



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΝΑΥΠΗΓΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗΣ  
ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΝΑΥΠΗΓΙΚΟΥ ΧΑΛΥΒΑ ΕΠΕΙΤΑ ΑΠΟ  
ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΔΟΚΙΜΩΝ ΓΗΡΑΝΣΗΣ**

**ΠΡΙΟΝΑΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δ. Ι. ΠΑΝΤΕΛΗΣ**

**ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2015**



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Δ. Ι. Παντελή, Καθηγητή της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για την ανάθεση αυτού του πολύ ενδιαφέροντος θέματος, καθώς και για την πολύτιμη καθοδήγησή του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Α. Καραντώνη, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για την πολύτιμη βοήθειά του και για την παραχώρηση του απαραίτητου εξοπλισμού, ώστε να πραγματοποιηθούν οι πειραματικές μετρήσεις.

Οφείλω επίσης ιδιαίτερες ευχαριστίες στην κα Ε. Κιοσίδου, Υποψήφια Διδάκτορα της Σχολής Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για την ανεκτίμητη βοήθεια και καθοδήγησή της, τόσο για την εκτέλεση των πειραμάτων όσο και για τη συγγραφή της διπλωματικής εργασίας.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Α. Μοροπούλου, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., για την παραχώρηση του κλιματικού θαλάμου, τον κ. Ι. Παναγιωτούλια και την εταιρία Χαλυβουργική Α.Ε. για την παραχώρηση της κατάλληλης εγκατάστασης, προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι δοκιμές πεδίου, καθώς και το τεχνικό προσωπικό του Εργαστηρίου Ναυπηγικής Τεχνολογίας για την τεχνική υποστήριξη που παρείχε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	7
ABSTRACT.....	9
<b>A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>11</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ.....</b>	<b>13</b>
1.1 Εισαγωγή .....	13
1.2 Είδη οργανικών επιστρωμάτων .....	13
1.3 Σύσταση οργανικών επιστρωμάτων .....	13
1.4 Πολυστρωματικά συστήματα .....	18
1.5 Προστασία μεταλλικής κατασκευής πλοίου με την εφαρμογή οργανικών επιστρωμάτων .....	19
1.5.1 Μέθοδοι προετοιμασίας μεταλλικών επιφανειών.....	19
1.5.2 Επιλογή του κατάλληλου συστήματος επίστρωσης .....	20
1.6 Αντιρρυπαντικά επιστρώματα (Antifouling coatings).....	22
1.6.1 Βιορύπανση (Biofouling).....	23
1.6.2 Εξέλιξη αντιρρυπαντικών συστημάτων .....	26
1.6.2.1 Πρώτες αντιρρυπαντικές τεχνολογίες.....	26
1.6.2.2 Πρώτα αντιρρυπαντικά επιστρώματα .....	26
1.6.2.3 Αντιρρυπαντικά επιστρώματα φιλικά προς το περιβάλλον .....	29
1.6.3 Πρόσφατη έρευνα .....	32
Βιβλιογραφία 1 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....	35
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΚΑΙ ΑΣΤΟΧΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ .....</b>	<b>37</b>
2.1 Μοντέλο υποβάθμισης ενός οργανικού επιστρώματος πάνω σε μεταλλικό υπόστρωμα.....	37
2.2 Σχηματισμός και ανάπτυξη φλυκταινών (blistering) σε οργανικά επιστρώματα .....	42
2.3 Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας στην υποβάθμιση των οργανικών επιστρωμάτων .....	48
Βιβλιογραφία 2 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....	49
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΟΚΙΜΕΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ .....</b>	<b>51</b>
3.1 Δοκιμές γήρανσης.....	51
3.1.1 Δοκιμές γήρανσης σε θάλαμο αλατονέφωσης.....	51
3.1.2 Δοκιμές γήρανσης σε κλιματικό θάλαμο .....	52
3.1.3 Εργαστηριακές δοκιμές εμφάνισης σε διαβρωτικά διαλύματα.....	53
3.1.4 Δοκιμές πεδίου.....	53
3.2 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι για τη μελέτη των οργανικών επιστρωμάτων.....	55

3.2.1 Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS).....	55
3.2.2 Ανάλυση ηλεκτροχημικού θορύβου (Electrochemical Noise Measurements – ENM) .....	65
Βιβλιογραφία 3 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....	67
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ .....</b>	<b>69</b>
4.1 Εισαγωγή .....	69
4.2 Συνδυασμός δοκιμών γήρανσης σε οργανικά επιστρώματα.....	70
4.3 Δοκιμές γήρανσης υπό την εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας .....	79
4.4 Εργαστηριακές δοκιμές εμβάπτισης σε διαβρωτικά διαλύματα.....	84
Βιβλιογραφία 4 <sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....	89
<b>Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>91</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....</b>	<b>93</b>
5.1 Εισαγωγή .....	93
5.2 Υλικά.....	93
5.2.1 Δοκίμια.....	93
5.2.2 Συστήματα επίστρωσης .....	94
5.3 Πειραματικός εξοπλισμός.....	95
5.3.1 Θάλαμος αλατονέφωσης.....	95
5.3.2 Κλιματικός θάλαμος .....	97
5.3.3 Εξοπλισμός οπτικών μετρήσεων .....	97
5.3.3.1 Στερεοσκόπιο .....	97
5.3.3.2 Χρωματόμετρο.....	98
5.3.3.3 Όργανο μέτρησης στυλπνότητας .....	99
5.3.4 Όργανο μέτρησης πάχους των οργανικών επιστρωμάτων .....	99
5.3.5 Ηλεκτρονικός ζυγός.....	99
5.3.6 Όργανο μέτρησης pH.....	100
5.3.7 Όργανο μέτρησης αγωγιμότητας .....	100
5.3.8 Εξοπλισμός μηχανικών δοκιμών .....	101
5.3.8.1 Όργανο μέτρησης σκληρότητας των οργανικών επιστρωμάτων.....	101
5.3.8.2 Εξοπλισμός δοκιμών κοίλανσης .....	101
5.3.9 Εξοπλισμός ηλεκτροχημικών μετρήσεων.....	102
5.3.9.1 Ηλεκτροχημικό κελί.....	102
5.3.9.2 Ποτενσιοστάτης .....	103
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>105</b>
6.1 Δοκιμές γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης .....	105
6.1.1 Σύστημα FXS1.....	106

6.1.2 Σύστημα FXS2.....	114
6.2 Δοκιμές γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο .....	122
6.2.1 Σύστημα FXS1.....	122
6.2.2 Σύστημα FXS2.....	129
6.3 Εργαστηριακές δοκιμές εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. ....	136
6.3.1 Σύστημα FXS1.....	136
6.3.2 Σύστημα FXS2.....	144
6.4 Δοκιμές πεδίου με εμβάπτιση των δοκιμίων σε θαλασσινό νερό .....	151
6.4.1 Σύστημα FXS1.....	152
6.4.2 Σύστημα FXS2.....	160
6.5 Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων των συστημάτων επίστρωσης .....	166
6.5.1 Δοκιμές κοίλανσης (Cupping tests) .....	166
6.5.1.1 Σύστημα FXS1.....	166
6.5.1.2 Σύστημα FXS2.....	168
6.5.2 Δοκιμές κιμωλίας (Chalking tests) .....	170
6.5.2.1 Σύστημα FXS1.....	171
6.5.2.2 Σύστημα FXS2.....	171
6.5.3 Δοκιμές συσσώρευσης ρύπων (Dirt pick-up tests).....	172
6.5.3.1 Σύστημα FXS1.....	173
6.5.3.2 Σύστημα FXS2.....	174
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>175</b>
Βιβλιογραφία Πειραματικού μέρους .....	181
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>183</b>





## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη δύο αντιρρυπαντικών συστημάτων επίστρωσης, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως στη ναυτιλία για την αντιρρυπαντική και αντιδιαβρωτική προστασία της γάστρας των πλοίων.

Το πρώτο σύστημα επίστρωσης (FXS1) περιλαμβάνει τρία στρώματα και συγκεκριμένα ένα εποξικό αστάρι, ένα ενδιάμεσο συνδετικό στρώμα και το τελικό στρώμα, το οποίο είναι ένα σιλικονούχο επίστρωμα απελευθέρωσης των ρύπων (fouling release coating) χωρίς βιοκτόνο.

Το δεύτερο σύστημα επίστρωσης (FXS2) αποτελείται από ένα εποξικό αστάρι για την παροχή αντιδιαβρωτικής προστασίας και από ένα αυτολειαινόμενο (self-polishing) ακρυλικό επίστρωμα, με υποξείδιο του χαλκού ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ως βιοκτόνο, για την παροχή αντιρρυπαντικής προστασίας.

Σε δοκίμια ναυπηγικού χάλυβα με τα συστήματα επίστρωσης FXS1 και FXS2 εφαρμόστηκαν οι εξής δοκιμές γήρανσης:

### A) Δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης

- Δοκιμές γήρανσης σε θάλαμο αλατονέφωσης
- Δοκιμές γήρανσης σε κλιματικό θάλαμο με εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας

### B) Δοκιμές φυσικής γήρανσης

- Εργαστηριακές δοκιμές εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.
- Δοκιμές πεδίου με εμβάπτιση των δοκιμίων σε θαλασσινό νερό

Κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης, τα επικαλυμμένα δοκίμια εξετάζονταν με τους παρακάτω τρόπους:

- Οπτική παρατήρηση
- Μετρήσεις χρώματος
- Μετρήσεις στιλπνότητας
- Μετρήσεις πάχους
- Μετρήσεις βάρους
- Μετρήσεις σκληρότητας (König Pendulum Hardness Tests)
- Ηλεκτροχημικές μετρήσεις με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Στην περίπτωση των δοκιμών πεδίου εκτιμήθηκε ο βαθμός βιορύπανσης (biofouling) της επιφάνειας των δοκιμίων και η αντιρρυπαντική απόδοση των τελικών επικαλύψεων.

Παράλληλα, σε δοκίμια τα οποία δεν είχαν υποστεί γήρανση πραγματοποιήθηκαν δοκιμές κοίλανσης (cupping tests), ώστε να μελετηθούν οι ιδιότητες πρόσφυσης των συστημάτων επίστρωσης με το μεταλλικό υπόστρωμα και δοκιμές κιμωλίας (chalking tests), προκειμένου να εκτιμηθεί ο βαθμός έκθεσης των πιγμέντων στην επιφάνεια των επικαλύψεων.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές συσσώρευσης ρύπων (dirt pick-up tests), κατά τις οποίες επικαλυμμένα δοκίμια εκτέθηκαν για 61 ημέρες σε εξωτερικό περιβάλλον και εκτιμήθηκε το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειάς τους από τους ρύπους.

## ABSTRACT

The aim of this thesis is to evaluate the properties of two antifouling coating systems, which are widely used in the shipping industry for the protection of ships' hulls against corrosion and biofouling.

The first coating system (FXS1) includes three layers, namely an epoxy primer, an intermediate coat and a topcoat, which is a silicone fouling release coating without biocide.

The second coating system (FXS2) consists of an epoxy primer which ensures the anticorrosive protection and a self-polishing acrylic top layer, with cuprous oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) as biocide, which provides the antifouling protection.

The coating systems were applied on naval steel substrate and then the following aging tests took place:

A) *Accelerated aging tests*

- Salt spray tests
- Aging tests in climatic chamber with ultraviolet radiation

B) *Natural aging tests*

- Laboratory immersion tests in 3,5 wt.% NaCl solution
- Field immersion tests

During the aging tests, the coated specimens were examined in the following ways:

- Visual observation
- Color measurements
- Gloss measurements
- Thickness measurements
- Weight measurements
- Hardness measurements (König Pendulum Hardness Tests)
- Electrochemical measurements (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

In the case of field immersion tests, the type and extent of biofouling on samples' surfaces was assessed as well as the antifouling performance of the topcoats.

Meanwhile, cupping tests were performed on different intact specimens with standardized dimensions in order to study the adhesion properties of each multilayer coating with the metallic substrate, while chalking tests were performed on other standardized specimens in order to assess the exposure of pigments on the surface of each coating system.

Finally, dirt pick-up tests were conducted, during which coated specimens were kept outdoors for 61 days in order to assess the degree of dirt collection on their surface.



## **A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ

#### 1.1 Εισαγωγή

Η διάβρωση των μεταλλικών κατασκευών μπορεί να οδηγήσει στην υποβάθμισή τους, στην απώλεια του υλικού τους, στη μείωση της αποδοτικότητάς τους και στην αύξηση του κόστους συντήρησής τους. Μία σημαντική μέθοδος προστασίας τους κατά της διάβρωσης αποτελεί η χρήση των οργανικών επιστρωμάτων.

Τα οργανικά επιστρώματα λειτουργούν ως φράγματα προστασίας, εμποδίζοντας την επαφή του νερού, του οξυγόνου και άλλων διαβρωτικών στοιχείων με τις μεταλλικές επιφάνειες.

#### 1.2 Είδη οργανικών επιστρωμάτων <sup>[4],[5]</sup>

Τα οργανικά επιστρώματα διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Χρώματα: αποτελούν μίγματα του συνδετικού υλικού, του διαλύτη, του πιγμέντου και των προσθέτων
- Βερνίκια: αποτελούν μίγματα ελαίων τα οποία ξηραίνονται με οξείδωση διαλυμένων ρητινών και ενός πτητικού αραιωτικού
- Λάκες: αποτελούν μίγματα από φυσικές ή συνθετικές ρητίνες σε πτητικό οργανικό διαλύτη

#### 1.3 Σύσταση οργανικών επιστρωμάτων <sup>[1],[2],[4],[5],[11],[12],[14]</sup>

Τα κύρια συστατικά των οργανικών επιστρωμάτων είναι τα εξής:

- Συνδετικό υλικό
- Πιγμέντα
- Διαλύτης
- Πληρωτικές ουσίες
- Πρόσθετα

#### *Συνδετικό υλικό*

Το συνδετικό υλικό αποτελεί το συστατικό που σχηματίζει την τελική μεμβράνη, εξασφαλίζοντας τη συνοχή μέσα στο στρώμα μιας επικάλυψης, συνδέοντας και συγκρατώντας τα διάφορα συστατικά της. Επίσης, εξασφαλίζει την ικανοποιητική προσκόλληση της επίστρωσης με το υπόστρωμα στο οποίο εφαρμόζεται.

Η φύση του συνδετικού μέσου καθορίζει τον τύπο και τις ιδιότητες του επιστρώματος, όπως είναι η στιλπνότητα, η σκληρότητα, η ανθεκτικότητα, η ελαστικότητα, η διαπερατότητα κτλ.

Τα συνδετικά μέσα με τη μεγαλύτερη χρήση είναι συνήθως συνθετικά πολυμερή (αλκυδικές, βινυλικές, εποξειδικές ρητίνες), πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, τα οποία βρίσκονται σαν αιώρημα σε νερό (χρώματα υδατικής διασποράς) ή σε φυσικά έλαια ή σε οργανικά μέσα, όπως είναι οι εστέρες, οι κετόνες και οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Με την εφαρμογή των επικαλύψεων πάνω στο υπόστρωμα, οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται κατά τη στερεοποίηση διακρίνονται σε τρεις τύπους:

- *Φυσική ξήρανση:* Ο σχηματισμός της μεμβράνης με φυσική ξήρανση οφείλεται στην εξάτμιση των διαλυτών που υπάρχουν στο ρευστό επίστρωμα αμέσως μετά από την εφαρμογή του. Οι ρητίνες που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία καλούνται θερμοπλαστικές.
- *Χημικός σχηματισμός πλέγματος:* Με τη χημική γήρανση, ο σχηματισμός της μεμβράνης είναι αποτέλεσμα χημικής αντίδρασης. Τα μόρια του συνδετικού αντιδρούν με συστατικά του περιβάλλοντος (πχ. οξυγόνο) ή άλλα υλικά (πχ. σκληρυντές) και δίνουν ένα άπειρο τρισδιάστατο μόριο το οποίο κανονικά δεν μπορεί να διαλυθεί ξανά, καθώς οι αντιδράσεις είναι μη αντιστρεπτές. Οι ρητίνες της κατηγορίας αυτής ονομάζονται θερμοσκληρυνόμενες.
- *Συσσωμάτωση:* Σε επιστρώματα διασποράς, κυρίως στα υδατικά, το συνδετικό μέσο δεν διαλύεται, αλλά διασπείρεται σε μικρά τεμάχια. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη, τα πολυμερή σωματίδια συνενώνονται μεταξύ τους και δημιουργούν ένα αδιάλυτο φιλμ.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά συνδετικών υλικών (ρητινών) που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή οργανικών επιστρωμάτων.

#### Ακρυλικές ρητίνες

Οι ακρυλικές ρητίνες περιλαμβάνουν ομάδα πολυμερών και συμπολυμερών τα οποία προκύπτουν από πολυμερισμό με μηχανισμό ελευθέρων ριζών ακρυλικών ή μεθακρυλικών μονομερών (πχ. εστέρες του ακρυλικού και μεθακρυλικού οξέος).

Παρουσιάζουν χρωματική σταθερότητα, διαφάνεια, σκληρότητα και υψηλή αντίσταση στις καιρικές συνθήκες (ηλιακή ακτινοβολία και υγρασία). Συνήθως συνδυάζονται και με άλλες ρητίνες, όπως για παράδειγμα με εποξειδικές ή με βινυλικές, προκειμένου να αυξηθεί η αντοχή τους και να διατηρηθεί η εξωτερική τους εμφάνιση για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Χρησιμοποιούνται κυρίως στην αυτοκινητοβιομηχανία.

#### Αλκυδικές ρητίνες

Οι αλκυδικές ρητίνες είναι κυρίως πολυεστέρες που παρασκευάζονται με εστεροποίηση πολυϋδρικών αλκοολών με μίγματα μονοβασικών ή διβασικών λιπαρών οξέων.

Ορισμένες ιδιότητες των επιστρωμάτων με βάση τις αλκυδικές ρητίνες, όπως είναι ο χρόνος ξήρανσης, η ελαστικότητα, η τάση κιτρινίσματος και η ανθεκτικότητά τους εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από το είδος και την ποσότητα των λιπαρών οξέων που αυτά περιέχουν.

Στα πλεονεκτήματα των αλκυδικών επιστρωμάτων περιλαμβάνονται το χαμηλό τους κόστος, η καλή αντίσταση στις καιρικές συνθήκες, η καλή πρόσφυσή τους με το μεταλλικό υπόστρωμα, η ικανοποιητική ελαστικότητά τους, η εύκολη εφαρμογή τους και η μεγάλη διάρκεια ζωής τους.



Μερικά από τα μειονεκτήματά τους είναι ο μεγάλος χρόνος ξήρανσης, η ακαταλληλότητα για εφαρμογή στρώσεων μεγάλου πάχους και η χαμηλή αντίσταση στα χημικά.

Οι αλκυδικές ρητίνες μπορούν να τροποποιηθούν χημικά ή φυσικά με την προσθήκη άλλων συνδετικών υλικών με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων των επικαλύψεων.

#### Βινυλικές ρητίνες

Οι βινυλικές ρητίνες είναι προϊόντα πολυμερισμού συστατικών που περιέχουν ομάδες βινυλίου. Στη βιομηχανία χρωμάτων χρησιμοποιούνται συμπολυμερή του βινυλοχλωριδίου, του οξικού βινυλίου και άλλων μονομερών.

Τα βινυλικά επιστρώματα εμφανίζουν υψηλή αντίσταση σε αλκαλικό και όξινο περιβάλλον καθώς και στην επίδραση ελαίων και αλειφατικών υδρογονανθράκων, ενώ δεν αντιστέκονται στην επίδραση ισχυρών διαλυτών όπως είναι οι κετόνες και οι εστέρες. Επιπλέον, παρουσιάζουν ευκαμψία, καλή αντίσταση στο νερό, ενώ ο χρόνος ξήρανσή τους είναι σχετικά μικρός.

#### Εποξειδικές ρητίνες

Τα κύρια συστατικά μιας εποξειδικής ρητίνης είναι το προπολυμερές της εποξειδικής ρητίνης και ο σκληρυντής (curing agent). Το προπολυμερές που χρησιμοποιείται συνήθως προκύπτει από ένα εποξειδικό μονομερές, όπως η επιχλωρυδρίνη και ένα αντιδραστήριο, όπως η δισφαινόλη-Α και πολυμερίζεται με μηχανισμό προσθήκης. Έπειτα αντιδρά με τον σκληρυντή, προκειμένου να δημιουργηθεί ένα πολυμερές τρισδιάστατου πλέγματος σταυροδεσμών. Οι πιο κοινοί σκληρυντές που χρησιμοποιούνται είναι οι πολυαμίνες (polyamines) και τα πολυαμίδια (polyamides). Οι εποξειδικές επικαλύψεις εμφανίζουν πολύ καλή πρόσφυση με την επιφάνεια στην οποία εφαρμόζονται, έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες, παρουσιάζουν ικανοποιητική αντίσταση στο νερό και στα χημικά καθώς και ανθεκτικότητα σε πολλούς διαλύτες.

#### Πολουρεθάνες

Οι πολουρεθάνες είναι πολυμερή που προκύπτουν από αντιδράσεις ισοκυανιδίων με πολυόλες μέσω ουρεθανικών δεσμών -NHCO-.

Οι ιδιότητες των πολουρεθανικών επικαλύψεων εξαρτώνται από τον τύπο των ισοκυανιδίων καθώς και από τον τύπο της πολυόλης.

Δύο κύριοι τύποι των ισοκυανιδίων είναι οι εξής:

- Αρωματικά ισοκυανίδια
- Αλειφατικά ισοκυανίδια

Τα αρωματικά πολουρεθανικά επιστρώματα παρουσιάζουν μικρή στιλπνότητα και κιτρινίζουν όταν εκτεθούν στον ήλιο. Αντίθετα, τα αλειφατικά πολουρεθανικά επιστρώματα εμφανίζουν καλή στιλπνότητα, καλή αντοχή κατά την έκθεση τους στο φυσικό περιβάλλον και δεν εμφανίζονται τοπικές ατέλειες κατά την εφαρμογή τους.

Σημαντικά μειονεκτήματα αυτών των επιστρωμάτων είναι η χαμηλή αντίστασή τους στις μηχανικές καταπονήσεις και η τάση για παραμόρφωση ή υποβάθμιση στις υψηλές θερμοκρασίες.

## **Πιγμέντα ή χρωστικές ουσίες**

Τα πιγμέντα ή χρωστικές ουσίες αποτελούν ξηρές σκόνες οι οποίες παραμένουν αδιάλυτες στο συνδετικό υλικό και διασπείρονται σε αυτό με τεχνική αλέσματος. Προέρχονται από φυσικά μεταλλεύματα και συνηθέστερα από μεταλλικά οξειδία ή από οργανικές ενώσεις.

Χρησιμοποιούνται προκειμένου να ενισχύσουν δομικά ένα επίστρωμα, να το κάνουν πιο ανθεκτικό, αυξάνοντας τον χρόνο ζωής του, να παρέχουν ή να βελτιώσουν τις αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες, να του προσδώσουν καλυπτικότητα, χρώμα και στιλπνότητα, προσφέροντας επομένως τα επιθυμητά αισθητικά αποτελέσματα.

Τα πιγμέντα πρέπει να είναι συμβατά με τα συνδετικά υλικά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν επειδή μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά την απόδοσή τους, ενώ θα πρέπει να παρουσιάζουν αντίσταση σε διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Η κατά όγκο συγκέντρωση των πιγμένων (pigment volume concentration – PVC) σε ένα συνδετικό είναι καθοριστικής σημασίας για την απόδοση της επικάλυψης. Ορίζεται ως εξής:

$$PVC = \frac{\text{Όγκος πιγμένων}}{\text{Όγκος πιγμένων} + \text{Όγκος στερεών συνδετικού}}$$

Αν η τιμή του PVC ξεπεράσει μια ορισμένη τιμή, τότε εμφανίζονται κενά στην επικάλυψη με αποτέλεσμα την υποβάθμισή της, όταν αυτή εκτεθεί σε κάποιο διαβρωτικό περιβάλλον.

Τα πιγμέντα διακρίνονται σε:

- **Οργανικά:** Καθορίζουν το χρώμα των επικαλύψεων και ορισμένα από αυτά εμφανίζουν υψηλή αντοχή στα χημικά μέσα.
- **Ανόργανα:** Προσδίδουν ή αυξάνουν τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επικαλύψεων. Τα κυριότερα ανόργανα πιγμέντα είναι τα εξής:  $ZnCrO_4$ ,  $TiO_2$ ,  $BaSO_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $PbCO_3$ , τα καρβίδια του πυριτίου, ο γραφίτης κτλ.

Με βάση τον μηχανισμό δράσης τους, τα πιγμέντα κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- **Πιγμέντα παθητικοποίησης:** Τα πιγμέντα αυτά δημιουργούν ένα λεπτό επιφανειακό παθητικό στρώμα μέσω της οξείδωσης ή άλλων χημικών αντιδράσεων, εμποδίζοντας τη δημιουργία ηλεκτροχημικών κελιών και κατά επέκταση τον σχηματισμό σκουριάς. Τα πιγμέντα μολύβδου και σκόνης ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται κυρίως για παθητικοποίηση. Με την προσθήκη αυτών των πιγμένων βελτιώνονται οι ιδιότητες πρόσφυσης των επιστρωμάτων με το υπόστρωμα και εμποδίζεται η δημιουργία φλυκταινών λόγω όσμωσης.
- **Πιγμέντα ιοντοεναλλαγής:** Τα πιγμέντα αυτά δεσμεύουν δραστικά ιόντα ως προς τη διεργασία της διάβρωσης και απελευθερώνουν άλλα ιόντα που μπορούν να δράσουν ως αναστολείς.
- **Πιγμέντα αποκλεισμού:** Είναι συνήθως λεπιοειδή σωματίδια μεγάλης επιφάνειας και πολύ μικρού πάχους, τα οποία σχηματίζουν επίπεδα στρώματα και εμποδίζουν τη διείσδυση των διαβρωτικών στοιχείων προς τη μεταλλική επιφάνεια.

**Πίνακας 1.1:** Διάφορα οργανικά και ανόργανα πιγμέντα <sup>[12]</sup>

Inorganic pigments		Organic pigments	
Carbonates	White – colorless	Isoindolinone	Yellow, orange
Oxides	White, green, yellow, red, brown	Quinophthalone	Yellow
Sulfates	Colorless	Anthrapyrimidine	Yellow
Ferrocyanides	Blue	Flavanthrone	Yellow
Chromates, molybdates	Yellow, orange, red	Perinone	Orange, red
Silicates	White, colorless, blue	Carbazole	Violet
Carbon	Black	Perylene	Red, maroon
Metallic	Aluminum bronze	Benzimidazolone	Yellow, orange, red, brown
Sulfides, sulfoselenides	White, yellow orange, red	β-naphthol	Red, orange

### Διαλύτης

Σκοπός της χρήσης του διαλύτη είναι η διασπορά των συστατικών της οργανικής επικάλυψης και η μείωση του ιξώδους της συνδετικής ουσίας, όταν αυτή είναι υψηλού ιξώδους, διευκολύνοντας την εφαρμογή της επίστρωσης. Επιπλέον, με την εξάτμιση του διαλύτη επιτυγχάνεται ο σχηματισμός του υμένα της. Τα περισσότερα οργανικά επιστρώματα περιλαμβάνουν μίγμα διαλυτών αντί ενός μόνο διαλύτη. Λανθασμένη επιλογή διαλύτη μπορεί να οδηγήσει σε μειωμένη πρόσφυση και σε προβληματική σκλήρυνση. Επίσης, σε περίπτωση που ο διαλύτης δεν εξατμιστεί πλήρως κατά την εφαρμογή της επικάλυψης, τότε αυτή μπορεί να αστοχήσει λόγω της δημιουργίας φλυκταινών.

Οι διαλύτες διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες
- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες
- Κετόνες
- Εστέρες
- Αλκοόλες
- Αιθέρες ή Αλκοολικοί αιθέρες
- Νερό

Οι δυσμενείς επιπτώσεις που προκαλούνται στο περιβάλλον από τη χρήση των διαλυτών έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη εναλλακτικών λύσεων, όπως είναι η χρήση υδατοδιαλυτών επικαλύψεων (waterborne coatings) ή επικαλύψεων με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά.

## **Πληρωτικές ουσίες**

Οι πληρωτικές ουσίες μειώνουν το συνολικό κόστος παραγωγής των οργανικών επιστρωμάτων και συνεισφέρουν στη βελτίωση ορισμένων ιδιοτήτων τους (πχ. αύξηση της μηχανικής αντοχής, μείωση της διαπερατότητάς τους σε νερό και οξυγόνο, έλεγχος της ροής). Δύο πληρωτικές ουσίες που χρησιμοποιούνται εκτενώς είναι η τάλκη (talc) και η μίκα (mica).

## **Πρόσθετα**

Τα πρόσθετα είναι ουσίες οι οποίες προστίθενται σε μικρές ποσότητες στα οργανικά επιστρώματα, προκειμένου να τους προσδώσουν ορισμένα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται για να αποτρέψουν την ιζηματοποίηση των πιγμέντων, να μειώσουν τον χρόνο ξήρανσης, να εμποδίσουν την ανάπτυξη μυκήτων, να εξασφαλίσουν την πρόσφυση και τη συνοχή μετά την εφαρμογή των επιστρωμάτων, να σταθεροποιήσουν το ιξώδες και να απορροφήσουν τις επιβλαβείς υπεριώδεις ακτινοβολίες.

### **1.4 Πολυστρωματικά συστήματα** <sup>[2],[3],[5],[12],[14]</sup>

Συνήθως, μία μόνο επίστρωση δεν μπορεί να παρέχει επαρκή αντιδιαβρωτική προστασία και για τον λόγο αυτό απαιτείται η εφαρμογή πολλών διαδοχικών επιστρωμάτων, το σύνολο των οποίων αποτελεί το πολυστρωματικό σύστημα επικάλυψης.

Ένα πολυστρωματικό σύστημα επικάλυψης αποτελείται από τα παρακάτω στρώματα:

#### **Αστάρι (Primer)**

Το αστάρι αποτελεί το πιο σημαντικό στοιχείο ενός συστήματος επίστρωσης. Παρέχει την απαιτούμενη αντιδιαβρωτική προστασία, εξασφαλίζει την απαραίτητη πρόσφυση με τη μεταλλική επιφάνεια και τη σύνδεση με το επόμενο στρώμα του συστήματος επίστρωσης.

Παρακάτω παρουσιάζονται δύο βασικοί τύποι ασταριών:

1. Αστάρια με πιγμέντα μεταλλικών στοιχείων ανοδικότερων του χάλυβα. Στην περίπτωση που ο χάλυβας εκτεθεί στο διαβρωτικό περιβάλλον, τα ανοδικότερα μεταλλικά στοιχεία διαβρώνονται θυσιαζόμενα, εμποδίζοντας αποτελεσματικά τη διάβρωση του χάλυβα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα αστάρια πλούσια σε ψευδάργυρο.
2. Αστάρια που βασίζονται στην υψηλή πρόσφυση και στις ιδιότητες αντίστασης στα χημικά του συνδετικού τους υλικού. Τα αστάρια αυτά μπορεί να περιέχουν πιγμέντα με αναστολείς διάβρωσης (πχ. φωσφορικός ψευδάργυρος).

### ***Ενδιάμεσο στρώμα (Intermediate coat)***

Το ενδιάμεσο στρώμα εφαρμόζεται αμέσως μετά το αστάρι. Παρέχει τις απαραίτητες ιδιότητες φραγμού κατά των διαβρωτικών στοιχείων καθώς και το απαιτούμενο πάχος στο σύστημα επίστρωσης, εξασφαλίζοντας τη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του. Έχει ισχυρή συνοχή και παρουσιάζει πολύ καλή πρόσφυση τόσο με το αστάρι όσο και με το τελικό στρώμα. Το χρώμα του ενδιάμεσου στρώματος συνιστάται να είναι πολύ συγγενικό με αυτό του τελικού επιστρώματος, αλλά όχι το ίδιο, προκειμένου να ξεχωρίζουν τυχόν ακάλυπτες περιοχές και σημεία.

### ***Τελικό στρώμα (Topcoat)***

Το τελικό στρώμα αποτελεί το αρχικό φράγμα προστασίας από το περιβάλλον. Παρουσιάζει πολύ καλή αντοχή έναντι των διαβρωτικών στοιχείων, των καιρικών συνθηκών (πχ. ηλιακή ακτινοβολία) και των χημικών. Επίσης, έχει υψηλές μηχανικές ιδιότητες, όπως σκληρότητα, αντοχή σε κρούση και αντίσταση σε απόξεση. Τέλος, παρέχει στην επιφάνεια που εφαρμόζεται την απαιτούμενη εξωτερική εμφάνιση, δίνοντας το επιθυμητό χρώμα και υψηλή στιλπνότητα. Ως τελικά επιστρώματα χρησιμοποιούνται συνήθως οργανικές επικαλύψεις που στεγνώνουν στον αέρα (air-drying) και βερνίκια με βάση έλαια που σκληραίνουν με οξείδωση, ακρυλικά και άλλες λάκες που στεγνώνουν με εξάτμιση του διαλύτη, καθώς επίσης επικαλύψεις πολυουρεθάνης και εποξειδικές επιστρώσεις.

## **1.5 Προστασία μεταλλικής κατασκευής πλοίου με την εφαρμογή οργανικών επιστρωμάτων**

Σε αντίθεση με τις περισσότερες κατασκευές που λειτουργούν στη ξηρά, τα πλοία εκτίθενται σε ένα πιο διαβρωτικό περιβάλλον. Η μεταλλική κατασκευή του πλοίου είναι ευπρόσβλητη στη διάβρωση, καθώς η εξωτερική επιφάνεια της γάστρας βρίσκεται μόνιμα εκτεθειμένη στο θαλασσινό νερό, ενώ τα εσωτερικά τμήματα των δεξαμενών του έρχονται σε άμεση επαφή εκτός από το θαλασσινό νερό, με πόσιμο νερό, με καύσιμα και άλλα υγρά ή ξηρά φορτία.

Η εφαρμογή των κατάλληλων συστημάτων επίστρωσης στα διάφορα τμήματα του πλοίου, αφού προηγηθεί η απαιτούμενη προετοιμασία της μεταλλικής τους επιφάνειας, αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την αντιμετώπιση της διάβρωσης, στοχεύοντας με αυτόν τον τρόπο στην αποδοτικότερη λειτουργία του πλοίου.

### **1.5.1 Μέθοδοι προετοιμασίας μεταλλικών επιφανειών <sup>[2],[5]</sup>**

Η προετοιμασία της μεταλλικής επιφάνειας αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την επιτυχή εφαρμογή και αποτελεσματικότητα ενός συστήματος επίστρωσης. Η κατάλληλη προετοιμασία αποσκοπεί στην απομάκρυνση των ακαθαρσιών και στην αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας, εξασφαλίζοντας έτσι την ισχυρή πρόσφυση αυτής με το σύστημα επίστρωσης.

Οι κυριότερες μέθοδοι προετοιμασίας των χαλύβδινων επιφανειών είναι οι εξής:

- Απολίπανση
- Μηχανικός καθαρισμός
- Καθαρισμός με ψηγματοβολή
- Καθαρισμός με φλόγα
- Χημικός καθαρισμός – Εμβάπτιση σε οξέα

### 1.5.2 Επιλογή του κατάλληλου συστήματος επίστρωσης <sup>[6],[7],[12]</sup>

#### *Δεξαμενές φορτίου*

Η εσωτερική επίστρωση των δεξαμενών φορτίου ενός πλοίου είναι απαραίτητη για την προστασία της μεταλλικής τους επιφάνειας κατά της διάβρωσης, για την αποφυγή της μόλυνσης του φορτίου και τη διευκόλυνση του καθαρισμού των δεξαμενών.

Για τη σωστή επιλογή του συστήματος επίστρωσης απαιτείται η βασική γνώση των χημικών ιδιοτήτων του φορτίου, καθώς κατά την επαφή του με τις οργανικές επικαλύψεις μπορεί να προκληθούν αλλοιώσεις. Για παράδειγμα, η μεθανόλη μαλακώνει τις περισσότερες οργανικές επικαλύψεις, ενώ οι αλκοόλες με υψηλότερο μοριακό βάρος δεν τις επηρεάζουν σημαντικά.

Στις δεξαμενές φορτίου εφαρμόζονται κυρίως καθαρά εποξειδικά επιστρώματα, εποξυ-φαινολικά (epoxy phenolic) και επιστρώματα πυριτικού ψευδαργύρου (zinc silicate coatings).

#### *Δεξαμενές έρματος*

Στην περίπτωση των δεξαμενών έρματος, τα συστήματα επίστρωσης θα πρέπει να εμφανίζουν υψηλή αντίσταση στο θαλασσινό νερό, ενώ θα πρέπει να αντιστέκονται στις θερμικές μεταβολές και στους κύκλους υγρασίας/ξήρανσης που προκαλούνται στα διαστήματα φόρτωσης και εκφόρτωσης του θαλάσσιου έρματος.

Σε αυτές τις δεξαμενές χρησιμοποιούνται συνήθως καθαρά ή τροποποιημένα εποξειδικά επιστρώματα με πάχος μεγαλύτερο των 250 μm και εποξειδικά επιστρώματα χωρίς διαλύτες (solvent-free epoxies) με πάχος μεγαλύτερο των 350 μm. Η ενίσχυση των εποξειδικών επιστρωμάτων με συνθετικές ίνες οδηγεί στη βελτίωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων και μειώνει σημαντικά τις πιθανότητες εμφάνισης ρωγμών πάνω σε αυτά.

#### *Δεξαμενές πόσιμου νερού*

Τα οργανικά επιστρώματα που χρησιμοποιούνται για τις δεξαμενές πόσιμου νερού πρέπει να είναι κατάλληλα για παρατεταμένη επαφή με το νερό, να μην αλλοιώνουν τη γεύση και την οσμή του και να μην μεταφέρουν σε αυτό επιβλαβείς ουσίες για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Συνήθως χρησιμοποιούνται καθαρές εποξειδικές επικαλύψεις ή εποξειδικές επικαλύψεις χωρίς διαλύτες (solvent-free epoxies).

### ***Δεξαμενές καυσίμου***

Στους χώρους αυτούς, οι οργανικές επικαλύψεις θα πρέπει να εμποδίζουν τη συσσώρευση των συστατικών τους ή των προϊόντων διάβρωσης μέσα στα καύσιμα, καθώς και να εμφανίζουν υψηλή αντίσταση σε αυτά.

Στις δεξαμενές καυσίμου χρησιμοποιούνται κυρίως εποξειδικά επιστρώματα.

### ***Καταστρώματα***

Στα συγκεκριμένα τμήματα του πλοίου, τα συστήματα επίστρωσης θα πρέπει να εμφανίζουν υψηλή αντίσταση στο θαλασσινό νερό, στις καιρικές συνθήκες (πχ. UV ακτινοβολία), σε λιπαντικά και σε χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των καταστρωμάτων. Επίσης, πρέπει να είναι ανθεκτικά σε απόξεση και κρούση, ενώ θα πρέπει να παρέχουν μια τραχιά επιφάνεια με αντιολισθητικές ιδιότητες.

Συνήθως χρησιμοποιούνται εποξειδικές επικαλύψεις 2 συστατικών (πάχους 250-300 μm), πολουρεθάνες (πάχους 250-300 μm) και επιστρώματα πυριτικού ψευδαργύρου (πάχους 75-100 μm).

### ***Υπερκατασκευές***

Τα συστήματα επίστρωσης για τις υπερκατασκευές οφείλουν να παρέχουν την απαιτούμενη αντιδιαβρωτική προστασία, να είναι ανθεκτικά στην υπεριώδη ακτινοβολία και να έχουν καλή εμφάνιση (πχ. υψηλή στιλπνότητα).

Στις υπερκατασκευές μπορούν να εφαρμοστούν εποξειδικές επικαλύψεις, επιστρώσεις αλειφατικής πολουρεθάνης ή επιστρώσεις με βάση το πολυσιλοξάνιο (polysiloxane coatings).

### ***Ύφαλα***

Τα συστήματα επίστρωσης που εφαρμόζονται στα ύφαλα των πλοίων πρέπει να παρέχουν αντιδιαβρωτική και αντιρρυπαντική προστασία. Αυτά περιλαμβάνουν συνήθως ένα αντιδιαβρωτικό αστάρι (κυρίως εποξειδικά επιστρώματα δύο συστατικών) και μία αντιρρυπαντική τελική στρώση. Ωστόσο, πολλές φορές εφαρμόζονται και ενδιάμεσα στρώματα, ειδικά όταν το αντιδιαβρωτικό αστάρι περιέχει συστατικά τα οποία μειώνουν την πρόσφυση του με το αντιρρυπαντικό επίστρωμα.

## 1.6 Αντιρρυπαντικά επιστρώματα (Antifouling coatings)

Έχει προβλεφθεί ότι περίπου 300 εκατομμύρια τόνοι καυσίμου καταναλώνονται κάθε χρόνο από τη ναυτιλία και για τον λόγο αυτό υπάρχει αυξανόμενη εστίαση πάνω στις περιβαλλοντικές της επιπτώσεις.

Ο Διεθνής Ναυτιλιακός Οργανισμός (IMO) εκτιμά ότι οι εκπομπές αέριων ρύπων, λόγω της υψηλής κατανάλωσης καυσίμων, μπορεί να αυξηθούν από 38% έως και 72% μέχρι το 2020, εάν δεν ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα.

Η θαλάσσια βιορύπανση (marine biofouling) αποτελεί ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο στις θαλάσσιες μεταφορές, καθώς τα πλοία καταναλώνουν μεγαλύτερες ποσότητες καυσίμων, όταν οι γάστρες τους είναι ρυπασμένες.

Προκειμένου να αντιμετωπιστεί ή να περιοριστεί σε κάποιο βαθμό το φαινόμενο της βιορύπανσης στα πλοία, έχουν αναπτυχθεί διάφορες αντιρρυπαντικές τεχνολογίες.

Τα αντιρρυπαντικά επιστρώματα αποτελούν το κυριότερο προστατευτικό μέσο για τον περιορισμό της θαλάσσιας βιορύπανσης και κατά επέκταση για τη διατήρηση της τραχύτητας της γάστρας των πλοίων σε αποδεκτά επίπεδα.

Έχει εκτιμηθεί ότι οι αντιρρυπαντικές επικαλύψεις παρέχουν ετησίως στον κλάδο της ναυτιλίας μεγάλη εξοικονόμηση καυσίμων ύψους 60 δισεκατομμυρίων δολαρίων καθώς και μειωμένες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και του θείου που αντιστοιχούν σε 384 εκατομμύρια και 3,6 εκατομμύρια τόνους αντίστοιχα.<sup>[10]</sup>

Παρακάτω γίνεται μία σύντομη αναφορά στη θαλάσσια βιορύπανση και στα στάδια ανάπτυξής της, ενώ στη συνέχεια περιγράφονται διάφοροι τύποι αντιρρυπαντικών επιστρωμάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα.



### 1.6.1 Βιορύπανση (Biofouling) <sup>[6],[8],[9],[10],[13],[16]</sup>

Η θαλάσσια βιορύπανση ορίζεται ως η ανεπιθύμητη συσσώρευση μικροοργανισμών, φυτών και ζώων πάνω σε επιφάνειες οι οποίες βρίσκονται βυθισμένες στο θαλασσινό νερό.

Στην περίπτωση των πλοίων, οι δυσμενείς επιδράσεις που προκαλούνται από τη βιορύπανση είναι οι εξής:

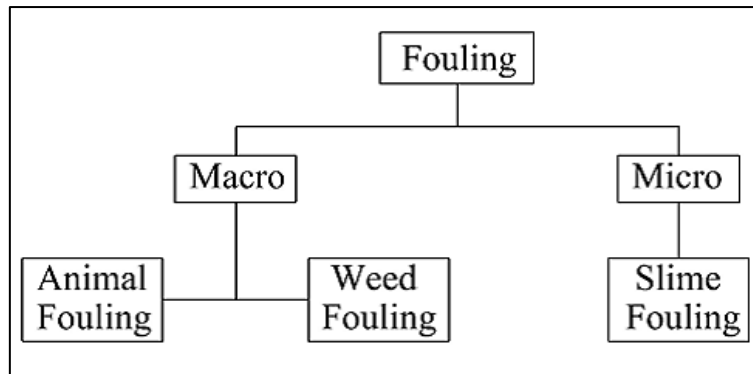
- Αύξηση της αντίστασης τριβής, λόγω της μεγάλης τραχύτητας της γάστρας, με αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας των πλοίων. Για τη διατήρηση της επιθυμητής ταχύτητας απαιτείται μεγαλύτερη κατανάλωση καυσίμου, η οποία οδηγεί κατά επέκταση σε αυξημένες εκπομπές αερίων. Η αύξηση στην κατανάλωση καυσίμου μπορεί να φτάσει και το 40%.
- Αύξηση της συχνότητας δεξαμενισμού των πλοίων.
- Μεταφορά διαφόρων θαλάσσιων ειδών σε ξένα θαλάσσια οικοσυστήματα.
- Υποβάθμιση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των συστημάτων επίστρωσης.





















**Εικόνα 1.1:** Ρυπασμένες γάστρες <sup>[16]</sup>

#### *Στάδια ανάπτυξης της βιορύπανσης*

Ο αριθμός των θαλάσσιων οργανισμών που έχουν ταυτοποιηθεί μέχρι στιγμής ξεπερνά τα 4000 είδη. Πολλοί από αυτούς έχουν την τάση να προσκολλούνται και να αναπτύσσονται πάνω σε επιφάνειες οι οποίες βρίσκονται βυθισμένες στο θαλασσινό νερό.



Εικόνα 1.2: Ταξινόμηση θαλάσσιων ρυπαντών [10]

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

Εικόνα 1.3: Διάφοροι θαλάσσιοι οργανισμοί [6]

Η βιορύπανση πραγματοποιείται σε τέσσερα στάδια:

- **1<sup>ο</sup> στάδιο:** Οργανικά μόρια, όπως πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, πρωτεογλυκάνες και ενδεχομένως ανόργανες ενώσεις συσσωρεύονται γρήγορα στην επιφάνεια μιας κατασκευής, όταν αυτή εμβαπτιστεί στο νερό.
- **2<sup>ο</sup> στάδιο:** Πάνω στην τροποποιημένη επιφάνεια εγκαθίστανται βακτήρια και διάτομα. Αυτά τα είδη σχηματίζουν μαζί με πρωτόζωα και τροχόζωα μία βιομεμβράνη (microbial biofilm).
- **3<sup>ο</sup> στάδιο:** Η ύπαρξη των εξωκυττάρων ουσιών (πχ. πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες κτλ.) σε συνδυασμό με την τραχύτητα που σχηματίζεται λόγω της μικροβιακής αποικίας βοηθούν στην παγίδευση περισσότερων οργανισμών. Συνήθως, αυτοί οι οργανισμοί είναι σπόροι φυκών (algal spores), θαλάσσιοι μύκητες κτλ. Η μετάβαση από τη βιομεμβράνη (biofilm) σε ένα πιο σύνθετο στρώμα το οποίο περιλαμβάνει πολυκύτταρους πρωτογενείς παραγωγούς,



## 1.6.2 Εξέλιξη αντιρρυπαντικών συστημάτων

### 1.6.2.1 Πρώτες αντιρρυπαντικές τεχνολογίες <sup>[6],[16]</sup>

Η απαίτηση για την προστασία της γάστρας των πλοίων από τη θαλάσσια βιορύπανση ξεκίνησε από τα αρχαία χρόνια, όπου ως αντιρρυπαντικά μέσα χρησιμοποιούνταν κεριά, πίσσα και άσφαλτος. Οι Φοίνικες και οι Καρχηδόνιοι ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν χαλκό για τον σκοπό αυτό. Η τεχνική αυτή υιοθετήθηκε και από τους Έλληνες και τους Ρωμαίους, οι οποίοι στη συνέχεια εφάρμοσαν στα πλοία τους επενδύσεις από μόλυβδο (lead sheathing).

Κατά τον 18<sup>ο</sup> αιώνα ήταν συνηθισμένη η χρήση ξύλινων περιβλημάτων τα οποία καλύπτονταν με μίγματα από πίσσα ή λίπος και στα οποία βρίσκονταν διεσπαρμένα μεταλλικά καρφιά, σχηματίζοντας ένα δεύτερο μεταλλικό περίβλημα. Επιπλέον, την περίοδο αυτή πολλές χώρες επέστρεψαν στη χρήση του περιβλήματος από χαλκό με καρφιά από χαλκό και ψευδάργυρο. Επίσης, είχαν προταθεί μη μεταλλικές επικαλύψεις όπως καουτσούκ (rubber), οι οποίες τελικά εγκαταλείφθηκαν λόγω υψηλού κόστους και δύσκολης εφαρμογής.

### 1.6.2.2 Πρώτα αντιρρυπαντικά επιστρώματα <sup>[6],[9],[13],[16],[17]</sup>

Τα πρώτα αντιρρυπαντικά οργανικά επιστρώματα εμφανίστηκαν στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα και βασίζονταν στη διασπορά ενός πολύ ισχυρού τοξικού μέσου σε ένα πολυμερικό συνδετικό. Στη συνέχεια ακολούθησαν άλλα επιστρώματα με συνδετικά βασισμένα σε διάφορα ασφαλτικά προϊόντα (bituminous products) και φυσικές ρητίνες των οποίων η αραίωση γινόταν με νέφτι, βενζόλιο ή νάφθα. Επίσης, επειδή τα πιγμέντα που ενσωματώνονταν στις επικαλύψεις αυτές έρχονταν σε άμεση επαφή με τις γάστρες των πλοίων, προκαλώντας τη διάβρωσή τους, κατέστη απαραίτητη η εφαρμογή ασταριού για την προστασία τους. Παράλληλα, νέα προϊόντα μπήκαν στην αγορά, όπως τα λεγόμενα 'hot plastic paints' με φυσικά συνδετικά μέσα και χαλκό ή άλλα τοξικά, ενώ στη συνέχεια εμφανίστηκαν τα 'cold plastic paints' που χρησιμοποιούσαν διάφορες συνθετικές ρητίνες ή φυσικά προϊόντα μεμονωμένα ή σε μίγματα. Οι τελευταίες επικαλύψεις αύξησαν τον χρόνο δεξαμενισμού των πλοίων έως και τους 18 μήνες.

Οι πρώτες αντιρρυπαντικές επικαλύψεις οι οποίες περιείχαν οργανομεταλλικές ενώσεις (πχ. κασσίτερο, αρσενικό, υδράργυρο) αναπτύχθηκαν γύρω στο 1950, ενώ από τις αρχές του 1960 ξεκίνησε η εφαρμογή αντιρρυπαντικών επιστρωμάτων με παράγωγα του τριβουτυλοκασιτέρου (TBT), των οποίων η χρήση αυξήθηκε δραματικά λόγω της υψηλής αποτελεσματικότητάς τους. Τα παραπάνω αντιρρυπαντικά επιστρώματα μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τα χημικά χαρακτηριστικά του συνδετικού τους μέσου και τη διαλυτότητά τους στο νερό στις εξής κατηγορίες:

- Επιστρώματα αδιάλυτης μήτρας (*Insoluble matrix paints*)
- Επιστρώματα διαλυτής μήτρας (*Soluble matrix paints*)

### ***Επιστρώματα αδιάλυτης μήτρας (Insoluble matrix paints)***

Τα επιστρώματα αυτού του είδους χρησιμοποιούν συνδεδετικά μέσα υψηλού μοριακού βάρους, όπως είναι τα ακρυλικά, τα βινυλικά, τα εποξειδικά και το χλωριωμένο καουτσούκ, τα οποία παραμένουν αδιάλυτα στο θαλασσινό νερό. Μέσα στη μήτρα των επικαλύψεων ενσωματώνονται μεγάλες ποσότητες βιοκτόνων τα οποία αποδεδμεύονται σταδιακά. Με την απελευθέρωση των βιοκτόνων σχηματίζονται πόροι στα επιστρώματα με αποτέλεσμα το θαλασσινό νερό να εισχωρεί σε αυτούς, αλληλεπιδρώντας επομένως με άλλα βιοκτόνα τα οποία με τη σειρά τους διασπώνται. Με την πάροδο του χρόνου, η αποτελεσματικότητα αυτών των επιστρωμάτων ελαττώνεται, καθώς από τη μία πλευρά ο ρυθμός απελευθέρωσης των τοξικών ουσιών μειώνεται σταδιακά και από την άλλη οι επικαλύψεις αποκτούν τραχύτητα, η οποία οδηγεί σε συσσώρευση ρύπων που εμποδίζουν την απελευθέρωση των βιοκτόνων. Για τους λόγους αυτούς, η διάρκεια ζωής των επιστρωμάτων αντιστοιχεί σε 12-24 μήνες και η χρήση τους σε ορισμένους τύπους πλοίων είναι περιορισμένη. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι οι επικαλύψεις αυτές χαρακτηρίζονται από υψηλές μηχανικές ιδιότητες και παρουσιάζουν υψηλή αντίσταση στις καιρικές συνθήκες.

### ***Επιστρώματα διαλυτής μήτρας (Soluble matrix paints)***

Αυτά τα επιστρώματα χρησιμοποιούν συνδεδετικά μέσα τα οποία μπορούν να διαλυθούν στο θαλασσινό νερό. Το υλικό που χρησιμοποιείται σε αυτά είναι το κολοφώνιο (rosin), το οποίο αποτελεί μια φυσική ρητίνη που προέρχεται από πεύκα και έλατα. Αυτό αποτελείται περίπου από 85-90% όξινα συστατικά (ρητινικά οξέα) από τα οποία το αβιετικό (abietic) και το λεβοπιμαρικό (levorimaric) οξύ είναι τα πιο σημαντικά. Καθένα από αυτά τα οξέα περιλαμβάνει δύο διπλούς δεσμούς και μία καρβοξυλική ομάδα. Όταν τα επιστρώματα έρχονται σε επαφή με το θαλασσινό νερό, οι καρβοξυλικές ομάδες αντιδρούν με τα ιόντα νατρίου και καλίου, με αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας της ρητίνης. Προκειμένου το συνδεδετικό μέσο να διατηρήσει ένα σταθερό ρυθμό διάλυσης και να αποκτήσει τις απαιτούμενες μηχανικές ιδιότητες, αναμιγνύεται με πλαστικοποιητές και άλλα συνδεδετικά υλικά.

Ένα σημαντικό ελάττωμα των επικαλύψεων αυτών είναι η περιορισμένη λειτουργία τους, όταν τα πλοία παραμένουν ακίνητα για μεγάλα χρονικά διαστήματα, καθώς στην περίπτωση αυτή άλατα μπορεί να φράξουν τους πόρους των επιστρωμάτων, εμποδίζοντας την απελευθέρωση των βιοκτόνων.

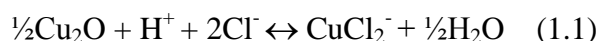
Η διάρκεια ζωής τους κυμαίνεται από 12 μέχρι και 15 μήνες.

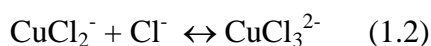
### ***Βιοκτόνα***

#### *Τοξικά πιγμέντα*

Για τον έλεγχο της βιορύπανσης, τα περισσότερα αντιρρυπαντικά επιστρώματα βασίζονται κυρίως στην ενσωμάτωση του τοξικού πιγμέντου  $\text{Cu}_2\text{O}$  σε συνδυασμό με άλλα ενισχυτικά βιοκτόνα.

Η διάλυση του  $\text{Cu}_2\text{O}$  στο θαλασσινό νερό περιγράφεται από τις παρακάτω αντιδράσεις:





Η αντίδραση (1.1) είναι μη αντιστρεπτή, ενώ η αντίδραση (1.2) είναι αντιστρεπτή και μπορεί να θεωρηθεί ότι βρίσκεται σε μόνιμη ισορροπία. Όταν το διαλυμένο οξυγόνο βρίσκεται στο θαλασσινό νερό, οι ενώσεις του χαλκού οξειδώνονται σε  $\text{Cu}^{2+}$ , το οποίο έχει τη σημαντικότερη βιοκτόνο δράση που σχηματίζεται από το  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Ο χαλκός είναι ένα βασικό στοιχείο, απαραίτητο για τη φυσιολογική ανάπτυξη των φυτών και των ζώων και εμφανίζεται συχνά στο περιβάλλον. Έχει εκτιμηθεί ότι η ποσότητα του χαλκού που απελευθερώνεται από τα αντιρρυπαντικά επιστρώματα προς τη θάλασσα αντιστοιχεί σε 3000 τόνους ανά έτος, ποσό ασήμαντο σε σύγκριση με τους 250000 τόνους ανά έτος που προέρχονται από φυσικές πηγές. Παρόλα αυτά, οι υψηλές συγκεντρώσεις του χαλκού μπορεί να γίνουν επιβλαβείς για τα φύκια και άλλους υδρόβιους οργανισμούς. Πρέπει να σημειωθεί ότι η αντιρρυπαντική δράση του χαλκού δεν είναι εξίσου αποτελεσματική σε όλους τους θαλάσσιους οργανισμούς.

Εκτός από τα οξείδια του χαλκού, χρησιμοποιούνται επίσης οξείδια του ψευδαργύρου, του σιδήρου και του τιτανίου.

#### *Ενισχυτικά βιοκτόνα (booster biocides)*

Η απαγόρευση των επιστρωμάτων με βάση τα παράγωγα του τριβουτυλοκασιτέρου (TBT) και η ανθεκτικότητα ορισμένων ειδών άλγης στη βιοκτόνο δράση του χαλκού αποτέλεσαν τους σημαντικότερους λόγους για την ενσωμάτωση των ενισχυτικών βιοκτόνων μέσα στα αντιρρυπαντικά επιστρώματα.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα βιοκτόνα που χρησιμοποιούνται στις περισσότερες αντιρρυπαντικές επικαλύψεις.

**Πίνακας 1.2:** Ενισχυτικά βιοκτόνα <sup>[9]</sup>

<b>Common name</b>	<b>Chemical name</b>	<b>Application</b>
Chlorothalonil	2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitrile	Fungicide
Copper pyrithione (CuPT)	Copper 2-pyridinethiol-1-oxide	Microbiocide
Dichlofluanid	N-Dichlorofluoromethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenylsulfamide	Fungicide
DCOIT (Sea-Nine 211)	(4,5-Dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one)	Herbicide
Diuron	3-(3,4-Dichlorophenyl)1,1-dimethylurea	Herbicide
Irgarol 1051	2-Methylthio-4-Butylamino-6-Cyclopropylamine-s-triazine	Herbicide
TCMS pyridine	2,3,5,6-Tetrachloro-4-(methylsulfonyl) pyridine	Fungicide
TCMTB	(2-Thiocyanomethylthio) benzothiazole	Fungicide
Thiram	Bis(dimethylthiocarbamoyl)disulfide	Fungicide
Zinc pyrithione (ZnPT)	Zinc 2-pyridinethiol-1-oxide	Microbiocide
Zineb	Zinc ethylene bisdithiocarbamate	Fungicide
Ziram	Zinc bis(dimethyl thiocarbamate)	Fungicide
Maneb	Manganese ethylene bisdithiocarbamate	Fungicide

### *Φυσικά βιοκτόνα (Natural biocides)*

Ένας από τους αντιρρυπαντικούς μηχανισμούς που χρησιμοποιούν οι θαλάσσιοι οργανισμοί για να εμποδίσουν την προσκόλληση διάφορων θαλάσσιων ρυπαντών στην επιφάνειά τους αποτελεί η παραγωγή δευτερογενών μεταβολιτών.

Μέχρι στιγμής έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες σχετικά με την αντιρρυπαντική δράση των μεταβολιτών που προέρχονται από διάφορα θαλάσσια είδη όπως η άλγη, τα κοράλλια (corals), οι σπόγγι (sponges), οι πεταλίδες (barnacles) και τα βακτήρια, καθώς και με τον τρόπο που μπορούν αυτοί να ενσωματωθούν σε πολυμερικές μήτρες χωρίς να αποδεσμεύονται από αυτές και χωρίς να μολύνουν το περιβάλλον. Παρόλα αυτά, η επιλογή του κατάλληλου φυσικού βιοκτόνου αποτελεί ένα σύνθετο πρόβλημα, καθώς η αποτελεσματικότητά του δεν είναι εφικτή σε όλες τις περιπτώσεις των θαλάσσιων οργανισμών, ενώ η ενσωμάτωσή του μέσα στις πολυμερικές μήτρες πρέπει να αποδειχθεί ότι δεν θα επηρεάσει τη συνολική απόδοση ενός οργανικού επιστρώματος.

#### **1.6.2.3 Αντιρρυπαντικά επιστρώματα φιλικά προς το περιβάλλον** <sup>[6],[8],[10],[13],[16]</sup>

Λόγω της επιβλαβούς δράσης των αντιρρυπαντικών επικαλύψεων με TBT, το 2001 ο IMO αποφάσισε την απαγόρευση της εφαρμογής τους από την 1<sup>η</sup> Ιανουαρίου 2003 και της παρουσίας τους στην επιφάνεια των πλοίων από το 2008. Αποτέλεσμα της απαγόρευσης ήταν η μελέτη και ανάπτυξη νέων αντιρρυπαντικών επικαλύψεων φιλικότερων προς το περιβάλλον και χωρίς την προσθήκη κασσιτέρου. Παρακάτω γίνεται μία περιγραφή αυτών των αντιρρυπαντικών επιστρωμάτων.

#### ***Αντιρρυπαντικά επιστρώματα με πολυμερή ελεγχόμενης απελευθέρωσης (Tin-free controlled depletion paints – CDPs)***

Τα αντιρρυπαντικά επιστρώματα με πολυμερή ελεγχόμενης απελευθέρωσης αποτελούν εξέλιξη των επικαλύψεων διαλυτής μήτρας. Προκύπτουν από συνδετικά μέσα, ενισχυμένα με συνθετικές ρητίνες οι οποίες είναι περισσότερο ανθεκτικές από τα κολοφώνια (rosins) και οι οποίες ελέγχουν τον ρυθμό διάλυσης των συνδετικών υλικών. Όταν οι επικαλύψεις έρθουν σε επαφή με το νερό, τα ενσωματωμένα βιοκτόνα διαλύονται μαζί με την πολυμερική μήτρα.

Μερικά από τα πλεονεκτήματα των επιστρωμάτων αυτών είναι η μεγάλη διάρκεια ζωής τους που μπορεί να ξεπεράσει τα τρία χρόνια, το χαμηλότερο κόστος συγκριτικά με τα αντιρρυπαντικά επιστρώματα με βάση το TBT, η ελεγχόμενη τραχύτητα που αναπτύσσουν καθώς και το γεγονός ότι δεν απαιτούν ενδιάμεσο στρώμα, όταν πραγματοποιείται επαναβαφή κατά τη διάρκεια του δεξαμενισμού των πλοίων. Χρησιμοποιούνται ευρέως σε σκάφη αναψυχής και σε μικρά πλοία.

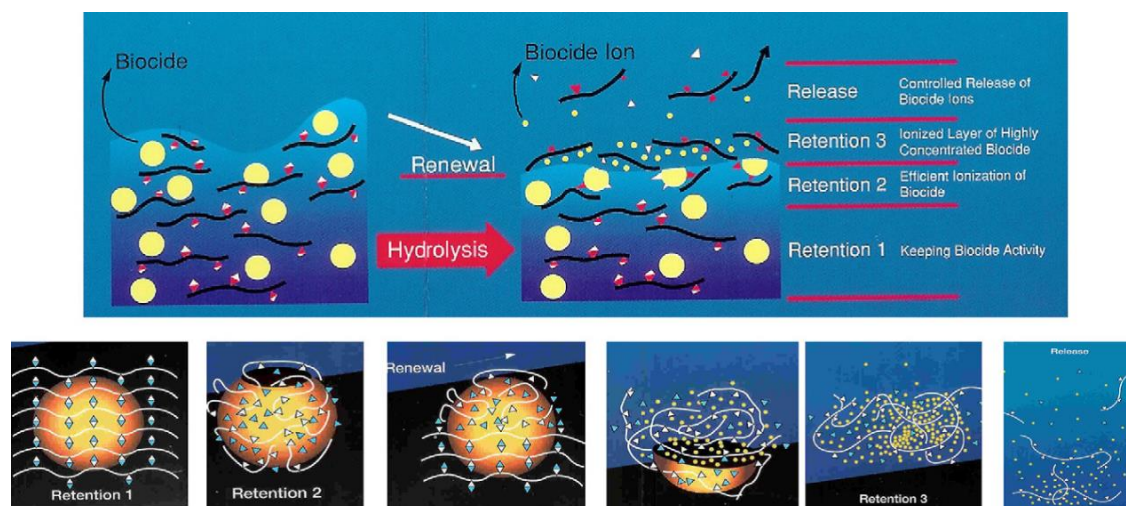




**Εικόνα 1.5:** Μηχανισμός λειτουργίας αντιρρυπαντικών επιστρώματων CDPs [6]

**Αντιρρυπαντικά αυτολειαινόμενα επιστρώματα χωρίς κασσίτερο (Tin free biocide-containing self-polishing paints – TF-SPCs)**

Στα αυτολειαινόμενα επιστρώματα TF-SPCs, το βιοκτόνο προσδένεται χημικά στο πολυμερικό στρώμα. Όταν αυτά έρθουν σε επαφή με το θαλασσινό νερό, το βιοκτόνο απελευθερώνεται με σταθερό ρυθμό στο περιβάλλον μέσω ενός μηχανισμού υδρόλυσης. Έτσι, οι θαλάσσιοι οργανισμοί εκτίθενται σε μία συνεχώς ανανεούμενη τοξική επιφάνεια η οποία εμποδίζει την προσκόλλησή τους. Η διάρκεια της αποτελεσματικής δράσης των αυτολειαινόμενων επιστρώματων είναι ανάλογη του συνολικού τους πάχους και συνήθως κυμαίνεται από 4 έως 5 χρόνια.



**Εικόνα 1.6:** Μηχανισμός λειτουργίας αντιρρυπαντικών επιστρώματων TF-SPCs [6]



### **Επιστρώματα απελευθέρωσης των ρύπων (Fouling release coatings – FRCs)**

Τα επιστρώματα αυτά αναπτύχθηκαν σχεδόν ταυτόχρονα με τις αυτολειαινόμενες αντιρρυπαντικές επικαλύψεις. Ωστόσο, εξαιτίας του υψηλού τους κόστους, η χρήση τους ήταν περιορισμένη μέχρι και τη δεκαετία του 1990, οπότε και ξεκίνησαν οι πρώτες απαγορεύσεις των αυτολειαινόμενων επικαλύψεων με TBT.

Τα επιστρώματα FRCs δεν περιέχουν βιοκτόνα, ενώ σχηματίζουν μια λεία επιφάνεια που συμβάλλει στην αντιμετώπιση της βιορύπανσης. Συγκεκριμένα, λόγω της χαμηλής επιφανειακής ενέργειας και του χαμηλού μέτρου ελαστικότητας που διαθέτουν, μειώνεται η ικανότητα των θαλάσσιων οργανισμών να σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με την επιφάνεια των επιστρωμάτων.

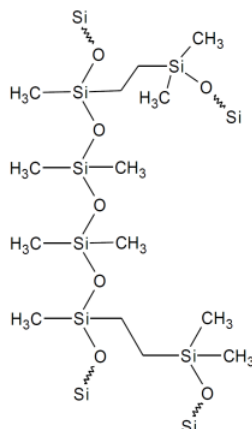
Δύο τύποι πολυμερών που χρησιμοποιούνται στις επιστρώσεις FRCs είναι τα φθοροπολυμερή (fluoropolymers) και οι σιλικόνες (silicones).

Οι επιστρώσεις με βάση τα φθοροπολυμερή σχηματίζουν μη πορώδεις επιφάνειες με χαμηλή επιφανειακή ενέργεια και παρουσιάζουν υψηλή αντίσταση στην προσκόλληση των θαλάσσιων οργανισμών.

Οι επιστρώσεις με βάση τη σιλικόνη εφαρμόζονται σε μεγαλύτερο πάχος και διαθέτουν καλύτερα χαρακτηριστικά από εκείνες με βάση τα φθοροπολυμερή.

Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS) αποτελεί ένα πολυμερές που πλέον χρησιμοποιείται ευρέως στα επιστρώματα FRCs, λόγω των πολύ καλών επιφανειακών ιδιοτήτων που διαθέτει και της μεγάλης αντοχής της στην υγρασία, στη θερμότητα και στα χημικά.

Τα επιστρώματα FRCs αποτελούν μια σημαντική εναλλακτική λύση απέναντι στις αντιρρυπαντικές επικαλύψεις που περιέχουν βιοκτόνα, αφού μπορούν να παρέχουν ένα αποδοτικό τρόπο προστασίας, φιλικότερο προς το περιβάλλον. Ωστόσο, η αποτελεσματική τους λειτουργία επιτυγχάνεται για πλοία τα οποία πλέον με μεγάλες ταχύτητες και τα οποία δεν βρίσκονται σε αδράνεια για μεγάλες χρονικές περιόδους. Σημαντικά μειονεκτήματά τους είναι το υψηλό τους κόστος, η χαμηλή πρόσφυσή τους με το μεταλλικό υπόστρωμα και οι χαμηλές μηχανικές τους ιδιότητες. Η μέγιστη διάρκεια ζωής τους μπορεί να φτάσει τα 5 χρόνια.

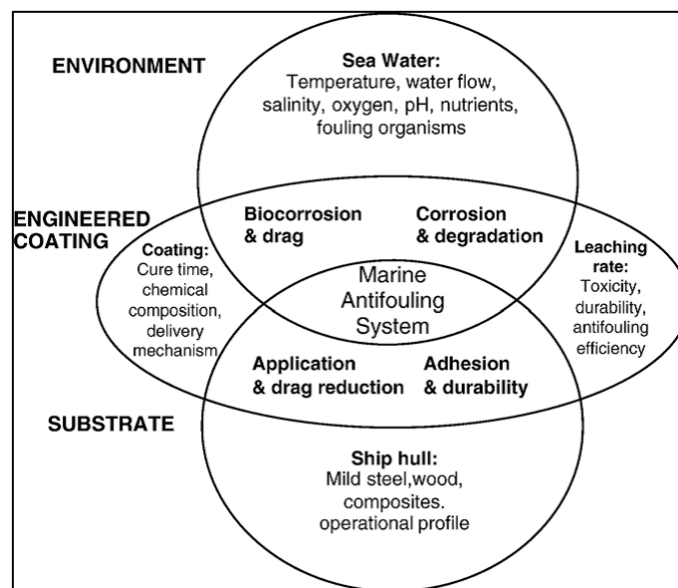


**Εικόνα 1.7:** Σχηματική απεικόνιση σταυροδεσμών πολυδιμεθυλοσιλοξάνης <sup>[13]</sup>

### 1.6.3 Πρόσφατη έρευνα <sup>[6],[8],[10]</sup>

Η έρευνα στον τομέα της ανάπτυξης καινοτόμων και φιλικών προς το περιβάλλον αντιρρυπαντικών συστημάτων στοχεύει στην εξάλειψη των προβλημάτων που έχουν προκύψει ήδη από τη χρήση των αντιρρυπαντικών επικαλύψεων και στη βελτίωση της συνολικής απόδοσης των πλοίων και της ναυτιλίας γενικότερα.

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται οι κυριότερες παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τον βέλτιστο σχεδιασμό ενός αντιρρυπαντικού συστήματος. Οι παράμετροι αυτές σχετίζονται με το περιβάλλον, το επίστρωμα και το μεταλλικό υπόστρωμα.



Εικόνα 1.8: Παράμετροι σχεδιασμού των αντιρρυπαντικών συστημάτων <sup>[8]</sup>

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι απαιτήσεις για το βέλτιστο αντιρρυπαντικό σύστημα.

Πίνακας 1.3: Απαιτήσεις βέλτιστου αντιρρυπαντικού συστήματος <sup>[8]</sup>

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

Μία καινοτομία στον τομέα των αντιρρυπαντικών επικαλύψεων αποτελεί η ενσωμάτωση συνθετικών μικρο-ινών, με στόχο τη βελτίωση της απόδοσης των συνδετικών μέσων. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζεται μια επίστρωση υψηλής αντοχής και ευκαμψίας η οποία διατηρεί τα χαρακτηριστικά μιας αυτολειαινόμενης αντιρρυπαντικής επικάλυψης.

Έρευνες πραγματοποιούνται στην αντιρρυπαντική δράση συστατικών που προέρχονται από διάφορους θαλάσσιους οργανισμούς (πχ. βακτήρια, φύκια) και στον τρόπο με τον οποίο μπορούν να ενσωματωθούν μέσα σε μια πολυμερική μήτρα, με σκοπό την αντιμετώπιση της βιορύπανσης. Επίσης, άλλες μελέτες έχουν ασχοληθεί με τις επιφανειακές ιδιότητες των δερμάτων των θαλάσσιων ζώων (πχ. δελφίνια, καρχαρίες).

Τέλος, ένας εναλλακτικός τρόπος λειτουργίας των αντιρρυπαντικών επιστρωμάτων, που βρίσκεται υπό μελέτη, σχετίζεται με τη χρήση βιοκτόνων χωρίς όμως αυτά να απελευθερώνονται από την πολυμερική μήτρα. Τα πολυμερή των συστημάτων αυτών καλούνται βιοενεργά (bioactive).



## Βιβλιογραφία 1<sup>ου</sup> Κεφαλαίου

1. Ζαφειροπούλου, Θ.Β. 2014. Προστασία του οπλισμού στο σκυρόδεμα με τη χρήση οργανικών επικαλύψεων με και χωρίς προϊόντα νανοτεχνολογίας.
2. Καρύδης, Π.Α. 2002. Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου. *Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ*.
3. Μπίκλη, Κ. 2013. Μελέτη Μεθόδων Επιταχυνόμενης Γήρανσης και Αξιολόγηση Οργανικών Επικαλύψεων σε Υπόστρωμα Ναυπηγικού Χάλυβα.
4. Ντάφλου, Ε. 2012. Ανθεκτικότητα οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης.
5. Παντελής, Δ.Ι. Τσιούρβα, Θ. 2006. Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών Κατασκευών.
6. Almeida, E. Diamantino, T.C. Sousa, O. 2007. Marine paints: The particular case of antifouling paints. *Progress in Organic Coatings* 59: 2–20.
7. Bleile, H. Rodgers, S.D. 2001. Marine Coatings. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 5174-5186.
8. Chambers, L.D. Stokes, K.R. Walsh, F.C. Wood, R.J.K. 2006. Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface & Coatings Technology* 201: 3642–3652.
9. Dafforn, K.A. Lewis, J.A Johnston, E.L. 2011. Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation. *Marine Pollution Bulletin* 62: 453–465.
10. Demirel, Y.K. Khorasanchi, M. Turan, O. Incecik, A. 2013. On the importance of antifouling coatings regarding ship resistance and powering. *Low Carbon Shipping Conference, London*.
11. Forsgren, A. 2006. Corrosion Control Through Organic Coatings. *Taylor & Francis Group, LLC*.
12. Khanna, A.S. 2008. High-performance organic coatings. *Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC*.
13. Olsen, S.M. 2009. Controlled release of environmentally friendly antifouling agents from marine coatings. *Technical University of Denmark*.
14. Schweitzer, P.A. 2007. Corrosion of Linings and Coatings, Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring. *Taylor & Francis Group, LLC*.
15. Sørensen, P.A. Kiil, S. Dam-Johansen, K. Weinell, C.E. 2009. Anticorrosive coatings: a review. *J. Coat. Technol. Res.*, 6 (2): 135–176.

16. Yebra, D.M. Kiil, S. Dam-Johansen, K. 2004. Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings* 50: 75–104.
17. Yebra, D.M. Kiil, S. Dam-Johansen, K. Weinell, C. 2005. Reaction rate estimation of controlled-release antifouling paint binders: Rosin-based systems. *Progress in Organic Coatings* 53: 256–275.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΚΑΙ ΑΣΤΟΧΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

#### 2.1 Μοντέλο υποβάθμισης ενός οργανικού επιστρώματος πάνω σε μεταλλικό υπόστρωμα <sup>[2]</sup>

Τα οργανικά επιστρώματα αποτελούν ένα σημαντικό μέσο προστασίας κατά της διάβρωσης των μεταλλικών επιφανειών. Όταν αυτά εκτεθούν σε ένα υδάτινο περιβάλλον, νερό και άλλα διαβρωτικά στοιχεία εισχωρούν μέσα στους πόρους τους, προκαλώντας επομένως την υποβάθμισή τους.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα μαθηματικό μοντέλο το οποίο αναλύει τη μεταφορά ενός διαλύματος μέσα σε οργανικό επίστρωμα και περιγράφει την επίδραση των πόρων στη διάρκεια της λειτουργίας του.

Λαμβάνονται υπόψη δύο προσεγγίσεις όπου στην πρώτη θεωρείται ότι δεν υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ του διαλύματος στο ομογενές τμήμα της επίστρωσης και του διαλύματος που έχει εισχωρήσει στους πόρους της, ενώ στη δεύτερη περίπτωση θεωρείται ότι υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία.

#### *Μαθηματικό μοντέλο αστοχίας*

Ένα οργανικό επίστρωμα θεωρείται ότι αστοχεί, όταν διαβρωτικά στοιχεία φτάσουν στην επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος, με αποτέλεσμα την έναρξη της διάβρωσης. Νερό, οξυγόνο και ιόντα  $Cl^-$  διαχέονται μέσα στην επικάλυψη με ρυθμό που εξαρτάται από τον συντελεστή διάχυσης  $D$ .

Η διαδικασία της εισχώρησης των παραπάνω διαβρωτικών στοιχείων στο οργανικό επίστρωμα περιγράφεται από τον πρώτο και δεύτερο νόμο του Fick:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

όπου:

$J$ : ροή του διαλύτη

$D$ : συντελεστής διάχυσης του νερού ή του οξυγόνου ή των ιόντων  $Cl^-$

$C$ : συγκέντρωση των διαβρωτικών στοιχείων μέσα στην επικάλυψη

Ο δεύτερος νόμος του Fick με τις κατάλληλες οριακές συνθήκες μπορεί να λυθεί, προκειμένου να εκτιμηθεί η ποσότητα των διαβρωτικών στοιχείων που εισχωρούν στην επικάλυψη συναρτήσει του χρόνου και να υπολογιστεί η τιμή ισορροπίας τους. Στην ανάλυση που πραγματοποιείται, θεωρείται ότι η θερμοδυναμική ισορροπία επιδρά στην αστοχία της επικάλυψης και όχι η κινητική του διαλύματος.

Η διάχυση των διαβρωτικών στοιχείων μέσα σε ένα ομογενές οργανικό επίστρωμα πάχους  $L$  περιγράφεται από το νόμο του Fick με τη χρήση μιας αδιάστατης μεταβλητής του χρόνου  $\tau$ :

$$\tau = t \frac{D}{L^2} \quad (2.3)$$

Η θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ του διαλύματος που έχει εισχωρήσει στην επικάλυψη και του διαλύματος έξω από αυτή επιτυγχάνεται για  $\tau \geq 1$ .

Συνεπώς, ο χρόνος που απαιτείται για τον κορεσμό ενός οργανικού επιστρώματος πάχους  $L$  προκύπτει από τη σχέση:

$$t \geq \frac{(2L)^2}{D} \quad (2.4)$$

Ο ρυθμός με τον οποίο διαχέονται τα ιόντα  $Cl^-$  μέσα στην επικάλυψη είναι χαμηλότερος συγκριτικά με τον ρυθμό διάχυσης του νερού και του οξυγόνου, επομένως ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθεί η ισορροπία μεταξύ των ιόντων  $Cl^-$  που έχουν εισχωρήσει στην επίστρωση και των ιόντων  $Cl^-$  του ηλεκτρολύτη έξω από αυτή αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την έναρξη της διάβρωσης στο μεταλλικό υπόστρωμα. Ο χρόνος αυτός καλείται ελάχιστος χρόνος ζωής της οργανικής επικάλυψης (minimum life time – MLT) και προκύπτει από τη σχέση:

$$MLT = \frac{(2L)^2}{D} \quad (2.5)$$

και ουσιαστικά αντιστοιχεί στον χρόνο που απαιτείται, προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στη διεπιφάνεια επικάλυψης/υποστρώματος. Ο χρόνος που χρειάζεται για να αστοχήσει το επίστρωμα μπορεί να είναι αρκετά μεγαλύτερος από τον MLT και αυτό εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων  $Cl^-$  στη διεπιφάνεια, από την κινητική της διάβρωσης και από τον ρυθμό αποφλοιώσης της επικάλυψης από τη μεταλλική επιφάνεια.

Στην παραπάνω σχέση, για την περίπτωση ενός ομογενούς επιστρώματος, ο συντελεστής διάχυσης  $D$  αντιστοιχεί στον συντελεστή διάχυσης των ιόντων  $Cl^-$  που εισέρχονται στην επικάλυψη.

Στην περίπτωση ενός ετερογενούς επιστρώματος, για τον συντελεστή διάχυσης θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι εξής παράγοντες: i) η μεταφορά του ηλεκτρολύτη μέσα στους πόρους και ii) η μεταφορά του ηλεκτρολύτη μέσω του ομογενούς τμήματος της επίστρωσης.

Δύο ακόμα περιπτώσεις που πρέπει να αναφερθούν είναι οι εξής:

Για ομογενές επίστρωμα πάχους  $L$  το οποίο είναι πλήρως κορεσμένο με νερό ισχύει  $D=D_{s,f}$  όπου το  $D_{s,f}$  αντιπροσωπεύει τον συντελεστή διάχυσης των ιόντων  $Cl^-$  που εισχωρούν στην επικάλυψη. Ο ελάχιστος χρόνος ζωής της επίστρωσης αντιστοιχεί με:

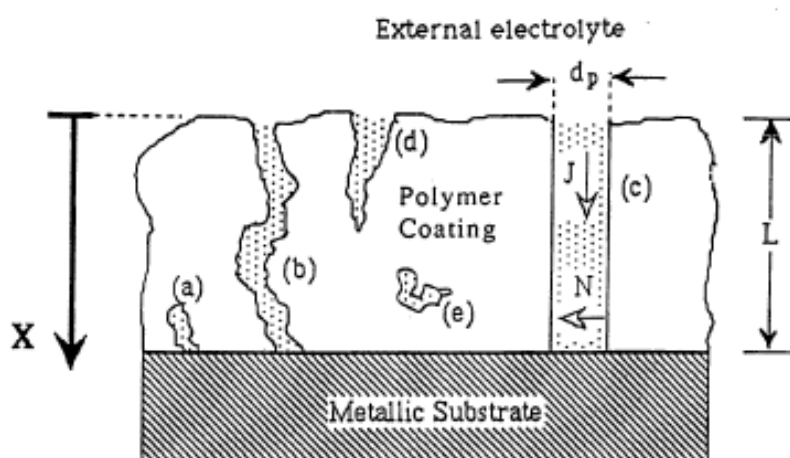
$$MLT_f = \frac{(2L)^2}{D_{s,f}} \quad (2.6)$$



Στην περίπτωση που υπάρχει στρώμα στάσιμου νερού πάχους  $L$  το οποίο διαχωρίζει τη μεταλλική διεπιφάνεια από το περιβάλλον, τότε ισχύει  $D=D_{s,w}$  όπου το  $D_{s,w}$  αντιπροσωπεύει τον συντελεστή διάχυσης των ιόντων  $Cl^-$  στο επίστρωμα. Ο ελάχιστος χρόνος ζωής της επικάλυψης ισοδυναμεί με:

$$MLT_w = \frac{(2L)^2}{D_{s,w}} \quad (2.7)$$

Παρόλα αυτά, η πραγματική κατάσταση διαφέρει από τις δύο παραπάνω περιπτώσεις. Μία οργανική επικάλυψη μπορεί να περιλαμβάνει πόρους ακαθόριστης γεωμετρίας και δομής σαν αυτούς που παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα (πόροι a, b, c, d, e).



Εικόνα 2.1: Πόροι μέσα σε οργανικό επίστρωμα [2]

Ο ελάχιστος χρόνος ζωής  $MLT$  για επιστρώματα που έχουν πόρους της μορφής a, d, e εκτιμάται ότι είναι της ίδιας τάξης μεγέθους, καθώς σε κάθε περίπτωση ο ηλεκτρολύτης πρέπει να διαπεράσει το ίδιο ενεργό μήκος διαδρομής μέσα από το ομογενές επίστρωμα. Από την άλλη πλευρά, η τελική αστοχία της επικάλυψης είναι πιθανό να συμβεί στην περίπτωση του πόρου a ο οποίος βρίσκεται στη διεπιφάνεια μετάλλου/επικάλυψης παρά στην περίπτωση των πόρων d και e που βρίσκονται μακριά από το υπόστρωμα.

Προκειμένου να ληφθεί υπόψη η ύπαρξη αυτών των πόρων στο μαθηματικό μοντέλο, χρησιμοποιείται το πορώδες (porosity) της επικάλυψης  $\theta$  το οποίο ορίζεται από τη σχέση:

$$\theta = \frac{V_P}{V_T} \quad (2.8)$$

όπου:

$V_P$ : όγκος των πόρων

$V_T$ : ονομαστικός όγκος επιστρώματος

### 1<sup>η</sup> προσέγγιση

Θεωρούμε ότι οι πόροι που έχουν σχηματιστεί στο οργανικό επίστρωμα είναι της μορφής b και c και ότι η ροή N, με βάση την εικόνα 2.1, είναι πολύ μικρότερη από τη ροή J.

Η διάχυση του ηλεκτρολύτη μέσα στους πόρους περιγράφεται με βάση τον πρώτο και δεύτερο νόμο του Fick (εξισώσεις 2.1 και 2.2).

Ο χρόνος που απαιτείται για τον κορεσμό των πόρων είναι πολύ μικρότερος από τον χρόνο που απαιτείται για να κορεστεί το ομογενές στρώμα της επίστρωσης.

Ο ελάχιστος χρόνος ζωής της επικάλυψης στη δεδομένη περίπτωση δίνεται από τη σχέση:

$$MTL = \frac{(2L)^2 \tau_p}{D_{s,w}} \quad (2.9)$$

όπου  $\tau_p$ : παράγοντας που σχετίζεται με τους πόρους (pore tortuosity factor) και αντιστοιχεί στον λόγο του πραγματικού μήκους διαδρομής και του ονομαστικού πάχους της επικάλυψης.

Για τον πόρο c:  $\tau_p=1$

Για τον πόρο b:  $\tau_p>1$

Ο ελάχιστος χρόνος ζωής της επικάλυψης είναι συνάρτηση του  $\tau_p$  και του  $L^2$ .

### 2<sup>η</sup> προσέγγιση

Θεωρούμε ότι μεταξύ του διαλύματος στο ομογενές τμήμα της επικάλυψης και του διαλύματος που έχει εισχωρήσει στους πόρους υπάρχει θερμοδυναμική ισορροπία σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t.

Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Fick, η ροή του διαλύματος μέσα στο ομογενές τμήμα της επικάλυψης ( $J_f$ ) και μέσα στους πόρους ( $J_p$ ) δίνεται από τις εξής σχέσεις:

$$J_f = -D_{s,f} \frac{1-\theta}{\tau_f} \frac{\theta C_f}{\theta x} \quad (2.10)$$

$$J_p = -D_{s,w} \frac{\theta}{\tau_p} \frac{\theta C}{\theta x} \quad (2.11)$$

Λόγω της θερμοδυναμικής ισορροπίας, η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη ( $C_f$ ) μέσα στο επίστρωμα δίνεται από τη σχέση:

$$C_f = KC \quad (2.12)$$

όπου το K είναι ο συντελεστής κατανομής (distribution coefficient), ο οποίος θεωρείται σταθερός με τη συγκέντρωση.

Σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο του Fick, η διάχυση του ηλεκτρολύτη μέσα στους πόρους δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\theta C}{\theta t} = D_{eq} \frac{\theta^2 C}{\theta x^2} \quad (2.13)$$

όπου:

$D_{eq}$ : ισοδύναμος συντελεστής διάχυσης, ο οποίος προκύπτει από τη σχέση:

$$D_{eq} = \frac{D_{s,f} \frac{K}{\tau_f} (1-\theta) + D_{s,w} \frac{\theta}{\tau_p}}{K(1-\theta) + \theta} \quad (2.14)$$

Έχοντας θεωρήσει ότι ο συντελεστής  $K$  είναι σταθερός με τη συγκέντρωση, η σχέση (2.13) θα είναι ισοδύναμη με τη σχέση (2.2).

Στην περίπτωση αυτή, ο ελάχιστος χρόνος ζωής δίνεται από τη σχέση:

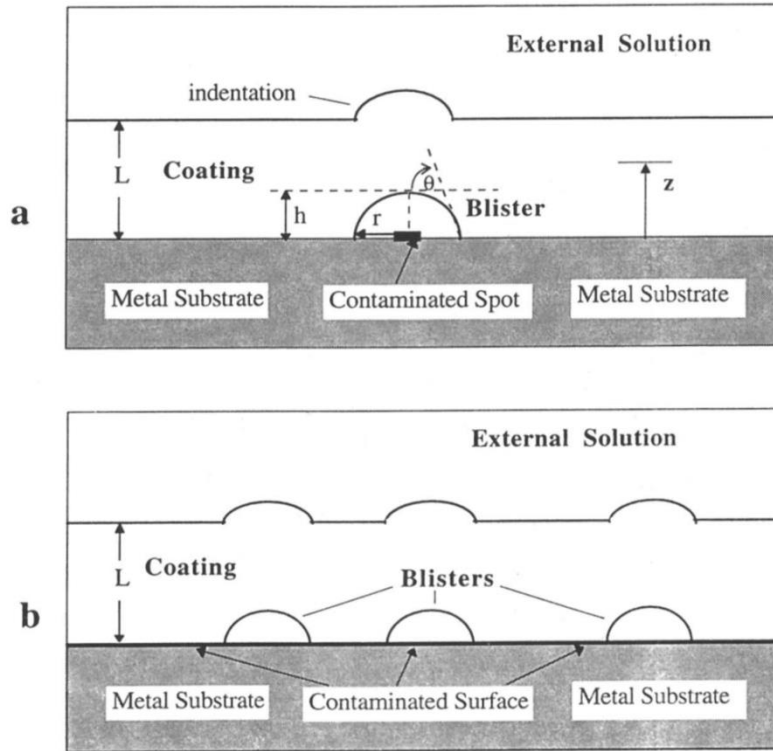
$$MLT = \frac{(2L)^2}{D_{eq}} \quad (2.15)$$

## 2.2 Σχηματισμός και ανάπτυξη φλυκταινών (blistering) σε οργανικά επιστρώματα <sup>[3]</sup>

Ο σχηματισμός των φλυκταινών μπορεί να ξεκινήσει σε διάφορα σημεία πάνω στην επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος. Τα σημεία αυτά αντιστοιχούν σε τμήματα με μεγάλη τραχύτητα, τμήματα με υψηλή συγκέντρωση ακαθαρσιών ή περιοχές που η πρόσφυση μεταξύ υποστρώματος και επικάλυψης είναι χαμηλή. Η ανάπτυξη των φλυκταινών προκύπτει όταν υπάρχει επαρκής ποσότητα νερού στην περιοχή του υποστρώματος. Με την πάροδο του χρόνου, οι φλύκταινες μεγεθύνονται και μπορεί να ενωθούν με γειτονικές φλύκταινες, προκαλώντας μέχρι και την πλήρη αποκόλληση της επίστρωσης από τη μεταλλική επιφάνεια.

Όταν μια οργανική επικάλυψη εκτίθεται στο περιβάλλον, το νερό εισχωρεί μέσα στους πόρους της μέχρις ότου φτάσει στο υπόστρωμα. Η παρουσία ξένων ιόντων στο υπόστρωμα οδηγεί σε διαφορετική ενεργότητα νερού συγκριτικά με αυτή που υπάρχει εξωτερικά. Αυτή η διαφορά δημιουργεί μια οσμωτική πίεση η οποία αναγκάζει το νερό να ρέει προς το υπόστρωμα. Στο επόμενο διάστημα, η οσμωτική πίεση αυξάνεται, με αποτέλεσμα περισσότερο νερό να διαχέεται μέσα στα κελιά που έχουν σχηματιστεί από τα ιόντα ακαθαρσιών και το νερό, οδηγώντας σε αύξηση του μεγέθους τους. Σε περιοχές που η πρόσφυση μεταξύ της επικάλυψης και του υποστρώματος είναι χαμηλή ή σε σημεία που η συγκέντρωση των ακαθαρσιών είναι ιδιαίτερα υψηλή, η επικάλυψη αποφλοιώνεται και σχηματίζονται φλύκταινες οι οποίες αυξάνονται σε μέγεθος με το χρόνο, αλλά με μικρότερο ρυθμό καθώς η οσμωτική πίεση πέφτει.

Παρακάτω αναλύονται τα μοντέλα ανάπτυξης των φλυκταινών στα οποία θεωρείται ότι τα ιόντα λόγω των ακαθαρσιών συγκεντρώνονται είτε σε συγκεκριμένα σημεία πάνω στη μεταλλική επιφάνεια είτε κατανέμονται ομοιόμορφα πάνω σε αυτή. Στη δεύτερη περίπτωση, ο σχηματισμός των φλυκταινών πραγματοποιείται πάλι σε συγκεκριμένα σημεία πάνω στο υπόστρωμα, αλλά καθώς αυξάνονται σε μέγεθος, έρχονται σε επαφή με περισσότερα ιόντα.



**Εικόνα 2.2:** Απεικόνιση φλυκταινών σε οργανικό επίστρωμα (a) ακαθαρσίες σε συγκεκριμένο σημείο, (b) ομοιόμορφη κατανομή ακαθαρσιών στο υπόστρωμα <sup>[3]</sup>

#### Ανάλυση του μοντέλου ανάπτυξης των φλυκταινών

Η ανάλυση του τρόπου ανάπτυξης των φλυκταινών σε ένα οργανικό επίστρωμα βασίζεται στον τροποποιημένο νόμο του Fick για τη διάχυση σύμφωνα με τον οποίο η ροή του νερού  $N$  δίνεται από τη σχέση:

$$N = -\bar{D}\bar{C} \frac{d \ln a}{dz} \quad (2.16)$$

όπου:

$N$ : ροή του νερού

$\bar{D}$ : ενεργός συντελεστής διάχυσης

$\bar{C}$ : μέση συγκέντρωση του νερού μέσα στην επικάλυψη

$\frac{d \ln a}{dz}$ : κλίση του λογαρίθμου του συντελεστή ενεργότητας του νερού που βρίσκεται μέσα στην επικάλυψη

Στην εικόνα 2.2a απεικονίζεται μία φλύκταινα ημισφαιρικού σχήματος. Το  $\theta$  συμβολίζει τη γωνία επαφής (γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της φλύκταινας και της επίπεδης επιφάνειας), το  $r$  την ακτίνα της βάσης και το  $h$  το ύψος της φλύκταινας.

Η γωνία επαφής θεωρείται ότι παραμένει σταθερή, ενώ η ακτίνα  $r$  και το ύψος  $h$  αυξάνονται καθώς η φλύκταινα μεγαλώνει σε μέγεθος.

Ο συντελεστής ενεργότητας του νερού στο εξωτερικό περιβάλλον συμβολίζεται με  $a_2$  (όπου  $a_2 = 1$  για το απιονισμένο νερό).

Η φλύκταινα θεωρείται ότι παραμένει σχετικά μικρή συγκριτικά με το πάχος του επιστρώματος ( $h \ll L$ ) κατά το αρχικό και το ενδιάμεσο στάδιο της ανάπτυξής της. Στη συνέχεια όμως, η φλύκταινα μπορεί να μεγαλώσει σε σημείο που να προσεγγίσει ή να ξεπεράσει το πάχος  $L$  του επιστρώματος.

Η ροή του νερού  $N$  μπορεί να περιγραφεί επίσης από την παρακάτω σχέση:

$$N = \frac{\overline{DC\bar{\theta}}}{l} \frac{\bar{M}}{1000} v \Delta m \quad (2.17)$$

όπου:

$l$ : μήκος διάχυσης (diffusion length)

$v$ : αριθμός ιόντων

$\bar{M}$ : μοριακό βάρος διαλύτη

$\bar{\theta}$ : μέσος μοριακός οσμωτικός συντελεστής

$m$ : συγκέντρωση των ιόντων λόγω ακαθαρσιών

$\Delta m$ : διαφορά στη συγκέντρωση των ιόντων λόγω ακαθαρσιών μεταξύ της φλύκταινας και του διαβρωτικού μέσου έξω από το επίστρωμα

Η διάχυση μπορεί να θεωρηθεί ότι προκαλείται από τη διαφορά της οσμωτικής πίεσης  $\Delta\pi$  η οποία υπάρχει ανάμεσα στο εσωτερικό της φλύκταινας και στο εξωτερικό περιβάλλον. Έτσι, προκύπτει η σχέση:

$$\Delta\pi = \frac{RT}{\check{V}} \ln \frac{a_2}{a_1} = \left( \frac{RT}{\check{V}} \frac{v\bar{M}\bar{\theta}}{1000} \right) \Delta m \quad (2.18)$$

όπου:

$R$ : σταθερά αερίου

$T$ : απόλυτη θερμοκρασία

$\check{V}$ : μοριακός όγκος διαλύτη στη φλύκταινα

Για τα περισσότερα διαλύματα, το  $\check{V}$  παραμένει σταθερό και είναι ίσο με τη συγκέντρωση του νερού  $C_i$ .

Όταν στο διάλυμα έξω από την επικάλυψη δεν υπάρχουν ιόντα λόγω ακαθαρσιών, τότε:  $a_2=1$  και  $\Delta m=m$ . Επιπλέον, όταν η φλύκταινα αραιώνεται με νερό, το  $a_1$  αυξάνεται, η οσμωτική πίεση μέσα στη φλύκταινα πέφτει και η διαδικασία της διάχυσης επιβραδύνεται.

#### *Συγκεντρωμένα σημεία ακαθαρσιών*

Όπως έχει αναφερθεί, όταν διαλυμένα ιόντα λόγω ακαθαρσιών βρίσκονται πάνω στο υπόστρωμα μαζί με μια δεδομένη ποσότητα νερού, τότε ξεκινά ο σχηματισμός των φλυκταινών.

Η παρακάτω σχέση συνδέει την αύξηση της μάζας του νερού μέσα στη φλύκταινα με την ποσότητα του νερού η οποία ρέει γύρω από την επιφάνεια (περίβλημα) της φλύκταινας:

$$\rho \frac{dV}{dt} = \frac{dM}{dt} = \bar{M}SN \quad (2.19)$$

όπου:

$\rho$ : πυκνότητα του νερού μέσα στη φλύκταινα

$V$ : όγκος της φλύκταινας

$M$ : μάζα του νερού μέσα στη φλύκταινα

$S$ : εμβαδόν του περιβλήματος της φλύκταινας

Η συγκέντρωση των ιόντων λόγω των ακαθαρσιών μέσα στις φλύκταινες μπορεί να δοθεί από τη σχέση:

$$m = \frac{1000}{M} N_s \quad (2.20)$$

όπου  $N_s$ : moles διαλύτη που εμπεριέχονται μέσα στη φλύκταινα

Θεωρώντας ότι δεν υπάρχουν ιόντα λόγω ακαθαρσιών έξω από το επίστρωμα ( $\Delta m = m$ ) και αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (2.17) και (2.20) μέσα στη (2.19) προκύπτει:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{N_s}{C_i^2} \frac{\overline{DC\bar{\theta}}}{1} \upsilon \frac{S}{V} \quad (2.21)$$

Από την παραπάνω εξίσωση εκτιμάται ο ρυθμός αύξησης του μεγέθους της φλύκταινας, ο οποίος είναι ανάλογος με το εμβαδόν του περιβλήματός της και αντιστρόφως ανάλογος με τον όγκο της.

Για τις φλύκταινες οι οποίες έχουν ημισφαιρικό σχήμα, η σχέση (2.21) μπορεί να ολοκληρωθεί, ώστε να προκύψουν οι διαστάσεις τους, το εμβαδόν του περιβλήματός τους και ο όγκος τους ως συνάρτηση του χρόνου.

$$r = k_r \left[ \left(1 + \frac{1}{2} \cos\theta\right)^{-2} (1 - \cos\theta)^{-3} \right]^{1/4} \sin\theta t^{1/4} \quad (2.22)$$

$$h = k_r \left[ \left(1 + \frac{1}{2} \cos\theta\right)^{-2} (1 - \cos\theta) \right]^{1/4} t^{1/4} \quad (2.23)$$

$$S = 2 \pi k_r^2 \left[ \left(1 + \frac{1}{2} \cos\theta\right)^{-2} (1 - \cos\theta)^{-1} \right]^{1/2} t^{1/2} \quad (2.24)$$

$$V = \frac{2}{3} \pi k_r^3 \left[ \left(1 + \frac{1}{2} \cos\theta\right)^{-2} (1 - \cos\theta)^{-1} \right]^{1/4} t^{3/4} \quad (2.25)$$

όπου:

$$k_r = \left[ \frac{6}{\pi} \frac{N_s}{C_i^2} \frac{\overline{DC\bar{\theta}}}{1} \upsilon \right]^{1/4} \quad (2.26)$$

Λεπτομέρειες για την παραγωγή των παραπάνω εξισώσεων δίνονται στη σελίδα 47.

Η οσμωτική πίεση  $\Delta\pi$  για τα συγκεντρωμένα σημεία ακαθαρσιών προκύπτει από τον συνδυασμό των εξισώσεων (2.18), (2.20) και (2.25):

$$\Delta\pi = \frac{3RT}{2} C_i^{3/2} \left[ \frac{\upsilon\bar{\theta}}{\pi} \left(1 + \frac{1}{2} \cos\theta\right)^2 (1 - \cos\theta) \right]^{1/4} \left(6 \frac{\overline{DC}}{1}\right)^{-3/4} N_s^{1/4} t^{-3/4} \quad (2.27)$$

*Ομοιόμορφη κατανομή των ακαθαρσιών στο μεταλλικό υπόστρωμα*

Το δεύτερο μοντέλο ανάπτυξης των φλύκταινών θεωρεί ότι τα ιόντα λόγω ακαθαρσιών βρίσκονται ομοιόμορφα κατανεμημένα πάνω στη μεταλλική επιφάνεια, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.2b. Η διαφορά με το προηγούμενο μοντέλο που παρουσιάστηκε είναι ότι καθώς αναπτύσσεται μια φλύκταινα, ιόντα λόγω ακαθαρσιών εισέρχονται συνεχώς στο εσωτερικό της.

Η ποσότητα των ιόντων  $N_s$  που προστίθενται στη φλύκταινα είναι ανάλογη της επιφάνειας της βάσης της  $A$ :

$$N_s = k' A \quad (2.28)$$

όπου:

$$A = \pi r^2 \quad (2.29)$$

Η σταθερά  $k'$  είναι ισοδύναμη με την επιφανειακή συγκέντρωση των ιόντων λόγω ακαθαρσιών ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ ). Το  $N_s$  σε αντίθεση με την προηγούμενη περίπτωση δεν παραμένει σταθερό.

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (2.28) και (2.23) στην (2.21), καθώς και για  $\Delta m = m$  προκύπτει ότι:

$$\frac{dV}{dt} = k' \frac{\overline{DC\theta}}{1 C_i^2} v \left( \frac{SA}{V} \right) \quad (2.30)$$

Η παραπάνω σχέση δείχνει ότι στην περίπτωση της ομοιόμορφης κατανομής των ακαθαρσιών, ο ρυθμός αύξησης του μεγέθους της φλύκταινας είναι ανάλογος του εμβαδού του περιβλήματός της, της επιφάνειας της βάσης της και αντιστρόφως ανάλογος του όγκου της.

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση προκύπτουν οι παρακάτω εξισώσεις για τις διαστάσεις της φλύκταινας, την επιφάνεια και τον όγκο της συναρτήσει του χρόνου:

$$r = k'_r [(1+\cos\theta)(1-\cos\theta)^{-1/2} (1 + \frac{1}{2}\cos\theta)^{-1}] t^{1/2} \quad (2.31)$$

$$h = k'_r [(1+\cos\theta)^{1/2} (1 + \frac{1}{2}\cos\theta)^{-1}] t^{1/2} \quad (2.32)$$

$$A = \pi k'_r{}^2 [(1+\cos\theta)^2 (1-\cos\theta)^{-1} (1 + \frac{1}{2}\cos\theta)^{-2}] t \quad (2.33)$$

$$S = 2\pi k'_r{}^2 [(1+\cos\theta)(1-\cos\theta)^{-1} (1 + \frac{1}{2}\cos\theta)^{-2}] t \quad (2.34)$$

$$V = \frac{2}{3}\pi k'_r{}^3 [(1+\cos\theta)^{3/2} (1-\cos\theta)^{-1} (1 + \frac{1}{2}\cos\theta)^{-2}] t^{3/2} \quad (2.35)$$

όπου:

$$k'_r = \frac{k'}{C_i^2} \frac{\overline{DC\theta}}{1} v \quad (2.36)$$



Η οσμωτική πίεση  $\Delta\pi$  δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta\pi = \sqrt{\frac{3}{2}} R T C_i \left( \frac{k' l}{DC} v \right)^{1/2} (1+\cos\theta)^{1/2} t^{-1/2} \quad (2.37)$$

*Συμπληρωματικές εξισώσεις*

Η γωνία επαφής  $\theta$ , το ύψος  $h$  και η ακτίνα της βάσης μιας φλύκταινας ημισφαιρικού σχήματος συνδέονται με την εξής σχέση:

$$\frac{h}{r} = \tan(\theta/2) = \frac{1-\cos\theta}{\sin\theta} \quad (2.38)$$

Η παραπάνω σχέση δηλώνει ότι εάν η γωνία επαφής παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της φλύκταινας, τότε υπάρχει αναλογική σχέση μεταξύ του  $h$  και του  $r$ .

Ο όγκος της φλύκταινας και το εμβαδόν του περιβλήματός της δίνονται από τις σχέσεις:

$$V = \frac{\pi h^3}{6} \left[ 1 + 3 \left( \frac{r}{h} \right)^2 \right] \quad (2.39)$$

$$S = \pi h^2 \left[ 1 + 3 \left( \frac{r}{h} \right)^2 \right] = \frac{2\pi r h}{\sin\theta} = \frac{2\pi r^2}{1+\cos\theta} \quad (2.40)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2.38) και (2.39) προκύπτει η παρακάτω σχέση:

$$V = \frac{2}{3} \pi r^3 \frac{[1-\frac{3}{2}\cos\theta+\frac{1}{2}\cos^3\theta]}{\sin^3\theta} \quad (2.41)$$

Για τα συγκεντρωμένα σημεία ακαθαρσιών χρησιμοποιείται η σχέση (2.21). Το  $dV/dt$  συναρτήσει του  $r$  προκύπτει από την εξίσωση (2.41), όπου η γωνία επαφής παραμένει σταθερή, ενώ ο λόγος  $S/V$  εκφράζεται συναρτήσει του  $r$  με χρήση των εξισώσεων (2.40) και (2.41). Με βάση τα παραπάνω προκύπτει:

$$r^3 \frac{dr}{dt} = \frac{3}{2\pi} \frac{N_s}{C_i^2} \frac{DC\bar{\theta}}{l} v \frac{\sin^6\theta}{(1-\frac{3}{2}\cos\theta+\frac{1}{2}\cos^3\theta)^2} \frac{1}{1+\cos\theta} \quad (2.42)$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (2.42) με  $r = r_0 = 0$  για  $t=0$  προκύπτει η σχέση (2.22).

Για την ομοιόμορφη κατανομή των ακαθαρσιών χρησιμοποιείται η σχέση (2.30). Όπως και προηγουμένως, οι λόγοι  $dV/dt$  και  $S/V$  εκφράζονται συναρτήσει του  $r$  και η γωνία επαφής παραμένει σταθερή. Ισχύει:

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{3}{2} \frac{k'}{C_i^2 M_s} \frac{DC\bar{\theta}}{l} v \frac{\sin^6\theta}{(1+\cos\theta)(1-\frac{3}{2}\cos\theta+\frac{1}{2}\cos^3\theta)^2} \quad (2.43)$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (2.43) με  $r = r_0 = 0$  για  $t=0$  προκύπτει η σχέση (2.31).

### 2.3 Επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας στην υποβάθμιση των οργανικών επιστρωμάτων <sup>[1]</sup>

Η συνεχής έκθεση των οργανικών επιστρωμάτων στον ήλιο και στην υγρασία καθιστά απαραίτητη την αξιολόγηση της ανθεκτικότητάς τους κάτω από τη συνδυασμένη δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας και του νερού.

Τα φωτο-οξειδωτικά φαινόμενα που οφείλονται στην εκπομπή της υπεριώδους ακτινοβολίας μπορεί να προκαλέσουν σημαντικές μικροδομικές και χημικές μεταβολές στα πολυμερή των οργανικών επιστρωμάτων, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση των αντιδιαβρωτικών τους ιδιοτήτων, την απώλεια της ελαστικότητας τους, τη μείωση της στιλπνότητάς τους, την αλλαγή του χρώματός τους κτλ.

Η φωτο-οξείδωση η οποία προκαλεί τη μόνιμη τροποποίηση των πολυμερικών αλυσίδων αναλύεται σε τρία στάδια:

- *Στάδιο της έναρξης (initiation)*: Κάτω από την επίδραση της ενέργειας που προέρχεται από την υπεριώδη ακτινοβολία, το πολυμερές παράγει ελεύθερες ρίζες (free radicals), εξαιτίας του σπασίματος των χημικών δεσμών.
- *Στάδιο της διάδοσης (propagation)*: Οι ελεύθερες ρίζες αντιδρούν είτε με οξυγόνο, παράγοντας ασταθή υπεροξειδία, είτε με άλλες πολυμερικές αλυσίδες.
- *Στάδιο του τερματισμού (termination)*: Δύο ή περισσότερες ελεύθερες ρίζες αντιδρούν μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τη δημιουργία των τελικών χημικών προϊόντων.

Το σπάσιμο των χημικών δεσμών των πολυμερικών αλυσίδων και η δημιουργία οξειδωτικών ενώσεων προκαλούν τον σχηματισμό μορίων τα οποία δεν έχουν επαρκή πρόσφυση με τις οργανικές επικαλύψεις, με αποτέλεσμα να αφαιρούνται εύκολα από αυτές μέσα σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον.

Μετά από αυτές τις μεταβολές, οι πολυμερικές επικαλύψεις γίνονται περισσότερο εύθραυστες και λεπτότερες, ενώ στην επιφάνειά τους σχηματίζονται ρωγμές. Στην περίπτωση των επικαλύψεων με πιγμέντα, η απώλεια της πολυμερικής τους μάζας οδηγεί σε υψηλή συγκέντρωση των πιγμένων στην επιφάνειά τους, αυξάνοντας ακόμα περισσότερο την ευθραυστότητά τους.

## Βιβλιογραφία 2<sup>ο</sup> Κεφαλαίου

1. Deflorian, E. Fedrizzi, L. Bonora, P.L. 1998. Study of the Water Barrier Properties of Paints After Natural and Accelerated Photooxidative Degradation. *In Organic Coatings for Corrosion Control; Bierwagen, G.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC.*
2. Nicodemo, L. Monetta, T. Bellucci, F. 1998. Failure Mode Prediction of Organic Coating-Metallic Substrate Systems. *In Organic Coatings for Corrosion Control; Bierwagen, G.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC.*
3. Pommersheim, J.M. Nguyen, T. 1998. Prediction of Blistering in Coating Systems. *In Organic Coatings for Corrosion Control; Bierwagen, G.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC.*



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΔΟΚΙΜΕΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

#### 3.1 Δοκιμές γήρανσης

Η υπεριώδης ακτινοβολία, το νερό, το οξυγόνο, η θερμοκρασία, τα χημικά είναι μερικοί από τους σημαντικότερους παράγοντες που προκαλούν την υποβάθμιση και την τελική αστοχία των οργανικών επιστρωμάτων, όταν εκτεθούν σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον.

Κατά το στάδιο της σύνθεσης ενός οργανικού επιστρώματος είναι απαραίτητη η εκτίμηση της ανθεκτικότητάς του σε διάφορες διαβρωτικές συνθήκες, πράγμα που μπορεί να επιτευχθεί μέσα από τις δοκιμές φυσικής και επιταχυνόμενης γήρανσης. Οι δοκιμές φυσικής γήρανσης αποτελούν την πιο αξιόπιστη μέθοδο για την αξιολόγηση των επικαλύψεων, ωστόσο απαιτούν μεγάλα χρονικά διαστήματα για την πραγματοποίησή τους. Οι δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης έχουν σχεδιαστεί ώστε να προσομοιώνουν μερικές από τις πιο διαβρωτικές περιβαλλοντικές συνθήκες. Η γήρανση επιτυγχάνεται σε σύντομο χρονικό διάστημα, ενώ ο μηχανισμός αστοχίας των επιστρωμάτων διατηρείται ίδιος με τον αντίστοιχο μηχανισμό στο πραγματικό πεδίο λειτουργίας των επικαλύψεων.

##### 3.1.1 Δοκιμές γήρανσης σε θάλαμο αλατονέφωσης <sup>[3],[6],[7],[8],[10],[15],[18]</sup>

Οι δοκιμές γήρανσης σε θάλαμο αλατονέφωσης αποτελούν μία από τις πιο διαδεδομένες επιταχυνόμενες μεθόδους για την εκτίμηση των προστατευτικών ιδιοτήτων των οργανικών επιστρωμάτων. Η εφαρμογή τους ξεκίνησε στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα και τυποποιήθηκαν το 1939 με το πρότυπο ASTM B117.

Στις δοκιμές αυτές, τα εξεταζόμενα δοκίμια τοποθετούνται μέσα σε έναν θάλαμο και εκτίθενται σε ένα έντονα διαβρωτικό περιβάλλον το οποίο προκαλεί την υποβάθμισή τους. Οι επιθυμητές συνθήκες μέσα στον θάλαμο επιτυγχάνονται με τον ψεκασμό ενός διαβρωτικού μέσου (συνήθως διάλυμα NaCl) και με τη ρύθμιση της θερμοκρασίας.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις δοκιμές δεν οδηγούν σε επακριβή και ολοκληρωμένα συμπεράσματα σχετικά με την ανθεκτικότητα των επιστρωμάτων. Ωστόσο, παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την πιθανή απόδοση τους, όταν εκτεθούν σε ένα περιβάλλον με έντονη την παρουσία άλατος, ενώ επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθούν για συγκριτικές δοκιμές.

Οι δοκιμές σε θάλαμο αλατονέφωσης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- Δοκιμές σε στατικές συνθήκες (συνεχής αλατονέφωση)
- Δοκιμές σε κυκλικές συνθήκες

Στην περίπτωση των δοκιμών σε στατικές συνθήκες, τα εξεταζόμενα οργανικά επιστρώματα εκτίθενται σε ένα νέφος άλατος καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Οι δοκιμές αυτές εφαρμόζονται με βάση το πρότυπο ASTM B117 σύμφωνα με το οποίο χρησιμοποιείται διάλυμα NaCl 5% κ.β. ως διαβρωτικό μέσο, ενώ η θερμοκρασία του θαλάμου παραμένει σταθερή και ίση με 35 °C.

Πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι η συμπεριφορά των επικαλύψεων μετά από τις δοκιμές συνεχούς αλατονέφωσης παρουσιάζει ελάχιστη ή και καμία συσχέτιση με τη συμπεριφορά τους στο πραγματικό περιβάλλον λειτουργίας τους. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη συνεχή καταπόνηση που ασκείται στα υλικά χωρίς κάποιο διάστημα χαλάρωσης, φαινόμενο που στις πραγματικές συνθήκες δεν παρατηρείται, με αποτέλεσμα την αλλοίωση του μηχανισμού αστοχίας. Άλλοι λόγοι οφείλονται στη θερμοκρασία που μπορεί να μεταβάλλει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  των επιστρωμάτων και στο διάλυμα το οποίο ίσως να μην μπορεί να προσομοιώσει επαρκώς τις επιθυμητές συνθήκες.

Οι δοκιμές σε κυκλικές συνθήκες αναπτύχθηκαν προκειμένου να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα της προηγούμενης μεθόδου, δημιουργώντας εναλλασσόμενες συνθήκες περιβάλλοντος, ώστε να υπάρχει καλύτερη συσχέτιση με την πραγματικότητα. Συγκεκριμένα, η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την έκθεση των δοκιμών σε:

- Συνθήκες αλατονέφωσης (με τη χρήση διαφορετικών διαλυμάτων)
- Συνθήκες ξήρανσης
- Συνθήκες υγρασίας
- Εύρος θερμοκρασιών

Δύο πρότυπα που έχουν αναπτυχθεί για την εφαρμογή των δοκιμών σε κυκλικές συνθήκες είναι τα εξής:

- ASTM G85 'Standard practice for modified salt spray (FOG) testing'
- ISO 14993:2001 'Corrosion of metals and alloys – Accelerated testing involving cyclic exposure to salt mist, 'dry' and 'wet' conditions

### 3.1.2 Δοκιμές γήρανσης σε κλιματικό θάλαμο <sup>[10],[15]</sup>

Η ηλιακή υπεριώδης ακτινοβολία (UV) αποτελεί μία από τις σημαντικότερες αιτίες για την αστοχία των οργανικών επικαλύψεων. Διακρίνεται σε τρία είδη ανάλογα με το μήκος κύματός της: i)UVA με μήκος κύματος 315-400 nm, ii)UVB με μήκος κύματος 280-315 nm και iii) UVC με μήκος κύματος 100-280 nm.

Η UV ακτινοβολία με μήκος κύματος 285-390 nm είναι υπεύθυνη για την υποβάθμιση που υφίστανται τα οργανικά επιστρώματα και σχετίζεται με τη μείωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων (ευθραυστότητα, μεταβολή σκληρότητας, ρηγμάτωση) και των ιδιοτήτων φραγμού τους, την απώλεια του υλικού τους, την εμφάνιση κιμωλίας και τη μεταβολή του χρώματος και της στιλπνότητάς τους.

Μέσα από τις δοκιμές γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο αναπαράγονται οι βλαβερές συνθήκες που προκαλούνται από την ηλιακή ακτινοβολία, την υγρασία και τη βροχή.

Συγκεκριμένα, τα οργανικά επιστρώματα εκτίθενται σε επαναλαμβανόμενους κύκλους που περιλαμβάνουν εκπομπή UV ακτινοβολίας η οποία προέρχεται από λαμπτήρες φθορισμού και συμπύκνωση ή ψεκασμό νερού (τεχνητή βροχή) σε συγκεκριμένα εύρη θερμοκρασιών.

Ανάλογα με τις συνθήκες που πρέπει να προσομοιωθούν, μπορεί να μεταβληθούν ο τύπος της υπεριώδους ακτινοβολίας UVA (UVA-340 nm), UVB (UVB-313 nm) ή UVC (UVC-254 nm), η θερμοκρασία του θαλάμου και η διάρκεια των δοκιμών.

Η διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων βασίζεται σε πρότυπα, ένα από τα οποία είναι το πρότυπο ASTM G154, το οποίο περιλαμβάνει έκθεση των δοκιμών σε κύκλους που αντιστοιχούν σε 4 ώρες εκπομπής UV ακτινοβολίας στους 60 °C και 4 ώρες συμπύκνωσης στους 50 °C. Συνήθως, η διάρκεια των δοκιμών αυτών είναι από 100 έως και 4000 ώρες.

### **3.1.3 Εργαστηριακές δοκιμές εμβάπτισης σε διαβρωτικά διαλύματα** <sup>[4],[5],[7]</sup>

Οι εργαστηριακές δοκιμές εμβάπτισης πραγματοποιούνται προκειμένου να προσομοιωθούν οι διαβρωτικές συνθήκες του διαλύματος στο οποίο εμβαπτίζεται ένα οργανικό επίστρωμα κατά τη διάρκεια λειτουργίας του.

Οι δοκιμές αυτές χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη ανήκουν οι συνεχείς δοκιμές εμβάπτισης στις οποίες τα επικαλυμμένα δοκίμια παραμένουν πλήρως ή μερικώς εμβαπτισμένα στο διάλυμα μέχρι και το τέλος της πειραματικής δοκιμής. Στη δεύτερη κατηγορία βρίσκονται οι κυκλικές δοκιμές εμβάπτισης όπου τα δοκίμια εκτίθενται σε επαναλαμβανόμενους κύκλους εμβάπτισης και ξήρανσης για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα.

Στις δοκιμές αυτές πρέπει να καθορίζονται η σύνθεση του διαλύματος που θα χρησιμοποιηθεί ως διαβρωτικό μέσο, η θερμοκρασία του, ο όγκος του και τέλος η διάρκεια του πειράματος. Η χρήση του διαλύματος NaCl 3,5% κ.β. είναι συχνή στις δοκιμές εμβάπτισης για την περίπτωση των οργανικών επιστρωμάτων, ειδικά αυτών που χρησιμοποιούνται σε θαλάσσιες εφαρμογές, καθώς προσομοιώνει το θαλασσινό νερό.

### **3.1.4 Δοκιμές πεδίου** <sup>[6],[7],[8],[9],[15]</sup>

Οι πιο αξιόπιστες δοκιμές γήρανσης για τη μελέτη της απόδοσης των οργανικών επιστρωμάτων αποτελούν οι δοκιμές πεδίου (field tests). Σε αυτές τις δοκιμές, μεταλλικά δοκίμια τα οποία προστατεύονται με οργανικές επικαλύψεις εκτίθενται σε ένα φυσικό περιβάλλον του οποίου οι συνθήκες είναι παρόμοιες με εκείνες του πεδίου στο οποίο οι επικαλύψεις θα λειτουργήσουν.

Η μακράς διάρκειας έκθεση των οργανικών επιστρωμάτων στο φυσικό περιβάλλον μπορεί να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα σχετικά με τη διάρκεια της ζωής τους, την αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρουν και τον τρόπο της υποβάθμισής τους. Ωστόσο, ο χρόνος που απαιτείται για να εξαχθούν αξιόπιστα συμπεράσματα μπορεί να φτάσει τα 10-20 χρόνια, γεγονός που δεν είναι εμπορικά αποδεκτό.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η γήρανση των οργανικών επικαλύψεων εξαρτάται απόλυτα από τις συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο πραγματοποιούνται οι δοκιμές. Έτσι, οι δοκιμές που εφαρμόζονται σε διαφορετικές περιοχές ή στις ίδιες περιοχές αλλά σε ξεχωριστές χρονικές περιόδους δεν επιδρούν με τον ίδιο τρόπο στα οργανικά επιστρώματα.

Οι δοκιμές πεδίου εφαρμόζονται εκτεταμένα σε αντιρρυπαντικά επιστρώματα που χρησιμοποιούνται για την προστασία της γάστρας των πλοίων από τους θαλάσσιους ρυπαντές, έτσι ώστε να αξιολογηθεί η αντιρρυπαντική τους λειτουργία και να εκτιμηθεί ο ρυθμός απελευθέρωσης των βιοκτόνων ή ο ρυθμός διάλυσης του πολυμερικού τους υλικού.

Συνήθως, αυτές οι δοκιμές περιλαμβάνουν την εμβάπτιση των δοκιμίων σε συγκεκριμένο βάθος κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας. Η διάρκεια τους κυμαίνεται περίπου από ένα έως και πέντε έτη.



## 3.2 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι για τη μελέτη των οργανικών επιστρωμάτων

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται ευρέως για τον έλεγχο των οργανικών επιστρωμάτων, παρέχοντας άμεσα, ακριβή και ποσοτικά αποτελέσματα σχετικά με τις αντιδιαβρωτικές τους ιδιότητες, την υποβάθμισή τους, την ταχύτητα και τον μηχανισμό διάβρωσης των μεταλλικών υποστρωμάτων στα οποία έχουν εφαρμοστεί, προτού αυτά γίνουν ορατά σε μακροσκοπικό επίπεδο. Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) και η ανάλυση ηλεκτροχημικού θορύβου (ENM) αποτελούν δύο από τις σημαντικότερες μη καταστρεπτικές μεθόδους που εφαρμόζονται επιτυχώς για τη μελέτη των οργανικών επικαλύψεων.

### 3.2.1 Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS) <sup>[1],[3],[4],[8],[11],[14],[16]</sup>

#### *Βασικές αρχές μέτρησης*

Σύμφωνα με τον νόμο του Ohm, η ηλεκτρική αντίσταση δίνεται από τη σχέση:

$$R = \frac{E}{I} \quad (3.1)$$

Η σχέση αυτή αναφέρεται για ένα ηλεκτρικό στοιχείο ενός κυκλώματος, τον ιδανικό αντιστάτη. Αυτός έχει τις εξής απλοποιημένες ιδιότητες:

- Οι τιμές της αντίστασης είναι ανεξάρτητες της συχνότητας
- Ακολουθεί τον νόμο του Ohm για οποιαδήποτε τιμή τάσης και ρεύματος
- Τα σήματα του εναλλασσόμενου ρεύματος και τάσης είναι της ίδιας φάσης

Ωστόσο, επειδή στην πραγματικότητα τα στοιχεία των ηλεκτρικών κυκλωμάτων παρουσιάζουν πιο σύνθετη συμπεριφορά, χρησιμοποιείται μια πιο γενική παράμετρος που καλείται εμπέδηση.

Η εμπέδηση αποτελεί μέτρο της ικανότητας ενός ηλεκτρικού κυκλώματος να αντιστέκεται στη ροή του ρεύματος, χωρίς ωστόσο να περιορίζεται από τις ιδιότητες του ιδανικού αντιστάτη, όπως αυτές αναφέρθηκαν παραπάνω.

Για την πραγματοποίηση της μεθόδου της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης εφαρμόζεται μια διαταραχή υπό τη μορφή εναλλασσόμενης τάσης σε ένα ηλεκτροχημικό κελί και υπολογίζεται η απόκριση του ρεύματος σε αυτό.

Το εφαρμοζόμενο σήμα διέγερσης δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.2)$$

όπου:

$E_t$ : δυναμικό σε χρόνο  $t$

$E_0$ : πλάτος του σήματος

$\omega$ : γωνιακή συχνότητα

Η γωνιακή συχνότητα δίνεται από τη σχέση:

$$\omega = 2\pi f \quad (3.3)$$

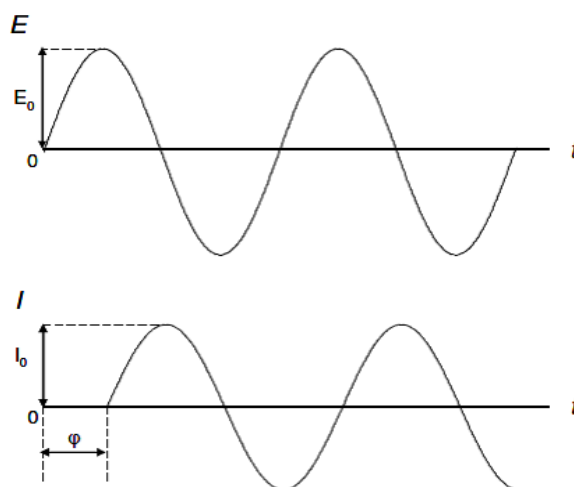
όπου:  
 f: συχνότητα

Για ένα γραμμικό σύστημα, η διέγερση θα οδηγήσει σε μια ημιτονοειδή απόκριση του ρεύματος:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.4)$$

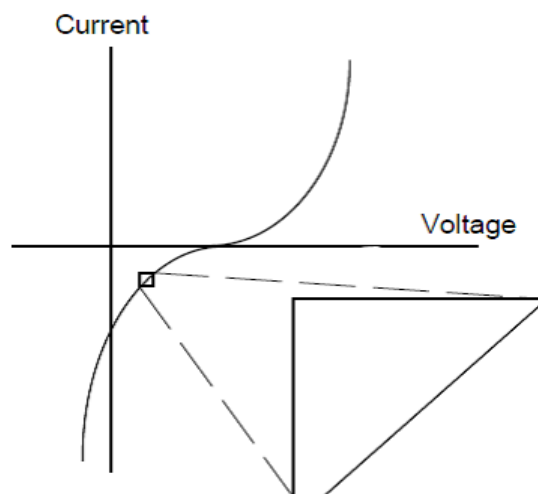
όπου:  
 $I_t$ : ρεύμα σε χρόνο t  
 $I_0$ : πλάτος του ρεύματος  
 $\varphi$ : διαφορά φάσης μεταξύ τάσης και ρεύματος

Η σχέση μεταξύ της τάσης  $E_t$  και του ρεύματος  $I_t$  απεικονίζεται στα παρακάτω σχήματα:



**Εικόνα 3.1:** Σήμα τάσης και ρεύματος με διαφορά φάσης  $\varphi$  <sup>[8]</sup>

Το σήμα της διέγερσης που εφαρμόζεται είναι πολύ μικρό, συνήθως ίσο με  $\pm 10$  mV, προκειμένου η απόκριση του ηλεκτροχημικού κελιού να είναι ψευδο-γραμμική. Στην πραγματικότητα, τα ηλεκτροχημικά συστήματα δεν είναι γραμμικά. Ωστόσο, όπως φαίνεται και από την παρακάτω εικόνα, ένα πολύ μικρό τμήμα της καμπύλης τάσης-ρεύματος ενός ηλεκτροχημικού συστήματος είναι γραμμικό.



**Εικόνα 3.2:** Καμπύλη τάσης-ρεύματος, ψευδο-γραμμικό σύστημα <sup>[11]</sup>

Η εμπέδηση  $Z$  ορίζεται από τη σχέση:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_o \sin(\omega t)}{I_o \sin(\omega t + \varphi)} = Z_o \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (3.5)$$

όπου:

$Z$ : εμπέδηση του συστήματος

$Z_o$ : πλάτος της εμπέδησης

Τα μεγέθη που μεταβάλλονται ημιτονοειδώς μπορούν να εκφραστούν ως μιγαδικοί αριθμοί. Επομένως, τα  $E_t$  και  $I_t$  μπορούν να παρασταθούν αντίστοιχα με τους μιγαδικούς αριθμούς  $E$  και  $I$ . Από τον λόγο της μιγαδικής τάσης προς το μιγαδικό ρεύμα προκύπτει η μιγαδική αντίσταση  $Z(\omega)$ .

Η εμπέδηση μπορεί να εκφρασθεί ως μιγαδικός αριθμός σε καρτεσιανή μορφή με τα εξής μέρη: το πραγματικό  $Z'$  που αντιστοιχεί στην ωμική συνιστώσα της αντίστασης και το φανταστικό μέρος  $Z''$  που αντιστοιχεί στην επαγωγική ή στη χωρητική συνιστώσα της αντίστασης.

$$Z = Z' + jZ'' \quad (3.6)$$

Επίσης, η εμπέδηση αναπαρίσταται ως μιγαδικός αριθμός σε εκθετική μορφή από τη σχέση:

$$Z = |Z| e^{j\varphi} \quad (3.7)$$

όπου

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.8)$$

και

$$\varphi = \arctan \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad (3.9)$$

Τέλος, με χρήση της σχέσης του Euler:

$$e^{j\varphi} = \cos\varphi + j\sin\varphi \quad (3.10)$$

προκύπτει:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| (\cos\varphi + j\sin\varphi) \quad (3.11)$$

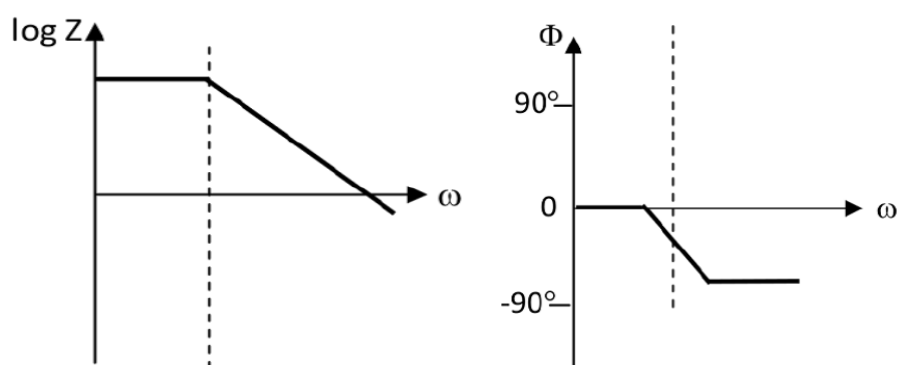
### Διαγράμματα της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης μπορούν να απεικονιστούν μέσα από τα εξής διαγράμματα:

- Διάγραμμα Bode
- Διάγραμμα Nyquist

Το διάγραμμα Bode απεικονίζει:

- Το μέτρο της σύνθετης αντίστασης  $|Z|$ , συνήθως σε λογαριθμική κλίμακα, συναρτήσει της συχνότητας
- Τη γωνία φάσης συναρτήσει της συχνότητας



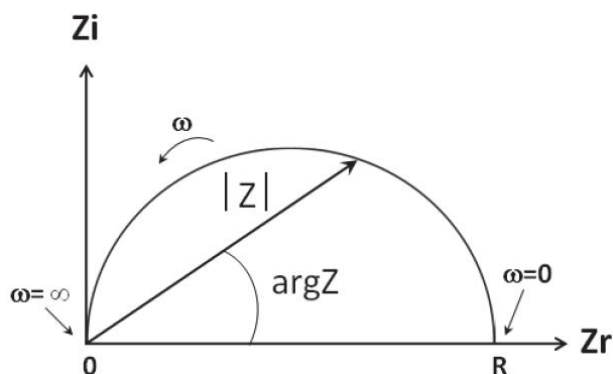
Εικόνα 3.3: Διάγραμμα Bode <sup>[11]</sup>

Στο διάγραμμα Nyquist, ο άξονας x αντιστοιχεί στο πραγματικό μέρος του μιγαδικού αριθμού της εμπέδησης, ενώ ο άξονας y αντιστοιχεί στο φανταστικό μέρος του.

Η εμπέδηση μπορεί να αναπαρασταθεί με το διάνυσμα μέτρου  $|Z|$ .

Η γωνία μεταξύ του διανύσματος  $Z$  και του άξονα x αποτελεί τη γωνία φάσης  $\varphi$ , όπου  $\varphi = \arg(Z)$ .

Στην εικόνα 3.4 απεικονίζεται ένα διάγραμμα Nyquist με τη μορφή ημικυκλίου. Όπως παρατηρείται, κάθε σημείο του διαγράμματος αντιστοιχεί σε διαφορετική συχνότητα χωρίς όμως να αναφέρεται για ποια συχνότητα έχει καταγραφεί το κάθε σημείο.



Εικόνα 3.4: Διάγραμμα Nyquist <sup>[11]</sup>

### Στοιχεία ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των φυσικών και χημικών διαδικασιών που λαμβάνουν μέρος σε μία οργανική επικάλυψη και στο μεταλλικό υπόστρωμα κατά την εφαρμογή της μεθόδου EIS είναι απαραίτητη η χρήση ενός ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος, όπου το κάθε ηλεκτρικό στοιχείο του προσομοιώνει μία συγκεκριμένη λειτουργία του συστήματος.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα πιο κοινά στοιχεία ενός ηλεκτρικού κυκλώματος και η σχέση τους με την εμπέδηση.

**Πίνακας 3.1:** Στοιχεία ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων

Στοιχείο κυκλώματος	Σχέση τάσης-ρεύματος	Εμπέδηση
Αντιστάτης	$E=IR$	$Z=R$
Πυκνωτής	$I=C dE/dt$	$Z=1/j\omega C$
Πηνίο	$E=L di/dt$	$Z=j\omega L$

#### Αντιστάτης

Η εμπέδηση του αντιστάτη είναι μιγαδικός αριθμός χωρίς φανταστικό μέρος και ανεξάρτητος από τη συχνότητα. Η διαφορά φάσης ρεύματος και τάσης είναι μηδενική.

#### Πυκνωτής

Η εμπέδηση του πυκνωτή έχει μηδενικό πραγματικό μέρος και αποτελεί συνάρτηση της συχνότητας. Το ρεύμα που διαπερνά τον πυκνωτή έχει μετατοπισμένη φάση  $90^\circ$  σε σχέση με την τάση.

#### Πηνίο

Η εμπέδηση του πηνίου έχει μηδενικό πραγματικό μέρος. Σε αντίθεση με τον πυκνωτή, η εμπέδηση του πηνίου είναι ανάλογη με τη συχνότητα. Το ρεύμα που διαπερνά το πηνίο έχει μετατοπισμένη φάση  $-90^\circ$  σε σχέση με την τάση.

Η ισοδύναμη εμπέδηση ενός ηλεκτρικού κυκλώματος το οποίο αποτελείται από στοιχεία σε σειρά είναι ίση με το άθροισμα των επιμέρους εμπεδήσεων των στοιχείων. Ισχύει δηλαδή:

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_N \quad (3.12)$$

Στην περίπτωση που το κύκλωμα έχει στοιχεία που συνδέονται παράλληλα, η ισοδύναμη εμπέδηση του ηλεκτρικού κυκλώματος είναι ίση με:

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots + \frac{1}{Z_N} \quad (3.13)$$

## **Φυσική σημασία των στοιχείων ενός ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος**

### *Αντίσταση ηλεκτρολύτη ( $R_e$ )*

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου EIS χρησιμοποιείται ένα ηλεκτροχημικό κελί, που αποτελείται από το ηλεκτρόδιο εργασίας (μεταλλικό δοκίμιο με την οργανική επικάλυψη), το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο, τα οποία έρχονται σε επαφή με ένα διάλυμα (συνήθως διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.).

Η αντίσταση του ηλεκτρολύτη εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

- Συγκέντρωση και τύπο ιόντων
- Θερμοκρασία
- Γεωμετρία της περιοχής στην οποία ρέει το ρεύμα

Για ένα διάλυμα που εκτίθεται σε μια ηλεκτροχημική περιοχή μήκους  $l$  και επιφάνειας  $A$  στην οποία ρέει ρεύμα, η αντίστασή του είναι ίση με:

$$R_e = \rho \frac{l}{A} \quad (3.14)$$

όπου  $\rho$ : ειδική αντίσταση του ηλεκτρολύτη

Το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης  $\rho$  ισούται με την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, η οποία συμβολίζεται με  $\kappa$  και έχει μονάδα μέτρησης S/m, όπου  $S=1/\text{Ohm}$ .

### *Αντίσταση οργανικής επικάλυψης ή αντίσταση των πόρων της ( $R_c$ ή $R_{po}$ )*

Η αντίσταση της οργανικής επικάλυψης ή αντίσταση των πόρων της αποτελεί μια ενδεικτική παράμετρο για την αξιολόγηση των προστατευτικών της ιδιοτήτων και της υποβάθμισής της με την πάροδο του χρόνου.

Η τιμή της ελαττώνεται εξαιτίας της διείσδυσης του ηλεκτρολύτη μέσα στους πόρους της επίστρωσης, όταν αυτή εκτεθεί στο περιβάλλον. Για ένα άθικτο οργανικό επίστρωμα, η αντίσταση των πόρων είναι πολύ υψηλή.

Η ενσωμάτωση αγωγίμων πιγμέντων μέσα σε μια επικάλυψη μπορεί να επηρεάσει την ηλεκτρική της αγωγιμότητα, με αποτέλεσμα τη μείωση της αντίστασής της.

### *Χωρητικότητα οργανικού επιστρώματος ( $C_c$ )*

Ένας πυκνωτής αποτελείται από δύο αγωγίμες πλάκες, οι οποίες διαχωρίζονται από το διηλεκτρικό που αποτελεί ένα μη αγωγίμο μέσο. Στην περίπτωση της μελέτης των οργανικών επιστρωμάτων, το μεταλλικό υπόστρωμα και ο ηλεκτρολύτης αποτελούν τις δύο πλάκες του πυκνωτή, ενώ τα επιστρώματα αντιστοιχούν στο διηλεκτρικό.

Η χωρητικότητα του πυκνωτή δίνεται από τη σχέση:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (3.15)$$

όπου:

$\epsilon_0$ : διηλεκτρική σταθερά του κενού ( $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  F/m)

$\epsilon_r$ : διηλεκτρική σταθερά του οργανικού επιστρώματος

A: επιφάνεια του επιστρώματος που εκτίθεται στον ηλεκτρολύτη

d: απόσταση μεταξύ των δύο οπλισμών του πυκνωτή, δηλαδή του υποστρώματος και του ηλεκτρολύτη, η οποία αντιστοιχεί στο πάχος της επικάλυψης

Η διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_r$  εξαρτάται από το υλικό. Συγκεκριμένα, για το νερό η διηλεκτρική σταθερά είναι ίση με 80,1 (για θερμοκρασία νερού  $T=20$  °C), ενώ για ένα άθικτο οργανικό επίστρωμα η διηλεκτρική σταθερά κυμαίνεται από 4-8.

Κατά τη διάρκεια της απορρόφησης του νερού από το οργανικό επίστρωμα, η διηλεκτρική του σταθερά και κατά επέκταση η χωρητικότητά του αυξάνονται. Προκειμένου να υπολογιστεί το ποσοστό του απορροφημένου νερού  $\varphi$ , χρησιμοποιείται το μοντέλο Brasher-Kingsbury με βάση το οποίο ισχύει:

$$\varphi = \frac{\log(C_t/C_0)}{\log(\epsilon_w)} \quad (3.16)$$

όπου:

$C_t$ : χωρητικότητα του οργανικού επιστρώματος μετά από χρόνο t

$C_0$ : χωρητικότητα του άθικτου οργανικού επιστρώματος

$\epsilon_w$ : διηλεκτρική σταθερά του νερού

*Αντίσταση μεταφοράς φορτίου ( $R_{ct}$ ) και χωρητικότητα διπλού στρώματος ( $C_{dl}$ )*

Όταν μια οργανική επικάλυψη αποκολληθεί από το μεταλλικό υπόστρωμα, τότε σχηματίζεται ένα ηλεκτροχημικό διπλό στρώμα στη διεπιφάνεια μεταξύ του μετάλλου και του ηλεκτρολύτη. Αυτό το στρώμα μπορεί να μοντελοποιηθεί με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα, όπου ένας πυκνωτής διπλού στρώματος και ένας αντιστάτης μεταφοράς φορτίου είναι συνδεδεμένοι παράλληλα.

Η χωρητικότητα διπλού στρώματος  $C_{dl}$  προέρχεται από τη δυσκολία των φορτίων (ηλεκτρόνια και ιόντα) να διαπεράσουν τη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα τον διαχωρισμό τους.

Η μεταφορά του φορτίου μπορεί να συμβεί μόνο μέσω των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η αντίσταση της μεταφοράς φορτίου αναπαριστάται από τον αντιστάτη  $R_{ct}$  και σχετίζεται με τον ρυθμό των ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων.

### Στοιχείο σταθερής φάσης (Constant phase element – CPE)

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου EIS, οι πυκνωτές δεν συμπεριφέρονται ιδανικά και δρουν ως στοιχεία σταθερής φάσης.

Στην περίπτωση αυτή, η εμπέδηση των πυκνωτών  $Z_{CPE}$  προκύπτει από τη σχέση:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Y_0} \quad (3.17)$$

όπου:

$Y_0$ : χωρητικότητα του πυκνωτή

$\alpha$ : σταθερός όρος με τιμές από 0,9 έως και 1 ( $\alpha=1$  για τον ιδανικό πυκνωτή)

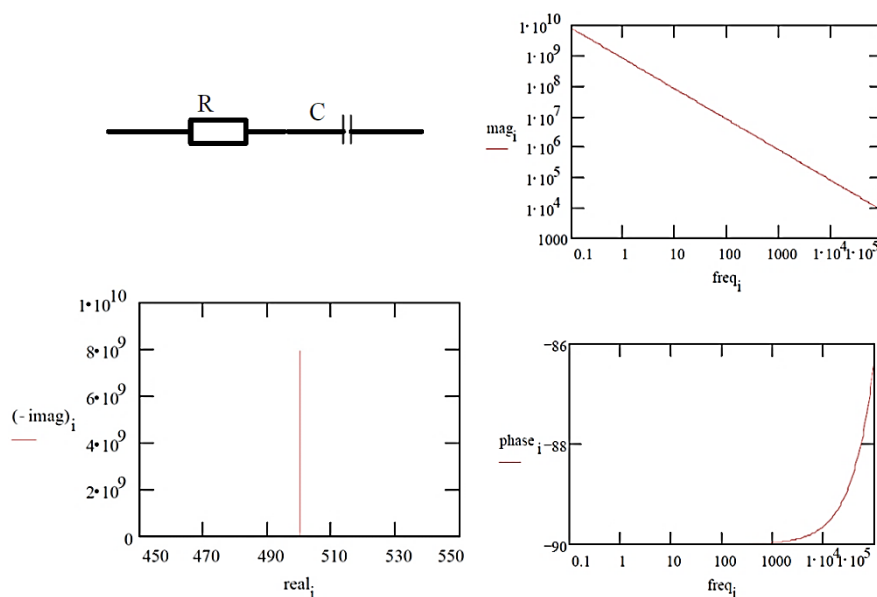
### Διάχυση

Η διάχυση μπορεί να δημιουργήσει εμπέδηση, η οποία ονομάζεται εμπέδηση Warburg. Αυτή εξαρτάται από τη συχνότητα της διαταραχής του δυναμικού. Στις υψηλές συχνότητες, η εμπέδηση Warburg είναι χαμηλή, καθώς τα αντιδρώντα μέσω της διάχυσης δεν κινούνται γρήγορα. Αντίθετα, στις χαμηλές συχνότητες η εμπέδηση Warburg αυξάνεται.

Στο διάγραμμα Nyquist η εμπέδηση Warburg εμφανίζεται ως μία ευθεία γραμμή με κλίση  $45^\circ$ , ενώ στο διάγραμμα Bode η εμπέδηση Warburg παρουσιάζει μετατόπιση φάσης ίση με  $45^\circ$ .

### Χαρακτηριστικές μορφές ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων για οργανικά επιστρώματα

#### Άθικτο οργανικό επίστρωμα

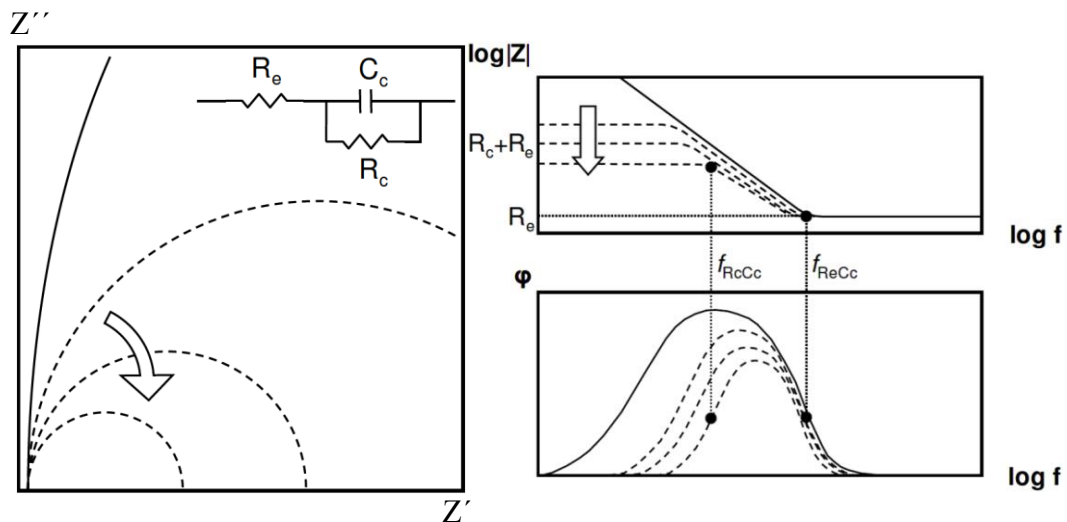


**Εικόνα 3.5:** Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα - διαγράμματα Bode και Nyquist για ένα άθικτο οργανικό επίστρωμα <sup>[11]</sup>



- Από το διάγραμμα Bode μπορεί να υπολογιστεί η χωρητικότητα της οργανικής επικάλυψης. Το διάγραμμα  $\log|Z| - \log f$  αποτελείται από μία ευθεία γραμμή με κλίση ίση με  $-1$ .
- Το διάγραμμα Nyquist αποτελείται από μία ευθεία κάθετη ως προς τον άξονα του πραγματικού μέρους της εμπέδησης. Το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα του πραγματικού μέρους της εμπέδησης δίνει την τιμή της αντίστασης του διαλύματος.
- Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα αποτελείται από τον αντιστάτη  $R_e$  που οφείλεται στον ηλεκτρολύτη και τον πυκνωτή  $C_c$  συνδεδεμένους σε σειρά.

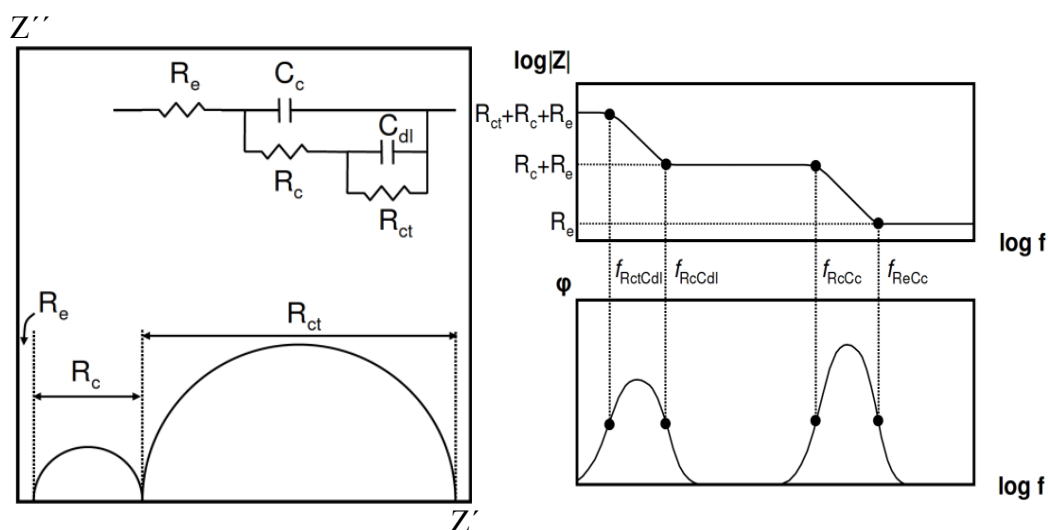
Αρχικό στάδιο υποβάθμισης ενός οργανικού επιστρώματος



Εικόνα 3.6: Διάγραμμα Nyquist και διάγραμμα Bode για ένα οργανικό επίστρωμα κατά το αρχικό στάδιο της υποβάθμισής του <sup>[8]</sup>

- Με την πάροδο του χρόνου, ο ηλεκτρολύτης εισχωρεί στους πόρους της οργανικής επικάλυψης με αποτέλεσμα να μειώνονται οι ιδιότητες φραγμού της.
- Από το διάγραμμα Bode στις χαμηλές συχνότητες ( $f < f_{R_c C_c}$ ) σχηματίζεται γραμμή κάθετη στον άξονα  $\log|Z|$ , η τομή των οποίων δίνει το άθροισμα της αντίστασης του επιστρώματος και της αντίστασης του ηλεκτρολύτη.
- Στο διάγραμμα Nyquist σχηματίζεται ένα ημικύκλιο του οποίου η διάμετρος μειώνεται όσο περισσότερο υποβαθμίζεται η οργανική επικάλυψη.
- Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα αποτελείται από τον πυκνωτή  $C_c$ , την αντίσταση του επιστρώματος  $R_c$  και την αντίσταση του ηλεκτρολύτη  $R_e$ .

### Αστοχία οργανικού επιστρώματος



**Εικόνα 3.7:** Διάγραμμα Nyquist και διάγραμμα Bode για ένα οργανικό επίστρωμα που έχει αστοχήσει <sup>[8]</sup>

- Όταν η οργανική επικάλυψη χάσει τις ιδιότητες φραγμού της, ο ηλεκτρολύτης φτάνει στην επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν μέρος φαινόμενα διάβρωσης.
- Για τις πολύ χαμηλές συχνότητες ( $f < f_{R_{ct}C_{dl}}$ ) στο διάγραμμα Bode η τομή της καμπύλης με τον άξονα  $\log|Z|$  δίνει το άθροισμα της αντίστασης μεταφοράς φορτίου  $R_{ct}$ , την αντίσταση του οργανικού επιστρώματος  $R_c$  και την αντίσταση του ηλεκτρολύτη  $R_e$ .
- Στο διάγραμμα Nyquist σχηματίζονται πλέον δύο ημικύκλια. Το ημικύκλιο υψηλών συχνοτήτων (αριστερό ημικύκλιο) σχετίζεται με τις ιδιότητες του οργανικού επιστρώματος, ενώ το ημικύκλιο χαμηλών συχνοτήτων (δεξιό ημικύκλιο) παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος.
- Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα αποτελείται από πέντε στοιχεία: την αντίσταση του ηλεκτρολύτη  $R_e$ , την αντίσταση του επιστρώματος  $R_c$ , την αντίσταση μεταφοράς φορτίου  $R_{ct}$ , τον πυκνωτή  $C_c$  και τον πυκνωτή διπλού στρώματος  $C_{dl}$ .

### 3.2.2 Ανάλυση ηλεκτροχημικού θορύβου (Electrochemical Noise Measurements – ENM) <sup>[8],[10],[13],[17]</sup>

Η ανάλυση ηλεκτροχημικού θορύβου αποτελεί μια μη καταστρεπτική τεχνική για τον έλεγχο των οργανικών επικαλύψεων, καθώς δεν εφαρμόζεται κάποια εξωτερική διέγερση.

Συγκεκριμένα, οι μετρήσεις του ηλεκτροχημικού θορύβου περιλαμβάνουν την στιγμιαία καταγραφή των αυθόρμητων διακυμάνσεων του δυναμικού και του ρεύματος, που προκαλούνται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν μέρος στην επιφάνεια των δοκιμίων.

Η ανάλυση των δεδομένων της μεθόδου ENM μπορεί να εφαρμοσθεί στο πεδίο του χρόνου ή στο πεδίο της συχνότητας.

#### *Ανάλυση στο πεδίο του χρόνου*

Για την ανάλυση στο πεδίο του χρόνου, η παράμετρος που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση των οργανικών επικαλύψεων είναι η αντίσταση θορύβου  $R_n$ , η οποία ορίζεται ως εξής:

$$R_n = \frac{\sigma(V)}{\sigma(I)} \quad (3.18)$$

όπου τα  $\sigma(V)$  και  $\sigma(I)$  αποτελούν τις τυπικές αποκλίσεις των δεδομένων της τάσης και του ρεύματος.

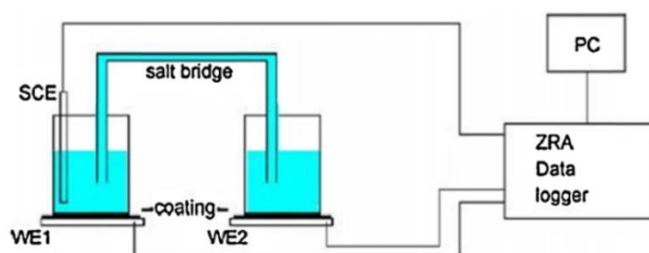
#### *Ανάλυση στο πεδίο της συχνότητας*

Τα δεδομένα από το πεδίο του χρόνου μεταφέρονται στο πεδίο της συχνότητας με την εφαρμογή του γρήγορου μετασχηματισμού Fourier (FFT) ή με την εφαρμογή του θεωρήματος μέγιστης εντροπίας (Maximum Entropy Method – MEM) και υπολογίζονται οι πυκνότητες φάσματος ισχύος (Power Spectral Densities – PSD). Οι τελευταίες χρησιμοποιούνται προκειμένου να υπολογιστεί η φασματική αντίσταση θορύβου (spectral noise resistance)  $R_{sn}$ , η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$R_{sn} = \sqrt{\frac{\Psi_V(f)}{\Psi_I(f)}} \quad (3.19)$$

όπου  $\Psi_V$  και  $\Psi_I$  είναι οι πυκνότητες φάσματος ισχύος (PSD) του δυναμικού και του ρεύματος.

Παρακάτω παρουσιάζεται μία διάταξη του κελιού που χρησιμοποιείται κατά την εφαρμογή της μεθόδου ENM για τη μελέτη των οργανικών επιστρωμάτων.



**Εικόνα 3.8:** Διάταξη κελιού της μεθόδου ENM <sup>[13]</sup>



### Βιβλιογραφία 3<sup>ου</sup> Κεφαλαίου

1. Καραντώνης, Α. 2009. Ηλεκτροχημική Εμπέδηση στη Χημική Μηχανική, Βασικές αρχές μέσα από τρία παραδείγματα.
2. Καραντώνης, Α. Δραγατογιάννης, Δ. 2010. Επιταχυνόμενες μέθοδοι μελέτης της φθοράς: Tafel και μέθοδος ηλεκτροχημικής εμπέδησης.
3. Μπίκλη, Κ. 2013. Μελέτη Μεθόδων Επιταχυνόμενης Γήρανσης και Αξιολόγηση Οργανικών Επικαλύψεων σε Υπόστρωμα Ναυπηγικού Χάλυβα.
4. Ντάφλου, Ε. 2012. Ανθεκτικότητα οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης.
5. Baboian, R. 2005. Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation. *ASTM International. 2nd Edition.*
6. Bierwagen, G.P. 1987. The science of durability of organic coatings: A foreword. *Progress in Organic Coatings 15: 179 – 195.*
7. Bleile, H. Rodgers, S.D. 2001. Marine Coatings. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology, pp. 5174-5186.*
8. Bos, T. 2008. Prediction of coating durability: Early detection using electrochemical methods.
9. Deflorian, F. Rossi, S. Fedel, M. 2008. Organic coatings degradation: Comparison between natural and artificial weathering. *Corrosion Science 50: 2360–2366.*
10. Forsgren, A. 2006. Corrosion Control Through Organic Coatings. *Taylor & Francis Group, LLC.*
11. Gamry Instruments. Inc. 2010. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy.
12. Hellio, C. Yebra, D.M. 2009. Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies. *Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC.*
13. Jamali, S.S. Mills, D.J. Sykes J.M. 2014. Measuring electrochemical noise of a single working electrode for assessing corrosion resistance of polymer coated metals. *Progress in Organic Coatings 77: 733– 741.*
14. Jones, D.A. 1996. Principles and Prevention of Corrosion. *Prentice Hall. 2nd Edition.*
15. Khanna, A.S. 2008. High-performance organic coatings. *Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC.*
16. Revie, R.W. Uhlig, H.H. 2008. Corrosion and corrosion control: An Introduction to corrosion science and engineering. *John Wiley & Sons, Inc., 4th edition.*

17. Schweitzer, P.A. 2007. Corrosion of Linings and Coatings, Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring. *Taylor & Francis Group, LLC*.
18. Sørensen, P.A. Kiil, S. Dam-Johansen, K. Weinell, C.E. 2009. Anticorrosive coatings: a review. *J. Coat. Technol. Res.*, 6 (2): 135–176.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

#### 4.1 Εισαγωγή

Η αποδοτικότητα ενός οργανικού επιστρώματος εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τις ιδιότητες φραγμού του (barrier properties), από την πρόσφυσή του με το μεταλλικό υπόστρωμα, καθώς και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες για τις οποίες προορίζεται (service conditions).

Δοκιμές φυσικής ή επιταχυνόμενης γήρανσης εφαρμόζονται στις οργανικές επικαλύψεις, προκειμένου να μελετηθούν οι αντιδιαβρωτικές τους ιδιότητες και να εκτιμηθεί η διάρκεια ζωής τους.

Οι πιο συνηθισμένες δοκιμές γήρανσης είναι οι εξής:

- Δοκιμές σε θάλαμο αλατονέφωσης (συνεχής αλατονέφωση ή κύκλος αλατονέφωσης/ξήρανσης/υγρασίας)
- Δοκιμές σε κλιματικό θάλαμο (κύκλος εκπομπής υπερϊώδους ακτινοβολίας /συμπύκνωσης νερού)
- Εργαστηριακές δοκιμές εμβάπτισης σε διαβρωτικά διαλύματα (π.χ. σε διάλυμα NaCl)
- Δοκιμές πεδίου (σε περιβάλλον βιομηχανικό, θαλάσσιο, τροπικό κτλ.)
- Θερμικοί κύκλοι (εναλλαγές θερμοκρασίας με ή χωρίς υγρασία/UV ακτινοβολία)
- Συνδυασμός των παραπάνω δοκιμών

Μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών γήρανσης οι οργανικές επικαλύψεις μπορούν να αξιολογηθούν με οπτικές, φυσικές, χημικές, μηχανικές και ηλεκτροχημικές μεθόδους. Οι αλλαγές στις επιφανειακές ιδιότητες των επικαλύψεων μπορούν να εξεταστούν αρχικά με τη χρήση ενός οπτικού μικροσκοπίου ή στερεοσκοπίου (optical microscope/ stereoscope). Πιο λεπτομερής ανάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM (Scanning Electron Microscope), ενώ η τοπογραφία της επιφάνειας μπορεί να εκτιμηθεί μέσω της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης AFM (Atomic Force Microscopy). Οι χημικές μεταβολές στην επιφάνεια των πολυμερών (πχ. φωτο-οξειδωση) ελέγχονται με τη μέθοδο FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) και XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Οι συνέπειες της υποβάθμισης του συνδετικού στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επικαλύψεων αξιολογούνται μέσω ηλεκτροχημικών μεθόδων, όπως είναι η μέθοδος EIS ή μέσω μηχανικών δοκιμών, όπως είναι οι δοκιμές πρόσφυσης (pull-off adhesion tests).

Στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιήθηκε μια βιβλιογραφική ανασκόπηση πάνω σε έρευνες που σχετίζονται με τον τομέα των οργανικών επικαλύψεων, την εφαρμογή δοκιμών γήρανσης σε αυτές και την αξιολόγηση των προστατευτικών τους ιδιοτήτων.

## 4.2 Συνδυασμός δοκιμών γήρανσης σε οργανικά επιστρώματα

Η εργασία των *Kumar et al. (2006)* περιλαμβάνει την ανάπτυξη τροποποιημένων εποξειδικών συστημάτων επίστρωσης με την ενσωμάτωση σιλικονούχων συστατικών, στοχεύοντας στη βελτίωση των αντιδιαβρωτικών και αντιρρυπαντικών τους ιδιοτήτων.

Για την αξιολόγηση της απόδοσης των συστημάτων επίστρωσης οι ερευνητές εφάρμοσαν σε τροποποιημένα και μη εποξειδικά συστήματα δοκιμές εμφάπτισης σε διάλυμα NaCl 3% κ.β., δοκιμές γήρανσης σε θάλαμο αλατονέφωσης και δοκιμές πεδίου με εμφάπτιση των δοκιμίων σε θαλασσινό νερό.

**Πίνακας 4.1:** Συστήματα επίστρωσης <sup>[9]</sup>

Curatives	Siloxane/epoxy 0/100 (w/w)	Siloxane/epoxy 10/100 (w/w)
<b>Polyamidoamine (A)</b>	AX1	AX2
<b>Aromatic amine adduct (B)</b>	BX1	BX2
<b>Phosphorus diamine (C)</b>	CX1	CX2

Στα δοκίμια που εμφάπτιστηκαν σε διάλυμα NaCl 3% κ.β. πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Οι ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης έδειξαν ότι μετά από 90 ημέρες εμφάπτισης τα μεταλλικά υποστρώματα με τα τροποποιημένα εποξειδικά συστήματα επίστρωσης, ανεξάρτητα από τους σκληρυντές (A,B,C) που χρησιμοποιήθηκαν, παρουσίασαν πολύ χαμηλούς ρυθμούς διάβρωσης. Αντίστοιχα, από τη μέθοδο EIS, τα τροποποιημένα εποξειδικά συστήματα εμφάνισαν πολύ υψηλότερες τιμές αντίστασης των πόρων ( $R_{po} = 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ ) συγκριτικά με τα καθαρά εποξειδικά συστήματα, αναδεικνύοντας τις καλύτερες ιδιότητες φραγμού τους.

Σύμφωνα με τους ερευνητές, η καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των συστημάτων AX2, BX2, CX2 οφείλεται στην καλύτερη πρόσφυσή τους με το μεταλλικό υπόστρωμα και στην υδρόφοβη φύση των σιλικονούχων συστατικών, η οποία εμποδίζει την εισχώρηση του νερού στους πόρους των επικαλύψεων.

Παράλληλα, μεταλλικά δοκίμια με τα συστήματα επίστρωσης, αφού χαράχθηκαν μέχρι την εμφάνιση του μεταλλικού υποστρώματος, υπέστησαν γήρανση σε θάλαμο αλατονέφωσης, διάρκειας 1000 ωρών (salt spray on scribed specimens). Μετά το τέλος της δοκιμής, στην περιοχή της χάραξης όλων των δοκιμίων είχαν σχηματιστεί προϊόντα διάβρωσης. Παρόλα αυτά, η εισχώρηση των προϊόντων κάτω από τις χαραγές ήταν πολύ μικρότερη στην περίπτωση των σιλικονούχων-εποξειδικών συστημάτων. Πιο συγκεκριμένα, μετά την αφαίρεση της επικάλυψης με διαλύτη, ο χάλυβας που είχε επικαλυφθεί με το τροποποιημένο εποξειδικό σύστημα παρουσίαζε στιλπνή όψη, σχεδόν χωρίς καθόλου διάβρωση.

Στις δοκιμές πεδίου τα δοκίμια εμφάπτιστηκαν σε βάθος τριών μέτρων κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας για 200 ημέρες. Από τους περιοδικούς ελέγχους που πραγματοποιήθηκαν, οι ερευνητές παρατήρησαν την προσκόλληση θαλάσσιων οργανισμών, όπως στρείδια (*balanus variegatus*), μύδια (mussels), δακτυλιοσκώληκες της οικογένειας των σερπουλιδών (tube worms) και υδροειδή (hydroids). Οι ερευνητές παρατήρησαν ακόμη ότι τα προσκολλημένα στρείδια που δεν είχαν επιβιώσει ήταν υπεύθυνα για την ανάπτυξη διάβρωσης χαραγής στα άκρα και διάβρωσης με βελονισμούς στο κέντρο της επιφάνειας των δοκιμίων.



Συνολικά από τα πειραματικά αποτελέσματα αναδείχθηκε η καλύτερη αντιδιαβρωτική και αντιρρυπαντική προστασία των σιλικονούχων συστημάτων επίστρωσης.

Οι *Kumar et al. (2010)* ανέπτυξαν νανο-υβριδικά εποξειδικά συστήματα επίστρωσης, η σύνθεση των οποίων παρουσιάζεται στον πίνακα 4.2 και μελέτησαν τις αντιδιαβρωτικές και αντιρρυπαντικές τους ιδιότητες.

**Πίνακας 4.2:** Συστήματα επίστρωσης <sup>[10]</sup>

System	DGEBA+DESMODUR	POSS-NH <sub>2</sub>	Curing agents
1	✓	✓	Aradur 140
2	✓		Aradur 140
3	✓	✓	XY 54
4	✓		XY 54

DGEBA (base material): diglycidyl ether of bisphenol-A type epoxy resin  
 DESMODUR (modifier): tris (p-isocyanatophenyl) thio phosphate  
 POSS-NH<sub>2</sub> (nano-reinforcement): polyhedraloligomeric silsesquioxane  
 Aradur 140: polyamidoimidazoline / XY 54: polyamidoamine

Η απόδοση των συστημάτων επίστρωσης καθώς και η επίδραση των σκληρυντών και του POSS-NH<sub>2</sub> αξιολογήθηκε μετά από την εφαρμογή δοκιμών γήρανσης.

Αρχικά, δοκίμια χάλυβα με τα εξεταζόμενα συστήματα επικάλυψης εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. για διάστημα 30 ημερών και εξετάστηκαν ηλεκτροχημικά την πρώτη και την τελευταία μέρα του πειράματος. Η μέθοδος EIS έδειξε ότι στο αρχικό στάδιο της δοκιμής και τα τέσσερα συστήματα παρουσίαζαν άριστες ιδιότητες φραγμού, ενώ μετά από 30 ημέρες μόνο το σύστημα 1 είχε καταφέρει να τις διατηρήσει. Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν και από τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης, όπου τα μεταλλικά δοκίμια 1 και 2 εμφάνισαν χαμηλότερους ρυθμούς διάβρωσης, με το σύστημα επίστρωσης 1 να παρέχει την υψηλότερη προστασία. Κατά φθίνουσα σειρά απόδοσης, η κατάταξη των συστημάτων ήταν η ακόλουθη: 1 > 2 > 3 > 4.

Όπως εξηγήθηκε από τους ερευνητές, η υψηλότερη απόδοση των συστημάτων 1 και 2 οφειλόταν στη δράση του σκληρυντή Aradur 140 (polyamidoimidazoline), του οποίου η μοριακή δομή βελτίωσε την αντιδιαβρωτική προστασία των συστημάτων επίστρωσης, σε αντίθεση με τον δεύτερο σκληρυντή XY 54 (polyamidoamine) που εμφάνιζε υδρόφιλη συμπεριφορά. Παράλληλα, η ενσωμάτωση του POSS-NH<sub>2</sub> οδήγησε στον σχηματισμό επικαλύψεων με υψηλή πυκνότητα σταυροδεσμών, βελτιώνοντας ακόμα περισσότερο τις προστατευτικές τους ιδιότητες, παρέχοντας δυσθραυστότητα και σκληρότητα στις επικαλύψεις.

Δοκίμια με τα συστήματα επικάλυψης χαράχθηκαν μέχρι την εμφάνιση του υποστρώματος και τοποθετήθηκαν σε θάλαμο αλατονέφωσης για 1000 ώρες. Μετά το τέλος της γήρανσης οι ερευνητές, αφού αφαίρεσαν τις επικαλύψεις, παρατήρησαν ότι στο μεταλλικό υπόστρωμα των συστημάτων 3 και 4 είχε επεκταθεί σημαντικά η διάβρωση, ενισχύοντας τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

Τέλος, οι δοκιμές εμβάπτισης στη θάλασσα διάρκειας ενός έτους έδειξαν τις άριστες αντιρρυπαντικές ιδιότητες του συστήματος 1, λόγω της αυτολειαινόμενης φύσης του.

Σε αντίθεση με τα άλλα συστήματα, στην επιφάνεια του συστήματος 1 είχε σχηματιστεί μόνο μία πολύ λεπτή βιομεμβράνη, είχαν προσκολληθεί ελάχιστα στρείδια (*balanus variegatus*), ενώ δεν είχε δημιουργηθεί καμία φλύκταινα.

Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η συνδυασμένη δράση του POSS-NH<sub>2</sub> και του σκληρυντή Aradur 140 ήταν υπεύθυνη για τη σημαντική βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των εποξειδικών συστημάτων επίστρωσης.

Οι ερευνητές *Boopalan* και *Sasikumar* (2011) ανέπτυξαν δύο εποξειδικά επιστρώματα με ζεόλιθο (Zeolite) στο ένα εκ των οποίων είχε ενσωματωθεί ως βιοκτόνο φυσικό εκχύλισμα του θαλάσσιου φυτού *zostera marina*. Το εκχύλισμα αυτό είναι το “zosteric acid” και τα θαλάσσια μακρόφυτα το χρησιμοποιούν για να αποθήσουν βακτήρια (bacteria), στρείδια (balanus) και σερπουλίδες (tubeworms). Ως εκ τούτου, αποτελεί ένα μη τοξικό προϊόν, το οποίο μπορεί να αντικαταστήσει δυνητικά τη χρήση των βαρέων μετάλλων, όπως ψευδάργυρο και χαλκό.

Τα δύο συστήματα που αναπτύχθηκαν παρουσιάζονται στον κάτωθι πίνακα.

**Πίνακας 4.3:** Οργανικά επιστρώματα <sup>[3]</sup>

Coating	Biocide + Zeolite + DGEBA	Zeolite + DGEBA	Curing Agent
A	✓	-	Aradur 140
B	-	✓	Aradur 140

Δοκίμια χάλυβα με τα οργανικά επιστρώματα εμβάπτιστηκαν σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. για 30 ημέρες και μελετήθηκαν οι αντιδιαβρωτικές τους ιδιότητες με την εφαρμογή των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών πόλωσης και της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

Από την πρώτη ηλεκτροχημική μέθοδο, οι ερευνητές παρατήρησαν ότι μετά από 30 ημέρες εμβάπτισης οι προστατευτικές ιδιότητες του οργανικού επιστρώματος με το βιοκτόνο ήταν υψηλότερες συγκριτικά με τις ιδιότητες της δεύτερης επικάλυψης.

Αντίστοιχα, η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης ανέδειξε τις καλύτερες ιδιότητες φραγμού του επιστρώματος A. Ωστόσο και για τις δύο επικαλύψεις μετά από το τέλος των πειραματικών δοκιμών, το μέτρο της εμπέδησης χαμηλών συχνοτήτων κυμαινόταν μεταξύ  $10^8 \Omega \text{ cm}^2$  και  $10^9 \Omega \text{ cm}^2$ , αποδεικνύοντας την υψηλή τους απόδοση.

Παράλληλα, εφαρμόστηκαν δοκιμές σε θάλαμο αλατονέφωσης (πρότυπο ASTM B117), διάρκειας 1000 ωρών, σε βαμμένα δοκίμια που είχαν χαραχθεί μέχρι την εμφάνιση του μεταλλικού υποστρώματος. Στο τέλος του πειράματος οι χαραγμένες περιοχές των δοκιμίων είχαν καλυφθεί πλήρως από προϊόντα διάβρωσης, αλλά δεν παρατηρήθηκε εξάπλωσή τους στην υπόλοιπη επιφάνεια των δοκιμίων. Επιπλέον, μετά από την αφαίρεση των επικαλύψεων παρατηρήθηκε ότι η διάβρωση είχε επεκταθεί μόνο στο υπόστρωμα του συστήματος B.

Τέλος, οι δοκιμές πεδίου διάρκειας ενός έτους ανέδειξαν την καλύτερη αντιρρυπαντική προστασία που προσέφερε η οργανική επικάλυψη Α, η οποία περιείχε το βιοκτόνο.

Από το σύνολο των πειραματικών δοκιμών οι ερευνητές συμπέραναν ότι η ενσωμάτωση του βιοκτόνου στο τροποποιημένο εποξειδικό επίστρωμα σε συνδυασμό με την υδρόφοβη φύση του ζεόλιθου οδήγησαν στην αυξημένη αντιδιαβρωτική και αντιρρυπαντική απόδοση της οργανικής επικάλυψης Α.

---

Σκοπός της εργασίας των ερευνητών *Abdal-Gaber et al. (2010)* αποτέλεσε η αξιολόγηση της επίδρασης ενός φυσικού εκχυλίσματος από λούπινο (*Lupinus albus L.*), των χρωστικών ουσιών ZnO και TiO<sub>2</sub> καθώς και τριών πληρωτικών υλικών (μίκρα, τάλκη και CaCO<sub>3</sub>) σε επιστρώματα με βάση το συμπολυμερές χλωριούχου βινυλίου/οξικού βινυλίου.

Οι επικαλύψεις εφαρμόστηκαν σε δοκίμια χάλυβα και στη συνέχεια μελετήθηκαν ως εξής:

- Με τη μέθοδο EIS μετά από δοκιμές εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0,5M.
- Με οπτική αξιολόγηση των δοκιμών μετά από δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης σε θάλαμο αλατονέφωσης (4 ώρες αλατονέφωση στους 25 °C/ 1 ώρα ξήρανση στους 35 °C) με συνολική διάρκεια τις 1000 ώρες και μετά από δοκιμές εμβάπτισης στη θάλασσα.

Από την εφαρμογή της μεθόδου EIS και των ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων αποδείχθηκε ότι το εκχύλισμα από λούπινο βελτίωσε τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επιστρωμάτων. Ωστόσο, η μέγιστη προστασία επιτεύχθηκε για συγκεκριμένη συγκέντρωση του συστατικού αυτού (0,025 g/L), ενώ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οδήγησαν σε αρνητικά αποτελέσματα.

Σχετικά με την προσθήκη των πληρωτικών ουσιών, η μέθοδος EIS έδειξε ότι η τάλκη ενίσχυσε περισσότερο συγκριτικά με τις άλλες δύο ουσίες τις ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης. Όπως εξηγήθηκε, η συμπεριφορά αυτή οφειλόταν στον σχηματισμό των σωματιδίων και στις επιφανειακές ιδιότητες της τάλκης.

Όσον αφορά τα πιγμέντα TiO<sub>2</sub> και ZnO, οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έδειξαν ότι και τα δύο συνέβαλαν στη βελτίωση της απόδοσης των επιστρωμάτων. Παρόλα αυτά, η συνεισφορά του TiO<sub>2</sub> ήταν μικρότερη λόγω της φωτοκαταλυτικής του δράσης, η οποία κατά επέκταση οδήγησε στην αλλοίωση του πολυμερικού υλικού του επιστρώματος.

Οι ερευνητές με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα της μεθόδου EIS κατέληξαν ότι η επικάλυψη μόνο με την ενσωμάτωση του λούπινου παρείχε τη μέγιστη αντιδιαβρωτική προστασία, ενώ η ανομοιόμορφη κατανομή των αδιάλυτων σωματιδίων (πχ. τάλκη, ZnO) μέσα στις άλλες επικαλύψεις ήταν η αιτία που προκάλεσε τις χαμηλότερες επιδόσεις τους.

Τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων ήρθαν σε άμεση αντιστοιχία με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την οπτική αξιολόγηση των δοκιμίων μετά από τη δοκιμή επιταχυνόμενης γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης. Ύστερα από 35 ημέρες δοκιμών, στην επιφάνεια της επικάλυψης με το  $\text{TiO}_2$  είχε σχηματιστεί μεγάλος αριθμός φλукταινών, ενώ η επίστρωση με το  $\text{ZnO}$  συνέχιζε να προσφέρει υψηλή αντιδιαβρωτική προστασία.

Τέλος, από τις δοκιμές εμφάνισης σε θαλασσινό νερό διάρκειας 21 ημερών παρατηρήθηκε ότι η επίστρωση με το  $\text{ZnO}$  εμπόδιζε αποτελεσματικά την προσκόλληση των θαλάσσιων οργανισμών σε αντίθεση με την επικάλυψη που περιείχε  $\text{TiO}_2$  της οποίας οι αντιρρυπαντικές ιδιότητες ήταν μηδαμινές.

---

Οι ερευνητές *Kharchenko* και *Beleneva* (2013) μελέτησαν τις αντιδιαβρωτικές και αντιρρυπαντικές ιδιότητες δύο επιστρωμάτων πάνω σε ναυπηγικό χάλυβα, στα οποία είχαν ενσωματωθεί αντιρρυπαντικά συστατικά φυσικής προέλευσης.

Οι επικαλύψεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής:

- Επικάλυψη A: επικάλυψη με βάση το συμπολυμερές χλωριούχου βινυλίου/οξικού βινυλίου
- Επικάλυψη B: εποξειδική επικάλυψη

Επίσης, ως αντιρρυπαντικά πρόσθετα χρησιμοποιήθηκαν δευτερογενείς μεταβολίτες (secondary metabolites of *P. Aeruginosa* 1242) και ένζυμα (commercial enzyme complex).

Αρχικά, δοκίμια με τις παραπάνω επικαλύψεις καθώς επίσης με και χωρίς τα βιοενεργά συστατικά εμβαπτίστηκαν δύο μέτρα κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας για διάστημα 30 ημερών και στη συνέχεια παρατηρήθηκαν οπτικά με μικροσκόπιο, προκειμένου να αξιολογηθεί η αντιρρυπαντική τους απόδοση. Από την οπτική εξέταση των δοκιμίων, οι μελετητές συμπέραναν ότι η ενσωμάτωση των συστατικών μέσα στις επικαλύψεις εμπόδιζε την προσκόλληση των θαλάσσιων οργανισμών στην επιφάνεια τους. Συγκεκριμένα, οι αντιρρυπαντικές ιδιότητες της επικάλυψης A με την ενσωμάτωση των ενζύμων και της επικάλυψης B με την ενσωμάτωση των δευτερογενών μεταβολιτών ήταν οι υψηλότερες.

Παράλληλα, οι ερευνητές εμφάνισαν τα δοκίμια σε διάλυμα  $\text{NaCl}$  0,5M για 30 ημέρες και μελέτησαν τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επικαλύψεων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

Οι μετρήσεις στο αρχικό στάδιο της εμφάνισης έδειξαν ότι η ενσωμάτωση των μεταβολιτών στην επικάλυψη A αύξησε το μέτρο της εμπέδησης χαμηλών συχνοτήτων της, ενώ η εισαγωγή των ενζύμων επέφερε τα αντίθετα αποτελέσματα συγκριτικά με την επίστρωση χωρίς τα πρόσθετα.

Αντίστοιχα, στην περίπτωση της επικάλυψης B παρατηρήθηκε βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού της με την ενσωμάτωση των ενζύμων, ενώ το αντίθετο συνέβη με τη χρήση των μεταβολιτών.

Στο τέλος του πειράματος οι επικαλύψεις είχαν υποβαθμιστεί, ωστόσο συγκριτικά με τις επιστρώσεις χωρίς τα πρόσθετα, η επικάλυψη A με τους μεταβολίτες και η

επικάλυψη Β με τα ένζυμα συνέχιζαν να παρέχουν υψηλότερη αντιδιαβρωτική προστασία.

Οι ερευνητές συμπέραναν ότι η ενσωμάτωση των βιοενεργών συστατικών στις επικαλύψεις δεν βελτιώνουν πάντα τις αντιδιαβρωτικές και αντιρρυπαντικές τους ιδιότητες και για τον λόγο αυτό θα πρέπει να μελετάται η συμβατότητα των συστατικών αυτών με την πολυμερική μήτρα για την ανάπτυξη καινοτόμων οργανικών επικαλύψεων.

---

Οι ερευνητές *Chambers et al. (2014)* μελέτησαν την απόδοση τριών συστημάτων επίστρωσης σε υπόστρωμα ναυπηγικού χάλυβα κατά την εφαρμογή δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. και δοκιμών εμβάπτισης σε θάλασσα.

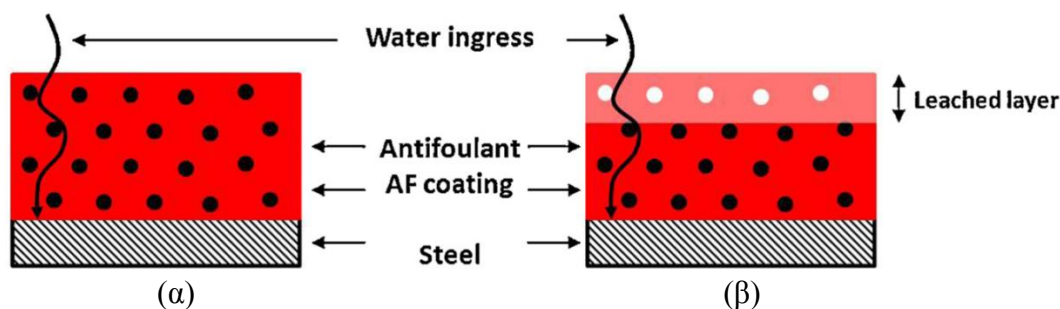
Τα συστήματα επικάλυψης περιελάμβαναν συμβατικό αστάρι χωρίς πίσσα (tar-free conventional primer) και μία επικάλυψη με πολυμερές ελεγχόμενης απελευθέρωσης (controlled depletion polymer), η οποία περιείχε οξείδια του ψευδαργύρου ως πιγμέντα. Το πρώτο σύστημα (σύστημα *blank topcoat*) δεν περιείχε κανένα αντιρρυπαντικό πρόσθετο, το δεύτερο σύστημα (σύστημα *algal NP topcoat*) περιελάμβανε ως αντιρρυπαντικό πρόσθετο εκχύλισμα από το φύκι *Chondrus Crispus*, ενώ το τρίτο σύστημα (σύστημα *biocide topcoat*) περιείχε το βιοκτόνο Chlorothalonil.

Δοκίμια με τα συστήματα επικάλυψης εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. για διάστημα δύο εβδομάδων και μελετήθηκε η συμπεριφορά τους με τη μέθοδο EIS. Το σύστημα *biocide topcoat* εμφάνιζε άριστες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, ενώ η αποδοτικότητα των υπόλοιπων δύο συστημάτων παρουσίαζε μικρή μείωση, η οποία κυμάνθηκε σε παρόμοια επίπεδα τις πρώτες τέσσερις ημέρες των δοκιμών. Στο επόμενο διάστημα και μέχρι το τέλος της δοκιμής, η υποβάθμιση του συστήματος *algal NP topcoat* ήταν πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά με τα άλλα δύο συστήματα, με το μέτρο της εμπέδησης χαμηλών συχνοτήτων να αποκτά τιμές κάτω από  $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ .

Τα παραπάνω αποτελέσματα ήρθαν σε αντιστοιχία και με τις μετρήσεις της ποσότητας του απορροφημένου νερού από τα συστήματα επίστρωσης που έγιναν μέσω της χρήσης του μοντέλου Brasher – Kingsbury.

Σύμφωνα με τους ερευνητές, η εισχώρηση του νερού μέσα στα συστήματα επίστρωσης οφειλόταν:

- ✓ Στην ύπαρξη πόρων και κενών
- ✓ Στην ελεγχόμενη διάσπαση του συνδετικού και στην απελευθέρωση των βιοκτόνων



**Εικόνα 4.1:** Τρόπος διάχυσης του νερού στην επικάλυψη: (α) λόγω κενών και πόρων, (β) λόγω της διάσπασης του συνδετικού και της απελευθέρωσης των βιοκτόνων <sup>[4]</sup>

Όπως εξηγήθηκε από τους μελετητές, για τα συστήματα *blank topcoat* και *biocide topcoat*, η υποβάθμισή τους οφειλόταν κατά κύριο λόγο στην ύπαρξη κενών και πόρων, ενώ για το σύστημα *algal NP topcoat* η αυξημένη πρόσληψη νερού μετά από την τέταρτη μέρα μπορεί να οφειλόταν στον αυξημένο ρυθμό διάσπασης του τελικού στρώματός του.

Τέλος, δοκιμές πεδίου εφαρμόστηκαν σε δοκίμια με τα συστήματα *blank topcoat* και *algal NP topcoat*, τα οποία εμβαπτίστηκαν σε θαλασσινό νερό για διάστημα 105 ημερών. Μέσα σε αυτό το διάστημα παρατηρήθηκε μηδαμινή ρύπανση από θαλάσσιους οργανισμούς στην επιφάνεια και των δύο συστημάτων.

Ωστόσο, τα αποτελέσματα της μεθόδου EIS για τα συστήματα που προήλθαν από τις δοκιμές πεδίου επιβεβαίωσαν τις καλύτερες προστατευτικές ιδιότητες του συστήματος *blank topcoat* συγκριτικά με το σύστημα *algal NP topcoat*.

Οι ερευνητές *Shreepathi et al. (2011)* εφάρμοσαν τη μέθοδο EIS, προκειμένου να αξιολογήσουν τις ιδιότητες φραγμού τριών συστημάτων επίστρωσης κατά την πραγματοποίηση των παρακάτω δοκιμών γήρανσης:

- Έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης όπου η πρώτη δοκιμή περιελάμβανε συνεχή αλατονέφωση (ASTM B117) και η δεύτερη δοκιμή έκθεση σε κύκλο αλατονέφωσης/ξήρανσης (ASTM G85).
- Κυκλική έκθεση σε κλιματικό θάλαμο και σε θάλαμο αλατονέφωσης (ASTM D5894).
- Εμβάπτιση σε διαλύματα: NaCl 3,5% κ.β., H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% κ.β., NaOH 10% κ.β.

Τα συστήματα επικάλυψης ήταν τα εξής:

**Πίνακας 4.4:** Συστήματα επίστρωσης <sup>[14]</sup>

System	Primer	Intermediate coat	Topcoat	Thickness (μm)
1	Epoxy resin	-	Alkyd polyurethane	100
2	Epoxy resin (zinc – rich coating)	Epoxy resin	Acrylic polyurethane	245
3	Epoxy resin (zinc – rich coating)	Epoxy resin	Acrylic polyurethane	350

Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν το μέτρο της εμπέδησης χαμηλών συχνοτήτων ( $|Z|_{0,1\text{Hz}}$ ), προκειμένου να αναλύσουν και να συγκρίνουν τις αποδόσεις των συστημάτων επικάλυψης, θεωρώντας επιπλέον ότι έχουν χάσει τις προστατευτικές τους ιδιότητες για  $|Z|_{0,1\text{Hz}} < 10^6 \Omega$ .

Από τα αποτελέσματα της μεθόδου EIS στην περίπτωση της δοκιμής συνεχούς αλατονέφωσης (ASTM B117) προέκυψε ότι τα συστήματα 1 και 2 υποβαθμίστηκαν ύστερα από 1500 και 5000 ώρες πειράματος αντίστοιχα, ενώ κατά τη δοκιμή εμφάνισης στο διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. ύστερα από 1900 και 8000 ώρες πειράματος. Αντίθετα, το σύστημα 3 διατήρησε τις αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες ακόμα και μετά από 10000 ώρες πειράματος και στις δύο δοκιμές γήρανσης. Οι ερευνητές απέδωσαν τη συμπεριφορά των συστημάτων επίστρωσης στο συνολικό τους πάχος και στη χημική σύνθεση των επικαλύψεων.

Στις δοκιμές γήρανσης με βάση τα πρότυπα ASTM G85 και ASTM D5894, τα συστήματα επικάλυψης διατήρησαν για περισσότερο χρόνο τις ιδιότητες φραγμού τους συγκριτικά με τις προηγούμενες περιπτώσεις.

Οι δοκιμές εμφάνισης στα διαλύματα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και NaOH εφαρμόστηκαν ώστε να μελετηθεί η αντοχή (χημική αντίσταση) των συστημάτων σε όξινο και αλκαλικό περιβάλλον. Στην περίπτωση της δοκιμής στο διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  το σύστημα 1 υποβαθμίστηκε γρηγορότερα από τα άλλα συστήματα. Ωστόσο, στην περίπτωση του διαλύματος NaOH το σύστημα 3, παρά τις καλύτερες προστατευτικές ιδιότητες που παρουσίαζε στις προηγούμενες δοκιμές και παρά το μεγαλύτερο πάχος του, εμφάνισε τη χειρότερη απόδοση.

Οι πειραματικές μετρήσεις έδειξαν τελικά ότι η δοκιμή γήρανσης σε συνεχή αλατονέφωση (ASTM B117) παρείχε το πιο διαβρωτικό περιβάλλον, με αποτέλεσμα την ταχύτερη μείωση των ιδιοτήτων φραγμού των συστημάτων επικάλυψης, ακολουθώντας στη συνέχεια η δοκιμή εμφάνισης στο διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. Επίσης, στην περίπτωση της γήρανσης σε συνεχή αλατονέφωση οι ερευνητές παρατήρησαν τον σχηματισμό φλукταινών στην επιφάνεια των επικαλύψεων, όταν το μέτρο της εμπέδησης χαμηλών συχνοτήτων είχε λάβει τιμές κάτω από  $10^6 \Omega$ . Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος EIS αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για την πρόβλεψη της αστοχίας των επικαλύψεων, προτού αυτή να γίνει ορατή με την εμφάνιση ελαττωμάτων στην επιφάνειά τους.

---

Οι ερευνητές *Seivaraj et al. (2002)* μελέτησαν την αντιδιαβρωτική προστασία τριών συστημάτων επίστρωσης μετά από δοκιμές σε θάλαμο αλατονέφωσης (ASTM B117) διάρκειας 720 ωρών και μετά από δοκιμές πεδίου διάρκειας 18 μηνών, όπου τα δοκίμια εκτέθηκαν σε περιβάλλον με έντονες βιομηχανικές συνθήκες.

Τα συστήματα επίστρωσης που μελετήθηκαν ήταν τα ακόλουθα:

- *Σύστημα Α:* Εποξειδικό σύστημα πάχους 240  $\mu\text{m}$
- *Σύστημα Β:* Βινυλικό σύστημα πάχους 90  $\mu\text{m}$
- *Σύστημα Γ:* Σύστημα πολουρεθάνης πάχους 90  $\mu\text{m}$

Για κάθε σύστημα χρησιμοποιήθηκαν δύο δοκίμια όπου το πρώτο βρισκόταν σε άθικτη κατάσταση και το δεύτερο είχε χαραχθεί μέχρι να εμφανιστεί το μεταλλικό υπόστρωμα. Η μελέτη των συστημάτων επίστρωσης πραγματοποιήθηκε με την οπτική αξιολόγηση της επιφάνειας τους και με την εφαρμογή της μεθόδου EIS.

#### *Αξιολόγηση της επιφάνειας των δοκιμίων*

Στην περίπτωση της άθικτης κατάστασης των δοκιμίων, οι επιφάνειες των συστημάτων επίστρωσης δεν είχαν παρουσιάσει κάποια ορατά ελαττώματα (πχ. φλύκταινες) μέχρι το τέλος των πειραμάτων.

Σχετικά με τα δοκίμια που είχαν χαραχθεί, προέκυψαν τα εξής:

Στη χαραγμένη περιοχή του συστήματος A μετά από τις δοκιμές αλατονέφωσης είχαν σχηματιστεί προϊόντα διάβρωσης, ενώ κατά μήκος της χάραξης είχαν δημιουργηθεί φλύκταινες. Στην περίπτωση των δοκιμών πεδίου, η ποσότητα των φλυκταϊνών που είχαν σχηματιστεί στην επιφάνεια του συστήματος A ήταν αρκετά μεγάλη, με αποτέλεσμα να καλυφθεί πλήρως το κεντρικό τμήμα του δοκιμίου. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στη χαμηλή πρόσφυση μεταξύ του συστήματος και του μεταλλικού υποστρώματος.

Στα χαραγμένα τμήματα του συστήματος B είχαν σχηματιστεί προϊόντα διάβρωσης μετά από τις δύο δοκιμές γήρανσης, η ποσότητα των οποίων όμως ήταν μεγαλύτερη στην περίπτωση των δοκιμών πεδίου. Επιπλέον, στην επιφάνεια του συστήματος B δεν είχαν δημιουργηθεί φλύκταινες, υποδεικνύοντας την καλή πρόσφυσή του με το υπόστρωμα.

Σε όλη την επιφάνεια του συστήματος Γ μετά από τις δύο δοκιμές γήρανσης είχαν εμφανιστεί σημάδια σκουριάς, ωστόσο στην περίπτωση της γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης η έκτασή τους ήταν μικρότερη.

#### *Εφαρμογή της μεθόδου EIS*

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για τα άθικτα δοκίμια.

Στην περίπτωση των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης, τα αποτελέσματα της μεθόδου EIS έδειξαν ότι οι ιδιότητες φραγμού των συστημάτων A και B είχαν διατηρηθεί σε υψηλά επίπεδα μέχρι το τέλος του πειράματος, ενώ το σύστημα Γ είχε υποβαθμιστεί. Συγκεκριμένα, τα μέτρα της εμπέδησης χαμηλών συχνοτήτων των συστημάτων A και B ήταν ίσα με  $2 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$  και  $10^9 \Omega \text{ cm}^2$  αντίστοιχα, ενώ η τιμή στην περίπτωση του συστήματος Γ είχε πέσει στα  $7 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ .

Υψηλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες εμφάνιζαν τα συστήματα A και B μετά και από τις δοκιμές πεδίου. Αντίθετα, το σύστημα Γ είχε χάσει πλήρως τις προστατευτικές του ιδιότητες με το μέτρο της εμπέδησης χαμηλών συχνοτήτων να φτάνει τα  $7 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ .

Από τη μελέτη των συστημάτων οι ερευνητές κατέληξαν ότι τα συστήματα επίστρωσης A και B μπορούν να παρέχουν υψηλή αντιδιαβρωτική προστασία στις μεταλλικές κατασκευές.



### 4.3 Δοκιμές γήρανσης υπό την εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας

Οι ερευνητές *Yang et al.* (2002) μελέτησαν την απόδοση ενός συστήματος επικάλυψης μετά από την εφαρμογή των παρακάτω δοκιμών:

1. Έκθεση σε κλιματικό θάλαμο (4 ώρες εκπομπή UV ακτινοβολίας στους 60 °C/4 ώρες συμπύκνωση νερού στους 50 °C).
2. Κυκλική έκθεση ανά εβδομάδα σε κλιματικό θάλαμο (συνθήκες ίδιες με τις παραπάνω) και σε θάλαμο αλατονέφωσης (1 ώρα αλατονέφωση στους 25 °C/ 1 ώρα ξήρανση στους 35 °C).

Το σύστημα επικάλυψης περιελάμβανε ένα εποξειδικό αστάρι και τελικό στρώμα πολουρεθάνης υψηλής στιλπνότητας, το οποίο εφαρμόστηκε πάνω σε μεταλλικό δοκίμιο.

Για τη μελέτη του συστήματος χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι SEM και AFM και πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις τραχύτητας και στιλπνότητας της επιφάνειάς του.

Από τη μέθοδο SEM προέκυψε ότι η πρώτη δοκιμή η οποία περιελάμβανε την έκθεση του δοκιμίου στον κλιματικό θάλαμο προκάλεσε ταχύτερη και σοβαρότερη βλάβη στην επιφάνεια του συστήματος επίστρωσης, όπου μεγάλος αριθμός πιγμέντων εκτέθηκε σε αυτή λόγω της υποβάθμισης του συνδετικού.

Όπως αιτιολογήθηκε από τους μελετητές, η οξείδωση της επικάλυψης κατά τη διάρκεια της δοκιμής προκάλεσε τη δημιουργία διαλυτών προϊόντων, τα οποία οδήγησαν σε απώλεια του υλικού του πολυμερούς, με αποτέλεσμα την έκθεση των πιγμέντων. Καθώς μειωνόταν η πρόσφυση μεταξύ του συνδετικού και των πιγμέντων, ορισμένα από αυτά διαχωρίζονταν πλήρως από το συνδετικό, προκαλώντας τον σχηματισμό κενών και ρωγμών.

Από τη μέθοδο AFM παρατηρήθηκε σχηματισμός φλυκταινών στην επιφάνεια των επιστρωμάτων στην περίπτωση και των δύο δοκιμών, λόγω των συνεχών εναλλαγών μεταξύ υγρής και ξηρής φάσης. Ωστόσο, στην πρώτη δοκιμή με την πάροδο του χρόνου γήρανσης, ο αριθμός και το μέγεθος των φλυκταινών αυξανόταν σημαντικά, φαινόμενο που αποδόθηκε στους εξής λόγους:

- Οι συνεχείς υψηλές θερμοκρασίες των 50 °C και 60 °C έκαναν το πολυμερές πιο ελαστικό.
- Η μεγάλης διάρκειας συμπύκνωση (4 ώρες) είχε ως αποτέλεσμα την εισχώρηση μεγαλύτερων ποσοτήτων νερού μέσα στις φλύκταινες.

Επίσης, η διαφορά στον αριθμό των φλυκταινών που αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια των δύο δοκιμών εξαρτήθηκε από τον τρόπο με τον οποίο σχηματίστηκαν τα οσμωτικά κελιά. Στην πρώτη δοκιμή τα κελιά δημιουργήθηκαν λόγω της συσσώρευσης προϊόντων υποβάθμισης μέσα στο σύστημα, ενώ στη δεύτερη δοκιμή η δημιουργία των κελιών προέκυψε λόγω της εισχώρησης άλατος μέσα στους πόρους των επικαλύψεων κατά τη διάρκεια της αλατονέφωσης.

Τέλος, οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι η αύξηση του μεγέθους των φλυκταινών προτού εκτεθούν τα πιγμένα ήταν ο κύριος λόγος για τη μεγάλη αύξηση της τραχύτητας και τη μείωση της στιλπνότητας της τελικής επίστρωσης στην περίπτωση της πρώτης δοκιμής.

Οι *Hu et al.* (2009) μελέτησαν τις προστατευτικές ιδιότητες ενός επιστρώματος ακρυλικής πολυουρεθάνης μετά από τις παρακάτω δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης, διάρκειας 49 ημερών.

1. Κύκλος συμπύκνωσης νερού και εκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας από λαμπτήρα φθορισμού.
2. Κύκλος υγρασίας/ξήρανσης και εκπομπής ακτινοβολίας από λαμπτήρα Xenon.

Η απόδοση της επίστρωσης μετά από τις δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης αξιολογήθηκε με μετρήσεις του πάχους και της στιλπνότητάς της καθώς και με τις μεθόδους EIS, SEM και FTIR.

Το πάχος της επίστρωσης μετά το τέλος της δεύτερης δοκιμής είχε μειωθεί περισσότερο συγκριτικά με το πάχος της επικάλυψης στην πρώτη δοκιμή. Όπως αναφέρθηκε, το φως με το μικρότερο μήκος κύματος που παράχθηκε από τον λαμπτήρα Xenon επιτάχυνε την υποβάθμιση της επίστρωσης, οδηγώντας σε μεγαλύτερη απώλεια του υλικού της.

Η στιλπνότητα της επίστρωσης παρουσίασε αυξημένες τιμές στο αρχικό στάδιο και των δύο πειραματικών δοκιμών, ενώ στη συνέχεια ελαττώθηκε με τη μεγαλύτερη μείωση να συμβαίνει στην περίπτωση της δεύτερης δοκιμής. Οι μεταβολές εξηγήθηκαν ως εξής από τους ερευνητές: Αρχικά, η απελευθέρωση και η ανακατανομή των εσωτερικών τάσεων της επικάλυψης οδήγησαν στην αύξηση της στιλπνότητας. Στη συνέχεια όμως, η εξάτμιση του διαλύτη και η συρρίκνωση του επιστρώματος κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσής του (curing) προκάλεσαν τον σχηματισμό μιας τραχιάς και πτυχωτής επιφάνειας.

Οι μετρήσεις της στιλπνότητας ήρθαν σε αντιστοιχία με τα αποτελέσματα της μορφολογικής παρατήρησης της επιφάνειας του επιστρώματος, η οποία είχε γίνει τραχιά με τον χρόνο γήρανσης, ενώ πάνω σε αυτήν είχαν εκτεθεί πιγμέντα.

Οι ερευνητές εφαρμόζοντας τη μέθοδο EIS κατά τη διάρκεια των πειραματικών δοκιμών συμπέραναν ότι οι συνθήκες της πρώτης δοκιμής ήταν πιο διαβρωτικές για την επικάλυψη, προκαλώντας ταχύτερη και σημαντικότερη μείωση των ιδιοτήτων φραγμού της. Τα αποτελέσματα αυτά ενισχύθηκαν και με τη μέθοδο FTIR από την οποία εκτιμήθηκε επίσης ότι ο μηχανισμός αστοχίας της επικάλυψης ήταν παρόμοιος και στις δύο δοκιμές γήρανσης.

Οι ερευνητές *Hu et al.* (2009) πραγματοποίησαν δοκιμή επιταχυνόμενης γήρανσης σε κλιματικό θάλαμο, διάρκειας 35 ημερών, σε δοκίμιο χάλυβα με εποξειδική επίστρωση πάχους 55  $\mu\text{m}$ .

Η δοκιμή περιελάμβανε κύκλο εκπομπής ακτινοβολίας UV (8 ώρες στους 60 °C) και συμπύκνωσης νερού (4 ώρες στους 50 °C).

Σκοπός των μελετητών ήταν να ερευνήσουν την επίδραση των συνθηκών της δοκιμής στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά της επίστρωσης, στη μορφολογία της επιφάνειάς της, καθώς και στις ιδιότητες πρόσφυσής της με το μεταλλικό υπόστρωμα. Προκειμένου να επιτευχθούν τα παραπάνω, εφαρμόστηκε η μέθοδος EIS, η μέθοδος SEM για τον έλεγχο της επιφάνειας της επικάλυψης, ενώ στο τέλος πραγματοποιήθηκαν δοκιμές πρόσφυσης.

Η επικάλυψη σύμφωνα με τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις παρουσίαζε υψηλές ιδιότητες φραγμού στο διάστημα των επτά πρώτων ημερών. Ωστόσο, έπειτα από 28 ημέρες έκθεσης στον θάλαμο, οι αντιδιαβρωτικές της ιδιότητες είχαν υποβαθμιστεί και η διάβρωση είχε ξεκινήσει στο μεταλλικό υπόστρωμα.

Με βάση τις τιμές των παραμέτρων  $R_{po}$  (αντίσταση πόρων της επικάλυψης) και  $C_c$  (χωρητικότητα επικάλυψης) που υπολογίστηκαν από τα ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα, οι ερευνητές κατέληξαν ότι η αντίσταση της επίστρωσης αποτελεί την πιο αξιόπιστη παράμετρο για την αξιολόγηση των προστατευτικών της ιδιοτήτων.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μέθοδο EIS επιβεβαιώθηκαν και από τις αλλαγές που παρατηρήθηκαν στη μορφολογία της επικάλυψης. Συγκεκριμένα, από τον έλεγχο της επιφάνειάς της μέσω της μεθόδου SEM μετά από 21 ημέρες δοκιμών, οι ερευνητές παρατήρησαν τον σχηματισμό μικρών φλυκταινών. Με την αύξηση του χρόνου γήρανσης, οι φλύκταινες αυξάνονταν σε μέγεθος και πάνω σε αυτές σχηματίζονταν ρωγμές. Ο σχηματισμός των ρωγμών προκλήθηκε λόγω της απώλειας του πολυμερικού υλικού, γεγονός που οδήγησε στην ευθραυστότητα και ρηγμάτωση της επικάλυψης.

Τέλος, οι δοκιμές πρόσφυσης έδειξαν ότι η επιταχυνόμενη γήρανση προκάλεσε τη μείωση της πρόσφυσης μεταξύ της επικάλυψης και του υποστρώματος. Η υποβάθμιση του πολυμερούς, λόγω της συνδυασμένης δράσης της ακτινοβολίας UV και της συμπύκνωσης, προκάλεσε το σπάσιμο των πολυμερικών αλυσίδων και τη δημιουργία προϊόντων οξειδωσης (κετόνες, αλκοόλες, οξέα), τα οποία, καθώς απομακρύνονταν από την επιφάνεια της επίστρωσης, μείωναν το πάχος της και οδηγούσαν στην υποβάθμιση των μηχανικών της ιδιοτήτων και συνεπώς στην απώλεια της πρόσφυσής της με το μεταλλικό υπόστρωμα.

Οι *Zhu et al. (2010)* μελέτησαν την αντιδιαβρωτική προστασία δύο συστημάτων επίστρωσης μετά από δοκιμές εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. υπό τη συνεχή εκπομπή ακτινοβολίας UV. Η δοκιμή διήρκησε 35 ημέρες και τα συστήματα αξιολογήθηκαν με τις μεθόδους EIS, SEM και FTIR.

Τα εξεταζόμενα συστήματα επίστρωσης ήταν τα εξής:

**Πίνακας 4.5:** Συστήματα επίστρωσης <sup>[19]</sup>

System	Primer	Intermediate coat	Topcoat	Thickness (μm)
<b>A</b>	Zinc-rich epoxy	Micaceous ferric oxide epoxy	Acrylic polyurethane	120±10
<b>B</b>	Zinc-rich epoxy	Micaceous ferric oxide epoxy	Aliphatic polyurethane	120±10

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μεθόδου EIS, στο αρχικό στάδιο της δοκιμής τα δύο συστήματα επικάλυψης εμφάνιζαν πολύ υψηλές ιδιότητες φραγμού με το μέτρο της εμπέδησης χαμηλών συχνοτήτων να ξεπερνά τα  $10^{10} \Omega \text{ cm}^2$ , ενώ με την αύξηση του χρόνου γήρανσης παρατηρήθηκε μείωση της απόδοσής τους.

Το μέτρο της εμπέδησης χαμηλών συχνοτήτων του συστήματος B μειώθηκε στα  $10^6 \Omega \text{ cm}^2$  μετά από 28 ημέρες δοκιμών, ενώ για το σύστημα A αυτό συνέβη στο τέλος των 35 ημερών, γεγονός που έδειξε ότι η ανθεκτικότητα του συστήματος A στις διαβρωτικές συνθήκες της δοκιμής ήταν μεγαλύτερη.

Από την οπτική αξιολόγηση της επιφάνειας των δύο συστημάτων επίστρωσης μετά τη λήξη των δοκιμών, οι ερευνητές παρατήρησαν ότι η επιφάνεια του συστήματος B συγκριτικά με το A είχε αποκτήσει μεγαλύτερη τραχύτητα, ενώ πάνω σε αυτήν είχαν σχηματιστεί πόροι μεγαλύτερης έκτασης. Τα συμπεράσματα αυτά ήρθαν σε απόλυτη συσχέτιση με τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις.

Αντίστοιχα αποτελέσματα για την απόδοση των συστημάτων προέκυψαν και από τη μέθοδο FTIR, όπου παρατηρήθηκε ταχύτερη μοριακή υποβάθμιση του συστήματος B.

Οι ερευνητές *Hattori et al. (2010)* μελέτησαν την ανθεκτικότητα δύο συστημάτων επίστρωσης, τα οποία είχαν εφαρμοσθεί πάνω σε ανθρακούχο χάλυβα, μετά από την έκθεσή τους σε επαναλαμβανόμενους κύκλους υγρασίας/ξήρανσης και κάτω από τη συνεχή εκπομπή UV ακτινοβολίας με συνολική διάρκεια πειράματος τις 4553 ώρες.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα δύο συστήματα επίστρωσης που χρησιμοποιήθηκαν:

**Πίνακας 4.6:** Συστήματα επίστρωσης <sup>[5]</sup>

<b>System</b>	<b>Primer</b>	<b>Topcoat</b>	<b>Total thickness (μm)</b>
<b>A</b>	Epoxy	Polyester-urethane	187,1
<b>B</b>	Epoxy	Epoxy	174

Για την αξιολόγηση των συστημάτων επίστρωσης πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις με τη μέθοδο EIS και έλεγχος της επιφάνειας τους με οπτικό μικροσκόπιο και με τις μεθόδους SEM/EDX.

Από τα αποτελέσματα της μεθόδου EIS προέκυψαν τα εξής:

Το σύστημα A σε όλη τη διάρκεια των πειραματικών δοκιμών παρουσίαζε χωρητική συμπεριφορά, υποδηλώνοντας την υψηλή του αντίσταση στην UV ακτινοβολία.

Το σύστημα B εμφάνιζε ανάλογη συμπεριφορά με το σύστημα A για διάστημα 3540 ωρών, στη συνέχεια όμως παρατηρήθηκε μείωση των ιδιοτήτων φραγμού του.

Από τη μελέτη της μορφολογίας των επιφανειών των συστημάτων επίστρωσης προέκυψαν οι εξής πληροφορίες:

Το σύστημα A εμφάνισε μικρορωγμές μετά από 2459 ώρες πειράματος, οι οποίες αυξήθηκαν σε αριθμό μέχρι το τέλος της δοκιμής, το χρώμα της τελικής επίστρωσης μεταβλήθηκε ελάχιστα, ενώ η υπεριώδης ακτινοβολία προκάλεσε ελάχιστη ζημιά στην επιφάνεια του συστήματος.

Σε αντίθεση με το προηγούμενο σύστημα, το σύστημα B παρουσίασε μικρορωγμές σε πολύ μικρότερο χρονικό διάστημα, εμφάνισε κιμωλίαση (chalking), το χρώμα της επιφάνειας του συστήματος από άσπρο έγινε κιτρινωπό, ενώ μέχρι το τέλος του πειράματος είχε γίνει κόκκινο. Η UV ακτινοβολία προκάλεσε σημαντική ζημιά στο τελικό στρώμα, με αποτέλεσμα την έκθεση του ασταριού. Παρά την σοβαρή αλλοίωση του τελικού στρώματος και τη μείωση των ιδιοτήτων φραγμού του συστήματος B δεν προκλήθηκε διάβρωση στο μεταλλικό υπόστρωμα.

Στη συνέχεια οι ερευνητές εφάρμοσαν δοκιμή εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 0,5M στο σύστημα B χωρίς υπεριώδη ακτινοβολία, διάρκειας 4800 ωρών, ώστε να συγκρίνουν τα αποτελέσματά της με την προηγούμενη δοκιμή γήρανσης. Μετά το τέλος του πειράματος, παρόλο που το τελικό στρώμα δεν είχε αφαιρεθεί και συνεπώς δεν είχε εκτεθεί το αστάρι, οι προστατευτικές ιδιότητες του συστήματος είχαν μειωθεί πολύ περισσότερο συγκριτικά με την προηγούμενη μέθοδο γήρανσης, ενώ στην επιφάνειά του είχαν εμφανιστεί φλύκταινες και σκουριά, φαινόμενα που δήλωναν ότι στο υπόστρωμα είχε ξεκινήσει διάβρωση.

#### 4.4 Εργαστηριακές δοκιμές εμβάπτισης σε διαβρωτικά διαλύματα

Οι *Bethencourt et al. (2003)* εμβάπτισαν δοκίμιο ναυπηγικού χάλυβα με ακρυλική επίστρωση πάχους 75  $\mu\text{m}$  σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β., προκειμένου να μελετήσουν τον τρόπο υποβάθμισής της με τη φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

Με βάση τα διαγράμματα Bode και Nyquist και χρησιμοποιώντας τα ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα οι ερευνητές βρήκαν ότι η αντίσταση των πόρων της επίστρωσης μέσα στις πρώτες 12 ώρες είχε μειωθεί, ενώ η χωρητικότητά της είχε αυξηθεί. Όπως αναφέρθηκε, η ταχύτερη μείωση των ιδιοτήτων φραγμού της επικάλυψης οφειλόταν στη φύση του πολυμερούς, το οποίο παρουσίαζε υψηλή διαπερατότητα στον ηλεκτρολύτη.

Παρόλα αυτά, μετά από 4 ημέρες δοκιμών οι ιδιότητες φραγμού της επικάλυψης είχαν βελτιωθεί σημαντικά. Σύμφωνα με τους ερευνητές, τα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα είτε οδήγησαν στην παθητικοποίηση του μεταλλικού υποστρώματος είτε αντέδρασαν με τα προϊόντα διάβρωσης, σχηματίζοντας αδιάλυτα στοιχεία τα οποία μπλόκαραν τους πόρους της επικάλυψης.

Τέλος, μετά από 92 ημέρες δοκιμών εμβάπτισης, η επίστρωση είχε αστοχήσει με το μέτρο της εμπέδησης χαμηλών συχνοτήτων να λαμβάνει τιμές κάτω από  $10^3 \Omega \text{ cm}^2$ . Στο σημείο αυτό, τα πιγμέντα είχαν εξαντληθεί πλήρως, με αποτέλεσμα το νερό να φθάσει στο μεταλλικό υπόστρωμα και να προκληθεί διάβρωση.

---

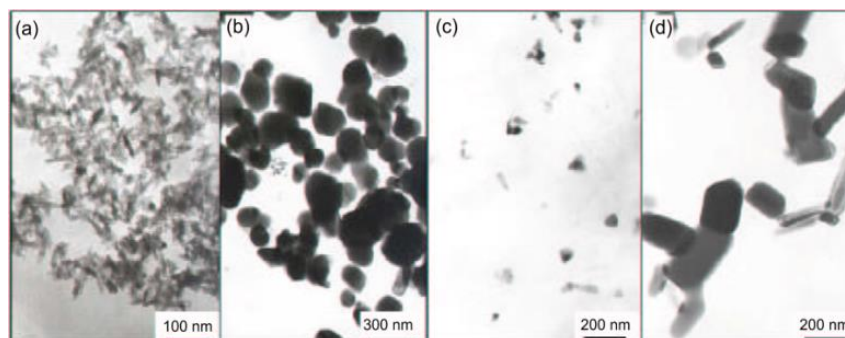
Οι ερευνητές *Rezaei et al. (2010)* πραγματοποίησαν δοκιμές εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β., διάρκειας 117 ημερών, σε δοκίμια χάλυβα με επικαλύψεις πολουρεθάνης πάχους 1000  $\mu\text{m}$  και 250  $\mu\text{m}$ . Οι δοκιμές γήρανσης εφαρμόστηκαν σε θερμοκρασίες των 25  $^{\circ}\text{C}$  και 50  $^{\circ}\text{C}$ .

Με τη χρήση της ηλεκτροχημικής μεθόδου EIS ερευνήθηκε η επίδραση του πάχους και της θερμοκρασίας κάτω από την οποία έγιναν οι δοκιμές στις ιδιότητες φραγμού των επιστρωμάτων. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έδειξαν ότι το επίστρωμα πάχους 1000  $\mu\text{m}$  παρείχε υψηλή αντιδιαβρωτική προστασία σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Αντίθετα, οι προστατευτικές ιδιότητες του λεπτότερου επιστρώματος μειώθηκαν σημαντικά με την αύξηση του χρόνου γήρανσης, με αποτέλεσμα την έναρξη της διάβρωσης στο μεταλλικό υπόστρωμα.

Σχετικά με τη θερμοκρασία, οι μελετητές συμπέραναν ότι οι δοκιμές στους 50  $^{\circ}\text{C}$  οδήγησαν σε ταχύτερη μείωση των ιδιοτήτων φραγμού των επικαλύψεων συγκριτικά με τις δοκιμές στους 20  $^{\circ}\text{C}$ . Ωστόσο και πάλι η απόδοση του λεπτότερου επιστρώματος ήταν χειρότερη, με αποτέλεσμα τα διαβρωτικά στοιχεία να εισχωρήσουν γρήγορα στους πόρους του, φθάνοντας τελικά στη μεταλλική επιφάνεια.

Οι ερευνητές συμπέραναν ότι η αύξηση του πάχους της επίστρωσης ενισχύει τις αντιδιαβρωτικές της ιδιότητες και ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει τη γήρανση. Σημείωσαν επίσης ότι οι παραπάνω παράγοντες δεν επηρεάζουν τον μηχανισμό διάχυσης του νερού μέσα στις επικαλύψεις.

Οι ερευνητές *SHI et al.* (2007) μελέτησαν και σύγκριναν τις ιδιότητες φραγμού μιας αλκυδικής επίστρωσης χωρίς την προσθήκη πιγμένων καθώς και άλλων τεσσάρων αλκυδικών επικαλύψεων στις οποίες είχαν προστεθεί πιγμένα  $\text{TiO}_2$ , νανο- $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  και νανο- $\text{ZnO}$ .



**Εικόνα 4.2:** Πιγμένα (a) νανο- $\text{TiO}_2$  (b)  $\text{TiO}_2$  (c) νανο- $\text{ZnO}$  (d)  $\text{ZnO}$  <sup>[13]</sup>

Οι επικαλύψεις (πάχους 30  $\mu\text{m}$ ) εφαρμόστηκαν σε δοκίμια χάλυβα και στη συνέχεια εμβάπτιστηκαν σε διάλυμα  $\text{NaCl}$  3,5% κ.β. για 2164 ώρες, ενώ ανά τακτά χρονικά διαστήματα αξιολογούνταν οι ιδιότητες φραγμού τους με τη μέθοδο EIS.

Μετά από 2164 ώρες πειραματικών δοκιμών, οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έδειξαν ότι η επικάλυψη με τα νανο-σωματίδια  $\text{TiO}_2$  προσέφερε την υψηλότερη αντιδιαβρωτική προστασία συγκριτικά με τις άλλες επικαλύψεις, αναδεικνύοντας την ικανότητα των πιγμένων νανο- $\text{TiO}_2$  να μπλοκάρουν τους πόρους της επικάλυψης, καθυστερώντας έτσι τη μεταφορά των διαβρωτικών συστατικών προς το μεταλλικό υπόστρωμα.

Οι επικαλύψεις με τα πιγμένα  $\text{TiO}_2$  και  $\text{ZnO}$  καθώς και η αλκυδική επίστρωση χωρίς πιγμένα είχαν υποβαθμιστεί σημαντικά με το μέτρο της εμπέδησης χαμηλών συχνοτήτων να λαμβάνει τιμές κάτω από  $10^6 \Omega \text{cm}^2$ . Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι οι επικαλύψεις είχαν αποκολληθεί από το μεταλλικό υπόστρωμα στο οποίο είχε σχηματιστεί σκουριά.

Η επικάλυψη με τα πιγμένα νανο- $\text{ZnO}$  είχε χάσει πλήρως τις προστατευτικές της ιδιότητες, με το μέτρο της εμπέδησης χαμηλών συχνοτήτων της να βρίσκεται κάτω από τα  $10^3 \Omega \text{cm}^2$  και με το μεταλλικό υπόστρωμα να έχει υποστεί σοβαρή διάβρωση.

Παράλληλα με τις δοκιμές εμβάπτισης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές συνεχούς αλατονέφωσης σε δοκίμια με τις προαναφερθείσες επικαλύψεις, οι οποίες είχαν χαραχθεί μέχρι την εμφάνιση του μεταλλικού υποστρώματος. Από τον έλεγχο της επιφάνειας των δοκιμίων μετά το τέλος των δοκιμών, οι ερευνητές παρατήρησαν ότι μόνο στην περίπτωση της επικάλυψης με τα πιγμένα νανο- $\text{TiO}_2$  δεν είχαν εμφανιστεί φλύκταινες και σκουριά, διαπιστώνοντας και πάλι την καλύτερη απόδοσή της.

Τέλος, οι ερευνητές μελέτησαν την επίδραση που έχει η προσθήκη διαφόρων ποσοστών των νανο-σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  (0%, 0,5%, 1%, 2%) μέσα στις αλκυδικές επικαλύψεις μετά από δοκιμές εμβάπτισης σε διάλυμα  $\text{NaCl}$ . Από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις παρατήρησαν ότι μόνο η επικάλυψη με ποσοστό 1% νανο- $\text{TiO}_2$  είχε διατηρήσει τις ιδιότητες φραγμού της, συμπεραίνοντας επομένως ότι το ποσοστό των πιγμένων που ενσωματώνονται στα επιστρώματα αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ενίσχυση των αντιδιαβρωτικών τους ιδιοτήτων.

Οι ερευνητές *Zhang et al. (2008)* μελέτησαν τις ιδιότητες φραγμού τεσσάρων οργανικών επικαλύψεων (εποξειδική, αλκυδική, πολυουρεθάνη, χλωριωμένο καουτσούκ) με τη φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης μετά από δοκιμές εμφάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β., διάρκειας 30 λεπτών. Έπειτα, εξέτασαν τις επιφάνειες των επικαλύψεων, προκειμένου να δουν πως σχετίζονται οι διαφορές στη μορφολογία τους με τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

Οι μετρήσεις έδειξαν ότι όλες οι επικαλύψεις εκτός από την αλκυδική είχαν πολύ υψηλές ιδιότητες φραγμού. Συγκεκριμένα, η πολυουρεθάνη παρείχε την υψηλότερη αντιδιαβρωτική προστασία, ενώ δεύτερη ακολουθούσε η εποξειδική επίστρωση. Στην περίπτωση της αλκυδικής επικάλυψης, οι προστατευτικές της ιδιότητες είχαν μειωθεί σημαντικά, με αποτέλεσμα να ξεκινήσει η διάβρωση στο μεταλλικό υπόστρωμα.

Από την εξέταση της μορφολογίας της επιφάνειας των επικαλύψεων, οι ερευνητές παρατήρησαν ότι η πολυουρεθάνη εμφάνιζε την πιο λεία, συμπαγή και χωρίς κενά επιφάνεια, ενισχύοντας τα αποτελέσματα της μεθόδου EIS.

Η επιφάνεια της εποξειδικής επίστρωσης εμφάνιζε μεγάλη τραχύτητα, καθώς είχαν εκτεθεί πιγμέντα πάνω της, κατάσταση που δεν επηρέασε ωστόσο την απόδοσή της. Τέλος, η επιφάνεια των υπόλοιπων δύο επικαλύψεων ήταν λεία αλλά με κενά. Στην περίπτωση της αλκυδικής επικάλυψης, τα κενά ήταν μεγάλα σε μέγεθος και ίσως να αποτέλεσαν την αιτία για τις χειρότερες ιδιότητες φραγμού της συγκριτικά με τις υπόλοιπες επικαλύψεις.

Οι ερευνητές *Zhou και Wang (2013)* εμφάπτισαν δοκίμια χάλυβα με εποξειδική και πολυουρεθανική επικάλυψη σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. και σε καθαρό νερό για 15 ημέρες και αξιολόγησαν τις ιδιότητες φραγμού των επιστρωμάτων με τη μέθοδο EIS. Σκοπός τους ήταν να ερευνήσουν πως επιδρούν τα δύο διαβρωτικά μέσα στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των επικαλύψεων.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας των διαβρωτικών μέσων:

**Πίνακας 4.7:** pH και αγωγιμότητα διαβρωτικών μέσων <sup>[17]</sup>

	pH	Αγωγιμότητα
<b>Διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.</b>	6,70 ± 0,1	57,5 ± 0,1 mS/cm
<b>Καθαρό νερό</b>	7,58 ± 0,2	167,5 ± 14,3 μS/cm

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έδειξαν ότι οι δοκιμές γήρανσης υποβάθμισαν τις ιδιότητες φραγμού των επικαλύψεων. Ωστόσο, στην περίπτωση της εμφάπτισης στο καθαρό νερό προκλήθηκε ταχύτερη μείωση των προστατευτικών τους ιδιοτήτων.

Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο μεγαλύτερος συντελεστής διάχυσης και η υψηλότερη ενεργότητα του καθαρού νερού, λόγω της χαμηλότερης συγκέντρωσης των ιόντων μέσα σε αυτό, αποτέλεσαν τους λόγους για την ταχύτερη υποβάθμιση των επικαλύψεων στις δοκιμές εμφάπτισης στο καθαρό νερό.



Οι Zhou *et al.* (2014) μελέτησαν την απόδοση εποξειδικών επικαλύψεων πάχους 32  $\mu\text{m}$  μετά από δοκιμές εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. σε στάσιμη κατάσταση καθώς και υπό τρεις διαφορετικούς ρυθμούς ροής (2.23, 3.68, 5.23  $\text{cm}^3/\text{s}$ ). Σκοπός τους ήταν να ερευνήσουν πως επιδρά η στρωτή ροή στις ιδιότητες φραγμού των επικαλύψεων.

Η αξιολόγηση της απόδοσης των επιστρωμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο EIS και με τη χρήση των ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων.

Σε όλες τις δοκιμές, με την αύξηση του χρόνου εμφάνισης το μέτρο της εμπέδησης χαμηλών συχνοτήτων καθώς και η αντίσταση των πόρων των επικαλύψεων εμφάνιζαν σταδιακή μείωση, ενώ η χωρητικότητά τους αυξανόταν. Επιπλέον, με την αύξηση του ρυθμού ροής του διαλύματος οι ιδιότητες φραγμού τους υποβαθμίζονταν ταχύτερα.

Σύμφωνα με τους ερευνητές, η αύξηση του ρυθμού ροής του διαλύματος επιτάχυνε τη διάχυση του νερού, του οξυγόνου και των ιόντων μέσα στους πόρους των επικαλύψεων και προκάλεσε την απώλεια του υλικού τους, με αποτέλεσμα την γρηγορότερη υποβάθμισή τους.

Πριν από την έναρξη των δοκιμών και μετά από τη λήξη τους, οι ερευνητές μέτρησαν τα πάχη των επικαλύψεων. Στην περίπτωση της δοκιμής με τον υψηλότερο ρυθμό ροής του διαλύματος, το πάχος των επικαλύψεων είχε μειωθεί, λόγω της απώλειας του υλικού τους. Αντίθετα, στις δοκιμές με τους χαμηλότερους ρυθμούς ροής το πάχος των επικαλύψεων είχε αυξηθεί. Οι ερευνητές απέδωσαν αυτή τη συμπεριφορά στη διόγκωση (swelling) των επιστρωμάτων, λόγω της εισχώρησης του νερού μέσα στους πόρους τους.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων οι ερευνητές παρακολούθησαν τις μεταβολές στη σύσταση των διαλυμάτων NaCl με τη μέθοδο FTIR και με μετρήσεις της αγωγιμότητάς τους.

Από τα αποτελέσματα της μεθόδου FTIR συμπεράναν ότι προϊόντα διάβρωσης καθώς και συστατικά της επικάλυψης απελευθερώθηκαν στο διάλυμα υπό τις συνθήκες ροής. Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και από τις μετρήσεις της αγωγιμότητας. Με την αύξηση του χρόνου εμφάνισης, στην περίπτωση του στάσιμου διαλύματος δεν παρατηρήθηκαν αλλαγές, ενώ στις άλλες δοκιμές η αγωγιμότητα είχε αυξηθεί λόγω της μεταφοράς συστατικών του πολυμερούς και του σκληρυντή προς το διάλυμα.



#### Βιβλιογραφία 4<sup>ο</sup> Κεφαλαίου

1. Abdel-Gaber, A.M. Abd-El Nabey, B.A. Khamis, E. Abdelattef, O.A. Aglan, H. Ludwick, A. 2010. Influence of natural inhibitor, pigment and extender on corrosion of polymer coated steel. *Progress in Organic Coatings* 6: 402–409.
2. Bethencourt, M. Botana, F.J. Cano, M.J. Osuna, R.M. Marcos, M. 2003. Degradation mechanism of an acrylic water-based paint applied to steels. *Progress in Organic Coatings* 47: 164–168.
3. Boopalan, M. Sasikumar, A. 2011. Studies on Biocide Free and Biocide Loaded Zeolite Hybrid Polymer Coatings on Zinc Phosphated Mild Steel for the Protection of Ships Hulls from Biofouling and Corrosion. *Silicon* 3:207–214.
4. Chambers, L.D. Wharton, J.A. Wood, R.J.K. Walsh, F.C. Stokes, K.R. 2014. Techniques for the measurement of natural product incorporation into an antifouling coating. *Progress in Organic Coatings* 77: 473–484.
5. Hattori, M. Nishikata, A. Tsuru, T. 2010. EIS study on degradation of polymer-coated steel under ultraviolet radiation. *Corrosion Science* 52: 2080–2087.
6. Hu, J. Li, X. Gao, J. Zhao, Q. 2009. Ageing behavior of acrylic polyurethane varnish coating in artificial weathering environments. *Progress in Organic Coatings* 65: 504–509.
7. Hu, J. Li, X. Gao, J. Zhao, Q. 2009. UV aging characterization of epoxy varnish coated steel upon exposure to artificial weathering environment. *Materials and Design* 30: 1542–1547.
8. Kharchenko, U. Beleneva, I. 2013. Evaluation of coatings corrosion resistance with biocomponents as antifouling additives. *Corrosion Science* 72: 47–53.
9. Kumar, S.A. Balakrishnan, T. Alagar, M. Denchev. Z. 2006. Development and characterization of silicone/phosphorus modified epoxy materials and their application as anticorrosion and antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings* 55: 207–217.
10. Kumar, S.A. Sasikumar, A. 2010. Studies on novel silicone/phosphorus/sulphur containing nano-hybrid epoxy anticorrosive and antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings* 68: 189–200.
11. Rezaei, F. Sharif, F. Sarabi, A.A. Kasiriha, S.M. Rahmanian, M. Akbarinezhad, E. 2010. Evaluating water transport through high solid polyurethane coating using the EIS method. *J. Coat. Technol. Res.*, 7 (2): 209–217.
12. Seivaraj, M. Natesan, M. Jayakrishnan, P. 2002. Correlation of exposure at the Port of Chennai (Bay of Bengal, India) and salt-spray tests with electrochemical impedance spectroscopy of coating systems. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, Vol.85, B3: 169-242.

13. SHI, H. LIU, F. HAN, E. WEI, Y. 2007. Effects of Nano Pigments on the Corrosion Resistance of Alkyd Coating. *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol.23 No.4.
14. Shreepathi, S. Guin, A.K. Naik, S.M. Vattipalli, M.R. 2011. Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life. *J. Coat. Technol. Res.*, 8 (2): 191–200.
15. Yang, X.F. Tallman, D.E. Bierwagen, G.P. Croll, S.G. Rohlik, S. 2002. Blistering and degradation of polyurethane coatings under different accelerated weathering tests. *Polymer Degradation and Stability* 77: 103–109.
16. Zhang, F. Liu, J. Li, X. Guo, M. 2008. Study of Degradation of Organic Coatings in Seawater by Using EIS and AFM Methods. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 109: 1890–1899.
17. Zhou, Q. Wang, Y. 2013. Comparisons of clear coating degradation in NaCl solution and pure water. *Progress in Organic Coatings* 76 : 1674– 1682.
18. Zhou, Q. Wang, Y. Bierwagen, G.P. 2014. Flow accelerated degradation of organic clear coat: The effect of fluid shear. *Electrochimica Acta* 142: 25–33.
19. Zhu, Y. Xiong, J. Tang, Y. Zuo, Y. 2010. EIS study on failure process of two polyurethane composite coatings. *Progress in Organic Coatings* 69: 7–11.

## **B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

#### 5.1 Εισαγωγή

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη των ιδιοτήτων δύο αντιρρυπαντικών συστημάτων επίστρωσης, τα οποία είχαν εφαρμοστεί πάνω σε δοκίμια ναυπηγικού χάλυβα.

Για τη μελέτη των συστημάτων επίστρωσης πραγματοποιήθηκαν τέσσερις δοκιμές γήρανσης, οι οποίες ήταν οι εξής: δοκιμές σε θάλαμο αλατονέφωσης, δοκιμές σε κλιματικό θάλαμο υπό την εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας, εργαστηριακές δοκιμές εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. και δοκιμές πεδίου με εμβάπτιση των δοκιμίων σε θαλασσινό νερό.

Κατά τη διάρκεια των δοκιμών, οι ιδιότητες των συστημάτων επίστρωσης αξιολογούνταν με τους εξής τρόπους: οπτική παρατήρηση, μετρήσεις χρώματος, στυλνότητας, πάχους και σκληρότητας, μετρήσεις βάρους των δοκιμίων και τέλος ηλεκτροχημικές μετρήσεις με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS).

Επιπροσθέτως, σε επικαλυμμένα δοκίμια που δεν είχαν υποστεί κάποια γήρανση πραγματοποιήθηκαν δοκιμές κοίλανσης (cupping tests), προκειμένου να αξιολογηθούν οι ιδιότητες πρόσφυσης των συστημάτων επίστρωσης με το μεταλλικό υπόστρωμα, δοκιμές κιμωλίας (chalking tests) για την εκτίμηση του βαθμού έκθεσης των πιγμένων στην επιφάνεια των επικαλύψεων, ενώ σε άλλα δοκίμια εφαρμόστηκαν δοκιμές συσσώρευσης ρύπων (dirt pick-up tests) για τη μέτρηση του ποσοστού κάλυψης της επιφάνειας των επιστρωμάτων από διάφορους ρύπους.

#### 5.2 Υλικά

##### 5.2.1 Δοκίμια

Τα δοκίμια στα οποία εφαρμόστηκαν οι οργανικές επικαλύψεις ήταν ναυπηγικοί χάλυβες Grade A.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται η χημική σύσταση και οι μηχανικές ιδιότητες του ναυπηγικού χάλυβα Grade A.

**Πίνακας 5.1:** Χημική σύσταση (% κ.β.) ναυπηγικού χάλυβα Grade A

Στοιχείο	C	Mn	Si	P	S
Περιεκτικότητα (% κ.β.)	0,21	0,525	0,5	0,035	0,035

**Πίνακας 5.2:** Μηχανικές ιδιότητες ναυπηγικού χάλυβα Grade A

Όριο διαρροής (Mpa)	Εφελκυστική αντοχή (Mpa)	Επιμήκυνση θραύσεως (%)
235	400 - 520	21

Παρακάτω παρουσιάζονται οι διαστάσεις των δοκιμών για τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν.

**Πίνακας 5.3:** Διαστάσεις δοκιμών

<b>Πειραματικές δοκιμές</b>	<b>Διαστάσεις δοκιμών</b>
Δοκιμές γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης	100 mm x 100 mm x 6 mm
Δοκιμές γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο	100 mm x 100 mm x 6 mm
Δοκιμές εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.	50 mm x 50 mm x 6 mm
Δοκιμές πεδίου	100 mm x 100 mm x 6 mm
Δοκιμές κοίλανσης (Cupping tests)	120 mm x 60 mm x 1 mm
Δοκιμές κιμωλίας (Chalking tests)	110 mm x 50 mm x 6 mm
Δοκιμές συσσώρευσης ρύπων (Dirt pick-up tests)	150mm x 250 mm x 6 mm

### 5.2.2 Συστήματα επίστρωσης

Οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν για δύο συστήματα επίστρωσης με τις ονομασίες *FXS1* και *FXS2*, τα οποία εφαρμόστηκαν πάνω σε δοκίμια ναυπηγικού χάλυβα.

Τα συγκεκριμένα συστήματα επίστρωσης εφαρμόζονται στα ύφαλα των πλοίων και το συνολικό τους πάχος πάνω στο υπόστρωμα του ναυπηγικού χάλυβα είναι αντιπροσωπευτικό του πάχους βαφής της γάστρας ενός πλοίου.

Το σύστημα επίστρωσης *FXS1* περιλαμβάνει τρία στρώματα και συγκεκριμένα ένα εποξικό αστάρι, ένα ενδιάμεσο συνδετικό στρώμα και το τελικό στρώμα, το οποίο είναι ένα σιλικονούχο επίστρωμα απελευθέρωσης των ρύπων (fouling release coating). Η σιλικονούχα επικάλυψη έχει υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά, είναι κόκκινου χρώματος και δεν περιέχει βιοκτόνα.

Το σύστημα επίστρωσης *FXS2* περιλαμβάνει ένα εποξικό αστάρι για την παροχή αντιδιαβρωτικής προστασίας και ένα αντιρρυπαντικό αυτολειαινόμενο (self-polishing) επίστρωμα ακρυλικής βάσης. Η αντιρρυπαντική επικάλυψη έχει υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά, είναι κόκκινου χρώματος και περιέχει υποξείδια του χαλκού ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), τα οποία δρουν ως βιοκτόνα για την αντιμετώπιση των θαλάσσιων οργανισμών.

Οι παραπάνω αντιρρυπαντικές επιστρώσεις δεν περιέχουν οργανοκασιτερικές ενώσεις οι οποίες δρουν ως βιοκτόνα και ανταποκρίνονται στη Διεθνή Σύμβαση Ελέγχου Επιβλαβών Αντιρρυπαντικών Συστημάτων Στα Πλοία, η οποία υιοθετήθηκε από τον IMO το 2001.





(α)

(β)

**Εικόνα 5.1:** Συστήματα επίστρωσης (α) FXS1 και (β) FXS2

### 5.3 Πειραματικός εξοπλισμός

#### 5.3.1 Θάλαμος αλατονέφωσης

Χρησιμοποιήθηκε ο θάλαμος αλατονέφωσης QFOG CCT1100 της εταιρείας Q Panel με τα εξής χαρακτηριστικά:

- Μέγεθος θαλάμου:
  - Χωρητικότητα χωρίς υγρό: 857 λίτρα
  - Χωρητικότητα με υγρό: 1103 λίτρα
  - Χωρητικότητα δοχείου του διαλύματος: 120 λίτρα
  
- Εύρος θερμοκρασίας θαλάμου
  - Αλατονέφωση: 20-60 °C
  - Ξήρανση: 20-70 °C
  - Υγρασία: 25-60 °C



**Εικόνα 5.2:** Θάλαμος αλατονέφωσης QFOG CCT1100

Λειτουργία αλατονέφωσης (εικόνα 5.3.α):

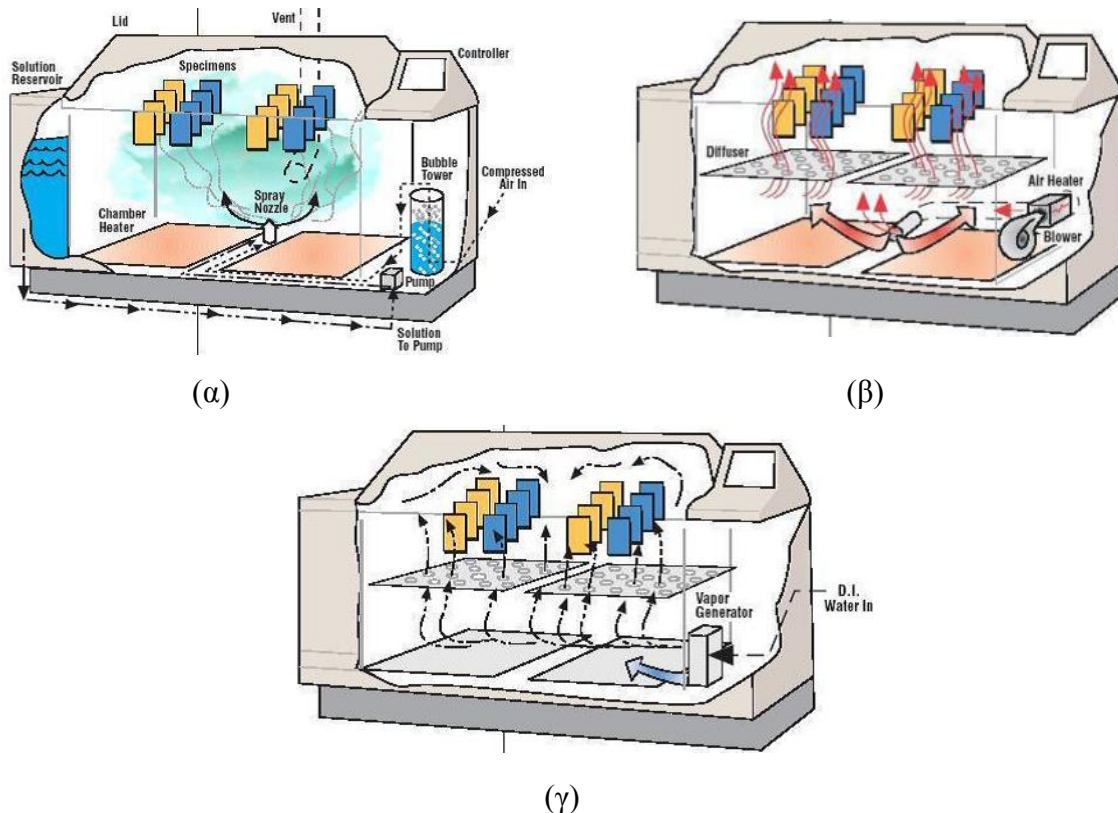
- Από το εσωτερικό δοχείο (solution reservoir) διοχετεύεται το διάλυμα προς το ακροφύσιο ψεκασμού.
- Συμπιεσμένος αέρας υγροποιείται καθώς περνάει από τη στήλη φυσαλίδων (bubble tower) προς το ακροφύσιο ψεκασμού.
- Στο ακροφύσιο ψεκασμού, ο αέρας και το διάλυμα ατμοποιούνται, σχηματίζοντας ένα διαβρωτικό νέφος άλατος.
- Η απαιτούμενη θερμοκρασία στον θάλαμο διατηρείται μέσω της λειτουργίας των θερμοστατών.

Λειτουργία ξήρανσης (εικόνα 5.3.β):

- Συμπιεστής ωθεί τον αέρα του χώρου σε θερμαντήρα αέρα ο οποίος εισάγεται μέσα στον θάλαμο, δημιουργώντας συνθήκες χαμηλής υγρασίας.
- Η απαιτούμενη θερμοκρασία στον θάλαμο διατηρείται από τους θερμοστάτες και τον θερμαντήρα αέρα.

Λειτουργία υγρασίας (εικόνα 5.3.γ):

- Ατμός ζεστού νερού παρέχεται στον θάλαμο, με αποτέλεσμα να διατηρείται η σχετική του υγρασία σε ποσοστό 95% - 100%.
- Η απαιτούμενη θερμοκρασία του θαλάμου διατηρείται από τη γεννήτρια ατμού.



**Εικόνα 5.3:** (α) Λειτουργία αλατονέφωσης, (β) λειτουργία ξήρανσης, (γ) λειτουργία υγρασίας

### 5.3.2 Κλιματικός θάλαμος

Χρησιμοποιήθηκε ο ημιβιομηχανικός κλιματικός θάλαμος ACS Global Test System 600 της εταιρείας Angelantoni.



**Εικόνα 5.4:** Κλιματικός θάλαμος ACS GTS 600

Ο κλιματικός θάλαμος ACS GTS 600 περιλαμβάνει τις εξής δυνατότητες συνδυασμού περιβαλλοντικών συνθηκών:

- Ηλιακής ακτινοβολίας (UV – VIS, 280 – 720 nm) με θερμοκρασιακό εύρος 20 °C έως 80 °C
- Θερμοκρασίας με εύρος -20 °C έως 80 °C και με ρυθμό 0,5 °C / min
- Σχετικής υγρασίας 10% εως 80% RH
- Βροχής (50 l/h)
- Αέριων ρυπάντων SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>

### 5.3.3 Εξοπλισμός οπτικών μετρήσεων

#### 5.3.3.1 Στερεοσκόπιο

Για την εξέταση της επιφάνειας των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε το στερεοσκόπιο Leica MZ6 της εταιρείας Leica Microsystems, το οποίο διαθέτει τις εξής βηματικές μεγενθύνσεις: x0.63, x0.80, x1.00, x1.25, x1.60, x2.00, x2.50, x3.20, x4.00.

Στο στερεοσκόπιο προσαρμόστηκε η κάμερα Leica DFC 290 η οποία συνδέθηκε με Η/Υ και μέσω του προγράμματος LAS v3.7 πραγματοποιήθηκε η λήψη και η επεξεργασία εικόνων των εξεταζόμενων δοκιμίων.



**Εικόνα 5.5:** Στερεοσκόπιο Leica MZ6

### 5.3.3.2 Χρωματόμετρο

Οι μεταβολές του χρώματος των οργανικών επιστρωμάτων μετά από την εφαρμογή των δοκιμών γήρανσης εκτιμήθηκαν με τη χρήση του χρωματόμετρου Precise Color Reader TCR 200 της εταιρείας Beijing Time High Technology.



**Εικόνα 5.6:** Χρωματόμετρο Precise Color Reader TCR 200

Για τον προσδιορισμό των χρωματικών μεταβολών χρησιμοποιήθηκε το χρωματικό μοντέλο CIE Lab. Στο μοντέλο αυτό, τα χρώματα περιγράφονται από τις τρεις χρωματικές συντεταγμένες  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$ , οι οποίες απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Συγκεκριμένα:

- Ο παράγοντας  $L^*$  αντιπροσωπεύει τη φωτεινότητα και οι τιμές του κυμαίνονται από το 0 (μαύρο) μέχρι το 100 (λευκό).
- Ο παράγοντας  $a^*$  αντιπροσωπεύει τις αποχρώσεις κόκκινου/πράσινου και οι τιμές του κυμαίνονται από το -128 (πράσινο) μέχρι το 127 (κόκκινο).
- Ο παράγοντας  $b^*$  αντιπροσωπεύει τις αποχρώσεις κίτρινου/μπλε και οι τιμές του κυμαίνονται από το -128 (μπλε) μέχρι το 127 (κίτρινο).

Η μεταβολή ενός χρώματος δίνεται από την παράμετρο  $\Delta E_{ab}^*$ , η οποία ισούται με τη σχέση:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

όπου  $(L_1^*, a_1^*, b_1^*)$ , οι δείκτες ενός αρχικού χρώματος και  $(L_2^*, a_2^*, b_2^*)$ , οι δείκτες του χρώματος που έχει μεταβληθεί.

### 5.3.3.3 Όργανο μέτρησης στιλπνότητας

Οι μετρήσεις της στιλπνότητας των οργανικών επιστρωμάτων πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του οργάνου Gloss Checker IG-331 της εταιρείας HORIBA, με δυνατότητες μέτρησης σε γωνίες των  $60^\circ$  και  $20^\circ$ .



Εικόνα 5.7: Όργανο μέτρησης στιλπνότητας Gloss Checker IG-331

### 5.3.4 Όργανο μέτρησης πάχους των οργανικών επιστρωμάτων

Για τη μέτρηση του πάχους των συστημάτων επικάλυψης χρησιμοποιήθηκε το όργανο WCG 200-FN της εταιρείας WILSON WOLPERT.



Εικόνα 5.8: Όργανο μέτρησης πάχους των συστημάτων επίστρωσης WCG 200-FN

### 5.3.5 Ηλεκτρονικός ζυγός

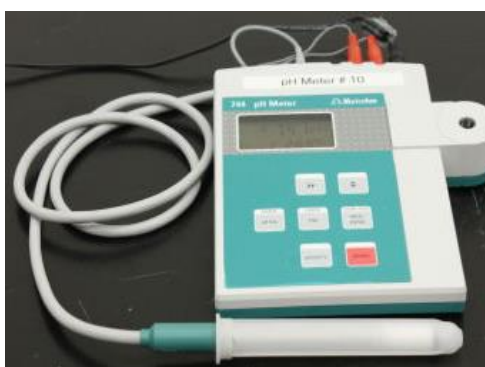
Τα βάρη των δοκιμών με τα συστήματα επίστρωσης μετρήθηκαν με τον ηλεκτρονικό ζυγό Explorer Pro της εταιρείας Ohaus.



**Εικόνα 5.9:** Ηλεκτρονικός ζυγός Explorer Pro

### 5.3.6 Όργανο μέτρησης pH

Για τον προσδιορισμό του pH του διαλύματος κατά τη διάρκεια της δοκιμής εμφάνισης στο διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. καθώς και του θαλασσινού νερού κατά τη διάρκεια των δοκιμών πεδίου χρησιμοποιήθηκε το πεχάμετρο 744 pH Meter της εταιρείας Metrohm.



**Εικόνα 5.10:** Πεχάμετρο 744 pH Meter

### 5.3.7 Όργανο μέτρησης αγωγιμότητας

Για τις μετρήσεις της αγωγιμότητας των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε το όργανο ORION 3 STAR Conductivity Benchtop Meter της εταιρείας Thermo Scientific.



**Εικόνα 5.11:** Αγωγιμόμετρο ORION 3 STAR Conductivity Benchtop Meter

### 5.3.8 Εξοπλισμός μηχανικών δοκιμών

#### 5.3.8.1 Όργανο μέτρησης σκληρότητας των οργανικών επιστρωμάτων

Χρησιμοποιήθηκε το όργανο Pendulum Damping Tester Model 299/300 της εταιρείας ERICHSEN.



**Εικόνα 5.12:** Pendulum Damping Tester Model 299/300

Οι μετρήσεις της σκληρότητας των οργανικών επικαλύψεων έγιναν με βάση τη μέθοδο της απόσβεσης των ταλαντώσεων (pendulum damping test) κατά König και με βάση τα πρότυπα ISO 1522, *'Paints and varnishes-Pendulum damping test'* και ASTM D4366-95, *'Standard Test Methods for Hardness of Organic Coatings by Pendulum Damping Tests'*.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η σκληρότητα των οργανικών επιστρωμάτων προσδιορίζεται από τον αριθμό των ταλαντώσεων ενός τριγωνικού εκκρεμούς μέσα σε συγκεκριμένα όρια πλάτους (από τις 6° στις 3°). Το εκκρεμές στηρίζεται πάνω στο δοκίμιο με τη βοήθεια δύο σφαιρών ανοξείδωτου χάλυβα, διαμέτρου 5 mm το καθένα, ενώ έχει ένα αντίβαρο τοποθετημένο σε θέση ώστε η περίοδος της μίας ταλάντωσης να αντιστοιχεί σε 1,4 δευτερόλεπτα. Ο αριθμός των ταλαντώσεων του εκκρεμούς καταγράφεται σε έναν ηλεκτρονικό μετρητή.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην εξής αρχή: όσο πιο μαλακή είναι η οργανική επικάλυψη, τόσο πιο γρήγορα μειώνεται το πλάτος της ταλάντωσης του εκκρεμούς. Κατά επέκταση τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τη σκληρότητα των επικαλύψεων παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την αντίστασή τους σε παραμόρφωση.

#### 5.3.8.2 Εξοπλισμός δοκιμών κοίλανσης

Για την εκτίμηση της ελαστικότητας των οργανικών επικαλύψεων και των ιδιοτήτων πρόσφυσής τους με το μεταλλικό υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το όργανο Ref. 760 Cupping Test Machine της εταιρείας Sheen.





**Εικόνα 5.13:** Ref. 760 Cupping Test Machine

Το όργανο αποτελείται από τη μήτρα κοίλανσης, τον δακτύλιο συγκράτησης και από μία μεταλλική σφαίρα διαμέτρου 20mm.

Το δοκίμιο τοποθετείται μεταξύ της μήτρας κοίλανσης και του δακτυλίου συγκράτησης και με την περιστροφή ενός μοχλού, η σφαίρα ασκεί πίεση στη μη επικαλυμμένη επιφάνεια του δοκιμίου, παραμορφώνοντάς την. Κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης ελέγχεται το σύστημα επίστρωσης μέχρις ότου εμφανιστούν οι πρώτες ρωγμές ή μέχρι την αποκόλλησή του από το μεταλλικό υπόστρωμα, ενώ ταυτόχρονα καταγράφεται το βάθος διείσδυσης της μεταλλικής σφαίρας.

### **5.3.9 Εξοπλισμός ηλεκτροχημικών μετρήσεων**

Η αξιολόγηση των ιδιοτήτων φραγμού των συστημάτων επίστρωσης πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS). Παρακάτω παρουσιάζεται ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή της ηλεκτροχημικής μεθόδου.

#### **5.3.9.1 Ηλεκτροχημικό κελί**

Χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτροχημικό κελί K0235 Flat Cell της εταιρείας Princeton Applied Research, το οποίο περιλαμβάνει τα εξής ηλεκτρόδια:

##### ***Ηλεκτρόδιο εργασίας***

Αποτελεί το εξεταζόμενο δοκίμιο με το σύστημα επικάλυψης.

##### ***Ηλεκτρόδιο αναφοράς***

Χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (saturated calomel electrode – SCE). Αποτελείται από χλωριούχο υδράργυρο ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), αναμειγμένο με πάστα υδραργύρου σε δεξαμενή υγρού υδραργύρου και σε επαφή, μέσω πορώδους μεμβράνης, με κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου καλίου (KCl). Η ηλεκτρική επαφή πραγματοποιείται μέσω ενός σύρματος αδρανούς λευκόχρυσου, το οποίο έχει εμβαπτιστεί μέσα στον υδράργυρο.



Για τον καλομέλινα,

η αντίδραση του ημιστοιχείου είναι:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

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

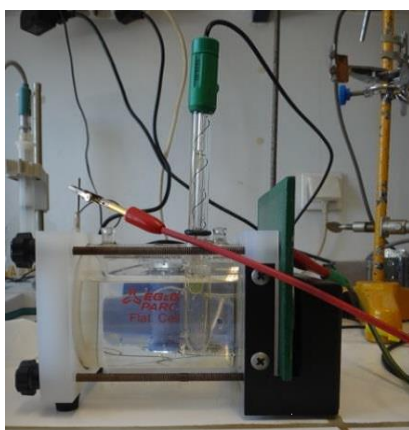
Το ηλεκτροδιακό δυναμικό, σύμφωνα με τον πίνακα με τα πρότυπα ηλεκτροδιακά δυναμικά, είναι:  $E_{\text{cal}} = 0,241 \text{ V}$ , ελάχιστα μικρότερο από το δυναμικό της αντίδρασης ημιστοιχείου στην κατάσταση ισορροπίας ( $E_{\text{cal}} = 0,268 \text{ V}$ ), καθώς στην κατάσταση κορεσμού η ενεργότητα των ιόντων  $\text{Cl}^-$  είναι μεγαλύτερη από τη μονάδα.

Στο σημείο όπου τοποθετείται το ηλεκτρόδιο αναφοράς υπάρχει μικρός σωλήνας (Luggin-Haber Capillary), ο οποίος καταλήγει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι δεν θα υπάρχει πτώση τάσης, οι ωμικές απώλειες θα μειωθούν και θα μετράται το πραγματικό δυναμικό.

### **Βοηθητικό ηλεκτρόδιο**

Το ηλεκτρόδιο αυτό χρησιμοποιείται προκειμένου να κλείσει το ηλεκτρικό κύκλωμα στο κελί. Αποτελείται από πλατίνα και έχει τη μορφή πλέγματος.

Ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα για την εφαρμογή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα  $\text{NaCl}$  3,5% κ.β.



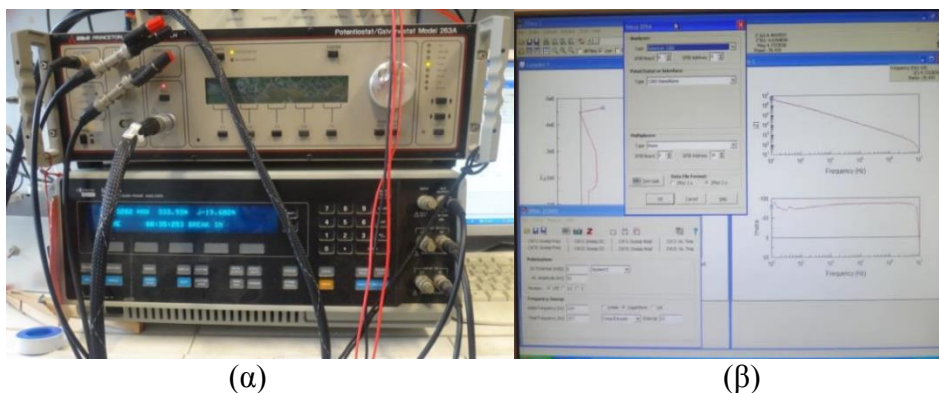
**Εικόνα 5.14:** Ηλεκτροχημικό κελί K0235 Flat Cell

### **5.3.9.2 Ποτενσιοστάτης**

Για την πραγματοποίηση της μεθόδου EIS χρησιμοποιήθηκε ο ποτενσιοστάτης Model 263A potentiostat/galvanostat της εταιρείας Princeton Applied Research σε συνδυασμό με τη γεννήτρια (phase/gain analyzer) Solartron 1260A.

Εφόσον το ηλεκτρόδιο εργασίας, το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο συνδέονταν με τον ποτενσιοστάτη, εφαρμοζόταν στο ηλεκτροχημικό κελί μια ημιτονοειδής διέγερση δυναμικού ίση με  $\pm 10 \text{ mV}$  ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς κατά το αρχικό στάδιο των μετρήσεων και ως προς το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, όταν αυτό ήταν εφικτό.

Ο ποτενσιοστάτης ήταν συνδεδεμένος με Η/Υ και επομένως μέσω του προγράμματος Zplot εφαρμόζονταν οι απαιτούμενες συνθήκες και γινόταν δυνατή η καταγραφή των δεδομένων καθώς και η απεικόνισή τους μέσα από τα διαγράμματα Bode και Nyquist.



Εικόνα 5.15: (α) Ποτενσιοστάτης και γεννήτρια (β) Πρόγραμμα Zplot

Κατά τη διάρκεια των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, η επιφάνεια των δοκιμίων που βρισκόταν σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη ήταν ίση με  $A=12,56 \text{ cm}^2$ , εκτός από την περίπτωση των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν στις εργαστηριακές δοκιμές εμφάτισης, όπου η εξεταζόμενη επιφάνειά τους ήταν ίση με  $A=3,14 \text{ cm}^2$ .

Πρέπει να σημειωθεί ότι η χωρητική συμπεριφορά των συστημάτων επίστρωσης καταγράφηκε στις συχνότητες  $f = 10^5 \text{ Hz} - 10^3 \text{ Hz}$  καθώς σε μικρότερες και υψηλότερες συχνότητες παρουσιάζονταν σφάλματα. Συνεπώς, ο υπολογισμός της χωρητικότητας των συστημάτων έγινε στο συγκεκριμένο εύρος συχνοτήτων.

Η εμπέδηση ενός πυκνωτή είναι ίση με:

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (5.1)$$

Με βάση την παραπάνω σχέση προκύπτει:

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \rightarrow |Z| = \frac{1}{\omega C} \rightarrow \log|Z| = -\log(\omega C) \rightarrow$$

$$\log|Z| = -\log\omega - \log C \quad (5.2)$$

Για την εκτίμηση της χωρητικότητας εφαρμόζεται μία διαγραμματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων  $\log\omega$ ,  $\log|Z|$  και επομένως η εξίσωση (5.2) αντιστοιχεί στη μορφή  $y=ax+b$ , όπου για τον σταθερό όρο  $b$  ισχύει:

$$b = -\log|C| \quad (5.3)$$

Συνεπώς, η χωρητικότητα των οργανικών επικαλύψεων υπολογίζεται από τον τύπο:

$$C = 10^{-b} \quad (5.4)$$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### 6.1 Δοκιμές γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Οι δοκιμές γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης πραγματοποιήθηκαν με βάση το πρότυπο ISO 14993:2001, 'Corrosion of metals and alloys-Accelerated testing involving cyclic exposure to salt mist, "dry" and "wet" conditions'.

Οι συνθήκες της δοκιμής παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 6.1:** Συνθήκες δοκιμής με βάση το πρότυπο ISO 14993:2001

<b>Α. Συνθήκες αλατονέφωσης</b>	
Θερμοκρασία	35 °C ± 2 °C
Διάλυμα άλατος	5% NaCl
<b>Β. Συνθήκες ξήρανσης</b>	
Θερμοκρασία	60 °C ± 2 °C
Σχετική υγρασία	< 30% RH
<b>Γ. Συνθήκες υγρασίας</b>	
Θερμοκρασία	50 °C ± 2 °C
Σχετική υγρασία	> 95% RH
<b>Δ. Χρονικό διάστημα ενός κύκλου έκθεσης</b>	
Περίοδος αλατονέφωσης	1 κύκλος = 8 ώρες
Περίοδος ξήρανσης	2 ώρες
Περίοδος υγρασίας	4 ώρες
Περίοδος υγρασίας	2 ώρες
<b>Ε. Χρονικό διάστημα εναλλαγής συνθηκών</b>	
Από αλατονέφωση σε ξήρανση	< 30 λεπτά
Από ξήρανση σε υγρασία	< 15 λεπτά
Από υγρασία σε αλατονέφωση	< 30 λεπτά

Πριν από την εφαρμογή των δοκιμών στον θάλαμο αλατονέφωσης, οι άκρες και η μη εξεταζόμενη πλευρά των δοκιμίων καλύπτονταν με μονωτική ταινία, προκειμένου να προστατευτούν από τις διαβρωτικές συνθήκες.

Η διάρκεια των δοκιμών ήταν συνολικά 91 ημέρες, που αντιστοιχούν σε 2184 ώρες και 273 κύκλους έκθεσης.

### 6.1.1 Σύστημα FXS1

#### *Οπτική παρατήρηση δοκιμίων*



**Εικόνα 6.1:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 7 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης



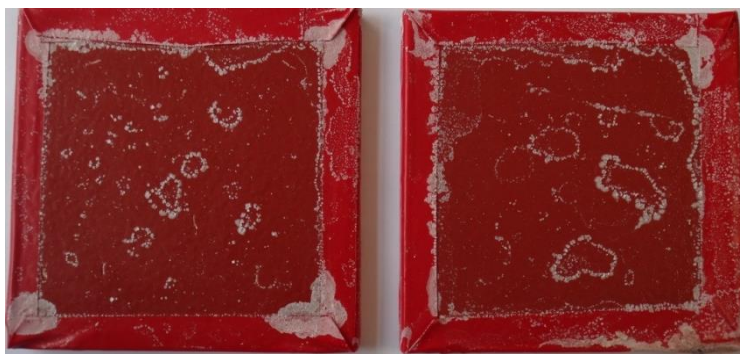
**Εικόνα 6.2:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 14 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης



**Εικόνα 6.3:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 28 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης



**Εικόνα 6.4:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 42 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης



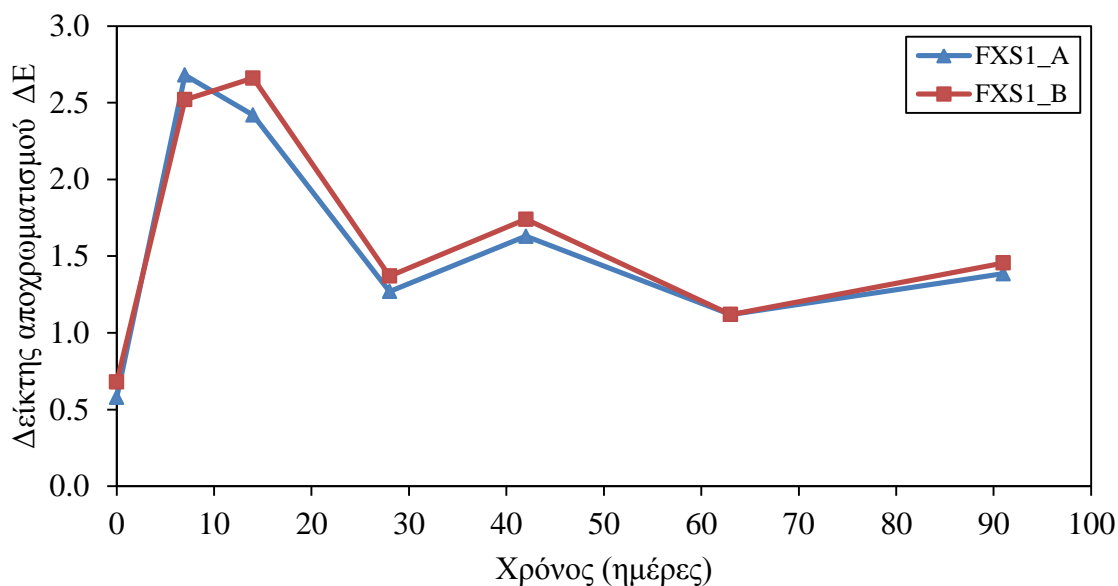
**Εικόνα 6.5:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 63 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης



**Εικόνα 6.6:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 91 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Στην εκτεθειμένη επιφάνεια των συστημάτων FXS1\_A και FXS1\_B δεν παρατηρήθηκε κάποιο ορατό ελάττωμα και δεν προκλήθηκε αποχρωματισμός. Σε ορισμένα σημεία στα άκρα των δοκιμών, τα συστήματα επικάλυψης είχαν αστοχήσει (εικόνα 6.6), γεγονός αναμενόμενο, καθώς τα άκρα ήταν πιο επιρρεπή σε διάβρωση. Για τον λόγο αυτό άλλωστε, τα δοκίμια είχαν καλυφθεί με τη μονωτική ταινία, όπως προαναφέρθηκε. Συνεπώς, τα σημεία αυτά δεν θεωρήθηκαν ως εξετάσιμα σημεία αστοχίας.

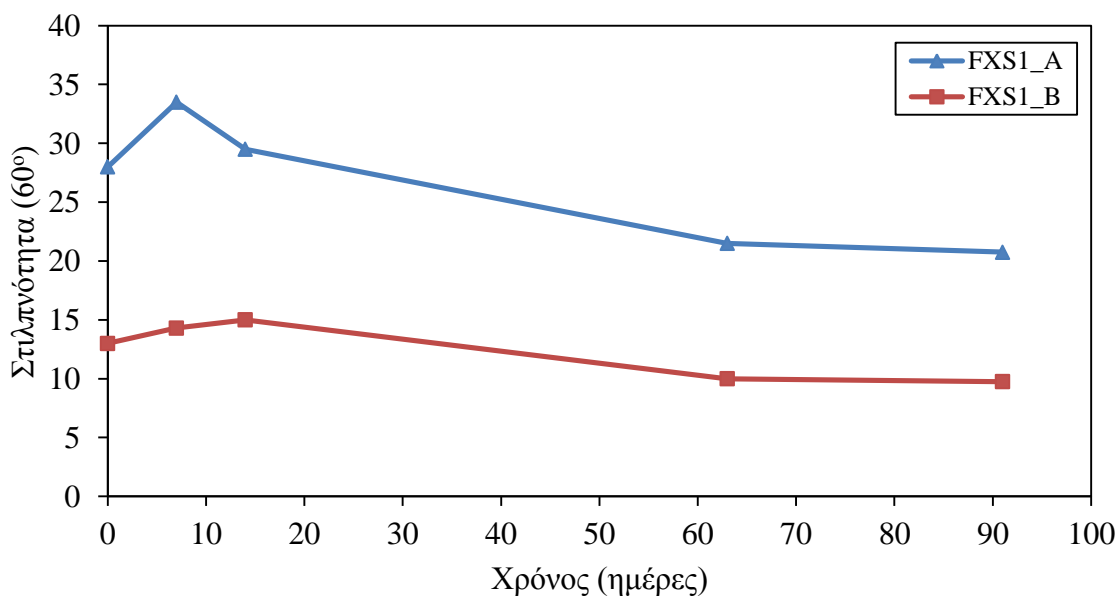
### Μέτρηση χρώματος



**Εικόνα 6.7:** Δείκτης αποχρωματισμού ΔΕ των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Ο δείκτης αποχρωματισμού ΔΕ των συστημάτων FXS1\_A και FXS1\_B μεταβλήθηκε σε μικρό βαθμό κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης.

### Μέτρηση στιλπνότητας



**Εικόνα 6.8:** Στιλπνότητα (60°) των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Η στιλπνότητα των τελικών στρωμάτων των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B παρουσίασε μικρή μείωση με την αύξηση του χρόνου γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης.

#### *Μέτρηση πάχους των συστημάτων επίστρωσης*

**Πίνακας 6.2:** Πάχος (μm) των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)						
	0	7	14	28	42	63	91
<b>FXS1_A</b>	523,0	510,6	497,7	504,5	509,3	496,2	490,3
<b>FXS1_B</b>	529,0	534,9	523,8	510,9	512,5	512,8	500,7

Όπως φαίνεται από τις τιμές του πίνακα 6.2, οι αυξομειώσεις του πάχους των συστημάτων επίστρωσης κυμαίνονταν στα όρια του μετρητικού σφάλματος. Αυτό προέκυψε από το γεγονός ότι δεν ήταν δυνατόν η μέτρηση να εφαρμόζεται κάθε φορά ακριβώς στα ίδια σημεία με εκείνα των προηγούμενων μετρήσεων.

#### *Μέτρηση βάρους των δοκιμίων*

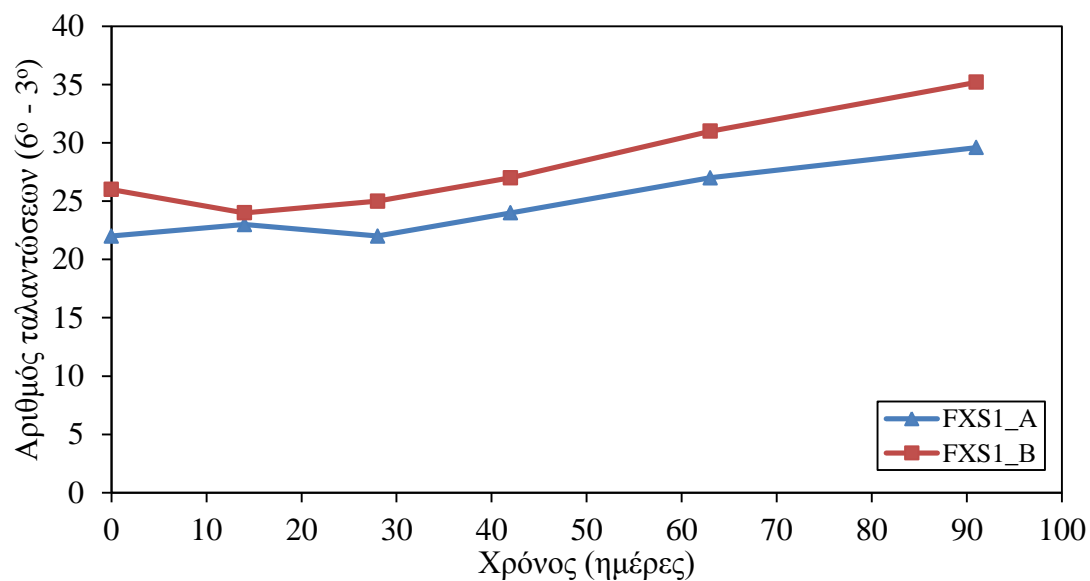
**Πίνακας 6.3:** Βάρος (g) των δοκιμίων FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)						
	0	7	14	28	42	63	91
<b>FXS1_A</b>	525,77	522,98	522,91	522,88	522,80	522,79	522,68
<b>FXS1_B</b>	514,56	510,93	510,83	510,81	510,69	510,74	510,66

Η αρχική μεγάλη διαφορά στις τιμές του βάρους των δοκιμίων πριν από την έναρξη της δοκιμής γήρανσης και μετά από επτά ημέρες δοκιμών προκλήθηκε εξαιτίας της αφαίρεσης ενός μέρους των συστημάτων επίστρωσης στο ένα άκρο της πίσω πλευράς των δοκιμίων, προκειμένου να εκτεθεί ο χάλυβας και να μπορούν να πραγματοποιηθούν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις.

Επίσης, η διαφορά αυτή μπορεί να προέκυψε λόγω σχηματισμού προϊόντων διάβρωσης στα άκρα των δοκιμίων, τα οποία ισοδυναμούσαν με απώλεια υλικού στις περιοχές αυτές.

### Μέτρηση σκληρότητας των συστημάτων επίστρωσης



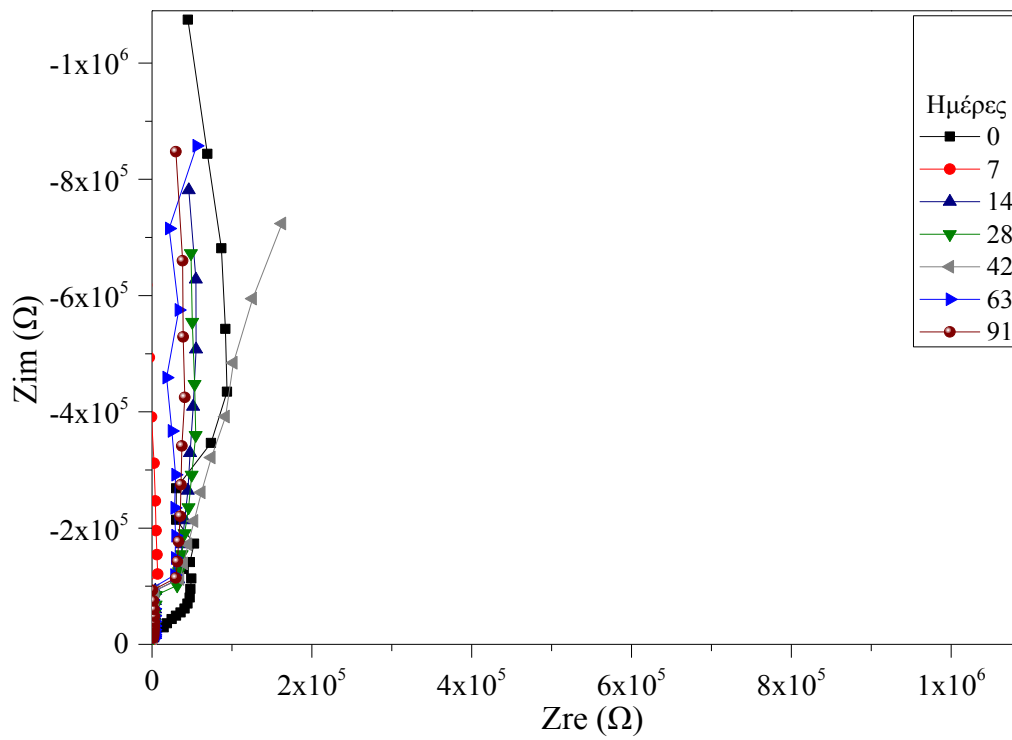
**Εικόνα 6.9:** Σκληρότητα των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Η σκληρότητα των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B παρουσίασε μια ελαφρά αύξηση κατά τη διάρκεια του πειράματος. Ο χαμηλός αριθμός των ταλαντώσεων του εκκρεμούς δηλώνει ότι το σύστημα FXS1 δεν παρουσίαζε υψηλή σκληρότητα εν γένει.

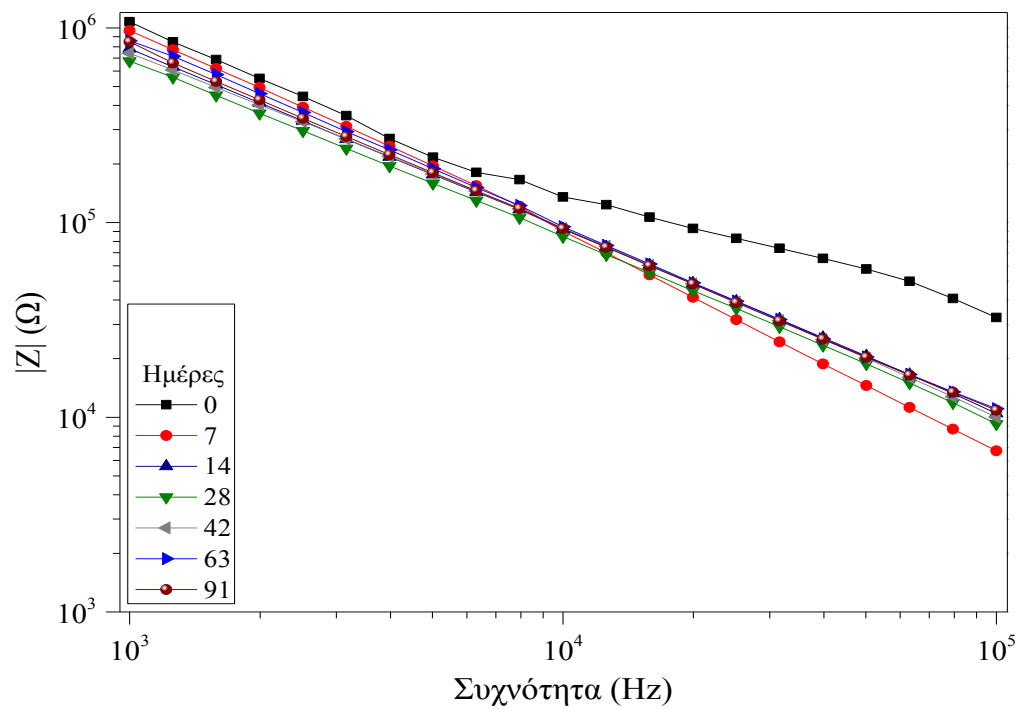


## Ηλεκτροχημικές μετρήσεις (Μέθοδος EIS)

Δοκίμιο FXS1\_A

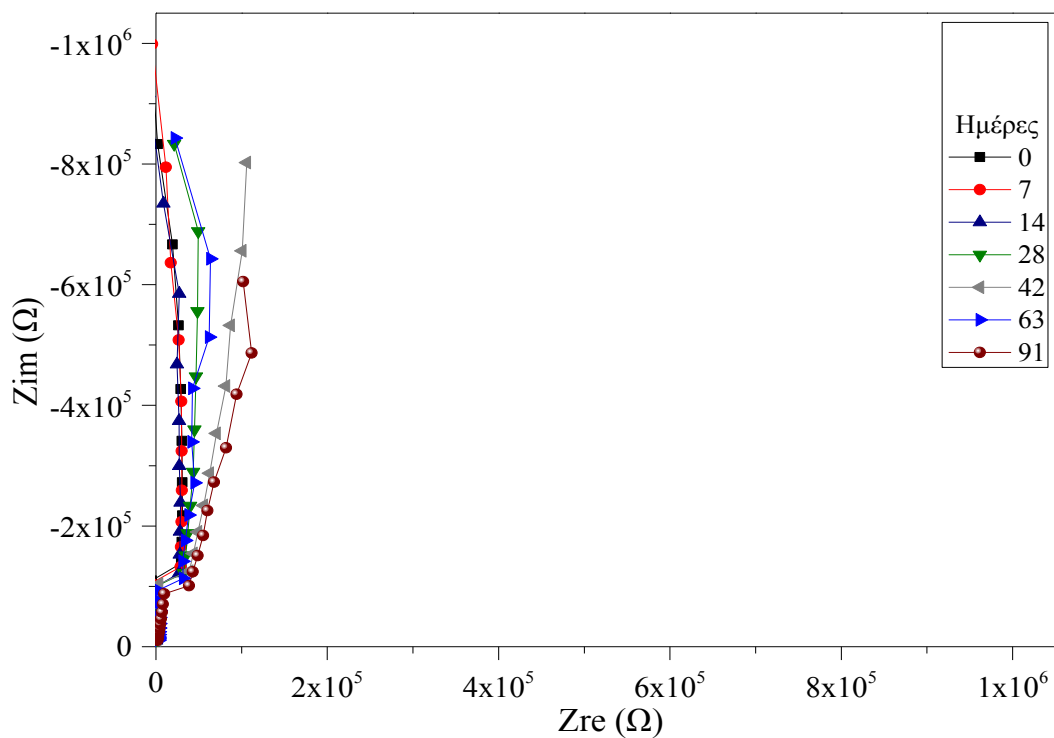


Εικόνα 6.10: Διάγραμμα Nyquist του δοκιμίου FXS1\_A κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

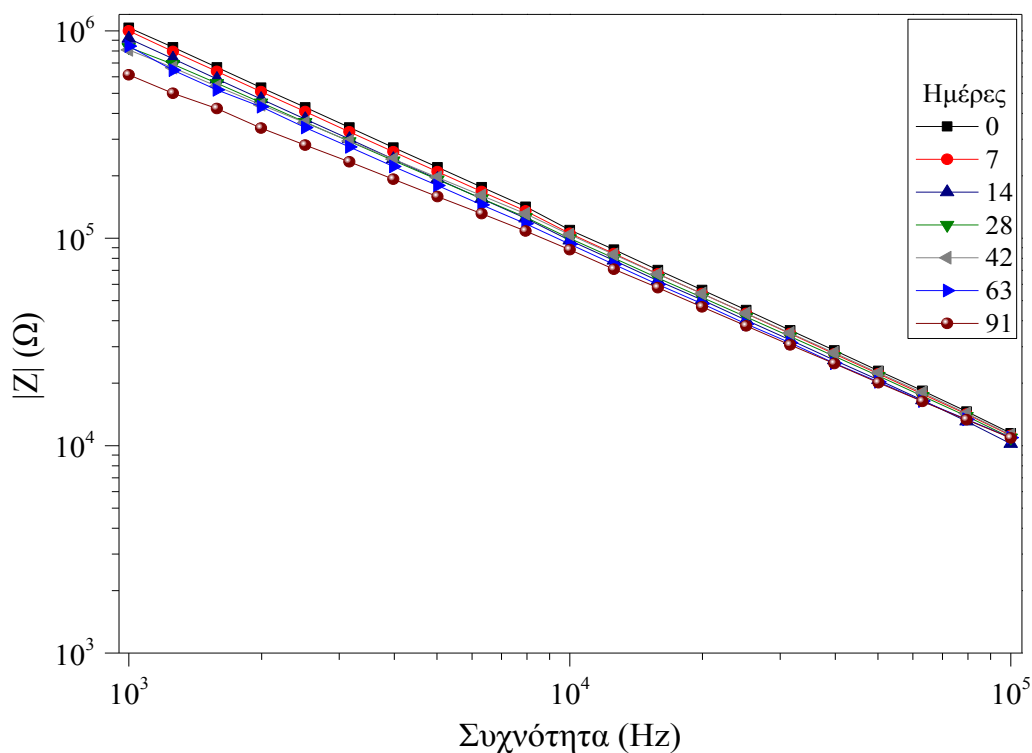


Εικόνα 6.11: Διάγραμμα Bode του δοκιμίου FXS1\_A κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

### Δοκίμιο FXS1\_B



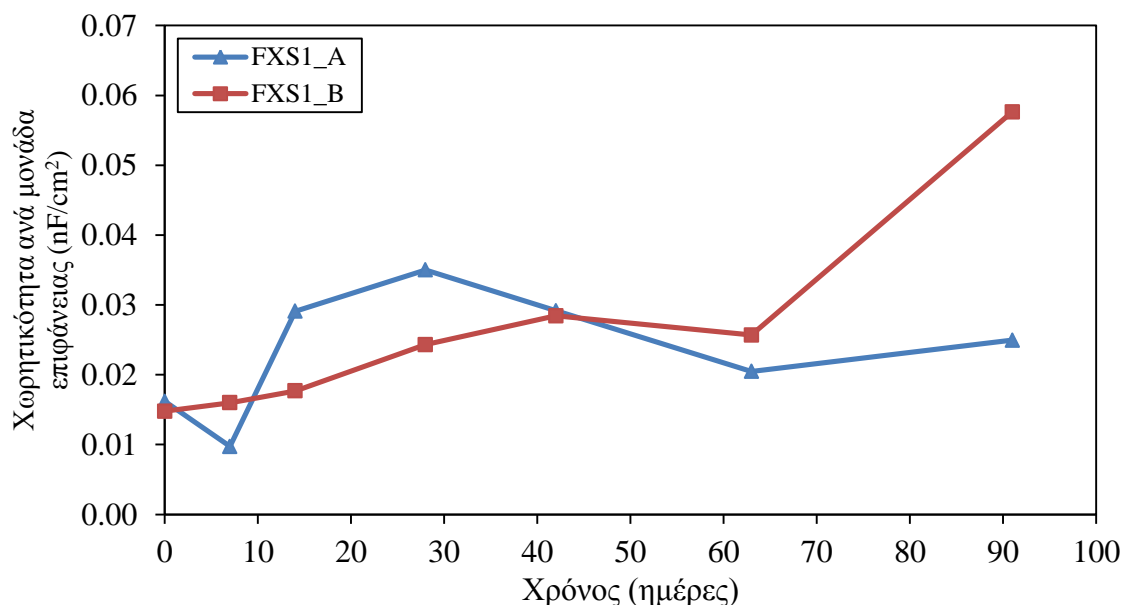
**Εικόνα 6.12:** Διάγραμμα Nyquist του δοκιμίου FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης



**Εικόνα 6.13:** Διάγραμμα Bode του δοκιμίου FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Με βάση τα διαγράμματα Bode και Nyquist προέκυψε ότι τα συστήματα FXS1\_A και FXS1\_B διατήρησαν τη χωρητική τους συμπεριφορά μετά από 91 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης. Συγκεκριμένα, τα διαγράμματα Bode ( $\log\omega - \log|Z|$ ) αποτελούνται από ευθείες γραμμές με κλίση περίπου ίση με -1, ενώ τα διαγράμματα Nyquist αποτελούνται από ευθείες κάθετες στον άξονα Zre.

### *Χωρητικότητα των συστημάτων επίστρωσης*



**Εικόνα 6.14:** Χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Οι τιμές της χωρητικότητας ανά μονάδα επιφάνειας των συστημάτων FXS1\_A και FXS1\_B διατηρήθηκαν σε πολύ χαμηλά επίπεδα κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης, επομένως οι οργανικές επικαλύψεις παρέμειναν άθικτες κάτω από την επίδραση των διαβρωτικών συνθηκών της δοκιμής στον θάλαμο αλατονέφωσης.

## 6.1.2 Σύστημα FXS2

### *Οπτική παρατήρηση δοκιμίων*



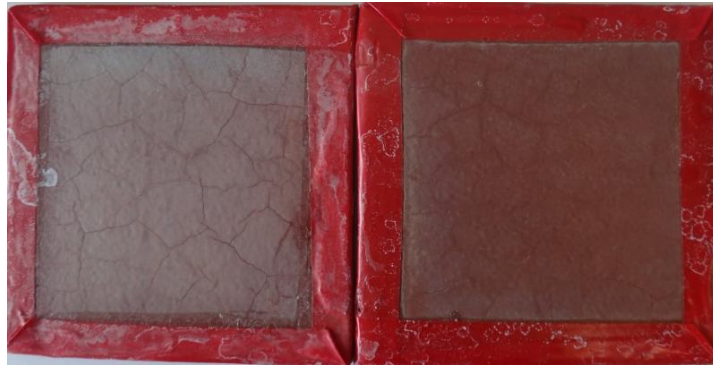
**Εικόνα 6.15:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 7 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης



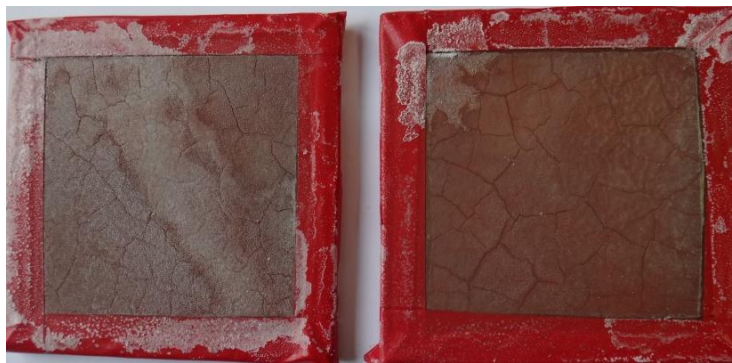
**Εικόνα 6.16:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 14 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης



**Εικόνα 6.17:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 28 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης



**Εικόνα 6.18:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 42 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης



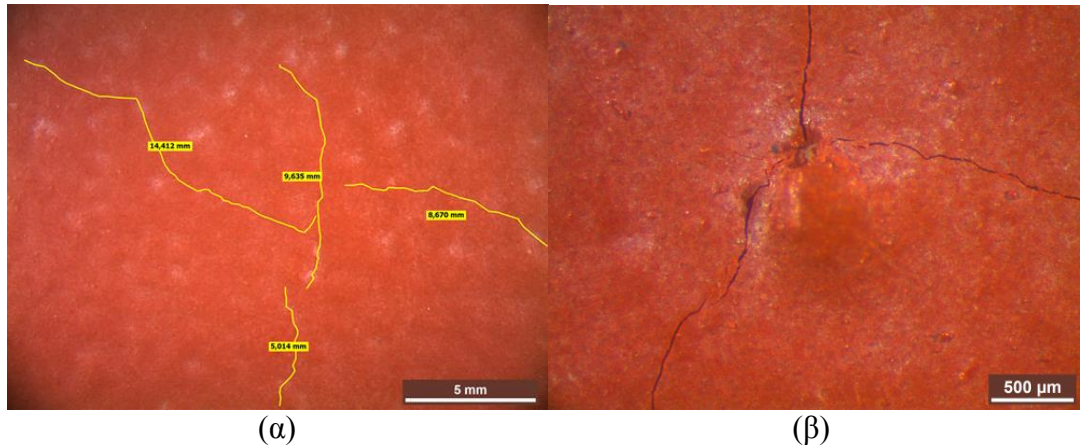
**Εικόνα 6.19:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 63 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης



**Εικόνα 6.20:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 91 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

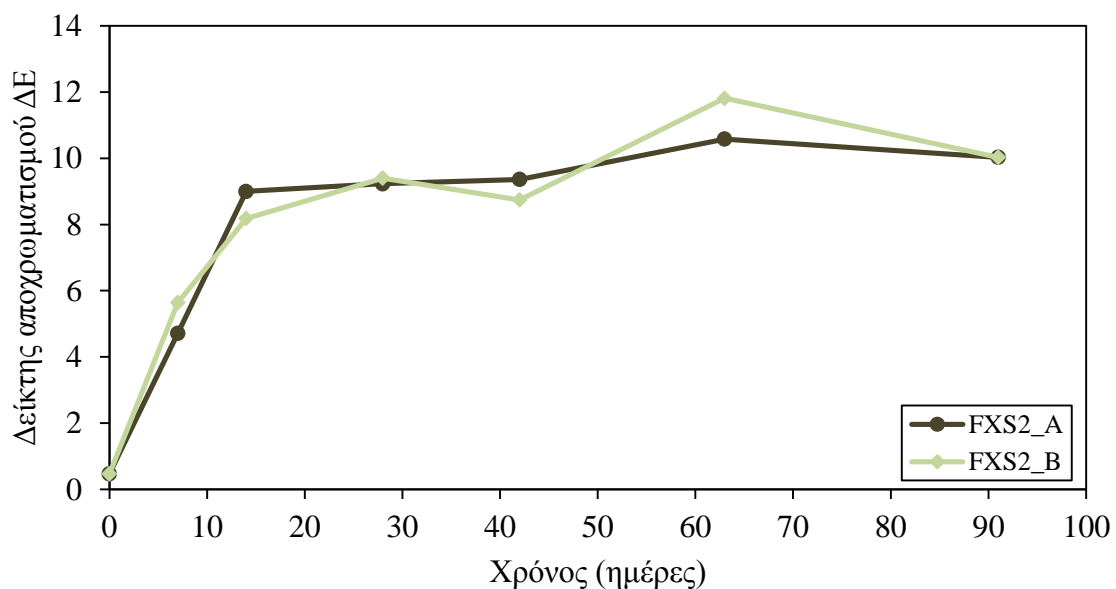
Η μεταβολή του χρώματος της τελικής αντιρρυπαντικής επίστρωσης των συστημάτων FXS2\_A και FXS2\_B παρατηρήθηκε ήδη από το αρχικό στάδιο της γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης.

Επίσης, από τις πρώτες επτά ημέρες των δοκιμών σε όλη την έκταση της επιφάνειας των τελικών οργανικών επικαλύψεων παρουσιάστηκε κιμωλίαση (chalking) και δημιουργήθηκαν ρωγμές (checking).



**Εικόνα 6.21:** Επιφάνεια του συστήματος επίστρωσης FXS2 (α) ρωγμές μετά από 7 ημέρες δοκιμών στον θάλαμο αλατονέφωσης, (β) ελάττωμα που δρα ως σημείο διάδοσης των ρωγμών

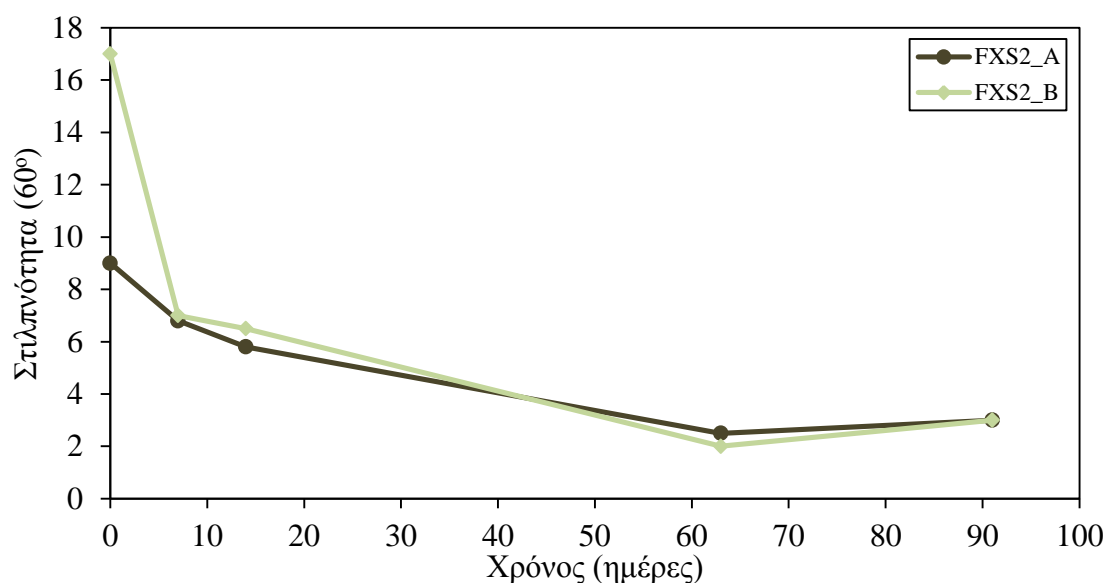
### Μέτρηση χρώματος



**Εικόνα 6.22:** Δείκτης αποχρωματισμού ΔΕ των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Ο αποχρωματισμός των συστημάτων FXS2\_A και FXS2\_B ήταν έντονος από τις πρώτες ημέρες των δοκιμών. Συγκεκριμένα, ο δείκτης αποχρωματισμού ΔΕ αυξήθηκε απότομα τις πρώτες 14 ημέρες, ενώ στη συνέχεια οι τιμές του κυμάνθηκαν σε σταθερά επίπεδα με μια σχετικά μικρή αύξηση.

### Μέτρηση στιλπνότητας



**Εικόνα 6.23:** Στιλπνότητα (60°) των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Τα συστήματα επικάλυψης FXS2\_A και FXS2\_B παρουσίαζαν εξ αρχής χαμηλή στιλπνότητα, την οποία έχασαν πλήρως μέχρι το τέλος των δοκιμών. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι το τελικό στρώμα είναι μια αυτολειαινόμενη αντιρρυπαντική επικάλυψη, που σημαίνει ότι μαζί με το βιοκτόνο απελευθερώνεται και μέρος της πολυμερικής μήτρας. Ως εκ τούτου, οι επικαλύψεις αυτού του είδους δεν διαθέτουν την κατεξοχήν αισθητική ιδιότητα της στιλπνότητας.

### Μέτρηση πάχους των συστημάτων επίστρωσης

**Πίνακας 6.4:** Πάχος (μm) των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)						
	0	7	14	28	42	63	91
<b>FXS2_A</b>	594,0	576,6	576,8	579,2	586,6	578,3	564,9
<b>FXS2_B</b>	504,0	492,1	498,6	491,2	494,2	498,2	490,4

Τα πάχη των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B παρουσίαζαν μικρές αυξομειώσεις που κυμαίνονταν στα όρια του μετρητικού σφάλματος.



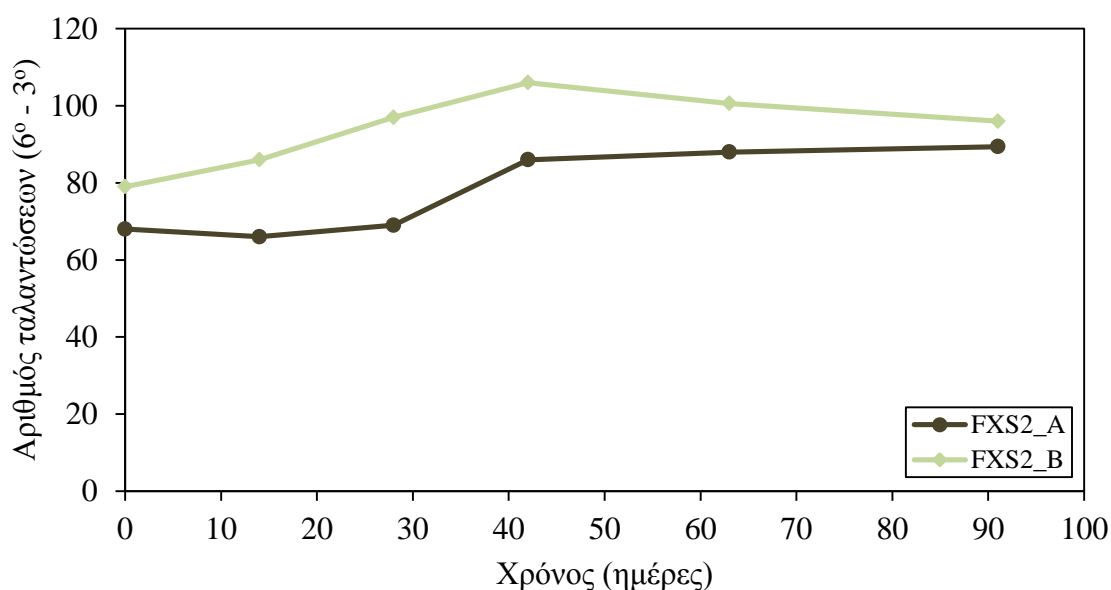
### Μέτρηση βάρους των δοκιμίων

**Πίνακας 6.5:** Βάρος (g) των δοκιμίων FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)						
	0	7	14	28	42	63	91
<b>FXS2_A</b>	491,50	490,78	490,92	491,37	491,55	491,85	491,96
<b>FXS2_B</b>	511,86	511,37	511,54	511,96	512,18	512,45	512,65

Τα βάρη των δοκιμίων FXS2\_A και FXS2\_B κυμάνθηκαν γύρω από τις αρχικές τους τιμές κατά τη διάρκεια της πειραματικής δοκιμής.

### Μέτρηση σκληρότητας των συστημάτων επίστρωσης



**Εικόνα 6.24:** Σκληρότητα των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

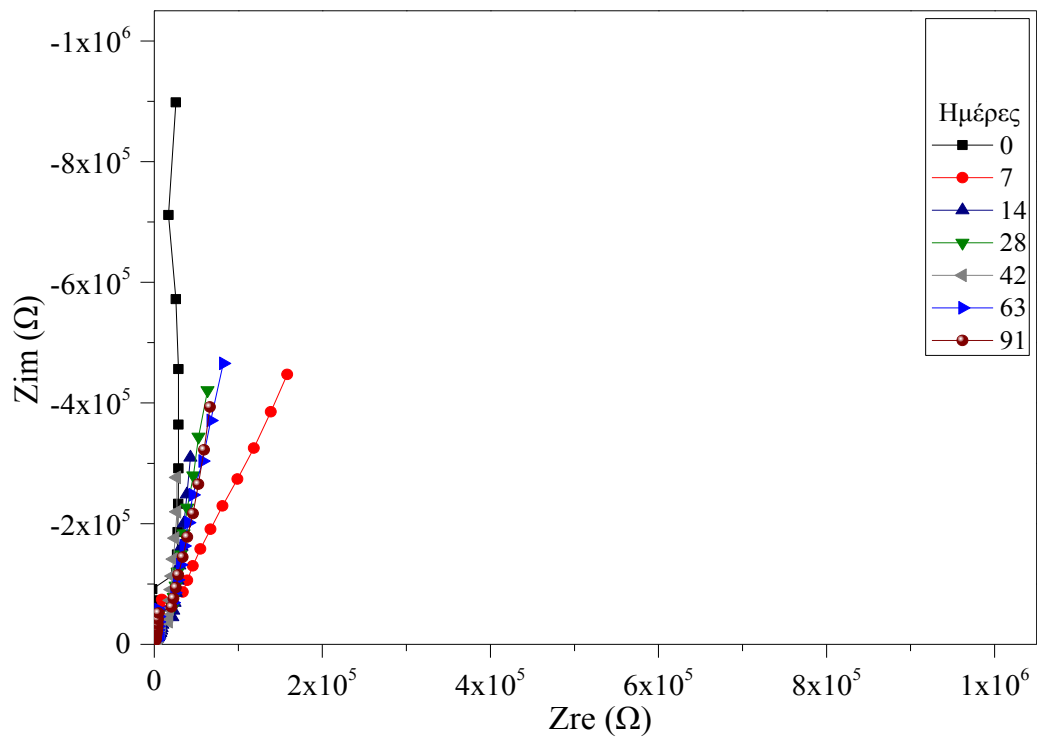
Ο μεγάλος αριθμός των ταλαντώσεων του εκκρεμούς στην περίπτωση των συστημάτων επικάλυψης FXS2\_A και FXS2\_B υποδήλωσε την υψηλή τους σκληρότητα.

Κατά τη διάρκεια των πρώτων 42 ημερών των δοκιμών γήρανσης, η σκληρότητα των συστημάτων αυξανόταν, ενώ στη συνέχεια και μέχρι το τέλος του πειράματος παρέμεινε σε σταθερά επίπεδα.

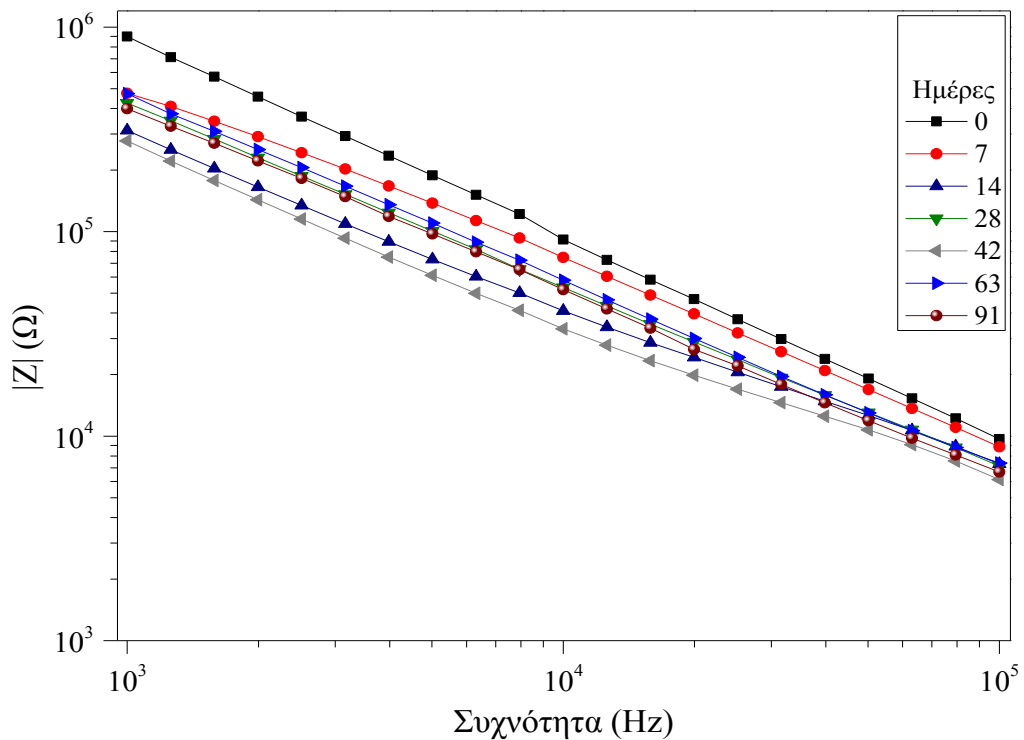


## Ηλεκτροχημικές μετρήσεις (Μέθοδος EIS)

Δοκίμιο FXS2\_A

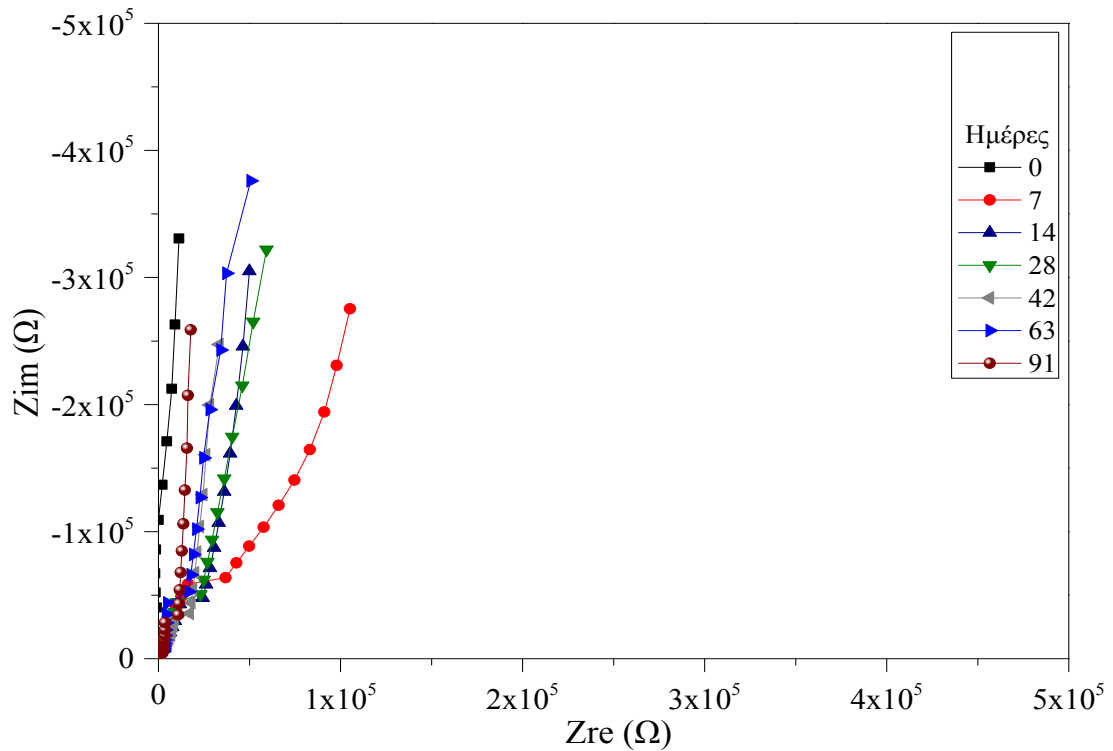


Εικόνα 6.25: Διάγραμμα Nyquist του δοκιμίου FXS2\_A κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

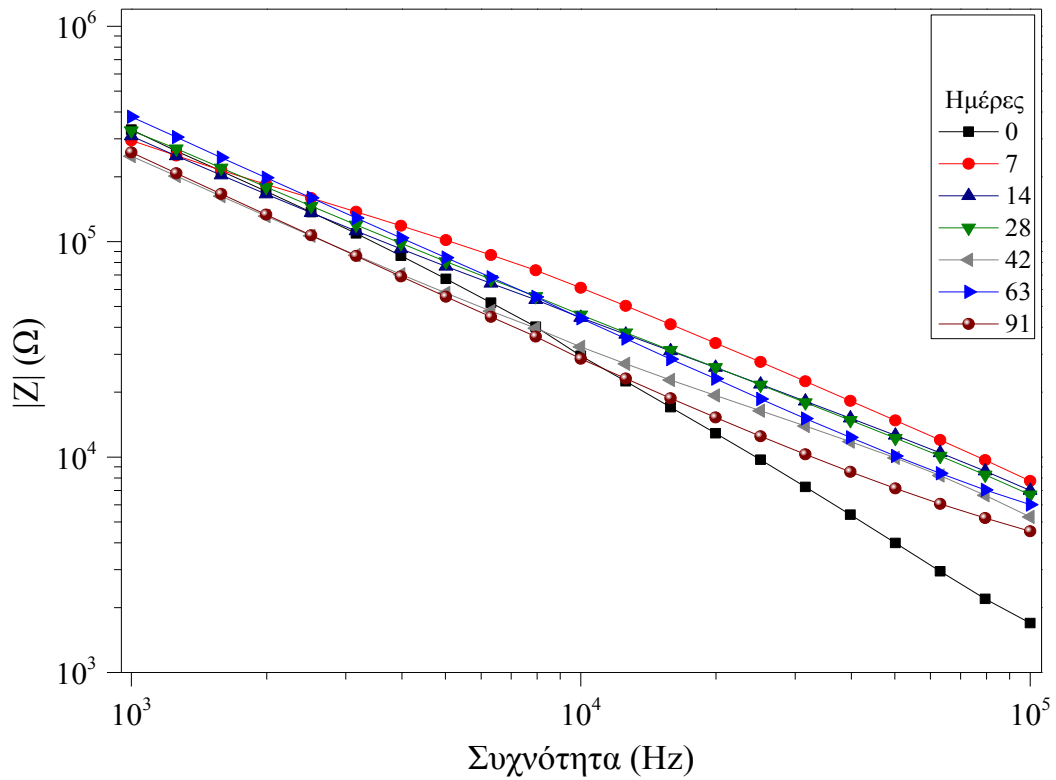


Εικόνα 6.26: Διάγραμμα Bode του δοκιμίου FXS2\_A κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Δοκίμιο FXS2\_B



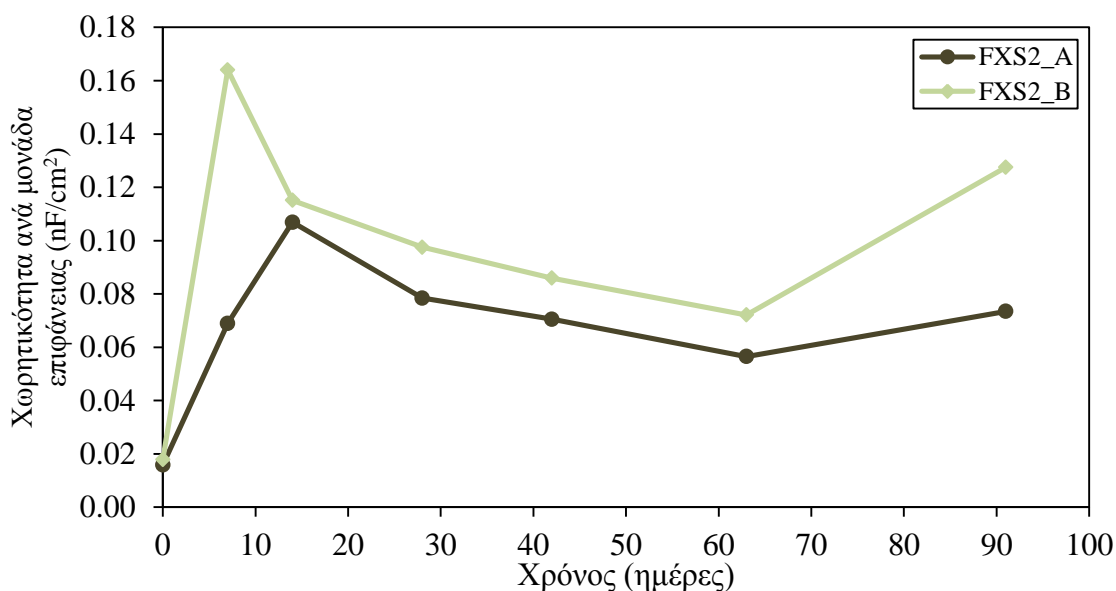
Εικόνα 6.27: Διάγραμμα Nyquist του δοκιμίου FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης



Εικόνα 6.28: Διάγραμμα Bode του δοκιμίου FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Με βάση τα διαγράμματα Bode και Nyquist προκύπτει ότι τα συστήματα FXS2\_A και FXS2\_B διατήρησαν τις υψηλές ιδιότητες φραγμού τους κάτω από τις διαβρωτικές συνθήκες των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης.

### Χωρητικότητα των συστημάτων επίστρωσης



**Εικόνα 6.29:** Χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

Η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας των συστημάτων FXS2\_A και FXS2\_B διατηρήθηκε χαμηλή μέχρι το τέλος της δοκιμής, υποδηλώνοντας ότι τα συστήματα επίστρωσης παρέμειναν ανεπηρέαστα από τον ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα, η μέγιστη τιμή της χωρητικότητας ανά μονάδα επιφάνειας ήταν περίπου ίση με  $0,16 \text{ nF/cm}^2$ , η οποία είναι ενδεικτική ενός ιδανικού επιστρώματος.

## 6.2 Δοκιμές γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

Οι δοκιμές γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο πραγματοποιήθηκαν με βάση το πρότυπο ASTM G154-06, 'Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials'.

Οι συνθήκες της δοκιμής παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

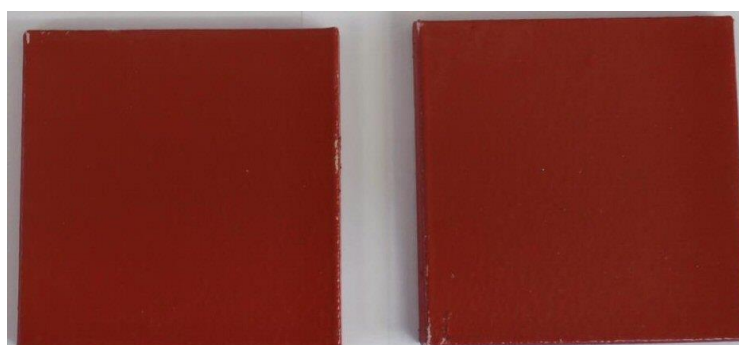
**Πίνακας 6.6:** Συνθήκες δοκιμής με βάση το πρότυπο ASTM G154-06

Συνθήκες δοκιμής	Λαμπτήρας UV	Θερμοκρασία	Χρόνος έκθεσης (1κύκλος = 8 ώρες)
Εκπομπή UV ακτινοβολίας	ON	60 °C ± 3 °C	4 ώρες
Συμπύκνωση	OFF	50 °C ± 3 °C	4 ώρες

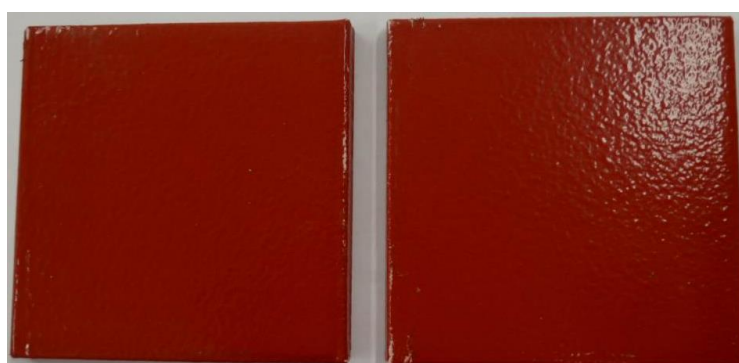
Η συνολική διάρκεια έκθεσης των δοκιμών στον κλιματικό θάλαμο ήταν ίση με 91 ημέρες, που αντιστοιχούν σε 2184 ώρες και 273 κύκλους.

### 6.2.1 Σύστημα FXS1

#### Οπτική παρατήρηση δοκιμών



**Εικόνα 6.30:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 7 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο



**Εικόνα 6.31:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 14 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο



**Εικόνα 6.32:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 42 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο



**Εικόνα 6.33:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 63 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

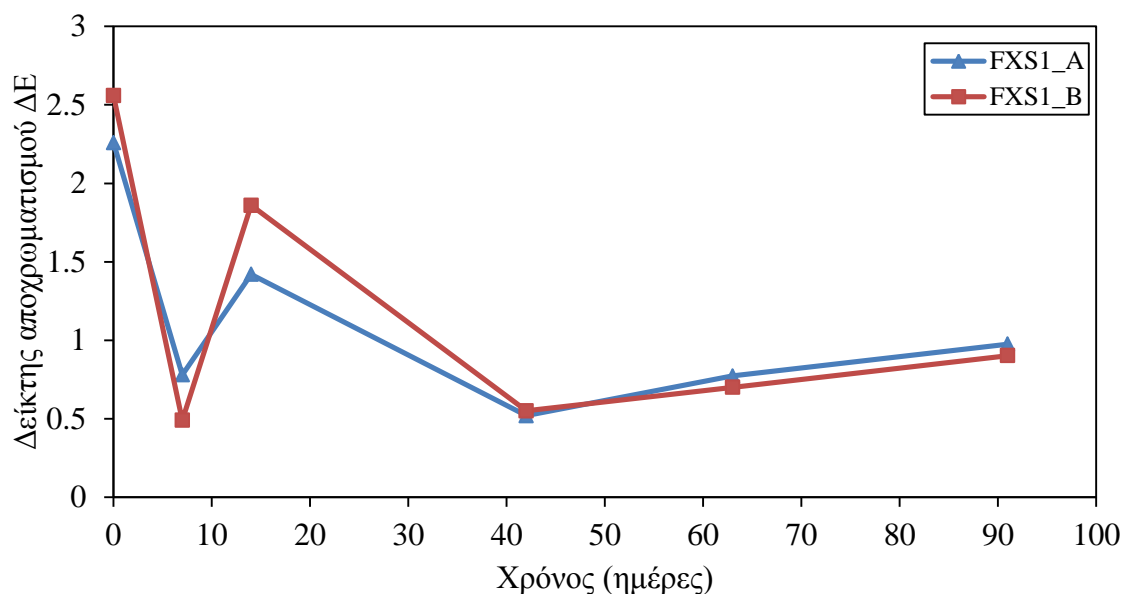


**Εικόνα 6.34:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 91 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

Τα τελικά επιστρώματα των συστημάτων FXS1\_A και FXS1\_B, κάτω από τη συνδυασμένη δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας και του νερού, διατήρησαν το χρώμα και τη στιλπνότητά τους. Επίσης, δεν παρατηρήθηκε κάποιο ελάττωμα στην επιφάνειά τους.

Αυτά τα χαρακτηριστικά ανέδειξαν την ανθεκτικότητα της τελικής επικάλυψης και συγκεκριμένα της σιλοξάνης (siloxane) στην υπεριώδη ακτινοβολία.<sup>[14]</sup>

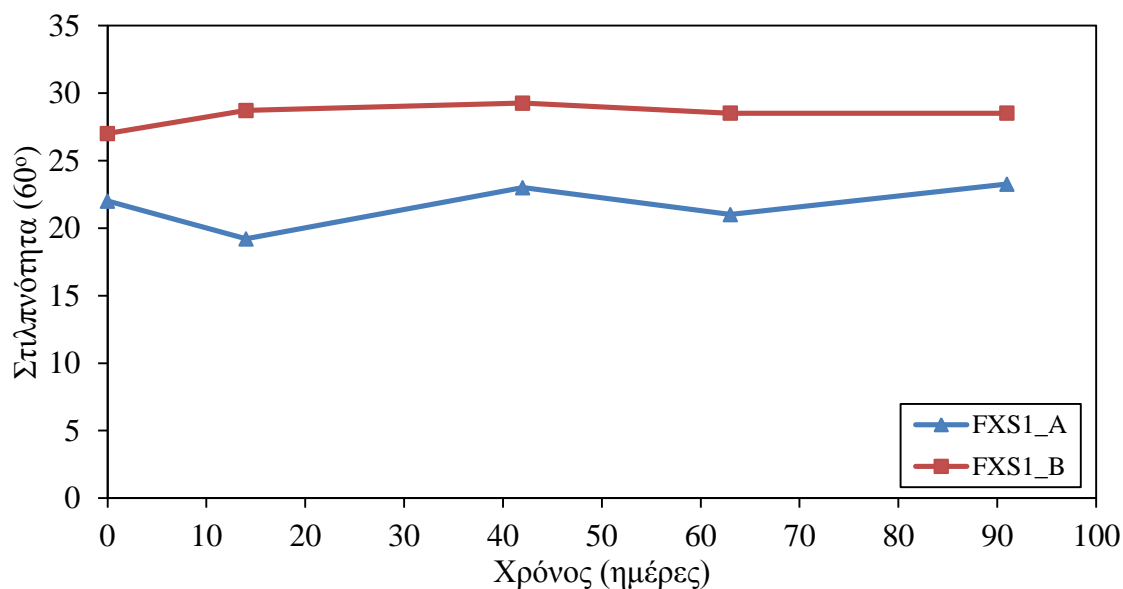
### Μέτρηση χρώματος



**Εικόνα 6.35:** Δείκτης αποχρωματισμού ΔΕ των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

Οι τιμές του δείκτη ΔΕ δηλώνουν ότι οι συνθήκες της δοκιμής γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο δεν επέφεραν σημαντική μεταβολή στο χρώμα του τελικού στρώματος των συστημάτων FXS1\_A και FXS1\_B.

### Μέτρηση στιλπνότητας



**Εικόνα 6.36:** Στιλπνότητα (60°) των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

Η στιλπνότητα των συστημάτων FXS1\_A και FXS1\_B διατηρήθηκε σε όλη τη διάρκεια του πειράματος.

### Μέτρηση πάχους των συστημάτων επίστρωσης

**Πίνακας 6.7:** Πάχος (μm) των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)					
	0	7	14	42	63	91
FXS1_A	664,2	672,5	670,3	656	621,1	636,9
FXS1_B	568,1	575,1	570,3	562,2	545,3	552,6

Κατά τη διάρκεια των δοκιμών, τα πάχη των FXS1\_A και FXS1\_B παρουσίαζαν μικρές αυξομειώσεις που κυμαίνονταν στα όρια του μετρητικού σφάλματος.

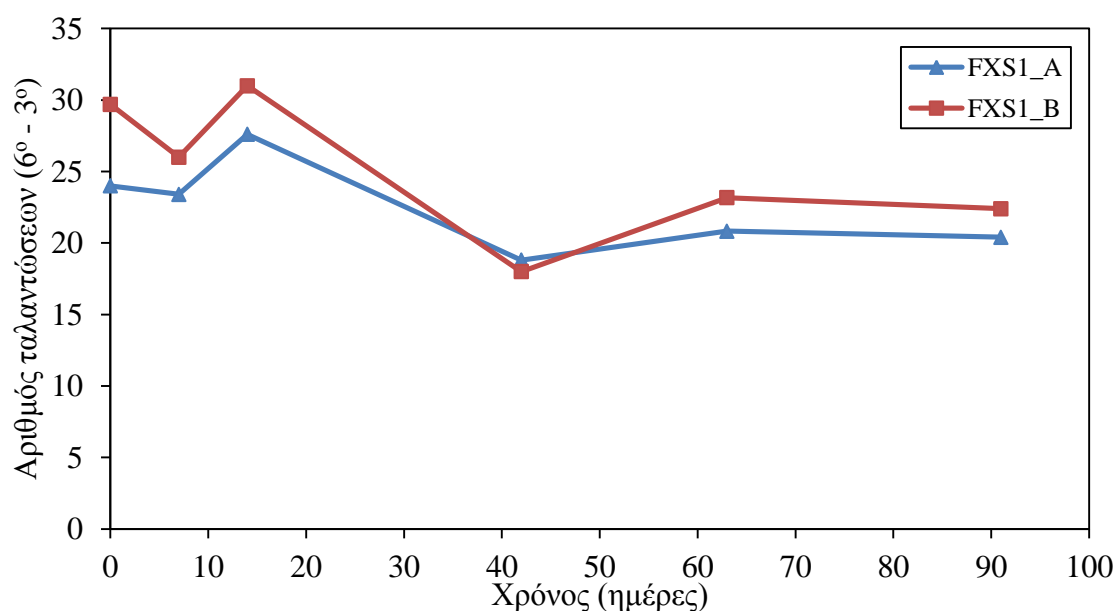
### Μέτρηση βάρους των δοκιμίων

**Πίνακας 6.8:** Βάρος (g) των δοκιμίων FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)					
	0	7	14	42	63	91
FXS1_A	528,89	528,16	528,06	527,57	527,18	527,03
FXS1_B	516,55	515,78	515,66	515,17	514,54	514,38

Τα βάρη των δοκιμίων FXS1\_A και FXS1\_B είχαν μειωθεί ελάχιστα στο τέλος της δοκιμής συγκριτικά με τις αρχικές τους τιμές.

### Μέτρηση σκληρότητας των συστημάτων επίστρωσης

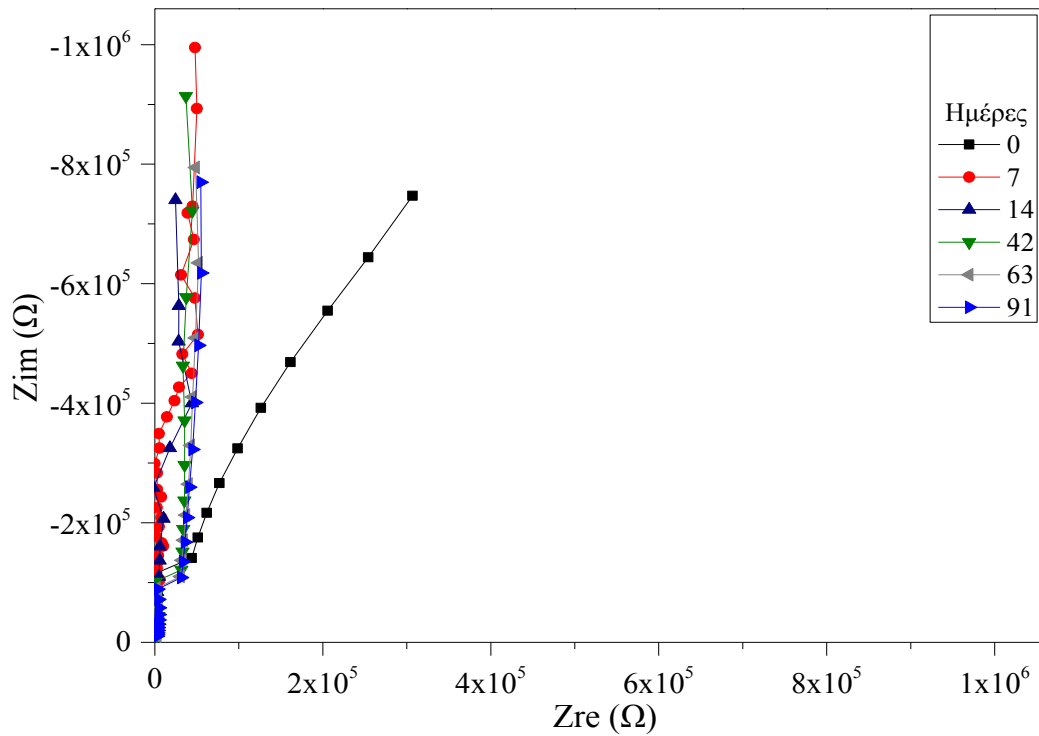


**Εικόνα 6.37:** Σκληρότητα των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

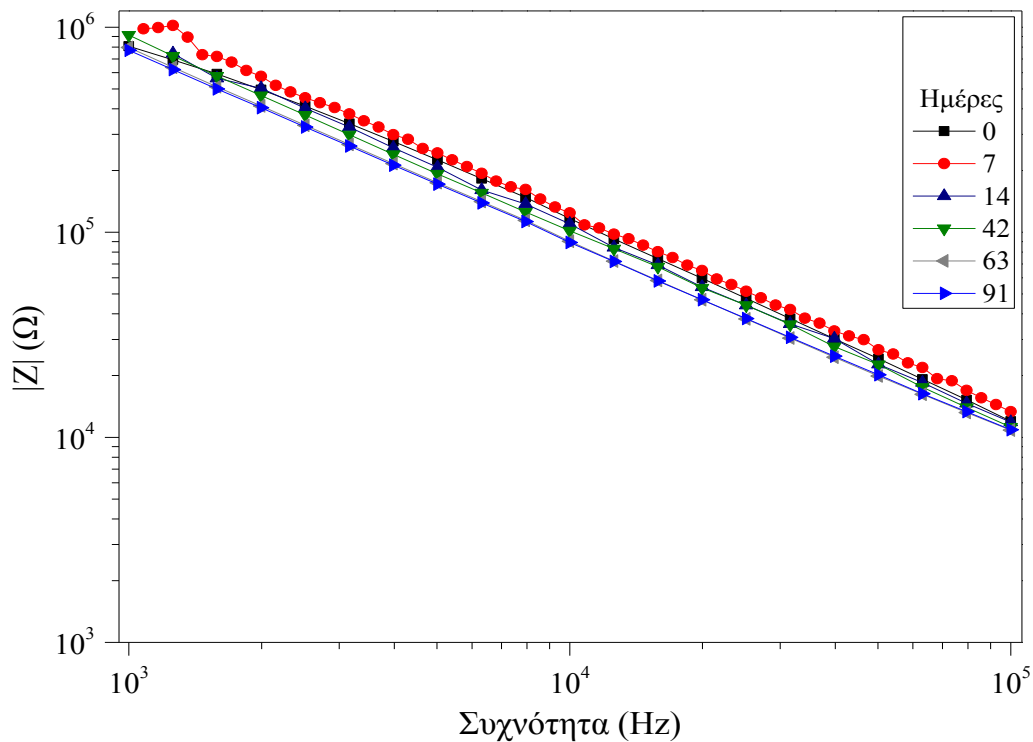
Η σκληρότητα των συστημάτων FXS1\_A και FXS1\_B μειώθηκε σε μικρό βαθμό.

## Ηλεκτροχημικές μετρήσεις (Μέθοδος EIS)

Δοκίμιο FXS1\_A



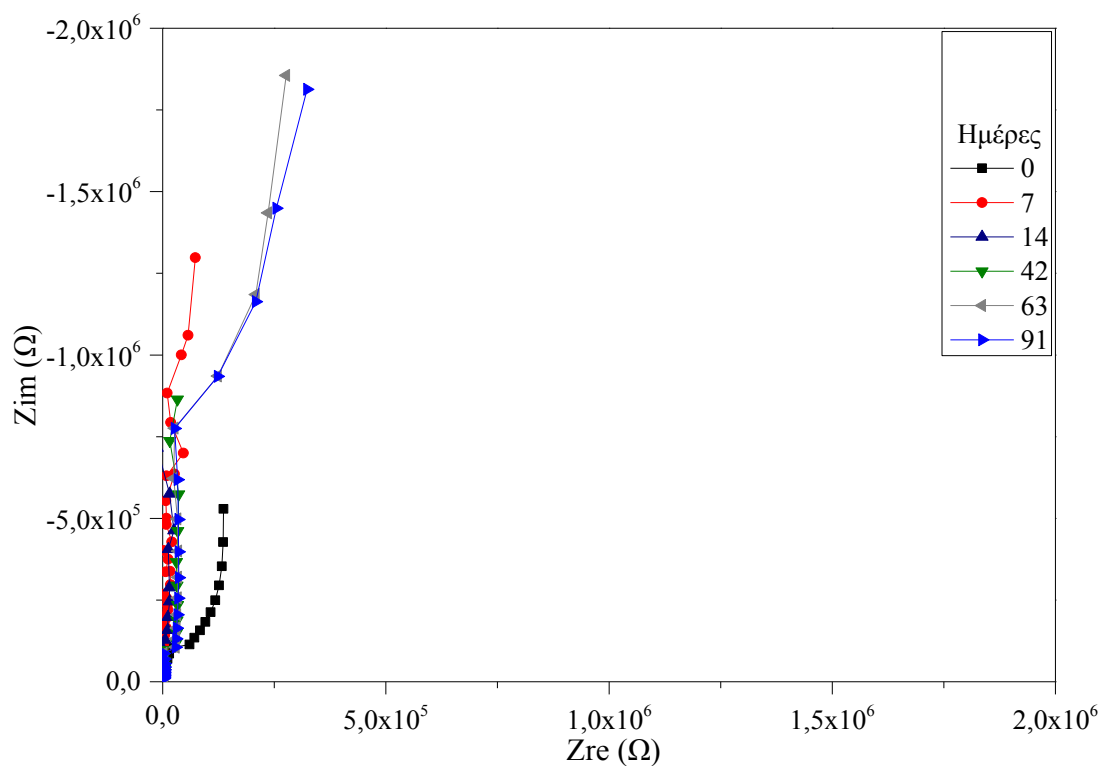
Εικόνα 6.38: Διάγραμμα Nyquist του δοκιμίου FXS1\_A κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο



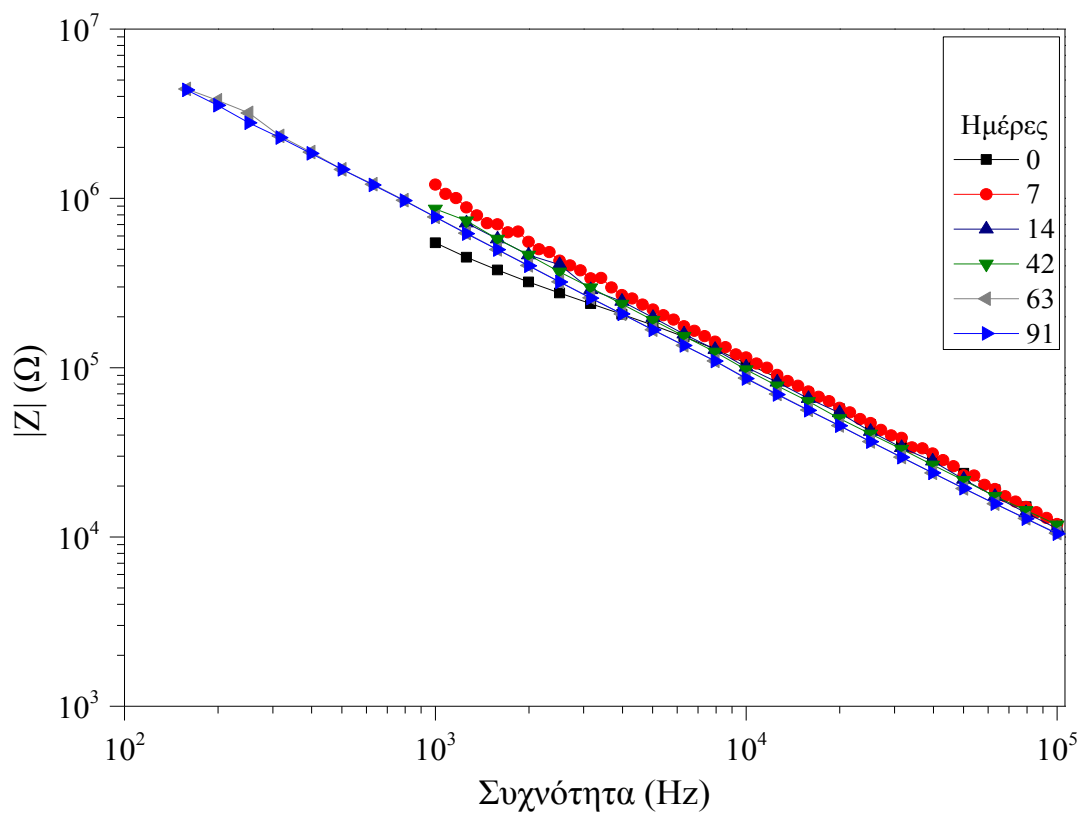
Εικόνα 6.39: Διάγραμμα Bode του δοκιμίου FXS1\_A κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο



Δοκίμιο FXS1\_B



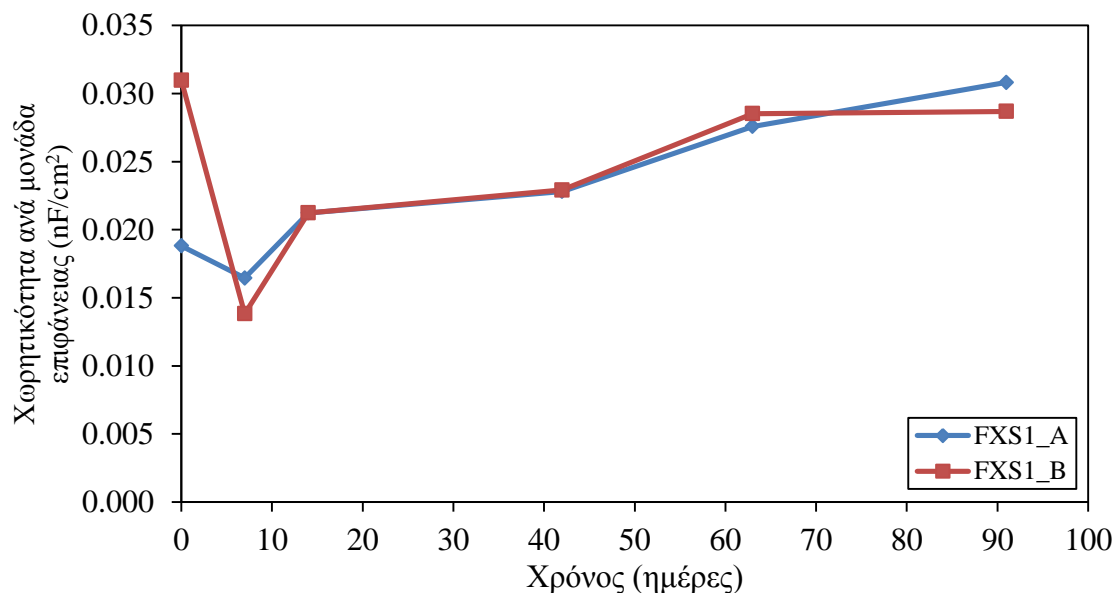
**Εικόνα 6.40:** Διάγραμμα Nyquist του δοκιμίου FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο



**Εικόνα 6.41:** Διάγραμμα Bode του δοκιμίου FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

Σύμφωνα με τα διαγράμματα Bode και Nyquist, τα συστήματα FXS1\_A και FXS1\_B διατήρησαν τις υψηλές προστατευτικές τους ιδιότητες μετά από 91 ημέρες δοκιμών στον κλιματικό θάλαμο.

#### Χωρητικότητα των συστημάτων επίστρωσης



**Εικόνα 6.42:** Χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

Οι τιμές της χωρητικότητας ανά μονάδα επιφάνειας των συστημάτων FXS1\_A και FXS1\_B είναι χαρακτηριστικές ενός άθικτου συστήματος επίστρωσης.

## 6.2.2 Σύστημα FXS2

### *Οπτική παρατήρηση δοκιμίων*



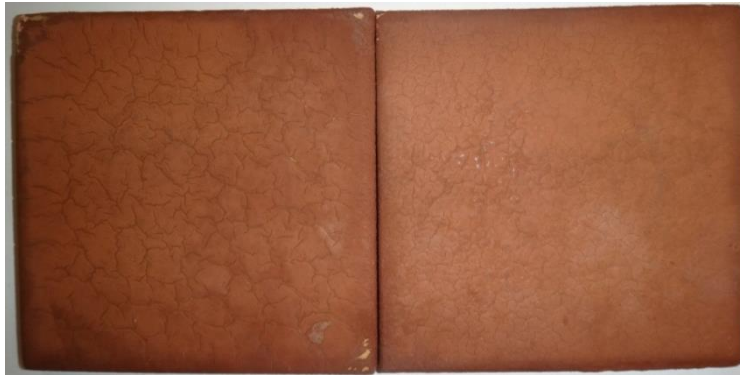
**Εικόνα 6.43:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 7 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο



**Εικόνα 6.44:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 14 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο



**Εικόνα 6.45:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 42 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο



**Εικόνα 6.46:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 63 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

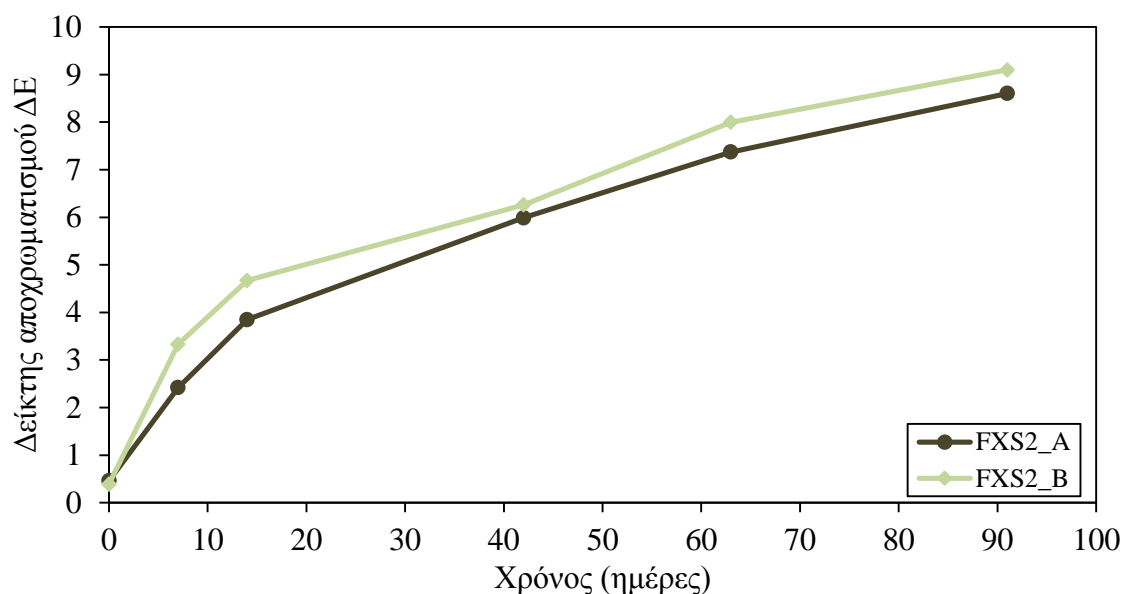


**Εικόνα 6.47:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 91 ημέρες δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

Οι αυτολειαινόμενες αντιρρυπαντικές επικαλύψεις οι οποίες αποτελούν τις τελικές στρώσεις των συστημάτων FXS2\_A και FXS2\_B υπέστησαν σημαντικό αποχρωματισμό από τις πρώτες ημέρες της δοκιμής γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο και παρουσίασαν κιμωλίαση, ενώ σε όλη την επιφάνειά τους σχηματίστηκαν ρωγμές (checking).

Στην επιφάνεια του συστήματος FXS2\_A σχηματίστηκαν ρωγμές μεγαλύτερου μεγέθους και μικρότερης πυκνότητας σε σύγκριση με εκείνες του συστήματος FXS2\_B.

### Μέτρηση χρώματος



**Εικόνα 6.48:** Δείκτης αποχρωματισμού ΔΕ των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

Ο δείκτης αποχρωματισμού ΔΕ παρουσίαζε συνεχή αύξηση μέχρι και το τέλος της πειραματικής δοκιμής, γεγονός που υποδήλωνε τον έντονο και συνεχή αποχρωματισμό των αντιρρυπαντικών επικαλύψεων.

### Μέτρηση στιλπνότητας

**Πίνακας 6.9:** Στιλπνότητα ( $60^\circ$ ) των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)					
	0	7	14	42	63	91
FXS2_A	12	12	1	1	1	1
FXS2_B	14	14	1	1	1	1

Τα συστήματα FXS2\_A και FXS2\_B έχασαν πλήρως την ήδη χαμηλή στιλπνότητα που διέθεταν μετά από 14 ημέρες δοκιμών.

### Μέτρηση πάχους των συστημάτων επίστρωσης

**Πίνακας 6.10:** Πάχος ( $\mu\text{m}$ ) των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)					
	0	7	14	42	63	91
FXS2_A	771,3	765,7	762,1	766,5	736,7	760,1
FXS2_B	649,3	649,6	641,6	646,5	628,9	622,0

Τα πάχη των συστημάτων FXS2\_A και FXS2\_B παρέμειναν σε σταθερά επίπεδα.

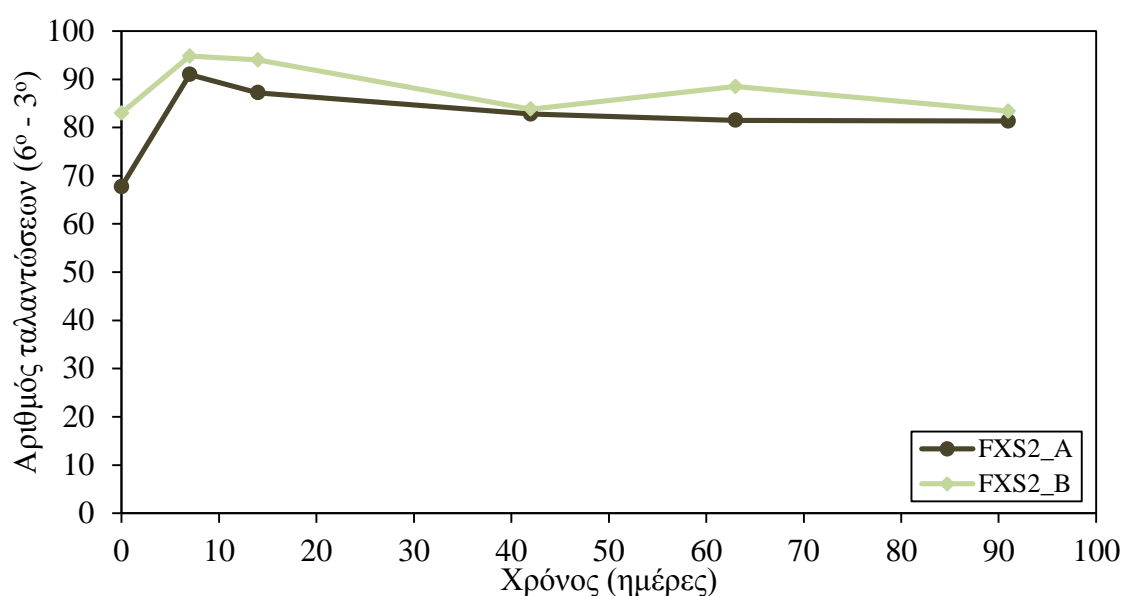
### Μέτρηση βάρους των δοκιμίων

Πίνακας 6.11: Βάρος (g) των δοκιμίων FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)					
	0	7	14	42	63	91
FXS2_A	534,36	534,01	533,94	533,74	533,44	533,53
FXS2_B	518,44	518,14	518,11	517,84	517,63	517,73

Τα βάρη των δοκιμίων δεν παρουσίασαν σημαντικές μεταβολές.

### Μέτρηση σκληρότητας των συστημάτων επίστρωσης

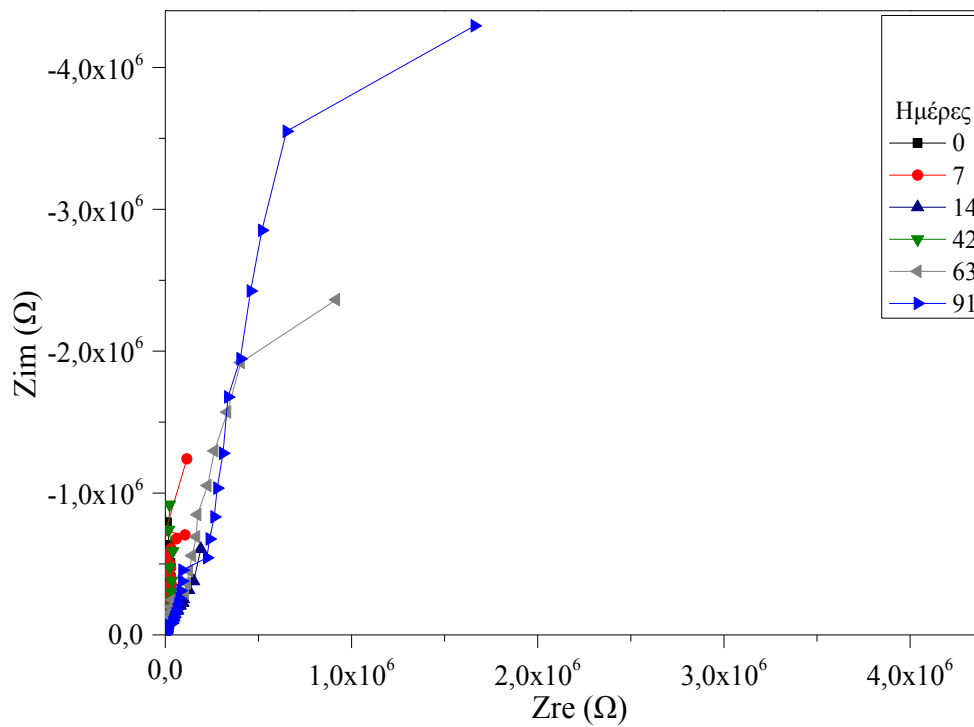


Εικόνα 6.49: Σκληρότητα των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

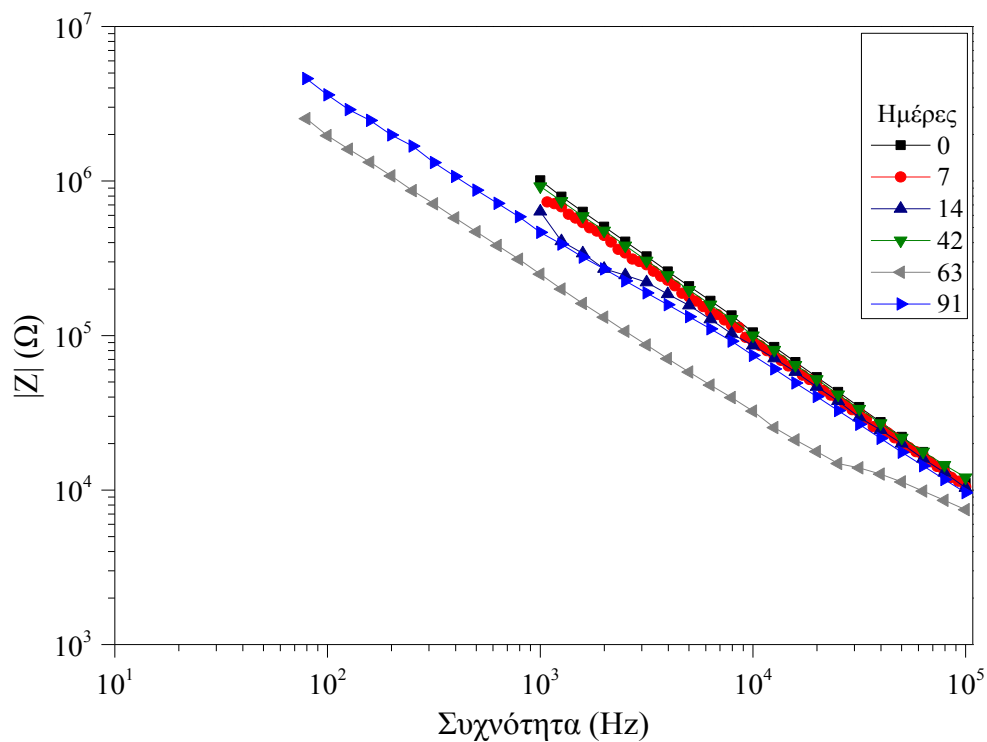
Η υψηλή σκληρότητα των συστημάτων FXS2\_A και FXS2\_B διατηρήθηκε σε όλη τη διάρκεια των δοκιμών στον κλιματικό θάλαμο.

## Ηλεκτροχημικές μετρήσεις (Μέθοδος EIS)

Δοκίμιο FXS2\_A

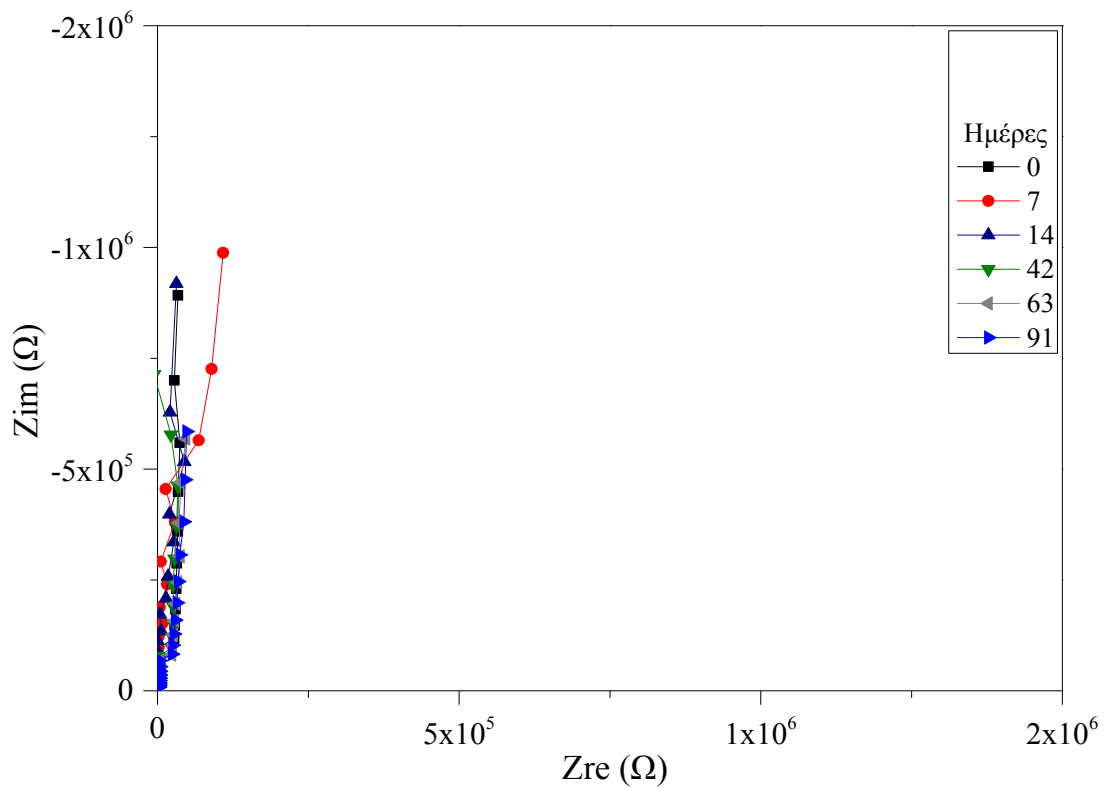


Εικόνα 6.50: Διάγραμμα Nyquist του δοκιμίου FXS2\_A κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

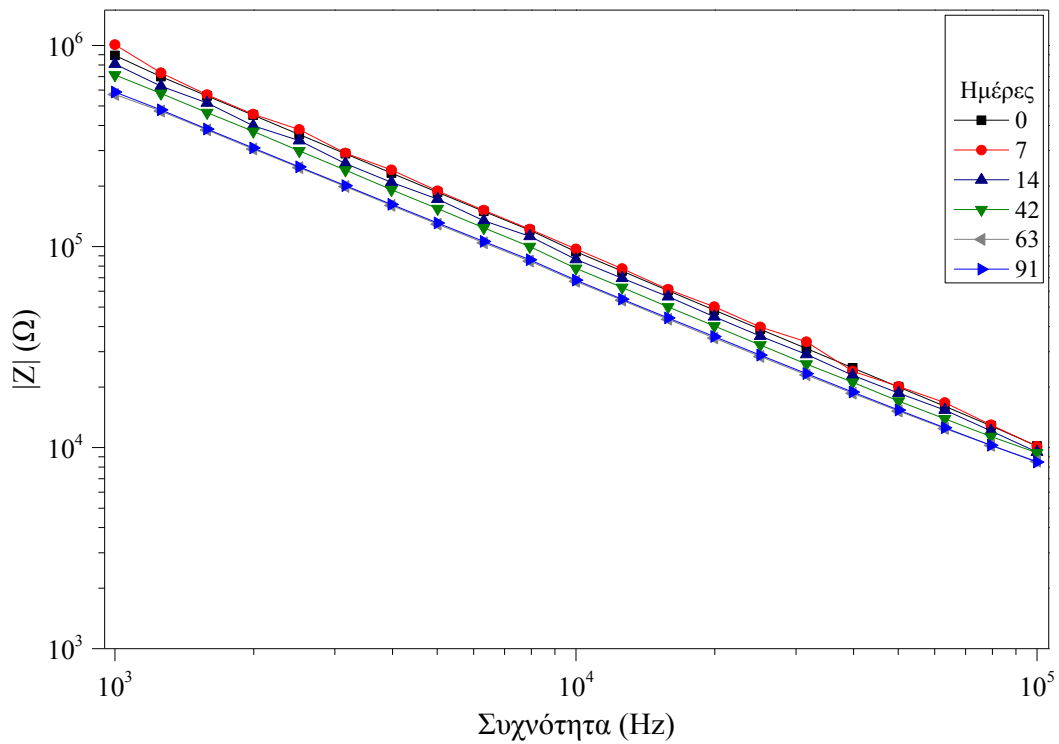


Εικόνα 6.51: Διάγραμμα Bode του δοκιμίου FXS2\_A κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

Δοκίμιο FXS2\_B



Εικόνα 6.52: Διάγραμμα Nyquist του δοκιμίου FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

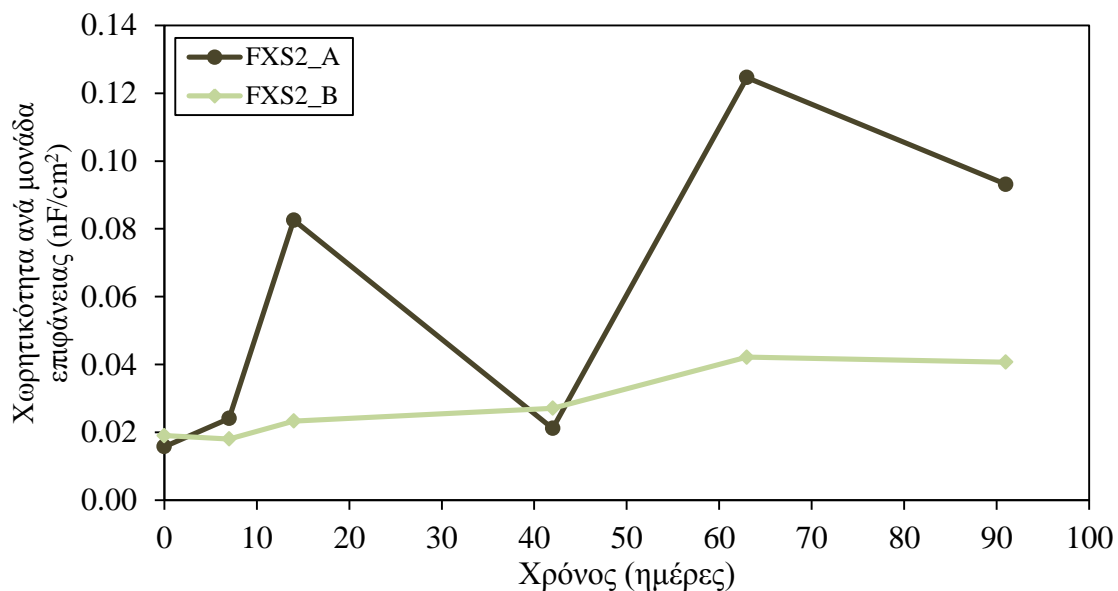


Εικόνα 6.53: Διάγραμμα Bode του δοκιμίου FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο



Τα συστήματα FXS2\_A και FXS2\_B διατήρησαν τις υψηλές ιδιότητες φραγμού τους σε όλη τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο.

### Χωρητικότητα των συστημάτων επίστρωσης



**Εικόνα 6.54:** Χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

Οι χωρητικότητες ανά μονάδα επιφάνειας των συστημάτων FXS2\_A και FXS2\_B παρέμειναν σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

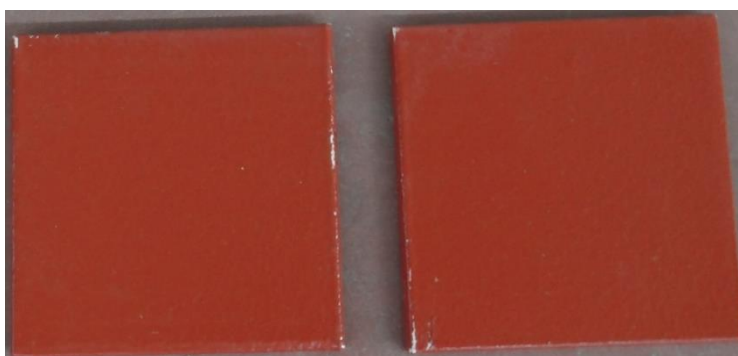
### 6.3 Εργαστηριακές δοκιμές εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Τα δοκίμια με τα συστήματα FXS1 και FXS2 τοποθετήθηκαν σε ξεχωριστά πλαστικά δοχεία με διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. ανάλογα με το σύστημα επίστρωσής τους, προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση των συστατικών των αντιρρυπαντικών επικαλύψεων στην αγωγιμότητα και στο pH των διαλυμάτων.

Η αξιολόγηση των ιδιοτήτων των συστημάτων επικάλυψης γινόταν κάθε 30 ημέρες και η συνολική διάρκεια των δοκιμών εμφάνισης ήταν 180 ημέρες.

#### 6.3.1 Σύστημα FXS1

##### *Οπτική παρατήρηση δοκιμών*



**Εικόνα 6.55:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 30 ημέρες δοκιμών εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.



**Εικόνα 6.56:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 60 ημέρες δοκιμών εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.



**Εικόνα 6.57:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 90 ημέρες δοκιμών εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.



**Εικόνα 6.58:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 120 ημέρες δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.



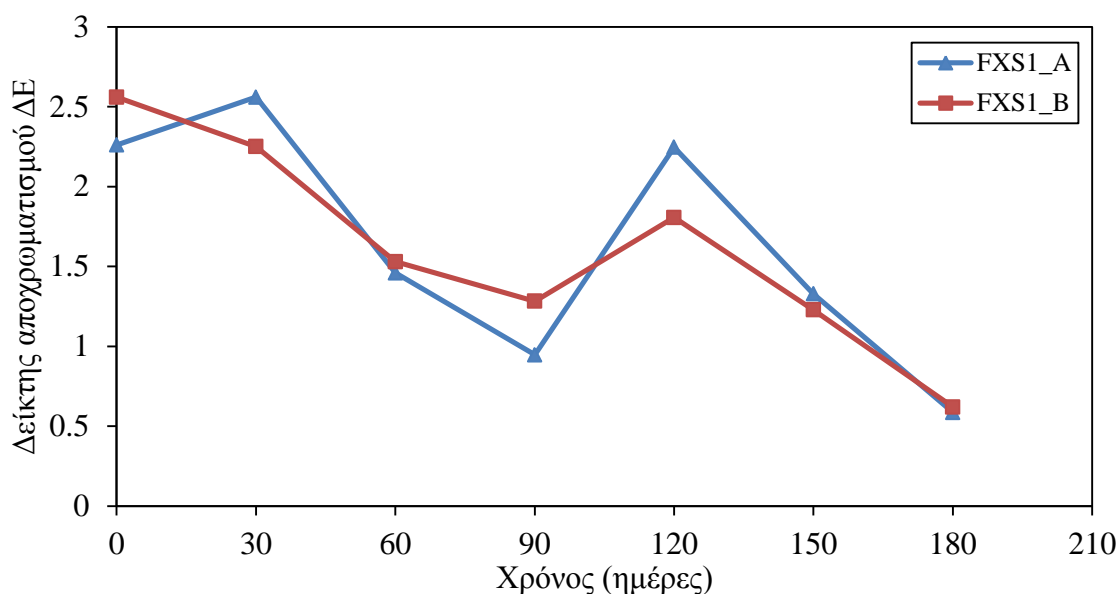
**Εικόνα 6.59:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 150 ημέρες δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.



**Εικόνα 6.60:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από 180 ημέρες δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Μετά από 180 ημέρες δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β., το χρώμα και η στιλπνότητα των σιλικονούχων επικαλύψεων δεν υπέστησαν σημαντικές μεταβολές, ενώ οι επιφάνειές τους δεν παρουσίασαν κάποιο ελάττωμα.

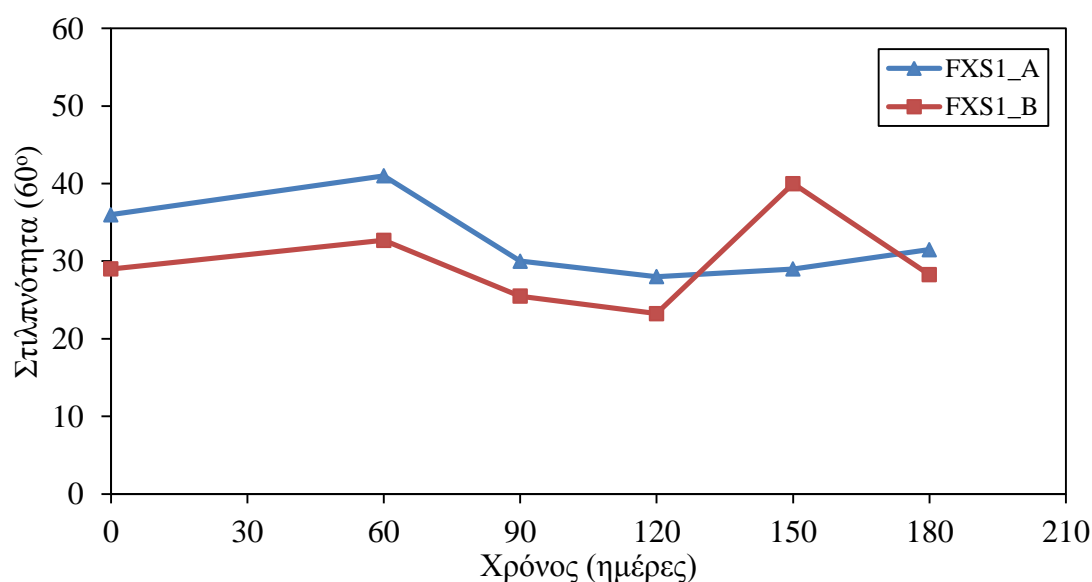
### Μέτρηση χρώματος



**Εικόνα 6.61:** Δείκτης αποχρωματισμού ΔΕ των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Οι τιμές του δείκτη ΔΕ των συστημάτων FXS1\_A και FXS1\_B δεν εμφάνισαν σημαντικές μεταβολές κατά τη διάρκεια των δοκιμών.

### Μέτρηση στυλπνότητας



**Εικόνα 6.62:** Στυλπνότητα (60°) των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Η στυλπνότητα των συστημάτων FXS1\_A και FXS1\_B διατηρήθηκε μέχρι το τέλος των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

### Μέτρηση πάχους των συστημάτων επίστρωσης

**Πίνακας 6.12:** Πάχος (μm) των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Δοκίμια	Χρόνος (ημέρες)						
	0	30	60	90	120	150	180
FXS1_A	585,0	583,1	577,0	584,0	580,6	574,5	564,5
FXS1_B	594,2	606,8	602,9	604,7	593,7	586,1	577,1

Τα πάχη των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B παρουσίαζαν μικρές αυξομειώσεις που κυμαίνονταν στα όρια του μετρητικού σφάλματος.

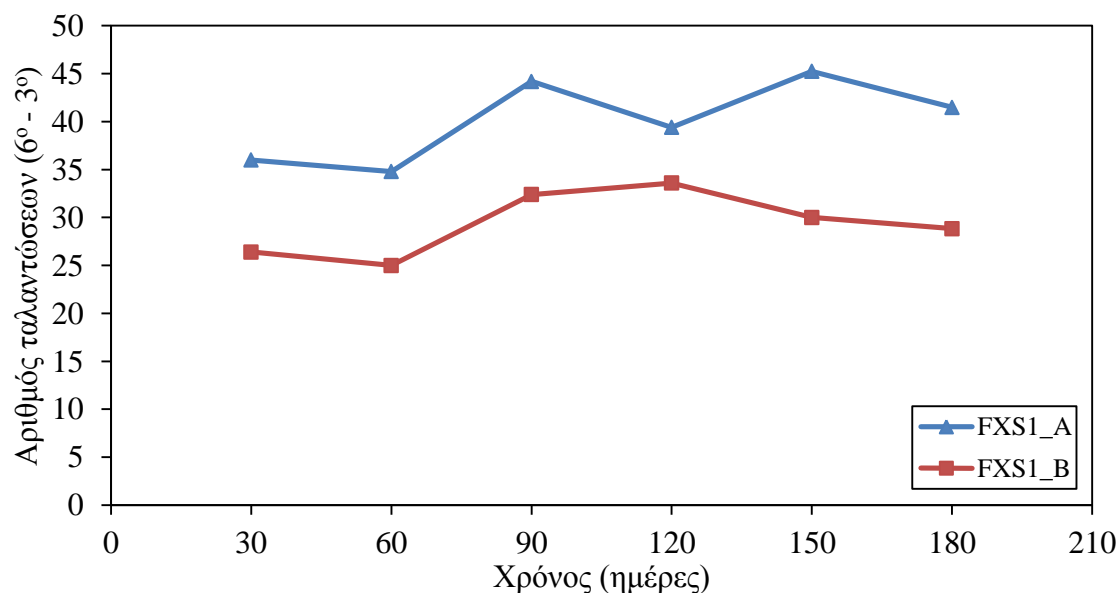
### Μέτρηση βάρους των δοκιμών

**Πίνακας 6.13:** Βάρος (g) των δοκιμών FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Δοκίμια	Χρόνος (ημέρες)						
	0	30	60	90	120	150	180
FXS1_A	123,65	123,60	123,71	123,56	123,55	123,51	123,39
FXS1_B	119,32	119,26	119,33	119,22	119,20	119,17	119,04

Μετά από 180 ημέρες δοκιμών εμβάπτισης, τα βάρη των δοκιμών είχαν μειωθεί ελάχιστα σε σχέση με τις τιμές τους πριν την έναρξη των δοκιμών.

### Μέτρηση σκληρότητας των συστημάτων επίστρωσης



**Εικόνα 6.63:** Σκληρότητα των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Η σκληρότητα των συστημάτων FXS1\_A και FXS1\_B διατηρήθηκε σε όλη τη διάρκεια των δοκιμών γήρανσης.

*Μέτρηση pH και αγωγιμότητας διαλύματος NaCl 3,5% κ.β.*

**Πίνακας 6.14:** pH και αγωγιμότητα διαλύματος NaCl 3,5% κ.β.

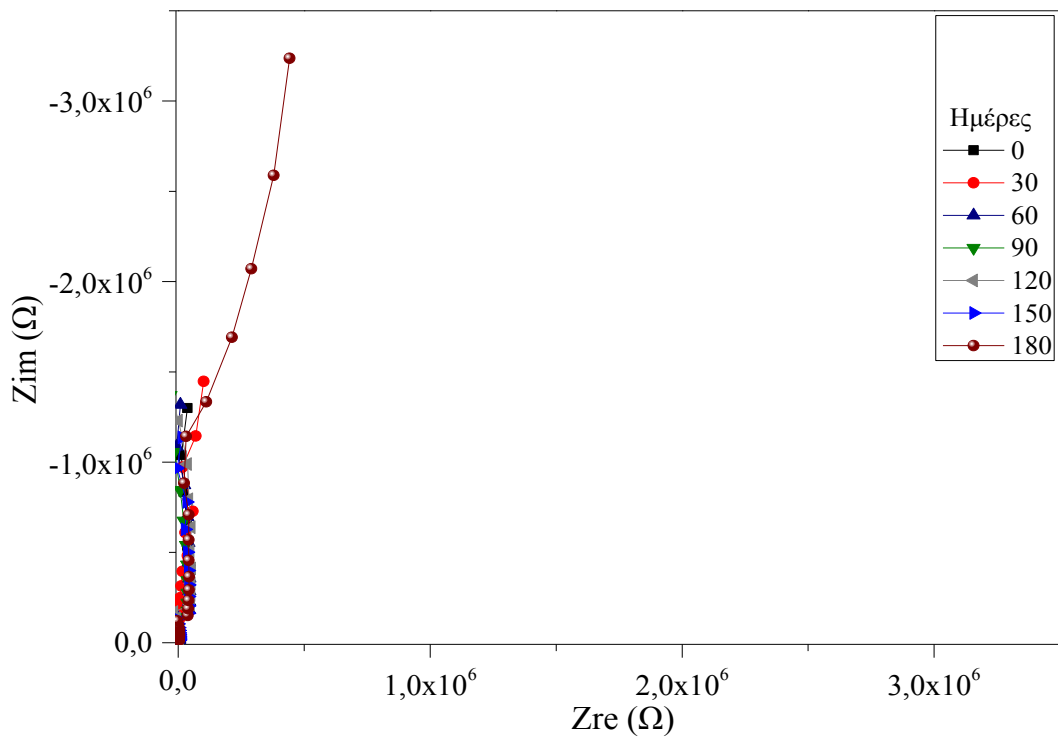
<b>Χρόνος (ημέρες)</b>	<b>pH</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Αγωγιμότητα (mS/cm)</b>	<b>T (°C)</b>
<b>0</b>	6,15	17,5	49,5	17,1
<b>90</b>	6,14	18,8	51,2	17,7
<b>120</b>	6,29	22,8	51,8	22,2
<b>150</b>	5,99	23,4	52,4	22,6
<b>180</b>	5,58	26,0	54,1	25,3

Η τιμή του pH του διαλύματος στο οποίο είχαν εμβαπτιστεί τα δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B διατηρήθηκε κοντά στο 6 κατά τη διάρκεια των πρώτων 150 ημερών, ενώ μετά το τέλος των 180 ημερών μειώθηκε, με το διάλυμα να γίνεται πιο όξινο.

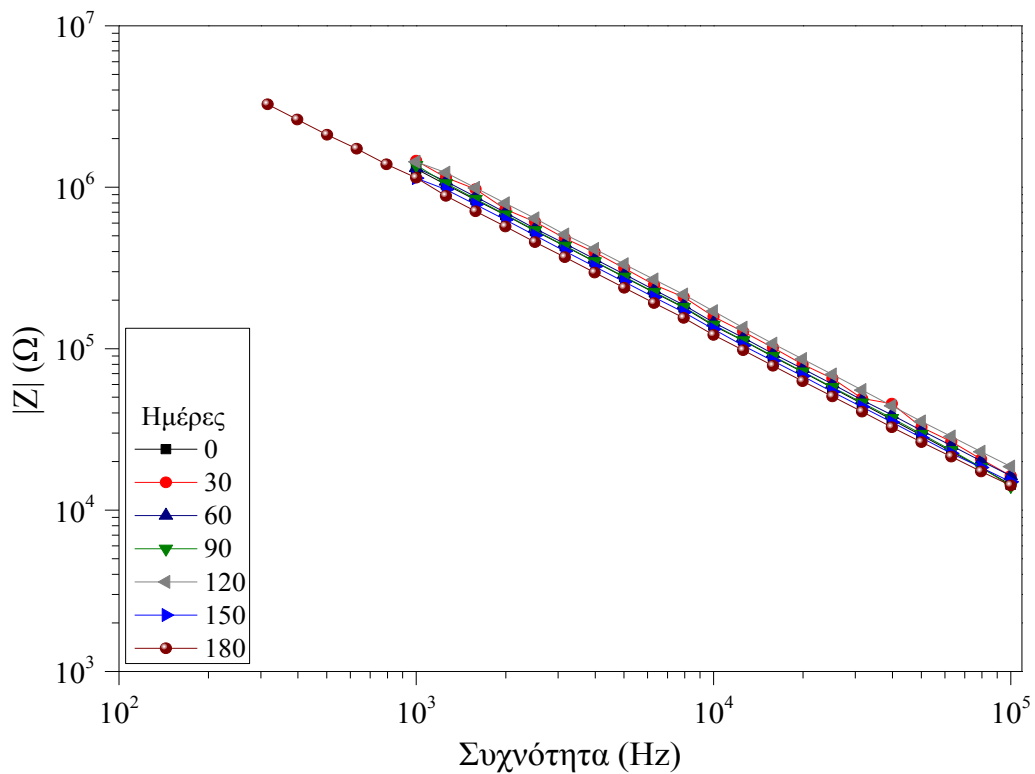
Η αγωγιμότητα του διαλύματος παρουσίαζε σταδιακή αύξηση, λαμβάνοντας τελική τιμή ίση με 54,1 mS/cm μετά από 180 ημέρες δοκιμών.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις (Μέθοδος EIS)

Δοκίμιο FXS1\_A

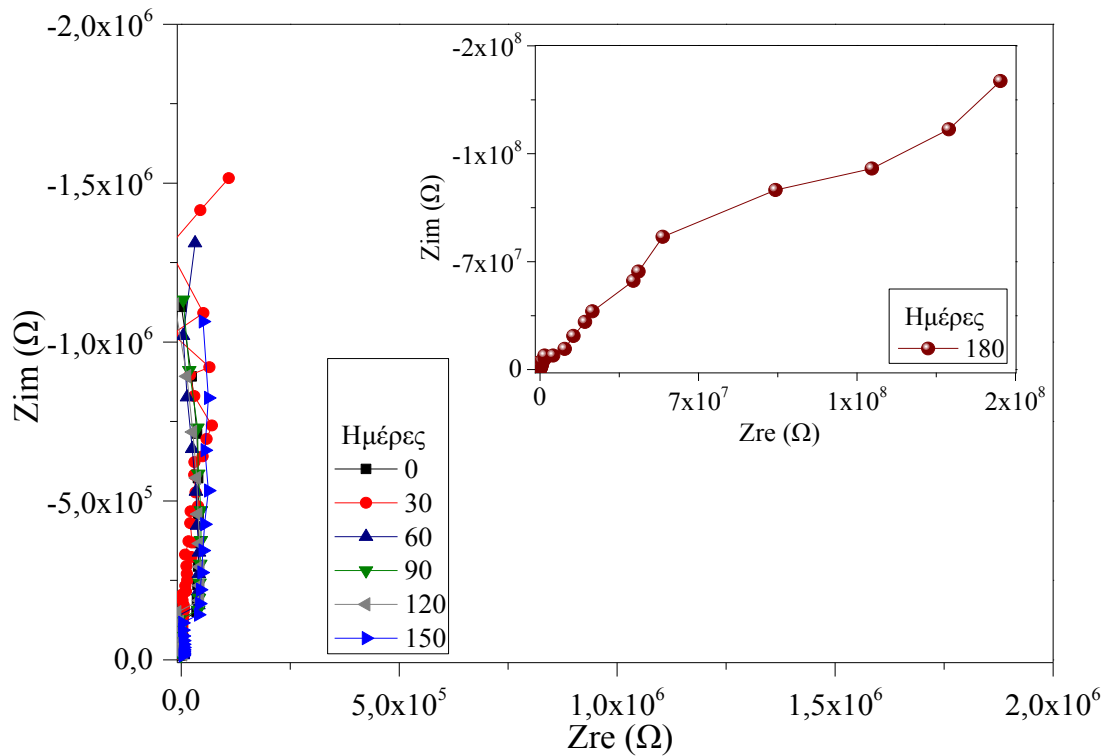


Εικόνα 6.64: Διάγραμμα Nyquist του δοκιμίου FXS1\_A κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

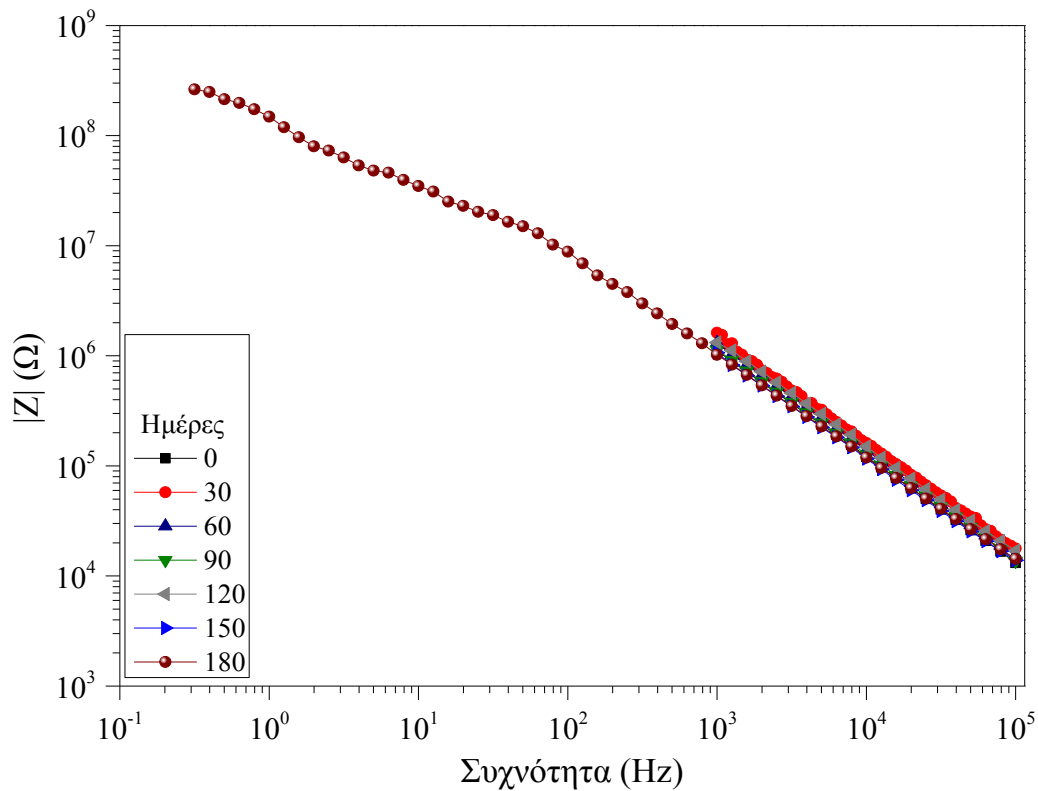


Εικόνα 6.65: Διάγραμμα Bode του δοκιμίου FXS1\_A κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Δοκίμιο FXS1\_B



**Εικόνα 6.66:** Διάγραμμα Nyquist του δοκιμίου FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.



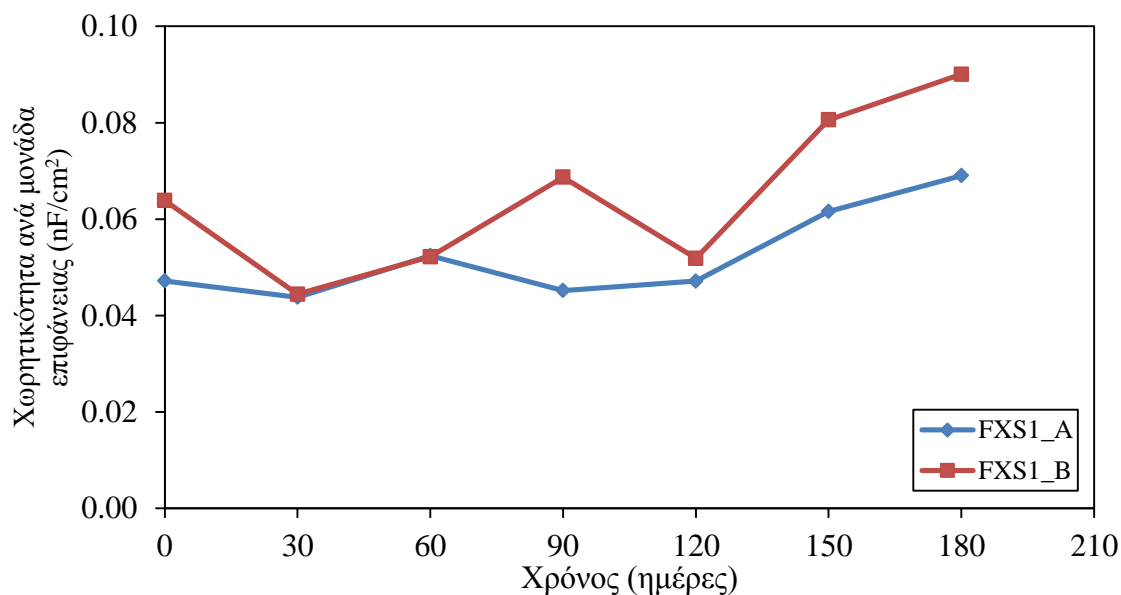
**Εικόνα 6.67:** Διάγραμμα Bode του δοκιμίου FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.



Το σύστημα FXS1\_A διατήρησε τις υψηλές ιδιότητες φραγμού του σε όλη τη διάρκεια των δοκιμών.

Το σύστημα FXS1\_B εμφάνισε τα πρώτα σημάδια της υποβάθμισης του μετά από 180 ημέρες δοκιμών.

### Χωρητικότητα των συστημάτων επίστρωσης



**Εικόνα 6.68:** Χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A και FXS1\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας των συστημάτων FXS1\_A και FXS1\_B παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα μέχρι το τέλος της δοκιμής.

### 6.3.2 Σύστημα FXS2

#### *Οπτική παρατήρηση δοκιμίων*



**Εικόνα 6.69:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 30 ημέρες δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.



**Εικόνα 6.70:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 60 ημέρες δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.



**Εικόνα 6.71:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 90 ημέρες δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.



**Εικόνα 6.72:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 120 ημέρες δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.



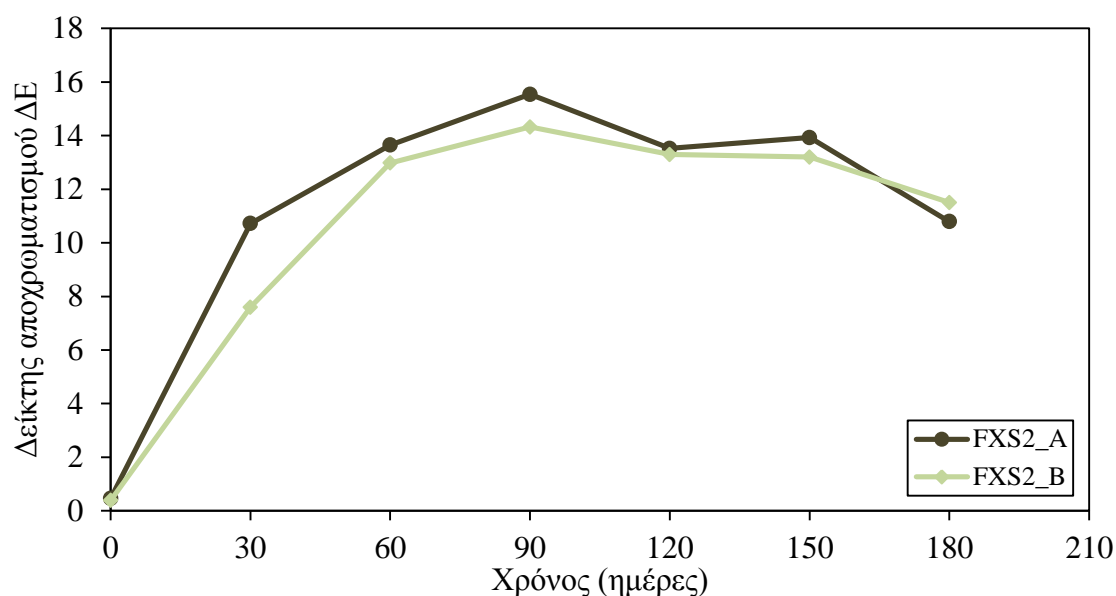
**Εικόνα 6.73:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 150 ημέρες δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.



**Εικόνα 6.74:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από 180 ημέρες δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Τα συστήματα FXS2\_A και FXS2\_B αποχρωματίστηκαν σε σημαντικό βαθμό από τις πρώτες ημέρες των δοκιμών εμβάπτισης και παρουσίασαν κιμωλίαση. Σε αντίθεση με τις προηγούμενες δοκιμές γήρανσης, στην επιφάνεια των αυτολειαινόμενων αντιρρυπαντικών επιστρωμάτων του συστήματος FXS2 δεν σχηματίστηκαν ρωγμές.

### Μέτρηση χρώματος



**Εικόνα 6.75:** Δείκτης αποχρωματισμού ΔΕ των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Οι τιμές του δείκτη αποχρωματισμού ΔΕ αυξηθήκαν σημαντικά κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης, καθώς οι αυτολειαινόμενες αντιρρυπαντικές επικαλύψεις των συστημάτων FXS2\_A και FXS2\_B παρουσίασαν έντονο αποχρωματισμό.

### Μέτρηση στιλπνότητας

**Πίνακας 6.15:** Στιλπνότητα ( $60^\circ$ ) των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Δοκίμια	Χρόνος (ημέρες)					
	0	60	90	120	150	180
FXS2_A	14,0	3,2	3,0	2,8	2,0	3,0
FXS2_B	14,0	2,5	3,5	3,0	2,0	3,3

Η στιλπνότητα των συστημάτων FXS2\_A και FXS2\_B χάθηκε πλήρως από τις πρώτες ημέρες των δοκιμών.

### Μέτρηση πάχους των συστημάτων επίστρωσης

**Πίνακας 6.16:** Πάχος ( $\mu\text{m}$ ) των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Δοκίμια	Χρόνος (ημέρες)						
	0	30	60	90	120	150	180
FXS2_A	599,2	621,6	618,1	615,7	611,8	615,1	591,7
FXS2_B	588,5	587,2	590,3	589,8	582,9	570,1	566,3

Τα πάχη των συστημάτων εμφάνισαν μικρές αυξομειώσεις.

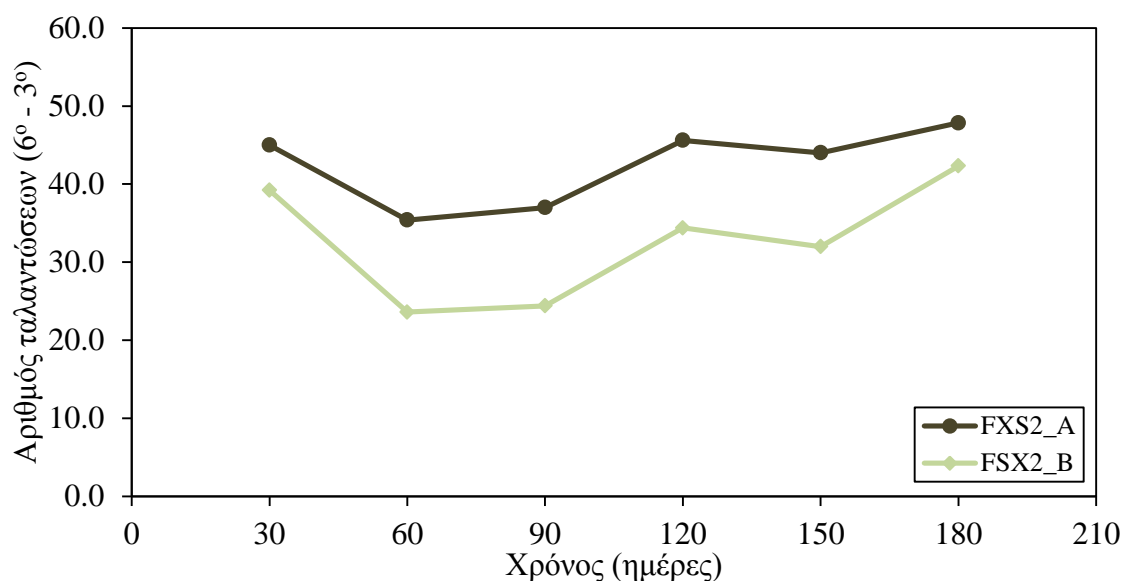
### Μέτρηση βάρους των δοκιμίων

Πίνακας 6.17: Βάρος (g) των δοκιμίων FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Δοκίμια	Χρόνος (ημέρες)						
	0	30	60	90	120	150	180
FXS2_A	122,78	122,76	122,97	122,71	122,70	122,65	122,48
FXS2_B	123,59	123,58	123,86	123,52	123,51	123,45	123,32

Τα βάρη των FXS2\_A και FXS2\_B δεν παρουσίασαν αξιοσημείωτες μεταβολές.

### Μέτρηση σκληρότητας των συστημάτων επίστρωσης



Εικόνα 6.76: Σκληρότητα των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Η σκληρότητα των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B διατηρήθηκε μέχρι το τέλος των δοκιμών γήρανσης.

### Μέτρηση pH και αγωγιμότητας διαλύματος NaCl 3,5% κ.β.

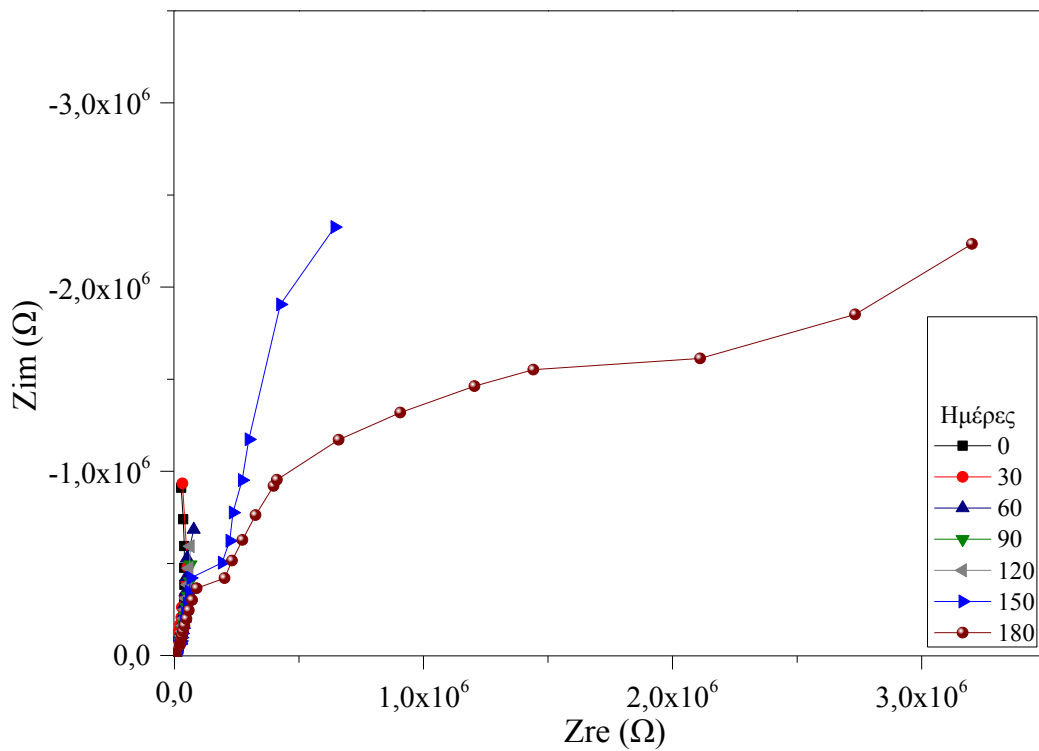
Πίνακας 6.18: pH και αγωγιμότητα διαλύματος NaCl 3,5% κ.β.

Χρόνος (ημέρες)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (mS/cm)	T (°C)
0	6,15	17,5	49,5	17,1
90	7,38	18,5	52,7	17,5
120	7,59	22,3	54,1	21,6
150	7,60	23,4	53,8	22,7
180	7,75	26,5	55,8	26,1

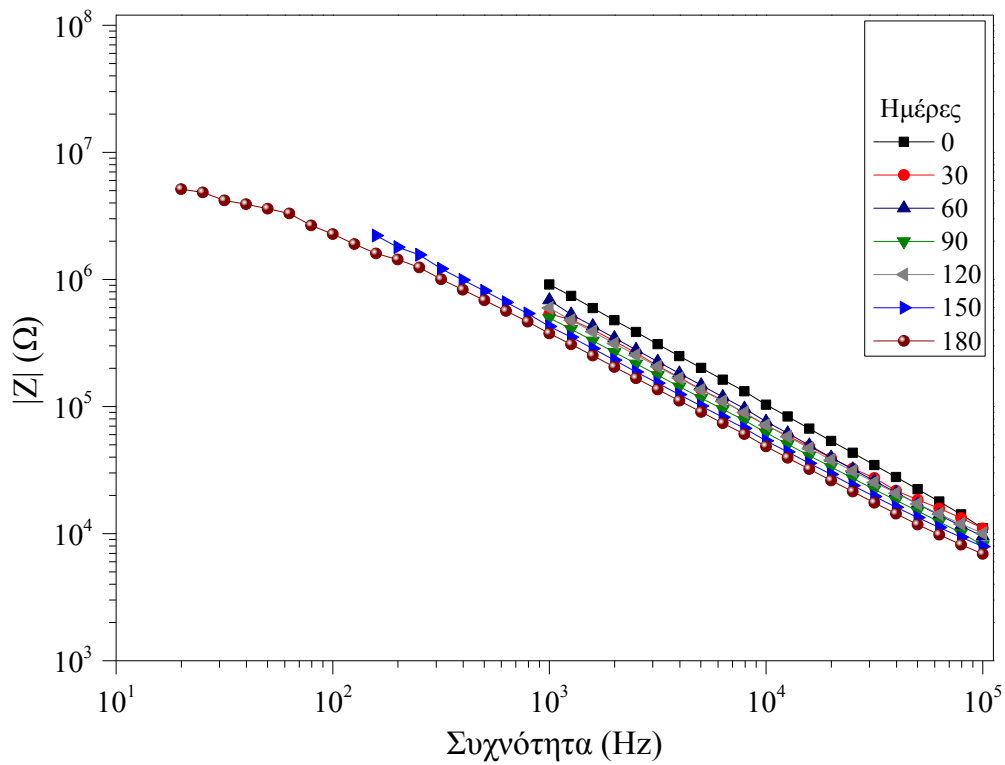
Με την πάροδο του χρόνου γήρανσης, το διάλυμα γινόταν αλκαλικό και η αγωγιμότητά του αυξανόταν, λόγω της απελευθέρωσης των υποξειδίων του χαλκού από τις αντιρρυπαντικές επικαλύψεις.<sup>[14]</sup>

## Ηλεκτροχημικές μετρήσεις (Μέθοδος EIS)

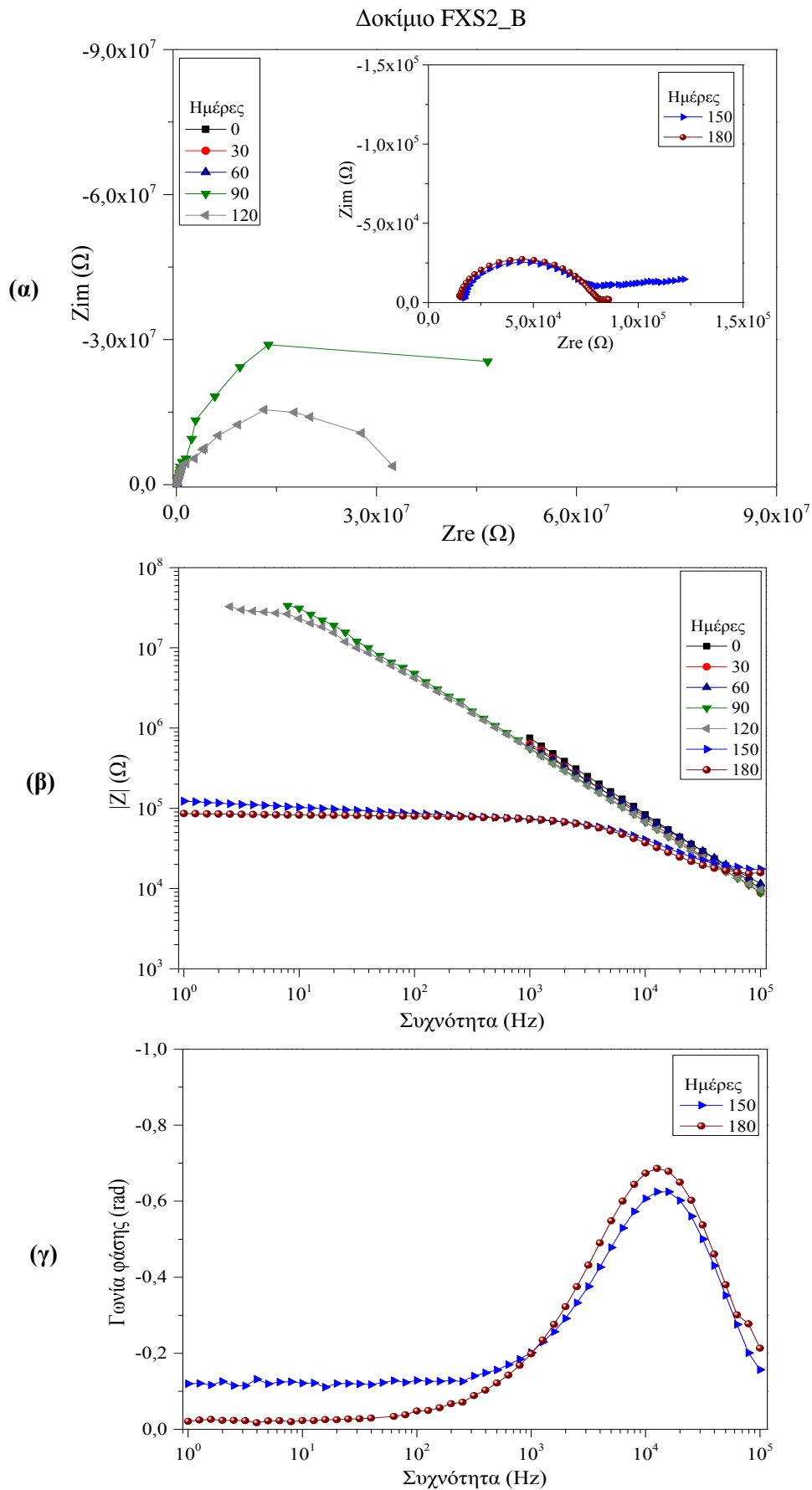
Δοκίμιο FXS2\_A



**Εικόνα 6.77:** Διάγραμμα Nyquist του δοκιμίου FXS2\_A κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.



**Εικόνα 6.78:** Διάγραμμα Bode του δοκιμίου FXS2\_A κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

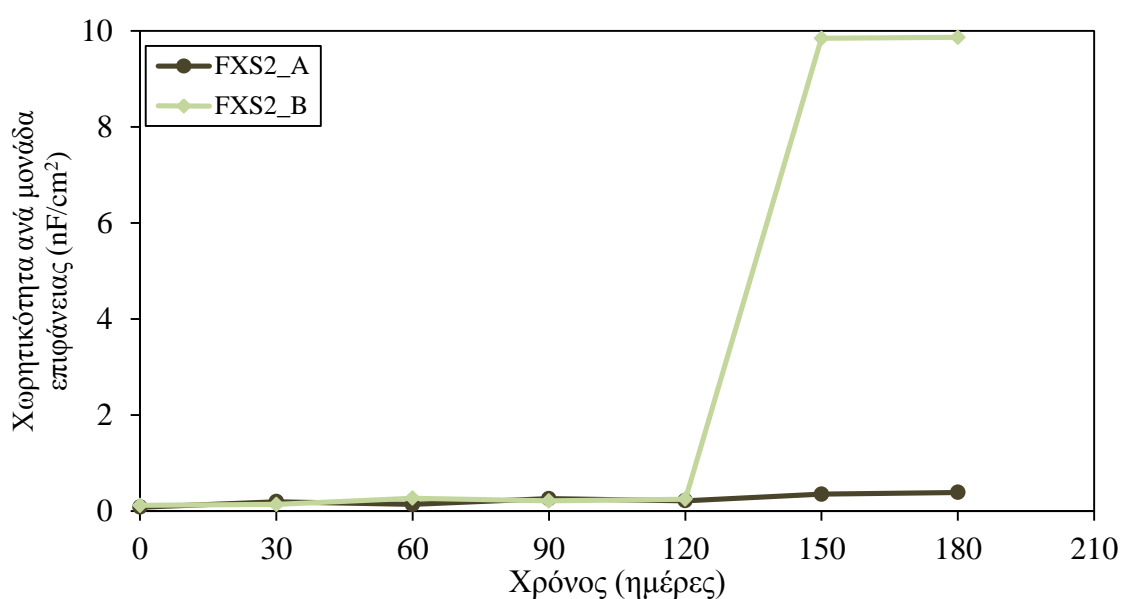


**Εικόνα 6.79:** Διαγράμματα Nyquist (α) και Bode (β),(γ) του δοκιμίου FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Το σύστημα FXS2\_A παρουσίαζε χωρητική συμπεριφορά τις πρώτες 150 ημέρες δοκιμών εμβάπτισης. Ωστόσο, μετά από 180 ημέρες εμφάνισε αντίσταση πόρων, η οποία ήταν περίπου ίση με  $5,1 \times 10^6 \Omega$  (στη συχνότητα  $f=20 \text{ Hz}$ ).

Το σύστημα FXS2\_B εμφάνισε τα πρώτα σημάδια υποβάθμισης μετά από 90 ημέρες γήρανσης και τελικά παρουσιάστηκε αντίσταση πόρων περίπου ίση με  $3 \times 10^7 \Omega$  μετά από 120 ημέρες. Στη συνέχεια όμως και μέχρι το τέλος της δοκιμής, η αντίσταση των πόρων του συστήματος έπεσε στα  $8,3 \times 10^4 \Omega$ , υποδηλώνοντας την απώλεια των ιδιοτήτων φραγμού του. Η υποβάθμιση των συστημάτων ίσως προέκυψε λόγω της συνεχούς απελευθέρωσης των ενσωματωμένων βιοκτόνων, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται πόροι στους οποίους διαχέονταν νερό, οξυγόνο και άλλα διαβρωτικά στοιχεία.

### Χωρητικότητα των συστημάτων επίστρωσης



**Εικόνα 6.80:** Χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας του συστήματος FXS2\_A ήταν πολύ χαμηλή μέχρι και το τέλος του πειράματος.

Αντίθετα, η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας του συστήματος FXS2\_B αυξήθηκε σε σημαντικό βαθμό μετά από 150 ημέρες δοκιμών, λαμβάνοντας τιμή κοντά στα  $10 \text{ nF/cm}^2$ . Η αύξηση αυτή υποδήλωνε την υποβάθμιση του συστήματος επίστρωσης FXS2\_B.



#### 6.4 Δοκιμές πεδίου με εμβάπτιση των δοκιμίων σε θαλασσινό νερό

Οι δοκιμές πεδίου εφαρμόστηκαν με βάση το πρότυπο ASTM D3623, ‘*Standard Test Method for Testing Antifouling Panels in Shallow Submergence*’. Πραγματοποιήθηκαν στον κόλπο της Ελευσίνας (θαλάσσια - βιομηχανική ζώνη, εύκρατο κλίμα) και διήρκησαν 240 ημέρες.



Εικόνα 6.81: Τοποθεσία εφαρμογής των δοκιμών πεδίου

Στις δοκιμές πεδίου χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα δοκίμια με το σύστημα FXS1 (FXS1\_A, FXS1\_B, FXS1\_C, FXS1\_D) και τέσσερα δοκίμια με το σύστημα FXS2 (FXS2\_A, FXS2\_B, FXS2\_C, FXS2\_D), τα οποία εμβαπτίστηκαν σε βάθος 2,5 m κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας. Δύο δοκίμια με τα συστήματα FXS1 και FXS2 αφαιρούνταν από τη θάλασσα κάθε 60 ημέρες, προκειμένου να αξιολογηθούν οι ιδιότητές τους και ο βαθμός ρύπανσής τους από τους θαλάσσιους οργανισμούς.

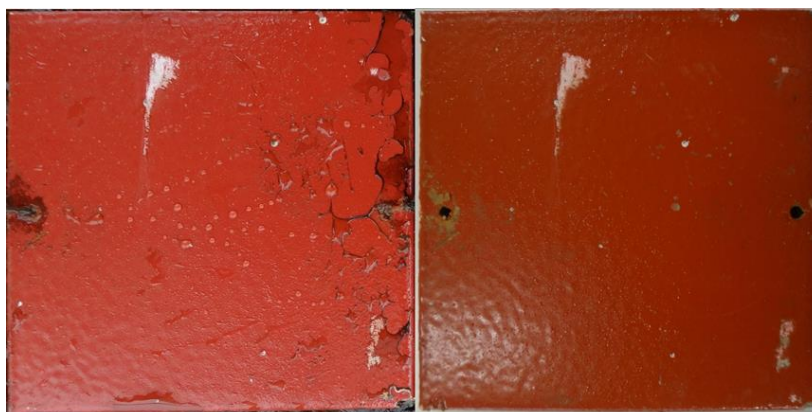
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές του pH και της αγωγιμότητας του θαλασσινού νερού από το σημείο εμβάπτισης των δοκιμίων.

Πίνακας 6.19: pH και αγωγιμότητα θαλασσινού νερού

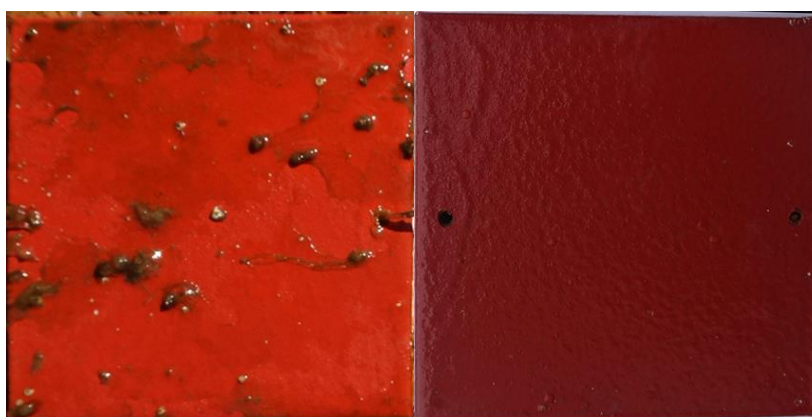
Χρόνος (ημέρες)	pH	Αγωγιμότητα (mS/cm)	T (°C)
60	9,67	37,1	23,8
120	8,28	49,1	23,8
180	8,22	48,8	31,6
240	7,88	49,2	28,6

## 6.4.1 Σύστημα FXS1

### Οπτική παρατήρηση δοκιμίων



**Εικόνα 6.82:** Δοκίμιο FXS1\_A μετά από 60 ημέρες δοκιμών πεδίου, τη στιγμή της αφαίρεσής του από το θαλασσινό νερό (αριστερά) και μετά τον καθαρισμό του (δεξιά)



**Εικόνα 6.83:** Δοκίμιο FXS1\_B μετά από 120 ημέρες δοκιμών πεδίου, τη στιγμή της αφαίρεσής του από το θαλασσινό νερό και μετά τον καθαρισμό του



**Εικόνα 6.84:** Δοκίμιο FXS1\_C μετά από 180 ημέρες δοκιμών πεδίου, τη στιγμή της αφαίρεσής του από το θαλασσινό νερό και μετά τον καθαρισμό του



**Εικόνα 6.85:** Δοκίμιο FXS1\_D μετά από 240 ημέρες δοκιμών πεδίου, τη στιγμή της αφαίρεσής του από το θαλασσινό νερό και μετά τον καθαρισμό του

Στην επιφάνεια των δοκιμίων κατά τη διάρκεια των δοκιμών εμφάνισαν στο θαλασσινό νερό σχηματίστηκαν βιομεμβράνες (biofilms) και προσκολλήθηκαν θαλάσσιοι οργανισμοί. Μετά τον καθαρισμό των δοκιμίων από τους θαλάσσιους ρυπαντές, παρατηρήθηκε ότι τα τελικά στρώματα των συστημάτων FXS1 είχαν διατηρήσει το χρώμα και τη στιλπνότητά τους.

#### *Μέτρηση χρώματος*

**Πίνακας 6.20:** Δείκτης αποχρωματισμού ΔΕ των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A, FXS1\_B, FXS1\_C και FXS1\_D κατά τη διάρκεια των δοκιμών πεδίου

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)				
	0	60	120	180	240
FXS1_A	3,21	3,11			
FXS1_B	2,86		2,24		
FXS1_C	2,37			1,64	
FXS1_D	2,66				2,51

Οι τιμές του δείκτη ΔΕ των συστημάτων FXS1\_A, FXS1\_B, FXS1\_C και FXS1\_D δεν παρουσίασαν σημαντικές μεταβολές συγκριτικά με τις αρχικές τους τιμές.

#### *Μέτρηση στιλπνότητας*

**Πίνακας 6.21:** Στιλπνότητα (60°) των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A, FXS1\_B, FXS1\_C και FXS1\_D κατά τη διάρκεια των δοκιμών πεδίου

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)				
	0	60	120	180	240
FXS1_A	11,0	11,5			
FXS1_B	17,0		18,3		
FXS1_C	15,5			16,5	
FXS1_D	35,2				30,8

Η στιλπνότητα των συστημάτων FXS1\_A, FXS1\_B, FXS1\_C και FXS1\_D διατηρήθηκε σε όλη τη διάρκεια των δοκιμών.

### Μέτρηση πάχους των συστημάτων επίστρωσης

**Πίνακας 6.22:** Πάχος ( $\mu\text{m}$ ) των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A, FXS1\_B, FXS1\_C και FXS1\_D κατά τη διάρκεια των δοκιμών πεδίου

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)				
	0	60	120	180	240
FXS1_A	552,8	552,2			
FXS1_B	665,5		656,0		
FXS1_C	675,5			650,9	
FXS1_D	609,1				582,2

Μετά την εφαρμογή των δοκιμών πεδίου παρατηρήθηκε μικρή μείωση του πάχους των συστημάτων επίστρωσης.

### Μέτρηση βάρους των δοκιμών

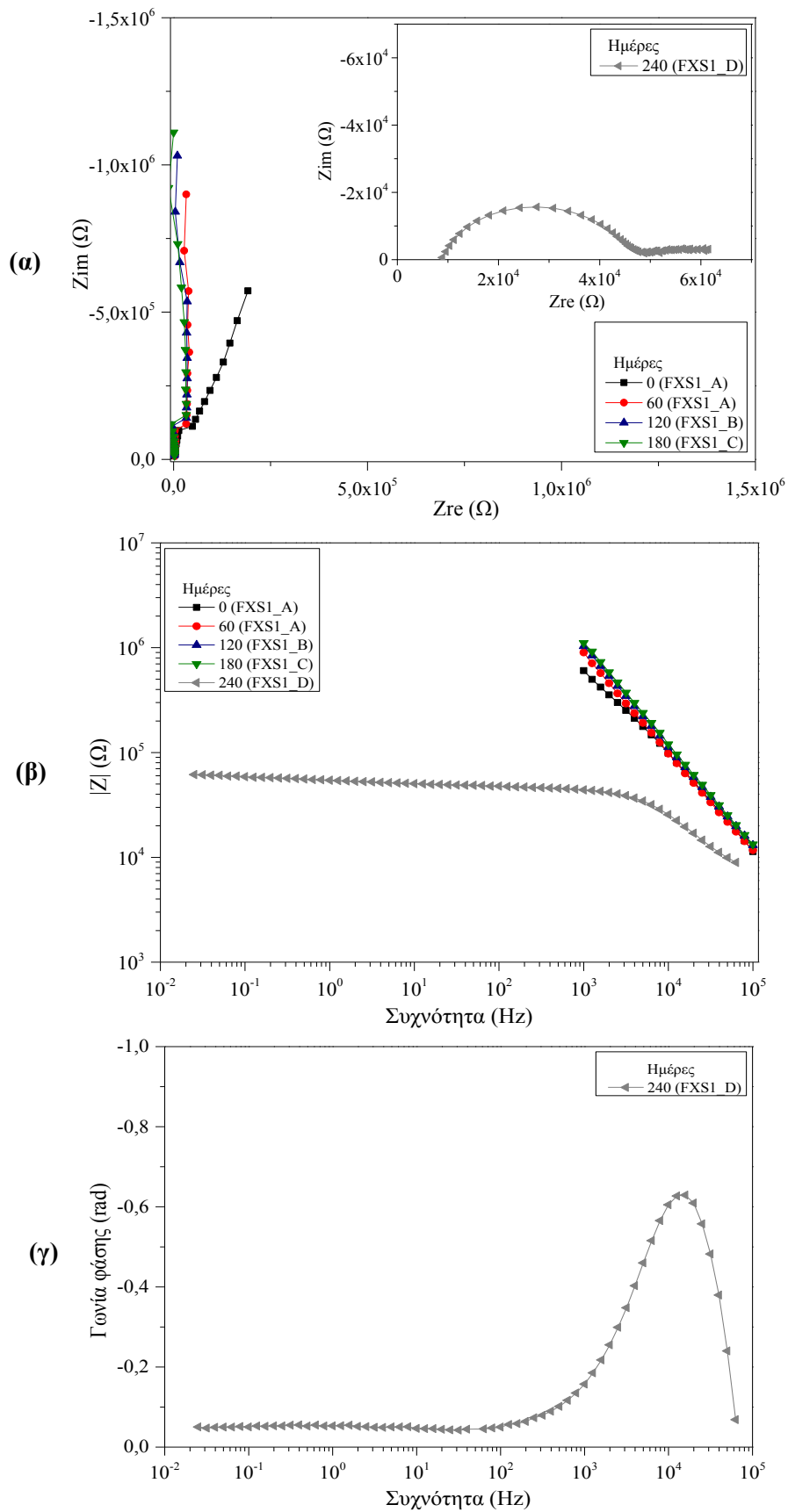
**Πίνακας 6.23:** Βάρος (g) των δοκιμών FXS1\_A, FXS1\_B, FXS1\_C και FXS1\_D κατά τη διάρκεια των δοκιμών πεδίου

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)				
	0	60	120	180	240
FXS1_A	526,53	526,99			
FXS1_B	522,19		522,01		
FXS1_C	487,18			487,05	
FXS1_D	478,20				478,08

Τα βάρη των δοκιμών παρέμειναν σχεδόν αμετάβλητα κατά τη διάρκεια των δοκιμών.

**Ηλεκτροχημικές μετρήσεις (Μέθοδος EIS)**

Δοκίμια FXS1\_A, FXS1\_B, FXS1\_C, FXS1\_D



**Εικόνα 6.86:** Διαγράμματα Nyquist (α) και Bode (β), (γ) των δοκιμών FXS1\_A, FXS1\_B, FXS1\_C και FXS1\_D κατά τη διάρκεια των δοκιμών πεδίου

Τα συστήματα FXS1\_A, FXS1\_B και FXS1\_C διατήρησαν τη χωρητική τους συμπεριφορά σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Ωστόσο, το σύστημα FXS1\_D υποβαθμίστηκε σημαντικά μετά από 240 ημέρες δοκιμών, καθώς με βάση τα διαγράμματα της μεθόδου EIS, η αντίσταση πόρων του συστήματος είχε πέσει στα  $5 \times 10^4 \Omega$ . Η υποβάθμιση αυτή μπορεί να προέκυψε εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των σχηματισμένων κοιλοτήτων που προκάλεσαν οι θαλάσσιοι οργανισμοί, προκειμένου να προσκολληθούν στην επιφάνεια των σιλικονούχων επιστρωμάτων.

### **Χωρητικότητα των συστημάτων επίστρωσης**

**Πίνακας 6.24:** Χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας ( $\text{nF/cm}^2$ ) των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A, FXS1\_B, FXS1\_C και FXS1\_D κατά τη διάρκεια των δοκιμών πεδίου

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)				
	0	60	120	180	240
<b>FXS1_A</b>	0,0649	0,0234			
<b>FXS1_B</b>			0,0180		
<b>FXS1_C</b>				0,0143	
<b>FXS1_D</b>					3,6493

Η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας των συστημάτων FXS1\_A, FXS1\_B και FXS1\_C διατηρήθηκε σε χαμηλά επίπεδα. Αντίθετα, η χωρητικότητα του συστήματος FXS1\_D το οποίο παρέμεινε στο θαλασσινό νερό για 240 ημέρες ήταν αυξημένη, λόγω της υποβάθμισης των ιδιοτήτων φραγμού του.

### **Μελέτη της αντιρρυπαντικής απόδοσης του συστήματος FXS1**

- Σύστημα FXS1\_A (60 ημέρες δοκιμών πεδίου)

Μετά από 60 ημέρες δοκιμών εμβάπτισης σε θαλασσινό νερό στον κόλπο της Ελευσίνας, η αντιρρυπαντική απόδοση του σιλικονούχου τελικού επιστρώματος ήταν άριστη.

- Σύστημα FXS1\_B (120 ημέρες δοκιμών πεδίου)

Στην επιφάνεια του συστήματος FXS1\_B παρατηρήθηκαν 10 δακτυλιοσκόκληκες με μέση διάμετρο ίση με 1,67 mm και ύψος ίσο με 2 mm ο καθένας (εικόνα 6.87). Έξι από αυτούς είχαν δημιουργήσει κοιλοότητες πάνω στην επιφάνεια της τελικής επικάλυψης.

Επίσης, το 60% της επιφάνειας του συστήματος FXS1\_B είχε καλυφθεί από μία βιομεμβράνη.





**Εικόνα 6.87:** Επιφάνεια του συστήματος επίστρωσης FXS1\_B μετά από 120 ημέρες δοκιμών πεδίου

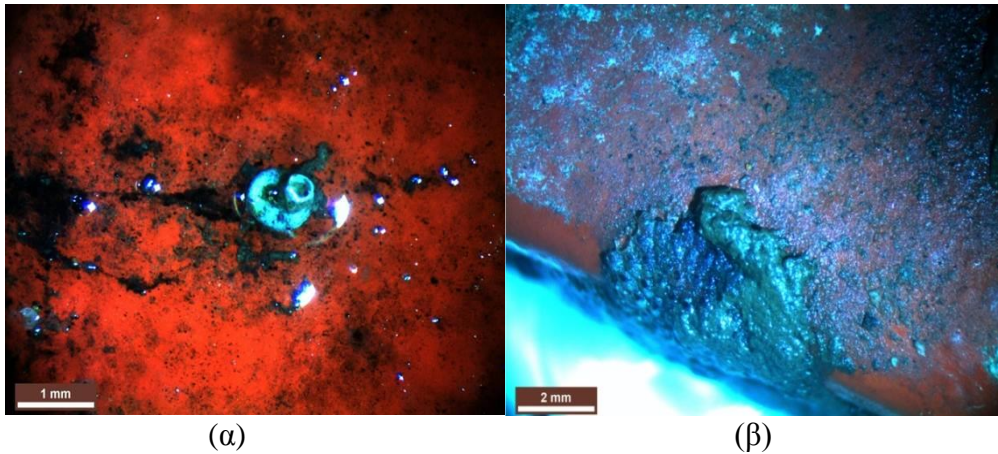
- Σύστημα FXS1\_C (180 ημέρες δοκιμών πεδίου)

Μετά από 180 ημέρες δοκιμών πεδίου, στην επιφάνεια του συστήματος FXS1\_C βρέθηκαν προσκολλημένοι 18 δακτυλιοσκώληκες με διάμετρο από 0,3-1,4 mm και άλλοι 4 θαλάσσιοι σκώληκες με μήκος 3-10 mm και πάχος 1-2,6 mm. Η συνολική τους επιφάνεια υπολογίστηκε ίση με 36,4 mm<sup>2</sup>.

Πάνω στο τελικό επίστρωμα παρατηρήθηκαν 10 κοιλότητες, οι οποίες είχαν σχηματιστεί από τους δακτυλιοσκώληκες.

Επίσης, σε μία από τις άκρες του δοκιμίου είχαν προσκολληθεί βρυόζωα (encrusting bryozoans).

Τέλος, εκτιμήθηκε ότι το 60% της επιφάνειας του συστήματος είχε καλυφθεί από βιομεμβράνη.

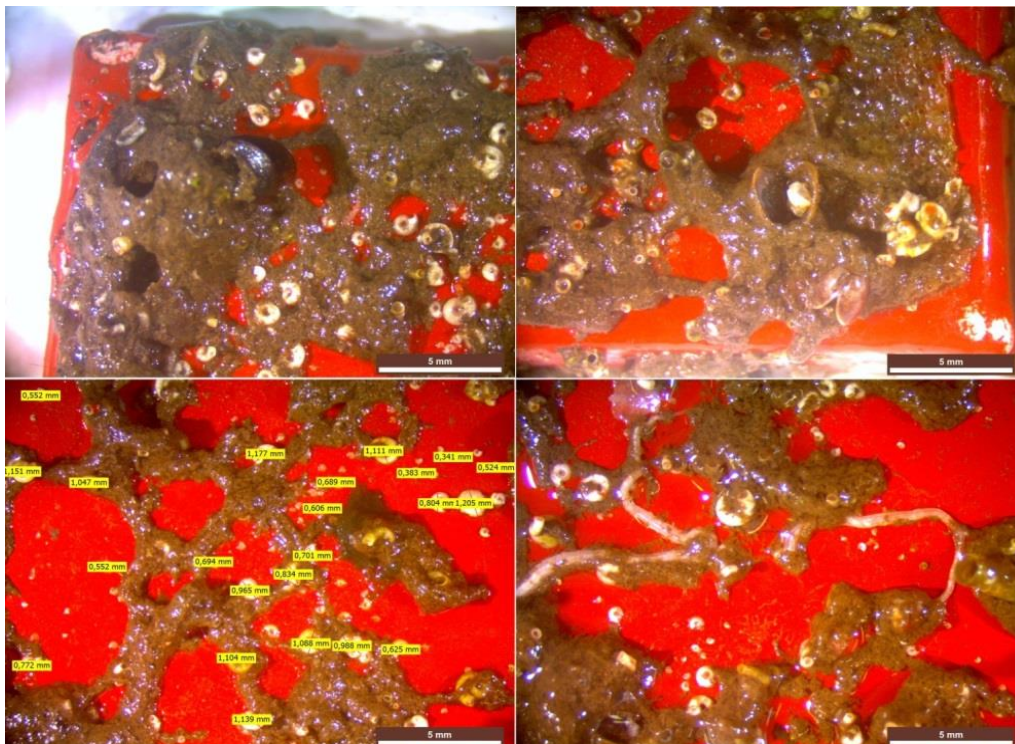


**Εικόνα 6.88:** Επιφάνεια του συστήματος επίστρωσης FXS1\_C μετά από 180 ημέρες δοκιμών πεδίου (α) δακτυλιοσκώληκας, (β) αποικία βρυοζώων

- Σύστημα FXS1\_D (240 ημέρες δοκιμών πεδίου)

Στο δοκίμιο FXS1\_D είχε προκληθεί σημαντική βιορύπανση μετά από 240 ημέρες δοκιμών πεδίου, καθώς το 90% της επιφάνειάς του είχε καλυφθεί από θαλάσσιους οργανισμούς. Συγκεκριμένα, βρέθηκαν περίπου 1500 δακτυλιοσκώληκες με μέση διάμετρο ίση με 0,95 mm καθώς και άλλοι 19 θαλάσσιοι σκώληκες μήκους 12-51 mm. Οι περισσότεροι από αυτούς τους θαλάσσιους οργανισμούς προκάλεσαν τον σχηματισμό κοιλοτήτων πάνω στο τελικό οργανικό επίστρωμα.

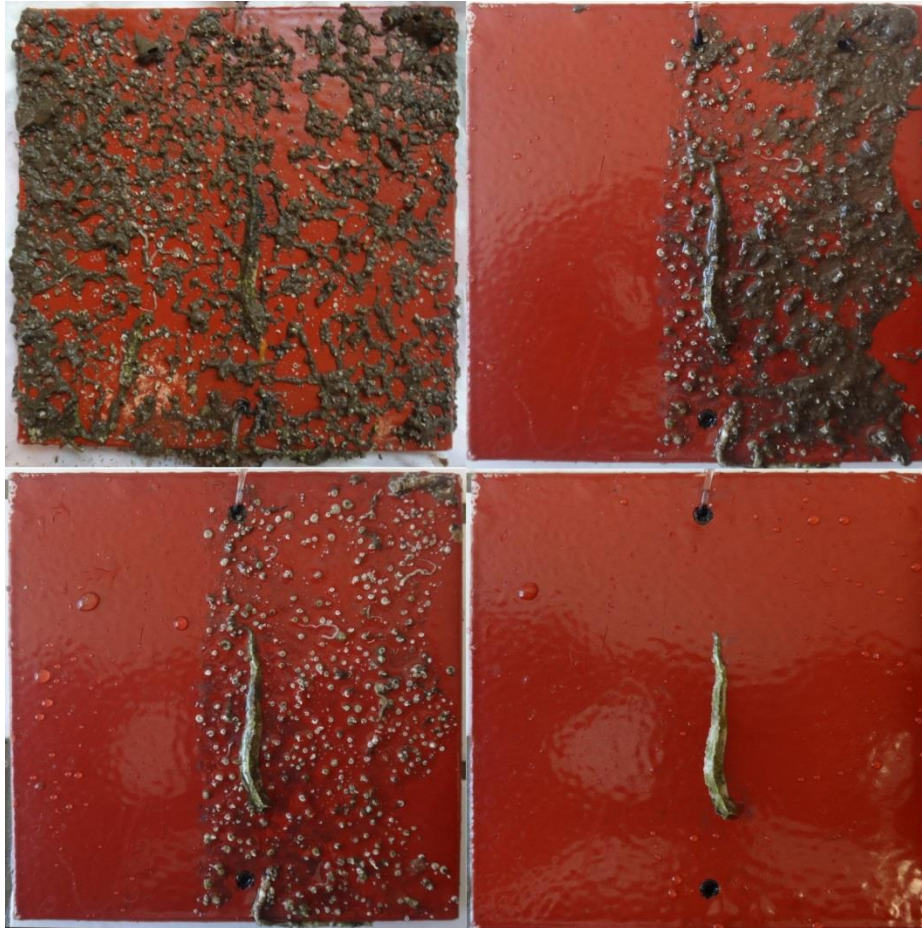
Επιπλέον, παρατηρήθηκαν δύο μύδια τα οποία θεωρήθηκαν ως δευτερογενείς ρυπαντές, καθώς δεν βρίσκονταν πάνω στην επιφάνεια του επιστρώματος, αλλά είχαν παγιδευτεί μέσα στη βιομεμβράνη.



**Εικόνα 6.89:** Επιφάνεια του συστήματος επίστρωσης FXS1\_D μετά από 240 ημέρες δοκιμών πεδίου



Παρακάτω απεικονίζεται η βιορύπανση του δοκιμίου FXS1\_D και παρουσιάζονται τα στάδια καθαρισμού του, προκειμένου να γίνει εφικτή η εφαρμογή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων.



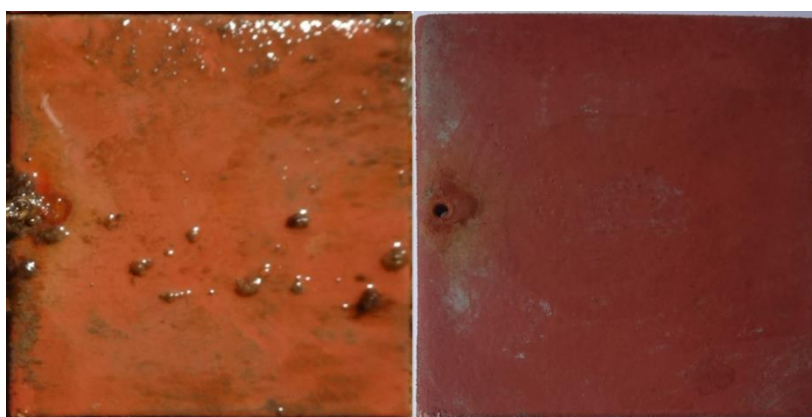
**Εικόνα 6.90:** Βιορύπανση του δοκιμίου FXS1\_D και στάδια καθαρισμού του για την εφαρμογή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

## 6.4.2 Σύστημα FXS2

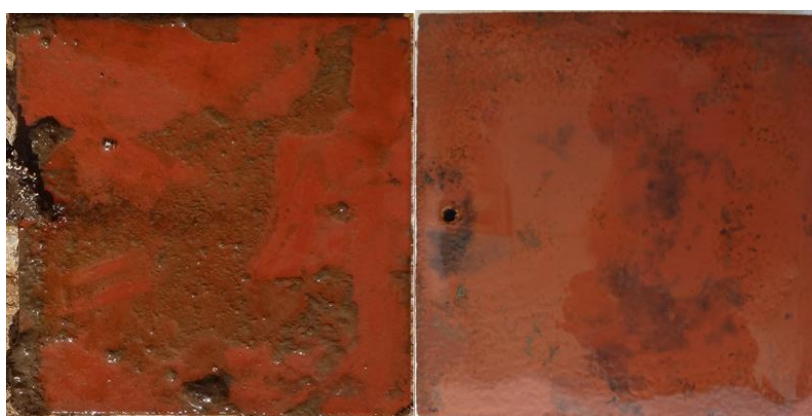
### Οπτική παρατήρηση δοκιμίων



**Εικόνα 6.91:** Δοκίμιο FXS2\_A μετά από 60 ημέρες δοκιμών πεδίου, τη στιγμή της αφαίρεσής του από το θαλασσινό νερό (αριστερά) και μετά τον καθαρισμό του (δεξιά)



**Εικόνα 6.92:** Δοκίμιο FXS2\_B μετά από 120 ημέρες δοκιμών πεδίου, τη στιγμή της αφαίρεσής του από το θαλασσινό νερό και μετά τον καθαρισμό του



**Εικόνα 6.93:** Δοκίμιο FXS2\_C μετά από 180 ημέρες δοκιμών πεδίου, τη στιγμή της αφαίρεσής του από το θαλασσινό νερό και μετά τον καθαρισμό του



**Εικόνα 6.94:** Δοκίμιο FXS2\_D μετά από 240 ημέρες δοκιμών πεδίου, τη στιγμή της αφαίρεσής του από το θαλασσινό νερό και μετά τον καθαρισμό του

Μετά από τις δοκιμές πεδίου, στην επιφάνεια των συστημάτων είχε σχηματιστεί μία λεπτή βιομεμβράνη, ενώ δεν παρατηρήθηκαν κοιλότητες ή ρωγμές.

Οι αυτολειαινόμενες αντιρρυπαντικές επικαλύψεις παρουσίαζαν έντονο αποχρωματισμό, κιμωλίαση και είχαν χάσει τη στιλπνότητά τους.

### *Μέτρηση χρώματος*

**Πίνακας 6.25:** Δείκτης αποχρωματισμού ΔΕ των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A, FXS2\_B, FXS2\_C και FXS2\_D κατά τη διάρκεια των δοκιμών πεδίου

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)				
	0	60	120	180	240
FXS2_A	0,70	9,46			
FXS2_B	0,60		8,52		
FXS2_C	0,48			7,63	
FXS2_D	0,58				8,02

Οι μεταβολές του δείκτη αποχρωματισμού ΔΕ ήταν υψηλές για όλα τα συστήματα, υποδηλώνοντας τον έντονο αποχρωματισμό των αντιρρυπαντικών επικαλύψεων.

### *Μέτρηση στιλπνότητας*

**Πίνακας 6.26:** Στιλπνότητα ( $60^\circ$ ) των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A, FXS2\_B, FXS2\_C και FXS2\_D κατά τη διάρκεια των δοκιμών πεδίου

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)				
	0	60	120	180	240
FXS2_A	14	3,25			
FXS2_B	17		3,25		
FXS2_C	14			1	
FXS2_D	14				1

Τα συστήματα FXS2\_A, FXS2\_B, FXS2\_C και FXS2\_D έχασαν τελείως τη στιλπνότητά τους κατά τη διάρκεια των δοκιμών.

### Μέτρηση πάχους των συστημάτων επίστρωσης

**Πίνακας 6.27:** Πάχος ( $\mu\text{m}$ ) των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A, FXS2\_B, FXS2\_C και FXS2\_D κατά τη διάρκεια των δοκιμών πεδίου

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)				
	0	60	120	180	240
FXS2_A	685,5	707			
FXS2_B	746,3		760,5		
FXS2_C	645,8			606,2	
FXS2_D	768,3				747,45

Στα συστήματα επίστρωσης FXS2\_C και FXS2\_D παρατηρήθηκε μικρή μείωση του πάχους τους, η οποία προκλήθηκε λόγω της απελευθέρωσης της πολυμερικής μήτρας και του βιοκτόνου από τις αυτολειαινόμενες αντιρρυπαντικές επικαλύψεις.

### Μέτρηση βάρους των δοκιμών

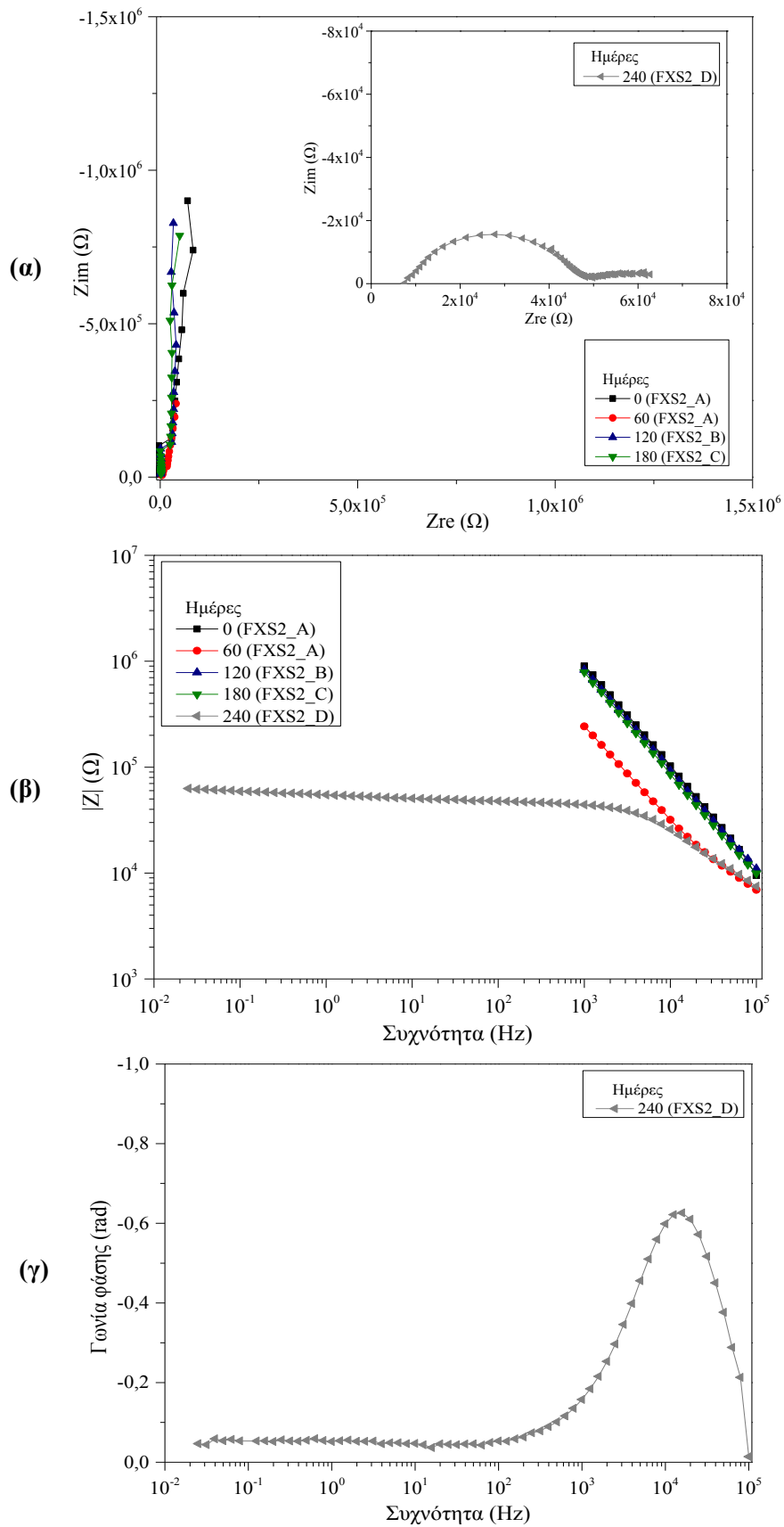
**Πίνακας 6.28:** Βάρος (g) των δοκιμών FXS2\_A, FXS2\_B, FXS2\_C και FXS2\_D κατά τη διάρκεια των δοκιμών πεδίου

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)				
	0	60	120	180	240
FXS2_A	538,79	539,20			
FXS2_B	535,57		534,75		
FXS2_C	508,89			507,44	
FXS2_D	533,38				532,35

Τα βάρη των δοκιμών δεν παρουσίασαν κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή.

**Ηλεκτροχημικές μετρήσεις (Μέθοδος EIS)**

Δοκίμια FXS2\_A, FXS2\_B, FXS2\_C, FXS2\_D



**Εικόνα 6.95:** Διαγράμματα Nyquist (α) και Bode (β), (γ) των δοκιμών FXS2\_A, FXS2\_B, FXS2\_C και FXS2\_D κατά τη διάρκεια των δοκιμών πεδίου

Τα συστήματα FXS2\_A, FXS2\_B, FXS2\_C διατήρησαν τις ιδιότητες φραγμού τους σε όλη τη διάρκεια των δοκιμών εμφύπτισης στο θαλασσινό νερό.

Το σύστημα FXS2\_D είχε ήδη χάσει τις ιδιότητες φραγμού του μετά από 240 ημέρες δοκιμών γήρανσης, καθώς η αντίσταση πόρων του συστήματος είχε πέσει στα  $4,9 \times 10^4 \Omega$ .

### **Χωρητικότητα των συστημάτων επίστρωσης**

**Πίνακας 6.29:** Χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας ( $\text{nF/cm}^2$ ) των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A, FXS2\_B, FXS2\_C και FXS2\_D κατά τη διάρκεια των δοκιμών πεδίου

Δοκίμιο	Χρόνος (ημέρες)				
	0	60	120	180	240
FXS2_A	0,0162	0,3784			
FXS2_B			0,0249		
FXS2_C				0,0234	
FXS2_D					8,9353

Η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας των συστημάτων FXS2\_A, FXS2\_B και FXS2\_C διατηρήθηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα σε όλη τη διάρκεια των δοκιμών.

Η υποβάθμιση του συστήματος FXS2\_D παρατηρήθηκε και από την υψηλή τιμή της χωρητικότητας ανά μονάδα επιφάνειάς του μετά από τις 240 ημέρες των δοκιμών.

### **Μελέτη της αντιρρυπαντικής απόδοσης του συστήματος FXS2**

- Σύστημα FXS2\_A (60 ημέρες δοκιμών πεδίου)

Μετά από 60 ημέρες δοκιμών εμφύπτισης σε θαλασσινό νερό, η αντιρρυπαντική απόδοση του συστήματος FXS2\_A ήταν άριστη.

- Σύστημα FXS2\_B (120 ημέρες δοκιμών πεδίου)

Μετά από 120 ημέρες δοκιμών πεδίου, πάνω στην επιφάνεια του συστήματος FXS2\_B βρέθηκαν 3 δακτυλιοσκώληκες με διάμετρο περίπου ίση με 1,67 mm ο καθένας.

Επιπλέον, το 65% της επιφάνειας του συστήματος είχε καλυφθεί από βιομεμβράνη.

- Σύστημα FXS2\_C (180 ημέρες δοκιμών πεδίου)

Μετά από 180 ημέρες δοκιμών, στο σύστημα FXS2\_C είχαν προσκολληθεί δύο μύδια (*Mytilus galloprovincialis*) μικρού μεγέθους, των οποίων η συνολική επιφάνεια ήταν ίση με  $3,26 \text{ mm}^2$ .

Επίσης, βιομεμβράνη είχε καλύψει το 70% της επιφάνειας του συστήματος.

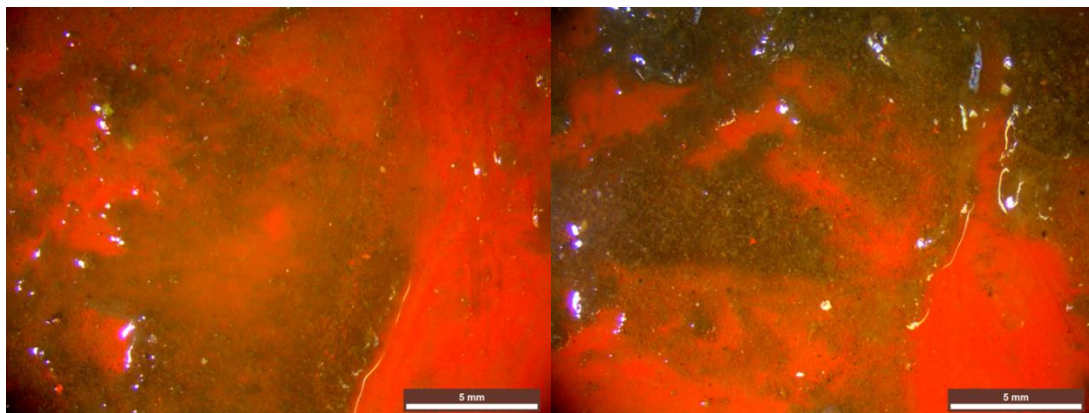




**Εικόνα 6.96:** Επιφάνεια του συστήματος επίστρωσης FXS2\_C μετά από 180 ημέρες δοκιμών πεδίου

- Σύστημα FXS2\_D (240 ημέρες δοκιμών πεδίου)

Μετά από 240 ημέρες δοκιμών εμβάπτισης σε θαλασσινό νερό, στο σύστημα FXS2\_D είχε σχηματιστεί βιομεμβράνη η οποία είχε καλύψει το 60% της επιφάνειάς του.



**Εικόνα 6.97:** Επιφάνεια του συστήματος επίστρωσης FXS2 (σχηματισμός βιομεμβράνης)

## 6.5 Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων των συστημάτων επίστρωσης

Οι μηχανικές ιδιότητες των συστημάτων επίστρωσης μελετήθηκαν:

- Με τη μέθοδο της απόσβεσης των ταλαντώσεων κατά König (pendulum damping test) για να ελεγχθεί η σκληρότητα των επιστρωμάτων, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες παραγράφους
- Με τις δοκιμές κοίλανσης (cupping tests)
- Με τις δοκιμές κιμωλίας (chalking tests)
- Με τις δοκιμές συσσώρευσης ρύπων (dirt pick-up tests)

### 6.5.1 Δοκιμές κοίλανσης (Cupping tests)

Οι δοκιμές κοίλανσης οι οποίες δίνουν πληροφορίες σχετικά με την ελαστικότητα και τις ιδιότητες πρόσφυσης των συστημάτων επίστρωσης με το μεταλλικό υπόστρωμα πραγματοποιήθηκαν με βάση το πρότυπο ISO 1520:2006, 'Paints and varnishes-Cupping test'. Σύμφωνα με αυτό, ως αστοχία μιας επικάλυψης θεωρείται η εμφάνιση της πρώτης ρωγμής στην επιφάνειά της ή η αποκόλλησή της από το μεταλλικό υπόστρωμα.

Τα πειράματα διήρκησαν μέχρι την επέκταση των ρωγμών σε όλα τα στρώματα των συστημάτων και την έκθεση του μεταλλικού υποστρώματος. Για κάθε σύστημα επίστρωσης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε 3 δοκίμια.

#### 6.5.1.1 Σύστημα FXS1

Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται τα δοκίμια με το σύστημα επίστρωσης FXS1 κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

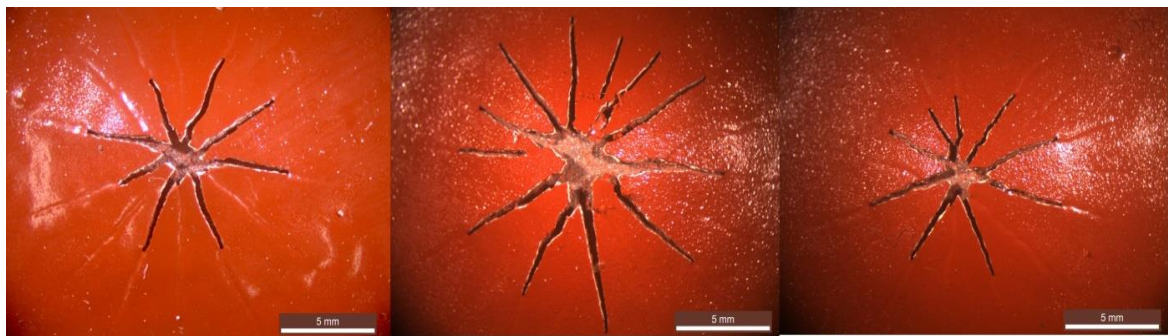


**Εικόνα 6.98:** Βαθμιαία ανάπτυξη ρωγμών στο σύστημα FXS1: (α) έναρξη ρωγμών, (β) διάδοση ρωγμών, (γ) έκθεση μεταλλικού υποστρώματος





Εικόνα 6.99: Δοκίμια μετά το τέλος της δοκιμής: (α) FXS1\_A, (β) FXS1\_B, (γ) FXS1\_C



Εικόνα 6.100: Επιφάνεια των δοκιμίων στο τέλος της δοκιμής: (α) FXS1\_A, (β) FXS1\_B, (γ) FXS1\_C

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα πάχη των συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A, FXS1\_B, FXS1\_C και το βάθος διείσδυσης της μεταλλικής σφαίρας κατά τη διάρκεια των δοκιμών κοίλανσης.

Πίνακας 6.30: Πάχος (μm) συστημάτων επίστρωσης FXS1\_A, FXS1\_B, FXS1\_C

Δοκίμιο	Πάχος συστημάτων επίστρωσης (μm)
FXS1_A	481,00
FXS1_B	531,31
FXS1_C	483,88

Πίνακας 6.31: Βάθος διείσδυσης (mm) σφαίρας

Δοκίμιο	Βάθος διείσδυσης μέχρι την εμφάνιση των πρώτων ρωγμών (mm)	Βάθος διείσδυσης μέχρι την έκθεση του υποστρώματος (mm)
FXS1_A	1,23	4,30
FXS1_B	1,95	3,78
FXS1_C	1,91	3,72
M.O. FXS1	1,70	3,93

### Τρόπος αστοχίας του συστήματος FXS1

Με την πίεση που ασκούσε η μεταλλική σφαίρα στην επιφάνεια των δοκιμίων, στο τελικό στρώμα του συστήματος FXS1 σχηματιζόταν μικρός αριθμός ρωγμών μεγάλου μήκους, οι οποίες επεκτείνονταν στα υπόλοιπα στρώματα του συστήματος, με αποτέλεσμα την εμφάνιση του μεταλλικού υποστρώματος.

### 6.5.1.2 Σύστημα FXS2

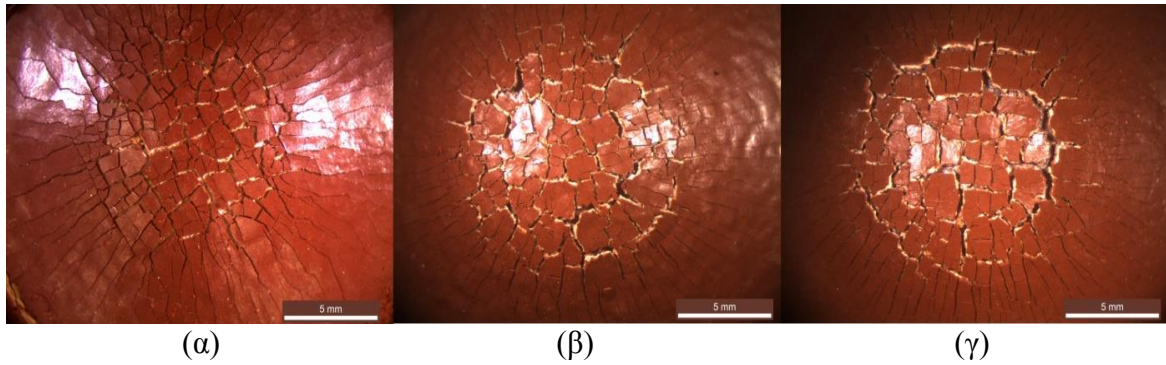
Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται τα δοκίμια με το σύστημα επίστρωσης FXS2 κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.



**Εικόνα 6.101:** Βαθμιαία ανάπτυξη ρωγμών στο σύστημα FXS2: (α) έναρξη ρωγμών, (β) διάδοση ρωγμών, (γ) έκθεση μεταλλικού υποστρώματος



**Εικόνα 6.102:** Δοκίμια μετά το τέλος της δοκιμής: (α) FXS2\_A, (β) FXS2\_B, (γ) FXS2\_C



**Εικόνα 6.103:** Επιφάνεια των δοκιμών στο τέλος της δοκιμής: (α) FXS2\_A, (β) FXS2\_B, (γ) FXS2\_C

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα πάχη των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A, FXS2\_B, FXS2\_C και το βάθος διείσδυσης της μεταλλικής σφαίρας κατά τη διάρκεια των δοκιμών κοίλανσης.

**Πίνακας 6.32:** Πάχος (μm) συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A, FXS2\_B, FXS2\_C

Δοκίμιο	Πάχος συστημάτων επίστρωσης (μm)
<b>FXS2_A</b>	592,38
<b>FXS2_B</b>	507,13
<b>FXS2_C</b>	538,88

**Πίνακας 6.33:** Βάθος διείσδυσης (mm) σφαίρας

Δοκίμιο	Βάθος διείσδυσης μέχρι την εμφάνιση των πρώτων ρωγμών (mm)	Βάθος διείσδυσης μέχρι την έκθεση του υποστρώματος (mm)
<b>FXS2_A</b>	1,52	6,62
<b>FXS2_B</b>	1,58	6,27
<b>FXS2_C</b>	1,54	6,39
<b>M.O. FXS2</b>	1,55	6,43

#### *Τρόπος αστοχίας του συστήματος FXS2*

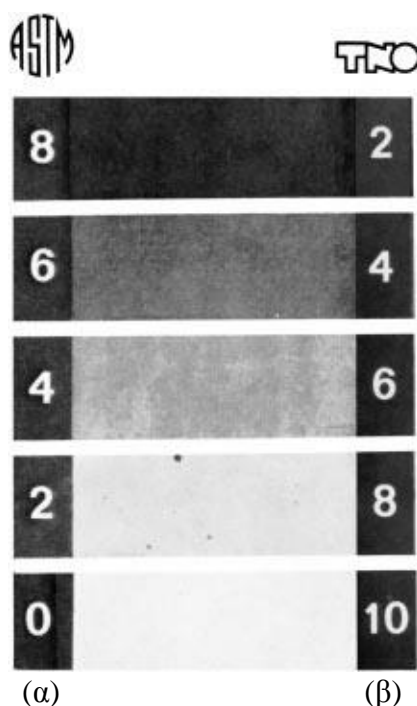
Κατά τη διεξαγωγή των δοκιμών, στην επιφάνεια του συστήματος FXS2 παρατηρήθηκε σχηματισμός πολλών ρωγμών και αποφλοίωση του τελικού αντιρρυπαντικού επιστρώματος. Η μεταλλική σφαίρα έφτασε κατά μέσο όρο στα 6,43 mm, ώστε τα ρηγματωμένα τμήματα να αρχίσουν να αποκολλούνται από το μεταλλικό υπόστρωμα.

### 6.5.2 Δοκιμές κιμωλίας (Chalking tests)

Οι δοκιμές κιμωλίας οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με βάση το πρότυπο ASTM D4214-98 'Standard Test Methods for Evaluating the Degree of Chalking of Exterior Paint Films' έχουν ως στόχο την εκτίμηση του βαθμού κιμωλίας πάνω σε μια επικάλυψη. Ως κιμωλία ορίζεται ο σχηματισμός σκόνης πάνω σε ένα επίστρωμα, λόγω της υποβάθμισής του και της έκθεσης των πιγμένων στην επιφάνειά του.

Για την εκτίμηση του βαθμού κιμωλίας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος *D-TNO Type Method* από το πρότυπο ASTM D4214-98, η οποία περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

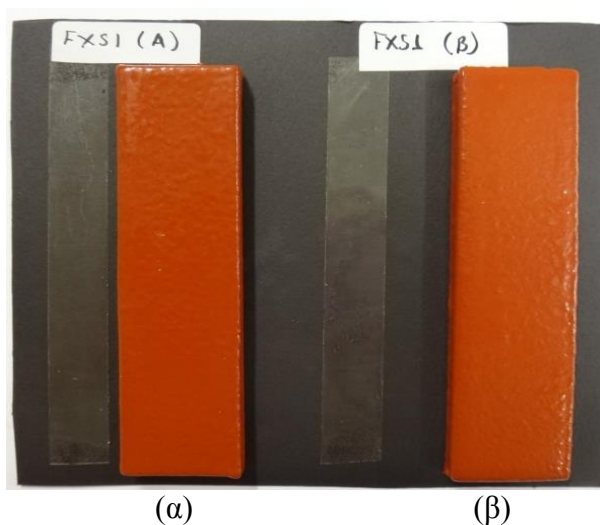
- 1) Τοποθέτηση διαφανούς κολλητικής ταινίας (πλάτους 13mm) πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου.
- 2) Αποκόλληση της ταινίας και τοποθέτησή της πάνω σε μαύρο χαρτί.
- 3) Σύγκριση της κολλητικής ταινίας με το φωτογραφικό πρότυπο αναφοράς No. 2 (εικόνα 6.104β).



**Εικόνα 6.104:** Photographic reference standard No. 2 - Verfinstituut TNO

Πρέπει να σημειωθεί ότι η δοκιμή πραγματοποιήθηκε για άθικτα δοκίμια τα οποία δεν είχαν υποστεί κάποια μέθοδο γήρανσης.

### 6.5.2.1 Σύστημα FXS1



Εικόνα 6.105: Δοκιμή κιμωλίας: (α) FXS1\_A, (β) FXS1\_B

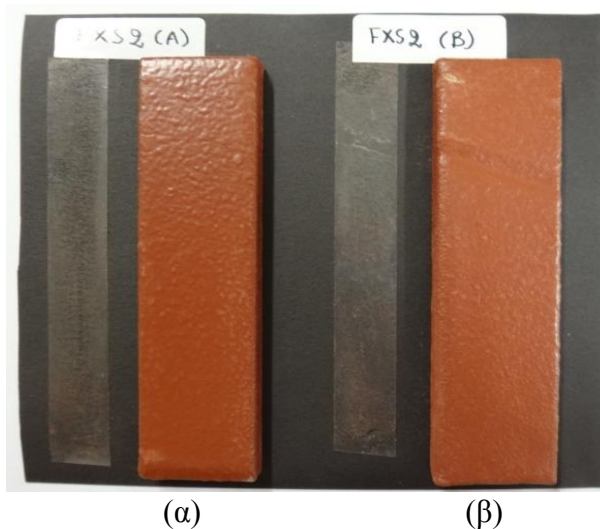
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμής.

Πίνακας 6.34: Βαθμός κιμωλίας των συστημάτων FXS1\_A και FXS1\_B

Δοκίμιο	Βαθμός κιμωλίας (chalking rating) Photographic standard No.2 TNO rating
FXS1_A	2
FXS1_B	2

Τα συστήματα FXS1\_A και FXS1\_B δεν εμφάνισαν κιμωλίαση.

### 6.5.2.2 Σύστημα FXS2



Εικόνα 6.106: Δοκιμή κιμωλίας: (α) FXS2\_A, (β) FXS2\_B



Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμής.

**Πίνακας 6.35:** Βαθμός κιμωλίας των συστημάτων FXS2\_A και FXS2\_B

Δοκίμιο	Βαθμός κιμωλίας (chalking rating) Photographic standard No.2 TNO rating
FXS2_A	3
FXS2_B	3

Σε αντίθεση με το σύστημα FXS1, το σύστημα FXS2 παρουσίασε κιμωλία, γεγονός αναμενόμενο, καθώς η δράση του αντιρρυπαντικού, αυτολειαινόμενου επιστρώματος βασίζεται στην απελευθέρωση των υποξειδίων του χαλκού από την πολυμερική μήτρα.

### 6.5.3 Δοκιμές συσσώρευσης ρύπων (Dirt pick-up tests)

Η εκτίμηση του βαθμού συσσώρευσης των ρύπων στην επιφάνεια των συστημάτων επίστρωσης FXS1 και FXS2 έγινε με βάση το πρότυπο ASTM D3719-00, 'Standard Test Method for Quantifying Dirt Collection on Coated Exterior Panels'.

Για την αξιολόγηση πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του χρώματος των συστημάτων επίστρωσης, που είχαν εκτεθεί σε εξωτερικό περιβάλλον, με βάση το μοντέλο CIE L\*a\*b.

Ο δείκτης συσσώρευσης των ρύπων Dc υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$Dc = \frac{L^*B}{L^*A} \times 100$$

Όπου:

L\*A = συντελεστής φωτεινότητας L του μη εκτεθειμένου συστήματος επίστρωσης

L\*B = συντελεστής φωτεινότητας L του συστήματος επίστρωσης που είχε εκτεθεί στο εξωτερικό περιβάλλον

Σύμφωνα με τον δείκτη Dc, η μείωση της τιμής του συνεπάγεται μείωση του συντελεστή φωτεινότητας του επιστρώματος συγκριτικά με την αρχική του τιμή, άρα και συσσώρευση ρύπων στην επιφάνειά του.

Παρακάτω παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη της δοκιμής. Δύο δοκίμια για κάθε σύστημα επίστρωσης τοποθετήθηκαν σε ξύλινη βάση με κλίση 45° σε εξωτερικό χώρο.



**Εικόνα 6.107:** Πειραματική διάταξη της δοκιμής συσσώρευσης των ρύπων

Τα δοκίμια μελετήθηκαν μετά από 30 ημέρες καθώς επίσης και μετά από 61 ημέρες έκθεσης στο εξωτερικό περιβάλλον, όπου είναι και η μέγιστη διάρκεια του πειράματος σύμφωνα με το πρότυπο. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών.

### 6.5.3.1 Σύστημα FXS1



**Εικόνα 6.108:** Δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B μετά από (α) 30 ημέρες, (β) 61 ημέρες έκθεσης σε εξωτερικό περιβάλλον

**Πίνακας 6.36:** Δείκτης συσσώρευσης ρύπων (Dirt collection index-Dc) μετά από 61 ημέρες έκθεσης σε εξωτερικό περιβάλλον

Δοκίμιο	L*A	L*B	L*B (M.O.)	Dc (%)
FXS1_A		35,76		
FXS1_B	36,43	35,83	35,80	98,3

Από την τιμή του δείκτη Dc προέκυψε ότι ένα μικρό στρώμα ρύπων είχε καλύψει την επιφάνεια του συστήματος FXS1.

### 6.5.3.2 Σύστημα FXS2



**Εικόνα 6.109:** Δοκίμια FXS2\_A και FXS2\_B μετά από (α) 30 ημέρες, (β) 61 ημέρες έκθεσης σε εξωτερικό περιβάλλον

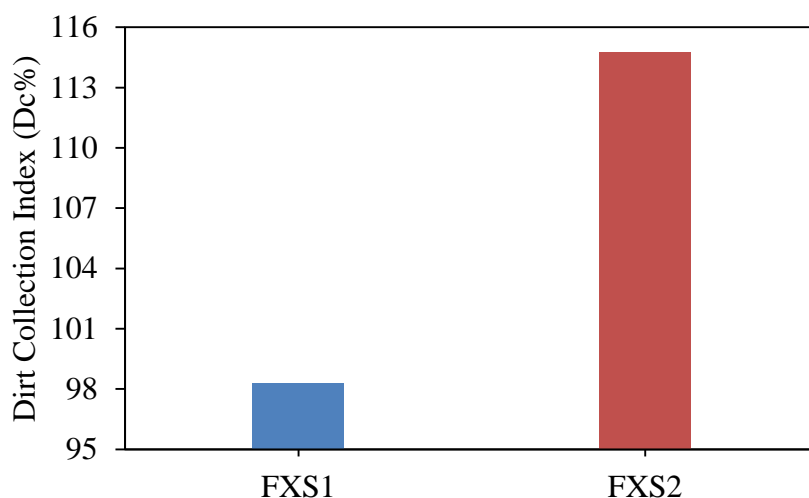
**Πίνακας 6.37:** Δείκτης συσσώρευσης ρύπων (Dirt collection index-Dc) μετά από 61 ημέρες έκθεσης σε εξωτερικό περιβάλλον

Δοκίμιο	L*A	L*B	L*B (M.O.)	Dc (%)
FXS2_A	37,22	42,64	42,72	114,77
FXS2_B		42,80		

Η τιμή του δείκτη Dc η οποία ξεπέρασε το 100% υπέδειξε τον έντονο αποχρωματισμό του συστήματος FXS2 λόγω της γήρανσής του και επομένως δεν σχετίστηκε με τη συσσώρευση ρύπων στην επιφάνεια του.

Όπως αναφέρεται και στο πρότυπο ASTM D3719-00, οποιαδήποτε αξιοσημείωτη αλλαγή στο χρώμα μιας επικάλυψης για λόγους που δεν σχετίζονται με τη συσσώρευση ρύπων πρέπει να αναφέρεται, ενώ όταν η μεταβολή είναι σημαντική τότε ο δείκτης Dc δεν θεωρείται έγκυρος.

Επομένως, στην περίπτωση του συστήματος FXS2, λόγω του έντονου αποχρωματισμού του, ο δείκτης Dc δεν λήφθηκε υπόψη.



**Εικόνα 6.110:** Δείκτης συσσώρευσης ρύπων Dc μετά από 61 ημέρες δοκιμών



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη διπλωματική εργασία αξιολογήθηκαν δύο συστήματα επίστρωσης με τις ονομασίες FXS1 και FXS2, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως για την αντιδιαβρωτική και αντιρρυπαντική προστασία των υφάλων των πλοίων.

Αρχικά, για τη μελέτη των συστημάτων εφαρμόστηκαν τέσσερις δοκιμές γήρανσης: δοκιμές σε θάλαμο αλατονέφωσης, δοκιμές σε κλιματικό θάλαμο, εργαστηριακές δοκιμές εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. και δοκιμές πεδίου με εμβάπτιση των δοκιμίων σε θαλασσινό νερό.

Κατά τη διάρκεια των δοκιμών, η απόδοση των συστημάτων επίστρωσης ελεγχόταν με τους εξής τρόπους: οπτική παρατήρηση, μετρήσεις χρώματος, στιλπνότητας, πάχους και σκληρότητας επιστρωμάτων, βάρους δοκιμίων και ηλεκτροχημικές μετρήσεις μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

Παράλληλα, σε δοκίμια που δεν είχαν υποστεί τις παραπάνω δοκιμές γήρανσης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές κοίλανσης, δοκιμές κιμωλίας και δοκιμές συσσώρευσης ρύπων, ώστε να εκτιμηθούν οι μηχανικές ιδιότητες των συστημάτων επίστρωσης.

#### Δοκιμές γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

##### *Σύστημα FXS1*

- Μετά από τις δοκιμές γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης, το σύστημα FXS1 δεν παρουσίασε κάποιο ελάττωμα στην επιφάνειά του, διατήρησε το χρώμα του, ενώ η στιλπνότητά του μειώθηκε σε πολύ μικρό βαθμό.
- Τα πάχη των FXS1\_A και FXS1\_B παρουσίαζαν μικρές αυξομειώσεις που κυμαίνονταν στα όρια του μετρητικού σφάλματος και τα βάρη των δοκιμίων τους παρέμειναν σε σταθερά επίπεδα.
- Η σκληρότητα του FXS1 εμφάνισε μικρή αύξηση κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Ο χαμηλός αριθμός των ταλαντώσεων του εκκρεμούς κατά την εφαρμογή της μεθόδου της απόσβεσης των ταλαντώσεων κατά Kōnig υπέδειξε τη μαλακή υφή του συστήματος εν γένει.
- Από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις (μέθοδος EIS) παρατηρήθηκε ότι τα συστήματα FXS1\_A και FXS1\_B διατήρησαν τις υψηλές ιδιότητες φραγμού τους έως και το τέλος των δοκιμών γήρανσης. Αντίστοιχα, οι τιμές της χωρητικότητάς τους ήταν χαρακτηριστικές ενός άθικτου συστήματος επίστρωσης.

##### *Σύστημα FXS2*

- Το σύστημα FXS2 παρουσίασε έντονο αποχρωματισμό από τις πρώτες ημέρες των δοκιμών, ολική απώλεια της ήδη χαμηλής στιλπνότητάς του, κιμωλίαση (chalking), ενώ σε όλη την έκταση της επιφάνειάς του είχαν δημιουργηθεί ρωγμές (checking).
- Το πάχος του συστήματος FXS2 και το βάρος των δοκιμίων του παρέμειναν σε σταθερά επίπεδα.

- Η σκληρότητα του συστήματος επίστρωσης FXS2 αυξήθηκε σε μικρό βαθμό τις πρώτες ημέρες των δοκιμών. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο υψηλός αριθμός των ταλαντώσεων του εκκρεμούς κατά την εφαρμογή της μεθόδου της απόσβεσης των ταλαντώσεων κατά Köpfig υπέδειξε την αυξημένη σκληρότητα του συστήματος FXS2.
- Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έδειξαν ότι μετά από 91 ημέρες δοκιμών στον θάλαμο αλατονέφωσης τα συστήματα FXS2\_A και FXS2\_B διατήρησαν τις προστατευτικές τους ιδιότητες. Οι τιμές της χωρητικότητας ανά μονάδα επιφάνειάς τους παρέμειναν σε χαμηλά επίπεδα, ωστόσο ήταν ελάχιστα υψηλότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες του συστήματος FXS1.

Οι δοκιμές γήρανσης στον θάλαμο αλατονέφωσης επηρέασαν σε μεγαλύτερο βαθμό το σύστημα FXS2 συγκριτικά με το σύστημα FXS1, κυρίως όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες.

Το μεγάλο πάχος των συστημάτων επίστρωσης (πάνω από 500 μm), λόγω των επιμέρους στρωμάτων που τα αποτελούν, η υψηλή πρόσφυση του υποστρώματος με τα συστήματα επίστρωσης και η χημική σύνθεσή τους αποτέλεσαν τους λόγους για τις υψηλές ιδιότητες φραγμού των FXS1 και FXS2. <sup>[15]</sup>

### Δοκιμές γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο

#### *Σύστημα FXS1*

- Το σύστημα FXS1 διατήρησε το χρώμα και τη στιλπνότητά του, ενώ καμία αλλοίωση δεν παρατηρήθηκε στην επιφάνειά του, αναδεικνύοντας την υψηλή ανθεκτικότητά του στην υπεριώδη ακτινοβολία.
- Οι μεταβολές στο πάχος του συστήματος και στο βάρος των δοκιμίων ήταν πολύ μικρές.
- Η σκληρότητα του FXS1 μειώθηκε ελάχιστα κατά τη διάρκεια της δοκιμής στον κλιματικό θάλαμο, γεγονός που σημαίνει ότι δεν επηρεάστηκε σε σημαντικό βαθμό από τις υψηλές θερμοκρασίες των 50 °C και 60 °C καθώς και από την υπεριώδη ακτινοβολία.
- Τα συστήματα FXS1\_A και FXS1\_B διατήρησαν τις υψηλές προστατευτικές τους ιδιότητες.

#### *Σύστημα FXS2*

- Το αυτολειαινόμενο ακρυλικό επίστρωμα του συστήματος FXS2 παρουσίασε έντονο αποχρωματισμό και κιμωλίαση, ενώ η στιλπνότητά του χάθηκε πλήρως ήδη από τις πρώτες ημέρες των δοκιμών. Επίσης, στην επιφάνειά του σχηματίστηκαν ρωγμές.
- Το πάχος των επιστρωμάτων και το βάρος των δοκιμίων παρέμειναν σε σχετικά σταθερά επίπεδα κατά τη δοκιμή γήρανσης.
- Η υψηλή σκληρότητα του FXS2 διατηρήθηκε, επομένως δεν επηρεάστηκε από τον συνδυασμό των υψηλών θερμοκρασιών και της υπεριώδους ακτινοβολίας.
- Οι ιδιότητες φραγμού των συστημάτων επίστρωσης FXS2\_A και FXS2\_B δεν υποβαθμίστηκαν.

Η υπεριώδης ακτινοβολία και οι υψηλές θερμοκρασίες της δοκιμής γήρανσης στον κλιματικό θάλαμο δεν επηρέασαν τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των συστημάτων FXS1 και FXS2. Ωστόσο, οι οπτικές ιδιότητες του συστήματος FXS2 υποβαθμίστηκαν, καθιστώντας το FXS1 τελικά ως το πιο αποδοτικό σύστημα.

### **Εργαστηριακές δοκιμές εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.**

#### *Σύστημα FXS1*

- Οι οπτικές ιδιότητες των σιλικονούχων επιστρωμάτων του συστήματος FXS1 διατηρήθηκαν έως και το τέλος των εργαστηριακών δοκιμών εμφάνισης.
- Το πάχος του FXS1 παρουσίασε μικρές αυξομειώσεις που κυμαίνονταν στα όρια του μετρητικού σφάλματος και τα βάρη των δοκιμίων δεν παρουσίασαν κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή.
- Η σκληρότητα του συστήματος επίστρωσης FXS1 δεν μεταβλήθηκε.
- Η αγωγιμότητα του διαλύματος στο οποίο εμφάνιστηκαν τα δοκίμια FXS1\_A και FXS1\_B παρουσίασε σταδιακή αύξηση, ενώ μέχρι το τέλος των δοκιμών το διάλυμα είχε γίνει και πιο όξινο.
- Σχετικά με τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις, το σύστημα FXS1\_A διατήρησε τις ιδιότητες φραγμού του, ενώ το σύστημα FXS1\_B παρουσίασε τα πρώτα σημάδια αλλοίωσης μετά από 180 ημέρες δοκιμών.

#### *Σύστημα FXS2*

- Τα αυτολειαινόμενα αντιρρυπαντικά επιστρώματα του συστήματος FXS2 υπέστησαν σημαντικό αποχρωματισμό, έχασαν την ήδη χαμηλή στιλπνότητα που διέθεταν από τις πρώτες ημέρες των εργαστηριακών δοκιμών εμφάνισης και εμφάνισαν κιμωλίαση. Σε αντίθεση με τις προηγούμενες δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης, δεν παρατηρήθηκαν ρωγμές στα τελικά επιστρώματα.
- Το πάχος του FXS2 και το βάρος των δοκιμίων δεν μεταβλήθηκαν σημαντικά.
- Η σκληρότητά του διατηρήθηκε.
- Το διάλυμα στο οποίο εμφάνιστηκαν τα δοκίμια είχε γίνει αλκαλικό μέχρι το τέλος της δοκιμής, ενώ η αγωγιμότητά του αυξανόταν διαρκώς, φαινόμενα που πιθανόν να οφείλονταν στην απελευθέρωση του υποξειδίου του χαλκού από την πολυμερική μήτρα των αντιρρυπαντικών επιστρωμάτων μέσα στο διάλυμα.
- Όσον αφορά τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις, το σύστημα FXS2\_A εμφάνιζε χωρητική συμπεριφορά τις πρώτες 150 ημέρες, ωστόσο μετά από 180 ημέρες δοκιμών γήρανσης παρουσίασε αντίσταση πόρων ίση με  $5,1 \times 10^6 \Omega$  (στη συχνότητα  $f=20 \text{ Hz}$ ). Για το σύστημα FXS2\_B τα πρώτα σημάδια υποβάθμισής του εμφανίστηκαν μετά από 90 ημέρες δοκιμών, ενώ μέχρι το τέλος της δοκιμής είχε χάσει σε σημαντικό βαθμό τις ιδιότητες φραγμού του. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώθηκε και από την τιμή της χωρητικότητας ανά μονάδα επιφάνειάς του μετά από τις 150 ημέρες που ήταν ίση με  $10 \text{ nF/cm}^2$ .

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων μετά τις εργαστηριακές δοκιμές εμφάνισης στο διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. αναδείχθηκε η καλύτερη απόδοση του συστήματος FXS1, το οποίο διατήρησε σε υψηλά επίπεδα τις οπτικές, μηχανικές και ηλεκτροχημικές του ιδιότητες.

## Δοκιμές πεδίου με εμφάνιση των δοκιμών σε θαλασσινό νερό

### *Σύστημα FXS1*

- Τα σιλικονούχα επιστρώματα διατήρησαν το χρώμα και τη στιλπνότητά τους. Ωστόσο, στην επιφάνειά τους παρατηρήθηκαν κοιλότητες, οι οποίες είχαν σχηματιστεί από θαλάσσιους οργανισμούς που προσκολλήθηκαν πάνω σε αυτή. Στην επιφάνεια του δοκιμίου FXS1\_D που παρέμεινε για το μεγαλύτερο διάστημα στη θάλασσα (240 ημέρες), ο αριθμός των κοιλότητων που είχαν σχηματιστεί ήταν πολύ υψηλός.
- Πολύ μικρή μείωση παρατηρήθηκε στο πάχος των επικαλύψεων, ενώ το βάρος των δοκιμών δεν παρουσίασε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή.
- Με βάση τη μέθοδο EIS παρατηρήθηκε ότι τα συστήματα FXS1\_A (60 ημέρες δοκιμών), FXS1\_B (120 ημέρες δοκιμών) και FXS1\_C (180 ημέρες δοκιμών) διατήρησαν τις ιδιότητες φραγμού τους. Αντίθετα, οι ιδιότητες φραγμού του συστήματος FXS1\_D (240 ημέρες δοκιμών) υποβαθμίστηκαν, φαινόμενο που μπορεί να προέκυψε λόγω του πλήθους των σχηματισμένων κοιλότητων στην επιφάνειά του.

### *Σύστημα FXS2*

- Μετά από την εφαρμογή των δοκιμών πεδίου, οι ακρυλικές αυτολειαινόμενες επικαλύψεις αποχρωματίστηκαν, έχασαν τη στιλπνότητά τους, εμφάνισαν κιμαλίαση, ωστόσο δεν παρατηρήθηκαν κοιλότητες ή ρωγμές στην επιφάνειά τους.
- Στα συστήματα FXS2\_C και FXS2\_D παρατηρήθηκε μικρή μείωση του πάχους τους, η οποία ίσως προέκυψε λόγω της απελευθέρωσης της πολυμερικής μήτρας και των βιοκτόνων από τις επικαλύψεις. Σχετικά με το βάρος των δοκιμών δεν παρατηρήθηκε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή.
- Τα συστήματα FXS2\_A (60 ημέρες δοκιμών), FXS2\_B (120 ημέρες δοκιμών) και FXS2\_C (180 ημέρες δοκιμών) διατήρησαν τις υψηλές ιδιότητες φραγμού τους. Το σύστημα FXS2\_D το οποίο παρέμεινε στο θαλασσινό νερό για 240 ημέρες είχε υποβαθμιστεί σε σημαντικό βαθμό, έχοντας αποκτήσει αντίσταση πόρων ίση με  $4,9 \times 10^4 \Omega$ . Επίσης, η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειάς του ήταν υψηλότερη συγκριτικά με τις αντίστοιχες των υπόλοιπων συστημάτων και είχε τιμή ίση με  $8,94 \text{ nF/cm}^2$ .

### *Αξιολόγηση της αντιρρυπαντικής απόδοσης των συστημάτων FXS1 και FXS2*

- Στις επιφάνειες των σιλικονούχων επιστρωμάτων του συστήματος FXS1 είχαν σχηματιστεί βιομεμβράνες (biofilms) και είχαν προσκολληθεί θαλάσσιοι οργανισμοί, συγκεκριμένα δακτυλιοσκόληκες, οι οποίοι αυξάνονταν σε ποσότητα με τον χρόνο γήρανσης. Μετά από 240 ημέρες δοκιμών πεδίου, η επιφάνεια του συστήματος FXS1\_D καλύφθηκε σε σημαντικό βαθμό από θαλάσσιους ρυπαντές, οι οποίοι είχαν δημιουργήσει κοιλότητες στο σιλικονούχο επίστρωμα.
- Οι επιφάνειες των αυτολειαινόμενων αντιρρυπαντικών επικαλύψεων του FXS2 καλύπτονταν από βιομεμβράνες, ωστόσο παρέμειναν ελεύθερες από θαλάσσιους

οργανισμούς, λόγω της δράσης των βιοκτόνων που εμπεριέχονταν στις πολυμερικές τους μήτρες.

- Πρέπει να σημειωθεί ότι η αντιρρυπαντική λειτουργία των τελικών επιστρωμάτων των συστημάτων FXS1 και FXS2 είναι διαφορετική.

Το τελικό στρώμα του συστήματος FXS1 είναι ένα οργανικό επίστρωμα απελευθέρωσης των ρύπων (fouling release coating), φιλικό προς το περιβάλλον, καθώς δεν περιέχει βιοκτόνα και η λειτουργία του βασίζεται στην πολύ λεία επιφάνεια που διαθέτει, εμποδίζοντας την προσκόλληση των θαλάσσιων οργανισμών.

Αντίθετα, το τελικό στρώμα του FXS2 είναι ένα αυτολειαινόμενο επίστρωμα, του οποίου η αντιρρυπαντική λειτουργία βασίζεται στην απελευθέρωση των βιοκτόνων που βρίσκονται ενσωματωμένα στην πολυμερική μήτρα, προκαλώντας την εξουδετέρωση των θαλάσσιων οργανισμών που προσπαθούν να προσκολληθούν στην επιφάνειά του.

### **Δοκιμές για τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των συστημάτων επίστρωσης FXS1 και FXS2**

- *Δοκιμές κοίλανσης (Cupping tests)*: Η τελική αστοχία του συστήματος FXS1, η οποία περιλαμβάνει την αποκόλληση του συστήματος επίστρωσης και την εμφάνιση του μεταλλικού υποστρώματος, προκλήθηκε ταχύτερα σε σύγκριση με το σύστημα FXS2.
- *Δοκιμές κιμωλίας (Chalking tests)*: Το σιλικονούχο επίστρωμα του συστήματος FXS1 δεν εμφάνισε κιμωλίαση, ενώ το ακρυλικό αυτολειαινόμενο επίστρωμα του συστήματος FXS2 παρουσίασε κιμωλίαση σε μικρό βαθμό.
- *Δοκιμές συσσώρευσης ρύπων (Dirt pick-up tests)*: Μετά από την εφαρμογή της δοκιμής, ένα μικρό στρώμα ρύπων κάλυψε την επιφάνεια του συστήματος FXS1. Για το σύστημα FXS2 η δοκιμή δεν λειτούργησε, λόγω του έντονου αποχρωματισμού του τελικού επιστρώματος.



### Βιβλιογραφία Πειραματικού μέρους

1. Καραντώνης, Α. 2009. Ηλεκτροχημική Εμπέδηση στη Χημική Μηχανική, Βασικές αρχές μέσα από τρία παραδείγματα.
2. Καραντώνης, Α. Δραγατογιάννης, Δ. 2010. Επιταχυνόμενες μέθοδοι μελέτης της φθοράς: Tafel και μέθοδος ηλεκτροχημικής εμπέδησης.
3. ASTM D3623, 'Standard Test Method for Testing Antifouling Panels in Shallow Submergence'.
4. ASTM D3719-00, 'Standard Test Method for Quantifying Dirt Collection on Coated Exterior Panels'.
5. ASTM D4214-98, 'Standard Test Methods for Evaluating the Degree of Chalking of Exterior Paint Films'.
6. ASTM D4366-95, 'Standard Test Methods for Hardness of Organic Coatings by Pendulum Damping Tests'.
7. ASTM G154-06, 'Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials'.
8. Bos, T. 2008. Prediction of coating durability: Early detection using electrochemical methods.
9. Gamry Instruments. Inc. 2010. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy.
10. ISO 1520:2006, 'Paints and varnishes-Cupping test'.
11. ISO 1522:2006, 'Paints and varnishes-Pendulum damping test'.
12. ISO 14993:2001, 'Corrosion of metals and alloys-Accelerated testing involving cyclic exposure to salt mist, "dry" and "wet" conditions'.
13. Jones, D.A. 1996. Principles and Prevention of Corrosion. *Prentice Hall. 2nd Edition.*
14. Kiosidou, E. Karantonis, A. Pantelis, D.I. 2014. Evaluation of Barrier Properties of Antifouling Coatings on Naval Steel. *Chemical engineering transactions. Vol.41.*
15. Shreepathi, S. Guin, A.K. Naik, S.M. Vattipalli, M.R. 2011. Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life. *J. Coat. Technol. Res., 8 (2): 191–200.*
16. Yang, X.F. Tallman, D.E. Bierwagen, G.P. Croll, S.G. Rohlik, S. 2002. Blistering and degradation of polyurethane coatings under different accelerated weathering tests. *Polymer Degradation and Stability 77: 103–109.*



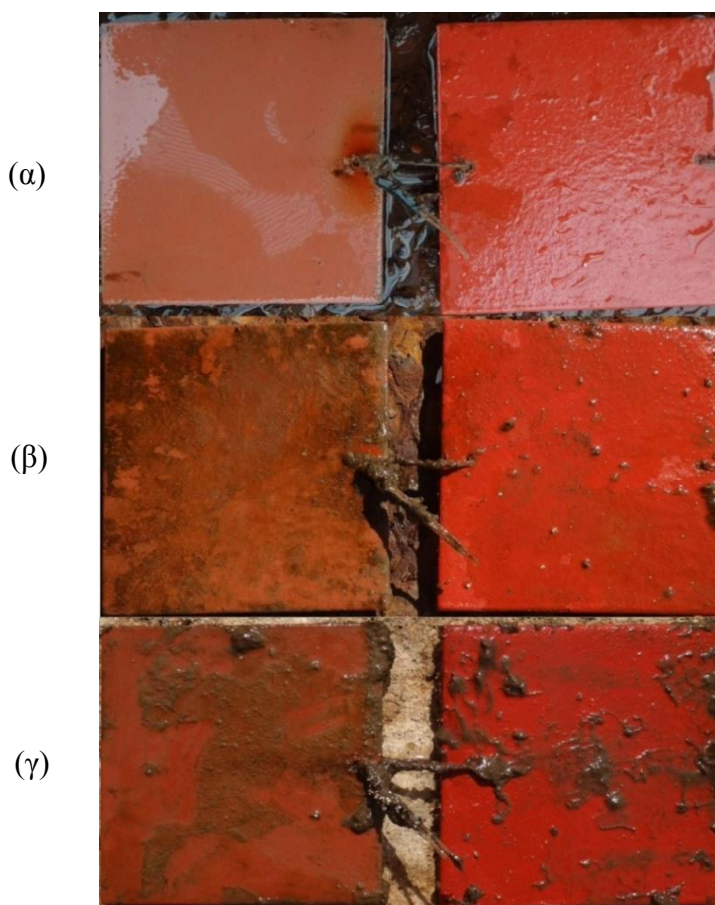


## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παρακάτω απεικονίζονται τα δοκίμια κατά τη διάρκεια των δοκιμών πεδίου.



**Εικόνα Π.1:** Δοκίμια FXS1\_B και FXS2\_B μετά από (α) 60 και (β) 120 ημέρες δοκιμών πεδίου



**Εικόνα Π.2:** Δοκίμια FXS1\_C και FXS2\_C μετά από (α) 60, (β) 120 και (γ) 180 ημέρες δοκιμών πεδίου



**Εικόνα Π.3:** Δοκίμια FXS1\_D και FXS2\_D μετά από (α) 60, (β) 120, (γ) 180 και (δ) 240 ημέρες δοκιμών πεδίου