



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ:ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):

"ΝΑΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΘΑΛΛΑΣΙΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗ"

ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΠΙΓΜΕΝΤΑ ΦΙΛΙΚΑ ΠΡΟΣ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΟΛΟΜΩΝΙΔΗ ΚΥΡΙΑΚΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Γ. Μπατή, τ. Καθηγητή Σχολής Χημικών Μηχανικών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Γ. Μπατή, τ. Καθηγητή Σχολής Χημικών Μηχανικών

Δ. Παντελή, Καθηγητή Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών

Ν. Τσούβαλη, Καθηγητή Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ:ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):

**"ΝΑΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΘΑΛΛΑΣΙΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ
ΕΠΙΣΤΗΜΗ"**

***ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΠΙΓΜΕΝΤΑ ΦΙΛΙΚΑ
ΠΡΟΣ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.***

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΣΟΛΟΜΩΝΙΔΗ ΚΥΡΙΑΚΟΥ**

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Γ. Μπατή, τ. Καθηγητή Σχολής Χημικών Μηχανικών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Γ. Μπατή, τ. Καθηγητή Σχολής Χημικών Μηχανικών

Δ. Παντελή, Καθηγητή Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών

Ν. Τσούβαλη, Καθηγητή Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2014

ΠΡΟΛΟΓΟΣ (ΚΑΙ ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ)

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Ναυτική και Θαλάσσια Τεχνολογία και Επιστήμη» της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον τ.Καθηγητή κ.Γ.Μπατή, για την ανάθεση, την ενεργή και συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και υποστήριξη, τη διδαχή και την ενθάρυνση για εμπάνθυση, για την κατανόηση και την ιδιαίτερη συμπαράσταση στις δυσκολίες που προέκυψαν κατά τη διάρκεια αυτής της προσπάθειας και να εκφράσω τον αμέριστο σεβασμό μου.

Εκφράζω θερμές ευχαριστίες,στη Δρ. Ε. Ντάφλου Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π (Ε.Δ.Ι.Π ΕΜΠ) για επιστημονική καθοδήγηση, την εποικοδομητική συνεργασία σε όλα τα στάδια της εργασίας αυτής και ειδικότερα που μου δίδαξε τη μεθοδολογία, για την εμπάνθυση, την καταγραφή και την τεκμηρίωση κάθε επιστημονικής σκέψης του αντικειμένου της παρούσας εργασίας ώστε το αποτέλεσμα να έχει την απόλυτη αποδοχή. Επίσης θέλω ιδιαίτερα να τονίσω και να ευχαριστήσω για τη συνεχή ηθική-στοργική παρότρυνση και ιδιαίτερη κατανόηση που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας όπως και για την εμπιστοσύνη με την οποία με περιέβαλε.

Τη βιομηχανία χρωμάτων Berling ABEE και ιδιαίτερα θερμά ευχαριστώ τον κ.Δ.Κοκκώνη Διευθυντή Έρευνας και Ανάπτυξης της εταιρείας για την προμήθεια των συστημάτων επικαλύψεων, μέσα στα πλαίσια της συνεργασίας για την προώθηση της έρευνας με το εργαστήριο, για την άριστη συνεργασία και την επιστημονική και τεχνική του καθοδήγηση.

Την εταιρία Cosmos Lac A.E και ιδιαίτερα την κα Μ.Στρουμπούλη Χημ.Μηχ. Ε,Μ,Π, για την προμήθεια του συστήματος επικαλύψης με πτητικούς αναστολείς διάβρωσης μέσα στα πλαίσια της συνέχισης της έρευνας και της μελέτης αυτών των συστημάτων για την ανάπτυξη της νέας τεχνολογίας που παρέχουν.

Ευχαριστώ το υπόλοιπο επιστημονικό προσωπικό του εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών για την αγαστή συνεργασία μας και τη Γραμματεία του μεταπτυχιακού προγράμματος για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές μου στο Δ.Π.Μ.Σ Δ. Παντελή, Καθηγητή Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών και Ν. Τσούβαλη, Καθηγητή Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω βαθιές ευχαριστίες στις εταιρίες στις οποίες εργάστηκα Marine Plus S.A και Allseas Marine S.A για τις απαραίτητες άδειες που μου χορήγησαν ώστε να πραγματοποιήσω την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Περίληψη.....	10
---------------	----

1. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

1.1 Εισαγωγή.....	17
1.2 Ορισμός της διάβρωσης.....	17
1.3 Συμπεριφορά ενός μετάλλου σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον.....	19
1.4 Μορφές διάβρωσης.....	19
1.5 Μηχανισμοί της διάβρωσης.....	29
1.6 Μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση.....	30

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΤΗΣ

2.1 Είδη δοκιμών διάβρωσης.....	34
2.2 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι.....	35
2.2.1 Δυναμικό διάβρωσης και χρονική εξέλιξή του.....	36
2.2.2 Καμπύλες πόλωσης.....	37
2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα διάβρωσης.....	40

3. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ

3.1 Εισαγωγή.....	48
3.2 Είδη οργανικών επιστρωμάτων.....	48
3.3 Σύνθεση οργανικών επιστρωμάτων.....	48

3.3.1	Συνδετικό.....	49
3.3.1.1	Αλκυδικές ρητίνες.....	51
3.3.1.1.1	Ξηραϊνόμενες με αέρα.....	54
3.3.1.1.2	Ξηραϊνόμενες σε φούρνο.....	55
3.3.1.1.3	Πλαστικοποιημένες.....	56
3.3.1.1.4	Τροποποιημένες.....	56
3.3.1.2	Ακρυλικές ρητίνες.....	58
3.3.1.2.1	Οδηγίες διαμόρφωσης.....	62
3.3.2	Διαλύτες (Solvents).....	64
3.3.3	Πιγμέντα (Pigments).....	66
3.3.3.1	Σύγκριση ανόργανων-οργανικών πιγμάτων.....	70
3.3.3.2	Ποσότητα πιγμάτων σε ένα οργανικό επίστρωμα (PVC).....	70
3.3.3.3	Χρωμικά πιγμέντα.....	71
3.3.3.4	Οικολογικά πιγμέντα.....	72
3.3.4	Πληρωτικά Υλικά (Fillers).....	78
3.3.5	Πρόσθετα (Additives).....	79
3.4	Κριτήρια επιλογής ενός συστήματος επικάλυψης.....	80
3.5	Χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων ως προς την ποιότητα της προστασίας.....	81
3.6	Πολυστρωματικά συστήματα.....	82
3.7	Εφαρμογή των επιστρωμάτων.....	82
3.8	Μηχανισμοί προστασίας μέσω οργανικών επιστρωμάτων.....	84

3.8.1 Προστασία με δράση φράγματος.....	85
3.8.2 Προστασία με παροχή αναστολέων.....	86
3.8.3 Προστασία με θυσιαζόμενα επιστρώματα.....	87
3.9 Διάβρωση κάτω από οργανικά επιστρώματα.....	88
3.9.1 Διάβρωση μεταλλικών επιφανειών επικαλυμμένων με οργανικά επιστρώματα.....	88
3.9.2 Αστοχία στην συνταγολόγηση επιστρώματος.....	92
3.10 Προσδιορισμός της πρόσφυσης του επιστρώματος.....	92
3.10.1 Δοκιμή σταυροειδούς χάραξης (cross cut test).....	92
3.10.2 Προσδιορισμός της πρόσφυσης μέσω της ελάχιστης εφελκυστικής τάσης αποκόλλησης (Pull of test).....	95
3.11 Αντοχή σε κάμψη (Bending – Conical Mandrel).....	96

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

4.1 Διάγραμμα πειραματικής διαδικασίας.....	100
----------------------------------------------------	------------

5. ΥΛΙΚΑ

5.1 Είδη δοκιμών.....	102
5.1.1 Επίπεδα δοκίμια χάλυβα.....	102
5.1.2 Δοκίμια αλουμινίου.....	102
5.2 Συστήματα επικαλύψεων.....	103
5.2.1 Οργανικές επικαλύψεις SB.....	103
5.2.1.1 Πιγμέντο συστημάτων SB.....	104

5.2.1.2 Αλκυδική ρητίνη.....	107
5.2.1.3 Διαλύτης white spirit.....	108
5.2.2 Οργανικές επικαλύψεις WB.....	108
5.2.2.1 Ρητίνη ακρυλικής διασποράς.....	108
5.2.2.2 Επιλογή των πιγμέντων των διαλυτών και η λειτουργία των αντιδιαβρωτικών πιγμέντων.....	110
5.2.3 Τύπος οργανικής επικάλυψης με πτητικό αναστολέα (VCI).....	113
5.3 Διαδικασία επικάλυψης.....	116
5.4 Παχυμέτρηση δοκιμίων.....	117

6. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

6.1 Δυναμικό διάβρωσης και χρονική εξέλιξή του.....	120
6.2 Μετρήσεις της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης δοκιμίων χάλυβα.....	122
6.2.1 Συμπεράσματα μετρήσεων δυναμικού διάβρωσης.....	126
6.3 Ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις-Τεχνική γραμμικής πόλωσης.....	130
6.3.1 Προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης των επίπεδων δοκιμίων χάλυβα εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο.....	130

7. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

7.1 Εκτίμηση της πρόσφυσης των επικαλύψεων με τη δοκιμή της σταυροειδούς χάραξης (Cross cut test).....	147
7.2 Εκτίμηση της πρόσφυσης των επικαλύψεων μέσω της εφελκυστικής τάσης αποκόλλησης (pull of test).....	152
7.3 Αντοχή σε κάμψη (Bending –Conical mandrel).....	155

8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

8.1 Συζήτηση αποτελεσμάτων.....160

8.2 Τελικά αποτελέσματα.....167

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....168

Περίληψη

Γενικά:

Σκοπός της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας είναι η εξέταση της ανθεκτικότητας διαφορετικών οργανικών επικαλύψεων, που περιέχουν αντιδιαβρωτικά πιγμέντα φιλικά προς το περιβάλλον, καθώς και η μελέτη του βαθμού της αντιδιαβρωτικής προστασίας που παρέχουν αυτές οι επικαλύψεις σε θαλάσσιο περιβάλλον και με πεδίο εφαρμογής την επικάλυψη του χάλυβα.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετήθηκαν 7 συστήματα επικαλύψεων δύο κατηγοριών:

α.) οργανικού διαλύτη (SB) και ειδικότερα, 4 συστήματα οργανικών επικαλύψεων (SB1,SB2,SB3,SB4) με διαφορετική περιεκτικότητα σε αντιδιαβρωτικό πιγμέντο και 1 σύστημα οργανικής επικάλυψης με πτητικό αναστολέα διάβρωσης (VCI) και **β.)** υδατοδιαλυτές (WB) και ειδικότερα 2 συστήματα οργανικών επικαλύψεων (WB1,WB2) με ρητίνη με αντιδιαβρωτικές ιδιότητες.

Στις επικαλύψεις της πρώτης κατηγορίας περιέχονται δυο τύποι αντιδιαβρωτικών πιγμένων, πιγμέντο οξυαμινικού φωσφορικού άλατος του μαγνησίου (Oxyaminophosphate salt of magnesium) και πιγμέντο άλατος φωσφορικού ψευδαργύρου καθώς και επικάλυψη με πτητικούς αναστολείς διάβρωσης

Ο φωσφορικός ψευδάργυρος ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 - 4H_2O$) ήταν το πρώτο και σημαντικότερο εναλλακτικό «πράσινο» φωσφορικό πιγμέντο που χρησιμοποιήθηκε σε αντικατάσταση των χρωμικών πιγμένων

Τα πιγμένα μαγνησίου αποτελούν οικολογικά αντιδιαβρωτικά πιγμένα καθώς δεν περιέχουν κανένα στοιχείο που να αμφισβητείται από άποψη τοξικότητας. Ακόμη έχοντας στο μυαλό ότι τα εν λόγω πιγμένα έχουν κατασκευαστεί σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζουν υψηλή θερμική σταθερότητα.

Οι αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης σε ιοντική μορφή με την ονομασία “πτητικοί αναστολείς”, δημιουργούν ένα προστατευτικό στρώμα ιόντων στην επιφάνεια του χάλυβα που σταματά την ηλεκτρολυτική δράση

μεταξύ ανοδικών και καθοδικών περιοχών. Οι πτητικοί αναστολείς διάβρωσης ορίζονται ως ενώσεις ή μείγματα ενώσεων (συνήθως οργανικές- βάσης αμίνης, διαλυτές στο νερό) με υψηλή τάση ατμών (10^7 - 10^{-2} mmHg) που μπορούν να αποτρέψουν γενικά τη διάβρωση των μεταλλικών υλικών.

Στον τομέα των οργανικών επικαλύψεων η χρήση αναστολέων διάβρωσης δίνει την δυνατότητα να παρασκευαστούν οργανικές επικαλύψεις φιλικότερες στο περιβάλλον, με την δυνατότητα καλύτερης προστασίας από την διάβρωση και την δυνατότητα της αυτόιασης.

Η απαίτηση για την προστασία του περιβάλλοντος επιβάλλει πλέον στις βιομηχανίες χρωμάτων, η παραγωγή τους να γίνεται με χαμηλή περιεκτικότητα σε πτητικές οργανικές ενώσεις(VOCs). Έτσι ένας τρόπος μείωσης αυτών είναι η σταθερή μείωση της χρήσης οργανικών διαλυτών και η δημιουργία νέων επικαλύψεων όπου χρησιμοποιείται ως διαλύτης το νερό το οποίο σαν μέσο διασποράς επιτρέπει την αποφυγή προβλημάτων ρύπανσης από την εξάτμιση του διαλύτη.

Στη δεύτερη κατηγορία των υδατοδιαλυτών επικαλύψεων που μελετήθηκε περιέχεται ρητίνη ακρυλικής διασποράς με αντιδιαβρωτικές ιδιότητες.

Οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του παραπάνω προϊόντος βασίζονται σε ένα φράγμα με την έννοια ότι σχεδόν καθόλου νερό ή υδρατμοί θα μεταναστεύσουν μέσω της πολυμερικής μεμβράνης, δεδομένου ότι δεν υπάρχει νερό ή οξυγόνο, που μπορεί να διαπεράσει μέσα στο μεταλλικό υπόστρωμα, άρα κατά συνέπεια, δεν υπάρχει ούτε διάβρωση.

Λόγω αυτού του μοναδικού χαρακτηριστικού, ο υδατικός διασπορέας δεν απαιτεί καμία πλήρωση ή αντιδιαβρωτική χρωστική για βέλτιστη απόδοση. Αυτό σημαίνει ότι είναι δυνατόν να διατυπώσει πολύ υψηλή στιλπνότητα σε χρωματισμένες επιστρώσεις με ανώτερες αντισκωρικές ιδιότητες.

Ο βαθμός της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων εκτιμήθηκε με τον προσδιορισμό της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης **icorr**, της αντίστασης γραμμικής πόλωσης **R_p** και του ρυθμού διάβρωσης **CR** συναρτήσεως του χρόνου έκθεσης των επικαλυμμένων δοκιμίων σε θαλάσσιο υδάτινο περιβάλλον NaCl 3,5% κ.ο

Επίσης εξετάστηκε η μεταβολή του δυναμικού διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Η ανθεκτικότητα των οργανικών επικαλύψεων μελετήθηκε μέσω της εκτίμησης των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων. Για την εν λόγω μελέτη χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της σταυροειδούς χάραξης (**cross-cut test**), της εφελκυστικής τάσης αποκόλλησης (**pull-off test**) και της κάμψης των δοκιμίων χάλυβα (**bending-conical mandrel**).

Επομένως, σύμφωνα με την παραπάνω μελέτη καταλήξαμε στα παρακάτω συμπεράσματα, ως προς τα διάφορα συστήματα επικαλύψεων που μελετήθηκαν:

Οι επικαλύψεις που περιέχουν πτητικούς αναστολείς (VpCI) παρουσιάζουν πολύ καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες στην επικάλυψη αλλά υστερούν ως προς τις μηχανικές ιδιότητες και την πρόσφυση.

Ακόμη οι οργανικές επικαλύψεις (**SB**) παρουσιάζουν καλές ιδιότητες τόσο ως προς την διάβρωση όσο και ως προς την πρόσφυση και τις μηχανικές ιδιότητες. Αντίθετα μεγάλο μειονέκτημά τους είναι η ρύπανση του περιβάλλοντος λόγω του οργανικού διαλύτη. Τέλος για τις επικαλύψεις με υδατοδιαλυτές ρητίνες (**WB**) παρατηρούνται μεταβολές στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες με αλλαγή της σύστασης της επικάλυψης. Σε γενικές γραμμές δεν εμφανίζουν καλές ηλεκτροχημικές ιδιότητες, η πρόσφυση τους αυξάνεται όσον το γαλάκτωμα της ρητίνης αυξάνεται. Οι μηχανικές τους ιδιότητες κυμαίνονται μεταξύ των μηχανικών ιδιοτήτων των δύο προηγούμενων κατηγοριών οργανικών επικαλύψεων.

Abstract:

The aim of this thesis is the study of the resistance of different organic coatings containing volatile corrosion inhibitors environmentally friendly and their anti corrosive performance when applied to steel surfaces in sea environment.

In the context of this paper, studied 7 coatings systems of 2 categories:

a.) organic solvent (SB) and especially 4 coating systems (SB1,SB2,SB3,SB4) with different density in anticorrosion pigment and 1 system of organic coating with volatile corrosion inhibitor (VCI) and **b.)** water soluble (WB) especially 2 systems of organic coatings (WB1,WB2) containing resin with anticorrosive properties.

Coatings in the first category contained two types of anti-corrosive pigments, oxyaminophosphate salt of magnesium and zinc phosphate pigment. As well as these systems contain volatile corrosion inhibitors.

Zinc phosphate ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 - 4H_2O$) was the first and most important alternative "green" phosphate pigment was used in place of chromate pigments.

Magnesium pigments are ecological anticorrosive pigments as they do not contain any evidence to be responsible for toxicity. Even though these pigments are manufactured at high temperatures they show high thermal stability.

The anticorrosive coatings contain corrosion inhibitors in ionic form under the name of "volatile inhibitors", creating a protective layer of ions at the steel surface that stops the electrolytic action between anode and cathode regions. The volatile corrosion inhibitors are defined as compounds or mixtures of compounds (usually organic amine base-soluble in water) with high vapor pressure (10⁻²-10⁻¹ mmHg) that can prevent general corrosion of metallic materials.

In the field of organic coatings the use of corrosion inhibitors makes it possible to prepare organic coatings friendlier to the environment with the possibility of better corrosion protection and the ability to heal itself.

The requirement for the protection of the environment impose on paint industries, to produce paints with lower content in volatile organic compounds (VOCs). Thus one way to reduce these, is the steady reduction in the use of organic solvents and

the creation of new coatings in which we use water as solvent which as a dispersion medium allows to avoid pollution problems by solvent evaporation.

The second category of waterborne coatings, which are studied, contains acrylic resin with anticorrosive properties. The anticorrosive properties of these products are based on the fact that almost no water or vapor will migrate through the polymer membrane, since no water or oxygen can penetrate into the metal substrate, so therefore there is no corrosion.

Because of this unique feature, the aqueous dispersion requires no filling or anticorrosive pigment for optimum performance. This means that it is possible to deliver very high gloss in pigmented coatings with superior anticorrosive properties. The degree of corrosion protection of the coatings was estimated by determining the density of the corrosion current **icorr**, linear polarization resistance **Rp** and the corrosion rate **CR** as a function of exposure time of the coated specimens in a sea environment NaCl 3,5% w/w.

In addition to this we examine the change in the corrosion potential of the coated samples according to the exposure time in the corrosive environment.

The durability of organic coatings was studied by assessing their physicochemical properties. For this study used the following methods:

- ✓ Estimation of coating system adhesion by the cross cut test
- ✓ Estimation of coating system adhesion by the pull-off test
- ✓ Estimation of coating system flexibility by the Conical mandrel bending test

Summarizing the main outcomes from this thesis it is concluded that:

The coatings contain volatile inhibitors (VpCI) have very good anti-corrosion properties in the coating but lose their mechanical properties and adhesion.

Moreover both anticorrosive, adhesion and mechanical properties are very good in organic coatings (SB). On the contrary, huge disadvantage is the environmental pollution due to the organic solvent. In the end, in coatings with water-soluble resins

(WB) we observe changes in the anticorrosive properties by changing the composition of the coating. Generally, WB coatings do not exhibit good electrochemical properties. Adhesion is increased when the emulsion of the resin increases. The mechanical properties vary and can be placed between the mechanical properties of the two previous categories of organic coatings.

ΕΝΟΤΗΤΑ 1

ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

A.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ [1, 2, 3, 4]

1.1 Εισαγωγή

Τα καλύτερα υλικά με τις άριστες μηχανικές ιδιότητες είναι μικρής χρησιμότητας αν η διάρκεια της ζωής τους σε συνθήκες για συγκεκριμένη χρήση δεν είναι ικανοποιητική.

Η αυξητική τάση στη χρήση των μετάλλων/κραμάτων σε πολλούς τομείς της τεχνολογίας, ακόμα και για ειδικές εφαρμογές, απαιτεί τον ιδιαίτερο σχεδιασμό τους ώστε να παρέχουν συγκεκριμένες ιδιότητες, με έμφαση στη προστασία τους από τη φθορά.

Η “φθορά” των μεταλλικών κατασκευών είναι αποτέλεσμα του φαινομένου της διάβρωσης που κύρια χαρακτηριστικά του είναι η πολυπλοκότητα, η απρόβλεπτη φύση του, ο τοποχημικός και τοποχρονικός χαρακτήρας του, η ευαισθησία του σε διάφορες συνθήκες και στην εναλλαγή τους, η ποικιλία των μορφών του που, μαζί με την ποικιλία των μεθόδων προστασίας που υπάρχουν και με την ποικιλία των συνθηκών εφαρμογής τους, καθιστούν κάθε περίπτωση διάβρωσης ιδιαίτερο πρόβλημα.

Η διαδικασία με την οποία θα αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της διάβρωσης θα πρέπει να συνδυάζει την απαίτηση για ελάττωση του κόστους με αυτή της βελτίωσης της ασφάλειας των μεταλλικών κατασκευών, του βιομηχανικού εξοπλισμού και της προστασίας των πλουτοπαραγωγικών πηγών.

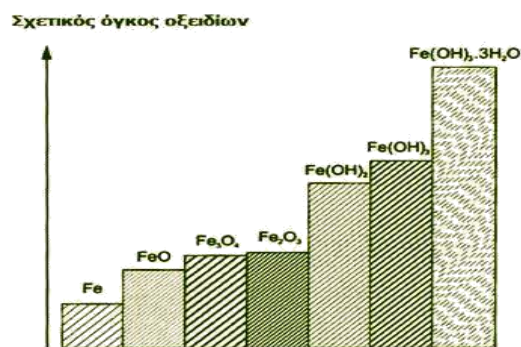
1.2 Ορισμός της διάβρωσης

Στον όρο “διάβρωση” αποδίδονται διάφοροι ορισμοί, είτε σαν συναφή έκφραση της Επιστήμης της Διάβρωσης (Corrosion Science) που διάβρωση θεωρείται η αντίδραση ενός στερεού με το περιβάλλον του, είτε ως συναφή έκφραση της

Μηχανικής της Διάβρωσης (Corrosion Engineering): «Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του» (ISO 8044 – 99).

Ο όρος «διάβρωση» αφορά τη διεργασία και όχι το αποτέλεσμα, που είναι η «βλάβη από διάβρωση», η φθορά, η ζημιά. Με την έννοια της διάβρωσης, ως διεργασία είναι συνυφασμένη η ταχύτητα της διαβρωτικής δράσης, της προκαλούμενης φθοράς και η έκταση και η φύση της φθοράς σε σχέση με τη λειτουργία του σχετικού συστήματος. Ως επιφάνεια που διαβρώνεται δεν εννοείται μόνο η γεωμετρική επιφάνεια, αλλά η πραγματική επιφάνεια, δηλαδή η γεωμετρική που σε αυτή ανήκουν και οι επιφανειακές ανωμαλίες, πόροι, ενεργά κέντρα και οι ενεργοί δρόμοι από αταξίες δομής. Τονίζεται ότι μόνο αυτή η επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων της διάβρωσης και όχι όλη η μάζα του σώματος, που παθαίνει διάβρωση.

Θα πρέπει επίσης να διευκρινιστεί ότι η απώλεια υλικού ως συνέπεια της διάβρωσης δεν σημαίνει πάντα ότι το βάρος του σώματος ελαττώνεται. Αντίθετα υπάρχουν περιπτώσεις όπου ο σχηματισμός στην επιφάνεια ενώσεων με έντονη πρόσφυση σε αυτή, έχει ως συνέπεια την αύξηση του βάρους του υλικού. Ως απώλεια υλικού εννοείται η απώλεια ως προς την αρχική του μορφή.



Σχήμα1.1: Ο σχετικός όγκος οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια του χάλυβα κατά τη διάβρωσή του.

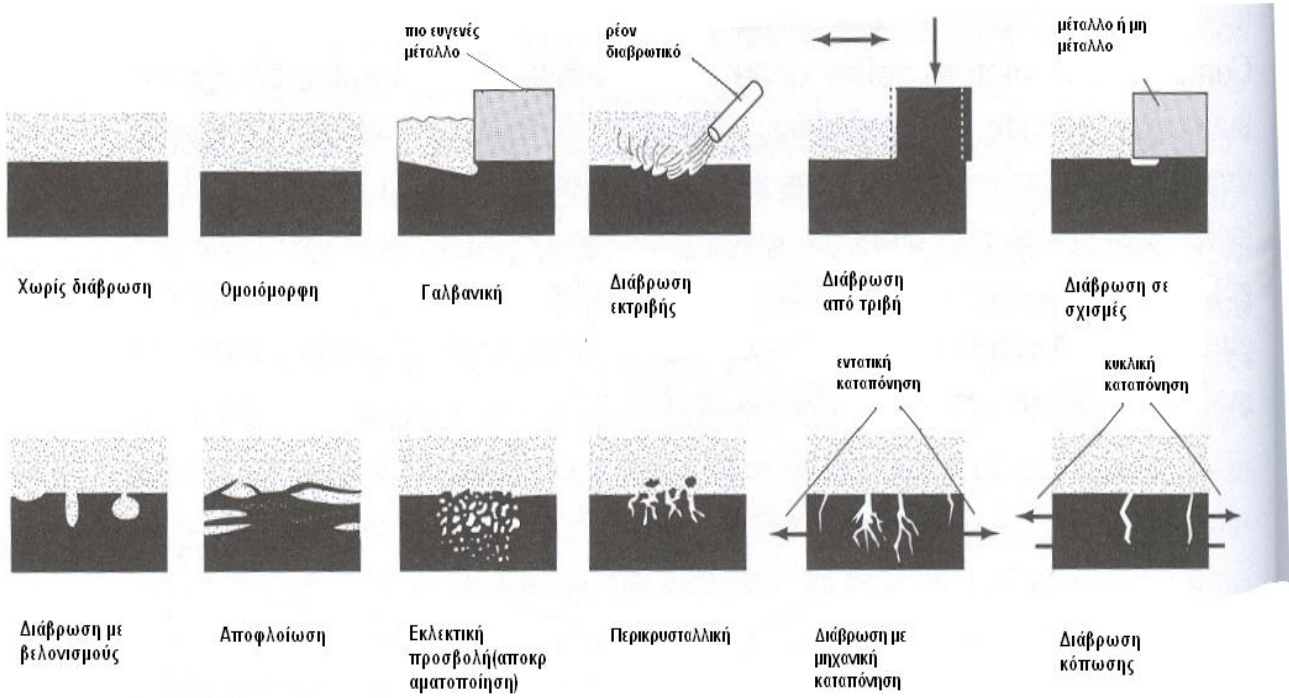
1.3 Συμπεριφορά ενός μετάλλου σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον [5]

Όταν ένα μέταλλο βρεθεί σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον μπορεί να συμπεριφερθεί με έναν από τους παρακάτω τρόπους:

- Αδρανής συμπεριφορά: την συναντάμε στα ευγενή μέταλλα (π.χ χρυσός, ασήμι, πλατίνα). Η συμπεριφορά αυτή είναι αποτέλεσμα της θερμοδυναμικής σταθερότητας των μετάλλων σε αυτό το περιβάλλον δηλαδή η αντίδραση της διάβρωσης δεν πραγματοποιείται αυθόρμητα.
- Ενεργή συμπεριφορά : το μέταλλο διαβρώνεται. Η συμπεριφορά ενός μετάλλου σε ένα διάλυμα χαρακτηρίζεται ως ενεργή όταν το μέταλλο διαβρώνεται εντός του διαλύματος αυτού, δηλαδή διαλύεται μέσα στο διάλυμα και σχηματίζει διαλυτά μη προστατευτικά προϊόντα διάβρωσης. Τα προϊόντα αυτά δεν εμποδίζουν την συνέχιση της διάβρωσης και παρατηρείται μεγάλη απώλεια μάζας του υλικού.
- Παθητική συμπεριφορά: το μέταλλο διαβρώνεται με τη βύθιση του στο διάλυμα αλλά παράλληλα σχηματίζεται ένα αδιάλυτο προϊόν (ένα λεπτό προστατευτικό φιλμ) που δρα προστατευτικά και επιβραδύνει την αντίδραση της διάβρωσης οδηγώντας την σε χαμηλά επίπεδα. Η αντίσταση στη διάβρωση εξαρτάται από τη σταθερότητα του προστατευτικού στρώματος. Αν το στρώμα διαλυθεί στο διάλυμα ή παρουσιάσει ρωγμές σε κάποια σημεία τότε το μέταλλο μπορεί να αποκτήσει ενεργή συμπεριφορά. Μερικά μέταλλα που εμφανίζουν αυτή τη συμπεριφορά είναι ο σίδηρος, το χρώμιο, το τιτάνιο, το νικέλιο και κράματα τους.

1.4 Μορφές διάβρωσης [1,2,3,8,9,10,11]

Ανάλογα με την μορφή και τους μηχανισμούς, μπορούμε να διακρίνουμε τα ακόλουθα είδη διάβρωσης:



Σχήμα 1.2 : Σχηματική αναπαράσταση των κυριότερων μορφών διάβρωσης [3]

- **Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (Uniform or General Corrosion)**

Είναι το πιο κοινό είδος διάβρωσης. Χαρακτηρίζεται από μια χημική ή ηλεκτροχημική δράση που προχωράει ομοιόμορφα στο σύνολο ή στο μεγαλύτερο μέρος της εκτεθειμένης επιφάνειας με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ομοιόμορφου και περίπου ισοπαχούς στρώματος προϊόντος διάβρωσης ή μιας περίπου ομοιόμορφης διάλυσης της επιφάνειας.

Το φαινόμενο της διάβρωσης εμφανίζεται συνήθως όταν το μέταλλο είναι σε επαφή με οξύ ή διάλυμα, αλλά και με ξηρή ατμόσφαιρα (οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες). Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι από τα απλούστερα γιατί ο χρόνος ζωής των εγκαταστάσεων μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια με σχετικά απλές δοκιμές.

- **Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting corrosion)**

Σε αυτό το είδος της διάβρωσης εμφανίζεται εκλεκτικός τοπικός σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης, ακόμα και όταν το μέταλλο ή κράμα έχει καλυφθεί με προστατευτικό επίστρωμα, ή εκλεκτική διάλυση της επιφάνειας. Έστω και αν η διάβρωση έχει σαν αρχικό στάδιο τον εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης, εξελίσσεται σε τοπική εκλεκτική διάλυση, δηλαδή σχηματίζονται εσοχές και κρατήρες.

Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ένα από τα πιο καταστρεπτικά είδη γιατί προκαλεί καταστροφή των υλικών λόγω διάτρησης ακόμα και για πολύ μικρό, εκατοστιαίο ποσοστό απώλειας βάρους της κατασκευής. Είναι συχνά δύσκολο να διακρίνουμε τους βελονισμούς είτε λόγω του μικρούς τους μεγέθους, είτε γιατί συχνά καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης.

Συνήθως οι βελονισμοί εμφανίζονται πρώτα στις οριζόντιες επιφάνειες και πολύ λιγότερο στις κάθετες. Το είδος της διάβρωσης αυτό εμφανίζεται επίσης σε περιβάλλον χλωριόντων κάτω από σταγόνες νερού, κάτω από ακαθαρσίες και μπάζα, ιζήματα, θαλάσσιες αναπτύξεις, σκωρίες και ετερογένειες του μετάλλου, σε νεκρούς χώρους όπως κακοσχεδιασμένες φλάντζες που επιτρέπουν συγκέντρωση ξένων σωμάτων κ.λ.π

Ευπαθή μέταλλα στο είδος αυτό της διάβρωσης είναι τα προστατευόμενα με λεπτά στρώματα οξειδίων μέταλλα όπως χαλκός, ανοξειδωτος χάλυβας, αλουμίνιο, τιτάνιο, μαγνήσιο.



(α)

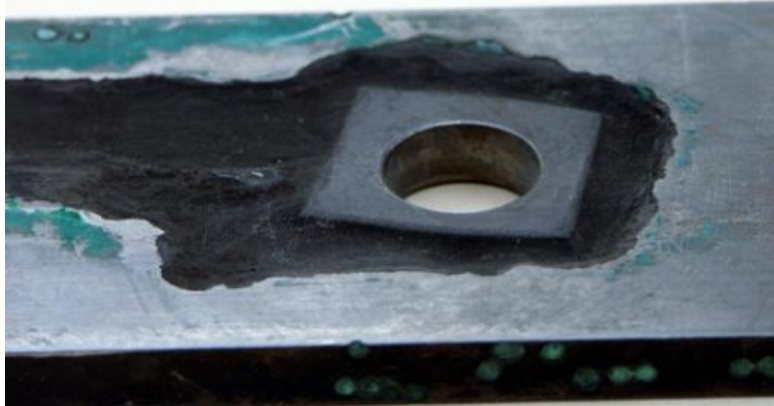


(β)

Σχήμα 1.3: (α) Εντοπισμένη διάβρωση βελονισμού όπου έχει φανεί καθαρός χάλυβας κάτω από τα στρώματα σκουριάς μετά από ένα χρόνο έκθεσης στην παραλία Taylors στην Αυστραλία ,(β) Ένα τυπικό πεδίο βελονισμών όπου εμφανίζονται και σταθεροί (μεγάλοι) αλλά και μετασταθείς(μικρότεροι) βελονισμοί.[13]

- **Διάβρωση σε σχισμές (Crevice Corrosion)**

Αυτό το είδος της διάβρωσης είναι άμεσα συνδεδεμένο με την ύπαρξη σχισμών ή προφυλαγμένων περιοχών μεταλλικής επιφάνειας, που μπορούν να προκαλέσουν συχνά έντονη εντοπισμένη διάβρωση εξαιτίας εμφάνισης διαφορετικής συγκέντρωσης μέσα και έξω από αυτή. Συνδυάζεται, επίσης, με την παρουσία μικρών όγκων στάσιμων διαλυμάτων ή στερεών σε οπές, φλάντζες ή παρεμβύσματα, σε σχισμές κάτω από μπουλόνια και πριτσίνια, καθώς και κάτω από επιφανειακές αποθέσεις και χρώματα που έχουν υποστεί μερική αποκόλληση. Ευπαθή μέταλλα σε αυτό το είδος της διάβρωσης είναι αυτά που προστατεύονται από τα οξειδία τους π.χ ανοξείδωτος χάλυβας, αλουμίνιο, τιτάνιο κ.λ.π.



Σχήμα 1.4 : Πλήρης διάβρωση σε σχισμές σε ένα υλικό που εμφανίζει μεγάλη αντίσταση στο θαλασσινό νερό

- **Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση (Galvanic or two metal corrosion)**

Όταν δύο ανόμοια μέταλλα έρθουν σε επαφή μέσα σε διαβρωτικό περιβάλλον ή γενικά αγώγιμο περιβάλλον, τότε αναπτύσσεται μεταξύ τους μια διαφορά δυναμικού που προκαλεί ροή ηλεκτρονίων στο σύστημα τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης του λιγότερο ανθεκτικού στην διάβρωση μετάλλου (άνοδος) και την ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης του περισσότερο ανθεκτικού (κάθοδος).

- **Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular corrosion)**

Η περικρυσταλλική διάβρωση παρουσιάζεται στα περατωτικά όρια των κόκκων, τα οποία είναι ανοδικότερα του κυρίως μετάλλου λόγω συγκέντρωσης σε αυτά ακαθαρσιών και στοιχείων κραματοποίησης. Η διάβρωση αυτή έχει σαν συνέπεια την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού, το οποίο υπό την επίδραση τάσεων υφίσταται περικρυσταλλικές ρηγματώσεις, ακόμη και αν το επιβαλλόμενο φορτίο είναι αρκετά μικρότερο από εκείνο της αντοχής του σε εφελκυσμό. Το πιο σύνηθες παράδειγμα περικρυσταλλικής διάβρωσης παρουσιάζεται στους ωστενιτικούς χάλυβες

στην περιοχή των συγκολλήσεων, όπου κατακρημνίζονται καρβίδια λόγω της θερμικής κατεργασίας και της χημικής σύστασης των χαλύβων.

- **Εκλεκτική προσβολή (Selective attack)**

Η εκλεκτική προσβολή εμφανίζεται μόνο σε κράματα που δύο ή περισσότερα μέταλλα συνθέτουν στερεό διάλυμα και αποτελεί το φαινόμενο κατά το οποίο ένα μόνο μέταλλο απομακρύνεται από το διάλυμα αυτό. Το μέταλλο αυτό είναι το λιγότερο ευγενές, ενώ το υπόλοιπο του κράματος διατηρεί την μεταλλική του μορφή αλλά με υποβάθμιση της μηχανικής του αντοχής. Συνηθέστερη περίπτωση εκλεκτικής προσβολής είναι η αποψευδαργύρωση του ορείχαλκου. Εμφανίζεται ως ομοιόμορφη (σε στρώσεις) ή ως εντοπισμένη.

- **Διάβρωση εκτριβής (Erosion Corrosion)**

Είναι η επιπλέον διάβρωση που υφίσταται η μεταλλική επιφάνεια λόγω της σχετικής κίνησης του ρευστού με το διαβρωτικό μέσο στο οποίο εκτίθεται λόγω της μηχανικής δράσης αυτού του ίδιου του ρευστού ή των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων. Συνέπεια είναι η τοπική καταστροφή του προστατευτικού επιφανειακού στρώματος και η αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης λόγω της δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων μεταξύ περιοχών που έχουν υποστεί φθορά από εκτριβή και του υπόλοιπου μετάλλου. Η αντοχή των υλικών σε διάβρωση εκτριβής καθορίζεται από την χημική τους σύσταση, την αντίσταση στην διάβρωση, την σκληρότητα και ειδικά του επιφανειακού στρώματος και τις μεταλλουργικές διεργασίες που έχουν υποστεί.

- **Σπηλαιώδης διάβρωση (Cavitation Corrosion)**

Η σπηλαιώδης διάβρωση αποτελεί ειδική μορφή διάβρωσης εκτριβής. Οφείλεται σε φυσαλίδες ατμού που σπάνε κοντά στην μεταλλική επιφάνεια προκαλώντας κύματα κρούσης και δημιουργώντας τοπικά πιέσεις έως και 4000atm, καταστρέφοντας την μεταλλική επιφάνεια ή το προστατευτικό της οξειδίο. Συνέπεια είναι η επιτάχυνση της διάβρωσης, η οποία συνεχώς αυξάνεται διότι η ανώμαλη σπογγώδης επιφάνεια που δημιουργείται ευνοεί συνεχώς το σχηματισμό όλο και περισσότερων φυσαλίδων.

Εμφανίζεται κυρίως σε υδραυλικές τουρμπίνες, προπέλες πλοίων, φτερωτές αντλιών και γενικά σε επιφάνειες που υφίστανται ταχεία ροή υγρών και μεταβολές πίεσης. Είναι πιο έντονο φαινόμενο σε νερό με άλατα από ότι σε μαλακό νερό.

- **Διάβρωση από τριβή (Fetting Corrosion)**

Η διάβρωση από τριβή χαρακτηρίζεται από προσβολή που συμβαίνει στην διεπιφάνεια δύο σε επαφή επιφανειών, μια τουλάχιστον των οποίων είναι μεταλλική, όταν υπό φορτίο υφίστανται ελαφρά σχετική ολίσθηση ή μια προς την άλλη. Η ολίσθηση είναι κυρίως παλμική όπως αυτή που προκαλείται από δόνηση. Εμφανίζεται σε στοιχεία μηχανών, σε πλάκες με μπουλόνια, σε σιδηροτροχιές των σιδηροδρόμων, σε γρανάζια με σφήνα, σε ηλεκτρικές επαφές κ.λ.π, και έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σκόνης οξειδίων που δύσκολα απομακρύνεται προκαλώντας βελονισμούς ή αυλακώσεις που περιβάλλονται από προϊόντα διάβρωσης.

Η διάβρωση από τριβή εμφανίζεται κυρίως σε έκθεση στην ατμόσφαιρα παρά σε υδατικά διαλύματα. Η μείωση της θερμοκρασίας, η αύξηση του φορτίου ολίσθησης και η μείωση της σκληρότητας του υλικού επιταχύνουν το φαινόμενο.

- **Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking)**

Είναι η συνδυασμένη δράση μιας τοπικής διαβρωτικής προσβολής και εσωτερικών ή εξωτερικών εφελκυστικών τάσεων. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία λεπτών ρωγμών που προχωρούν στο εσωτερικό του μετάλλου κάθετα στην διεύθυνση της μηχανικής τάσης, ακολουθώντας περικρυσταλλικό ή ενδοκρυσταλλικό δρόμο. Το φαινόμενο εξελίσσεται σε τρία στάδια: δημιουργία εσοχής, εκκόλαψη και γρήγορη προώθηση της ρωγμής με ταχύτητα που συνήθως είναι ανάλογη του ανοδικού ρεύματος.



Σχήμα 1.5 : Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση μπρούτζινης κατασκευής

- **Διάβρωση κόπωσης (Corrosion fatigue)**

Η μορφή της διάβρωσης αυτής προκαλείται από συνδυασμένη δράση διαβρωτικής προσβολής και κυκλικών τάσεων, δηλαδή γρήγορα εναλλασσόμενων εφελκυστικών και θλιπτικών τάσεων. Η φθορά του υλικού είναι σχεδόν πάντοτε μεγαλύτερη από το άθροισμα της φθοράς από διάβρωση και της φθοράς από κόπωση αν δράσουν χωριστά.

- **Βλάβη από υδρογόνο (Hydrogen damage)**

Ορίζεται ως η δημιουργία ρωγμών σε ένα υλικό λόγω ρόφησης υδρογόνου, χωρίς να υπάρχει διάβρωση στην επιφάνεια. Ενώ στην κανονική διάβρωση η αποσάθρωση συμβαίνει στην άνοδο, στην βλάβη από υδρογόνο η αποσάθρωση συμβαίνει στην κάθοδο όπου εκλύεται υδρογόνο. Απαντάται σε διυλιστήρια πετρελαίου.

Διακρίνεται σε:

- ✓ *Ευθραστοποίηση από υδρογόνο*: Προκαλείται από δεισδυση ατομικού υδρογόνου στο μέταλλο, το οποίο είτε ροφάται στις διαταραχές ελαττώνοντας την δυνατότητα πλαστικής παραμόρφωσης, είτε σχηματίζει εύθραυστα υβρίδια.
- ✓ *Δημιουργία φλυκταινών από υδρογόνο*: Διαχεόμενα άτομα σχηματίζουν μοριακό υδρογόνο σε κοιλότητες ή κενά του μετάλλου ή του κράματος, που λόγω αύξησης της συγκέντρωσης του προκαλεί δημιουργία φλυκταινών από υδρογόνο και τελικά θραύση.

Η βλάβη από υδρογόνο επιταχύνεται με την παρουσία κάποιων αερίων, όπως H_2S και την αύξηση της θερμοκρασίας, της μερικής πίεσης του υδρογόνου, της καταπόνησης και του χρόνου έκθεσης.

- **Θερμογαλβανική διάβρωση (thermogalvanic corrosion)**

Εμφανίζεται από διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δύο τμημάτων της ίδιας κατασκευής, η οποία δημιουργεί ανοδικές και καθοδικές περιοχές και προκαλεί τοπική προσβολή του θερμότερου τμήματος.

- **Βιολογική διάβρωση (Biological corrosion)**

Ορίζεται ως η διάβρωση που ξεκινά ή επιταχύνεται από την παρουσία μικροοργανισμών (βακτηρίδια) ή μικροοργανισμών και λαμβάνει χώρα στο νερό, στο έδαφος, στα φυσικά προϊόντα πετρελαίου και στα διαλύματα πλύσης μεταλλευμάτων. Οι οργανισμοί είτε επιδρούν κατευθείαν στις ανοδικές και καθοδικές δράσεις, είτε προσβάλλουν τα προστατευτικά επιστρώματα ή και τους αναστολείς, είτε παράγουν διαβρωτικές ουσίες και αποθέσεις με την μορφή σωρών ή εξογκωμάτων.

- **Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής (Stray Current Corrosion)**

Ρεύματα διαφυγής ονομάζονται τα συνεχή ρεύματα που ακολουθούν δρόμο διαφορετικό από τον προβλεπόμενο. Τα ρεύματα αυτά μπορεί να προέρχονται από σιδηρόδρομους, διατάξεις συγκολλήσεων, συστήματα γείωσης και καθοδικής προστασίας κ.λ.π. Η διάβρωση εμφανίζεται στα σημεία εξόδου των ρευμάτων από τις κατασκευές.

Πίνακας 1.1

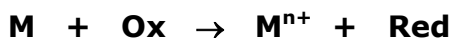
Μορφή διάβρωσης	Ποσοστό (%)		Φύση προσβολής
Γενική διάβρωση	31,5	70,50%	Ομοιόμορφη
Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση	23,4		Εντοπισμένη
Διάβρωση κόπωσης			Εντοπισμένη
Διάβρωση με βελονισμούς	15,6		Εντοπισμένη
Περικρυσταλλική διάβρωση	10,2	19,20%	Εντοπισμένη
Ρευστομηχανική διάβρωση	9		Εντοπισμένη
Σπηλαιώδης διάβρωση			Εντοπισμένη
Διάβρωση από τριβή			Εντοπισμένη
Διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες	2,3	10,30%	Ομοιόμορφη
Διάβρωση συγκόλλησης	2,3		Εντοπισμένη
Θερμογαλβανική διάβρωση			Εντοπισμένη
Γαλβανική διάβρωση	2,3		Εντοπισμένη
Διάβρωση σε σχισμές	1,8		Εντοπισμένη
Εκλεκτική προσβολή	1,1		Ομοιόμορφη ή εντοπισμένη
Βλάβη από υδρογόνο	0,5		Εντοπισμένη

1.5 Μηχανισμοί της διάβρωσης [1,2,7,8]

Κατά την διάβρωση εμφανίζονται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, αντιδράσεις δηλαδή όπου υπάρχει μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτρονικού αγωγού (μέταλλο) και ιοντικού (στερεός ή υγρός ηλεκτρολύτης) και έχουν ως αποτέλεσμα την οξείδωση του μετάλλου (M) και την αναγωγή ενός οξειδωτικού Ox σύμφωνα με παρακάτω:



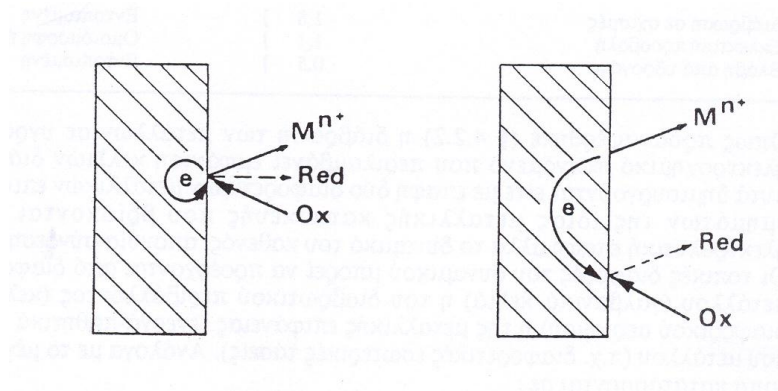
Συνολικά:



Η προσβολή μιας μεταλλικής επιφάνειας λόγω διάβρωσης διακρίνεται σε **ομοιόμορφη** και **εντοπισμένη**, ανάλογα με την σχετική μεταξύ τους θέση των ανοδικών και καθοδικών περιοχών.

- Η **ομοιόμορφη διάβρωση** (μοντέλο υπομακροκελιών) εμφανίζεται σε καθαρά μέταλλα και αμαγάλματα όταν οι ταυτόχρονα εμφανιζόμενες ανοδικές και καθοδικές δράσεις κατανέμονται κατά τυχαίο και όχι μεταξύ τους σαφώς διαφοροποιούμενο τρόπο πάνω στο σύνολο της μεταλλικής επιφάνειας κατά το φαινόμενο της διάβρωσης, οπότε οι ανοδικές και οι καθοδικές επιφάνειες είναι ίσες.
- Η **εντοπισμένη διάβρωση** (μοντέλο μικρο και μακροκελιών) εμφανίζεται σε μέταλλα τεχνικής καθαρότητας (άρα και χαμηλότερης σταθερότητας έναντι άλλων μετάλλων που περιέχουν προσμίξεις, ακαθαρσίες, ετερογένειες) όταν οι

εμφανιζόμενες ανοδικές και καθοδικές περιοχές είναι διαχωρισμένες τοπικά (σχήμα 1.6).



Σχήμα 1.6: Τύποι διάβρωσης : (α) ομοιόμορφη , (β) εντοπισμένη [1]

Γενικά, η διάβρωση των μετάλλων σε υγρό περιβάλλον είναι ηλεκτροχημικό φαινόμενο και εκδηλώνεται με την εμφάνιση κελιών διάβρωσης που δημιουργούνται είτε από επαφή διαφορετικών μεταλλικών επιφανειών, είτε από μεταξύ δύο τμημάτων της ίδιας επιφάνειας που είναι σε ηλεκτρική ή ηλεκτρολυτική επαφή, αλλά το δυναμικό του καθενός απουσία σύνδεσης είναι διαφορετικό.

Ανάλογα με το μέγεθος των κελιών, διακρίνονται σε:

- Μακροκελιά (διακρίνονται με γυμνό μάτι)
- Μικροκελιά (διακρίνονται στο μικροσκόπιο)
- Υπομικροκελιά (δεν διακρίνονται ούτε στο μικροσκόπιο)

1.6 Μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση [1,2,3,24,25,26]

Η εφαρμογή μεθόδων προστασίας από την διάβρωση επιβάλλεται τόσο για οικονομικούς λόγους όσο και για την ενίσχυση της ασφάλειας κατασκευών και εξοπλισμών και τη διαφύλαξη της σπατάλης των πλουτοπαραγωγικών πηγών. Λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων του χάλυβα και της ευκολίας στην μορφοποίηση, βαφή, ανακύκλωση και το χαμηλό του κόστος, χρησιμοποιείται

κατά κόρο στις κατασκευές και τον βιομηχανικό εξοπλισμό. Όμως η επιδεκτικότητά του στη διάβρωση παρουσία υγρασίας και στην οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες προϋποθέτει απαραίτητα κάποια μορφή προστασίας.

Η εφαρμογή κατάλληλης μεθόδου προστασίας ή συνδυασμού μεθόδων αποβλέπουν στη μείωση της ταχύτητας διάβρωσης μέσω της μεταβολής των θερμοδυναμικών ή των κινητικών στοιχείων της διαβρωτικής δράσης.

Οι κυριότερες μέθοδοι προστασίας που συνίστανται στην ελάττωση της ταχύτητας της διάβρωσης αφορούν:

- Τροποποιήσεις του μετάλλου
- Τροποποιήσεις του περιβάλλοντος
- Τροποποιήσεις του ηλεκτροδιακού δυναμικού μετάλλου-περιβάλλοντος
- Τροποποιήσεις της παραγωγικής διεργασίας

Τροποποιήσεις του μετάλλου

Ο κυριότερος παράγοντας για την επιλογή ενός μετάλλου είναι η αντίστασή του στη διάβρωση. Η αντίσταση μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με προσθήκες ή και διεργασίες που τροποποιούν την σύστασή του (κραματοποίηση ή καθαρισμός), την δομή του (θερμική κατεργασία), ή τις εσωτερικές του τάσεις (θερμική κατεργασία ή κατεργασία διαμόρφωσης εν ψυχρώ).

Τροποποιήσεις του περιβάλλοντος

Οι κυριότεροι τρόποι επέμβασης στο περιβάλλον για την προστασία από την διάβρωση είναι οι παρακάτω :

- Απομάκρυνση του οξυγόνου ή των οξειδωτικών από το νερό με κατεργασία υπό κενό, με κορεσμό με αδρανές αέριο, ή με προσθήκη ουσιών που δεσμεύουν το οξυγόνο π.χ. υδραζίνη. Η απαέρωση με αδρανές αέριο έχει ευρύτερη εφαρμογή, στα παθητικά όμως μέταλλα δεν συνίσταται γιατί

παρεμποδίζει τον σχηματισμό προστατευτικών οξειδίων.

- Απομάκρυνση των οξέων με εξουδετέρωση π.χ του HCL με προσθήκη Ca(OH₂). Σε μέτριες θερμοκρασίες όμως το H₃PO₄ και H₂SO₄ είναι αδρανή σε υψηλές συγκεντρώσεις οπότε η διάβρωση ελαττώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης τους.
- Απομάκρυνση των αλάτων με ιοντοεναλλαγή.
- Ελάττωση της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος αέρα με αύξηση της θερμοκρασίας.

Υπάρχουν όμως περιπτώσεις μη επίδρασης της θερμοκρασίας ή ελάττωσης της διάβρωσης με αύξηση της θερμοκρασίας(π.χ θαλασσινό νερό σε θερμοκρασία βρασμού, λόγω ελάττωσης της διαλυτότητας του οξυγόνου).

- Απομάκρυνση του νερού από τον αέρα με αφύγρανση.
- Απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων από το νερό ή τον αέρα με φιλτράρισμα ή άλλη κατάλληλη τεχνική.
- Ελάττωση της ταχύτητας εκτός γενικά από τα παθητικά μέταλλα.
- Χρήση αναστολέων.

Τροποποιήσεις του ηλεκτροδιακού δυναμικού μετάλλου- περιβάλλοντος

Κυριότερες μέθοδοι της κατηγορίας αυτής είναι:

- η καθοδική προστασία,
- με θυσιαζόμενες ανόδους,
- με επιβαλλόμενα εξωτερικά ρεύματα,
- Ανοδική προστασία,
- Χρήση επιστρωμάτων,
- Συνδυασμός καθοδικής προστασίας και μονωτικού επιστρώματος.

ΕΝΟΤΗΤΑ 2

ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΤΗΣ

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΤΗΣ [1,2,6,7,12,13]

2.1 Είδη δοκιμών διάβρωσης

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 διάφορων ειδών δοκιμών εκτίθεται 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: **α) επιταχυνόμενες** και **β) μη επιταχυνόμενες**.

α) Μη επιταχυνόμενες δοκιμές

Ως μη επιταχυνόμενη δοκιμή πεδίου χρησιμοποιήθηκε η έκθεση των δοκιμών χάλυβα στην Σχολή Χημικών Μηχανικών. Ως μη επιταχυνόμενες εργαστηριακές μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν αφενός η έκθεση σε διάλυμα 3,5% κ.ο χλωριούχου νατρίου όπου εκτιμήθηκε ο βαθμός της διάβρωσης μέσω της απώλειας μάζας και αφετέρου η μέτρηση του δυναμικού συναρτήσεως του χρόνου.

β) 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 στην διαδικασία της διάβρωσης, αλλά και για μετρήσεις ρουτίνας. Οι κυριότερες από τις επιταχυνόμενες δοκιμές είναι οι εξής:

- Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι
- Ο θάλαμος αλατονέφωσης
- Ο κλιματιστικός θάλαμος

2.2 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι βασίζονται στην ηλεκτροχημική φύση της διάβρωσης και μετρούν τις ηλεκτρικές ιδιότητες της ηλεκτρισμένης διπλοστοιβάδας (δηλαδή της διεπιφάνειας μετάλλου-διαλύματος) τόσο για τη διερεύνηση του μηχανισμού διάβρωσης όσο και για τη παρακολούθηση και τον έλεγχο του στην πράξη. Τα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι τα εξής:

- Επιτρέπουν την μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης με γρήγορο και όχι καταστρεπτικό τρόπο
- Σε ιδανικές συνθήκες εφαρμογής μετρούν με μεγάλη ακρίβεια πολύ χαμηλές ταχύτητες διάβρωσης.
- Χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης κατασκευών που δεν μπορούν να μελετηθούν με πειράματα απώλειας βάρους (π.χ. Θαμμένοι σωλήνες)
- Επιτρέπουν την μελέτη του μηχανισμού της δράσης της διάβρωσης.

Μειονέκτημα των μεθόδων αυτών είναι ότι οι μετρήσεις κρατούν λίγο χρόνο γενικά και έτσι δεν λαμβάνουν υπόψη τους τις πιθανές επιδράσεις μακράς διάρκειας (π.χ σχηματισμός προστατευτικών αποθεμάτων).

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι με την μεγαλύτερη εφαρμογή είναι οι παρακάτω:

- Δυναμικό διάβρωσης και η χρονική εξέλιξη του
- Καμπύλες πόλωσης
 - Κουλομετρία
 - Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Σύνθετης Αντίστασης

2.2.1 Δυναμικό διάβρωσης και χρονική εξέλιξη του

Το δυναμικό διάβρωσης ή το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος προσδιορίζεται από το άθροισμα των συνολικών ηλεκτροχημικών δράσεων οξειδωσης και αναγωγής σαν αποτέλεσμα της διαδικασίας της διάβρωσης. Είναι μια ποιοτική μέθοδος, μη καταστροφική που δείχνει την προδιάθεση για διάβρωση, όχι όμως και την ταχύτητα της.

Για τον προσδιορισμό του μετράται η διαφορά δυναμικού του μετάλλου ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (κορεσμένου καλομέλανα, Ag/AgCl), με απλό ή ψηφιακό βολτόμετρο. Η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης παρέχει διάφορες πληροφορίες, όπως για το ποιο μέταλλο θα είναι ανοδικό στην περίπτωση γαλβανικής σύνδεσης, ή για την επίδραση μικροσκοπικών ετερογενειών στο μέταλλο (μέτρηση Ecorr σε ορισμένες περιοχές της μεταλλικής επιφάνειας με μικροηλεκτρόδια), ή για τις πιθανές θέσεις των ανοδικών περιοχών σε ένα θαμμένο σωλήνα. Το δυναμικό διάβρωσης εξαρτάται από τον τύπο του μετάλλου, τις συνθήκες περιβάλλοντος έκθεσης (υγρασία, pH, συγκέντρωση αλάτων), τη διαθεσιμότητα σε οξυγόνο, τα επαγόμενα ρεύματα και από τη θερμοκρασία.

Δίνει πληροφορίες για την σχετική τάση διάβρωσης μεταξύ διαφόρων μετάλλων, ενώ η χρονική εξέλιξη του αποκαλύπτει την προδιάθεση είτε μειωμένης διάβρωσης (π.χ. σχηματισμός προστατευτικού οξειδίου) όταν μετατοπίζεται ηλεκτροθετικά, είτε αυξημένης διάβρωσης όταν μετατοπίζεται ηλεκτροαρνητικά με την πάροδο του χρόνου.

2.2.2 Καμπύλες πόλωσης

Οι καμπύλες πόλωσης είναι καμπύλες δυναμικού σε συνάρτηση με το ρεύμα διάβρωσης $E = f(I)$ ή ρεύματος σε συνάρτηση με το δυναμικό $I = f(E)$, και γράφονται:

- ✓ **Εντασιοστατικά** : όπου ένα ορισμένο ποσό ρεύματος περνάει από ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο στο ηλεκτρόδιο εργασίας και μετράται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ως προς κάποιο ηλεκτρόδιο αναφοράς.
- ✓ **Δυναμοστατικά** : όπου εφαρμόζεται ένα σταθερό δυναμικό μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και ηλεκτροδίου αναφοράς και μετράται η μεταβολή της έντασης του ρεύματος.
- ✓ **Δυναμοδυναμικά** : όπου το δυναμικό του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται συνεχώς και καταγράφεται το αντίστοιχο ρεύμα.

Μία καμπύλη πόλωσης μπορεί να μας δώσει πληροφορίες όπως οι παρακάτω :

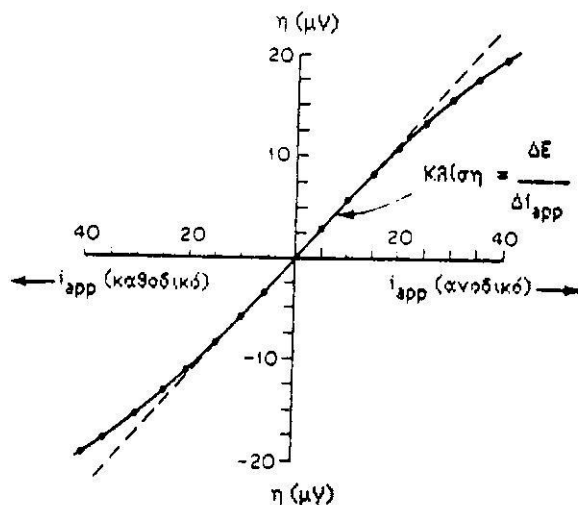
- Δυνατότητα του μετάλλου να παθητικοποιηθεί αυθόρμητα σε ορισμένο περιβάλλον.
- Την περιοχή του δυναμικού, στην οποία το δοκίμιο παραμένει παθητικό.
- Την ταχύτητα διάβρωσης (ρεύμα διάβρωσης) στην παθητική περιοχή.
- Την πιθανότητα έντονων βελονισμών (διάβρωση στην υπερπαθητική περιοχή). Και για ένα ενεργό (μη παθητικό) μέταλλο:
- Την ταχύτητα διάβρωσης
- Συγκριτικά την αντοχή στη διάβρωση διαφόρων γυμνών ή επικαλυμμένων δοκιμίων

Για τη μέτρηση των απόλυτων ταχυτήτων διάβρωσης χρησιμοποιούνται δύο συγκεκριμένες τεχνικές λήψης των καμπυλών πόλωσης: η τεχνική της γραμμικής πόλωσης και η τεχνική προεκβολής του Tafel. Εμείς χρησιμοποιήσαμε την πρώτη μέθοδο την τεχνική της γραμμικής πόλωσης.

- **Τεχνική γραμμικής πόλωσης**

Η τεχνική αυτή συνίσταται στην σάρωση του δυναμικού σε μια περιοχή από ± 5 μέχρι ± 25 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 (Σχήμα 2.1).

Η κλίση της ευθείας αυτής για δυναμικό ίσο με το δυναμικό διάβρωσης E_{cor} δίνει την αντίσταση πόλωσης R_p , όπου $R_p = \Delta E / \Delta i$



Σχήμα 2.1: Καμπύλη ρεύματος γραμμικής πόλωσης

Το ρεύμα διάβρωσης μπορεί να συσχετιστεί με την ταχύτητα διάβρωσης εκφρασμένη σαν απώλεια βάρους ανοιγμένη ως προς το χρόνο και την επιφάνεια του μετάλλου. Ο υπολογισμός γίνεται από την εξίσωση.

Ταχύτητα διείσδυσης από διάβρωση = $K \cdot A_B \cdot i / N d$ (2.1)

Πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι :

- η ταχύτητα της : είναι επομένως πολύ χρήσιμη ιδιαίτερα για μικρότερης ακρίβειας πειράματα, όπως για παράδειγμα η ποιοτική εκτίμηση διαφόρων αναστολέων
- είναι μη καταστρεπτική μέθοδος : επειδή η πόλωση που εφαρμόζεται είναι μικρή, η επιφάνεια του δοκιμίου δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα
- μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ακριβείς μετρήσεις πολύ μικρών ποσοστών διάβρωσης (corrosion rate) (μικρότερων από 0,1 mpy) που είναι δύσκολο να πραγματοποιηθούν με συμβατικές τεχνικές απώλειας βάρους ή τεχνικές αναλυτικής χημείας. Η μέτρηση χαμηλών ποσοστών διάβρωσης είναι ιδιαίτερα σημαντική σε πυρηνικές, φαρμακευτικές και σε βιομηχανίες τροφίμων όπου ακόμα και ίχνη ακαθαρσιών και μόλυνσης αποτελούν πρόβλημα.
- οι μετρήσεις του ποσοστού διάβρωσης που προκύπτουν από την τεχνική αυτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κατασκευές που δεν μπορούν να ελεγχθούν οπτικά ή να υποβληθούν σε δοκιμές απώλειας βάρους, όπως για παράδειγμα υπόγειοι αγωγοί και δεξαμενές ή τμήματα μεγάλων χημικών εγκαταστάσεων (εργοστασίων).
- οι ωμικές πτώσεις τάσης είναι αμελητέες

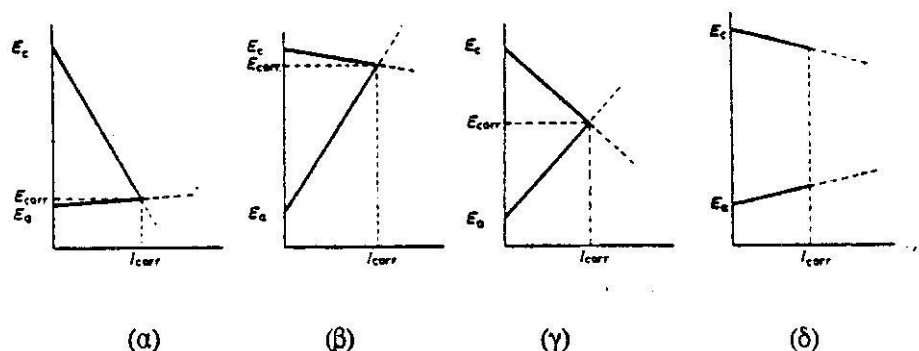
Σε περίπτωση που η τεχνική εφαρμόζεται σε ηλεκτρολύτες χαμηλής αγωγιμότητας μπορεί να προκύψουν λανθασμένα αποτελέσματα αν δεν ληφθεί υπόψη η αντίσταση του ηλεκτρολύτη. Τα αποτελέσματα της γραμμικής πόλωσης θα πρέπει πάντα να συγκρίνονται με μετρήσεις ποσοστού διάβρωσης μέσω άλλων τεχνικών ώστε να εξασφαλίζεται η αξιοπιστία της μεθόδου αυτής αλλά και η καταλληλότητα της για ένα συγκεκριμένο υλικό.

Το ρεύμα διάβρωσης μπορεί να συσχετιστεί κατευθείαν με την ταχύτητα διάβρωσης εκφρασμένη σαν απώλεια βάρους (g) (μέσω υπολογισμών από το νόμο του Faraday) ανοιγμένη ως προς το χρόνο και την επιφάνεια του μετάλλου.

Η τεχνική της γραμμικής πόλωσης είναι μία πολύ γρήγορη τεχνική προσδιορισμού της ταχύτητας διάβρωσης γεγονός που την καθιστά πολύ χρήσιμη ιδιαίτερα για μικρότερης ακρίβειας πειράματα, όπως για παράδειγμα η ποιοτική εκτίμηση διαφόρων αναστολέων. Επειδή η πόλωση που εφαρμόζεται είναι μικρή έχει το πλεονέκτημα ότι η επιφάνεια του δοκιμίου δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα και έτσι το ίδιο δοκίμιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλες μετρήσεις και ότι οι ωμικές πτώσεις τάσεις μπορεί να θεωρηθούν αμελητέες.

2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα διάβρωσης

Η αντίσταση στη διάβρωση θεωρείται ως ιδιότητα που παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία στην επίδραση του υλικού και του περιβάλλοντος. Αυτό γιατί τα χαρακτηριστικά του υλικού και του περιβάλλοντος ή η μεταβαλλόμενη έντασή τους καθορίζουν το κινητικό σχήμα που ελέγχει την ταχύτητα της διάβρωσης (καθοδικός, ανοδικός ή μικτός έλεγχος ή έλεγχος από την αντίσταση του διαλύματος ή των επιφανειακών επιστρωμάτων) (σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: Διαγράμματα Evans που δείχνουν (α) καθοδικό (β) ανοδικό (γ) μικτό έλεγχο της ταχύτητας διάβρωσης και (δ) έλεγχο από αντίσταση.

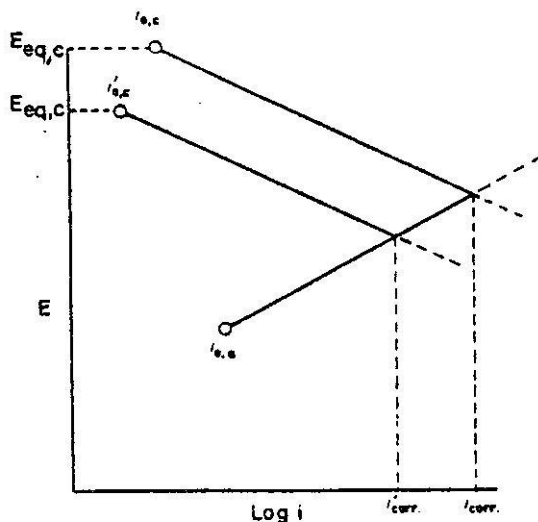
Οι σημαντικότεροι από τους παράγοντες του περιβάλλοντος εξετάζονται στη συνέχεια.

- **Θερμοκρασία**

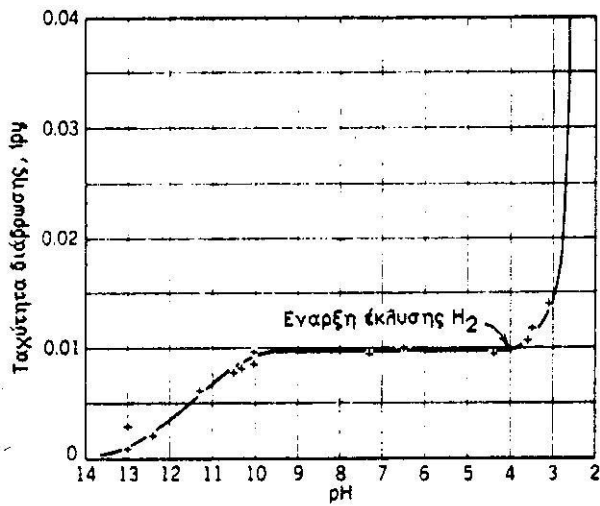
Η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται κατά κανόνα αύξηση της ταχύτητας των χημικών δράσεων. Το ίδιο συμβαίνει και στην διάβρωση χωρίς να αποκλείονται περιπτώσεις όπου συνεπάγεται ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης ή εμφάνιση μεγίστου. Γενικά, η επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα διάβρωσης εξαρτάται από την επίδρασή της στους παράγοντες που επηρεάζουν την διαβρωτική δράση π.χ. τη διαλυτότητα και τη διάχυση του οξυγόνου (η αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνει την διαλυτότητα επομένως και το i_{cor} και αυξάνει τη διάχυση και επομένως και το i_{cor}), το pH, τη διαλυτότητα και τις φυσικές ή χημικές μεταβολές των προστατευτικών επιστρωμάτων, τη ρόφηση αναστολέων, το δυναμικό των γαλβανικών στοιχείων κλπ.

- **Ενεργή οξύτητα (pH)**

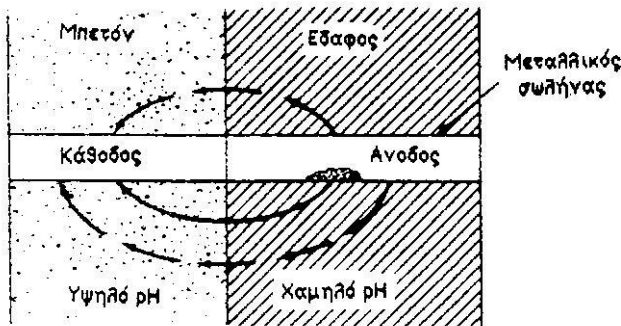
Το pH του περιβάλλοντος επηρεάζει την ταχύτητα διάβρωσης είτε γιατί μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά της καθοδικής δράσης (δυναμικό ισορροπίας, πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, σχήμα 2.3) είτε γιατί μεταβάλλει τη διαλυτότητα των μετάλλων ή των προστατευτικών οξειδίων (σχήμα 2.4, 2.5). Επιπρόσθετα δε γενικά όσο το pH απομακρύνεται από το ουδέτερο σημείο αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος που ασκεί αυξητική επίδραση στην ταχύτητα διάβρωσης.



Σχήμα 2.3: Επίδραση του pH στην ταχύτητα διάβρωσης όταν οι δράσεις ελέγχονται από μεταφορά φορτίου $pH1 < pH2$.

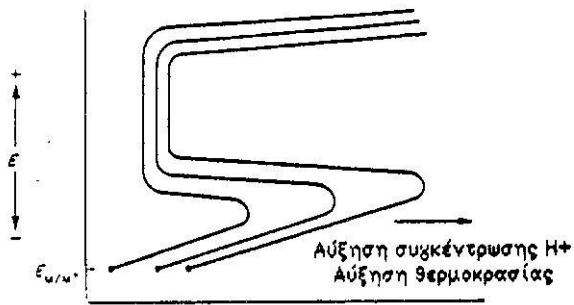


Σχήμα2.4: Επίδραση pH στη διάβρωση Fe σε αεριζόμενο μαλακό νερό θερμοκρασίας δωματίου. Περιοχή pH=4-10, ίσος ανεξάρτητη του pH και εξαρτώμενη μόνο από την ταχύτητα διάχυσης οξυγόνου στη μεταλλική επιφάνεια· το φράγμα από ένυδρο οξείδιο του Fe²⁺ διατηρείται συνέχεια λόγω διάβρωσης. Περιοχή pH < 4: διάλυση του οξειδίου. Περιοχή pH>10: εμφάνιση παθητικότητας παρουσία αλκαλίων και διαλυμένου οξυγόνου λόγω κατακρήμνισης οξειδίων και υδροξειδίων



Σχήμα2.5: Παράδειγμα κελιού διάβρωσης σε σωλήνα θαμένο που περνά από το έδαφος σε μπετόν.

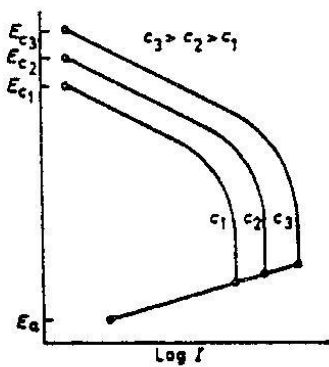
Στην περίπτωση ενός ενεργού-παθητικού μετάλλου η αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων τείνει να αυξήσει την κρίσιμη ανοδική πυκνότητα ρεύματος ενώ έχει σχετικά μικρή επίδραση στο δυναμικό και την ταχύτητα παθητικοποίησης (σχήμα 2.6).



Σχήμα 2.6: Επίδραση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων στη συμπεριφορά ανοδικής διάλυσης ενός ενεργού παθητικού μετάλλου.

• **Συγκέντρωση**

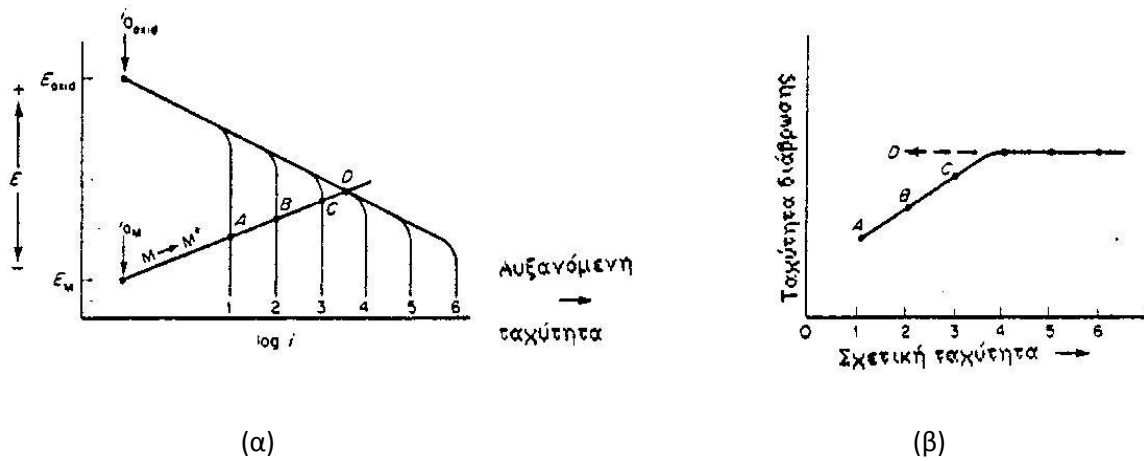
Η επίδραση της συγκέντρωσης του διαβρωτικού συστατικού εξαρτάται από τον συγκεκριμένο συνδυασμό μετάλλου-περιβάλλοντος. Για παράδειγμα υλικά που εμφανίζουν παθητικότητα επηρεάζονται ελάχιστα από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του διαβρωτικού, τουλάχιστον από μία ορισμένη τιμή της συγκέντρωσης και πάνω ενώ σε άλλες περιπτώσεις (π.χ. μείγματα οξέων με νερό) η ταχύτητα διάβρωσης μπορεί να εμφανίσει μέγιστο. Όταν η καθοδική δράση ελέγχεται από τη διάχυση του οξυγόνου το ρεύμα διάβρωσης ταυτίζεται με το οριακό ρεύμα διάχυσης το οποίο αυξάνεται με τη συγκέντρωση (σχήμα 2.7).



Σχήμα 2.7: Επίδραση της συγκέντρωσης στο οριακό ρεύμα διάχυσης (i_a) και στην ταχύτητα διάβρωσης.

• **Ταχύτητα κίνησης του διαβρωτικού περιβάλλοντος**

Η ταχύτητα του διαλύματος επηρεάζει την ταχύτητα διάβρωσης μόνο αν το σύστημα ελέγχεται από τη διάχυση ενώ την αφήνει ανεπηρέαστη αν το σύστημα ελέγχεται από υπέρταση μεταφοράς φορτίου (π.χ. Fe σε αρ. HCl). Στην περίπτωση που η καθοδική δράση ελέγχεται από υπέρταση διάχυσης, η αύξηση της ταχύτητας κίνησης του διαβρωτικού διαλύματος οδηγεί σε ελάττωση του πάχους της στοιβάδας διάχυσης, δ , και κατά συνέπεια σε αύξηση της οριακής πυκνότητας του ρεύματος διάχυσης. Η επίδραση της αύξησης των οριακών πυκνοτήτων των ρευμάτων διάχυσης στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά ενός ενεργού και ενός ενεργού-παθητικού μετάλλου δίνεται στο σχήμα 2.8 όπου φαίνεται και η πορεία της ταχύτητας διάβρωσης.



Σχήμα 2.8: Επίδραση της ταχύτητας (α) στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά και (β) στην ταχύτητα διάβρωσης ενός ενεργού μετάλλου που διαβρώνεται σε συνθήκες ελέγχου της καθοδικής δράσης από διάχυση.

- **Ραδιενέργεια (γενικά ακτινοβολίες)**

Η έκθεση μετάλλου ή κράματος σε ραδιενέργεια συνεπάγεται τη δημιουργία πρόσθετων αταξιών δομής που καθιστούν το μέταλλο πιο ανοδικό και κατά συνέπεια προκαλούν την ταχύτερη διάβρωσή του (Radiation Damage).

- **Ηχητική ενέργεια**

Εχει παρατηρηθεί ότι ενώ χαμηλές ηχητικές συχνότητες και εντάσεις δεν επηρεάζουν την ταχύτητα της διάβρωσης του χάλυβα σε οξέα, μεγάλες εντάσεις την αυξάνουν ελάχιστα, πιθανά επειδή διευκολύνεται ο σχηματισμός φυσαλίδων υδρογόνου, ή επηρεάζεται η μορφή και η δευτερεύουσα δομή των προϊόντων διαβρώσεως.

Από την πλευρά του μετάλλου, πέρα από τη φύση του, η ταχύτητα διάβρωσης επηρεάζεται και από τους παρακάτω παράγοντες :

- **Υπάρξη τριεπιφάνειας**

Η ύπαρξη τριεπιφάνειας συνεπάγεται εμφάνιση έντονης και εντοπισμένης διάβρωσης, λόγω αύξησης στην τριεπιφάνεια των δυναμικών γραμμών του ηλεκτροστατικού πεδίου που δημιουργείται, με συνέπεια την τοπική αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος διαβρώσεως.

- **Ανομοιογένεια της επιφάνειας**

Η αύξηση της ανομοιογένειας της επιφάνειας συνεπάγεται αύξηση της διάβρωσης, λόγω δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Η ανομοιογένεια είναι δυνατό να προέρχεται από διαφοροποιήσεις της χημικής σύστασης και της δευτερεύουσας δομής

(αταξίες γεωμετρικές, αταξίες δομής) ή από τοπικές αποθέσεις από το διαβρωτικό περιβάλλον.

- **Πλαστικές παραμορφώσεις**

Πλαστικές παραμορφώσεις λόγω μηχανικών κατεργασιών ή θερμικών κατεργασιών χωρίς ανόπτηση, οδηγούν στη δημιουργία, τοπικά, σημείων περισσότερο ανοδικών με συνέπεια την εμφάνιση τοπικών γαλβανικών στοιχείων που επιτείνουν τη διάβρωση.

- **Μηχανικές τάσεις**

Η ύπαρξη εσωτερικών ή εξωτερικών μηχανικών ελαστικών τάσεων επιταχύνει τη διάβρωση και οδηγεί συχνά σε ψαθυρή θραύση της κατασκευής.

ΕΝΟΤΗΤΑ 3

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ

3. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ

3.1 Εισαγωγή

Τα οργανικά επιστρώματα είναι ομογενή μίγματα συνθέτων συστατικών, που παρέχουν ποικίλες φυσικο-ηλεκτρο-χημικές ιδιότητες, τόσο πριν όσο και μετά την εφαρμογή τους στην επιφάνεια δημιουργώντας ένα συνεκτικό υμένα με ισχυρή πρόσφυση. Τα επιφανειακά επιστρώματα αποτελούν την πιο κοινή μέθοδο προστασίας των μετάλλων και των κραμάτων τους από τη διάβρωση. Εκτιμάται ότι περίπου το 85% των μεταλλικών κατασκευών που εκτίθενται σε διαβρωτικά μέσα, επικαλύπτονται με οργανικές επικαλύψεις. Παγκοσμίως, η παραγωγή χρωμάτων και επικαλύψεων είναι μια ώριμη βιομηχανία με τζίρο περίπου 50 δις.\$ και με προβλεπόμενη αύξηση μελλοντικά ύψους 2-5% ετησίως. Τα διαφορετικά είδη και χρώματα βαφών που είναι διαθέσιμα καθώς και οι διαφορετικές διαδικασίες εφαρμογής και πιθανότητες συνδυασμού με άλλες επικαλύψεις καθιστούν δύσκολη την επιλογή του κατάλληλου χρώματος για συγκεκριμένες περιπτώσεις προστασίας από τη διάβρωση.

3.2 Είδη οργανικών επιστρωμάτων

Τα οργανικά επιστρώματα διακρίνονται σε:

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

3.3 Σύνοψη οργανικών επιστρωμάτων

Τα οργανικά επιστρώματα είναι μίγματα των παρακάτω συστατικών:

- Συνδετικού

- Διαλύτη
- Πιγμέντου
- Πληρωτικών ουσιών
- Προσθέτων

Το ρευστό μίγμα διαλυτών και συνδετικής ουσίας ονομάζεται φορέας (vehicle) ή μέσο (medium) του επιστρώματος.

3.3.1 Συνδετικό [18,19,20,21,22,23,28,29,30,31]

Γενικότερα ως συνδετικό ορίζεται το μη πτητικό συστατικό του ρευστού φορέα ενός επιστρώματος. Εξασφαλίζει, τη συνοχή μέσα στο στρώμα του επιστρώματος συνδέοντας και συγκρατώντας τα διάφορα συστατικά του και την προσκόλλησή του με το υλικό στο οποίο αυτό εφαρμόζεται. Η ικανότητα της συνδετικής ουσίας να σχηματίζει πυκνά και στεγανά φιλμ εξαρτάται από το μοριακό βάρος της και την πολυπλοκότητα του μορίου. Οι συνδετικές ουσίες με μεγάλο μοριακό βάρος είναι αυτές που σχηματίζουν φιλμ μόνο από εξάτμιση του διαλύτη.

Η φύση της συνδετικής ουσίας καθορίζει τον τύπο του επιστρώματος χαρακτηρίζοντάς το (Πίν. 2.1),όσο και τις ιδιότητές του, τόσο σε υγρή μορφή όσο και ως ξηρός υμένας. Οι ιδιότητες αυτές (π.χ στιλπνότητα, ανθεκτικότητα, ελαστικότητα, σκληρότητα) ορισμένες φορές τροποποιούνται με την προσθήκη πλαστικοποιητών.

Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά σαν συνδετικά των οργανικών επιστρωμάτων είναι συνήθως συνθετικά πολυμερή (όπως αλκυλικές, βινυλικές, εποξειδικές ή αμινορητίνες, εποξειδικές ρητίνες με πίσσα), πολυεστέρες, πολυουρεθάνες υπό τύπο αιωρήματος σε νερό (χρώματα υδατικής διασποράς ή πλαστικά χρώματα), ή σε φυσικά έλαια (π.χ λινέλαιο ή ξυλέλαιο) ή σε οργανικά μέσα (π.χ. αρωματικοί υδραγονάνθρακες, εστέρες, κετόνες) (μη υδατικά χρώματα ή oil paints ή solvent type paints).

Η σκληρότητα είναι μια σημαντική ιδιότητα των χρωμάτων. Ειδικά όταν το συνδετικό είναι εποξειδική ρητίνη, η σκλήρυνση επιτυγχάνεται με χρήση σκληρυντών. Οι σκληρυντές είναι συνήθως πολυαμίδια και αμίνες. Τα πολυαμίδια αυξάνουν το χρόνο ζωής των χρωμάτων και βελτιώνουν την ευκαμψία και την

αντοχή τους στη φυσική γήρανση σε σχέση με τις αμίνες. Οι αμίνες προσφέρουν υψηλότερη σχετικά αντίσταση στα οξέα και στα αλκάλια, καθώς και καλύτερη αντίσταση στα προϊόντα πετρελαίου. Τα εποξειδικά συνδεδετικά χρωμάτων χαρακτηρίζονται από σκληρότητα, καλή αντίσταση εκτριβής, καλή αντίσταση στα αλκάλια, ικανοποιητική αντίσταση στα οξέα και γενικά καλή πρόσφυση στις επιφάνειες γαλβανισμένου χάλυβα.

Σύμφωνα με τα πρότυπο BS EN ISO 4618-06 οι ρητίνες ορίζονται ως ενώσεις που παρασκευάζονται συνθετικά από μονομερή(φυσικής προέλευσης ή φυσικές ενώσεις χημικά τροποποιημένες) με αντιδράσεις πολυμερισμού προσθήκης, πολυπροσθήκης ή πολυσυμπύκνωσης. Είναι στερεές ενώσεις μη πτητικές, μονοκρυσταλλικές, κυμαίνονται από σκληρές έως ελαστικές και μπορούν να μετατραπούν σε θερμοσκλυνόμενες ή θερμοπλαστικές

Πίνακας 3.1 : Συνδεδετικές ουσίες για διάφορους τύπους χρωμάτων

ΤΥΠΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΣ	ΣΥΝΔΕΤΙΚΗ ΟΥΣΙΑ
Ακρυλικά χρώματα (acrylic resin paints)	Ακρυλικές ρητίνες
Αλκυδικά χρώματα (alkyd paints)	Αλκυδικές ρητίνες
Βινυλικά χρώματα (vinyl resin paints)	Βινυλικές ρητίνες
Εποξειδικά χρώματα (epoxy resin paints)	Εποξειδικές ρητίνες
Πολυεστερικά χρώματα(polyester resin paints)	Πολυεστερικές ρητίνες
Πολυουρεθανικά χρώματα (polyurethane paints)	Πολυουρεθανικές ρητίνες
Φαινολικά χρώματα (phenolic resin paints)	Φαινολικές ρητίνες
Λαδομπογιές (oil paints)	Λινέλαιο ή μίγμα διαφόρων τύπων ελαίων
Χρώματα υδατικής διασποράς (emulsion ή latex paints)	Πολυβινυλική αλκοόλη (PVA), ακρυλικές ρητίνες και συμπολυμερή και ομοπολυμερή
Χρώματα λιθανθρακοπισσών(coal-tar epoxy paints)	Εποξειδικές ρητίνες και μίγμα λιθανθρακοπισσών

Έτσι ανάλογα με το αν η συνδεδετική ουσία μεταπηδά από την υγρή στη στερεή φάση μετά από αντιδράσεις φυσικής ξήρανσης ή αντιδράσεις χημικής ανάπτυξης πλέγματος (δημιουργία σταυροδεσμών – crosslinking) τα οργανικά επιστρώματα διακρίνονται σε *θερμοπλαστικά* και *θερμοσκληρυνόμενα*.

Οι θερμοπλαστικές ρητίνες χαρακτηρίζονται από φυσική ξήρανση μέσω

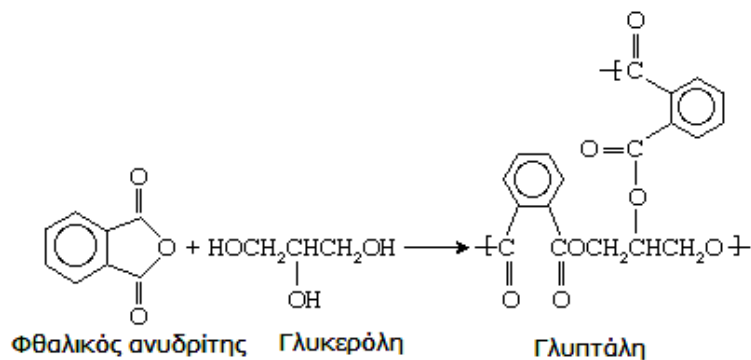
εξάτμισης και απομάκρυνσης των διαλυτών. Η εφαρμογή και οι ιδιότητες ξήρανσης ελέγχονται στο μεγαλύτερο μέρος τους από τις ιδιότητες του διαλύτη όπως και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πολυμερούς και του διαλύτη.

Έτσι η παράμετρος της διαλυτότητας του πολυμερούς στο διαλύτη και ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη επιλέγονται με προσοχή για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος. Επίσης μπορούν να επαναδιαλυθούν χρησιμοποιώντας κατάλληλο διαλύτη. Η αντιστρεπτότητα της διαδικασίας στερεοποίησης κατά τη φυσική ξήρανση έχει ως συνέπεια οι επικαλύψεις της μορφής αυτής να

παρουσιάζουν χαμηλή ανθεκτικότητα στους εξωτερικούς διαβρωτικούς παράγοντες, Για το λόγο αυτό, μαζί με τη φυσική ξήρανση πραγματοποιούνται ταυτόχρονα διαδικασίες θερμοσκλήρυνσης. Οι αντιδράσεις θερμοσκλήρυνσης συνίστανται στη χημική αντίδραση μεταξύ των μορίων της συνδετικής ουσίας, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός τρισδιάστατου πλέγματος με αυξημένες ιδιότητες. Οι αντιδράσεις αυτές κανονικά αρχίζουν με το οξυγόνο του αέρα και οδηγούν σε στρώματα μη διαλυτά σε κανένα διαλύτη.

3.3.1.1 Αλκυδικές ρητίνες

Οι αλκυδικές ρητίνες είναι κυρίως πολυεστέρες που παρασκευάζονται με εστεροποίηση πολυυδρικών αλκοολών με μίγματα μονοβασικών ή διβασικών λιπαρών οξέων. Το βασικό υποπροϊόν της αντίδρασης είναι το νερό το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού γιατί θα μεταεστεροποιηθεί στο αλκύδιο και θα αλλάξουν τα χαρακτηριστικά του.



Σχήμα 3.1 Σχηματική αναπαράσταση σχηματισμού αλκυδικής ρητίνης [18]

Κοινά χρησιμοποιούμενες αλκοόλες για την παρασκευή των αλκυδικών ρητινών είναι η αιθυλενογλυκόλη (διυδρική), η γλυκερόλη (τριυδρική) και η πενταερυθριτόλη (τετραυδρική). Ο φθαλικός ανυδρίτης (μαλαϊκός ανυδρίτης) είναι ένα συνήθως χρησιμοποιούμενο διβασικό οξύ που μπορεί να δώσει πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους. Η στοιχειομετρική αναλογία και το ισοδύναμο βάρος αυτών των μονομερών οδηγεί στις επιθυμητές φυσικές ιδιότητες του αλκυδίου που θα προκύψει.

Οι αλκυδικές ρητίνες τροποποιούνται με φυσικής προέλευσης λιπαρά οξέα ή έλαια και/η συνθετικά λιπαρά οξέα από ένα ευρύ φάσμα διαθέσιμων λιπαρών οξέων και η επιλογή του λιπαρού οξέος εξαρτάται από τις απαιτούμενες ιδιότητες του φιλμ που θα προκύψει. Υπερέχουν έναντι των άλλων συνδετικών μέσων λόγω του χαμηλού κόστους, της καλής αντοχής στις καιρικές συνθήκες, της εύκολης και γρήγορης εφαρμογής τους, της καλής πρόσφυσης σε χαλύβδινες επιφάνειες, της διατήρησή τους σε άριστη κατάσταση για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Επίσης προσδίδουν καλή ελαστικότητα στο επίστρωμα και δεν αναδιαλύονται με διαλύτες μετά το πλήρες στέγνωμά τους παρά μόνο με ισχυρά διαλυτικά μέσα [19].

Παρουσιάζουν όμως και μειονεκτήματα όπως σχετικά αργό στέγνωμα, σχηματίζουν μαλακούς υμένες με μικρή σχετικά μηχανική αντοχή, δεν μπορούν να εφαρμοσθούν σε στρώσεις μεγάλου πάχους, σαπωνοποιούνται εύκολα και δεν αντέχουν σε αλκαλικό περιβάλλον.

Σύμφωνα με το πρότυπο BS EN ISO 4618-06 διαχωρίζονται σε:

- ✓ μικρού μήκους ελαίου (short oil) (<40% περιεκτικότητα ελαίου)
- ✓ μεσαίου μήκους ελαίου (40 -60% περιεκτικότητα ελαίου)

✓ μεγάλου μήκους ελαίου (>60-70% περιεκτικότητα ελαίου)

Πίνακας 3.2: Ιδιότητες αλκυδικών ρυτινών που σχετίζονται με το μήκος της αλυσίδας του ελαίου [19].

Ιδιότητες	Μεγάλου μήκους ελαίου	Μεσαίου μήκους ελαίου	Μικρού μήκους ελαίου
Περιεχόμενο έλαιο	Υψηλότερο		Χαμηλότερο
Ταχύτητα ξήρανσης	Χαμηλότερη	↔	Υψηλότερη
Ευκολία εφαρμογής	Μεγαλύτερη	↔	Μικρότερη
Ελαστικότητα φιλμ	Υψηλότερη	↔	Χαμηλότερη
Αντίσταση στην επίδραση χημικών	Μεγαλύτερη	↔	Μικρότερη
Διατήρηση επιφανειακής στιλπνότητας	Μεγαλύτερη	↔	Μικρότερη

Οι μεγάλου μήκους ελαίου έχουν παρόμοιες ιδιότητες με το έλαιο επιλογής, ενώ οι μικρού μήκους έχουν πιο πολύ τον χαρακτήρα πολυεστέρων. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε έλαιο δίνει ταχύτερο χρόνο ξήρανσης προσδίδοντας όμως εντονότερο κιτρίνισμα και φτωχή αντίσταση στις καιρικές συνθήκες, ενώ όσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα τόσο ελαττώνεται ο χρόνος ξήρανσης αλλά βελτιώνεται η σταθερότητα του χρώματος, η στιλπνότητα και η αντίσταση στις καιρικές συνθήκες [18].

Πίνακας 3.3 : Επίδραση φυτικών ελαίων στις ιδιότητες των αλκυδικών ρητινών [18]

Κατηγορία ελαίου	Αριθμός ιωδίου
Ξηραϊνόμενα	>140
Ημι-Ξηραϊνόμενα	125-140
Μη Ξηραϊνόμενα	<125

Πίνακας 3.4 : Επίδραση φυτικών ελαίων στις ιδιότητες των αλκυδικών ρητινών [18]

Είδος ελαίου	Ξήρανση	Αντίσταση στο φώς	Στιλπνότητα
Λινέλαιο	↑	↓	↓
Αφυδατωμένο καστορέλαιο			
Έλαιο καρθάμου			
Ηλιέλαιο			
Έλαιο σόγιας			
Καστορέλαιο			
Ελαιόλαδο			
Έλαιο καρύδας			

Η κατηγοριοποίηση των ελαίων βασίζεται στον «αριθμό ιωδίου» iodine value που είναι ένα μέτρο του περιεχόμενου κορεσμού (πίν. 3.3). Όσο υψηλότερη είναι αυτή η τιμή τόσοι περισσότεροι διπλοί δεσμοί υπάρχουν, το οποίο αντανακλά την δραστηριότητα που έχει το έλαιο.

Ανάλογα με την κατηγορία του ελαίου που χρησιμοποιείται για την παρασκευή τους επιπρόσθετα οι αλκυδικές ρητίνες διαχωρίζονται σε:

- ✓ Ξηραϊνόμενες και
- ✓ Μη-ξηραϊνόμενες

Πρόσθετη τροποποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες ενώσεις όπως βενζοϊκό οξύ, στυρένιο, βινυλοτολουένιο, ισοκυανικές, ακρυλικές, εποξειδικές, ή σιλικονούχες ενώσεις (DIN EN ISO 6744-4^[20], ASTM D 2689-88^[21]).

3.3.1.1.1 Ξηραϊνόμενες με αέρα

Μεγάλου ή μεσαίου μήκους ελαίου αλκυδικές ρητίνες, ικανές για χρήση σε

συστήματα επιστρώσεων(εξωτερικών επιφανειών κτηρίων, διακοσμητικών χρωμάτων, ναυπηγικά χρώματα) που ξηραίνονται στον αέρα. Αυτό επιτυγχάνεται διαμέσου της οξειδωσης των ξηραϊνόμενων ελαίων που περιέχουν. Το πιο κοινά χρησιμοποιούμενο έλαιο είναι το λινέλαιο η επιλογή όμως του σογιέλαιου δίνει μεγαλύτερη ελευθερία από το κιτρίνισμα σε λευκά και ωχρά χρωματισμένα τελικά επιχρίσματα ιδιαίτερα όταν υπάρχει περιορισμένο φυσικό φως. Επίσης το ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο και λιπαρά οξέα ανώτερων ελαίων χρησιμοποιούνται συχνότερα για υψηλής ποιότητας λευκά και στιλπνά χρώματα.

Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού επιφανειακού φιλμ των αεροξηραϊνόμενων αλκυδικών ρητινών δύο διαδικασίες λαμβάνουν παράλληλα χώρα, η οξειδωτική ξήρανση και η φυσική ξήρανση. Η οξειδωτική επιταχύνεται με την προσθήκη στεγνωτικών ουσιών, η ποσότητα των οποίων πρέπει να είναι όσο το δυνατό χαμηλή για την αποφυγή υπερβολικά ταχεία ξήρανσης που σχετίζεται με ελαττώματα στην επιφάνεια, αποχρωματισμό και ταχεία υποβάθμιση του φιλμ [22].Ανάμεσα στις πιο σημαντικές ιδιότητές τους είναι η ευκολία στη χρήση και η ικανότητα να δίνουν τελικά επιχρίσματα υψηλής αντοχής σε μεγάλο εύρος περιβαλλοντικών συνθηκών.

3.3.1.1.2 Ξηραϊνόμενες σε φούρνο

Για συστήματα επιστρώσεων που υπόκεινται σε ξήρανση σε φούρνο η επιβαλλόμενη ξήρανση, οι πιο κατάλληλες αλκυδικές ρητίνες είναι αυτές του μικρού μήκους ελαίου αν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μεσαίου μήκους ελαίου.

Οι αυξημένες θερμοκρασίες επιταχύνουν και τη φυσική και την οξειδωτική ξήρανση. Παράλληλα η υψηλή θερμοκρασία συνεχίζει τη διαδικασία συμπύκνωσης της ίδιας της ρητίνης οδηγώντας σε επιπλέον στερεοποίηση του επιφανειακού φιλμ και συνήθως μεγαλύτερη επιφανειακή σκληρότητα και πλαστικότητα.

Οι αντιδράσεις σταυροδεσμών cross linking των αλκυδικών ρητινών με πολυισοκυανικές ενώσεις πραγματοποιούνται με σκοπό να επιταχύνουν την ωρίμανση και την ξήρανση.

Για υψηλής ποιότητας τελικά επιχρίσματα που θερμαίνονται σε κλίβανο οι μικρού μήκους ελαίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με αμινορητίνες. Σε τέτοια συστήματα η ξήρανση περιλαμβάνει όχι μόνο φυσική εξάτμιση του διαλύτη

αλλά επίσης και κυρίαρχα χημική ωρίμανση [18].

3.3.1.1.3 Πλαστικοποιημένες

Συνήθως μικρού μήκους ελαίου και αποτελούνται από λιπαρά οξέα μη ξηραινόμενων ελαίων όπως το έλαιο καρύδας.

Ο συνδυασμός αλκυδικών ρητινών με χλωριωμένο καουτσούκ και χλωριωμένα πολυμερή χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με πλαστικοποιητές για την παρασκευή υψηλής ποιότητας αντιδιαβρωτικών χρωμάτων με βελτιωμένη αντίσταση στη δράση χημικών.

Σε συνδυασμό με αμινορητίνες χρησιμοποιούνται σε θερμοξηραινόμενα βιομηχανικά επιστρώματα και βαφές αυτοκινήτων. Η σπιλνότητα, η περιεκτικότητα σε στερεά και η πρόσφυση καθορίζονται από την αλκυδική ρητίνη ενώ η αμινορητίνη επιτρέπει ταχεία ξήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες και βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων της επίστρωσης.

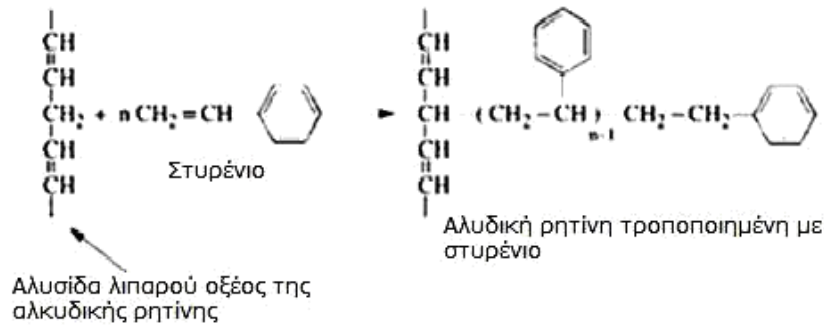
3.3.1.1.4 Τροποποιημένες

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν αλκυδικές ρητίνες στυρενίου (Σχ. 3.2) στυρολίου, σιλικόνης (Σχ. 3.3), πολυουρεθάνης και βυνιλικές ρητίνες τροποποιημένων ελαίων. Οι αλκυδικές ρητίνες μπορούν να αντιδράσουν χημικά μέσω των υδροξυλικών και καρβοξυλικών ομάδων καθώς και των διπλών δεσμών των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Αυτοί οι διπλοί δεσμοί επιτρέπουν τον συμπολυμερισμό με βυνιλικές ενώσεις (Σχ. 3.4) όπως το στυρένιο ή παράγωγα του μεθακρυλικού οξέος.

Ο συμπολυμερισμός του στυρενίου με ξηραινόμενα λιπαρά οξέα άρχισε να πραγματοποιείται στις αρχές του 1940 οδηγώντας σε συνδετικά με έντονα βελτιωμένες ιδιότητες ξήρανσης, αντίστασης στο νερό και τα χημικά σε σχέση με τα μη τροποποιημένα λιπαρά οξέα που χρησιμοποιούνταν μέχρι τότε.

Ανάμεσα στις διάφορες μεθόδους εισαγωγής του στυρενίου στις αλκυδικές ρητίνες η άμεση εισαγωγή (styrenization) είναι η πιο σημαντική. Έτσι είναι βασικό να συνδεθεί χημικά ένα μέρος του στυρενίου με το αλκύδιο πριν το μονομερές του στυρενίου αυτοπολυμεριστεί και σχηματίσει ένα μη συμβατό ομοπολυμερές.

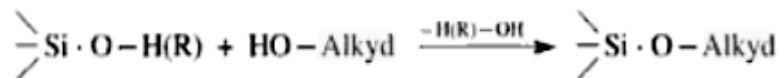
Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει μικρούς χρόνους αντίδρασης και οδηγεί σε προϊόντα με χαμηλό ιξώδες και αυξημένη ικανότητα επέκτασης με αλειφατικούς υδρογονάνθρακες [18].



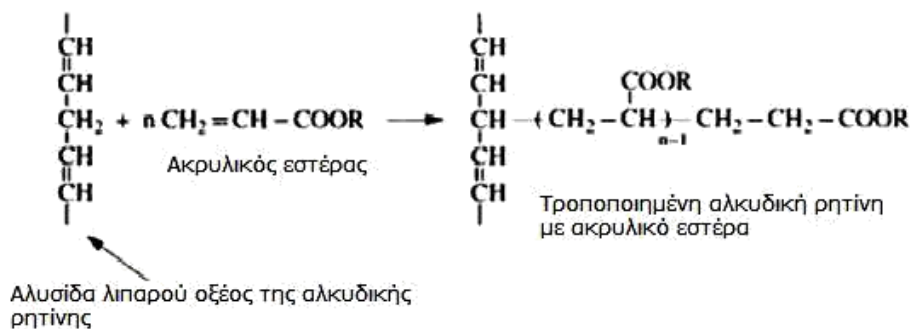
Σχήμα 3.2 : Σχηματική αναπαράσταση δράσης εισαγωγής στυρενίου σε αλκυδικές ρητίνες [19]

Για τις αντιδράσεις τροποποίησης με το στυρένιο μόνο συγκεκριμένοι τύποι αλκυδικών ρητινών πληρούν τις προϋποθέσεις και είναι όσες έχουν σχετικά υψηλά ποσοστά λιπαρών οξέων που περιέχουν συζευκτικούς διπλούς δεσμούς, όπως αλκύδια αφυδατωμένου καστορέλαιου, ισομερισμένου λινελαίου ή σογιελαίου.

Τα πλεονεκτήματά τους είναι ταχεία ξήρανση, καλύτερη αντίσταση στα χημικά και το νερό, μειωμένη τάση κιτρινίσματος του φιλμ, και καλύτερη σπιλπνότητα. Μειονέκτημα είναι η ελαττωμένη αντίσταση στους διαλύτες το οποίο μπορεί να οδηγήσει πολλές φορές σε κακή πρόσφυση του επιστρώματος σε επαναληπτικές επιστρώσεις και η ευαισθησία σε χάραξη [23]



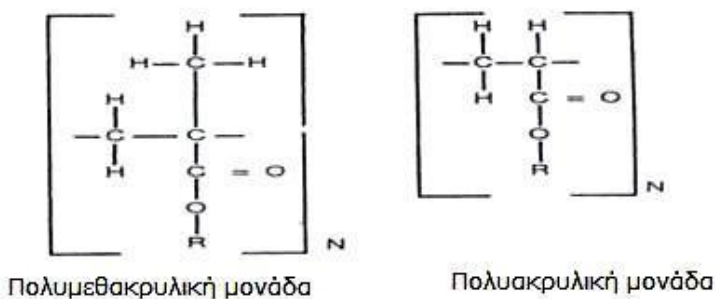
Σχήμα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση δράσης τροποποίησης αλκυδικής ρητίνης με σιλικόνη [19]

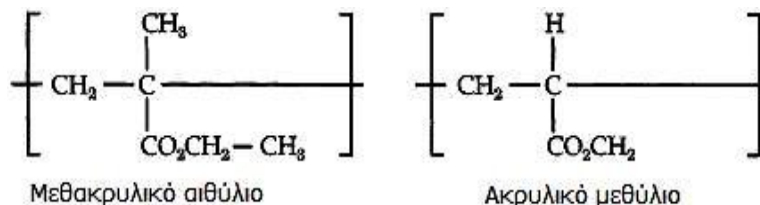


Σχήμα 3.4 : Σχηματική αναπαράσταση τροποποίησης με ακρυλικούς εστέρες [19]

3.3.1.2 Ακρυλικές ρητίνες

Οι ακρυλικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των χρωμάτων είναι πολυακρυλικής ή πολυμεθακρυλικής βάσης (Σχ. 3.5). Αυτά τα ακρυλικά πολυμερή, συμπεριλαμβάνουν κυρίως εστέρες του ακρυλικού και μεθακρυλικού οξέος που πολυμερίζονται με αλυσωτό πολυμερισμό ακολουθώντας συνήθως μηχανισμό ελευθέρων ριζών.





Σχήμα 3.5: Κύριες μορφές ακρυλικών πολυμερών που χρησιμοποιούνται στα χρώματα [22]

Το πολυ-μεθακρυλικό μεθύλιο, PMMA, είναι άμορφο, διαφανές θερμοπλαστικό με εξαιρετική αντοχή στις καιρικές συνθήκες. Κατέχει 92% διαπερατότητα φωτός, πράγμα που του προσδίδει καλύτερες οπτικές ιδιότητες από αυτές των ανόργανων γυαλιών, χρησιμοποιούμενο έτσι ως οργανικό γυαλί. Η καλή διαπερατότητα φωτός του PMMA αξιοποιείται και στις οπτικές ίνες. Το υψηλό (σε σχέση με άλλα συνήθη πολυμερή) μέτρο ελαστικότητάς του κατά Young (περίπου 75MPa) και η αξιόλογη θερμική σταθερότητά του (σταθερή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης 105⁰C), το καθιστά κατάλληλο για υπαίθριες εφαρμογές (δεν σαπωνοποιείται υπό κανονικές συνθήκες), σε λάμπες, παράθυρα αεροπλάνων (ως πολυμερές με σταυροδεσμούς), στην οδοντιατρική κ.λ.π. Οι μηχανικές ιδιότητές του (Πίν. 3.5) μπορούν να βελτιωθούν με προσανατολισμό των φύλλων της χυτεύσεως, καθώς επίσης και με συμπολυμερισμό με ακρυλονιτρίλιο, στυρένιο, βουταδιένιο και ακρυλικά.

Πίνακας 3.5 : Ιδιότητες των πολυμεθακρυλικών και των πολυακρυλικών πολυμερών [19]

Τύποι Πολυμερών	Αντοχή στον εφελκυσμό, psi	Επιμήκυνση,%
<i>Πολυμεθακρυλικά</i>		
Μεθύλιο	9000	4
Αιθύλιο	5000	7
Βουτύλιο	1000	230
<i>Πολυακρυλικά</i>		
Μεθύλιο	1000	750
Αιθύλιο	33	1800
Βουτύλιο	3	2000

Τα πλεονεκτήματά των ακρυλικών πολυμερών γενικότερα είναι η χρωματική

σταθερότητα, η διαφάνεια, η αντίσταση στις καιρικές συνθήκες (υγρασία και ηλιακή ακτινοβολία ή αλλιώς weathering) και στη γήρανση και η μεγάλη αντοχή τους. Το ακρυλικό μονομερές αυξάνει την ευκαμψία, την αντοχή και την αντίσταση στο νερό, όσο μεγαλώνει ο δεσμός της εστερικής αλυσίδας. Τα περισσότερα ακρυλικά υλικά με τα οποία ασχολούνται οι μηχανικοί της διάβρωσης είναι αυτά που συνδέονται και με άλλες ρητίνες (π.χ. εποξειδικές, βινυλικές και τροποποιημένες ισοκυανικές). Η χρήση των ακρυλικών σε αυτούς τους συνδυασμούς προσβλέπει στην αύξηση της εξωτερικής αντοχής και της αντίστασης στις καιρικές συνθήκες και στη διατήρηση της καλής εμφάνισης των επικαλύψεων για μεγάλες χρονικές περιόδους. Τα ακρυλικά χρησιμοποιούνται κυρίως στο φινίρισμα των αμαξωμάτων, των ψυγείων και άλλων παρόμοιων προϊόντων που απαιτούν εξαιρετική αντοχή στις μεγάλης διάρκειας καθώς και στις εργοστασιακές επικαλύψεις [19].

Η τεχνολογία των ακρυλικών επεκτάθηκε στον τομέα των επικαλύψεων αρχικά με τη μορφή των ακρυλικών ρητινών και αργότερα με τη μορφή ακρυλικών γαλακτωμάτων.

α) ακρυλικά πολυμερή που σχηματίστηκαν με τεχνική πολυμερισμού διαλύματος ή ακρυλικές ρητίνες (acrylic solution polymers).

Υπάρχουν δύο κατηγορίες ακρυλικών ρητινών: τα θερμοπλαστικά πολυμερή που σκληραίνουν απλά με εξάτμιση του διαλύτη και τα θερμοσκληρυνόμενα που περιέχουν λειτουργικές ομάδες που αντιδρούν με ένα άλλο λειτουργικό υλικό (π.χ μελαμίνη, εποξειδίο) και σχηματίζουν ένα δίκτυο σταυροδεσμών.

Οι *θερμοπλαστικές ακρυλικές ρητίνες* προκύπτουν συνήθως από συμπολυμερισμό συνδυασμών μεθακρυλικού μεθυλίου (MMA), μεθακρυλικού βουτυλίου (BMA), ακρυλικού αιθυλίου (EA), ακρυλικού βουτυλίου (BA).

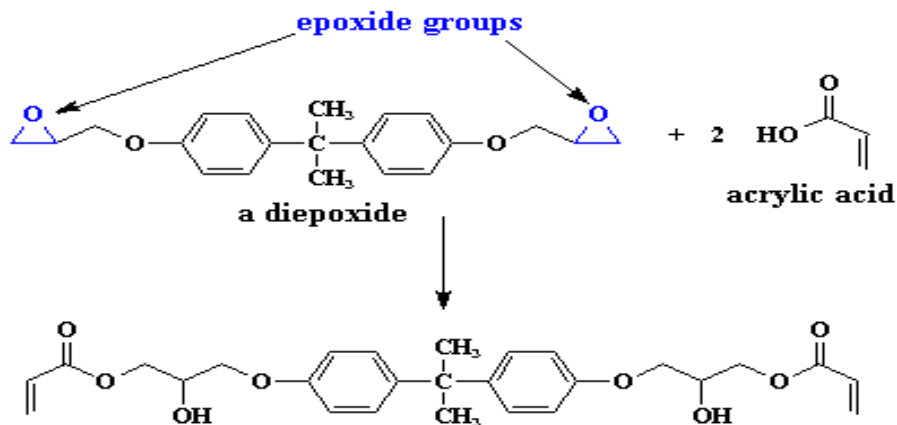
Οι θερμοπλαστικές ακρυλικές ρητίνες είναι καθαρά, άχρωμα διαλύματα και αν δεν προστεθεί πιγμέντο, στεγνώνουν και σχηματίζουν καθαρά, άχρωμα φιλμ. Χρησιμοποιούνται αρκετά συχνά σε μορφή που δεν περιέχει πιγμέντο σαν προστατευτικά για μεταλλικά πλαστικά (metalized plastics) και μέταλλα που γυαλίζουν όπως ο ορείχαλκος. Οι ακρυλικές ρητίνες αποτελούν γενικά εξαιρετικό μέσο άλεσης για τη διασπορά πιγμένων.

Είναι αρκετά αδρανείς και συνεπώς παραμένουν σταθερές όταν αναμιχθούν με πιγμέντα, χρώματα και πληρωτικά. Επίσης δεν αποχρωματίζουν σκόνες μετάλλων, όπως για παράδειγμα σκόνες αλουμινίου. Οι περισσότερες ιδιότητες

ξηρού υμένα (φιλμ), όπως η επιμήκυνση, η αντοχή σε εφελκυσμό, η σκληρότητα και η αντίσταση στους διαλύτες των θερμοπλαστικών ρητινών βελτιώνονται όταν το μοριακό βάρος αυξάνεται μέχρι περίπου 100.000 ενώ με περαιτέρω αύξηση έχουν την τάση να μειώνονται.

Οι θερμοσκληρυνόμενες ακρυλικές ρητίνες μετατρέπουν γραμμικές-μετρίου μοριακού βάρους πολυμερικές αλυσίδες σε δομές πολύ μεγάλου μοριακού βάρους. Τα πλεονεκτήματα τους έναντι των θερμοπλαστικών ρητινών είναι τα εξής: α) αυξημένη σκληρότητα, β) καλύτερη αντίσταση στο «μαλάκωμα» (softening) σε υψηλές θερμοκρασίες, γ) καλύτερη αντίσταση σε διαλύτες και δ) καλύτερη διασπορά στερεών. Όταν συνδυάζονται με εποξειδικές ρητίνες προκύπτουν θερμοσκληρυνόμενες ακρυλικές ρητίνες όπως περιγράφεται από το σχήμα 3.6.

Ενώ όταν συνδυάζονται με αμινορητίνες ακολουθείται το εξής σχήμα:



Σχήμα 3.6: Αντίδραση ακρυλικού οξέος με εποξειδική ρητίνη [45]

ii) ακρυλικά πολυμερή που σχηματίστηκαν με τεχνική πολυμερισμού γαλακτώματος (acrylic emulsion polymers).

Για να σχηματιστούν, τα ακρυλικά μονομερή παίρνουν τη μορφή γαλακτώματος και μετά πολυμερίζονται σαν μικρές σταγόνες σε μια συνεχή υδατική φάση. Οι σταγόνες σταθεροποιούνται με επιφανειακά ενεργές ουσίες (surfactants) και συνήθως δε χρησιμοποιείται καθόλου διαλύτης. Προκειμένου να επιτευχθούν

καλύτερες φυσικές ιδιότητες, απαιτείται γενικότερα μεγαλύτερο μοριακό βάρος σε σχέση με τις ακρυλικές ρητίνες (100.000 έως 1.000.000 για ένα γαλακτώμα και 75.000 έως 100.000 για ένα πολυμερές διαλύματος.) Η ικανότητα ενός γαλακτώματος να σχηματίζει φιλμ και να συνδέεται με το πιγμέντο βελτιώνεται όσο μικραίνει το μέγεθος των σωματιδίων. Αρχικά τα ακρυλικά γαλακτώματα χρησιμοποιήθηκαν κυρίως σαν διακοσμητικές επικαλύψεις παρά για αντίσταση στη διάβρωση. Η τάση σήμερα είναι να αντικαταστήσουν τα συστήματα οργανικού διαλύτη λόγω της απαίτησης για μείωση των πτητικών που προέρχονται από οργανικούς διαλύτες.

Τα ακρυλικά γαλακτώματα εφαρμόζονται:

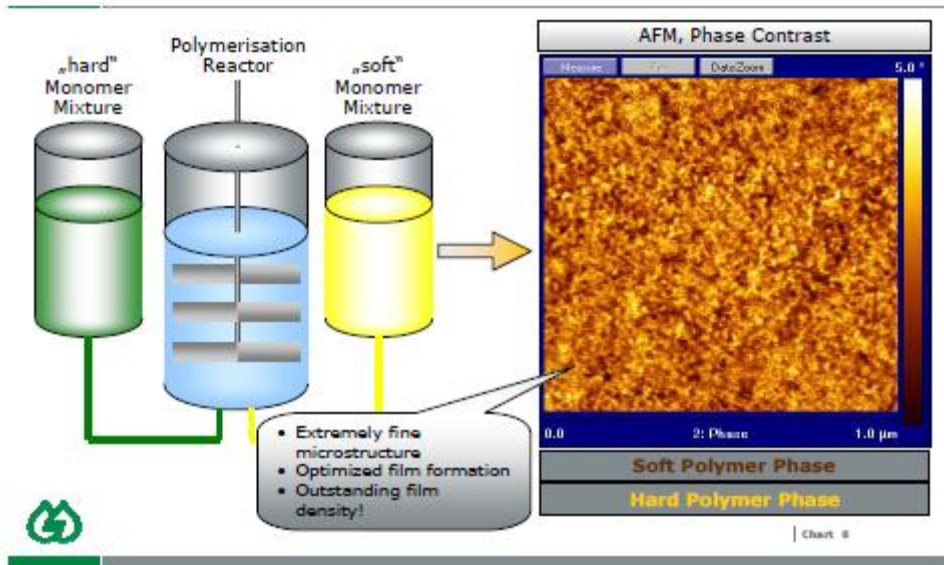
α) σε αρχιτεκτονικές επικαλύψεις (architectural coatings):τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι η μειωμένη οσμή, η καλύτερη ποιότητα του αέρα, η ασφάλεια σε αντίθεση με τις λαδομπογιές. Επίσης μπορούν να εφαρμοστούν με καλά αποτελέσματα ακόμα και σε μέτριας ποιότητας υποστρώματα. Τέλος, όσον αφορά στη μακροχρόνια απόδοση και προστασία,σε πολλές εφαρμογές υπερτερούν έναντι των λαδομπογιών. Ειδικότερα για κατασκευές που εκτίθενται σε έντονες καιρικές συνθήκες, έχουν εξαιρετική απόδοση καθώς δεν απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία και εμφανίζουν μεγάλη αντίσταση στην υδρόλυση.

β) επικαλύψεις συντήρησης:χρησιμοποιούνται κυρίως για προστασία από τη διάβρωση μεταλλικών επιφανειών, όπως γέφυρες, δεξαμενές αποθήκευσης και άλλες βιομηχανικές κατασκευές που εκτίθενται σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον. Τα ακρυλικά γαλακτώματα, σε αντίθεση με τα αλκυδικά χρώματα, δεν συνεχίζουν να σκληραίνουν μετά την ξήρανση του φιλμ (υμένα) του χρώματος και παραμένουν εύκαμπτα ώστε να διαστέλλονται και να συστέλλονται ταυτόχρονα με το υπόστρωμα. Με αυτό τον τρόπο προστατεύεται πιο αποτελεσματικά το μέταλλο [34, 46].

3.3.1.2.1 Οδηγίες διαμόρφωσης

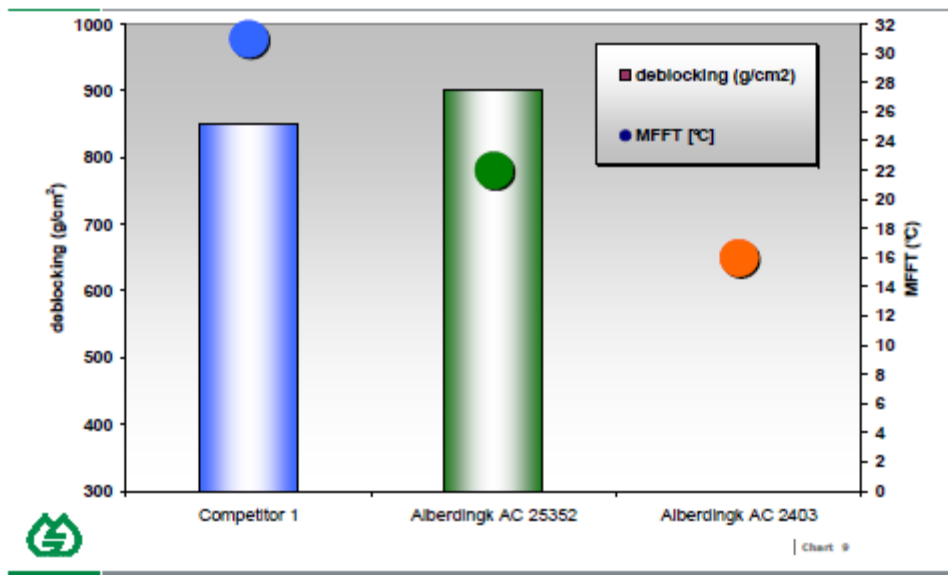
Οι διασπορείς πολλαπλών φάσεων περιλαμβάνουν πολυμερικά σωματίδια, όπου το καθένα αποτελείται από τουλάχιστον δύο διαφορετικά πολυμερή. Τα δύο πολυμερή, για παράδειγμα κατασκευάζονται γενικά με δύο το πολύ διαφορετικά επίπεδα T_g (ένα μαλακό / έναν σκληρό). Η μαλακή φάση εκείνων των πολυφασικών γαλακτωμάτων θα σχηματίσουν ένα φιλμ σε θερμοκρασία δωματίου και θα

ενεργούν ως η φόρμα της ταινίας.

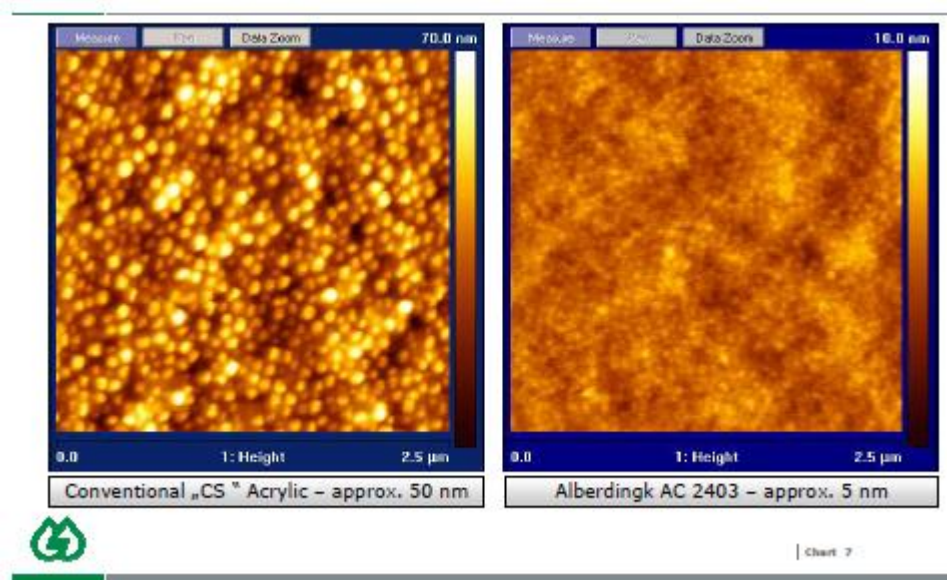


Σχήμα 3.7: Διαμόρφωση των διασπορών πολλαπλών φάσεων

Η σκληρή φάση πολυμερούς δεν θα σχηματίσει ταινία σε θερμοκρασία δωματίου ούτε ταινία σε υψηλότερη θερμοκρασία και αυτό οφείλεται στο ότι η T_g είναι υψηλότερη από 50 °C. Ο λόγος του σχεδιασμού αυτής της υψηλής T_g υλικού είναι ότι θα λειτουργήσει ως ένα μη κολλητικό κενό για να παρέχει συγκράτηση, καθώς και αύξηση μηχανικής και χημικής αντοχής.



Σχήμα 3.8: Συγκριτικό διάγραμμα τριών διασπορών πολλαπλών φάσεων ως προς την συγκράτηση



Σχήμα 3.9: Συγκριτικά Film ως προς την μορφολογία, την τραχύτητα, την πυκνότητα

3.3.2 Διαλύτες (Solvents) [19,22,28,30,32]

Οι διαλύτες χρησιμοποιούνται με σκοπό τη μείωση του ιξώδους της συνδετικής ουσίας, όταν η ουσία αυτή είναι υψηλού ιξώδους και έτσι επιτρέπουν την εφαρμογή

του χρώματος σε υγρή κατάσταση. Συγχρόνως βοηθούν στη δημιουργία του υμένα του επιστρώματος με την εξάτμισή τους. Τα περισσότερα οργανικά επιστρώματα περιλαμβάνουν μίγμα διαλυτών αντί μόνο ενός διαλύτη. Η επιλογή του διαλύτη επηρεάζει το ιξώδες, τις ρεολογικές ιδιότητες, την ταχύτητα ξήρανσης και τη στιλπνότητα του επιστρώματος. Δεν υπάρχει ένας ιδανικός διαλύτης για όλα τα οργανικά επιστρώματα αλλά και για κάθε σύστημα ο ιδανικός διαλύτης είναι διαφορετικός. Κακή επιλογή διαλύτη οδηγεί σε μειωμένη πρόσφυση και σε προβληματική σκλήρυνση.

Οι διαλύτες μπορεί να είναι *αλειφατικοί υδρογονάνθρακες* (π.χ. νάφθα), *αρωματικοί υδρογονάνθρακες* (π.χ. τολουόλιο, ξυλόλιο), *κετόνες* (π.χ. ακετόνη, μεθυλ-αιθυλ-κετόνη, μεθυλ-ισοβουτυλοκετόνη), *εστέρες* (π.χ. αιθυλεστέρας, οξικός αμυλεστέρας), *αλκοόλες* (π.χ. μεθανόλη, προπανάλη, ισοπροπανάλη, κυκλοεξανόλη) ή *νερό*. Η ακετόνη είναι ο διαλύτης που χρησιμοποιείται περισσότερο μόνος του ή σε συνδυασμό με αλκοόλες (ισοβουτυλική αλκόλη), αρωματικούς υδρογονάνθρακες (τολουόλιο, ξυλόλιο) ή εστέρες (n- βουτελεστέρας).

Σήμερα μεγάλο μέρος των οργανικών επικαλύψεων αποτελούνται από συστήματα υψηλής συγκέντρωσης στερεών και συνήθως επιλέγονται συστήματα που περιέχουν περισσότερο από 0,454 kg πολυμερούς ανά 0,454 kg διαλύτη. Η χρησιμοποίηση του νερού σαν μέσο διασποράς επιτρέπει την αποφυγή προβλημάτων ρύπανσης από την εξάτμιση του διαλύτη. Επιπλέον τα υδατικά χρώματα παρουσιάζουν γρήγορη ξήρανση, ικανοποιητική αντοχή στις φθορές και διατήρηση της απόχρωσης για μεγάλο χρονικό διάστημα. Όμως μειονεκτούν ως προς τα άλλα χρώματα στη ροή, στην κατεργασιμότητα, στην αντίσταση σε υγρασία και στις μηχανικές ιδιότητες.

Συνήθως στο διαλυτικό προστίθεται αραιωτικό (thinners), όπως το νέφτι και η κηροζίνη για να ρυθμιστεί η επιφανειακή τάση του διαλύματος και η διεπιφανειακή τάση μετάλλου-χρώματος ώστε να προκύψουν συνθήκες καλύτερης εξάπλωσης του χρώματος. Τα αραιωτικά πρέπει να είναι αναμίξιμα τόσο με το διαλύτη όσο και με το συνδετικό μέσο και να είναι περισσότερο πτητικά από τον πραγματικό διαλύτη. Διαλύτης και αραιωτικό επιτυγχάνουν ικανοποιητικό βαθμό διασποράς των χρωστικών, πληρωτικών και άλλων μέσων στο συνδετικό υλικό. Συνεπώς επιτυγχάνεται υψηλός

βαθμός κατεργασιμότητας (brushability) κατά την εφαρμογή του υγρού χρώματος και ελέγχονται αποτελεσματικά οι διαδικασίες ξήρανσης και θερμοσκλήρυνσης του χρώματος.

Σύμφωνα με τη σύγχρονη τάση για προστασία του περιβάλλοντος έχουν εκδοθεί οδηγίες, με τις οποίες επιβάλλεται η παραγωγή χρωμάτων με χαμηλή περιεκτικότητα σε πτητικές οργανικές ενώσεις (volatile organic compounds, VOCs). Τα VOCs είναι πτητικά οργανικά συστατικά με αρκετά υψηλή τάση ατμών (vapor pressure) υπό κανονικές συνθήκες ώστε να εξατμίζονται και να εισέρχονται στην ατμόσφαιρα (αλδεύδες, κετόνες και αρκετοί Η/С ανήκουν στα VOCs). Οι διαλύτες, σαν VOCs, μπορεί να προκαλέσουν τη δημιουργία όζοντος, γιατί στην τροπόσφαιρα οι εκπομπές VOCs αντιδρούν υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός και παρουσία νιτρικών οξέων μετατρέπουν το οξυγόνο σε όζον. Η παγκόσμια οργάνωση Υγείας (World Health Organisation) έχει θέσει ως όριο στην Ευρώπη για το όζον μέσο όρο των μετρήσεων τα 120μg/m³ για οκτώ ώρες αλλά πολύ συχνά αναφέρονται υψηλότερες τιμές. Επομένως είναι φανερό ότι οι βιομηχανίες χρωμάτων πρέπει προκειμένου να συμμορφωθούν με τους κανονισμούς της Ε.Ε να προσανατολιστούν σε διαλύτες περισσότερο φιλικούς με το περιβάλλον, όπως είναι τα υδατικά χρώματα διασποράς που έχουν μικρό ποσοστό VOC.

Πίνακας 3.6 : Όρια των διαλυτών στα μίγματα (% του όγκου του ολικού διαλύτη) [19]

5%	8%	20%
Η/С, αλκοόλες, αλδεύδες, εστέρες, αιθέρες ή κετόνες	Αρωματικοί Η/С	Αιθυλοβενζένιο, διακλαδισμένες κετόνες, τολουόλιο ή τριχλωροαιθάνιο

3.3.3 Πιγμέντα (Pigments) [19,28,30,33]

Τα πιγμέντα, ή αλλιώς χρωστικές ουσίες, είναι ξηρές σκόνες, αδιάλυτες στο συνδετικό και διασπείρονται σε αυτό με μια τεχνική αλέσματος. Προέρχονται από

φυσικά μεταλλεύματα ή από οργανικές ενώσεις, και συνηθέστερα από μεταλλικά οξείδια.

Χρησιμοποιούνται κυρίως για τη βελτίωση των αντιδιαβρωτικών και των μηχανικών ιδιοτήτων, καθώς και της εμφάνισης του επιστρώματος. Αυτά δίνουν το χρώμα, την καλυπτικότητα και την γεμιστικότητα (ικανότητα να καλύπτουν κοιλότητες της επιφάνειας που βάφεται). Επίσης αυξάνουν τον χρόνο ζωής του χρώματος. Αυτό οφείλεται στην απορρόφηση ή αντανάκλαση της υπεριώδους ακτινοβολίας και την μετατροπή της σε έναν παράγοντα αβλαβή.

Τα πιγμέντα βρίσκονται συνήθως σε μορφή λεπτής σκόνης (με μέγεθος κόκκων συνήθως από 1-10μm) χωρίς όμως να αποκλείεται και άλλη μορφή όπως φυλλίδια. Υπάρχουν και τα διεσπαρμένα πιγμέντα που μπορεί να είναι ανόργανα ή οργανικά αλλά αντί να είναι μόνα τους σε μορφή σκόνης είναι διεσπαρμένα μέσα σε ένα άλλο υλικό.

Στη βιβλιογραφία απαντώνται διάφοροι τρόποι κατάταξης των πιγμένων :

✓ **Λευκά πιγμέντα (White pigments) :**

π.χ. TiO_2

✓ **Μαύρα πιγμέντα (Black pigments) :**

π.χ. carbon blacks, iron oxide blacks (Fe_3O_4)

✓ **Έγχρωμα οργανικά πιγμέντα (Colored organic pigments) :**

π.χ. κόκκινα (metallized azo reds, lithol reds), μπλε (copper pthalocyanine blue), κίτρινα (monoarylide yellows, heterocyclic yellows) κ.ά.

✓ **Ανόργανα έγχρωμα πιγμέντα (Inorganic Colored pigments) :**

π.χ. κόκκινα (οξειδίου του σιδήρου), πορτοκαλί ($PbCrO_4$. χ $PbMoO_4$. γ $PbSO_4$: molybdate orange), κίτρινα (chrome yellow : $PbCrO_4$. χ $PbSO_4$, cadmium sulfide yellow : CdS) κ.ά.

✓ **Κεραμικά πιγμέντα (Ceramic pigments) :**

π.χ. $(Ti,Ni,Sb)O_2$

✓ **Πληρωτικά πιγμέντα (Extender pigments) :**

π.χ. καολίνης, τάλκης, SiO_2 , μίκα (mica : $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

✓ **Μεταλλικά πιγμέντα (Metallic pigments) :**

π.χ. αλουμινίου, ψευδαργύρου, ανοξειδωτου σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα σύμφωνα με έρευνες προέκυψε ότι το καλύτερο αποτέλεσμα όσο αναφορά την διάβρωση προέκυψε όταν χρησιμοποιήθηκαν στην σύσταση του πιγμέντου σκόνη αλουμινίου ή ψευδαργύρου με λόγο PVC 10%. Επίσης η αντιδιαβρωτική ιδιότητα ενισχύθηκε με την αύξηση της σκόνης ψευδαργύρου στην συγκέντρωση με εύρος τιμών 10-30% του λόγου PVC.[59]

✓ **Πιγμέντα περλέ (Pearlescent pigments) :**

π.χ. γουανίνη, επικαλύψεις TiO_2 και Fe_3O_4 σε μίκα

✓ **Ανόργανα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα (Inorganic Anti-corrosive pigments) :**

Αυξάνουν τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του χρώματος και ανάλογα με τον τρόπο που προστατεύουν διακρίνονται σε:

✓ **Πιγμέντα παθητικοποίησης**

Δημιουργούν ή σταθεροποιούν ένα επιφανειακό προστατευτικό επίστρωμα. Τα πιγμέντα αυτά (π.χ χρωμικά και φωσφορικά) έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν με οξείδωση ή άλλες χημικές αντιδράσεις, ένα λεπτό παθητικό στρώμα το οποίο εμποδίζει την δημιουργία ηλεκτροχημικών κελιών και συνεπώς τον σχηματισμό σκουριάς. Τα πιγμέντα μολύβδου και σκόνης ψευδαργύρου είναι αυτά που χρησιμοποιούνται κυρίως για παθητικοποίηση. Επίσης, τα πιγμέντα αυτά αποτελούν «εγγύηση» για την καλή πρόσφυση των επιστρωμάτων. Με την παρουσία των πιγμένων αυτών εμποδίζεται η δημιουργία φλукταινών λόγω ώσμωσης.

✓ **Πιγμέντα ιοντοεναλλαγής**

Τα πιγμέντα αυτά δεσμεύουν διαβρωτικά ιόντα όπως π.χ. Cl^- , SO_4^{2-} με μία δράση ανταλλαγής με το πιγμέντο και απελευθερώνουν άλλα ιόντα που αρχικά περιλαμβάνονται στη δομή τους και μπορούν να δράσουν ως αναστολείς.

✓ **Πιγμέντα αποκλεισμού**

Τα πιγμέντα αυτά παρέχουν ιόντα ή μόρια που μπορούν να ροφηθούν στην μεταλλική επιφάνεια παρεμποδίζοντας τη διείσδυση των διαβρωτικών παραγόντων του περιβάλλοντος προς την μεταλλική επιφάνεια.

Μερικά από τα κοινότερα ανόργανα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα είναι:

- **Βορικά** : *barium metaborate* ($\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), *zinc borate*

- **Χρωμικά** : *χρωμικός ψευδάργυρος-κάλιο* ($4\text{ZnO} \cdot 6\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), *χρωμικό στρόντιο* (SrCrO_4)

- **Μολύβδου** : *κόκκινος μόλυβδος-μίνιο* (*red lead* : Pb_3O_4) : έχει καταργηθεί λόγω αυξημένης τοξικότητας

- **Μολυβδενίου** : *basic zinc molybdate*, *basic calcium zinc molybdate*

-**Φωσφορικά** : **i)** *φωσφορικός ψευδάργυρος* ($\text{Zn}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), **ii)** *τροποποιημένος φωσφορικός ψευδάργυρος* (*modified zinc phosphates*) : *aluminium zinc phosphate*, *basic zinc phosphate hydrate*, *basic zinc molybdenum phosphate*, **iii)** *aluminium triphosphate*

- **Πυριτικά (Silicates)** : **i)** *calcium borosilicate*, **ii)** *phosphosilicates: calcium barium phosphosilicate, calcium strontium (zinc) phosphosilicate*

- **Μικτά αντιδιαβρωτικά πιγμέντα** : *πιγμέντα ιοντοεναλλαγής* (π.χ. *calcium exchanged silica*), *ZnO*

- **Πιγμέντα-φράγματα (barrier pigments)** : *φυλλίδια αλουμινίου* (*aluminium flakes*), *φυλλίδια σιδήρου* (*steel flakes*)

3.3.3.1 Σύγκριση ανόργανων-οργανικών πιγμέντων

Τα ανόργανα πιγμέντα παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της υψηλής αντοχής στην ηλιακή ακτινοβολία και σε επιδράσεις της ατμόσφαιρας (υγρασία, οξυγόνο). Είναι γνωστό ότι χρώματα με ανόργανα πιγμέντα έχουν σταθερότητα απόχρωσης για μεγάλα χρονικά διαστήματα αλλά και προστατεύουν τη ρητίνη του χρώματος από την ηλιακή ακτινοβολία. Τα οργανικά πιγμέντα δεν έχουν τόσο μεγάλη αντοχή. Σε αντιστάθμισμα όμως επιτυγχάνουν αποχρώσεις που δεν μπορούν να επιτευχθούν με ανόργανα πιγμέντα π.χ. το κόκκινο της φωτιάς.

3.3.3.2 Ποσότητα πιγμένων σε ένα οργανικό επίστρωμα (PVC)

Το ποσό ενός πιγμένου που χρησιμοποιείται σε ένα χρώμα καθορίζεται από:

- την ένταση (intensity) και την χρωστική δύναμη (tinctorial strength)
- την απαιτούμενη αδιαφάνεια
- την απαιτούμενη λάμψη
- την ανθεκτικότητα (durability)

χρησιμοποιείται είτε η συγκέντρωση όγκου του πιγμένου (PVC) είτε η αναλογία πιγμένου- συνδετικού (P : B). Το PVC είναι ο λόγος του όγκου του πιγμένου προς τον ολικό όγκο των μη πτητικών συστατικών μιας επικάλυψης.

$$PVC = \left[\frac{\text{Όγκος - Πιγμένου}}{\text{Όγκος - Πιγμένου} + \text{Όγκος - Στερεών} - \text{Συνδετικού}} \right] [100\%]$$

Είναι μάλλον ο σημαντικότερος παράγοντας συνταγολόγησης που πρέπει να ληφθεί υπόψη όταν επιλέγονται αντιδιαβρωτικά πιγμέντα και ιδιαίτερα όταν απαιτούνται δύο ή περισσότεροι αναστολείς για μία δεδομένη εφαρμογή. Υπάρχει ένα κρίσιμο σημείο (ή ένα εύρος τιμών του PVC) που αντιστοιχεί στην βέλτιστη συμπεριφορά του πιγμένου. Αυτό το σημείο αντιστοιχεί στην πιο πυκνή διάταξη των μορίων του πιγμένου λαμβανομένου υπόψη του επιπέδου διασποράς του συστήματος. Είναι

δύσκολος ο υπολογισμός του αλλά πολύ σημαντικός για χρώματα που πρέπει να συνδυάζουν άριστη συμπεριφορά και ανθεκτικότητα.

3.3.3.3 Χρωμικά πιγμέντα

Μεταξύ των πιο αποτελεσματικών και ευρύτατα χρησιμοποιούμενων ανόργανων αντιδιαβρωτικών πιγμένων κατατάσσονται τα χρωμικά, που όμως πλέον χαρακτηρίζονται ως τοξικά ή/και καρκινογόνα.[8,48,19,49,50,38](Πίνακας 3.7)

Ο λόγος της ευρείας χρήσης τους είναι η εξαιρετική αναλογία κόστους/αποτελεσματικότητας που παρουσιάζουν.[48,49] Τα χρωμικά πιγμέντα καθώς και τα πιγμέντα κόκκινου μολύβδου ανήκουν στην κατηγορία των χημικά ενεργών πιγμένων. Τα χημικώς ενεργά πιγμέντα είναι διαλυτές ουσίες. Έτσι διαλύονται συνεχώς στο νερό το οποίο εισχωρεί μέσα στην επικάλυψη δημιουργώντας ένα διαλύμα αναστολέα που απλώνεται στην διεπιφάνεια επικάλυψης-μετάλλου.[48]

Ειδικότερα το CrO_4^{2-} είναι ένας οξειδοαναγωγικά ενεργός παθητικοποιητής της ανοδικής περιοχής με μηχανισμό ανεξάρτητο των παραμέτρων του περιβάλλοντος (O_2 , pH κλπ). Αντιθέτως όλα τα άλλα είδη των ανιονικών αναστολέων είναι οξειδοαναγωγικά ανενεργά και δρουν σύμφωνα με μηχανισμούς που εξαρτώνται από παραμέτρους του περιβάλλοντος, με συνέπεια να είναι λιγότερο αποτελεσματικά από τα χρωμικά.[50] Ο μηχανισμός δράσεως των χρωμικών πιγμένων ως παθητικοποιητών φαίνεται στο σχήμα 3.10. Τα πιγμέντα χρωμικού ψευδαργύρου εμφανίζουν ιδιότητες παθητικοποιητή και αναστολέα διάβρωσης που οφείλονται στους εξής λόγους:

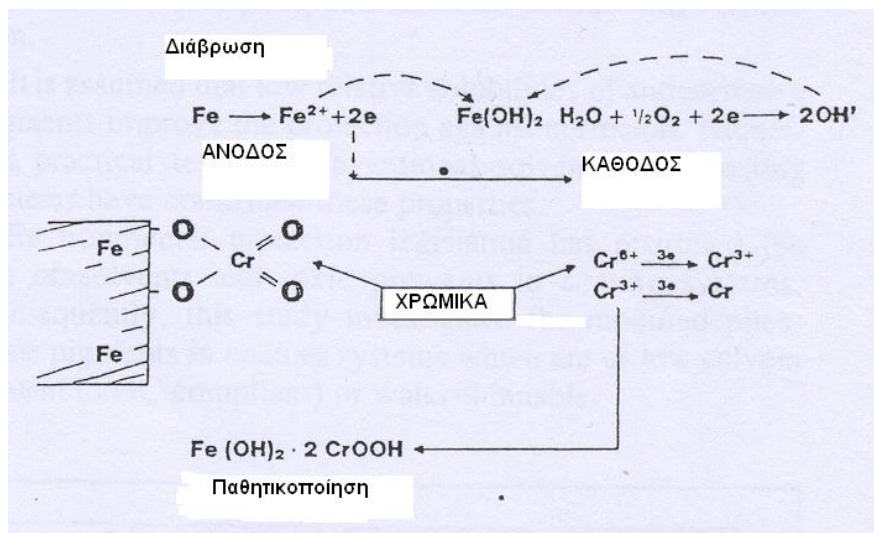
- στη δομή τους και στο μέγεθος διασποράς των σωματιδίων τους που επηρεάζουν το ποσοστό διασποράς και την πυκνότητα της διάταξης των μορίων του επιστρώματος,
- στο σχηματισμό παθητικών προστατευτικών στοιβάδων για παράδειγμα σύμπλοκα σιδήρου-χρωμίου
- στο φαινόμενο εξουδετέρωσης και σταθεροποίησης του pH του υδροξειδίου του ψευδαργύρου ως μέρος του χρωμικού καλίου-ψευδαργύρου και
- στο ποσοστό των υδατοδιαλυτών χρωμικών ιόντων που επιτρέπει την μείωση των καθοδικών περιοχών. Η αναγωγή των χρωμικών ιόντων από Cr^{+6} σε Cr^{+3} και Cr αποτρέπουν το σχηματισμό υδροξειδίου του σιδήρου. [51]

Συγκεκριμένα τα χρωμικά ιόντα δρουν στην ανοδική περιοχή με ένα πολύπλοκο μηχανισμό χημικών και ηλεκτροχημικών δράσεων, που οδηγεί σε παθητικά στρώματα: α) του τύπου $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CrOOH}$ και β) λόγω ρόφησης των ιόντων του Cr^{+6} . Στην

ανοδική περιοχή ο σίδηρος οξειδώνεται προς ιόντα σιδήρου, ενώ στην καθοδική περιοχή το Cr^{+6} ανάγεται προς Cr^{+3} , αναστάλλοντας την αναγωγή του οξυγόνου. Τα Cr^{+3} στην ανοδική περιοχή δημιουργούν στρώμα μικτών οξειδίων Cr^{+3} και Fe^{+2} .

Πίνακας 3.7 : Τοξικολογικά δεδομένα [52]

Πιγμέντα	Κόκκινου Μολύβδου(Red Lead)	Χρωμικού ψευδαργύρου	Χρωμικού στροντίου	Φωσφορικά (με ή χωρίς ψευδάργυρο)
Οξεία τοξικότητα LD50, rat, oral	>5000mg/kg	640mg/kg	3000mg/kg	>5000mg/kg
Χρόνια τοξικότητα	Τερατογένεση Κατ.1	Καρκινογόνα Κατ.1	Καρκινογόνα Κατ.2 (πιο επικίνδυνο από Κατ.1)	Δεν έχουν αναφερθεί συνέπειες



Σχήμα 3.10 : Διάβρωση του σιδήρου και η επίδραση της παθητικοποίησης της επιφάνειάς του από τη δράση των χρωμικών πιγμέντων [51]

3.3.3.4 Οικολογικά πιγμέντα

- ✓ **Πιγμέντα φωσφορικού ψευδαργύρου και τροποποιημένου φωσφορικού ψευδαργύρου(zinc-phosphate, modified zinc phosphate)**

Ο φωσφορικός ψευδάργυρος ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 - 4H_2O$) ήταν το πρώτο και σημαντικότερο εναλλακτικό 'πράσινο' φωσφορικό πιγμέντο που χρησιμοποιήθηκε.[50]

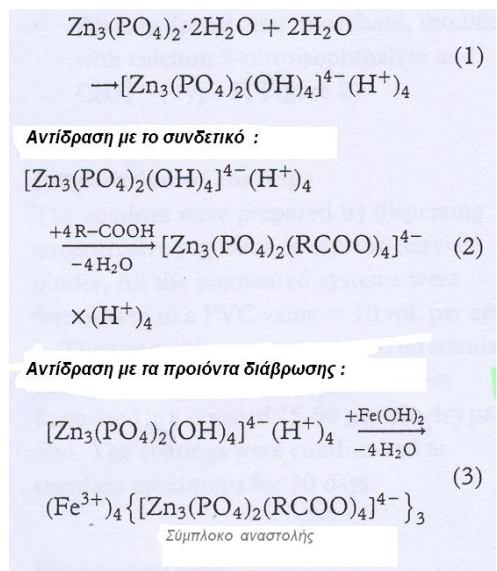
Τα πιγμέντα αυτά παρουσιάζουν τα εξής πλεονεκτήματα:

- Είναι περίπου 50 φορές λιγότερο τοξικά από τα χρωμικά[48]
- Η εφαρμογή τους είναι αρκετά εύκολη[48,53]
- Έχουν χαμηλό κόστος[48,53]
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν με όλους τους τύπους των συνδετικών μέσων (π.χ. ακρυλικές ρητίνες και εποξειδικές ρητίνες, ρητίνες πολυβουταδιενίου) βελτιώνοντας τόσο την ξήρανση όσο και την πρόσφυση στο μεταλλικό υπόστρωμα[54,55]
- Παρουσιάζουν καλή συμβατότητα με διάφορους οργανικούς διαλύτες[50]
- Η αντίσταση στην διάβρωση του χρώματος αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας σκόνης ψευδαργύρου στον λόγο όγκου PVC για τον οποίο γίνεται λόγος παραπάνω.[59]

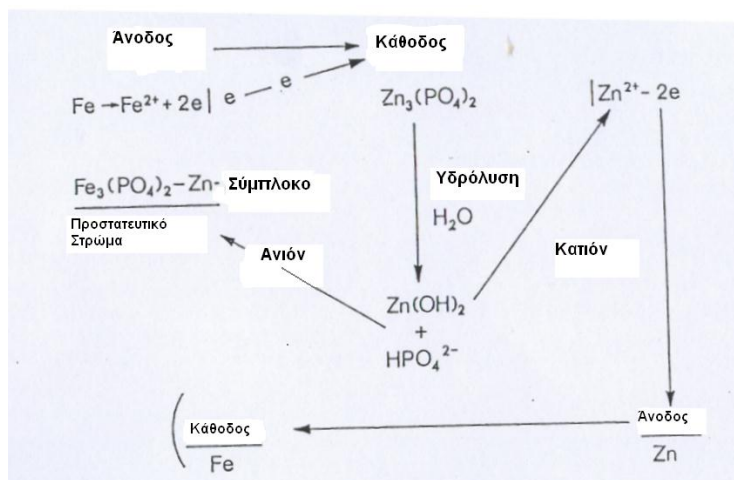
Η προστατευτική δράση του φωσφορικού ψευδαργύρου δεν έχει πλήρως εξηγηθεί. Υποστηρίζεται ότι είναι αποτέλεσμα συνδυασμού φωσφάτωσης του μεταλλικού υποστρώματος και σχηματισμού συμπλόκων ενώσεων με τα συστατικά του συνδετικού μέσου. Στην περίπτωση συνδετικού που περιέχει καρβοξυλικές ομάδες μπορεί να αναφερθεί και η αντίδραση του με το συνδετικό. (Σχήμα 3.11) Τέτοια συνδετικά μπορεί να είναι υδατικά αιωρήματα συμπολυμερούς στυρενίου-acrylate ακρυλικού ή μεθακρυλικού οξέος (aqueous styrene-acrylate copolymer dispersions) . Το σύμπλοκο οξύ που προκύπτει από την αντίδραση (2) αντιδρά στη συνέχεια με τα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου (αντίδραση 3), ο οποίος προστατεύεται από την επικάλυψη. Στη διεπιφάνεια επικάλυψης-μετάλλου καθιζάνει το σύμπλοκο αναστολής το οποίο καταλαμβάνει τη μεταλλική επιφάνεια, αυξάνει την πρόσφυση της επικάλυψης και αποτρέπει το σχηματισμό $Fe(OH)_2$.

Σύμφωνα με άλλους ερευνητές η αντιδιαβρωτική του ικανότητα οφείλεται σε ένα προστατευτικό στρώμα συμπλόκου $Fe_3(PO_4)_2 - Zn$ που σχηματίζεται από υδρόλυση, όταν υγρασία διεισδύει στο στρώμα της επικάλυψης (Σχήμα 3.12) [50,38,55]. Κατά άλλους ο φωσφορικός ψευδάργυρος θεωρείται ότι αναστέλλει τη διάβρωση με τρεις τρόπους: i) διαμέσου της προσφοράς φωσφορικών ιόντων, ii) με το σχηματισμό προστατευτικού ανοδικού στρώματος ή iii) με το σχηματισμό αντιδιαβρωτικών

ενώσεων παρουσία κάποιων ελαιορητινικών φορέων[19]. Πιο πρόσφατες μελέτες επιβεβαίωσαν την παρουσία ενός στρώματος οξυυδροξειδίου στην επιφάνεια του χάλυβα [Zubielewicz & Gnot 2004]. Ο μηχανισμός προστασίας θα μπορούσε επίσης να συμπεριλάβει την πόλωση των καθοδικών περιοχών λόγω καθίζησης ελάχιστα διαλυτών αλάτων στο μεταλλικό υπόστρωμα [50].



Σχήμα 3.11 : Αντίδραση του ορθοφωσφορικού ψευδαργύρου με συνδετικό που περιέχει καρβοξυλομάδες [55]



Σχήμα 3.12 : Προτεινόμενος μηχανισμός προστασίας των πιγμέντων φωσφορικού ψευδαργύρου [56,57]

Ως μειονέκτημα του φωσφορικού ψευδαργύρου μπορεί να θεωρηθεί το ότι παρουσιάζει μεγαλύτερη διαλυτότητα σε όξινα μέσα και επομένως είναι πιο δραστικό

σε χαμηλά pH. Πέρα από αυτό, η μικρή διαλυτότητα και η αδρή κρυσταλλικότητα του δε βοηθούν στη δημιουργία ενός αποτελεσματικού αντιδιαβρωτικού στρώματος[50,53,55]. Επιπρόσθετα μπορεί να εμφανίσει διαφορετικό μηχανισμό προστασίας σε επικαλύψεις που περιέχουν νερό και σε άλλες που περιέχουν οργανικούς διαλύτες[55].

Για να ξεπεραστεί η δυσκολία της διαλυτότητας και της κρυσταλλικότητας έχει προταθεί ο συνδυασμός του φωσφορικού ψευδαργύρου με άλλα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα (συμπεριλαμβανομένων των χρωμικών) όπως και η χρήση τροποποιημένου φωσφορικού ψευδαργύρου[50,38]. Με κατάλληλες τροποποιήσεις αναπτύχθηκε μια δεύτερη γενιά φωσφορικών πιγμένων και σχεδιάστηκαν πιγμέντα για εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας με αλλαγή του ορθοφωσφορικού ανιόντος με τριφωσφορικό ανιόν. Οι έρευνες συνεχίζονται για βελτίωση : α) της αποδοτικότητας του, με συνδυασμό διαφόρων φωσφορικών ενώσεων ή με προσθήκη άλλων ενώσεων όπως το οξείδιο του ψευδαργύρου ή ο βορικός ψευδάργυρος και β) της δραστηριότητας του, με μείωση του μεγέθους των κόκκων σε επίπεδο μερικών μm (micronised)[50]. Πρόσφατες εκτιμήσεις συνιστούν μέγιστη ποσότητα του φωσφορικού ψευδαργύρου στο ξηρό φιλμ 20% κ.ό με δεδομένο μέγεθος κόκκων για μέτρια έκθεση σε πραγματικές συνθήκες. Όταν το μέγεθος διασποράς των σωματιδίων βελτιστοποιείται, το ποσοστό αυτό μπορεί να μειωθεί στο 10% κ.ό και το επικαλυμμένο μέταλλο μπορεί να έχει καλύτερη συμπεριφορά σε πιο έντονες συνθήκες έκθεσης[53]. Μερικά από τα πιο σημαντικά μέλη της δεύτερης γενιάς φωσφορικών πιγμένων είναι το φωσφορικό χρώμιο ($\text{CrPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), το τριφωσφορικό αλουμίνιο, το φωσφορικό ασβέστιο μαγνήσιο, το φωσφορικό βάριο, ο φωσφορικός αλουμινο-ψευδάργυρος.[50]

Οι προσπάθειες για αύξηση της αντιδιαβρωτικής αποτελεσματικότητας του ορθοφωσφορικού ψευδαργύρου ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) οδήγησαν σε τροποποιήσεις τόσο των ανιονικών όσο και των κατιονικών τμημάτων του μορίου. Η τροποποιημένη μορφή χαρακτηρίζεται από την παρουσία διπλών ορθοφωσφορικών αλάτων στα οποία τα κατιόντα είναι ο ψευδάργυρος. Αυτό αφορά αρχικά τους συνδυασμούς Zn-Al και Zn-Ca αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και συνδυασμοί όπως Zn-K, Zn-Fe, Zn-Ca-Sr ή Ba-Ca και Sr-Ca. Στο ανιονικό μέρος είναι δυνατό να συνδυαστεί το φωσφορικό ανιόν με ακόμα μεγαλύτερης αντιδιαβρωτικής αποτελεσματικότητας ανιόντα, όπως πυρίτιο (π.χ. φωσφοπυριτικά ψευδαργύρου-στροντίου (zinc strontium phosphosilicate), φωσφοπυριτικά ψευδαργύρου-ασβεστίου (calcium strontium zinc phosphosilicate), φωσφοπυριτικά ασβαστίου-βαρίου (calcium barium phosphosilicate)), μολυβδένιο (zinc phosphomolybdate) ή βόριο.[58] Άλλη δυνατότητα βελτίωσης της αντιδιαβρωτικής προστασίας, περιλαμβάνει την

επιφανειακή κατεργασία των μορίων του πιγμέντου ή το σχηματισμό ομογενούς μίγματος με ένα οργανικό αναστολέα διάβρωσης (organic modified). Συνήθως για αυτό το σκοπό χρησιμοποιούνται οργανικοί αναστολείς που έχουν σαν βάση τους άλατα ψευδαργύρου ή ασβεστίου του 5-νιτροισοφθαλικού οξέος (π.χ. hydrated zinc phosphate, modified with calcium 5-nitroisophthalate). Ο συνδυασμός ανόργανου αντιδιαβρωτικού πιγμέντου με οργανικό αναστολέα αποβλέπει στην εξασφάλιση της αντιδιαβρωτικής δράσης της επικάλυψης στα αρχικά στάδια της προσφερόμενης αναστολής της διάβρωσης. Οι ανόργανοι αντιδιαβρωτικοί αναστολείς δρουν πιο αργά κατά την αναστολή της διάβρωσης αλλά έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής σε σχέση με τους οργανικούς που εξαντλούνται γρήγορα [55].

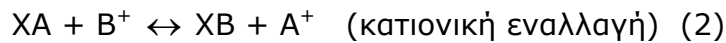
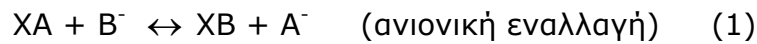
Ο φωσφορικός ψευδάργυρος έχει αξιόλογο καταγεγραμμένο ιστορικό αποτελεσματικής απόδοσης σε δοκιμές σε πραγματικές συνθήκες, αλλά η απόδοση του εκτιμάται ως χαμηλή σε δοκιμές αλατονέφωσης και άλλες επιταχυνόμενες δοκιμές [38,58]. Σύμφωνα με κάποιες μελέτες η φτωχή αυτή απόδοση μπορεί να οφείλεται στο αλατόνερο και στην υψηλή υγρασία, ενώ σύμφωνα με άλλους ερευνητές ο σχηματισμός του προστατευτικού στρώματος είναι πολύ αργός, με αποτέλεσμα να αρχίσει η διάβρωση του μετάλλου πριν την ολοκλήρωσή του. Από την άλλη πλευρά υπάρχουν και μελέτες που θεωρούν απολύτως έγκυρη την εκτίμηση της χρήσης διαφόρων τύπων φωσφορικών πιγμένων, αν και βασίζεται σε επιταχυνόμενες μεθόδους [51].

✓ **Πιγμέντα ιοεναλλαγής (ion- exchange pigments)[49,60-65]**

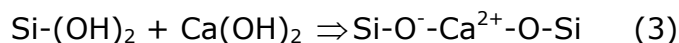
Όπως και τα χρωμικά πιγμέντα έτσι και τα πιγμέντα που περιέχουν ψευδάργυρο έχουν αποτελέσει αντικείμενο αυστηρών περιορισμών λόγω ανεπιθύμητων ιδιοτήτων. Οι αποδεκτές ποσότητες ψευδαργύρου στο πόσιμο νερό και στα απόβλητα αυξάνουν την ανησυχία για τις επικαλύψεις που περιέχουν πιγμέντα ψευδαργύρου. Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα που σχετίζεται με τη χρήση τέτοιων πιγμένων είναι το ποσοστό ψευδαργύρου στα μεταλλικά απόβλητα (iron scrap) όπου ο ψευδάργυρος προκαλεί προβλήματα κατά την επεξεργασία των υλικών αυτών στα χυτήρια[60].

Τα πιγμέντα ιοντοεναλλαγής (IEPs) όπως τα: calcium-exchanged silica (Ca/Si), Al-Zn-decavanadate hydrotalcite, cerium (calcium) cation exchanged bentonites αποτελούν μια πολύ ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση. Τα πιγμέντα αυτά είναι μεγάλης ειδικής επιφάνειας ανόργανα οξειδία που περιέχουν ιοντικούς αναστολείς διάβρωσης μέσω ιοντοεναλλαγής με τις υδροξυλομάδες της επιφάνειας. Τα οξειδία

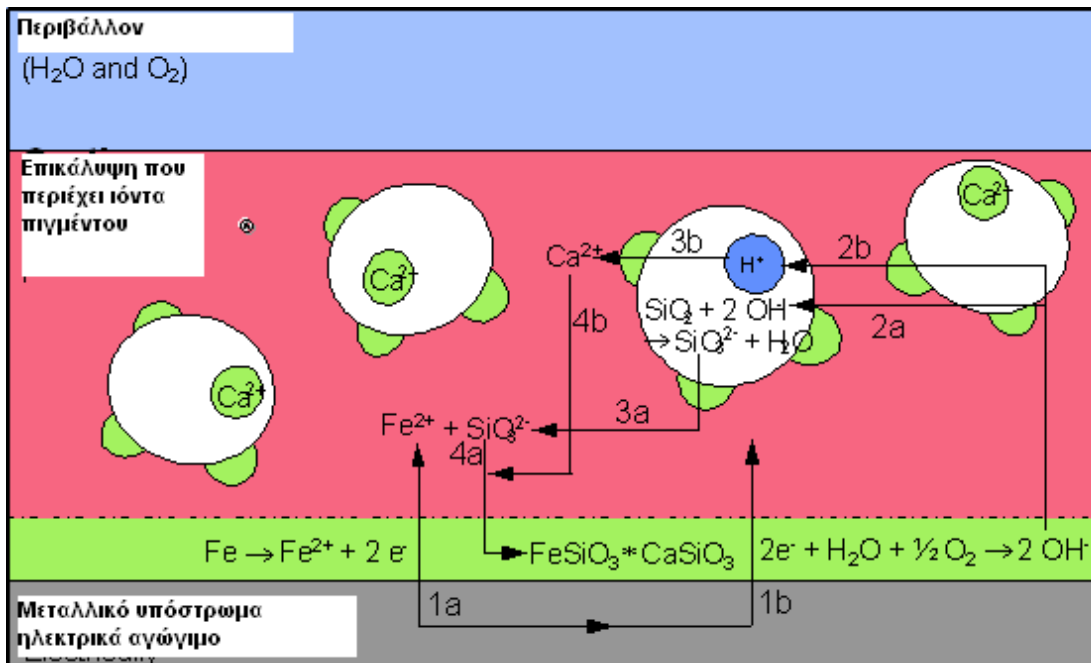
επιλέγονται για τις όξινες ή βασικές ιδιότητες τους ώστε να παρέχουν κατιοντικούς ή ανιοντικούς εναλλάκτες : π.χ. το SiO₂ χρησιμοποιείται σαν κατιοντική βάση και το Al₂O₃ σαν ανιονική βάση.



Το **πιγμέντο ιοεναλλαγής Ca/Si** δρα με εναλλαγή ιόντων μεταξύ υδροξειδίου του πυριτίου και υδροξειδίου του ασβεστίου.



Στην άμορφη μήτρα του SiO₂ το Si έχει εν μέρει αντικατασταθεί από Ca και έτσι πραγματοποιείται η εναλλαγή ιόντων που είναι κατιονική. Τα κατιόντα που διεισδύουν στο φιλμ του επιστρώματος απελευθερώνουν ασβέστιο από το πιγμέντο και ταυτόχρονα ακινητοποιούνται. Τα προβλήματα που προκύπτουν από ένα τέτοιο μηχανισμό είναι ότι οι αναστολές απελευθερώνονται μόνο όταν το επίστρωμα διαπερνάται από διαβρωτικά είδη και η ποσότητα που ελευθερώνεται εξαρτάται από τη δριμύτητα του περιβάλλοντος. Το ασβέστιο που απελευθερώνεται από την επιφάνεια του SiO₂, μετακινείται προς τη διεπιφάνεια της επικάλυψης-μετάλλου. Επάνω σε αυτή τη διεπιφάνεια δημιουργείται ένα ανόργανο στρώμα που είναι σε μεγάλο βαθμό αδιαπέραστο σε υγρασία ή/και ιόντα και επομένως εμποδίζει την εξέλιξη της διαβρωτικής αντίδρασης (Σχήμα 3.13). Σύμφωνα με τον Goldie η παρουσία αυτού του στρώματος έχει επιβεβαιωθεί από XRD φασματοσκοπία σε βαμμένα μεταλλικά δοκίμια που εκτέθηκαν σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα καθώς επίσης και από ηλεκτροχημικές μελέτες. Συνοψίζοντας, η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του πιγμέντου αυτού μπορεί να περιγραφεί μέσω δύο μηχανισμών: την εναλλαγή ιόντων ασβεστίου με κατιόντα (π.χ. H⁺, κλπ) που προέρχονται από το περιβάλλον και διευσδύουν στην επικάλυψη, εξουδετερώνοντας τις όξινες ουσίες και το σχηματισμό μιας προστατευτικής στοιβάδας πάνω στο μεταλλικό υπόστρωμα που αποτελείται από CaSiO₃ και FeSiO₃[49].



Σχήμα 3.13 : Προτεινόμενος μηχανισμός δράσης αντιδιαβρωτικού πιγμέντου ιοντοεναλλαγής Ca/Si[62]

Σύμφωνα με μελέτες το πιγμέντο Ca/Si συμπεριφέρεται καλύτερα σε περιβάλλον που δεν περιέχει χλωριόντα (δηλαδή η απόδοση του είναι αυξημένη στις δοκιμές SO₂ και στον κλιματιστικό θάλαμο) σε αντίθεση με το Al-Zn-decavanadate hydrotalcite (Al-Zn-δεκαβαναδικό υδροταλκίτη). Γενικότερα όμως τα πιγμέντα ιοεναλλαγής προσφέρουν μειωμένη αντιδιαβρωτική προστασία σε σχέση με τα πιγμέντα χρωμικού και φωσφορικού ψευδαργύρου[49]. Άλλη μελέτη υποστηρίζει ότι στο πιγμέντο Ca/Si, η συγκέντρωση του αναστολέα στο διαβρωτικό μέσο είναι πολύ μικρή. Ο υποθετικός μηχανισμός της δράσης του πιγμέντου αυτού θεωρεί μόνο χαμηλή διαλυτότητα του SiO₂ σε αλκαλικές συνθήκες. Η απουσία του φαινομένου παθητικοποίησης (δεν σχηματίζεται παθητική στοιβάδα) αυτού του πιγμέντου υποδεικνύει ότι όταν το pH είναι περίπου ουδέτερο ο χάλυβας δεν προστατεύεται επαρκώς. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από ηλεκτροχημικές δοκιμές έρχονται σε αντίθεση με το μηχανισμό προστασίας που αναφέρει η σχετική βιβλιογραφία[61].

3.3.4. Πληρωτικά Υλικά (Fillers)

Οι πληρωτικές ουσίες είναι φθηνές σκόνες που χρησιμοποιούνται για την ελάττωση του συνολικού κόστους παραγωγής του χρώματος συνεισφέροντας ταυτόχρονα στην

σταθερότητά του κατά την αποθήκευση του, στον έλεγχο ροής, στην μείωση της υδατοπερατότητας και στις μηχανικές του αντοχές.

3.3.5. Πρόσθετα (Additives) [27,28,34,35]

Τα πρόσθετα είναι βοηθητικές ουσίες, οι οποίες προστίθενται σε μικρές ποσότητες στα επιστρώματα, έτσι ώστε να δώσουν ορισμένες επιθυμητές ιδιότητες στο επίστρωμα. Χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν τη σταθερότητα των οργανικών επιστρωμάτων στα δοχεία, να αποτρέψουν την ιζηματοποίηση των πιγμέντων, να επιταχύνουν την ξήρανση, να εμποδίσουν την ανάπτυξη μυκήτων στο οργανικό επίστρωμα, να εξασφαλίσουν και να βελτιώσουν την πρόσφυση και την συνοχή μετά την εφαρμογή του οργανικού επιστρώματος, να σταθεροποιήσουν το ιξώδες και να προβάλλουν εμπόδιο στη δημιουργία κρούστας κατά την αποθήκευση των οργανικών επιστρωμάτων.

Διακρίνονται σε:

- *Ξηραντικά πρόσθετα* : Ρυθμίζουν το χρόνο στερεοποίησης μετά την εφαρμογή. Συνήθως είναι οργανικά άλατα κοβαλτίου, μαγγανίου ή μολύβδου.
- *Αντιοξειδωτικά πρόσθετα* : Χρησιμοποιούνται για την αποφυγή σχηματισμού πηγματος στα τοιχώματα των δοχείων φύλαξης και για να ελαττώσουν την οξείδωση της περίσσειας του χρώματος που στραγγίζει από τα αντικείμενα και ανακυκλώνεται.
- *Επιφανειακά ενεργά πρόσθετα* : Διευκολύνουν και διατηρούν την διασπορά των στερεών κατά την αποθήκευση, καθώς και την ομοιογένεια του μίγματος κατά την ξήρανση του χρώματος.
- *Παχυντές και παράγοντες αντικαθίζησης*: Επηρεάζουν τη ροή και ελαττώνουν την προς τα κάτω ροή του χρώματος αμέσως μετά την επικάλυψη, αποτρέποντας την ανομοιόμορφη κάλυψη του κάτω άκρου του αντικειμένου.
- *Διαμορφωτές επιστρώματος*: Επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της ροής προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη μέθοδος επίχρισης.

3.4 Κριτήρια επιλογής ενός συστήματος επικάλυψης

Τα κριτήρια επιλογής ενός συστήματος επικάλυψης είναι ανάλογα με :

- Τα χαρακτηριστικά του επιστρώματος:
 - Αντίσταση σε τριβή, σε δόνηση, σε πρόσκρουση
 - Ευκαμψία
 - Απόχρωση του χρώματος και στιλπνότητα
 - Χρόνος ξήρανσης του
 - Αντίσταση στη μούχλα
 - Γενική εμφάνιση
 - Αντίσταση στο νερό ή στα καύσιμα
 - Διαβρεξιμότητα

- Τη φύση του υποστρώματος στο οποίο επικαλύπτεται το επίστρωμα:
 - Ξύλο
 - Σίδηρο
 - Παλιό επίστρωμα κ.λ.π

- Τους περιβαλλοντικούς παράγοντες:
 - Θερμοκρασία
 - Υγρασία
 - Ηλιακή ακτινοβολία
 - Βιολογικά προβλήματα
 - Αντίσταση σε χημικά σε π.χ. οξέα, διαλύτες, άλατα, αλκάλια, κ.λ.π

- Το κόστος κύκλου ζωής του συστήματος επικάλυψης.

- Το κόστος εργασίας για την προκατεργασία της επιφάνειας, την εφαρμογή και την επιδιόρθωση του επιστρώματος.

3.5 Χαρακτηριστικά των επιστρωμάτων ως προς την ποιότητα της προστασίας [12,36]

Προκειμένου ένα επίστρωμα να προσφέρει την καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία απαιτείται να έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- Αντοχή στο νερό (water resistance).
- Αντοχή στο πέρασμα ιόντων (resistance to ionic passage)
- Αντίσταση στα χημικά (chemical resistance)
- Αντίσταση στην ώσμωση
- Κατάλληλη πρόσφυση (proper adhesion)
- Αντίσταση στην εκδορά (abrasion resistance)
- Δυνατότητα συστολής και έκτασης (ability to expand and contract)
- Αντίσταση στις κλιματολογικές συνθήκες (weather resistance)
- Αντίσταση στη σκόνη (resistance to Dirt pick up)
- Αντίσταση σε βιολογικούς παράγοντες, όπως είναι τα βακτήρια και οι μύκητες της μούχλας (resistance to bacteria and fungus)
- Ευχάριστη εξωτερική εμφάνιση κυρίως ως προς το χρώμα (pleasing appearance)
- Αντίσταση στο χρόνο (age resistance)
- Εύκολη εφαρμογή (easy application)

Για να έχει μεγάλο χρόνο ζωής ένα οργανικό επίστρωμα πρέπει :

- Η επιφάνεια που θα προστατευτεί να έχει καλό σχήμα.
- Το ελάχιστο πάχος του οργανικού επιστρώματος να είναι σύμφωνο με τις προδιαγραφές.
- Να επιλεγεί το κατάλληλο υλικό, που να είναι προστατευτικό αλλά και ανθεκτικό σε εξωτερικούς παράγοντες.

- Να εφαρμοστεί σωστά το οργανικό επίστρωμα.

3.6 Πολυστρωματικά συστήματα [1,14,15]

Η αύξηση του πάχους ενός επιστρώματος γενικά αυξάνει και την αντιδιαβρωτική του ικανότητα. Πολλές φορές όμως, η δράση μιας επικάλυψης δεν είναι ικανή να ανταπεξέλθει σε όλους τους διαβρωτικούς παράγοντες προστατεύοντας το υπόστρωμα. Επίσης, σε επικαλύψεις ενός στρώματος με μεγάλο πάχος εμφανίζονται αρκετές φορές φαινόμενα όπως ρωγμές λόγω εσωτερικών μηχανικών τάσεων.

Καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία επιτυγχάνεται με χρήση συστημάτων πολλαπλών επικαλύψεων.

Ένα πολυστρωματικό σύστημα επικάλυψης γενικά περιλαμβάνει τα εξής στρώματα:

- Το Αστάρι (primer): Εξασφαλίζει καλή πρόσφυση με τη μεταλλική επιφάνεια και επιπλέον παρέχει αντιδιαβρωτική προστασία μέσω των επιλεγέντων ανά περίπτωση αντιδιαβρωτικών πιγμέντων.
- Το Ενδιάμεσο στρώμα (intermediate coat): εφαρμόζεται μετά το αστάρι και απομονώνει το υπόστρωμα από το περιβάλλον προσδίδοντας μηχανική σταθερότητα.
- Το τελικό στρώμα (top coat): Προστατεύει τα προηγούμενα στρώματα από τους διαβρωτικούς παράγοντες του περιβάλλοντος π.χ. υγρασία, ηλιακή ακτινοβολία κ.λ.π. Ελέγχει ιδιότητες της επιφάνειας του χρώματος, όπως είναι η απόχρωση και η στιλπνότητα.

3.7 Εφαρμογή των επιστρωμάτων [1,8,14,16]

Η πιο κρίσιμη διαδικασία είναι ο καθαρισμός της επιφάνειας του μετάλλου από οργανικές και ανόργανες ουσίες πριν την εφαρμογή των επιστρωμάτων, με μηχανικές (π.χ. συρματοβουρτσα, αμμοβολή), θερμικές (π.χ. καμινέτο) και χημικές τεχνικές (π.χ.

κατεργασία με οξύ). Οι διάφορες κατεργασίες επαναλαμβάνονται μέχρις ότου επιτευχθεί απόλυτη καθαρότητα της μεταλλικής επιφάνειας και η εκάστοτε επιθυμητή τραχύτητα.

Οι μέθοδοι επικάλυψης με αντιδιαβρωτικά χρώματα μπορούν να ταξινομηθούν σε μεθόδους με ανακύκλωση του χρησιμοποιούμενου χρώματος όπου η περίσσεια του χρώματος επιστρέφεται στην αρχή της διαδικασίας και σε μεθόδους χωρίς ανακύκλωση όπου η περίσσεια αυτή χάνεται αφού το χρώμα χρησιμοποιείται μόνο μία φορά.

- Μέθοδοι με ανακύκλωση του χρώματος:
 - ✓ *Βύθιση του αντικειμένου σε ένα δοχείο που περιέχει χρώμα*
 - ✓ *Περιστροφική βύθιση (Roto-dip):* με αυτή τη διαδικασία, σώματα αυτοκινήτων καθαρίζονται, κατεργάζονται με φωσφορικά άλατα, επικαλύπτονται με χρώμα και φουρνίζονται σε γραμμή παραγωγής. Σε αυτό το σύστημα η ποσότητα του απαιτούμενου χρώματος είναι σημαντικά ελαττωμένη ενώ επιτυγχάνεται και πιο ομοιόμορφο πάχος επικάλυψης.
 - ✓ *Αργή βύθιση (Slow Dipping)*
 - ✓ *Κάλυψη με ροή (Flow Coating)*
 - ✓ *Κάλυψη σε μορφή κουρτίνας (Curtain Coating)*
 - ✓ *Ηλεκτροαπόθεση (Electrodeposition)*
 - ✓ *Ρευστοστερεά κλίνη (Fluidised Bed)*

- Μέθοδοι χωρίς ανακύκλωση του χρώματος :
 - ✓ *Απλό σύστημα ψεκασμού (spray) :* το χρώμα τροφοδοτείται σε ένα πιστολέττο ψεκασμού και εκνεφώνεται με τη βοήθεια ακροφυσίων αέρα, οπότε επικαλύπτει το αντικείμενο με τη μορφή σταγονιδίων. Η περίσσεια χρώματος καθώς και τα σταγονίδια, που δεν πέφτουν πάνω στο αντικείμενο, επικάθονται στην επιφάνεια του θαλάμου ψεκασμού για να συλλεγούν αργότερα είτε ως πολτός είτε ως ξερά κομμάτια, ανάλογα με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου θαλάμου ψεκασμού. Υπάρχουν πολλές μετατροπές του συμβατικού συστήματος ψεκασμού, όπως:

- ✓ *Θερμός ψεκασμός*
- ✓ *Ψεκασμός χωρίς αέρα*
- ✓ *Ηλεκτροστατικός ψεκασμός* : βασίζεται στην αρχή της ηλεκτροστατικής έλξης. Για παράδειγμα στη μέθοδο Ransburg No2 περιστρεφόμενοι δίσκοι φορτίζονται σε υψηλό αρνητικό δυναμικό. Το χρώμα κατευθύνεται από αντλία προς το κέντρο του δίσκου και ψεκάζεται λόγω της φυγόκεντρου δύναμης προς την περιφέρεια, η οποία σχηματίζει οξεία ακμή. Το αποτέλεσμα του συγκεντρωμένου ηλεκτροστατικού πεδίου στην οξεία ακμή είναι η εκνέφωση του χρώματος. Το αντικείμενο βρίσκεται γειωμένο πάνω στη μεταφορική ταινία και τα πολύ μικρά σταγονίδια του εκνεφώματος έλκονται κατά μήκος των δυναμικών γραμμών του πεδίου προς την επιφάνεια του αντικειμένου. Με αυτή τη μέθοδο ο υπερψεκασμός και οι απώλειες χρώματος πρακτικά μηδενίζονται.



Σχήμα 3.13: Ηλεκτροστατικά πιστολέτα χεριού

3.8 Μηχανισμοί προστασίας μέσω οργανικών επιστρώματων [19,27,30,37,38,39,40]

Τα οργανικά επιστρώματα αρχικά απομονώνουν το μεταλλικό υπόστρωμα από το νερό και το οξυγόνο του περιβάλλοντος, τα στοιχεία δηλαδή που απαιτούνται για να

συμβεί η διάβρωση. Στην πραγματικότητα όμως όλες οι οργανικές επικαλύψεις είναι άλλες λιγότερο και άλλες περισσότερο διαπερατές. Παρόλο που τα οργανικά επιστρώματα χρησιμοποιούνται για αιώνες για την προστασία από την ατμοσφαιρική διάβρωση, οι μηχανισμοί προστασίας τους δεν έχουν ακόμα πλήρως αποσαφηνισθεί και αποτελούν για πολλά χρόνια αντικείμενο αμφισβήτησης. Η αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρουν έχει περιγραφεί πρόσφατα ως συνδυασμός ενός φυσικού φράγματος, ενός χημικού αναστολέα και μιας ηλεκτρικής αντίστασης.[19,27,30]

Οι γενικές θεωρήσεις για τους τρόπους που τα οργανικά επιστρώματα προστατεύουν το μεταλλικό υποστρώμα από την διάβρωση είναι οι εξής:

- Δρώντας ως φράγματα σε διαβρωτικούς παράγοντες (νερό, οξυγόνο, ιόντα χλωρίου)
- Δρώντας ως φορείς αναστολέων διάβρωσης
- Δρώντας ως θυσιαζόμενα επιστρώματα.

3.8.1 Προστασία με δράση φράγματος [1,19,27,30]

Η προστασία του μεταλλικού υποστρώματος με δράση φράγματος συντίθεται από δύο δράσεις:

- Παρεμπόδιση της διείσδυσης διαβρωτικών παραγόντων του περιβάλλοντος (π.χ. νερό, οξυγόνο) μέσω της μάζας της επικάλυψης
- Παρεμπόδιση ροής ηλεκτρονίων λόγω υψηλής ηλεκτρικής αντίστασης.

Η παρεμπόδιση διείσδυσης διαβρωτικών παραγόντων δεδασφαλίζει μόνη της την καλή προστασία του μεταλλικού υποστρώματος. Ο ρυθμός διείσδυσης του νερού σε μια μεμβράνη είναι 100 φορές μεγαλύτερος από τον ελάχιστο ρυθμό που απαιτείται για τη διάβρωση του υποστρώματος, Ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου σε μια μεταλλική επιφάνεια βρίσκεται στα ίδια επίπεδα με το ρυθμό διείσδυσης του οξυγόνου.

Στην προστατευτική ικανότητα της επικάλυψης συνεισφέρει σημαντικά η υψηλή ηλεκτρική αντίσταση της, διότι αποτρέπει το σχηματισμό πλήρους ηλεκτροχημικού κελιού στη διεπιφάνεια μετάλλου-επιστρώματος.

Βασική προϋπόθεση για την καλή λειτουργία του φράγματος είναι η καλή πρόσφυση της επικάλυψης στο μεταλλικό υπόστρωμα. Η αντίθετη περίπτωση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας φάσης νερού πάνω στη διεπιφάνεια, που μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό πλήρους ηλεκτροχημικού κελιού από όπου ξεκινά η διαβρωτική διαδικασία. Η πρόσφυση συντελείται με φυσικό τρόπο (αγκίστρωμα των πολυμερικών αλυσίδων στη μεταλλική επιφάνεια) και με χημικό τρόπο (δημιουργία δεσμών κυρίως ομοιοπολικών μεταξύ της επικάλυψης και του μεταλλικού υποστρώματος).

Τα πιγμέντα με λεπιοειδή μορφή προστατεύουν το μεταλλικό υπόστρωμα ως εξής:

Μέσα στο χρώμα τα λεπιοειδή σωματίδια προσανατολίζονται σε επίπεδα παράλληλα με αυτό του υποστρώματος που συνήθως αλληλοϋπερκαλύπτονται και μετά την ξήρανση της υγρής επικάλυψης δημιουργείται ένα συμπαγές στρώμα, η προστατευτική δράση του οποίου συνίσταται σε τρία σημεία.

- Το σχηματισμένο φράγμα των παράλληλων σωματιδίων αυξάνει σε μεγάλο βαθμό το μήκος της διαδρομής που θα διανύσουν οι διαβρωτικοί παράγοντες μέσα στον όγκο της επικάλυψης έως τη μεταλλική επιφάνεια.
- Παρέχεται αυξημένη μηχανική αντοχή και μειώνονται σημαντικά οι παραμορφώσεις του επιστρώματος.
- Εμποδίζει τις UV ηλιακές ακτίνες να διεισδύσουν, είτε τις ανακλά.

3.8.2 Προστασία με παροχή αναστολέων

Η δράση των επιστρωμάτων ως φράγμα για τη διάβρωση δεν αρκεί για την επαρκή προστασία του μετάλλου, επειδή λόγω της ανομοιογένειας τους στις περισσότερες περιπτώσεις υπάρχουν περιοχές με κακή πρόσφυση και μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα,

με αποτέλεσμα την εντοπισμένη διάβρωση. Επομένως είναι σημαντική η δράση των αναστολέων (ανοδικών και καθοδικών) που προστίθενται στο οργανικό επίστρωμα με τη μορφή πιγμένων [1]. Τα αντιδιαβρωτικά πιγμένα που λειτουργούν ως αναστολείς συνήθως χρησιμοποιούνται υπό μορφή στερεών (solid particulate materials) που διασπείρονται σε όλη την έκταση του φιλμ του χρώματος. Σε αυτή την περίπτωση οι ανοδικές ή καθοδικές ή και οι δύο μαζί αντιδράσεις καταστέλλονται για όσο χρονικό διάστημα το αντιδιαβρωτικό πιγμένο είναι παρόν (ή ενεργό)[38]. Τα πιγμένα αναστολείς απελευθερώνουν κάποια διαλυτή ένωση που στη συνέχεια σχηματίζει ένα μη αγώγιμο στρώμα στην επιφάνεια του μετάλλου που διαβρώνεται. Με αυτό τον τρόπο τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την ανοδική δράση δεν καταναλώνονται, ή εναλλακτικά, μονώνεται η μεταλλική επιφάνεια από το περιβάλλον. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα ανόργανα αντιδιαβρωτικά πιγμένα (βορικά, χρωμικά, φωσφορικά, μολυβδενικά και πυριτικά).[39]

3.8.3 Προστασία με θυσιαζόμενα επιστρώματα

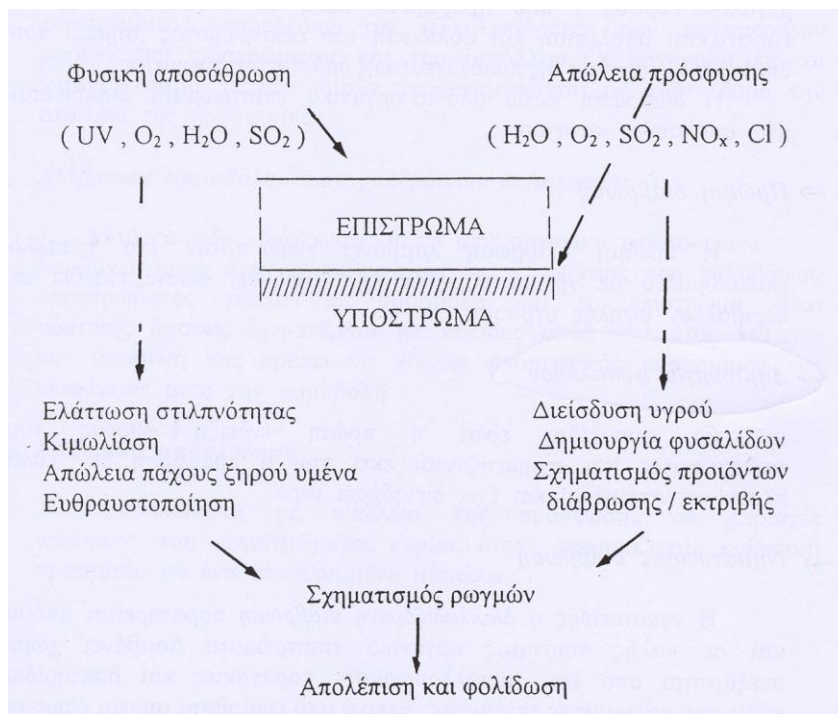
Εκτός από τα πιγμένα παθητικοποίησης, αποκλεισμού και ιοντοεναλλαγής, υπάρχουν και τα θυσιαζόμενα μεταλλικά πιγμένα που προστατεύουν με ανοδική αναστολή. Πρόκειται για μεταλλικές σκόνες που προστίθενται στο επίστρωμα. Πρέπει αφενός το μέταλλο προέλευσης τους να είναι πιο ανοδικό από το μέταλλο του υποστρώματος και αφετέρου τα σωματίδια της σκόνης να διατηρούν ηλεκτρονική επαφή μεταξύ τους και με το υπόστρωμα. Ο μηχανισμός δράσης τους είναι παρόμοιος με αυτόν της καθοδικής προστασίας. Στο πρώτο στάδιο παρέχουν καθοδική προστασία μέσω των ενεργών πιγμένων που περιέχουν (π.χ. ψευδάργυρος σε ηλεκτρική επαφή με το χάλυβα) και στο δεύτερο στάδιο κλείνουν με τα προϊόντα του πρώτου σταδίου τους πόρους (επίστρωμα φράγμα). Σε ένα βαθμό, η αποτελεσματικότητα του πιγμένου εξαρτάται από το πάχος της θυσιαζόμενης επικάλυψης.

3.9 Διάβρωση κάτω από οργανικά επιστρώματα

3.9.1 Διάβρωση μεταλλικών επιφανειών επικαλυμμένων με οργανικά επιστρώματα [19,22,27,41]

Η καταστροφή (αστοχία) του επιστρώματος, ή η διάβρωση του μετάλλου στο οποίο βρίσκεται το επίστρωμα, οφείλεται σε μεγάλο ποσοστό στους παρακάτω παράγοντες:

- Ανεπαρκής προκατεργασία και καθαρισμός της επιφάνειας του μετάλλου
- Αστοχία στην συνταγολόγηση του υλικού επίστρωσης
- Αστοχία στην εφαρμογή του επιστρώματος: έλλειψη προσοχής κατά την εφαρμογή, ακατάλληλο πάχος επίστρωσης, ακατάλληλη μίξη διαλυτών κ.λ.π
- Φύση του διαβρωτικού περιβάλλοντος
- Δυσκολίες πρόσφυσης
- Λανθασμένη επιλογή υλικού επίστρωσης και μεθόδου επικάλυψης.



Σχήμα 3.14: Πορεία απώλειας της προστατευτικής δράσης των οργανικών επιστρωμάτων

Σε σχέση με το διαβρωτικό περιβάλλον η απώλεια της προστατευτικής δράσης των οργανικών επιστρωμάτων μπορεί κατά προσέγγιση να χωριστεί σε δύο κατηγορίες. Η

πρώτη αφορά στην υποβάθμιση των ιδιοτήτων του λόγω φυσικής αποσάθρωσης (επίδραση της ατμόσφαιρας) και προκαλείται κυρίως από την υπεριώδη ακτινοβολία μαζί με την επίδραση του νερού, του οξυγόνου και των ατμοσφαιρικών ρυπαντών. Η δεύτερη συνίσταται στην απώλεια της πρόσφυσης με το υπόστρωμα λόγω χημικών επιδράσεων στο επίστρωμα σε συνδυασμό όμως και με επιδράσεις της ατμόσφαιρας όπως η διείδυση μέσα στο επίστρωμα ρυπαντών (π.χ. SO_2 , NO_x). Και στις δύο περιπτώσεις δημιουργούνται ρωγμές (από μέγεθος τρίχας μέχρι σχετικά μεγάλου εύρους) που προχωρούν προς το υπόστρωμα. Τελικά εμφανίζεται απολέπιση και φολίδωση του επιστρώματος, γεγονός που υποδηλώνει και το τέλος της προστατευτικής δράσης του χρώματος.

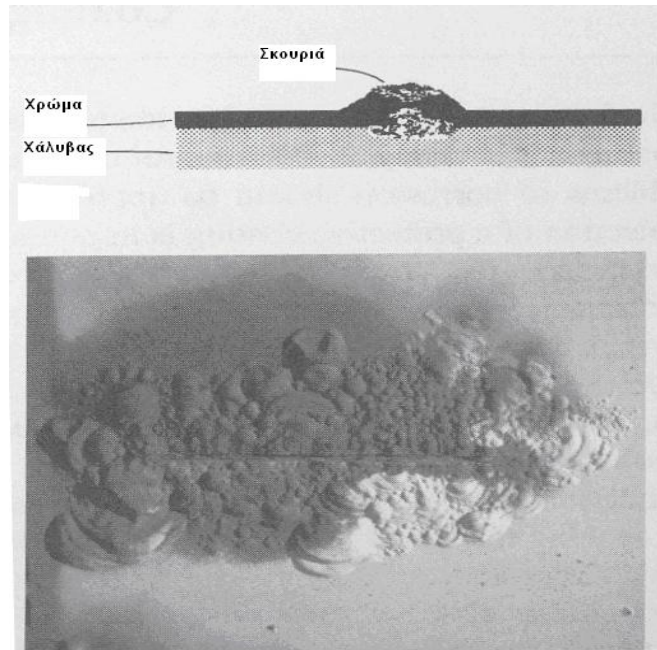
Η διάβρωση κάτω από οργανικά επιστρώματα διακρίνεται στις παρακάτω κατηγορίες:

α) Δημιουργία φυσαλίδων

Οι φυσαλίδες είναι περιοχές όπου παρουσιάζεται αυξημένη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και προϊόντων διάβρωσης. Στα σημεία αυτά, μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα, παρουσιάζεται διάρρηξη της μεμβράνης με αποτέλεσμα την τοπική διάβρωση με ανοδική αντίσταση στο κέντρο της φυσαλίδας και καθοδική στα άκρα της (Σχήμα 3.15). Οι αιτίες εμφάνισης τους είναι οι ακόλουθες:

- *Διόγκωση της πολυμερικής μεμβράνης* από τον ηλεκτρολύτη που απορροφάται και συσσωρεύεται, με αποτέλεσμα την τοπική απώλεια συνάφειας του επιστρώματος με το υπόστρωμα.
- *Εγκλεισμός ή δημιουργία αερίων*. Συμβαίνει όταν η εξάτμιση των διαλυτών ή κατά την ξήρανση ή κατά την γήρανση αφήνει κενά στο επίστρωμα μέσα στα οποία μπορεί να συσσωρευτεί νερό.
- *Διαχωρισμός φάσης κατά τη στερεοποίηση*. Λαμβάνει χώρα όταν χρησιμοποιούνται δύο διαλύτες από τους οποίους αυτός που εξατμίζεται βραδύτερα είναι υδρόφιλος. Ο υδρόφιλος διαλύτης διευκολύνει τη διείδυση του νερού, το οποίο συσσωρεύεται στα κενά που απέμειναν από την εξάτμιση του άλλου διαλύτη δημιουργώντας φυσαλίδες.

- *Οσμωτική πίεση* που οφείλεται σε διαλύματα αλάτων υψηλής συγκέντρωσης, αλάτων που απέμειναν στη μεταλλική επιφάνεια λόγω ανεπαρκούς καθαρισμού της και διαλύθηκαν με τη διείσδυση νερού. Η οσμωτική πίεση προκαλεί περαιτέρω εισροή νερού από το περιβάλλον στη διεπιφάνεια επιστρώματος-μετάλλου και τελικά οδηγεί στην ανάπτυξη φυσαλίδας.



Σχήμα 3.15 : Απεικόνιση του μηχανισμού διάβρωσης βαμμένου χάλυβα. (α) Ένα κενό στην οργανική επικάλυψη οδηγεί στην οξείδωση του χάλυβα (σκουριά), η οποία προκαλεί ξεφλούδισμα της επικάλυψης και συντελεί στην περαιτέρω υποβάθμιση της επικάλυψης, (β) φωτογραφία που δείχνει φλύκταινες ή/και ξεφλούδισμα (reeling) επικάλυψης στα σημεία όπου ο εκθειθόμενος χάλυβας διαβρώνεται.

β) Πρώιμη διάβρωση

Η πρώιμη διάβρωση λαμβάνει χώρα όταν ένα μέταλλο επικαλυμμένο με επίστρωμα που δεν έχει ξηραθεί σωστά, εκτεθεί σε περιβάλλον υψηλής υγρασίας. Αυτό έχει ως συνέπεια τη διείσδυση υδρατμών, αφού ο διαλύτης-που δεν έχει εξατμιστεί- επιτρέπει τη διέλευση τους.

γ)Ανοδική υπονόμηση

Η διάβρωση αυτή παρατηρείται στο αλουμίνιο, στον κασσίτερο και στο χάλυβα όταν το μέταλλο είναι ανοδικό ως προς το δυναμικό διάβρωσης λόγω εφαρμογής εξωτερικού ρεύματος ή σχηματισμού γαλβανικού στοιχείου. Εμφανίζεται διαχωρισμός του επιστρώματος από το μεταλλικό υπόστρωμα.

δ)Νηματοειδής ή διακλαδιζόμενη διάβρωση

Η διάβρωση αυτή εμφανίζεται ακόμα και σε καλής ποιότητας οργανικά επιστρώματα. Εμφανίζεται με μορφή νηματοειδών σχηματισμών κάτω από την επιφάνεια του επιστρώματος. Ξεκινά από ευαίσθητα σημεία όπως τα άκρα της κατασκευής, πόροι, ρωγμές κλπ. και προχωρά στην κατεύθυνση της λείανσης με τη μορφή μη τεμνόμενων νημάτων κόκκινου χρώματος λόγω του σχηματισμού Fe_2O_3 πάχους 0,1-0,5 mm που προχωρούν με ταχύτητα περίπου 0,4 mm την ημέρα.

Συμβαίνει συνήθως σε περιβάλλον υψηλής υγρασίας (π.χ για χάλυβα εμφανίζεται για σχετική υγρασία 65-95%). Δεν επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες του συστήματος, αλλά υποβαθμίζει την εξωτερική του εμφάνιση.

ε)Καθοδική αποφλοιώση

Η καθοδική αποφλοιώση εμφανίζεται σαν απώλεια πρόσφυσης μεταξύ επικάλυψης και μεταλλικού υποστρώματος και οφείλεται στις ατέλειες της επικάλυψης. Στις ατέλειες αυτές διαχωρίζονται ανοδικές και καθοδικές περιοχές, έτσι ώστε οι ημιαντιδράσεις να εξελίσσονται ανεξάρτητα η μια από την άλλη:

- $H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2e^- \leftrightarrow 2OH^-$
- $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 \uparrow$

Ο σχηματισμός αλκαλικού διαλύματος στην κάθοδο προκαλεί αύξηση της διαλυτότητας των συστατικών της μεμβράνης που βρίσκονται σε επαφή με το

υπόστρωμα, με αποτέλεσμα τη ρήξη των δεσμών μεμβράνης- υποστρώματος και την απώλεια πρόσφυσης.

στ) Απώλεια πρόσφυσης λόγω γήρανσης

Η διείσδυση υγρασίας στο επίστρωμα και η παρουσία πολικών μορίων νερού στην επιφάνεια επικάλυψης μεταλλικού υποστρώματος επιφέρει την ελάττωση της ισχύος των δεσμών, που είναι υπεύθυνοι για την πρόσφυση της επικάλυψης στο μέταλλο, με αποτέλεσμα μερικές φορές και τη ρήξη και την απώλεια της πρόσφυσης.

3.9.2 Αστοχία στην συνταγολόγηση επιστρώματος [17]

Υπάρχουν ορισμένες αποτυχίες, ή καταστροφές του επιστρώματος που ένας χημικός μηχανικός δεν είναι σε θέση να ελέγξει. Μία κατηγορία από αυτές είναι και αυτή που σχετίζεται με την τυποποίηση των επιστρωμάτων (formulation). Εάν το επίστρωμα είναι φτωχά τυποποιημένο ,και ο μηχανικός έχει επιλέξει την χρήση του, το επίστρωμα θα αποτύχει παρά την προσπάθεια που θα έχει γίνει ώστε να διασφαλιστεί η σωστή εφαρμογή του.

Οι αποτυχίες αυτές συμβαίνουν σαν αποτέλεσμα του κακού συνδυασμού των βασικών συστατικών του επιστρώματος, της ρητίνης, του πιγμέντου ή ακόμα και την κακή επιλογή του διαλύτη.

3.10 Προσδιορισμός της πρόσφυσης του επιστρώματος [18,19,42,67,68]

3.10.1 Δοκιμή σταυροειδούς χάραξης (cross cut test)

Τα οργανικά επιστρώματα εφαρμόζονται σε μια μεγάλη ποικιλία υποστρωμάτων από διάφορα υλικά (ξύλο,μέταλλα,πλαστικά,κεραμικά) για διακοσμητικούς, προστατευτικούς και λειτουργικούς λόγους. Σε κάθε περίπτωση είναι επιτακτική η ανάγκη το επίστρωμα να έχει καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα. Η αξιολόγηση της

πρόσφυσης είναι αναπόσπαστο μέρος της ανάπτυξης της τεχνολογίας των επικαλύψεων. Η πρόσφυση σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D907^[42] ορίζεται ως “η κατάσταση στην οποία δύο επιφάνειες συγκρατούνται μαζί από διεπιφανειακές δυνάμεις οι οποίες μπορούν να είναι είτε δυνάμεις σθένους η συμπλεκτικές δράσεις ή και τα δύο ταυτόχρονα” .

Σκοπός της μεθόδου της σταυροειδούς χάραξης είναι η εκτίμηση της πρόσφυσης της επίστρωσης στο υπόστρωμα καθώς και μεταξύ ασταριού και δεύτερης στρώσης επίστρωσης. Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 2409: 1992(E) η δοκιμή πρέπει να πραγματοποιείται σε θερμοκρασία $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$. Με ειδικό χαρακτή γίνονται στην επιφάνεια της επικάλυψης αρχικά 6 οριζόντιες χαραξίες και στη συνέχεια 6 κάθετες στις προηγούμενες ώστε να σχηματιστεί ένα δικτυωτό πλέγμα. Όλες οι χαραγές πρέπει να εισχωρούν στην επιφάνεια του υποστρώματος σύμφωνα με την απαίτηση του προτύπου.

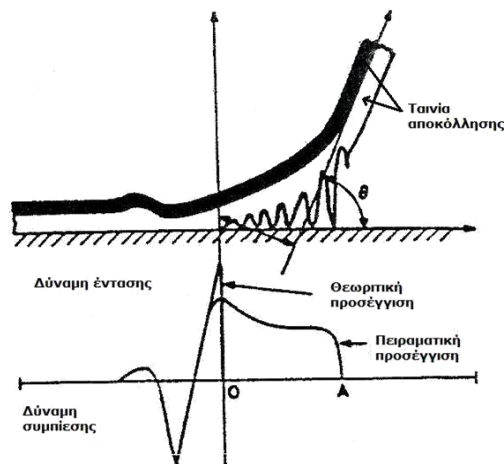
Η δοκιμή πραγματοποιείται σε 3 διαφορετικά σημεία πάνω στο κάθε δοκίμιο και σε περίπτωση που τα 3 αποτελέσματα διαφέρουν περισσότερο από μία μονάδα κατηγοριοποίησης, η δοκιμή πρέπει να επαναληφθεί σε άλλα 3 σημεία.

Το κενό μεταξύ των εγκοπών του κοπτικού εργαλείου-χαρακτή σε κάθε κατεύθυνση θα πρέπει να είναι το ίδιο. Εξαρτάται κάθε φορά από το πάχος της επικάλυψης και από τον τύπο του υποστρώματος σύμφωνα με τις ακόλουθες οδηγίες:

- Για πάχος επικάλυψης 0μm έως 60μm: 1mm κενό, για σκληρά υποστρώματα (π.χ. χάλυβας).
- Για πάχος επικάλυψης 0μm έως 60μm: 2mm κενό, για μαλακά υποστρώματα (π.χ. αλουμίνιο).
- Για πάχος επικάλυψης 61μm έως 120μm: 2mm κενό, για σκληρά και μαλακά υποστρώματα.
- Για πάχος επικάλυψης 121μm έως 250μm: 3mm κενό, για σκληρά και μαλακά υποστρώματα.

Μόνο για σκληρά υποστρώματα πραγματοποιείται και μια επιπρόσθετη δοκιμή. Σύμφωνα με αυτήν επικολλάται μία διαφανής ταινία ευαίσθητη στην πίεση στα





σημεία πάνω στα δοκίμια τα οποία προηγουμένως χαράχτηκαν και αποκολλάται με συγκεκριμένη και ίδια κάθε φορά δύναμη. Στο σχήμα 3.16 δίνεται το προφίλ της αποκόλλησης, όπου η δύναμη της αποκόλλησης στην πραγματικότητα διανέμεται στη περιοχή των σημείων 0 και A και δεν συγκεντρώνεται στο θεωρητικό σημείο 0 αλλά η δύναμη της έντασης είναι μεγαλύτερη και στα δύο σημεία. Αξίζει να αναφερθεί και η σημαντικότητα της δύναμης συμπίεσης της ταινίας πάνω στην επιφάνεια η οποία προηγείται της εντατικής δύναμης και λαμβάνεται υπόψη στις δοκιμές cross-cut με ταινία αποκόλλησης. Η μέτρηση της δύναμης αποκόλλησης πραγματοποιείται σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D3330 / D3330M - 04(2010) «Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape» και τη χρήση ειδικού ηλεκτρομηχανικού εξοπλισμού.



Σχήμα 3.16: Προφίλ αποκόλλησης, δοκιμής cross-cut με ταινία αποκόλλησης

Η εκτίμηση των αποτελεσμάτων προκύπτει από την κατάταξη της εμφάνισης της επιφάνειας μετά τη δοκιμή με τη βοήθεια του πίνακα 3.8.

Πίνακας 3.8: Κατάταξη για τη δοκιμή σταυροειδούς χάραξης σε επιστρώσεις

Κατάταξη	Περιγραφή	Εμφάνιση της επιφάνειας της σταυροειδούς περιοχής από την οποία προήλθε η απολίπιση (Παράδειγμα για 6 παράλληλες χαραγές)
0	Καμένα από τα τεράγωνα του δικτυώματος δεν έχει αποσπαστεί	—
1	Απόσπαση μικρών νιφάδων της επικάλυψης στις τομές των χαραγών. Επηρεάζεται μια περιοχή του δικτυώματος όχι μεγαλύτερη από 5%.	
2	Η επικάλυψη έχει απολεπίθωθει στις άκρες ή/και στα σημεία τομής των χαραγών. Επηρεάζεται μια περιοχή από 5 έως 15%.	
3	Η επικάλυψη εμφανίζει αποφλοίωση στις άκρες των χαραγών εν μέρει ή ολοκληρωτικά σε μεγάλες ταινίες, ή/και εμφανίζει αποφλοίωση εν μέρει ή ολοκληρωτικά σε διαφορετικά σημεία των τετραγώνων. Επηρεάζεται ένα ποσοστό 15-35% της επιφάνειας.	
4	Η επικάλυψη εμφανίζει αποφλοίωση στις άκρες των χαραγών σε μεγάλες ταινίες ή/και κάποια τεράγωνα έχουν επηρεαστεί μερικώς ή εξ'ολοκλήρου. Επηρεάζεται ποσοστό της επιφάνειας 35-65%.	
5	Κάθε επίπεδο αποφλοίωσης που δεν εντάσσεται στην κατηγορία 4.	

3.10.2 Προσδιορισμός της πρόσφυσης μέσω της ελάχιστης εφελκυστικής τάσης αποκόλλησης (Pull of test)

Ο προσδιορισμός της πρόσφυσης μιας επίστρωσης με τη μέθοδο Pull-off πραγματοποιείται σύμφωνα με το πρότυπο BS EN 24624:1993/ BS EN ISO 4624:2003^[67]. Σύμφωνα με αυτό καθορίζεται μια μέθοδος για την αξιολόγηση της πρόσφυσης μιας επίστρωσης ή ενός συστήματος επικάλυψης, βερνικιού ή παρόμοιων προϊόντων, μετρώντας την ελάχιστη εφελκυστική τάση που χρειάζεται για την αποκόλληση ή τη ρήξη της επίστρωσης σε κάθετη κατεύθυνση από το υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα της δοκιμής επηρεάζονται όχι μόνο από τις μηχανικές ιδιότητες της επίστρωσης, αλλά και από τη φύση του υποστρώματος, τη μέθοδο εφαρμογής της επίστρωσης και τις συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος. Η δοκιμή πραγματοποιείται με τη χρήση ειδικών κυλίνδρων (dollys), οι οποίοι κολλούνται στην επιφάνεια του επιστρώματος, με τη χρήση εποξειδικής κόλλας δύο συστατικών, σε 3 διαφορετικά σημεία. Χρησιμοποιείται ειδική συσκευή με την οποία ασκείται κάθετη προς την επιφάνεια του δοκιμίου εφελκυστική τάση μέχρι αποκόλλησης των κυλίνδρων (σχήμα 3.17)



Σχήμα 3.17: Elcometer Model 106 Adhesion Tester

Η εκτίμηση των αποτελεσμάτων προκύπτει από τον πίνακα 3.9 σύμφωνα με το πρότυπο. Το αποτέλεσμα εκφράζεται σαν ποσοστό επί τοις εκατό της επιφάνειας και η θέση ρήξης στο σύστημα που δοκιμάζεται, σαν ρήξη πρόσφυσης, ρήξη συνοχής ή ρήξη πρόσφυσης/συνοχής.

Πίνακας 3.9: Κατάταξη αποτελεσμάτων δοκιμής pull-off σε επιστρώσεις

Τάξη	Αποτέλεσμα	
A	Ρήξη συνοχής του δοκιμίου	Cohesive failure of substrate
A/B	Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ δοκιμίου /πρώτης στρώσης επιχρίσματος	Adhesive failure between substrate and first coat
B	Ρήξη συνοχής πρώτης στρώσης	Cohesive failure of first coat
B/C	Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ πρώτης / δεύτερης στρώσης	Adhesive failure between first and second coats
-/Y	Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ τελικής στρώσης και κόλλας	Adhesive failure between final coat and adhesive
Y	Ρήξη συνοχής της κόλλας	Cohesive failure of adhesive
Y/Z	Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ κόλλας και κυλίνδρου	Adhesive failure between adhesive and test cylinder

3.11 Αντοχή σε κάμψη (Bending – Conical Mandrel)

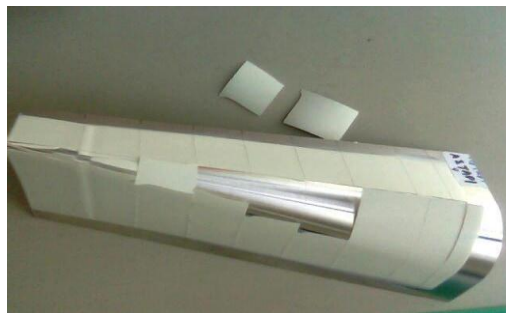
Ο προσδιορισμός χαρακτηριστικών των επιστρωμάτων όπως η ολκιμότητα και η πρόσφυση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη δοκιμή της αντοχής σε κάμψη

σύμφωνα με το πρότυπο ISO 6860:1994E^[68] με τη χρήση κωνικού άξονα (conical mandrel) μήκους 203 mm και πάχους από 38-3 mm (σχήμα 3.18). Σύμφωνα με αυτή την εμπειρική μέθοδο αξιολογείται η αντίσταση των επιστρωμάτων, συστημάτων επιστρωμάτων, βερνικιών ή συναφών προϊόντων, στις ρηγματώσεις ή την αποκόλληση από ένα μεταλλικό υπόστρωμα όταν υπόκεινται σε κάμψη πίεσης γύρω από ένα κωνικό άξονα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Τα δοκίμια μπορούν να είναι από μαλακό αλουμίνιο και να συμμορφώνονται με το πρότυπο EN ISO 1514:2004^[69] εκτός αν ορίζεται αλλιώς, και να είναι διαστάσεων 10x18cm με μέγιστο πάχος δοκιμίου 0,8mm.



Σχήμα 3.18: Conical Mandrel Bend tester, Simex

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με οπτική παρατήρηση για ρωγμές ή αποκόλληση του επιστρώματος. Στην περίπτωση ρωγμών μετράται το μήκος της ρωγμής.



Σχήμα 3.19: Χαρακτηριστικά παραδείγματα επικαλύψεων (αστάρια μετάλλων) που παρουσιάζουν ρηγματώσεις και αποκόλληση από το υπόστρωμα μετά τη δοκιμή της αντοχής σε κάμψη^[70].

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το αντικείμενο αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη της ανθεκτικότητας διαφορετικών μεταξύ τους οργανικών επικαλύψεων, που περιέχουν αντιδιαβρωτικά πιγμέντα φιλικά προς το περιβάλλον, και η μελέτη του βαθμού της αντιδιαβρωτικής προστασίας που παρέχουν αυτές οι επικαλύψεις στα δοκίμια του χάλυβα. Μεταξύ των πιο αποτελεσματικών και ευρύτατα χρησιμοποιούμενων ανόργανων αντιδιαβρωτικών πιγμένων κατατάσσονται τα χρωμικά, που όμως πλέον χαρακτηρίζονται ως τοξικά ή/και καρκινογόνα. Μία εναλλακτική λύση ως προς τη χρήση των χρωμικών είναι τα μη τοξικά, απλά και τροποποιημένα, πιγμένα φωσφορικού ψευδαργύρου. Όμως όπως τα χρωμικά πιγμένα έτσι και τα πιγμένα που περιέχουν ψευδάργυρο έχουν αποτελέσει αντικείμενο αυστηρών περιορισμών λόγω ανεπιθύμητων ιδιοτήτων. Για το λόγο αυτό, η έρευνα προσανατολίζεται στην ανάπτυξη και χρήση πιγμένων που δεν περιέχουν ψευδάργυρο και γενικότερα βαρέα μέταλλα και είναι επομένως περισσότερο φιλικά προς το περιβάλλον. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα φωσφοουριτικά πιγμένα Ca/Sr και τα πιγμένα ιοεναλλαγής Ca/Si.

Πιο συγκεκριμένα για τα δοκίμια χάλυβα χρησιμοποιήθηκαν 2 κατηγορίες επικαλύψεων: **α.)** οργανικού διαλύτη (SB) και ειδικότερα, 4 συστήματα οργανικών επικαλύψεων (SB1,SB2,SB3,SB4) με διαφορετική περιεκτικότητα σε αντιδιαβρωτικό πιγμένο και 1 σύστημα οργανικής επικάλυψης με πτητικό αναστολέα διάβρωσης (VCI) και **β.)** υδατοδιαλυτές (WB) και ειδικότερα 2 συστήματα οργανικών επικαλύψεων (WB1,WB2) με ρητίνη με αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι μηχανικές και οι αντιδιαβρωτικές τους ιδιότητες μέσω των παρακάτω μετρήσεων.

Μετρήσεις για το χαρακτηρισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων:

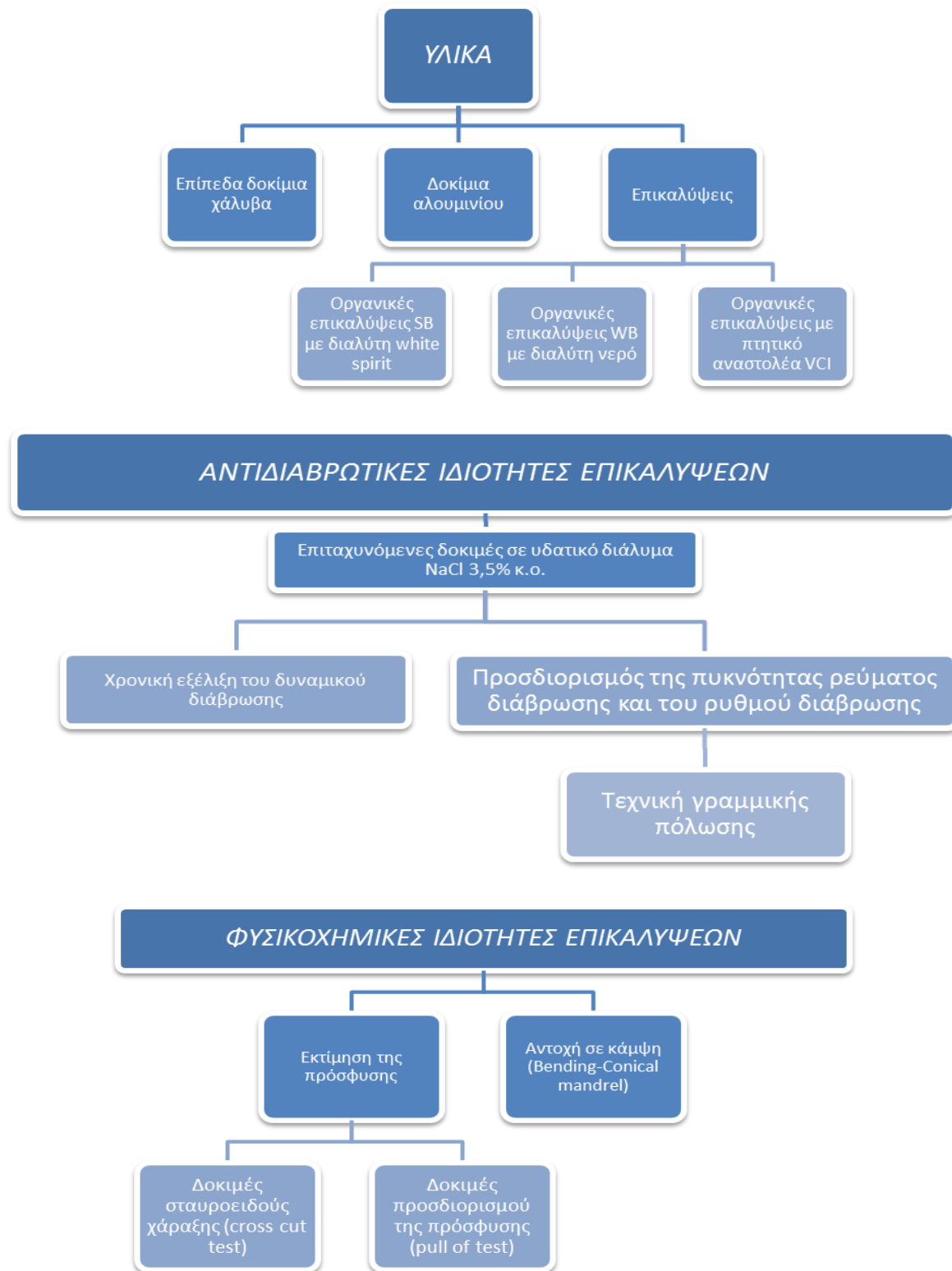
- Προσδιορισμός της πρόσφυσης της επικάλυψης με τη δοκιμή σταυροειδούς χάραξης (cross-cut test).
- Μέτρηση πρόσφυσης με την μέθοδο pull of.
- Αντοχή σε κάμψη

Η αποτελεσματικότητα και ο χαρακτηρισμός των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων εκτιμήθηκε με τις ακόλουθες μεθόδους:

- Μέθοδο χρόνιας εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης
- Με το προσδιορισμό της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης με την τεχνική της γραμμικής πόλωσης

Στο παρακάτω διάγραμμα της πειραματικής διαδικασίας απεικονίζονται σχηματικά όσα έχουν αναφερθεί παραπάνω.

4.1 Διάγραμμα πειραματικής διαδικασίας



ΕΝΟΤΗΤΑ 5



ΥΛΙΚΑ

5. ΥΛΙΚΑ

5.1 Είδη δοκιμών

Για την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν 2 είδη δοκιμών:

- Επίπεδα δοκίμια χάλυβα για τις μετρήσεις
- Δοκίμια αλουμινίου για τη δοκιμή της αντοχής σε κάμψη των επικαλύψεων.

5.1.1 Επίπεδα δοκίμια χάλυβα

Για την κατασκευή δοκιμών, διαστάσεων 16 cm x10 cm και πάχους 1,250mm, χρησιμοποιήθηκαν φύλλα κοινού χάλυβα τύπου 1160 με την % κ.β σύσταση που δίνεται στον πίνακα 5.1

Πίνακας 5.1: Χημική σύσταση % κ.β χαλύβδινων δοκιμών

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	C	Si	Mn	P	S	Al
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ %κ.β.	0.040	0.018	0,234	0.017	0.018	0,042

5.1.2 Δοκίμια αλουμινίου

Χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια κράματος αλουμινίου 3105 H14 (Q panel) πάχους 0,6mm. Η χημική σύσταση, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM B209M-10^[43], δίνεται στον πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2: Χημική σύσταση % κ.β δοκιμών κράματος αλουμινίου

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	Al	Cu	Mn	Mg	Cr	Fe	Si	Ti	Zn	ΑΛΛΑ
ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ % κ.β.	97.07	0.3	0.3	0.2	0.2	0.7	0.6	0.1	0.4	0.15

5.2 Συστήματα επικαλύψεων

Χρησιμοποιήθηκαν 2 κατηγορίες επικαλύψεων:

- I. οργανικού διαλύτη (SB) και ειδικότερα, 4 συστήματα οργανικών επικαλύψεων (SB1,SB2,SB3, SB4) με διαφορετική περιεκτικότητα σε αντιδιαβρωτικό πιγμέντο,(πιν.5.3) και 1 σύστημα οργανικής επικάλυψης με πτητικό αναστολέα διάβρωσης (VCI).
- II. Υδατοδιαλυτές (WB) και ειδικότερα 2 συστήματα οργανικών επικαλύψεων (WB1,WB2) (πιν.5.4) με ρητίνη με αντιδιαβρωτικές ιδιότητες.

5.2.1 Οργανικές επικαλύψεις SB

Οι οργανικές επικαλύψεις SB είναι βάσης αλκυδικής ρητίνης μεγάλου μήκους ελαίου.Περιέχουν αντιδιαβρωτικό πιγμέντο άλατος του μαγνησίου και ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε white spirit.Πιο συγκεκριμένα στα πλαίσια της παρούσης εργασίας παρασκευαστηκαν 4 συστήματα επικαλύψεων αυτής της κατηγορίας για τη συγκριτική μελέτη των φυσικοχημικών και αντιδιαβρωτικών τους ιδιοτήτων.Στον παρακάτω πίνακα 5.3 δίνεται η γενική χημική σύσταση των 4 συστημάτων επικάλυψης της κατηγορίας SB.

Πίνακας 5.3: Γενική χημική σύσταση οργανικής επικάλυψης«SB»[44].

ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΔΙΑΛΥΤΗΣ	SB1	SB2	SB3	SB4
	%w/w	%w/w	%w/w	%w/w
Αλκυδική Ρητίνη Long Μήκος Λαδίου 70% σε White Spirit	36,190	36,190	36,190	36,190
Διασπορέας	0,508	0,508	0,508	0,508
Αντιαφριαστικό Πρόσθετο	0,140	0,140	0,140	0,140
Στεγνωτικό Ασβέστιο 5%	0,508	0,508	0,521	0,508
Ρεολογικό Πρόσθετο	0,102	0,102	0,102	0,102
Οξείδιο του Τιτανίου	9,524	9,524	9,524	9,524
Μαύρο Οξείδιο Σιδήρου	0,952	0,952	0,952	0,952
Αντισκωριακό Πιγμέντο	2,857	2,857	4,114	2,590
Οργανικό Αντισκωριακό Πρόσθετο	0,000	0,000	0,000	0,267
Ανθρακικό Ασβέστιο	28,571	28,571	28,571	28,571
Τάλκης	7,619	7,619	6,349	7,619
Στεγνωτικό Μείγμα 36%	1,295	1,295	1,295	1,295

Αντιπετσωτικό	0,305	0,305	0,305	0,305
Διαλύτης White Spirit	11,429	11,429	11,429	11,429
ΣΥΝΟΛΟ	100,000	100,000	100,000	100,000

Στην περίπτωση των επικαλύψεων SB1 και SB2 δεν παρατηρούνται διαφορές στην κατά βάρος σύσταση, καθώς όλα τα στοιχεία τους διατηρούνται στις ίδιες αναλογίες. Η διαφορά έγκειται στην επιλογή του πιγμέντου που χρησιμοποιείται σε κάθε επικάλυψη. Έτσι για την επικάλυψη SB1 χρησιμοποιήθηκε πιγμέντο φωσφορικού ψευδαργύρου με εμπορική ονομασία Nubirox 106 της NUBIOLA, ενώ για την επικάλυψη SB2 έγινε χρήση πιγμέντου που περιέχει οξυαμινικό φωσφορικό άλας του μαγνησίου (Oxyaminophosphate salt of magnesium) με εμπορική ονομασία Pigmentan 465M της PIGMENTAN LTD. Τέλος στις επικαλύψεις SB3 και SB4 έχει χρησιμοποιηθεί το τελευταίο πιγμέντο για το οποίο έγινε αναφορά.

5.2.1.1 Πιγμέντο συστημάτων SB

Ειδικότερα, η οργανική επικάλυψη (σύμφωνα με τον κατασκευαστή) που χρησιμοποιήθηκε περιέχει οξυαμινικό φωσφορικό άλας του μαγνησίου (Oxyaminophosphate salt of magnesium). Η εν λόγω επικάλυψη είναι μία μη-τοξική αντιδιαβρωτική χρωστική που χρησιμοποιείται κυρίως για διαλυτή βάση ασταριού. Σε ορισμένες τυποποιήσεις μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε προϊόντα με βάση το νερό. Η επικάλυψη είναι προϊόν ελεύθερο από ψευδάργυρο/χρώμιο και δεν απαιτούνται επικίνδυνες ενδείξεις.

Παρόλα αυτά μεταξύ των πιο αποτελεσματικών και ευρύτατα χρησιμοποιούμενων ανόργανων αντιδιαβρωτικών πιγμένων κατατάσσονται τα χρωμικά, που όμως πλέον χαρακτηρίζονται ως τοξικά ή/και καρκινογόνα. Ο λόγος της ευρείας χρήσης τους είναι η εξαιρετική αναλογία κόστους/αποτελεσματικότητας που παρουσιάζουν. Τα χρωμικά πιγμένα καθώς και τα πιγμένα κόκκινου μολύβδου ανήκουν στην κατηγορία των χημικά ενεργών πιγμένων. Τα χημικώς ενεργά πιγμένα είναι διαλυτές ουσίες. Έτσι διαλύονται συνεχώς στο νερό το οποίο εισχωρεί μέσα στην επικάλυψη δημιουργώντας ένα διαλύμα αναστολέα που απλώνεται στην

διεπιφάνεια επικάλυψης-μετάλλου. Ακόμα ο φωσφορικός ψευδάργυρος ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 - 4H_2O$) ήταν το πρώτο και σημαντικότερο εναλλακτικό «πράσινο» φωσφορικό πιγμέντο που χρησιμοποιήθηκε. Τα πιγμέντα αυτά παρουσιάζουν τα εξής πλεονεκτήματα:

- Είναι περίπου 50 φορές λιγότερο τοξικά από τα χρωμικά.
- Η εφαρμογή τους είναι αρκετά εύκολη.
- Έχουν χαμηλό κόστος.
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν με όλους τους τύπους των συνδετικών μέσων (π.χ. ακρυλικές ρητίνες και εποξειδικές ρητίνες, ρητίνες πολυβουταδιενίου) βελτιώνοντας τόσο την ξήρανση όσο και την πρόσφυση στο μεταλλικό υπόστρωμα.
- Παρουσιάζουν καλή συμβατότητα με διάφορους οργανικούς διαλύτες.
- Η αντίσταση στην διάβρωση του χρώματος αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας σκόνης ψευδαργύρου στον λόγο όγκου PVC για τον οποίο γίνεται λόγος παραπάνω.

Ως μειονέκτημα του φωσφορικού ψευδαργύρου μπορεί να θεωρηθεί το ότι παρουσιάζει μεγαλύτερη διαλυτότητα σε όξινα μέσα και επομένως είναι πιο δραστικό σε χαμηλά pH. Πέρα από αυτό, η μικρή διαλυτότητα και η αδρή κρυσταλλικότητα του δε βοηθούν στη δημιουργία ενός αποτελεσματικού αντιδιαβρωτικού στρώματος. Επιπρόσθετα μπορεί να εμφανίσει διαφορετικό μηχανισμό προστασίας σε επικαλύψεις που περιέχουν νερό και σε άλλες που περιέχουν οργανικούς διαλύτες.

Ο φωσφορικός ψευδάργυρος έχει αξιόλογο καταγεγραμμένο ιστορικό αποτελεσματικής απόδοσης σε δοκιμές σε πραγματικές συνθήκες, αλλά η απόδοση του εκτιμάται ως χαμηλή σε δοκιμές αλατονέφωσης και άλλες επιταχυνόμενες δοκιμές. Σύμφωνα με κάποιες μελέτες η φτωχή αυτή απόδοση μπορεί να οφείλεται στο αλατόνερο και στην υψηλή υγρασία, ενώ σύμφωνα με άλλους ερευνητές ο σχηματισμός του προστατευτικού στρώματος είναι πολύ αργός, με αποτέλεσμα να αρχίσει η διάβρωση του μετάλλου πριν την ολοκλήρωσή του. Από την άλλη πλευρά υπάρχουν και μελέτες που θεωρούν απολύτως έγκυρη την εκτίμηση της χρήσης διαφόρων τύπων φωσφορικών πιγμένων, αν και βασίζεται σε επιταχυνόμενες μεθόδους.

Τέλος τα πιγμέντα μαγνησίου παρουσιάζουν αλκαλική φύση και διαφέρουν ως προς τη διαλυτότητά τους σε υδατικές φάσεις, ενώ αποτελούν οικολογικά αντιδιαβρωτικά πιγμέντα καθώς δεν περιέχουν κανένα στοιχείο που να αμφισβητείται από άποψη τοξικότητας. Ακόμη έχοντας στο μυαλό ότι τα εν λόγω

πιγμέντα έχουν κατασκευαστεί σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζουν υψηλή θερμική σταθερότητα.[66]

Οι ιδιότητες του:

- Είναι λευκό μη διαθλαστικό αντιδιαβρωτικό που χρησιμοποιείται ως αναστολέας για πολλαπλούς σκοπούς για αστάρια μετάλλων, όπως αλκύδια, δύο συστατικών εποξυ, πολυουρεθάνη και πολυεστέρα με διαλυτή βάση, καθώς και σε διάφορα συστήματα με βάση το νερό.
- Εξαιρετικό υποκατάστατο του φωσφορικού ψευδαργύρου και των χρωμιούχων ενώσεων σε μικρότερες φορτίσεις κατά βάρος, προσφέροντας κορυφαία προστασία για όλα τα μέταλλα.
- Παρέχει εξαιρετική απόδοση και αποτελεσματικότητα για το κόστους του για κάθε τύπο χρώματος.
- Ένα εξαιρετικό μη χρωμιούχο υποκατάστατο για το στρόντιο και άλλες ενώσεις χρωμίου για αστάρι αλουμινίου εκτός από την υψηλή απόδοσή του σε εκκινήτες για μέταλλων από σίδηρο.
- Υψηλή απόδοση και χαμηλό ειδικό βάρος που εξοικονομεί το 40-60% των υφιστάμενων αντιδιαβρωτικών χρωστικών στη σύνθεση χρωμάτων.
- Για αστάρια και άλλες ειδικές επικαλύψεις σε λεπτά-film, προσφέρεται η λεπτότερη έκδοση σωματιδίου το οποίο έχει ένα μέσο μέγεθος, μέγεθος σωματιδίου (D99.9) <5 μικρά. Η βαθμολογία αυτή ορίζεται από την FG και είναι χρήσιμη για ευκολότερη διασπορά του πιγμέντου καθώς και στο σύστημα βαφής.
- Οι τιμές του PH του κυμαίνονται από 9,7-10,5.



Εικόνα 5.1: Συγκριτικά δοκίμια 2.6% Pigmentan 465M και 8% Zinc Phosphat μετά από 432 ώρες σε NaCl περιβάλλον [44].

5.2.1.2 Αλκυδική ρητίνη

Οι αλκυδικές ρητίνες είναι κυρίως πολυεστέρες που παρασκευάζονται με εστεροποίηση πολυυδρικών αλκοολών με μίγματα μονοβασικών ή διβασικών λιπαρών οξέων. Κοινά χρησιμοποιούμενες αλκοόλες για την παρασκευή των αλκυδικών ρητινών είναι η αιθυλενογλυκόλη (διυδρική), η γλυκερόλη (τριυδρική) και η πενταερυθριτόλη (τετραυδρική). Οι αλκυδικές ρητίνες τροποποιούνται με φυσικής προέλευσης λιπαρά οξέα ή έλαια και/η συνθετικά λιπαρά οξέα από ένα ευρύ φάσμα διαθέσιμων λιπαρών οξέων και η επιλογή του λιπαρού οξέος εξαρτάται από τις απαιτούμενες ιδιότητες του φιλμ που θα προκύψει. Υπερέχουν έναντι των άλλων συνδετικών μέσων λόγω του χαμηλού κόστους, της καλής αντοχής στις καιρικές συνθήκες, της εύκολης και γρήγορης εφαρμογής τους, της καλής πρόσφυσης σε χαλύβδινες επιφάνειες, της διατήρησή τους σε άριστη κατάσταση για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Επίσης προσδίδουν καλή ελαστικότητα στο επίστρωμα και δεν αναδιαλύονται με διαλύτες μετά το πλήρες στέγνωμά τους παρά μόνο με ισχυρά διαλυτικά μέσα.

Παρουσιάζουν όμως και μειονεκτήματα όπως σχετικά αργό στέγνωμα, σχηματίζουν μαλακούς υμένες με μικρή σχετικά μηχανική αντοχή, δεν

μπορούν να εφαρμοσθούν σε στρώσεις μεγάλου πάχους, σαπωνοποιούνται εύκολα και δεν αντέχουν σε αλκαλικό περιβάλλον.Περισσότερες πληροφορίες δίδονται στην παράγραφο 3.3.1.1 του θεωρητικού μέρους.

5.2.1.3 Διαλύτης White spirit

Το διάλυμα white spirit είναι μίγμα παραφινών, κυκλοπαραφινών και αρωματικών υδρογονανθράκων με σημείο βρασμού μεταξύ 160 και 200 °C. Είναι διαυγές υγρό,χημικά σταθερό με χαρακτηριστική οσμή και δεν έχει διαβρωτικές ιδιότητες.Τα τεχνικά του χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στον πίνακα 5.4:

Πίνακας 5.4: Τεχνικά του χαρακτηριστικά διαλύματος white spirit[47]

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ
Πυκνότητα 15 °C	0.75-0.79kg/lt
Χρώμα	30 saybolt scale
Ιξώδες 25 °C	1.08 mm ² /s
Συνολικά αρωματικά	17.5 %vol
Συνολικά θειικά	<5 mg/kg
Περιοχή απόσταξης	160-200 °C

5.2.2 Οργανικές επικαλύψεις WB

Η οργανική επικάλυψη **WB** δεν περιέχει καθόλου αντισκωριακό πιγμέντο και βασίζεται σε ακρυλικές ρητίνες νέας τεχνολογίας με τις οποίες όπως ισχυρίζονται οι παραγωγοί τους, πετυχαίνεις χωρίς πιγμέντο εξίσου καλά αποτελέσματα.

5.2.2.1 Ρητίνη ακρυλικής διασποράς

Οι ακρυλικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των χρωμάτων είναι πολυακρυλικής ή πολυμεθακρυλικής βάσης. Τα

πλεονεκτήματά των ακρυλικών πολυμερών γενικότερα είναι η χρωματική σταθερότητα, η διαφάνεια, η αντίσταση στις καιρικές συνθήκες (υγρασία και ηλιακή ακτινοβολία ή αλλιώς weathering) και στη γήρανση και η μεγάλη αντοχή τους. Το ακρυλικό μονομερές αυξάνει την ευκαμψία, την αντοχή και την αντίσταση στο νερό, όσο μεγαλώνει ο δεσμός της εστερικής αλυσίδας. Τα περισσότερα ακρυλικά υλικά με τα οποία ασχολούνται οι μηχανικοί της διάβρωσης είναι αυτά που συνδέονται και με άλλες ρητίνες (π.χ. εποξειδικές, βινυλικές και τροποποιημένες ισοκυανικές). Η χρήση των ακρυλικών σε αυτούς τους συνδυασμούς προσβλέπει στην αύξηση της εξωτερικής αντοχής και της αντίστασης στις καιρικές συνθήκες και στη διατήρηση της καλής εμφάνισης των επικαλύψεων για μεγάλες χρονικές περιόδους. Τα ακρυλικά χρησιμοποιούνται κυρίως στο φινίρισμα των αμαξωμάτων, των ψυγείων και άλλων παρόμοιων προϊόντων που απαιτούν εξαιρετική αντοχή στις μεγάλης διάρκειας καθώς και στις εργοστασιακές επικαλύψεις. Περισσότερες πληροφορίες παρατίθενται στην παράγραφο 3.3.1.2 του θεωρητικού μέρους.

Στο πείραμα για την παρασκευή της οργανικής επικάλυψης WB χρησιμοποιήθηκε ένα συνδεδετικό, αυτο-διασταύρωσης, πολλαπλών φάσεων **ακρυλικός διασπορέας** για μεταλλικές επικαλύψεις. Παρακάτω περιγράφεται αναλυτικά η φόρμουλα των δύο φάσεων διασπορών καθώς και οι εφαρμογές τους σε μεταλλικές επιφάνειες.

➤ **Τεχνικά στοιχεία:**

Ποσοστό στερεών σωματιδίων: 46 - 48%

pH: 8,0 - 9,0

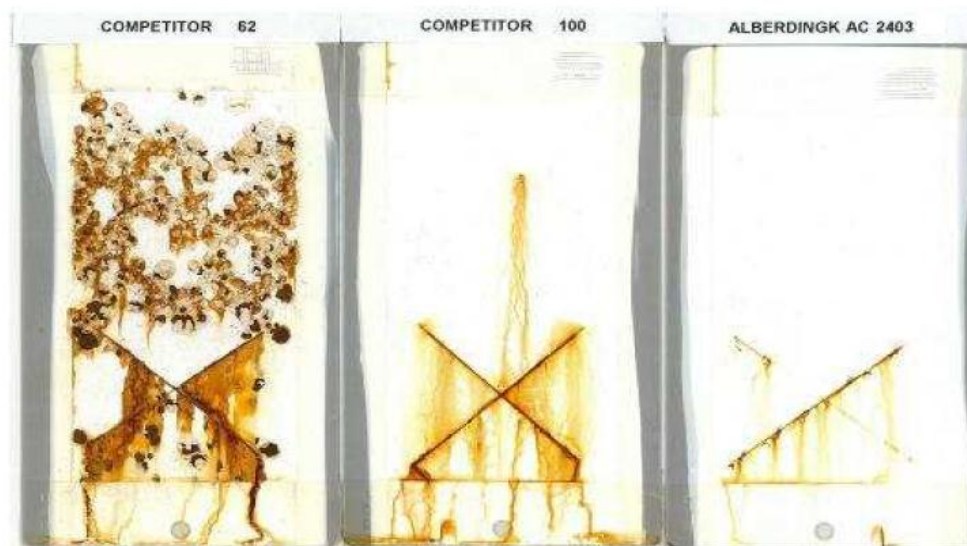
Ιξώδες: 700 - 3000 mPas

MFFT: περίπου. 16 ° C

Η συγκεκριμένη ακρυλική ρητίνη έχει αναπτυχθεί διότι είναι οικονομική, έχει εξαιρετική προστασία από τη διάβρωση όπως επίσης και εξαιρετική αντίσταση στο νερό με ατμοστεγείς ιδιότητες. Το πεδίο εφαρμογής της είναι

οι αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις με αξιοσημείωτες ιδιότητες που περιγράφονται παρακάτω.

Οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του παραπάνω προϊόντος βασίζονται σε ένα φράγμα με την έννοια ότι σχεδόν καθόλου νερό ή υδρατμοί θα μεταναστεύσουν μέσω της πολυμερικής μεμβράνης, δεδομένου ότι δεν υπάρχει νερό ή οξυγόνο, που μπορεί να διαπεράσει μέσα στο μεταλλικό υπόστρωμα, άρα κατά συνέπεια, δεν υπάρχει ούτε διάβρωση. Παρακάτω παρουσιάζονται συγκρίσεις δοκιμών με διαφορετικές αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις μετά την έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον.



Εικόνα 5.2: Συγκριτικά δοκίμια με διαφορετικές αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις μετά την έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον.

5.2.2.2 Επιλογή των πιγμένων των διαλυτών και η λειτουργία των αντιδιαβρωτικών πιγμένων:

Όπως προαναφέρθηκε, η αντί-διαβρωτική λειτουργία βασίζεται σχηματίζοντας ένα πραγματικό φραγμό για το οξυγόνο, το νερό και τους υδρατμούς. Λόγω αυτού του μοναδικού χαρακτηριστικού, ο υδατικός διασπορέας δεν απαιτεί καμία πλήρωση ή αντιδιαβρωτική χρωστική για βέλτιστη απόδοση. Αυτό σημαίνει ότι είναι δυνατόν να διατυπώσει πολύ

υψηλή στιλπνότητα σε χρωματισμένες επιστρώσεις με ανώτερες αντισκωρικές ιδιότητες.

Πρότυποι βαθμοί πληρωτικών ή επεκτατικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μείωση του κόστους και της στιλπνότητα. Προτεινόμενα πληρωτικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι το ταλκ ή **μαρμαρυγία βάση (πεταλοειδή πλήρωσης)** για καλύτερες ιδιότητες φραγμού του νερού. Το Θεικό βάριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα πληρωτικό ή επεκτατικό το οποίο δεν θα θέσει σε κίνδυνο τα επίπεδα γυαλάδας. Από τη στιγμή που ο υδατικός διασπορέας θα αποτελέσει ένα πολυμερικό φιλμ με εξαιρετικές ιδιότητες φράγματος, δεν υπάρχει πρόσθετο όφελος με τη χρήση αντιδιαβρωτικών πιγμέντων όπως **zincphosphates** ή άλλους.

Σε αντίθεση, τα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα χαρακτηρισμένα ως "επικίνδυνα για το περιβάλλον"(N), μπορούν να βλάψουν το σύστημα σταθεροποίησης των πολυμερών διασπορών (λόγω π.χ. σε Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} ή Sr^{2+} Ιόντα) και συνήθως μειώνουν την στιλπνότητας στις αντίστοιχες μεμβράνες επικάλυψης. Επιπλέον, τα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα μπορούν να αποδειχθούν να είναι ένα μειονέκτημα για την ανάπτυξη οικονομικότερων και αποδοτικότερων λύσεων στη προστασία από τη διάβρωση. Στην διπλανή εικόνα 5.3 δίνεται η σύγκριση αντιδιαβρωτικών πιγμέντων σε υδροφοβικό και υδατικό διασπορέα.

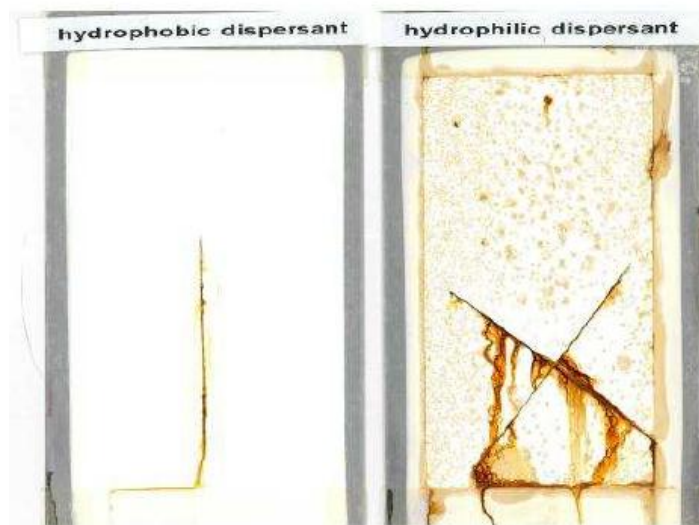


Fig. 4: Influence dispersant.

Εικόνα 5.3: Σύγκριση δοκιμών με αντιδιαβρωτικά πιγμέντα

Ακόμη για χρώματα όπως το μαύρο, η επιλογή των **διασπορέων** είναι ακόμη πιο κρίσιμη, αφού ο μαύρος άνθρακας ή τα οργανικά πιγμέντα απαιτούν πολύ υψηλή ποσότητα **(υδρόφιλου) διασπορέα**. Όταν χρησιμοποιείτε **πιγμέντα**, η επιλογή και η ποσότητα του παράγοντα διασποράς δεν είναι στο χέρι μας να την ελέγξουμε ως εκ τούτου, είναι ζωτικής σημασίας να επιλεγεί ένα **πιγμέντο** με καλούς διασπορείς που δεν θα θέσει σε κίνδυνο το δοκίμιο ως προς τη διάβρωση και την αντοχή στο νερό. Στον πίνακα 5.5 δίνεται η γενική χημική σύσταση της οργανικής επικάλυψης WB.

Πίνακας 5.5: Γενική χημική σύσταση οργανικής επικάλυψης WB

ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΟ	WB2	WB1
	%w/w	%w/w
Νερό	12,706	18,000
Διαβρέκτης	1,059	1,176
Διασπορέας	2,000	2,000
Ρεολογικό Πρόσθετο	1,553	1,671
Αντιαφριαστικό Πρόσθετο	0,212	0,212
Ρυθμιστής Ph	0,118	0,118
Οξείδιο του Τιτανίου	9,412	8,235
Μαύρο Οξείδιο Σιδήρου	0,941	0,824
Αντισκωριακό Πιγμέντο	0,000	4,000
Ανθρακικό Ασβέστιο	9,412	5,882
Τάλκης	5,882	5,882
Πλαστικοποιητής	1,294	1,059
Διαλύτης	1,529	1,529
Μικροβιοκτόνο	0,071	0,071
Ρεολογικό Πρόσθετο	0,471	0,000
Αναστολέας Σκουριάς	0,400	0,400
Ακρυλικό Γαλάκτωμα 48% σε Νερό	52,941	48,941
ΣΥΝΟΛΟ	100,000	100,000

5.2.3 Οργανική επικάλυψη με πτητικό αναστολέα (VCI).

Το σύστημα αυτό είναι βάσης αλκυδικής ρητίνης μικρού μήκους ελαίου, τροποποιημένη με στυρένιο. Περιέχει αντιδιαβρωτικό πιγμέντο άλατος του μαγνησίου, και ως διαλύτη ξυλόλιο και μικρή περιεκτικότητα οργανικού άλατος ψευδαργύρου για τη βελτίωση της διαπερατότητας σε νερό της επικάλυψης. Η γενική χημική σύσταση της επικάλυψης δίνεται στον πίνακα 5.6.

Πίνακας 5.6: Γενική χημική σύσταση οργανικής επικάλυψης «VCI».

VCI	%w/w
Ρητίνη	57
Ξυλόλιο	8
Αντισκωριακό πιγμέντο	3
Χρωστική (TiO ₂)	28
Παράγοντας διασποράς	0,3
Οργανικό αλάτι ψευδαργύρου	0,4
Αντιαφριστικό	1,5
Αντιπετσωτικό	0,2
Στεγνωτικό	0,14
Αντικαθιζιτικό (ενεργοποιημένου μπετονίτη)	0,51
Απλωτικό	0,2
Οξικό βουτύλιο	0,5

Μερικά από τα παραπάνω συστατικά που αποτελούν την επικάλυψη με πτητικό αναστολέα (VCI) αναλύονται παρακάτω:

- **Αλκυδική ρητίνη στυρενίου**

Η αλκυδική ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ως συνδετικό μέσο σε αυτό το σύστημα οργανικού επιστρώματος είναι ρητίνη υψηλής σκληρότητας,

τροποποιημένη με στυρένιο, μικρού μήκους ελαίου από αφυδατωμένα έλαια σόγιας και καστορέλαιο περιεκτικότητας 36%. Είναι διαλυμένη σε ξυλόλη με περιεκτικότητα σε στερεά ~60%.

Οι αλκυδικές ρητίνες είναι κυρίως πολυεστέρες που παρασκευάζονται με εστεροποίηση πολυυδρικών αλκοολών με μίγματα μονοβασικών ή διβασικών λιπαρών οξέων. Τροποποιούνται με φυσικής προέλευσης λιπαρά οξέα ή έλαια και/η συνθετικά λιπαρά οξέα από ένα ευρύ φάσμα διαθέσιμων λιπαρών οξέων. Οι μικρού μήκους ελαίου έχουν πιο πολύ τον χαρακτήρα πολυεστέρων. Για τις αντιδράσεις τροποποίησης με το στυρένιο μόνο συγκεκριμένοι τύποι αλκυδικών ρητινών πληρούν τις προϋποθέσεις και είναι όσες έχουν σχετικά υψηλά ποσοστά λιπαρών οξέων που περιέχουν συζευκτικούς διπλούς δεσμούς, όπως αλκύδια αφυδατωμένου καστορέλαιου, ισομερισμένου λινελαίου ή σογιελαίου. Τα πλεονεκτήματά τους είναι ταχεία ξήρανση, καλύτερη αντίσταση στα χημικά και το νερό, μειωμένη τάση κιτρινίσματος του φιλμ, και καλύτερη στιλπνότητα. Καλοί διαλύτες για αυτό τον τύπο ρητίνης είναι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, εστέρες, κετόνες και αιθέρες της γλυκόλης. Είναι αδιάλυτη σε αλκοόλες. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά της αλκυδικής ρητίνης στυρενίου δίνονται στον πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7: Τεχνικά χαρακτηριστικά αλκυδικής ρητίνης στυρενίου

ΤΕΧΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΤΙΜΗ
Περιεκτικότητα σε στερεά (ISO 3251)	59-61%
Ιξώδες (25°C) (ISO 3219)	23000 mPa.s
Κιτρίνισμα, Κλίμακα Gardner (ISO 4630)	≤ 6
Τιμή οξέος (ISO 3682)	≤ 15 mg.KOH/g
Σημείο ανάφλεξης (ISO 3679)	25°C
Πυκνότητα (25°C) (ISO 2811)	1,0 g/cm ³

- **Αντιδιαβρωτικό πιγμέντο**

Περιέχεται αντιδιαβρωτικό πιγμέντο οξυ-αμινο-φωσφορικού άλατος του

Μαγνησίου. Είναι πιγμέντο φιλικό προς το περιβάλλον, δεν περιέχει βαρέα μέταλλα και ψευδάργυρο και χρησιμοποιείται σε συστήματα αλκυδικών, δύο-συστατικών εποξειδικών, πολυουρεθανικών και πολυεστερικών επικαλύψεων διαλύτου για μεταλλικές επιφάνειες, όπως επίσης και σε διάφορα συστήματα νερού. Στον πίνακα 5.8 παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες του αντιδιαβρωτικού πιγμέντου.

Πίνακας 5.8: Φυσικές ιδιότητες αντιδιαβρωτικού πιγμέντου Μαγνησίου

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΤΙΜΗ
Πυκνότητα	2,05-2,035 g/ml
Διαλυτότητα στο νερό	<0,3 (gr/100ml H ₂ O)
Ph	9,5-10,8
Απορρόφηση ελαίου	45-70 (g/100g)
Πτητικά	<2,5 %
Μέγεθος σωματιδίων	M
D(99)	<20
D(50)	2,0-5,0
Εμφάνιση	Λευκή σκόνη

- **Διαλύτης**

Το ξυλόλιο είναι ένας άχρωμος αρωματικός υδρογονάνθρακας με χαρακτηριστική οσμή. Συναντάται κυρίως ως μίγμα των τριών ισομερών του, π-ξυλόλιο, ο-ξυλόλιο, μ-ξυλόλιο και του αιθυλοβενζολίου. Το ξυλόλιο δεν αναμιγνύεται με νερό, αλλά είναι πλήρως αναμίξιμο με έλαια. Χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε οργανικά επιστρώματα, λάκες, βερνίκια και σε μελάνια εκτύπωσης. Τα τεχνικά του χαρακτηριστικά παρουσιάζονται στον πίνακα 5.9:

Πίνακας 5.9: Τεχνικά χαρακτηριστικά ξυλλοίου

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ
Χρώμα	Μέγιστο 20 σε κλίμακα Pt-Co
Ειδικό βάρος	0.865-0.875 g/cm ³
Θερμοκρασία απόσταξης	137-1430 C
Μη-αρωματικά συστατικά	Μέγιστο 2 % m/m

- **Διοξειδίο του τιτανίου**

Το διοξειδίο του τιτανίου που χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση του οργανικού επιστρώματος VCI προσδίδει στιλπνότητα στην επικάλυψη και μειώνει την τάση του να αστοχήσει λόγω ξεφλουδίσματος.

5.3 Διαδικασία επικάλυψης

Τα χαλύβδινα δοκίμια καθαρίζονται σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8407:2009 «*Corrosion of metals and alloys- Removal of corrosion products from corrosion test specimens*», από τυχόν ρύπους λάδια και οξειδία.

Η απομάκρυνση των ρύπων και λαδιών γίνεται με φυσικά ή χημικά μέσα, ανάλογα με το είδος τους. Συνήθως χρησιμοποιούνται διάφοροι οργανικοί διαλύτες ή μίγματα αυτών. Ο καθαρισμός των δοκιμίων χάλυβα που χρησιμοποιήθηκαν έγινε με πλύση με διάλυμα τασιενεργών και ακετόνη.

Στη συνέχεια, για την απομάκρυνση των οξειδίων, εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα HCl (500ml HCl σε 1000ml αποσταγμένο νερό)-αναστολέα διάβρωσης (3.5gr hexamethylene tetra mine σε 1000ml αποσταγμένο νερό), γνωστό ως "Dreca" για χρονικό διάστημα t=20min. Ακολούθησε ξέπλυμα με πόσιμο νερό, για την πλήρη απομάκρυνση του οξέος και με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των αλάτων του πόσιμου νερού και στη συνέχεια άμεση εμβάπτιση τους σε καθαρή αλκοόλη (σ.ζ 78,5° C) για την αντικατάσταση του υμένα του νερού (σ.ζ 100°C). Τέλος εμβαπτίστηκαν σε ακετόνη (σ.ζ ~63,5°C) που έχει πλήρη

αναμιξιμότητα με την αλκοόλη για ταχύτερο στέγνωμα των δοκιμίων. Ξηράνθηκαν σε ρεύμα θερμού αέρα (35-40°C) και αποθηκεύθηκαν σε ξηραντήρα.

Τα δοκίμια ταξινομήθηκαν-κωδικοποιήθηκαν και επικαλύφθηκαν με τη χρήση φιλμογράφου της εταιρίας SIMEX τετραπλής δυνατότητας πάχους υγρού υμένα επικάλυψης (400,300,200,100μm).

Ακολούθησε οπτικός έλεγχος της επιφάνειας των δοκιμίων και απόρριψη όσων εμφάνιζαν ανομοιογένειες πάχους ή φυσαλίδες. Η επικάλυψη των δοκιμίων αλουμινίου έγινε με παρόμοια διαδικασία.

5.4 Παχυμέτρηση δοκιμίων

Σκοπός της παχυμέτρησης είναι ο έλεγχος της ομοιομορφίας του πάχους της επικάλυψης σε όλη την έκταση της επιφάνειας των δοκιμίων. Η παχυμέτρηση πραγματοποιήθηκε με παχύμετρο τύπου Eban 2000 MK2 της εταιρείας Paint Test Equipment.

Στους πίνακες 5.10 και 5.11 δίνονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων της παχυμέτρησης για κάθε σύστημα επικάλυψης, κατηγορία μετρήσεων και είδος δοκιμίου. Επίσης σε κάθε κατηγορία για κάθε επικάλυψη χρησιμοποιήθηκαν από 3 δοκίμια:

Πίνακες 5.10: Αποτελέσματα μέσου όρου παχυμέτρησης (μm) δοκιμίων χάλυβα για κάθε κατηγορία μετρήσεων.

	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ (μm)	
	Δοκιμές σταυροειδούς χάραξης (cross cut test)	Δοκιμές προσδιορισμού της πρόσφυσης (pull of test)
VCI	112,96	68,17
SB1	82,44	86,11
SB2	81,11	57,39
SB3	65,41	67,78
SB4	80,26	138,33
WB1	55,41	64,61
WB2		

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ (μm)		
	Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης	Τεχνική γραμμικής πόλωσης
VCI	67,37	84,15
SB1	83,48	87,59
SB2	65,37	80,44
SB3	66,67	79,67
SB4	69,48	76,37
WB1	54,26	55,37
WB2	48,60	52,30

Πίνακας 5.11: Αποτελέσματα μέσου όρου παχυμέτρησης (μm) δοκιμών αλουμινίου για κάθε χρώμα.

Τύπος επικάλυψης	Μ.Ο παχυμέτρησης (μm)
VCI	29
SB1	38
SB2	29
SB3	83
SB4	25
WB1	26
WB2	30

ΕΝΟΤΗΤΑ 6



ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

6. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

Αντικείμενο της ενότητας αυτής είναι η μελέτη των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των εξεταζόμενων επικαλύψεων με τη χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών.

Εξετάστηκε αρχικά η μεταβολή του δυναμικού διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον των επικαλυμμένων δοκιμίων.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η ανθεκτικότητα των επικαλύψεων και ο βαθμός της προσφερόμενης προστασίας έναντι της διάβρωσης με την εκτίμηση των ακόλουθων ηλεκτροχημικών παραμέτρων: της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης i_{corr} , της αντίστασης γραμμικής πόλωσης R_p και του ρυθμού διάβρωσης CR με την εφαρμογή της τεχνικής της γραμμικής πόλωσης.

6.1 Δυναμικό διάβρωσης και χρονική εξέλιξή του

Το δυναμικό διάβρωσης ή το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος προσδιορίζεται από το άθροισμα των συνολικών ηλεκτροχημικών δράσεων οξειδωσης και αναγωγής σαν αποτέλεσμα της διαδικασίας της διάβρωσης. Είναι μια ποιοτική μέθοδος, μη καταστροφική που δείχνει την προδιάθεση για διάβρωση, όχι όμως και την ταχύτητα της.

Για τον προσδιορισμό του μετράται η διαφορά δυναμικού του μετάλλου ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (κορεσμένου καλομέλανα, $Ag/AgCl$), με απλό ή ψηφιακό βολτόμετρο. Η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης παρέχει διάφορες πληροφορίες, όπως για το ποιό μέταλλο θα είναι ανοδικό στην περίπτωση γαλβανικής σύνδεσης, ή για την επίδραση μικροσκοπικών ετερογενειών στο μέταλλο (μέτρηση E_{corr} σε ορισμένες περιοχές της μεταλλικής επιφάνειας με μικροηλεκτρόδια), ή για τις πιθανές θέσεις των ανοδικών περιοχών σε ένα θαμμένο σωλήνα. Το δυναμικό διάβρωσης εξαρτάται από τον τύπο του μετάλλου, τις συνθήκες περιβάλλοντος έκθεσης (υγρασία, pH, συγκέντρωση αλάτων), τη διαθεσιμότητα σε οξυγόνο, τα επαγόμενα ρεύματα και από τη θερμοκρασία.

Δίνει πληροφορίες για την σχετική τάση διάβρωσης μεταξύ διαφόρων μετάλλων, ενώ η χρονική εξέλιξη του αποκαλύπτει την προδιάθεση είτε

μειωμένης διάβρωσης (π.χ. σχηματισμός προστατευτικού οξειδίου) όταν μετατοπίζεται ηλεκτροθετικά, είτε αυξημένης διάβρωσης όταν μετατοπίζεται ηλεκτροαρνητικά με την πάροδο του χρόνου.

Με τη μέθοδο της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης μελετήθηκαν 7 συστήματα οργανικών επικαλύψεων. Τέσσερα συστήματα επικαλύψεων με διαφορετική συγκέντρωση αντισκωριακών πιγμένων οργανικού διαλύτου, 2 συστήματα υδατοδιαλυτών επικαλύψεων αντιδιαβρωτικής ρητίνης με και χωρίς την προσθήκη αντιδιαβρωτικού πιγμένου και 1 σύστημα επικάλυψης με πτητικό αναστολέα διάβρωσης στη σύστασή του.

Για τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης επιλέχθηκαν συνολικά 24 δοκίμια, 3 για κάθε είδος επικάλυψης και 3 σαν δοκίμια αναφοράς. Στα δοκίμια αυτά επικολλήθηκε πλαστικός κύλινδρος από PVC ύψους 7cm, έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα κύπελλο, βάση του οποίου ήταν το υπό εξέταση δοκίμιο. Το κάθε κύπελλο αποτέλεσε το ηλεκτροχημικό κελί και πληρώθηκε με υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl μέχρι ύψος 4cm. Σε όλη τη διάρκεια της έκθεσης των δοκιμίων το διάλυμα εντός του κυλίνδρου διατηρήθηκε κατά το δυνατόν στο προκαθορισμένο ύψος. Αυτό επιτεύχθηκε με κατάλληλη προφύλαξη των δοκιμίων ώστε να αποφεύγεται η εξάτμιση του νερού καθώς και με συμπλήρωση με νερό της ποσότητας που είχε εξατμιστεί. Τα δοκίμια εκτέθηκαν στο υδατικό διάλυμα 3,5% κ.ο NaCl, για συνολικό χρονικό διάστημα 52 ημερών.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε περιλάμβανε τα εξής μέρη:

- Ψηφιακό πολύμετρο τύπου Mastech MS 8207 ($3^{3/4}$ digital auto range)
- Ηλεκτρόδιο εργασίας
- Ηλεκτρόδιο αναφοράς

Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν το γυμνό ή το επικαλυμμένο δοκίμιο αντίστοιχα και το ηλεκτρόδιο αναφοράς ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα. Η συνδεσμολογία που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των μετρήσεων φαίνεται στην εικόνα 6.1.



Εικόνα 6.1: Η συνδεσμολογία που χρησιμοποιήθηκε και το ψηφιακό πολύμετρο τύπου Mastech MS 8207

6.2 Μετρήσεις της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης επιπέδων δοκιμίων χάλυβα

Στον πίνακα 6.1 δίνονται οι μέσοι όροι των μετρήσεων που ελήφθησαν τόσο για τα δοκίμια αναφοράς χωρίς επικάλυψη, όσο και για τα δοκίμια χάλυβα με τα 7 είδη επικάλυψης.

Στο σχήμα 6.1 παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα των μ.ο των τιμών του δυναμικού διάβρωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον για τα συστήματα επικάλυψης της κατηγορίας SB (διαλύτου) και για τα δοκίμια αναφοράς.

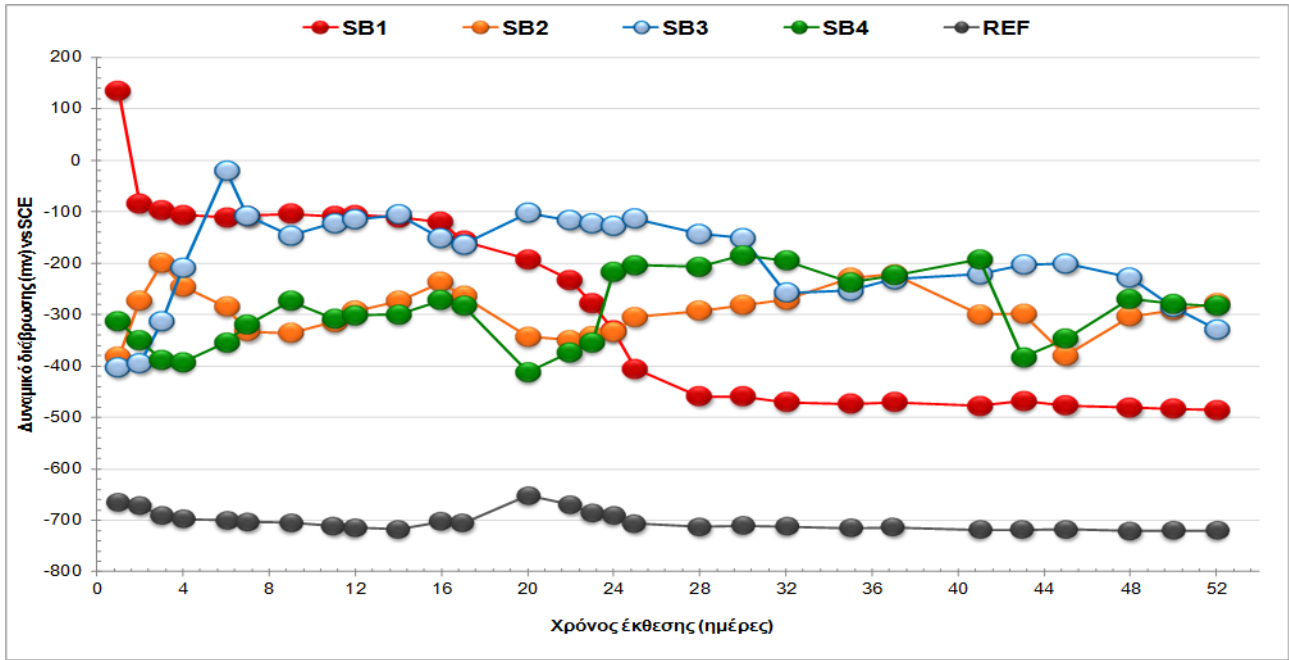
Στο σχήμα 6.2 παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα των μ.ο των τιμών του δυναμικού διάβρωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον για τα συστήματα επικάλυψης της κατηγορίας WB (υδατοδιαλυτά) και για τα δοκίμια αναφοράς.

Στο σχήμα 6.3 παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα των μ.ο των τιμών του δυναμικού διάβρωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον για το σύστημα επικάλυψης VCI και για τα δοκίμια αναφοράς.

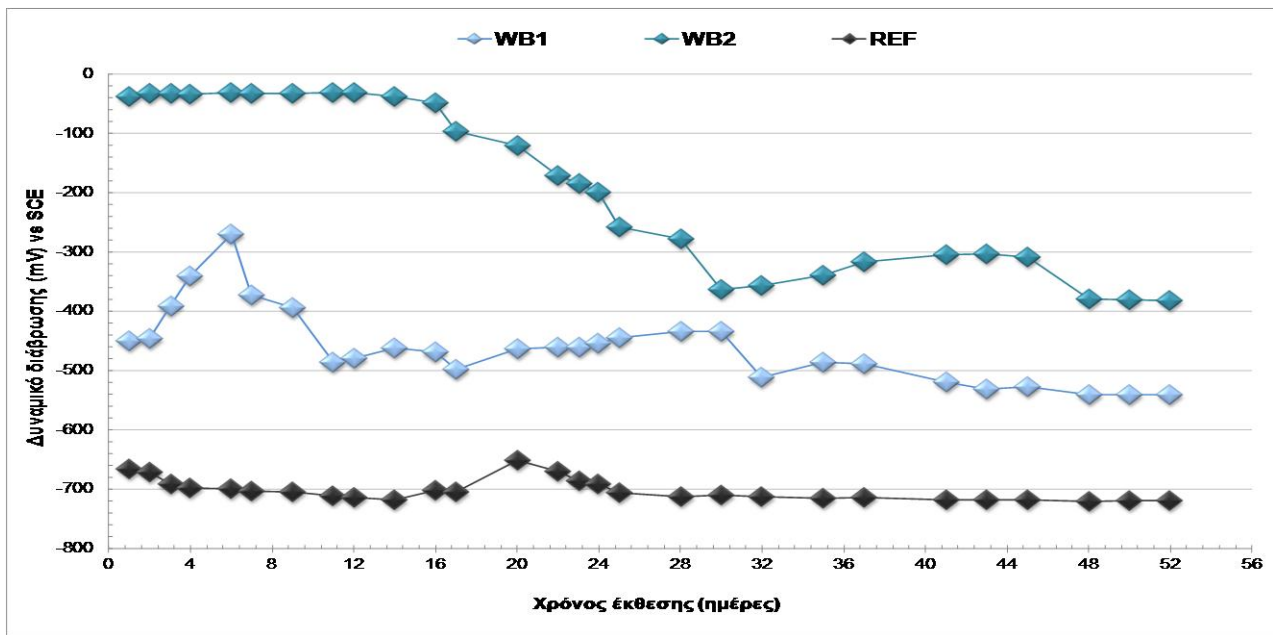
Στο σχήμα 6.4 παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα των μ.ο των τιμών του δυναμικού διάβρωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον και για τα 7 συστήματα επικάλυψης και για τα δοκίμια αναφοράς.

Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα μετρήσεων Μ.Ο δυναμικού διάβρωσης (mV) σε επίπεδα δοκίμια χάλυβα συναρτήσει του χρόνου έκθεσης.

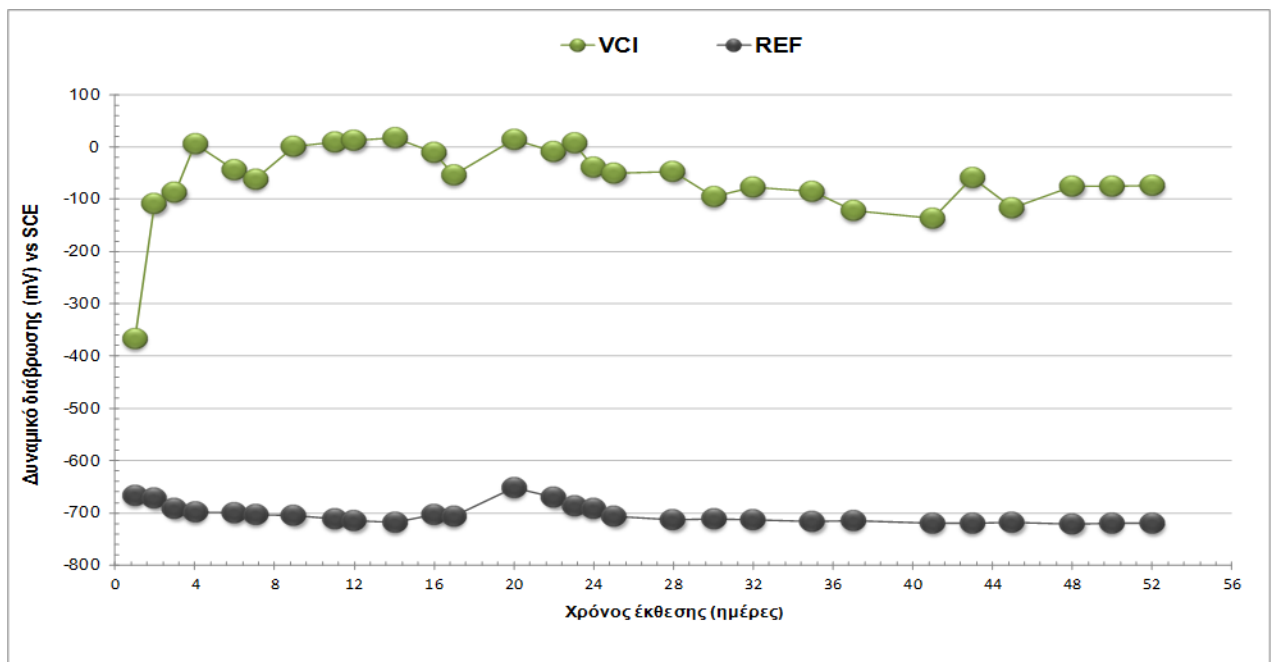
Χρόνος (ημέρες)	REF	SB1	ΤΥΠΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ				WB1	WB2	VCI
			SB2	SB3	SB4				
1	-666	135	-383	-403	-314	-450	-37	-367	
2	-672	-84	-273	-396	-351	-446	-33	-109	
3	-692	-97	-200	-314	-388	-392	-32	-86	
4	-698	-106	-246	-209	-393	-341	-33	6	
6	-700	-111	-285	-20	-354	-271	-30	-44	
7	-704	-108	-333	-108	-320	-372	-32	-62	
9	-705	-104	-337	-147	-274	-394	-32	1	
11	-711	-109	-315	-123	-308	-486	-31	10	
12	-715	-106	-293	-116	-302	-479	-31	12	
14	-718	-111	-274	-105	-300	-463	-38	17	
16	-703	-120	-237	-152	-272	-469	-48	-10	
17	-706	-157	-254	-164	-283	-499	-97	-54	
20	-652	-193	-343	-103	-412	-464	-121	13	
22	-670	-233	-350	-117	-374	-461	-171	-9	
23	-687	-278	-342	-123	-355	-460	-185	8	
24	-691	-330	-335	-128	-218	-454	-200	-40	
25	-707	-406	-305	-114	-204	-445	-259	-50	
28	-713	-460	-293	-144	-207	-435	-278	-47	
30	-711	-459	-282	-152	-185	-435	-364	-95	
32	-713	-471	-271	-258	-195	-511	-357	-77	
35	-716	-474	-229	-254	-238	-486	-340	-85	
37	-714	-471	-222	-232	-224	-489	-317	-123	
41	-719	-478	-301	-222	-193	-519	-305	-136	
43	-719	-468	-299	-203	-383	-532	-303	-60	
45	-718	-477	-380	-201	-347	-528	-309	-118	
48	-721	-481	-304	-229	-270	-541	-379	-76	
50	-720	-484	-292	-286	-279	-541	-382	-76	
52	-720	-486	-279	-329	-283	-541	-383	-73	



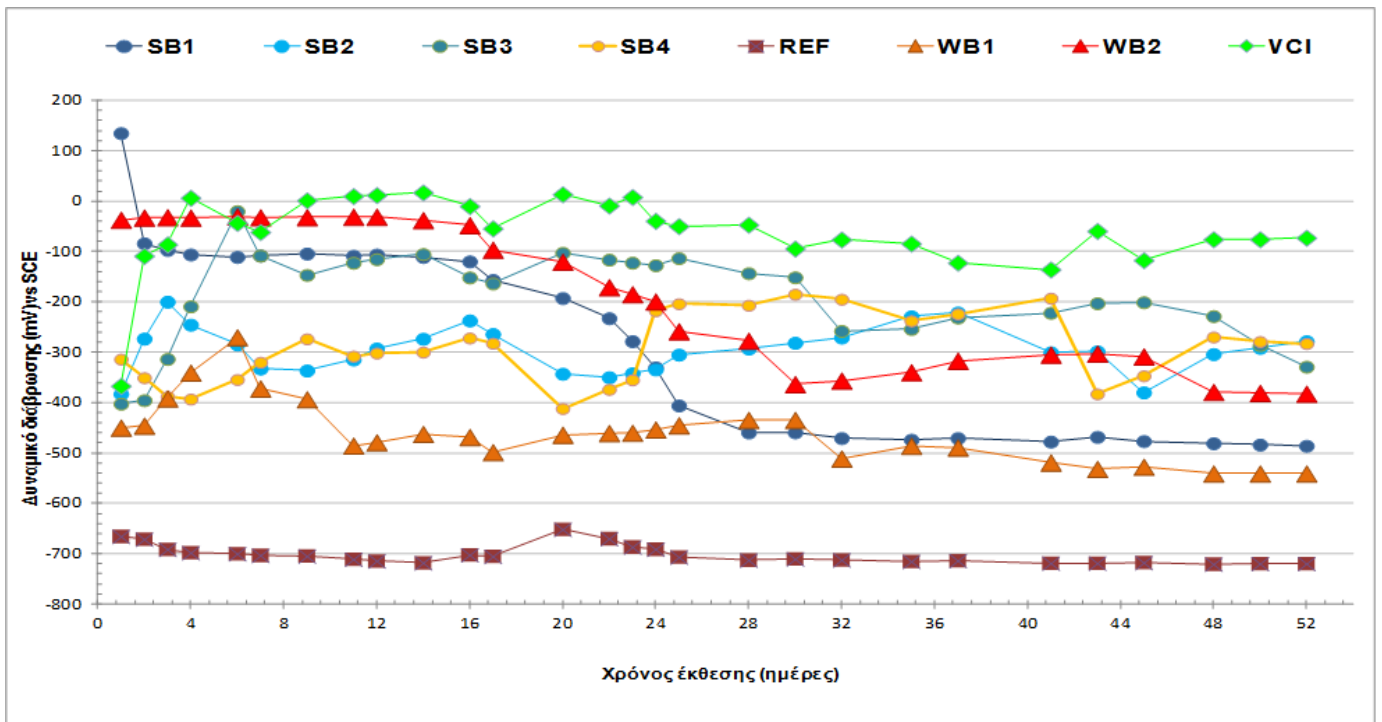
Σχήμα 6.1: Συγκεντρωτικό διάγραμμα του Μ.Ο του δυναμικού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα επικαλυμμένων με τα 4 συστήματα επικαλύψεων της κατηγορίας SB και δοκιμίων αναφοράς ως προς το χρόνο έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 6.2: Συγκεντρωτικό διάγραμμα του Μ.Ο του δυναμικού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα επικαλυμμένων με τα 2 συστήματα επικαλύψεων της κατηγορίας WB και δοκιμίων αναφοράς ως προς το χρόνο έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 6.3: Συγκεντρωτικό διάγραμμα του Μ.Ο του δυναμικού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα επικαλυμμένων με το σύστημα επικάλυψης VCI και δοκιμίων αναφοράς ως προς το χρόνο έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 6.4: Συγκεντρωτικό διάγραμμα του Μ.Ο του δυναμικού διάβρωσης για όλα τα είδη επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (αναφοράς και με τα επτά συστήματα επικαλύψεων) ως προς το χρόνο έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 3,5% κ.ο

6.2.1 Συμπεράσματα μετρήσεων δυναμικού διάβρωσης

Από το συγκεντρωτικό διάγραμμα (σχ.6.1) του Μ.Ο του δυναμικού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα επικαλυμμένων με τα 4 συστήματα επικαλύψεων της κατηγορίας SB και δοκιμίων αναφοράς ως προς το χρόνο έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 3,5% κ.ο

παρατηρείται ότι:

Α. για τα δοκίμια με επικάλυψη SB1, με πιγμέντο φωσφορικού ψευδαργύρου τροποποιημένο με Μολυβδικό ψευδαργυρο($ZnMoO_4$), οι τιμές των Μ.Ο του δυναμικού διάβρωσης ξεκινώντας από θετικές τιμές παρουσιάζουν ηλεκτρарνητική πορεία από 135mV στη τιμή -84 mV. Στη συνέχεια και για 11 ημέρες διατηρούν σταθερές τιμές από -97 mV έως -106 mV και για τις επόμενες 14 ημέρες ακολουθούν έντονη ηλεκτρарνητική πορεία από -111 mV έως -460 mV διατηρώντας σχετικά σταθερές τιμές με ελάχιστες διακυμάνσεις μέχρι το τέλος του χρόνου έκθεσης φτάνοντας την τιμή -486 mV.

Β. Για τα δοκίμια με επικάλυψη SB2, με αντιδιαβρωτικό πιγμέντο άλατος του μαγνησίου, οι τιμές των μ.ο του δυναμικού διάβρωσης κυμαίνονται ανοδικά στην περιοχή από -383mV έως -200mV στις 3 πρώτες ημέρες έκθεσης, συνεχίζοντας μέχρι το τέλος του χρόνου έκθεσης με διακυμάνσεις τιμών $\pm 100mV$ και τελική τιμή -279mV.

Γ. Για τα δοκίμια με επικάλυψη SB3, της ίδιας κατηγορίας με την επικάλυψη SB2, αλλά με αυξημένη περιεκτικότητα σε αντιδιαβρωτικό πιγμέντο, παρατηρείται έντονη ανοδική αύξηση των μ.ο των τιμών του δυναμικού για τις πρώτες 6 ημέρες του χρόνου έκθεσης από την τιμή -403 mV έως τη τιμή -20mV. Στη συνέχεια παρατηρείται καθοδική πορεία με ήπιες αυξομειώσεις των τιμών ± 50 mV έως το τέλος του χρόνου έκθεσης με την τιμή -329mV.

Δ. Για τα δοκίμια με επικάλυψη SB4, της ίδιας κατηγορίας με τις επικαλύψεις SB2 και SB3, με οργανικό αντισκωριακό πρόσθετο παρατηρείται καθοδική πορεία των τιμών του δυναμικού στις 4 πρώτες ημέρες έκθεσης από την τιμή -314mV έως την τιμή -393mV. Στη συνέχεια έντονη ανοδική αύξηση μέχρι την 9^η ημέρα έκθεσης στην τιμή -238mV και έντονες αυξομειώσεις μέχρι το τέλος του χρόνου έκθεσης $\pm 200mV$ στην τιμή -283mV.

Επομένως μια ποιοτική κατάταξη της τάσης της αντιδιαβρωτικής προστασίας που θα μπορούσαν να προσφέρουν αυτά τα συστήματα επικάλυψης όπως διαμορφώθηκε από τις μετρήσεις αυτές είναι η ακόλουθη:

SB3>SB2,SB4>SB1

Από το συγκεντρωτικό διάγραμμα (σχ.6.2) του Μ.Ο του δυναμικού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα επικαλυμμένων με τα 2 συστήματα επικαλύψεων της κατηγορίας WB και δοκιμίων αναφοράς ως προς το χρόνο έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 3,5% κ.ο

παρατηρείται:

A. Για τα δοκίμια με οργανική υδατοδιαλυτή επικάλυψη WB1 με αντιδιαβρωτική ρητίνη και προσθήκη αντισκωριακού πιγμέντου , για τις πρώτες 14 ημέρες έκθεσης σταθερή πορεία με ηλεκτροθετικές τιμές από -37mV έως -31mV. Ακολουθεί έντονη καθοδική αύξηση μέχρι την 30^η ημέρα έκθεσης στην τιμή -364mV με ελαφρά ανοδική αύξηση μέχρι την 43^η ημέρα στην τιμή -303mV. Στη συνέχεια και μέχρι το τέλος του χρόνου έκθεσης παρατηρείται ηλεκτραρνητική πορεία έως την τιμή -383mV.

B. Για τα δοκίμια με οργανική υδατοδιαλυτή επικάλυψη WB2 με αντιδιαβρωτική ρητίνη, έντονη ηλεκτροθετική κατεύθυνση των τιμών του δυναμικού από την τιμή -450mV έως την τιμή -271mV για τις πρώτες 6 ημέρες έκθεσης. Στη συνέχεια έντονη ηλεκτραρνητική πορεία έως την τιμή -486mV την 11^η ημέρα έκθεσης και ήπια έως σταθερή ηλεκτραρνητική πορεία στην τιμή -541mV στο τέλος του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Επομένως μια ποιοτική κατάταξη της τάσης της αντιδιαβρωτικής προστασίας που θα μπορούσαν να προσφέρουν αυτά τα συστήματα επικάλυψης όπως διαμορφώθηκε από τις μετρήσεις αυτές είναι η ακόλουθη:

WB2>WB1

Από το συγκεντρωτικό διάγραμμα (σχ.6.3) του Μ.Ο του δυναμικού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα επικαλυμμένων με το σύστημα επικάλυψης VCI και δοκιμίων αναφοράς ως προς το χρόνο έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl

3,5% κ.ο

Παρατηρείται ότι τα δοκίμια με επικάλυψη που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης VCI παρουσιάζουν έντονη ηλεκτροθετική πορεία από την τιμή -367mV έως την τιμή 6 mV για τις πρώτες 4 ημέρες έκθεσης τους, στη συνέχεια από αυτή την τιμή και για όλη τη διάρκεια του χρόνου έκθεσης διατηρείται μια σταθερή ελαφρά ηλεκτραρνητική πορεία με ήπιες διακυμάνσεις τιμών έως την τιμή -73mV στο τέλος του χρόνου έκθεσης.

Για τα δοκίμια αναφοράς REF οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης διατηρούν μια ήπια ηλεκτραρνητική πορεία από τα -666mV και σταθεροποιούνται στη τιμή των -720mV στο τέλος του χρόνου έκθεσης.

Συνεπώς όλες οι επικαλύψεις επιδρούν προστατευτικά στο χάλυβα με πιο αποτελεσματική προστασία αυτή των επικαλύψεων VCI, WB2 και SB3

Κατατάσσοντας ποιοτικά την τάση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που θα μπορούσαν να προσφέρουν τα 7 συστήματα επικαλύψεων προκύπτει ότι:

VCI>WB2>SB3>SB2,SB4>SB1>WB1

6.3 Ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις - Τεχνική γραμμικής πόλωσης

Η αρχή της τεχνικής της γραμμικής πόλωσης περιγράφεται στην παράγραφο 1.9.1.2, του κεφαλαίου 1.

Για την διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε σύστημα τριών ηλεκτροδίων (Εικόνα 6.3):

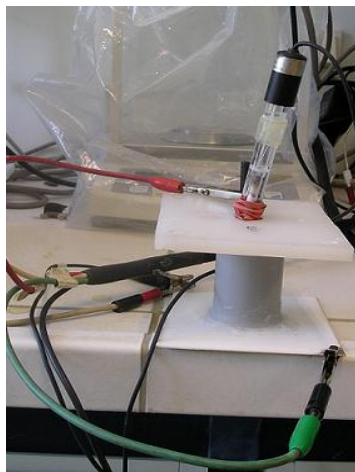
- το ηλεκτρόδιο αναφοράς (κορεσμένου καλομέλανα)
- το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (γραφίτης)
- το ηλεκτρόδιο εργασίας (γυμνό ή επικαλυμμένο δοκίμιο επιφάνειας 10,46 cm²)
- το ηλεκτρολυτικό λουτρό (υδατικό διάλυμα NaCl 3,5%)

Το κελλί των τριών ηλεκτροδίων δημιουργήθηκε μέσω της επικόλλησης πλαστικών δοχείων από PVC. Το κελλί των τριών ηλεκτροδίων συνδέεται με ποτενσιοστάτη μέσω του οποίου ελέγχεται το δυναμικό ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Ο ποτενσιοστάτης-γαλβανοστάτης που χρησιμοποιήθηκε είναι της EG&G Princeton Applied Research, Perkin Elmer Instruments, Model 263A (Εικόνα 6.2).



Εικόνα 6.2 : EG&G Princeton Applied Research, Perkin Elmer Instruments, Model 263A.



Εικόνα 6.3 : Το κελί των τριών ηλεκτροδίων

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για τη λήψη των καμπυλών γραμμικής πόλωσης είναι τα εξής:

- Επιλέγονται 2 δοκίμια από κάθε κατηγορία επιστρώματος και 1 μη επικαλυμμένο δοκίμιο αναφοράς, στα οποία επικολλάται με τη βοήθεια σιλικόνης ο πλαστικός κύλινδρος από PVC ύψους 7cm. Στη συνέχεια ο κύλινδρος πληρώνεται μέχρι ύψος 4cm με διάλυμα NaCl 3,5%.

- Τοποθετείται το ηλεκτρόδιο αναφοράς σε υποδοχή της πλαστικής βάσης ηλεκτροδίων
- Συνδέεται η θέση του ηλεκτροδίου εργασίας του ποτενσιοστάτη με το ηλεκτρόδιο εργασίας (δοκίμιο) σε σημείο όπου αυτό είναι ακάλυπτο από χρώμα. Σε περίπτωση που το δοκίμιο εμφάνιζε σκουριά, στο σημείο επαφής πραγματοποιείται αφαίρεση της με χρήση σμυριδόχαρτου
- Συνδέεται το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς με τον ποτενσιοστάτη.
- Τίθεται σε λειτουργία ο ποτενσιοστάτης και το πρόγραμμα Power Suite μέσω του οποίου καθορίζονται οι συνθήκες μέτρησης.
- Πριν από κάθε μέτρηση το δοκίμιο μένει σε θέση ανοιχτού κυκλώματος μέχρι τη σταθεροποίηση του δυναμικού του, τιμή που αναφέρεται ως δυναμικό διάβρωσης, E_{cor} . Μετά τη σταθεροποίηση τίθεται σε λειτουργία η εφαρμογή Power Corr του προγράμματος Power Suite και καθορίζονται οι επιθυμητές παράμετροι. Οι παράμετροι κάθε πειράματος είναι οι ακόλουθες :
 - ✓Εύρος του δυναμικού πόλωσης : $\pm 20\text{m V}$
 - ✓Ρυθμός σάρωσης : $0,2\text{ m V/sec}$
 - ✓Πυκνότητα χαλύβδινου υποστρώματος : $7,8\text{g/ml}$
 - ✓Ισοδύναμο βάρος χαλύβδινου υποστρώματος : $55,8\text{g}$
 - ✓Προς εξέταση επιφάνεια : $10,46\text{cm}^2$
 - ✓Ηλεκτρόδιο αναφοράς : Ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλινα
- Στη συνέχεια καταγράφεται η καμπύλη $E=f(I)$ και γίνεται η επεξεργασία των αποτελεσμάτων από την οποία προκύπτουν οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης, της πυκνότητας ρεύματος και του ρυθμού διάβρωσης ανά μέτρηση σε προεπιλεγμένα διαστήματα χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

6.3.1 Προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης των επίπεδων δοκιμίων χάλυβα εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο.

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} επίπεδων δοκιμίων

χάλυβα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της τεχνικής της γραμμικής πόλωσης. Μελετήθηκαν 7 συστήματα επικαλύψεων, SB1, SB2, SB3, SB4, WB1, WB2 και VCI. Τα δοκίμια εκτέθηκαν σε υδατικό διάλυμα 3,5% κ.ο. NaCl, για συνολικό χρονικό διάστημα 51 ημερών.

Για τα ίδια χρονικά διαστήματα και συνθήκες εμπάπτισης, εκτέθηκαν αντίστοιχα δοκίμια χωρίς επικάλυψη τα οποία αναφέρονται ως δοκίμια αναφοράς (REF).

Για την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε κελί ηλεκτρόλυσης διατάξεως 3 ηλεκτροδίων υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο κεκορεσμένου καλομέλανα SCE. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας το επικαλυμμένο ή γυμνό επίπεδο δοκίμιο χάλυβα ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο άνθρακα.

Το βήμα της σάρωσης (Scan rate) του δυναμικού για την τεχνική της γραμμικής πόλωσης ήταν 0,2 mV/sec.

Στον πίνακα 6.2 που ακολουθεί παρατίθενται οι ηλεκτροχημικές παράμετροι της γραμμικής πόλωσης για τα 7 συστήματα επικαλύψεων και τα δοκίμια αναφοράς (μη επικαλυμμένα) σε χρόνο εμπάπτισης 51 ημερών.

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα μέσω των όρων ηλεκτροχημικών παραμέτρων, γυμνών και επικαλυμμένων δοκιμίων χάλυβα, σε συνάρτηση με το χρόνο εμπάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5 % κ.ο

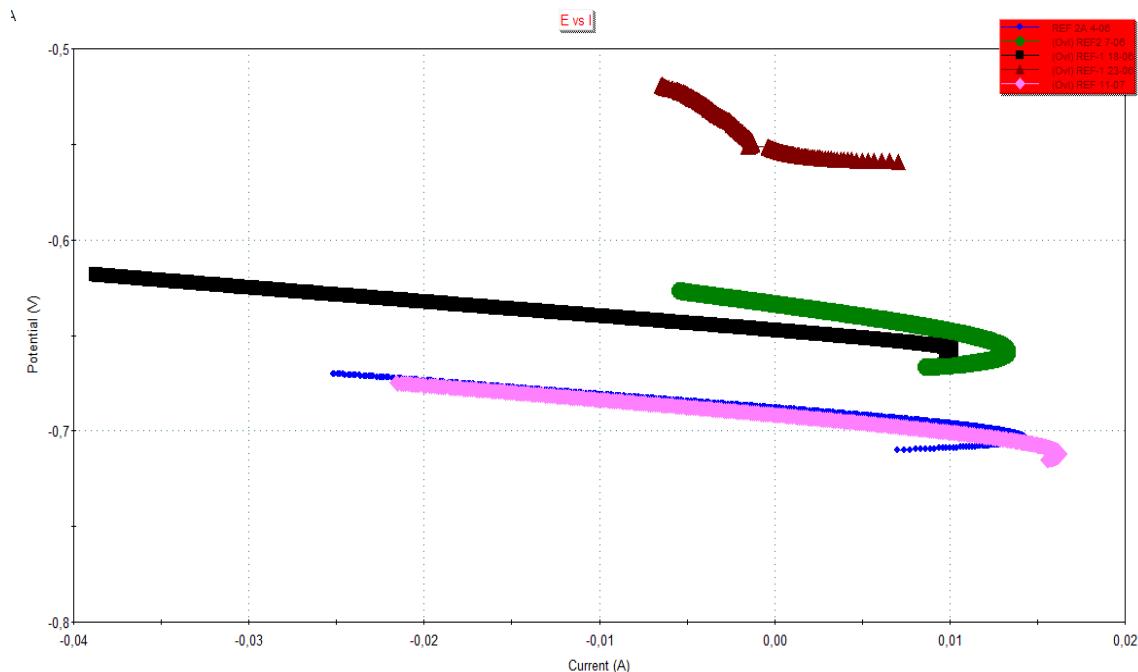
Τεχνική γραμμικής πόλωσης					
Τύποι επικάλυψης	Χρόνος Εμπάπτισης (ημέρες)	Ηλεκτροχημικές παράμετροι			
		E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA/cm ²)	R _p (Ohms)	CR (mpy)
REF	0	-687,97	29540	0,736	2,83E+03
SB1		74	0,02	1023112,77	2,26E-03
SB2		-	-	-	-
SB3		-	-	-	-
SB4		-	-	-	-
WB1		-475,01	0,03	640299,075	3,21E-03
WB2		-659,03	0,7565	28734,866	7,25E-02
VCI		-345,76	0,01223	1777760,33	1,24E-03
REF	3	-633,79	17310	1,256	1,66E+03
SB1		-285,54	0,38	58419,43	3,67E-02

SB2		-421,78	0,004	6068316,8	4,06E-04
SB3		-264,36	0,001	11657353,4	1,33E-04
SB4		-202,43	0,017	1310903,93	1,58E-03
WB1		-423,00	0,22	100087,894	2,06E-02
WB2		-573,55	1,075	20220,919	1,03E-01
VCI		-169,28	0,0096	2263830,32	8,78E-04
REF		-	-	-	-
SB1	8	-289,41	0,38	60637,46	3,65E-02
SB2		-311,17	0,008	2757690	7,56E-04
SB3		-510,6	0,008	2785802,9	6,58E-05
SB4		-212,77	0,003	6943715,02	1,54E-04
WB1		-387,87	0,31	70546,476	2,94E-02
WB2		-462,55	3,833	5672,161	3,67E-01
VCI		-174,42	0,02588	840076,522	2,45E-03
REF			-647,14	27790	0,782
SB1	14	-310,59	0,42	57297,67	4,09E-02
SB2		-248,31	0,004	4835497	4,22E-04
SB3		-235,44	0,007	3269491	4,93E-04
SB4		-498,81	0,005	4523870	5,50E-04
WB1		-343,61	0,39	56286,152	3,70E-02
WB2		-501,07	0,7246	3768,423	5,53E-01
VCI		-163,27	0,02382	912558,456	2,33E-03
REF			-552,48	9523	2,283
SB1	19	-421,62	1,28	22523,52	1,23E-01
SB2		-326,64	0,014	1515785	1,32E-03
SB3		-135,84	0,004	6088367	4,15E-04
SB4		-368,56	0,014	1583777	1,31E-03
WB1		-401,80	1,48	14689,736	1,42E-01
WB2		-515,09	3,491	6227,961	3,34E-01
VCI		-168,81	0,00725	2997086,54	8,35E-04
REF			-692	26210	0,829
SB1	38	-517,67	5,21	6056,54	4,99E-01
SB2		-349	0,037	586923,296	3,55E-03
SB3		-329	0,004	4973483,72	4,18E-04
SB4		-321	0,013	1624893,29	1,28E-03
WB1		-363,00	2,60	8368,303	2,49E-01
WB2		-513,00	0,05224	416134,50	3,40E-01
VCI		-278,00	0,02405	903903,26	2,30E-03
REF		51	-	-	-

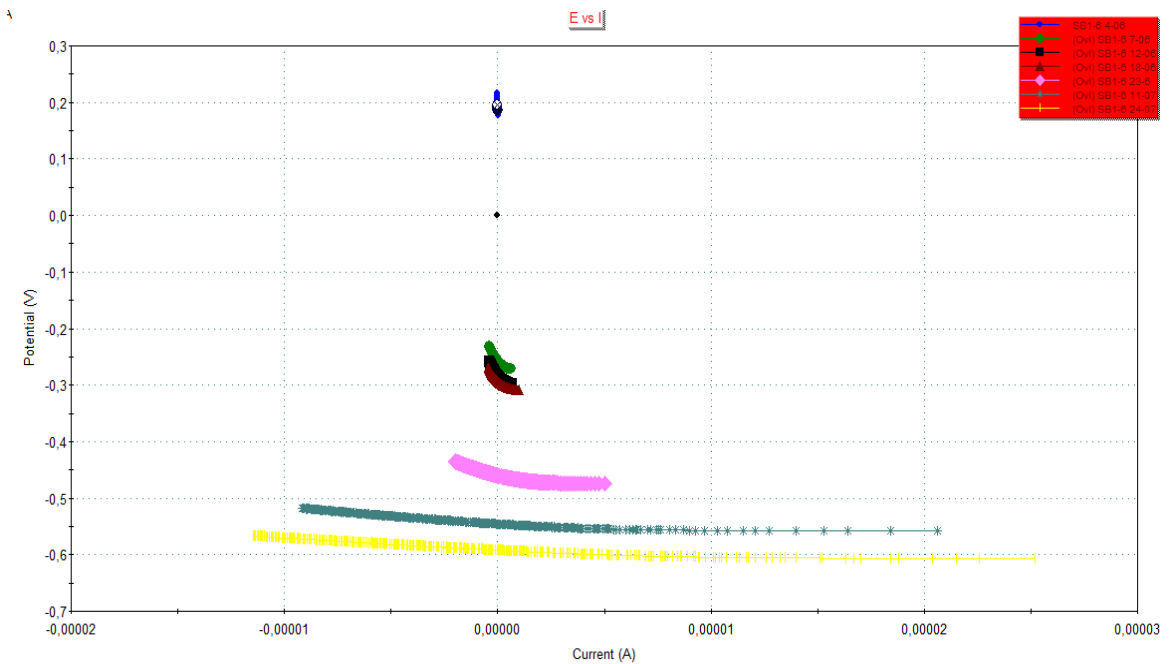
SB1		-580,67	9,59	2575,57	9,18E-01
SB2		-305	0,037	586923,296	3,01E-03
SB3		-206	0,01	2184722,44	9,52E-04
SB4		-299	0,003	6431441,34	3,24E-04
WB1		-440	6,21	3503,114	5,94E-01
WB2		-466,00	4,092	5312,85	3,92E-01
VCI		-146,00	0,01308	1661508,53	1,47E-03

Οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης (πιν.6.2) για τα δοκίμια με επικάλυψη VCI και SB είναι αρκετά χαμηλότερες από αυτές των δοκιμίων χωρίς επικάλυψη αλλά και των δοκιμίων με την επικάλυψη WB. Αυτό φανερώνει υψηλή αντίσταση πόλωσης και πολύ καλή προστασία από τη διάβρωση.

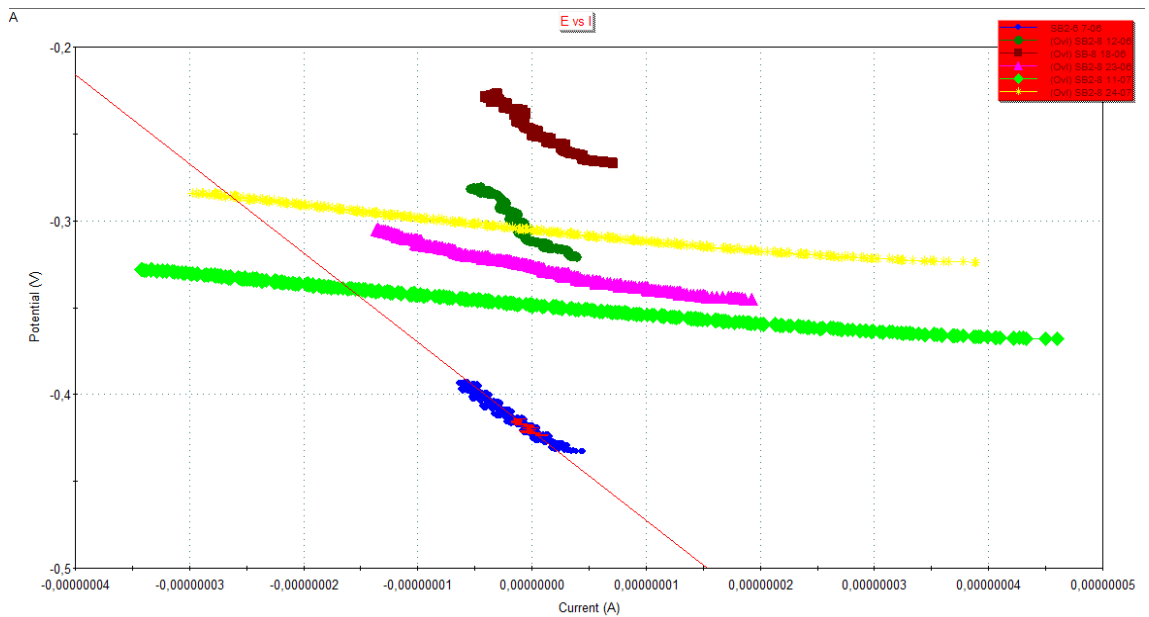
Στα σχήματα 6.5-6.12 που ακολουθούν δίνονται οι συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες της γραμμικής πόλωσης, για τα επίπεδα δοκίμια χάλυβα επικαλυμμένα με τα συστήματα επικαλύψεων SB, WB, VCI και αντίστοιχα για τα μη επικαλυμμένα δοκίμια (REF), για όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



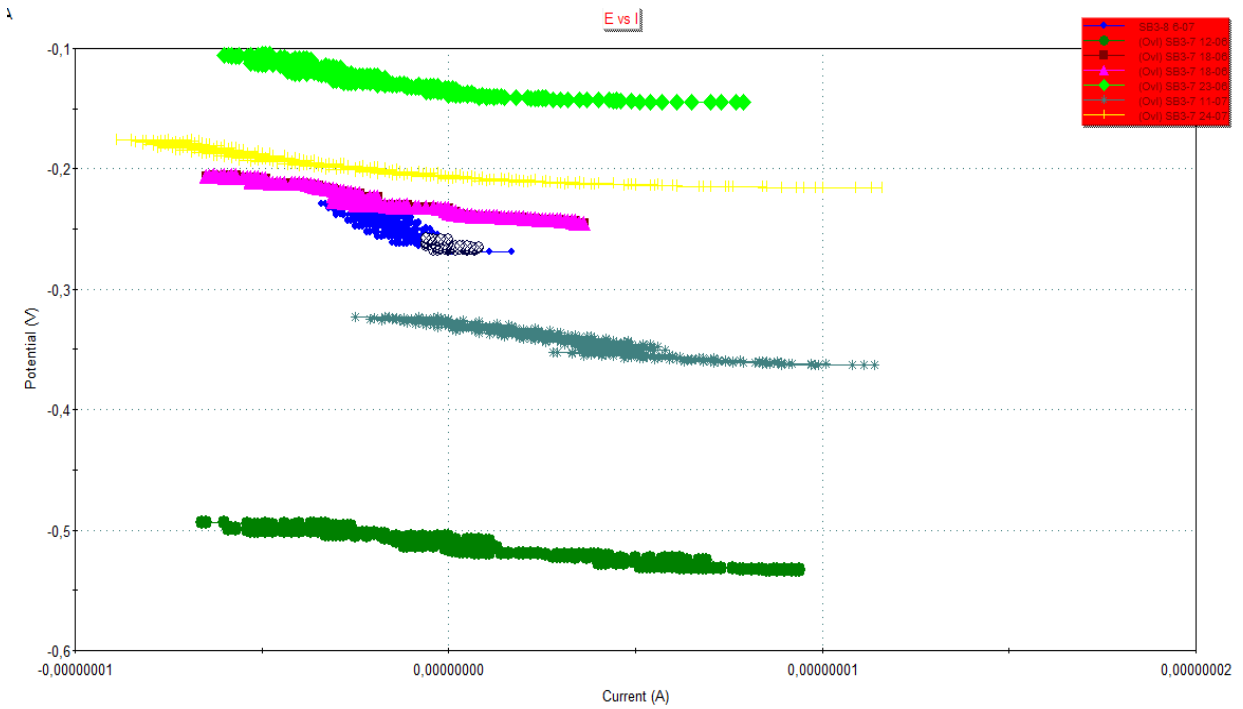
Σχήμα 6.5: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα αναφοράς (μη επικαλυμμένων) για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο.



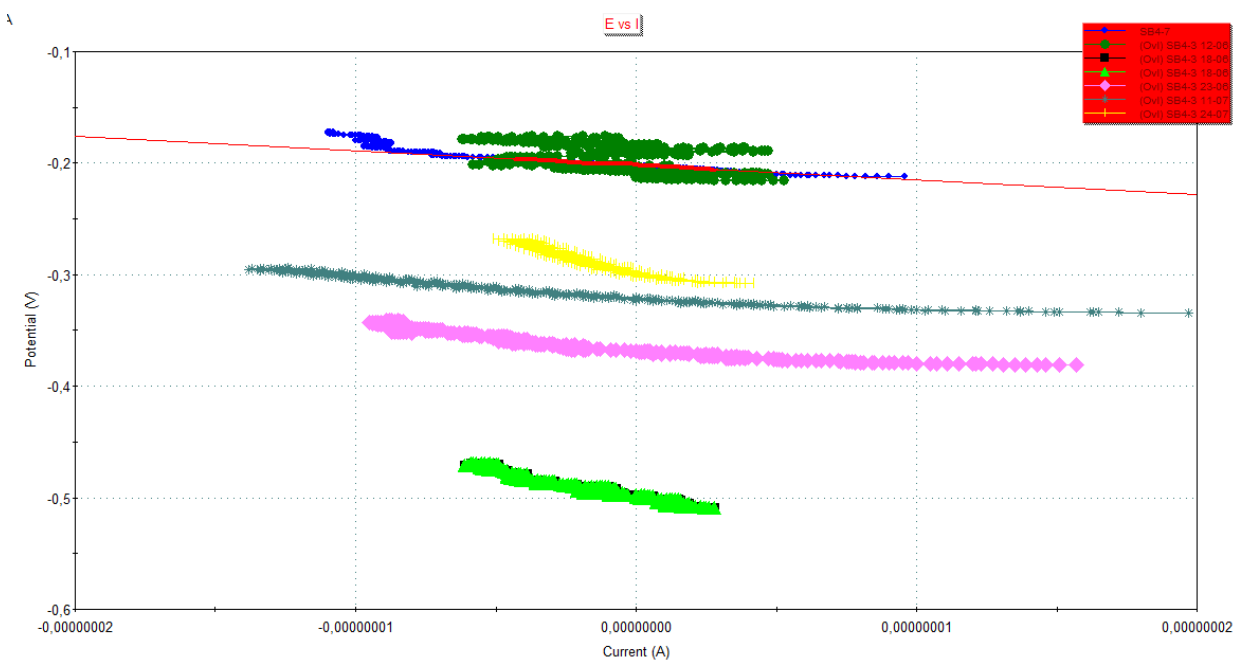
Σχήμα 6.6: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμών χάλυβα με επικάλυψη SB1 για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο.



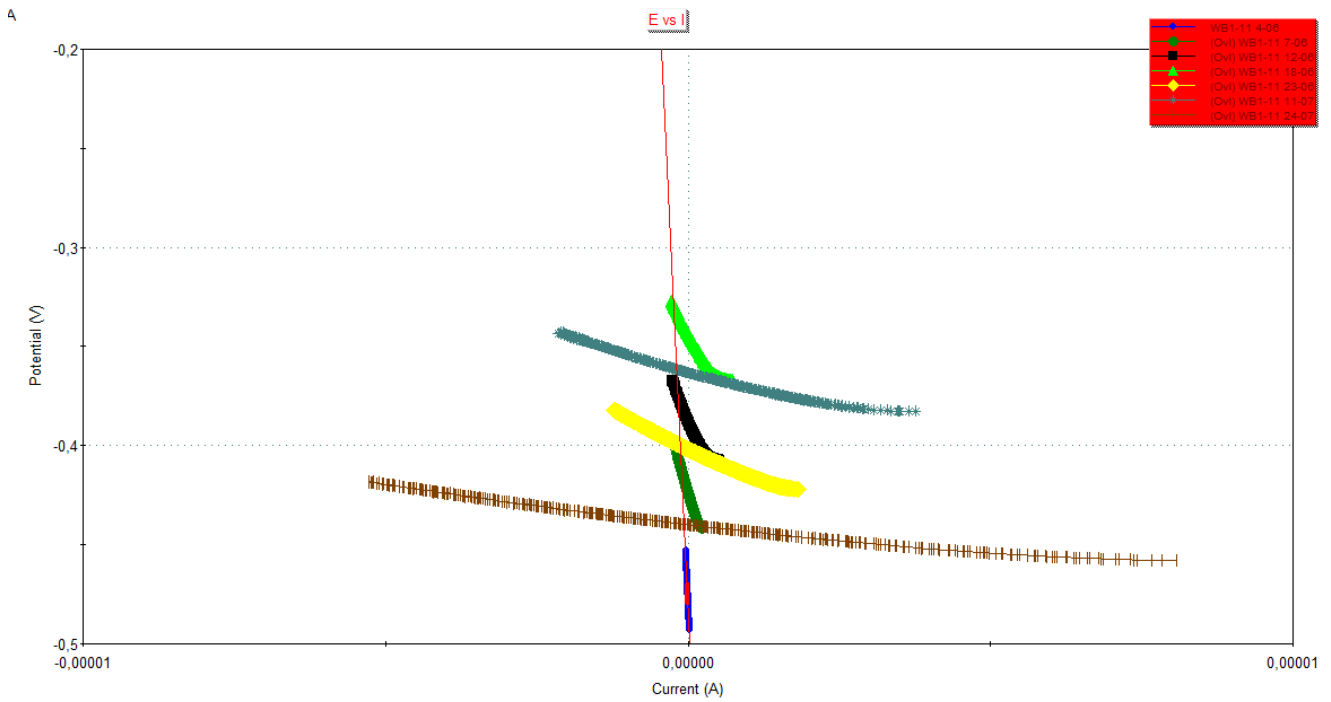
Σχήμα 6.7: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμών χάλυβα με επικάλυψη SB2 για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο.



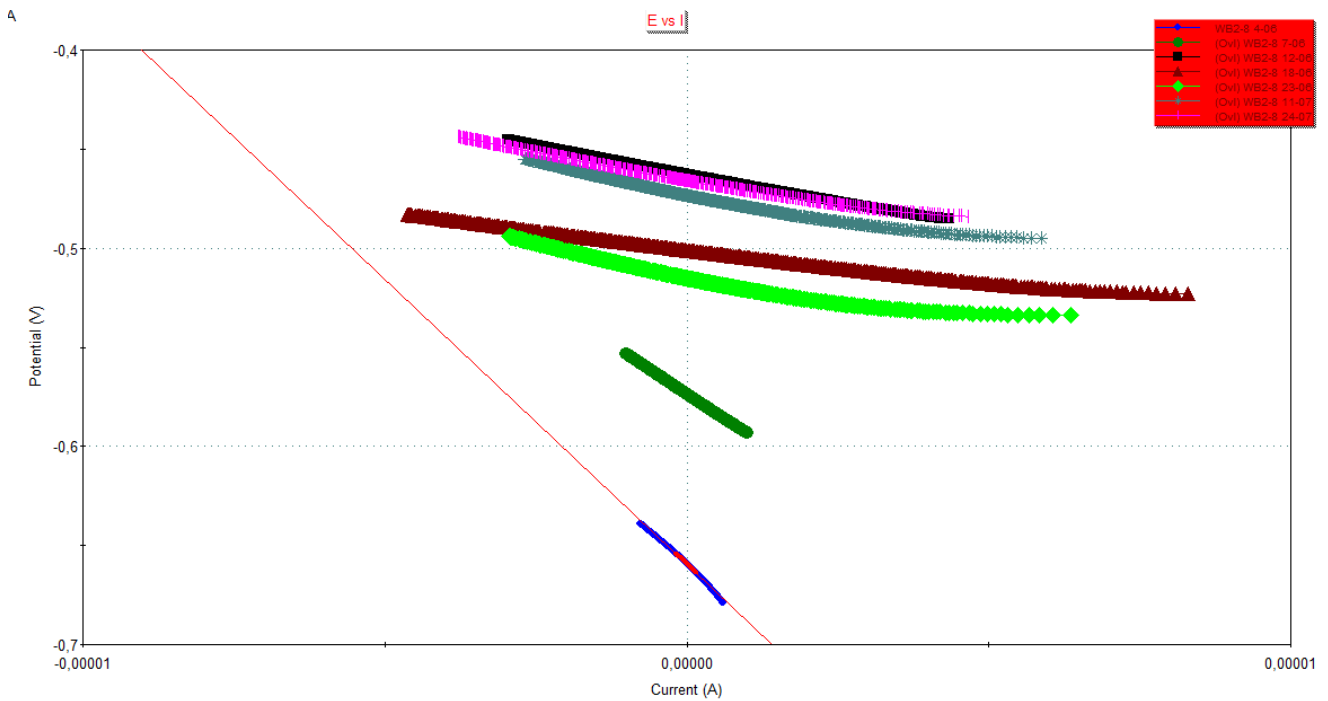
Σχήμα 6.8: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμών χάλυβα με επικάλυψη SB3 για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο.



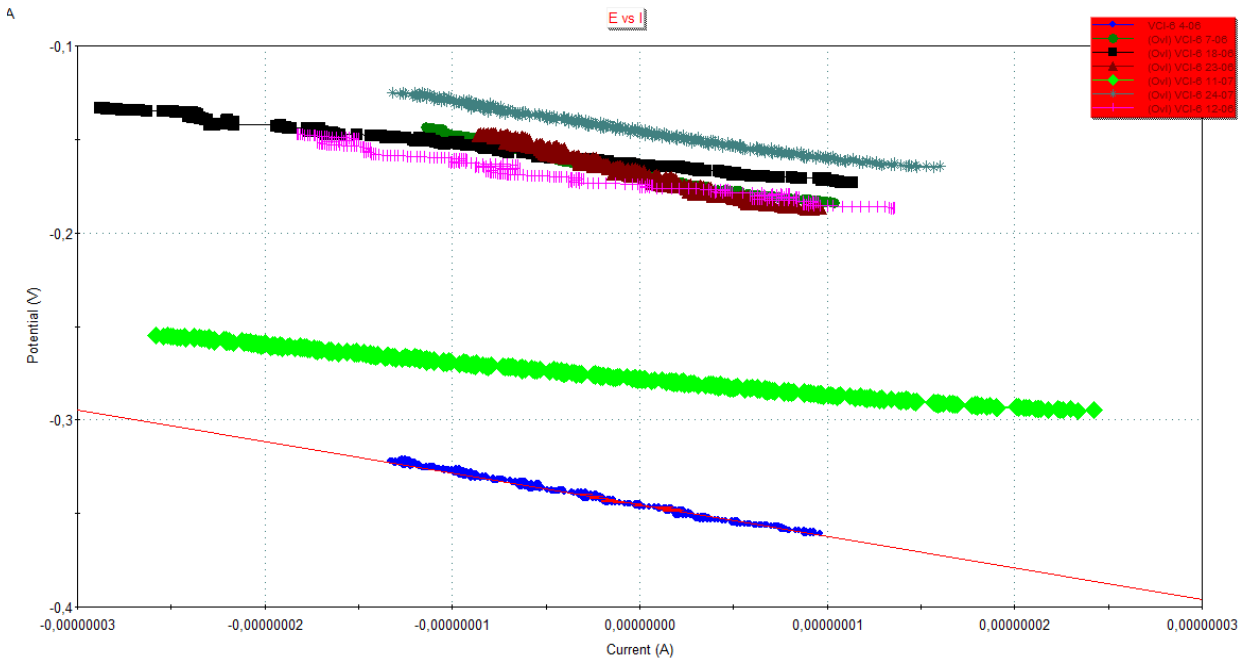
Σχήμα 6.9: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμών χάλυβα με επικάλυψη SB4 για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο.



Σχήμα 6.10: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμών χάλυβα με επικάλυψη WB1 για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο.

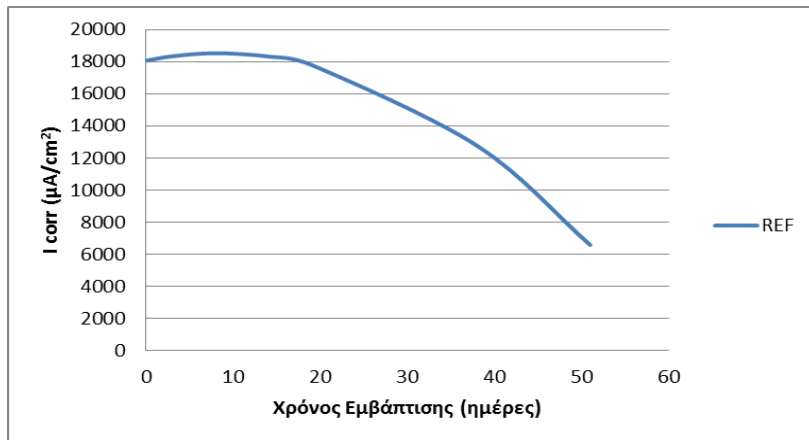


Σχήμα 6.11: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμών χάλυβα με επικάλυψη WB2 για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο.

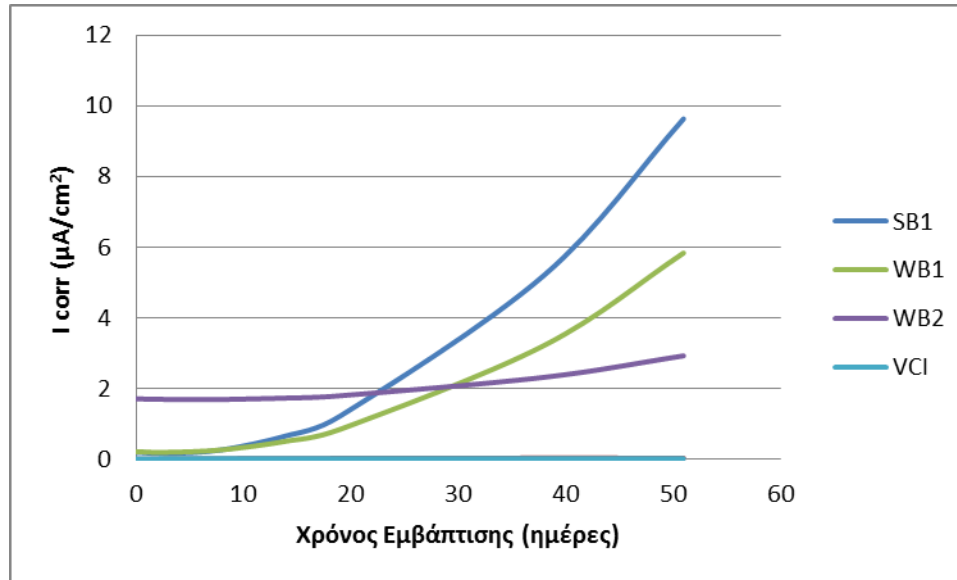


Σχήμα 6.12: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη WB2 για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο.

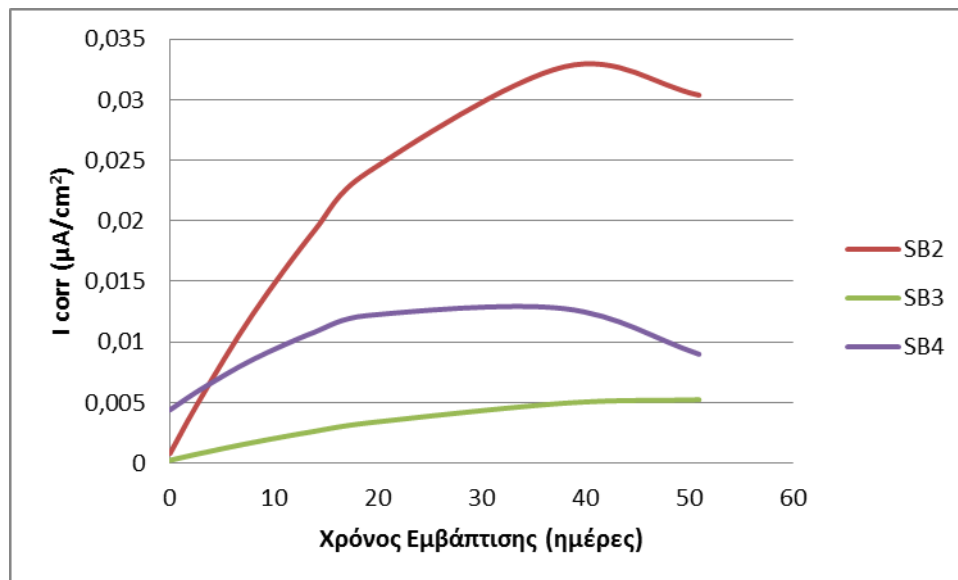
Στα σχήματα 6.13-6.15 δίνονται συγκεντρωτικά συγκριτικά διαγράμματα των μέσων όρων της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), των επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με κάθε σύστημα επικάλυψης και αντίστοιχα για τα δοκίμια αναφοράς σε όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον του NaCl.



Σχήμα 6.13: Μέσος όρος πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) μη επικαλυμμένων δοκιμίων χάλυβα, σε συνάρτηση με το χρόνο εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3.5%κ.ο.



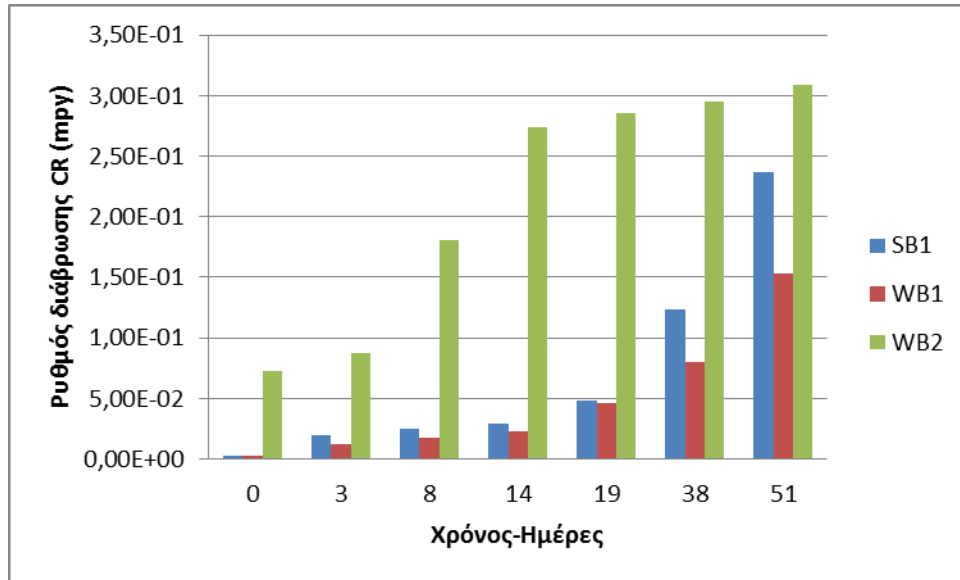
Σχήμα 6.14: Μέσος όρος πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη SB1, WB1, WB2 και VCI, σε συνάρτηση με το χρόνο εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3.5%κ.ο.



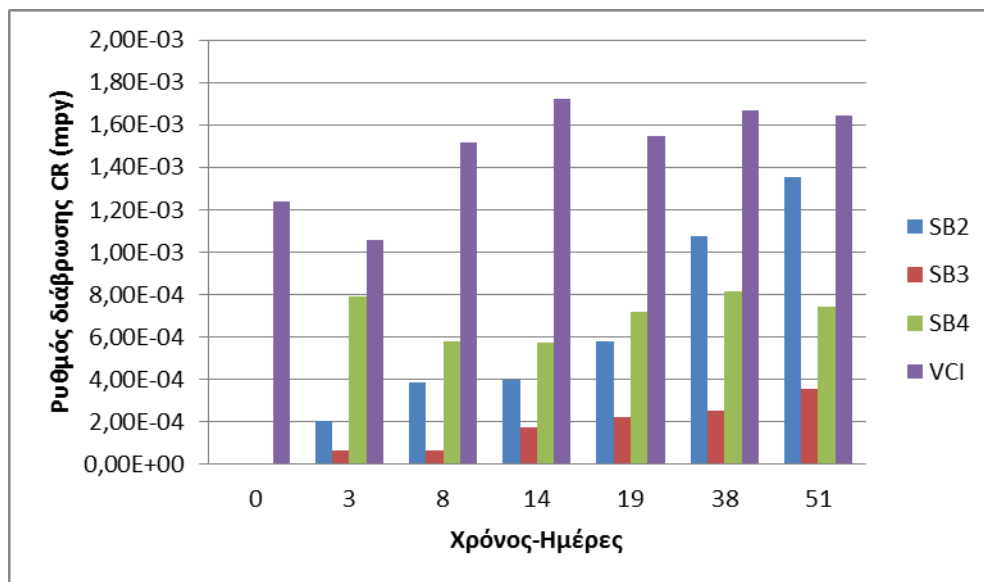
Σχήμα 6.15: Μέσος όρος πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη SB2, SB3 και SB4, σε συνάρτηση με το χρόνο εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3.5%κ.ο.

Στα σχήματα 6.16, 6.17 και 6.18 δίνονται τα συγκριτικά διαγράμματα του ρυθμού διάβρωσης που προέκυψε από την τεχνική της γραμμικής πόλωσης,

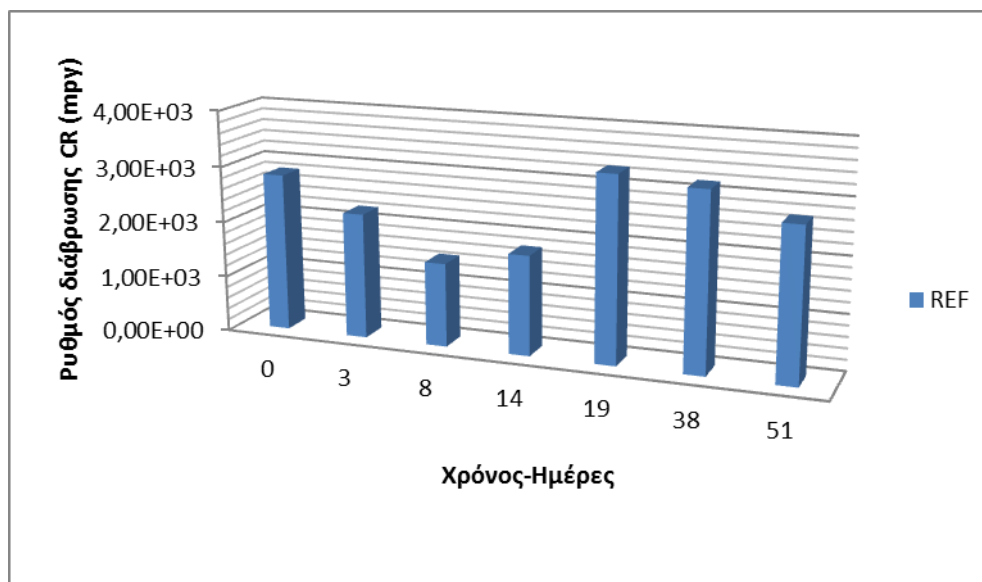
των επικαλυμμένων και μη, επίπεδων δοκιμίων χάλυβα, για όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Σχήμα 6.16: Συγκριτικό διάγραμμα μέσω των όρων ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα για τις επικαλύψεις SB1, WB1 και WB2, σε συνάρτηση με το χρόνο εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο.



Σχήμα 6.17: Συγκριτικό διάγραμμα μέσω των όρων ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα για τις επικαλύψεις SB2, SB3, SB4 και VCI, σε συνάρτηση με το χρόνο εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο.



Σχήμα 6.18: Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα χωρίς επικάλυψη (REF), σε συνάρτηση με το χρόνο εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο.

Τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής εκφρασμένα ως ποσοστό προσφερόμενης προστασίας (Π.Π) από τις τρεις επικαλύψεις στο υπόστρωμα του χάλυβα παρουσιάζονται στο διάγραμμα του σχήματος 6.19 για 38 ημέρες έκθεσης, χρόνος που αντιστοιχεί στην τελευταία δυνατή μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης του γυμνού χάλυβα. Η προστατευτική ικανότητα των επικαλύψεων εκφράζεται από τη σχέση:

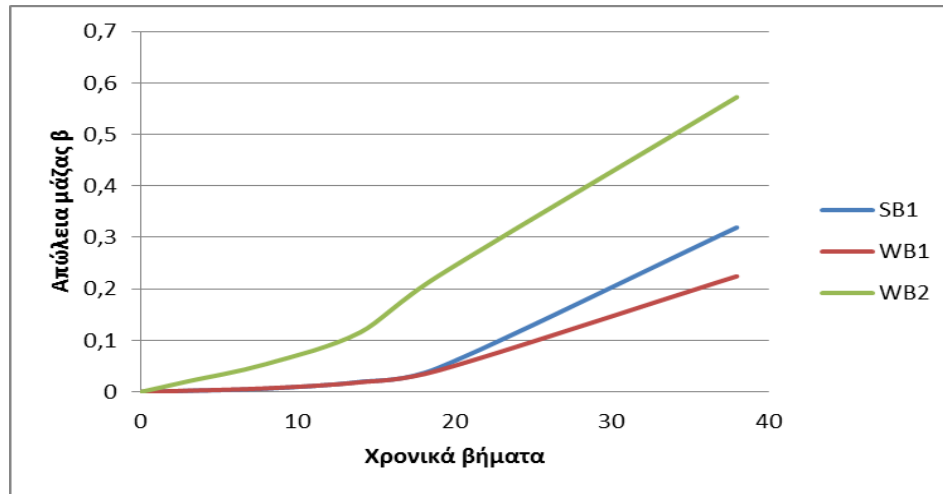
$$\text{Π.Π. \%} = \frac{\sum \beta_{REF} - \sum \beta_{\text{δοκιμίου με εκάστοτε επικάλυψη}}}{\sum \beta_{REF}} \times 100$$

,όπου το β αποτελεί το χρονικό βήμα της προσφερόμενης προστασίας για κάθε επικαλυμένο δοκίμιο και σε κάθε χρονική στιγμή κατά την οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις. Όπως φαίνεται παραπάνω η προσφερόμενη προστασία προέκυψε από τον λόγο του συνόλου της διαφοράς των βημάτων του δοκιμίου αναφοράς με το εκάστοτε δοκίμιο προς το σύνολο των χρονικών βημάτων του δοκιμίου αναφοράς. Για το β χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος:

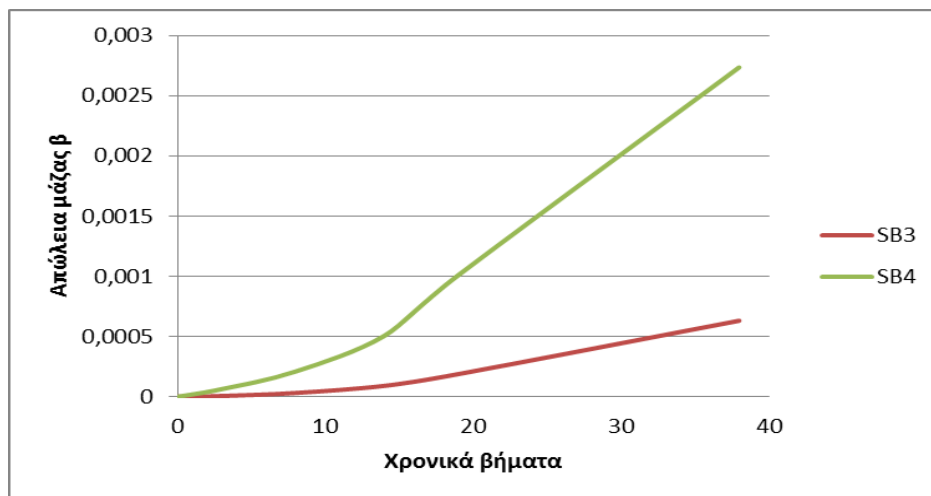
$$\beta = \frac{i_{corr} t M_{Fe}}{\eta_e F}$$

,όπου i_{corr} είναι σε ampere, το t σε sec(αναφέρεται στο χρόνο που πραγματοποιήθηκε η μέτρηση), το $M_{Fe}=55,847$ το μοριακό βάρος του σιδήρου και οι σταθερές η_e και F είναι αντίστοιχα 2 και 96500Cb.

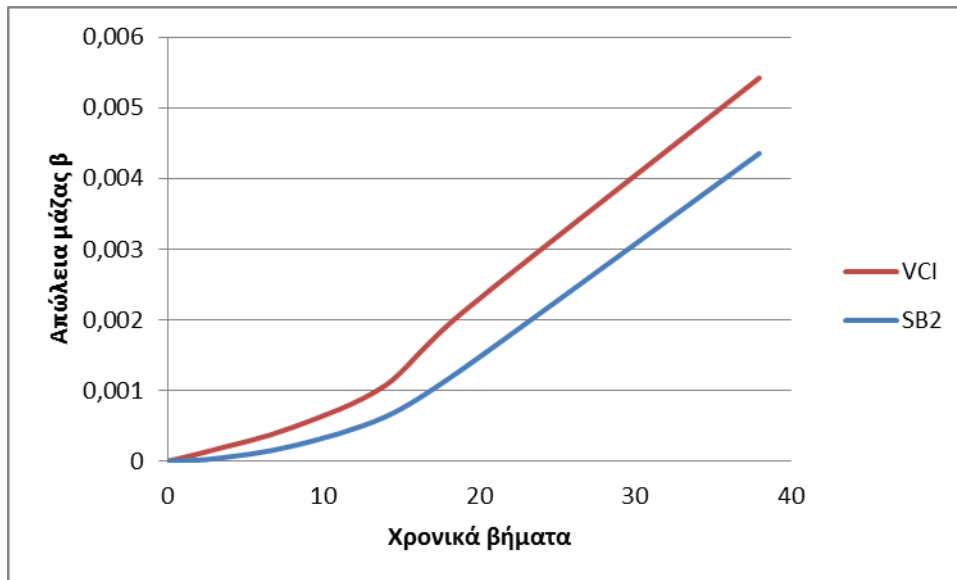
Παρακάτω δίδονται τα διαγράμματα απώλειας μάζας β σε συνάρτηση με τα χρονικά βήματα για όλα τα δοκίμια χάλυβα:



Σχήμα 6.19: Απώλεια μάζας β συναρτήσει των χρονικών βημάτων για δοκίμια χάλυβα με επικαλύψεις SB1, WB1 και WB2.



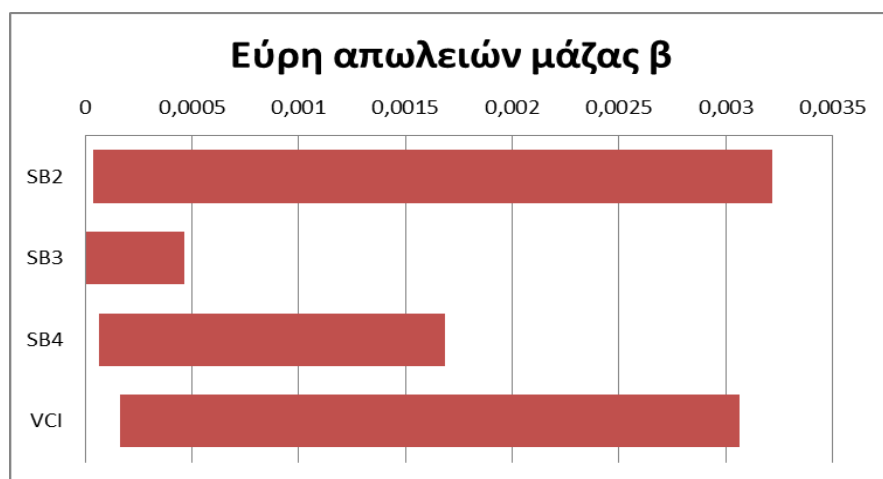
Σχήμα 6.20: Απώλεια μάζας β συναρτήσει των χρονικών βημάτων για δοκίμια χάλυβα με επικαλύψεις SB3 και SB4.



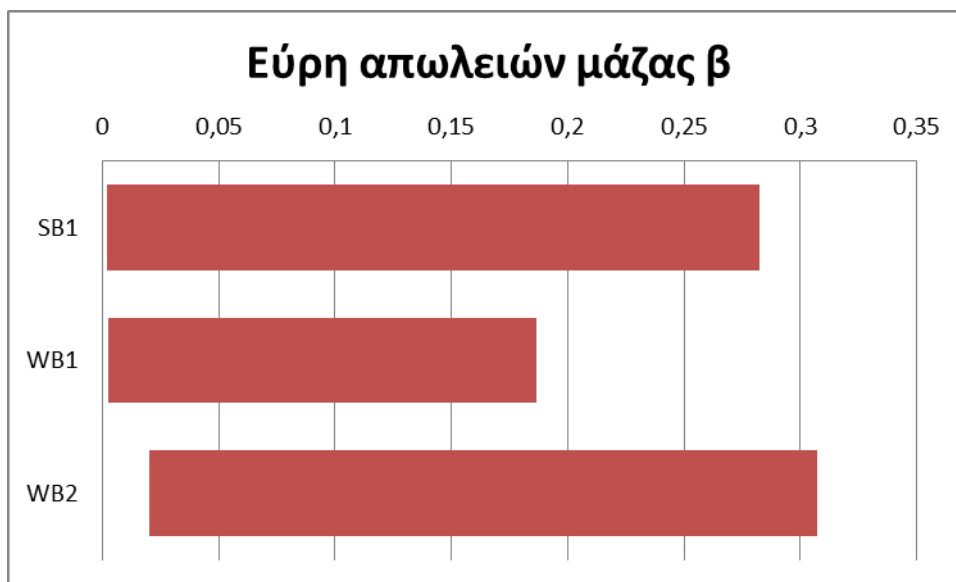
Σχήμα 6.21: Απώλεια μάζας β συναρτήσει των χρονικών βημάτων για δοκίμια χάλυβα με επικαλύψεις SB2 και VCI.

Ακόμη για τον προσδιορισμό της προσφερόμενης προστασίας έγινε στατιστική ανάλυση καθώς οι επικαλύψεις SB2,SB3,SB4 και VCI παρουσιάζουν παρόμοιες ποσοστιαίες τιμές της προσφερόμενης προστασίας, όπως επίσης και οι επικαλύψεις SB1,WB1 και WB2.Επομένως ακολουθεί η στατιστική ανάλυση, μέσω της οποίας έχουν συγκριθεί τα εύρη των απωλειών μάζας β κάθε επικάλυψης από χρόνο παρατήρησης 0 ημερών μέχρι και τις 38 ημέρες.Βασικός λόγος συσχέτισης των μετρήσεων είναι το εκάστοτε εύρος να ανήκει στα υπόλοιπα ώστε να μπορέσουμε ίδια τα τελικά αποτελέσματα.

Έτσι έχουμε:



Εικόνα 6.22: Εύρη απωλειών μάζας για τις επικαλύψεις SB2,SB3,SB4 και VCI

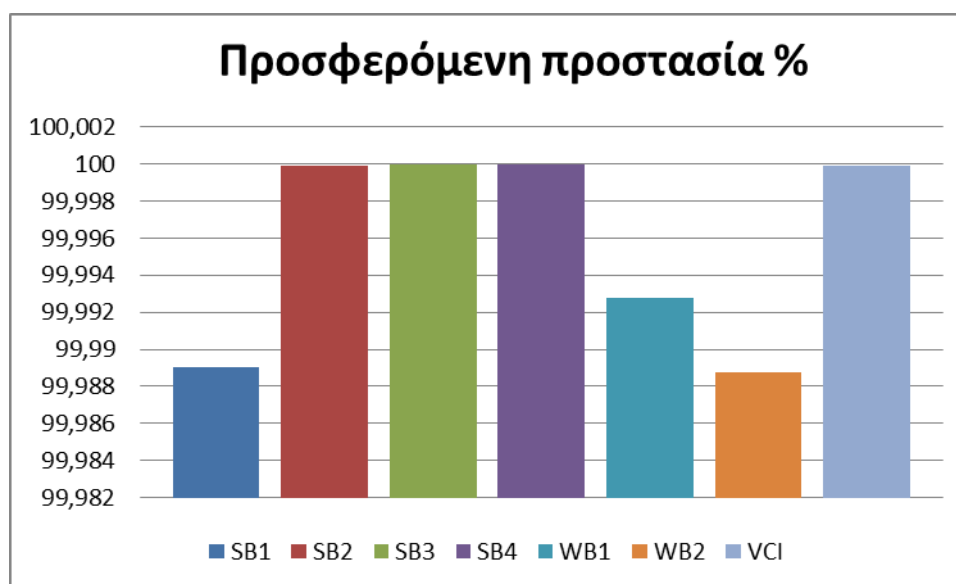


Εικόνα 6.23: Εύρη απωλειών μάζας για τις επικαλύψεις SB1, WB1 και WB2

Από τα παραπάνω διαγράμματα κατανοούμε ότι μπορούμε να συσχετίσουμε τις επικαλύψεις:

SB2, SB4 και VCI και από το δεύτερο διάγραμμα συσχετίζονται οι επικαλύψεις **SB1 και WB1**.

Από το διάγραμμα 6.24 παρατηρούμε ότι και οι επτά επικαλύψεις παρουσιάζουν ικανοποιητική προστασία του χάλυβα, η οποία εκφράζεται ποσοστία παρακάτω:



Σχήμα 6.24: Μέσοι όροι επί τοις % προσφερόμενης προστασίας από τις επτά επικαλύψεις στις

38 ημέρες

Μια ταξινόμηση της προστατευτικής ικανότητας των διαφόρων κατηγοριών επικαλύψεων, βασισμένη τόσο στις τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων όσο και στο % ποσοστό της προσφερόμενης προστασίας, του σχήματος 6.24, οδηγεί στην ακόλουθη σειρά κατάταξης: (να σημειωθεί ότι για την συσχέτιση των μ.ο. της προσφερόμενης προστασίας έγινε στατιστική ανάλυση καθώς οι τιμές είναι πολύ κοντά μεταξύ τους)

SB3>SB4,VCI,SB2>WB1,SB1>WB2

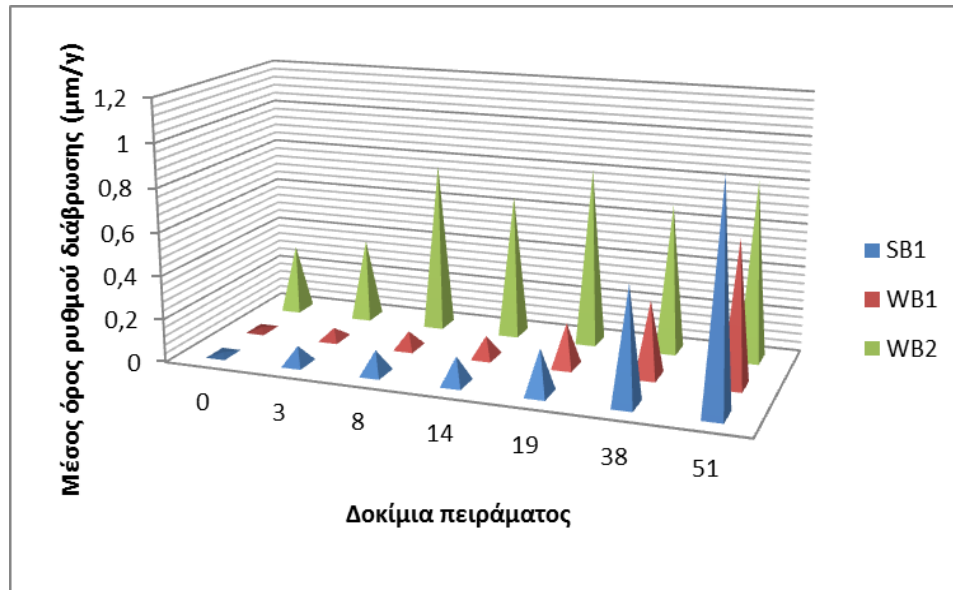
Στα σχήματα 6.25 και 6.26 δίνονται τα συγκριτικά διαγράμματα του ρυθμού διάβρωσης που προέκυψε από την τεχνική της γραμμικής πόλωσης των επικαλυμμένων και μη δοκιμίων χάλυβα, για όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Για τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης χρησιμοποιήσαμε τον τύπο του Faraday.

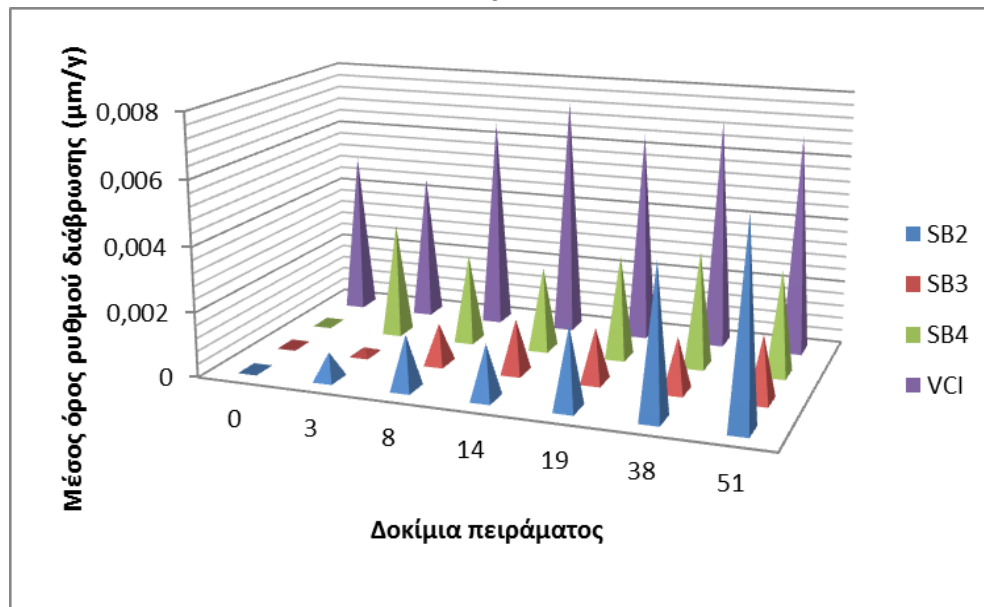
$$\text{Ρυθμός Διάβρωσης } (\mu\text{m}/\gamma) = 3.27 * I_{\text{corr}} / d$$

Όπου: i_{corr} πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης σε $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, E.W. ισοδύναμο βάρος σε g (για τον χάλυβα E.W=55.85g), d πυκνότητα χάλυβα σε g/cm^3 ($\rho=7.95\text{g}/\text{cm}^3$).

Από τον νόμο του Faraday και με γνωστή τη πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης I_{corr} (από την μέθοδο της γραμμικής πόλωσης) καταλήγουμε στον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης του χάλυβα.



Σχήμα 6.25: Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων ρυθμού διάβρωσης των δοκιμίων με συστήματα επικαλύψεων SB1, WB1 και WB2, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο.



Σχήμα 6.26: Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων ρυθμού διάβρωσης των δοκιμίων με συστήματα επικαλύψεων SB2, SB3, SB4 και VCI, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο.

ΕΝΟΤΗΤΑ 7

**ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ
ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ**

7. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

7.1 Εκτίμηση της πρόσφυσης των επικαλύψεων με τη δοκιμή της σταυροειδούς χάραξης (Cross cut test)

Η δοκιμή της σταυροειδούς χάραξης για την εκτίμηση της πρόσφυσης της επικάλυψης στο υπόστρωμα πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο ISO 2409: 1992(E)^[29] όπως περιγράφεται στην ενότητα 3.10.1 της εργασίας αυτής.

Η πρόσφυση εκτιμήθηκε για τις επικαλύψεις: SB1, SB2, SB3, SB4, WB1, WB2, VCI μετά από εμβάπτιση των επικαλυμμένων δοκιμίων σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο για συνολικό χρονικό διάστημα 15 ημερών. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε χρόνους 0, και 15 ημερών.

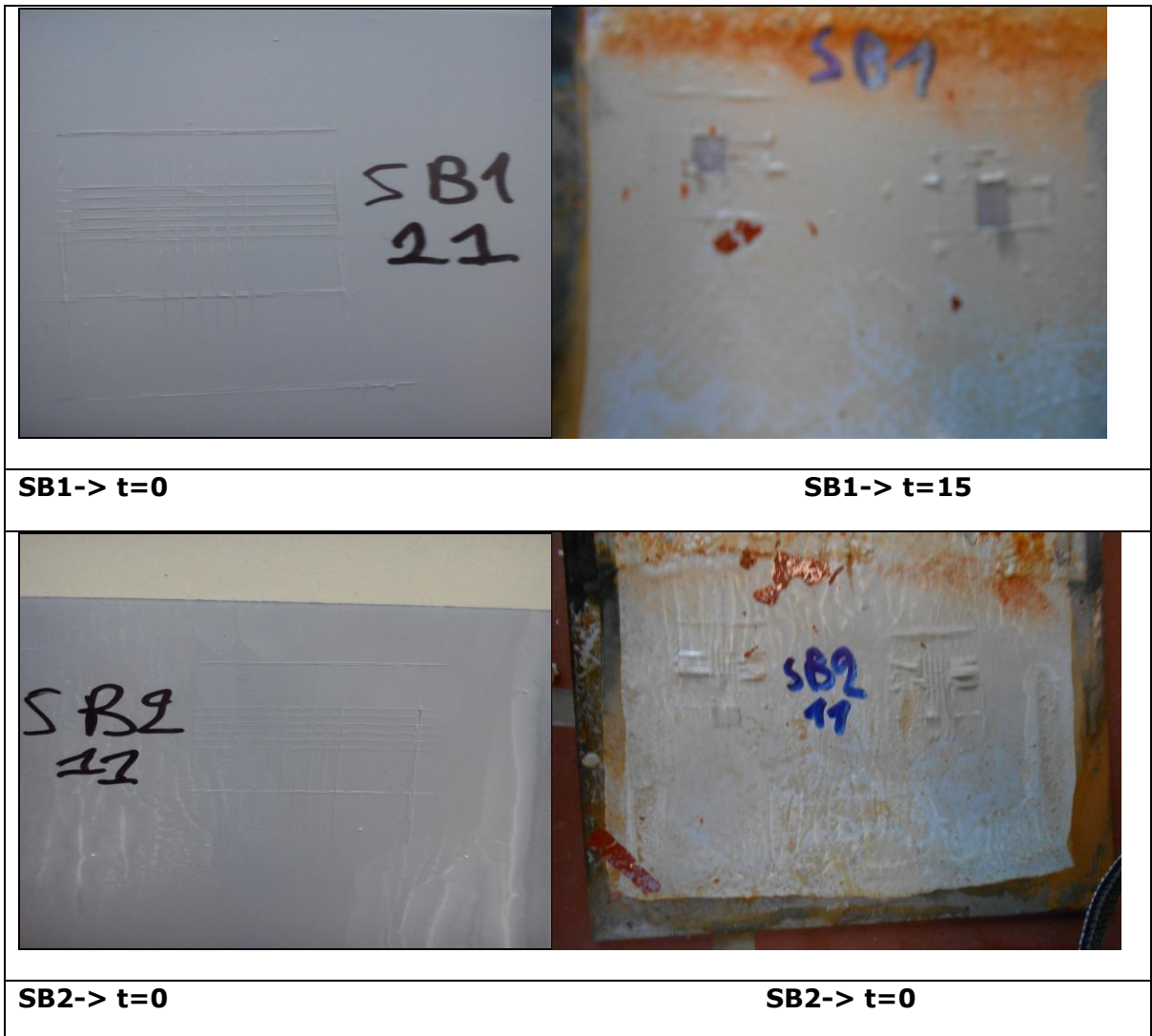
Για τις μετρήσεις αυτές επιλέχθηκαν 2 δοκίμια από κάθε είδος επικάλυψης. Για τη χάραξη χρησιμοποιήθηκε ειδικό όργανο της εταιρείας Erichsen (model 295/I, D-5870 Hemer) (Εικόνα 7.1) που φέρει κοπτικούς τροχούς με μεταξύ τους απόσταση από 1 έως 4 mm. Δεδομένου ότι για πάχος επιστρώματος περίπου 60μm και υπόστρωμα χάλυβα, η απόσταση των κοπτικών τροχών που προτείνεται είναι ίση προς 1mm, στις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκε η συγκεκριμένη απόσταση για τις επικαλύψεις.

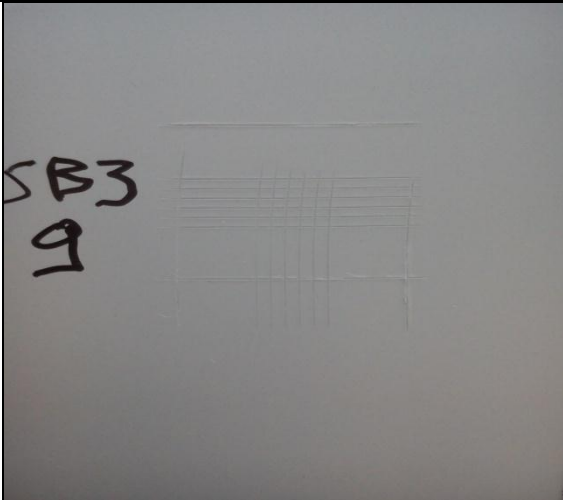


Εικόνα 7.1: Cross-cut tester, MODEL 295/I, Erichsen

Στα δοκίμια πραγματοποιήθηκε και η επιπρόσθετη δοκιμή της αποκόλλησης διαφανούς ταινίας. Και στις δύο περιπτώσεις ακολούθησε έλεγχος της εμφάνισης της επιφάνειας και σύγκριση με την κατάταξη του πρότυπου.

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα των δοκιμών για τις επικαλύψεις SB1, SB2, SB3, SB4, WB1, WB2, VCI, σε χρόνο 0 (την ίδια μέρα) και σε χρόνο 15 ημερών, μετά την έκθεση στο διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο, μετά την αποκόλληση της ταινίας.

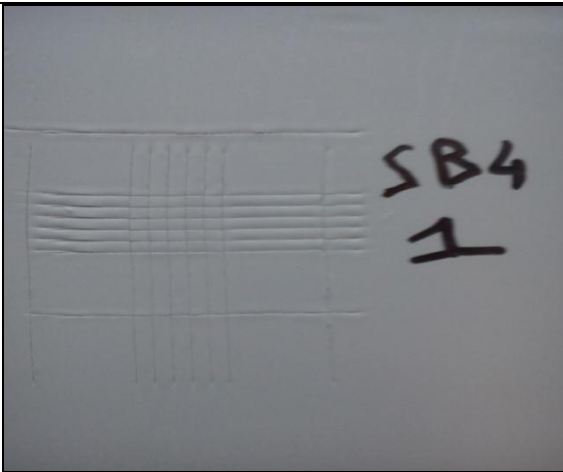




SB3-> t=0



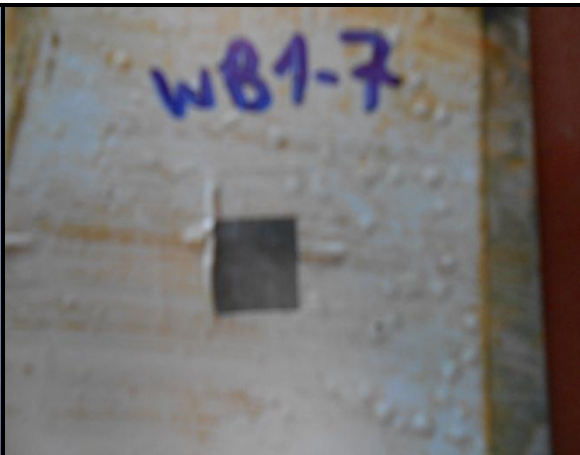
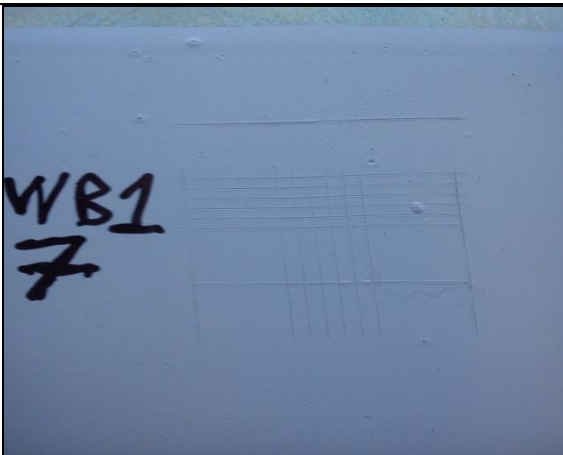
SB3 ->t=0



SB4->t=0

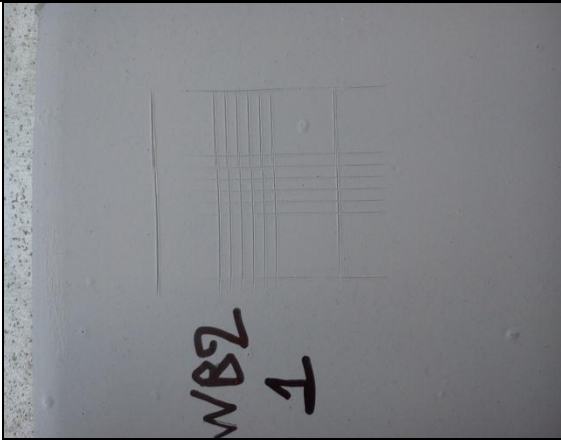


SB4->t=15



WB1->t=0

WB1->t=15



WB2->t=0

WB2->t=15



VCI-> t=0

VCI-> t=0

Πίνακας 7.1: Κατάταξη δοκιμίων

ΔΟΚΙΜΙΟ	Κατάταξη σε : t=0	Κατάταξη σε: t=15 μέρες
SB1	0	4
SB2	0	2
SB3	0	4
SB4	0	5
WB1	0	5
WB2	0	1
VCI	0	5

Σύμφωνα με την κατάταξη του πίνακα 7.1 προκύπτει ότι για το χρόνο $t=0$ κανένα από τα τετράγωνα του δικτυώματος δεν αποσπάστηκε μετά τη δοκιμή της σταυροειδούς χάραξης και τη δοκιμή της ταινίας. Επομένως όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια με SB, με WB και με VCI εμφάνισαν άριστη συμπεριφορά όσον αφορά την πρόσφυσή τους με το χάλυβα.

Μετά την έκθεση 15 ημερών στο διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο, παρατηρείται ότι η επικάλυψη SB1 εμφανίζει μέτρια πρόσφυση καθώς με την επιπρόσθετη δοκιμή της ταινίας έχει επηρεαστεί ένα ποσοστό 35%-65% και την κατατάσσουμε στη κατηγορία 4.

Η επικάλυψη SB2 εμφανίζει αρκετά καλή πρόσφυση έως καλή και παρατηρούμε απολέπιση στις άκρες των χαραγών γύρω στο 5% με την επιπρόσθετη δοκιμή της ταινίας και την κατατάσσουμε στη κατηγορία 2. Η επικάλυψη SB3 εμφανίζει μέτρια πρόσφυση καθώς με την επιπρόσθετη δοκιμή της ταινίας έχει επηρεαστεί ένα ποσοστό 35%-65% και την κατατάσσουμε στη κατηγορία 4.

Μετά την έκθεση 15 ημερών στο διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο, παρατηρείται ότι η επικάλυψη SB4 εμφανίζει πολύ μικρή πρόσφυση και κατατάσσεται στη κατηγορία 5 μετά δε τη δοκιμή της αποκόλλησης της ταινίας η αποφλοιώση είναι μεγαλύτερη του 65%.

Η επικάλυψη WB1 εμφανίζει πολύ μικρή πρόσφυση και αποφλοιώση μεγαλύτερη του 65% με την επιπρόσθετη δοκιμή της ταινίας για αυτό κατατάσσεται στη κατηγορία 5.

Η επικάλυψη WB2 εμφανίζει πολύ καλή πρόσφυση και με την επιπρόσθετη

δοκιμή, καθώς έχουμε απόσπαση μικρών νιφάδων μόνο στους τομείς των χαραγών ένα ποσοστό δηλαδή όχι μεγαλύτερο από 5% για αυτό τη κατατάσσουμε στη κατηγορία 1.

Τέλος η επικάλυψη VCI εμφανίζει μικρή πρόσφυση και σύμφωνα με το πρότυπο για τη κατηγορία 5 όπου κατατάσσεται, έχει επηρεαστεί ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 65%.

Η παραπάνω εμφανιζόμενη συμπεριφορά των επικαλύψεων που εξετάστηκαν, δηλαδή η μείωση της ικανότητας πρόσφυσης, συναρτηθεί του χρόνου παραμονής στο διαβρωτικό περιβάλλον του NaCl 3.5% κ.ο, δείχνει την έντονη επίδραση του περιβάλλοντος στις δυνάμεις που είχαν αναπτυχθεί μεταξύ της επικάλυψης και της μεταλλικής επιφάνειας.

Είναι γνωστό ότι η δύναμη πρόσφυσης είναι ένα μέτρο του βαθμού έλξης μεταξύ του επιστρώματος και του υποστρώματος. Η διαβρεξιμότητα και οι λοιποί διαβρωτικοί παράγοντες επηρεάζουν τις διεπιφανειακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των επικαλύψεων και των επιφανειών στις οποίες έχουν αυτά εφαρμοστεί, με αποτέλεσμα την μείωση αυτών των δυνάμεων και την αστοχία της επικάλυψης κάτω από αντίστοιχες συνθήκες.

7.2 Εκτίμηση της πρόσφυσης των επικαλύψεων μέσω της εφελκυστικής τάσης αποκόλλησης (pull of test)

Ο προσδιορισμός της πρόσφυσης των επικαλύψεων με τη μέθοδο Pull-off πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο BS EN 24624:1993/ BS EN ISO 4624:2003^[67] όπως περιγράφεται στην ενότητα 3.10.2 της εργασίας αυτής.

Η πρόσφυση εκτιμήθηκε για τις επικαλύψεις SB, WB και VCI. Για τις μετρήσεις αυτές επιλέχθηκαν δοκίμια χάλυβα από κάθε είδος επικάλυψης.

Χρησιμοποιήθηκε ειδική συσκευή Elcometer Model 106 Adhesion Tester, με την οποία ασκήθηκε κάθετη προς την επιφάνεια του δοκιμίου εφελκυστική τάση μέχρι αποκόλλησης των κυλίνδρων.

Η εκτίμηση των αποτελεσμάτων προκύπτει μέσω του πίνακα 7.2 σύμφωνα με το προαναφερθέν πρότυπο.

Πίνακας 7.2: Κατάταξη αποτελεσμάτων δοκιμής pull-off σε επιστρώσεις

Τάξη	Αποτέλεσμα
A	Ρήξη συνοχής του δοκιμίου
A/B	Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ δοκιμίου /πρώτης στρώσης επιχρίσματος
B	Ρήξη συνοχής πρώτης στρώσης
B/C	Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ πρώτης / δεύτερης στρώσης
-/Υ	Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ τελικής στρώσης και κόλλας
Υ	Ρήξη συνοχής της κόλλας
Υ/Z	Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ κόλλας και κυλίνδρου

Στον πίνακα 7.3 δίνονται τα αποτελέσματα της δοκιμής για τα 4 συστήματα επικαλύψεων SB και αντίστοιχα στον πίνακα 7.4 για τα 2 συστήματα επικαλύψεων WB και VCI:

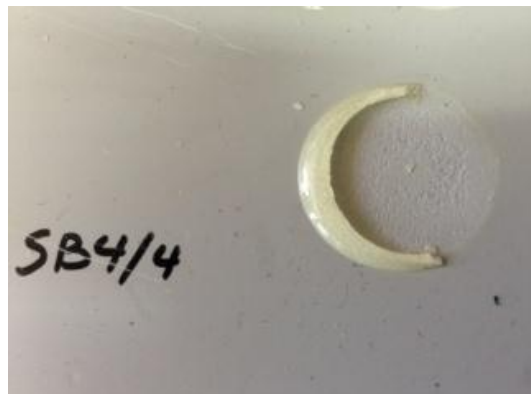
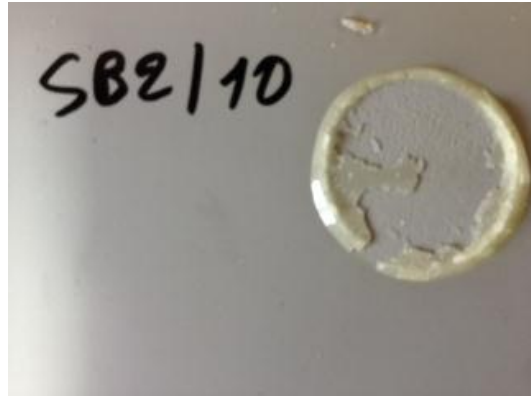
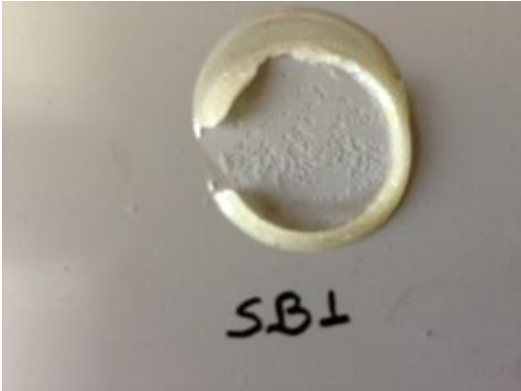
Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα δοκιμής pull of για τα συστήματα επικαλύψεων SB.

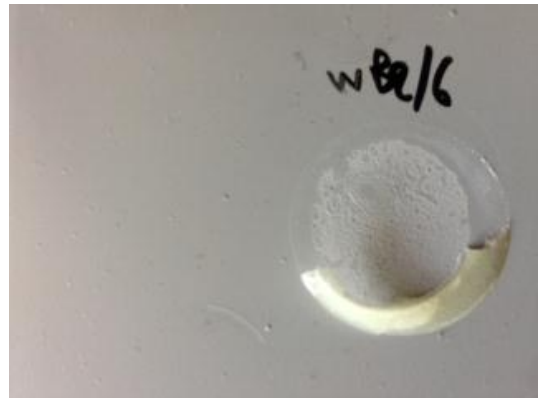
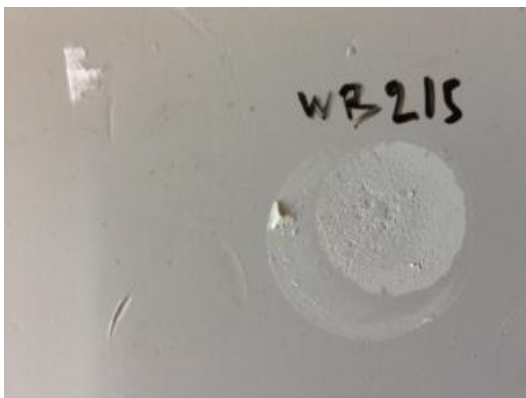
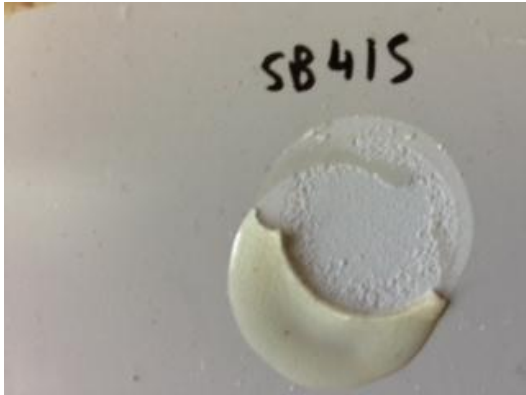
Τύπος επικάλυψης	Μ.Ο. πάχους υμένα (μm)	Μ.Ο. Δύναμης αποκόλλησης (Mpa)	Αξιολόγηση με βάση το πρότυπο BS EN ISO 4624:2003
SB1	86,11	4,8	A/B 24,5%
SB2	57,39	3,03	A/B 63,4%
SB3	67,78	4,8	A/B 2,6%
SB4	138,33	3	A/B 75,8%

Πίνακας 7.4: Αποτελέσματα δοκιμής pull of για τα συστήματα επικαλύψεων WB και VCI.

Τύπος επικάλυψης	Μ.Ο. πάχους υμένα (μm)	Μ.Ο. Δύναμης αποκόλλησης (Mpa)	Αξιολόγηση με βάση το πρότυπο BS EN ISO 4624:2003
WB1	64,61	4	A/B 32,7%
WB2	52,4	4,8	A/B 23 %
VCI	68,17	1,8	A/B 90%

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα των δοκιμών pull of για τις επικαλύψεις SB1, SB2, SB3, SB4, WB1 ,WB2 και VCI:





7.3 Αντοχή σε κάμψη (Bending –Conical mandrel)

Η εκτίμηση της ολκιμότητας και της πρόσφυσης πραγματοποιήθηκε με την αξιολόγηση της αντίστασης των επικαλύψεων στις ρηγματώσεις ή την αποκόλλησή τους από ένα μεταλλικό υπόστρωμα όταν υπόκεινται σε κάμψη πίεσης σύμφωνα

με το πρότυπο ISO 6860:1994E^[68] όπως περιγράφεται στην ενότητα 3.11 αυτής της εργασίας.

Εκτιμήθηκαν οι επικαλύψεις:SB,WB και VCI. Οι επικαλύψεις είχαν πάχος ξηρού υμένα $\sim 35 \pm 5\mu\text{m}$.

Για την δοκιμή αυτή χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια αλουμινίου για κάθε κατηγορία επικάλυψης.

Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή Conical Mandrel Bend tester, Simex.

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με οπτική παρατήρηση για ρωγμές ή αποκόλληση του επιστρώματος.Στην περίπτωση ρωγμών μετράται το μήκος της ρωγμής.

Τα αποτελέσματα για τις επικαλύψεις SB,WB και VCI δίνονται στους παρακάτω πίνακες.Ενδεικτικές φωτογραφίες των επιστρωμένων δοκιμίων μετά τη δοκιμή παρουσιάζονται στις αντίστοιχες εικόνες.

Οι επικαλύψεις που περιέχουν αλκυδικές ρητίνες παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι έχουν καλή ελαστικότητα^[18,19]. Η αλκυδική ρητίνη που περιέχει η επικάλυψη VCI είναι μικρού μήκους ελαίου με χαμηλότερη ελαστικότητα φιλμ σε σύγκριση με τις αλκυδικές ρητίνες που περιέχουν έλαια μεγάλου μήκους,όπως η επικάλυψη SB.

Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα δοκιμής αντοχής σε κάμψη για τις επικαλύψεις SB,WB και VCI.

Τύπος επικάλυψης	Αποτέλεσμα	Μήκος ρηγμάτωσης (cm)
SB1	Μη ρηγματωμένο	-
SB2	Μη ρηγματωμένο	-
SB3	Μη ρηγματωμένο	-
SB4	Μη ρηγματωμένο	-
WB2	Ρηγματωμένο	7
WB2	Ρηγματωμένο	4,3 και 4,5
VCI	Ρηγματωμένο	0,8

Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες από τις δοκιμές κάμψης των δοκιμίων αλουμινίου για τις διάφορες επικαλύψεις:



Εικόνα 7.2: Δοκίμιο SB1

Εικόνα 7.3: Δοκίμιο SB2



Εικόνα 7.4: Δοκίμιο SB4

Εικόνα 7.5: Δοκίμιο WB2



Εικόνα 7.6: Πηγμάτωση δοκιμίου WB2

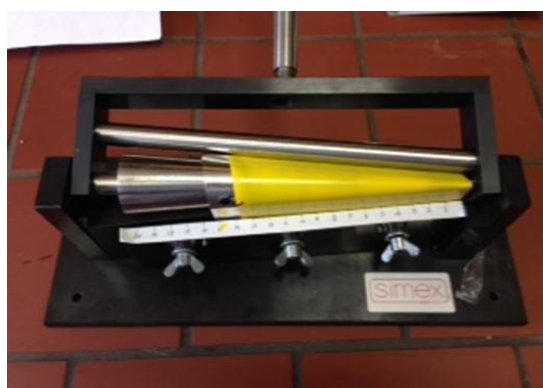
Εικόνα 7.7: Δοκίμιο WB2



Εικόνα 7.8: Ρηγμάτωση δοκιμίου WB2



Εικόνα 7.9: Δοκίμιο SB3



Εικόνα 7.10: Δοκίμιο VCI



Εικόνα 7.11: Δοκίμιο VCI



Εικόνα 7.12: Ρηγμάτωση δοκιμίου VCI

ΕΝΟΤΗΤΑ 8

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

8.1. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε η ανθεκτικότητα τριών κατηγοριών οργανικών επικαλύψεων:

- Οργανικές επικαλύψεις που περιέχουν πτητικούς αναστολεις διάβρωσης
- Οργανικές επικαλύψεις με αλκυδικές ρητίνες με οργανικούς διαλύτες
- Υδατοδιαλυτά χρώματα

Επίσης μελετήθηκε η προστασία που παρέχουν οι επικαλύψεις αυτές στα δοκίμια του χάλυβα.

Δυναμικό διάβρωσης:

Σύμφωνα με τις μετρήσεις που πάρθηκαν σχετικά με το δυναμικό διάβρωσης για όλα τα συστήματα επικαλύψεων προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:

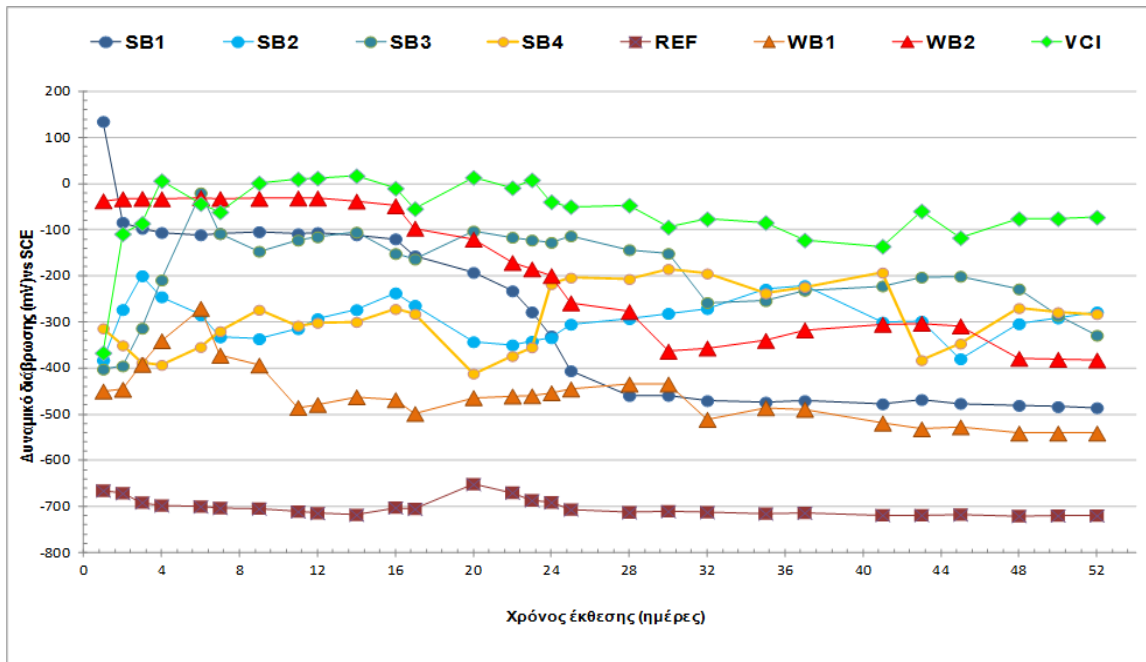
- Μια ποιοτική κατάταξη της τάσης της αντιδιαβρωτικής προστασίας που θα μπορούσαν να προσφέρουν τα συστήματα επικάλυψης SB όπως διαμορφώθηκε από τις μετρήσεις του δυναμικού είναι η ακόλουθη:

SB3>SB2,SB4>SB1

- Η αντίστοιχη ποιοτική κατάταξη της τάσης της αντιδιαβρωτικής προστασίας για τα συστήματα επικαλύψεων WB ακολουθεί παρακάτω:

WB2>WB1

- Για την περίπτωση της επικάλυψης του VCI στην οποία εμπεριέχεται πτητικός αναστολέας παρατηρούνται τα καλύτερα αποτελέσματα σχετικά με την αντιδιαβρωτική προστασία των δοκιμίων χάλυβα.



Σχήμα 8.1: Συγκεντρωτικό διάγραμμα του Μ.Ο του δυναμικού διάβρωσης για όλα τα είδη επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (αναφοράς και με τα επτά συστήματα επικαλύψεων) ως προς το χρόνο έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 3,5% κ.ο.

Από τα παραπάνω καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως όλες οι επικαλύψεις επιδρούν προστατευτικά στο χάλυβα με πιο αποτελεσματική προστασία αυτή των επικαλύψεων VCI, WB2 και SB3

Κατατάσσοντας ποιοτικά την τάση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που θα μπορούσαν να προσφέρουν τα 7 συστήματα επικαλύψεων προκύπτει ότι:

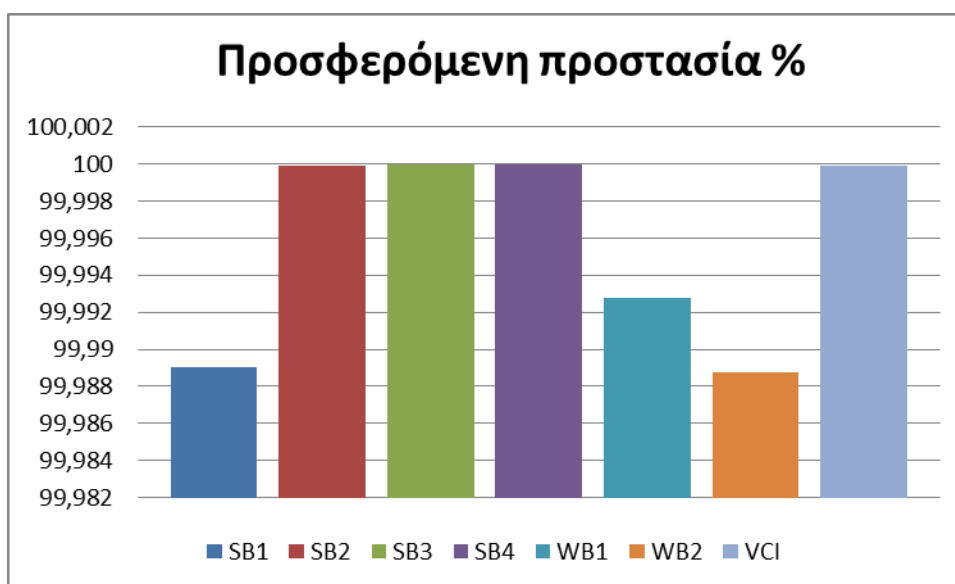
$$\mathbf{VCI > WB2 > SB3 > SB2, SB4 > SB1 > WB1}$$

Η παραπάνω κατάταξη προκύπτει λόγω των καλύτερων ιδιοτήτων ως προς τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες της επικάλυψης VCI με πτητικό αναστολέα. Στην συνέχεια ακολουθεί η επικάλυψη WB2, η οποία περιέχει λιγότερο νερό σε σχέση με την WB1 (12,706% έναντι 18% w/w), παρατηρείται έλλειψη αντισκωριακού πιγμέντου όπως επίσης η σύσταση % της ρητίνης είναι μεγαλύτερη (ακρυλικό γαλάκτωμα 48% σε νερό). Ακόμη η επικάλυψη SB3 περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό από τις υπόλοιπες επικαλύψεις SB σε αντισκωριακό πιγμέντο, οι οποίες μεταξύ τους

έχουν το ίδιο ποσοστό με την διαφορά ότι η επικάλυψη SB4 περιέχει πρόσθετο οργανικό πιγμέντο με την βοήθεια του οποίου το συνολικό ποσοστό πιγμέντου να είναι ίσο με αυτό των SB1 και SB2.

Αποτελέσματα γραμμικής πόλωσης:

Με βάση τις μετρήσεις του ρεύματος πόλωσης i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) από την πειραματική διαδικασία, την λήψη των αποτελεσμάτων και την αντίστοιχη επεξεργασία αυτών στο κεφάλαιο 6 εξάχθηκε η παρακάτω κατάταξη προσφερόμενης προστασίας:



Σχήμα 8.2: Μέσοι όροι επί τοις % προσφερόμενης προστασίας από τις επτά επικαλύψεις στις 38 ημέρες

Έτσι, η ταξινόμηση της προστατευτικής ικανότητας των διαφόρων κατηγοριών επικαλύψεων, βασισμένη τόσο στις τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων όσο και στο % ποσοστό της προσφερόμενης προστασίας, του σχήματος 8.2, οδηγεί στην ακόλουθη σειρά κατάταξης:

$$SB3 > SB4, VCI, SB2 > WB1, SB1 > WB2$$

Παρατηρώντας τις παραπάνω τιμές καταλαβαίνουμε ότι η επικάλυψη SB3 παρουσιάζει την μεγαλύτερη προστατευτική ικανότητα λόγω της ύπαρξης περισσότερου αντισκωριακού πιγμέντου (4,144 έναντι 2,857% w/w της σύστασης

της εκάστοτε επικάλυψης).Για τον ίδιο λόγο παρατηρούνται να ακολουθούν οι επικαλύψεις SB που περισεύουν εκτός της SB1 η οποία περιέχει διαφορετικό πιγμέντο από τις υπόλοιπες (αυτό του φωσφορικού ψευδαργύρου),ενώ καταλήγουμε με την επικάλυψη WB2, η οποία δεν περιέχει καθόλου αντισκωριακό πιγμέντο.

Δοκιμή της σταυροειδούς χάραξης (Cross cut test):

Η πρόσφυση εκτιμήθηκε για τις επικαλύψεις: SB1, SB2, SB3, SB4, WB1, WB2, VCI μετά από εμβάπτιση των επικαλυμμένων δοκιμίων σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο για συνολικό χρονικό διάστημα 15 ημερών.

Πίνακας 8.1: Κατάταξη δοκιμίων

ΔΟΚΙΜΙΟ	Κατάταξη σε : t=0	Κατάταξη σε: t=15 μέρες
SB1	0	4
SB2	0	2
SB3	0	4
SB4	0	5
WB1	0	5
WB2	0	1
VCI	0	5

Σύμφωνα με την κατάταξη του πίνακα 8.1 προκύπτει ότι για το χρόνο t=0 κανένα από τα τετράγωνα του δικτυώματος δεν αποσπάστηκε μετά τη δοκιμή της σταυροειδούς χάραξης και τη δοκιμή της ταινίας. Επομένως όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια με SB, με WB και με VCI εμφάνισαν άριστη συμπεριφορά όσον αφορά την πρόσφυσή τους με το χάλυβα.

Μετά την έκθεση 15 ημερών στο διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο, παρατηρείται ότι η επικάλυψη SB1 εμφανίζει μέτρια πρόσφυση καθώς με την επιπρόσθετη δοκιμή της ταινίας έχει επηρεαστεί ένα ποσοστό 35%-65% και την κατατάσσουμε στη κατηγορία 4.

Η επικάλυψη SB2 εμφανίζει αρκετά καλή πρόσφυση έως καλή και παρατηρούμε απολέπιση στις άκρες των χαραγών γύρω στο 5% με την

επιπρόσθετη δοκιμή της ταινίας και την κατατάσσουμε στη κατηγορία 2. Η επικάλυψη SB3 εμφανίζει μέτρια πρόσφυση καθώς με την επιπρόσθετη δοκιμή της ταινίας έχει επηρεαστεί ένα ποσοστό 35%-65% και την κατατάσσουμε στη κατηγορία 4.

Μετά την έκθεση 15 ημερών στο διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο, παρατηρείται ότι η επικάλυψη SB4 εμφανίζει πολύ μικρή πρόσφυση και κατατάσσεται στη κατηγορία 5 μετά δε τη δοκιμή της αποκόλλησης της ταινίας η αποφλοίωση είναι μεγαλύτερη του 65%.

Η επικάλυψη WB1 εμφανίζει πολύ μικρή πρόσφυση και αποφλοίωση μεγαλύτερη του 65% με την επιπρόσθετη δοκιμή της ταινίας για αυτό κατατάσσεται στη κατηγορία 5.

Η επικάλυψη WB2 εμφανίζει πολύ καλή πρόσφυση και με την επιπρόσθετη δοκιμή, καθώς έχουμε απόσπαση μικρών νιφάδων μόνο στους τομείς των χαραγών ένα ποσοστό δηλαδή όχι μεγαλύτερο από 5% για αυτό τη κατατάσσουμε στη κατηγορία 1.

Τέλος η επικάλυψη VCI εμφανίζει μικρή πρόσφυση και σύμφωνα με το πρότυπο για τη κατηγορία 5 όπου κατατάσσεται, έχει επηρεαστεί ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 65%.

Η παραπάνω εμφανιζόμενη συμπεριφορά των επικαλύψεων που εξετάστηκαν, δηλαδή η μείωση της ικανότητας πρόσφυσης, συναρτήσει του χρόνου παραμονής στο διαβρωτικό περιβάλλον του NaCl 3.5% κ.ο, δείχνει την έντονη επίδραση του περιβάλλοντος στις δυνάμεις που είχαν αναπτυχθεί μεταξύ της επικάλυψης και της μεταλλικής επιφάνειας.

Είναι γνωστό ότι η δύναμη πρόσφυσης είναι ένα μέτρο του βαθμού έλξης μεταξύ του επιστρώματος και του υποστρώματος. Η διαβρεξιμότητα και οι λοιποί διαβρωτικοί παράγοντες επηρεάζουν τις διεπιφανειακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των επικαλύψεων και των επιφανειών στις οποίες έχουν αυτά εφαρμοστεί, με αποτέλεσμα την μείωση αυτών των δυνάμεων και την αστοχία της επικάλυψης κάτω από αντίστοιχες συνθήκες.

Έτσι η τελική κατάταξη προκύπτει:

WB2>SB2>SB3,SB1>VCI,SB4,WB1

Πιθανό αίτιο είναι η διαφορά του πιγμέντου στις συστάσεις SB όπως αυτές περιγράφονται στην αντίστοιχη ενότητα 5 των υλικών. Όσο για τις επικαλύψεις WB πιθανό αίτιο μπορεί να θεωρηθεί η έλλειψη αντισκωριακού πιγμέντου στο WB2 όπως επίσης και η μεγαλύτερη % σύσταση ρητίνης (ακρυλικό γαλάκτωμα 48% σε νερό).

Δοκιμές εφελκυστικής τάσης αποκόλλησης (pull of test):

Ο προσδιορισμός της πρόσφυσης των επικαλύψεων με τη μέθοδο Pull-off πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο BS EN 24624:1993/ BS EN ISO 4624:2003^[67]

Έτσι μέσω της πειραματικής διαδικασίας προέκυψαν οι εξής πίνακες όπως παρατίθενται στην ενότητα 7:

Πίνακας 8.2: Αποτελέσματα δοκιμής pull of για τα συστήματα επικαλύψεων SB.

Τύπος επικάλυψης	Μ.Ο. πάχους υμένα (μm)	Μ.Ο. Δύναμης αποκόλλησης (Mpa)	Αξιολόγηση με βάση το πρότυπο BS EN ISO 4624:2003
SB1	86,11	4,8	A/B 24,5%
SB2	57,39	3,03	A/B 63,4%
SB3	67,78	4,8	A/B 2,6%
SB4	138,33	3	A/B 75,8%

Πίνακας 8.3: Αποτελέσματα δοκιμής pull of για τα συστήματα επικαλύψεων WB και VCI.

Τύπος επικάλυψης	Μ.Ο. πάχους υμένα (μm)	Μ.Ο. Δύναμης αποκόλλησης (Mpa)	Αξιολόγηση με βάση το πρότυπο BS EN ISO 4624:2003
WB1	64,61	4	A/B 32,7%
WB2	52,4	4,8	A/B 23 %
VCI	68,17	1,8	A/B 90%

Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες η κατάταξη της πρόσφυσης που προκύπτει είναι η παρακάτω:

SB3>WB2>SB1>WB1>SB2>SB4>VCI

Και πάλι ως πιθανά αίτια μπορούν να σημειωθούν το μεγαλύτερο ποσοστό αντισκωριακού πιγμέντου στην επικάλυψη SB3 έναντι των υπολοίπων της κατηγορίας SB. Όσο για τις επικαλύψεις σημαντικό ρόλο πιθανώς να διαδραματίζει η ύπαρξη μεγαλύτερου ποσοστού ακρυλικού γαλακτώματος στην περίπτωση της WB2.

Δοκιμές αντοχής σε κάμψη (Bending –Conical mandrel):

Η εκτίμηση της ολκιμότητας και της πρόσφυσης πραγματοποιήθηκε με την αξιολόγηση της αντίστασης των επικαλύψεων στις ρηγματώσεις ή την αποκόλλησή τους από ένα μεταλλικό υπόστρωμα όταν υπόκεινται σε κάμψη πίεσης σύμφωνα με το πρότυπο ISO 6860:1994E^[68]

Τα αποτελέσματα για τις επικαλύψεις SB,WB και VCI δίνονται στον παρακάτω πίνακα 8.4:

Πίνακας 8.4: Αποτελέσματα δοκιμής αντοχής σε κάμψη για τις επικαλύψεις SB,WB και VCI.

Τύπος επικάλυψης	Αποτέλεσμα	Μήκος ρηγμάτωσης (cm)
SB1	Μη ρηγματωμένο	-
SB2	Μη ρηγματωμένο	-
SB3	Μη ρηγματωμένο	-
SB4	Μη ρηγματωμένο	-
WB2	Ρηγματωμένο	7
WB2	Ρηγματωμένο	4,3 και 4,5
VCI	Ρηγματωμένο	0,8

Επομένως, παρατηρούμε ότι οι επικαλύψεις SB1,SB2,SB3 και SB4 παρουσιάζουν καλύτερες ιδιότητες ολκιμότητας και πρόσφυσης σε σχέση με τις υπόλοιπες επικαλύψεις,τις οποίες θετοντάς τις σε μια στοιχειώδη κατάταξη μπορούμε να πούμε ότι οι επικαλύψεις καταντάσσονται ως εξής σύμφωνα με το μήκος ρηγμάτωσης:

SB1,SB2,SB3,SB4>VCI>WB2

Οι επικαλύψεις που περιέχουν αλκυδικές ρητίνες παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι έχουν καλή ελαστικότητα^[18,19]. Η αλκυδική ρητίνη που περιέχει η επικάλυψη VCI είναι μικρού μήκους ελαίου με χαμηλότερη ελαστικότητα φιλμ σε σύγκριση με τις αλκυδικές ρητίνες που περιέχουν έλαια μεγάλου μήκους, όπως η επικάλυψη SB. Τέλος την χειρότερη συμπεριφορά την παρουσιάζουν οι επικαλύψεις WB στις οποίες εμπεριέχονται ακρυλικές ρητίνες.

8.2 Τελικά συμπεράσματα

Χρώματα που εμπεριέχουν πτητικούς αναστολείς διαβρωσης (VpCI) προσδίδουν πολύ καλές ηλεκτροχημικές ιδιότητες στην επικάλυψη αλλά υστερούν στην πρόσφυση και στις μηχανικές ιδιότητες.

Χρώματα τα οποία βασίζονται σε οργανικούς διαλύτες προσδίδουν στην οργανική επικάλυψη ενώ ταυτοχρόνως δίνουν καλές ηλεκτροχημικές ιδιότητες και επομένως προστασία από τη διάβρωση. Φυσικά παρουσιάζουν το μειονέκτημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Χρώματα τα οποία περιέχουν υδατοδιαλυτές ρητίνες παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές στις ιδιότητες τους όταν η σύστασή τους μεταβάλλεται. Σε γενικές γραμμές δεν εμφανίζουν καλές ηλεκτροχημικές ιδιότητες, η πρόσφυση τους αυξάνεται όσο το γαλάκτωμα της ρητίνης αυξάνεται. Οι μηχανικές τους ιδιότητες κυμαίνονται μεταξύ των μηχανικών ιδιοτήτων των δύο προηγούμενων κατηγοριών οργανικών επικαλύψεων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κουλουμπή Ν., *Διάβρωση και Προστασία*, Ε.Μ.Π, Αθήνα, 1999
2. Mars G. Fontana, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York 1978
3. J.R.Davis & Associates, *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance* ASM International (The Materials Information Society), IOM Communications, USA 2001
4. Clive H.Hare, *Metallic Corrosion*, Journal of Protective Coatings and Linings, Vol 14, No 12, 1997
5. J.R.Davis, Davis & Associates, ASM , *Corrosion: Understanding the basics*, international, The Materials Information Society, U.S.A, 2004
6. Κουλουμπή Ν., *Ηλεκτροχημεία* , Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2002
7. J.Bochris,A.Reddy, *Modern Electrochemistry, Volume 1 and Volume 2 : An Introduction to an Interdisciplinary Area*, Plenum Press, New York, 3rd edition, 1977
8. Δ.Κ.Υφαντής, *Υλικά Διάβρωση και Προστασία (Θεωρία και Ασκήσεις)* , Ε.Μ.Π.,Αθήνα, 2002
9. P.R.Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw Hill Handbooks, 1999
10. J.Scully, *The Fundamentals of Corrosion*, Pergamon Press, London, 1975
11. H.Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971
12. Κυβελίδης Σ., *Ανάπτυξη θεωρητικού μοντέλου χρονικής εξέλιξης ηλεκτρικών ιδιοτήτων σύνθετων πολυμερικών επικαλύψεων χαλύβδινων επιφανειών σε συνθήκες διάβρωσης*, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2000
13. A.Bard, L.Fauckner, *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1980
14. R.Lambourne and T.A.Strivens, *Paint and Surface coatings : Theory and Practice*, 2nd edition, Woodhead Publishing Limited
15. Charles G.Munger-National Association of Corrosion Engineers, *Corrosion Prevention by Protective Coatings (I)*
16. Ραγκούσης Θ.Α., *Μηχανισμός Διάβρωσης σιδήρου σε διάλυμα NaCl και προστασία με χρώματα και πολυμερή*, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1998.

17. ISO 2409:1992E, « a tad vae - C ut tet»
18. D. Stoye, W. Freitag, «Resins for coatings, chemistry, properties and applications», C.H. Verlag, N.York 1996
19. J. V. Koleske, «Paint and Coating Testing Manual» 14th ed. of the Gardner-Sward Handbook, ASTM, Philadelphia, 1995
20. DIN EN ISO 6744-4:1999, «Binders for paints and varnishes - Alkyd resins -Part 4:Determination of fatty acid content»
21. ASTM D2689-88:1999, «Standard practices for testing alkyd resins».
22. C.G. Munger, L.D. Vincent, National Association of Corrosion Engineers, «Corrosion Prevention by Protective Coatings (I)», 2nd ed., NACE Int. U.S.A 1999.
23. H. Panda, « Technology of synthetic resins and emulsion polymers », EIRI Ed., N. Delhi 2008
24. D. Jones, «Principles and Prevention of Corrosion», Prentice Hall 2nd edition, New Jersey 1996
25. K.R.Trethewey and J.Champerlain, «Corrosion for Science and Engineering», Longman 2nd Edition, London 1998
26. K.A. Chandler, B.A. Bayliss, «Corrosion Protection of Steel Structures», Elsevier Applied Science, 1985
27. R.W. Revie, H. H. Uhlig, «Corrosion and corrosion control: An Introduction to corrosion science and engineering”, John Wiley & Sons, Inc., 4th edition, N.Jersey 2008
28. N. Κουλουμπή, « Χρώματα GRAFFITI – Καθαρισμός-Αντιγραφίτι Προστατευτικά Επιστρώματα», Αθήνα 2004
29. BS EN ISO 4618:2006, «Paints and varnishes: Terms and definitions»
30. R. Lambourne and T.A. Strivens, «Paint and Surface coatings : Theory and Practice», 2nd edition, Woodhead Publishing Limited
31. ΕΛΟΤ 547, « Ορολογία χρωμάτων και βερνικιών»

32. D. Stoye, W. Freitag, « Paints, coatings, and solvents», Wiley-VCH, 2nd ed. , Weinheim 1998
33. P. Kalenda, A. Kalendova, D. Veseley, « Properties of anticorrosion pigments depending on their chemical composition and PVC value», Pigment and Resin Technology, Vol 35, No 4, 2006
34. Γ. Μπατής, Α. Μοροπούλου, Ε. Ρακαντά, Π. Μούνδουλας, Ε.Αγγελακοπούλου, «Καθοδική Προστασία του Καθολικού του Ναού Νέας Μονής Χίου», 16ο Συνέδριο Σκυροδέματος, Πάφος 2009
35. J. Knoef, « The use of coating additives in environmentally friendlier coatings », 9th Paints Symposium, Athens 2004
36. E. Almeida, «Surface treatments and coatings for metals. A general overview.Surface treatments, surface preparation, and the nature of coatings», Ind.Eng.Chem.Res., Vol 40, 2001
37. http://www.enviroprotectcoatings.com/iron_pigments.htm
38. Ν. Κουλουμπή, Π. Πανταζοπούλου, Ε. Πεφάνη, J.Marcheva, « Επιταχυνόμενες δοκιμές και η αξιοπιστία τους κατά την εκτίμηση της προστατευτικής δράσης τοξικών και μη αντιδιαβρωτικών πιγμέντων », 8ο Συμπόσιο Χρωμάτων Αθήνα , 2002
39. Α.Μοροπούλου, Γ.Μπατής, Ν.Κουλουμπή, Μ.Κουή, « Δομικά Υλικά», 2008
40. L.R.M. Estevao, R.S.V Nascimento, « Modifications in the volatilization rate of volatile corrosion inhibitors by means of host-guest systems », Corrosion Science 43, 2001
41. ASTM D714 2009, «Standard test method for evaluating degree of lustering of paints»
42. ASTM D 907, «Standard Test Method for Determining the Degree of Gloss»
43. ASTM B209M-10, «Standard Specification for Aluminum and Aluminum-Alloy Sheet and Plate (Met)»
44. http://www.pigmentan.com/Pigmentan/Templates/showpage.asp?DBID=1&LN_GID=1&TMID=108&FID=684&IID=897

45. <http://www.pslc.ws/macrog/images/comp15.gif>
46. W.A. Whitaker « Acrylic polymers : A clear focus », Medical Plastics and Biomaterials Magazine, Jan. 1996
47. <http://www.vechro.gr/pdfs/136.pdf>
48. M.Bethencourt, F.J.Botana, M.Marcos, R.M.Osuna, J.M.Sanchez-Amaya, *Inhibitor properties of green pigments for paints*, Progress in Organic Coatings, Volume 46, Issue 4, June 2003
49. B.Chico, J.Simancas, J.M.Vega, N.Granizo, D.de la Fuente, M.Morcillo, *Anticorrosive behaviour of alkyd paints formulated with ion-exchange pigments*, Progress in Organic Coatings, Vol 61 Issues 2-4, November 2007
50. Κουλουμπή Ν., Πανταζοπούλου Π., Πεφάνη Ε., *Εξέταση της αντιδιαβρωτικής δράσης φωσφορικών πιγμέντων σε αντικατάσταση των χρωμικών για εφαρμογή σε μεταλλικές κατασκευές*, Αθήνα, 2006
51. Annegret Bittner, *Advanced Phosphate Anticorrosive Pigments for Compliant Primers*, The Journal of Coatings Technology, Vol 61 No.777, 1989
52. Suzanne Krieg-Hauns Heubach, *Lead and chromate free anticorrosive pigments based on phosphates*, Paints and Varnishes, 12/96
53. L.S.Hernandez, B.del Amo, R.Romagnoli, *Accelerated and EIS tests for anticorrosive paints pigmented with ecological pigments*, Anti-corrosion Methods and Materials, Vol 46 Issue 3, 1999
54. Warnon J. (Technical Director, European Council of Paint, Printing Ink and Artists' Colours Industry CEPE, Belgium), *Effects of European legislation on the future of the paint industry*, Surface Coatings International, Issue 2007/3
55. A.Kalendova, *Comparison of the efficiencies of anticorrosive pigments based on phosphates*, Anti-corrosion Methods and Materials, Vol 31 Number 6, 2002
56. Melchers RE., *Extreme value statistics and long-term marine pitting corrosion of steel*, Probabilistic Engineering Mechanics, 2008
57. J.Auf, *Korrosionsschutz durch Lacke und Pigment*, 1972

58. A.Kalendova, *Comparison of the efficiencies of anticorrosive pigments based on chemically modified phosphates*, Anti- corrosion Methods and Materials, Vol 49 Number 5, 2002
59. P. Prokes, A. Kalendova, *Anticorrosion efficiency of coatings containing metallic pigments*, Anti- corrosion Methods and Materials
60. A.Kalendova, P.Kalenda, D.Vesely, *Comparison of the efficiency of inorganic nonmetal pigments with zinc powder in anticorrosion paints*, Progress in Organic Coatings, Vol 57 Issue 1, August 2006
61. Malgorzata Zubielewicz, Witold Gnot, *Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings*, Progress in Organic Coatings, Volume 49, Issue 4, May 2004, Pages 358-371
62. Grace Davison, *Anticorrosive Pigments : Ionic exchange pigments technology in corrosion protection*, Druckfarben (εσωτερική αναφορά)
63. Deflorian F, Felhosi I, Rossi S, Fedrizzi L, Bonora P.L, Adler H.J (Scientific Editor), Potje-Kamloth K.(Scientific Editor), *Performance of primers containing polyphosphate based ion-exchange pigments for the protection of galvanized steel*, Congrès Quo Vadis-Coatings ? : Dresden, 9-11 September 2002, vol. 187, p. 87-96
64. Romagnoli R, Deya M.C., Amo B.D., *The mechanism of the anticorrosive action of calcium exchanged silica*, Surface Coatings International Part B : Coatings Transactions, Vol 86, No 2, 1 June 2003
65. I.M.Zin, L.M.Bilyi, I.P.Gnyp and M.B.Ratushna, *Protective Action of Phosphate and Calcium containing pigments under the conditions of the stress corrosion fracture of steels*, Materials Science, Vol 40, No 5, September-October 2004
66. A.Kalendova, *Alkalisising and neutralising effects of anticorrosive pigments containing Zn, Mg, Ca, and Sr cations*, Anti- corrosion Methods and Materials, 10 April 2000
67. BS EN 24624:1993/ BS EN ISO 4624:2003
68. ISO 6860:1984E
69. EN ISO 1514:2004
70. J.L.Alamila, M.A.Espinosa-Medina, Corrosion Science, Vol.5, Issue 11, 2009