



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΝΑΥΠΗΓΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**‘Μελέτη Μεθόδων Επιταχυνόμενης Γήρανσης και Αξιολόγηση
Οργανικών Επικαλύψεων σε Υπόστρωμα Ναυπηγικού Χάλυβα’**

ΜΠΙΚΛΗ ΚΕΡΑΣΙΑ

Επιβλέπων Καθηγητής: κ. Δ. Ι. Παντελής

ΑΘΗΝΑ 2013

Περίληψη

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη 5 χαρακτηριστικών αντιδιαβρωτικών οργανικών επιστρωμάτων που χρησιμοποιούνται ευρέως σε ναυπηγικές εφαρμογές. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκαν 3 βασικές χημικές συνθέσεις οργανικών επιστρωμάτων, οι οποίες συναντώνται σε εφαρμογές πλοίων. Συγκεκριμένα, οι βαφές που επιλέχθηκαν είναι οι εξής:

- Αλκυδικές Βαφές
- Εποξικές Βαφές & Βαφές Πολυουρεθάνης
- Βαφές Υφάλων Πλοίων (Marine Antifouling Coatings)

Τα εξεταζόμενα συστήματα οργανικών επιστρωμάτων είναι τα εξής:

- Σύστημα 1: χρώμα λευκό, αποτελούμενο από αλκυδικό αστάρι (primer) και αλκυδικό φινίρισμα (topcoat).
- Σύστημα 2: χρώμα πράσινο, αποτελούμενο από χλωριωμένο αλκυδικό αστάρι και τελικό φινίρισμα (topcoat).
- Σύστημα 3: χρώμα λευκό, αποτελούμενο από εποξική ρητίνη, ως αστάρι, και φινίρισμα πολυουρεθάνης (topcoat).
- Σύστημα 4: χρώμα κόκκινο, αντιρρυπαντικό (antifouling) επίστρωμα, για ναυπηγικές εφαρμογές. Το συγκεκριμένο σύστημα αποτελείται από το αστάρι (primer), ένα ενδιάμεσο στρώμα (intermediate) και το τελικό φινίρισμα (topcoat).
- Σύστημα 5: χρώμα λευκό, αποτελούμενο από εποξική ρητίνη, ως αστάρι, και φινίρισμα ασπαρτικής πολυουρεθάνης (topcoat).

Με την παρούσα εργασία έγινε μια προσπάθεια για μια ολοκληρωμένη, κατά το δυνατό, αξιολόγηση των συστημάτων αυτών.

Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη αυτή περιλαμβάνει την εξέταση διαφορετικών μεθόδων επιταχυνόμενης γήρανσης (αλατονέφωση, έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία, θερμικοί κύκλοι, πείραμα συνεχούς εμβάπτισης), προκειμένου να εκτιμηθούν οι ιδιότητες φραγμού (barrier properties) των βαφών αυτών. Για το λόγο αυτό, προετοιμάστηκαν δοκίμια από υπόστρωμα ναυπηγικού χάλυβα, τύπου Grade A (100mm x 100mm x 4mm), τα οποία επικαλύφθηκαν με τα παραπάνω συστήματα βαφών.

Σημειώνεται ότι, τα δοκίμια που εξετάστηκαν προήλθαν από πείραμα επιταχυνόμενης γήρανσης με συγκεντρωμένη ηλιακή ακτινοβολία (sun test 6h 100°C) και από πείραμα επιταχυνόμενης γήρανσης με προσομοίωση μέρας-νύχτας (900h solar simulation).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μετά τα πειράματα αυτά ακολούθησαν δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης, με σκοπό να προσδιοριστεί η αντοχή των εν λόγω συστημάτων σε συνθήκες υπεριώδους ακτινοβολίας (240h UV & 480h Thermal Cycling), με βάση το πρότυπο ASTM G 154-06, σε συνθήκες αλατονέφωσης (720h Salt Spray), με βάση το πρότυπο ISO 14993:2001. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε πείραμα συνεχούς εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl, σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Ανά τακτές χρονικές περιόδους, καθώς και μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών επιταχυνόμενης γήρανσης, πραγματοποιήθηκε αξιολόγηση των δοκιμών με διάφορες τεχνικές, όπως ηλεκτροχημικές, οπτικές, χημικές και μηχανικές. Πιο συγκεκριμένα, η όψη των δοκιμών εξετάστηκε, αρχικά, μέσω οπτικής παρατήρησης και στη συνέχεια μέσω μετρήσεων στιλπνότητας (gloss), χρώματος (colorimetry), και στερεοσκοπίας (stereoscopy). Στη συνέχεια, τα δοκίμια εξετάστηκαν με την τεχνική της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), τη μέθοδο γραμμικής πόλωσης (LPR) και τη μέθοδο προεκβολής Tafel (Tafel extrapolation). Η εξέταση των δοκιμών συνεχίστηκε με τη μέθοδο FTIR, προκειμένου να ανιχνευθούν τυχόν χημικές αλλοιώσεις των επιστρωμάτων. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις βάρους και πάχους των δοκιμών.

Στα συστήματα 2 και 4 έγινε, επίσης, προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών επιταχυνόμενης γήρανσης. Οι μηχανικές δοκιμές αυτές, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στις εγκαταστάσεις της εταιρίας ΧΡΩΤΕΧ στον Ασπρόπυργο, περιλαμβάνουν τη μέτρηση πρόσφυσης (pull of test) και τη μέτρηση της σκληρότητας του φορέα (König Pendulum Damping Test).

Abstract

The aim of this thesis is to study five different anticorrosive organic coatings, which are widely used in shipbuilding applications. For this reason, we selected three basic chemical compositions of organic coatings, which are used in marine applications. Specifically, the coatings which are selected are:

- Alkyd Paints
- Epoxy & Polyurethane Paints
- Marine Antifouling Coatings

The examined systems are:

- System 1: color white, alkyd primer & topcoat
- System 2: color green, alkyd resin modified with chloride (primer & topcoat)
- System 3: color white, epoxy primer & topcoat
- System 4: color red, marine antifouling coating, this system consists of primer, intermediate and topcoat
- System 5: color white, epoxy primer with aspartic polyurethane topcoat

More specifically, this study examines different methods of accelerated weathering tests (salt spray, UV exposure, thermal cycling, immersion test), in order to examine the barrier properties of these coatings. This is way, the specimens are made of shipbuilding steel Grade A (100x100x4mm) and they were coated with the examined paint systems.

It should be noted that these specimens had studied in concentrated solar tests (6h at 100°C) and solar simulation tests (900h). As it was mentioned above, after these experiments, we carried out accelerated weathering tests, in order to determine the durability of the paints systems in ultraviolet conditions (240h UV & 480h Thermal Cycling), based on standard ASTM G 154-06, in salt spray conditions (720h Salt Spray), based on the standard ISO 14993-2001. Moreover, we carried out immersion test (solution NaCl, 1200h).

The properties of the specimens were evaluated by various techniques, such as electrochemical, optical, chemical and mechanical tests at planned intervals and at the end of the accelerated aging tests. More specifically, the surface properties of the coating are examined by visual observation and gloss test, colorimetry and stereoscopy. Also, the paint systems are characterized by Electrochemical Impedance Spectroscopy, Liner Polarization and Tafel Extrapolation study. Furthermore, the structure of the specimens was investigated by Fourier- transform

infrared spectroscopy (FTIR), in order to detect any chemical changes. Finally, we carried out weight and thickness measurements.

Moreover, the mechanical properties of the systems 2 & 4 were evaluated through pull off adhesion test and König Pendulum Damping Test. These tests were carried out at premises of Chrotex Company at Aspropirgos.

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Δημήτριο Παντελή, Καθηγητή του Τομέα Θαλασσιών Κατασκευών της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για τη δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με αντικείμενο του άμεσου ενδιαφέροντος μου και την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής της εργασίας αυτής. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Αντώνη Καραντώνη, Λέκτορα του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για όλη τη συμβολή και τη βοήθεια του, τόσο σε θεωρητικό επίπεδο όσο και σε πρακτικό, ιδιαίτερος μέσω της παραχώρησης του εξοπλισμού του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας για την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, καθώς και μέσω των πολύτιμων συμβουλών του για την ορθή διεξαγωγή τους. Πολλές ευχαριστίες οφείλω στην κα. Ευαγγελία Κιοσίδου, Υποψήφια Διδάκτορα της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για την καθοδήγηση, τις συμβουλές και την αμέριστη βοήθεια και συμπαράσταση σε όλη τη διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επιπλέον, ευχαριστώ το τεχνικό προσωπικό του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας για την τεχνική υποστήριξη που παρείχαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Α. Μοροπούλου, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. και την κα. Κ. Δελέγκου, ΙΔΑΧ της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για την παραχώρηση του κλιματικού θαλάμου, προκειμένου να διεξαχθούν οι δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης υπό συνθήκες υπεριώδους ακτινοβολίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Μ. Κουή, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., την κα. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., καθώς και την κα. Μ. Τσακανίκα, ΙΔΑΧ της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για την παραχώρηση του οργάνου για τη διεξαγωγή της Φασματομετρίας Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR).

Τέλος, θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω το επιστημονικό και τεχνικό προσωπικό της εταιρίας ΧΡΩΤΕΧ, για όλη την προθυμία και την πολύτιμη βοήθεια τους κατά τη διεξαγωγή και την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των μηχανικών δοκιμών, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στις εγκαταστάσεις της εταιρίας ΧΡΩΤΕΧ, στον Ασπρόπυργο. Ιδιαίτερος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Α. Καρανά, την κα. Μ. Μοσχάκου, τον κο. Α. Μαυρουδή, τον κο. Θ. Τσουκάτο και την κα. Α. Γουρνιά.

Στην οικογένεια μου

Περιεχόμενα

Περίληψη	2
Abstract	4
Ευχαριστίες	6
A) Θεωρητικό Μέρος	14
Κεφάλαιο 1: Διάβρωση Μεταλλικών Κατασκευών	14
1.1 Εισαγωγή	14
1.2 Θερμοδυναμική της διάβρωσης	14
1.2.1 Δυναμικά Ισορροπίας	16
1.2.2 Ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα	17
1.3 Κινητική της διάβρωσης	18
1.4 Είδη διάβρωσης	19
1.4.1 Ομοιόμορφη ή Γενική διάβρωση	20
1.4.2 Ρωγμάτωση λόγω διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση	21
1.4.3 Διάβρωση με βελονισμούς	22
1.4.4 Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση	23
1.4.5 Βακτηριακή διάβρωση	23
1.5 Προστασία από τη διάβρωση	24
1.5.1 Η επιλογή του υλικού	24
1.5.2 Επιστρώσεις	25
1.5.3 Αναστολείς διάβρωσης	26
1.5.4 Καθοδική Προστασία	27
Βιβλιογραφία 1 ^{ου} Κεφαλαίου	28
Κεφάλαιο 2: Οργανικά επιστρώματα	30
2.1 Εισαγωγή	30
2.2 Σύνθεση οργανικών επιστρωμάτων	31
2.2.1 Οργανικό συνδετικό (binder)	31
2.2.2 Πτητικό συστατικό – διαλύτης (solvents)	36
2.2.3 Χρωστικές ουσίες – πιγμέντα (pigments)	36
2.2.4 Πληρωτικές ουσίες (fillers)	38
2.3.5 Πρόσθετα	38
2.3 Υδατοδιαλυτά Επιστρώματα (waterborne coatings)	39
2.4 Πολυστρωματικά Συστήματα	40
2.5 Επιστρώματα για εφαρμογές στο θαλάσσιο περιβάλλον	42
	10

2.5.1 Προετοιμασία της επιφάνειας πριν την εφαρμογή του επιστρώματος	42
2.5.2 Εφαρμογή των επιστρωμάτων στην επιφάνεια	44
2.5.3 Επιλογή του συστήματος επικάλυψης	44
2.6 Αντιρρυπαντικά επιστρώματα (Antifouling coatings)	46
2.6.1 Προστασία των υφάλων του πλοίου	47
2.6.2 Τεχνολογία των αντιρρυπαντικών επιχρισμάτων	49
2.6.3 Αντιρρυπαντικά επιστρώματα φιλικά προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο	51
Βιβλιογραφία 2 ^{ου} Κεφαλαίου	53
Κεφάλαιο 3: Μοντέλο Αστοχίας Οργανικών Επικαλύψεων σε Μεταλλικό Υπόστρωμα	56
3.1 Μαθηματικό Μοντέλο Αστοχίας Οργανικών Επικαλύψεων	56
Βιβλιογραφία 3 ^{ου} Κεφαλαίου	61
Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι γήρανσης και τεχνικές μέτρησης του ρυθμού διάβρωσης	62
4.1 Εισαγωγή	62
4.2 Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι πρόβλεψης και μέτρησης της ταχύτητας διάβρωσης	63
4.2.1 Γενικά	63
4.2.2 Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS)	63
4.2.3 Μέθοδοι Πόλωσης – Καμπύλες Πόλωσης	79
4.3 Θάλαμος Αλατονέφωσης (Μέθοδος Μελέτης της Διάβρωσης των Μετάλλων)	85
4.3.1 Αρχή Λειτουργίας της Μεθόδου	86
4.3.2 Πεδίο Εφαρμογής	86
4.3.3 Κατηγορίες Δοκιμών Αλατονέφωσης	87
4.4 Υπεριώδης Ακτινοβολία (Ultraviolet Radiation - UV)	88
Βιβλιογραφία 4 ^{ου} Κεφαλαίου	89
Κεφάλαιο 5: Βιβλιογραφική Επισκόπηση	92
5.1 Μέθοδοι επιταχυνόμενης γήρανσης οργανικών επιστρωμάτων	92
5.1.1 Σύγκριση μεθόδων επιταχυνόμενης γήρανσης	93
5.1.2 Θερμικός Κύκλος (Thermal Cycling)	95
5.1.3 Σύγκριση οργανικών επιστρωμάτων πολυουρεθάνης	99
5.1.4 Ρόλος των πιγμένων στα οργανικά επιστρώματα	100
5.2 Τεχνικές Μέτρησης του ρυθμού διάβρωσης των οργανικών επιστρωμάτων	104
5.2.1 Σύγκριση οργανικού επιστρώματος με εποξικό αστάρι και φινίρισμα πολυεστερικής ουρεθάνης με οργανικό εποξικό επίστρωμα	106
5.2.2 Σύγκριση επιστρωμάτων coal tar	106

5.3 Μηχανικές Ιδιότητες των Οργανικών Επιστρωμάτων	107
5.3.1 Προσδιορισμός πρόσφυσης μέσω της εφελκυστικής τάσης αποκόλλησης (Pull off Test)	108
5.3.2 Υδροφοβικότητα οργανικών επιστρωμάτων	108
Βιβλιογραφία 5 ^{ου} Κεφαλαίου	110
B) Πειραματικό Μέρος	112
Κεφάλαιο 6: Παρουσίαση Πειραματικής Διάταξης	112
6.1 Συστήματα οργανικών επιστρωμάτων	112
6.2 Μέθοδοι Επιταχυνόμενης Γήρανσης	117
6.2.1 Θάλαμος Αλατονέφωσης	117
6.2.2 Κλιματικός Θάλαμος	122
6.2.3 Εμβάπτιση δοκιμίων σε διάλυμα 3.5% NaCl - Immersion Test	126
6.3 Τεχνικές Μέτρησης Ρυθμού Διάβρωσης	127
6.3.1 Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης – EIS	127
6.3.2 Τεχνική Γραμμικής Πόλωσης (Linear Polarization Resistance) και Μέθοδος Tafel	134
6.4 Οπτικές Μετρήσεις	147
6.4.1 Χρωματομετρία	147
6.4.2 Εξοπλισμός μετρήσεων στιλπνότητας (gloss) των οργανικών επιστρωμάτων	152
6.4.3 Εξοπλισμός μετρήσεων πάχους των οργανικών επιστρωμάτων	152
6.4.4 Εξοπλισμός μετρήσεων βάρους των δοκιμίων	153
6.4.5 Εξοπλισμός οπτικής παρατήρησης των οργανικών επιστρωμάτων	153
Κεφάλαιο 7: Επεξεργασία και Αξιολόγηση των μετρήσεων	154
7.1 Αποτελέσματα Μετρήσεων μετά από την μέθοδο επιταχυνόμενης γήρανσης – Θάλαμος Αλατονέφωσης (salt spray)	154
7.1.1 Οπτική Παρατήρηση δοκιμίων μετά την έξοδο τους από τον θάλαμο αλατονέφωσης	154
7.1.3 Αποτελέσματα μετρήσεων μετά από 240-480-720 ώρες πειράματος στον θάλαμο αλατονέφωσης- δοκίμια μετά από ‘solar simulation’	173
7.2 Αποτελέσματα Μετρήσεων μετά από την μέθοδο επιταχυνόμενης γήρανσης – Κλιματικός Θάλαμος	189
7.2.1 Οπτική Παρατήρηση δοκιμίων μετά το τέλος των πειραμάτων στον κλιματικό θάλαμο	189
7.2.2 Αποτελέσματα μετρήσεων μετά από 240 ώρες πειράματος στον κλιματικό θάλαμο & 480 ώρες Θερμικού Κύκλου - δοκίμια μετά από ‘solar simulation’	190
7.3 Αποτελέσματα Μετρήσεων μετά από Πείραμα Εμβάπτισης σε διάλυμα 3,5 % NaCl (Immersion Test)- ‘δοκίμια από sun test’	215

7.3.1 Σύστημα 1	215
7.3.2 Σύστημα 3	218
7.3.3 Σύστημα 5	221
Κεφάλαιο 8: Παρουσίαση Αποτελεσμάτων Μηχανικών Δοκιμών και Φασματομετρίας Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy – FTIR)	226
8.1 Φασματομετρία Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy – FTIR)	226
8.1.1 Αρχή της μεθόδου	226
8.1.2 Αρχή λειτουργίας της συσκευής FTIR	228
8.1.3 Συσκευή FTIR	230
8.1.4 Περιγραφή Πειραματικής διαδικασίας	230
8.1.5 Ανάλυση και Παρουσίαση Αποτελεσμάτων	232
8.2 Έλεγχος Πρόσφυσης του Επιστρώματος – Pull off Test	234
8.2.1 Γενικά Στοιχεία- Πρότυπο ISO 4624	234
8.2.2 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας	235
8.2.3 Παρουσίαση και Ανάλυση Αποτελεσμάτων	237
8.3 Έλεγχος της Σκληρότητας του Επιστρώματος – König Pendulum Damping Test	240
Συγκρίσεις Αποτελεσμάτων - Συζήτηση	244
Συμπεράσματα	248
Βιβλιογραφία Πειραματικού Μέρους	250

A) Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1: Διάβρωση Μεταλλικών Κατασκευών

1.1 Εισαγωγή

Διάβρωση ορίζεται η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά οδηγεί στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του (ISO 8044,1986). Η διάβρωση έχει ως αποτέλεσμα τη φθορά ή την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του υλικού, λόγω της δράσης του με το περιβάλλον. Με τον όρο διάβρωση περιγράφεται το φαινόμενο που αφορά τόσο σε μεταλλικά (μέταλλα ή και κράματα), όσο και σε μη μεταλλικά υλικά (πλαστικά, κεραμικά, ξύλο κ.α) [Παντελής, Τσιούρβα 2006].

Οι συνέπειες της διάβρωσης είναι πολυδιάστατες. Η διάβρωση ενός υλικού μπορεί να οδηγήσει στην υποβάθμιση ή/ και τη διακοπή λειτουργίας ενός συστήματος, τη σπατάλη πολύτιμων πόρων, την υπερδιαστασιολόγηση της κατασκευής, τη φθορά ή την απώλεια του υλικού, τη μείωση της αποδοτικότητας του συστήματος και την αύξηση του κόστους συντήρησης και σχεδιασμού ενός συστήματος.

Η διεπιστημονική αντιμετώπιση των συνεπειών της διάβρωσης, σε συνδυασμό με τις κατανεμημένες ευθύνες που σχετίζονται με τα προβλήματα εξαιτίας του φαινομένου της διάβρωσης, αυξάνουν την πολυπλοκότητα του φαινομένου. Ο έλεγχος της διάβρωσης επιτυγχάνεται με την αναγνώριση και την κατανόηση των μηχανισμών της διάβρωσης, χρησιμοποιώντας ανθεκτικά υλικά και συστήματα προστασίας από τη διάβρωση.

Σημειώνεται ότι η διαδικασία με την οποία θα αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της διάβρωσης θα πρέπει να συνδυάζει την απαίτηση για ελάττωση του κόστους, την ασφάλεια της μεταλλικής κατασκευής και τη προστασία των πλουτοπαραγωγικών πηγών [Roberge 1999, Bard, Faulkner 2001].

1.2 Θερμοδυναμική της διάβρωσης

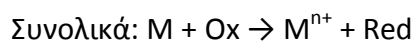
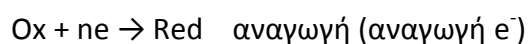
Η διάβρωση των μετάλλων είναι μια ηλεκτροχημική διεργασία, δηλαδή μια χημική αντίδραση η οποία εμπεριέχει μεταφορά ηλεκτρονίων.

Η θερμοδυναμική εξηγεί τις μεταβολές της ενέργειας που γίνονται στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις της διάβρωσης. Οι μεταβολές της ενέργειας είναι η κατευθυντήρια δύναμη της χημικής αντίδρασης και ελέγχουν την αυθόρμητη

διεύθυνση της αντίδρασης. Επομένως, η θερμοδυναμική δείχνει πως μπορούν να προσαρμοστούν οι συνθήκες και η διάβρωση να γίνει αδύνατη. Ωστόσο, η θερμοδυναμική δεν μπορεί να ελέγξει ή να προβλέψει το ρυθμό της διάβρωσης [Jones 1996].

Κατά τη διάβρωση ενός μετάλλου σε ένα υδατικό διάλυμα, πραγματοποιείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος από συγκεκριμένες περιοχές της μεταλλικής επιφάνειας σε άλλες επιφάνειες, διαμέσου ενός ηλεκτρικά αγώγιμου διαλύματος, όπως π.χ. θαλασσινό νερό. Το διάλυμα μέσω του οποίου είναι δυνατή η δίοδος του ηλεκτρικού ρεύματος λέγεται ηλεκτρολύτης και η ικανότητα του αυτή οφείλεται στην παρουσία ιόντων μέσα σ' αυτό. Το διαβρωτικό περιβάλλον μπορεί να είναι οποιοδήποτε διάλυμα, όπως βροχή, συμπυκνωμένη υγρασία του αέρα, πόσιμο ή θαλασσινό νερό [Δ.Ι. Παντελής, Τσιούρβα 2006].

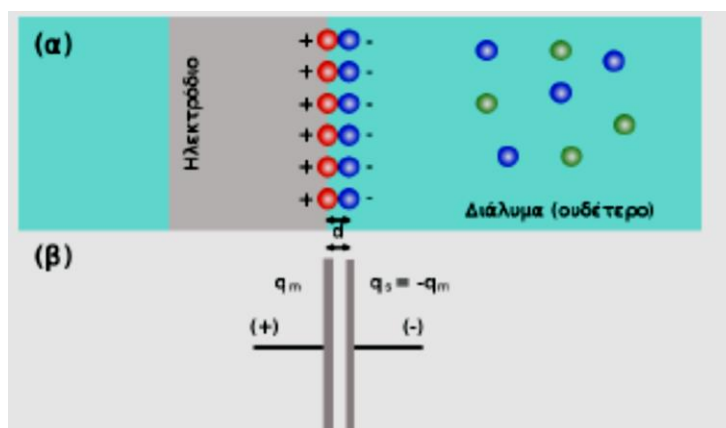
Επομένως, κατά τη διάβρωση λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις όπου υπάρχει μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ του μετάλλου και του ηλεκτρολύτη και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση του μετάλλου (M) και την αναγωγή του οξειδωτικού Ox, σύμφωνα με τα παρακάτω [Mars Fontana 1986]:



Κατά τη βύθιση ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου σε έναν ηλεκτρολύτη δημιουργείται μια ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια που ονομάζεται 'ηλεκτρική διπλοστοιδάβα', η οποία συμπεριφέρεται πειραματικά όπως ένα φορτισμένος πυκνωτής. Συγκεκριμένα, η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια μπορεί να θεωρηθεί ως ένας ηλεκτρικός πυκνωτής με παράλληλες πλάκες. Η μια πλάκα του πυκνωτή ταυτίζεται με το νοητό επίπεδο που περνά από το κέντρο των φορτίων στην επιφάνεια του μετάλλου ενώ η άλλη πλάκα με το νοητό επίπεδο που περνά από το κέντρο των ιόντων στο διάλυμα που είναι προσκολλημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με ηλεκτροστατικές δυνάμεις [Καραντώνης 2013].

Η δημιουργία της διεπιφάνειας από διαχωρισμένα φορτία που ονομάζεται ηλεκτρική διπλοστοιδάβα – στοιβάδα Helmholtz περιγράφεται ως εξής: η βύθιση του ηλεκτροδίου σε έναν ηλεκτρολύτη, διαταράσσει την ισορροπία και την ηλεκτρική ομοιογένεια του ηλεκτρολύτη στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα στην περιοχή αυτή να παρουσιάζεται καθαρός προσανατολισμός των δίπολων μορίων του διαλύτη, που εμποδίζει την περαιτέρω προσέγγιση ιόντων από το διάλυμα. Σημειώνεται ότι τα ιόντα που βρίσκονται στο διάλυμα περιβάλλονται και αυτά από τα δίπολα μόρια του διαλύτη, που με τη

σειρά τους αποτελούν ένα είδος μόνωσης των ιόντων από την αγώγιμη επιφάνεια [Παντελής, Τσιούρβα 2006].



Εικόνα 1.1 : Μοντέλο Helmholtz για τη δομή της διεπιφάνειας. (α) Μοριακή εικόνα και (β) ηλεκτρικό ανάλογο [Καραντώνης 2013].

1.2.1 Δυναμικά Ισοροπίας

Στο αντιστρεπτό ηλεκτρόδιο, μεταξύ του μετάλλου και του ηλεκτρολύτη, αναπτύσσεται ένα δυναμικό ισοροπίας E , που δίνεται από τη σχέση του Nernst:

$$E = E_0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \cdot \ln a_{Me^{n+}}$$

Όπου R : παγκόσμια σταθερά των αερίων, ίση με 8,314 J/mol.K

T : απόλυτη θερμοκρασία του συστήματος

n : αριθμός ανταλασσομένων ηλεκτρονίων

F : σταθερά του Faraday

$a_{Me^{n+}}$: ενεργότητα των ιόντων του μετάλλου στον ηλεκτρολύτη

E_0 : πρότυπο δυναμικό του μετάλλου που αντιστοιχεί σε διάλυμα του οποίου η ενεργότητα των ιόντων μετάλλου ισούται με τη μονάδα

Με δεδομένο ότι η ενεργότητα ισοδυναμεί με τη μοριακή συγκέντρωση, σε θερμοκρασία 25°C, και χρησιμοποιώντας δεκαδικούς λογαρίθμους, η παραπάνω εξίσωση γράφεται ως εξής:

$$E = E_0 + \left(\frac{0,059}{n}\right) \cdot \log[Me^{n+}]$$

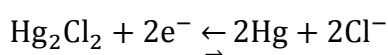
Το δυναμικό E εκφράζεται σε Volts (V), αντιστοιχεί στην οξειδωτική δράση του μετάλλου και σχετίζεται με τη μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας ΔG , ως εξής:

$$\Delta G = nFE$$

Στην πράξη, είναι αδύνατο να μετρήσουμε απευθείας το δυναμικό ισορροπίας μεταξύ ενός μετάλλου και ενός διαλύματος άλατος του. Το δυναμικό αυτό μετράται χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, στο οποίο μπορούμε να ανάγουμε όλες τις μετρήσεις. Κατά σύμβαση, θεωρούμε ότι το δυναμικό αναγωγής του υδρογόνου, το οποίο χρησιμοποιείται ως δυναμικό αναφοράς, είναι μηδέν [Παντελής, Χρυσουλάκης 2008].

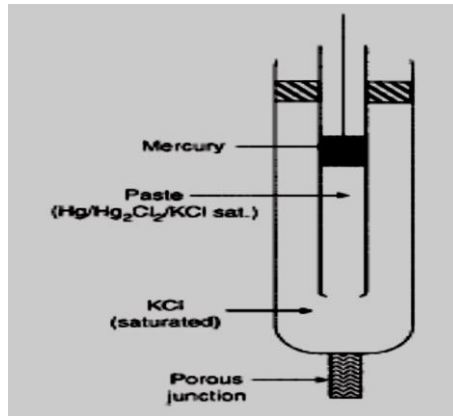
1.2.2 Ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα

Το ηλεκτρόδιο του κορεσμένου καλομέλανα (Saturated Calomel Electrode, SCE) είναι το πιο συνηθισμένο ηλεκτρόδιο, για εργαστηριακές μετρήσεις. Αποτελείται από χλωριούχο υδράργυρο, Hg_2Cl_2 , αναμεμειγμένο με πάστα υδραργύρου σε δεξαμενή υγρού υδραργύρου και σε επαφή μέσω πορώδους μεμβράνης (porous plug) με κορεσμένο διάλυμα KCl . Η ηλεκτρική επαφή εξασφαλίζεται με σύρμα αδρανούς λευκόχρυσου, εμβαπτισμένου στη δεξαμενή υδραργύρου. Σημειώνεται ότι στο κάτω μέρος του ηλεκτροδίου υπάρχει μια πορώδης μεμβράνη (porous wick), μέσω της οποίας γίνεται επαφή μεταξύ ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Για τον καλομέλανα, η αντίδραση του ημιστοιχείου είναι:



η εξίσωση Nernst είναι: $E_{cal} = 0,268 - 0,0059 \log(Cl^-)$

Το ηλεκτρόδιο του κορεσμένου καλομέλανα είναι απλό στη χρήση, αφού η ενεργότητα των ιόντων Cl^- μπορεί εύκολα να παραμένει σταθερή, διατηρώντας κατάσταση κορεσμού στο διάλυμα KCl .



Εικόνα 1.2 : Ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλινα [Revie, Uhling 2008].

1.3 Κινητική της διάβρωσης

Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι θερμοδυναμικά δυνατό στις περισσότερες περιπτώσεις περιβαλλοντικών συνθηκών. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό να γνωρίζει κανείς πόσο γρήγορα πραγματοποιείται η διάβρωση.

Η ταχύτητα διάβρωσης δεν εξαρτάται από τη διαφορά δυναμικού μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Εξαρτάται, κυρίως, από το ρεύμα διάβρωσης, i_{cor} (A), μεταξύ των ηλεκτροδίων. Σύμφωνα με το νόμο του Faraday, η απώλεια μάζας (gr) του μετάλλου της ανόδου, με ατομικό βάρος A, σε χρόνο t (sec), δίνεται από τη σχέση:

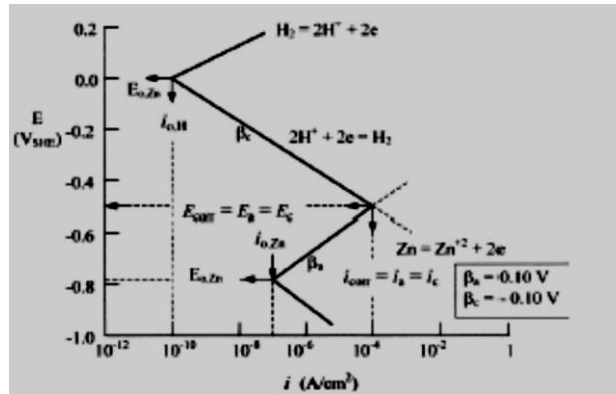
$$m = A \cdot i_{cor} \cdot \frac{t}{nF}$$

όπου F: σταθερά Faraday

n: αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους.

Στην πράξη, και όταν το διάλυμα της ανόδου είναι ομοιογενές, εκφράζεται η ταχύτητα διάβρωσης ως απώλεια πάχους ετησίως σε mm ή ως απώλεια μάζας σε mg ανά τετραγωνικό δεκατόμετρο (dm^2) ημερησίως.

Προκειμένου να μελετηθεί η διάβρωση είναι ιδιαίτερα σημαντικό να είναι γνωστή η μεταβολή των δυναμικών των ηλεκτροδίων όταν κυκλοφορεί ρεύμα μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, δηλαδή να είναι δυνατόν να μετρηθεί η μεταβολή του δυναμικού της ανόδου και της καθόδου σε συνάρτηση με το ρεύμα του στοιχείου. Με άλλα λόγια, μέσα στον ηλεκτρολύτη μετράται η μεταβολή του δυναμικού ισορροπίας της ανόδου, E_a , και του δυναμικού ισορροπίας της καθόδου, E_c , ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, καθώς η αντίσταση, R, μειώνεται, δηλαδή καθώς το ρεύμα, i, αυξάνεται. Οι καμπύλες που λαμβάνονται με αυτόν τον τρόπο ονομάζονται καμπύλες πόλωσης και έχουν τη μορφή που φαίνεται στην Εικόνα 1.3.



Εικόνα 1.3: Σχηματική παράσταση της ηλεκτροδιακής κινητικής συμπεριφοράς Zn σε διάλυμα HCl [Perez 2004].

Για ρεύματα μεγαλύτερα της τιμής i_{0c} στην κάθοδο και i_{0a} στην άνοδο, το δυναμικό της καθόδου μειώνεται ξεκινώντας από την τιμή ισορροπίας, E_{0c} και αυτό της ανόδου αυξάνεται ξεκινώντας από E_{0a} . Για ένα ρεύμα i , παράγεται μια καθοδική και μια ανοδική υπέρταση, η_c και η_a αντίστοιχα. Η μεταβολή της ανοδικής και της καθοδικής υπέρτασης σε συνάρτηση με το ρεύμα, δίνεται από το νόμο του Tafel:

$$\eta = \beta \cdot \log \frac{i}{i_0}$$

όπου β η κλίση των καμπυλών πόλωσης.

Στις ανοδικές αντιδράσεις, δηλαδή στις οξειδώσεις, το β είναι θετικό, ενώ στις καθοδικές αντιδράσεις, δηλαδή στις αναγωγές, το β είναι αρνητικό. Οι τιμές του β εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά του ηλεκτρολύτη και τη θερμοκρασία. Όταν η αντίσταση R είναι μηδέν, το καθοδικό και το ανοδικό δυναμικό ισορροπούν σε μια τιμή E_{cor} , στην οποία αντιστοιχεί το ρεύμα διάβρωσης, i_{cor} , του οποίου η πυκνότητα καθορίζεται από την τομή των καμπυλών πόλωσης. Γενικά, οι ευθείες Tafel δεν τέμνονται, διότι το ρεύμα διάβρωσης περιορίζεται από την αντίσταση του ηλεκτρολύτη. Ωστόσο, το ρεύμα διάβρωσης ορίζεται από την τομή των δύο καμπυλών πόλωσης.

Η σημασία αυτών των καμπυλών είναι σημαντική, διότι όσο μεγαλύτερες είναι οι απόλυτες τιμές του β τόσο μικρότερο είναι το ρεύμα διάβρωσης και συνεπώς η ταχύτητα της διάβρωσης [Παντελής, Χρυσουλάκης 2008, Marcus 2002].

1.4 Είδη διάβρωσης

Η διάβρωση μπορεί να ταξινομηθεί με διαφορετικούς τρόπους, έτσι διακρίνεται κατά αρχήν σε υγρή ή απλώς διάβρωση και ξηρή διάβρωση ή οξείδωση.

- ❖ *Υγρή διάβρωση ή απλώς διάβρωση*: λαμβάνει χώρα παρουσία υδατικού περιβάλλοντος, δηλαδή σε υδατικά διαλύματα ή σε υγρασία και αφορά στις περισσότερες μορφές διάβρωσης. Σε αυτόν τον τύπο, οφείλεται και το μεγαλύτερο ποσοστό της διάβρωσης. Το συνηθέστερο παράδειγμα αποτελεί η διάβρωση του χάλυβα από το νερό.
- ❖ *Ξηρή διάβρωση ή οξειδωση*: λαμβάνει χώρα απουσία υγρής φάσης σε ξηρό αέριο περιβάλλον. Ατμοί και αέρια αποτελούν την αιτία διάβρωσης στην περίπτωση αυτή. Η ξηρή διάβρωση συνδέεται με υψηλές θερμοκρασίες. Παράδειγμα αποτελεί η διάβρωση χάλυβα από αέρια κλιβάνων.

Τα διάφορα είδη διάβρωσης ανάλογα με μορφή εμφάνισής τους διακρίνονται ακολούθως:

- 1) Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (General or Uniform Corrosion)
 - 2) Γαλβανική διάβρωση (Galvanic Corrosion)
 - 3) Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting Corrosion)
 - 4) Διάβρωση χαραγής (Crevice Corrosion)
 - 5) Διάβρωση με απόξεση (Erosion Corrosion)
 - 6) Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση (Cavitation)
 - 7) Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular Corrosion)
 - 8) Εκλεκτική διάβρωση (Selective attack, leaching)
 - 9) Ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking)
 - 10) Προσβολή από υδρογόνο (Hydrogen damage)
- [Παντελής, Τσιούρβα 2006].

Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά ορισμένα είδη διάβρωσης που εμφανίζονται στα πλοία.

1.4.1 Ομοιόμορφη ή Γενική διάβρωση

Στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος δημιουργείται ένα ομοιόμορφο στρώμα περίπου σταθερού πάχους που αποτελεί προϊόν διάβρωσης ή παρατηρείται ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας. Η φύση του στρώματος του προϊόντος διάβρωσης υπαγορεύει και το ρυθμό διάβρωσης (rate of corrosion). Αν το στρώμα είναι συνεχές και αδιαπέραστο, δεν αποσπάται όταν το μέταλλο εφελκύεται και ξαναδημιουργείται όταν για κάποιο λόγο προκληθεί κάποιο γδάρισμα, τότε το στρώμα αυτό συμβάλλει στην προστασία κατά της διάβρωσης. Η διάρκεια του προστατευτικού στρώματος εξαρτάται άμεσα από τη παρουσία του οξυγόνου στο νερό. Έλλειψη οξυγόνου οδηγεί σε διάβρωση με βελονισμούς.

Η διαβρωτική ικανότητα του θαλασσινού νερού στους χάλυβες αυξάνει με την αύξηση:

- i. της θερμοκρασίας
- ii. της περιεκτικότητας σε οξυγόνο
- iii. της ταχύτητα του νερού
- iv. της περιεκτικότητας σε διαβρωτικά στοιχεία
- v. της αγωγιμότητας.

Η ομοιόμορφη διάβρωση είναι η πλέον ακίνδυνη μορφή διάβρωσης, γιατί διακρίνεται εύκολα και αντιμετωπίζεται ευχερώς με την κατάλληλη αύξηση του αρχικού πάχους του μετάλλου στα απαιτούμενα όρια.



Εικόνα 1.4: Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση [Καρύδης 2002].

1.4.2 Ρωγμάτωση λόγω διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση

Είναι το πλέον καταστροφικό, από την άποψη του αποτελέσματος, είδος διάβρωσης και έχει μεγάλες οικονομικές επιπτώσεις για πραγματικά μικρή απώλεια υλικού. Παρατηρείται όταν σε επιφάνειες με εσοχές, από βελονισμούς ή μηχανικές κακώσεις, ασκούνται εξωτερικές φορτίσεις που προκαλούν ψαθυρή θραύση (brittle fracture) ολόκληρου του τμήματος, ακόμη και αν οι αναπτυσσόμενες εφελκυστικές τάσεις είναι μικρότερες του 10% της τάσης θραύσης της επιφάνειας.

Στην αρχή της ρωγμής παρουσιάζεται συγκέντρωση τάσεων με αποτέλεσμα στην περιοχή αυτή η διάβρωση να είναι περίπου 10 φορές εντονότερη από τη διάβρωση στις πλευρές της. Έτσι, λαμβάνει χώρα ταχεία διάδοση της ρωγμής, με αποτέλεσμα

την κατάρρευση του μεταλλικού στοιχείου. Οι κρατήρες, λοιπόν, που σχηματίζονται λόγω διάβρωσης αποτελούν επικίνδυνες περιοχές για την έναρξη ρωγμών. Σημειώνεται ότι η διεύθυνση διάδοσης των ρωγμών είναι κάθετη προς τη διεύθυνση επιβολής του φορτίου.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν αυτή τη μορφή διάβρωσης είναι η σύσταση του κράματος, η επιβαλλόμενη φόρτιση, το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, η θερμοκρασία και ο χρόνος.

1.4.3 Διάβρωση με βελονισμούς

Πρόκειται για τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης ή για εκλεκτική τοπική διάλυση της επιφάνειας σε βάθος. Όταν για κάποιο λόγο, για παράδειγμα έλλειψη οξυγόνου, διασπασθεί η ομοιογένεια του προστατευτικού οξειδίου, οι μικρές επιφάνειες όπου εμφανίζεται η ανωμαλία γίνονται άνοδοι ηλεκτρολυτικού κελιού, ενώ η υπόλοιπη επιφάνεια είναι η ταχεία γαλβανική διάβρωση.

Είναι αρκετές οι αιτίες που μπορούν να οδηγήσουν γαλβανικά στοιχεία σε διάβρωση με βελονισμούς, όπως η διαφορά συγκέντρωσης οξυγόνου, θερμοκρασίας, ταχύτητα ροής και γενικότερα κάθε διαφορά στις συνθήκες του περιβάλλοντος. Η διάβρωση με βελονισμούς, ιδιαίτερα στους ανοξειδωτους χάλυβες και στα κράματα αλουμινίου, συχνά επιταχύνεται με την ύπαρξη στάσιμων νερών χαμηλών σε περιεκτικότητα οξυγόνου.



Εικόνα 1.5: Διάβρωση με βελονισμούς [Καρύδης 2002].

1.4.4 Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση

Σπηλαιώση (cavitation) ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο σε ένα ή περισσότερα σημεία ενός περιβρεχόμενου σώματος, η τοπική στατική πίεση είναι μικρότερη από την πίεση κορεσμού του υγρού στη θερμοκρασία που αυτό έχει, και έτσι παρουσιάζεται ατμοποίηση του υγρού και δημιουργούνται φυσαλίδες σπηλαιώσης. Οι φυσαλίδες αυτές, μόλις μεταφερθούν σε κάποιο άλλο σημείο υψηλότερης πίεσης, υγροποιούνται πάνω στην επιφάνεια του στερεού. Έτσι, όταν καταρρέουν, δημιουργούνται μεγάλες πιέσεις που καταπονούν μηχανικά και φθείρουν το στερεό σώμα ανοίγοντας κρατήρες (pittings) και δημιουργώντας εσοχές και σπήλαια από την τοπική εξάχνωση του υλικού. Τέτοιες συνθήκες δημιουργούνται σε περιστρεφόμενα πτερύγια αντλιών (impellers) και σε έλικες πλοίων.



Εικόνα 1.6: Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση σε έλικα [Καρύδης 2002].

1.4.5 Βακτηριακή διάβρωση

Αυτός ο τύπος διάβρωσης καλείται επίσης μικροβιολογική ή αναεροβική διάβρωση και εμφανίζεται στις περιπτώσεις όπου οι συνθήκες ευνοούν την ανάπτυξη και την κυριαρχία βακτηριακής δραστηριότητας. Συνοπτικά, τέτοιες συνθήκες είναι οι παρακάτω:

- στάσιμα (χωρίς οξυγόνο) νερά
- παρουσία βακτηρίων που τρέφονται με υδρογονάνθρακες, π.χ. αργό πετρέλαιο, ορισμένες επιστρώσεις ή μαλακές βαφές

- παρουσία θειούχων ενώσεων στο θαλασσινό νερό (τα πιο συνηθισμένα βακτήρια 'αναπνέουν' με θειούχες ενώσεις στη θέση του οξυγόνου)
- ιδανικές θερμοκρασίες για την ανάπτυξη βακτηρίων (20-40°C).

Οι περιοχές του πλοίου στις οποίες εμφανίζεται η βακτηριακή διάβρωση συνήθως είναι οι δεξαμενές πετρελαίου, οι δεξαμενές έρματος και οι σωληνώσεις φορτοεκφόρτωσης πετρελαίου στα δεξαμενόπλοια. Ορισμένες βασικές ενδείξεις για τη βακτηριακή δραστηριότητα είναι οι ακόλουθες:

- οσμή σήψης από υδρόθειο H_2S (H_2S σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι άοσμο, δηλητηριώδες και εύφλεκτο)
- η διάβρωση μπορεί να εμφανιστεί υπό τη μορφή βελονισμών μικρού μεγέθους
- το μαύρο χρώμα εμφανίζεται σύντομα στον αέρα εξαιτίας της οξείδωσης του θειούχου σιδήρου [Καρύδης 2002].

1.5 Προστασία από τη διάβρωση

Υπάρχουν πέντε κύριες μέθοδοι για τον έλεγχο της διάβρωσης και την προστασία των μεταλλικών κατασκευών από τη διάβρωση:

- Η επιλογή του υλικού
- Επιστρώσεις
- Αναστολείς διάβρωσης
- Καθοδική Προστασία
- Σχεδιασμός κατασκευής

1.5.1 Η επιλογή του υλικού

Κάθε μέταλλο και κράμα έχει μοναδική συμπεριφορά διάβρωσης που μπορεί να κυμαίνεται από την υψηλή αντίσταση των ευγενών μετάλλων, όπως ο χρυσός και η πλατίνα, στην χαμηλή αντίσταση στη διάβρωση των δραστικών μετάλλων, όπως για παράδειγμα το νάτριο και το μαγνήσιο. Επιπλέον, η αντίσταση ενός μετάλλου στη διάβρωση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες είναι εκτεθειμένο, όπως είναι η χημική σύνθεση, η θερμοκρασία κτλ. Η γενική σχέση μεταξύ του ρυθμού διάβρωσης, της διαβρωτικής ικανότητας του περιβάλλοντος και της αντίστασης του υλικού στη διάβρωση είναι η εξής:

$$\frac{\text{corrosivity of environment}}{\text{corrosion resistance of metal}} \approx \text{rate of corrosive attack}$$

Συνεπώς, καθίσταται σαφές ότι, για μια δεδομένη αντίσταση του υλικού στη διάβρωση, όταν η διαβρωτική ικανότητα του περιβάλλοντος λειτουργίας του υλικού

αυξάνεται, τότε ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται. Αντίστοιχα, για μια δεδομένη διαβρωτική ικανότητα του περιβάλλοντος, όταν η αντίσταση του υλικού αυξάνει, ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται. Συχνά, υπάρχουν αρκετά 'ανταγωνιστικά' υλικά που ικανοποιούν τις απαιτήσεις αντοχής σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον, με αποτέλεσμα το κύριο κριτήριο κατά τη διαδικασία επιλογής του υλικού, να είναι το πλέον οικονομικό υλικό που εξυπηρετεί τις ανάγκες τις εκάστοτε υπηρεσίας.

Για την επιλογή του καταλληλότερου κράματος υπάρχουν συνδυασμοί κράματος – διαβρωτικού περιβάλλοντος, οι οποίοι αντιστοιχούν στην υψηλότερη αντοχή σε διάβρωση με το χαμηλότερο κόστος. Κάποιοι από αυτούς τους συνδυασμούς είναι οι ακόλουθοι [Davis 2000]:

- 1) Ανοξειδωτοι χάλυβες – νιτρικό οξύ
- 2) Νικέλιο και κράματα του νικελίου – καυστικό περιβάλλον
- 3) Υπερκράματα Ni – υδροφθορικό οξύ
- 4) Υπερκράματα Fe-Ni – θερμό υδροχλωρικό οξύ
- 5) Μόλυβδος – αραιό θειικό οξύ
- 6) Αλουμίνιο – Ατμόσφαιρα
- 7) Κασσίτερος – αποσταγμένο νερό
- 8) Τιτάνιο – θερμά ισχυρά οξειδωτικά διαλύματα
- 9) Ταντάλιο – πολύ διαβρωτικό περιβάλλον
- 10) Χάλυβας – πυκνό θειικό οξύ

1.5.2 Επιστρώσεις

Μία από τις συνηθέστερες μεθόδους για την προστασία των υλικών από τη διάβρωση είναι η εφαρμογή επιστρωμάτων στη επιφάνεια, με στόχο την απομόνωση της από το διαβρωτικό περιβάλλον. Η χρήση επιστρωμάτων αποτελεί κοινή μέθοδο αντιδιαβρωτικής προστασίας. Η προστατευτική δράση των διαφόρων τύπων επιστρωμάτων οφείλεται στον προκαλούμενο διαχωρισμό του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον του, στην αύξηση της ηλεκτρικής του αντίστασης ή στην μεταβολή της ανοδικής ή και της καθοδικής πόλωσης. Η προστατευτική τους δράση εξαρτάται από το πάχος τους, τις ιδιότητές τους όπως η αντοχή, η πρόσφυση, η διαπερατότητα κ.λ.π. [Παντελής, Τσιούρβα 2006].

Τα επιστρώματα διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

Μεταλλικά Επιστρώματα:

- Περισσότερο ευγενή
- Λιγότερο ευγενή

Μη Μεταλλικά Ανόργανα Επιστρώματα:

- Οξείδια
- Φωσφορικά
- Χρωμικά
- Εμαγιέ
- Τσιμεντοκονία

Οργανικά Επιστρώματα:

- Χρώματα
- Βερνίκια
- Λάκες

1.5.3 Αναστολείς διάβρωσης

Αναστολείς διάβρωσης είναι οι ουσίες οι οποίες όταν προστεθούν σε μικρές συγκεντρώσεις σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον ελαττώνουν την ταχύτητα διάβρωσης. Η χρήση των χημικών αναστολέων για τη μείωση του ρυθμού διάβρωσης ποικίλει. Επίσης, ο μηχανισμός επίδρασης των αναστολέων διάβρωσης είναι σύνθετος και διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του αναστολέα που χρησιμοποιείται [Davis 2000]. Γενικά οι αναστολείς διάβρωσης ενεργούν:

- Στο ανοδικό ή στο καθοδικό ή και στα δύο τμήματα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης της διάβρωσης, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ταχύτητα της αντίδρασης της διάβρωσης σημαντικά, οπότε η ενέργεια τους εντοπίζεται στην διεπιφάνεια μετάλλου – διαβρωτικού περιβάλλοντος.
- Στη διαδικασία της διαβρωτικής δράσης με χημική αντίδραση μεταξύ του αναστολέα διάβρωσης και των διαβρωτικών ουσιών του περιβάλλοντος, όπως παραδείγματος χάριν η δέσμευση του οξυγόνου. Επομένως, η ενέργεια τους επεκτείνεται σε όλο το διαβρωτικό περιβάλλον.

Οι αναστολείς διάβρωσης μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με το μηχανισμό και τη σύσταση τους [Παντελής, Τσιούρβα 2006]:

- Αναστολείς ρόφησης
- Αναστολείς παραγωγής υδρογόνου
- Scavengers
- Oxidizers
- Αναστολείς φάσης ατμού (vapor phase)

1.5.4 Καθοδική Προστασία

Η καθοδική προστασία είναι η μόνη από τις μεθόδους ελέγχου διάβρωσης που μπορεί να προσφέρει ολοκληρωτική προστασία ή να καταστήσει αποδεκτό το επίπεδό της. Όπως προαναφέρθηκε, για την αντιμετώπιση του προβλήματος της διάβρωσης χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι επιστρωμάτων που εφαρμόζονται στην επιφάνεια που εκτίθεται στο διαβρωτικό περιβάλλον. Αν και τα επιχρίσματα αυτά είναι αποτελεσματικά, σχεδόν πάντα υπάρχουν μικρές οπές ή ασυνέχειες, με αποτέλεσμα το ακάλυπτο μέταλλο να έρχεται σε επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον [Schweitzer 2007].

Η καθοδική προστασία χρησιμοποιείται για την προστασία των χαλύβων διαφόρων κατασκευών και σε συνδυασμό με επικάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου. Μια από τις πιο συνηθισμένες εφαρμογές της είναι η προστασία της γάστρας των πλοίων, καθώς και η προστασία δικτύων σωληνώσεων, δεξαμενών, εγκαταστάσεων άντλησης πετρελαίου και γενικά η προστασία μεταλλικών κατασκευών στο έδαφος ή το νερό.

Η εφαρμογή της καθοδικής προστασίας γίνεται με δύο τρόπους:

- Με επιβαλλόμενο ρεύμα (μέσω εξωτερικής πηγής): μέσω της μεθόδου αυτής παρέχεται στο προς προστασία μέταλλο, ρεύμα με ρυθμούς μεγαλύτερους ή ίσους από αυτούς που εξέρχεται κατά τη διάβρωση του μετάλλου. Η παροχή του ρεύματος γίνεται μέσω της σύνδεσης, της προστατευόμενης επιφάνειας με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ρεύματος, ενώ ο θετικός συνδέεται με ένα κατάλληλο βοηθητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος-ηλεκτρογραφίτης, ανοξείδωτος χάλυβας, πυριτιούχος σίδηρος, στα πλοία χρησιμοποιείται τιτάνιο επικαλυμμένο με μικτά οξειδία) μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον.
- Με θυσιαζόμενες ανόδους: κατά τη μέθοδο των θυσιαζόμενων ανόδων, πάνω στην προστατευόμενη μεταλλική επιφάνεια, συνδέεται ένα μέταλλο ανοδικότερο από αυτή. Η σύνδεση αυτή των δύο ανόμοιων μετάλλων στο ίδιο περιβάλλον έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία γαλβανικού στοιχείου όπου το ανοδικότερο μέταλλο (κράματα ψευδαργύρου, μαγνησίου, αλουμινίου) διαβρώνεται ταχύτερα παρέχοντας ρεύμα για την προστασία του λιγότερο ανοδικού (προστατευόμενου).

Βιβλιογραφία 1^{ου} Κεφαλαίου

- Καραντώνης, Α. 2013. 'Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας- Ιοντικά Διαλύματα & Ηλεκτροχημική Κινητική'.
- Καρύδης, Π.Α. 2002. 'Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου'. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ.
- Παντελής, Δ.Ι. Τσιούρβα, Θ. 2006. 'Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών Κατασκευών'.
- Παντελής, Δ.Ι. Χρυσουλάκης Γ.Δ. 2008. 'Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών'. Εκδόσεις Παπασωτηρίου.
- Bard, Allen J. Faulkner Larry R. 2001. 'ELECTROCHEMICAL METHODS – Fundamentals and Applications'.
- Davis, J.R. 2000. 'CORROSION – Understanding the Basics'.
- Fontana, Mars. 1986. 'Corrosion Engineering'
- Marcus, P. 2002. 'Corrosion Mechanisms in Theory and Practice'. Marcel Dekker, Inc. 2nd Edition, revised and expanded.
- Perez, N. 2004. 'Electrochemistry and Corrosion Science'.
- Revie, R. Winston. Uhling, Herbert H. 2008. 'CORROSION AND CORROSION CONTROL'.
- Schweitzer, Philip A. 2007. 'CORROSION OF LININGS AND COATINGS – Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring'.

Κεφάλαιο 2: Οργανικά επιστρώματα

2.1 Εισαγωγή

Οι προστατευτικές επικαλύψεις είναι ίσως από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα προϊόντα για την πρόληψη της διάβρωσης. Χρησιμοποιούνται με σκοπό να παρέχουν μακροχρόνια προστασία κάτω από ένα ευρύ φάσμα διαβρωτικών συνθηκών. Με άλλα λόγια, η κύρια λειτουργία των προστατευτικών επικαλύψεων είναι η προστασία άλλων υλικών για τη διατήρηση της ακεραιότητας και της αντοχής τους. Μια επικάλυψη πρέπει να παρέχει ένα συνεχές φράγμα σε ένα υπόστρωμα, αφού οποιαδήποτε ατέλεια μπορεί να οδηγήσει στην υποβάθμιση και στη διάβρωση του υποστρώματος. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η προστασία των υλικών από τη διάβρωση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το περιβάλλον και οι συνθήκες λειτουργίας του υλικού, οι ιδιότητες, η διαπερατότητα και το πάχος του οργανικού συστήματος επίστρωσης, οι φυσικοχημικές ιδιότητες του υποστρώματος και η πρόσφυση του επιστρώματος στο υπόστρωμα. Κάθε μικρή αλλαγή των παραπάνω, μπορεί να οδηγήσει στην αλλαγή της αντιδιαβρωτικής δράσης των οργανικών επιστρωμάτων.

Η ανταγωνιστικότητα σε οικονομικό επίπεδο και τα περιβαλλοντικά προβλήματα καθιστούν αναγκαία τη βελτίωση των οργανικών επιστρωμάτων, ώστε να προκύψουν αποτελεσματικότερες οργανικές επικαλύψεις και ελαχιστοποίηση των εκπομπών πτητικών οργανικών συστατικών – VOC. Επομένως, κύριος στόχος από ερευνητική αλλά και βιομηχανική σκοπιά είναι η διατήρηση ή βελτίωση των ιδιοτήτων των οργανικών επιστρωμάτων σε λογικό κόστος, ενώ ταυτόχρονα τα επιχρίσματα πρέπει να είναι φιλικά προς το περιβάλλον [Chattopadhyay, Raju 2007].

Τα οργανικά επιστρώματα διακρίνονται σε:

- Χρώματα: είναι μίγματα του συνδετικού, του πιγμέντου, του διαλύτη και των πρόσθετων.
- Βερνίκια: είναι μίγματα ελαίων που ξηραίνονται με οξείδωση διαλυμένων ρητινών και ενός πτητικού αραιωτικού.
- Λάκες: είναι μίγματα φυσικών ή συνθετικών ρητινών σε πτητικό οργανικό διαλύτη.

2.2 Σύνθεση οργανικών επιστρωμάτων

Για να επιλεγεί ένα κατάλληλο σύστημα επίστρωσης, είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν οι περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες θα λειτουργεί το σύστημα στο οποίο πρόκειται να εφαρμοστεί το επίστρωμα. Το εύρος των περιβαλλοντικών συνθηκών στις οποίες εκτίθεται μια επικάλυψη είναι πολύ μεγάλο. Το επίστρωμα μπορεί να εφαρμόζεται σε μια επιφάνεια η οποία εκτίθεται σε υγρό περιβάλλον (θαλασσινού ή γλυκού νερού), σε χημικές ουσίες (όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον), σε βιομηχανικές περιοχές όπου υπάρχουν ρύποι. Επίσης, υπάρχει περίπτωση οι θερμοκρασίες στις οποίες εκτίθεται το επίχρισμα να μεταβάλλονται ημερήσια ή εποχιακά, και μπορεί να είναι πολύ υψηλές ή αρκετά χαμηλές. Ακόμα, ο στόχος της επικάλυψης είναι η προστασία της επιφάνειας στην οποία εκτίθεται το επίστρωμα ή/και η αισθητική εμφάνιση μιας επιφάνειας. Επομένως, με βάση τα παραπάνω, καθίσταται σαφές ότι, η σύνθεση ενός οργανικού επιστρώματος εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Συνεπώς, για τη σύνθεση ενός οργανικού επιστρώματος πρέπει να επιλεγούν τα κατάλληλα συστατικά, ώστε το οργανικό επίστρωμα να ικανοποιεί αποτελεσματικά τις απαιτήσεις [Schweitzer,2007].

Μια οργανική επικάλυψη μπορεί να αποτελείται από περισσότερα από 20 διαφορετικά συστατικά, τα οποία μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στις παρακάτω ομάδες:

- i. Οργανικό συνδετικό – ρητίνη (binder)
- ii. Πτητικό συστατικό – διαλύτης (solvents)
- iii. Χρωστικές ουσίες – πιγμέντα (pigments)
- iv. Πληρωτικές ουσίες (fillers)
- v. Πρόσθετα

2.2.1 Οργανικό συνδετικό (binder)

Το συνδετικό είναι το υλικό που καθιστά το επίστρωμα μια πυκνή, στερεή και με καλή πρόσφυση μεμβράνη και παρέχει ομοιομορφία και συνοχή στο σύστημα επικάλυψης. Δεν είναι όλα τα συνδετικά ανθεκτικά στη διάβρωση, έτσι μόνο μερικά χρησιμεύουν στη διαμόρφωση των προστατευτικών επιστρώσεων. Η ικανότητα του συνδετικού να σχηματίζει ένα πυκνό φιλμ σχετίζεται άμεσα με το μοριακό βάρος και την πολυπλοκότητα τους. Τα συνδετικά τα οποία έχουν μεγάλο μοριακό βάρος μετατρέπονται από υγρό σε στερεό φιλμ μετά από την εξάτμιση των διαλυτών, ενώ τα συνδετικά με μικρότερο μοριακό βάρος σχηματίζουν στερεό φιλμ με περαιτέρω χημικές αντιδράσεις [Roberge 1999, Lambourne, Strivens 1999].

Πίνακας 2.1: Ταξινόμηση συνδετικών υλικών με βάση το μοριακό τους βάρος.

Low molecular weight	High molecular weight
Oleoresinous binders	Nitrocellulose
Alkyds	Solution vinyls
Polyurethanes	Solution acrylics
Urethane oils	Non-aqueous dispersion polymers (NADs)
Amino resins	Polyvinyl acetate (PVA)
Phenolic resins	Acrylic
Epoxy resins	Styrene/butadiene
Unsaturated polyesters	
Chlorinated rubber	

Ανάλογα με το αν η συνδετική ουσία μεταπηδά από την υγρή στη στερεή φάση μετά από αντιδράσεις φυσικής γήρανσης ή αντιδράσεις χημικής ανάπτυξης πλέγματος, τα οργανικά επιστρώματα διακρίνονται σε θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα.

Θερμοπλαστικές ρητίνες: Αποτελούνται κυρίως από γραμμικά μακρομόρια, που με τη θέρμανση μαλακώνουν και ρέουν, λόγω χαλάρωσης των μοριακών δεσμών, και αφού μορφοποιηθούν, αποψύχονται και στερεοποιούνται. Η διεργασία αυτή είναι αντιστρεπτή. Τα θερμοπλαστικά είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες [Παντελής 2008].

Τα προστατευτικά επιστρώματα που διαμορφώνονται από αυτές τις ρητίνες δεν υφίστανται καμία χημική αλλαγή από τη στιγμή της εφαρμογής του επιστρώματος στην επιφάνεια μέχρι το προστατευτικό film να αποκτήσει τις τελικές ιδιότητες του. Έτσι, οι συγκεκριμένες ρητίνες χαρακτηρίζονται από φυσική γήρανση μέσω εξάτμισης και απομάκρυνσης των διαλυτών. Στη κατηγορία αυτή ανήκουν οι εξής ρητίνες: ακρυλικές, χλωριωμένο καουτσούκ και βινυλικές.

Θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες: Πρόκειται για δισδιάστατα ή τρισδιάστατα δίκτυα, αποτελούμενα από μικρά, σχετικά, μακρομόρια που προέρχονται από την επανάληψη του μονομερούς μερικές εκατοντάδες φορές. Κατά την ανάμειξη των συστατικών του πολυμερούς (ρητίνη με το αντίστοιχο σκληρυντικό), με ή χωρίς θέρμανση, το πολυμερές σκληραίνει και μορφοποιείται κατά αντιστρεπτό τρόπο. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία, διότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας διασπώνται οι δευτερεύοντες δεσμοί, αν και το πολυμερές δεν τήκεται λόγω της ιδιαίτερης δικτυωτής κατανομής των μακρομορίων του [Παντελής 2008].

Επομένως, στα προστατευτικά επιστρώματα που διαμορφώνονται από αυτές τις ρητίνες, μετά την εφαρμογή τους και την εξάτμιση του διαλύτη, λαμβάνει χώρα μια χημική αντίδραση εξαιτίας της οποίας το επίστρωμα 'σκληραίνει'. Στη κατηγορία

αυτή ανήκουν οι εξής ρητίνες: εποξειδικές, πολυεστέρες, πολυουρεθάνες [Schweitzer,2007].

Στη συνέχεια ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή διάφορων συνδετικών.

Αλκυδικές ρητίνες

Οι αλκυδικές ρητίνες είναι προϊόντα αντίδρασης πολυυδρικών αλκοολών και πολυβασικών οξέων. Οι αλκυδικές ρητίνες έχουν πολύ σημαντικό ρόλο στις επικαλύψεις ως συνδετικό, εξαιτίας της εξαιρετικής ευελιξίας και του χαμηλού κόστους τους [Taylor, 2003]. Οι αλκυδικές ρητίνες τροποποιούνται με φυσικής προέλευσης λιπαρά οξέα και έλαια ή/και συνθετικά λιπαρά οξέα. Οι επιλογή του λιπαρού οξέος εξαρτάται από τις επιθυμητές ιδιότητες του φιλμ.

Οι αλκυδικές ρητίνες παρουσιάζουν καλή αντοχή στις καιρικές συνθήκες, εύκολη και γρήγορη εφαρμογή, καλή πρόσφυση σε χαλύβδινες επιφάνειες και διατηρούνται σε άριστη κατάσταση για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Επιπλέον, προσδίδουν καλή ελαστικότητα στο επίστρωμα και δεν αναδιαλύονται με διαλύτες μετά το πλήρες στέγνωμά τους, παρά μόνο με ισχυρά διαλυτικά μέσα. Ωστόσο, παρουσιάζουν και κάποια μειονεκτήματα όπως είναι το αργό στέγνωμα, ο σχηματισμός μαλακών υμένων με μικρή σχετικά μηχανική αντοχή. Επίσης, δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε στρώσεις μεγάλου πάχους και δεν αντέχουν σε αλκαλικό περιβάλλον [Koleske,1995]

Μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε λιπαρά οξέα σε τέσσερις ομάδες: i) μικρού μήκους, ii) μεσαίου μήκους, iii) μεγάλου μήκους και iv) πολύ μεγάλου μήκους.

Επίσης, ανάλογα με την κατηγορία ελαίου που χρησιμοποιείται για την παρασκευή τους, οι αλκυδικές ρητίνες διαχωρίζονται σε ξηραινόμενες και μη-ξηραινόμενες. Οι ξηραινόμενες αλκυδικές ρητίνες περιέχουν μεγάλες ποσότητες ακόρεστων λιπαρών οξέων και συνεπώς, μπορούν να προστατευθούν από την οξείδωση (air oxidation). Αυτές οι ρητίνες χρησιμοποιούνται ως συνδετικά των επιστρωμάτων, ενώ οι μη-ξηραινόμενες ρητίνες χρησιμοποιούνται ως πλαστικοποιητές [Taylor, 2003].

Αξίζει στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της βιομηχανίας επιστρωμάτων συνδέονται άμεσα με τις εκπομπές VOC των επιχρισμάτων. Οι πρόσφατες εξελίξεις δείχνουν ότι η βιομηχανία των επιστρωμάτων συμμορφώνεται με τους κανονισμούς που αφορούν τις εκπομπές VOC για την ατμοσφαιρική ρύπανση, τη ρύπανση των υδάτων, τη ρύπανση του θαλάσσιου περιβάλλοντος και τη ρύπανση του εδάφους. Συγκεκριμένα, τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην περιβαλλοντική απόδοση των χρωμάτων, χρησιμοποιώντας την αξιολόγηση του κύκλου ζωής του προϊόντος, ως μια τεχνική μέσω της οποίας προσδιορίζεται το συνολικό οικολογικό αντίκτυπο του

επιχρίσματος. Επομένως, η βιομηχανία επιστρωμάτων στην προσπάθεια της να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις των κανονισμών μελετά και παράγει προϊόντα φιλικά προς το περιβάλλον όπως είναι τα υδατοδιαλυτά ακρυλικά επιστρώματα (water-borne acrylics), τα alkyd emulsions και τα high solids alkyds [Hofland, 2011].

Ακρυλικές ρητίνες

Οι ακρυλικές ρητίνες είναι πολυμερή και συμπολυμερή εστέρων του μεθακρυλικού και του ακρυλικού οξέος. Οι συγκεκριμένες ρητίνες παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως είναι η εξαιρετική αντοχή, η ευελιξία, η σκληρότητα και η υψηλή χημική αντίσταση [Taylor, 2003]. Επιπλέον, έχουν χρωματική σταθερότητα, διαφάνεια και πολύ καλή αντίσταση στις καιρικές συνθήκες. Επίσης, τα ακρυλικά υλικά συνδέονται συχνά και με άλλες ρητίνες, όπως οι εποξειδικές, οι βινυλικές κτλ. Η χρήση των ακρυλικών σε αυτούς τους συνδυασμούς, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εξωτερικής αντοχής και της αντίστασης στις καιρικές συνθήκες και τη διατήρηση της καλής εμφάνισης των επικαλύψεων για μεγάλες χρονικές περιόδους. Χρησιμοποιούνται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία και στις εργοστασιακές επικαλύψεις [Koleske, 1995].

Εποξειδικές ρητίνες

Οι εποξειδικές ρητίνες ανήκουν στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών. Τα κύρια συστατικά ενός συστήματος επίστρωσης εποξειδικής ρητίνης είναι το προπολυμερές της εποξειδικής ρητίνης και ο σκληρυντής. Το πιο διαδεδομένο προπολυμερές που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία χρωμάτων, συντίθεται από ένα εποξειδικό μονομερές, την επιχλωρυδρίνη (epichlorohydrin-ECH) και ένα αντιδραστήριο, τη δισφαινόλη (disphenol-A). Ενώ, οι πιο διαδεδομένοι σκληρυντές είναι οι αλειφατικές αμίνες, τα πολυαμίδια και οι κετιμίνες.

Σημειώνεται ότι τα επιχρίσματα εποξειδικής ρητίνης προσφέρουν ένα εξαιρετικό συνδυασμό καλής πρόσφυσης, χημικής αντοχής και φυσικών ιδιοτήτων, με αποτέλεσμα να παρέχουν πολύ καλή προστασία έναντι ενός ισχυρά διαβρωτικού περιβάλλοντος. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται ευρέως σε επικαλύψεις εξοπλισμών διυλιστηρίων, χημικών εργοστασίων, εξέδρων γεώτρησης και πλοίων. Επιπλέον, τα επιστρώματα εποξειδικής ρητίνης χρησιμοποιούνται για να προσφέρουν αντιδιαβρωτική προστασία σε αεροσκάφη, αυτοκίνητα και σωλήνες.

Τα τελευταία 40 χρόνια για τη προστασία της γάστρας του πλοίου χρησιμοποιούνταν επιστρώματα με χαλκό και TBT (tributyltin), οι ενώσεις αυτές σκότωναν τους οργανισμούς που προσκολλούνταν στην επιφάνεια του επιστρώματος. Ωστόσο, σήμερα οι κανονισμοί δεν επιτρέπουν τη χρήση επιστρωμάτων που περιέχουν βιοκτόνα. Συνεπώς, κύριος στόχος είναι η μελέτη, η παραγωγή και η χρήση μη τοξικών αντιδιαβρωτικών, αντιρρυπαντικών

επιστρωμάτων. Σε ερευνητικό επίπεδο, έχει μελετηθεί η τρις θείο φωσφορική τροποποιημένη εποξειδική νάνο-επικάλυψη (tris (p-isocyanatophenyl) thio phosphate modified epoxy nano-coating). Αυτή η νάνο-επικάλυψη είναι ικανή να παρεμποδίσει την προσκόλληση θαλάσσιων οργανισμών, όπως τα βακτήρια και τα πρωτόζωα. Ενώ ταυτόχρονα, το συγκεκριμένο επίστρωμα προσφέρει εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση του χάλυβα εξαιτίας της παρουσίας του φωσφόρου και του θείου [Kumar, Sasikumar 2010].

Πολυουρεθάνες

Οι πολυουρεθάνες είναι πολυμερή που προκύπτουν από αντιδράσεις ισοκυανιδίων με πολυόλες μέσω ουραθενικών δεσμών (NHCO) [Taylor,2003]. Σύμφωνα με την ASTM, οι πολυουρεθάνες ταξινομούνται σε έξι γενικές κατηγορίες, οι οποίες είναι οι εξής:

- i. One-package prereacted
- ii. One-package, moisture cured
- iii. One-package, heat cured
- iv. Two-package catalyzed
- v. Two-package polyol
- vi. One-package nonreactive lacquer

Ισοκυανίδια(isocyanates)

Στα πολυουρεθανικά επιστρώματα χρησιμοποιούνται δύο τύποι ισοκυανιδίων, τα αλειφατικά και τα αρωματικά. Και οι δύο τύποι των ισοκυανιδίων έχουν εξαιρετικές χημικές και φυσικές ιδιότητες. Τα αλειφανικά ισοκυανίδια που είναι ευρέως διαδεδομένα είναι το 4,4' διισοκυανικό διφενυλμεθάνιο (MDI) το διισοκυανικό τολουόλιο (TDI). Αντίστοιχα, τα αρωματικά ισοκυανίδια που είναι ευρύτερα χρησιμοποιούμενα, είναι το υδρογονωμένο MDI (HDMI) και το διισοκυανικό εξαμεθυλένιο (HDI) [Koleske,1995].

Οι πολυουρεθάνες χρησιμοποιούνται σε υψηλής απόδοσης εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην βιομηχανία γενικότερα. Παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή στην τριβή, χημική και διαβρωτική αντίσταση και καλές μηχανικές ιδιότητες [Taylor,2003].

Βινυλικές ρητίνες

Οι ρητίνες βινυλίου είναι πολυμερή τα οποία βασίζονται στον πολυμερισμό του χλωριωμένου βινυλίου. Παρουσιάζουν καλή ευελιξία και χημική αντοχή. Ωστόσο, είναι πολύ ευαίσθητα κάτω από την επίδραση της θερμότητας, των ακτινών UV και των οξειδωτικών μέσων και κρίνεται απαραίτητη η χρήση σταθεροποιητών ώστε να έχουν μεγάλη διάρκεια απόδοσης.

Χλωριωμένο Καουτσούκ

Το χλωριωμένο καουτσούκ έχει ευρεία εφαρμογή στα επιχρίσματα. Η συγκεκριμένη ρητίνη παράγει ένα σκληρό και αδρανές φιλμ, το οποίο έχει υψηλή αντοχή σε οξέα, αλκάλια και οξειδωτικούς παράγοντες. Επίσης, έχει εξαιρετική πρόσφυση σε πολλές επιφάνειες. Για να χρησιμοποιηθεί το χλωριωμένο καουτσούκ ως επίχρισμα, είναι απαραίτητο να περιλαμβάνει έναν πλαστικοποιητή. Ο τύπος και η ποσότητα του πλαστικοποιητή επηρεάζει τη σκληρότητα, την αντοχή, τη διαπερατότητα και την κατακράτηση ακαθαρσιών. Σημειώνεται ότι, το χλωριωμένο καουτσούκ αναμιγνύεται με άλλα επιστρώματα ώστε να βελτιώσει συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως η αντοχή στις ορισμένες καιρικές συνθήκες, το χρονικό διάστημα στεγνώματος, η σκληρότητα και η αντίσταση στη φθορά. Χρησιμοποιείται σε θαλάσσια επιστρώματα αλλά και σε άλλες μη μεταλλικού υποστρώματος εφαρμογές, όπως η τοιχοποιία. Αξίζει να τονιστεί πως, δεν πρέπει να εφαρμόζεται σε σκουριασμένο χάλυβα, διότι ο σίδηρος μπορεί να οδηγήσει στην κατάλυση της διάσπασης του δεσμού C-Cl (άνθρακα-χλώριου) [Taylor, 2003].

2.2.2 Πτητικό συστατικό – διαλύτης (solvents)

Τα περισσότερα προστατευτικά επιστρώματα αποτελούνται από πολλούς διαλύτες και σπάνια από έναν μόνο. Η επιλογή του διαλύτη επηρεάζει το ιξώδες, τις ρεολογικές ιδιότητες, την ταχύτητα ξήρανσης και την στιλπνότητα του επιστρώματος. Δεν υπάρχει ένας ιδανικός διαλύτης για τα προστατευτικά επιστρώματα αλλά για κάθε σύστημα ο ιδανικός διαλύτης είναι διαφορετικός. Η λανθασμένη επιλογή του διαλύτη μπορεί να επηρεάσει την σκλήρυνση και να οδηγήσει σε μειωμένη πρόσφυση του τελικού επιστρώματος.

Οι διαλύτες μπορεί να είναι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, κετόνες, εστέρες ή νερό [Roberge, 1999].

Παρά την ευρεία ποικιλία διαλυτών που είναι διαθέσιμες, η χρήση των πτητικών συστατικών στα επιστρώματα μειώνεται εξαιτίας των περιορισμών σχετικά με τη χρήση τους, αφού είναι δεν είναι φιλικά προς το περιβάλλον και έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου. Ως εκ τούτου, προτιμάται η χρήση υδατοδιαλυτών επιστρωμάτων (waterborne coatings), radiation curable και powder επιστρωμάτων [Oldring, 2003].

2.2.3 Χρωστικές ουσίες – πιγμέντα (pigments)

Οι χρωστικές ουσίες ή πιγμέντα είναι ουσιαστικά ξηρές σκόνες, αδιάλυτες στο συνδετικό και διασπείρονται σε αυτό με μια τεχνική αλέσματος. Προέρχονται από μεταλλεύματα, οργανικά οξείδια ή οργανικές ενώσεις. Τα πιγμέντα προσδίδουν

σημαντικές ιδιότητες στο προστατευτικό επίστρωμα, οι οποίες είναι απαραίτητες για την αποτελεσματική χρήση του. Σημειώνεται ότι σε ένα προστατευτικό επίστρωμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν περισσότερες χρωστικές ουσίες, οι οποίες προσδίδουν διαφορετικά χαρακτηριστικά στο τελικό επίστρωμα. Συγκεκριμένα, οι χρωστικές ουσίες χρησιμοποιούνται για να προσδώσουν ή να βελτιώσουν τις μηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του επιστρώματος, όπως είναι:

- ❖ Το χρώμα
- ❖ Η προστασία της ρητίνης
- ❖ Η αναστολή της διάβρωσης
- ❖ Η αντοχή στη διάβρωση
- ❖ Η ενίσχυση του φιλμ
- ❖ Οι αντιολισθητικές ιδιότητες
- ❖ Ο έλεγχος της στυλπνότητας
- ❖ Η πρόσφυση

Τα πιγμέντα διακρίνονται σε :

- Οργανικά: καθορίζουν το χρώμα του επιστρώματος, και μερικά από αυτά εμφανίζουν υψηλή αντοχή στα χημικά μέσα.
- Ανόργανα: προσδίδουν ή αυξάνουν τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του επιστρώματος. Όταν πρόκειται για οξείδια, δεν προσβάλλονται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Τα κυριότερα ανόργανα πιγμέντα είναι $ZnCrO_2$, TiO_2 , $BaSO_4$, Fe_2O_3 , $PbCO_3$, τα καρβίδια του πυριτίου, ο γραφίτης κ.α..

Με βάση το μηχανισμό δράσης τους τα πιγμέντα διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- Πιγμέντα παθητικοποίησης: δημιουργούν ή σταθεροποιούν ένα επιφανειακό προστατευτικό επίστρωμα. Τα πιγμέντα αυτά έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν με οξείδωση ή άλλες χημικές αντιδράσεις, ένα λεπτό παθητικό στρώμα το οποίο εμποδίζει τη δημιουργία ηλεκτροχημικών κελιών και συνεπώς το σχηματισμό σκουριάς.
- Πιγμέντα ιοντοεναλλαγής: τα πιγμέντα αυτά δεσμεύουν δραστικά ιόντα ως προς τη διεργασία της διάβρωσης και απελευθερώνουν άλλα που μπορούν να δράσουν ως αναστολείς.
- Πιγμέντα αποκλεισμού: τα πιγμέντα αυτά είναι συνήθως λεπιοειδή σωματίδια μεγάλης επιφάνειας και πολύ μικρού πάχους, συνήθως από γυαλί, αλουμίνιο, ατσάλι, οξείδιο του σιδήρου και γραφίτη. Σχηματίζουν επίπεδα στρώματα και εμποδίζουν τη διείσδυση των διαβρωτικών παραγόντων του περιβάλλοντος προς τη μεταλλική επιφάνεια [Παντελής, Τσιούρβα, 2006].

Πίνακας 2.2: Ταξινόμηση πιγμένων [Roberge 1999, Lambourne, Strivens 1999].

Colour	Inorganic	Organic
Black	Carbon black Copper carbonate Manganese dioxide	Aniline black
Yellow	Lead, zinc, and barium chromates Cadmium sulphide Iron oxides	Nickel azo yellow
Blue/violet	Ultramarine Prussian blue Cobalt blue	Phthalocyanin blue Indanthrone blue Carbazol violet
Green	Chromium oxide	Phthalocyanin green
Red	Red iron oxide Cadmium selenide Red lead Chrome red	Toluidine red Quinacridones
White	Titanium dioxide Zinc oxide Antimony oxide Lead carbonate (basic)	—

2.2.4 Πληρωτικές ουσίες (fillers)

Οι πληρωτικές ουσίες είναι φθηνές σκόνες που χρησιμοποιούνται για την ελάττωση του συνολικού κόστους παραγωγής του χρώματος συνεισφέροντας ταυτόχρονα στην σταθερότητα του κατά την αποθήκευση του, στον έλεγχο ροής, στην μείωση της υδατοπερατότητας και στις μηχανικές του αντοχές.

2.3.5 Πρόσθετα

Τα πρόσθετα είναι βοηθητικές ουσίες, οι οποίες προστίθενται σε μικρές ποσότητες στα επιστρώματα, με σκοπό να δώσουν ορισμένες επιθυμητές ιδιότητες στο επίστρωμα. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται για βελτιώσουν τη σταθερότητα των χρωμάτων στα δοχεία, να αποτρέψουν την ιζηματοποίηση των πιγμένων, να επιταχύνουν την ξήρανση, να εμποδίσουν την ανάπτυξη μυκήτων στο χρώμα, να εξασφαλίσουν την πρόσφυση και την συνοχή μετά την εφαρμογή του χρώματος, να σταθεροποιήσουν το ιξώδες και να προβάλλουν εμπόδιο στη δημιουργία κρούστας κατά την αποθήκευση των χρωμάτων.

Μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

- Ξηραντικά πρόσθετα: ρυθμίζουν το χρόνο στερεοποίησης μετά την εφαρμογή.
- Αντιοξειδωτικά πρόσθετα: η χρήση τους εμποδίζει τη δημιουργία πηγματος στα τοιχώματα των δοχείων φύλαξης.

- Επιφανειακά ενεργά πρόσθετα: διευκολύνουν και διατηρούν την διασπορά των στερεών κατά την αποθήκευση, καθώς και την ομοιογένεια του μίγματος κατά την ξήρανση.
- Παχυντές και παράγοντες αντικαθίζησης: επηρεάζουν τη ροή και ελαττώνουν την προς κάτω ροή του χρώματος αμέσως μετά την επικάλυψη.
- Διαμορφωτές επιστρώματος: επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της ροής προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη μέγεθος επίχρισης [Ντάφλου, 2012]

2.3 Υδατοδιαλυτά Επιστρώματα (waterborne coatings)

Τα περισσότερα από τα σημαντικότερα σύγχρονα επιστρώματα με διαλύτη (solvent-borne coatings) –ακρυλικά, εποξειδικά, αλκυδικά-, είναι επίσης διαθέσιμα και σε υδατοδιαλυτά επιστρώματα. Τα τελευταία χρόνια, ακόμα και τα υδατοδιαλυτά επιστρώματα πολουρεθάνης έχουν εξελιχθεί εξαιρετικά, αν και στο παρελθόν τα συστήματα αυτών των επιστρωμάτων δεν ήταν αποτελεσματικά, διότι τα ισοκυανίδια αντιδρούσαν με το νερό.

Ωστόσο, τα υδατοδιαλυτά επιστρώματα δεν είναι απλώς επιστρώματα στα οποία ο οργανικός διαλύτης, έχει αντικατασταθεί με το νερό. Τα υδατοδιαλυτά επιστρώματα είναι από τη φύση τους πιο περίπλοκα. Συγκεκριμένα, ένα επίστρωμα με διαλύτη, αποτελείται από ένα πολυμερές (ή/και περισσότερα) το οποίο διαλύεται σε έναν κατάλληλο διαλύτη. Ο σχηματισμός του film είναι άμεσα συνδεδεμένος με την εφαρμογή του επιστρώματος στην επιφάνεια και το χρονικό διάστημα εξάτμισης του διαλύτη. Αντίθετα, σε ένα υδατοδιαλυτό επίστρωμα, το πολυμερές δεν είναι εντελώς διαλυμένο, αλλά υπάρχουν κάποια στερεά σωματίδια τα οποία παραμένουν αδιάλυτα στο νερό. Ο σχηματισμός του film, στην προκειμένη περίπτωση, είναι αρκετά περίπλοκος και συνδέεται με τη θερμοδυναμική και την θεωρία της ενέργειας της επιφάνειας.

Πρέπει να υπογραμμιστεί πως στα συστήματα υδατοδιαλυτών συστημάτων, απαιτούνται πρόσθετα με συγκεκριμένες ιδιότητες, με σκοπό να αποτρέψουν την συσσώρευση της χρωστικής ουσίας στο επίστρωμα. Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιούνται πρόσθετα διαφορετικού τύπου στα υδατοδιαλυτά επιστρώματα είναι ότι οι χρωστικές ουσίες παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά διασποράς σε ένα πολικό υγρό, όπως είναι το νερό, σε σχέση με ένα μη πολικό οργανικό διαλύτη.

Η διαφορά μεταξύ των επιστρωμάτων με οργανικό διαλύτη των υδατοδιαλυτών επιστρωμάτων, οφείλεται στα χαρακτηριστικά του νερού. Το νερό διαφέρει αρκετά από τους οργανικούς διαλύτες. Συγκεκριμένα, η διηλεκτρική σταθερά του νερού είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνες των περισσότερων οργανικών

διαλυτών. Επίσης, η πυκνότητα, η επιφανειακή τάση και η θερμική αγωγιμότητα του νερού είναι μεγαλύτερες από εκείνες των διαλυτών που χρησιμοποιούνται συνήθως στα οργανικά επιστρώματα.

Σημειώνεται ότι οι σημαντικότερες διαφορές μεταξύ του νερού και των οργανικών διαλυτών, οι οποίες επηρεάζουν άμεσα ένα επίστρωμα, είναι οι εξής:

- Το νερό δεν διαλύει τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως ρητίνες στα οργανικά επιστρώματα. Κατά συνέπεια, είναι απαραίτητο τα πολυμερή να έχουν τροποποιηθεί χημικά, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα επιστρώματα. Οι αμίνες, οι σουλφονικές και οι καρβοξυλικές ομάδες (amines, sulphonic groups, carboxylic groups), προστίθενται στα επιστρώματα, ώστε να μπορούν οι ρητίνες να διαλυθούν στο νερό.
- Η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης του νερού είναι πολύ υψηλότερη από την λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης των οργανικών διαλυτών. Επομένως, με βάση την θερμοδυναμική, η εξάτμιση του νερού σε θερμοκρασία δωματίου είναι πιο αργή σε σχέση με την εξάτμιση του οργανικού διαλύτη.
- Η επιφανειακή τάση του νερού είναι υψηλότερη από εκείνες των οργανικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται συνήθως στα επιστρώματα. Το γεγονός αυτό, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη δημιουργία του film του επιστρώματος.

2.4 Πολυστρωματικά Συστήματα

Ένα τυπικό σύστημα επίστρωσης μπορεί να αποτελείται από τον παρακάτω συνδυασμό στρωμάτων:

- α. Ένα στρώμα ασταριού (primer coat)
- β. Ένα ενδιάμεσο στρώμα (intermediate- tie coat)
- γ. Ένα τελικό στρώμα (top coat)

Στρώμα ασταριού

Το στρώμα ασταριού είναι συστατικό όλων των αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων και θεωρείται το πιο σημαντικό στοιχείο του συστήματος προστασίας. Ένα στρώμα ασταριού με καλά χαρακτηριστικά μπορεί να εμποδίσει ή επιβραδύνει την εξάπλωση των ασυνεχειών, τα οποία οδηγούν στη διάβρωση του υποστρώματος. Για να έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα στο τελικό σύστημα επικάλυψης θα πρέπει να έχει καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα. Επίσης, πρέπει να περιέχει και έναν αναστολέα, ο οποίος είναι συνήθως ένα πιγμέντο. Οι σημαντικότερες λειτουργίες του στρώματος ασταριού είναι οι εξής:

- ✓ Πρόσφυση στο υπόστρωμα
- ✓ Συνοχή
- ✓ Αδράνεια στο περιβάλλον λειτουργίας
- ✓ Ισχυρός δεσμός με το ενδιάμεσο στρώμα
- ✓ Κατάλληλη ευελιξία

Ενδιάμεσο στρώμα

Το ενδιάμεσο στρώμα χρησιμοποιείται σε συστήματα επιστρωμάτων για ειδικές εφαρμογές, στις οποίες απαιτείται αρκετά μεγάλο πάχος προστατευτικού επιστρώματος. Ο σκοπός του ενδιάμεσου στρώματος είναι να παρέχει:

- ✓ Πάχος στο επίστρωμα
- ✓ Χημική αντίσταση
- ✓ Αντοχή στη μεταφορά υδρατμών
- ✓ Ηλεκτρική αντίσταση
- ✓ Ισχυρή συνοχή
- ✓ Ισχυρό δεσμό με το αστάρι και το τελικό στρώμα

Τελικό στρώμα

Το τελικό στρώμα είναι η πρώτη γραμμή άμυνας κατά των χημικών ουσιών και του νερού. Το τελικό στρώμα είναι πιο πυκνό από το ενδιάμεσο στρώμα διότι αποτελείται από πιο αραιό διαλύτη. Τα τελικά στρώματα που χρησιμοποιούνται συνήθως περιλαμβάνουν χρώματα τα οποία στεγνώνουν με τον αέρα, βερνίκια που στεγνώνουν με οξείδωση, ακρυλικά τα οποία στεγνώνουν με εξάτμιση του διαλύτη και πολυουρεθάνη και εποξειδικές βαφές οι οποίες στεγνώνουν με χημικές αντιδράσεις. Το τελικό στρώμα παρέχει στο επίστρωμα τα εξής:

- ✓ Σκληρότητα και αντίσταση στη φθορά
- ✓ Αντοχή στις χημικές ουσίες, το νερό και τον καιρό
- ✓ Ευχάριστη εμφάνιση

Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι υπάρχουν ορισμένες περιπτώσεις όπου το ενδιάμεσο στρώμα παρέχει το βασικό φράγμα για το περιβάλλον, και το τελικό στρώμα εφαρμόζεται για διαφορετικούς σκοπούς. Για παράδειγμα, σε εφαρμογές οι οποίες χρησιμοποιούνται στο θαλάσσιο περιβάλλον, το αστάρι και το ενδιάμεσο στρώμα παρέχουν το φράγμα για το περιβάλλον και το τελικό στρώμα χρησιμοποιείται για αντιολισθητικούς λόγους [Roberge 1999, Taylor 2003].

2.5 Επιστρώματα για εφαρμογές στο θαλάσσιο περιβάλλον

Τα επιστρώματα τα οποία χρησιμοποιούνται σε υλικά για θαλάσσιες εφαρμογές (marine coatings) διακρίνονται από τα υπόλοιπα επιστρώματα εξαιτίας της προβλεπόμενης χρήσης τους. Τα επιστρώματα αυτά είναι λεπτά films από πολυμερή ή μεταλλικά υλικά (τυπικά πάχους μικρότερου από 500μm) , τα οποία χρησιμοποιούνται για να προστατέψουν ή/και να τροποποιήσουν τις επιφάνειες των υλικών που χρησιμοποιούνται στο θαλάσσιο περιβάλλον. Τα θαλάσσια επιστρώματα εξυπηρετούν δύο βασικές λειτουργίες. Πρώτον, βοηθούν στην πρόληψη της φθοράς των υλικών από την έκθεση τους στο θαλάσσιο περιβάλλον και δεύτερον προσδίδουν φυσικές και χημικές ιδιότητες στις επιφάνειες.

Αξίζει να σημειωθούν οι τυπικές χρήσεις των θαλάσσιων επιστρωμάτων:

- 1) Πρόληψη της βιολογικής ρύπανσης της γάστρας του πλοίου (από την προσκόλληση και την ανάπτυξη θαλάσσιων οργανισμών)
- 2) Προστασία μεταλλικών κατασκευών (γάστρα, εξοπλισμός και ηλεκτρονικά συστήματα) από ζημιές που οφείλονται στη διάβρωση
- 3) Προστασία του φορτίου του πλοίου από τη μόλυνση
- 4) Παρέχουν προειδοποιήσεις ασφαλείας
- 5) Παρέχουν καλή εμφάνιση στις επιφάνειες
- 6) Προσδίδουν τραχύτητα στις επιφάνειες βαδίσματος, ώστε να αποφευχθεί η ολίσθηση(όπως για παράδειγμα, η ολίσθηση σε υγρό κατάστρωμα)
- 7) Προσδίδουν στις επιφάνειες ένα ισχυρό διηλεκτρικό εμπόδιο το οποίο είναι απαραίτητο για την αποτελεσματική, οικονομική καθοδική προστασία
- 8) Μειώνουν την επικινδυνότητα πυρκαγιάς

Το θαλάσσιο περιβάλλον χαρακτηρίζεται από σταθερή έκθεση στο θαλασσινό νερό, το φως του ήλιου, τη τριβή και τους θαλάσσιους οργανισμούς. Οι μεταλλικές κατασκευές οι οποίες χρησιμοποιούνται στο θαλάσσιο περιβάλλον χωρίς προστατευτικά επιστρώματα διαβρώνονται πολύ γρήγορα, χάνουν την αντοχή τους και γίνονται περισσότερο ευαίσθητες στις φθορές εξαιτίας του ανέμου και των κυμάτων. Ωστόσο, οι θαλάσσιες επικαλύψεις σχηματίζουν ένα προστατευτικό φράγμα μεταξύ του θαλάσσιου περιβάλλοντος και του υλικού στο οποίο έχουν εφαρμοστεί. Έτσι, το υλικό διατηρεί τις μηχανικές του ιδιότητες και τις διαστάσεις του.

2.5.1 Προετοιμασία της επιφάνειας πριν την εφαρμογή του επιστρώματος

Αξίζει να σημειωθεί ότι η προετοιμασία της επιφάνειας πριν από την εφαρμογή του επιστρώματος είναι πολύ σημαντική για την επίτευξη ενός ικανοποιητικού και ανθεκτικού τελικού συστήματος μεταλλικής κατασκευής- επιχρίσματος. Ιδιαίτερα

στις κατασκευές που χρησιμοποιούνται στο θαλάσσιο περιβάλλον, απαιτείται μεγάλη προσοχή στην προετοιμασία της επιφάνειας αλλά στην εφαρμογή του επιστρώματος.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται κάποιες τεχνικές προετοιμασίας της επιφάνειας πριν την εφαρμογή του επιστρώματος.

Αμμοβολή

Η πιο αποτελεσματική μέθοδος για την προετοιμασία μεταλλικών επιφανειών πριν από την εφαρμογή επιχρισμάτων είναι η αμμοβολή. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιεί συμπιεσμένο αέρα ή φυγόκεντρο δύναμη για να επιταχύνει μικρά σωματίδια σε ταχύτητες μεγαλύτερες από 480km/h. Τα σωματίδια αυτά μετακινούν τους ρυπαντές από την επιφάνεια και έτσι το προφίλ της επιφάνειας είναι κατάλληλα προετοιμασμένο για την εφαρμογή του επιχρίσματος. Σημειώνεται ότι το λάδι και το γράσο πρέπει να αφαιρούνται πριν από την αμμοβολή της επιφάνειας, επειδή με την αμμοβολή δεν αφαιρούνται. Οι πιο σημαντικοί παράγοντες για την αμμοβολή είναι ο βαθμός καθαρότητας (degree of cleanliness) και το προφίλ της επιφάνειας. Αυτοί οι παράγοντες προσδιορίζονται συνήθως από πρότυπα τα οποία έχουν αναπτυχθεί από την ASTM (American Society for Testing and Materials), NACE (National Association of Corrosion Engineers) και SSPC (Steel Structures Painting Council).

Λειαντικό μέσο αμμοβολής

Το λειαντικό μέσο της αμμοβολής είναι κρίσιμο για τον αποτελεσματικό και ασφαλή καθαρισμό του χάλυβα πριν από την εφαρμογή του επιστρώματος. Το υλικό αυτό χρησιμοποιούταν σε μεγάλες ποσότητες στο παρελθόν. Ωστόσο σήμερα, οι περιβαλλοντικές απαιτήσεις υπαγορεύουν την χρήση λειαντικών τα οποία έχουν χαμηλά επίπεδα μόλυβδου, αρσενικού και άλλων μετάλλων. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία υδατο-διαλυτών αλάτων σε λειαντικά μπορεί να προκαλέσει πρόωρη αστοχία των επιχρισμάτων.

Καθαρισμός με νερό υψηλής πίεσης (High pressure water cleaning)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του εξωτερικού τμήματος του πλοίου από τα προϊόντα της θαλάσσιας ρύπανσης. Επίσης, αφαιρεί και κομμάτια σκουριάς. Σημειώνεται ότι χρησιμοποιείται γλυκό νερό και υπάρχει η δυνατότητα αφαίρεσης υδατο-διαλυτών αλάτων. Εξαιτίας των κανονισμών για τη προστασία του περιβάλλοντος, η συγκεκριμένη μέθοδος έχει αποκτήσει εκτεταμένη χρήση.

Άλλες μέθοδοι

Η αμμοβολή είναι ακατάλληλη για τον καθαρισμό πολύ μικρών σε έκταση επιφανειών, διότι μπορεί να προκληθεί αστοχία σε γειτονικές ανέπαφες περιοχές επιχρίσματος ή ακόμα και σε μηχανήματα. Έτσι, για τοπικές επισκευές χρησιμοποιούνται άλλες μέθοδοι όπως εργαλεία καθαρισμού με το χέρι ή μηχανικά (power tool cleaning, hand tool cleaning) και διαλύτες [Bleile, Rodgers, 2001].

2.5.2 Εφαρμογή των επιστρωμάτων στην επιφάνεια

Για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εφαρμογής του επιστρώματος στην επιφάνεια λαμβάνονται υπόψη πολλοί παράγοντες. Ορισμένοι από αυτούς είναι το κόστος της μεθόδου, το πάχος του απαιτούμενου film, οι απαιτήσεις για την εμφάνιση του επιχρίσματος, καθώς και η δομή του υλικού που θα επικαλυφθεί. Οι απαιτήσεις για την μείωση των εκπομπών των πτητικών οργανικών ενώσεων αλλά και την αποτελεσματικότητα των μεθόδων, έχουν οδηγήσει στη βελτίωση των μεθόδων και του εξοπλισμού για την εφαρμογή των επιχρισμάτων πάνω στις επιφάνειες. Παρακάτω αναφέρονται γενικοί τύποι εφαρμογής επιστρωμάτων σε επιφάνειες [Wicks, Jones, Pappas et al. 2007]:

- Brushes, pads, hand rollers
- Spray application
- Dip and Flow coating
- Roll coating
- Curtain Coating

2.5.3 Επιλογή του συστήματος επικάλυψης

Η επιλογή ενός συστήματος επικάλυψης απαιτεί την εξέταση πολλών διαφορετικών παραγόντων, όπως είναι το κόστος των υλικών και της εφαρμογής, η θερμοκρασία, η υγρασία κατά τη διάρκεια της εφαρμογής και του στεγνώματος του επιστρώματος, η προετοιμασία της επιφάνειας πριν την εφαρμογή και η επιθυμητή διάρκεια ζωής. Ιδιαίτερη σημασία για την επιλογή του συστήματος, έχει η προσβασιμότητα στην περιοχή όπου θα εφαρμοστεί το επίχρισμα, για την συντήρησή της.

Επιστρώματα αντιολισθητικών καταστρωμάτων

Τα επιστρώματα τα οποία χρησιμοποιούνται για τα αντιολισθητικά καταστρώματα, είναι απαραίτητο να παρέχουν μια τραχεία επιφάνεια, ώστε να αποτρέπεται η ανεξέλεγκτη κίνηση των ανθρώπων και των μηχανημάτων στα υγρά και ολισθηρά καταστρώματα. Οι αντιολισθητικές επικαλύψεις επιλέγονται με βάση την τραχύτητα που προσδίδουν στην επιφάνεια, αλλά και την αντίσταση τους στα λιπαντικά και τις

υπόλοιπες χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των καταστρωμάτων. Τα πιο ανθεκτικά αντιολισθητικά επιστρώματα είναι εποξειδικές βαφές που περιέχουν αλουμίνιο-coarse aluminum και πλέγμα οξειδίων.

Ηλεκτρικός εξοπλισμός

Τα επιστρώματα εποξειδικής βάσης τα οποία εφαρμόζονται στον ηλεκτρικό εξοπλισμό του πλοίου έχουν τη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Βέβαια, σημειώνεται ότι ο προμηθευτής του συγκεκριμένου εξοπλισμού ή κάποιος ειδικός στα επιχρίσματα τέτοιων εγκαταστάσεων, είναι υπεύθυνος για την εφαρμογή αυτών των επιστρωμάτων.

Περιοχή των εξάλων και άλλες επιφάνειες πάνω από την ίσαλο

Για της εξωτερικές επιφάνειες του πλοίου πάνω από την ίσαλο γραμμή και στην ευρύτερη περιοχή των εξάλων του πλοίου, συνήθως χρησιμοποιούνται επιστρώματα ψευδαργύρου, σιλικονούχα αλκυδικά (silicone alkyd) και εποξειδικά επιστρώματα.

Κατοικήσιμοι χώροι (habitability spaces)

Στις περιοχές του πλοίου όπου διαμένει το πλήρωμα ή οι επιβάτες, χρησιμοποιούνται μη φλεγόμενα και διογκωμένα επιχρίσματα (nonflaming and intumescent coatings), τα οποία χρησιμοποιούνται για την προστασία του πλοίου από την πυρκαγιά. Τα μη φλεγόμενα επιστρώματα εμποδίζουν τη διάδοση της πυρκαγιάς, ενώ τα διογκωμένα επιστρώματα χρησιμοποιούνται για να μειώσουν την φθορά των επιφανειών που εκτίθενται στην πυρκαγιά, εξαιτίας της θερμότητας. Τα μη φλεγόμενα επιχρίσματα βασίζονται σε χλωριωμένες αλκυδικές ρητίνες και σε γαλακτώματα νερού (water emulsions) χλωριωμένων πολυμερών. Τα διογκωμένα επιχρίσματα περιέχουν υλικά τα οποία διογκώνονται όταν θερμαίνονται (αφρός), και έτσι δημιουργείται μια μόνωση η οποία εμποδίζει τη καταστροφή της επιφάνειας.

Δεξαμενές

Η διαδικασία της εφαρμογής των επιστρωμάτων στις δεξαμενές απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, ώστε να εξασφαλιστεί ο κατάλληλος εξαερισμός και τα κατάλληλα επίπεδα υγρασίας και θερμοκρασίας καθ' όλη τη διάρκεια της εφαρμογής των επιστρωμάτων στις δεξαμενές. Είναι μια καλή πρακτική η χρήση εξοπλισμού αφύγρανσης, ώστε να διατηρηθούν οι κατάλληλες συνθήκες.

- Δεξαμενές καυσίμου: Τα επιστρώματα στις δεξαμενές καυσίμων πρέπει να εμποδίζουν την μόλυνση του καυσίμου από τα προϊόντα της διάβρωσης ή από τα υλικά του ίδιου του επιστρώματος. Επίσης, πρέπει να εμποδίσουν τη διάβρωση της δεξαμενής. Τα επιχρίσματα αυτά, είναι απαραίτητο να είναι

ανθεκτικά στο πετρέλαιο και στις αλειφατικές και αρωματικές ενώσεις. Εποξειδικές βαφές συνίστανται για τέτοιες εφαρμογές. Ωστόσο, αξίζει να υπογραμμιστεί ότι δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται επιχρίσματα ψευδαργύρου στις δεξαμενές καυσίμων, διότι ο ψευδάργυρος διαλύεται στο καύσιμο, ιδιαίτερα στη βενζίνη, και μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στον κινητήρα.

- Οι δεξαμενές πόσιμου νερού: Τα επιστρώματα για τις δεξαμενές αυτές, πρέπει να εμποδίζουν τη μόλυνση του πόσιμου νερού από τα προϊόντα της διάβρωσης και να μην δίνουν δυσάρεστη οσμή ή γεύση στο νερό. Τα επιχρίσματα αυτά δεν πρέπει να αντιδρούν με ενώσεις αλογόνου (π.χ. βρώμιο), που χρησιμοποιούνται για την απολύμανση του νερού.
- Δεξαμενές έρματος: Οι δεξαμενές αυτές είναι είτε τελείως γεμάτες με θαλασσινό νερό, είτε μερικώς. Το πάνω τμήμα της δεξαμενής είναι συνεχώς εκτεθειμένο σε υψηλή υγρασία και αλάτι, τα κατώτερα τμήματα είναι συνεχώς εκτεθειμένα στο θαλασσινό νερό, ενώ οι ενδιάμεσες περιοχές εκτίθενται σε διαφορετικές συνθήκες, ανάλογα με τη στάθμη του θαλασσινού νερού στη δεξαμενή. Οι περιοχές που είναι συνεχώς εκτεθειμένες στο θαλασσινό νερό μπορούν να προστατευτούν με ένα συνδυασμό καθοδικής προστασίας και προστασίας με δράση φράγματος, ενώ οι υπόλοιπες περιοχές μπορούν να προστατευτούν με επιστρώματα τα οποία δρουν ως φράγματα σε αντιδιαβρωτικούς παράγοντες.

Εξωτερική επιφάνεια της γάστρας από την ίσαλο γραμμή ως τον πυθμένα

Η περιοχή της γάστρας από την ίσαλο γραμμή ως τον πυθμένα, συμπεριλαμβανόμενης της ισάλου γραμμής πρέπει να προστατεύεται από την διάβρωση και την προσκόλληση θαλάσσιων ρυπαντών. Η περιοχή αυτή του πλοίου είναι απρόσιτη και για την συντήρησή της απαιτείται συνήθως δεξαμενισμός του πλοίου. Επομένως, τα επιστρώματα σε αυτή την περιοχή πρέπει να έχουν αξιόπιστη απόδοση για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται καθοδική προστασία με θυσιαζόμενες ανόδους και αντιρρυπαντικά επιστρώματα [Bleile, Rodgers, 2001].

2.6 Αντιρρυπαντικά επιστρώματα (Antifouling coatings)

Οι ναυπηγικές κατασκευές, όπως είναι τα πλοία, οι θαλάσσιες πλατφόρμες, οι εξέδρες και οι προβλήτες, εκτίθενται συνεχώς στο θαλάσσιο περιβάλλον, γεγονός το οποίο οδηγεί στη διάβρωση και στη φθορά τους, εξαιτίας της των συνθηκών που επικρατούν στο περιβάλλον αυτό [Chambers et al. 2006].

Μια περίπλοκη κατασκευή όπως είναι το πλοίο εκτίθεται σε ένα μεγάλο εύρος διαφορετικών συνθηκών, επομένως οι καταστάσεις αντιδιαβρωτικής προστασίας

που πρέπει να μελετηθούν είναι πολύπλοκες και πολυδιάστατες. Οι περιοχές του πλοίου, οι οποίες είναι απαραίτητο να προστατευθούν είναι η γάστρα, το κύριο κατάστρωμα, οι υπερκατασκευές, οι δεξαμενές καυσίμων, οι δεξαμενές έρματος και άλλα. Ωστόσο, κάθε μια από τις παραπάνω περιοχές παρουσιάζει διαφορετικά μέρη τα οποία εκτίθενται σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Για παράδειγμα, η γάστρα του πλοίου χωρίζεται στα εξής μέρη, 'ship bottom', μέρος της γάστρας το οποίο είναι μόνιμα βυθισμένο στο νερό, 'boottop area', μέρος της γάστρας που υπόκεινται σε εναλλασσόμενες συνθήκες βύθισης, 'splash area', η περιοχή πάνω από την ίσαλο γραμμή όταν το πλοίο είναι πλήρως φορτωμένο και 'top sides', το μέρος της γάστρας που εκτίθεται σχεδόν πάντα στην ατμόσφαιρα.

Όπως σημειώθηκε και παραπάνω, η γάστρα είναι η περιοχή του πλοίου η οποία εκτίθεται σε ένα μεγάλο εύρος διαφορετικών συνθηκών και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον όσον αφορά την αντιδιαβρωτική προστασία της. Εκτός από την ανάγκη να εξασφαλιστεί ένα αποτελεσματικό επίστρωμα αντιδιαβρωτικής προστασίας (anticorrosive protection painting-APP), το οποίο να είναι συμβατό με την καθοδική προστασία, ώστε να εξασφαλίζεται η μηχανική αντοχή, είναι επίσης αναγκαίο να διατηρηθεί η επιφάνεια της γάστρας όσο το δυνατόν ομαλότερη, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η αντίσταση του πλοίου όταν βρίσκεται σε κίνηση και ως εκ τούτου να μειωθεί η κατανάλωση του καυσίμου. Για να επιτευχθεί αυτό, είναι απαραίτητο να εμποδιστεί η προσκόλληση θαλάσσιων οργανισμών στη γάστρα του πλοίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι θαλάσσιοι οργανισμοί προσκολλούνται στα ύφαλα του πλοίου, όταν αυτό βρίσκεται στο λιμάνι ή κινείται με χαμηλή ταχύτητα. Επιπλέον όμως, τα επιστρώματα του πλοίου που εφαρμόζονται στα ύφαλα του πλοίου πρέπει να συμμορφώνονται με τους κανονισμούς και τις νομοθεσίες σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος και της υγείας του ανθρώπου. Στόχος είναι να περιοριστεί ή/και να μειωθεί η χρήση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC), τοξικών και καρκινογόνων συστατικών.

2.6.1 Προστασία των υφάλων του πλοίου

Είναι υποχρεωτικό το σύστημα του επιστρώματος προστασίας που χρησιμοποιείται στα ύφαλα του πλοίου, να περιλαμβάνει ένα αντιδιαβρωτικό στρώμα ασταριού και ένα αντιρρυπαντικό τελικό στρώμα. Βέβαια, μερικές φορές εφαρμόζεται ένα ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ του ασταριού και του τελικού στρώματος του συστήματος επιχρίσματος, ιδιαίτερα όταν το αντιδιαβρωτικό αστάρι περιέχει συστατικά τα οποία μπορεί να επηρεάσουν αρνητικά την πρόσφυση του αντιρρυπαντικού στρώματος.

Τα σύγχρονα συστήματα βαφής τυπικά περιλαμβάνουν ένα στρώμα εποξειδικού ασταριού δύο συστατικών (two pack epoxy primer). Επειδή, οι ίνες υάλου

βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες και μειώνουν την διαπερατότητα των υδρατμών, το υλικό αυτό χρησιμοποιείται ιδιαίτερα στα ύφαλα του πλοίου.

Αλληλεπίδραση μεταξύ της γάστρας του πλοίου και του θαλασσινού νερού

Σε ένα σχετικό σύντομο χρονικό διάστημα βύθισης της γάστρας του πλοίου στο θαλασσινό νερό, παρατηρείται ρύπανση των υφάλων του πλοίου από τους θαλάσσιους οργανισμούς (σημειώνεται ότι υπάρχουν περισσότερα από 4000 είδη), εάν δεν έχουν ληφθεί μέτρα για να αποτραπεί αυτό. Ο βαθμός της ρύπανσης δεν εξαρτάται μόνο από το χρονικό διάστημα το οποίο το πλοίο παραμένει στο λιμάνι ή η ταχύτητα πλεύσης του είναι χαμηλή, αλλά και από τα χαρακτηριστικά και τη φύση των υδάτων στις διαφορετικές περιοχές του κόσμου. Συγκεκριμένα, η αλατότητα του θαλασσινού νερού, η θερμοκρασία, το pH, τα διαλυμένα άλατα και η συγκέντρωση του οξυγόνου σχετίζονται άμεσα με το βαθμό ρύπανσης των υφάλων του πλοίου. Επομένως, ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στο θαλάσσιο περιβάλλον σε διαφορετικές περιοχές του πλανήτη, παρατηρούνται διαφορετικοί τρόποι αλληλεπίδρασης της γάστρας του πλοίου με το θαλασσινό νερό.

Σε κάθε περίπτωση, πρέπει να σημειωθεί ότι η ρύπανση της γάστρας λαμβάνει χώρα σε διαφορετικά στάδια, τα οποία παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα.


















Πίνακας 2.3: Στάδια προσκόλλησης των θαλάσσιων οργανισμών στη γάστρα του πλοίου.

Processes involved	Attached organisms	Nature of film formed	Approximate initiation time
Stage 1 Essentially physical forces, such as electrostatic interactions, Brownian movement and Van der Waals forces	"Adhesion" of organic molecules, such as proteins, polysaccharides and proteoglycans and, possibly, some inorganic molecules	Conditioner	1 min
Stage 2 Reversible "adsorption" of mentioned species, especially by physical forces, and their subsequent adhesion interacting together with protozoans and rotifers	Bacteria, such as <i>Pseudomonas putrefaciens</i> and <i>Vibrio alginolyticus</i> and diatoms (single-cell algae) such as <i>Achnantes brevipes</i> , <i>Amphora coffeaeformis</i> , <i>Amphiprora paludosa</i> , <i>Nitzschia pusilla</i> and <i>Licmophora abbreviata</i>	Microbial biofilm	1–24 h
Stage 3 Arrangement of microorganisms with greater protection from predators, toxicants and environmental alterations, making it easier to obtain the nutrients necessary for the attachment of other microorganisms	Spores of microalgae, such as <i>Ulothrix zonata</i> and <i>Enteromorpha intestinalis</i> , and protozoans, including <i>Vaginicola</i> sp., <i>Zoothamnium</i> sp. and <i>Vorticella</i> sp.	Biofilm	1 week
Stage 4 Increase in the capture of more particles and organisms, such as the larvae of marine macroorganisms, as a consequence of the pre-existence of the biofilm and the roughness created by the irregular microbial colonies that comprise it	Larvae of macroorganisms, such as <i>Balanus amphitrite</i> (Crustacea), <i>Laomedea flexuosa</i> (Coelenterata), <i>Electra crustulenta</i> (Briozoa), <i>Spirorbis borealis</i> (Polychaeta), <i>Mytilus edulis</i> (Mollusca) and <i>Styela coriacea</i> (Tunicata)	Film consisting of the attachment and development of marine invertebrates and growth of macroalgae (seaweed)	2–3 weeks

Θαλάσσιοι οργανισμοί

Όπως έχει σημειωθεί και παραπάνω, υπάρχει ένας πολύ μεγάλος αριθμός θαλάσσιων οργανισμών. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά των βασικότερων θαλάσσιων μακροοργανισμών.

Πίνακας 2.4: Χαρακτηριστικά θαλάσσιων μακροοργανισμών.

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

2.6.2 Τεχνολογία των αντιρρυπαντικών επιχρισμάτων

Τα πρώτα αντιρρυπαντικά επιστρώματα εμφανίστηκαν στα μέσα του 19^{ου} αιώνα και ήταν βασισμένα στην ιδέα της διασποράς ενός ισχυρού τοξικού σε ένα πολυμερές συνδετικό. Έπειτα ακολούθησαν άλλα επιστρώματα με συνδετικά τα οποία βασίζονταν σε ασφαλτώδη προϊόντα (bituminous products) και φυσικές ρητίνες, των οποίων η αραιώση επιτυγχανόταν με νέφτι, βενζόλιο ή νάφθα. Ωστόσο, δεδομένου ότι τα πιγμέντα που χρησιμοποιούνταν σε αυτά τα επιστρώματα προκαλούσαν διάβρωση στα ύφαλα του πλοίου, αφού ήταν σε άμεση επαφή με τη γάστρα, κρίθηκε απαραίτητη η εφαρμογή ενός στρώματος ασταριού, το οποίο θα προστάτευε τα ύφαλα του πλοίου από τη διάβρωση. Εν τω μεταξύ, εμφανίστηκαν και νέα προϊόντα μερικά από τα οποία είναι τα εξής: 'hot plastic paints' με φυσικά συνδετικά και χαλκό ή άλλα τοξικά, 'rust preventive compounds' τα οποία ήταν shellac-based προϊόντα με τοξικές ουσίες και 'cold plastic paints' με διαφορετικές

συνθετικές ρητίνες και προϊόντα μόνα τους ή σε μίγματα. Το τελευταίο μπορούσε να εφαρμοστεί εύκολα με ψεκασμό χωρίς αέρα (airless spraying), σημειώνεται ότι μετά την εφαρμογή αυτού του επιχρίσματος, ο δεξαμενισμός του πλοίου μπορούσε να γίνει μετά από 18 μήνες.

Τα πρώτα οργανομεταλλικά επιστρώματα (με κασσίτερο, αρσενικό, υδράργυρο και άλλα), εμφανίστηκαν γύρω στο 1950 και μετά από πολλές διαδοχικές εξελίξεις παρασκευάστηκε το TBT (tributyltin). Στο TBT βασίζονταν πολλά αντιρρυπαντικά επιστρώματα και ήταν ιδιαίτερο δημοφιλές εξαιτίας της μεγάλης αποτελεσματικότητάς του και της ευελιξίας του.

Βασικότεροι τύποι προϊόντων που χρησιμοποιήθηκαν σε χαλύβδινες γάστρες το δεύτερο μισό του 20^{ου} αιώνα

Τα παραπάνω προϊόντα, τα οποία βασίζονταν στη διασπορά τοξικών ουσιών σε διαφορετικούς τύπους πολυμερών συνδετικών, έχουν διαφοροποιηθεί τις τελευταίες δεκαετίες, σχετικά με τους μηχανισμούς που χρησιμοποιούν για την απελευθέρωση τοξικών ουσιών στο θαλασσινό νερό. Οι μηχανισμοί αυτοί καθορίζουν την εφαρμογή, την συμπεριφορά και την αντιρρυπαντική διάρκεια των επιστρωμάτων. Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας στον οποίο συνοψίζονται τα κυριότερα είδη των επιστρωμάτων που χρησιμοποιούνταν το δεύτερο μισό του 20^{ου} αιώνα και παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση της συμπεριφοράς του επιχρίσματος αλλά και της ταχύτητας απελευθέρωσης των τοξικών ουσιών με την πάροδο του χρόνου.

Πίνακας 2.5: Βασικότεροι τύποι αντιρρυπαντικών επιστρωμάτων κατά το δεύτερο μισό του 20^{ου} αιώνα.

Type of paint	Since	Main components		Proposed mechanisms (courtesy of Hempel Portugal)			Toxicant release in time (courtesy of Hempel Portugal)	
		Binder	Pigment/biocide	Start of lifetime	1/2 lifetime	End of lifetime	Release rate of toxicants	Time
Soluble matrix	1950	Colophony and others	Copper, arsenic, zinc, mercury or iron oxides					Threshold value
Insoluble matrix or contact paint	1955	Acrylic resins, vinyl resins or chlorinated rubber polymers	Copper and zinc oxides with or without organo-metallic compounds					Threshold value
Self-polishing paints containing tin (TBT-SPC)	1974-1985	Acrylic polymer (normally methyl meta-acrylate) with TBT groups bonded to main chain by ester binders (copolymer)	Zinc oxide and insoluble pigments or copper oxide, tri-organo-tin and co-biocides					Threshold value

Στο σημείο αυτό αξίζει να υπογραμμιστεί πως παρά το γεγονός ότι ο χαλκός, το TBT και τα παράγωγά τους παρουσιάζουν πολύ καλή προστασία ενάντια στους θαλάσσιους οργανισμούς, ωστόσο διαπιστώθηκε πως η χρήση τους έχει καταστροφικές συνέπειες στο θαλάσσιο περιβάλλον. Συγκεκριμένα, η εκτεταμένη χρήση του TBT στα επιστρώματα, εξαιτίας της αποτελεσματικότητας και της ευελιξίας του, είχε ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση του στα θηλαστικά και την αποδυνάμωση των ανοσολογικών συστημάτων των ψαριών. Κατά συνέπεια, τον Οκτώβριο του 2001, ο IMO προέβη σε απολογισμό των αρνητικών επιπτώσεων του TBT για το θαλάσσιο περιβάλλον, και εκδόθηκε κανονισμός απαγόρευσης της χρήσης αυτού του τύπου βιοκτόνου για την κατασκευή αντιρρυπαντικών επιστρωμάτων από την 1^η Ιανουαρίου 2003, καθώς και παρουσία τέτοιων επιχρισμάτων στις επιφάνειες των πλοίων από την 1^η Ιανουαρίου του 2008.

2.6.3 Αντιρρυπαντικά επιστρώματα φιλικά προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο

Εξαιτίας των αρνητικών επιπτώσεων της χρήσης του TBT στο θαλάσσιο περιβάλλον και της απαγόρευσής του, είναι επιτακτική ανάγκη της μελέτης και της κατασκευής νέων επιστρωμάτων, τα οποία να είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Τα επιστρώματα τα οποία περιέχουν βιοκτόνα και κυκλοφορούν στο εμπόριο, μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες:

1. Tin-free controlled depletion paints (CDPs)
2. Tin-free biocide- containing self polishing paints (TF-SPCs)
3. Hybrid paints

Σημειώνεται βέβαια ότι καμία από τις παραπάνω κατηγορίες επιστρωμάτων δεν είναι τόσο αποτελεσματική όσο το TBT.

Επιστρώματα χωρίς βιοκτόνα

Αν και είναι δύσκολο να παρασκευαστούν αντιρρυπαντικά επιστρώματα τα οποία να μην περιέχουν βιοκτόνα και να είναι αποτελεσματικά, η ρύπανση του περιβάλλοντος και οι κανονισμοί που έχουν θεσπιστεί για την προστασία του, οδήγησε στη ανάπτυξη επιστρωμάτων, τα οποία είναι φιλικά προς το περιβάλλον και σχεδόν αβλαβή. Αυτά τα επιστρώματα είναι τελείως διαφορετικά από τα παραδοσιακά αντιρρυπαντικά επιχρίσματα και ενεργούν μέσω ενός στρώματος φραγής. Ταυτόχρονα, μετά την εφαρμογή τους, οι επιφάνειες είναι εξαιρετικά λείες. Έτσι, διασφαλίζεται ένας πολύ χαμηλός συντελεστής τριβής. Επιπλέον, είναι υδρόφοβα και έτσι δεν επιτρέπουν την πρόσφυση θαλάσσιων οργανισμών στις επιφάνειες που εφαρμόζονται.

Από όλα τα πολυμερή που διατίθενται σήμερα για τη δημιουργία επιστρωμάτων (η κατάταξη των οποίων καθορίζεται με το πρότυπο ASTM σύμφωνα με την αντίσταση στην πρόσφυση θαλάσσιων οργανισμών στην επιφάνεια εφαρμογής του επιστρώματος), μόνο δύο ομάδες εμφανίζουν ικανοποιητικά αποτελέσματα, τα φθοριο-πολυμερή (fluoropolymers) και οι σιλικόνες (silicones). Ωστόσο, μετά από 3 χρόνια έκθεσης της επιφάνειας στο θαλασσινό νερό, τα αντιρρυπαντικά επιστρώματα χωρίς βιοκτόνα, μπορούν να αποτρέψουν την πρόσφυση θαλάσσιων οργανισμών, μόλις στο 20% της εκτεθειμένης επιφάνειας. Για το λόγο αυτό, μπορούν να εφαρμοστούν αποτελεσματικά σε ταχύπλοα σκάφη, τα οποία ταξιδεύουν με ταχύτητα μεγαλύτερη των 22 κόμβων, διότι σε αυτή την ταχύτητα περίπου, το θαλασσινό νερό μπορεί να αφαιρέσει τους οργανισμούς, οι οποίοι είναι ασθενώς προσκολλημένοι στην επιφάνεια του σκάφους [E. Almeida et al, 2007].

Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι απαιτήσεις για ένα βέλτιστο σύστημα αντιρρυπαντικού επιστρώματος.

Πίνακας 2.6: Απαιτήσεις για ένα αντιρρυπαντικό επίστρωμα [Chambers et al. 2006].

Must be:	Must not be:
Anticorrosive	Toxic to the environment
Antifouling	Persistent in the environment
Environmentally acceptable	Expensive
Economically viable	Chemically unstable
Long life	A target for non-specific species
Compatible with underlying system	
Resistant to abrasion/biodegradation/erosion	
Capable of protecting regardless of operational profile	
Smooth	

Βιβλιογραφία 2^{ου} Κεφαλαίου

- Ντάφλου, Ε. 2012. 'Ανθεκτικότητα οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης'.
- Παντελής, Δ.Ι. Τσιούρβα, Θ. 2006. 'Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών Κατασκευών'.
- Παντελής, Δ.Ι. 2008. 'Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά'. Εκδόσεις Παπασωτηρίου.
- Almeida et al. 2007. 'Marine paints: The particular case of antifouling paints'. Progress in Organic Coatings. 59: 2-20.
- Bleile, Rodgers, 'Marine Coatings', 2001
- Chambers, Stokes, Walsh, Wood 2006. 'Modern approaches to marine antifouling coatings'. Surface & Coatings Technology. 201:3642-3652.
- Chatoopadhyay, D. K. Raju, K.V.S.N. 2007. 'Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications'. Progress in Polymer Science.
- Forsgren, Amy. 2006. 'Corrosion Control Through Organic Coatings'.
- Hofland, Ad. 2011. 'Aklyd resins: From down and out to alive and kicking'. Progress in Organic Coatings. 73: 274-282.
- Koleske, J.V. 1995 'Paint and Coating Testing Manual'. Fourteenth Edition of the Gardner Sward Handbook (Astm Manual Series).
- Kumar, S. Ananda. Sasikumar, A. 2010. 'Studies on novel silicone/phosphorus/sulphur containing nano-hybrid epoxy anticorrosive and antifouling coating'. Progress in Organic Coatings. 68:189-200.
- Lambourne, R. Strivens, T.A. 1999. 'Paint and Surface Coatings Theory and Practice'.

- Oldring, Peter K. T. 2003. 'Coatings, Colorants and Paints'.
- Roberge, Pierre R. 1999 'Handbook of Corrosion Engineering'.
- Schweitzer, Philip A. 2007. 'Corrosion of Linings and Coatings, Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring'.
- Taylor. 2003. 'Coatings for corrosion protection : organic'.
- Wicks, Zeno W. Jones, Frank N. Pappas, S. Peter. Wicks, Douglas A. 2007. 'Organic Coatings Science and Technology'.

Κεφάλαιο 3: Μοντέλο Αστοχίας Οργανικών Επικαλύψεων σε Μεταλλικό Υπόστρωμα

Οι οργανικές επικαλύψεις χρησιμοποιούνται ευρέως για την προστασία των μετάλλων από τη διάβρωση. Όταν τα οργανικά επιστρώματα εκτίθενται σε υγρό περιβάλλον, τότε παρατηρούνται αλλαγές στις ηλεκτρικές ιδιότητές τους, όπως είναι η διηλεκτρική σταθερά και η ηλεκτρική αντίσταση. Μια οργανική επικάλυψη προστατεύει ένα μεταλλικό επίστρωμα από τη διάβρωση με πολλούς μηχανισμούς, ένας από αυτούς είναι ότι το επίστρωμα δρα ως φραγμός στο οξυγόνο, το νερό και τα ιόντα. Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι η απορρόφηση του νερού και η μεταφορά του μέσα στο οργανικό επίστρωμα, σε αρχικό στάδιο της έκθεσης του επιχρίσματος σε διάλυμα NaCl, επηρεάζει τη διηλεκτρική σταθερά του συστήματος, ενώ το NaCl επηρεάζει την αντίσταση του συστήματος σε μεταγενέστερο στάδιο.

Στη συνέχεια, θα περιγραφεί ένα μαθηματικό μοντέλο το οποίο περιγράφει τη διάχυση του ηλεκτρολύτη (NaCl) σε ένα οργανικό επίστρωμα. Ταυτόχρονα, εξετάζεται ο ρόλος των πόρων σε σχέση τη διάρκεια ζωής (lifetime) ενός οργανικού επιχρίσματος. Κύριος στόχος είναι να γίνει συσχετισμός της υποβάθμισης του μεταλλικού επιστρώματος με τις ιδιότητες του οργανικού επιχρίσματος, όπως είναι το πορώδες και ο παράγοντας 'tortuosity' (ο οποίος χρησιμοποιείται για να περιγραφεί η διάχυση σε πορώδη μέσα), η διάχυση των ιόντων χλωρίου και το πάχος του επιστρώματος.

3.1 Μαθηματικό Μοντέλο Αστοχίας Οργανικών Επικαλύψεων

Η αστοχία ενός οργανικού επιστρώματος συνδέεται με τη διάβρωση κάτω από το οργανικό επίστρωμα. Αυτή η διαδικασία λαμβάνει χώρα όταν το νερό, το οξυγόνο ή ο ηλεκτρολύτης βρίσκονται στην διεπιφάνεια μετάλλου-οργανικού επιστρώματος. Το νερό, το οξυγόνο και τα ιόντα διαπερνούν το επίχρισμα με ένα ρυθμό ο οποίος εξαρτάται από τον συντελεστή διάχυσης, D . Κάθε διαδικασία ρόφησης (sorption process) βασίζεται στον πρώτο και το δεύτερο νόμο του Fick.

$$1^{\text{ος}} \text{ Νόμος του Fick: } J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

$$2^{\text{ος}} \text{ Νόμος του Fick: } \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

Όπου J είναι η ροή της διάχυσης, D ο συντελεστής διάχυσης και C είναι η συγκέντρωση.

Προκειμένου να υπολογιστεί η ποσότητα του νερού, του οξυγόνου ή των ιόντων που διαπερνούν το επίστρωμα ως συνάρτηση του χρόνου, καθώς επίσης και η τιμή

ισορροπίας του, πρέπει να λυθεί ο δεύτερος νόμος του Fick με κατάλληλες οριακές συνθήκες.

Επιπλέον, εν προκειμένω θεωρείται ότι η θερμοδυναμική ισορροπία είναι μια παράμετρος που επηρεάζει την διεπιφανειακή αστοχία του επιστρώματος.

Όταν ένα μέταλλο εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα NaCl, το πρώτο στάδιο της διαδικασίας ολικής υποβάθμισης του υλικού είναι η διάχυση του νερού, του οξυγόνου και του NaCl. Σε ένα σύστημα οργανικού επιστρώματος η διάχυση του νερού, του οξυγόνου και του NaCl στο οργανικό επίστρωμα πάχους L, μπορεί να περιγραφεί από το νόμο του Fick, χρησιμοποιώντας την αδιάστατη μεταβλητή του χρόνου $\tau = t \cdot D / L^2$. Η θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού (από το οργανικό επίστρωμα) διαλύματος, συμβαίνει όταν $\tau \geq 1$. Επομένως, ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει κορεσμός του οργανικού επιστρώματος πάχους L (αγνοώντας το μεταλλικό επίστρωμα) δίνεται από τη σχέση:

$$t \geq \frac{(2L)^2}{D} \quad (3)$$

Αφού τα ιόντα του χλωρίου διαχέονται μέσα στο οργανικό επίστρωμα με χαμηλότερο ρυθμό σε σχέση με το νερό και το οξυγόνο, τότε ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία μεταξύ των ιόντων χλωρίου μέσα στο επίχρισμα και στον ηλεκτρολύτη έξω από το επίστρωμα είναι το καθοριστικό στάδιο για τη διάβρωση που λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια μετάλλου/επιστρώματος. Αυτός ο χρόνος ορίζεται ως 'ελάχιστος χρόνος ζωής επιστρώματος' [minimum (coating) life time-MTL] και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$MTL = \frac{(2L)^2}{D} \quad (4)$$

Με άλλα λόγια, ο χρόνος MTL αντιστοιχεί στο χρόνο που απαιτείται ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στη διεπιφάνεια μετάλλου/επιστρώματος. Ο χρόνος στον οποίο η διεπιφάνεια αυτή αστοχεί δεν μπορεί να είναι μικρότερος από τον 'ελάχιστο χρόνο ζωής επιστρώματος', αλλά μπορεί να είναι αρκετά μεγαλύτερος. Σημειώνεται ότι ο χρόνος αστοχίας της διεπιφάνειας εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων του χλωρίου στη διεπιφάνεια μετάλλου/επιστρώματος και από την κινητική της διεπιφανειακής διάβρωσης.

Στο σημείο αυτό είναι απαραίτητο να διευκρινιστεί ποιος είναι ο συντελεστής διάχυσης που πρέπει να αντικατασταθεί στη σχέση 4, ώστε να υπολογιστεί ο 'ελάχιστος χρόνος ζωής του επιστρώματος'.

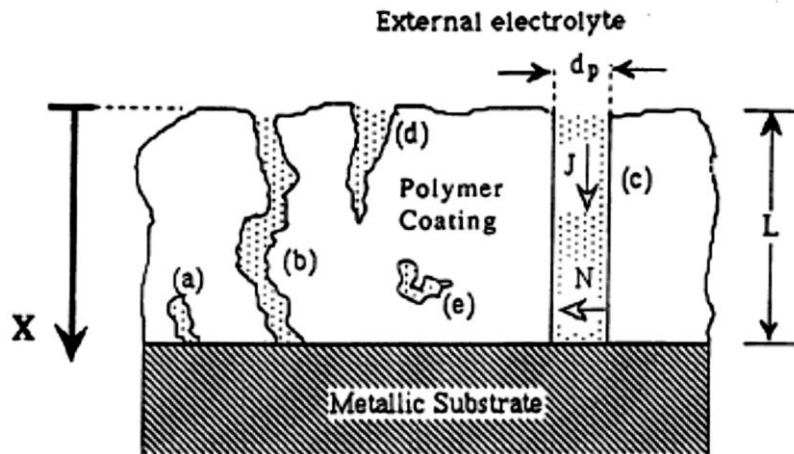
- Όταν το επίστρωμα είναι ομογενές, τότε ο συντελεστής που αντικαθίσταται στη σχέση 4 είναι ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων του χλωρίου μέσα στο επίστρωμα το οποίο είναι πλήρως κορεσμένο με νερό.
- Όταν το επίστρωμα είναι ετερογενές, τότε για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης που θα αντικατασταθεί στη σχέση 4, πρέπει να ληφθεί υπόψη: α) η μεταφορά του ηλεκτρολύτη μέσω των πόρων του επιστρώματος, β) η μεταφορά του ηλεκτρολύτη μέσω του ομογενούς τμήματος του επιχρίσματος και γ) η μεταφορά του ηλεκτρολύτη ανάμεσα στον όγκο του διαλύματος πλήρωσης των πόρων και του ομογενούς τμήματος του επιστρώματος.

Και για τις δύο παραπάνω περιπτώσεις οι σχέσεις 1,2 πρέπει να τροποποιηθούν κατάλληλα, ώστε να ληφθούν υπόψη τα επιπρόσθετα στοιχεία.

Ακόμα δύο περιπτώσεις που πρέπει να υπογραμμιστούν είναι οι εξής:

- Όταν ένα ομογενές επίστρωμα πάχους L είναι πλήρως κορεσμένο με νερό, τότε ο συντελεστής διάχυσης είναι $D=D_{s,f}$, όπου ο συντελεστής $D_{s,f}$ αντιπροσωπεύει το συντελεστή διάχυσης των ιόντων στο ομογενές επίχρισμα. Επομένως, ο ελάχιστος χρόνος ζωής ενός επιστρώματος υπολογίζεται από τη σχέση $MTL_f=(2L)^2/D_f$.
- Όταν ένα στρώμα στάσιμου νερού πάχους L διαχωρίζει την μεταλλική διεπιφάνεια από το περιβάλλον, δηλαδή θεωρείται ένα πλήρως πορώδες οργανικό επίστρωμα, τότε ο συντελεστής διάχυσης είναι $D=D_{s,w}$, όπου ο συντελεστής $D_{s,w}$ αντιπροσωπεύει το συντελεστή διάχυσης των ιόντων στο ομογενές επίχρισμα. Επομένως, ο ελάχιστος χρόνος ζωής ενός επιστρώματος υπολογίζεται από τη σχέση $MTL_w=(2L)^2/D_w$.

Ωστόσο, η πραγματικότητα διαφέρει από τις δύο παραπάνω περιπτώσεις. Το οργανικό επίστρωμα έχει πόρους, όμως η δομή και η γεωμετρία των πόρων αυτών δεν είναι δυνατόν να καθοριστούν πλήρως. Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζονται οι πόροι που υπάρχει περίπτωση να υπάρχουν σε ένα οργανικό επίχρισμα.



Εικόνα 3.1: Σχηματική απεικόνιση της διεπιφάνειας μετάλλου/οργανικού επιστρώματος και διάφορων τύπων πόρων.

Σε περίπτωση που οι πόροι έχουν τη μορφή 'α', 'd' και 'ε', το μέτρο του ελάχιστου χρόνου ζωής αναμένεται να είναι το ίδιο, αφού σε κάθε περίπτωση ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να διαπεράσει το ίδιο μήκος διαδρομής μέσω του ομογενούς επιστρώματος. Βέβαια, η τελική αστοχία του επιχρίσματος είναι πιθανότερο να προκύψει εξαιτίας του πόρου 'α', ο οποίος βρίσκεται στη διεπιφάνεια της επικάλυψης και του μεταλλικού επιστρώματος, σε σχέση με τους πόρους 'd' και 'ε', οι οποίοι είναι απομακρυσμένοι από την διεπιφάνεια.

Για να συνυπολογιστεί η παρουσία των πόρων στο μαθηματικό μοντέλο, το πορώδες το επιστρώματος θ , ορίζεται ως $\theta = V_p/V_T$, όπου V_p είναι ο όγκος των πόρων και V_T ο ονομαστικός όγκος του επιστρώματος. Το μέγεθος των πόρων δεν λαμβάνεται υπόψη σε αυτό το μαθηματικό μοντέλο.

Σε μια πρώτη προσέγγιση, γίνεται η υπόθεση ότι το οργανικό επίστρωμα φέρει πόρους του τύπου 'b' και 'c'. Σύμφωνα με την Εικόνα 3.1 η ροή N θεωρείται πολύ μικρότερη σε σχέση με τη ροή J . Ο πρώτος και ο δεύτερος νόμος του Fick περιγράφει τη διάχυση του ηλεκτρολύτη μέσω των πόρων. Επιπλέον, ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει κορεσμός του συνεχούς πορώδους είναι πολύ μικρότερος σε σχέση με το χρόνο που απαιτείται για να επέλθει ο κορεσμός του ομογενούς τμήματος της επικάλυψης. Σε αυτή την περίπτωση, ο ελάχιστος χρόνος ζωής του επιστρώματος δίνεται από τον τύπο:

$$MTL = \frac{(2L)^2 \tau_p}{D_{s,w}} \quad (5)$$

Όπου τ_p είναι ο παράγοντας διάχυσης διαμέσου των πόρων (pore tortuosity) και ορίζεται ως ο λόγος του πραγματικού μήκους της διόδου και του ονομαστικού πάχους (για τον πόρο τύπου 'c' $\tau_p=1$, ενώ για τον πόρο τύπου 'b' $\tau_p>1$). Επομένως, ο

ελάχιστος χρόνος ζωής του επιστρώματος είναι μια συνάρτηση του τ_p και του L^2 και όχι του πορώδους θ .

Σε μια δεύτερη προσέγγιση, θεωρείται ότι υπάρχει ισορροπία σε οποιαδήποτε στιγμή t , μεταξύ του ομογενούς τμήματος του επιστρώματος και του διαλύματος του ηλεκτρολύτη που έχει καλύψει τους πόρους. Επομένως, οι ασταθείς καταστάσεις που εξετάζονται εν προκειμένω είναι τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα μέσα στο ομογενές τμήμα και στους πόρους του επιχρίσματος. Η ροή των ουσιών μέσα στο ομογενές τμήμα, J_f , και μέσα στους πόρους, J_p , μπορούν να γραφτούν σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Fick ως εξής:

$$J_f = -D_{s,f} \frac{(1-\theta)}{\tau_f} \frac{\partial C_f}{\partial x} \quad (6)$$

$$J_p = -D_{s,p} \frac{\theta}{\tau_p} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7)$$

Όπου τ_f και τ_p είναι οι παράγοντες διάχυσης διαμέσου πόρων για το επίστρωμα και για του πόρους, αντίστοιχα.

Εξαιτίας της θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ του ηλεκτρολύτη που έχει καλύψει του πόρους και του ηλεκτρολύτη που είναι βρίσκεται σε ομοιογένεια μέσα στο επίστρωμα, η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη μέσα στο επιχρίσμα, C_f , δίνεται από τον τύπο $C_f=KC$, όπου K είναι ο συντελεστής διανομής (distribution coefficient), ο οποίος υποτίθεται ότι παραμένει σταθερός με τη συγκέντρωση.

Ο δεύτερος νόμος του Fick, για την περιγραφή της διάχυσης του ηλεκτρολύτη μέσω των πόρων μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{eq} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8)$$

Όπου D_{eq} είναι ο ισοδύναμος συντελεστής διάχυσης, ο οποίος δίνεται από τη σχέση:

$$D_{eq} = \frac{D_{s,f} \frac{K}{\tau_f} (1-\theta) + D_{s,w} \frac{\theta}{\tau_p}}{K(1-\theta) + \theta} \quad (9)$$

Όταν το πορώδες $\theta \rightarrow 1$, τότε $D_{eq} \rightarrow D_{s,w}$, ενώ όταν $\theta \rightarrow 0$, τότε $D_{eq} \rightarrow D_{s,f}$

Επομένως, ο ελάχιστος χρόνος ζωής του υποστρώματος δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$MTL = \frac{(2L)^2}{D_{eq}} \quad (10)$$

Συνεπώς, μέσω της σχέσης 10, καθίσταται σαφές ότι ο ελάχιστος χρόνος ζωής-MTL ενός επιστρώματος εξαρτάται, εν προκειμένω, από το L^2 (το τετράγωνο του πάχους

του επιστρώματος), τον ισοδύναμο συντελεστή διάχυσης, D_{eq} , ο οποίος εξαρτάται από το πορώδες, τον συντελεστή διανομής K , τους παράγοντες διάχυσης μέσω πόρων, και τους συντελεστές διάχυσης των ιόντων χλωρίου στο νερό και στο ομοιογενές τμήμα του επιστρώματος.

Βιβλιογραφία 3^{ου} Κεφαλαίου

- Bierwagen, G.P. 'Organic Coatings for Corrosion Control', Chapter 15: L. Nicodemo, T. Monetta and F. Bellucci 'Failure Mode Prediction of Organic Coating- Metallic Substrate Systems', 1998

Κεφάλαιο 4: Μέθοδοι γήρανσης και τεχνικές μέτρησης του ρυθμού διάβρωσης

4.1 Εισαγωγή

Οι δοκιμές διάβρωσης μπορούν να ταξινομηθούν κατά διάφορους τρόπους, με γενικότερο αυτόν που βασίζεται στην κλίμακα εφαρμογής τους και σύμφωνα με τον οποίο έχουμε:

- Τις δοκιμές εργοστασίου: στις δοκιμές αυτές τα δοκίμια ενσωματώνονται στην υπό έλεγχο εγκατάσταση δίνοντας την δυνατότητα να αξιολογηθούν τα χρησιμοποιούμενα υλικά και οι μέθοδοι προστασίας στις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Οι συνθήκες αυτές του περιβάλλοντος μειώνουν την δυνατότητα ελέγχου των δοκιμών αυτών.
- Τις δοκιμές πεδίου: στις δοκιμές αυτές ένας αριθμός πιστών αντιγράφων διαφόρων ειδών δοκιμών εκτίθενται σε όμοιες συνθήκες περιβάλλοντος με αυτές της πράξης. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να αξιολογηθούν διάφορα υλικά και μέθοδοι προστασίας με μεγαλύτερη ακρίβεια από τις δοκιμές εργοστασίου, αφού υπάρχει έλεγχος των συνθηκών.
- Τις εργαστηριακές δοκιμές: Στις δοκιμές αυτές οι συνθήκες είναι αυστηρά καθορισμένες και ελεγχόμενες αλλά συνήθως διαφορετικές από αυτές της πράξης και διακρίνονται σε επιταχυνόμενες και μη επιταχυνόμενες.

Επιταχυνόμενες Δοκιμές: Σε αυτές τις δοκιμές ενισχύεται ένας οι περισσότεροι διαβρωτικοί παράγοντες, ώστε η διαβρωτική δράση να προχωρήσει γρηγορότερα. Είναι δοκιμές απαραίτητες για την μελέτη της επίδρασης διαφόρων μεταβλητών στη διαδικασία της διάβρωσης. Οι κυριότερες επιταχυνόμενες δοκιμές είναι οι εξής:

- Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι
- Θάλαμος Αλατονέφωσης
- Κλιματικός Θάλαμος

Μη επιταχυνόμενες δοκιμές: μη επιταχυνόμενες δοκιμές ορίζονται εκείνες οι οποίες πραγματοποιούνται χωρίς την ενίσχυση κάποιου διαβρωτικού παράγοντα. Ως μη επιταχυνόμενη εργαστηριακή μέθοδος χρησιμοποιείται η έκθεση δοκιμών σε διαβρωτικό περιβάλλον και η εκτίμηση της διάβρωσης μέσω της απώλειας μάζας.

4.2 Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι πρόβλεψης και μέτρησης της ταχύτητας διάβρωσης

4.2.1 Γενικά

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι βασίζονται στην ηλεκτροχημική φύση της διάβρωσης και μετρούν τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες της ηλεκτρισμένης διπλοστοιβάδας (διεπιφάνεια μετάλλου / διαλύματος), τόσο για την διερεύνηση του μηχανισμού της διάβρωσης, όσο και για την παρακολούθηση και τον έλεγχο στην πράξη.

Οι μέθοδοι αυτές παρουσιάζουν τα εξής πλεονεκτήματα:

- ✓ Επιτρέπουν τη μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης με γρήγορο και όχι καταστρεπτικό τρόπο.
- ✓ Σε ιδανικές συνθήκες εφαρμογής, μπορούν να μετρήσουν με μεγάλη ακρίβεια, πολύ χαμηλές ταχύτητες διάβρωσης που δύσκολα προσδιορίζονται με τις καθιερωμένες τεχνικές μέτρησης της απώλειας βάρους ή με χημικές αναλυτικές τεχνικές.
- ✓ Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης κατασκευών που δεν μπορούν να μελετηθούν με πειράματα απώλειας βάρους, όπως για παράδειγμα θαμμένοι σωλήνες και λέβητες.
- ✓ Επιτρέπουν τη μελέτη του μηχανισμού δράσης της διάβρωσης.

Ωστόσο, βασικό μειονέκτημα αυτών των μεθόδων μπορεί να θεωρηθεί, ότι οι μετρήσεις κρατούν λίγο σχετικά χρόνο και έτσι δεν λαμβάνουν υπόψη τις πιθανές μεταβολές που συμβαίνουν σε σχετικά μακρά χρονικά διαστήματα, όπως είναι ο σχηματισμός παθητικών στρωμάτων. Επίσης, ένα άλλο μειονέκτημα που παρουσιάζουν είναι σε μερικές περιπτώσεις η δύσκολη ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

4.2.2 Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS)

Η τεχνική της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση, την εξέταση και να κατάταξη των προστατευτικών οργανικών επιστρωμάτων, σε σχέση με την ικανότητά τους να προσφέρουν προστασία από τη διάβρωση στις μεταλλικές επιφάνειες. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει σκοπό να προσδιορίσει ορισμένες ιδιότητες της οργανικής επικάλυψης, ώστε να είναι εφικτός ο σχεδιασμός επιστρωμάτων που εξυπηρετούν συγκεκριμένες εφαρμογές, η βελτίωση των χαρακτηριστικών των επιχρισμάτων και η κατανόηση του τρόπου αστοχίας του οργανικού επιστρώματος [Hinderliter, Croll et al 2005].

Η μέθοδος συνιστάται στη μελέτη της απόκρισης ενός ηλεκτροχημικού συστήματος υπό την επίδραση ενός περιοδικού σήματος (ηλεκτρικού ρεύματος ή δυναμικού) μικρής έντασης. Η ανάλυση της απόκρισης αυτής είναι δυνατό να προσφέρει πληροφορίες σχετικά με την ηλεκτροχημική διεπιφάνεια, τη δομή και τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτή [Καραντώνης 2009].

4.2.2.1 Ορισμός Εμπέδησης

Ηλεκτρική αντίσταση είναι η ικανότητα κάποιου στοιχείου ενός ηλεκτρικού κυκλώματος να αντισταθεί στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Μέσω του νόμου του Ohm η αντίσταση εκφράζεται ως εξής:

$$R = \frac{E}{I}$$

Όμως, η σχέση αυτή ισχύει για ιδανική αντίσταση. Τα χαρακτηριστικά της ιδανικής αντίστασης είναι ότι ακολουθεί το νόμο του Ohm για οποιαδήποτε τιμή ρεύματος ή τάσης, η τιμή της είναι ανεξάρτητη από την συχνότητα και οι τιμές του εναλλασσόμενου ρεύματος και της τάσης έχουν την ίδια φάση.

Όμως, στην πραγματικότητα τα στοιχεία των ηλεκτρικών κυκλωμάτων παρουσιάζουν πολύπλοκες συμπεριφορές. Το γεγονός αυτός καθιστά απαραίτητη τη χρήση μιας γενικότερης παραμέτρου, η οποία μπορεί να εκφράσει τη πολύπλοκη συμπεριφορά ενός στοιχείου του ηλεκτρικού κυκλώματος. Η εμπέδηση, είναι το μέτρο της ικανότητας ενός κυκλώματος να αντισταθεί στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, ενώ δεν παρουσιάζει τις περιορισμένες και απλουστευμένες ιδιότητες της ιδανικής αντίστασης που προαναφέρθηκαν.

Η ηλεκτροχημική εμπέδηση (electrochemical resistance) συνήθως μετριέται μέσω της εφαρμογή ενός εναλλασσόμενου δυναμικού σε ένα ηλεκτροχημικό κελί και κατόπιν μετρώντας την ένταση του ρεύματος στο κελί. Με άλλα λόγια, αν υποθέσουμε ότι εφαρμόζεται ένα ημιτονοειδές δυναμικό διέγερσης, τότε η απόκριση αυτού του σήματος θα είναι ένα σήμα εναλλασσόμενου ρεύματος, το σήμα αυτό μπορεί να αναλυθεί ως άθροισμα ημιτονοειδών (σειρά Fourier).

Η ηλεκτροχημική εμπέδηση μετριέται συνήθως χρησιμοποιώντας ένα μικρό σήμα διέγερσης. Αυτό γίνεται ώστε η απόκριση του ηλεκτροχημικού κελιού να είναι ψευδο-γραμμική. Σε ένα γραμμικό (ή ψευδο-γραμμικό), η απόκριση του ρεύματος εξαιτίας μιας διέγερσης ημιτονοειδούς δυναμικού, θα είναι ημιτονοειδής στην ίδια συχνότητα αλλά με μετατοπισμένη φάση.

Το σήμα διέγερσης, εκφράζεται ως συνάρτηση του χρόνου:

$$E_t = E_o \sin(\omega t)$$

Όπου E_t , το δυναμικό, E_o , το πλάτος του σήματος και ω η γωνιακή συχνότητα.

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \text{ [rad/s]}, \quad f: \text{συχνότητα [Hz]}$$

Σε ένα γραμμικό σύστημα, το σήμα απόκρισης είναι μετατοπισμένο κατά ϕ (φάση, ϕ) σε σχέση με τη διέγερση και έχει πλάτος I_o .

$$I_t = I_o \cdot \sin(\omega t + \phi)$$

Επομένως, με μια έκφραση ανάλογη του νόμου του Ohm, μπορούμε να υπολογίσουμε την εμπέδηση, ως:

$$Z = \frac{E_t}{I_o} = \frac{E_t \cdot \sin(\omega t)}{I_o \cdot \sin(\omega t + \phi)} = Z_o \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)}$$

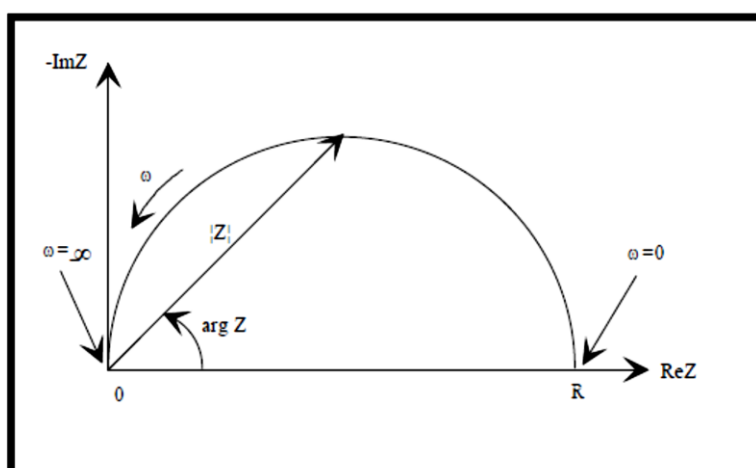
Άρα η εμπέδηση εκφράζεται μέσω του μεγέθους Z_o και της φάσης μετατόπισης ϕ .

Με τη χρήση της σχέσης του Euler μπορούμε να εκφράσουμε την εμπέδηση ως μιγαδικό αριθμό:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_o \exp(j\phi) = Z_o(\cos\phi + j\sin\phi)$$

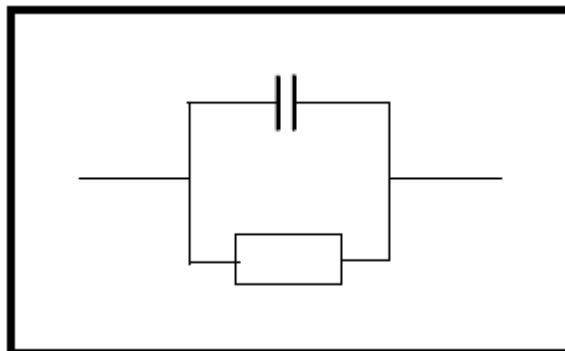
4.2.2.2 Παρουσίαση χαρακτηριστικών μεγεθών της εμπέδησης

Όπως σημειώθηκε και παραπάνω η εμπέδηση μπορεί να εκφραστεί ως μιγαδικός αριθμός. Η γραφική παράσταση του πραγματικού και του φανταστικού μέρους αυτού του μιγαδικού αριθμού, ονομάζεται διάγραμμα 'Nyquist'. Ο άξονας y του διαγράμματος 'Nyquist' αντιστοιχεί στο φανταστικό μέρος του μιγαδικού αριθμού της εμπέδησης και ο άξονας x στο πραγματικό, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.1. Παρατηρούμε ότι ο άξονας y είναι αρνητικός και ότι κάθε σημείο του διαγράμματος αντιστοιχεί σε μια διαφορετική συχνότητα.



Εικόνα 4.1: Διάγραμμα Nyquist με διάνυσμα εμπέδησης.

Το διάγραμμα της παραπάνω εικόνας αντιστοιχεί στο ηλεκτρικό κύκλωμα της Εικόνας 4.2. Το ημικύκλιο του διαγράμματος Nyquist είναι χαρακτηριστικό μιας 'single time constant'. Η ηλεκτροχημική εμπέδηση αναπαριστάται συχνά και με πολλά ημικύκλια.

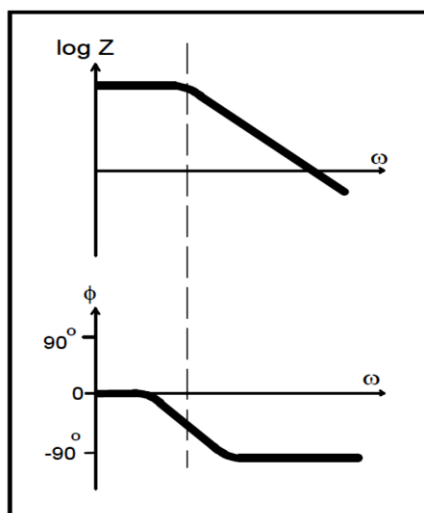


Εικόνα 4.2: Απλό ισοδύναμο κύκλωμα με μια σταθερά χρόνου.

Στο διάγραμμα Nyquist η εμπέδηση μπορεί να αναπαρασταθεί ως διάνυσμα μέτρου $|Z|$. Η γωνία μεταξύ του διανύσματος Z και του άξονα x , συνήθως ονομάζεται 'γωνία φάσης', ϕ , όπου $\phi = \arg(Z)$.

Ωστόσο, τα διαγράμματα Nyquist εμφανίζουν ένα σημαντικό μειονέκτημα. Μελετώντας το διάγραμμα αυτό, δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η συχνότητα στην οποία αντιστοιχεί κάθε σημείο του διαγράμματος.

Ένα ακόμα διάγραμμα που χρησιμοποιείται για την αναπαράσταση της εμπέδησης είναι το 'Bode plot'. Στο διάγραμμα Bode αναπαριστάται το μέτρο της εμπέδησης σε συνάρτηση με τη συχνότητα f και η γωνία φάσης συναρτήσει της συχνότητας f , όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.3.



Εικόνα 4.3: Διάγραμμα Bode [Gamry Instruments 2010].

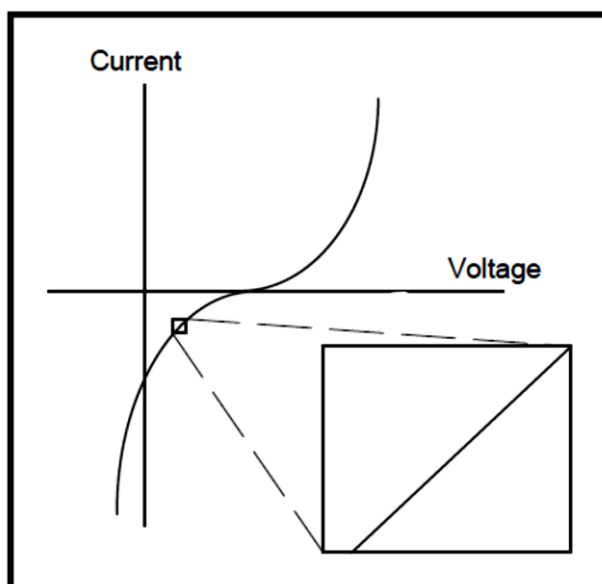
4.2.2.3 Γραμμικότητα Ηλεκτροχημικών Συστημάτων

Η θεωρία των ηλεκτροχημικών κυκλωμάτων, διακρίνει τα ηλεκτρικά κυκλώματα σε γραμμικά και μη γραμμικά συστήματα. Η ανάλυση και η κατανόηση των γραμμικών κυκλωμάτων είναι ευκολότερη σε σχέση με αυτή των μη γραμμικών συστημάτων.

Γραμμικό ονομάζεται ένα σύστημα που έχει την ιδιότητα της επαλληλίας, δηλαδή, αν η είσοδος του συστήματος αποτελείται από ένα άθροισμα σημάτων, τότε η έξοδος είναι απλώς η υπέρθεση, δηλαδή το άθροισμα των αποκρίσεων του συστήματος για καθένα από τα σήματα της εισόδου.

Για ένα ποτενσιοστατικό ηλεκτροχημικό κελί, η είσοδος είναι το δυναμικό και η έξοδος το ρεύμα. Ένα ηλεκτροχημικό κελί δεν αποτελεί γραμμικό σύστημα, διότι ο διπλασιασμός της τάσης, δεν επιφέρει απαραίτητα τον διπλασιασμό του ρεύματος.

Ωστόσο, στην παρακάτω εικόνα φαίνεται ότι ένα ηλεκτρικό κύκλωμα μπορεί να είναι ψευδο-γραμμικό. Αφού, εάν εξετάσουμε ένα μικρό τμήμα της γραφικής παράστασης τάσης- ρεύματος, διαπιστώνουμε ότι η σχέση τους είναι γραμμική.



Εικόνα 4.4: Καμπύλη τάσης – ρεύματος, ψευδο-γραμμικό σύστημα

4.2.2.4 Στοιχεία ηλεκτρικού κυκλώματος

Ο μηχανισμός της εμπέδησης συνήθως μελετάται και αναλύεται με τη βοήθεια ενός μοντέλου, το οποίο αναπαριστά ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα. Τα περισσότερα στοιχεία του κυκλώματος είναι κοινά ηλεκτρικά στοιχεία, όπως αντιστάσεις, πυκνωτές και πηνία. Για παράδειγμα, ένα σύνηθες μοντέλο περιλαμβάνει μια αντίσταση, η οποία μοντελοποιεί την αντίσταση του διαλύματος

του κελιού. Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται κάποια στοιχεία κυκλωμάτων και η σχέση τους με την εμπέδηση.

Πίνακας 4.1: Ηλεκτρικά στοιχεία

Component	Current Vs.Voltage	Impedance
resistor	$E = IR$	$Z = R$
inductor	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
capacitor	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

Παρατηρείται ότι η εμπέδηση ενός αντιστάτη είναι ανεξάρτητη της συχνότητας και είναι ένας μιγαδικός αριθμός με μηδενικό αρνητικό μέρος. Επομένως, το ρεύμα που διαπερνά την αντίσταση είναι σε φάση με την τάση στα άκρα της αντίστασης.

Η εμπέδηση ενός πηνίου αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συχνότητα και είναι ένας μιγαδικός αριθμός με μηδενικό πραγματικό μέρος. Άρα, το ρεύμα που διαπερνά το πηνίο έχει μετατοπισμένη φάση -90 μοίρες σε σχέση με την τάση.

Η συμπεριφορά της εμπέδησης ενός πυκνωτή, συναρτήσει της συχνότητας, είναι αντίθετη με τη συμπεριφορά του πηνίου. Η εμπέδηση ενός πυκνωτή μειώνεται καθώς αυξάνεται η συχνότητα και είναι ένας μιγαδικός αριθμός με μηδενικό πραγματικό μέρος. Συνεπώς, το ρεύμα που διαπερνά τον πυκνωτή έχει μετατοπισμένη φάση $+90$ μοίρες σε σχέση με την τάση.

4.2.2.5 Παράλληλη σύνδεση και σύνδεση σε σειρά των στοιχείων του ηλεκτρικού κυκλώματος

Ελάχιστα ηλεκτροχημικά κελιά μπορούν να μοντελοποιηθούν χρησιμοποιώντας ένα μόνο στοιχείο το οποίο να είναι ισοδύναμο του κυκλώματος. Αντίθετα, τα μοντέλα εμπέδησης συνήθως αποτελούνται από ένα σημαντικό αριθμό στοιχείων σε ένα δίκτυο.

Για γραμμικά στοιχεία εμπέδησης συνδεδεμένα σε σειρά, μπορεί να υπολογιστεί η ισοδύναμη εμπέδηση από τον εξής τύπο:

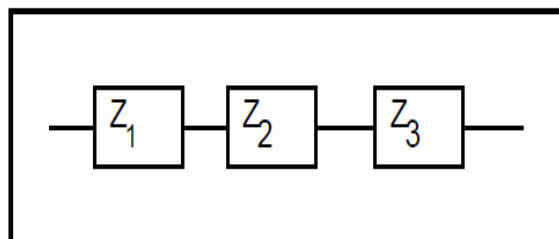
$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3$$

Αντίστοιχα, για γραμμικά στοιχεία εμπέδησης συνδεδεμένα παράλληλα, μπορεί να υπολογιστεί η ισοδύναμη εμπέδηση από τον εξής τύπο:

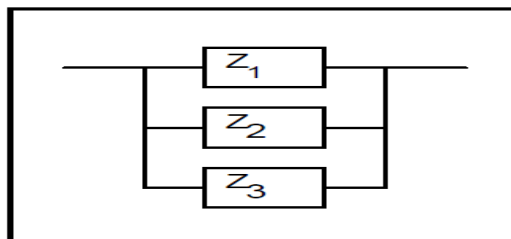
$$1/Z_{eq} = 1/Z_1 + 1/Z_2 + 1/Z_3$$

Σε συνδυασμό με τα στοιχεία του Πίνακα 4.1, συμπεραίνουμε ότι, η αντίσταση και η εμπέδηση αυξάνονται, όταν οι αντιστάσεις είναι συνδεδεμένες σε σειρά. Ενώ, η εμπέδηση αυξάνεται αλλά η χωρητικότητα μειώνεται, όταν οι πυκνωτές είναι συνδεδεμένοι παράλληλα.

α)



β)



Εικόνα 4.5: α) Εμπεδήσεις σε σειρά, β) Εμπεδήσεις παράλληλα.

4.2.2.6 Ισοδύναμα στοιχεία κυκλώματος

Αντίσταση ηλεκτρολύτη (Electrolyte Resistance)

Η αντίσταση του διαλύματος είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την εμπέδηση ενός ηλεκτροχημικού κελιού. Για τη μέτρηση της εμπέδησης σε ένα ηλεκτροχημικό κελί χρησιμοποιούνται 3 ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode), το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary electrode) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode). Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (auxiliary electrode) είναι το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται ώστε να ληφθεί υπόψη και να αντισταθμιστεί η αντίσταση του διαλύματος μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και του ηλεκτροδίου εργασίας – δοκίμιο.

Η αντίσταση ενός διαλύματος ιόντων εξαρτάται από την συγκέντρωση των ιόντων, τον τύπο των ιόντων, τη θερμοκρασία και τη γεωμετρία της περιοχής στην οποία μεταφέρεται το ρεύμα. Σε μια οριοθετημένη περιοχή με εμβαδόν A και μήκος l, από την οποία διαπερνά ρεύμα, η αντίσταση ορίζεται ως εξής:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A}, \text{ όπου } \rho \text{ είναι η ειδική αντίσταση του διαλύματος.}$$

Συνήθως, χρησιμοποιείται το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης, η αγωγιμότητα, κ. Η σχέση που συνδέει την αγωγιμότητα με την αντίσταση είναι η εξής:

$$R = \frac{l}{\kappa \cdot A} \rightarrow \kappa = \frac{l}{A \cdot R}, \text{ η αγωγιμότητα έχει μονάδα μέτρησης το Siemens ανά μέτρο, όπου } 1\text{S}=1/\text{ohm.}$$

Χωρητικότητα διπλού στρώματος (Double Layer Capacitance)

Ένα ηλεκτρικό διπλό στρώμα δημιουργείται στη διεπιφάνεια μεταξύ του δοκιμίου-working electrode και του ηλεκτρολύτη. Αυτό το διπλό στρώμα σχηματίζεται όταν τα ιόντα του διαλύματος 'κόλλουν' στην επιφάνεια του δοκιμίου. Με άλλα λόγια, το δοκίμιο έχει ένα φορτίο και διαχωρίζεται από τα ιόντα που έχουν διαφορετικό φορτίο από αυτό του δοκιμίου. Ο διαχωρισμός αυτός είναι πολύ μικρός, της τάξης των angstroms. Τα φορτία διαχωρίζονται από έναν μονωτή και σχηματίζουν ένα πυκνωτή. Όταν ένα 'γυμνό' μέταλλο (χωρίς επίστρωμα) βυθιστεί μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη, έχει εκτιμηθεί ότι μπορεί να έχει χωρητικότητα 20 με 60 μF για κάθε 1 cm^2 της επιφάνειας του ηλεκτροδίου.

Η χωρητικότητα του διπλού στρώματος εξαρτάται από πολλές μεταβλητές, όπως είναι το δυναμικό του δοκιμίου - working electrode, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση ιόντων, ο τύπος των ιόντων, τα στρώματα των οξειδίων, την τραχύτητα του δοκιμίου, τις ακαθαρσίες κτλ.

Αντίσταση Πόλωσης (Polarization Resistance)

Όταν ένα ηλεκτρόδιο είναι πολωμένο, μπορεί να προκαλέσει τη ροή του ρεύματος μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το ρεύμα ελέγχεται από την κινητική των αντιδράσεων και τη διάχυση των αντιδρώντων από και προς το ηλεκτρόδιο.

Σε ένα κελί όπου το δοκίμιο υφίσταται ομοιόμορφη διάβρωση σε ανοιχτό κύκλωμα, το δυναμικό του ανοιχτού κυκλώματος ελέγχεται από την ισορροπία μεταξύ δύο διαφορετικών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η μια αντίδραση προκαλεί καθοδικό ρεύμα και η άλλη ανοδικό ρεύμα. Στο δυναμικό του ανοιχτού κυκλώματος (E_{oc}) το καθοδικό και το ανοδικό ρεύμα είναι ίσα. Αυτό το δυναμικό ονομάζεται και μικτό δυναμικό. Η τιμή του ρεύματος για $E=E_{oc}$ είναι γνωστή ως ρεύμα διάβρωσης. Σημειώνεται, βέβαια, το μικτό δυναμικό, εμφανίζεται και σε ηλεκτροχημικά κελιά όπου το ηλεκτρόδιο δεν διαβρώνεται.

Όταν σε ένα ηλεκτροχημικό κελί λαμβάνουν χώρα οι κινητικά ελεγχόμενες αντιδράσεις που προαναφέρθηκαν, τότε η σχέση που συνδέει το δυναμικό με το ρεύμα είναι η ακόλουθη:

$$I = I_{corr} \left(e^{\frac{2,303(E-E_{oc})}{\beta a}} - e^{\frac{-2,303(E-E_{oc})}{\beta c}} \right)$$

Όπου I = το μετρούμενο ρεύμα στο κελί, σε ampere (A)

I_{corr} = το ρεύμα διάβρωσης, σε ampere (A)

E_{oc} = το δυναμικό του ανοιχτού κυκλώματος σε Volt (V)

β_{α} = η ανοδική σταθερά β, σε Volts/decade

β_{β} = η καθοδική σταθερά β, σε Volts/decade

Το ρεύμα διάβρωσης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση Stern-Geary:

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_{\alpha} \cdot \beta_{\beta}}{2,303(\beta_{\alpha} + \beta_{\beta})} \cdot \left(\frac{1}{R_p} \right)$$

Όπου R_p είναι η αντίσταση πόλωσης.

Αν είναι γνωστές οι σταθερές β ή σταθερές Tafel, τότε μπορεί να υπολογιστεί το ρεύμα διάβρωσης από το R_p , χρησιμοποιώντας την παραπάνω σχέση. Εάν είναι γνωστό το ρεύμα διάβρωσης τότε μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός διάβρωσης.

Αντίσταση μεταφοράς φορτίου ή Αντίσταση Πόλωσης (Charge Transfer Resistance or Polarization Resistance)

Η αντίσταση μεταφοράς φορτίου σχηματίζεται σε μια κινητικά ελεγχόμενη ηλεκτροχημική αντίδραση. Σε αυτή τη περίπτωση δεν έχουμε μικτό δυναμικό, αλλά μια αντίδραση ισορροπίας.

Αν θεωρήσουμε ένα μεταλλικό υπόστρωμα σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη. Τότε, η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:



Αυτή η αντίδραση μεταφοράς φορτίου, έχει μια ορισμένη ταχύτητα. Η ταχύτητα αυτή εξαρτάται από το είδος της αντίδρασης, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση των προϊόντων της αντίδρασης και το δυναμικό.

Η σχέση μεταξύ του δυναμικού και του ρεύματος, η οποία σχετίζεται άμεσα με την ποσότητα των ηλεκτρονίων και τη μεταφορά του φορτίου μέσω του νόμου Faraday, είναι η εξής:

$$i = i_0 \left(\frac{C_o}{C^{*o}} \exp \left(\frac{anF\eta}{RT} \right) - \left(\frac{C_R}{C^{*R}} \exp \left(\frac{-(1-a)anF\eta}{RT} \right) \right) \right)$$

όπου, i_0 = πυκνότητα ρεύματος

C_o = συγκέντρωση του οξειδωτικού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (δοκίμιο)

C^{*o} = συγκέντρωση του οξειδωτικού στο διάλυμα

C_R = συγκέντρωση του αναγωγικού (reductant) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

η = overpotential ($E_{\text{app}} - E_{\text{oc}}$)

F = σταθερά Faraday

T = θερμοκρασία

R = σταθερά αερίων

α = σταθερά αντίδρασης

n = αριθμός ηλεκτρονίων

Όταν η συγκέντρωση στο διάλυμα είναι ίδια με την συγκέντρωση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου – δοκιμίου, δηλαδή $C^{*O}=C_O$ και $C^{*R}=C_R$, τότε η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$i = i_o \left(\exp \left(\frac{anF\eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{-(1-a)anF\eta}{RT} \right) \right)$$

Αυτή η σχέση ονομάζεται εξίσωση Butler-Volmer. Η σχέση αυτή είναι εφαρμόσιμη όταν η πόλωση εξαρτάται μόνο από τη κινητική του μεταφερόμενου φορτίου.

Όταν το overpotential, η, είναι πολύ μικρό και το ηλεκτροχημικό σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, η αντίσταση μεταφοράς φορτίου περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$R_T = \frac{RT}{nFi_o}$$

Χωρητικότητα Επιστρώματος (Coating Capacitance)

Ένας πυκνωτής σχηματίζεται όταν δύο αγώγιμες πλάκες διαχωρίζονται από ένα μη αγώγιμο μέσο, το οποίο ονομάζεται διηλεκτρικό. Το μέτρο της χωρητικότητας εξαρτάται από το μέγεθος των πλακών, την απόσταση των πλακών και τις ιδιότητες του διηλεκτρικού. Η σχέση για τον υπολογισμό της χωρητικότητας ενός πυκνωτή είναι η εξής:

$$C = \frac{\epsilon_o \epsilon_r A}{d}$$

Όπου ϵ_o = διηλεκτρική σταθερά του κενού

ϵ_r = διηλεκτρική σταθερά

A = επιφάνεια της μια πλάκας

d = απόσταση μεταξύ των δύο πλακών

Σημειώνεται ότι η διηλεκτρική σταθερά του κενού είναι μια φυσική σταθερά, ενώ το μέγεθος ϵ_r , εξαρτάται από το υλικό.

Πίνακας4. 2: Τιμές διηλεκτρικών σταθερών.

Material	ϵ_r
vacuum	1
water	80.1 (20°C)
organic coating	4 - 8

Παρατηρούμε ότι η διηλεκτρική σταθερά του νερού διαφέρει πολύ από την διηλεκτρική σταθερά μιας οργανικής επικάλυψης. Επομένως, η χωρητικότητα ενός οργανικού επιστρώματος αλλάζει, καθώς απορροφά νερό. Η αλλαγή αυτή στην τιμή της χωρητικότητας της οργανικής επικάλυψης μπορεί να μετρηθεί με τη χρήση της μεθόδου EIS.

Στοιχείο σταθερής φάσης (Constant Phase Element)

Στις πειραματικές διαδικασίες εμπέδησης, οι πυκνωτές, συχνά, δεν συμπεριφέρονται ιδανικά. Συγκεκριμένα, συμπεριφέρονται ως ένα στοιχείο σταθερής φάσης, όπως ορίζεται στη συνέχεια.

Η εμπέδηση του πυκνωτή μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Y_0}$$

Όπου Y_0 = χωρητικότητα

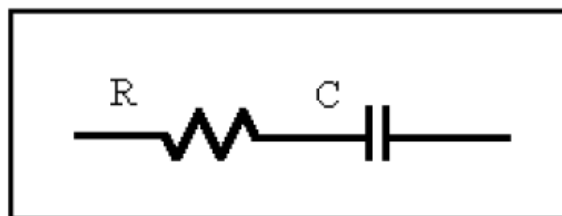
$$\alpha = 0.9-1 \text{ (}\alpha = 1 \text{ για ιδανικό πυκνωτή)}$$

Για ένα στοιχείο σταθερής φάσης, ο εκθέτης α είναι μικρότερος της μονάδας. Το α είναι μια εμπειρική σταθερά, χωρίς πραγματική φυσική βάση.

4.2.2.7 Ισοδύναμα Μοντέλα Κυκλωμάτων

Άθικτο Οργανικό Επίστρωμα

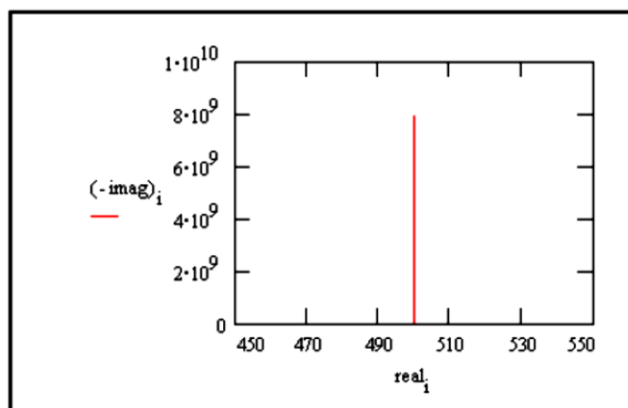
Ένα μέταλλο το οποίο φέρει μια άθικτη οργανική επικάλυψη, γενικά, παρουσιάζει πολύ υψηλή εμπέδηση. Το ισοδύναμο κύκλωμα που παρουσιάζει το σύστημα ενός άθικτου οργανικού επιστρώματος, φαίνεται στην Εικόνα 4.6.



Εικόνα 4.6 : Άθικτο οργανικό επίστρωμα.

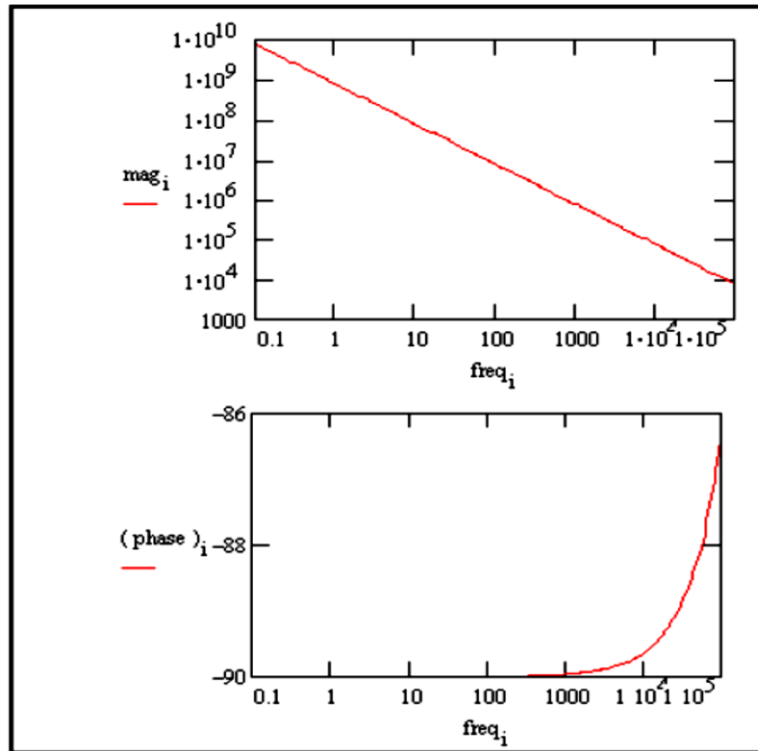
Το μοντέλο αυτό περιλαμβάνει μια αντίσταση (λόγω του ηλεκτρολύτη αντίσταση) και έναν πυκνωτή (χωρητικότητα του επιστρώματος), τα οποία είναι συνδεδεμένα σε σειρά.

Στην Εικόνα 4.7, παρουσιάζεται το διάγραμμα Nyquist του συγκεκριμένου μοντέλου. Η τιμή της χωρητικότητας του επιστρώματος δεν μπορεί να καθορισθεί από διάγραμμα Nyquist. Σημειώνεται ότι το σημείο τομής της καμπύλης με τον άξονα x' (άξονας του πραγματικού μέρους της εμπέδησης) δίνει μια εκτίμηση της τιμής της αντίστασης του διαλύματος.



Εικόνα 4.7: Τυπικό διάγραμμα Nyquist άθικτου επιστρώματος.

Τα δεδομένα από τις μετρήσεις EIS ενός άθικτου οργανικού επιστρώματος παρουσιάζονται και στο παρακάτω διάγραμμα BODE. Η χωρητικότητα του οργανικού επιστρώματος μπορεί να εκτιμηθεί από το συγκεκριμένο γράφημα, αλλά όχι η τιμή της αντίστασης του διαλύματος.



Εικόνα 4.8: Τυπικό διάγραμμα Bode άθικτου οργανικού επιστρώματος.

‘Πραγματικό’ Οργανικό Επίστρωμα

Τα περισσότερα οργανικά επιχρίσματα χάνουν τις αρχικές του ιδιότητες με τη πάροδο του χρόνου, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν μια πιο πολύπλοκη συμπεριφορά από εκείνη που περιγράφηκε παραπάνω.

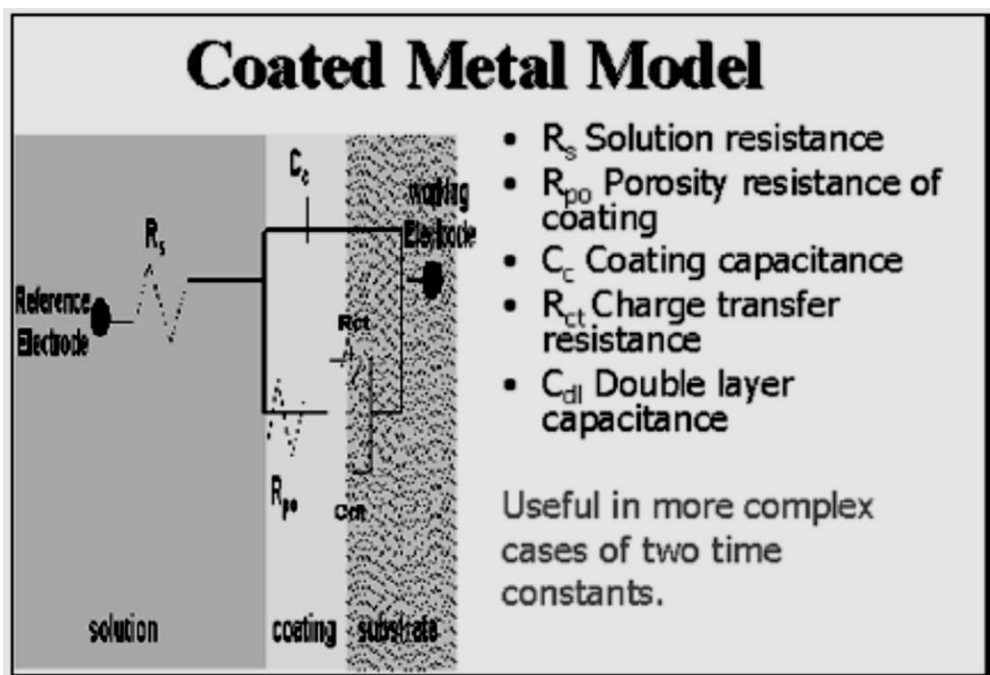
Μετά από ένα ορισμένο χρονικό διάστημα, το νερό διεισδύει μέσα στο οργανικό επίστρωμα και σχηματίζει ένα στρώμα υγρού/μετάλλου κάτω από το επίστρωμα. Σε αυτή τη νέα διεπιφάνεια λαμβάνουν χώρα φαινόμενα διάβρωσης.

Η ερμηνεία και η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων από τις μετρήσεις EIS, είναι πολύπλοκες διαδικασίες. Ένα απλό ισοδύναμο κύκλωμα ενός οργανικού επιστρώματος φαίνεται στην Εικόνα 4.10.

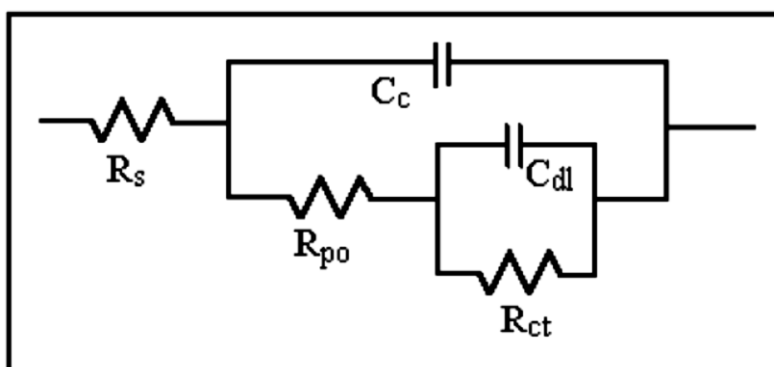
Το μέγεθος C_c αντιπροσωπεύει τη χωρητικότητα του άθικτου επιστρώματος. Η τιμή αυτής της χωρητικότητας είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τη χωρητικότητα του τυπικού double layer και είναι της τάξης των pF ή nF. Το μέγεθος R_p είναι η αντίσταση των πόρων που έχουν αναπτυχθεί στην επικάλυψη.

Στη μεταλλική πλευρά του πόρου, υποθέτουμε ότι έχει αποφλοιωθεί μια περιοχή του οργανικού επιστρώματος και αυτό έχει ως αποτέλεσμα η περιοχή αυτή να καλύπτεται από διάλυμα ηλεκτρολύτη. Αυτό το διάλυμα ηλεκτρολύτη είναι αρκετά διαφορετικό από το διάλυμα ηλεκτρολύτη εκτός του επιχρίσματος. Η διεπιφάνεια

μεταξύ αυτού του διαλύματος και του γυμνού μετάλλου μοντελοποιείται και χαρακτηρίζεται ως double layer χωρητικότητα.

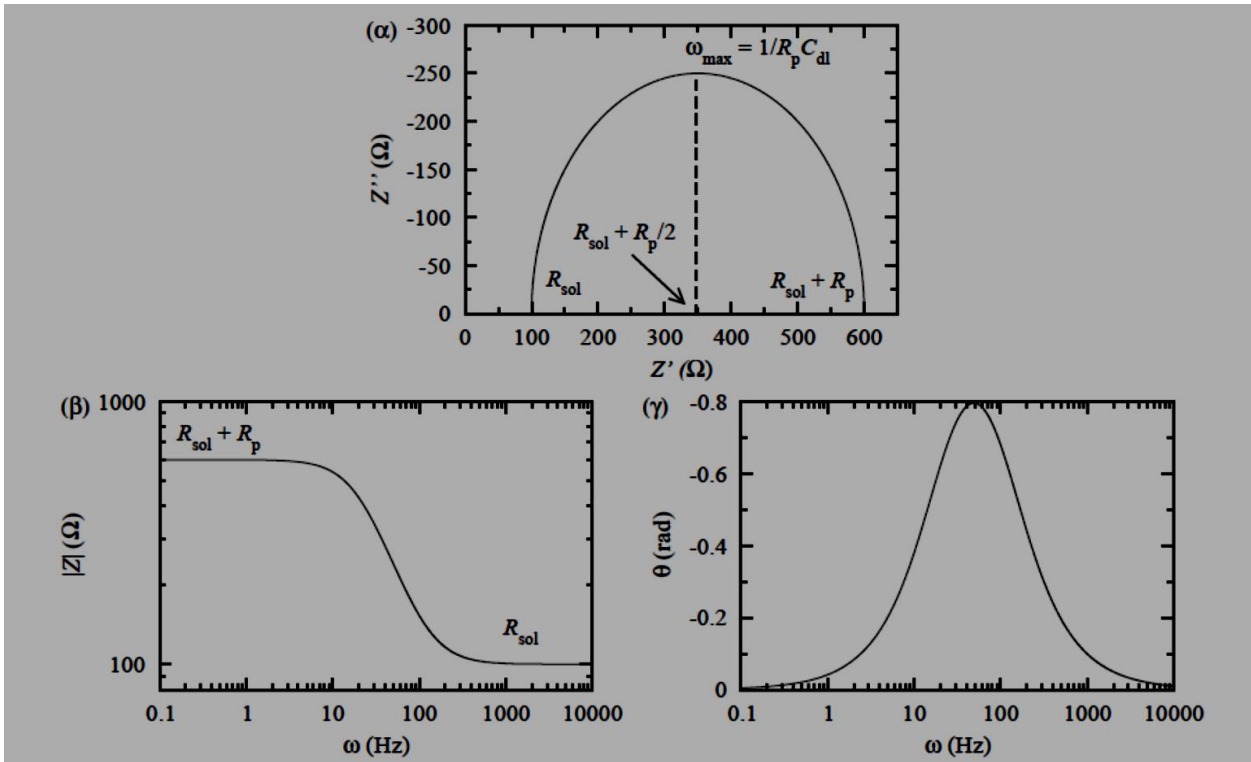


Εικόνα 4.9: Ισοδύναμο μοντέλο κυκλώματος για την ανάλυση δεδομένων της EIS [Bierwagen, He et al 2000].

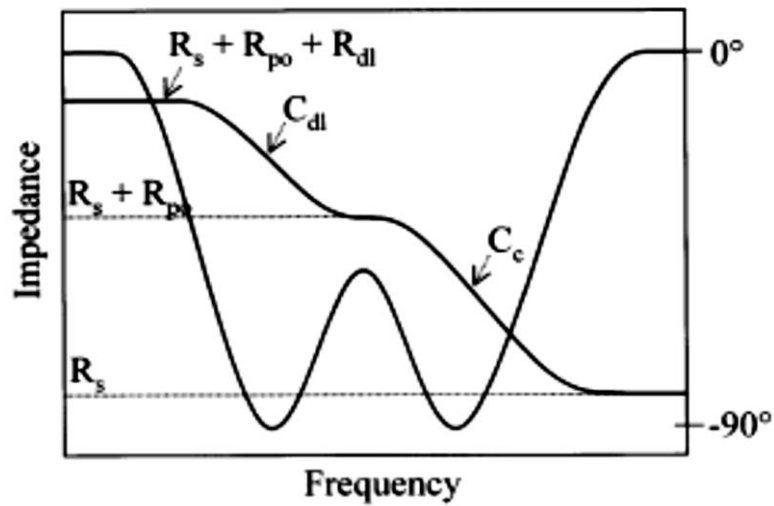


Εικόνα 4.10: Ισοδύναμο κύκλωμα 'κατεστραμμένου' οργανικού επιστρώματος [Gamry Instruments 2011].

Όταν χρησιμοποιείται η EIS για την αξιολόγηση ενός οργανικού επιστρώματος, μπορούν τα δεδομένα των μετρήσεων να αποτυπωθούν σε διαγράμματα, όπως και παραπάνω. Από τα διαγράμματα αυτά μπορούν να υπολογιστούν ορισμένες παράμετροι του μοντέλου, όπως η αντίσταση των πόρων και η χωρητικότητα του double layer.



Εικόνα 4.11: (α) Απεικόνιση του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της εμπέδησης (διάγραμμα Nyquist), (β) εξάρτηση του μέτρου της εμπέδησης από τη συχνότητα και (γ) εξάρτηση της φάσης της εμπέδησης από τη συχνότητα (διαγράμματα Bode)[Καραντώνης, Δραγατογιάννης 2010].



Εικόνα 4.12: Διαγραμματική απεικόνιση EIS, σε οργανικό επίστρωμα με ελάττωμα [Grundmeier et al 2000].

Στην προκειμένη περίπτωση λοιπόν, η εμπέδηση του συστήματος υπολογίζεται ως

$$\text{εξής: } Z = R_{sol} + \frac{\frac{1}{j\omega Cdl}R_p}{\frac{1}{j\omega Cdl} + R_p} = R_{sol} + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p Cdl}$$

Χωρίζοντας το πραγματικό από το φανταστικό μέρος της εμπέδησης, η παραπάνω εξίσωση γράφεται:

$$Z = R_{sol} + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - j \frac{\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2}$$

Από τις παραπάνω σχέσεις παρατηρούμε ότι:

- Η εμπέδηση Z του συστήματος είναι ένας μιγαδικός αριθμός που εξαρτάται από τη συχνότητα της διαταραχής ω .
- Όταν η συχνότητα λαμβάνει πολύ μεγάλες τιμές, τότε η τιμή του κλάσματος τείνει στο μηδέν και ισχύει,

$$Z = R_{sol}$$

Δηλαδή η εμπέδηση του συστήματος είναι πραγματικός αριθμός (έχει ωμικά χαρακτηριστικά) και ταυτίζεται με την αντίσταση του διαλύματος.

- Όταν η συχνότητα ω λαμβάνει πολύ μικρές τιμές, τότε το κλάσμα τείνει στην τιμή R_p συνεπώς ισχύει,

$$Z = R_{sol} + R_p$$

Δηλαδή η εμπέδηση του συστήματος είναι πραγματικός αριθμός (έχει ωμικά χαρακτηριστικά) και ταυτίζεται με το άθροισμα της αντίστασης του διαλύματος και της αντίστασης πόλωσης.

4.2.3 Μέθοδοι Πόλωσης – Καμπύλες Πόλωσης

Στη γενική αυτή κατηγορία ανήκουν διαφοροποιημένες μεταξύ τους μέθοδοι, οι οποίες έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό την επιβολή (κατά διάφορους τρόπους) εξωτερικής τάσης και τη μέτρηση της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης ως απόκρισης του συστήματος. Η εξωτερική τάση μπορεί να είναι θετική ή αρνητική, ενώ μπορεί να εφαρμοστεί είτε βηματικά είτε σαρώνοντας με σταθερό ρυθμό εάν ευρύ πεδίο δυναμικών.

Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά διαφορετικών ηλεκτροχημικών μεθόδων πόλωσης [Yang 2008].

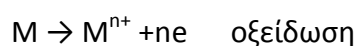
Polarization method	Typical measurement	Information obtained	Type of corrosion studied	Relevant standards
Polarization resistance	Application of ± 30 mV (typically ± 10 mV) around corrosion potential	Corrosion current (i_{corr})	General corrosion	ASTM G3, ASTM G5, ASTM G59, ASTM G102
Tafel extrapolation	Application of an overpotential of +500 mV both in anodic and cathodic directions, from corrosion potential	Corrosion current (i_{corr}), and Tafel slopes (anodic and cathodic)	General corrosion	ASTM G5, ASTM G102
Cyclic potentiodynamic polarization	Application of overpotential from corrosion potential towards noble direction to a potential at which current is 5 mA, where the potential is reversed and scanned until hysteresis loop is completed or until corrosion potential is reached	Critical pitting potential, passive current, transpassive region	Pitting corrosion	ASTM G5, ASTM G61, ASTM G102
Cyclic galvanostatic polarization	Application of current steps (typically in $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ increments between 0 to $120 \mu\text{A}$) both in anodic and cathodic directions	Protection potential (E_{prot}) and breakpoint potential (E_b)	Pitting corrosion	ASTM G100
Potentiostatic polarization	Application of one potential step (typically to 700 mV vs SCE)	Change of current with a variable e.g., temperature (determination of critical pitting temperature)	Pitting corrosion	ASTM G150
	Application of potential step to a more positive potential (above E_b), and stepping it down to a less positive potential (below E_b)	Protection potential and breakpoint potential	Pitting corrosion	ASTM F746
Galvanic corrosion rate	Immersion of two dissimilar metals in an electrolyte and electrically connecting them using zero-resistance ammeter	Galvanic current	Galvanic corrosion	ASTM G71 and ASTM G82

Η διάβρωση των μετάλλων είναι κυρίως μια ηλεκτροχημική διεργασία που περιλαμβάνει την οξείδωση του μετάλλου και συνεπώς τη φθορά της κατασκευής και την απώλεια του υλικού.

Γενικά, κατά την εμφάνιση του μετάλλου σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα (διαβρωτικό μέσο) συμβαίνουν τα εξής φαινόμενα:

- Στη διεπιφάνεια μετάλλου / ηλεκτρολύτη συμβαίνει διαχωρισμός φορτίου που έχει ως αποτέλεσμα η διεπιφάνεια να έχει χαρακτηριστικά πυκνωτή χωρητικότητας C_{dl} .
- Στην επιφάνεια του μετάλλου λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που εξαρτώνται από τη φύση του μετάλλου και τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (διαβρωτικού μέσου).

Στην απλούστερη περίπτωση, στην επιφάνεια ενός μετάλλου M που βρίσκεται εμβαπτισμένο σε διαβρωτικό περιβάλλον που περιέχει το οξειδωτικό Ox , λαμβάνουν χώρα οι εξής οξειδοαναγωγικές δράσεις:



Όταν στο μέταλλο εφαρμοστεί δυναμικό E (ως προς κάποιο ηλεκτρόδιο αναφοράς), τότε από το μέταλλο θα περάσει ηλεκτρικό ρεύμα. Το ηλεκτρικό ρεύμα i θα αποτελείται από δύο συνιστώσες: (α) το χωρητικό ρεύμα που απαιτείται για την φόρτιση της διεπιφάνειας που έχει χαρακτηριστικά πυκνωτή, i_{cdl} , και (β) το φαρανταϊκό ρεύμα λόγω των οξειδοαναγωγικών δράσεων, i_F , δηλαδή ισχύει ότι:

$$i = i_{cdl} + i_F$$

Αν η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια θεωρηθεί ως ιδανικός πυκνωτής τότε η παραπάνω εξίσωση γράφεται ως εξής:

$$i = C_{dl} \frac{dE}{dt} + i_F$$

Η εξάρτηση του φαρανταϊκού ρεύματος από το δυναμικό είναι:

$$i_F = i_{corr} \left(e^{\frac{E-E_{corr}}{\beta\alpha}} - e^{-\frac{(E-E_{corr})}{\beta c}} \right)$$

Όπου i_{corr} η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης, E_{corr} το δυναμικό διάβρωσης και β_α, β_c οι παράγοντες Tafel.

Από την παραπάνω εξίσωση παρατηρούμε τα εξής:

- Ο όρος $i_a = i_{corr} e^{\frac{E-E_{corr}}{\beta_a}}$ παριστά το ρεύμα της ηλεκτροδιάλυσης του μετάλλου (ανοδική δράση, θετικό ρεύμα).
- Ο όρος $i_a = -i_{corr} e^{\frac{E-E_{corr}}{\beta_c}}$ παριστά το ρεύμα της αναγωγής των ειδών Ox (καθοδική δράση, αρνητικό ρεύμα).
- Όταν $i_F = 0$, τότε το δυναμικό του μετάλλου είναι ίσο με το δυναμικό διάβρωσης, $E = E_{corr}$.
- Όταν $i_F = 0$ (δηλαδή όταν $E = E_{corr}$) τόσο το ρεύμα ηλεκτροδιάλυσης όσο και το ρεύμα της αναγωγής ταυτίζονται με το ρεύμα διάβρωσης, $i_F = |i_c| = i_{corr}$ [Καραντώνης, Δραγατογιάννης 2010].

Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι για να μετρηθεί το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} αρκεί να εμβαπτιστεί το δοκίμιο σε ένα διαβρωτικό μέσο και να μετρηθεί το δυναμικό του ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς με τη βοήθεια ενός ποτενσιόμετρου. Ο ρυθμός της διάβρωσης – ταχύτητα της διάβρωσης υπό αυτές τις συνθήκες, δηλαδή $E = E_{corr}$, θα δίνεται από την πυκνότητα του ρεύματος i_{corr} .

Το ηλεκτροχημικό σύστημα αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια:

- Το ηλεκτρόδιο εργασίας – εξεταζόμενο δοκίμιο (working electrode)
- Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode)
- Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode)

Το δυναμικό E επιβάλλεται εξωτερικά (δηλαδή το σύστημα εξαναγκάζεται να βρεθεί εκτός E_{corr}) και ρυθμίζεται μέσω ποτενσιοστάτη.

Ως προς τον τρόπο επιβολής του δυναμικού, οι μέθοδοι πόλωσης διακρίνονται σε:

- Ποτενσιοστατικές μέθοδοι πόλωσης: η μέτρηση του ρεύματος γίνεται με αποκατάσταση περίπου ισορροπίας στο επιθυμητό δυναμικό. Έχουμε δηλαδή λήψη ενός σημείου και στη συνέχεια το δυναμικό μεταβάλλεται κατά ορισμένη τιμή. Παραλλαγή αυτών των μεθόδων είναι οι γαλβανοστατικές, όπου επιβάλλεται σταθερό ρεύμα και παρακολουθείται η εξέλιξη του δυναμικού.
- Ποτενσιοδυναμικές ή ποτενσιοκινητικές καμπύλες πόλωσης: το δυναμικό μεταβάλλεται αυτόματα μέσω παλμογεννήτριας και σύμφωνα με ένα σταθερό προκαθορισμένο ρυθμό. Ο ρυθμός αυτός εξαρτάται από το σύστημα που μελετάται και η επιλογή του καθορίζει την τελική μορφή των καμπυλών. Το εύρος της μεταβολής του δυναμικού είναι προκαθορισμένο και εξαρτάται από τον ερευνητικό στόχο [Υφαντής 2009].

Οι καμπύλες πόλωσης $I=f(E)$, $E=f(I)$ γράφονται, είτε εντασιοστατικά, είτε δυναμοστατικά, είτε δυναμοδυναμικά.

Στην πρώτη περίπτωση ένα ορισμένο ποσό ρεύματος περνά από ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο εργασίας και μετριέται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ως προς κάποιο ηλεκτρόδιο αναφοράς. Στις δυναμοστατικές μετρήσεις εφαρμόζεται ένα σταθερό δυναμικό μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και ηλεκτροδίου αναφοράς και μετριέται η μεταβολή της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος. Στις δυναμοδυναμικές μετρήσεις το δυναμικό του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται συνεχώς (ή με βηματισμό) και καταγράφεται το αντίστοιχο ρεύμα. Ένα από τα βασικά στοιχεία του κυκλώματος για την επιβολή του δυναμικού ή του ρεύματος και τη μέτρηση των αντίστοιχων μεγεθών είναι ο ποτενσιοστάτης.

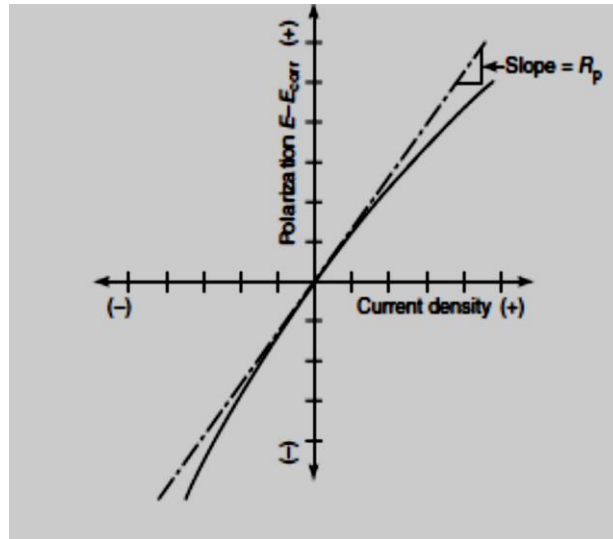
Μια καμπύλη πόλωσης όπως η δυναμοδυναμική σάρωση, μπορεί να μας δώσει τις εξής πληροφορίες:

- Τη δυνατότητα του μετάλλου να παθητικοποιείται αυθόρμητα σε ορισμένο περιβάλλον.
- Την ταχύτητα διάβρωσης (ρεύμα διάβρωσης) στην παθητική περιοχή.
- Την πιθανότητα έντονων βελονισμών (διάβρωση στην υπερπαθητική περιοχή).
- Την πιθανότητα εμφάνισης διάβρωσης σε σχισμές, όταν το μέταλλο διαβρώνεται ταυτόχρονα στην παθητική και ενεργή περιοχή σε διάφορα σημεία του [Κουλουμπή 1999]

4.2.3.1 Τεχνική γραμμικής πόλωσης (Linear Polarization Resistance – LPR)

Η τεχνική συνίσταται στη σάρωση του δυναμικού σε μια περιοχή $\pm 5\text{mV}$ μέχρι $\pm 25\text{mV}$ από το δυναμικό διάβρωσης και την καταγραφή του αντίστοιχου ρεύματος.

Κοντά στο δυναμικό ισορροπίας ισχύει η προσεγγιστική μορφή χαμηλής υπέρτασης της εξίσωσης Butler – Volmer, ισχύει δηλαδή γραμμική σχέση μεταξύ δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος. Η κλίση της ευθείας αυτής για το δυναμικό διάβρωσης $E=E_{\text{cor}}$ συνιστά την αντίσταση πόλωσης όπου $R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$.



Εικόνα 4.13: Υποθετική διάγραμμα γραμμικής αντίστασης πόλωσης [Yang 2008].

Η αντίσταση πόλωσης συνδέεται με το ρεύμα διάβρωσης με την παρακάτω σχέση:

$$I_{cor} = \frac{B}{R_p}$$

Η σταθερά B προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$B = \frac{\beta_\alpha \cdot \beta_c}{2.3(\beta_\alpha + \beta_c)}$$

όπου β_α και β_c είναι οι σταθερές Tafel.

Επομένως το ρεύμα διάβρωσης υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση [Jones 1995, Yang 2008, Kelly et al 2002]:

$$I_{cor} = \frac{1}{R_p} \left(\frac{\beta_\alpha \cdot \beta_c}{2.3(\beta_\alpha + \beta_c)} \right)$$

Η τεχνική της γραμμικής πόλωσης παρουσιάζει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

- ✓ Το ρεύμα διάβρωσης μετριέται με ταχείς ρυθμούς, συνήθως μέσα σε λίγα λεπτά, ως εκ τούτου αυτή η τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια τεχνική άμεσης παρακολούθησης του φαινομένου.
- ✓ Το δυναμικό εφαρμόζεται είναι πολύ μικρό, επομένως η επιφάνεια του δοκιμίου δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα και έτσι το ίδιο δοκίμιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλες μετρήσεις.
- ✓ Η συγκεκριμένη τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση χαμηλών ποσοστών διάβρωσης (λιγότερο από 0,1mil/yr(2,5μm/yr).
- ✓ Οι μετρήσεις μπορούν να ληφθούν κατ' επανάληψη [Yang 2008].

Για ακριβείς μετρήσεις είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν οι τιμές των β_α και β_c από τις κλίσεις των ευθειών Tafel, ενώ για πιο γρήγορες μετρήσεις μπορεί να γίνει μια σχετική εκτίμηση του i_{corr} , γιατί οι τιμές των σταθερών αυτών δεν ποικίλουν πολύ για τις διάφορες ηλεκτροχημικές δράσεις. Σημειώνεται ότι οι σταθερές αυτές μπορεί να θεωρηθούν ίσες με 0,1 - 0,12V [Jones 1995].

4.2.3.2 Τεχνική προεκβολής Tafel (Tafel Extrapolation)

Σύμφωνα με αυτή την τεχνική το μεταλλικό δοκίμιο πολώνεται τουλάχιστον 300mV ανοδικά και καθοδικά από το δυναμικό διάβρωσης E_{cor} και καταγράφεται το ρεύμα σε λογαριθμική κλίμακα.

Όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό E μεταβάλλεται πολύ αργά τότε ο όρος dE/dt είναι πολύ μικρός και το χωρητικό ρεύμα μπορεί να αγνοηθεί. Επομένως, το ρεύμα που ρέει από το μέταλλο οφείλεται αποκλειστικά στο φαρανταϊκό ρεύμα $i=i_F$.

Όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό E είναι πολύ ανοδικότερο (θετικότερο) από το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} τότε ο δεύτερος όρος της παρακάτω εξίσωσης τείνει στο μηδέν και το ρεύμα υπολογίζεται ως εξής:

$$i_F = i_{corr} \left(e^{\frac{E-E_{corr}}{\beta_\alpha}} - e^{-\frac{(E-E_{corr})}{\beta_c}} \right) \Rightarrow i = e^{\frac{n_{corr}}{\beta_\alpha}}$$

Όπου $n_{corr} = E - E_{corr}$ η υπέρταση διάβρωσης, ή αλλιώς,

$$n_{corr} = -\beta_\alpha \ln(i_{corr}) + \beta_\alpha \ln(i)$$

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή ως ανοδική εξίσωση Tafel. Παρατηρείται ότι η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος ως προς την υπέρταση n_{corr} είναι γραμμική με κλίση β_α και τετμημένη επί της αρχής $\beta_\alpha \ln(i_{corr})$. Συνεπώς το ρεύμα διάβρωσης i_{corr} καθώς και ο ανοδικός παράγοντας Tafel β_α μπορεί να προσδιοριστεί αν μεταβληθεί το δυναμικό ανοδικά και καταγραφεί το ρεύμα i .

Όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό E είναι πολύ καθοδικότερο (αρνητικότερο) από το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} τότε ο πρώτος όρος της παρακάτω εξίσωσης τείνει στο μηδέν και το ρεύμα υπολογίζεται ως εξής:

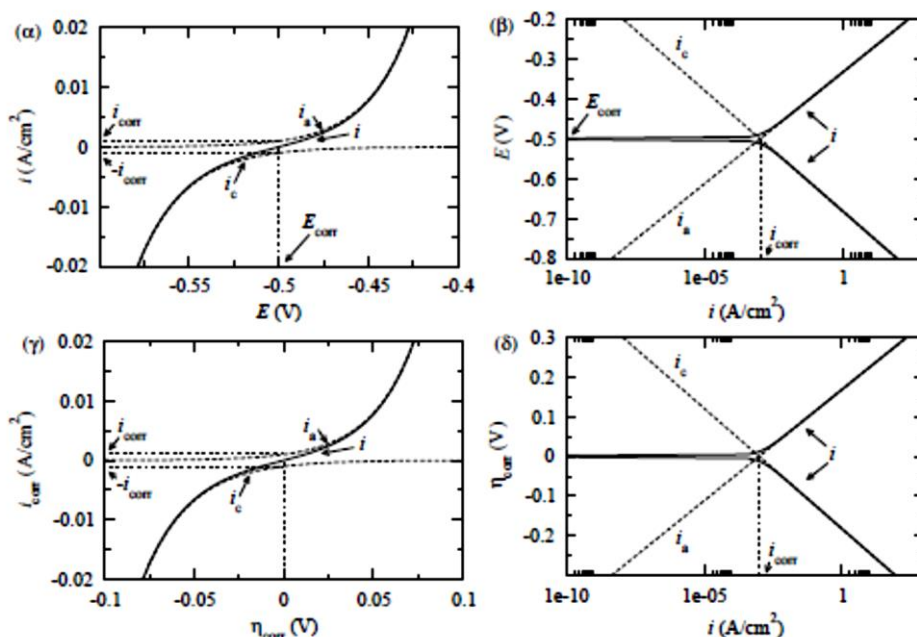
$$i_F = i_{corr} \left(e^{\frac{E-E_{corr}}{\beta_\alpha}} - e^{-\frac{(E-E_{corr})}{\beta_c}} \right) \Rightarrow -i = e^{\frac{-n_{corr}}{\beta_c}}$$

ή διαφορετικά,

$$n_{corr} = \beta_c \ln(i_{corr}) - \beta_c \ln|i|$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως καθοδική εξίσωση Tafel. Παρατηρείται ότι η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος ως προς την υπέρταση n_{corr} είναι γραμμική

με κλίση β_c και τετμημένη επί της αρχής $\beta_c \ln(i_{corr})$. Συνεπώς, το ρεύμα διάβρωσης i_{corr} καθώς και ο ανοδικός παράγοντας Tafel β_c μπορεί να προσδιοριστεί αν μεταβληθεί το δυναμικό E ανοδικά και καταγραφεί το ρεύμα i .



Εικόνα 4.14: (α) Εξάρτηση του ανοδικού ρεύματος i_a , του καθοδικού ρεύματος i_c και του ολικού ρεύματος i από το δυναμικό E, (β) εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος από το δυναμικό E (διάγραμμα Evans), (γ) εξάρτηση του ανοδικού ρεύματος i_a , του καθοδικού ρεύματος i_c και του ολικού ρεύματος i από την υπέρταση η_{corr} , (δ) εξάρτηση του λογαρίθμου του ρεύματος από την υπέρταση η_{corr} (διάγραμμα Evans).

4.3 Θάλαμος Αλατονέφωσης (Μέθοδος Μελέτης της Διάβρωσης των Μετάλλων)

Ένα πρόβλημα στη μελέτη της διάβρωσης των μετάλλων σε συνηθισμένες συνθήκες είναι η βραδύτητά της. Ο ρυθμός της όμως μπορεί να επιταχυνθεί σε εργαστηριακή κλίμακα με την τεχνική της αλατονέφωσης. Στη περίπτωση αυτή τα εξεταζόμενα υλικά εκτίθενται σε ένα επιθετικό περιβάλλον που δημιουργείται μέσα σε ένα κλειστό θάλαμο και επιδρά γρηγορότερα. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που λαμβάνονται δεν είναι πάντοτε ανάλογα με αυτά που προκαλούνται σε πραγματικές συνθήκες. Ωστόσο, η μέθοδος είναι πολύ χρήσιμη για τη συγκριτική μελέτη της συμπεριφοράς διαφορετικών υλικών [Πιστοφίδης, Βούρλιας κ.α 2006].

4.3.1 Αρχή Λειτουργίας της Μεθόδου

Η συσκευή της αλατονέφωσης δεν μετρά ένα συγκεκριμένο μέγεθος που σχετίζεται με τη διάβρωση. Σε έναν κλειστό θάλαμο (θάλαμος πειραμάτων) δημιουργούνται κατάλληλες συνθήκες (εντονότερες από αυτές του περιβάλλοντος) που μπορούν να ρυθμιστούν κατάλληλα, ώστε να επιτευχθεί η διάβρωση συγκεκριμένων υλικών. Συνήθως επιδιώκεται οι συνθήκες αυτές να αναπαραγάγουν όσο το δυνατό πιστότερα τις επιπτώσεις των πραγματικών συνθηκών, εξασφαλίζοντας ταυτόχρονα και την αύξηση του ρυθμού της διάβρωσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενίσχυση των διαβρωτικών παραγόντων πάνω από ένα όριο μπορεί να τροποποιήσει το μηχανισμό του φαινομένου, δίνοντας τελείως εσφαλμένα αποτελέσματα. Για παράδειγμα, η αύξηση της συγκέντρωσης ενός παράγοντα μπορεί να οδηγήσει σε γενικευμένη διάβρωση, ενώ οι συγκεντρώσεις του σε συνηθισμένες συνθήκες προκαλούν διάβρωση βελονισμών. Ωστόσο, η σωστή επιλογή των συνθηκών διευκολύνεται ιδιαίτερα από την τυποποίηση τους σύμφωνα με συγκεκριμένα πρότυπα.

Η δημιουργία των επιθυμητών συνθηκών επιτυγχάνεται με τη ρύθμιση της θερμοκρασίας μέσα στο θάλαμο πειραμάτων (συνήθως μπορεί να μεταβάλλεται από 15 έως 45°C) και τον ψεκασμό κατάλληλου διαβρωτικού μέσου (συνήθως πρόκειται για υδατικό διάλυμα NaCl). Ο χαρακτηρισμός των διαβρωμένων υλικών γίνεται με άλλες τεχνικές, όπως η οπτική μικροσκοπία, η ηλεκτρονική μικροσκοπία και οι φασματοσκοπικές μέθοδοι, που χρησιμοποιούνται και στην περίπτωση που η διάβρωση οφείλεται σε έκθεση στο φυσικό περιβάλλον.

Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι ο θάλαμος αλατονέφωσης ουσιαστικά 'προετοιμάζει' το προς εξέταση υλικό, ώστε να χαρακτηριστεί στη συνέχεια με κάποια άλλη τεχνική. Επομένως, το όφελος που προσφέρει αυτή η τεχνική, είναι η επιτάχυνση της διάβρωσης σε σχέση με τις πραγματικές συνθήκες [Πιστοφίδης, Βούρλιας κ.α 2006].

4.3.2 Πεδίο Εφαρμογής

Η αλατονέφωση χρησιμοποιείται ως μέθοδος μελέτης της διάβρωσης εδώ και περίπου 100 χρόνια. Η μέθοδος αυτή βρήκε αρχικά εφαρμογή και συνεχίζει να βρίσκει μέχρι σήμερα, στην αξιολόγηση της ποιότητας οργανικών και ανόργανων αντιδιαβρωτικών επιστρωμάτων σε μεταλλικά επιστρώματα [Tipton 2000]. Σήμερα, η τεχνική χρησιμοποιείται για ερευνητικούς σκοπούς, για κάθε είδους μεταλλικού υποστρώματος είτε είναι επικαλυμμένο είτε όχι [Darkunas 2005]. Οι δοκιμές έχουν τυποποιηθεί σύμφωνα με τα πρότυπα ISO 14993 και ASTM B117.

Τα τελευταία χρόνια έχουν σημειωθεί αρκετές βελτιώσεις και αναθεωρήσεις τόσο ως προς τις δοκιμές αλατονέφωσης όσο και στους θαλάμους και τις διατάξεις που χρησιμοποιούνται. Συγκεκριμένα, οι μέθοδοι εφαρμογής δοκιμών αλατονέφωσης περιγράφονται στα πρότυπα:

- ASTM B117 'Standard method of salt spray testing'
- BS368 'Standard test method for copper – accelerated acetic – salt spray testing'
- ASTM G 85 'Standard practice for modified salt spray testing'

Επίσης, υπάρχουν δοκιμές διάβρωσης στις οποίες εφαρμόζονται συνθήκες υψηλής υγρασίας, όπου ως συστατικό διάβρωσης χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό και όχι NaCl (ASTM D1735, ASTM D2247, ASTM G 60).

4.3.3 Κατηγορίες Δοκιμών Αλατονέφωσης

Οι δοκιμές αλατονέφωσης διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

Στατικές Συνθήκες: Στις στατικές δοκιμές οι συνθήκες παραμένουν σταθερές σε όλη τη διάρκεια της δοκιμής. Δηλαδή κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας δεν μεταβάλλεται η θερμοκρασία, η πυκνότητα νέφους και το pH του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Το πρότυπο ASTM B117 περιγράφει τις στατικές συνθήκες δοκιμής αλατονέφωσης. Η διαδικασία του προτύπου αυτού καθορίζει διαρκή έκθεση σε αλατονέφωση 5%, σε θερμοκρασία 35°C. Ωστόσο, σημειώνεται ότι τα αποτελέσματα των δοκιμών αλατονέφωσης σε στατικές συνθήκες δεν ανταποκρίνονται στα φαινόμενα διάβρωσης που παρατηρούνται σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας.

Κυκλικές Συνθήκες: Τα σύγχρονες ερευνητικές μελέτες επικεντρώνονται στο σχεδιασμό δοκιμών που προσομοιάζουν την πραγματική έκθεση στο περιβάλλον και στις συνθήκες λειτουργίας. Στις κυκλικές δοκιμές, τα δοκίμια υποβάλλονται σε επαναλαμβανόμενη σειρά βημάτων συγκεκριμένου χρόνου και διαφορετικών συνθηκών. Ένας κύκλος δοκιμών αποτελείται από τα εξής βήματα:

- Διαφορετικές θερμοκρασίες
- Μεταβαλλόμενα επίπεδα σχετικής υγρασίας RH(20-100%)
- Διάφορα διαβρωτικά συστατικά

Στο περιβάλλον λειτουργίας ενός υλικού, οι συνθήκες στις οποίες εκτίθεται το υλικό μεταβάλλονται, επομένως η συγκεκριμένη εργαστηριακή δοκιμή προσομοιάζει τις φυσικές κυκλικές συνθήκες. Οι απλοί κύκλοι αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες συνθήκες αλατονέφωσης και ξήρανσης. Οι πιο σύγχρονες

αυτόματες μέθοδοι περιλαμβάνουν κύκλους πολλών βημάτων, όπως, υγρασία ή συμπύκνωση, αλατονέφωση και ξήρανση.

4.4 Υπεριώδης Ακτινοβολία (Ultraviolet Radiation - UV)

Έχει σημειωθεί μεγάλη προσπάθεια από την ερευνητική κοινότητα για την ανάπτυξη επιταχυνόμενων μεθόδων πρόβλεψης της αντιδιαβρωτικής προστασίας από τις οργανικές επικαλύψεις, η οποία να είναι κατάλληλη να προσομοιάσει με μεγάλη ακρίβεια τις πραγματικές συνθήκες έκθεσης των οργανικών επιστρωμάτων. Μια καλή επιταχυνόμενη μέθοδος είναι δύσκολο να σχεδιαστεί και να εφαρμοστεί διότι πρέπει σε σύντομο χρονικό διάστημα να προκαλέσει αστοχία του οργανικού επιστρώματος, ωστόσο, δεν πρέπει να αλλάζει το μηχανισμό αστοχίας του επιχρίσματος, αλλά να διασφαλίζει ότι η αστοχία θα προκύψει με τον ίδιο μηχανισμό που θα προκύψει όταν το οργανικό επίχρισμα αυτό εκτεθεί σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας [Bierwagen, He et al, 2000].

Για τη μελέτη της αστοχίας των οργανικών επιστρωμάτων χρησιμοποιείται η μέθοδος έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία UV σε μήκη κύματος μικρότερα των 360nm. Η διεξαγωγή των πειραματικών διαδικασιών βασίζεται σε πιστοποιημένα πρότυπα όπως το G 154 της ASTM- Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials.

Τα πρότυπα με βάση τα οποία εκτελούνται οι μελέτες επιταχυνόμενης γήρανσης υπεριώδους ακτινοβολίας, καλύπτουν τις βασικές αρχές και τις διαδικασίες λειτουργίας για τη χρήση φθορίζουσας υπεριώδους ακτινοβολίας UV σε συνδυασμό με τη χρήση νερού, αφού κύριος στόχος είναι η αναπαραγωγή των καιρικών συνθηκών που λαμβάνουν χώρα όταν τα υλικά εκτίθενται στο φως του ήλιου (είτε άμεσα, είτε μέσω γυαλιού), ταυτόχρονα με υγρασία ή βροχή ή δροσιά. Σημειώνεται ότι τα πρότυπα που εφαρμόζονται, περιορίζονται στις διαδικασίες που πρέπει να πραγματοποιηθούν ώστε να προκληθούν, να μετρηθούν και να ελεγχθούν οι απαιτούμενες συνθήκες έκθεσης των υλικών.

Βιβλιογραφία 4^{ου} Κεφαλαίου

- Καραντώνης, Α. Δραγατογιάννη, Δ. 2010. 'Επιταχυνόμενες μέθοδοι μελέτης της φθοράς: Tafel και μέθοδος ηλεκτροχημικής εμπέδησης'
- Καραντώνης, Α. 2009. 'Ηλεκτροχημική Εμπέδηση στη Χημική Μηχανική, Βασικές αρχές μέσα από τρία παραδείγματα'
- Κουλουμπή, Ν. 1999. 'ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ'. Εκδόσεις ΕΜΠ.
- Πιστοφίλης, Ν. Βούρλιας, Γ. Στεργιούλης, Γ. Τσίπας, Λ. 2006. 'Η χρήση του θαλάμου αλατονέφωσης ως μεθόδου μελέτης της διάβρωσης των μετάλλων'.
- Υφαντής, Δ. Κ. 2009. 'Υλικά Διάβρωση και Προστασία'.
- Bierwagen, G.P. He, L. et al. 2000. 'Studies of new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance-thermal cycling testing'. Progress in Organic Coatings. 39:67-78.
- Dapkunas, S. J. 2005. 'Surface Engineering Measurement Standards for Inorganic Materials', Special Publication 960-9, NIST Recommended Practice Guide, Washington.
- Fontana, M. G. 1978. 'Corrosion Engineering'
- Gamry Instruments. Inc 2010. 'Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy'.
- Gamry Instruments. Inc 2011. 'EIS of Coatings and Paints'.
- Grundmeier G. et al. 2000. 'Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation'. Electrochimica Acta. 45:2515-2533.
- Hinderliter, B.R. Croll, S.G. Tallman, D.E. Su, Q. Bierwagen, G.P. 2005. 'Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties'. Electrochimica Acta. 51:4505-4515.

- Jones, Denny A. 1996. 'Principles and Prevention of Corrosion'. Prentice Hall. 2nd Edition.
- Kelly, Robert G. Scully, John R. Shoesmith, David W. Buchheit, Rudolph G. 2002. 'Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering'.
- Revie, R.W. Uhlig, H.H. 2008. 'Corrosion and corrosion control: An Introduction to corrosion science and engineering'. John Wiley & Sons, Inc., 4th edition
- Tipton, B. N. 2000. 'Salt Spray Testing', ASM, Vol. 13- Corrosion
- Yang, Lietai. 2008. 'Techniques for corrosion monitoring'. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC.

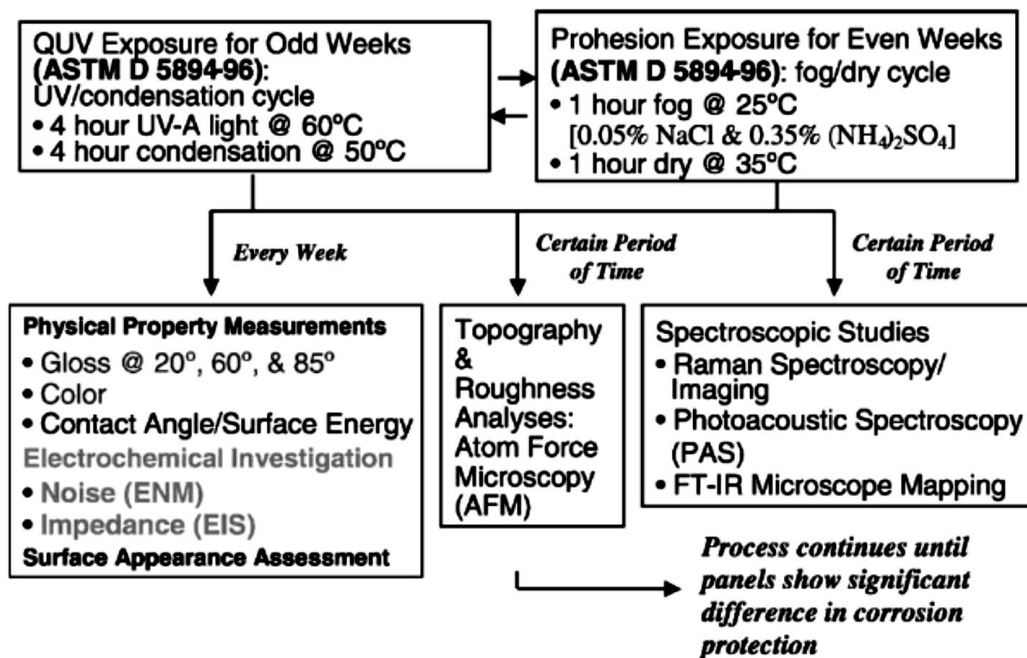
Κεφάλαιο 5: Βιβλιογραφική Επισκόπηση

5.1 Μέθοδοι επιταχυνόμενης γήρανσης οργανικών επιστρωμάτων

Οι μέθοδοι επιταχυνόμενης γήρανσης χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας, με στόχο να καθορίσουν το χρονικό διάστημα στο οποίο ένα σύστημα λειτουργεί αποτελεσματικά και αποδοτικά. Με άλλα λόγια, οι μέθοδοι επιταχυνόμενης γήρανσης χρησιμοποιούνται ώστε να προσδιοριστεί η απόδοση ενός συστήματος και η αστοχία του, όταν αυτό υποβάλλεται σε φυσικές ή χημικές επιταχυνόμενες συνθήκες αστοχίας, όπου σημειώνονται δυσμενέστερες συνθήκες λειτουργίας από αυτές που αναμένεται να υποβληθεί το υλικό ή το σύστημα κατά τη χρήση του. Σε ιδανικές περιπτώσεις, κύριος στόχος των μεθόδων αυτών είναι να προκαλέσουν την ταχύτερη αστοχία του υλικού, χωρίς να επηρεάσουν τον μηχανισμό αστοχίας. Ως εκ τούτου, ο μηχανισμός αστοχίας των υλικών κατά τη διάρκεια μιας μεθόδου επιταχυνόμενης γήρανσης είναι ίδιος με τον μηχανισμό αστοχίας που παρατηρείται κατά τη διάρκεια μη επιταχυνόμενων συνθηκών.

Οι μέθοδοι επιταχυνόμενης γήρανσης που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των οργανικών επιστρωμάτων συνδέονται άμεσα με δύο άλλους παράγοντες. Αφενός την επιβολή ενός διαβρωτικού περιβάλλοντος, το οποίο θα οδηγήσει το οργανικό επίχρισμα σε αστοχία και αφετέρου τις μετρήσεις που προσδιορίζουν τις αλλαγές στα χαρακτηριστικά του συστήματος, οι οποίες σημειώνονται κατά τη διάρκεια της μεθόδου.

Για την επιταχυνόμενη αστοχία των οργανικών επιστρωμάτων τα δοκίμια εκτίθενται σε διαβρωτικά περιβάλλοντα όπως είναι η εμβάπτιση των δοκιμίων σε ηλεκτρολύτη, ο θάλαμος αλατονέφωσης και ο κλιματικός θάλαμος UV. Για τον έλεγχο, τον προσδιορισμό και την παρατήρηση των χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων των οργανικών επιστρωμάτων κατά τη διάρκεια ή μετά το πέρας των παραπάνω μεθόδων, πραγματοποιούνται διάφορες μετρήσεις. Στην Εικόνα 5.1 παρουσιάζονται οι συνήθεις μέθοδοι επιταχυνόμενης γήρανσης και οι μετρήσεις που γίνονται στα διάφορα στάδια των πειραματικών διαδικασιών [Bierwagen et al 2003].



Εικόνα 5.1: Δοκιμές οργανικών επιστρωμάτων.

5.1.1 Σύγκριση μεθόδων επιταχυνόμενης γήρανσης

Ανάμεσα στις μεθόδους επιταχυνόμενης γήρανσης, οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται κυρίως από την βιομηχανική και την επιστημονική κοινότητα είναι ο κλιματικός θάλαμος QUV και ο θάλαμος 'Prohesion'- θάλαμος αλατονέφωσης. Και στους δύο θαλάμους επικρατεί εναλλάξ ένα υγρό/ ξηρό περιβάλλον.

Οι ερευνητές Yang, Tallman et al (2002) μελέτησαν και συνέκριναν τη συμπεριφορά ενός οργανικού επιστρώματος πολυουρεθάνης, υψηλής στυλπνότητας σε δύο διαφορετικές μεθόδους επιταχυνόμενης γήρανσης. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η συμπεριφορά των δοκιμών πολυουρεθάνης που είχαν εκτεθεί μόνο στον κλιματικό θάλαμο QUV και δοκιμών που είχαν εκτεθεί εναλλάξ στον κλιματικό θάλαμο QUV και στον θάλαμο αλατονέφωσης. Για τη σύγκριση και την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων των δοκιμών μετά τις παραπάνω μεθόδους επιταχυνόμενης γήρανσης, πραγματοποιήθηκαν ορισμένες μετρήσεις. Συγκεκριμένα, μέσω της μεθόδου AFM προσδιορίστηκαν οι φλύκταινες (blisters) που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια των επιστρωμάτων, μετά το τέλος και των δύο μεθόδων επιταχυνόμενης γήρανσης. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι το μέγεθος των φλυκταινών που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του δοκιμίου το οποίο ήταν εκτεθειμένο στον κλιματικό θάλαμο QUV, αυξήθηκε με την πάροδο του χρόνου. Όμως, το μέγεθος των φλυκταινών που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του δοκιμίου το οποίο ήταν εκτεθειμένο στον θάλαμο αλατονέφωσης, παρέμεινε σταθερό με την πάροδο του χρόνου. Σημειώνεται ότι η αύξηση του μεγέθους των

φλукταινών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας του οργανικού επιστρώματος και την απώλεια της αρχικής στιλπνότητας του. Επίσης, και τα αποτελέσματα του SEM έδειξαν ότι ο κλιματικός θάλαμος QUV είναι πιο καταστροφική μέθοδος από τον θάλαμο της αλατονέφωσης. Επιπλέον, αξίζει να επισημανθεί ότι η έκθεση οργανικών επιστρωμάτων σε υγρό περιβάλλον και σε υψηλές θερμοκρασίες για μεγάλο χρονικό διάστημα, ευνοεί την ανάπτυξη μεγαλύτερων φλукταινών.

Οι ερευνητές Perrin et al (2001) μελέτησαν τη συμπεριφορά και τα χαρακτηριστικά τριών συστημάτων οργανικών επιστρωμάτων, τα οποία υποβλήθηκαν σε πέντε διαφορετικά πρότυπα μεθόδων επιταχυνόμενης γήρανσης. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε ένα σύστημα με εποξικό αστάρι και ενδιάμεσο στρώμα και φινίρισμα ακρυλικής ουρεθάνης (acrylurethane), ένα σύστημα αλκυδικού οργανικού επιστρώματος και ένα σύστημα χλωριωμένου καουτσούκ. Τα κύρια χαρακτηριστικά των προτύπων των μεθόδων επιταχυνόμενης γήρανσης είναι έκθεση των δοκιμών σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV light exposure), υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες, υγρασία και ατμοσφαιρικούς ρύπους. Τα ακριβή χαρακτηριστικά των προτύπων των μεθόδων επιταχυνόμενης γήρανσης που χρησιμοποιήθηκαν στην εν λόγω μελέτη, παρατίθενται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά προτύπων μεθόδων επιταχυνόμενης γήρανσης.

Sample(*)	Weathering conditions
1US, 2US and 3US	Unexposed sample
1WC, 2WC and 3WC	Wet condensation- 810 h (ISO 6270).
1SS, 2SS and 3SS	Salt spray test- 1440 h (NFX 41002)
1C1, 2C1 and 3C1	The main stage (MS): 0.5 h, artificial rain + 1 h, -20°C + 1 h, 55°C 95%RH + 1.3 h, UV, 60°C 20%RH The weekly stage: MS + 20 h, UV 60°C 20%RH + MS + 20 h, 55°C 95%RH + MS + 20 h salt spray 5% NaCl (NFX 41-002) + MS + 20 h, 0.07%SO ₂ (NFT 30-055) + MS + 68 h, 23°C 50%RH — 8 cycles (NFT 30049)
1C2, 2C2 and 3C2	The daily stage (DS): day (8 h) = 2×(2 h, 55°C 95%RH + 2 h, -20°C); night (16 h) = 8×(0.5 h, rain, 20°C + 1.5 h, UV 60°C) The weekly stage (WS): 4 DS + 2×(2 h, 55°C 95%RH + 2 h, -20°C)-19 cycles (NFT 34550)
1C3, 2C3 and 3C3	2 h, UV 60°C RH < 50% + 2 h, -20°C + 2 h, wet condensation 23°C + 2 h, -20°C + 2 h, UV 60°C RH < 50% + 2 h, steam water ² 23°C-120 cycles (NFP 84402)

Παρατηρούμε ότι τα πρότυπα των μεθόδων επιταχυνόμενης γήρανσης διαφέρουν μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, σημειώνονται διαφορές στην έκθεση ή μη σε υπεριώδη ακτινοβολία και στο φασματικό προφίλ του UV φωτός, στους ατμοσφαιρικούς ρύπους, στην ακολουθία των συνθηκών θερμοκρασίας, υγρασίας και στο χρόνο έκθεσης των δοκιμών στο κάθε στάδιο.

Μετά το τέλος των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR), προκειμένου τα εξεταστούν τα χαρακτηριστικά των δοκιμών. Για το σύστημα με εποξικό αστάρι και ενδιάμεσο στρώμα και φινίρισμα ακρυλικής ουρεθάνης (acrylurethane) παρατηρήθηκε ότι ο κύριος παράγοντας που επιδρά στην υποβάθμιση των φυσικών ιδιοτήτων του επιχρίσματος είναι η φωτοαποκοπή (photocleavage) των δεσμών της ουρεθάνης. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι, μόνο η έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία επηρέασε την αστοχία του

επιχρίσματος. Για το σύστημα αλκυδικού επιστρώματος υπογραμμίζεται ότι ο παράγοντας που ελέγχει τις φυσικές ιδιότητες είναι η υδρόλυση φθαλικών εστέρων (hydrolysis of the phthalate moieties). Επιπλέον, υπό όξινες συνθήκες παρατηρήθηκε ότι η υδρόλυση του συνδετικού προκαλεί σκλήρυνση και κιμωλίαση του δοκιμίου, δηλαδή μείωση της στιλπνότητας του δοκιμίου. Για το σύστημα του χλωριωμένου καουτσούκ επισημαίνεται ότι, η ανάπτυξη του καρβονυλίου (carbonyl) που παρατηρείται κατά την έκθεση του δοκιμίου σε υπεριώδη ακτινοβολία δε συνδέεται άμεσα με την υποβάθμιση των φυσικών ιδιοτήτων. Αντιθέτως, η έκθεση του δοκιμίου στον ατμοσφαιρικό ρύπο SO₂ προκάλεσε σημαντική υποβάθμιση των ιδιοτήτων του συστήματος.

Καθίσταται, λοιπόν, σαφές ότι, η μέθοδος επιταχυνόμενης γήρανσης που χρησιμοποιείται για την εξέταση ενός οργανικού επιστρώματος, πρέπει να επιλέγεται σύμφωνα με τις ανάγκες που προορίζεται να ικανοποιήσει το εκάστοτε οργανικό επίστρωμα. Σε διαφορετική περίπτωση, αν δηλαδή οι συνθήκες που επιβάλλονται κατά την επιταχυνόμενη γήρανση δεν προσομοιάζουν τις συνθήκες λειτουργίας του υποστρώματος, υπάρχει πιθανότητα τα συμπεράσματα που θα προκύψουν μετά την πειραματική μελέτη να μην ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα.

5.1.2 Θερμικός Κύκλος (Thermal Cycling)

Οι προσπάθειες των ερευνητών επικεντρώνονται στην μελέτη των μεθόδων επιταχυνόμενης γήρανσης και στην κατανόηση των μηχανισμών υποβάθμισης των οργανικών επιστρωμάτων μέσω των μεθόδων αυτών, προκειμένου να καθορίζονται αξιόπιστα οι ιδιότητες των επιχρισμάτων. Η έκθεση σε περιβαλλοντικές συνθήκες των οργανικών επιστρωμάτων προς εξέταση, δίνει αρκετά καλά αποτελέσματα και αναπαριστά την πραγματική υπηρεσιακή κατάσταση των επιχρισμάτων. Ωστόσο, το βασικό μειονέκτημα αυτών των πειραμάτων είναι ότι διαρκούν αρκετό χρόνο.

Από την άλλη μεριά, οι επιταχυνόμενες μέθοδοι, αν και είναι αξιόπιστες, πολύ συχνά ο μηχανισμός αστοχίας του οργανικού επιστρώματος που λαμβάνει χώρα κατά την εκτέλεση του πειράματος της επιταχυνόμενης γήρανσης, δεν συμφωνεί με τον μηχανισμό αστοχίας του επιχρίσματος, όταν αυτό λειτουργεί σε πραγματικές συνθήκες. Είναι γεγονός ότι για να προσδιοριστεί και να καθοριστεί μια επιταχυνόμενη μέθοδος φυσικής γήρανσης, είναι απαραίτητο να ενταθούν με κάποιο τρόπο οι φυσικές παράμετροι που επηρεάζουν τις προστατευτικές ιδιότητες των οργανικών επιστρωμάτων.

Η επιστημονική κοινότητα συχνά εκτελεί πειράματα επιταχυνόμενης γήρανσης όπου οι αλλαγές της θερμοκρασίας έχουν καθοριστικό ρόλο στην γήρανση και στην

αστοχία των επιχρισμάτων. Οι μέθοδοι αυτές παρέχουν γρήγορα και αξιόπιστα αποτελέσματα για την αντίσταση των επιστρωμάτων στη διάβρωση.

Οι μελετητές Fedrizzi et al (2003) εξέτασαν τα αποτελέσματα της επιταχυνόμενης γήρανσης μέσω θερμικών κύκλων και αξιολόγησαν τις ιδιότητες των επιχρισμάτων διεξάγοντας μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Η μέθοδος επιταχυνόμενης γήρανσης θερμικών κύκλων δίνει γρήγορα και ακριβή αποτελέσματα σχετικά με τη διαπερατότητα των επιστρωμάτων από νερό αλλά και τις ιδιότητες πρόσφυσης.

Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η συμπεριφορά πολυεστερικών συστημάτων και PVDF οργανικών επιστρωμάτων σε θερμικό κύκλο του οποίου τα χαρακτηριστικά φαίνονται στον Πίνακα 5.2. Επίσης, μετρήθηκε και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition temperature) των επιχρισμάτων με την τεχνική της θερμιδομετρίας. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των συστημάτων που μελετήθηκαν αλλά και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) κάθε επιστρώματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2. Παρατηρούμε ότι οι θερμοκρασίες στις οποίες εξετάζονται τα επιχρίσματα είναι 95°C, 50°C, 45°C και θερμοκρασία περιβάλλοντος, δηλαδή πάνω από τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των υλικών.

Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικά Θερμικού Κύκλου.

Cycle	Single sequence
ATL	Heating from room temperature to 95 °C, 4 h of permanence at 95 °C, slow cooling till room temperature (about 150 min in oven), the rest of the time up to 24 h at room temperature
ATV	As the previous sequence but with a faster cooling till room temperature (about 50 min in freezer)
BTL	Heating from room temperature to 45 °C, 6 h of permanence at 45 °C, slow cooling till room temperature (about 90 min in oven), the rest of the time up to 24 h at room temperature

Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικά των εξεταζόμενων οργανικών επιστρωμάτων σε θερμικό κύκλο.

Samples	Zpol	Zpvdf	Spol
Substrate	Galvanised steel	Galvanised steel	Steel
Pretreatment	Ni-Co salts	Ni-Co salts	Iron phosphates
Primer	Polyester	PVDF	Polyester
Topcoat	Polyester	PVDF	Polyester
Thickness (mm)	27 ± 2	25 ± 2	27 ± 2
Glass transition temperature (°C)	38	40	36

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθούν ορισμένες πληροφορίες για την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Όταν εξετάζεται η συμπεριφορά ενός οργανικού επιστρώματος, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η επίδραση της θερμοκρασίας στις ιδιότητες του. Στη διαδικασία του σχηματισμού του φιλμ σε όλους τους τύπους των οργανικών επιστρωμάτων, η θερμοκρασία είναι ένας κρίσιμος παράγοντας. Επίσης, η συμπεριφορά πολλών χαρακτηριστικών των οργανικών επιστρωμάτων ελέγχεται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) είναι η θερμοκρασία ενός άμορφου πολυμερούς όπου παρατηρείται μια απότομη αύξηση του ρυθμού μεταβολής του ειδικού όγκου του πολυμερούς με τη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) ενός πολυμερούς μπορεί να προσδιοριστεί με πολλούς τρόπους. Ένας συνήθης τρόπος μέτρησης είναι η θερμιδομετρία (scanning calorimeter – DSC).

Σε θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), οι αλυσίδες του άμορφου πολυμερούς είναι σε μια άκαμπτη υαλώδη κατάσταση, η οποία επηρεάζει άμεσα τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες του πολυμερούς. Σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), το πολυμερές τείνει σε μια ελαστική κατάσταση ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται η κινητικότητα των μορίων και του ελεύθερου όγκου [Li, Jeffcoate et al 1998].

Μετά την εκτέλεση του πειράματος του θερμικού κύκλου παρατηρήθηκε αισθητή μείωση της αντίστασης πόρων των οργανικών επιστρωμάτων, γεγονός του υποδεικνύει ότι το σύστημα υποβαθμίστηκε. Επίσης, οι μετρήσεις FTIR κατέδειξαν αλλαγές στη μοριακή δομή των εξεταζόμενων υλικών.

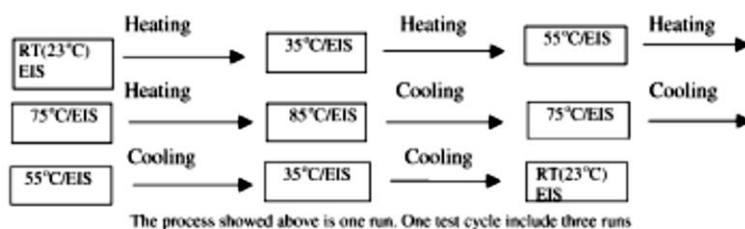
Επομένως, ο θερμικός κύκλος μπορεί να θεωρηθεί μια χρήσιμη και αξιόπιστη μέθοδος επιταχυνόμενης γήρανσης οργανικών επιστρωμάτων. Οι υψηλές θερμοκρασίες είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη κατά το σχεδιασμό και τη μελέτη των χαρακτηριστικών του θερμικού κύκλου, όταν τα επιχρίσματα που εξετάζονται πρόκειται να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Επιπλέον, ο θερμικός κύκλος μπορεί να προκαλέσει εξαιρετική αστοχία στα οργανικά επιστρώματα σε σύγκριση με μια μέθοδο επιταχυνόμενης γήρανσης, η οποία διεξάγεται σε σταθερή θερμοκρασία.

Επιπρόσθετα, στην συγκεκριμένη μελέτη επισημάνθηκε ότι, η υποβάθμιση του οργανικού επιστρώματος εξαρτάται άμεσα από τη διαπερατότητα του νερού, η οποία ευνοείται από την έκθεση των εξεταζόμενων δοκιμών σε υγρό περιβάλλον και σε υψηλή θερμοκρασία. Η διείσδυση του νερού στο οργανικό επίχρισμα οδηγεί στην αλλαγή της μοριακής δομής του και κατ' επέκταση στην απώλεια πρόσφυσης του επιχρίσματος με το υπόστρωμα.

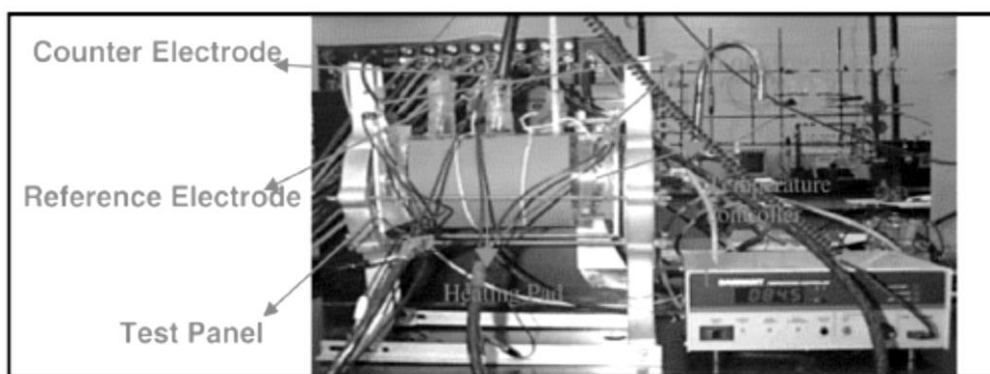
Οι ερευνητές Bierwagen et al (2000) μελέτησαν τη μέθοδο επιταχυνόμενης γήρανσης θερμικού κύκλου σε συνδυασμό με πείραμα εμβάπτισης και

υπογράμμισαν κάποια σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με τη μέθοδο αυτή. Συγκεκριμένα, επισημάνθηκε ότι η διείδυση του νερού στο επίστρωμα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, τονίστηκε ότι εάν το νερό πλαστικοποιήσει το επίχρισμα, τα αποτελέσματα αυτό-επιταχύνονται, καθώς η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) μειώνεται διότι το νερό διειδύει στο επίστρωμα ταχύτερα μέχρι και την συγκέντρωση κορεσμού. Επομένως, καθώς η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του νερού εναλλάσσονται σε ένα πείραμα θερμικού κύκλου σε συνδυασμό με πείραμα εμφάνισης, η οργανική επικάλυψη φαίνεται να αποκτά 'μήμη' και να καταγράφει τους παλαιούς κύκλους του πειράματος. Κατά αυτόν τον τρόπο, το σύστημα σταθεροποιείται σε μια κατάσταση πολύ γρηγορότερα σε σύγκριση με ένα πείραμα θερμικού κύκλου χωρίς ταυτόχρονη εμφάνιση. Ακόμα σημειώνεται ότι όσο περισσότεροι κύκλοι εκτελούνται τόσο περισσότερο το επίχρισμα υποβαθμίζεται.

Πίνακα 5.4: Τα χαρακτηριστικά του θερμικού κύκλου – πειράματος εμφάνισης.



Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι ο θερμικός κύκλος του εκτελείται στην εν λόγω μελέτη χαρακτηρίζεται από ψύξη και αντίστροφα θέρμανση στις εξής θερμοκρασίες: 23°C, 35°C, 55°C, 75°C, 85°C.



Εικόνα 5.2: Πειραματική διάταξη της μεθόδου επιταχυνόμενης γήρανσης θερμικού κύκλου – πειράματος εμφάνισης.

5.1.3 Σύγκριση οργανικών επιστρωμάτων πολυουρεθάνης

Τα τροποποιημένα οργανικά επιστρώματα πολυουρεθάνης χρησιμοποιούνται ευρέως ως τελικό στρώμα (topcoat) επίστρωσης σε ένα σύστημα οργανικού επιχρίσματος, εξαιτίας των καλών αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων τους και της αντοχής τους στις καιρικές συνθήκες. Ιδιαίτερα, η ακρυλική πολυουρεθάνη (acrylic polyurethane) και η αλειφατική πολυουρεθάνη (aliphatic polyurethane) είναι ευρέως χρησιμοποιούμενοι τύποι οργανικού επιστρώματος πολυουρεθάνης. Η οργανική επικάλυψη της αλειφατικής πολυουρεθάνης παρουσιάζει πολύ καλή πρόσφυση, καλή χημική αντίσταση και αντοχή στην γήρανση. Ωστόσο, το βασικό μειονέκτημα του οργανικού επιχρίσματος αλειφατικής πολυουρεθάνης είναι ότι αποχρωματίζεται εύκολα και η επιφάνεια του επιχρίσματος αποκτά κίτρινο χρώμα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη διάσπαση των δεσμών ουρεθάνης. Από την άλλη μεριά, τα οργανικά επιστρώματα της ακρυλικής πολυουρεθάνης δεν παρουσιάζουν το μειονέκτημα των αλειφατικών πολυουρεθάνων και χρησιμοποιούνται ευρέως στις πλατφόρμες εξόρυξης πετρελαίου, γέφυρες, πλοία και στην αυτοκινητοβιομηχανία.

Οι ερευνητές Zhu et al (2010) μελέτησαν τη συμπεριφορά και τα χαρακτηριστικά του οργανικού επιχρίσματος ακρυλικής πολυουρεθάνης και αλειφατικής πολυουρεθάνης. Τα δοκίμια που μελετήθηκαν ήταν εμβαπτισμένα σε διάλυμα 3,5% NaCl και είχαν εκτεθεί σε υπεριώδη ακτινοβολία. Για τον έλεγχο και των προσδιορισμό των ιδιοτήτων των επιχρισμάτων αλλά και του μηχανισμού αστοχίας του, εκτελέστηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης, καθώς επίσης και μετρήσεις SEM και FTIR.

Το οργανικό επίστρωμα αλειφατικής πολυουρεθάνης παρουσίασε γρηγορότερα μείωση της αντίστασης πόρων και αύξηση της χωρητικότητας και πορώδους του επιστρώματος, σε σχέση με το οργανικό επίστρωμα ακρυλικής πολυουρεθάνης. Επομένως, τα συστήματα οργανικών επιστρωμάτων ακρυλικής πολυουρεθάνης παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση από τα επιστρώματα αλειφατικής πολυουρεθάνης.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης δείχνουν ότι το επίστρωμα αλειφατικής πολυουρεθάνης παρουσίασε μείωση της αντίστασης πόρων κάτω από $10^6 \Omega \text{cm}^2$, μετά από 28 μέρες πειραμάτων. Αντίθετα, το επίστρωμα ακρυλικής πολυουρεθάνης παρουσίασε μείωση της αντίστασης πόρων κάτω από $10^6 \Omega \text{cm}^2$, μετά από 35 μέρες πειραμάτων.

Μέσω της μεθόδου FTIR διευκρινίστηκε ότι ο μηχανισμός αστοχίας και των δύο συστημάτων πολυουρεθάνης, τα οποία είχαν εκτεθεί σε υπεριώδη ακτινοβολία, οφείλεται στον μετασχηματισμό των αμιδίων δεύτερης τάξης σε αμίδια πρώτης

τάξης. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι στο οργανικό επίστρωμα ακρυλικής πολουουρεθάνης οι δεσμοί που έσπασαν εξαιτίας της μεθόδου επιταχυνόμενης γήρανσης, ήταν κυρίως δεσμοί C-O, ενώ στο οργανικό επίχρισμα αλειφατικής πολουουρεθάνης, ήταν κυρίως δεσμοί C-N. Συνεπώς, σε αντίθεση με το επίχρισμα αλειφατικής πολουουρεθάνης, στα οργανικά επιστρώματα ακρυλικής πολουουρεθάνης οι δεσμοί C-O διασπώνται με πιο αργό ρυθμό, γεγονός που καθιστά τα συστήματα επιστρωμάτων ακρυλικής πολουουρεθάνης ανθεκτικότερα και αποδοτικότερα.

5.1.4 Ρόλος των πιγμέντων στα οργανικά επιστρώματα

Η προστασία των μεταλλικών από τη διάβρωση επιτυγχάνεται με τη χρήση οργανικών επιστρωμάτων. Τα συστήματα οργανικών επιστρωμάτων, συχνά, περιλαμβάνουν μικρού μεγέθους χρωστικές ουσίες (pigments), οι οποίες επηρεάζουν τις ιδιότητες των οργανικών επιχρισμάτων. Οι χρωστικές ουσίες δεν συμβάλλουν μόνο στο αισθητικό αποτέλεσμα των επιχρισμάτων, αλλά επίσης βελτιώνουν πολλές ιδιότητες τους, όπως είναι η αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία, η αντοχή στη διάβρωση, και τις μηχανικές ιδιότητες, όπως είναι η αντοχή σε χάραξη και σε τριβή. Ωστόσο, έχουν σημειωθεί αρκετά μειονεκτήματα και ατέλειες στα οργανικά επιστρώματα που περιέχουν μικρού μεγέθους χρωστικές ουσίες. Έτσι, η αναζήτηση νέων συστημάτων οργανικών επιστρωμάτων με καλύτερες ιδιότητες και χαρακτηριστικά, οδήγησε στη χρήση νάνο-υλικών για την παρασκευή οργανικών επιστρωμάτων. Εξαιτίας των μικρών σωματιδίων, τα νάνο-υλικά παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες και η προσθήκη τους σε ένα σύστημα επικάλυψης, καθιστά δυνατή την παραγωγή ενός επιχρίσματος με πολύ καλές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, σε διάφορες μελέτες έχει υπογραμμιστεί ότι η χρήση νάνο-υλικών σε μήτρα πολυμερούς, προσφέρει στο πολυμερές σημαντικές ιδιότητες φραγμού για την προστασία από τη διάβρωση και επιδρά σημαντικά στη μείωση του σχηματισμού φλукταινών και αποκόλλησης του επιχρίσματος από το μεταλλικό υπόστρωμα. Επίσης, τα νάνο-υλικά βελτιώνουν την αντοχή των επιχρισμάτων, αφού αυτά τα μικρά σωματίδια διασκορπίζονται ομοιόμορφα στα επιστρώματα και καλύπτουν τα κενά – τις κοιλότητες που ενδεχομένως υπάρχουν στο επίστρωμα. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, αφού τα κενά είναι η κυριότερη αιτία σχηματισμού ρωγμών. Επιπλέον, τα σωματίδια αυτά, τα οποία είναι μικρότερα από 100nm, μπορούν να ενισχύσουν τη μήτρα του πολυμερούς, χωρίς να επηρεάσουν τις υπόλοιπες ιδιότητες του επιχρίσματος. Τα νάνο-σωματίδια που χρησιμοποιούνται συνήθως στα συστήματα οργανικών επιστρωμάτων είναι SiO₂, TiO₂, ZnO, Al₂O₃, Fe₂O₃ και CaCO₃.

Η αλούμινα Al₂O₃ είναι ένα από τα σκληρότερα υλικά, και όσο αφορά τα επιστρώματα χρησιμοποιείται κυρίως για να τα τροποποιήσει, προκειμένου να

βελτιωθεί η αντοχή τους στην τριβή. Όμως, η χρήση της αλούμινας ως χρωστική ουσία σε ένα σύστημα υδροδιαλυτού οργανικού επιστρώματος είναι περιορισμένη.

Ωστόσο, οι ερευνητές Dhoke και Khanna (2011) μελέτησαν ένα σύστημα αλκυδικού υδροδιαλυτού επιστρώματος, το οποίο είχε σχηματιστεί με διασπαρμένα νάνο-σωματίδια αλούμινας ως χρωστική ουσία, σε διάφορες συγκεντρώσεις. Το συγκεκριμένο επίστρωμα εφαρμόστηκε πάνω σε υπόστρωμα χάλυβα. Τα χαλύβδινα επικαλυμμένα δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα 3,5% NaCl. Η διασπορά των σωματιδίων στο σύστημα επικάλυψης μελετήθηκε με τη χρήση των τεχνικών SEM και AFM. Επιπλέον, η επίδραση της προσθήκης αυτών των νάνο-χρωστικών ουσιών στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά του επιχρίσματος, μελετήθηκε με την τεχνική της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν πέντε συστήματα. Ένα επίστρωμα χωρίς χρωστική ουσία Al_2O_3 , και 4 συστήματα με συγκέντρωση Al_2O_3 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3% αντίστοιχα. Παρά το γεγονός ότι στο αρχικό στάδιο της μελέτης και τα πέντε συστήματα επέδειξαν αποτελεσματική αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, μετά από 30 μέρες εμβάπτισης των δοκιμών σε διάλυμα 3.5% NaCl, το δοκίμιο το οποίο δεν έφερε νάνο-σωματίδια Al_2O_3 είχε αστοχήσει. Από την άλλη μεριά, τα τροποποιημένα επιχρίσματα με νάνο-σωματίδια Al_2O_3 έδειξαν καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Η καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά αυτών των επιστρωμάτων είναι εμφανής από τις τιμές της αντίστασης πόρων, οι οποίες ήταν υψηλές μετά τις 30 μέρες πειράματος, καθώς επίσης και από τις τιμές της χωρητικότητας του επιστρώματος οι οποίες δεν αυξήθηκαν τόσο όσο στο μη τροποποιημένο επίστρωμα.

Πίνακας 5.5: Μη τροποποιημένο και τροποποιημένα με νάνο-σωματίδια Al_2O_3 αλκυδικά υδροδιαλυτά επιστρώματα, μετά από μια μέρα εμβάπτισης των δοκιμών σε διάλυμα 3.5% NaCl.

Coating system	E_{ocp}	R_{po}	C_c
Neat	-0.535	2804	10.63×10^{-9}
0.05% Nano- Al_2O_3	-0.449	1261	3.66×10^{-9}
0.1% Nano- Al_2O_3	-0.175	5543	2.82×10^{-9}
0.2% Nano- Al_2O_3	-0.127	6515	2.66×10^{-9}
0.3% Nano- Al_2O_3	-0.137	7779	2.32×10^{-9}

Πίνακας 5.6: Μη τροποποιημένο και τροποποιημένα με νάνο-σωματίδια Al_2O_3 αλκυδικά υδροδιαλυτά επιστρώματα, μετά από 30 μέρες εμφάνισης των δοκιμών σε διάλυμα 3.5% NaCl.

Coating system	E_{OCP}	R_{po}	C_c
Neat	-0.620	1190	9.98×10^{-7}
0.05% Nano- Al_2O_3	-0.593	1096	11.65×10^{-9}
0.1% Nano- Al_2O_3	-0.570	2743	11.25×10^{-9}
0.2% Nano- Al_2O_3	-0.546	3836	7.77×10^{-9}
0.3% Nano- Al_2O_3	-0.539	5683	7.52×10^{-9}

Μεταξύ των τροποποιημένων επιστρωμάτων με νάνο-σωματίδια Al_2O_3 διαφορετικών συγκεντρώσεων, παρατηρείται ότι τα τροποποιημένα επιστρώματα με τις μικρότερες συγκεντρώσεις Al_2O_3 (0.05% και 0.1%) παρουσιάζουν μέτρια αντοχή στη διάβρωση. Επίσης, σημειώνεται ότι η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του επιστρώματος με 0.2% Al_2O_3 είναι καλύτερη από ότι του επιστρώματος με 0.3% Al_2O_3 . Ο πιθανότερος λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι στο επίστρωμα με 0.3% Al_2O_3 , ο αριθμός των σωματιδίων ήταν μεγάλος και σχηματίστηκε ελάττωμα στην περιοχή συσσώρευσης των σωματιδίων.

Η επίδραση των πιγμένων στη δημιουργία φλукταινών σε αλκυδικά οργανικά επιστρώματα, μελετήθηκε από τους V.S.Raja et al (1998), με τη χρήση της μεθόδου αλατονέφωσης και της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης, καθώς επίσης και με μηχανικές δοκιμές πρόσφυσης (adhesion techniques). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η συμπεριφορά δοκιμών τα οποία ήταν επικαλυμμένα με αλκυδικό επίχρισμα χωρίς πιγμένα, σε σχέση με τη συμπεριφορά δοκιμών τα οποία ήταν επικαλυμμένα με αλκυδικό επίστρωμα το οποίο περιείχε πιγμένα TiO_2 , μεγέθους 0,2 μm . Τα προς εξέταση δοκίμια τοποθετήθηκαν στο θάλαμο αλατονέφωσης. Μετά από οπτική παρατήρηση των δοκιμών μετά το τέλος του πειράματος στον θάλαμο αλατονέφωσης, σημειώθηκε ότι το αλκυδικό οργανικό επίχρισμα που περιείχε πιγμένα έφερε μεγάλο αριθμό φλукταινών αλλά σε μικρό μέγεθος. Αντίθετα, το αλκυδικό οργανικό επίστρωμα χωρίς πιγμένα έφερε στην επιφάνεια του λιγότερες σε αριθμό φλукταινες σε σχέση με το πρώτο δοκίμιο, αλλά το μέγεθος το φλукταινών ήταν πολύ μεγάλο. Το μεγάλο μέγεθος το φλукταινών που παρατηρήθηκαν στο δοκίμιο χωρίς την προσθήκη πιγμένων, λόγω της ταχείας ανάπτυξης τους, οδήγησαν σε άμεση έκθεση του μεταλλικού υποστρώματος στο περιβάλλον. Ενώ, το σύστημα που περιείχε πιγμένα και έφερε μικρές φλукταινες στην επιφάνεια του, παρέμεινε άθικτο για μεγάλο χρονικό διάστημα έκθεσης του σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.7, οι χωρητικότητες και των δύο συστημάτων των οργανικών επιστρωμάτων δεν παρουσιάζουν διαφορές πριν από την έκθεσή τους στο διαβρωτικό περιβάλλον. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι η παρουσία

του πιγμέντου δεν επηρεάζει την τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς της διαπερατότητας του επιχρίσματος. Ωστόσο, μετά την έκθεση των δοκιμών στο θάλαμο αλατονέφωσης, παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στις τιμές της χωρητικότητας των δύο συστημάτων. Σημειώνεται ότι η τιμή της χωρητικότητας του επιχρίσματος συνδέεται άμεσα με το ποσοστό του νερού που διαπερνά το επίστρωμα. Συγκεκριμένα, το σύστημα που περιέχει πιγμέντα TiO_2 , παρουσιάζει υψηλότερη χωρητικότητα σε σχέση με το σύστημα που δεν περιέχει πιγμέντα μετά από 50 ώρες πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης, ενώ μετά από 300 ώρες η χωρητικότητα του πρώτου συστήματος είναι μικρότερη από του δεύτερου. Η διαφορά αυτή στις τιμές της χωρητικότητας, στο αρχικό στάδιο του πειράματος, οφείλονται στο γεγονός ότι τα πιγμέντα TiO_2 έλκουν τα μόρια νερού (high affinity). Όμως, μετά τις 300 ώρες έκθεσης των δοκιμών στον θάλαμο αλατονέφωσης, παρατηρούνται φλύκταινες σφαιρικού σχήματος στο επίστρωμα με τα πιγμέντα TiO_2 , ενώ στο οργανικό επίστρωμα το οποίο δεν περιείχε πιγμέντα παρατηρήθηκαν φλύκταινες ημισφαιρικού σχήματος. Σύμφωνα και με προγενέστερες ερευνητικές μελέτες, οι μελετητές υποστήριξαν ότι όταν οι φλύκταινες έχουν σφαιρικό σχήμα, το νερό συσσωρεύεται μεταξύ του στρώματος ασταριού και του τελικού στρώματος του επιχρίσματος και μεταξύ των πιγμένων και του πολυμερούς. Αντίθετα, όταν οι φλύκταινες έχουν ημισφαιρικό σχήμα, τότε το νερό συσσωρεύεται στην διεπιφάνεια του επιχρίσματος με το μεταλλικό υπόστρωμα. Επιπλέον, το σύστημα του αλκυδικού επιστρώματος χωρίς πιγμέντα δεν παρουσιάζει καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα, με αποτέλεσμα να ευνοείται η ανάπτυξη των φλυκταινών και άρα να διαβρώνεται ευκολότερα το υπόστρωμα.

Πίνακας 5.7: Χαρακτηριστικά των συστημάτων αλκυδικού επιστρώματος με πιγμένο TiO_2 και χωρίς πιγμένο.

Type	Exposure time (h)	Coating thickness (μm)	f_{45} (Hz)	R_{po} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_c (F cm^{-2})
Pigmented	0	40	33	1.2×10^8	6.75×10^{-10}
		60	15	3.2×10^8	4.6×10^{-10}
	50	40	90	0.5×10^{11}	9.2×10^{-10}
		60	18	1.7×10^8	5.4×10^{-10}
	300	40	1500	2×10^5	1.3×10^{-7}
		60	250	9×10^5	0.45×10^{-7}
Unpigmented	0	40	29.97	1.63×10^8	7.04×10^{-10}
		60	10.86	3.7×10^8	3.7×10^{-10}
	50	40	51.25	0.63×10^8	6.7×10^{-10}
		60	31.87	1.95×10^8	3.6×10^{-10}
	300	40	886	2.7×10^5	1.6×10^{-7}
		60	89.65	17.6×10^5	1.2×10^{-7}

Τα οξείδια των μετάλλων χρησιμοποιούνται συχνά ως πιγμέντα των οργανικών επιστρωμάτων. Το σχήμα το πιγμένων των μεταλλικών οξειδίων επιδρά σημαντικά στις μηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των οργανικών επιστρωμάτων. Οι ερευνητές D. Vesely et al (2009) παρασκεύασαν πιγμέντα από οξείδια μετάλλων, με διαφορετικά σχήματα σωματιδίων, με σκοπό να προσδιορίσουν και να συγκρίνουν τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των υλικών αυτών, όταν συνδυαστούν με ρητίνη

εποξικού εστέρα. Στη μελέτη αυτή εξετάστηκαν οξείδια του ψευδαργύρου (ZnO) και του μαγνησίου (MgO). Τα οξείδια του ψευδαργύρου δημιουργούν προστατευτικά στρώματα μέσω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του επιστρώματος. Τα σημαντικότερο πλεονέκτημα των οξειδίων του μαγνησίου είναι εξουδετερώνουν τις όξινες ουσίες και έτσι μειώνεται η ταχύτητα της διάβρωσης.

Η ποιότητα των πιγμέντων εξαρτάται άμεσα από τις χημικές και τις φυσικές του ιδιότητες, όπως είναι η πυκνότητα, η ελαιοπροσρόφηση, η συγκέντρωση τους στο οργανικό επίστρωμα, το μέγεθος των κόκκων, το pH και η ειδική αγωγιμότητα. Σημειώνεται ότι η τιμή του pH και της ειδικής αγωγιμότητας επιδρά άμεσα στο ρυθμό της διάβρωσης. Συγκεκριμένα, το ουδέτερο pH (=7) αυξάνει το ρυθμό της διάβρωσης, ενώ για τιμές $pH > 9$, παρατηρείται μικρότερος ρυθμός διάβρωσης. Επιπλέον, όταν σημειώνονται υψηλές τιμές ειδικής αγωγιμότητας, παρατηρείται μεγαλύτερος ρυθμός διάβρωσης.

Μετά από 1100 ώρες έκθεσης των δοκιμών στον θάλαμο αλατονέφωσης παρατηρήθηκε ότι το οργανικό επίστρωμα με πιγμέντα οξειδίου του μαγνησίου παρουσίασε καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά από το οργανικό επίστρωμα με πιγμέντα οξειδίου του ψευδαργύρου. Επίσης, συγκρίνοντας τα επιστρώματα με πιγμέντα οξειδίου του ψευδαργύρου με διαφορετικά σχήματα σωματιδίων, παρατηρείται ότι την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά παρουσίασε το οργανικό επίχρισμα με σωματίδια ZnO σε τετράποδο σχήμα (tetrapod shaped) και τη χειρότερη το οργανικό επίχρισμα με σωματίδια ZnO σε πεταλοειδή σχήμα (lamellar). Αυτό οφείλεται στο ότι το οργανικό επίχρισμα με σωματίδια ZnO σε τετράποδο σχήμα (tetrapod shaped) βελτιώνει τη σκληρότητα του συστήματος και επίσης το επίχρισμα με τη συγκεκριμένη σύνθεση παρουσιάζει εξαιρετική πρόσφυση με το μεταλλικό υπόστρωμα.

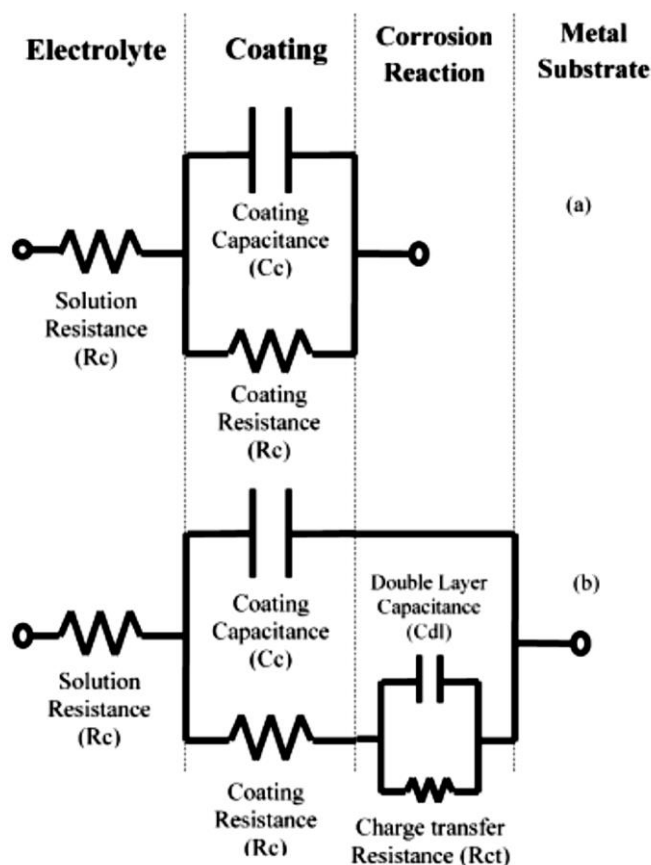
5.2 Τεχνικές Μέτρησης του ρυθμού διάβρωσης των οργανικών επιστρωμάτων

Μια από της πιο δημοφιλής χρήσης της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης είναι ο χαρακτηρισμός των προστατευτικών ιδιοτήτων των οργανικών επιστρωμάτων τα οποία εφαρμόζονται σε μέταλλα και τα καθιστούν ανθεκτικά στη διάβρωση. Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης χρησιμοποιείται από την επιστημονική κοινότητα για διάφορους λόγους, οι σημαντικότεροι είναι οι εξής:

- Ο προσδιορισμός των αλλαγών που σημειώνονται στα οργανικά επιστρώματα κατά τη διάρκεια έκθεση τους σε διαβρωτικό περιβάλλον
- Ο προσδιορισμός της διάρκειας ζωής των επιστρωμάτων

- Η ταυτοποίηση των μηχανισμών διάβρωσης που οδηγούν στην αστοχία του οργανικού επιστρώματος
- Η σύγκριση και η ταξινόμηση διάφορων συστημάτων οργανικών επιστρωμάτων με βάση τα χαρακτηριστικά τους
- Η μέτρηση της προσρόφησης νερού από το οργανικό επίστρωμα
- Η ανάπτυξη μοντέλων με σκοπό τον προσδιορισμό αποδοτικού συστήματος οργανικής επικάλυψης – μετάλλου

Επιπλέον, με την τεχνική της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης είναι εφικτό να προσδιοριστούν και να μελετηθούν οι θερμικές ιδιότητες των επιχρισμάτων, η διαπερατότητά τους από το νερό, καθώς επίσης και οι διαδικασίες φυσικής γήρανσής τους [Bierwagen et al 2003, Mansfeld 1994].



Εικόνα 5.3: Ισοδύναμα κυκλώματα για την περιγραφή της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης [Heidarian et al 2010].

5.2.1 Σύγκριση οργανικού επιστρώματος με εποξικό αστάρι και φινίρισμα πολυεστερικής ουρεθάνης με οργανικό εποξικό επίστρωμα

Οι μελετητές Hattori et al (2010) χρησιμοποίησαν την φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης προκειμένου να εξετάσουν την υποβάθμιση των ιδιοτήτων οργανικών επιστρωμάτων, μετά την έκθεση τους σε υπεριώδη ακτινοβολία (ultraviolet radiation) για 4500 ώρες. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε ένα σύστημα οργανικού επιστρώματος με εποξικό αστάρι και φινίρισμα πολυεστερικής ουρεθάνης –σύστημα PU/E- και ένα εποξικό σύστημα –σύστημα E/E- (αστάρι και φινίρισμα). Τα χαρακτηριστικά των συστημάτων των οργανικών επιστρωμάτων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.8: Χαρακτηριστικά των συστημάτων οργανικών επιχρισμάτων.

	Kind	Kind	Thickness (μm)		Colour
			Target value	Final value	
No. 1	Topcoat	Polyester-urethane	45	187.1	White Red
	Primer	Epoxy	125		
No. 2	Topcoat	Epoxy	45	174	White Red
	Primer	Epoxy	125		

Παρατηρήθηκε ότι το σύστημα PU/E δεν παρουσίασε αστοχία, σε αντίθεση με το σύστημα E/E στο οποίο σημειώθηκε έκθεση του ασταριού εξαιτίας της κιμωλίας. Σε όλα τα στάδια του πειράματος με τη βοήθεια της τεχνικής της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης προσδιορίστηκε η χωρητική συμπεριφορά του συστήματος PU/E. Αντίθετα, το σύστημα E/E παρουσίασε αντίσταση πόρων σε χαμηλές συχνότητες, γεγονός το οποίο υποδεικνύει υποβάθμιση του τελικού στρώματος (φινίρισμα) του επιχρισματος. Επιπλέον, με τη πάροδο του χρόνου σημειώθηκε μείωση της αντίστασης των πόρων, ωστόσο δεν παρατηρήθηκε διάβρωση του χαλύβδινου υποστρώματος.

5.2.2 Σύγκριση επιστρωμάτων coal tar

Οι ερευνητές Verma et al (2012) μελέτησαν τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες τεσσάρων συστημάτων τα οποία είχαν εμβαπτιστεί σε πόσιμο νερό (tap water) και σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου (3,5% NaCl). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά με την τεχνική της γραμμικής πόλωσης και την τεχνική Tafel, ενός χάλυβα χωρίς επικάλυψη και τριών συστημάτων οργανικών επιστρωμάτων, coal tar enamel, coal tar epoxy και coal tar tape.

Με τη μέθοδο Tafel προσδιορίστηκαν η ανοδική και η καθοδική σταθερά Tafel και με την τεχνική της γραμμικής πόλωσης προσδιορίστηκε η αντίσταση πόλωσης των δοκιμών. Και επομένως, υπολογίστηκε το ρεύμα διάβρωσης όλων των δοκιμών και στα δύο διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Μετά το τέλος των πειραματικών διαδικασιών και του προσδιορισμού του ρυθμού διάβρωσης των δοκιμίων και της αντίστασης πόλωσης, παρατηρήθηκε όπως ήταν αναμενόμενο, ότι το δοκίμιο που δεν έφερε επικάλυψη διαβρώθηκε έντονα μετά την έκθεση του και στα δύο διαβρωτικά περιβάλλοντα. Ωστόσο, το δοκίμιο που ήταν επικαλυμμένο με coal tar epoxy είχε εξαιρετική αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε όλες τις δοκιμές. Συγκεκριμένα, παρουσίασε χαμηλό ρυθμό διάβρωσης και υψηλή αντίσταση πόλωσης σε σύγκριση με τα υπόλοιπα συστήματα. Επομένως, καθίσταται σαφές ότι το επίχρισμα coal tar epoxy είναι ένα οικονομικό επίστρωμα με πολύ καλές ιδιότητες σε σύγκριση με τα λοιπά coal tar επιστρώματα.

5.3 Μηχανικές Ιδιότητες των Οργανικών Επιστρωμάτων

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό και τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των οργανικών επιστρωμάτων είναι πολλές. Η βέλτιστη επιλογή των μηχανικών δοκιμών είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων και εξαρτάται άμεσα από τις παραμέτρους που εφαρμόζονται. Σημειώνεται ότι για την επιλογή μιας μεθόδου, είναι απαραίτητο η μέθοδος να είναι αξιόπιστη και σύμφωνη με τα διεθνή πρότυπα. Επιπλέον, για την χρήση μιας μεθόδου, πρέπει να υπάρχουν τεχνικές για τη βαθμονόμηση της. Ακόμα, η μέθοδος πρέπει να εξασφαλίζει την επαναληψιμότητα των μετρήσεων [Loffler 1999].

Αν και η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των μηχανικών επιστρωμάτων και κατ' επέκταση η διεπιφανειακή πρόσφυση μεταξύ επιστρώματος και υποστρώματος είναι απαραίτητη ώστε να διασφαλιστεί η αξιοπιστία του οργανικού συστήματος και να προσδιοριστεί η διάρκεια ζωής του. Μέσω της θραυστομηχανικής μελετάται εκτενώς και συστηματικά η διεπιφανειακή πρόσφυση του οργανικού επιστρώματος στο μεταλλικό υποστρώμα. Οι γενικές αρχές της θραυστομηχανικής σχετίζονται άμεσα με την ενέργεια θραύσης, δηλαδή με το έργο ανά μονάδα επιφάνειας που απαιτείται για να διαχωριστεί το οργανικό επίχρισμα από το υπόστρωμα. Αυτή η παράμετρος χρησιμοποιείται ευρέως για να ποσοτικοποιηθεί η διεπιφανειακή πρόσφυση. Η διεπιφανειακή πρόσφυση ενός οργανικού επιστρώματος με το μεταλλικό υπόστρωμα εξαρτάται άμεσα από τη χημική σύσταση και τη μικροδομή των δύο επιφανειών, την ελαστικό-πλαστική συμπεριφορά τους και την ιξωδοελαστικότητα (viscoelasticity). Δύο τεχνικές μέσω των οποίων προσδιορίζεται η πρόσφυση λεπτών οργανικών επιστρωμάτων σε μεταλλικά επιστρώματα είναι το 'blister test' και 'peel test' [Sun, Wan et al 2003].

5.3.1 Προσδιορισμός πρόσφυσης μέσω της εφελκυστικής τάσης αποκόλλησης (Pull off Test)

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως από επιστημονική κοινότητα για την αξιολόγηση της ποιότητας των οργανικών επιστρώματων είναι η τεχνική πρόσφυσης που αναφέρεται ως 'pull off test'. Μέσω της τεχνικής αυτής προσδιορίζεται η κάθετη δύναμη που εφαρμόζεται σε μια συγκεκριμένη επιφάνεια του επιχρίσματος και προκαλεί την αποκόλληση του επιστρώματος από το υπόστρωμα [Ahmetli et al 2012].

Επιπλέον, στη βιβλιογραφία αναφέρεται η σχέση μέσω της οποίας προσδιορίζεται η δύναμη που απαιτείται προκειμένου να αποσπαστεί ένας άκαμπος κύλινδρος που έχει προσκολληθεί στην επιφάνεια του οργανικού επιχρίσματος με κόλλα [Kohl et al 1999]. Η σχέση για τη δύναμη 'pull off' P_c είναι η εξής:

$$P_c = \pi \cdot \alpha^2 \left(\frac{2 \cdot w_a \cdot K}{t} \right)^{1/2}$$

Όπου P_c : η κρίσιμη δύναμη 'pull off'

t : το πάχος του οργανικού επιστρώματος

w_a : το έργο πρόσφυσης 'Dupre' μεταξύ του κυλίνδρου και της κόλλας

K : το μέτρο ελαστικότητας του υλικού

α : η ακτίνα της επιφάνειας επαφής

Η παραπάνω σχέση μπορεί να τροποποιηθεί και να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της δύναμης 'pull off' σε ένα σύστημα οργανικού επιστρώματος το οποίο φέρει και ενδιάμεσο στρώμα, ως εξής:

$$P_c = \pi \cdot \alpha^2 \left(\frac{2 \cdot w_a \cdot K_t}{t^*} \right)^{1/2}$$

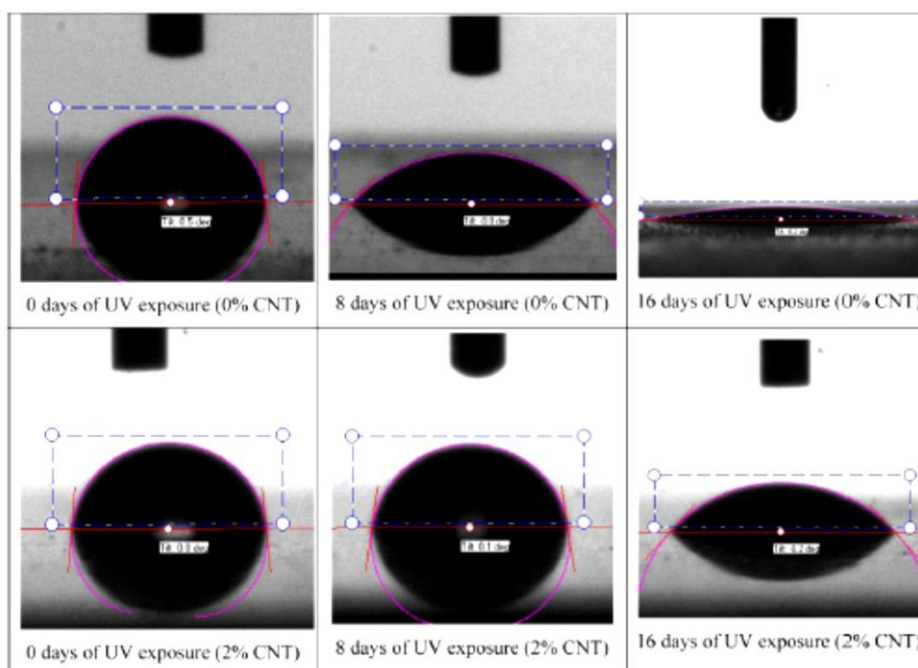
Όπου $t^* = t_t \left(1 + \frac{t_b/t_t}{K_b/K_t} \right)$, ο δείκτης t αναφέρεται στα χαρακτηριστικά του φινιρίσματος και ο δείκτης b στα χαρακτηριστικά του ενδιάμεσου στρώματος.

5.3.2 Υδροφοβικότητα οργανικών επιστρώματων

Η ικανότητα διαβροχής (wettability) αλλά και η υδροφοβικότητα (water-repellant) είναι δύο πολύ σημαντικές ιδιότητες των στερεών επιφανειών από θεωρητική και πρακτική σκοπιά. Η τεχνική της μέτρησης της γωνίας επαφής (contact angle) βασίζεται στη μέτρηση της γωνίας επαφής, δηλαδή, της γωνίας ισορροπίας ενός

υγρού πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην απεικόνιση ενός μικρού υγρού σταγονιδίου το οποίο ισορροπεί, συνήθως, σε μια οριζόντια στερεή επιφάνεια. Μέσω της απεικόνισης αυτής, η στερεή επιφάνεια, εν προκειμένω η επιφάνεια ενός οργανικού επιστρώματος, μπορεί να προσδιοριστεί ως υδρόφοβη (απωθεί το νερό) ή υδρόφιλη (έλκει το νερό). Όταν παρατηρούνται μικρές γωνίες επαφής μεταξύ του σταγονιδίου και της επιφάνειας του οργανικού επιστρώματος (υψηλή ενέργεια επιφάνειας), τότε θεωρείται ότι το επίχρισμα μπορεί να απορροφήσει περισσότερο υγρό και επομένως, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού διάβρωσης και υποβάθμιση του συστήματος του οργανικού επιστρώματος [Nakajima et al 2001].

Οι ερευνητές Asmatulu et al (2011) εξέτασαν τη συμπεριφορά σε επιταχυνόμενη γήρανση με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας UV ενός συστήματος οργανικού επιστρώματος στο οποίο είχε γίνει προσθήκη νάνο - ανθρακονημάτων (multi wall carbon nanotubes)–MWCNTs. Συγκεκριμένα, μελέτησαν την υδροφοβικότητα των επιχρισμάτων σε διάφορα στάδια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο. Παρατήρησαν, ότι τα επιχρίσματα τα οποία περιείχαν MWCNTs επέδειξαν πιο υδρόφοβη συμπεριφορά από εκείνα που δεν περιείχαν, μετά από ίδιο χρόνο πειράματος. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται οι απεικονίσεις που προέκυψαν από τις μετρήσεις υδροφοβικότητας των εξεταζόμενων οργανικών επιστρωμάτων.



Εικόνα 5.4: Γωνίες επαφής των επιστρωμάτων με 0% και 2% MWCNTs. Η υδροφοβικότητα της επιφάνειας των εξεταζόμενων επιχρισμάτων μειώνεται μετά την έκθεση τους στον κλιματικό θάλαμο.

Βιβλιογραφία 5^{ου} Κεφαλαίου

- Ahmetli, Gulnare. Deveci, Huseyin. et al. 2012. 'Coating mechanical and thermal properties of epoxy toluene oligomer modified epoxy resin/ sepiolite composites'. Progress in Organic Coatings. 75: 97-105.
- Asmatulu, R. Manhmud, G.A. et al. 2011. 'Effects of UV degradation on surface hydrophobicity, crack, and thickness of MWCNT-based nanocomposite coating'. Progress in Organic Coatings. 72:553-561.
- Bierwagen G. et al. 2003. 'EIS studies of coated metals in accelerated exposure'. Progress in Organic Coatings. 46: 148-157.
- Bierwagen, Gordon P. et al 2000. 'Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance – thermal cycling testing'. Progress in Organic Coatings. 39:67-78.
- Dhoke, Shailesh K. Khanna, A.S. 2011. 'Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study of nano-alumina modified alkyd based waterborne coatings'. Progress in Organic Coatings. 74:92-99.
- Diaz, I. Chico, B. et al. 2010. 'Corrosion resistance of new epoxy-siloxane hybrid coatings. A laboratory study'. Progress in Organic Coatings. 69: 278-286.
- Fedrizzi, L. et al. 2003. 'Assessment of protective properties of organic coatings by thermal cycling'. Progress in Organic Coatings. 48: 271-280.
- Hattori Masanori. et al. 2010. 'EIS study on degradation of polymer-coated steel under ultraviolet radiation'. Corrosion Science. 52: 2080-2087.
- Heidarian, M. et al. 2010. 'Characterization of structure and corrosion resistivity of polyurethane/organoclay nanocomposite coatings prepared through an ultrasonication assisted process'. Progress in Organic Coatings. 68: 180-188.
- Kohl, James G. Singer, Irwin L. 1999. 'Pull off behavior of epoxy bonded to silicone duplex coatings'. Progress in Organic Coatings. 36:15-20.

- Li, J. Jeffcoate, C.S. Bierwagen G.P. et al.1998. 'Thermal Transition Effects and Electrochemical properties in Organic Coatings: Part 1- Initial Studies on Corrosion Protective Organic Coatings'. Corrosion Science Section.
- Loffler. F. 1999. 'Methods to investigate mechanical properties of coatings'. Thin Solid Films. 339: 181-186.
- MansFeld, F. 1994. 'Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings'. Journal of Applied Electrochemistry 25:187-202.
- Nakajima, Akira. Hashimoto, Kazuhito. et al 2001. 'Recent Studies on Super-Hydrophobic Films'. Monatshefte fur Chemie. 132:31-41.
- Perrin F. X. et al. 2001. 'Evaluation of accelerated weathering tests for three paint systems: a comparative study of their aging behaviour'. Polymer Degradation and Stability. 72: 115-124.
- Raja, V.S. et al. 1998. 'Evaluation of blistering performance of pigmented and unpigmented alkyd coatings using electrochemical impedance spectroscopy'. Surface & Coatings Technology. 107:1-11.
- Sun, Z. Wan, Kai-Tak. et al. 2003. 'A theoretical and numerical study of thin film delamination using the pull off test'. International Journal of Solids and Structure. 41: 717-730.
- Vesely D. et al. 2009. 'Properties of organic coatings depending on chemical composition and structure of pigment particles'. Surface & Coatings Technology. 204: 2032-2037.
- Verma, P. C. et al. 2012. 'STUDY OF CORROSION BEHAVIOR OF COAL TAR POLYMERS COATED SYSTEM IN DIFFERENT CORROSIVE ENVIRONMENTS'. International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET). Volume 3, Issue 1, pp.187-203.
- Yang, X. F. et al. 2002. 'Blistering and degradation of polyurethane coating under different accelerated weathering tests'. Polymer Degradation and Stability. 77:103-109.
- Zhu Yanfang et al. 2010. 'EIS study failure process of two polyurethane composite coatings'. Progress in Organic Coatings. 69:7-11.

B) Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 6: Παρουσίαση Πειραματικής Διάταξης

6.1 Συστήματα οργανικών επιστρωμάτων

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη 5 χαρακτηριστικών αντιδιαβρωτικών οργανικών επιστρωμάτων που χρησιμοποιούνται ευρέως σε ναυπηγικές εφαρμογές. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκαν 3 βασικές χημικές συνθέσεις οργανικών επιστρωμάτων, οι οποίες συναντώνται σε εφαρμογές πλοίων. Συγκεκριμένα, οι βαφές που επιλέχθηκαν είναι η εξής:

- Αλκυδικές Βαφές
- Εποξικές Βαφές & Βαφές Πολυουρεθάνης
- Βαφές Υφάλων Πλοίων (Marine Antifouling Coatings)

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των 5 συστημάτων οργανικών επιχρισμάτων που μελετήθηκαν, καθώς και του μεταλλικού υποστρώματος κοινού ναυπηγικού χάλυβα τύπου Grade A.

Τα συστήματα οργανικών επιστρωμάτων είναι τα εξής:

- **Σύστημα 1:** χρώμα λευκό, αποτελούμενο από αλκυδικό αστάρι (primer) και αλκυδικό φινίρισμα (topcoat).
- **Σύστημα 2:** χρώμα πράσινο, αποτελούμενο από χλωριωμένο αλκυδικό αστάρι και τελικό φινίρισμα (topcoat).
- **Σύστημα 3:** χρώμα λευκό, αποτελούμενο από εποξική ρητίνη, ως αστάρι, και φινίρισμα πολυουρεθάνης (topcoat).
- **Σύστημα 4:** χρώμα κόκκινο, αντιρρυπαντικό (antifouling) επίστρωμα, για ναυπηγικές εφαρμογές. Το συγκεκριμένο σύστημα αποτελείται από το αστάρι (primer), ένα ενδιάμεσο στρώμα (intermediate) και το τελικό φινίρισμα (topcoat). Το αστάρι και το intermediate είναι εποξικής σύστασης, δύο συστατικών (2 pack coating), δηλαδή το καθένα αποτελείται από τη βάση και το σκληρυντή, τα οποία αναμειγνύονται τη στιγμή της εφαρμογής.
- **Σύστημα 5:** χρώμα λευκό, αποτελούμενο από εποξική ρητίνη, ως αστάρι, και φινίρισμα ασπαρτικής πολυουρεθάνης (topcoat).

Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά κοινού ναυπηγικού χάλυβα Grade A.

Grade A							
Χημική Σύσταση (%)	C	Mn	Si	Cr	Ni	S	P
	0.23	0.575	-	-	-	0.04	0.035
Στατική αντοχή εφελκυσμού σ_{TS} (MPa)	400-490						
Όριο διαρροής σ_y (MPa)	235						
Επιμήκυνση Θραύσεως, ϵ_f (%)	21						

Σημειώνεται ότι, τα δοκίμια που εξετάστηκαν προήλθαν από πείραμα επιταχυνόμενης γήρανσης με συγκεντρωμένη ηλιακή ακτινοβολία (sun test 6h 100°C) και από πείραμα επιταχυνόμενης γήρανσης με προσομοίωση μέρας-νύχτας (900h solar simulation). Τα πειράματα αυτά, διεξήχθησαν στο πλαίσιο εκπόνησης της Διδακτορικής Διατριβής της Ευαγγελίας Κιοσίδου, Υποψήφια Διδάκτορας της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π..

Συνολικά εξετάζονται 23 δοκίμια. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η συμπεριφορά των δοκιμών:

- Στον κλιματικό θάλαμο, για 240 ώρες – 30 κύκλους, 1 δοκιμίου από κάθε σύστημα μετά από ‘solar simulation’ 900 ωρών.
- Επίσης, εξετάζεται η συμπεριφορά στον θάλαμο αλατονέφωσης, 1 δοκιμίου από κάθε σύστημα μετά από ‘solar simulation’ 900 ωρών και 1 δοκιμίου από κάθε σύστημα μετά από ‘sun test’, για 720 ώρες - 90 κύκλους.
- Επιπλέον, εξετάζεται η συμπεριφορά στον κλιματικό θάλαμο 1 δοκιμίου από κάθε σύστημα μετά από ‘solar simulation’ 900 ωρών και 240 ώρες στον κλιματικό θάλαμο, σε θερμικό κύκλο 20 ημερών.
- Τέλος, εξετάζεται η συμπεριφορά μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα 3,5 % NaCl- immersion test, 1 δοκιμίου από τα συστήματα 1,3 και 5 μετά από ‘sun test’.

Σημειώνεται πως οι αλλαγές που παρατηρούνται σε κάθε δοκίμιο συγκρίνονται με την αρχική κατάσταση κάθε δοκιμίου (χρησιμοποιείται ένα δοκίμιο από κάθε σύστημα, ως αναφορά - συνολικά 5 δοκίμια αναφοράς). Στον Πίνακα 6.2, παρουσιάζονται αναλυτικά τα δοκίμια που εξετάστηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

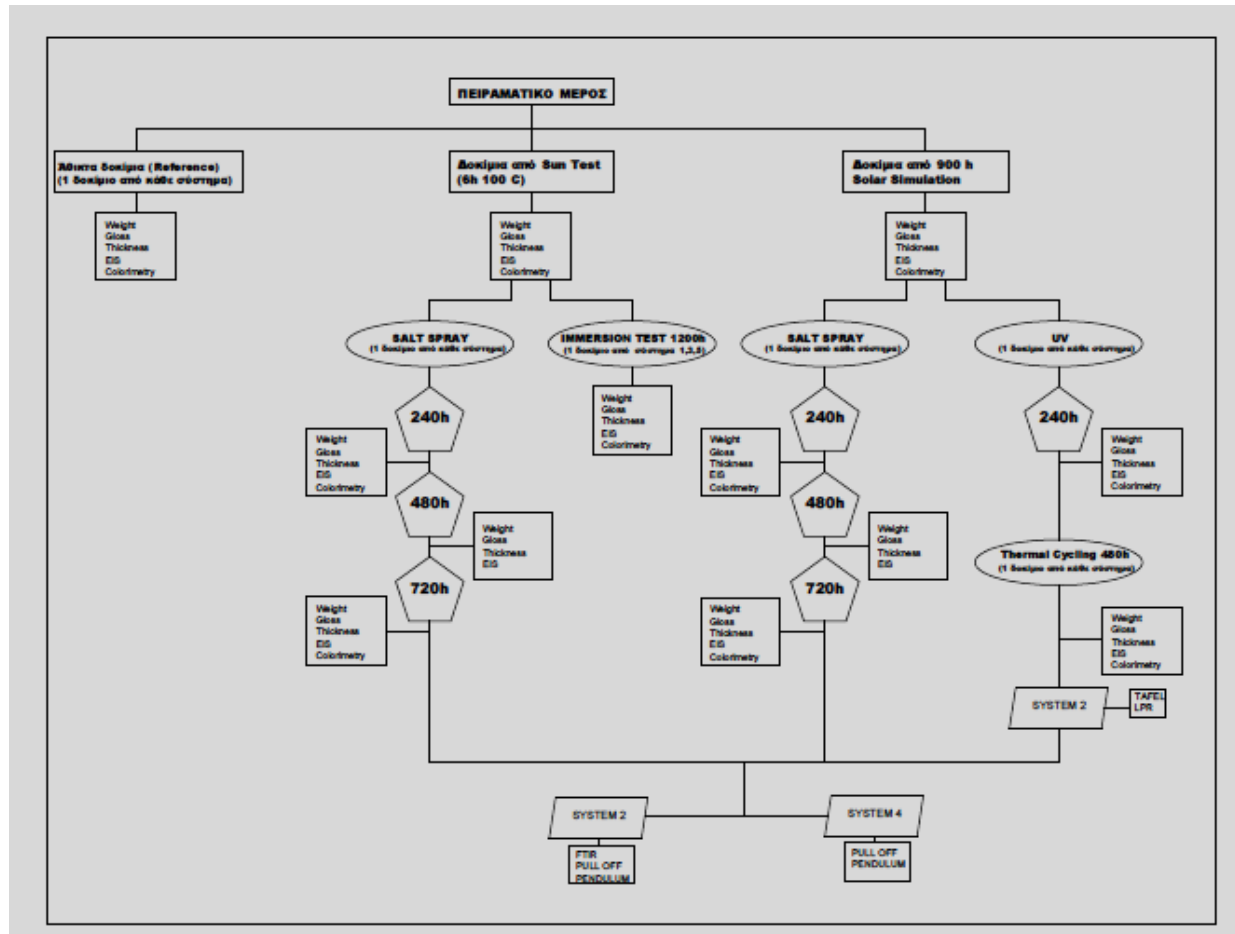
Μετά το τέλος προαναφερθέντων δοκιμών, αλλά και κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μετά την ολοκλήρωση συγκεκριμένου αριθμού κύκλων, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας της Σχολής

Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ διάφορες μετρήσεις, ώστε να προσδιοριστούν, να μελετηθούν και να αξιολογηθούν τα χαρακτηριστικά των οργανικών επιστρωμάτων. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν τεχνικές μέτρησης του ρυθμού διάβρωσης των δοκιμίων, μηχανικές δοκιμές, μετρήσεις χρώματος (colorimetry), μετρήσεις στιλπνότητας (gloss), μετρήσεις πάχους και μετρήσεις βάρους των δοκιμίων.

Πίνακας 6.2 : Δοκίμια προς εξέταση.

Δοκίμια Αναφοράς -Reference		Θάλαμος Αλατονέφωσης		Κλιματικός Θάλαμος		Thermal Cycling		Immersion Test	
Δοκίμια	1 δοκίμιο από κάθε σύστημα	Δοκίμια (μετά από sun test)	1 δοκίμιο από κάθε σύστημα	Δοκίμια (μετά από solar simulation 900 ώρες)	1 δοκίμιο από κάθε σύστημα	Δοκίμια (μετά από solar simulation 900 ώρες και 240 ώρες στον κλιματικό θάλαμο)	1 δοκίμιο από κάθε σύστημα	Δοκίμια (μετά από sun test)	1 δοκίμιο από τα συστήματα 1,3,5
		Δοκίμια (μετά από solar simulation 900 ώρες)	1 δοκίμιο από κάθε σύστημα						
		Χρόνος Πειράματος	720 ώρες	Χρόνος Πειράματος	240 ώρες	Χρόνος Πειράματος	480 ώρες	Χρόνος Πειράματος	1200 ώρες

Πίνακας 6.3 : Διαγραμματική Αναπαράσταση του Πειραματικού Μέρους.



6.2 Μέθοδοι Επιταχυνόμενης Γήρανσης

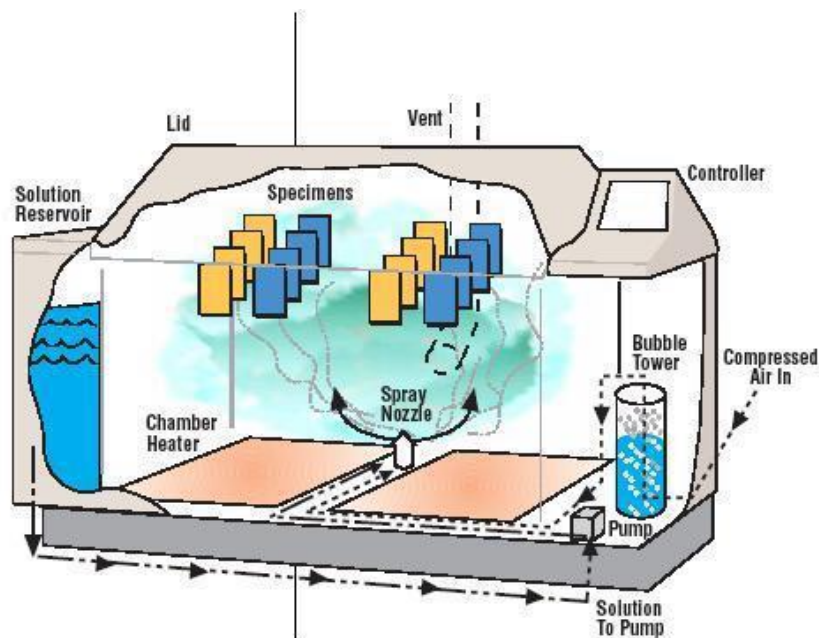
6.2.1 Θάλαμος Αλατονέφωσης

Στην παρούσα διπλωματική εργασία υιοθετήθηκε το πρότυπο ISO 14993 (2001).

Στη συνέχεια περιγράφονται οι συνθήκες αλατονέφωσης – ξήρανσης - υγρασίας στις οποίες εκτίθενται τα δοκίμια.

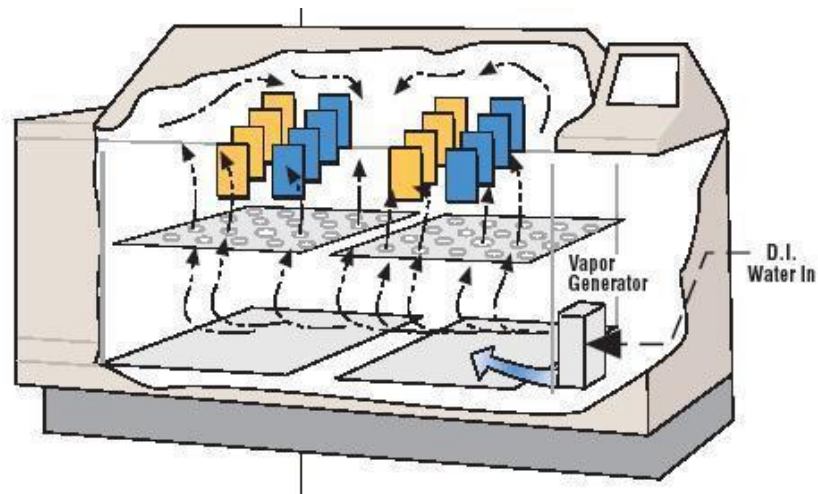
Αλατονέφωση: Ο θάλαμος λειτουργεί ως συμβατική διάταξη αλατονέφωσης:

- Ο συμπιεσμένος αέρας υγροποιείται περνώντας από τη στήλη φυσαλίδων (bubble tower) κατά τη διαδρομή του προς το ακροφύσιο ψεκασμού.
- Από την εσωτερική δεξαμενή (reservoir) αντλείται διαβρωτικό διάλυμα και μεταφέρεται στο ακροφύσιο ψεκασμού, όπου γίνεται ανάμειξη με το συμπιεσμένο αέρα.
- Το ακροφύσιο ψεκασμού ατμοποιεί το διάλυμα και τον αέρα και δημιουργείται νέφος διάβρωσης.
- Η θερμοκρασία του θαλάμου διατηρείται από τους θερμοστάτες του θαλάμου (chamber heaters).



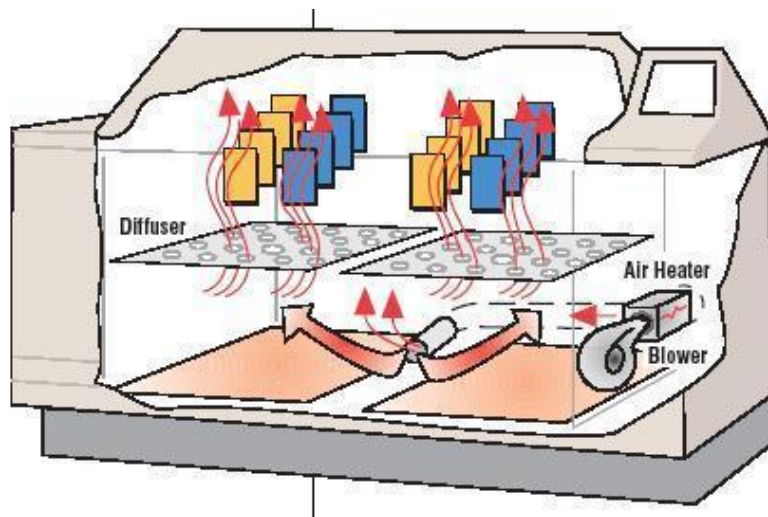
Εικόνα 6.1: Συνθήκες Αλατονέφωσης στο Θάλαμο.

Ξήρανση: Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, ο συμπιεστής αέρα οδηγεί τον αέρα σε ένα θερμοστάτη αέρος του θαλάμου. Με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται συνθήκες χαμηλής υγρασίας στο εσωτερικό του θαλάμου.



Εικόνα 6.2: Συνθήκες Ξήρανσης στο Θάλαμο.

Υγρασία: Ο θάλαμος διατηρείται στο 100% της σχετικής υγρασίας παρέχοντας ατμό νερού στο θάλαμο.



Εικόνα 6.3: Συνθήκες Υγρασίας στο θάλαμο.

6.2.1.1 Τεχνικά Χαρακτηριστικά Θαλάμου

Ο θάλαμος αλατονέφωσης που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη διπλωματική είναι ο Q FOG CCT1100, της εταιρίας Q Panel και έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Ονομαστικό μέγεθος 1100lt
- Χωρητικότητα με υγρό 1103lt
- Χωρητικότητα χωρίς υγρό 857lt

Ο θάλαμος αποτελείται από τα εξής:

1. Πίνακας ελέγχου: πίνακας στο οποίο εμφανίζονται οι συνθήκες λειτουργίας του θαλάμου.
2. Δοχείο διαλύματος άλατος: το δοχείο έχει χωρητικότητα 120 lt διαλύματος.
3. Στήλη φυσαλίδων (bubble tower): η συγκεκριμένη διάταξη χρησιμοποιείται ώστε να εξασφαλιστεί κορεσμός του αέρα πριν φτάσει στο ακροφύσιο εκνέφωσης.
4. Γεννήτρια ατμού: όταν ο θάλαμος λειτουργεί σε συνθήκες υγρασίας, στο θάλαμο διατηρείται 100% σχετική υγρασία από τους ατμούς.
5. Συμπιεστή αέρα: ενεργοποιείται κατά τη διάρκεια της λειτουργίας ξήρανσης, ώστε να μεταφέρεται αέρας δωματίου στο θάλαμο.
6. Εναλλάκτης θερμότητας: όταν απαιτείται περιβάλλον υψηλότερο του εργαστηρίου, τότε ενεργοποιείται ο εναλλάκτης θερμότητας και εξασφαλίζεται ροή αέρα από τον συμπιεστή στον εναλλάκτη.
7. Θερμικές Πλάκες: οι δύο πλάκες είναι τοποθετημένες στον πυθμένα του θαλάμου και χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια της αλατονέφωσης. Ακόμα, ενεργοποιούνται και κατά τη λειτουργία της ξήρανσης, ώστε να διατηρείται η επιθυμητή θερμοκρασία θαλάμου.

6.2.1.2 Πρότυπο ISO 14993: 2001

Η πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας έγινε με βάση το πρότυπο ISO 14993. Το πρότυπο ISO 14993 αναφέρεται στη 'Διάβρωση μετάλλων και κραμάτων – Επιταχυνόμενη δοκιμή που περιλαμβάνει κυκλική έκθεση σε συνθήκες αλατονέφωσης, ξηρότητας και υγρασίας.

Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε είναι διάλυμα NaCl 5%. Ο κύκλος περιλαμβάνει τρία στάδια, τα οποία είναι αλατονέφωση, ξήρανση, υγρασία. Ο συνολικός χρόνος κάθε κύκλου είναι 8 ώρες και αποτελείται από τρία βήματα: 2 ώρες αλατονέφωση, 4 ώρες συνθήκες ξήρανσης, 2 ώρες συνθήκες υγρασίας.

Πίεση αέρα : 70 PSI

Παροχή διαλύματος: 1ml/hour

pH διαλύματος=7 (ουδέτερο διάλυμα)

Πίνακας 6.4: Συνθήκες θαλάμου αλατονέφωσης.

1	Salt mist Conditions	
	(1) Temperature	35°C ± 2 °C
	(2) Salt solution	5% NaCl solution
2	'Dry' Conditions	
	(1) Temperature	60°C ± 2 °C
	(2) Relative humidity	<30% RH
3	'Wet' Conditions	
	(1) Temperature	50°C ± 2 °C
	(2) Relative humidity	>95% RH
4.	Period and content of a single exposure cycle	Total period 8 hours Salt spray mist 2 h 'Dry' Conditions 4 h 'Wet' Conditions 2 h

6.2.1.3 Προετοιμασία δοκιμών

Στον θάλαμο της αλατονέφωσης τοποθετήθηκαν 5 δοκίμια (ένα από κάθε σύστημα), τα οποία αρχικά είχαν υποβληθεί σε sun test και 5 δοκίμια (ένα από κάθε σύστημα), τα οποία αρχικά είχαν υποβληθεί σε solar simulation. Οι διαστάσεις των δοκιμών που εξετάστηκαν ήταν : 10x10x0,4 cm.

Σημειώνεται ότι τα δοκίμια τα οποία είναι κατασκευασμένα από χάλυβα τύπου Grade A, πριν επικαλυφθούν με το κάθε οργανικό επίστρωμα είχαν υποβληθεί σε διεργασία αμμοβολής, κλίμακας SA 2 ½, η οποία αντιστοιχεί σε τραχύτητα RA=6,5-7μm.

Τα δοκίμια πριν τοποθετηθούν στο θάλαμο αλατονέφωσης, είχαν καλυφθεί με ειδική μονωτική ταινία της εταιρίας 3M (χρήση για υψηλές θερμοκρασίες), η οποία προστατεύει τις ακμές και την πίσω πλευρά των δοκιμών από τη διάβρωση.

Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν 720 ώρες= 90 κύκλοι

Σημειώνεται ότι τα δοκίμια εξετάζονταν κάθε 240 ώρες, δηλαδή μετά την ολοκλήρωση 30 κύκλων. Μετά την ολοκλήρωση του κάθε πειράματος, τα δοκίμια ξεπλένονταν με απεσταγμένο νερό και στεγνώνονταν.



Εικόνα 6.4: Δοκίμια στο θάλαμο αλατονέφωσης, πριν την έναρξη των πειραμάτων, 1 δοκίμιο από κάθε σύστημα μετά από ‘sun test’ και 1 δοκίμιο από κάθε σύστημα μετά από 900 ώρες ‘solar simulation’. Τα δοκίμια είναι τοποθετημένα από αριστερά προς τα δεξιά ως εξής: σύστημα 2 - χλωριωμένο αλκυδικό (πράσινο), σύστημα 1 - αλκυδικό (άσπρο), σύστημα 4 – antifouling (κόκκινο), σύστημα 3 – εποξική ρητίνη ως αστάρι και φινίρισμα πολυουρεθάνης (άσπρο) και σύστημα 5 – εποξική ρητίνη ως αστάρι και φινίρισμα ασπαρτικής πολυουρεθάνης (άσπρο).

6.2.2 Κλιματικός Θάλαμος

6.2.2.1 Τεχνικά Χαρακτηριστικά Θαλάμου

Ο κλιματικός θάλαμος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία για την πραγματοποίηση των πειραμάτων επιταχυνόμενης γήρανσης είναι ο ημιβιομηχανικός θάλαμος ελέγχου τεχνητής γήρανσης υλικών, τύπου ACS Global Test System 600, της εταιρίας Angelantoni. Συγκεκριμένα ο θάλαμος εκπέμπει πολύ έντονη υπεριώδη ακτινοβολία UVC (100-280nm) και UVB (280-315nm).



Εικόνα 6.5: Ημιβιομηχανικός Κλιματικός θάλαμος τύπου ACS Global Test System 600, εξοπλισμός του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών.

6.2.2.2 Πρότυπο

Η πειραματική διαδικασία έγινε με βάση το πρότυπο ASTM G 154-06. Οι συνήθεις συνθήκες έκθεσης των προς εξέταση δοκιμίων, σύμφωνα με το συγκεκριμένο πρότυπο, συνοψίζονται στον Πίνακα 6.4.

Πίνακας 6.5: Προτεινόμενες πρότυπες συνθήκες έκθεσης δοκιμών (ASTM G 154-06).

Cycle	Lamp	Typical Irradiance	Approximate Wavelength	Exposure Cycle
1	UVA-340	0.77 W/m ² /nm	340 nm	8 h UV at 60 (± 3) °C Black Panel Temperature; 4 h Condensation at 50 (± 3) °C Black Panel Temperature
2	UVB-313	0.63 W/m ² /nm	310 nm	4 h UV at 60 (± 3) °C Black Panel Temperature; 4 h Condensation at 50 (± 3) °C Black Panel Temperature
3	UVB-313	0.44 W/m ² /nm	310 nm	8 h UV at 70 (± 3) °C Black Panel Temperature; 4 h Condensation at 50 (± 3) °C Black Panel Temperature
4	UVA-340	1.35 W/m ² /nm	340 nm	8 h UV at 70 (± 3) °C Black Panel Temperature; 4 h Condensation at 50 (± 3) °C Black Panel Temperature
5	UVB-313	0.55 W/m ² /nm	310 nm	20 h UV at 80 (± 3) °C Black Panel Temperature; 4 h Condensation at 50 (± 3) °C Black Panel Temperature
6	UVA-340	1.35 W/m ² /nm	340 nm	8 h UV at 60 (± 3) °C Black Panel Temperature; 4 h Condensation at 50 (± 3) °C Black Panel Temperature.
7	UVA-340	1.35 W/m ² /nm	340 nm	8 h UV at 60 (± 3) °C Black Panel Temperature; 0.25 h water spray (no light), temperature not controlled; 3.75 h condensation at 50 (± 3) °C Black Panel Temperature
8	UVB-313	28 W/m ²	270 to 700 nm	8 h UV at 70 (± 3) °C Black Panel Temperature; 4 h Condensation at 50 (± 3) °C Black Panel Temperature

Συγκεκριμένα, επιλέχθηκε ο κύκλος 2 του παραπάνω πίνακα ο οποίος συνιστάται για τη μελέτη οργανικών επιστρωμάτων.

Πίνακας 6.6: Συνθήκες κλιματικού θαλάμου.

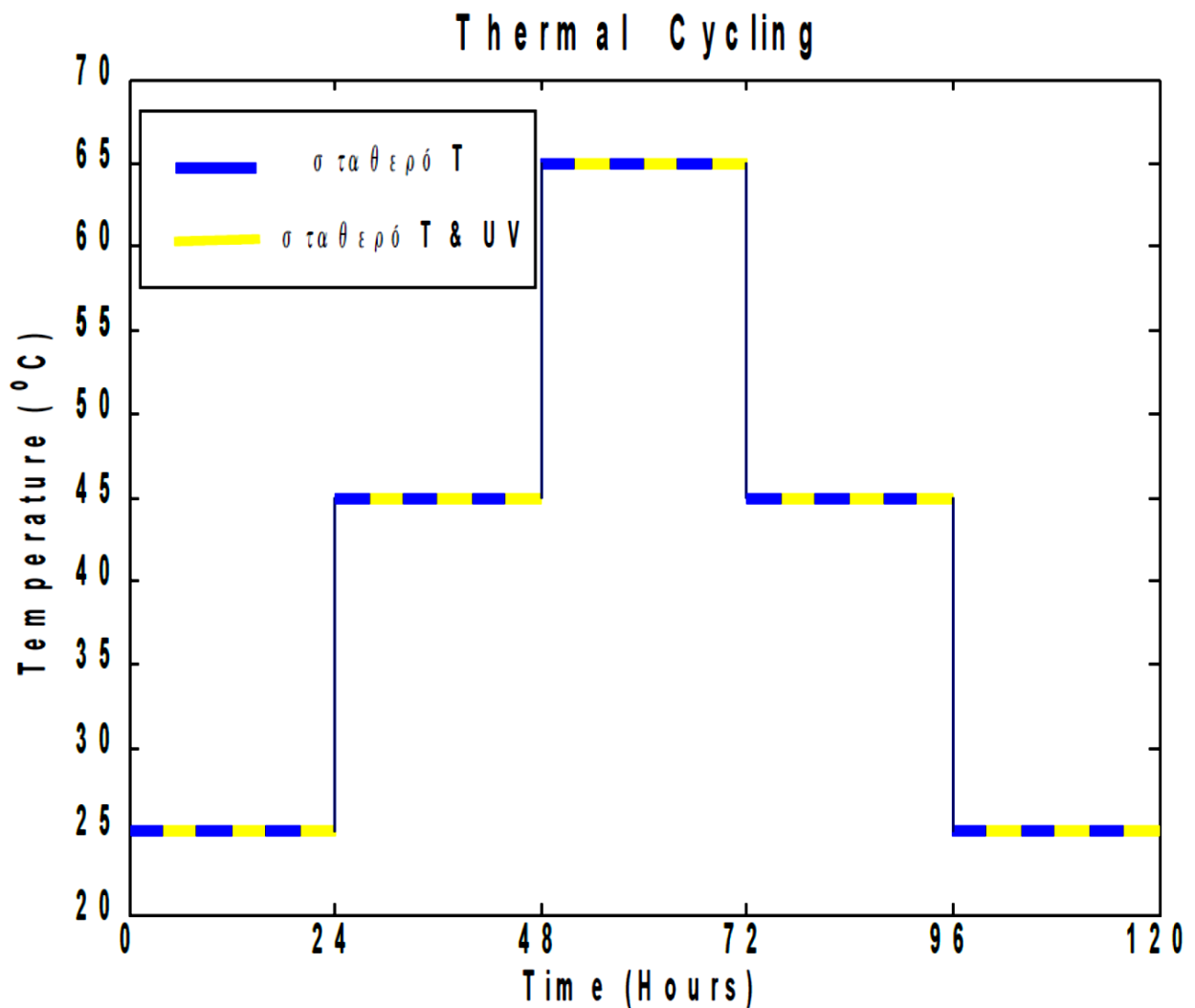
1.	Αναπαράσταση 'ημέρας' και ξηρής ατμόσφαιρας	
	(1) Θερμοκρασία	60(± 3) °C
	(2) Λάμπα UV	ON
	(3) Χρόνος	4 hours
2.	Αναπαράσταση 'νύχτας' και υγρής ατμόσφαιρας	
	(1) Θερμοκρασία	50(± 3) °C
	(2) Λάμπα UV	OFF
	(3) Χρόνος	4 hours

6.2.2.3 Θερμικός Κύκλος (Thermal Cycling)

Μια ακόμα τεχνική επιταχυνόμενης γήρανσης που προτείνεται στη βιβλιογραφία, για τη μελέτη των οργανικών επιστρωμάτων, και έχει αναλυθεί στην αντίστοιχη παράγραφο, είναι ο *θερμικός κύκλος*. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μετά από σύγκριση των θερμικών κύκλων που προτείνονται και αξιοποιώντας τον κλιματικό θάλαμο επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί ο θερμικός κύκλος που περιγράφεται στον Πίνακα 6.7.

Πίνακας 6.7: Συνθήκες Θερμικού Κύκλου Περιόδου 120 ωρών (=5 ημέρες).

	Στάδιο 1 (Ημέρα 1^η)	Στάδιο 2 (Ημέρα 2^η)	Στάδιο 3 (Ημέρα 3^η)	Στάδιο 4 (Ημέρα 4^η)	Στάδιο 5 (Ημέρα 5^η)
α)	Θερμοκρασία: 25 (\pm 3) °C Λάμπα: OFF Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 45 (\pm 3) °C Λάμπα: OFF Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 65 (\pm 3) °C Λάμπα: OFF Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 45 (\pm 3) °C Λάμπα: OFF Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 25 (\pm 3) °C Λάμπα: OFF Χρόνος: 4 ώρες
β)	Θερμοκρασία: 25 (\pm 3) °C Λάμπα: ON Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 45 (\pm 3) °C Λάμπα: ON Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 65 (\pm 3) °C Λάμπα: ON Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 45 (\pm 3) °C Λάμπα: ON Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 25 (\pm 3) °C Λάμπα: ON Χρόνος: 4 ώρες
γ)	Θερμοκρασία: 25 (\pm 3) °C Λάμπα: OFF Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 45 (\pm 3) °C Λάμπα: OFF Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 65 (\pm 3) °C Λάμπα: OFF Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 45 (\pm 3) °C Λάμπα: OFF Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 25 (\pm 3) °C Λάμπα: OFF Χρόνος: 4 ώρες
δ)	Θερμοκρασία: 25 (\pm 3) °C Λάμπα: ON Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 45 (\pm 3) °C Λάμπα: ON Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 65 (\pm 3) °C Λάμπα: ON Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 45 (\pm 3) °C Λάμπα: ON Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 25 (\pm 3) °C Λάμπα: ON Χρόνος: 4 ώρες
ε)	Θερμοκρασία: 25 (\pm 3) °C Λάμπα: OFF Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 45 (\pm 3) °C Λάμπα: OFF Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 65 (\pm 3) °C Λάμπα: OFF Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 45 (\pm 3) °C Λάμπα: OFF Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 25 (\pm 3) °C Λάμπα: OFF Χρόνος: 4 ώρες
στ)	Θερμοκρασία: 25 (\pm 3) °C Λάμπα: ON Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 45 (\pm 3) °C Λάμπα: ON Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 65 (\pm 3) °C Λάμπα: ON Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 45 (\pm 3) °C Λάμπα: ON Χρόνος: 4 ώρες	Θερμοκρασία: 25 (\pm 3) °C Λάμπα: ON Χρόνος: 4 ώρες



Εικόνα 6.6: Θερμικός Κύκλος.

6.2.2.4 Προετοιμασία δοκιμών

Στον κλιματικό θάλαμο τοποθετήθηκαν 5 δοκίμια (ένα από κάθε σύστημα), τα οποία αρχικά είχαν υποβληθεί σε 'solar simulation'. Οι διαστάσεις των δοκιμών που εξετάστηκαν ήταν : 10x10x0,4 cm.

Σημειώνεται ότι τα δοκίμια τα οποία είναι κατασκευασμένα από χάλυβα τύπου Grade A, πριν επικαλυφθούν με το κάθε οργανικό επίστρωμα είχαν υποβληθεί σε διεργασία αμμοβολής, κλίμακας SA 2 ½, η οποία αντιστοιχεί σε τραχύτητα RA=6,5-7μm.

Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν 240 ώρες= 30 κύκλοι.

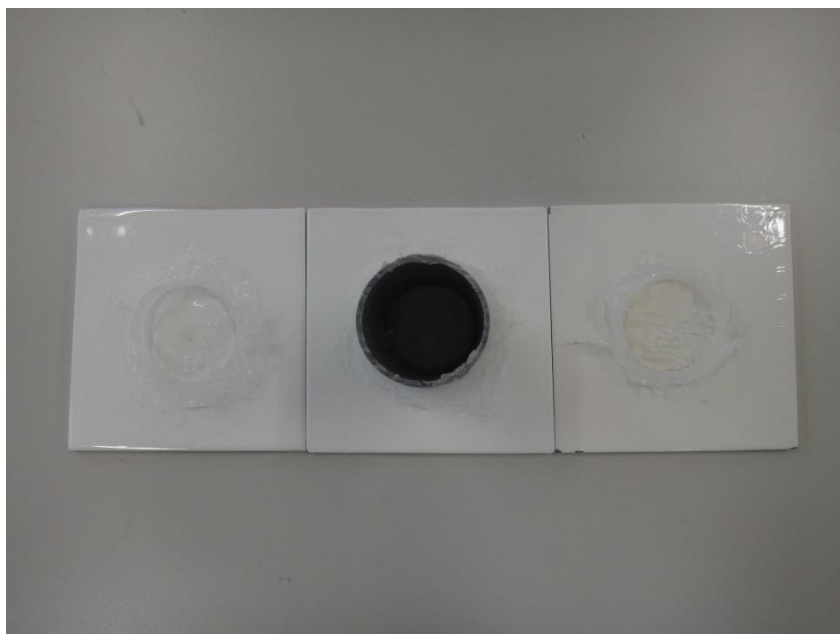
Η διάρκεια των πειραμάτων του thermal Cycling ήταν 480 ώρες= 4 κύκλοι.



Εικόνα 6.7: Δοκίμια στον κλιματικό θάλαμο πριν την έναρξη των πειραμάτων. Στον κλιματικό θάλαμο τοποθετήθηκε 1 δοκίμιο από κάθε σύστημα (5 συνολικά), τα οποία προήλθαν από 900 ώρες ‘solar simulation’.

6.2.3 Εμβάπτιση δοκιμίων σε διάλυμα 3.5% NaCl - Immersion Test

Επιλέχθηκε 1 δοκίμιο από τα συστήματα 1, 3, 5, ώστε να εμβαπτιστεί σε διάλυμα 3,5% NaCl σε συνθήκες περιβάλλοντος. Στα προς εξέταση δοκίμια κολλήθηκε με υδατοστεγή σιλικόνη ένας μικρός κύλινδρος από PVC, διαμέτρου $D=4\text{cm}$, δηλαδή η εκτιθέμενη επιφάνεια του δοκιμίου στο διάλυμα ήταν $A=12,56\text{cm}^2$. Ο όγκος του κυλίνδρου είναι $V=65\text{ml}$. Η πειραματική διάταξη φαίνεται στην Εικόνα 6.9.



Εικόνα 6.9: Δοκίμια μετά το τέλος του πειράματος εμφάνισης δοκιμών.

6.3 Τεχνικές Μέτρησης Ρυθμού Διάβρωσης

6.3.1 Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης - EIS

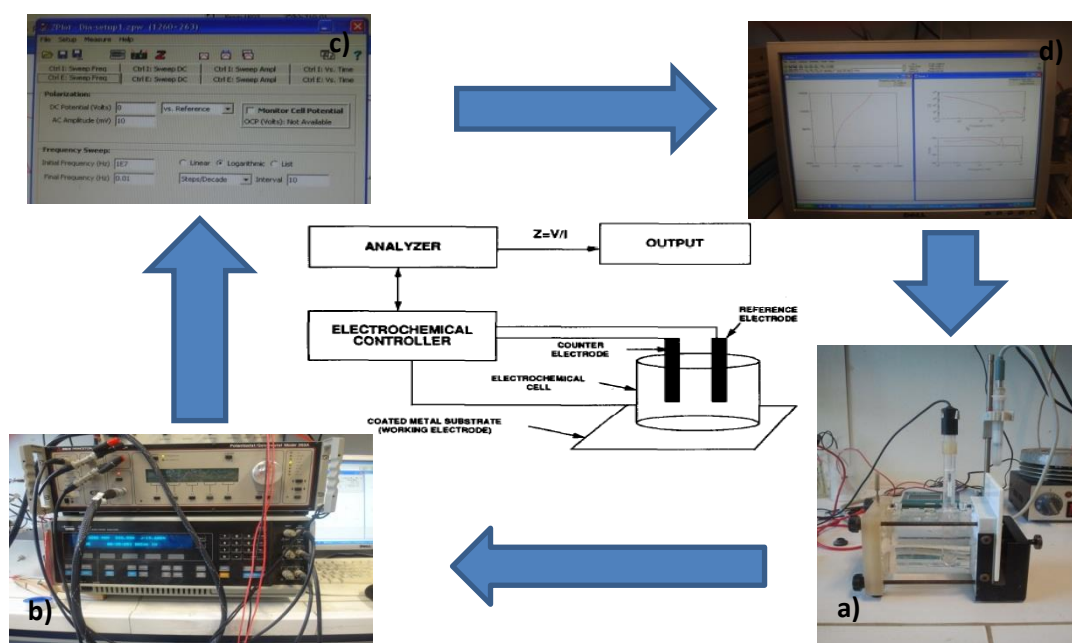
Για την εφαρμογή της μεθόδου της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης απαιτείται η χρήση ενός ποτενσιοστάτη και μια γεννήτριας που τον τροφοδοτεί με ρεύμα. Ο ποτενσιοστάτης είναι μια συσκευή που επιτρέπει την εφαρμογή ελεγχόμενου δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας (το προς μελέτη δοκίμιο), το οποίο μετράται ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, και στη συνέχεια καταγράφεται η απόκριση του ρεύματος ως προς το δυναμικό που επιβάλλεται. Επιπλέον, ο ποτενσιοστάτης έχει τη δυνατότητα επιβολής εναλλασσόμενου δυναμικού, ώστε να καταγράφεται η απόκριση του ρεύματος σε ένα εύρος συχνοτήτων. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ήταν το μοντέλο Potentiostat/ Galvanostat Model 263A της εταιρίας EG&G Princeton Applied Research®, που φαίνεται στην Εικόνα 6.11.

Το βαμμένο δοκίμιο που είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) εμφάνίζεται σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα NaCl, περιεκτικότητας 3,5%w/v (διαβρωτικό μέσο). Η επιφάνεια του βαμμένου δοκιμίου που εκτίθεται στον ηλεκτρολύτη είναι $A=12,56\text{cm}^2$. Στο ίδιο διαβρωτικό μέσο εμφάνίζεται το ηλεκτρόδιο αναφοράς – ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (SCE), και ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο που είναι κατασκευασμένο από πλατίνα (Pt). Το πρότυπο

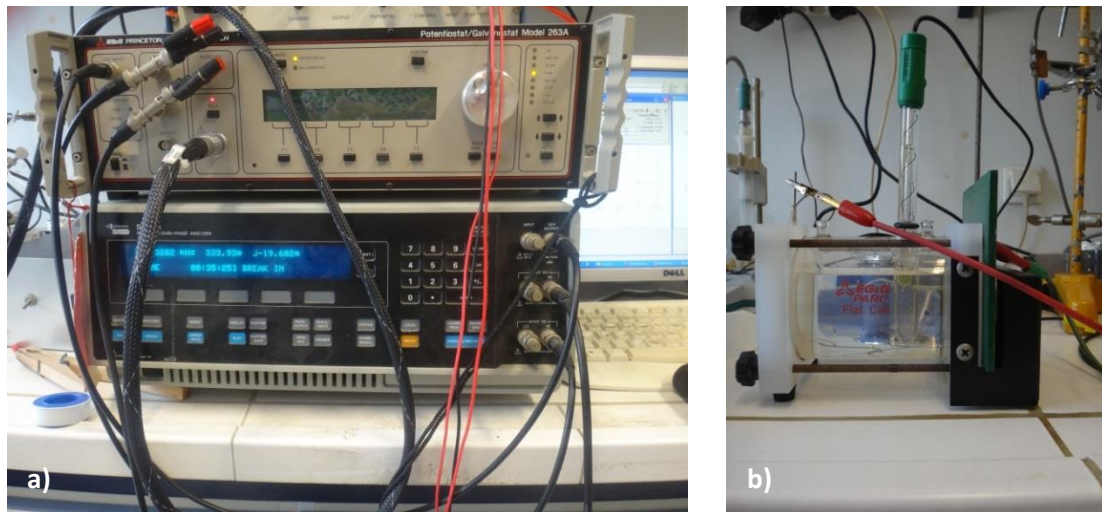
ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε ήταν το K0235 Flat Cell, EG&G Princeton Applied Research, που φαίνεται στην Εικόνα 6.10.

Στη συνέχεια, τα τρία παραπάνω ηλεκτρόδια συνδέονται με τα αντίστοιχα καλώδια του ποτενσιοστάτη και εφαρμόζεται στο ηλεκτροχημικό κελί μια ημιτονοειδής (εναλλασσόμενη) διέγερση δυναμικού ίση με $\pm 10\text{mV}$, ως προς μία συνεχή μέση τιμή, που έχει οριστεί ίση με μηδέν. Η εναλλασσόμενη διαταραχή που εφαρμόζεται είναι της μορφής $E=E_{\text{Eosin}}(\omega t)$. Το εύρος συχνοτήτων για τις οποίες ασκείται αυτή η διαταραχή κυμαίνεται από 0.001Hz - 10^7Hz . Η διαταραχή είναι αρκετά μικρή, κατά συνέπεια η απόκριση θεωρείται γραμμική. Στην προκειμένη περίπτωση απόκριση που μετράται είναι το ρεύμα.

Εφόσον ορισθούν οι πειραματικές συνθήκες, μεταβάλλεται η συχνότητα ω και καταγράφεται το ρεύμα $i(t)$ και το δυναμικό $E(t)$. Η ταυτόχρονη καταγραφή $i(t)$ και του $E(t)$ για κάθε τιμή του ω επιτρέπει τον αυτόματο προσδιορισμό του $Z(\omega)$ από το όργανο.



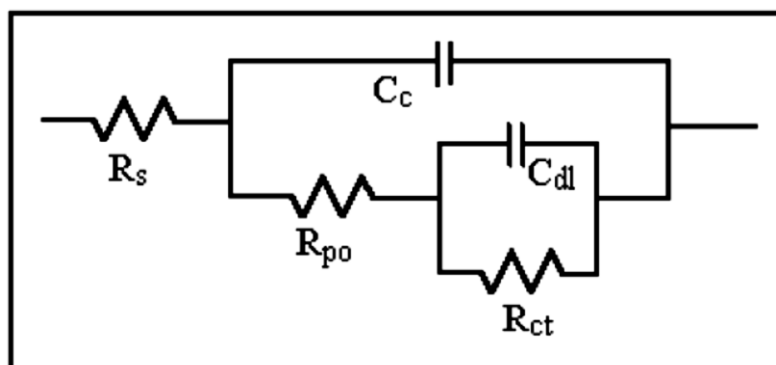
Εικόνα 6.10: Μέθοδος ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης, a) το κελί που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση της μεθόδου, b) ο ποτενσιοστάτης (επάνω) με τη γεννήτρια (κάτω), c) οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν κατά τη μέθοδο, μέσω του προγράμματος Zview® και d) η απεικόνιση των διαγραμμάτων Bode και Nyquist στην οθόνη του υπολογιστή, μέσω του προγράμματος Zplot®.



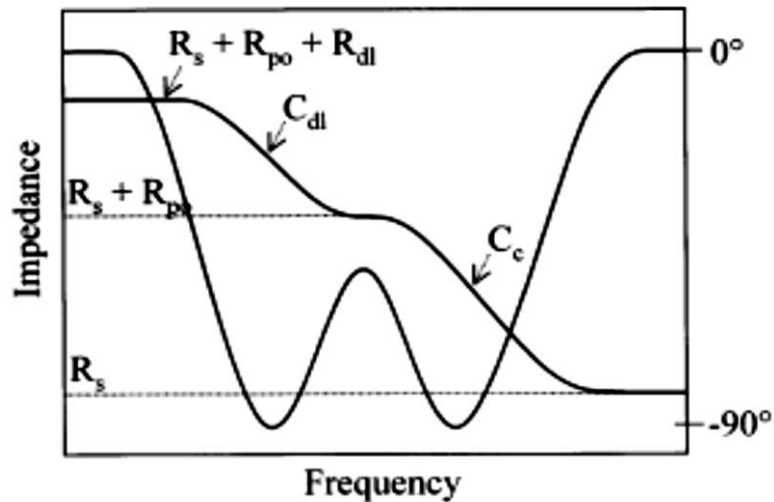
Εικόνα 6.11: a) Potentiostat/ Galvanostat model 263A και b) K0235 Flat Cell της εταιρίας EG&G Princeton Applied Research, εξοπλισμός του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας.

Υπολογισμός Χωρητικότητας του Ισοδύναμου Πυκνωτή

Το ισοδύναμο κύκλωμα ενός οργανικού επιστρώματος με ελάττωμα παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.12 και η διαγραμματική απεικόνιση των δεδομένων της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.13.



Εικόνα 6.12: Ισοδύναμο κύκλωμα 'κατεστραμμένου' οργανικού επιστρώματος [Gamry Instruments 2011].



Εικόνα 6.13: Διαγραμματική απεικόνιση EIS, σε οργανικό επίστρωμα με ελάττωμα [G. Grundmeier et al 2000].

Από τα δεδομένα που προέκυψαν από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρήθηκε ότι η χωρητικότητα του πυκνωτή καταμετρήθηκε στις συχνότητες $f=10^5-10^3$ Hz. Επομένως, για τις συγκεκριμένες τιμές συχνοτήτων υπολογίστηκαν οι χωρητικότητες των συστημάτων των οργανικών επιστρώματων.

Γνωρίζουμε ότι η εμπέδηση του ισοδύναμου πυκνωτή είναι: $Z = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C}$

Συνεπώς, η χωρητικότητα υπολογίστηκε ως εξής:

$$Z = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \Rightarrow \log C = -\log \omega - \log |Z| \Rightarrow$$

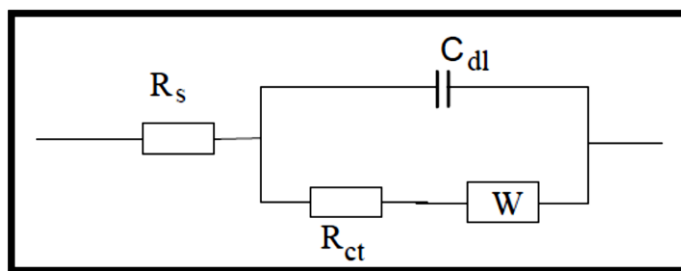
$$\log |Z| = -\log \omega - \log C$$

Για τον αναλυτικό υπολογισμό της χωρητικότητας χρησιμοποιήθηκε μια διαγραμματική αναπαράσταση των πειραματικών αποτελεσμάτων $\log \omega$ και $\log Z$. Ο σταθερός όρος της εξίσωσης ($y=ax+b$) που υπολογίστηκε αντιστοιχεί στον όρο $\log C$. Επομένως, η χωρητικότητα κάθε οργανικού επιστρώματος υπολογίστηκε ως εξής:

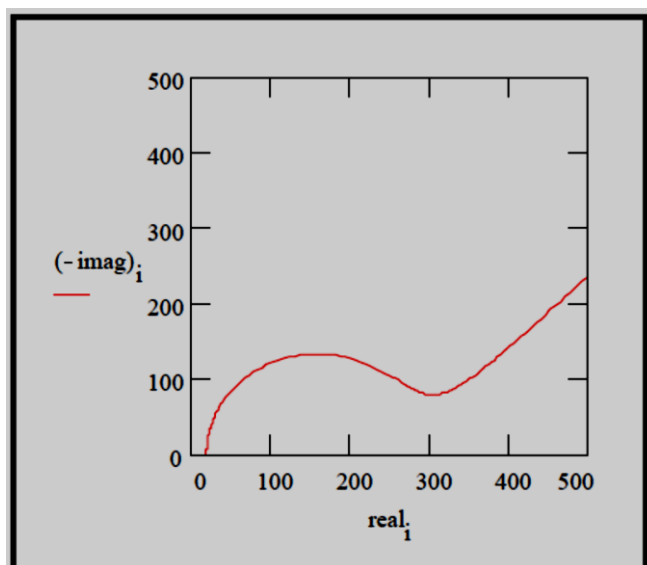
$$C = 10^{-b}$$

Παρατηρήσεις

- α.** Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης είναι μια ποτενσιοστατική τεχνική. Η διέγερση που εφαρμόζεται είναι της μορφής $E=E_0\sin(\omega t)$, πολύ μικρού εύρους ($E_0=\pm 10\text{mV}$), ώστε το ρεύμα που θα προκύψει να είναι πάλι της μορφής $I=I_0\sin(\omega t)$. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, εάν δεν υπάρχει αγώγιμη σύνδεση, δηλαδή το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος είναι μηδενικό, τότε η μέτρηση λαμβάνεται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς (V_s Reference). Στην αντίθετη περίπτωση που καταγράφεται δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, δηλαδή $E=E_{OC}=E_{COR}$, τότε η μέτρηση λαμβάνεται ως προς το δυναμικό αυτό (V_s Open Circuit). Ο λόγος που γίνεται αυτό είναι για να αποφευχθεί τυχόν πόλωση του δοκιμίου, δηλαδή να εξασφαλίσουμε ότι πάντα η τιμή του συνεχούς δυναμικού είναι ίση με το μηδέν και ότι η διαταραχή εφαρμόζεται πάντα γύρω από το μηδέν.
- β.** Προκειμένου να ληφθεί αξιόπιστη μέτρηση, θα πρέπει το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος να έχει σταθεροποιηθεί πριν, ώστε να αποφευχθεί πόλωση του δοκιμίου κατά τη μέτρηση.
- γ.** Στα διαβρωμένα δοκίμια που μελετήθηκαν, τα οποία ήταν δοκίμια του Συστήματος 2 (αλκυδικά, πράσινου χρώματος), από τα δεδομένα που προέκυψαν από τις μετρήσεις EIS και την αναπαράστασή τους στο διάγραμμα Nyquist, παρατηρήθηκε διάβρωση μικτού μηχανισμού, δηλαδή συνύπαρξη καθαρά κινητικού μηχανισμού (μορφή ημικυκλίου) και διάχυσης (ευθεία που ακολουθεί μετά το ημικόκλιο). Δηλαδή, στην διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη συμβαίνει διαχωρισμός φορτίου που έχει ως αποτέλεσμα η διεπιφάνεια να έχει χαρακτηριστικά πυκνωτή χωρητικότητας C_{dl} και ταυτόχρονα στην επιφάνεια του μετάλλου λαμβάνουν χώρα οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που εξαρτώνται από τη φύση του μετάλλου και τη σύσταση του διαβρωτικού μέσου. Στη βιβλιογραφία το ισοδύναμο μοντέλο που παρουσιάζει τη διάβρωση μέσω διάχυσης, αναφέρεται ως μοντέλο Warburg.



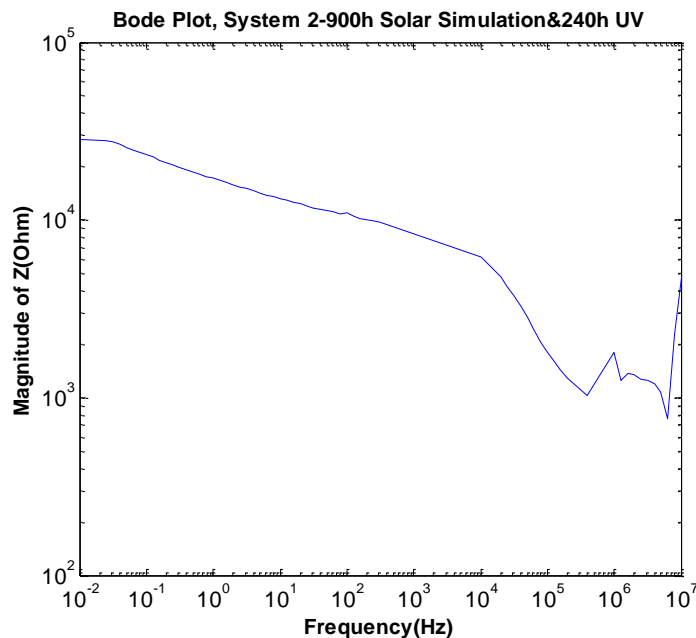
Εικόνα 6.14: Ισοδύναμο κύκλωμα Warburg για το στάδιο της διάβρωσης.



Εικόνα 6.15: Διάγραμμα Nyquist κυκλώματος μικτού δυναμικού.

Υπογραμμίζεται ότι υπάρχει περίπτωση να καταγράφεται δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος σε ένα σύστημα, αλλά στο διάγραμμα Bode να μην παρατηρείται η αντίσταση των πόρων (R_p), παρά μία καθαρά χωρητική συμπεριφορά (βλέπε στη συνέχεια σύστημα 4). Επομένως, προκύπτει ότι, ανάλογα με τη χημική σύσταση του οργανικού επιστρώματος που μελετάται, μπορεί το δοκίμιο να παρουσιάζει καθαρά χωρητική συμπεριφορά, ακόμη και σε περίπτωση που η μέτρηση λαμβάνεται ως προς το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η εφαρμογή της τεχνικής LPR δεν μπορεί να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα, καθώς η αντίσταση πόρων τείνει στο άπειρο και δεν μπορούμε να λάβουμε μία πιο ξεκάθαρη εικόνα σχετικά με την πορεία της διαβροχής εντός του επιστρώματος.

- ε. Η απεικόνιση των διαγραμμάτων γίνεται για το εύρος συχνοτήτων $f=10^5$ - 10^2 Hz, προκειμένου να υπάρχει σύμπτωση με τις βιβλιογραφικές πηγές. Παρόλα αυτά, επειδή το επέτρεπαν τα τεχνικά χαρακτηριστικά του ποτενσιοστάτη, οι μετρήσεις έχουν πραγματοποιηθεί σε μεγαλύτερο εύρος, και πιο συγκεκριμένα στο διάστημα συχνοτήτων $f=10^7$ - 10^2 Hz. Η απεικόνιση σε αυτό το εύρος σάρωσης είναι εκείνη της Εικόνας 6.16. Όπως παρατηρείται, στις υψηλές συχνότητες $f>10^6$ Hz υπάρχει ένα οριζόντιο τμήμα που αντιστοιχεί σε αντίσταση $R=1000$ Ω. Όπως αποδείχθηκε έπειτα από πείραμα που έγιναν σε καθαρό χαλκό και σε χαλκό με υδροφοβική επικάλυψη (πέραν του σκοπού της παρούσας διπλωματικής εργασίας), αυτή η τιμή οφείλεται σε σφάλμα του ποτενσιοστάτη και σε καμία περίπτωση δεν αποτελεί ένδειξη της αντίστασης του ηλεκτρολύτη (R_s). Συνεπώς, στην απεικόνιση δεν περιλήφθησαν οι συχνότητες $f=10^7$ - 10^5 Hz.



Εικόνα 6.16: Διάγραμμα Bode του συστήματος 2, μετά από 900 ώρες Solar Simulation και 240 ώρες UV για εύρος σάρωσης $f=10^7$ - 10^{-2} Hz.

- στ. Σε συνέχεια της ανωτέρω παρατήρησης, για τον υπολογισμό της αντίστασης του ηλεκτρολύτη (R_s) η πιο αξιόπιστη μέθοδος μέτρησης είναι μέσω αγωγιμομέτρησης του διαλύματος. Άλλωστε, από πειράματα εμπεδέσης που πραγματοποιήθηκαν σε δοκίμια καθαρού χαλκού (όπως αναφέρθηκε παραπάνω), προέκυψε $R_s=14$ Ohm. Το γεγονός αυτό μας προΐδεάσε για το σφάλμα που υπεισέρχεται στις μετρήσεις EIS όταν η μετρούμενη επιφάνεια είναι μονωτής.
- ζ. Επιπλέον, μια σημαντική σημείωση για το παραπάνω διάγραμμα, και γενικά για τα διαγράμματα στο εύρος συχνοτήτων $f=10^6$ - 10^5 Hz, είναι ότι παρατηρείται ένα χωρητικό κομμάτι διαφορετικής κλίσης από εκείνη που ακολουθεί για $f<10^5$ Hz και γνωρίζουμε ότι ταυτίζεται με την χωρητικότητα του πυκνωτή. Οι λόγοι που μπορεί να οφείλεται το γεγονός αυτό είναι οι εξής:
1. Σε σφάλμα του ποτενσιοστάτη.
 2. Στην ύπαρξη χημικής χωρητικής διεπιφάνειας μεταξύ του οπλισμού του ισοδύναμου πυκνωτή που είναι στη μεριά του ηλεκτρολύτη, με τον ηλεκτρολύτη. Όμως, επειδή στη βιβλιογραφία δεν παρατίθενται διαγράμματα για $f>10^5$ Hz, δεν απεικονίστηκαν τα εν λόγω δεδομένα, παρά ακολουθήθηκε η βιβλιογραφία.

6.3.2 Τεχνική Γραμμικής Πόλωσης (Linear Polarization Resistance) και Μέθοδος Tafel

Η τεχνική της γραμμικής πόλωσης (LPR) είναι μια από τις συνήθεις ηλεκτροχημικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται προκειμένου να προσδιοριστεί ο ρυθμός διάβρωσης ενός μετάλλου, καθαρού ή με επικάλυψη, το οποίο είναι εμβαπτισμένο σε κάποιο αγώγιμο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η τεχνική της γραμμικής πόλωσης, η μέθοδος Tafel και η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης πραγματοποιούνται με σκοπό τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό της διάβρωσης που λαμβάνει χώρα σε ένα μέταλλο και μέσω αυτών υπολογίζεται το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}), η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) και η αντίσταση πόλωσης (R_p).

Η τεχνική της γραμμικής πόλωσης είναι μία γρήγορη, μη καταστρεπτική μέθοδος, η οποία δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα και πραγματοποιείται σε σύντομο χρονικό διάστημα. Για το λόγο αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως μια επιταχυνόμενη μέθοδος για τον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης. Ωστόσο, η βασική διαφορά που εντοπίζεται μεταξύ της μεθόδου γραμμικής πόλωσης και των άλλων επιταχυνόμενων μεθόδων, όπως είναι ο θάλαμος αλατονέφωσης, είναι ότι η LPR δεν χρειάζεται να χρησιμοποιήσει δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες, προκειμένου να παράξει αποτέλεσμα. Η μέθοδος βασίζεται στην επιβολή μίας εξωτερικής διαταραχής, δυναμικού (ποτενσιοστατική) ή ρεύματος (γαλβανοστατική), στο μέταλλο και στην καταγραφή της αντίστοιχης απόκρισης. Συνήθως, η διαταραχή είναι το δυναμικό και καταγράφεται η απόκριση του ρεύματος. Για τον προσδιορισμό του ρεύματος διάβρωσης είναι απαραίτητο το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (open circuit potential E_{oc}) να υφίσταται, δηλαδή το μέταλλο να διαβρώνεται σε ισορροπία στην τιμή $E_{oc}=E_{corr}$. Η διαταραχή που επιβάλλεται είναι συνήθως $\pm 20\text{mV}$ από το δυναμικό διάβρωσης, με ρυθμό σάρωσης (scanning rate) 0.166 mV/sec , ώστε να διασφαλίζονται φαρανταϊκές αποκρίσεις. Μερικοί ερευνητές προτείνουν η διαταραχή που επιβάλλεται να είναι $\pm 10\text{mV}$ από το δυναμικό διάβρωσης, υποστηρίζοντας ότι κατά αυτόν τον τρόπο η απόκλιση από την γραμμικότητα θα είναι μικρότερη. Τα δεδομένα που λαμβάνονται από κάθε μέτρηση αποτυπώνονται σε γράφημα δυναμικού-ρεύματος (E Vs I). Η κλίση της καμπύλης (dE/dI) στην περιοχή του $I=0$ ταυτίζεται με την αντίσταση πόλωσης.

- Όταν κατά τη διάβρωση, η ανοδική και η καθοδική αντίδραση διέπονται από πόλωση ενεργόποίησης, τότε η αντίστοιχη Butler-Volmer (B-V) για τη διάβρωση είναι η ακόλουθη (γνωστή και ως Wagner-Traud)[Frenkel 2002&2008]:

$$I = I_{corr} \left[e^{\frac{2.3(E-E_{corr})}{ba}} - e^{\frac{-2.3(E-E_{corr})}{bc}} \right]$$

Η αντίσταση πόλωσης R_p υπολογίζεται από την κλίση της καμπύλης και προσδιορίζεται από την εξίσωση Stern-Geary:

$R_p = \frac{ba*bc}{2.303*I_{corr}*(ba+bc)} = \frac{(\Delta E)}{(\Delta I)} |_{\Delta E \rightarrow 0}$, όπου ba , bc είναι οι σταθερές Tafel, οι οποίες προσδιορίζονται από τη μέθοδο Tafel.

- Σε περίπτωση που η καθοδική αντίδραση ελέγχεται από την πόλωση συγκέντρωσης (μεταφορά μάζας, διάχυση ιόντων), τότε $bc \rightarrow 0$ και $i_{corr} = i_L$. Έτσι, η εξίσωση B-V τροποποιείται ως εξής:

$$I = I_{corr} \left[e^{\frac{2.3(E-E_{corr})}{ba}} - 1 \right]$$

Και η εξίσωση Stern-Geary, εν προκειμένω, τροποποιείται ως εξής:

$$R_p = \frac{ba}{2.303*I_{corr}} = \frac{(\Delta E)}{(\Delta I)} |_{\Delta E \rightarrow 0}$$

Η μέθοδος LPR είναι μια πολύ χρήσιμη ηλεκτροχημική μέθοδος για τον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης ενός μετάλλου. Ωστόσο, πρέπει να ληφθούν υπόψη κάποια στοιχεία, προκειμένου η μέθοδος να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα:

- Ρυθμός Σάρωσης (Scan Rate):* Ο ρυθμός σάρωσης αναφέρεται στο ρυθμό με τον οποίο το δυναμικό καλύπτει το εύρος $\pm 20\text{mV}$ από το δυναμικό διάβρωσης. Οι αργοί ρυθμοί σάρωσης συμβάλλουν στην αποτύπωση της απόκρισης του ρεύματος με μεγαλύτερη ακρίβεια και κατά συνέπεια παρουσιάζεται πιο ολοκληρωμένα η διάβρωση του μετάλλου που μελετάται.
- Αντίσταση διαλύματος:* Η αντίσταση του ηλεκτρολύτη μπορεί να προκαλέσει μία πτώση δυναμικού, γνωστή και ως 'IR-drop', μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και του ηλεκτροδίου εργασίας, εισάγοντας μια πρόσθετη αντίσταση πόλωσης, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε λάθος εκτίμηση του δυναμικού [Walter 1977]. Αυτό το 'IR-drop' παρατηρείται επίσης και σε υψηλής αντίστασης οργανικές επικαλύψεις [Woistenholme 1973]. Ωστόσο, το τριχοειδές Luggin (Luggin capillary), που παρεμβάλλεται μεταξύ του σωλήνα προσάρτησης του ηλεκτροδίου αναφοράς και της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας, ελαχιστοποιεί την απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων και ως εκ τούτου μειώνεται η πιθανότητα λάθους υπολογισμού του δυναμικού. Βέβαια, πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή σε διαλύματα με εξαιρετικά υψηλή αντίσταση, επειδή εκεί μπορεί να παρατηρηθεί πτώση τάσης, ακόμα και αν η απόσταση είναι πολύ μικρή μεταξύ του 'Luggin capillary' και του ηλεκτροδίου αναφοράς.
- Κατάσταση της επιφάνειας:* Η επιφάνεια του διαβρωμένου μετάλλου αλλάζει συνεχώς, οδηγώντας σε μια συνεχή αλλαγή του δυναμικού

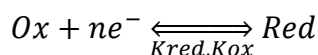
διάβρωσης. Ως εκ τούτου, όταν εφαρμόζεται η LPR για ένα μέταλλο το οποίο διαβρώνεται με γρήγορο ρυθμό, το ρεύμα διάβρωσης μεταβάλλεται και δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί.

- δ. *Γραμμικότητα*: Στη μέθοδο LPR το εύρος πόλωσης που εφαρμόζεται κυμαίνεται από $\pm 5\text{mV}$ έως $\pm 20\text{mV}$ ως προς το δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (V_s OCP). Στις περισσότερες περιπτώσεις, εφαρμόζεται πόλωση $\pm 10\text{mV}$. Αυτό συμβαίνει, ώστε η απόκριση του ρεύματος να είναι περισσότερο γραμμική σε σχέση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό, ενώ η γραμμικότητα ευνοείται όταν η πόλωση ενεργοποίησης ελέγχει το ρυθμό διάβρωσης του συστήματος. Ωστόσο, στην πραγματικότητα η καμπύλη E-I δεν είναι πάντα απολύτως γραμμική. Υπάρχουν δύο πιθανές εξηγήσεις για το γεγονός αυτό: α) το σύστημα δεν υπακούει σε μια πλήρως ελεγχόμενη από την πόλωση ενεργοποίησης διαδικασία διάβρωσης και β) οι σταθερές Tafel δεν είναι ίσες.
- ε. *Σταθερές Tafel*: Οι δύο σταθερές Tafel κυμαίνονται συνήθως μεταξύ των 60mV και 120mV . Έτσι, το ρεύμα διάβρωσης που υπολογίζεται από την εξίσωση Stern-Geary, με την τιμή των σταθερών Tafel να κυμαίνονται στο παραπάνω εύρος, μπορεί να έχει απόκλιση 20% από την πραγματική τιμή [Revie & Uhlig 2008]. Πολλοί ερευνητές έχουν προτείνει οι δύο σταθερές Tafel να λαμβάνουν την ίδια τιμή, δηλαδή $b_a = |b_c| = 100\text{mV}$ [Jones 2001]. Αυτές οι τιμές μπορούν χρησιμοποιηθούν για ένα γρήγορο και πρόχειρο υπολογισμό του ρεύματος διάβρωσης. Ωστόσο, η ακριβής τιμή των σταθερών Tafel είναι πολύ σημαντική, αφού οι σταθερές Tafel καθορίζουν την καμπύλη E-I. Επομένως, κρίνεται απαραίτητο, μετά την μέθοδο LPR να πραγματοποιείται η μέθοδος Tafel, ώστε να υπολογιστούν οι σταθερές b_a και b_c και στη συνέχεια να αντικατασταθούν στην εξίσωση Stern-Geary προκειμένου να υπολογιστεί ο ρυθμός διάβρωσης.

Στη συνέχεια περιγράφονται οι βασικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροχημεία για τον προσδιορισμό της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής και του ρεύματος διάβρωσης.

6.3.2.1 Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής-RedOx

Στην απλούστερη μορφή της μεταφοράς ηλεκτρονίων, θεωρούμε ότι μεταφέρονται n ηλεκτρόνια από τα μόρια που οξειδώνονται στα μόρια που ανάγονται. Τα μόρια αυτά, λοιπόν, οξειδώνονται και ανάγονται με την ανταλλαγή ηλεκτρονίων, χωρίς να συμμετέχουν σε καμία άλλη αντίδραση. Η αντίδραση RedOx είναι η εξής:



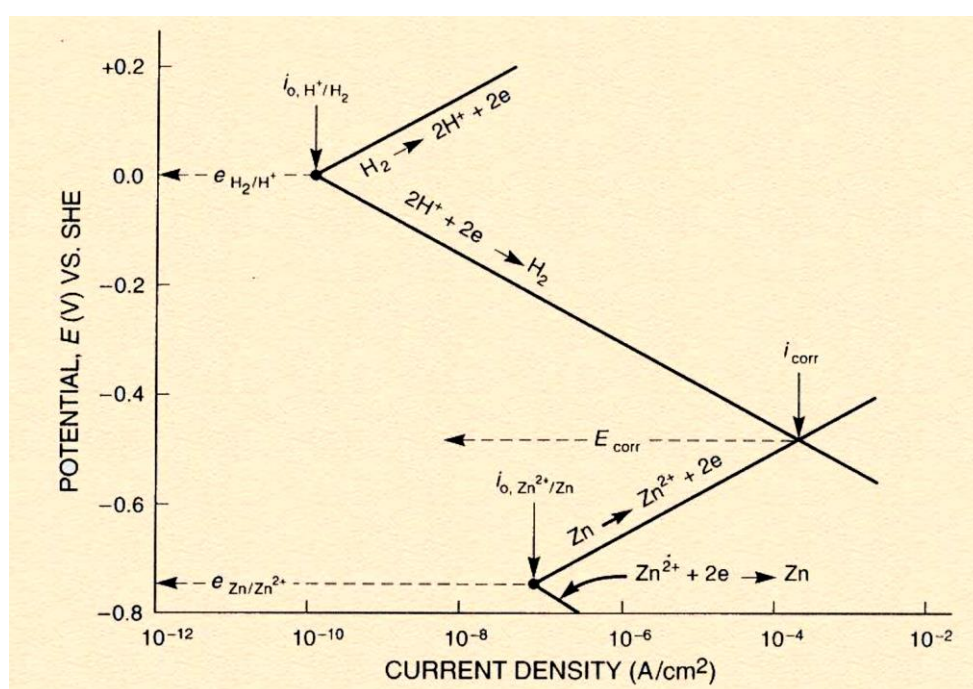
Η αντίδραση RedOx σε ισορροπία πραγματοποιείται σε ένα δυναμικό το οποίο ονομάζεται δυναμικό ισορροπίας ή αντιστρεπτό δυναμικό (E_{eq} ή E_{rev}), όπου η πυκνότητα του ρεύματος είναι ισοδύναμη με το i_0 και καλείται πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Το δυναμικό ισορροπίας δίνεται από την εξίσωση Nernst:

$$E_{eq} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{ox}}{C_{red}} \right)$$

E_o = σταθερό δυναμικό, μετρημένο σε κλίμακα υδρογόνου

C_{ox} = συγκέντρωση Ox που ανάγονται στον ηλεκτρολύτη

C_{red} = συγκέντρωση Red που οξειδώνονται στον ηλεκτρολύτη



Εικόνα 6.17: Διάγραμμα Evans για δύο αντιδράσεις RedOx, υδρογόνου και ψευδαργύρου (αναφορά).

Στην παραπάνω εικόνα, παρουσιάζονται οι δύο αντιδράσεις οξειδοαναγωγής των δύο διαφορετικών χημικών ουσιών, η οξειδοαναγωγή του υδρογόνου ($i_{0,H^+/H_2}, e_{H_2/H^+}$) και η οξειδοαναγωγή του ψευδαργύρου ($i_{0,Zn^{2+}/Zn}, e_{Zn/Zn^{2+}}$). Σε κάθε περίπτωση, η εξίσωση Butler Volmer για την οξειδοαναγωγή σε σταθερή κατάσταση, όπου μόνο μεταφορά φορτίου λαμβάνει χώρα και το διάλυμα του ηλεκτρολύτη θεωρείται ομοιογενές (έστω έπειτα από ανάδευση), είναι η παρακάτω [Marcus 2002]:

$$i = ia - ic = i_0 \left[e^{\frac{anF(E-E_{eq})}{RT}} - e^{\frac{-(1-a)nF(E-E_{eq})}{RT}} \right]$$

Η εξίσωση Butler Volmer είναι το άθροισμα των δύο αντιδράσεων που αποτελούν την συνολική αντίδραση οξειδοαναγωγής. Επομένως, πρέπει να σημειωθεί η ανοδική και η καθοδική αντίδραση των ουσιών που μελετώνται. Συγκεκριμένα, έχουμε:

$$\text{Ανοδική πυκνότητα ρεύματος: } ia = ioe^{\frac{anF(E-E_{eq})}{RT}}$$

$$\text{Καθοδική αντίδραση ρεύματος: } ic = -ioe^{\frac{-(1-a)nF(E-E_{eq})}{RT}}$$

Όταν ο ρυθμός οξείδωσης είναι ίσος με το ρυθμό της αναγωγής τότε το συνολικό ρεύμα είναι μηδέν.

$$E=E_{eq} \rightarrow ia=ic=io \rightarrow i_{net}=0$$

Σε κάθε άλλη περίπτωση, όπου παρατηρείται απόκλιση από το δυναμικό ισορροπίας, λέμε ότι παρατηρείται υπέρταση $\eta=E-E_{eq}$. Υπάρχουν δύο είδη υπέρτασης:

$\eta_a = E-E_{eq} > 0$ → Ανοδική Υπέρταση, όπου η οξείδωση των Red ουσιών ευνοείται. Το ανοδικό ρεύμα είναι μεγαλύτερο από το καθοδικό, αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν περισσότερα ελεύθερα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του μετάλλου από αυτά που καταναλώνονται.

$\eta_c = E-E_{eq} < 0$ → Καθοδική Υπέρταση, όπου η αναγωγή των Ox ουσιών ευνοείται. Το καθοδικό ρεύμα είναι μεγαλύτερο από το ανοδικό, αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός της αναγωγής είναι υψηλότερος από το ρυθμό με τον οποίο ελευθερώνονται τα ηλεκτρόνια.

Σε ειδικές περιπτώσεις, όπου η υπέρταση είναι τόσο μεγάλη που μόνο μια αντίδραση υπερισχύει (καθοδική ή ανοδική), τότε η εξίσωση Butler Volmer γράφεται ως εξής:

- Περίπτωση που ευνοείται η ανοδική αντίδραση:

$$\text{Όταν } e^{\frac{anF(E-E_{eq})}{RT}} \gg e^{\frac{-(1-a)nF(E-E_{eq})}{RT}} \rightarrow ia \gg |ic|$$

$$ia = ioe^{\frac{anF(E-E_{eq})}{RT}} \rightarrow \eta_a = \beta a \log \left(\frac{ia}{io} \right)$$

$$\text{Όπου } \beta a = \frac{2.303 RT}{anF} \text{ ανοδική σταθερά Tafel}$$

Η ανοδική εξίσωση Tafel προέρχεται από την παραπάνω εξίσωση για την υπέρταση: $\eta_a = \beta a \log \left(\frac{ia}{io} \right) \rightarrow \eta_a = \beta a \log ia - \beta a \log io$

$$\rightarrow \eta_a = a + \beta a \log ia$$

$$\text{Όπου } a = -\beta a \log io$$

- Περίπτωση που ευνοείται η καθοδική αντίδραση:

$$i = ic = -ioe^{-\frac{(1-a)nF(E-E_{eq})}{RT}} \rightarrow \eta_c = -\beta c \log\left(\frac{ic}{io}\right)$$

Όπου $\beta c = \frac{2.303 RT}{(1-a)nF}$ καθοδική σταθερά Tafel

Η καθοδική εξίσωση Tafel προέρχεται από την παραπάνω εξίσωση για την

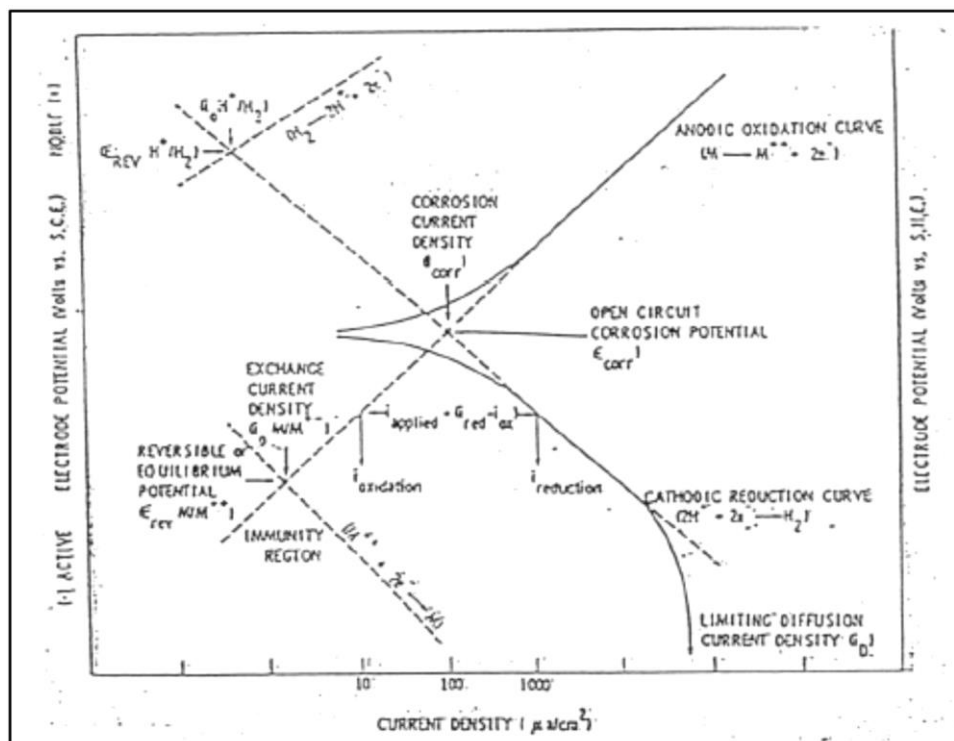
$$\text{υπέρταση: } \eta_c = -\beta c \log\left(\frac{|ic|}{io}\right) \rightarrow \eta_c = -\beta c \log|ic| + \beta c \log io$$

$$\rightarrow \eta_c = a - \beta c \log|ic|$$

Όπου $a = \beta c \log io$

Επομένως, η γενική μορφή της εξίσωσης Tafel είναι η εξής: $\eta = a + \beta \log i$ [Perez 2004]

Από την εξίσωση Tafel, καθίσταται σαφές ότι για πολύ μεγάλες τιμές υπέρτασης η σχέση μεταξύ δυναμικού και $\log i$ είναι γραμμική.

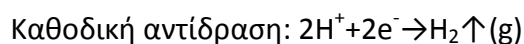


Εικόνα 6.18: Διάγραμμα Evans με καμπύλες Tafel. Η ανοδική Tafel παρουσιάζει συμπεριφορά πόλωσης ενεργοποίησης. Η καθοδική Tafel παρουσιάζει συνδυασμένη πόλωση, ενεργοποίησης και συγκέντρωσης.

6.3.2.2 Διαδικασία διάβρωσης

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η μεταφορά φορτίου στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής σε ισορροπία οδηγεί σε δυναμικό ισορροπίας (E_{eq}) και σε ένα ρυθμό ισοδύναμο με την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (i_0). Σε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής δεν λαμβάνει χώρα η ανοδική διάλυση του μετάλλου, άρα δεν παρατηρείται διάβρωση. Η αντίδραση μπορεί να συνεχιστεί επ' άπειρον, αφού η απελευθέρωση και η κατανάλωση των ηλεκτρονίων λαμβάνει χώρα στην ίδια μεριά της μεταλλικής επιφάνειας. Όταν η αντίδραση συμβαίνει σε ομοιογενές διάλυμα, σε κατάσταση ισορροπίας, ισχύει η εξίσωση Butler-Volmer με την οποία υπολογίζεται η συνολική πυκνότητα ρεύματος (i_0) δεδομένης της υπέρτασης. Για μεγάλες τιμές υπέρτασης, μόνο μια αντίδραση επικρατεί (ανοδική ή καθοδική, ανάλογα με την υπέρταση) και από την εξίσωση Butler-Volmer οδηγούμαστε στην εξίσωση Tafel, η οποία εκφράζει μια γραμμική σχέση μεταξύ της εφαρμοζόμενης υπέρτασης και του $\log i$, προϋποθέτοντας ότι η πόλωση ενεργοποίησης ελέγχει την καθοδική αντίδραση.

Ωστόσο, η θεωρία των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής αφορά σε μία ιδανική κατάσταση αλλά, παρόλα αυτά, μας δίνει χρήσιμες πληροφορίες, προκειμένου να εξηγήσουμε τη διαδικασία διάβρωσης ενός μετάλλου εμβαπτισμένου σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Έστω ότι εξετάζουμε τη διάβρωση του ψευδαργύρου μέσα σε διάλυμα όξινου ηλεκτρολύτη με χαμηλό pH (π.χ. υδροχλωρικό οξύ). Σύμφωνα με το διάγραμμα Evans της Εικόνας 6.XXXX, ο ψευδάργυρος οξειδώνεται ακολουθώντας την ανοδική αντίδραση, ενώ τα κατιόντα υδρογόνου ανάγονται σε μόρια υδρογόνου, ακολουθώντας την καθοδική αντίδραση.



Όταν όλη η διαδικασία είναι σε ισορροπία, μέσα σε ένα ομοιογενές διάλυμα, το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) ισοδυναμεί με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP), ενώ ο ρυθμός διάβρωσης ισοδυναμεί με το i_{corr} . Επιπλέον, η διαδικασία της διάβρωσης ερμηνεύεται ως η οξείδωση του μετάλλου στη μια μεριά της μεταλλικής επιφάνειας, ενώ η αναγωγή του υδρογόνου λαμβάνει χώρα στην άλλη μεριά της μεταλλικής επιφάνειας. Όταν, επίσης, ο ρυθμός διάβρωσης ελέγχεται από τη μεταφορά φορτίου (πόλωση ενεργοποίησης), το οποίο σημαίνει ότι ο ολικός ρυθμός διάβρωσης καθορίζεται από τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο στα ιόντα υδρογόνου (το πιο αργό στάδιο όλης της διαδικασίας), η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση Butler-Volmer, ως εξής:

$$i = ia - ic = i_{corr} \left[e^{\frac{anF(E-E_{corr})}{RT}} - e^{\frac{-(1-a)nF(E-E_{corr})}{RT}} \right]$$

Όπως προηγουμένως,

$$\text{Ανοδική πυκνότητα ρεύματος: } ia = icorr \cdot e^{\frac{anF(E-E_{corr})}{RT}}$$

$$\text{Καθοδική αντίδραση ρεύματος: } ic = -icorr \cdot e^{\frac{-(1-a)nF(E-E_{corr})}{RT}}$$

Σε ισορροπία ο ρυθμός διάβρωσης στην άνοδο ισοδυναμεί με το ρυθμό διάβρωσης της αναγωγής στην κάθοδο και η συνολική πυκνότητα ρεύματος είναι μηδέν. Με άλλα λόγια:

$$E_{(OCP)}=E_{corr} \rightarrow ia=ic=icorr \leftrightarrow i_{net}=0$$

Χρησιμοποιώντας το δυναμικό E_{eq} και την πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής για την ανοδική (io_a, ea) και την καθοδική (io_c, ec) αντίδραση, η σχέση Butler-Volmer μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο πεδίο του δυναμικού διάβρωσης (E_{corr}) σε ισορροπία.

$$E_{corr} \rightarrow icorr = ia = ic$$

$$\text{Ανοδική οξείδωση του μετάλλου: } ia = io_a \cdot e^{\frac{anF(E_{corr}-ea)}{RT}}$$

$$\text{Καθοδική αναγωγή του οξειδωτικού: } ic = io_c \cdot e^{\frac{-(1-a)nF(E_{corr}-ec)}{RT}}$$

$$\frac{io_a}{io_c} = \frac{e^{\frac{-(1-a)nF(E_{corr}-ec)}{RT}}}{e^{\frac{anF(E_{corr}-ea)}{RT}}} = e^{\frac{nF[a(ea-ec)+ec-E_{corr}]}{RT}} \rightarrow$$

$$\ln\left(\frac{io_a}{io_c}\right) = \frac{nF[a(ea-ec)+ec-E_{corr}]}{RT} \rightarrow$$

$$E_{corr} = a(ea - ec) + ec - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{io_a}{io_c}\right)$$

Για τη διάβρωση, η απόκλιση από το E_{corr} ονομάζεται πόλωση. Παρομοίως, λοιπόν, με τα προηγούμενα, η πόλωση μπορεί να είναι ανοδική ή καθοδική.

$$\eta_a = E - E_{eq} > 0 \rightarrow \text{Ανοδική Πόλωση}$$

$$\eta_c = E - E_{eq} < 0 \rightarrow \text{Καθοδική Πόλωση}$$

Όταν η πόλωση λαμβάνει μια μεγάλη τιμή, η εξίσωση Butler-Volmer εκφυλίζεται στην εξίσωση Tafel, όπως προηγουμένως, με την προϋπόθεση ότι όλες οι αντιδράσεις ελέγχονται από την πόλωση ενεργοποίησης.

- Για ανοδική πόλωση

$$\eta_a = \beta a \log\left(\frac{ia}{icorr}\right) \rightarrow ia = icorr \cdot e^{\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta a}} \rightarrow$$

$$\rightarrow \eta a = \beta a \log i_a - \beta a \log i_{corr}$$

$$\rightarrow \eta a = a + \beta a \log i_a, \text{ ανοδική καμπύλη Tafel}$$

$$\text{Όπου } a = -\beta a \log i_{corr}$$

$$\text{Και } \beta a = \frac{2.303 RT}{anF} = \frac{(1-a)\beta c}{\alpha}$$

- Για καθοδική πόλωση

$$\eta c = -\beta c \log \left(\frac{|ic|}{i_{corr}} \right) \rightarrow ic = i_{corr} \cdot e^{-\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta c}} \rightarrow$$

$$\rightarrow \eta c = -\beta c \log |ic| + \beta c \log i_{corr}$$

$$\rightarrow \eta c = a - \beta c \log |ic|, \text{ καθοδική καμπύλη Tafel}$$

$$\text{Όπου } a = \beta c \log i_{corr}$$

$$\text{Και } \beta c = \frac{2.303 RT}{(1-a)nF} = \frac{a \cdot \beta c}{(1-a)}$$

Επομένως, η γενική μορφή της εξίσωσης Tafel είναι η εξής: $\eta = a + \beta \log i$

Και η εξίσωση Butler-Volmer απλοποιείται στην εξής μορφή:

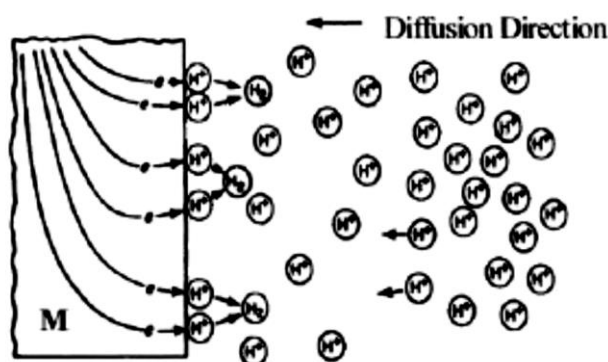
$$i = i_{corr} \left[e^{\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta a}} - e^{-\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta c}} \right]$$

Όταν η πόλωση είναι μικρή, ειδικά μέσα στο εύρος $\pm 10\text{mV}$ από το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}), τότε εφαρμόζεται η εξίσωση Butler-Volmer.

Η εξίσωση Tafel εφαρμόζεται για μεγάλες τιμές πόλωσης, για παράδειγμα όταν η πόλωση κυμαίνεται στο εύρος $\pm 250\text{mV}$ από το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}). Αυτό συμβαίνει διότι σε υψηλές τιμές πόλωσης πραγματοποιείται μόνο μια αντίδραση (καθοδική ή ανοδική, ανάλογα με το είδος της πόλωσης) και επομένως μπορούν να υπολογιστούν οι σταθερές Tafel. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6.18 το ανοδικό τμήμα της καμπύλης Tafel, το οποίο βρίσκεται αρκετά μακριά από το δυναμικό διάβρωσης, ακολουθεί τη γραμμική σχέση Tafel. Η γραμμικότητα της ανοδικής καμπύλης οφείλεται στην πόλωση ενεργοποίησης η οποία ελέγχει την οξειδωση του μετάλλου. Από την ίδια εικόνα, καθίσταται σαφές ότι το γραμμικό τμήμα της καμπύλης είναι επέκταση του ανοδικού τμήματος της ανοδικής αντίδρασης οξειδοαναγωγής του μετάλλου.

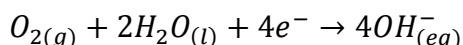
Όσον αφορά την καθοδική αντίδραση, η καμπύλη σε υψηλές τιμές υπέρτασης δεν είναι καθαρά γραμμική. Στην πραγματικότητα, η καθοδική Tafel ακολουθεί μια μικτή συμπεριφορά πόλωσης. Το γραμμικό κομμάτι της καμπύλης ελέγχεται από

την πόλωση ενεργοποίησης, ενώ το καμπύλο τμήμα ελέγχεται από την πόλωση συγκέντρωσης. Η πόλωση συγκέντρωσης παρατηρείται όταν προκαλούνται αλλαγές συγκέντρωσης στο περιβάλλον δίπλα στην επιφάνεια του μετάλλου. Όταν οι χημικές ουσίες που συμμετέχουν στη διάβρωση (κυρίως στις αντιδράσεις αναγωγής) είναι σε μικρές ποσότητες, τότε ο ρυθμός διάβρωσης ελέγχεται από τη μεταφορά μάζας (ή από τη διάχυση των ουσιών).



Εικόνα 6.19: Εικόνα της πόλωσης συγκέντρωσης [McCafferty 2010].

Ένα ανεπιθύμητο αποτέλεσμα της συγκέντρωσης είναι η διάχυση του οξυγόνου στην μεταλλική επιφάνεια και κατόπιν η αναγωγή του:



Η αναγωγή του οξυγόνου είναι η κυρίαρχη αντίδραση σε ένα διάλυμα ουδέτερου pH. Αυτό σημαίνει ότι όταν εκτελούνται οι τεχνικές LPR, Tafel ή EIS σε ένα κελί διάβρωσης που περιέχει 3.5% w/w NaCl, αναμένεται να παρατηρηθεί πόλωση συγκέντρωσης.

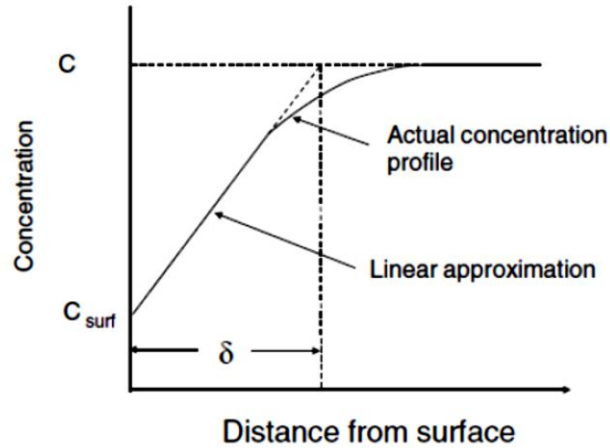
Γενικά, η διαλυτότητα του οξυγόνου σε ένα ηλεκτρολύτη εξαρτάται κυρίως από τρεις παράγοντες:

1. Θερμοκρασία του διαλύματος: η διαλυτότητα μειώνεται όταν αυξάνεται η θερμοκρασία.
2. Πίεση του αερίου: η διαλυτότητα αυξάνεται όταν αυξάνεται η εξωτερική μερική πίεση του οξυγόνου.
3. Φύση και συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη: η διαλυτότητα μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης NaCl (στην ίδια θερμοκρασία).

Όταν η καθοδική αντίδραση ελέγχεται πλήρως από τη διάχυση, τότε η ροή των μορίων του οξυγόνου από το διάλυμα προς τη μεταλλική επιφάνεια, περιγράφεται από το 1^ο νόμο του Fick για τη διάχυση:

$$J_D = -D \frac{dC}{dx} \xrightarrow{x(nF)} i_D = -nFD \frac{dC}{dx} \text{ ρεύμα διάχυσης}$$

Υποθέτουμε ότι η ροή των ουσιών που οξειδώνονται γίνεται κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου, και επομένως μπορεί να γραμμικοποιηθεί σύμφωνα με το στρώμα διάχυσης Nernst.



Εικόνα 6.20: Στρώμα διάχυσης Nernst των μορίων O_2 κοντά στη μεταλλική επιφάνεια. Η παράμετρος δ είναι το πάχος του στρώματος διάχυσης του οξυγόνου [McCafferty 2010].

Επομένως, βασιζόμενη στη παραπάνω υπόθεση, προκύπτει:

$$i_D = -nFD \frac{C - C_{surf}}{\delta}$$

Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος λαμβάνεται για $C_{surf}=0$. Σε αυτή την περίπτωση όλα τα μόρια του οξυγόνου κοντά στην επιφάνεια ανάγονται σε ιόντα OH^- .

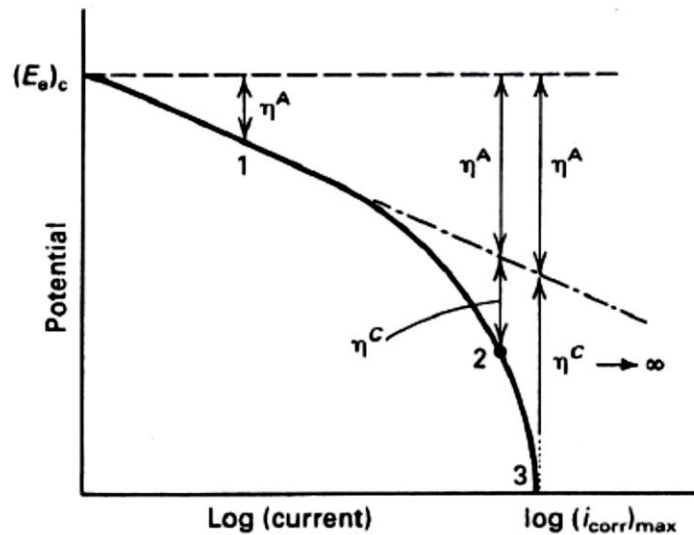
$$i_L = i_D = -nFD \frac{C}{\delta} \text{ οριακό ρεύμα διάχυσης (limiting diffusion current)}$$

Το ολικό καθοδικό ρεύμα δίνεται από την εξίσωση Butler-Volmer [Marcus 2002]:

$$-ic = -i_o \cdot \left(1 - \frac{i_D}{i_L}\right) e^{\frac{-(1-a)nF(E-E_{eq})}{RT}} \xrightarrow{ic=i_D}$$

$$-ic = i_o \cdot \left(1 - \frac{i_o \cdot e^{\frac{-(1-a)nF(E-E_{eq})}{RT}}}{i_L}\right) e^{\frac{-(1-a)nF(E-E_{eq})}{RT}}$$

Όπως σημειώθηκε και παραπάνω η καθοδική καμπύλη Tafel παρουσιάζει συμπεριφορά μικτού δυναμικού [Roberge 2008].



Εικόνα 6.21: Αντίδραση αναγωγής η οποία ελέγχεται από πόλωση ενεργοποίησης και συγκέντρωσης. Το τμήμα 1 της καμπύλης αντιστοιχεί σε πόλωση ενεργοποίησης, το τμήμα 2 σε συνδυασμό πόλωσης ενεργοποίησης και συγκέντρωσης και το τμήμα 3 σε μεταφορά μάζας.

Συνεπώς, η συνολική καθοδική πόλωση περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\eta_c = -\beta_c \log \left(\frac{i_c}{i_o} \right) + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i_c}{i_L} \right)$$

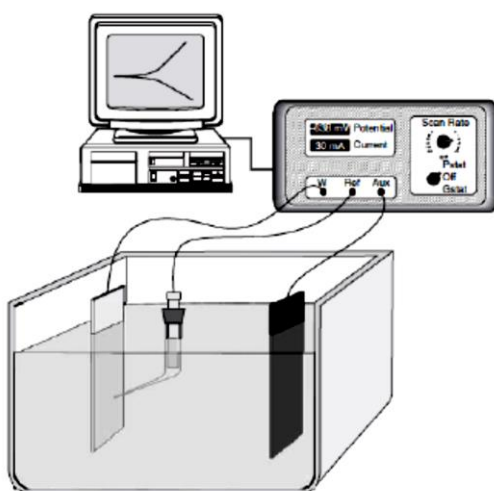
Το πρώτο τμήμα της παραπάνω σχέσης αντιστοιχεί στο τμήμα της μεταφοράς φορτίου της καθοδικής αντίδρασης (εξίσωση Tafel), ενώ το δεύτερο τμήμα αντιστοιχεί στην αναγωγή που ελέγχεται από τη διάχυση.

Στη συνέχεια αναφέρονται μερικές σημαντικές παρατηρήσεις σχετικά με τη μέθοδο Tafel [Garmy Instruments 2011]:

- α. Σε συστήματα τα οποία ελέγχονται πλήρως από το μηχανισμό της κινητικής, η μέθοδος Tafel μπορεί να οδηγήσει σε χρήσιμα συμπεράσματα, σχετικά με τον υπολογισμό της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης.
- β. Προκύπτουν κάποιες επιπλοκές όταν η πόλωση συγκέντρωσης ελέγχει το ρυθμό της διάβρωσης, αφού υπάρχει μεγάλη απόκλιση από τη γραμμικότητα.
- γ. Οι επιπλοκές είναι μεγαλύτερες όταν οι καθοδικές αντιδράσεις ελέγχονται από μικτή πόλωση. Αυτό συμβαίνει όταν ανάγονται δύο ουσίες, για παράδειγμα το οξυγόνο και το υδρογόνο. Το υδρογόνο ακολουθεί συνήθως πόλωση ενεργοποίησης, ενώ τα μόρια οξυγόνου διαχέονται μέσα στο διάλυμα προς τη μεταλλική επιφάνεια, όταν ανάγονται. Ωστόσο, η μικτή πόλωση είναι πιθανό να συμβεί στο ίδιο οξειδωτικό όταν εφαρμόζονται διαφορετικά εύρη της καθοδικής πόλωσης που εφαρμόζεται. Αυτό σημαίνει

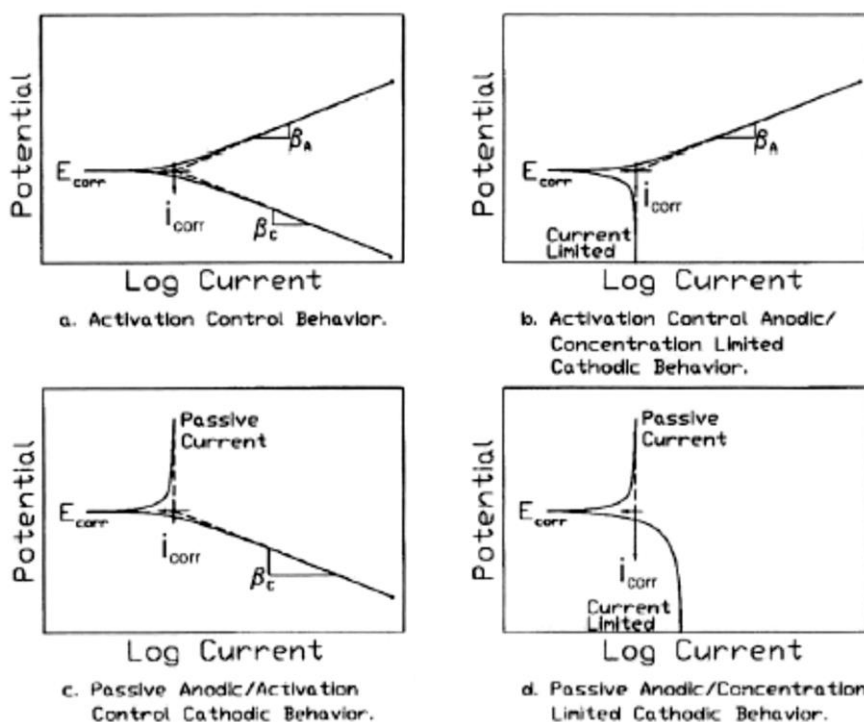
ότι προκειμένου να απεικονιστούν και τα δύο είδη αντιδράσεων αναγωγής στο διάγραμμα Tafel, απαιτείται ένα ευρύτερο εύρος. Ένα τυπικό εύρος ± 250 mV από το δυναμικό διάβρωσης, μπορεί να μην εμφανίσει την πραγματική συμπεριφορά της καθοδικής διαδικασίας.

- δ. Όπως σημειώθηκε παραπάνω στη μέθοδος LPR παρουσιάζονται 'IR drops', το γεγονός αυτό οδηγεί σε λάθος υπολογισμούς. Ωστόσο, σε διαλύματα υψηλής αγωγιμότητας (3.5%NaCl) το 'Luggin capillary' ελαχιστοποιεί το 'IR drop'.
- ε. Προκειμένου να ληφθούν πιο ακριβής μετρήσεις είναι καλύτερο πριν πραγματοποιηθεί η μέτρηση να έχει σταθεροποιηθεί το δυναμικό. Έτσι, τα πειραματικά αποτελέσματα θα δώσουν πιο ακριβή καμπύλη Tafel και πιο ακριβή τιμή των σταθερών Tafel, ως εκ τούτου ο υπολογισμός του ρυθμού διάβρωσης θα σωστός.
- στ. Οι ρυθμοί σάρωσης συνήθως κυμαίνονται στο εύρος 0.1-5mV/sec. Το καθοδικό τμήμα μπορεί να σαρωθεί σε μια τιμή πόλωσης ~ 400 mV.
- ζ. Η αλλοίωση της επιφάνειας εξαιτίας της διάβρωσης μπορεί να προκαλέσει αλλαγή του ρεύματος διάβρωσης μειώνοντας την ακρίβεια της μεθόδου.
- η. Η μέθοδος LPR και η μέθοδος Tafel διεξάγονται σε ένα κελί τριών ηλεκτροδίων. Το κελί αποτελείται από το ηλεκτρόδιο εργασίας, του οποίου μελετούνται τα χαρακτηριστικά, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (συνήθως είναι κατασκευασμένο από πλατίνα), το οποίο είναι συνδεδεμένο σε σειρά με το ηλεκτρόδιο εργασίας και, τέλος, το ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο είναι συνήθως ηλεκτρόδιο αναφοράς κορεσμένου καλομέλανα, το οποίο συνδέεται παράλληλα με το ηλεκτρόδιο εργασίας, έτσι ώστε να μετρηθεί το εφαρμοζόμενο δυναμικό.



Εικόνα 6.22: Ηλεκτροχημικός εξοπλισμός για την διεξαγωγή ποτενσιοδυναμικών μετρήσεων.

θ. Υπάρχουν τέσσερις διαφορετικές συμπεριφορές οι οποίες παρατηρούνται κατά την διεξαγωγή της μεθόδου Tafel και παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 6.23: Διαγράμματα Tafel για τέσσερις διαφορετικές καταστάσεις.

6.4 Οπτικές Μετρήσεις

6.4.1 Χρωατομετρία

Χρωατομετρία (colorimetry) είναι η επιστήμη που ασχολείται με τον ποσοτικό προσδιορισμό και τη φυσική περιγραφή της ανθρώπινης αντίληψης του χρώματος.

Σύμφωνα με τη Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού CIE (Commission Internationale de l'éclairage), το χρώμα ορίζεται με δύο τρόπους. Αφενός ως αντιλαμβανόμενο και αφετέρου ως ψυχοφυσικό χρώμα. Στην πρώτη περίπτωση πρόκειται για την ιδιότητα της οπτικής αντίληψης, επομένως έχει υποκειμενικό χαρακτήρα και δεν έχει προσδιοριστεί κάποια μέθοδος καθορισμού ή μέτρησης. Στην δεύτερη περίπτωση πρόκειται για την ιδιότητα της ορατής ακτινοβολίας (σε μήκη κύματος $\lambda=380\text{nm}-710\text{nm}$), με την οποία ο παρατηρητής είναι δυνατό να διακρίνει τις διαφορές, που οφείλονται στη φασματική σύνθεση της ακτινοβολίας, ανάμεσα σε δύο οπτικά πεδία ίδιου μεγέθους, σχήματος και δομής. Συνεπώς, ο ορισμός αυτός του χρώματος, δίνει τη δυνατότητα καθορισμού και μέτρησης του χρώματος με βάση τη φασματική κατανομή ακτινοβολίας που δέχεται ο παρατηρητής.

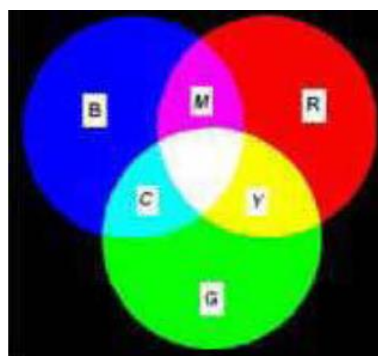
Το χρώμα είναι εκφρασμένο με μαθηματικές τιμές που προκύπτουν από μαθηματικές εξισώσεις ανεπτυγμένες από τη CIE. Για τον επακριβή προσδιορισμό του χρώματος έχουν δημιουργηθεί διάφορα χρωματικά μοντέλα. Με το όρο χρωματικά μοντέλα εννοούμε χώρους που κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε αριθμητικές συντεταγμένες. Ορισμένα χρωματικά μοντέλα είναι τα RGB, CMY(K), HSB, CIELab κ.α.

Σημειώνεται ότι για να υπάρξει χρώμα πρέπει να υπάρχουν ταυτόχρονα πηγή φωτός, αντικείμενο και παρατηρητής – οφθαλμός. Η ποιότητα του χρώματος εξαρτάται από την ποιότητα της πηγής. Επιπλέον το χρώμα επηρεάζεται από την επιφάνεια πάνω στην οποία εφαρμόζεται. Επομένως, για να γίνει σύγκριση των μετρήσεων των χρωμάτων θα πρέπει να είναι εξασφαλισμένες οι ίδιες συνθήκες μέτρησης. Στη συνέχεια θα παρουσιαστεί το χρωματικό μοντέλο RGB και CIELab.

Χρωματικό μοντέλο RGB

Το χρωματικό μοντέλο RGB βασίζεται στα τρία βασικά χρώματα, το κόκκινο(R) ,το πράσινο (G) και το μπλε (B). Προσθέτοντας στις κατάλληλες αναλογίες αυτά τα τρία βασικά χρώματα, μπορούμε να πάρουμε οποιοδήποτε άλλο χρώμα. Ειδικότερα, αν συνδυαστούν τα βασικά χρώματα ανά δύο, παίρνουμε τα τρία δευτερεύοντα χρώματα. Συγκεκριμένα, ο συνδυασμός κόκκινου και πράσινου δίνει χρώμα κίτρινο(Y), ο συνδυασμός πράσινου και μπλε δίνει χρώμα κυανό(C) και ο συνδυασμός μπλε και κόκκινου δίνει χρώμα ιώδες(M).

Η απόχρωση, η φωτεινότητα και ο κορεσμός ενός χρώματος στο χρωματικό μοντέλο RGB, εξαρτώνται από τις τρεις συντεταγμένες. Επομένως, αλλάζοντας οποιαδήποτε από αυτές αλλάζουν και τα τρία χαρακτηριστικά του χρώματος. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένα μειονέκτημα του μοντέλου ως προς την επεξεργασία απέναντι σε άλλα. Ένα άλλο μειονέκτημα του μοντέλου είναι πως το συγκεκριμένο μοντέλο είναι 'device dependent', δηλαδή εξαρτάται από τη συσκευή απεικόνισης με αποτέλεσμα ίδιες συντεταγμένες να δίνουν διαφορετικά χρώματα σε διαφορετικές συσκευές, ή ακόμα και με διαφορετικές ρυθμίσεις της ίδιας συσκευής.

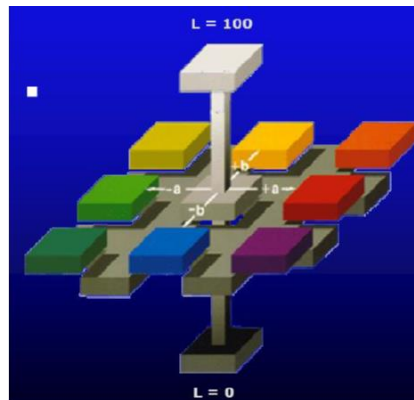


Εικόνα 6.24: Χρωματικό Μοντέλο RGB

Χρωματικό μοντέλο CIELab

Το χρωματικό μοντέλο CIELab ή L^*, a^*, b^* πρόκειται για ένα ομοιόμορφο οπτικό χρωματικό χώρο (uniform color space), ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών.

Το κάθε χρώμα περιγράφεται από τρία κανάλια ή συντεταγμένες ή παράγοντες όπως και στον χρωματικό χώρο RGB. Στο CIELab χρωματικό μοντέλο ή σύστημα, οι χρωματικές συντεταγμένες ή χρωματικοί παράγοντες ονομάζονται L^* , a^* και b^* και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ο παράγοντας L^* (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως και 100 (λευκό), ενώ οι παράγοντες a^* και b^* την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Οι θετικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν τις αποχρώσεις του κόκκινου, ενώ οι αρνητικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν τις αποχρώσεις του πράσινου. Οι θετικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν τις αποχρώσεις του κίτρινου, ενώ οι αρνητικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν τις αποχρώσεις του μπλε.



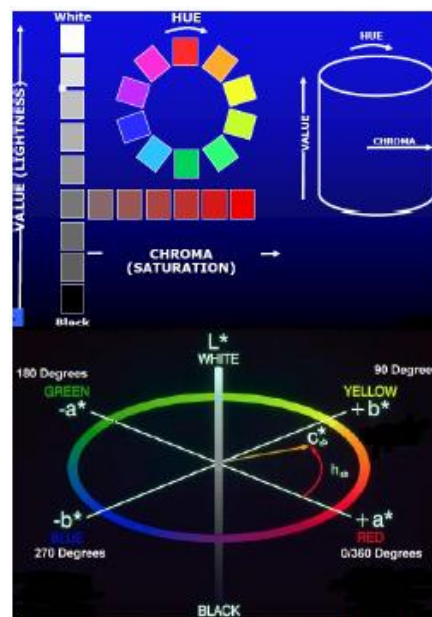
Εικόνα 6.26: Χρωματικό Μοντέλο CIELab

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό αυτού του χρωματικού μοντέλου είναι η ανεξαρτησία των πληροφοριών φωτεινότητας και χρώματος, που δίνει πάρα πολλές δυνατότητες. Ο παράγοντας L^* δηλαδή περιγράφει την άσπρη μαύρη εκδοχή του προς εξέταση αντικειμένου με διευρυμένο συνήθως φάσμα.

Το μοντέλο CIELab είναι ένας τεράστιος χρωματικός χώρος. Είναι υπερέσυνολο και του RGB και όλων των άλλων χρωματικών μοντέλων. Επομένως, μπορεί να απεικονιστεί οποιοδήποτε χρώμα. Ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα αυτού του χρωματικού μοντέλου είναι πως το συγκεκριμένο μοντέλο είναι 'device independent', δηλαδή είναι ανεξάρτητο από τις ιδιότητες των συσκευών καταγραφής ή απεικόνισης.

Το χρωματικό μοντέλο που περιγράφει CIE Lab, μπορεί να αναπαρασταθεί και σε κυλινδρικό σύστημα πολικών συντεταγμένων με το μοντέλο CIE L*, C*, h.

- L* (Lightness): είναι η φωτεινότητα (Lightness)
- C*(Chroma): είναι η χρωματική πυκνότητα, η οποία προσδιορίζει τη συγκέντρωση δηλαδή την ένταση ή την καθαρότητα του χρώματος ή διαφορετικά τη σχέση μεταξύ της εντονότητας και της φωτεινότητας της μελετώμενης απόχρωσης.
- h* (hue angle): είναι η χροιά, μετράται σε μοίρες και προσδιορίζει την απόχρωση, παίρνοντας τιμές 0° για το κόκκινο πορφυρό, 90° για το κίτρινο, 180° για το γαλαζοπράσινο και 270° για το μπλε.



Εικόνα 6.27: Απεικόνιση του χρωματικού μοντέλου CIE Lab σε κυλινδρικό σύστημα συντεταγμένων L*,C* και h.

Ο παράγοντας C* υπολογίζεται από την εξίσωση: $C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$

Για τον υπολογισμό του παράγοντα h διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις:

- $h = \tan^{-1}(b^*/a^*)$, όταν $a^* > 0$ και $b^* \geq 0$
- $h = 0$, όταν $a^* = 0$ και $b^* = 0$
- $h = 90^\circ$, όταν $a^* = 0$ και $b^* > 0$
- $h = 180^\circ + \tan^{-1}(b^*/a^*)$, όταν $a^* < 0$

- $h=180^\circ$, όταν $a^*=0$ και $b^*<0$
- $h=360^\circ + \tan^{-1}(b^*/a^*)$, όταν $a^*=0$ και $b^*<0$

Εξοπλισμός μέτρησης του χρώματος των δοκιμίων

Για τον έλεγχο και της διαφοροποίησης του χρώματος των επιστρωμάτων των δοκιμίων μετά τις μεθόδους επιταχυνόμενης γήρανσης, χρησιμοποιήθηκε το χρωματόμετρο του εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας.



Εικόνα 6.28: Χρωματόμετρο και εξαρτήματα καλιμπραρίσματος του οργάνου, εξοπλισμός του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας.

6.4.2 Εξοπλισμός μετρήσεων στιλπνότητας (gloss) των οργανικών επιστρωμάτων

Για τις μετρήσεις στιλπνότητας των οργανικών επιστρωμάτων χρησιμοποιήθηκε το όργανο μέτρησης στιλπνότητας της εταιρίας HORIBA, GLOSS CHECKER IG-331.



Εικόνα 6.29: Όργανο μέτρησης στιλπνότητας, εξοπλισμός του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας.

6.4.3 Εξοπλισμός μετρήσεων πάχους των οργανικών επιστρωμάτων

Για τις μετρήσεις του πάχους των οργανικών επιστρωμάτων χρησιμοποιήθηκε το όργανο μέτρησης της εταιρίας WILSON WOLPERT WCG-200/210.



Εικόνα 6.30: Όργανο μέτρησης πάχους οργανικού επιστρώματος, εξοπλισμός του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας.

6.4.4 Εξοπλισμός μετρήσεων βάρους των δοκιμίων

Για τη μέτρηση του βάρους των δοκιμίων κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ο ζυγός της εταιρίας OHAUS- Explorer Pro.



Εικόνα 6.31: Ζυγός μέτρησης βάρους, εξοπλισμός του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας.

6.4.5 Εξοπλισμός οπτικής παρατήρησης των οργανικών επιστρωμάτων

Για την οπτική παρατήρηση και την εξέταση των δοκιμίων μετά την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε το οπτικό στερεοσκόπιο της εταιρίας LEICA MZ6 τύπου DFC 290. Το στερεοσκόπιο διαθέτει βηματικές μεγενθύνσεις 0.63x, 0.80x, 1.00x, 1.25x, 1.60x, 2.00x, 2.50x, 3.20x, 4.00x για να γίνει δυνατή η κατάλληλη μακροσκοπική εξέταση.



Εικόνα 6.32: Οπτικό στερεοσκόπιο της εταιρίας LEICA MZ6, εξοπλισμός του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας.

Κεφάλαιο 7: Επεξεργασία και Αξιολόγηση των μετρήσεων

7.1 Αποτελέσματα Μετρήσεων μετά από την μέθοδο επιταχυνόμενης γήρανσης – Θάλαμος Αλατονέφωσης (salt spray)

7.1.1 Οπτική Παρατήρηση δοκιμίων μετά την έξοδο τους από τον θάλαμο αλατονέφωσης

240 ώρες πειράματος

Σύστημα 1: Ομοιόμορφη ωχρότητα σε όλη την έκταση του δοκιμίου, χωρίς blisters, cracks, peeling.

Σύστημα 2: Ομοιόμορφος αποχρωματισμός της επιφάνειας, χωρίς ελαττώματα.

Σύστημα 3: Δεν παρατηρήθηκε έντονη διαφοροποίηση στην ποιότητα και την εμφάνιση της επιφάνειας.

Σύστημα 4: Εμφανής αποχρωματισμός σε όλη την έκταση του δοκιμίου. Παρατηρήθηκαν κορυφές τραχύτητας, οι οποίες είναι αποτέλεσμα της αμμοβολής του υποστρώματος. Ωστόσο, οι κορυφές αυτές δεν φέρουν τις επιστρώσεις του ασταριού (primer) και του ενδιάμεσου στρώματος (intermediate), αλλά του top coat.

Σύστημα 5: Οπτικά εντάσσεται μεταξύ των συστημάτων 1 και 3, καθώς εμφανίζει πολύ ελαφρά ωχρότητα.

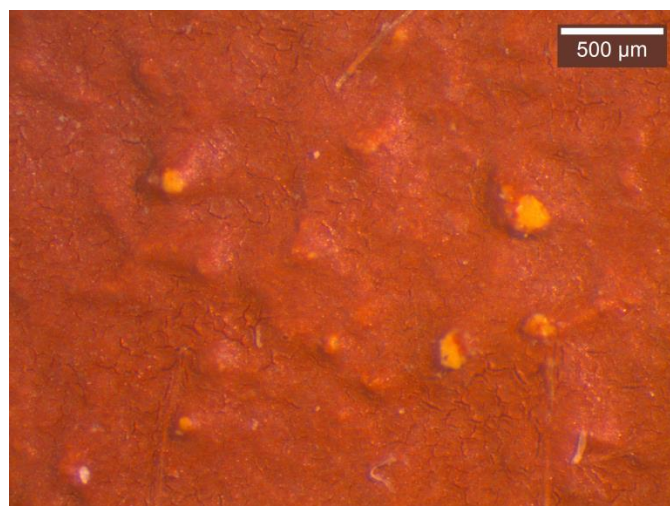
480 ώρες πειράματος

Σύστημα 1: Ομοιόμορφη ωχρότητα σε όλη την έκταση του δοκιμίου, χωρίς blisters, cracks, peeling.

Σύστημα 2: Στο εν λόγω σύστημα παρατηρήθηκε ομοιόμορφος αποχρωματισμός της επιφάνειας. Στο δοκίμιο από 'sun test' δεν παρατηρήθηκαν κάποια ελαττώματα. Ωστόσο, στο δοκίμιο από 'solar simulation' παρατηρήθηκαν ορισμένες κορυφές, οι οποίες έφεραν την επίστρωση του ασταριού.

Σύστημα 3: Δεν παρατηρήθηκε έντονη διαφοροποίηση στην ποιότητα και την εμφάνιση της επιφάνειας.

Σύστημα 4: Εμφανής αποχρωματισμός σε όλη την έκταση του δοκιμίου. Παρατηρήθηκαν κορυφές τραχύτητας, οι οποίες είναι αποτέλεσμα της αμμοβολής του υποστρώματος. Ωστόσο, οι κορυφές αυτές στο δοκίμιο από 'solar simulation' φέρουν την επίστρωση του ενδιάμεσου στρώματος (intermediate).



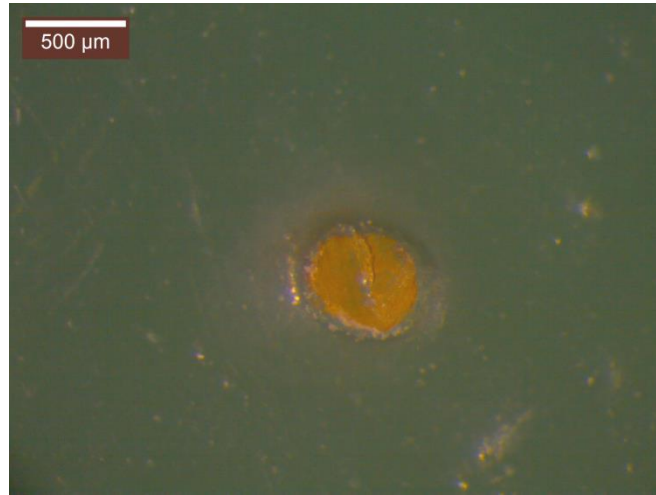
Εικόνα 7.1: Δοκίμιο συστήματος 4 από ‘solar simulation’, μετά το τέλος 480 ωρών (60 κύκλων) πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης. Στη φωτογραφία διακρίνονται σημεία έκθεσης του ενδιάμεσου στρώματος της επικάλυψης.

Σύστημα 5: Οπτικά εντάσσεται μεταξύ των συστημάτων 1 και 3, καθώς εμφανίζει πολύ ελαφρά ωχρότητα.

720 ώρες πειράματος

Σύστημα 1: Μετά την ολοκλήρωση του πειράματος των 720 ωρών στο θάλαμο αλατονέφωσης, τα δύο δοκίμια του συστήματος 1 που εξετάστηκαν, δεν παρουσίασαν κάποια περαιτέρω αλλοίωση πέραν της ομοιόμορφης ωχρότητας, που είχε παρατηρηθεί και στις 240 και 480 ώρες. Αναφορικά με την έκταση της ωχρότητας στην επιφάνεια των δύο δοκιμίων, το δοκίμιο από ‘sun test’ παρουσίασε ελαφρώς εντονότερη ωχρότητα σε σχέση με το δοκίμιο από ‘solar simulation’. Η έκταση της ωχρότητας πάντως, και για τα δύο δοκίμια ήταν ίδια και κάλυπτε ομοιόμορφα όλη τους την επιφάνεια.

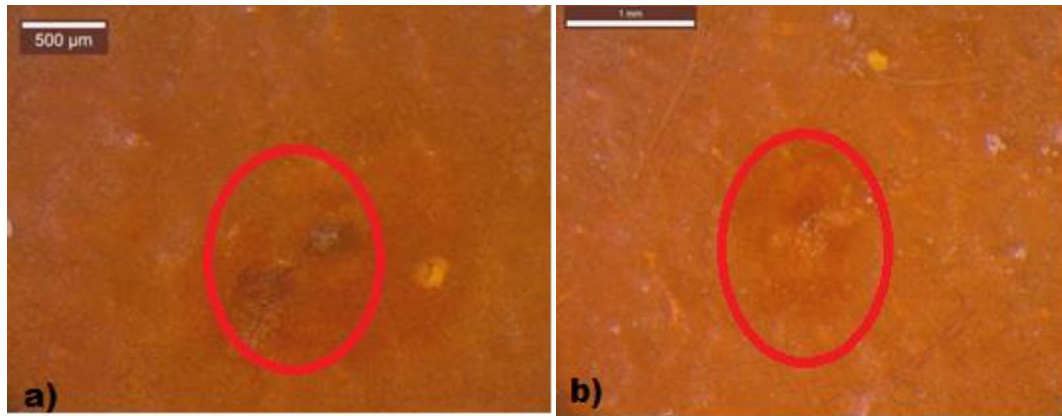
Σύστημα 2: Στο εν λόγω σύστημα δεν παρατηρήθηκε ορατός αποχρωματισμός. Όπως είχε προαναφερθεί και στις παρατηρήσεις 240 και 480 ωρών, στο δοκίμιο από ‘sun test’, εκείνο που είναι ευδιάκριτο είναι οι μεμονωμένες κορυφές που προεξέχουν από το επίπεδο της βαφής λόγω της αυξημένης τραχύτητας του μετάλλου. Ίσως απαιτείται επανάληψη του πειράματος για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (συνολικός χρόνος μεγαλύτερος από 1000 ώρες) προκειμένου οι κορυφές αυτές να αποτελέσουν σημεία έναρξης φλукταινών και ως εκ τούτου διάβρωσης. Ωστόσο, στο δοκίμιο από ‘solar simulation’ παρατηρήθηκε κάποιο σημείο έκθεσης του χλωριωμένου αλκυδικού ασταριού.



Εικόνα 7.2: Δοκίμιο συστήματος 2 από ‘solar simulation’, μετά το τέλος 720 ωρών (90 κύκλων) πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης. Στη φωτογραφία διακρίνονται σημεία έκθεσης του χλωριωμένου αλκυδικού ασταριού του επιχρίσματος.

Σύστημα 3: Σε συμφωνία με τις προηγούμενες παρατηρήσεις του εν λόγω συστήματος στις 240 και 480 ώρες το μοναδικό διακριτικό αλλοίωσης είναι μια πάρα πολύ ελαφρά ωχρότητα. Το μεγάλο πάχος του συστήματος 3, το οποίο καλύπτει πλήρως το τοπογραφικό προφίλ του μετάλλου αποτελεί ισχυρό φραγμό στην πρόκληση οποιασδήποτε περαιτέρω επιφανειακής αλλοίωσης. Το πολύ μεγάλο πάχος του συστήματος αυτού απαιτεί πολύ περισσότερες ώρες πειράματος (περισσότερες από 3600 ώρες) ή εκ νέου επανάληψη της δοκιμής αλατονέφωσης με σχισμές στα δοκίμια.

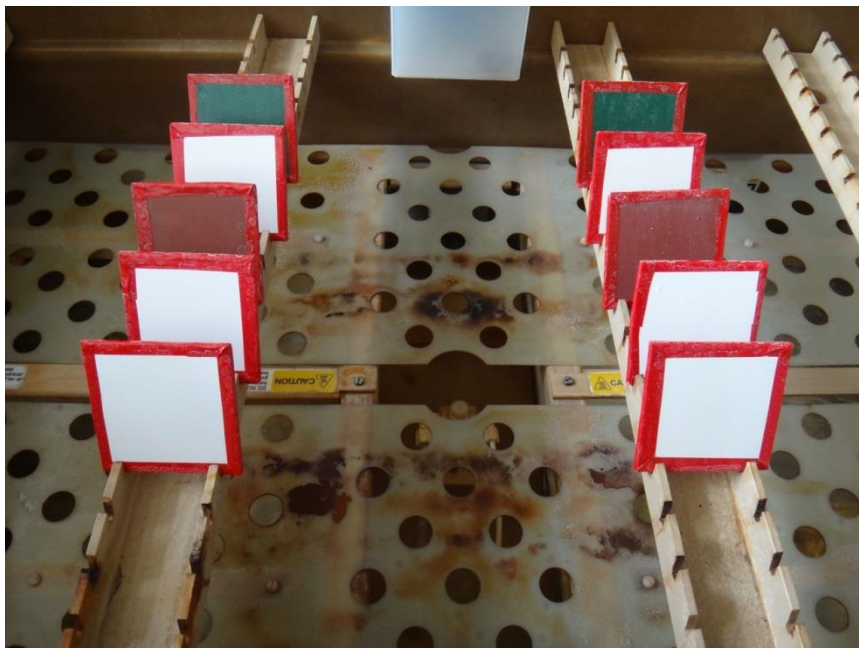
Σύστημα 4: Στο δοκίμιο από solar simulation πέραν του αποχρωματισμού που είχε γίνει ήδη ορατός σε προγενέστερα στάδια του πειράματος, πλέον εντοπίζεται δύο μεμονωμένα σημεία διάβρωσης του υποστρώματος. Από την άλλη, το δοκίμιο από ‘sun test’ πέραν του αποχρωματισμού (μικρότερης έκτασης σε σχέση με το ‘solar simulation’) και των εκτιθέμενων κορυφών τραχύτητας, δεν επέδειξε διαβρωτικά χαρακτηριστικά.



Εικόνα 7.3: Μακρογραφία επιφάνειας ενός δοκιμίου του συστήματος 4 από ‘solar simulation’, μετά το πέρας 720 ωρών (90 κύκλων) πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης. Στην εικόνα διακρίνονται τα σημεία διάβρωσης του δοκιμίου.

Σύστημα 5: Ομοίως με το προαναφερθέν σύστημα 3, η αλλοίωση του εν λόγω συστήματος διαφαίνεται μόνο μέσω της ελαφράς επιφανειακής ωχρότητας. Σε αντίθεση όμως με το σύστημα 3 και στα 2 δοκίμια παρατηρούνται μεμονωμένες κορυφές, οι οποίες αρχικά ήταν πλήρως καλυμμένες με το χρώμα, ενώ τώρα υπάρχει η τάση ρωγμάτωσης (cracking-peeling) και φλукταινωποίησης. Συνεπώς, οι κορυφές αποτελούν ενεργά κέντρα (hot spots) υψηλής πιθανότητας πρόκλησης διάβρωσης .

7.1.2 Αποτελέσματα μετρήσεων μετά από 240-480-720 ώρες πειράματος στον θάλαμο αλατονέφωσης- δοκίμια μετά από ‘sun test’



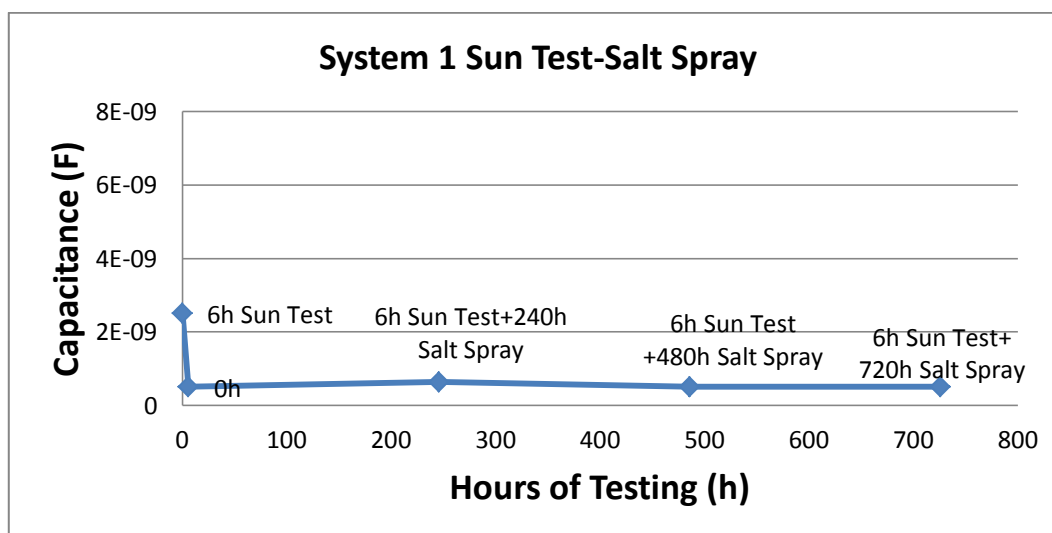
Εικόνα 7.4: Δοκίμια μετά το τέλος 240 ωρών (30 κύκλων) πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

7.1.2.1 Σύστημα 1

Υπολογισμός Χωρητικότητας οργανικού επιστρώματος

Πίνακας 7.1 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης και συνάρτηση υπολογισμού της.

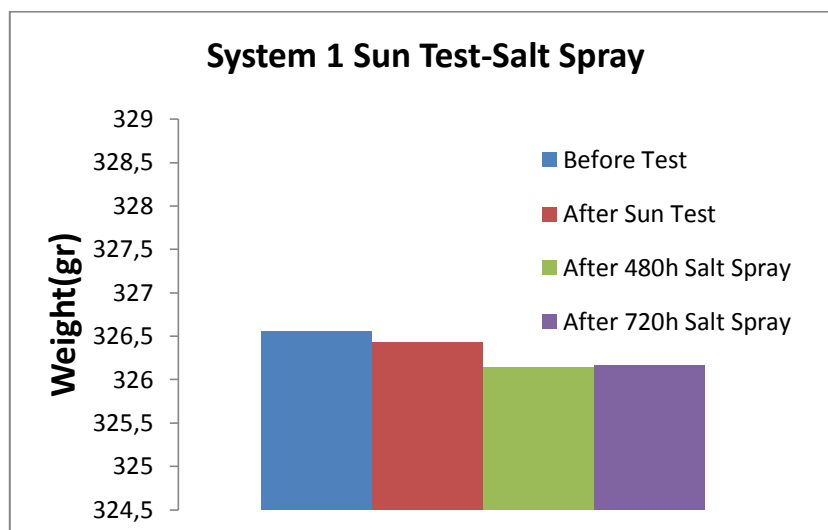
System 1		
Measured Capacitance (F)		Fit Equation
Intact (Reference)	2,51189E-09	$y=-0,76x+8,6$
Sun Test		
After Sun Test	5,01187E-10	$y=-0,92x+9,3$
720h Salt Spray Test		
After 240h Salt Spray	6,30957E-10	$y=-0,96x+9,2$
After 480h Salt Spray	5,01187E-10	$y=-0,98x+9,3$
After 720h Salt Spray	5,01187E-10	$y=-0,97x+9,3$



Εικόνα 7.5: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 1 από 'sun test', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Μέτρηση Βάρους



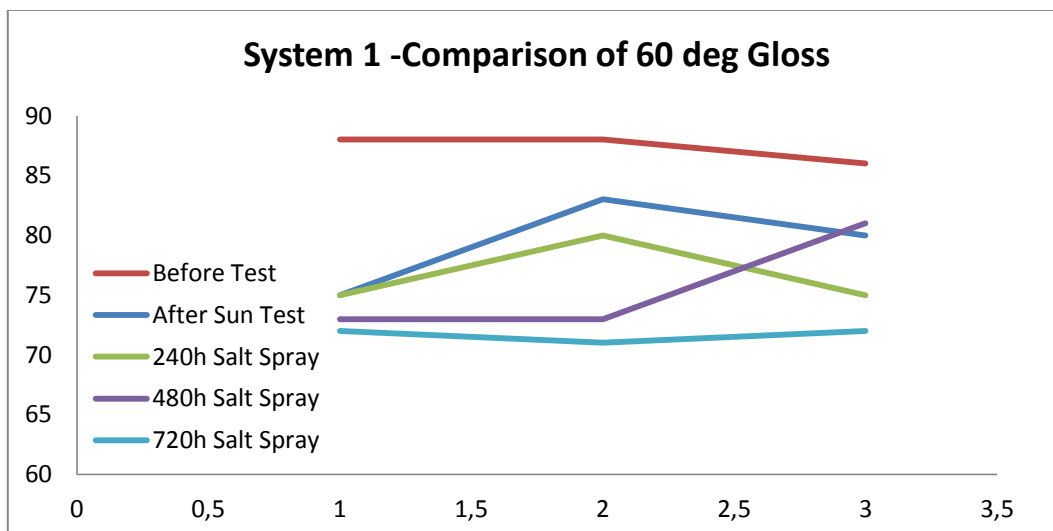
Εικόνα 7.6: Βάρος του συστήματος 1 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι στο δοκίμιο μετά το 'sun test' σημειώθηκε μια μικρή μείωση του βάρους. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης, το βάρος του δοκιμίου παρέμεινε αμετάβλητο.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Πίνακας 7.2: Μετρήσεις στιλπνότητας του συστήματος 1 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Σύστημα 1	Αρχική Κατάσταση		Μετά από sun test		Μετά από 240 ώρες salt spray		Μετά από 480 ώρες salt spray		Μετά από 720 ώρες salt spray	
	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
	67	88	39	75	8	75	25	73	50	72
	63	88	57	83	12	80	47	73	16	71
	78	86	12	80	37	75	60	81	39	72
					17	64	15	68	14	73



Εικόνα 7.7: Σύγκριση gloss στους 60° του συστήματος 1.

Παρατηρούμε ότι η στιλπνότητα του συστήματος 1 μειώνεται κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Σημειώνεται ότι στους πίνακες όπου απεικονίζονται οι τιμές του πάχους των εξεταζόμενων δοκιμίων, εμφανίζεται ο μέσος όρος δέκα μετρήσεων στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Πίνακας 7.3: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Σύστημα 1	Πάχος (μm)
Άθικτο Δοκίμιο	275,7
Μετά από Sun Test	275,7
Μετά από 240 ώρες Salt Spray	274,9
Μετά από 480 ώρες Salt Spray	274,3
Μετά από 720 ώρες Salt Spray	273,46

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 1 δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.4: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIE Lab.

Σύστημα 1 - 'sun test' & salt spray						
	Μετά από 'sun test'		Μετά από 240h Salt Spray		Μετά από 720h Salt Spray	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	96,79	96,82	97,22	95,27	97	94,92
a	-0,32	-0,06	-0,19	0,35	-0,2	0,42
b	0,85	0,62	1,28	3,75	1,6	3,79
C	0,91	0,63	1,29	3,77	1,61	3,82
H	110,45	95,73	98,41	84,69	97,22	83,67
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		0,35		3,19		3,09

Η ολική μεταβολή του χρώματος εκφράζεται από τον παράγοντα ολικής μεταβολής του χρώματος ΔE^* (Total Colour Difference), όπως αυτό περιγράφεται από την εξίσωση $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$.

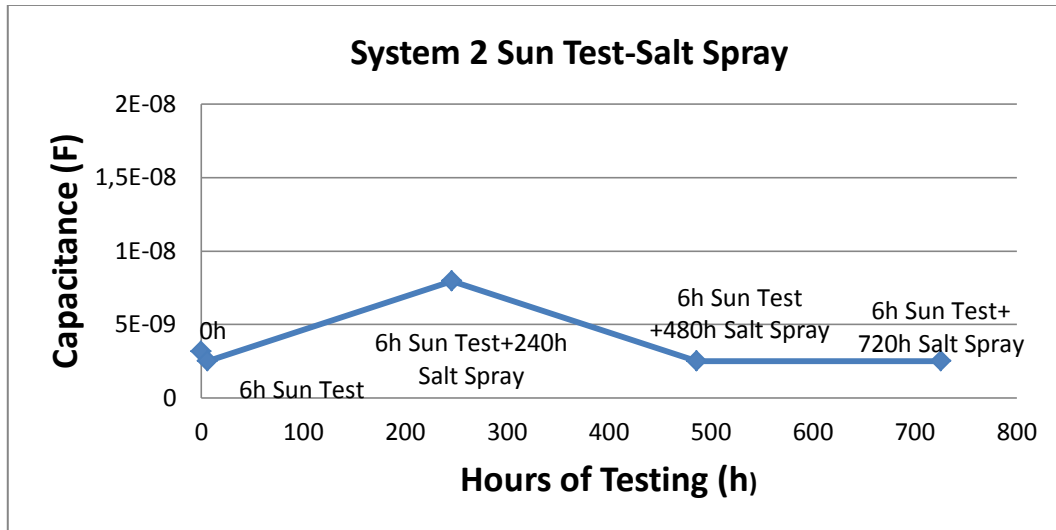
Παρατηρούμε ότι μετά το 'sun test' το σύστημα 1 δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή του χρώματός του. Ωστόσο, μετά το πείραμα στο θάλαμο αλατονέφωσης το χρώμα του συστήματος άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο, γεγονός το οποίο ήταν εμφανές και με οπτική παρατήρηση. Βέβαια, το χρώμα του συστήματος 1, δεν παρουσίασε μεταβολή του χρώματος του μετά τις 720 ώρες στο θάλαμο αλατονέφωσης σε σχέση με τη μέτρηση του χρώματος στις 240 ώρες.

7.1.2.2 Σύστημα 2

Υπολογισμός Χωρητικότητας οργανικού επιστρώματος

Πίνακας 7.5 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 2 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης και συνάρτηση υπολογισμού της.

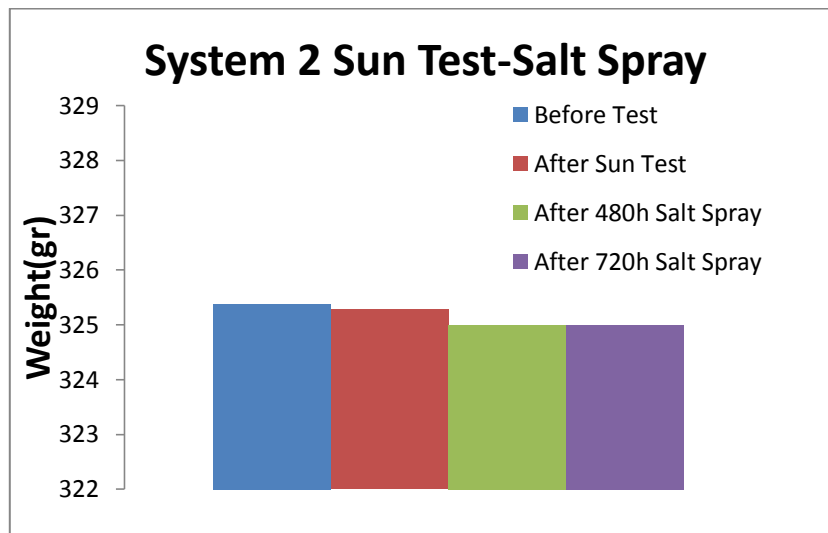
System 2		
Measured Capacitance (F)		Fit Equation
Intact (Reference)	3,16228E-09	$y = -0,89x + 8,5$
Sun Test		
After Sun Test	2,51189E-09	$y = -0,91x + 8,6$
720h Salt Spray Test		
After 240h Salt Spray	7,94328E-09	$y = -0,83x + 8,1$
After 480h Salt Spray	2,51189E-09	$y = -0,91x + 8,6$
After 720h Salt Spray	2,51189E-09	$y = -0,92x + 8,6$



Εικόνα 7.8: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 2 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 2 από 'sun test', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος της αλατονέφωσης.

Μέτρηση Βάρους



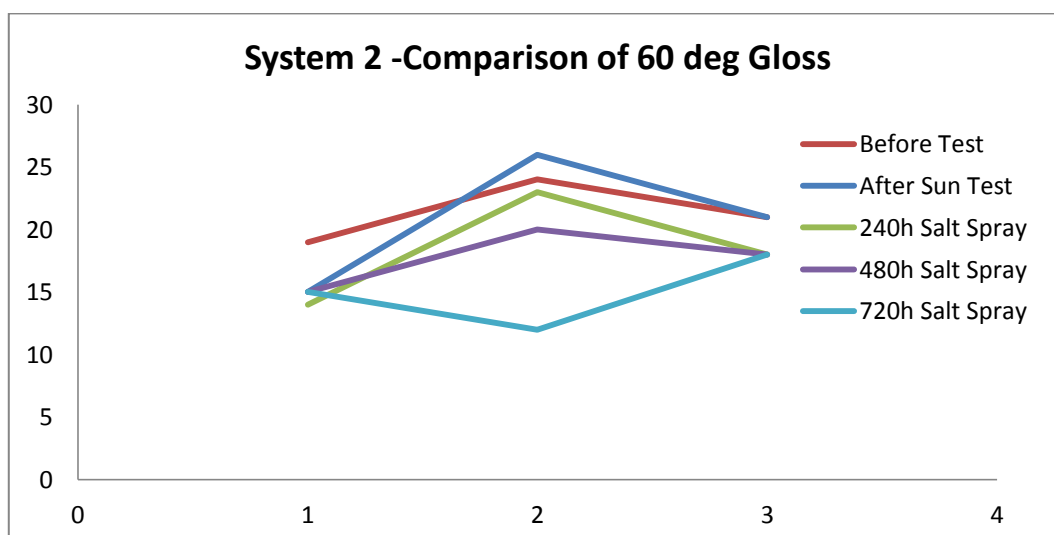
Εικόνα 7.9: Βάρος του συστήματος 2 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι στο δοκίμιο μετά το 'sun test' σημειώθηκε μια μικρή μείωση του βάρους. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης, το βάρος του δοκιμίου παρέμεινε αμετάβλητο.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Πίνακας 7.6: Μετρήσεις στιλπνότητας του συστήματος 2 σε διάφορα στάδια του πειράματος αλατονέφωσης.

Σύστημα 2	Αρχική Κατάσταση		Μετά από sun test		Μετά από 240 ώρες salt spray		Μετά από 480 ώρες salt spray		Μετά από 720 ώρες salt spray	
	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
	1	19	1	15	1	14	1	15	2	15
	2	24	2	26	2	23	2	20	1	12
	2	21	1	21	2	18	1	18	1	18
					1	14	1	15	1	14



Εικόνα 7.10: Σύγκριση gloss στους 60° του συστήματος 2.

Παρατηρούμε ότι η στιλπνότητα του συστήματος 2 μειώνεται κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.7: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 2 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Σύστημα 2	Πάχος (μm)
Άθικτο Δοκίμιο	128,48
Μετά από Sun Test	120,6
Μετά από 240 ώρες Salt Spray	120,24
Μετά από 480 ώρες Salt Spray	120,24
Μετά από 720 ώρες Salt Spray	120,2

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 2 δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.8: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 2, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab.

Σύστημα 2 - 'sun test' & salt spray						
	Μετά από 'sun test'		Μετά από 240h Salt Spray		Μετά από 720h Salt Spray	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	36,18	35,55	36,21	35,64	36,19	36,2
a	-11,39	-10,85	-11,37	-10,77	-11,16	-10,82
b	7,17	6,37	6,54	6,1	6,21	5,65
C	13,46	12,58	13,12	12,38	12,77	12,21
H	147,8	149,59	150,08	150,5	150,89	152,42
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		1,16		0,94		0,66

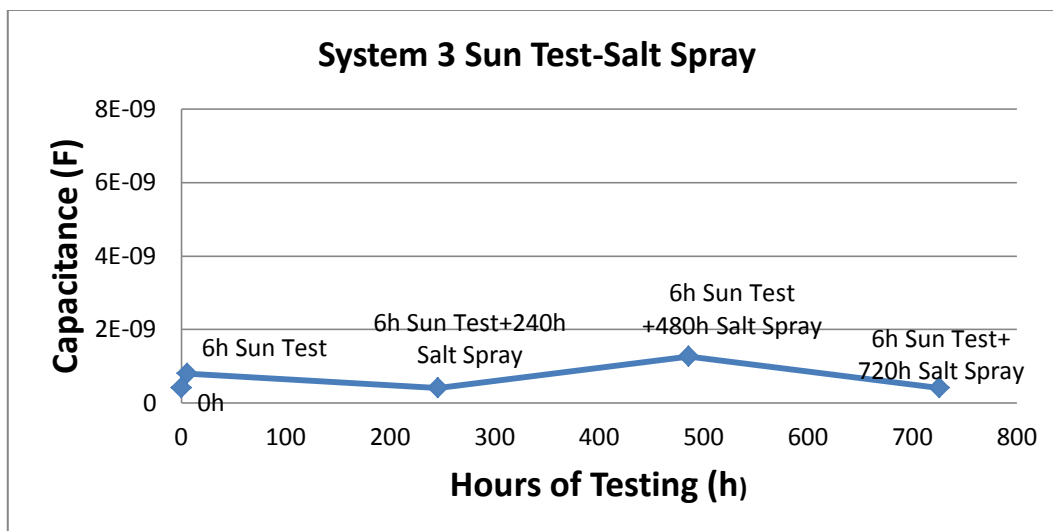
Παρατηρούμε ότι μετά το 'sun test' το σύστημα 2 παρουσίασε μια μικρή μεταβολή του χρώματος του. Όμως, μετά το πείραμα στο θάλαμο αλατονέφωσης το χρώμα του συστήματος 2 δεν άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο. Επιπλέον, το χρώμα του συστήματος 2, δεν παρουσίασε μεταβολή του χρώματος του μετά τις 720 ώρες στο θάλαμο αλατονέφωσης σε σχέση με τη μέτρηση του χρώματος στις 240 ώρες.

7.1.2.3 Σύστημα 3

Υπολογισμός Χωρητικότητας οργανικού επιστρώματος

Πίνακας 7.9 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης και συνάρτηση υπολογισμού της.

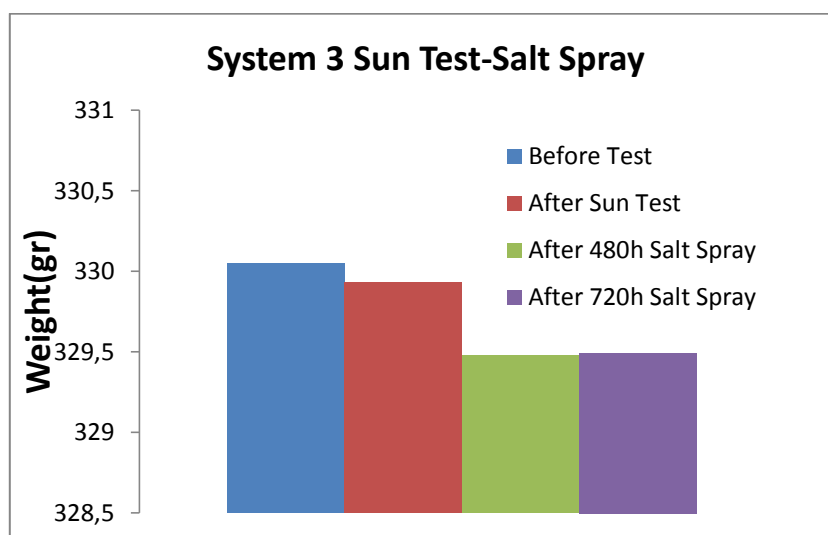
System 3		
Measured Capacitance (F)	Fit Equation	
Intact (Reference)	3,98107E-10	$y=-0,91x+9,4$
Sun Test		
After Sun Test	7,94328E-10	$y=-0,9x+9,1$
720h Salt Spray Test		
After 240h Salt Spray	3,98107E-10	$y=-0,96x+9,4$
After 480h Salt Spray	1,25893E-09	$y=-0,87x+8,9$
After 720h Salt Spray	3,98107E-10	$y=-0,95x+9,4$



Εικόνα 7.11: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 3 από 'sun test', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος της αλατονέφωσης.

Μέτρηση Βάρους



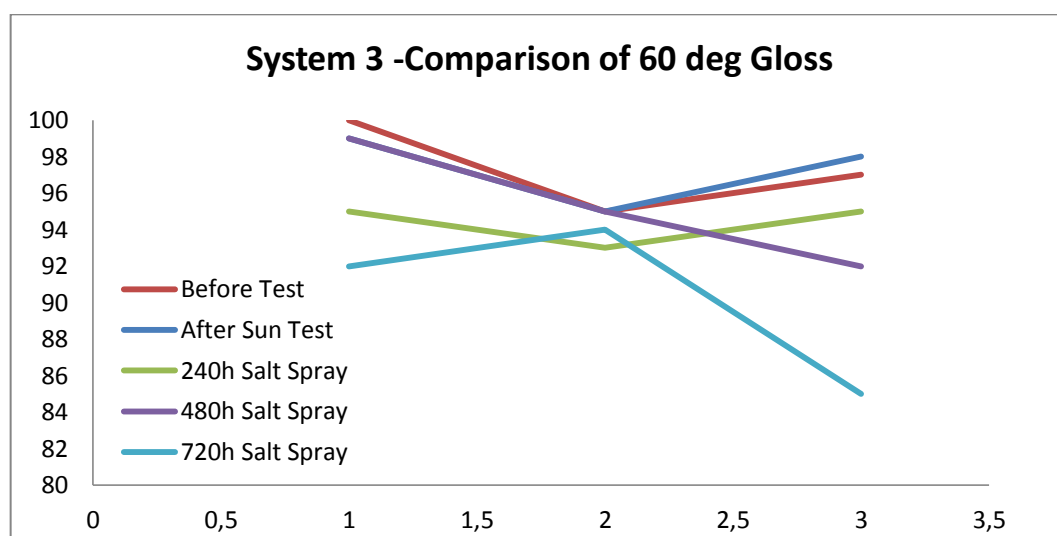
Εικόνα 7.12: Βάρος του συστήματος 3 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι στο δοκίμιο μετά το 'sun test' σημειώθηκε μια μικρή μείωση του βάρους. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης, το βάρος του δοκιμίου παρέμεινε αμετάβλητο.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Πίνακας 7.10: Μετρήσεις στιλπνότητας του συστήματος 3 σε διάφορα στάδια του πειράματος αλατονέφωσης.

Σύστημα 3	Αρχική Κατάσταση		Μετά από sun test		Μετά από 240 ώρες salt spray		Μετά από 480 ώρες salt spray		Μετά από 720 ώρες salt spray	
	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
	90	100	90	99	93	95	92	99	94	92
	93	95	90	95	72	93	87	95	95	94
	94	97	92	98	90	95	87	92	92	85
					89	79	90	97	94	85



Εικόνα 7.13: Σύγκριση gloss στους 60° του συστήματος 3.

Παρατηρούμε ότι η στιλπνότητα του συστήματος 3 πρακτικά δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.11: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Σύστημα 3	Πάχος (μm)
Άθικτο Δοκίμιο	476,17
Μετά από Sun Test	475,9
Μετά από 240 ώρες Salt Spray	475,89
Μετά από 480 ώρες Salt Spray	475,8
Μετά από 720 ώρες Salt Spray	475,7

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 3 δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.12: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab.

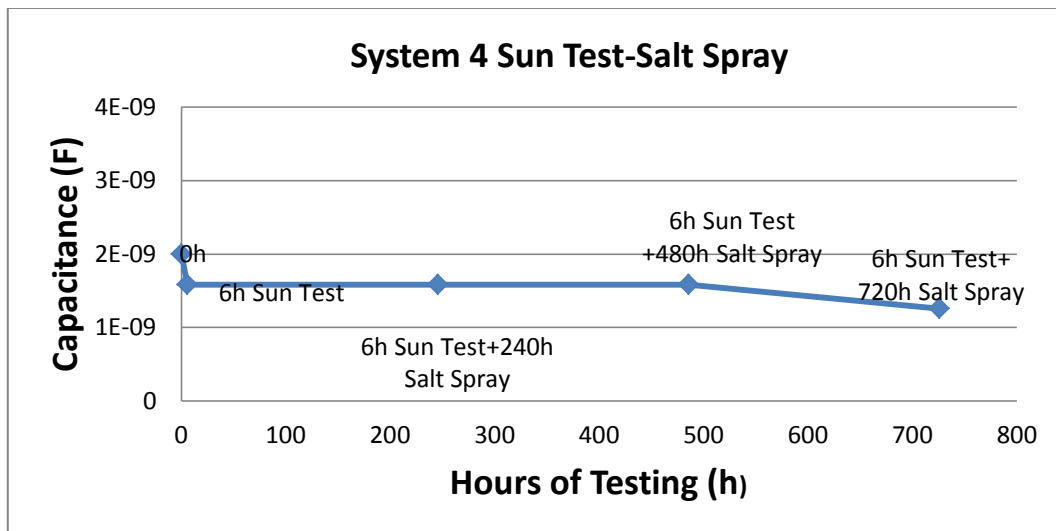
Σύστημα 3 - 'sun test' & salt spray						
	Μετά από 'sun test'		Μετά από 240h Salt Spray		Μετά από 720h Salt Spray	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	99,94	99,36	100	100	99,53	99,94
a	-1,01	-1,05	-1,03	-1	-1,1	-0,89
b	-1,33	-0,73	-1,23	-0,55	-1,34	-0,71
C	1,67	1,28	1,61	1,14	1,74	1,14
H	232,7	214,85	230,08	208,59	230,62	218,84
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		0,83		0,68		0,78

Παρατηρούμε ότι μετά το 'sun test' το σύστημα 3 παρουσίασε μια μικρή μεταβολή του χρώματός του. Επίσης, μετά το πείραμα στο θάλαμο αλατονέφωσης το χρώμα του συστήματος δεν άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο. Επιπλέον, το χρώμα του συστήματος 3, δεν παρουσίασε μεταβολή του χρώματος του μετά τις 720 ώρες στο θάλαμο αλατονέφωσης σε σχέση με τη μέτρηση του χρώματος στις 240 ώρες πειράματος.

7.1.2.4 Σύστημα 4

Πίνακας 7.13 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 4 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης και συνάρτηση υπολογισμού της.

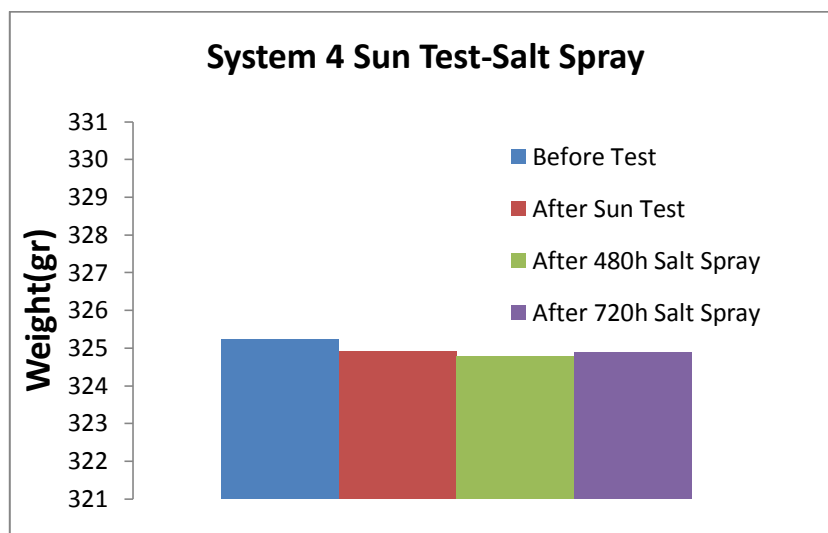
System 4		
Measured Capacitance (F)	Fit Equation	
Intact (Reference)	1,99526E-09	$y=-0,9x+8,7$
Sun Test		
After Sun Test	1,58489E-09	$y=-0,9x+8,8$
720h Salt Spray Test		
After 240h Salt Spray	1,58489E-09	$y=-0,93x+8,8$
After 480h Salt Spray	1,58489E-09	$y=-0,92x+8,8$
After 720h Salt Spray	1,25893E-09	$y=-0,94x+8,9$



Εικόνα 7.14: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 4 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 4 από 'sun test', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος της αλατονέφωσης.

Μέτρηση Βάρους



Εικόνα 7.15: Βάρος του συστήματος 4 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι το δοκίμιο μετά το 'sun test' σημείωσε μια μικρή μείωση βάρους. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης, το βάρος του δοκιμίου παρέμεινε αμετάβλητο.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Το Σύστημα 4 (antifouling) δεν απεικονίζεται σε διάγραμμα, καθώς παρουσιάζει πολύ μικρές τιμές. Πιο συγκεκριμένα, πριν Sun Test η τιμή του gloss 60° ήταν ίση με 5, ενώ μετά τη λήξη του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης, η τιμή του ήταν ίση με 4.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.14: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 4 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Σύστημα 4	Πάχος (μm)
Άθικτο Δοκίμιο	167,46
Μετά από Sun Test	166,5
Μετά από 240 ώρες Salt Spray	166,44
Μετά από 480 ώρες Salt Spray	165,2
Μετά από 720 ώρες Salt Spray	165,11

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 4 δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.15: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 4, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab.

Σύστημα 4 - 'sun test' & salt spray						
	Μετά από 'sun test'		Μετά από 240h Salt Spray		Μετά από 720h Salt Spray	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	37,57	36,86	37,6	38,08	37,49	38,97
a	28,52	27,7	28,62	25,1	28,32	23,65
b	8,87	8,99	8,76	9,01	8,24	8,15
C	29,87	29,12	29,93	26,66	29,5	25,01
H	17,28	17,98	17,03	19,74	16,22	19,02
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		1,09		3,56		4,91

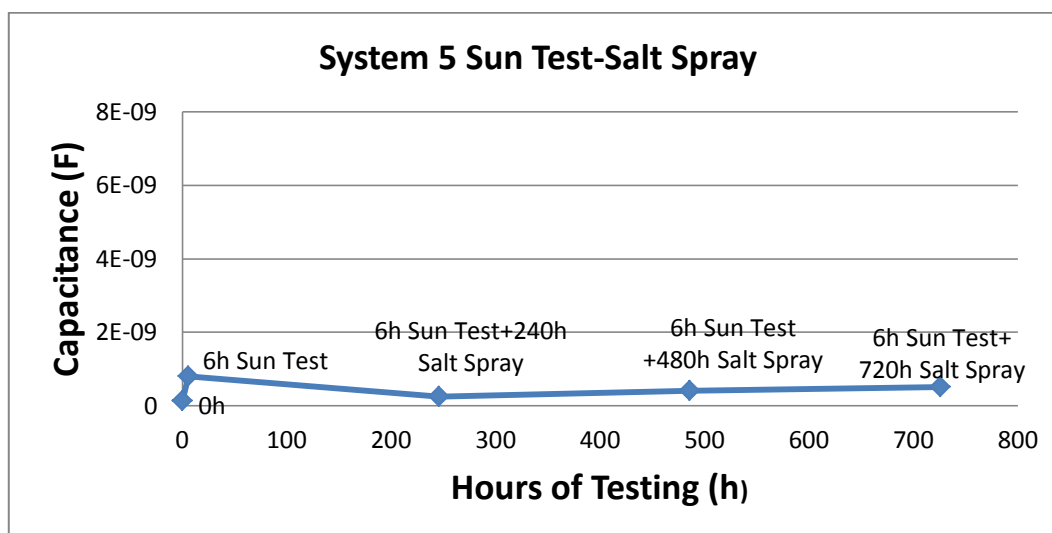
Παρατηρούμε ότι μετά το 'sun test' το σύστημα 4 παρουσίασε μια μικρή μεταβολή του χρώματος του. Ωστόσο, μετά το πείραμα στο θάλαμο αλατονέφωσης το χρώμα του συστήματος άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο, γεγονός το οποίο ήταν εμφανές και με οπτική παρατήρηση, καθώς στην επιφάνεια του δοκιμίου παρατηρήθηκε κιμωλίαση. Επιπλέον, το χρώμα του συστήματος 4, παρουσίασε μεταβολή του χρώματος του μετά τις 720 ώρες στο θάλαμο αλατονέφωσης σε

σχέση με τη μέτρηση του χρώματος στις 240 ώρες πειράματος, εξαιτίας της έντονης κιμωλίας και της έκθεσης των πιγμέντων στην επιφάνεια του δοκιμίου.

7.1.2.5 Σύστημα 5

Πίνακας 7.16 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 5 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης και συνάρτηση υπολογισμού της.

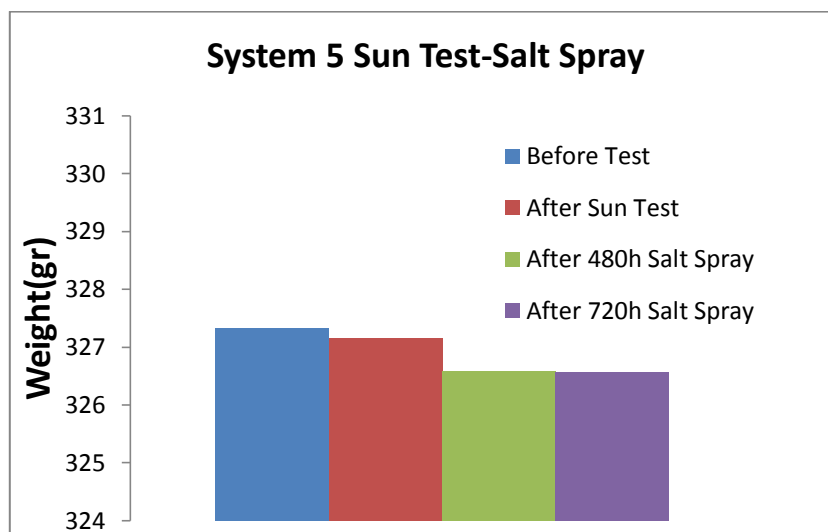
System 5		
Measured Capacitance (F)		Fit Equation
Intact (Reference)	1,25893E-10	$y=-0,99x+9,9$
Sun Test		
After Sun Test	7,94328E-10	$y=-0,87x+9,1$
720h Salt Spray Test		
After 240h Salt Spray	2,51189E-10	$y=-0,98x+9,6$
After 480h Salt Spray	3,98107E-10	$y=-0,94x+9,4$
After 720h Salt Spray	5,01187E-10	$y=-0,94x+9,3$



Εικόνα 7.16: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 5 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 5 από 'sun test', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος της αλατονέφωσης.

Μέτρηση Βάρους



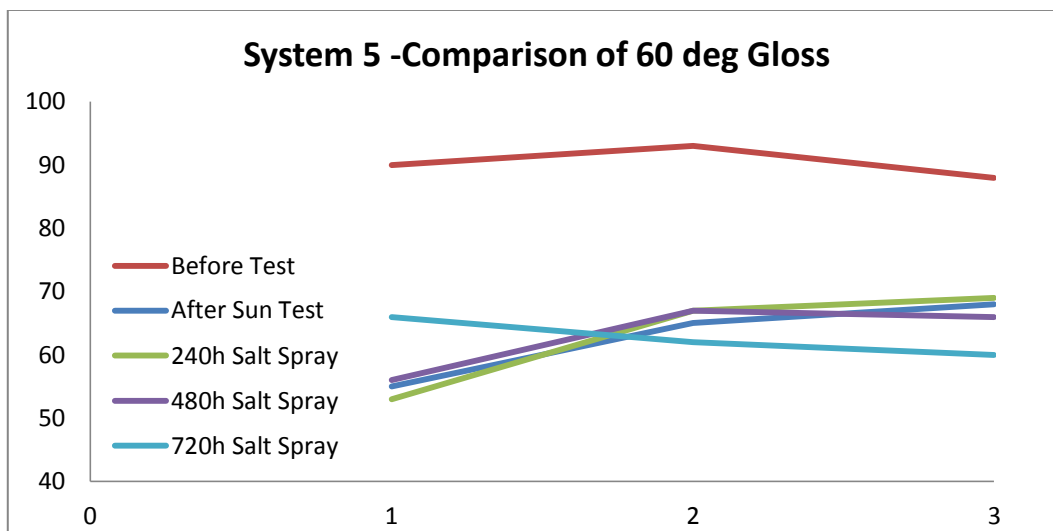
Εικόνα 7.17: Βάρος του συστήματος 5 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι το δοκίμιο μετά το 'sun test' σημείωσε μια μικρή μείωση βάρους. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης, το βάρος του δοκιμίου παρέμεινε αμετάβλητο.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Πίνακας 7.17: Μετρήσεις στιλπνότητας του συστήματος 5 σε διάφορα στάδια του πειράματος αλατονέφωσης.

Σύστημα 5	Αρχική Κατάσταση		Μετά από sun test		Μετά από 240 ώρες salt spray		Μετά από 480 ώρες salt spray		Μετά από 720 ώρες salt spray	
	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
	78	90	18	55	19	53	19	56	40	66
	77	93	21	65	37	67	38	67	24	62
	78	88	24	68	35	69	32	66	26	60
					19	53	23	57	38	77



Εικόνα 7.18: Σύγκριση gloss στους 60° του συστήματος 5.

Παρατηρούμε ότι η στιλπνότητα του συστήματος 5 μετά από το sun test μειώνεται. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης η στιλπνότητα του συστήματος παραμένει αμετάβλητη.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.18: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 5 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Σύστημα 5	Πάχος (μm)
Άθικτο Δοκίμιο	487,71
Μετά από Sun Test	486,6
Μετά από 240 ώρες Salt Spray	471,2
Μετά από 480 ώρες Salt Spray	470,1
Μετά από 720 ώρες Salt Spray	470,1

Όπως φαίνεται και στον παραπάνω πίνακα το πάχος του συστήματος 5 δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.19: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 5, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab.

Σύστημα 5 - 'sun test' & salt spray						
	Μετά από 'sun test'		Μετά από 240h Salt Spray		Μετά από 720h Salt Spray	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	99,54	99,61	99,78	99,51	99,69	99,39
a	-1,08	-0,97	-1,03	-0,81	-1,04	-0,78
b	-1,28	-0,39	-1,13	0,62	-1,36	0,36
C	1,67	1,04	1,53	1,02	1,71	0,86
H	229,73	201,84	227,52	142,44	232,5	155,52
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		0,9		1,79		1,76

Παρατηρούμε ότι μετά το 'sun test' το σύστημα 5 παρουσίασε μια μικρή μεταβολή του χρώματος του. Επίσης, μετά το πείραμα στο θάλαμο αλατονέφωσης το χρώμα του συστήματος δεν άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο, γεγονός το οποίο ήταν εμφανές και με οπτική παρατήρηση.

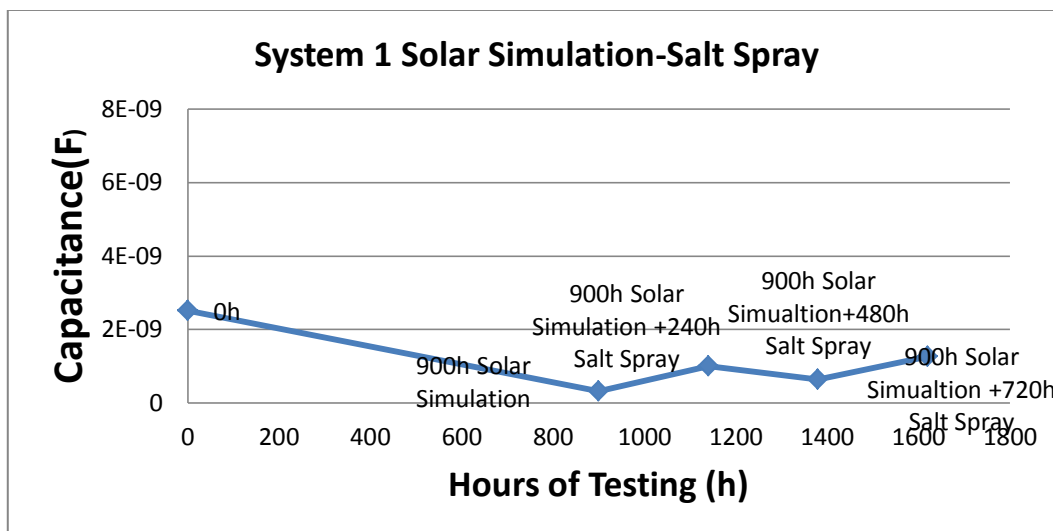
7.1.3 Αποτελέσματα μετρήσεων μετά από 240-480-720 ώρες πειράματος στον θάλαμο αλατονέφωσης- δοκίμια μετά από 'solar simulation'

7.1.3.1 Σύστημα 1

Υπολογισμός Χωρητικότητας οργανικού επιστρώματος

Πίνακας 7.20 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης και συνάρτηση υπολογισμού της.

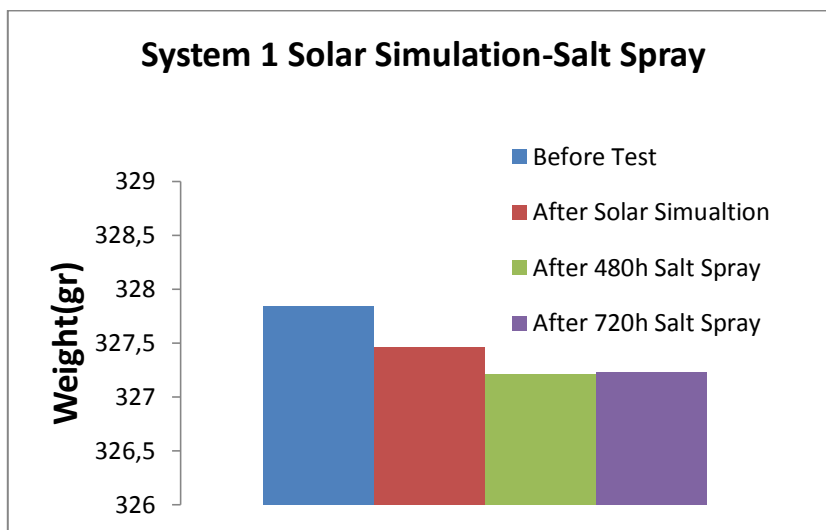
System 1		
Measured Capacitance (F)		Fit Equation
Intact (Reference)	2,51189E-09	$y=-0,76x+8,6$
900h Solar Simulation		
After 900h Solar Simulation	3,16228E-10	$y=-0,9x+9,5$
720h Salt Spray Test		
After 240h Salt Spray	0,000000001	$y=-0,93x+9$
After 480h Salt Spray	6,30957E-10	$y=-0,96x+9,2$
After 720h Salt Spray	1,25893E-09	$y=-0,92x+8,9$



Εικόνα 7.19: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 1 από 'solar simulation', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Μέτρηση Βάρους



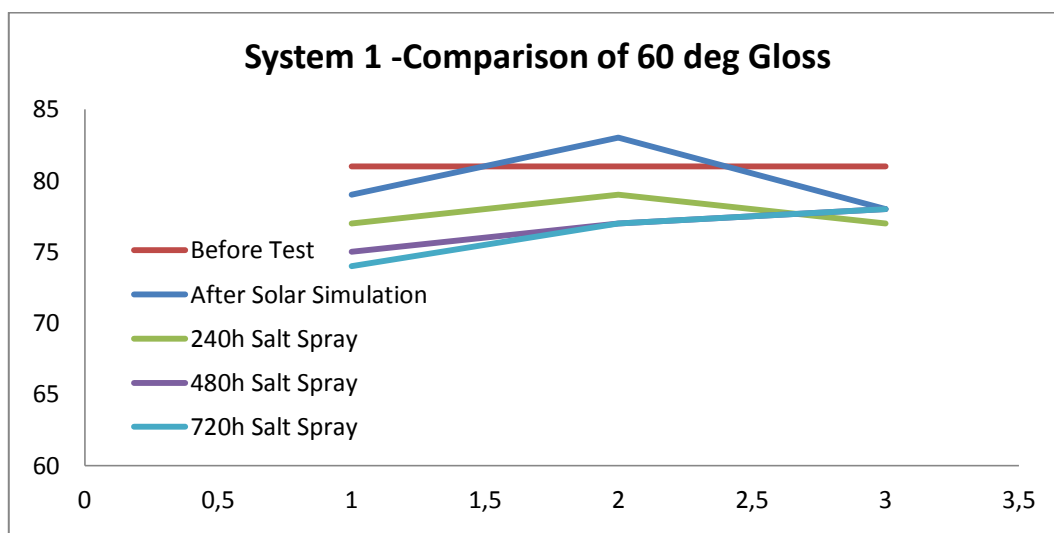
Εικόνα 7.20: Βάρος του συστήματος 1 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι το δοκίμιο μετά το 'solar simulation' σημείωσε μια μικρή μείωση βάρους. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης, το βάρος του δοκιμίου παρέμεινε αμετάβλητο.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Πίνακας 7.21: Μετρήσεις στιλπνότητας του συστήματος 1 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Σύστημα 1	Αρχική Κατάσταση		Μετά από 900 ώρες solar simulation		Μετά από 240 ώρες salt spray		Μετά από 480 ώρες salt spray		Μετά από 720 ώρες salt spray	
	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
	59	81	52	79	50	77	45	75	45	74
	64	81	58	83	52	79	50	77	50	77
	62	81	45	78	50	77	50	78	50	78
					48	75	43	83	43	83



Εικόνα 7.21: Σύγκριση gloss στους 60° του συστήματος 1.

Παρατηρούμε ότι η στιλπνότητα του συστήματος 1 μειώνεται κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.22: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Σύστημα 1	Πάχος (μm)
Άθικτο Δοκίμιο	236,6
Μετά από Solar Simulation	234,2
Μετά από 240 ώρες Salt Spray	236,3
Μετά από 480 ώρες Salt Spray	236,5
Μετά από 720 ώρες Salt Spray	234,92

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 1 δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.23: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab.

Σύστημα 1 - 'solar simulation' & salt spray						
	Μετά από 'solar simulation'		Μετά από 240 ώρες Salt Spray		Μετά από 720 ώρες Salt Spray	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	96,79	96,33	97,22	96,01	97	95,57
a	-0,32	-0,14	-0,19	0,06	-0,2	0,18
b	0,85	0,87	1,28	3,04	1,6	2,9
C	0,91	0,89	1,29	3,04	1,61	2,91
H	110,45	99	98,41	88,85	97,22	86,53
$dE=(\Delta L^2+\Delta a^2+\Delta b^2)^{1/2}$		0,5		2,15		1,97

Η ολική μεταβολή του χρώματος εκφράζεται από τον παράγοντα ολικής μεταβολής του χρώματος ΔE^* (Total Colour Difference), όπως αυτό περιγράφεται από την εξίσωση $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$.

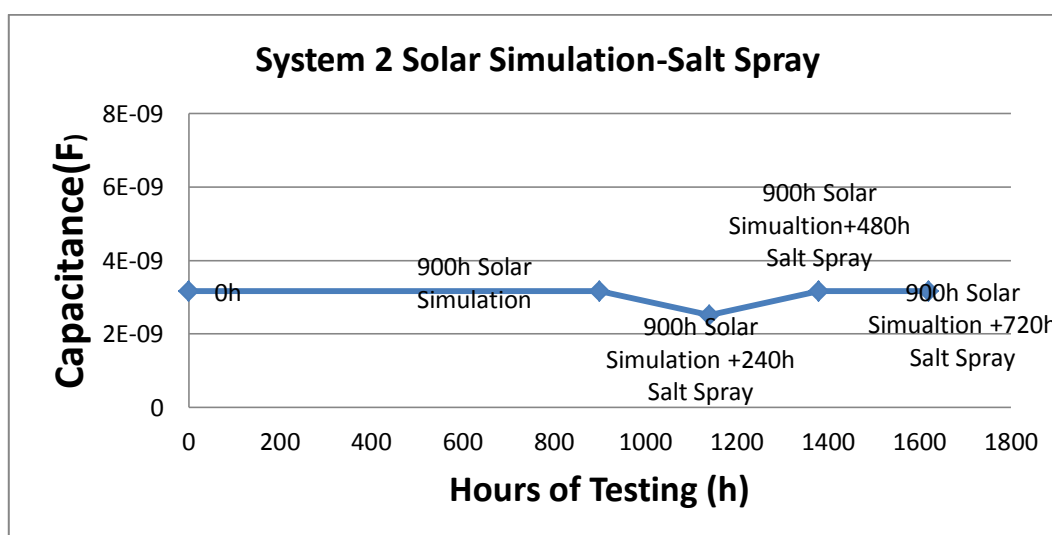
Παρατηρούμε ότι μετά το 'solar simulation' το σύστημα 1 δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή του χρώματος του. Ωστόσο, μετά το πείραμα στο θάλαμο αλατονέφωσης το χρώμα του συστήματος άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο. Βέβαια, το χρώμα του συστήματος 1, δεν παρουσίασε μεταβολή του χρώματος του μετά τις 720 ώρες στο θάλαμο αλατονέφωσης σε σχέση με τη μέτρηση του χρώματος στις 240 ώρες.

7.1.3.2 Σύστημα 2

Υπολογισμός Χωρητικότητας οργανικού επιστρώματος

Πίνακας 7.24 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 2 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης και συνάρτηση υπολογισμού της.

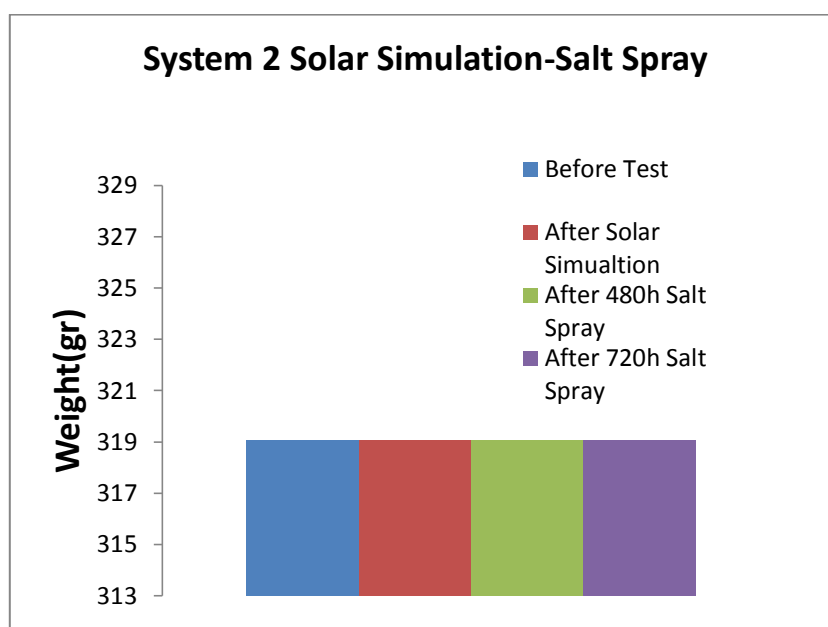
System 2		
Measured Capacitance (F)		Fit Equation
Intact (Reference)	3,16228E-09	$y=-0,89x+8,5$
900h Solar Simulation		
After 900h Solar Simulation	3,16228E-09	$y=-0,89x+8,5$
720h Salt Spray Test		
After 240h Salt Spray	2,51189E-09	$y=-0,92x+8,6$
After 480h Salt Spray	3,16228E-09	$y=-0,91x+8,5$
After 720h Salt Spray	3,16228E-09	$y=-0,89x+8,5$



Εικόνα 7.22: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 2 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 2 από 'solar simulation', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος της αλατονέφωσης.

Μέτρηση Βάρους



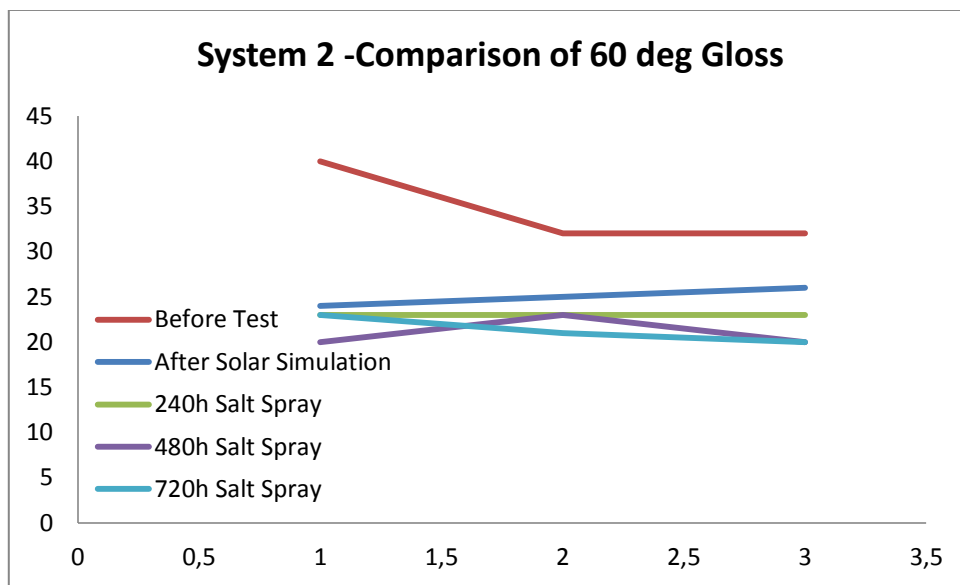
Εικόνα 7.23: Βάρος του συστήματος 2 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι το δοκίμιο μετά το 'solar simulation' δεν σημείωσε καμία αλλαγή στο βάρος του.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Πίνακας 7.25: Μετρήσεις στυλπνότητας του συστήματος 2 σε διάφορα στάδια του πειράματος αλατονέφωσης.

	Αρχική Κατάσταση		Μετά από 900 ώρες solar simulation		Μετά από 240 ώρες salt spray		Μετά από 480 ώρες salt spray		Μετά από 720 ώρες salt spray	
	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
Σύστημα 2	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
	8	40	2	24	2	23	2	20	2	23
	6	32	2	25	3	23	2	23	2	21
	6	32	2	26	3	23	2	20	2	20
					2	23	2	18	2	21



Εικόνα 7.24: Σύγκριση gloss στους 60° του συστήματος 2.

Παρατηρούμε ότι η στιλπνότητα του συστήματος 2 μειώνεται ελαφρά κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.26: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 2 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Σύστημα 2	Πάχος (μm)
Αθικτο Δοκιμιο	115,88
Μετά από Solar Simulation	115,72
Μετά από 240 ώρες Salt Spray	115,7
Μετά από 480 ώρες Salt Spray	115,69
Μετά από 720 ώρες Salt Spray	114,9

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 2 δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.27: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 2, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab.

Σύστημα 2 - 'solar simulation' & salt spray						
	Μετά από 'solar simulation'		Μετά από 240h Salt Spray		Μετά από 720h Salt Spray	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	36,18	36,03	36,21	36,09	36,19	35,81
a	-11,39	-11,35	-11,37	-11,17	-11,16	-11,08
b	7,17	6,49	6,54	7,12	6,21	6,87
C	13,46	13,07	13,12	13,24	12,77	13,03
H	147,8	150,24	150,08	174,5	150,89	148,2
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		0,7		0,62		0,76

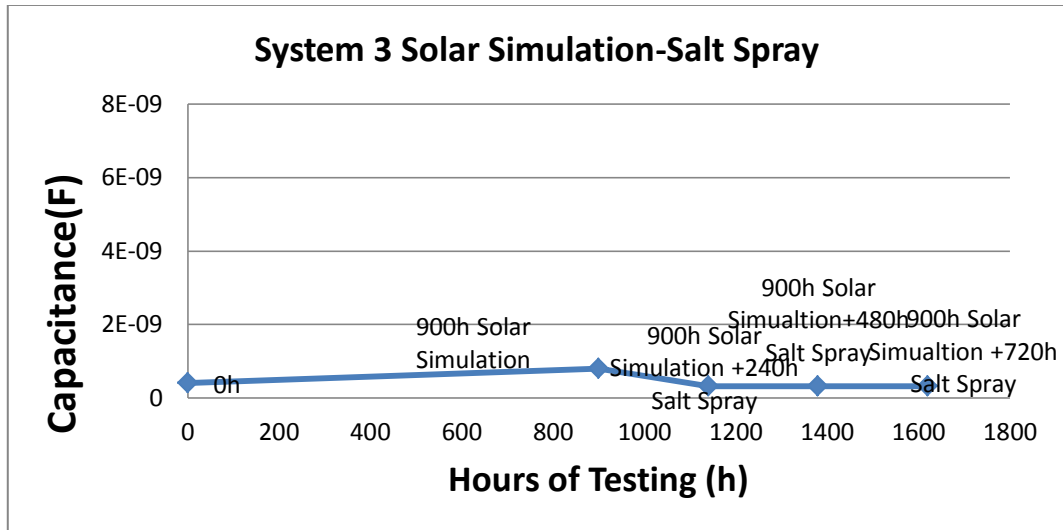
Παρατηρούμε ότι μετά το 'solar simulation' το σύστημα 2 παρουσίασε μια μικρή μεταβολή του χρώματος του. Επίσης, μετά το πείραμα στο θάλαμο αλατονέφωσης το χρώμα του συστήματος δεν άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο, γεγονός το οποίο ήταν εμφανές και με οπτική παρατήρηση.

7.1.3.3 Σύστημα 3

Υπολογισμός Χωρητικότητας οργανικού επιστρώματος

Πίνακας 7.28 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης και συνάρτηση υπολογισμού της.

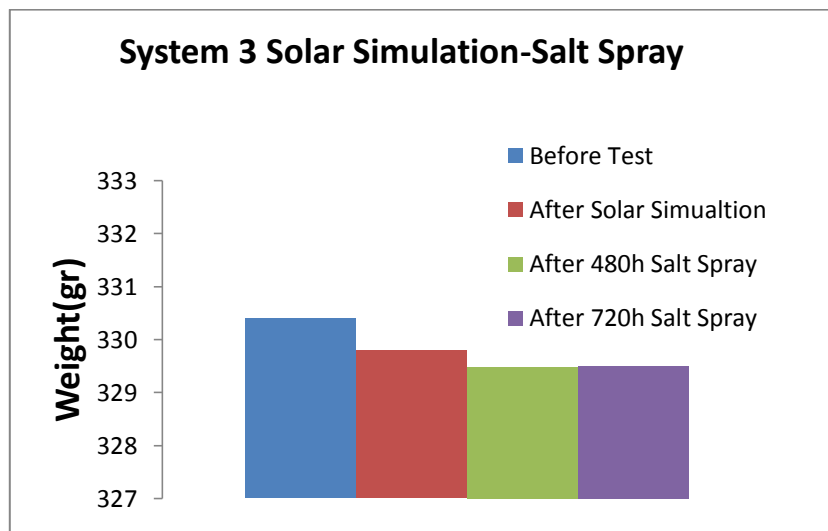
System 3		
Measured Capacitance (F)	Fit Equation	
Intact (Reference)	3,98107E-10	$y=-0,91x+9,4$
900h Solar Simulation		
After 900h Solar Simulation	7,94328E-10	$y=-0,88x+9,1$
720h Salt Spray Test		
After 240h Salt Spray	3,16228E-10	$y=-0,98x+9,5$
After 480h Salt Spray	3,16228E-10	$y=-0,97x+9,5$
After 720h Salt Spray	3,16228E-10	$y=-0,98x+9,5$



Εικόνα 7.25: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 3 από ‘solar simulation’, δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος της αλατονέφωσης.

Μέτρηση Βάρους



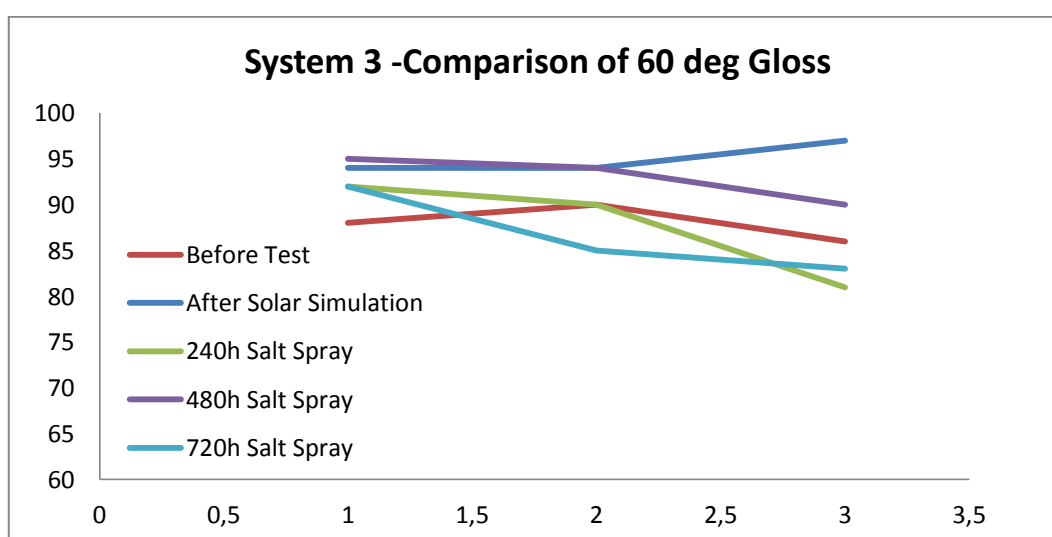
Εικόνα 7.26: Βάρος του συστήματος 3 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι το δοκίμιο μετά το ‘solar simulation’ σημείωσε μια μικρή μείωση βάρους. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης, το βάρος του δοκιμίου παρέμεινε αμετάβλητο.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Πίνακας 7.29: Μετρήσεις στιλπνότητας του συστήματος 3 σε διάφορα στάδια του πειράματος αλατονέφωσης.

Σύστημα 3	Αρχική Κατάσταση		Μετά από 900 ώρες solar simulation		Μετά από 240 ώρες salt spray		Μετά από 480 ώρες salt spray		Μετά από 720 ώρες salt spray	
	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
	82	88	82	94	88	92	90	95	94	92
	82	90	90	94	91	90	92	94	92	85
	91	86	95	97	90	81	89	90	89	83
					89	90	90	94	89	92



Εικόνα 7.27: Σύγκριση gloss στους 60° του συστήματος 3.

Παρατηρούμε ότι η στιλπνότητα του συστήματος 3 πρακτικά δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.30: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Σύστημα 3	Πάχος (μm)
Άθικτο Δοκίμιο	408,9
Μετά από Solar Simulation	407,59
Μετά από 240 ώρες Salt Spray	407,55
Μετά από 480 ώρες Salt Spray	407,41
Μετά από 720 ώρες Salt Spray	407,2

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 3 δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.31: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab.

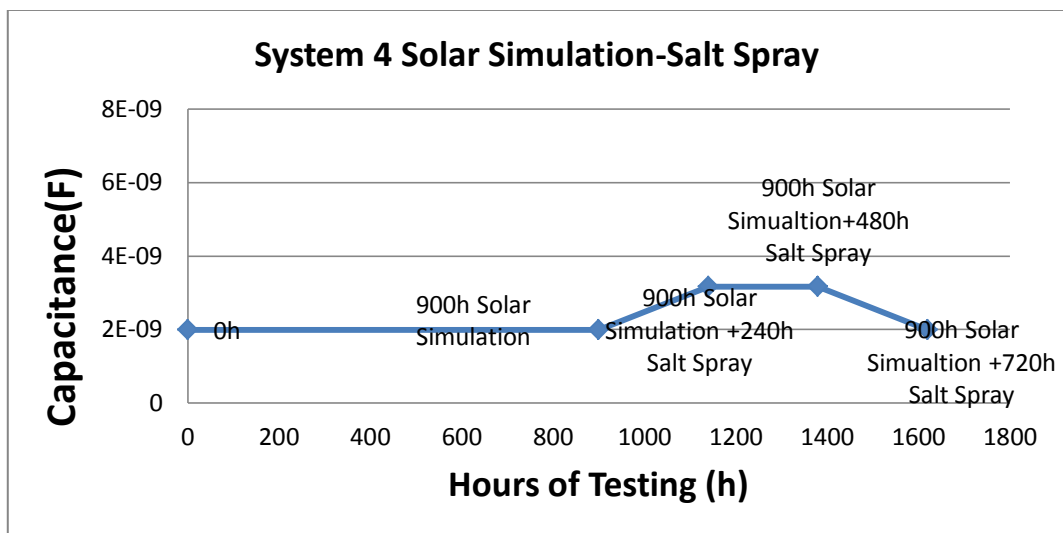
Σύστημα 3 - 'solar simulation' & salt spray						
	Μετά από 'solar simulation'		Μετά από 240h Salt Spray		Μετά από 720h Salt Spray	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	100	99,87	100	100	99,53	100
a	-1,03	-0,98	-1,03	-1,02	-1,1	-0,97
b	-1,31	-1,14	-1,23	-0,86	-1,34	-0,85
C	1,67	1,51	1,61	1,33	1,74	1,29
H	231,84	229,22	230,08	220,2	230,62	221,23
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		0,22		0,37		0,69

Παρατηρούμε ότι μετά το 'solar simulation' το σύστημα 3 παρουσίασε μια πολύ μικρή μεταβολή του χρώματος του. Επίσης, μετά το πείραμα στο θάλαμο αλατονέφωσης το χρώμα του συστήματος δεν άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο, γεγονός το οποίο ήταν εμφανές και με οπτική παρατήρηση.

7.1.3.4 Σύστημα 4

Πίνακας 7.32 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 4 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης και συνάρτηση υπολογισμού της.

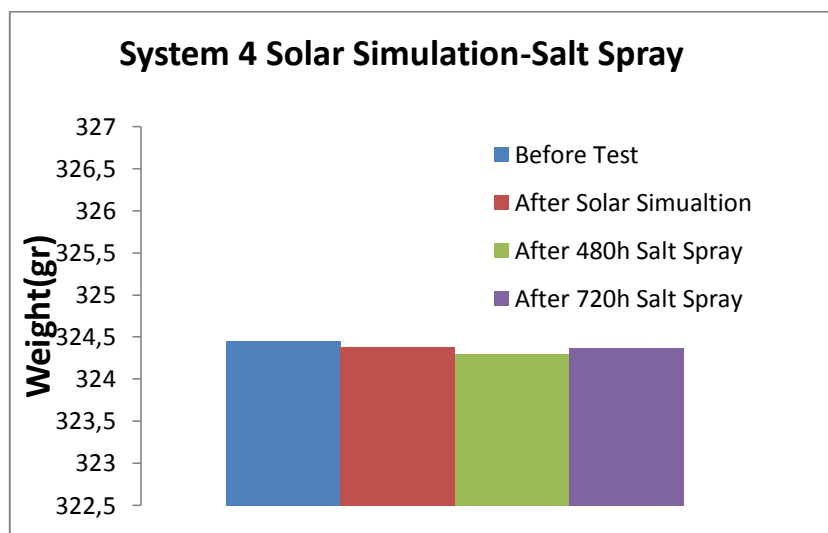
System 4		
Measured Capacitance (F)		Fit Equation
Intact (Reference)	1,99526E-09	$y=-0,9x+8,7$
900h Solar Simulation		
After 900h Solar Simulation	1,99526E-09	$y=-0,91x+8,7$
720h Salt Spray Test		
After 240h Salt Spray	3,16228E-09	$y=-0,91x+8,5$
After 480h Salt Spray	3,16228E-09	$y=-0,91x+8,5$
After 720h Salt Spray	1,99526E-09	$y=-0,93x+8,7$



Εικόνα 7.28: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 4 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 4 από 'solar simulation', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος της αλατονέφωσης.

Μέτρηση Βάρους



Εικόνα 7.29: Βάρος του συστήματος 4 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι το βάρος του δοκιμίου κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης παρέμεινε αμετάβλητο.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Το Σύστημα 4 (antifouling) δεν απεικονίζεται σε διάγραμμα, καθώς παρουσιάζει πολύ μικρές τιμές. Πιο συγκεκριμένα, πριν το 'solar simulation test' η τιμή του gloss 60° ήταν ίση με 4, ενώ μετά τη λήξη του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης, η τιμή του ήταν ίση με 1.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.33: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 4 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Σύστημα 4	Πάχος (μm)
Άθικτο Δοκίμιο	149,88
Μετά από Solar Simulation	143,6
Μετά από 240 ώρες Salt Spray	143,55
Μετά από 480 ώρες Salt Spray	143,49
Μετά από 720 ώρες Salt Spray	143,32

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 4 δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.34: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 4, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab.

Σύστημα 4 - 'solar simulation' & salt spray						
	Μετά από 'solar simulation'		Μετά από 240h Salt Spray		Μετά από 720h Salt Spray	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	37,57	35,09	37,6	38,38	37,49	37,96
a	28,52	30,58	28,62	20,54	28,32	17,85
b	8,87	12,58	8,76	11,16	8,24	10,27
C	29,87	33,06	29,93	23,38	29,5	20,59
H	17,28	22,33	17,03	28,52	16,22	29,92
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		4,9		8,46		10,68

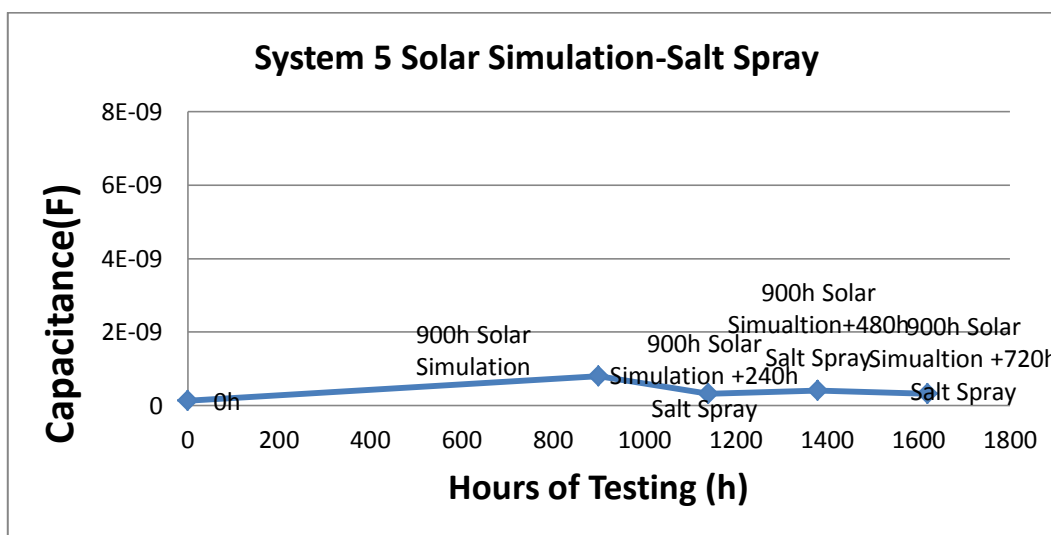
Παρατηρούμε ότι μετά το 'solar simulation' το σύστημα 4 παρουσίασε μια αξιοσημείωτη μεταβολή του χρώματος του. Ωστόσο, μετά το πείραμα στο θάλαμο αλατονέφωσης το χρώμα του συστήματος άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο, γεγονός το οποίο ήταν εμφανές και με οπτική παρατήρηση, καθώς στην επιφάνεια του δοκιμίου παρατηρήθηκε κιμωλίαση. Επιπλέον, το χρώμα του συστήματος 4, παρουσίασε μεταβολή του χρώματος του μετά τις 720 ώρες στο

θάλαμο αλατονέφωσης σε σχέση με τη μέτρηση του χρώματος στις 240 ώρες, εξαιτίας της έντονης κιμωλίας και της έκθεσης των πιγμέντων στην επιφάνεια του δοκιμίου.

7.1.3.5 Σύστημα 5

Πίνακας 7.35 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 5 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης και συνάρτηση υπολογισμού της.

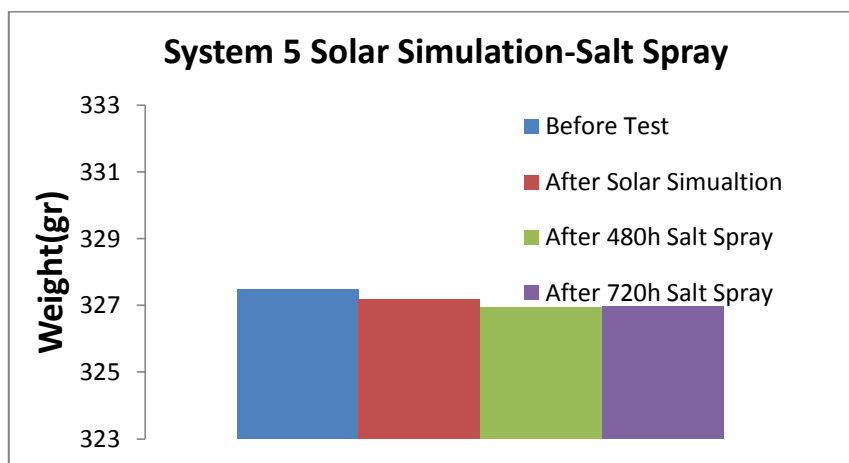
System 5		
Measured Capacitance (F)		Fit Equation
Intact (Reference)	1,25893E-10	$y=-0,99x+9,9$
900h Solar Simulation		
After 900h Solar Simulation	7,94328E-10	$y=-0,9x+9,1$
720h Salt Spray Test		
After 240h Salt Spray	3,16228E-10	$y=-0,97x+9,5$
After 480h Salt Spray	3,98107E-10	$y=-0,95x+9,4$
After 720h Salt Spray	3,16228E-10	$y=-0,97x+9,5$



Εικόνα 7.30: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 5 κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 5 από 'solar simulation', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος της αλατονέφωσης.

Μέτρηση Βάρους



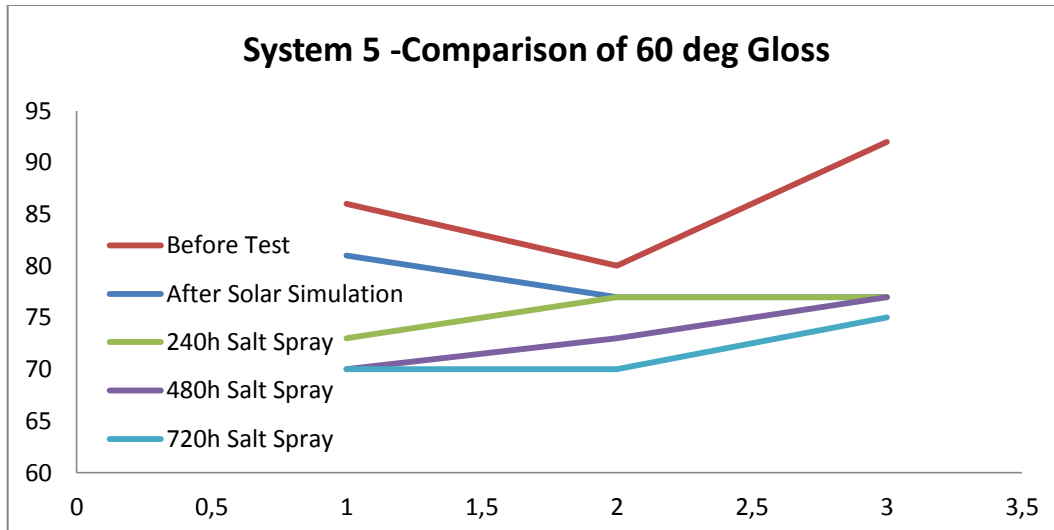
Εικόνα 7.31: Βάρος του συστήματος 5 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Παρατηρούμε ότι στο δοκίμιο μετά το 'solar simulation' σημειώθηκε ελάχιστη μείωση του βάρους του. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης, το βάρος του δοκιμίου παρέμεινε αμετάβλητο.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Πίνακας 7.36: Μετρήσεις στιλπνότητας του συστήματος 5 σε διάφορα στάδια του πειράματος αλατονέφωσης.

	Αρχική Κατάσταση		Μετά από 900 ώρες solar simulation		Μετά από 240 ώρες salt spray		Μετά από 480 ώρες salt spray		Μετά από 720 ώρες salt spray	
	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
Σύστημα 5	81	86	52	81	48	73	50	70	50	70
	79	80	50	77	48	77	47	73	47	70
	81	92	52	77	52	77	52	77	52	75
					52	77	50	74	50	74



Εικόνα 7.33: Σύγκριση gloss στους 60° του συστήματος 5.

Παρατηρούμε ότι η στιλπνότητα του συστήματος 5 μετά από το ‘solar simulation’ μειώνεται. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης η στιλπνότητα του συστήματος παραμένει αμετάβλητη.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.37: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 5 σε διάφορα στάδια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Σύστημα 5	Πάχος (μm)
Άθικτο Δοκίμιο	381,4
Μετά από Solar Simulation	381,4
Μετά από 240 ώρες Salt Spray	369,9
Μετά από 480 ώρες Salt Spray	367,3
Μετά από 720 ώρες Salt Spray	367,12

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 5 δεν μεταβλήθηκε σημαντικά κατά τη διάρκεια του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.38: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 5, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab.

Σύστημα 5 - 'solar simulation' & salt spray						
	Μετά από 'solar simulation'		Μετά από 240h Salt Spray		Μετά από 720h Salt Spray	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	99,54	98,91	99,78	98,95	99,69	98,71
a	-1,08	-1,08	-1,03	-0,89	-1,04	-0,85
b	-1,28	-0,6	-1,13	0,36	-1,36	0,3
C	1,67	1,24	1,53	0,96	1,71	0,9
H	229,73	209,11	227,52	158,11	232,5	160,21
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		0,92		1,71		1,94

Παρατηρούμε ότι μετά το 'solar simulation' το σύστημα 5 παρουσίασε μια μικρή μεταβολή του χρώματος του. Επίσης, μετά το πείραμα στο θάλαμο αλατονέφωσης το χρώμα του συστήματος δεν άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο, γεγονός το οποίο ήταν εμφανές και με οπτική παρατήρηση.

7.2 Αποτελέσματα Μετρήσεων μετά από την μέθοδο επιταχυνόμενης γήρανσης – Κλιματικός Θάλαμος

7.2.1 Οπτική Παρατήρηση δοκιμίων μετά το τέλος των πειραμάτων στον κλιματικό θάλαμο

240 ώρες πειράματος UV

Σύστημα 1: Ομοιόμορφη ωχρότητα σε όλη την έκταση του δοκιμίου. Παρατηρούνται, επίσης, καφέ στίγματα, τα οποία δημιουργήθηκαν κατά την εκτόξευση υδρατμών στο στάδιο της υγρασίας.

Σύστημα 2: Ομοιόμορφος αποχρωματισμός της επιφάνειας. Τοπική έκθεση και διάβρωση υποστρώματος σε δύο σημεία.

Σύστημα 3: Δεν παρατηρήθηκε έντονη διαφοροποίηση στην ποιότητα και την εμφάνιση της επιφάνειας.

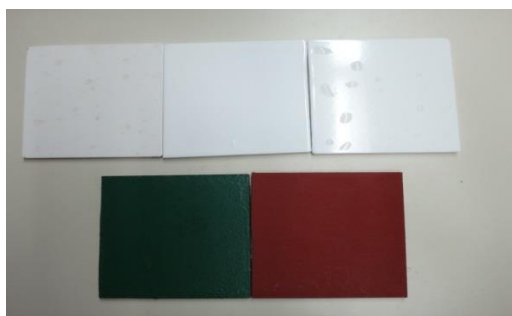
Σύστημα 4: Εμφανής αποχρωματισμός σε όλη την έκταση του δοκιμίου και chalking

Σύστημα 5: Οπτικά κατατάσσεται μεταξύ των συστημάτων 1 και 3, καθώς φέρει καφέ στίγματα στην επιφάνεια του σε μικρότερη έκταση από το δοκίμιο του συστήματος 1. Επιπλέον, δεν παρατηρείται ωχρότητα.

480 ώρες Thermal Cycling

Μετά το πείραμα των 480 ωρών σε Θερμικό κύκλο, η οπτική εξέταση των δοκιμίων δεν κατέδειξε διαφοροποιήσεις στις επιφάνειες των δοκιμίων σε σχέση με τις οπτικές παρατηρήσεις που είχαν σημειωθεί μετά το τέλος του πειράματος των 240 ωρών στον κλιματικό θάλαμο (UV).

7.2.2 Αποτελέσματα μετρήσεων μετά από 240 ώρες πειράματος στον κλιματικό θάλαμο & 480 ώρες Θερμικού Κύκλου - δοκίμια μετά από 'solar simulation'



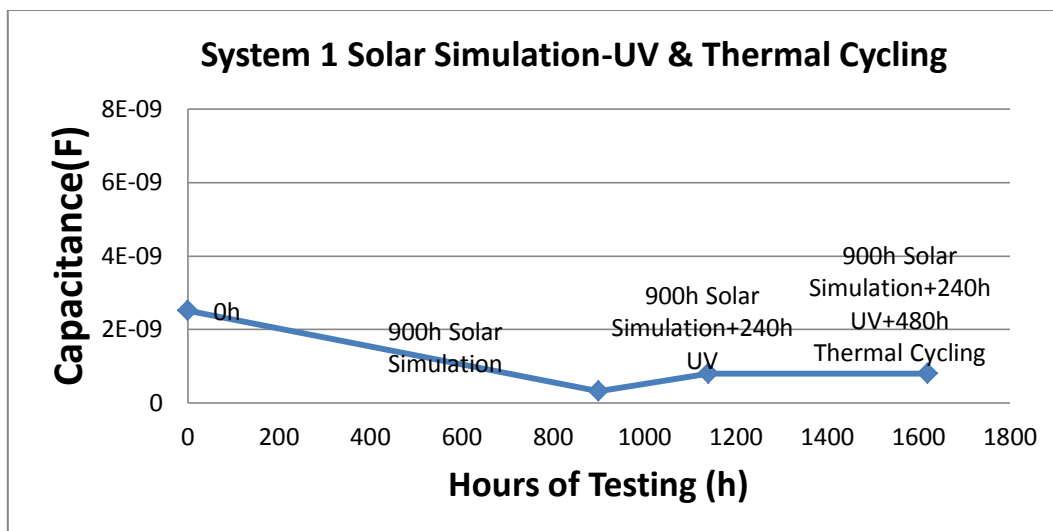
Εικόνα 7.32: Δοκίμια μετά το τέλος του πειράματος των 240 ωρών στον κλιματικό θάλαμο.

7.2.2.1 Σύστημα 1

Υπολογισμός Χωρητικότητας οργανικού επιστρώματος

Πίνακας 7.39 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1 κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό (240 ώρες UV και 480 ώρες Thermal Cycling) και συνάρτηση υπολογισμού της.

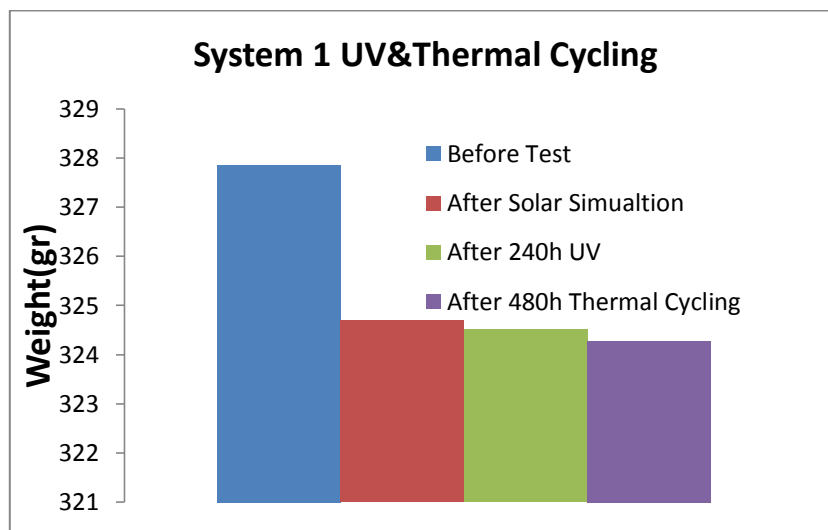
System 1		
Measured Capacitance (F)		Fit Equation
Intact (Reference)	2,51189E-09	$y=-0,76x+8,6$
900h Solar Simulation		
After 900h Solar Simulation	3,16228E-10	$y=-0,9x+9,5$
240h UV		
After 240h UV exposure	7,94328E-10	$y=-0,96x+9,1$
480h Thermal Cycling		
After 480h Thermal Cycling	7,94328E-10	$y=-0,96x+9,1$



Εικόνα 7.33: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1 κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 1 από 'solar simulation', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Μέτρηση Βάρους



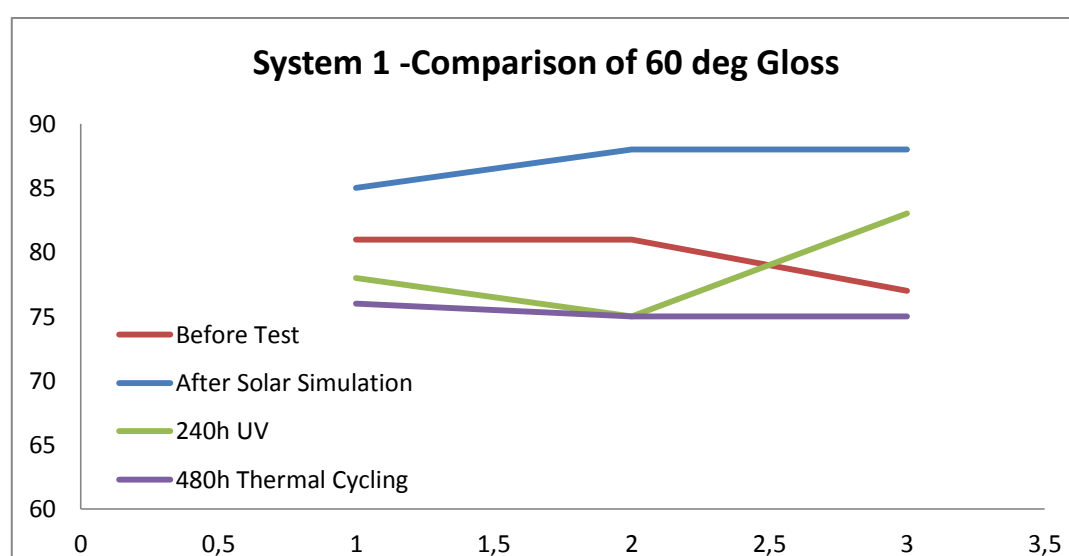
Εικόνα 7.34: Βάρος του συστήματος 1 σε διάφορα στάδια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Παρατηρούμε ότι στο δοκίμιο μετά το 'solar simulation' σημειώθηκε μείωση του βάρους. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο, το βάρος του δοκιμίου παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Πίνακας 7.40: Μετρήσεις στιλπνότητας του συστήματος 1 σε διάφορα στάδια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Σύστημα 1	Αρχική Κατάσταση		Μετά από 900 ώρες solar simulation		Μετά από 240 ώρες UV		Μετά από 480 ώρες Thermal Cycling	
	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
	70	81	48	85	40	78	40	76
	64	81	50	88	50	75	50	75
	73	77	55	88	43	83	43	75
					43	81	43	81



Εικόνα 7.35: Σύγκριση gloss στους 60° του συστήματος 1.

Παρατηρούμε ότι η στιλπνότητα του συστήματος 1 μειώνεται κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.41: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1 σε διάφορα στάδια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Σύστημα 1	Πάχος (μm)
Άθικτο Δοκίμιο	229,9
Μετά από Solar Simulation	241,9
Μετά από 240 ώρες UV	212,14
Μετά από 480 ώρες Thermal Cycling	214,08

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 1 δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.42: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIE Lab.

Σύστημα 1 - 'solar simulation' & 240h UV & 480h Thermal Cycling						
	Μετά από 'solar simulation'		Μετά από 240h UV		Μετά από 480 h Thermal Cycling	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	96,79	96,33	97,22	96,03	96,9	96,1
a	-0,32	-0,14	-0,19	0,17	-0,22	-0,1
b	0,85	0,87	1,28	1,4	2,01	0,73
C	0,91	0,89	1,29	1,41	2,02	0,74
H	110,45	99	98,41	83,17	96,14	97,43
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		0,5		1,25		1,51

Η ολική μεταβολή του χρώματος εκφράζεται από τον παράγοντα ολικής μεταβολής του χρώματος ΔE^* (Total Colour Difference), όπως αυτό περιγράφεται από την εξίσωση $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$.

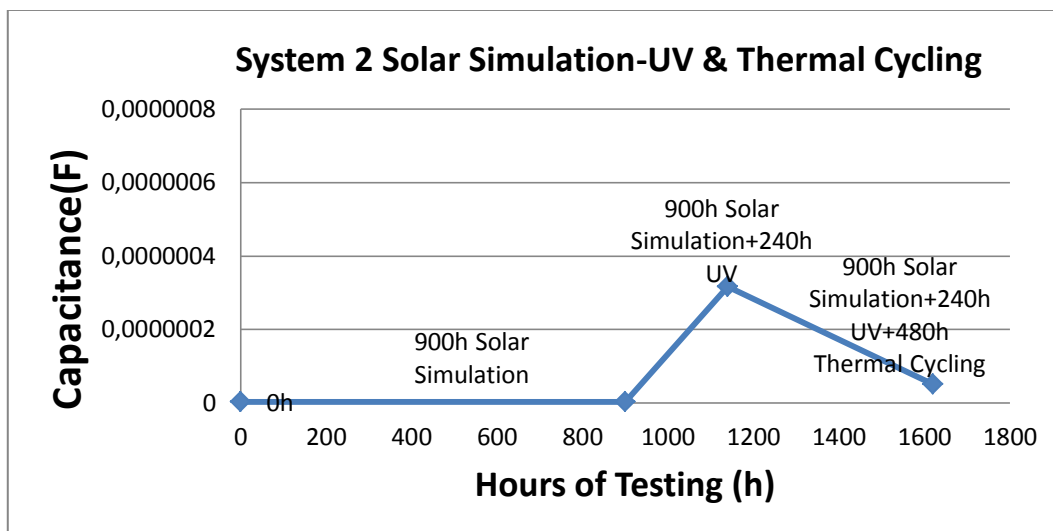
Παρατηρούμε ότι μετά το 'solar simulation' το σύστημα 1 δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή του χρώματος του. Επίσης, μετά το πείραμα στον κλιματικό θάλαμο το χρώμα του συστήματος δεν άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο. Ακόμα, το χρώμα του συστήματος 1, δεν παρουσίασε μεταβολή του χρώματος του μετά τις 240 ώρες πειράματος UV σε σχέση με τη μέτρηση του χρώματος μετά τις 480 ώρες Thermal Cycling.

7.2.2.2 Σύστημα 2

Υπολογισμός Χωρητικότητας οργανικού επιστρώματος

Πίνακας 7.43 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 2 κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό (240 ώρες UV και 480 ώρες Thermal Cycling) και συνάρτηση υπολογισμού της.

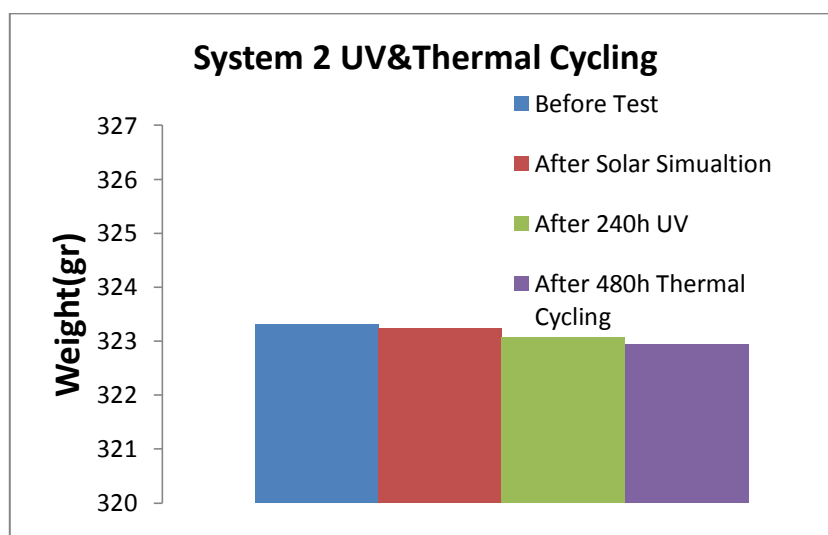
System 2		
Measured Capacitance (F)		Fit Equation
Intact (Reference)	3,16228E-09	$y = -0,89x + 8,5$
900h Solar Simulation		
After 900h Solar Simulation	3,16228E-09	$y = -0,89x + 8,5$
240h UV		
After 240h UV exposure	3,16228E-07	$y = -0,56x + 6,5$
480h Thermal Cycling		
After 480h Thermal Cycling	5,01187E-08	$y = -0,71x + 7,3$



Εικόνα 7.36: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 2 κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 2 από 'solar simulation', αυξήθηκε σημαντικά κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο. Η αύξηση της χωρητικότητας δικαιολογείται αφού παρατηρήθηκαν σημεία έκθεσης του υποστρώματος και διάβρωσης του.

Μέτρηση Βάρους



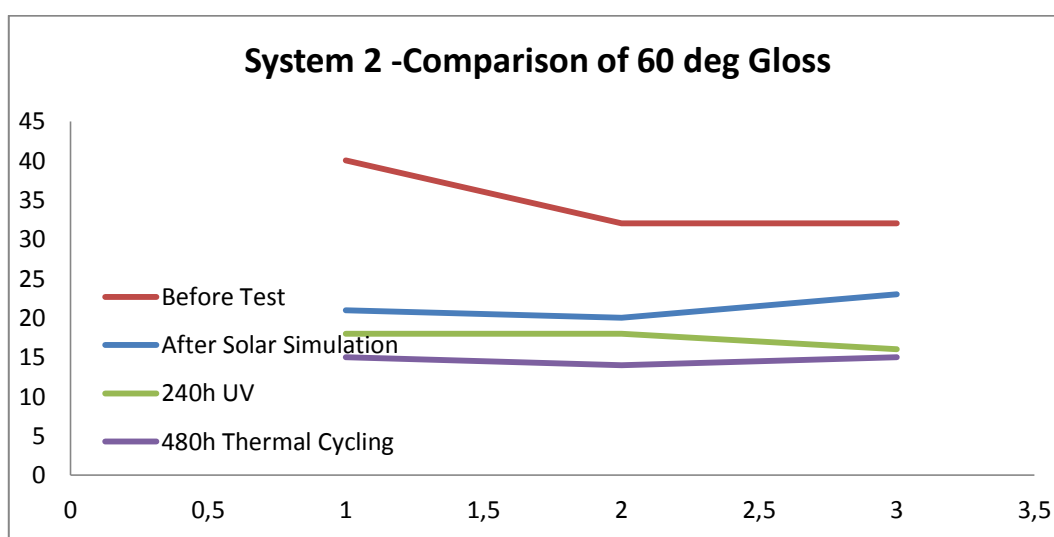
Εικόνα 7.37: Βάρος του συστήματος 2 σε διάφορα στάδια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Παρατηρούμε ότι στο δοκίμιο μετά το 'solar simulation' σημειώθηκε μείωση του βάρους. Επίσης, κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο, το βάρος του δοκιμίου μειώθηκε.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Πίνακας 7.44: Μετρήσεις στιλπνότητας του συστήματος 2 σε διάφορα στάδια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

	Αρχική Κατάσταση		Μετά από 900 ώρες solar simulation		Μετά από 240 ώρες UV		Μετά από 480 ώρες Thermal Cycling	
	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
Σύστημα 2	8	40	2	21	2	18	1	15
	6	32	2	20	2	18	1	14
	6	32	2	23	1	16	1	15
					1	18	1	15



Εικόνα 7.38: Σύγκριση gloss στους 60° του συστήματος 2.

Παρατηρούμε ότι η στιλπνότητα του συστήματος 2 μειώνεται κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.45: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 2 σε διάφορα στάδια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Σύστημα 2	Πάχος (μm)
Άθικτο Δοκίμιο	139,12
Μετά από Solar Simulation	130,68
Μετά από 240 ώρες UV	127,24
Μετά από 480 ώρες Thermal Cycling	121,92

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 2 μειώθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο, γεγονός το οποίο δικαιολογείται αφού παρατηρήθηκε αστοχία του οργανικού επιστρώματος.

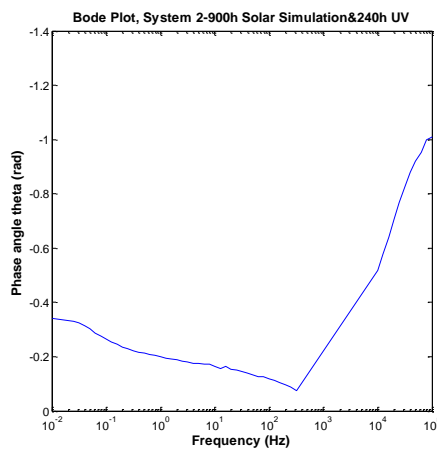
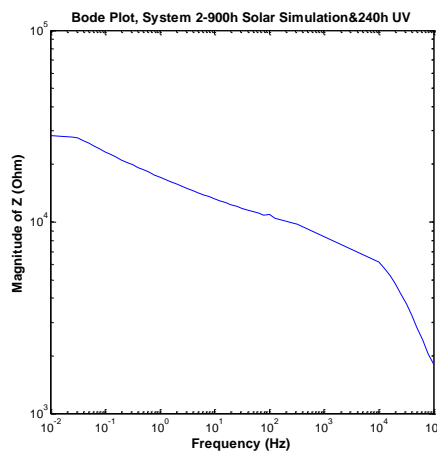
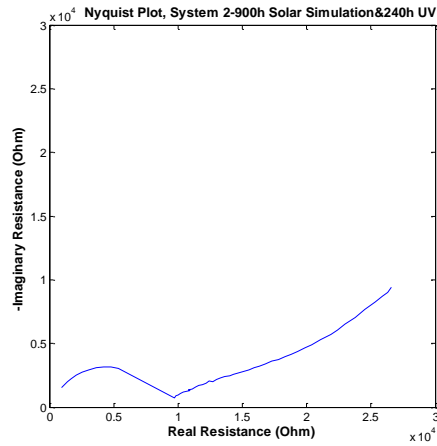
Χρωματομετρία

Πίνακας 7.46: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος το οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab.

Σύστημα 2 - 'solar simulation' & 240h UV & 480h Thermal Cycling						
	Μετά από 'solar simulation'		Μετά από 240h UV		Μετά από 480h Thermal Cycling	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	36,18	36,03	36,21	35,48	36,02	35,7
a	-11,39	-11,35	-11,37	-11,05	-11,07	-10,81
b	7,17	6,49	6,54	6,23	6,29	5,94
C	13,46	13,07	13,12	12,69	12,74	12,34
H	147,8	150,24	150,08	150,58	150,41	151,19
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		0,7		0,58		0,54

Παρατηρούμε ότι μετά το 'solar simulation' το σύστημα 2 δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή του χρώματος του. Επίσης, μετά το πείραμα στον κλιματικό θάλαμο το χρώμα του συστήματος δεν άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο, γεγονός το οποίο ήταν εμφανές και με οπτική παρατήρηση. Ακόμα, το χρώμα του συστήματος 2, δεν παρουσίασε μεταβολή του χρώματος του μετά τις 240 ώρες πειράματος UV σε σχέση με τη μέτρηση του χρώματος μετά τις 480 ώρες Thermal Cycling.

Στη συνέχεια ακολουθεί η ηλεκτροχημική ανάλυση του εν λόγω δοκιμίου, στο οποίο παρατηρήθηκε υποβάθμιση των ιδιοτήτων του και αλλοίωση των χαρακτηριστικών του, μετά τις μεθόδους της επιταχυνόμενης γήρανσης.



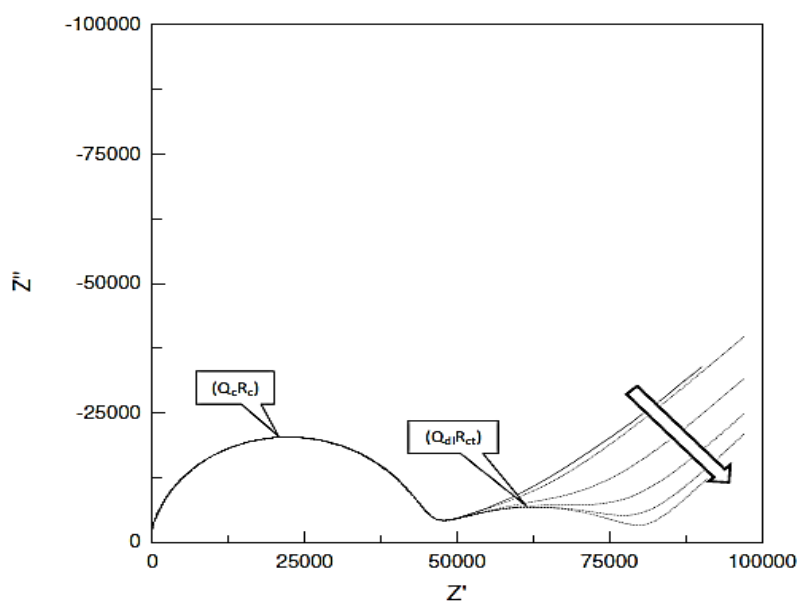
Εικόνα 7.39: Παρουσίαση αποτελεσμάτων της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS) του Συστήματος 2, έπειτα από 900 ώρες Solar Simulation και 240 ώρες UV. Η μέθοδος EIS εκτελέστηκε με εμβάπτιση του δοκιμίου σε διάλυμα απεσταγμένου νερού με 3.5% w/v NaCl και επιφάνεια έκθεσης $A=12,56\text{cm}^2$.

Συνήθως, ο μηχανισμός διάχυσης που παρατηρείται στα υποστρώματα εκδηλώνεται στα διαγράμματα Nyquist με μορφή ευθείας γραμμής, κλίσης 45° , μετά το ημικύκλιο που αντιστοιχεί στην κινητική της διάβρωσης. Η διάχυση που παρατηρείται με αυτά τα χαρακτηριστικά μοντελοποιείται στα ισοδύναμα κυκλώματα με την εμπέδηση Warburg. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση μας μετά από τον υπολογισμό της κλίσης της καμπύλης στο διάγραμμα Nyquist δεν προέκυψε κλίση 45° . Επομένως, θα μπορούσαμε να πούμε ότι έχουμε ένα γραμμικό κομμάτι διάχυσης που αντιστοιχεί στη γενική περίπτωση με εμπέδηση Z_{diff} .

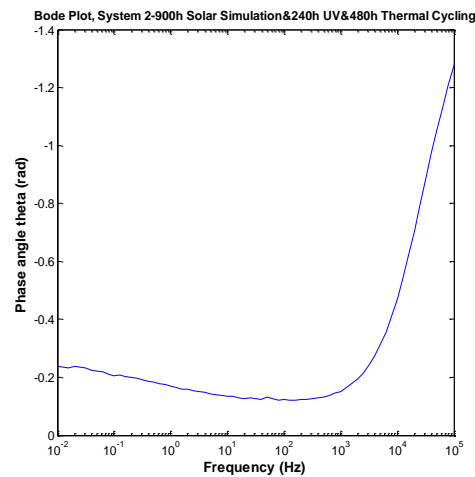
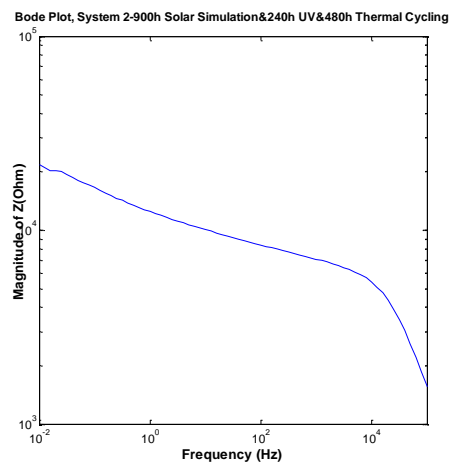
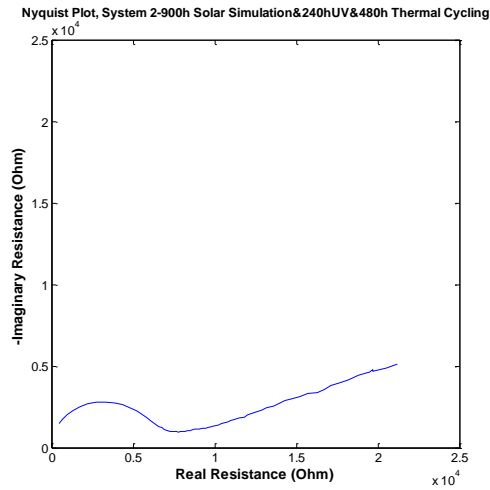
Συγκεκριμένα σύμφωνα με τη βιβλιογραφία για την εμπέδηση Warburg ισχύει ότι [Καραντώνης 2007, Sagi 2007, Mansfeld 1999]:

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{ImaginaryPart}{RealPart} \right) = \tan^{-1}(-1) = -\pi/4$$

Παρόλο που η αντίσταση πόλωσης, η οποία στην περίπτωση της διάχυσης είναι το άθροισμα της αντίστασης διάβρωσης από κινητική (R_{ct}) και μιας αντίστασης λόγω διάχυσης (R_{diff}), δεν είναι ξεκάθαρη από το διάγραμμα Nyquist. Μια εκτίμηση της αντίστασης πόλωσης θα μπορούσε να γίνει σε συστήματα που υπακούουν στο μηχανισμό που προέκυψε στο Σύστημα 2, μετά από 240 ώρες πειράματος στον κλιματικό θάλαμο (έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία και υγρασία), ο οποίος εάν εξελισσόταν μπορεί να προέκυπτε διάγραμμα Nyquist, με μορφή δύο ημικυκλίων, όπου η τομή του δεύτερου ημικυκλίου με τον άξονα Z_{real} , θα μας έδινε την αντίσταση R_{ct} .

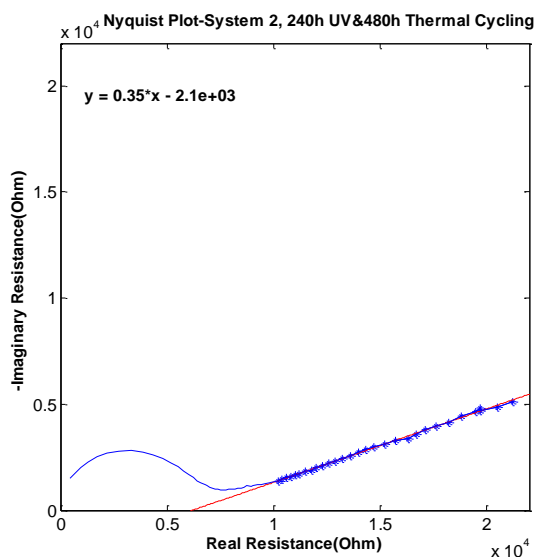


Εικόνα 7.40: Nyquist Plot στο οποίο παρουσιάζεται η μεταβολή της καμπύλης με την πάροδο του χρόνου [Bos 2008].



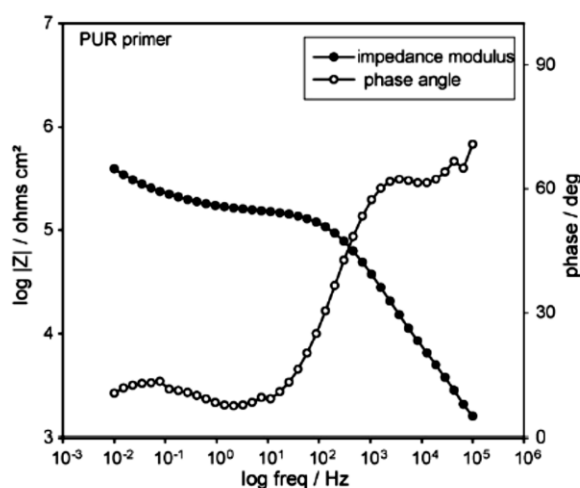
Εικόνα 7.41: Παρουσίαση αποτελεσμάτων της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS) του Συστήματος 2, έπειτα από 900 ώρες Solar Simulation και 240 ώρες UV και 480 ώρες Θερμικού Κύκλου. Η μέθοδος EIS εκτελέστηκε με εμβάπτιση του δοκιμίου σε διάλυμα απεσταγμένου νερού με 3.5% w/v NaCl και επιφάνεια έκθεσης $A=12,56\text{cm}^2$.

Στο δοκίμιο του Συστήματος 2 έπειτα από 900 ώρες Solar Simulation και 240 ώρες UV και 480 ώρες Θερμικού Κύκλου, μετά από τον υπολογισμό της κλίσης της καμπύλης στο διάγραμμα Nyquist δεν προέκυψε κλίση 45° . Επομένως, θα μπορούσαμε να πούμε ότι έχουμε ένα γραμμικό κομμάτι διάχυσης που αντιστοιχεί στη γενική περίπτωση με εμπέδηση Z_{diff} .

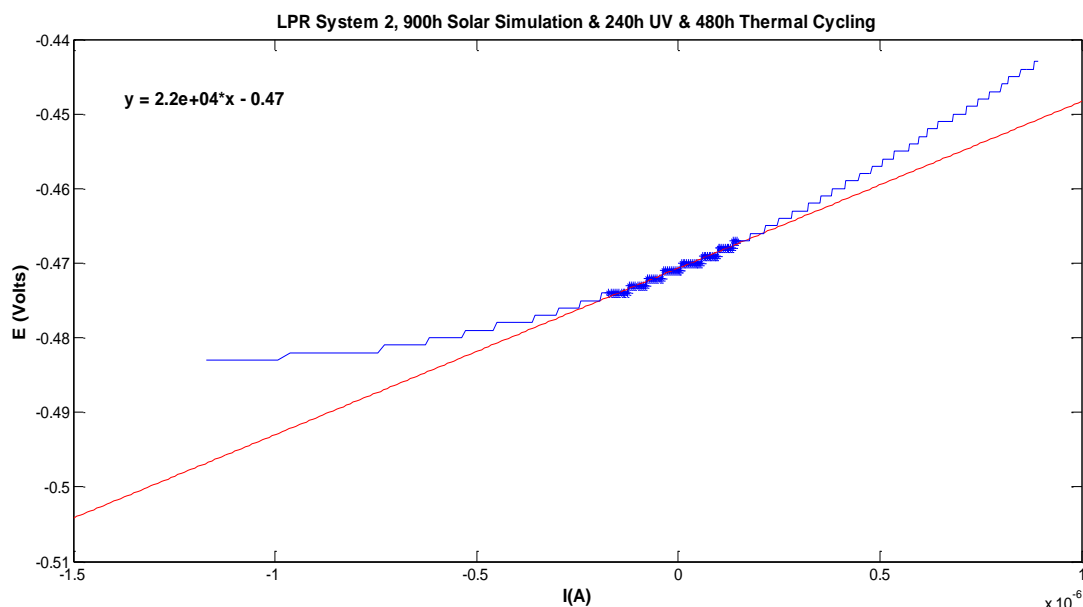


Εικόνα 7.42 : Σύστημα 2 έπειτα από 900 ώρες Solar Simulation και 240 ώρες UV και 480 ώρες Θερμικού Κύκλου, υπολογισμός κλίσης στο γραμμικό κομμάτι του διαγράμματος Nyquist.

Παρατηρούμε ότι το διάγραμμα Bode που προκύπτει, συμφωνεί με τη μορφή των διαγραμμάτων της βιβλιογραφίας, για οργανικά εποξικά επιστρώματα. Το Σύστημα 2, αποτελείται από αλκυδική ρητίνη, τροποποιημένη με δισφαινόλη-α-επιχλωρυδρίνη, η οποία της δίνει εποξικές ιδιότητες (epoxy modified alkyd resin). Αυτή η εποξική συμπεριφορά είναι σε συμφωνία με το Bode της κάτωθι εικόνας.



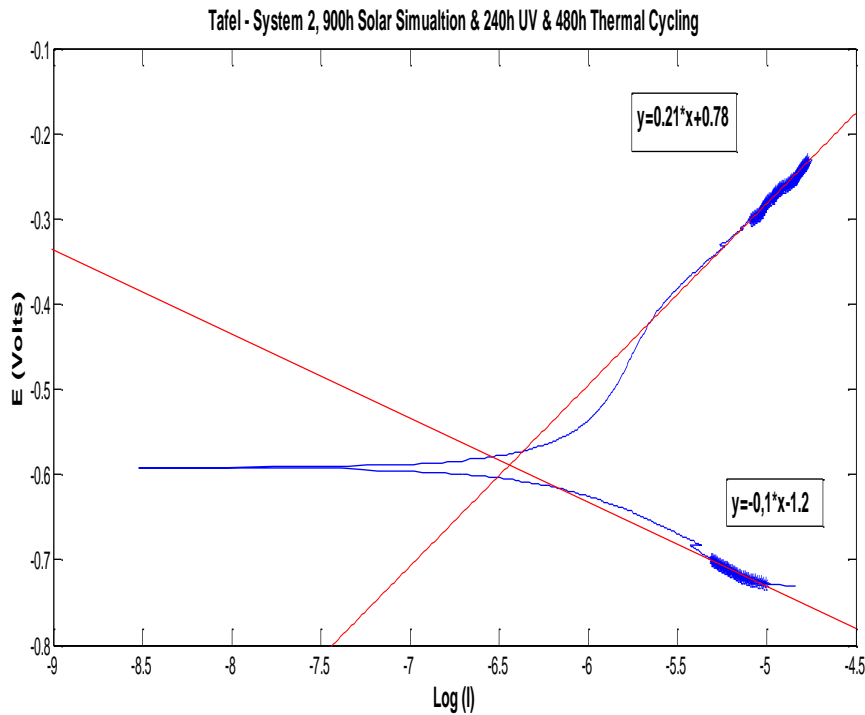
Εικόνα 7.43: Bode Plot, για οργανικό εποξικό επίστρωμα [Mallegol et al. 2008].



Εικόνα 7.44: Παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεθόδου LPR του Συστήματος 2, έπειτα από 900 ώρες Solar Simulation και 240 ώρες UV και 480 ώρες Θερμικού Κύκλου.

Στο Σύστημα 2 έπειτα από 900 ώρες Solar Simulation και 240 ώρες UV και 480 ώρες Θερμικού Κύκλου παρατηρήθηκε ότι η αντίσταση πόλωσης (R_p) που υπολογίστηκε από τη μέθοδο LPR, βρίσκεται σε συμφωνία με το μέτρο της εμπέδησης $|Z|$ που παρατηρείται στο διάγραμμα Bode της μεθόδου EIS για $f < 0,01$ Hz. Συγκεκριμένα $R_p \approx 22000$ Ohm.

Για τον υπολογισμό του ρεύματος διάβρωσης του Συστήματος 2, πραγματοποιήθηκε η μέθοδος Tafel, για πόλωση ± 250 mV από το δυναμικό διάβρωσης, το οποίο ήταν $E_{corr} = -480,30$ mV. Τα αποτελέσματα της μεθόδου Tafel παρουσιάζονται στην Εικόνα 7.45.



Εικόνα 7.45: Παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεθόδου Tafel του Συστήματος 2, έπειτα από 900 ώρες Solar Simulation και 240 ώρες UV και 480 ώρες Θερμικού Κύκλου.

Υπολογισμός ρεύματος διάβρωσης

Και η εξίσωση Butler-Volmer είναι η εξής:

$$i = i_{corr} \left[e^{\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta a}} - e^{\frac{-2.303(E-E_{corr})}{\beta c}} \right] \quad (1)$$

Για μικρές μεταβολές της ανοδικής και της καθοδικής υπέρτασης, δηλαδή για μικρό $dE = E - E_{corr}$, προκύπτει το εξής:

$$e^{\frac{2.303(E-E_{corr})}{b}} \cong 1 + \frac{2.3dE}{b} \quad (2)$$

Επομένως, αντικαθιστώντας στην εξίσωση Butler-Volmer προκύπτει ότι:

$$di = 2,3i_{corr}dE \left[\frac{1}{ba} + \frac{1}{bc} \right] \quad (3)$$

Συνεπώς, η αντίσταση πόλωσης R_p υπολογίζεται από την κλίση της καμπύλης του διαγράμματος LPR.

$$R_p = \frac{(dE)}{(di)} \Big|_{E \rightarrow E_{corr}} \quad (4)$$

Εν προκειμένω έχουμε υπολογίσει ότι $R_p = 22000 \text{ Ohm}$.

Η αντίσταση πόλωσης προσδιορίζεται από την εξίσωση Stern-Geary:

$$R_p = \frac{ba \cdot bc}{2.303 \cdot I_{corr} \cdot (ba + bc)} = \frac{(\Delta E)}{(\Delta I)} \Big|_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (5)$$

όπου ba , bc είναι οι σταθερές Tafel, οι οποίες προσδιορίζονται από τη μέθοδο Tafel.

Αντικαθιστώντας τη Σχέση 3 στη Σχέση 5 προκύπτει ότι:

$$I_{corr} = \frac{ba \cdot |bc|}{2.303 \cdot R_p \cdot (ba + |bc|)}$$

Η ανοδική εξίσωση Tafel είναι η εξής:

$$\eta_a = \beta a \log\left(\frac{i_a}{i_o}\right) \rightarrow \eta_a = \beta a \log i_a - \beta a \log i_o$$

$$\rightarrow \eta_a = a + \beta a \log i_a$$

Η καθοδική εξίσωση Tafel είναι η εξής:

$$\eta_c = -\beta c \log\left(\frac{|i_c|}{i_o}\right) \rightarrow \eta_c = -\beta c \log|i_c| + \beta c \log i_o$$

$$\rightarrow \eta_c = a - \beta c \log|i_c|$$

Από το παραπάνω διάγραμμα, στο οποίο απεικονίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της μεθόδου Tafel, υπολογίζουμε την ανοδική και την καθοδική εξίσωση Tafel.

Η ανοδική εξίσωση Tafel : $\eta_a = 0,21 \log(i) + 0,78$

Η καθοδική εξίσωση Tafel: $\eta_c = -0,1 \log(i) - 1,2$

Επομένως, $\beta a = 210\text{mV}$ και $\beta c = -100\text{mV}$.

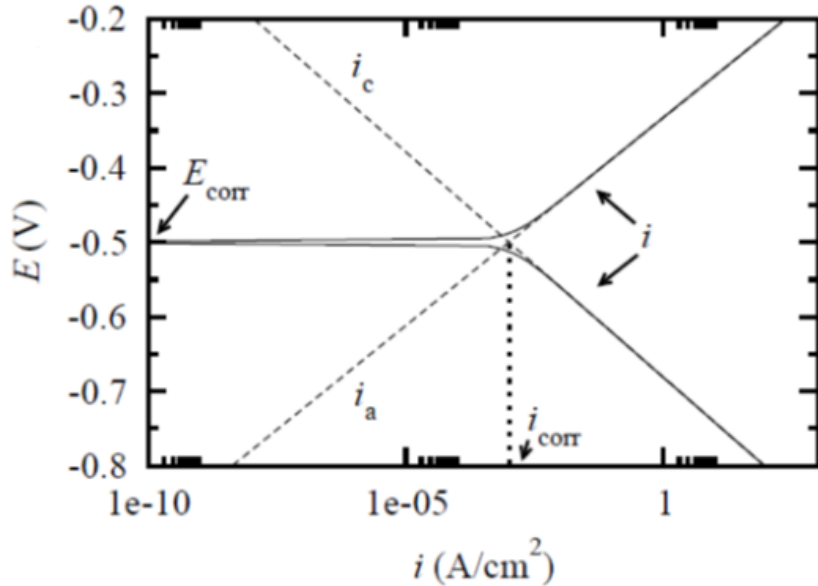
Στο σημείο αυτό μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση Stern-Geary, το ρεύμα διάβρωσης, λύνοντας ως προς I_{corr} .

$$I_{corr} = \frac{ba \cdot |bc|}{2.303 \cdot R_p \cdot (ba + |bc|)} \rightarrow I_{corr} = \frac{0,21 \cdot 0,1}{2,303 \cdot 2,2 \cdot 10^4 \cdot (0,21 + 0,1)} \rightarrow$$

$$\rightarrow I_{corr} = 1,34 \cdot 10^{-6} \text{A}$$

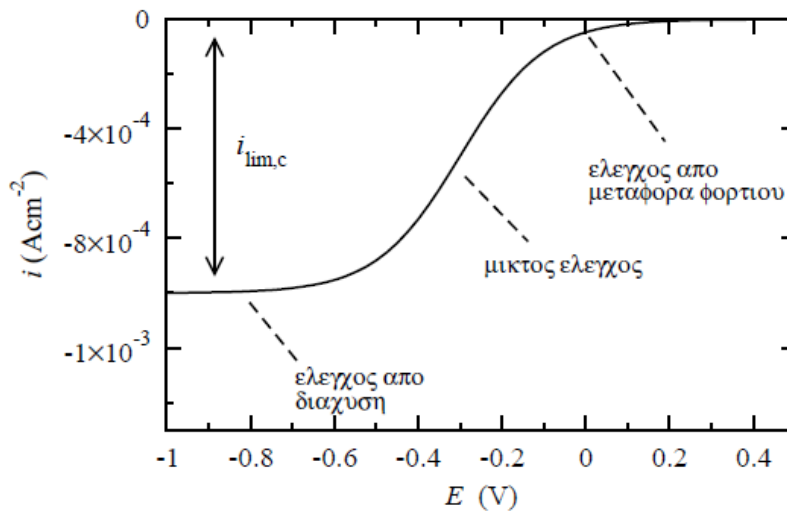
Ωστόσο, από την τομή των προεκτάσεων της καθοδικής και της ανοδικής καμπύλης Tafel, από όπου υπολογίζεται το ρεύμα διάβρωσης, προκύπτει ότι $I_{corr} \approx 3,98 \cdot 10^{-7} \text{A}$.

Συνεπώς, παρατηρείται απόκλιση της αριθμητικής λύσης από την διαγραμματική, γεγονός που θέτει αμφιβολίες σχετικά με την αξιοπιστία της μεθόδου Tafel. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος Tafel δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα, όταν αμφότερες οι αντιδράσεις διάλυσης και αναγωγής υπάγονται σε πόλωση ενεργοποίησης. Σε αυτήν την περίπτωση, το διάγραμμα της Tafel έχει ιδανικά την παρακάτω μορφή [Καραντώνης & Δραγατογιάννης 2013]:



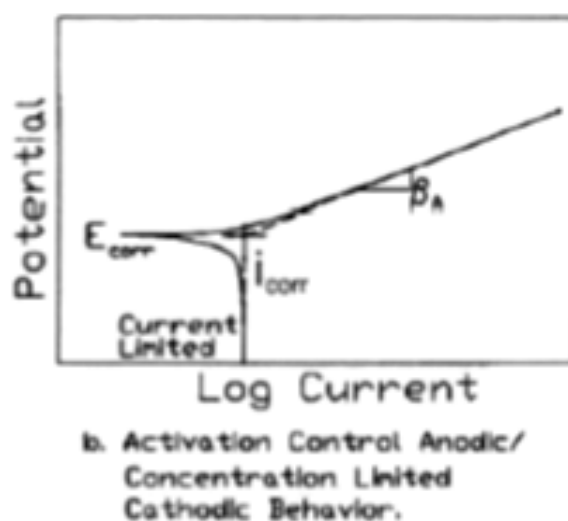
Εικόνα 7.46: Διάγραμμα Tafel για τον υπολογισμό του ρεύματος διάβρωσης, όταν ο συνολικός ρυθμός διάβρωσης υπαγορεύεται από πόλωση ενεργοποίησης.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι, από την επεξεργασία των δεδομένων της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης, προέκυψε ότι η ταχύτητα της διάβρωσης καθορίζεται από τη διάχυση. Σε περιπτώσεις, όπου η καθοδική αντίδραση καθορίζεται από τη διάχυση των ιόντων προς την επιφάνεια όπου θα πραγματοποιηθεί η αναγωγή, το διάγραμμα του καθοδικού ρεύματος έχει την παρακάτω μορφή [Καραντώνης 2013]:



Εικόνα 7.47: Μικτός έλεγχος της ταχύτητας της αντίδρασης. Για μικρές υπερτάσεις, η αντίδραση διέπεται από τη μεταφορά φορτίου (Butler-Volmer), ενώ για μεγαλύτερες υπερτάσεις ο έλεγχος διέπεται από τη διάχυση.

Στην περίπτωση όπου η καθοδική αντίδραση διέπεται από διάχυση, το διάγραμμα Tafel θα έπρεπε να είχε τη μορφή του διαγράμματος της Εικόνας 7.48.



Εικόνα 7.48: Διάγραμμα Tafel, όπου η ταχύτητα διάβρωσης καθορίζεται πλήρως από τη διάχυση και παρατηρείται οριακό καθοδικό ρεύμα.

Από τα ανωτέρω προκύπτει ότι, όταν η καθοδική αντίδραση διέπεται από διάχυση υπάρχουν δύο περιπτώσεις:

α) Το σύστημα να διαβρώνεται στην περιοχή του ελέγχου από μεταφορά φορτίου (χαμηλές υπερτάσεις). Σε αυτήν την περίπτωση, η Tafel μπορεί να δώσει πολύ καλή προσέγγιση του ρεύματος διάβρωσης.

β) Το σύστημα να διαβρώνεται στον κλάδο της διάχυσης με ρυθμό ίσο με το οριακό ρεύμα (limiting current). Σε αυτήν την περίπτωση, η Tafel δεν μπορεί να προσεγγίσει ικανοποιητικά τον συνολικό ρυθμό διάβρωσης του συστήματος.

Στην περίπτωση μας, το Σύστημα 2 ήταν ένα αρχικά άθικτο επίστρωμα που μελετήθηκε σε επιταχυνόμενες συνθήκες γήρανσης, προκειμένου να εκτιμηθούν οι ιδιότητες φραγμού του (barrier properties). Έχει παρατηρηθεί, ότι σε επικαλυμμένα δοκίμια που φέρουν σχισμή (για αναπαράσταση ελαττωματικών επιστρώσεων), η έκθεσή τους σε διαβρωτικά περιβάλλοντα οδηγεί σε διάβρωση με ρυθμό που υπακούει στη διάχυση του οξυγόνου (θεωρώντας ότι οι μετρήσεις διάβρωσης γίνονται σε ουδέτερο διάλυμα NaCl ανοιχτό στην ατμόσφαιρα). Αντίθετα, σε αρχικά άθικτα δοκίμια που μελετώνται σε διάβρωση, ο ρυθμός της συνολικής αντίδρασης καθορίζεται από τη διάχυση του νερού [Loveday 2005].

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι εν προκειμένω παρατηρείται διάχυση του νερού. Η αναγωγή του νερού πραγματοποιείται σε δυναμικό $E = -0,83$ V. Η μέθοδος Tafel, όμως, στην προκειμένη περίπτωση πραγματοποιήθηκε για πόλωση ± 250 mV από το

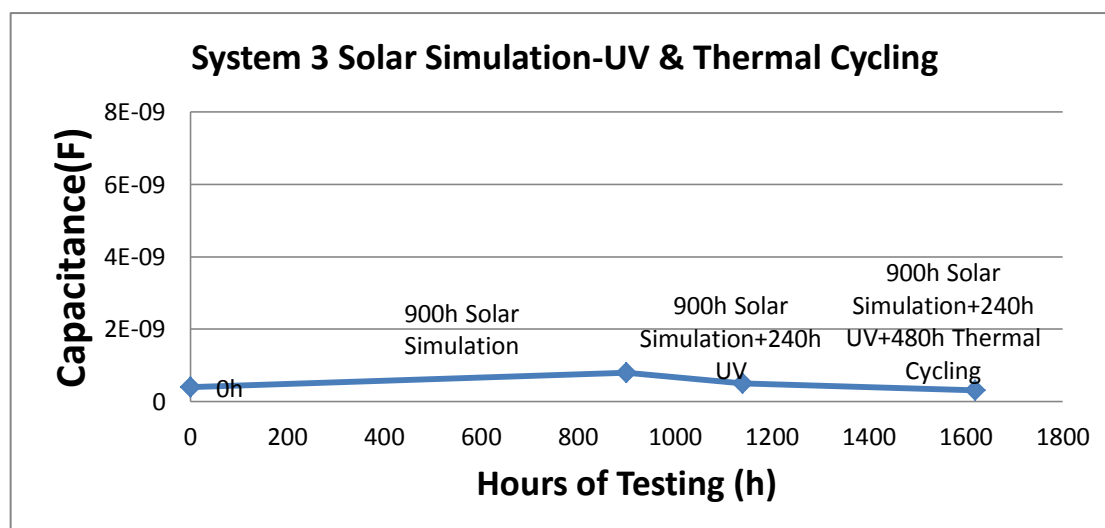
δυναμικό διάβρωσης, το οποίο ήταν $E_{corr}=-480,30\text{mV}$. Με άλλα λόγια, με την πόλωση που εφαρμόστηκε δεν ήταν εφικτό να πραγματοποιηθεί σωστή μέτρηση του ρεύματος διάβρωσης. Για να είχε προκύψει ορθό και σωστό αποτέλεσμα θα έπρεπε το εύρος της πόλωσης να ήταν της τάξης των $\pm 450\text{mV}$ από το δυναμικό διάβρωσης. Για τους λόγους αυτούς, η μέθοδος Tafel αποδείχθηκε μη ικανοποιητική τεχνική για την εκτίμηση του ρυθμού διάβρωσης του συστήματος υπόστρωμα-βαφή μετά το περάς της επιταχυνόμενης γήρανσης.

7.2.2.3 Σύστημα 3

Υπολογισμός Χωρητικότητας οργανικού επιστρώματος

Πίνακας 7.47 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3 κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό (240 ώρες UV και 480 ώρες Thermal Cycling) και συνάρτηση υπολογισμού της.

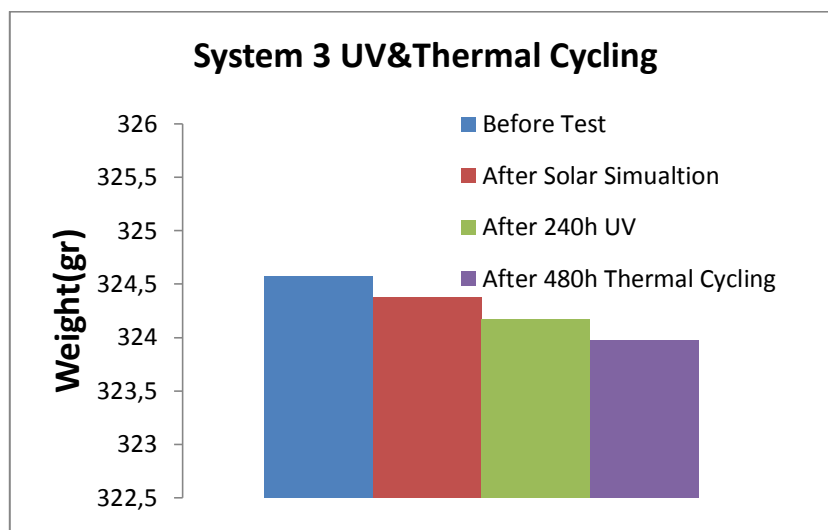
System 3		
Measured Capacitance (F)		Fit Equation
Intact (Reference)	3,98107E-10	$y=-0,91x+9,4$
900h Solar Simulation		
After 900h Solar Simulation	7,94328E-10	$y=-0,88x+9,1$
240h UV		
After 240h UV exposure	5,01187E-10	$y=-0,95x+9,3$
480h Thermal Cycling		
After 480h Thermal Cycling	3,16228E-10	$y=-0,98x+9,5$



Εικόνα 7.49: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3 κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 3 από 'solar simulation', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Μέτρηση Βάρους



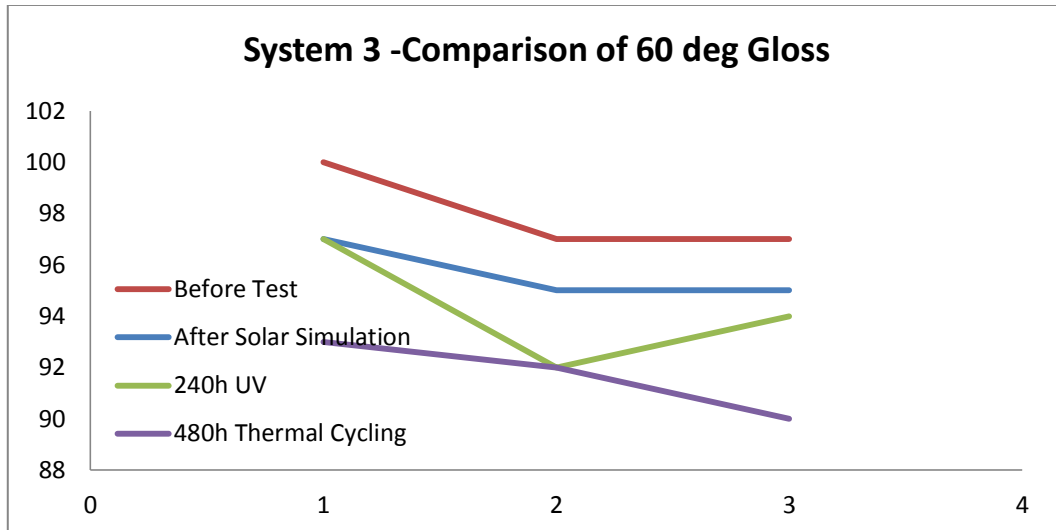
Εικόνα 7.50: Βάρος του συστήματος 3 σε διάφορα στάδια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Παρατηρούμε ότι το δοκίμιο μετά το 'solar simulation' σημειώθηκε μείωση του βάρους. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο, το βάρος του δοκιμίου παρέμεινε αμετάβλητο.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Πίνακας 7.48: Μετρήσεις στιλπνότητας του συστήματος 3 σε διάφορα στάδια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

	Αρχική Κατάσταση		Μετά από 900 ώρες solar simulation		Μετά από 240 ώρες UV		Μετά από 480 ώρες Thermal Cycling	
	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
Σύστημα 3	90	100	95	97	93	97	93	93
	93	97	93	95	93	92	94	92
	94	97	93	95	94	94	92	90
					92	99	94	98



Εικόνα 7.51: Σύγκριση gloss στους 60° του συστήματος 2.

Παρατηρούμε ότι η στιλπνότητα του συστήματος 3 μειώνεται ελάχιστα κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.49: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3 σε διάφορα στάδια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Σύστημα 3	Πάχος (μm)
Άθικτο Δοκίμιο	456,8
Μετά από Solar Simulation	448,1
Μετά από 240 ώρες UV	448
Μετά από 480 ώρες Thermal Cycling	447,21

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 3 δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.50: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab.

Σύστημα 3 - 'solar simulation' & 240h UV & 480h Thermal Cycling						
	Μετά από 'solar simulation'		Μετά από 240h UV		Μετά από 480h Thermal Cycling	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	100	99,87	100	99,71	99,85	99,59
a	-1,03	-0,98	-1,03	-1,18	-0,85	-1,11
b	-1,31	-1,14	-1,23	-0,92	-1,54	-1,32
C	1,67	1,51	1,61	1,5	1,75	1,72
H	231,84	229,22	230,08	217,8	241,13	230,11
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		0,22		0,45		0,42

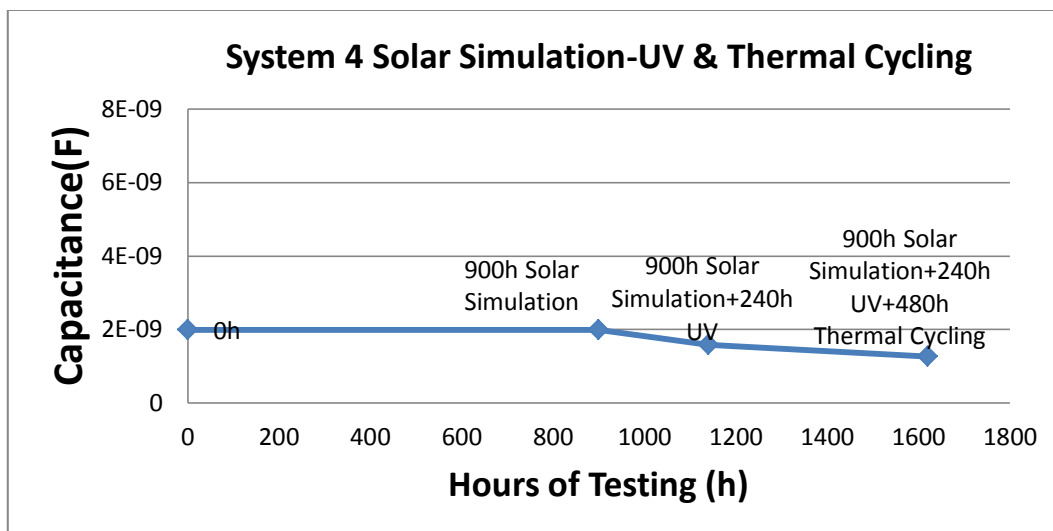
Παρατηρούμε ότι μετά το 'solar simulation' το σύστημα 3 δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή του χρώματος του. Επίσης, μετά το πείραμα στον κλιματικό θάλαμο το χρώμα του συστήματος δεν άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο, γεγονός το οποίο ήταν εμφανές και με οπτική παρατήρηση.

7.2.2.4 Σύστημα 4

Υπολογισμός Χωρητικότητας οργανικού επιστρώματος

Πίνακας 7.51 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 4 κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό (240 ώρες UV και 480 ώρες Thermal Cycling) και συνάρτηση υπολογισμού της.

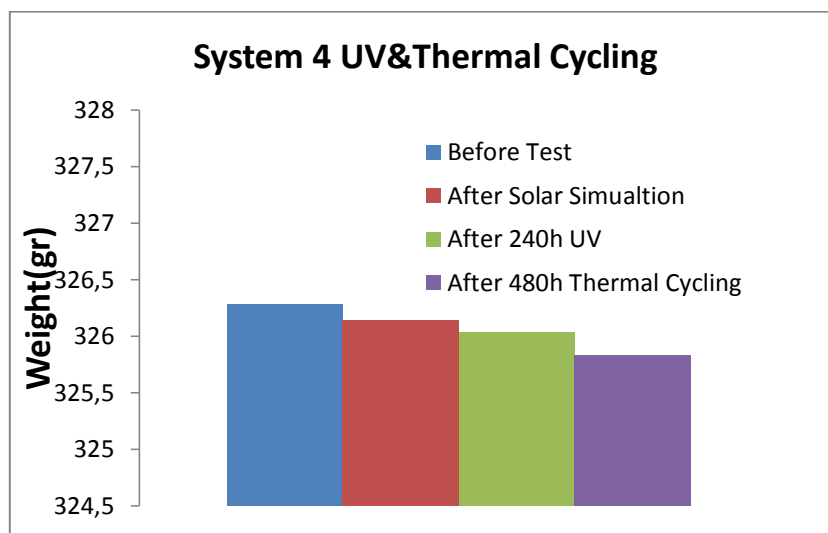
System 4		
Measured Capacitance (F)		Fit Equation
Intact (Reference)	1,99526E-09	$y=-0,9x+8,7$
900h Solar Simulation		
After 900h Solar Simulation	1,99526E-09	$y=-0,91x+8,7$
240h UV		
After 240h UV exposure	1,58489E-09	$y=-0,93x+8,8$
480h Thermal Cycling		
After 480h Thermal Cycling	1,25893E-09	$y=-0,96x+8,9$



Εικόνα 7.52: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3 κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 4 από 'solar simulation', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Μέτρηση Βάρους



Εικόνα 7.53: Βάρος του συστήματος 5 σε διάφορα στάδια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Παρατηρούμε ότι στο δοκίμιο μετά το 'solar simulation' σημειώθηκε μείωση του βάρους. Επίσης, κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο, το βάρος του δοκιμίου μειώθηκε περίπου 1gr.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Το Σύστημα 4 (antifouling) δεν απεικονίζεται σε διάγραμμα, καθώς παρουσιάζει πολύ μικρές τιμές. Πιο συγκεκριμένα, πριν το 'solar simulation test' η τιμή του gloss 60° ήταν ίση με 4, ενώ μετά τη λήξη του πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης, η τιμή του ήταν ίση με 1.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.53: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3 σε διάφορα στάδια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Σύστημα 4	Πάχος (μm)
Άθικτο Δοκίμιο	162,44
Μετά από Solar Simulation	159,74
Μετά από 240 ώρες UV	157
Μετά από 480 ώρες Thermal Cycling	152,93

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 4 μειώθηκε κατά 10μm κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.54: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab.

Σύστημα 4 - 'solar simulation' & 240h UV & 480h Thermal Cycling						
	Μετά από 'solar simulation'		Μετά από 240h UV		Μετά από 480h Thermal Cycling	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	37,57	35,09	37,6	34,3	37,23	34,77
a	28,52	30,58	28,62	29,66	28,55	28,96
b	8,87	12,58	8,76	12,36	8,46	11,25
C	29,87	33,06	29,93	32,13	29,77	31,07
H	17,28	22,33	17,03	22,63	16,51	21,24
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		4,9		4,99		3,75

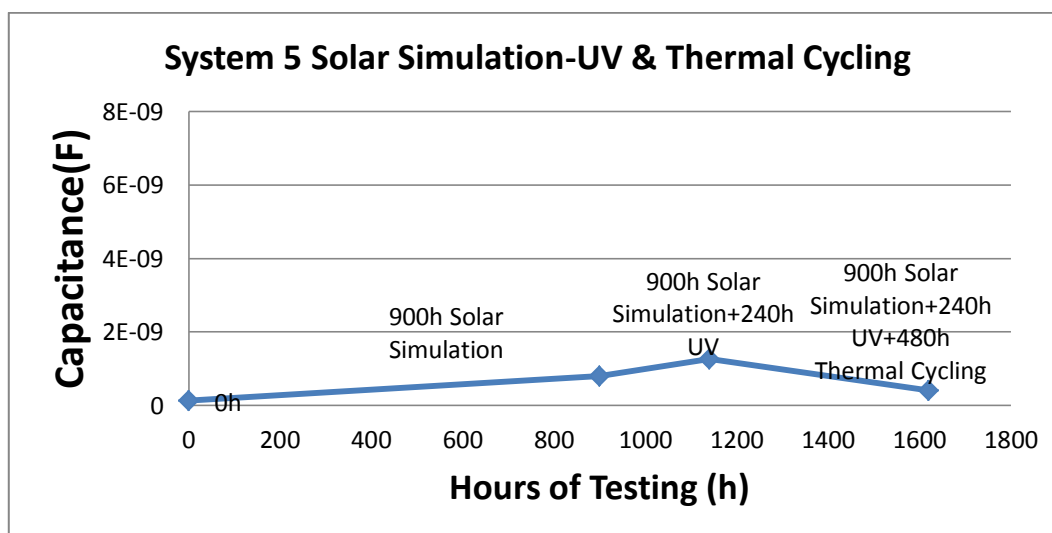
Παρατηρούμε ότι μετά το 'solar simulation' το σύστημα 4 μετά το πείραμα στον κλιματικό το χρώμα του συστήματος άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο, γεγονός το οποίο ήταν εμφανές και με οπτική παρατήρηση, καθώς στην επιφάνεια του δοκιμίου παρατηρήθηκε κιμωλίαση.

7.2.2.5 Σύστημα 5

Υπολογισμός Χωρητικότητας οργανικού επιστρώματος

Πίνακας 7.55 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 5 κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό (240 ώρες UV και 480 ώρες Thermal Cycling) και συνάρτηση υπολογισμού της.

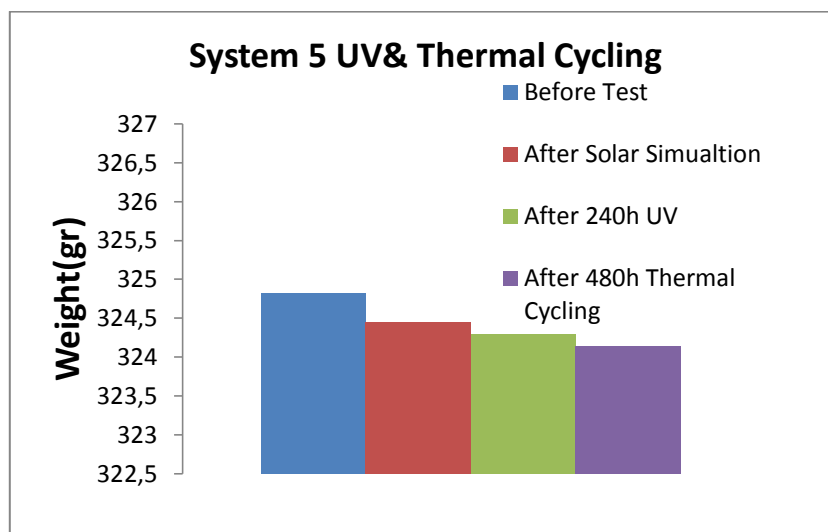
System 5		
Measured Capacitance (F)		Fit Equation
Intact (Reference)	1,25893E-10	$y=-0,99x+9,9$
900h Solar Simulation		
After 900h Solar Simulation	7,94328E-10	$y=-0,9x+9,1$
240h UV		
After 240h UV exposure	1,25893E-09	$y=-0,88x+8,9$
480h Thermal Cycling		
After 480h Thermal Cycling	3,98107E-10	$y=-0,97x+9,4$



Εικόνα 7.54: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 5 κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 5 από 'solar simulation', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Μέτρηση Βάρους



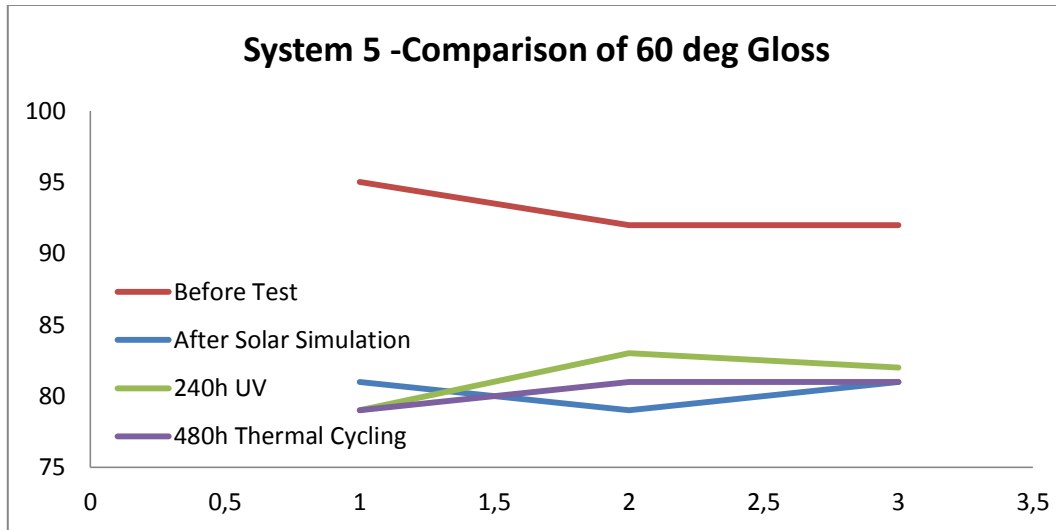
Εικόνα 7.55: Βάρος του συστήματος 5 σε διάφορα στάδια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Παρατηρούμε ότι το δοκίμιο μετά το 'solar simulation' σημείωσε μια μείωση βάρους. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο, το βάρος του δοκιμίου παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητο.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Πίνακας 7.56: Μετρήσεις στιλπνότητας του συστήματος 5 σε διάφορα στάδια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Σύστημα 5	Αρχική Κατάσταση		Μετά από 900 ώρες solar simulation		Μετά από 240 ώρες UV		Μετά από 480 ώρες Thermal Cycling	
	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
	79	95	55	81	55	79	53	79
	83	92	50	79	58	83	56	81
	81	92	52	81	60	82	56	81
					58	81	59	81



Εικόνα 7.56: Σύγκριση gloss στους 60° του συστήματος 5.

Παρατηρούμε ότι η σιλπνότητα του συστήματος 5 παραμένει αμετάβλητη κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.57: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 5 σε διάφορα στάδια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Σύστημα 5	Πάχος (μm)
Άθικτο Δοκίμιο	383,4
Μετά από Solar Simulation	379,37
Μετά από 240 ώρες UV	379,32
Μετά από 480 ώρες Thermal Cycling	379,11

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 5 δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.58: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIE Lab.

Σύστημα 5 - 'solar simulation' & 240h UV & 480h Thermal Cycling						
	Μετά από 'solar simulation'		Μετά από 240h UV		Μετά από 480h Thermal Cycling	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	99,54	98,91	99,78	99,37	99,67	99,32
a	-1,08	-1,08	-1,03	-0,79	-1,08	-0,85
b	-1,28	-0,6	-1,13	0,08	-1,28	-0,45
C	1,67	1,24	1,53	0,79	1,67	0,96
H	229,73	209,11	227,52	173,99	229,74	207,94
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		0,92		1,3		0,93

Παρατηρούμε ότι μετά το 'solar simulation' το σύστημα 5 δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή του χρώματος του. Επίσης, μετά το πείραμα στον κλιματικό θάλαμο το χρώμα του συστήματος δεν άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο, γεγονός το οποίο ήταν εμφανές και με οπτική παρατήρηση.

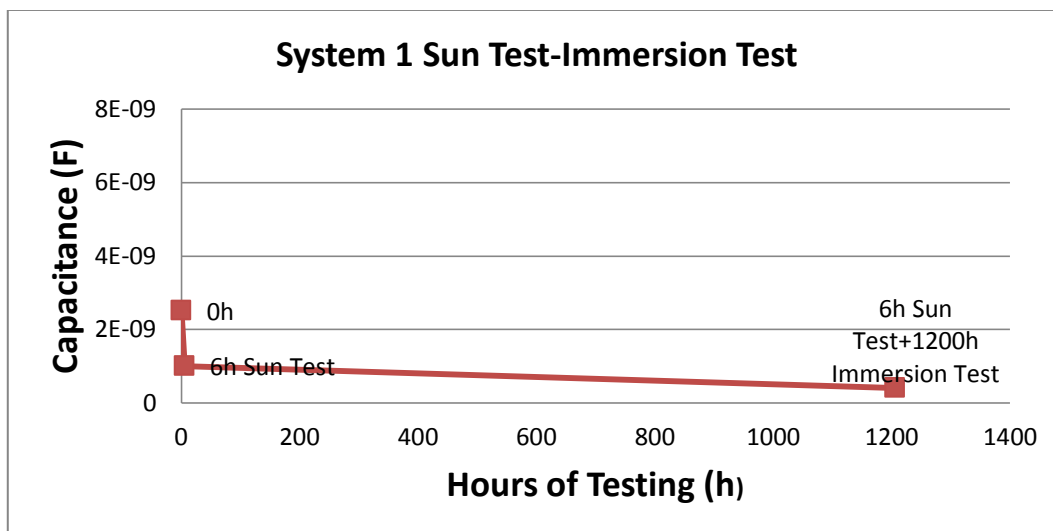
7.3 Αποτελέσματα Μετρήσεων μετά από Πείραμα Εμβάπτισης σε διάλυμα 3,5 % NaCl (Immersion Test)- 'δοκίμια από sun test'

7.3.1 Σύστημα 1

Υπολογισμός Χωρητικότητας οργανικού επιστρώματος

Πίνακας 7.59 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1 πριν και μετά το πείραμα εμβάπτισης και συνάρτηση υπολογισμού της.

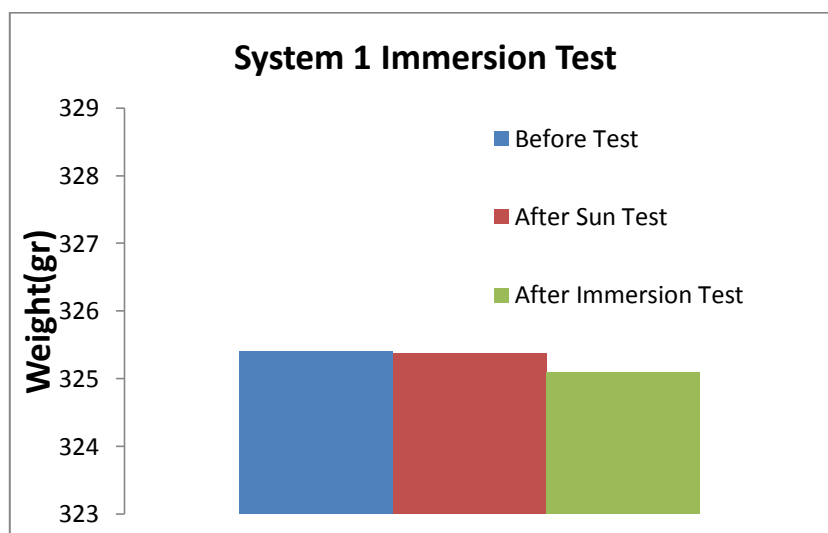
System 1		
Measured Capacitance (F)	Fit Equation	
Intact (Reference)	2,51189E-09	$y=-0,76x+8,6$
Sun Test		
After Sun Test	1E-09	$y=-0,87x+9$
1200h Immersion Test		
1200h Immersion Test	3,98107E-10	$y=-0,98x+9,4$



Εικόνα 7.57: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1 μετά από πείραμα εμβάπτισης 1200 ωρών.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 1 από 'sun test', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος εμβάπτισης.

Μέτρηση Βάρους



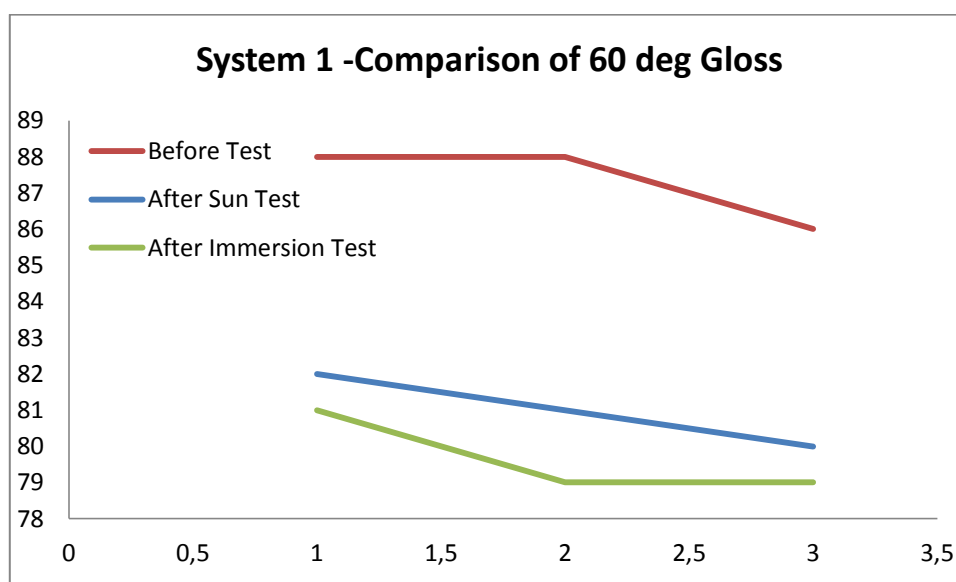
Εικόνα 7.58: Βάρος του συστήματος 1, πείραμα εμβάπτισης 1200 ωρών.

Παρατηρούμε ότι στο δοκίμιο μετά το 'sun test' και κατά τη διάρκεια του πειράματος εμβάπτισης, το βάρος του δοκιμίου παρέμεινε αμετάβλητο.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Πίνακας 7.60: Μετρήσεις στιλπνότητας του συστήματος 1-πείραμα εμβάπτισης 1200 ωρών.

Σύστημα 1	Αρχική Κατάσταση		Μετά από sun test		Μετά από 1200 ώρες Immersion Test	
	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
	67	88	67	82	67	81
	63	88	57	81	61	79
	78	86	57	80	61	79



Εικόνα 7.59: Σύγκριση gloss στους 60° του συστήματος 1.

Παρατηρούμε ότι η στιλπνότητα του συστήματος 1 μειώνεται κατά τη διάρκεια του πειράματος εμβάπτισης.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.61: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1-πείραμα εμβάπτισης 1200 ωρών.

Σύστημα 1	Πάχος (μm)
Άθικτο	243,2
Μετά από Sun Test	240,2
Μετά από 1200 ώρες Πειράματος Εμβάπτισης	240,4

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 1 δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος εμβάπτισης.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.62: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 1, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab.

Σύστημα 1 -Πείραμα Εμβάπτισης				
	Μετά από 'sun test'		Μετά από 1200 ώρες Πειράματος Εμβάπτισης	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	96,79	95,71	96,9	95,9
a	-0,32	0,18	-0,22	-0,02
b	0,85	1,4	2,01	2,44
C	0,91	1,41	2,02	2,44
H	110,45	82,72	96,14	90,43
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		1,31		1,11

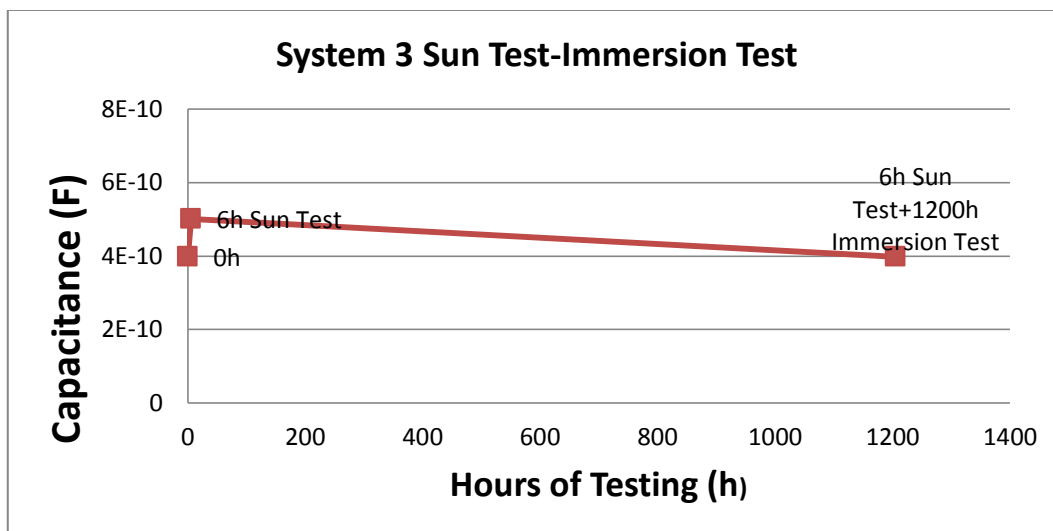
Παρατηρούμε ότι μετά το 'sun test' το σύστημα 1 δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή του χρώματος του. Επίσης, μετά το πείραμα εμβάπτισης το χρώμα του συστήματος δεν άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο, γεγονός το οποίο ήταν εμφανές και με οπτική παρατήρηση.

7.3.2 Σύστημα 3

Υπολογισμός Χωρητικότητας οργανικού επιστρώματος

Πίνακας 7.63 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3 πριν και μετά το πείραμα εμβάπτισης και συνάρτηση υπολογισμού της.

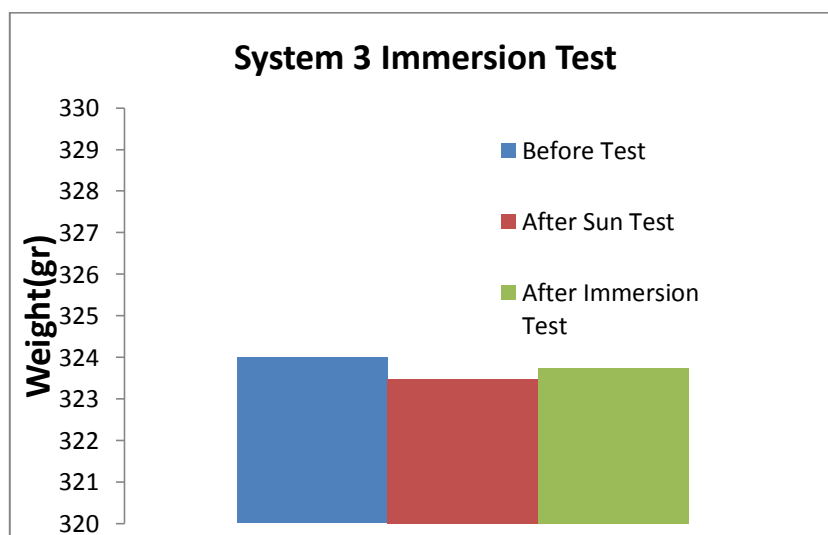
System 3		
Measured Capacitance (F)		Fit Equation
Intact (Reference)	3,98107E-10	$y=-0,91x+9,4$
Sun Test		
After Sun Test	5,01187E-10	$y=-0,9x+9,3$
1200h Immersion Test		
1200h Immersion Test	3,98107E-10	$y=-0,96x+9,4$



Εικόνα 7.60: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3 μετά από πείραμα εμβάπτισης 1200 ωρών.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 3 από 'sun test', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος εμβάπτισης.

Μέτρηση Βάρους



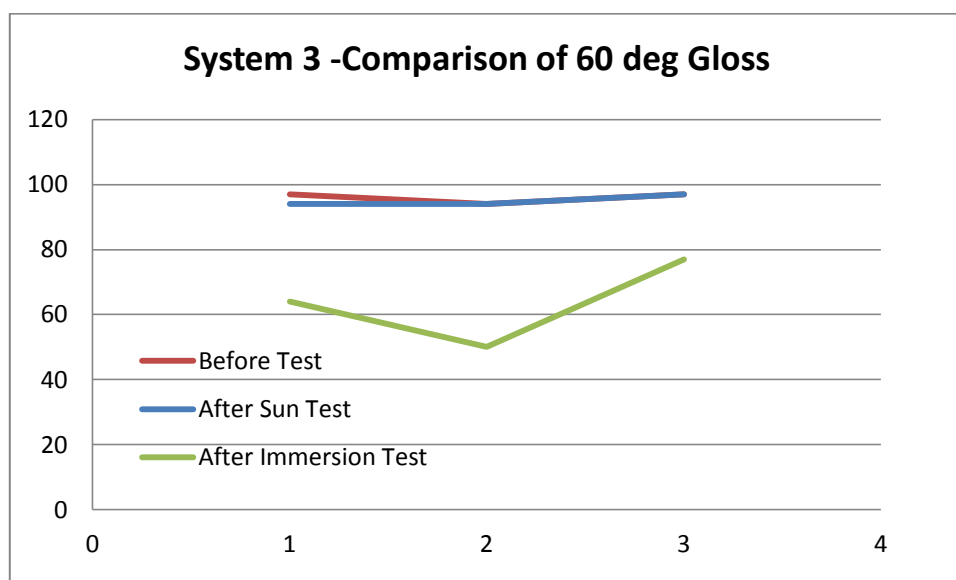
Εικόνα 7.61: Βάρος του συστήματος 3, πείραμα εμβάπτισης 1200 ωρών.

Παρατηρούμε ότι το δοκίμιο μετά το 'sun test' και κατά τη διάρκεια του πειράματος εμβάπτισης, το βάρος του δοκιμίου παρέμεινε αμετάβλητο.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Πίνακας 7.64: Μετρήσεις στιλπνότητας του συστήματος 3-πείραμα εμβάπτισης 1200 ωρών.

Σύστημα 3	Αρχική Κατάσταση		Μετά από sun test		Μετά από 1200 ώρες Immersion Test	
	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
	93	97	80	94	83	64
	93	94	92	94	52	50
	93	97	92	97	85	77



Εικόνα 7.62: Σύγκριση gloss στους 60° του συστήματος 3.

Παρατηρούμε ότι η στιλπνότητα του συστήματος 3 μειώνεται κατά τη διάρκεια του πειράματος εμβάπτισης.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.65: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3-πείραμα εμβάπτισης 1200 ωρών.

Σύστημα 3	Πάχος (μm)
Άθικτο	423,6
Μετά από Sun Test	423,56
Μετά από 1200 ώρες Πειράματος Εμβάπτισης	423,55

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 3 δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος εμβάπτισης.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.66: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 3, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIE Lab.

Σύστημα 3 -Πείραμα Εμβάπτισης				
	Μετά από 'sun test'		Μετά από 1200h Πειράματος Εμβάπτισης	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	99,94	99,9	99,85	99,59
a	-1,08	-1,05	-0,85	-1,11
b	-1,3	-0,99	-1,54	-1,32
C	1,69	1,44	1,75	1,72
H	230,28	223,07	241,13	230,11
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		0,32		0,42

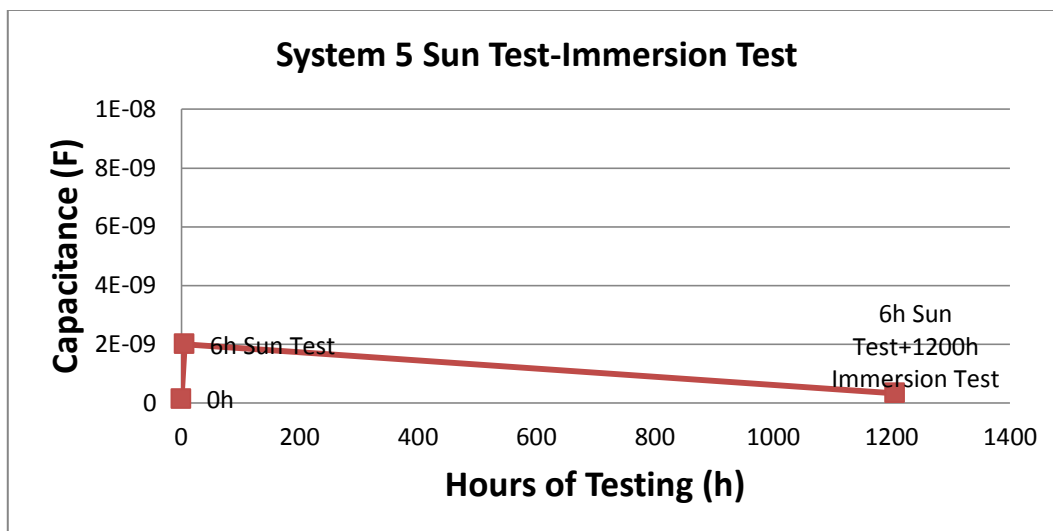
Παρατηρούμε ότι μετά το 'sun test' το σύστημα 3 δεν παρουσίασε μεταβολή του χρώματος του. Επίσης, μετά το πείραμα εμβάπτισης το χρώμα του συστήματος δεν άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο, γεγονός το οποίο ήταν εμφανές και με οπτική παρατήρηση.

7.3.3 Σύστημα 5

Υπολογισμός Χωρητικότητας οργανικού επιστρώματος

Πίνακας 7.67 : Χωρητικότητες του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 5 πριν και μετά το πείραμα εμβάπτισης και συνάρτηση υπολογισμού της.

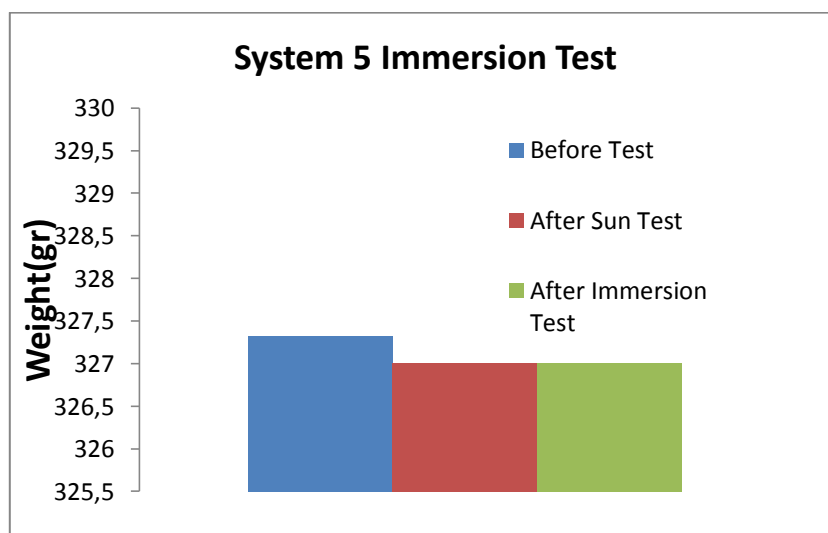
System 5		
Measured Capacitance (F)		Fit Equation
Intact (Reference)	1,25893E-10	$y=-0,99x+9,9$
Sun Test		
After Sun Test	1,99526E-09	$y=-0,83x+8,7$
1200h Immersion Test		
1200h Immersion Test	3,16228E-10	$y=-0,96x+9,5$



Εικόνα 7.63: Μεταβολή της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 5 μετά από πείραμα εμβάπτισης 1200 ωρών.

Παρατηρούμε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 5 από 'sun test', δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος εμβάπτισης.

Μέτρηση Βάρους



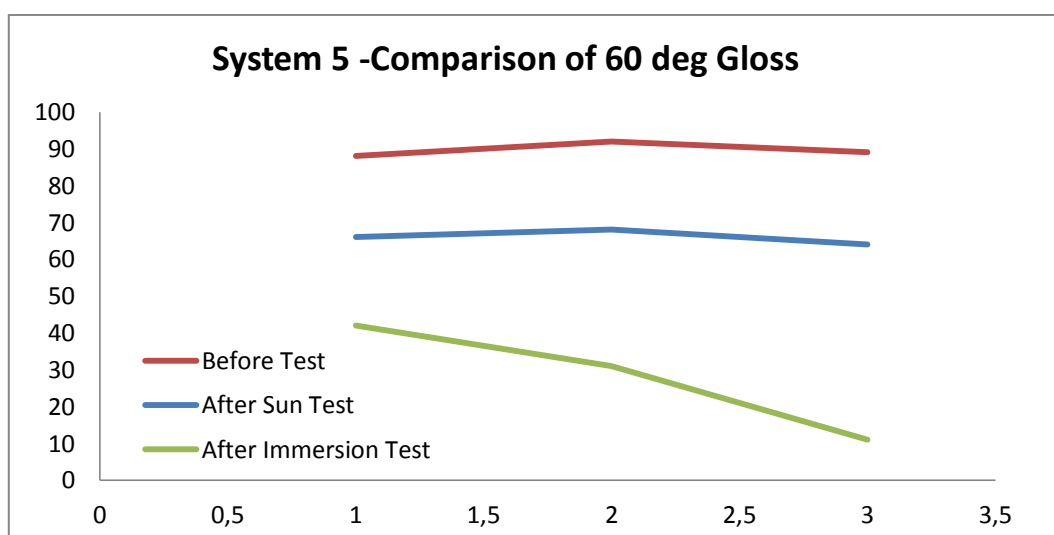
Εικόνα 7.64: Βάρος του συστήματος 5, πείραμα εμβάπτισης 1200 ωρών.

Παρατηρούμε ότι το δοκίμιο μετά το 'sun test' και κατά τη διάρκεια του πειράματος εμβάπτισης, το βάρος του δοκιμίου παρέμεινε αμετάβλητο.

Μέτρηση Στιλπνότητας

Πίνακας 7.68: Μετρήσεις στιλπνότητας του συστήματος 5-πείραμα εμβάπτισης 1200 ωρών.

Σύστημα 5	Αρχική Κατάσταση		Μετά από sun test		Μετά από 1200 ώρες Immersion Test	
	20deg	60deg	20deg	60deg	20deg	60deg
	72	88	27	66	17	42
	80	92	27	68	13	31
	80	89	25	64	6	11
					5	15



Εικόνα 7.65: Σύγκριση gloss στους 60° του συστήματος 5.

Παρατηρούμε ότι η στιλπνότητα του συστήματος 5 μειώνεται κατά τη διάρκεια του πειράματος εμβάπτισης.

Μέτρηση πάχους της οργανικής επικάλυψης

Πίνακας 7.69: Μετρήσεις του πάχους του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 5-πείραμα εμβάπτισης 1200 ωρών.

Σύστημα 5	Πάχος (μm)
Άθικτο	376,2
Μετά από Sun Test	376,1
Μετά από 1200 ώρες Πειράματος Εμβάπτισης	376,1

Παρατηρούμε ότι το πάχος του συστήματος 5 δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος εμβάπτισης.

Χρωματομετρία

Πίνακας 7.70: Μετρήσεις χρωματομετρίας, χαρακτηριστικά του χρώματος του οργανικού επιστρώματος του συστήματος 5, σύμφωνα με το χρωματικό μοντέλο CIELab.

Σύστημα 5 -Πείραμα Εμβάπτισης				
	Μετά από 'sun test'		Μετά από 1200 ώρες Πειράματος Εμβάπτισης	
	Αναφορά	Δοκίμιο	Αναφορά	Δοκίμιο
L	99,54	99,37	99,67	98,61
a	-1,08	-0,95	-1,08	-1,05
b	-1,28	-0,86	-1,28	0,13
C	1,67	1,29	1,67	1,06
H	229,73	222,21	229,74	172,93
$dE=(dL^2+da^2+db^2)^{1/2}$		0,47		1,76

Παρατηρούμε ότι μετά το 'sun test' το σύστημα 5 δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή του χρώματος του. Επίσης, μετά το πείραμα εμβάπτισης το χρώμα του συστήματος δεν άλλαξε σημαντικά σε σχέση με το άθικτο δοκίμιο, γεγονός το οποίο ήταν εμφανές και με οπτική παρατήρηση.

Κεφάλαιο 8: Παρουσίαση Αποτελεσμάτων Μηχανικών Δοκιμών και Φασματομετρίας Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy – FTIR)

8.1 Φασματομετρία Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy – FTIR)

8.1.1 Αρχή της μεθόδου

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία, γνωστή και ως υπέρυθρη φασματομετρία, είναι μια από τις πλέον βασικές τεχνικές για την ανάλυση των υλικών στο εργαστήριο. Το υπέρυθρο φάσμα ενός υλικού αποτελεί πρακτικά την ταυτότητά του, καθώς οι κορυφές απορρόφησης αντιστοιχούν στις συχνότητες μοριακών δονήσεων του υλικού.

Η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, χρησιμοποιείται τόσο ποιοτικά (για την ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων που είναι παρούσες σε ένα δείγμα) όσο και ποσοτικά, καθώς το μέγεθος των κορυφών απορρόφησης εξαρτάται από την ποσότητα της ένωσης στο δείγμα που εξετάζεται.

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος βρίσκεται μεταξύ της ορατής περιοχής και της περιοχής των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ των κυματιοσυνολικών 13300 έως 10 cm^{-1} και υποδιαιρείται σε τρεις περιοχές:

- Στο εγγύς υπέρυθρο (13300-4000 cm^{-1}).
- Στη θεμελιώδη περιοχή ή (μέσο) υπέρυθρο (4000-400 cm^{-1}).
- Στο άπω υπέρυθρο (400-10 cm^{-1}).

Η φασματομετρία υπέρυθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες περιστροφής ή δόνησης. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις (IR active) είναι μόνο αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή διπολική ροπή, όπως στα μόρια που αποτελούνται από δύο ετεροάτομα (π.χ. CO, HCl), ή στα μόρια που αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής ή δονητικής διαδικασίας.

Ένα μόριο απορροφά ενέργεια μόνο εφόσον δονείται κατά τέτοιο τρόπο ώστε η διπολική του ροπή να μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησής, διαφορετικά η

δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Επιπρόσθετα, όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι και η απορρόφηση.

Μια οργανική ένωση είναι δυνατόν να απορροφάει σε μια ή περισσότερες ζώνες (κυματαριθμούς) της περιοχής του υπέρυθρου, ανάλογα με τους τρόπους ταλάντωσης των ατόμων της. Οι βασικότεροι τρόποι δόνησης των ατόμων στις πολυατομικές ενώσεις είναι οι εξής:

- Οι δονήσεις τάσης (stretching vibrations) είναι αυτές κατά τις οποίες δυο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση χωρίς όμως να αλλάξουν τον άξονα ή τις γωνίες δεσμού. Οι δονήσεις τάσης απαιτούν γενικά μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης.
- Οι δονήσεις κάμψης (bending vibrations) χαρακτηρίζονται από μια συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δυο δεσμών.
- Οι δονήσεις σείσης (wagging vibrations) παράγονται όταν μια μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται απ τα άτομα και τους δυο δεσμούς.
- Οι δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations) συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας.
- Οι δονήσεις συστροφής (twisting vibrations) συμβαίνουν όταν η μια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από το δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.
- Οι δονήσεις ψαλιδίου ή παραμόρφωσης (scissoring or deformation vibrations) παράγονται όταν δυο μη συνδεόμενα άτομα κινούνται μπρός πίσω και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση.

Η φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) πλεονεκτεί σε σύγκριση με άλλες μεθόδους και χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπως ο εντοπισμός ασθενών σημάτων, η μελέτη ουσιών πολύ μικρών συγκεντρώσεων (0.5% 20 μg δείγματος), η μελέτη υπέρυθρων φασμάτων μονών κρυστάλλων, η μελέτη υδατικών διαλυμάτων στην περιοχή μεταξύ 950 και 1550 cm^{-1} , η δονητική ανάλυση κλπ.

Στις περιπτώσεις που γίνεται μελέτη πολυεστέρων (και γενικότερα πολυμερών) με τη μέθοδο FTIR, τα φάσματα απορρόφησης που προκύπτουν είναι πολύ απλά ασχέτως του μεγάλου αριθμού ατόμων που υπάρχουν στο μόριο. Αυτό συμβαίνει για δυο λόγους:

- Πολλές από τις δονήσεις έχουν σχεδόν την ίδια συχνότητα, και γι' αυτό εμφανίζονται στο φάσμα σαν μια κορυφή.

- Λόγω των αυστηρών περιορισμών, πολλές από τις δονήσεις δεν απορροφούν ακτινοβολία και κατά συνέπεια δεν εμφανίζουν κορυφή.

8.1.2 Αρχή λειτουργίας της συσκευής FTIR

Η υπέρυθη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), αναπτύχθηκε για να αντιμετωπίσει τους περιορισμούς των οργάνων τύπου διασποράς. Η κύρια δυσκολία των μετρήσεων με τα παλαιού τύπου όργανα, ήταν η σχετικά αργή σάρωση των συχνοτήτων. Αντίθετα, η μέθοδος FTIR προσφέρει τη δυνατότητα ταυτόχρονης σάρωσης όλων των συχνοτήτων στην υπέρυθη περιοχή που εξετάζεται. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μιας συσκευής που ονομάζεται συμβολόμετρο Michelson ή ιντερφερόμετρο. Το ιντερφερόμετρο παράγει ένα μοναδικού τύπου σήμα που έχει όλες τις υπέρυθρες συχνότητες 'κωδικοποιημένες' σε αυτό.

Τα περισσότερα ιντερφερόμετρα χρησιμοποιούν ένα τεμαχιστή δέσμης που διαχωρίζει την εισερχόμενη υπέρυθη δέσμη σε δυο τμήματα. Το ένα τμήμα ανακλάται από σταθερό κάτοπτρο, ενώ το δεύτερο τμήμα ανακλάται από κάτοπτρο αναρτημένο σε μηχανισμό που επιτρέπει κίνηση (σχετικά μικρή) σε κατεύθυνση μακριά από τον τεμαχιστή δέσμης. Οι δυο δέσμες ανακλώνται από τα αντίστοιχα κάτοπτρα και συνδυάζονται όταν βρεθούν πάλι στον τεμαχιστή δέσμης. Επειδή η διαδρομή που ακολουθεί η μια δέσμη είναι σταθερού μήκους, ενώ η άλλη ακολουθεί διαδρομή που μεταβάλλεται συνεχώς όσο το κάτοπτρο μετακινείται, το σήμα που εξέρχεται από το ιντερφερόμετρο, είναι το αποτέλεσμα παρεμβολής/συμβολής (interfering) των δυο δεσμών μεταξύ τους. Το τελικό αποτέλεσμα είναι το ιντερφερογράμμα που έχει τη μοναδική ιδιότητα, κάθε του σημείο δεδομένων (συνάρτηση του κινούμενου κατόπτρου) του σήματος να περιέχει πληροφορίες για όλες τις υπέρυθρες συχνότητες που προέρχονται από την πηγή. Με άλλα λόγια, κατά τη διάρκεια μέτρησης του ιντερφερογράμματος, μετρώνται ταυτόχρονα και όλες οι συχνότητες, επιταχύνοντας σημαντικά τις μετρήσεις δειγμάτων.

Βέβαια, το σήμα του ιντερφερογράμματος δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει (για παρουσίαση απορρόφησης συναρτήσει συχνότητας), και πρέπει να 'αποκωδικοποιηθεί'. Αυτό επιτυγχάνεται με την μαθηματική τεχνική, που αναφέρεται ως μετασχηματισμός Fourier. Ο μετασχηματισμός γίνεται από το λογισμικό που ελέγχει και αναλύει τα δεδομένα του οργάνου, και παρουσιάζεται η επιθυμητή μορφή των δεδομένων.

Στη συνέχεια, η δέσμη ανακλάται από αριθμό κατόπτρων ώστε να οδηγηθεί στο θάλαμο με την κυψελίδα του δείγματος. Καθώς η δέσμη διαπερνά το δείγμα, ένα

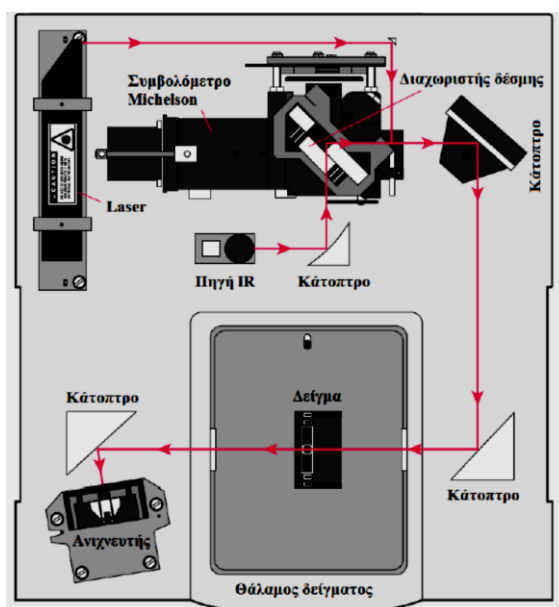
ποσοστό της απορροφάται, και μετά την έξοδό της από την κυψελίδα του δείγματος, η έντασή της καταγράφεται από τον ανιχνευτή.

Το λογισμικό αναλαμβάνει την ανάλυση των δεδομένων και παρουσίαση των αποτελεσμάτων στην επιθυμητή μορφή, ενώ συχνά διατίθεται η δυνατότητα αναγνώρισης (και ποσοτικοποίησης) των κορυφών απορρόφησης, μέσω μιας βάσης δεδομένων.

Η ανάλυση των φασμάτων FTIR στην προκειμένη περίπτωση στηρίχθηκε στη χρήση πηγών βιβλιογραφίας για την αναγνώριση των κορυφών, και σε επεξεργασία μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Συνοπτικά η διαδικασία ανάλυσης δείγματος με τη μέθοδο FTIR και τα κυριότερα τμήματα του οργάνου είναι [Μοροπούλου 2006, Όξενκιούν 1997]:

- Η πηγή υπέρυθρου: Υπέρυθρη ακτινοβολία εκπέμπεται από την πηγή και η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης ελέγχεται μέσω διαφράγματος.
- Το ιντερφερόμετρο (ή συμβολόμετρο Michelson): Η δέσμη εισέρχεται στο ιντερφερόμετρο όπου γίνεται «κωδικοποίηση», και το τελικό σήμα ιντερφερογράμματος συνεχίζει την πορεία του προς το δείγμα.
- Το δείγμα: Η δέσμη προσπίπτει στο δείγμα, και συγκεκριμένες συχνότητες της υπέρυθρης ακτινοβολίας απορροφώνται.
- Ο ανιχνευτής: Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι ειδικοί για μέτρηση του σήματος του ιντερφερογράμματος.
- Λογισμικό: Μέσω του μετασχηματισμού Fourier αναλύονται τα σήματα έτσι ώστε να παρουσιαστούν με τη μορφή φάσματος. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση γίνονται σε πολλές περιπτώσεις από το λογισμικό.



Εικόνα 8.1: Σχηματική διάταξη φασματοφωτόμετρου FTIR.

8.1.3 Συσκευή FTIR

Το φασματόμετρο υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier είναι της εταιρίας Jasco, μοντέλο 4200. Διαθέτει υψηλής έντασης κεραμική πηγή φωτός και ανιχνευτή DLATGS (Deuterated L- Alanine Tringlycine Sulphate) με στοιχείο Petier για την διατήρηση της βέλτιστης θερμοκρασίας με σκοπό την εξασφάλιση σταθερότητας και ακρίβειας στις μετρήσεις. Διατίθεται και εξάρτημα για τεχνική ολικής ανάκλασης (ATR, Attenuated Total Reflectance) της ίδιας εταιρίας, μοντέλο ATR PRO 410-S με κρύσταλλο γερμανίου (Ge) και σεληνιούχου ψευδαργύρου (ZnSe).

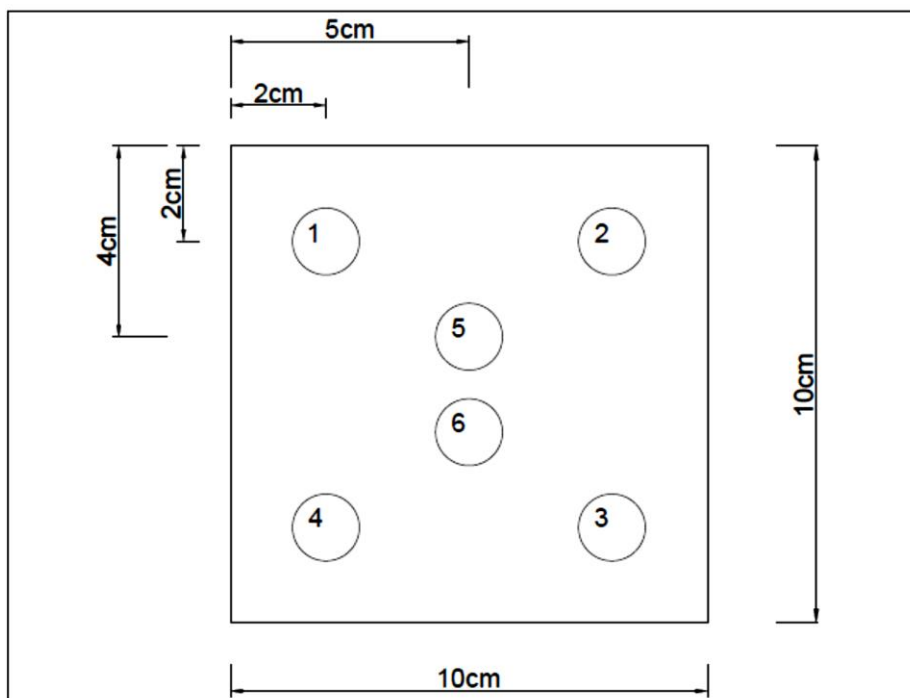
8.1.4 Περιγραφή Πειραματικής διαδικασίας

Στο FTIR φασματόμετρο απαιτείται πρώτα να ληφθεί τυφλό φάσμα χωρίς δείγμα και κατόπιν λαμβάνεται το φάσμα του δείγματος. Αυτή η διαδικασία οφείλεται στο γεγονός ότι λόγω ευαισθησίας του FTIR ακόμα και ο αέρας δίνει κορυφές. Έτσι, το πραγματικό φάσμα του δείγματος προκύπτει από το φάσμα του δείγματος μείον το τυφλό. Επιπλέον, κάθε φάσμα είναι ο μέσος όρος n επαναλήψεων. Συνεπώς, το τελικό φάσμα είναι η αφαίρεση ενός n μέσου όρου επαναλήψεων του τυφλού από ένα n μέσο όρο επαναλήψεων του δείγματος. Ο n αριθμός επιλέγεται από τον χρήστη και αυξάνει την ακρίβεια ενός φάσματος, αλλά παράλληλα και τον χρόνο σάρωσης. Οι πολλαπλές σαρώσεις είναι απαραίτητες γιατί η εκπομπή από την πηγή φωτός του οργάνου δεν είναι συνεχής. Η πηγή του οργάνου εκπέμπει φως και άρα υπάρχουν μικρές αυξομειώσεις της ενέργειας που εκπέμπεται που επηρεάζουν το φάσμα, άρα λαμβάνονται πολλαπλά φάσματα με μικρές αυξομειώσεις. Από αυτό το μέσο όρο επιτυγχάνεται η μέγιστη μαθηματική ακρίβεια των φασμάτων.

Οι ρυθμίσεις που έγιναν στο όργανο προκειμένου να ληφθούν οι μετρήσεις είναι οι εξής:

- Noise level =0,5 (Το 'noise level' είναι το βήμα ώστε να εντοπιστούν οι κορυφές, όσο μειώνεται προκύπτουν περισσότερες κορυφές. Η συγκεκριμένη τιμή επιλέχθηκε ώστε να είναι πιο ευδιάκριτες οι έντονες κορυφές.)
- Resolution =8 cm^{-1} (Μέσω του 'resolution' (=διαχωριστικότητα) ορίζεται η απόσταση των κορυφών.)

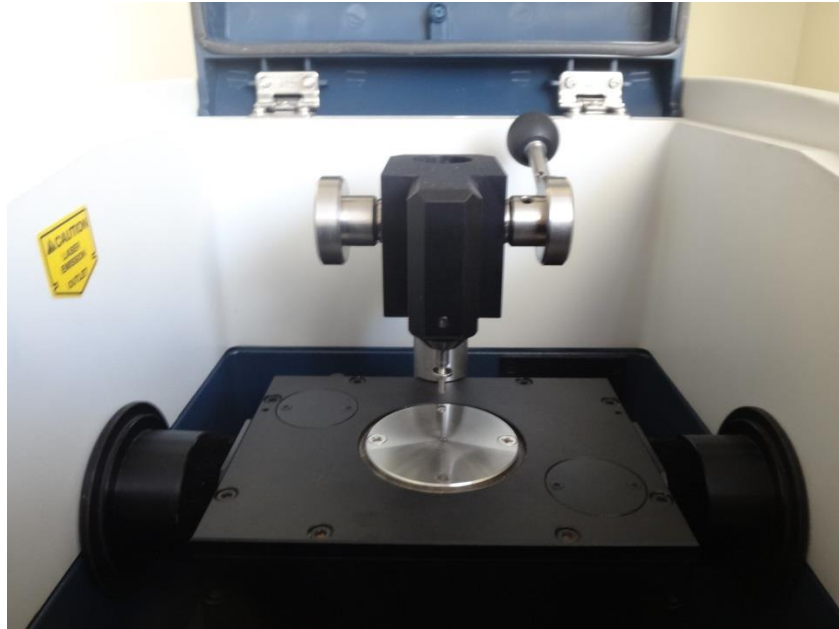
Σε κάθε δοκίμιο που εξετάστηκε λήφθηκαν έξι μετρήσεις, όπως φαίνεται στο σκαρίφημα που ακολουθεί.



Εικόνα 8.2: Σκαρίφημα δοκιμίου, όπου απεικονίζονται τα σημεία στα όποια πραγματοποιήθηκε μέτρηση της μεθόδου FTIR.



Εικόνα 8.3: Φασματόμετρο υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier της εταιρίας Jasco, μοντέλο 4200.

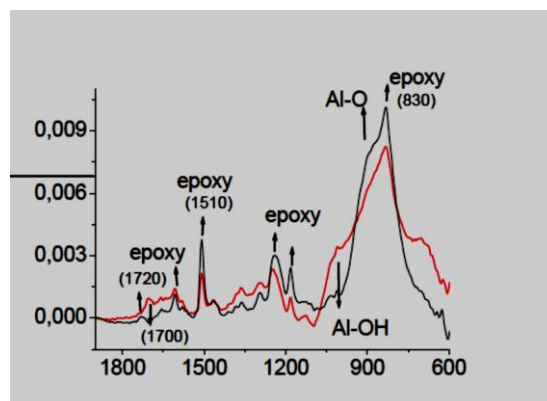


Εικόνα 8.4: Απεικόνιση του εσωτερικού του φασματομέτρου υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier της εταιρίας Jasco, μοντέλο 4200.

8.1.5 Ανάλυση και Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

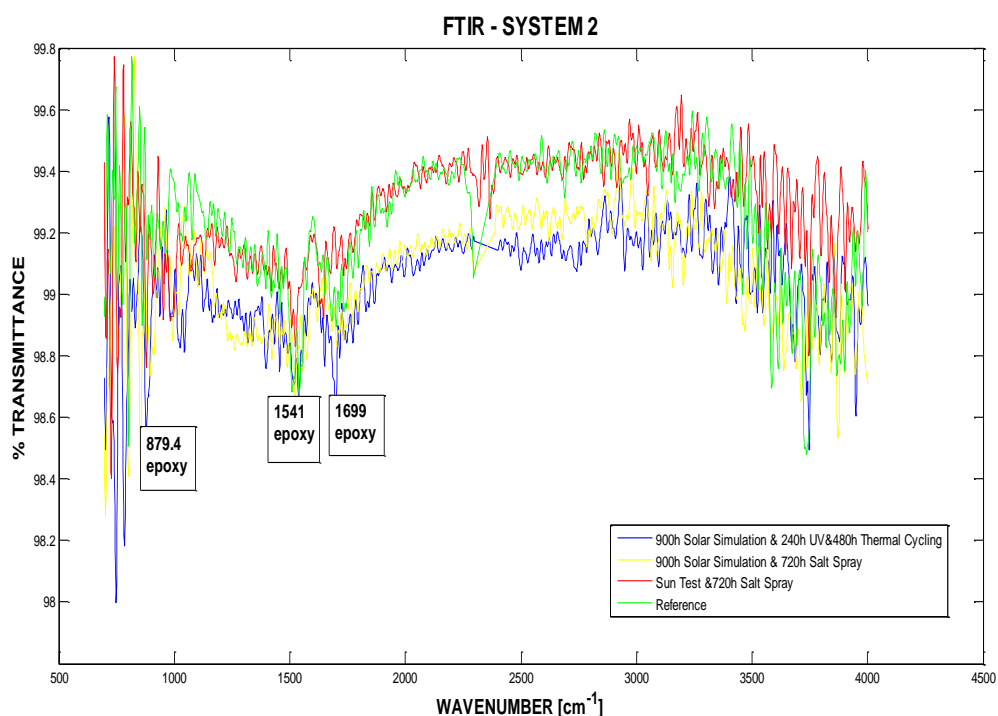
Σύστημα 2

Το Σύστημα 2, αποτελείται από αλκυδική ρητίνη, τροποποιημένη με δισφαινόλη-α-επιχλωρυδρίνη, η οποία της δίνει εποξικές ιδιότητες (epoxy modified alkyl resin). Μετά την πραγματοποίηση της μεθόδου FTIR και την ανάλυση των δεδομένων παρατηρήθηκαν και καταγράφηκαν κορυφές διαπερατότητας (transmittance peaks) στα $879,4 \text{ cm}^{-1}$, 1541 cm^{-1} , 1699 cm^{-1} . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι συγκεκριμένες κορυφές ταυτοποιούν την ύπαρξη της εποξικής ρητίνης [Motawie et al 2010].



Εικόνα 8.5: FTIR-Εποξική Ρητίνη [Ohman 2010].

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Εικόνα 8.6) το δοκίμιο του συστήματος 2, μετά από solar simulation', 240 ώρες UV και 480 ώρες Thermal Cycling παρουσίασε μετατόπιση και έντονη διαφοροποίηση των εν λόγω κορυφών σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται, αφού το συγκεκριμένο δοκίμιο ήταν εκείνο που αστόχησε μετά από την επιταχυνόμενη γήρανση στον κλιματικό θάλαμο και τον θερμικό κύκλο. Το δοκίμιο του συστήματος 2, μετά από από 'solar simulation' και 720 ώρες πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης παρουσίασε μικρές μετατοπίσεις στις κορυφές που προαναφέρθηκαν, αφού όπως είναι ξεκάθαρο από τη μελέτη του εν λόγω δοκιμίου δεν εντοπίστηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες του μετά την επιταχυνόμενη γήρανση. Τέλος, το φάσμα του δοκιμίου του συστήματος 2, μετά από από 'sun test' και 720 ώρες πειράματος στο θάλαμο αλατονέφωσης παρουσίασε ελάχιστη μετατόπιση των κορυφών, αφού στο συγκεκριμένο δοκίμιο δεν παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες του μετά την επιταχυνόμενη γήρανση.



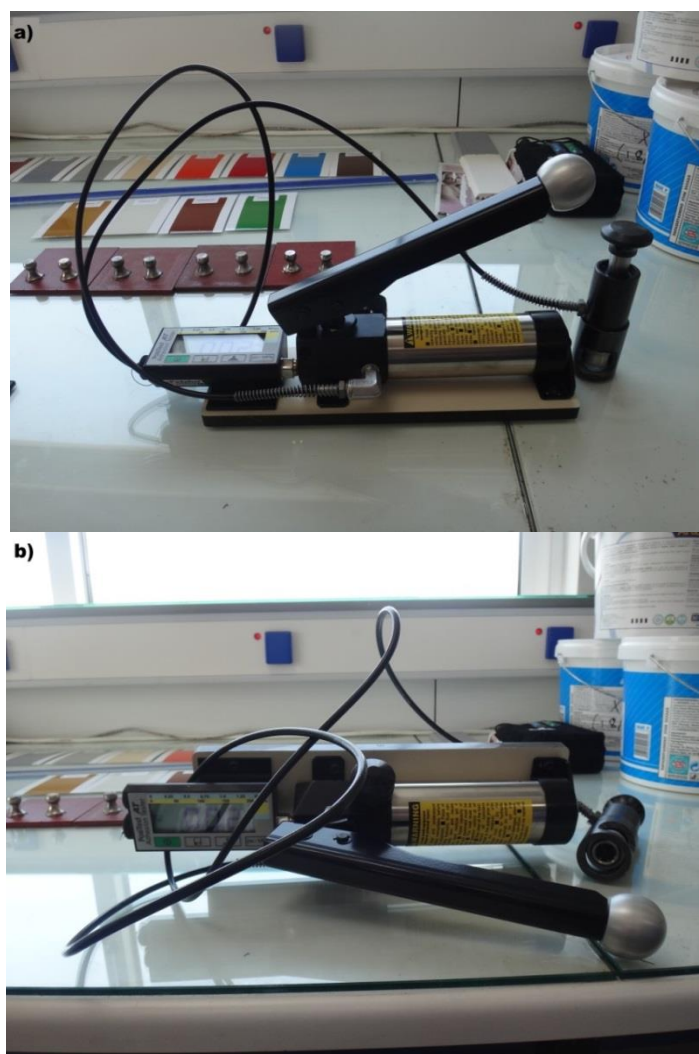
Εικόνα 8.6: FTIR- Σύστημα 2.

8.2 Έλεγχος Πρόσφυσης του Επιστρώματος – Pull off Test

8.2.1 Γενικά Στοιχεία- Πρότυπο ISO 4624

Η δοκιμή που χρησιμοποιήθηκε για να αξιολογηθεί η πρόσφυση των συστημάτων των οργανικών επιστρωμάτων είναι η δοκιμή πρόσφυσης, σύμφωνα με το πρότυπο ISO 4624. Η δοκιμή εκτελέστηκε με ένα φορητό όργανο μέτρησης πρόσφυσης POSITEST AT της εταιρίας Defelsko. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο της εταιρίας ΧΡΩΤΕΧ.

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων έγινε με βάση το πρότυπο ISO 4624, προσδιορίζοντας αφενός την τάση αποκόλλησης του επιστρώματος και αφετέρου τον τρόπο αποκόλλησης του [Diaz et al 2010], με βάση τον Πίνακα 8.1.



Εικόνα 8.7: α,β) Όργανο μέτρησης πρόσφυσης POSITEST AT της εταιρίας Defelsko, εξοπλισμός του εργαστηρίου της εταιρίας ΧΡΩΤΕΧ.

Πίνακας 8.1: Πρότυπο ISO 4624:2002, προσδιορισμός του τρόπου της αποκόλλησης.

A	is cohesive failure of substrate
A/B	is adhesive failure between substrate and first coat
B	is cohesive failure of first coat
B/C	is adhesive failure between first and second coats
n	is cohesive failure of the nth coat of a multicoat system
n/m	is adhesive failure between the nth coat the mth coat of a multicoat system
-/Y	is adhesive failure between the final coat and adhesive
Y	is cohesive failure of adhesive
Y/Z	is adhesive failure between adhesive and dolly

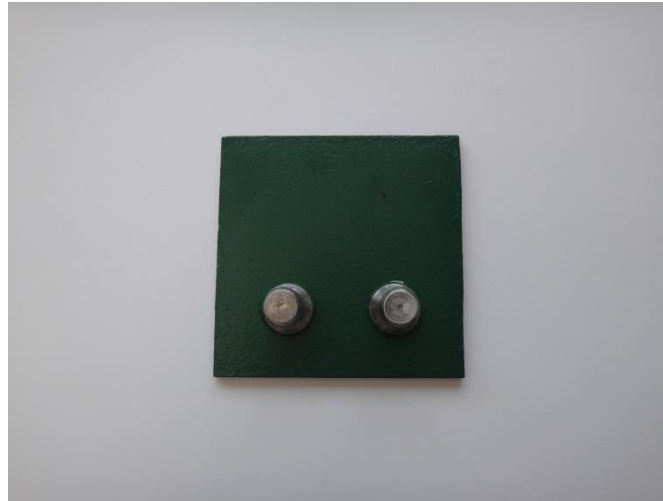
8.2.2 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

A) Προετοιμασία Dolly και Υποστρώματος

Για τη διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν κύλινδροι αλουμινίου (dolly), διαμέτρου 20mm. Πριν κολλήσουμε τα dolly πάνω στην επιφάνεια του οργανικού επιστρώματος, τα τρίψαμε ελαφρά με scotch brite υπό διαφορετική γωνία και τα σκουπίσαμε καλά με καθαρό πανί για να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες. Έπειτα, τρίψαμε ελαφρά με scotch brite την επιφάνεια του χρώματος, στην οποία κολλήθηκαν το dolly (ιδιαίτερα αν πρόκειται για γυαλιστερό, λείο επίστρωμα, πάνω στο οποίο η κόλλα δεν έχει καλή πρόσφυση) και απομακρύναμε τυχόν ακαθαρσίες.

B) Εφαρμογή Dolly και κόλλας

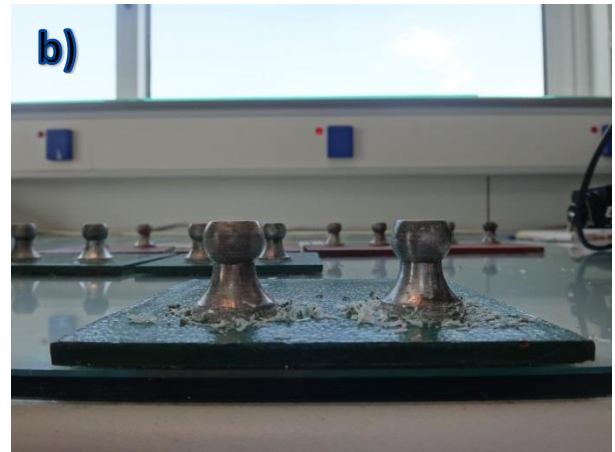
Η κόλλα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ANALDITE 2011, 2 συστατικών σε αναλογία 1:1 (work life= 2 ώρες, cure time=24 ώρες). Εφαρμόστηκε ομοιόμορφα ικανοποιητική ποσότητα στο dolly (50-100μm) και το πιέσαμε ελαφρά στην επιφάνεια του επιστρώματος (χωρίς να το σύρουμε ή να το περιστρέψουμε). Στη συνέχεια, απομακρύναμε με μπατονέτα περίσσεια της κόλλας γύρω από το dolly. Η δοκιμή αποκόλλησης πραγματοποιήθηκε μετά από 24 ώρες.



Εικόνα 8.8: Δοκίμιο του συστήματος 2, πάνω στο οποίο έχουν τοποθετηθεί 2 dolly.

Γ) Απομάκρυνση περίσσειας κόλλας

Πριν ξεκινήσει η διαδικασία αποκόλλησης των δοκιμών, απομακρύνουμε με τη μεταλλική ξύστρα την περίσσεια της κόλλας γύρω από το dolly, μέχρι να φανεί το υπόστρωμα.



Εικόνα 8.9: Απομάκρυνση περίσσειας κόλλας με μεταλλική ξύστρα.

Δ) Πραγματοποίηση δοκιμής αποκόλλησης

Τα στάδια πραγματοποίησης της δοκιμής είναι τα παρακάτω:

1. Ανοίγουμε τελείως τη βαλβίδα της πίεσης του μηχανήματος (αριστερόστροφα).
2. Πιέζουμε τον υποδοχέα προς τα κάτω και στη συνέχεια τον συνδέουμε με το dolly.
3. Κλείνουμε τελείως τη βαλβίδα πίεσης (δεξιόστροφα).
4. Πατάμε το πράσινο κουμπί – κουμπί έναρξης.

5. Πρεσάρουμε την αντλία μέχρι να πραγματοποιηθεί η αποκόλληση (με σταθερό κατά το δυνατό ρυθμό αποκόλλησης, μεταξύ 50-100 psi/sec).
6. Ανοίγουμε τελείως τη βαλβίδα πίεσης και απομακρύνουμε το dolly.

8.2.3 Παρουσίαση και Ανάλυση Αποτελεσμάτων

8.2.3.1 Σύστημα 2

Πίνακας 8.2: Πίνακας Αποτελεσμάτων 'pull off test'- Σύστημα 2.

Δοκίμιο	Τάση Αποκόλλησης (MPa)			
	1 ^η μέτρηση	2 ^η μέτρηση	3 ^η μέτρηση	Μέσος Όρος
Δοκίμιο Αναφοράς	10,52	12,74	12,53	11,93
Δοκίμιο μετά από 'sun test' & 720h Salt Spray	10,56	12,11	12,97	11,88
Δοκίμιο μετά από 'solar simulation' & 720h Salt Spray	8,72	9,36	9,62	9,23
Δοκίμιο μετά από 240h UV & 480h Thermal Cycling	10,83	10,17	11,72	10,91

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 8.10 ο τρόπος αστοχίας με βάση το πρότυπο ISO 4624 για το καθένα από τα παραπάνω εξεταζόμενα δοκίμια παρουσιάζεται στον παρακάτω Πίνακα 8.3.

Πίνακας 8.3: Πίνακας Αστοχίας των δοκιμών μετά από 'pull off test'- Σύστημα 2.

Δοκίμιο	Τάση Αποκόλλησης (MPa)	
	Περιγραφή Αστοχίας	ISO 4624
Δοκίμιο Αναφοράς	Αστοχία συνοχής του top coat (85%) και Αστοχία συνοχής του ασταριού (15%)	B 15% - C 85%
Δοκίμιο μετά από 'sun test' & 720h Salt Spray	Αστοχία συνοχής του top coat (100%)	C 100%
Δοκίμιο μετά από 'solar simulation' & 720h Salt Spray	Αστοχία συνοχής του top coat (65%), Αστοχία συνοχής του ασταριού (25%) και Αστοχία συνοχής υποστρώματος- παρατήρηση σκουριάς(10%)	A 10% - B 25% - C 65%
Δοκίμιο μετά από 'solar simulation' & 240h UV & 480h Thermal Cycling	Αστοχία συνοχής του top coat (55%) και Αστοχία συνοχής του ασταριού (45%)	B 45% - C 55%

Παρατηρούμε ότι η τάση αποκόλλησης και ο τρόπος αστοχίας στα δοκίμια του συστήματος 2 μετά το pull off test, είναι παρόμοια για όλα τα δοκίμια και δεν σημειώνονται αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις. Επομένως, η μέθοδος

επιταχυνόμενης γήρανσης δεν επηρέασε την αστοχία του συστήματος 2. Η πρόσφυση των δοκιμίων μετά από επιταχυνόμενη γήρανση δεν παρουσιάζει διαφορές σε σχέση με την πρόσφυση του άθικτου δοκιμίου.

8.2.3.2 Σύστημα 4

Πίνακας 8.4: Πίνακας Αποτελεσμάτων 'pull off test'- Σύστημα 4.

Δοκίμιο	Τάση Αποκόλλησης (MPa)			
	1 ^η μέτρηση	2 ^η μέτρηση	3 ^η μέτρηση	Μέσος Όρος
Δοκίμιο Αναφοράς	0,64 (απέτυχε)	2,66	3,59	3,125
Δοκίμιο μετά από 'sun test' & 720h Salt Spray	2,53	2,77	3,70	3,00
Δοκίμιο μετά από 'solar simulation' & 720h Salt Spray	4,44	4,25	0,45 (απέτυχε)	4,345
Δοκίμιο μετά από 240h UV & 480h Thermal Cycling	5,24	5,67	3,46	4,79

Οι αρχικές μετρήσεις στο δοκίμιο αναφοράς και στο δοκίμιο μετά από 'solar simulation' & 720h Salt Spray δεν έδωσαν αποτέλεσμα, επειδή η κόλλα δεν είχε καλή συνοχή με την επιφάνεια του επιστρώματος. Στο δοκίμιο μετά από 'sun test' & 720h Salt Spray, η κόλλα δεν είχε καλή συνοχή με την επιφάνεια του οργανικού επιστρώματος εξαιτίας της κιμωλίας (chalking) που έφερε το δοκίμιο στην επιφάνεια του.

Πίνακας 8.5: Πίνακας Αστοχίας των δοκιμίων μετά από 'pull off test'- Σύστημα 4.

Δοκίμιο	Τάση Αποκόλλησης (MPa)	
	Περιγραφή Αστοχίας	ISO 4624
Δοκίμιο Αναφοράς	Αστοχία συνοχής του top coat (90%), Αστοχία συνοχής του ενδιάμεσου στρώματος (10%)	C 10% - D 90%
Δοκίμιο μετά από 'sun test' & 720h Salt Spray	Αστοχία συνοχής του top coat (90%), Αστοχία συνοχής του ενδιάμεσου στρώματος (10%)	C 10% - D 90%
Δοκίμιο μετά από 'solar simulation' & 720h Salt Spray	Αστοχία συνοχής του top coat (90%), Αστοχία συνοχής του ενδιάμεσου στρώματος (10%)	C 10% - D 90%
Δοκίμιο μετά από 'solar simulation' & 240h UV & 480h Thermal Cycling	Αστοχία συνοχής του top coat (5%) και Αστοχία συνοχής του ενδιάμεσου στρώματος (95%)	C 95% - D 5%

Παρατηρούμε ότι τα δοκίμια του συστήματος 4 μετά από 'solar simulation', 'sun test' & 720h Salt Spray επέδειξαν ικανοποιητική συμπεριφορά, καθώς ο τρόπος αστοχία τους μετά από pull off test κατέδειξε αστοχία συνοχής του φινιρίσματος μόνο. Ωστόσο, συγκριτικά με το δοκίμιο του συστήματος 4 μετά από 'solar simulation' & 720h Salt Spray, το δοκίμιο του συστήματος 4 μετά από 'solar simulation' & 240 ώρες UV & 480 ώρες Thermal Cycling δεν επέδειξε ικανοποιητική συμπεριφορά, αφού ο τρόπος αστοχίας του μετά από pull off test κατέδειξε αστοχία συνοχής του ενδιάμεσου στρώματος. Καθίσταται, λοιπόν, σαφές ότι, το σύστημα 4 εμφανίζεται ανθεκτικότερο μετά από τη μέθοδο επιταχυνόμενης γήρανσης Salt Spray, σε σχέση με τη μέθοδο UV και θερμικού κύκλου. Το σύστημα 4 είναι ένα αντιρρυπαντικό οργανικό επίστρωμα για ναυπηγικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, η περιοχή εφαρμογής του είναι τα ύφαλα του πλοίου. Επομένως, το οργανικό επίστρωμα του συστήματος 4, δείχνει να ικανοποιεί το σκοπό της χρήσης του, αφού εμφανίζεται ανθεκτικό στη μέθοδο της αλατονέφωσης.



Εικόνα 8.10: Δοκίμια συστήματος 2&4 μετά από τη μηχανική δοκιμή πρόσφυσης, pull off test.



Εικόνα 8.11: Δοκίμια συστήματος 2&4 μετά από τη μηχανική δοκιμή πρόσφυσης, pull off test.

8.3 Έλεγχος της Σκληρότητας του Επιστρώματος – König Pendulum Damping Test

Η δοκιμή που χρησιμοποιήθηκε για να αξιολογηθεί η σκληρότητα των συστημάτων των οργανικών επιστρώματων είναι το Pendulum Test, σύμφωνα με το πρότυπο ISO 1522. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο της εταιρίας ΧΡΩΤΕΧ.

Η μέθοδος αυτή αξιολογεί τη σκληρότητα του οργανικού επιστρώματος με τη μέτρηση του χρόνου απόσβεσης ενός ταλαντούμενου εκκρεμούς. Το εκκρεμές στηρίζεται με 2 μπάλες από ανοξείδωτο χάλυβα στην επιφάνεια του επιστρώματος. Όταν το εκκρεμές βρίσκεται σε κίνηση, οι μπάλες κυλούν στην επιφάνεια και έτσι ασκείται πίεση στην επίστρωση. Ανάλογα με την ελαστικότητα του επιστρώματος, η απόσβεση θα είναι ισχυρότερη ή ασθενέστερη. Εάν δεν υπάρχουν ελαστικές δυνάμεις, το εκκρεμές θα αποσβέσει γρηγορότερα. Αντιθέτως, εάν το σύστημα του εξεταζόμενου οργανικού επιστρώματος έχει υψηλή ελαστικότητα, τότε η απόσβεση θα είναι ασθενής.

Τα χαρακτηριστικά του König Pendulum που χρησιμοποιούμε, στην παρούσα διπλωματική εργασία για την αξιολόγηση των οργανικών επιστρωμάτων είναι τα εξής:

- Βάρος σφαιρικού διεισδυτή: 200gr±0,2
- Διάμετρος διεισδυτή: 2mm
- Εκτροπή διεισδυτή: από 6^ο στις 3^ο
- Περίοδος Ταλάντωσης: 1,4 sec
- Χρόνος απόσβεσης γυάλινης πλάκας καλιμπραρίσματος: 250±10 sec

Πίνακας 8.6: Πίνακας Αποτελεσμάτων 'pendulum damping test'- Σύστημα 2.

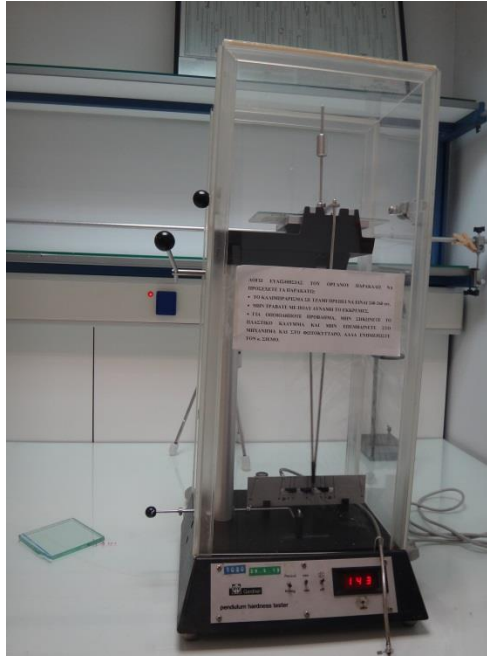
Δοκίμιο	Χρόνος για τη μείωση του πλάτους ταλάντωσης από 6 ^ο σε 3 ^ο (sec)				
	1 ^η μέτρηση	2 ^η μέτρηση	3 ^η μέτρηση	4 ^η μέτρηση	5 ^η μέτρηση
Δοκίμιο Αναφοράς	30	33	39	106	
Δοκίμιο μετά από 'sun test' & 720h Salt Spray	63	86	52	81	74
Δοκίμιο μετά από 'solar simulation' & 720h Salt Spray	90	96	87	73	96
Δοκίμιο μετά από 240h UV & 480h Thermal Cycling	106	119	116	118	

Το σύστημα 2, το οποίο είναι αλκυδικό τροποποιημένο με προσθήκη δισφαινολή Α-επιχλωρυδρίνη (bisphenol-a-epichlorhydrin), διατήρησε τα πολύ καλά χαρακτηριστικά της επιφάνειάς του και τη στιλπνότητά του μετά από όλες τις δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης, αφού δεν προέκυψε σημαντική διαφοροποίηση της σκληρότητας του φορέα μετά από τη δοκιμή στο θάλαμο της αλατονέφωσης. Απλά, παρατηρήθηκε μια αύξηση της σκληρότητας μετά από τη δοκιμή στον κλιματικό θάλαμο, που πιθανόν οφείλεται στη φωτόλυση (photooxidation) των αλκυδικών και εποξικών ομάδων.

Πίνακας 8.7: Πίνακας Αποτελεσμάτων 'pendulum test'- Σύστημα 4.

Δοκίμιο	Χρόνος για τη μείωση του πλάτους ταλάντωσης από 6 ^ο σε 3 ^ο (sec)		
	1 ^η μέτρηση	2 ^η μέτρηση	3 ^η μέτρηση
Δοκίμιο Αναφοράς	70	55	40
Δοκίμιο μετά από 'sun test' & 720h Salt Spray	9	56	36
Δοκίμιο μετά από 'solar simulation' & 720h Salt Spray	8	62	72
Δοκίμιο μετά από 240h UV & 480h Thermal Cycling	9	13	102

Επισημαίνεται ότι πραγματοποιήθηκαν αρκετές μετρήσεις οι οποίες δεν έδωσαν αποτέλεσμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μελέτη σκληρότητας του οργανικού επιστρώματος με τη δοκιμή König Pendulum Damping Test στο σύστημα 4, έδωσε αποτελέσματα με μεγάλη διασπορά και συνεπώς δεν μπορούμε να εξάγουμε ασφαλές συμπέρασμα μετά από την ολοκλήρωση των δοκιμών αυτών. Οι μεγάλες αποκλίσεις στις μετρήσεις της σκληρότητας οφείλονται στην κιμωλίαση που παρουσίασε το σύστημα 4 και στην έκθεση των πιγμέντων στην επιφάνεια.



Εικόνα 8.12: Εξοπλισμός για την εκτέλεση του König Pendulum Damping Test, εξοπλισμός του εργαστηρίου της εταιρίας ΧΡΩΤΕΧ.

Συγκρίσεις Αποτελεσμάτων - Συζήτηση

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν 5 συστήματα οργανικών επιστρωμάτων τα οποία είχαν εφαρμοστεί σε ναυπηγικό χάλυβα (τύπου Grade A), σε διάφορες μεθόδους επιταχυνόμενης γήρανσης και αξιολογήθηκαν με ηλεκτροχημικές, οπτικές, μηχανικές και χημικές τεχνικές. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι τα εξής:

Ηλεκτροχημικές Τεχνικές (EIS-LPR-Tafel)

- Η μέθοδος της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) για τη μελέτη των οργανικών επικαλύψεων εξαρτάται άμεσα από τη χημική σύσταση του επιστρώματος, το πάχος του, τη διαδικασία προεργασίας της επιφάνειας του υποστρώματος και τις συνθήκες του πειράματος της επιταχυνόμενης γήρανσης.
- Οι οργανικές επικαλύψεις, συνήθως, αστοχούν με συνδυασμό μηχανισμού κινητικής και διάχυσης. Η μοντελοποίηση με ισοδύναμα κυκλώματα είναι μια πολύπλοκη διαδικασία. Αξίζει να σημειωθεί ότι, για κάθε διαφορετική οργανική επικάλυψη, η οποία έχει μελετηθεί σε διαφορετική μέθοδο επιταχυνόμενης γήρανσης, προκύπτει ένα διαφορετικό ισοδύναμο κύκλωμα.
- Συνήθως, ο μηχανισμός διάχυσης που παρατηρείται στα υποστρώματα εκδηλώνεται στα διαγράμματα Nyquist με μορφή ευθείας γραμμής, κλίσης 45° , μετά το ημικύκλιο που αντιστοιχεί στην κινητική της διάβρωσης. Η διάχυση που παρατηρείται με αυτά τα χαρακτηριστικά μοντελοποιείται στα ισοδύναμα κυκλώματα με την εμπέδηση Warburg. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση μας, μετά από τον υπολογισμό της κλίσης της καμπύλης στο διάγραμμα Nyquist δεν προέκυψε κλίση 45° . Επομένως, θα μπορούσαμε να πούμε ότι έχουμε ένα γραμμικό κομμάτι διάχυσης που αντιστοιχεί στη γενική περίπτωση με εμπέδηση Z_{diff} .
- Στο σύστημα 2 παρατηρήθηκε ότι η αντίσταση πόλωσης (R_p) που υπολογίστηκε από τη μέθοδο LPR, βρίσκεται σε συμφωνία με το μέτρο της εμπέδησης $|Z|$ που παρατηρείται στο διάγραμμα Bode της μεθόδου EIS για $f < 0,01$ Hz. Παρόλα αυτά, η αντίσταση πόλωσης (R_p), η οποία στην περίπτωση της διάχυσης είναι το άθροισμα της αντίστασης διάβρωσης από κινητική (R_{ct}) και μιας αντίστασης λόγω διάχυσης (R_{diff}), δεν είναι ξεκάθαρη από το διάγραμμα Nyquist. Μια εκτίμηση της αντίστασης πόλωσης θα μπορούσε να γίνει σε συστήματα που υπακούουν στο μηχανισμό που προέκυψε στο σύστημα 2, μετά από 240 ώρες πειράματος στον κλιματικό θάλαμο (έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία και υγρασία), ο οποίος εάν εξελισσόταν μπορεί να προέκυπτε διάγραμμα Nyquist, με μορφή δύο

ημικυκλίων, όπου η τομή του δεύτερου ημικυκλίου με τον άξονα Zreal, θα μας έδινε την αντίσταση Rct.

- Σε ακολουθία με τα υπόλοιπα, σε περίπτωση διάχυσης η μέθοδος Tafel δεν μπορεί να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα και αυτό διότι πιθανότατα, όπως και στην περίπτωση μας, όταν η διάχυση οφείλεται στην αναγωγή του νερού (H₂O), όπως παρατηρείται σε αρχικά άθικτα οργανικά επιστρώματα, τότε η πόλωση σε εύρος $\pm 250\text{mV}$ από το δυναμικό διάβρωσης, δεν αρκεί για να καλύψει το καθοδικό κομμάτι του i_L , αφού παρατηρείται για δυναμικό $E = -830\text{mV}$. Οπότε, σε περίπτωση που η διάβρωση γίνεται με ρυθμό που υπαγορεύεται από το i_L , τότε η μέθοδος Tafel δεν δίνει σωστά αποτελέσματα. Ως εκ τούτου, η εξίσωση Stern-Geary δεν θα δώσει το σωστό ρυθμό διάβρωσης.

Μηχανικές Δοκιμές

- Αναφορικά με τις μηχανικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στα συστήματα 2 και 4, και συγκεκριμένα για τη δοκιμή προσδιορισμού πρόσφυσης (pull off test), αξίζει να σημειωθούν τα εξής: Στο σύστημα 2, η τάση αποκόλλησης του οργανικού επιστρώματος δεν μεταβλήθηκε αρκετά μετά από τις διαφορετικές δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης. Επιπλέον, η αποκόλληση επήλθε λόγω αστοχίας των συνεκτικών δυνάμεων συγκράτησης του φινιρίσματος (cohesive failure of top coat). Στο σύστημα 4, η τάση αποκόλλησης (MPa) δεν διαφοροποιούταν σημαντικά μεταξύ των δοκιμών. Ωστόσο, ο μηχανισμός της αποκόλλησης ήταν άλλοτε τύπου συνοχής του φινιρίσματος (δοκίμιο μετά από δοκιμή αλατονέφωσης- cohesive failure of topcoat) και άλλοτε τύπου συνοχής στο ενδιάμεσο στρώμα του συστήματος (δοκίμιο μετά από 240 ώρες UV & 480 ώρες Thermal Cycling – cohesive failure of intermediate coat). Αυτό σημαίνει ότι, επειδή το οργανικό επίστρωμα του συστήματος 4 προορίζεται για εφαρμογές πλήρους εμβάπτισης σε υδάτινο περιβάλλον (ύφαλα του πλοίου), η αποκόλληση στο “top coat” υποδηλώνει την πολύ καλή συμπεριφορά του εν λόγω συστήματος στο περιβάλλον για το οποίο εν γένει προορίζεται.
- Με βάση την παραπάνω σημείωση καθίσταται, λοιπόν, σαφές ότι, η μέθοδος επιταχυνόμενης γήρανσης που χρησιμοποιείται για την εξέταση ενός οργανικού επιστρώματος, πρέπει να επιλέγεται σύμφωνα με τις ανάγκες που προορίζεται να ικανοποιήσει το εκάστοτε οργανικό επίστρωμα. Σε διαφορετική περίπτωση, αν δηλαδή οι συνθήκες που επιβάλλονται κατά την επιταχυνόμενη γήρανση δεν προσομοιάζουν τις συνθήκες λειτουργίας του υποστρώματος, υπάρχει πιθανότητα τα συμπεράσματα που θα προκύψουν μετά την πειραματική μελέτη να μην ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα [Perrin 2001].

- Η μελέτη σκληρότητας του οργανικού επιστρώματος με τη δοκιμή Köpzig Pendulum Damping Test στο σύστημα 4, έδωσε αποτελέσματα με μεγάλη διασπορά και συνεπώς δεν μπορούμε να εξάγουμε ασφαλές συμπέρασμα μετά από την ολοκλήρωση των δοκιμών αυτών. Οι μεγάλες αποκλίσεις στις μετρήσεις της σκληρότητας οφείλονται στην κιμωλίαση που παρουσίασε το σύστημα 4 και στην έκθεση των πιγμέντων στην επιφάνεια.
- Από την άλλη μεριά, το σύστημα 2, το οποίο είναι αλκυδικό τροποποιημένο με προσθήκη Δισφαινόλης Α-επιχλωρυδρίνης, διατήρησε γενικά τη σκληρότητα και τη στιλπνότητά του. Πιο συγκεκριμένα, μετά τη δοκιμή της αλατονέφωσης, η σκληρότητα της ρητίνης παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη, ενώ, μετά τη δοκιμή στον κλιματικό θάλαμο, παρουσίασε μία ελαφρά αύξηση, πιθανόν λόγω της φωτόλυσης των αλκυδικών και εποξικών ομάδων.

Μεταβολές σε βάρος, πάχος, στιλπνότητα, χρώμα, εμπέδηση

- Τα δοκίμια όλων των συστημάτων, όπως παραλήφθησαν από τις δοκιμές 'sun test' και 'solar simulation', δεν είχαν διαφοροποιηθεί σημαντικά σε σχέση με την αρχική άθικτη κατάσταση. Συγκεκριμένα, η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή δεν μεταβλήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, παρατηρήθηκε δε μόνο μια μικρή μείωση βάρους.
- Τα δοκίμια αυτά, μετά την περαιτέρω μελέτη σε αλατονέφωση (720h), καθώς και έπειτα από έκθεση σε UV (240h) και Thermal Cycling (480h), δεν παρουσίασαν κάποια μεταβολή στο βάρος ή στο πάχος βαφής. Εκείνο που παρατηρήθηκε, όμως, ήταν μία μείωση στη στιλπνότητα των συστημάτων 1 (αλκυδικό), 5 (ασπαρτική πολυουρεθάνη) και 2 (αλκυδικό εποξικά τροποποιημένο), ενώ το σύστημα 3 (high-gloss coat) παρέμεινε ανεπηρέαστο. Το antifouling σύστημα δεν προορίζεται για σκοπούς που να απαιτούν στιλπνή επιφάνεια, γι' αυτό και η στιλπνότητα του είναι πρακτικά μηδενική.

Συστήματα 1,3,5

- Οι μετρήσεις χρωματομετρίας που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν, αρχικά, ότι το σύστημα 1 δεν παρουσίασε σημαντική μεταβολή του χρώματός του, τόσο κατά τη διάρκεια όσο και μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων γήρανσης. Εκείνο που παρατηρήθηκε μετά το πείραμα στο θάλαμο αλατονέφωσης, ήταν μία ομοιόμορφη ωχρότητα, η οποία επιβεβαιώθηκε μέσω των χρωματικών μετρήσεων. Παρόλα αυτά, κατά τη διάρκεια της αλατονέφωσης, το χρώμα των συστημάτων 1,3,5, δεν μεταβλήθηκε σημαντικά μετά τις 720h σε σχέση με τις αρχικές 240h πειράματος. Παρόμοια είναι τα αποτελέσματα της χρωματομετρίας και για τα δοκίμια που εξετάστηκαν στον κλιματικό θάλαμο.

- Τα δοκίμια των συστημάτων 1,3,5 τα οποία εξετάστηκαν μετά από πείραμα εμβάπτισης 1200 ωρών, δεν παρουσίασαν καμία αλλαγή στις ιδιότητές τους σε σχέση με τα αντίστοιχα άθικτα δοκίμια των συστημάτων αυτών. Ο κυριότερος λόγος για τον οποίο τα δοκίμια δεν παρουσίασαν καμία υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους είναι το εξαιρετικά μεγάλο πάχος της οργανικής επικάλυψης και η έλλειψη πορώδους στη βαφή.

Σύστημα 2

- Αναφορικά με το σύστημα 2, η όψη της επιφάνειάς του μετά από αλτονέφωση συμβαδίζει με τις ανωτέρω παρατηρήσεις για τα συστήματα 1,3,5. Από ηλεκτροχημικής άποψης, το δοκίμιο που εξετάστηκε στον κλιματικό θάλαμο παρουσίασε αύξηση της χωρητικότητας του ισοδύναμου πυκνωτή, λόγω των εμφανών σημείων διάβρωσης που σχηματίστηκαν μετά την παρέλευση των 240h σε UV.

Σύστημα 4

- Αναφορικά με το σύστημα 4, αυτό παρουσίασε το μεγαλύτερο αποχρωματισμό (καφέ όψη επιφάνειας από κόκκινη) και έκθεση πιγμέντων (chalking), ιδιώς μετά το πείραμα της αλατονέφωσης. Έκθεση πιγμέντων (κιμωλίαση) παρατηρήθηκε και στο δοκίμιο που εξετάστηκε στον κλιματικό θάλαμο, η οποία προσέδωσε έναν χρωματισμό έντονου κόκκινου (light red) σε σχέση με το σκούρο κόκκινο (dark red) χρώμα του δοκιμίου αναφοράς.

Thermal Cycling

- Τέλος, οι 480h θερμικού κύκλου (thermal cycling) που ακολούθησαν μετά τις 240h UV, δεν προκάλεσαν εκ νέου αλλοιώσεις, μάλλον επιβάρυναν την προηγηθείσα αλλοίωση από το UV. Οι θερμοκρασίες για το σχεδιασμό του θερμικού κύκλου επιλέχθηκαν, αφενός με έμφαση στις συνθήκες λειτουργίας των εξεταζόμενων οργανικών επιστρωμάτων και αφετέρου με βάση την εκτίμηση της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάπτωσης των επιστρωμάτων αυτών, ώστε να επέλθει γήρανση με φυσικό και όχι με χημικό τρόπο. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν για το θερμικό κύκλο δεν ήταν αρκετά μεγάλες για να προκαλέσουν την υποβάθμιση των συστημάτων. Επιπλέον, η υπεριώδης ακτινοβολία, η οποία ήταν ένα χαρακτηριστικό του θερμικού κύκλου, δεν επιτάχυνε τη γήρανση των εξεταζόμενων συστημάτων. Συνεπώς, πιθανόν, ο σχεδιασμός ενός θερμικού κύκλου με μεγαλύτερες θερμοκρασιακές μεταβολές και ταυτόχρονη εμβάπτιση των δοκιμίων, να οδηγούσε σε υποβάθμιση των ιδιοτήτων των συγκεκριμένων οργανικών επιστρωμάτων.

Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη 5 χαρακτηριστικών αντιδιαβρωτικών οργανικών επιστρωμάτων που χρησιμοποιούνται ευρέως σε ναυπηγικές εφαρμογές. Για το λόγο αυτό, επιλέχθηκαν 3 βασικές χημικές συνθέσεις οργανικών επιστρωμάτων, οι οποίες συναντώνται σε εφαρμογές πλοίων. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν αλκυδικές και εποξικές βαφές, βαφές πολυουρεθάνης και βαφές οι οποίες χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη των υφάλων του πλοίου. Τα 5 συστήματα οργανικών επιστρωμάτων, τα οποία είχαν εφαρμοστεί σε ναυπηγικό χάλυβα (τύπου Grade A), μελετήθηκαν σε διάφορες μεθόδους επιταχυνόμενης γήρανσης, προκειμένου να εκτιμηθούν οι ιδιότητες φραγμού (barrier properties) των βαφών αυτών. Συγκεκριμένα, οι ιδιότητες των οργανικών επιστρωμάτων αξιολογήθηκαν με ηλεκτροχημικές, οπτικές, μηχανικές και χημικές τεχνικές. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν για κάθε σύστημα είναι τα εξής:

Σύστημα 1: χρώμα λευκό, αποτελούμενο από αλκυδικό αστάρι (primer) και αλκυδικό φινίρισμα (topcoat).

- *Θάλαμος Αλατονέφωσης (720h Salt Spray), Κλιματικός Θάλαμος (240h UV & 480 Thermal Cycling) και Πείραμα Εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl (1200h):* το οργανικό επίστρωμα του συστήματος 1, δεν παρουσίασε καμία αλλαγή στις ιδιότητές του σε σχέση με το αντίστοιχο άθικτο δοκίμιο. Παρατηρήθηκε μόνο μια ομοιόμορφη ωχρότητα στην επιφάνεια του δοκιμίου και μια μικρή μείωση της στιλπνότητας του μετά το πείραμα στο θάλαμο αλατονέφωσης και στον κλιματικό θάλαμο.

Σύστημα 2: χρώμα πράσινο, αποτελούμενο από χλωριωμένο αλκυδικό αστάρι και τελικό φινίρισμα (topcoat).

- *Θάλαμος Αλατονέφωσης (720h Salt Spray):* το εν λόγω σύστημα δεν παρουσίασε καμία αλλαγή στις ιδιότητές τους σε σχέση με το αντίστοιχο άθικτο δοκίμιο.
- *Κλιματικός Θάλαμος (240h UV & 480 Thermal Cycling):* Παρατηρήθηκε ότι η χωρητικότητα του ισοδύναμου πυκνωτή του συστήματος 2 από 'solar simulation', αυξήθηκε σημαντικά κατά τη διάρκεια του πειράματος στον κλιματικό θάλαμο. Η αύξηση της χωρητικότητας δικαιολογείται αφού παρατηρήθηκαν σημεία έκθεσης του υποστρώματος και διάβρωσης του. Ωστόσο, διατήρησε γενικά τη σκληρότητα και τη στιλπνότητά του, ενώ παράλληλα η τάση αποκόλλησης του οργανικού επιστρώματος δεν μεταβλήθηκε.

Σύστημα 3: χρώμα λευκό, αποτελούμενο από εποξική ρητίνη , ως αστάρι, και φινίρισμα πολυουρεθάνης (topcoat).

- *Θάλαμος Αλατονέφωσης (720h Salt Spray), Κλιματικός Θάλαμος (240h UV & 480 Thermal Cycling) και Πείραμα Εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl (1200h):* το οργανικό επίστρωμα του συστήματος 3, δεν παρουσίασε καμία αλλαγή στις ιδιότητές του σε σχέση με το αντίστοιχο άθικτο δοκίμιο. Το συγκεκριμένο σύστημα διατήρησε τις άριστες ιδιότητες του, αφού επρόκειτο για ένα high gloss coat, με μεγάλο πάχος βαφής.

Σύστημα 4: χρώμα κόκκινο, αντιρρυπαντικό (antifouling) επίστρωμα, για ναυπηγικές εφαρμογές. Το συγκεκριμένο σύστημα αποτελείται από το αστάρι (primer), ένα ενδιάμεσο στρώμα (intermediate) και το τελικό φινίρισμα (topcoat).

- *Θάλαμος Αλατονέφωσης (720h Salt Spray):* το δοκίμιο του εν λόγω συστήματος από ‘solar simulation’ παρουσίασε το μεγαλύτερο αποχρωματισμό (καφέ όψη επιφάνειας από κόκκινη) και έκθεση πιγμέντων (chalking). Ο μηχανισμός της αποκόλλησης του ήταν τύπου συνοχής του φινιρίσματος, γεγονός που υποδηλώνει την πολύ καλή συμπεριφορά του στο περιβάλλον για το οποίο προορίζεται.
- *Κλιματικός Θάλαμος (240h UV & 480 Thermal Cycling):* Παρατηρήθηκε έκθεση πιγμέντων (κιμωλίαση). Επιπλέον, ο μηχανισμός της αποκόλλησης ήταν τύπου συνοχής στο ενδιάμεσο στρώμα του συστήματος.

Σύστημα 5: χρώμα λευκό, αποτελούμενο από εποξική ρητίνη, ως αστάρι , και φινίρισμα ασπαρτικής πολυουρεθάνης (topcoat).

- *Θάλαμος Αλατονέφωσης (720h Salt Spray), Κλιματικός Θάλαμος (240h UV & 480 Thermal Cycling) και Πείραμα Εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl (1200h):* το οργανικό επίστρωμα του συστήματος 5, δεν παρουσίασε καμία αλλαγή στις ιδιότητές του σε σχέση με το αντίστοιχο άθικτο δοκίμιο. Παρατηρήθηκε μόνο μια μικρή μείωση της στιλπνότητας του κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Βιβλιογραφία Πειραματικού Μέρους

- Καραντώνης, Α. Δραγατογιάννης, Δ. 2013. 'Επιταχυνόμενες μέθοδοι μελέτης της φθοράς: Μέθοδος Tafel και μέθοδος ηλεκτροχημικής εμπέδησης.
- Καραντώνης, Α. 2007. 'Ηλεκτροχημική Εμπέδηση στη Χημική Μηχανική'.
- Κιοσίδου, Ε., Καραντώνης, Α., Παντελής, Δ.Ι. 2013. 'Τεχνική Έκθεση Αποτελεσμάτων Πειραμάτων Επιταχυνόμενης Γήρανσης με Ηλιακή Ακτινοβολία σε Οργανικά Επιστρώματα'. Report No. STL-348-F13.
- Μοροπούλου, Α. 2006. 'Χαρακτηρισμός, Έλεγχος ποιότητας, Διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών, Μεθοδολογία ενόργανων & μη καταστρεπτικών τεχνικών' 2006
- Όξενκιουν-Πετροπούλου, Μ. 1997. 'Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης- Οπτικές μέθοδοι', Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1997
- Bard, J.A Faulkner, R.L 2001. 'Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications'. John Wiley & Sons, Inc. 2nd Edition.
- Bos, T. 2008. 'Prediction of Coating Durability'.
- Diaz, I., et al 2010 'Corrosion resistance of new epoxy-siloxane hybrid coating. A laboratory study'.
- Gamry Instruments, Inc 2011. 'Getting Started with Electrochemical Corrosion Measurement'. Gamry Instruments, Inc.
- Frankel, G.S. 2008. 'Electrochemical Techniques in Corrosion: Status, Limitations, and Needs'. Journal of ASTM International, 5(2):1-27.
- Frankel, G.S. 2002. 'Wagner-Traud to Stern-Geary; Development of Corrosion Kinetics'. Electrochemical Society Proceedings, 13: 33-39.
- Frankel, G.S et al. 2002. 'Corrosion Science'.
- Jones, D.A. 2001. 'Principles and Prevention of Corrosion'. Prentice Hall. 2nd Edition.
- Loveday, D. Peterson, P. et al. 2005. 'Enaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy- Part 2: Protocols for Testing Coatings with EIS'. Garmy Instruments.
- Mallegol, J. et al. 2008. 'Influence of UV weathering on corrosion resistance of prepainted steel'. Progress in Organic Coatings. 61:126-135.

- Mansfeld, F. 1999. 'An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement'.
- Marcus, P. 2002. 'Corrosion Mechanisms in Theory and Practice'. Marcel Dekker, Inc. 2nd Edition, revised and expanded.
- McCafferty, E. 2010. 'Introduction to Corrosion'. Springer Editions.
- Motawie, A.M. Sherif, M.H. et al 2010. 'Synthesis and Characterization of Waterborne Epoxy Resins for Coatings Application'. Australian Journal of Basic and Applied Sciences.
- Nyugen, T. Bentz, D. Byrd, E. 1995. 'Method for Measuring Water Diffusion in a Coating Applied to a Substrate'. National Institute of Standards and Technology.
- Ohman, M. 2010. 'Development of ATR-FTIR Kretschman Spectroscopy for In situ Studies of Metal/Polymer Interfaces'.
- Perez, N. 2004. 'Electrochemistry and Corrosion Science'. Kluwer Academic Publishers.
- Perrin F. X. et al. 2001. 'Evaluation of accelerated weathering tests for three paint systems: a comparative study of their aging behaviour'. Polymer Degradation and Stability. 72: 115-124.
- Revie, R.W. Uhling, H.H. 2008. 'Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering'. John Wiley & Sons, Inc. 4th Edition.
- Roberge, R.P. 2008. 'Corrosion Engineering: Principles and Practice'. McGraw-Hill Editions.
- Sagl, Markus. 2007. 'Exercise: Diffusion', Institute for Chemical Technologies and Analytics.
- Walter, G.W. 1977. 'Problems arising in the Determination of Accurate Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements'. Corrosion Science (17):983-993.
- Wolstenholme, J. 1973. 'Electrochemical Methods of Assessing the Corrosion of Painted Metals – A Review'. Corrosion Science (13):521-530.

