

Τέλος η ηλεκτροχημική διάβρωση, η οποία αποτελεί τη σημαντικότερη κατηγορία, δεδομένου ότι η διάβρωση μετάλλων κατά το πλείστον είναι μια ηλεκτροχημική διάβρωση. Συνήθως τα διαβρωτικά περιβάλλοντα σε μια ηλεκτροχημική διάβρωση είναι υδαρή και δρουν σαν τον ηλεκτρολύτη κατά την διαδικασία της διάβρωσης. Επομένως αποτελεί βασική προϋπόθεση η κατανόηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Μία ηλεκτροχημική διάβρωση περιγράφεται από δύο μερικές χημικές αντιδράσεις οι οποίες περιλαμβάνουν και τη μεταφορά ηλεκτρονίων. Η πρώτη χημική αντίδραση είναι η οξείδωση του μετάλλου και αποτελεί την ανοδική αντίδραση. Η δεύτερη χημική αντίδραση είναι η αναγωγή υδρογόνου ή νερού ή οξυγόνου και καθιστά την καθοδική αντίδραση. [3], [1]

Για παράδειγμα οι μερικές αντιδράσεις κατά τη διάβρωση του σιδήρου σε υδάτινο περιβάλλον[3]:

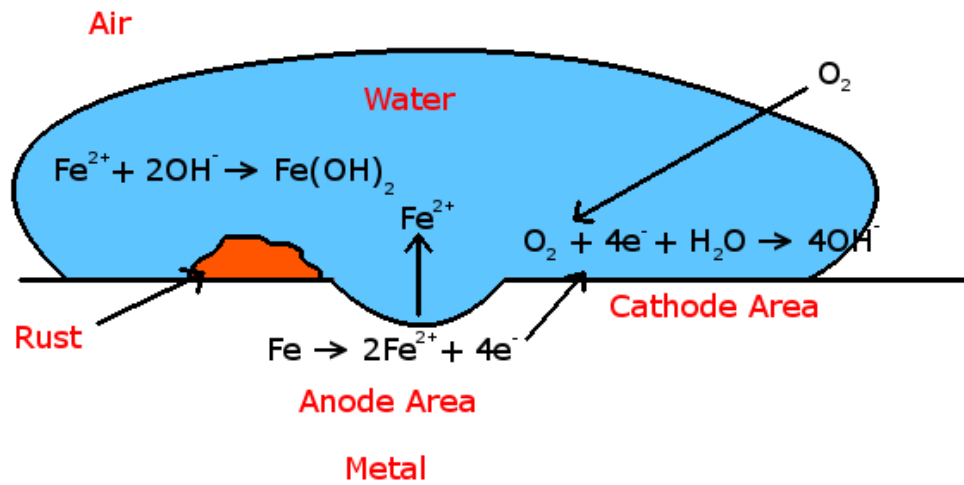


Τελικώς η αντίδραση που περιγράφει τη διάβρωση του σιδήρου σε υδάτινο περιβάλλον:

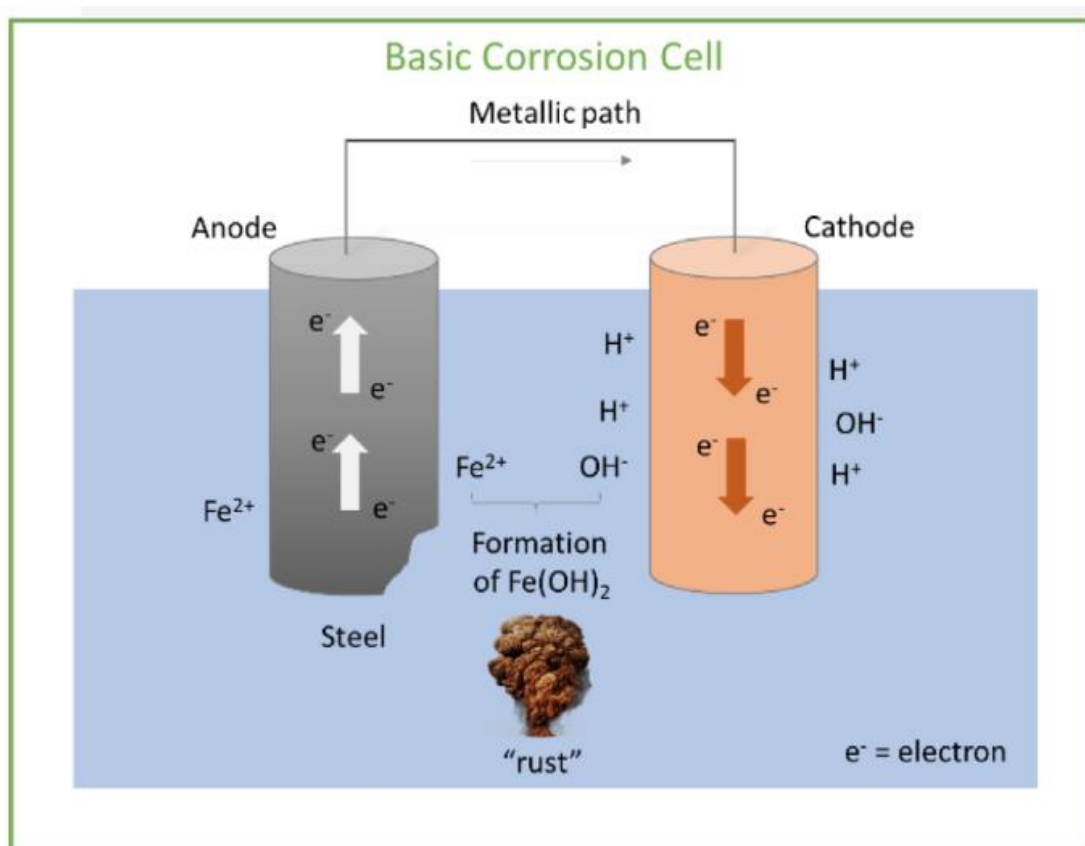


Επομένως όταν περιγράφεται η διαδικασία της διάβρωσης το ηλεκτρόδιο το οποίο οξειδώνεται ονομάζεται άνοδος(θετικό ηλεκτρόδιο) και χάνει ηλεκτρόνια. Αντίθετα το ηλεκτρόδιο το οποίο ανάγεται ονομάζεται κάθοδος(αρνητικό ηλεκτρόδιο). Δηλαδή όταν συνεχές ρεύμα διατρέξει τον ηλεκτρολύτη στον οποίο βρίσκονται τα ηλεκτρόδια, η κάθοδος προσλαμβάνει ηλεκτρόνια αντιθέτως η άνοδος χάνει ηλεκτρόνια και οξειδώνεται. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι η δημιουργία ρεύματος. Η μελέτη τέτοιων συστημάτων αποτελεί κομμάτι της ηλεκτροχημείας, όπου χημικές αντιδράσεις παράγουν ρεύμα και το αντίστροφο, η εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος προκαλεί χημικές αντιδράσεις.

Κάτι σημαντικό που δεν πρέπει να παραλειφθεί είναι ότι, η διάβρωση είναι μια ηλεκτροχημική διαδικασία η οποία απαιτεί την ταυτόχρονη παρουσία νερού, οξυγόνου και ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 1.1 Διάβρωση σιδήρου και δημιουργία σκουριάς.



Σχήμα 1.2 Ροή ηλεκτρικού ρεύματος(ηλεκτρονίων) σε απλό κελίο.

1.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Παραπάνω οι ομάδες κατηγοριοποίησης της διάβρωσης είχαν σαν κύριο άξονα διαφοροποίησης το περιβάλλον στο οποίο πραγματοποιείται και την διαδικασία που ακολουθεί. Στην βιβλιογραφία έχουν υπάρξει πολλοί διαφορετικοί τρόποι να γίνει κατηγοριοποίηση. Παρακάτω θα παρουσιαστούν οι τρεις γενικές κατηγορίες έτσι όπως έχουν δημοσιευτεί από τον NACE[4]:

- I. Διάβρωση εύκολα διακριτή με οπτική εξέταση.

II. Διάβρωση που ίσως χρειαστεί περαιτέρω μέσα εξέτασης.

III. Διάβρωση που απαιτεί τη χρήση μικροσκοπίου για την εντόπισή της.

Στις τρεις αυτές κατηγορίες ανήκουν όλα τα είδη διάβρωσης που μπορεί να αναπτυχθούν σε μία κατασκευή.

Στην πρώτη κατηγορία κατατάσσονται οι παρακάτω[4]:

- Ομοιόμορφη διάβρωση (uniform corrosion) κατά το μεγαλύτερο ποσοστό της επιφάνειας του μετάλλου με αποτέλεσμα την ομοιόμορφη απώλεια υλικού.
- Γαλβανική διάβρωση (galvanic corrosion) η οποία αναπτύσσεται λόγω της διαφοράς του τυπικού δυναμικού μεταξύ δύο μετάλλων που συνδέονται ηλεκτρικά σε ένα περιβάλλον όπου υπάρχει και ηλεκτρολύτης.
- Τοπική διάβρωση (localized corrosion) εμφανίζεται κυρίως σε διακριτές περιοχές του μετάλλου, όπως υποδηλώνει και το όνομά της προσβάλλει τοπικά και συνήθως το αποτέλεσμα είναι διάβρωση με βελονισμό(pitting), διάβρωση των κοιλοτήτων (crevice).

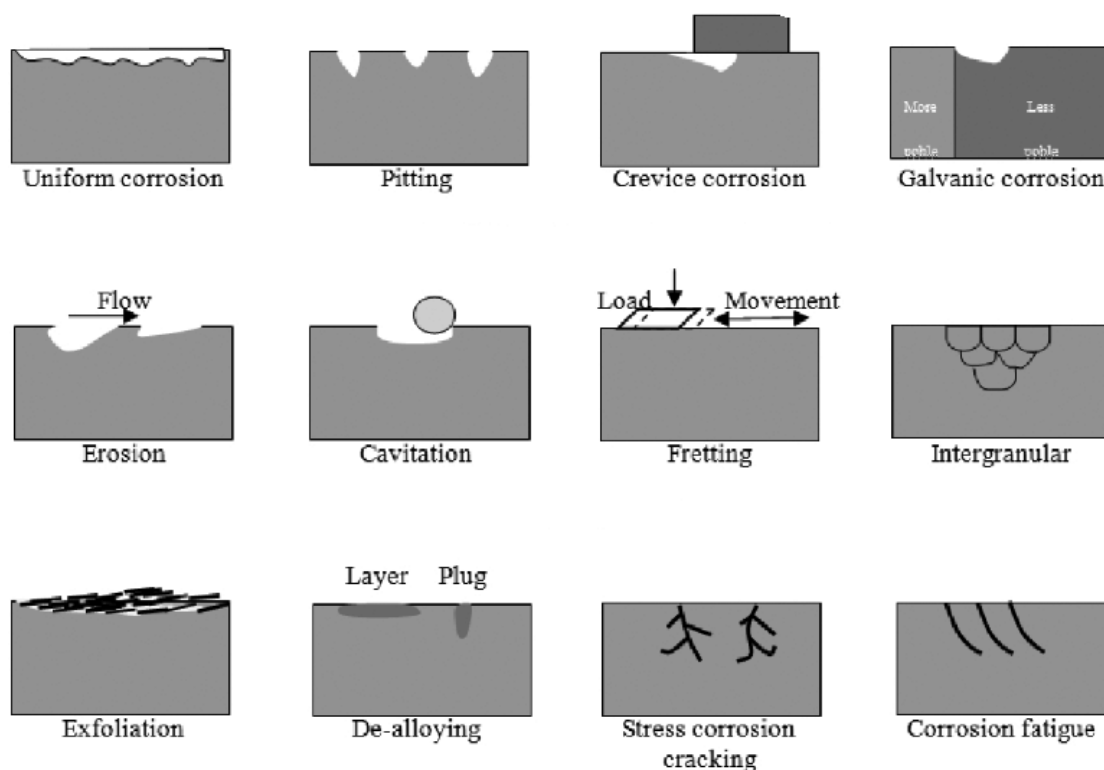
Στην δεύτερη κατηγορία όπου απαιτείται διαφορετικός τρόπος εξέτασης για την ύπαρξη διάβρωσης ανήκουν[4]:

- Διάβρωση που προκαλείται λόγω κάποιας ροής με αυξημένη ταχύτητα. Τέτοια είδη διάβρωσης είναι η ρευστομηχανική διάβρωση (erosion), η σπηλαίωση (cavitation), διάβρωση λόγω παλινδρόμησης (fretting).
- Περικρυσταλλική διάβρωση δηλαδή αναπτύσσεται διάβρωση στα όρια των κόκκων της κατασκευής, χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η περικρυσταλλική διάβρωση (intergranular), διάβρωση αποφλοίσωσης (exfoliation).
- Αποκραματοποίηση (dealloying) λόγω διάβρωσης, όταν σε διαβρωτικά περιβάλλοντα μεταβάλλεται η ποσότητα του ενός στοιχείου, κάποιου κράματος σαν

συνέπεια της διάβρωσης. Ένα πολύ σύνηθες παράδειγμα είναι η σταδιακή αποδόμηση του ορείχαλκου με την αφαίρεση του ψευδάργυρου από το κράμα (dezincification).

Στην τρίτη κατηγορία στην οποία πλέον οι τύποι διάβρωσης περιορίζονται στο μικροσκοπικό επίπεδο ανήκουν τα εξής είδη[4]:

- Η δημιουργία ρωγμών συχνά θεωρείται αποτέλεσμα μηχανικών φορτίσεων και ταυτόχρονη κόπωση λόγω διάβρωσης. Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται η διάβρωση υπό μηχανική τάση (stress corrosion cracking), διάβρωση με κόπωση (corrosion fatigue).
- Η διάβρωση λόγω υψηλών θερμοκρασιών (high temperature corrosion) η οποία συνδέεται με την δημιουργία οξειδίων. Διακριτά είδη διάβρωσης σε αυτήν την περίπτωση είναι η εσωτερική δημιουργία ρωγμών (internal attack).
- Η διάβρωση λόγω μικροβιακών δραστηριοτήτων (microbial effect's corrosion). Τέτοιες αντιδράσεις συχνά δημιουργούν οργανικά ή ανόργανα οξέα που είναι ικανά να προκαλέσουν τοπικά διάβρωση στο μέταλλο.



Σχήμα 1.3 Τυπικά παραδείγματα διάβρωσης των διαφόρων ειδών.

1.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΕΙΔΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Τα διαφορετικά αυτά είδη διάβρωσης αναπτύσσονται υπό διαφορετικές συνθήκες είτε περιβαλλοντικές είτε φόρτισης. Επίσης είναι πιθανό να αναπτυχθούν παραπάνω από μια μορφές διάβρωσης κατά μήκος μιας κατασκευής. Ακόμα το αποτέλεσμα της διάβρωσης του κάθε είδους είναι διαφορετικό. Για το λόγω αυτό θα γίνει ξεχωριστά μια συνοπτική περιγραφή των ειδών και των αντίκτυπών τους σε ένα μέταλλο παρακάτω.

1.3.1 ΟΜΟΙΟΜΟΡΦΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η ομοιόμορφη διάβρωση είναι η πιο γνωστή μορφή διάβρωσης. Το μέταλλο που έχει υποστεί τέτοιου είδους διάβρωση έχει χάσει υλικό ομοιόμορφα στο μεγαλύτερο τμήμα της επιφάνειάς του. Αποτελεί την πιο σημαντική μορφή διάβρωσης καθώς τόνοι υλικού (μετάλλων) καταστρέφονται καθημερινά. Ο ρυθμός με τον οποίο η ομοιόμορφη διάβρωση εξαπλώνεται μετριέται με διάφορες μονάδες, η πιο συνήθης είναι τα χιλιοστά/χρόνο (mm/year). Δηλαδή τα χιλιοστά υλικού που έχουν αφαιρεθεί ομοιόμορφα από όλη την επιφάνεια της κατασκευής[5].

Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα ομοιόμορφης διάβρωσης είναι η ατμοσφαιρική. Παρόλα αυτά δεν αποτελεί μεγάλο πρόβλημα για την βιομηχανία, διότι μπορεί να αντιμετωπιστεί πιο εύκολα και πιο οικονομικά, σε σύγκριση με άλλες μορφές διάβρωσης [6]. Η ομοιόμορφη διάβρωση είναι εύκολο να εντοπιστεί και είναι προβλέψιμη. Η προστασία μπορεί να γίνει με την μικρή αύξηση του πάχους (λίγα χιλιοστά) της κατασκευής σε σύγκριση με το πάχος του αρχικού σχεδιασμού με στόχο να ανταπεξέλθει στην απώλεια υλικού σε βάθος χρόνου, με την χρήση κατάλληλων υλικών ανά περιβάλλον, με την χρήση επικαλύψεων, με την χρήση απογορευτών, με καθοδική προστασία.



Σχήμα 1.4 Ομοιόμορφη διάβρωση σε δεξαμενή.

1.3.2 ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η γαλβανική διάβρωση αναπτύσσεται εξαιτίας της διαφοράς δυναμικού μεταξύ δύο ανόμοιων μετάλλων. Όταν δύο μέταλλα, ακόμα και όμοια, έρθουν σε ηλεκτρική επαφή υπό την παρουσία ενός ηλεκτρολύτη, δημιουργείται διαφορά δυναμικού και μετακίνηση ηλεκτρονίων (ρεύμα), με αποτέλεσμα το πιο ηλεκτραρνητικό μέταλλο να διαβρώνεται [7]. Κατά την διαδικασία αυτή το ένα μέταλλο μετατρέπεται σε άνοδο και διαβρώνεται γρηγορότερα σε σύγκριση με το αν διαβρωνόταν μόνο του, εν αντιθέσει με το άλλο μέταλλο που μετατρέπεται σε κάθοδο και διαβρώνεται με πιο αργό ρυθμό συγκριτικά αν διαβρωνόταν μόνο του.[3]

Πριτσίνια χαλκού σε μία χαλύβδινη ράβδο είναι ένα κλασσικό παράδειγμα γαλβανικής διάβρωσης. Ο κατάλληλος συνδυασμός υλικών περιορίζει σε μεγάλο βαθμό την εξάπλωση γαλβανικής διάβρωσης, η καθοδική προστασία είναι μια ακόμα λύση.



Σχήμα 1.5 Γαλβανική διάβρωση στις σπειρώσεις του χαλύβδινου σωλήνα στην συνδεσμολογία με ορειχάλκινο εξάρτημα.

1.3.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟ

Η διάβρωση με βελονισμό (pitting) αποτελεί μία από τις πιο επικίνδυνες μορφές διάβρωσης, καθώς είναι δύσκολο να εντοπιστεί παρόλο που το αποτέλεσμά της είναι εμφανές. Αυτό συμβαίνει διότι πλήττει το υλικό τοπικά εν αντιθέσει με την ομοιόμορφη διάβρωση που καταλαμβάνει έκταση σε όλη την επιφάνεια του υλικού, οπότε είναι πιο πιθανό να μην εντοπιστεί, δύσκολο να προβλεφθεί και να πραγματοποιηθεί ο κατάλληλος σχεδιασμός για να αντιμετωπιστεί. Το αντίκτυπο του συγκεκριμένου είδους, είναι η δημιουργία μικρών οπών τοπικά στο μέταλλο. Αυτό συνεπάγεται ότι η διάβρωση αυτού του είδους είναι ικανή να θέσει μη λειτουργική μία κατασκευή με πολύ μικρή απώλεια υλικού. Καθώς ακόμα και πολύ μικρές οπές σε μια μηχανολογική κατασκευή μπορεί να είναι καταστροφικές εξαιτίας των συγκεντρώσεων τάσεων που μπορούν να δημιουργηθούν.[3]

Η εκκίνηση της διάβρωσης με βελονισμό μπορεί να γίνει από την ανομοιομορφία στην μικροσκοπική δομή ενός μετάλλου, ή στην σύνθεση ενός κράματος, στην ύπαρξη μικρών ατελειών ή σημείων με μικρές τοπικές αστοχίες, στην κακή επικάλυψη από προστατευτικές

βαφές. Καθώς επίσης πολύ σημαντικό ρόλο έχει το περιβάλλον, η οξύτητα του ηλεκτρολύτη και η χαμηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου [4].

Η διάβρωση με βελονισμό συνήθως συνδυάζεται και με άλλες μορφές διάβρωσης. Οι υπόγειες σωληνώσεις ύδρευσης πλήττονται συχνά από διάβρωση με βελονισμό. Μερικοί τρόποι αντιμετώπισης του συγκεκριμένου είδους είναι η αλλαγή στην σύνθεση κάποιου κράματος αναλόγως με τις συνθήκες του εκάστοτε περιβάλλοντος, με προστατευτικές επικαλύψεις σωστά προσαρμοσμένες, ελέγχοντας και περιορίζοντας την επιθετικότητα του περιβάλλοντος στο οποίο θα λειτουργήσει η κατασκευή, με καθοδική προστασία[3].



Σχήμα 1.6 Διάβρωση με βελονισμό σε υπόγειο σωλήνα.

1.3.4 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΟΙΛΟΤΗΤΩΝ

Η διάβρωση των κοιλοτήτων είναι αποτέλεσμα συσσώρευσης οξυγόνου ή άλλων οργανικών και ανόργανων ιόντων στις κοιλότητες της κατασκευής. Η παραμονή των ενώσεων αυτών στο εσωτερικό της επιφάνειας του υλικού και η περιορισμένη αλληλεπίδραση, λόγω της στένωσης,

με το περιβάλλον προκαλούν την διάβρωση των κοιλοτήτων. Καθώς λαμβάνει χώρα το συγκεκριμένο είδος διάβρωσης το εσωτερικό της επιφάνειας διαβρώνεται και αποσυντίθεται δηλαδή μετατρέπεται σε άνοδο. Εν αντιθέσει με την εξωτερική επιφάνεια όπου μετατρέπεται σε κάθοδο και προστατεύεται.[5]

Προπομπός για την έναρξη αυτού του είδους διάβρωσης είναι συνήθως κάποια διεργασία στην επιφάνεια του υλικού είτε συγκολλήσεις, είτε συνδέσεις με ροδέλες, με φλάντζες, με σπειρώματα. Αυτές οι διεργασίες δημιουργούν μικρές κοιλότητες όπου αποτελούν χώρους ιδανικούς για την ανάπτυξη αυτής της διάβρωσης. Επομένως μερικοί μηχανισμοί, για την μείωση της πιθανότητας ανάπτυξης αυτού του είδους διάβρωσης, είναι η ηλεκτρική επεξεργασία επιφανειών με σκοπό την μείωση της πυκνότητας ρεύματος κατά την πόλωση σε θαλασσινό νερό. Χρήση μη απορροφητικών συνδέσμων (τσιμούχες, βίδες, κοχλίες). Τέλος η χρήση καλύτερα επεξεργασμένων κραμάτων[4].



Σχήμα 1.6 Διάβρωση των κοιλοτήτων σε φλάντζα από ανοξείδωτο χάλυβα από περιβάλλον εμπλουτισμένο σε χλώριο.

1.3.5 ΡΕΥΣΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η διαφορά στην κίνηση ενός διαβρωτικού ρευστού και της ακίνητης μεταλλικής επιφάνειας συνεισφέρει στην φθορά και διάβρωση του υλικού, αυτό ονομάζεται ρευστομηχανική διάβρωση. Το αποτέλεσμα σε αυξημένο στάδιο είναι η κατάληξη σε διάβρωση με βελονισμό, καθώς από αυτή πλήττονται κυρίως σωλήνες στους οποίους ρέει κάποιο διαβρωτικό υγρό.[5]

Η επιλογή των υλικών για τον περιορισμό της ρευστομηχανικής διάβρωσης είναι ο πρωταρχικός τρόπος αντιμετώπισης της. Επίσης η μείωση της ταχύτητας του ρέοντος υγρού ή η επιλογή μεγαλύτερης διαμέτρου μπορούν να βοηθήσουν στην αποφυγή αυτής της διάβρωσης καθώς προτιμάται στρωτή ροή του ρευστού. Ακόμα η αύξηση του πάχους βοηθά στην προστασία[8].

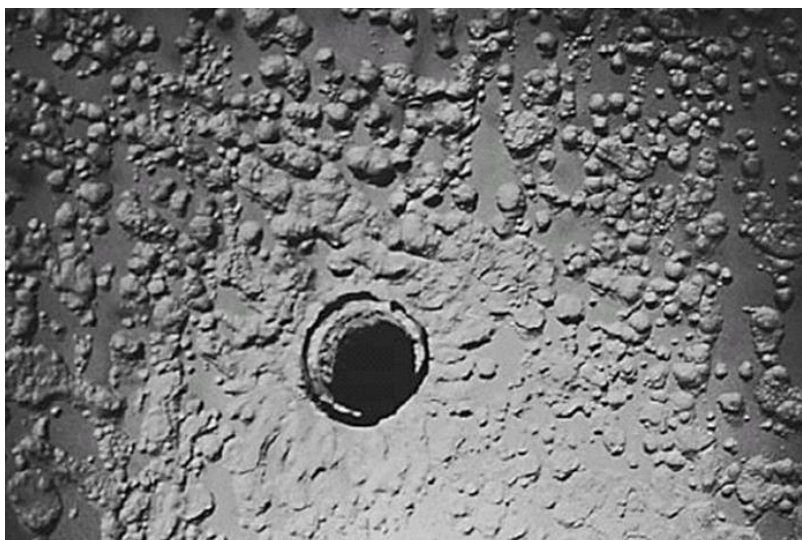


Σχήμα 1.6 Ρευστομηχανική διάβρωση σε εξάρτημα μηχανής πλύσης.

1.3.6 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΣΠΗΛΑΙΩΣΗ

Η διάβρωση με σπηλαιώση είναι ένα φαινόμενο το οποίο συμβαίνει όταν η πίεση λειτουργίας του υγρού πέσει κάτω από την πίεση των ατμών του υγρού, προκαλώντας φυσαλίδες που καταρρέουν με αυξανόμενη ταχύτητα στην επιφάνεια του υλικού με αποτέλεσμα την δημιουργία σπηλαιώσης.[5]

Βασικό μέτρο πρόληψης κατά αυτής της μορφής διάβρωσης θα πρέπει να είναι ο σχεδιασμός της κατασκευής με στόχο να αποφεύγεται η ύπαρξη του φαινομένου. Αυτό επιτυγχάνεται με την μείωση της υδροδυναμικής πίεσης και τον σχεδιασμό για την αποφυγή της πτώσης πίεσης χαμηλότερα της πίεσης του αερίου. Η χρήση ανθεκτικών επικαλύψεων και η καθοδική προστασία μπορούν να θεωρηθούν συμπληρωματικές μέθοδοι προστασίας[4].



Σχήμα 1.7 Διάβρωση με σπηλαιώση σε χάλυβα.

1.3.7 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΠΑΛΙΝΔΡΟΜΗΣΗΣ

Η διάβρωση παλινδρόμησης εμφανίζεται στις επιφάνειες που έχουν επαφή λόγω της κίνησής τους. Επιφάνειες εκτιθέμενες σε κραδασμούς είναι πιθανό να αναπτύξουν τέτοιου είδους διάβρωση. [5]

Αυτό συμβαίνει κυρίως σε μηχανήματα και συνδέσεις κοχλιών. Όταν δύο επιφάνειες δεν έχουν σχεδιαστεί να έρχονται σε επαφή κατά την λειτουργία τους αλλά αυτό συμβαίνει τότε αναπτύσσεται διάβρωση με παλινδρόμηση καθώς οι προστατευτικές βαφές φθείρονται και τα μέταλλα εκτίθενται σε διάβρωση διαφόρων ειδών, υπάρχει απώλεια υλικού λόγω της τριβής. Σημαντικό για την αποφυγή του συγκεκριμένου είδους είναι ο σωστός σχεδιασμός της

κατασκευής και των επιμέρους εξαρτημάτων και ο περιορισμός των δονήσεων και γενικότερων θορύβων[5].

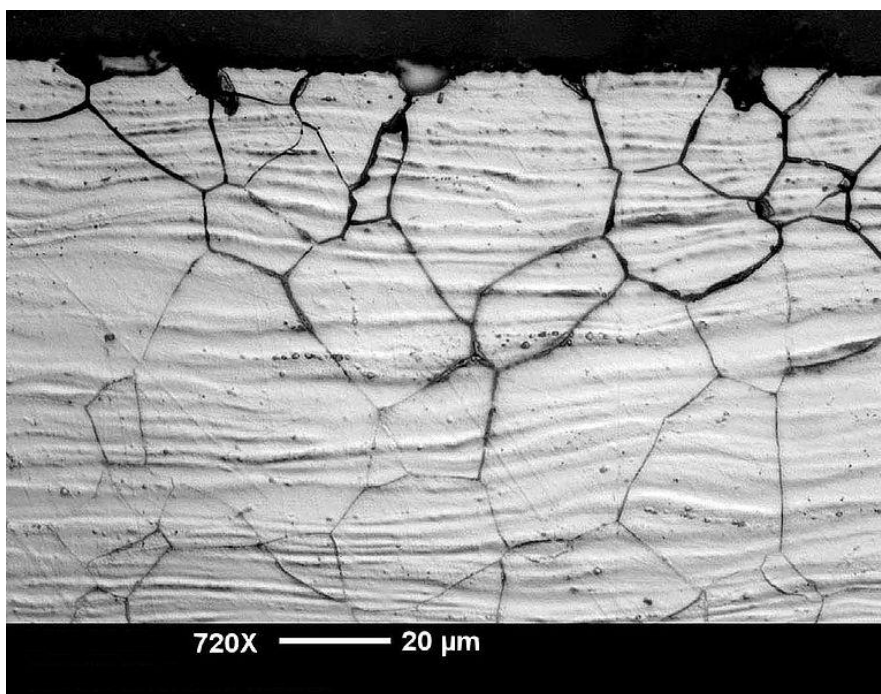


Σχήμα 1.8 Εξωτερικός δακτύλιος κυλινδρικού ρουλεμάν που έχει υποστεί διάβρωση παλινδρόμησης.

1.3.8 ΠΕΡΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Τα μέταλλα και τα κράματα σε μικροσκοπικό επίπεδο απαρτίζονται από κόκκους οι οποίοι διαχωρίζονται μεταξύ τους με διακριτά (για το μικροσκοπικό επίπεδο) όρια. Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι το είδος διάβρωσης που προσβάλλει αυτά τα όρια γειτονικών κόκκων χωρίς να επηρεάζει αισθητά το κύριο σώμα αυτών. Πρόκειται για μία διάβρωση που ξεκινάει σε μικροσκοπικό επίπεδο όμως η ανεξέλεγκτη ανάπτυξη της μπορεί να οδηγήσει μέχρι και σε μερική απόσπαση κόκκων λόγω της συνεχούς επιδείνωσης των ορίων τους, κάτι το οποίο συνεπάγεται απώλεια υλικού, δημιουργία ρωγμών και ατελειών.[5]

Η περικρυσταλλική διάβρωση συναντάται κυρίως σε κράματα ή σε μέταλλα που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία. Η περικρυσταλλική διάβρωση περιορίζεται με την αλλαγή της σύστασης του κράματος, την σωστή και αργή ψύξη του κράματος ή του μετάλλου έπειτα από μία θερμική επεξεργασία και τέλος με θερμική επεξεργασία (ανόπτηση) [5].



Σχήμα 1.9 Περικρυσταλλική διάβρωση σε μικροσκοπικό επίπεδο.

1.3.9 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗΣ

Η διάβρωση αποφλοίωσης θα μπορούσε να θεωρηθεί παρακλάδι της περικρυσταλλικής διάβρωσης. Αυτό το είδος συναντάται κυρίως σε κατασκευές στις οποίες καταπονούνται από ισχυρά φορτία δυνάμεων. Αποτέλεσμα αυτών των φορτίων είναι η αποφλοίωση (ξεφλούδισμα) των υλικών. Χαρακτηρίζεται από λεπτές στρώσεις υλικού μη διαβρωμένες και άλλες παχύτερες οι οποίες έχουν διαβρωθεί, λόγω αυτού το μέταλλο διογκώνεται. Οι τρόποι για να προστατευτεί

μία κατασκευή από την παραπάνω διάβρωση είναι η αλλαγή στην σύσταση του κράματος ή οι θερμικές επεξεργασίες όταν υλοποιούνται με τον κατάλληλο τρόπο.[5]



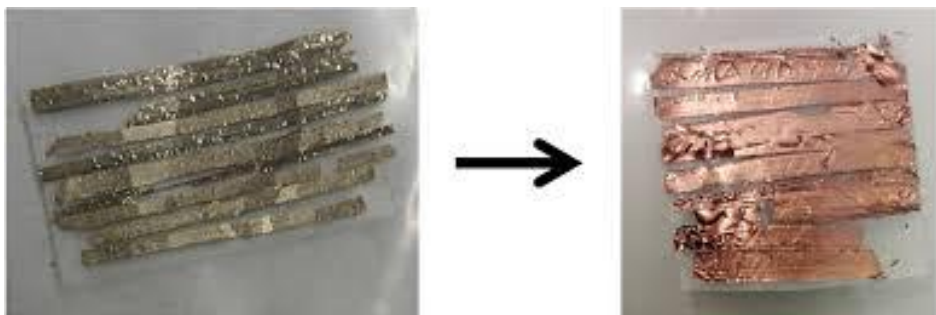
Σχήμα 1.10 Διάβρωση με αποφλοίωση.

1.3.10 ΑΠΟΚΡΑΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ

Η αποκρυσταλλοποίηση είναι η διαδικασία διάβρωσης κατά την οποία αφαιρείται επιλεκτικά το ένα εκ των στοιχείων που συνθέτουν ένα κράμα λόγω των συνθηκών που επικρατούν στο περιβάλλον που βρίσκεται το κράμα. Ένα πολύ σύνηθες παράδειγμα του συγκεκριμένου

φαινομένου είναι η σταδιακή αποσύνθεση του ορείχαλκου, με την συνεχή αφαίρεση του ψευδάργυρου[9].

Η κατάλληλη επιλογή υλικών αποτελεί τον βασικότερο πυλώνα προστασίας ενός κράματος από την αποκραματοποίηση. Επομένως συνιστάται η χρήση υλικών ανθεκτικών στις συνθήκες που θα λειτουργήσει το κράμα[8].



Σχήμα 1.11 Αποκραματοποίηση κράματος Cu-Mg-Ca[9].

1.3.11 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ

Η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση είναι το αποτέλεσμα της συνδυασμένης παρουσίας εφελκυστικών δυνάμεων και διαβρωτικού περιβάλλοντος. Υπό την παρουσία του συγκεκριμένου τύπου διάβρωσης είναι πιθανό να δημιουργηθούν ρωγμές και αστοχίες του υλικού σε τάσεις πολύ χαμηλότερες του ορίου αντοχής τους. Οι τάσεις που μπορούν να ενεργοποιήσουν το συγκεκριμένο είδος μπορεί να είναι είτε απευθείας εφαρμοζόμενες στην κατασκευή τάσεις είτε υπό την μορφή εναπομεινάντων τάσεων, που προκλήθηκαν από την ψυχρή ή θερμική επεξεργασία αυτής. Συνήθως η επιφάνεια του υλικού παραμένει ανέγγιχτη αλλά ρωγμές αναπτύσσονται στο εσωτερικό του υλικού.[3],[5]

Η προστασία από τον συγκεκριμένο τύπο διάβρωση είναι αρκετά δύσκολη καθώς επηρεάζεται και από τις συνθήκες λειτουργίας του υλικού και από τις μηχανικές φορτίσεις με τις οποίες καταπονείται, ως αποτέλεσμα αποτελεί ένα πολύ σύνθετο πρόβλημα και η λύση του δεν μπορεί να είναι καθολική. Επομένως στην επιλογή του κατάλληλου υλικού ή κράματος πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν και οι δύο παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω (περιβάλλον/φορτίσεις). Με καθοδική προστασία επίσης μπορεί να προστατευτεί μία κατασκευή από διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση κυρίως στην προστασία της από τον διαβρωτικό περιβάλλον[5].





Σχήμα 1.12 Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (a) στο μικροσκοπικό επίπεδο (b) σε υπόγειο αγωγό.

1.3.12 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΚΟΠΩΣΗ

Η διάβρωση με κόπωση είναι το επακόλουθο της δράσης εναλλασσόμενων ή κυκλικών φορτίων κατά συνέπεια τάσεων, σε μία κατασκευή που λειτουργεί σε διαβρωτικό περιβάλλον. Θεωρείται ότι με την διαδικασία της κόπωσης φθείρεται το λεπτό προστατευτικό προφίλ που εμποδίζει την γρήγορη ανάπτυξη της διάβρωσης, με αποτέλεσμα να αυξάνει ο ρυθμός διάβρωσης [3].

Παρομοίως με την προηγούμενη κατηγορία διάβρωσης είναι εξαιρετικά δύσκολο να προβλεφθεί και να περιοριστεί καθώς έχει αρκετούς παράγοντες που την επηρεάζουν. Μερικά μέτρα πρόληψης είναι ο περιορισμός των κύκλων φόρτισης και η μείωση των φορτίων,

κατάλληλος σχεδιασμός γεωμετρία στα κρίσιμα σημεία της κατασκευής, χρήση σε λιγότερο διαβρωτικά περιβάλλοντα, σωστή κατεργασία υλικού με σκοπό να μην έχει εναπομείναντες τάσεις στο εσωτερικό του [8].



Σχήμα 1.13 Άξονας που έχει υποστεί διάβρωση με κόπωση.

2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η θερμοδυναμική είναι η επιστήμη που μελετά τις ροές ενέργειας. Επομένως μέσω αυτής προβλέπεται αν μία διαδικασία διάβρωση καθίσταται δυνατή, υπό ποιες συνθήκες σε ένα περιβάλλον και πως θα πρέπει να προστατευτεί η κατασκευή από αυτήν. Η ροή της ενέργειας στην περίπτωση της διάβρωσης παίρνει την μορφή του ηλεκτρισμού. Αντίστοιχα ο ρυθμός διάβρωσης προβλέπεται από την ηλεκτροχημική κινητική (η οποία θα αναλυθεί σε επόμενο κεφάλαιο).

2.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η διαδικασία της ηλεκτροχημικής διάβρωσης όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο (1.1) αποτελείται από δύο μερικές χημικές αντιδράσεις, μία ανοδική, μία καθοδική. Για τον καθορισμό της έκτασης της διεργασίας, εξετάζεται η μεταβολή ενέργειας των μερικών αντιδράσεων καθώς είναι η κινητήρια δύναμη της διάβρωσης.

Η θερμοδυναμική της διάβρωσης αποτυπώνει μία ποσοτική σχέση μεταξύ της ηλεκτρικής ενέργειας, που παράγεται ή καταναλώνεται κατά την διαδικασία της διάβρωσης και της χημικής ενέργειας. Για παράδειγμα η αντίδραση της διάβρωσης του σιδήρου σε όξινο περιβάλλον είναι η εξής[3] :



Στην περίπτωση διάβρωσης του σιδήρου σε όξινα περιβάλλοντα απελευθερώνει υδρογόνο χωρίς να σχηματίζεται κάποιο φιλμ οξειδίου στην επιφάνεια για την προστασία του σιδήρου. Η χημική αντίδραση (2.1) χωρίζεται στις δύο μερικές αντιδράσεις [8]:



Οι σχέσεις (2.2), (2.3) αποτελούν την ανοδική μερική αντίδραση και την καθοδική μερική αντίδραση αντίστοιχα. Μέσω των χημικών αντιδράσεων αυτών παρατηρείται ότι άτομα σιδήρου χάνουν ηλεκτρόνια και μετατρέπονται σε ιόντα σιδήρου, ενώ ιόντα υδρογόνου προσλαμβάνουν αυτά τα ηλεκτρόνια και παράγουν υδρογόνα.

Το θερμοδυναμικό δυναμικό ενός συστήματος καθορίζει και την σταθερότητα της κατάστασης του συστήματος. Για την έκφραση του δυναμικού αυτού ορίστηκε το μέγεθος της ελεύθερης ενθαλπίας (ελεύθερη ενέργεια) Gibbs (G). Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs στην ανάλυση θερμοδυναμικών φαινομένων και ιδιαίτερα των διαδικασιών διάβρωσης είναι η πιο σημαντική μεταβλητή. Στην περίπτωση ισόθερμων και ισοβαρών διεργασιών, όπου αποτελούν τις συνθήκες των περισσοτέρων διαδικασιών διάβρωσης όπως και της διάβρωσης που εκφράζεται από την εξίσωση (2.1), η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας Gibbs ισοδυναμεί με το ωφέλιμο έργο της διεργασίας. Ως εκ τούτου ισχύει [10] :

$$G = U + PV - TS \quad (2.4)$$

Λόγω της σταθερής πίεσης κατά την διεργασία[10] :

$$G = H + TS \quad (2.5)$$

Από τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο η σχέση (2.5) μετατρέπεται [10] :

$$dG \leq -SdT + VdP \quad (2.6)$$

Από την σχέση (2.6) προκύπτει ότι αν πίεση P και θερμοκρασία T διατηρηθούν σταθερές η ελεύθερη ενέργεια Gibbs λαμβάνει την ελάχιστη τιμή της η οποία ισούται με το 0. Επίσης η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας, μέσω της σύμβασης, είναι αρνητική ποσότητα κατά την αυθόρμητη κατεύθυνση μίας αντίδρασης.

Το σύστημα είναι πιθανό να υποβληθεί τόσο σε μηχανικό έργο (PV) όσο και σε ηλεκτρικό έργο (W). Επομένως η (2.6), θα κρατηθεί η περίπτωση της ισότητας για την περαιτέρω θερμοδυναμική ανάλυση, εκφράζεται ως [3]:

$$dG = -SdT + VdP - dW \quad (2.7)$$

Το αρνητικό πρόσημο στο ηλεκτρικό έργο υποδεικνύει την κατανάλωση του από το σύστημα. Στην περίπτωση ισόθερμων και ισοβαρών διεργασιών μπορεί να διατυπωθεί ως :

$$-dG_{T,P} = dW \quad (2.8)$$

Συνεπώς στην περίπτωση της διάβρωσης η μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ισούται με το ηλεκτρικό έργο W . Το ηλεκτρικό έργο εκφράζεται διαφορετικά :

$$W = nFE \quad (2.9)$$

$$dW = nFdE \quad (2.10)$$

Άρα η (2.8) μέσω της (2.10)

$$dG_{T,P} = -nFdE \quad (2.11.1)$$

$$dG^o = -nFdE^o \quad (2.11.2)$$

Όπου E είναι η ηλεκτρεγερτική δύναμη, F η σταθερά Faraday και n είναι τα moles ηλεκτρονίων που μεταφέρονται, καθώς το φορτίο ορίζεται για ένα mole της αντίδρασης, στις πρότυπες συνθήκες το μετρούμενο δυναμικό συμβολίζεται ως E^o .

Καθώς η διαδικασία της διάβρωσης λαμβάνει χώρα οι συγκεντρώσεις των στοιχείων μεταβάλλονται μεταξύ τους. Κατ' επέκταση οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος εξαρτώνται από την σύσταση όπως και την θερμοκρασία και την πίεση. Καθίσταται λοιπόν αναγκαίο να εκφραστεί η ελεύθερη ενθαλπία αναλογικά με των αριθμό γραμμομορίων που συμμετέχουν στις αντιδράσεις [10]:

$$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP + \sum_i \left[\frac{\delta(nG)}{\delta n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \quad (2.12)$$

Η παράγωγος της ποσότητας nG στον τελευταίο όρο της εξίσωσης (2.12) ως προς τα moles των στοιχείων οξείδωσης και αναγωγής που συμμετέχουν στην αντίδραση ορίζεται ως το χημικό δυναμικό μ_i :

$$\mu_i = \left[\frac{\delta(nG)}{\delta n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (2.13)$$

Με αντικατάσταση στην (2.12) :

$$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.14)$$

Στην συνήθη περίπτωση των σταθερών θερμοκρασιών και πιέσεων [10] :

$$d(nG)_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.15)$$

Ολοκληρώνοντας :

$$G_{T,P} = \sum \mu_i n_i \quad (2.16)$$

Καταλήγοντας στην τελική σχέση μεταξύ ελεύθερης ενθαλπίας και ρεύματος λαμβάνοντας υπόψιν των αριθμών των moles που μεταφέρονται [10] :

$$\Delta G_{T,P} = -nF dE = \sum \mu_i n_i \quad \text{ή} \quad nFE = -\sum \mu_i n_i \quad (2.17)$$

2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΗΜΙ-ΚΕΛΙΑ

Για την περαιτέρω και βαθύτερη κατανόηση των διαδικασιών διάβρωσης θα πρέπει αρχικά να αναλυθεί η περίπτωση των ημι-κελίων, καθώς και έννοιες όπως το δυναμικό ηλεκτροδίου, ηλεκτροχημική σειρά.

Αν μία ράβδος ενός μετάλλου π.χ. ψευδάργυρου βυθιστεί σε ένα διάλυμα π.χ. νερό το οποίο περιέχει ιόντα ψευδάργυρου δημιουργείται διαφορά δυναμικού μεταξύ της ράβδου και του διαλύματος. Η αναμενόμενη αντίδραση είναι να φύγουν ιόντα από την ράβδο και να μεταβούν στο διάλυμα με αποτέλεσμα το μέταλλο να φορτίζεται αρνητικά [8].



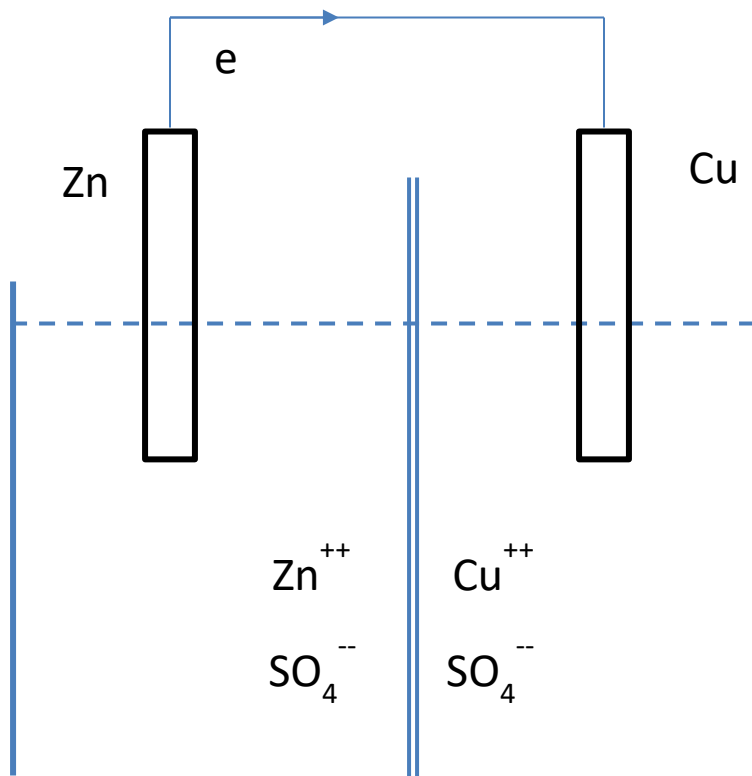
Το δυναμικό του ηλεκτροδίου, δηλαδή το δυναμικό μεταξύ της ράβδου και του διαλύματος εξαρτάται από την φύση του μετάλλου και την συγκέντρωση ιόντων του μετάλλου στο διάλυμα.

Σε άλλη περίπτωση, με την χρήση διαφορετικού μετάλλου π.χ. χαλκού παρατηρείται ότι η ράβδος φορτίζεται θετικά σε σχέση με το διάλυμα. Στην παρούσα περίπτωση λαμβάνει χώρα η αντίθετη αντίδραση, μεταλιόντα φεύγουν από το διάλυμα και εναποτίθενται στην επιφάνεια του μετάλλου όπου προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια [8].



Αυτές οι δύο διαδικασίες στην περίπτωση που συνεχίσουν να δρουν απομονωμένα, σχετικά γρήγορα καταλήγουν στην κατάσταση ισορροπίας. Αλλά αν ενωθούν οι δύο ράβδοι μεταξύ τους με ένα λεπτό σύρμα και τα διαλύματα στα οποία είναι βυθισμένα εξακολουθούν να παραμένουν

διαχωρισμένα με την χρήση μίας πορώδους μεμβράνης τότε έχει δημιουργηθεί ένα κύκλωμα [11].



Σχήμα 2.1 Σύνδεση των δύο ράβδων με λεπτό σύρμα και μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω αυτού.

Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης ηλεκτρονίων που δημιουργούνται στο αριστερό ημι-κελίο από την αντίδραση (2.18) δεν συσσωρεύονται πια στη ράβδο του ψευδαργύρου αλλά μετακινούνται μέσω του σύρματος στο χάλκινο ηλεκτρόδιο. Επομένως η συνολική αντίδραση του κελίου [11] :



Εν τέλει με αυτή την σύνδεση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων το αποτέλεσμα είναι ο ψευδάργυρος να οξειδώνεται και ο χαλκός να ανάγεται.

Η τάση ενός στοιχείου να οξειδωθεί ή να αναχθεί σε περίπτωση σύνδεσής του σε ένα γαλβανικό κελίο μπορεί να μετρηθεί με την σύνδεση δύο ημι-κελίων από τα οποία το δυναμικό του ενός είναι γνωστό.

2.2.1 ΗΜΙ-ΚΕΛΙΟ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΕΙΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

Με βάση την σύμβαση της Διεθνούς Ένωσης Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (I.U.P.A.C.) έχει οριστεί ως πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (Standard Hydrogen Electrode SHE). Σύμφωνα με το παραπάνω ηλεκτρόδιο καθορίζονται τα δυναμικά των υπολοίπων ηλεκτροδίων και ημιστοιχείων[12].

Η διάταξη του προτύπου αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο Pt (λευκόχρυσου) σε σχήμα λεπτού τετραγωνικού φύλλου. Το ηλεκτρόδιο είναι βυθισμένο σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Με έναν γυάλινο σωλήνα τροφοδοτείται ασταμάτητα υδρογόνο σε μορφή αερίου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αντιδρά ο λευκόχρυσος με τα μόρια του υδρογόνου και να τα διασπά σε ανιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Το δυναμικό ισορροπίας αυτής της οξειδοαναγωγής καθορίστηκε ίσο με το μηδέν και το ηλεκτρόδιο αναφοράς του υδρογόνου ως πρότυπο για την σύγκριση και τον υπολογισμό όλων των υπολοίπων[12].

Είναι σημαντικό να σημειωθούν ότι η πίεση του αερίου του υδρογόνου βρίσκεται στην 1atm, η θερμοκρασία στους 25 °C και τέλος το διάλυμα του οξέος έχει συγκέντρωση 1 M [12].

Electrode Reaction		e° (V vs. SHE)	$\left(\frac{dE^{\circ}}{dT}\right) \times 10^3 \left(\frac{V}{^{\circ}C}\right)$
$Li^{+} Li$	$Li^{+} + e^{-} = Li$	-3.045	-0.534
$Rb^{+} Rb$	$Rb^{+} + e^{-} = Rb$	-2.925	-1.245
$Cs^{+} Cs$	$Cs^{+} + e^{-} = Cs$	-2.923	-1.197
$K^{+} K$	$K^{+} + e^{-} = K$	-2.925	-1.080
$Ra^{2+} Ra$	$Ra^{2+} + 2e^{-} = Ra$	-2.916	-0.59
$Ba^{2+} Ba$	$Ba^{2+} + 2e^{-} = Ba$	-2.906	-0.395
$Ca^{2+} Ca$	$Ca^{2+} + 2e^{-} = Ca$	-2.866	-0.175
$Na^{+} Na$	$Na^{+} + e^{-} = Na$	-2.714	-0.772
$La^{3+} La$	$La^{3+} + 3e^{-} = La$	-2.522	+0.085
$Mg^{2+} Mg$	$Mg^{2+} + 2e^{-} = Mg$	-2.363	+0.103
$Be^{2+} Be$	$Be^{2+} + 2e^{-} = Be$	-1.847	+0.565
$Al^{3+} Al$	$Al^{3+} + 3e^{-} = Al$	-1.662	+0.504
$Ti^{2+} Ti$	$Ti^{2+} + 2e^{-} = Ti$	-1.628	-
$Zr^{4+} Zr$	$Zr^{4+} + 4e^{-} = Zr$	-1.529	-
$V^{2+} V$	$V^{2+} + 2e^{-} = V$	-1.186	-
$Mn^{2+} Mn$	$Mn^{2+} + 2e^{-} = Mn$	-1.180	-0.08
$Zn^{2+} Zn$	$Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn$	-0.762	+0.09
$Cr^{3+} Cr$	$Cr^{3+} + 3e^{-} = Cr$	-0.744	+0.468
$SbO_2^{-} Sb$	$SbO_2^{-} + 2H_2O + 3e^{-} = Sb + 4OH^{-}$	-0.670	-
$Ga^{3+} Ga$	$Ga^{3+} + 3e^{-} = Ga$	-0.529	+0.67
$S^{2-} S$	$S + 2e^{-} = S^{2-}$	-0.510	-
$Fe^{2+} Fe$	$Fe^{2+} + 2e^{-} = Fe$	-0.440	+0.052
$Cr^{3+}, Cr^{2+} Pt$	$Cr^{3+} + e^{-} = Cr^{2+}$	-0.408	-
$Cd^{2+} Cd$	$Cd^{2+} + 2e^{-} = Cd$	-0.402	-0.093
$Ti^{3+}, Ti^{2+} Pt$	$Ti^{3+} + e^{-} = Ti^{2+}$	-0.369	-
$Tl^{+} Tl$	$Tl^{+} + e^{-} = Tl$	-0.336	-1.327
$Co^{2+} Co$	$Co^{2+} + 2e^{-} = Co$	-0.277	+0.06
$Ni^{2+} Ni$	$Ni^{2+} + 2e^{-} = Ni$	-0.250	+0.06
$Mo^{3+} Mo$	$Mo^{3+} + 3e^{-} = Mo$	-0.20	-
$Sn^{2+} Sn$	$Sn^{2+} + 2e^{-} = Sn$	-0.138	-0.282
$Pb^{2+} Pb$	$Pb^{2+} + 2e^{-} = Pb$	-0.126	-0.451
$Ti^{4+}, Ti^{3+} Pt$	$Ti^{4+} + e^{-} = Ti^{3+}$	-0.040	-
$H^{+}, H_2 Pt$	$H^{+} + e^{-} = \frac{1}{2} H_2$	± 0.000	± 0.000 (+0.871)*
$Sn^{4+}, Sn^{2+} Pt$	$Sn^{4+} + 2e^{-} = Sn^{2+}$	+ 0.015	-
$Cu^{2+}, Cu^{+} Pt$	$Cu^{2+} + e^{-} = Cu^{+}$	+ 0.153	+0.073
$Cu^{2+} Cu$	$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu$	+0.337	+0.008
$Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-} Pt$	$Fe(CN)_6^{3-} + e^{-} = Fe(CN)_6^{4-}$	+0.360	-
$OH^{-}, O_2 Pt$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^{-} = 2OH^{-}$	+0.401	-0.440
$Cu^{+} Cu$	$Cu^{+} + e^{-} = Cu$	+0.521	-0.058
$I^{-} I_2, Pt$	$I_2 + 2e^{-} = 2I^{-}$	+0.535	-0.148
$MnO_4^{-} MnO_4^{2-} Pt$	$MnO_4^{-} + e^{-} = MnO_4^{2-}$	+0.564	-

Σχήμα 2.2 Ηλεκτροχημική σειρά μετάλλων,

	Electrode Reaction	e° (V vs. SHE)	$\left(\frac{dE^\circ}{dT}\right) \times 10^3 \left(\frac{V}{^\circ C}\right)$
$Fe^{3+}, Fe^{2+} Pt$	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0.771	+ 1.188
$Hg_2^{2+} Hg$	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0.788	-
$Ag^+ Ag$	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0.799	-1.000
$Hg^{2+} Hg$	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	+0.854	-
$Hg^{2+}, Hg^+ Pt$	$Hg^{2+} + e^- = Hg^+$	+0.910	-
$Pd^{2+} Pd$	$Pd^{2+} + 2e^- = Pd$	+0.987	-
$Br^- Br_2, Pt$	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1.065	-0.629
$Pt^{2+} Pt$	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+1.200	-
$Mn^{2+}, H^+ MnO_2, Pt$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.230	-0.661
$Cr^{3+}, Cr_2O_7^{2-}, H^+ Pt$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.330	-1.263
$Cl^- Cl_2, Pt$	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1.359	-1.260
$Pb^{2+}, H^+ PbO_2, Pt$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.455	-0.238
$Au^{3+} Au$	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1.498	-
$MnO_4^-, H^+ MnO_2, Pt$	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	+1.695	-0.666
$Ce^{4+}, Ce^{3+} Pt$	$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	+1.610	-
$SO_4^{2-}, H^+ PbSO_4, PbO_2, Pb$	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	+1.682	+0.326
$Au^+ Au$	$Au^+ + e^- = Au$	+1.691	-

Σχήμα 2.3 Ηλεκτροχημική σειρά μετάλλων, συνέχεια.

Για τον προσδιορισμό των ειδών της αντίδρασης, ουσίες που θεωρούνται ως αντιδρώντα και ως προϊόντα, έχουν καθιερωθεί κανόνες από την Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (I.U.P.A.C.) στην Στοκχόλμη το 1953. Κάθε ηλεκτροχημικό κελίο γράφεται με την παρακάτω μορφή από αριστερά προς τα δεξιά :

- Το υλικό ενός από τα ηλεκτρόδια.
- Το διάλυμα σε επαφή με ένα ηλεκτρόδιο.

- iii. Το διάλυμα σε επαφή με το δεύτερο ηλεκτρόδιο.
- iv. Το υλικό του δευτέρου ηλεκτροδίου.

Τα ηλεκτρόδια διαχωρίζονται από τα διαλύματα με μία κατακόρυφη γραμμή, εν αντιθέσει με τα διαλύματα τα οποία διαχωρίζονται με διπλή κατακόρυφη γραμμή με σκοπό να είναι αντιληπτό ότι δεν υπάρχει διάχυση δυναμικού μεταξύ των διαλυμάτων στο κελίο.

2.3 ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

Στην κατάσταση ισορροπίας χωρίς την ύπαρξη κάποιας χημικής αντίδρασης, η ενεργότητα των αντιδρώντων και των προϊόντων ισούται με τη μονάδα. Θεωρώντας οποιαδήποτε αντιστρεπτή χημική αντίδραση με $dT = 0$, $dP = 0$, μπορεί να υπολογιστεί η αλλαγή της ενεργότητας με την βοήθεια της εξίσωσης Nernst[10].



Εάν το μείγμα που αντιδρά είναι αρκετά μεγάλο και οι αριθμοί των γραμμομορίων που αντιστοιχούν στους στοιχειομετρικούς αριθμούς αντιδρούν, τότε οι συνθέσεις παραμένουν αναλλοίωτες. Εάν ο αριθμός των mole αντιδράσει μέχρι ότου να επέλθει ισορροπία τότε η συνολική αλλαγή την ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι [10]:

$$dG = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B = 0 \quad (2.22)$$

Επομένως με βάση την εξίσωση (2.13) :

$$\mu_A = \frac{\partial G_A}{\partial n_A} \quad (2.23)$$

Το χημικό δυναμικό σαν συνάρτηση της σύνθεσης μπορεί να εκφραστεί ως :

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.24)$$

Όπου a_i είναι η ενεργότητα των αντιδρώντων i . Με την χρήση της (2.24) στην αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και τον διαχωρισμό των όρων της τυπικής κατάστασης στην δεξιά μεριά της εξίσωσης :

$$RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = - (c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) \quad (2.25.1)$$

$$\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = e^{\frac{-(c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0)}{RT}} = K \quad (2.25.2)$$

Όπου το δεξί μέλος της εξίσωσης ισούται με την σταθερά ισορροπίας K . Τελικώς μέσω της (2.16) η ελεύθερη ενέργεια Gibbs παίρνει την μορφή[10] :

$$\Delta G = \Delta G^0 = \sum \mu_i n_i = RT \ln K \quad (2.26)$$

Η εξίσωση (2.26) παίρνει αυτή την μορφή στην περίπτωση που τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης βρίσκονται στις τυπικές τους καταστάσεις άρα και οι ενεργότητες αυτών ισούνται με τη μονάδα[1],[3].

Επομένως με από τις εξισώσεις (2.17), (2.25.1) και (2.26) προκύπτει :

$$E_{cell} = -\frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.27)$$

Όπου στην περίπτωση που $a_i = 1$ η ποσότητα του λογαρίθμου μηδενίζεται επομένως :

$$E^0 = -\frac{RT}{nF} \ln K \quad (2.28)$$

Τελικά το δυναμικό του κελίου δίνεται από την εξίσωση Nernst η οποία είναι η εξής :

$$E_{cell} = E^0 - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.29)$$

Για την σύνδεση μεταξύ της ενέργειας και του δυναμικού ενός κελίου και των συμμετεχόντων ιόντων χρησιμοποιείται η εξίσωση του Nernst, στην προκειμένη θα θεωρήσουμε την παραδοχή ότι η διάβρωση είναι ισόθερμη και αντιστρεπτή.

$$E_{cell} = E^o - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (2.21)$$

Όπου E_{cell} είναι το δυναμικό του κελίου, E^o είναι το δυναμικό στις πρότυπες συνθήκες, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία, n ο αριθμός των moles των ηλεκτρονίων που μετέχουν στην αντίδραση, F σταθερά του Faraday, Q το πηλίκο των μοριακών συγκεντρώσεων (ενεργή μάζα ιόντων που μετέχουν στην αντίδραση) προϊόντων/αντιδρώντων, [3].

Η εξίσωση του Nernst προέρχεται από την ελευθέρια ενέργεια Gibbs υπό την προϋπόθεση ότι τα αντιδρώντα και τα προϊόντα βρίσκονται στις τυπικές τους καταστάσεις και οι ενεργότητες των στοιχείων που συμμετέχουν είναι ίσες με την μονάδα. Με αυτά ως δεδομένα η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG , είναι ίση με την τυπική ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG^o και η απόλυτη τιμή της είναι ίση με τον φυσικό αλγόριθμο της σταθεράς ισορροπίας K .

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q \quad (2.22)$$

Μέσω της (2.12) :

$$-nFE = -nFE^o + RT \ln Q \quad (2.23)$$

Η (2.23) διαιρείται με $-nF$:

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (2.24)$$

Όπου η (2.24) αν μετατρέψουμε το $\ln \rightarrow \log$:

$$E = E^o - 2.303 \frac{RT}{nF} \log Q \quad (2.25)$$

2.4 ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΗΜΙ-ΚΕΛΙΩΝ

Στην περίπτωση των ημι-κελίων και της αντίδρασης της διάβρωσης η συνολική μεταφορά φορτίου καθίσταται να ισούται με το άθροισμα των δύο δυναμικών που απαρτίζουν το κελίο. Το δυναμικό του κάθε ημι-κελίου αλλάζει με βάση την αλλαγή της χημική του ενέργειας όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2.2. Επομένως η τιμή του δυναμικού ενός κελίου σε ισορροπία είναι [3]:

$$E = e_1 + e_2 \quad (2.30)$$

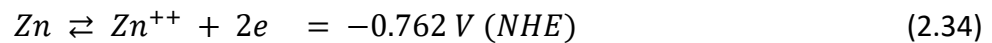
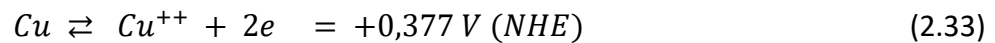
Η συνολική τιμή του δυναμικού του ημι-κελίου ισούται με το άθροισμα των δυναμικών των ηλεκτροδίων που το απαρτίζουν των e_1 και e_2 . Με την χρήση της εξίσωσης Nernst[3],[1] :

$$\begin{aligned} e_1 &= e_1^o - 2.303 \frac{RT}{nF} \log Q \\ e_2 &= e_2^o - 2.303 \frac{RT}{nF} \log Q \end{aligned} \quad (2.31)$$

Τα e_1^o, e_2^o υποδηλώνουν τα τυπικά δυναμικά των ηλεκτροδίων των αντιδράσεων 1,2 των κελίων αντίστοιχα. Για τον υπολογισμό του τυπικού δυναμικού ολόκληρου του συστήματος αθροίζονται τα τυπικά δυναμικά των επιμέρους τυπικών δυναμικών κάθε ηλεκτροδίου[3].

$$E^o = e_1^o + e_2^o \quad (2.32)$$

Με βάση την εξίσωση (2.28) και το παράδειγμα κελίου που αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2.2, δηλαδή σύνδεση ηλεκτροδίου ψευδαργύρου και χαλκού, θα προσδιοριστεί η διαφορά δυναμικού[3].



$$E^o = e_1^o + e_2^o = 0.337 - -0.762 = 1.1 V (NHE) \quad (2.35)$$

Με την παραπάνω διαδικασία υπολογίζεται το δυναμικό ενός κελίου ή αλλιώς δυναμικό διάβρωσης.

2.5 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Για την μέτρηση του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου χρησιμοποιείται κάποιο ηλεκτρόδιο αναφοράς με βάση το οποίο υπολογίζεται η διαφορά δυναμικού. Αναφέρθηκε και παραπάνω η περίπτωση του ημι-κελίου του υδρογόνου [7]. Όμως η συγκεκριμένη διάταξη δεν είναι εύχρηστη

τις περισσότερες φορές και με τα χρόνια έχουν καθιερωθεί και εναλλακτικές διατάξεις. Παρακάτω παρατίθενται πίνακας με τα πιο συνήθη ηλεκτρόδια αναφοράς [2]:

Reference electrodes	Potential (V)
Calomel (0.1 M)	+0.3337
Calomel (1.0 M)	+0.2800
Copper-copper sulfate	+0.3160
Silver-silver chloride (dry in sea water)	+0.25
Calomel (saturated)	+0.2415
Silver-silver chloride (saturated)	+0.2250
Silver-silver chloride (molar)	+0.2222
Hydrogen	0.0000

Σχήμα 2.3 Ηλεκτρόδια αναφοράς και οι αντίστοιχες τιμές δυναμικού.

Τελικώς οι μετρήσεις και τα δυναμικά που υπολογίζονται σε μελέτες, έρευνες και εργασίες ποικίλουν ως προς την επιλογή ηλεκτροδίου αναφοράς. Για τον λόγο αυτό είναι αναγκαίο να δηλώνεται το ηλεκτρόδιο αναφοράς με βάση το οποίο πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός των δυναμικών και των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών της αντίδρασης. Αυτή η πληροφορία είναι αναγκαία για την σύγκριση αποτελεσμάτων, μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικό τρόπο, διαδικασία ή ηλεκτρόδιο αναφοράς. Στο κεφάλαιο όπου αναλύεται η μέθοδος της καθοδικής προστασίας θα γίνει αναλυτικότερη αναφορά στα ηλεκτρόδια αναφοράς [13].

3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθεί η διαδικασία της διάβρωσης υπό ηλεκτροχημικής σκοπιάς. Οι βασικές αρχές της ηλεκτροχημικής φύσης του φαινομένου καθώς και η συνθήκες έναρξης αυτού. Ύστερα αναλύονται οι ισορροπία των συστημάτων που διαβρώνονται, η ηλεκτροχημική πόλωση των ηλεκτροδίων. Τέλος η σημασία της ηλεκτροχημικής ανάλυσης της διάβρωσης.

3.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΟΛΩΣΗ

Οι αρχές της θερμοδυναμικής είναι ικανές να αναλύσουν μία διαδικασία διάβρωσης ως προς την χημική της σταθερότητα και τις αντιδράσεις, αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Όμως ο ρυθμός διάβρωσης και οι συνολικές πυκνότητες ρευμάτων προβλέπονται από την ηλεκτροχημική κινητική.

Η ηλεκτροχημική πόλωση ελέγχει τα καθοδικά, ανοδικά ρεύματα τα οποία αποτελούν ακρογωνιαίους λίθους για την διαδικασία της διάβρωσης. Η αντίδραση που θα λάβει χώρα καθορίζεται από το ισοζύγιο της χημικής ισορροπίας στην διεπαφή μετάλλου-ηλεκτρολύτη. Το χημικό δυναμικό σε ισορροπία είναι ($\mu_{\text{ηλεκτρολύτη}} = \mu_{\text{ηλεκτροδίου}}$). Η διαδικασία αυτή και η μεταφορά ηλεκτρονίων συνεχίζει μέχρις ότου το ηλεκτροχημικό δυναμικό να ισορροπήσει. Ο ρυθμός με τον οποίο εξελίσσεται η διαδικασία και η μεταφορά φορτίου εξαρτάται από το ηλεκτρικό πεδίο. Επίσης ο ρυθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων εξαρτάται από την παράγωγο του χημικού δυναμικού. Τέλος στην κατάσταση ισορροπίας ο ρυθμός της καθοδικής και την ανοδικής αντίδρασης είναι ίσος, αυτό συνεπάγεται και την συνολική πυκνότητα ρεύματος της διαδικασίας να είναι ίση με το μηδέν. Το δυναμικό αυτό είναι γνωστό ως δυναμικό ισορροπίας ημι-κελίου e_{eq} . Αντίστοιχα το ισοδύναμο ρεύμα που ρέει στην διεπιφάνεια ανά μονάδα

επιφάνειας, όταν δεν τροφοδοτείται από εξωτερική πηγή ρεύματος ονομάζεται ρεύμα ανταλλαγής (exchange current density), και συμβολίζεται ως i_0 . [3]

Η διαφορά δυναμικού μεταξύ ενός δυναμικού E , όταν ένα ρεύμα ρέει μέσω του κελίου και του δυναμικού ισορροπίας E_{eq} ονομάζεται πόλωση του ηλεκτροδίου ή υπερ-δυναμικό και συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα η [14].

$$\eta = E - E_{eq} \quad (3.1)$$

Η πόλωση του ηλεκτροδίου πρακτικά αντιπροσωπεύει ποσοτικά την απόκλιση του δυναμικού της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη από την τιμή ισορροπίας. Η πόλωση του ηλεκτροδίου εξαρτάται από την πυκνότητα ρεύματος. Όταν δεν υπάρχει ρεύμα η πόλωση ισούται με μηδέν. Η ισορροπία διαταράσσεται όταν λαμβάνει χώρα κάποια αντίδραση παράγοντας ρεύμα. Για την διατήρηση του φορτίου πρέπει ο ρυθμός οξείδωσης να ισούται με τον ρυθμό αναγωγής στην διαδικασία της διάβρωσης [3].

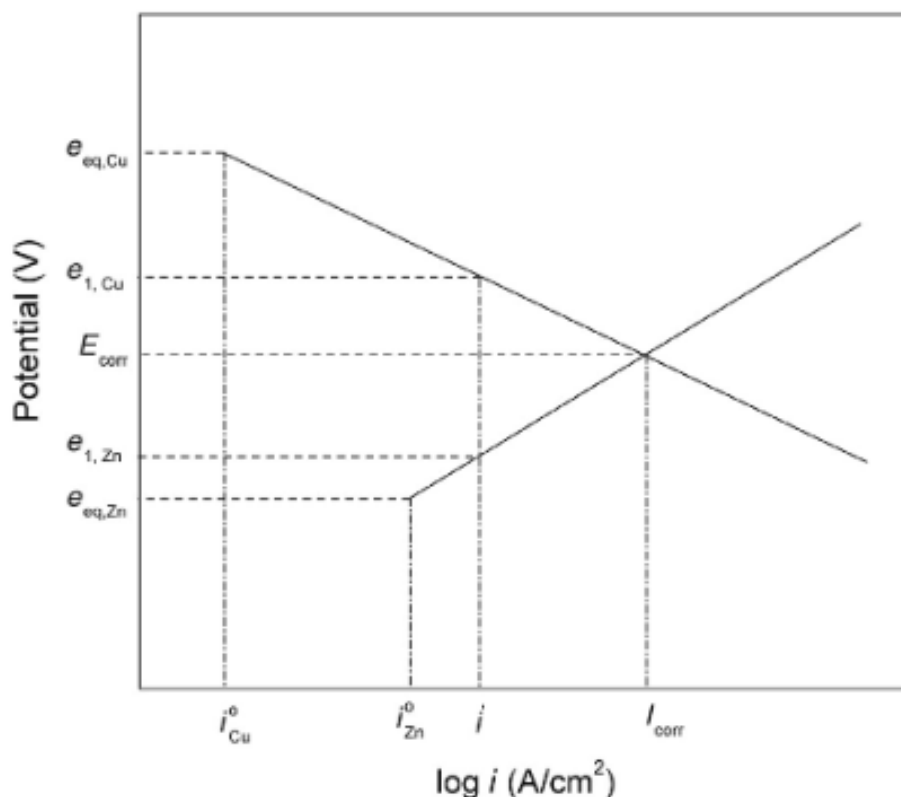
Η πόλωση διαχωρίζεται σε ανοδική και καθοδική. Ανοδική πόλωση ονομάζεται όταν εφαρμόζεται ανοδικό ρεύμα δηλαδή τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από το μέταλλο είναι πάντα θετική. Αντίθετα όταν εφαρμόζεται καθοδικό ρεύμα στο ηλεκτρόδιο τα ηλεκτρόνια κινούνται προς το μέταλλο, η τιμή της καθοδικής πόλωσης είναι πάντα αρνητική [3].

3.1.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ EVANS

Στην ανάλυση της διάβρωσης το διάγραμμα Evans είναι πάρα πολύ σημαντικό, καθώς σε αυτό το διάγραμμα απεικονίζονται όλα τα δεδομένα που χρειάζονται για την περιγραφή μιας διαδικασίας διάβρωσης. Μερικά από τα στοιχεία αυτά είναι οι καμπύλες πόλωσης, το δυναμικό διάβρωσης, το ρεύμα διάβρωσης και άλλα. Όλα τα παραπάνω δεδομένα είναι απαραίτητα για

την πρόβλεψη μιας διαδικασίας και για την προστασία του μετάλλου με βάση το δυναμικό και το ρεύμα διάβρωσης που αποτυπώνεται στο διάγραμμα [15].

Παρακάτω θα παρατεθεί ένα διάγραμμα Evans για την περίπτωση ενός κελίου Daniel με δύο ηλεκτρόδια χαλκού και ψευδαργύρου.



Σχήμα 3.1 Διάγραμμα Evans για ηλεκτρόδια χαλκού και ψευδαργύρου.

Οι τιμές $e_{\text{eq,Cu}}$ αντιστοιχεί στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος του χαλκού σε διάλυμα ιόντων χαλκού, αντίστοιχη τιμή αυτή του ψευδαργύρου $e_{\text{eq,Zn}}$. Τα αντίστοιχα ρεύματα, στις συγκεκριμένες τιμές του δυναμικού, στο διάγραμμα εμφανίζονται ως i_{Cu}^0 , i_{Zn}^0 . Τα δύο ηλεκτρόδια κατά την πόλωση ακολουθούν τις καμπύλες που απεικονίζονται. Για παράδειγμα

στην τιμή i' (η οποία αποτελεί την τιμή της πυκνότητας ρεύματος του κελίου) τα αντίστοιχα δυναμικά των ηλεκτροδίων είναι $e_{1,Cu}$, $e_{1,Zn}$. Άρα το κάθε ηλεκτρόδιο έχει πολωθεί κατά $(e_{eq,Cu} - e_{1,Cu})$ και $(e_{eq,Zn} - e_{1,Zn})$ [15].

Το σημείο τομής των δύο καμπυλών πόλωσης είναι το σημείο στο οποίο το εξωτερικό ρεύμα μεγιστοποιείται. Αυτό το σημείο τομής, είναι το σημείο του οποίου το δυναμικό αντιστοιχεί στο δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}). Αντίστοιχα η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης (I_{corr}) η οποία είναι χρήσιμη για τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης [15].

Τελικώς το διάγραμμα Evans όπως προαναφέρθηκε αποτελεί πολύ σημαντικό και κρίσιμο εργαλείο για την εκτίμηση του εξωτερικού ρεύματος που πρέπει να εφαρμοστεί σε μία κατασκευή με στόχο την προστασία της από την διάβρωση.

3.2 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΡΟΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ BUTLER-VOLMER ΚΑΙ TAFEL

Η ισορροπία ενός συστήματος διαταράσσεται όταν πραγματοποιείται μία αντίδραση παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής αντίδρασης άρα και του ρεύματος εξαρτάται από το ρυθμό μεταφοράς φορτίου και τον ρυθμό μεταφοράς των ηλεκτρο-ενεργών ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η βασική υπόθεση που θέτεται είναι ότι τα διαλύματα είναι ομοιογενή. Η υπόθεση αυτή ισχύει όταν το διάλυμα αναδεύεται και η μεταφορά ιόντων στο ηλεκτρόδιο είναι ταχεία. Με αποτέλεσμα το ρεύμα να εξαρτάται τελικώς μονάχα από το ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων στο ηλεκτρόδιο.

Εφόσον το ρεύμα μεταβάλλεται κατ' επέκταση και το δυναμικό του συστήματος προκαλώντας πόλωση με τον τρόπο που αναπτύχθηκε στο (3.1). Η συνολική ροή ρεύματος σε ένα πολωμένο σύστημα[3] :

$$i = i_a - i_c \quad (3.2)$$

Σε κατάσταση ισορροπίας :

$$i_c = i_a = i_o \quad (3.3)$$

Όπου i_c , i_a , i_o είναι κατ' αντιστοιχία το καθοδικό ρεύμα, το ανοδικό ρεύμα, το ρεύμα στην κατάσταση ισορροπίας.

Η συνολική ροή ρεύματος αποδίδεται από την εξίσωση Butler-Volmer [16]:

$$i = \vec{i} - \tilde{i} = i^0 \left\{ e^{\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}} - e^{\frac{\alpha_a F \eta}{RT}} \right\} \quad (3.4)$$

Όπου α_c , α_a είναι συντελεστές μεταφοράς φορτίου καθοδικός, ανοδικός αντίστοιχα, F η σταθερά του Faraday, T θερμοκρασία, η πόλωση, R σταθερά των αερίων, i^0 ο ρυθμός αντίδρασης σε κατάσταση ισορροπίας.

Όταν όμως η πόλωση είναι αρκετά μεγάλη αναλόγως με το αν είναι θετική ή αρνητική ο αντίστοιχος εκθετικός όρος της εξίσωσης Butler-Volmer γίνεται αμελητέος σε σύγκριση με τον άλλο. Για παράδειγμα αν ο καθοδικός όρος είναι πολύ μεγάλος, τότε ο ανοδικός αμελείται και η εξίσωση παίρνει την μορφή [16] :

$$i = i^0 e^{\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}} \quad (3.5)$$

Επομένως και η πόλωση είναι :

$$\eta = -\frac{2.3RT}{\alpha_c nF} \log \frac{i}{i^0} \quad (3.6)$$

Η σχέση (3.6) ονομάζεται εξίσωση Tafel μέσω της οποίας συνδέονται η πυκνότητα του ρεύματος και του δυναμικού, της αντίδρασης που πραγματοποιείται στην επιφάνεια του

μετάλλου. Όλες οι μεταβλητές της (3.6) είναι γνωστές, αναλύθηκαν σε προηγούμενες σχέσεις, εκτός των σταθερών Tafel :

$$\alpha_c = \frac{2.3RT}{\alpha_c nF} \log i^0 \quad (3.7)$$

$$b_c = - \frac{2.3RT}{\alpha_c nF} \quad (3.8)$$

Επομένως η (3.6) μετατρέπεται :

$$\eta = \alpha_c + b_c \log i \quad (3.9)$$

Αντίστοιχα ορίζονται οι ανοδικές σταθερές Tafel :

$$\alpha_\alpha = - \frac{2.3 RT}{(1 - \alpha_\alpha)nF} \log i^0 \quad (3.10)$$

$$b_c = \frac{2.3 RT}{(1 - \alpha_\alpha)nF} \quad (3.11)$$

4 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

Η μέθοδος της καθοδικής προστασίας ερευνήθηκε αρχικά από τον Sir Humphrey Davy ο οποίος διαπίστωσε ότι ο χαλκός μπορούσε να προστατευτεί από την διάβρωση όταν είναι συνδεδεμένος ηλεκτρικά με σίδηρο ή ψευδάργυρο[17]. Δηλαδή βασιζόμενοι και στην ανάλυση που έγινε προηγούμενος με τα ηλεκτροχημικά ημι-κελία και το συμπέρασμα ότι στην σύνδεση δύο ηλεκτροδίων το πιο ηλεκτραρνητικό διαβρώνεται.

Στην πορεία και με την διεκπεραίωση πολλών πειραμάτων και ερευνών, οι ερευνητές κατέληξαν ότι η μέθοδος καθοδικής προστασίας αποτελεί μια από τις πιο αξιόπιστες μεθόδους προστασίας από την διάβρωση των υπόγειων αγωγών. Πλέον η καθοδική προστασία βρίσκει εφαρμογή σε δεξαμενές αποθήκευσης, σε καρίνες πλοίων, σε υπεράκτιες κατασκευές γεώτρησης, γέφυρες. Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται σαν δευτερεύουσα και συμπληρωματική μορφή προστασίας από την διάβρωση, οπότε έχει εφαρμογή σε μεγάλη πληθώρα κατασκευών[18].

Η καθοδική προστασία επιτυγχάνεται με δύο διαφορετικούς τρόπους, την καθοδική προστασία με την χρήση καταναλισκόμενης ανόδου και σύστημα καθοδικής προστασίας με εφαρμοζόμενο ρεύμα, οι δύο αυτές περιπτώσεις θα αναλυθούν εκτενώς σε παρακάτω υποκεφάλαια[3].

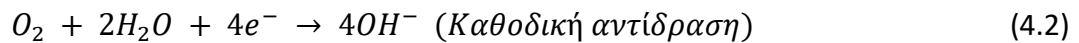
4.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Ο ρόλος της καθοδικής προστασίας σε μία κατασκευή είναι η μείωση ή αν είναι εφικτό η εξάλειψη της διάβρωσης. Αυτό επιτυγχάνεται με την μετατροπή του μετάλλου, που επιδιώκεται να προστατευτεί, σε κάθοδο. Με αυτή την μέθοδο ελέγχεται και περιορίζεται η διάβρωση του

μετάλλου μέσω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και της κινητικής, που λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια μετάλλου ηλεκτρολύτη. Για την βαθύτερη κατανόηση του προβλήματος και την χρήση της καθοδικής προστασίας, το τρόπο με τον οποίο προστατεύεται μια κατασκευή, θα πρέπει να αναλυθεί εκτενώς η ηλεκτροχημική σκοπιά της διαδικασίας της διάβρωσης[1].

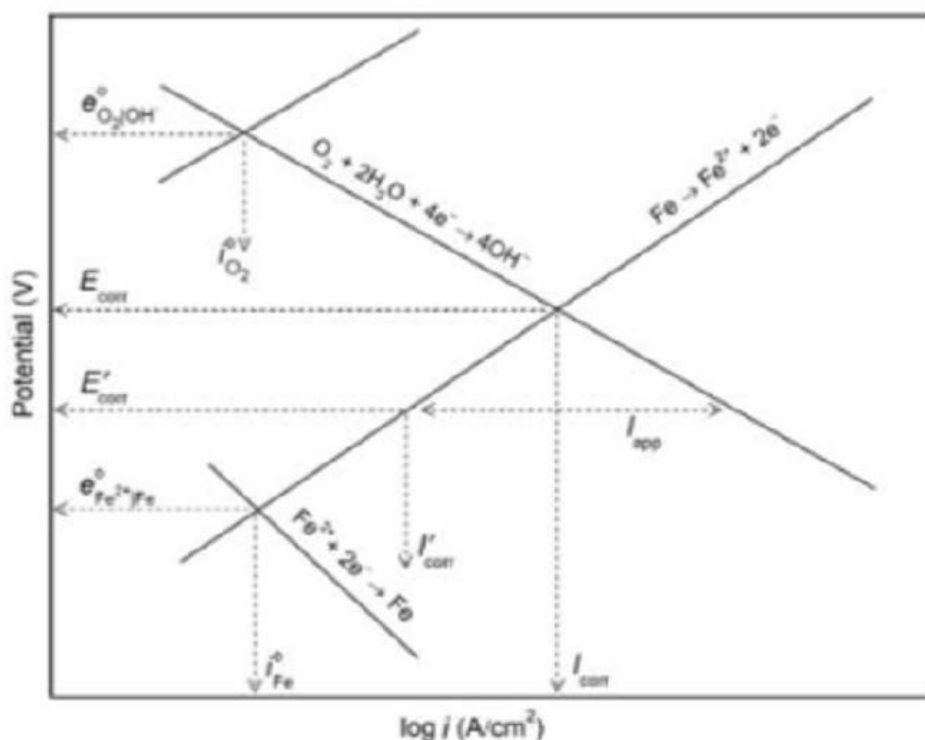
Παρακάτω θα αναλυθεί η περίπτωση διάβρωσης του σιδήρου σε αεριωμένο ουδέτερο διάλυμα, θα παρατεθούν οι αντιδράσεις (ανοδική, καθοδική), διαγράμματα Evans. Στόχος είναι να κατανοηθεί πως η μεταβολή στην πόλωση του συστήματος μέσω της καθοδικής προστασίας είναι ικανή να διαφυλάξει την κατασκευή από την διάβρωση.

Στην περίπτωση της διάβρωσης του σιδήρου σε αεριώμενο ουδέτερο ηλεκτρολύτη λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις[1] :



Επομένως είναι γνωστό πλέον ότι η διάβρωση μπορεί να χωριστεί στις παραπάνω δύο μερικές αντιδράσεις, την οξείδωση (ανοδική αντίδραση) και την αναγωγή (καθοδική αντίδραση). Για να ξεκινήσει η διαδικασία της διάβρωσης πρέπει οι δύο αυτές μερικές αντιδράσεις να συμβαίνουν ταυτόχρονα, καθώς το αποτέλεσμα αυτών είναι η άνοδος να χάνει ηλεκτρόνια και η κάθοδος να τα προσλαμβάνει. Κατά την διαδικασία της διάβρωσης ο συνολικός ρυθμός οξείδωσης ισούται με τον συνολικό ρυθμό αναγωγής[3].

Παρακάτω παρατίθεται ένα διάγραμμα Evans με την καμπύλες πόλωσης της συγκεκριμένης διαδικασίας διάβρωσης για την αποσαφήνιση της διαδικασίας και την εφαρμογή της καθοδικής προστασίας μέσω των πολώσεων[1].

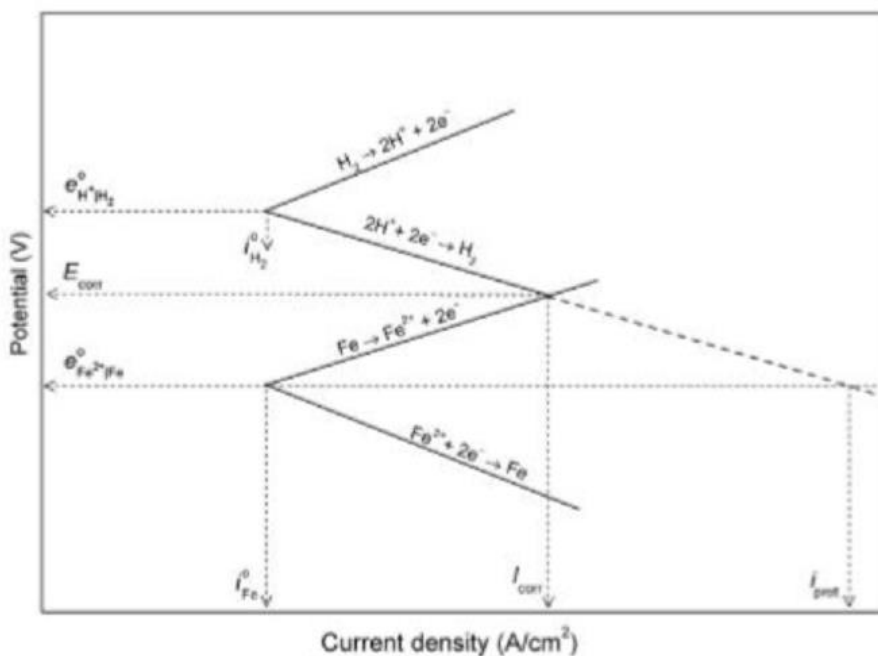


Σχήμα 4.1 Διάγραμμα Evans.

Στο σχήμα 4.1 απεικονίζονται οι καμπύλες των αντιδράσεων (4.1), (4.2). Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο (3.1.1) το σημείο τομής των καμπύλων είναι το σημείο ισορροπίας, στο οποίο οι ολικοί ρυθμοί οξείδωσης, αναγωγής είναι ίσοι. Επίσης στο σημείο αυτό το σύστημα έχει το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) και την αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (I_{corr}). Η διαφορά του δυναμικού διάβρωσης με το αντιστρεπτό δυναμικό του μετάλλου ($e_{Fe^{2+}|Fe}^0$) είναι ο κινητήριοις μοχλός για την διαδικασία της διάβρωσης[3].

Για την προφύλαξη του μετάλλου από την διάβρωση, στόχος είναι η καθοδική πόλωση του μετάλλου. Για παράδειγμα όταν πολωθεί το συγκεκριμένο σύστημα στο δυναμικό E'_{corr} λόγω εξωτερικού εφαρμοζόμενου I_{app} το αντίστοιχο ρεύμα διάβρωσης μειώνεται στο I'_{corr} . Για την

ολοκληρωτική εξάλειψη της διάβρωσης και την καθολική προστασία είναι αναγκαίο και ικανό να πολωθεί το μέταλλο στην τιμή του αντιστρεπτού δυναμικού του. Σε αυτή την περίπτωση το απαιτούμενο εφαρμοζόμενο ρεύμα, ονομάζεται και ρεύμα προστασίας i_{prot} [3].



Σχήμα 4.2 Διάγραμμα Evans-Εφαρμοζόμενο ρεύμα προστασίας.

Η κατάλληλη και ομοιόμορφη κατανομή του δυναμικού και της πυκνότητας ρεύματος στην επιφάνεια της προστατευόμενης κατασκευής αποτελεί τον πιο σημαντικό παράγοντα καθορισμού της αποτελεσματικότητας των συστημάτων καθοδικής προστασίας[3].

4.1.1 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΛΙΣΚΟΜΕΝΗΣ ΑΝΟΔΟΥ

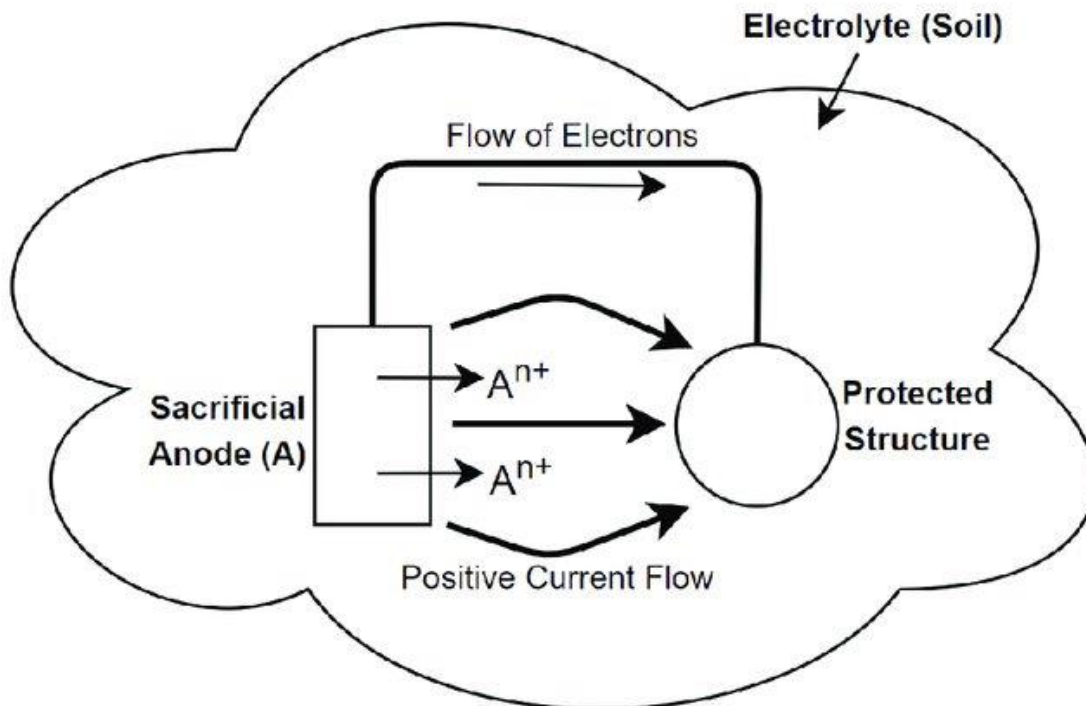
Για την προστασία ενός μετάλλου από την διάβρωση με την μέθοδο των καταναλισκόμενων ανοδίων (Sacrificial Anode Cathodic Protection SACP) είναι απαραίτητο να τοποθετηθούν, σε ηλεκτρική επαφή με το μέταλλο, ανόδια πιο ηλεκτραρνητικά από το μέταλλο που επιθυμείται να προστατευτεί[2]. Για την ταξινόμηση των μετάλλων με βάση την ηλεκτροαρνητικότητα τους έχει γίνει αναφορά στο κεφάλαιο (2.2.1).

Ο στόχος από την σύνδεση αυτή, είναι τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται σαν ανόδια να αποτελέσουν την πηγή ενέργειας δηλαδή ηλεκτρονίων στο σύστημα. Η μέθοδος αυτή αξιοποιεί την βασική αρχή στις διαδικασίες διάβρωσης όπου όταν δύο μέταλλα βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή υπό την παρουσία κάποιου ηλεκτρολύτη το πιο ηλεκτραρνητικό διαβρώνεται[2]. Επομένως συνήθως επιλέγονται ανόδια ψευδαργύρου, μαγνησίου είτε αλουμινίου. Τα προαναφερθέντα μέταλλα έχουν υψηλή καθαρότητα, ως εκ τούτου αποφεύγεται η εκτεταμένη πόλωση τους και η συσσώρευση μονωτικών προϊόντων της αντίδρασης. Επομένως είναι δυνατό να προσδιοριστούν κάποια χαρακτηριστικά που καθιστούν μία καταναλισκόμενη άνοδο ιδανική για αυτή την χρήση[7] :

- Η διαφορά δυναμικού μεταξύ της ανόδου και του διαβρωτικού περιβάλλοντος πρέπει να ξεπερνά το αντίστοιχο από τον σχηματισμό κελίων ανόδου καθόδου στην κατασκευή
- Η άνοδος δεν πρέπει να πολώνεται σε μεγάλο βαθμό όταν διέρχεται ρεύμα
- Η άνοδος καλείται να έχει υψηλή απόδοση ανόδου. Αυτό σημαίνει ότι το ρεύμα που παράγεται από την αποσύνθεσή της πρέπει να είναι αρκετό για την προστασία της κατασκευής.

Η μέθοδος καθοδικής προστασίας με την χρήση καταναλισκόμενων ανοδίων δεν απαιτεί την τροφοδότηση ενέργειας του συστήματος από κάποια εξωτερική πηγή ενέργειας. Η αυτονομία της μεθόδου είναι ένα από τα βασικά της πλεονεκτήματα. Επιπροσθέτως η εύκολη εγκατάστασή της και η ελάχιστη συντήρηση συνδράμουν στην επιλογή της συγκεκριμένης μεθόδου. Ακόμα με σωστή πρόβλεψη και μελέτη της κατασκευής και της ταξινόμησης των ανοδίων σε αυτήν, μπορεί να επιτευχθεί ομογενής και ομοιόμορφη κατανομή του ρεύματος προστατεύοντας την κατασκευή σε όλο της το μήκος. Επίσης αξιοσημείωτο θετικό της μεθόδου των καταναλισκόμενων ανοδίων είναι η ελάχιστη επιρροή από εξωτερικές παρεμβολές ρευμάτων[3].

Στην αντίπερα όχθη όσο αναφορά τα μειονεκτήματα της μεθόδου το βασικότερο είναι το περιορισμένο εμβαδόν της επιφάνειας του μετάλλου, που μπορεί να προστατευθεί από ένα ανόδιο. Επομένως για την επαρκή προστασία κατασκευών με ανεπαρκή κάλυψη απαιτούνται περισσότερα ανόδια, καθώς παράγουν περιορισμένο ρεύμα. Επίσης σημαντικό να σημειωθεί και κατατάσσεται στα μειονεκτήματα καθώς περιορίζει την χρονική διάρκεια της προστασίας, είναι το γεγονός ότι το υλικό της ανόδου πρέπει να έχει επαρκές «ρεύμα» για να έχει διάρκειας ζωής περί τα 10-15 χρόνια. Πρακτικά δηλαδή η κατασκευή μπορεί να προστατευθεί για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και στην πορεία τα ανόδια θα πρέπει να αντικατασταθούν από καινούρια[3].



Σχήμα 4.3 Χαρακτηριστικό παράδειγμα διάταξης προστασίας μετάλλου με την μέθοδο των καταναλισκόμενων ανοδίων στο υπέδαφος.

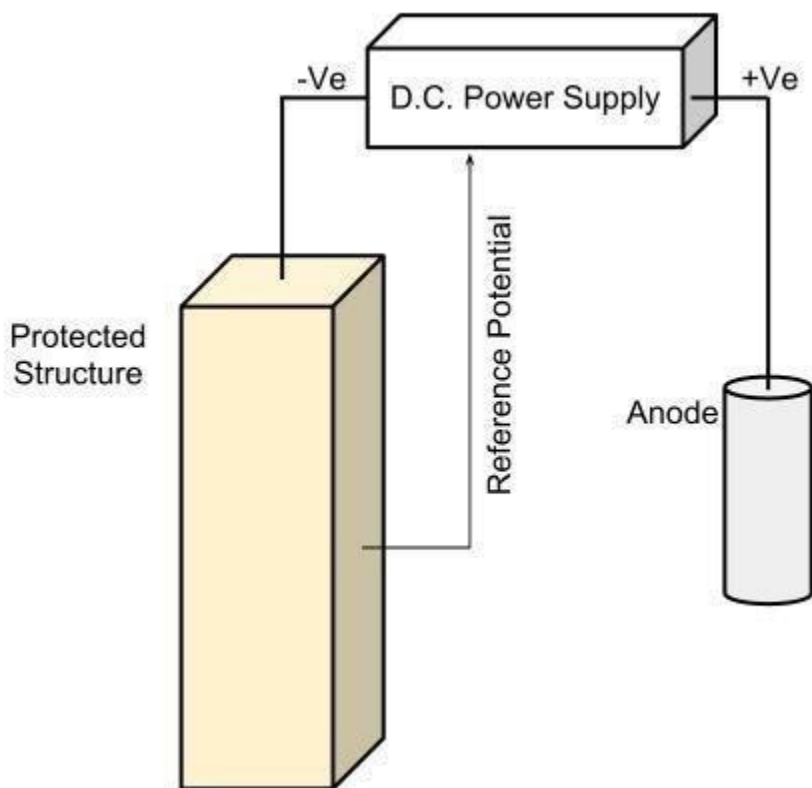
4.1.2 ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Στη περίπτωση της μεθόδου του εφαρμοζόμενου ρεύματος (Impressed Current Cathodic Protection ICCP) η κινητήριος δύναμη δεν είναι τα ανόδια όπως στην προηγούμενη περίπτωση. Αντ' αυτού υπάρχει ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ των ανοδίων και την προστατευόμενης κατασκευής, με εξωτερική πηγή ενέργειας η οποία τροφοδοτεί το σύστημα με ηλεκτρικό ρεύμα συνεχούς τάσης. Το εξωτερικό αυτό ρεύμα χρησιμοποιείται για την πόλωσης της κατασκευής. Η εξωτερική πηγή συνήθως είναι ένας ανορθωτής (rectifier). Με αυτή την διαδικασία τα ανόδια φορτίζονται θετικά και μιμούνται τον ρόλο των καταναλισκόμενων ανοδίων της προηγούμενης περίπτωσης. Η ειδοποιός διαφορά όμως με την προηγούμενη μέθοδο είναι ότι δεν

“θυσιάζονται” τα ηλεκτρόνια των ανοδίων, διότι αυτά προσδίδονται στο σύστημα από την εξωτερική πηγή[19].

Τα βασικότερα και αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα της μεθόδου του εφαρμοζόμενου ρεύματος είναι αρχικά ότι τα συγκεκριμένα συστήματα μπορούν να εφαρμοστούν για ένα μεγάλο εύρος τάσεων και ρευμάτων. Το παραπάνω σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η παρούσα μέθοδος μπορεί να προστατεύσει επαρκώς κατασκευές, οι οποίες δεν είναι κατάλληλα προστατευμένες (με κατάλληλες βαφές) την ανάγουν σε πολύ χρήσιμη και ευρέως διαδεδομένη μέθοδο. Ακόμα μία τέτοια εγκατάσταση προστασία είναι ικανή να προστατεύσει αρκετά μεγαλύτερη επιφάνεια μετάλλου σε σύγκριση με την προηγούμενη. Ακόμα με την χρήση και συστημάτων αυτόματου ελέγχου είναι δυνατόν να επιτευχθεί μεταβολή των τάσεων και ρευμάτων αναλόγως με τις συνθήκες στη πάροδο του χρόνου, συνήθως για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο χρησιμοποιείται σύστημα αυτόματου ελέγχου[3].

Από την άλλη ξεκινώντας από το τελευταίο πλεονέκτημα κιάλας μπορούν να προκύψουν δυσκολίες. Αρχικά η εγκατάσταση ενός τέτοιου συστήματος, πόσο μάλλον, με την προσθήκη συστήματος αυτόματου ελέγχου, το καθιστά αυτόματα περίπλοκο και απαιτείται συγκεκριμένη ρύθμιση και τακτική παρακολούθηση. Ακόμα η ύπαρξη γειτονικών συστημάτων που παράγουν ρεύμα επηρεάζουν τέτοιου είδους συστήματα. Για τον λόγο αυτό απαιτείται ακριβής προσδιορισμός των γειτονικών ρευμάτων. Επίσης σημαντικό πρόβλημα που μπορεί να προκύψει λόγω της λανθασμένης ρύθμισης των ρευμάτων είναι η λεγόμενη υπερπροστασία η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την φθορά των επικαλύψεων προστασίας. Τέλος ένα πιο πρακτικό πρόβλημα είναι ότι τα συστήματα αυτά λειτουργούν με την βοήθεια εξωτερική πηγής, όπου διατρέχει τον κίνδυνο να έχει διακοπή ρεύματος και να μην είναι ικανή να τροφοδοτήσει το σύστημα[3].



Σχήμα 4.4 Διάταξη συστήματος προστασίας από την διάβρωση με την μέθοδο του εφαρμοζόμενου ρεύματος.

4.1.3 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Το βασικότερο κριτήριο για να λειτουργεί επιτυχώς ένα σύστημα καθοδικής προστασίας είναι η επίβλεψη και ο έλεγχος του δυναμικού του μετάλλου, σε σχέση με κάποιο ημι-κελίο, όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2.2, είτε σε σχέση με κάποιο ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς αποτελούν ξεχωριστά ηλεκτρόδια των οποίων η χρησιμότητα είναι η υπόδειξη της διαφοράς δυναμικού του μετάλλου που επιθυμείται να προστατευθεί, με αυτά καθώς είναι κατασκευασμένα να έχουν σταθερό δυναμικό.

Τα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι κατασκευασμένα έτσι ώστε το μεταλλικό ηλεκτρόδιο που τα απαρτίζει να βρίσκεται βυθισμένο σε ένα συγκεκριμένο διάλυμα και να συνδέεται με τον

διαβρωτικό ηλεκτρολύτη (περιβάλλον) μέσω μίας γέφυρας αλατιού. Αυτή η γέφυρα μπορεί να αποτελείται από κάποιο μέσο συγκράτησης όπως ένα πορώδες κεραμικό ή ένα μικρό ξύλινο πώμα κορεσμένο με το διάλυμα του ηλεκτροδίου αναφοράς ή το διαβρωτικό του ηλεκτρολύτη είτε ένα υγρό συμβατό και με τα δύο. Με την διάταξη αυτή προσδιορίζεται το δυναμικό του μετάλλου, κατά συνέπεια αν αυτό προστατεύεται από την διάβρωση[2].

Επομένως τα ηλεκτρόδια αναφοράς αποτελούν την βασικότερη πηγή πληροφορίας όσων αφορά την προστασία του συστήματός. Ως εκ τούτου είναι αναγκαίο να πληρούν κάποιες προδιαγραφές για τα δυνατόν καλύτερα αποτελέσματα[5] :

- Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς θα πρέπει να παραμένει σταθερό ανεξαρτήτως του ηλεκτρολύτη ή του περιβάλλοντος στο οποίο τοποθετείται. Επίσης είναι αναγκαίο να μην ποικίλλει πολύ με βάση τις διαφορές θερμοκρασίας ή άλλες παραμέτρους του ηλεκτρολύτη.
- Οποιοσδήποτε αλλαγές γίνουν να είναι προβλέψιμες και να μην έχουν αντίκτυπο και μεταβολές σε βάθος χρόνου.
- Το ηλεκτρόδιο αναφοράς θα πρέπει να μην πολώνεται από μικρά ανοδικά ή καθοδικά ρεύματα.
- Να έχει μικρή εσωτερική αντίσταση.
- Όλες οι προδιαγραφές να παραμένουν αδιάκοπες και σταθερές σε βάθος χρόνου.

Η επιλογή του ηλεκτροδίου αναφοράς εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το περιβάλλον στο οποίο θα τοποθετηθεί και θα λειτουργήσει. Καθώς στόχος είναι η πλησιέστερη τήρηση όλων των παραπάνω προδιαγραφών. Για παράδειγμα στην περίπτωση που επιλέγεται να προστατευτεί κατασκευή η οποία βρίσκεται στο υπέδαφος χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια θειικού χαλκού. Τα πιο διαδεδομένα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι τα ηλεκτρόδια χλωριούχου αργύρου. Η συγκεκριμένη διάταξη αποτελείται από ένα ασημένιο σύρμα, πλάκα ή πλέγμα

επικαλυμμένο με χλωριούχο άργυρο, έτσι ώστε και το ασήμι και το χλωριούχο άργυρο να έρχονται σε επαφή με ηλεκτρολύτη πλούσιο σε ιόντα χλωρίου. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς θα εξαρτηθεί από τη συγκέντρωση ιόντων χλωριδίου. Τα δύο πιο παλιά και γνωστά ηλεκτρόδια αναφοράς είναι το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (standard hydrogen electrode SHE) και το φυσικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (normal hydrogen electrode NHE). Η αποτελεσματικότητα όμως των δύο αυτών ηλεκτροδίων δεν είναι η επιθυμητή για αυτό τον λόγο και δεν χρησιμοποιούνται ευρέως σε κατασκευές, αλλά κατά κύριο λόγο γίνεται η σύγκριση αποτελεσμάτων επιστημονικών και πειραματικών είναι σαν σημεία αναφορά καθώς η ισορροπίας τους ταυτίζεται στα 0 V[5].

4.1.4 ΚΑΤΑΝΑΛΙΣΚΟΜΕΝΑ ΑΝΟΔΙΑ

Θα πραγματοποιηθεί μία σύντομη περιγραφή για τις προδιαγραφές και τις απαιτήσεις από τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται ως ανόδια στην περίπτωση των καταναλισκόμενων ανοδίων. Τα καταναλισκόμενα ανόδια συνήθως είναι μαγνησίου, ψευδαργύρου και αλουμινίου[1]. Σύμφωνα με τον Faraday το ποσό της ηλεκτρικής ενέργειας που μπορεί να ληφθεί από μία γαλβανική άνοδο εξαρτάται από το ηλεκτροχημικό ισοδύναμο του μετάλλου που χρησιμοποιείται και την αποδοτικότητα του της ανόδου.

Μία βασική μονάδα μέτρησης ικανή να χαρακτηρίσει την ικανότητα και περιεκτικότητα σε ενέργεια που ένα ανόδιο είναι ικανό να προσδώσει στο σύστημα είναι το ampere-hour (Ah) το οποίο αντιστοιχεί στην ροή 1 A για 1 ώρα. Αντίστοιχα παραδείγματα η ροή 0.5 A για 2 ώρες ούτω καθεξής. Η αποδοτικότητα ενός ανοδίου είναι ο λόγος του βάρους του καταναλισκόμενου ανοδίου προς την θεωρητική τιμή των Ah ή την ποσότητα του υλικού που πραγματικά καταναλώθηκε[2].

Ακόμα τα ανόδια μπορούν να χαρακτηριστούν από το δυναμικό λειτουργίας του. Η ιδιότητα αυτή προσδιορίζει την ροή του δυναμικού και του ρεύματος για την προστασία της κατασκευής.

Η ιδιότητα αυτή πρέπει να ρυθμίζει την ροή του δυναμικού με σκοπό να προστατεύεται η κατασκευή όμως δεν πρέπει να είναι πολύ μεγάλη και να καταστρέφει το ίδιο το ανόδιο. Για παράδειγμα το τυπικό δυναμικό αναγωγής του ψευδαργύρου είναι -0.76 V και το αντίστοιχο της οξειδωσης του σιδήρου είναι -0.44 V , η διαφορά αυτή είναι ιδανική για την προστασία του σιδήρου, αλλά δεν αυξηθεί πολύ. Επίσης η ιδιότητα αυτή δεν πρέπει να επηρεάζεται αρνητικά από τις πυκνότητες ρεύματος, ιδανικά πρέπει να παραμένει σταθερή καθ' όλη την διάρκεια ζωής της κατασκευής. Επίσης συχνά χρησιμοποιούνται κράματα των συνήθων υλικών των ανοδίων με στόχο την περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων τους[5].

4.1.5 ΑΝΟΔΙΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΟ ΡΕΥΜΑ

Όσων αφορά τα ανόδια που χρησιμοποιούνται στην συγκεκριμένη μέθοδο χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, τα καταναλισκόμενα, τα ημι-καταναλισκόμενα, και τα μη καταναλισκόμενα ανόδια. Η κατηγοριοποίηση γίνεται με βάση τον ρυθμό φθοράς του ανοδίου στην εκάστοτε περίπτωση. Ο ρυθμός φθοράς επηρεάζεται από το εφαρμοζόμενο ρεύμα καθώς επίσης και από το διαβρωτικό περιβάλλον και τις συνθήκες που λειτουργεί το σύστημα.

Το ιδανικό ανόδιο για την εφαρμογή του σε σύστημα καθοδική προστασίας με την χρήση εφαρμοζόμενου ρεύματος θα ήταν θεμιτό να έχει τις παρακάτω ιδιότητες[5]:

- Χαμηλό ρυθμό διάβρωσης και να παραμένει αναμαρτήτως από τις συνθήκες του περιβάλλοντος λειτουργίας καθώς και των προϊόντων των αντιδράσεων.
- Χαμηλά επίπεδα πόλωσης, ανεξαρτήτως των διαφορετικών αντιδράσεων της ανόδου.
- Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και χαμηλή αντίσταση στην διεπιφάνεια ανόδου-ηλεκτρολύτη.
- Υψηλή αξιοπιστία.

- Υψηλές μηχανικές ιδιότητες για την ελαχιστοποίηση της πιθανότητάς να φθαρούν τα ανόδια κατά την εγκατάσταση ή κατά την συντήρηση.
- Υψηλή αντοχή στην τριβή και την διάβρωση.
- Να είναι εύπλαστα για να προσαρμόζονται στην περίσταση.
- Χαμηλό κόστος.

Για την περίπτωση των καταναλισκόμενων ανοδίων, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κυρίως στις εγκαταστάσεις καθοδικής προστασίας τα πρώτα χρόνια της μεθόδου, ήταν ανόδια από κομμάτια χάλυβα ή σιδήρου. Δύσκολα επιτυγχάνεται πλήρης αξιοποίηση των συγκεκριμένων ανοδίων καθώς στην πράξη πραγματοποιείται σημειακή διάλυση σε συγκεκριμένες περιοχές. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται για συστήματα που απαιτούν χρήση ανοδίων μεγάλου μήκους, καθώς συνιστάται η χρήση πολλαπλών ηλεκτρικών σημείων τροφοδότησης με στόχο την ομοιόμορφη κατανομή ρεύματος και την αποφυγή αστοχίας κοντά στα σημεία ηλεκτροδότησης[5].

Τα ημι-καταναλισκόμενα ανόδια είναι κυρίως από γραφίτη και σίδηρο με υψηλή περιεκτικότητα με πυρίτιο. Τα ανόδια γραφίτη χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο σε περιβάλλοντα όπου ανάγεται χλώριο, αυτό συνήθως είναι εφικτό χαμηλές πολώσεις. Το βασικό μειονέκτημα του γραφίτη συγκρινόμενου με τα υπόλοιπα ανόδια που χρησιμοποιούνται στην μέθοδο εφαρμοζόμενου ρεύματος είναι η χαμηλές πυκνότητες ρεύματος λειτουργίας του καθώς και οι κατώτερες μηχανικές ιδιότητές του. Κυρίως έχει χρήση, σε συνδυασμό με ανθρακούχα συμπληρώματα, σε συστήματα καθοδικής προστασίας στο έδαφος[5].

Για την επίτευξη μη καταναλισκόμενων ανοδίων πρέπει να υπάρξει λεπτή επίστρωση μερικών μικρομέτρων από πλατίνα, τιτάνιο, νιόβιο ή ταντάλιο. Η χρήση τέτοιων επικαλύψεων αυξάνει το κόστος, επίσης για την αύξηση της περιόδου ζωής του ανοδίου επιθυμείται παχύτερη στρώση

επομένως και περαιτέρω αύξηση του κόστους. Κυρίως τέτοια ανόδια βρίσκουν εφαρμογή σε θαλάσσια περιβάλλοντα[5].

4.2 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΡΟΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΙΚΑΝΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Η επιτυχής και μακροχρόνια προστασία μίας κατασκευής από την διάβρωση, όπως στις περισσότερες εργασίες ενός μηχανικού, εξαρτάται από τον ακριβέστερο και καλύτερο σχεδιασμό, την κατάλληλη επιλογή υλικών και προδιαγραφών με βάση την ανάλυση του εκάστοτε προβλήματος, την εγκατάσταση και τέλος την συντήρηση[5].

Από ηλεκτροχημικής σκοπιάς όταν το σύστημα βρίσκεται στο δυναμικό ισορροπίας ο ρυθμός ανοδικής και καθοδικής αντίδρασης είναι ίσος όπως αναφέρθηκε και προηγούμενος με αποτέλεσμα η πυκνότητα και η ροή ρεύματος να ισούνται με το μηδέν. Όταν όμως πολωθεί το σύστημα στο αντιστρέψιμο της διάβρωσης δυναμικό τότε ο ρυθμός διάβρωσης μηδενίζεται και η κατασκευή πλέον προστατεύεται. Η αρχική εκτίμηση του δυναμικού αυτού έγινε το 1933 από τον Kuhn και η εκτίμηση ήταν ότι κάποια τιμή δυναμικού κοντά στο $-0.85 \text{ V vs Cu/CuSO}_4$ είναι ικανή να σταματήσει την διάβρωση. Ο παραπάνω ισχυρισμός δεν είναι ορθός καθώς η ύπαρξη βακτηρίων, όξινων περιβαλλόντων, διαφορετικά μέταλλα όλα αυτά επηρεάζουν το δυναμικό προστασίας. Το δυναμικό ισορροπίας ενός συστήματος υπολογίζεται από την εξίσωση Nernst η οποία αναλύθηκε στο κεφάλαιο (2.3) [20].

Ο ιδανικός σχεδιασμός ενός συστήματος καθοδικής προστασίας είναι εκείνος στον οποίο το σύστημα θα προστατεύεται επαρκώς με καθοδικό δυναμικό τουλάχιστον $- 850\text{mV}$. Καθώς επίσης η τιμή αυτή του (αρνητικού) καθοδικού δυναμικού δεν πρέπει να αυξάνει πολύ

($> -1250\text{mV}$) καθώς αυτό μπορεί να οδηγήσει στην υπερπροστασία με αρνητικά αποτελέσματα στην κατασκευή. Πρακτικά με αυτές τις μεθόδους συμπεραίνεται αν η κατασκευή προστατεύεται επαρκώς, παραπάνω, η λιγότερο. Επίσης μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός διάβρωσης αλλά και ο χρόνος προστασίας της κατασκευής. Βασικό κριτήριο για την καλύτερη πρόβλεψη της προστασίας της κατασκευής είναι το περιβάλλον λειτουργείας της[21].

Για τον κατάλληλο σχεδιασμό ενός συστήματος προστασίας είναι αναγκαίο να περιέχονται τα εξής χαρακτηριστικά του συστήματος [5]:

- Αντίστασή του κυκλώματος προστασίας, κατά κύριο λόγο επηρεάζεται και από το περιβάλλον και από τα υλικά της κατασκευής και του ανοδίου.
- Διαφορά δυναμικού μεταξύ των ανοδίων και τις κατασκευής.
- Απόδοση ανοδίων.
- Αριθμό των ανοδίων.
- Προσδόκιμο ζωής ανοδίων.

Για την εύρεση του ρεύματος προστασίας της κατασκευής μπορεί να πραγματοποιηθούν συνεχείς δοκιμές και αυξομειώσεις του εφαρμοζόμενου ρεύματος μέχρις ότου να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα, ο υπολογισμός του με υπολογιστικές μεθόδους και με ηλεκτροχημικές μεθόδους με την χρήση των ρευμάτων πόλωσης.

5 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΥΠΩΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα προηγούμενα κεφάλαια αναλύθηκε η θερμοδυναμική, η ηλεκτροχημική του φαινομένου της διάβρωσης καθώς και του ρόλου της καθοδικής προστασίας μέσω αυτών για την αποτροπή της.

Το παρόν κεφάλαιο θα εστιάσει κυρίως στην μαθηματική προσέγγιση του φυσικού προβλήματος, στην ανάδειξη των εξισώσεων που διέπουν το πρόβλημα με στόχο την ανάλυσή του. Ακόμα θα εμπεριέχει και την διαδικασία της αναλυτικής αριθμητικής επίλυσης προβλημάτων καθοδικής προστασίας, για την επίτευξη αυτού θα χρησιμοποιηθεί η μέθοδος των συνοριακών στοιχείων (boundary elements method BEM).

5.2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Σε αραιά διαλύματα, η μεταφορά σωματιδίων διέπεται από την εξίσωση Nernst-Planck. Σε στατικά και με ηλεκτρικά ουδέτερα διαλύματα, υποθέτοντας ότι οι ομογενείς αντιδράσεις είναι ηλεκτρικά ισορροπημένες, η εξίσωση Nernst-Planck γίνεται η εξίσωση διατήρησης φορτίου[25].

$$\nabla \cdot \bar{J} = 0 \quad (5.1)$$

Όπου $\bar{J}$ είναι η πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος.

Με την παραδοχή ομογενούς ηλεκτρολύτη, δηλαδή χωρίς διακυμάνσεις στην συγκέντρωση του, η πυκνότητας ρεύματος είναι ανάλογη με την κλίση του δυναμικού [25].

$$\bar{J} = \sigma \bar{E} = -\sigma \nabla \varphi \quad (5.2)$$

Όπου $\bar{E}$ είναι το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου, σ είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και φ το ηλεκτρικό δυναμικό.

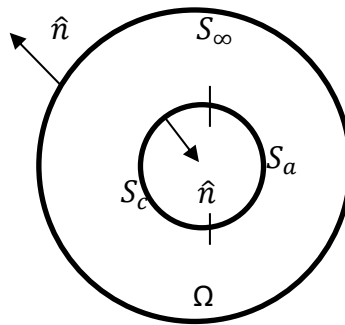
Υποθέτοντας ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι σταθερή σε όλο τον ηλεκτρολύτη, η εξίσωση (5.1) μετατρέπεται στην εξίσωση Laplace.

$$\nabla^2 \varphi = 0 \quad (5.3)$$

Οπότε το ηλεκτρικό ρεύμα στην επιφάνεια κάποιου στοιχείου, με την χρήση του μοναδιαίου κάθετου διανύσματος $\hat{n}$, εκφράζεται συναρτήσει της φ ως [22]:

$$J = \hat{n} \cdot \bar{J} = -\sigma \hat{n} \cdot \nabla \varphi = -\sigma \partial_n \varphi \quad (5.4)$$

Όπου $\partial_n \varphi = \hat{n} \cdot \nabla \varphi$ είναι η παράγωγος του ηλεκτρικού δυναμικού στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη [22].



Σχήμα 5.1 Διάγραμμα συστήματος καθοδικής προστασίας ομόκεντρων κύκλων με ηλεκτρολύτη απείρου μεγέθους[50].

Επιπλέον αναγκαία συνθήκη για την επίλυση αυτών των προβλημάτων αποτελεί η σωστή επιλογή των συνοριακών συνθηκών των στοιχείων που απαρτίζουν το σύστημα. Παρακάτω θα αναλυθούν οι συνοριακές συνθήκες και οι αντίστοιχες μαθηματικές τους εξισώσεις.

Στην περίπτωση που μία επιφάνεια είναι τέλεια βαμμένη επομένως και προστατευμένη από διάβρωση η πυκνότητα ρεύματος αυτής είναι ίση με μηδέν. Αν η επιφάνεια είναι εκτεθειμένη και αποτελεί την κάθοδο στο σύστημα, ακολουθεί μία μη γραμμική καμπύλη με δύο μεταβλητές, το ηλεκτρικό δυναμικό και την πυκνότητα ρεύματος οι οποίες αλληλεξαρτώνται μέσω της καμπύλης αυτής. Αυτή η καμπύλη ονομάζεται καμπύλη πόλωσης και τα στοιχεία αυτής προέρχονται από πειραματικές διαδικασίες, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν υπό τις υπάρχουσες συνθήκες του κελίου. Αντιστοίχως στην περίπτωση της ανόδου σε συστήματα καταναλισκόμενων ανοδίων, η οποία υπακούει σε διαφορετική καμπύλη πόλωσης αναλόγως το υλικό και τον ηλεκτρολύτη. Επίσης υπάρχει η περίπτωση όπου θεωρείται το ηλεκτρικό δυναμικό στην άνοδο γνωστό και σταθερό. Αντίθετα στην περίπτωση εξωτερικού εφαρμοζόμενου ρεύματος η πυκνότητα ρεύματος στη επιφάνεια των ανοδίων θεωρείται γνωστή και σταθερή[22].

Ακολουθεί και η μαθηματική απεικόνιση των συνοριακών συνθηκών [22]:

$$\bar{J}(\mathbf{x}) = -\sigma \partial_n \varphi(\mathbf{x}) = 0, \quad \mathbf{x} \in S_p \quad (5.5)$$

$$\bar{J}_c(\mathbf{x}) = f(\varphi_c(\mathbf{x})), \quad \mathbf{x} \in S_c \quad (5.6)$$

Στην περίπτωση της μεθόδου των καταναλισκόμενων ανοδίων με σταθερό ηλεκτρικό δυναμικό (5.7.i) και με καμπύλη πόλωσης (5.7.ii) :

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_a(\mathbf{x}) = \varphi_0 \\ \text{ή} \\ \bar{J}_a(\mathbf{x}) = g(\varphi_a(\mathbf{x})) \end{array} \right\} \mathbf{x} \in S_a \quad \begin{array}{l} (5.7.i) \\ (5.7.ii) \end{array}$$

Στην περίπτωση της μεθόδου εφαρμοζόμενου ρεύματος :

$$\bar{J}_a(\mathbf{x}) = -\sigma \partial_n \varphi(\mathbf{x}) = J_0, \quad \mathbf{x} \in S_a \quad (5.8)$$

Για τον ηλεκτρολύτη :

$$\bar{J}(\mathbf{x}) = -\sigma \partial_n \varphi(\mathbf{x}), \quad \mathbf{x} \in S_\infty \quad (5.9)$$

Όπου με S υποδηλώνεται η επιφάνεια και με τους δείκτες a, c η αντίστοιχες ανοδικές ή καθοδικές επιφάνειες και τελικώς με το σήμα του απείρου συμβολίζεται η επιφάνεια του ηλεκτρολύτη με βάση την αρχική υπόθεση ότι θεωρείται άπειρη σε σύγκριση με τις επιφάνειες του εκάστοτε προβλήματος. Το p συμβολίζει τις επιφάνειες που είναι τέλεια βαμμένες άρα και μονωμένες. Επίσης οι συναρτήσεις g, f συμβολίζουν τις αντίστοιχες καμπύλες πόλωσης για την άνοδο και την κάθοδο.

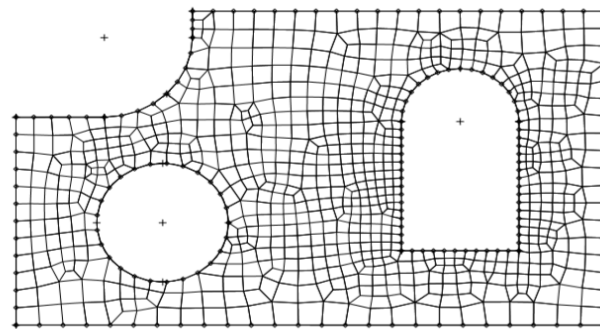
Η συνοριακή συνθήκη (5.19) υποδεικνύει τον νόμο του Gauss, δηλαδή ότι η συνολική ηλεκτρική ροή μέσω οποιασδήποτε κλειστής επιφάνειας είναι ίση με το συνολικό φορτίο που περικλείεται από την επιφάνεια [22]:

$$\int_S \partial_n \varphi(\mathbf{y}) dS_y = 0, \quad \mathbf{x} \in S_\infty \quad (5.10)$$

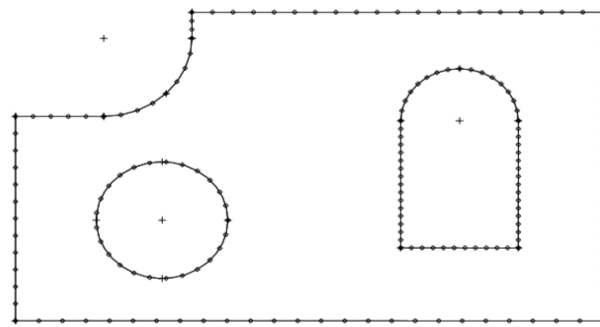
6 ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΟΡΙΑΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΛΥΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΝΟΡΙΑΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Για την επίλυση προβλημάτων καθοδικής προστασίας απαιτείται ακριβής εκτίμηση των ηλεκτρικών δυναμικών και της κατανομής της πυκνότητας ρεύματος σε όλες τις επιφάνειες του προβλήματος. Στα προβλήματα αυτά το περιβάλλον (ηλεκτρολύτης) που περιρρέει την κατασκευή θεωρείται άπειρος ή ημι-άπειρος. Η χρήση λοιπόν μιας αριθμητικής μεθόδου ικανής να επιλύει τέτοιου είδους προβλήματα είναι αναγκαία. Επομένως η μέθοδος των συνοριακών στοιχείων (BEM) έχει πλεονεκτήματα που την καθιστούν την καλύτερη επιλογή εις βάρος αυτής των πεπερασμένων στοιχείων (FEM). Τα δύο βασικότερα πλεονεκτήματα της είναι η μείωση των διαστάσεων του προβλήματος κατά μία και η μεγαλύτερη ακρίβεια στα αποτελέσματα της μεθόδου[24].



(a) FEM



(b) BEM

Σχήμα 5.2 Σχηματική απεικόνιση της διαφορετικής διακριτοποίησης FEM, BEM[24]

Η μέθοδος των συνοριακών στοιχείων τα τελευταία χρόνια είναι ευρέως διαδεδομένη για την επίλυση συστημάτων καθοδικής προστασίας.

6.2 ΟΛΟΚΛΗΡΩΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΟΡΙΑΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Για την επίλυση της θεμελιώδους εξίσωσης (Laplace) της διαδικασίας της διάβρωσης δηλαδή της εξίσωσης (5.10) της οποίας η λύση για ένα τυχαίο σημείο x του πεδίου αναπαρίσταται με την παρακάτω ολοκληρωτική μορφή [22]:

$$c(x)\varphi(x) + \int_{S \cup S_\infty} \partial_n G(x, y) \varphi(y) dS_y = \int_{S \cup S_\infty} G(x, y) \partial_n \varphi(y) dS_y \quad (5.11)$$

Όπου y είναι το σημείο της εξωτερικής πηγής του συστήματος, $c(x)$ είναι μια σταθερά η οποία λαμβάνει τιμές από 0, 0.5 και 1 αναλόγως με την θέση του x από το σύνορο έως κάποιο σημείο στον ηλεκτρολύτη. Συγκεκριμένα λαμβάνει την τιμή 0 αν είναι έξω από πεδίο, 1 αν βρίσκεται εντός του πεδίου και 0.5 συναντάται πάνω στο σύνορο. Η $G(x, y)$ είναι η θεμελιώδης λύση όπου για τα 3D προβλήματα ορίζεται με τις παρακάτω μεταβλητές [23] :

$$G(x, y) = \frac{1}{4\pi r} \quad (5.12.1)$$

$$\partial_n G(x, y) = -\frac{1}{4\pi r^3} \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{n}} \quad (5.12.2)$$

$$r = |\mathbf{y} - \mathbf{x}| \quad (5.12.3)$$

Σε αρκετά προβλήματα καθοδικής προστασίας απαιτείται η διακριτοποίηση της άπειρης ελεύθερης επιφάνειας ηλεκτρολυτών (πχ. θάλασσα, υπέδαφος), αυτό αποφεύγεται με την χρήση της τροποποιημένης θεμελιώδους λύσης του μισού χώρου [22]:

$$G(x, y) = \frac{1}{4\pi r} + \frac{1}{4\pi r'} \quad (5.13.1)$$

$$\partial_n G(x, y) = -\frac{1}{4\pi r^2} \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{n}} - \frac{1}{4\pi r'^2} \mathbf{r}' \cdot \hat{\mathbf{n}} \quad (5.13.2)$$

$$r' = |\mathbf{y} - \mathbf{x}'| \quad (5.13.3)$$

$$\mathbf{r}' = \nabla r' \quad (5.13.4)$$

Όπου x' είναι η αντανάκλαση του x στην ημι-άπειρη επιφάνεια του ηλεκτρολύτη.

6.3 ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Για την αριθμητική επίλυση με την μέθοδο των συνοριακών στοιχείων γίνεται διακριτοποίηση των επιφανειών σε τρίεδρα ή τετράεδρα στοιχεία με πολυονυμικές συναρτήσεις μορφής. Ακόμα

τα άγνωστα πεδία παρεμβάλλονται με σταθερές ή πολυονυμικές συναρτήσεις παρεμβολής. Επομένως η διακριτή μορφή της συνοριακής ολοκληρωτικής εξίσωσης σε ένα τυχαίο κόμβο i της επιφάνειας παίρνει την μορφή [23]:

$$\frac{1}{2}\varphi^i + \sum_{e=1}^E \sum_{a=1}^A H_{iea} \varphi^a = \sum_{e=1}^E \sum_{a=1}^A G_{iea} q^a \quad (5.14)$$

Όπως προαναφέρθηκε το c είναι ίσο με 0,5. Όπου E, A είναι ο συνολικός αριθμός των στοιχείων και των κόμβων ανά τύπο στοιχείων αντίστοιχα. Επίσης το $\mathbf{q} = \partial_n \boldsymbol{\varphi}$ είναι η ροή δυναμικού. Επίσης οι όροι H_{iea}, G_{iea} αποτελούν τα παρακάτω ολοκληρώματα :

$$H_{iea} = \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \partial_n G(x^i, y^e(\xi_1, \xi_2)) N^a(\xi_1, \xi_2) |\bar{J}^e| d\xi_1 d\xi_2 \quad (5.15.1)$$

$$G_{iea} = \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 G(x^i, y^e(\xi_1, \xi_2)) N^a(\xi_1, \xi_2) |\bar{J}^e| d\xi_1 d\xi_2 \quad (5.15.2)$$

Όπου $N^a(\xi_1, \xi_2)$ οι συναρτήσεις μορφής των μεταβλητών του δυναμικού και της ροή του, στο τοπικό σύστημα συντεταγμένων (ξ_1, ξ_2) . Επίσης το J^e συμβολίζει το Ιακωβιανό μητρώο του μετασχηματισμού από το καρτεσιανό σύστημα στο τοπικό. Τελικώς με τις παραπάνω μετατροπές το πρόβλημα του δυναμικού έχει διατυπωθεί στο τοπικό σύστημα συντεταγμένων. Επομένως για τον υπολογισμό των μεταβλητών δηλαδή του j και του ϕ είναι αναγκαίος ο υπολογισμός των παραπάνω ολοκληρωμάτων[24].

6.3.1 ΜΕΘΟΔΟΣ POINT COLLOCATION

Κατά την διαδικασία επίλυσης και υπολογισμού του ηλεκτρικού δυναμικού και της πυκνότητας ρεύματος χρησιμοποιώντας την μέθοδος των συνοριακών στοιχείων είναι απαραίτητο να έχει διακριτοποιηθεί το σύνορο της γεωμετρίας με πεπερασμένο αριθμό στοιχείων. Ύστερα για τα προβλήματα δυναμικού απαιτείται να είναι γνωστό στο σύνορο είτε το δυναμικό είτε η παραγωγός του q . Στην συνέχεια η ολοκληρωτική εξίσωση πεδίου επιλύεται για κάθε στοιχείο ξεχωριστά[1].

Η απλούστερη μέθοδος για να παραχθούν οι ολοκληρωτικές εξισώσεις για την επίλυση του προβλήματος είναι η μέθοδος point collocation, στην οποία τοποθετούνται σημεία P_i (πηγες) με τη σειρά σε κάθε κόμβο του πλέγματος.

Συνεπώς υπάρχουν διαφορές στην εφαρμογή της μεθόδου αναλόγως με την γεωμετρίας του προβλήματος, την τάξη διακριτοποίησης και την τάξη παρεμβολής των αγνώστων μεταβλητών στο πεδίο. Παρακάτω αναφέρονται μερικές περιπτώσεις διακριτοποίησης :

- Διακριτοποίηση με γραμμικά στοιχεία και παρεμβολή με σταθερά στοιχεία
- Διακριτοποίηση με γραμμικά στοιχεία και παρεμβολή με γραμμικά στοιχεία
- Διακριτοποίηση με τετραγωνικά στοιχεία και παρεμβολή με γραμμικά στοιχεία

6.3.2 ΜΗΤΡΩΑ ΤΩΝ ΟΛΟΚΛΗΡΩΤΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

Με την εφαρμογή της μεθόδου point collocation και ανεξαρτήτως της διακριτοποίησης ή της παρεμβολή στην κάθε περίπτωση, το ηλεκτρικό δυναμικό και η πυκνότητα ρεύματος μπορεί να υπολογιστεί σε κάθε κόμβο ξεχωριστά μέσω της παρακάτω αλγεβρικής συνάρτησης [25]:

$$[H] \cdot \{\varphi\} = [G] \cdot \{q\} \quad (5.24)$$

Όπου $\{\varphi\}$, $\{q\}$ είναι τα διανύσματα των ηλεκτρικών δυναμικών και των ροών δυναμικού αντίστοιχα για τα collocation points, δηλαδή όλων των γνωστών είτε άγνωστων μεταβλητών όλων των κόμβων. Τα μητρώα $[H]$, $[G]$ είναι αθροιστικά σύνολα των ολοκληρωμάτων (5.22) [23].

Για την επίλυση του παραπάνω αλγεβρικού συστήματος απαιτείται η χρήση μιας επαναληπτικής διαδικασίας. Ο λόγος για τον οποίο απαιτείται μια τέτοια διαδικασία είναι η μη γραμμική φύση των συνοριακών συνθηκών τόσο της καθόδου όσο και της ανόδου στην περίπτωση που ακολουθούν μια καμπύλη πόλωσης. Επομένως για την επίλυση του συστήματος η πλέον συνήθης τεχνική που χρησιμοποιείται στην βιβλιογραφία είναι η μέθοδος Newton-Raphson.

6.3.2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ NEWTON-RAPHSON

Στην περίπτωση των μη γραμμικών συστημάτων η εξίσωση (5.24) παίρνει την μορφή :

$$\{R\} = [H] \cdot \{\varphi\} - [G] \cdot \{j\} \quad (5.25)$$

Για την επίλυση ενός τέτοιου συστήματος είναι απαραίτητο να υπάρχει μία αρχική εκτίμηση των αγνώστων :

$$\boldsymbol{\varphi}^{(m)} \equiv (\varphi_1^m, \varphi_2^m, \dots, \varphi_n^m) \quad (5.26)$$

$$\boldsymbol{q}^{(m)} \equiv (j_1^m, j_2^m, \dots, j_n^m) \quad (5.27)$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές αυτές στην μητρική σχέση (5.25), τότε $R^{(m)} \neq 0$. Εάν η τιμή $\boldsymbol{\varphi}^{(m+1)}$ είναι μια καλύτερη και ακριβέστερη προσέγγιση τότε θα πρέπει $R^{(m+1)} = 0$.

Από την θεωρία μεταβλητών είναι γνωστό ότι [1]:

$$R^m = R^{m-1} + \frac{\partial R^{m-1}}{\partial \boldsymbol{\varphi}} \boldsymbol{\Delta \varphi}^m = 0 \quad (5.28)$$

Όπου m ο αριθμός της τρέχουσας επανάληψης, $\frac{\partial R^{m-1}}{\partial \boldsymbol{\varphi}}$ η Ιακοβιανή ορίζουσα, $\boldsymbol{\Delta \varphi}^m$ το διάνυσμα του ηλεκτρικού δυναμικού.

Ο όρος $\boldsymbol{\Delta \varphi}^m$ είναι η απαιτούμενη διόρθωση και γράφεται:

$$\boldsymbol{\Delta \varphi}^m = \boldsymbol{\varphi}^{(m)} - \boldsymbol{\varphi}^{(m-1)} \quad (5.29)$$

Τελικά η εξίσωση των μητρώων (5.25) γράφεται :

$$\left([\boldsymbol{H}] - [\boldsymbol{G}] \left[\frac{\partial \boldsymbol{j}}{\partial \boldsymbol{\varphi}} \right] \right) \{\boldsymbol{\Delta \varphi}\}_k = [\boldsymbol{G}] \{\boldsymbol{j}\}_{k-1} - [\boldsymbol{H}] \{\boldsymbol{\varphi}\}_{k-1} \quad (5.30)$$

6.3.3 ΑΛΓΕΒΡΙΚΗ ΕΠΙΛΥΣΗ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ ΣΥΝΟΡΙΑΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αναλύθηκε η επαναληπτική διαδικασία που ακολουθείται με στόχο της επίλυση του αλγεβρικού συστήματος (5.24). Μέσω αυτής της διαδικασίας οι συνοριακές

συνθήκες της καθόδου και της ανόδου αντίστοιχα στη περίπτωση που δεν είναι γραμμικές δηλαδή ακολουθούν κάποια καμπύλη πόλωσης παίρνουν την εξής μορφή [26]:

$$\begin{aligned}\partial_n \varphi_c^k(x) &= \frac{1}{\sigma} f(\varphi_c^{k-1}(x)) + \frac{1}{\sigma} \frac{\partial f(\varphi_c^{k-1}(x))}{\partial \varphi} \Delta \varphi_c^k(x), \quad x \in S_c \\ \varphi_c^k(x) &= \varphi_c^{k-1}(x) + \Delta \varphi_c^k(x)\end{aligned}\tag{5.31}$$

$$\begin{aligned}\partial_n \varphi_a^k(x) &= \frac{1}{\sigma} g(\varphi_a^{k-1}(x)) + \frac{1}{\sigma} \frac{\partial g(\varphi_a^{k-1}(x))}{\partial \varphi} \Delta \varphi_a^k(x), \quad x \in S_a \\ \varphi_a^k(x) &= \varphi_a^{k-1}(x) + \Delta \varphi_a^k(x)\end{aligned}\tag{5.32}$$

Όπου k είναι το βήμα της επαναληπτικής διαδικασίας.

Επομένως η εξίσωση (5.24) μέσω των (5.31), (5.32) και των γραμμικών συνοριακών συνθηκών (5.16), (5.18.i), (5.19) και (5.20) εξάγεται το παρακάτω γραμμικό αλγεβρικό σύστημα για κάθε επανάληψη [26]:

$$[A^{k-1}] \cdot \{X^k\} = \{B^{k-1}\}\tag{5.32}$$

Εν τέλει το αλγεβρικό αυτό σύστημα επιλύεται με τον επαναληπτικό λύτη εν ονόματι GMRES.

7 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΣΥΝΟΡΙΑΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΕΠΙΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας επιλύθηκαν προβλήματα καθοδικής προστασίας με την χρήση τριών διαφορετικών τρόπων προσομοίωσης και την σύγκριση των αποτελεσμάτων τους.

Τα προβλήματα καθοδικής προστασίας που καλείται ο μηχανικός να επιλύσει συνήθως αποτελούνται από σύνθετες και πολύπλοκες γεωμετρίες, συχνά με συνοριακές συνθήκες μη γραμμικές. Τα παραπάνω οδηγούν στην ανάγκη επίλυσης τέτοιων προβλημάτων με την χρήση αριθμητικών μεθόδων[27]. Άρα, κατ' επέκταση πακέτων που διατίθενται στην αγορά, ικανά για την επίλυση τέτοιων προβλημάτων με την χρήση συνοριακών στοιχείων.

Στην παρούσα εργασία επιλύθηκαν προβλήματα καθοδικής προστασίας με την χρήση των πακέτων COMSOL Multiphysics(5.5) και FEAC's PITHIA-CP και πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων τους. Για την ορθή σύγκριση της ακρίβειας και των αποτελεσμάτων των δύο πακέτων, τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τις αναλυτικές λύσεις των αντίστοιχων προβλημάτων. Ο υπολογισμός των αναλυτικών λύσεων έγινε με τη χρήση του MATLAB(R 2018a).

Αρχικά, προγραμματίστηκαν στο MATLAB με την μορφή δυσδιάστατων προβλημάτων. Πρώτο βήμα σε αυτή τη διαδικασία επίλυσης υπήρξε η γεωμετρική αναπαράσταση του εκάστοτε προβλήματος, καθώς και η διάταξη των σημείων που απαρτίζουν την γεωμετρία. Η σωστή διάταξη και ο διαχωρισμός των σημείων με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι διακριτά είναι αναγκαίος, καθώς στα προβλήματα καθοδικής προστασίας οι επιφάνειες που απαρτίζουν την κάθοδο ή την άνοδο αντίστοιχα πρέπει να είναι διακριτές και ξεκάθαρες.

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, η επίλυση προβλημάτων καθοδικής προστασίας επιτυγχάνεται επί το πλείστον, με την χρήση αριθμητικών μεθόδων με επαναληπτικές διαδικασίες και ακριβείς αποτελέσματα μέσω αυτών των μεθόδων. Κατά την επίλυση των συγκεκριμένων προβλημάτων στην παρούσα διπλωματική τα δυσδιάστατα προβλήματα επιλύθηκαν με τις αναλυτικές λύσεις. Οι αναλυτικές λύσεις προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης Laplace (5.3) και τις αντίστοιχες συνοριακές συνθήκες του εκάστοτε προβλήματος. Η επίλυση των εξισώσεων αυτών οδηγεί σε λύσεις της μορφής σειρών Fourier. Ο πεπερασμένος αριθμός των όρων των σειρών Fourier που χρησιμοποιήθηκε κατά περίπτωση, προσδιορίστηκε με σκοπό το σφάλμα να είναι της τάξης του 10^{-12} .

Με την παραπάνω διαδικασία υπολογίζεται το ηλεκτρικό δυναμικό των σημείων της γεωμετρίας και έπειτα υπολογίζονται η αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος και η αντίστοιχη ροή ρεύματος. Με τα δεδομένα αυτά δημιουργείται μία ολοκληρωμένη εικόνα του προβλήματος και των κατανομών του ηλεκτρικού δυναμικού στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων.

Τελικά αναπαρίστανται οι λύσεις σε διαγραμματική μορφή για την ευκολότερη απεικόνιση και κατανόηση τους. Η διαγραμματική απεικόνιση παρουσιάζει συνήθως τις επιφάνειες που απαρτίζουν την κάθοδο καθώς αυτές είναι εκείνες που επιδιώκονται να προστατευτούν από το φαινόμενο της διάβρωσης.

Στην πορεία επέρχεται η 3D ανάλυση των προβλημάτων με την χρήση των εμπορικών πακέτων. Πρώτα μία σύντομη περιγραφή της επίλυσης με την χρήση του COMSOL.

Στην αρχή επιλέγονται οι διαστάσεις στις οποίες θα προσομοιωθεί το πρόβλημα. Με την χρήση ενός τέτοιου προγράμματος επιλέχθηκε προσομοίωση των προβλημάτων στις τρεις διαστάσεις, καθώς στόχος τέτοιων εμπορικών προγραμμάτων είναι η προσομοίωση πραγματικών προβλημάτων και η επίλυση αυτών[28]. Επομένως τα 2D προβλήματα που εξετάστηκαν στο MATLAB αναπροσαρμόστηκαν σε 3D προβλήματα που θα επιλυθούν στο COMSOL με στόχο όμως να είναι το ίδιο πρόβλημα προσαρμοσμένο στις εκάστοτε διαστάσεις.

Ύστερα στο πρόγραμμα επιλέγεται το φυσικό φαινόμενο που θα μελετηθεί (Κατανομή Πυκνότητας Ρεύματος, με την Μέθοδο των Συνοριακών Στοιχείων), καθώς και ο τρόπος επίλυσης αν θα είναι εξαρτώμενος από τον χρόνο ή στατικός. Από τη μαθηματική διατύπωση του προβλήματος, τα προβλήματα αυτά είναι στατικά.

Με την χρήση του προγράμματος αναπτύσσονται οι γεωμετρίες θα μελετηθούν και διακριτοποιούνται κατάλληλα ώστε να είναι εφικτή η βέλτιστη λύση του προβλήματος. Η διακριτοποίηση μιας γεωμετρίας συμβάλλει σημαντικά στην σωστή και ακριβή λύση ενός προβλήματος τέτοιας φύσης. Στην συνέχεια επιλέγονται οι επιφάνειες της γεωμετρίας όπου απαρτίζουν τα όρια του ηλεκτρολύτη του προβλήματος (άνοδος, κάθοδος, ηλεκτρολύτης).

Έπειτα δημιουργούνται οι συναρτήσεις των καμπύλων πόλωσης εντός του προγράμματος με στόχο την χρήση τους στις εκάστοτε συνοριακές συνθήκες όπου απαιτούνται. Τελικώς ορίζονται οι συνοριακές συνθήκες των ηλεκτροδίων του προβλήματος καθώς και οι ηλεκτρική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Ύστερα από την ορθή μοντελοποίηση όλων των παραμέτρων του προβλήματος επιλύεται η προσομοίωση.

Τα αποτελέσματα από το πρόγραμμα COMSOL, όπως είναι αναμενόμενο, εξάγονται για τις επιφάνειες του τρισδιάστατου μοντέλου. Επομένως για να συγκριθεί η λύση αυτή, με την αναλυτική λύση, χρειάζεται η επιλογή μίας τομής στο 3D μοντέλο. Η επιλογή της τομής αυτής δεν πραγματοποιείται αυθαίρετα αλλά υπό τέτοιες συνθήκες όπου τα αποτελέσματα να μην επηρεάζονται από τα όρια της γεωμετρίας. Δηλαδή τα 3D προβλήματα επιλύονται ως ημί-άπειρα στην τρίτη διάσταση σε σύγκριση με τις διαστάσεις του 2D, και η τομή επιλέγεται στο μέσον της 3D γεωμετρίας.

Για την σύγκριση λοιπόν των αποτελεσμάτων των δύο αυτών μεθόδων επιλέγονται τα αποτελέσματα της τομής του 3D, η οποία πρακτικά είναι η ίδια γεωμετρία πλέον με το 2D. Επομένως και τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων είναι συγκρίσιμα.

Το δεύτερο υπολογιστικό πακέτο που χρησιμοποιήθηκε για την επίλυση προβλημάτων καθοδικής προστασίας με την χρήση της Μεθόδου Συνοριακών Στοιχείων είναι το λογισμικό της FEAC's, PITHIA-CP.

Για την καλύτερη δυνατή ταύτιση των προβλημάτων εξάχθηκε και χρησιμοποιήθηκε η ίδια διακριτοποίηση με αυτή του COMSOL επιλέγοντας τα κατάλληλα στοιχεία που απαρτίζουν το κάθε ηλεκτρόδιο. Έπειτα ορίζονται οι κατάλληλες συνοριακές συνθήκες στα όρια του ηλεκτρολύτη και η ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Τα αποτελέσματα και της τελευταίας μεθόδου είναι αποτελέσματα στην 3D γεωμετρία επομένως και σε αυτή την περίπτωση ακολουθείται η ίδια διαδικασία που εξηγήθηκε προηγουμένως, με την τομή στο 3D μοντέλο.

Τελικώς όλα τα παραπάνω αποτελέσματα εισήχθησαν στο Matlab όπου και συγκρίθηκαν σε κοινά πλέον διαγράμματα για την σαφέστερη κατανόηση των διαφορών που παρουσιάζουν οι λύσεις.

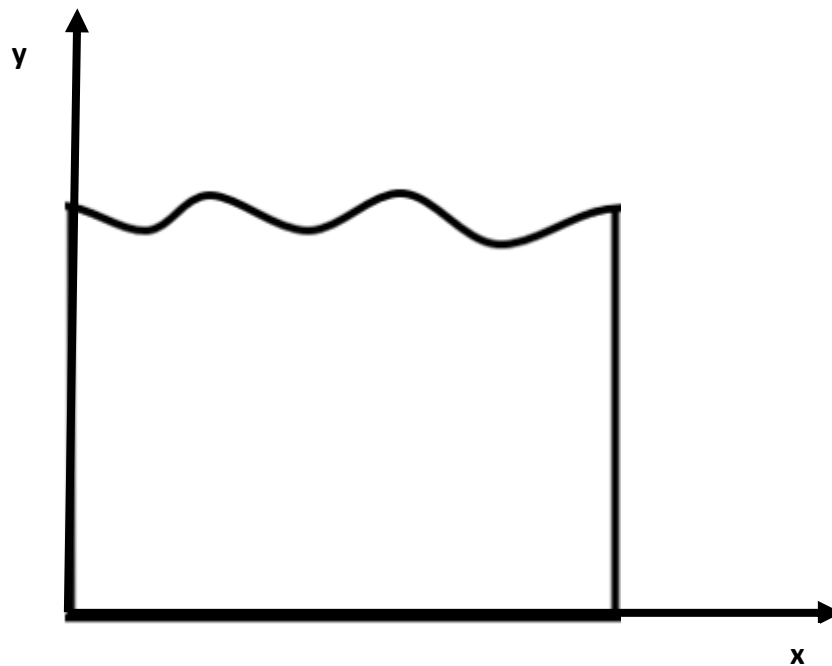
Εξετάστηκαν και συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα τεσσάρων διαφορετικών προβλημάτων. Το πρώτο πρόβλημα παρουσιάζει ένα ημιάπειρο παραλληλόγραμμο του οποίου η δεξιά ημιάπειρη πλευρά καθιστά την κάθοδο και η οριζόντια την άνοδο.

Στο δεύτερο πρόβλημα επιλύεται η μορφή ενός μισού κούφιου κυλίνδρου με το εξωτερικό ημικύκλιο να θεωρείται κάθοδος και η ακτίνα του να είναι υπερδιπλάσια του εσωτερικού ημικυκλίου. Άνοδος θεωρείται η αριστερή οριζόντια πλευρά που ενώνει τα δύο ημικύκλια.

Το τρίτο πρόβλημα που μελετήθηκε αφορά μία παράταξη ορθογώνιων ηλεκτροδίων εναλλάξ. Δηλαδή ένα ηλεκτρόδιο ανόδου ενωμένο με ένα κάθόδου και ούτω καθεξής.

7.2 ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΗΜΙΑΠΕΙΡΟΥ ΠΑΡΑΛΛΗΛΟΓΡΑΜΜΟΥ

Η διάταξη του πρώτου προβλήματος που θα μελετηθεί είναι ένα ημιάπειρο παραλληλόγραμμο. Το πρόβλημα δηλαδή είναι ήδη αυτής της μορφής στις δύο διαστάσεις, ανεξαρτήτως τις παραδοχές που θα γίνουν όταν μελετηθεί στις τρεις διαστάσεις, με την y διεύθυνση να θεωρείται άπειρη σε σύγκριση με την x . Από τις συνοριακές συνθήκες του προβλήματος είναι διακριτό ότι η x πλευρά ισούται με 1m [28]. Για την επίτευξη της παραδοχής της ημιάπειρης πλευράς στην y διεύθυνση επιλέχθηκε $y = 10\text{m}$ για την επίλυση.



Σχήμα 7.1 Σχηματική απεικόνιση του ημι-άπειρου παραλληλόγραμμου στις 2 διαστάσεις

Παρακάτω θα παρατεθούν οι συνοριακές συνθήκες τους προβλήματος και η εξίσωση που διέπει το πρόβλημα, η εξίσωση Laplace δηλαδή [28] :

$$u_{xx}(x, y) + u_{yy}(x, y) = 0 \quad (7.1)$$

Συνοριακές συνθήκες :

$$u_x(0, y) = 0 \quad (7.2)$$

$$u_x(1, y) = -hu(1, y) \quad (7.3)$$

$$u(x, 0) = f(x) \quad (7.4)$$

Όπου u είναι το ηλεκτρικό δυναμικό, h είναι μία θετική σταθερά, η οποία κατά την επίλυση θεωρήθηκε ίση με 10 και το $f(x)$ θεωρήθηκε τιμή σταθερού δυναμικού στην άνοδο -0.7V.

Η επίλυση της Laplace με τις παραπάνω συνοριακές συνθήκες οδηγεί στην εξίσωση :

$$u(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-a_n y) \cos(a_n x) \quad (7.5)$$

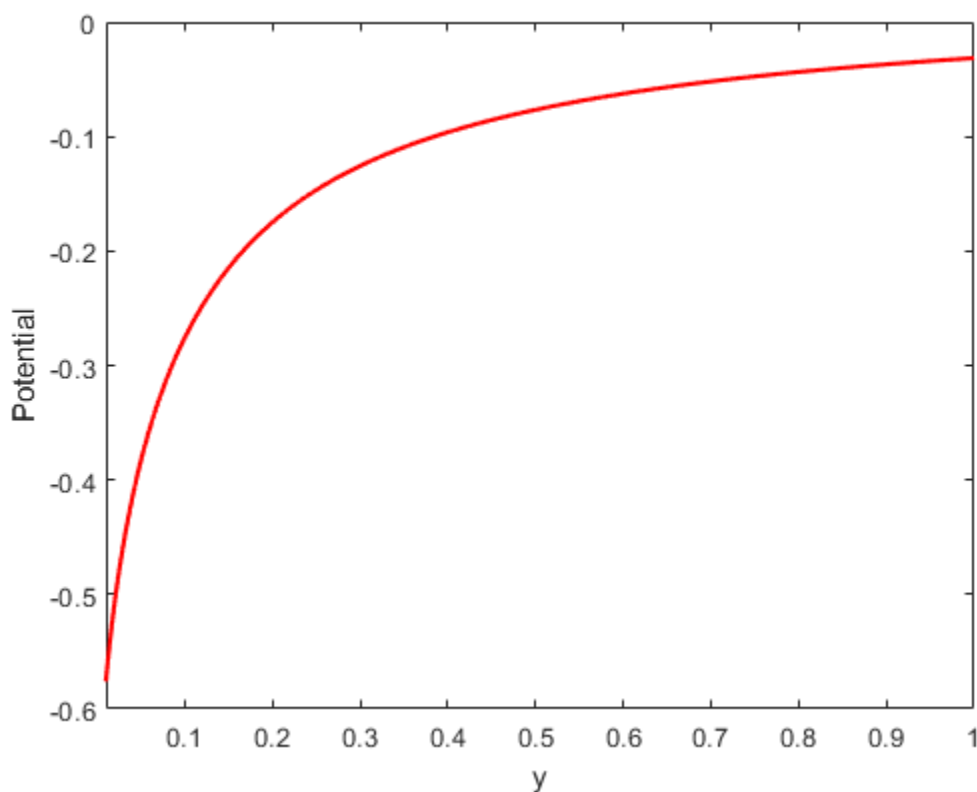
Όπου :

$$\tan a_n = \frac{h}{a_n} \quad (a_n > 0) \quad (7.6.1)$$

$$A_n = \frac{2h}{h + \sin^2(a_n)} \int_0^1 f(x) \cos(a_n x) dx \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (7.6.2)$$

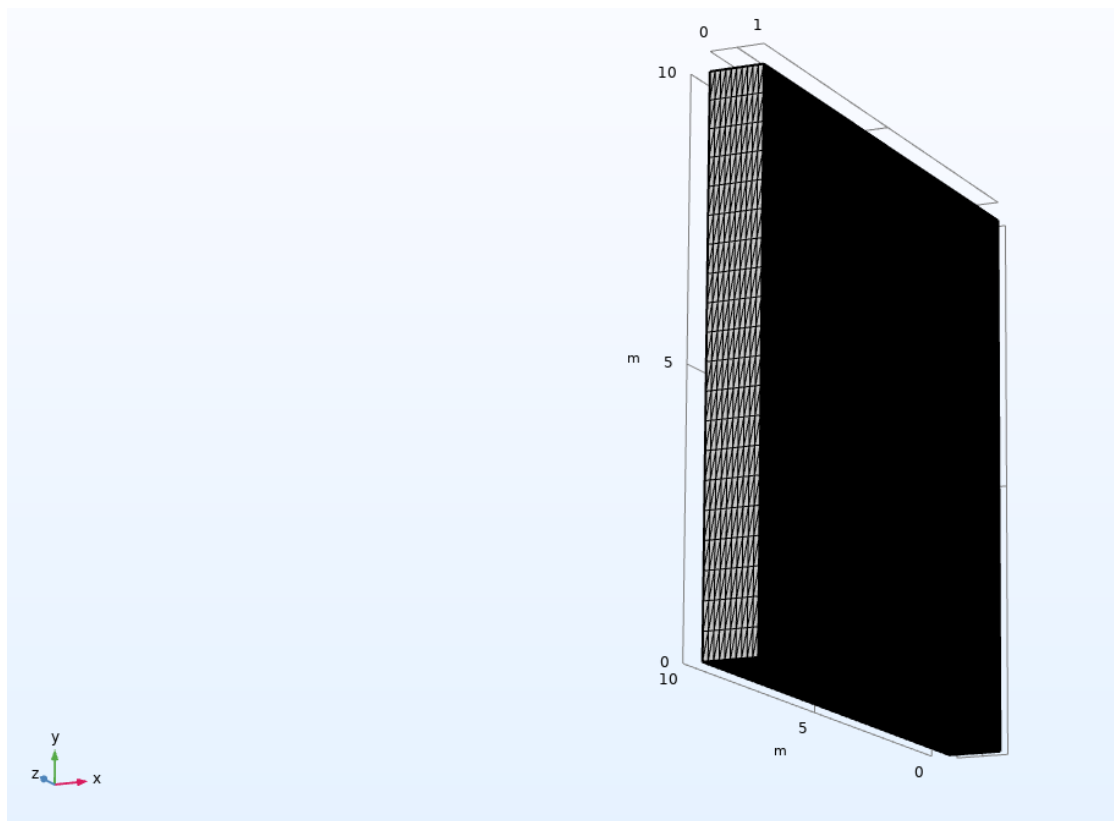
Για την επίλυση της εξίσωσης (7.6.1) χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Wolfram Mathematica(12.3). Η επίλυση τέτοιων εξισώσεων έχει άπειρες λύσεις, επομένως ήταν αναγκαία η χρήση ενός προγράμματος ικανού να επιλύει τέτοιου είδους μαθηματικές εξισώσεις. Οι λύσεις του προγράμματος για την εξίσωση αποθηκεύτηκαν και εισήχθησαν στο MATLAB για την επίλυση της παραπάνω σειράς. Το πρόβλημα πλέον επιλύεται σαν πρόβλημα της μορφής Sturm-Luiville.

Με την χρήση επαναληπτικής διαδικασίας, προέκυψε ότι ο απαραίτητος αριθμός των όρων της Εξ. (7.5), έτσι ώστε το σφάλμα να είναι μικρότερο του 10^{-12} είναι 100. Το αποτέλεσμα του ηλεκτρικού δυναμικού στην κάθοδο με τη χρήση της εξίσωσης (7.5) παρουσιάζεται παρακάτω :

Σχήμα 7.2 Ηλεκτρικό δυναμικού καθόδου στην y διεύθυνση

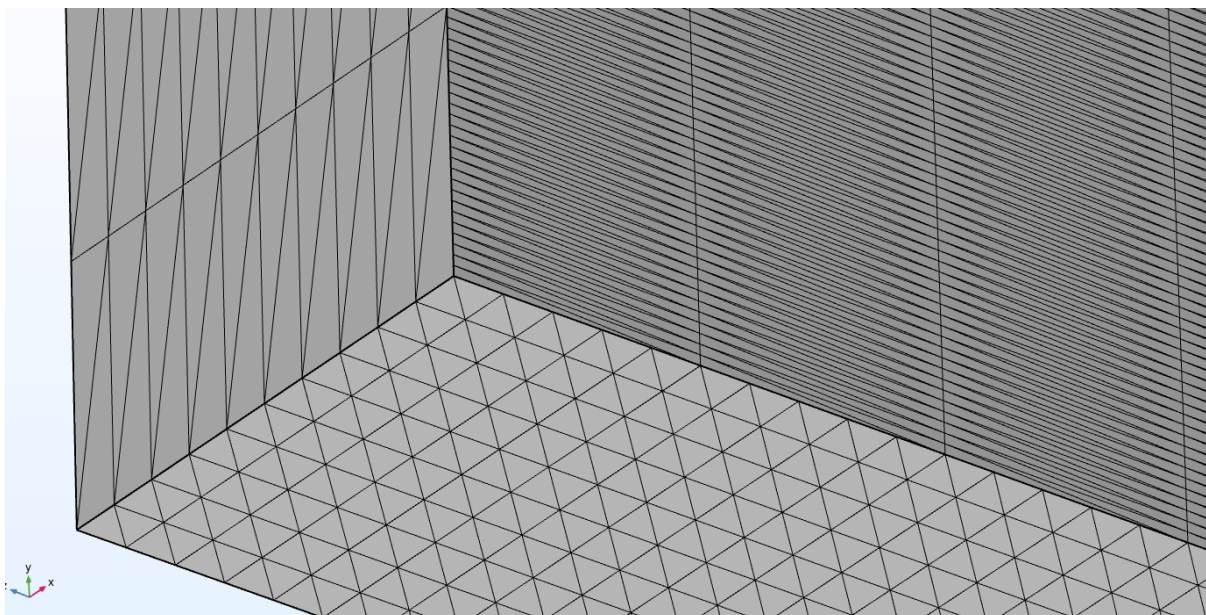
Το Σχήμα 7.3 παρουσιάζει το δυναμικό συναρτήσει του y μέχρι την τιμή του $y = 1\text{m}$, ο λόγος για τον οποίο το διάγραμμα δεν επεκτείνεται έως το $y = 10\text{m}$, όπως και θεωρήθηκε, είναι διότι η τιμή του δυναμικού είναι σχεδόν μηδενική όσο αυξάνει το y .

Στην συνέχεια μοντελοποιήθηκε το παραπάνω πρόβλημα στο COMSOL όπου και διακριτοποιήθηκε με τρίκομβά στοιχεία. Για την διατήρηση της παραδοχής σχετικά με τις ημιάπειρες πλευρές διατηρήθηκε η πλευρά στην διεύθυνση x ίση με 1m ενώ οι αντίστοιχες στην y, z διεύθυνση έλαβαν τιμή ίση με 10m . Αντίστοιχα για την επίλυση του τρισδιάστατου πλέον μοντέλου η επιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου επεκτάθηκε σε όλη την z διεύθυνση.



Σχήμα 7.3 Διακριτοποίηση του προβλήματος

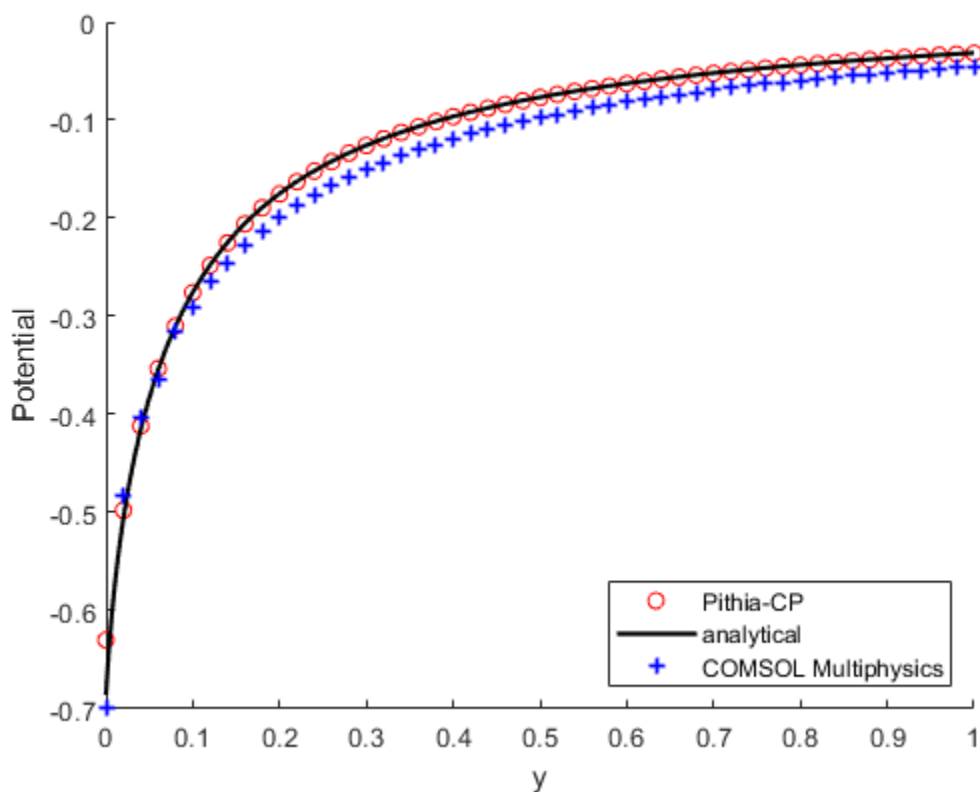
Η δεξιά πλευρά του παραπάνω σχήματος αποτελεί την κάθοδο και η οριζόντια κάτω πλευρά την άνοδο. Το πλέγμα στις επιφάνειες αυτές δεν είναι διακριτό καθώς είναι αρκετά πυκνό. Παρακάτω παρουσιάζεται με λεπτομέρεια η διακριτοποίηση της καθόδου :



Σχήμα 7.4 Διακριτοποίηση ανόδου, καθόδου.

Στην συνέχεια ακολουθήθηκε η διαδικασία που αναλύθηκε στο κεφάλαιο 7.1, με την εξαγωγή του πλέγματος από το COMSOL τον διαχωρισμό των επιφανειών που απαρτίζουν την άνοδο, την κάθοδο και τις μονωμένες πλευρές. Αυτά τα δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν στην σύνταξη του ίδιου προβλήματος στον λογισμικό του PITHIA πλέον. Στα δύο αυτά λογισμικά εισήχθησαν τα ίδια ακριβώς πλέγματα για κάθε επιφάνεια του προβλήματος καθώς και οι ίδιες συνοριακές συνθήκες σε αυτά.

Τελικώς μετά την εξαγωγή των αποτελεσμάτων από τα δύο προγράμματα πραγματοποιείται διαλογή αυτών μέσω αλγορίθμου, με στόχο να επιλεγθούν τα αποτελέσματα που βρίσκονται πάνω στις επιφάνειες που επιθυμείται η σύγκριση, με τα αποτελέσματα της αναλυτικής λύσης. Δηλαδή επιλέγονται τα αποτελέσματα που ανήκουν στην επιφάνεια της καθόδου και οι τρεις λύσεις μαζί πλέον παρουσιάζονται σε ένα 2D διάγραμμα (Ηλεκτρικού Δυναμικού – Υ):

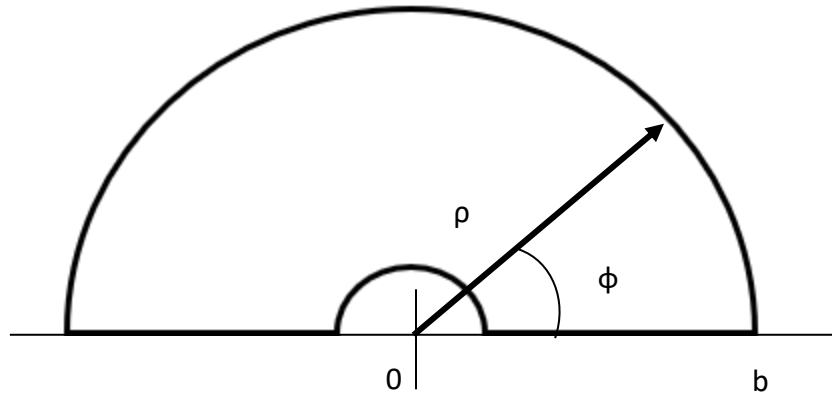


Σχήμα 7.5 Συγκριτικό διάγραμμα ηλεκτρικού δυναμικού της καθόδου.

Ακολουθείται η ίδια συνθήκη με προηγουμένως με το y έως το ένα, καθώς όσο αυξάνει το y η τιμή του ηλεκτρικού δυναμικού τείνει να μηδενιστεί. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα κατά μήκος της y διεύθυνσης η λύση του PITHIA να ταυτίζεται με την αναλυτική λύση. Ενώ στην περίπτωση του COMSOL φαίνεται να υπάρχει σφάλμα συγκριτικά με τις τιμές της αναλυτικής λύσης, με τα αποτελέσματα ωστόσο να ακολουθούν την ίδια συμπεριφορά κατά μήκος της γεωμετρίας του προβλήματος.

7.3 ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΟΜΟΚΕΝΤΡΩΝ ΗΜΙΚΥΛΙΝΔΡΩΝ

Το παρόν πρόβλημα αποτελείται από δύο ομόκεντρους ημικυλίνδρους.



Σχήμα 7.6 Σχηματική απεικόνιση προβλήματος ομόκεντρων ημικυλίνδρων

Παρατέθηκε το σχήμα με τις μεταβλητές του προβλήματος που ορίζουν και οι συνοριακές συνθήκες παρακάτω, στην πορεία θα αναφερθεί η επιλογή των τιμών των μεταβλητών αυτών στην προσομοίωση του προβλήματος. Οι συνοριακές συνθήκες του προβλήματος είναι οι εξής [28]:

$$\rho^2 u_{\rho\rho}(\rho, \varphi) + \rho u_{\rho}(\rho, \varphi) + u_{\varphi\varphi}(\rho, \varphi) = 0, \quad (7.7)$$

$$(1 < \rho < b, \quad 0 < \varphi < \pi)$$

Η (7.7) αποτελεί την εξίσωση που διέπει το πρόβλημα.

$$\begin{cases} u_{\rho}(1, \varphi) = 0 \\ u_{\rho}(b, \varphi) = -hu(b, \varphi) \end{cases}, \quad (0 < \varphi < \pi) \quad (7.8)$$

Το h αποτελεί μία θετική σταθερά επιλέχθηκε τιμή ίση με 10.

$$\begin{cases} u_{\varphi}(\rho, 0) = 0 \\ u(\rho, \pi) = u_0 \end{cases}, \quad (1 < \rho < b) \quad (7.9)$$

Το u_0 αποτελεί σταθερά, πιο συγκεκριμένα στο φυσικό μας πρόβλημα αποτελεί το σταθερό δυναμικό που επιλέγεται στην άνοδο και θεωρήθηκε ίσο με -0.7V.

Η επίλυση της (7.7) υπό τις συνοριακές συνθήκες (7.8), (7.9) προκύπτει στην εξίσωση:

$$u(\rho, \varphi) = 2hb u_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cosh(\alpha_n \varphi)}{\cosh(\alpha_n \pi)} \cdot \frac{\sin(\alpha_n \ln b) \cos(\alpha_n \ln \rho)}{\alpha_n [hb \cdot \ln b + \sin^2(\alpha_n \ln b)]} \quad (7.10)$$

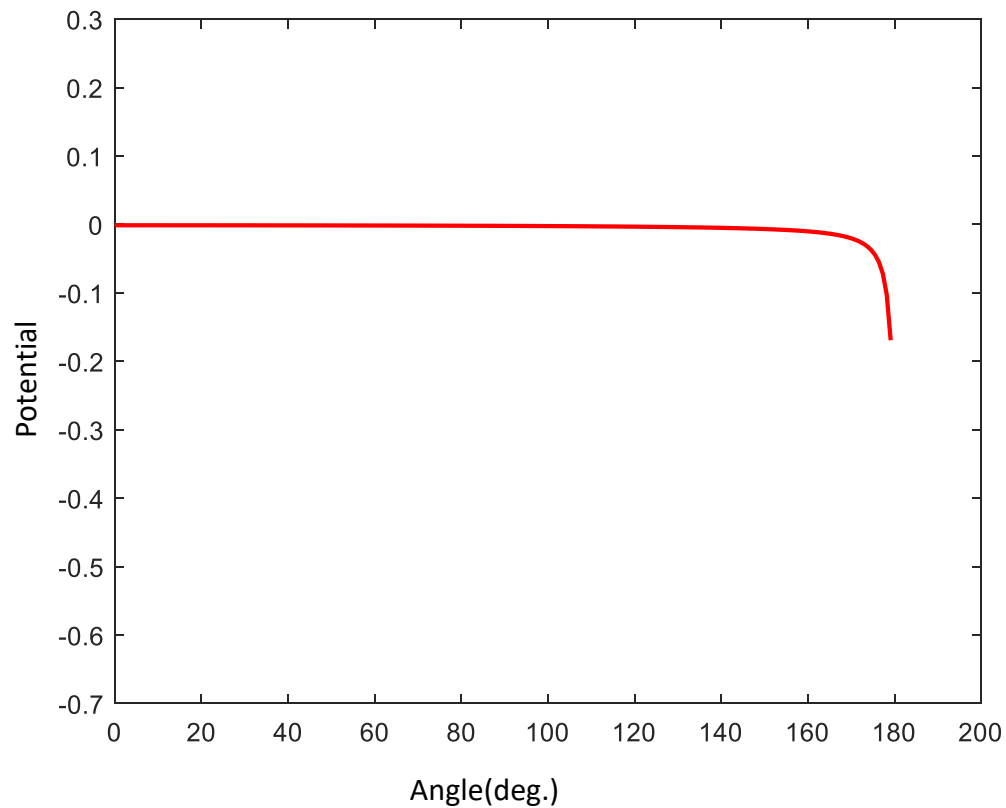
Όπου :

$$\tan(\alpha_n \ln b) = \frac{hb}{\alpha_n}, \quad (\alpha_n > 0) \quad (7.11)$$

Για την επίλυση της (7.11) το πρόγραμμα Wolfram Mathematica.

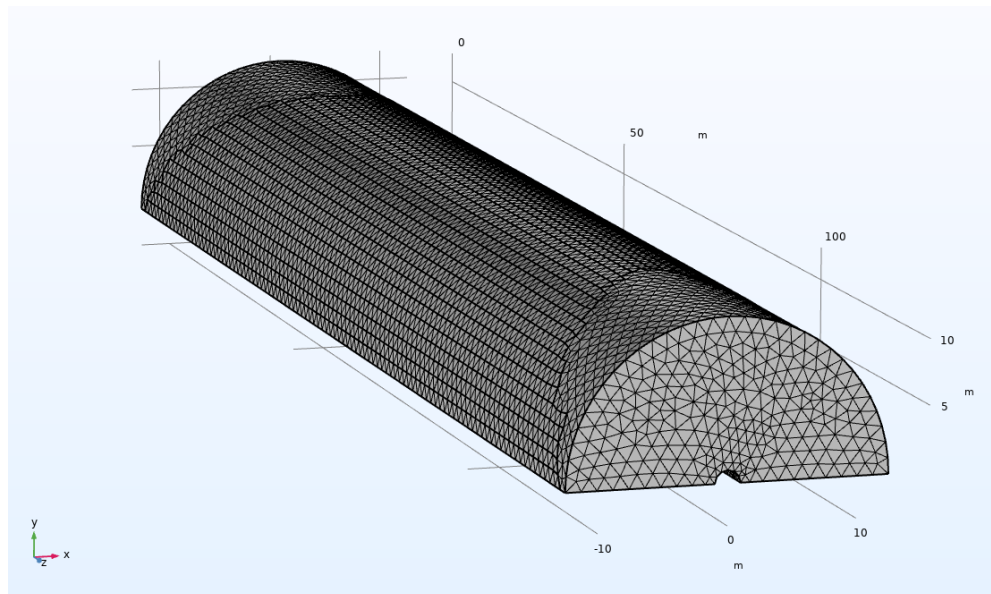
Η ακτίνα του μικρού ημικυκλίου είναι ίση με 1m, ενώ του μεγάλου ισούται με 12.5m. Από τις συνοριακές συνθήκες είναι ξεκάθαρο ότι, κάθοδο αποτελεί ο εξωτερικός ημικύλινδρος, ενώ άνοδο η αριστερή κάθετη πλευρά, με τις υπόλοιπες πλευρές να είναι μονωμένες.

Με την χρήση επαναληπτικής διαδικασίας, προέκυψε ότι ο απαραίτητος αριθμός των όρων της Εξ. (7.10), έτσι ώστε το σφάλμα να είναι μικρότερο του 10^{-12} είναι 100. Το αποτέλεσμα του ηλεκτρικού δυναμικού στην κάθοδο με τη χρήση της εξίσωσης (7.10) παρουσιάζεται παρακάτω:



Σχήμα 7.7 Ηλεκτρικό δυναμικό, στην επιφάνεια της καθόδου, από την αναλυτική λύση.

Στην πορεία μεταφέρθηκε το πρόβλημα στις τρεις διαστάσεις με την υπόθεση ότι η z διεύθυνση είναι 125m, για να μην τίθεται θέμα σύγκρισης με τις υπόλοιπες πλευρές. Χρησιμοποιήθηκαν ξανά τρίκομβά στοιχεία για την διακριτοποίηση του προβλήματος :

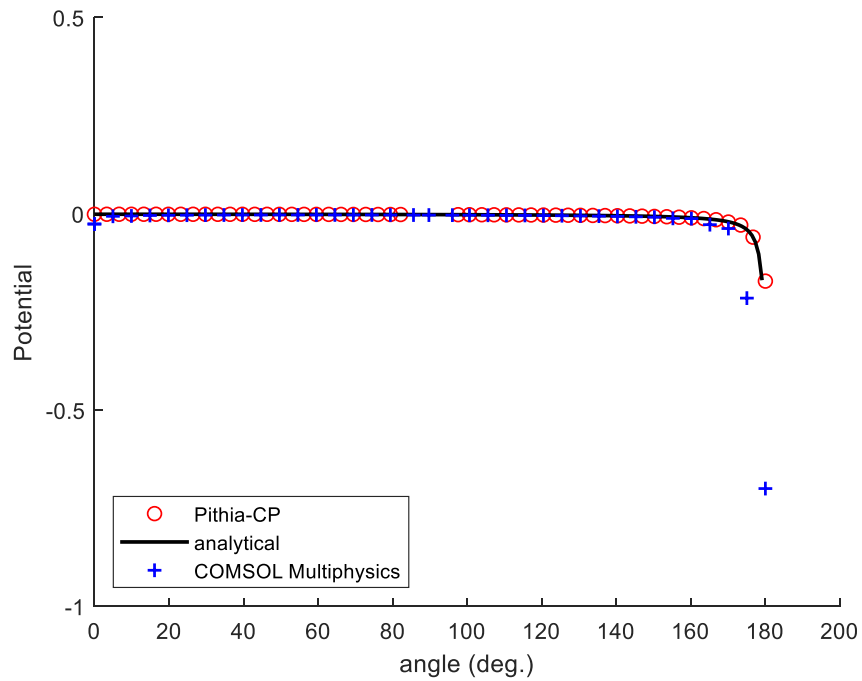


Σχήμα 7.8 Διακριτοποίηση του προβλήματος

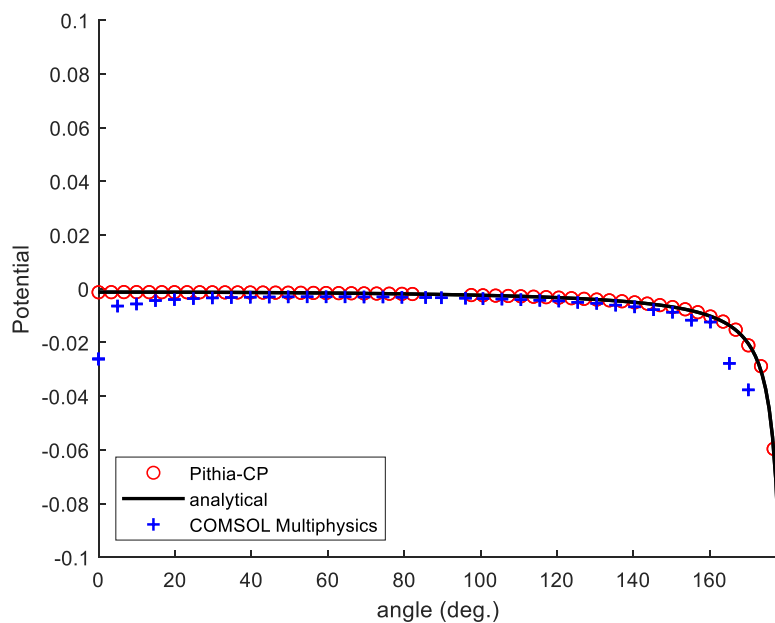
Όπως αναφέρθηκε ο εξωτερικός ημικύλινδρος καθιστά την κάθοδο, η αριστερή οριζόντια πλευρά την άνοδο και οι υπόλοιπες επιφάνειες είναι μονωμένες. Με βάση αυτές τις συνοριακές συνθήκες επιλύθηκε το τρισδιάστατο πρόβλημα.

Έπειτα ακολουθώντας την διαδικασία μεταφοράς των στοιχείων από το COMSOL στο PITHIA και την επιλογή των ίδιων συνοριακών συνθηκών, για την πανομοιότυπη προσομοίωση των προβλημάτων, επιλύθηκε το πρόβλημα και στο PITHIA-CP.

Για την σύγκριση των μεθόδων και την τελική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, έγινε επιλογή των αποτελεσμάτων και εισαγωγή αυτών στο MATLAB όπου προστέθηκαν όλα τα αποτελέσματα σε ένα συγκριτικό γράφημα για το ηλεκτρικό δυναμικό της καθόδου.



Σχήμα 7.9 Συγκριτικό διάγραμμα του ηλεκτρικού δυναμικού της καθόδου.

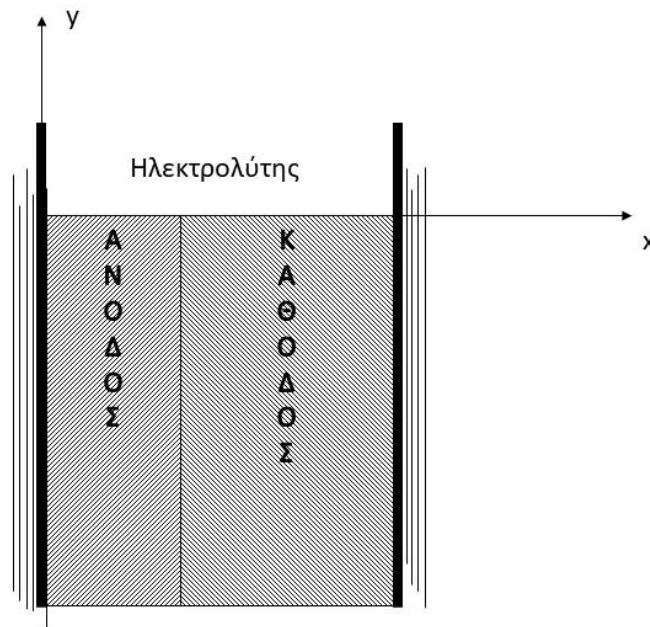


Σχήμα 7.10 Μεγεθυμένο συγκριτικό διάγραμμα.

Από το συγκριτικό διάγραμμα του ηλεκτρικού δυναμικού της καθόδου διαπιστώνεται ότι η λύση του PITHIA-CP είναι ταυτόσημη με την αναλυτική λύση. Στο μεγεθυμένο Σχήμα 7.10 διαπιστώνεται η απόκλιση των τιμών του COMSOL ιδιαίτερα στις περιοχές όπου υπάρχουν γωνίες στην γεωμετρία. Η κατανομή και είναι σωστή και οι τιμές δείχνουν να αποκλίνουν στα σύνορα της γεωμετρίας.

7.4 ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΟΜΟΕΠΙΠΕΔΩΝ ΠΑΡΑΛΛΗΛΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

Η διάταξη του τρίτου κατά σειρά προβλήματος αποτελείται από ομοεπίπεδα ηλεκτρόδια σε παράλληλη σειρά μεταξύ τους. Το ηλεκτρόδιο αριστερά είναι η άνοδος ενώ αντίστοιχα δεξιά βρίσκεται η κάθοδος. Οι άκρες αυτών θεωρούνται μονωμένες και πάνω από όλα τα ηλεκτρόδια βρίσκεται ηλεκτρολύτης άπειρου μήκους.



Σχήμα 7.11 Σχηματική απεικόνιση του προβλήματος παραλλήλων ηλεκτροδίων.

Η εξίσωση που διέπει το πρόβλημα, δηλαδή η εξίσωση Laplace :

$$\nabla^2 P(x, y) = 0 \quad (7.12)$$

Οι συνοριακές συνθήκες που ορίζουν το πρόβλημα είναι οι εξής :

$$P(x, 0) - L \left. \frac{\partial P}{\partial y} \right|_{y=0} = E_a S_a(x) \quad (7.13)$$

Όπου P το ηλεκτρικό δυναμικό στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων, L είναι ο αριθμός Wagner, ο οποίος περιγράφει αν το φυσικό φαινόμενο ανάλογα με τις διαστάσεις του συμπεριφέρεται μακροσκοπικά ή μικροσκοπικά, E_a είναι μία σταθερά ηλεκτρικού δυναμικού που ορίστηκε ίση με -0.7V και τελικά το S_a είναι μία βηματική συνάρτηση της μορφής :

$$S_a(x) = \begin{cases} 1 & \text{για } 0 \leq x \leq a \\ 0 & \text{για } a \leq x \leq c \end{cases} \quad (7.14)$$

Πρακτικά η βηματική αυτή συνάρτηση προσθέτει ένα σταθερό όρο στην καμπύλη πόλωσης της ανόδου. Επίσης οι συνοριακές συνθήκες στα όρια της γεωμετρίας είναι οι εξής :

$$\left. \frac{\partial P}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial P}{\partial x} \right|_{x=c} = 0 \quad (7.15)$$

Η επίλυση της Laplace με της παραπάνω συνοριακές συνθήκες καταλήγει σε μία σειρά Fourier:

$$P(x, y) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{\left(\frac{-n\pi y}{c}\right)} \cos\left(\frac{n\pi x}{c}\right) \quad (7.16)$$

Με την παραδοχή ότι $L \neq 0$ και την επίλυση της (7.15) η τελική μορφή της λύσης παίρνει την μορφή :

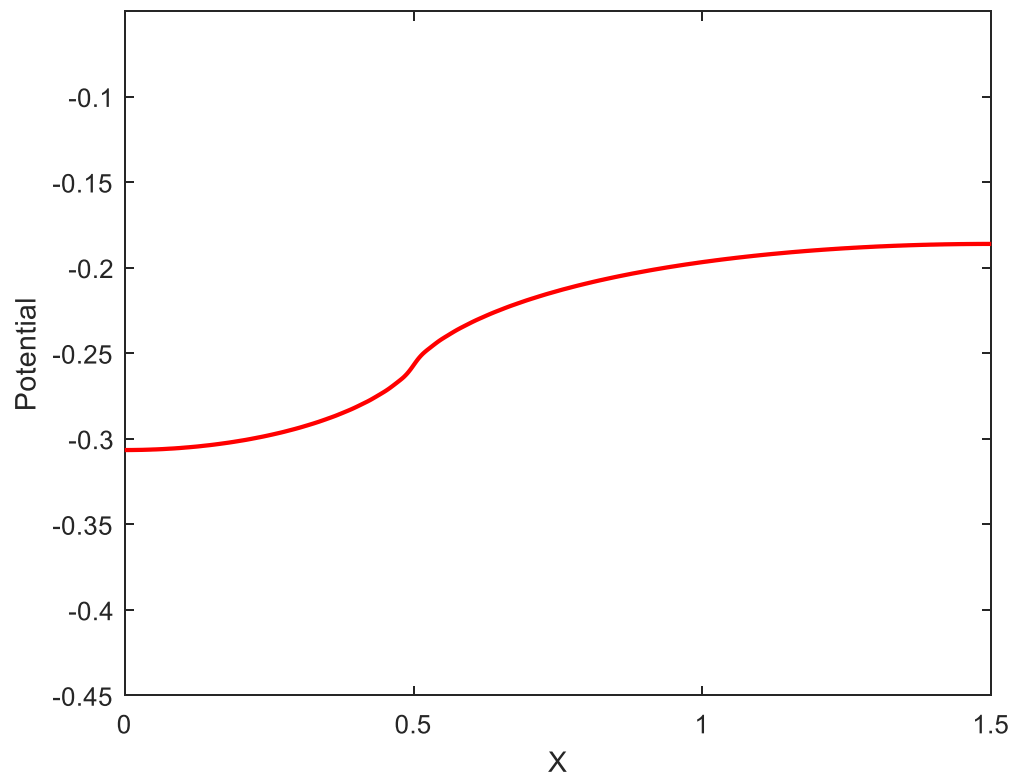
$$P(x, y) = \frac{E_a \alpha}{c} + \frac{2E_a}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{\left(\frac{-n\pi y}{c}\right)} \cos\left(\frac{n\pi x}{c}\right) \sin\left(\frac{n\pi \alpha}{c}\right)}{n \left(1 + \frac{n\pi L}{c}\right)} \quad (7.17)$$

Η φύση του συγκεκριμένου προβλήματος με βάση και τις συνοριακές του συνθήκες οδηγεί στην μελέτη αυτού πάνω σε μία γραμμή που περνά από όλα τα σημεία της x διεύθυνσης. Επομένως το πρόβλημα μελετάται πάνω στην x διεύθυνση. Το παρόν πρόβλημα επηρεάζεται από τον αριθμό Wagner που αναφέρθηκε. Επομένως για την εξέταση της ακρίβειας σε διαφορετικές περιπτώσεις θα εξεταστούν δύο διαφορετικές τιμές του L .

- Οι διαστάσεις της ανόδου και της καθόδου είναι αντίστοιχα 0.5m ($a = 0.5\text{m}$) και 1m ($c = 1.5\text{m}$), ενώ η σταθερά $L = 2.5$.
- Οι διαστάσεις της ανόδου και της καθόδου είναι αντίστοιχα 0.5m ($a = 0.5\text{m}$) και 1m ($c = 1.5\text{m}$), ενώ η σταθερά $L = 250$.

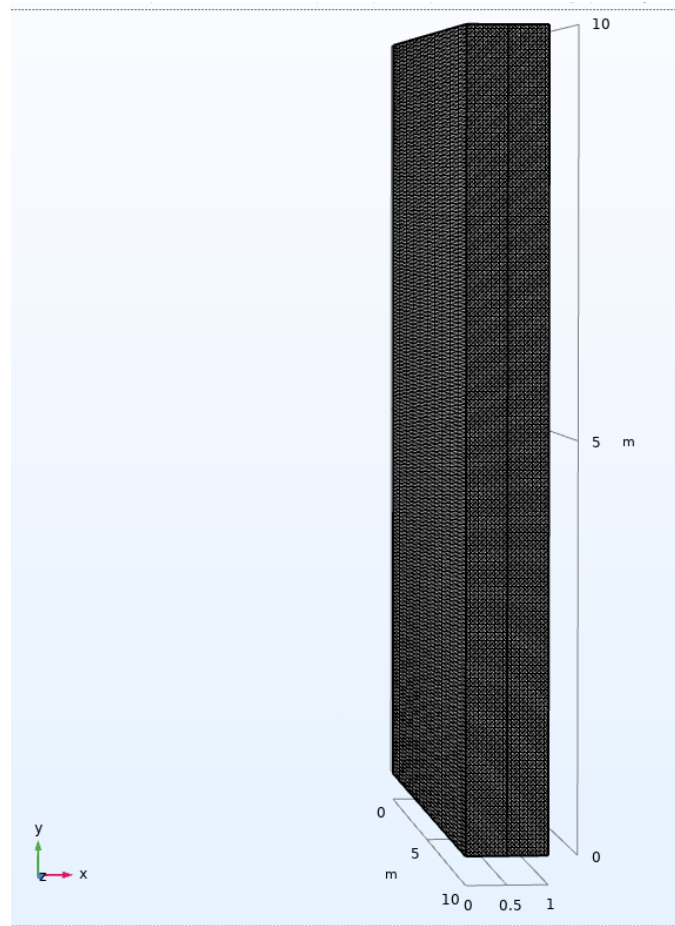
Πρώτα θα εξεταστεί η περίπτωση για $L = 2.5$.

Με την χρήση επαναληπτικής διαδικασίας, προέκυψε ότι ο απαραίτητος αριθμός των όρων της Εξ. (7.15), έτσι ώστε το σφάλμα να είναι μικρότερο του 10^{-12} είναι 100. Το αποτέλεσμα του ηλεκτρικού δυναμικού στην κάθοδο με τη χρήση της εξίσωσης (7.15) παρουσιάζεται παρακάτω:



Σχήμα 7.12 Ηλεκτρικό δυναμικό κατά μήκος της ανόδου και της καθόδου.

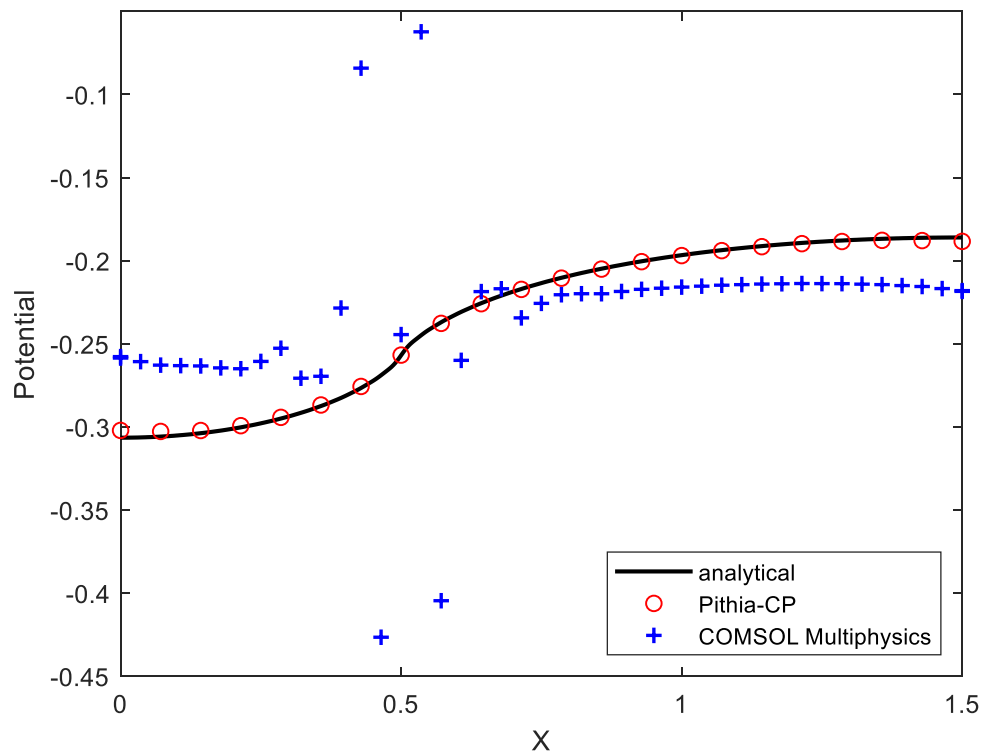
Έπειτα για την επίλυση στις τρεις διαστάσεις η γεωμετρία μετατράπηκε σε ημιάπειρη στην y, z διεύθυνση σε σύγκριση με το μήκος της x πλευράς του παραλληλόγραμμου. Επομένως η y και η z πλευρές αντίστοιχα πήραν τιμές ίσες με 15m. Η διακριτοποίηση πραγματοποιήθηκε με τρίκομβα στοιχεία.



Σχήμα 7.13 Διακριτοποίηση του προβλήματος.

Στην συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία μεταφοράς των στοιχείων, των κόμβων και των συνοριακών συνθηκών στο λογισμικό του PITHIA.

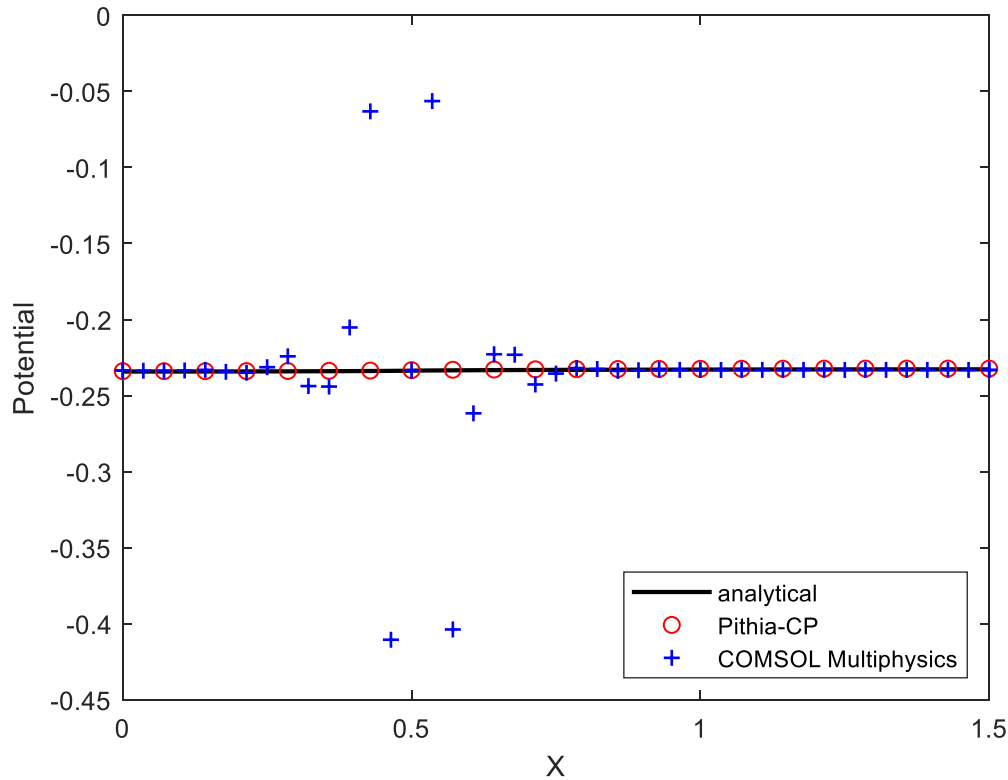
Για την ολοκληρωμένη σύγκριση των μεθόδων εισήχθησαν τα δεδομένα από τις δύο προσομοιώσεις στο MATLAB και παρουσιάζονται στον παρακάτω γράφημα :



Σχήμα 7.14 Συγκριτικό διάγραμμα ηλεκτρικού δυναμικού

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα το αποτέλεσμα του λογισμικού PITHIA-CP ταυτίζεται με την αναλυτική λύση. Το COMSOL δεν προσεγγίζει τη μορφή της καμπύλης της αναλυτικής λύσης και παρουσιάζει αρκετές αστοχίες. Κατά μήκος της καμπύλης τα αποτελέσματα του COMSOL παρουσιάζουν μεγάλο σφάλμα. Με κυρίαρχο πρόβλημα στην επαφή των δύο ηλεκτροδίων γύρω από το $x = 0.5$.

Για την περίπτωση που το $L = 250$.



Σχήμα 7.15 Συγκριτικό διάγραμμα ηλεκτρικού δυναμικού

Στην περίπτωση του $L = 250$ η κατανομή των τιμών του δυναμικού είναι πολύ μικρής κλίμακας, παρόλα αυτά τα αποτελέσματα του PITHIA-CP ταυτίζονται με την αναλυτική λύση. Το COMSOL παρουσιάζει αντίστοιχη συμπεριφορά με την προηγούμενη περίπτωση, καθώς στο σύνορο των ηλεκτροδίων τα αποτελέσματα αποκλίνουν με τιμές πολύ διαφορετικές από αυτές της αναλυτικής λύσης. Όπως και στην περίπτωση του $L = 2.5$.

7.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΠΑΚΕΤΩΝ

Η σύγκριση των δύο πακέτων πραγματοποιήθηκε με κοινό γνώμονα τα αποτελέσματα των αναλυτικών λύσεων. Ο λόγος που επιλέχθηκε αυτός ο τρόπος σύγκρισης ήταν η αντικειμενικότερη μελέτη των λογισμικών, μέσω των αποτελεσμάτων τους.

Οι τιμές των αποτελεσμάτων ποικίλουν. Σε όλα τα προβλήματα η λύση του PITHIA είναι ακριβής και ταυτίζεται με τις αναλυτικές λύσεις ανεξαρτήτως της γεωμετρίας του προβλήματος. Αποκλίσεις με σφάλματα της τάξης του 1% διακρίνονται στις γωνίες κάποιων προβλημάτων. Επειδή η γεωμετρία διακριτοποιήθηκε με γραμμικά στοιχεία αντί τετραγωνικών στοιχείων, λόγω αδυναμίας του COMSOL Multiphysics να υποστηρίξει τέτοια στοιχεία, τα οποία είναι απαραίτητα ιδιαίτερα στην περίπτωση των ομόκεντρων ημι-κυλίνδρων λόγω της καμπυλότητας της γεωμετρίας, καθώς και λόγω της επίλυσης με σταθερά στοιχεία κατά την επίλυση των αγνώστων του πεδίου, αντί με γραμμικά στοιχεία, όπως και προτείνεται.

Οι τιμές των αποτελεσμάτων του COMSOL ακολουθούν στις δύο πρώτες περιπτώσεις την μορφή της αναλυτικής λύσης, αλλά οι τιμές του παρουσιάζουν σημαντικά σφάλματα. Όμως το κυρίαρχο πρόβλημα που αντιμετωπίζει το συγκεκριμένο λογισμικό εντοπίζεται στα σύνορα των ηλεκτροδίων ή και στις γωνίες. Σε αυτά τα σημεία το COMSOL φαίνεται να μην προσεγγίζει καλά και μάλιστα με τιμές που αποκλίνουν σημαντικά από την αναλυτική λύση.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ

Πάρα πολλές μηχανολογικές κατασκευές, ειδικά ευρείας κλίμακας, βάλλονται από το φαινόμενο της διάβρωσης. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να θέσει την κατασκευή σε μη λειτουργική ή ακόμα και σε μη ασφαλή κατασκευή πλέον. Όπως γίνεται αντιληπτό αυτό αποτελεί ένα ζημιογόνο παράγοντα στην βιομηχανία καθώς ταυτόχρονα θέτει και σε κίνδυνο κατασκευές ακόμα και ζωές. Ειδικά όταν μιλάμε για διάβρωση εξαρτημάτων ενός αεροσκάφους, ενός λέβητα πολυκατοικίας, ή μιας γέφυρας. Επομένως η ανάγκη για προστασία από την διάβρωση είναι μεγάλη. Η προστασία αυτή επιτυγχάνεται με την μέθοδο καθοδικής προστασίας. Η προσομοίωση τέτοιων προβλημάτων επιτυγχάνεται με την μέθοδο των συνοριακών στοιχείων εξαιτίας της ακρίβειας της λύσης της με την διαδικασίας διακριτοποίησης μόνο του συνόρου.

Στην παρούσα εργασία υπολογίστηκαν οι αναλυτικές λύσεις προβλημάτων καθοδικής προστασίας, με στόχο την σύγκριση των αποτελεσμάτων λογισμικών που διατίθενται στην αγορά, με τις λύσεις αυτές. Τα προγράμματα που εξετάστηκαν ήταν το COMSOL Multiphysics και το FEAC'S PITHIA. Για την περαιτέρω μελέτη με βάση τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας προτείνεται :

- Σύγκριση με άλλα πακέτα της αγοράς.
- Επίλυση αντίστοιχων προβλημάτων με λογισμικά αντίστοιχα του PITHIA-CP που υποστηρίζουν την χρήση τετραγωνικών στοιχείων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Καλοβελώνης Δημήτριος, (2019), Επίλυση Προβλημάτων Καθοδικής Προστασίας με τη Μέθοδο των Συνοριακών Στοιχείων, Πάτρα.
2. Singh Ramesh, (2014), Corrosion control for offshore structures Cathodic protection and high-efficiency coating, Elsevier, USA, pp. 2-7, pp. 10, pp. 15-21, pp. 91.
3. Popov N. Branko, (2015), Corrosion engineering Principles and Solved Problems, Elsevier, Amsterdam.
4. <https://www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics>
5. Roberge R. Pierre, (2008), Corrosion engineering Principles and Practice, the McGraw-Hill Companies, USA, pp. 147-204.
6. Fontana & Greene, (1967), Eight Forms of Corrosion, U.S.A., <https://www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics/group-1/eight-forms-of-corrosion>
7. Δ. Υφαντής, Εισαγωγή στην Φθορά Υλικών, Αθήνα, pp. 27-34.
8. Fuad Khoshnaw and Rolf Gubner, (2019), Corrosion Atlas Case Studies, Amsterdam Netherlands.
9. Wael Ben Mbarek, Eloi Pineda, Lluïsa Escoda, Joan Josep Sunol, Mohamed Khitouni, (2018), Dealloying of Cu-Mg-Ca Alloys, Basel Switzerland.
10. Coker A. Kayode, (2001), Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design, pp. 59-65.
11. Μισορλής Γιάννης, (2013), Ειδικά Κεφάλαια Χημείας για Μηχανικούς, Πάτρα, pp. 65-76.
12. Βούκλης Αλέξανδρος, (2014), Ηλεκτροχημεία, Τμήμα Χημείας Α.Π.Θ. Ελλάδα.
13. Brian S Wyatt, (2018), Reference Electrodes for Monitoring Cathodic Protection on Buried Pipelines, UK.
14. J. Deconinck, (1992), Current Distributions and Electrode Shape Changes in Electrochemical Systems, Brussel Belgium

15. W. Wallace, P. V. Kandachar, (1985), Agard Corrosion Handbook Volume1 Aircraft Corrosion: Cause and Case Histories, Essex United Kingdom, pp. 21-24.
16. Stephen D. Cramer and Bernard S. Covino Jr., (2003), ASM Handbook Vol.13 Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, Ohio U.S.A, pp. 13-16.
17. H. Davy, (1824), On the corrosion of copper sheeting by sea water and on the methods of preventing this effect; and on their application to ships of war and other ships, London UK, pp 151-158.
18. N. G. Zamani, (1988), Boundary Element Simulation of the Cathodic Protection System in a Prototype Ship, Ontario Canada.
19. Nicolas Gantiva, (2010), Design of Cathodic Protection using BEM for Components of the Pilot Ocean Energy System, Florida U.S.A, pp. 22.
20. R. J. Kuhn, (1928), Galvanic current on cast iron pipes, Washington USA, pp. 73.
21. Guidance notes on cathodic protection of offshore structures, (2018), Spring USA, pp. 6-7.
22. Dimitrios C. Rodopoulos, Theodoros V. Gortsas, Stephanos V. Tsinopoulos, Demosthenes Polyzos, (2019), ACA/BEM for solving large-scale cathodic protection problems, Patras Greece.
23. Rodopoulos, D.C., Gortsas, T.V., Tsinopoulos S.V. & Polyzos, D. (2017), Boundary element method solution for large scale cathodic protection problems, First Conference of Computational Methods in Offshore Technology (COTech2017), 30 November – 1 December, Stavanger, Norway.
24. Ιωάννης Θ. Κατσικαδέλης, (2012), ΣΥΝΟΡΙΑΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ Θεωρία και Εφαρμογές, Αθήνα, pp. 2-6, pp. 55-56.
25. Newman, J., Thomas-Alyea, K.E., 2004. Electrochemical Systems. third ed. John Wiley & Sons, New Jersey.

26. Guy Bonnet, Alain Corfdir, M. T. Nguyen, (2014), On the solution of exterior plane problems by the boundary element method: a physical point of view, Engineering Analysis with Boundary Elements, Elsevier, 38 (1), pp.40-48.
27. S. Martinez and I. Stern, (2000), A mathematical model for the internal cathodic protection of cylindrical structures by wire anodes, Zagreb Croatia.
28. James Ward Brown and Ruel V. Churchill, (1993), Fourier Series and Boundary Value Problems, New York, pp.196-202.
29. James T. Waber, (1954), Mathematical Studies on Galvanic Corrosion: III Semi-Infinite Coplanar Electrodes with Equal Constant Polarization Parameters, New Mexico, U.S.A.
30. <https://www.comsol.com/comsol-multiphysics>
31. Dimitrios T. Kalovelonis, Dimitrios C. Rodopoulos, Theodoros V. Gortsas, Demosthenes Polyzos, Stephanos V. Tsinopoulos, (2020), Cathodic Protection of a Container Ship Using a Detailed BEM Model, Patras Greece.
32. J.R. Davis, (1993), ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys, U.S.A.
33. L.L. Shreir, (1976), Corrosion, United Kingdom.
34. Godard P. Hugh, W. B. Jepson, M.R. Bothwell, R.L. Kane, (1967), The Corrosion of Light Metals, New York USA.
35. W. Sun, (1996), Optimal control of impressed cathodic protection systems in ship building, Australia.
36. Mitsumasa Iwata, Yi Huang, Yukio Fujimoto, (1992), Application of BEM to Design of the Impressed Current Cathodic Protection System for Ship Hull, Hiroshima Japan.
37. F. Mansfeld and J.V. Kenkel, (1976), Corrosion, Great Britain.
38. Jingrong Liu, Tao Liu, Zhangwei Guo, Na Guo, Yanhua Lei, Xueting Chang and Yansheng Yin, (2018), Promoting Barrier Performance and Cathodic Protection of Zinc-Rich Epoxy Primer via Single-Layer Graphene, Basel Switzerland.
39. Chao Liu, Piyush Khullar, Robert G. Kelly, (2019), Acceleration of the Cathodic Kinetics on Aluminum Alloys by Aluminum Ions, Virginia U.S.A.

40. Bruce A. Averill, (2011), Principles of General Chemistry, U.S.A.
41. Παρασκευάς Βασιλείου Πετρογιάννης, (2005), Ψαθυροποίηση υδρογόνου λόγω διάβρωσης και προστασία με χρήση τοπικής επικάλυψης με καθαρό αλουμίνιο, Πάτρα.
42. Sergio Lorenzi, t. Pastore, Tiziano Bellezze, (2016), Cathodic protection modelling of a propeller shaft, Bergamo, Ancona Italy.
43. J. M. Chuang, N. G. Zamani, C. C. Hsiung, (1987), Some computational aspects of BEM simulation of cathodic protection systems, Nova Scotia Canada.
44. N. G. Zamani, J. F. Porter, A. A. Mufti, (1985), A Survey of computational efforts in the field of corrosion engineering, Nova Scotia Canada.
45. N. G. Zamani, J. M. Chuang, J. F. Porter, (1986), BEM simulation of cathodic protection systems employed in infinite electrolytes, Canada.
46. N. G. Zamani, J. M. Chuang, C. C. Hsiung, (1986), Numerical simulation of electrodeposition problems, Canada.
47. N. G. Zamani, J. M. Chuang, (1987), Optimal control of current in a cathodic protection system: a numerical investigation, Canada.
48. Christian Thiel, Claas Broecheler, Frank Ludwar, Andreas Rennings, Jens Doose, Daniel Erni, (2020), A Simple Superposition Formulation to Predict the Underwater Electric Potential Signature of Naval Vessels, Duisburg-Essen Germany.
49. Adnan Mujezinovic, Irfan Turkovic, Alija Muharemovic, (2016), Modeling of the Galvanic Anode Cathodic Protection System with Dynamic Polarization Characteristics, Sarajevo Bosnia and Herzegovina.
50. A. Mujezinovic, Ai. Muharemovic, I. Turkovic, Ad. Muharemovic, (2012), Calculation of the protective current density distribution of a cathodic protection system with galvanic anodes in terms of double layer electrolyte, Sarajevo Bosnia and Herzegovina.
51. John Newman, (1991), Cathodic Protection with Parallel Cylinders, California U.S.A.

52. Y. S. Kim, G. J. Jeong and H.-J. Sohn, (1999), Mathematical Modeling on the Corrosion of Unprotected Structure due to Stray Current Resulting from Cathodic Protection System, Seoul South Korea.
53. J. T. Waber, (1954), Mathematical Studies on Galvanic Corrosion: I. Coplanar Electrodes with Negligible Polarization, Los Alamos New Mexico U.S.A.
54. James T. Waber and Marshall Rosenbluth, (1954), Mathematical Studies on Galvanic Corrosion: II. Coplanar Electrodes with Negligible Polarization Parameters, New Mexico U.S.A.
55. James T. Waber and Bertha Fagan, (1956), Mathematical Studies on Galvanic Corrosion: IV Influence of Electrolyte Thickness on the Potential and Current Distributions over Coplanar Electrodes Using Polarization Parameters, New Mexico U.S.A.
56. Arun S. Agarwala, Uziel Landaua and Joe H. Payer, (2008), Current Distribution on a Cathode Covered by a Thin Film Electrolyte in Crevice Corrosion-an Analytical Model, Cleveland U.S.A.
57. D. J. Astley, (1983), A Method for Calculating the Extent of Galvanic Corrosion and Cathodic Protection in Metal Tubes Assuming Unidirectional Current Flow, Birmingham U.K.
58. W. Schwenk, (1983), Current Distribution during the Electrochemical Corrosion Protection of Pipes, Duisburg Germany.
59. Guang-Ling Song, (2009), Potential and current distributions of one-dimensional galvanic corrosion systems, U.S.A.
60. X. G. Zhang, (2011), Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition, Edited by R. Winston Revie, Ontario Canada.
61. Andrea Brenna *, Silvia Beretta and Marco Ormellese, (2020), AC Corrosion of Carbon Steel under Cathodic Protection Condition: Assessment, Criteria and Mechanism. A Review, Milan Italy.

62. Bruno Bazzoni, (2008), Current and Potential Distribution Modelling for Cathodic Protection of Tank Bottoms, Milan Italy.
63. Godwin Kakuba, (2005), The Impressed Current Cathodic Protection System, Eindhoven Netherlands.
64. Gortsas, T.V., Tsinopoulos S.V., & Polyzos, D. (2021), An accelerated Boundary Element Method via cross approximation of integral kernels for large scale cathodic protection problems, Comput. Aided Civ. Inf., 1-16
65. Gortsas, T., Tsinopoulos, S.V. & Polyzos, D., (2015), An Advanced ACA/BEM for Solving 2D Large-Scale Elastic Problems with Multi-Connected Domains, CMES: Computer Modeling in Engineering & Sciences, 107(4), 321-343
66. Rodopoulos, D.C., Gortsas, T.V., Tsinopoulos, T.V. & Polyzos, D., (2021), Numerical evaluation of strain gradients in classical elasticity through the Boundary Element Method, European Journal of Mechanics and Solids, 86.