



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ ΜΕΣΩ
ΦΙΛΙΚΩΝ ΠΡΟΣ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ
ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΙΡΗΝΗ Δ. ΠΕΦΑΝΗ
ΦΥΣΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2013

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γ. ΜΠΑΤΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Α. ΜΠΑΚΟΛΑΣ, ΛΕΚΤΟΡΑΣ Ε.Μ.Π.

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γ. ΜΠΑΤΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Α. ΜΠΑΚΟΛΑΣ, ΛΕΚΤΟΡΑΣ Ε.Μ.Π.

Α. ΜΟΡΟΠΟΥΛΟΥ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

Δ. ΔΗΜΟΤΙΚΑΛΗ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

Σ.ΤΣΙΒΙΛΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

Μ. ΜΠΕΑΖΗ-ΚΑΤΣΙΩΤΗ, ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)».

Πρόλογος

Η διάβρωση των μεταλλικών κατασκευών δεν προκαλεί μόνον την υποβάθμιση των ιδιοτήτων των υλικών τους, αλλά και την υποβάθμιση των υλικών του περιβάλλοντος, γεγονός που έχει γίνει αισθητό τα τελευταία χρόνια. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την όσο το δυνατόν αποτελεσματικότερη προστασία των μεταλλικών κατασκευών από τη διάβρωση, συνήθως τοξικά, καταλήγουν και αυτά στο περιβάλλον, συμβάλλοντας στην χημική του μόλυνση.

Οι αυξημένες απαιτήσεις της εποχής μας για όλο και πιο ανθεκτικές ως προς τη διάβρωση, μεταλλικές κατασκευές αυξάνουν και την ανάγκη σύνθεσης υλικών επικάλυψης με εξαιρετικά τεχνικά χαρακτηριστικά, που να αποσκοπούν στην προστασία τους, χωρίς όμως η σύστασή τους να απειλεί το περιβάλλον.

Τα χρωμικά πιγμέντα που επί μακρόν έχουν χρησιμοποιηθεί σαν πιγμέντα αναστολής της διάβρωσης, είναι τοξικά και καρκινογόνα και τείνουν να αντικατασταθούν με μη τοξικά. Στην παρούσα εργασία επιχειρείται η σύγκριση αντιδιαβρωτικών οργανικών επικαλύψεων με ενσωματωμένο χρωμικό πιγμέντο, με οργανικές επικαλύψεις με ενσωματωμένα κυρίως φωσφορικά πιγμέντα που είναι ακίνδυνα για το περιβάλλον.

Για τη μελέτη της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των πιγμένων που μελετήθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη υποστρωμάτων, πλακίδια κοινού χάλυβα και Q-Panels (χάλυβας που έχει υποστεί φωσφάτωση) και παρασκευάστηκαν επικαλύψεις με ενσωματωμένα χρωμικά και φωσφορικά πιγμέντα, η αντιδιαβρωτική προσφορά των οποίων μελετήθηκε με μηχανικές και επιταχυνόμενες ηλεκτροχημικές δοκιμές και για τις δύο περιπτώσεις.

Η εργασία αυτή αποτελείται από δύο μέρη: το θεωρητικό μέρος (Κεφάλαια 1 και 2) και το πειραματικό (Κεφάλαια 3 και 4).

Στο θεωρητικό μέρος παρουσιάζεται η θεωρία της διάβρωσης, οι νόμοι και οι μέθοδοι προστασίας και πρόβλεψης (Κεφάλαιο 1), τα είδη και η σύνθεση των οργανικών επικαλύψεων καθώς και οι μηχανισμοί της αντιδιαβρωτικής τους δράσης, ενώ μέσω διεθνούς βιβλιογραφίας αναφέρεται η εξέλιξη των ερευνών στα οικολογικά πιγμέντα (Κεφάλαιο 2). Στο πειραματικό μέρος αναλύονται η σύνθεση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν και τα είδη των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν σε αυτήν την έρευνα (Κεφάλαιο 3), καθώς και η πορεία της έρευνας δηλαδή οι μετρήσεις και τα συμπεράσματα. Τέλος παρουσιάζονται τα γενικά συμπεράσματα και κατατάσσονται τα πιγμέντα σε σχέση με την αντιδιαβρωτική τους συμπεριφορά (Κεφάλαιο 4).

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του Τμήματος των Χημικών Μηχανικών του

Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου μεταξύ των ετών 2001 και 2013. Θα ήθελα να ευχαριστήσω πρώτα τον Καθηγητή κο Γιώργο Μπατή που υπήρξε ο υπεύθυνος καθηγητής αυτής της εργασίας και ο οποίος βοήθησε πολύ στο να εξελιχθεί και να ολοκληρωθεί. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κο Κωνσταντίνο Χαριτίδη για την καθοριστική βοήθεια που μου προσέφερε σε συγκεκριμένη φάση της εργασίας αυτής, καθώς και τον Λέκτορα κο Αστέριο Μπακόλα για την συνεργασία και την συμμετοχή του στην τριμελή μου αυτή επιτροπή.

Ευχαριστίες ακόμη οφείλω στον υποψήφιο διδάκτορα του τμήματος Μεταλλειολόγων και Μεταλλουργών Μηχανικών κο Βαγγέλη Ιωακειμίδα για την ηλεκτρονική του υποστήριξη και στο τεχνικό προσωπικό του Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών καθώς και στους ερευνητές του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας για το φιλικό και άνετο κλίμα, στο οποίο πραγματοποιήθηκε μεγάλο μέρος της εργασίας αυτής. Τέλος ευχαριστώ τους Καθηγητές κα Α. Μοροπούλου και κα Δ. Δημοτίκαλη και κο Σ. Τσιβιλίη και την Αν. Καθηγήτρια κα Μ. Μπεάζη-Κατσιώτη για τη συμμετοχή τους στην Εξεταστική Επιτροπή της εργασίας αυτής.

Περίληψη

Μεταξύ των πιο αποτελεσματικών και ευρύτατα χρησιμοποιούμενων ανόργανων αντιδιαβρωτικών πιγμένων κατατάσσονται τα χρωμικά, που όμως χαρακτηρίζονται ως τοξικά ή/και καρκινογόνα. Μια εναλλακτική λύση ως προς τη χρήση των χρωμικών είναι τα μη τοξικά, απλά και τροποποιημένα, πιγμένα φωσφορικού ψευδαργύρου. Ενώ ο μηχανισμός δράσης των χρωμικών είναι απόλυτα γνωστός, στις βιβλιογραφικές αναφορές προτείνονται διάφοροι μηχανισμοί δράσης του φωσφορικού ψευδαργύρου, χωρίς κάποιος από αυτούς να τυγχάνει ευρύτερης αποδοχής. Συγχρόνως ενώ αναφέρεται ότι τα πιγμένα φωσφορικού ψευδαργύρου αποδίδουν πολύ καλά σε πραγματικές συνθήκες, χαρακτηρίζονται από φτωχή αντιδιαβρωτική ικανότητα σε επιταχυνόμενες δοκιμές.

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της προσφερόμενης προστασίας σε δοκίμια χάλυβα εμβαπτισμένα σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου από επικαλύψεις που περιέχουν φιλικά προς το περιβάλλον, απλά και τροποποιημένα, πιγμένα φωσφορικού ψευδαργύρου και συγκρίθηκε με αυτήν των χρωμικών πιγμένων. Η απόδοση των επικαλύψεων εκτιμήθηκε με μετρήσεις φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (EIS), καταγραφή της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης, δυναμοδυναμικές μετρήσεις πόλωσης, καθώς και με οπτικό έλεγχο του βαθμού εμφάνισης σκουριάς και φλυκταινών μετά από έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης και σε υγρό περιβάλλον. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών ελέγχθηκε αν συσχετίζονται με αυτά μετρήσεων ανηγμένης σκληρότητας κατά König και σκληρότητας (αντίστασης) σε χάραξη με μολύβι.

Αποδείχτηκε ότι όλα τα πιγμένα φωσφορικού ψευδαργύρου εμφάνισαν ικανοποιητικά χαρακτηριστικά αναστολέα της διάβρωσης σε όλη τη διάρκεια έκθεσης στο διάλυμα NaCl, με καλύτερη συμπεριφορά αυτή του $Zn_3Al(PO_4)_2 \cdot 4-8 H_2O$, που πλησιάζει πολύ αυτή των επικαλύψεων χρωμικού ψευδαργύρου. Επίσης έγινε φανερό ότι οι διάφορες επιταχυνόμενες δοκιμές δεν οδηγούν σε απόλυτα ταυτόσημα αποτελέσματα και η ταξινόμηση των επικαλύψεων είναι περισσότερο αξιόπιστη στις ακραίες (θετικές ή αρνητικές) περιπτώσεις.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της προσφερόμενης προστασίας σε δοκίμια χάλυβα με φωσφάτωση, που αναφέρονται ως Q-Panels, από επικαλύψεις που περιείχαν ενσωματωμένα πιγμένα τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων φωσφορικού ψευδαργύρου και χρωμικού ψευδαργύρου. Η απόδοση των επικαλύψεων εκτιμήθηκε με μέτρηση γραμμικής πόλωσης, καταγραφή της χρονικής εξέλιξης δυναμικού διάβρωσης, καθώς και με οπτικό έλεγχο του βαθμού διάβρωσης μετά από έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης. Τα αποτελέσματα αυτά συγκρίθηκαν

VIII

με αυτά των μετρήσεων της ανηγμένης σκληρότητας κατά König, αντίστασης σε χάραξη με μολύβι, αντοχής σε προσπίπτον βάρος και σε κάμψη.

Αποδείχτηκε ότι όλα τα πιγμένα φωσφορικού ψευδαργύρου προσέφεραν και εδώ ικανοποιητική αντιδιαβρωτική προστασία, με καλύτερη αυτήν του $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ και $[\text{Zn}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4-8\text{H}_2\text{O}]$ στη μεγαλύτερή τους περιεκτικότητα, που πλησίαζε πολύ την προστασία που προσφέρουν τα χρωμικά πιγμένα.

Η συμπεριφορά των δοκιμίων κοινού χάλυβα συγκρίθηκε με τη συμπεριφορά των δοκιμίων Q-Panels και δοκιμίων Q-Panels που τους είχε αφαιρεθεί η φωσφάτωση, σε μετρήσεις απώλειας βάρους. Αποδείχτηκε ότι η φωσφάτωση έχει θετική επίδραση στην αντιδιαβρωτική προστασία, η δε αφαίρεσή της δημιουργεί τοπικά γαλβανικά στοιχεία.

Summary

Among the most effective and most widely used inorganic anticorrosive pigments are chromates, which are however characterized as toxic or/and carcinogenic. An alternative solution to the use of chromates is non-toxic, simple and modified, zinc phosphate pigments. The protective mechanism of chromates is known, while various protective mechanisms of zinc phosphate are suggested, none of them being widely accepted. Zinc phosphate pigments are referred to perform well in real conditions, however they are simultaneously characterized by a poor anticorrosive ability in accelerated tests.

In this work the effectiveness of the protection offered to steel specimens immersed in sodium chloride solution by coatings containing environmentally friendly, simple and modified, zinc phosphate pigments was examined and compared to that offered by chromate pigments. Coatings performance was monitored by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), corrosion potential time dependence and potentiodynamic polarization measurements as well as by visual observations of degree of rusting and blistering after exposure to salt-spray cabinet and to humid environment. The results of these measurements were checked for a probable correlation with those from Koenig Pendulum and pencil scratch resistance measurements.

It is proved that all zinc phosphate pigments presented satisfactory corrosion inhibitive characteristics during the whole exposure in NaCl solution. The best behavior was exhibited by the coating containing $\text{Zn}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4-8 \text{H}_2\text{O}$ and was very close to that offered by coatings with zinc chromate. It was also obvious that the various accelerated tests do not lead to absolutely identical results and that their classification is more reliable in the extreme (positive or negative) situations.

Afterwards the effectiveness of the anticorrosive protection offered to steel specimens of Q-Panels that had been industrially phosphatised, by coatings containing pigments of three different concentration of zinc phosphates and zinc chromate are examined. Coatings performance was estimated by Linear Polarization (LP) measurements, corrosion potential time dependence, as well as by visual observations of degree of rusting and blistering after exposure to salt-spray cabinet. The results of those measurements were checked for König Pendulum, pencil scratch resistance, falling weight and bending test measurements.

It is proved that all zinc phosphate pigments offered to Q-Panels satisfactory anticorrosive protection and the best was exhibited by the coating containing $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Zn}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4-8\text{H}_2\text{O}]$ in the biggest concentration and it was very close to that offered by coatings with zinc chromate pigments.

The behavior exhibited by common steel specimens was compared to that exhibited Q-Panels together with Q- Panels without phosphatisation, in lost weight measurements. It is proved that the phosphatisation of steel has positive influence in the anticorrosive protection and the removal creates local galvanic cells.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.**

1.1 Ορισμός της διάβρωσης.....	1
1.2 Σημασία της διάβρωσης και οικονομικές επιπτώσεις.....	2
1.3 Θερμοδυναμική της διάβρωσης.....	3
1.4 Κινητική της διάβρωσης.....	11
1.4.1 Ηλεκτροχημική διάβρωση.....	11
1.4.2 Ξηρή διάβρωση.....	14
1.5 Νόμοι και καθιερωμένες εκφράσεις της ταχύτητας διάβρωσης.....	16
1.6 Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της διάβρωσης.....	19
1.7 Μορφές διάβρωσης.....	22
1.8 Μέθοδοι αντιδιαβρωτικής προστασίας.....	30
1.8.1 Τροποποίηση μετάλλου.....	30
1.8.2 Τροποποίηση περιβάλλοντος.....	30
1.8.3 Τροποποίηση ηλεκτροδιακού δυναμικού υλικού περιβάλλοντος.....	30
1.9 Μέθοδοι πρόβλεψης και μέτρησης της ταχύτητας διάβρωσης.....	33
1.9.1 Είδη δοκιμών διάβρωσης.....	33
1.9.2 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι.....	34
1.9.3 Μέθοδοι βύθισης.....	35
1.9.4 Θάλαμος αλατονέφωσης.....	35
1.9.5 Κλιματικός θάλαμος.....	35

Κεφάλαιο 2. Οργανικές επικαλύψεις.

2.1 Εισαγωγή.....	37
2.2 Είδη οργανικών επικαλύψεων.....	37
2.3 Σύνθεση οργανικών επικαλύψεων.....	37
2.3.1 Συνδετικά.....	37
2.3.1.1 Αλκυδικές ρητίνες.....	38
2.3.1.1.α Ρητίνες ξηραίνόμενες σε αέρα.....	39
β Ρητίνες ξηραίνόμενες σε φούρνο.....	39
γ Ρητίνες πλαστικοποιούμενες.....	39
δ Ρητίνες τροποποιημένες.....	39
2.3.1.2 Αμινορητίνες.....	40
2.3.1.3 Εποξειδικές ρητίνες.....	40
2.3.1.4 Πολυουραιθάνες.....	42
2.3.1.5 Βινυλικές ρητίνες.....	42
2.3.1.6 Παράγωγα φυσικού και τεχνητού καουτσούκ.....	44
α κυκλοκαουτσούκ.....	44

β χλωριωμένο καουτσούκ.....	44
2.3.1.7 Χλωριωμένα πολυμερή με χαρακτηριστικά χλωριωμένου καουτσούκ.....	45
2.3.1.8 Χλωριούχο συνθετικό καουτσούκ.....	45
2.3.1.9 Κυτταρίνη.....	45
2.3.1.10 Διάφορα άλλα συνδετικά μέσα.....	46
2.3.2 Πιγμέντα.....	46
2.3.2.1 Κατηγορίες αντιδιαβρωτικών πιγμέντων.....	49
2.3.2.2 Πιγμέντα τελικών στρώσεων.....	55
2.3.3 Πτητικά συστατικά.....	58
2.3.4 Πρόσθετα.....	59
2.3.5 Πληρωτικές ύλες.....	61
2.4 Μηχανισμοί ξήρανσης οργανικών επικαλύψεων.....	63
2.5 Μηχανισμοί προστασίας μέσω οργανικών επικαλύψεων.....	64
2.5.1 Προστασία με δράση φράγματος.....	65
2.5.2 Προστασία μέσω παροχής αναστολέων.....	67
2.5.3 Προστασία με θυσιαζόμενα επιστρώματα.....	67
2.5.4 Προστασία μέσω αυτοϊασης.....	68
2.6 Οικολογικά πιγμέντα.....	69

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 3. Κατασκευαστικά υλικά.- Μέθοδοι μέτρησης

3.1 Κατασκευαστικά υλικά.....	83
3.1.1. Χαρακτηριστικά μεταλλικού υποστρώματος.....	83
3.1.2 Χαρακτηριστικά υλικού επικάλυψης.....	83
3.1.2.1 Χαρακτηριστικά πιγμέντων.....	84
1 Χρωμικός ψευδάργυρος.....	84
2 Ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος.....	85
3 Ένυδρο μικτό φωσφορικό άλας ψευδαργύρου – αλουμινίου... ..	86
4 Βασικός ένυδρος ορθοφωσφορικός ψευδάργυρος.....	87
5 Οξειδίο του ψευδαργύρου.....	88
3.1.2.2 Αλκυδική Ρητίνη.....	89
3.1.2.3 Διοξείδιο του τιτανίου.....	90
3.1.2.4 Ξυλόλιο.....	90
3.1.2.5 Ανθρακικό ασβέστιο.....	90
3.1.2.6 Αναστολέας διάβρωσης.....	92
3.2. Συστήματα επίστρωσης.....	92
3.2.1 Συστήματα επίστρωσης πλακιδίων κοινού χάλυβα.....	92
3.2.2 Συστήματα επίστρωσης σε Q-Panels.....	96
3.3 Προετοιμασία δοκιμίων πριν την επικάλυψη.....	98
3.4 Διαβρωτικό περιβάλλον.....	100

3.5 Μέθοδοι μέτρησης.....	100
3.5.1 Μέτρηση ανηγμένης σκληρότητας μέσω απόσβεσης ταλαντώσεων του εκκρεμούς κατά König.....	100
3.5.2 Εκτίμηση της σκληρότητας με τη μέθοδο της χάραξης με μολύβι.....	101
3.5.3 Μέτρηση δυναμικού διάβρωσης.....	102
3.5.4 Εκτίμηση του βαθμού δημιουργίας φυσαλίδων και βαθμού διάβρωσης.....	103
α Έκθεση σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.....	103
β Έκθεση σε υγρό περιβάλλον.....	104
γ Έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης.....	105
3.5.5 Μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης.....	105
3.5.6 Μέτρηση της σύνθετης αντίστασης και της διαφοράς φάσης με τη μέθοδο φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης.....	108
3.5.7 Εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρουν διαλύματα πιγμένων μέσω της σχετικής απώλειας μάζας των δοκιμίων.....	117
3.5.8 Εκτίμηση της αντοχής των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels στην κάμψη με τη χρήση του Conical Mandrel Bending Tester.....	118
3.5.9 Εκτίμηση της αντοχής των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels σε προσπίπτον βάρος.....	119

Κεφάλαιο 4. Μετρήσεις – Συμπεράσματα.

4.1 Μετρήσεις σε πλακίδια κοινού χάλυβα.....	121
4.1.1 Παχυμετρήσεις επικαλύψεων.....	121
4.1.2 Μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων των δοκιμίων κοινού χάλυβα μέσω απόσβεσης ταλαντώσεων του εκκρεμούς κατά König.....	121
4.1.2.1 Συμπεράσματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων των δοκιμίων κοινού χάλυβα μέσω απόσβεσης ταλαντώσεων του εκκρεμούς κατά König.....	142
4.1.3 Μετρήσεις αντίστασης στη χάραξη με μολύβι.....	143
4.1.4 Μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης.....	144
4.1.4.1 Συμπεράσματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης.....	155
4.1.5 Εκτίμηση του βαθμού δημιουργίας φυσαλίδων και του βαθμού διάβρωσης.....	156
α) Έκθεση σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.....	156
β) Έκθεση σε υγρό περιβάλλον.....	161
γ) Έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης.....	168
4.1.6 Μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης. Συμπεράσματα.....	172

4.1.7 Μέτρηση της σύνθετης αντίστασης και της διαφοράς φάσης με τη μέθοδο φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης. Συμπεράσματα....	174
4.1.8 Γενικά συμπεράσματα από τις μετρήσεις σε πλακίδια κοινού χάλυβα.....	178
4.2. Μετρήσεις σε Q-Panels.....	180
4.2.1 Παχυμετρήσεις επικαλύψεων.....	180
4.2.2 Μετρήσεις ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων των Q-Panels μέσω απόσβεσης ταλαντώσεων του εκκρεμούς κατά König	180
4.2.2.1 Συμπεράσματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας κατά König σε δοκίμια Q-Panels.....	219
4.2.3 Μετρήσεις αντίστασης των επικαλύψεων των Q-Panels σε χάραξη με μολύβι. Συμπεράσματα.....	219
4.2.4 Μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων των Q-Panels.....	220
4.2.4.1 Συμπεράσματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων Q-Panels.....	228
4.2.5 Εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρουν τα διαλύματα των πιγμένων μέσω της σχετικής απώλειας μάζας των δοκιμίων.....	229
4.2.5.1 Συμπεράσματα που προκύπτουν από την εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρουν διαλύματα πιγμένων μέσω της σχετικής απώλειας μάζας των δοκιμίων.....	233
4.2.6 Εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρουν τα συστήματα των επικαλύψεων μέσω της μεθόδου Stearn- Geary.....	234
4.2.6.1 Συμπεράσματα που προκύπτουν από την εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρουν τα συστήματα των επικαλύψεων των Q-Panels μέσω της μεθόδου Stern-Geary.....	247
4.2.7 Εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρουν τα συστήματα των επικαλύψεων των Q-Panels στην αλατονέφωση.....	247
4.2.7.1 Συμπεράσματα που προκύπτουν από την εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρουν τα συστήματα των επικαλύψεων των Q-Panels στην αλατονέφωση.....	248
4.2.8 Εκτίμηση των επικαλύψεων ως προς την αντοχή τους σε κάμψη.....	249
4.2.8.1 Συμπεράσματα που προκύπτουν από την εκτίμηση των επικαλύψεων ως προς την αντοχή τους σε κάμψη.....	251
4.2.9 Μετρήσεις και εκτίμηση των επικαλύψεων ως προς την αντοχή τους σε προσπίπτον βάρος.....	251
4.2.9.1 Συμπεράσματα που προκύπτουν από την εκτίμηση των επικαλύψεων ως προς την αντοχή τους σε προσπίπτον βάρος.....	251
4.2.10 Γενικά συμπεράσματα για τα δοκίμια Q-Panels.....	251
4.3 Συζήτηση - Γενικά συμπεράσματα.....	252
Βιβλιογραφία.....	255

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Διάβρωση ονομάζουμε την καταστροφή, φθορά ή και λειτουργική αχρήστευση ενός υλικού εξ αιτίας χημικής ή ηλεκτροχημικής ή μηχανικής δράσης του υλικού με το περιβάλλον του. Ο όρος δεν είναι μονοσήμαντος και αναφέρεται τόσο στο φαινόμενο της δράσης, όσο και στο αποτέλεσμα της. Η Επιστήμη της Διάβρωσης (Corrosion Science) ορίζει σαν διάβρωση την αντίδραση ενός στερεού με το περιβάλλον του. Η Μηχανική της Διάβρωσης (Corrosion Engineering) κατά ISO 8044 (1986), θεωρεί ως διάβρωση την φυσικοχημική αλληλεπίδραση ενός τεχνολογικού κατασκευαστικού υλικού με το περιβάλλον του, που έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του υλικού και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση των ιδιοτήτων του υλικού του, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, του οποίου μέρος αποτελεί το υλικό αυτό.

Κατά DIN 50900 διάβρωση (σκούριασμα) είναι η αλλοίωση της εξωτερικής επιφάνειας ενός υλικού λόγω της αθέλητης προσβολής του μέσω χημικών ή ηλεκτροχημικών φαινομένων. Η διάβρωση που είναι δυνατόν να προχωρήσει σε βάθος, προσβάλλει όχι μόνο τα μεταλλικά υλικά, αλλά και τα αμέταλλα όπως το ξύλο, το σκυρόδεμα, τα πετρώματα κ.ά. Η μηχανική καταστροφή του υλικού ονομάζεται μηχανική διάβρωση ή φθορά. Οι δύο μορφές διάβρωσης είναι δυνατόν να εμφανιστούν ταυτοχρόνως.

Τα προϊόντα της διάβρωσης ενός μετάλλου ή κράματος μετάλλων είναι οξείδια, υδροξείδια ή άλατα, η χημική σύσταση των οποίων εξαρτάται από τη χημική σύσταση του υλικού που διαβρώνεται και του διαβρωτικού περιβάλλοντος και είναι δυνατόν να σχηματίζονται επάνω στην επιφάνεια του υλικού με ισχυρή πρόσφυση, οπότε το συνολικό βάρος παραμένει σταθερό ή αυξάνεται. Έτσι εξηγείται και ο ορισμός της διάβρωσης από πολλούς συγγραφείς ως απώλεια υλικού, θεωρώντας την απώλεια ως προς την αρχική του σύσταση [Σκουλικίδης Θ. κ.ά. 2007].

Στα διαβρωτικά συστήματα συμβαίνουν οξειδοαναγωγικές δράσεις. Η διάβρωση των μετάλλων είναι μία ειδική περίπτωση ηλεκτροδιακής διεργασίας σε κατάσταση ισορροπίας. Για την εμφάνισή της δεν είναι απαραίτητη προϋπόθεση η εφαρμογή ενός εξωτερικού ρεύματος, μια και το φαινόμενο είναι θερμοδυναμικά αυθόρμητο

($\Delta\mu_{ολ}<0$ ή $\Delta G_{ολ}<0$ της διαβρωτικής δράσης), όμως η διάλυση των μετάλλων λόγω διάβρωσης προχωρά με ταχύτητες συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες της ανοδικής διάλυσης, σε βιομηχανικά κελιά ηλεκτρόλυσης (π.χ της τάξης μέχρι και 100 A/cm^2). Το μέταλλο ή τα συστατικά του κράματος βρίσκονται σε μηδενική οξειδωτική βαθμίδα (Me^0) και με ελάχιστες εξαιρέσεις (π.χ. χρυσός), είναι θερμοδυναμικά μη σταθερά, οπότε σε επαφή με το περιβάλλον τείνουν να υποβαθμιστούν ενεργειακά, παράγοντας τα προϊόντα διάβρωσης που βρίσκονται σε υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα (Me^{n+}) και είναι θερμοδυναμικά σταθερά, δεδομένου ότι η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού τους είναι αρνητική. Συνεπώς κατά τη διάβρωση παρατηρείται μεταβολή της οξειδωτικής βαθμίδας του μετάλλου. Σε μορφή ηλεκτροχημικής δράσης, η προηγούμενη μεταβολή απαιτεί απόσπαση ηλεκτρονίων: $\text{Me}^0 \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$ (όπου n το σθένος του μετάλλου). Άρα η διάβρωση είναι μία οξειδωτική δράση. Όμως μία οξειδωτική δράση, σε συνθήκες ισορροπίας, συνοδεύεται πάντα από μία αντίστοιχη αναγωγική δράση (πρόσληψη ηλεκτρονίων, όπως π.χ. η δράση $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ που συνήθως συμβαίνει στο διαβρωτικό περιβάλλον) [Σκουλικίδης Θ. κ.ά. 2007].

1.2. Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΟΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΤΗΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Η σημασία της διάβρωσης καθορίζεται σημαντικά από τις συνέπειες του φαινομένου στην οικονομία των χωρών και στην ποιότητα του περιβάλλοντος. Η πλέον γνωστή περίπτωση διάβρωσης είναι το σκούριασμα του σιδήρου. Εκτιμάται ότι το $\frac{1}{4}$ περίπου της παγκόσμιας παραγωγής σιδήρου και χάλυβα καταστρέφεται ετησίως από τη διάβρωση με τις ανάλογες επιπτώσεις για το περιβάλλον, ενώ θα μπορούσε να αποφευχθεί κατά 25-30% περίπου, αν αξιοποιούντο κατάλληλα οι υπάρχουσες επιστημονικές γνώσεις προστασίας [Σκουλικίδης Θ.Ν. 1991].

Η σπανιότητα των πρώτων υλών εξαιτίας της συνεχούς τεχνολογικής ανάπτυξης, το υψηλό κόστος των επισκευών των υλικών και κατασκευών που διαβρώνονται, καθώς και η αυξανόμενη συσσώρευση στο περιβάλλον των προϊόντων που παράγονται, έδωσε τα τελευταία χρόνια ισχυρή ώθηση στη μελέτη των φαινομένων της διάβρωσης. Μόνο οι δαπάνες προστασίας και αντικατάστασης των διαβρωμένων κατασκευών, σε χώρες με υψηλό δείκτη εκβιομηχάνισης ανέρχεται στο 3.5% του Α.Ε.Π [Σκουλικίδης Θ.Ν. 1991].

Κατά μία στατιστική του 1991, οι ετήσιες ζημιές από τη διάβρωση στις ΗΠΑ έφθαναν τα $75 \cdot 10^9$ \$ και στη Γαλλία τα $170 \cdot 10^9$ FF. Το Αμερικανικό Ναυτικό εκτιμά ότι 25% του κόστους μπορεί να αποφευχθεί (Corrosion Control, NAVFAC MO-307, 1992). Σύμφωνα με την πιο

πρόσφατη στατιστική (1996) οι ετήσιες ζημιές κυμαίνονται από 8-128.10⁹ \$ /έτος [Jones D. 1996]. Με άλλη στατιστική σε 276. 10⁹ \$, περίπου το 3,1% του ΑΕΠ των ΗΠΑ. Και αυτό, παρά τις μεθόδους προστασίας που εφαρμόζονται, γιατί η παράλληλη με τη βελτίωσή τους αύξηση της χρησιμοποίησης μετάλλων και κραμάτων και η αύξηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης αυξάνουν τη διάβρωση [Σκουλικίδης Θ. κ.ά. 2007].

Η ατμοσφαιρική διάβρωση είναι ένα σοβαρό πρόβλημα στα νησιά Mauritius. Ωστόσο, από την πλειοψηφία των ερωτηθέντων κατά την έρευνα στον βιομηχανικό και οικιακό τομέα, φάνηκε ότι χρησιμοποιήθηκε ανθρακούχος χάλυβας σε διάφορες εφαρμογές του εξωτερικού χώρου. Φάνηκε ότι οι επικαλύψεις φραγής (barrier coatings) είναι πολύ δημοφιλείς στους περισσότερους από τους βιομηχανικούς τομείς, που κάνουν χρήση επικαλύψεων βασισμένων σε απλές αλκυδικές ρητίνες. Εποξικά και άλλων ειδών προϊόντα για την πρόληψη διάβρωσης χρησιμοποιούνται από ολίγους βιομηχανικούς τομείς. Καθοδική προστασία (CP) επίσης χρησιμοποιείται από μερικές από τις εταιρείες που βρίσκονται στο Port Louis. Το κόστος της ατμοσφαιρικής διάβρωσης έχει βρεθεί να είναι 0,38 % του ΑΕΠ, το οποίο είναι σημαντικό, δοθέντος ότι αντιστοιχεί σε ένα μόνο είδος διάβρωσης. Το υψηλό αυτό κόστος μπορεί να μειωθεί, ειδικά στο βιομηχανικό τομέα, λαμβάνοντας υπόψη την ορθή στρατηγική συντήρησης και εισάγοντας την κατάλληλη εκπαίδευση, έτσι ώστε να μπορέσουν οι μηχανικοί, που εμπλέκονται στην πρόληψη της διάβρωσης, να κάνουν τη δουλειά τους πιο αποτελεσματικά [Surnam B.V.R. 2013].

Στη βαρύτητα του φαινομένου πρέπει να προστεθεί η πολυπλοκότητά του, η συχνά μη προβλέψιμη φύση του, ο τοποχρονικός και τοποχημικός χαρακτήρας του, η ευαισθησία του στις διάφορες συνθήκες και στην εναλλαγή τους, η ποικιλία των μορφών που μαζί με την ποικιλία των μεθόδων προστασίας που υπάρχουν και την ποικιλία των συνθηκών εφαρμογής τους, καθιστούν κάθε περίπτωση διάβρωσης ιδιαίτερο πρόβλημα [Κουλουμπή Ν. 1999].

Ο τρόπος που θα αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της διάβρωσης θα πρέπει να συνδυάζει την απαίτηση για ελάττωση του κόστους με τη βελτίωση της ασφάλειας του βιομηχανικού εξοπλισμού και της εργασίας, την οικονομία της πρώτης ύλης και την προστασία του περιβάλλοντος.

1.3. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η θερμοδυναμική μελέτη της διάβρωσης, αποσκοπεί στη μακροσκοπική μελέτη του φαινομένου και περιλαμβάνει:

- τις μακροσκοπικές συνθήκες που επηρεάζουν τη διάβρωση και τις συνθήκες πραγματοποίησής της
- τη μελέτη της αυθόρμητης κατεύθυνσης των δράσεων που συμβαίνουν κατά τη διάβρωση
- την ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας.

Όλα τα τεχνολογικά μέταλλα δεν βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μορφή, αλλά σε οξειδωμένη (μεταλλεύματα). Τα μεταλλεύματα μετατρέπονται σε μέταλλα με κατάλληλες φυσικοχημικές κατεργασίες, στις οποίες καταναλώνεται ενέργεια.

Ένα μέρος της ενέργειας αυτής, με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης κατά Gibbs ενέργειας (ΔG) παραμένει στα μεταλλικά υλικά. Η αύξηση της ελεύθερης ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα τα μέταλλα να αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια από αυτή του αρχικού μεταλλεύματος, δηλαδή να καθίστανται αναβαθμισμένα ενεργειακά σε σχέση με την αρχική τους κατάσταση. Επομένως σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, συν την προδιάθεση να ελαττώσουν την ελεύθερη κατά Gibbs ενέργεια (ΔG) ή την ελεύθερη ενθαλπία (ΔH), έχουν και την προδιάθεση να αυξήσουν την εντροπία τους (ΔS), οπότε, αν αφεθούν στο ελεύθερο περιβάλλον, έχουν την τάση να υποβαθμιστούν ενεργειακά, γεγονός που στην περίπτωση των μετάλλων και των κραμάτων ισοδυναμεί με τάση προς οξείδωση (επιστροφή στην αρχική τους κατάσταση) με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Αυτή είναι, **από θερμοδυναμική άποψη, η αιτία της διάβρωσης των μεταλλικών υλικών.** [Σκουλικίδης Θ.Ν. 1991]

Στον Πίνακα 1.1. δίνεται η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης κατά Gibbs ενέργειας ΔG^0 , κατά το σχηματισμό τεσσάρων χαρακτηριστικών οξειδίων μετάλλων σε θερμοκρασία 25^0 C (298^0 K)

Πίνακας 1.1: Μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης κατά Gibbs ενέργειας ΔG . [Υφαντής Δ.Κ. 2006]

Οξειδοαναγωγική δράση	Οξείδιο	ΔG^0 σε KJ/mol
$2 \text{ Cu} + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow$	Cu_2O	-146,0
$\text{Fe} + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow$	FeO	-245,1
$2\text{Cr} + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow$	Cr_2O_3	-1058,1
$2\text{Al} + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow$	Al_2O_3	-1582,4

Από τον πίνακα 1.1 φαίνεται ότι το Al έχει τη μεγαλύτερη τάση μεταξύ των τεσσάρων μετάλλων να μετατραπεί σε οξείδιο. Στην πράξη όμως το αλουμίνιο ενώνεται αμέσως με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, δημιουργώντας λεπτή στοιβάδα οξειδίου, που έχει καλή πρόσφυση με το μέταλλο, με αποτέλεσμα να το προστατεύει από την περαιτέρω οξείδωση (παθητικοποίηση).

Από τον πίνακα 1.1 φαίνεται επίσης ότι ο χαλκός έχει τη μικρότερη τάση σχηματισμού οξειδίου, που σημαίνει ότι δε διαβρώνεται εύκολα παρουσία οξυγόνου. Πράγματι σε καθαρό και ξηρό αέρα ο χαλκός είναι σταθερός, παρουσία όμως υδρατμών, διοξειδίου του άνθρακα, ή διοξειδίου του θείου, διαβρώνεται σχηματίζοντας κατά περίπτωση $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$, ή $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4$ [Υφαντής Δ.Κ. 2006].

Η διάβρωση, σαν οξειδοαναγωγική δράση, αντιστοιχεί με δράση γαλβανικού στοιχείου. Πρέπει να τονιστεί, ότι ενώ για τη λειτουργία ενός γαλβανικού στοιχείου απαιτείται σύνδεση με εξωτερική κατανάλωση, όπως είναι μία αντίσταση, στην περίπτωση του γαλβανικού στοιχείου διάβρωσης, η σύνδεση γίνεται μέσω του διαβρωτικού περιβάλλοντος που αντιστοιχεί με βραχυκύκλωμα του γαλβανικού στοιχείου.

Στο γαλβανικό στοιχείο αναπτύσσεται ηλεκτρική τάση E , που συνδέεται με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs της αντίδρασης μέσω της σχέσης

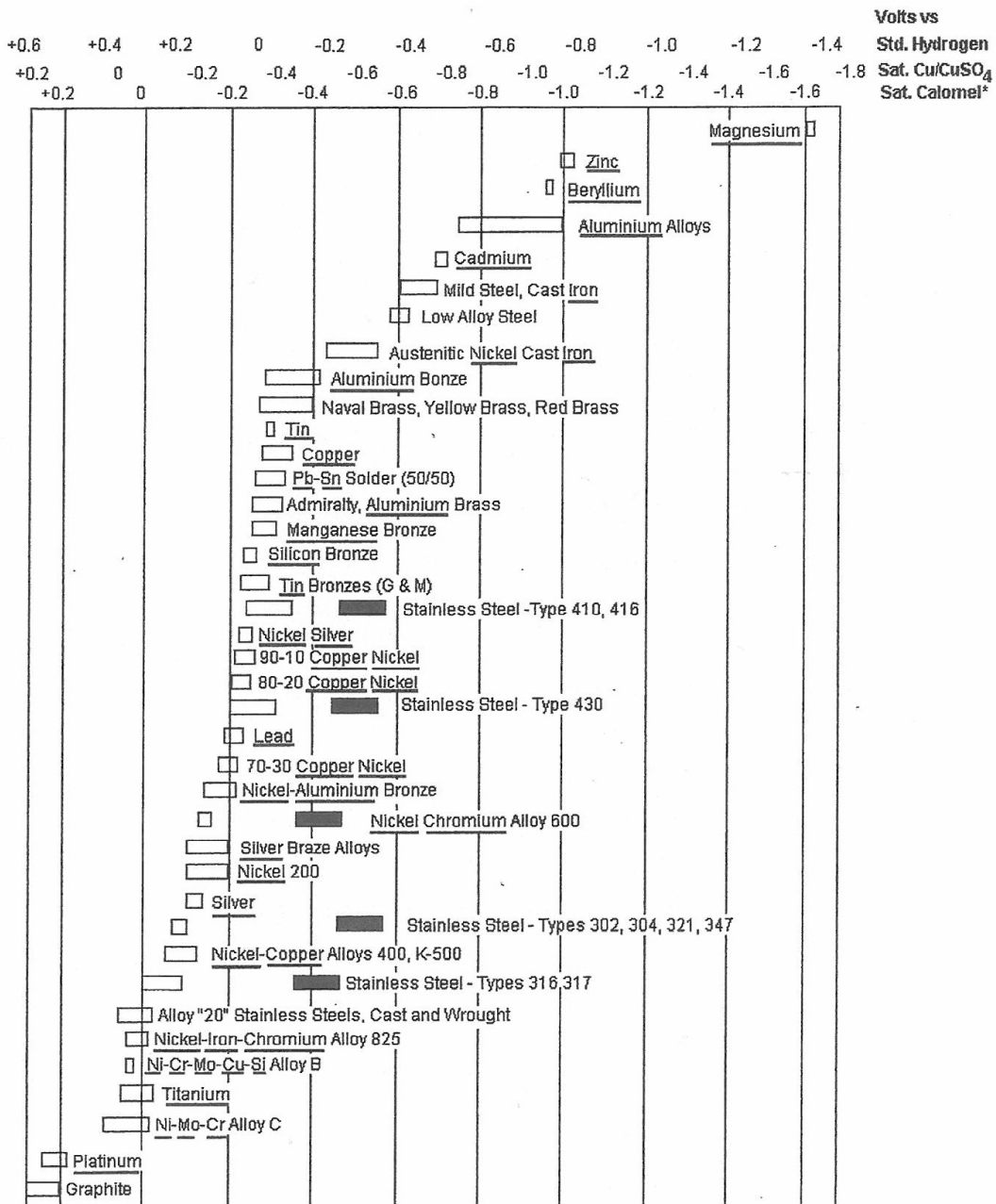
$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

όπου: n ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων στη στοιχειώδη δράση και F η σταθερά του Faraday ($96.490 \text{ Cb} \cdot \text{mol}^{-1}$) [Υφαντής Δ.Κ. 2006].

Σ' ένα γαλβανικό στοιχείο το ηλεκτρόδιο, στο οποίο γίνεται η οξειδωτική δράση (απόσπαση ηλεκτρονίων) χαρακτηρίζεται ως άνοδος και αποτελεί τον αρνητικό πόλο, ενώ το ηλεκτρόδιο, το οποίο προσλαμβάνει τα ηλεκτρόνια της οξειδωτικής δράσης και στο οποίο πραγματοποιούνται αναγωγές χαρακτηρίζεται ως κάθοδος και αποτελεί το θετικό πόλο. Στη διάβρωση εφόσον το μέταλλο οξειδώνεται αποτελεί την άνοδο.

Ένας πρακτικός πίνακας ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των μετάλλων και των κραμάτων τους είναι ο πίνακας 1.2. Στον πίνακα αυτό φαίνονται οι τιμές δυναμικών διαφόρων μετάλλων ως προς τρία διαφορετικά ηλεκτρόδια αναφοράς (πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου, χαλκού /θεικού χαλκού και κορεσμένου καλομέλανα), για ταχύτητες ροής θαλασσινού νερού από 2,4 m/sec - 4 m/sec και σε θερμοκρασιακή διακύμανση από 10^0 -27°C.

Πίνακας 1.2: Γαλβανική σειρά στοιχείων και κραμάτων σε θαλασσινό νερό με ταχύτητες ροής από 2.4 m/sec - 4 m/sec και σε θερμοκρασιακή διακύμανση από 10⁰-27⁰C [Κουλουμπή Ν. 2006].



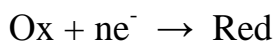
Σε μία μεταλλική επιφάνεια ενός υλικού τεχνολογικής καθαρότητας μπορεί να εμφανίζονται περιοχές με διαφορετική ενεργειακή κατάσταση η και διαφορετική χημική σύσταση, που μπορεί να οφείλονται σε προσμίξεις, ακαθαρσίες, ετερογένειες, αταξίες δομής, διαφορετικές φάσεις κραμάτων, ανομοιόμορφη κατανομή τάσεων, κ.λ.π.

Σύμφωνα με τη **θεωρία των τοπικών γαλβανικών στοιχείων** (ή **θεωρία της ετερογενούς ή εντοπισμένης διάβρωσης**), όταν ένα τέτοιο μέταλλο βυθιστεί σε έναν ηλεκτρολύτη οποιασδήποτε φύσης, δημιουργούνται εσωτερικά (μέσα από τη μάζα του μετάλλου) βραχυκυκλωμένα γαλβανικά μικρο- ή μακροστοιχεία, τα οποία αποτελούν την αιτία εμφάνισης της διάβρωσης. Εξωτερικά το κύκλωμα κλείνει μέσω ηλεκτρολύτη (έστω και αν αυτός είναι ατμόσφαιρα) Αν οι προσμίξεις έχουν καθοδικότερο δυναμικό από το κυρίως μέταλλο, τότε το μέταλλο καθίσταται ανοδικότερο, με αποτέλεσμα την τοπική του διάβρωση. Αντίθετα αν οι προσμίξεις έχουν ανοδικότερο δυναμικό από το κυρίως μέταλλο, διαβρώνονται οι ίδιες και στην υπόλοιπη επιφάνεια του κυρίως μετάλλου θα υπερισχύσει καθοδική δράση. Το ίδιο μπορεί να συμβεί όταν δεν υπάρχουν προσμίξεις, αλλά ενεργειακά ευνοούνται σε ορισμένες μόνο περιοχές, καθοδικές δράσεις π.χ. αναγωγή υδροξονίων του διαλύματος προς έκλυση υδρογόνου ή αναγωγή του οξυγόνου.

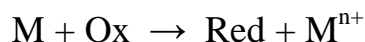
Με τη θεωρία αυτή δεν ερμηνεύεται η διάβρωση σε υπερκαθαρά μέταλλα ή/και ομοιογενείς μεταλλικές επιφάνειες. Στην περίπτωση αυτή την ερμηνεία δίνει η **θεωρία των Wagner & Traud ή θεωρία των μικτών δυναμικών**. Σύμφωνα με αυτήν, για να συμβεί διάβρωση δεν είναι απαραίτητη η ύπαρξη ξεχωριστών ανοδικών και καθοδικών περιοχών στο μέταλλο, δηλαδή η ύπαρξη ετερογενειών. Αναγκαία και ικανή συνθήκη για την εμφάνιση της διάβρωσης είναι το να συμβαίνουν ταυτόχρονα στη διεπιφάνεια του μετάλλου – περιβάλλοντος η δράση της διάλυσης του μετάλλου (ανοδική δράση) και κάποια αναγωγική (καθοδική) δράση, δηλαδή δύο διαφορετικές ηλεκτροδιακές δράσεις μεταφοράς φορτίου αντίθετης πολικότητας. Για να συμβαίνουν ταυτόχρονα οι δύο αυτές δράσεις πρέπει να εμφανίζεται διαφορά δυναμικού κατά μήκος της διεπιφάνειας E_m σχετικά πιο θετική από το δυναμικό ισορροπίας $E_{r,M}$ της οξειδωτικής δράσης :



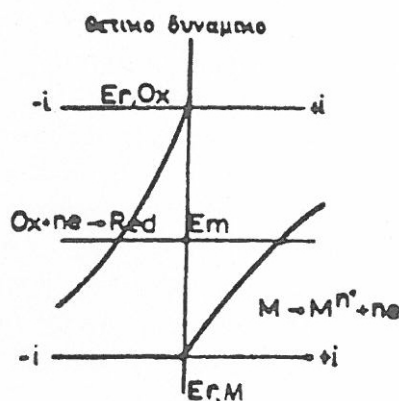
και σχετικά πιο αρνητική από το δυναμικό ισορροπίας E_r , Ox της αναγωγικής δράσης



Θερμοδυναμικά, η συνθήκη αυτή αντιστοιχεί σε $\Delta G_{ολ} < 0$ όπου το ΔG αναφέρεται στη συνολική δράση:



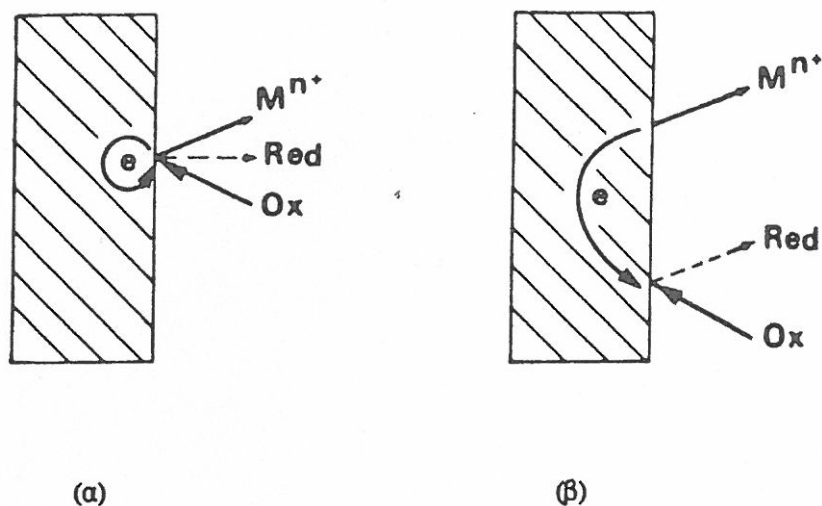
Η γραφική παράσταση της σχετικής θέσης των ηλεκτροδιακών δυναμικών ισορροπίας των δύο αυτών ταυτόχρονων δράσεων αντίθετης πολικότητας σε συνθήκες διάβρωσης παρουσιάζεται στο σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1: Σχετική θέση ηλεκτροδιακών δυναμικών ισορροπίας των ταυτόχρονων δράσεων αντίθετης πολικότητας σε συνθήκες διάβρωσης [Κουλουμπή Ν. 1999].

Στην πράξη, αν οι ταυτόχρονα εμφανιζόμενες ανοδικές και καθοδικές δράσεις κατά τη διάβρωση κατανέμονται στο σύνολο της επιφάνειας της υπό εξέταση κατασκευής κατά τρόπο τυχαίο και όχι μεταξύ τους σαφώς διαφοροποιημένο, οι ανοδικές και καθοδικές επιφάνειες θα είναι ίσες, εμφανίζεται **ομοιόμορφη διάβρωση** (ή μοντέλο υπομικροκελλιών), που είναι τυπική για καθαρά μέταλλα και αμαλλάματα.

Αν οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής είναι διαχωρισμένες τοπικά, τότε πρόκειται για **εντοπισμένη διάβρωση** (μοντέλο μικρο- και μακροκελλιών), οπότε το ηλεκτρικό ρεύμα μεταφέρεται από τις ανοδικές περιοχές (οξείδωση) στις καθοδικές (αναγωγή). Στο σχήμα 1.2. παρουσιάζονται οι δύο τύποι διάβρωσης [Κουλουμπή Ν. 1999].

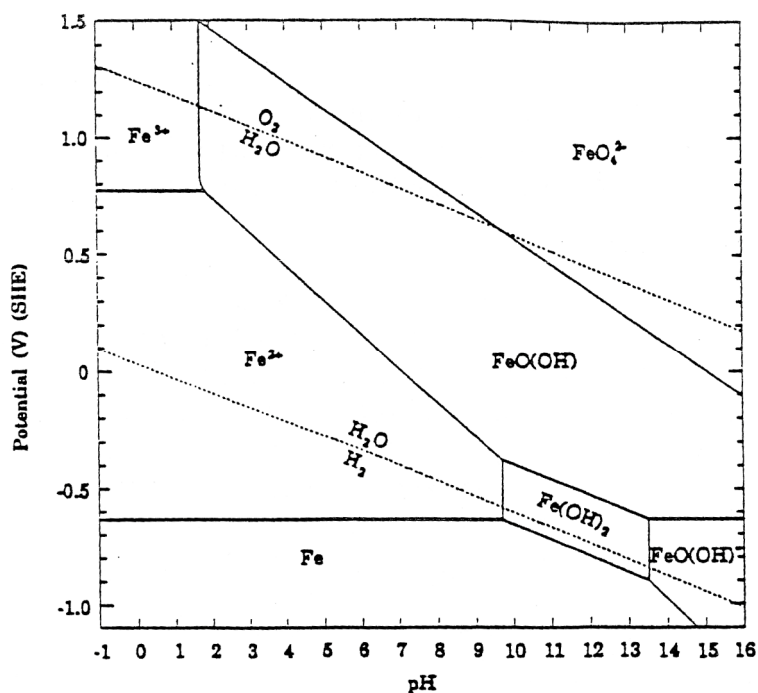


Σχήμα 1.2: Τύποι διάβρωσης (α) ομοιόμορφη, (β) εντοπισμένη διάβρωση [Κουλουμπή Ν. 1999].

Η εκτίμηση της θερμοδυναμικής σταθερότητας των μετάλλων σε υδατικό και γενικά σε υγρό περιβάλλον και η πιθανή πρόβλεψη μη προσβολής, διάβρωσης ή παθητικοποίησης γίνονται με τη χρήση θερμοδυναμικών δεδομένων και της εξίσωσης του Nernst για την κατασκευή διαγραμμάτων Pourbaix (διαγράμματα δυναμικού – pH). Τα διαγράμματα αυτά δείχνουν τις περιοχές σταθερότητας του μετάλλου και των ενώσεών του και κατασκευάζονται συνήθως για συγκεντρώσεις διαλυμένου μετάλλου 10^{-6} gr-atoms / l (ελάχιστη συγκέντρωση στην οποία θεωρείται ότι εμφανίζεται διάβρωση), θερμοκρασία 25° C και μερικές πιέσεις υδρογόνου και οξυγόνου ίσες με 1 atm [Κουλουμπή Ν. 1999].

Πρέπει να τονιστεί ότι τα διαγράμματα Pourbaix δίνουν πληροφορίες κάτω από ποιές συνθήκες οι αντιδράσεις που θεωρήθηκε ότι συμβαίνουν, είναι θερμοδυναμικά δυνατές. Επειδή όμως τα διαγράμματα αυτά βασίζονται μόνο σε θερμοδυναμικά δεδομένα αγνοώντας την κινητική και άλλα χαρακτηριστικά του συστήματος περιορίζονται μόνο ως βοηθητικό εργαλείο έρευνας.

Στο σχήμα 1.3 παρουσιάζεται το διάγραμμα Pourbaix του Fe.



Σχήμα 1.3: Διάγραμμα Pourbaix του Fe σε υδατικό διάλυμα 25° για συγκέντρωση 10⁻⁶ gr-atoms/l [Κουλουμπή Ν. 1999].

Οι διακεκομμένες κεκλιμένες γραμμές δείχνουν το δυναμικό οξειδοαναγωγής διαλυμάτων σε ισορροπία με το υδρογόνο και το οξυγόνο, ενώ οι πλήρεις κεκλιμένες γραμμές δείχνουν οξειδοαναγωγικές ισορροπίες που εξαρτώνται από το pH. Οι οριζόντιες γραμμές δείχνουν οξειδοαναγωγικές ισορροπίες ανεξάρτητες του pH (π.χ. Fe³⁺/Fe) και οι κάθετες γραμμές, ισορροπίες ανεξάρτητες του δυναμικού (π.χ. Fe₂O₃ και Fe³⁺).

Τα διαγράμματα Pourbaix μπορούν να βοηθήσουν στη διερεύνηση των προβλημάτων της διάβρωσης μέσω των τριών διαφορετικών τύπων ζωνών τις οποίες εμφανίζουν, δηλ. τη ζώνη μη προσβολής, τη ζώνη διάβρωσης και τη ζώνη παθητικοποίησης.

Στη ζώνη της μη προσβολής το μέταλλο (π.χ. Fe) είναι η θερμοδυναμικά σταθερή φάση, οπότε στην περιοχή αυτή δεν μπορεί να εμφανιστεί διάβρωση.

Στις ζώνες της διάβρωσης οι πιο σταθερές θερμοδυναμικά φάσεις είναι διαλυτά προϊόντα διάβρωσης (π.χ. Fe³⁺ ή Fe²⁺ σε όξινες περιοχές και FeO(OH)⁻ σε αλκαλικές περιοχές). Στις ζώνες παθητικοποίησης τα πιο σταθερά θερμοδυναμικά είδη είναι αδιάλυτα προϊόντα διάβρωσης, δηλαδή οξείδια, υδροξείδια κ.λ.π. (π.χ. Fe(OH)₂ και FeO(OH)) [Κουλουμπή Ν. 1999].

1.4. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Ως προς το είδος των διεργασιών τους, στη βιβλιογραφία συναντώνται δύο κατηγορίες ταξινόμησης της διάβρωσης: η ηλεκτροχημική ή υγρή διάβρωση και η ξηρή ή χημική διάβρωση. Οι περιπτώσεις διάβρωσης μεταλλικών κατασκευών στη βιομηχανία μπορούν να αποδοθούν σε περίπου 3-5 % σε διάβρωση από αέρια σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία υγρασίας (ξηρή διάβρωση) και 95-97 % σε ηλεκτροχημική διάβρωση.

1.4.1. Ηλεκτροχημική διάβρωση.

Ο όρος «υγρή» περιλαμβάνει όλες τις δράσεις, στο μηχανισμό των οποίων υπεισέρχεται υγρό περιβάλλον (π.χ. υγρασία, υδατικά διαλύματα, έδαφος κ.λ.π.).

Τα φαινόμενα υπέρτασης κατά την εμφάνιση του φαινομένου της διάβρωσης, συνδέονται με συστήματα όπου δύο ή περισσότερες ηλεκτροχημικές δράσεις συμβαίνουν ταυτόχρονα στο ίδιο ηλεκτρόδιο. Τα συστήματα αυτά είναι γνωστά σαν διπλά ή πολλαπλά ή μικτά ηλεκτρόδια.

Στην απλούστερη περίπτωση οι ηλεκτροχημικές δράσεις (ανοδική οξείδωση και καθοδική αναγωγή) είναι μη ανταγωνιστικές, δηλαδή μπορούν να συμβούν ταυτόχρονα και ανεξάρτητα η μία μετά την άλλη σε όλα τα σημεία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Τότε η συνολική πυκνότητα ρεύματος i , που διατρέχει το ηλεκτρόδιο ισούται με το άθροισμα των μερικών πυκνοτήτων ρεύματος i_{ox} και i_{red} που αντιστοιχούν στην ανοδική και στην καθοδική δράση

$$i = i_{ox} + i_{red}$$

Αν το σύστημα δεν διαρρέεται από ρεύμα το μέταλλο αποκτά αυθόρμητα το δυναμικό ισορροπίας E_m ή δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ή δυναμικό διάβρωσης, E_{cor} που είναι το δυναμικό που το μέταλλο που εξετάζεται, αποκτά αυθόρμητα όταν εκτεθεί στο διαβρωτικό περιβάλλον. Το δυναμικό αυτό προσδιορίζεται από τη συνθήκη ότι το ανοδικό ρεύμα i_{ox} , και το καθοδικό ρεύμα i_{red} , είναι ίσα και αντίθετα (ομοιόμορφη διάβρωση), δηλαδή: $i_{ox} = - i_{red}$.

Αντίθετα αν οι ταυτόχρονες ηλεκτροχημικές δράσεις είναι ανταγωνιστικές, αυτό συνεπάγεται ότι κάθε μία πραγματοποιείται σε διαφορετική περιοχή της επιφάνειας του ηλεκτροδίου (εντοπισμένη διάβρωση), οπότε οι μερικές πυκνότητες ρεύματος δεν είναι δυνατόν να αθροιστούν.

Η διάβρωση των μετάλλων σε υγρό περιβάλλον είναι ηλεκτροχημικό φαινόμενο που περιλαμβάνει εμφάνιση κελιών

διάβρωσης. Τα κελιά αυτά δημιουργούνται είτε με επαφή δύο διαφορετικών μεταλλικών επιφανειών, είτε μεταξύ τμημάτων της ίδιας μεταλλικής κατασκευής, που βρίσκονται σε ηλεκτρική και ηλεκτρολυτική επαφή αλλά το δυναμικό του καθενός, απουσία σύνδεσης είναι διαφορετικό. Οι τοπικές διαφορές του δυναμικού μπορεί να προέρχονται από διαφορετική σύνδεση του μετάλλου (γαλβανικά κελιά) ή τη φύση του μετάλλου (π.χ. διαφορετικές εσωτερικές τάσεις). Ανάλογα με το μέγεθός τους τα κελιά αυτά κατατάσσονται σε:

α. Μακροκελιά που διακρίνονται συχνά και με γυμνό μάτι (εντοπισμένη διάβρωση).

β. Μικροκελιά που διακρίνονται τουλάχιστον κάτω από το μικροσκόπιο (εντοπισμένη διάβρωση).

γ. Υπομικροκελιά που δεν διακρίνονται ούτε κάτω από το μικροσκόπιο (ομοιόμορφη διάβρωση).

Όπως προαναφέρθηκε όλες οι δράσεις διάβρωσης περιλαμβάνουν μικτά ηλεκτρόδια. Για τον προσδιορισμό του δυναμικού και του ρεύματος διάβρωσης θα εξεταστεί ως παράδειγμα η συμπεριφορά του σιδήρου σε ένα διάλυμα αραιού υδροχλωρικού οξέος. Σύμφωνα με τη θεωρία των μικτών δυναμικών θα λάβουν χώρα οι δράσεις:



Κάνουμε την παραδοχή ότι οι δύο δράσεις δεν είναι ανταγωνιστικές και ότι η ταχύτητά τους ελέγχεται από τη μεταφορά φορτίου. Τότε ισχύει η εξίσωση Butler – Volmer για κάθε μία από τις δράσεις:

$$i_{\text{Fe}} - i_{0,\text{Fe}} \exp(n_{\text{Fe}}/\beta_{a,\text{Fe}}) - i_{0,\text{Fe}} \exp(-n_{\text{Fe}}/\beta_{c,\text{Fe}}) = i_{a,\text{Fe}} + i_{c,\text{Fe}} \quad (1.1.)$$

$$i_{\text{H}} = i_{0,\text{H}} \exp(n_{\text{H}}/\beta_{a,\text{H}}) - i_{0,\text{H}} \exp(-n_{\text{H}}/\beta_{c,\text{H}}) = i_{a,\text{H}} + i_{c,\text{H}} \quad (1.2.)$$

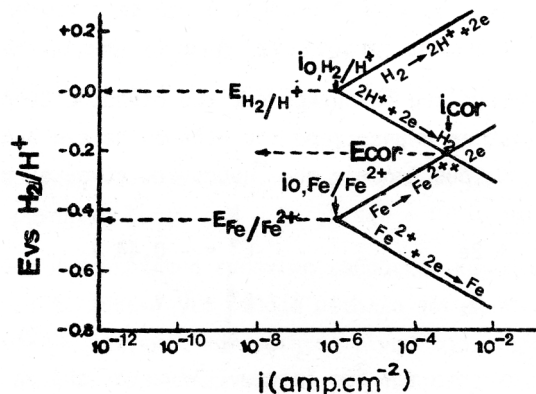
όπου $i_{0,\text{Fe}}$ και $i_{0,\text{H}}$ οι πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής για κάθε μια από τις δράσεις αντίστοιχα.

$$(1/\beta_a) = \alpha nF/RT, \quad (1/\beta_c) = (\beta nRT)$$

με α, β συντελεστές μεταφοράς,

$$\eta_{\text{Fe}} = E - E_{r,\text{Fe}} \quad \text{και} \quad \eta_{\text{H}} = E - E_{r,\text{H}}$$

Οι καμπύλες πυκνότητας ρεύματος - δυναμικού για κάθε μία από τις δράσεις $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ και $2H + 2e^- \rightarrow H_2$ παρουσιάζονται στο σχήμα 1.4. Αυτού του είδους τα διαγράμματα αναφέρονται ως «διαγράμματα διάβρωσης» ή «διαγράμματα Evans».



Σχήμα 1.4: Σχηματική παράσταση της ηλεκτροδιακής κινητικής σιδήρου σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος [Κουλουμπή Ν. 1999].

Κάθε δράση έχει ένα δυναμικό ισορροπίας ($E_1^{Fe/Fe^{2+}}$ και $E_2^{H_2/H^+}$) και ένα αντίστοιχο ρεύμα ισορροπίας ($i_0^{Fe/Fe^{2+}}$ και $i_0^{H_2/H^+}$). Όταν το μέταλλο (εδώ ο σίδηρος) βυθιστεί στο διάλυμα, δεν θα παραμείνει σε κανένα από τα δύο άλλα δυναμικά, αλλά ως καλός αγωγός, η επιφάνειά του θα βρίσκεται σε κάποιο σταθερό δυναμικό για το οποίο συνολική ταχύτητα οξείδωσης θα ισούται με τη ταχύτητα αναγωγής. Το μόνο σημείο του συστήματος που η συνολική ταχύτητα οξείδωσης είναι ίση με τη συνολική ταχύτητα αναγωγής είναι το σημείο τομής της ανοδικής καμπύλης με την καθοδική καμπύλη, το οποίο μας δίνει το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ή δυναμικό διάβρωσης E_{cor} .

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι όταν το δυναμικό του συστήματος ισούται με το δυναμικό της διάβρωσης, $E = E_{cor}$, για το εξωτερικό ρεύμα ισχύει η σχέση:

$$i = i_{Fe} + i_H = 0 \quad (1.3)$$

Θεωρώντας ότι μπορούμε να αγνοήσουμε το ανοδικό ρεύμα της αναγωγής του υδρογόνου ($i_{a,H}$) και το καθοδικό ρεύμα της οξείδωσης του σιδήρου ($i_{c,Fe}$), έχουμε:

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,H} = 0 \quad (1.4)$$

και για $E = E_{cor}$ προκύπτει:

$$i_{a,Fe} + i_{c,H} = 0 \quad (1.5)$$

$$i_{a,Fe} = -i_{c,H} = i_{cor} \quad (1.6)$$

Συνεπώς στο δυναμικό διάβρωσης αντιστοιχεί η πυκνότητα ρεύματος i_{cor} που ονομάζεται **πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης**, η οποία δίνει την ταχύτητα διάλυσης του σιδήρου (και γενικά ενός μετάλλου) και εξαρτάται από κινητικές παραμέτρους. Αν το μεικτό ηλεκτρόδιο συνδεθεί σε ηλεκτρικό κύκλωμα ως ηλεκτρόδιο εργασίας σε συνθήκες ροής ρεύματος, μετριέται ένα εξωτερικό ρεύμα i , που δίνεται από τη σχέση:

$$i = i_{a,Fe} \exp[(E - E_{r,Fe})/\beta_{a,Fe}] - i_{o,H} \exp[-(E - E_{r,H})/\beta_{c,H}] \quad (1.7)$$

Από τις σχέσεις (1.1.), (1.2) και (1.6) προκύπτει η σχέση:

$$i_{cor} = i_{a,Fe} \exp[(E_{cor} - E_{r,Fe})/\beta_{a,Fe}] = i_{o,H} \exp[-(E_{cor} - E_{r,H})/\beta_{c,H}] \quad (1.8)$$

Επομένως στη περίπτωση του κλειστού κυκλώματος η σχέση (1.8) που συνδέει το ρεύμα με την υπέρταση γίνεται:

$$i = i_{cor} \exp(\xi/\beta_{a,Fe}) - i_{cor} \exp(-\xi/\beta_{c,H}) \quad (1.9)$$

όπου το $\xi = E - E_{cor}$ αναφέρεται ως «πόλωση» στην περίπτωση της διάβρωσης. Η σχέση (1.9) αποτελεί την εξίσωση Butler – Volmer για ένα μικτό ηλεκτρόδιο [Κουλουμπή Ν. 1999].

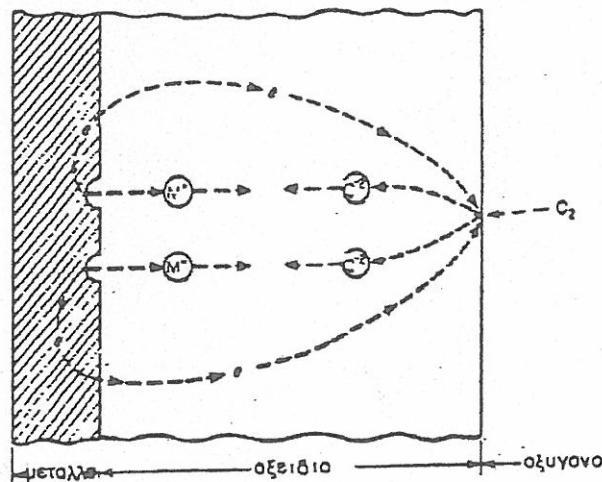
1.4.2. Ξηρή διάβρωση.

Η ξηρή διάβρωση λαμβάνει χώρα απουσία υγρασίας, νερού ή υδατικού περιβάλλοντος και αναφέρεται στην περίπτωση έκθεσης ενός μετάλλου σε ένα οξειδωτικό αέριο (π.χ. οξυγόνο, αλογόνα, σουλφίδια, ατμοί θείου κ.λ.π.), σε θερμοκρασία δωματίου ή συνηθέστερα σε υψηλές θερμοκρασίες. Το αποτέλεσμα αυτής της έκθεσης, στη συνηθέστερη περίπτωση, είναι ο σχηματισμός μεταλλικών οξειδίων, τα οποία αν δεν είναι ασταθή, αυξάνονται σαν επιφανειακό επίστρωμα επάνω στο μέταλλο. Το στρώμα αυτό του οξειδίου μπορεί να είναι ή να μην είναι προστατευτικό.

Αν το στρώμα του οξειδίου είναι προστατευτικό, η ταχύτητα διάβρωσης θα ελαττωθεί, σε βαθμό που εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα του στρώματος να δρά σαν φράγμα συνέχισης της ανοδικής δράσης. Αυτό συμβαίνει όταν το οξείδιο δεν είναι πορώδες, δεν εμφανίζει ρωγμές ή αποκολλήσεις, έχει καλή συνάφεια με το υπόστρωμα, καλή πλαστικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, συντελεστή διαστολής παραπλήσιο με αυτόν του μετάλλου, μικρή τάση ατμών και ανάπτυξη μικρών τιμών τάσεων, λόγω μεταβολών μεταξύ του όγκου του μετάλλου

και του στρώματος. Τέλος, προστατευτικό είναι το στρώμα οξειδίου που έχει μικρούς συντελεστές διάχυσης ιόντων και ηλεκτρονίων.

Κατά την οξείδωση των μετάλλων, μεταλλικά ιόντα σχηματίζονται στη διεπιφάνεια μετάλλου – οξειδίου και το οξυγόνο ανάγεται σε ιόντα οξυγόνου στη διεπιφάνεια οξειδίου – αερίου (σχήμα 1.5) Η διαδικασία οξείδωσης είναι ανάλογη προς την ηλεκτροχημική διάβρωση, δεδομένου ότι δεν απαιτείται εξωτερική ηλεκτρονική σύνδεση μεταξύ ανόδου και καθόδου [Κουλουμπή Ν. 1999].



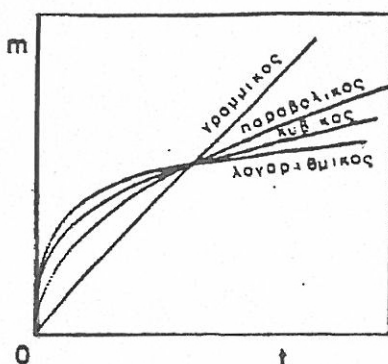
Σχήμα 1.5: Σχηματική παράσταση της ξηρής διάβρωσης [Κουλουμπή Ν. 1999].

Το οξείδιο του μετάλλου παίζει ταυτόχρονα το ρόλο του ηλεκτρολύτη (ιοντικός αγωγός), του ηλεκτρονικού αγωγού, δηλαδή του ηλεκτροδίου στο οποίο ανάγεται το οξυγόνο και του φράγματος διάχυσης, μέσα από το οποίο περνούν ιόντα και ηλεκτρόνια. Επειδή οι ηλεκτρονικές αγωγιμότητες των οξειδίων είναι συνήθως μία ή περισσότερες τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από τις ιοντικές αγωγιμότητες, η ταχύτητα οξείδωσης θα ελέγχεται πάντα είτε από τη διάχυση των κατιόντων, είτε από τη διάχυση του οξυγόνου. Οι ταχύτητες διάχυσης κατιόντων και οξυγόνου δεν είναι συγκρίσιμες, οπότε ανάλογα με το σύστημα το οξείδιο θα αναπτύσσεται είτε προς τη διεπιφάνεια μετάλλου – οξειδίου (π.χ. Ta, Nb, Cb, Hf) λόγω επικράτησης της διάχυσης των ιόντων οξυγόνου έναντι αυτής των κατιόντων, είτε προς τη διεπιφάνεια οξειδίου - αερίου (π.χ. Fe, Ni, Cu, Cr, Co κ.λ.π.) λόγω επικράτησης της διάχυσης των κατιόντων.

1.5. ΝΟΜΟΙ ΚΑΙ ΚΑΘΙΕΡΩΜΕΝΕΣ ΕΚΦΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η πλέον σημαντική παράμετρος των μετάλλων από τεχνολογική άποψη είναι η ταχύτητα διάβρωσης, η οποία εκφράζεται είτε από τη μάζα του οξειδίου (m) η οποία σχηματίζεται στη μονάδα της επιφάνειας, είτε από το πάχος ψ του στρώματος που σχηματίζεται σε χρόνο t .

Οι κυριότεροι εμπειρικοί νόμοι της ταχύτητας οξείδωσης είναι τέσσερεις: α) ο γραμμικός, β) ο παραβολικός, γ) ο λογαριθμικός και δ) ο κυβικός. Σχηματικά δίνονται σε διάγραμμα αύξησης βάρους στη μονάδα της επιφάνειας στο σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.6: Νόμοι της ταχύτητας διάβρωσης [Κουλουμπή Ν. 1999].

Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι η γραμμική ταχύτητα οξείδωσης είναι λιγότερο επιθυμητή, αφού η μάζα του οξειδίου που σχηματίζεται αυξάνει με σταθερή ταχύτητα με το χρόνο. Οι παραβολικές και λογαριθμικές ταχύτητες οξείδωσης είναι περισσότερο επιθυμητές για κράματα που χρησιμοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες σε οξειδωτικό περιβάλλον .

Τα μέταλλα που οξειδώνονται λογαριθμικά (ή σύμφωνα με τον αντίστροφο λογαριθμικό νόμο) φθάνουν σε ένα οριακό πάχος στρώματος, του οποίου η ανάπτυξη σταματά, μετά από σύντομη έκθεση, οπότε το υλικό έχει αποκτήσει αυξημένη αντίσταση στην ατμοσφαιρική οξείδωση. Γενικά χαρακτηρίζονται λεπτά ($<1000\text{\AA}$) προστατευτικά επιστρώματα που δημιουργούνται στα αρχικά στάδια οξείδωσης των μετάλλων. Η παραβολική εξίσωση ισχύει για την οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες πολλών από τα κοινά μέταλλα (π.χ. Cu, Zn, Ni, Fe, Co, Cr, κ.ά.) και συνήθως χαρακτηρίζει μεγάλους πάχους προστατευτικά οξείδια ($R>1$). Στις περιπτώσεις δηλαδή αυτές, τα μεταλλικά ιόντα μεταναστεύουν μέσω του οξειδίου προς την εξωτερική του επιφάνεια, όπου αντιδρούν με το οξυγόνο παράγοντας νέο οξείδιο στη διεπιφάνεια οξειδίου-αερίου και όχι τα σχετικώς μεγαλύτερα ιόντα οξυγόνου προς το εσωτερικό του οξειδίου (Κουλουμπή Ν. 1999).

Η ταχύτητα οξειδωσης για σχηματισμό μικρού ή μεγάλου πάχους στρώματος αυξάνει γενικά με τη θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση του Arrhenius :

$$K = A \exp (-\Delta G^{\#})/RT \quad (1.11)$$

Όπου $\Delta G^{\#}$: η ενέργεια ενεργοποίησης, A : ο παράγοντας συχνότητας, R : η σταθερά των αερίων και T : η θερμοκρασία.

Μία ορθή έκφραση της ταχύτητας διάβρωσης πρέπει να εμπεριέχει την επίδραση του χρόνου έκθεσης του σχήματος του αντικειμένου που εξετάζεται. Μία τέτοια γενικευμένη έκφραση είναι η απώλεια βάρους ανά μονάδα επιφανείας και χρόνο. Όμως και αυτή η έκφραση έχει το μειονέκτημα ότι δεν μπορεί να αποδώσει την αντίσταση στη διάβρωση σαν συνάρτηση της διείδυσης . [Κουλουμπή Ν. 1999]

Μεταξύ των διαφόρων εκφράσεων που παίρνουν υπ' όψη τους την τεχνολογική αυτή απαίτηση σαν πιο κατάλληλη θεωρείται η mil/έτος (mpy), μια και η ταχύτητα διάβρωσης των πιο χρήσιμων στην πράξη υλικών κυμαίνεται περίπου μεταξύ 1 και 200 mpy. Ο υπολογισμός της έκφρασης αυτής μπορεί να γίνει από τον τύπο:

$$Mpy = 534W/DAt \quad (1.12)$$

όπου W = η απώλεια βάρους (mg), D = η πυκνότητα του δοκιμίου (g/cm^3), A = η επιφάνεια του δοκιμίου (in^2), T = ο χρόνος έκθεσης (hr). Η μετατροπή των διαφόρων τιμών στο μετρικό σύστημα γίνεται με τον τύπο :

$$1mpy = 0,0254 \text{ mm/yr} \quad (1.13)$$

Στον πίνακα 1.3 γίνεται σύγκριση τιμών mpy με αντίστοιχες στο μετρικό σύστημα.

Πίνακας 1.3: Σύγκριση mpy με αντίστοιχες μετρικές εκφράσεις.

Σχετική αντίσταση στη διάβρωση *	mpy	mm/yr
Εξαιρετική	<1	<0,02
Αρίστη	1-5	0,02-0.1
Καλή	5-20	0,1-0,5
Αρκετά καλή	20-50	0,5-0,1
Ασήμαντη	50-200	1-5
Ανεπιθύμητη	200+	5+

* Έχει βασιστεί σε τυπικά σιδηρονικελιούχα κράματα. Για πιο ακριβή κράματα, ταχύτητες μεγαλύτερες από 5 mpy -20 mpy θεωρούνται συνήθως υπερβολικές. Για φθηνά υλικά με μεγάλες διατομές (π.χ. σώμα αντλίας από χυτοσίδηρο) ορισμένες φορές είναι αποδεκτές και ταχύτητες μεγαλύτερες από 200 mpy.

Επειδή οι δράσεις οξείδωσης και αναγωγής που προκαλούνται από τη μεταφορά φορτίου μέσα από μία διεπιφάνεια διέπονται από το νόμο του Faraday ονομάζονται «διαδικασίες στις οποίες παρατηρούνται ρεύματα Faraday» (Faradaic reactions). Στην περίπτωση αυτή η ταχύτητα της ηλεκτροχημικής δράσης, v , ορίζεται όπως και η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης, δηλ. σαν το ποσό μιας ουσίας που αντέδρασε στη μονάδα του χρόνου

$$v \text{ (mole/s)} = \frac{dN}{dt} \quad (1.14)$$

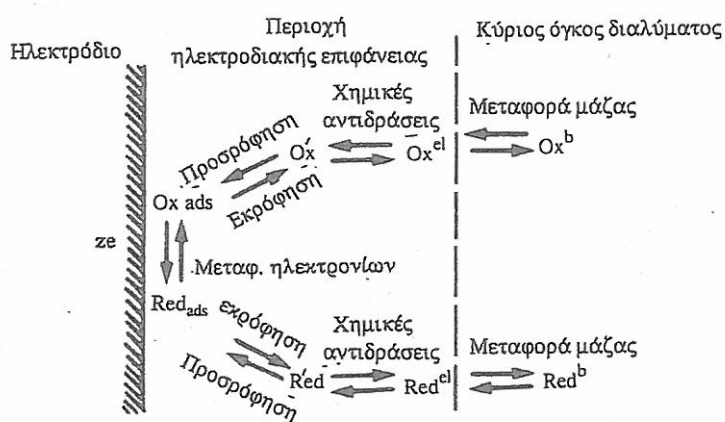
ή σε συνδυασμό με την $\Delta m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F}$ (1.15)

η (1.14) γίνεται $v \text{ (mole/s)} = \frac{dN}{dt} = \frac{dQ}{z \cdot F \cdot dt} = \frac{I}{z \cdot F}$ (1.16)

Επειδή οι ηλεκτροδιακές δράσεις είναι ετερογενείς, η ταχύτητά τους συνήθως εκφράζεται σε $\text{mole} \cdot \text{s}^{-1}$ και ανά μονάδα ηλεκτροδιακής επιφάνειας στην οποία πραγματοποιείται η δράση, δηλαδή:

$$v \text{ (mole} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) = \frac{I}{z \cdot F \cdot S^T} = \frac{i}{z \cdot F} \quad (1.17)$$

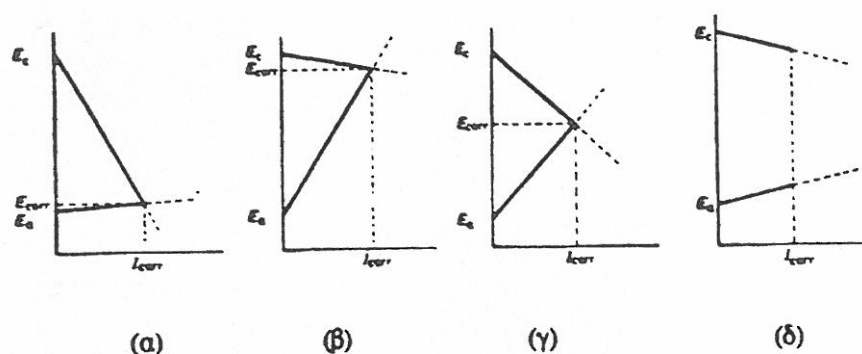
όπου S^T το εμβαδόν της ηλεκτροδιακής επιφάνειας και I η πυκνότητα του ρεύματος [Κουλουμπή Ν. κ.ά. 1992].



Σχήμα 1.7: Πορεία μιας γενικής ηλεκτροδιακής δράσης. [Κουλουμπή Ν. κ.ά. 1992].

1.6. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η έλλειψη αντίστασης διάβρωσης θεωρείται ως ιδιότητα υψηλής ευαισθησίας κατά την επίδραση υλικού και περιβάλλοντος. Το κινητικό σχήμα που ελέγχει την ταχύτητα διάβρωσης (καθοδικός, ανοδικός ή μικτός έλεγχος ή έλεγχος από την αντίσταση του διαλύματος ή των επιφανειακών επιστρωμάτων) καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά του υλικού και του περιβάλλοντός του, καθώς και από τη μεταβαλλόμενη έντασή τους. (Σχήμα 1.8.)

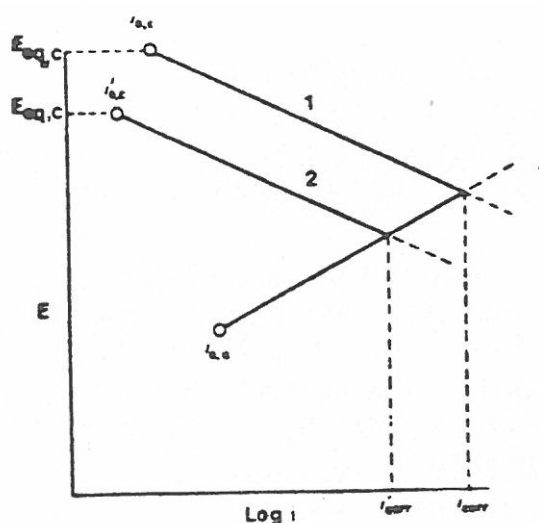


Σχήμα 1.8: Διαγράμματα Evans που παρουσιάζουν (α) καθοδικό, (β) ανοδικό, (γ) μικτό έλεγχο της ταχύτητας διάβρωσης και (δ) έλεγχο από αντίσταση [Κουλουμπή Ν. 2006].

Οι σημαντικότεροι από τους παράγοντες του περιβάλλοντος που επηρεάζουν την αντίσταση στη διάβρωση είναι οι ακόλουθοι:

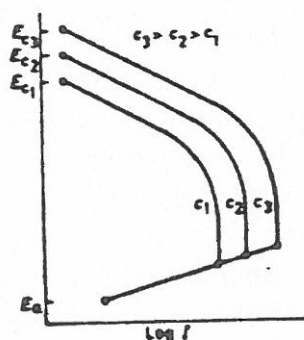
- **Θερμοκρασία:** η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί κατά κανόνα αύξηση της ταχύτητας των χημικών δράσεων με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της διάβρωσης, χωρίς να αποκλείονται οι περιπτώσεις όπου η αύξησή της συνεπάγεται ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης ή εμφάνιση μέγιστου. Η επίδραση της θερμοκρασίας εξαρτάται γενικά από την επίδρασή της στους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαβρωτική δράση, όπως π.χ. τη διαλυτότητα και τη διάχυση του οξυγόνου, το pH, τη ρόφηση αναστολέων κ.λ.π.

- **Ενεργός οξύτητα (pH):** το pH του περιβάλλοντος επηρεάζει την ταχύτητα διάβρωσης είτε γιατί μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά της καθοδικής δράσης (δυναμικό ισορροπίας, πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής) σχήμα 1.9, είτε γιατί μεταβάλλει τη διαλυτότητα των μετάλλων ή των προστατευτικών οξειδίων. Όσο το pH απομακρύνεται από το ουδέτερο σημείο, αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος που ασκεί αυξητική επίδραση στην ταχύτητα της διάβρωσης για όξινα διαλύματα.



Σχήμα 1.9: Επίδραση του pH στην ταχύτητα διάβρωσης όταν οι δράσεις ελέγχονται από μεταφορά φορτίου $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$ [Κουλουμπή Ν. 2006].

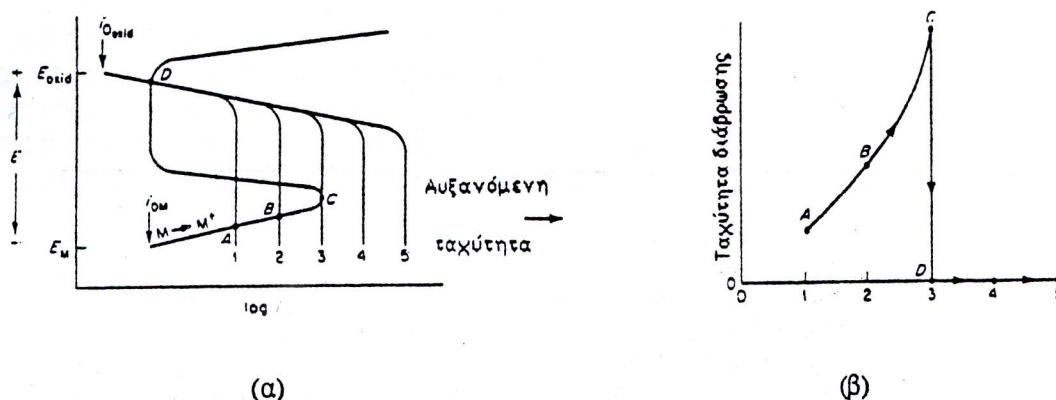
- **Συγκέντρωση:** Η επίδραση της συγκέντρωσης του διαβρωτικού συστατικού εξαρτάται από τον συγκεκριμένο συνδυασμό μετάλλου – περιβάλλοντος. Για παράδειγμα υλικά που εμφανίζουν παθητικότητα επηρεάζονται ελάχιστα από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του διαβρωτικού, τουλάχιστον από μια τιμή συγκέντρωσης και πάνω ενώ σε άλλες περιπτώσεις (π.χ. μείγματα οξέων με νερό) η ταχύτητα διάβρωσης μπορεί να εμφανίσει μέγιστο. Όταν η καθοδική δράση ελέγχεται από διάχυση του οξυγόνου, το ρεύμα διάβρωσης ταυτίζεται με το οριακό ρεύμα διάχυσης το οποίο αυξάνεται με τη συγκέντρωση. (Σχήμα 1.10)



Σχήμα 1.10: Επίδραση συγκέντρωσης στο οριακό ρεύμα διάχυσης (i_d) και στην ταχύτητα διάβρωσης, για έλεγχο της καθοδικής δράσης από διάχυση [Κουλουμπή Ν. 2006].

- **Ταχύτητα κίνησης του διαβρωτικού περιβάλλοντος:** η ταχύτητα του διαλύματος αυξάνει την ταχύτητα διάβρωσης μόνο αν το σύστημα

ελέγχεται από τη διάχυση, ενώ την αφήνει ανεπηρέαστη αν το σύστημα ελέγχεται από υπέρταση μεταφοράς φορτίου.



Σχήμα 1.11: 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 [Κουλουμπή Ν. 2006].

Μπορεί όμως να προκαλέσει διάβρωση (φθορά) εκτριβής λόγω μηχανικής (αποξεστικής) δράσης, ιδιαίτερα έντονη, όταν η ταχύτητα ροής του ρευστού ξεπεράσει μία κρίσιμη τιμή και εμφανιστεί τυρβώδης ροή. Επίσης, ανάλογα με την τιμή της ταχύτητας κίνησης, πρέπει να εκτιμάται η αύξηση της παροχής αναστολέων στη μεταλλική επιφάνεια ή η απομάκρυνση συσσωρευμένων ακαθαρσιών.

- **Πολυπλοκότητα του περιβάλλοντος:** η πραγματοποίηση πολλών ταυτόχρονων ηλεκτροχημικών δράσεων μπορεί να αυξήσει το ρεύμα διάβρωσης, χωρίς να αποκλείεται και το αντίθετο ανάλογα με το εξεταζόμενο μέταλλο.

- **Επαφή ανόμοιων μετάλλων:** η επαφή ανόμοιων μετάλλων συχνά οδηγεί σε πολύ αυξημένες ταχύτητες διάβρωσης που μπορούν να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας τη θεωρία των μικτών δυναμικών. Στο πιο ηλεκτραρνητικό από τα δύο μέταλλα αυξάνεται η ταχύτητα διάβρωσης, ενώ στο πιο ευγενές μειώνεται.

- **Ραδιενέργεια (γενικά ακτινοβολίες):** η έκθεση του μετάλλου ή του κράματος σε ραδιενέργεια συνεπάγεται τη δημιουργία πρόσθετων αταξιών δομής που καθιστούν το μέταλλο πιο ανοδικό και κατά συνέπεια προκαλούν την ταχύτερη διάβρωσή του.

- **Ηχητική ενέργεια:** μεγάλες εντάσεις αυξάνουν ελάχιστα την ταχύτητα διάβρωσης, πιθανά επειδή διευκολύνεται ο σχηματισμός φυσαλίδων υδρογόνου ή επηρεάζεται η μορφή και η δομή των προϊόντων διάβρωσης.

- **Ύπαρξη τριεπιφάνειας:** η ύπαρξη τριεπιφάνειας συνεπάγεται την 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 διάβρωσης [Κουλουμπή Ν. 1999] [Κουλουμπή Ν.2006] [Wang Z.Y. et al. 2013].

- **Ανομοιογένεια της επιφάνειας:** ευνοεί τη δημιουργία των τοπικών γαλβανικών στοιχείων που επιταχύνουν τη διάβρωση [Schmidova E. et al. 2013].

- **Πλαστικές παραμορφώσεις:** οδηγούν στη δημιουργία τοπικά, σημείων περισσότερο ανοδικών, με αποτέλεσμα την εμφάνιση τοπικών γαλβανικών στοιχείων που επιταχύνουν τη διάβρωση.

- **Μηχανικές τάσεις:** επιταχύνουν τη διάβρωση και συχνά οδηγούν σε ψαθυρή θραύση της κατασκευής [Κουλουμπή Ν. 2006].

1.7. ΜΟΡΦΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Οι κοινότερες μορφές διάβρωσης είναι οι ακόλουθες:

- **Γενική ή ομοιόμορφη διάβρωση (Uniform or General Corrosion).**

Είναι το πιο κοινό είδος διάβρωσης. Προκύπτει από χημική ή ηλεκτροχημική δράση που προχωράει ομοιόμορφα σε ολόκληρη την εκτεθειμένη επιφάνεια ή στο μεγαλύτερο μέρος της. Δημιουργεί ομοιόμορφο και ισόπαχο στρώμα από το προϊόν της διάβρωσης ή ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας, με αποτέλεσμα τη λέπτυνση του μετάλλου (απώλεια βάρους έως και την καταστροφή του).

Εμφανίζεται σε μέταλλα που δεν έχουν μεγάλη προδιάθεση για διάβρωση ή έχουν μικρό αριθμό και χαμηλής έντασης γεωμετρικά ή ενδόκοκκα ενεργειακά κέντρα, με λίγη ή καθόλου υγρασία, σε χαμηλές θερμοκρασίες και για ήπιο ή πολύ έντονο διαβρωτικό περιβάλλον.

Ο χρόνος ζωής των εγκαταστάσεων που υφίσταται αυτό το είδος διάβρωσης υπολογίζεται με απλές δοκιμές [Κουλουμπή Ν. 1999].



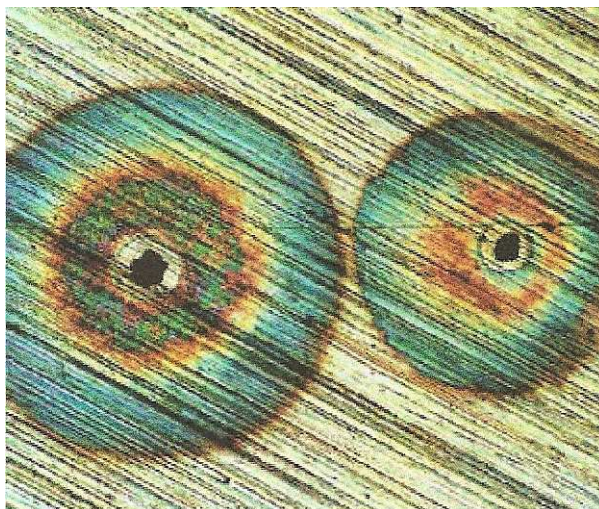
Φωτογραφία 1.1: Αποτέλεσμα ομοιόμορφης διάβρωσης.

- **Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting Corrosion).**

Αποτελεί το πλέον καταστρεπτικό είδος διάβρωσης λόγω των διατρήσεων που προκαλούνται. Ακόμη και αν η επιφάνεια είναι καλυμμένη με προστατευτικό επίστρωμα εμφανίζεται εκλεκτικός τοπικός σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης που εξελίσσεται σε τοπική εκλεκτική διάλυση, δηλαδή σχηματίζονται εσοχές και κρατήρες συνήθως πρώτα στις οριζόντιες επιφάνειες και λιγότερο στις κάθετες.

Εμφανίζεται 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 κλπ.

Ευπαθή μέταλλα στο είδος αυτό της διάβρωσης είναι τα προστατευόμενα με λεπτά στρώματα οξειδίων μέταλλα όπως ο χαλκός, ο ανοξείδωτος χάλυβας, το αλουμίνιο, το τιτάνιο, το μαγνήσιο [Κουλουμπή Ν. 1999].



Φωτογραφία 1.2.: Διάβρωση με βελονισμούς σε μεγέθυνση.

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

Αποτελεί πολύ σοβαρό είδος διάβρωσης. Δημιουργείται όταν υπάρχουν σχισμές ή προφυλαγμένες περιοχές στις εκτεθειμένες επιφάνειες όπου συχνά δημιουργείται εντοπισμένη διάβρωση, εξαιτίας

εμφάνισης διαφορετικής συγκέντρωσης συστατικών του συστήματος μέσα και έξω από αυτήν.

Το είδος αυτό της διάβρωσης συνήθως συνδυάζεται με παρουσία μικρών όγκων στασίμων διαλυμάτων ή στερεών σε οπές, κάτω από φλάντζες ή παρεμβύσματα (από ξύλο, πλαστικά, ελαστικά, γυαλί, κερί, αμίαντο, υφάσματα κ.ά.), από συγκολλήσεις με υπέρθεση, επιφανειακές αποθέσεις (σκόνη, άμμος, προϊόντα διάβρωσης και άλλα στερεά), σε σχισμές κάτω από μπουλόνια, πριτσίνια και κάτω από επιφανειακά χρώματα που έχουν υποστεί αποκόλληση.

Ευπαθή σε αυτό το είδος διάβρωσης είναι τα μέταλλα που προστατεύονται από τα οξειδία τους π.χ. ανοξείδωτος χάλυβας, αλουμίνιο, τιτάνιο κλπ.

Εμφανίζεται σε πολλά περιβάλλοντα, αλλά είναι πιο έντονη παρουσία χλωροϊόντων [Κουλουμπή Ν. 1999].

- Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση (Galvanic or two metal Corrosion)

Προκαλείται όταν δύο ανόμοια μέταλλα έλθουν σε επαφή μέσα σε διαβρωτικό ή αγωγίμο περιβάλλον γενικότερα. Τότε η δημιουργία διαφοράς δυναμικού προκαλεί ροή ηλεκτρονίων ανάμεσά τους. Το λιγότερο ανθεκτικό υλικό γίνεται άνοδος και διαβρώνεται γρηγορότερα ενώ το περισσότερο ανθεκτικό γίνεται κάθοδος και διαβρώνεται με μικρότερη ταχύτητα ή καθόλου.

Η θέση και η εξέλιξη της διμεταλλικής διάβρωσης επηρεάζεται από τη φύση και τη διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος, την αγωγιμότητα του περιβάλλοντος, το λόγο ανοδικής προς καθοδική επιφάνεια με δυσμενέστερη την περίπτωση μικρής ανόδου προς μεγάλη κάθοδο και την υγρασία του περιβάλλοντος.

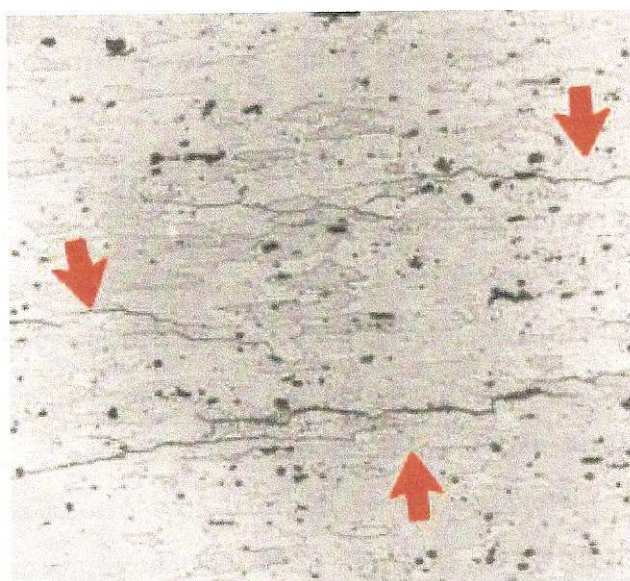
Η γαλβανική διάβρωση αντιμετωπίζεται με επιλογή συνδυασμού υλικών που έχουν μικρή διαφορά δυναμικού και σχέση μεγάλης ανόδου προς μικρή κάθοδο, καθώς και με μόνωση των ανόμοιων μετάλλων. Προτείνεται επίσης η εφαρμογή αντιδιαβρωτικού χρώματος σε όλο το σύστημα, ο σχεδιασμός για εύκολη αντικατάσταση ανοδικών τμημάτων και η χρήση αναστολέων [Κουλουμπή Ν. 1999].

- Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular Corrosion)

Περικρυσταλλική διάβρωση είναι αυτή που παρουσιάζεται στα περατωτικά όρια των κόκκων, τα οποία είναι ανοδικότερα του κυρίως μετάλλου λόγω αυξημένης κρυσταλλικής ενέργειας (ασύμμετρα) καθώς και συγκέντρωσης σε αυτά ακαθαρσιών και στοιχείων κραματοποίησης.

Η περικρυσταλλική διάβρωση έχει σαν συνέπεια την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού, το οποίο υπό την επίδραση μηχανικών τάσεων υφίσταται περικρυσταλλικές ρηγματώσεις, ακόμη και αν το επιβαλλόμενο φορτίο είναι αρκετά μικρότερο από εκείνο της αντοχής του σε εκφυλισμό.

Συνηθέστερη περίπτωση περικρυσταλλικής διάβρωσης είναι εκείνη που παρουσιάζεται γειτονικά προς την περιοχή συγκόλλησης ωστενιτικού χάλυβα, όπου κατακρημνίζονται καρβίδια λόγω της θερμικής κατεργασίας σε ορισμένα θερμοκρασιακά όρια των κραμάτων αυτών, τα οποία καθιστούν τις γειτονικές προς τα περατωτικά όρια των κόκκων περιοχές ανοδικές με συνέπεια τη διάβρωσή τους [Κουλουμπή Ν. 1999].



Φωτογραφία 1.3: Περικρυσταλλική διάβρωση.

- Εκλεκτική Προσβολή (Selective attack ή Selective Leaching ή Dealloying)

Η εκλεκτική προσβολή εμφανίζεται μόνο σε ετερογενή κράματα στα οποία υπάρχουν διαφορετικές φάσεις και στα οποία δύο ή περισσότερα μέταλλα δημιουργούν στερεό διάλυμα. 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 τη μεταλλική του μορφή αλλά με υποβάθμιση της μηχανικής του αντοχής.

Η αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων εξαρτάται από τη σύνθεσή τους και αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ευγενέστερου συστατικού, αν δε αυτή ξεπεράσει μία κρίσιμη τιμή ή αντίσταση του κράματος γίνεται περίπου ίση με αυτή του ευγενέστερου συστατικού στην καθαρή του μορφή.

Συνηθέστερη περίπτωση εκλεκτικής προσβολής είναι η αποψευδαργύρωση του ορείχαλκου. Εμφανίζεται ως ομοιόμορφη (σε στρώσεις) ή ως εντοπισμένη [Κουλουμπή Ν. 1999].

- **Διάβρωση εκτριβής (Erosion Corrosion)**

Σε αυτήν οφείλεται η αύξηση ταχύτητας διάβρωσης που υφίσταται μεταλλική επιφάνεια λόγω της σχετικής κίνησης μεταξύ του διαβρωτικού μέσου στο οποίο εκτίθεται το μέταλλο και του μετάλλου, εξαιτίας της μηχανικής δράσης αυτού του ιδίου 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 τελική εμφάνιση της επιφάνειας παρουσιάζει αυλάκια και κυματισμούς, στρογγυλεμένες οπές που ακολουθούν ορισμένη κατεύθυνση, εκείνη της ροής.

Τα περισσότερα μέταλλα είναι ευαίσθητα σε αυτό το είδος της διάβρωσης. Συνήθως η αντοχή τους εξαρτάται από τη φύση τους και τις ιδιότητες του προστατευτικού στρώματος που δημιουργείται στην επιφάνειά τους. Η προστατευτικότητα αυτών των στρωμάτων εξαρτάται από την ευκολία σχηματισμού τους κατά την αρχική έκθεση του μετάλλου, τη μηχανική τους αντοχή και την ταχύτητα επανασχηματισμού τους όταν καταστραφούν μερικά ή ολικά. Η φύση του προστατευτικού στρώματος εξαρτάται ιδιαίτερα από το διαβρωτικό περιβάλλον.

Για το είδος αυτό της διάβρωσης μέσα σε σωλήνες η ταχύτητα ροής είναι ένας σημαντικός παράγοντας λόγω της μηχανικής φθοράς που ασκεί. Η προσβολή γενικά αυξάνεται με την αύξηση της ταχύτητας ιδιαίτερα πάνω από μία κρίσιμη τιμή, που ποικίλει ανάλογα με το υλικό ή το συνδυασμό υλικού περιβάλλοντος [Κουλουμπή Ν. 1999].

- **Σπηλαιώδης διάβρωση (Cavitation damage)**

Η σπηλαιώδης διάβρωση είναι είδος διάβρωσης εκτριβής. Οφείλεται σε φυσαλίδες ατμού μέσα στο ρευστό που σπάνε κοντά στη μεταλλική επιφάνεια προκαλώντας κύματα κρούσης και δημιουργώντας τοπικά πιέσεις έως και 4000 atm, καταστρέφοντας την μεταλλική

επιφάνεια ή το προστατευτικό της οξείδιο. Συνέπεια είναι η επιτάχυνση της διάβρωσης η οποία συνεχώς αυξάνεται, διότι η ανώμαλη και σπογγώδης επιφάνεια που δημιουργείται ευνοεί συνεχώς το σχηματισμό όλο και περισσότερων φυσαλίδων.

Η σπηλαιώδης διάβρωση 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 [Κουλουμπή Ν. 1999].



Φωτογραφία 1.4: Αποτέλεσμα σπηλαιώδους διάβρωσης.

- Διάβρωση από τριβή (Fretting Corrosion)

Διάβρωση από τριβή είναι το είδος της διάβρωσης που συμβαίνει στη διεπιφάνεια δύο σε επαφή επιφανειών (η μία εκ των οποίων ή και οι δύο είναι μεταλλικές) όταν υφίστανται ελαφρά ολίσθηση, η μία ως προς την άλλη, υπό φορτίο. Η ολίσθηση είναι κυρίως παλμική, όπως αυτή που προκαλείται από δόνηση. Επειδή οι ίδιες περιοχές των επιφανειών μένουν σε επαφή (αρκούν μετατοπίσεις των 25μm), τα τρίματα από την τριβή δεν απομακρύνονται, δημιουργώντας βελονισμούς και αυλακώσεις που περιβάλλονται από τα προϊόντα διάβρωσης. Αυτά προκαλούν βούλωμα, κόλλημα των μεταλλικών στοιχείων, ελάττωση των ανοχών, χαλάρωση των συνδυασμένων μεταλλικών στοιχείων που μπορεί να αυξήσει την κόπωση από τριβή.

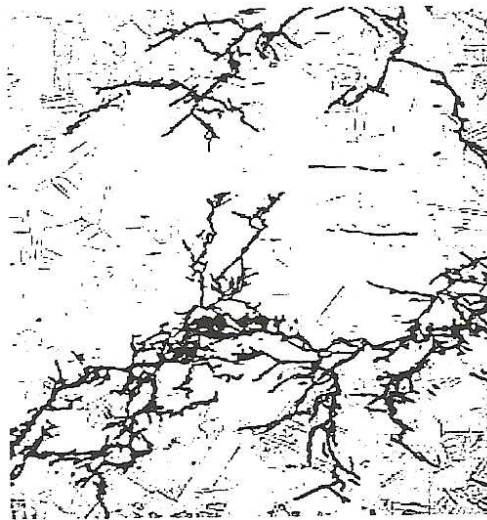
Η διάβρωση από τριβή εμφανίζεται περισσότερο κατά την έκθεση στην ατμόσφαιρα παρά σε υδατικά διαλύματα. Γενικότερα η υγρασία λειτουργεί σαν λειαντικό [Κουλουμπή Ν. 1999].

- Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking)

Προκαλείται από συνδυασμό δράσης μιας τοπικής διαβρωτικής προσβολής και εσωτερικών ή εξωτερικών εκφυλιστικών τάσεων με πολύ σοβαρά αποτελέσματα, διότι ενώ στο μεγαλύτερο μέρος του το μέταλλο είναι απρόσβλητο, λεπτές ρωγμές προχωρούν στο εσωτερικό του, μειώνοντας την αντοχή του, προκαλώντας συχνά εκρήξεις λεβήτων, κατάρρευση κατασκευών λόγω θραύσης συνδέσμων σιδηροπλισμού, αποκοπή τμημάτων αεροσκαφών, πλοίων κλπ.

Ο δρόμος που θα ακολουθήσει η ρωγμή εξαρτάται από το κράμα, το διαβρωτικό περιβάλλον, τον τρόπο διάταξης των αταξιών, τη θερμοκρασία, την κατεργασία του κράματος και το μέγεθος των κρυστάλλων.

Οι συνθήκες που πρέπει να συντρέχουν είναι: α) προδιάθεση του μετάλλου, β) διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος και γ) ένταση τάσεων. Αν κάποια συνθήκη δεν υφίσταται, το μέταλλο ή το κράμα δεν οδηγείται σε ψαθυρή θραύση [Κουλουμπή Ν. 1999].



Φωτογραφία 1.5: Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση.

- Διάβρωση κόπωσης (Corrosion fatigue)

Για τη διάβρωση αυτή συμβάλλουν δύο παράγοντες: διαβρωτική προσβολή και κυκλικές τάσεις, δηλαδή γρήγορα εναλλασσόμενες εφελκυστικές και θλιπτικές τάσεις. Η φθορά του υλικού είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα φθοράς από διάβρωση και φθοράς από κόπωση αν δράσουν χωριστά [Κουλουμπή Ν. 1999].

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

Είναι η δημιουργία ρωγμών σε ένα υλικό λόγω ρόφησης υδρογόνου, χωρίς να υπάρχει διάβρωση στο σημείο ρόφησης στην επιφάνεια του μετάλλου. Ενώ στην κανονική διάβρωση η αποσάθρωση συμβαίνει στην άνοδο, στη βλάβη από υδρογόνο η αποσάθρωση συμβαίνει στην κάθοδο όπου εκλείεται υδρογόνο. Απαντάται σε διυλιστήρια πετρελαίου.

Διακρίνεται 1) σε ευθραυστοποίηση από υδρογόνο και 2) σε δημιουργία φλυκταινών από υδρογόνο [Κουλουμπή Ν. 1999].

- **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 [Κουλουμπή Ν. 1999].

- **Βιολογική διάβρωση (Biological corrosion)**

Είναι η διάβρωση που ξεκινά ή επιταχύνεται από παρουσία μικροοργανισμών (βακτηρίδια) ή μακροοργανισμών και λαμβάνει χώρα στο νερό, στο έδαφος, στα φυσικά προϊόντα πετρελαίου, 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 τη μορφή σωρών ή εξογκωμάτων.

Οι μικροοργανισμοί διακρίνονται σε αερόβιους και αναερόβιους με διαφορετικό μηχανισμό δράσης [Κουλουμπή Ν. 1999].

- **Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής (Stay current corrosion)**

Είναι η διάβρωση που προκαλείται από τα συνεχή ρεύματα που ακολουθούν δρόμο διαφορετικό από τον προβλεπόμενο. Προέρχονται από κάποιες ηλεκτρικές εγκαταστάσεις π.χ. σιδηρόδρομοι, διατάξεις συγκολλήσεων, επιμεταλλώσεων, ηλεκτρικά συστήματα γείωσης, καθοδικής προστασίας ή από διεργασίες εξόρυξης. Η διάβρωση εμφανίζεται στα σημεία εξόδου του ρεύματος από τις κατασκευές [Κουλουμπή Ν. 1999].

1.8. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την προστασία μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση στοχεύουν στη μείωση της ταχύτητας διάβρωσης είτε με τη μεταβολή των θερμοδυναμικών, είτε με τη μεταβολή των κινητικών στοιχείων της διαβρωτικής δράσης.

Συνηθέστερες μέθοδοι αντιδιαβρωτικής προστασίας είναι:

1.8.1. Τροποποίηση του μετάλλου.

Η αντίσταση του μετάλλου στη διάβρωση, πρέπει να αποτελεί τον πρώτο παράγοντα επιλογής τους και μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με κατάλληλες προσθήκες ή και διεργασίες που τροποποιούν τη σύστασή του (κραματοποίηση ή καθαρισμός), τη δομή του (θερμική κατεργασία) ή τις εσωτερικές του τάσεις (θερμική κατεργασία ή κατεργασία διαμόρφωσης εν ψυχρώ). Οι κραματικές προσθήκες μπορεί να παθητικοποιούν ή να διευκολύνουν την παθητικοποίησή του, να μειώνουν τις κρυσταλλικές του ατέλειες, να το σταθεροποιούν, να σχηματίζουν οξειδία κ.λ.π.. Η διαδικασία καθαρισμού καθώς και οι θερμικές κατεργασίες επιλέγονται βάσει της φύσης του υλικού.

1.8.2. Τροποποίηση του περιβάλλοντος.

Οι κυριότεροι τρόποι τροποποίησης του περιβάλλοντος για την αποφυγή της διάβρωσης είναι η απομάκρυνση των συστατικών του που την προκαλούν (οξυγόνο, οξέα, άλατα, στερεά σωματίδια, υγρασία κλπ.), η μεταβολή της θερμοκρασίας του και η χρήση αναστολέων, που όταν προστίθενται σε μικρές συγκεντρώσεις στο διαβρωτικό περιβάλλον ελαττώνουν την ταχύτητα διάβρωσης.

Τα αποτελέσματα των παρεμβάσεων αυτών δεν είναι μονοσήμαντα σε όλες τις περιπτώσεις τουλάχιστον για ορισμένους από τους τρόπους αυτούς [Κουλουμπή Ν. 1999].

1.8.3. Τροποποίηση του ηλεκτροδιακού δυναμικού υλικού – περιβάλλοντος.

Η μέθοδος αυτή μεταβάλλει την κινητική της ανοδικής ή καθοδικής δράσης, μειώνοντας έτσι την τάση του υλικού να υποστεί διάβρωση ή απομονώνει το μέταλλο από το διαβρωτικό περιβάλλον του [Κουλουμπή Ν. 1999].

Κυριότερες μέθοδοι της κατηγορίας αυτής είναι:

- **Καθοδική προστασία.** Εφαρμόζεται σε όλες τις περιπτώσεις ηλεκτροχημικής διάβρωσης, οδηγώντας σε μείωση έως και μηδενισμό της ταχύτητας διάβρωσης μέσω της παροχής ηλεκτρονίων στο μέταλλο. Το δυναμικό του μετάλλου μετατοπίζεται σε πιο αρνητικές

τιμές, ώστε από άνοδο γαλβανικού στοιχείου, να αποτελεί την κάθοδο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού.

- **Ανοδική προστασία.** Με τη μέθοδο αυτή μειώνεται η ταχύτητα διάβρωσης μόνο των ενεργών - παθητικών μετάλλων όταν βρίσκονται σε συγκεκριμένο περιβάλλον, με την επιβολή ανοδικού ρεύματος μέσω ποτενσιοστάτη. Το δυναμικό του μετάλλου που αποτελεί την άνοδο ηλεκτρολυτικού κελιού μετατοπίζεται σε ηλεκτροθετικότερη κατεύθυνση σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης. Το άριστο για τη μέθοδο αυτή δυναμικό είναι το μέσον της παθητικής περιοχής.

- **Χρήση επιστρωμάτων.** Η πιο κοινή μέθοδος προστασίας από τη διάβρωση είναι η εφαρμογή επιφανειακών επιστρωμάτων.

Η προστατευτική δράση των διαφόρων τύπων επιστρωμάτων οφείλεται στον προκαλούμενο διαχωρισμό του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον του, στην αύξηση της ηλεκτρικής του αντίστασης ή στη μεταβολή της ανοδικής ή και της καθοδικής πόλωσης. Η προστατευτική τους δράση εξαρτάται από το πάχος τους, τις ιδιότητές τους, όπως αντοχή, πρόσφυση, διαπερατότητα κλπ.

Για την εφαρμογή των επιστρωμάτων απαιτείται προεργασία της προς κάλυψη επιφάνειας, που αφορά κυρίως τον καθαρισμό της δηλαδή την απαλλαγή της από οργανικές ουσίες (λάδια, γράσσα κλπ.) με χρήση αλκαλικών απολυπαντών και πτητικών οργανικών διαλυτών (συνήθως υδρογονάνθρακες) και την απομάκρυνση ανόργανων ουσιών (σκουριά, λεβητόλιθος κλπ.) με μηχανικά μέσα (αμμοβολή, υδροαμμοβολή, τριβή με σμυριδόχαρτο κ.ά.), χημικά (με οξέα) ή θερμικά (φλόγα, θέρμανση) μέσα.

Τα επιστρώματα διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

1. Μεταλλικά Επιστρώματα. Διακρίνονται σε περισσότερο ευγενή και λιγότερο ευγενή ως προς το μεταλλικό υπόστρωμα.

- Τα περισσότερο ευγενή επιστρώματα απομονώνουν το μεταλλικό υπόστρωμα από το διαβρωτικό περιβάλλον και επιβάλλουν το δικό τους χαμηλότερο δυναμικό διάβρωσης. Για να αποφεύγεται η προσβολή του μεταλλικού υποστρώματος από βελονισμούς πρέπει τα επιστρώματα να μην είναι πορώδη. Ευρύτερες εφαρμογές στον χάλυβα είναι η επιχάλκωση, η επιχρωμίωση και η επινικέλωση.

- Τα λιγότερο ευγενή μεταλλικά επιστρώματα είναι θυσιαζόμενα επιστρώματα που προστατεύουν το υπόστρωμα λόγω γαλβανικής επίδρασης, ακόμα και αν είναι πορώδη. Η διάρκεια ζωής τους εξαρτάται από το πάχος τους και την ταχύτητα διάβρωσής τους στο συγκεκριμένο περιβάλλον. Ευρύτερες εφαρμογές στον χάλυβα είναι η επιψευδαργύρωση και η επικαδμίωση. [Σκουλικίδης Θ. 1976]

2. Μη Μεταλλικά Ανόργανα Επιστρώματα. Τα κυριότερα είναι τα οξειδία, τα φωσφορικά, τα χρωμικά, το εμαγιέ και η τσιμεντοκονία.

- Τα οξειδία παρασκευάζονται με ανοδική οξείδωση της μεταλλικής επιφάνειας μέσα σε κατάλληλο λουτρό. Με τη μικρή τους αγωγιμότητα μειώνουν το ρεύμα της διάβρωσης. Εφαρμόζεται κυρίως στο Al και το Mg.
- Τα φωσφορικά επιστρώματα προστατεύουν τον χάλυβα σαν πρώτη βαφή πριν το χρώμα εξασφαλίζοντας την πρόσφυση του χρώματος με το μεταλλικό υπόστρωμα και περιορίζοντας την τάση καταστροφής του χρώματος από τη διάβρωση στα σημεία που εμφανίζει ατέλειες. Χωρίς χρώμα δεν παρέχουν καλή αντιδιαβρωτική προστασία. Παρασκευάζονται με εμβάπτιση ή ψεκασμό των προς προστασία αντικειμένων, σε διάλυμα αραιού φωσφορικού οξέος με φωσφορικά άλατα Zn, Mn, Fe, κ.ά. και κάποιο οξειδωτικό ως καταλύτη.
- Τα χρωμικά επιστρώματα. Τα χρωμικά ιόντα (CrO_4^{2-}) είναι ένας οξειδωτικός παράγον που ευνοεί την παθητικοποίηση των μετάλλων. Συχνά χρησιμοποιείται η ιδιότητα αυτή μόνη της σε ελαφρά μέταλλα, όπως ψευδάργυρος ή κάδμιο αλλά μετά από φωσφάτωση (σχηματισμός φωσφορικών επιστρωμάτων) στο χάλυβα. Σχηματίζονται στρώματα χρωμικών αλάτων και οξειδίου του χρωμίου με οξειδωτική κατεργασία της μεταλλικής επιφάνειας σε λουτρό χρωμικού οξέος ή αλάτων του χρωμίου και ανιόντων ως επιταχυντών
- Εμαγιέ. Είναι υαλώδες επίστρωμα πυριτικής βάσης που παρασκευάζεται από τις ουσίες παρασκευής του γυαλιού (πυριτική άμμος, βόρακας κλπ.). Είναι ανθεκτικό σε οξέα (εκτός του HF), σε ήπια αλκάλια, υψηλές θερμοκρασίες, βραστό νερό, υδρατμούς και διάφορους οργανικούς διαλύτες, αλλά έχει το μειονέκτημα του υψηλού κόστους και της ευθραυστότητας σε μηχανικά και θερμικά σοκ.
- Τσιμεντοκονία. Συνιστά επίστρωμα χαμηλού κόστους με ευκολία εφαρμογής και επιδιόρθωσης, Χρησιμοποιείται ευρύτατα για την προστασία του χυτοσιδήρου και του χάλυβα σε σωληνώσεις ύδρευσης [Κουλουμπή N. 1999].

3. Οργανικά επιστρώματα.

Επειδή μέρος αυτών αποτελεί το αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής παρουσιάζονται εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο.

1.9. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

1.9.1. Είδη δοκιμών διάβρωσης.

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

- **Δοκιμές εργοστασίου:** στις δοκιμές αυτές τα δοκίμια ενσωματώνονται στην υπό έλεγχο εγκατάσταση, δίνοντας τη δυνατότητα να αξιολογηθούν τα χρησιμοποιούμενα υλικά και οι μέθοδοι προστασίας στις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Οι συνθήκες του περιβάλλοντος, που μπορεί να μεταβληθούν, μειώνουν τη δυνατότητα ελέγχου των δοκιμών αυτών.

- **Δοκιμές πεδίου:** στις δοκιμές αυτές ένας αριθμός πιστών αντιγράφων διαφόρων 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.

- **Εργαστηριακές δοκιμές:** σε αυτές, οι συνθήκες είναι αυστηρά καθορισμένες και ελεγχόμενες, αλλά συνήθως διαφορετικές από αυτές της πράξης. Διακρίνονται σε μη επιταχυνόμενες και επιταχυνόμενες.

Στις μη επιταχυνόμενες δοκιμές οι συνθήκες της πράξης εξομοιώνονται σε μικρές εργαστηριακές διατάξεις. Έχουν το πλεονέκτημα, σε σχέση με τις δοκιμές πεδίου και εργοστασίου, ότι δεν προκαλούν λειτουργικές παρενοχλήσεις στη βιομηχανική διαδικασία και ότι οι συνθήκες της δοκιμής ελέγχονται και διατηρούνται πιο εύκολα. Αντίθετα, έχουν το μειονέκτημα ότι απαιτούν μεγάλους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Αναφορικά, οι σπουδαιότερες μέθοδοι αυτής της κατηγορίας είναι η μέτρηση της απώλειας βάρους και ο οπτικός έλεγχος της έκτασης της διάβρωσης.

Στις επιταχυνόμενες δοκιμές ενισχύεται ένας ή περισσότεροι διαβρωτικοί παράγοντες (π.χ. αύξηση θερμοκρασίας, εφαρμογή ανοδικού ρεύματος), ώστε η διαβρωτική δράση να προχωρήσει γρηγορότερα. Είναι δοκιμές απαραίτητες για τη μελέτη της επίδρασης διαφόρων μεταβλητών (π.χ. δομή των κραμάτων) στη διαδικασία της διάβρωσης, αλλά και για μετρήσεις ρουτίνας (έλεγχος υλικών κ.λ.π.). Δίνουν απολύτως ικανοποιητικά αποτελέσματα σε συγκριτικές μετρήσεις, αρκεί βέβαια η δοκιμή να οδηγεί σε προσβολή όμοιου χαρακτήρα με αυτό των φυσικών συνθηκών και να μην προκαλεί παράπλευρες επιδράσεις. Μεταξύ των επιταχυνόμενων δοκιμών οι περισσότερο εφαρμοζόμενες είναι:

1. οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι
2. οι μέθοδοι βύθισης
3. ο θάλαμος αλατονέφωσης
4. ο κλιματιστικός θάλαμος [Κουλουμπή Ν. 1999]

1.9.2. Ηλεκτροχημικές μέθοδοι

Οι μέθοδοι αυτές ανήκουν στην κατηγορία των επιταχυνόμενων εργαστηριακών δοκιμών. Κυρίως έχουν ως σκοπό τη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων της διεπιφάνειας μετάλλου - διαλύματος και εφαρμόζονται τόσο για τη διερεύνηση του μηχανισμού της διάβρωσης όσο για την παρακολούθησή της στην πράξη. Οι μέθοδοι αυτές είναι είτε απλές είτε σύνθετες.

Ένα από τα βασικά μεγέθη που μετριέται είναι το δυναμικό της διάβρωσης, E_{corr} , και η χρονική εξέλιξή του. Η μέθοδος αυτή μας δίνει πληροφορίες για τη σχετική προδιάθεση των μετάλλων προς διάβρωση, καθώς και για τη μελέτη διαμόρφωσης και ρήξης ενός στρώματος οξειδίου. Τα συμπεράσματα συνάγονται από τις τιμές του δυναμικού, όπως και από τις διακυμάνσεις του, σε συνδυασμό με τη χρήση των διαγραμμάτων Pourbaix. Το κυριότερο μειονέκτημα είναι ότι βασίζονται μόνο στη θερμοδυναμική θεώρηση, χωρίς να λαμβάνονται υπόψη δεδομένα κινητικής, με συνέπεια να είναι η μέθοδος αυτή ποιοτική, να δείχνει δηλαδή την προδιάθεση για την εξέλιξη της διάβρωσης, αλλά δεν δίνει καμιά ένδειξη ως προς την ταχύτητα της διάβρωσης (i_{cor}).

Η παραπάνω μέθοδος σε συνδυασμό με ποτενσιοστατικές ή / και ποτενσιοδυναμικές δοκιμές μπορεί να δώσει πολύ αξιόλογα συμπεράσματα για τη συμπεριφορά ενός μετάλλου σε διάβρωση.

Η πλειοψηφία των ηλεκτρικών μεθόδων στηρίζεται στη μετατόπιση ενός ηλεκτροδιακού συστήματος από την ισορροπία του και την καταγραφή της απόκρισής του. Αυτό κυρίως επιτυγχάνεται με την πόλωση του δοκιμίου, δηλαδή την επιβολή ενός δυναμικού μεταξύ του δοκιμίου (ηλεκτρόδιο εργασίας) και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς και τη μέτρηση του προκύπτοντος ρεύματος μεταξύ του δοκιμίου και ενός βοηθητικού ηλεκτροδίου, τόσο ανοδικά όσο και καθοδικά.

Έτσι λαμβάνονται καμπύλες πόλωσης είτε ποτενσιοδυναμικά (επιβολή ενός συνεχώς μεταβαλλόμενου δυναμικού και μέτρηση πυκνότητας ρεύματος), είτε δυναμοστατικά ή εντασιοστατικά (επιβάλλεται ένα σταθερό δυναμικό ή σταθερή πυκνότητα ρεύματος και μετράται αντίστοιχα το ρεύμα ή το δυναμικό, οπότε προκύπτουν οι καμπύλες πόλωσης σε συνάρτηση με το χρόνο).

Θα πρέπει ακόμη να αναφερθεί η καινούργια ηλεκτροχημική μέθοδος ENM (Electrochemical noise method) ή μέθοδος ηλεκτροχημικού θορύβου, η οποία σε συνδυασμό κυρίως με την EIS

(Electrochemical Impedance Spectroscopy) δίδουν αξιόπιστα συμπεράσματα για τη συμπεριφορά ενός μετάλλου σε διάφορες συνθήκες διάβρωσης [Naderi R. et al. 2010].

1.9.3. Μέθοδοι βύθισης

Τα δοκίμια βυθίζονται σε διαβρωτικό διάλυμα σε προτυποποιημένη διάταξη που επιτρέπει τον έλεγχο ενός από τους τρεις παράγοντες : θερμοκρασία, αερισμός, ταχύτητα ροής. Συνήθως μετριέται η απώλεια βάρους των δοκιμίων μετά την έκθεση, αφού απομακρυνθούν τα προϊόντα διάβρωσης από την επιφάνεια, ή άλλες παράμετροι, π.χ. μεταβολή πάχους του δείγματος, ποσότητα παραγομένου υδρογόνου, ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων κ.α. [Κουλουμπή Ν. 1999].

1.9.4. Θάλαμος αλατονέφωσης

Τα δοκίμια τοποθετούνται σε ειδικό θάλαμο όπου και βρίσκονται σε ένα νέφος από διάλυμα NaCl ορισμένης συγκέντρωσης και θερμοκρασίας (συνήθως περιεκτικότητας $c = 5\%$ κ.β., θερμοκρασίας $T = 35^{\circ} \text{C}$ και $\text{pH} = 6,5 - 7,2$). Με αυτόν τον τρόπο εξομοιώνονται οι συνθήκες στον θάλαμο με αυτές των συνθηκών διάβρωσης σε θαλασσινή ατμόσφαιρα. Η τοποθέτηση των δοκιμίων γίνεται σε ειδικές θέσεις ώστε το διαβρωτικό υγρό να μην εκνεφώνεται κατευθείαν πάνω σε αυτά, να μην αφήνει σταγόνες πάνω τους και να εξασφαλίζεται ελεύθερη ροή του νέφους σε όλα τα δοκίμια [Κουλουμπή Ν. 1999].

1.9.5. Κλιματιστικός θάλαμος

Τα δοκίμια εκτίθενται σε θερμοκρασιακούς κύκλους σε θάλαμο ελεγχόμενης υγρασίας. Ανάλογα με το περιβάλλον που επιχειρείται να μιμηθεί, μπορεί να προστεθούν ακτινοβολία και ρυπαντές [Κουλουμπή Ν. 1999].

2. ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εφαρμογή των οργανικών επικαλύψεων είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος πρόληψης της διάβρωσης και οικονομικά, αντιστοιχεί στο μισό των δαπανών που γίνονται κατά του φαινομένου της διάβρωσης. Δρουν με διάφορους μηχανισμούς και η χρήση τους βασίζεται πολλές φορές σε εμπειρικές παρατηρήσεις [Κουλουμπή Ν. 1999].

2.2. ΕΙΔΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Οι οργανικές επικαλύψεις διακρίνονται σε:

- **Χρώματα.** Η κατηγορία αυτή εξετάζεται αναλυτικά στην παράγραφο 2.3.
- **Βερνίκια.** Είναι διαφανείς επιστρώσεις ενός μίγματος ελαίου που ξηραίνεται με οξείδωση, διαλυμένων ρητινών και ενός πτητικού αραιωτικού.
- **Λάκες.** Αποτελούνται κυρίως από φυσικές ή συνθετικές ρητίνες σε ένα πτητικό οργανικό διαλύτη, αλλά υπάρχουν και λάκες με συνδεδετικά διαλυτά σε νερό και άλλες που περιέχουν και πιγμέντα.

2.3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ - ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Τα χρώματα είναι συνήθως μίγματα τεσσάρων συστατικών:

- του συνδεδετικού
- του πιγμέντου
- των πτητικών προϊόντων (διαλυτών και αραιωτικών)
- των προσθέτων.

Ο διαλύτης δεν είναι απαραίτητος, όταν το χρώμα περιέχει ως συνδεδετικό κάποιο έλαιο. Το ρευστό μίγμα συνδεδετικού και διαλύτη ονομάζεται φορέας [Ραγκούσης Α. 1989].

2.3.1. Συνδεδετικά

Τα συνδεδετικά είναι τα πιο σημαντικά συστατικά των χρωμάτων. Εξασφαλίζουν την προσκόλληση και τη συνοχή στο επίστρωμα. Η φύση του συνδεδετικού καθορίζει τον τύπο και τις ιδιότητες του χρώματος, όπως

τη διαλυτότητα, τη διαπερατότητα, τις μηχανικές του ιδιότητες και τη ρεολογική του συμπεριφορά. Οι ιδιότητές του βελτιώνονται σε ορισμένες περιπτώσεις, με την προσθήκη πλαστικοποιητών.

Ως συνδετικά χρωμάτων, τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά είναι συνθετικά πολυμερή, όπως αλκυδικές, βυνλικές φαινολικές ρητίνες, αμινορητίνες, εποξειδικές, πολυεστέρες πολυουρεθάνες, ή εποξειδικές ρητίνες με πίσσα (coal tar epoxy), παράγωγα φυσικού καουτσούκ, κυτταρίνη.

2.3.1.1. Αλκυδικές ρητίνες

Οι αλκυδικές ρητίνες είναι στη βάση τους πολυεστέρες μεγάλου μοριακού βάρους που παρασκευάζονται με αντίδραση πολυδρικών αλκοολών με μείγματα μονοβασικών λιπαρών οξέων και διβασικών οξέων. Η επιλογή τόσο των αλκοολών όσο και των οξέων εξαρτάται από τις ζητούμενες ιδιότητες.

Παρομοιάζουν ως προς τα χαρακτηριστικά τους με τα επιχρίσματα ελαίου αλλά χαρακτηρίζονται από μικρότερο χρόνο ξήρανσης, μεγαλύτερη αντοχή στις καιρικές συνθήκες και το περιβάλλον καθώς επίσης και ταχύτερη ανάπτυξη μηχανικής αντοχής και μικρότερη τάση σχηματισμού φλукταινών [Ραγκούσης Α. 1989].

Πλεονεκτήματα

- Πολύ καλή πρόσφυση σε μεταλλικές επιφάνειες και σε παλαιά χρώματα.
- Εύκολη και γρήγορη εφαρμογή.
- Φθηνή τιμή.
- Δεν διαλύονται κατά το πλήρες στέγνωμά τους όταν έλθουν σε επαφή με διαλυτικά ή επόμενες στρώσεις χρώματος.

Μειονεκτήματα

- Αργό στέγνωμα γιατί η απορρόφηση ελαίου γίνεται βραδέως.
- Σχετικά μαλακά φιλμ χρώματος με μειωμένη αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις.
- Δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε παχιά στρώση.
- Σαπωνοποιούνται εύκολα και δεν αντέχουν σε αλκαλικό περιβάλλον.
- Η αντοχή τους στο νερό δεν είναι ικανοποιητική [Sinco J.2001].

Οι αλκυδικές ρητίνες υποδιαιρούνται σε :

α) ξηραινόμενες στον αέρα.

β) ξηραινόμενες στο φούρνο.

γ) πλαστικοποιούμενες.

δ) τροποποιημένες [Ραγκούσης Α. 1989].

α) Αλκυδικές ρητίνες ξηραίνόμενες στον αέρα.

Οι ρητίνες αυτές ξηραίνονται μέσω της οξειδωσης των ξηραίνόμενων ελαίων που συμμετέχουν στη σύστασή τους. Συνεπώς οι ρητίνες αυτές έχουν μεγάλο μήκος ελαίου (Oil Length = 65-75%) και βασίζονται στην τετραυδρική αλκοόλη, πενταερυθρυτόλη. Το έλαιο που χρησιμοποιείται είναι συνήθως είναι το λινέλαιο αλλά και το σογιέλαιο που δίνει καλύτερα αποτελέσματα, γιατί δεν αποχρωματίζεται εύκολα, ιδίως σε διάχυτο φυσικό φως.

Οι ξηραίνόμενες στον αέρα αλκυδικές ρητίνες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ασταριών και υποστρωμάτων.

β) Αλκυδικές ρητίνες ξηραίνόμενες σε φούρνο.

Οι ρητίνες αυτές βασίζονται σε ξηραίνόμενα ή ημιξηραίνόμενα έλαια και το μήκος του ελαίου τους είναι σαφώς μικρότερο (50-65%), από εκείνο των ξηρανομένων στον αέρα.

γ) Πλαστικοποιούμενες αλκυδικές ρητίνες.

Οι ρητίνες αυτές χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με μία μεγαλύτερη ποσότητα μιας άλλης και συνήθως σκληρότερης θερμοσκληρυνόμενης ρητίνης π.χ. μιας αμινορητίνης.

δ) Τροποποιημένες αλκυδικές ρητίνες.

Τροποποιημένες αλκυδικές ρητίνες είναι οι στυρενιομένες αλκυδικές ρητίνες, οι V.T. αλκυδικές ρητίνες, οι τροποποιημένες με έλαια βινυλικές ρητίνες, οι ακρυλικές – αλκυδικές ρητίνες, οι αλκυδικές ρητίνες σιλικόνης και οι αλκυδικές ρητίνες πολυουραιθάνης. Ο τροποποιητικός παράγων προκαλεί αύξηση του μοριακού βάρους του αλκυδικού πολυμερούς, προσδίδοντας αύξηση στη σκληρότητα, στην αντοχή ή στην αντίσταση στα χημικά και επηρεάζει ταυτόχρονα τη διαλυτότητα του πολυμερούς στους διάφορους διαλύτες.

Οι αλκυδικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως συνδεδετικά στα επιχρίσματα για χαλύβδινες επιφάνειες είναι φυτικά έλαια – τροποποιημένα με φθαλικές ρητίνες που στεγνώνουν στον αέρα με οξειδωση.

Παρομοιάζουν ως προς τα χαρακτηριστικά τους με τα επιχρίσματα ελαίου αλλά χαρακτηρίζονται από μικρότερο χρόνο ξήρανσης, μεγαλύτερη αντοχή στις καιρικές συνθήκες και το περιβάλλον καθώς επίσης και ταχύτερη ανάπτυξη μηχανικής αντοχής και μικρότερη τάση σχηματισμού φλυκταινών.

Πλεονεκτήματα

- Πολύ καλή πρόσφυση σε μεταλλικές επιφάνειες και σε παλαιά χρώματα.
- Εύκολη και γρήγορη εφαρμογή.
- Φθηνή τιμή.
- Δεν αναδιαλύονται μετά το πλήρες στέγνωμά τους, όταν έλθουν σε επαφή με διαλυτικά ή επόμενες στρώσεις χρώματος.

Μειονεκτήματα

- Αργό στέγνωμα γιατί η απορρόφηση του οξυγόνου γίνεται βραδέως.
- Σχετικά μαλακά φιλμ χρώματος με μειωμένη αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις.
- Δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε παχιά στρώση.
- Σαπωνοποιούνται εύκολα και δεν αντέχουν σε αλκαλικό περιβάλλον.
- Η αντοχή τους στο νερό δεν είναι ικανοποιητική [Ραγκούσης Α. 1989].

2. 3. 1. 2. Αμινορητίνες

Οι πλέον συνηθισμένες στη χρήση αμινορητίνες είναι οι ουρίας – φορμαλδεΰδης και μελαμίνης – φορμαλδεΰδης. Τα περισσότερα θερμοσκληρυνόμενα σε φούρνο φινιρίσματα περιέχουν μία από τις δύο προηγούμενες ρητίνες. Οι ρητίνες αυτές έχουν πολλές κοινές ιδιότητες με μία σημαντική διαφορά ότι η ρητίνη ουρίας – φορμαλδεΰδης είναι φθηνή και εμφανίζει ελάχιστη αντοχή στις καιρικές συνθήκες ενώ το αντίθετο συμβαίνει με τη ρητίνη μελαμίνης – φορμαλδεΰδης. Καθώς είναι και οι δύο λευκές δίνουν λευκά φινιρίσματα εξαιρετικού χρώματος, με το σημαντικό πλεονέκτημα να διατηρούν το χρώμα τους ακόμη κι αν ψηθούν έντονα. Η ρητίνη ουρίας – φορμαλδεΰδης χρησιμοποιείται συχνά σε συνδυασμό με μία μικρότερη ποσότητα αλκυδικής ρητίνης δίνοντας φινιρίσματα με άριστη αντοχή στο νερό και τα ήπια χημικά, τα οποία επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συσκευές οικιακής χρήσης.

Οι αμινορητίνες μπορούν εύκολα να γίνουν υδατοδιαλυτές για χρήση σε διεργασίες ηλεκτροαπόθεσης.

Οι ρητίνες μελαμίνης – φορμαλδεΰδης χρησιμοποιούνται επίσης σε συνδυασμό με αλκυδικές ρητίνες, αλλά η αναλογία κυμαίνεται σημαντικά ανάλογα με την τελική χρήση του φινιρίσματος [Ραγκούσης Α. 1989].

2. 3. 1. 3. Εποξειδικές Ρητίνες

Οι εποξειδικές ρητίνες είναι στη βάση τους πολυμερισμένες πολυϋδρικές αλκοόλες μακράς αλυσίδας με εποξειδικές ομάδες στα δύο

άκρα. Αποτελούν χρήσιμα δομικά στοιχεία, γιατί είναι υδροξυλικές και οι εποξειδικές ομάδες είναι διαθέσιμες για αντίδραση με άλλες ενώσεις.

Οι αλειφατικές πολυαμίνες, τα παράγωγα αμινών και τα πολυαμιδία αντιδρούν με τις εποξειδικές ρητίνες σε συνήθη θερμοκρασία και δίνουν συγκροτήματα εξαιρετικής αντοχής, που μεταφέρονται σε δύο διαφορετικά δοχεία, από τα οποία το ένα περιέχει την εποξειδική ρητίνη και το άλλο το «σκληρυντικό», τα οποία αναμειγνύονται σε προκαθορισμένες αναλογίες μόλις πριν τη χρήση τους.

Σε υψηλές μόνο θερμοκρασίες, αμινορητίνες και ορισμένες φαινολικές ρητίνες αντιδρούν με τις εποξειδικές δίνοντας παρόμοια αποτελέσματα. Καθώς ο συνδυασμός δε δίνει αντίδραση σε συνήθεις θερμοκρασίες, ο τύπος αυτός μπορεί να χρησιμοποιείται σε έτοιμα για φούρνο φινιρίσματα.

Οι εποξειδικές ρητίνες εστεροποιούνται με λιπαρά οξέα και δίνουν ένα φάσμα ρητινών από ξηραινόμενες στον αέρα μέχρι και ξηραινόμενες σε φούρνο. Η παρουσία των λιπαρών οξέων μειώνει το επίπεδο αντοχής στα χημικά σε αυτό των αλκυδικών ρητινών. Παρ' όλα αυτά, πολλές φορές για ειδικές ανάγκες η χρήση εποξυ - εστέρων παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα.

Τα εποξειδικά χρώματα (δύο συστατικών συνήθως) χαρακτηρίζονται από σκληρότητα, πολύ καλή αντίσταση εκτριβής, καλή αντίσταση στα αλκάλια, ικανοποιητική αντίσταση στα οξέα και γενικά καλή πρόσφυση στις επιφάνειες του γαλβανισμένου χάλυβα. Τα δύο συστατικά του χρώματος πρέπει να αναμιχθούν προσεκτικά πριν από οποιαδήποτε χρήση.

Μία πολύ ενδιαφέρουσα ειδική περίπτωση είναι η χρήση των εποξειδικών ρητινών με πίσσα (coal tar epoxy). Τέτοια συνδετικά μέσα, σκληρύνονται με πολυαμίνες ή πολυαμιδία δηλαδή είναι αναγκαία μία περίσσεια πολυαμίνης ή πολυαμιδίου γιατί συμβαίνουν παράπλευρες αντιδράσεις με τα συστατικά της πίσσας. Χρώματα αυτού του είδους συνδυάζουν τις καλές ιδιότητες της πίσσας και των εποξειδικών από πλευράς προστασίας από τη διάβρωση. Οι επικαλύψεις που προκύπτουν έχουν μία καλή αντοχή σε χτυπήματα και τριβή και χρησιμοποιούνται για προστασία από γλυκό νερό, αλατόνερο, οξέα και αλκάλια κάθε είδους. Τα χρώματα αυτά έχουν καλή πρόσφυση στα μέταλλα και το μπετόν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σημεία που αναμένεται έντονη διάβρωση. Παραδείγματα χρήσης είναι δεξαμενές, σωλήνες μέσα στη θάλασσα, κανάλια και τμήματα υφάλων πλοίων. Σήμερα τα χρώματα αυτά αποκτούν όλο και μεγαλύτερη σπουδαιότητα [Ραγκούσης Α. 1989].

2. 3. 1. 4. Πολυουραιθάνες

Οι πολυουραιθάνες είναι προϊόντα αντίδρασης πολυϊσοκυανικών και πολυεστέρων, που περιέχουν ελεύθερες ομάδες υδροξυλίου. Παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή στα χημικά όπως και οι εποξειδικές ρητίνες. Οι σκληραινόμενες στον αέρα πρέπει να μεταφέρονται σε ξεχωριστά δοχεία. Οι σκληραινόμενες στο φούρνο δεν παρουσιάζουν αυτό το πρόβλημα με τη χρήση λιγότερο δραστικών ισοκυανικών.

Ενδιαφέρουσα ομάδα αποτελούν τα έλαια πολυουραιθάνης και οι αλκυδικές ρητίνες πολυουραιθάνης. Σε αυτά τα συνδετικά μέσα, οι χημικοί δεσμοί είναι ένα μείγμα ανθεκτικότερων χημικά δεσμών ουρεθάνης και των κάπως ασθενέστερων εστερικών δεσμών. Οι ιδιότητες των ενώσεων αυτών κυμαίνονται σημαντικά από ένα προϊόν σε άλλο, επειδή εξαρτώνται από το λόγο των δεσμών ουρεθάνης προς δεσμούς εστέρα. Παρουσιάζουν ομοιότητες σε σχέση με τις αλκυδικές ρητίνες, αλλά παρουσιάζουν πιο γρήγορη ξήρανση ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες και καλύτερη αρχική σκληρότητα. Αντίθετα έχουν μικρότερη ευελιξία από τις αλκυδικές ρητίνες και χειρότερη συμπεριφορά, όσον αφορά στην αντοχή στην έκθεση στο περιβάλλον. Γενικά το όνομα πολυουρεθάνη σε ένα προϊόν δεν μπορεί να θεωρηθεί ως εγγύηση αντίστασης στα χημικά, εκτός από την περίπτωση των πολυουρεθάνων, που σκληραίνουν με την υγρασία, και αυτών που μεταφέρονται ξεχωριστά και παρασκευάζονται επί τόπου.

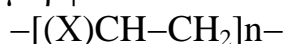
Οι πολυουρεθάνες με σκληρυντή ακρυλικό ή /και διϊσοκυανικό άλας, χρησιμοποιούνται πολύ συχνά πάνω από εποξειδικά αστάρια (primers) εξασφαλίζοντας καλή υδατική και χημική αντίσταση στο σύστημα. Προσφέρουν υψηλή στιλπνότητα σταθερότητα χρώματος και αντίσταση εκτριβής. Όπως όλα τα συνδετικά δύο συστατικών, έτσι και τα πολυουρεθάνικά χρώματα, έχουν μικρό χρόνο ζωής μέσα σε συσκευασία και απαιτούν προσεκτική ανάμιξη του χρώματος με τον σκληρυντή. Η αντίσταση σε έλαια και διαλύτες, καθώς και η χημική αντίσταση των πολυουρεθάνικών επιστρωμάτων είναι καλή και βασίζεται κυρίως στη διασπορά των ισοκυανικών ομάδων μέσα σε ουσίες όπως είναι η ουρία, οι εστέρες και οι αμίνες [Ραγκούσης Α. 1989].

2. 3. 1. 5. Βινυλικές Ρητίνες

Οι βινυλικές ρητίνες χαρακτηρίζονται από τη δομική μονάδα – μονομερές



που όταν πολυμερισθεί διαμορφώνεται στον ακόλουθο γενικό τύπο:



όπου X μπορεί να είναι RCOO-, Cl C₆H₅ (Βενζοϊκός πυρήνας)
CH₂CH-, H που αντιστοιχούν στα μονομερή

Οξικό Βινύλιο (Vinyl Acetate) CH₃COOCH=CH₂

Βερσατικό Βινύλιο (Vinyl Versatate) (R₃)COOCH=CH₂

Χλωροβινύλιο (Vinyl Chloride) CH₂=CHCl

Στυρένιο (Styrene) C₆H₅CH=CH₂

Βουταδιένιο (Butadiene) CH₂=CH-CH=CH₂

Αιθυλένιο (Ethylene) CH₂=CH₂

Θεωρητικά βινυλικές ρητίνες μπορεί να είναι ομοπολυμερή και συμπολυμερή όλων των ως άνω μονομερών.

Αυτά τα πολυμερή είναι γνωστά ως Polyvinyl Acetate, Poly Vinyl Acetate-Versatate Copolymers, Polyvinyl Chloride (PVC), Styrene Butadiene Rubber, (SBR) και Ethylene Vinyl Acetate Copolymers (EVA).

Παράγονται με πολυμερισμό προσθήκης δι' ελευθέρων ριζών σε οργανικούς διαλύτες, σε τηγματικό πολυμερισμό, σε αιωριματικό πολυμερισμό και σε γαλακτώματα. Οι διαθέσιμες φυσικές μορφές των ως άνω πολυμερών και συμπολυμερών είναι διαλύματα σε οργανικούς διαλύτες, στερεέ φολίδες ή παστίλιες ή κόκκοι και γαλακτώματα.

Οι ως άνω στερεές μορφές λαμβάνονται με τον τηγματικό και αιωρηματικό πολυμερισμό και ανήκουν στην κατηγορία των θερμοπλαστικών ρητινών, με σημεία πλαστικότητας ή σκληρότητας. Από 50°C μέχρι 110°C [Καμπάνης Σ. 2007].

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες βινυλικές ρητίνες είναι:

♦ Διαλύματα βινυλικών συμπολυμερών

Τα συμπολυμερή βινυλοχλωριδίου με βινυλικούς εστέρες συνδυάζουν τις ανώτερες μηχανικές και χημικές ιδιότητες των PVC, με την διαλυτότητα που προσφέρουν οι βινυλικοί εστέρες. Μερικές από αυτές τις ρητίνες έχουν τροποποιηθεί ώστε να περιέχουν υδροξύλια και καρβοξύλια που προσδίδουν συμβατότητα με άλλες ρητίνες και τη δυνατότητα για σταυροδεσμική διασκλήρυνση με αμινορητίνες και επίσης βοηθούν στην πρόσφυση. Οι τροποποιημένες βινυλικές ρητίνες μπορούν να διασκληρυνθούν παρουσία MF και UF σε συνθήκες φούρνου [Καμπάνης Σ. 2007].

♦ Βινυλικές διασπορές

Το στερεό βινυλικό πολυμερές που προκύπτει από αιωρηματικό ή γαλακτωματογενή πολυμερισμό διασπείρεται σε οργανικό διαλύτη ή σε πλαστικοποιητή οπότε παραλαμβάνονται οργανοσόλες ή πλαστισόλες αντίστοιχα [Καμπάνης Σ. 2007].

♦ **Πολυβινυλικές ακετάλες**

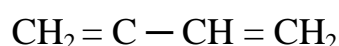
Αυτές είναι προϊόντα αντίδρασης πολυβινυλικής αλκοόλης με διάφορες αλδεύδες. Οι πλέον συνήθεις από αυτές τις ρητίνες είναι η πολυβινυλική φορμάλη, η πολυβινυλική ακετάλη και η πολυβινυλική βουτυράλη [Καμπάνης Σ. 2007].

2. 3. 1. 6. Παράγωγα φυσικού και τεχνητού καουτσούκ

Το φυσικό καουτσούκ είναι ένα πολυμερές του ισοπρενίου (διμεθυλοβουτάνιο)



βουταδιένιο



ισοπρένιο (διμεθυλοβουταδιένιο)

Το φυσικό καουτσούκ έχει το πλεονέκτημα της εξαιρετικής ελαστικότητας και το μειονέκτημα του υψηλού ιξώδους.

Με αποπολυμερισμό του μορίου του καουτσούκ προκύπτουν πολύτιμες ρητίνες για βερνίκια και χρώματα. Οι μέθοδοι αυτές είναι: α) η κυκλοποίηση και β) η χλωρίωση του καουτσούκ [Ραγκούσης Α. 1989].

α) Κυκλοκαουτσούκ

Το κυκλοκαουτσούκ που δημιουργείται με κυκλικό ισομερισμό, διαθέτει τα προτερήματα του φυσικού καουτσούκ και καλές βερνικοτεχνικές ιδιότητες επεξεργασίας. Είναι ισομερές του φυσικού καουτσούκ, αλλά λιγότερο ακόρεστο (έχει έναν, αντί για δύο διπλούς δεσμούς και αυτόν ανά δύο έως οκτώ μονάδες ισοπρενίου). Επειδή το μοριακό του βάρος είναι στην περιοχή του 50000 ενώ του φυσικού καουτσούκ μεγαλύτερο του 100000, έχει χαμηλότερο ιξώδες. Ο τρόπος παρασκευής (καταλύτες, είδος αντίδρασης κλπ) καθορίζουν τις άλλες ιδιότητες. Η απουσία σαπωνοποιημένων ομάδων, του προσδίδει εξαιρετική χημική αντοχή. Η μεγάλη του σταθερότητα σε υψηλή θερμοκρασία, επιτρέπει την παρασκευή ισχυρά θερμοανθεκτικών καθώς και άφλεκτων χρωμάτων. Εξαιτίας της ύπαρξης των διπλών δεσμών χρησιμοποιούνται για ξηραίνόμενα χρώματα καθώς και για οξειδούμενα. Λόγω των διακλαδώσεων δίνουν στρώματα ανθεκτικά στους διαλύτες κάτι που αναιρείται με χρήση αναστολέων. Σαν στερεό σε διασπορά χρησιμοποιείται σκόνη ψευδαργύρου [Ραγκούσης Α. 1989].

β) Χλωριωμένο καουτσούκ

Το χλωριωμένο καουτσούκ παρασκευάζεται εξ' ολοκλήρου από συνθετικό πολυϊσοπρένιο. Είναι χημικά σταθερό και σπυδαίος

οξειδωτικός σταθεροποιητής αφού όλες οι ασταθείς θέσεις του μορίου του είναι κατειλημμένες από χλώριο. Το χλωριωμένο καουτσούκ που κυκλοφορεί στο εμπόριο περιέχει περίπου 65-67% χλώριο.

Το χλωριωμένο καουτσούκ είναι συμβατό με τις περισσότερες ρητίνες. Σημαντικός είναι ο συνδυασμός του με ξηραϊνόμενα έλαια (λινέλαιο) και αλκυδικές ρητίνες που οδηγεί σε ρητίνες ανθεκτικές σε καιρικές και χημικές δοκιμασίες, γεγονός που καθιστά το χλωριωμένο καουτσούκ ιδανικό ως συνδετικό αντιδιαβρωτικών χρωμάτων. Ως στερεό σε διασπορά χρησιμοποιείται συνήθως το μίνιο, το χρωμικό βάριο, ο βασικός πυριτο-χρωμικός μόλυβδος και ο φωσφορικός ψευδάργυρος [Ραγκούσης Α. 1989].

2. 3. 1. 7. Χλωριωμένα πολυμερή με χαρακτηριστικά χλωριωμένου καουτσούκ.

Χλωριωμένα πολυμερή με χαρακτηριστικά χλωριωμένου καουτσούκ παράγονται από αλειφατικά συνθετικά πολυμερή, όπως πολυαιθυλένιο και πολυπροπυλένιο. Παράγονται με παρόμοιες διαδικασίες, όπως το φυσικό καουτσούκ και έχουν τις ιδιότητες του χλωριωμένου καουτσούκ, ώστε να το υποκαθιστούν [Ραγκούσης Α. 1989].

2. 3. 1. 8. Χλωριούχο συνθετικό καουτσούκ.

Στην αγορά χρησιμοποιούνται για την παρασκευή χρωμάτων μεγάλες ποσότητες παραγώγων χλωροπρενίου, με στόχο την προστασία γάλυβα και μπετόν. Το πολυχλωροπρένιο μπορεί να βουλκανιστεί εν ψυχρώ, αλλά λίγο πριν την εφαρμογή, ώστε η μάζα βαφής να έχει χρόνο ζωής, ως σύστημα δύο συστατικών, λίγες ώρες ή ημέρες.

Τα χρώματα αυτά προσφέρουν ξεχωριστή αντοχή στα χημικά και στο νερό, καθώς και υψηλή μηχανική αντοχή [Ραγκούσης Α. 1989].

2. 3. 1. 9. Κυτταρίνη.

Τα χρώματα που περιέχουν οξική κυτταρίνη έχουν μεγάλη σημασία για την προστασία των μετάλλων λόγω μεγάλης αντοχής και γρήγορης ξήρανσης. Η γρήγορη ξήρανση καθιστά τα χρώματα αυτά ακατάλληλα για χρήση με πινέλο σε μεγάλες επιφάνειες. Η οξική κυτταρίνη χρησιμοποιείται σε μίγμα με πλαστικοποιητή και ένα σκληρυντή, διότι μόνη της δεν δίνει συνεχή κάλυψη.

Παλαιότερα χρησιμοποιείτο η νιτρική κυτταρίνη που καταργήθηκε, γιατί ήταν εύφλεκτη [Ραγκούσης Α. 1989].

2. 3. 1. 10. Διάφορα άλλα συνδετικά μέσα.

α) Πολυμερή σιλικόνης. Δίνουν μεγάλη αντοχή στη θέρμανση και στις χημικές επιδράσεις.

β) Πυριτικά συνδετικά σε συνδυασμό με σκόνη ψευδαργύρου. Δίνουν χρώματα με μεγάλη αντοχή στη διάβρωση.

γ) Θιξοτροπικά συνδετικά μέσα.

δ) Φθοριωμένα πολυμερή ή με τιτάνιο κ.ά. [Κουλουμπή Ν. 1999].

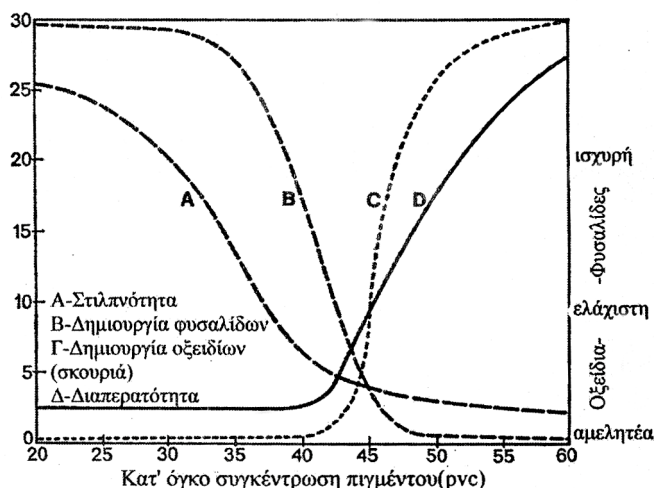
2. 3. 2. Πιγμέντα.

Τα πιγμέντα είναι ξηρές σκόνες αδιάλυτες στο χρώμα και διασπείρονται σε αυτό με μία τεχνική αλέσματος. Η φύση τους κυμαίνεται από φυσικά μεταλλεύματα μέχρι συνθετικές οργανικές ουσίες [Κουλουμπή Ν. 1999].

Διακρίνονται σε οργανικά και ανόργανα πιγμέντα. Τα οργανικά πιγμέντα επεμβαίνουν μόνο στο χρώμα του επιστρώματος, αλλά μερικά από αυτά – κυρίως όσα περιέχουν μέταλλα – εμφανίζουν και υψηλή αντοχή. Όμως τα ανόργανα πιγμέντα είναι αυτά που προσδίδουν ή / και αυξάνουν τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του χρώματος. Όταν μάλιστα είναι οξειδία μετάλλων δεν προσβάλλονται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας.

Τα πιγμέντα σε ένα φινιρίσμα πρέπει να προσδίδουν χρώμα, αλλά σε ένα αστάρι πρέπει να συνεισφέρουν στην διατήρηση άθικτης της επιφάνειας του μεταλλικού υποστρώματος μέσω των αντιδιαβρωτικών τους ιδιοτήτων και να εξασφαλίζουν την πρόσφυση του φινιρίσματος [Ραγκούσης Α. 1989].

Ο τύπος του πιγμέντου και η κατά όγκο συγκέντρωσή του στο ξηρό στρώμα του χρώματος, παίζουν σημαντικό ρόλο στις τελικές τιμές της φυσικής, μηχανικής και χημικής αντίστασης του συστήματος χρωμάτων γενικά. Η **κατά όγκο συγκέντρωση σε πιγμέντο** (PVC= pigment volume concentration) δίνει το ποσοστό σε όγκο όλων των πιγμένων σε σχέση με τον όγκο όλων των συνολικών στερεών σε ένα δεδομένο χρώμα. Για παράδειγμα αν ο όγκος του πιγμέντου είναι 20% v/v και ο όγκος των στερεών είναι 50% v/v, τότε έχουμε PVC= 40% v/v. Η **κρίσιμη κατά όγκο συγκέντρωση σε πιγμέντο** (CPVC) είναι το σημείο όπου ο ολικός όγκος του συνδετικού χρησιμοποιείται για την πλήρωση όλων των κενών μεταξύ όλων των σωματιδίων του πιγμέντου. Για υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης, το σχηματιζόμενο στρώμα θα είναι πορώδες και υπερβολικά διαπερατό από το νερό, τα αέρια, κ.λ.π. Στο Σχήμα 2.1. απεικονίζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του πιγμέντου στις ιδιότητες του χρώματος.



Σχήμα. 2.1: Επίδραση της κατ' όγκο συγκέντρωσης σε πιγμέντο στις ιδιότητες του χρώματος.

PVC = pigment volume concentration = % κατά όγκο συγκέντρωση [Υφαντής Δ.Κ. 2006].

Η κατ' όγκο και η κρίσιμη κατ'όγκο συγκέντρωση σε πιγμέντο δίνονται από τις σχέσεις [Brock et. al.]:

$$PVC\% = \frac{\Sigma V_{\text{πιγμέντων}} + \Sigma V_{\text{πληρωτικών}}}{\Sigma V_{\text{πιγμέντων}} + \Sigma V_{\text{πληρωτικών}} + \Sigma V_{\text{συνδετικών}}} \cdot 100$$

$$\text{και } CPVC\% = \frac{100}{1 + \frac{p_{\text{πιγμ.}} \cdot OAV}{p_{\text{συνδ.}} \cdot 100}}$$

όπου OAV: η τιμή απορρόφησης ελαίου, $p_{\text{πιγμ.}}$: η πυκνότητα του πιγμέντου και $p_{\text{συνδ.}}$: η πυκνότητα του συνδετικού.

Σε σχέση με τον τρόπο δράσης των αντιδιαβρωτικών πιγμέντων, αυτά διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- **Πιγμέντα παθητικοποίησης:** δημιουργούν ή σταθεροποιούν ένα επιφανειακό προστατευτικό επίστρωμα. Αυτά τα πιγμέντα έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν με οξείδωση ή άλλες χημικές αντιδράσεις ένα λεπτό παθητικό στρώμα, το οποίο εμποδίζει τη δημιουργία ηλεκτροχημικών κελιών και κατά συνέπεια το σχηματισμό σκουριάς. Τα πιγμέντα παθητικοποίησης αντιδρούν, επίσης με όξινα ιόντα που έχουν διαπεράσει το στρώμα ή έχουν δημιουργηθεί «επί τόπου» σχηματίζοντας αδιάλυτες ενώσεις, που είναι αβλαβείς και δεν οδηγούν σε διάβρωση. Τα

πιγμέντα μολύβδου και σκόνης ψευδαργύρου είναι αυτά που χρησιμοποιούνται κυρίως για παθητικοποίηση.

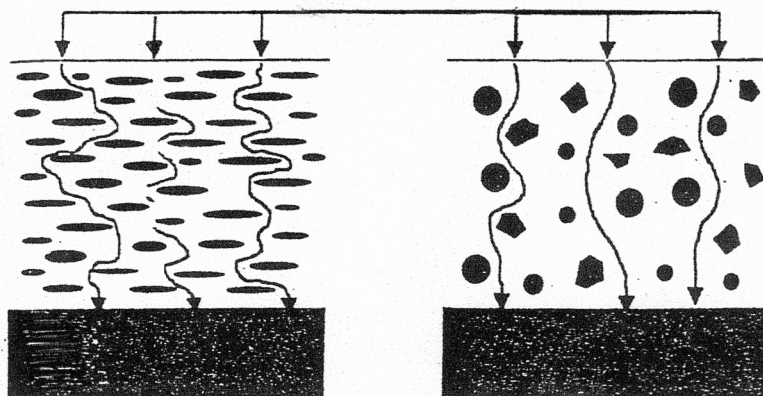
Όλα τα πιγμέντα παθητικοποίησης δρουν με τον ίδιο τρόπο στην επιφάνεια του χάλυβα. Η δρασικότητά τους μπορεί να εξηγηθεί μόνο με το γεγονός ότι είναι ελαφρώς υδατοδιαλυτά και χρειάζονται μία συγκεκριμένη ποσότητα νερού για τη δράση τους. Η μικρή αυτή υδατοδιαλυτότητά τους λειτουργεί ως μία μόνιμα διαθέσιμη δεξαμενή, που παρέχει οξειδωτικά μόρια, τα οποία και σχηματίζουν ένα αδιάλυτο στρώμα στην επιφάνεια του χάλυβα. Τέλος, μπορεί να θεωρηθεί ότι τα πιγμέντα παθητικοποίησης αποτελούν εγγύηση για την καλή πρόσφυση των επιστρωμάτων. Με την παρουσία των πιγμένων αυτών, εμποδίζεται η δημιουργία φλυκταινών λόγω όσμωσης.

- Πιγμέντα με αλκαλική συμπεριφορά: Τα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα της κατηγορίας αυτής αναστέλλουν τη διάβρωση με τους σάπωνες που σχηματίζουν με όξινα προϊόντα αποικοδόμησης ορισμένων φορέων. Ο μηχανισμός προστασίας των πιγμένων αυτών δεν έχει πλήρως διευκρινιστεί, αν και ο κύριος εκπρόσωπος της κατηγορίας αυτής, το μίνιο με λινέλαιο, χρησιμοποιείται πλέον των 100 ετών. Το μίνιο (Pb_3O_4 ή ορθομολυβδικός μολύβδος – Pb_2PbO_4) υδρολυόμενο αντιδρά με τα όξινα προϊόντα της διάσπασης του φορέα και δημιουργεί σάπωνες. Πέραν της εξουδετέρωσης οι σάπωνες ενισχύουν και τις μηχανικές ιδιότητες του υμένα.

Πολλοί ερευνητές έχουν συνδέσει την ανασταλτική ικανότητα όχι με σάπωνες που προέρχονται από οξέα του φορέα, αλλά από οξέα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής αποικοδόμησης των ελαίων. Η αυτοοξειδωση π.χ. του λινέλαιου παράγει πλήθος μόνο – και διβασικών οξέων. Ορισμένα από αυτά είναι και διαβρωτικά ενώ άλλα δρουν ως αναστολείς. Έχει διαπιστωθεί ότι ο πλέον αντιδιαβρωτικός σάπωνας είναι ο αζελαϊκός.

- Πιγμέντα παρεμπόδισης: Πιγμέντα με πολυστρωματική δομή, όπως μαρμαρυγικό οξείδιο του σιδήρου (οξείδιο του σιδήρου με μίκα), ρινίσματα ή σκόνη ψευδαργύρου και αλουμινίου και μικρομίκα προσφέρουν γενικά καλύτερη αντίσταση ενάντια στη διάχυση της υγρασίας διαμέσου του στρώματος του χρώματος (Σχήμα 2.2.), παρέχοντας χρόνο ζωής στο χρώμα μεγαλύτερο από 25 έτη.

Εξ αιτίας της δομής τους, τα πολυστρωματικά πιγμέντα επιμηκύνουν τη διαδρομή, κατά την οποία το νερό (δηλ. η υγρασία) διαχέεται δια μέσου του στρώματος του χρώματος. Τα ρινίσματα αλουμινίου, ειδικά, έχουν την ικανότητα να ανακλούν την υπεριώδη ακτινοβολία πίσω στην ατμόσφαιρα, σχηματίζοντας ένα ελασματοειδές στρώμα (μία ασπίδα) στην επιφάνεια του χρώματος.



Σχήμα. 2.2: Πολυστρωματικά και μη πολυστρωματικά πιγμέντα και η διάχυση της υγρασίας διαμέσου του στρώματος του χρώματος. Το πιγμέντο (είτε σε μορφή ελάσματος είτε σε μορφή σφαίρας ή πολυγώνου) βρίσκεται εντός του συνδετικού. Στη βάση των δύο σχημάτων βρίσκεται η μεταλλική επιφάνεια. Τα βέλη δείχνουν την πορεία της υγρασίας.

Εξάιρεση είναι τα πιγμέντα σκόνης ψευδαργύρου, τα οποία παρέχουν αποκλειστικά καθοδική προστασία.

Η συνολική προστασία που προσφέρουν οι οργανικές επικαλύψεις αναφέρεται στην §2.5.

2.3.2.1. Κατηγορίες αντιδιαβρωτικών πιγμένων.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται ορισμένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα πιγμένα:

♦ Μίνιο- Ερυθρό μολύβδου-Red Lead Pb_3O_4 .

Το μίνιο έχει τη μεγαλύτερη ιστορία ως αντιδιαβρωτικό πιγμένο. Προσφέρεται σε πολλές κατηγορίες όπως 85%, 95%, 97% σε Pb_3O_4 . Εκτός από ίχνη άλλων στοιχείων το υπόλοιπο είναι οξείδιο του μολύβδου.

Φυσικές ιδιότητες

Απόχρωση	Πορτοκαλί
Ειδικό βάρος	8,9 gr/cm ³ .
Απορρόφηση ελαίου	6-9 gr/100gr.
Μέσος όρος μεγέθους κόκκων	1-3 μ.
Τύπος προστασίας	Ανοδική.

Ενώ έχει τη μεγαλύτερη ιστορία στη χρήση ως αντιδιαβρωτικό πιγμένο, έχει και τη μεγαλύτερη ιστορία συζητήσεων σχετικά με το μηχανισμό της αντιδιαβρωτικής προστασίας που επιτελεί.

Μηχανισμός προστασίας

Ο μηχανισμός δράσης του μινίου είναι πολύπλοκος. Επί πλέον των αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων του, σχηματίζει σάπωνες στο στεγνό φίλμ.

Υδρολυόμενο αντιδρά με τα όξινα προϊόντα της διάσπασης του φορέα και δημιουργεί σάπωνες. Πέραν της εξουδετέρωσης οι σάπωνες ενισχύουν και τις μηχανικές ιδιότητες του υμένα και παρουσία υγρασίας υδρολύονται ελευθερώνοντας οργανικά οξέα και διαλυτές ενώσεις μολύβδου.

Πολλοί επιστήμονες έχουν συνδέσει την ανασταλτική ικανότητα όχι με σάπωνες που προέρχονται από οξέα του φορέα αλλά από οξέα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής αποικοδόμησης των ελαίων. Η αυτοοξείδωση π.χ. του λινελαίου παράγει μόνο/και διβασικά οξέα ορισμένα από αυτά είναι διαβρωτικά, ενώ άλλα δρουν ως αναστολείς. Έχει διαπιστωθεί ότι ο πλέον διαβρωτικός σάπωνας είναι ο αζελαϊκός. Αντιδρά ακόμη και με διαβρωτικούς παράγοντες όπωςθειϊκά και χλωριούχα άλατα που παραμένουν στη χαλύβδινη επιφάνεια και τα μετατρέπει σε ενώσεις ακίνδυνες. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι πιο αποτελεσματικά όταν συνδυάζονται με συνδετικά υλικά που περιέχουν ξηραίνόμενα έλαια ή έχουν τροποποιηθεί από αυτά [Τσαούσογλου Π. 1998].

♦ Χρωμικά πιγμέντα

1. Χρωμικός ψευδάργυρος ή κίτρινο ψευδαργύρου $4ZnO.K_2O.4CrO_3.3H_2O$.
2. Τετραοξυχρωμικός ψευδάργυρος $4Zn(OH)_2-ZnCrO_4$.
3. Χρωμικό στρόντιο $SrCrO_4$.
4. Χρωμικός μόλυβδος $PbCrO_4$.

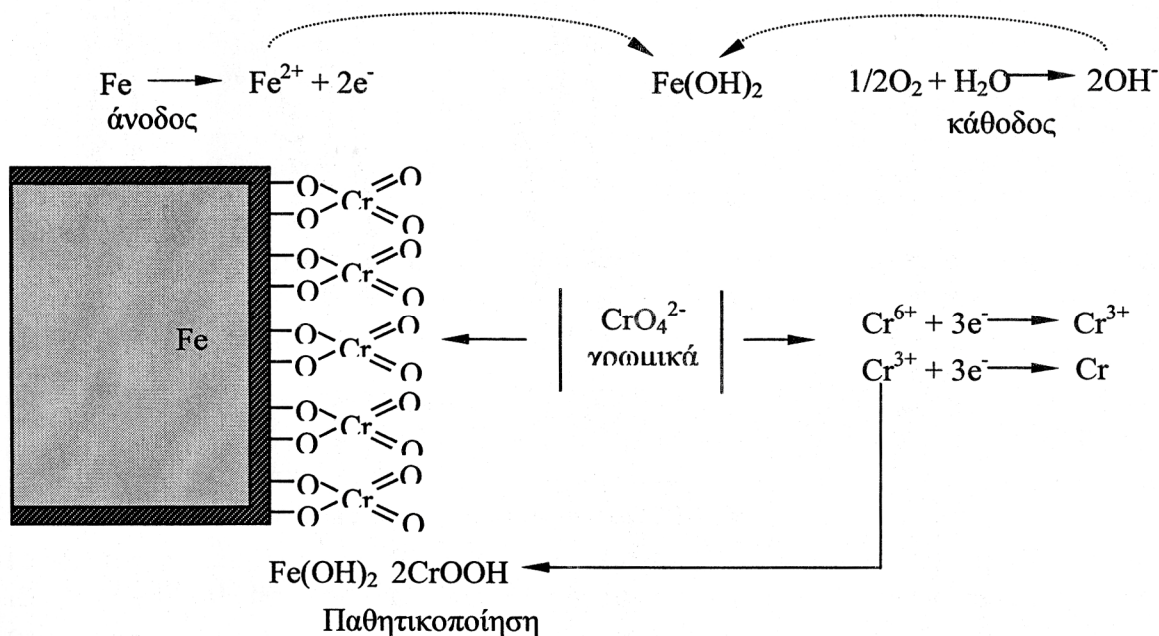
Από τα χρωμικά πιγμέντα μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον έχουν μόνο τα τρία πρώτα [Τσαούσογλου Π. 1998].

Μηχανισμός προστασίας

Ο φορέας των χρωμάτων λόγω της χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς τους δεν επιτρέπει τη διέλευση των ιόντων, όταν όμως διεισδύει η υγρασία στον υμένα του χρώματος το πιγμέντο σχηματίζει ιόντα, με αποτέλεσμα τη μεταφορά αυτών στην επιφάνεια την μεταξύ του χρώματος και του σιδήρου. Τα χρωμικά αντιδιαβρωτικά πιγμέντα έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Αυτά δρουν στις ανοδικές και στις καθοδικές περιοχές με ένα πολύπλοκο μηχανισμό χημικών και ηλεκτροχημικών δράσεων, που τελικά οδηγεί σε παθητικά στρώματα.

Στην καθοδική περιοχή το εξασθενές χρώμιο ανάγεται προς τρισθενές $Cr^{6+} + 3e \rightarrow Cr^{3+}$ με κατανάλωση ηλεκτρονίων, αναστέλλοντας την αναγωγή του O_2 . Τα Cr^{3+} στην ανοδική περιοχή δημιουργούν στρώμα μικτών οξειδικών Cr^{3+} και Fe^{2+} .

Παρακάτω φαίνεται ο μηχανισμός των πιθανών δράσεων των χρωμικών που παθητικοποιούν την επιφάνεια του σιδήρου [Τσαούσογλου Π. 1998].



[Υφαντής Δ.Κ. 2006]

Πιγμέντο

Διαλυτότητα gr CrO₃/l

Κίτρινο ψευδαργύρου	4ZnO.K ₂ O.4CrO ₃ .3H ₂ O	1,1.
Τετραοξυχρωμικός	ZnCrO ₄ .4Zn(OH) ₂	0,02.
Χρωμικό στρόντιο	SrCrO ₄	0,05.
Χρωμικός μόλυβδος	PbCrO ₄	0,00005.

1. Χρωμικός ψευδάργυρος (Zinc potassium cromate)

Ο μοριακός του τύπος είναι 4ZnO.K₂O.4CrO₃.3H₂O και είναι το σπουδαιότερο αντιδιαβρωτικό πιγμέντο από τα χρωμικά. Η παρουσία του Zn(OH)₂ στον χρωμικό ψευδάργυρο και τον τετραοξυχρωμικό ψευδάργυρο έχει θετική επίπτωση σε πολλά ελαιούχα συνδετικά διότι μικρές συγκεντρώσεις σαπώνων του Zn βελτιώνουν την αδιαπερατότητα και τις μηχανικές ιδιότητες του φορέα ενώ συγχρόνως εξουδετερώνει τα όξινα προϊόντα διασπάσεως του συνδετικού μέσου.

Φυσικές ιδιότητες

Απόχρωση.....	κίτρινη.
Ειδικό βάρος	3,5 gr/cm ³ .
Απορρόφηση ελαίου	34 gr/100gr.
Τύπος προστασίας	ανοδική.

Χρήσεις

Κατ'έξοχήν για την παρασκευή αντισκωριακών ασταριών και είναι συμβατό με όλους τους τύπους των πολυμερών. Με την ανάπτυξη φορέων που στεγνώνουν γρήγορα χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή ασταριών αεροσκαφών. Η ΔΕΗ το χρησιμοποιεί στην προδιαγραφή XP-2 η οποία ακολουθεί την αμερικάνικη προδιαγραφή TT-P-645A [Τσαούσογλου Π. 1998].

2. Τετραοξυχρωμικός ψευδάργυρος (Zinc tetroxy chromate - Basic zinc chromate).

Ο μοριακός του τύπος είναι $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCrO}_4$. Η διάλυσή του στο νερό είναι πολύ μικρή 0,02 gr CrO_3 /l αλλά και αυτή η μικρή διαλυτότητα είναι αρκετή για κάποια αντιδιαβρωτική προστασία. Αλλά η κυρίως δράση του είναι η αντίδραση αυτού και του φωσφορικού οξέος, της πολυβυνιλικής βουτυράλης (ρητίνη) και της επιφάνειας του μετάλλου.

Φυσικές ιδιότητες

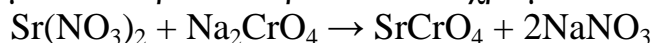
Απόχρωσηκίτρινη.
Ειδικό βάρος.....3,87 – 3,97gr/cm³
Απορρόφηση ελαίου46gr/100gr.
Τύπος προστασίαςανοδική .

Χρήσεις

Λόγω της μικρής του διαλυτότητας στο νερό χρησιμοποιείται στην παραγωγή Wash primer και ναυπηλιακών ασταριών. Η συνήθως χρησιμοποιούμενη προδιαγραφή είναι η MIL-P-75328 (δύο συστατικών) [Τσαούσογλου Π. 1998].

3. Χρωμικό στρόντιο

Ο μοριακός του τύπος είναι SrCrO_4 . Παρασκευάζεται από την ανάμειξη διαλυμάτων νιτρικού στρόντιου και χρωμικού νατρίου



Όταν το SrCrO_4 χρησιμοποιείται σαν αντιδιαβρωτικό πιγμέντο πρέπει η περιεκτικότητά του σε NaNO_3 να είναι μικρότερη από 0,8% για την αποφυγή φλυκταινών.

Το χρωμικό στρόντιο αντιδρά με δύο τρόπους: ο ένας είναι μέσω των χρωμικών ιόντων που διαλύονται περίπου 0,5gr CrO_3 / 1 λίτρο ύδατος. Αφ'εταίρου ένας σημαντικός αριθμός χρωμικών ιόντων δεσμεύουν θεϊκά ιόντα πριν αυτά περάσουν τον υμένα του χρώματος αποκλείοντας να γίνουν φορείς διάβρωσης.

Φυσικές ιδιότητες

Απόχρωση.....κίτρινη.
Ειδικό βάρος.....3,67-3,77 gr/cm³.
Απορρόφηση ελαίου.....33 g /100 gr.
Τύπος προστασίαςανοδική.

Αντοχή στη θερμοκρασία... περίπου 1000°C.

Χρήσεις

Σε ορισμένες χώρες χρησιμοποιείται πολύ στην Παρασκευή αντιδιαβρωτικών ασταριών για την προστασία των αεροσκαφών. Χρησιμοποιείται στο σύστημα βαφής των αεροσκαφών Concorde. Είναι πολύ ακριβότερο από τον χρωμικό Zn και αυτό κάνει τη χρήση του απαγορευτική [Τσαούσογλου Π. 1998].

♦ *Πιγμέντα ψευδαργύρου.*

1. Φωσφορικός ψευδάργυρος (Zinc phosphate).

Έχει τον μοριακό τύπο $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ και είναι ένα από τα νεότερα μη μολυβδούχα, μη χρωμικά αντιδιαβρωτικά πιγμέντα που αναπτύχθηκαν. Η πρώτη εργασία έγινε στην Αγγλία από τον J. B. Harrison και τους συνεργάτες του.

Φυσικές ιδιότητες

- Απόχρωση.....λευκή.
- Ειδικό βάρος3,14 gr/cm³.
- Απορρόφηση ελαίου30 gr/100g.
- Τύπος προστασίας.....ανοδική
- Αντοχή στη θερμοκρασία.....περίπου180°C.

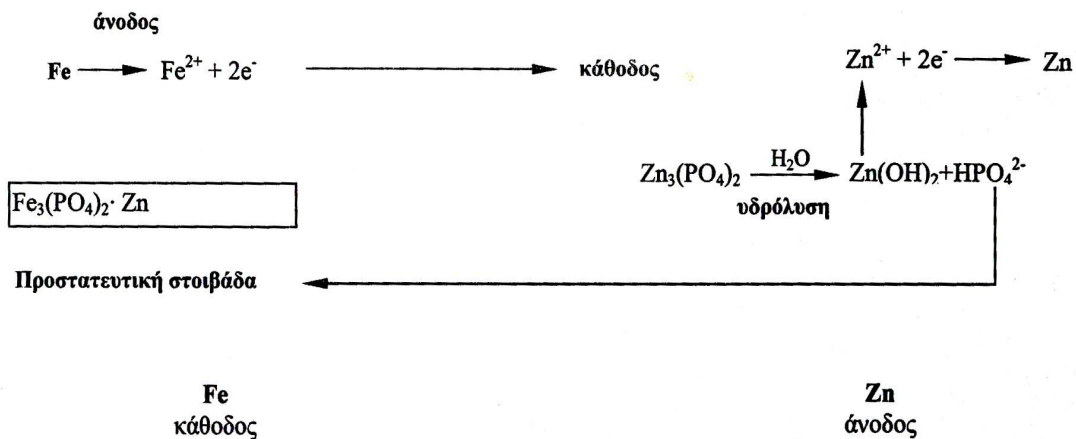
Μηχανισμός δράσης των φωσφορικών

Η αντιδιαβρωτική δράση τους οφείλεται στο σχηματισμό προστατευτικού υμένα στις ανοδικές κυρίως περιοχές όπως το χρωμικό υδρολύεται εξ αιτίας της υγρασίας που διεισδύει στον υμένα του χρώματος.

Η προστατευτική στιβάδα των φωσφορικών αποτελείται κυρίως από βασικό φωσφορικό σίδηρο.

Δεν δρα ηλεκτροχημικά.

Ο υποθετικός μηχανισμός της δράσης του φωσφορικού πιγμέντου στην επιφάνεια του σιδήρου είναι ως εξής:



Χρήσεις

Επειδή ο φωσφορικός Zn δεν είναι τοξικός και η αντιδιαβρωτική δράση του μπορεί να βελτιωθεί περισσότερο προσθέτοντας και άλλα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα ή οργανικά ανασταλτικά διάβρωσης, χρησιμοποιείται για την παραγωγή αντιδιαβρωτικών ασταριών [Τσαούσογλου Π. 1998].

2. Κόνις ψευδαργύρου(Zinc dust).

Περίπου πριν από 150 χρόνια στην Αγγλία ο Dony δημοσίευσε ότι ο μεταλλικός ψευδάργυρος μπορεί θυσιαζόμενος να προστατεύσει τον χάλυβα που είναι εμβαπτισμένος σε θαλασσινό νερό.

Το 1916 η πρόοδος των αντιδιαβρωτικών ασταριών πλούσιων σε Zn είναι ραγδαία.

Τα χωρίζουμε σε δύο κατηγορίες:

1. Με ανόργανο φορέα.
2. Με οργανικό φορέα.

Τα περισσότερα αστάρια είναι δύο συστατικών και μερικά ενός συστατικού.

Φυσικές ιδιότητες

Απόχρωση	γκρί.
Ολικός ψευδάργυρος	97% (ως Zn).
Μεταλλικός ψευδάργυρος	94% (ως Zn).
Οξείδιο του ψευδαργύρου	4-6%.
Ειδικό βάρος.....	7,06 gr/cm ³ .
Τύπος προστασίας	καθοδική.

Μηχανισμός δράσης

Στα οργανικά χρώματα εξαρτάται από την ηλεκτρική επαφή σωματιδίου με σωματίδιο και με την ηλεκτρική επαφή της επιφάνειας του χάλυβα.

Στα ανόργανα χρώματα ο ψευδάργυρος συγκρατείται από αγωγίμο φορέα και δεν είναι τόσο απαραίτητη η επαφή μεταξύ των μορίων του Zn.

Η κόνις Zn δρα ως άνοδος και υφίσταται διάβρωση ενώ προστατεύει τις μεταλλικές επιφάνειες.

Έχει σχετικά καλή αντοχή έναντι καιρικών συνθηκών και περιβάλλοντος, γεγονός ιδιαίτερης σημασίας όταν παρεμβάλλονται μεγάλα χρονικά διαστήματα μεταξύ της εφαρμογής επάλληλων στρώσεων.

Πάντως προ της εφαρμογής των επομένων στρώσεων τα προϊόντα διάβρωσης του Zn πρέπει να απομακρύνονται. Με την προσθήκη ορισμένων συνδετικών υλικών είναι δυνατόν να επιτευχθεί υψηλή θερμική αντοχή [Τσαούσογλου Π. 1998].

3. Οξείδιο του ψευδαργύρου (Zinc oxide)

Έχει τον χημικό τύπο ZnO και είναι γνωστό από την Κλεοπάτρα. Ανακαλύφθηκε το 1520 από τον Παράκελσο. Το 1850 η αμερικάνικη εταιρεία ψευδαργύρου στο New Jersey παράγει οξείδιο ψευδαργύρου από μεταλλικό Zn.

Φυσικές ιδιότητες

Απόχρωση..... λευκή.

Ειδικό βάρος5,6 gr/cm³.

Απορρόφηση ελαίου10-25 gr/100gr.

Μηχανισμοί δράσης

Συνήθως το οξείδιο του ψευδαργύρου δεν θεωρείται αντιδιαβρωτικό πιγμέντο. Για πολλά χρόνια χρησιμοποιείται με χρωμικό ψευδάργυρο και αλκυδική ρητίνη στα αστάρια για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του χρωμικού Zn στον σχηματισμό του υμένος.

Με την παραγωγή των υδατοδιαλυτών (γαλακτώματα) αντιδιαβρωτικών ασταριών, το οξείδιο του Zn έδειξε μερικές εξαιρετικές ιδιότητες προστασίας μετάλλων.

Ο Mayne και ο Van Rooyen αναφερόμενοι στη δράση παθητικοποιήσεως μερικών μεταλλικών σαπώνων και λιπαρών οξέων του λινελαίου περιλαμβάνουν και τον Zn . Ο Evans θεωρεί ότι παρέχει καθοδική προστασία.

Λόγω της αντιδράσεώς του με όξινα υλικά ελαττώνει τις συνθήκες διάβρωσης.

Σχηματίζει επίσης σάπωνες εμποδίζοντας την καταβύθιση των πιγμένων μέσα στο δοχείο με το πέρασμα του χρόνου [Τσαούσογλου Π. 1998]

♦ *Φυλλιδωτά πιγμέντα*

- **Micaceous iron oxide (MIO) Fe₂O₃.**
- **Σκόνη Αλουμινίου Al.**
- **Γραφίτης – Graphite.**
- **Φιλλίδια υάλου** [Τσαούσογλου Π. 1998].

2.3.2.2. Πιγμέντα τελικών στρώσεων

Τα πιγμέντα που προορίζονται για την παραγωγή επιχρισμάτων για ενδιάμεσες και τελικές στρώσεις καθορίζονται ανάλογα με την καταπόνηση στην οποία τα επιχρίσματα υποβάλλονται με τα χρησιμοποιούμενα συνδετικά υλικά και την επιθυμητή απόχρωση. Όλα τα πιγμέντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη χρήση του τελικού

προϊόντος, εφόσον είναι αρκούντως ανθεκτικά, και είναι συμβατά με τα συνδετικά υλικά του χρώματος [Τσαούσογλου Π. 1998].

♦ *Λευκά πιγμέντα.*

1. Διοξείδιο του Τιτανίου TiO_2 (Titanium dioxide).

Υπάρχουν δύο τύποι Rutile και Anatase.

Το κυρίως λευκό πιγμέντο είναι το TiO_2 και μάλιστα το Rutile. Ο τύπος του Anatase (υφίσταται κιμωλίαση υπο την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας) χρησιμοποιείται για υποστρώματα. Το TiO_2 υπερέχει όλων των άλλων λευκών πιγμένων, στην λαμπρότητα του χρώματος, την αδιαφάνεια του (δείκτης διάθλασης 2,5-2,7) και είναι χημικώς αδρανές. Δεν είναι τοξικό και το μέγεθος κόκκων είναι 0.25-0.35 μ.

2. Οξείδιο του Ψευδαργύρου – ZnO (Zinc oxide).

Το ZnO είναι δραστικό βασικό πιγμέντο παραγόμενο από την οξείδωση μεταλλικού Zn . Οι χρησιμοποιούμενες ποσότητες στη βιομηχανία χρωμάτων είναι μικρές και κυρίως για ειδικούς σκοπούς. Μικρές ποσότητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν λόγω των μηκιοκτών ιδιοτήτων του [Τσαούσογλου Π. 1998].

♦ *Μαύρα πιγμέντα.*

Τα μαύρα πιγμέντα που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χρωμάτων όλα σχεδόν περιέχουν άνθρακα.

1. Carbon blacks.

Παρασκευάζονται με την ατελή καύση των υδρογονανθράκων είτε αερίων είτε ελαίων. Είναι τα πιο ισχυρά σε χρωστική ικανότητα, έχουν πολύ μικρό μέγεθος κόκκων και επομένως μεγάλη απορρόφηση ελαίου. Τα μαύρα χρώματα απαιτούν μικρές ποσότητες για να έχουμε αδιαφάνεια και γυαλάδα.

2. Vegetable Lampblack.

Παρασκευάζονται όπως τα Carbon blacks αλλά σε διαφορετικές εγκαταστάσεις και συνθήκες, γιατί διαφέρουν από αυτά. Προτιμώνται για αποχρώσεις και σπάνια για την παραγωγή χρωμάτων.

3. Μαύρο οξείδιο του σιδήρου Fe_3O_4 (Black oxide of iron).

Είναι ένα λεπτόκοκκο μαύρο πιγμέντο το οποίο διασπείρεται εύκολα σε έλαια και βερνίκια. Επειδή έχει καλή απόχρωση, καλή αντοχή στο φως και στις καιρικές συνθήκες είναι πολύ καλό χρωστικό για διάφορους

τύπους χρωμάτων ειδικά μάλιστα για χρώματα ναυτιλίας [Τσαούσογλου Π. 1998]

♦ **Χρωματιστά πιγμέντα.**

1. Κόκκινα πιγμέντα.

Ανόργανα

Φυσικά οξείδια σιδήρου : Fe_2O_3 70-95% Red oxide.
Συνθετικά οξείδια σιδήρου : Fe_2O_3 98% Red oxide.

Οργανικά

Κόκκινα τολουιδίνης : $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2$ Toluidine red.
Λάκα κόκκινη $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_1\text{Na}$ Lake red.

2. Πορτοκαλί πιγμέντα.

Πορτοκαλί μολιβδενίου: $\text{PbMo}_4(+\text{PbSO}_4)(\text{PbC}_2\text{O}_4)$ Molybdate orange.

3. Κίτρινα πιγμέντα.

Ανόργανα

Κίτρινο χρωμίου: $\times\text{PbCrO}_4$ γ PbSO_4 Crome yellow.
Ωχρα : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 99% Yellow iron oxide.

Οργανικά

Κίτρινο Χάνσα $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ Hansa yellow.

4. Μπλέ Πιγμέντα.

Ανόργανα

Ουλτραμαρίνη μπλέ Περιέχουν πυριτικά άλατα.
Σιδηροκυανιούχος σίδηρος $\text{Fe}^{+3}\text{K} [\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$ Milori Blu.

Οργανικά

Μπλέ φθαλοκυανίνη $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_4$ Copper phthalocyanine blu.

5. Πράσινα πιγμέντα.

Ανόργανα

Πράσινα χρωμίου-Chrome Green Αποτελείται από κίτρινο χρωμικό μόλυβδο και μπλέ μιλόρι.
Πράσινο οξείδιο χρωμίου Cr_2O_3 Chrome oxide green.

Οργανικά

Φθαλοκυανίνη πράσινη Copper phthalocyanine green.
[Τσαούσογλου Π. 1998]

2. 3. 3. Πτητικά συστατικά

Στην κατηγορία των πτητικών συστατικών ανήκουν ο διαλύτης και τα αραιωτικά. Αποτελούν σημαντικά συστατικά των χρωμάτων παρόλο που εξατμίζονται αμέσως μετά την εφαρμογή του χρώματος.

Ο διαλύτης χρησιμοποιείται όταν το συνδετικό είναι στερεά ουσία σε συνηθισμένη θερμοκρασία και δεν είναι απαραίτητος όταν το επίστρωμα περιέχει έλαιο χαμηλού ιξώδους. Σκοπός της χρήσης του είναι η μείωση του ιξώδους έτσι ώστε το επίστρωμα να εφαρμόζεται πιο εύκολα σε υγρή κατάσταση, και να ρυθμίζεται η διαδικασία στερεοποίησης του συνδετικού.

Οι κυριότεροι διαλύτες είναι αλειφατικοί ή αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, εστέρες, κετόνες και νερό. Λόγω των περιβαλλοντικών προβλημάτων που δημιουργούν οι οργανικοί διαλύτες, γίνεται προσπάθεια περιορισμού τους και αντικατάστασή τους με νερό με το οποίο αποφεύγονται προβλήματα ρύπανσης από την εξάτμιση του διαλύτη. Πρέπει όμως να σημειωθεί, ότι το νερό έχει δύο μειονεκτήματα: είναι διαβρωτικό και ισχυρά πολικό.

Συνήθως στο διαλύτη προστίθενται αραιωτικά για να ρυθμιστεί η επιφανειακή τάση του διαλύματος και η διεπιφανειακή τάση μετάλλου χρώματος, έτσι ώστε να προκύψουν καλύτερες συνθήκες εξάπλωσης του χρώματος. Τα υλικά αυτά πρέπει να είναι αναμίξιμα τόσο με το διαλύτη όσο και με το συνδετικό μέσο και περισσότερο πτητικά από τον πραγματικό διαλύτη. Είναι επίσης δυνατό τα αραιωτικά να καθορίσουν την ταχύτητα πήξης του χρώματος και κατά συνέπεια τις μηχανικές του ιδιότητες. Τα πιο κοινά αραιωτικά είναι το νέφτι, η κηροζίνη και το νερό.

Γενικά τα πτητικά συστατικά επιδρούν στην πρόσφυση και τη δημιουργία εσωτερικών τάσεων στα χρώματα. Για χρώματα με καλή αντίσταση στο νερό π.χ. χρώματα με βάση εποξειδική ρητίνη, η χρήση υδρολυόμενων συστατικών (π.χ. αλκοολών, γλυκολών) μπορεί να διευκολύνει τη διάχυση του νερού προς την επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της καλής πρόσφυσης των χρωμάτων.

Εξ αιτίας της απαίτησης για μείωση των ποσοστών των πτητικών συστατικών, όπως επιβάλλεται από διεθνείς κανονισμούς, πολλά χρώματα βάσης νερού χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο. Έτσι σήμερα η πλειοψηφία των χρωστικών προϊόντων αποτελείται από συνθετικές ρητίνες διεσπαρμένες σε νερό με μηδενικό ή μικρό ποσοστό πτητικών συστατικών.

2.3.4. Πρόσθετα

Τα πρόσθετα χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν τη σταθερότητα των χρωμάτων στα δοχεία, να αποτρέψουν την ιζηματοποίηση των πιγμένων, να επιταχύνουν την ξήρανση, να εμποδίσουν την ανάπτυξη μυκήτων στο χρώμα, να εξασφαλίσουν και να βελτιώσουν την πρόσφυση και τη συνοχή μετά την εφαρμογή του χρώματος, να σταθεροποιήσουν το ιξώδες και να προβάλλουν εμπόδιο στη δημιουργία κρούστας κατά την αποθήκευση. Δηλαδή είναι βοηθητικές ουσίες οι οποίες προστιθέμενες σε μικρές ποσότητες στα επιστρώματα δίνουν επιθυμητές ιδιότητες. Διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες :

- **Ξηραντικά πρόσθετα.** Αποτελούν την πιο σημαντική κατηγορία προσθέτων. Είναι οργανικά άλατα μετάλλων όπως του κοβαλτίου, του μαγγανίου και του μολύβδου. Χρησιμοποιούνται σε όλα τα ξηραίνόμενα στον αέρα και σε πολλά ξηραίνόμενα στο φούρνο χρώματα.

- **Αντιοξειδωτικά πρόσθετα.** Χρησιμοποιούνται για την αποφυγή σχηματισμού πηγματος στα τοιχώματα των δοχείων και τη μείωση της οξείδωσης της περίσσειας του χρώματος που στραγγίζει από τα αντικείμενα και ανακυκλώνεται.

- **Επιφανειακά ενεργά πρόσθετα.** Διευκολύνουν και διατηρούν τη διασπορά των στερεών κατά την αποθήκευση, καθώς και την ομοιογένεια του μίγματος κατά την ξήρανση του χρώματος.

- **Διαμορφωτές επιστρώματος.** Επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της ροής προκειμένου να χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη μέθοδος επίχρισης (π.χ. πινέλο, εκνέφωση) και μεταβάλουν το ιξώδες του υγρού από το οποίο επηρεάζεται το πάχος της επικάλυψης.

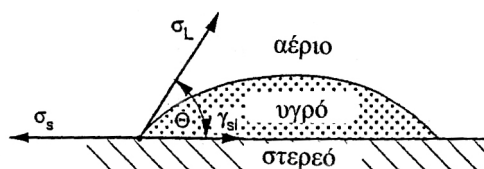
- **Παχυντές και παράγοντες αντικαθίζησης.** Επηρεάζουν τη ροή και ελαττώνουν την προς τα κάτω ροή του χρώματος αμέσως μετά την επικάλυψη αποτρέποντας την ανομοιόμορφη (παχύτερη κάλυψη του κάτω άκρου του αντικειμένου. Γενικά οι ρεολογικές ιδιότητες ενός επιστρώματος είναι μεγάλης σημασίας για την άριστη συμπεριφορά του χρώματος κατά την εφαρμογή αλλά και για τον χρόνο αποθήκευσης του υλικού επίστρωσης. [Κουλουμπή Ν. 1999]

Σε υψηλή τάξη καθαρότητας τα χαρακτηριστικά ροής ενός υλικού επίστρωσης επηρεάζονται πρωτίστως από τα συνδετικά, τους διαλύτες, τα πιγμένα και τα πληρωτικά μέσα. Σ' αυτό το επίπεδο καθαρότητας το ιξώδες για παράδειγμα, σε δεδομένη συγκέντρωση ανέρχεται αυξανόμενου του βάρους του υλικού του επιστρώματος (συνδετικό), καθώς και με την αύξηση του PVC. Η επίδραση του διαλύτη είναι λιγότερο σαφής, εντούτοις το ιξώδες του διαλύτη και η ικανότητά του να δημιουργεί γέφυρες υδρογόνου, παίζει ένα σημαντικό ρόλο [Brock et al.].

Σε χαμηλή κλίμακα καθαρότητας, το ιξώδες επηρεάζεται επίσης από αυτά τα τρία ουσιώδη συστατικά της επικάλυψης και κυρίως από το

συνδετικό. Σε αυτήν την κλίμακα τα ρεολογικά χαρακτηριστικά ρυθμίζονται χρησιμοποιώντας ειδικά ρεολογικά πρόσθετα (θιξοτροπικά μέσα, παχυντές) τα οποία σε υψηλές τάξεις καθαρότητας, έχουν μόνο μία πολύ περιορισμένη επίδραση στο ιξώδες. Ρεολογικά πρόσθετα που αυξάνουν το ιξώδες των υλικών επίστρωσης, λίγο ή πολύ ανομοιόμορφα σε ολόκληρη την κλίμακα τάξης καθαρότητας, ορίζονται συχνά σαν παχυντές.

Η χαμηλή επιφανειακή τάση της επίστρωσης στην οποία έχει προστεθεί ένα μέσο ελέγχου ροής, οδηγεί στην αύξηση της διαβροχής του υποστρώματος, που αποτελεί άλλη μία προϋπόθεση για καλή ροή. Πλήρης διαβροχή συμβαίνει από το άπλωμα μιας σταγόνας υγρού στη επιφάνεια του στερεού. Η καλή ή η κακή διαβροχή εκφράζεται από το μέγεθος της γωνίας επαφής Θ που δημιουργείται από τη σταγόνα και το υπόστρωμα (Σχήμα 2.3) [Brock et al.].



Σχήμα 2.3: Οι δυνάμεις στα όρια φάσεων στερεού/υγρού.

- **Αντιαφριστικά.** Πολλά υλικά επίστρωσης περιέχουν διεπιφανειακώς ενεργά συστατικά, με στόχο να επιτυγχάνονται ειδικά αποτελέσματα. Για παράδειγμα οι γαλακτωματοποιητές χρησιμοποιούνται σε υδατικές επιστρώσεις για να γαλακτωματοποιούν αδιάλυτα στο νερό συνδετικά υλικά ή πρόσθετα, για να βελτιώνουν την ύγρανση των πιγμένων των πληρωτικών μέσων ή του υποστρώματος. Ένα διεπιφανειακά ενεργό συστατικό μειώνει την διεπιφανειακή τάση στα όρια επικάλυψης και αέρα που φυσιολογικά θα εμπόδιζε τη δημιουργία αφρού, γεγονός που θεωρείται επιθυμητή δράση των προσθέτων αυτών. Εισαγωγή αέρα στο υλικό της επικάλυψης, κατά την παρασκευή ή κατά τη συσκευασία ή κατά την εφαρμογή της, δεν απομακρύνεται από αυτήν τελείως ή αρκετά γρήγορα, και σταθεροποιείται σε μορφή αφρού. Αυτό δεν είναι μόνο οπτικά δυσάρεστο στην επιφάνεια της επικάλυψης, αλλά μπορεί επίσης να σημαίνει ότι το υλικό της επίστρωσης δεν είναι καλά γεμάτο, ώστε να προστατεύει καλά το υπόστρωμα.

Σε υγρά με αντιαφριστικά πρόσθετα, επιφανειοδραστικά μόρια συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια υγρής /αέριας φάσης εσωκλείοντας στα επιφανειοδραστικά μόριά τους φυσαλίδες αέρα που ανέρχονται μαζί στην επιφάνεια του υγρού. Φθάνοντας εκεί δημιουργούν ένα στρώμα

επιφανειοδραστικών μορίων σταθερό, που σε υδατικά συστήματα έχει πάχος μερικών μm.

Για να πραγματοποιηθεί μία ανταφριστική δράση πρέπει ένα ανταφριστικό πρόσθετο να μπορεί να εισχωρήσει στο στρώμα του αφρού. Εκεί θα σκορπίσει τη στρώση των επιφανειοδραστικών που σταθεροποιούν το στρώμα, παράγοντας ένα άλλο στρώμα πολύ πιο ελαστικό από πριν, μετά από το οποίο ο αφρός καταρρέει. Αφού το ανταφριστικό πρόσθετο είναι προορισμένο να δράσει μόνο στην επιφάνεια του υγρού μέσου, πρέπει να είναι πρακτικά αδιάλυτο στο μέσο αυτό. Ολική ασυμβατότητα μπορεί να οδηγήσει σε σφάλματα του στρώματος που πρέπει να αποφεύγονται.

Η δράση των ανταφριστικών υγρών μπορεί να αποδώσει καλύτερα με προσθήκη υπέρλεπτων στερεών σωματιδίων που είναι ασύμβατα με το υγρό στο οποίο προστίθενται. Το ανταφριστικό υγρό τότε λειτουργεί ως μέσο μεταφοράς των στερεών σωματιδίων στο στρώμα του αφρού, τα οποία διαρρηγνύουν τις δυνάμεις συνοχής του στρώματος [Brock et al.].

2.3.5. Πληρωτικές ύλες (Extenters – Fillers).

Οι πληρωτικές ύλες ή γεμιστικά είναι ουσίες σε μορφή σκόνης, οι οποίες είναι πρακτικά αδιάλυτες στον φορέα, συνήθως λευκές ή ελαφριά χρωματισμένες, με δείκτη διαθλάσεως συνήθως μικρότερο του 1,7. Χρησιμοποιούνται κυρίως για να τροποποιήσουν τις φυσικές ιδιότητες του χρώματος, όπως βαθμό γυαλάδας, ιδιότητες εφαρμογής, έλεγχο στο καθάρισμα, βελτίωση πρόσφυσης, ευκολία τριψίματος με γυαλόχαρτο, μηχανική ενίσχυση του υμένου, και όχι μόνο για να κάνουν πιο φτηνό το χρώμα. Όλα προσθέτουν στον υμένα πάχος και στερεά.

♦ *Θειικά.*

Βαρυτίνη ή συνθετική μορφή blanc fix. $BaSO_4$

Η καλή χημική και αντιδιαβρωτική της αντοχή μας επιτρέπει να την χρησιμοποιούμε σε συνταγές υψηλών απαιτήσεων και αντοχών. Λόγω της αντοχής τους στην τριβή χρησιμοποιούνται σε χρώματα διαγραμμίσεως. Είναι βαρύ πληρωτικό υλικό με ειδικό βάρος 4,5 και με μικρή απορρόφηση ελαίου 8-10.

Το blanc fix είναι εκ καταβυθίσεως βαρυτίνη λεπτότερη και με μεγαλύτερη απορρόφηση ελαίου.

♦ *Ανθρακικά.*

Ανθρακικό ασβέστιο $CaCO_3$ φυσικό και συνθετικό [Karakas F. et al. 2012]. Calcium carbonate (στόκος) με ειδικό βάρος 2,5.

Δολομίτης $CaCO_3.MgCO_3$ Calcium magnesium carbonate.

Τα ανθρακικά είναι τα πιο φθηνά πληρωτικά υλικά, με γενικά καλές ιδιότητες, αλλά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε χρώματα που πρέπει να αντέχουν σε οξέα ή σε πολύ δύσκολα περιβάλλοντα.

♦ **Πυριτικές ενώσεις – Silicates.**

Πυριτικό SiO_2 Silica

Διοξείδιο του πυριτίου με ειδικό βάρος 2,65 και απορρόφηση ελαίου 25-30.

Ταλκ $\text{Mg}_3\text{H}_3(\text{SiO}_3)_4$ Talc [Abdel-Gaber A.M. et al. 2010].

Πυριτικό μαγνήσιο με ειδικό βάρος 2,7 και απορρόφηση ελαίου 30-50. Βοηθά στη διασπορά και την μη καταβύθιση των πιγμένων σε αστάρια και υποστρώματα. [Sharma N. et al. 2013]

Καολίνη $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ China clay.

Ένυδρο πυριτικό άλας αλουμινίου με ειδικό βάρος 2,58 και απορρόφηση ελαίου 30-60. Χρησιμοποιείται για ματαριστικό και θιξοτροπικό λόγω της μεγάλης απορρόφησης ελαίου [Nivin A. 2013].

Μίκα $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Mica.

Ένυδρο κάλιο-αλουμίνιο-πυριτικό άλας με ειδικό βάρος 2,82 και απορρόφηση ελαίου 50-80. Αποτελείται από λεπτά φυλλιδωτά σωματίδια τα οποία μέσα στο χρώμα παίρνουν παράλληλες θέσεις σκεπάζοντας το ένα το άλλο. Αυτή η ιδιότητα βοηθά στα σφραγίσματα των πόρων της επιφάνειας και την παρεμπόδιση της υγρασίας να περάσει τον υμένα του χρώματος ή του ασταριού.

Συνθετικό οξείδιο πυριτίου- Άμμος - Γή διατόμων.

Το συνδετικό οξείδιο του πυριτίου είναι λεπτόκκοκο και διαφανές μέσα στον φορέα. Η άμμος είναι χρήσιμη για χρώματα αντοχής στην τριβή (καταστρώματα πλοίων – χρώματα πατωμάτων). Η γή διατόμων και τα συνδετικά οξείδια του πυριτίου χρησιμοποιούνται για να ελαττώσουμε τη γυαλάδα των τελικών στρώσεων (ματ χρώματα). Η γή διατόμων είναι τα απολιθώματα μικροσκοπικών οργανισμών [Τσαούσογλου Π. 1998].

2.4. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Η στερεοποίηση του πολυμερούς πραγματοποιείται με τη μεγέθυνση της μοριακής μάζας του συνδετικού, που είναι συνέπεια του σχηματισμού πολυμερικού δικτύου κατά τη διάρκεια ή μετά την εξάτμιση του διαλύτη. Η διαδικασία της στερεοποίησης, που μπορεί να επιταχυνθεί με προσθήκη μικρών ποσοτήτων καταλυτών όπως σαπούνια μολύβδου, μαγγανίου ή κοβαλτίου, πραγματοποιείται με τρεις μηχανισμούς : φυσική ξήρανση, χημική γήρανση και συσσωμάτωση

♦ **Φυσική Ξήρανση**

Στη φυσική ξήρανση το συνδετικό μέσο βρίσκεται ήδη στην τελική μακρομοριακή κατάσταση διαλυμένο στον κατάλληλο διαλύτη.

Η φυσική ξήρανση πραγματοποιείται με εξάτμιση των διαλυτών και παραμονή των στερεών. Η ανθεκτικότητα τέτοιων επιστρωμάτων είναι χαμηλή λόγω της αντιστρεπτότητας της διεργασίας στερεοποίησης, γι' αυτό και χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με έναν από τους παρακάτω μηχανισμούς [Τσαούσογλου Π. 1998].

♦ Χημική Ξήρανση

Οξειδωτική ξήρανση

Η σκλήρυνση του υμένα επιτυγχάνεται με πρόσληψη O_2 και σε ορισμένες περιπτώσεις με τη συμμετοχή καταλυτών (στεγνωτικά).

Σκλήρυνση μέσω χημικής αντίδρασης δύο ή περισσότερων συστατικών.

Εδώ η σκλήρυνση επιτυγχάνεται με χημική αντίδραση μεταξύ δύο ή περισσότερων συστατικών. Τα αντιδρώντα δίνουν αντιδράσεις πολυμερισμού (προσθήκης, συμπύκνωσης) με τελικό αποτέλεσμα πλέγματα πολυμερών στο χώρο.

Σκλήρυνση μέσω χημικών αντιδράσεων σε υψηλές θερμοκρασίες.

Σ' αυτή την περίπτωση (χρώματα φούρνου) η σκλήρυνση επιτυγχάνεται με τη βοήθεια θερμικής ενέργειας. Πρόκειται πάλι για αντιδράσεις πολυμερισμού. Οι θερμοκρασίες έψησης κυμαίνονται μεταξύ 80-120 και 200°C.

Υπάρχουν βέβαια και άλλοι τρόποι σκλήρυνσης π.χ. μέσω ακτινοβολιών.

Ορισμένα στοιχεία που αφορούν συγκεκριμένες ομάδες χρωμάτων αναφέρονται στη συνέχεια.

Οι αλκυδικές ρητίνες σε συνδυασμό με φυσικά ξηρά έλαια (λινέλαιο ή αφυδατωμένο καστορέλαιο) είναι σαπωνοποιήσιμα συνδετικά. Χαρακτηρίζονται από σχετικά μικρούς χρόνους ξήρανσης, αλλά για να αποκτήσουν επαρκή επιφανειακή σκληρότητα, σε βιομηχανικές εφαρμογές απαιτείται συχνά επιταχυνόμενη ξήρανση στους 50-75 °C. Η ξήρανση και σκλήρυνση των θερμοπλαστικών συνδετικών χρωμάτων βασίζεται στην πτητικότητα των αρωματικών και διαλυτών τους. Η συγκράτηση του διαλύτη μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο. Περιβαλλοντικοί κανονισμοί περιορίζουν ολοένα τη χρήση χρωμάτων με υψηλό ποσοστό (25% και πάνω) πτητικών συστατικών (volatile organic compounds = VOC), δηλαδή διαλυτικών και αρωματικών.

Για τους παραπάνω λόγους, η χρήση χρωμάτων σε διασπορά με μηδενικό (ή πολύ μικρό) ποσοστό πτητικών οργανικών συστατικών έχει έλθει στο προσκήνιο τόσο στα βιομηχανικά όσο και στα οικιακά χρώματα. Τα χρώματα διασποράς βασίζονται κυρίως σε αλκυδικές ρητίνες, συμπολυμερή στυρενίου- ακρυλικών ρητινών και συμπολυμερή ακρυλικών και βινυλικών ρητινών. Τα υδατικά χρώματα διασποράς ξηραίνονται γρήγορα και δεν έχουν την οσμή του διαλύτη, έχουν υψηλή

αντίσταση στη γήρανση και φθορά υπό κανονικές συνθήκες, συνήθως δεν κιτρινίζουν και δεν χάνουν τη στιλπνότητά τους. Παρ'όλα αυτά, παρουσιάζουν και μειονεκτήματα όπως τα ακόλουθα: στερούνται υψηλής στεγανότητας απέναντι στην υγρασία και ειδικά στην αρχική περίοδο ξήρανσης, έχουν φτωχότερη ροή από τα στρώματα με διαλύτες, είναι θερμικά ευαίσθητα, εμφανίζουν μικρό ποσοστό σε στερεά, κάνοντας επιτακτική την εφαρμογή περισσότερων στρωμάτων και έχουν συχνά μηχανικές ιδιότητες κατώτερες από εκείνες των χρωμάτων που περιέχουν διαλύτες και αραιωτικά [Τσαούσογλου Π. 1998].

Μία άλλη σημαντική ιδιότητα που πρέπει να χαρακτηρίζει τα χρώματα και που επηρεάζεται από τη διαδικασία στερεοποίησης του υγρού στρώματος του χρώματος είναι η **σκληρότητα**. Για να επιτευχθεί επιτυχής σκλήρυνση των στρωμάτων των συνδετικών των χρωμάτων, λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός τους σε κλίβανο στους 120-220° C. Όταν τα χρώματα πρόκειται να εφαρμοστούν σε επιφάνειες γαλβανισμένου χάλυβα, η θερμοκρασία του κλιβάνου πρέπει να διατηρηθεί κάτω από 200° C, ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία στρώματος από κράμα ψευδαργύρου - σιδήρου.

Ειδικά όταν το συνδετικό είναι εποξειδική ρητίνη, η σκλήρυνση επιτυγχάνεται με χρήση σκληρυντών. Σκληρυντές είναι συνήθως πολυαμίδια και αμίνες. Τα πολυαμίδια αυξάνουν το χρόνο ζωής των χρωμάτων, βελτιώνουν την ευκαμψία και την αντοχή τους στη φυσική γήρανση (weathering) σε σχέση με τις αμίνες. Οι αμίνες προσφέρουν υψηλότερη σχετικά αντίσταση στα προϊόντα πετρελαίου. Οι κυκλικές αλειφατικές αμίνες παρέχουν καλή ευκαμψία και αντίσταση εκτριβής.

Γενικά τα εποξειδικά συστήματα χρειάζονται μία περίοδο σκλήρυνσης της τάξης των 16 τουλάχιστον ημερών στους 15-20° C, έτσι ώστε να αποκτήσουν άριστη αντίσταση. Οι ιδιότητες των εποξειδικών χρωμάτων βελτιώνονται με την προσθήκη λιθανθρακόπισσας.

2.5. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΜΕΣΩ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

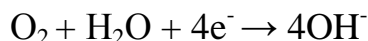
Τα οργανικά επιστρώματα προστατεύουν το μεταλλικό υπόστρωμα από τη διάβρωση με δύο τρόπους:

- α.** Δρώντας σαν φράγματα σε διαβρωτικούς παράγοντες (νερό, οξυγόνο, ιόντα χλωρίου), αυξάνοντας το δρόμο διείσδυσής τους και απομονώνοντας το υπόστρωμα από αυτούς.
- β.** Δρώντας ως φορείς αναστολέων της διάβρωσης. Συνήθως περιλαμβάνουν υδατοδιαλυτικά πιγμέντα, που προκαλούν αναστολή της ανοδικής ή καθοδικής δράσης.

γ. Δρώντας ως θυσιαζόμενα επιστρώματα. Στην περίπτωση αυτή προστατεύουν τα μέταλλα καθοδικά, μετατοπίζοντας το δυναμικό τους πιο αρνητικά από το Ecor. Δρούν σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο παρέχουν καθοδική προστασία μέσω των ενεργών πιγμένων που περιέχουν, π.χ. ψευδάργυρος σε ηλεκτρική επαφή με το χάλυβα. Στο δεύτερο στάδιο κλείνουν με τα προϊόντα του πρώτου σταδίου τους πόρους (επίστρωμα φράγμα).

2.5.1. Προστασία με δράση φράγματος

Για να πραγματοποιηθεί η καθοδική δράση σε περίπτωση διάβρωσης σε μη εκβιασμένο περιβάλλον είναι αναγκαία η παρουσία νερού και οξυγόνου:



Ένα επίστρωμα μπορεί να εμποδίσει τη διάχυση του νερού και του οξυγόνου, παρέχοντας καθοδική αναστολή, μόνο όμως σε περιπτώσεις επιστρωμάτων που δρούν ιδανικά. Στην πραγματικότητα η παρεμπόδιση της διείσδυσης του νερού δεν είναι περιοριστικός παράγοντας στη διάβρωση κάτω από ένα επίστρωμα, αφού έχει βρεθεί ότι το νερό, που το διαπερνά και φθάνει στο υπόστρωμα, είναι 100 φορές περισσότερο από αυτό που χρειάζεται για τη διάβρωση του μετάλλου. Αν και η διάχυση του οξυγόνου μέσα σ' ένα επίστρωμα είναι κατά δύο τάξεις βραδύτερη από τη διάχυση του νερού, η διείσδυση του οξυγόνου δεν είναι μικρότερη από την κατανάλωσή του στη μεταλλική επιφάνεια. Άρα στην πράξη με τα επιστρώματα δεν επιτυγχάνεται προστασία μέσω απομόνωσης του υποστρώματος από το νερό και το οξυγόνο.

Η διαπερατότητα του οξυγόνου και του διοξειδίου του άνθρακα δια μέσου του στρώματος του χρώματος εκφράζεται με τους συντελεστές διάχυσης. Η διαπερατότητα είναι η πιο σημαντική παράμετρος, όσον αφορά στη διαβροχή των οργανικών επιστρωμάτων από τους υδρατμούς. Πολυμερή υψηλής πολικότητας που περιέχουν π.χ. υδροξυλικές και καρβοξυλικές ομάδες, γενικά εμφανίζουν υψηλή αντίσταση στα αέρια, αλλά η αντίστασή τους στο νερό είναι χαμηλή. Αντίθετα τα μη πολικά πολυμερή είναι αδιάλυτα στο νερό, ενώ συνήθως παρουσιάζουν υψηλή διαπερατότητα από τα αέρια.

Οι συντελεστές διαπερατότητας διαφόρων συνδετικών χρωμάτων, όπως έχουν ληφθεί από διάφορες πηγές, δίνονται στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Διαπερατότητα σε υδρατμούς ανά 24 ώρες, ανά m^2 και ανά mm υδραργύρου (ASTM : E-96).

Τύπος συνδετικού	Συντελεστής Διαπερατότητας $h/m^2 \cdot mmHg$
Συνδυασμός εποξειδικής ρητίνης και λιθανθρακόπισσας	0,025-0,05
Χλωριωμένο καουτσούκ	0,07-0,09
Πολυβινυλοχλωρίδιο	0,07-0,11
Συμπολυμερές βινυλικής - αλκυδικής ρητίνης	0,11-0,15
Συνδυασμός εποξειδικής ρητίνης και πολυουρεθάνης	0,08-0,11
Συνδυασμός εποξειδικής ρητίνης και αμίνης	0,26-0,33
Συνδυασμός εποξειδικής ρητίνης και πολυαμιδίου	0,31- 0,37

Από τον παραπάνω πίνακα είναι φανερό ότι οι συνδυασμοί εποξειδικών ρητινών / λιθανθρακόπισσας προσφέρουν υψηλή υδατική αντίσταση με την προϋπόθεση ότι δεν σχηματίζονται διαλυτές ενώσεις του ψευδαργύρου στη διεπιφάνεια του χρώματος - ψευδαργύρου.

Γενικά τα συνδετικά πρέπει να εμφανίζουν χαμηλή διαπερατότητα από υδρατμούς (WVP: water vapour permeability) ταυτόχρονα με υψηλή αντίσταση στο νερό. Τέτοια συνδετικά είναι το χλωριωμένο καουτσούκ, οι εποξειδικοί εστέρες, το πολυβινυλοχλωρίδιο και τα συμπολυμερή του, οι πολυουρεθάνες δύο συστατικών, κ.λ.π. Η ιδιότητα αυτή της χαμηλής διαπερατότητας από υδρατμούς μπορεί να βελτιωθεί με προσθήκη ελασματοειδών πιγμέντων όπως είναι τα ρινίσματα αλουμινίου και η μίκα.

Η διάβρωση μπορεί να ανασταλεί με την παρεμβολή από το επίστρωμα μιας υψηλής ηλεκτρικής αντίστασης, ανάμεσα στο μέταλλο και το περιβάλλον, η οποία αποτρέπει το σχηματισμό πλήρους ηλεκτροχημικού κελιού. Η έλλειψη ηλεκτρικής αγωγιμότητας μειώνει το ρεύμα διάβρωσης. Η ιοντική αγωγιμότητα ενός επιστρώματος μπορεί να είναι χαμηλή, εξαρτώμενη από την παρουσία ιόντων στο εσωτερικό του, από την ύπαρξη πολικών ομάδων και από την παρουσία αλάτων μέσα και έξω απ' αυτό.

Για να πραγματοποιηθεί η δράση φράγματος ενός επιστρώματος είναι αναγκαία η καλή πρόσφυση μεταξύ αυτού και του υποστρώματος, η οποία επιτυγχάνεται με μηχανισμούς χημικής ή μηχανικής πρόσφυσης:

- Η χημική πρόσφυση επιτυγχάνεται με το σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ του επιστρώματος και της μεταλλικής επιφάνειας. Γι' αυτό απαιτείται κατάλληλη κατεργασία της μεταλλικής επιφάνειας πριν απ' την εφαρμογή του επιστρώματος καθώς και συμμετοχή δεσμικών παραγόντων στο σκελετό της πολυμερικής αλυσίδας του επιστρώματος.
- Η μηχανική πρόσφυση επιτυγχάνεται με αμμοβολή ή χρήση γυαλόχαρτων για εκτράχυνση του υποστρώματος.

Για καλύτερη πρόσφυση πρέπει το επίστρωμα να έχει καλές ιδιότητες διαβροχής και μικρό ιξώδες κατά τη διάρκεια της εφαρμογής του. Η απώλεια της πρόσφυσης έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτροχημικού κελιού κάτω από το επίστρωμα, οπότε η διάβρωση εξελίσσεται με την ταχύτητα διάβρωσης του γυμνού μετάλλου [Κουλουμπή Ν. 1999].

2. 5 .2. Προστασία μέσω παροχής αναστολέων.

Η δράση των επιστρωμάτων ως φράγμα για τη διάβρωση δεν αρκεί για την επαρκή προστασία του μετάλλου, επειδή λόγω της ανομοιογένειάς τους στις περισσότερες περιπτώσεις υπάρχουν περιοχές με κακή πρόσφυση και μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα, με αποτέλεσμα την εντοπισμένη διάβρωση. Έτσι απαιτείται η δράση αναστολέων (ανοδικών και καθοδικών) που προστίθενται στο οργανικό επίστρωμα με τη μορφή πιγμένων [Κουλουμπή Ν. 1999], [Ruf G. 1972].

2. 5. 3. Προστασία με θυσιαζόμενα επιστρώματα.

Εκτός από τα πιγμένα παθητικοποίησης, αποκλεισμού και ιονοεναλλαγής τα οποία αναφέρθηκαν στην παράγραφο 2.3.2., υπάρχουν και τα θυσιαζόμενα μεταλλικά πιγμένα που προστατεύουν με ανοδική αναστολή. Πρόκειται για μεταλλικές σκόνες που προστίθενται στο επίστρωμα. Πρέπει τόσο το μέταλλο προέλευσής τους να είναι πιο ανοδικό από το μέταλλο του υποστρώματος όσο και τα σωματίδια της σκόνης να διατηρούν ηλεκτρονική επαφή μεταξύ τους και με το υπόστρωμα (παρουσία ηλεκτρολύτη στο εσωτερικό του επιστρώματος).

Ο μηχανισμός δράσης τους είναι παρόμοιος με αυτόν της καθοδικής προστασίας. Οι μεταλλικές σκόνες του επιστρώματος διαβρώνονται και παρέχουν ηλεκτρόνια στο υπόστρωμα με αποτέλεσμα να μειώνεται το δυναμικό του. Τα ηλεκτρόνια που παρέχονται καταναλώνονται στην επιφάνεια του μετάλλου, αντιδρώντας με νερό και οξυγόνο και

παράγονται υδροξυλιόντα. Αυτά αντιδρούν με το μέταλλο και σχηματίζουν υδροξείδια που φράζουν τους πόρους του επιστρώματος. Έτσι η προστασία συνεχίζεται και μετά τη διάβρωση της μεταλλικής σκόνης [Σκουλικίδης Θ. 1976]

2.5.4. Προστασία μέσω αυτοΐασης

Ο κύριος σκοπός μιας επικάλυψης είναι η προστασία του υποστρώματος από τη διάβρωση, λειτουργώντας σαν φράγμα ανάμεσα σε αυτό και το περιβάλλον. Το πρόβλημα έγκειται στο γεγονός ότι και η ίδια η επικάλυψη φθείρεται, αφήνοντας το υπόστρωμα εκτεθειμένο στις διαβρωτικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Όταν η επικάλυψη έχει την ικανότητα αυτοΐασης καθίσταται πιο αποτελεσματική, πιο ανθεκτική στη φθορά και με μειωμένο κόστος συντήρησης, αφού η ανανέωσή της γίνεται σε αραιότερα διαστήματα. Η έρευνα σε αυτόν τον τομέα έχει προχωρήσει αρκετά.

Ως αυτοΐαση στα υλικά ορίζεται η ιδιότητά τους να επιδιορθώνουν αυτόματα και αυτόνομα βλάβες που έχουν υποστεί, δηλαδή χωρίς εξωτερική παρέμβαση, ακόμη και στο εσωτερικό τους όπου τυχόν βλάβες δεν γίνονται αντιληπτές οπτικά.

Σε ένα αυτοϊενόμενο υλικό (πολυμερές) οι παράγοντες ίασης (μονομερή) εγκλωβίζονται μέσα στη μάζα του. Αυτό γίνεται κυρίως με δύο μεθόδους :

1. Ενσωμάτωση σε μικροκάψουλες Ο παράγων ίασης τοποθετείται μέσα σε κάψουλες, οι οποίες τον απομονώνουν από το περιβάλλον. Όταν το υλικό πάθει ζημιά, τα «δοχεία» αυτά σπάνε και απελευθερώνουν το μονομερές στην παθούσα περιοχή, η οποία και πολυμερίζεται «γεμίζοντας» έτσι τη φθορά. Το σχήμα των δοχείων μπορεί να είναι σφαιρικό ή ακανόνιστο και το μέγεθός τους κυμαίνεται από τη νάνο μέχρι την μικρο κλίμακα.

2. Μέσω αγγείων/καναλιών Ο παράγων ίασης εγκλωβίζεται σε «αγγεία» μέσα στο υλικό, τα οποία μπορούν να συνδέονται μεταξύ τους σε μία, δύο ή και τρεις διαστάσεις. Η φθορά προκαλεί τη ροή του μονομερούς μέσα στα κανάλια, οπότε υπάρχει η δυνατότητα να ξαναγεμίσει το δίκτυο

των αγγείων (από κάποια άλλη υγιή περιοχή) ή και με εξωτερική παρέμβαση.

Άλλος τρόπος αυτοΐασης είναι η **δημιουργία σταυροδεσμών (Intrinsic)**, κατά τον οποίο με εξωτερική διέγερση (π.χ. πρόκληση φθοράς) ενεργοποιείται ένας μηχανισμός αυτοΐασης, που εξαρτάται από πολλούς παραγοντες όπως κινητικότητα των αλυσίδων του πολυμερούς, δεσμοί υδρογόνου ιοντικές αλληλεπιδράσεις κ.ά. Επειδή όλες οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε αυτήν την περίπτωση είναι

αντιστρεπτές, υπάρχει η δυνατότητα πολλών επιδιορθώσεων στην ίδια περιοχή.

Αυτοϊαινόμενα υλικά αναμένεται να χρησιμοποιηθούν σε όλους τους τομείς της βιομηχανίας στο εγγύς μέλλον, ενώ η εφαρμογή τους πραγματοποιείται ήδη στην αυτοκινητοβιομηχανία, την αεροδιαστημική τον κατασκευαστικό κλάδο, αλλά και στην ιατρική προς βελτίωση των υλικών που χρησιμοποιούνται στα εμφυτεύματα.

Γίνονται πολυάριθμες έρευνες στον τομέα αυτόν με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης διαδικασίας παραγωγής αυτοϊαινόμενων υλικών που να εξασφαλίζει την καλύτερη δυνατή ποιότητα του τελικού προϊόντος με το ελάχιστο κόστος παραγωγικής διαδικασίας [Βλάχου Ν. κ.ά. 2013].

2.6. ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΑ ΠΙΓΜΕΝΤΑ

Πιγμέντα που βασίζονται στο εξασθενές χρώμιο έχουν με επιτυχία χρησιμοποιηθεί επί μακρόν σαν πιγμέντα αναστολής της διάβρωσης σε οργανικές επικαλύψεις. Εν τούτοις επειδή τα πιγμέντα αυτά είναι τοξικά και καρκινογόνα, τείνουν να αντικατασταθούν με μη τοξικά [Almeida E. 2000] [Kalendová A. 2000].

Σύσταση και τρόπος δράσης

Γενικά τα πιγμέντα αναστολής της διάβρωσης ελέγχουν τη διάβρωση επεμβαίνοντας στην εξέλιξη της. Αυτό γίνεται με απελευθέρωση κάποιου είδους ευδιάλυτης ένωσης που δημιουργεί ένα μη αγωγίμο στρώμα στην επιφάνεια του μετάλλου. Με αυτόν τον τρόπο προλαμβάνεται η κατανάλωση ηλεκτρονίων που παράγονται με ανοδική δράση, ή διαφορετικά, απομονώνουν την επιφάνεια από το περιβάλλον [Attwood S.C.J. 1992]. Σύμφωνα με τον [Sincro J. 2001] όλα τα πιγμέντα αναστολής διάβρωσης του εμπορίου ανήκουν σε οικογένειες των ανόργανων αλάτων με γενικό τύπο $A_m^{n+}B_n^{m-}$ ή βασικών αλάτων με γενικό τύπο $A_m^{n+}B_{n-z}^{m-}OH_z^{-1}$ όπου n και m = 2 ή 3, το A^{n+} είναι Zn^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Al^{+3} , Ba^{+2} , Mg^{+2} και το B^{m-} είναι CrO_4^{-2} , PO_4^{-3} , MoO_4^{-2} , BO_2 , $(SiO_3^{-2})_n$ με $n > 1$, NCN^{-2} ή διάφοροι συνδυασμοί αυτών. Τα καθοδικά συστατικά (A^{n+}) γενικά, δεν δρουν ανασταλτικά, αλλά καθορίζουν σπουδαίες φυσικές ιδιότητες, όπως διαλυτότητα, pH, τοξικότητα κλπ. Ο Zn^{+2} αποτελεί μία εξαίρεση έχοντας κάποια καθοδική ανασταλτική δράση [Jones D.A. 1992].

Η CrO_4^{-2} είναι μία ρίζα που δρά σαν ανοδικός παθητικοποιητής και λειτουργεί με μηχανισμό αρκετά ανεξάρτητο των περιβαλλοντικών παραμέτρων (O_2 , pH κλπ.) [Ruf G. 1972], [Κουλουμπή Ν. κ.ά. 2002], [Τσαούσογλου Π. 2001]. Σε αντίθεση, όλα τα άλλα είδη ανιονικών αναστολέων είναι ανενεργές ρίζες και λειτουργούν σύμφωνα με

μηχανισμούς που εξαρτώνται από περιβαλλοντικούς παραμέτρους. Κατά συνέπεια είναι λιγότερο ενεργές από τις χρωμικές [Sinco J. 2001].

Εναλλακτικές λύσεις

Μία δυνατή εναλλακτική λύση έναντι των χρωμικών πιγμέντων είναι τα φωσφορικά που είναι και μη τοξικά. Καθώς όμως μέχρι στιγμής δεν μπορούν να αντικαταστήσουν από κάθε άποψη τα παραδοσιακά αντιδιαβρωτικά πιγμέντα, γίνονται προσπάθειες να βελτιωθεί αφ' ενός μεν η ικανότητά τους, συνδυάζοντας διάφορα φωσφορικά ή προσθέτοντας άλλα συστατικά όπως οξειδίο του ψευδαργύρου ή βορικό ψευδάργυρο και αφ' ετέρου η δραστηρότητά τους, ακόμα και με μείωση του μεγέθους των κόκκων τους. Για παράδειγμα οι ιδιότητες των επικαλύψεων, όπου είναι ενσωματωμένο πιγμέντο φωσφορικού αλουμινίου, βελτιώνονται σημαντικά αν αυτό αποκτήσει νάνο-διαστάσεις [Kowalczyk K. et al. 2012], [Kowalczyk K. et al. 2013].

Μερικά από τα πιο σπουδαία μέλη αυτής της ομάδας είναι ο φωσφορικός ψευδάργυρος ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2-4 H_2O$), το φωσφορικό χρώμιο ($CrPO_4 \cdot 3H_2O$), το τρισφωσφορικό αργίλιο, τα φωσφορικά άλατα αργιλίου - μαγνησίου, τα φωσφορικά άλατα βαρίου και τα φωσφορικά άλατα αργιλίου - ψευδαργύρου [Brock et al.], [Krieg S. 1996]. Ο φωσφορικός ψευδάργυρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί με όλα τα είδη των συνδετικών και όταν προστίθεται σε ρητίνες παρουσιάζει επιτάχυνση της ξήρανσης και συνάφεια με το μεταλλικό υπόστρωμα [Hernandez L.S. et al. 1998].

Η προστατευτική δράση του φωσφορικού ψευδαργύρου προέρχεται τόσο από τη φωσφάτωση του μεταλλικού υποστρώματος, όσο και από τη δημιουργία σύνθετων μιγμάτων με τα συνδετικά συστατικά [Chromy L. et al. 1990]. Ορισμένοι ερευνητές ισχυρίζονται ότι η αντιδιαβρωτική δράση οφείλεται σε ένα προστατευτικό στρώμα σύμπλοκου $Fe(PO_4)_2 \cdot Zn$, που δημιουργείται από υδρόλυση, όταν η υγρασία διαπερνά το στρώμα της επικάλυψης [Ruf G. 1972]. Κατά άλλους [Koleske JV. 1995], ο φωσφορικός ψευδάργυρος αναστέλλει τη διάβρωση με τρεις τρόπους: μέσω χορήγησης φωσφορικών ιόντων, δημιουργώντας προστατευτικό ανοδικό στρώμα και δημιουργώντας αντιδιαβρωτικά έκδοχα με την παρουσία κάποιων ελαιορητινικών φορέων. Εντούτοις οι πιο πρόσφατες μελέτες υποστηρίζουν την παρουσία ενός οξυϋδρικού στρώματος στην επιφάνεια του χάλυβα. Ο προστατευτικός μηχανισμός θα μπορούσε επίσης να υποκαθιστά την πόλωση της καθοδικής περιοχής, που προκαλείται από προώθηση σπανίων ευδιάλυτων αλάτων στο μεταλλικό υπόστρωμα.

Η χαμηλή διαλυτότητα και μία ακανόνιστη κρυσταλλικότητα του πιγμέντου του φωσφορικού ψευδαργύρου, δεν βοηθούν την ανάπτυξη ενός αποτελεσματικού αντιδιαβρωτικού υμένα. Για την αντιμετώπιση αυτής της δυσκολίας έχει προταθεί τόσο ο συνδυασμός φωσφορικού

ψευδαργύρου με άλλα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα (συμπεριλαμβανομένων και των χρωμικών), όσο και η αντικατάστασή του με τροποποιημένο φωσφορικό ψευδάργυρο [Del Amo B. et al. 1998].

Έρευνες [Zubielewicz M. et al. 2004] απέδειξαν ότι οι προστατευτικές ιδιότητες των επικαλύψεων ύδατος με ενσωματωμένα πιγμέντα, εξαρτώνται ουσιαστικά από τη χημική δομή των συνδετικών, τον μηχανισμό σχηματισμού στρώματος, τους σταυροδεσμούς, το πορώδες καθώς και τη θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης Tg. Αυτές είναι οι παράμετροι που καθορίζουν τις ιδιότητες φραγμού των επικαλύψεων. Η παρουσία πιγμένων στις επικαλύψεις, μέχρι μία δεδομένη συγκέντρωση όγκου, που εκφράζεται από την τιμή λ , βελτιώνει τη δομή των επικαλύψεων, αν και αποτελεσματική προστασία από τη διάβρωση μπορούν να εγγυηθούν μόνο τα πιγμέντα που συμπεριφέρονται με ηλεκτροχημικό μηχανισμό, όπως για παράδειγμα ο φερριτικός ψευδάργυρος και το φωσφορικό άλας ασβεστίου-ψευδαργύρου, ανάμεσα στα μη τοξικά πιγμέντα.

Η δυνατότητα προστασίας των φωσφορικών πιγμένων απεδείχθη ότι εξαρτάται εκτός των άλλων και από τον τρόπο παρασκευής τους [Alibakhshi E. et al. 2013].

Στην πραγματικότητα οι προστατευτικές επικαλύψεις συχνά αναμένεται να αντέχουν για 10 χρόνια. Επιταχυνόμενες δοκιμές επιχειρούν να προβλέψουν το προσδόκιμο ζωής μιας προστατευτικής επικάλυψης, μικραίνοντας σημαντικά τον απαραίτητο χρόνο αστοχίας μιας επικάλυψης και εκτιμώντας τα αίτια της αστοχίας. Αν και οι επιταχυνόμενες δοκιμές διάβρωσης είναι οι πλέον συνηθισμένες μέθοδοι εκτίμησης που χρησιμοποιούνται σε πιγμέντα αναστολής και γενικότερα σε προστατευτικές επικαλύψεις, τα αποτελέσματα μπορεί να είναι ανεπαρκή σε σχέση με τις δοκιμές σε πραγματικές συνθήκες [Koleske JV. 1995].

Ο φωσφορικός ψευδάργυρος έχει ένα αξιόπιστο σημειωμένο ρεκόρ αποτελεσματικής απόδοσης σε δοκιμές σε πραγματικές συνθήκες, αλλά η απόδοσή του εκτιμάται ως πολύ χαμηλότερη σε δοκιμές αλατονέφωσης και άλλες επιταχυνόμενες δοκιμές. Έχουν γίνει προσπάθειες για την εξήγηση της χαμηλής απόδοσης που αποδίδεται στο γεγονός ότι το αλατόνερο και η υψηλή υγρασία συχνά ελαττώνουν την απόδοση του πιγμένου. Μία άλλη εξήγηση μπορεί να είναι η βραδεία δημιουργία της προστατευτικής του επικάλυψης, με αποτέλεσμα την επίθεση στο μέταλλο πριν την ολοκλήρωση της επικάλυψης αυτής [Bettan B. 1986]. Σε αντίθεση με αυτά, συναντώνται μελέτες, σύμφωνα με τις οποίες η εκτίμηση της χρήσης διαφόρων τύπων φωσφορικών πιγμένων, αν και βασίζεται σε επιταχυνόμενες μεθόδους, θεωρείται απολύτως έγκυρη [Del Amo B. et al. 1998], [Bittner A. 1989], [Κουλουμπή Ν. κ.ά. 2002].

Σύμφωνα με την εργασία [Kalendová A.. 2003] πιο αποτελεσματικά αντιδιαβρωτικά πιγμέντα είναι τα φωσφορικά πιγμέντα, που περιέχουν ψευδάργυρο ή ένα συνδυασμό ψευδαργύρου με αργίλιο σαν κατιόν.

Αποτελέσματα ηλεκτροχημικών μετρήσεων στην εργασία [Hernandez L.S. et al. 1999] έδειξαν ότι ο φωσφορικός ψευδάργυρος, με μείωση του μεγέθους των κόκκων του σε επίπεδο μm (micronised), έχει καλύτερα αποτελέσματα από άλλα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται από οπτικές παρατηρήσεις, μετά από 576 ώρες βύθισης. Η προστασία που επιτυγχάνεται μέσω φωσφορικού ψευδαργύρου συνίσταται στη δημιουργία συστατικών που φράσσουν τους πόρους της επικάλυψης, σε αντίθεση με άλλα πιγμέντα που δρούν μέσω παρεμπόδισης.

Όπως αναφέρεται στην εργασία [Shao Y. et al. 2009] ο φωσφορικός ψευδάργυρος επίσης παρουσιάζει ανασταλτικό αποτέλεσμα στη διαβρωτική συμπεριφορά του χάλυβα με χαραγμένη επικάλυψη, που θα μπορούσε να αποδοθεί στη δημιουργία προστατευτικού στρώματος άλατος φωσφάτωσης, στην εκτεθειμένη περιοχή, που αποτελείται από $\text{Fe}^{+3}\text{O}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$. Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές, η προσθήκη φωσφορικού ψευδαργύρου στην επικάλυψη εποξειδικής ρητίνης, θα μπορούσε να μειώσει το ρυθμό διάβρωσης, καθώς και την πιθανότητα ανάπτυξης διάβρωσης του χάλυβα κάτω από αυτήν.

Αναφέρεται στην ίδια εργασία, ότι ο καθαρός και τροποποιημένος φωσφορικός ψευδάργυρος λειτουργεί ταυτόχρονα σαν πιγμέντο παρεμπόδισης και σαν πιγμέντο ενεργός αναστολέας, καθώς απελευθερώνει ψευδάργυρο, φωσφόρο και μολυβδαινικά ή χρωμικά ιόντα, που δημιουργούνται και επικάθονται στη διεπιφάνεια κατά την εφαρμογή της οργανικής επικάλυψης νερού. Οι ιδιότητες παρεμπόδισης των επικαλύψεων με πιγμέντα δεν αλλάζουν με την επιφανειακή τροποποίηση των πιγμένων.

Όσον αφορά την αναστολή της καθοδικής αποκόλλησης, η χρωμική τροποποίηση του φωσφορικού ψευδαργύρου είναι πιο αποτελεσματική. Τα χρωμικά συγκεντρώνονται στη διεπιφάνεια και επιβραδύνουν την καθοδική αποκόλληση εφόσον αυτά δεν απομακρύνονται συνεχώς από την επικάλυψη, αλλά απορροφώνται από τους πολτούς του πιγμέντου, πριν την εφαρμογή της επικάλυψης [Grundmeier G. et al.2006].

Στην εργασία [Kalendová A. 2002(1)] ο αναστολέας διάβρωσης $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ έχει κριθεί πιο αποτελεσματικός από τον $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Στην ίδια εργασία η αντίδραση αναστολής διάβρωσης του ορθοφωσφορικού ψευδαργύρου έχει σαν αποτέλεσμα, σε αντίδραση με το συνδετικό, να δίνει την αναστολή συμπλόκου. Το κατιόν του

ασβεστίου, σε ένα ουδέτερο μέσον διάβρωσης είναι συγκρίσιμο με το ψευδαργυρικό κατιόν. Κατιόντα λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση αναστολής.

Τα υψηλής διαλυτότητας αντιδιαβρωτικά πιγμέντα έχουν αρνητική επίδραση στον σχηματισμό οσμωτικών φυσαλίδων (blisters) στο φιλμ της επικάλυψης. Τα πιο αποτελεσματικά είδη πιγμένων είναι τα πιγμένα με βάση ορθοφωσφορικά, τροποποιημένα με έναν οργανικό αναστολέα διάβρωσης.

Σε σύγκριση με τα χρωμικά πιγμένα, κατά την εργασία [Bastos A..C. et al. 2006], ο φωσφορικός ψευδάργυρος δεν παρέχει σημαντική αναστολή διάβρωσης στο σίδηρο τις πρώτες ώρες της έκθεσής του σε διάλυμα 0.1M NaCl, παρά μετά από μεγάλους χρόνους έκθεσης, λόγω της αργής κινητικής της εναπόθεσης του φωσφορικού. Η διάβρωση, υπό την παρουσία φωσφορικού, εμφανίζεται σε μια μεγάλη περιοχή, οδηγώντας σε ομοιόμορφη διάβρωση.

Το χρωμικό πιγμένο είναι ικανός αναστολέας διάβρωσης του σιδήρου από τα πρώτα δευτερόλεπτα της εμβάπτισης, αλλά δεν μπορεί να αποτρέψει τη δημιουργία πυρήνων κοιλωμάτων, σε μεταγενέστερο στάδιο. Πιστεύεται ότι ο σχηματισμός του στρώματος χρωμικού συμβαίνει σε δύο στάδια, με διαφορετικούς ρυθμούς. Το πρώτο αποτελείται από στιγμιαίο μπλοκάρισμα της επιφάνειας και μειώνει δραματικά τη διάλυση του μετάλλου, ενώ το δεύτερο αντιστοιχεί στο σχηματισμό ενός μεικτού στρώματος του χρωμικού, με προϊόντα διάβρωσης που διαμορφώνονται στους πυρήνες των κοιλωμάτων στην επιφάνεια. Αυτό δεν αντιστοιχεί σε σημαντική δραστηριότητα, εφόσον συνοδεύεται από μια αύξηση της συνολικής σύνθετης αντίστασης του συστήματος.

Όπως αναφέρει η εργασία [Mahdavian M. et al. 2005], το φαινόμενο παθητικοποίησης του χρωμικού ψευδαργύρου, έχει σαν αποτέλεσμα να βελτιώνει περισσότερο την αντοχή της επικάλυψης, στην οποία περιέχεται, από όσο παρατηρείται για άλλες επικαλύψεις, αλλά τελικά το αποτέλεσμα αυτό μειώνεται λόγω της χαμηλής αντίστασης της επικάλυψης, η οποία επιτρέπει επιθετικά ιόντα να φθάσουν εύκολα στην επιφάνεια.

Έχει συζητηθεί ο μηχανισμός αναστολής των ZP (zinc-phosphate) και η βελτιστοποιημένη του συγκέντρωση σε εποξειδική επικάλυψη. Τα κύρια συμπεράσματα μπορούν να συνοψιστούν ως εξής: Οι καμπύλες πόλωσης του ήπιου χάλυβα σε διάλυμα του πιγμένου επιβεβαιώνουν ότι το διάλυμα ZP έχει ένα προφανές αποτέλεσμα αναστολής. Οι δοκιμές ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (EIS) και οι δοκιμές βύθισης δείχνουν ότι ο ZP μπορεί να βελτιώσει την δυνατότητα προστασίας των εποξειδικών επικαλύψεων και η καλύτερη κατ' όγκον συγκέντρωση είναι 30% σε εποξειδική

επίστρωση. Οι εποξειδικές επικαλύψεις που έχουν ενσωματωμένο ZP δύνανται να ασκούν σε κάποιο βαθμό, μια λειτουργία αυτοϊασης. Ο μηχανισμός αναστολής του ZP σε εποξειδική επίστρωση αποδίδεται στη συντονισμένη δράση της θωράκισης και των λειτουργιών της φωσφάτωσης του ZP [Hao Y. et al. 2013].

Στην εργασία [Bathencourt M. et al. 2003] μελετήθηκαν οι ιδιότητες αναστολέα διάβρωσης για έξι εμπορικά πιγμέντα, ενάντια στη διάβρωση του ανθρακούχου χάλυβα εμβαπτισμένου σε διαλύματα NaCl. Εκείνα που ελέγχθηκαν ήταν ο φωσφορικός ψευδάργυρος, ο χρωμικός ψευδάργυρος, ο διβασικός φωσφορικός μόλυβδος, το φωσφορικό άλας ψευδαργύρου - αλουμινίου, τα φωσφορικά άλατα σιδήρου και ψευδαργύρου και ο φωσφορομολυβδαινικός ψευδάργυρος. Τα τελευταία τρία από αυτά είναι γνωστά ως "δεύτερης γενιάς" πιγμέντα με βάση το φωσφορικό ψευδάργυρο. Προκειμένου να αξιολογηθεί η συμπεριφορά τους, ως προς το φαινόμενο παρεμπόδισης, παρασκευάστηκαν διαλύματα ουδέτερα, βασικά και όξινα αυτών των πιγμένων σε NaCl 3,5% κ.β.. Στη συνέχεια, τα διαλύματα που ελήφθησαν χρησιμοποιήθηκαν σαν διαβρωτικά μέσα των δοκιμίων του ανθρακούχου χάλυβα.

Η ανάλυση ICP-AES των διαλυμάτων έδειξε ότι η διαλυτότητα των πιγμένων αυξάνει αντιστρόφως ανάλογα με το pH. Έτσι, όλα τα πιγμένα που μελετήθηκαν έχουν την υψηλότερη διαλυτότητα σε όξινα εκχυλίσματα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα σε ουδέτερα μέσα, διάλυμα χρωμικού ψευδαργύρου δείχνει την υψηλότερη ισχύ αναστολής, η οποία αποδίδεται στην παρουσία στο διάλυμα των χρωμικών ιόντων, τα οποία προκαλούν την αντίδραση οξείδωσης $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ σε ανοδικές περιοχές. Κατά συνέπεια, ένα προστατευτικό στρώμα, ενσωματούμενων Cr^{3+} και Fe^{3+} , αναπτύσσεται σε αυτές τις ζώνες επί της μεταλλικής επιφάνειας.

Όταν αλκαλικά διαλύματα χρησιμοποιούνται σαν διαβρωτικά μέσα, ο χρωμικός ψευδάργυρος δείχνει το υψηλότερο ποσοστό αναστολής. Ωστόσο, το επίπεδο της αναστολής σε βασικές συνθήκες είναι χαμηλότερο από ότι είναι στις ουδέτερες συνθήκες.

Οι υπόλοιπες χρωστικές που μελετήθηκαν εμφανίζουν χαμηλά ποσοστά αναστολής, τόσο σε ουδέτερες, όσο και σε βασικές συνθήκες. Αυτά τα αποτελέσματα έχουν σχέση με τη χαμηλή διαλυτότητα των χρωστικών σε αυτή την περιοχή του pH.

Όταν χρησιμοποιείται όξινο μέσο, ο φωσφορικός ψευδάργυρος και τα φωσφορικά πιγμένα δεύτερης γενιάς δείχνουν υψηλότερα ποσοστά αναστολής από τον χρωμικό ψευδάργυρο, ο οποίος πρακτικά παρουσιάζει μια αρνητική ισχύ αναστολής. Αυτό καθώς διαπιστώθηκε οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, σε όξινα μέσα, ο χρωμικός ψευδάργυρος αυξάνει το ρυθμό διάβρωσης του ανθρακούχου χάλυβα.

Συνοψίζοντας, τα ληφθέντα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα δεύτερης

γενιάς πιγμέντα φωσφορικού ψευδαργύρου που μελετήθηκαν είναι πιο αποτελεσματικά σε όξινα μέσα, από το χρωμικό ψευδάργυρο. Επιπλέον, η χρησιμοποίηση είτε φωσφορικού ψευδάργυρου του ίδιου, ή δεύτερης γενιάς πιγμένων με βάση τα φωσφορικά άλατα του ψευδαργύρου, δεν παρουσιάζει τους περιβαλλοντικούς κινδύνους που συνδέονται με τη χρήση επικαλύψεων με βάση τα χρωμικά πιγμένα. Έτσι η χρήση τους μπορεί να συνιστάται στην σύνθεση των ασταριών, που θα πρέπει να εφαρμόζονται στα μέταλλα που εκτίθενται σε όξινα περιβάλλοντα.

Η συγγραφέας της εργασίας [Kalendová A 2003] τονίζει ότι τα πιγμένα που είναι βασισμένα σε συμπυκνωμένα φωσφορικά και πολυφωσφοπυριτικά, παρουσιάζουν αντιδιαβρωτικές ιδιότητες στις επικαλύψεις. Η υψηλότερη απόδοση στην αναστολή διάβρωσης υδατικού διαλύματος επιδεικνύεται από πολυφωσφοπυριτικό στρόντιο - αλουμινίο. Το πολυφωσφορικό στρόντιο - αλουμινίο παρουσιάζει μια υψηλή τιμή της αγωγιμότητας του στο υδατικό εκχύλισμα, που φτάνει τα 600 mS / cm. Η πλειοψηφία των άλλων αντιδιαβρωτικών πιγμένων παρουσιάζουν μια τιμή αγωγιμότητας κάτω από 100 mS / cm. Η εφαρμογή των επικαλύψεων και η εκτέλεση των δοκιμών διάβρωσης δείχνει ότι αντιδιαβρωτικά, το πιο αποτελεσματικό πιγμένο αντιπροσωπεύεται από πολυφωσφορικό άλας ψευδαργύρου-αλουμινίου. Τα πολυφωσφορικά είναι ανώτερα των πολυφωσφοπυριτικών, όταν είναι παρόντα στις επικαλύψεις.

Υψηλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες στις επικαλύψεις τείνουν επίσης να επιτευχθούν, από ένα παραπλήσιο πιγμένο φωσφοπυριτικού ψευδαργύρου. Ο φωσφοπυριτικός ψευδάργυρος θεωρείται ότι προέρχεται από ορθοφωσφορικό ψευδάργυρο τροποποιημένο με πυριτικό - όχι συμπυκνωμένο φωσφορικό.

Τα πολυφωσφορικά είναι ανώτερα των πολυφωσφοπυριτικών, όταν είναι παρόντα στις επικαλύψεις, ενώ τα συμπυκνωμένα φωσφορικά και φωσφοπυριτικά, όταν βρίσκονται στις επικαλύψεις με απλά φωσφορικά και τροποποιημένα φωσφοπυριτικά, δεν δείχνουν ανώτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες.

Στην εργασία [Naderi R. et al. 2009(1)] το ZAPP (πολυφωσφορικό άλας ψευδαργύρου-αλουμινίου) σε σύγκριση με το πιγμένο ZP, προσέφερε μία ανώτερη αναστολή διάβρωσης σε γυμνά μεταλλικά δοκίμια εκτεθημένα σε αντίστοιχα διαλύματα σύμφωνα με δεδομένα EIS και μεθόδου ηλεκτροχημικού θορύβου (ENM). Στη συμπεριφορά αυτή συμβάλει κυρίως η καταβύθιση ενός προστατευτικού στρώματος επί της επιφάνειας του χάλυβα. Ηλεκτροχημικές δοκιμές έδειξαν τη μεγάλη επίδραση του τροποποιημένου φωσφορικού ψευδαργύρου στις προστατευτικές ιδιότητες της εποξειδικής ρητίνης. Σε άλλη τους εργασία, οι ίδιοι ερευνητές [Naderi R. et al. 2009(2)], μέσω των δεδομένων της μεθόδου του ηλεκτροχημικού θορύβου (ECN), απεκάλυψαν την

ανωτερότητα του ZAPP σε σύγκριση με τον ZP, την οποία υπεστήριξαν και μέσω των δεδομένων διαλυτότητας που ελήφθησαν από ICP-OCP που δείχνουν ότι στην περίπτωση του ZAPP αποδεσμεύονται περισσότερα είδη αναστολής. Από τα δεδομένα EIS, αλλά και γενικότερα, υπεύθυνος για το φαινόμενο αυτό αποδεικνύεται ο σχηματισμός ενός προστατευτικού στρώματος με την παρουσία του ZAPP, που περιορίζει την πρόσβαση των επιθετικών ειδών στην επιφάνεια του χάλυβα. Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS), έδειξε ότι το στρώμα αυτό αποτελείται από φωσφορικό / υδροξείδιο ψευδάργυρο και φωσφορικό σίδηρο.

Σε μεταγενέστερη εργασία τους, οι ίδιοι ερευνητές [Naderi R. et al. 2010(2)] έδειξαν ότι το ZAPP ενισχύει σε μεγάλο βαθμό την αντοχή των δεσμών πρόσφυσης των εποξειδικών επικαλύψεων που το περιέχουν, καθώς και την αντίστασή τους στη καθοδική αποκόλληση. Μεταξύ των υπό έρευνα επικαλύψεων, εκείνες που δεν περιέχουν πιγμέντο, έδειξαν κατώτερες επιδόσεις, όσον αφορά την συνάφεια με το υπόστρωμα. Η ενσωμάτωση είτε του ZP είτε του ZAPP μειώνει την ευαισθησία της εποξικής / πολυαμιδικής επικάλυψης στην καθοδική αποκόλληση, με ανώτερη απόδοση αυτή του ZAPP. Υπεύθυνοι της συμπεριφοράς αυτής του ZAPP δεν είναι μόνον η καθίζηση στρώματος στην χαλύβδινη επιφάνεια που υποστηρίχθηκε από το SEM, αλλά και το ελεγχόμενο pH κάτω από την επικάλυψη.

Ο θετικός ρόλος του πιγμέντου ZAP (φωσφορικό άλας ψευδάργυρου-αλουμινίου) στη μείωση της εξέλιξης της καθοδικής αποκόλλησης κατά την εργασία [Hernández M.A. et al. 2004] έχει αποδειχθεί, τόσο για έποξυ, όσο και για ακρυλικά συστήματα επικάλυψης. Επικάλυψη με πιγμέντο ZAP φαρμόστηκε σε *in situ* παρατήρηση της εξέλιξης της δημιουργίας φλυκταινών, με βάση τη SAM τεχνική. Αυτή η τεχνική οδήγησε στη διαπίστωση της πορείας του σχηματισμού των φλυκταινών, προσδιορίζοντας τις ταχύτητες του σχηματισμού τους και το αποτέλεσμα της δράσης ενός πρόσθετου, στην καθοδική αντίδραση της αποκόλλησης. Από αυτές τις δοκιμές έχει αποδειχθεί η σημασία της ύπαρξης ενός ρυθμιστικού συστήματος στην κλίμακα ουδέτερου pH, για την επιβράδυνση της αποκόλλησης της επικάλυψης. Συνεπώς, οι ιδιότητες ρυθμιστικού διαλύματος pH του πιγμέντου ZAP διαδραματίζουν έναν θεμελιώδη ρόλο στη μείωση της αντιδράσης της αποκόλλησης. Ένα συμπαγές στρώμα αποτελούμενο από φωσφορικό ψευδάργυρο και νατρίο, βρέθηκε αποκλειστικά στην αποκολλημένη περιοχή. Η καταβύθιση αυτού του στρώματος φωσφορικού άλατος επί των καθοδικών σημείων πιστεύεται ότι (i) πολώνει την καθοδική αντίδραση, συμβάλλοντας στη μείωση της εξέλιξης της αντίδρασης αποκόλλησης

και (ii) βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες της διεπιφάνειας επικάλυψης-υποστρώματος.

Έρευνες μέσω EIS (Electrochemical impedance spectroscopy) [Naderi R. et al. 2010 (1)], απέδειξαν ότι η ενσωμάτωση του ιδίου αντιδιαβρωτικού πιγμέντου ZPA (φωσφορικό άλας ψευδαργύρου-αλουμινίου) σε εποξειδική επικάλυψη επιδεικνύει ανώτερη προστατευτική συμπεριφορά, ως προς την ενεργητική απόδοση και την καθοδική αποκόλληση, με το πιγμέντο στο 1 0,6. Ο τύπος του πιγμέντου είχε σημαίνοντα ρόλο στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά της εποξειδικής επικάλυψης, αφού η ίδια μέθοδος, απέδειξε την κατώτερη συμπεριφορά των επικαλύψεων με πιγμέντο ZP (φωσφορικός ψευδάργυρος), κατά τη διάρκεια 175 ημερών βύθισης. Η καθοδική αποκόλληση επηρεάστηκε σημαντικά από τον τύπο του πιγμέντου. Σε σύγκριση με το ZPA, η εισαγωγή ZP μέσα στην εποξειδική επικάλυψη οδήγησε σε μεγαλύτερη ανάπτυξη των αποκολλημένων περιοχών. Στην περίπτωση των τροποποιημένων πιγμένων, η συμπεριφορά συνδέεται τόσο με καταβύθιση ενός προστατευτικού στρώματος, όσο και με το ελεγχόμενο pH κάτω από την επικάλυψη. Παραλλαγές των παραμέτρων αντίστασης και χωρητικότητας εξάγονται από τα δεδομένα EIS που μετά από δοκιμή καθοδικής αποκόλλησης έδειξαν την ανωτερότητα του τροποποιημένου πιγμέντου. Ακόμη και σε φάση διαλύματος, το τροποποιημένο πιγμέντο προσέφερε πιο αποτελεσματική αναστολή της διάβρωσης. Η ανώτερη αυτή συμπεριφορά ερευνήθηκε μέσω της μεθόδου EIS και της μεθόδου ηλεκτροχημικού θορύβου (ENM), που απέδειξαν ότι οφείλεται στην καταβύθιση ενός προστατευτικού στρώματος.

Η συγγραφέας της εργασίας [Kalendová A. 2002] πιστεύει ότι τα πιγμένα τα βασισμένα σε χημικά τροποποιημένα φωσφορικά είναι αποτελεσματικοί αναστολείς της διάβρωσης, όταν ενσωματώνονται μέσα σε επικαλύψεις. Τα αποτελέσματα των ερευνών της έδειξαν, ότι από τα αντιδιαβρωτικά πιγμένα που μελετήθηκαν, τα πιο αποτελεσματικά ήταν ο φωσφομολυβδικός ψευδάργυρος και τα πιγμένα που περιέχουν φωσφοπυριτικά με κατιόντα ψευδαργύρου, ή μόνα ή σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία όπως στρόντιο ή ασβέστιο στα μόριά τους. Η ίδια ερευνήτρια έδειξε ότι σε σύγκριση με τα τροποποιημένα φωσφορικά, ο ορθοφωσφορικός ψευδάργυρος προβάλλει μόνο μέσες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Ο συνδυασμός ψευδαργύρου-αλουμινίου σε ένα ορθοφωσφορικό πιγμέντο δεν βελτιώνει τις αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες. Τα δε φωσφοπυριτικά πιγμένα που δεν περιέχουν ψευδάργυρο (φωσφοπυριτικά πιγμένα βαρίου- ασβεστίου και στροντίου - ασβεστίου) χαρακτηρίστηκαν από αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, κατώτερες των πιγμένων που περιέχουν ορθοφωσφορικό ψευδάργυρο. Το αποτέλεσμα των οργανικών αναστολέων σε τροποποιημένα φωσφορικά πιγμένα δεν

ήσαν πολύ ικανοποιητικά. Η σειρά υπεροχής των αντιδιαβρωτικών πιγμένων, που καθορίζεται από τη δυνατότητά τους να ελαττώνουν τη φθορά της διάβρωσης, μελετήθηκε ότι είναι: ένυδρος βασικός φωσφομολυβδικός ψευδάργυρος > φωσφοπυριτικός ψευδάργυρος > φωσφοπυριτικά ασβέστιο - στρόντιο - ψευδάργυρος > φωσφορικός ψευδάργυρος + οργανικός αναστολέας > φωσφοπυριτικό βάριο - ασβέστιο > ορθοφωσφορικός ψευδάργυρος > φωσφορικός ψευδάργυρος - αλουμίνιο > φωσφοπυριτικό βάριο - ασβέστιο + οργανικός αναστολέας > φωσφοπυριτικό στρόντιο - ασβέστιο.

Για την εργασία [Nivin A.M. 2008] παρασκευάστηκαν νέα πιγμένα με βάση το οξείδιο του ψευδαργύρου, σαν πυρήνα και φωσφορικά ασβεστίου και μαγνησίου μαζί ή χωριστά, σαν κέλυφος. Αυτά τα νέα πιγμένα σε σχέση με τη διάβρωση έδειξαν καλύτερες φυσικο-μηχανικές ιδιότητες, από τις επικαλύψεις χρωμάτων που περιέχουν οξείδιο του ψευδαργύρου και οι ιδιότητές τους μπορούν να συγκριθούν επιτυχώς με τις ιδιότητες των επικαλύψεων που περιέχουν γνήσια φωσφορικά πιγμένα. Τα παρασκευασμένα πιγμένα έχουν το πλεονέκτημα να συνδυάζουν τις ιδιότητες και των δύο βασικών συστατικών τους, πυρήνα και κελύφους, παρουσιάζοντας καλύτερες ιδιότητες από τον πυρήνα τους, που είναι ένα φθινό οξείδιο που δεν έχει σημαντικές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και περιέχεται στα πιγμένα ως 95%, μπορεί δε με επιτυχία να αντικαταστήσει το κέλυφός τους, το οποίο είναι δραστικό πιγμένο με συγκρίσιμες ιδιότητες και χαμηλότερη τιμή, ενώ περιέχεται στα παρασκευασμένα πιγμένα με λιγότερο από 5%, και επιπλέον είναι οικονομικά. Αυτά τα νέα πιγμένα θα αντικαταστήσουν τα ακριβά πιγμένα που υπάρχουν σε διεθνείς αγορές και θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία, τόσο σαν χρώματα βάσης διαλύτη, όσο και σαν χρώματα ύδατος.

Ο φωσφορικός ψευδάργυρος (ZP), ο φωσφομολυβδικός ψευδάργυρος (ZPM) και το φωσφομολυβδικό άλας ψευδαργύρου-ασβεστίου (ZCPM) συγκρίθηκαν στην εργασία [De Lima-Neto P. et al. 2008] με το χρωμικό ψευδάργυρο (ZC). Οι δοκιμές διαπερατότητας έδειξαν ότι η προσθήκη των υπό μελέτη πιγμένων δεν τροποποιούν τις ιδιότητες παρεμπόδισης των ελευθέρων στρωμάτων σε σύγκριση με εκείνα που έχουν ενσωματωμένο πιγμένο ZC. Η θερμική ανάλυση έδειξε ότι η προσθήκη των πιγμένων βελτίωσε τη θερμική σταθερότητα των επικαλύψεων και προτείνουν σαν αιτία μία αλληλεπίδραση ρητίνης / πιγμένου. Το σύνολο των δοκιμασιών εμβάπτισης και αλατονέφωσης έδειξαν ότι οι ιδιότητες φραγμού των επικαλύψεων με πιγμένα τους αναστολείς διάβρωσης, δεν είχαν υποβαθμιστεί τόσο, όσο με πιγμένα ZC και ότι και τα τρία φωσφορικά πιγμένα θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν το ZC ως αντιδιαβρωτικό πιγμένο. Ωστόσο, η καλύτερη απόδοση αναστολέα διάβρωσης, συνολικά στη δοκιμή εμβάπτισης, παρουσιάστηκε από τις

επικαλύψεις με ενσωματωμένα τα πιγμέντα ZPM και ZCPM, ενώ στη δοκιμή αλατονέφωσης η αναστολή διάβρωσης των τριών επικαλύψεων με τα ενσωματωμένα φωσφορικά πιγμέντα ήταν παρόμοια, γεγονός που υποδηλώνει ότι μόνο στη λιγότερο επιθετική δοκιμή είναι δυνατόν να ανιχνευτεί οποιαδήποτε διαφορά μεταξύ των επιστρώσεων με τα μη-τοξικά πιγμέντα.

Σύμφωνα με την εργασία [Deya C. et al. 2010] το φωσφορικό άλας ψευδαργύρου μολύβδου, ο πολυφωσφορικός ψευδάργυρος και το πολυφωσφορικό αλουμίνιο έχουν καλή προστατευτική συμπεριφορά, ανεξαρτήτως του είδους της ρητίνης όπου είναι ενσωματωμένα και μόνο ο πολυφωσφορικός ψευδάργυρος έδειξε καλή αντιδιαβρωτική προστασία, όταν ενσωματώθηκε σε εποξειδική επικάλυψη.

Η πολυανιλίνη (PANI) επίσης, στην εργασία [Sakhri A. et al. 2010] χρησιμοποιείται ως αντιδιαβρωτικό πιγμέντο, σε βαφή χλωριωμένου καουτσούκ, σε χαμηλή περιεκτικότητα 1,5% κ.β. και βρέθηκε να είναι πιο αποτελεσματική από τον φωσφορικό ψευδάργυρο, που χρησιμοποιείται σε μια τρέχουσα βιομηχανική σύνθεση. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η PANI και ο φωσφορικός ψευδάργυρος συμπεριφέρονται διαφορετικά. Οι επικαλύψεις με πιγμέντο PANI απορροφούν συγκριτικά περισσότερο νερό, απ' όπου διαφαίνεται ότι η PANI, σε αντίθεση με φωσφορικό ψευδάργυρο, έχει αρνητική επίδραση στις ιδιότητες παρεμπόδησης. Με άλλα λόγια, οι καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες αναστολής των πιγμένων PANI δεν οφείλονται σε καλύτερες ιδιότητες σε σχέση με το φαινόμενο παρεμπόδησης των πιγμένων με PANI / CR (Chlorinate rubber). Η PANI εισήχθη ως ES (Emeraldine salt), αλλά στις ουδέτερες συνθήκες (αλατονέφωση και 3,5% κ.β. διάλυμα NaCl), η ES σταδιακά μετατρέπεται σε μη αγώγιμη EB (Emeraldine base). Αυτό δεν είναι μία στιγμιαία διαδικασία και κατά συνέπεια, τα πειραματικά αποτελέσματα δεν αποκάλυψαν μια σαφή μετάβαση μεταξύ των δύο προστατευτικών μηχανισμών, όπου ο ένας από αυτούς τους μηχανισμούς σχετίζεται με την αγώγιμη ES και ο άλλος μηχανισμός σχετίζεται με τη μη αγώγιμη EB.

Προτάθηκε εντούτοις, ότι η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα της ES ήταν υπεύθυνη για την ανοδική προστασία σε πρώτη φάση (δηλαδή όταν η ES δεσπόζει πάνω στην EB). Επιπλέον, η αντίδραση $ES \rightarrow EB$ περιορίζει την αύξηση της αλκαλικότητας της διεπιφάνειας πολυμερούς / μετάλλου και κατά συνέπεια, αυξάνει την σταθερότητα σε καθοδική αποκόλληση.

Σε μία δεύτερη φάση (όταν η PANI είναι κυρίως στη μορφή της EB), η μη αγώγιμη EB, εκτός από το να έχει μια ασθενή επίδραση ανοδίωσης, σταθεροποιεί την παθητική κατάσταση του χάλυβα, ρυθμίζοντας το διεπιφανειακό pH περίπου στο 10. Αποδείχθηκε επίσης ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα σε PANI ήταν περίπου 1,5% κ.β., διότι σε υψηλότερη

περιεκτικότητα PANI, μία μεγάλη ποσότητα του ενισχυτικού χλωριδίου απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της υποβάθμισης της ES, που αποπαθητικοποιεί τον χάλυβα και επιτρέπει να συμβεί διάβρωση.

Ο μηχανισμός προστασίας από PANI είναι πολύπλοκος και πειραματικές εργασίες πρέπει να συνεχιστούν προκειμένου να διαπιστωθεί ο προτεινόμενος μηχανισμός.

Πιγμέντα σιλανίου, χωρίς χρωμικά, μπορούν να προσφέρουν αξιόλογη αντιδιαβρωτική προστασία επίσης, όταν ενσωματώνονται σε επικαλύψεις απαιτητικών υποστρωμάτων [Seth A. et al. 2007].

Σύμφωνα με την εργασία [Zubielewicz M. et al. 2005], από την έρευνα μεταξύ τριών παραγόντων, δηλαδή του είδους του συνδετικού υλικού, του πιγμέντου και την προεργασία του υποστρώματος, η τελευταία (η προ-εργασία του υποστρώματος) εξασκεί την κυρίαρχη επίδραση στην προστατευτική αποτελεσματικότητα των οργανικών επικαλύψεων σε συνθήκες διάβρωσης. Η παρουσία του φωσφορικού στρώματος επί της επιφάνειας του χάλυβα μειώνει την ροπή των οργανικών επικαλύψεων σε φλύκταινες και βελτιώνει την πρόσφυση των επικαλύψεων στο υπόστρωμα. Οι πιο ευνοϊκές προστατευτικές ιδιότητες που έχουν παρατηρηθεί, για όλες τις επικαλύψεις που ερευνήθηκαν, αποδίδονται στην κρυσταλλικότητα του φωσφατωμένου χαλύβδινου υποστρώματος.

Η επίδραση των φωσφορικών πιγμένων είναι ευδιάκριτη στην περίπτωση των επιστρώσεων που αποτίθενται σε γυμνό χάλυβα και άμορφο φωσφοριωμένο χάλυβα. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η αυξημένη ποσότητα του πιγμέντου που ενσωματώνεται στην επικάλυψη, βελτιώνει σημαντικά τις αντιδιαβρωτικές της ιδιότητες.

Μεταξύ των διερευνημένων φωσφορικών πιγμένων, καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες εμφανίζονται από τον τροποποιημένο βασικό φωσφορικό ψευδάργυρο, από ό,τι από τον φωσφορικό ψευδάργυρο και στα δύο συνδετικά (αλκυδική ρητίνη και αλκυδική μελαμίνη) σε όλα τα είδη των υποστρωμάτων. Η απόδοση του φωσφορικού ψευδαργύρου σε επικαλύψεις που εφαρμόζονται σε άμορφες και κρυσταλλικές φωσφατωμένες επιφάνειες χάλυβα είναι παρόμοια, ενώ ο τροποποιημένος βασικός φωσφορικός ψευδάργυρος συμπεριφέρεται πολύ καλύτερα, σε επικαλύψεις που εφαρμόστηκαν επί του υποστρώματος, όταν αυτό καλύπτεται με το κρυσταλλικό στρώμα της φωσφάτωσης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί τόσο στην καλή πρόσφυση της οργανικής επικάλυψης, όσο και στον φυσικοχημικό χαρακτήρα, ο οποίος καθορίζεται τόσο από τη δομή του στρώματος της φωσφάτωσης, όσο και από την συνύπαρξη αυτού του πιγμέντου με τα κρυσταλλικά φωσφορικά επί της επιφάνειας του χάλυβα. Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι η κατάλληλη επιλογή του δραστικού πιγμέντου, που ενσωματώνεται στην

επικάλυψη, μπορεί να αυξήσει τις προστατευτικές ιδιότητες του στρώματος μετατροπής του φωσφορικού άλατος.

Κατά τη διάρκεια των δοκιμών διάβρωσης, επικαλύψεις που βασίζονται σε αλκυδικό συνδετικό, εμφανίζουν καλύτερες προστατευτικές ιδιότητες για χάλυβα προεπεξεργασμένο και με τις τρεις μεθόδους, από τις επικαλύψεις με βάση τις αλκυδικές μελαμίνες σαν συνδετικά. Αυτό μπορεί να προκληθεί από την μεγαλύτερη δραστικότητα των φωσφορικών πιγμέντων, που είναι ενσωματωμένα σε συνδετικά με υψηλότερες ιδιότητες μεταφοράς ύδατος. Οι ξηραίνόμενες στον αέρα επικαλύψεις εμφανίζουν την μικρότερη ροπή σε φλύκταινες και την καλύτερη συγκράτηση στην αποκόλληση, ανεξάρτητα από το είδος του πιγμέντου, παρά την υψηλότερη απορρόφηση και διαπερατότητα του νερού και μια μικρότερη αρχική δύναμη πρόσφυσης.

Ανάμεσα σε όλα τα συστήματα έρευνας του συνδετικού / πιγμέντου/ υποστρώματος, οι καλύτερες προστατευτικές ιδιότητες έχουν βρεθεί για το σύστημα: αλκυδικό συνδετικό / τροποποιημένο βασικό φωσφορικό ψευδάργυρο / κρυσταλλική φωσφάτωση χάλυβα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ – ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

4. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ- ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

3.1. ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

3.1.1. Χαρακτηριστικά του μεταλλικού υποστρώματος

Το υπόστρωμα απετέλεσαν τόσο πλακίδια κοινού χάλυβα, όσο και προτυποποιημένα πλακίδια Q - panels lab products.

Οι διαστάσεις των πλακιδίων κοινού χάλυβα ήταν 10cm × 10cm με πάχος 1.2mm - 1.3mm. Η χημική ανάλυση του χάλυβα των πλακιδίων αυτών δίνεται στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Χημική σύσταση του χάλυβα

Χημικό στοιχείο	Fe	C	Mn	P	S	Si
Ποσοστό %	99.69	0.063	0.22	0.009	0.011	0.007

Οι διαστάσεις των Q - panels ήταν 152mm×76mm×0.3mm και είχαν υποστεί βιομηχανική φωσφάτωση και απολίπανση.

3.1.2. Χαρακτηριστικά του υλικού επικάλυψης

a. Χαρακτηριστικά του υλικού επικάλυψης πλακιδίων κοινού χάλυβα.

Μελετήθηκαν επτά συστήματα επικαλύψεων με την ίδια % κ.β. σύσταση (αντιδιαβρωτικό πιγμέντο 10%, αλκυδική ρητίνη 38%, πρόσθετα – ξηραντές 4,7% και διαλύτη 17,3%), αλλά διαφορετικά αντιδιαβρωτικά πιγμέντα . Τα πιγμέντα που μελετήθηκαν είναι τα ακόλουθα:

1. Χρωμικός ψευδάργυρος $[3ZnCrO_4 \cdot K_2CrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O]$
2. Ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος $[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$
3. Ένυδρο μικό φωσφορικό άλας ψευδαργύρου-αλουμινίου $[Zn_3Al(PO_4)_2 \cdot 4-8H_2O]$

4. Βασικός ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος
[2[Zn₃(PO₄)₂·4H₂O].ZnO].
5. Ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος 90% + οξείδιο του ψευδαργύρου 10% [Zn₃(PO₄)₂·4H₂O (90%) + ZnO(10%)].
6. Ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος 90% + Χρωμικός ψευδάργυρος 10% [Zn₃(PO₄)₂·4H₂O (90%) + 3ZnCrO₄·K₂CrO₄·Zn(OH)₂·2H₂O (10%)].
7. Ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος 90% + Αναστολέας διάβρωσης 10% . [Zn₃(PO₄)₂·4H₂O (90%) + Αναστολέας διάβρωσης (10%)].

β. Χαρακτηριστικά του υλικού επικάλυψης πλακιδίων Q-panel

Μελετήθηκαν δώδεκα συστήματα επικαλύψεων όπου το καθένα από τα τέσσερα πρώτα παραπάνω πιγμέντα (βλ. §3.1 για το συμβολισμό τους) βρίσκεται σε αναλογία 6.7% κ.β. (με TiO₂ 13.3%), 10% κ.β. (με TiO₂ 10%) και 14% κ.β. (με TiO₂ 6%).

3.1.2.1. Χαρακτηριστικά πιγμένων

1. Χρωμικός ψευδάργυρος (Zinc and Potassium Chromate)

Ο μοριακός του τύπος είναι ο 3ZnCrO₄·K₂CrO₄·Zn(OH)₂·2H₂O και η κωδική του ονομασία ZC. Είναι μια κίτρινη, πολύ λεπτή πούδρα που περιέχει μη διαλυτά άλατα, τα οποία είναι δυνατό να επηρεάζουν αρνητικά την αντιδιαβρωτική του απόδοση. Ο χρωμικός ψευδάργυρος παθητικοποιεί τις επιφάνειες σχηματίζοντας ένα δεσμευμένο προστατευτικό στρώμα οξειδίου του μετάλλου. Η απόδοσή του ως αντιδιαβρωτικό μέσο είναι υψηλή τόσο στην όξινη όσο και στην αλκαλική περιοχή pH. Η ταυτόχρονη χρησιμοποίηση χρωμικού και φωσφορικού ψευδαργύρου ενισχύει την προστασία κατά της διάβρωσης, ειδικά σε υποστρώματα που έχουν μόλις οξειδωθεί όπου μόνο η χρήση χρωμικού ψευδαργύρου δεν αποδίδει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Ο μηχανισμός δράσης του χρωμικού ψευδαργύρου (βλ. 2.3.2.1) οφείλεται στα χρωμικά ιόντα, τα οποία είναι ανοδικός αναστολέας της διάβρωσης. Συγκεκριμένα δρουν στην ανοδική περιοχή με ένα πολύπλοκο μηχανισμό χημικών και ηλεκτροχημικών δράσεων, που οδηγεί σε παθητικά στρώματα του τύπου Fe(OH)₂·2CrOOH και σε ρόφηση των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου. Συγκεκριμένα, στην ανοδική περιοχή ο σίδηρος οξειδώνεται προς ιόντα σιδήρου, ενώ στην καθοδική περιοχή το εξασθενές χρώμιο ανάγεται προς τρισθενές, αναστέλοντας την αναγωγή του οξυγόνου. Τα τρισθενή ιόντα χρωμίου στην ανοδική περιοχή δημιουργούν στρώμα μικτών οξειδίων τρισθενούς χρωμίου και δισθενούς σιδήρου [Σταυριανίδη Φ. 2004].

Στους πίνακες 3.2 και 3.3 παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του χρωμικού ψευδαργύρου.

Πίνακας 3.2: Φυσικές ιδιότητες χρωμικού ψευδαργύρου (ZC)
[Κουλουμπή Ν. κ.ά. 2002].

Ιδιότητα	Τιμή
Ειδικό βάρος	3,5g/cm ³
Απορρόφηση ελαίου	2,5cm ³ /100g ± 10%
Κατάλοιπο κοσκίνισης	0,01 mesh
Διαλυτότητα στο νερό	0,7-1 (20°C, g/l)
Σημείο τήξης	970° C
pH	6-9

Πίνακας 3.3: Χημική σύσταση % κ.β. του χρωμικού ψευδαργύρου (ZC)
[Σταυριανίδη Φ. 2004]

Συστατικό	Περιεκτικότητα (% κ.β.)
ZnO	ελάχιστη 37
CrO ₃	ελάχιστη 37
K ₂ O	11
SO ₄ ²⁻ διαλυμένο στο νερό	μέγιστη 0,05
Cl ⁻ διαλυμένο στο νερό	μέγιστη 0,05
NO ₃ ⁻ διαλυμένο στο νερό	μέγιστη 0,05

2. Ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος (Zinc Phosphate).

Ο μοριακός τύπος του είναι Zn₃(PO₄)₂·4H₂O και η κωδική του ονομασία είναι ZP. Είναι μη συνεκτική άσπρη πούδρα που περιέχει μη διαλυτά άλατα, τα οποία είναι δυνατό να επηρεάζουν αρνητικά την αντιδιαβρωτική του απόδοση. Οι χαλύβδινες επιφάνειες παθητικοποιούνται από το φωσφορικό ψευδάργυρο μέσω ενός διπλού μηχανισμού: δημιουργία ενός χημικά δεσμευμένου επιφανειακού στρώματος φωσφορικού ψευδαργύρου και σιδήρου και κατακρήμνιση του φωσφορικού ψευδαργύρου και φωσφορικού σιδήρου. Η μέγιστη δραστηριότητά του επιτυγχάνεται για τιμές pH από 3-6.

Η αντιδιαβρωτική δράση του φωσφορικού ψευδαργύρου (βλ. κεφ. 2.3.2.1) οφείλεται στο σχηματισμό προστατευτικού υμένα στις ανοδικές κυρίως περιοχές. Όπως ο χρωμικός ψευδάργυρος έτσι και ο φωσφορικός,

υδρολύεται εξαιτίας της υγρασίας που διεισδύει στον υμένα του επιστρώματος. Η προστατευτική στιβάδα του φωσφορικού φωσφορικού ψευδαργύρου αποτελείται κυρίως από βασικό φωσφορικό σίδηρο $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{Zn}]$, ενώ δεν δρά ηλεκτροχημικά. Η αντιδιαβρωτική του δράση είναι γνωστή και από τις φωσφατώσεις [Σταυριανίδη Φ. 2004].

Στον πίνακα 3.4. παρουσιάζονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του φωσφορικού ψευδαργύρου :

Πίνακας 3.4: Φυσικές και χημικές ιδιότητες φωσφορικού ψευδαργύρου (ZP) [Κουλουμπή Ν. κ.ά 2002].

Ιδιότητα	Τιμή
Ειδικό βάρος	3.3 g/cm ³
Διαλυτότητα (νερό 20°C)	0.03 g/l
pH	6-8
Σημείο τήξης	900°C

3. Ένυδρο μικτό φωσφορικό άλας ψευδαργύρου – αλουμινίου (Zinc Aluminum Phosphate Hydrate).

Ο μοριακός του τύπος είναι $\text{Zn}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_3 \cdot 4-8\text{H}_2\text{O}$ και η κωδική του ονομασία είναι ZAP. Έχει τη μορφή μη συνεκτικής λεπτόκοκκης λευκής σκόνης. Δεν περιέχει διαλυτά άλατα, που μπορεί να έχουν ένα επιζήμιο αποτέλεσμα στην αντιδιαβρωτική του ικανότητα. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητές του, παρουσιάζονται παρακάτω και στον πίνακα 3.5.

Φυσικές ιδιότητες

- Μη υγροσκοπικό.
- Μικρή ικανότητα χρωματισμού, εξαιτίας του μικρού δείκτη διάθλασής του.
- Υψηλή διασπορά.
- Μέτρια απορρόφηση ελαίου (είναι το λιγότερο διαλυτό προϊόν στην κατηγορία των φωσφορικών πιγμένων).
- Μικρή διαλυτότητα στο νερό.
- Εξαιρετική λάμψη.

Χημικές ιδιότητες

- Πολύ μεγάλη σταθερότητα.
- Μη τοξικό.

Πίνακας 3.5: Φυσικές και χημικές ιδιότητες ένυδρου μικτού φωσφορικού άλατος ψευδαργύρου – αλουμινίου .

Ιδιότητα	Τιμή
Ειδικό βάρος	3.3 g/cm ³
Διαλυτότητα (νερό 20°C)	0.03 g/l
pH	6-8
Σημείο τήξης	900°C

Παθητικοποιεί τις μεταλλικές επιφάνειες βάσει ενός διπλού μηχανισμού: με δημιουργία με χημικούς δεσμούς μιας επιφανειακής επίστρωσης φωσφολύτη $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ και με κατακρήμνιση φωσφορικού σιδήρου και φωσφορικού ψευδαργύρου στην επιφάνεια του μετάλλου. [Κουλουμπή Ν. κ.ά. 2002], [Kalendová A. 2002(1)], [Kalendová A. 2002(2)].

4. Βασικός ένυδρος ορθοφωσφορικός ψευδάργυρος (Basic Tetraydrate Zinc Phosphate).

Ο μοριακός του τύπος είναι $2[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O] \cdot ZnO$ και η κωδική του ονομασία είναι BZP. Έχει τη μορφή μη συνεκτικής λεπτόκοκκης λευκής σκόνης. Δεν περιέχει διαλυτά άλατα, που μπορεί να έχουν ένα επιζήμιο αποτέλεσμα στην αντιδιαβρωτική του ικανότητα. Θεωρείται πιο ενεργό από το κλασσικό πιγμέντο φωσφορικού ψευδαργύρου, τουλάχιστον για τα αρχικά στάδια της διάβρωσης και ανάλογα με τον φορέα προτείνεται ως σχεδόν εφάμιλλο με τα πιγμέντα χρωμικού ψευδαργύρου και χρωμικού στροντίου. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του πιγμέντου παρουσιάζονται παρακάτω και στον πίνακα 3.6.

Φυσικές ιδιότητες

- Μη υγροσκοπικό.
- Μικρή ικανότητα χρωματισμού, εξαιτίας του μικρού δείκτη διάθλασής του.
- Υψηλή διασπορά.
- Μικρή απορρόφηση ελαίου.
- Ελάχιστα διαλυτό στο νερό.
- Εξαιρετική λάμψη.
- Σκληρότητα κατά Mohs ίση με 4.

Χημικές ιδιότητες

- Μη τοξικό.

- Πολύ πιο βασικού χαρακτήρα από τα συνηθισμένα πιγμέντα φωσφορικού ψευδαργύρου.
- Η μέγιστή του αντιδαβρωτική δράση παρατηρείται σε περιοχές pH 3-6.
- Εάν τα επικολλημένα τμήματα συγκολληθούν οδηγεί στο σχηματισμό πυροφωσφορικού ψευδαργύρου ($Zn_2P_2O_7$), που είναι πολύ σταθερός και μη πτητικός.

Πίνακας 3.6: Φυσικές και χημικές ιδιότητες του βασικού ένυδρου ορθοφωσφορικού ψευδαργύρου .

Ιδιότητα	Τιμή
Ειδικό βάρος	3.3 g/cm ³
Διαλυτότητα (νερό 20°C)	0.03 g/l
pH	6-8
Σημείο τήξης	900°C

Παθητικοποιεί τις μεταλλικές επιφάνειες βάσει ενός διπλού μηχανισμού: με δημιουργία με χημικούς δεσμούς μιας επιφανειακής επίστρωσης φωσφολύτη $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ και με κατακρήμνιση φωσφορικού σιδήρου και φωσφορικού ψευδαργύρου [Κουλουμπή Ν. κ.ά. 2002], [Kalendová A. 2002(1)], [Kalendová A. 2002(2)].

5. Οξείδιο του ψευδαργύρου.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου που χρησιμοποιήθηκε έχει παρασκευαστεί με οξείδωση ατμών καθαρού ψευδαργύρου, στις ηλεκτροχημικές εγκαταστάσεις του Larvik

Τα φυσικά χαρακτηριστικά του οξειδίου του ψευδαργύρου δίνονται στον πίνακα 3.7.

Πίνακας 3.7: Φυσικά χαρακτηριστικά του οξειδίου του ψευδαργύρου

Μοριακή μορφή	Κρυσταλλική / άμορφη
Ειδική επιφάνεια	Περίπου 4m ² /g
Χρωματική αντοχή	240 μονάδες Reynolds
Απορρόφηση ελαίου	15 - 17%
Απώλεια στη θερμότητα	Max 0.1%
Διαλυτότητα στο νερό	Max 0.1%
Ανάλυση κοσκίνισης	+350 mB.S.
Mesh (45μm)	Ίχνη
Ειδικό βάρος	5.6 - 5.65 g/cm ³

3.1.2.2. Αλκυδική ρητίνη.

Η αλκυδική ρητίνη (ALKYDELL TF396) που χρησιμοποιήθηκε ως συνδετικό μέσο στα οργανικά επιστρώματα είναι τροποποιημένη ρητίνη μικρού μήκους λαδιού. Είναι διαλυμένη σε ξυλόλιο του οποίου η περιεκτικότητα σε στερεά ανέρχεται το 60% κ.β. Οι αλκυδικές ρητίνες είναι προϊόντα συμπύκνωσης πολυυδρικής αλκοόλης με μίγμα λιπαρού οξέος και διβασικού οξέος. Η αλκοόλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή της ρητίνης τύπου ALKYDELL TF396 είναι η πενταερυθριτόλη (TMP), ενώ ως λιπαρό οξύ χρησιμοποιείται το λινελαικό οξύ με μήκος ελαίου μέχρι 38% και ως διβασικό οξύ φθαλικός ανυδρίτης περιεκτικότητας μέχρι 40% κ.β.

Καλοί ανυδρίτες της ρητίνης αυτής είναι:

- αρωματικοί υδρογονάνθρακες
- εστέρες
- κετόνες
- αιθέρες

Οι αλκοόλες και το καθαρό οινόπνευμα είναι κακοί διαλύτες της ρητίνης ALKYDELL TF396 [Κουλουμπή Ν. κ.ά. 2002(1)], [Σταυριανίδη Φ. 2004].

Κύρια τεχνικά χαρακτηριστικά της ρητίνης που χρησιμοποιείται στην προκειμένη περίπτωση δίνονται στον πίνακα 3.8.

Πίνακας 3.8: Τεχνικά χαρακτηριστικά της αλκυδικής ρητίνης τύπου ALKYDELL TF396

Τεχνικά χαρακτηριστικά	Τιμή
Περιεκτικότητα σε στερεά (ISO 3251)	60 ± 1 %
Ιξώδες (διαλύτης ξυλόλιο, 60% στερεά) Κλίμακα Brookfield (ASTM D2196) Κλίμακα Gardner-Holdt (ASTM D803)	2700 – 4700 mPa.s Z ₁ - Z ₂
Ιξώδες (διαλύτης ξυλόλιο 50% στερεά) Κλίμακα Brookfield (ASTM D2196) Κλίμακα Gardner-Holdt (ASTM D803)	400 – 500 mPa.s P ⁺ + R ⁻
Τιμή οξέος (DIN 53402)	μέγιστη 14
Πυκνότητα στους 20° C	μέχρι 1.16 g/cm ³
Σημείο ανάφλεξης (ξυλόλιο, 60% στερεά)	μέχρι 25° C

3.1.2.3. Διοξείδιο του τιτανίου.

Το διοξείδιο του τιτανίου που χρησιμοποιήθηκε είναι του τύπου KRONOS 2310 (πίνακας 3.9). Προσδίδει στιλπνότητα στο επίστρωμα που έχει μεγάλη διάρκεια ζωής καθώς και μείωση της τάσης του επιστρώματος να εμφανίζει αστοχία ξεφλουδίζοντας [Κουλουμπή Ν. κ.ά. 2002(1)], [Σταυριανίδη Φ. 2004].

Πίνακας 3.9: Ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου τύπου KRONOS 2310

Ιδιότητες	Τιμές
Περιεκτικότητα σε TiO ₂	93%κ.β.
Πυκνότητα	4g/cm ³

3.1.2.4. Ξυλόλιο

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 χαρακτηριστικά του ξυλολίου δίνονται στον πίνακα 3.10 [Σταυριανίδη Φ. 2004].

Πίνακας 3.10: Τεχνικά χαρακτηριστικά του ξυλολίου.

Ιδιότητα	Τιμή
Χρώμα	Μέγιστο 20 σε κλίμακα Pt-Co
Ειδικό βάρος	0,865-0,875 g/cm ³
Θερμοκρασία απόσταξης	137-143 °C
Μη αρωματικά συστατικά	Μέγιστο 2% m/m
Οξύτητα	-
Περιεκτικότητα σε θείο	-

3.1.2.5. Ανθρακικό ασβέστιο

Το ανθρακικό ασβέστιο που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των συστημάτων επίστρωσης είναι λεπτή, άμορφη, άσπρη σκόνη υψηλής

καθαρότητας, που διασπείρεται εύκολα και απορροφά μικρή ποσότητα νερού και ελαίου. Το πρόσθετο αυτό ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις σε ένα σύστημα επίστρωσης, επιτρέπει την καλή ξήρανση του επιστρώματος, με την προϋπόθεση ότι διατηρείται η ευστάθειά του.

Το ανθρακικό ασβέστιο χρησιμοποιείται κυρίως σε αλκυδικά επιστρώματα που προορίζονται για εσωτερική και εξωτερική χρήση . Στον πίνακα 3.11 δίνεται η χημική σύσταση % κ.β. του ανθρακικού ασβεστίου και στον πίνακα 3.12 οι φυσικές του ιδιότητες [Σταυριανίδη Φ. 2004].

Πίνακας 3.11: Χημική σύσταση % κ.β. του ανθρακικού ασβεστίου.

Συστατικό	Περιεκτικότητα
CaCO ₃	99,6
SiO ₂	0,009
Al ₂ O ₃	0,07
Fe ₂ O ₃	0,008
MgO	0,17
Na ₂ O	0,1
K ₂ O	0,08
P ₂ O ₅	0,015

Πίνακας 3.12: Φυσικές ιδιότητες του ανθρακικού ασβεστίου.

Ιδιότητα	Τιμή
Μέσο μέγεθος σωματιδίων	4,2μm
Ειδικό βάρος	2,2g/cm ³
Ειδική επιφάνεια	2m ² /g
Απορρόφηση ελαίου	14 g/100g
Πυκνότητα	1,25g/ml
Σκληρότητα Mosh	1,5

3.1.2.6. Αναστολέας διάβρωσης.

Ως αναστολέας διάβρωσης χρησιμοποιήθηκε το Alcorphor 827 της Henkel. Άλας ψευδαργύρου ενός οργανικού νιτρικού συστατικού, το Alcorphor 827 είναι ένας υψηλής απόδοσης αναστολέας διάβρωσης. Συνδυασμός αυτού του προϊόντος με φωσφορικό ψευδάργυρο βελτιώνει την προστατευτική δράση.

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του Alcorphor 827 αναλύονται στο πίνακα 3.13.

Πίνακας 3.13: Τεχνικά χαρακτηριστικά του Alcorphor 827.

Όψη	λευκή σκόνη
Ψευδάργυρος	46-48%
Τιμή απορρόφησης ελαίου	80-85g/100g
Συστατικά που εξατμίζονται σε 110 ⁰ C	<1%
Μέση τιμή μεγέθους κόκκων	3-12μm
Πυκνότητα	130- 150 g/L
Θερμική σταθερότητα	>300 ⁰ C

Το Alcorphor 827 αυξάνει το αντισκωριακό αποτέλεσμα των πιγμένων τα οποία δημιουργούν τα προστατευτικά στρώματα στην ανοδική ζώνη προστιθέμενο σε αναλογία 1-2% υπολογισμένη στο σύνολο του υλικού. Επίσης χάρη στην άκρως χαμηλή διαλυτότητά του στο νερό, το Alcorphor 827 βελτιώνει επίσης τη σταθερότητα των αντισκωριακών επιστρωμάτων που παρασκευάζονται με αυτό. Πέραν από την εξαιρετική του διασπορά, παρουσιάζει επίσης μία σημαντική αντίσταση έναντι της καθίζησης.

3.2. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗΣ

3.2.1. Συστήματα επίστρωσης πλακιδίων κοινού χάλυβα.

Παρουσιάζονται οι πίνακες 3.14-3.20 της αναλυτικής σύστασης των διαφόρων εξετασθέντων συστημάτων επικάλυψης καθώς και ο αντίστοιχος συμβολισμός τους ανάλογα με το πιγμένο πού περιέχουν.

Πίνακας 3.14: Σύσταση συστήματος επικάλυψης με πιγμέντο χρωμικού ψευδαργύρου (κωδική ονομασία ZC2) για πλακίδια κοινού χάλυβα.

Υλικό	Σύσταση (%ο κ.β.)
Χρωμικός ψευδάργυρος $3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100
TiO_2	100
Talk	140
CaCO_3	60
Θιξοτροπική πάστα	40
Ρητίνη TF 396 (60% σε ξυλόλη)	380
Στεγνωτικό (Co)	1
Στεγνωτικό (Pb)	3
Αντιοξειδωτικό	3
Ξυλόλη (διαλύτης)	173

Πίνακας 3.15: Σύσταση συστήματος επικάλυψης με πιγμέντο ένυδρου φωσφορικού ψευδαργύρου (κωδική ονομασία ZP2) για πλακίδια κοινού χάλυβα.

Υλικό	Σύσταση (%ο κ.β.)
Ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100
TiO_2	100
Talk	140
CaCO_3	60
Θιξοτροπική πάστα	40
Ρητίνη TF 396 (60% σε ξυλόλη)	380
Στεγνωτικό (Co)	1
Στεγνωτικό (Pb)	3
Αντιοξειδωτικό	3
Ξυλόλη (διαλύτης)	173

Πίνακας 3.16: Σύσταση συστήματος επικάλυψης με πιγμέντο ένυδρου μικτό φωσφορικό άλας ψευδαργύρου - αλουμινίου (κωδική ονομασία ZAP2) για πλακίδια κοινού χάλυβα.

Υλικό	Σύσταση (%ο κ.β.)
Ένυδρο μικτό φωσφορικό άλας ψευδαργύρου-αλουμινίου $Zn_3Al(PO_4)_2 \cdot 4-8H_2O$	100
TiO ₂	100
Talk	140
CaCO ₃	60
Θιξοτροπική πάστα	40
Ρητίνη TF 396 (60% σε ξυλόλη)	380
Στεγνωτικό (Co)	1
Στεγνωτικό (Pb)	3
Αντιοξειδωτικό	3
Ευλόλη (διαλύτης)	173

Πίνακας 3.17: Σύσταση συστήματος επικάλυψης με πιγμέντο ένυδρου βασικού άλατος φωσφορικού ψευδαργύρου (κωδική ονομασία BZP2) για πλακίδια κοινού χάλυβα.

Υλικό	Σύσταση (%ο κ.β.)
Ένυδρο βασικό άλας φωσφορικού ψευδαργύρου $2[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O] \cdot ZnO$	100
TiO ₂	100
Talk	140
CaCO ₃	60
Θιξοτροπική πάστα	40
Ρητίνη TF 396 (60% σε ξυλόλη)	380
Στεγνωτικό (Co)	1
Στεγνωτικό (Pb)	3
Αντιοξειδωτικό	3
Ευλόλη (διαλύτης)	173

Πίνακας 3.18: Σύσταση συστήματος επικάλυψης με πιγμένο ένυδρου φωσφορικού ψευδαργύρου 90% κ.β. + οξείδιο του ψευδαργύρου 10% κ.β. (κωδική ονομασία ZP2+ZO) για πλακίδια κοινού χάλυβα.

Υλικό	Σύσταση (%ο κ.β.)
Ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος 90% κ.β + Οξείδιο του ψευδαργύρου 10% κ.β.	100
TiO ₂	100
Talk	140
CaCO ₃	60
Θιξοτροπική πάστα	40
Ρητίνη TF 396 (60% σε ξυλόλη)	380
Στεγνωτικό (Co)	1
Στεγνωτικό (Pb)	3
Αντιοξειδωτικό	3
Ξυλόλη (διαλύτης)	173

Πίνακας 3.19: Σύσταση συστήματος επικάλυψης με πιγμένο φωσφορικού ψευδαργύρου 90% + χρωμικού ψευδαργύρου 10% (κωδική ονομασία ZP2+ZC) για πλακίδια κοινού χάλυβα.

Υλικό	Σύσταση (%ο κ.β.)
Ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος 90%κ.β.+Χρωμικός ψευδάργυρος 10%κ.β.	100
TiO ₂	100
Talk	140
CaCO ₃	60
Θιξοτροπική πάστα	40
Ρητίνη TF 396 (60% σε ξυλόλη)	380
Στεγνωτικό (Co)	1
Στεγνωτικό (Pb)	3
Αντιοξειδωτικό	3
Ξυλόλη (διαλύτης)	173

Πίνακας 3.20: Σύσταση συστήματος επικάλυψης με πιγμέντο ένυδρου φωσφορικού ψευδαργύρου 90%κ.β. + αναστολέα διάβρωσης 10% (κωδική ονομασία ZP+CI) για πλακίδια κοινού χάλυβα.

Υλικό	Σύσταση(%κ.β.)
Ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος 90% κ.β.+ Αναστολέας διάβρωσης 10% κ.β.	100
TiO ₂	100
Talk	140
CaCO ₃	60
Θιξοτροπική πάστα	40
Ρητίνη TF 396 (60% σε ξυλόλη)	380
Στεγνωτικό (Co)	1
Στεγνωτικό (Pb)	3
Αντιοξειδωτικό	3
Ξυλόλη (διαλύτης)	173

3.2.2. Συστήματα επίστρωσης σε Q-panels.

Παρουσιάζονται οι πίνακες 3.21-3.24 της αναλυτικής σύστασης των διαφόρων εξετασθέντων συστημάτων επικάλυψης Q-Panels καθώς και ο αντίστοιχος συμβολισμός τους ανάλογα με το είδος και τη συγκέντρωση του πιγμέντου πού περιέχουν.

Πίνακας 3.21: Σύσταση συστημάτων επικάλυψης με πιγμέντο χρωμικού ψευδαργύρου και οι αντίστοιχες κωδικές ονομασίες για Q-Panels.

Κωδικές ονομασίες	ZC1	ZC2	ZC3
Υλικό	Σύσταση %ο κ.β.	Σύσταση %ο κ.β.	Σύσταση %ο κ.β.
Χρωμικός ψευδάργυρος 3ZnCrO ₄ .K ₂ CrO ₄ .Zn(OH) ₂ .2H ₂ O	67	100	140
TiO ₂	133	100	60
Talk	140	140	140
CaCO ₃	60	60	60
Θιξοτροπική πάστα	40	40	40
Ρητίνη TF	380	380	380
Στεγνωτικό (Co)	1	1	1
Στεγνωτικό (Pb)	3	3	3
Αντιοξειδωτικό	3	3	3
Ξυλόλη (Διαλύτης)	173	173	173
Σύνολο	1000	1000	1000

Πίνακας 3.22: Σύσταση συστημάτων επικάλυψης με πιγμέντο φωσφορικού ψευδαργύρου και οι αντίστοιχες κωδικές ονομασίες για Q-Panels.

Κωδικές ονομασίες	ZP1	ZP2	ZP3
Υλικό	Σύσταση %ο κ.β.	Σύσταση %ο κ.β.	Σύσταση %ο κ.β.
Ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	67	100	140
TiO ₂	133	100	60
Talk	140	140	140
CaCO ₃	60	60	60
Θιξοτροπική πάστα	40	40	40
Ρητίνη TF	380	380	380
Στεγνωτικό (Co)	1	1	1
Στεγνωτικό (Pb)	3	3	3
Αντιοξειδωτικό	3	3	3
Ξυλόλη (Διαλύτης)	173	173	173
Σύνολο	1000	1000	1000

Πίνακας 3.23: Σύσταση συστημάτων επικάλυψης με πιγμέντο ένυδρου μικτού φωσφορικού άλατος ψευδαργύρου - αλουμινίου και οι αντίστοιχες κωδικές ονομασίες για Q-Panels.

Κωδικές ονομασίες	ZAP1	ZAP2	ZAP3
Υλικό	Σύσταση %ο κ.β.	Σύσταση %ο κ.β.	Σύσταση %ο κ.β.
Ένυδρο μικτό φωσφορικό άλας ψευδαργύρου-αλουμινίου. $Zn_3Al(PO_4)_2 \cdot 4-8 H_2O$	67	100	140
TiO ₂	133	100	60
Talk	140	140	140
CaCO ₃	60	60	60
Θιξοτροπική πάστα	40	40	40
Ρητίνη TF	380	380	380
Στεγνωτικό (Co)	1	1	1
Στεγνωτικό (Pb)	3	3	3
Αντιοξειδωτικό	3	3	3
Ξυλόλη (Διαλύτης)	173	173	173
Σύνολο	1000	1000	1000

Πίνακας 3.24: Σύσταση συστημάτων επικάλυψης με πιγμένο βασικού ένυδρου φωσφορικού ψευδάργυρου και οι αντίστοιχες κωδικές ονομασίες για Q-Panels.

Κωδικές ονομασίες	BZP1	BZP2	BZP3
Υλικό	Σύσταση %ο κ.β.	Σύσταση %ο κ.β.	Σύσταση %ο κ.β.
Βασικός ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος 2[Zn ₃ Al(PO ₄) ₂ .4 H ₂ O] ZnO	67	100	140
TiO ₂	133	100	60
Talk	140	140	140
CaCO ₃	60	60	60
Θιξοτροπική πάστα	40	40	40
Ρητίνη TF	380	380	380
Στεγνωτικό (Co)	1	1	1
Στεγνωτικό (Pb)	3	3	3
Αντιοξειδωτικό	3	3	3
Ευλόλη (Διαλύτης)	173	173	173
Σύνολο	1000	1000	1000

3.3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ

♦ Πλακίδια κοινού χάλυβα

Το μεταλλικό υπόστρωμα καθαρίστηκε με αλκαλικό διάλυμα σάπωνα, πλύθηκε με νερό, στιλβώθηκε με γυαλόχαρτο (μέχρι 000grit), απολιπάνθηκε για 10 λεπτά σε ξυλόλη εν βρασμό και αποθηκεύθηκε πριν την επικάλυψή του σε ξηραντήρα που περιείχε silica gel για την αποφυγή οποιασδήποτε προσβολής από την υγρασία του περιβάλλοντος. Η μια πλευρά κάθε δοκιμίου καλύφθηκε με ένα από τα προαναφερθέντα συστήματα για πλακίδια κοινού χάλυβα, με τη χρήση φιλμογράφου της εταιρίας SIMEX, τετραπλής δυνατότητας πάχους υγρού υμένα επίστρωσης : 400μm, 300μm, 200μm, 100μm. Το επιθυμητό πάχος ξηρού ήταν 70 μm ± 12%. Τα επικαλυμμένα δοκίμια παρέμειναν μία ημέρα στο περιβάλλον για ξήρανση. Στη συνέχεια παρέμειναν σε φούρνο 40° C επί 48 ώρες και κατόπιν η ελεύθερη πίσω επιφάνειά τους καλύφθηκε με χρώμα (μίνιο), ώστε να προστατευθεί και να μη διαβρωθεί κατά τη διάρκεια της έκθεσης τους στο διαβρωτικό περιβάλλον. Μέχρι τη διεξαγωγή των μετρήσεων αποθηκεύθηκαν σε ξηραντήρα με silica gel για να αποφευχθεί η επαφή τους με την υγρασία.

◆ Q- Panels

Το μεταλλικό υπόστρωμα καθαρίστηκε με ακετόνη και πραγματοποιήθηκε η επίστρωσή τους με τη χρήση φιλμογράφου της εταιρίας SIMEX, τετραπλής δυνατότητας πάχους υγρού υμένα επίστρωσης : 400μm, 300μm, 200μm, 100μm. Το επιθυμητό πάχος ξηρού υμένα επικάλυψης ήταν και εδώ $70\mu\text{m} \pm 12\%$. Στη συνέχεια τα επικαλυμμένα δοκίμια παρέμειναν μία ημέρα στο περιβάλλον για ξήρανση και κατόπιν σε φούρνο στους 40°C επί 48 ώρες. Μέχρι τη διεξαγωγή των μετρήσεων αποθηκεύθηκαν σε ξηραντήρα με silica gel για να αποφευχθεί η επαφή τους με την υγρασία..

3.4. ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Δοκίμια και από τα δύο είδη υποστρωμάτων εκτέθηκαν στα εξής διαβρωτικά περιβάλλοντα:

- Διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Θάλαμος αλατονέφωσης (διάλυμα NaCl 5%κ.β., $T = 32\pm 2^{\circ}\text{C}$).
- Υγρό περιβάλλον.

3.5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

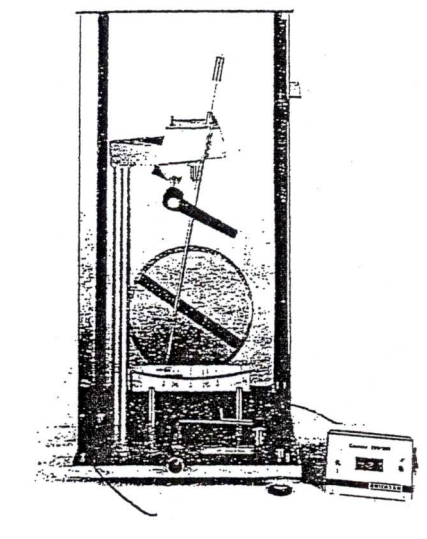
3.5.1. Μέτρηση της ανηγμένης σκληρότητας μέσω της απόσβεσης ταλαντώσεων του εκκρεμούς κατά König.

Ο όρος σκληρότητα στον τομέα αυτό είναι ένας από τους πλέον δύσκολα προσδιοριζόμενους με φυσική ακρίβεια όρους. Χρησιμοποιείται για να καθορίσει τη μηχανική αντίσταση που προβάλλει το επίστρωμα σε έναν διεισδυτή, αλλά στη πράξη ακόμη και αυτός ο ορισμός δεν είναι απόλυτα ικανοποιητικός.

Χαμηλή σκληρότητα , υπό τη γενική της έννοια ισοδυναμεί με γενική και εύκολη απόσβεση των ταλαντώσεων των κινουμένων στελεχών πάνω στην επιφάνεια της επικάλυψης, άρα και υψηλή ευπάθεια της επικάλυψης σε μηχανική φθορά από αιχμηρά αντικείμενα και τελικά ανεπαρκή αντίσταση στην εκτριβή.

Στις μετρήσεις αυτές παίζουν ρόλο το υπόστρωμα και το πάχος του επιστρώματος. Το υπόστρωμα πρέπει να είναι τελείως επίπεδο, οριζόντιο και άκαμπτο (μέταλλο ή γυαλί). Η επιφάνεια της προς εξέταση επικάλυψης πρέπει ομοίως να είναι επίπεδη, οριζόντια και χωρίς ατέλειες, κυματισμούς και εγκλείσματα κάθε είδους και κυρίως πρέπει να έχει επαρκές πάχος (τουλάχιστον 30 μm), άλλως ένα σκληρό υπόστρωμα θα μπορούσε να αυξήσει παραπλανητικά τη μετρούμενη σκληρότητα. Τέλος, τα πάχη των επικαλύψεων δεν πρέπει να διαφέρουν πάνω από $\pm 10\%$.

Η ανηγμένη σκληρότητα των επικαλυμμένων δοκιμίων μετρήθηκε κατά König με το 299/300 Pendulum Damping Tester της Erichsen GMBH & Co. (Σχήμα 3.1). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε προκαθορισμένους χρόνους έκθεσης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β, αμέσως μετά την απομάκρυνσή τους από το διάλυμα αυτό και μετά την παραμονή των δοκιμίων σε ξηραντήρα επί δύο ημέρες.



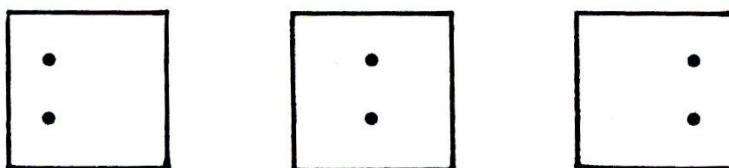
Σχήμα 3.1: Εκκρεμές ταλαντώσεων για τη μέτρηση της ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων κατά König.

Οι χειρισμοί σε ένα εκκρεμές κατά König ακολουθούν το πρότυπο DIN 53157. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, το εκκρεμές ξεκινά τη διαδρομή του από μία θέση, όπου η γωνία εκτροπής ως προς τον κατακόρυφο άξονα του οργάνου είναι ίση με 6° και καταγράφεται ο χρόνος ή ο αριθμός ταλαντώσεων μέχρι η γωνία εκτροπής να πέσει κάτω από τις 3° . Αφού μια ταλάντωση σε συνθήκες που είναι σύμφωνες με αυτές των προτύπων διαρκεί περίπου 1,4 s, είναι δυνατόν να υπολογιστεί ο αριθμός των ταλαντώσεων από τη διαίρεση του μετρούμενου χρόνου των ταλαντώσεων με το 1,4.

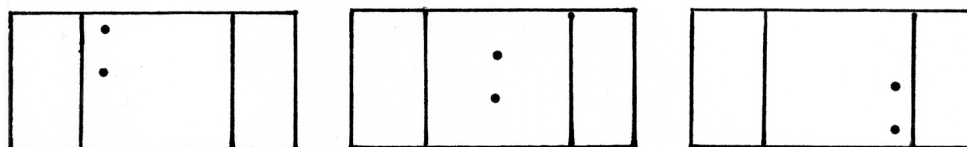
Αρχικά γίνεται ρύθμιση του οργάνου με μέτρηση των ταλαντώσεων πάνω σε λεία επιφάνεια γυαλιού. Το όργανο θεωρείται ότι λειτουργεί σωστά, όταν ο αριθμός των ταλαντώσεων στην επιφάνεια του γυαλιού είναι μεταξύ 176-182 (179 ± 3), από το πλάτος των 6° έως το πλάτος των 3° . Όταν ο αριθμός των ταλαντώσεων αποκλίνει, μεταβάλλεται η θέση της κλίμακας των μοιρών ως προς το φωτοκύτταρο του οργάνου. Η περίοδος ταλάντωσης στη λεία επιφάνεια του γυαλιού είναι ίση προς 1,4s

$\pm 0,2s$ και ο χρόνος απόσβεσης από πλάτος 6° σε πλάτος 3° , στο ίδιο δοκίμιο μπορεί να είναι $250s \pm 10s$.

Οι μετρήσεις έγιναν σε τρεις (3) διαφορετικές περιοχές κάθε δοκιμίου όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2 και 3.3. Μετρήθηκαν δύο (2) επικαλυμμένα δοκίμια ανά είδος επικάλυψης και στη συνέχεια υπολογίστηκε ο μέσος όρος των μέσων όρων των 2 δοκιμίων, ανά κατηγορία επικάλυψης. Ο τελικός μέσος όρος, μετά τη διαίρεσή του με την τιμή που είχε βρεθεί για την πλάκα του γυαλιού, επί 100 αποτελεί τη σχετική % σκληρότητα κατά König που παρουσιάζεται στα αντίστοιχα διαγράμματα.



Σχήμα 3.2: Περιοχές μέτρησης της ανηγμένης σκληρότητας σε ένα δοκίμιο κοινού χάλυβα μέσω της απόσβεσης ταλαντώσεων κατά König.



Σχήμα 3.3: Περιοχές μέτρησης της ανηγμένης σκληρότητας σε ένα δοκίμιο Q-Panel μέσω της απόσβεσης ταλαντώσεων κατά König.

Σε σταθερή θερμοκρασία, ο αριθμός των ταλαντώσεων είναι μικρότερος, όσο μεγαλύτερη είναι η υγρασία που έχει απορροφήσει το επίστρωμα από το διαβρωτικό περιβάλλον (διάλυμα NaCl). Για να ελεγχθεί το φαινόμενο αυτό, έγιναν μετρήσεις αμέσως μετά την έξοδο από το διαβρωτικό περιβάλλον και μετά από την παραμονή των δοκιμίων σε ξηραντήρα επί δύο ημέρες [Brock et al.], [Koleske JV. 1995].

3.5.2. Εκτίμηση της σκληρότητας των επικαλύψεων με τη μέθοδο της χάραξης με μολύβι.

Η σκληρότητα των επικαλύψεων των επικαλυμμένων δοκιμίων σε χάραξη με μολύβι μετρήθηκε σύμφωνα με το ASTM D3363, με το 720N Pencil Scratch Hardness Tester της Sheen Ltd (σχήμα 3.3), πριν την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Κατά τη μέθοδο αυτή, μολύβια με όλο και μεγαλύτερη σκληρότητα σείρονται κατά μήκος του δοκιμίου με σταθερή πίεση 7.5 Newtons και σταθερή γωνία 45° ως προς την επιφάνεια. Η σκληρότητα της επιφάνειας χαρακτηρίζεται με το βαθμό σκληρότητας του μολυβιού που θα αφήσει πρώτο το ίχνος του σ' αυτήν. Η κλίμακα σκληρότητας των μολυβιών αυξάνεται κατά την ακόλουθη σειρά :

6B-B, HB, F, H-9H.
→
αύξουσα σκληρότητα

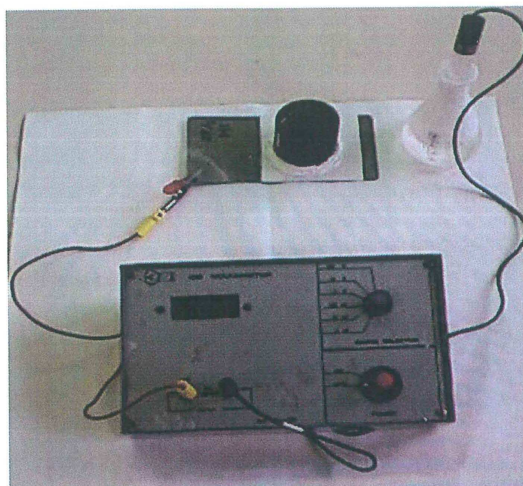
Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα δοκίμια κοινού χάλυβα και στα Q-Panels σε τρεις θέσεις στην επικάλυψη κάθε δοκιμίου και σε δύο δοκίμια ανά είδος επικάλυψης [Koleske JV. 1995].



Σχήμα 3.4: Συσκευή για τη μέτρηση της σκληρότητας των επικαλύψεων με τη μέθοδο της χάραξης με μολύβι.

3.5.3. Μέτρηση δυναμικού διάβρωσης

Το δυναμικό διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων που ήταν εμβαπτισμένα σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β., καταγράφηκε συναρτήσεως του χρόνου έκθεσης σε δύο δοκίμια ανά είδος επικάλυψης, σύμφωνα με το ASTM C876-87. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (Σχήμα 3.5).



Σχήμα 3.5: Συσκευή μέτρησης δυναμικού διάβρωσης [Μπουγιούκ- Ιωαννίδης Μ. 2004].

3.5.4. Εκτίμηση του βαθμού δημιουργίας φυσαλίδων και βαθμού διάβρωσης

♦ Έκθεση σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Μετά την έκθεση των δοκιμίων στο διάλυμα NaCl, τα δοκίμια ελέγχθηκαν ανά τακτά χρονικά διαστήματα ως προς το μέγεθος και την πυκνότητα των φυσαλίδων που είχαν εμφανιστεί στην επικάλυψη και ως προς την εμφάνιση ή μη σκουριάς. Για την εκτίμηση της κατάστασης των επικαλύψεων έγινε σύγκριση των δοκιμίων με πρότυπες εικόνες σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM: D714-87 για την κατάταξη των φυσαλίδων και ASTM: D610-85 για το βαθμό διάβρωσης. Χρησιμοποιήθηκαν τρία δοκίμια ανά είδος επικάλυψης.

Όσον αφορά την κατάταξη μεγέθους των φυσαλίδων, αυτή βασίζεται σε αριθμητική κλίμακα από το 10 μέχρι το 0, ως εξής:

- Το No 10 αντιστοιχεί σε απουσία φυσαλίδων.
- Το No 8 αντιστοιχεί σε μικρότερο μέγεθος φυσαλίδων που μπορεί να δει το ανθρώπινο μάτι.
- Τα No 6,4 και 2 αντιστοιχούν σε όλο και μεγαλύτερες φυσαλίδες.

Για καθένα από τα 5 αυτά μεγέθη υπάρχουν 4 διαβαθμίσεις για την πυκνότητα των φυσαλίδων:

- Πυκνό D (dense).
- Μέσης πυκνότητας MD (medium dense).
- Μεσαίο M (medium).
- Λίγο F (few).

Το πρότυπο D 610-85 αποτελεί μία τροποποιημένη μέθοδο εκτίμησης του ποσοστού σκουριάς σε επικαλυμμένες επιφάνειες χάλυβα. Γίνεται αντιστοίχιση του ποσοστού της επιφάνειας του επιστρώματος

που έχει διαβρωθεί, με σειρά φωτογραφιών αριθμημένων από 0 έως το 100. Οι αριθμοί αυτοί δηλώνουν:

- 100, 90, 80 : διάβρωση λιγότερο από 0,01%, 0,03% και 0,1% της επιφάνειας αντίστοιχα.
- 70, 60: διάβρωση λιγότερο από 0,3% και 10%, αντίστοιχα.
- 50, 40 : διάβρωση 3% και 10%, περίπου αντίστοιχα.
- 30, 20, 10 : διάβρωση περίπου 1/6, 1/3 και 1/2 της επιφάνειας αντίστοιχα.
- 0 : διαβρωση περίπου το 100% της επιφάνειας.

Πίνακας 3.25: Βαθμολογία επικαλύψεων

Σκουριά ASTM D610-85	Σκουριά (ενδεικτική Βαθμολογία)	Φυσαλίδες ASTM D174-87	Φυσαλίδες (ενδεικτική Βαθμολογία)
0.01%	100	Καμιά	100
0.03%	90	8F	90
0.1%	80	6F	80
0.3%	70	4F	70
1%	60	2F	60
3%	50	8M-6M	50
10%	40	4M-2M	40
16%	30	8MD-6MD	30
33%	20	4MD-6MD	20
50%	10	8D-6D	10
100%	0	4D-2D	0

Για τη συνολική βαθμολογία, οι επιμέρους βαθμολογίες προστίθενται και διαιρούνται δια του τρία (ο βαθμός σκουριάς χρησιμοποιείται δύο φορές εξαιτίας της μεγαλύτερης σημασίας του). Το 100 είναι η καλύτερη βαθμολογία και το 0 είναι η χειρότερη.

◆ Έκθεση σε υγρό περιβάλλον

Για τη δημιουργία υγρού περιβάλλοντος ένας δίσκος από βαμβάκι που διατηρείτο συνέχεια υγρός τοποθετήθηκε στην επιφάνεια των επικαλυμμένων δοκιμίων και σκεπάστηκε με γυάλινο δοχείο. Γινόταν συνεχής έλεγχος της κατάστασης της υγρής επιφάνειας της επικάλυψης με οπτική παρατήρηση, για τον προσδιορισμό του χρόνου έναρξης της διάβρωσης και για την εκτίμηση της ανάπτυξης σκουριάς και φυσαλίδων, σύμφωνα με τα προαναφερθέντα πρότυπα. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, ο δίσκος από βαμβάκι έμενε πάντοτε υγρός με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας νερού βρύσης.

♦. Έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης.

Δοκίμια από κάθε είδος, χαραγμένα και μη, τοποθετήθηκαν σε ειδική κλίμακα στον θάλαμο αλατονέφωσης Erichsen Model 606 και εκτέθηκαν σε αλατονέφωση σύμφωνα με το πρότυπο ASTM B117-90. Τα χαραγμένα έφεραν δύο κάθετες χαραγές με το Model 426 Scratching Tool της Erichsen, έτσι ώστε να εκτεθεί και το υποκείμενο μέταλλο στο διαβρωτικό περιβάλλον δηλαδή σε νέφος διαλύματος NaCl 5% κ.β. και θερμοκρασίας $T = 32^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Στόχος της δοκιμασίας αυτής ήταν η μελέτη της αντιδιαβρωτικής προστασίας που μπορεί να προσφέρει κάθε είδος επικάλυψης στο χαλύβδινο υπόστρωμα σε συνθήκες εκβιασμένης διάβρωσης. Οι συνθήκες αυτές είναι όμοιες με εκείνες των συνθηκών διάβρωσης στη θαλασσινή ατμόσφαιρα. Η κλίμακα στην οποία τοποθετήθηκαν τα δοκίμια είναι τέτοια ώστε το διαβρωτικό υγρό να μην εκνεφώνεται κατευθείαν επάνω σε αυτά, αλλά να ρέει ελεύθερα.

Ανά ορισμένα χρονικά διαστήματα έκθεσης γινόταν παρατήρηση των δοκιμίων και σε περιπτώσεις εμφανών αποτελεσμάτων, έγινε αξιολόγηση των αλλοιώσεων που είχαν υποστεί. Δηλαδή:

α) φλукταινών με το προαναφερθέν πρότυπο Evaluating Degree of blistering of Paints (ASTM D714).

β) σκουριάς με το πρότυπο Evaluating Degree of Painted Steel Surfaces (ASTM D610).

3.5.5. Μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης

Η μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης έγινε με την τεχνική Tafel και με την τεχνική της γραμμικής πόλωσης (LP).

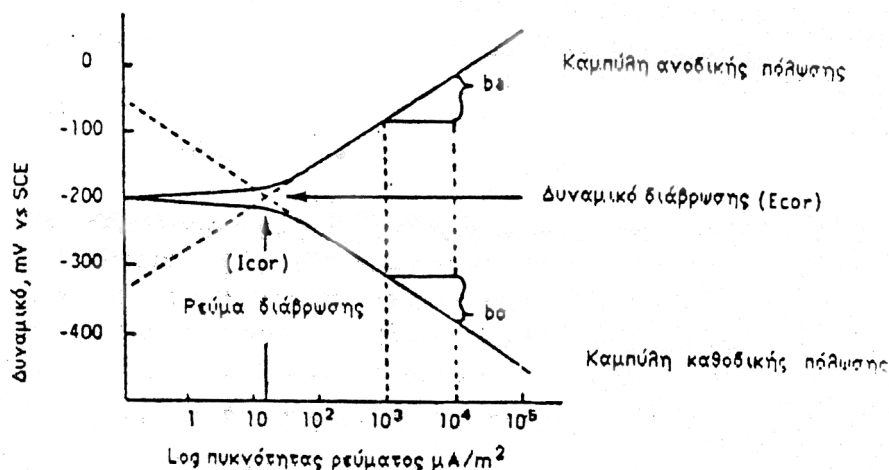
♦ **Τεχνική Tafel**

Σύμφωνα με την τεχνική αυτή το δοκίμιο πολώνεται τουλάχιστον 300 mV ανοδικά (δηλαδή προς θετικές σχετικά κατευθύνσεις του δυναμικού) από το δυναμικό διάβρωσης, E_{cor} και καταγράφεται το ρεύμα σε λογαριθμική κλίμακα.

Η μεταβολή του δυναμικού μπορεί να γίνεται με βήματα ή με σάρωση με πολύ μικρή όμως ταχύτητα (0.1-1mV/sec), ώστε να αποκαθίσταται κάθε φορά σχεδόν μόνιμη κατάσταση (μέθοδος ημιμόνιμης κατάστασης)

Αρχικά για μικρές αποκλείσεις από την τιμή του E_{cor} η καμπύλη πόλωσης δεν είναι γραμμική συνάρτηση μεταξύ του δυναμικού και του λογαρίθμου της πυκνότητας του ρεύματος (περιοχή Tafel). Η προέκταση μιας τέτοιας ευθείας μέχρι το δυναμικό E_{cor} επιτρέπει τον προσδιορισμό του i_{cor} (σχήμα 3.6)

Σε ιδανικές συνθήκες η ακρίβεια της μεθόδου είναι ίση με αυτήν της μέτρησης της απώλειας βάρους, ενώ συγχρόνως είναι πολύ πιο γρήγορη τεχνική (λιγότερο από τη γραμμική πόλωση). Αυτό την κάνει πλεονεκτική για μελέτες εκτίμησης αναστολέων, επίδρασης οξειδωτικών, σύγκρισης κραμάτων κ.λ.π. Επίσης παρέχει τις τιμές των b_a και b_c για τους υπολογισμούς της ταχύτητας διάβρωσης μέσω της γραμμικής πόλωσης [Κουλουμπή Ν. 1999].



Σχήμα 3.6: Ανοδική και καθοδική καμπύλη πόλωσης για ένα μη παθητικό μέταλλο, b_a και b_c οι κλίσεις της ανοδικής και καθοδικής καμπύλης πόλωσης αντίστοιχα. [Κουλουμπή Ν. 1999].

Όμως επειδή η σάρωση του δυναμικού είναι πολύ μεγάλη μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στην επιφάνεια των δοκιμίων και γιαυτό για ένα πλήρες διάγραμμα Tafel απαιτούνται δύο δοκίμια. Ακόμη εμφάνιση πόλωσης συγκέντρωσης ή πτώσης τάσης μπορούν να μειώσουν αισθητά το εύρος της γραμμικής περιοχής και να κάνουν δύσκολο τον υπολογισμό του i_{cor} . Ανάλογα αποτελέσματα προκύπτουν όταν στην εξεταζόμενη περιοχή Tafel εμφανιστεί και άλλη ή άλλες καθοδικές δράσεις [Κουλουμπή Ν. 1999].

Το ηλεκτροχημικό κελί για τον προσδιορισμό της ταχύτητας διάβρωσης μέσω ποτενσιοδυναμικών καμπύλων πόλωσης ήταν το Flat Cell της EG & G. Ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν το επικαλυμμένο δοκίμιο, με επιφάνεια έκθεσης ίση με 1cm^2 , ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ένα ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα και βοηθητικό ηλεκτρόδιο ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες περιβάλλοντος με τον ηλεκτρολύτη σε επαφή με την ατμόσφαιρα. Πριν από κάθε μέτρηση το δοκίμιο έμενε σε ανοικτό κύκλωμα μέχρι τη σταθεροποίηση του δυναμικού του, τιμή που αναφέρεται ως δυναμικό διάβρωσης, E_{cor} . Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε σάρωσή του δυναμικού

(ανοδική και καθοδική) μέσω του 262A Potentiostat / Galvanostat της EG & G, με ταχύτητα 0,2mV/s σε εύρος δυναμικού ± 250 mV από το E_{cor} (τεχνική προεκβολής του Tafel). Ακολούθησε επεξεργασία των αποτελεσμάτων για τον υπολογισμό της στιγμιαίας ταχύτητας διάβρωσης με το πρόγραμμα 352 Soft Corr III. [Κουλουμπή Ν. κ.ά. 2002]

♦ Τεχνική γραμμικής πόλωσης

Η τεχνική συνίσταται στη σάρωση του δυναμικού σε μια περιοχή από ± 5 μέχρι ± 25 mV από το δυναμικό διάβρωσης και την καταγραφή του αντίστοιχου ρεύματος.

Όπως είναι γνωστό κοντά στο δυναμικό ισορροπίας ισχύει η προσεγγιστική μορφή χαμηλής υπέρτασης της εξίσωσης Butler-Volmer, ισχύει δηλαδή γραμμική σχέση μεταξύ δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος (σχήμα 3.6).

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

Απο το γραμμικό μετασχηματισμό της εξίσωσης

$$i = i_{cor} \exp(\xi) / \beta_a - i_{cor} \exp(-\xi) / \beta_c \quad (3.1)$$

δηλαδή για $E=E_{cor}$ και $\xi=0$, προκύπτει ότι:

$$di/d\xi (\xi=0) = i_{cor} (1/\beta_a + 1/\beta_c) \quad (3.2)$$

$$\text{οπότε } R_p = dE/di = d\xi/di = 1/i_{cor} (\beta_a \beta_c / \beta_a + \beta_c) \quad (3.3)$$

$$\text{ή } R_p = \Delta E / \Delta i = \beta_a \beta_c / 2,3 i_{cor} (\beta_a + \beta_c) \quad (3.4)$$

όπου β_a και β_c η ανοδική και καθοδική σταθερά του Tafel αντίστοιχα.

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

Η τεχνική 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 το δοκίμιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλες μετρήσεις και ότι οι ωμικές πτώσεις τάσεων μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες.

Για ακριβείς μετρήσεις θα πρέπει να προσδιοριστούν οι τιμές των β_a και β_c από τις κλίσεις των ευθειών Tafel ενώ για πιο γρήγορες

μετρήσεις μπορεί να γίνει μια σχετική εκτίμηση του i_{cor} γιατί οι τιμές των σταθερών αυτών δεν ποικίλουν πολύ για τις διάφορες ηλεκτροχημικές δράσεις. Έτσι αν θεωρηθούν ίσες με 0.1- 0.12V μπορεί να εφαρμοστεί για όλα τα συστήματα η σχέση:

$$R_p = 0.026/i_{cor} \quad (3.5)$$

Η σχέση αυτή έχει εφαρμοστεί σε συστήματα που η καθοδική δράση ελέγχεται είτε από τη μεταφορά φορτίου είτε από τη διάχυση ($bc = \infty$) και έδωσε ταχύτητες διάβρωσης που δεν διαφέρουν από αυτές της πράξης παρά κατά ένα παράγοντα της τάξης του 2.2 - 3.

Η σχέση (3.4) είναι αξιόπιστη όταν υπερισχύει η μεταφορά φορτίου ή συνυπάρχει και η διάχυση, οπότε γίνονται διορθώσεις, αλλά μπορεί να εφαρμοστεί αποδεκτά ακόμα και αν η ανοδική ή η καθοδική δράση ελέγχονται από διάχυση οπότε $ba = \infty$ ή $bc = \infty$ αντίστοιχα (π.χ. διάχυση οξυγόνου όπου $i_{cor} = i_{a_{O_2/H_2O}}$). Όμως αν δημιουργούνται προϊόντα αδιάλυτα ή παθητικά, δηλαδή ελέγχεται από ωμική αντίσταση, ή συμβαίνουν περισσότερες ανοδικές ή καθοδικές δράσεις η σχέση αυτή δεν είναι αξιόπιστη [Κουλουμπή Ν. 1999].

Το ηλεκτροχημικό κελί για τον προσδιορισμό της ταχύτητας διάβρωσης μέσω ποτενσιοδυναμικών καμπύλων πόλωσης ήταν το προαναφερθέν Flat Cell της EG & G. Ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν το επικαλυμμένο δοκίμιο, με επιφάνεια έκθεσης ίση με 1cm^2 , ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ένα ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα και βοηθητικό ηλεκτρόδιο ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες περιβάλλοντος με τον ηλεκτρολύτη σε επαφή με την ατμόσφαιρα. Πριν από κάθε μέτρηση το δοκίμιο έμενε σε ανοικτό κύκλωμα μέχρι τη σταθεροποίηση του δυναμικού του, τιμή που αναφέρεται ως δυναμικό διάβρωσης, E_{cor} . Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε σάρωσή του δυναμικού (ανοδική και καθοδική) μέσω του 262A Potentiostat / Galvanostat της EG & G, με ταχύτητα $0,1\text{mV/s}$ σε εύρος δυναμικού $\pm 20\text{mV}$ από το E_{cor} . Ακολούθησε επεξεργασία των αποτελεσμάτων για τον υπολογισμό της στιγμιαίας ταχύτητας διάβρωσης με το πρόγραμμα 352 Soft Corr III.

3.5.6. Μέτρηση της σύνθετης αντίστασης και της διαφοράς φάσης με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης

Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), αποτελεί μία από τις πλέον αξιόπιστες μη καταστροφικές μεθόδους μελέτης ηλεκτροχημικών φαινομένων. [Zhu Y. et al. 2010] Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε μεγάλη ποικιλία συστημάτων γιατί επιπρόσθετα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε μικρές μεταβολές του υπό εξέταση συστήματος και παρέχει, σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους, τη δυνατότητα απομόνωσης και κατά

συνέπεια επί μέρους προσδιορισμού της συνεισφοράς των μεμονωμένων παραγόντων που επηρεάζουν ένα σύστημα κατά τη διάρκεια της εξέλιξης των διαφόρων φαινομένων.

Η μέθοδος της EIS συνίσταται στην καταγραφή της απόκρισης του συστήματος σε μία μικρή εξωτερική διαταραχή (εναλλασσόμενη τάση) σε ένα προκαθορισμένο εύρος συχνοτήτων. Από τις τιμές της εναλλασσόμενης τάσης και του παραγόμενου ρεύματος υπολογίζεται η σύνθετη αντίσταση του συστήματος. Στο φάσμα συχνοτήτων της σύνθετης αντίστασης είναι αποτυπωμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες του συστήματος, οι οποίες αν ερμηνευτούν κατάλληλα παρέχουν συμπεράσματα για την εξέλιξη διαφόρων φαινομένων που παρουσιάζονται σε αυτό. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες ενός συστήματος καθορίζονται από την ικανότητά του να αποθηκεύει και να μεταφέρει ρεύμα, δηλαδή από τη χωρητικότητά του και την αγωγιμότητά του.

Αναλυτικότερα, η βασική αρχή λειτουργίας της EIS είναι η εξής: Το υπό εξέταση δείγμα τοποθετείται σε ένα ηλεκτροχημικό κελλί, το οποίο περιέχει έναν υδατικό ηλεκτρολύτη και δύο ή τρία ηλεκτρόδια. Στο κελλί εφαρμόζεται μία μικρού πλάτους ημιτονοειδής τάση $E = E_0 \sin \omega t$ και μετριέται η απόκριση του συστήματος $I = I_0 \sin(\omega t + \phi)$, ίδιας συχνότητας με τη διέγερση αλλά διαφορετικού πλάτους και φάσης (σχήμα 3.6)

Από τις τιμές των E και I υπολογίζεται η σύνθετη αντίσταση Z , ως εξής:

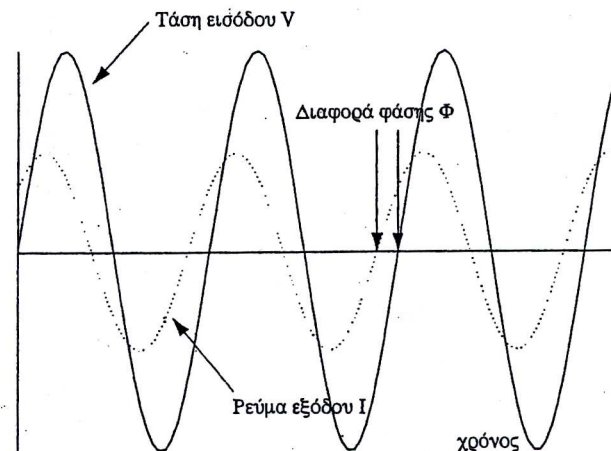
$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} \quad (3.6)$$

Εκφράζοντας τα E και I σε μιγαδική μορφή,

$$E = E_0 e^{j\omega t} \quad (3.2)$$

και

$$I = I_0 e^{j(\omega t + \phi)} \quad (3.7)$$



Σχήμα 3.6: Ημιτονοειδής διέγερση και απόκριση συστήματος [Κουλουμπή Ν. 2002]

Και αντικαθιστώντας στην (3.1) προκύπτει η σχέση:

$$Z = \frac{E_0}{I_0} e^{j\varphi} = |Z| (\cos\varphi + j\sin\varphi) = Z' + jZ'' \quad (3.8)$$

όπου $|Z|$ το μέτρο της σύνθετης αντίστασης Z και Z' , Z'' το πραγματικό και μιγαδικό μέρος του Z , για τα οποία ισχύει:

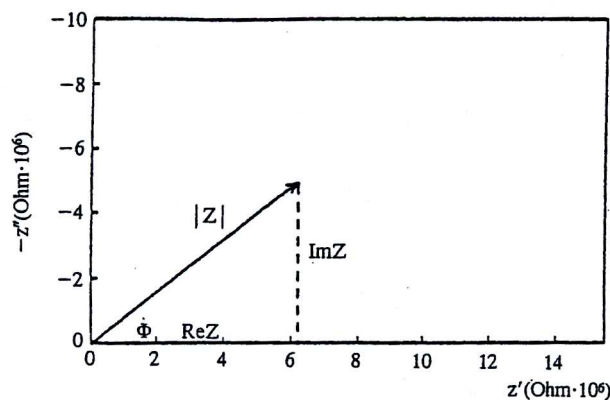
$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (3.9)$$

$$\text{και } \varphi = \arctan \frac{Z''}{Z'} \quad (3.10)$$

Επομένως η σύνθετη αντίσταση Z , είναι μία άλλη ημιτονοειδής συνάρτηση που αποτελείται από το πραγματικό μέρος (δηλ. από τον ωμικό όρο σε φάση με το σήμα εισόδου) και από το φανταστικό μέρος (δηλ. από το χωρητικό όρο με διαφορά φάσης 90° από το σήμα εισόδου) όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7.

Στην πράξη υπάρχουν διάφοροι τύποι υλοποίησης της παραπάνω μέτρησης.

Η πιο διαδεδομένη τεχνική είναι η τεχνική της συσχέτισης μεμονομένου ημιτονοειδούς κύματος (single sine correlation). Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται σε συσκευές ανάλυσης απόκρισης συχνοτήτων (frequency response analyser –FRA) και μετριέται η απόκριση του συστήματος για κάθε μεμονωμένη συχνότητα. Το πλήρες φάσμα των συχνοτήτων παράγεται σαρώνοντας όλες τις επιθυμητές συχνότητες (συνήθως από 10^{-3} Hz μέχρι 10KHz)



Σχήμα 3.7: Διανυσματική παράσταση της σύνθετης αντίστασης [Κουλουμπή Ν. 2002].

Μία διαφορετική τεχνική λήψης μετρήσεων είναι η τεχνική FFT (Fast Fourier Transform – Ταχύς Μετασχηματισμός Fourier), κατά την οποία εφαρμόζεται ένα σύνθετο σήμα, το οποίο αποτελείται από το άθροισμα ενός τυχαίου αριθμού συχνοτήτων (λευκός θόρυβος) και μετριέται η απόκριση που αποτελεί το άθροισμα όλων των επιμέρους αποκρίσεων. Κατόπιν εφαρμόζεται ένας μετασχηματισμός Fourier και το αποτέλεσμα μετατρέπεται σε φάσμα συχνοτήτων σύνθετης αντίστασης. Η τεχνική αυτή έχει το πλεονέκτημα της ταχύτητας συλλογής δεδομένων, επειδή εφαρμόζεται μόνο ένα σήμα για όλο το φάσμα των συχνοτήτων και για μικρό, συγκριτικά, χρονικό διάστημα. Το μειονέκτημα είναι ότι η παραγωγή πραγματικού λευκού θορύβου απαιτεί εξελιγμένα ηλεκτρονικά κυκλώματα και ότι η ανάλυση Fourier είναι δύσκολα υλοποιήσιμη και χρονοβόρα.

Μία από τις παραδοχές που γίνονται κατά την εκτίμηση ενός φάσματος EIS είναι η γραμμική απόκριση του συστήματος, δηλ. ότι η σχέση μεταξύ τάσης και έντασης είναι γραμμική και η σύνθετη αντίσταση είναι ανεξάρτητη του πλάτους του εφαρμοσμένου σήματος. Τα ηλεκτροχημικά συστήματα είναι σε μεγάλο βαθμό μη γραμμικά, κάτι που ενδεχομένως θα μείωνε σημαντικά την αξιοπιστία των μετρήσεων. Το γεγονός ότι τα πλάτη των σημάτων διέγερσης που επιλέγονται στις μετρήσεις EIS είναι πολύ χαμηλά (της τάξης των 10-100 mV), βοηθάει στο να διατηρηθεί μία γραμμικότητα στο σύστημα, αφού σε τόσο μικρή περιοχή οι αποκλίσεις από τη γραμμική συμπεριφορά απόκρισης είναι μικρές.

Ένας πολύ σημαντικός παράγων που επηρεάζει την ηλεκτρική απόκριση σήματος είναι η γεωμετρία του συστήματος στην κατανομή του ρεύματος.

Τα ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα γενικά περιλαμβάνουν ιδανικά στοιχεία κυκλωμάτων όπως αντιστάσεις, πυκνωτές, στοιχεία αυτεπαγωγής κ.λ.π. (Πίνακας 3.26). Τα στοιχεία αυτά περιγράφουν τα εξής φαινόμενα:

Πίνακας 3.26: Στοιχεία ηλεκτρικών ισοδυνάμων κυκλωμάτων [Κουλουμπή Ν. 2002].

Στοιχεία	Σύμβολο	Μονάδα	Έκφραση σύνθετης αντίστασης στοιχείου
Αντίσταση	R	Ohm	$Z=R$
Πυκνωτής	C	F	$Z = \frac{1}{C\omega j}$
Αυτεπαγωγή	L	H	$Z=\omega jL$
Στοιχεία σταθερής φάσης	Q	$\frac{1}{\text{Ohm}}$	$Z = \frac{(\omega j)^{-n}}{Y_0}$
Στοιχείο Warburg	W	Ohm	$Z = \frac{Y_0}{(\omega j)^{1/2}}$

- **Αντίσταση** περιγράφει την αντίσταση που συναντούν οι φορείς του ρεύματος κατά τη διάρκεια μιας συγκεκριμένης διεργασίας, π.χ. η αντίσταση ροής των ιόντων δια μέσου μιας επικάλυψης.
- **Πυκνωτής** περιγράφει την εμφάνιση επαγομένων διπόλων ή τη συγκέντρωση φορτισμένων σωματιδίων σε περιοχές του συστήματος και εκφράζεται από τη χωρητικότητά του π.χ. η χωρητικότητα μιας επικάλυψης.
- **Στοιχείο αυτεπαγωγής** μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της δημιουργίας επιφανειακών στρωμάτων, όπως για παράδειγμα, την περίπτωση σχηματισμού παθητικού στρώματος στη μεταλλική επιφάνεια.
- **Στοιχείο σταθερής φάσης** και **στοιχείο Warburg** είναι κατανεμημένα στοιχεία και χρησιμοποιούνται το μεν πρώτο για να εκφράσει μη ιδανική διηλεκτρική συμπεριφορά, το δε δεύτερο για να εκφράσει περιπτώσεις ιδανικής ημίπειρης διάχυσης.

Η χρήση ιδανικών στοιχείων όπως αντιστάσεις, πυκνωτές ή αυτεπαγωγές σε ένα ισοδύναμο κύκλωμα δεν περιγράφει συνήθως επακριβώς τα φαινόμενα που εξελίσσονται σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα, δεδομένου ότι τα πραγματικά συστήματα χαρακτηρίζονται συνήθως από υψηλό βαθμό ανομοιογένειας. Αυτό οδηγεί σε μη ισοδυναμική διεπιφάνεια ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη και σε κατανομή ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης, που εξαρτάται από την εκάστοτε συχνότητα της διέγερσης. Ένας επιπλέον λόγος για την

εμφάνιση της αδυναμίας αυτής είναι ότι τα πραγματικά στοιχεία δεν είναι σημειακά, αλλά είναι κατανεμημένα και εκτείνονται σε μία συγκεκριμένη περιοχή στο χώρο. Συνεπώς μία πραγματική αντίσταση εμπεριέχει και κάποια χωρητικότητα ή αυτεπαγωγή, οπότε η απόκριση παρουσιάζει υστέρηση ως προς την πηγή.

Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού εμφανίστηκε στη διεθνή βιβλιογραφία ένας αριθμός από κατανεμημένα στοιχεία, από τα οποία, αυτά που συνηθέστερα χρησιμοποιούνται στην EIS είναι:

- α. τα στοιχεία διάχυσης, όπως το στοιχείο Warburg και**
- β. το στοιχείο σταθερής φάσης (ΣΣΦ).**

α. Στοιχεία διάχυσης. Το πρώτο κατανεμημένο στοιχείο που προτάθηκε ήταν το στοιχείο Warburg, το οποίο περιγράφει την απόκριση στη περίπτωση διάχυσης άπειρου μήκους και εξάγεται από τη λύση του δεύτερου νόμου της διάχυσης του Fick, για ημιάπειρη γραμμική διάχυση [Κουλουμπή Ν. 2002].

β. Στοιχείο σταθερής φάσης (ΣΣΦ). Το στοιχείο σταθερής φάσης αντικατοπτρίζει το βαθμό ανομοιογένειας των συστημάτων και επιτρέπει μία πιο λεπτομερή περιγραφή των φάσεων. Γενικά, το ΣΣΦ αποτελεί μια ένδειξη της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης σε ένα σύστημα και ορίζεται από την ακόλουθη σχέση:

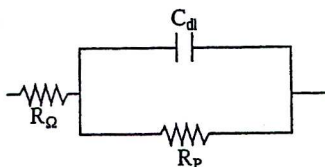
$$Z = \frac{(\omega j)^{-n}}{Y_0} \quad (3.11)$$

όπου ω : η γωνιακή συχνότητα (rad / sec), Y_0 : το μέτρο του στοιχείου σταθερής φάσης, με $n=\alpha\pi/2$, όπου α είναι η σταθερή γωνία φάσης του ΣΣΦ σε rad.

Η συμπεριφορά του ΣΣΦ εξαρτάται από τις τιμές του n ως εξής : Για $n=1$ το Z παίρνει την τιμή $Z = 1/(Y_0\omega j)$ και το ΣΣΦ παριστάνει έναν ιδανικό πυκνωτή. Για $n=0$ ισχύει $Z=1/Y_0$ και το ΣΣΦ παριστάνει μια ιδανική αντίσταση. Για $n= -1$ ισχύει $Z=\omega j/Y_0$ και το ΣΣΦ παριστάνει ένα επαγωγικό στοιχείο.

Η πιο απλή διευθέτηση των διαφόρων στοιχείων σε ισοδύναμο κύκλωμα είναι το κύκλωμα του σχήματος 3.8 που περιγράφει ένα σύστημα με ένα χρόνο χαλάρωσης $\tau=R_p C_{dl}$ και χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει τη διαβρωτική διαδικασία σε ένα μέταλλο, εκτεθειμένο στο διαβρωτικό περιβάλλον ή ένα επικαλυμμένο μέταλλο με επίστρωμα χωρίς πόρους δηλαδή πλήρους φραγής του υποστρώματος. Το κύκλωμα αποτελείται από την αντίσταση του ηλεκτρολύτη R_Ω , έναν πυκνωτή που αντιπροσωπεύει τη χωρητικότητα της διπλοστιβάδας C_{dl}

,που δημιουργείται στη διεπιφάνεια μετάλλου-ηλεκτρολύτη, ο οποίος συνδέεται παράλληλα με μία αντίσταση R_p που περιγράφει την αντίσταση στη μεταφορά φορτίου μέσω της διπλοστιβάδας.



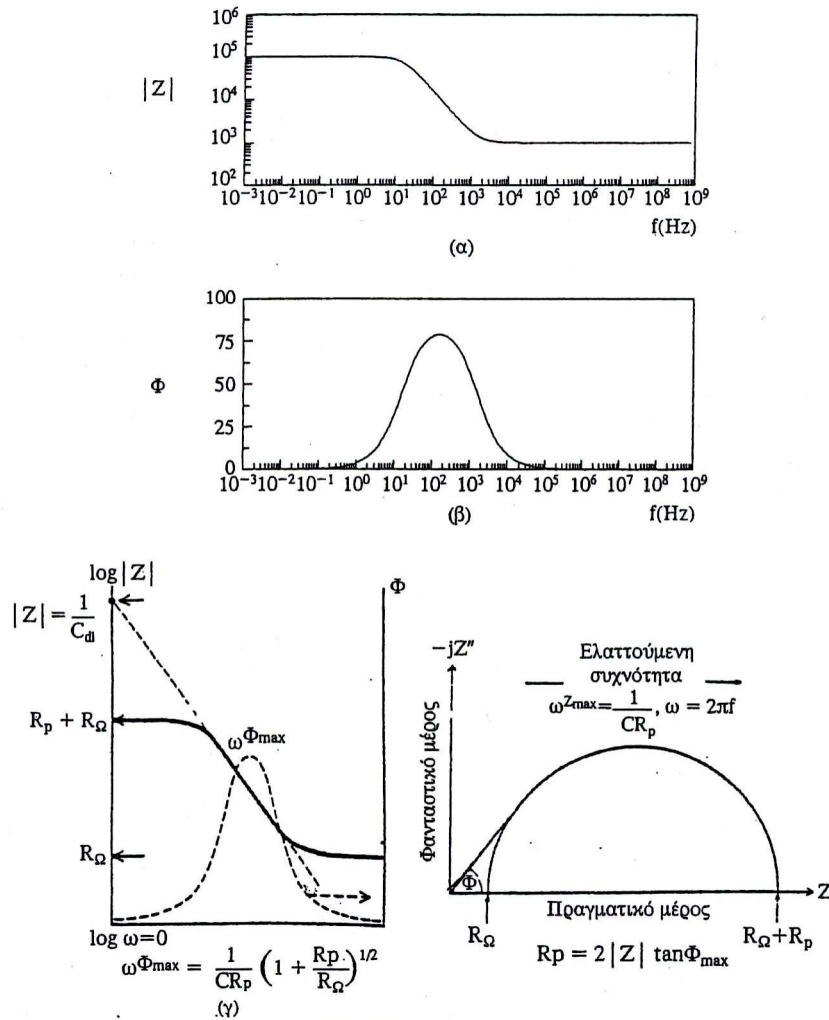
Σχήμα 3.8: Παράσταση του απλούστερου RC ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος [Κουλουμπή Ν. 2002].

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι εμφάνισης και παρουσίασης των δεδομένων της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς σύνθετης αντίστασης. Η πιο διαδεδομένη μορφή είναι η χρήση διαγραμμάτων του Z (σχήμα 3.6). Το διάγραμμα Bode (σχήμα 3.9 α) απεικονίζει το μέτρο της σύνθετης αντίστασης $|Z|$, συνήθως σε λογαριθμική κλίμακα συναρτήσεως της συχνότητας. Το διάγραμμα διαφοράς φάσης (σχήμα 3.9β) απεικονίζει τη διαφορά φάσης Φ σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων. Τα δύο αυτά διαγράμματα συνδυάζονται σε ένα και μοναδικό διάγραμμα με δύο κατακόρυφους άξονες (σχ.3.9 γ)αριστερά το Z και δεξιά το Φ . Το διάγραμμα Cole-Cole ή διάγραμμα Nyquist (σχήμα 3.9 δ) απεικονίζει το μιγαδικό μέρος της σύνθετης αντίστασης Z'' συναρτήσεως του πραγματικού Z' .

Τα στοιχεία που συνθέτουν ένα ισοδύναμο κύκλωμα υπολογίζονται με δύο τρόπους α) με γραφικό τρόπο απευθείας από τα διαγράμματα, καθώς και από διάφορες ημιεμπειρικές σχέσεις που έχουν κατά καιρούς παρουσιαστεί και β) με προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση ειδικών αλγορίθμων, μέθοδος ιδιαίτερα ανεπτυγμένη τα τελευταία χρόνια.

Όταν τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται από σχετικά απλά ισοδύναμα κυκλώματα, τα οποία περιέχουν ιδανικά στοιχεία όπως πυκνωτές και αντιστάσεις και παρουσιάζουν χαλαρώσεις που δεν καλύπτουν η μία την άλλη, ο υπολογισμός των τιμών των στοιχείων μπορεί να γίνει γραφικά από τα διαγράμματα Bode και Cole- Cole. Το πλεονέκτημα της γραφικής μεθόδου υπολογισμού είναι ότι μπορεί να δώσει μια πρώτη γρήγορη εκτίμηση των τιμών των διαφόρων στοιχείων, κάτι που την καθιστά ιδιαίτερα εύχρηστη σε επί τόπου μετρήσεις EIS. Αρνητικά στοιχεία είναι η ακρίβεια της μεθόδου και το γεγονός ότι η αξιοπιστία μειώνεται σημαντικά όταν η απόκριση του εξεταζόμενου συστήματος είναι πολύπλοκη και όταν χρησιμοποιούνται σύνθετα

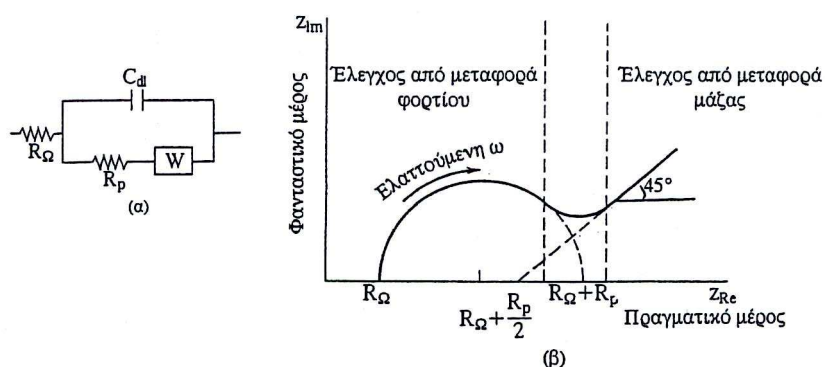
ισοδύναμα κυκλώματα με κατανομημένα στοιχεία όπως τα στοιχεία σταθερής φάσης [Κουλουμπή Ν. 2002].



Σχήμα 3.9: Διαγράμματα α) Bode, $\log Z=f(\log f)$, β) Bode διαφοράς φάσης $\Phi=f(\log f)$, γ) μικτό Bode και δ) Cole-Cole, για απλό ηλεκτροχημικό κελί με ένα χρόνο χαλάρωσης (έλεγχος από μεταφορά φορτίου) [Κουλουμπή Ν.2006]

Από τη μορφή των διαγραμμάτων Bode-Nyquist μπορούν να προκύψουν συμπεράσματα ως προς το κινητικό σχήμα το οποίο ελέγχει την αντίδραση. Για παράδειγμα όταν το σύστημα ελέγχεται από τη μεταφορά φορτίου η κλίση της ευθείας του σχήματος 3.9α στις ενδιάμεσες συχνότητες γίνεται ίση με $-1/2$ ή $-1/4$. Στη δεύτερη περίπτωση το απλούστερο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα παρουσιάζεται στο σχήμα 3.10α, όπου W το στοιχείο Warburg που όπως προαναφέρθηκε περιγράφει την απόκριση για άπειρη γραμμική διάχυση. Στο ίδιο σχήμα 3.10β παρουσιάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα Nyquist

το οποίο προσδιορίζει και τις περιοχές συχνοτήτων ελέγχου του κινητικού σχήματος από μεταφορά φορτίου και από διάχυση.

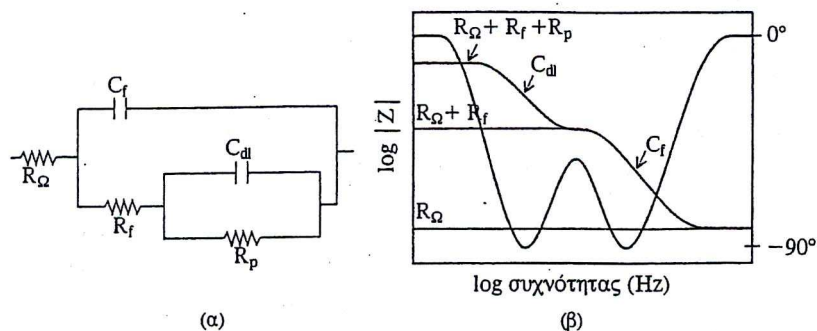


Σχήμα 3.10: Διαγράμματα Nyquist για έλεγχο από μεταφορά φορτίου και διάχυση μαζί με το αντίστοιχο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα με στοιχείο διάχυσης [Κουλουμπή Ν.2006].

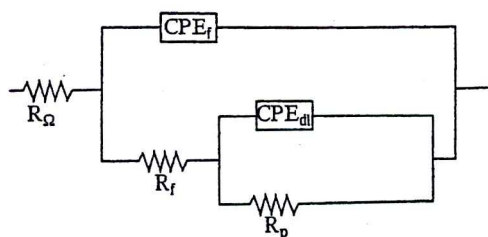
Αν θεωρηθεί ότι η διαδικασία χαρακτηρίζεται από δύο χρόνους χαλάρωσης, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στην περίπτωση ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου επικαλυμμένου με οργανικό επίστρωμα, το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα είναι αυτό που δίνεται στο σχήμα 3.9α.

Το κύκλωμα αυτό αποτελείται, εκτός της αντίστασης του ηλεκτρολύτη R_{Ω} , από έναν πυκνωτή που αντιπροσωπεύει τη χωρητικότητα της επικάλυψης C_f , ο οποίος συνδέεται παράλληλα με μια αντίσταση R_f , που είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας αγωγίμων δρόμων στον κύριο όγκο της επικάλυψης και από το RC στοιχείο το οποίο περιγράφει τις ηλεκτροχημικές διεργασίες στην επιφάνεια του μετάλλου. Η λειτουργία του συστήματος μετάλλου- επικάλυψης χαρακτηρίζεται από δύο χρόνους χαλάρωσης, έναν στις υψηλές συχνότητες για τον κύριο όγκο της επικάλυψης $\tau_1 = C_f R_f$, και έναν στις χαμηλές συχνότητες για τις διεργασίες που εξελίσσονται στην εκτεθειμένη επιφάνεια του μετάλλου $\tau_2 = C_{dl} R_p$. Η αντίστοιχη απόκριση παρουσιάζεται στο σχήμα 3.11β απ' όπου υπολογίζονται τα επί μέρους στοιχεία.

Στην περίπτωση ηλεκτροχημικών συστημάτων στα οποία εμφανίζονται φαινόμενα διασποράς συχνοτήτων και γενικότερη απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά τα ιδανικά στοιχεία στο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα του σχήματος 3.11α αντικαθίσταται από τα στοιχεία σταθερής φάσης (CPE) και το κύκλωμα μετασχηματίζεται σε εκείνο του σχήματος 3.12.



Σχήμα 3.11: Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα ηλεκτροχημικών διεργασιών με δύο χρόνους χαλάρωσης και το αντίστοιχο διάγραμμα Bode.



Σχήμα 3.12: Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα του σχήματος 3.11 με χρήση κατανεμημένων στοιχείων [Κουλουμπή Ν. 2002].

Το ηλεκτροχημικό κελί για τις μετρήσεις EIS ήταν το προαναφερθέν Flat Cell της EG & G. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες περιβάλλοντος με τον ηλεκτρολύτη σε επαφή με την ατμόσφαιρα. Πριν από κάθε μέτρηση προσδιοριζόταν το δυναμικό διάβρωσης, όπως αναφέρθηκε. Οι μετρήσεις EIS πραγματοποιήθηκαν με επιβολή ημιτονοειδούς διέγερσης μικρού πλάτους (10 mV) μέσω του 1260 Impedance Gain - Phase Analyser της Solartron, σε εύρος συχνοτήτων από 1 MHz έως 1mHz και καταγραφή του μέτρου της σύνθετης αντίστασης και της διαφοράς φάσης. Κάθε τιμή λαμβάνεται με μία λογαριθμική σάρωση συχνοτήτων (10 σημεία ανά λογαριθμική μονάδα).

3.5.7. Εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρουν διαλύματα πιγμέντων μέσω της σχετικής απώλειας μάζας των δοκιμίων.

Παρασκευάστηκαν πέντε (5) διαλύματα των αντιδιαβρωτικών πιγμέντων:

1. Ένυδρο μικτό φωσφορικό άλας ψευδαργύρου-αλουμινίου [$Zn_3 Al(PO_4)_3 \cdot 4-8 H_2O$], πιγμένο της κατηγορίας ZAP.

2. Βασικός ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος $[2[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}].\text{ZnO}]$, πιγμένο της κατηγορίας BZP.

3. Ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος $[\text{Zn}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, πιγμένο της κατηγορίας ZP.

4. Χρωμικός ψευδάργυρος $[3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, πιγμένο της κατηγορίας ZC.

Οι περιεκτικότητες, το pH και η αγωγιμότητα L των διαλυμάτων δίνονται στον πίνακα 3.27.

Πίνακας 3.27: Περιεκτικότητα, pH και αγωγιμότητα των διαλυμάτων των πιγμένων των κατηγοριών ZP, BZP, ZAP και ZC.

	Κατηγορία	Περιεκτικότητα g/l	pH	Αγωγιμότητα L (mS/cm)
1	ZAP	0.03	6.18	36.2
2	BZP	0.03	6.71	23.1
3	ZP	0.03	6.42	25.1
4	ZC	0.03	5.69	47.8
5	ZC	0.06	6.10	85.6

Επίσης παρασκευάστηκε ένα διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. με pH 5.02 και αγωγιμότητα 64.5 mS/cm, ενώ ποσότητα απιονισμένου νερού μετρήθηκε ως προς το pH και την αγωγιμότητά του, που βρέθηκαν αντίστοιχα 4.97 και 12.53 mS/cm. Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασίες 21.3 °C έως 21.4 °C.

Για τη μέτρηση αυτή επελέγησαν δοκίμια χωρίς επικάλυψη ως εξής: 14 δοκίμια κοινού χάλυβα διαστάσεων 10×10, 14 δοκίμια από τα Q-Panels (με φωσφάτωση) και 14 δοκίμια από τα Q-Panels αφού τους αφαιρέθηκε η φωσφάτωση (με μηχανικό τρόπο).

Σε όλα τα δοκίμια μετρήθηκε η αρχική μάζα με ζύγιση πριν την έκθεσή τους στα διαλύματα. Δύο δοκίμια από κάθε είδος εμβαπτίστηκαν σε κάθε είδους διάλυμα και στο απιονισμένο νερό και μετρήθηκε η μάζα τους σε χρόνους 14, 30 και 47 ημέρες. Οι μετρήσεις της απώλειας μάζας έγιναν μετά από καθαρισμό των δοκιμίων από τα προϊόντα διάβρωσης. Η % σχετική απώλεια μάζας είναι η διαφορά της τελικής τιμής της από την αρχική, προς την αρχική μάζα, επί 100.

3.5.8. Εκτίμηση της αντοχής των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels στην κάμψη με τη χρήση του Conical Mandrel Bending Tester

Η μέθοδος είναι μια από τις σπουδαιότερες για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της ολκιμότητας και της πρόσφυσης των επικαλύψεων των μετάλλων υπό δοκιμή κάμψης.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η Conical Mandrel Bending Tester και ο χειρισμός της έγινε σύμφωνα με το ISO 6860-1984. Η συσκευή αποτελείται από την άτρακτο που έχει τη μορφή ενός κόλουρου κώνου, τη βάση στήριξης και το περιστρεφόμενο στέλεχος. Η διάμετρος της μικρής βάσης της ατράκτου είναι 3,2 mm, η διάμετρος της μεγάλης βάσης είναι 38mm και η απόσταση των δύο βάσεων έχει μήκος 203 mm. Η άτρακτος είναι τοποθετημένη οριζόντια στην πλάκα της βάσης. Το υπό εξέταση μεταλλικό δοκίμιο τοποθετείται, αγγίζοντας με τη μικρή του διάσταση το άκρο της κωνικής ατράκτου με τη μικρότερη διάμετρο, ενώ η μεγαλύτερή του διάσταση τοποθετείται κατά μήκος της ατράκτου, με την επικάλυψη προς τα έξω και στερεώνεται σφιχτά, κάτω από το βίδωμα τριών αστεροειδών κουμπιών, κατά μήκος της ατράκτου. Με την περιστροφή της μπάρας του περιστρεφόμενου στελέχους που ρυθμίζεται χειροκίνητα, 180° γύρω από τον άξονα της ατράκτου, σε χρόνο 15 sec και με συνεχή κίνηση, το μεταλλικό δοκίμιο κάμπτεται και η επίστρωση μπορεί να σχηματίσει ρωγμές ή αποκολλήσεις κατά τη διάρκεια της κάμψης. Το σημείο της επικάλυψης στο οποίο η ρωγμάτωση σταματά, σημειώνεται και μετριέται στην κλίμακα που είναι χαραγμένη στην άνω πλευρά της περιοχής σύσφιξης, για να δώσει την απόσταση από το επίπεδο άκρο του κώνου σε ίντσες.

Για τη δοκιμή αυτή χρησιμοποιήθηκαν τρία δοκίμια Q-Panels ανά περιεκτικότητα και είδος πιγμέντου, τα οποία είχαν επικαλυμμένη πλήρως την μία επιφάνειά τους και έφεραν χαραγές παράλληλα με τη μικρή τους διάσταση και ανά 25 mm. Η χάραξη έγινε με το Scratching Tool της Erichsen και με τρόπο ώστε να αποκαλυφθεί το υπόστρωμα χωρίς όμως να θιγεί.

3.5.9. Εκτίμηση της αντοχής των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels σε προσπίπτον βάρος.

Η μέθοδος καθορίζει την αντίσταση ξηρού στρώματος επικάλυψης στο σπάσιμο ή στην αποκόλληση από το υπόστρωμα, όταν υφίσταται παραμόρφωση που προκαλείται από προσπίπτον βάρος κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες.

Η δοκιμή συνίσταται στην καταγραφή του μικρότερου ύψους και της μικρότερης μάζας που θα πέσει από αυτό, μέσω ενός οδηγού σωλήνα, κάθετα επάνω στο επικαλυμμένο δοκίμιο και θα προκαλέσει ρωγμή ή αποκόλληση της επικάλυψης.

Ο οδηγός σωλήνας είναι βαθμολογημένος σε mm, πάνω από 1m από την επιφάνεια του πλαισίου δοκιμής, όπου τοποθετείται οριζόντια το δοκίμιο με την επικάλυψη προς το εσωτερικό μέρος του σωλήνα. Το προσπίπτον βάρος φέρει κεφαλή σχήματος σφαιρικού τομέα διαμέτρου $20 \pm 0,3$ mm και συνολική μάζα 1000 ± 1 g. Μετά την πτώση, αν κανένα

σπάσιμο δεν έχει συμβεί, επαναλαμβάνουμε την δοκιμή από το επόμενο μεγαλύτερο προκαθορισμένο ύψος δηλαδή μετά από 25mm, ή πολλαπλάσιο των 25 mm έως να παρατηρηθεί σπάσιμο. Σημειώνουμε το ύψος από το οποίο παρατηρήθηκε για πρώτη φορά σπάσιμο.

Αν από το υψηλότερο σημείο της συσκευής δεν παρατηρηθεί σπάσιμο, επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία με μάζα 2000g.

Ο χειρισμός της συσκευής έγινε σύμφωνα με το ISO 6272:1993 και χρησιμοποιήθηκαν δύο δοκίμια Q-Panels ανά περιεκτικότητα και είδος πιγμέντου.

4. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΕ ΠΛΑΚΙΔΙΑ 10 ×10 cm ΚΟΙΝΟΥ ΧΑΛΥΒΑ.

4.1.1. Παχυμετρήσεις επικαλύψεων

Σκοπός της παχυμέτρησης της επικάλυψης των δοκιμίων είναι η απόρριψη δοκιμίων με ανομοιόμορφη επίστρωση, αλλά και η ταξινόμηση των δοκιμίων ανάλογα με το πάχος της επίστρωσής τους.

Οι παχυμετρήσεις των επικαλύψεων των δοκιμίων κοινού χάλυβα έγιναν σε πέντε διαφορετικά σημεία κάθε δοκιμίου, μετά τη ξήρανση και θερμοσκλήρυνσή τους. Τα δοκίμια παρέμειναν σε ξηραντήρα και μετά τις παχυμετρήσεις μέχρι να αποφασιστεί σε ποια πειραματική διαδικασία θα χρησιμοποιηθεί το κάθε δοκίμιο, ώστε να αποφευχθεί η διάβρωση πριν από αυτήν.

4.1.2. Μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων μέσω απόσβεσης ταλαντώσεων του εκκρεμούς κατά König.

Οι μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων των δοκιμίων κοινού χάλυβα έγιναν όπως αναφέρεται στην §3.5.1. και σε δύο στάδια: πρώτα μετρήθηκαν δοκίμια σύστασης ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC και μετά δοκίμια σύστασης ZC2, ZAP2, ZP2+ZO, ενώ τηρήθηκαν τα ίδια χρονικά διαστήματα..

Πίνακας 4.1: Μετρήσεις ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC κατά König, πριν από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	182	ημέρες:0
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.- %Α.Σ
ZP2-2	41	45	42	42,67	23,44	22,99
ZP2-9	41	44	38	41,00	22,53	
BZP2-24	43	48	47	46,0	25,27	25,55
BZP2-27	47	47	47	47,0	25,82	
ZP2+CI-21	40	39	38	39,0	21,43	21,61
ZP2+CI-40	40	39	40	39,7	21,79	
ZP2+ZC-13	35	37	36	36,0	19,78	19,41
ZP2+ZC-16	35	34	35	34,7	19,05	

Πίνακας 4.2: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC κατά Kōnig, μία ημέρα μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	180	ημέρες:1
				M.O.	% Αν. Σκλ.	M.O.-%Α.Σ
ZP2-2	21	22	23	22,00	12,22	12,31
ZP2-9	23	22	22	22,33	12,41	
BZP2-24	25	27	26	26,0	14,44	14,44
BZP2-27	26	26	26	26,0	14,44	
ZP2+CI-21	20	20	21	20,3	11,30	11,94
ZP2+CI-40	24	22	22	22,7	12,59	
ZP2+ZC-13	19	19	21	19,7	10,93	10,83
ZP2+ZC-16	19	19	20	19,3	10,74	

Πίνακας 4.3: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC κατά Kōnig, δύο ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	178	ημέρες:2
				M.O.	% Αν. Σκλ.	M.O.-%Α.Σ
ZP2-2	26	28	29	27,67	15,54	16,57
ZP2-9	30	32	32	31,33	17,60	
BZP2-24	30	32	27	29,7	16,67	17,04
BZP2-27	33	31	31	31,0	17,42	
ZP2+CI-21	27	28	28	27,7	15,54	15,54
ZP2+CI-40	29	26	28	27,7	15,54	
ZP2+ZC-13	24	23	24	23,7	13,30	13,30
ZP2+ZC-16	24	24	23	23,7	13,30	

Πίνακας 4.4: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC κατά Kōnig, πέντε ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	178	ημέρες:5
				M.O.	% Αν. Σκλ.	M.O.-%Α.Σ
ZP2-2	23	25	26	24,67	13,86	14,23
ZP2-9	26	27	25	26,00	14,61	
BZP2-24	29	30	29	29,3	16,48	15,73
BZP2-27	28	26	26	26,7	14,98	
ZP2+CI-21	23	23	24	23,3	13,11	13,30
ZP2+CI-40	24	23	25	24,0	13,48	
ZP2+ZC-13	20	21	23	21,3	11,99	11,52
ZP2+ZC-16	20	20	19	19,7	11,05	

Πίνακας 4.5: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC κατά Kōnig, εννέα ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	182	ημέρες:9
				M.O.	% Av. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP2-2	18	20	21	19,67	10,81	10,62
ZP2-9	20	19	18	19,00	10,44	
BZP2-24	20	22	22	21,3	11,72	11,26
BZP2-27	19	20	20	19,7	10,81	
ZP2+CI-21	18	19	19	18,7	10,26	10,44
ZP2+CI-40	19	19	20	19,3	10,62	
ZP2+ZC-13	15	16	17	16,0	8,79	8,70
ZP2+ZC-16	16	16	15	15,7	8,61	

Πίνακας 4.6: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC κατά Kōnig, δώδεκα ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	178	ημέρες:12
				M.O.	% Av. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP2-2	25	30	28	27,67	15,54	15,45
ZP2-9	30	26	26	27,33	15,36	
BZP2-24	27	28	28	27,7	15,54	15,26
BZP2-27	27	27	26	26,7	14,98	
ZP2+CI-21	23	23	24	23,3	13,11	13,30
ZP2+CI-40	24	24	24	24,0	13,48	
ZP2+ZC-13	22	21	22	21,7	12,17	11,33
ZP2+ZC-16	19	19	18	18,7	10,49	

Πίνακας 4.7: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC κατά Kōnig, δεκαεννέα ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	181	ημέρες:19
				M.O.	% Av. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP2-2	26	28	30	28,00	15,47	15,47
ZP2-9	29	27	28	28,00	15,47	
BZP2-24	29	30	31	30,0	16,57	16,21
BZP2-27	30	29	27	28,7	15,84	
ZP2+CI-21	26	26	27	26,3	14,55	14,55
ZP2+CI-40	27	26	26	26,3	14,55	
ZP2+ZC-13	23	23	23	23,0	12,71	12,25
ZP2+ZC-16	21	21	22	21,3	11,79	

Πίνακας 4.8: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC κατά K_{önig}, εικοσιέξι ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	177	ημέρες:26
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP2-2	29	32	34	31,67	17,89	18,46
ZP2-9	33	35	33	33,67	19,02	
BZP2-24	33	34	35	34,0	19,21	18,83
BZP2-27	33	34	31	32,7	18,46	
ZP2+CI-21	29	30	31	30,0	16,95	16,57
ZP2+CI-40	28	28	30	28,7	16,20	
ZP2+ZC-13	24	27	29	26,7	15,07	14,69
ZP2+ZC-16	26	26	24	25,3	14,31	

Πίνακας 4.9: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC κατά K_{önig}, εικοσιεννιά ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	177	ημέρες:29
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP2-2	25	26	27	26,00	14,69	14,60
ZP2-9	26	25	26	25,67	14,50	
BZP2-24	27	26	27	26,7	15,07	16,29
BZP2-27	27	26	27	31,0	17,51	
ZP2+CI-21	25	24	25	24,7	13,94	13,94
ZP2+CI-40	25	25	24	24,7	13,94	
ZP2+ZC-13	21	21	22	21,3	12,05	11,96
ZP2+ZC-16	21	21	21	21,0	11,86	

Πίνακας 4.10: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC κατά K_{önig}, τριανταεπτά ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	182	ημέρες:37
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP2-2	25	28	28	27,00	14,84	14,84
ZP2-9	28	27	26	27,00	14,84	
BZP2-24	28	29	29	28,7	15,75	15,38
BZP2-27	28	26	28	27,3	15,02	
ZP2+CI-21	25	23	25	24,3	13,37	13,83
ZP2+CI-40	26	27	25	26,0	14,29	
ZP2+ZC-13	22	23	24	23,0	12,64	12,18
ZP2+ZC-16	21	23	20	21,3	11,72	

Πίνακας 4.11: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC κατά König, σαπαντατέσσερεις ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	181	ημέρες:44
				M.O.	% Av. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP2-2	29	31	31	30,33	16,76	16,67
ZP2-9	31	30	29	30,00	16,57	
BZP2-24	32	31	31	31,3	17,31	17,22
BZP2-27	32	31	30	31,0	17,13	
ZP2+CI-21	27	25	27	26,3	14,55	14,92
ZP2+CI-40	26	29	28	27,7	15,29	
ZP2+ZC-13	24	22	20	22,0	12,15	12,15
ZP2+ZC-16	24	22	20	22,0	12,15	

Πίνακας 4.12: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC κατά König, πενήντα ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	177	ημέρες:51
				M.O.	% Av. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP2-2	29	30	35	31,33	17,70	18,17
ZP2-9	33	33	33	33,00	18,64	
BZP2-24	36	32	32	33,3	18,83	18,46
BZP2-27	31	33	32	32,0	18,08	
ZP2+CI-21	29	30	30	29,7	16,76	16,67
ZP2+CI-40	30	29	29	29,3	16,57	
ZP2+ZC-13	26	26	24	25,3	14,31	14,12
ZP2+ZC-16	25	25	24	24,7	13,94	

Πίνακας 4.13: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC κατά König, πενήντα ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	176	ημέρες:58
				M.O.	% Av. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP2-2	30	30	38	32,67	18,56	18,56
ZP2-9	33	33	32	32,67	18,56	
BZP2-24	34	37	39	36,7	20,83	19,79
BZP2-27	34	32	33	33,0	18,75	
ZP2+CI-21	28	29	29	28,7	16,29	16,95
ZP2+CI-40	35	29	29	31,0	17,61	
ZP2+ZC-13	25	26	25	25,3	14,39	14,20
ZP2+ZC-16	25	25	24	24,7	14,02	

Πίνακας 4.14: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC κατά K_{önig}, εξηντατέσσερις ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	178	ημέρες:64
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP2-2	33	34	38	35,00	19,66	20,32
ZP2-9	38	37	37	37,33	20,97	
BZP2-24	38	35	39	37,3	20,97	20,69
BZP2-27	38	37	34	36,3	20,41	
ZP2+CI-21	33	33	35	33,7	18,91	19,01
ZP2+CI-40	34	34	34	34,0	19,10	
ZP2+ZC-13	28	28	29	28,3	15,92	15,73
ZP2+ZC-16	28	27	28	27,7	15,54	

Πίνακας 4.15: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC κατά K_{önig}, εβδομηνταέξι ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	182	ημέρες:76
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP2-2	45	44	40	43,00	23,63	24,18
ZP2-9			45	45,00	24,73	
BZP2-24		47	48	47,5	26,10	25,14
BZP2-27		44		44,0	24,18	
ZP2+CI-21	42	43	43	42,7	23,44	23,26
ZP2+CI-40	43		41	42,0	23,08	
ZP2+ZC-13	40		39	39,5	21,70	21,57
ZP2+ZC-16	38	39	40	39,0	21,43	

Πίνακας 4.16: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO κατά K_{önig}, πριν από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	180	ημέρες:0
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZC2-30	26	27	27	26,67	14,81	15,28
ZC2-31	28	28	29	28,33	15,74	
ZAP2-5	26	24	24	24,7	13,70	13,98
ZAP2-21	23	27	27	25,7	14,26	
ZP2+ZO-1	30	31	31	30,7	17,04	16,57
ZP2+ZO-4	29	29	29	29,0	16,11	

Πίνακας 4.17: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO κατά König, μία ημέρα μετά από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	181	ημέρες:1
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZC2-30	17	17	17	17,00	9,39	9,39
ZC2-31	17	16	18	17,00	9,39	
ZAP2-5	15	16	15	15,3	8,47	8,84
ZAP2-21	16	17	17	16,7	9,21	
ZP2+ZO-1	21	20	20	20,3	11,23	11,23
ZP2+ZO-4	20	20	21	20,3	11,23	

Πίνακας 4.18: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO κατά König, δύο ημέρες μετά από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	180	ημέρες:2
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZC2-30	17	17	16	16,67	9,26	9,35
ZC2-31	17	17	17	17,00	9,44	
ZAP2-5	12	15	15	14,0	7,78	8,33
ZAP2-21	15	16	17	16,0	8,89	
ZP2+ZO-1	18	19	18	18,3	10,19	10,19
ZP2+ZO-4	19	17	19	18,3	10,19	

Πίνακας 4.19: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO κατά König, τέσσερις ημέρες μετά από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	182	ημέρες:4
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZC2-30	18	18	18	18,00	9,89	10,07
ZC2-31	18	19	19	18,67	10,26	
ZAP2-5	16	16	16	16,0	8,79	8,97
ZAP2-21	16	17	17	16,7	9,16	
ZP2+ZO-1	16	19	19	18,0	9,89	10,16
ZP2+ZO-4	19	19	19	19,0	10,44	

Πίνακας 4.20: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO κατά König, επτά ημέρες μετά από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	181	ημέρες:7
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZC2-30	19	20	19	19,33	10,68	10,77
ZC2-31	19	20	20	19,67	10,87	
ZAP2-5	18	18	17	17,7	9,76	10,04
ZAP2-21	17	19	20	18,7	10,31	
ZP2+ZO-1	22	20	20	20,7	11,42	11,23
ZP2+ZO-4	19	20	21	20,0	11,05	

Πίνακας 4.21: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO κατά König, εννέα ημέρες μετά από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	182	ημέρες:9
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZC2-30	18	19	19	18,67	10,26	10,62
ZC2-31	21	19	20	20,00	10,99	
ZAP2-5	18	19	18	18,3	10,07	10,07
ZAP2-21	17	19	19	18,3	10,07	
ZP2+ZO-1	22	22	21	21,7	11,90	11,54
ZP2+ZO-4	21	20	20	20,3	11,17	

Πίνακας 4.22: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO κατά König, έντεκα ημέρες μετά από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γραλί	179	ημέρες:11
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZC2-30	19	20	20	19,67	10,99	11,73
ZC2-31	22	23	22	22,33	12,48	
ZAP2-5	17	19	18	18,0	10,06	10,24
ZAP2-21	19	19	18	18,7	10,43	
ZP2+ZO-1	21	22	22	21,7	12,10	12,01
ZP2+ZO-4	22	21	21	21,3	11,92	

Πίνακας 4.23: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO κατά König, δεκαοκτώ ημέρες μετά από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γυαλί	177	ημέρες:18
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZC2-30	22	22	22	22,00	12,43	12,62
ZC2-31	22	23	23	22,67	12,81	
ZAP2-5	21	22	22	21,7	12,24	12,24
ZAP2-21	22	22	21	21,7	12,24	
ZP2+ZO-1	23	23	23	23,0	12,99	12,81
ZP2+ZO-4	23	22	22	22,3	12,62	

Πίνακας 4.24: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO κατά König,εικοσιπέντε ημέρες μετά από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γυαλί	176	ημέρες:25
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZC2-30	23	23	23	23,00	13,07	13,35
ZC2-31	23	24	25	24,00	13,64	
ZAP2-5	21	21	22	21,3	12,12	12,88
ZAP2-21	24	25	23	24,0	13,64	
ZP2+ZO-1	25	25	24	24,7	14,02	13,92
ZP2+ZO-4	25	24	24	24,3	13,83	

Πίνακας 4.25: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO κατά König, εικοσιεννέα ημέρες μετά από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	Γυαλί	180	ημέρες:29
				M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZC2-30	28	29	27	28,00	15,56	16,20
ZC2-31	29	30	32	30,33	16,85	
ZAP2-5	27	34	27	29,3	16,30	16,20
ZAP2-21	27	29	31	29,0	16,11	
ZP2+ZO-1	31	29	28	29,3	16,30	16,30
ZP2+ZO-4	30	29	29	29,3	16,30	

Πίνακας 4.26: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO κατά König, τριανταεπτά ημέρες μετά από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β

				Γραλί	177	ημέρες:37
Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	M.O.	% Av. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZC2-30	28	30	28	28,67	16,20	17,04
ZC2-31	31	32	32	31,67	17,89	
ZAP2-5	26	25	26	25,7	14,50	15,73
ZAP2-21	30	29	31	30,0	16,95	
ZP2+ZO-1	34	33	36	34,3	19,40	19,02
ZP2+ZO-4	34	33	32	33,0	18,64	

Πίνακας 4.27: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO κατά König, σαραντατέσσερες ημέρες μετά από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β

				Γραλί	180	ημέρες:44
Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	M.O.	% Av. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZC2-30	43	40	38	40,33	22,41	23,33
ZC2-31	43	44	44	43,67	24,26	
ZAP2-5	37	40	38	38,3	21,30	21,76
ZAP2-21	36	41	43	40,0	22,22	
ZP2+ZO-1	47	45	43	45,0	25,00	23,52
ZP2+ZO-4	41	38	40	39,7	22,04	

Πίνακας 4.28: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO κατά König, πενήντα μία ημέρες μετά από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β

				Γραλί	176	ημέρες:51
Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	M.O.	% Av. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZC2-30	47	44	43	44,67	25,38	25,47
ZC2-31	47	42	46	45,00	25,57	
ZAP2-5	43	39	41	41,0	23,30	24,34
ZAP2-21	39	43	52	44,7	25,38	
ZP2+ZO-1	50	51	40	47,0	26,70	25,47
ZP2+ZO-4	44	45	39	42,7	24,24	

Πίνακας 4.29: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO κατά Köhlig, πενήνταοκτώ ημέρες μετά από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β

				<i>Γραλί</i>	<i>179</i>	<i>ημέρες:58</i>
Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZC2-30	47	43	47	45,67	25,51	25,88
ZC2-31	47	50	44	47,00	26,26	
ZAP2-5	43	43	43	43,0	24,02	24,58
ZAP2-21	44	45	46	45,0	25,14	
ZP2+ZO-1	45	45	45	45,0	25,14	23,28
ZP2+ZO-4	41	38	36	38,3	21,42	

Πίνακας 4.30: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO κατά Köhlig, εξηντατέσσερεις ημέρες μετά από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β

				<i>Γραλί</i>	<i>179</i>	<i>ημέρες:64</i>
Δοκίμιο	Αριστερά	Μέσον	Δεξιά	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZC2-30	44	37	38	39,67	22,16	23,09
ZC2-31	44	42		43,00	24,02	
ZAP2-5	41	40	40	40,3	22,53	21,88
ZAP2-21	38			38,0	21,23	
ZP2+ZO-1	35		39	37,0	20,67	19,69
ZP2+ZO-4		34	33	33,5	18,72	

Πίνακας 4.31: Συγκεντρωτικά οι μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας κατά Kōnis των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC, σε σχέση με το χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. σε ημέρες.

ημέρες	ZP2-2	ZP2-9	BZP2-24	BZP2-27	ZP2+CI-21	ZP2+CI-40	ZP2+ZC-13	ZP2+ZC-16
0	23,44	22,53	25,27	25,82	21,43	21,79	19,78	19,05
1	12,22	12,41	14,44	14,44	11,30	12,59	10,93	10,74
2	15,54	17,60	16,67	17,42	15,54	15,54	13,30	13,30
5	13,86	14,61	16,48	14,98	13,11	13,48	11,99	11,05
9	10,81	10,44	11,72	10,81	10,26	10,62	8,79	8,61
12	15,54	15,36	15,54	14,98	13,11	13,48	12,17	10,49
19	15,47	15,47	16,57	15,84	14,55	14,55	12,71	11,79
26	17,89	19,02	19,21	18,46	16,95	16,20	15,07	14,31
29	14,69	14,50	15,07	17,51	13,94	13,94	12,05	11,86
37	14,84	14,84	15,75	15,02	13,37	14,29	12,64	11,72
44	16,76	16,57	17,31	17,13	14,55	15,29	12,15	12,15
51	17,70	18,64	18,83	18,08	16,76	16,57	14,31	13,94
58	18,56	18,56	20,83	18,75	16,29	17,61	14,39	14,02
64	19,66	20,97	20,97	20,41	18,91	19,10	15,92	15,54
76	23,63	24,73	25,82	24,18	23,44	23,08	21,61	21,43

Πίνακας 4.32: Συγκεντρωτικά οι μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας κατά Kōnis των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO, σε σχέση με το χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. σε ημέρες

ημέρες	ZC2-30	ZC2-31	ZAP2-5	ZAP2-21	ZP2+ZO-1	ZP2+ZO-4
0	14,81	15,74	13,70	14,26	17,04	16,11
1	9,39	9,39	8,47	9,21	11,23	11,23
2	9,26	9,44	7,78	8,89	10,19	10,19
4	9,89	10,26	8,79	9,16	9,89	10,44
7	10,68	10,87	9,76	10,31	11,42	11,05
9	10,26	10,99	10,07	10,07	11,90	11,17
11	10,99	12,48	10,06	10,43	12,10	11,92
18	12,43	12,81	12,24	12,24	12,99	12,62
25	13,07	13,64	12,12	13,64	14,02	13,83
29	15,56	16,85	16,30	16,11	16,30	16,30
37	16,20	17,89	14,50	16,95	19,40	18,64
44	22,41	24,26	21,30	22,22	25,00	22,04
51	25,38	25,57	23,30	25,38	26,70	24,24
58	25,51	26,26	24,02	25,14	25,14	21,42
64	22,16	24,02	22,53	21,79	20,67	18,99

Υπολογίζοντας τον μέσο όρο των τιμών της επί τοις % ανηγμένης σκληρότητας των δύο δοκιμίων ανά σύσταση επικάλυψης και ανά χρονικό διάστημα, από τους πίνακες 4.31 και 4.32 κατασκευάζουμε τους πίνακες 4.33 και 4.34.

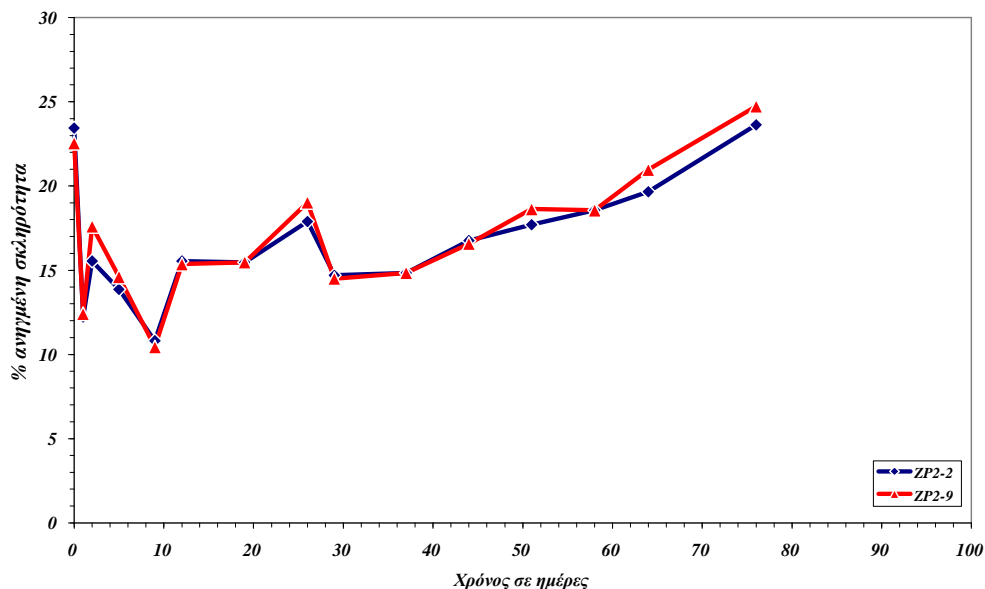
Πίνακας 4.33: Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των υπολογισμών των μέσων όρων της ανηγμένης σκληρότητας κατά K_{önig} των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZAP2, ZP2+CI, ZP2+ZC, σε σχέση με το χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. σε ημέρες.

ημέρες	ZP2	BZP2	ZP+CI	ZP2+ZC
0	22,99	25,55	21,61	19,41
1	12,31	14,44	11,94	10,83
2	16,57	17,04	15,54	13,3
5	14,23	15,73	13,3	11,52
9	10,62	11,26	10,44	8,7
12	15,45	15,26	13,3	11,33
19	15,47	16,21	14,55	12,25
26	18,46	18,83	16,57	14,69
29	14,6	16,29	13,94	11,96
37	14,84	15,38	13,83	12,18
44	16,67	17,22	14,92	12,15
51	18,17	18,46	16,67	14,12
58	18,56	19,79	16,95	14,2
64	20,32	20,69	19	15,73
76	24,18	25	23,26	21,52

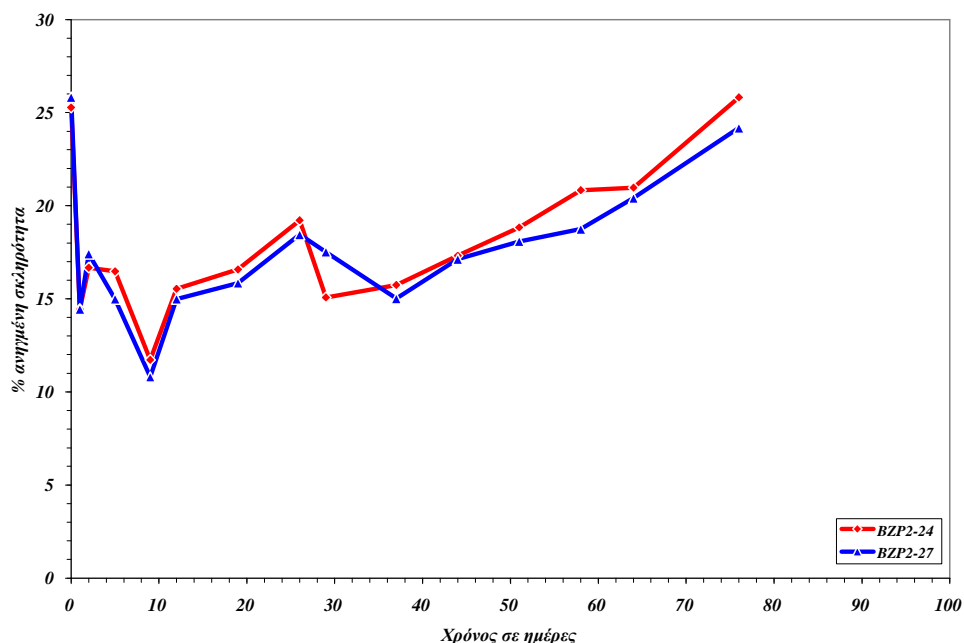
Πίνακας 4.34: Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των υπολογισμών των μέσων όρων της ανηγμένης σκληρότητας κατά K_{önig} των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO, σε σχέση με το χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. σε ημέρες.

ημέρες	ZC2	ZAP2	ZP2+ZO
0	15,28	13,98	16,57
1	9,39	8,84	11,23
2	9,35	8,33	10,19
4	10,07	8,97	10,16
7	10,77	10,04	11,23
9	10,62	10,07	11,54
11	11,73	10,24	12,01
18	12,62	12,24	12,81
25	13,35	12,88	13,92
29	16,2	16,2	13,43
37	17,04	15,73	19,02
44	23,33	21,76	23,52
51	25,47	24,34	25,47
58	25,88	24,58	23,28
64	23,09	22,16	19,83

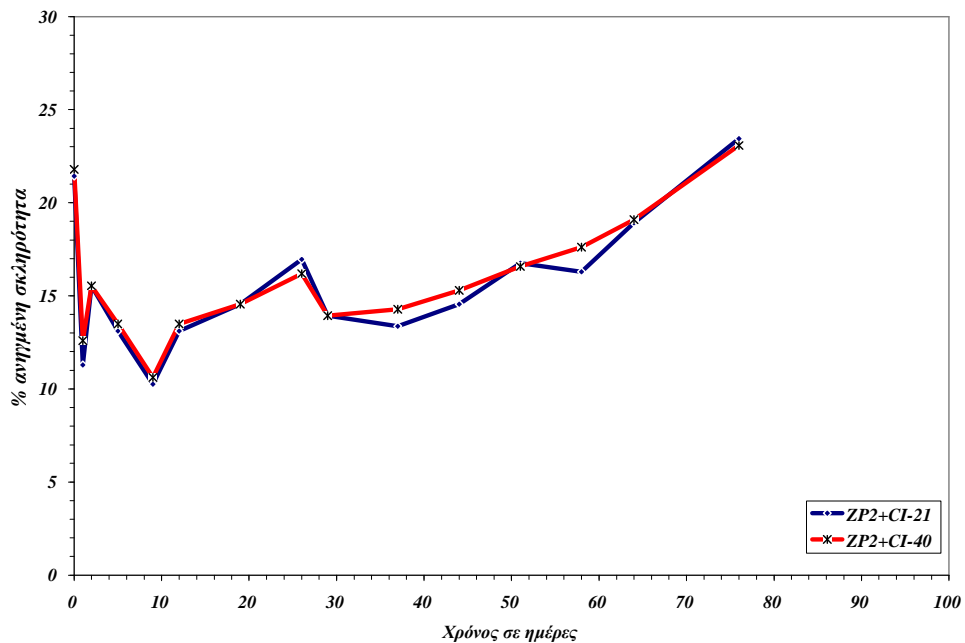
Από τους παραπάνω συγκεντρωτικούς πίνακες 4.33 και 4.34 προκύπτουν τα διαγράμματα 4.1 έως και 4.16 της % ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.



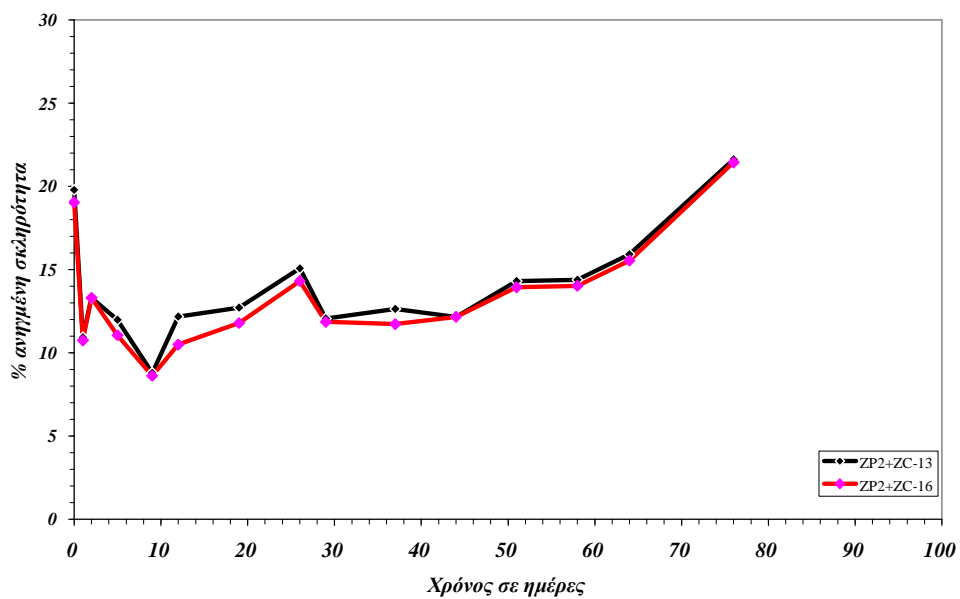
Διάγραμμα 4.1: Χρονική μεταβολή της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2-2 και ZP2-9 (εκτεθημένα σε διάλυμα NaCl).



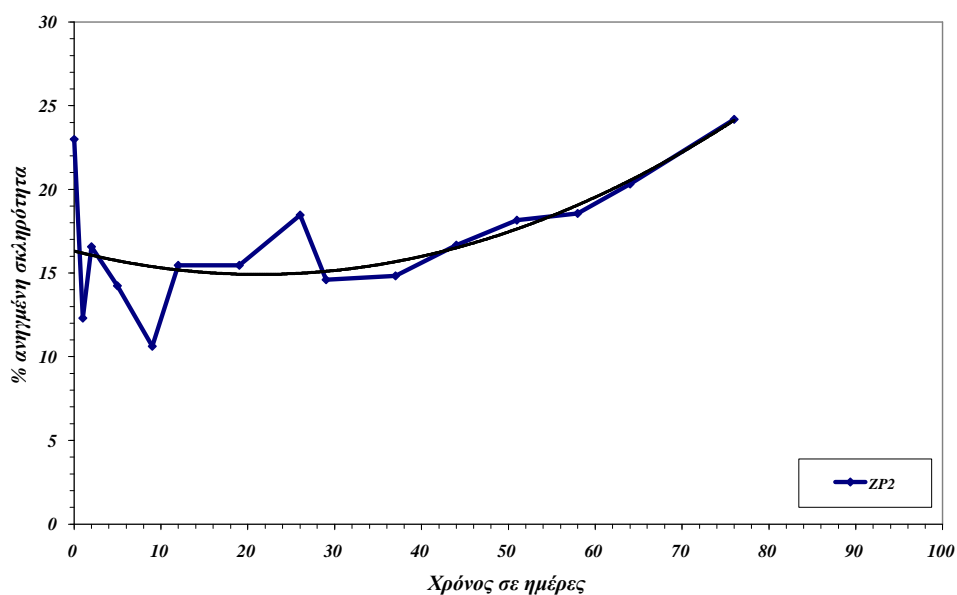
Διάγραμμα 4.2: Χρονική μεταβολή της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων BZP2-24 και BZP2-27 (εκτεθημένα σε διάλυμα NaCl).



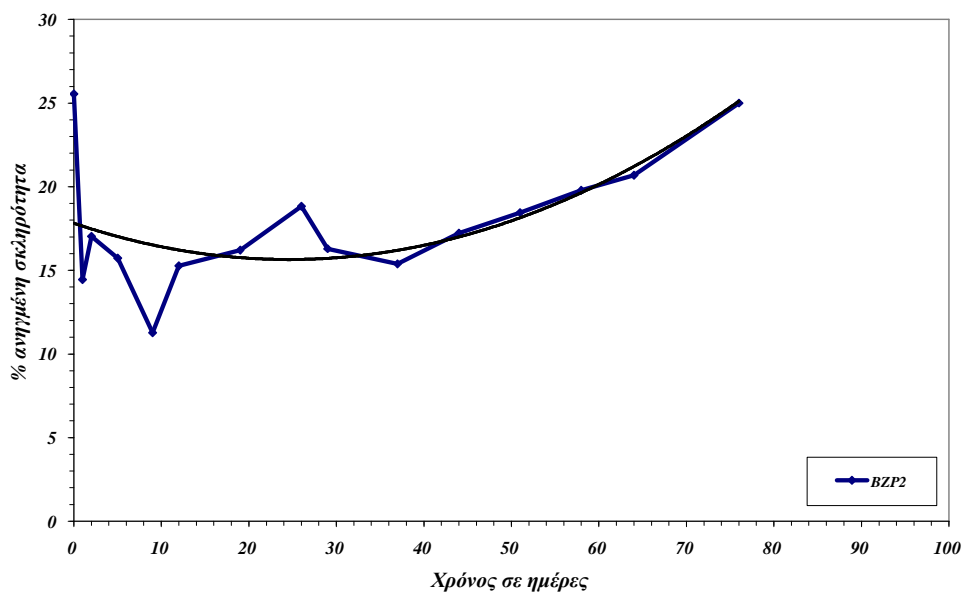
Διάγραμμα 4.3: Χρονική μεταβολή της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2+CI-21 και ZP2+CI-40 (εκτεθημένα σε διάλυμα NaCl).



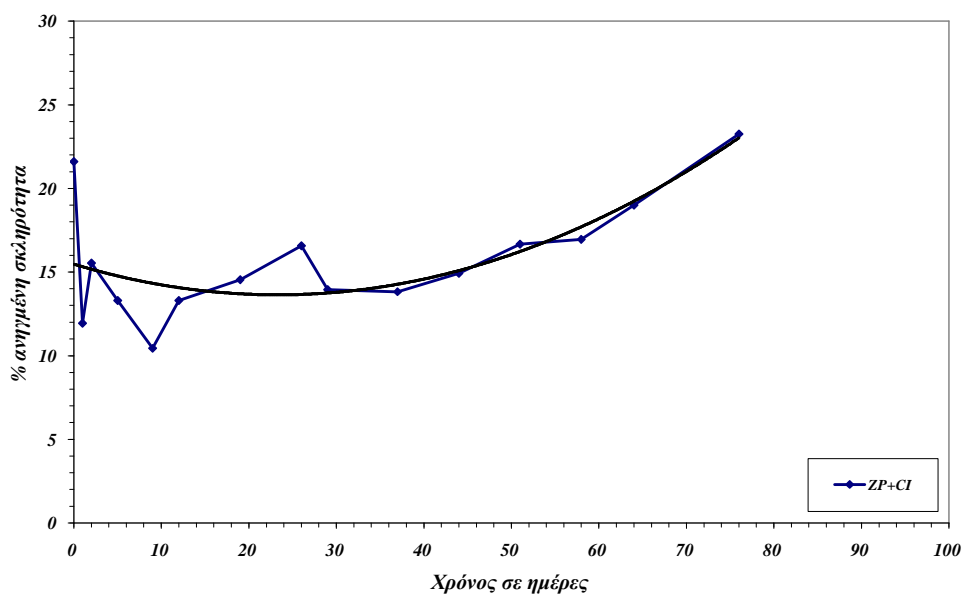
Διάγραμμα 4.4: Χρονική μεταβολή της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2+ZC-13 και ZP2+ZC-16 (εκτεθημένα σε διάλυμα NaCl).



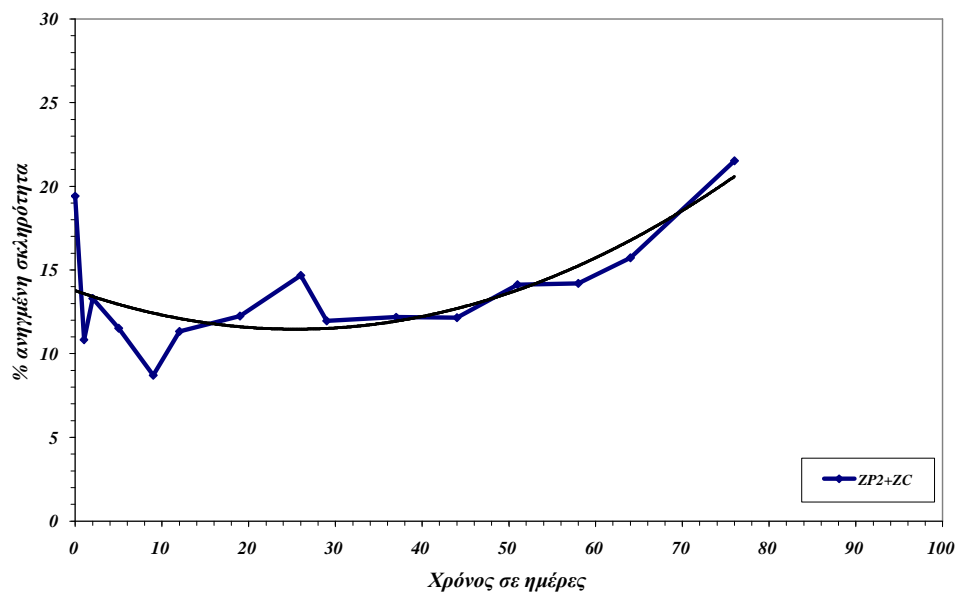
Διάγραμμα 4.5: Χρονική μεταβολή της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König της επικάλυψης με σύσταση ZP2 (εκτεθημένη σε διάλυμα NaCl).



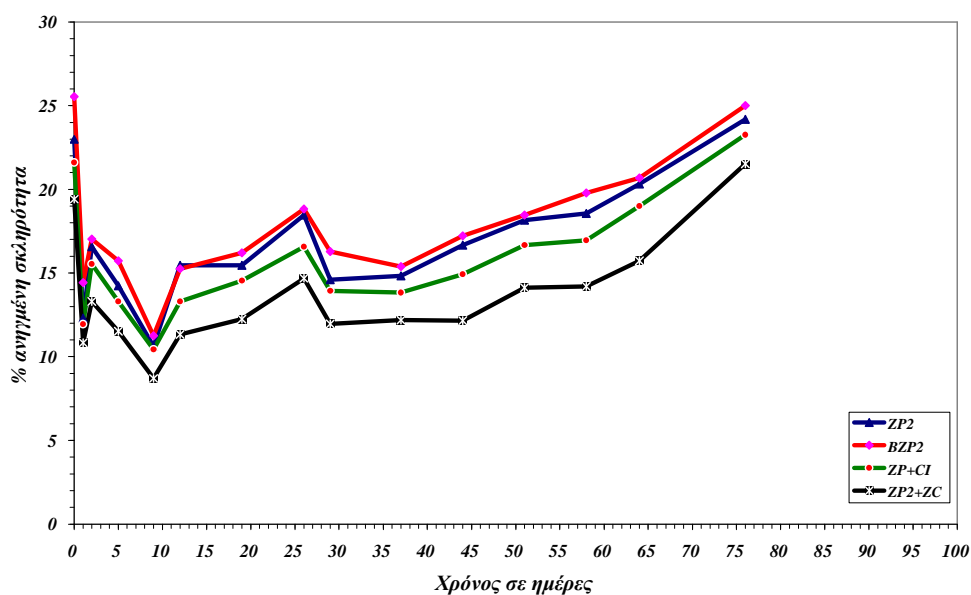
Διάγραμμα 4.6: Χρονική μεταβολή της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König της επικάλυψης με σύσταση BZP2 (εκτεθημένη σε διάλυμα NaCl).



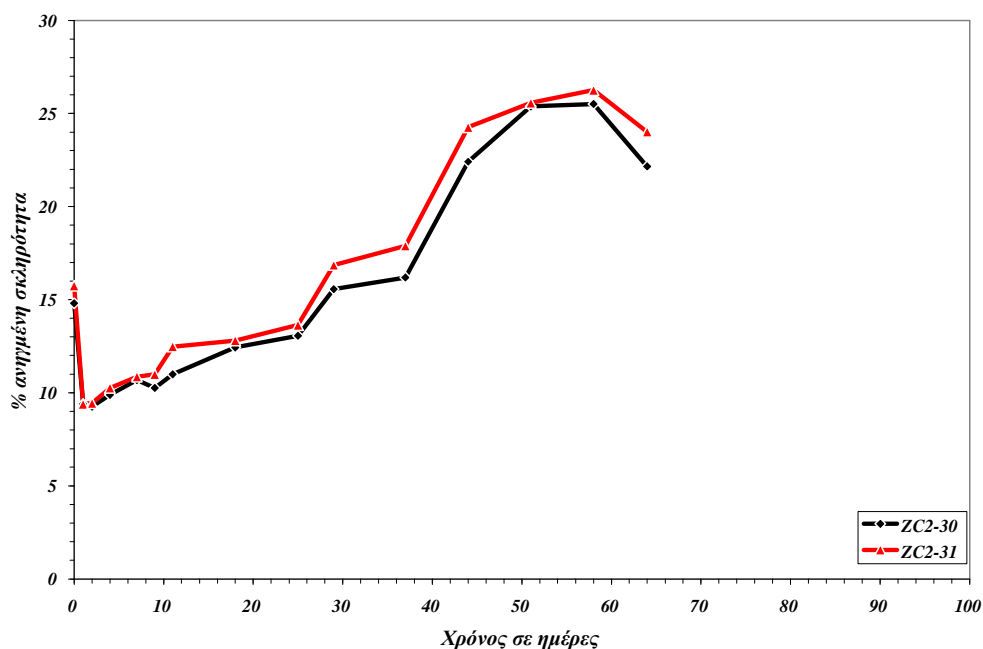
Διάγραμμα 4.7: Χρονική μεταβολή της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König της επικάλυψης με σύσταση ZP2 +CI(εκτεθημένη σε διάλυμα NaCl).



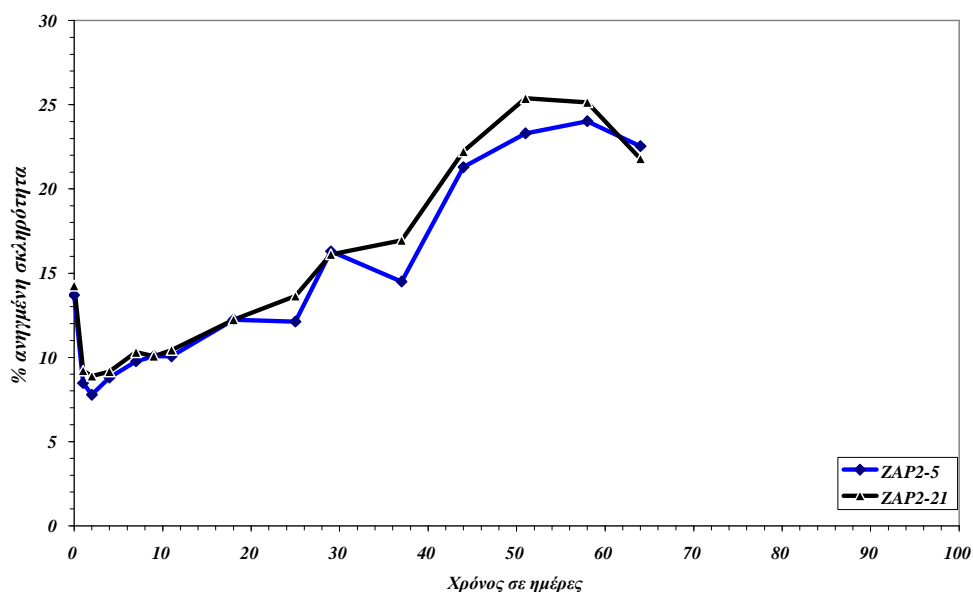
Διάγραμμα 4.8: Χρονική μεταβολή της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König της επικάλυψης ZP2+ZC (εκτεθημένη σε διάλυμα NaCl).



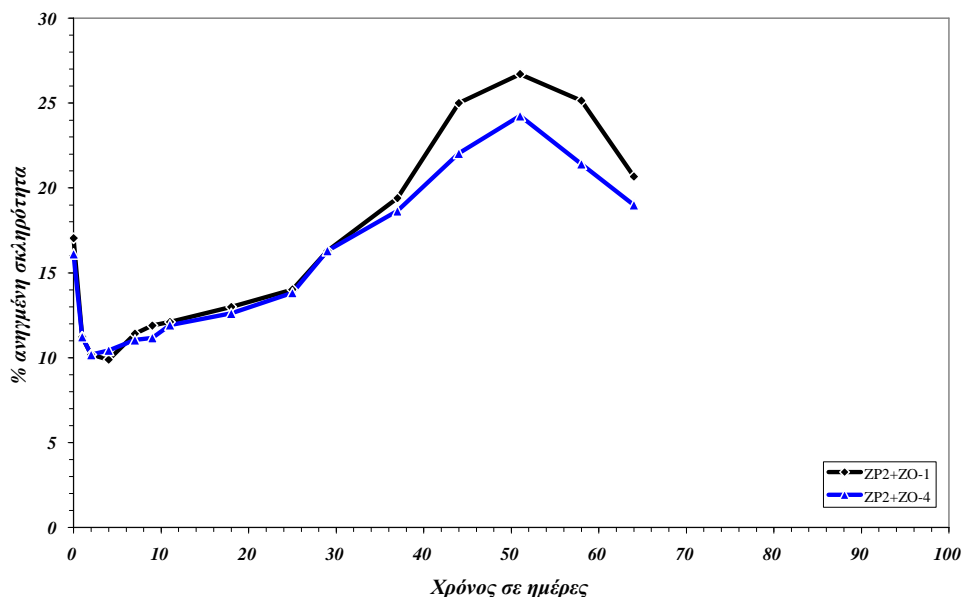
Διάγραμμα 4.9: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της χρονικής μεταβολής της % ανηγμένης σκληρότητας κατά K_{önig} των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+CI, ZP2+ZC (εκτεθημένα σε διάλυμα NaCl).



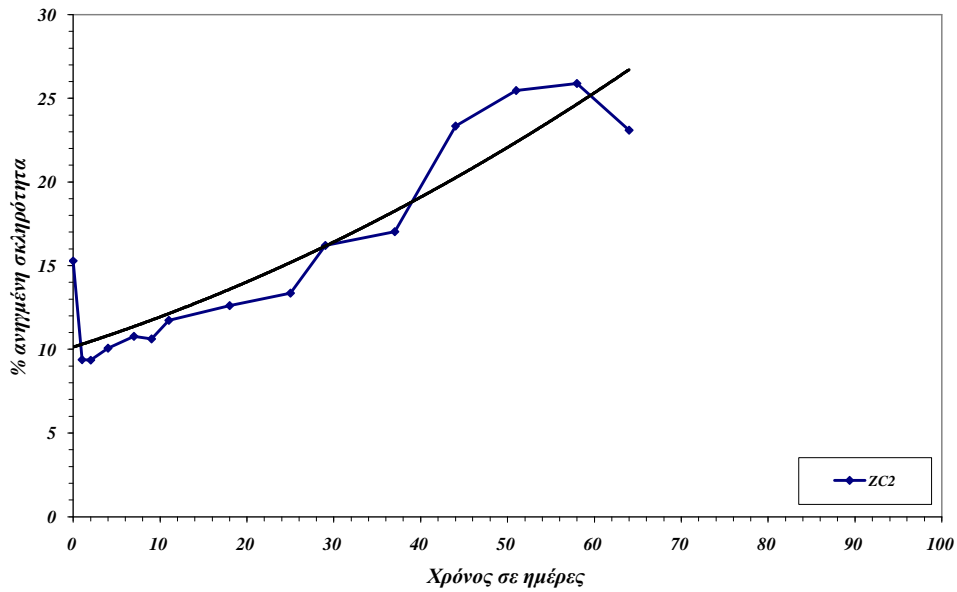
Διάγραμμα 4.10: Χρονική μεταβολή της % ανηγμένης σκληρότητας κατά K_{önig} των επικαλύψεων των δοκιμίων ZC2-30 και ZC2-31 (εκτεθημένα σε διάλυμα NaCl).



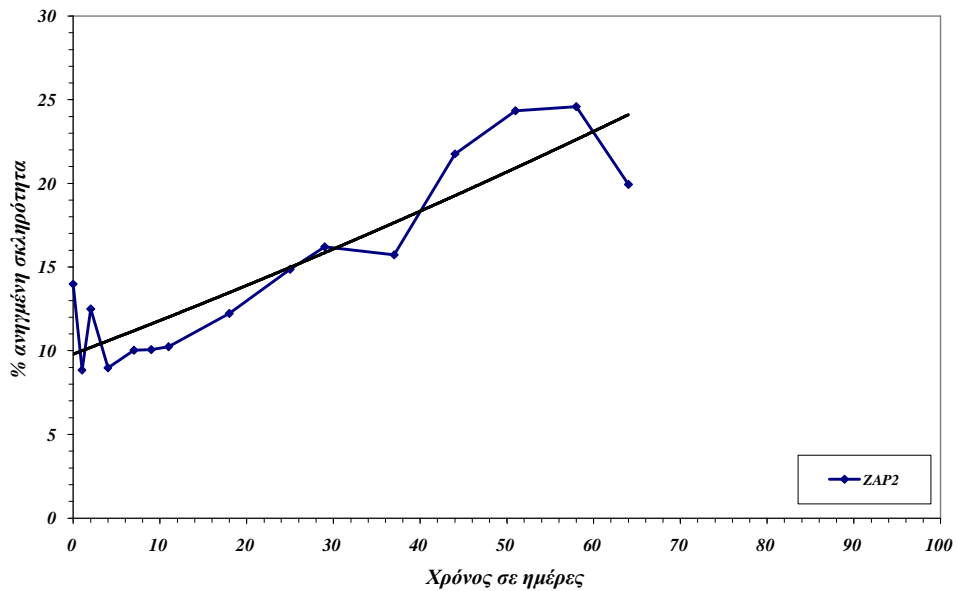
Διάγραμμα 4.11: Χρονική μεταβολή της % ανηγμένης σκληρότητας κατά K6nig των επικαλύψεων των δοκιμίων ZAP2-5 και ZAP2-21 (εκτεθημένα σε διάλυμα NaCl).



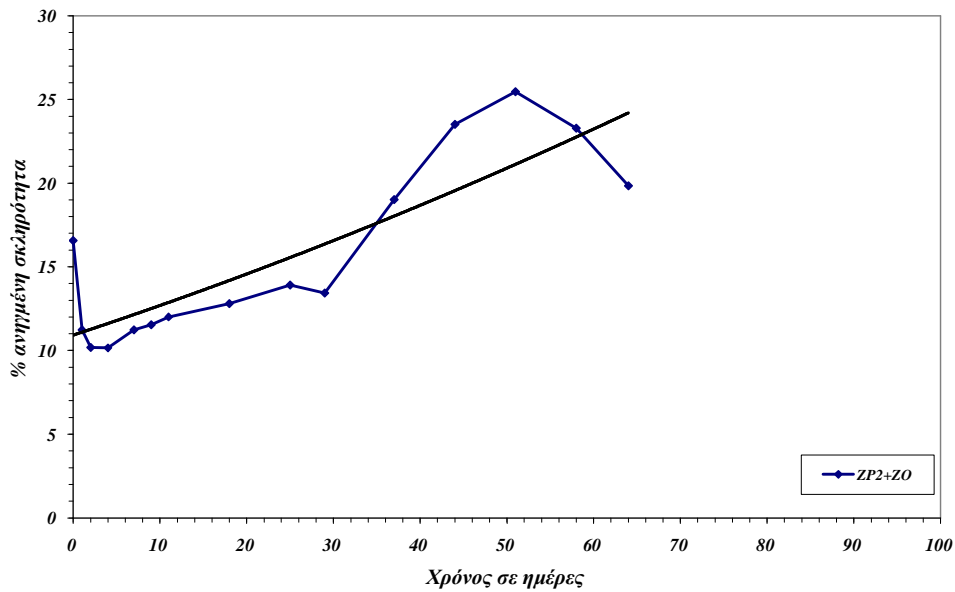
Διάγραμμα 4.12: Χρονική μεταβολή της % ανηγμένης σκληρότητας κατά K6nig των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2+ZO-1 και ZP2+ZO-4 (εκτεθημένα σε διάλυμα NaCl).



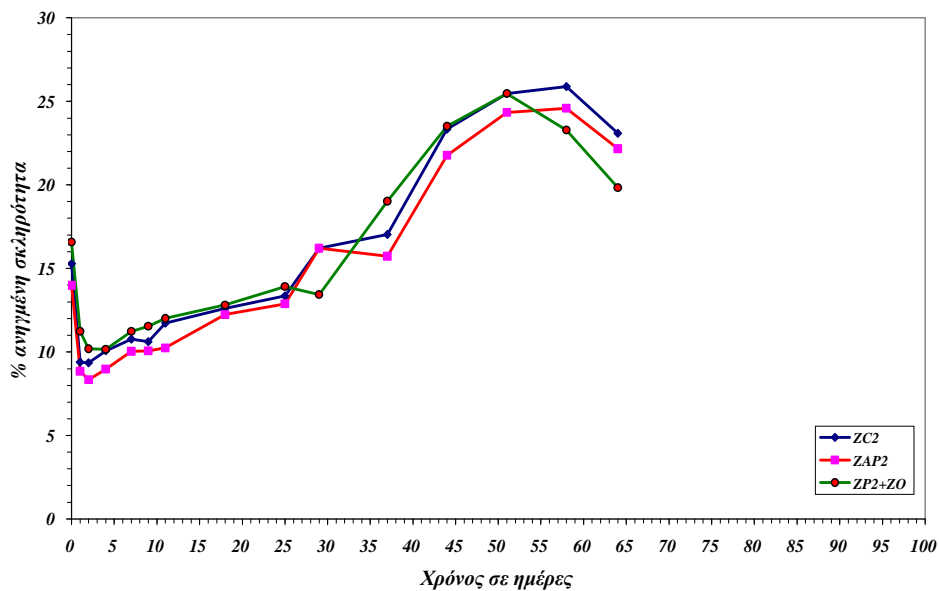
Διάγραμμα 4.13: Χρονική μεταβολή της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Köniç των επικαλύψεων με σύσταση ZC2 (εκτεθημένα σε διάλυμα NaCl).



Διάγραμμα 4.14: Χρονική μεταβολή της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Köniç των επικαλύψεων με σύσταση ZAP2 (εκτεθημένα σε διάλυμα NaCl).



Διάγραμμα 4.15: Χρονική μεταβολή της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Köpfig των επικαλύψεων με σύσταση ZP2+ZO (εκτεθημένα σε διάλυμα NaCl).



Διάγραμμα 4.16: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της χρονικής μεταβολής της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Köpfig των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO (εκτεθημένα σε διάλυμα NaCl).

4.1.2.1. Συμπεράσματα.

Η απόσβεση των ταλαντώσεων του εκκρεμούς κατά Köinig, που χαρακτηρίζει τη σκληρότητα της επικάλυψης, προσδιορίστηκε σε όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια και πριν την εμφάνισή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. και περιοδικά μετά από προκαθορισμένους χρόνους έκθεσης. Έγιναν τρεις μετρήσεις σε διαφορετικές περιοχές του κάθε δοκιμίου και σε δύο δοκίμια ανά είδος επικάλυψης. Έτσι κάθε τιμή που παρουσιάζεται ανηγμένη προς τη σκληρότητα της επιφάνειας πλάκας γυαλιού, είναι ο μέσος όρος έξι μετρήσεων.

Στους πρώτους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον εμφανίζεται μείωση της κατά Köinig σκληρότητας, που μπορεί να αποδοθεί στη διείσδυση του ηλεκτρολύτη στον κύριο όγκο της επικάλυψης. Η διείσδυση αυτή προκαλεί διόγκωση της επικάλυψης, που διευκολύνει την κίνηση των τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων και την απορρόφηση της εφαρμοζόμενης τάσης, με συνέπεια τη μείωση του χρόνου απόσβεσης των ταλαντώσεων. Μετά από τις πρώτες μέρες έκθεσης οι τιμές σκληρότητας αυξάνονται λίγο, γεγονός που υποδεικνύει ότι λεπτό στρώμα κάτω από την επιφάνεια της επικάλυψης έχει σχεδόν κορεσθεί από τον διαχεόμενο ηλεκτρολύτη. Είναι φανερό ότι, τουλάχιστον μετά τον πρώτο μήνα έκθεσης, η τάση εξέλιξης των τιμών σκληρότητας κατά Koenig είναι παρόμοια για όλες τις κατηγορίες των επικαλύψεων, με μικρές μόνον διαφορές μεταξύ τους.

Συμπερασματικά προκύπτει ότι τα εξεταζόμενα πιγμέντα δεν προκαλούν σημαντικές μεταξύ τους διαφορές όσον αφορά τον βαθμό της ικανότητας απόσβεσης ταλαντώσεων των επικαλυμμένων επιφανειών [Κουλουμπή Ν. κ.ά.2002].

4.1.3. Μετρήσεις της αντίστασης των επικαλύψεων σε χάραξη με μολύβι.

Πίνακας 4.35 : Σκληρότητα των επικαλύψεων των πλακιδίων κοινού χάλυβα στη χάραξη με μολύβι.

Δοκίμιο	Μολύβι	M.O.
ZC2-5	3B	3B
ZC2-15	3B	
ZP2-13	HB	HB
ZP2-20	HB	
ZAP2-32	3B	3B
ZAP2-33	3B	
BZP2-14	H	F
BZP2-25	F	
ZP2+ZO-26	2B	2B
ZP2+ZO-30	3B	
ZP2+ZC-26	3B	3B
ZP2+ZC-38	3B	
ZP2+CI-24	F	H
ZP2+CI-38	2H	

Η ταξινόμηση της αντίστασης στη χάραξη με μολύβι των επικαλύψεων, υπενθυμίζοντας ότι η κλίμακα σκληρότητας των μολυβιών αυξάνεται κατά την σειρά 6B-B, HB, F, H-9H, δίνει ως αποτέλεσμα την ακόλουθη σειρά αυξανόμενης σκληρότητας :

ZC2, ZAP2, ZP2+ZC < ZP2+ZO < ZP2 < BZP2 < ZP2+CI

4.1.4. Μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης.

Η εξέλιξη της τάσης για διάβρωση των επικαλυμμένων δοκιμίων εμβαπτισμένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. εκτιμήθηκε με την παρακολούθηση της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης σε δύο στάδια: πρώτα μετρήθηκαν τα δοκίμια με επικαλύψεις με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+Cl, ZP2+ZC και μετά τα δοκίμια με επικαλύψεις με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO.

Πίνακας 4.36: Μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων με σύσταση ZP2 και BZP2 σε σχέση με το χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. σε ημέρες.

Ημέρες	ZP2-4	ZP2-24	M.O.	BZP2-31	BZP2-32	M.O.
0	-0,028	-0,011	-0,020	0,001	0,000	0,000
1	-0,129	-0,147	-0,138	0,000	-0,001	-0,001
6	-0,128	-0,011	-0,070	0,000	0,000	0,000
20	-0,022	-0,009	-0,016	0,000	0,000	0,000
21	-0,025	-0,015	-0,020	0,000	0,000	0,000
22	-0,031	-0,021	-0,026	0,000	0,000	0,000
25	-0,020	-0,024	-0,022	0,000	0,000	0,000
26	-0,024	-0,028	-0,026	0,000	-0,001	-0,001
27	-0,024	-0,030	-0,027	0,000	0,000	0,000
29	-0,039	-0,030	-0,035	0,000	0,000	0,000
32	-0,066	-0,023	-0,045	0,000	0,000	0,000
33	-0,071	-0,029	-0,050	0,000	0,000	0,000
34	-0,071	-0,032	-0,052	0,000	0,000	0,000
39	-0,033	-0,022	-0,028	0,000	0,000	0,000
42	-0,090	-0,028	-0,059	0,000	0,000	0,000
46	-0,081	-0,018	-0,050	0,000	0,000	0,000
47	-0,047	-0,018	-0,033	0,000	0,000	0,000
48	-0,036	-0,014	-0,025	0,000	0,000	0,000
49	-0,033	-0,013	-0,023	0,000	0,000	0,000
53	-0,070	-0,018	-0,044	0,000	0,000	0,000
60	-0,100	-0,012	-0,056	0,000	0,000	0,000
67	-0,075	-0,004	-0,040	0,000	0,000	0,000
74	-0,075	-0,004	-0,040	0,001	0,001	0,001
81	-0,056	-0,003	-0,030	0,000	0,000	0,000
89	-0,085	-0,004	-0,045	0,000	0,000	0,000
96	-0,043	-0,004	-0,024	0,000	0,000	0,000
103	-0,055	-0,004	-0,030	0,000	0,000	0,000
110	-0,082	-0,010	-0,046	0,000	0,000	0,000
117	-0,080	-0,010	-0,045	0,000	0,000	0,000
146	-0,086	-0,007	-0,047	0,000	0,000	0,000
154	-0,121	-0,007	-0,064	0,000	0,000	0,000
173	-0,112	-0,005	-0,059	0,000	0,000	0,000
196	-0,072	-0,001	-0,037	0,000	0,000	0,000
204	-0,100	-0,003	-0,052	0,000	0,000	0,000
210	-0,110	-0,005	-0,058	0,000	0,000	0,000

Πίνακας 4.37: Μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων με σύσταση ZP2+CI και ZP2+ZC σε σχέση με το χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. σε ημέρες.

Ημέρες	ZP2+CI-28	ZP2+CI-33	M.O.	ZP2+ZC-3	ZP2+ZC-18	M.O.
0	0,000	-0,510	-0,255	0,000	0,000	0,000
1	-0,006	-0,528	-0,267	-0,016	-0,007	-0,012
6	-0,113	-0,585	-0,349	-0,003	-0,642	-0,323
20	-0,453	-0,617	-0,535	-0,007	-0,546	-0,277
21	-0,501	-0,555	-0,528	-0,009	-0,474	-0,242
22	-0,535	-0,600	-0,568	-0,016	-0,472	-0,244
25	-0,580	-0,558	-0,569	-0,007	-0,157	-0,082
26	-0,540	-0,520	-0,530	-0,010	-0,128	-0,069
27	-0,610	-0,586	-0,598	-0,022	-0,214	-0,118
29	-0,390	-0,545	-0,468	-0,012	-0,208	-0,110
32	-0,041	-0,388	-0,215	-0,006	-0,201	-0,104
33	-0,044	-0,511	-0,278	-0,007	-0,240	-0,124
34	-0,379	-0,513	-0,446	-0,009	-0,203	-0,106
39	-0,196	-0,478	-0,337	-0,006	-0,263	-0,135
42	-0,539	-0,565	-0,552	-0,006	-0,240	-0,123
46	-0,503	-0,539	-0,521	-0,005	-0,323	-0,164
47	-0,540	-0,575	-0,558	-0,007	-0,283	-0,145
48	-0,501	-0,533	-0,517	-0,006	-0,335	-0,171
49	-0,598	-0,540	-0,569	-0,006	-0,378	-0,192
53	-0,457	-0,580	-0,519	-0,010	-0,318	-0,164
60	-0,556	-0,618	-0,587	-0,008	-0,366	-0,187
67	-0,675	-0,392	-0,534	-0,004	-0,380	-0,192
74	-0,595	-0,323	-0,459	-0,007	-0,361	-0,184
81	-0,583	-0,295	-0,439	-0,007	-0,163	-0,085
89	-0,268	-0,251	-0,260	-0,002	-0,165	-0,084
96	-0,225	-0,313	-0,269	-0,001	-0,179	-0,090
103	-0,216	-0,328	-0,272	-0,002	-0,170	-0,086
110	-0,193	-0,306	-0,250	-0,003	-0,250	-0,127
117	-0,180	-0,282	-0,231	-0,002	-0,095	-0,049
146	-0,462	-0,282	-0,372	-0,001	-0,536	-0,269
154	-0,516	-0,275	-0,396	-0,001	-0,224	-0,113
173	-0,405	-0,276	-0,341	-0,001	-0,218	-0,110
196	-0,202	-0,420	-0,311	0,001	-0,152	-0,076
204	-0,234	-0,591	-0,413	0,000	-0,220	-0,110
210	-0,254	-0,591	-0,423	0,001	-0,238	-0,119

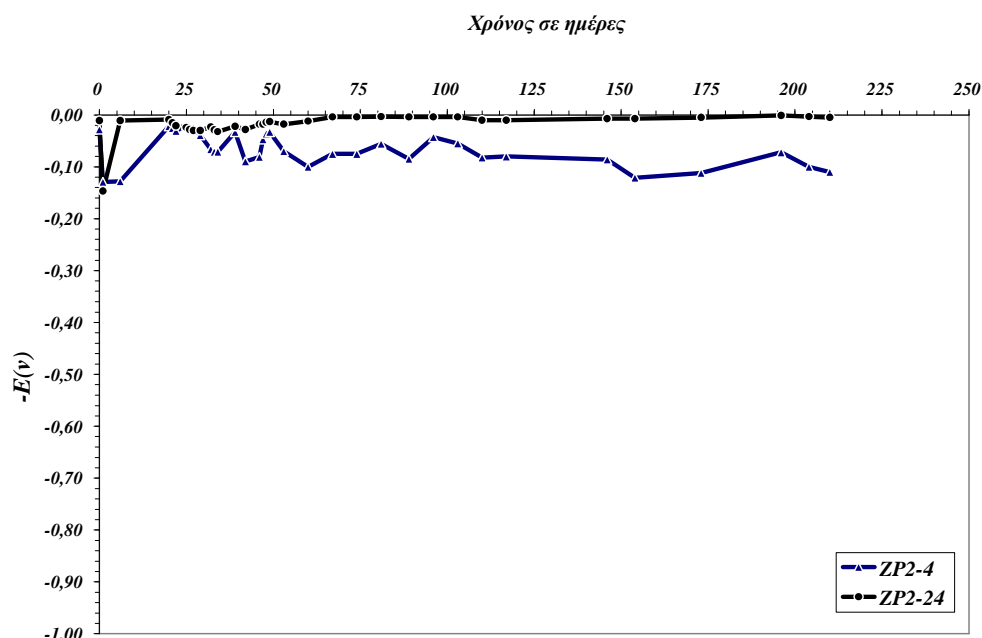
Πίνακας 4.38: Μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων με σύσταση ZC2 και ZAP2 σε σχέση με το χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. σε ημέρες.

Ημέρες	ZC2-1	ZC2-22	M.O.	ZAP2-2	ZAP2-11	M.O.
0	0,00124	-0,00025	0,000	0,0125	0,0015	0,007
1	-0,5650	-0,610	-0,588	-0,037	-0,200	-0,119
2	-0,5500	-0,535	-0,543	-0,030	-0,157	-0,094
3	-0,5000	-0,545	-0,523	-0,024	-0,110	-0,067
4	-0,5500	-0,530	-0,540	-0,025	-0,112	-0,069
7	-0,6240	-0,373	-0,499	-0,035	-0,050	-0,043
8	-0,5310	-0,313	-0,422	-0,016	-0,097	-0,057
9	-0,5130	-0,328	-0,421	-0,030	-0,096	-0,063
10	-0,2800	-0,530	-0,405	-0,020	-0,093	-0,057
17	-0,2300	-0,297	-0,264	-0,009	-0,186	-0,098
24	-0,3600	-0,133	-0,247	-0,012	-0,083	-0,048
31	-0,5450	-0,203	-0,374	-0,012	-0,200	-0,106
39	-0,2300	-0,163	-0,197	-0,006	-0,030	-0,018
46	-0,6030	-0,210	-0,407	-0,003	-0,030	-0,017
53	-0,6560	-0,175	-0,416	-0,005	-0,030	-0,018
61	-0,3800	-0,330	-0,355	-0,003	-0,094	-0,049
96	-0,3380	-0,278	-0,308	-0,002	-0,047	-0,024
104	-0,4150	-0,613	-0,514	-0,001	-0,145	-0,073
123	-0,5820	-0,278	-0,430	-0,001	-0,435	-0,218
146	-0,2440	-0,150	-0,197	-0,002	-0,200	-0,101
154	-0,5000	-0,313	-0,407	-0,072	-0,190	-0,131
160	-0,4540	-0,335	-0,395	-0,108	-0,226	-0,167

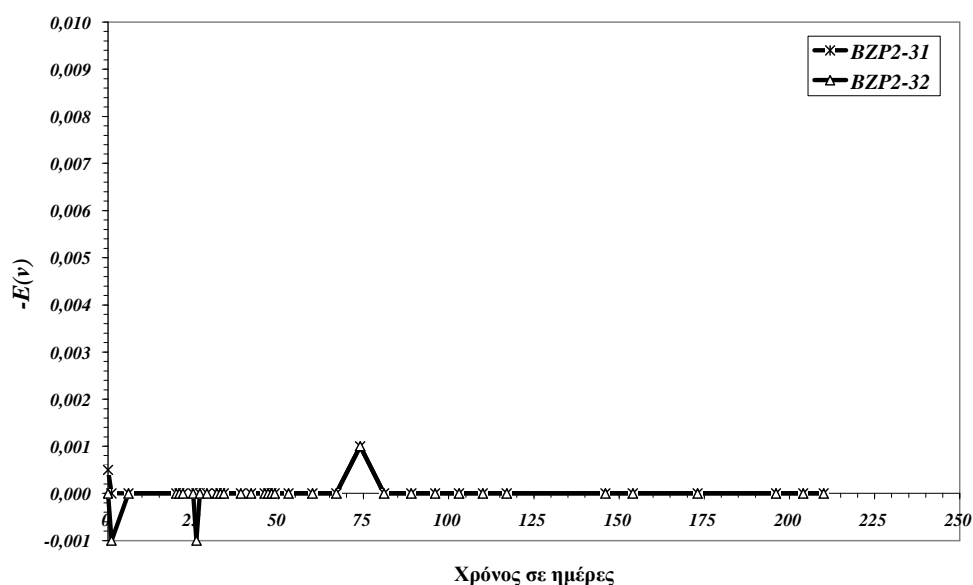
Πίνακας 4.39: Μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων με σύσταση ZP2+ZO σε σχέση με το χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. σε ημέρες.

Ημέρες	ZP2+ZO-5	ZP2+ZO-10	M.O.
0	0,000	-0,00025	0,000
1	0,000	0,000	0,000
2	0,000	0,000	0,000
3	0,000	0,000	0,000
4	0,000	0,000	0,000
7	0,000	0,000	0,000
8	0,000	0,000	0,000
9	0,000	0,000	0,000
10	0,000	0,000	0,000
17	0,000	0,000	0,000
24	0,000	0,000	0,000
31	0,000	0,000	0,000
39	0,000	0,000	0,000
46	0,000	0,000	0,000
53	0,000	0,000	0,000
61	0,000	0,000	0,000
96	0,000	0,000	0,000
104	0,000	0,000	0,000
123	0,000	0,000	0,000
146	0,000	0,000	0,000
154	0,000	0,000	0,000
160	0,000	0,000	0,000

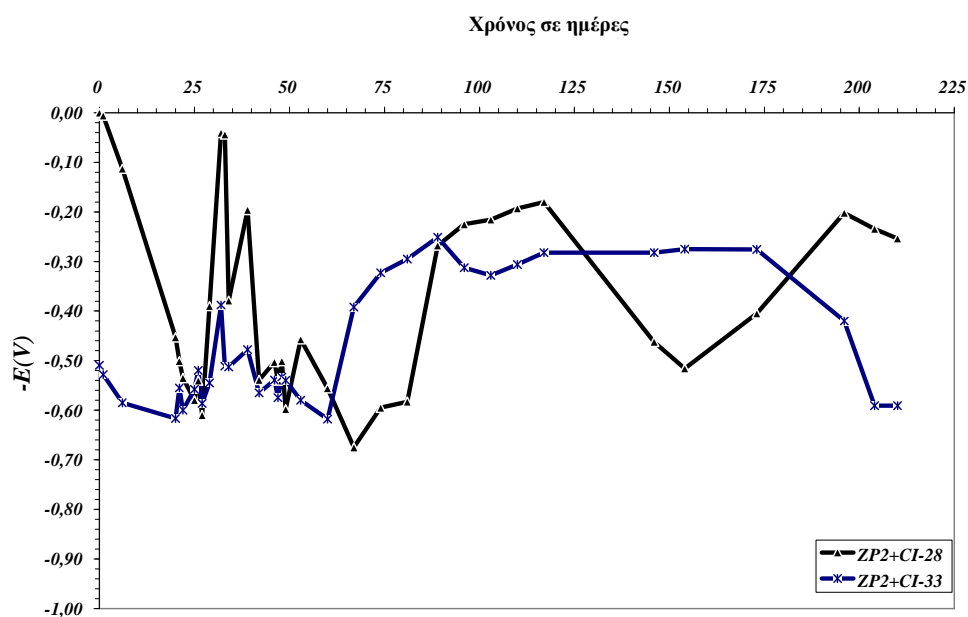
Από τους πίνακες 4.36 έως και 4.39 προκύπτουν τα διαγράμματα της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης. Οι καμπύλες αυτές ως προς το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα δίνονται στα διαγράμματα 4.17 έως και 4.32 ανά δοκίμιο, ανά κατηγορία σύστασης επικάλυψης και συγκεντρωτικά.



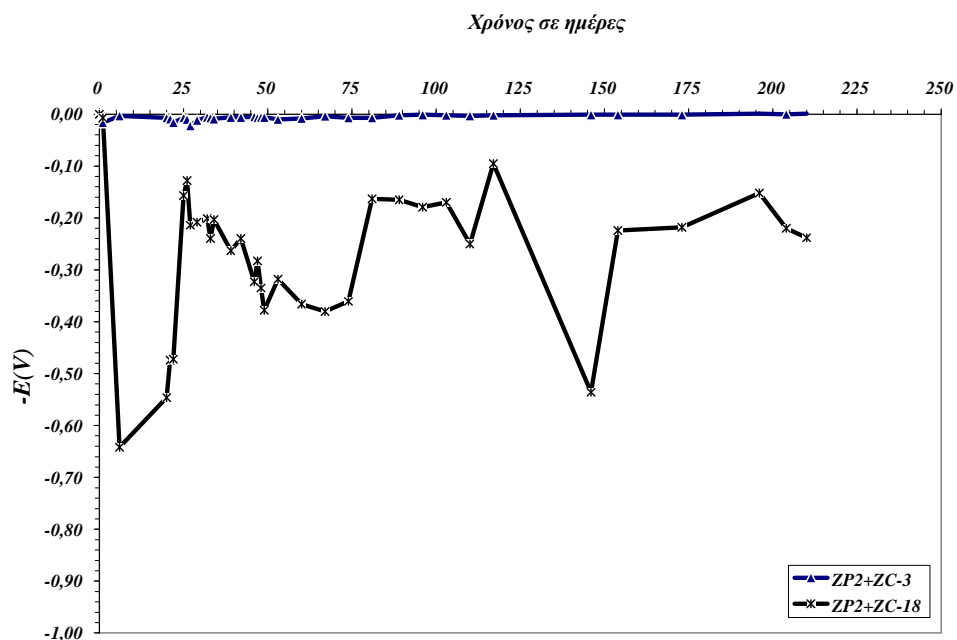
Διάγραμμα 4.17: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2-4 και ZP2-24 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).



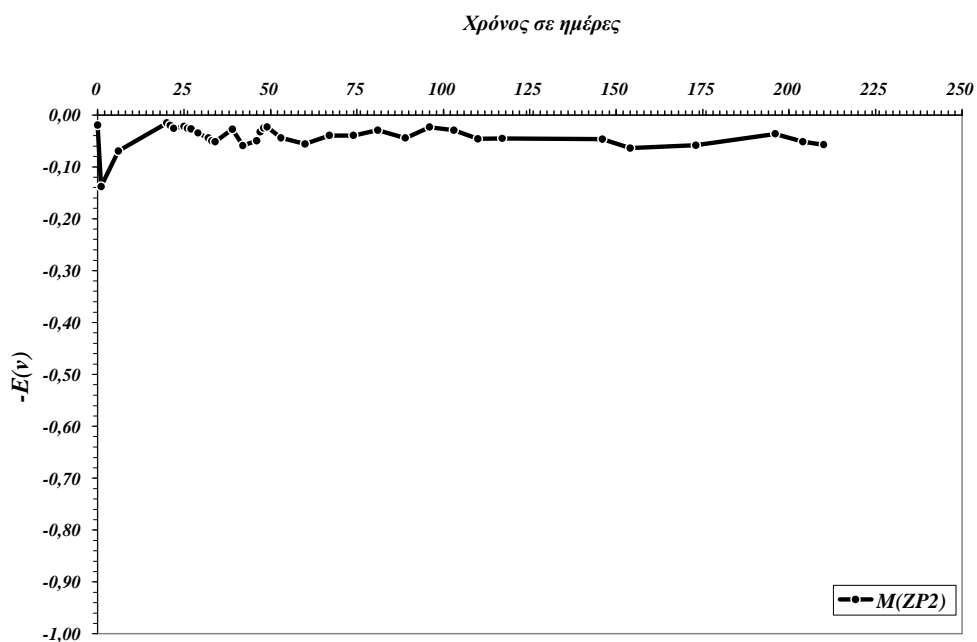
Διάγραμμα 4.18: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων των δοκιμίων BZP2-31 και BZP2-32 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).



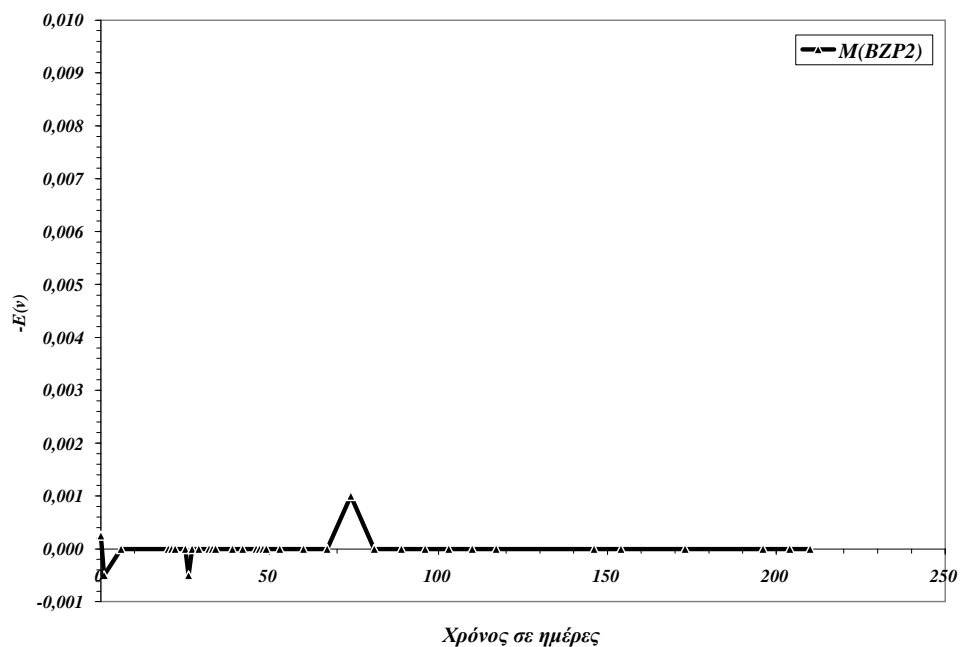
Διάγραμμα 4.19: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2+CI-28 και ZP2+CI-33 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).



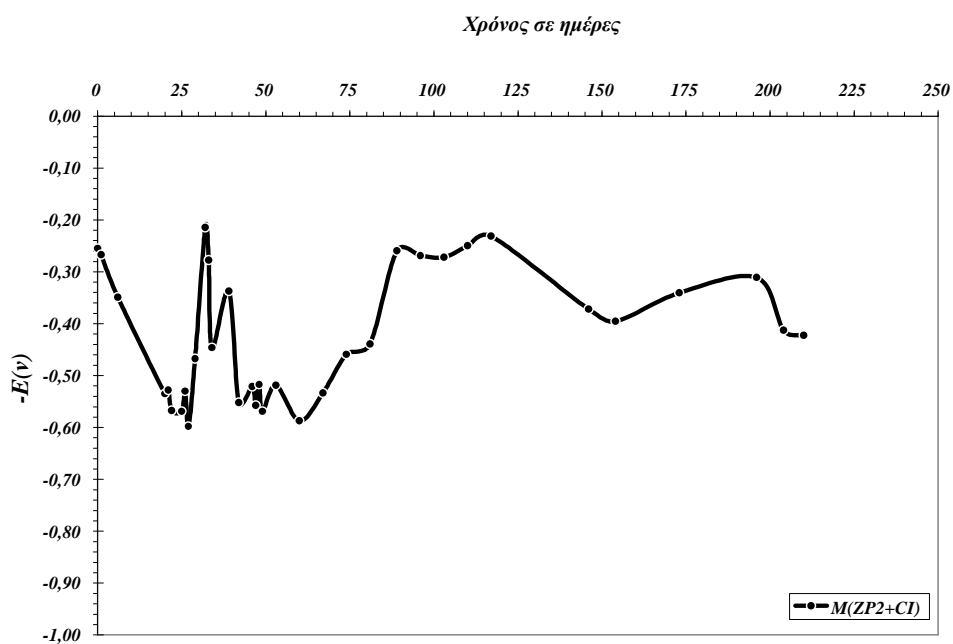
Διάγραμμα 4.20: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2+ZC-3 και ZP2+ZC-18 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).



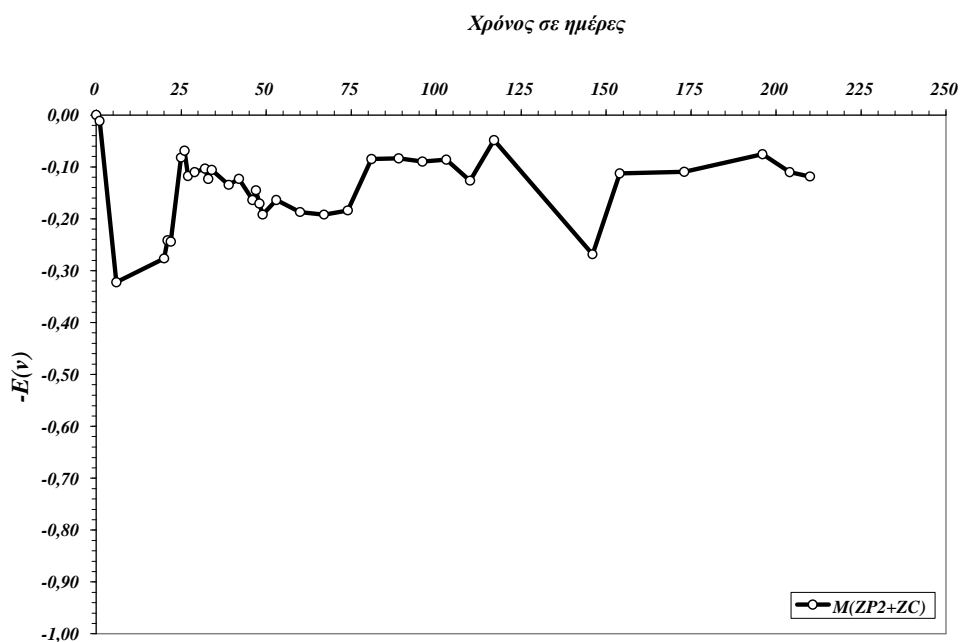
Διάγραμμα 4.21: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων με σύσταση ZP2 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).



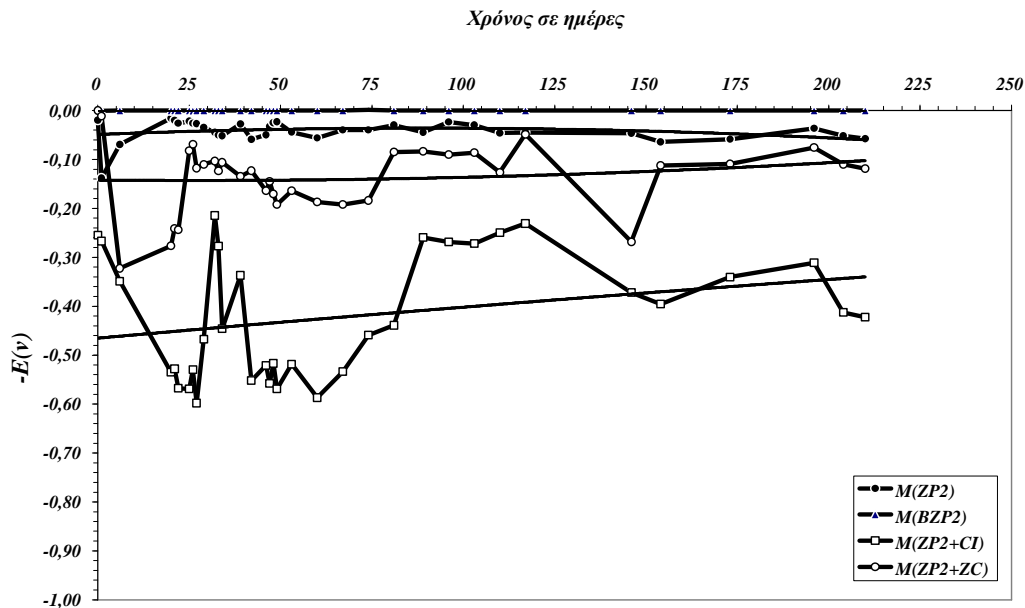
Διάγραμμα 4.22: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων με σύσταση BZP2 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).



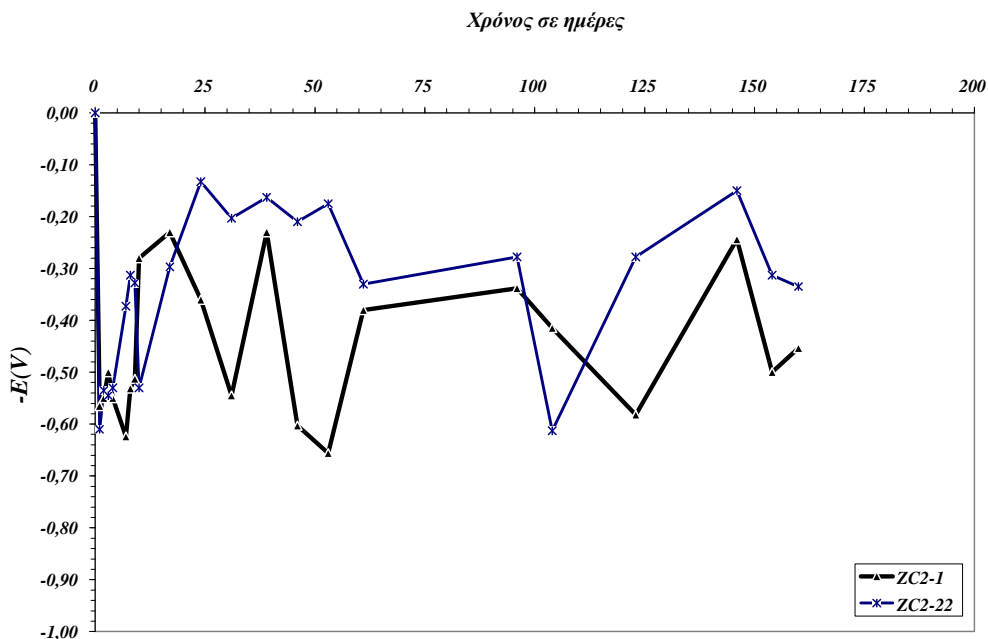
Διάγραμμα 4.23: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων με σύσταση ZP2+CI (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).



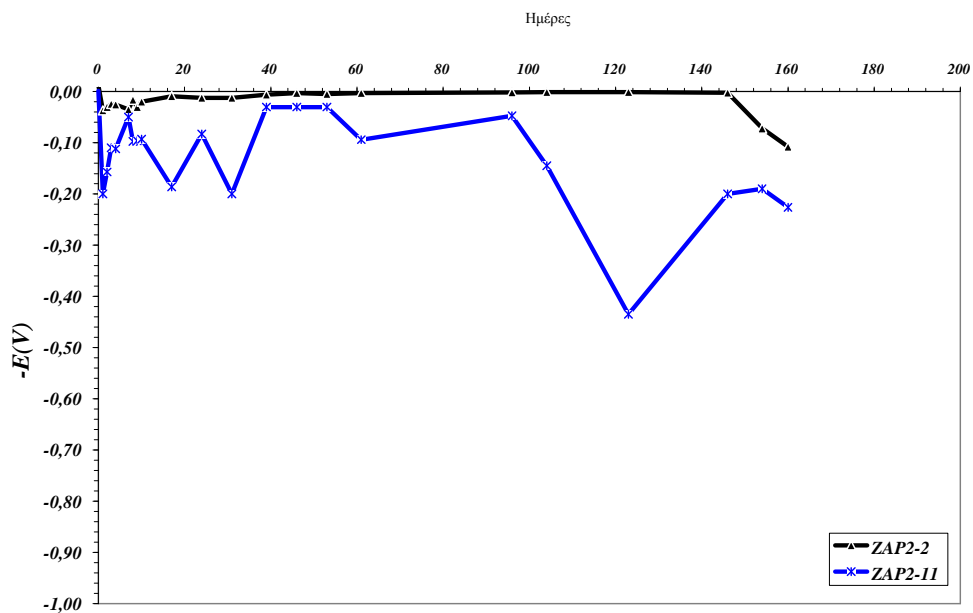
Διάγραμμα 4.24: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων με σύσταση ZP2+ZC (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).



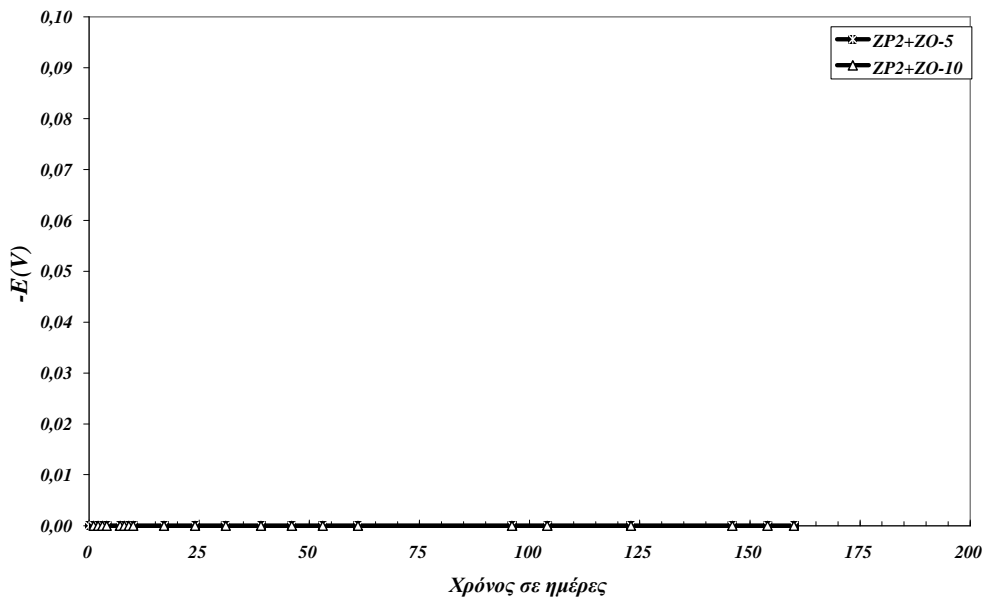
Διάγραμμα 4.25: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της χρονικής μεταβολής του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων με σύσταση ZP2, BZP2, ZP2+Cl, ZP2+ZC (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).



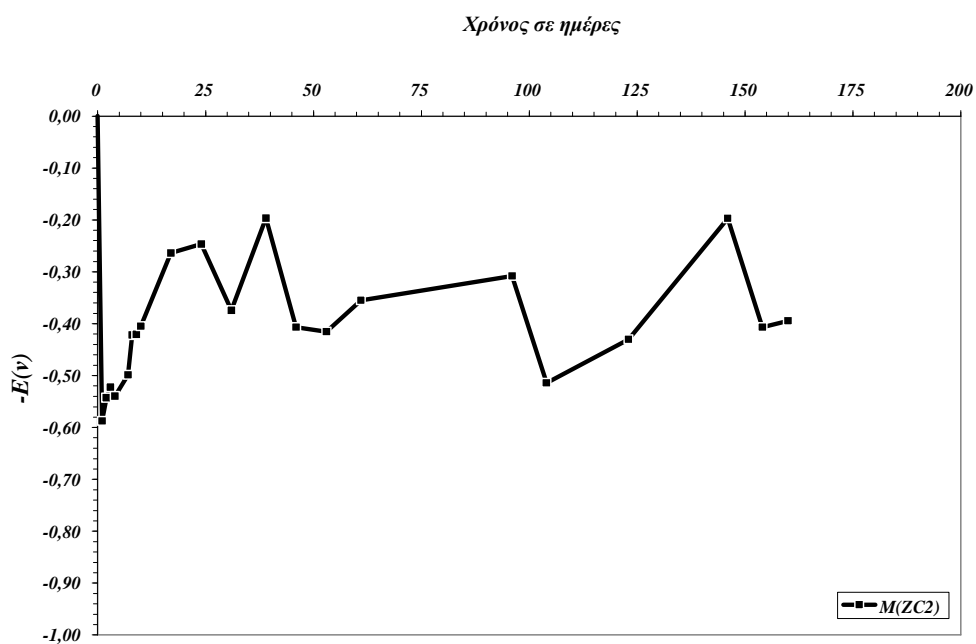
Διάγραμμα 4.26: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων των δοκιμίων ZC2-1 και ZC2-2 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).



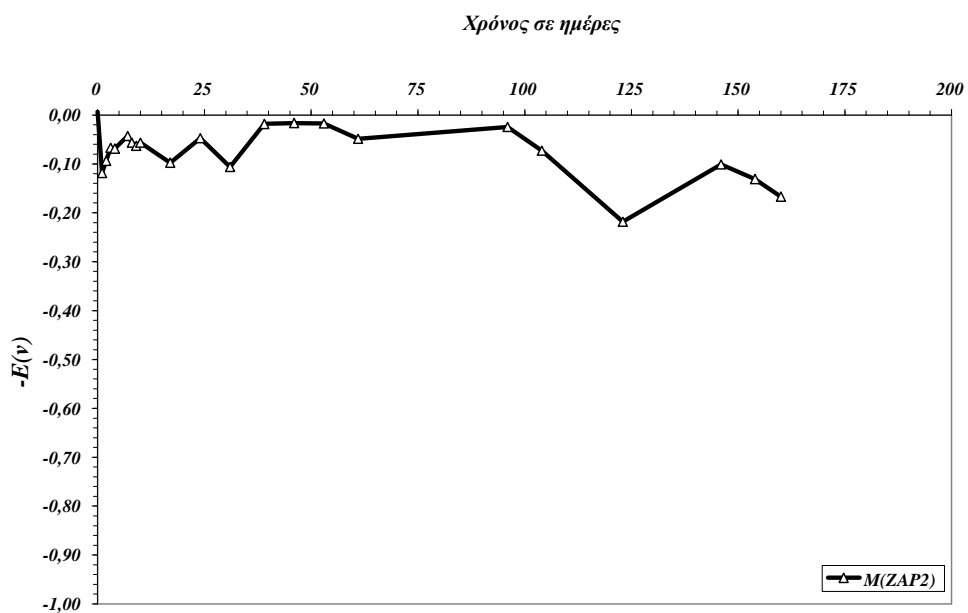
Διάγραμμα 4.27: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων των δοκιμίων ZAP2-2 και ZAP2-11 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).



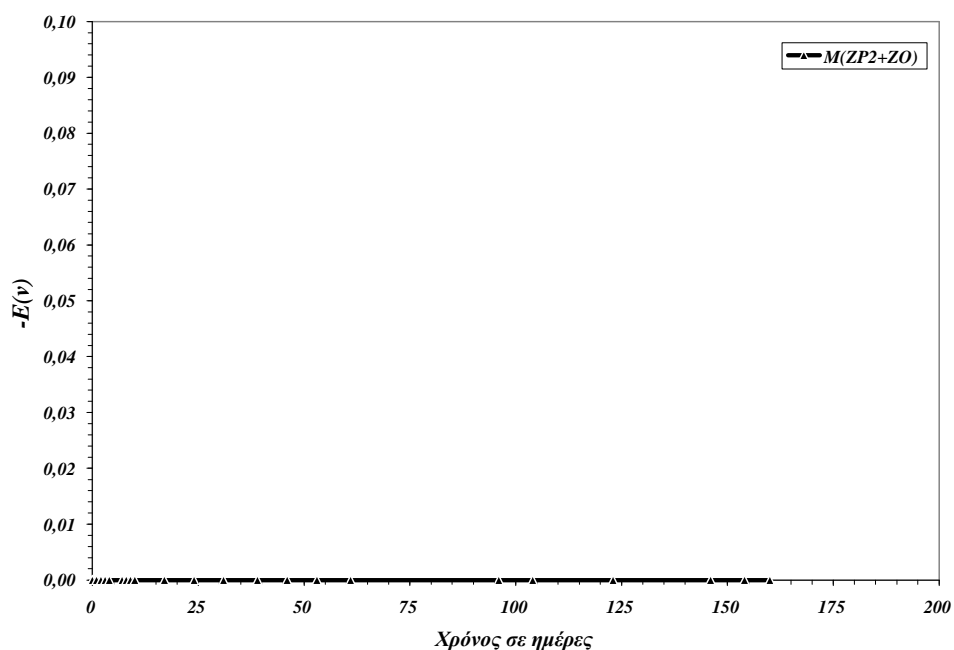
Διάγραμμα 4.28: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2+ZO-2 και ZP2+ZO-10 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).



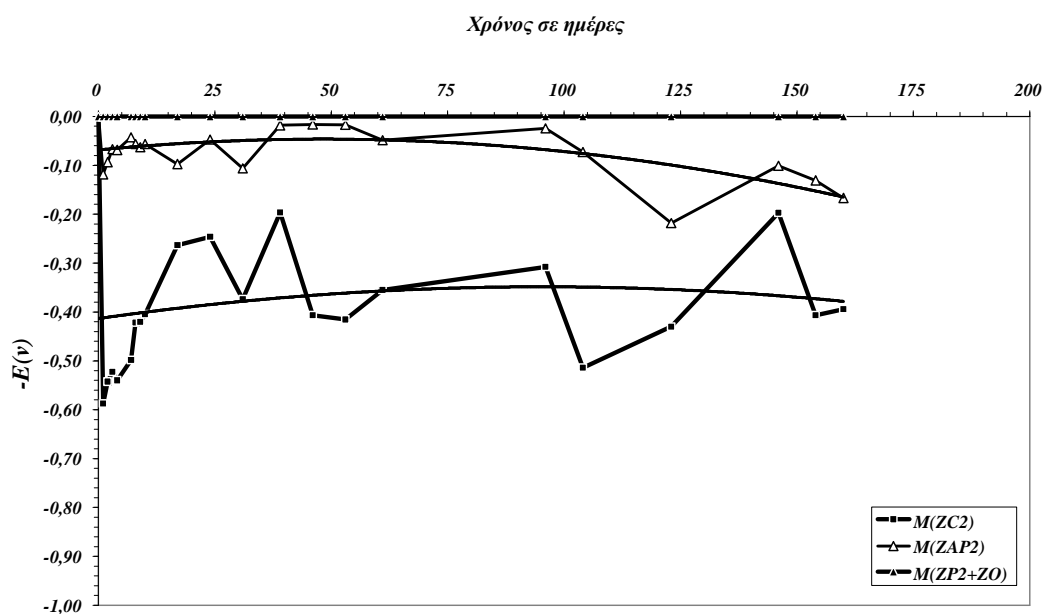
Διάγραμμα 4.29: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων με σύσταση ZC2 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).



Διάγραμμα 4.30: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων με σύσταση ZAP2 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).



Διάγραμμα 4.31: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων με σύσταση ZP2+ZO (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).



Διάγραμμα 4.32: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της χρονικής μεταβολής του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων με σύσταση ZC2, ZAP2, ZP2+ZO (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl).

4.1.4.1. Συμπεράσματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης.

Σε όλη τη διάρκεια της εμβάπτισης των δοκιμίων στο διάλυμα NaCl 3.5% κ.β., οι τιμές του δυναμικού κυμαίνονται μεταξύ 0 και -580 mV παραμένοντας διαρκώς ηλεκτροθετικότερες του δυναμικού διάβρωσης του γυμνού χάλυβα στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον, που έχει βρεθεί περίπου ίσο με -700 mV [Kouloumbi N. et al. 1995]

Αμέσως μετά την εμβάπτιση στο διάλυμα χλωριούχου νατρίου, τα δοκίμια ZC2 παρουσιάζουν τιμές δυναμικού διάβρωσης περίπου ίσες προς -580 mV. Στη συνέχεια παρατηρείται μία πορεία προς ηλεκτροθετικότερες τιμές και μετά περίπου από 50 ημέρες έκθεσης φαίνεται να φθάνουν σε σταθερή τιμή περίπου ίση προς -350 mV, που γίνεται ηλεκτροαρνητικότερη μετά τις 100 ημέρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Τις καλύτερες ενδείξεις για προστατευτική δυνατότητα παρουσιάζουν τα δοκίμια με επικαλύψεις πιγμένων BZP2 και ZP2+ZO, ενώ αμέσως μετά το πιγμένο ZP2 εμφανίζει πολύ καλή συμπεριφορά, με τις τιμές του δυναμικού διάβρωσης να μειώνονται τις πρώτες μέρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον στα -140mV περίπου, ενώ αμέσως μετά να σταθεροποιούνται στα -40 mV περίπου, για να συνεχίσουν με σταθερή πορεία και μετά τις 200 ημέρες έκθεσης, στο ίδιο επίπεδο τιμών.

Παρόμοιες με του ZP2 παρουσιάζονται και οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων ZAP2 μέχρι τις 100 ημέρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Μετά το χρονικό αυτό διάστημα παρουσιάζεται μετακίνηση των τιμών αυτών προς ηλεκτροαρνητικότερα επίπεδα. Η πορεία τιμών των ZAP2 εμφανίζει επίσης μεγαλύτερη αστάθεια από εκείνη των τιμών του ZP2. Συγκρίνοντας την συμπεριφορά των δύο πιγμένων, η συμπεριφορά του ZP2 είναι καλύτερη της συμπεριφοράς του ZAP2.

Το δυναμικό διάβρωσης των δοκιμίων ZP2+ZC κατά την διάρκεια των πέντε πρώτων ημερών εμβάπτισης παρουσιάζει μία πορεία προς ηλεκτροαρνητικές τιμές, ακολουθούμενη από μία αύξηση περίπου στα -100 mV. Στη συνέχεια η συνάρτηση $E=f(t)$ μεταβάλλεται με παρόμοιο τρόπο όπως στα δοκίμια ZAP2, αλλά με πορεία προς ηλεκτροθετικότερες τιμές, χωρίς όμως τη σταθερότητα των τιμών του ZP2. Χαρακτηρίζονται όμως από συνεχείς και πολύ μεγάλες διακυμάνσεις μεταξύ περίπου -110 και -300 mV σε όλη τη διάρκεια της έκθεσης, οδηγώντας στην ένδειξη ότι η επικάλυψη παρουσιάζει μεγάλη αστάθεια ως προς την προστατευτική της δυνατότητα.

Οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων ZP2+CI κινούνται σε χαμηλά, παρόμοια επίπεδα με εκείνες του ZC2, παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αστάθεια, που συγκρίνεται μόνον με εκείνη των τιμών του ZC2, έχοντας όμως μία ανοδική τάση προς ηλεκτροθετικότερες τιμές.

Είναι γνωστό [Forsén O. et al. 1991] ότι οι μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης θεωρούνται ως η απλούστερη μέθοδος ποιοτικής εκτίμησης της τάσης για διάβρωση ενός επικαλυμμένου μετάλλου. Οι παραπάνω όμως μετρήσεις δεν παρέχουν τη δυνατότητα μιας σαφούς διάκρισης της προστατευτικής δυνατότητας των επικαλύψεων που χρησιμοποιήθηκαν. Λαμβάνοντας υπ'όψη και τους δύο παράγοντες: επίπεδο των τιμών του δυναμικού διάβρωσης και εμφάνιση ή όχι αστάθειας στο σύστημα, θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι τα δοκίμια BZP2 και ZP2+ZO παρουσιάζουν την καλύτερη συμπεριφορά, που δεν απέχει πολύ από αυτήν των δοκιμίων ZP2. Ακολουθεί αυτή των δοκιμίων ZP2+ZC και του ZAP2 αλλά για συντομότερο χρονικό διάστημα, ενώ τα δοκίμια ZC2 και ZP2+CI παρουσιάζουν τη χειρότερη συμπεριφορά, δηλαδή

$$BZP2 \approx ZP2+ZO > ZP2 > ZP2+ZC \approx ZAP2 > ZC2 \approx ZP2+CI$$

Αν και αυτές οι μετρήσεις απέδειξαν ότι όλες οι κατηγορίες των επικαλύψεων προσφέρουν προστασία στο υπόστρωμα του χάλυβα, θα μπορούσαν να αποδειχθούν πιθανόν χρήσιμες για την κατάταξη της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρει κάθε εξεταζόμενο σύστημα, μόνο σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των άλλων δοκιμών.

4.1.5. Εκτίμηση του βαθμού δημιουργίας φυσαλίδων και βαθμού διάβρωσης.

♦ Έκθεση σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Πίνακας 4.40: Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2-2, ZP2-9, BZP2-24, BZP2-27, ως προς το σχηματισμό φυσαλίδων και σκουριάς σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. σε ημέρες.

Ημέρες	ZP2-2		ZP2-9		BZP2-24		BZP2-27	
	Bl	R	Bl	R	Bl	R	Bl	R
29	-	-	-	-	-	-	-	-
44	-	9	-	-	-	-	-	-
51	-	9	-	-	-	-	-	-
54	6med	9	-	-	-	-	-	-
57	4med	9	6few	9	-	-	-	-
77	2med	8	4med	8	4few	9	4few	9

Πίνακας 4.41: Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2-2, ZP2-9, BZP2-24, BZP2-27, ως προς το σχηματισμό φυσαλίδων και σκουριάς σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. σε ημέρες και σύμφωνα με τις πρότυπες προδιαγραφές (§3.5.4).

Ημέρες	ZP2-2		ZP2-9		BZP2-24		BZP2-27	
	Bl	R	Bl	R	Bl	R	Bl	R
29	100	100	100	100	100	100	100	100
44	100	90	100	100	100	100	100	100
51	100	90	100	100	100	100	100	100
54	50	90	100	100	100	100	100	100
57	40	90	80	90	100	100	100	100
77	40	80	40	80	70	90	70	90

Πίνακας 4.42: Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2-2, ZP2-9, BZP2-24, BZP2-27, ως προς το βαθμό διάβρωσης σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. σε ημέρες και σύμφωνα με τις πρότυπες προδιαγραφές (§3.5.4)

Ημέρες	ZP2-2	ZP2-9	BZP2-24	BZP2-27
29	100	100	100	100
44	93.33	100	100	100
51	93.33	100	100	100
54	76.66	100	100	100
57	73.33	86.66	100	100
77	66.66	66.66	83.33	83.33

Πίνακας 4.43: Μέσος όρος της βαθμολογίας των επικαλύψεων ZP2, BZP2 ως προς το βαθμό διάβρωσης σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. σε ημέρες.

Ημέρες	ZP2	BZP2
29	100	100
44	99.66	100
51	99.66	100
54	88.33	100
57	79.99	100
77	66.66	83.33

Πίνακας 4.44: Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2+CI-21, ZP2+CI-40, ZP2+ZC-13, ZP2+ZC-16 ως προς το σχηματισμό φυσαλίδων και σκουριάς σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. σε ημέρες.

Ημέρες	ZP2+CI-21		ZP2+CI-40		ZP2+ZC-13		ZP2+ZC-16	
	BI	R	BI	R	BI	R	BI	R
29	-	-	-	9	-	-	-	-
44	-	-	-	8	-	-	-	9
51	-	-	-	8	-	-	-	8
54	-	-	-	7	-	-	-	8
57	-	-	-	7	8few	9	4med	8
77	4few	8	4-2med	7-6	6few	7	4med	7

Πίνακας 4.45: Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2+CI-21, ZP2+CI-40, ZP2+ZC-13, ZP2+ZC-16 ως προς το σχηματισμό φυσαλίδων και σκουριάς σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. σε ημέρες και σύμφωνα με τις πρότυπες προδιαγραφές (§3.5.4).

Ημέρες	ZP2+CI-21		ZP2+CI-40		ZP2+ZC-13		ZP2+ZC-16	
	BI	R	BI	R	BI	R	BI	R
29	100	100	100	90	100	100	100	100
44	100	100	100	80	100	100	100	90
51	100	100	100	80	100	100	100	80
54	100	100	100	70	100	100	100	80
57	100	100	100	70	90	90	40	80
77	70	80	40	65	80	70	40	70

Πίνακας 4.46: Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2+CI-21, ZP2+CI-40, ZP2+ZC-13, ZP2+ZC-16 ως προς το βαθμό διάβρωσης σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. σε ημέρες και σύμφωνα με τις πρότυπες προδιαγραφές (§3.5.4).

Ημέρες	ZP2+CI-21	ZP2+CI-40	ZP2+ZC-13	ZP2+ZC-16
29	100	93.33	100	100
44	100	86.66	100	93.33
51	100	86.66	100	86.66
54	100	80	100	86.66
57	100	80	90	66.66
77	76.66	56.66	73.33	60

Πίνακας 4.47: Μέσος όρος της βαθμολογίας των επικαλύψεων ZP2+CI, ZP2+ZC1 ως προς το βαθμό διάβρωσης σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. σε ημέρες.

Ημέρες	ZP2+CI	ZP2+ZC
29	96.66	100
44	93.33	96.66
51	93.33	93.33
54	90	93.33
57	90	78.33
77	66.66	66.66

Πίνακας 4.48: Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZC2-30, ZC2-31, ZAP2-5, ZAP2-21, ZP2+ZO-1, ZP2+ZO-4 ως προς το σχηματισμό φυσαλίδων και σκουριάς σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. σε ημέρες.

Ημ.	ZC2-30		ZC2-31		ZAP2-5		ZAP2-21		ZP2+ZO-1		ZP2+ZO-4	
	Bl	R	Bl	R	Bl	R	Bl	R	Bl	R	Bl	R
18	-	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	-	8	-	-	-	9	-	-	-	-	-	-
24	-	8	-	9	-	9	-	-	-	-	-	-
29	-	7	-	8	-	9	-	9	-	9	-	9
44	8few	7	8few	7	-	8	8few	9	6few	9	4few	9
57	8med	6	8med	6	-	7	8few	8	4few	9	2few-8med	9

Πίνακας 4.49: Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZC2-30, ZC2-31, ZAP2-5, ZAP2-21, ZP2+ZO-1, ZP2+ZO-4 ως προς το σχηματισμό φυσαλίδων και σκουριάς σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. σε ημέρες και σύμφωνα με τις πρότυπες προδιαγραφές (§3.5.4).

Ημέρες	ZC2-30		ZC2-31		ZAP2-5		ZAP2-21	
	Bl	R	Bl	R	Bl	R	Bl	R
18	100	90	100	100	100	100	100	100
21	100	80	100	100	100	90	100	100
24	100	80	100	90	100	90	100	100
29	100	70	100	80	100	90	100	90
44	90	70	90	70	100	80	90	90
57	50	60	50	60	100	70	90	80

Ημέρες	ZP2+ZO-1		ZP2+ZO-4	
	Bl	R	Bl	R
18	100	100	100	100
21	100	100	100	100
24	100	100	100	100
29	100	90	100	90
44	80	90	70	90
57	70	90	55	90

Πίνακας 4.50: Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZC2-30, ZC2-31, ZAP2-5, ZAP2-21, ZP2+ZO-1, ZP2+ZO-4 ως προς το βαθμό διάβρωσης σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. σε ημέρες και σύμφωνα με τις πρότυπες προδιαγραφές (§3.5.4).

Ημέρες	ZC2-30	ZC2-31	ZAP2-5	ZAP2-21
18	93.33	100	100	100
21	86.66	100	93.33	100
24	86.66	93.33	93.33	100
29	80	86.66	93.33	93.33
44	76.66	76.66	86.66	90
57	56.66	56.66	80	83.33

Ημέρες	ZP2+ZO-1	ZP2+ZO-4
18	100	100
21	100	100
24	100	100
29	93.33	93.33
44	86.66	83.33
57	83.33	78.33

Πίνακας 4.51: Μέσοι όροι της βαθμολογίας των επικαλύψεων ZC2, ZAP2, ZP2+ZO ως προς το βαθμό διάβρωσης σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. σε ημέρες.

Ημέρες	ZC2	ZAP2	ZP2+ZO
18	96.66	100	100
21	93.33	96.66	100
24	89.99	96.66	100
29	83.33	93.33	93.33
44	76.66	88.33	84.99
57	56.66	81.66	80.83

Συμπέρασμα: Σύμφωνα με τους πίνακες 4.43, 4.47 και 4.51, η κατάταξη των επικαλύψεων σε σχέση με την αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρουν στο υπόστρωμα κατά την έκθεση των δοκιμίων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. και στα χρονικά διαστήματα που έγιναν οι παρατηρήσεις, δίνεται στον πίνακα 4.52.

Πίνακας 4.52: Κατάταξη των επικαλύψεων σε σχέση με την αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρουν στο υπόστρωμα κατά την έκθεση των δοκιμίων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. και στα χρονικά διαστήματα που έγιναν οι παρατηρήσεις.

Ημ.	Κατάταξη
29	ZP2 ≈ BZP2 ≈ ZP2+ZC ≈ ZAP2 ≈ ZP2+ZO > ZP2+CI > ZC2
44	BZP2 ≈ ZP2+ZO > ZP2 > ZP2+ZC ≈ ZAP2 > ZP2+CI ≈ ZC2
51	BZP2 ≈ ZP2+ZO > ZP2 > ZAP2 > ZP2+CI ≈ ZP2+ZC > ZC2
54	BZP2 > ZP2+ZC ≈ ZAP2 ≈ ZP2+ZO > ZP2+CI > ZP2 > ZC2
57	BZP2 > ZP2+CI > ZAP2 > ZP2+ZO > ZP2 > ZP2+ZC > ZC2
77	BZP2 > ZAP2 > ZP2+ZO > ZP2 ≈ ZP2+CI ≈ ZP2+ZC > ZC2

Συγκεντρωτικά: Η κατάταξη των επικαλύψεων σε σχέση με την αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρουν στο υπόστρωμα κατά την έκθεση των δοκιμίων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. έχει ως εξής:

$$BZP2 > ZP2+ZO > ZAP2 > ZP2+CI > ZP2 > ZP2+ZC > ZC2$$

♦ Έκθεση σε υγρό περιβάλλον.

Πίνακας 4.53: Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2-1, ZP2-6, BZP2-5, BZP2-28 ως προς το σχηματισμό φυσαλίδων και σκουριάς σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε υγρό περιβάλλον σε ημέρες.

Ημέρες	ZP2-1		ZP2-6		BZP2-5		BZP2-28	
	Bl	R	Bl	R	Bl	R	Bl	R
19	4few	-	6few	-	-	-	-	-
24	4med	-	6med	-	-	-	-	-
31	4med	-	4few	-	-	-	-	-
33	4med	-	4few	-	-	-	-	-
38	4med	-	4med	-	6few	6	-	-
40	4med	-	4med	-	6few	5	-	-
45	4med	-	4med	-	6few	5	-	-
53	4med	-	4med	-	6med	5-4	-	-
61	4med	-	4-6med	-	8few	4-5	-	-
67	4med	-	4-6med	-	8few	4-5	-	-
74	4med	9	4med	-	8few	4-5	-	9
98	4med	8	4med	-	8few	4-5	6few	9
125	4med	7	4med	7	8few	4-5	6few	9
133	4med	6	4med	6	8few	5	4few	8
150	4med	6	4med	6	8med	5	4few	7-6
170	4med	6	4med	6	8med den	5	4med	5

Πίνακας 4.54: Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2-1, ZP2-6, BZP2-5, BZP2-28 ως προς το σχηματισμό φυσαλίδων και σκουριάς σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε υγρό περιβάλλον σε ημέρες και σύμφωνα με τις πρότυπες προδιαγραφές (§3.5.4).

Ημέρες	ZP2-1		ZP2-6		BZP2-5		BZP2-28	
	BI	R	BI	R	BI	R	BI	R
19	70	100	80	100	100	100	100	100
24	40	100	50	100	100	100	100	100
31	40	100	70	100	100	100	100	100
33	40	100	70	100	100	100	100	100
38	40	100	40	100	80	60	100	100
40	40	100	40	100	80	50	100	100
45	40	100	40	100	80	50	100	100
53	40	100	40	100	50	45	100	100
61	40	100	45	100	90	45	100	100
67	40	100	45	100	90	45	100	100
74	40	90	40	100	90	45	100	90
98	40	80	40	100	90	45	80	90
125	40	70	40	70	90	45	80	90
133	40	60	40	60	90	50	70	80
150	40	60	40	60	50	50	70	65
170	40	60	40	60	30	50	40	50

Πίνακας 4.55: Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2-1, ZP2-6, BZP2-5, BZP2-28 ως προς τη διάβρωση σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε υγρό περιβάλλον σε ημέρες και σύμφωνα με τις πρότυπες προδιαγραφές (§3.5.4).

Ημέρες	ZP2-1	ZP2-6	BZP2-5	BZP2-28
19	90	93.33	100	100
24	80	83.33	100	100
31	80	90	100	100
33	80	90	100	100
38	80	80	66.66	100
40	80	80	60	100
45	80	80	60	100
53	80	80	46.66	100
61	80	81.66	60	100
67	80	81.66	60	100
74	73.33	80	60	93.33
98	66.66	80	60	86.66
125	60	60	60	86.66
133	53.33	53.33	63.33	76.66
150	53.33	53.33	50	66.66
170	53.33	53.33	43.33	46.66

Πίνακας 4.56 : Μέσος όρος της βαθμολογίας των επικαλύψεων ZP2, BZP2 ως προς τη διάβρωση σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε υγρό περιβάλλον σε ημέρες .

Ημέρες	ZP2	BZP2
19	91.65	100
24	81.66	100
31	85	100
33	85	100
38	80	83.33
40	80	80
45	80	80
53	80	73.33
61	80.83	80
67	80.83	80
74	76.66	76.66
98	73.33	73.33
125	60	73.33
133	53.33	69.99
150	53.33	58.33
170	53.33	44.99

Πίνακας 4.57 : Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2+CI-3, ZP2+CI-34, ZP2+ZC-1, ZP2+ZC-2 ως προς το σχηματισμό φουσαλίδων και σκουριάς σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε υγρό περιβάλλον σε ημέρες.

Ημέρες	ZP2+CI-3		ZP2+CI-34		ZP2+ZC-1		ZP2+ZC-2	
	BI	R	BI	R	BI	R	BI	R
19	6few	-	-	-	-	-	6med	-
24	4few	-	-	9	-	-	6med den	-
31	4med	-	8few	9	-	-	4med	-
33	4med	-	8few	8	-	-	4med	-
38	4med	-	6med	8	-	-	4med	-
40	4med	9	6med	8	-	-	4med	-
45	4med	8	6med	7	-	-	4med den	-
53	4med	8	6med	7	-	-	4med den	9
61	6med den	9	6med den	7	4few	-	4med	8
67	6med den	9	6med den	7	4few	-	4med	8
74	6med den	9	6med den	7	4few	-	4med	8
98	6med	8	6med	7	4few	-	4med den	6
125	6med	7	6med	7	4med	-	4med den	6
133	6med	6-5	6med	7	4med	-	4med den	6
150	6med	4-5	6med den	7	4med	9	4med den	6
170	6med	3	6med den	7	4med	9	4med den	6

Πίνακας 4.58 : Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2+CI-3, ZP2+CI-34, ZP2+ZC-1, ZP2+ZC-2 ως προς το σχηματισμό φυσαλίδων και σκουριάς σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε υγρό περιβάλλον σε ημέρες και σύμφωνα με τις πρότυπες προδιαγραφές (§3.5.4).

Ημέρες	ZP2+CI-3		ZP2+CI-34		ZP2+ZC-1		ZP2+ZC-2	
	BI	R	BI	R	BI	R	BI	R
19	80	100	100	100	100	100	50	100
24	70	100	100	90	100	100	30	100
31	40	100	90	90	100	100	40	100
33	40	100	90	80	100	100	40	100
38	40	100	50	80	100	100	40	100
40	40	90	50	80	100	100	40	100
45	40	80	50	70	100	100	20	100
53	40	80	50	70	100	100	20	90
61	30	90	30	70	70	100	40	80
67	30	90	30	70	70	100	40	80
74	30	90	30	70	70	100	40	80
98	50	80	50	70	70	100	20	60
125	50	70	50	70	70	100	20	60
133	50	55	50	70	40	100	20	60
150	50	45	30	70	40	90	20	60
170	50	30	30	70	40	90	20	60

Πίνακας 4.59 : Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZP2+CI-3, ZP2+CI-34, ZP2+ZC-1, ZP2+ZC-2 ως προς το βαθμό διάβρωσης σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε υγρό περιβάλλον σε ημέρες και σύμφωνα με τις πρότυπες προδιαγραφές (§3.5.4).

Ημέρες	ZP2+CI-3	ZP2+CI-34	ZP2+ZC-1	ZP2+ZC-2
19	93.33	100	100	83.33
24	90	93.33	100	76.66
31	80	90	100	80
33	80	83.33	100	80
38	80	70	100	80
40	73.33	70	100	80
45	66.66	63.33	100	73.33
53	66.66	63.33	100	66.66
61	70	56.66	90	66.66
67	70	56.66	90	66.66
74	70	56.66	90	66.66
98	70	63.33	90	60
125	63.33	63.33	90	46.66
133	53.33	63.33	80	46.66
150	46.66	56.66	73.33	46.66
170	36.66	56.66	73.33	46.66

Πίνακας 4.60 : Μέσος όρος της βαθμολογίας των επικαλύψεων ZP2+CI, ZP2+ZC ως προς το βαθμό διάβρωσης σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε υγρό περιβάλλον σε ημέρες .

Ημέρες	ZP2+CI	ZP2+ZC
19	96.66	81.66
24	91.66	88.33
31	85	90
33	81.66	90
38	75	90
40	71.66	90
45	66.66	86.66
53	64.99	83.33
61	63.33	78.33
67	63.33	78.33
74	63.33	78.33
98	66.66	75
125	63.33	68.33
133	58.33	63.33
150	51.66	59.99
170	46.66	59.99

Πίνακας 4.61 : Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμών ZC2-9, ZC2-18, ZAP2-8, ZAP2-30, ZP2+ZO-18, ZP2+ZO-29 ως προς το σχηματισμό φυσαλίδων και σκουριάς σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε υγρό περιβάλλον σε ημέρες.

Ημ	ZC2-9		ZC2-18		ZAP2-8		ZAP2-30		ZP2+ZO-18		ZP2+ZO-29	
	Bl	R	Bl	R	Bl	R	Bl	R	Bl	R	Bl	R
34	6few	-	8few	-	6med	-	6few	-	-	-	-	6
42	6few	-	6few	-	6med	-	6few	-	-	-	-	6
48	6few	-	6few	-	6med	-	6few	-	-	-	-	6
55	4few	-	4few	9	4med	-	4med	-	-	-	-	6
61	4few	-	4few	9	4med	-	4med	-	-	-	-	6
65	4few	-	4few	9	4med	-	4med	-	-	-	-	6
75	2few	9	2few	9	4med	-	4med	9	6few	9	-	6
98	2few	8	2few	7	4med	9	4med	8	6few	7	6few	6
125	2few	7	2few	6	4med	8	4med	7	4few	6	4few	6
142	2few	7	2few	6	6-4few	6-5	6-4few	6-5	4few	6	6few	6
162	2few	7	2few	6	4few	5	6-4few	5	4few	6	6few	6

Πίνακας 4.62 : Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZC2-9, ZC2-18, ZAP2-8, ZAP2-30, ZP2+ZO-18, ZP2+ZO-29 ως προς το σχηματισμό φυσαλίδων και σκουριάς σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε υγρό περιβάλλον σε ημέρες και σύμφωνα με τις πρότυπες προδιαγραφές (§3.5.4).

Ημ	ZC2-9		ZC2-18		ZAP2-8		ZAP2-30		ZP2+ZO-18		ZP2+ZO-29	
	BI	R	BI	R	BI	R	BI	R	BI	R	BI	R
34	80	100	90	100	50	100	80	100	100	100	100	60
42	80	100	80	100	50	100	80	100	100	100	100	60
48	80	100	80	100	50	100	80	100	100	100	100	60
55	70	100	70	90	40	100	40	100	100	100	100	60
61	70	100	70	90	40	100	40	100	100	100	100	60
65	70	100	70	90	40	100	40	100	100	100	100	60
75	60	90	60	90	40	100	40	90	80	90	100	60
98	60	80	60	70	40	90	40	80	80	70	80	60
125	60	70	60	60	40	80	40	70	70	60	70	60
142	60	70	60	60	75	55	75	55	70	60	80	60
162	60	70	60	60	70	50	75	50	70	60	80	60

Πίνακας 4.63 : Βαθμολογία των επικαλύψεων των δοκιμίων ZC2-9, ZC2-18, ZAP2-8, ZAP2-30, ZP2+ZO-18, ZP2+ZO-29 ως προς το βαθμό διάβρωσης σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε υγρό περιβάλλον σε ημέρες και σύμφωνα με τις πρότυπες προδιαγραφές (§3.5.4).

Ημ	ZC2-9	ZC2-18	ZAP2-8	ZAP2-30	ZP2+ZO-18	ZP2+ZO-29
34	93.33	96.66	83.33	93.33	100	73.33
42	93.33	93.33	83.33	93.33	100	73.33
48	93.33	93.33	83.33	93.33	100	73.33
55	90	83.33	80	80	100	73.33
61	90	83.33	80	80	100	73.33
65	90	83.33	80	80	100	73.33
75	80	80	80	73.33	86.66	73.33
98	73.33	66.66	73.33	66.66	73.33	66.66
125	66.66	60	66.66	60	63.33	63.33
142	66.66	60	61.66	61.66	63.33	66.66
162	66.66	60	56.66	58.33	63.33	66.66

Πίνακας 4.64 : Μέσος όρος της βαθμολογίας των επικαλύψεων των δοκιμίων ZC2, ZAP2, ZP2+ZO ως προς το βαθμό διάβρωσης σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους σε υγρό περιβάλλον σε ημέρες.

Ημ	ZC2	ZAP2	ZP2+ZO
34	94.99	88.33	86.66
42	93.33	88.33	86.66
48	93.33	88.33	86.66
55	86.66	80	86.66
61	86.66	80	86.66
65	86.66	80	86.66
75	80	76.66	79.99
98	69.99	69.99	69.99
125	63.33	63.33	63.33
142	63.33	61.66	64.99
162	63.33	57.49	64.99

Συμπέρασμα:

Σε αυτή τη δοκιμή, ο χρόνος έκθεσης έχει κυρίαρχο ρόλο, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται μεγάλες διαφορές στη συμπεριφορά των δοκιμίων στην πορεία του χρόνου. Σύμφωνα με τους πίνακες 4.56, 4.60 και 4.64, η κατάταξη των επικαλύψεων σε σχέση με την αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρουν στο υπόστρωμα κατά την έκθεση των δοκιμίων σε υγρό περιβάλλον και στα χρονικά διαστήματα που έγιναν οι παρατηρήσεις, δίνεται στον πίνακα 4.65.

Πίνακας 4.65: Κατάταξη των επικαλύψεων σε σχέση με την αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρουν στο υπόστρωμα κατά την έκθεση των δοκιμίων σε υγρό περιβάλλον και στα χρονικά διαστήματα που έγιναν οι παρατηρήσεις.

Ημέρες	Κατάταξη
33	BZP2 > ZC2 > ZP2+ZC > ZAP2 > ZP2+ZO > ZP2 > ZP2+CI
40	ZC2 > ZP2+ZC > ZAP2 > ZP2+ZO > ZP2 ≈ BZP2 > ZP2+CI
45	ZC2 > ZAP2 > ZP2+ZC ≈ ZP2+ZO > ZP2 ≈ BZP2 > ZP2+CI
53	ZC2 ≈ ZP2+ZO > ZP2+ZC > ZP2 ≈ ZAP2 > BZP2 > ZP2+CI
61	ZC2 ≈ ZP2+ZO > ZP2 > BZP2 ≈ ZAP2 > ZP2+ZC > ZP2+CI
67	ZC2 ≈ ZP2+ZO > ZP2 > BZP2 ≈ ZAP2 > ZP2+ZC > ZP2+CI
74	ZC2 > ZP2+ZO > ZP2+ZC > ZP2 ≈ BZP2 ≈ ZAP2 > ZP2+CI
98	ZP2+ZC > ZP2 ≈ BZP2 > ZC2 ≈ ZAP2 ≈ ZP2+ZO > ZP2+CI
125	BZP2 > ZP2+ZC > ZP2+CI ≈ ZC2 ≈ ZAP2 ≈ ZP2+ZO > ZP2
133	BZP2 > ZP2+ZO > ZP2+ZC ≈ ZC2 > ZAP2 > ZP2+CI > ZP2
150	ZP2+ZO > ZC2 > ZP2+ZC > ZAP2 > BZP2 > ZP2 > ZP2+CI

Συγκεντρωτικά: Η κατάταξη των επικαλύψεων σε σχέση με την αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρουν στο υπόστρωμα κατά την έκθεση των δοκιμίων σε υγρό περιβάλλον, έχει ως εξής:

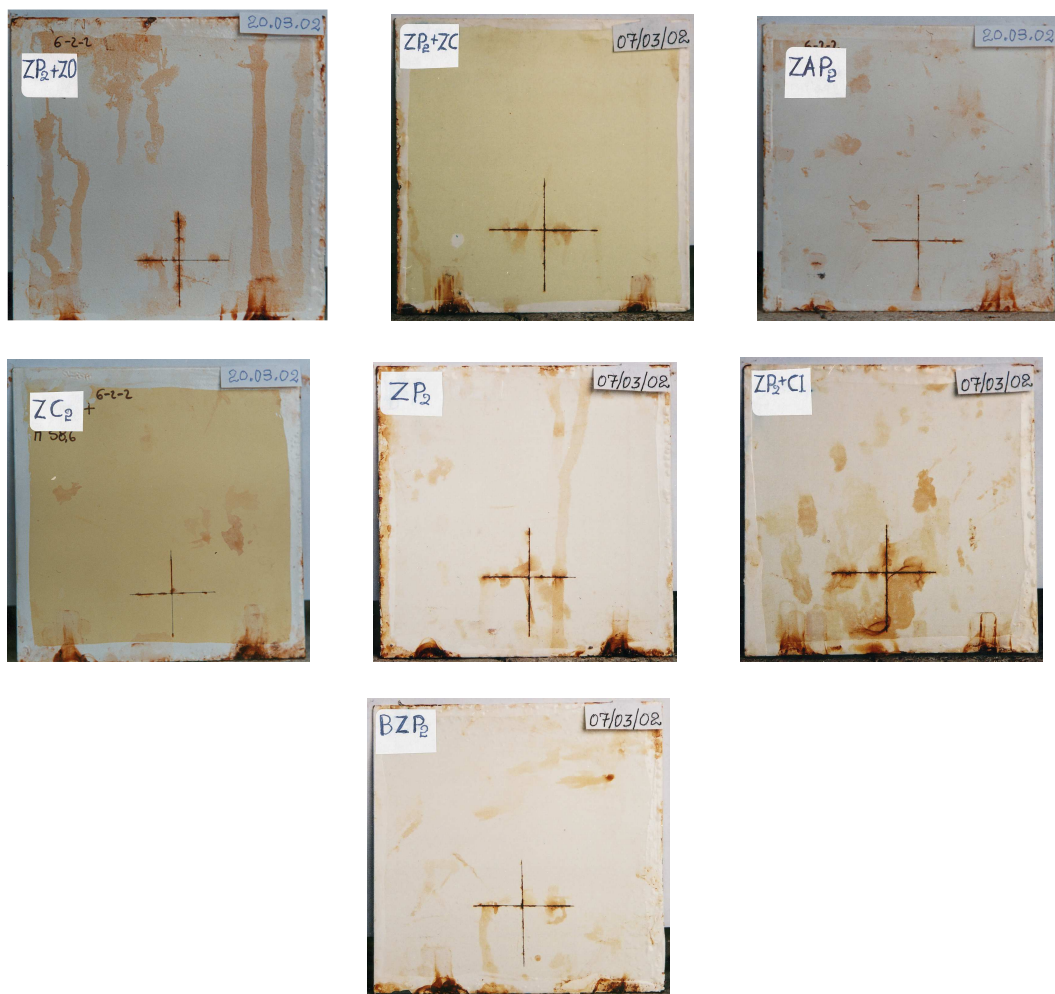
ZC2 > ZP2+ZO > BZP2 > ZP2+ZC > ZAP2 > ZP2 > ZP2+CI

♦ Έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης

α. Η εικόνα των χαραγμένων δοκιμίων που έφεραν δύο κάθετες χαραγές μετά από 1000 h έκθεσης στο θάλαμο αλατονέφωσης δίνεται στη φωτογραφία 4.1. Κανένα από τα επικαλυμμένα δοκίμια δεν παρουσίασε σκουριά ή φυσαλίδες μέχρι το τέλος της δοκιμής στη μη χαραγμένη περιοχή της επιφάνειάς τους, γιατί η αντιδιαβρωτική τους προστασία εκτιμήθηκε από την εμφάνισή τους στις χαραγές. Μόνο χαρακτηριστικό της καλής συμπεριφοράς όλων των επικαλύψεων είναι ότι σε όλες τις περιπτώσεις δεν παρουσιάστηκε αποφλοίωση δίπλα στη γραμμή της χαραγής. Η σκουριά που σχηματίστηκε στις χαραγές εξαπλώθηκε στη γειτονική προς αυτές επιφάνεια της επικάλυψης. Η οπτική παρατήρηση δείχνει ότι τα δοκίμια ZAP2 παρουσιάζουν τη μικρότερη προσβολή, ακολουθούμενα από τα δοκίμια ZC2, όπου μόνο λίγα σημάδια διάβρωσης παρατηρούνται στη γραμμή της χαραγής. Τα δοκίμια ZP2+ZO και ZP2+CI ήταν αυτά με τη μεγαλύτερη προσβολή στην περιοχή της χαραγής, ενώ στα δοκίμια BZP2, ZP2+ZC και ZP2 η έκταση της σκουριάς στη γραμμή της χαραγής είναι περίπου ενδιάμεση αυτής των άλλων δύο κατηγοριών επικαλύψεων, δηλαδή η προστασία που προσφέρει η κάθε κατηγορία επικάλυψης ακολουθεί τη σειρά που δείχνει ο πίνακας

Πίνακας 4.66: Κατάταξη των επικαλύψεων σε σχέση με την αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρουν στο υπόστρωμα κατά την έκθεση των δοκιμίων σε θάλαμο αλατονέφωσης μετά από 1000 ώρες.

Ωρες	Κατάταξη
1000	ZAP2 > ZC2 > BZP2 > ZP2+ZC > ZP2 > ZP2+ZO > ZP2+CI



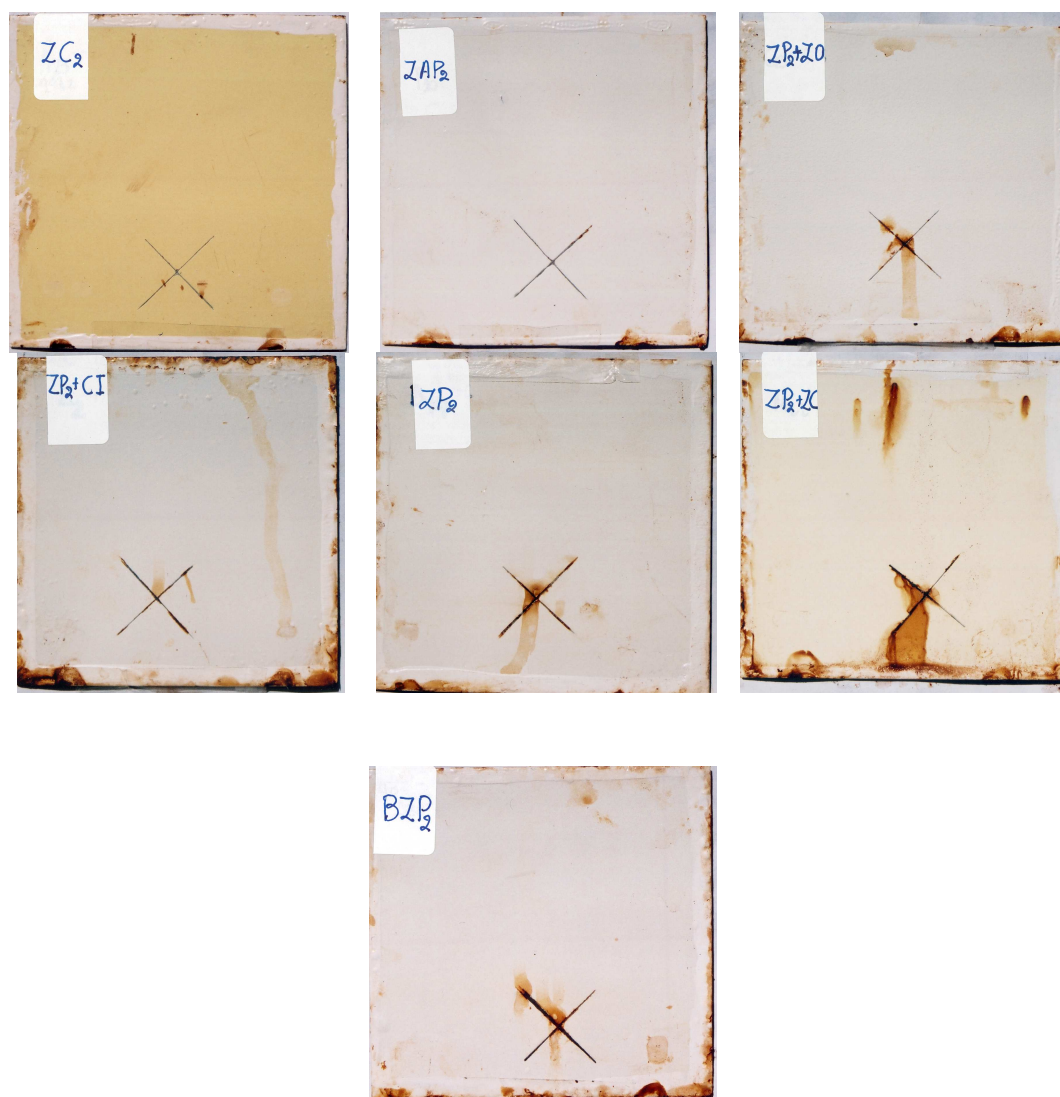
Φωτογραφία 4.1: Αποτελέσματα δοκιμής αλατονέφωσης μετά από 1000 h.

β. Χαραγμένα δοκίμια που έφεραν δύο διασταυρούμενες χαραγές με κλίση 45° και 135° (σταυρός του Αγίου Ανδρέα) εκτέθηκαν σε θάλαμο αλατονέφωσης για 2016 h. Και σε αυτά τα επικαλυμμένα δοκίμια κανένα δεν παρουσίασε σκουριά ή φυσαλίδες μέχρι το τέλος της δοκιμής στη μη χαραγμένη περιοχή της επιφάνειάς τους, γιατί η αντιδιαβρωτική προστασία και αυτών των δοκιμίων εκτιμήθηκε από την εμφάνισή τους στις χαραγές. Μόνο χαρακτηριστικό της καλής συμπεριφοράς όλων των επικαλύψεων είναι ότι σε όλες τις περιπτώσεις δεν παρουσιάστηκε αποφλοΐωση δίπλα στη γραμμή της χαραγής. Η σκουριά που σχηματίστηκε στις χαραγές εξαπλώθηκε στη γειτονική προς αυτές επιφάνεια της επικάλυψης.

Στον πίνακα 4.67 κατατάσσονται οι επικαλύψεις ανάλογα με την αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρουν μετά από 192 h, 552 h, 912h και 1416 h έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

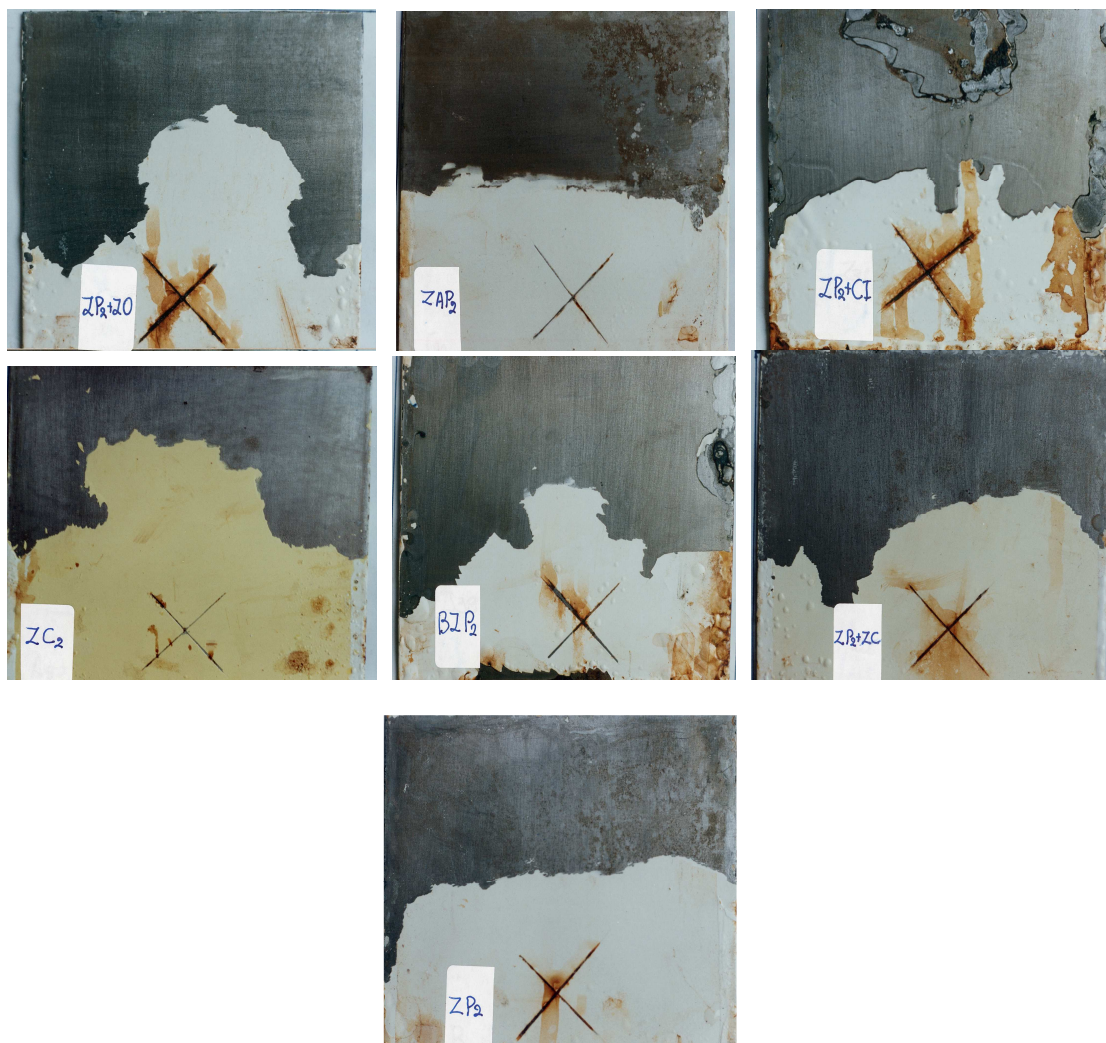
Πίνακας 4.67: Κατάταξη των επικαλύψεων σε σχέση με την αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρουν στο υπόστρωμα σε 192 h, 552 h, 912 h και 1416 h και συνολικά.

Ωρες	Κατάταξη
192	ZC2 > ZP2+ZC > ZAP2 > ZP2+ZO > ZP2+CI > ZP2 > BZP2
552	ZC2 > ZAP2 > ZP2+CI > ZP2+ZC > ZP2 > ZP2+ZO > BZP2
912	ZC2 > ZAP2 > ZP2+ZO > ZP2+CI > ZP2 > ZP2+ZC > BZP2
1416	ZC2 > ZAP2 > ZP2+CI > ZP2 > ZP2+ZO > ZP2+ZC > BZP2
Συνολ.	ZC2>ZAP2>ZP2+CI>ZP2>ZP2+ZO>ZP2+ZC>BZP2



Φωτογραφία 4.2: Αποτελέσματα δοκιμής αλατονέφωσης μετά από έκθεση 912 h.

Η αφαίρεση τμήματος της επικάλυψης από όλα τα δοκίμια, μετά από 2016 ώρες έκθεσης, αποκαλύπτει την προστασία που δέχτηκε το κάθε υπόστρωμα, όπως φαίνεται στη φωτογραφία 4.3.



Φωτογραφία 4.3: Αποτελέσματα δοκιμής αλατονέφωσης μετά από έκθεση 2016h.

Στον πίνακα 4.68 κατατάσσονται οι επικαλύψεις σε σχέση με την προστασία που προσφέρουν στο υπόστρωμά τους και σύμφωνα με αυτήν την οπτική παρατήρηση.

Πίνακας 4.68 : Κατάταξη των επικαλύψεων σε σχέση με την αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρουν στα αποκαλυφθέντα υποστρώματα σε 2016 h.

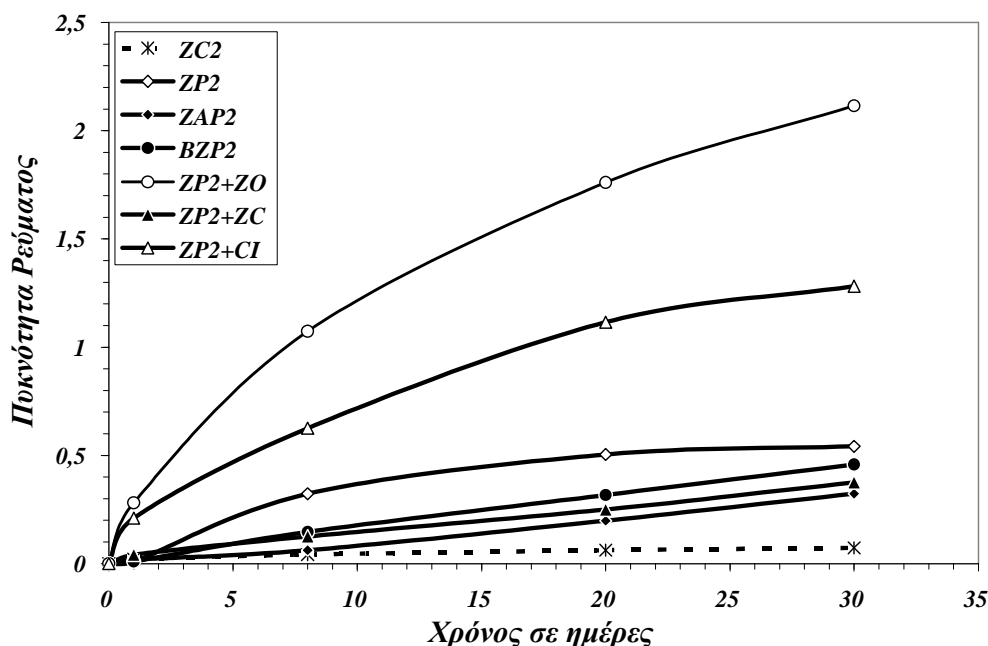
Ωρες	Κατάταξη
2016	ZP2+ZO > ZP2+CI ≈ ZC2 > BZP2 > ZAP2 > ZP2+ZC ≈ ZP2

4.1.6. Μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης. Συμπεράσματα.

Η επίδραση των διαφόρων πιγμένων στην αντιδιαβρωτική ικανότητα των επικαλύψεων εκτιμήθηκε με προσδιορισμό της χρονικής εξέλιξης της ταχύτητας διάβρωσης, εκφρασμένης ως πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης i_{cor} ($\mu A/cm^2$), για όλες τις κατηγορίες των επικαλυμμένων δοκιμίων σε συγκεκριμένους χρόνους έκθεσης.

Πίνακας 4.69: Μέσοι όροι της μεταβολής του i_{cor} ($\mu A/cm^2$) σε σχέση με τον χρόνο σε ημέρες ανά σύστημα επικάλυψης (Σ.Ε.) και για όλα τα συστήματα επικαλύψεων.

Σ.Ε.	0 ημέρες	1 ημέρες	8 ημέρες	20 ημέρες	30 ημέρες
ZC2	0	0.026	0.042	0.060	0.071
ZP2	0	0.009	0.318	0.500	0.546
ZAP2	0	0.030	0.061	0.200	0.319
BZP2	0	0.007	0.144	0.316	0.463
ZP2+ZO	0	0.284	1.064	1.742	2.096
ZP2+ZC	0	0.044	0.127	0.248	0.377
ZP2+CI	0	0.220	0.616	1.100	1.276



Διάγραμμα 4.33: Πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης ως προς το χρόνο έκθεσης για όλα τα συστήματα επικαλύψεων.

Είναι φανερό ότι η πυκνότητα ρεύματος παραμένει διαρκώς πολύ χαμηλή.

Όπως είναι γνωστό [Ruf G. 1972] τα χρωμικά ιόντα του πιγμέντου ZC2 απομακρύνονται από το πιγμέντο παρέχοντας αναστολή της διάβρωσης μέσω του σχηματισμού ενός παθητικού προστατευτικού στρώματος από $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CrOOH}$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διατήρηση πολύ χαμηλών πυκνοτήτων ρεύματος διάβρωσης σε όλη τη διάρκεια της έκθεσης στο NaCl (71nA/cm^2 στις 30 ημέρες έκθεσης).

Κοντά σε αυτές τις τιμές παραμένουν οι αντίστοιχες των δοκιμών με επικαλύψεις όπου περιέχονται τα πιγμέντα ZAP2, ZP2+ZC και BZP2, αποδεικνύοντας, όσον αφορά τα τροποποιημένα φωσφορικά πιγμέντα ZAP2 και BZP2, ότι αποκτούν ιδιότητες με δράση αναστολέα σχεδόν τόσο αξιοσημείωτες, όσο του πιγμέντου του χρωμικού ψευδαργύρου.

Η αντιδιαβρωτική δράση του φωσφορικού ψευδαργύρου αποδίδεται σε διάφορους παράγοντες, όπως για παράδειγμα στην αντίδραση με όξινα συνδετικά μέσα παράγοντας μία λιγότερο πορώδη επικάλυψη ή / και παράγοντας σάπωνες ψευδαργύρου με δράση αναστολέα στη διεπιφάνεια μετάλλου / επικάλυψης [Chromy L. et al. 1990]. Ο σχηματισμός των προστατευτικών στρωμάτων στις ανοδικές περιοχές απαιτεί την παρουσία κάποιας υγρασίας (είτε ως υγρασία από το περιβάλλον είτε ως νερό κρυσταλλοποίησης) για τη διάλυση ιοντικών ειδών από το πιγμέντο και τη διεύθυνσή τους μέχρι τη μεταλλική επιφάνεια. Έτσι η αντιδιαβρωτική τους δράση μπορεί να βελτιωθεί μετά από κάποια περίοδο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, που είναι απαραίτητη για την πλήρη ανάπτυξη ενός κινητικού μηχανισμού παρεμπόδισης της διάβρωσης. Αυτό θα μπορούσε να εξηγήσει το σχήμα της καμπύλης για τα δοκίμια με επικαλύψεις που περιέχουν πιγμέντο ZP2. Σε αυτήν την περίπτωση μια αυξημένη προστατευτική ικανότητα εμφανίζεται μετά από 20 ημέρες, οπότε οι τιμές του ρεύματος διάβρωσης παραμένουν σχεδόν σταθερές, κατάσταση παρόμοια με αυτήν των επικαλύψεων που περιέχουν χρωμικό ψευδάργυρο. Όμως ο κυρίαρχος ρόλος του χρωμικού ψευδαργύρου αποδεικνύεται από τη βελτίωση της προστατευτικής ικανότητας των δοκιμών ZP2 όταν προστίθεται χρωμικός ψευδάργυρος (δοκίμιο ZP2+ZC).

Τα δοκίμια ZP2+CI και ZP2+ZO αν και παρουσιάζουν χαμηλές πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης, γεγονός που αποκαλύπτει μία καθαρά προστατευτική συμπεριφορά, παραμένουν μακριά από τις επικαλύψεις με τα χρωμικά πιγμέντα, αφού οι πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης που μετρώνται είναι 18 και 30 φορές αντίστοιχα, μεγαλύτερες από αυτές των δοκιμών ZC2 μετά από 30 ημέρες έκθεσης. Αυτό επίσης εμφανίζεται, αλλά με μικρότερη διαφοροποίηση, όταν αυτά τα πιγμέντα συγκρίνονται

με άλλα τροποποιημένα πιγμέντα φωσφορικού ψευδαργύρου, αφού η ταχύτητα διάβρωσής τους αυξάνεται περίπου κατά 3.8-6 και 2.8-4 φορές αντίστοιχα.

Μία ταξινόμηση της προστατευτικής ικανότητας των διαφόρων κατηγοριών επικαλύψεων, βασισμένη στις τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων, οδηγεί στην ακόλουθη σειρά κατάταξης:

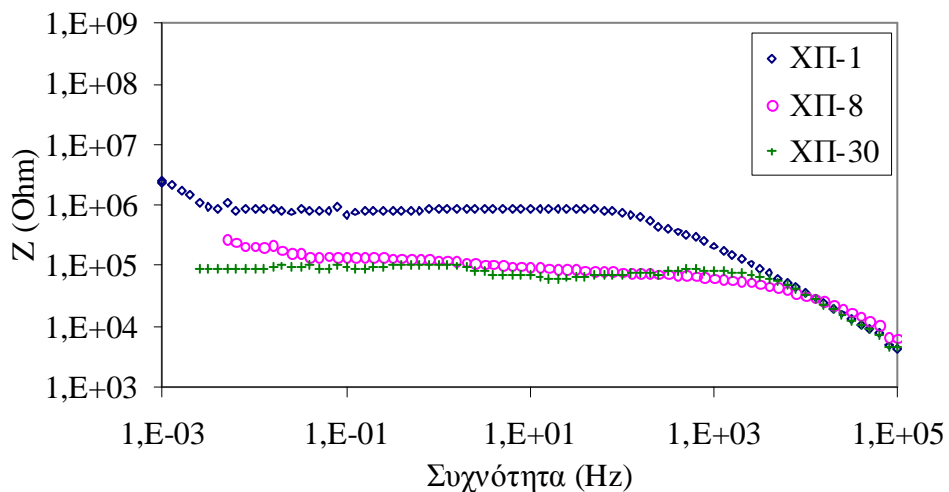
$$ZC2 > ZAP2 > \approx ZP2+ZC > \approx BZP2 > ZP2 > ZP2+CI > ZP2+ZO$$

Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν εν μέρει μόνο, με εκείνα της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης, αφού έχουν αντιστραφεί οι θέσεις ταξινόμησης δύο κατηγοριών επικαλύψεων, των ZC2 και ZP2+ZO. Η ομαδοποίηση των δοκιμίων από τις τιμές δυναμικού διάβρωσης σε τρεις κατηγορίες επιβεβαιώνεται από τις παραπάνω μετρήσεις, αλλά και η ακριβής τους θέση, ακόμα και ποιοτικά, αποδεικνύεται αβέβαιη μέσω της μέτρησης των δυναμικών.

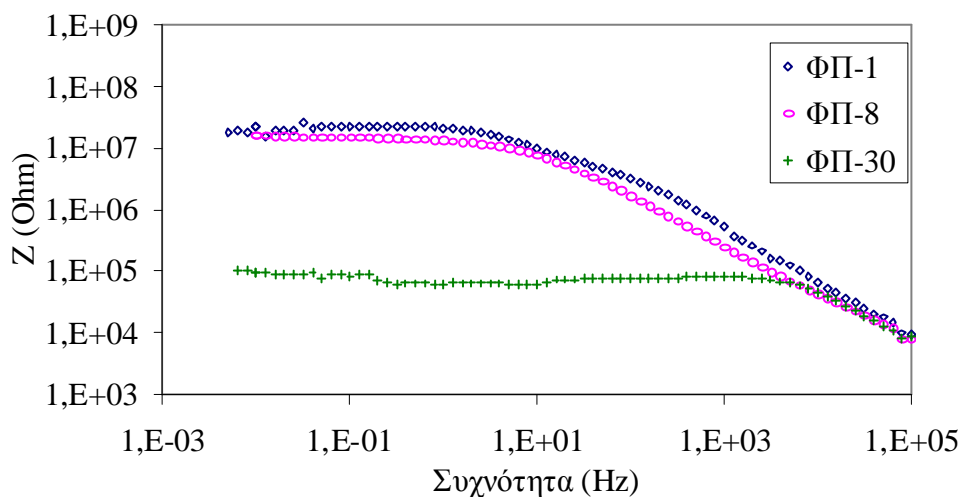
4.1.7. Μέτρηση της σύνθετης αντίστασης και της διαφοράς φάσης με τη μέθοδο της σύνθετης αντίστασης. Συμπεράσματα.

Η απόκριση σύνθετης αντίστασης των επικαλυμμένων δοκιμίων χάλυβα εξαρτάται από τον χρόνο έκθεσης στο περιβάλλον χλωριούχου νατρίου. Τα διαγράμματα Bode, $\log|Z|$ ως προς $\log f$, για κάθε επικάλυψη μετά από 1, 8 και 30 ημέρες έκθεσης απεικονίζονται στα σχήματα 4 - 10. Οι αποκρίσεις Bode είναι σχεδόν ίδιες, ανεξάρτητα από τον τύπο της επικάλυψης, αφού μετά από ολιγόχρονη έκθεση χαρακτηρίζονται από μία σταθερά χρόνου. Αυτό είναι ενδεικτικό χωρητικής συμπεριφοράς για όλες τις κατηγορίες πολυμερικών υμένων. Μόνο στην περίπτωση των δοκιμίων ZP2+CI, ακόμη και σε μικρούς χρόνους έκθεσης, εμφανίζονται δύο χωρητικές αποκρίσεις, που υποδηλώνουν ύπαρξη δύο σταθερών χρόνου, μιας στην περιοχή των $10^2 - 10^3$ Hz, που γενικά αποδίδεται στις ιδιότητες του κυρίου όγκου της επικάλυψης και μιας άλλης σε χαμηλότερες συχνότητες, που αποδίδεται στη διαβρωτική δράση στη διεπιφάνεια επικάλυψης / μετάλλου. Κατά συνέπεια η επικάλυψη ZP2+CI θα μπορούσε να θεωρηθεί ως αυτή με τη σχετικά χαμηλότερη προστατευτική ικανότητα.

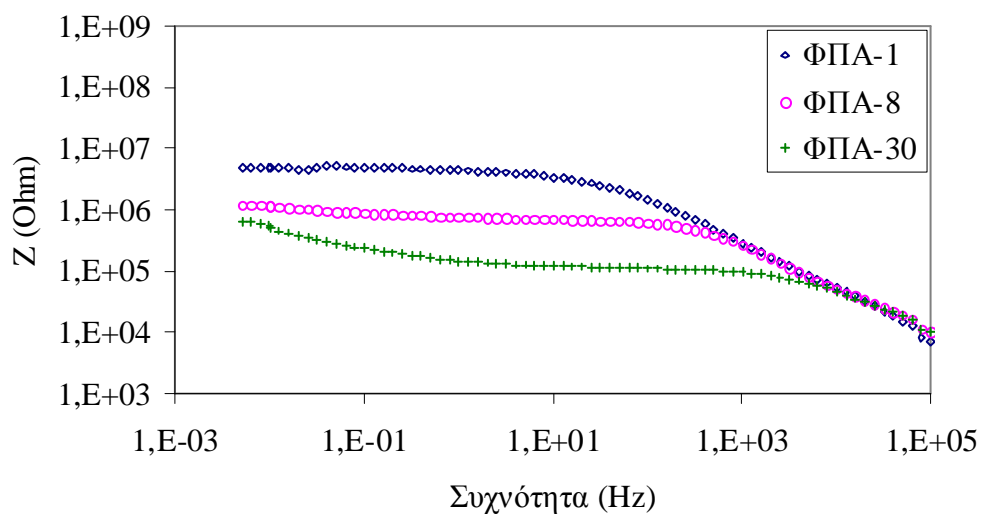
Οι τιμές σύνθετης αντίστασης για τα δοκίμια ZC2 παρουσιάζουν μια πτώση από τα 10^6 στα 10^5 Ohm κατά τη διάρκεια των 30 ημερών έκθεσης. Αυτή η πτώση είναι πιο έντονη κατά τη διάρκεια των 8 πρώτων ημερών και μετά οι αλλαγές είναι μικρές, αποδεικνύοντας την παρεμπόδιση της εξέλιξης της διάβρωσης που προκαλείται από το σχηματισμό του προστατευτικού συμπλόκου στρώματος στην επιφάνεια των δοκιμίων χάλυβα.



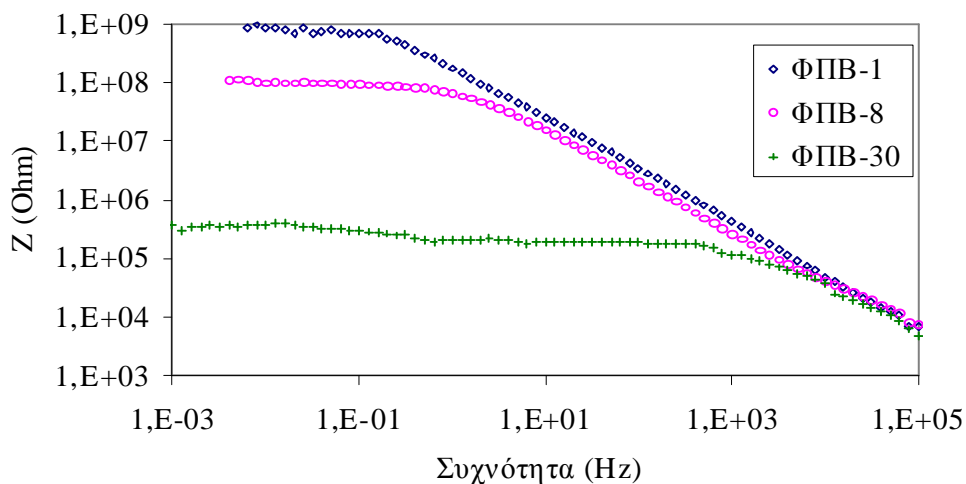
Διάγραμμα 4.34: Διάγραμμα Bode, $\log|Z|$ ως προς $\log f$, για τα δοκίμια ZC2.



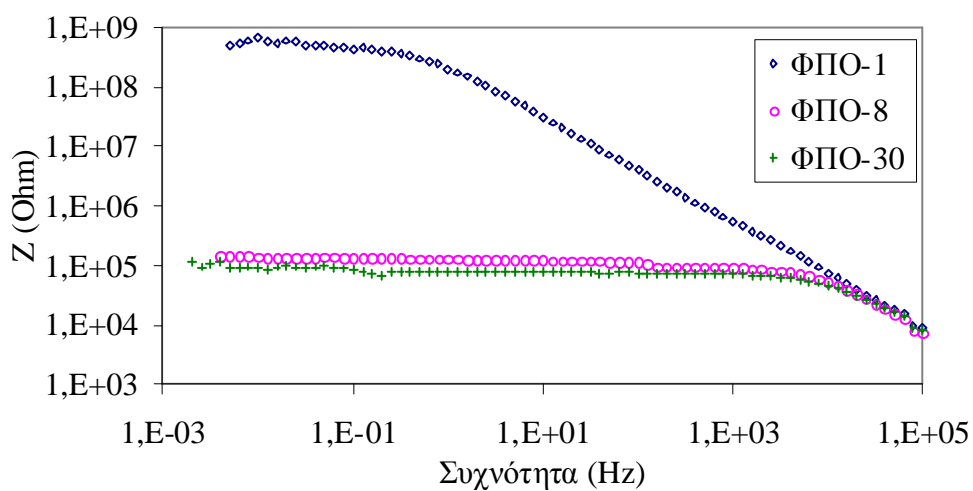
Διάγραμμα 4.35: Διάγραμμα Bode, $\log|Z|$ ως προς $\log f$, για τα δοκίμια ZP2.



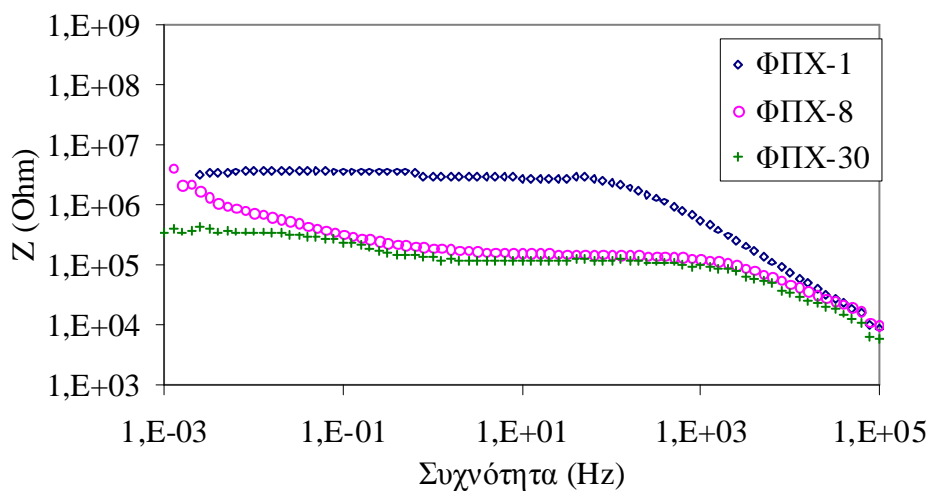
Διάγραμμα 4.36: Διάγραμμα Bode, $\log|Z|$ ως προς $\log f$, για τα δοκίμια ZAP2.



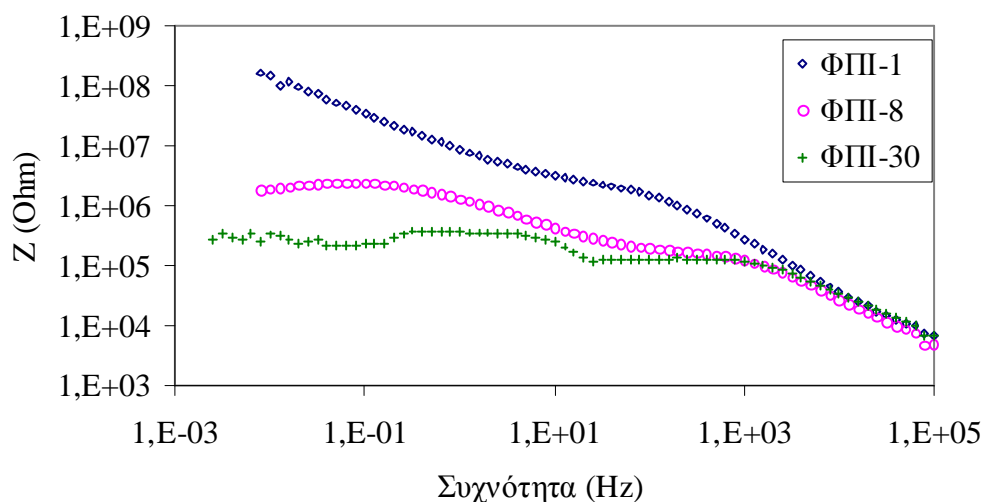
Διάγραμμα 4.37: Διάγραμμα Bode, $\log|Z|$ ως προς $\log f$, για τα δοκίμια BZP2.



Διάγραμμα 4.38: Διάγραμμα Bode, $\log|Z|$ ως προς $\log f$, για τα δοκίμια ZP2+ZO.



Διάγραμμα 4.39: Διάγραμμα Bode, $\log|Z|$ ως προς $\log f$, για τα δοκίμια ZP2+ZC.



Διάγραμμα 4.40: Διάγραμμα Bode, $\log|Z|$ ως προς $\log f$, για τα δοκίμια ZP2+CI.

Τα δοκίμια ZAP2 παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα δοκίμια ZC2. Αν και οι αρχικές τιμές σύνθετης αντίστασης είναι μεγαλύτερες από αυτές των ZC2 ($5 \cdot 10^6$ Ohm), μετά από 30 ημέρες εμβάπτισης και τα δύο είδη καταλήγουν σε ίσες τιμές. Όμως, από τη μορφή των καμπύλων, η έναρξη της διαβρωτικής δράσης στη διεπιφάνεια είναι περισσότερο εμφανής στην περίπτωση των δοκιμίων ZAP2. Οι αρχικές και τελικές τιμές σύνθετης αντίστασης των δοκιμίων ZP2+ZC είναι παρόμοιες με αυτές των ZAP2, αλλά μια δεύτερη σταθερά χρόνου εμφανίζεται από την όγδοη ημέρα έκθεσης.

Η κατάσταση αλλάζει για τις τρεις άλλες κατηγορίες πιγμένων φωσφορικού ψευδαργύρου, δηλαδή για τα ZP2, BZP2 και ZP2+ZO, όπου όλα παρουσιάζουν μεγαλύτερες αρχικές τιμές σύνθετης αντίστασης από τα προαναφερθέντα δοκίμια. Εν τούτοις τα δοκίμια ZP2 και BZP2 παρουσιάζουν μια πολύ απότομη πτώση των τιμών σύνθετης αντίστασης στις υψηλές συχνότητες μαζί με μια ταυτόχρονη εμφάνιση ενός μηχανισμού δύο σταδίων που υποδηλώνει μια αιφνίδια χειροτέρευση των ιδιοτήτων τους. Αυτή η συμπεριφορά είναι πιο έντονη για τα δοκίμια ZP2+ZO, αφού αυτή η πτώση παρατηρείται μετά από μόνο 8 ημέρες εμβάπτισης.

Μια πιθανή κατάταξη της αναμενόμενης προστατευτικής ικανότητας όλων των κατηγοριών επικαλύψεων, όπως προκύπτει από τις αλλαγές στις τιμές της σύνθετης αντίστασής τους θα μπορούσε να είναι η ακόλουθη:

$$ZC2 > ZAP2 > ZP2+ZC > ZP2 \approx BZP2 \approx ZP2+ZO > ZP2+CI$$

Η παραπάνω ταξινόμηση είναι σχεδόν σύμφωνη με αυτή που προέκυψε από τη χρονική εξέλιξη των πυκνοτήτων ρεύματος διάβρωσης.

Η κατάταξη της προστατευτικής συμπεριφοράς των επικαλύψεων σύμφωνα με τα αποτελέσματα των οπτικών παρατηρήσεων μετά από 1000 h στο θάλαμο αλατονέφωσης και τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις παρουσιάζει μικρές μόνο διαφορές, δηλαδή η σειρά των επικαλύψεων ZC2 και ZAP2 αντιστρέφεται, όμως αυτές παραμένουν πάντοτε οι επικαλύψεις με την καλύτερη απόδοση, όπως αντίστροφη είναι και αυτή των ZP2+ZO και ZP2+CI, που επίσης παραμένουν αυτές με τη χειρότερη απόδοση. Οι παραπάνω αντιστροφές της σειράς κατάταξης θα μπορούσαν εν μέρει να επιβεβαιώσουν την άποψη ότι οι επιταχυνόμενες δοκιμές, και ειδικά η αλατονέφωση, δεν αντικατοπτρίζουν την απόδοση των φωσφορικών πιγμάτων σε πραγματικές συνθήκες [Koleske JV. 1995].

4.1.8. Γενικά συμπεράσματα από τις μετρήσεις σε πλακίδια κοινού χάλυβα

Σε αυτήν την πειραματική εργασία έγινε μια προσπάθεια εκτίμησης της αποτελεσματικότητας της προσφερόμενης προστασίας σε δοκίμια χάλυβα από επικαλύψεις που περιέχουν απλά και τροποποιημένα πιγμένα φωσφορικού ψευδαργύρου και σύγκρισής τους με εκείνη που προσφέρουν τα χρωμικά πιγμένα.

Τόσο τα απλά όσο και τα τροποποιημένα πιγμένα φωσφορικού ψευδαργύρου εμφάνισαν χαρακτηριστικά αναστολέα της διάβρωσης, όπως αποδείχτηκε από την πολύ χαμηλή πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης σε όλη τη διάρκεια έκθεσης στο διάλυμα χλωριούχου νατρίου.

Η τάση για τέτοια συμπεριφορά προέκυψε επίσης και από τη χρονική εξέλιξη των δυναμικών διάβρωσης.

Οι επικαλύψεις με πιγμένο που περιέχουν $Zn_3Al(PO_4)_2 \cdot 4-8 H_2O$ παρουσίασαν την καλύτερη συμπεριφορά, πολύ κοντά σε αυτήν των επικαλύψεων με πιγμένο τον χρωμικό ψευδάργυρο, ενώ εκείνες με $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O + ZnO$ και $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O + CI$ την χειρότερη, παρά το γεγονός ότι εξακολουθούν να είναι προστατευτικές. Οι επικαλύψεις που περιέχουν όλα τα υπόλοιπα πιγμένα παραμένουν πάντοτε ανάμεσα στις δύο παραπάνω κατηγορίες. Περίπου η ίδια ταξινόμηση προκύπτει και από τις μετρήσεις της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης.

Η ύπαρξη τριών κατηγοριών επικαλύψεων, σε σχέση με την αντιδιαβρωτική τους απόδοση, είναι επίσης προφανής και από τις οπτικές παρατηρήσεις μετά από 1000 h στον θάλαμο αλατονέφωσης. Η κύρια διαφορά στην ταξινόμηση, όπως προκύπτει από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις και από τη δοκιμή αλατονέφωσης, είναι η αντίστροφη της σειράς που παρατηρείται στα δύο πρώτα μέλη και των δύο, που στην περίπτωση των οπτικών παρατηρήσεων δείχνει την επικάλυψη με

$Zn_3Al(PO_4)_2 \cdot 4-8.H_2O$ με αντιδιαβρωτικές ιδιότητες ακόμη καλύτερες και από αυτές των επικαλύψεων με χρωμικό ψευδάργυρο.

Όταν τα επικαλυμμένα δοκίμια εκτίθενται σε υγρό περιβάλλον, ο χρόνος έκθεσης είναι ο κυρίαρχος παράγοντας που ελέγχει την απόδοσή τους. Στους αρχικούς χρόνους έκθεσης η ταξινόμηση των δοκιμίων δεν μπορεί να συσχετιστεί με αυτήν από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις ή τις μετρήσεις αλατονέφωσης και μόνο σε μεγάλους χρόνους έκθεσης πλησιάζει προς αυτές.

Γενικά οι διάφορες επιταχυνόμενες δοκιμές δεν οδηγούν σε απόλυτα ταυτόσημα αποτελέσματα. Η ταξινόμηση είναι περισσότερο αξιόπιστη στις ακραίες (θετικές ή αρνητικές) περιπτώσεις.

4.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΕ Q-PANELS

4.2.1. Παχυμετρήσεις επικαλύψεων.

Σκοπός της παχυμέτρησης της επικάλυψης των δοκιμίων, όπως και στα δοκίμια κοινού χάλυβα είναι η απόρριψη δοκιμίων με ανομοιόμορφη επίστρωση, αλλά και η ταξινόμηση των δοκιμίων ανάλογα με το πάχος της επίστρωσής τους.

Οι παχυμετρήσεις των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels έγιναν σε πέντε διαφορετικά σημεία κάθε δοκιμίου, μετά τη ξήρανση και θερμοσκληρυνσή τους. Τα δοκίμια παρέμειναν σε ξηραντήρα και μετά τις παχυμετρήσεις μέχρι να αποφασιστεί σε ποια πειραματική διαδικασία θα χρησιμοποιηθεί το κάθε δοκίμιο, ώστε να αποφευχθεί η διάβρωση πριν από αυτήν.

4.2.2. Μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων των Q-Panels μέσω απόσβεσης ταλαντώσεων του εκκρεμούς κατά Koenig.

Οι μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων των Q-Panels έγιναν σε δύο στάδια: πρώτα μετρήθηκαν τα τρία είδη δοκιμίων (με περιεκτικότητες πιγμέντου 67‰ και 140‰ ανά είδος), δηλ. ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 και μετά μετρήθηκαν τα BZP1 και BZP3 (με τις αντίστοιχες περιεκτικότητες).

Σε σταθερή θερμοκρασία ο αριθμός των ταλαντώσεων είναι μικρότερος, όσο μεγαλύτερη είναι η υγρασία που έχει απορροφήσει η επικάλυψη από το διαβρωτικό περιβάλλον (διάλυμα NaCl). Για να ελεγχθεί το φαινόμενο αυτό, η απόσβεση των ταλαντώσεων του εκκρεμούς κατά Koenig που χαρακτηρίζει την σκληρότητα της επικάλυψης, προσδιορίστηκε σε όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια και πριν την εμφάνισή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. και περιοδικά μετά από προκαθορισμένους χρόνους, αλλά και ανάμεσα στους χρόνους αυτούς μετά από παραμονή τους κάθε φορά, δύο ημερών σε ξηραντήρα. Έγιναν τρεις μετρήσεις σε διαφορετικές περιοχές του κάθε δοκιμίου και σε δύο δοκίμια ανά είδος επικάλυψης. Έτσι κάθε τιμή που παρουσιάζεται ανηγμένη προς τη σκληρότητα της επιφάνειας πλάκας γυαλιού, είναι ο μέσος όρος έξι μετρήσεων.

Πίνακας 4.70: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά König, πριν την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Από ξηρ.</i>				<i>Γραλί</i>	<i>183</i>	<i>ημέρες:0</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	73	65	66	68,00	37,16	37,43
ZP1-14	68	66	73	69,00	37,70	
ZP3-9	71	77	77	75,00	40,98	39,80
ZP3-13	72	73	67	70,67	38,62	
ZAP1-2	75	66	71	70,67	38,62	39,25
ZAP1-4	71	75	73	73,00	39,89	
ZAP3-3	70	73	74	72,33	39,53	39,89
ZAP3-21	79	74	68	73,67	40,26	
ZC1-1	82	72	72	75,33	41,17	40,53
ZC1-12	71	72	76	73,00	39,89	
ZC3-6	72	68	70	70,00	38,25	37,80
ZC3-10	71	68	66	68,33	37,34	

Πίνακας 4.71: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά König, δύο ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Από Nacl</i>				<i>Γραλί</i>	<i>176</i>	<i>ημέρες:2</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	43	43	42	42,67	24,24	24,53
ZP1-14	43	46	42	43,67	24,81	
ZP3-9	45	42	43	43,33	24,62	25,57
ZP3-13	47	45	48	46,67	26,52	
ZAP1-2	39	39	37	38,33	21,78	22,63
ZAP1-4	40	42	42	41,33	23,48	
ZAP3-3	45	44	44	44,33	25,19	26,99
ZAP3-21	49	49	54	50,67	28,79	
ZC1-1	55	53	53	53,67	30,49	29,92
ZC1-12	51	51	53	51,67	29,36	
ZC3-6	50	54	55	53,00	30,11	29,64
ZC3-10	52	51	51	51,33	29,17	

Πίνακας 4.72: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά König, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Από ξηρ.</i>				<i>Γραλί</i>	<i>179</i>	<i>ημέρες:2</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	Μ.Ο.	% Αν. Σκλ	Μ.Ο.-%Α.Σ
ZP1-1	67	65	65	65,67	36,69	35,74
ZP1-14	60	66	65	63,67	34,79	
ZP3-9	68	70	69	69,00	37,70	37,43
ZP3-13	64	70	70	68,00	37,16	
ZAP1-2	65	68	68	67,00	36,61	35,70
ZAP1-4	63	64	64	63,67	34,79	
ZAP3-3	66	68	68	67,33	36,79	37,61
ZAP3-21	69	71	71	70,33	38,43	
ZC1-1	73	70	70	71,00	38,80	38,34
ZC1-12	70	69	69	69,33	37,89	
ZC3-6	75	67	70	70,67	38,62	38,16
ZC3-10	72	66	69	69,00	37,70	

Πίνακας 4.73: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά König, πέντε ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Από Nacl</i>				<i>Γραλί</i>	<i>178</i>	<i>ημέρες:5</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	Μ.Ο.	% Αν. Σκλ	Μ.Ο.-%Α.Σ
ZP1-1	43	42	43	42,67	23,97	25,47
ZP1-14	49	48	47	48,00	26,97	
ZP3-9	46	47	47	46,67	26,22	26,50
ZP3-13	47	48	48	47,67	26,78	
ZAP1-2	41	40	39	40,00	22,47	22,66
ZAP1-4	40	41	41	40,67	22,85	
ZAP3-3	44	46	44	44,67	25,09	26,40
ZAP3-21	49	50	49	49,33	27,72	
ZC1-1	55	52	53	53,33	29,96	29,87
ZC1-12	54	52	53	53,00	29,78	
ZC3-6	51	51	53	51,67	29,03	29,31
ZC3-10	54	51	53	52,67	29,59	

Πίνακας 4.74: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά König, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Από ξηρ.</i>				<i>Γραλί</i>	<i>178</i>	<i>ημέρες:5</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	66	65	64	65,00	36,52	37,92
ZP1-14	67	70	73	70,00	39,33	
ZP3-9	69	67	69	68,33	38,39	40,54
ZP3-13	76	75	77	76,00	42,70	
ZAP1-2	67	69	67	67,67	38,01	38,76
ZAP1-4	72	70	69	70,33	39,51	
ZAP3-3	66	69	68	67,67	38,01	39,04
ZAP3-21	70	73	71	71,33	40,07	
ZC1-1	74	77	76	75,67	42,51	41,57
ZC1-12	71	73	73	72,33	40,64	
ZC3-6	73	73	73	73,00	41,01	42,04
ZC3-10	75	78	77	76,67	43,07	

Πίνακας 4.75: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά König, οκτώ ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Από Nacl</i>				<i>Γραλί</i>	<i>175</i>	<i>ημέρες:8</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	47	47	48	47,33	27,05	26,67
ZP1-14	47	46	45	46,00	26,29	
ZP3-9	44	45	46	45,00	25,71	26,95
ZP3-13	49	49	50	49,33	28,19	
ZAP1-2	41	43	43	42,33	24,19	23,90
ZAP1-4	41	42	41	41,33	23,62	
ZAP3-3	49	49	48	48,67	27,81	28,10
ZAP3-21	50	49	50	49,67	28,38	
ZC1-1	53	54	54	53,67	30,67	31,14
ZC1-12	57	54	55	55,33	31,62	
ZC3-6	53	56	56	55,00	31,43	31,33
ZC3-10	54	55	55	54,67	31,24	

Πίνακας 4.76: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά K_{önig}, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

Από ξηρ.				Γραλί	178	ημέρες:8
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	72	70	71	71,00	39,89	40,26
ZP1-14	67	77	73	72,33	40,64	
ZP3-9	71	71	72	71,33	40,07	40,36
ZP3-13	71	72	74	72,33	40,64	
ZAP1-2	63	66	67	65,33	36,70	37,83
ZAP1-4	66	73	69	69,33	38,95	
ZAP3-3	67	65	68	66,67	37,45	38,58
ZAP3-21	70	72	70	70,67	39,70	
ZC1-1	76	77	76	76,33	42,88	41,85
ZC1-12	73	73	72	72,67	40,82	
ZC3-6	73	74	72	73,00	41,01	41,76
ZC3-10	74	76	77	75,67	42,51	

Πίνακας 4.77: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά K_{önig} δώδεκα ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Από Nacl				Γραλί	181	ημέρες:12
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	40	43	43	42,00	23,20	24,13
ZP1-14	45	46	45	45,33	25,05	
ZP3-9	44	44	44	44,00	24,31	24,40
ZP3-13	42	46	45	44,33	24,49	
ZAP1-2	39	42	43	41,33	22,84	22,28
ZAP1-4	37	40	41	39,33	21,73	
ZAP3-3	42	45	44	43,67	24,13	25,41
ZAP3-21	48	49	48	48,33	26,70	
ZC1-1	54	56	55	55,00	30,39	30,39
ZC1-12	55	55	55	55,00	30,39	
ZC3-6	53	54	54	53,67	29,65	29,93
ZC3-10	56	54	54	54,67	30,20	

Πίνακας 4.78: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά K_onig, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Από ξηρ.</i>				<i>Γραλί</i>	<i>178</i>	<i>ημέρες:12</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	73	77	76	75,33	42,32	40,82
ZP1-14	71	70	69	70,00	39,33	
ZP3-9	77	75	76	76,00	42,70	41,57
ZP3-13	74	71	71	72,00	40,45	
ZAP1-2	72	68	69	69,67	39,14	40,36
ZAP1-4	75	73	74	74,00	41,57	
ZAP3-3	73	74	74	73,67	41,39	42,79
ZAP3-21	79	80	77	78,67	44,19	
ZC1-1	78	76	77	77,00	43,26	42,32
ZC1-12	74	74	73	73,67	41,39	
ZC3-6	76	77	76	76,33	42,88	43,35
ZC3-10	76	78	80	78,00	43,82	

Πίνακας 4.79: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά K_onig εικοσιμία ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Από Nacl</i>				<i>Γραλί</i>	<i>177</i>	<i>ημέρες:21</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	53	50	45	49,33	27,87	26,93
ZP1-14	44	47	47	46,00	25,99	
ZP3-9	45	42	43	43,33	24,48	25,61
ZP3-13	47	48	47	47,33	26,74	
ZAP1-2	39	42	42	41,00	23,16	23,26
ZAP1-4	39	37	48	41,33	23,35	
ZAP3-3	45	48	48	47,00	26,55	27,50
ZAP3-21	51	50	50	50,33	28,44	
ZC1-1	51	55	54	53,33	30,13	30,32
ZC1-12	55	53	54	54,00	30,51	
ZC3-6	48	56	47	50,33	28,44	28,63
ZC3-10	50	51	52	51,00	28,81	

Πίνακας 4.80: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά Köhlig, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

Από ξηρ.				Γραλί	181	ημέρες:21
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	61	64	67	64,00	35,36	36,46
ZP1-14	69	67	68	68,00	37,57	
ZP3-9	67	66	65	66,00	36,46	36,56
ZP3-13	66	65	68	66,33	36,65	
ZAP1-2	69	71	71	70,33	38,86	38,95
ZAP1-4	69	72	71	70,67	39,04	
ZAP3-3	69	68	65	67,33	37,20	38,86
ZAP3-21	73	74	73	73,33	40,52	
ZC1-1	76	75	75	75,33	41,62	40,61
ZC1-12	74	70	71	71,67	39,59	
ZC3-6	57	59	60	58,67	32,41	34,44
ZC3-10	64	67	67	66,00	36,46	

Πίνακας 4.81: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά Köhlig εικοσιοκτώ ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Από Nacl				Γραλί	178	ημέρες:28
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	42	41	40	41,00	23,03	24,16
ZP1-14	45	45	45	45,00	25,28	
ZP3-9	47	45	42	44,67	25,09	25,19
ZP3-13	46	45	44	45,00	25,28	
ZAP1-2	38	39	40	39,00	21,91	21,72
ZAP1-4	39	38	38	38,33	21,54	
ZAP3-3	44	46	44	44,67	25,09	26,87
ZAP3-21	58	48	47	51,00	28,65	
ZC1-1	57	50	53	53,33	29,96	30,43
ZC1-12	54	56	55	55,00	30,90	
ZC3-6	49	52	51	50,67	28,46	29,21
ZC3-10	53	53	54	53,33	29,96	

Πίνακας 4.82: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά K_{önig} δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Από ξηρ.</i>				<i>Γυαλί</i>	<i>177</i>	<i>ημέρες:28</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	73	78	77	76,00	42,94	40,77
ZP1-14	69	66	70	68,33	38,61	
ZP3-9	73	71	72	72,00	40,68	41,81
ZP3-13	80	74	74	76,00	42,94	
ZAP1-2	78	69	74	73,67	41,62	41,53
ZAP1-4	76	71	73	73,33	41,43	
ZAP3-3	74	75	74	74,33	42,00	42,18
ZAP3-21	74	76	75	75,00	42,37	
ZC1-1	76	77	77	76,67	43,31	43,50
ZC1-12	78	77	77	77,33	43,69	
ZC3-6	76	76	77	76,33	43,13	43,79
ZC3-10	78	79	79	78,67	44,44	

Πίνακας 4.83: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά K_{önig} τριανταδύο ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Από Nacl</i>				<i>Γυαλί</i>	<i>181</i>	<i>ημέρες:32</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	39	39	40	39,33	21,73	22,65
ZP1-14	43	42	43	42,67	23,57	
ZP3-9	47	44	44	45,00	24,86	24,77
ZP3-13	43	46	45	44,67	24,68	
ZAP1-2	36	40	42	39,33	21,73	21,18
ZAP1-4	39	35	38	37,33	20,63	
ZAP3-3	43	48	46	45,67	25,23	25,97
ZAP3-21	48	49	48	48,33	26,70	
ZC1-1	53	50	52	51,67	28,55	28,45
ZC1-12	55	48	51	51,33	28,36	
ZC3-6	48	51	50	49,67	27,44	27,62
ZC3-10	50	50	51	50,33	27,81	

Πίνακας 4.84: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά Köhlig, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Από ξηρ.</i>				<i>Γραλί</i>	<i>180</i>	<i>ημέρες:32</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	Μ.Ο.	% Αν. Σκλ	Μ.Ο.-%Α.Σ
ZP1-1	75	72	70	72,33	40,19	40,09
ZP1-14	71	73	72	72,00	40,00	
ZP3-9	80	82	80	80,67	44,81	44,72
ZP3-13	83	78	80	80,33	44,63	
ZAP1-2	81	80	82	81,00	45,00	44,54
ZAP1-4	75	81	82	79,33	44,07	
ZAP3-3	77	74	76	75,67	42,04	43,24
ZAP3-21	79	81	80	80,00	44,44	
ZC1-1	73	75	76	74,67	41,48	43,24
ZC1-12	81	80	82	81,00	45,00	
ZC3-6	71	73	72	72,00	40,00	41,30
ZC3-10	76	77	77	76,67	42,59	

Πίνακας 4.85: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά Köhlig σαραντατρείς ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Από Nacl</i>				<i>Γραλί</i>	<i>183</i>	<i>ημέρες:43</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	Μ.Ο.	% Αν. Σκλ	Μ.Ο.-%Α.Σ
ZP1-1	48	51	50	49,67	27,14	27,23
ZP1-14	49	50	51	50,00	27,32	
ZP3-9	50	48	49	49,00	26,78	27,41
ZP3-13	53	49	52	51,33	28,05	
ZAP1-2	45	45	45	45,00	24,59	24,77
ZAP1-4	47	45	45	45,67	24,95	
ZAP3-3	51	52	52	51,67	28,23	28,14
ZAP3-21	51	51	52	51,33	28,05	
ZC1-1	60	60	60	60,00	32,79	32,06
ZC1-12	59	56	57	57,33	31,33	
ZC3-6	52	53	51	52,00	28,42	28,69
ZC3-10	54	53	52	53,00	28,96	

Πίνακας 4.86: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά Köhlig, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Από ξηρ.</i>				<i>Γραλί</i>	<i>177</i>	<i>ημέρες:43</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	71	69	70	70,00	39,55	40,02
ZP1-14	72	73	70	71,67	40,49	
ZP3-9	80	80	80	80,00	45,20	45,39
ZP3-13	83	79	80	80,67	45,57	
ZAP1-2	79	78	79	78,67	44,44	45,48
ZAP1-4	83	82	82	82,33	46,52	
ZAP3-3	79	77	78	78,00	44,07	46,14
ZAP3-21	85	86	85	85,33	48,21	
ZC1-1	81	80	81	80,67	45,57	45,39
ZC1-12	79	80	81	80,00	45,20	
ZC3-6	83	84	83	83,33	47,08	46,89
ZC3-10	82	84	82	82,67	46,70	

Πίνακας 4.87: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά Köhlig g πενήντα τέσσερις ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Από Nacl</i>				<i>Γραλί</i>	<i>180</i>	<i>ημέρες:54</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	40	42	43	41,67	23,15	24,63
ZP1-14	47	47	47	47,00	26,11	
ZP3-9	47	42	45	44,67	24,81	25,56
ZP3-13	48	47	47	47,33	26,30	
ZAP1-2	41	43	43	42,33	23,52	23,52
ZAP1-4	42	42	43	42,33	23,52	
ZAP3-3	48	54	49	50,33	27,96	27,78
ZAP3-21	48	52	49	49,67	27,59	
ZC1-1	58	57	58	57,67	32,04	31,57
ZC1-12	54	57	57	56,00	31,11	
ZC3-6	48	56	52	52,00	28,89	29,63
ZC3-10	55	54	55	54,67	30,37	

Πίνακας 4.88: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά König, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Από ξηρ.</i>				<i>Γραλί</i>	<i>179</i>	<i>ημέρες:54</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	Μ.Ο.	% Αν. Σκλ	Μ.Ο.-%Α.Σ
ZP1-1	64	65	65	64,67	36,13	37,71
ZP1-14	70	71	70	70,33	39,29	
ZP3-9	74	72	73	73,00	40,78	41,25
ZP3-13	82	71	71	74,67	41,71	
ZAP1-2	74	69	73	72,00	40,22	40,32
ZAP1-4	74	71	72	72,33	40,41	
ZAP3-3	73	70	71	71,33	39,85	41,25
ZAP3-21	78	75	76	76,33	42,64	
ZC1-1	77	75	76	76,00	42,46	42,36
ZC1-12	77	75	75	75,67	42,27	
ZC3-6	72	72	73	72,33	40,41	41,53
ZC3-10	77	76	76	76,33	42,64	

Πίνακας 4.89: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά König εξήνταστώ ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Από Nacl</i>				<i>Γραλί</i>	<i>180</i>	<i>ημέρες:68</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	Μ.Ο.	% Αν. Σκλ	Μ.Ο.-%Α.Σ
ZP1-1	40	42	42	41,33	22,96	23,70
ZP1-14	43	45	44	44,00	24,44	
ZP3-9	44	45	45	44,67	24,81	25,56
ZP3-13	47	48	47	47,33	26,30	
ZAP1-2	38	45	44	42,33	23,52	23,24
ZAP1-4	42	40	42	41,33	22,96	
ZAP3-3	44	43	43	43,33	24,07	26,85
ZAP3-21	53	54	53	53,33	29,63	
ZC1-1	55	55	54	54,67	30,37	30,56
ZC1-12	55	55	56	55,33	30,74	
ZC3-6	51	54	52	52,33	29,07	29,54
ZC3-10	53	55	54	54,00	30,00	

Πίνακας 4.90: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά König, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Από ξηρ.</i>				<i>Γραλί</i>	<i>179</i>	<i>ημέρες:68</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	77	75	75	75,67	42,27	41,71
ZP1-14	74	73	74	73,67	41,15	
ZP3-9	81	78	82	80,33	44,88	45,53
ZP3-13	82	83	83	82,67	46,18	
ZAP1-2	80	79	80	79,67	44,51	44,97
ZAP1-4	82	80	82	81,33	45,44	
ZAP3-3	80	79	79	79,33	44,32	45,16
ZAP3-21	82	82	83	82,33	46,00	
ZC1-1	72	73	73	72,67	40,60	42,83
ZC1-12	82	79	81	80,67	45,07	
ZC3-6	83	82	83	82,67	46,18	44,23
ZC3-10	75	76	76	75,67	42,27	

Πίνακας 4.91: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά König εκατόν εννέα ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Από Nacl</i>				<i>Γραλί</i>	<i>179</i>	<i>ημέρες:109</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	34	34	34	34,00	18,99	20,86
ZP1-14	39	42	41	40,67	22,72	
ZP3-9	37	39	39	38,33	21,42	22,44
ZP3-13	43	41	42	42,00	23,46	
ZAP1-2	35	38	37	36,67	20,48	20,30
ZAP1-4	36	36	36	36,00	20,11	
ZAP3-3	41	42	41	41,33	23,09	24,77
ZAP3-21	47	48	47	47,33	26,44	
ZC1-1	47	48	48	47,67	26,63	27,00
ZC1-12	48	50	49	49,00	27,37	
ZC3-6	47	51	51	49,67	27,75	28,21
ZC3-10	51	51	52	51,33	28,68	

Πίνακας 4.92: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 κατά König, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

Από ξηρ.				Γραλί	179	ημέρες:109
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κατ.αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
ZP1-1	72	70	72	71,33	39,85	42,27
ZP1-14	80	80	80	80,00	44,69	
ZP3-9	69	69	70	69,33	38,73	41,25
ZP3-13	80	78	77	78,33	43,76	
ZAP1-2	74	73	74	73,67	41,15	39,76
ZAP1-4	68	69	69	68,67	38,36	
ZAP3-3	74	68	70	70,67	39,48	41,53
ZAP3-21	79	77	78	78,00	43,58	
ZC1-1	71	76	78	75,00	41,90	42,55
ZC1-12	77	77	78	77,33	43,20	
ZC3-6	77	78	78	77,67	43,39	43,11
ZC3-10	76	77	77	76,67	42,83	

Πίνακας 4.93: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König, πριν από την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Από ξηρ.				Γραλί	176	ημέρες:0
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	36	39	36	37,00	21,02	21,31
BZP1-15	37	39	38	38,00	21,59	
BZP3-5	47	52	52	50,33	28,60	25,95
BZP3-7	41	41	41	41,00	23,30	

Πίνακας 4.94: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König μία ημέρα μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β..

Από ξηρ.				Γραλί	180	ημέρες:1
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	18	20	19	19,00	10,56	10,65
BZP1-15	19	20	19	19,33	10,74	
BZP3-5	28	28	28	28,00	15,56	14,17
BZP3-7	23	23	23	23,00	12,78	

Πίνακας 4.95: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

Από ξηρ.				Γραλί	179	ημέρες:1
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	37	36	37	36,67	20,48	21,97
BZP1-15	43	41	42	42,00	23,46	
BZP3-5	51	53	52	52,00	29,05	27,65
BZP3-7	48	43	50	47,00	26,26	

Πίνακας 4.96: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König πέντε ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Από ξηρ.				Γραλί	178	ημέρες:5
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	19	19	19	19,00	10,67	10,58
BZP1-15	18	19	19	18,67	10,49	
BZP3-5	24	25	23	24,00	13,48	12,45
BZP3-7	21	20	20	20,33	11,42	

Πίνακας 4.97: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

Από ξηρ.				Γραλί	180	ημέρες:5
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	37	37	37	37,00	20,56	20,56
BZP1-15	40	34	37	37,00	20,56	
BZP3-5	42	53	53	49,33	27,41	24,81
BZP3-7	39	39	42	40,00	22,22	

Πίνακας 4.98: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König δέκα ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

Από NaCl				Γραλί	179	ημέρες:10
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	20	20	19	19,67	10,99	11,08
BZP1-15	20	20	20	20,00	11,17	
BZP3-5	27	23	26	25,33	14,15	13,22
BZP3-7	21	22	23	22,00	12,29	

Πίνακας 4.99: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά Köhlig, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Απο ξηρ.</i>				<i>Γραλί</i>	<i>180</i>	<i>ημέρες:10</i>
<i>Δοκίμιο</i>	<i>Άνω δεξ.</i>	<i>Μέσον</i>	<i>Κάτω αρ.</i>	<i>M.O.</i>	<i>% Αν. Σκλ</i>	<i>M.O.-%Α.Σ</i>
BZP1-13	46	43	47	45,33	25,19	25,19
BZP1-15	45	47	44	45,33	25,19	
BZP3-5	57	63	64	61,33	34,07	31,39
BZP3-7	53	50	52	51,67	28,70	

Πίνακας 4.100: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά Köhlig δεκαεπτά ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Από NaCl</i>				<i>Γραλί</i>	<i>182</i>	<i>ημέρες:17</i>
<i>Δοκίμιο</i>	<i>Άνω δεξ.</i>	<i>Μέσον</i>	<i>Κάτω αρ.</i>	<i>M.O.</i>	<i>% Αν. Σκλ</i>	<i>M.O.-%Α.Σ</i>
BZP1-13	16	17	17	16,67	9,16	9,25
BZP1-15	17	17	17	17,00	9,34	
BZP3-5	23	23	23	23,00	12,64	11,36
BZP3-7	19	18	18	18,33	10,07	

Πίνακας 4.101: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά Köhlig, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Από ξηρ.</i>				<i>Γραλί</i>	<i>179</i>	<i>ημέρες:17</i>
<i>Δοκίμιο</i>	<i>Άνω δεξ.</i>	<i>Μέσον</i>	<i>Κάτω αρ.</i>	<i>M.O.</i>	<i>% Αν. Σκλ</i>	<i>M.O.-%Α.Σ</i>
BZP1-13	48	50	50	49,33	27,56	27,37
BZP1-15	45	51	50	48,67	27,19	
BZP3-5	62	65	63	63,33	35,38	32,68
BZP3-7	54	53	54	53,67	29,98	

Πίνακας 4.102: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά Köhlig εικοσιμία ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Απο NaCl</i>				<i>Γραλί</i>	<i>181</i>	<i>ημέρες:21</i>
<i>Δοκίμιο</i>	<i>Άνω δεξ.</i>	<i>Μέσον</i>	<i>Κάτω αρ.</i>	<i>M.O.</i>	<i>% Αν. Σκλ</i>	<i>M.O.-%Α.Σ</i>
BZP1-13	18	17	18	17,67	9,76	9,94
BZP1-15	19	18	18	18,33	10,13	
BZP3-5	21	25	26	24,00	13,26	13,17
BZP3-7	26	23	22	23,67	13,08	

Πίνακας 4.103: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Απο ξηρ.</i>				<i>Γυαλί</i>	<i>180</i>	<i>ημέρες:21</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	47	49	48	48,00	26,67	27,50
BZP1-15	50	53	50	51,00	28,33	
BZP3-5	68	74	67	69,67	38,70	34,72
BZP3-7	57	54	55	55,33	30,74	

Πίνακας 4.104: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König εικοσιεπτά ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Απο NaCl</i>				<i>Γυαλί</i>	<i>182</i>	<i>ημέρες:27</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	16	16	16	16,00	8,79	9,62
BZP1-15	19	19	19	19,00	10,44	
BZP3-5	28	29	29	28,67	15,75	14,47
BZP3-7	24	24	24	24,00	13,19	

Πίνακας 4.105: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Από ξηρ.</i>				<i>Γυαλί</i>	<i>181</i>	<i>ημέρες:27</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	50	52	52	51,33	28,36	29,01
BZP1-15	53	53	55	53,67	29,65	
BZP3-5	72	72	71	71,67	39,59	35,82
BZP3-7	58	58	58	58,00	32,04	

Πίνακας 4.106: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König εικοσιεπτά ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Από NaCl</i>				<i>Γυαλί</i>	<i>182</i>	<i>ημέρες:32</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	17	18	18	17,67	9,71	9,71
BZP1-15	17	18	18	17,67	9,71	
BZP3-5	25	27	27	26,33	14,47	13,00
BZP3-7	21	21	21	21,00	11,54	

Πίνακας 4.107: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Από ξηρ.</i>				<i>Γραλί</i>	<i>179</i>	<i>ημέρες:32</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	48	55	50	51,00	28,49	29,24
BZP1-15	52	55	54	53,67	29,98	
BZP3-5	74	72	73	73,00	40,78	36,78
BZP3-7	59	58	59	58,67	32,77	

Πίνακας 4.108: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König τριαντάξι ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Από NaCl</i>				<i>Γραλί</i>	<i>180</i>	<i>ημέρες:36</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	18	18	18	18,00	10,00	9,81
BZP1-15	17	17	18	17,33	9,63	
BZP3-5	25	27	26	26,00	14,44	13,52
BZP3-7	24	22	22	22,67	12,59	

Πίνακας 4.109: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Απο ξηρ.</i>				<i>Γραλί</i>	<i>177</i>	<i>ημέρες:36</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	47	49	49	48,33	27,31	29,10
BZP1-15	55	55	54	54,67	30,89	
BZP3-5	71	72	72	71,67	40,49	36,82
BZP3-7	59	58	59	58,67	33,15	

Πίνακας 4.110: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König σαρανταδύο ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Απο NaCl</i>				<i>Γραλί</i>	<i>180</i>	<i>ημέρες:42</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	17	17	18	17,33	9,63	9,81
BZP1-15	18	18	18	18,00	10,00	
BZP3-5	29	27	23	26,33	14,63	13,89
BZP3-7	23	23	25	23,67	13,15	

Πίνακας 4.111: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Απο ξηρ.</i>				<i>Γραλί</i>	<i>181</i>	<i>ημέρες:42</i>
Δοκίμιο.	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	51	55	53	53,00	29,28	30,39
BZP1-15	59	55	57	57,00	31,49	
BZP3-5	78	79	78	78,33	43,28	39,41
BZP3-7	63	65	65	64,33	35,54	

Πίνακας 4.112: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König σαρανταεπτά ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Από NaCl</i>				<i>Γραλί</i>	<i>181</i>	<i>ημέρες:47</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	18	19	18	18,33	10,13	10,22
BZP1-15	18	19	19	18,67	10,31	
BZP3-5	29	28	29	28,67	15,84	14,92
BZP3-7	25	25	26	25,33	14,00	

Πίνακας 4.113: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König, δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

<i>Από ξηρ</i>				<i>Γραλί</i>	<i>182</i>	<i>ημέρες:47</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	61	65	62	62,67	34,43	34,89
BZP1-15	64	69	60	64,33	35,35	
BZP3-5	83	79	79	80,33	44,14	41,21
BZP3-7	69	70	70	69,67	38,28	

Πίνακας 4.114: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά König εβδομηντατέσσερις ημέρες μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.

<i>Από NaCl</i>				<i>Γραλί</i>	<i>180</i>	<i>ημέρες:74</i>
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	22	21	22	21,67	12,04	12,31
BZP1-15	22	23	23	22,67	12,59	
BZP3-5	28	27	27	27,33	15,19	15,19
BZP3-7	27	28	27	27,33	15,19	

Πίνακας 4.115: Μετρήσεις αριθμού ταλαντώσεων και ανηγμένης σκληρότητας των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 κατά Köhlig δύο ημέρες μετά την παραμονή τους σε ξηραντήρα.

Απο ξηρ.				Γραλί	177	ημέρες:74
Δοκίμιο	Άνω δεξ.	Μέσον	Κάτω αρ.	M.O.	% Αν. Σκλ	M.O.-%Α.Σ
BZP1-13	67	72	72	70,33	39,74	38,61
BZP1-15	69	63	67	66,33	37,48	
BZP3-5	84	79	81	81,33	45,95	43,31
BZP3-7	73	71	72	72,00	40,68	

Πίνακας 4.116: Συγκεντρωτικά οι μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας κατά Köhlig των επικαλύψεων των Q-Panels με σύσταση ZP1 και ZP3 σε σχέση με το χρόνο παραμονής τους σε ξηραντήρα, σε ημέρες.

Ημ.σε ξηρ.	ZP1-1	ZP1-14	M.O.ZP1	ZP3-9	ZP3-13	ZP3-M.O.
0	37,16	37,70	37,43	40,98	38,62	39,80
2	36,69	34,79	35,74	37,70	37,16	37,43
5	36,52	39,33	37,92	38,39	42,70	40,54
8	39,89	40,64	40,26	40,07	40,64	40,36
12	42,32	39,33	40,82	42,70	40,45	41,57
21	35,36	37,57	36,46	36,46	36,65	36,56
28	42,94	38,61	40,77	40,68	42,94	41,81
32	40,19	40,00	40,09	44,81	44,63	44,72
43	39,55	40,49	40,02	45,20	45,57	45,39
54	36,13	39,29	37,71	40,78	41,71	41,25
68	42,27	41,15	41,71	44,88	46,18	45,53
109	39,85	44,69	42,27	38,73	43,76	41,25

Πίνακας 4.117: Συγκεντρωτικά οι μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας κατά Köhlig των επικαλύψεων των Q-Panels με σύσταση ZP1 και ZP3 σε σχέση με το χρόνο παραμονής τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. σε ημέρες.

Ημ.σεNaCl	ZP1-1	ZP1-14	ZP1-M.O.	ZP3-9	ZP3-13	ZP3-M.O.
2	24,24	24,81	24,53	24,62	26,52	25,57
5	23,97	26,97	25,47	26,22	26,78	26,50
8	27,05	26,29	26,67	25,71	28,19	26,95
12	23,20	25,05	24,13	24,31	24,49	24,40
21	27,87	25,99	26,93	24,48	26,74	25,61
28	23,03	25,28	24,16	25,09	25,28	25,19
32	21,73	23,57	22,65	24,86	24,68	24,77
43	27,14	27,32	27,23	26,78	28,05	27,41
54	23,15	26,11	24,63	24,81	26,30	25,56
68	22,96	24,44	23,70	24,81	26,30	25,56
109	18,99	22,72	20,86	21,42	23,46	22,44

Πίνακας 4.118: Συγκεντρωτικά οι μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας κατά Kōnig των επικαλύψεων των Q-Panels με σύσταση ZAP1 και ZAP3 σε σχέση με το χρόνο παραμονής τους σε ξηραντήρα, σε ημέρες.

Ημ.σε ξηρ.	ZAP1-2	ZAP1-4	ZAP1-M.O.	ZAP3-3	ZAP3-21	ZAP3-M.O.
0	38,62	39,89	39,25	39,53	40,26	39,89
2	36,61	34,79	35,70	36,79	38,43	37,61
5	38,01	39,51	38,76	38,01	40,07	39,04
8	36,70	38,95	37,83	37,45	39,70	38,58
12	39,14	41,57	40,36	41,39	44,19	42,79
21	38,86	39,04	38,95	37,20	40,52	38,86
28	41,62	41,43	41,53	42,00	42,37	42,18
32	45,00	44,07	44,54	42,04	44,44	43,24
43	44,44	46,52	45,48	44,07	48,21	46,14
54	40,22	40,41	40,32	39,85	42,64	41,25
68	44,51	45,44	44,97	44,32	46,00	45,16
109	41,15	38,36	39,76	39,48	43,58	41,53

Πίνακας 4.119: Συγκεντρωτικά οι μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας κατά Kōnig των επικαλύψεων των Q-Panels με σύσταση ZAP1 και ZAP3 σε σχέση με το χρόνο παραμονής τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. σε ημέρες.

Ημ.σεNaCl	ZAP1-2	ZAP1-4	ZAP1-M.O.	ZAP3-3	ZAP3-21	ZAP3-M.O.
2	21,78	23,48	22,63	25,19	28,79	26,99
5	22,47	22,85	22,66	25,09	27,72	26,40
8	24,19	23,62	23,90	27,81	28,38	28,10
12	22,84	21,73	22,28	24,13	26,70	25,41
21	23,16	23,35	23,26	26,55	28,44	27,50
28	21,91	21,54	21,72	25,09	28,65	26,87
32	21,73	20,63	21,18	25,23	26,70	25,97
43	24,59	24,95	24,77	28,23	28,05	28,14
54	23,52	23,52	23,52	27,96	27,59	27,78
68	23,52	22,96	23,24	24,07	29,63	26,85
109	20,48	20,11	20,30	23,09	26,44	24,77

Πίνακας 4.120: Συγκεντρωτικά οι μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας κατά Kōnig των επικαλύψεων των Q-Panels με σύσταση ZC1 και ZC3 σε σχέση με το χρόνο παραμονής τους σε ξηραντήρα, σε ημέρες.

Ημ. σε ξηρ.	ZC1-1	ZC1-12	ZC1-M.O.	ZC3-6	ZC3-10	ZC3-M.O.
0	41,17	39,89	40,53	38,25	37,34	37,80
2	38,80	37,89	38,34	38,62	37,70	38,16
5	42,51	40,64	41,57	41,01	43,07	42,04
8	42,88	40,82	41,85	41,01	42,51	41,76
12	43,26	41,39	42,32	42,88	43,82	43,35
21	41,62	39,59	40,61	32,41	36,46	34,44
28	43,31	43,69	43,50	43,13	44,44	43,79
32	41,48	45,00	43,24	40,00	42,59	41,30
43	45,57	45,20	45,39	47,08	46,70	46,89
54	42,46	42,27	42,36	40,41	42,64	41,53
68	40,60	45,07	42,83	46,18	42,27	44,23
109	41,90	43,20	42,55	43,39	42,83	43,11

Πίνακας 4.121: Συγκεντρωτικά οι μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας κατά Kōnig των επικαλύψεων των Q-Panels με σύσταση ZC1 και ZC3 σε σχέση με το χρόνο παραμονής τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. σε ημέρες.

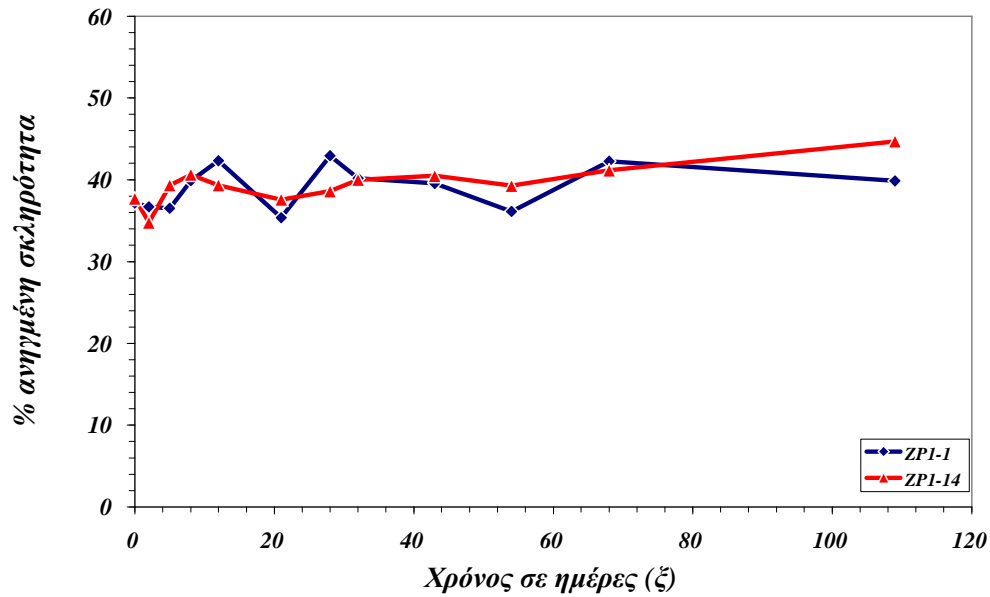
Ημ. σε NaCl	ZC1-1	ZC1-12	ZC1-M.O.	ZC3-6	ZC3-10	ZC3-M.O.
2	30,49	29,36	29,92	30,11	29,17	29,64
5	29,96	29,78	29,87	29,03	29,59	29,31
8	30,67	31,62	31,14	31,43	31,24	31,33
12	30,39	30,39	30,39	29,65	30,20	29,93
21	30,13	30,51	30,32	28,44	28,81	28,63
28	29,96	30,90	30,43	28,46	29,96	29,21
32	28,55	28,36	28,45	27,44	27,81	27,62
43	32,79	31,33	32,06	28,42	28,96	28,69
54	32,04	31,11	31,57	28,89	30,37	29,63
68	30,37	30,74	30,56	29,07	30,00	29,54
109	26,63	27,37	27,00	27,75	28,68	28,21

Πίνακας 4.122: Συγκεντρωτικά οι μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας κατά K_{önig} των επικαλύψεων των Q-Panels με σύσταση BZP1 και BZP3 σε σχέση με το χρόνο παραμονής τους σε ξηραντήρα, σε ημέρες.

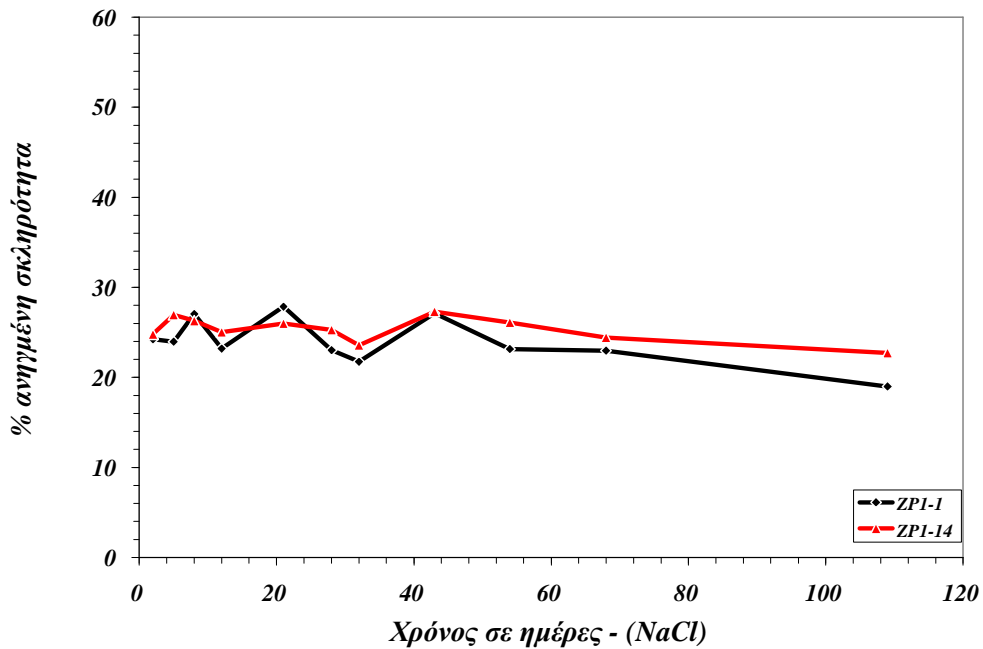
Ημ. σε ξηρ.	BZP1-13	BZP1-15	BZP1-M.O	BZP3-5	BZP3-7	BZP3-M.O
0	21,02	21,59	21,31	28,60	23,30	25,95
1	20,48	23,46	21,97	29,05	26,26	27,65
5	20,56	20,56	20,56	27,41	22,22	24,81
10	25,19	25,19	25,19	34,07	28,70	31,39
17	27,56	27,19	27,37	35,38	29,98	32,68
21	26,67	28,33	27,50	38,70	30,74	34,72
27	28,36	29,65	29,01	39,59	32,04	35,82
32	28,49	29,98	29,24	40,78	32,77	36,78
36	27,31	30,89	29,10	40,49	33,15	36,82
42	29,28	31,49	30,39	43,28	35,54	39,41
47	34,43	35,35	34,89	44,14	38,28	41,21
74	39,74	37,48	38,61	45,95	40,68	43,31

Πίνακας 4.123: Συγκεντρωτικά οι μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας κατά K_{önig} των επικαλύψεων των Q-Panels με σύσταση BZP1 και BZP3 σε σχέση με το χρόνο παραμονής τους σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. σε ημέρες.

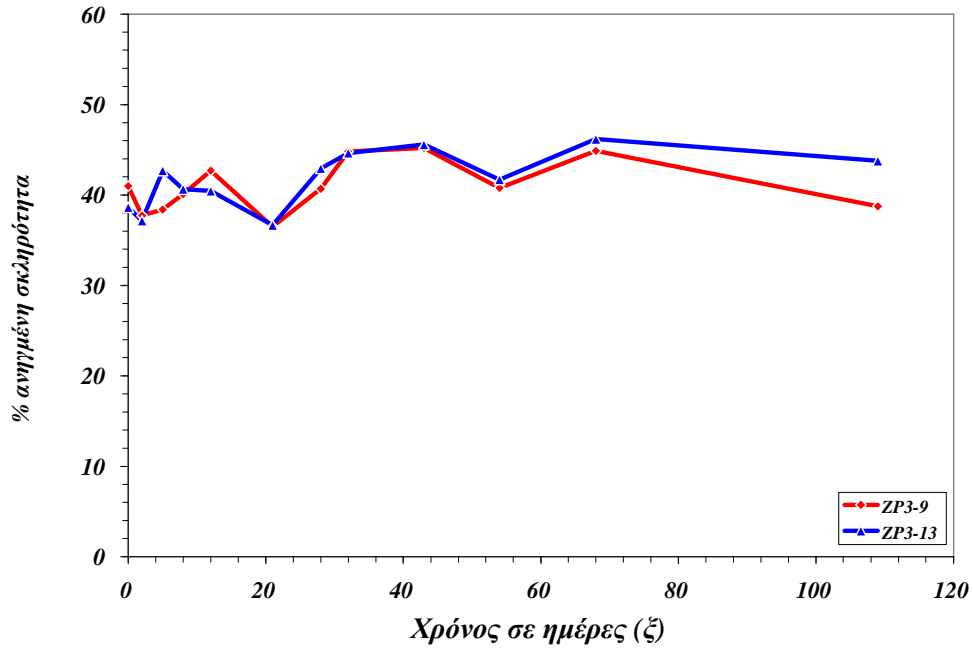
Ημ.σε NaCl	BZP1-13	BZP1-15	BZP1-M.O	BZP3-5	BZP3-7	BZP3-M.O
1	10,56	10,74	10,65	15,56	12,78	14,17
5	10,67	10,49	10,58	13,48	11,42	12,45
10	10,99	11,17	11,08	14,15	12,29	13,22
17	9,16	9,34	9,25	12,64	10,07	11,36
21	9,76	10,13	9,94	13,26	13,08	13,17
27	8,79	10,44	9,62	15,75	13,19	14,47
32	9,71	9,71	9,71	14,47	11,54	13,00
36	10,00	9,63	9,81	14,44	12,59	13,52
42	9,63	10,00	9,81	14,63	13,15	13,89
47	10,13	10,31	10,22	15,84	14,00	14,92
74	12,04	12,04	12,04	15,19	15,19	15,19



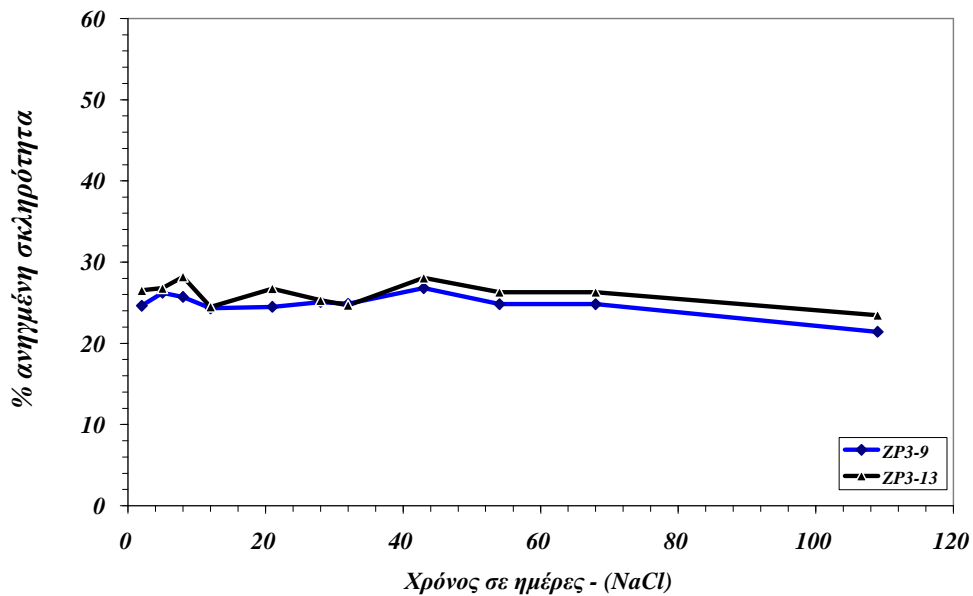
Διάγραμμα 4.41: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Köpfig των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZP1-1 και ZP1-14 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



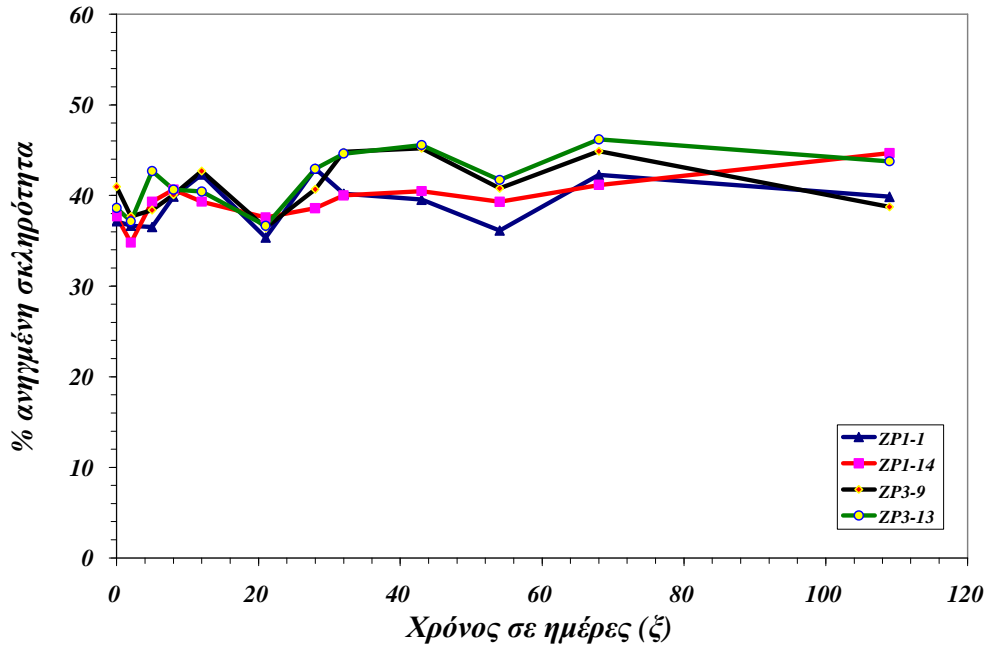
Διάγραμμα 4.42: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Köpfig των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZP1-1 και ZP1-14 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.).



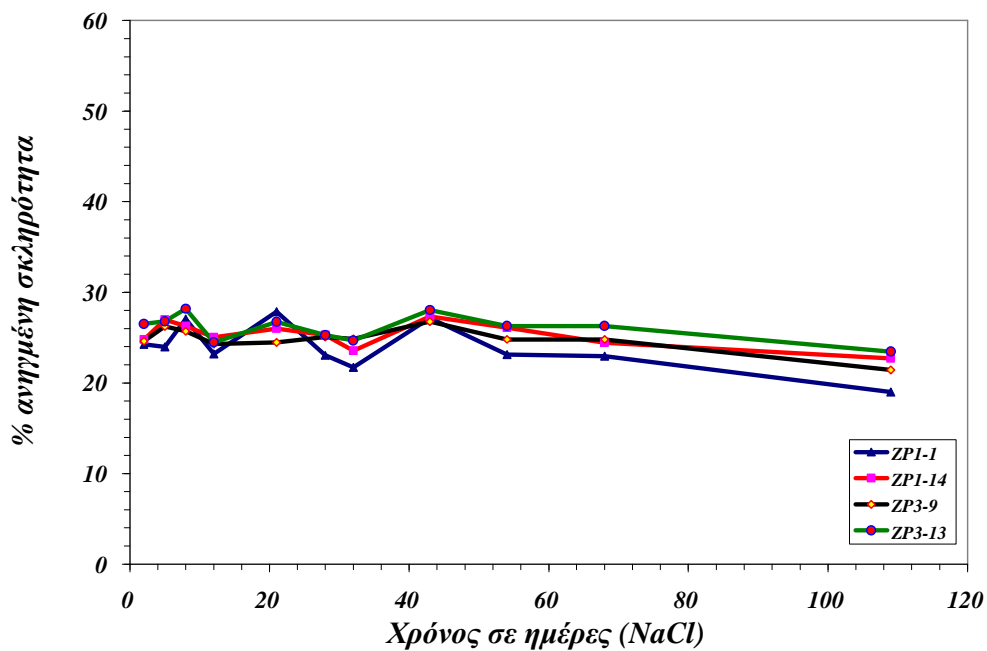
Διάγραμμα 4.43: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZP3-9 και ZP3-13 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



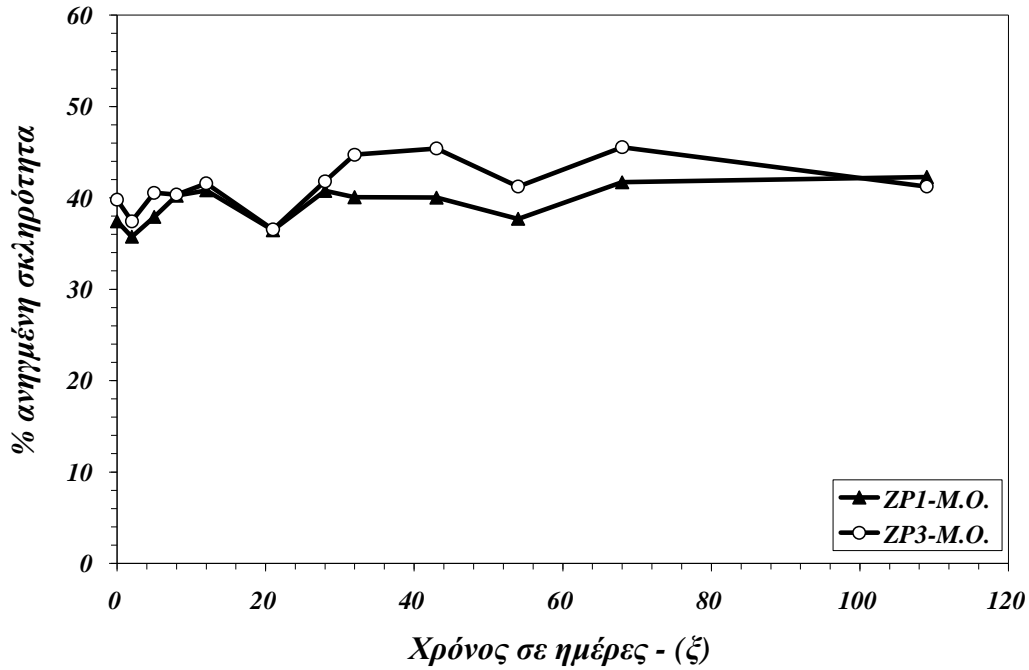
Διάγραμμα 4.44: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZP3-9 και ZP3-13 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.).



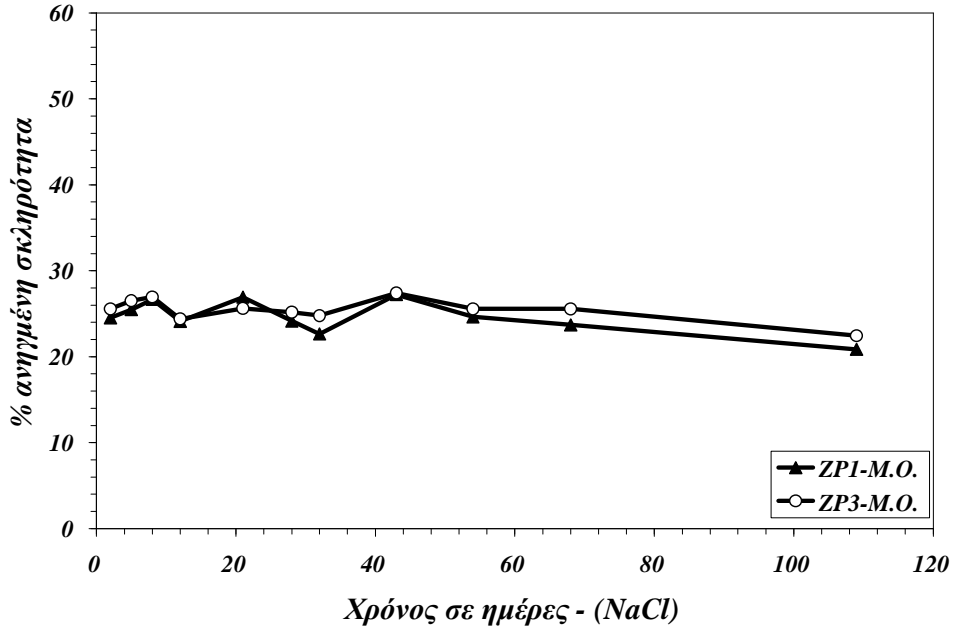
Διάγραμμα 4.45: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Köhlig των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZP1-1, ZP1-14, ZP3-9 και ZP3-13 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



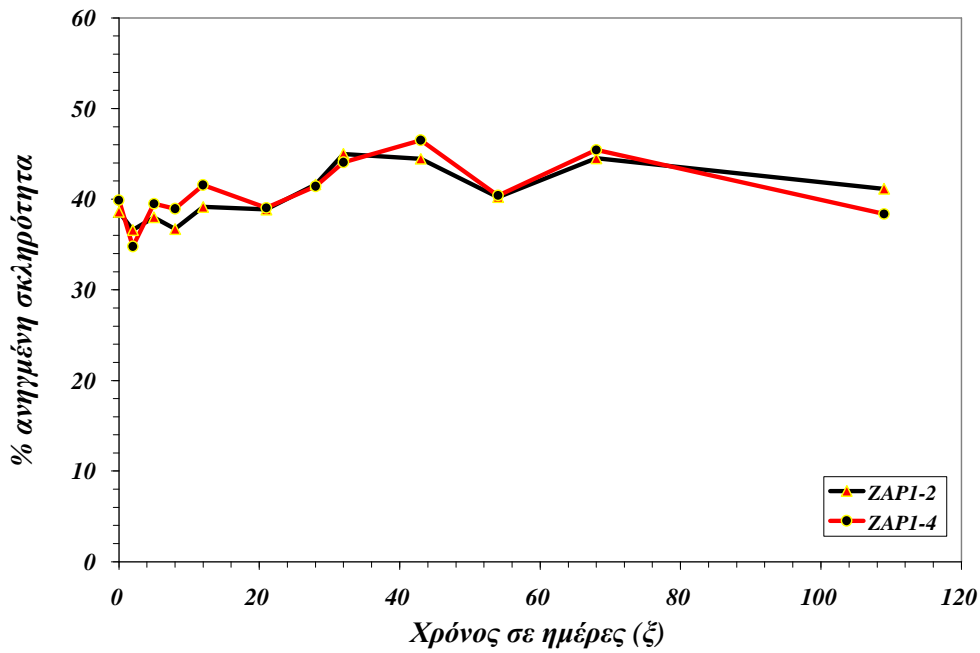
Διάγραμμα 4.46: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Köhlig των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZP1-1, ZP1-14, ZP3-9 και ZP3-13 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.).



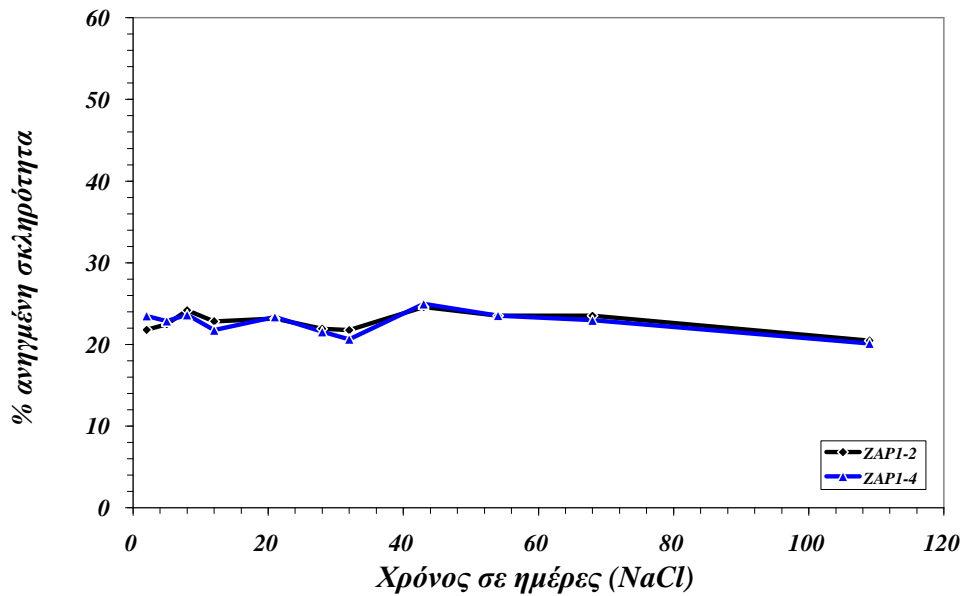
Διάγραμμα 4.47: Χρονική εξέλιξη των M.O. της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Kōnig των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZP1 και ZP3 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



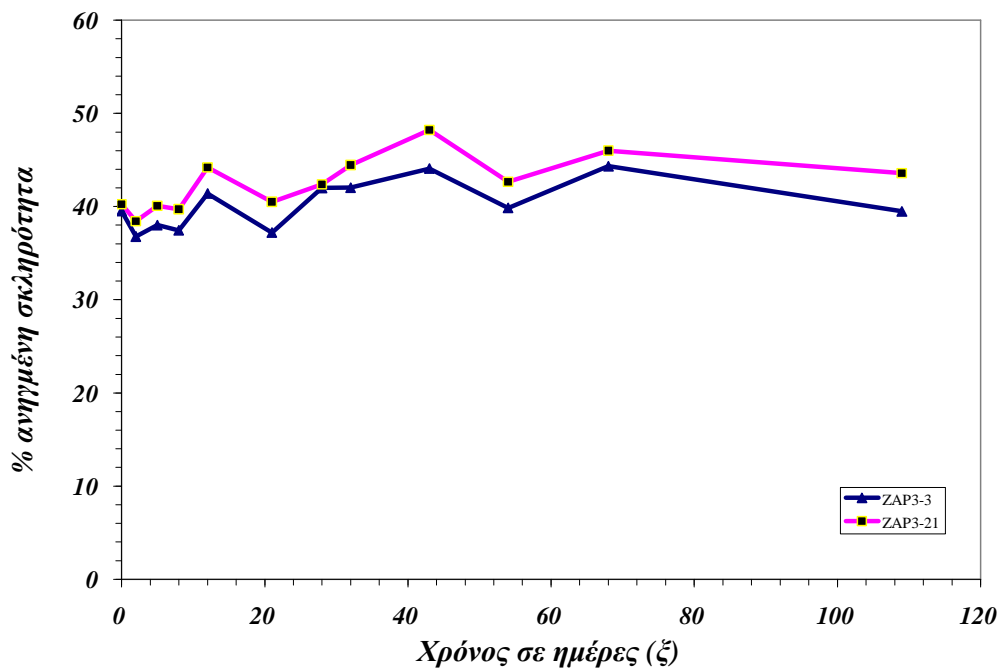
Διάγραμμα 4.48: Χρονική εξέλιξη των M.O. της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Kōnig των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZP1 και ZP3 (εκτεθειμένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.).



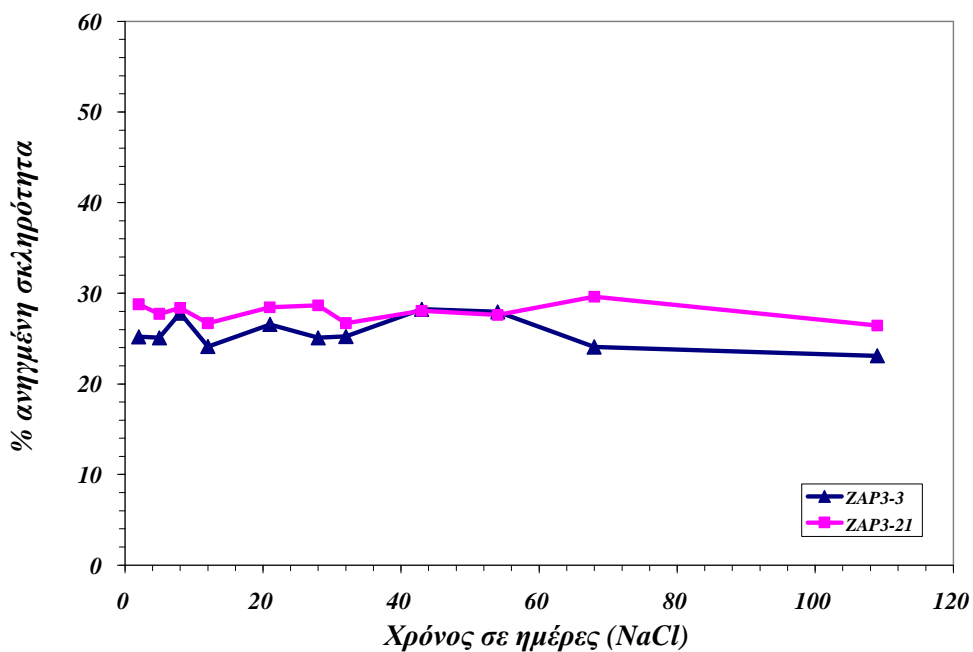
Διάγραμμα 4.49: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZAP1-2 και ZAP1-4 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



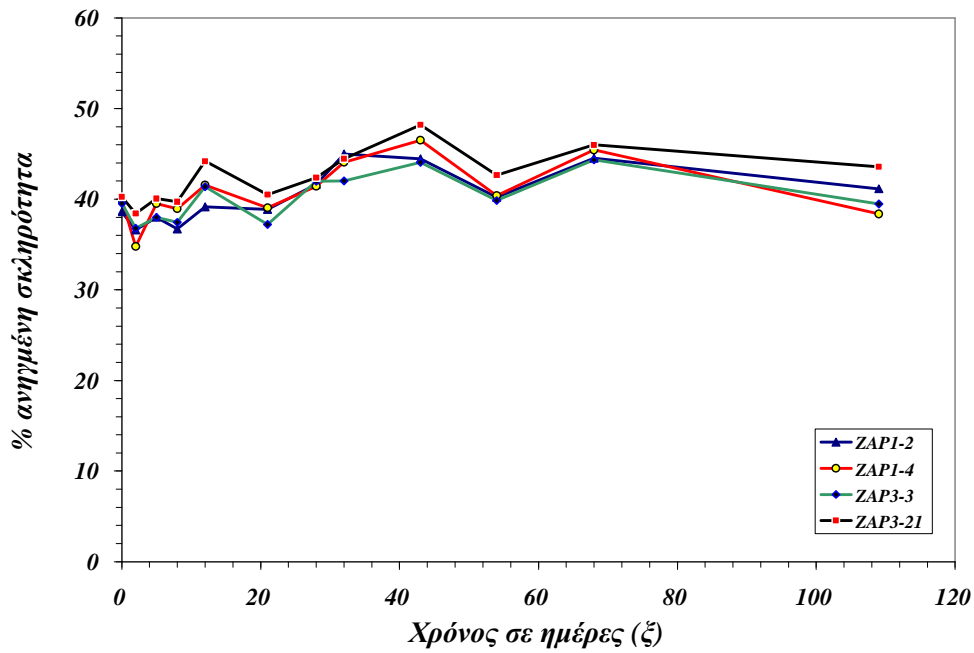
Διάγραμμα 4.50: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZAP1-2 και ZAP1-4 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.).



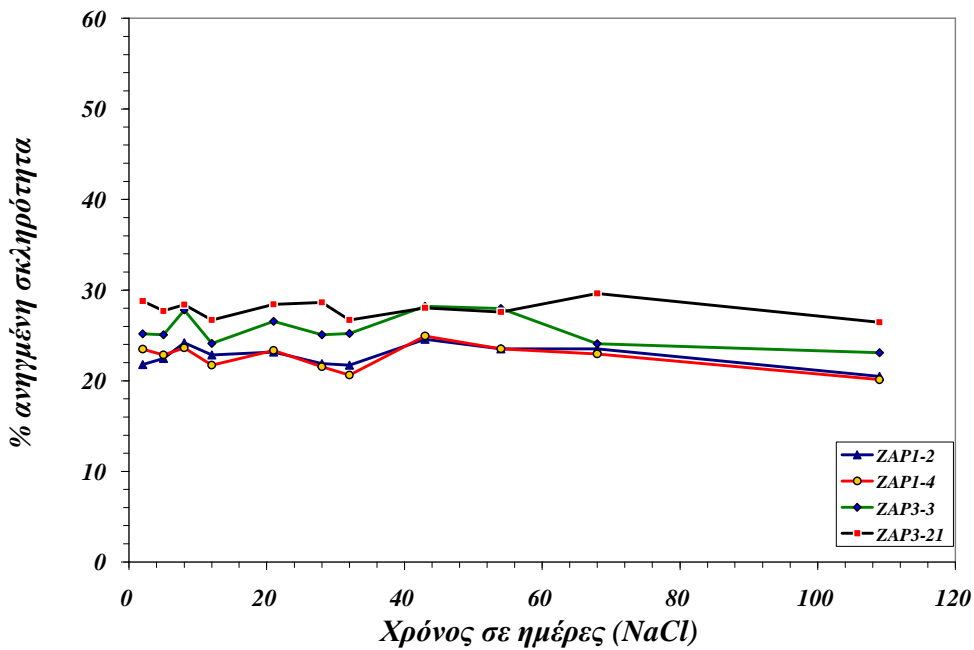
Διάγραμμα 4.51: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZAP3-3 και ZAP3-21 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



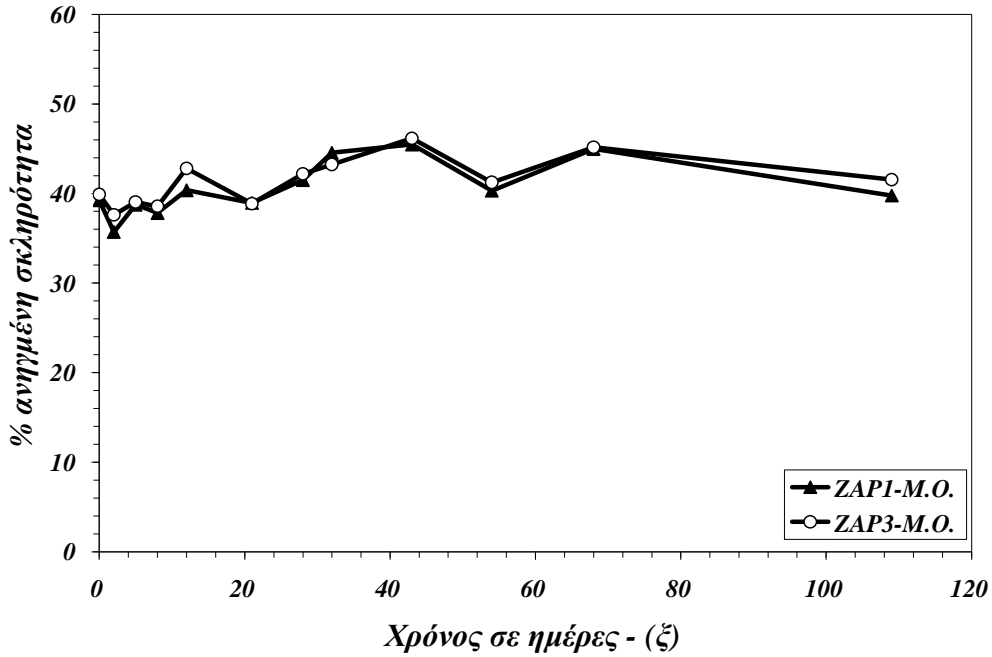
Διάγραμμα 4.52: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZAP3-3 και ZAP3-21 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.).



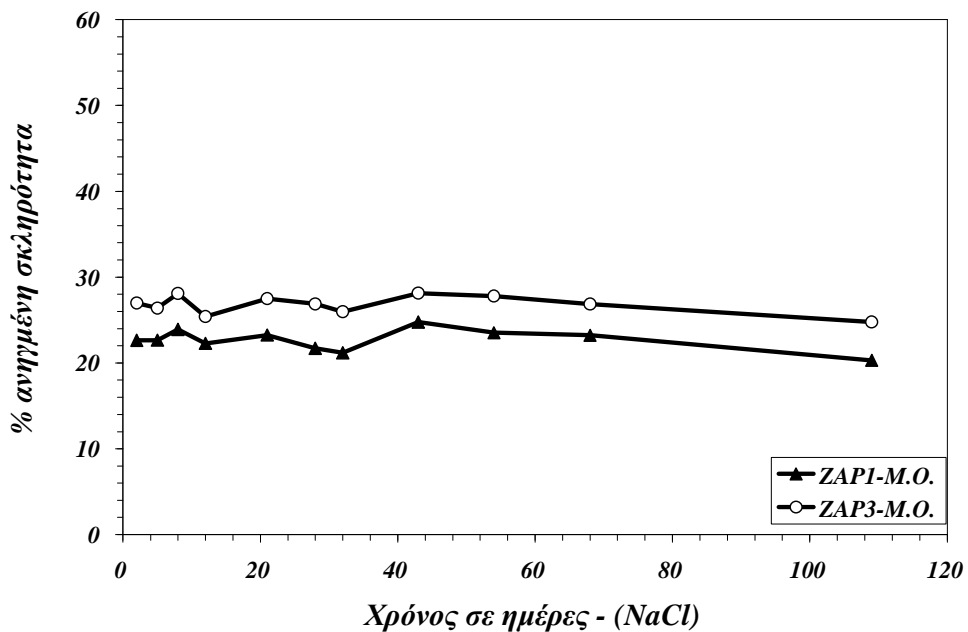
Διάγραμμα 4.53: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZAP1-2, ZAP1-4, ZAP3-3 και ZAP3-21 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



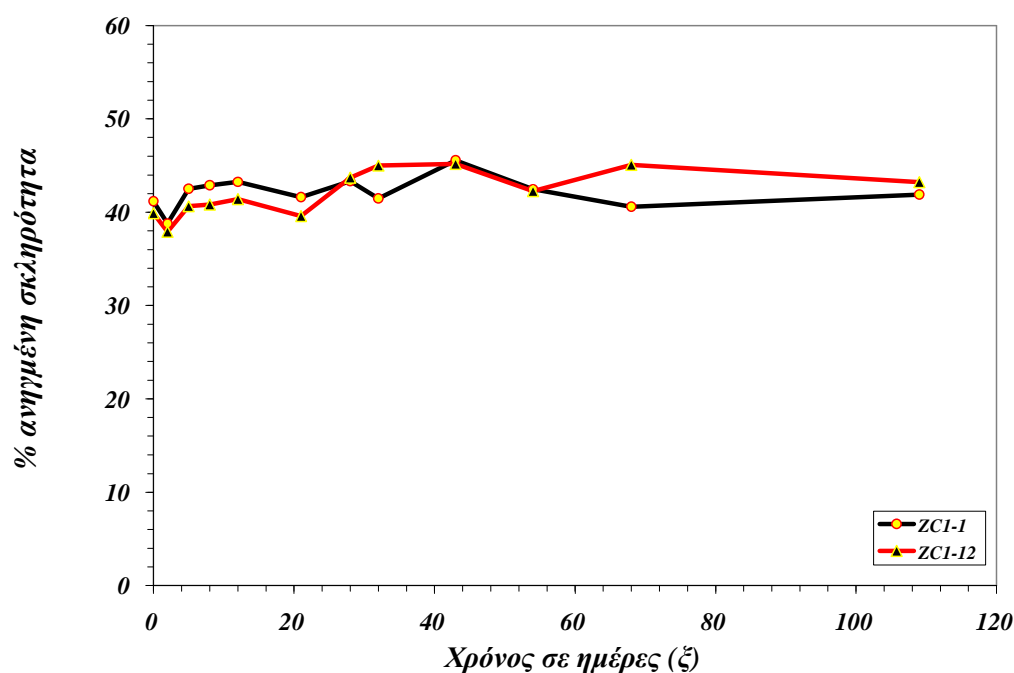
Διάγραμμα 4.54: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZAP1-2, ZAP1-4, ZAP3-3 και ZAP3-21 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.).



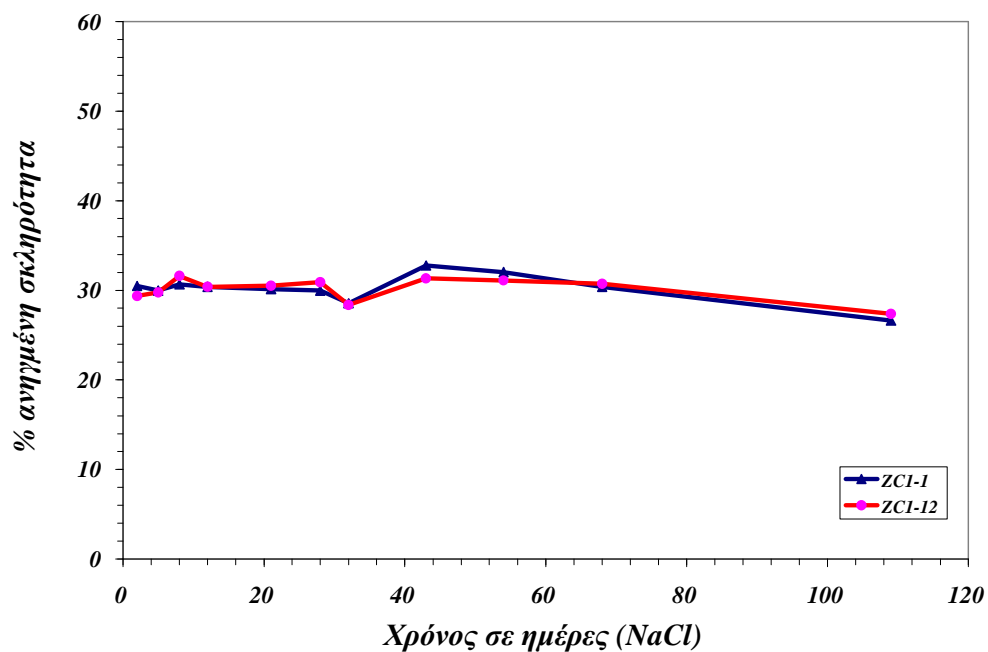
Διάγραμμα 4.55: Χρονική εξέλιξη των Μ.Ο. της % ανηγμένης σκληρότητας κατά K6nig των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZAP1 και ZAP3 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



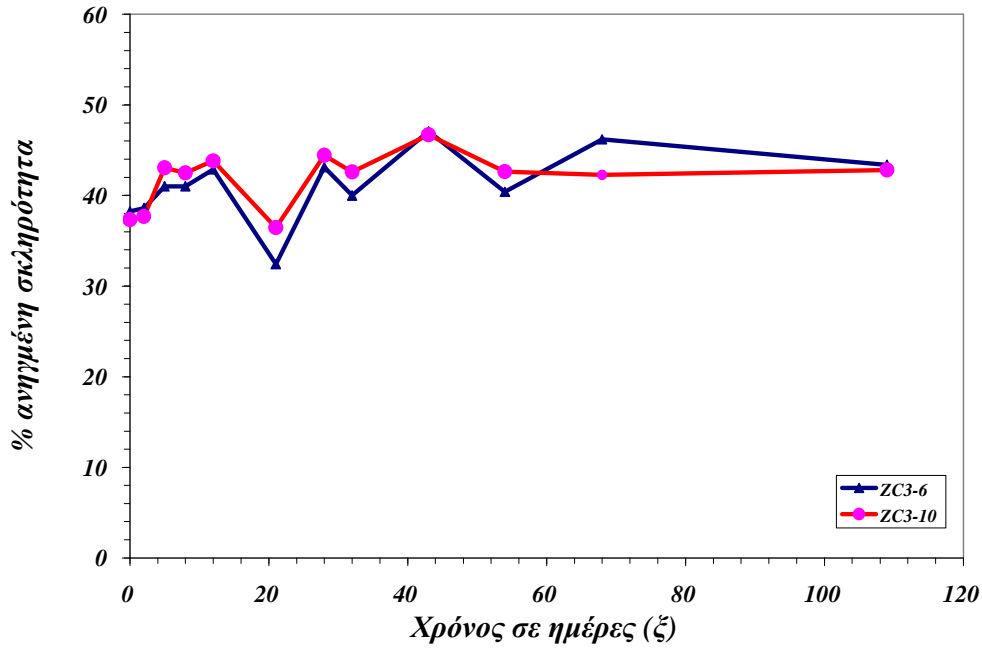
Διάγραμμα 4.56: Χρονική εξέλιξη των Μ.Ο. της % ανηγμένης σκληρότητας κατά K6nig των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZAP1 και ZAP3 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.).



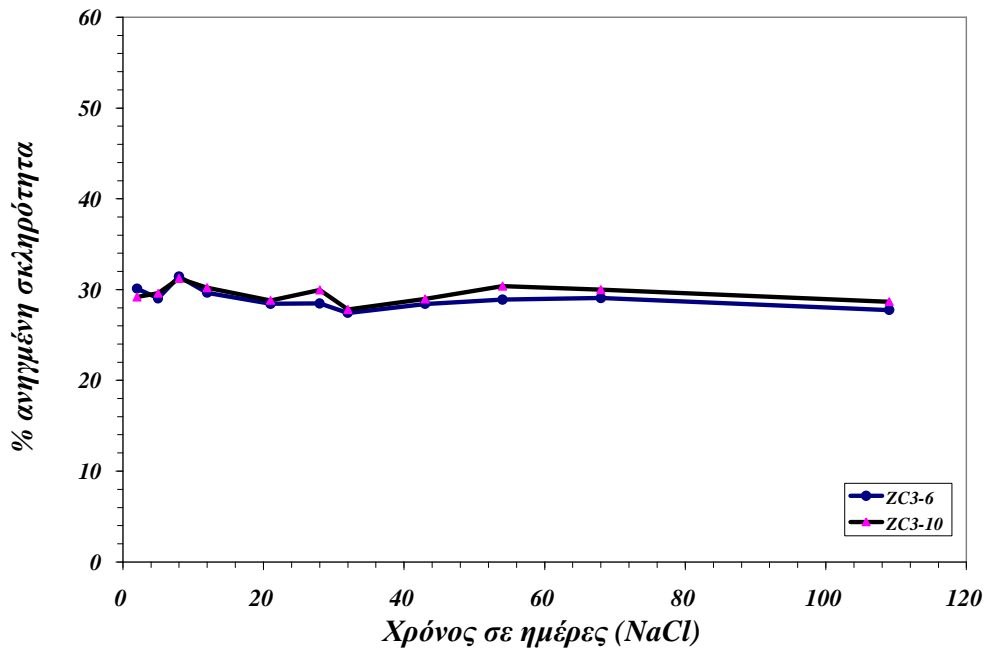
Διάγραμμα 4.57: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZC1-1 και ZC1-12 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



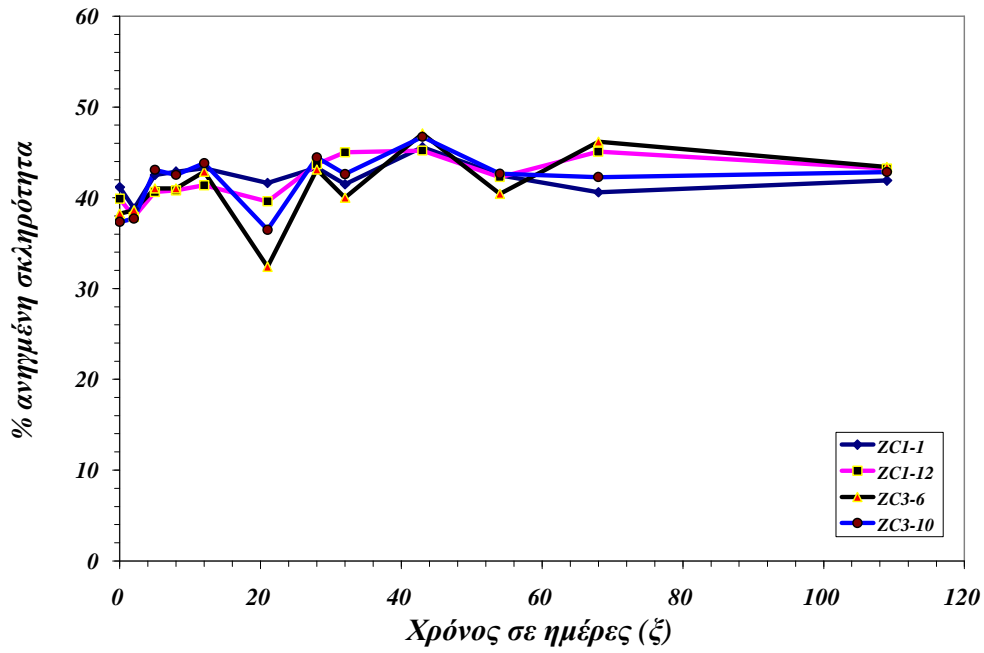
Διάγραμμα 4.58: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZC1-1 και ZC1-12 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.).



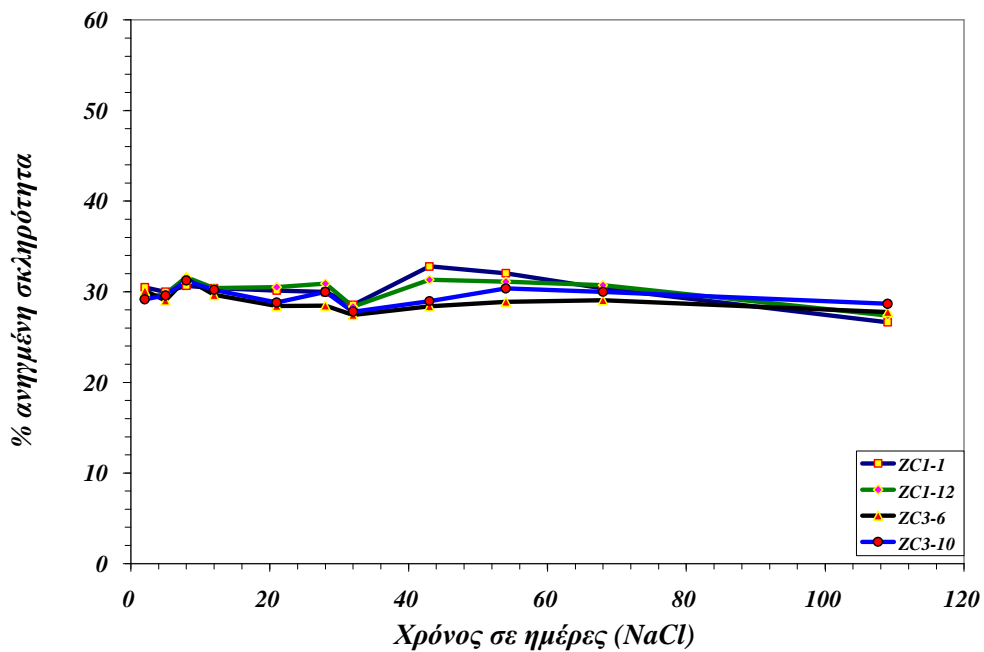
Διάγραμμα 4.59: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZC3-6 και ZC3-10 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



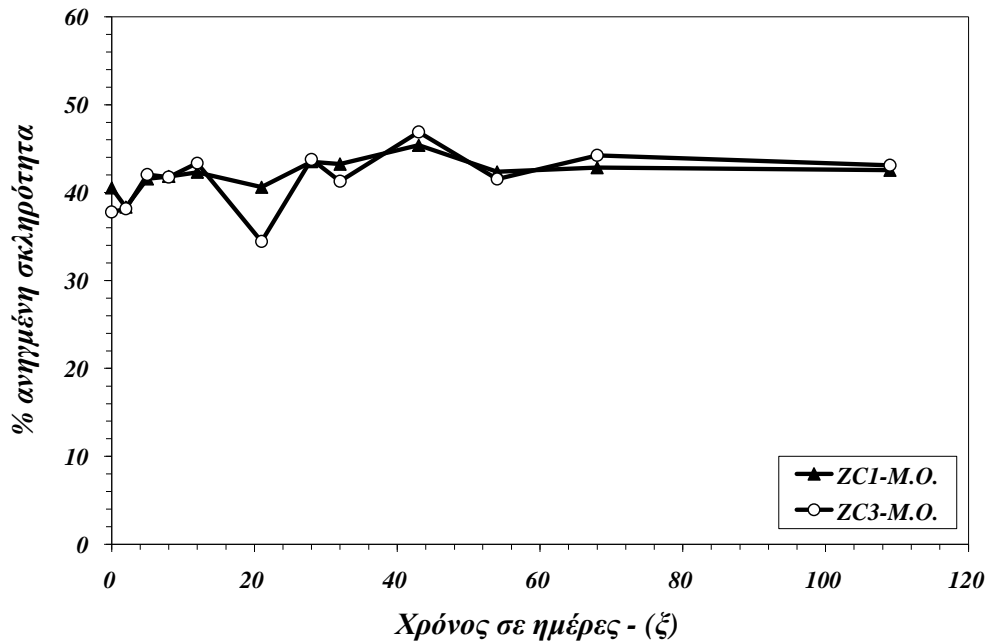
Διάγραμμα 4.60: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZC3-6 και ZC3-10 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.).



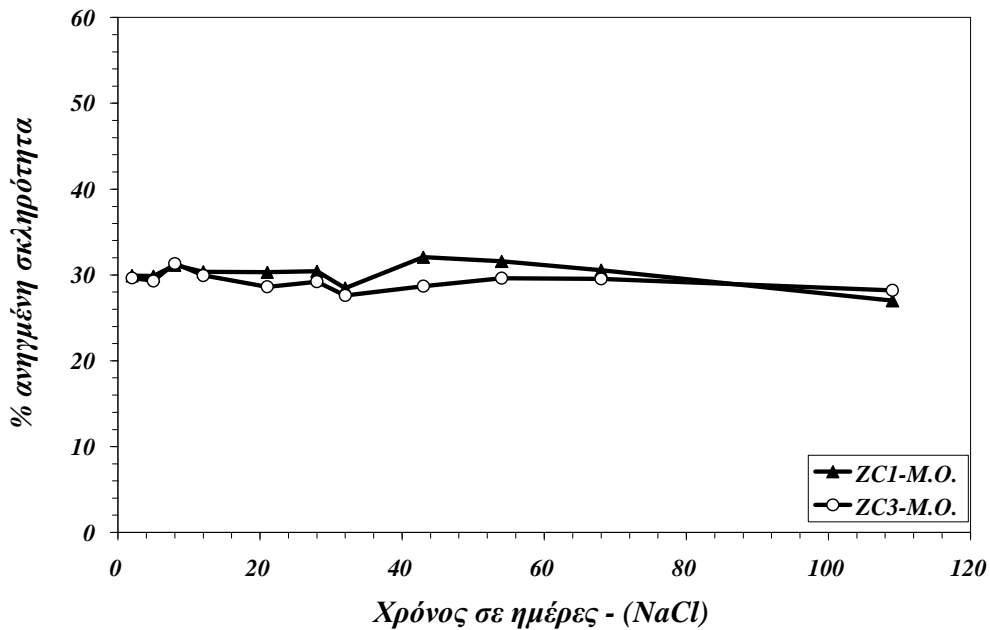
Διάγραμμα 4.61: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZC1-1, ZC1-12, ZC3-6 και ZC3-10 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



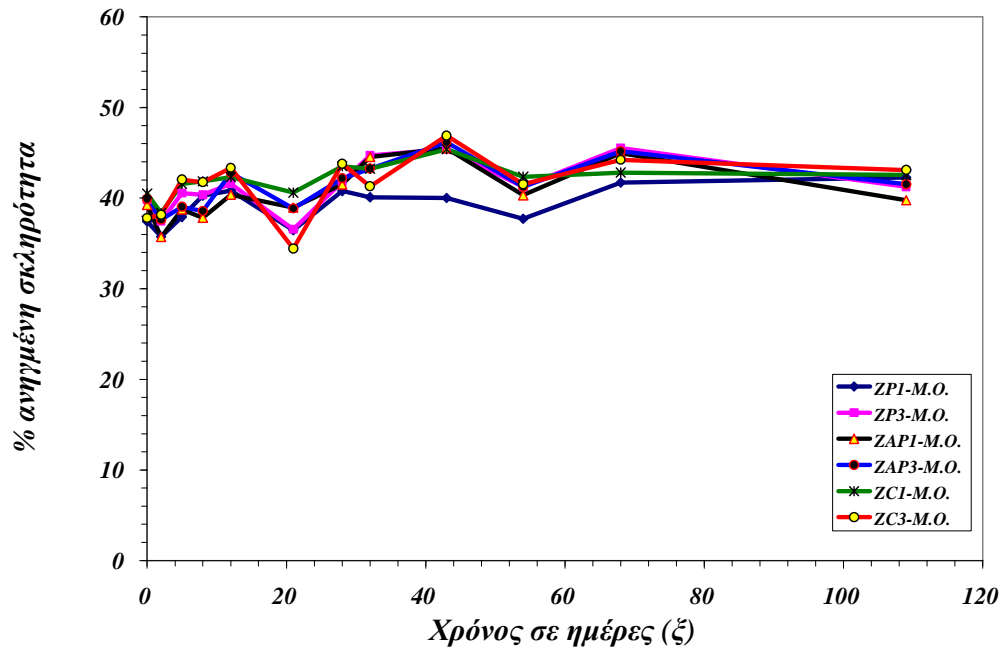
Διάγραμμα 4.62: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZC1-1, ZC1-12, ZC3-6 και ZC3-10 (εκτεθειμένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.)



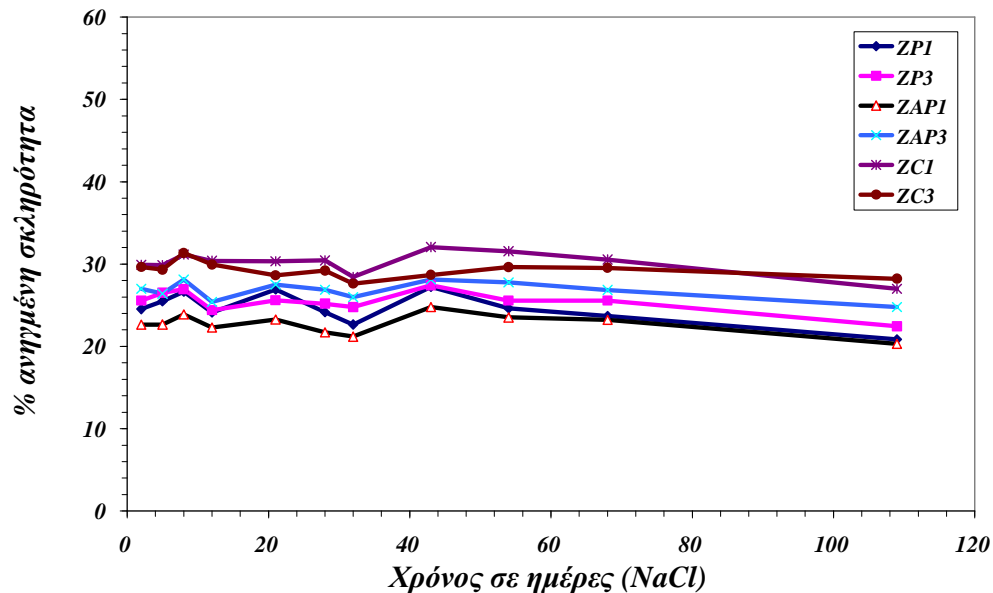
Διάγραμμα 4.63: Χρονική εξέλιξη του M.O. της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Köpfig των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZC1 και ZC3 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



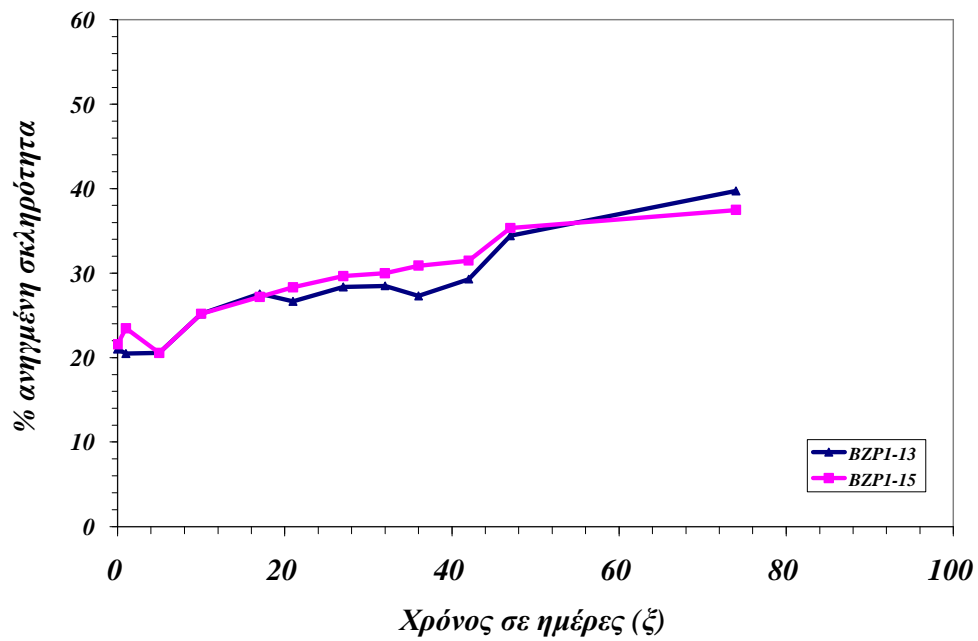
Διάγραμμα 4.64: Χρονική εξέλιξη του M.O. της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Köpfig των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels ZC1 και ZC3 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.)



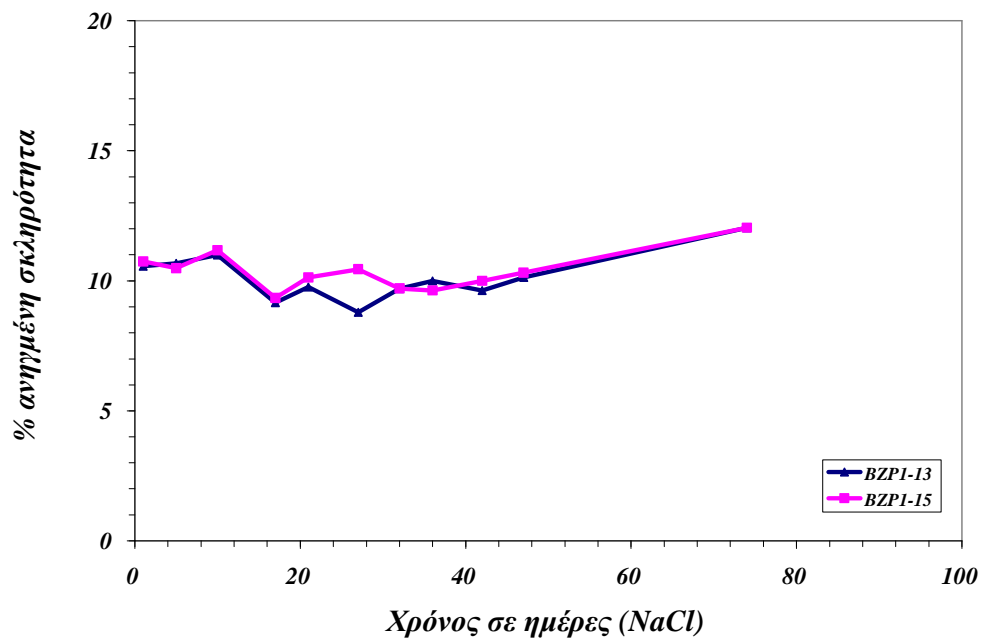
Διάγραμμα 4.65: Χρονική εξέλιξη των M.O.της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1 και ZC3 των δοκιμίων Q-Panels (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



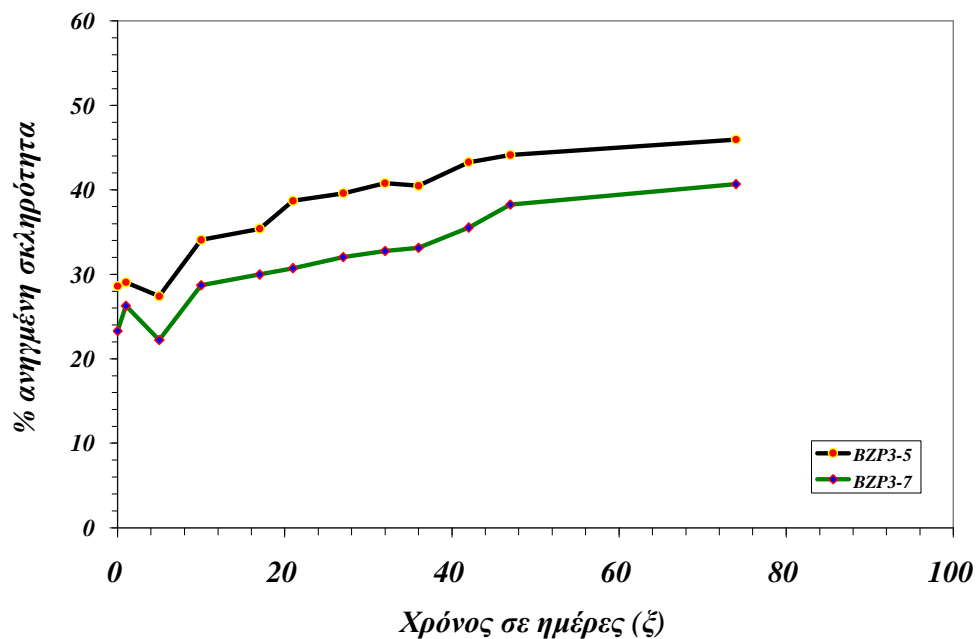
Διάγραμμα 4.66: Χρονική εξέλιξη των M.O.της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1 και ZC3 των δοκιμίων Q-Panels (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.).



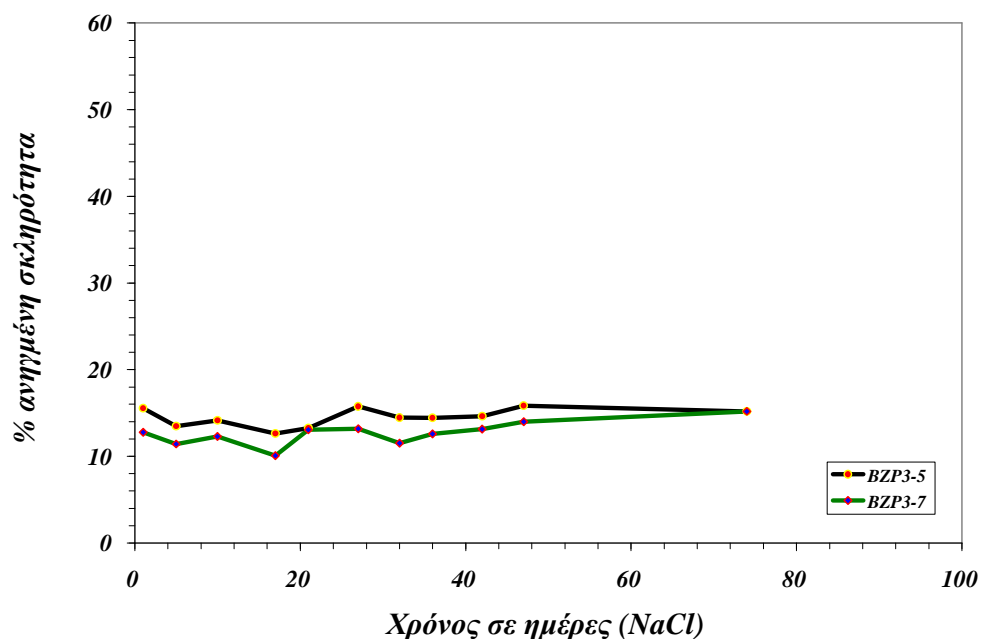
Διάγραμμα 4.67: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels BZP1-13 και BZP1-15 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



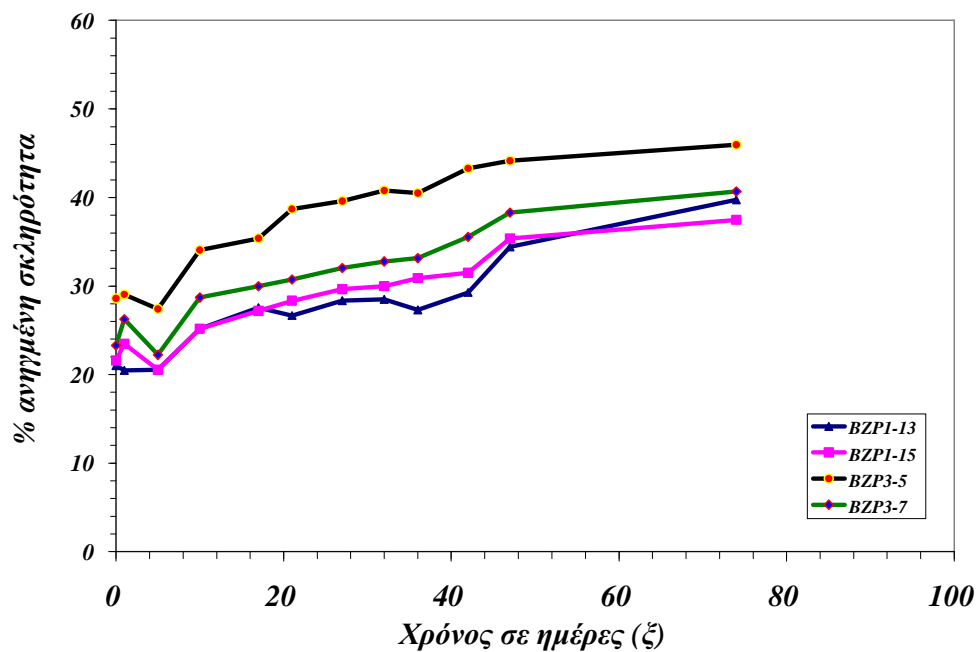
Διάγραμμα 4.68: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels BZP1-13 και BZP1-15 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.)



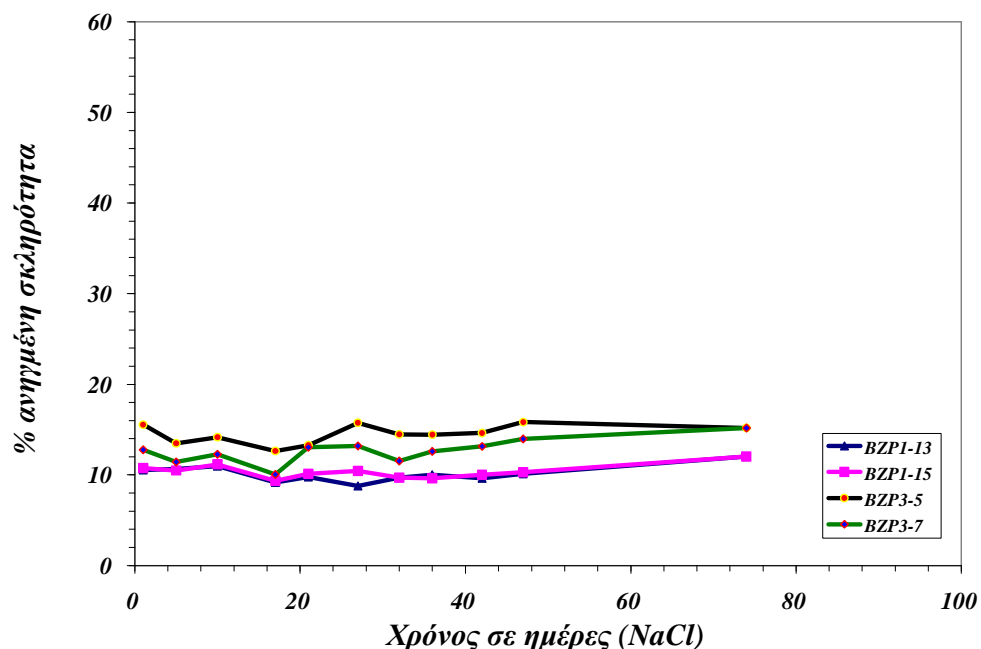
Διάγραμμα 4.69: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Köpzig των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels BZP3-5 και BZP3-7 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



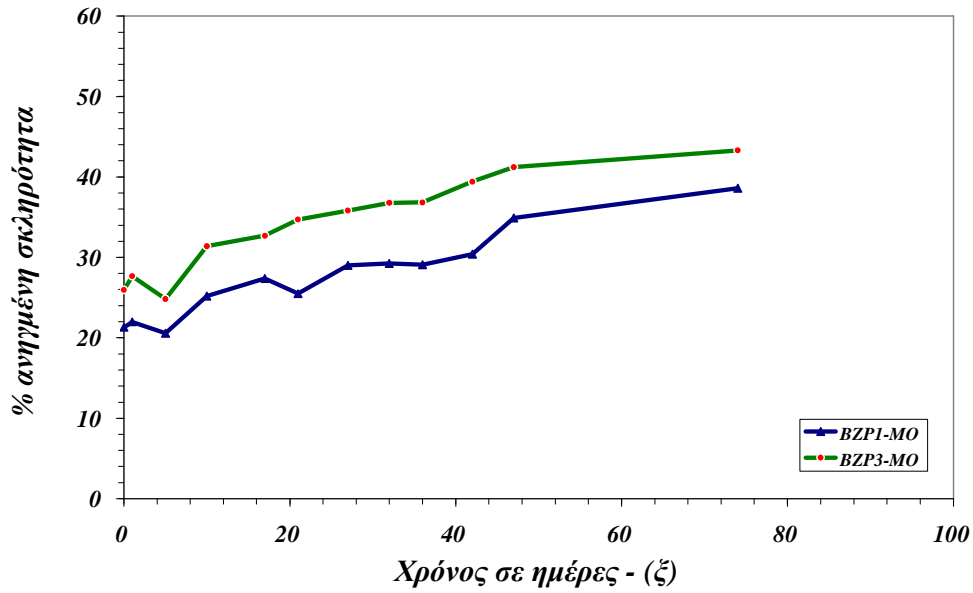
Διάγραμμα 4.70: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Köpzig των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels BZP3-5 και BZP3-7 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.)



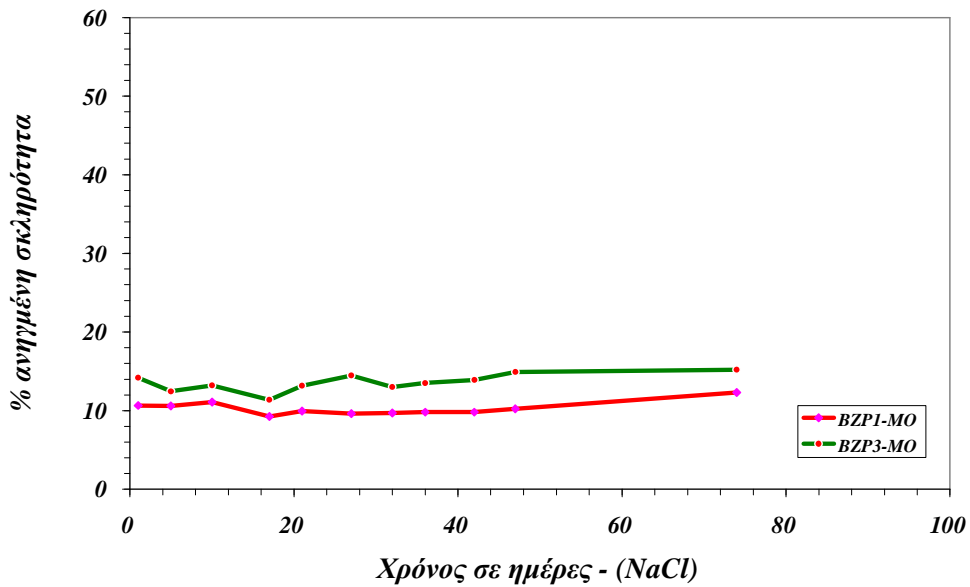
Διάγραμμα 4.71: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels BZP1-13, BZP1-15, BZP3-5 και BZP3-7 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



Διάγραμμα 4.72: Χρονική εξέλιξη της % ανηγμένης σκληρότητας κατά König των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels BZP1-13, BZP1-13, BZP3-5 και BZP3-7 (εκτεθημένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.)



Διάγραμμα 4.73: Χρονική εξέλιξη των Μ.Ο. της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Köpfig των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels BZP1 και BZP3 (μετά από παραμονή δύο ημερών σε ξηραντήρα).



Διάγραμμα 4.74: Χρονική εξέλιξη των Μ.Ο. της % ανηγμένης σκληρότητας κατά Köpfig των επικαλύψεων των δοκιμίων Q-Panels BZP1 και BZP3 (εκτεθειμένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β.).

4.2.2.1. Συμπεράσματα από τις μετρήσεις της ανηγμένης σκληρότητας κατά König σε δοκίμια Q-Panels.

Στην μελέτη της ανοιγμένης σκληρότητας κατά König που έγιναν σε δοκίμια Q-Panels, όπου μετρήθηκαν χρωμικά πιγμέντα ZC σε δύο συγκεντρώσεις 6,7 % και 14% και τρία φωσφορικά πιγμέντα: ZP (σε συγκεντρώσεις 6,7% και 14%), ZAP (σε συγκεντρώσεις 6,7% και 14%) και BZP (σε συγκεντρώσεις 6,7% και 14%), οι μετρήσεις έδειξαν ότι τα χρωμικά πιγμέντα δίνουν μεγαλύτερη σκληρότητα στην οργανική επικάλυψη. Τα δύο πιγμέντα ZP και ZAP δίνουν περίπου τις ίδιες σκληρότητες που είναι μικρότερες των χρωμικών. Η σκληρότητα με την προσθήκη του BZP στην οργανική επικάλυψη δίνει τις μικρότερες τιμές, ενώ η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πιγμέντο φαίνεται να προσδίδει μεγαλύτερη σκληρότητα στην επικάλυψη.

$$ZC1 \approx ZC3 > ZAP3 > ZP3 > ZP1 > ZAP1 > BZP3 > BZP1$$

4.2.3. Μετρήσεις της αντίστασης των επικαλύψεων των Q-Panels σε χάραξη με μολύβι. Συμπεράσματα.

Πίνακας 4.124: Σκληρότητα των επικαλύψεων των Q- Panels στη χάραξη με μολύβι.

Δοκίμιο	Μολύβι	M.O.	Δοκίμιο	Μολύβι	M.O.
ZC1-2	F	F	ZAP1-12	2H	2H
ZC1-6	F		ZAP1-13	2H	
ZC2-7	H	H	ZAP2-11	B	B
ZC2-14	H		ZAP2-12	B	
ZC3-6	F	F	ZAP3-3	2H	2H
ZC3-7	F		ZAP3-15	2H	
ZP1-16	3B	3B	BZP1-16	3-4H	3-4H
ZP1-26	3B		BZP1-17	3-4H	
ZP2-5	3H	3-4H	BZP2-22	3H	3H
ZP2-7	4H		BZP2-28	3H	
ZP3-2	3B	3-4B	BZP3-13	3H	3H
ZP3-3	4B		BZP3-32	3H	

Η ταξινόμηση της αντίστασης στη χάραξη με μολύβι των επικαλύψεων, υπενθυμίζοντας ότι η κλίμακα αυξανόμενης σκληρότητας είναι 6B-B, HB, F, H-9H, δίνει ως αποτέλεσμα την ακόλουθη σειρά αυξανόμενης σκληρότητας :

$$ZP3 < ZP1 < ZAP2 < ZC1 \approx ZC3 < ZC2 < ZAP1 \approx ZAP3 < BZP2 \approx BZP3 < ZP2 \approx BZP1$$

4.2.4. Μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων Q-Panels.

Η εξέλιξη της τάσης για διάβρωση των επικαλυμμένων δοκιμίων Q-Panels εμβαπτισμένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. εκτιμήθηκε με την παρακολούθηση της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης σε δύο στάδια: πρώτα μετρήθηκαν τα δοκίμια με επικαλύψεις σύστασης ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1, ZC3 και μετά τα δοκίμια με επικαλύψεις BZP1 και BZP3.

Πίνακας 4.125: Μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων των Q-Panels με σύσταση ZP1 και ZP3.

Ημέρες	ZP1-5	ZP1-13	M(ZP1)	ZP3-11	ZP3-16	M(ZP3)
1	0	0	0	-0,7	0	-0,35
4	0	0	0	-0,52	0	-0,26
6	0	0	0	-0,93	0	-0,465
11	0	0,07	0,035	-0,88	0	-0,44
15	0	0,37	0,185	-1,38	0	-0,69
20	0	-0,44	-0,22	-1,45	0	-0,725
25	0	-0,5	-0,25	-1,5	0	-0,75
28	0	-0,41	-0,205	-1,35	0	-0,675
33	0	-0,04	-0,02	-1,15	0	-0,575
53	0	0	0	-0,3	0	-0,15
61	0	-3,1	-1,55	-24	-111,2	-67,6
67	0	-4,2	-2,1	-6,6	-40	-23,3
83	0	-5	-2,5	-30	-40	-35
95	-19	-11	-15	-87	-140	-113,5
103	-1	-27	-14	-88	-190	-139
110	-0,2	-22,5	-11,35	-183	-130	-156,5
119	-0,3	-21,5	-10,9	-185	-125	-155
130	-1,1	-36,7	-18,9	-125	-163	-144
143	-0,5	-33	-16,75	-60	-192	-126
182	0	-52,4	-26,2	-23	-118	-70,5

Πίνακας 4.126: Μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων των Q-Panels με σύσταση ZAP1 και ZAP3.

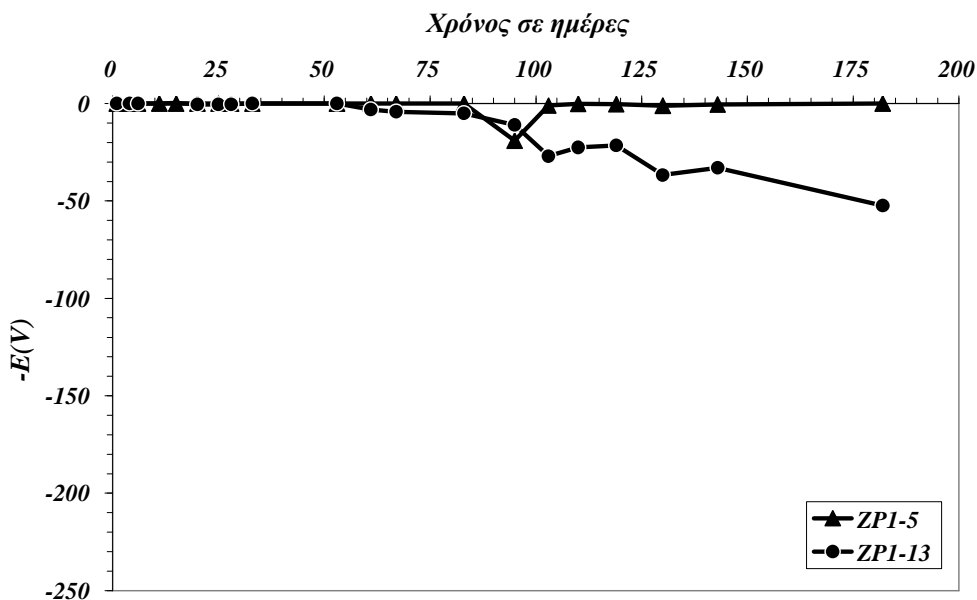
Ημέρες	ZAP1-9	ZAP1-14	M(ZAP1)	ZAP3-17	ZAP3-18	M(ZAP3)
1	0	0,01	0,005	0,02	0	0,01
4	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0,01	-0,01	0
11	0	0	0	0	0	0
15	0	0,03	0,015	-0,02	-0,02	-0,02
20	0	0	0	0	0	0
25	0	0	0	0	0	0
28	0	0	0	0	0	0
33	0	0	0	0	0	0
53	-0,07	0	-0,035	0	0	0
61	-0,2	-160	-80,1	0	-0,3	-0,15
67	0,7	-16,6	-7,95	0,5	-0,5	0
83	-2	-95	-48,5	0	-0,7	-0,35
95	-74	-2	-38	0	-20	-10
103	-63	-4	-33,5	-2	-66	-34
110	-29	-9,9	-19,45	0,04	-65	-32,48
119	-25	-90	-57,5	0,4	-26	-12,8
130	-37	-9,8	-23,4	0,4	-141	-70,3
143	-30	-10	-20	-0,7	-28	-14,35
182	-26	-56	-41	1	-77	-38

Πίνακας 4.127: Μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων των Q-Panels με σύσταση ZC1 και ZC3.

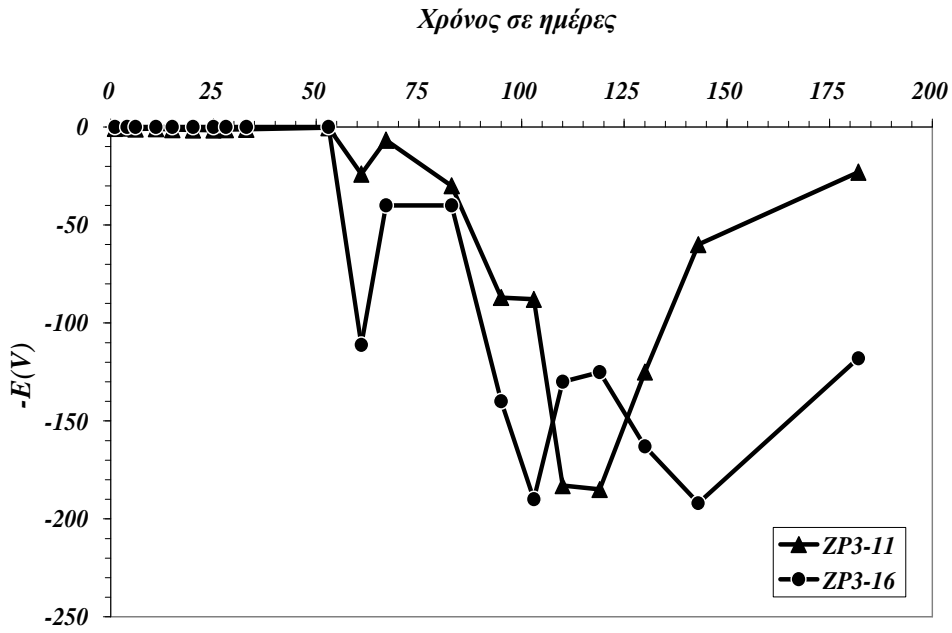
Ημέρες	ZC1-15	ZC1-16	M(ZC1)	ZC3-2	ZC3-7	M(ZC3)
1	-0,01	0	-0,005	-0,01	-0,02	-0,015
4	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	-0,02	-0,01
11	0	0	0	0	-0,01	-0,005
15	-0,01	0	-0,005	-0,01	-0,03	-0,02
20	0	0	0	0	0	0
25	0	0	0	0	0	0
28	0	0	0	0	-0,1	-0,05
33	0	0	0	0	-0,1	-0,05
53	0	0	0	0	0	0
61	0	0	0	0	0,5	0,25
67	-0,1	-25,5	-12,8	-0,2	-0,7	-0,45
83	-0,5	-0,4	-0,45	0	0,3	0,15
95	0	0	0	0	0	0
103	-0,2	-0,1	-0,15	-0,2	-0,8	-0,5
110	-0,02	-1	-0,51	-2,3	-5	-3,65
119	-0,1	-0,4	-0,25	-0,2	-1	-0,6
130	-0,3	-1	-0,65	-0,3	-3,8	-2,05
143	-0,9	-0,8	-0,85	-0,7	-7,2	-3,95
182	-1	1	0	-1	-2	-1,5

Πίνακας 4.128: Μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης των επικαλύψεων των Q-Panels με σύσταση BZP1 και BZP3.

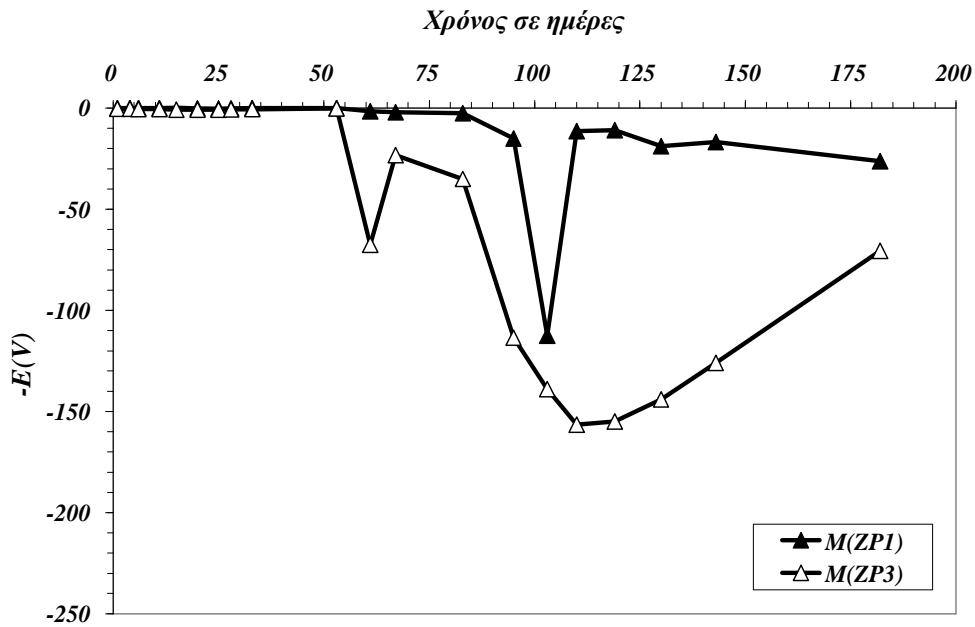
Ημέρες	BZP1-18	BZP1-24	M(BZP-1)	BZP3-2	BZP3-27	M(BZP-3)
1	0	-0,01	-0,005	-0,01	-0,01	-0,01
3	-0,01	-0,02	-0,015	-0,02	-0,01	-0,015
8	-0,02	-0,02	-0,02	-0,04	-0,01	-0,025
15	-1,2	-1,5	-1,35	-0,8	0	-0,4
17	-0,6	-0,9	-0,75	-0,6	-0,5	-0,55
21	-0,4	-1	-0,7	-0,5	-0,6	-0,55
24	-0,9	-0,7	-0,8	-0,8	-0,6	-0,7
35	-1	-2	-1,5	-1	-1	-1
48	-1	-0,4	-0,7	-0,5	-1	-0,75
57	-1	-0,4	-0,7	-0,4	0	-0,2
78	-1,8	-0,6	-1,2	-0,4	-0,8	-0,6
84	-1,2	-1,1	-1,15	-0,5	-0,8	-0,65
88	-1,6	-1,3	-1,45	-0,9	-1	-0,95
98	-1,5	-1,3	-1,4	-0,7	0,9	0,1
105	-1,1	-15	-8,05	-0,5	-0,6	-0,55
112	-0,8	-6,5	-3,65	-0,2	-0,4	-0,3
124	-2,5	-5,7	-4,1	-1	-1,4	-1,2
158	-7,7	-5,7	-6,7	-1,5	-1,7	-1,6
166	-1,4	-3	-2,2	-1,1	-1,1	-1,1
192	-62,2	-2	-32,1	-0,5	-0,6	-0,55



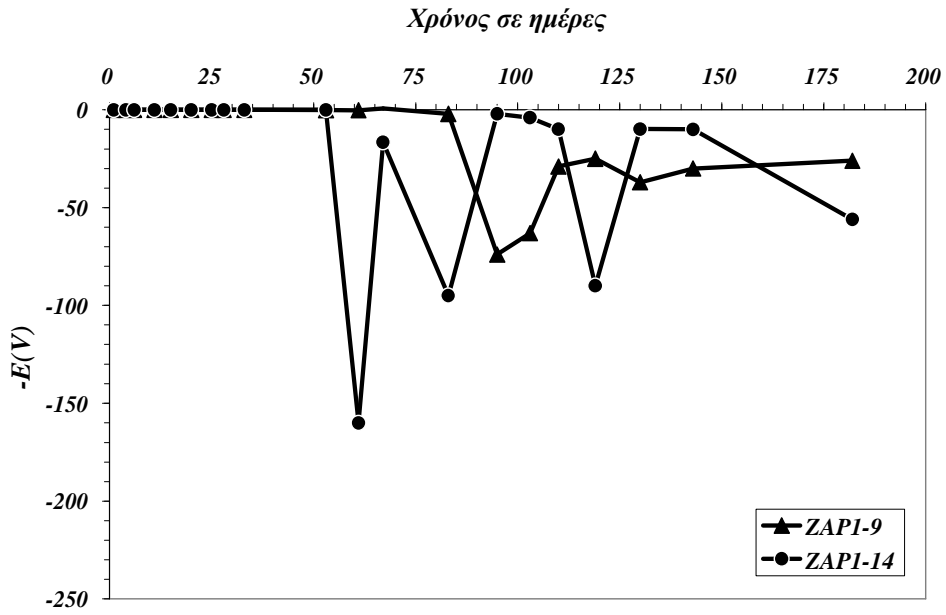
Διάγραμμα 4.75: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμών με επικάλυψη ZP1.



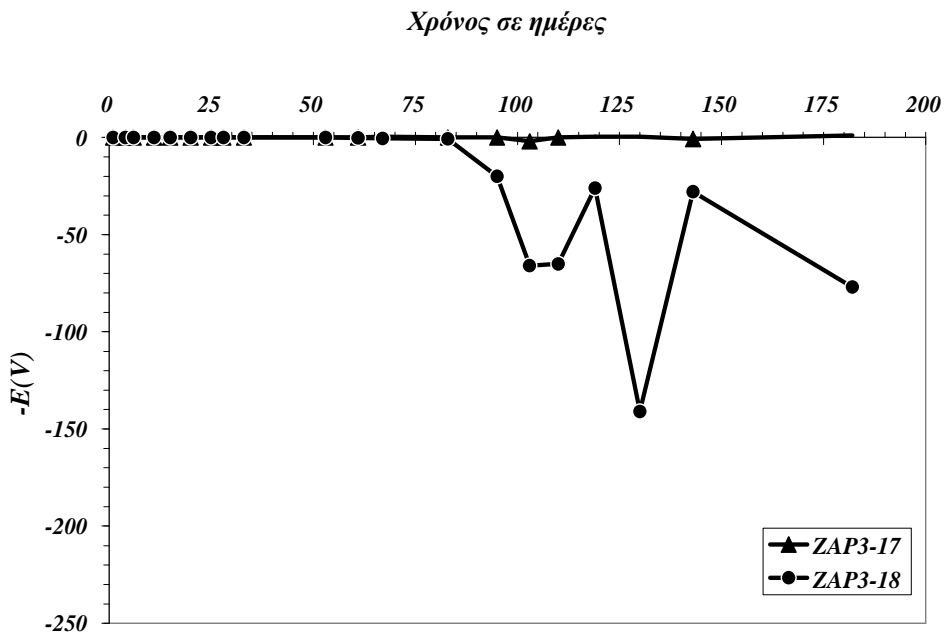
Διάγραμμα 4.76: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων με επικάλυψη ZP3.



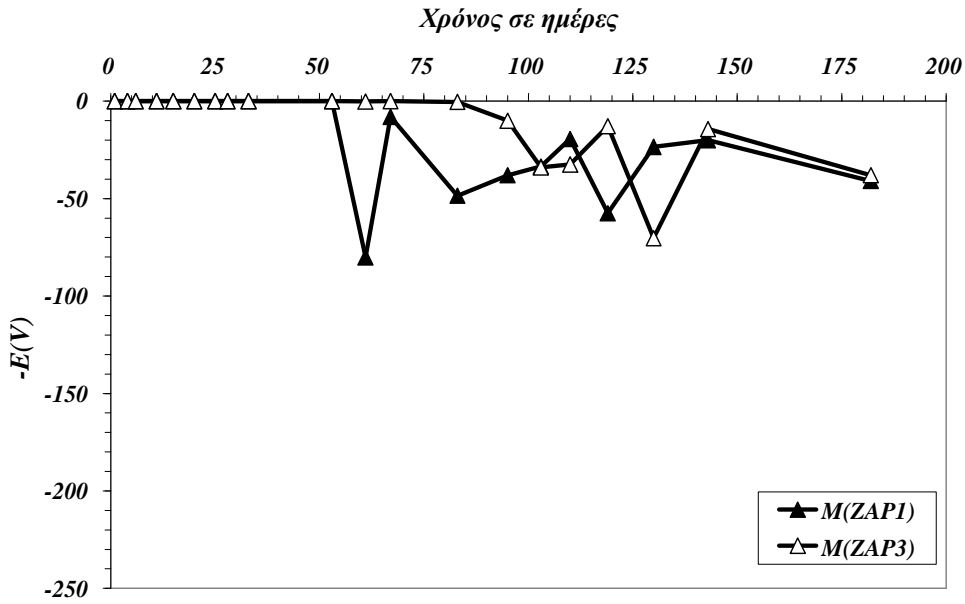
Διάγραμμα 4.77: Χρονική εξέλιξη του Μ.Ο. του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις ZP1 και ZP3.



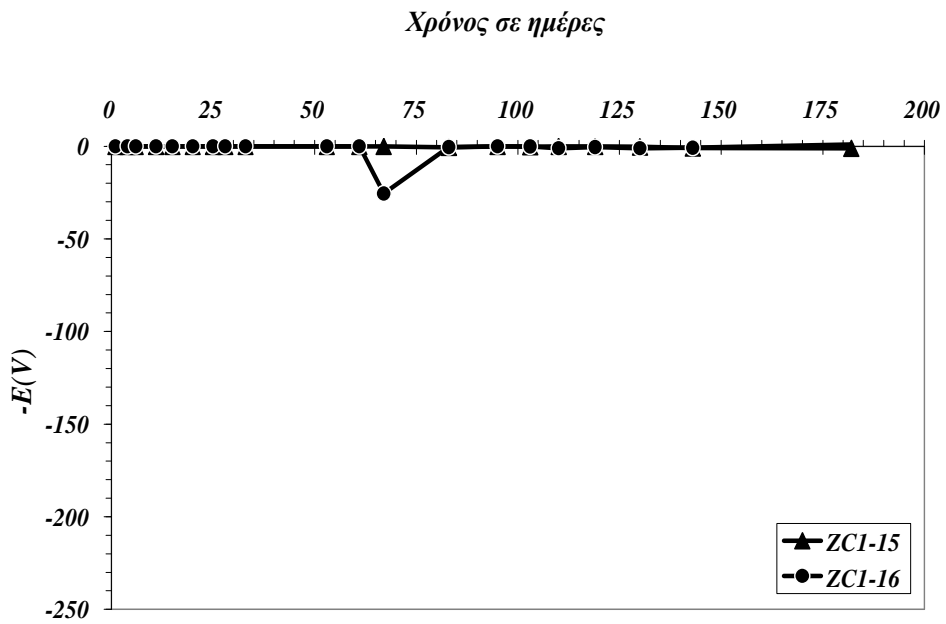
Διάγραμμα 4.78: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων με επικάλυψη ZAP1.



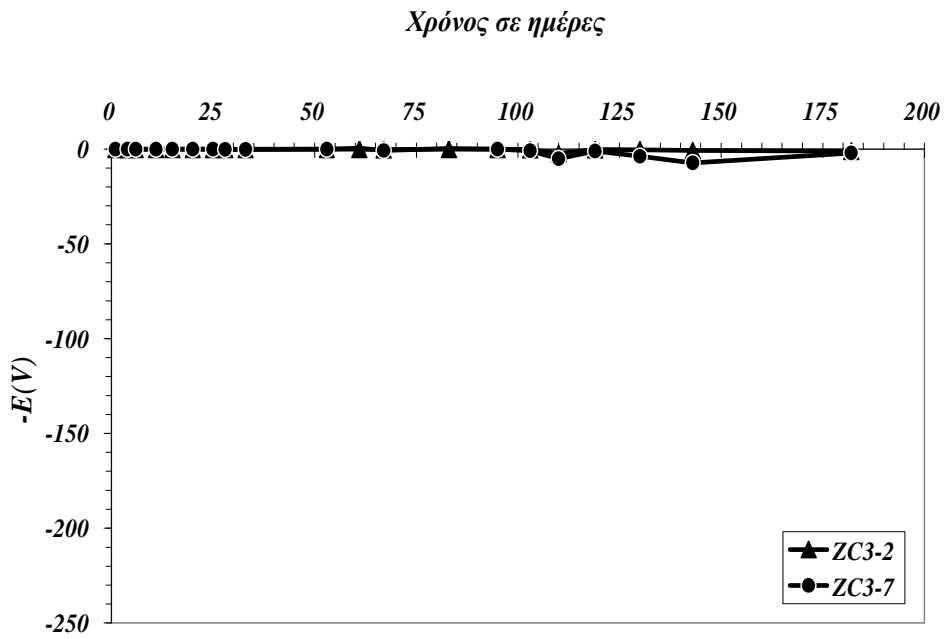
Διάγραμμα 4.79: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων με επικάλυψη ZAP3.



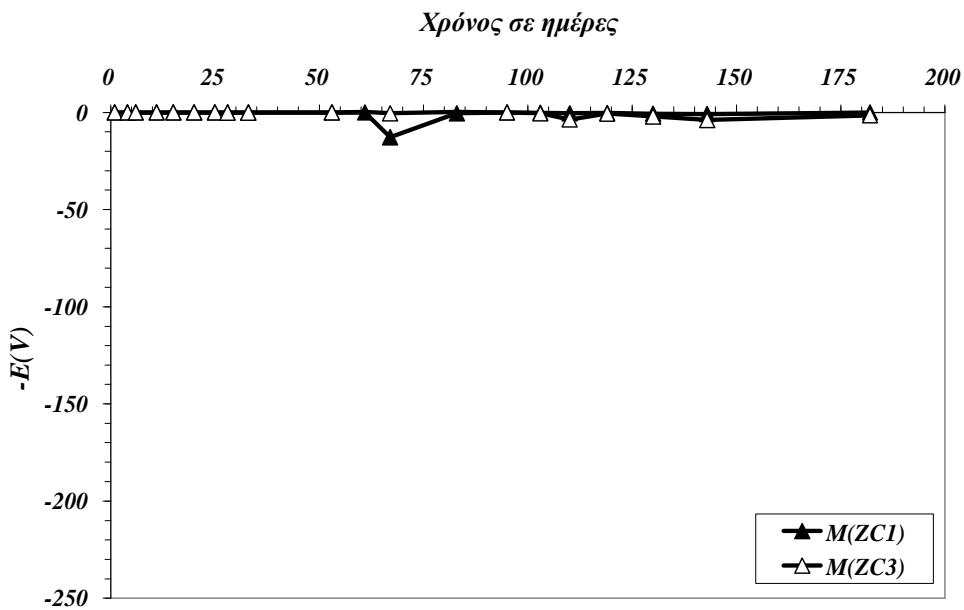
Διάγραμμα 4.80: Χρονική εξέλιξη του Μ.Ο. του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις ZAP1 και ZAP3.



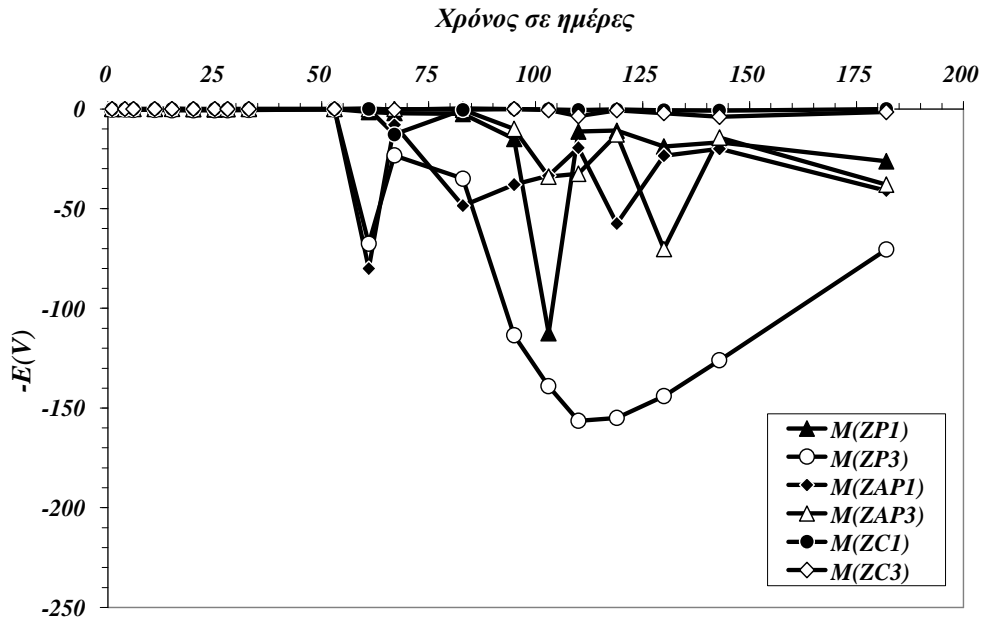
Διάγραμμα 4.81: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων με επικάλυψη ZC1.



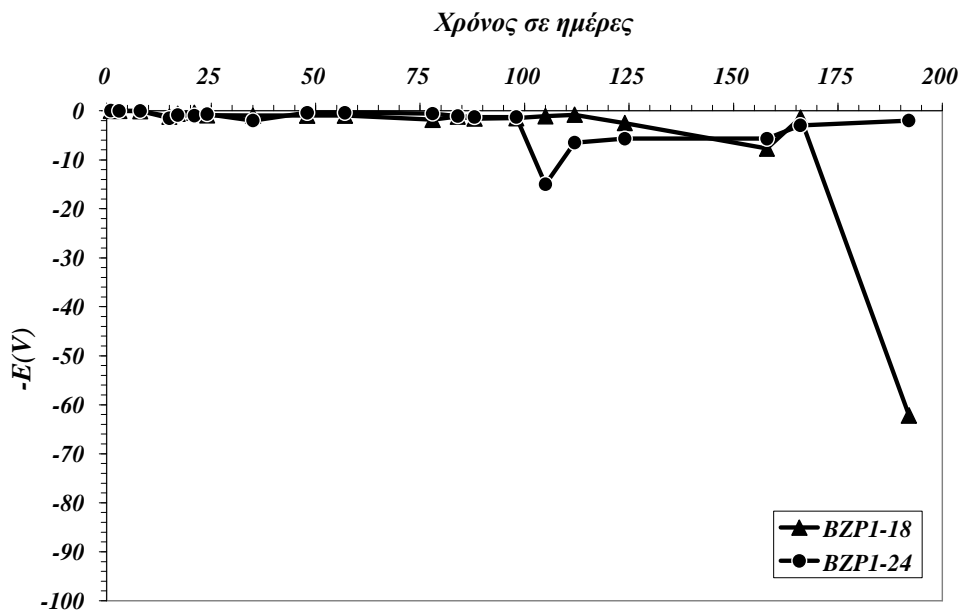
Διάγραμμα 4.82: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων με επικάλυψη ZC3.



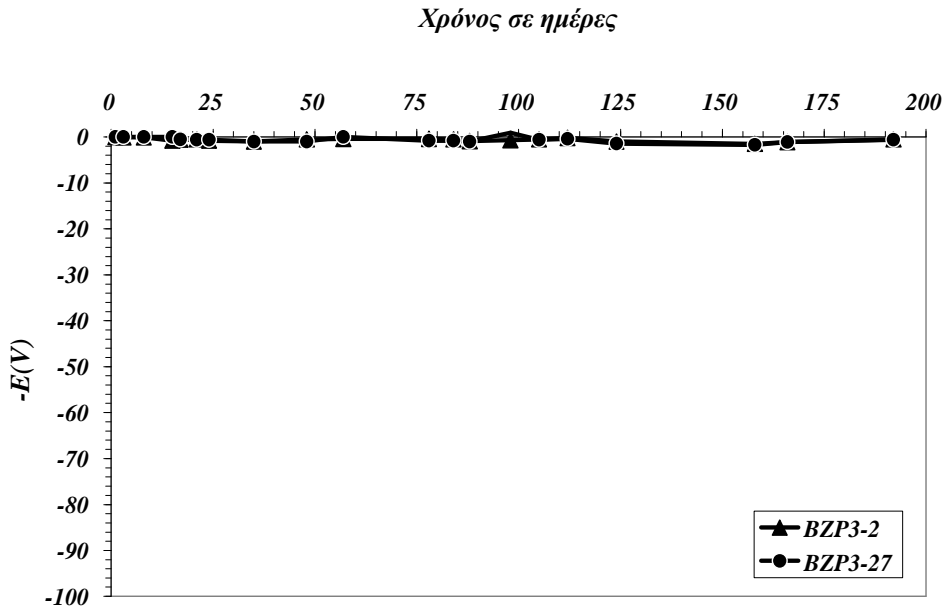
Διάγραμμα 4.83: Χρονική εξέλιξη του Μ.Ο. του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις ZC1 και ZC3.



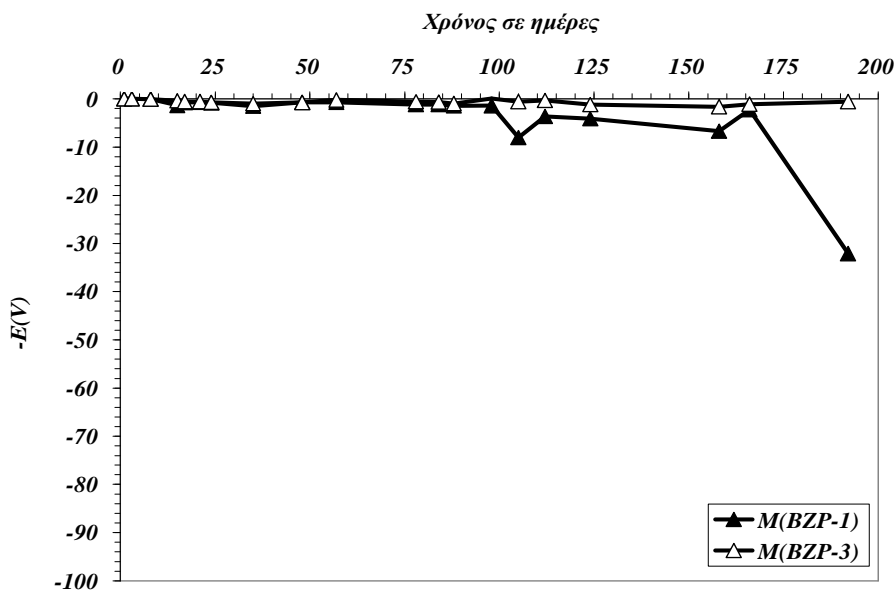
Διάγραμμα 4.84: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις ZP1, ZP3, ZAP1, ZAP3, ZC1 και ZC3.



Διάγραμμα 4.85: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων με επικάλυψη BZP1.



Διάγραμμα 4.86: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων με επικάλυψη BZP3.

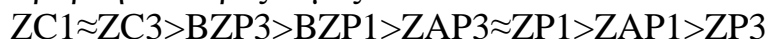


Διάγραμμα 4.87: Χρονική εξέλιξη του Μ.Ο. του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων με επικαλύψεις BZP1 και BZP3.

4.2.4.1 Συμπεράσματα από τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων Q-Panels.

Από τις μετρήσεις του δυναμικού ως προς ηλεκτρόδιο καλομέλινα προκύπτει ότι η συμπεριφορά των χρωμικών είναι η πιο καλή και μπορεί να συγκριθεί μόνο με την προσθήκη του πιγμέντου BZP, που δίνει

ανάλογα αποτελέσματα. Τα δοκίμια με πιγμέντα ZP και ZAP δίνουν σαφώς ηλεκτραρνητικότερες τιμές.



4.2.5. Εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρουν διαλύματα πιγμένων μέσω της σχετικής απώλειας μάζας των δοκιμίων.

Πίνακας 4.129: Μετρήσεις της μάζας των δοκιμίων κοινού χάλυβα σε gr, σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους στα διαλύματα πιγμένων και NaCl και σε απιονισμένο νερό.

Διάλυμα	α/α	0 ημέρες	14 ημέρες	30 ημέρες	47 ημέρες
ZAP 0.03%	1	62.38	62.09	61.86	61.48
	2	61.85	61.53	61.25	60.91
BZP 0.03%	3	63.86	63.65	63.34	63.02
	4	62.75	62.50	62.22	61.90
ZP 0.03%	5	61.27	61.02	60.75	60.41
	6	58.84	58.60	58.38	58.06
ZC 0.03%	7	61.87	61.87	61.86	61.82
	8	63.50	63.51	63.50	63.45
ZC 0.06%	9	62.37	62.37	62.36	62.31
	10	59.00	59.00	59.00	58.96
NaCl 3.5%	11	62.92	62.69	62.44	62.07
	12	61.71	61.49	61.23	60.89
H₂O	13	61.79	61.57	61.33	60.99
	14	62.72	62.47	62.21	61.85

Πίνακας 4.130: Μετρήσεις της μάζας των δοκιμίων Q-Panels (με φωσφάτωση) σε gr, σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους στα διαλύματα πιγμένων και NaCl και σε απιονισμένο νερό.

Διαλύματα	α/α	0 ημέρες	14ημέρες	30 ημέρες	47 ημέρες
ZAP 0.03%	1	22.35	22.19	22.04	21.86
	2	22.38	22.27	22.09	21.94
BZP 0.03%	3	22.37	22.35	22.33	22.31
	4	22.41	22.40	22.37	22.36
ZP 0.03%	5	22.27	22.24	22.24	22.21
	6	22.39	22.38	22.36	22.33
ZC 0.03%	7	22.37	22.37	22.38	22.36
	8	22.33	22.33	22.33	22.32
ZC 0.06%	9	22.30	22.30	22.30	22.30
	10	22.37	22.36	22.38	22.36
NaCl 3.5%	11	22.36	22.26	22.15	21.98
	12	22.43	22.36	22.23	22.05
H₂O	13	22.40	22.39	22.40	22.35
	14	22.35	22.35	22.33	22.32

Πίνακας 4.131: Μετρήσεις της μάζας των δοκιμίων Q-Panels χωρίς φωσφάτωση σε gr, σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους στα διαλύματα πιγμέντων και NaCl και σε απιονισμένο νερό.

Διαλύματα	α/α	0 ημέρες	14ημέρες	30 ημέρες	47 ημέρες
ZAP 0.03%	1	22.46	22.30	22.13	22.03
	2	22.57	22.35	22.20	22.07
BZP 0.03%	3	22.44	22.33	22.17	21.99
	4	22.43	22.27	22.15	21.97
ZP 0.03%	5	22.42	22.36	22.14	21.96
	6	22.45	22.33	22.21	22.03
ZC 0.03%	7	22.43	22.43	22.43	22.42
	8	22.44	22.36	22.45	22.43
ZC 0.06%	9	22.37	22.36	22.37	22.36
	10	22.32	22.31	22.32	22.30
NaCl 3.5%	11	22.47	22.39	22.29	22.15
	12	22.44	22.32	22.19	22.00
H₂O	13	22.30	22.19	22.04	21.82
	14	22.45	22.32	22.17	22.00

Πίνακας 4.132: Μετρήσεις της % σχετικής απώλειας μάζας των δοκιμίων κοινού χάλυβα σε gr, σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους στα διαλύματα πιγμέντων και NaCl και σε απιονισμένο νερό.

Διαλύμ	α/α	14ημέρες	M.O.14ημ.	30ημέρες	M.O.30ημ.	47ημέρες	M.O.47ημ.
ZAP 0.03%	1	0.4649	0.49115	0.8336	0.821	1.4427	1.48125
	2	0.5174		0.8084		1.5198	
BZP 0.03%	3	0.3288	0.3636	0.8143	0.82945	1.3154	1.335
	4	0.3984		0.8446		1.3546	
ZP 0.03%	5	0.408	0.40795	0.8487	0.81525	1.4036	1,3646
	6	0.4079		0.7818		1.3256	
ZC 0.03%	7	0	-0.00785	0.0162	0.0081	0.0808	0.07975
	8	-0.0157		0		0.0787	
ZC 0.06%	9	0	0	0.0160	0.008	0.0962	0.082
	10	0		0		0.0678	
NaCl 3.5%	11	0.3655	0.361	0.7629	0.77035	1.3509	1.33985
	12	0.3565		0.7778		1.3288	
H₂O	13	0.356	0.3773	0.7445	0.7788	1.2947	1.3409
	14	0.3986		0.8131		1.3871	

Πίνακας 4.133: Μετρήσεις της % σχετικής απώλειας μάζας των δοκιμίων Q-Panels με φωσφάτωση σε gr, σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους στα διαλύματα πιγμέντων και NaCl και σε απιονισμένο νερό.

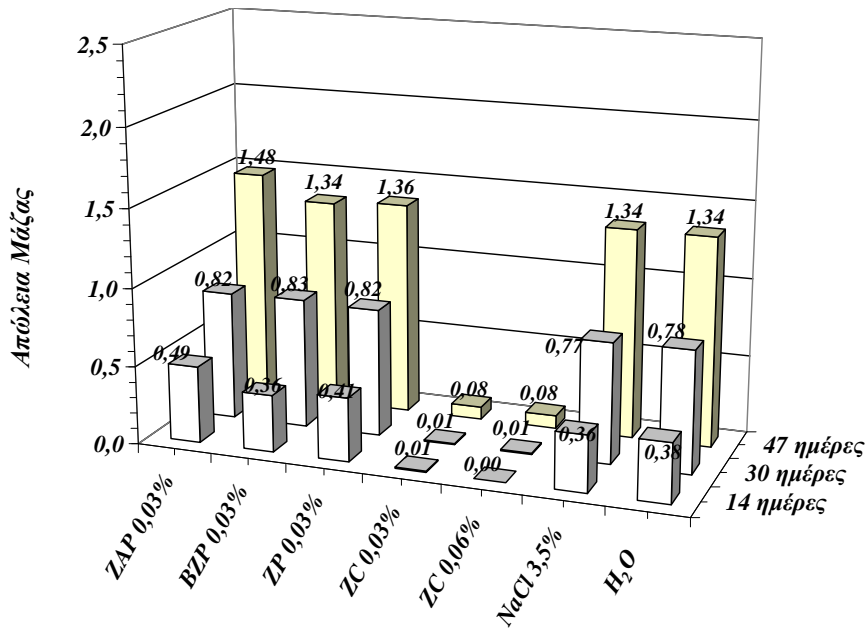
Διαλύμ	α/α	14ημέρες	M.O.14ημ	30ημέρες	M.O.30ημ.	47ημέρες	M.O.47ημ.
ZAP 0.03%	1	0.7159	0.6037	1.3870	1.34135	2.1924	2.0792
	2	0.4915		1.2957		1.966	
BZP 0.03%	3	0.0894	0.067	0.1788	0.17865	0.2682	0.24565
	4	0.0446		0.1785		0.2231	
ZP 0.03%	5	0.1347	0.0897	0.1347	0.13435	0.2694	0.2687
	6	0.0447		0.134		0.268	
ZC 0.03%	7	0	0	0	0	0.0447	0.04475
	8	0		0		0.0448	
ZC 0.06%	9	0	0.02235	0	0	0	0.02235
	10	0.0447		0		0.0447	
NaCl 3.5%	11	0.4472	0.37965	0.9391	1.4154	1.6995	1.2956
	12	0.3121		1.8917		0.8917	
H₂O	13	0.0446	0.0223	0	0.04475	0.2232	0.1787
	14	0		0.0895		0.1342	

Πίνακας 4.134: Μετρήσεις της % σχετικής απώλειας μάζας των δοκιμίων Q-Panels χωρίς φωσφάτωση σε gr, σε σχέση με τον χρόνο έκθεσής τους στα διαλύματα πιγμέντων και NaCl και σε απιονισμένο νερό.

Διαλύμ	α/α	14ημέρες	M.O.14ημ	30ημέρες	M.O.30ημ	47ημέρες	M.O.47ημ.
ZAP 0.03%	1	0.7124	0.84355	1.4693	1.5543	1.9145	2.0649
	2	0.9747		1.6393		2.2153	
BZP 0.03%	3	0.4902	0.60175	1.2032	1.22575	2.0053	2.02805
	4	0.7133		1.2483		2.0508	
ZP 0.03%	5	0.7136	0.62405	1.2489	1.15895	2.0517	1.96125
	6	0.5345		1.069		1.8708	
ZC 0.03%	7	0	-0.04455	0	-0.0223	0.0446	0.04455
	8	-0.0891		-0.0446		0.0445	
ZC 0.06%	9	0.0447	0.04475	0	0	0.0447	0.06715
	10	0.0448		0		0.0896	
NaCl 3.5%	11	0.3560	0.4454	0.8011	0.4576	1.4241	1.69245
	12	0.5348		0.1141		1.9608	
H₂O	13	0.4933	0.5362	1.1659	1.20655	2.1525	2.07845
	14	0.5791		1.2472		2.0044	

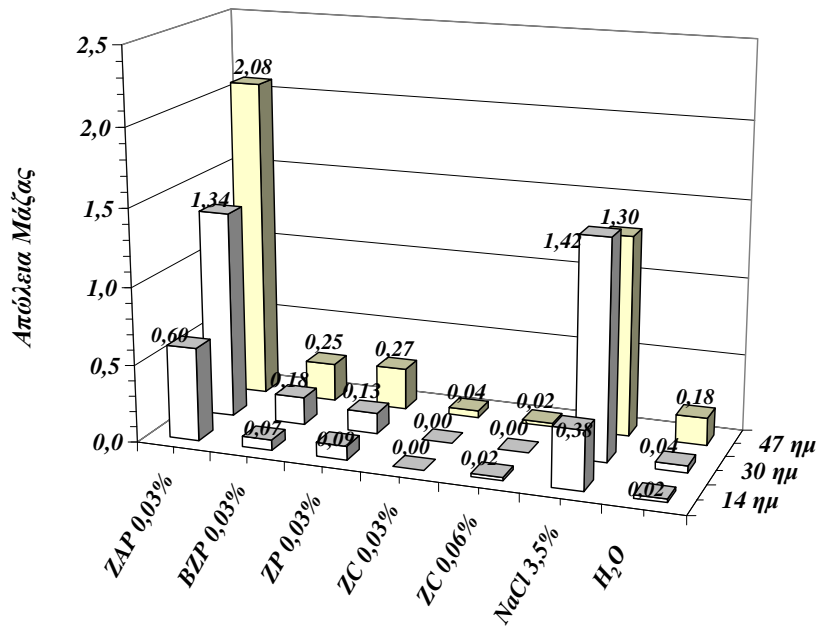
Από τους πίνακες 4.132, 4.133 και 4.134 προκύπτουν τα ραβδογράμματα 4.1 έως 4.3 που απεικονίζουν την χρονική εξέλιξη της απώλειας μάζας δοκιμίων κοινού χάλυβα, Q-Panels με φωσφάτωση και Q-Panels χωρίς φωσφάτωση αντίστοιχα σε gr, εμβαπτισμένων σε διαλύματα πιγμέντων των κατηγοριών ZAP 0.03% g/l, BZP 0.03% g/l,

ZP 0.03 % g/l, ZC 0.03% g/l και ZC 0,06% g/l, διάλυμα NaCl 3.5% κ.β. και απιονισμένο νερό.



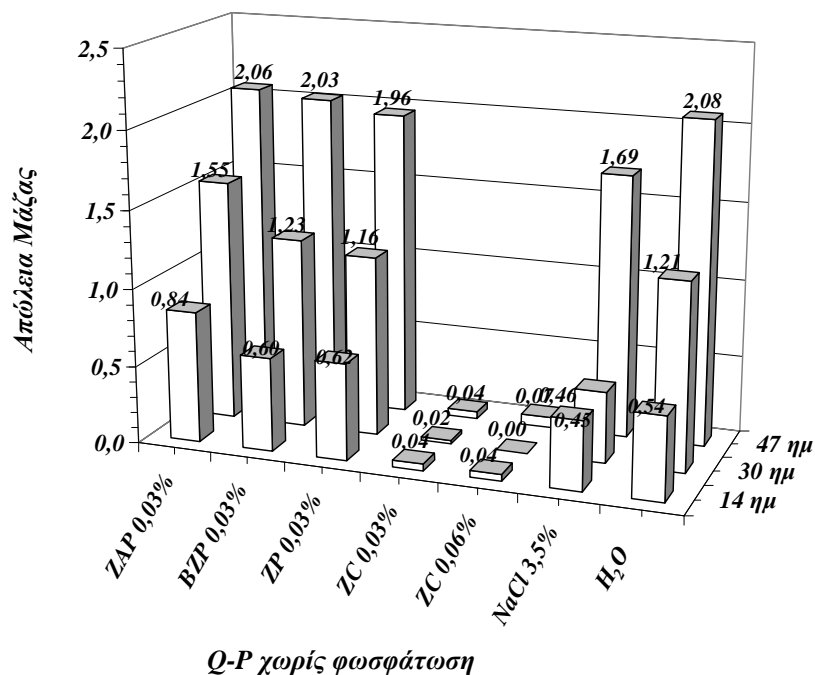
Κοινός Χάλυβας

Ραβδόγραμμα 4.1: Χρονική εξέλιξη της απώλειας μάζας των δοκιμίων κοινού χάλυβα σε gr, εμβαπτισμένων σε διαλύματα και απιονισμένο νερό.



Q-P με φωσφάτωση

Ραβδόγραμμα 4.2: Χρονική εξέλιξη της απώλειας μάζας των δοκιμίων Q-Panels, με φωσφάτωση σε gr, εμβαπτισμένων σε διαλύματα και απιονισμένο νερό.



Ραβδόγραμμα 4.3: Χρονική εξέλιξη της απώλειας μάζας των δοκιμίων Q-Panels, χωρίς φωσφάτωση σε gr, εμβαπτισμένων σε διαλύματα και απιονισμένο νερό.

4.2.5.1. Συμπεράσματα από την εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρουν διαλύματα πιγμέντων μέσω της σχετικής απώλειας μάζας των δοκιμίων.

Όσον αφορά στα απώλεια μάζας των δοκιμίων κοινού χάλυβα, τα χρωμικά προστατεύουν τον κοινό χάλυβα, ενώ αντίθετα τα φωσφορικά πιγμέντα δεν έχουν την ικανότητα αυτή. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι απώλειες μάζας είναι περίπου οι αυτές (ZAP, BZP, και ZP). Στην περίπτωση όπου ο χάλυβας έχει υποστεί φωσφάτωση, τότε και πάλι τα χρωμικά πιγμέντα παρέχουν την καλύτερη προστασία. Αλλά τα πιγμέντα BZP και ZP έχουν μειώσει σημαντικά τη διάβρωση, σε αντίθεση με το ZAP που δεν την μείωσε. Αν η φωσφάτωση αφαιρεθεί με μηχανικό τρόπο, τότε τα χρωμικά πιγμέντα παρέχουν πάλι την καλύτερη προστασία. Αντίθετα, τα φωσφορικά πιγμέντα δεν είναι ικανά πλέον να προστατέψουν τον χάλυβα.

4.2.6. Εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρουν τα συστήματα των επικαλύψεων μέσω της μεθόδου Stern- Geary.

Πίνακας 4.135: Μετρήσεις Eoc, E(I=0), Corr.Rate και RP των επικαλύψεων ZP1 των Q-Panels.

Ημέρες	Eoc		E(I=0)		Corr. Rate (mpy)		RP (KOhms)	
	ZP1-4	ZP1-9	ZP1-4	ZP1-9	ZP1-4	ZP1-9	ZP1-4	ZP1-9
1	-550		-554,9		329,1		60,74	
3	-558	-471	-559,3	-479,5	772,5	687,7	25,88	28,98
9	-551	-472	-541,7	-471,5	295,2	287,7	67,72	69,48
15	-544		-545,9		179,2		111,5	
22	-461	-462	-462,2	-466,3	789,5	128,6	25,32	155,4
28	-540	-488	-539,5	-492,1	521,3	73,19	38,34	273,1
36	-419	-490	-420,5	-498,3	287,6	633,8	69,5	31,54
42	-578	-578	-579,3	-583,5	200,1	895	99,88	22,23
50	-494	-478	-496,5	-487,8	215,1	187,8	92,93	106,4
56	-486	-532	-492,2	-534,5	564,3	809,1	35,42	24,71
65	-429	-645	-429,6	-646,4	404	1828	49,47	10,94
72	-382	-597	-381,4	-591,6	155,9	66,7	128,2	299,7
78	-560	-533	-562,1	-539,4	614,3	544,9	32,54	36,69

Πίνακας 4.136: Μετρήσεις Eoc, E(I=0), Corr.Rate και RP των επικαλύψεων ZP2 των Q-Panels.

Ημέρες	Eoc		E(I=0)		Corr. Rate (mpy)		RP (KOhms)	
	ZP2-4	ZP2-15	ZP2-4	ZP2-15	ZP2-4	ZP2-15	ZP2-4	ZP2-15
1	-541		-547,2		457,7		43,67	
3	-564	-593	-563,4	-594,6	710,2	1323	28,15	15,11
9	-586	-625	-583,5	-626,4	1038	1802	19,25	11,09
15	-576	-569	-578,1	-574	30,99	172,2	645	116,1
22	-574	-489	-576,4	-490,4	1069	70,11	18,69	285,1
28	-519	-497	-521,2	-500,9	43,25	51,14	462,2	390,8
36	-417	-561	-422,7	-565,5	40,29	53,76	496,1	371,8
42	-464	-564	-464,4	-566,3	984,3	2371	20,31	8431
50	-564	-493	-570,8	-493,4	35,6	69,43	561,6	287,9
56	-585	-568	-585,8	-566,9	273,3	826,6	73,14	24,18
65	-595	-568	-597,6	-575,4	689,1	1843	29,01	10,85
72	-571	-570	-568,7	-568,3	169,5	294,7	118	67,84
78	-584	-498	-557,1	-500,9	196,1	192,8	101,9	103,7

Πίνακας 4.137: Μετρήσεις Eoc, E(I=0), Corr.Rate και RP των επικαλύψεων ZP2 των Q-Panels.

Ημέρες	Eoc		E(I=0)		Corr. Rate (mpy)		RP (KOhms)	
	ZP3-1	ZP3-17	ZP3-1	ZP3-17	ZP3-1	ZP3-17	ZP3-1	ZP3-17
1	-554	-527	-559,1	-529,7	799,1	120,3	25,02	166,2
3	-572	-541	-575	-543,1	464,9	988,7	43	20,22
9	-551	-588	-553,7	-586,1	2093	1529	9549	13,07
15	-562	-569	-561,5	-567	57,58	281,6	347,2	70,99
22	-482	-465	-488,1	-466,7	227,4	251,1	87,92	79,61
28	-494	-512	-501,6		132,9	198,4	150,4	100,7
36	-586	-729	-587,5	-732,8	218,8	438,9	91,38	45,54
42	-510	-600	-512,4	-600,7	274,5	431,7	72,82	46,3
50	-567	-586	-566,2	-587,6	153,7	458,7	130,1	43,58
56	-556	-567	-547,4	-564,7	817,1	1818	24,46	11
65	-579	-621	-583,5	-622,1	1045	2403	19,14	8319
72	-484	-499	-495,2	-501,9	1170	712,2	17,09	28,07
78	-561	-568	-559,9	-571,5	2778	581,5	7194	34,38

Πίνακας 4.138: Μετρήσεις Eoc, E(I=0), Corr.Rate και RP των επικαλύψεων ZP2 των Q-Panels.

Ημέρες	Eoc		E(I=0)		Corr. Rate (mpy)		RP (KOhms)	
	ZAP1-13	ZAP1-19	ZAP1-13	ZAP1-19	ZAP1-13	ZAP1-19	ZAP1-13	ZAP1-19
1	-490	-531	-496,4	-531,5	154,9	532,5	129	37,54
3	-412	-549	-404,1	-545,7	153,5	406,2	130,2	49,21
9	-560	-614	-558,9	-615,9	534	944	37,43	21,18
15	-555	-589	-553,9	-589,2	73,7	448,9	271,2	44,53
23	-546	-571	-546,1	-572,9	181,4	517,9	110,2	38,6
28	-589	-570	-590,8	-575	34,38	1132	58,14	17,65
36	-584	-529	-586,9	-536,9	709,5	3843	28,17	5202
42	-609	-530	-529,7	-523	108	277,2	185	72,12
50	-550	-549	-554,1	-552,6	160,8	268	124,3	74,58
56	-604	-627	-604,6	-629	693,4	666,4	28,83	29,99
65	-623	-610	-624	-611,1	1329	595,4	15,04	33,57
72	-523	-535	-528,5	-536,4	828,7	572,2	24,12	34,93
78	-567	-525	-575	-526,4	972,2	723,8	20,56	27,62

Πίνακας 4.139: Μετρήσεις Eoc, E(I=0), Corr.Rate και RP των επικαλύψεων ZP2 των Q-Panels.

Ημέρες	Eoc		E(I=0)		Corr. Rate (mpy)		RP (KOhms)	
	ZAP2-14	ZAP2-26	ZAP2-14	ZAP2-26	ZAP2-14	ZAP2-26	ZAP2-14	ZAP2-26
1	-759	-588	-761	-589,8	617,6	418,5	32,37	47,77
3								
9	-420	-433	-425,9	-444,9	259,3	808,6	77,09	24,72
15	-533	-586	-535,8	-586,9	99,74	441,9	200,4	45,74
22	-535	-567	-532,9	-568,6	114,5	62,66	174,5	319
28	-590	-608	-587,6	-602,2	365,3	502,3	54,72	39,8
36	-484	-580	492,7	-581,2	5461	6569	3661	3043
42	-586	-619	-582,9	-542	1369	215,2	14,6	92,89
50	-581	-558	-583,6	-569,2	153,6	126,6	130,2	157,9
56	-607	-526	-610,2	-534,3	1451	502,8	13,78	39,75
65	-631	-644	-630,9	-642,6	908,1	1058	22,01	18,9
72	-597	-519	-601	-518,9	874,1	363,4	22,87	55,01
78	-627	-641	-624,9	-637,3	2380	1548	8400	12,91

Πίνακας 4.140: Μετρήσεις Eoc, E(I=0), Corr.Rate και RP των επικαλύψεων ZP2 των Q-Panels.

Ημέρες	Eoc		E(I=0)		Corr. Rate (mpy)		RP (KOhms)	
	ZAP3-1	ZAP3-23	ZAP3-1	ZAP3-23	ZAP3-1	ZAP3-23	ZAP3-1	ZAP3-23
1		-467		-458,2		55,87		357,8
3	-597	-519	-598	-518,6	545,7	507,7	36,6	39,37
9	-477	-736	-481	-740,1	142,3	883	140,5	22,64
15	-589	-594	-589,5	-596,4	409	557,1	48,88	35,88
23	-584	-564	-583,2	-563,8	364	36,01	54,92	555,2
28	-632	-604	-623	-601,2	358,1	227,8	37,15	87,74
36	-544	-527	-551,8	-524,8	3250	1683	6150	11,88
42	-609	-611	-538,9	-573	288,1	417,9	69,38	47,83
50	-606	-588	-605,9	-592	428	308,9	46,71	64,71
56	-594	-620	-600,4	-623,4	699	1287	28,6	15,53
65	-580	-669	-585,4	-670	717,7	707,8	27,85	28,24
72	-605	-656	-607,5	-660,1	1023	1969	19,54	10,15
78	-623	-668	-620,5	-667,7	1540	2400	12,98	8329

Πίνακας 4.141: Μετρήσεις Eoc, E(I=0), Corr.Rate και RP των επικαλύψεων ZP2 των Q-Panels.

Ημέρες	Eoc		E(I=0)		Corr. Rate (mpy)		RP (KOhms)	
	BZP1-28	BZP1-30	BZP1-28	BZP1-30	BZP1-28	BZP1-30	BZP1-28	BZP1-30
1	-509	-479	-514,2	-483	187,6	131,9	106,6	151,6
3	-592	-533	-593,5	-535,6	26,81	303,9	745,5	65,78
9	-598	-590	-600	-581,9	1008	991,5	19,83	20,16
15	-584	-691	-585,4	-694,6	23	329,6	869	60,65
23	-567	-560	-569,1	-566,9	136,6	125,8	146,4	158,9
28	-612	-594	-610,2	-590,4	357,7	278,6	55,89	71,76
36	-586	-541	-594,5	-545	6045	3075	3307	6501
42	-606	-637	-402,4	-580	379,5	2061	52,67	9699
50	-497	604	-506,6	-606,9	402,8	245,8	49,63	81,31
56	-581	-593	-579,5	-598,2	593,2	609,3	33,7	32,81
65	-588	-601	-588,4	-611,2	693	1452	28,85	13,76
72	-542	-629	-546,6	-631,6	712,5	986,5	28,05	20,26
78	-626	-638	-622,3	-639,1	948,4	1419	21,08	14,09

Πίνακας 4.142: Μετρήσεις Eoc, E(I=0), Corr.Rate και RP των επικαλύψεων ZP2 των Q-Panels.

Ημέρες	Eoc		E(I=0)		Corr. Rate (mpy)		RP (KOhms)	
	BZP2-5	BZP2-6	BZP2-5	BZP2-6	BZP2-5	BZP2-6	BZP2-5	BZP2-6
1	-504	-448	-501,2	-431,7	92,41	91,67	216,3	218,1
3	-523	-573	-521,6	574,9	182,2	53,59	109,7	373
9	-678	-565	-684	-567,9	1033	1238	19,36	16,15
15	-577	-578	-579,9	-581	109,9	306,1	181,8	65,3
23	-587	-573	-586,7	-574,4	166,2	151,7	120,3	131,8
28	-576	-572	-575,4	-570,2	148,7	466,3	134,4	48,87
36	-545	-578	-549,6	-591,2	1923	1335	10,39	14,97
42	-625	-615	-410,8	-470	359,8	823	55,56	24,29
50	-529	-589	-528,1	-589	56,69	363,7	352,6	54,96
56	-558	-611	-563,5	-604,2	346,1	342,5	57,76	58,37
65	-585	-628	-586,4	629,3	588,9	558,8	33,94	
72	-575	-489	-577,2	-492,5	877,4	1042	22,78	19,19
78	-635	-630	-631	-619	975,1	928,3	20,5	21,53

Πίνακας 4.143: Μετρήσεις Eoc, E(I=0), Corr.Rate και RP των επικαλύψεων ZP2 των Q-Panels.

Ημέρες	Eoc		E(I=0)		Corr. Rate (mpy)		RP (KOhms)	
	BZP3-16	BZP3-23	BZP3-16	BZP3-23	BZP3-16	BZP3-23	BZP3-16	BZP3-23
1	-556	-587	-558	-588,8	245,4	552,3	81,47	36,2
3	-569	-575	-574,4	-577	811,2	47,33	24,64	422,3
9	-576	-593	-579,3	-595,9	1491	356,2	13,41	
15	-596	-581	-597,5	-581	66,36	276,9	301,2	72,19
22	-584	-587	-577,9	-583	344,4	181	58,03	110,4
28	-602	-607	-599	-608	295,3	379,3	67,69	52,7
36	-534	-531	-545,5	-539,9	5932	7615	3370	2625
42	-641	-607	-430,7	-1029	658,1	337,5	30,37	59,23
50	-510	-607	-513,9	-600,8	179,5	245,4	111,4	81,45
56	-591	-587	-596,1	-594,1	1269	702,5	15,75	28,45
65	-652	-626	-653,6	-630	1332	1301	15,01	15,36
72	-597	-608	-600,4	-607,8	686,9	1397	29,1	14,31
78	-672	-644	-667,9	-643,2	765,3	865	26,12	23,1

Πίνακας 4.144: Μετρήσεις Eoc, E(I=0), Corr.Rate και RP των επικαλύψεων ZP2 των Q-Panels.

Ημέρες	Eoc		E(I=0)		Corr. Rate (mpy)		RP (KOhms)	
	ZC1-8	ZC1-38	ZC1-8	ZC1-38	ZC1-8	ZC1-38	ZC1-8	ZC1-38
1	-498	-584	-494,8	-586,2	9975	479,1	2004	41,72
3	-561	-596	-566,4	-598,4	313,9	27,33	63,69	731,4
9	-590	-580	-586	-581,2	377	240,2	53,02	83,21
15	-575	-595	-572	-600	29,65	696,7	674,2	28,69
22	-514	-553	-520,7	-561,8	203,4	123,8	98,25	161,4
28	-574	-609	-552,1	-604,6	128,6	79,6	155,4	251,1
36	-592	-565	-598,9	-567,2	3487	3620	5733	5523
42	-640	-553	-638,2	-561,9	135,6	342	147,4	58,45
50	-641	-571	-644,3	-573,5	713,6	289,2	28,01	69,11
56	-601	-553	-610,8	-568,4	2253	1183	8873	16,9
65	-622	-620	-623,2	-621,8	501,7	323,5	39,84	61,78
72	-600	-611	-601,1	-613,2	727,3	277,9	27,48	71,94
78	-666	-623	-669	-625,4	747,3	526,3	26,75	37,98

Πίνακας 4.145: Μετρήσεις Eoc, E(I=0), Corr.Rate και RP των επικαλύψεων ZP2 των Q-Panels.

Ημέρες	Eoc		E(I=0)		Corr. Rate (mpy)		RP (KOhms)	
	ZC2-12	ZC2-61	ZC2-12	ZC2-61	ZC2-12	ZC2-61	ZC2-12	ZC2-61
1	-451	-594	-453,1	-595,1	41,35	207,6	483,5	96,28
3	-550	-586	-534,8	-590,6	165,4	39,16	120,8	510,5
9	-585	-614	-587,4	-617,5	221,1	568,5	90,42	35,16
15	-567	-605	-571	-608	156	56,21	128,2	355,6
22	-511	-536	-516,4	-545,2	131,2	143,4	152,3	139,4
28	-592	-609	-588,7	-609,7	152,9	196,6	130,7	101,7
36	-582	-606	-582,4	-609,4	1938	3235	10,31	6180
42	-578	-554	-553,1	-541,1	167,1	311,7	119,6	64,14
50	-563	-509	-562	-515,6	199,1	307,4	100,4	65,02
56	-591	-584	-601,6	-622,5	2482	545,8	8055	36,62
65	-585	-536	-593,4	-540,6	658,5	749,3	3036	26,68
72	-560	-607	-562,7	-607,6	1210	1019	16,52	19,62
78	-608	-594	-603,1	-587,8	860	902,6	23,22	22,15

Πίνακας 4.146: Μετρήσεις Eoc, E(I=0), Corr.Rate και RP των επικαλύψεων ZP2 των Q-Panels.

Ημέρες	Eoc		E(I=0)		Corr. Rate (mpy)		RP (KOhms)	
	ZC3-37	ZC3-39	ZC3-37	ZC3-39	ZC3-37	ZC3-39	ZC3-37	ZC3-39
1	-530		-534		6607		3025	
3								
9	-580	-578	-576,2	-573,2	208,8	440	95,75	45,43
15	-570	-610	-565,9	-610,2	127,3	49,27	157	405,7
22	-574	-528	-578,7	-531,9	145,8	77,39	137,1	258,3
28	-597		-592,5		144,2		138,6	
36	-591	-546	-595,1	-546,4	2387	2318	8373	8625
42	-578	-598	-538,1	-552,4	126	127,6	158,3	156,7
50	-555	-731	-560,4	-733,6	114,7	175	174,2	114,2
56	-578	-605	-579,9	-613,4	780,4	616,7	25,61	32,41
65	-566	-577	-575,6	-577,9	889,4	834,5	22,48	23,95
72	-608	-634	-608,2	-636,2	971,6	1815	20,57	11,01
78	-576	-626	-568,3	626,5	1374	1501	14,54	13,32

Πίνακας 4.147: Μετρήσεις Icorr των επικαλύψεων ZP1 και ZP2 των Q-Panels.

Ημέρες	Icorr (nA)		M.O. Icorr (nA)	Icorr (nA)		M.O. Icorr (nA)
	ZP1-4	ZP1-9	ZP1	ZP2-4	ZP2-15	ZP2
1	357,5		357,500	497,3		497,300
3	839,2	749,3	794,250	771,5	1437	1104,250
9	320,6	312,5	316,550	1128	1958	1543,000
15	194,7		194,700	33,67	187,1	110,385
22	857,6	139,7	498,650	1162	76,16	619,080
28	566,3	79,51	322,905	46,98	55,56	51,270
36	312,4	688,5	500,450	43,77	58,4	51,085
42	217,4	972,2	594,800	1069	2576	1822,500
50	233,7	204	218,850	38,67	75,42	57,045
56	613,1	878	745,550	296,9	898	597,450
65	438,9	1986	1212,450	748,6	2002	1375,300
72	169,3	72,46	120,880	184,1	320,1	252,100
78	667,4	591,9	629,650	213	209,4	211,200

Πίνακας 4.148: Μετρήσεις του Icorr των επικαλύψεων ZP3 και ZAP1 των Q-Panels.

Ημέρες	Icorr (nA)		M.O. Icorr (nA)	Icorr (nA)		M.O. Icorr (nA)
	ZP3-1	ZP3-17	ZP3	ZAP1-13	ZAP1-19	ZAP1
1	868,1	130,7	499,400	168,3	578,4	373,350
3	505	1074	789,500	166,8	441,3	304,050
9	2274	1661	1967,500	580,1	1025	802,550
15	62,55	305,9	184,225	80,06	487,6	283,830
22	247	272,8	259,900	197	562,6	379,800
28	144,4		144,400	373,5	1230	801,750
36	237,6	476,8	357,200	770,7	4174	2472,350
42	298,2	469	383,600	117,4	301,1	209,250
50	166,9	498,3	332,600	174,6	291,2	232,900
56	887,6	1975	1431,300	753,3	724	738,650
65	1135	2610	1872,500	1444	646,8	1045,400
72	1271	773	1022,000	900,2	621,6	760,900
78	3018	631,7	1824,850	1056	786,3	921,150

Πίνακας 4.149: Μετρήσεις του *I*_{corr} των επικαλύψεων ZAP2 και ZAP3 των Q-Panels.

Ημέρες	<i>I</i> _{corr} (nA)		M.O. <i>I</i> _{corr} (nA)	<i>I</i> _{corr} (nA)		M.O. <i>I</i> _{corr} (nA)
	ZAP2-14	ZAP2-26	ZAP2	ZAP3-1	ZAP3-23	ZAP3
1	670,9	454,6	562,750		60,7	60,700
3				592,8	551,5	572,150
9	281,7	878,3	580,000	154,5	959,2	556,850
15	108,3	480	294,150	444,2	605,1	524,650
22	124,4	68,06	96,230	395,4	39,11	217,255
28	396,9	545,6	471,250	584,6	247,5	416,050
36	5932	7136	6534,000	3531	1828	2679,500
42	1488	233,8	860,900	313	454	383,500
50	166,8	137,5	152,150	464,9	335,6	400,250
56	1576	546,2	1061,100	759,4	1398	1078,700
65	986,5	1149	1067,750	779,6	768,9	774,250
72	949,5	394,8	672,150	1111	2139	1625,000
78	2585	1681	2133,000	1673	2607	2140,000

Πίνακας 4.150: Μετρήσεις του *I*_{corr} των επικαλύψεων BZP1 και BZP3 των Q-Panels.

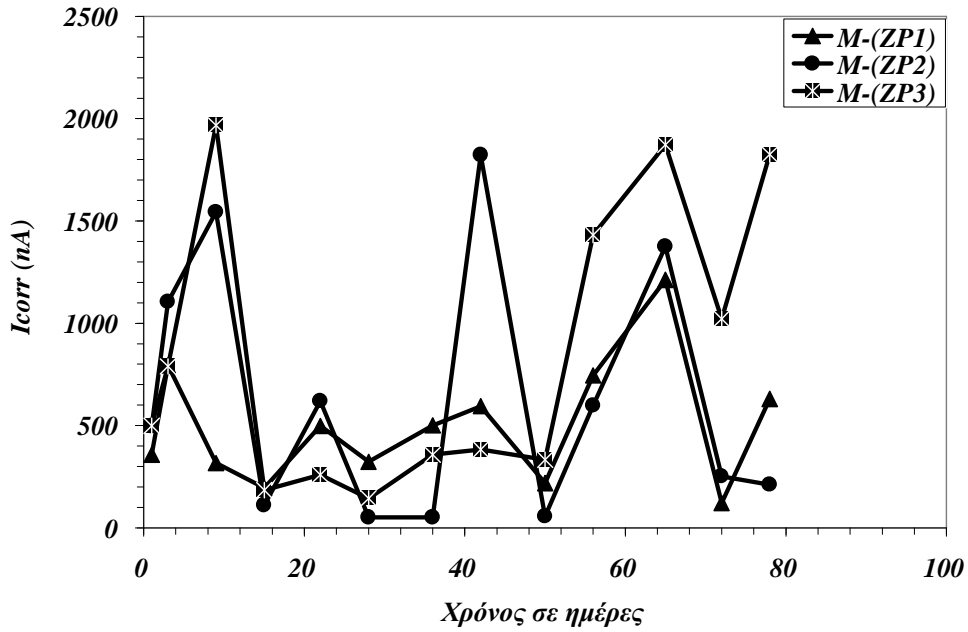
Ημέρες	<i>I</i> _{corr} (nA)		M.O. <i>I</i> _{corr} (nA)	<i>I</i> _{corr} (nA)		M.O. <i>I</i> _{corr} (nA)
	BZP1-28	BZP1-30	BZP1	BZP2-5	BZP2-6	BZP2
1	203	143,2	173,100	100,4	99,58	99,990
3	29,13	330,1	179,615	197,9	5822	3009,950
9	1095	1077	1086,000	1122	1345	1233,500
15	24,99	358	191,495	119,4	332,2	225,800
22	148,4	136,6	142,500	180,6	164,8	172,700
28	388,6	302,6	345,600	161,6	506,5	334,050
36	6567	3340	4953,500	2089	1450	1769,500
42	412,3	2239	1325,650	390,8	894,1	642,450
50	437,5	267,1	352,300	61,58	395,1	228,340
56	644,4	661,9	653,150	375,9	372	373,950
65	752,8	1578	1165,400	639,8	607	623,400
72	774	1072	923,000	953,1	1132	1042,550
78	1030	1541	1285,500	1059	1008	1033,500

Πίνακας 4.151: Μετρήσεις του I_{corr} των επικαλύψεων BZP3 και ZC1 των Q-Panels.

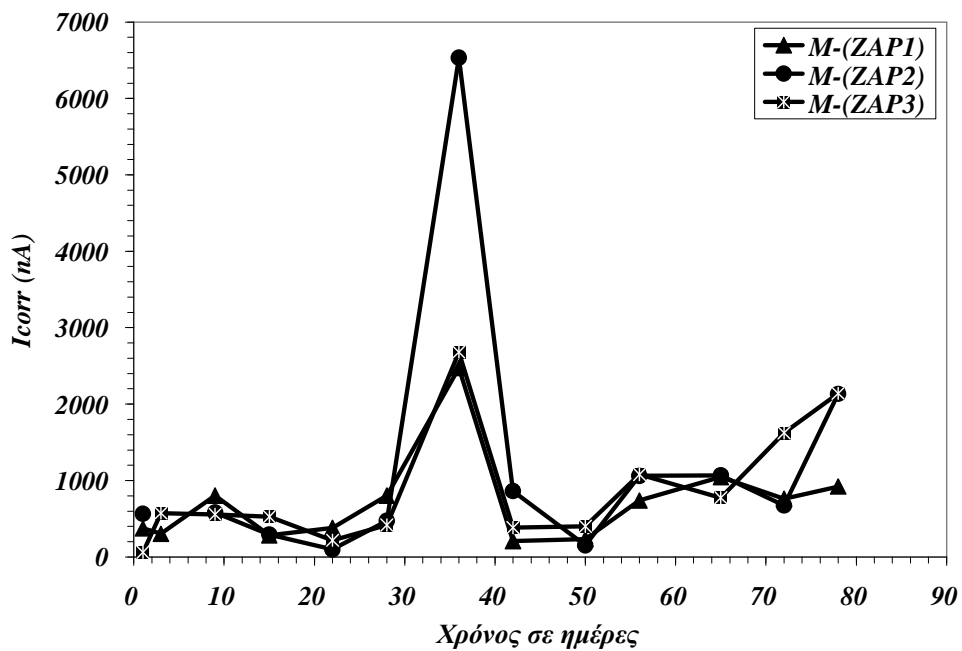
Ημέρες	Icorr (nA)		M.O. Icorr (nA)	Icorr (nA)		M.O. Icorr (nA)
	BZP3-16	BZP3-23	BZP3	ZC1-8	ZC1-38	ZC1
1	266,7	599,9	433,300	10,84	520,5	265,670
3	857,7	51,42	454,560	341	29,69	185,345
9	1620	387	1003,500	409,6	261	335,300
15	72,08	300,8	186,440	32,21	756	394,105
22	374,2	196,6	285,400	221	134,5	177,750
28	620,8	412,1	516,450	139,7	86,47	113,085
36	6444	8272	7358,000	3788	3932	3860,000
42	714,9	366,6	540,750	147,3	371,5	259,400
50	195	266,6	230,800	775,2	314,2	544,700
56	1379	763,2	1071,100	2447	1285	1866,000
65	1447	1414	1430,500	545	351,5	448,250
72	746,2	1518	1132,100	790,1	301,9	546,000
78	831,3	939,9	885,600	811,8	571,8	691,800

Πίνακας 4.152: Μετρήσεις του I_{corr} των επικαλύψεων ZC2 και ZC3 των Q-Panels.

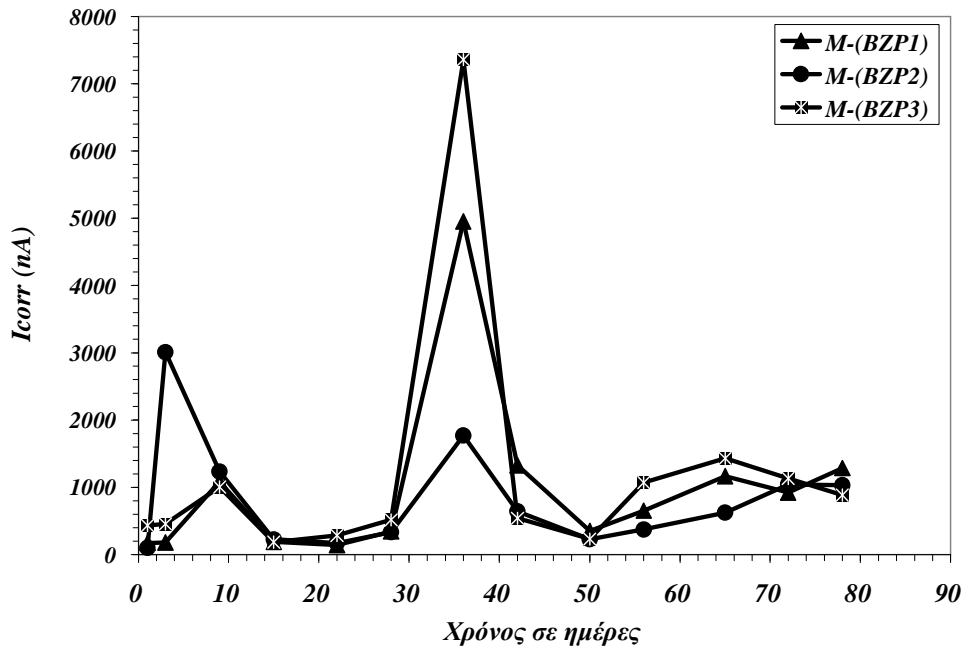
Ημέρες	Icorr (nA)		M.O. Icorr (nA)	Icorr (nA)		M.O. Icorr (nA)
	ZC2-12	ZC2-61	ZC2	ZC3-37	ZC3-39	ZC3
1	44,92	225,5	135,210	7178		7178,000
3	179,7	42,53	111,115			
9	240,2	617,6	428,900	226,8	478	352,400
15	169,4	61,06	115,230	138,3	53,52	95,910
22	142,5	155,8	149,150	158,4	84,07	121,235
28	166,1	213,6	189,850	156,6		156,600
36	2106	3514	2810,000	2593	2518	2555,500
42	181,5	338,6	260,050	137,2	138,6	137,900
50	216,3	334	275,150	124,6	190,2	157,400
56	2696	592,9	1644,450	847,8	669,9	758,850
65	715,3	813,6	764,450	966,1	906,5	936,300
72	1315	1107	1211,000	1055	1972	1513,500
78	935,1	980,5	957,800	1493	1630	1561,500



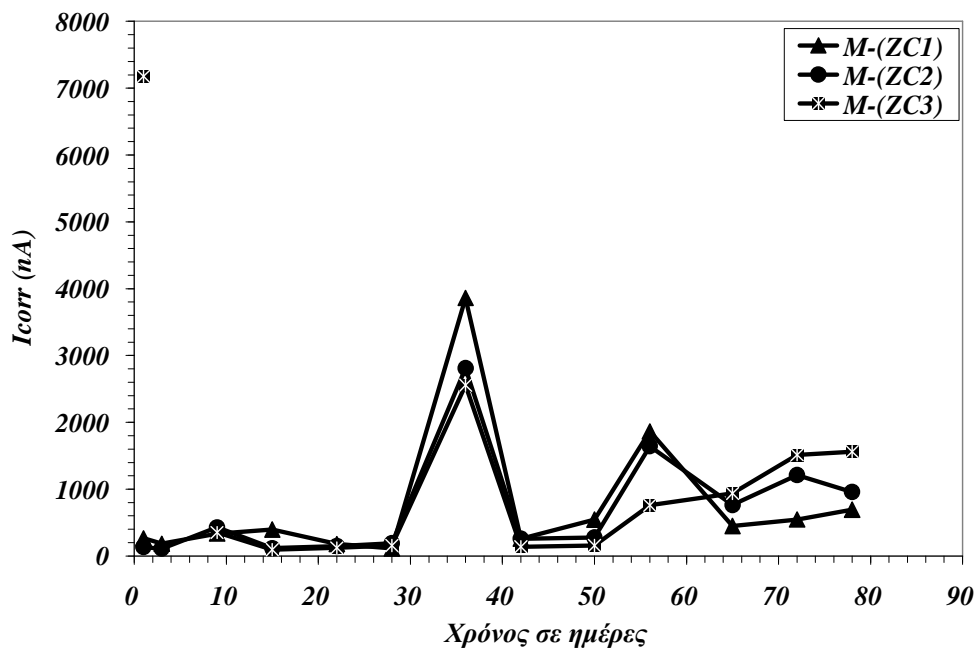
Διάγραμμα 4.88: Χρονική εξέλιξη του I_{corr} των δοκιμίων Q-Panels με επικαλύψεις ZP1, ZP2 και ZP3.



Διάγραμμα 4.89: Χρονική εξέλιξη του I_{corr} των δοκιμίων Q-Panels με επικαλύψεις ZAP1, ZAP2 και ZAP3.



Διάγραμμα 4.90: Χρονική εξέλιξη του I_{corr} των δοκιμίων Q-Panels με επικαλύψεις BZP1, BZP2 και BZP3.



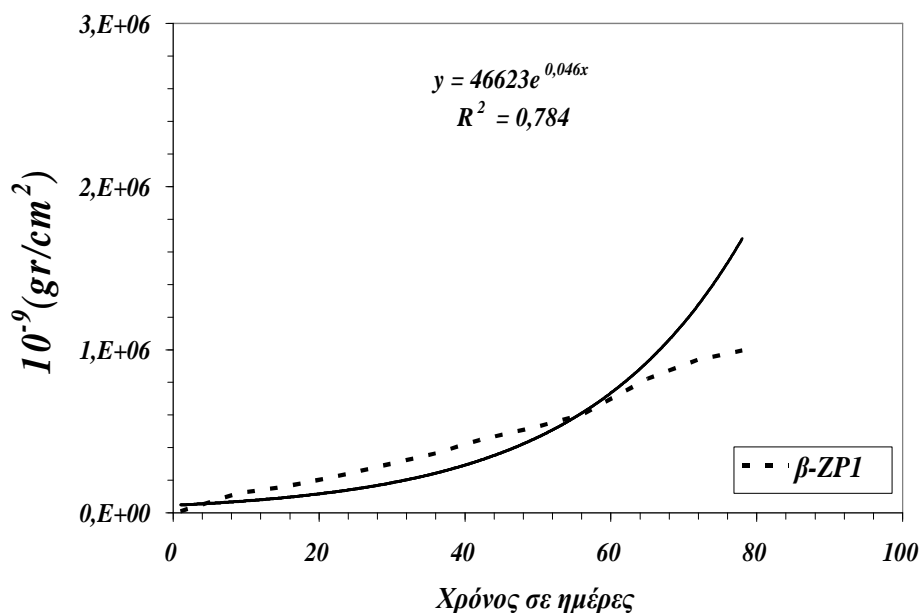
Διάγραμμα 4.91: Χρονική εξέλιξη του I_{corr} των δοκιμίων Q-Panels με επικαλύψεις ZC1, ZC2 και ZC3.

Από τους μέσους όρους του i_{corr} των πινάκων 4.147 έως 4.152 και βάσει του τύπου $\beta = \frac{i \cdot M \cdot t}{n_e \cdot F}$ όπου $M=56$, $n_e=2$ και $F=96490 \text{ Cb/mol}$,

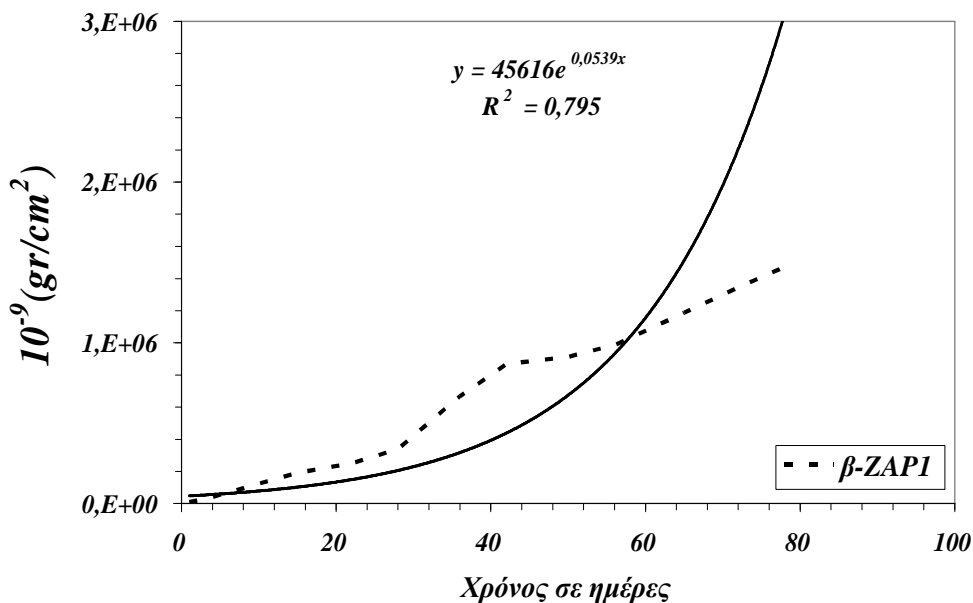
υπολογίζουμε τα β_n^* για κάθε μέτρηση και για κάθε είδος επικάλυψης, όπου $\beta_n^* = \beta_1 + (\beta_1 + \beta_2) + (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) + \dots + (\beta_1 + \dots + \beta_{n-1} + \beta_n)$.

Πίνακας 4.153: Ηλεκτροχημικές μετρήσεις απώλειας μάζας σε gr/cm^2 των δοκιμίων Q-Panels με επικαλύψεις ZP, ZAP, BZP και ZC με τη μικρότερη συγκέντρωση πιγμέντου.

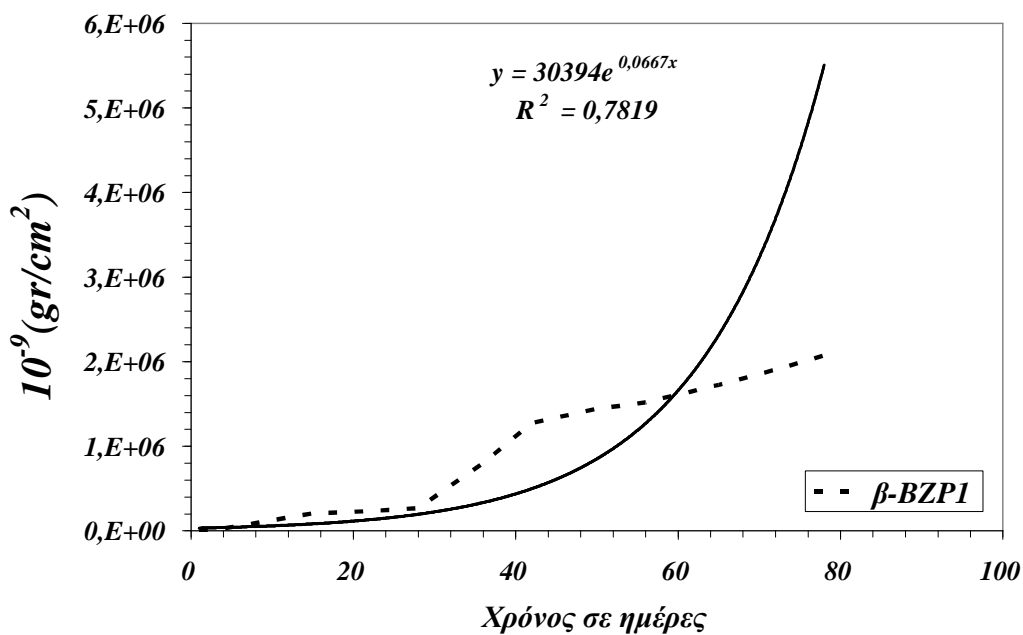
	β_n^*	β_n^*	β_n^*	β_n^*
Ημέρες	ZP1	ZAP1	BZP1	ZC1
1	8962,3212	9359,6717	4339,5183	6660,1955
3	37836,0372	26341,7036	13181,8823	17966,8844
9	121377,4058	109567,1973	108366,6223	57123,7046
15	159827,6440	191271,9794	204444,8367	111981,0074
22	220664,2565	249500,8698	233750,5617	162157,2835
28	282452,0032	338363,2248	270459,7280	184030,4865
36	365016,1654	666682,5079	801841,3941	582442,3917
42	447388,0450	868361,0584	1274085,5282	892255,4215
50	528979,0119	912698,8522	1442346,5285	972888,7361
56	601509,8868	985767,4664	1517964,7037	1154193,3608
65	822396,6345	1187030,4911	1723119,7574	1415269,5385
72	939387,0153	1345520,6810	1906362,2490	1502508,0213
78	995833,0932	1472024,7852	2072459,7575	1595600,8426



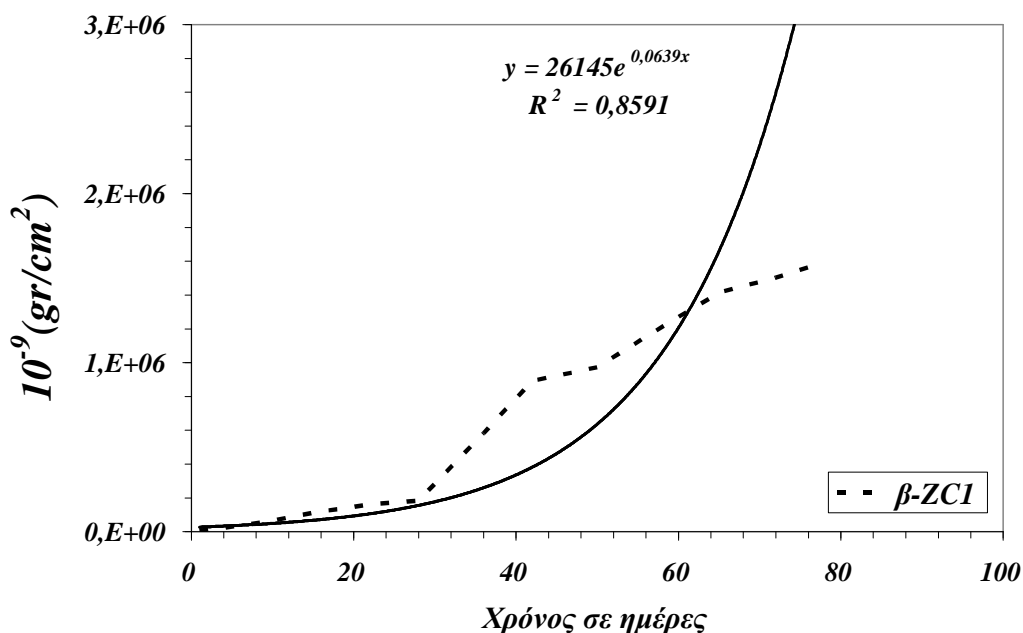
Διάγραμμα 4.92: Εκθετική μορφή της χρονικής εξέλιξης της απώλειας βάρους των δοκιμίων Q-Panels με επικάλυψη ZP1



Διάγραμμα 4.93: Εκθετική μορφή της χρονικής εξέλιξης της απώλειας βάρους των δοκιμίων Q-Panels με επικάλυψη ZAPI



Διάγραμμα 4.94: Εκθετική μορφή της χρονικής εξέλιξης της απώλειας βάρους των δοκιμίων Q-Panels με επικάλυψη BZPI



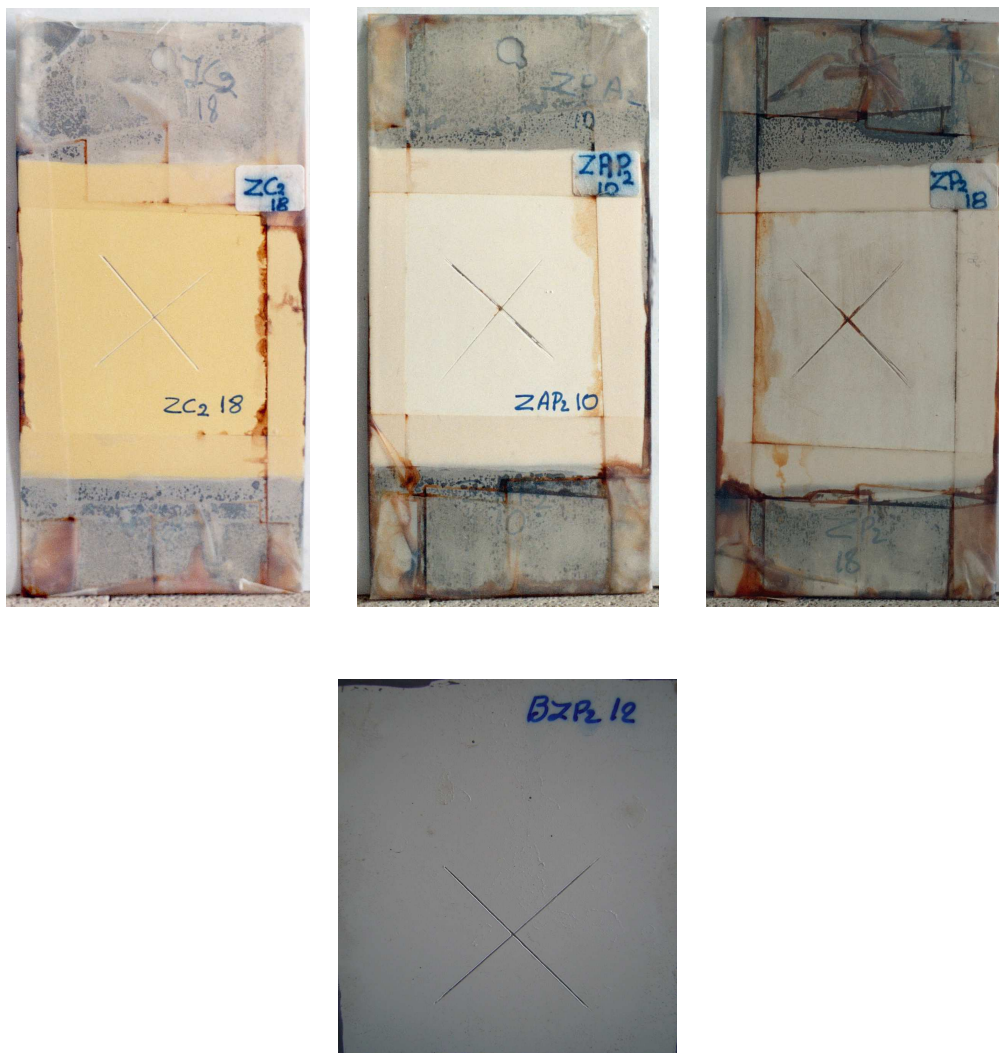
Διάγραμμα 4.95: Εκθετική μορφή της χρονικής εξέλιξης της απώλειας βάρους των δοκιμίων Q-Panels με επικάλυψη ZC1

4.2.6.1. Συμπεράσματα που προκύπτουν από την εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρουν τα συστήματα των επικαλύψεων των Q-Panels μέσω της μεθόδου Stern-Geary.

Από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις απώλειας μάζας που προήλθαν από τον νόμο του Faraday και τις πυκνότητες ρεύματος κατά Stern-Geary προκύπτει ότι τα χρωμικά έχουν σχετικά καλύτερη συμπεριφορά. Οι οργανικές επικαλύψεις με πιγμέντο ZP εμφανίζουν τα καλύτερα αποτελέσματα μετά τα χρωμικά και μάλιστα σε μικρή απόσταση από αυτά. Τα πιγμέντα ZAP και BZP εμφανίζουν μεγαλύτερες ηλεκτροχημικές απώλειες μάζας.

4.2.7. Εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρουν τα συστήματα των επικαλύψεων των Q-Panels στην αλατονέφωση

Δοκίμια Q-Panels με επικαλύψεις περιεκτικότητας πιγμέντου 10 % και για τα τέσσερα είδη πιγμένων ZC2, ZAP2, ZP2 και BZP2 εκτέθηκαν 110 ημέρες (2640 ώρες) στην αλατονέφωση.



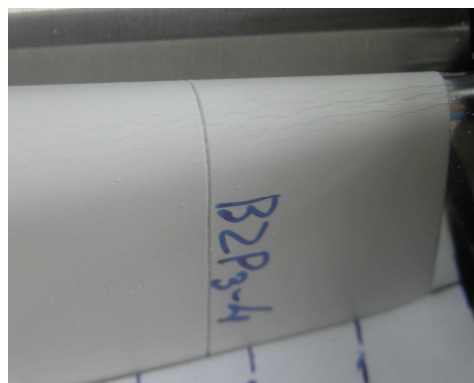
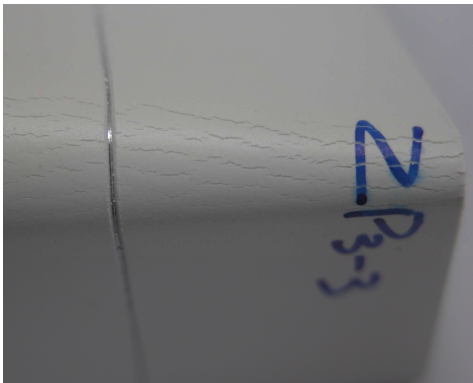
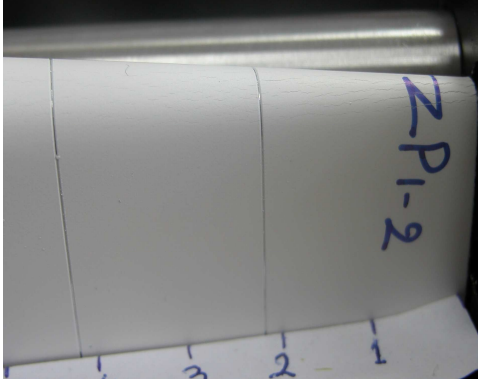
Φωτογραφία 4.4: Q-Panels με επικαλύψεις των τεσσάρων ειδών πιγμέντων περιεκτικότητας 10%, μετά από έκθεση 110 ημερών σε θάλαμο αλατονέφωσης.

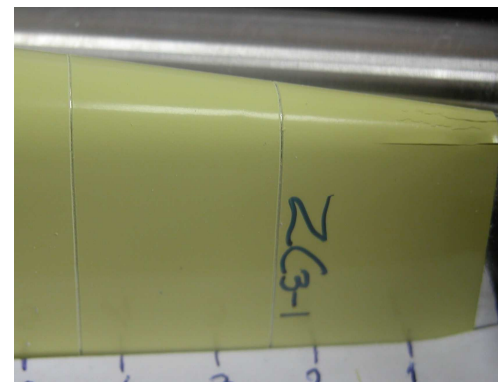
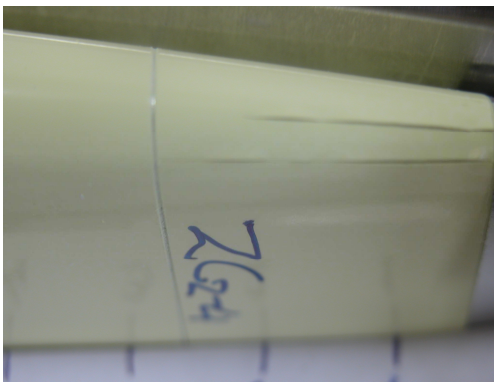
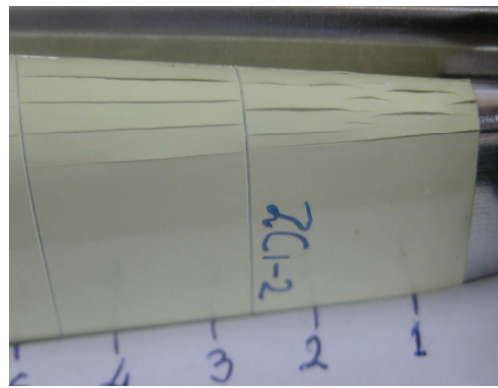
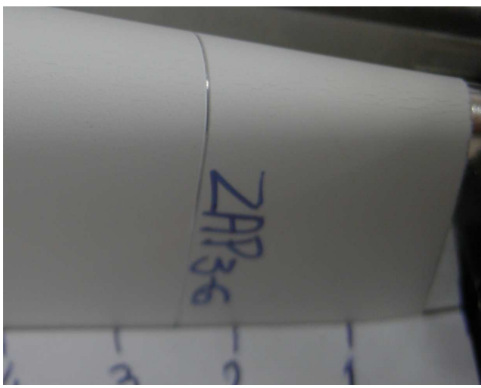
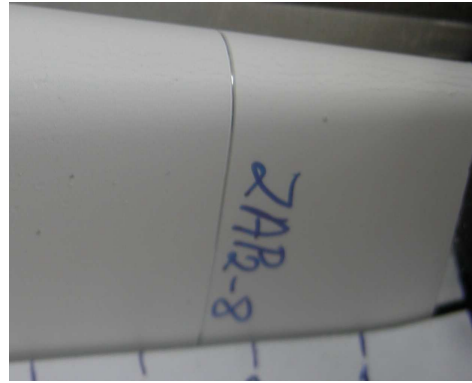
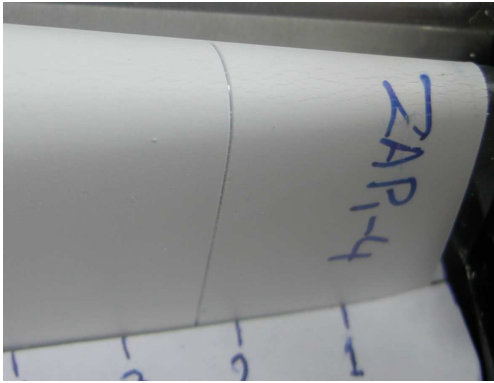
4.2.7.1 Συμπεράσματα που προκύπτουν από την εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρουν τα συστήματα των επικαλύψεων των Q-Panels στην αλατονέφωση.

Εξετάζοντας την διάβρωση που υπέστη η χάραξη τύπου X της επικάλυψης των Q-Panels με ενσωματωμένο πιγμέντο και από τα τέσσερα είδη πιγμέντων με συγκέντρωση 10% στον θάλαμο της αλατονέφωσης, καλύτερη αντοχή παρουσιάζει και πάλι το χρωμικό πιγμέντο. Το BZP2 εμφανίζει μετά τα χρωμικά την καλύτερη εικόνα. Το ZAP2 είναι λίγο χειρότερο του BZP2 και την χειρότερη εικόνα εμφανίζει το ZP2.

ZC2>BZP2>ZAP2>ZP2

4.2.8. Εκτίμηση των επικαλύψεων ως προς την αντοχή τους σε κάμψη.





Φωτογραφία 4.5: Δοκίμια που έχουν υποστεί κάμψη, με επικαλύψεις που περιέχουν τα τέσσερα είδη πιγμέντων, με τις τρεις περιεκτικότητες ανά είδος.

$ZP1 \approx ZP2 \approx ZAP1 \approx ZAP3 > ZP3 \approx ZAP2 \approx BZP2 > ZC3 > ZC2 > >BZP3 > BZP1 > ZC1$

4.2.8.1. Συμπεράσματα που προκύπτουν από την εκτίμηση των επικαλύψεων ως προς την αντοχή τους σε κάμψη.

Μελετώντας την αξιολόγηση των επικαλύψεων που προκύπτει από την αντοχή τους σε κάμψη, διαπιστώνεται ότι τα πιγμέντα ZP και ZAP εμφανίζουν γενικώς μία καλύτερη εικόνα απ' ότι τα BZP και ZC.

4.2.9. Μετρήσεις και εκτίμηση των επικαλύψεων ως προς την αντοχή τους σε προσπίπτον βάρος.

Πίνακας 4.154: Μετρήσεις αντοχής επικαλύψεων σε προσπίπτον βάρος.

Όνομα δοκιμίου	βαθμολογία	M.O.	Όνομα δοκιμίου	βαθμολογία	M.O.
ZC1-10	3.5	3.25	ZAP1-11	3.5	3.625
ZC1-11	3		ZAP1-62	3.5-4	
ZC2-5	3	3	ZAP2-4	3.5	3.75
ZC2-14	3		ZAP2-5	4	
ZC3-4	5	4.5	ZAP3-7	3	3
ZC3-8	4		ZAP3-24	3	
ZP1-24	4	3,5	BZP1-11	2.5	2.5
ZP1-30	3		BZP1-12	2.5	
ZP2-1	3.5	3.25	BZP2-37	3	2.5
ZP2-6	3		BZP2-38	2	
ZP3-3	4	4	BZP3-29	2	2.25
ZP3-10	4		BZP3-30	2.5	

Η ταξινόμηση της αντοχής των επικαλύψεων σε προσπίπτον βάρος οδηγεί στην ακόλουθη σειρά κατάταξης:

ZC3>ZP3>ZAP2>ZAP1>ZP1>ZC1≈ZP2>ZC2≈ZAP3>BZP1≈
BZP2>BZP3.

4.2.9.1. Συμπεράσματα που προκύπτουν από την εκτίμηση των επικαλύψεων ως προς την αντοχή τους σε προσπίπτον βάρος.

Από την αξιολόγηση των επικαλύψεων ως προς την αντοχή τους σε προσπίπτον βάρος προκύπτει ότι τα πιγμέντα BZP έχουν τη μικρότερη αντοχή. Τα υπόλοιπα πιγμέντα εμφανίζουν μείωση της αντοχής τους με τη μείωση της περιεκτικότητας σε πιγμένο. Μία εκτίμηση της διαφοράς ZC, ZAP και ZP θα ήταν ανασφαλής.

4.2.10. Γενικά συμπεράσματα για τα δοκίμια Q-Panels.

Η βασική διαφορά μεταξύ δοκιμίων Q-Panels και πλακιδίων κοινού χάλυβα είναι η φωσφάτωση που υπάρχει στην επιφάνεια των Q-Panels.

Εάν εξετάσουμε τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των χρωμικών και των φωσφορικών πιγμένων προκύπτει και πάλι ότι τα χρωμικά πιγμένα εμφανίζουν καλύτερες ιδιότητες. Τα φωσφορικά πιγμένα πλησιάζουν ως προς την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά τα χρωμικά και ιδίως το ΖΡ (ένυδρος φωσφορικός ψευδάργυρος, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$). Η διαφορά του ΖΡ με τα ΖΑΡ και ΒΖΡ που ακολουθούν, είναι σχετικά μικρή, όπως και μικρή είναι η διαφορά που παρατηρείται στην αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρει το κάθε είδος επικάλυψης, ανάλογα με την περιεκτικότητα του πιγμένου, με καλύτερη εκείνη που αφορά στην 140‰ (δείκτης 3), έναντι της περιεκτικότητας 67‰ (δείκτης 1).

Όπως προκύπτει από τις δοκιμές που έγιναν στα διαλύματα των πιγμένων, η προστατευτική ικανότητα του ΒΖΡ είναι μεγαλύτερη από αυτήν του ΖΡ και μόνον αν αφαιρεθεί η φωσφάτωση, η προστατευτική ικανότητα του ΖΡ είναι καλύτερη του ΒΖΡ. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι διαφορές είναι μικρές. Εάν όμως εξεταστούν οι μηχανικές ιδιότητες των χρωμικών, όπως αντοχή σε κάμψη, αντοχή σε χάραξη με μολύβι, τότε οι επικαλύψεις με τα φωσφορικά πιγμένα υπερτερούν αυτών με τα χρωμικά πιγμένα.

4.3. ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Είναι γνωστό από καιρού ότι πιγμένα τα οποία περιέχουν τη χρωμική ρίζα είναι ιδιαίτερα ενεργά και επιτυγχάνουν υψηλό βαθμό προστασίας. Η CrO_4^{2-} είναι μία ρίζα που δρά σαν ανοδικός παθητικοποιητής και λειτουργεί με μηχανισμό αρκετά ανεξάρτητο των περιβαλλοντικών παραμέτρων (O_2 , pH κλπ.) [Ruf G. 1972], [Κουλουμπή Ν. κ.ά. 1996], [Τσαούσογλου Π. 2001].

Μία δυνατή εναλλακτική λύση έναντι των χρωμικών πιγμένων είναι τα φωσφορικά που είναι και μη τοξικά. Καθώς όμως μέχρι στιγμής δεν μπορούν να αντικαταστήσουν από κάθε άποψη τα παραδοσιακά αντιδιαβρωτικά πιγμένα, γίνονται προσπάθειες να βελτιωθεί η ικανότητά τους, συνδυάζοντας διάφορα φωσφορικά ή προσθέτοντας άλλα συστατικά όπως οξείδιο του ψευδαργύρου ή βορικό ψευδάργυρο και η δραστηότητά τους για παράδειγμα με μείωση του μεγέθους των κόκκων τους. Μερικά από τα πιο σπουδαία μέλη αυτής της ομάδας είναι ο φωσφορικός ψευδάργυρος ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2-4 H_2O$), το φωσφορικό χρώμιο ($CrPO_4 \cdot 3H_2O$), το τρισφωσφορικό αργίλιο, τα φωσφορικά άλατα αργιλίου μαγνησίου, τα φωσφορικά άλατα βαρίου και τα φωσφορικά άλατα αργιλίου - ψευδαργύρου [Brock et al.], [Krieg S. 1996]. Ο φωσφορικός ψευδάργυρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί με όλα τα είδη των συνδετικών και όταν προστίθεται σε ρητίνες παρουσιάζει επιτάχυνση της

ξήρανσης και συνάφεια με το μεταλλικό υπόστρωμα [Hernandez L.S. et al. 1998].

Η προστατευτική δράση του φωσφορικού ψευδαργύρου προέρχεται τόσο από τη φωσφάτωση του μεταλλικού υποστρώματος, όσο και από τη δημιουργία σύνθετων μιγμάτων με τα συνδετικά συστατικά [Chromy L. et al. 1990]. Ορισμένοι ερευνητές ισχυρίζονται ότι η αντιδιαβρωτική δράση οφείλεται σε ένα προστατευτικό στρώμα σύμπλοκου $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Zn}$ που δημιουργείται από υδρόλυση, όταν η υγρασία διαπερνά το στρώμα της επικάλυψης [Ruf G. 1972]. Κατά άλλους [Koleske JV. 1995], ο φωσφορικός ψευδάργυρος αναστέλλει τη διάβρωση με τρεις τρόπους : μέσω χορήγησης φωσφορικών ιόντων, δημιουργώντας προστατευτικό ανοδικό στρώμα και δημιουργώντας αντιδιαβρωτικά έκδοχα με την παρουσία κάποιων ελαιορητινικών φορέων. Εντούτοις οι πιο πρόσφατες μελέτες υποστηρίζουν την παρουσία ενός οξυϋδρικού στρώματος στην επιφάνεια του χάλυβα. Ο προστατευτικός μηχανισμός θα μπορούσε επίσης να υποκαθιστά την πόλωση της καθοδικής περιοχής, που προκαλείται από προώθηση σπανίων ευδιάλυτων αλάτων στο μεταλλικό υπόστρωμα. Η χαμηλή διαλυτότητα και μία ακανόνιστη κρυσταλλικότητα του πιγμέντου του φωσφορικού ψευδαργύρου, δεν βοηθούν την ανάπτυξη ενός αποτελεσματικού αντιδιαβρωτικού υμένα. Για την αντιμετώπιση αυτής της δυσκολίας έχει προταθεί τόσο ο συνδυασμός φωσφορικού ψευδαργύρου με άλλα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα (συμπεριλαμβανομένων και των χρωμικών), όσο και η αντικατάστασή του με τροποποιημένο φωσφορικό ψευδάργυρο [Del Amo B. et al. 1998].

Στη βιβλιογραφία υπάρχει μεγάλος αριθμός εργασιών που αναφέρουν τη δυνατότητα χρησιμοποίησης των φωσφορικών ενώσεων του ψευδαργύρου σαν αντιδιαβρωτικά πιγμέντα. Μέσα στο πλαίσιο αυτό πρέπει να ενταχθούν και τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής.

Γενικά από τη μελέτη της αντικατάστασης των χρωμικών πιγμένων από τα φωσφορικά σε δοκίμια χάλυβα προέκυψε ότι είναι δυνατή η αντικατάσταση των χρωμικών, με μικρή απώλεια της προστατευτικής ικανότητας της οργανικής επικάλυψης. Επίσης προέκυψε ότι οι σκληρότερες επικαλύψεις δεν προσφέρουν πάντοτε την καλύτερη προστατευτική επίδραση και είναι εκείνες που πρώτες υφίστανται ρωγμές ή/και αποκολλήσεις, σε περίπτωση κάμψης της μεταλλικής επιφάνειας που επικαλύπτουν.

Με τη χρήση των Q-Panels εξετάστηκε και η επίδραση του υποστρώματος. Ο χάλυβας των Q-Panels είχε υποστεί φωσφάτωση που δείχνει να ευθύνεται για την ανάδειξη του ZP ως αποτελεσματικότερου αντιδιαβρωτικού πιγμέντου, συνήθως όμως μετά τα χρωμικά. Επίσης εξετάστηκε η μεταβολή της συγκέντρωσης των ενεργών πιγμένων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μεταβολή των ενεργών πιγμένων μεταβάλλει

και το ποσοστό του TiO_2 το οποίο παρέχει το φαινόμενο της παρεμπόδισης.

Και πάλι τα φωσφορικά πιγμέντα πλησιάζουν αλλά δεν φθάνουν την προστατευτική επίδραση των χρωμικών.

Η αύξηση των ενεργών πιγμένων άνω του 100‰ δεν δίνει σημαντικά καλύτερα προστατευτικά αποτελέσματα από τη διάβρωση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abdel-Gaber A.M., Abd-El Nabey B.A., Khamis E., Abdelattef O.A., Aglan H., Ludwick A., “Influence of natural inhibitor, pigment and extender on corrosion of polymer coated steel”, *Progress in Organic Coatings*, 69, 2010, 402-409.
- Alibakhshi E., Ghasemi E., Mahdavian M., “Optimization of potassium zinc phosphate anticorrosion pigment by Taguchi experimental design”, *Progress in Organic Coatings*, 76, 2013, 224-230.
- Almeida E., “New anti-corrosive painting technologies at the beginning of the 21st century”, *Journal of Coatings Technology* 72, 911, 2000, 73-84.
- Attwood S.C.J., “Corrosion and coatings”, *JOCCA*, 4, 1992, 128-137.
- Bastos A.C., Ferreira M.G., Simões A.M., “Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET”, *Corrosion Science* 48, 2006, 1500-1512.
- Bathencourt M., Botana F. G., Macros M., Osuna R. M., Sánchez-Amaya J.M., “Inhibitor properties of “green” pigments for paints”, *Progress in Organic Coatings* 46, 2003, 280-287.
- Bettan B., “Activated Zinc Phosphate Anti-Corrosive Pigment”, *Paint and Resin*, 56, 1, 1986, 16-19.
- Bittner A., “Advanced phosphate anticorrosive pigments for compliant primers”, *Journal of Coatings Technology*, 61, 777, 1989, 111-118.
- Brock / Croteclaes / Mischke, “European Coatings Handboock” Ulrich Zorll
- Chromy L., Kaminska E., “Non – toxic anticorrosive pigments”, *Progress in Organic Coatings*, 18, 4, 1990 319-324.
- De Lima-Neto Pedro, De Araújo Alexsander P., Araújo Walney S., Correia Adriana N., “Study of anticorrosive behavior of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments”, *Progress in Organic Coatings*, 62, 2008, 344-350.
- Degá C., Blustein G., Del Amo B., Romagnoli R., “Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service conditions”, *Progress in Organic Coatings*, 69, 2010, 1-6.
- Del Amo B., Romagnoli R., Vetere V. F., Hernadez L.S., “Study of the anticorrosive properties of zinc phosphate in vinyl paints”, *Progress in Organic Coatings*, 1998, 33, 1, 28-35.
- Forsén O., Turkia M., Aromaa J., “Comparative Study on the Corrosion Resistance of PVD and CVD Titanium Nitride Coatings”, *Progress in the understanding and Prevention of Corrosion*, Ed.J.M. Costa and A.D. Mercer, The Institute of Materials, 1991, Vol.1, 165-173.
- Grundmeier G., Rossenbeck B., Roschmann K.J., Ebbinghaus P., Stratmann M., “Corrosion protection of Zn-phosphate containing waterborn dispersion coatings. Part 2: Investigations of the corrosive de-

adhesion of model latex coatings on iron” *Corrosion Science* 48, 2006, 3716-3730.

- Hao Yongsheng, Liu Fuchun, Han En-Hou, Anjum Saima, Xu Guobao “The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating”, *Corrosion Science* 69, 2013, 77-86.
- Hernandez L.S., Del Amo B. and Romagnoli R., “Accelerated and EIS tests for anticorrosive paints pigmented with ecological pigments” *Anti – Corrosion Methods and Materials*, 1999, pp 198-204.
- Hernandez L.S., Garcia G., López C., delAmo B. Romagnoli R., “Evaluation using EIS, of anticorrosive paints pigmented with Zinc Phosphate”, *Surface Coatings International*, 81, 1, 1998, 19-25.
- Hernández M.A., Galliano F., Landolt D., “Mechanism of cathodic delamination control of Zinc- aluminum phosphate pigment in waterborn coatings”, *Corrosion Science* 46, 2004, 2281-2300.
- Jones D., “Principles and Prevention of Corrosion”, 2nd Ed., Prentice Hall, 1996.
- Jones D.A., “Principles and Prevention of Corrosion”, McMillan, New York, 1992.
- Kalendová A., “Alkalisising and neutralizing effects of anticorrosive pigments containing Zn, Mg, Ca and Sr cations”, *Progress in Organics Coatings*, 38, 3-4, 2000, 199-206.
- Kalendová A., “Comparision of the anticorrosion efficiencies of pigments based on condensed phosphates and polyphosphosilicates”, *Anti–Corrosion Methods and Materials*, Volume 50, Number 2, 2003, pp 82-90.
- Kalendová A., “Comparison of the efficiencies of anticorrosive pigments based on chemically modified phosphates” *Anti–Corrosion Methods and Materials*, Volume 49, Number 5, 2002, pp 364-372.
- Kalendová A., “Comparison of the efficiencies of anticorrosive pigments based on phosphates” *Pigments and Resin Technology*” 2002, pp381-388.
- Karakaş F., Çelik M.S., “Effect of quantity and size distribution of calcite filler on the quality of water borne paints”, *Progress in Organic Coatings*, 74, 2012, 555-563.
- Koleske J.V., “Paint and Coating Testing Manual. Philadelphia”: ASTM, 1995.
- Kouloumbi N., Batis G., Kotsakou K., “A study of the corrosion of carbon steel by alkaline chloride solutions containing, either of both, hydrogen peroxide and sodium thiosulfate”, *Surface Coatings International*, 79, 1, 1996, 21-26.
- Kouloumbi N., Tsangaris G.M., Skordos A., Karkanis P., Kyriopoulou I. “Performance of Polymeric Particulate Composites as Corrosion Protective Coatings of steel surfaces”, *Material Science Forum*, 1995.

- Kowalczyk Krzysztof, Łuczka Kinga, Grzmil Barbara, Spychaj Tadeusz, "Anticorrosive 2K polyurethane paints based on nano- and microphosphates with high dispersing additive content", *Progress in Organic Coatings*, 76, 2013, 1088-1094.
- Kowalczyk Krzysztof, Łuczka Kinga, Grzmil Barbara, Spychaj Tadeusz, "Anticorrosive polyurethane paints with nano- and micro-sized phosphates", *Progress in Organic Coatings* 74, 2012, 151-157.
- Krieg S., "Lead and Chromate free anticorrosive pigments based on phosphates", *Paints and Varnishes*, 12, 1996, 18-23.
- Mahdavian M., Attar M.M., "Evaluation of zinc phosphate and zinc chromate effectiveness via AC and DC methods", *Progress in Organic Coatings* 53 2005, 191-194.
- Naderi R., Attar M.M., "Application of the electrochemical noise method to evaluate the effectiveness of modification of zinc phosphate anticorrosion pigment", *Corrosion Science*, 51, 2009, 1671-1674.
- Naderi R., Attar M.M., "Cathodic disbondment of epoxy coating with zinc aluminum polyphosphate as a modified zinc phosphate anticorrosion pigment", *Progress in Organic Coatings*, 69, 2010, 392-395.
- Naderi R., Attar M.M., "Electrochemical study of protective behavior of organic coating pigment with zinc aluminum polyphosphate as a modified zinc phosphate at different pigment volume concentrations", *Progress in Organic Coatings*, 66, 2009, 314-320.
- Naderi R., Attar M.M., "The role of zinc-aluminum phosphate anticorrosive pigment in Protective Performance and cathodic disbondment of epoxy coating", *Corrosion Science*, 52, 2010, 1291-1296.
- Nivin A.M., "Modified zinc-phosphate core-shell pigments in solvent-based paints" *Anti – Corrosion Methods and Materials*, 2008, 333-340.
- Nivin M. Ahmed, "Comparative study on the role of kaolin, calcined kaolin and chemically treated kaolin in alkyd-based paints for protection of steel", *Pigment & Resin Technology*, 42/1, 2013, 3-14.
- Ruf G., *Korrosionsschutz durch Lacke und Pigmente*, Verlag W.A. Colomb, Stuttgart 1972.
- Sakhri A., Perrin F.X., Aragon E., Lamoyric S., Benaboura A., "Chlorinate rubber paints for corrosion prevention of mild steel: A comparison between zinc phosphate and polyaniline pigments", *Corrosion Science*, 52, 2010, 901-909.
- Schmidova Eva, Svanda Pavel, Vesely David and Kalendova Andrea, "Testing of pigmented coatings on thermal sensitized stainless steel" *Anticorrosion Methods and Materials*, 60/2pp 84-94, 2013.
- Seth A., Van Ooij W.J., Puomi P., Yin Z., Ashirgade A., Bafna S., Shivane C., "Novel, one-step, chromate-free coatings containing

anticorrosion pigments for metals-An overview and mechanistic study” , Progress in Organic Coatings, 58, 2007, 136-145.

- Shao Yawei, Jia Cao, Meng Guozhe, Zhang Tao, Wang Fuhui, “The role of zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel” Corrosion Science, 2009, 371-379.

- Sharma Naveen, Signal Vivek, and D’ Melo Dawid, “Evaluation of water vapour permeability of solventless epoxy - nano talc / montmorillonite amino-silane coupled coatings”, Pigment and Resin Technology 42/2013, 45-52.

- Sinco J., “Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings”, Progress in Organics Coatings, 42, 3-4, 2001, 267-282.

- Surnam B.V.R., “Prevention and cost of atmospheric corrosion in Mauritius” Anticorrosion Methods and Materials 60/2 pp, 73-83, 2013.

- Wang Z.Y., Liu F.C., Han E.H. and Ke W., “Ageing resistance and corrosion resistance of silicone- epoxy and polyurethane top-coats used in sea splash zone”, Materials and Corrosion 2013, 64, No 5.

- Zhu Yanfang, Xiong Jinping, Tang Yuming, Zuo Yu, “EIS study on failure process of two polyurethane composite coatings”, Progress in Organic Coatings, 69, 2010, 7-11.

- Zubielewicz Małgorzata, Gnot Witold, “Mechanisms of non- toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings”, Progress in Organic Coatings, 49, 2004, 358-371.

- Zubielewicz Małgorzata, Kamińska-Tarnawska Elżbieta, Koziowska Antonina, “Protective properties of organic phosphate-pigmented coatings on phosphate steel substracts”, Progress in Organic Coatings, 53, 2005, 276-285.

- Βλάχου Νικολέττα, Κονιδάρη Αγγελική, Τρομπέτα Αικατερίνη-Φλώρα, Τσουλούφα Φωτεινή, Φεσσά Νικολέτα-Χαρίκλεια, «Οργανικές επικαλύψεις Σκυροδέματος» Ε.Μ.Π. Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα 2013.

- Καμπάνη Σταμάτη, «Χημεία Χρωμάτων», σελ. 141-144, Ε.Ε.Χ. Αθήνα 2007.

- Κουλουμπή Ν., «Διάβρωση και Προστασία», Ε.Μ.Π. Αθήνα, 1999.

- Κουλουμπή Ν., «Ηλεκτροχημεία», Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα, 2002.

- Κουλουμπή Ν., «Φθορά και προστασία των υλικών», Σχ. Χημ. Μηχανικών Ε.Μ.Π. Αθήνα, 2006.

- Κουλουμπή Ν., Πανταζοπούλου Π., Πεφάνη Ε., Marcheva J., «Επιταχυνόμενες δοκιμές και η αξιοπιστία τους κατά την εκτίμηση της προστατευτικής δράσης τοξικών και μη αντιδιαβρωτικών πιγμέντων», 8^ο Συμπόσιο Χρωμάτων, Αθήνα 2002.

- Κουλουμπή Ν., Χρυσουλάκης Γ., “Θεωρητική Ηλεκτροχημεία”, 2η Έκδοση Αθήνα 1992.

- Μπουγιούκ-Ιωαννίδης Μάριος, «Επίδραση τροποποιημένων πιγμένων φωσφορικού ψευδαργύρου στην προσφερόμενη από ακρυλικά αντιδιαβρωτική συμπεριφορά» Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2004.
- Ραγκούσης Αναστάσιος, «Μηχανισμός Διάβρωσης Σιδήρου σε διάλυμα NaCl και Προστασία με Χρώματα και Πολυμερή», Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., 1989.
- Σκουλικίδης Θ., «Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία Α: Διάβρωση και Προστασία», Β' Έκδοση, 1976.
- Σκουλικίδης Θ., Βασιλείου Π., «Διάβρωση και προστασία υλικών», Συμείων, Αθήνα, 2007.
- Σκουλικίδης Θ.Ν., «Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία Διάβρωση και Προστασία» Συμμετρία, Αθήνα, 1991.
- Σταυριανίδη Φ.Λ., “Μελέτη της επίδρασης χλωριοκαουτσούκ στην αντιδιαβρωτική δράση οργανικών επιστρωμάτων με παραδοσιακά πιγμένα”, Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα 2004.
- Τσαούσογλου Π., “Αντιδιαβρωτικά χρώματα για μεταλλικές επιφάνειες. Ομιλίες περί χρωμάτων”, εκδ. Ένωση Ελλήνων Χημικών, Αθήνα, 2001, 277-315.
- Τσαούσογλου Π., «Βαφές, Προστασία, Αντιδιαβρωτική» ΔΕΗ Διεύθυνση Εκπαίδευσης. Αθήνα 1998.
- Υφαντής Δ.Κ., «Υλικά – Διάβρωση και Προστασία» Συμμετρία Αθήνα 2006.