



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

Διπλωματική εργασία

<<Διάβρωση και προστασία κράματος αργύρου-χαλκού>>

του
Μανουσάκη Εμμανουήλ

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια
Βασιλείου Παναγιώτα
Καθηγήτρια Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ασχοληθήκαμε με την μελέτη της διάβρωσης κράματος αργύρου-χαλκού sterling (Ag 92.5%-Cu 7.5%) και με ορισμένες μεθόδους καθαρισμού και συντήρησης.

Η εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας, έγινε στον τομέα Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά, την κυρία Βασιλείου Παναγιώτα, καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας και την συνεχή παρακολούθηση κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Dr. Jelica Novakovic για την βοήθεια που μου παρείχε και τις συμβουλές της κατά την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα, Δελαγραμμάτικα Μιχάλη για την βοήθειά του κατά την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, παρουσιάζει μελέτη διάβρωσης κράματος αργύρου-χαλκού (ασήμι sterling 92.5%) και τρόπους καθαρισμού και συντήρησής του. Συγκεκριμένα, δημιουργήθηκε τεχνητή πατίνα στην επιφάνεια πάνω από 20 δειγμάτων, με διαφορετικούς διαβρωτικούς παράγοντες, και αναλύθηκαν τα προϊόντα της διάβρωσης. Στην συνέχεια, τα μισά δείγματα καθαρίστηκαν με alkaline dithionite και μελετήθηκε η αποτελεσματικότητά του ως προς την απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης από την επιφάνειά τους. Τέλος, σε όλα τα δείγματα έγινε εφαρμογή του αντιδιαβρωτικού επικαλυπτικού Paraloid-B72, με ή χωρίς γ-αλούμινα (Al_2O_3) ως πιγμέντο. Προκειμένου να γίνει μακροχρόνια πρόβλεψη του φαινομένου της διάβρωσης, έγινε χρήση της μεθόδου ηλεκτροχημικής γραμμικής πόλωσης Tafel, και εκτιμήθηκε η ταχύτητα διάβρωσης σε χιλιοστά ανά έτος.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, δείχνουν πως το κράμα αργύρου sterling διαβρώνεται από συγκεκριμένους παράγοντες και σχηματίζεται πατίνα στην επιφάνειά του. Το alkaline dithionite απομακρύνει σε ικανοποιητικό βαθμό τα προϊόντα διάβρωσης. Το αντιδιαβρωτικό επικαλυπτικό Paraloid-B72 επιβραδύνει την διαδικασία της διάβρωσης, αλλά με το πιγμέντο Al_2O_3 2%, η επιβράδυνση είναι πολύ μεγαλύτερη.

Συμπερασματικά, για την βέλτιστη προστασία και συντήρηση κράματος αργύρου sterling, απαιτείται καθαρισμός με alkaline dithionite και έπειτα εφαρμογή του αντιδιαβρωτικού επικαλυπτικού Paraloid-B72, με γ-αλούμινα 2% ως πιγμέντο.

ABSTRACT

This diploma thesis presents a study of corrosion of silver-copper alloy (sterling silver 92.5%), cleaning and conservation methods. Specifically, artificial patinas produced on the surface of more than 20 specimens, by different corrosion agents, and the corrosion products were analyzed. Half of the specimens were cleaned with alkaline dithionite. Finally, protective coating Paraloid-B72 used, with or without γ -alumina (Al_2O_3) pigment. Calculation of corrosion rates, was made using the electrochemical linear polarization method Tafel.

The experimental results show that when the silver alloy is corroded by specific agents a patina is formed on its surface. The Alkaline dithionite treatment, removes the corrosion products. The coating of Paraloid-B72 slows the corrosion process, but with the pigment Al_2O_3 2%, the rate decreasing is much greater.

In conclusion, for optimum protection and conservation, alkaline dithionite cleaning is required, then application of the protective coating of Paraloid-B72, with γ -alumina 2% pigment gives much better results.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Διάβρωση και προστασία.....	7
1.1. Εισαγωγή.....	7
1.2. Θερμοδυναμική της διάβρωσης.....	9
1.2.1. Γενικά.....	9
1.2.2. Ενέργεια ενεργοποίησης της διάβρωσης.....	11
1.2.3. Αποκατάσταση κατά Wagner γαλβανικού στοιχείου.....	11
1.3. Κινητική της διάβρωσης.....	12
1.3.1. Μηχανισμός κατά Wagner.....	12
1.3.2. Μηχανισμός χημικής διάλυσης.....	15
1.3.3. Μηχανισμός διάχυσης ιόντων στην εγκοπή και κατά μήκος του ενεργού δρόμου.....	16
1.3.4. Μηχανισμός εξάχνωσης.....	17
1.4. Είδη διάβρωσης.....	18
1.4.1. Με κριτήριο την μορφή και τα αποτελέσματα.....	18
1.4.2. Με κριτήριο τις ηλεκτροχημικές δράσεις μεταξύ υλικού και περιβάλλοντος.....	19
1.4.3. Με κριτήριο τις περιβαλλοντικές συνθήκες.....	19
1.4.4. Με κριτήριο την μετανάστευση των ιόντων.....	20
1.4.5. Με κριτήριο το υλικό.....	21
1.5. Παραγοντες που επηρεάζουν το φαινομενο της διαβρωσης.....	21
1.6. Συντήρηση και προστασία.....	22
1.6.1. Εισαγωγή.....	22
1.6.2. Απαιτήσεις των διαδικασιών συντήρησης και αποκατάστασης.....	24
1.6.3. Μετρα προστασίας κατα το στάδιο σχεδιασμού και μέθοδοι προστασίας.....	24
1.6.4. Παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης.....	25
1.6.5. Παράγοντες που επιδρούν στο περιβάλλον της διάβρωσης.....	26
1.6.6. Μέθοδοι προστασίας από την διάβρωση.....	26
1.7. Προστασία με Αντιδιαβρωτικά επικαλυπτικά.....	29
1.7.1. Αντιδιαβρωτικά επικαλυπτικά.....	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΡΓΥΡΟΣ ΚΑΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ.....	31
2.1. Γενικά για τον άργυρο.....	31
2.2. Μηχανισμοί ατμοσφαιρικής διάβρωσης αργύρου.....	32
2.2.1. Περιβαλλοντικές επιδράσεις σε αργυρές επιφάνειες.....	32
2.2.2. Απόθεση αερίων και σωματιδίων σε αργυρές επιφάνειες.....	34
2.3. Χημικοί Μηχανισμοί διάβρωσης αργύρου.....	36
2.3.1. Οξειδία και ανθρακικά.....	37
2.3.2. Θεϊκά και σουλφίδια.....	37
2.3.3. Χλωριούχα.....	38
2.3.4. Αζωτούχα.....	38
2.3.5. Οργανικές ενώσεις.....	38
2.3.6. Ελεύθερες ρίζες και Υπεροξειδία.....	39
2.3.7. Φωτοδιάβρωση.....	40
2.3.8. Πολυσύνθετη ισορροπία.....	40
2.4. Φυσικά χαρακτηριστικά της διάβρωσης του αργύρου.....	41
2.4.1. Ρυθμός σχηματισμού στρώματος διάβρωσης.....	41
2.4.2. Μορφολογία ατμοσφαιρικής διάβρωσης αργύρου.....	41
2.4.3. Αντίσταση επαφής διαβρωμένου αργύρου.....	41
2.5. Συμπεράσματα.....	42
2.6. Προϊόντα διάβρωσης κραμάτων αργύρου-χαλκού.....	44
2.6.1. Προϊόντα διάβρωσης αργύρου.....	44

2.6.2. Προϊόντα διάβρωσης χαλκού.....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	49
Εισαγωγή.....	49
3.1. Μελέτη των δοκιμών αργύρου-χαλκού.....	49
3.1.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	49
3.1.2. Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ.....	50
3.1.3. Οπτική μικροσκοπία.....	51
3.2 Μέθοδος Tafel.....	51
3.3. Υλικά.....	53
3.4. Πρώτη σειρά δειγμάτων.....	54
3.5. Δεύτερη σειρά δειγμάτων.....	61
3.6. Τρίτη σειρά δειγμάτων.....	66
3.7. Τέταρτη σειρά δειγμάτων.....	72
3.8. Πέμπτη σειρά δειγμάτων.....	78
3.9. Γενικά συμπεράσματα.....	89
Βιβλιογραφία.....	91

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

1.1 Εισαγωγή

Κάθε υλικό το οποίο αλληλεπιδρά με το περιβάλλον και αλλάζει σύσταση, ή μειώνεται η ποσότητά του, παθαίνει διάβρωση. Ειδικότερα για τα μέταλλα, σύμφωνα με ISO 8044 του 1986, ο ορισμός είναι ο εξής: <<Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος που αυτά αποτελούν τμήμα του>>. Ένας πληρέστερος και γενικότερος ορισμός είναι από τον Θ. Σκουληκίδη: <<Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη και κατά επέκταση εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής, και κατά επέκταση χημικής, κατά επέκταση μηχανικής, κατά επέκταση βιολογικής φύσης αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων που οδηγεί σε απώλεια υλικού>>. Ακολουθεί περιγραφή των εννοιών που αναφέρονται στον ορισμό της διάβρωσης.

α. Αυθόρμητη αλλοίωση : Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι αυθόρμητο και εκδηλώνεται από την υψηλότερη ενεργειακή στάθμη στην χαμηλότερη, αφού αυτό επιβάλλεται από το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα. Η αυθόρμητη αλλοίωση περιέχει την έννοια πραγματοποίησης της διάβρωσης σε φυσικό διαβρωτικό περιβάλλον.

β. Εκβιασμένη αλλοίωση : Στην περίπτωση αυτή, η διάβρωση είναι θερμοδυναμικά αυθόρμητη, μα πραγματοποιείται με επιτάχυνση, επειδή υπάρχει έντονο τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον. Ως έντονο τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον μπορεί να θεωρηθεί οι χημικές ουσίες, η υψηλή θερμοκρασία, η ραδιενέργεια, η ανοδική ηλεκτρική φόρτιση κ.λ.π. Επομένως, η διαφορά από την πρώτη περίπτωση (αυθόρμητη διάβρωση) έγκειται στην ταχύτητα της διάβρωσης και στην πιθανή αλλαγή του είδους της (όταν αυτή εκβιαστεί).

γ. Διάκριση μεταξύ ηλεκτροχημικής και χημικής φύσης αλλοίωσης : Είναι γνωστό πως κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις παίρνει μέρος ηλεκτρικό ρεύμα κάτι που δεν φαίνεται να συμβαίνει στις χημικές αλλοιώσεις. Ωστόσο, σε όλες τις χημικές δράσεις υπάρχει οξειδοαναγωγικό στάδιο κατά το οποίο γίνεται ανταλλαγή ηλεκτρονίων. Συνεπώς, σε μία χημική αντίδραση υπεισέρχεται αυθόρμητα ηλεκτρικό ρεύμα με την μορφή μεταφοράς ηλεκτρονίων. Επομένως, η διάκριση μεταξύ ηλεκτροχημικών και χημικών αλλοιώσεων δεν είναι εύκολη. Πρέπει να σημειωθεί πως το φαινόμενο της διάβρωσης είναι κυρίως ηλεκτροχημικό. Αυτό έχει ως συνέπεια την δυνατότητα εμφάνισης του φαινομένου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έχει μεγαλύτερη ενεργειακή και χημική απόδοση, δηλαδή το φαινόμενο είναι εντονότερο από ότι θα ήταν χημικό.

δ. Μηχανική αλλοίωση : Μηχανική αλλοίωση, είναι κάθε επιφανειακή μηχανική κάκωση, λόγω τριβών, κρούσεων, επίδρασης ροής των ρευστών ή και εξάχνωσης (λόγω της δημιουργίας υποπίεσης). Στις μηχανικές αλλοιώσεις ανήκει και η ψηγματοβολή που γίνεται για τον καθαρισμό μεταλλικών επιφανειών από τα

οξειδία,ή που γίνεται από τα αιωρούμενα στον αέρα σωματίδια που χτυπάνε πάνω στα μέταλλα και στα άλλα υλικά και τα αποξύνουν μηχανικά.

ε. Βιολογική αλλοίωση : Προκαλείται από μικροοργανισμούς (φυσικούς ή ζωϊκούς) οι οποίοι προκαλούν με τις εκκρίσεις τους διάβρωση των μετάλλων στις ακίνητες (προβλήτες) και στις κινητές (πλοία) κατασκευές. Το πρόβλημα είναι πολύ έντονο στα ύφαλα των πλοίων κατά την παραμονή τους στα λιμάνια. Επίσης,βιολογική διάβρωση προκαλείται από τα θειοβακτηρίδια που ζούν μέσα στο χώμα.

στ. Αλλοίωση της επιφάνειας : Με τον όρο αυτό,εννοείται η αλλοίωση της πραγματικής επιφάνειας. Ως πραγματική επιφάνεια δεν εννοείται μόνο η γεωμετρική, αλλά η πραγματική επιφάνεια, δηλαδή η γεωμετρική που σ'αυτήν ανήκουν και οι επιφανειακές ανωμαλίες και οι πόροι και τα ενεργά κέντρα καθώς επίσης και οι ενεργοί δρόμοι από αταξίες δομής.Τονίζεται πως μόνο μια τέτοια επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων της διάβρωσης.Επίσης μόνο δια μέσου της διεπιφάνειας “πραγματική επιφάνεια σώματος-διαβρωτικό περιβάλλον” πραγματοποιείται μεταφορά μάζας και ενέργειας και μάλιστα από την διεπιφάνεια αυτή προς το διαβρωτικό περιβάλλον.

ζ.Απώλεια υλικού : Ως απώλεια υλικού εννοείται η απώλεια ως προς την αρχική μορφή (μέταλλο-οξείδιο) του υλικού και όχι απαραίτητα η απώλεια μάζας του υλικού.

Πρέπει εδώ να τονισθεί,πως δεν υπάρχει μέταλλο ή κράμα, που να μην διαβρώνεται. Αυτό οφείλεται στην φυσική προδιάθεση που έχουν τα μέταλλα να ενώνονται με διάφορα άλλα στοιχεία και να σχηματίζουν μαζί τους, ενώσεις, που όπως αποδεικνύεται είναι πιο σταθερές.Ακριβώς για αυτό, ελάχιστα μέταλλα βρίσκονται στη φύση αυτούσια σε καθαρή μεταλλική μορφή,δηλαδή χωρίς να έχουν άλλες προσμίξεις.Τα μέταλλα που βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μεταλλική μορφή,ονομάζονται ευγενή (χρυσός, λευκόχρυσος, άργυρος και χαλκός) και δεν απαιτούν ιδιαίτερη προστασία, παραμένουν δε σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητες τους στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα.Αντίθετα, όλα σχεδόν τα υπόλοιπα μέταλλα βρίσκονται στην φύση υπό την μορφή ενώσεων, κυρίως οξειδία, και αποτελούν τα ορυκτά. Τα πιο συνήθη ορυκτά, εκτός από τα οξειδία, είναι τα θειούχα, τα θειϊκά, τα ανθρακικά και τα χλωριούχα άλατα.Τα μέταλλα λαμβάνονται σε μεταλλική μορφή μετά την αναγωγή (αφαίρεση του οξυγόνου) των ενώσεων αυτών.

Όμως τα μέταλλα, αναγόμενα στην μεταλλική τους μορφή, είναι συνήθως ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, οπότε έχουν την τάση να επανέλθουν στη φυσική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή, η οποία βρίσκεται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη απ'ότι τα καθαρά μέταλλα. Τονίζεται πως κάθε υλικό, που έχει παρασκευαστεί με μία σειρά διεργασιών, άρα είναι ενεργειακά αναβαθμισμένο υλικό σε σχέση με τις πρώτες ύλες του, αν αφηθεί ελεύθερο στο περιβάλλον, έχει την προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο. Στην περίπτωση των μετάλλων και των κραμάτων υπάρχει η τάση να ενωθούν με το οξυγόνο και να μετατραπούν σε οξειδία ή ενδεχομένως και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας.Αφού η διάβρωση είναι φαινόμενο το οποίο τείνει να επαναφέρει τα μέταλλα ή τα κράματα στην αρχική μορφή των φυσικών ενώσεων τους, από τις οποίες ο άνθρωπος δαπάνησε ενέργεια για να τα αποκτήσει, στόχος του πρέπει να είναι ο κατά το δυνατόν περισσότερο περιορισμός του φαινομένου, παρά η εξάλειψη του μιάς και αυτό είναι αδύνατο.Έτσι,οι προσπάθειες μας θα πρέπει να εστιαστούν στον περιορισμό και επιβράδυνση του φαινομένου.Η πρόληψη και ο

περιορισμός της διάβρωσης είναι απαραίτητα και αποτελούν τόσο τεχνικό όσο και οικονομικό πρόβλημα. Η αντιμετώπιση ενός συγκεκριμένου προβλήματος διάβρωσης εξαρτάται από τις ιδιότητες του μετάλλου όσο και από τις ιδιότητες του διαβρωτικού περιβάλλοντος μέσα στο οποίο πρόκειται να λειτουργήσει.

Το πρόβλημα της διάβρωσης οξύνθηκε τα τελευταία χρόνια. Σε αυτό συνετέλεσε η αύξηση της χρήσης κραμάτων και η σημαντική αύξηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος (αύξηση του SO₂ και των NO_x στην ατμόσφαιρα). Οι κυριότερες αιτίες όξυνσης του φαινομένου είναι: η αυξανόμενη χρήση των μετάλλων και των κραμάτων, η ανάπτυξη της βιομηχανίας και ο αυξανόμενος ρυθμός ρύπανσης τόσο της ατμόσφαιρας, όσο και του εδάφους αλλά και του νερού των ποταμών, των λιμνών και των θαλασσών. Επίσης, το νερό της βροχής, των ποταμών, των φυσικών πηγών που διοχετεύεται σε εργοστάσια και σπίτια είναι περισσότερο αγωγίμο και όξινο εξαιτίας της παρουσίας θεικού και νιτρικού οξέος από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους (όξινη βροχή). Τέλος η κακή ποιότητα κραμάτων καθώς και κατασκευές με αστοχία υλικού, είναι παράγοντες που αυξάνουν σημαντικά τις οικονομικές επιπτώσεις και τις ζημιές λόγω της διάβρωσης.

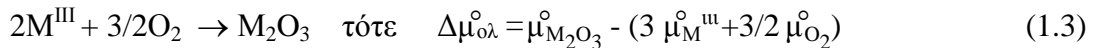
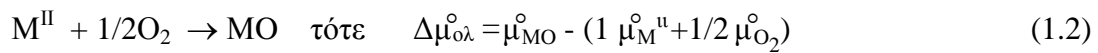
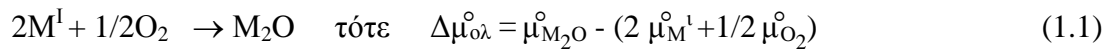
1.2 Θερμοδυναμική της διάβρωσης

1.2.1 Γενικά

Με εξαίρεση τον χρυσό, τον υδράργυρο και κάποιες φορές τον χαλκό, που προέρχονται από αναγωγικές δράσεις, όλα τα μέταλλα βρίσκονται στην φύση με την μορφή ενώσεων. Για να μετατραπούν τα μεταλλεύματα αυτά σε στοιχειακά μέταλλα απαιτείται προσφορά ενέργειας. Επομένως τα καθαρά μέταλλα, όπως και τα κράματα αυτών, είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα, οπότε σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο έχουν τάση για ενεργειακή υποβάθμιση, δηλαδή επιστροφή στην αρχική κατάσταση.

Αυτό αποδεικνύεται από την μεταβολή του ολικού πρότυπου χημικού δυναμικού ($\Delta\mu^\circ_{ολ}$) κατά την οξειδωσή τους, που είναι για όλα τα μέταλλα και τα κράματα αρνητική. Η αρνητική μεταβολή, σημαίνει επίσης πως είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή η έναρξη της διάβρωσης στα μέταλλα και τα κράματα σε συνηθισμένη θερμοκρασία η και κάτω από αυτήν, ακόμα και απουσία υγρασίας. Συνήθως όμως, η διάβρωση δεν ξεκινά στην θερμοδυναμικά επιτρεπτή θερμοκρασία, αλλά σε μεγαλύτερη εξ' αιτίας εμποδίων.

Εάν, επομένως, για τα μέταλλα εξετασθούν οι δράσεις αρχικά και στην συνέχεια υπολογιστεί η μεταβολή του ολικού χημικού δυναμικού για πίεση 1 atm και για θερμοκρασία 25°C, χωρίς υγρασία, τότε θα ισχύει:



$\Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ}$: μεταβολή του πρότυπου χημικού δυναμικού, $\mu_{O_2}^{\circ}$: πρότυπο χημικό δυναμικό του οξυγόνου

$\mu_{M_mO_n}^{\circ}$: πρότυπο χημικό δυναμικό του οξειδίου, μ_M° : πρότυπο χημικό δυναμικό του μετάλλου

Διαπιστώνεται πως για όλα τα μέταλλα και τα κράματα, $\Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ} < 0$, γεγονός που αποδεικνύει τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω. Αυτό σημαίνει πως για όλα τα μέταλλα και τα κράματα, υπάρχουν θερμοδυναμικά επιτρεπτές συνθήκες -ακόμη και στις συνηθισμένες συνθήκες ($T=25^{\circ}\text{C}$, χωρίς υγρασία, πίεση 1atm) που σ' αυτές μετράται το $\Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ}$ - που σ' αυτές είναι δυνατή η διάβρωση.

Επισημαίνεται πως κάθε μέταλλο και κράμα, έχει διαφορετική προδιάθεση για διάβρωση στις ίδιες συνθήκες. Αυτό φυσικά εξαρτάται από την τιμή του $\Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ}$ ή και του $\Delta\mu_{\text{ολ}}$ κατά το σχηματισμό των προϊόντων διάβρωσης. Όσο αυτή η τιμή είναι μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή, (γιατί όπως αναφέρθηκε, για όλα τα μέταλλα το $\Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ}$ είναι αρνητικό, αφού πρόκειται για αυθόρμητη οξειδωτική δράση), τόσο μεγαλύτερη η προδιάθεση του για διάβρωση.

Είναι γνωστό, πως το $\Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ}$, υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ} = -E_0 n_e F' \quad (1.4)$$

όπου E_0 : το κανονικό δυναμικό ενός ημιστοιχείου, που αποτελείται από το μέταλλο και κανονικό διάλυμα ιόντων του σε θερμοκρασία 25°C .

n_e : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοίόν, F' : σταθερά του Faraday ίση με 96500 Cb

Έτσι, για να εκτιμηθεί η προδιάθεση των μετάλλων συγκριτικά μεταξύ τους σε περιβάλλον ιόντων τους σε θερμοκρασία 25°C , μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την ηλεκτροδιακή σειρά των χημικών στοιχείων, όπου τα μέταλλα έχουν τοποθετηθεί κατά ελαττούμενη προδιάθεση για οξείδωση. Τα δυναμικά που υπάρχουν στον πίνακα της ηλεκτροδιακής σειράς των χημικών στοιχείων είναι τα δυναμικά διάβρωσης τους αφού σε αυτόν εξετάζεται η δράση :



Όσο μεγαλύτερη θετική τιμή έχουν τα δυναμικά αυτά ή όσο μικρότερη αρνητική (μικρότερη κατά απόλυτη τιμή), τόσο μεγαλύτερη η διάβρωση, με την προϋπόθεση ότι θα λάβουμε υπόψη μας την συμπτωματικές ανατροπές της σειράς. Σε περίπτωση που αν, αντί για κανονικό διάλυμα των ιόντων τους, τα μέταλλα είναι εμβαπτισμένα σε διαφορετικής συγκέντρωσης διάλυμα τους, ή για θερμοκρασίες διαφορετικές από τους 25°C , τότε μπορούμε να εφαρμοστεί ο νόμος του Nernst :

$$E = E_0 - (RT/nF) \cdot \log (M^+) \quad (1.6)$$

και να υπολογιστούν στις συνθήκες αυτές τα δυναμικά διάβρωσης, ώστε να βγει συγκριτικό συμπέρασμα για τη μεγαλύτερη προδιάθεση για διάβρωση ανάμεσα στα δύο μέταλλα. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις διαβρωτικού περιβάλλοντος απαιτείται η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης, για τον καθορισμό συγκριτικά της εκλεκτικής προδιάθεσης διάβρωσης των μετάλλων ή των κραμάτων. Η πρόβλεψη αυτή, πρέπει να συνδυάζεται και με την τιμή της έντασης του ρεύματος διάβρωσης.

1.2.2. Ενέργεια ενεργοποίησης της διάβρωσης.

Για την πραγματοποίηση μίας αντίδρασης, πρέπει να προσδώθει αρχικά ενέργεια, η οποία θα προκαλέσει την έναρξη της αντίδρασης. Η ενέργεια αυτή ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης. Εάν η προσφερόμενη ενέργεια είναι υπό μορφή θερμότητας, τότε έχουμε τις θερμικά διεγερόμενες αντιδράσεις. Σε όλες τις θερμικά διεγερόμενες αντιδράσεις που σ' αυτές παίρνει μέρος στερεό σώμα, μπορεί η αντίδραση να αρχίσει στη θερμοδυναμικά επιτρεπτή θερμοκρασία, με την βοήθεια των αταξιών δομής της επιφάνειας του στερεού, αλλά οι πεδήσεις δεν επιτρέπουν την συνέχισή της. Η συνέχιση της αντίδρασης, θα απαιτούσε θερμοκρασίες πάνω από το ένα τρίτο του απόλυτου σημείου τήξης του σώματος. Στις θερμοκρασίες αυτές, δημιουργούνται αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες και έτσι εξασφαλίζεται η συνέχιση της αντίδρασης μέχρι να εξαντληθεί το στερεό. Αυτό αντιστοιχεί σε θερμοκρασίες για τα ευρείας χρήσης μέταλλα, ιδιαίτερα των χαλύβων, σε θερμοκρασίες που βρίσκονται μεταξύ 570 και 910°C.

Σύμφωνα με την διατύπωση της κβαντικής θεωρίας από τον Plank, για την πραγματοποίηση ενός φαινομένου (όπως αυτό της διάβρωσης) δεν ενδιαφέρει η μορφή της ενέργειας που προσφέρεται αλλά το μέγεθος του κβάντου της. Επομένως, η μορφή της απαιτούμενης να απορροφηθεί, ενέργειας ενεργοποίησης, μπορεί να είναι και άλλου είδους, εκτός από τη θερμική, (ηλεκτρική, ηλεκτρομαγνητική) -και έτσι εξαλείφεται και ο φραγμός της πραγματικής θερμοκρασίας έναρξης της αντίδρασης και της θερμοδυναμικά επιτρεπτής, που ισχύουν μόνο για θερμικά διεγερόμενες δράσεις, αρκεί να έχει το ίδιο μέγεθος κβάντου.

Η τάξη μεγέθους της θερμικής ενέργειας ενεργοποίησης αταξιών, είναι $q^* = 16 \div 19$ Kcal/mol. Η αντίστοιχη, απαιτούμενη να προσφερθεί ηλεκτρική τάση, για να δημιουργηθούν αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες στη συνηθισμένη θερμοκρασία, χωρίς υγρασία, και η διάβρωση που ξεκίνησε από αταξίες δομής, να συνεχιστεί μέχρι να εξαντληθεί το υλικό, είναι ανάλογη με το είδος του μετάλλου, και κυμαίνεται από 340 ÷ 390 mV για δισθενή μέταλλα ή 230 ÷ 289 mV για τρισθενή. Με βάση αυτά, η πραγματική θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων είναι η συνηθισμένη, με την προϋπόθεση να διεγερθούν με μια τάση 230 ÷ 390 mV.

1.2.3. Αποκατάσταση κατά Wagner γαλβανικού στοιχείου.

Σύμφωνα με τον Wagner, ανάμεσα στο μέταλλο, η το κράμα, και το διαβρωτικό περιβάλλον, δημιουργείται αυτόματα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με πόλους ένα στερεό (το μέταλλο η κράμα) και το διαβρωτικό περιβάλλον, ενώ ηλεκτρολύτης είναι τα προϊόντα διάβρωσης. Η άνοδος του γαλβανικού αυτού στοιχείου θα είναι το

μέταλλο ή κράμα, αφού λαμβάνουν χώρα οξειδωτικές δράσεις. Το δυναμικό διάβρωσης μεγαλώνει από την υγρασία και από τοπικά γαλβανικά στοιχεία που δημιουργούνται στην επιφάνεια των μετάλλων ή των κραμάτων από γεωμετρικές αταξίες δομής, διαφορικό αερισμό, ενδόκοκκες αταξίες δομής και διάφορες μεταλλικές ή μη προσμίξεις. Το φαινόμενο αυτό, μπορεί να συμβεί επίσης και μεταξύ δύο διαφορετικών σωμάτων που βρίσκονται αφενός σε ηλεκτρική επαφή και αφετέρου μέσα σε ένα ισχυρό διαβρωτικό περιβάλλον (π.χ. νερό). Τότε όμως αρνητικός πόλος (άνοδος), θα είναι το ένα μέταλλο ή κράμα, το ανοδικότερο, θετικός πόλος (κάθοδος), το άλλο και ηλεκτρολύτης το διαβρωτικό περιβάλλον. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο σημείων εμβαπτισμένων στο νερό εξαιτίας της οποίας προκαλείται ροή ρεύματος, μπορεί να οφείλεται σε πολλά αίτια. Έτσι π.χ. εκτός από την περίπτωση μετάλλων διαφορετικού δυναμικού, διαφορές δυναμικού μπορούν να παρουσιαστούν στο ίδιο μέταλλο μεταξύ διαχωριστικών επιφανειών κόκκων λόγω διαφορετικής θερμοκρασίας, σύστασης ή αερισμού.

Κατά την λειτουργία γαλβανικού στοιχείου σε ηλεκτρολύτη π.χ. θαλασσινό ή γλυκό νερό, υπάρχει διάλυση (φθορά) του μετάλλου της ανόδου με μορφή ιόντων. Τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται, ρέουν διά μέσω του μετάλλου στην κάθοδο (διαβρωτικό περιβάλλον), όπου δεσμεύουν ιόντα ή οξυγόνο. Η διαφορά δυναμικού, μεταξύ ανόδου και καθόδου, ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης, το οποίο μπορεί να ενισχυθεί και από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία. Η φορά (αρνητικός πόλος το μέταλλο ή το κράμα) του δυναμικού των γαλβανικών στοιχείων (δυναμικό διάβρωσης), το αντίστοιχο μέγεθος κβάντου της ηλεκτρικής ενέργειας, που μπορεί να απορροφηθεί και το ποσό της ενέργειας αυτής είναι κατάλληλα και ικανά να δημιουργήσουν στη συνηθισμένη θερμοκρασία αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες στα μέταλλα, όπως η θερμότητα τις δημιουργεί, στη θερμοκρασία του ενός τρίτου του απόλυτου σημείου τήξης. Έτσι, στη συνηθισμένη θερμοκρασία και χωρίς υγρασία, η διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων συνεχίζεται μέχρι να εξαντληθεί το υλικό.

1.3 Κινητική της διάβρωσης

Ανεξάρτητα από το είδος των δράσεων και του διαβρωτικού περιβάλλοντος, όλες οι διαβρώσεις που πραγματοποιούνται, ακολουθούν 4 μηχανισμούς (βραδύτερο στάδιο):

1. Μηχανισμός κατά Wagner: διάχυση των ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση. Ισχύει σε όλες της ηλεκτροχημικής φύσης διαβρώσεις, και σε μερικές μικτής ηλεκτροχημικής και χημικής.
2. Μηχανισμός χημικής διάλυσης.
3. Μηχανισμός διάχυσης ιόντων στην εγκοπή και κατά μήκος του ενεργού δρόμου, για τις περοπτώσεις της ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.
4. Μηχανισμός εξάχνωσης, μόνο για σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση.

1.3.1. Μηχανισμός κατά Wagner.

Σε ένα εσωτερικά βραχυκυκλωμένο στοιχείο, όπως το πιο κάτω, η όδευση των ιόντων του μετάλλου προς τον θετικό πόλο θα συνοδεύεται από όδευση ισοδύναμου αριθμού ηλεκτρονίων από τον αρνητικό πόλο προς τον θετικό πόλο, εσωτερικά, γι' αυτό και

υπάρχει ένα εσωτερικό βραχυκυκλωμένο στοιχείο. Επομένως, στο γαλβανικό αυτό στοιχείο μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος της ηλεκτρόλυσης του Faraday, σύμφωνα με τον οποίο το βάρος του οξειδίου που εναποτίθεται (παράγεται) δίνεται από:

$$\beta = I t M / n_e F' \quad (1.7.)$$

όπου, β : βάρος οξειδίου που παράγεται,(g)

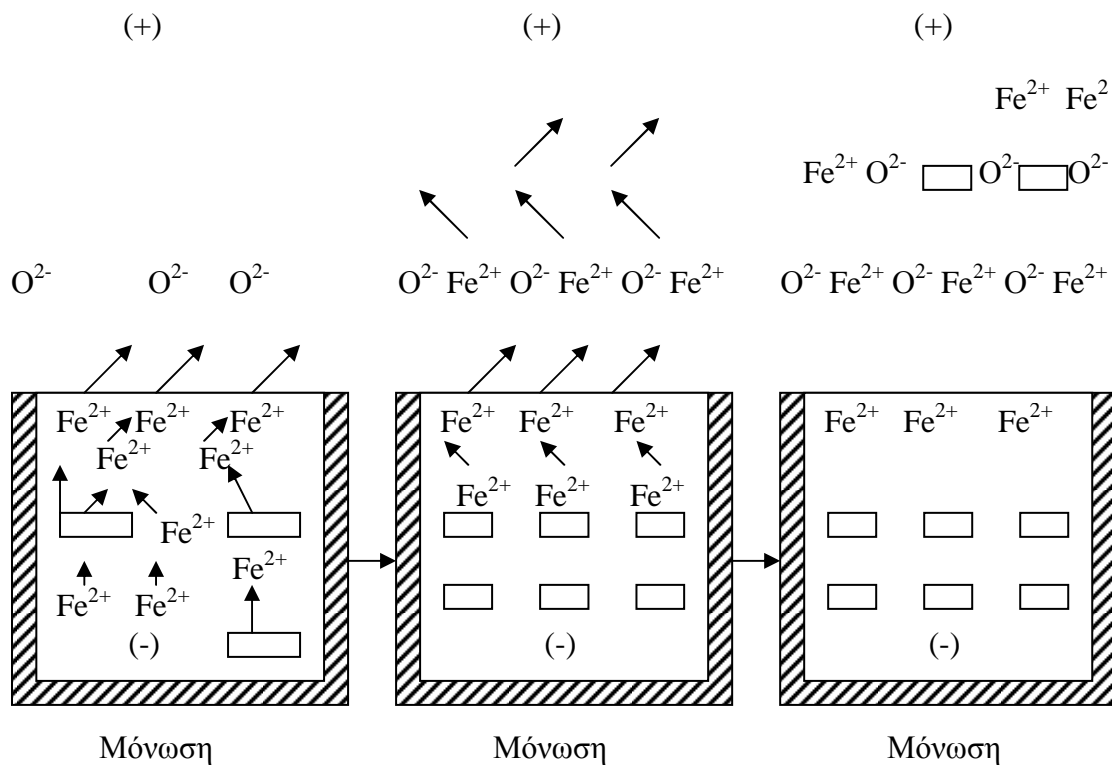
I : ένταση του ρεύματος,(A)

t : χρόνος,(s)

M :μοριακό βάρος του οξειδίου

n_e :αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοϊόν

F' : σταθερα του Faraday ιση με 96500 Cb



Σχήμα1.1.Ο κατά Wagner μηχανισμός της αύξησης του πάχους του προϊόντος διάβρωσης.

Το βάρος του οξειδίου που εναποτίθεται στην επιφάνεια του μετάλλου δίνεται από την πιο πάνω σχέση, η χρονική εξέλιξη του πάχους των προϊόντων δίνεται στην συνέχεια. Κατά το πρωταρχικό στάδιο, στη περίπτωση ομοιόμορφης διάβρωσης, καλύπτεται πρώτα ολόκληρη η επιφάνεια με λιγομοριακό στρώμα προϊόντος διάβρωσης και μετά αρχίζει η αύξηση του πάχους του. Η αύξηση του πάχους του οξειδίου γίνεται από τη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου προς το διαβρωτικό περιβάλλον.

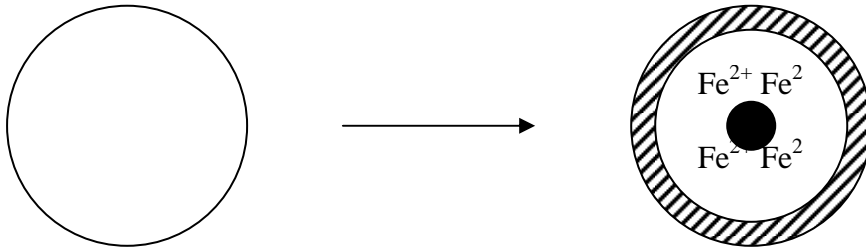
Έτσι, κατά το πρώτο στάδιο η χρονική εξέλιξη του πάχους των προϊόντων της διάβρωσης δίνεται από τον τύπο :

$$y^3 = Kt \quad , \text{για } y < 1000 \text{ \AA} \quad (1.8)$$

Στην συνέχεια, μετά το στάδιο αυτό, έχουμε την παραβολή εξάνθησης:

$$y^2 = Kt \quad , \text{για } y > 1000 \text{ \AA} \quad (1.9)$$

και η οποία προκύπτει με εφαρμογή του νόμου ηλεκτρόλυσης του Faraday, και που δίνει έτσι φυσική υπόσταση στην σταθερά K. Η σχέση αυτή ισχύει στην περίπτωση που η συνοχή του υλικού είναι μικρή και η αραίωση του στο εσωτερικό, εξαιτίας της διάβρωσης, δημιουργεί αξονική τρύπα. Η δημιουργία αξονικής τρύπας, είναι συνέπεια της αυτοδιάχυσης των ιόντων του μετάλλου και της διάχυσης τους μέσα από το οξείδιο προς το διαβρωτικό περιβάλλον με αποτέλεσμα την αραίωση του εσωτερικού του μετάλλου και τελικά τη δημιουργία αξονικής τρύπας.



Σχήμα1.2. Δημιουργία αξονικής τρύπας, εξαιτίας αυτοδιάχυσης των ιόντων σιδήρου.

Στην περίπτωση που η συνοχή του μετάλλου ή κράματος είναι πολύ μεγάλη, τότε δεν σχηματίζεται αξονική τρύπα, αλλά χωρίς να αλλάζει ο μικροσκοπικός μηχανισμός του φαινομένου, η χρονική εξέλιξη του φαινομένου δίνεται από την πιο κάτω σχέση, που είναι η πρώτη εξίσωση διάχυσης, του Fick και η οποία είναι σπανιότερη από την παραβολή εξάνθησης:

$$y = Kt \quad (1.10)$$

Στις πιο πάνω εξισώσεις, που δίνουν τη χρονική εξέλιξη της διάβρωσης ανάλογα με την εκάστοτε περίπτωση, όπου :

y : πάχος προϊόντος διάβρωσης,

K : σταθερά της ταχύτητας,

t : χρόνος.

Η σταθερά της ταχύτητας K, στις πιο πάνω εξισώσεις, δίνεται από την σχέση:

$$K = 2 \cdot E_{\delta} \cdot \mu_{+}' \cdot \mu_{e}' \cdot u \cdot V_m / n_e \cdot F' \quad (1.11)$$

και εξαρτάται, επομένως και η ταχύτητα της αντίδρασης, από :

- α.** Το δυναμικό διάβρωσης (E_{δ}).
- β.** Τους αριθμούς μεταφοράς των ιόντων του μετάλλου (μ_+), και των ηλεκτρονίων (μ_e) στο προϊόν διάβρωσης.
- γ.** Την ειδική αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του προϊόντος διάβρωσης (ι), επομένως και την ένταση διάβρωσης.
- δ.** Τον μοριακό όγκο του προϊόντος διάβρωσης (V_m).
- ε.** Το σθένος του μετάλλου (n_e).
- στ.** Τη θερμοκρασία κατά το νόμο Arrhenius που δίνεται από τη σχέση :
 $\log K = - (q^*/(2.3 R T)) + \log A$
 όπου: $q^* = 18 \text{ Kcal/mol} = 76 \text{ KJ/mol}$, η ενέργεια ενεργοποίησης, T : απόλυτη θερμοκρασία, R : σταθερά των αερίων και A : σταθερά

Επισημαίνεται πως το K αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας, υπάρχουν όμως και ορισμένες περιπτώσεις όπου παρατηρείται ελάττωση με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί, με την αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα και αυτό υπερκαλύπτει την αύξηση του αριθμού των ατάκτων ιόντων και της ευκινησίας τους.

ζ. Την καθαρότητα ή όχι και από την πίεση (συγκέντρωση) του οξυγόνου ή άλλου διαβρωτικού αερίου. Στην περίπτωση όπου δεν υπάρχει πίεση μιας ατμόσφαιρας, αντί του E_{δ} στην σχέση που δίνει την σταθερά ταχύτητας, K , χρησιμοποιείται η σχέση:

$$E_{\delta} + (0,059/4) \cdot \log P_a \quad (1.12)$$

όπου P_a : μερική πίεση αερίου, όταν είναι σε μίγμα (αέρας) ή η πίεση του αερίου, όταν είναι καθαρό.

η. Τον αριθμό και την ένταση των ενεργών κέντρων (αταξιών δομής).

Ο μηχανισμός τύπου A (μηχανισμός Wagner), που είναι πολύ γενικής ισχύος, ισχύει:

- α.** Για την αυθόρμητη διάβρωση, όταν σχηματίζεται στρώμα προϊόντος διάβρωσης, χωρίς ή με λίγη υγρασία, σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- β.** Για την εκβιασμένη ομοιόμορφη διάβρωση με ηλεκτρικό ρεύμα ή με ψηλές θερμοκρασίες ή την εκβιασμένη χημική (έντονα οξειδωτικά μέσα), όταν σχηματίζεται στρώμα προϊόντος διάβρωσης.
- γ.** Για την εκβιασμένη με ηλεκτρικό ρεύμα ομοιόμορφη διάβρωση, όταν γίνεται ομοιόμορφη διάλυση και η ταχύτητα ανοδικής διάλυσης του προϊόντος της διάβρωσης είναι ίση με την ταχύτητα σχηματισμού του ή όταν η ταχύτητα ανοδικής οξείδωσης είναι ίση με την ταχύτητα χημικής διάλυσης του προϊόντος διάβρωσης.
- δ.** Για τη διάβρωση με βελονισμούς, όταν αυτή αποτελεί εξέλιξη της ομοιόμορφης διάβρωσης.
- ε.** Για την διάβρωση με βελονισμούς για γυμνό μέταλλο ή κράμα.
- στ.** Για την διάβρωση με βελονισμούς για μέταλλο ή κράμα, επιμεταλλωμένο ή επιχρισμένο με βερνίκι ή χρώμα ή πλαστικό ή αντιδιαβρωτικό χρώμα ή αντιρρυπαντικό χρώμα.
- ζ.** Για την ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση με τη μορφή ανοδικής διάλυσης για την δημιουργία βελονισμών (ιδιαίτερα για κράματα αργιλίου)

1.3.2..Μηχανισμός χημικής διάλυσης.

Ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται στην περίπτωση της ομοιόμορφης χημικής διαλυτικής προσβολής στερεών από υγρά και περιλαμβάνεται στον γενικό μηχανισμό των διαλύσεων σε υγρά, όπου το βραδύτερο στάδιο είναι είτε η διάχυση σε διάλυμα των ιόντων, ή των μορίων του διαβρωτικού μέσου προς την επιφάνεια του μετάλλου, είτε η διάχυση σε διάλυμα των προϊόντων της διάβρωσης προς το εσωτερικό του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Στην πρώτη περίπτωση ισχύει μια από τις εξισώσεις του Fick (ευθύγραμμη ή παραβολική) :

$$y = K t \quad , \quad y^2 = K t \quad , \quad (1.13)$$

αντίστοιχα, ενώ στην δεύτερη περίπτωση ισχύει η σχέση :

$$y = e^{Kt} \quad \text{ή} \quad \log y = K t \quad (1.14)$$

όπου όμως εδώ, $K=D$, με D συντελεστής διάχυσης σε διάλυμα.

Η ενέργεια ενεργοποίησης και στις δύο περιπτώσεις είναι $Q=6$ kcal/mol και η σταθερά της ταχύτητας K , είναι συνάρτηση του συντελεστή διάχυσης και της προηγούμενης στοιβάδας.

Και στον μηχανισμό της χημικής διάλυσης, υπάρχει δυναμικό διάβρωσης του προσβαλλόμενου μετάλλου του κράματος. Κατά συνέπεια συνυπάρχει σαν στάδιο η διάχυση των ιόντων του μετάλλου ή του κράματος σε στερή κατάσταση, αλλά είναι ταχύτερη από την διάχυση των ιόντων στο διάλυμα, που είναι το βραδύτερο στάδιο της χημικής προσβολής. Επομένως στην περίπτωση αυτή, η τιμή του δυναμικού διάβρωσης δεν επηρεάζει το φαινόμενο με τον ίδιο τρόπο, που το επηρεάζει σε μια ηλεκτροχημική διάβρωση. Επηρεάζει όμως την διάχυση των ιόντων σε διάλυμα. Αυτό προκύπτει μονοσήμαντα από την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης, που εδώ είναι μεγαλύτερη, παρά για ελεύθερη διάχυση, εξαιτίας των πεδησεων, που παρουσιάζονται κατά την επέμβαση του ηλεκτρικού ρεύματος. (Χάλαση ιοντικού νέφους, ηλεκτροφορητικό φαινόμενο).

Εάν από κάποια αιτία, σκόπιμα ή αυθόρμητα, η διάχυση των ιόντων στο διάλυμα επιταχυνθεί, ώστε να γίνεται γρηγορότερα από την όδευση των ιόντων του μετάλλου στο μέταλλο, τότε η διάβρωση από καθαρά χημικής φύσης μεταπίπτει σε ηλεκτροχημικής φύσης. Ο μηχανισμός χημικής διάλυσης ισχύει : για την ομοιόμορφη χημική προσβολή και για διάβρωση με βελονισμούς, όταν αυτή εξελίσσεται σε χημική .

1.3.3. Μηχανισμός διάχυσης ιόντων στην εγκοπή και κατά μήκος του ενεργού δρόμου

Στην περίπτωση ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση ισχύει:

α. Στάδιο διάβρωσης με βελονισμούς (δημιουργίας εσοχής, βελονισμού, εγκοπής). Όταν δημιουργείται εσοχή, είτε από διάβρωση, είτε μηχανικά, θα πρέπει το μέταλλο ή το κράμα να έχει προδιάθεση για να πάθει διάβρωση με βελονισμούς.

β. Στάδιο εκκόλαψης (άγνωστου μηχανισμού). Μετά τη δημιουργία της εσοχής, υπάρχει ένα στάδιο εκκόλαψης, που κατά τη διάρκεια του η προώθηση της ρωγμής

γίνεται πολύ αργά, αλλά σύγχρονα, στο εσωτερικό του μετάλλου πραγματοποιείται, κατά τρόπο που δεν έχει διευκρινιστεί αρκετά, η προετοιμασία του επόμενου σταδίου, που είναι η πολύ γρήγορη προώθηση της ρωγμής και η θραύση.

γ. Στάδιο γρήγορης προώθησης της ρωγμής και ρήξης. Αν η εσοχή δημιουργηθεί από μηχανική κάκωση ή τεχνητά (εγκοπές), παρατηρούμε το στάδιο εκκόλαψης και τη γρήγορη προώθηση της ρωγμής και τη θραύση. Αν η εσοχή δημιουργηθεί από διάβρωση με βελονισμούς, παρατηρούμε το στάδιο δημιουργίας της εσοχής αυτής, την περίοδο εκκόλαψης και την γρήγορη προώθηση της ρωγμής και τη θραύση. Επισημαίνεται ότι, η περίοδος εκκόλαψης, όταν η εσοχή δημιουργείται από διάβρωση, είναι μικρότερη και η ταχύτητα προώθησης της ρωγμής, μεγαλύτερη.

δ. Η ρήξη είναι περικρυσταλλική και ενδοκρυσταλλική.

ε. Γίνεται δεκτή η ύπαρξη ενεργού δρόμου:

i. Που προυπάρχει και εκδηλώνεται, εξαιτίας της μηχανικής καταπόνησης (ισχύει συμπτωματικά σε μερικές περιπτώσεις και καλύπτεται από άλλους μηχανισμούς).

ii. Που δημιουργείται από τη μηχανική καταπόνηση (ισχύει συμπτωματικά σε μερικές περιπτώσεις και καλύπτεται από άλλους μηχανισμούς).

iii. Που δημιουργείται από ρόφηση και διάχυση ουσιών του διαβρωτικού περιβάλλοντος

(ισχύει με βεβαιότητα για χάλυβες και μέταλλα ή κράματα, που το βραδύτερο στάδιο της

προώθησης της ρωγμής είναι το ίδιο).

iv. Που δημιουργείται κατά το στάδιο διάβρωσης με βελονισμούς (δημιουργίας εσοχής, βελονισμού, εγκοπής) δηλ. κατά τη γρήγορη όδευση των κινητών άτακτων ιόντων, που προκαλούν αταξίες στα ακίνητα ιόντα (ισχύει με βεβαιότητα για κράματα αλουμινίου και μέταλλα ή κράματα, που βραδύτερο στάδιο της προώθησης της ρωγμής είναι το ίδιο).

στ. Με την υγρασία τα ιόντα του μετάλλου υδρολύονται και μικραίνει το pH (δυνατό να εξελιχθεί σε χημική προσβολή).

Επισημαίνεται ότι για την αποκάλυψη που ακολουθείται εδώ, δεν μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει την ενέργεια ενεργοποίησης (που πάντως είναι δυνατό να υπολογιστεί) όπως στα άλλα δύο είδη διάβρωσης, όπου οι δράσεις (ηλεκτροχημικές ή χημικές ή φυσικές (διάχυση)) έχουν σαν αποτέλεσμα τη χημική αλλοίωση της επιφάνειας του μετάλλου, γιατί εδώ το αποτέλεσμα, η προώθηση της ρωγμής, είναι μηχανικό φαινόμενο.

1.3.4. Μηχανισμός εξάχνωσης

Ισχύει μόνο για τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση. Ως γνωστό, κατά την περιστροφή της έλικας του πλοίου ή των πτερυγίων αντλίας ή κατά τη στροβιλώδη ροή ρευστών σε σωλήνες, δημιουργείται υποπίεση, που οδηγεί σε εξάχνωση του μετάλλου και η ταχύτητα που μ' αυτή γίνεται η εξάχνωση, είναι μεγαλύτερη απ' την ταχύτητα οποιουδήποτε άλλου είδους διάβρωσης. Έτσι, το βραδύτερο στάδιο δεν μπορεί να έχει σχέση με ηλεκτροχημική ή χημική διάβρωση.

Η ταχύτητα εξάχνωσης εξαρτάται απ' τον αριθμό και την ένταση των ενεργών κέντρων του μετάλλου ή του κράματος, απ' το μέγεθος της υποπίεσης, που δημιουργείται, απ' την τάση ατμών του μετάλλου και την επιφάνεια του.

1.4 Είδη διάβρωσης.

Ο διαχωρισμός των ειδών διάβρωσης μπορεί να γίνει:

1. Με κριτήριο την μορφή και τα αποτελέσματα(ομοιόμορφη ή γενική,τοπική,σπηλαιώδης κτλ)
2. Με κριτήριο τις ηλεκτροχημικές δράσεις μεταξύ υλικού και περιβάλλοντος.
3. Με κριτήριο τις περιβαλλοντικές συνθήκες(ατμοσφαιρική ή βιολογική διάβρωση.)
4. Με κριτήριο την μετανάστευση ιόντων.
5. Με κριτήριο το υλικό.

Έπεται η ανάλυση των παραπάνω ειδών διάβρωσης.

1.4.1. Με κριτήριο την μορφή και τα αποτελέσματα.

α)Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση,όταν στην επιφάνεια του μετάλλου ή κράματος δημιουργείται ένα ομοιόμορφο προϊόν διάβρωσης,ή όταν πραγματοποιείται μία περίπου ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας.

β)Διάβρωση με βελονισμούς ή μακροσκοπική τοπική διάβρωση.Είναι ένας εκλεκτικός τρόπος σχηματισμού προϊόντος διάβρωσης,ακόμα και όταν το μέταλλο ή το κράμα είναι καλυμένο με τα προϊόντα της διάβρωσης ή με χρώμα,ή για εκλεκτική τοπική διάλυση της επιφάνειας.Το αρχικό στάδιο περιλαμβάνει τοπικό εκλεκτικό σχηματισμό προϊόντος,αργότερα όμως συμβαίνει τοπική εκλεκτική διάλυση.Τα αποτελέσματα αυτής της διάβρωσης,είναι ο σχηματισμός εσοχών,κρατήρων ,σπηλαίων,ειδικά στην περίπτωση που το μέταλλο διαλύεται σε οξέα που προέρχονται από υδρόλυση ή παρουσία υγρασίας.Στην περίπτωση των ελεγχόμενων εκβιασμένων συνθηκών παρουσιάζεται ομοιόμορφη και μηχανική σπηλαιώδης διάβρωση,ενώ στις άλλες περιπτώσεις παρουσιάζεται διάβρωση με βελονισμούς.Τέλος,δεν είναι σπάνιο φαινόμενο μία ομοιόμορφη διάβρωση,να εξελίσσεται σε διάβρωση με βελονισμούς,ειδικά αν η επιφάνεια του μετάλλου έχει πολλά ενεργά κέντρα και υπάρχει υγρασία.

γ)Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.Σε αυτή την περίπτωση υπάρχουν μεγάλες επιπτώσεις για μικρή πραγματική απώλεια υλικού.

δ)Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση,ένα καθαρά μηχανικό είδος διάβρωσης.Δημιουργούνται εσοχές,σπήλαια, κρατήρες από τοπική εξάχνωση υλικού εξ'αιτίας δημιουργίας υποπίεσης.

Από τα προαναφερθέντα είδη διάβρωσης,πιο επικίνδυνα θεωρούνται η διάβρωση με βελονισμούς και η ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση,γιατί με μικρή απώλεια υλικού μπορούν να καταστρέψουν τελείως τις επιφάνειες των μετάλλων ή ακόμα και τμήματα των κατασκευών ή μηχανημάτων.Τα τρία τελευταία είδη διάβρωσης, σε αντίθεση με το πρώτο είδος, χαρακτηρίζονται και ως τοπική ή εκλεκτική διάβρωση. Το είδος της διάβρωσης που θα εμφανιστεί,είναι συνάρτηση της κατάστασης της επιφάνειας του μετάλλου, του είδους, της έντασης και των συνθηκών του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

1.4.2.Με κριτήριο τις ηλεκτροχημικές δράσεις μεταξύ υλικού και περιβάλλοντος.

α)Διάβρωση με μηχανισμό υδρογόνου.Σε αυτή την διάβρωση,η καθοδική δράση έχει ως εξής:



Ο συνολικός μηχανισμός της αντίδρασης,είναι γνωστός ως μηχανισμός Volmer-Tafel.

β)Διάβρωση με μηχανισμό οξυγόνου,εφόσον το διαβρωτικό περιβάλλον περιέχει επαρκές οξυγόνο σε διαλυμένη μορφή.



γ)Διάβρωση λόγω διαφορικού αερισμού,στοιχείο διάβρωσης Evans.Εδώ,ο ρόλος του οξυγόνου είναι περισσότερο αποφασιστικός.

1.4.3.Με κριτήριο τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Οι διακρίσεις είναι οι εξής:

α)Διάβρωση στον αέρα(ξηρό ή υγρό)

β)Διάβρωση πάνω ή μέσα στο έδαφος(ξηρό ή υγρό,καθαρό ή ρυπασμένο.)

γ)Διάβρωση σε γλυκό νερό.

δ)Διάβρωση σε θαλασσινό νερό,ή θαλάσσια διάβρωση.

ε)Διάβρωση με καυσαέρια ή θερμά αέρια.

στ)Πυρηνική διάβρωση

ζ)Διάβρωση με χημικά μέσα.Συνήθως η το μέταλλο διαλύεται ομοιόμορφα.

Στις περιπτώσεις β,γ,και δ,μπορεί να παρουσιαστεί και βιολογική διάβρωση. Στην περίπτωση ζ,μπορεί να εξελιχθεί και σε ηλεκτροχημική.Η παρουσία υγρασίας,επιδρά

καθοριστικά στην ταχύτητα αυξάνοντάς την. Αυτό συμβαίνει λόγω της αγωγιμότητας του νερού, αλλά και λόγω της παρουσίας οξυγόνου σε μεγαλύτερο ποσοστό από ότι στον αέρα. Συνήθως η παρουσία υγρασίας προκαλεί διάβρωση με βελονισμούς, που είναι ταχύτερη.

1.4.4. Με κριτήριο την μετανάστευση των ιόντων.

Ο Robbiola πρότεινε την μετανάστευση των ιόντων, ως την βασική αρχή για τον χαρακτηρισμό της διάβρωσης που λαμβάνει χώρα στον χαλκό, και κατέταξε τα φαινόμενα διάβρωσης σε δύο κατηγορίες:

- α) Διάβρωση που ελέγχεται από κατιόντα.
- β) Διάβρωση που ελέγχεται από ανιόντα.

Στην περίπτωση α) τα κατιόντα διαχέονται στην επιφάνεια του μετάλλου και ελέγχουν τον ρυθμό των αντιδράσεων διάβρωσης που λαμβάνουν χώρα. Πρόκειται για μία αργή διαδικασία διάχυσης, που καταλήγει στον σχηματισμό πατίνας. Στην περίπτωση β) η διάβρωση προχωρά με διόγκωση της διεπιφάνειας, καταλήγοντας σε παχιά και ασυναφή προς το υπόστρωμα στρώματα προϊόντων διάβρωσης. Μεγάλη συμβολή έχουν εδώ, τα ευκίνητα ιόντα, όπως τα χλωριόντα τα οποία προσβάλλουν το μέταλλο και επιταχύνουν τον ρυθμό διάβρωσης. Το είδος των προϊόντων καθορίζεται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τα χημικά είδη που παίρνουν μέρος σε αυτές τις διεργασίες.

Ο μετασχηματισμός προς τα προϊόντα διάβρωσης και η ανάπτυξη των στρωμάτων διάβρωσης, καθορίζουν την ενδεχόμενη διατήρηση του αρχικού σχήματος του αντικειμένου και χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

1. Επιταξία.
2. Τοποταξία.
3. Ανάπλαση-αναδόμηση.

1) Η επιταξία αναφέρεται σε προϊόντα διάβρωσης που προέρχονται από μετασχηματισμό ή αντικατάσταση της αρχικής μεταλλικής δομής και αναπτύσσονται ψευδόμορφα, δηλαδή διατηρούν την ίδια δομή με το μέταλλο που αντικαθιστούν. Τα νέα προϊόντα, ακολουθούν τον ίδιο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό με τους κρυστάλλους του αρχικού μετάλλου. Τις περισσότερες φορές παρατηρείται χημική επιταξία, υποκατηγορία της επιταξίας, που αναφέρεται στην ανάπτυξη προσανατολισμένου κρυστάλλου σε στρώματα πάνω σε ένα υλικό, ως προϊόν χημικής αντίδρασης ανάμεσα στο αρχικό υλικό και κάποια άλλη ουσία.

2) Η τοποταξική ανάπτυξη αναφέρεται στον μετασχηματισμό σε στερεά φάση ενός προϊόντος διάβρωσης προς ένα άλλο, οπότε το κρυσταλλικό πλέγμα του αρχικού προϊόντος αλλάζει, και η δομή του νέου προϊόντος διάβρωσης δεν έχει σχέση με αυτήν του αρχικού υλικού.

3) Στην ανάπλαση-αναδόμηση, λαμβάνει χώρα διάλυση ή χημική μετατροπή των αρχικών προϊόντων διάβρωσης, σε ένα νέο προϊόν.

1.4.5. Με κριτήριο το υλικό.

Η συγκεκριμένη διάκριση, αφορά το υλικό το οποίο διαβρώνεται, για παράδειγμα άργυρο, χαλκό, κασσίτερο, κράματα κτλ.

1.5. Παραγοντες που επηρεαζουν το φαινομενο της διαβρωσης.

Το φαινόμενο της διάβρωσης και η εξέλιξη του, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, που επηρεάζουν κυρίως την ταχύτητά της. Από τους παράγοντες αυτούς, οι σημαντικότεροι είναι οι εξής :

α. Επίδραση της τριεπιφάνειας : Οι τριεπιφάνειες εντείνουν την διάβρωση των μετάλλων και κραμάτων. Τριεπιφάνειες μπορεί να υπάρχουν στις πιο κάτω περιπτώσεις:

- Στην ατμόσφαιρα : διαβρωμένο μέταλλο ή κράμα-έδαφος ή νερό (γλυκό ή θαλασσινό ή και άλλο υγρό) ή οπλισμένο σκυρόδεμα ή τοίχος ή μάρμαρο κ.τ.λ.-αέρας

- Στο νερό (γλυκό ή θαλασσινό ή και άλλο υγρό): διαβρωμένο μέταλλο ή κράμα - έδαφος ή νερό (γλυκό ή θαλασσινό)-πυθμένας ποταμού ή θάλασσας ή οπλισμένο σκυρόδεμα ή μάρμαρο ή πέτρες κ.τ.λ. ή διαβρωμένο μέταλλο ή κράμα-νερό (γλυκό ή θαλασσινό)-κολλοειδών διαστάσεων διασκορπισμένες φυσαλλίδες αέρα ή αερίου κ.τ.λ.

β. Επίδραση της αγωγιμότητας του διαβρωτικού περιβάλλοντος : Όσο η αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος (π.χ. παρουσία Cl^-) είναι μεγαλύτερη, τόσο και η διάβρωση είναι εντονότερη.

γ. Επίδραση της ανομοιογένειας της επιφάνειας : Κάθε ανομοιογένεια της επιφάνειας ενός μετάλλου ή κράματος, αυξάνει την διάβρωση. Η ανομοιογένεια της επιφάνειας μπορεί να προέρχεται από ακαθαρσίες, από ρύπανση, από το γλυκό ή το θαλασσινό νερό, ή ακόμη από ανομοιογένεια σύστασης κρυσταλλινών κραμάτων κ.λ.π.

δ. Επίδραση της εναλλαγής του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή των ιδιοτήτων του : Για εναλλαγή του διαβρωτικού περιβάλλοντος ή και των ιδιοτήτων (θερμοκρασία, αγωγιμότητα, pH, σύσταση) του ίδιου του περιβάλλοντος. Τέτοια μπορεί να είναι η εναλλασσόμενη πλήρωση δεξαμενών με διαφορετικά υγρά, εναλλασσόμενη διοχέτευση διαφορετικών υγρών μέσα από σωλήνες, εναλλασσόμενη χρησιμοποίηση μηχανημάτων σε διαφορετικό διαβρωτικό περιβάλλον (μηχανήματα εσκαφής βυθού θάλασσας, εξωλέμβιες μηχανές κ.λ.π.) μεταβαλλόμενες κλιματολογικές συνθήκες κ.λ.π. Οι εναλλαγές αυτές προκαλούν εντονότερες διαβρώσεις, παρά η παραμονή των υλικών σε σταθερές συνθήκες, έστω και περισσότερες διαβρωτικές.

ε. Επίδραση πλαστικών και ελαστικών παραμορφώσεων : Πλαστικές παραμορφώσεις ή πρόσθετες αταξίες δομής, που δημιουργήθηκαν με μηχανική ή θερμική κατεργασία, εντείνουν την διάβρωση. Σημειώνεται, ότι μερικές φορές δρούν και κατασταλτικά.

στ. Επίδραση περιπατητικών ρευμάτων : Είναι τα ηλεκτρικά ρεύματα που κυκλοφορούν στο νερό, έξω από το υπάρχον κύκλωμά τους, λόγω διαφυγής. Η διαδρομή που ακολουθούν, καθορίζεται από την αρχή ότι το ηλεκτρικό ρεύμα

ακολουθεί τη διαδρομή με τη μικρότερη αντίσταση. Ιδιαίτερα έντονα διαβρωτικά φαινόμενα παρουσιάζονται στα σημεία που τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν τις μεταλλικές επιφάνειες. Άρα τα περιπατητικά ηλεκτρικά ρεύματα (όταν δεν υπάρχει γείωση) εντελίνουν την διάβρωση.

ζ. Επίδραση γεωμετρικών ανωμαλιών : Μακροσκοπικές (ύπαρξη προεξοχών) ή μικροσκοπικές γεωμετρικές ανωμαλίες (γεωμετρικά ενεργά κέντρα) διαβρώνονται γρηγορότερα.

η. Επίδραση της παρουσίας οξυγόνου στο νερό : Η συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου ,είναι σημαντικός παράγοντας στην εξέλιξη της διάβρωσης. Αύξηση της περιεκτικότητας σε ένα διάλυμα,αυξάνει συνήθως την διαβρωτικότητα του διαλύματος.Επομένως,νερό γλυκό ή θαλασσινό που δεν έχει απαερωθεί, εντείνει περισσότερο την διάβρωση.

θ. Επίδραση της θερμοκρασίας : Όσο η θερμοκρασία αυξάνει τόσο η διάβρωση εντείνεται

ι. Επίδραση του pH : Όξινο διάλυμα αυξάνει την χημική διάβρωση. Αλκαλικό διάλυμα μειώνει την διάβρωση, μόνο αν συνυπάρχει υδρόλυση, αλλιώς την αυξάνει, επειδή μεγαλώνει την αγωγιμότητα.

ια. Επίδραση της επαφής με άλλα μέταλλα : Αν δύο διαφορετικά μέταλλα ή ακόμη και τα ίδια (με διαφορετικό ποσοστό αταξιών δομής) ή κράματα (έστω και με τα ίδια συστατικά, αλλά διαφορετικής σύστασης ή δομής) βρίσκονται σε επαφή, τότε το ένα απ'αυτά διαβρώνεται περισσότερο (το ανοδικότερο απ'αυτά) και το άλλο λιγότερο απ'ότι αν βρισκόταν χωριστά στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον, αφού δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο.

1.6.Συντήρηση και προστασία.

1.6.1 Εισαγωγή.

Πολλοί είναι οι παράγοντες που επιδρούν στην κατάσταση που φτάνει να βρίσκεται ένα αντικείμενο.Κατ'αρχήν η χημική σύσταση και η μικροδομή του μετάλλου,το είδος του περιβάλλοντος και η αλληλεπίδραση του αντικειμένου με αυτό,και τέλος οι διάφορες μέθοδοι καθαρισμού,συντήρησης και αποθήκευσης.Λάθος χειρισμοί συντήρησης και αποθήκευσης,είναι δυνατόν να επιδράσουν μόνιμα σε ένα αντικείμενο με αποτέλεσμα να είναι αδύνατο να εξακριβωθεί τι έχει προηγηθεί.Ακολουθούν ορισμοί εννοιών που περιλαμβάνονται σε θέματα συντήρησης και αποκατάστασης:

·Συντήρηση.Πρακτικές που παρατείνουν την ζωή ενός αντικειμένου,σταματώντας ή επιβραδύνοντας οποιαδήποτε διεργασία φθοράς του.

·Αποκατάσταση.Πρακτικές που ενισχύουν την αντίληψη του αντικειμένου,δηλαδή βοηθούν στην κατανόηση της ιστορικής του αξίας.Σχετίζονται με αισθητικές επεμβάσεις με σκοπό την αποκατάσταση του αρχικού σχήματος και επιφανειακών ιδιοτήτων(όπως το χρώμα).Με την αποκατάσταση προστίθενται υλικά στο αντικείμενο που είναι διαφορετικά από αυτό(όπως πρόσθετα,πιγμέντα).

·Στόχοι.Στόχοι της συντήρησης-αποκατάστασης των αρχαιολογικών μεταλλικών αντικειμένων,είναι η ενίσχυση της ικανότητας των αρχαιολογικών μεταλλικών αντικειμένων,να αντισταθούν σε καταστροφικές διεργασίες που είναι αποτέλεσμα φυσικής φθοράς,ή οφείλονται σε ανθρωπογενείς παράγοντες,και η βελτίωση της αντίληψης των μορφολογικών χαρακτηριστικών που αποτελούν ιστορικό,αισθητικό,και στυλιστικό ντοκουμέντο της εποχής του αντικειμένου.

·Διαδικασίες συντήρησης.Ακολουθούν τη διάγνωση της κατάστασης του αντικειμένου,και εμποδίζουν ή σταματούν επικίνδυνες για τη διατήρηση της ακεραιότητας του αντικειμένου διεργασίες. Οι διαδικασίες συντήρησης διακρίνονται σε:

- 1) Παρεμποδιστικές επεμβάσεις.Πρόκειται για επεμβάσεις στο περιβάλλον του αντικειμένου(αποθηκευτικοί χώροι ή έκθεση σε μουσεία),και αφορούν στον έλεγχο των περιβαλλοντικών παραμέτρων προκειμένου να διατηρηθεί η σταθερότητα του αντικειμένου(σχετική υγρασία,θερμοκρασία,μηχανικές τάσεις,αιωρούμενα σωματίδια,ή οποιονδήποτε άλλο παράγοντα που μπορεί να προσβάλλει και να αποσταθεροποιήσει το αντικείμενο).
- 2) Σωστικές επεμβάσεις.Πρόκειται για επεμβάσεις που προκαλούν φυσικές ή χημικές μετατροπές,οι οποίες οδηγούν το αντικείμενο σε πιο σταθερή φυσικοχημική κατάσταση.Περιλαμβάνουν τον καθαρισμό,την σταθεροποίηση,την στερέωση και την προστασία.

·Καθαρισμός.Απομάκρυνση ασταθών συστατικών που θέτουν σε κίνδυνο την ζωή του αντικειμένου ή καταστρέφουν την αισθητική του.Οι μέθοδοι καθαρισμού διακρίνονται σε:

- ο Μηχανικός.Εφαρμογή μηχανικού έργου για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συστατικών.
- ο Ηλεκροχημικός.Περιλαμβάνει ηλεκτροχημικές δράσεις.
- ο Ηλεκρολυτικός.Χρήση εξωτερικής πηγής ηλεκτρικής ενέργειας.

·Σταθεροποίηση.Αποκατάσταση μέσω αντίδρασης της φυσικοχημικής σταθερότητας του αντικειμένου σε ένα δεδομένο περιβάλλον.Η αναστολή της διάβρωσης αποτελεί μία διαδικασία σταθεροποίησης.

·Στερέωση.Αποκατάσταση της συνέχειας του αρχικού υλικού η οποία οφείλεται σε αποφλοίωση,αποκόλληση,θραύση ή απώλεια υλικού.

·Προστασία.Εφαρμογή επικαλυπτικού που λειτουργεί ως φυσικό φράγμα ανάμεσα στην επιφάνεια του αντικειμένου και το περιβάλλον.

1.6.2.Απαιτήσεις των διαδικασιών συντήρησης και αποκατάστασης.

Υλικά και μέθοδοι συντήρησης.Τα υλικά και οι μέθοδοι συντήρησης θα πρέπει :

- Να σέβονται την ακεραιότητα του αντικειμένου.
- Να μην οδηγούν,είτε κατά την εφαρμογή τους,είτε με την γήρανσή τους σε δραματικές μετατροπές του αρχικού υλικού.
- Να είναι αναστρέψιμα,δηλαδή να μπορούν να αφαιρεθούν με κοινά χημικά προϊόντα και χωρίς εξεζητημένο εξοπλισμό.
- Να είναι φιλικά και ασφαλή ως προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον.

Υλικά και μέθοδοι αποκατάστασης. Τα υλικά και οι μέθοδοι αποκατάστασης θα πρέπει :

- Να είναι πλήρως συμβατά με το αρχικό υλικό καθώς και με αυτά που έχουν χρησιμοποιηθεί για συντήρηση.
- Να είναι αναστρέψιμα,δηλαδή να μπορούν να αφαιρεθούν με κοινά χημικά προϊόντα και χωρίς εξεζητημένο εξοπλισμό.
- Να είναι φιλικά και ασφαλή ως προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον

1.6.3.Μετρα προστασίας κατα το στάδιο σχεδιασμού και μέθοδοι προστασίας.

Το βασικότερο χαρακτηριστικό του φαινομένου της διάβρωσης, είναι ο ιδιαίτερα τοποχρονικός και τοποχημικός χαρακτήρας του.Δηλαδή,η ευαισθησία του στις συνθήκες έκθεσης και στις εναλλαγές τους, την ποικιλία των μορφών του φαινομένου, καθώς και την ποικιλία των μεθόδων προστασίας και των συνθηκών που αυτές μπορούν να εφαρμοστούν.Έτσι, αν θέλουμε να προστατέψουμε από την διάβρωση μία εγκατάσταση η οποία αρχίζει να λειτουργεί, ή πιθανόν να λειτουργεί ήδη και η περίπτωση είναι ομοειδής, δεν είναι δυνατή η εφαρμογή ούτε της ίδιας μεθόδου προστασίας, ακόμη και αν οι συνθήκες είναι ίδιες.

Επιβάλλεται για κάθε περίπτωση,η πραγματοποίηση εργαστηριακής μελέτης, προημιβιομηχανικής και βιομηχανικής κλίμακας (αν κριθεί απαραίτητο) μετά από συλλογή ποιοτικών και ποσοτικών στοιχείων.Η μελέτη σε αυτές τις περιπτώσεις έχει όλα τα χαρακτηριστικά πρωτότυπης έρευνας.

Όλες οι παραπάνω διαδικασίες είναι αναγκαίο να γίνουν και αυτό γιατί αν και απαιτείται ο in situ έλεγχοςδεν επιτρέπεται η in situ μακροχρόνια δοκιμή μεθόδου ή

των συνθηκών εφαρμογής της, πάνω στις ίδιες τις εγκαταστάσεις. Αυτό συμβαίνει επειδή υπάρχει ο κίνδυνος της ταχείας ή ακόμη και ολικής καταστροφής της εγκατάστασης, από εφαρμογή μη κατάλληλης μεθόδου. Για να εφαρμοσθεί σε κάθε περίπτωση η κατάλληλη και με κατάλληλες συνθήκες μέθοδος προστασίας, απαιτείται η λεπτομερειακή γνώση της αποτελεσματικότητας αλλά και ιδιαίτερα των κινδύνων που μπορεί να έχει ως συνέπεια καθεμία από αυτές. Ακόμα, απαιτείται η πολύ καλή γνώση της φυσικοχημείας, της μεθοδολογίας της έρευνας και η μεθοδολογία της εύρεσης του είδους της διάβρωσης και του μηχανισμού της. Τότε μόνο μπορούμε να προσπαθήσουμε να θέσουμε υπό έλεγχο το φαινόμενο και να το επιβραδύνουμε.

Υπάρχουν πάρα πολλοί παράγοντες που υπεισέρχονται στη μελέτη σχεδιασμού μιας κατασκευής και που θα πρέπει ενδεχομένως να λαμβάνονται υπόψη, αλλά ο παράγοντας της διάβρωσης πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπόψη. Η αντιδιαβρωτική προστασία αρχίζει, κάνοντας τον κατάλληλο σχεδιασμό, μιας μεταλλικής κατασκευής. Έτσι, με μικρές παρεμβάσεις στον σχεδιασμό των κατασκευών, μπορεί να περιορισθεί σημαντικά η διάβρωσή τους. Όμως, πολλές κατασκευές φαίνεται σαν να έχουν σχεδιασθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να υποβοηθείται η διάβρωση αντί να εμποδίζεται.

Το πρώτο πράγμα που πρέπει να προσέξουμε, κατά το στάδιο του σχεδιασμού, είναι ο προσδιορισμός της διάρκειας ζωής της κατασκευής και στην συνέχεια, να επιλεγεί η μέθοδος προστασίας που θα χρησιμοποιηθεί. Στην περίπτωση που η μέθοδος προστασίας που θα επιλεγεί, έχει μικρότερη διάρκεια ζωής από την κατασκευή, θα πρέπει να προβλεφθεί, κατά τον σχεδιασμό, τρόπος ανανέωσης της προστασίας. Θα πρέπει επίσης να γίνει πρόβλεψη κατά τον σχεδιασμό, ώστε να υπάρχει εύκολη πρόσβαση στα σημεία της εγκατάστασης που απαιτείται συχνή επιθεώρηση ή συντήρηση ή ακόμη και αντικατάσταση εξαρτημάτων.

Επίσης, κατά το στάδιο σχεδιασμού μιας κατασκευής, και πριν ακόμη εφαρμοστεί κάποια μέθοδος προστασίας, θα πρέπει να αποφεύγονται παράγοντες που επιταχύνουν τη διάβρωση, έτσι ώστε να μπορούμε να περιορίσουμε την διάβρωση όσο το δυνατόν περισσότερο. Παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν και επιταχύνουν την διάβρωση και που θα πρέπει να λάβουμε υπ' όψη μας, είναι οι παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης, καθώς και το περιβάλλον που αυτή θα λειτουργήσει. Οι παράγοντες αυτοί θα πρέπει να αποφεύγονται όταν θέλουμε να προστατέψουμε από τη διάβρωση μία εγκατάσταση, η οποία αρχίζει τώρα να λειτουργεί ή πιθανόν να λειτουργεί ήδη και είτε προβλέπεται προστασία είτε και αν ακόμη δεν προβλέπεται.

1.6.4 Παράγοντες που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης.

Ανεξάρτητα από το είδος της διάβρωσης, το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος και το είδος του μηχανισμού, που ισχύει πριν, κατά, ή μετά, την κατασκευή ενός μηχανήματος ή μιας εγκατάστασης κ.λ.π., από μέταλλα ή κράματα, ελέγχεται η ύπαρξη και ρυθμίζονται οι ακόλουθοι παράγοντες, που επιταχύνουν την διάβρωση. Ως προς τους παράγοντες, που επιδρούν στην ταχύτητα της διάβρωσης, θα πρέπει να αποφεύγονται :

α. Αποφυγή γεωμετρικών μακροσκοπικών και μικροσκοπικών επιφανειακών ανωμαλιών, πλαστικών παραμορφώσεων, αταξιών δομής, εσωτερικών μηχανισμών τάσεων : Πρέπει να αποφεύγονται,όσο είναι αυτό δυνατό,τα αιχμηρά άκρα σε μηχανήματα και εγκαταστάσεις, για να αποφύγουμε έτσι μακροσκοπικές γεωμετρικές ανωμαλίες και την συγκέντρωση ηλεκτρικών δυναμικών γραμμών. Γι' αυτό θα πρέπει, τα άκρα αυτά, όπως και κάθε περατωτικό άκρο, να καταλήγουν σε καμπύλες και όχι σε γωνίες.Επιβάλλεται ακόμη για τους ίδιους λόγους και για την αποφυγή δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων, ο περιορισμός ή η εξάλειψη μικροσκοπικών επιφανειακών ανωμαλιών, πλαστικών παραμορφώσεων, εσωτερικών μηχανικών τάσεων γενικά, κάθε είδους αταξιών δομής από μηχανικές ή θερμικές κατεργασίες και γι' αυτό θα πρέπει να γίνεται ανόπτηση και ηλεκτρολυτική λείανση. Επίσης,πρέπει να αποφεύγονται σχήματα (λ.χ. χαραγές), που μπορεί να κατακρατούν υγρά ή υγρασία.

β.Αποφυγή επαφής δύο διαφορετικών μετάλλων ή κραμάτων.Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την παρεμβολή κατάλληλου μονωτικού του ηλεκτρισμού όπως λάστιχο, πλαστικό, βερνίκι. Σε περίπτωση σωλήνων από διαφορετικά μέταλλα , να παρεμβάλλεται φλάντζα.

γ.Αποφυγή επιφανειακής ανομοιογένειας.Πρέπει να αποφύγουμε κάθε τοπική επιφανειακή ανομοιογένεια, που μπορεί ενδεχομένως να οφείλεται σε ορυκτέλαιο, σκόνη, κατακάθιση λάσπης ή ιζήματα κ.τ.λ.

δ.Αποφυγή τριεπιφανειών.Όπου έχουμε τριεπιφάνειεςθα πρέπει να παρεμβάλλεται μονωτικό του ηλεκτρισμού (λάστιχο ή πλαστικό ή βερνίκι, ακόμη και κατάλληλα κατεργασμένο ξύλο).

ε.Αποφυγή ελαστικών παραμορφώσεων. Σε περίπτωση, που τμήμα μηχανής,κινείται ή περιστρέφεται κ.τ.λ. θα πρέπει, με κατάλληλο σχεδιασμό του, να ελαττωθούν όσο γίνεται, οι ελαστικές παραμορφώσεις.

στ.Αποφυγή περιπατητικών ρευμάτων.Πρέπει να αποφεύγονται, διαφυγές ηλεκτρικών ρευμάτων και για την καταπολέμησή τους, τα μηχανήματα και οι εγκαταστάσεις, πρέπει να γειώνονται.Γείωση επίσης απαιτείται και σε σωλήνες, που σε αυτούς κυκλοφορούν ρευστά με μεγάλη ταχύτητα, και για έναν άλλο λόγο,τα ρευστά και οι σωλήνες,φορτίζονται ηλεκτρικά (δυναμικό ροής) και εκτός από τον κίνδυνο αυξημένης διάβρωσης,υπάρχει κίνδυνος έκρηξης αν τα ρευστά είναι εύφλεκτα

ζ. Αποφυγή υψηλών θερμοκρασιών.Επειδή η διάβρωση επιταχύνεται με υψηλές θερμοκρασίες,πρέπει να αποφεύγονται όπου και όσο είναι αυτό δυνατό.

η. Να λαμβάνεται υπόψη η διόγκωση κατά τη διάβρωση.Ο τρόπος αντιμετώπισης της διόγκωσης (όπου αυτό δεν έχει ως συνέπεια την κακή συνάφεια του μετάλλου με το υλικό) είναι η παρεμβολή μεταξύ μετάλλου και υλικού, κάποιου υλικού που μπορεί να ρηγματωθεί,όπως είναι ο μόλυβδος ή το λάστιχο, που μπορεί να δεκτεί και να περιορίσει τις μηχανικές τάσεις από διόγκωση.

Στην περίπτωση που δεν μπορούμε να αποφύγουμε την ύπαρξη ορισμένων απο τους παραπάνω παράγοντες, συνίσταται,περιορισμός τους και ο εντοπισμός των σημείων

της κατασκευής, όπου αυτά υπάρχουν, έτσι ώστε να ληφθούν επιπλέον προστατευτικά μέτρα.

1.6.5. Παράγοντες που επιδρούν στο περιβάλλον της διάβρωσης.

Ως προς τους παράγοντες που επιδρούν στο περιβάλλον της διάβρωσης που αυτή θα λειτουργήσει, θα πρέπει να αποφεύγονται :

α. Αποφυγή εναλλαγής του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Πρέπει να αποφεύγεται: Η εναλλασσόμενη διοχέτευση, με τους ίδιους σωλήνες, διαφορετικών υγρών, η εκκένωση κυκλώματος κυκλοφορίας υγρού, κατά την αναστολή λειτουργίας του, εκτός αν αυτό επιβάλλεται για λόγους επισκευής του ίδιου του κυκλώματος, η εκκένωση λεβήτων και η παραμονή τους αχρησιμοποίητων για μεγάλο χρονικό διάστημα.

β. Αποφυγή παρουσίας διαλυμένου οξυγόνου αν πρόκειται για υγρό περιβάλλον. Επιβάλλεται η απαρέωση για την απομάκρυνση του οξυγόνου κυρίως σε περιβάλλοντα όπου μπορούμε να επέμβουμε, όπως για περιορισμένο (τεχνητό) διαβρωτικό περιβάλλον (κλειστό κύκλωμα θέρμανσης ή ψύξης, χημικά μέσα) ή για περιορισμένο φυσικό (παροχέτευση πόσιμου νερού κ.τ.λ.). Σε ορισμένες περιπτώσεις, το οξυγόνο δρά ανασταλτικά, όπως στην περίπτωση των χαλύβων και του τιτανίου, που τα παθητικοποιεί.

γ. Ρύθμιση του pH στην περιοχή όπου το μέταλλο μετέχει περισσότερο. Μπορούμε να επέμβουμε κυρίως σε περιορισμένο διαβρωτικό περιβάλλον (τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον), όπως στην περίπτωση κλειστού κυκλώματος θέρμανσης ή ψύξης, τότε πρέπει να προτιμάται απεσταγμένο νερό, επειδή έχει μικρή αγωγιμότητα. Όπου δεν μπορούμε να μειώσουμε την αγωγιμότητα (χημικά μέσα), πρέπει αν αυτό δεν επηρεάζει την αριστοποίηση της δράσης να ρυθμιστεί το pH με ρυθμιστικά διαλύματα σε όρια, που δεν προκαλούν χημική προσβολή των παθητικών οξειδίων ή και του μετάλλου.

1.6.6. Μέθοδοι προστασίας από την διάβρωση.

Η ευπάθεια των μετάλλων στην διάβρωση, είναι το σοβαρότερο μειονέκτημα τους, εν αντιθέσει με τα όσα πλεονεκτήματα που αυτά ενδεχομένως να παρουσιάζουν. Για την αντιμετώπιση της, χρησιμοποιούνται διάφοροι μέθοδοι προστασίας, ανάλογα με την κάθε περίπτωση, λαμβάνοντας πάντα υπόψη, τον τοποχρονικό και τοποχημικό χαρακτήρα, του φαινομένου της διάβρωσης. Όπως έχει αναφερθεί, πριν την εφαρμογή οποιασδήποτε μεθόδου προστασίας πρέπει πάντα να λαμβάνονται υπόψη οι παράγοντες που επιταχύνουν την διάβρωση κατά το στάδιο σχεδιασμού μιας εγκατάστασης, και στην συνέχεια και αφού κρίνεται αναγκαίο, τα μέτρα προστασίας.

Βασική προϋπόθεση για την εφαρμογή οποιασδήποτε μεθόδου προστασίας από τη διάβρωση, είναι η εξακρίβωση του είδους της διάβρωσης και εξέταση με προσοχή των διαφόρων συνθηκών που επικρατούν στο διαβρωτικό περιβάλλον. Και πάλι δεν μπορεί να υπάρχει τέλεια προστασία, γιατί ο έλεγχος του φαινομένου είναι δύσκολος, μιάς και παρατηρείται συνήθως έντονη διακύμανση των συνθηκών της διάβρωσης καθώς επίσης και λόγω του τοποχημικού και τοποχρονικού χαρακτήρα

της. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, ακολουθούμε την παρακάτω πορεία, σε πρώτη τουλάχιστον φάση, στην περίπτωση που θέλουμε να προστατέψουμε μία εγκατάσταση ή κατασκευή :

α. Επιλογή των κατάλληλων υλικών.

β. Έλεγχος των ιδιοτήτων των υλικών, ως προς την διάβρωση καθώς και του διαβρωτικού περιβάλλοντος με διάφορες μετρήσεις.

γ. Εξακρίβωση του είδους της διάβρωσης, που έπαθε ή πιθανόν θα πάθει η εγκατάσταση.

δ. Άσκηση γενικής εποπτείας στην εγκατάσταση και περιορισμός ή εξάλειψη των γενικών συνθηκών που επιταχύνουν τη διάβρωση.

ε. Έλεγχος μετά την προηγούμενη επέμβαση ότι αυτή πράγματι οδήγησε σε περιορισμό της προδιάθεσης για διάβρωση.

στ. Εκλογή της κατάλληλης μεθόδου προστασίας με την βοήθεια των (β) και (γ) και των χαρακτηριστικών των διαφόρων μεθόδων προστασίας

ζ. Έλεγχος της ορθότητας της εκλογής του είδους της μεθόδου σε εργαστηριακή, προ-ημιβιομηχανική και ημιβιομηχανική κλίμακα.

η. Εντόπιση των συνθηκών εφαρμογής της μεθόδου που επιλέχθηκε σε εργαστηριακή, προ-ημιβιομηχανική και ημιβιομηχανική κλίμακα .

θ. Εφαρμογή της μεθόδου που επιλέχθηκε στην εγκατάσταση με την βοήθεια του βήματος (η) και άμεσος έλεγχος της ορθότητας και των αποτελεσμάτων λόγω της εφαρμογής της.

Έχει αποδειχθεί, με εξαίρεση τη μηχανική σπηλαιώδη διάβρωση και μερικές περιπτώσεις της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση (μετά το αρχικό στάδιο της δημιουργίας εσοχής), ότι το αίτιο της διάβρωσης είναι το αποκαθιστόμενο δυναμικό, ενισχυμένο από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, που δημιουργείται ανάμεσα στις μεταλλικές εγκαταστάσεις ή κατασκευές, που διαβρώνονται, και το διαβρωτικό περιβάλλον, με μέτρο της ταχύτητας διάβρωσης, την ένταση του ρεύματος διάβρωσης.

Έτσι, με τις μεθόδους προστασίας, που επινοήθηκαν, επιδιώκεται η *έμμεση*, ή η *άμεση* ελάττωση του δυναμικού διάβρωσης, ή και ελάττωση, της έντασης της διάβρωσης. Οι μέθοδοι αυτές είναι γενικές και εφαρμόζονται σε όλα τα είδη διάβρωσης, εκτός από τις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως, και ειδικές για κάθε είδος διάβρωσης που σε αυτές περιλαμβάνονται και οι περιπτώσεις αυτές και περιγράφονται πιο κάτω.

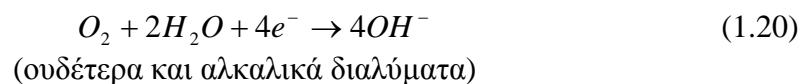
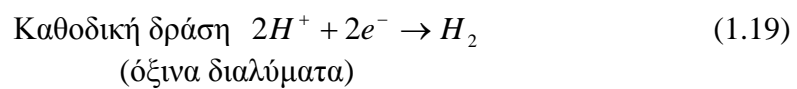
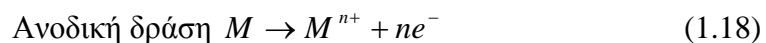
Τονίζεται ότι αν το μέταλλο δεν είναι προστατευμένο, η διάβρωση εξαρτάται ιδιαίτερα από τα τοπικά γαλβανικά στοιχεία, ενώ αν είναι προστατευμένο, η διάβρωση εξαρτάται ιδιαίτερα από το παραπάνω γενικευμένο δυναμικό

1.7. Προστασία με Αντιδιαβρωτικά επικαλυπτικά

1.7.1. Αντιδιαβρωτικά επικαλυπτικά.

Από την αρχαιότητα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα υλικά για επικάλυψη μεταλλικών αντικειμένων, για λόγους προστασίας αλλά και αισθητικής. Κεριά, έλαια, φυσικές ρητίνες είναι κάποια από αυτά, ωστόσο έχουν σαν βασικό μειονέκτημα την αποσύνθεσή τους σε οργανικά οξέα και εστέρες, σχηματίζοντας νέα προϊόντα διάβρωσης με τα μέταλλα. Με την ανακάλυψη των συνθετικών πολυμερών και κεριών, τα σημαντικότερα προβλήματα λύθηκαν.

Από ηλεκτροχημική σκοπιά, η διάβρωση των μετάλλων και κραμάτων πραγματοποιείται μέσω της δημιουργίας του κελιού διάβρωσης, με πόλους το μέταλλο ή το κράμα (άνοδος) και το διαβρωτικό περιβάλλον (κάθοδος), ενώ ηλεκτρολύτης είναι τα προϊόντα διάβρωσης. Οι ηλεκτροχημικές δράσεις είναι οι εξής:



Η διάβρωση ξεκινά όταν η ηλεκτρεργετική δύναμη $E_c - E_a$ θέτει σε κίνηση τα ηλεκτρόνια του μετάλλου ή κράματος από τον αρνητικό πόλο στον θετικό μέσα από τον ηλεκτρολύτη προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Έτσι το ανοδικό ηλεκτροδιακό δυναμικό μετακινείται σε πιο θετικές τιμές, ενώ το καθοδικό προς την αντίθετη κατεύθυνση.

$$E_c - E_a = |n_c| + n_a + i_{\text{corr}} \cdot R \quad (1.21)$$

Όπου:

$E_c - E_a$: ηλεκτρεργετική δύναμη

n_c : καθοδική υπέρταση (διαφορά δυναμικού μεταξύ του δυναμικού διάβρωσης και του δυναμικού της καθοδικής δράσης $E_{\text{corr}} - E_c$)

n_a : ανοδική υπέρταση (διαφορά δυναμικού μεταξύ του δυναμικού διάβρωσης και του δυναμικού της ανοδικής δράσης $E_{\text{corr}} - E_a$)

R: αντίσταση του κυκλώματος

$$i_{\text{corr}} = \frac{(E_c - E_a) - |n_c| - n_a}{R} \quad (1.22)$$

Σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο, είναι προφανές πως επιτυγχάνεται η μείωση του ρεύματος διάβρωσης:

1. Προστασία μέσω ελέγχου της ηλεκτρεργετικής δύναμης: ελάττωση της ηλεκτρεργετικής δύναμης $E_c - E_a$.
2. Καθοδική προστασία. Αύξηση της καθοδικής υπέρτασης $|n_c|$, δηλαδή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ του δυναμικού διάβρωσης και του δυναμικού της καθοδικής δράσης $E_{\text{corr}} - E_c$, επομένως αναστολή της καθοδικής δράσης.
3. Ανοδική προστασία. Αύξηση της ανοδικής υπέρτασης n_a δηλαδή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ του δυναμικού διάβρωσης και του δυναμικού της ανοδικής δράσης $E_{\text{corr}} - E_a$.
4. Μικτή προστασία. Αύξηση της ανοδικής και καθοδικής υπέρτασης.
5. Προστασία μέσω αύξησης της ηλεκτρικής αντίστασης R . Παρεμπόδιση μετακίνησης ιόντων.

Τα αντιδιαβρωτικά χρώματα αποτελούνται από τρία βασικά συστατικά:

1. Φορέας

- Συνδετικό υλικό: βινυλικά πολυμερή, ακρυλικές ρητίνες, εποξειδικά πολυμερή, ακόρεστοι πολυεστέρες.
- Διαλύτης: ακετόνη, μεθυλοκετόνη, βενζένιο, τολουόλιο, βουτανόλη.

2. Πιγμέντο

- Αντιδιαβρωτικά: Υδρόφοβες ουσίες. Ουσίες που μονώνουν την επιφάνεια ελατώνοντας το πορώδες του φορέα. Ουσίες που αυξάνουν την ηλεκτρική αντίσταση. Ουσίες με δίπολα μόρια που με το θετικό τους τμήμα προσανατολίζονται στην αρνητική επιφάνεια του μετάλλου και ελατώνουν το δυναμικό διάβρωσης, ενώ παρεμβάλλονται στην διάχυση των ιόντων μετάλλου. Θυσιαζόμενες μεταλλικές σκόρες ανοδικότερες του υποστρώματος. Ουσίες που δρουν με θυσιαζόμενες αταξίες.
- Βελτιωτικά: Παρέχουν αισθητική βελτίωση των επιστρωμάτων.
- Αναστολείς: Επιβραδυντές διάβρωσης.

- Χρωστικές:Χημικές ενώσεις που προσδίδουν χρωματισμό.

3.Πρόσθετα

- Ξηραντικά υλικά,καταλύτες κτλ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΡΓΥΡΟΣ ΚΑΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ

2.1. Γενικά για τον άργυρο.

Ο άργυρος(Ag),είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 47.Είναι ευγενές μέταλλο με θερμοκρασία τήξης 961,78 °C και θερμοκρασία βρασμού 2162 °C.Ο άργυρος,έχει την μεγαλύτερη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα καθώς και την μεγαλύτερη ανακλαστικότητα στο ορατό τμήμα του φάσματος από όλα τα χημικά στοιχεία.Είναι ελατός,δηλαδή σφυρηλατείται ή μετατρέπεται εύκολα σε ελάσματα, και όλκιμος,μπορεί δηλαδή να μετατραπεί εύκολα σε νήματα,ενώ έχει σκληρότητα 2,5 - 3 Mohs.

Είναι ένα από τα πρώτα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο,ενώ τα πρώτα αργυρά αντικείμενα χρονολογούνται από το 4000 π.Χ. και έχουν βρεθεί στην Ελλάδα και στην Ανατολία.Αργότερα,χρησιμοποιήθηκε κυρίως για την κατασκευή νομισμάτων από τους Λυδούς,περίπου το 600π.Χ. και από τις ελληνικές πόλεις-κράτη.Με το πέρασμα των χρόνων,τα ορυχεία αυξάνονταν και νέες τεχνικές διαχωρισμού του από άλλα μέταλλα χρησιμοποιούνταν με αποτέλεσμα,η παραγωγή αργύρου να αυξάνεται συνεχώς.

Ο καθαρός άργυρος στην φύση,συναντάται πολύ σπάνια, εμφανίζεται όμως σε μεγάλο αριθμό ορυκτών, πολλά από τα οποία δεν τον έχουν ως κύριο συστατικό,ενώ είναι συχνή η παρουσία του μαζί με τον χρυσό.Τα σημαντικότερα ορυκτά του αργύρου είναι ο αργεντίτης,ο ακανθίτης,ο χλωραργυρίτης,ο βρωμαργυρίτης. Ο πυραργυρίτης (Ag_3SbS_3) και ο προυσίτης (Ag_3AsS_3) είναι πιο σπάνια.

Αν και στο παρελθόν,η κύρια χρήση του αργύρου ήταν η κατασκευή νομισμάτων,πλέον χρησιμοποιείται κυρίως στην βιομηχανία,και ακολουθούν οι επενδυτικές εφαρμογές,τα κοσμήματα και τα σκεύη.Η χρήση του στην φωτογραφία είναι πλέον μικρή και ελλατώνεται συνεχώς,λόγω της επικράτησης των ψηφιακών φωτογραφικών μηχανών.Υπάρχουν χρήσεις και στην ιατρική-οδοντιατρική,για παράδειγμα παρασκευή αμαλαμάτων για σφραγίσματα δοντιών.

Από τις κυριότερες βιομηχανικές χρήσεις του αργύρου,είναι η κατασκευή ηλεκτρονικών εξαρτημάτων(αγωγοί,καλώδια,διακόπτες επαφής,παρουσία σε τυπωμένα ολοκληρωμένα κυκλώματα)λόγω της μεγάλης ηλεκτρικής του αγωγιμότητας.Μεγάλη χρήση έχει και στη νανοτεχνολογία,όπου νανοσωματίδια αργύρου,δηλαδή σωματίδια από 1 έως 100 nm (δισεκατομμυριοστά του μέτρου) χρησιμοποιούνται σε χρωστικές ουσίες, στις συσκευασίες τροφίμων, σε ιατρικές εφαρμογές και σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα,εξ'αιτίας της αντιβακτηριδιακής του δράσης.Άλλες βιομηχανικές χρήσεις του αργύρου, είναι για συγκολλήσεις, κατάλυση,φωτοβολταϊκά συστήματα ,κατασκευή κατόπτρων και τηλεσκοπίων αλλά και ρουλεμάν.Το οξειδίο του αργύρου(Ag_2O) χρησιμοποιείται για κατασκευή μπαταριών.

2.2.Μηχανισμοί ατμοσφαιρικής διάβρωσης αργύρου.

Ο άργυρος είναι άριστος ηλεκτρικός και θερμικός αγωγός, ενώ αποτελεί εξαιρετικό υλικό για κράματα. Κατά συνέπεια, χρησιμοποιείται σε ηλεκτρικά κυκλώματα, μπαταρίες, κοσμήματα, υλικά συγκόλλησης, σκεύη και διακοσμητικά αντικείμενα. Επομένως, η χρήση του προορίζεται κυρίως για εσωτερικούς χώρους, ενώ έχει αποδειχθεί πως η διάβρωσή του σε εξωτερικούς χώρους πραγματοποιείται πιο αργά. Υπάρχει αρκετή εμπειρία της συμπεριφοράς του αργύρου και των κραμάτων του, κατά την έκθεση τόσο σε εσωτερική όσο και εξωτερική ατμόσφαιρα, όμως η μελέτη των χημικών διαδικασιών που επιδρούν στην υποβάθμισή του, παραμένει στοιχειώδης.

2.2.1. Περιβαλλοντικές επιδράσεις σε αργυρές επιφάνειες.

Η ατμοσφαιρική διάβρωση του αργύρου, συμβαίνει μόνο με την παρουσία υγρασίας. Η ποσότητα υγρασίας που απορροφάται από την επιφάνεια του αργύρου, που είναι ελαφρά καλυμμένη με το φυσικό του οξειδίο, είναι συνάρτηση της σχετικής υγρασίας.

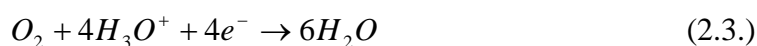
$$\ln(ml) = 2.73 \frac{P}{P_o} - 0.366 \quad (2.1)$$

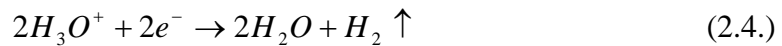
Όπου το ml δείχνει τον αριθμό των υδατικών μονοστοιβάδων που αποροφήθηκαν. Αυτή η μονοτονική συμπεριφορά παρατηρείται και σε άλλα μέταλλα, όταν υπάρχει απορρόφηση ύδατος στην επιφάνειά τους. Οι υδρατμοί ροφούνται σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Για εκτεθειμένο άργυρο στην ατμόσφαιρα, και θερμοκρασίες 10-20°C, εμφανίζονται τουλάχιστον 8 υδατικές μονοστοιβάδες με 90% σχετική υγρασία. Όσο μειώνεται η σχετική υγρασία μειώνονται και οι μονοστοιβάδες.

Ο ρόλος της υδάτινης στοιβάδας πάνω στην μεταλλική επιφάνεια, είναι να παρέχει το μέσο για την απορρόφηση των αερίων της ατμόσφαιρας και την ακόλουθη διάλυσή του στερεού αργύρου. Η οξείδωση μπορεί να γραφτεί ως εξής:

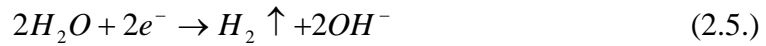


Σε ένα όξινο διάλυμα, η αντίδραση ισορροπείται έτσι:





Και σε ένα ουδέτερο διάλυμα με τον ακόλουθο τρόπο



Η διάλυση πολλών μετάλλων σε όξινο διάλυμα ακολουθεί ρυθμό της μορφής:

$$R_{dis} = k_{dis} [H^+]^n \quad (2.7)$$

Όπου το n παίρνει τιμές από 0.3 έως 1.0 και είναι ανεξάρτητο από το οξύ.

Ο άργυρος διαβρώνεται σε νιτρικό οξύ,μα όχι σε θειϊκό η υδροχλωρικό οξύ,επομένως η διάλυσή του είναι πιο περίπλοκη.

2.2.2.Απόθεση αερίων και σωματιδίων σε αργυρές επιφάνειες

Από την στιγμή που η χρήση του αργύρου είναι κυρίως σε εσωτερικούς χώρους,μπορεί έμμεσα να προσδιοριστεί η απόθεση και συγκέντρωση των διαβρωτικών πάνω στις υδατικές στοιβάδες,μέσω της γνώσης των τυπικών συγκεντρώσεων κάποιων χημικών στοιχείων και ενώσεων που βρίσκονται σε αυτούς τους χώρους.Αν η υδατική στοιβάδα φτάσει σε ισορροπία με την ατμόσφαιρα,τότε οι συγκεντρώσεις των ατμοσφαιρικών αερίων που είναι διαλυμένα,δίνονται από τον νόμο του Henry.

Όπως προκύπτει από τον πίνακα,η αναμενόμενη συγκέντρωση θειούχων και χλωρίου θα είναι πολύ χαμηλή.Αντίθετα,οι συγκεντρώσεις των H_2O_2 , HNO_3 , $HCHO$ και των οργανικών οξέων θα είναι υψηλές.

Σε περιβάλλον που η σχετική υγρασία μεταβάλλεται ταχύτατα,είναι πιθανό να μην επιτευχθεί ισορροπία ανάμεσα στο αέριο και την υδατική φάση.Σε αυτή την περίπτωση,μας ενδιαφέρει ο ρυθμός απόθεσης,ο οποίος υπολογίζεται από την εμπειρική ταχύτητα απόθεσης(u_{dep}).Όπως φαίνεται από τον πίνακα,το όζον και το διοξείδιο του θείου έχουν τους μεγαλύτερους ρυθμούς,ενώ το υδροχλώριο και τα θειούχα αέρια τους μικρότερους.

Εκτός από την απόθεση των αερίων, ιοντικά συστατικά από αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να αποτεθούν στην επιφάνεια του αργύρου.Τα κυριότερα ανιόντα,είναι τα χλωριούχα,θειϊκά,και νιτρικά.Σε μικρές ποσότητες υπάρχουν και θειούχα,ανθρακικά

και οργανικά. Η απόθεση των σωματιδίων, δεν λαμβάνει χώρα μόνο όταν η επιφάνεια είναι υγρή, αν και τα υψηλά επίπεδα υγρασίας βοηθούν την συλλογή.

Ο κορεσμός των ενώσεων στην επιφάνεια του διαλύματος, δεν περιορίζει τον ρυθμό απόθεσης των σωματιδίων, όπως γίνεται με τα αέρια. Για να εκτιμηθεί ο βαθμός απόθεσης στις αργυρές επιφάνειες, οι συγκεντρώσεις των Cl^- , SO_4^{2-} , και NO_3^- , πολλαπλασιάζονται με τις ταχύτητες απόθεσης χοντρών και λεπτών σωματιδίων. Στον πίνακα παρουσιάζονται οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται και τα αποτελέσματα. Η ροή μάζας των θεικών είναι η μεγαλύτερη, ακολουθούν τα νιτρικά και τέλος τα χλωριούχα.

Η σημασία της ροής των αερίων και των σωματιδίων στην επιφάνεια, διακρίνεται συγκρίνοντας τους ρυθμούς απόθεσης στους πίνακες 2.1, 2.2. Για τα χλωριούχα, ο βαθμός απόθεσης σωματιδίων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τον βαθμό απόθεσης αερίου, επομένως και τα δύο ρεύματα θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν. Στα θειικά, ο βαθμός απόθεσης του SO_2 είναι τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από τον βαθμό απόθεσης των σωματιδίων, έτσι η αέρια απόθεση κυριαρχεί. Στα νιτρικά, το αέριο κυριαρχεί από τα σωματίδια, ενώ στα θειούχα τα σωματίδια είναι αμελητέα με αποτέλεσμα να λαμβάνεται υπόψιν μόνο η αέρια φάση. Στα ανθρακικά, και τα οργανικά δεν υπάρχει γενικός κανόνας αφού η κατάσταση διαφέρει ανάλογα την τοποθεσία.

Πίνακας 2.1.

Ουσίες	Συγκέντρωση (ppb)	H (M/atm)	Αναμενόμενη Συγκέντρωση (μM)	u_{dep} (cm/s)	Ρυθμός Απόθεσης ($ng/(cm^2 \cdot s)$)
O_2	2.1E+8	1.7E-3	3.6E+2	-	-
O_3	18	1.8E-2	3.2E+4	0.036	1.3E-3
H_2O_2	5	2.4E+5	1.2E+3	0.07	5.0E-4
H_2S	0.3	1.5E-1	4.5E-5	0.03	1.3E-5
COS	0.6	3.7E-2	2.2E-5	0.01	1.5E-5
SO_2	30	1.4	4.2E-2	0.05	4.0E-3
HCl	0.4	2.0E+1	3.0E-3	0.04	2.4E-5
Cl_2	0	6.2E-2	0	-	-
NH_3	10	1.0E+1	1.0E-1	0.05	3.5E-4
NO_2	4	7.0E-3	2.8E-5	0.006	4.6E-5
HNO_3	3	9.1E+4	2.7E+2	0.07	5.5E-4
CO_2	6.0E+5	3.4E-2	2.0E+1	-	-
$HCHO$	10	1.4E+4	1.4E+2	0.005	6.3E-5
$HCOOH$	20	3.7E+3	7.4E+1	0.006	2.3E-4
CH_3COOH	30	8.8E+3	8.8E+1	0.005	2.5E-1

Πίνακας 2.2.

Ουσίες	Συγκέντρωση λεπτών σωματιδίων (ng/m ³)	Ταχύτητα απόθεσης u _{dep} (cm/s)	Συγκέντρωση χοντρών σωματιδίων (ng/cm ³)	Ταχύτητα απόθεσης u _{dep} (cm/s)	Ρυθμός Απόθεσης (ng/(cm ² ·s))
Cl ⁻	4	0.005	4	0.2	1.0E-6
SO ₄ ⁻	720	0.005	25	0.2	8.6E-6
NO ₃ ⁻	12	0.08	14	0.2	3.8E-6

2.3.Χημικοί Μηχανισμοί διάβρωσης αργύρου.

Για να προσδιοριστούν οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ατμοσφαιρική διάβρωση του αργύρου, είναι πολύ σημαντικό να ταυτοποιηθούν τα πιθανά προϊόντα διάβρωσης. Επιπλέον, όσα ιόντα ή μόρια έχουν εντοπισθεί να συμμετέχουν στις αντιδράσεις διάβρωσης, χρησιμοποιούνται ώστε να ερευνηθεί αν σχετίζονται με συγκεκριμένα ορυκτά. Ο πίνακας 2.3 παρουσιάζει αρκετά είδη, κάποια από τα οποία δεν έχουν ορυκτολογική ονομασία, έτσι δεν είναι γνωστό αν σχηματίζονται φυσικά, μέσα από γεωχημικές διαδικασίες. Η σειρά διαλυτότητας των ουσιών είναι η εξής: Ag₂S < AgCl < Ag₂SO₃ < Ag₂CO₃ < Ag₂C₂O₄ < Ag₂O < Ag₂SO₄ < AgCO₂CH₃.

Πίνακας 2.3

Ουσία	Κρυσταλλικό σύστημα	Χημικός τύπος	k _{sp}
Άργυρος	Κυβικό	Ag	-
Οξείδιο του αργύρου	Μονοκλινές	AgO	-
Οξείδιο του αργύρου	Κυβικό	Ag ₂ O	2.6E+8
Ακανθίτης	Μονοκλινές	Ag ₂ S	6.0E+50
Αργεντίτης	Κυβικό	Ag ₂ S	-
Θειώδης άργυρος	Μονοκλινές	Ag ₂ SO ₃	1.5E-14
Θειικός άργυρος	Ορθορομβικό	Ag ₂ SO ₄	1.6E-5
Θειοθειικός άργυρος	Τετραγωνικό	Ag ₂ S ₂ O ₃	5.0E-2
Χλωραργυρίτης	Κυβικό	AgCl	1.8E-10
Νιτρικός άργυρος	Ορθορομβικό	AgNO ₃	1.6E+4
Ανθρακικός άργυρος	Μονοκλινές	α-Ag ₂ CO ₃	8.1E-12
Ανθρακικός άργυρος	Εξαγωνικό	β-Ag ₂ CO ₃	-
Ανθρακικός άργυρος	Εξαγωνικό	γ-Ag ₂ CO ₃	-
Οξικός άργυρος	-	AgCO ₂ CH ₃	4.4E-3
Μυρμηγκικός άργυρος	Μονοκλινές	AgCO ₂ H	3.5E+11
Οξαλικός άργυρος	-	Ag ₂ (COO) ₂	-

Τα κράματα του αργύρου, σχηματίζουν προϊόντα διάβρωσης που υποδεικνύουν το πιο αντιδραστικό στοιχείο του κράματος. Στην περίπτωση του κράματος Ag92.5%-Cu7.5% (άργυρος sterling), το κυριότερο προϊόν διάβρωσης σε περιβάλλον θείου, είναι το Cu_2S . Σε κράμα αργύρου με τον χρυσό, το κυριότερο προϊόν διάβρωσης είναι το Ag_2S . Στα κράματα Ag-Zn, τα προϊόντα διάβρωσης είναι Ag_2S , ZnO , και ZnS . Σε κράματα με παλλάδιο, παράγεται Ag_2S , σε περιβάλλον θείου, και PdCl_2 ή AgCl σε περιβάλλον χλωρίου.

2.3.1. Οξειδία και ανθρακικά

Σε αντίθεση με τα περισσότερα μέταλλα, ο ξηρός άργυρος δεν σχηματίζει αξιόλογο επιφανειακό οξείδιο σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης περιβάλλοντος. Το πολύ μία μονοστοιβάδα ατόμων οξυγόνου διατηρείται στην επιφάνεια του αργύρου, ενώ σε συνθήκες υγρασίας το Ag_2O είναι σταθερό μόνο σε υψηλό pH και με την παρουσία ισχυρών οξειδωτικών. Επομένως, η ατμοσφαιρική διάβρωση ξεκινά σε μία επιφάνεια η οποία είναι φτιαγμένη από ένα αμελητέο στρώμα οξειδίου πάνω από τον άργυρο. Το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα έχει την τάση να διαλύεται στα επιφανειακά υδατικά στρώματα του αργύρου και να σχηματίζει ασθενή όξινα διαλύματα. Ο ανθρακικός άργυρος είναι αρκετά διαλυτός, και στην κρυσταλλική του μορφή αναμένεται να σχηματισθεί μόνο σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα.

2.3.2. Θειικά και σουλφίδια

Από την στιγμή που το κύριο προϊόν διάβρωσης στον άργυρο είναι ο ακανθίτης (Ag_2S), πολλές εργαστηριακές μελέτες έχουν γίνει ώστε να αναλύσουν τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την επίδραση του υδρόθειου (H_2S) στον άργυρο. Ανάλογες μελέτες έχουν χρησιμοποιήσει άλλα ανηγμένα ή χημικά ουδέτερα θειούχα, όπως σουλφίδιο καρβονυλίου, οργανικά σουλφίδια και άνθη θείου. Μόνο το σουλφίδιο καρβονυλίου και το υδρόθειο μπορεί να παρουσιαστεί σε εσωτερικούς χώρους κάποιες φορές, ενώ τα οργανικά σουλφίδια και τα άνθη θείου όχι. Σε αυτά τα πειράματα, η εξέταση του διαβρωμένου αργύρου έγινε με μέτρηση του βάρους που κερδήθηκε, του πάχους του στρώματος διάβρωσης, αλλά και την αντίσταση επαφής.

Ο σχηματισμός του θειούχου αργύρου συνδέεται ξεκάθαρα με την παρουσία του ανηγμένου θείου στην εσωτερική ατμόσφαιρα. Το ιόν HS^- αναμένεται να είναι το κύριο ανηγμένο συστατικό, σε συνθήκες ουδέτερου pH, είτε από το H_2S , είτε από το σουλφίδιο καρβονυλίου. Επιπλέον, το HS^- μπορεί να αντιδράσει απ'ευθείας με ιόντα αργύρου ή να σχηματίσει θειούχο άλας στην επιφάνεια.

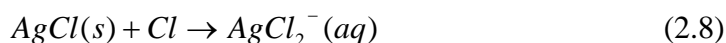
Η μετατροπή του ανηγμένου θείου σε πιο οξειδωμένη μορφή δεν γίνεται απ'ευθείας, όμως το οξειδωμένο θείο παρέχεται έτοιμο ως αέριο SO_2 και ως θειικά αιωρούμενα σωματίδια. Το θειικό, η όξινο θειικό ιόν (ανάλογα το pH) ίσως τότε μπορεί να σχηματίσει στερεό θειικό άργυρο.

Είναι γενικά παραδεκτό, πως ο άργυρος είναι πολύ ευαίσθητος στην παρουσία υδρόθειου και COS και κατά μία τάξη μεγέθους, λιγότερο ευαίσθητος στο διοξείδιο του θείου. Ο θειικός άργυρος μπορεί να σχηματιστεί μετά από επαφή με διοξείδιο του

θείου σε υγρό αέρα, μόνο όμως όταν η συγκέντρωση του SO₂ είναι δύο με τρεις τάξεις μεγέθους παραπάνω από την συνηθισμένη συγκέντρωση περιβάλλοντος. Η παρουσία οξειδωτικών, ενισχύει τον σχηματισμό θειούχου άργυρου με O₃, NO₂, και Cl₂ να έχει αποδειχτεί πως είναι αποτελεσματικά. Ο ακριβής μηχανισμός της επίδρασης του οξειδωτικού δεν έχει ταυτοποιηθεί.

2.3.3. Χλωριούχα

Οι περισσότερες εργαστηριακές μελέτες της διάβρωσης αργύρου με χλωριούχα αέρια, χρησιμοποίησαν κυρίως χλώριο και απέδειξαν πως είναι πολύ ευαίσθητος. Μία έρευνα που χρησιμοποίησε αέριο υδροχλώριο, ανέφερε μέτρια ευαισθησία σε υγρό αέρα. Τα κράματα αργύρου-παλλάδιου έδειξαν την ίδια συμπεριφορά στα συγκεκριμένα αέρια. Μόλις το χλώριο εισέλθει στο υδατικό στρώμα, είτε μέσω της ενσωμάτωσης αερίου υδροχλωρίου, είτε μέσω εναπόθεσης αιωρούμενων σωματιδίων που περιέχουν χλωριούχα, ένα στερεό προϊόν μπορεί να σχηματιστεί με κατακρήμνιση του υδατικού ιονικού συμπλέγματος AgCl. Εναλλακτικά, το χλωριούχο ιόν μπορεί να ροφηθεί πάνω στην επιφάνεια του αργύρου και να σχηματιστεί χλωριούχος άργυρος, ο οποίος είναι διαλυτός σε πυκνό νιτρικό ή υδροχλωρικό οξύ, έτσι μπορεί να διαλυθεί αν ένα εξατμιζόμενο υδατικό στρώμα φτάσει σε υψηλή συγκέντρωση.



2.3.4. Αζωτούχα

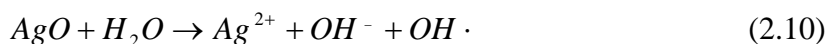
Λίγα στοιχεία έχουν παρουσιαστεί ώστε να αποδειχτεί ξεκάθαρα η παρουσία νιτρικού άργυρου στην επιφάνεια κραμάτων αργύρου, ως αποτέλεσμα ατμοσφαιρικής διάβρωσης. Το διοξείδιο του αζώτου (NO₂) είναι το μόνο ανάλογο αέριο που υπάρχει στην ατμόσφαιρα σε ικανή ποσότητα, ωστόσο δεν αντιδρά με τον άργυρο ενώ είναι και ελάχιστα διαλυτό στο νερό. Το νιτρικό οξύ διαλύεται στο υδατικό στρώμα, ενώ τα νιτρικά εισχωρούν και από τα σωματίδια. Όπως φαίνεται από τους πίνακες 1 και 2, η απόθεση από το αέριο νιτρικό οξύ αναμένεται μεγαλύτερη από την απόθεση λόγω σωματιδίων όταν υπάρχει υδατικό στρώμα. Αν και το NO₂ δεν φαίνεται να διαβρώνει τα κράματα αργύρου, δεν συμβαίνει το ίδιο με την αμμωνία όπου υπάρχει σχετική ευαισθησία.

2.3.5. Οργανικές ενώσεις

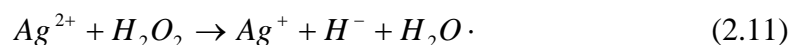
Δεν έχει ερευνηθεί επαρκώς η επίδραση των οργανικών ενώσεων στον άργυρο και τα κράματά του. Οι εσωτερικοί χώροι συχνά έχουν αξιοσημείωτες ποσότητες από οργανικές ενώσεις, όπως υδρογονάνθρακες, αλογονομένες και αρωματικές ενώσεις, αλδεΐδες και άλλες. Αυτό συμβαίνει λόγω των υλικών κατασκευής αλλά και των επίπλων και λοιπών αντικειμένων που υπάρχουν μέσα στους εσωτερικούς χώρους. Εκτός από την απόθεση από την αέρια φάση υπάρχει και απόθεση λόγω αιωρούμενων σωματιδίων. Ο άργυρος δεν έχει ευαισθησία στα οργανικά οξέα, ή στις άλλες οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στους εσωτερικούς χώρους.

2.3.6.Ελεύθερες ρίζες και Υπεροξειδία

Υπάρχει και η περίπτωση της οξειδοαναγωγής του ζεύγους Ag/Ag^{2+} , αν και τα ιόντα Ag^{2+} είναι σπάνια και ασταθή. Η οξείδωση ξεκινάει με διαλυμένο όζον και σε ένα όξινο διάλυμα είναι η εξής:

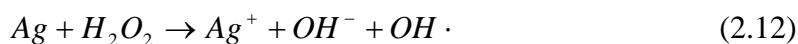


Αφού δημιουργηθεί το Ag^{2+} , υπάρχουν τρεις περιπτώσεις: Η πρώτη, να υποστεί υδρολυτική αναγωγή με έναν πολύπλοκο μηχανισμό, η δεύτερη να αντιδράσει με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) ως εξής:

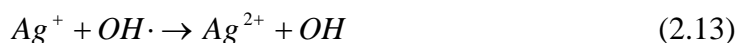


Και τέλος να προχωρήσει σε ανταλλαγή φορτίων με τον Cu^+ ή άλλα μέταλλα μεταπτώσεως (τα οποία θα πρέπει να είναι παρόντα ως ακαθαρσίες ή ως συστατικά του κράματος). Στην πράξη, συμβαίνει κυρίως η πρώτη περίπτωση. Λαμβάνοντας υπ' όψιν την σχετικά χαμηλή συγκέντρωση όζοντος στην ατμόσφαιρα των εσωτερικών χώρων, αλλά και την χαμηλή διαλυτότητά του στα υδατικά διαλύματα, και σε συνδυασμό με την ταχεία υδρόλυση του Ag^{2+} , προκύπτει πως δεν αναμένεται καμία αξιόλογη ποσότητα Ag^{2+} στο υδατικό στρώμα.

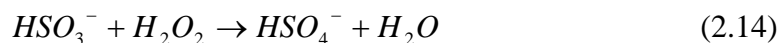
Το υπεροξείδιο του οξυγόνου, αξίζει ξεχωριστή αναφορά, καθώς υπάρχει, σε κάποιες περιπτώσεις, στους εσωτερικούς χώρους, είναι πολύ διαλυτό στο νερό και αντιδρά με τον άργυρο σχηματίζοντας ελεύθερες ρίζες σύμφωνα με την εξίσωση:



Ενώ μόλις δημιουργηθεί η ρίζα υδροξυλίου, αντιδρά με τα ιόντα αργύρου ως εξής:



Όμως η ταχύτητα της αντίδρασης είναι τέτοια, που η ρίζα υδροξυλίου είναι πιθανότερο να δεσμευτεί από άλλα συστατικά του διαλύματος. Η εμπλοκή του υπεροξειδίου του υδρογόνου στις διεργασίες οξειδοαναγωγής με τα ιόντα αργύρου, ή στις διεργασίες ελευθέρων ριζών, εξαρτάται από τις σχετικές συγκεντρώσεις των διαλυμένων H_2O_2 και SO_2 . Αυτό συμβαίνει, γιατί το H_2O_2 , έχει ρόλο στην οξείδωση του θείου σύμφωνα με την αντίδραση:



Αν κατά την απορρόφηση των H_2O_2 και SO_2 στο υδατικό στρώμα, οι συγκεντρώσεις της υγρής φάσης είναι τέτοιες ώστε $[\text{H}_2\text{O}_2] > [\text{HSO}_3^-]$, τότε το H_2O_2 δεν θα εξαφανιστεί τελείως από το HSO_3^- και κάποια ποσότητα θα είναι διαθέσιμη για να δημιουργήσει ελεύθερες ρίζες. Αντίστροφα, αν οι συγκεντρώσεις είναι τέτοιες ώστε $[\text{H}_2\text{O}_2] < [\text{HSO}_3^-]$, τότε το H_2O_2 θα τιτλοποιηθεί από το όξινο θειώδες ιόν και δεν θα μπορεί να συμετάσχει σε κάποια επιπλέον αντίδραση.

2.3.7. Φωτοδιάβρωση

Αρκετά κρυσταλλικά υλικά, απορροφούν το φως και χρησιμοποιούν την ενέργειά του ώστε να πραγματοποιήσουν αντιδράσεις που δεν θα γίνονταν υπό άλλες συνθήκες. Στην περίπτωση του αργύρου και των προϊόντων διάβρωσής του, είναι πιθανό πως αυτή η διαδικασία συνισφέρει στις αντιδράσεις διάβρωσης που λαμβάνουν χώρα υπό ατμοσφαιρική πίεση. Η απορρόφηση φωτονίων συμβαίνει στα 4eV (που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος 320nm), αρκετά πιο κάτω από την εσωτερική ακτινοβολία. Για τον θειούχο άργυρο, το φάσμα απορρόφησης είναι σημαντικά ευρύτερο, περιλαμβάνοντας εσωτερικά και εξωτερικά συστήματα ακτινοβολίας. Στον χλωριούχο άργυρο, η απορρόφηση ξεκινά από τα 440nm, ωστόσο αυτή γίνεται έντονη στα 380nm.

Το αν η απορρόφηση φωτονίων επιταχύνει την διάβρωση, δεν είναι γνωστό, όμως υπάρχουν στοιχεία που συνηγορούν προς αυτή την κατεύθυνση. Η ακτινοβολία προκαλεί 10% αύξηση στον ρυθμό διάβρωσης του αργύρου με το υδατικό διάλυμα υπερθειικού κάλιου. Η διάβρωση του αργύρου με ιώδιο και ιωδιούχα επιταχύνεται με την απορρόφηση φωτός από το στρώμα του ιωδιούχου άργυρου που σχηματίζεται στην επιφάνεια του αργύρου. Η διάβρωση του αργύρου από υδρόθειο και άνθη θείου, αυξάνεται σημαντικά από ακτινοβολία σε συνθήκες εργαστηρίου. Επιπλέον η ακτινοβολία επιδρά και στην διάβρωση του αργύρου από οργανικές ενώσεις του θείου σε μήκος κύματος λιγότερο από 390nm (πιστεύεται πως αυτό συμβαίνει από τις ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται από την φωτοαποσύνθεση των συστατικών του θείου στην αέρια φάση.) Όλα αυτά τα στοιχεία δείχνουν πως είναι πολύ πιθανό να υπάρχει σημαντική συσχέτιση της διάβρωσης του αργύρου με την ακτινοβολία.

2.3.8. Πολυσύνθετη ισορροπία

Διαγράμματα ισορροπίας για τον άργυρο έχουν σχεδιαστεί. Υπάρχουν μεγάλες περιοχές σταθερότητας για τον καθαρό άργυρο, τον Ag_2S και τον AgCl . Από την στιγμή που το νερό που εκτίθεται στον αέρα ή την σκόνη θα έχει δυναμικό οξειδοαναγωγής λίγων δεκάτων του Βολτ και pH 2-6, ο άργυρος και τα θειούχα του αναμένεται να είναι τα κυρίαρχα είδη στην επιφάνεια καθαρού αργύρου. Υπό ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες, αναμένεται και ο σχηματισμός χλωριούχου άργυρου.

2.4.Φυσικά χαρακτηριστικά της διάβρωσης του αργύρου

2.4.1.Ρυθμός σχηματισμού στρώματος διάβρωσης

Ο ρυθμός διάβρωσης του αργύρου σε ατμοσφαιρική έκθεση,δεν έχει μελετηθεί επαρκώς.Τα διαθέσιμα στοιχεία παρουσιάζονται στον πίνακα 2.4 και αναφέρονται στην αύξηση βάρους που παρατηρείται και οφείλεται στα προϊόντα διάβρωσης.

Πίνακας 2.4.

Περιβάλλον	Αριθμός περιοχών	Μέση τιμή($\text{ng}/\text{cm}^2\cdot\text{hr}$)	Εύρος($\text{ng}/\text{cm}^2\cdot\text{hr}$)
Εσωτερικό	57	310	5-730
Θαλάσσιο	1	97	-
Αστικό	11	82	67-192
Βιομηχανικό	4	410	80-1270

Για αστικά,βιομηχανικά και θαλάσσια περιβάλλοντα,αυτοί οι ρυθμοί διάβρωσης είναι συγκρίσιμοι με αυτούς του αλουμίνιου και του σιδήρου,μικρότεροι του ψευδάργυρου και σημαντικά μικρότεροι του χάλυβα.Μικρότεροι ρυθμοί διάβρωσης παρατηρούνται στους εσωτερικούς χώρους αν υπάρχει έλεγχος της υγρασίας και φιλτράρισμα του αέρα.Αν και τα στοιχεία δεν είναι εκτεταμένα,είναι φανερό πως η διάβρωση είναι πιο ταχεία σε εσωτερικούς χώρους παρά σε εξωτερικούς,με εξαίρεση τα βιομηχανικά περιβάλλοντα.Σε όλα τα υπόλοιπα μέταλλα συμβαίνει το αντίθετο,διαβρώνονται λιγότερο σε εσωτερικούς χώρους,

2.4.2.Μορφολογία ατμοσφαιρικής διάβρωσης αργύρου

Ο άργυρος δεν έχει την τάση να σχηματίζει ένα ομοιόμορφο φιλμ όταν διαβρώνεται.Αντίθετα,εργαστηριακές μελέτες έχουν δείξει την παρουσία ακίδων και δενδριτών στα στρώματα διάβρωσης.Η μη ομοιόμορφη ανάπτυξη στρώματος διάβρωσης,παρατηρείται και σε εξωτερικούς χώρους με την παρουσία συστάδων(clumps),δενδριτών,οζιδίων(nodules) και whiskers.Σε αντίθεση με τα εργαστήρια,τα φιλμ διάβρωσης που δημιουργούνται σε ανεξέλεγκτους εσωτερικούς χώρους,παραμένουν προσκολλημένα στην επιφάνεια.Επίσης,τα θειούχα φιλμ έχουν την τάση να έρπονται πάνω σε χρυσές επιφάνειες και όχι να μεγαλώνουν ομοιόμορφα.Επομένως,για να μελετηθεί το είδος του φιλμ που θα αναπτυχθεί πρέπει να ληφθεί υπόψιν η μορφολογία της επιφάνειας του αργύρου.

2.4.3.Αντίσταση επαφής διαβρωμένου αργύρου

Αρκετές έρευνες έχουν αποδείξει πως η αντίσταση επαφής είναι συνάρτηση του χρόνου έκθεσης του αργύρου σε εξωτερικούς χώρους.Τυπικές αντιστάσεις επαφής είναι της τάξης του $R_c=0.5\text{m}\Omega$.Ικανοποιητική απόδοση επαφής,διατηρείται εφ'όσον η R_c διατηρείται κάτω από $10\text{m}\Omega$.Στις περισσότερες τοποθεσίες,αρκετά χρόνια

έκθεσης σε εσωτερικό χώρο προκαλούν αντίσταση επαφής τουλάχιστον 1-10 mΩ, ενώ σε πολλές περιοχές η R_c αυξάνεται με τα χρόνια κατά πέντε η έξι τάξεις μεγέθους.

Τα κράματα του αργύρου έχουν επίσης μελετηθεί εργαστηριακά η χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρικές επαφές. Στα κράματα Ag/Au και Ag/Pd με H_2S , ο ρυθμός σχηματισμού φιλμ μειώνεται αρκετά σε σχέση με τον καθαρό άργυρο, όμως το φιλμ αν και λεπτό, ήταν συνεκτικό και είχε υψηλές αντιστάσεις. Αν οι ηλεκτρικές επαφές είναι κράματα Ag/Au με αναλογία χρυσού πάνω από 50%, η κράματα Ag/Pd με αναλογία παλλάδιου πάνω από 60%, τότε αναμένεται να αντέξουν για πολλά χρόνια.

2.5. Συμπεράσματα.

Ένας χρήσιμος πίνακας (2.5), παρουσιάζει συνοπτικά τα συμπεράσματα της μελέτης της διάβρωσης του αργύρου και των προϊόντων του. Τα βασικά στοιχεία που πρέπει να ληφθούν υπόψη, είναι τα εξής: Αν η ατμοσφαιρική ουσία που προκαλεί διάβρωση βρίσκεται σε αφθονία, ποια είναι η διαλυτότητα στο νερό των πιθανών προϊόντων διάβρωσης, ποιά είναι η αφθονία των πιθανών προϊόντων διάβρωσης στα στρώματα διάβρωσης του αργύρου.

Πίνακας 2.5

Πιθανό προϊόν διάβρωσης	Υδατική αφθονία αντιδρώντος	Υδατική διαλυτότητα προϊόντος διάβρωσης	Αφθονία προϊόντος διάβρωσης
Ag_2O	Υψηλή	Μέση	Χαμηλή
Ag_2S	Χαμηλή	Χαμηλή	Υψηλή
Ag_2SO_4	Μέση	Υψηλή	Χαμηλή
$AgCl$	Χαμηλή	Χαμηλή	Μέση
$AgNO_3$	Χαμηλή	Υψηλή	Χαμηλή
Ag_2CO_3	Υψηλή	Μέση	Χαμηλή

Μόνο τα οξείδια και τα ανθρακικά έχουν μεγάλη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα (βρίσκονται δηλαδή πάνω από το αυθαίρετο όριο των 100ppb). Τα θειικά βρίσκονται σε μέτρια αφθονία (5-100ppb) και τα θειούχα, χλωριούχα και νιτρικά σε χαμηλή αφθονία (<5ppb). Αναφορικά με την διαλυτότητα των προϊόντων, τα θειικά και νιτρικά έχουν υψηλή (> $1 \cdot 10^{-1}$ g/100ml), τα οξείδια και τα ανθρακικά έχουν μέτρια (10^{-1} - 10^{-3} g/100ml) και τα θειούχα και χλωριούχα έχουν χαμηλή (< $1 \cdot 10^{-3}$ g/100ml). Μόνο ο θειούχος άργυρος βρίσκεται σε αφθονία στα στρώματα διάβρωσης, ο χλωριούχος άργυρος έχει μέτρια παρουσία και όλα τα υπόλοιπα προϊόντα έχουν χαμηλή και αμελητέα παρουσία. Συμπερασματικά, η συγκέντρωση του αντιδρώντος, έχει πρακτικά πολύ μικρή σημασία στον σχηματισμό του στρώματος διάβρωσης, αντίθετα η διαλυτότητα του προϊόντος έχει καθοριστική σημασία. Είναι φανερό, πως ακόμη και αν σχηματιστούν διαλυτά προϊόντα διάβρωσης, χάνονται με διάλυση στα υποκείμενα υδατικά στρώματα ενώ σχηματίζονται και συσσωρεύονται νέα προϊόντα πιο αδιάλυτα. Ο ακανθίτης είναι ο πιο αδιάλυτος, ενώ ο χλωραργυρίτης ακολουθεί.

Η περίληψη των παραπάνω αποδίδεται στο σχήμα 1, το οποίο δείχνει του πιθανούς χημικούς μετασχηματισμούς κατά την διαδικασία διάβρωσης του αργύρου. Αντιδράσεις οι οποίες οδηγούν στον σχηματισμό ιόντων Ag^{2+} ή ελευθέρων

ριζών δεν προβλέπονται. Επιπλέον, οι οργανικές διεργασίες είναι επίσης ασήμαντες. Αντίθετα, αν το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι παρόν στην αέρια φάση, θα είναι σε επάρκεια στα επιφανειακά στρώματα και θα ελευθερώσει ιόντα αργύρου. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το οποίο σχηματίζεται από αντιδράσεις σχετικές με το νέφος και εισέρχεται σε εσωτερικούς χώρους, είτε σχηματίζεται από εξαέρωση καθαριστικών διαλυμάτων, μπορεί να είναι πού σημαντικός παράγοντας στην διάβρωση του αργύρου.

Το σχήμα 2.1 δείχνει πως ο σχηματισμός του συμπλόκου AgCl και η ακόλουθη κατακρήμνισή του, προκαλεί τον άμεσο σχηματισμό του χλωραργυρίτη. Αντίθετα, ο ακανθίτης που περιέχει δύο άτομα αργύρου, είναι δυσκολότερο να σχηματιστεί σε διάλυμα. Αν τα συστατικά δεν σχηματίζονται στην υδατική φάση, εναλλακτικά σχηματίζουν μέσω ρόφησης το κατάλληλο ανιόν πάνω στην επιφάνεια του αργύρου, και ακολουθεί ο σχηματισμός του προϊόντος διάβρωσης στην στερεή φάση. Σύμφωνα με τον Nordstrom, όταν η ανάπτυξη της κατακρήμνισης είναι αργή, η διεργασία της κατακρήμνισης μπορεί να προσεγγίσει αυτήν της ρόφησης, επειδή η τελευταία υπερισχύει στην ανάπτυξη κρυστάλλων. Στην περίπτωση του αργύρου, η διάκριση ανάμεσα σε υγρή και αέρια φάση στον σχηματισμό του AgCl και Ag_2S , μπορεί να γίνει με την παρατήρηση των χαρακτηριστικών των στρωμάτων διάβρωσης: τείνουν να είναι ισχυρά προσκολλημένα, ειδικά στην περίπτωση των θειούχων.

Μία επιπλοκή στο σχήμα 2.1, αφορά την ικανότητα των οξειδωτικών να αυξάνουν τον ρυθμό σχηματισμού θειούχου άργυρου. Με την διεργασία της εξουδετέρωσης, τα οξειδωτικά με κάποιον τρόπο προάγουν την διάλυση του αργύρου. Μία άλλη επιπλοκή που είναι ανεπαρκώς κατανοημένη, είναι η ευαισθησία του αργύρου στην φωτοδιάβρωση. Αν και δεν είναι γνωστός ο τρόπος που τα φωτόνια εμπλέκονται στην διαδικασία της διάβρωσης, φαίνεται πως αυξάνουν την δραστηριότητα της επιφάνειας με τους απορροφόμενους διαβρωτές.

Από την στιγμή που τα κύρια προϊόντα διάβρωσης έχουν ταυτοποιηθεί, είναι ενδιαφέρον να προσδιοριστούν οι πηγές των χημικών ειδών που προκαλούν την διάβρωση. Στην περίπτωση του ακανθίτη, οι σχετιζόμενες ατμοσφαιρικές ενώσεις είναι ξεκάθαρα το H_2S και το COS . Οι εξωτερικές πηγές αυτών των ενώσεων περιλαμβάνουν εργοστάσια παραγωγής πολτού και χαρτιού, διυλιστήρια, εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων, βλάστηση που σαπίζει και ηφαίστεια. Το ανηγμένο θείο από αυτές τις δραστηριότητες τελικά μπαίνει και στους εσωτερικούς χώρους, ωστόσο η μεγαλύτερη πηγή αερίων ανηγμένου θείου είναι πιθανότατα το υδρόθειο το οποίο παράγεται εσωτερικά από την μαγειρική ή τις χαρτοσακούλες.

Όπως αναφέρθηκε πριν, υπάρχει εναπόθεση χλώριου, σε μορφή αερίου ή σωματιδίων, πάνω στις επιφάνειες εσωτερικών χώρων. Στους εξωτερικούς χώρους, η παραγωγή του γίνεται από την καύση του άνθρακα, την εξαέρωση από το θαλασσινό αλάτι, την εναιώρηση από το σπρέι των κυμάτων της θάλασσας και τα ηφαίστεια. Στους εσωτερικούς χώρους παράγεται από την χρήση βιομηχανικών καθαριστικών και από την αργή υποβάθμιση της μόνωσης PVC. Το χλώριο με την μορφή σωματιδίων φαίνεται να είναι πιο διαβρωτικό από την αέρια μορφή του, όμως σε κάθε περίπτωση παίζουν ρόλο τοπικοί παράγοντες.

Με δεδομένο πως οι κύριες ενώσεις που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα και επιδρούν στην διάβρωση του αργύρου έχουν ταυτοποιηθεί, όπως και τα προϊόντα της διάβρωσης, ένα ερώτημα είναι αν θα μπορούσαν υπολογιστικά μοντέλα να εξομοιώσουν την κινητική κατά την διαδικασία της διάβρωσης. Φαίνεται πως οι πληροφορίες οι οποίες χρειάζονται για κάτι τέτοιο δεν είναι επαρκείς. Η μεγαλύτερη έλλειψη βρίσκεται στην απουσία μελετών σχετικά με τους ρυθμούς κατακρήμνισης, διάλυσης και μετασχηματισμού (κυρίως στον ρυθμό σχηματισμού ιοντικών συμπλόκων). Έτσι, κάθε υπολογιστικό μοντέλο θα ήταν αναγκαστικά περιορισμένο σε ασκήσεις παραμετρικής λειτουργίας και οι ρυθμοί θα καθορίζονταν σε συνάρτηση με άλλα μέταλλα και μελέτες. Επίσης, η διαπίστωση του πίνακα 4 πως η διάβρωση του αργύρου είναι πιο έντονη στους εσωτερικούς χώρους, δεν θα πρέπει να λαμβάνεται ως απόλυτο δεδομένο, καθώς ο αριθμός των δειγμάτων είναι πολύ μικρός. Επιπλέον τα κυριότερα αέρια που συμμετέχουν στην διάβρωση του αργύρου, είναι του ανηγμένου θείου και το χλώριο, τα οποία υπάρχουν σε ικανές ποσότητες και στους εσωτερικούς χώρους. Τα φίλτρα καθαρισμού αέρα των κτηρίων μπορούν σε γενικές γραμμές να μειώσουν την συγκέντρωση τέτοιων αερίων. Ένας ακόμη παράγοντας που ευνοεί την διάβρωση του αργύρου σε εσωτερικούς χώρους, είναι η απουσία βροχής η οποία βοηθάει στην παραγωγή διαλυτών προϊόντων διάβρωσης.

Συμπερασματικά, όταν ο άργυρος εκτίθεται στο περιβάλλον, σχηματίζει προϊόντα διάβρωσης, κυρίως Ag_2S αλλά και $AgCl$ σε περιβάλλον χλωρίου. Τα κράματα του αργύρου συμπεριφέρονται όπως το καθαρό μέταλλο, εκτός και αν το υλικό του κράματος είναι πιο αντιδραστικό από τον άργυρο. Σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, τα στρώματα διάβρωσης δεν περιλαμβάνουν ανθρακικά, θειικά και νιτρικά. Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες και οι υδατικές διαλυτότητες αυτών των ουσιών εξηγούν σε μεγάλο βαθμό την παρουσία ή απουσία τους. Ακόμα και μικρές ποσότητες διαβρωτικών υλικών προκαλούν διάβρωση στον άργυρο και τα κράματά του, επομένως είναι αναγκαία η προστασία και η συντήρησή του.

2.6. Προϊόντα διάβρωσης κραμάτων αργύρου-χαλκού.

2.6.1. Προϊόντα διάβρωσης αργύρου.

Οξειδίο του αργύρου.

Το οξειδίο του αργύρου, έχει χημικό τύπο Ag_2O . Υπάρχει υπό μορφή σκόνης (χρώματος μαύρου ή καφέ) και χρησιμεύει κυρίως στην παρασκευή άλλων ενώσεων του αργύρου αλλά και σε μπαταρίες. Είναι άοσμο και έχει πυκνότητα 7.14 g/cm^3 . Είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό και η κρυσταλλική του δομή είναι κυβική.

Ακανθίτης

Ο ακανθίτης, με χημικό τύπο Ag_2S , κρυσταλλώνεται στο μονοκλινικό σύστημα, ψευδο-ορθορομβικό, και είναι σταθερή μορφή του θειούχου άργυρου κάτω από τους 179°C . Έχει μοριακό βάρος 247.80 και αποτελείται από 87.06% Ag και από

12.94%S. Το όνομά του προέρχεται από την αρχαία ελληνική λέξη "ακάνθα", η οποία σημαίνει αγκάθι, και υποδηλώνει το σχήμα των κρυστάλλων του.

Οι περιοχές που εμφανίζεται συχνότερα, είναι οι Freiberg, Schneeberg, Annaberg στην Γερμανία, οι Agizpe, Sonora στο Guanajuato και πολλά ορυχεία στο Zacatecas, Chihuahua στο Μεξικό. Δεν είναι σπάνια η παρουσία του σε θειούχα κοιτάσματα, όμως υπάρχει μαζικά σε κοιτάσματα αργύρου. Έχει σκληρότητα MOHS 2-2.5 και δεν μαγνητίζεται, ενώ το χρώμα του είναι μεταλλικό μαύρο.

Αργεντίτης.

Ο αργεντίτης, είναι η σταθερή μορφή του θειούχου άργυρου πάνω από τους 179°C. Το όνομά του προέρχεται από την λατινική ονομασία του αργύρου "argentum". Κάποιες φορές, το όνομα αργεντίτης, χρησιμοποιείται λανθασμένα για να περιγράψει τα ψευδοκυβικά ψευδόμορφα του θειούχου άργυρου (δηλαδή τον ακανθίτη), όταν έχει παραμείνει η αρχική κρυσταλλική μορφή του ενώ ήταν σε υψηλή θερμοκρασία. Ο σωστός τρόπος ονομασίας αυτού του είδους, είναι ψευδοκυβικός ακανθίτης.

Έχει μοριακό βάρος 247.80 και αποτελείται από 87.06% Ag και από 12.94% S. Οι περιοχές που εμφανίζεται συχνότερα, είναι το Μεξικό, η Σαξονία, το Ηνωμένο Βασίλειο και η Νορβηγία. Το χρώμα του είναι μεταλλικό μαύρο ή γκρι του μολύβδου, έχει σκληρότητα 2-2.5 MOHS και δεν μαγνητίζεται.

Χλωραργυρίτης.

Ο χλωραργυρίτης, γνωστός και ως κεραργυρίτης, είναι η ορυκτή μορφή του χλωριούχου άργυρου (AgCl). Έχει μοριακό βάρος 143.32 και αποτελείται από 75.26% Ag και από 24.74% Cl. Αποτελεί, και αποτελούσε, ένα από τα σημαντικότερα μεταλλεύματα από τα οποία λαμβάνεται καθαρός άργυρος. Ανακαλύφθηκε το 1565 και κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Αν και είναι άχρωμος όταν σχηματίζεται, με τον καιρό γίνεται γκρι ή καφέ, ενώ η έκθεση στο φως επιταχύνει αυτή την διαδικασία.

Οι κυριότερες τοποθεσίες που συναντάται, είναι οι: Ατακάμα στην Χιλή, βουνά Harz στην Γερμανία, Νεβάδα, Κολοράντο και Idacho στις ΗΠΑ, Βολιβία, Γαλλία, Ιταλία και Ισπανία. Έχει σκληρότητα 1.5-2.5 MOHS.

Βρωμαργυρίτης.

Ο βρωμαργυρίτης, είναι η ορυκτή μορφή του βρωμιούχου άργυρου (AgBr). Το μοριακό του βάρος είναι 187.77 και αποτελείται από 57.45% άργυρο και από 42.55% βρώμιο. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και ανακαλύφθηκε το 1859. Βρίσκεται κυρίως στο Μεξικό και την Χιλή, ενώ το χρώμα του είναι ελαφρώς κίτρινο, πράσινο-γκρι, ή πράσινο. Έχει σκληρότητα 1.5-2.5 MOHS.

Πίνακας 2.6. Προϊόντα διάβρωσης αργύρου

Όνομα	Χημικός τύπος	Κρυσταλλικό σύστημα	Χρώμα	Σκληρότητα MOHS
Οξείδιο του αργύρου	Ag ₂ O	κυβικό	μαύρο η καφέ	-
Ακανθίτης	Ag ₂ S	μονοκλινές	μαύρο	2-2.5
Αργεντίτης	Ag ₂ S	κυβικό	μαύρο η γκρι	2-2.5
Χλωραργυρίτης	AgCl	κυβικό	άχρωμος	1.5-2.5
Βρωμαργυρίτης	AgBr	κυβικό	Κίτρινο η πράσινο	1.5-2.5

2.6.2. Προϊόντα διάβρωσης χαλκού.

Οξείδια του χαλκού.

Το πιο συνηθισμένο προϊόν διάβρωσης του χαλκού και των κραμάτων του, είναι ο κυπρίτης Cu₂O, ακολουθεί ο τενορίτης CuO, και τέλος, ο σπανιότατος σπερτινίτης Cu(OH)₂. Ακολουθεί πίνακας με κάποια χαρακτηριστικά.

Πίνακας 2.7. Χαρακτηριστικά οξειδίων και υπεροξειδίων του χαλκού.

Όνομα	Χημικός τύπος	Κρυσταλλικό σύστημα	Χρώμα	Σκληρότητα MOHS
Κυπρίτης	Cu ₂ O	κυβικό	Κόκκινο υπομεταλλικό	3.5-4
Τενορίτης	CuO	μονοκλινές	Μεταλλικό γκρι-μαύρο	3.5
Σπερτινίτης	Cu(OH) ₂	άμορφο	Μπλε-πράσινο	1-2

Κυπρίτης.

Αυτό το ορυκτό, είναι αδιάλυτο στο νερό και μπορεί να πάρει πολλούς χρωματισμούς ανάλογα με τις προσμίξεις που μπορεί να έχει. Σαν οξείδιο, είναι το πρώτο προϊόν διάβρωσης που σχηματίζεται από την επαφή του χαλκού με τον αέρα, σχηματίζοντας ένα στρώμα το οποίο μειώνει τον ρυθμό της μελλοντικής οξείδωσης.

Στο κρυσταλλικό πλέγμα του κυπρίτη, υπάρχουν ατέλειες οι οποίες διευκολύνουν την μετανάστευση ατόμων οξυγόνου στο εσωτερικό του στρώματος και ατόμων χαλκού στο εξωτερικό. Αυτό έχει σαν συνέπεια τη νέα δημιουργία κυπρίτη πάνω από το πρωτογενές στρώμα. Έτσι μπορούν να παρατηρηθούν πολλά και διαφορετικά στρώματα κατά την εξέταση της διατομής του. Στο στρώμα κυπρίτη, υπάρχουν λιγότερα άτομα χαλκού, από αυτά που αναφέρει ο χημικός τύπος, και αυτές οι κενές θέσεις καλύπτονται από ιόντα δισθενούς χαλκού. Αυτή η ελλατωματική δομή, τον

καθιστα p-ημιαγωγό, κάτι που παίζει σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της διάβρωσης των κραμάτων χαλκού.

Τέλος, είναι αρκετά συνηθισμένο κυρίως σε αρχαία κράματα χαλκού, η ύπαρξη κρυσταλλικού χαλκού πάνω στην πατίνα κυπρίτη, λόγω της διάλυσης των προσμίξεων κυπρίτη μέσα στο κράμα.

Τενορίτης.

Αδιάλυτος στο νερό και αναφέρεται κάποιες φορές ως μελακονίτης. Σχηματίζεται με αργή θέρμανση του χαλκού στον ατμοσφαιρικό αέρα, πάνω από το στρώμα κυπρίτη το οποίο δημιουργείται πρώτο.

Είναι πολύ σπάνια η παρουσία τενορίτη σε φυσική πατίνα, καθώς ο κυπρίτης δεσπόζει. Αν παρατηρηθεί τενορίτης σε φυσική πατίνα, σημαίνει πως το κράμα έχει εκτεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες.

Υπάρχει περίπτωση να προκύψει τενορίτης από μετασχηματισμό άλλων προϊόντων, όπως αζουρίτης αν αλληλεπιδράσει με καλσίτη, πυριτικό ασβέστιο και οξειδίο του ασβεστίου

Χλωριούχες ενώσεις χαλκού.

Οι χλωριούχες ενώσεις του χαλκού, αποτελούν τον κυριότερο κίνδυνο για την ακεραιότητα των κραμάτων χαλκού, και είναι η κυριότερη αιτία της "ασθένειας του χαλκού". Στον επόμενο πίνακα, δίνονται τα χαρακτηριστικά των σπουδαιότερων χλωριούχων ενώσεων του χαλκού.

Πίνακας 2.8. χαρακτηριστικά χλωριούχων ενώσεων του χαλκού.

Όνομα	Χημικός τύπος	Κρυσταλλικό σύστημα	Χρώμα	Σκληρότητα MOHS
Ναντοκίτης	CuCl	Κυβικό	Αχνό πράσινο	2.5
Ατακαμίτης	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Ορθορομβικό	Υαλώδες πράσινο	3-3.5
Παρατακαμίτης	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Ρομβοεδρικό	Αχνό πράσινο	3
Κλινοατακαμίτης	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Μονοκλινές	Αχνό πράσινο	3
Αναρακίτης	$(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Ρομβοεδρικό	Ανοιχτό πράσινο	3
Βοταλλακίτης	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Μονοκλινές	Αχνό πράσινο μπλε	3
Κονελλίτης	$\text{Cu}_{19}(\text{OH})_{32}\text{Cl}_{14}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Εξαγωνικό	Υαλώδες πράσινο μπλε	3

Ναντοκίτης

Το ορυκτό ναντοκίτης, εμφανίζεται στην φύση ως μεγάλα συσσωματώματα. Στα κράματα του χαλκού εμφανίζεται ως ένα γκρι-πρασινογκρί διαφανές στερεό. Σε ορυκτή μορφή παρουσιάστηκε πρώτη φορά σε ορυχεία χαλκού κοντά στο Nantoko της Χιλής, από όπου πήρε και το όνομά του.

Συνήθως εντοπίζεται κάτω από τις ανθρακικές ή τις χερσογενείς κρούστες της εξωτερικής ζώνης της πατίνας, κάποιες φορές καλυμένος με ένα στρώμα κυπρίτη. Σπανιότερα μπορεί να βρεθεί πάνω στην διαβρωμένη επιφάνεια, ενώ δεν πλείουν αναφορές για ύπαρξη ναντοκίτη σε μεγάλο βάθος του χαλκού, ένδειξη σοβαρών προβλημάτων για την σταθερότητα του αντικειμένου.

Ατακαμίτης.

Πήρε το όνομά του από την έρημο Atacama στην Χιλή, και είναι το πιο συνηθισμένο από τα τρι-υδροξυ-χλωρίδια ισομερή. Έχει παρατηρηθεί σαν μία συνεχής επίστρωση που μοιάζει με ζάχαρη σκούρων πράσινων κρυστάλλων σε πολλά μπρούτζινα αντικείμενα. Σε μία τεχνητή πατίνα δημιουργεί ενιαίο στρώμα, σε αντίθεση με μία αυθεντική.

Παρατακαμίτης, κλινοατακαμίτης, αναρακίτης.

Ο παρατακαμίτης πήρε και αυτός το όνομά του, από την έρημο Atacama και εμφανίζεται συνήθως ως δευτερογενές στρώμα διάβρωσης στην πατίνα. Όταν προκύπτει από τον μετασχηματισμό του ναντοκίτη, έχει την μορφή πούδρας ή φλυκταινών. Ο κλινοατακαμίτης είναι ισομερές του παρατακαμίτη που κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα, ενώ η διάκρισή τους είναι δύσκολη λόγω της ομοιότητας των λαμβανομένων XRD φασμάτων. Ο αναρακίτης ανακαλύφθηκε στην επαρχία Anarak στο Ιράν, από όπου πήρε και το όνομά του, και θεωρήθηκε παρατακαμίτης με αντικατεστημένο το ένα άτομο χαλκού, με ψευδάργυρο.

Κονελλίτης.

Ανακαλύφθηκε το 1963 από τον Otto, σε μπρούτζινα δαχτυλίδια του 5^{ου} π.Χ. αιώνα στην Γερμανία. Οι κρύσταλλοί του ήταν ανακτεμένοι με άλλα ορυκτά του χαλκού στην κρούστα της διάβρωσης. Η παρουσία κονελλίτη με τα τρι-υδροξυ-χλωρίδια του χαλκού μπορεί να αποτελεί ένδειξη κρυστάλλωσης σε αλμυρό περιβάλλον, ενώ σε ορυκτά αποθέματα μπορεί να συνυπάρχει μαζί με βροκαντίτη και μαλαχίτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Εισαγωγή

Εγιναν δοκιμές επιταχυνόμενης διάβρωσης δοκιμίων αργύρου, ώστε να παραχθεί ένα στρώμα προϊόντων διάβρωσης. Μετά τα δοκίμια καθαρίστηκαν με διάφορους χημικούς τρόπους και χαρακτηρίστηκαν. Παράλληλα δοκιμάστηκαν προστατευτικά επιστρώματα που επίσης δοκιμάστηκαν όσον αφορά τη προστατευτικότητα τους. Εξετάστηκαν και δοκίμια που είχαν μείνει σε διαβρωτικό περιβάλλον.

3.1. Μελέτη των δοκιμίων αργύρου-χαλκού.

Για την εξέταση του διαβρωμένου κράματος αργύρου-χαλκού, έγιναν παρατηρήσεις στην επιφάνεια των δοκιμίων. Χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες μέθοδοι:

- Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)
- Περιθλασιμετρία ακτίνων X (X-Ray Diffraction analysis-XRD)
- Οπτικής μικροσκοπίας (Optical Microscopy-OM)

3.1.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Αρχή της μεθόδου:

Η μέθοδος στηρίζεται στην αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με πολύ μικρό μήκος κύματος (≈ 0.1 nm), με το υπό εξέταση δείγμα. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται μέσω θερμικής εκπομπής από νήμα βολφραμίου και επιταχύνεται υπό την επίδραση σταθερής τάσης (1-50 kV) αποκτώντας συγκεκριμένο μήκος κύματος. Η δέσμη αποκτά πολύ μικρή διάμετρο με την επίδραση μαγνητικών φακών και κατόπιν σαρώνεται με επιπλέον πηνία εκτροπής στην επιφάνεια του δείγματος. Η διάταξη βρίσκεται σε υψηλό κενό.

Η δέσμη ηλεκτρονίων αλληλεπιδρά με το δείγμα και παράγονται:

- 1) Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered), που προέρχονται από ελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων της επιφάνειας του δείγματος (βάθους ως 100nm), έχουν υψηλές ενέργειες (≈ 50 keV) και η ένταση του παραγόμενου σήματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων της επιφάνειας και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Η αντίθεση που προκαλείται είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των δευτερογενών, έτσι συλλέγονται πληροφορίες για την μικροδομή και τοπογραφία της επιφάνειας.
- 2) Δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary), χαμηλής ενέργειας (≈ 50 eV) που προέρχονται από ανελαστικές κρούσεις (ιονισμό) των ατόμων του δείγματος

από τα πρωτογενή ηλεκτρόνια.Ο αριθμός των εκπεμπόμενων δευτερογενών ηλεκτρονίων από το δείγμα,είναι ανάλογος της γωνίας πρόσπτωσης της δέσμης κι έτσι η μικροτοπογραφία του δείγματος αναπαρίσταται στην οθόνη του υπολογιστή με φωτεινές αντιθέσεις.

- 3) Ακτίνες-X που παράγονται από την επιφάνεια του δείγματος (βάθος μέχρι 1 μm).Με φασματογράφο ακτίνων-X καταγράφεται το χαρακτηριστικό φάσμα του δείγματος,ενώ μπορούν να απεικονισθούν στην οθόνη οι ακτίνες-X από συγκεκριμένο στοιχείο του δείγματος ως φωτεινά σημεία στην εξεταζόμενη περιοχή,δίνοντας την τοπική συγκέντρωση του σημείου αυτού (element mapping).Το φάσμα των ακτίνων-X δίνει την ένταση των γραμμών συναρτήσει της ενέργειας,ενώ η ανάλυσή του οδηγεί σε χημική ανάλυση στην επιφάνεια (μικροανάλυση ακτίνων-X με την μέθοδο της διασποράς ενέργειας-Energy Dispersive Analysis,EDS).Οι συνήθεις φασματογράφοι ακτίνων-X μπορούν να ανιχνεύσουν στοιχεία με $Z>11$.

3.1.2.Περιθλασιμετρία ακτίνων X.

Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X πάνω στο επίπεδο του κρυσταλλικού πλέγματος της εξεταζόμενης ένωσης.Ακολουθως υπολογίζονται τα εσωτερικά διαστήματα d των επιπέδων μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ με τον τύπο του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \eta\mu\theta \quad (3.1)$$

Τα εσωτερικά διαστήματα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε ένωση ,επομένως αρκεί η μέτρησή τους ώστε να αναγνωρισθεί η ένωση αυτή.Επίσης,η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από την ποσότητα της ίδιας ένωσης,επομένως μπορεί να πραγματοποιηθεί και ποσοτική ανάλυση.

Πηγή της ακτινοβολίας είναι καθοδική λυχνία,όπου η κάθοδος αποτελείται από στοιχεία όπως Cu,Co,Fe,Cr,Ag,Mo και η άνοδος συνήθως από νήμα W.Η λυχνία είναι λυχνία κενού.Για να είναι η εκπεμπόμενη ακτινοβολία μονοχρωματική,χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο που επιτρέπει τη διέλευση του καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας.

Ο ανιχνευτής,που είναι και ο τελικός αποδέκτης της ακτινοβολίας,είναι συνήθως μετρητής σπινθήρων και αποτελείται από ένα κρύσταλλο NaI ενεργοποιημένο με Θάλιο.Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται σε μια περιοχή 0-90 °,ενώ έχουν συνήθως σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2(όταν το δείγμα βρίσκεται στη θέση θ ,ο ανιχνευτής βρίσκεται στη θέση 2θ).

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το όργανο D5000 της Siemens, και η επεξεργασία των ακτινοδιαγραμμάτων μέσω του λογισμικού EVA και τη βάση δεδομένων που αυτό παρέχει.

3.1.3. Οπτική μικροσκοπία.

Αποτελείται από δύο συγκλίνοντα ομοαξονικά συστήματα φακών που αποτελούν τον αντικειμενικό και τον προσοφθάλμιο φακό. Ο πρώτος αντιστρέφει το είδωλο του αντικειμένου, ενώ ο δεύτερος μεγεθύνει την εικόνα. Η απόσταση μεταξύ των δύο φακών πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα των εστιακών τους αποστάσεων, ώστε το είδωλο του αντικειμενικού να σχηματίζεται ανάμεσα στο οπτικό κέντρο και την κύρια εστία του προσοφθάλμιου.

Ως αριθμητικό άνοιγμα ορίζεται η σχέση:

$$A = n \cdot \eta \text{ μα} \quad 3.2$$

Όπου η : ο δείκτης διάθλασης του μέσου και
α: το μισό της γωνίας που σχηματίζεται μεταξύ των ακραίων ακτίνων που εισέρχονται στον αντικειμενικό φακό και προέρχονται από το αντικείμενο.

Ως διακριτική ικανότητα ορίζεται η ελάχιστη απόσταση ανάμεσα σε δύο σημεία που τα είδωλά τους διακρίνονται ξεχωρισμένα μεταξύ τους και δίνεται από τη σχέση:

$$d = \frac{\lambda}{A} \quad 3.3$$

Όσο μικρότερο είναι το d , τόσο μεγαλύτερη είναι η διακριτική ικανότητα.

Επειδή το ημίτονο της γωνίας δεν μπορεί να είναι πάνω από την μονάδα και ο δείκτης διάθλασης έχει την οριακή τιμή 1.4, η σχέση απλοποιείται:

$$d = 0.61 \lambda \quad 3.4$$

Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση, οι δυνατότητες του οπτικού μικροσκοπίου είναι περιορισμένες, επομένως για μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα απαιτούνται άλλες ακτινοβολίες με μικρότερο μήκος κύματος από την ορατή ακτινοβολία.

3.2 Μέθοδος Tafel

Η εκτίμηση της μακροχρόνιας διάβρωσης που θα συμβεί σε ένα μέταλλο, είναι δυνατή με την μέθοδο των δυναμοστατικών-εντασιοστατικών καμπυλών πόλωσης. Το προς εξέταση δείγμα υποβάλλεται σε ανοδική φόρτιση, ακολούθως σε καθοδική, και από τον συνδυασμό των μετρήσεων, υπολογίζεται η ταχύτητα διάβρωσης.

Σε δοχείο με υγρό διαβρωτικό περιβάλλον, τοποθετείται το δοκίμιο του μετάλλου, μαζί με ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο, συνήθως από λευκόχρυσο, και με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς όπως καλομέλινα. Με ποτενσιοστάτη, υπολογίζονται οι δυναμοστατικές ή εντασιοστατικές καμπύλες πόλωσης, ενώ οι μεταβολές της τάσης και έντασης γίνονται αυτόματα.

Κατά την ανοδική φόρτιση, το μέταλλο οξειδώνεται ταχύτατα, ενώ κατά την καθοδική φόρτιση, ανάγονται τα υδροξόνια προς υδρογόνο. Στο σημείο τομής των δύο καμπύλων, δηλαδή στην ισορροπία, βρίσκεται το δυναμικό διάβρωσης και η ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Το δυναμικό διάβρωσης έχει σχετική έννοια και η σύγκρισή του ανάμεσα στα δείγματα, δείχνει την τάση τους να διαβρωθούν. Καθορίζονται οι καμπύλες, ενώ οι πραγματικές προκύπτουν από την προέκταση των ευθύγραμμων τμημάτων τους και από την τομή τους προκύπτει η ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Μακριά από το δυναμικό διάβρωσης, ισχύει ευθύγραμμη σχέση ανάμεσα στα δυναμικά και στον λογάριθμο της έντασης διάβρωσης, επομένως οι θεωρητικές καμπύλες πόλωσης ταυτίζονται με τις πειραματικές και έτσι με προέκτασή τους βρίσκεται η ένταση διάβρωσης. Αρκεί η καθοδική καμπύλη Tafel και από την τομή της με το δυναμικό διάβρωσης υπολογίζεται η ένταση. Με εφαρμογή του νόμου Faraday :

$$\beta = \frac{i_d \cdot t \cdot M}{n_e \cdot F} \quad 3.5$$

όπου i_d η ένταση της διάβρωσης
 M το μοριακό βάρος του μετάλλου
 n_e ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά ιόν
 F η σταθερά Faraday (96500 Cb/mol)
 t το βάρος του δοκιμίου σε χρόνο t

Κατά την αντίδραση οξείδωσης του μετάλλου στο κελί, $M \leftrightarrow M^{n+} + ne^-$, η ροή του ρεύματος καθορίζεται από τον νόμο Faraday.

$$Q = n \cdot F \cdot N \quad 3.6$$

Όπου

Q : το φορτίο που μεταφέρεται κατά την αντίδραση
 n : ο αριθμός ηλεκτρονίων που μεταφέρονται, ανά μόριο μετάλλου.
 F : 96500 Cb/mol η σταθερά Faraday που αντιστοιχεί σε φορτίο N_A ηλεκτρονίων
 N_A ο αριθμός Avogadro
 N : ο αριθμός των mol του μετάλλου που αντιδρούν.

Αν στην παραπάνω σχέση αντικατασταθεί το N με m/AB , όπου AB το μοριακό βάρος του μετάλλου και m η μάζα που αντέδρασε, και $Q = I \cdot t$ τότε προκύπτει

$$\frac{m}{t} = \frac{i_{\text{διαβρ}}}{F} = \frac{AB}{n} \quad 3.7$$

Ο λόγος AB/n ονομάζεται ισοδύναμο βάρος και ισούται με την θεωρητική μάζα που θα χαθεί από το δοκίμιο με το πέρασμα φορτίου 1 Faraday.

Η απώλεια μάζας υπολογίζεται σε mm/year, και με αντικατάσταση της σταθεράς Faraday και της μάζας $m = dxA$ η σχέση γίνεται:

$$\text{Corr.rate} = \frac{x}{t} = \frac{i_{\text{διαβρ}} K}{dA} EW \quad 3.8.$$

Όπου

x: το πάχος του δοκιμίου που διαβρώνεται.

d: η πυκνότητα του δοκιμίου σε g/cm^3 .

A: το εμβαδόν του δοκιμίου σε cm^2

EW=AB/n: το ισοδύναμο βάρος σε g/ισοδύναμο.

I_{corr} : το ρεύμα διάβρωσης σε A

K: 3272 mm/A·cm·year σταθερά

Η σχέση αυτή δίνει την ηλεκτροχημική ταχύτητα διάβρωσης.

Στην παρούσα εργασία, οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε διάταξη της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Το ηλεκτροχημικό κελί είχε τρία ηλεκτρόδια: 1) Το δοκίμιο (ηλεκτρόδιο εργασίας), 2) βοηθητικό ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου, 3) κεκορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (ηλεκτρόδιο αναφοράς). Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα ήταν υδατικό διάλυμα NaCl 0.1M. Τα ηλεκτρόδια ήταν συνδεδεμένα με ποτενσιοστάτη και με ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος με το κατάλληλο λογισμικό ανέλυε τα στοιχεία.

3.3. Υλικά.

Όλα τα δείγματα (δοκίμια) είναι κράματα αργύρου 92.5%-χαλκού 7.5% (sterling) και έχουν επιφάνεια περίπου 12cm^2 (διαστάσεις 3·4cm). Ονοματίζονται με την χρήση μητρών και ακολουθεί λείανση με γυαλόχαρτα. Ακολουθώς, πλένονται με σαπούνι για απολίπανση και κατόπιν με απιονισμένο νερό. Τα πινέλα που χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη, καθαρίζονται με ακετόνη.

Στην συνέχεια υποβάλλονται σε προσβολή με κατάλληλες χημικές ενώσεις, ώστε να αλλοιωθεί η επιφάνειά τους και να δημιουργηθούν προϊόντα διάβρωσης (πατίνα).

Υπάρχουν συνολικά 24 δοκίμια τα οποία χωρίζονται σε 5 σειρές. Οι 4 πρώτες σειρές αποτελούνται από 4 δοκίμια η κάθε μία, και προσβάλλονται με 4 διαφορετικά μείγματα (συνταγές). Τα δοκίμια 11, 12, 13, 14 προσβάλλονται από την πρώτη (2g νιτρικός χαλκός, 1.6g χλωριούχο νάτριο, 0.4g χλωριούχο αμμώνιο, 1.2g potassium hydrogen tartrate). Τα 21, 22, 23, 24 με την δεύτερη (17.5g χλωριούχο αμμώνιο, 10g οξικός χαλκός, 50ml νερό). Τα 31, 32, 33, 34 με την Τρίτη (1g νιτρικός χαλκός, 2cm³ νερό, 4 cm³ αμμωνία 0.880, 4 cm³ οξικό οξύ 6%, 1g χλωριούχο αμμώνιο). Τέλος τα

41,42,43,44 με την τέταρτη(6g sodium sulfide,0.8g άνθη θείου, 200ml νερό).Πραγματοποιείται ζύγισή τους,πριν και μετά την εφαρμογή.

Επίσης υπάρχουν και δοκίμια τα οποία ήταν θαμμένα στο χώμα για τρία χρόνια,και πριν την ταφή τους,είχε προηγηθεί προσβολή και δημιουργία πατίνας σε 6 από αυτά. Τα δοκίμια αυτά ονοματίζονται από 1-8.

Ακριβώς τα μισά δείγματα από κάθε συνταγή,καθαρίζονται με alkaline dithionite ως εξής:Σε δοχείο με 2 λίτρα απιονισμένο νερό προστίθενται 80g NaOH και 120g Na₂OS και ακολουθεί ανάδευση.Τα δοκίμια τοποθετούνται μέσα στο δοχείο,ώστε να καλύπτονται πλήρως από το διάλυμα και παραμένουν για μία εβδομάδα.

Ακολουθεί εξέταση της επιφάνειάς τους,ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X-XRD , εξέταση με οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο,και εκτιμάται η αντοχή τους στην διάβρωση,ανάλογα με την προσβολή που δέχθηκαν και τον καθαρισμό τους η μη.

Τέλος,με την χρήση της μεθόδου ηλεκτροχημικής γραμμικής πόλωσης Tafel,εκτιμάται η ταχύτητα διάβρωσης σε χλιοστά ανά έτος,και δοκιμάζεται ένα αντιδιαβρωτικό επίστρωμα με οξείδιο του αλουμινίου γ-αλούμινα σε φορέα Paraloid-72,ενώ συγκρίνεται με την προστασία που παρέχει μόνο η εφαρμογή με Paraloid,χωρίς πρόσθετο πιγμέντο.Τα συγκεκριμένα επιστρώματα παρασκευάζονται ως εξής:1.5g Paraloid B-72 σε 10 ml ακετόνης ενώ προστίθονται 0.03g Al₂O₃ για επίστρωμα Aloumina 2%.

3.4.Πρώτη σειρά δειγμάτων.

3.4.1.Δημιουργία τεχνητής πατίνας.

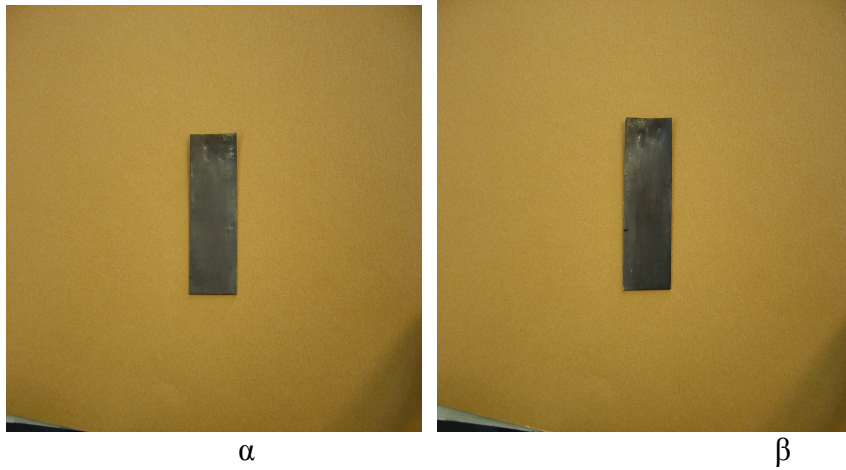
Τα συγκεκριμένα δοκίμια δέχονται προσβολή από την ακόλουθη συνταγή:
2g νιτρικός χαλκός,1.6g χλωριούχο νάτριο,0.4g χλωριούχο αμμώνιο,1.2g potassium hydrogen tartrate,αναμειγνύονται σε λίγο νερό μέχρι να σχηματισθεί κρεμώδης πάστα.Ύστερα με ένα πινέλο ακολουθεί επάλειψη στα δοκίμια και αναμονή 4 ώρες για να στεγνώσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.Τέλος,ξεπλένονται με κρύο νερό.

Πίνακας 3.1.Το επιπλέον βάρος είναι τα προϊόντα διάβρωσης.

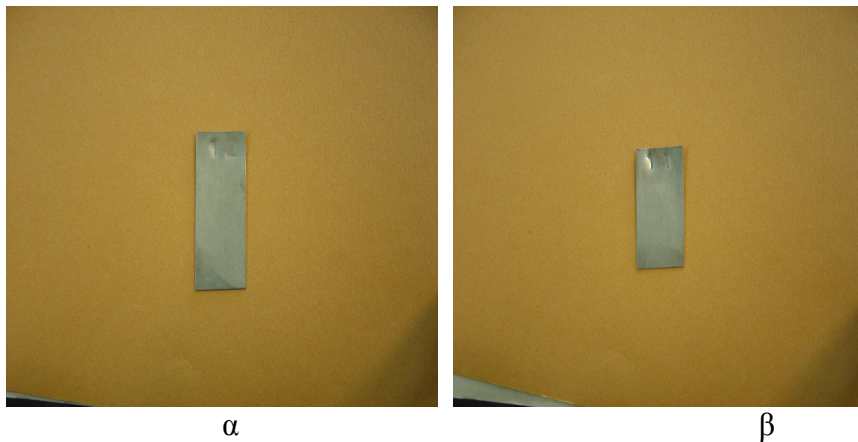
Αριθμός Δοκιμίου	Βάρος πριν την εφαρμογή (g)	Βάρος μετά την εφαρμογή(g)	Διαφορά βάρους(g)
11	4.8236	4.8240	0.0004
12	5.1522	5.1526	0.0004
13	4.7125	4.7127	0.0002
14	5.0825	5.0826	0.0001

Ακολούθως,μόνο τα δοκίμια 11 και 12 καθαρίζονται με alkaline dithionite.Έπειτα,εξετάζονται με περίθλαση ακτίνων X και οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.Ακολουθεί επίστρωση αντιδιαβρωτικού Paraloid-72(στα δοκίμια 12 και 13 μιά στρώση,ενώ στα δοκίμια 11 και 14 δύο στρώσεις)και εφαρμόζεται η μέθοδος

ηλεκτροχημικής γραμμικής πόλωσης Tafel. Τέλος, καθαρίζονται και ακολουθεί επίστρωση με οξείδιο του αλουμινίου γ-αλούμινα σε φορέα Paraloid-72 (μία στρώση για όλα τα δοκίμια) και νέα εφαρμογή της μεθόδου ηλεκτροχημικής γραμμικής πόλωσης Tafel.

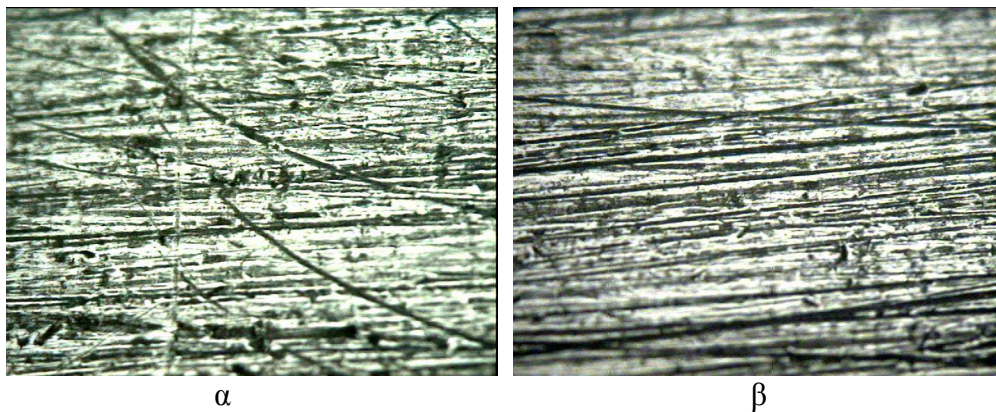


Εικόνα 3.1: Τα δοκίμια α:13 με πατίνα και β:14 με πατίνα.

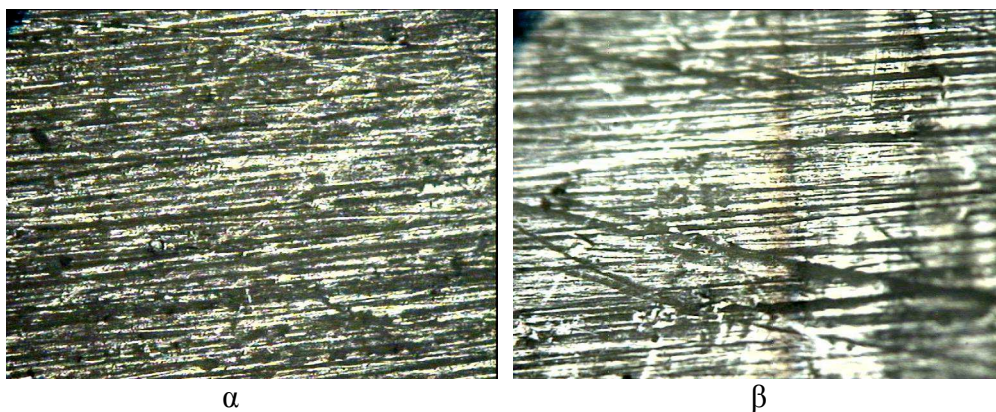


Εικόνα 3.2: Τα δοκίμια α:12 και β:11, μετά τον καθαρισμό τους με alkaline dithionite.

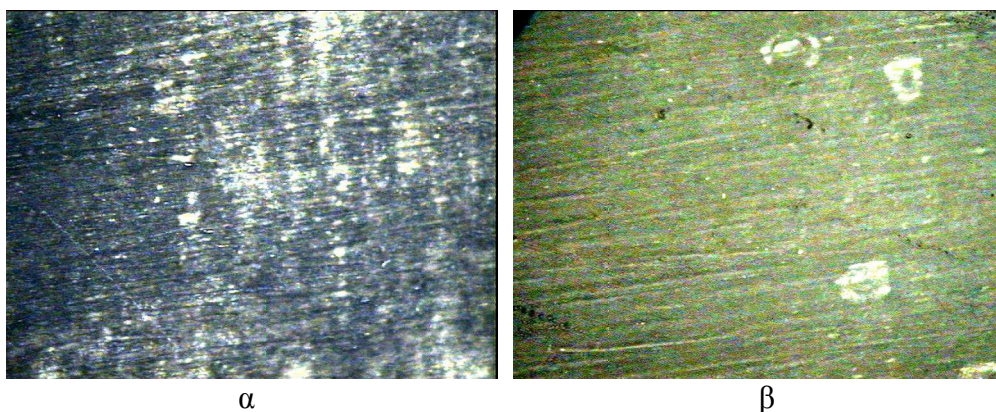
3.4.2. Εξέταση με οπτικό μικροσκόπιο.



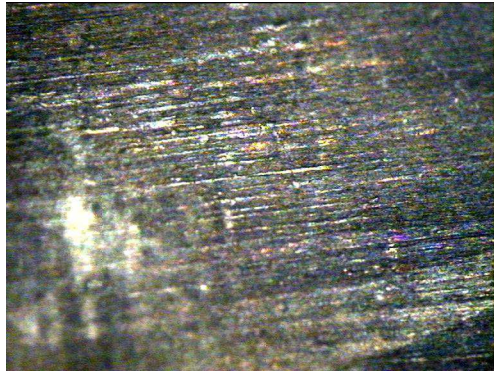
Εικόνα 3.3:α.Το δοκίμιο 11 πριν και β.μετά τον καθαρισμό του σε μεγέθυνση 200. Παρατηρείται αλλαγή στο χρώμα της επιφάνειας,συνέπεια του καθαρισμού.



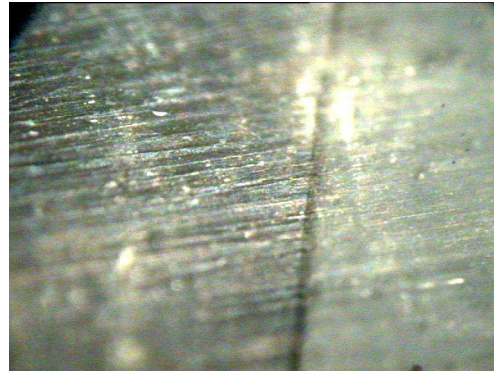
Εικόνα 3.4:Το δοκίμιο 12 μετά την εφαρμογή Tafel,στην πρώτη φωτογραφία μετά από μία στρώση paraloid και στην δεύτερη με επίστρωση αλούμινας.Μεγέθυνση 200.



Εικόνα 3.5:Το δοκίμιο 13 α:πριν και β:μετά την εφαρμογή της μεθόδου ηλεκτροχημικής γραμμικής πόλωσης Tafel.Η διάβρωση είναι εμφανής.



α

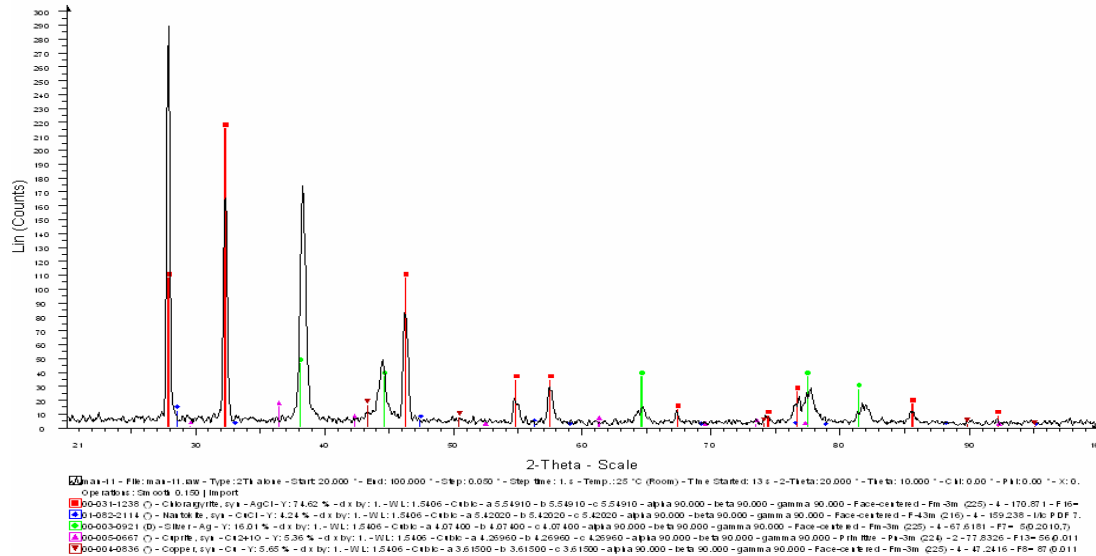


β

Εικόνα 3.6:Το δοκίμιο 14 α:πριν και β:μετά την εφαρμογή της μεθόδου ηλεκτροχημικής γραμμικής πόλωσης Tafel,αφού έχει εφαρμοστεί επίστρωμα με οξείδιο του αλουμινίου γ-αλούμινα σε φορέα Paraloid-72.Δεν παρατηρείται ιδιαίτερη διάβρωση.

3.4.3.Εξέταση με ακτίνες Χ.

man-11

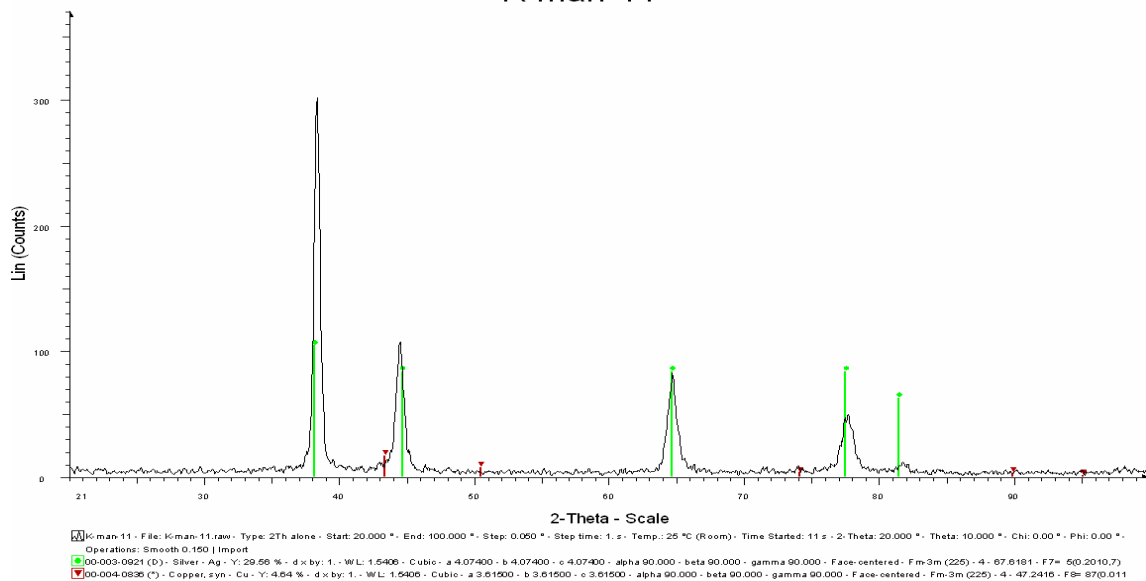


Εικόνα 3.7. Το δοκίμιο 11 πριν τον καθαρισμό του με dithionite.

Πίνακας 3.2: Η παρουσία ενώσεων στην επιφάνεια του δείγματος 11, σε συνάρτηση με την ένταση των κορυφών. Ο χλωραργυρίτης είναι το κύριο προϊόν διάβρωσης.

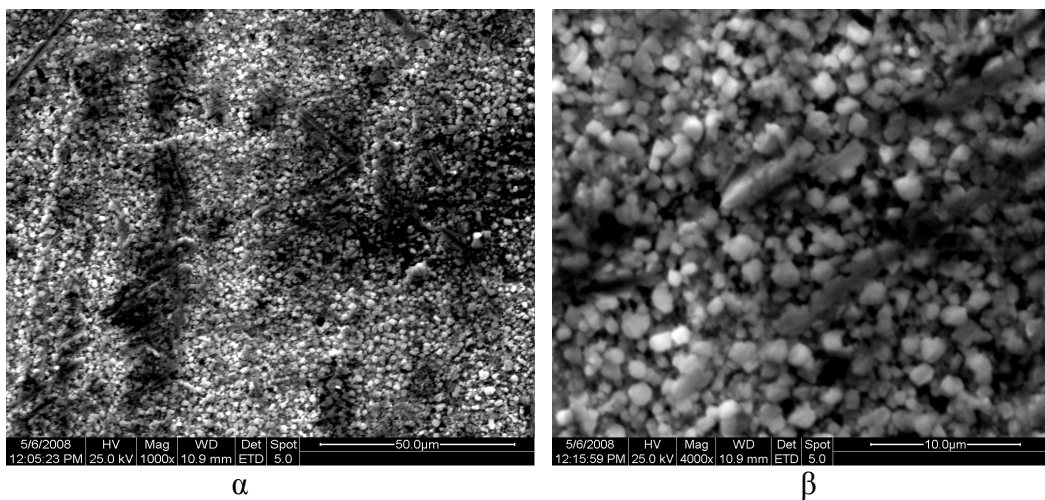
Χλωραργυρίτης	Πολύ έντονη
Ναντοκίτης	Πολύ ασθενής
Κυπρίτης	Πολύ ασθενής
Άργυρος	Ασθενής
Χαλκός	Πολύ ασθενής

K-man-11

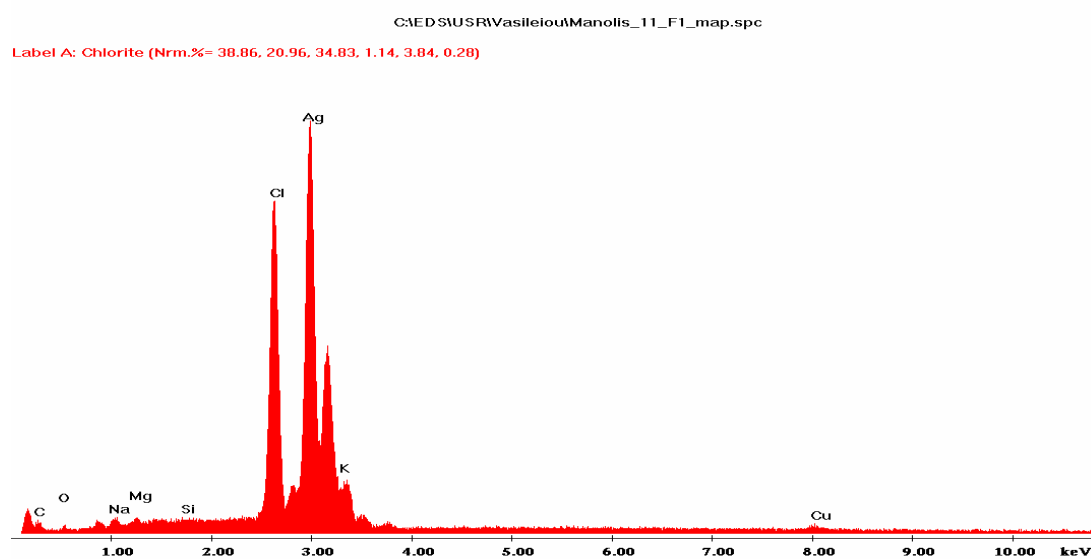


Εικόνα 3.8. Στο δοκίμιο 11 μετά τον καθαρισμό του με alkaline dithionite, δεν ανιχνεύεται τίποτε πλην αργύρου και χαλκού.

3.4.4.Εξέταση με SEM.



Εικόνα 3.9. Το δοκίμιο 11 σε μεγέθυνση:α.1000 και β.4000 μετά την προσβολή του από το διαβρωτικό διάλυμα.



Εικόνα 3.10..Η παρουσία χημικών στοιχείων, σύμφωνα με την ανάλυση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου του δοκίμιου 11.

Πίνακας 3.3: Τα στοιχεία που καταγράφονται στην ανάλυση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για το δοκίμιο 11.

Στοιχείο	% κατά βάρος	% κατά άτομα
C	3.91	19.20
O	1.45	5.33
Na	1.20	3.07
Mg	0.67	1.62
Cl	16.96	28.22
Ag	73.97	40.44
K	0.26	0.40
Cu	1.37	1.27

3.4.5. Αποτελέσματα μεθόδου Tafel.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα για τα δείγματα 11-14, αφού έχει προηγηθεί επίστρωση μόνο με Paraloid-72. Τα δοκίμια 12 και 13 έχουν μία στρώση Paraloid, ενώ τα δοκίμια 11 και 14 δύο στρώσεις. Υπενθυμίζεται πως τα δοκίμια 11 και 12 έχουν καθαριστεί με alkaline dithionite.

Πίνακας 3.4.

Δοκίμιο	Στρώσεις	καθαρισμός	E_{corr} mV	I_{corr} A/cm ²	B_c mV/dec	B_A mV/dec	R_p Ωcm ²	Cor.rate mm/y
11	2	NAI	-12.4	1.004E-07	168.3	235.1	4.243E+05	0.003
12	1	NAI	-56.2	5.943E-07	126.1	277.9	6.338E+04	0.019
13	1	OXI	12.2	2.815E-06	96.2	492.1	1.242E+04	0.088
14	2	OXI	4.3	7.228E-07	92.1	280.9	4.167E+04	0.023

Είναι φανερό πως η διπλή στρώση Paraloid-72 επιβραδύνει σημαντικά την διάβρωση, όπως και ο καθαρισμός με alkaline dithionite.

Και τα αποτελέσματα για τα ίδια δείγματα, μετά την επίστρωση με Aloumina 2%. Όλα τα δοκίμια έχουν μία στρώση.

Πίνακας 3.5

Δοκίμιο	Καθαρισμός	E_{corr} mV	I_{corr} A/cm ²	B_c mV/dec	B_A mV/dec	R_p Ωcm ²	Cor.rate mm/y
11	NAI	-24.7	2.105E-08	75.1	129.2	9.797E+05	0.001
12	NAI	60.2	2.565E-08	74.4	252.3	9.732E+05	0.001
13	OXI	-162.5	5.343E-08	28.4	36.7	1.301E+05	0.002
14	OXI	7.8	3.664E-07	91.4	350.3	8.590E+04	0.011

Συμπερασματικά, η προσβολή των δοκιμίων αργύρου-χαλκού με υδατικό διάλυμα νιτρικού χαλκού, χλωριούχου νάτριου, χλωριούχου αμμωνίου και potassium hydrogen tartrate, προκαλεί διάβρωση και παραγωγή κυρίως χλωραργυρίτη, και πολύ μικρές ποσότητες κυπρίτη και ναντοκίτη. Η επίστρωση με Paraloid-72 προσφέρει προστασία από την διάβρωση η οποία είναι εντονότερη όταν υπάρχουν δύο στρώματα Paraloid. Ωστόσο η επίστρωση με οξείδιο του αλουμινίου γ-αλούμινα σε φορέα Paraloid-72 (Aloumina 2%) προσφέρει ακόμα μεγαλύτερη προστασία. Ο καθαρισμός με alkaline dithionite συνεισφέρει σημαντικά στην απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης και την μετέπειτα προστασία του κράματος από νέα διάβρωση.

3.5. Δεύτερη σειρά δειγμάτων

3.5.1. Δημιουργία τεχνητής πατίνας.

Εφαρμόζεται η ακόλουθη συνταγή: 17.5g χλωριούχο αμμώνιο, 10g οξικός χαλκός, 50ml νερό. Μετά την ανάμειξη, εφαρμόζεται στα δοκίμια 2 φορές την ημέρα για 4 ημέρες. Στα 21, 22 χρησιμοποιείται βούρτσα, ενώ τα 23, 24 εμβαπτίζονται στο διάλυμα.

Πίνακας 3.6. Το επιπλέον βάρος είναι τα προϊόντα διάβρωσης.

Αριθμός δοκιμίου	Βάρος πριν την εφαρμογή (g)	Βάρος μετά την εφαρμογή (g)	Διαφορά βάρους (g)
21	5.1417	5.1437	0.0020
22	4.8430	4.8454	0.0024
23	5.0126	5.0152	0.0026
24	5.0474	5.0513	0.0039



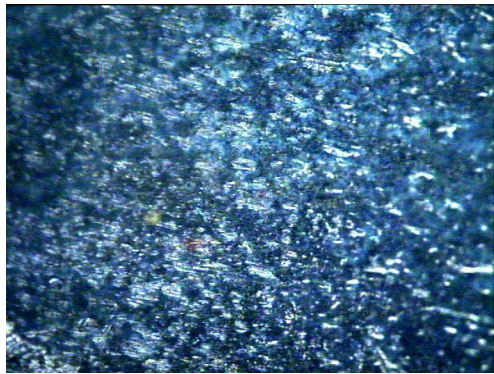
α



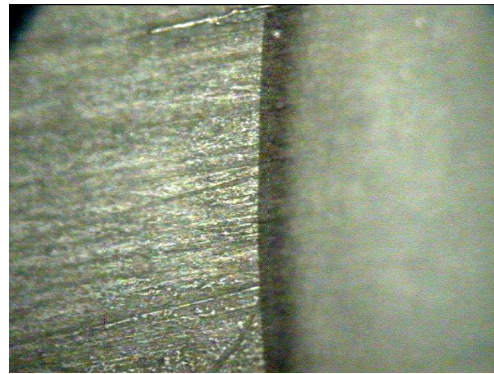
β

Εικόνα 3.11: α. Το δοκίμιο 21 με πατίνα και 23 καθαρισμένο, β. 22 με πατίνα και 24 καθαρισμένο.

3.5.2. Εξέταση με οπτικό μικροσκόπιο.

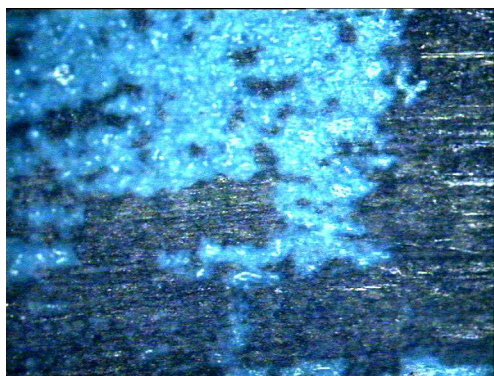


α

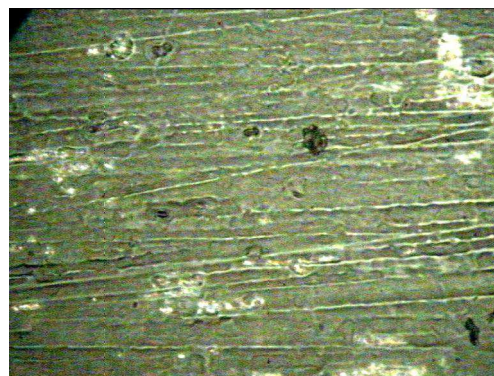


β

Εικόνα 3.12: Το δοκίμιο 21 σε μεγέθυνση 200 α:μετά την προσβολή του από το διαβρωτικό διάλυμα και β:μετά την εφαρμογή της μεθόδου Tafel και ενώ υπάρχει επίστρωση με Aloumina 2%.

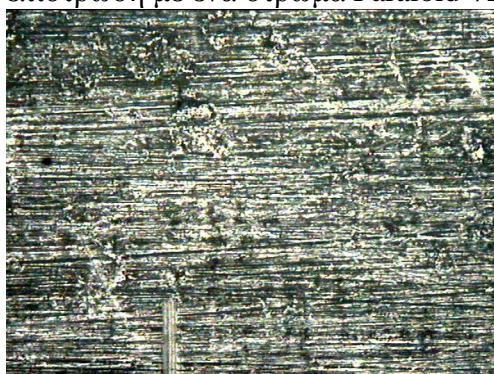


α

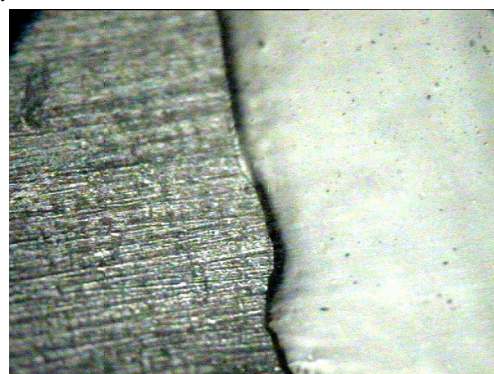


β

Εικόνα 3.13:Το δοκίμιο 22 σε μεγέθυνση 200 α: μετά την προσβολή του από το διαβρωτικό διάλυμα και β:μετά την εφαρμογή της μεθόδου Tafel και ενώ υπάρχει επίστρωση με ένα στρώμα Paraloid-72.

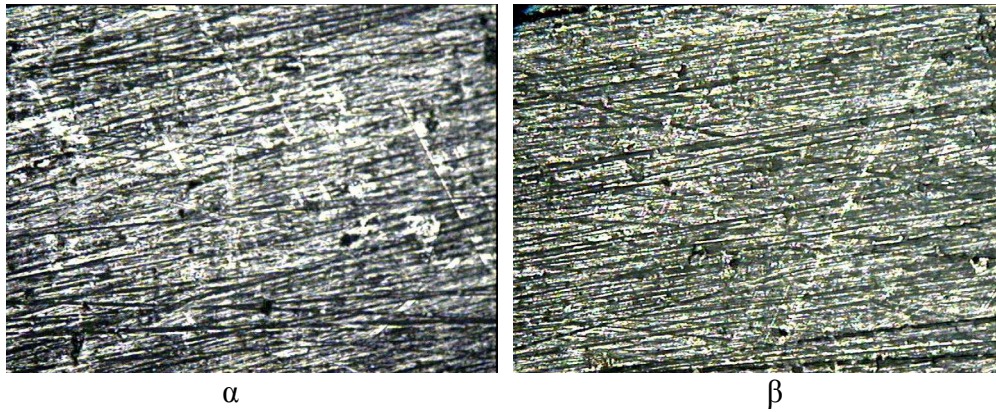


α



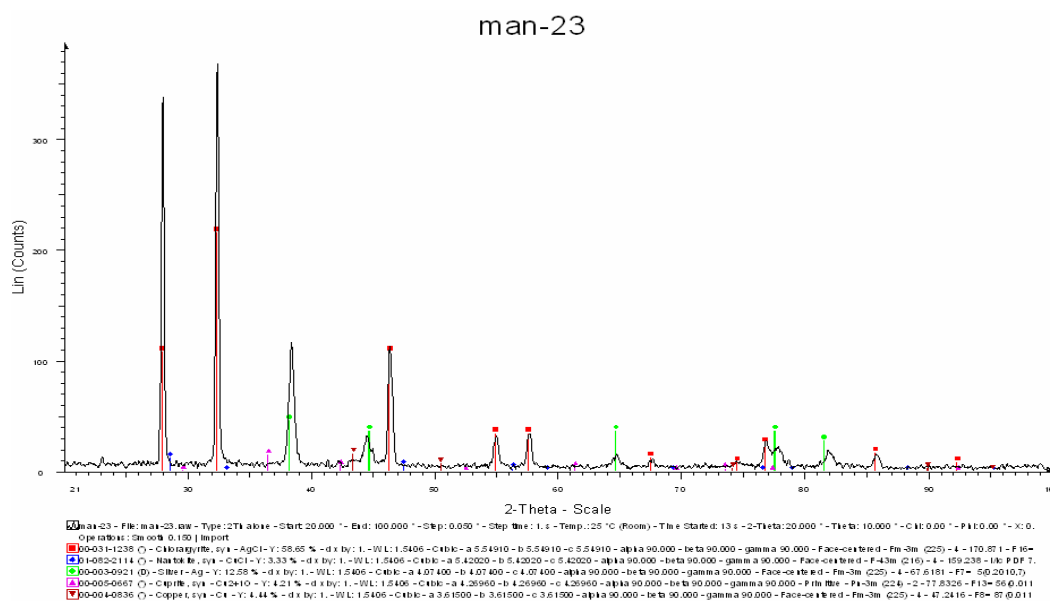
β

Εικόνα 3.14.Το δοκίμιο 23 αφού έχει καθαριστεί με alkaline dithionite,σε μεγέθυνση 100 α:πριν και β:μετά την εφαρμογή Tafel. ενώ έχει εφαρμοστεί Aloumina 2%.



Εικόνα 3.15. Το δοκίμιο 24 αφού έχει καθαριστεί με alkaline dithionite, σε μεγέθυνση 100 α:πριν και β:μετά την εφαρμογή Tafel, ενώ έχει εφαρμοστεί μία στρώση Paraloid.

3.5.3. Εξέταση με ακτίνες X.

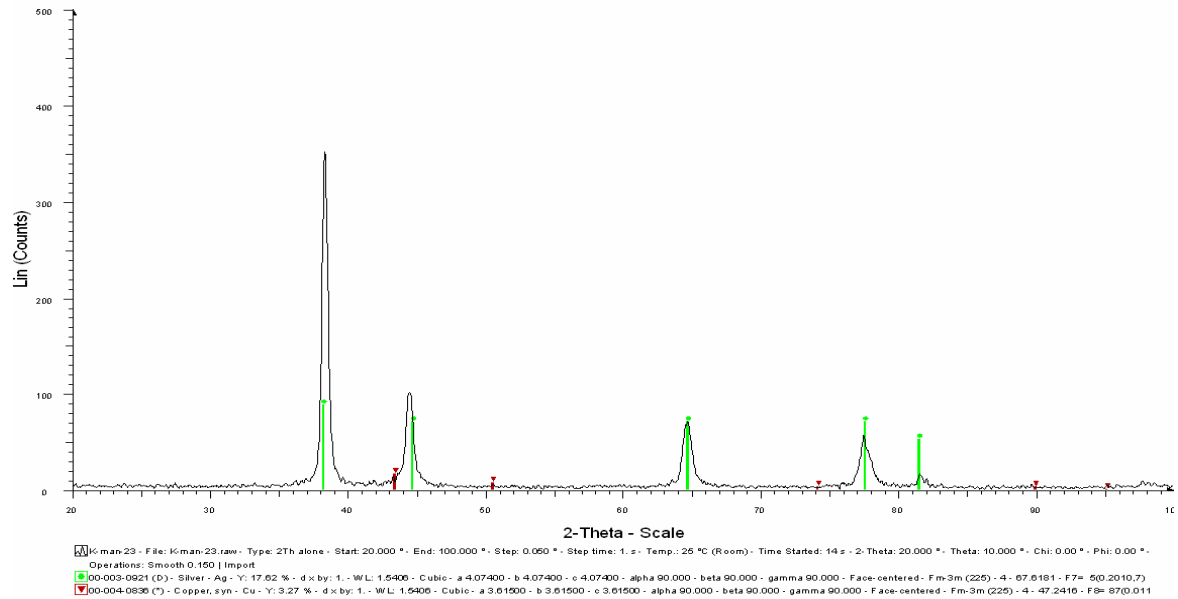


Εικόνα 3.16.: Το δείγμα 23 μετά την προσβολή από το διαβρωτικό διάλυμα.

Πίνακας 3.7.: Η παρουσία ενώσεων στην επιφάνεια του δείγματος 23.

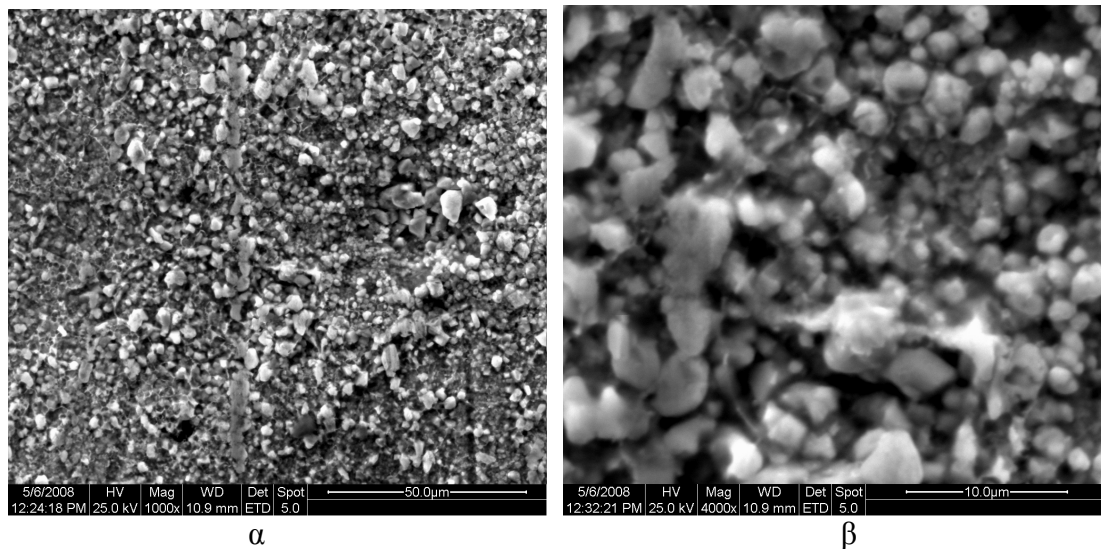
Χλωραργυρίτης	Πολύ έντονη
Ναντοκίτης	Πολύ ασθενής
Κυπρίτης	Πολύ ασθενής
Άργυρος	Ασθενής
Χαλκός	Πολύ ασθενής

K-man-23



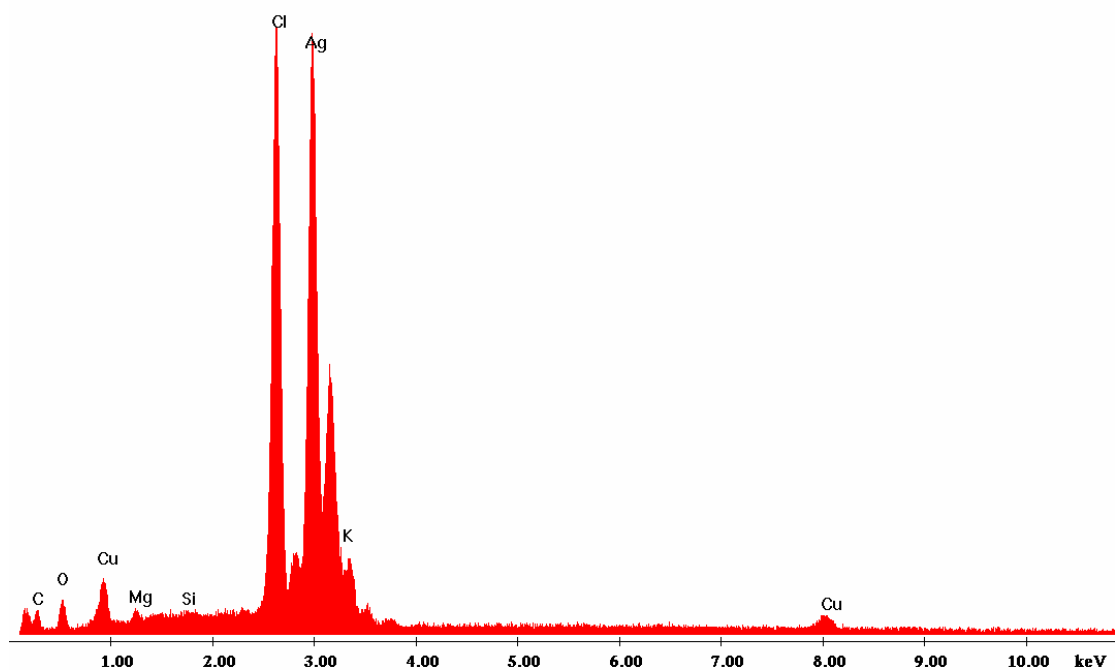
Εικόνα 3.17.:Στο δοκίμιο 23 μετά τον καθαρισμό του ανιχνεύεται πλέον μόνο άργυρος και χαλκός.

3.5.4. Εξέταση με SEM



Εικόνα 3.18.:Το δοκίμιο 23 σε μεγέθυνση:α.1000 και β.4000,μετά την προσβολή του από το διαβρωτικό διάλυμα.

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Εικόνα 3.19. Η παρουσία χημικών στοιχείων, σύμφωνα με την ανάλυση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου του δοκίμιου 23.

Πίνακας 3.8. Τα στοιχεία που καταγράφονται στην ανάλυση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου του δοκίμιου 23.

Στοιχείο	% κατά βάρος	% κατά άτομα
C	5.25	20.43
O	8.03	23.45
Mg	0.66	1.28
Si	0.21	0.34
Cl	18.59	24.50
Ag	64.63	27.99
K	0.15	0.18
Cu	2.48	1.83

3.5.5. Αποτελέσματα μεθόδου Tafel.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα για τα δείγματα 21-24, αφού έχει προηγηθεί επίστρωση μόνο με Paraloid-72. Τα δοκίμια 22 και 24 έχουν μία στρώση και τα

δοκίμια 21 και 23 δύο στρώσεις. Τα δοκίμια 23 και 24 έχουν καθαριστεί με alkaline dithionite.

Πίνακας 3.9.

Δοκίμιο	Στρώσεις	καθαρισμός	E_{corr} mV	I_{corr} A/cm ²	B_c mV/dec	B_A mV/dec	R_p Ωcm ²	Cor.rate mm/y
21	2	OXI	-4.3	2.471E-07	100.3	261.6	1.275E+05	0.008
22	1	OXI	13.1	2.400E-06	78.2	95.1	7.766E+03	0.075
23	2	NAI	-51.4	1.793E-08	65.3	73.8	8.394E+05	0.001
24	1	NAI	-63.4	2.567E-07	59.3	89.6	6.039E+04	0.008

Η διπλή στρώση Paraloid-72 επιβραδύνει σημαντικά την διάβρωση, όπως και ο καθαρισμός με alkaline dithionite.

Και τα αποτελέσματα για τα ίδια δείγματα, μετά την επίστρωση με Aloumina 2%.

Πίνακας 3.10.

Δοκίμιο	Καθαρισμός	E_{corr} mV	I_{corr} A/cm ²	B_c mV/dec	B_A mV/dec	R_p Ωcm ²	Cor.rate mm/y
21	OXI	7.2	2.886E-07	95.5	204.5	9.798E+04	0.009
22	OXI	14	6.003E-08	95.4	434.8	5.663E+05	0.002
23	NAI	-3.5	5.702E-08	116.3	286.8	6.304E+05	0.002
24	NAI	0.4	9.639E-08	100.3	618.1	3.890E+05	0.003

Συμπερασματικά, η προσβολή των δοκιμίων αργύρου-χαλκού με υδατικό διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου και οξικού χαλκού προκαλεί διάβρωση και παραγωγή κυρίως χλωραργυρίτη, και πολύ μικρές ποσότητες κυπρίτη και ναντοκίτη. Η επίστρωση με Paraloid-72 προσφέρει προστασία από την διάβρωση η οποία είναι εντονότερη όταν υπάρχουν δύο στρώματα Paraloid. Ωστόσο η επίστρωση με οξείδιο του αλουμινίου γ-αλούμινα σε φορέα Paraloid-72 (Aloumina 2%) προσφέρει ακόμα μεγαλύτερη προστασία. Ο καθαρισμός με alkaline dithionite συνεισφέρει σημαντικά στην απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης και την μετέπειτα προστασία του κράματος από νέα διάβρωση.

3.6. Τρίτη σειρά δειγμάτων.

3.6.1. Δημιουργία τεχνητής πατίνας.

Εφαρμόζεται η συνταγή: 1g νιτρικός χαλκός, 2cm³ νερό, 4 cm³ αμμωνία 0.880, 4 cm³ οξικό οξύ 6%, 1g χλωριούχο αμμώνιο. Επάλειψη με πινέλο δύο φορές την ημέρα για 4 ημέρες.

Πίνακας 3.11. Το επιπλέον βάρος είναι τα προϊόντα διάβρωσης.

Αριθμός Δοκιμίου	Βάρος πριν την εφαρμογή (g)	Βάρος μετά την εφαρμογή(g)	Διαφορά βάρους(g)
31	5.0908	5.0987	0.0079
32	4.8820	4.8874	0.0054
33	4.7388	4.7484	0.0096
34	4.8307	4.8400	0.0093



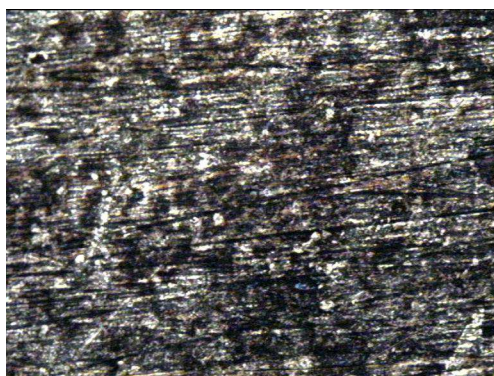
α



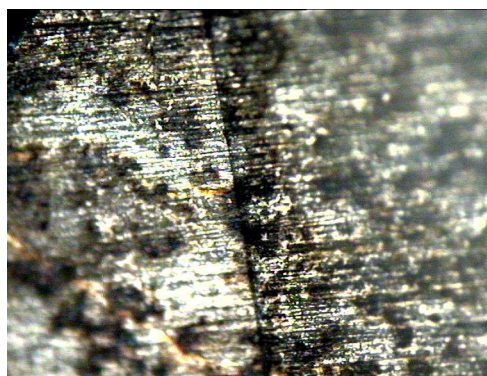
β

Εικόνα 3.20.:α. Το δοκίμιο 32 με πατίνα και 31 καθαρισμένο, β. 33 με πατίνα και 34 καθαρισμένο.

3.6.2. Εξέταση με οπτικό μικροσκόπιο.

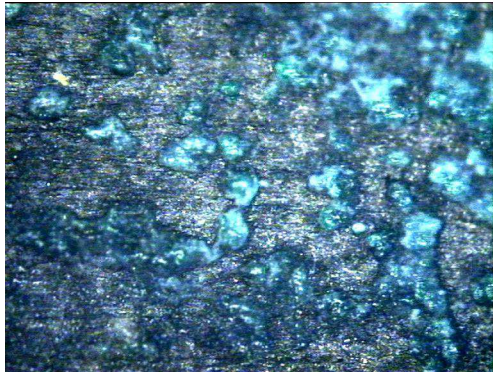


α

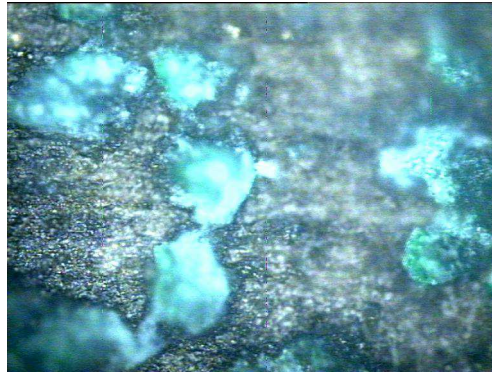


β

Εικόνα 3.21. Το δοκίμιο 31 μετά τον καθαρισμό του με alkaline dithionite σε μεγέθυνση 100 α: πριν και β: μετά την εφαρμογή της μεθόδου Tafel και ενώ έχει προηγηθεί επίστρωση με Aloumina 2%.

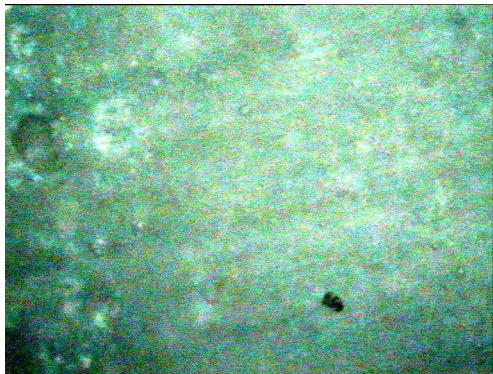


α

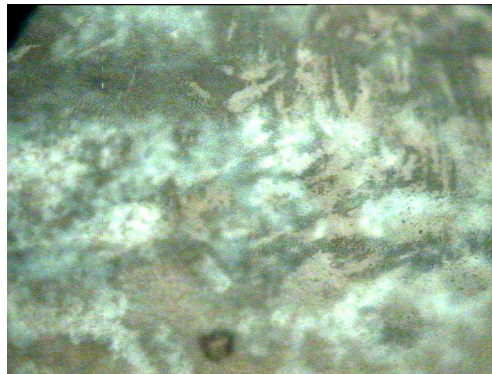


β

Εικόνα 3.22.:Το δοκίμιο 32 σε μεγέθυνση α:200 και β:500μετά την προσβολή από το διαβρωτικό διάλυμα.Τα προϊόντα διάβρωσης είναι εμφανή.

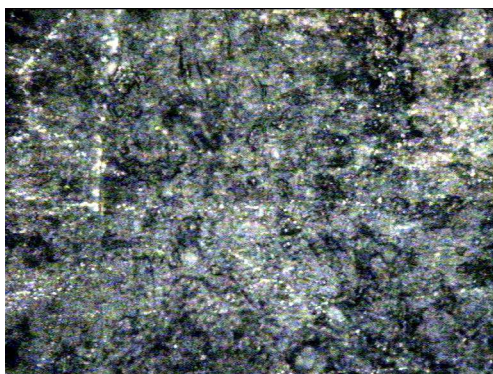


α



β

Εικόνα 3.23..Το δοκίμιο 33 σε μεγέθυνση 200 α:πριν και β:μετά την εφαρμογή της μεθόδου Tafel και ενώ έχει προηγηθεί επίστρωση με Aloumina 2%.



α

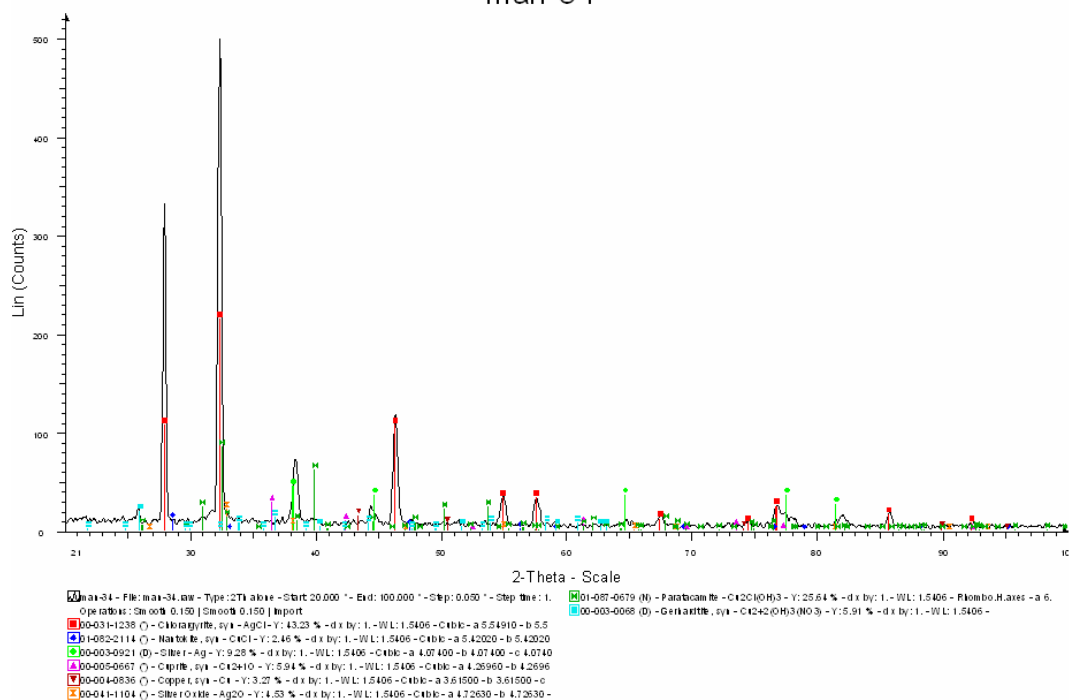


β

Εικόνα 3.24.:Το δοκίμιο 34 μετά τον καθαρισμό του με alkaline dithionite,σε μεγέθυνση 200 α:πριν και β:μετά την εφαρμογή της μεθόδου Tafel και ενώ έχει προηγηθεί διπλή επίστρωση Paraloid-72.

3.6.3.Εξέταση με ακτίνες X.

man-34

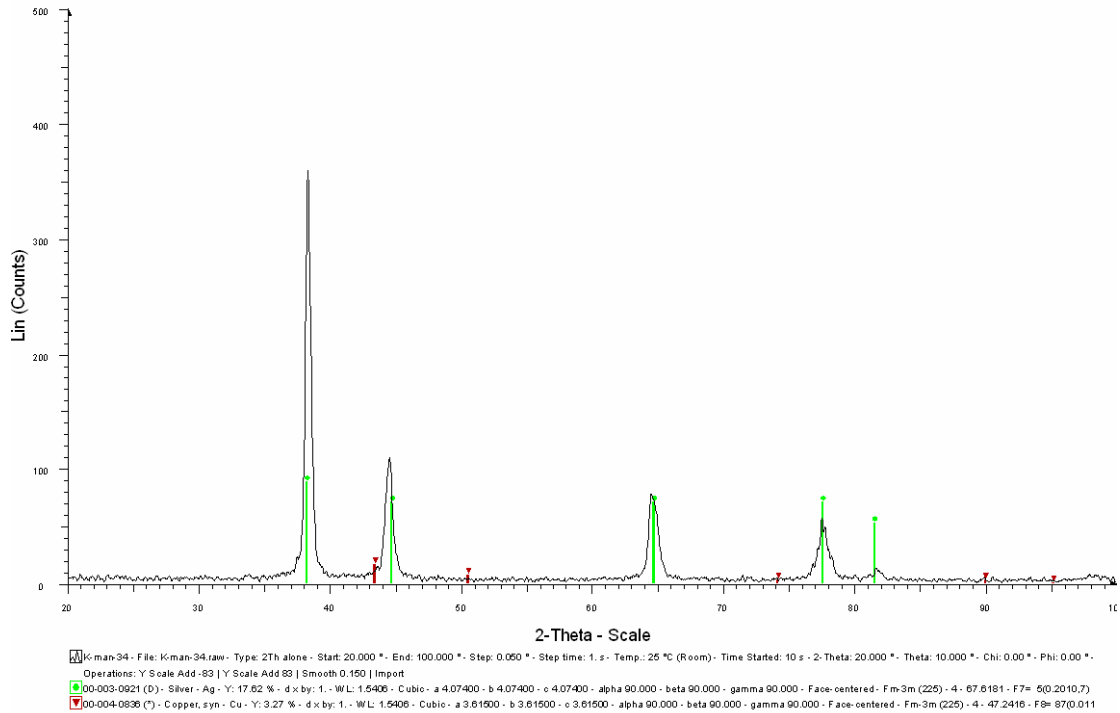


Εικόνα 3.25. Το δοκίμιο 34 μετά την προσβολή του από το διαβρωτικό διάλυμα.

Πίνακας 3.12 Η παρουσία ενώσεων στην επιφάνεια του δείγματος 34

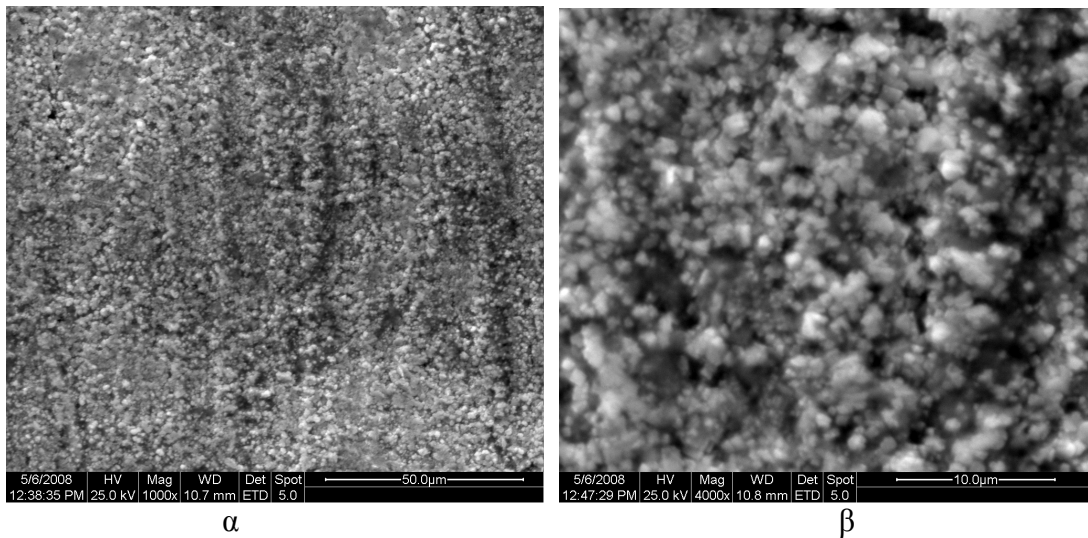
Χλωραργυρίτης	Πολύ έντονη
Ναντοκίτης	Πολύ ασθενής
Κυπρίτης	Ασθενής
Άργυρος	Ασθενής
Χαλκός	Πολύ ασθενής
Οξείδιο του αργύρου	Ασθενής
Παρατακαμίτης	Έντονη

K-man-34



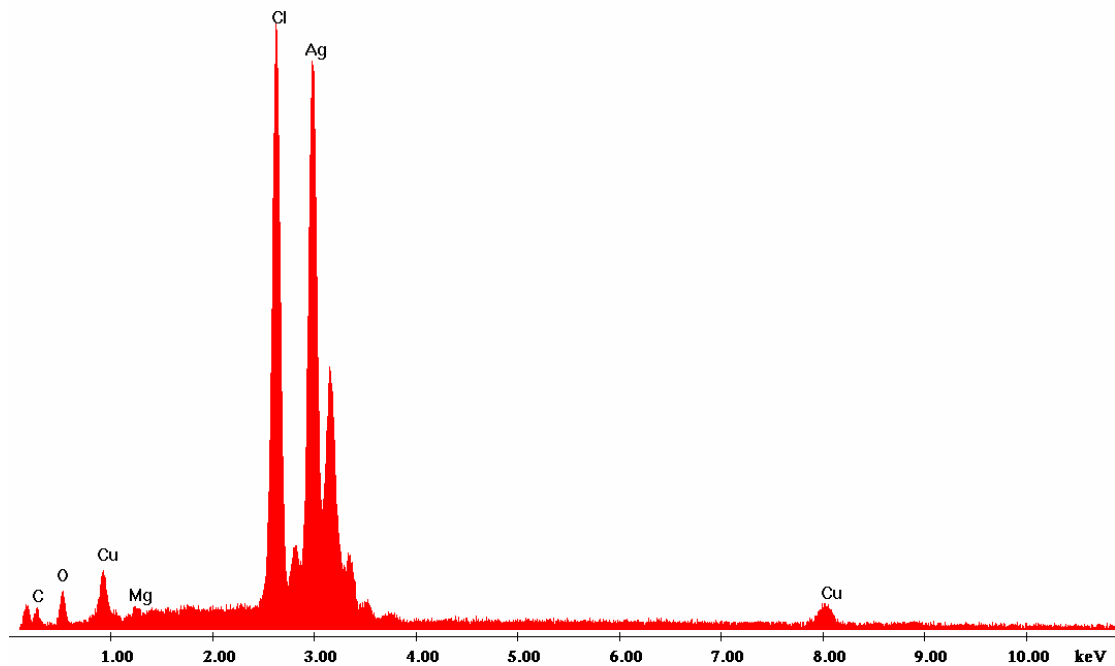
Εικόνα 3.26. Το δοκίμιο 34 μετά τον καθαρισμό του, ανιχνεύεται μόνο άργυρος και χαλκός.

3.6.4. Εξέταση με SEM



Εικόνα 3.27.: Το δοκίμιο 34 σε μεγέθυνση α: 1000 και β: 4000, μετά την προσβολή του από το διαβρωτικό διάλυμα.

Label A: Chlorite (Nrm.%= 38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



Εικόνα 3.28. Η παρουσία χημικών στοιχείων, σύμφωνα με την ανάλυση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για το δοκίμιο 34.

Πίνακας 3.13. Τα στοιχεία που καταγράφονται στην ανάλυση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για το δοκίμιο 34.

Στοιχείο	% κατά βάρος	% κατά άτομα
C	4.82	18.70
O	8.76	25.52
Mg	0.54	1.04
Cl	18.85	24.79
Ag	63.78	27.56
Cu	3.25	2.38

3.6.5. Αποτελέσματα μεθόδου Tafel.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα για τα δείγματα 31-34, αφού έχει προηγηθεί επίστρωση μόνο με paraloid. Τα δοκίμια 31 και 32 έχουν μία στρώση Paraloid-72, ενώ τα 33 και 34 δύο στρώσεις. Στα δοκίμια 31 και 34 έχει προηγηθεί καθαρισμός με alkaline dithionite.

Πίνακας 3.14 .

Δοκίμιο	Στρώσεις	καθαρισμός	E_{corr} mV	I_{corr} A/cm ²	B_c mV/dec	B_A mV/dec	R_p Ωcm ²	Cor.rate mm/y
31	1	NAI	-57.3	4.997E-07	93	281	6.075E+04	0.016
32	1	OXI	-76.3	6.163E-06	60	55.3	2.026E+03	0.193
33	2	OXI	9.2	3.325E-07	97.1	24.6	9.094E+04	0.010
34	2	NAI	-55.3	1.076E-07	201.1	396.5	5.385E+05	0.003

Η διπλή στρώση Paraloid-72 επιβραδύνει σημαντικά την διάβρωση,όπως και ο καθαρισμός με alkaline dithionite.

Και τα αποτελέσματα για τα ίδια δείγματα,μετά την επίστρωση με Aloumina 2%.

Πίνακας 3.15.

Δοκίμιο	Καθαρισμός	E_{corr} mV	I_{corr} A/cm ²	B_c mV/dec	B_A mV/dec	R_p Ωcm ²	Cor.rate mm/y
31	NAI	-55.5	1.154E-07	91.8	113.4	1.909E+05	0.004
32	OXI	17.4	2.274E-07	75.3	152.7	9.630E+04	0.007
33	OXI	-11.3	2.711E-07	196.8	158.7	1.129E+05	0.008
34	NAI	-46.8	1.546E-07	137	274.5	2.567E+05	0.005

Συμπερασματικά,η προσβολή των δοκιμίων αργύρου-χαλκού με υδατικό διάλυμα νιτρικού χαλκού,αμμωνίας,οξικού οξέος και χλωριούχου αμμώνιου,προκαλεί διάβρωση και παραγωγή κυρίως χλωραργυρίτη και παρατακαμίτη,ενώ ακολουθούν σε μικρότερες ποσότητες κυπρίτης,οξειδίο του αργύρου και ναντοκίτης. Η επίστρωση με Paraloid-72 προσφέρει προστασία από την διάβρωση η οποία είναι εντονότερη όταν υπάρχουν δύο στρώματα Paraloid.Η επίστρωση με οξείδιο του αλουμινίου γ-αλούμινα σε φορέα Paraloid-72 (Aloumina 2%) προσφέρει ακόμα μεγαλύτερη προστασία.Ο καθαρισμός με alkaline dithionite συνεισφέρει στην απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης και την μετέπειτα προστασία του κράματος από νέα διάβρωση.

3.7.Τέταρτη σειρά δειγμάτων.

3.7.1.Δημιουργία τεχνητής πατίνας.

Εφαρμόζεται η συνταγή:6g sodium sulfide,0.8g άνθη θείου,200ml νερό.Θερμαίνεται στους 60 °C και εφαρμόζεται με βούρτσα στα δοκίμια 41 και 42,ενώ τα 43,44 μπαίνουν μέσα στο διάλυμα για 10 λεπτά.

Πίνακας 3.16. Το επιπλέον βάρος είναι τα προϊόντα διάβρωσης.

Αριθμός δοκιμίου	Βάρος πριν την εφαρμογή(g)	Βάρος μετά την εφαρμογή (g)	Διαφορά βάρους(g)
41	2.9521	2.9527	0.0006
42	3.0680	3.0685	0.0005
43	3.0372	3.0402	0.0030
44	3.0464	3.0489	0.0025

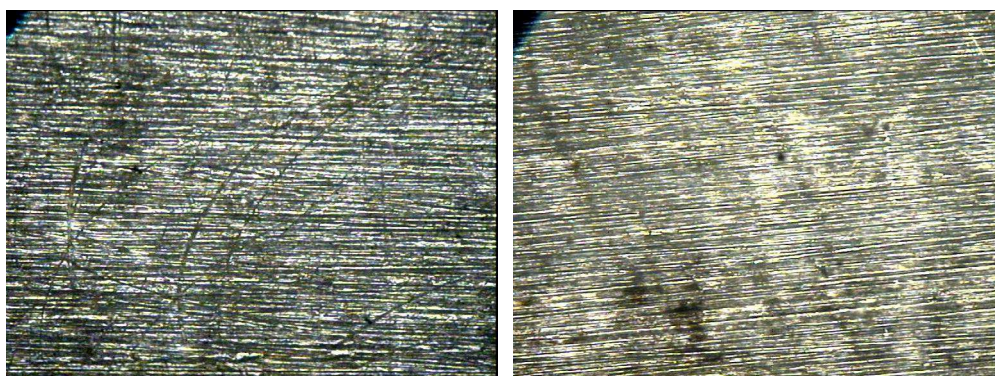


α

β

Εικόνα 3.29. Τα δοκίμια α: 44 με πατίνα και 41 καθαρισμένο, β: 43 με πατίνα και 42 καθαρισμένο.

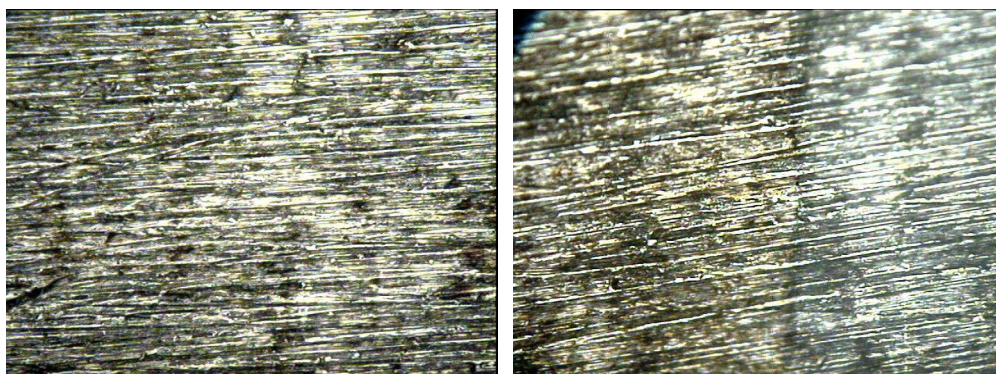
3.7.2.Εξέταση με οπτικό μικροσκόπιο



α

β

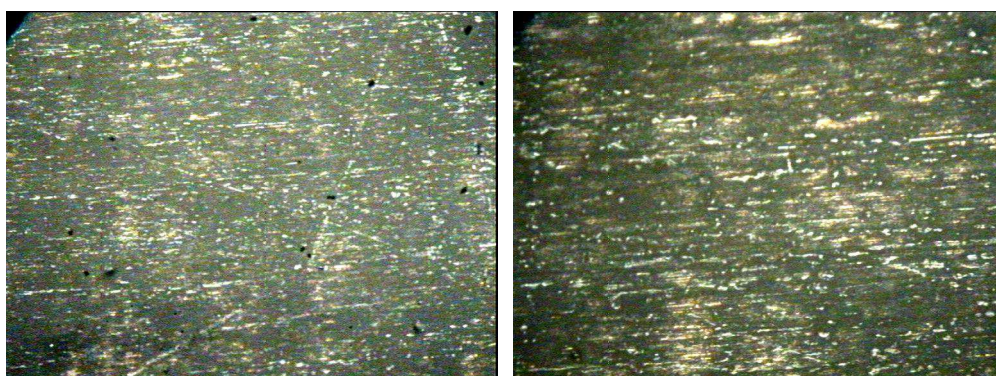
Εικόνα 3.30. Το δοκίμιο 41, μετά τον καθαρισμό, σε μεγέθυνση 100 α: πριν και β: μετά την εφαρμογή Tafel και ενώ έχει προηγηθεί επίστρωση με Aloumina 2%.



α

β

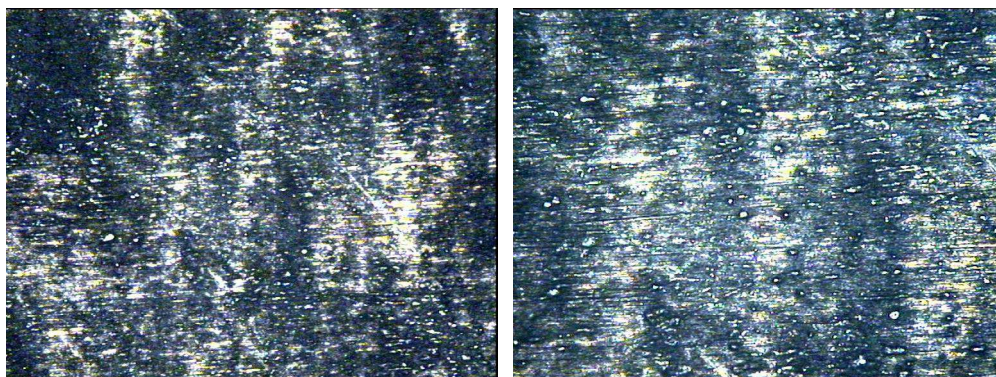
Εικόνα 3.31. Το δοκίμιο 42 μετά τον καθαρισμό του με alkaline dithionite σε μεγέθυνση 200 α:πριν και β:μετά την εφαρμογή Tafel και ενώ έχει προηγηθεί επίστρωση με Aloumina 2%.



α

β

Εικόνα 3.32. Το δοκίμιο 43 σε μεγέθυνση α:100 και β:200 πριν την εφαρμογή της μεθόδου Tafel.



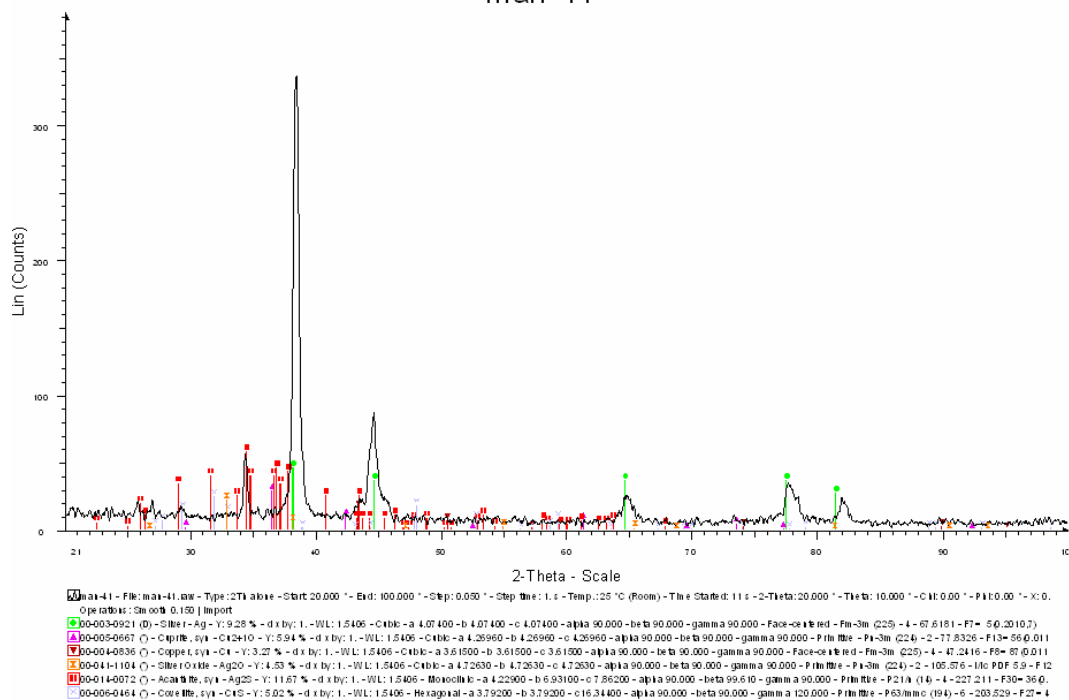
α

β

Εικόνα 3.33. Το δοκίμιο 44 σε μεγέθυνση α:100 και β:200 πριν την εφαρμογή της μεθόδου Tafel.

3.7.3.Εξέταση με ακτίνες X.

man-41

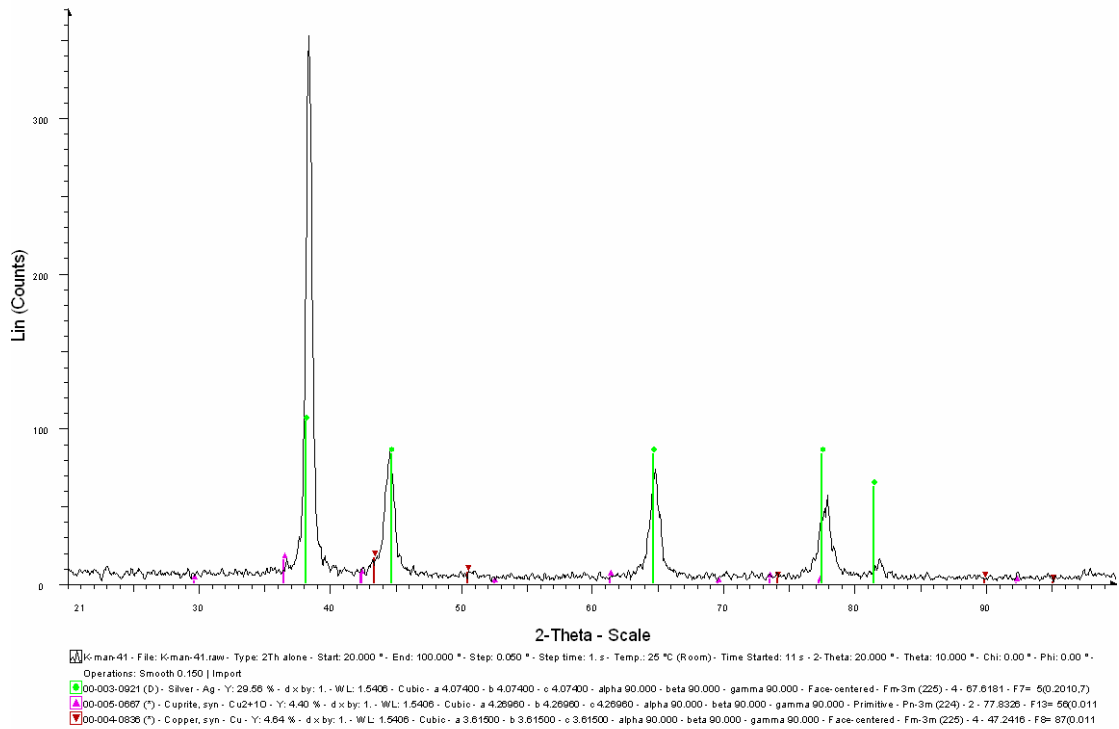


Εικόνα 3.34. Το δείγμα 41 μετά την προσβολή του από το διαβρωτικό διάλυμα.

Πίνακας 3.17. Η παρουσία ενώσεων στην επιφάνεια του δείγματος 41

Άργυρος	Έντονη
Κυπρίτης	Πολύ ασθενής
Χαλκός	Πολύ ασθενής
Οξειδίο του αργύρου	Ασθενής
Ακανθίτης	Έντονη
Κοβελίτης	Ασθενής

K-man-41

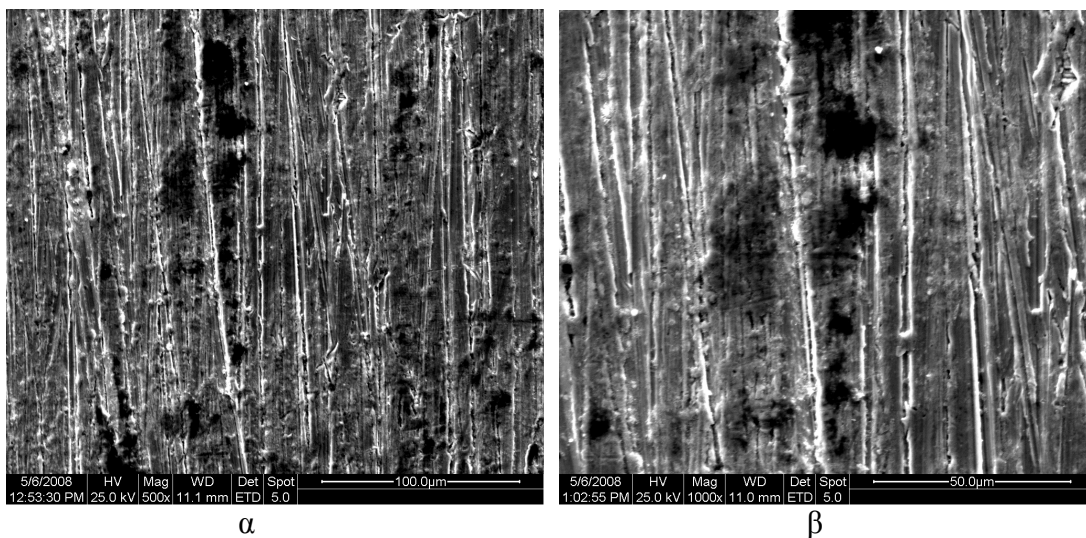


Εικόνα 3.35. Το δείγμα 41 μετά τον καθαρισμό του με alkaline dithionite.

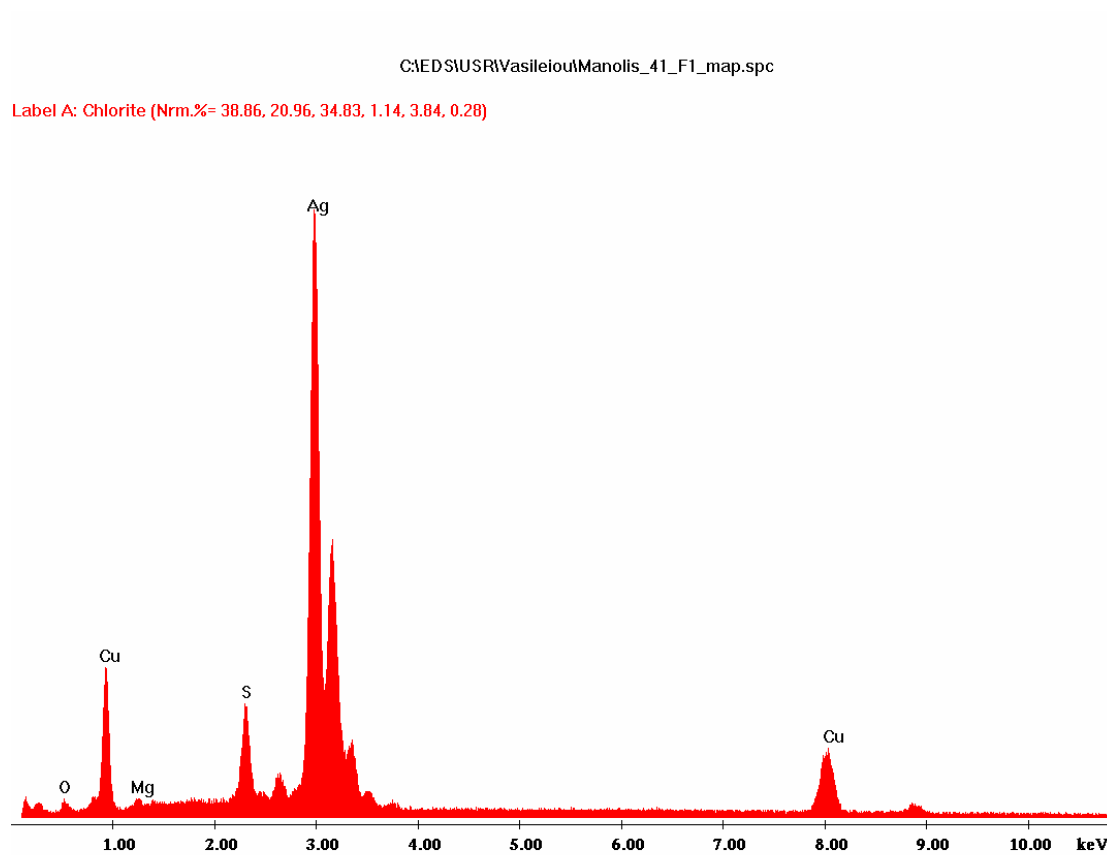
Πίνακας 3.18. Η παρουσία ενώσεων στην επιφάνεια του δείγματος 41, μετά τον καθαρισμό του με alkaline dithionite.

Άργυρος	Πολύ έντονη
Χαλκός	Ασθενής
Κυπρίτης	Πολύ ασθενής

3.7.4. Εξέταση με SEM



Εικόνα 3.36 Το δοκίμιο 41 σε μεγέθυνση α:500 και β:1000 μετά την προσβολή του από το διαβρωτικό διάλυμα.



Εικόνα 3.37. Η παρουσία χημικών στοιχείων σύμφωνα με την ανάλυση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου στο δοκίμιο 41.

Πίνακας 3.19. Τα στοιχεία που καταγράφονται στην ανάλυση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για το δοκίμιο 41.

Στοιχείο	% κατά βάρος	% κατά άτομα
O	4.21	19.22
Mg	0.97	2.92
S	4.81	10.96
Ag	77.27	52.28
Cu	12.73	14.62

3.7.5. Αποτελέσματα μεθόδου Tafel.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα για τα δείγματα 31-34, αφού έχει προηγηθεί επίστρωση μόνο με paraloid. Τα δοκίμια 42 και 44 έχουν μία στρώση Paraloid-72, ενώ τα δοκίμια 41 και 43 δύο στρώσεις. Τα δοκίμια 41 και 42 έχουν καθαριστεί με alkaline dithionite.

Πίνακας 3.20.

Δοκίμιο	Στρώσεις	καθαρισμός	E_{corr} mV	I_{corr} A/cm ²	B_c mV/dec	B_A mV/dec	R_p Ωcm ²	Cor.rate mm/y
41	2	NAI	-46.4	2.970E-08	134.4	232.9	1.246E+06	0.001
42	1	NAI	-82.8	2.688E-07	101.7	175.8	1.041E+05	0.008
43	2	OXI	-71.7	1.686E-07	192.3	303.9	3.035E+05	0.005
44	1	OXI	-153	3.204E-06	151	487	1.562E+04	0.100

Η διπλή στρώση Paraloid-72 επιβραδύνει σημαντικά την διάβρωση, όπως και ο καθαρισμός με alkaline dithionite.

Και τα αποτελέσματα μετά την επίστρωση με Aloumina 2%.

Πίνακας 3.21.

Δοκίμιο	Καθαρισμός	E_{corr} mV	I_{corr} A/cm ²	B_c mV/dec	B_A mV/dec	R_p Ωcm ²	Cor.rate mm/y
41	NAI	-40.3	1.417E-08	112.3	206.4	2.229E+06	0.000*
42	NAI	7.2	6.445E-08	91.1	842.9	5.542E+05	0.002
43	OXI	-67	2.889E-08	169.9	323.8	1.675E+06	0.001
44	OXI	-29.7	1.154E-08	194.1	374.1	4.809E+06	0.000*

Συμπερασματικά, η προσβολή των δοκιμίων αργύρου-χαλκού με υδατικό διάλυμα sodium sulfide, 0.8g άνθη θείου, 200ml νερό προκαλεί διάβρωση με κύριο προϊόν τον ακανθίτη και λιγότερο κυπρίτη, οξείδιο του αργύρου και κοβελίτη. Η επίστρωση με Paraloid-72 προσφέρει προστασία από την διάβρωση η οποία είναι εντονότερη όταν υπάρχουν δύο στρώματα Paraloid. Η επίστρωση με οξείδιο του αλουμινίου γ-αλούμινα σε φορέα Paraloid-72 (Aloumina 2%) προσφέρει μεγαλύτερη προστασία. Ο καθαρισμός με alkaline dithionite βοηθά στην απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης και την μετέπειτα προστασία του κράματος από νέα διάβρωση.

3.8. Πέμπτη σειρά δειγμάτων.

3.8.1. Δημιουργία τεχνητής πατίνας.

Στα δοκίμια 1 και 5 δημιουργήθηκε τεχνητή πατίνα AgCl.

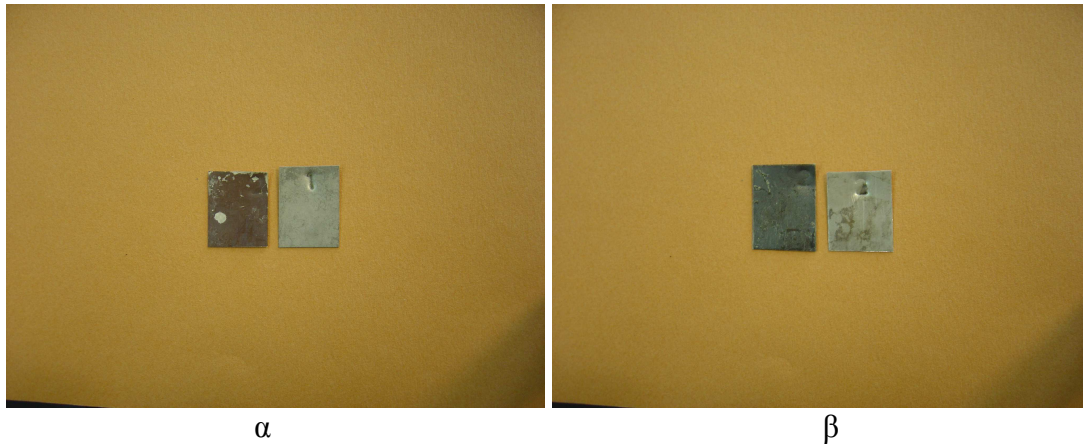
Στα δοκίμια 2 και 6 δημιουργήθηκε τεχνητή πατίνα Ag₂S.

Στα δοκίμια 3 και 7 δεν εφαρμόστηκε κάποια συνταγή.

Στα δοκίμια 4 και 8 δημιουργήθηκε τεχνητή πατίνα AgCl/CuCl.

Όλα έμειναν θαμένα στο χώμα για τρία χρόνια.

Ακολούθως, τα 1,2,3,4 καθαρίστηκαν με alkaline dithionite.

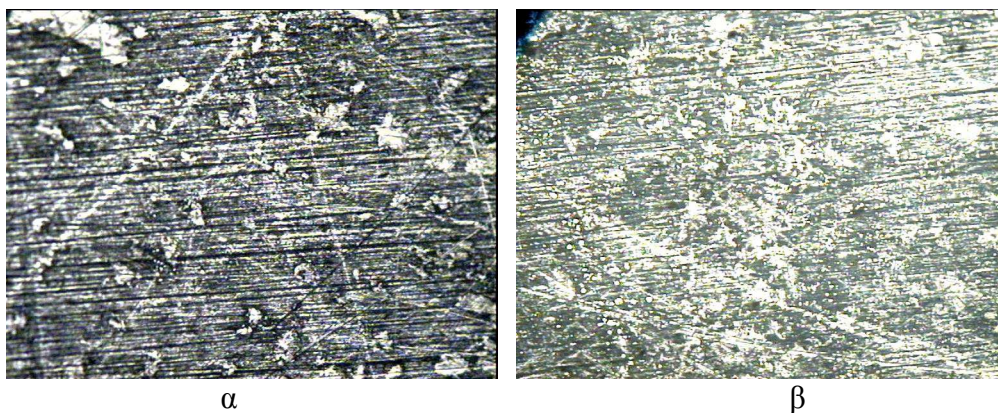


Εικόνα 3.38 α:Το δοκίμιο 5 με τεχνητή πατίνα AgCl και το 1 καθαρισμένο,β:το δοκίμιο 6 με τεχνητή πατίνα Ag_2S και το 2 καθαρισμένο.

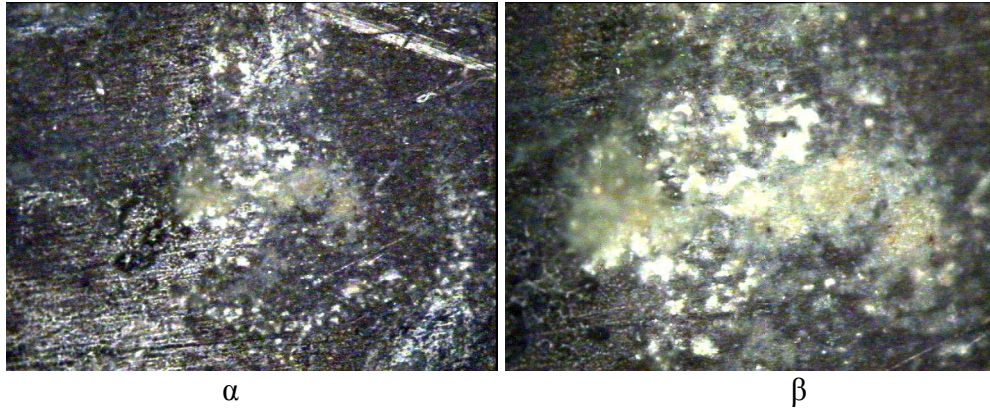


Εικόνα 3.39. α:Το δοκίμιο 7 χωρίς επεξεργασία και το 3 καθαρισμένο,β:το δοκίμιο 8 με τεχνητή πατίνα AgCl/CuCl και το 4 καθαρισμένο.

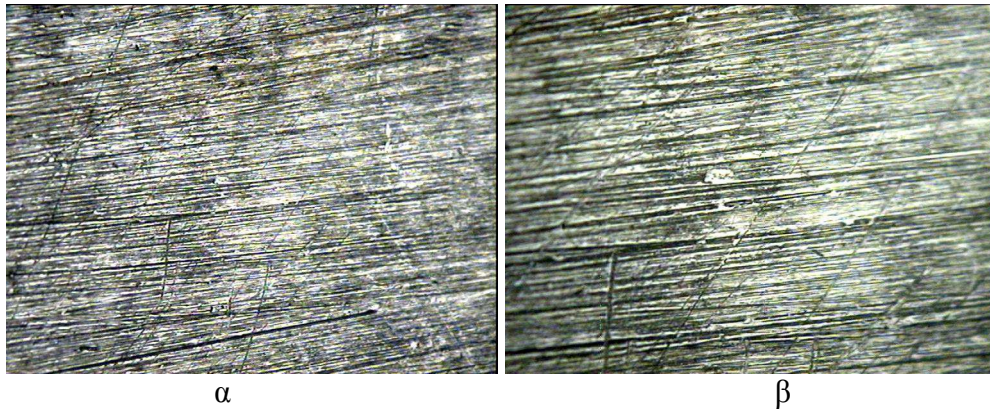
3.8.2. Εξέταση με οπτικό μικροσκόπιο



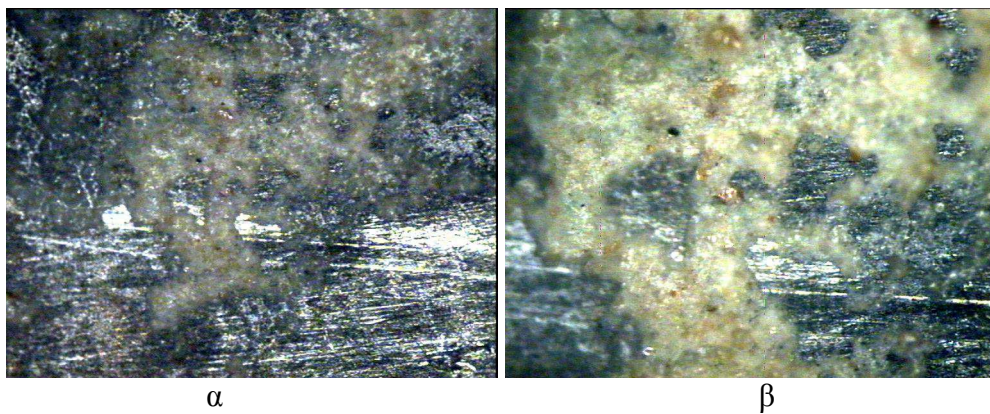
Εικόνα 3.40. Το δοκίμιο 1 μετά τον καθαρισμό του σε μεγέθυνση 100,α:πριν και β:μετά την εφαρμογή Tafel ενώ έχει προηγηθεί επίστρωση με Aloumina 2%.



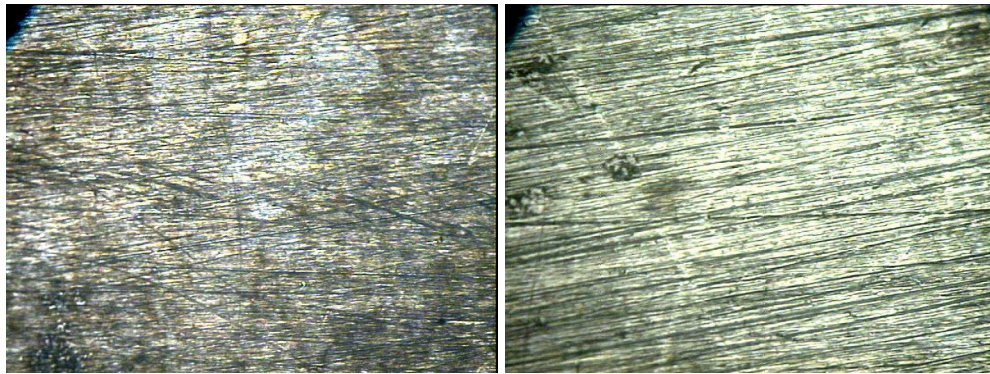
Εικόνα 3.41. Το δοκίμιο 5 σε μεγέθυνση α:100 και β:200.



Εικόνα 3.42. δοκίμιο 2, μετά τον καθαρισμό του σε μεγέθυνση α:100 και β:200.



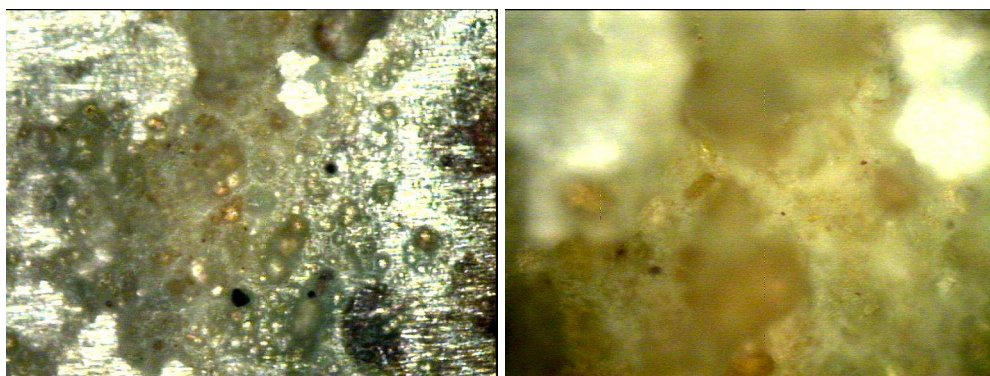
Εικόνα 3.43. Το δοκίμιο 6 σε μεγέθυνση α:100 και β:200.



α

β

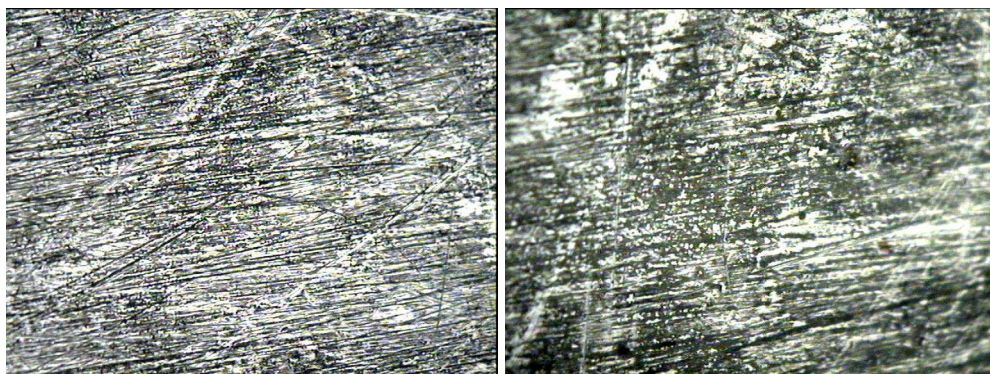
Εικόνα 3.44. Το δοκίμιο 3, μετά τον καθαρισμό του σε μεγέθυνση α:100 και β:200.



α

β

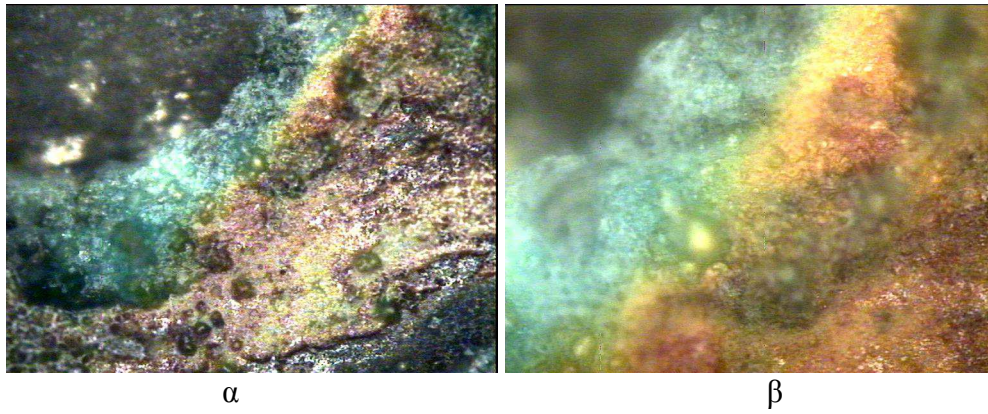
Εικόνα 3.45. Το δοκίμιο 7 σε μεγέθυνση α:100 και β:500



α

β

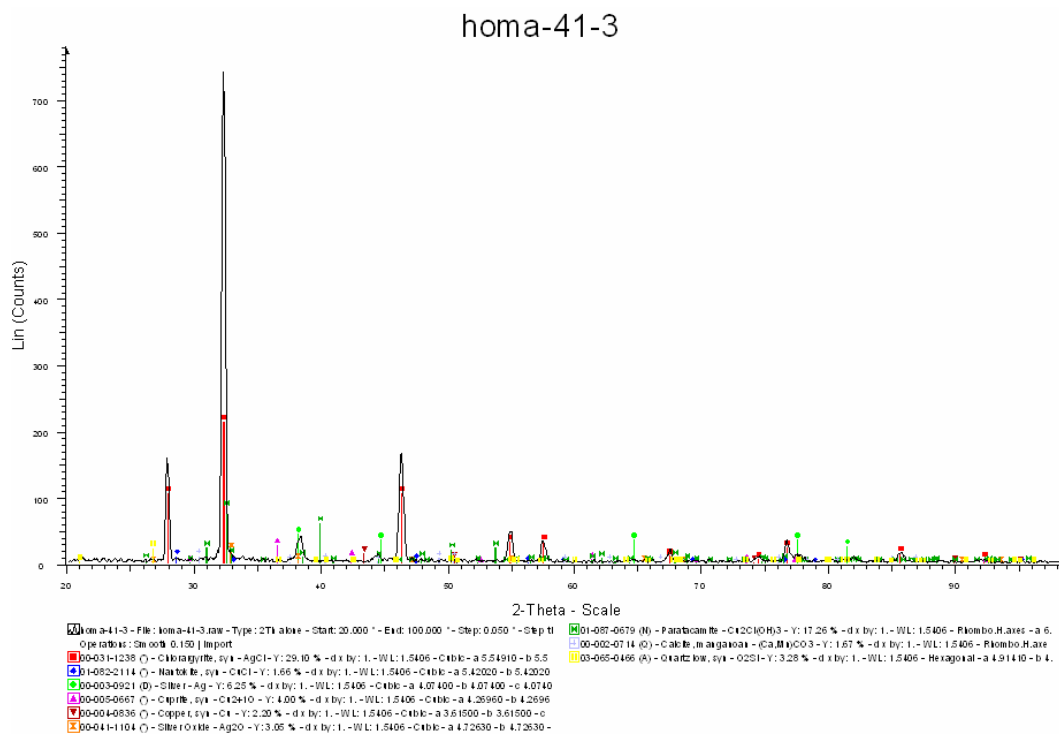
Εικόνα 3.46. Το δοκίμιο 4, μετά τον καθαρισμό του σε μεγέθυνση α:100 και β:200.



Εικόνα 3.47. Το δοκίμιο 8 σε μεγέθυνση α:200 και β:500.

Είναι σαφές από τις προηγούμενες φωτογραφίες, πως ο καθαρισμός με alkaline dithionite είναι αρκετά αποτελεσματικός.

3.8.3. Εξέταση με ακτίνες X.

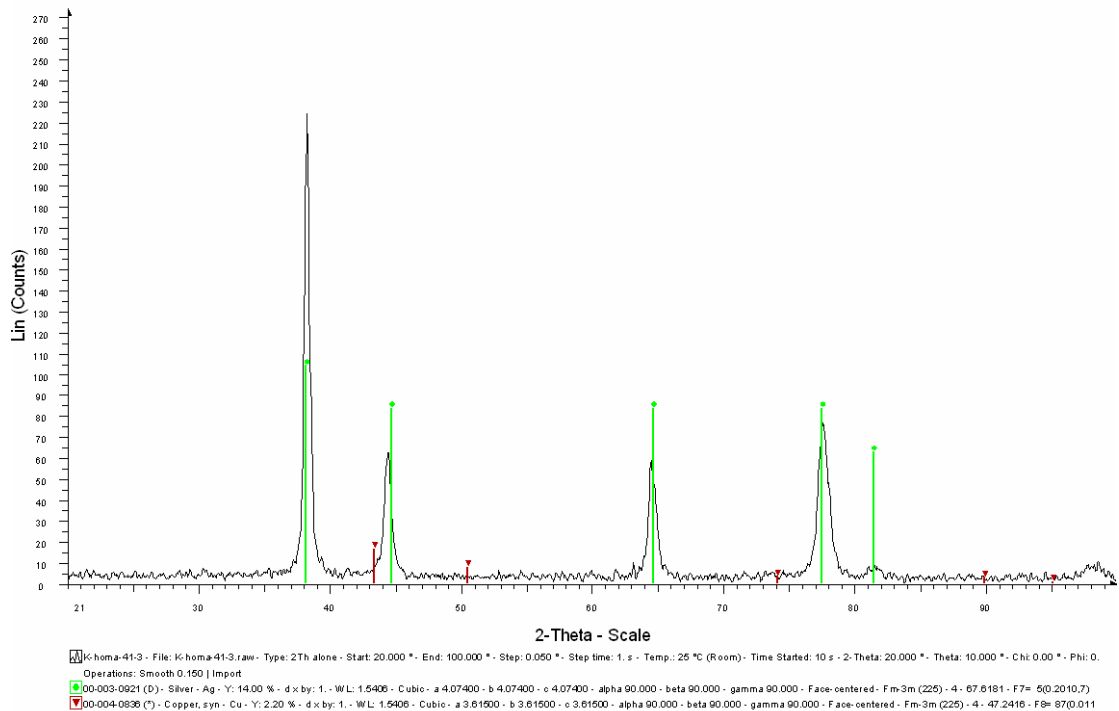


Εικόνα 3.48. Το δοκίμιο 5.

Πίνακας 3.22. Η παρουσία ενώσεων στην επιφάνεια του δοκίμιου 5 σε συνάρτηση με την ένταση των κορυφών

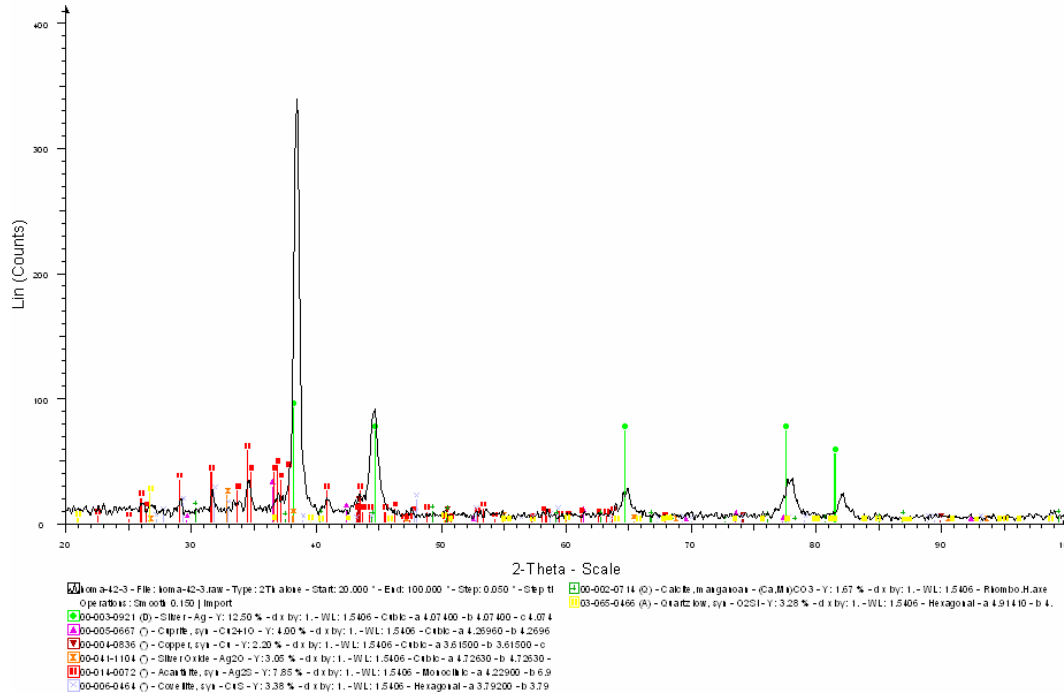
Χλωραργυρίτης	Πολύ έντονη
Ναντοκίτης	Πολύ ασθενής
Κυπρίτης	Ασθενής
Άργυρος	Ασθενής
Χαλκός	Πολύ ασθενής
Οξειδίο του αργύρου	Πολύ Ασθενής
Παρατακαμίτης	Έντονη
Χαλκίτης	Πολύ ασθενής

K-homa-41-3



Εικόνα 3.49. Το δοκίμιο 1 μετά τον καθαρισμό του. Ανιχνεύεται μόνο άργυρος και χαλκός.

homa-42-3

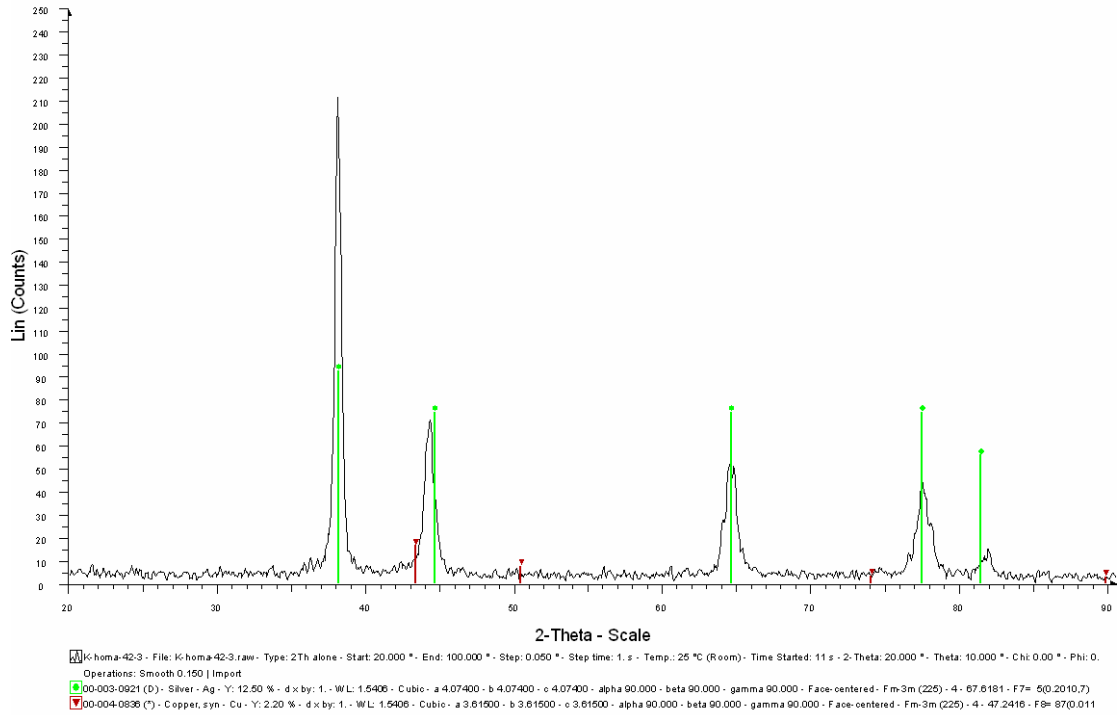


Εικόνα 3.50. Το δοκίμιο 6.

Πίνακας 3.23. Η παρουσία ενώσεων στην επιφάνεια του δοκίμιου 6 σε συνάρτηση με την ένταση των κορυφών.

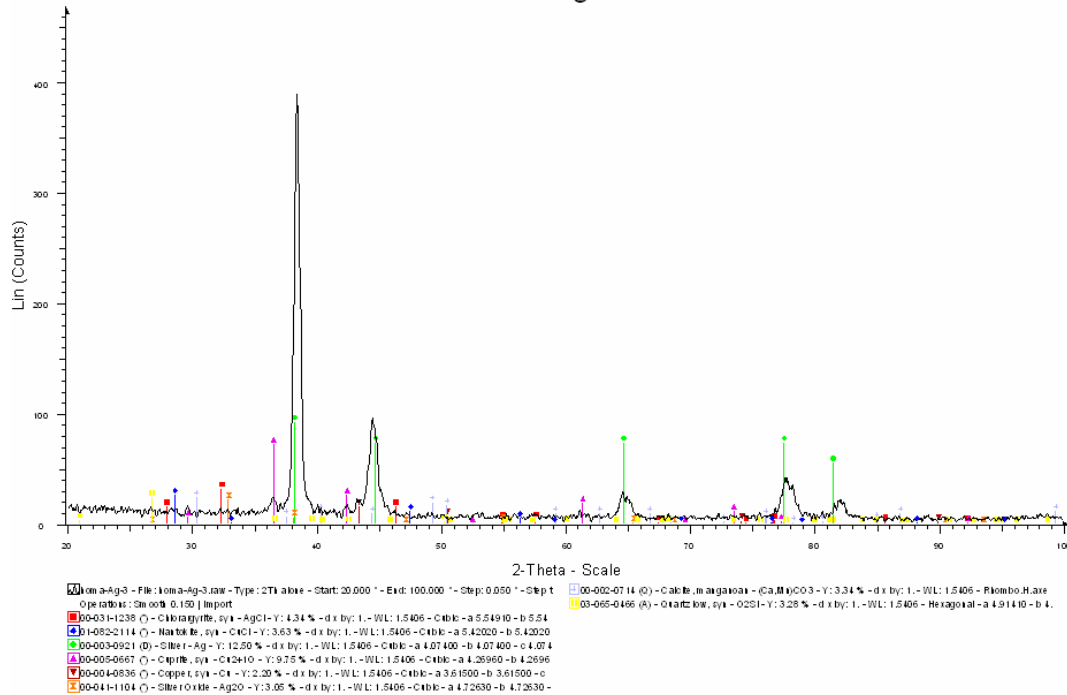
Ακανθίτης	Έντονη
Κυπρίτης	Ασθενής
Άργυρος	Πολύ έντονη
Χαλκός	Πολύ ασθενής
Οξείδιο του αργύρου	Ασθενής
Κοβελίτης	Ασθενής
Χαλκίτης	Πολύ ασθενής

K-homa-42-3



Εικόνα 3.51. Το δοκίμιο 2 μετά τον καθαρισμό του. Ανιχνεύεται μόνο άργυρος και χαλκός.

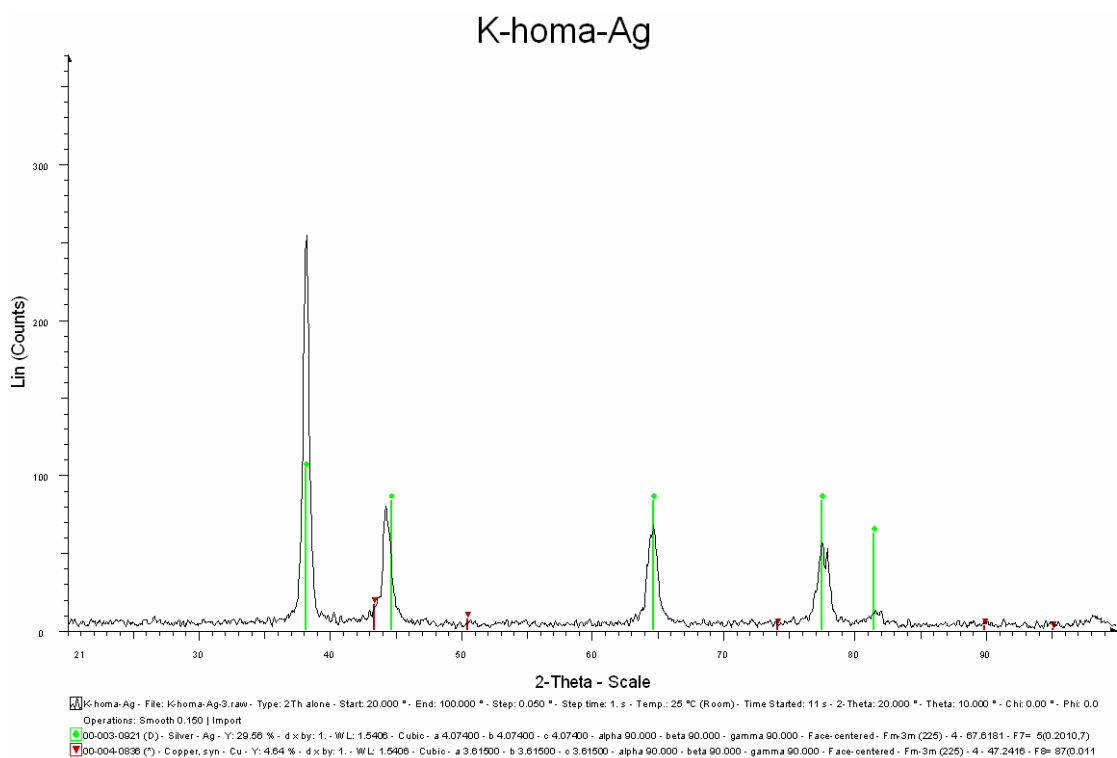
homa-Ag-3



Εικόνα 3.52. Το δοκίμιο 7.

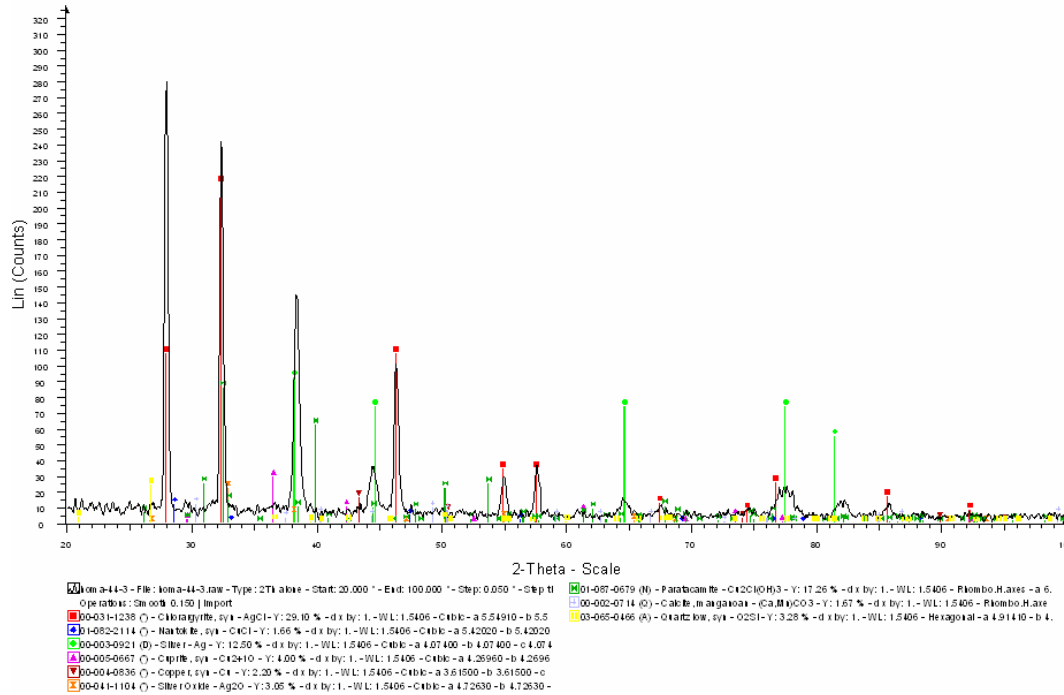
Πίνακας 3.24. Η παρουσία ενώσεων στην επιφάνεια του δοκίμιου 7 σε συνάρτηση με την ένταση των κορυφών.

Χλωραργυρίτης	Ασθενής
Ναντοκίτης	Ασθενής
Κυπρίτης	Έντονη
Άργυρος	Έντονη
Χαλκός	Έντονη
Οξειδίο του αργύρου	Ασθενής
Χαλκίτης	Πολύ ασθενής



Εικόνα 3.53. Το δοκίμιο 3 μετά τον καθαρισμό του. Ανιχνεύεται μόνο άργυρος και χαλκός.

homa-44-3

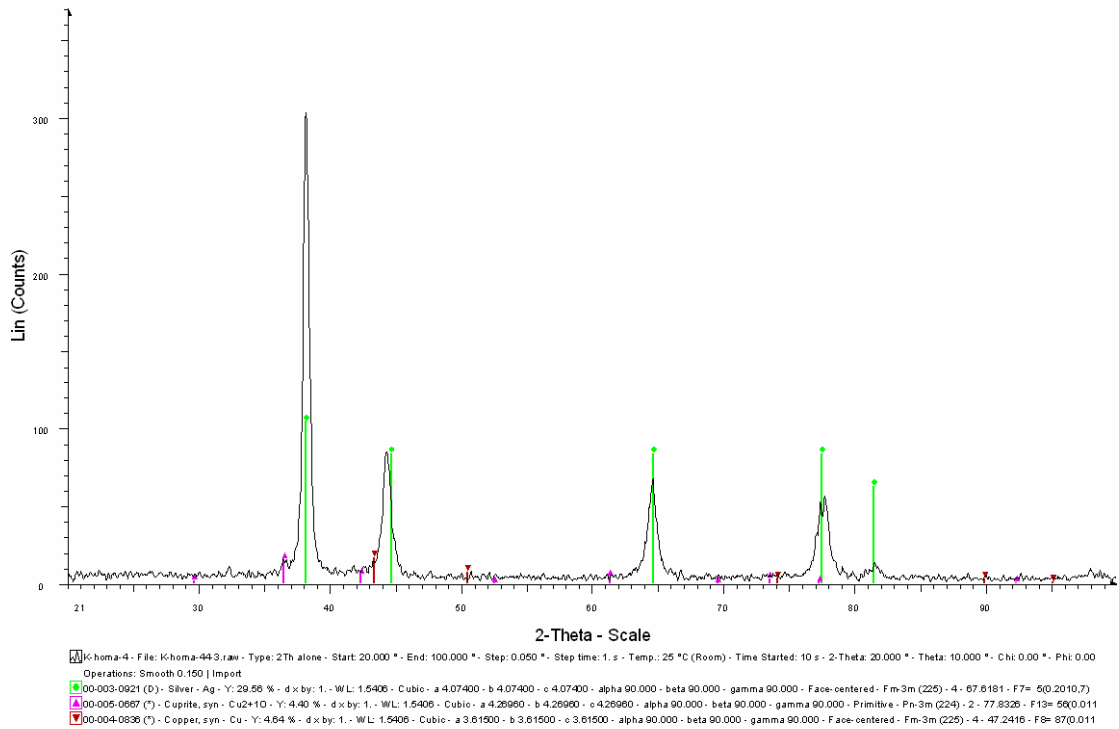


Εικόνα 3.54. Το δοκίμιο 8.

Πίνακας 3.25. Η παρουσία ενώσεων στην επιφάνεια του δοκίμιου 8 σε συνάρτηση με την ένταση των κορυφών

Χλωραργυρίτης	Πολύ έντονη
Ναντοκίτης	Πολύ ασθενής
Κυπρίτης	Ασθενής
Άργυρος	Πολύ έντονη
Χαλκός	Ασθενής
Οξείδιο του αργύρου	Έντονη
Παρατακαμίτης	Έντονη
Χαλκίτης	Πολύ ασθενής

K-homa-4



Εικόνα 3.55. Το δοκίμιο 4 μετά τον καθαρισμό του.

Πίνακας 3.26. Η παρουσία ενώσεων στην επιφάνεια του δοκίμιου 4 σε συνάρτηση με την ένταση των κορυφών.

Κυπρίτης	Ασθενής
Άργυρος	Πολύ έντονη
Χαλκός	Ασθενής

3.8.4.Αποτελέσματα μεθόδου Tafel.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα για τα δείγματα 11-14, αφού έχει προηγηθεί επίστρωση μόνο με μία στρώση Paraloid. Τα δοκίμια 1,2,3,4 έχουν καθαριστεί με alkaline dithionite.

Πίνακας 3.27.

Δοκίμιο	καθαρισμός	E_{corr} mV	I_{corr} A/cm ²	B_c mV/dec	B_A mV/dec	R_p Ωcm ²	Cor.rate mm/y
1	NAI	-67.5	2.554 E-07	108	309.1	1.361E+05	0.008
2	NAI	-83.5	1.072E-07	116.8	237.5	3.171 E+05	0.003
3	NAI	-63.4	1.049 E-07	103.9	200.8	2.835 E+05	0.003
4	NAI	-43.8	2.724 E-07	91.8	235.7	1.053 E+05	0.009
5	OXI	24.7	4.651 E-06	78.7	180.6	5.12 E+03	0.146
6	OXI	-79.9	1.002 E-07	66	86.8	1.625 E+05	0.003
7	OXI	-20.1	3.953 E-07	164.9	322.7	1.199 E+05	0.012
8	OXI	6.6	2.224 E-06	89	268.1	1.305 E+04	0.070

Και τα αποτελέσματα για τα ίδια δείγματα,μετά την επίστρωση με Aloumina 2%.

Πίνακας 3.28.

Δοκίμιο	καθαρισμός	E_{corr} mV	I_{corr} A/cm ²	B_c mV/dec	B_A mV/dec	R_p Ωcm ²	Cor.rate mm/y
1	NAI	-26.7	2.267E-07	95.7	438.6	1.505E+05	0.007
2	NAI	5.0	1.573 E-07	89.6	367.0	1.989 E+05	0.005
3	NAI	2.1	1.763 E-07	83.6	379.9	1.688 E+05	0.006
4	NAI	-22.9	5.654 E-08	76.4	183.2	4.14 E+05	0.002
5	OXI	17	3.269 E-07	84.4	169.9	7.49 E+04	0.010
6	OXI	7.7	1.358 E-07	63.2	72.3	1.078 E+05	0.004
7	OXI	-20.2	6.594 E-08	78.9	260.0	3.986 E+05	0.002
8	OXI	13.8	1.057 E-06	81.3	215.9	2.495 E+05	0.033

Συμπερασματικά,η παραμονή στο χρώμα επιδρά στην παραγωγή προϊόντων διάβρωσης στο κράμα αργύρου-χαλκού,ακόμα και όταν δεν υπάρχει κάποια τεχνητή πατίνα.Τα κυριότερα προϊόντα είναι ο παρατακαμίτης,ο χλωραργυρίτης,ο κυπρίτης και το οξείδιο αργύρου.Ωστόσο η σχετικά μικρή παραμονή στο χρώμα δεν ενδείκνυται για διεξαγωγή ακλόνητων συμπερασμάτων.Ο καθαρισμός με alkaline dithionite βοηθά στον καθαρισμό και την προστασία του κράματος.Η επίστρωση με Paraloid-72 και κυρίως με Aloumina 2% επιβραδύνει σημαντικά την διαδικασία της διάβρωσης.

3.9.Γενικά συμπεράσματα.

Τα κράματα αργύρου-χαλκού διαβρώνονται κατά την προσβολή τους με τις κατάλληλες διαβρωτικές ουσίες.Ο άργυρος,διαβρώνεται κυρίως με χλωριούχα και θειούχα συστατικά,ενώ δεν διαβρώνεται ιδιαίτερα από νιτρικά και οργανικά συστατικά. Το κυριότερο προϊόν διάβρωσης είναι ο χλωραργυρίτης και ο θειούχος άργυρος,ενώ με μικρότερη παρουσία και το οξείδιο του αργύρου(Ag₂O).Ο χαλκός διαβρώνεται,με κυριότερα προϊόντα τον παρατακαμίτη(Cu₂(OH)₃Cl) και λιγότερο τον κοβελίτη (CuS).Σε μικρότερες ποσότητες υπάρχει ναντοκίτης(CuCl) και κυπρίτης (Cu₂O). Η ταφή και παραμονή στο χρώμα,φαίνεται να εντείνει την παρουσία προϊόντων διάβρωσης,ωστόσο περισσότερα πειράματα θα πρέπει να γίνουν ώστε να θεμελιωθεί αυτός ο ισχυρισμός.

Με την χρήση αντιδιαβρωτικών επιστρωμάτων επιτυγχάνονται πολύ καλά αποτελέσματα στην προστασία των κραμάτων αργύρου-χαλκού.Το επίστρωμα Paraloid-B72 είναι αρκετά ικανοποιητικό,όμως με την προσθήκη του πιγμέντου Al₂O₃ τα αποτελέσματα είναι πολύ καλύτερα.Η εφαρμογή διπλής επίστρωσης Paraloid-B72 προσφέρει μεγαλύτερη προστασία. Ο καθαρισμός του κράματος με alkaline dithionite πριν την επίστρωση με τα αντιδιαβρωτικά επιστρώματα,δίνει ακόμη καλύτερα αποτελέσματα,καθώς απομακρύνει από το κράμα τα περισσότερα προϊόντα διάβρωσης.

Επομένως,για την βέλτιστη προστασία των κραμάτων αργύρου-χαλκού,από το φαινόμενο της διάβρωσης,προτείνεται ο καθαρισμός με alkaline dithionite,ώστε να απομακρυνθούν τα περισσότερα από τα προϊόντα διάβρωσης που ήδη υπάρχουν,και ακολούθως η επίστρωση με αντιδιαβρωτικό επίστρωμα Paraloid-B72 με πιγμέντο Aloumina 2%.

Βιβλιογραφία.

- 1.D.W Rice,R.J Cappel,P. Philips and Peterson.Atmospheric corrosion.W H Ailor editor.Wiley interscience.N.Y.1982
- 2.J.D,Sinclair L.A,Psota and C.J.Weschler.Atmos.Environ.1988
- 3.M.Fleischer.Glossary of mineral species.Mineralogical record.Tucson 1987
- 4.H Ishida and A.Ishitani.Appl.spectroscopy 37.1983
- 5.Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ.Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης.Εκδόσεις Συμμετρία Αθήνα 2006.
- 6.Βασιλείου Π.,Ανδρεόπουλος Α.Υλικά.Εκδόσεις ΕΜΠ Αθήνα 2004.
- 7.Επιστήμη και Τεχνική Υλικών,εργαστηριακές ασκήσεις Αθήνα 2008.
- 8.M Pourbaix.Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.NACE Houston 1974
- 9.RPerry.Perry's Chemical Engineers' Handbook,seventh edition McGraw-Hill.N.Y 1997.
- 10.G.O.Rubel,J.W.Gentry,J Psys.Chem 88,1984
11. Σκουλικίδης Θ.,Βασιλείου Π.Διάβρωση και προστασία Υλικών.Εκδόσεις Συμμετών Αθήνα 2007.
- 12.M.G.Fontana.Corrosion Engineering.Third edition McGraw-Hill NY 1986