

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΑΠΟ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ
ΜΕ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ»**

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: κα. Παναγίωτα Βασιλείου, Χημικός Μηχανικός, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Φοιτήτρια: Ρέτσα Ελένη

Αθήνα, Φεβρουάριος 2017

Πίνακας περιεχομένων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	1
ABSTRACT.....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	4
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	4
1.1. Γενικά.....	4
1.2 Συνέπειες της διάβρωσης	4
1.3 Μερικά παραδείγματα της καταστροφικής ζημιάς της διάβρωσης.....	5
1.4 Κόστος της διάβρωσης.....	6
2.ΔΙΑΒΡΩΣΗ	8
2.1 Ορισμός της διάβρωσης	8
2.2 Δράσεις που γίνονται κατά τη διάβρωση.....	9
2.3 Είδη διάβρωσης από την άποψη της μορφής και των αποτελεσμάτων	11
2.3.1 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση	11
2.3.2 Διάβρωση με βελονισμούς: μακροσκοπική τοπική διάβρωση	11
2.3.3 Ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση.....	15
2.3.4 Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση.....	16
2.4 Είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος ανάλογα με το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος.....	17
2.4.1 Ατμοσφαιρική διάβρωση.....	17
2.4.1.1 Το θαλάσσιο ατμοσφαιρικό περιβάλλον ως διαβρωτικό περιβάλλον	20
2.4.2 Διάβρωση σε γλυκό νερό	24
2.4.3 Διάβρωση σε θαλασσινό νερό	24
2.4.4 Διάβρωση στο έδαφος	25
2.5 Διαβρωτικές συνθήκες	25
3. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	27
3.1 Γενικά.....	27
3.2 Προδιάθεση των μετάλλων και των κραμάτων για διάβρωση	29
3.3 Αποκατάσταση γαλβανικού στοιχείου ανάμεσα στο μέταλλο ή το κράμα του και στο διαβρωτικό περιβάλλον.....	30
4. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	30
4.1 Γενικά.....	30
4.2 Διάβρωση με βελονισμούς	31
4.2.1. Γενικά.....	31
4.2.2 Αυθόρμητη διάβρωση με βελονισμούς με τη παρουσία υγρασίας.....	31
4.2.2.1. Αυθόρμητη διάβρωση με βελονισμούς με τη παρουσία υγρασίας.....	32
4.2.2.2 Αυθόρμητη διάβρωση σε μέταλλο ή κράμα μετάλλου επιμεταλλωμένο με βερνίκι, χρώμα ή πλαστικό ή αντιδιαβρωτικό χρώμα.....	32
5. ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ.....	32
5.1 Γενικά.....	32
5.2 Κύριες προσθήκες στο αλουμίνιο	33

5.3 Κατηγοριοποίηση κραμάτων αλουμινίου	34
5.3.1 Διαμορφωτικά κράματα αλουμινίου	34
5.4. Κατηγορίες κραμάτων αλουμινίου.....	36
5.4.1 Κράμα αλουμινίου 5052	40
6. Η ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ	42
6.1. Η διάβρωση με βελονισμούς του αλουμινίου	42
6.1.1. Έναρξη και διάδοση των κοιλοτήτων της διάβρωσης	42
6.2 Η αντίσταση του αλουμινίου και των κραμάτων του στην ατμοσφαιρική διάβρωση.....	43
7. ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	46
7.1 Μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση	46
7.2 Προστασία από τη διάβρωση με τη μέθοδο επέμβασης στην επιφάνεια του υλικού	46
7.2.1 Προστασία των υλικών από τη διάβρωση με την εφαρμογή οργανικών επικαλύψεων....	47
7.3 Προετοιμασία της επιφάνειας για την εφαρμογή των επικαλύψεων	48
7.3.1 Εφαρμογή επιστρώσεων	49
7.4. Προστασία από τη διάβρωση με πολυμερή.....	50
7.4.1 Κατηγορίες πολυμερών	50
7.4.1.1 Κατηγοριοποίηση βάσει της δομής τους	50
7.4.1.2 Κατηγοριοποίηση βάσει των ιδιοτήτων τους	50
7.4.2.1 Ακρυλικά πολυμερή	51
7.4.2.2 Πολυεστέρες και ακρυλικές ρητίνες	53
7.4.2.3 Συμπολυμερή.....	54
7.4.3 Μέθοδοι επικαλύψεων με πολυμερή	54
7.4.4. Πτυχές που επηρεάζουν την αντιδιαβρωτική προστασία με επικαλύψεις πολυμερών....	58
7.4.5. Ο ρόλος της πρόσφυσης των πολυμερών στον έλεγχο της διάβρωσης.....	58
7.4.6. Προσθήκη νανοϋλικών σε επικαλύψεις πολυμερών	58
7.4.6.1. Προσθήκη νανοαλούμινας	59
7.5 Διάβρωση μεταλλικών επιφανειών με οργανικά επιστρώματα.....	60
7.5.1 Κατηγορίες διάβρωσης κάτω από τα οργανικά επιστρώματα	61
7.5.1.1 Δημιουργία φυσαλίδων	61
7.5.1.2 Πρώιμη διάβρωση	61
7.5.1.3 Νηματοειδής ή διακλαδιζόμενη διάβρωση	61
7.5.1.4 Απώλεια πρόσφυσης λόγω γήρανσης	62
7.5.1.5 Ρηγμάτωση και σχηματισμός λεπτών γραμμών	62
7.5.1.6 Ζάρωμα	62
7.5.1.7 Προσβολή διαλύτη	62
7.5.1.8 Κιμωλίαση	62
7.5.1.9 Αποχρωματισμός	62
7.5.1.10 Ανοδική υπονόμευση	62
7.5.1.11 Καθοδική αποφλοίωση	62
7.6 Το φυσικό στρώμα οξειδίων του αλουμινίου	63

<u>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u>	65
<u>ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ</u>	65
1.Θάλαμος αλατονέφωσης.....	65
2. Τραχύτητα.....	66
2.1 Εφαρμογές τραχυμέτρησης.....	66
2.2 Λειτουργία τραχυμέτρου.....	67
2.3 Παράμετροι τραχυμέτρησης.....	67
2.3.1 Χαρακτηριστικά στοιχεία της τραχύτητας της επιφάνειας	68
3. Η ηλεκτροχημική μελέτη της διάβρωσης.....	69
3.1 Ηλεκτροχημικοί μέθοδοι μελέτης της διάβρωσης	71
3.1.1 Διαγράμματα Pourbaix	71
3.1.2 Γραμμική πόλωση Tafel.....	72
3.1.3 Μέθοδος πόλωσης-καμπύλες πόλωσης.....	73
3.1.3.1 Αξιολόγηση καμπυλών πόλωσης.....	74
3.1.3.2 Διαγράμματα ποτενσιομετρικής πόλωσης.....	76
3.1.4 Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS).....	77
3.1.4.1 Η αρχή της μεθόδου.....	77
3.1.4.2 Ανάλυση των δεδομένων μεθόδου EIS	79
4.Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας FTIR.....	81
4.1 Ερμηνεία των φασμάτων υπερύθρου	83
4.2 Δυνατότητες και εφαρμογές της FTIR.....	84
<u>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</u>	85
1 Υλικά και προετοιμασία δοκιμών.....	85
1.1 Δοκίμια	85
1.2 Παρασκευή προστατευτικών επικαλύψεων.....	86
1.3 Προετοιμασία δοκιμών	87
2. Επεξεργασία δοκιμών και μετρήσεις	91
2.1 Μέτρηση τραχύτητας.....	91
2.2 Παχυμέτρηση δοκιμών.....	91
2.3 Εισαγωγή στο θάλαμο αλατονέφωσης	98
2.4 Μέτρηση βάρους δοκιμών	99
2.5 Ηλεκτροχημικός έλεγχος προστασίας/αστοχίας των επικαλύψεων ως προς τη διάβρωση.....	108
2.5.1 Γραμμική πόλωση Tafel.....	109
2.5.2 Ποτενσιομετρική πόλωση	113
2.5.3 Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS)	119
2.5.4 Έλεγχος αλλοιώσεων των επικαλύψεων.....	130
3. Συμπεράσματα.....	131

ΠΗΓΕΣ

Βιβλιογραφία, άρθρα, πηγές εικονογράφησης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με αφορμή την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες σε όλους εκείνους τους ανθρώπους που συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Πρωτίστως την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου, κα. Παναγιώτα Βασιλείου για την ανάθεση του θέματος και τη χείρα βοηθείας που απλόχερα μου ενέτεινε, τις πληροφορίες που μου παρείχε σχετικά με το συγκεκριμένα θέμα, την εποπτεία της εργασίας, την καθοδήγηση, την ενθάρρυνση, το χρόνο και τη διάθεση που επέδειξε για την επιτυχή ολοκλήρωση της.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω του υποψήφιους διδάκτορες Δελαγραμμάτικα Μιχάλη και Παπαδοπούλου Όλγα για τη πολύτιμη βοήθεια τους καθώς και το άριστο κλίμα εργασίας κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

ABSTRACT

This work investigates the possibility to expand the use of acrylic coatings, already established for the conservation of copper and silver-based heritage artefacts, for the protection of Al-alloy of industrial heritage objects exposed outdoors in coastal environments. For this purpose, various coatings have been tested in the laboratory under accelerated exposure in a marine environment. The alloy tested was Al 5052, a magnesium alloy of aluminium and the coatings were Paraloids B44, B67 and B72 10%, all acetone-based, which were applied with and without the addition of Al_2O_3 nanopigments. The specimens were exposed in the ASTM B117 salt spray chamber for 2000 hr and the surface condition was examined during the exposure with and without protection. The syntheses with the best performance were employed for electrochemical tests in 3.5% w/w NaCl solution. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and polarization resistance (R_p) measurements were conducted on specimens after 2000h exposure in the salt spray chamber. The same coatings and the uncoated Al 5052, in their unexposed dry condition, were used for Tafel tests in the same electrolyte and the corrosion rates were calculated.

The preliminary results indicate that the alloy has an excellent corrosion resistance for the studied exposure times in the accelerated corrosion test. The result is a macroscopically uniform and even oxide layer without pitting or any other kind of local attack. The optical evaluation of the coated specimens seems promising at a quick glance in the case of Paraloid B72 and Paraloid B72 – 2% nano-alumina films. No blistering or delamination of all types of coatings was observed. The coatings gloss is maintained after macroscopic examination and the film thickness has only a slight increase after the end of the test. On the other hand, the electrical equivalent circuit model behind this result is rather complex and the model which describes the alloy-oxide-coating-electrolyte system greatly depends on the oxide barrier type film and the non-barrier nature of Paraloid coatings which, in general, are highly water permeable. The first electrochemical tests show that the plain B72 synthesis has very good behaviour as a coating in dry conditions. In marine environment the particular group of coating materials (acrylic copolymers) maintains well the cohesion to the oxide layer but at the same time accelerates the corrosion rate –compared to the uncoated alloy- offering paths of higher mobility of the electrolyte towards the alloy surface. It should also be noticed that the addition of alumina nanopigments seems to deteriorate the coatings properties on Al 5052 and proved to be unsuitable for this application, both under dry and wet experimental conditions.

These findings are critically discussed as part of an ongoing investigation in the field of aluminium heritage protection.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η διερεύνηση της επέκτασης της χρήσης των ακρυλικών επικαλύψεων, που χρησιμοποιούνται για την προστασία μεταλλικών αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς, στην προστασία κραμάτων αλουμινίου σε ένα ισχυρά διαβρωτικό περιβάλλον όπως είναι το θαλάσσιο που επικρατεί στον ελλαδικό χώρο λόγω της μεγάλης ακτογραμμής του. Το υπό εξέτασιν κράμα αλουμινίου που χρησιμοποιήθηκε ανήκει στη σειρά 5052 με κύριο κραματικό στοιχείο το μαγνήσιο σε ποσοστό 2,2-2,8%. Το κράμα αυτό έχει χρησιμοποιηθεί σε παλιά αεροσκάφη που μπορούν να βρεθούν στο εξωτερικό χώρο ένα μουσείου.

Μία από τις συνηθέστερες μεθόδους για τη προστασία των υλικών από τη διάβρωση είναι η εφαρμογή επιστρωμάτων στην επιφάνεια, με στόχο την απομόνωση της από το διαβρωτικό περιβάλλον. Στο πείραμα μας χρησιμοποιήθηκαν ακρυλικές πολυμερικές επιστρώσεις, γνωστές ως Paraloid και συγκεκριμένα τις εξής: Paraloid B44 (10%), το Paraloid B67 (12%) και Paraloid B72 (10%) με ή χωρίς τη προσθήκη πιγμέντου νανοαλούμινας (2 %) σε διάλυμα ακετόνης γιατί μπορούν να διατηρούν τα οπτικά χαρακτηριστικά του κράματος που επιθυμούμε όπως η στιλπνότητα και το χρώμα καθώς και είναι εύκολη η αφαίρεση τους χωρίς την καταστροφή του μεταλλικού υποστρώματος.

Τα δοκίμια εισήχθησαν σε θάλαμο αλατονέφωσης τύπου ASTM B117 για 2011 ώρες και η επιφάνεια των δοκιμίων με ή χωρίς επικάλυψη εξεταζόταν μακροσκοπικά. Μετά την εξέταση όλων των επικαλυμμένων δοκιμίων του κράματος που είχαν εκτεθεί στο θάλαμο αλατονέφωσης , δεν παρατηρήθηκε αποκόλληση των επικαλύψεων ή η εμφάνιση φουσκαλών. Η στιλπνότητα των επικαλύψεων διατηρήθηκε ενώ μετά την παχυμέτρηση τους διαπιστώθηκε μια ελαφριά αύξηση του πάχους του επιστρώματος. Οι επικαλύψεις που επέδειξαν τα καλύτερα αποτελέσματα ήταν οι Paraloid B72 (10%) και Paraloid B72 (10%)-nano Al₂O₃ (2%). Οι δύο αυτές συνθέσεις υποβλήθηκαν σε ηλεκτροχημικές δοκιμές για την περαιτέρω μελέτη των ιδιοτήτων τους. Με βάση αυτή τη παρατήρηση προχωρήσαμε στον ηλεκτροχημικό έλεγχο σε διαβρωτικό περιβάλλον διαλύματος NaCl, περιεκτικότητας 3.5% w/w, τόσο της συγκεκριμένης σύνθεσης αλλά και του τυφλού δοκιμίου για να μπορέσει να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων. Ο έλεγχος περιελάμβανε τη γραμμική πόλωση Tafel, τη μέθοδο ποτενσιομετρικής πόλωσης (R_p) και τη μέθοδο της φασματοσκοπίας σύνθετης ηλεκτρικής αντίστασης (EIS).

Για την ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων από τις ηλεκτροχημικές μεθόδους χρησιμοποιούνται ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα που εξομοιώνουν τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα και τις διεργασίες του υπό μελέτης συστήματος. Το ισοδύναμο κύκλωμα που περιγράφει το σύστημα κράμα- οξείδιο- επικάλυψη- ηλεκτρολύτη είναι περίπλοκο και εξαρτάται από το προστατευτικό φιλμ του οξειδίου που δημιουργείται στην επιφάνεια και από τα πολυμερή επιστρώματα που γενικά είναι υδατοπερατά.

Οι ηλεκτροχημικές δοκιμές απέδειξαν ότι η συγκεκριμένη επικάλυψη (Paraloid B72) έχει πολύ καλή συμπεριφορά σε ξηρές συνθήκες. Σε θαλάσσιο περιβάλλον ο συγκεκριμένος τύπος ακρυλικών επικαλύψεων διατηρεί την συνοχή του στρώματος οξειδίου αλλά ταυτόχρονα επιταχύνει το ρυθμό διάβρωσης , εν συγκρίσει με το απροστάτευτο μέταλλο, δημιουργώντας νέα μονοπάτια για την απόθεση των χλωριόντων στην επιφάνεια του κράματος. Η προστασία που παρέχεται από το στρώμα του οξειδίου που αναπτύσσεται κατά την έκθεση του μη επικαλυμμένου κράματος Al5052 είναι σαφώς καλύτερη από την προστατευτική ικανότητα της επικάλυψης μετά τη προσθήκη του πιγμέντου της νανο-αλούμινας.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

1.1 Γενικά

Τα μέταλλα διαφέρουν από άλλα υλικά εξαιτίας ενός πλήθους ευνοϊκών ιδιοτήτων: είναι όλκιμα, έχουν υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, αντοχή στη θερμοκρασία, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Οι περισσότερες μηχανικές κατασκευές (κάθε είδους), οι οποίες τις περισσότερες φορές είναι πολύπλοκες, κατασκευάζονται κυρίως από καθαρά μέταλλα ή κράματα. Οι κατασκευές αυτές είναι αναγκαίο να λειτουργούν για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς πρόβλημα και γι' αυτό το λόγο πρέπει να προστατεύονται από μια τεράστια αναμενόμενη απειλή, τη διάβρωση.

Η διάβρωση μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι η καταστροφική αλλοίωση των μετάλλων. Συνήθως οι άνθρωποι ταυτίζουν τη διάβρωση με τη "σκουριά". Η σκουριά περιγράφει μόνο την αλλοίωση του σιδήρου, ενώ η διάβρωση είναι ένα καταστροφικό φαινόμενο που παρατηρείται σχεδόν σε όλα τα μέταλλα και η αποτίμηση των καταστροφών από τη διάβρωση είναι δυστυχώς πολύ μεγάλη. [1]

Η διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων είναι εντονότερη, ταχύτερη και έχει ως συνέπεια μεγαλύτερες οικονομικές επιπτώσεις, παρά η διάβρωση των άλλων υλικών, που χρησιμοποιούνται στη πράξη (όπως λ.χ. ξύλο, πέτρα, μάρμαρα, πλαστικά κ.λ.π.), και τούτο γιατί τα μέταλλα, όντας και ενεργειακά αναβαθμισμένα, έχουν πολύ διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες από τις πρώτες ύλες τους, τα μεταλλεύματα – συνήθως οξείδια-, που είναι και η σταθερότερη μορφή τους. Αντιθέτως το ξύλο, οι πέτρες, τα μάρμαρα κ.λ.π. χρησιμοποιούνται με μικρές -συνήθως μηχανικές- επεξεργασίες, χωρίς ιδιαίτερες αλλοιώσεις των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους ή ενεργειακή υποβάθμιση. Έτσι τα μέταλλα και τα κράματα έχουν τη μεγαλύτερη προδιάθεση για υποβάθμιση, μετατροπής στην αρχική σταθερή μορφή τους, δηλαδή για διάβρωση. [2]

Η πρόληψη ή η περιστολή της διάβρωσης είναι απαραίτητα και αποτελεί τόσο τεχνικό όσο και οικονομικό πρόβλημα. Η αντιμετώπιση ενός συγκεκριμένου προβλήματος διάβρωσης εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες του μετάλλου, όσο και από τις ιδιότητες του διαβρωτικού περιβάλλοντος μέσα στο οποίο πρόκειται να λειτουργήσει. Η τέλεια γνώση των διαφόρων ειδών διάβρωσης στις διάφορες κλίμακες (εργαστηριακή, προ-ημιβιομηχανική και II, ημιβιομηχανική, βιομηχανική), δε μας επιτρέπει την τέλεια τιθάσευση του φαινομένου, εξαιτίας της διακύμανσης των συνθηκών και του τοπογραφικού χαρακτήρα της διάβρωσης. Έτσι πετυχαίνουμε επιβράδυνση, αλλά όχι αναστολή της διάβρωσης.[1]

1.2 Συνέπειες της διάβρωσης

Οι συνέπειες της διάβρωσης είναι πολλές και ποικίλουν καθώς και τα αποτελέσματα της στην ασφάλεια, την αξιοπιστία , την αποδοτική λειτουργία του εξοπλισμού ή της κατασκευής . Το συνηθέστερο αλλά και σημαντικότερο αποτέλεσμα της διάβρωσης είναι η απώλεια βάρους του μετάλλου. Παρόλο που το ποσοστό του μετάλλου που έχει καταστραφεί είναι μικρό μπορεί να εμφανιστούν διαφόρων ειδών αστοχίες καθώς και η ανάγκη για ακριβά ανταλλακτικά. Μερικές από τις πιο επιβλαβής συνέπειες της διάβρωσης είναι οι εξής:

- Η μείωση του πάχους του μετάλλου που οδηγεί στην απώλεια της μηχανικής αντοχής και στην αστοχία ή τη βλάβη της κατασκευής.
- Ο κίνδυνος ή ο τραυματισμός σε άτομα που προέρχονται από την αποτυχία της κατασκευής ή από βλάβη (π.χ. γέφυρες, αυτοκίνητα, αεροπλάνα κ.τ.λ.)
- Η απώλεια χρόνου στη διαθεσιμότητα του βιομηχανικού εξοπλισμού
- Η μείωση της αξίας των εμπορευμάτων που οφείλεται στην αλλοίωση της εμφάνισης
- Η μόλυνση των υγρών στα δοχεία (π.χ. η μπύρα γίνεται θολή όταν μικρές ποσότητες βαρέων μετάλλων απελευθερώνονται από τη διάβρωση)
- Η διάτρηση των σκαφών και των σωλήνων που επιτρέπει τη διαφυγή του περιεχομένου τους και τη πιθανή βλάβη του περιβάλλοντος τους. Για παράδειγμα μία οικιακή διαρροή σε ένα καλοριφέρ μπορεί να προκαλέσει ζημιά στα χαλιά και στη διακόσμηση, ενώ το διαβρωτικό θαλασσινό νερό μπορεί να

εισχωρήσει στους λέβητες ενός σταθμού παραγωγής ενέργειας αν οι σωλήνες του συμπυκνωτή είναι διάτρητοι.

- Η απώλεια σημαντικών τεχνικών ιδιοτήτων της επιφάνειας ενός μετάλλου .Αυτές μπορεί να περιλαμβάνουν την ιδιότητα της τριβής, την ευκολία της ροής του υγρού πάνω από μία επιφάνεια του σωλήνα, την ηλεκτρική αγωγιμότητα των επαφών, την ανακλαστικότητα της επιφάνειας ή τη μεταφορά θερμότητας σε όλη την επιφάνεια.
- Η μηχανική βλάβη σε βαλβίδες, αντλίες, κ.λπ. ή η έμφραξη των σωλήνων από τα στερεά προϊόντα της διάβρωσης.
- Προσθέτει περαιτέρω πολυπλοκότητα στο σχεδιασμό ενώ παράλληλα αυξάνει το κόστος του ώστε να μπορεί να αντέχει ένα ορισμένο ποσό διάβρωσης καθώς και να επιτρέπει εύκολα το διαβρωμένο εξάρτημα να αντικατασταθεί. [3]

1.3 Μερικά παραδείγματα της καταστροφικής ζημιάς της διάβρωσης

- Έκρηξη υπονόμων, Μεξικό

Ένα παράδειγμα της ζημιάς της διάβρωσης ήταν η έκρηξη των υπονόμων στην Guadalajara στο Μεξικό τον Απρίλιο το 1992, κατά την οποία σκοτώθηκαν πάνω από 200 άτομα. Εκτός των ανθρώπινων απωλειών, η έκρηξη έβλαψε πάνω από 1600 κτίρια και τραυμάτισε πάνω από 1500 ανθρώπους. Το κόστος της ζημιάς υπολογίστηκε στα 75 εκατομμύρια δολάρια. Η αιτία της έκρηξης εντοπίστηκε στην εγκατάσταση ενός σωλήνα νερού από ένα κατασκευαστή αρκετά χρόνια νωρίτερα από την έκρηξη, στον οποίο το νερό διέρρεε πάνω από έναν αγωγό βενζίνης που βρισκόταν ακριβώς από κάτω. Η επακόλουθη διάβρωση του αγωγού της βενζίνης, με τη σειρά του, προκάλεσε διαρροή της βενζίνης μέσα στον υπόνομο.

- Πτώση μαχητικών αεροσκαφών F-16

Στη περίπτωση αυτή παρουσιάζεται μία περίπτωση που δημιούργησε προβλήματα σε ένα στόλο από αμερικάνικα μαχητικά αεροσκάφη τύπου F-16. Ένα αρκετά συνηθισμένο λάδι μηχανής που χρησιμοποιείται είναι το γράσο που περιέχει γραφίτη, γιατί ο γραφίτης είναι έτοιμος από τη βιομηχανία χάλυβα. Η εναλλακτική είναι μία σύνθεση που περιέχει σουλφίδιο του μολύβδου, μόνο που είναι αρκετά πιο ακριβό. Δυστυχώς, το γράσο που περιέχει γραφίτη προκαλεί γαλβανική διάβρωση στο ζεύγος των διαφορετικών μετάλλων. Σε ένα στόλο πάνω από 3000 μονοκινητήρια F-16, από έναν ανάδοχο έργου χρησιμοποιήθηκε το συγκεκριμένο γράσο, παρά τη διαταγή της Αμερικάνικής Πολεμικής Αεροπορίας που απαγόρευε τη χρήση του στα αεροσκάφη. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των πτερυγίων, το γράσο εξωθούταν σε ένα τμήμα του αεροσκάφους, όπου ο έλεγχος της βαλβίδας διακοπής καυσίμου γινόταν μέσω των ηλεκτρικών βυσμάτων που ήταν κατασκευασμένα από ένα συνδυασμό χρυσού και επικαστιτερωμένου χάλυβα. Σε πολλές περιπτώσεις η διάβρωση που συνέβη μεταξύ των δύο αυτών μετάλλων οδήγησε στην απώλεια του ελέγχου αυτής της βαλβίδας, που σταματούσε τη ροή καυσίμου στον κινητήρα κατά τη διάρκεια της πτήσης. Υπάρχει η πεποίθηση, ότι τουλάχιστον επτά αεροσκάφη έχουν πέσει εξαιτίας της διάβρωσης, εκτός από ένα πλήθος άλλων ατυχημάτων και της τεράστιας πρόσθετης συντήρησης.

- To αεροπορικό περιστατικό της αεροπορικής εταιρίας Aloha

Η κατασκευαστική βλάβη που προκλήθηκε στις 28 Απριλίου του 1988 σε ένα Boeing 737, της αεροπορικής εταιρίας Aloha, που λειτουργούσε επί 19 συναπτά έτη, ήταν ένα καθοριστικό γεγονός για τη δημιουργία της γνώσης σχετικά με τη γήρανση ενός αεροσκάφους τόσο στο δημόσιο τομέα όσο και στην αεροπορική κοινότητα. Το αεροπλάνο αυτό έχασε ένα σημαντικό τμήμα της άνω ατράκτου κοντά στο μπροστινό τμήμα του αεροπλάνου κατά τη διάρκεια της πτήσης, και ενώ βρισκόταν στα 28000 πόδια. Ως εκ θαύματος, ο πιλότος κατάφερε να προσγειώσει το αεροπλάνο σε ένα νησί της Χαβάης, το Maui. Αργότερα, όταν εξετάστηκε το εναπομείναν κομμάτι του αεροσκάφους διαπιστώθηκαν πολλές ρωγμές εξαιτίας της καταπόνησης στις οπές της άνω σειράς των βιδών στους αρμούς, στο κέλυφος αρκετών από τις ατράκτους. Οι αρμοί ενώνουν μεγάλα κομμάτια κελύφους και βρίσκονται κατά μήκος της ατράκτου. Η καταπόνηση δεν αποτελεί πρόβλημα όσο τα κομμάτια του κελύφους είναι ισχυρά συνδεδεμένα. Η επιθεώρηση και σε άλλων παρόμοιων αεροπλάνων αποκάλυψε προβλήματα μόνωσης, διάβρωσης και καταπόνησης. Η διαδικασία της διάβρωσης και η επακόλουθη συσσώρευση των ογκωδών προϊόντων διάβρωσης στο εσωτερικό των αρμών, οδήγησε στο “pillowing”, όπου οι επιφάνειες επαφής διαχωρίζονται. Αναπτύχθηκαν ειδικά όργανα για την ανίχνευση των επικίνδυνων αυτών καταστάσεων.

- To MV KIRKI

Ακόμη ένα παράδειγμα μεγάλης καταστροφής εξαιτίας της διάβρωσης που θα μπορούσε να είχε αποφευχθεί σε ένα πλήθος περιπτώσεων από το 1960 και έχει σχέση με τη κατασκευή, το σχεδιασμό, και τη λειτουργία των πλοίων μεταφοράς ομοειδών φορτίων. Το 1991 πάνω από 44 πλοία τέτοιου είδους είχαν είτε καταστραφεί ολοσχερώς είτε σε πολύ μεγάλο βαθμό με αποτέλεσμα 120 ναυτικοί να έχουν χάσει τη ζωή τους. Μία τέτοια περίπτωση ήταν το MVKIRKI, που κατασκευάστηκε στην Ισπανία το 1969. Το 1990 και ενώ έπλεε στις ακτές της Αυστραλίας ολόκληρη η πλώρη αποκολλήθηκε από το πλοίο. Παρόλα αυτά δεν υπήρξε απώλεια ανθρώπινων ζωών, η μόλυνση ήταν αρκετά μικρή, και η πλώρη διασώθηκε. Καθόλη αυτή τη περίοδο ήταν κοινή πρακτική να μη χρησιμοποιούνται ούτε επικαλύψεις ούτε καθοδική προστασία για τη προστασία μέσα στις δεξαμενές έρματος. Από στοιχεία αποδείχθηκε ότι παρήχθη σοβαρή διάβρωση η οποία μείωσε σημαντικά το πάχος της πλάκας που σε συνδυασμό με την κακή σχεδίαση του φορτίου της καταπόνησης, ήταν τα κύρια αίτια της βλάβης.

- Καταστροφή λόγω διάβρωσης μίας υποδομής

Μία από τις πιο εμφανής σύγχρονες καταστροφές τις διάβρωσης είναι η παρούσα κατάσταση υποβάθμισης της υποδομής της Βόρειας Αμερικής, ιδίως στις ζώνες που έχει χιόνι, όπου η χρήση του αλατιού για την αποπάγωση των δρόμων αυξήθηκε από τον 0.6 τόνο το 1950 στους 10.6 τόνους το 1988. Η δομική ακεραιότητα των χιλιάδων γεφυρών, διαβάσεων και άλλων κατασκευών από σκυρόδεμα παρεμποδίζεται από τη διάβρωση, που απαιτεί δαπανηρές κατασκευές για να εξασφαλιστεί η δημόσια ασφάλεια. Μία έκθεση από το τμήμα μεταφορών της Νέας Υόρκης αναφέρει ότι, μέχρι το 2010, η ακεραιότητα των 95% όλων των γεφυρών της πόλης θα ήταν ελλιπής αν το επίπεδο συντήρησης παρέμενε το ίδιο με αυτό του 1981. Η αποκατάσταση αυτών των γεφυρών έχει γίνει σημαντικό τμήμα της μηχανικής. Άλλα τα προβλήματα από το ανοξείδωτο οπλισμένο σκυρόδεμα επεκτείνονται πέρα από τις υποδομές των μεταφορών. Μία έρευνα που αφορούσε κτήρια που είχαν καταρρεύσει κατά την περίοδο 1974-1978 στην Αγγλία έδειξε ότι η άμεση αιτία της αποτυχίας σε τουλάχιστον οκτώ οικοδομές, ηλικίας 12 έως 40 ετών, ήταν η διάβρωση είτε του οπλισμού είτε της προέντασης του χάλυβα. Η αλλοίωση των γκαράζ στάθμευσης προκαλούσε ανησυχία κυρίως στο Καναδά. Από τα 215 γκαράζ που εξετάστηκαν, τη περίοδο εκείνη, σχεδόν όλα είχαν υποστεί ποικίλους βαθμούς φθοράς λόγω της διάβρωσης του οπλισμού, η οποία ήταν αποτέλεσμα του κακούσχεδιασμού και των πρακτικών κατασκευής που υπολείπονταν σε σχέση με τις απαιτήσεις του περιβάλλοντος. Σχεδόν όλα τα γκαράζ που είχαν κατασκευαστεί ως τότε που χτίστηκαν με τις συμβατικές μεθόδους θα απαιτήσουν αποκατάσταση που το κόστος της θα υπερβεί τα 3 δισεκατομμύρια δολάρια.[4]

1.4 Κόστος της διάβρωσης

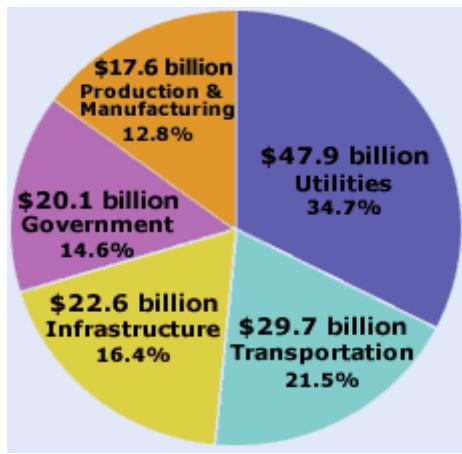
Σε μία έρευνα με τίτλο « Κόστος Διάβρωσης και Στρατηγικές Πρόληψης στις Η.Π.Α», που διεξήχθη από το 1999-2001 από τη CC Technologies Laboratories, το άμεσο εκτιμώμενο ετήσιο κόστος της διάβρωσης στις Η.Π.Α. εκτιμήθηκε στο εντυπωσιακό ποσό των 276 δισεκατομμυρίων δολαρίων, ίσο περίπου με το 3,1% του εθνικού ακαθάριστου προϊόντος (ΑΕΠ). Το κόστος αυτό περιλαμβάνει την εφαρμογή επικαλύψεων (βαφή, επιφανειακή επεξεργασία κ.τ.λ.), την επιθεώρηση και επισκευή διαβρωμένων επιφανειών καθώς και τη διάθεση των επικίνδυνων αποβλήτων της διάβρωσης. Η μελέτη αποκαλύπτει ότι, μολονότι η διαχείριση της διάβρωσης έχει βελτιωθεί τις τελευταίες δεκαετίες, οι Η.Π.Α. πρέπει να βρεθούν περισσότεροι και αποδοτικότεροι τρόποι με σκοπό την ενθάρρυνση της στήριξης και της εφαρμογής βέλτιστων πρακτικών ελέγχου της διάβρωσης.

Έχει υπολογισθεί ότι μεταξύ 3,5% και 5% του εισοδήματος ή του ακαθάριστου εθνικού προϊόντος ενός εκβιομηχανισμένου κράτους δαπανάται για τη πρόληψη της διάβρωσης και τη διατήρηση ή αντικατάσταση των προϊόντων που έχουν είτε μολυνθεί είτε καταστραφεί ως αποτέλεσμα των προϊόντων της διάβρωσης. Η

βρετανική Hoar συνέταξε μία έκθεση κόστους που έδειχνε ότι το κόστος της διάβρωσης εκτιμήθηκε στο 3% του Βρετανικού ακαθάριστου εθνικού προϊόντος από το οποίο το 23% θα μπορούσε να είχε προληφθεί. Τα Batelle Columbus Laboratories εκτίμησαν ότι οι απώλειες εξαιτίας της διάβρωσης στις Η.Π.Α ισούται με 4,9%, ενώ τα National Institute of Standard Technology (NIST) και το National Bureau of Standards (NBS), εκτίμησαν ότι το κόστος φθάνει το 4.2% με σφάλμα της τάξης του 30%. Και στις δύο μελέτες αναφέρεται με ανώτερο όριο το 45%, κατώτερο του 10% και κατά μέσο όρο το 15%, το κόστος της φθοράς λόγω της διάβρωσης θα μπορούσε να είχε προληφθεί. Η διαφορά μεταξύ των δύο αυτών μελετών για το κόστος διάβρωσης που τελικά θα μπορούσε να είχε αποφευχθεί είναι 10 δισεκατομμύρια δολάρια που ισοδυναμεί με το 0.6% του ακαθάριστου εθνικού προϊόντος. Ο λόγος για μια τόσο μεγάλη διαφορά εντοπίζεται στο γεγονός ότι δεν είναι σαφές σε ποιο βαθμό θα μπορούσε να προληφθεί η διάβρωση στα αυτοκίνητα. Το κόστος της διάβρωσης στις Η.Π.Α. το 1976, θεωρήθηκε ότι είναι περίπου της τάξης του 3.5-4.5% του ακαθάριστου εθνικού προϊόντος που υπολογίζεται περίπου σε 70 δισεκατομμύρια δολάρια, το οποίο αυξήθηκε στα 126 δισεκατομμύρια δολάρια το 1982 και στα 276 δισεκατομμύρια δολάρια το 1991. Οι ποσοστιαίες απώλειες θεωρούνται ακόμα υψηλότερες σε υποανάπτυκτες ή αναπτυσσόμενες χώρες, όπου τα μέτρα προστασίας από τη διάβρωση δεν υλοποιούνται επαρκώς. Ωστόσο, είναι γενικά αποδεκτό ότι μπορεί να προληφθεί μέχρι το 30% των συνολικών απωλειών διάβρωσης. Σε γενικές γραμμές το κόστος που συνδέεται με τη διάβρωση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως εξής:

- Η παραγωγή που χάνεται όταν μια βιομηχανία τεθεί εκτός λειτουργίας ή διακοπεί η λειτουργία της : το κόστος που συνδέεται με το φυσικό αέριο ή τους αγωγούς του νερού που είναι εκτός λειτουργίας για λίγες μέρες ή το κόστος της μονοήμερης παύσης της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ένα θερμοηλεκτρικό σταθμό μπορεί να είναι τεράστιο. Η απώλεια του κύρους της βιομηχανίας λόγω της διακοπής θα πρέπει επίσης να θεωρηθεί ως ζημία της διάβρωσης.
- Απώλεια προϊόντος που οφείλεται σε διαρροές: η απώλεια λόγω διαρροής σε μια δεξαμενή αποθήκευσης σε έναν σταθμό πετρελαίου ή φυσικού αερίου, ή η διαρροή ενός αγωγού λόγω διάβρωσης , θεωρείται ζημιά από τη διάβρωση. Εκτός από την απώλεια του προϊόντος, η περιβαλλοντική ρύπανση και ο κίνδυνο της πυρκαγιάς είναι και άλλα προβλήματα που σχετίζονται με τη διαρροή του προϊόντος, ιδίως εάν το προϊόν είναι εύφλεκτο όπως στη περίπτωση της δεξαμενής αποθήκευσης του πετρελαίου κάτω από τα βενζινάδικα. Η απώλεια του προϊόντος συμβαίνει μέχρι να παρατηρηθεί η ζημιά της διάβρωσης .
- Μόλυνση του προϊόντος: τα προϊόντα της διάβρωσης μειώνουν τη ποιότητα των αγαθών. Αν χρησιμοποιούνται σωλήνες μολύβδου στο αρδευτικό δίκτυο, τα προϊόντα της διάβρωσης που μεταφέρονται μολύνουν το πόσιμο νερό.
- Κόστος συντήρησης: το υψηλό κόστος συντήρησης όπως η βαφή και η αντικατάσταση του διαβρωμένου εξοπλισμού περιλαμβάνονται στο κόστος της διάβρωσης.
- Λήψη πρόσθετων μέτρων προστασίας: τα πρόσθετα αυτά μέτρα για τη πρόληψη της διάβρωσης επίσης θεωρούνται κόστη διάβρωσης. Για παράδειγμα η χρήση παχύτερου σωλήνα 8.2 mm αντί ενός 6.3mm , για τη προστασία από τη διάβρωση, μήκους 20 cm και 360 km μήκους, μπορεί να προσθέσει τη χρήση 3350 επιπλέον τόνου χάλυβα. Η εσωτερική περιοχή με την αύξηση του πάχους του σωλήνα μειώνεται, οδηγώντας αντίστοιχα σε μείωση της μεταφοράς του καυσίμου σε περίπου 5% ενώ παράλληλα απαιτείται περισσότερη ενέργεια για την άντληση του καυσίμου, το οποίο μεταφράζεται σε υψηλότερο κόστος ανά μονάδα καυσίμου που μεταφέρεται. Επιπρόσθετα, μερικές φορές χρησιμοποιούνται πολύ ακριβά υλικά και υπερβολικού πάχους για τη πρόληψη της διάβρωσης, το οποίο είναι ένα άλλο είδος οικονομικής ζημιάς.

Κατά συνέπεια, από τη σκοπιά της μηχανικής, η εύρεση μίας ασφαλούς λύσης για το πρόβλημα της διάβρωσης, θα πρέπει να είναι και συμφέρουσα και από οικονομική σκοπιά. Ως εκ τούτου, μερικές φορές φθηνότερα μέταλλα που έχουν χαμηλή αντίσταση στη διάβρωση μπορεί να προτιμούνται έναντι μετάλλων που έχουν υψηλή ειδική αντίσταση.[5]



Εικόνα 1: Ποσοστό και το συνολικό κόστος σε δολάρια της διάβρωσης σύμφωνα με την έρευνα του CC Technologies Laboratories [6]

2. ΔΙΑΒΡΩΣΗ

2.1 Ορισμός της διάβρωσης

Ο ορισμός της « διάβρωσης » (corrosion, Korrosion), όπως δίνεται από το ISO 8044 του 1986: « διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του ». Ο πληρέστερος ορισμός της διάβρωσης είναι, όπως προέκυψε, από συζητήσεις μελών της « Ευρωπαϊκής Ομοσπονδίας Διάβρωσης », της « Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων » και Διεθνών Συνεδρίων και είναι ο εξής: « Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, κατά επέκταση εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής, κατά επέκταση χημικής, κατά επέκταση μηχανικής κατά επέκταση βιολογικής φύσης, αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων, που οδηγεί σε απώλεια του υλικού ».

Ο ίδιος ορισμός που ισχύει για τα μέταλλα και τα κράματα, ισχύει και για οποιοδήποτε άλλο υλικό με τη διαφορά ότι σ' αυτά μπορεί να υπερέχει η χημικής και μηχανικής αλλοίωση, ως προς την ηλεκτροχημική, και μεγαλώνει και η αλλοίωση βιολογικής φύσης (ξύλο, πλαστικά, πέτρα κλπ.)[2]

Η διάβρωση μπορεί να διακριθεί σε αυθόρμητη και εκβιασμένη. Η αυθόρμητη αλλοίωση έχει, βέβαια, εδώ τη θερμοδυναμική έννοια του αυθόρμητου φαινομένου χωρίς περιορισμό ως τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (σε συνθήκες περιβάλλοντος), αλλά περιέχει και την έννοια της εκδήλωσης του φαινομένου σε καθαρό φυσικό περιβάλλον, σε αντιδιαστολή με ρυπασμένο περιβάλλον. Επομένως, εκβιασμένη διάβρωση είναι εκείνη που επιβάλλεται: από έντονες μη φυσιολογικές συνθήκες (υψηλές θερμοκρασίες από φωτιά, ραδιενέργεια, εκρήξεις κλπ.), από ρυπαντές στον αέρα, στο έδαφος, στη θάλασσα, στα ποτάμια και στις λίμνες, από ηθελημένη επιβολή έντονων διαβρωτικών συνθηκών, από απότομες αλλαγές των συνθηκών του περιβάλλοντος (όπως είναι η απότομη επαφή ταφικών ευρημάτων με τον αέρα και η απότομη πλύση υποθαλάσσιων ευρημάτων με απιονισμένο νερό, και από κακές επεμβάσεις. Η εκβιασμένη διάβρωση είναι προφανώς εντονότερη και ταχύτερη της αυθόρμητης.

Πρέπει ακόμη να διευκρινιστεί ότι ως επιφάνεια δεν νοείται μόνο η γεωμετρική επιφάνεια του σχήματος του υλικού, αλλά η πραγματική, δηλ. η γεωμετρική του σχήματος, μαζί με τις επιφανειακές ανωμαλίες, τους πόρους, τα ενεργά κέντρα και τους ενεργούς δρόμους από αταξίες δομής. Τονίζεται ιδιαίτερα, ότι μόνο αυτή η επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων της διάβρωσης και όχι ολόκληρη η μάζα του σώματος που διαβρώνεται. Ο ορισμός αναφέρει ακόμη, ως συνέπεια της διάβρωσης, και την απώλεια υλικού. Διευκρινίζεται ότι αυτό δεν

σημαίνει πάντοτε ότι ελαττώνεται το βάρος του σώματος που διαβρώνεται, γιατί είναι δυνατός ο σχηματισμός στην επιφάνεια ενώσεων, με έντονη πρόσφυση σε αυτήν, με συνέπεια την αύξηση του βάρους του υλικού. Ως απώλεια υλικού νοείται εδώ και η απώλεια ως προς την αρχική του μορφή. [7]

2.2 Δράσεις που γίνονται κατά τη διάβρωση

Η κύρια και βασική δράση, κατά τη διάβρωση, που αφορά στα μέταλλα και τα κράματα, είναι οξειδωτική, με την έννοια της απομάκρυνσης ηλεκτρονίων από το μέταλλο ή το κράμα. [2]. Η οξείδωση ή ανοδική αντίδραση χαρακτηρίζεται από αύξηση στο φορτίο (παραγωγή ηλεκτρονίων). Μείωση του φορτίου (κατανάλωση ηλεκτρονίων) υποδεικνύει αναγωγή ή καθολική αντίδραση. Οι αντιδράσεις συμβαίνουν ταυτόχρονα και με τον ίδιο ρυθμό στην επιφάνεια του μετάλλου. Αν δε συνέβαινε αυτό, το μέταλλο θα αποκτούσε αμέσως ηλεκτρικό φορτίο. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί μία από τις βασικότερες αρχές της διάβρωσης: κατά τη διάβρωση των μετάλλων, ο ρυθμός οξείδωσης ισούται με τον ρυθμό αναγωγής (σε όρους παραγωγής και δαπάνης ηλεκτρονίων). Τονίζεται, ωστόσο, ότι η φθορά του μετάλλου από τη διάβρωση συμβαίνει μόνο στις περιοχές που δρουν ανοδικά.

Σε κάποιες περιπτώσεις διάβρωσης, η αντίδραση της οξείδωσης συμβαίνει ομοιόμορφα στην επιφάνεια, ενώ σε άλλες περιπτώσεις είναι εντοπισμένη και συμβαίνει σε συγκεκριμένες περιοχές.

Η ανοδική αντίδραση σε κάθε περίπτωση διάβρωσης είναι η οξείδωση του μετάλλου προς τα ιόντα του και το σχηματισμό μεταλλικών κατιόντων : $M \Rightarrow M^{n+} + ne^-$

Σε κάθε περίπτωση ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται ισούται με το φορτίο του ιόντος και αυξάνει το σθένος του μετάλλου.

Η καθοδική αντίδραση είναι η αναγωγή του μετάλλου από τα ιόντα του και οδηγεί σε μείωση του σθένους: $M^{n+} + ne^- \Rightarrow M$

Υπάρχουν ωστόσο πολλές διαφορετικές καθοδικές αντιδράσεις που συμμετέχουν στη διάβρωση των μετάλλων, ανάλογα με το διαβρωτικό περιβάλλον. Οι συνηθέστερες είναι:

Αναγωγή υδρογόνου: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Αναγωγή οξυγόνου (όξινα διαλύματα): $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Αναγωγή οξυγόνου (ουδέτερα ή βασικά διαλύματα): $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

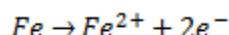
Αναγωγή ιόντων μετάλλου: $M^{3+} + e^- \rightarrow M^{2+}$

Απόθεση μετάλλου: $M^+ + e^- \rightarrow M$

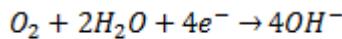
Η αναγωγή υδρογόνου, που οδηγεί σε έκλυση μοριακού υδρογόνου H_2 , αποτελεί κοινή καθοδική αντίδραση, αφού οξέα και όξινα μέσα συναντώνται συχνά. Επίσης, η αναγωγή του οξυγόνου είναι συνήθης αφού κάθε υδατικό διάλυμα σε επαφή με τον αέρα μπορεί να παράξει αυτή την αντίδραση. Οι αντιδράσεις αναγωγής του μετάλλου καθώς και της απόθεσης δε συμβαίνουν πολύ συχνά, αλλά αποτελούν μέρος των χημικών διεργασιών. Όλες οι ανωτέρω αντιδράσεις πραγματοποιούνται με δαπάνη ηλεκτρονίων.

Με βάση τις ανωτέρω επιμέρους αντιδράσεις ερμηνεύονται ουσιαστικά όλα τα θέματα της διάβρωσης.

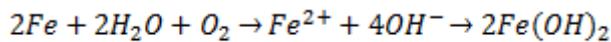
Στη περίπτωση εμβαπτισμένου σιδήρου σε νερό ή θαλασσινό νερό ή που εκτίθεται στην ατμόσφαιρα και διαβρώνεται η ανοδική αντίδραση είναι:



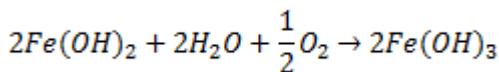
Αφού το υδατικό μέσο εκτίθεται στην ατμόσφαιρα, περιέχει διαλυμένο οξυγόνο. Το νερό και το θαλασσινό νερό είναι σχεδόν ουδέτερα διαλύματα και γι' αυτό η καθοδική αντίδραση είναι η ακόλουθη:



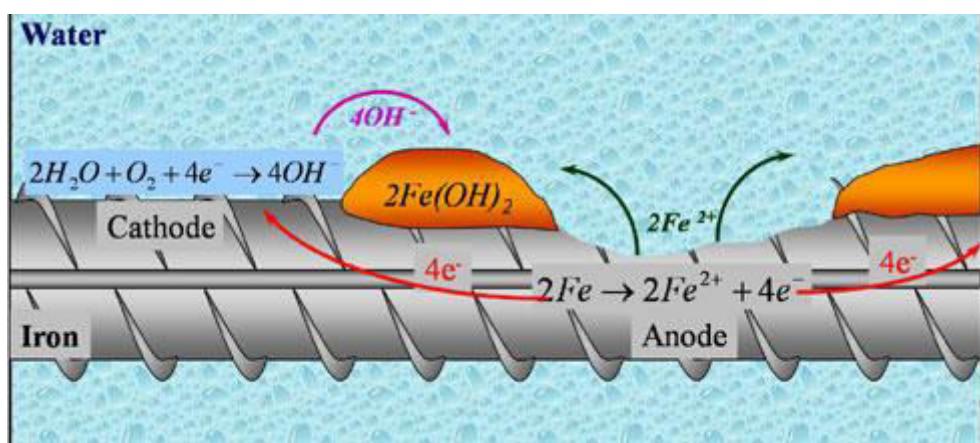
Η συνολική αντίδραση της διάβρωσης είναι:



Στη, συνέχεια από το διάλυμα κατακρημνίζεται υδροξείδιο του σιδήρου : $2Fe(OH)_3$



Ουτόσο, η ένωση αυτή δεν είναι σταθερή σε διαλύματα που περιέχουν οξυγόνο και έτσι οξειδώνεται σε σιδηρούχο άλας, που αποτελεί και το τελικό προϊόν (κοινή σκουριά)



Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού διάβρωσης για το σίδηρο [8]

Κατά τη διάβρωση μπορεί να συμβούν περισσότερες από μία αντιδράσεις αναγωγής ή /και οξείδωσης. Όταν διαβρώνεται ένα κράμα, στοιχεία του μετάλλου περνούν από το διάλυμα με την μορφή των αντίστοιχων ιόντων, π.χ. στη περίπτωση διάβρωσης κράματος χρωμίου-σιδήρου, όπου και ο σίδηρος και το χρώμιο υφίστανται οξείδωση.

Επίσης, όξινα διαλύματα που περιέχουν διαλυμένο οξυγόνο είναι περισσότερο διαβρωτικά από εκείνα που δεν περιέχουν οξυγόνο, δεδομένου ότι η αναγωγή του οξυγόνου στην περίπτωση αυτή προσφέρει περίσσεια ηλεκτρονίων, όπως π.χ. η περίπτωση της διάβρωσης του ψευδαργύρου σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος που περιέχει διαλυμένο οξυγόνο.

Επειδή οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής στη διάβρωση είναι αλληλοεξαρτώμενες, μείωση του ρυθμού διάβρωσης μπορεί να επιτευχθεί με μείωση του ρυθμού πραγματοποίησης κάθε αντίδρασης. Για παράδειγμα ο σίδηρος δε διαβρώνεται σε νερό ή σε θαλασσινό νερό που δεν περιέχει διαλυμένο οξυγόνο γιατί δεν μπορεί να συμβεί η καθοδική αντίδραση. Η απομάκρυνση του οξυγόνου αποτελεί ένα κοινό μέτρο μείωσης της διαβρωτικότητας και μπορεί να επιτευχθεί τόσο με χημικά όσο και με μηχανικά μέσα.[9]

2.3 Είδη διάβρωσης από την άποψη της μορφής και των αποτελεσμάτων

2.3.1 «Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση» (general corrosion)

Ονομάζεται έτσι η διάβρωση, όταν στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος δημιουργείται ένα ομοιόμορφο - περίπου ισόπαχο στρώμα- προϊόντος διάβρωσης ή όταν πραγματοποιείται μια περίπου ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας [2]. Είναι το πιο κοινό είδος διάβρωσης. Στη περίπτωση αυτή όλα τα σημεία της μεταλλικής επιφάνειας εκτίθενται με παρόμοιο τρόπο στο διαβρωτικό περιβάλλον με την προϋπόθεση ότι το μέταλλο έχει παρόμοια σύσταση στη μικρογραφική δομή.

Χαρακτηρίζεται από μία χημική ή ηλεκτροχημική δράση που προχωράει ομοιόμορφα στο σύνολο ή στο μεγαλύτερο μέρος της εκτεθειμένης επιφάνειας με αποτέλεσμα το σχηματισμό του ομοιόμορφου προϊόντος διάβρωσης. Αυτή η μορφή διάβρωσης εμφανίζεται κατά την οξείδωση. Παρουσιάζεται επίσης σε μέταλλα με μικρή προδιάθεση για διάβρωση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ομοιόμορφης διάβρωσης αποτελεί η περίπτωση του χάλυβα σε όξινο διάλυμα. Επίσης, όταν η επιλογή του κράματος είναι η καταλληλότερη, τότε το υλικό διαβρώνεται ομοιόμορφα και με χαμηλό ρυθμό.[9]

Η ομοιόμορφη διάβρωση διακρίνεται σε:

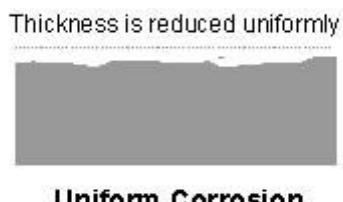
- I. *Ομοιόμορφη αυθόρμητη διάβρωση*, με μορφή σχηματισμού ομοιόμορφου ή σχεδόν ομοιόμορφου στρώματος προϊόντος διάβρωσης, παρουσιάζεται στα μέταλλα, που έχουν μικρή προδιάθεση για διάβρωση ή έχουν μικρό αριθμό και μικρής έντασης γεωμετρικά ή ενδόκοκκα ενεργά κέντρα, χωρίς ή με λίγη υγρασία, σε χαμηλές θερμοκρασίες (αυθόρμητη) (αέριο-στερεό) και για ήπιο ή πολύ έντονο (εκβιασμένη διάβρωση) διαβρωτικό περιβάλλον. Με τη μορφή αυτή είναι πάντοτε ηλεκτροχημικής φύσης. Ωστε, αυθόρμητη χημικής φύσης ομοιόμορφη διάβρωση με τις παραπάνω συνθήκες δεν παρουσιάζεται. Σε όλες τις περιπτώσεις η αυθόρμητη διάβρωση είναι ή εξελίσσεται σε διάβρωση με βελονισμούς
- II. *Ομοιόμορφη εκβιασμένη* (ανοδική φόρτιση, ψηλές θερμοκρασίες) διάβρωση, με τη μορφή σχηματισμού ομοιόμορφου στρώματος προϊόντος διάβρωσης, είναι δυνατή, για ορισμένα μέταλλα και είδη προϊόντων διάβρωσης, με ελεγχόμενες συνθήκες και χωρίς ή με υγρασία και με τη προϋπόθεση, ότι η επιφάνεια των μετάλλων δεν έχει αριθμό ή μεγάλης έντασης γεωμετρικά ή ενδόκοκκα ενεργά κέντρα. Αυτή είναι ηλεκτροχημικής φύσης.
- III. *Ομοιόμορφη αυθόρμητη διάβρωση*, με τη μορφή ομοιόμορφης διάλυσης, χωρίς υγρασία δεν υπάρχει. Με υγρασία εξελίσσεται ή είναι απ' την αρχή διάβρωση με βελονισμούς.
- IV. *Ομοιόμορφη εκβιασμένη διάβρωση*, με τη μορφή ομοιόμορφης διάβρωσης, είναι δυνατή μόνο με τη μορφή ελεγχόμενης ηλεκτροχημικής ή χημικής φύσης προσβολής (ηλεκτρολυτική λείανση).[2]

Η φύση του στρώματος του προϊόντος διάβρωσης υπαγορεύει και το ρυθμό της διάβρωσης (rate of corrosion). Αν το στρώμα είναι συνεχές και αδιαπέραστο, δεν αποσπάται, όταν το μέταλλο εφελκύεται και ξαναδημιουργείται, όταν για κάποιο λόγο προκληθεί κάποια εκδορά, τότε το στρώμα αυτό συμβάλλει στην προστασία κατά της διάβρωσης. Η διάρκεια του προστατευτικού στρώματος εξαρτάται άμεσα από τη παρουσία του οξυγόνου στο νερό. Έλλειψη οξυγόνου οδηγεί σε διάβρωση με βελονισμούς.[10]

Αλκαλικά διαλύματα και ισχυρά οξέα δημιουργούν το κατάλληλο περιβάλλον όπου μπορεί να εμφανιστεί η ομοιόμορφη διάβρωση. Οι παράγοντες που οδηγούν στη διάβρωση μπορεί να αυξάνονται ή να μειώνονται με τη προσθήκη αναγωγικών ή οξειδωτικών συστατικών. Σε πολλές περιπτώσεις η ομοιόμορφη διάβρωση, είναι μη αποδεκτή μόνο για λόγους εμφάνισης, διότι μπορεί να προσθέσει χρώμα σε μία επιφάνεια. Ένα κλασσικό παράδειγμα όσον αφορά αυτή τη περίπτωση είναι η πατίνα (λεπτό στρώμα πρασινωπής ουσίας) που καλύπτει τα χάλκινα αντικείμενα και η σκουριά που δημιουργείται από τις καιρικές συνθήκες στο χάλυβα. Η απώλεια βάρους είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιημένη μέθοδος για τον προσδιορισμό του ποσοστού διάβρωσης των μετάλλων, όταν έχουν υποστεί ομοιόμορφη διάβρωση.[11]



Εικόνα 3: Επιφάνεια μετάλλου που έχει υποστεί ομοιόμορφη διάβρωση [12]



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης της ομοιόμορφης διάβρωσης στην επιφάνεια του μετάλλου[13]

2.3.2. « Διάβρωση με βελονισμούς : μακροσκοπική τοπική διάβρωση (pitting corrosion) »

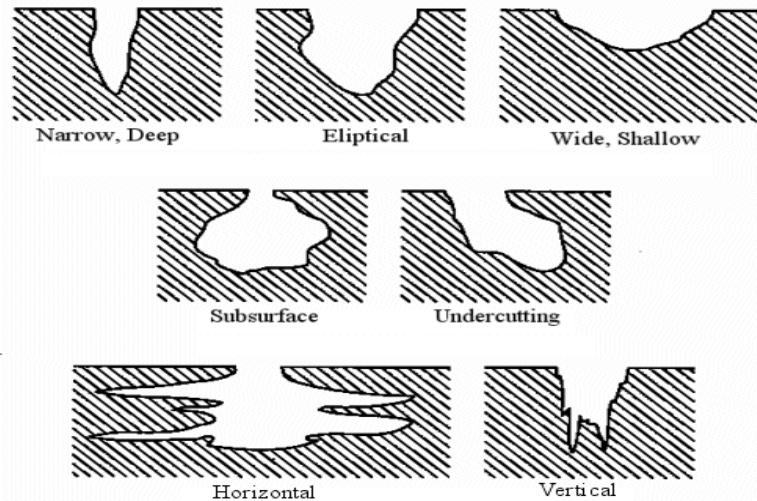
Η διάβρωση με βελονισμούς είναι εξαιρετικά εντοπισμένη μορφή προσβολής, όπου εμφανίζεται εκλεκτικός τοπικός σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης. Η διάβρωση με βελονισμούς προκύπτει από την αστοχία του στρώματος παθητικοποίησης ενός μετάλλου. Στις περιπτώσεις αυτές, το περιβάλλον είναι τέτοιο ώστε ευνοείται η παθητικοποίηση, ενώ η παρουσία χλωριώντων προκαλεί τη καταστροφή του στρώματος παθητικοποίησης, με αποτέλεσμα την έναρξη εντοπισμένης διάβρωσης. Ο συνδυασμός ισχυρού οξειδωτικού, που διατηρεί την παθητικοποίηση (για παράδειγμα όξινο διάλυμα) και η παρουσία χλωριώντων αποτελούν αρκετά έντονο περιβάλλον για την εκτίμηση της αντοχής ανοξείδωτων κραμάτων έναντι της διάβρωσης με βελονισμούς.[9]

Η διάβρωση με βελονισμούς μπορεί να είναι :

1. Αυθόρμητη, χωρίς ή με λίγη υγρασία.
2. Αυθόρμητη με παρουσία υγρασίας.
3. Εκβιασμένη

Τα αποτελέσματα της διάβρωσης αυτής είναι ο σχηματισμός εσοχών, κρατήρων, σπηλαίων, κύρια στην περίπτωση που το μέταλλο διαλύεται σε οξέα, που προέρχονται από υδρόλυση ή παρουσία υγρασίας, που καταλήγει στο ίδιο αποτέλεσμα. Αν εξαιρεθούν οι ήπιες ή έντονες ελεγχόμενα εκβιασμένες συνθήκες , που σ'αυτές εμφανίζεται διάβρωση ομοιόμορφη διάβρωση , σε όλες τις άλλες περιπτώσεις, ακόμα και κατά το αρχικό στάδιο της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση παρουσιάζεται διάβρωση με βελονισμούς. Όστε, το είδος αυτό της διάβρωσης είναι συχνότερο από την ομοιόμορφη, ιδιαίτερα αν οι επιφάνειες των μετάλλων έχουν πολλά κοινά και έντονα ενεργά κέντρα και υπάρχει πολλή υγρασία.[2]

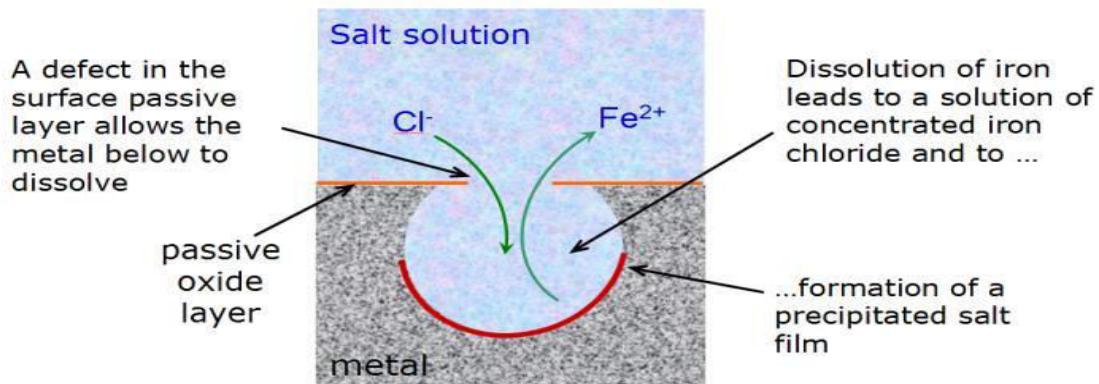
Η διάβρωση με βελονισμούς δεν είναι προβλέψιμη, ιδιαίτερα στην περίπτωση της δημιουργίας βελονισμών με μεγάλο βάθος. Ο ρυθμός εξέλιξης των βελονισμών μπορεί να μεταβάλλεται, ενώ εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαβρωτικού περιβάλλοντος μέσα και έξω από τους βελονισμούς. Βελονισμοί μπορεί να ξεκινήσουν από σημεία επιφανειακής ασυνέχειας, εγκλείσματα σουλφιδίων, ανεπαρκή παρουσία αναστολέων διάβρωσης, σημεία αστοχίας των προστατευτικών επικαλύψεων (κενά, εκδορές), καθώς και αποθέσεις ίλυος, άμμου ή σκόνης. Τα μεταλλογραφικά χαρακτηριστικά του κράματος και το περιβάλλον έκθεσης καθορίζουν τη μορφή των βελονισμών που προκύπτουν. Μπορεί να είναι ρηχοί, ελλειπτικού σχήματος, μεγάλου βάθους υποκοπής ή με πολύ μικρό άνοιγμα στην επιφάνεια.[9]



Εικόνα 5: Χαρακτηριστικές μορφές βελονισμών [14]

Η διάβρωση με βελονισμούς είναι ένας από τους πιο κοινού τύπου διάβρωσης που παρατηρούνται στο αλουμίνιο και στο χάλυβα. Σε συνθήκες ουδέτερου pH με παρουσία στο διάλυμα διαβρωτικών ανιόντων, όπως το Cl⁻ και το SO₄²⁻, είναι η πιο ενοχλητική μορφή διάβρωσης. Χαρακτηρίζεται από στενά κοιλώματα με ακτίνα ίση ή μικρότερη μεγέθους από το βάθος. Οι βελονισμοί ξεκινούν από την προσρόφηση των επιθετικών ανιόντων, όπως τα αλογόνα και τα θειικά, τα οποία διεισδύουν μέσω του παθητικού στρώματος στις ανωμαλίες της δομής του οξειδίου στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου. Σε μια ιδιαίτερα διαταραγμένη δομή μίας μεταλλικής επιφάνειας, τα επιθετικά ανιόντα ενισχύονται με τη διάλυση του παθητικοποιημένου οξειδίου. Επίσης, η προσρόφηση των ιόντων αλογονιδίου προκαλεί μια έντονη αύξηση της αγωγιμότητας των ιόντων στο οξειδωτικό φιλμ, έτσι ώστε τα μεταλλικά ιόντα από την μεταλλική επιφάνεια να μπορούν να μετακινηθούν μέσω του φιλμ. Έτσι, τοπικά, οι υψηλές συγκεντρώσεις των επιθετικών ανιόντων σε συνδυασμό με τις χαμηλές τιμές pH του διαλύματος ευνοούν τη διαδικασία έναρξης των βελονισμών. Με το καιρό η τοπική λέπτυνση του παθητικού στρώματος οδηγεί στη πλήρη διάλυση του, που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του βελονισμού. Οι βελονισμοί μπορούν να αναπτυχθούν από λίγα νανόμετρα μέχρι το εύρος των μικρομέτρων. Στο στάδιο του πολλαπλασιασμού, τα κατιόντα μετάλλου από την αντίδραση διάλυσης διαχέονται προς το στόμιο του βελονισμού ή της ρωγμής, όπου αντιδρούν με ιόντα OH⁻ που παράγονται από τη καθοδική αντίδραση σχηματίζοντας υδροξείδιο του μετάλλου που μπορεί να καλύψει το βελονισμό σε μεταβαλλόμενη έκταση. Τα προϊόντα της διάβρωσης που καλύπτουν τα κοιλώματα διευκολύνουν την ταχύτερη διάβρωση γιατί εμποδίζουν την ανταλλαγή των εσωτερικών και των εξωτερικών ηλεκτρολυτών, οδηγώντας σε όξινες συνθήκες στη κοιλότητα. Ο ανοξείδωτος χάλυβας παρουσιάζει υψηλή αντίσταση στην έναρξη των βελονισμών. Ως εκ τούτου, σχηματίζονται λίγα κοιλώματα, αλλά όταν σχηματιστεί ένα κοίλωμα, μπορεί να αναπτυχθεί πολύ γρήγορα εξαιτίας της μεγάλης καθοδικής περιοχής. Αντίθετα για αρκετά κράματα αλουμινίου, η έναρξη των κοιλωμάτων μπορεί να γίνει δεκτή υπό ορισμένες προϋποθέσεις. Αυτό γιατί σχηματίζεται ένα πλήθος κοιλωμάτων και το οξείδιο έχει χαμηλή καθοδική δραστηριότητα. Έτσι, ο ρυθμός διάβρωσης βρίσκεται υπό τον έλεγχο της καθόδου.

Στην διάβρωση με βελονισμούς, επηρεάζεται η μικρή περιοχή της επιφάνειας του μετάλλου εκεί όπου ο σχηματισμός των κοιλοτήτων λαμβάνει χώρα ενώ η υπόλοιπη επιφάνεια του μετάλλου παραμένει ανεπηρέαστη. Ο σχηματισμός των κοιλοτήτων συνήθως συμβαίνει σε μία τοπικά ελαττωματική επιφάνεια. Οι κοιλότητες συνήθως διεισδύουν από το εξωτερικό της οριζόντιας επιφάνειας προς το εσωτερικό σε μία σχεδόν κατακόρυφη κατεύθυνση. Θεωρείται ότι η επίδραση της βαρύτητας επιφέρει την ανάπτυξη των κοιλοτήτων με το τρόπο αυτό. Παράλληλα, το διάλυμα στη κορυφή της κοιλότητας γίνεται ολοένα πιο συμπυκνωμένο και πυκνό κατά τη διάρκεια ανάπτυξης της κοιλότητας. Για το λόγο αυτό, η διάβρωση με βελονισμούς συγκεντρώνεται σε στενά ανοίγματα εντός στατικών διαλυμάτων, που προκαλούνται κυρίως από ιόντα Cl^- και Br^- , σε ουδέτερες συνθήκες. Σε χαμηλότερες τιμές pH, αντικαθίσταται από ομοιόμορφη διάβρωση.[5]



Εικόνα 6: Μηχανισμός σχηματισμού διάβρωσης με βελονισμό μετάλλου σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου [15]

Thickness is reduced locally, majority of surface remains unattacked



Pitting Corrosion

Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης της διάβρωσης με βελονισμό στην επιφάνεια του μετάλλου[16]



Εικόνα 8: Επιφάνεια μετάλλου που έχει υποστεί διάβρωση με βελονισμούς [17]

2.3.3 «Ψαθυρή Θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, stress corrosion cracking»

Η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση αναφέρεται σε ρηγμάτωση, η οποία προκαλείται από τη συνδυασμένη δράση των εξωτερικών ή εσωτερικών εφελκυστικών τάσεων και διαβρωτικής προσβολής. Για να συμβεί αυτό το είδος της διάβρωσης θα πρέπει να συνυπάρχουν τρεις προϋποθέσεις:

- Διαβρωτικό περιβάλλον
- Εφελκυστικές τάσεις και,
- Ευπαθές κράμα

Το είδος αυτής της διάβρωσης είναι πολύ επικίνδυνο, γιατί ενώ το μέταλλο ή το κράμα είναι σχεδόν απρόσβλητο στο μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του, λεπτές ρωγμές προχωρούν στο εσωτερικό του. Η ρηγμάτωση μπορεί να συμβεί ακόμα και στο εύρος των τάσεων που μπορεί να έχουν προβλεφθεί κατά το σχεδιασμό της κατασκευής.

Οι σημαντικότερες παράμετροι που επηρεάζουν τη ρηγμάτωση από διάβρωση από μηχανική καταπόνηση είναι:

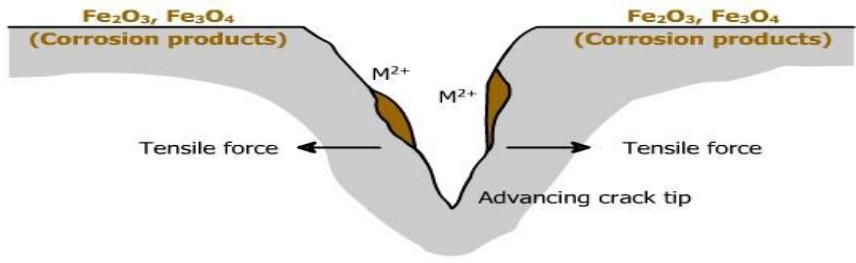
- Η θερμοκρασία
- Η σύσταση του διαλύματος
- Η σύσταση του μετάλλου
- Η επιβαλλόμενη τάση και,
- Η δομή του μετάλλου

Οι ρωγμές που προκύπτουν από αυτό το είδος της διάβρωσης έχουν τη μορφή ψαθυρής μηχανικής θραύσης. Η διάδοση τους μπορεί να γίνει με δύο τρόπους: περικρυσταλλικά ή/και διακρυσταλλικά. Κατά την περικρυσταλλική διάδοση, η ρωγμή προχωράει κατά μήκων των ορίων των κόκκων, ενώ κατά τη διακρυσταλλική η διάδοση γίνεται διαμέσου των κόκκων κατά τη μία διεύθυνση ή και διακλαδισμένα, χωρίς να πηγαίνει στα όρια. Συχνά, μπορεί να συμβούν ταυτόχρονα και οι δύο τρόποι διάδοσης, αλλά ο επικρατέστερος καθορίζεται από το είδος και τη σύνθεση του κράματος, καθώς και το διαβρωτικό περιβάλλον.[9]

Το είδος αυτής της διάβρωσης είναι το πιο οδυνηρό από άποψη του αποτελέσματος και οδηγεί σε εξαιρετικά μεγάλες και μεγάλων οικονομικών επιπτώσεων καταστροφές, για μικρή πραγματική απώλεια υλικού από διάβρωση. Όταν από διάβρωση με βελονισμούς ή μηχανικές κακώσεις δημιουργηθεί εσοχή στην επιφάνεια ενός τμήματος μηχανής ή εγκατάστασης (πρόβολοι ανυψωτικών μηχανημάτων και μηχανημάτων οδοποιίας, γέφυρες, κατασκευές από οπλισμένο σκυρόδεμα, άξονες, πλοία, έλικες πλοιών κ.λ.π.), τότε μπορεί να συμβεί ψαθυρή θραύση ολόκληρου του τμήματος , ακόμη και αν οι εφελκυστικές τάσεις είναι μικρότερες του 10% του φορτίου θραύσης του τμήματος αυτού.

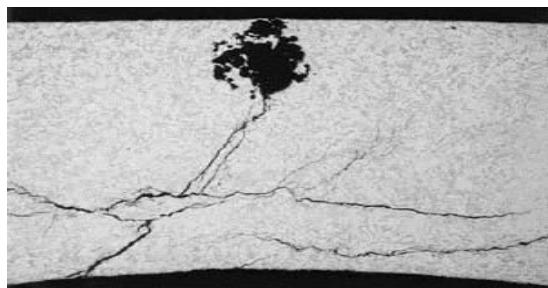
Διακρίνουμε τα εξής στάδια:

- Το στάδιο δημιουργίας εσοχής
- Την περίοδο εκκόλαψης της ρωγμής και
- Την περίοδο γρήγορης προώθησης της ρωγμής και θραύσης.[2]



Schematic of stress corrosion cracking.

Εικόνα 9: Ρήξη της μεμβράνης στην επιφάνεια του κράματος από τις δυνάμεις εφελκυσμού και η πρόοδος της ρωγμής[18]



Εικόνα 10: Απεικόνιση ψαθυρής θραύσης στην επιφάνεια μετάλλου [19]

2.3.4 «Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση (cavitation erosion)

Η σπηλαιώδης διάβρωση είναι καθαρά μηχανικό και είναι αποτέλεσμα δύο παραγόντων της διάβρωσης και της μηχανικής φθοράς. Οφείλεται σε φυσαλίδες ατμού που σπάνε κοντά στη μεταλλική επιφάνεια προκαλώντας κύματα κρούσης και δημιουργώντας τοπικά πιέσεις έως και 4000 atm, καταστρέφοντας τη μεταλλική επιφάνεια ή το προστατευτικό της οξείδιο δημιουργώντας εσοχές, σπήλαια, κρατήρες από τοπική εξάχνωση υλικού. Η ύπαρξη του προστατευτικού οξειδίου στο μέταλλο δεν είναι επαρκής για την αντιμετώπιση σπηλαιώδους διάβρωσης, αφού η συντριβή μιας φυσαλίδας έχει αρκετή δύναμη ώστε να αποκολληθούν σωματίδια οξειδίου του μετάλλου από την επιφάνεια. Από τη στιγμή που η επιφάνεια σε κάποιο σημείο θα αποκτήσει τραχύτητα, θα αποτελέσει και πυρήνα περαιτέρω εξέλιξης του φαινομένου. Συνέπεια είναι η επιτάχυνση της διάβρωσης, η οποία συνεχώς αυξάνεται διότι η ανώμαλη σπογγώδης επιφάνεια που δημιουργείται ευνοεί συνεχώς το σχηματισμό όλο και περισσότερων φυσαλίδων. Η σπηλαιώδης διάβρωση εμφανίζεται κυρίως σε υδραυλικέστουρμπίνες, προπέλες πλοίων, φτερωτές αντλιών, έλικες αεροπλάνων αλλά και κατά τη ροή των ρευστών στους σωλήνες. [2],[9]



Εικόνα 11: Σπηλαιώδης διάβρωση σε μεταλλική επιφάνεια [20]

2.4 Είδη διάβρωσης ανάλογα με το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος

Δεν υπάρχει μέταλλο ή κράμα, οσοδήποτε ευγενές ή παθητικό είναι αυτό, που να μην παθαίνει διάβρωση στη πράξη. Ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος επεμβαίνει αμείλικτα, με αποτέλεσμα τη διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων. Για το λόγο αυτό στη πράξη δεν εξαρτάται απ'το περιβάλλον, που σ' αυτό είναι εκτεθειμένο το υλικό, αν θα πραγματοποιηθεί ή όχι η διάβρωση. Η διάβρωση με την έννοια της οξείδωσης (απομάκρυνσης ηλεκτρονίων) πραγματοποιείται σε οποιδήποτε περιβάλλον , ακόμη και χωρίς άμεση επαφή των μετάλλων και των κραμάτων με οξυγόνο ή υγρασία.

Γι' αυτό, το διαφορετικό είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος δεν οδηγεί σε καμία ουσιαστική διαφορά από την άποψη του ορισμού της διάβρωσης. Πάντως επειδή υπάρχει ποσοτική διαφορά, από την άποψη της ταχύτητας της διάβρωσης, και επειδή μερικές φορές το είδος της διάβρωσης, από άποψη αποτελεσμάτων και μηχανισμού, εξαρτάται απ' το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος , διακρίνουμε (Ευρωπαϊκή Ομοσπονδία Διάβρωσης):

- I. Διάβρωση στον αέρα (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο)
- II. Διάβρωση πάνω ή μέσα στο έδαφος (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο)
- III. Διάβρωση σε γλυκό νερό (μέσα, πάνω ή στη γειτονιά, καθαρό ή ρυπασμένο)
- IV. Διάβρωση στο θαλασσινό νερό: « Θαλάσσια διάβρωση» (μέσα, πάνω ή στη γειτονιά, καθαρό ή ρυπασμένο)

Στο περιβάλλον (II), (III), και (IV) μπορεί να παρουσιαστεί και βιολογική διάβρωση .

- V. Διάβρωση με καυσαέρια ή θερμά αέρια (ξηρά ή με υγρασία)
- VI. Χημική διάβρωση (με χημικά μέσα)
- VII. Πυρηνική διάβρωση (σε ξηρό ή υγρό περιβάλλον) [2]

2.4.1 Η ατμοσφαιρική διάβρωση

Η ατμοσφαιρική διάβρωση είναι μία ηλεκτροχημική διάβρωση σε ένα σύστημα που αποτελείται από ένα μεταλλικό υλικό, τα προϊόντα διάβρωσης και ενδεχομένως άλλες αποθέσεις , ένα επιφανειακό στρώμα νερού (καθαρό η συχνότερα μολυσμένο), και την ατμόσφαιρα. [5]

Μία θεμελιώδης απαίτηση για τις ηλεκτροχημικές διεργασίες της διάβρωσης είναι η παρουσία ενός ηλεκτρολύτη. Υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής έκθεσης μετά από ένα κρίσιμο επίπεδο υγρασίας τείνει να σχηματιστεί στη μεταλλική επιφάνεια ένα λεπτό "άόρατο" φίλμ του ηλεκτρολύτη. Έχει αποδειχθεί για το σίδηρο, ότι η κρίσιμη υγρασία είναι στο επίπεδο του 60% σε μία ατμόσφαιρα χωρίς τη παρουσία διοξειδίου του θείου. Το επίπεδο της κρίσιμης υγρασίας δεν είναι σταθερό και εξαρτάται από το υπό διάβρωση υλικό, την τάση των προϊόντων διάβρωσης και των επιφανειακών αποθέσεων που απορροφούν υγρασία αλλά και από την παρουσία ατμοσφαιρικών ρύπων.

Με τη παρουσία του λεπτού στρώματος ηλεκτρολύτη, η ατμοσφαιρική διάβρωση συνεχίζεται με την εξισορρόπηση των αντιδράσεων της ανόδου και της καθόδου. Η οξείδωση στην άνοδο περιλαμβάνει την διάλυση του μετάλλου ενώ η αντίδραση στη κάθοδο συνήθως περιλαμβάνει την αναγωγή του οξυγόνου, το οποίο διαχέεται μέσω του επιφανειακού στρώματος του νερού(αν υπάρχει). [4]

Υπάρχουν τέσσερεις διαφορετικοί τύποι περιβάλλοντος:

1. Αγροτικό (εσωτερικό): ξηρό περιβάλλον με λίγη ή καθόλου μόλυνση
2. Θαλάσσιο: μέσα και κοντά στη θάλασσα , με υψηλή υγρασία και χλωρίδια
3. Αστικό: μολυσμένο με καυσαέρια, καπνό και αιθάλη
4. Βιομηχανικό: υψηλά μολυσμένο από βιομηχανικό καπνό και ίζημα.[5]

Εν συνεχεία αναλύονται οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν την επίδραση της ατμοσφαιρικής διάβρωσης:

- Υγρασία

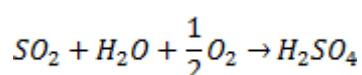
Η υγρασία (παρουσία του ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια διάβρωσης) είναι μία βασική παράμετρος για τον άμεσο προσδιορισμό της διάρκειας της ηλεκτροχημικής δειργασίας της διάβρωσης. Αυτή η μεταβλητή είναι περίπλοκη δεδομένου ότι πρέπει να λαμβάνεται υπόψη το μέσο σχηματισμού και η εξάτμιση ενός ηλεκτοχημικού διαλύματος σε μία μεταλλική επιφάνεια. Η επίδραση της υγρασίας στη διάβρωση εξαρτάται έντονα από τη κρίσιμη σχετική υγρασία.[4] Αν η επιφάνεια του μετάλλου είναι καθαρή, λεία και δεν υπάρχει καθόλου ρύπανση στην ατμόσφαιρα, δεν παρουσιάζεται σημαντική διάβρωση σε μία σχετική υγρασία κάτω από 100%. Στην πραγματικότητα όμως υλικά όπως ο χάλυβας, ο ψευδάργυρος και το νικέλιο διαβρώνονται όταν η σχετική υγρασία ξεπεράσει το 50-70%. [5] Εκτός από τη πρωτογενή σχετική υγρασία που συνδέεται με τις καθαρές επιφάνειες, μπορεί να σχηματιστεί δευτερογενής ακόμα και τριτογενής επίπεδο υγρασίας από τα υγροσκοπικά προϊόντα της διάβρωσης και τη τριχοειδή συμπύκνωση της υγρασίας στα προϊόντα της διάβρωσης αντίστοιχα. Ο μηχανισμός της τριχοειδούς συμπύκνωσης μπορεί επίσης να ευθύνεται για το σχηματισμό ηλεκτρολύτη τόσο στις μικροσκοπικές ρωγμές της επιφάνειας αλλά και στη διεπιφάνεια της μεταλλικής επιφάνειας και των σωματιδίων σκόνης. Άλλες πηγές σχηματισμού του ηλεκτρολύτη περιλαμβάνουν τη χημική συμπύκνωση από χλωριόντα, θειικά και ανθρακικά, που είναι προσροφημένα στο μοριακό στρώμα του νερού με την άμεση συμμετοχή της υγρασίας μέσω του νέφους, των ωκεανών, της βροχής και της πάχνης.[4] Επιπλέον, αν η επιφάνεια έχει μολυνθεί από χλωριόντα, αιθάλη ή σωματίδια σκόνης τα οποία είναι υγροσκοπικά, τα μέταλλα παρουσιάζουν σημαντική διάβρωση σε ακόμα χαμηλότερη υγρασία που δεν υπερβαίνει το 60%. [5] Οι επιπτώσεις της βροχής στην ατμοσφαιρική διάβρωση είναι κάπως ασαφής. Ενώ παρέχει τους ηλεκτρολύτες που είναι απαραίτητοι για τις αντιδράσεις της διάβρωσης, η βροχή μπορεί να δράσει και με επωφελή τρόπο απομακρύνοντας ή αραιώνοντας από την επιφάνεια τα επιβλαβή προϊόντα της διάβρωσης.[4] Η συνολική επίδραση της εξαρτάται, μεταξύ άλλων παραγόντων, από την συχνότητα και τη ποσότητα της βροχής και το βαθμό μόλυνσης της ατμόσφαιρας.[5]



Εικόνα 12: Αποφλοίωση σκυροδέματος και διάβρωση οπλισμού στο πόδα του υποστυλώματος λόγω ανερχόμενης υγρασίας [21]

- Διοξείδιο του θείου

Η κύρια πηγή του διοξειδίου του θείου είναι η καύση άνθρακα του ορυκτού υγρού καυσίμου και παίζει σημαντικό ρόλο στην ατμοσφαιρική διάβρωση στις αστικές και βιομηχανικές περιοχές. Εκπέμπεται υπό μορφή SO_2 και πάνω στα σταγονίδια της βροχής της ατμόσφαιρας γίνεται H_2SO_4 :



Η ζωή του SO_2 είναι περίπου 0.5-2 ημέρες και έτσι μπορεί να μεταφερθεί σε μερικές εκατοντάδες χιλιόμετρα. Η ακτίνα που μεταφέρονται είναι περίπου 1000 χιλιόμετρα. Έτσι σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές κοντά στις πηγές εκπομπής, οι συγκεντρώσεις θειικών είναι πολύ πιο μικρές από ότι οι συγκεντρώσεις του SO_2 . Έτσι,

η ατμοσφαιρική διάβρωση υπάρχει σε περιοχές με μεγάλους πληθυσμούς, πολλές κατασκευές και έντονη ρύπανση και η διάβρωση από ενώσεις του S περιορίζεται σε περιοχές κοντά στις πηγές.[22]

- Χλωριόντα

Η περιεκτικότητα σε άλατα σαφώς αυξάνει το ποσοστό της ατμοσφαιρικής διάβρωσης. Εκτός από την αύξηση του σχηματισμού της ηλεκτρολυτικής επιφάνειας από τα υγροσκοπικά άλατα όπως το NaCl και το MgCl₂, η άμεση συμμετοχή των ιόντων χλωρίου στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις διάβρωσης είναι επίσης πιθανή. Στο σίδηρο, τα ανιόντα χλωρίου ανταγωνίζονται τα ιόντα υδροξυλίου για να συνδυαστούν με τα κατιόντα σιδήρου που παράγονται στην άνοδο. Το σύμπλοκο σιδήρου-χλωριόντων έχει τη τάση να είναι ασταθές (διαλυτό), με αποτέλεσμα τη περαιτέρω ώθηση της διάβρωσης. Στη βάση αυτή μέταλλα όπως ο ψευδάργυρος και ο χαλκός των οποίων τα άλατα τείνουν να είναι λιγότερο διαλυτά από εκείνα του σιδήρου, είναι λιγότερο επιρρεπείς στη διάβρωση που περιλαμβάνει τα χλωριόντα. [4]

Τα χλωριόντα μεταφέρονται κύρια σε θαλάσσιο περιβάλλον ως σταγονίδια ή κρύσταλλοι από την εξάτμιση των σταγονιδίων που μεταφέρονται από τον αέρα στη θάλασσα. Άλλες πηγές εκπομπές χλωριόντων είναι οι καυστήρες άνθρακα και οι δημοτικοί καυστήρες. Οι περισσότεροι άνθρακες έχουν ένα ποσοστό 0.09-0.15% σε χλωριόντα. Έχουν βρεθεί μέχρι και 0.7% σε ορισμένους τύπους άνθρακα. Σε αυτή τη περίπτωση εκπέμπονται υπό μορφή HCl. Στα θαλάσσια περιβάλλοντα το ποσοστό των χλωριώντων μειώνεται πολύ με την απόσταση από τις παραλίες. Τα ποσοστά αποθέσεων που έχουν μετρηθεί σε θαλάσσιες περιοχές είναι της τάξης 5-1500 mgNaCl/m² μέρα. Σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές οι αποθέσεις των χλωριόντων είναι συνήθως λιγότερες από 10% του SO₂.[22]

Για τη μελέτη της επίδρασης των χλωριώντων στη διάβρωση, εκτελούνται τόσο οι δοκιμές απώλειας βάρους όσο και οι δοκιμές με τη χρήση θαλάμων αλατονέφωσης με τη παρουσία υψηλής συγκέντρωσης άλατος. Για τις δοκιμές απώλειας βάρους, εφαρμόζονται υψηλές συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου για την επιτάχυνση της διάβρωσης, προσομοιώνοντας εξαιρετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα όπως το θαλάσσιο περιβάλλον, το θαλασσινό νερό και τις βιομηχανικές περιοχές. Στην περίπτωση των δοκιμών με θαλάμους αλατονέφωσης η χημική καταπόνηση σε επιταχυνόμενη δοκιμή αναφέρεται κυρίως στο χλώριο που περιέχει το διάλυμα του χλωριούχου νατρίου επειδή υπάρχει η πεποίθηση ότι οι ατμοσφαιρικοί ρύποι διαδραματίζουν πολύ μικρό ρόλο στη γήρανση του χρώματος. Άλλοι παράγοντες όπως η επίδραση ακτινοβολίας UV, δεν επηρεάζουν το διάλυμα καθώς κάθε επίστρωμα, όπως ένα επίστρωμα sol-gel μπορεί να προστατευτεί από την έκθεση στη UV ακτινοβολία αρκεί να βαφτεί εξωτερικά με ένα χρώμα που δε μεταδίδει το φως. [5]

- Άλλες ατμοσφαιρικές προσμίξεις

Η παρουσία υδρόθειου, υδροχλώριου και χλωρίου στην ατμόσφαιρα μπορεί να εντείνει την ατμοσφαιρική διάβρωση, αλλά η αντιπροσωπεύουν ειδικές περιπτώσεις ατμοσφαιρικής διάβρωσης που σχετίζονται με βιομηχανικές εκπομπές σε συγκεκριμένα κλίματα. Το υδρόθειο είναι εξαιρετικά διαβρωτικό για τα περισσότερα μέταλλα και κράματα, και οι διαβρωτικές επιδράσεις του χλωρίου σε αέρια κατάσταση και του υδροχλώριου παρουσία υγρασίας τείνουν να είναι ισχυρότερες από τα ανίοντα των "χλωριούχων αλάτων". Αζωτούχες ενώσεις, με τη μορφή του NO_x, τείνουν επίσης να επιταχύνουν την ατμοσφαιρική διάβρωση. Οι εκπομπές NO_x, προέρχονται σε μεγάλο βαθμό από καύσεις και την οδική κυκλοφορία και έχει παρατηρηθεί ότι το επίπεδο τους τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί σε σχέση με τα επίπεδα SO₂. Ωστόσο η μέτρηση των ρυθμών αποθέσεων αυτών των ενώσεων αζώτου ήταν σημαντικά μικρότερη από εκείνους για το SO₂, το οποίο εξηγεί και τη ελλιπή σημασία που δίνεται σε αυτού του τύπου των εκπομπών.

Μέχρι πρόσφατα η επίδραση του όζοντος (O₃) στην ατμοσφαιρική διάβρωση δεν είχε διερευνηθεί. Έχει αναφερθεί ότι η παρουσία του όζοντος στην ατμόσφαιρα μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση του ρυθμού εναπόθησης του διοξείδιου του θείου. Ενώ η επίδραση του όζοντος στη διάβρωση του ψευδαργύρου δεν

επιταχύνει ιδιαίτερα τη διάβρωση, στη περίπτωση του χαλκού και του αλουμινίου έχει σημειωθεί ότι υφίστανται ευδιάκριτη προσβολή.

- Θερμοκρασία

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ατμοσφαιρική διάβρωση είναι επίσης αρκετά περίπλοκη. Η αύξηση της θερμοκρασίας τείνει να αυξάνει το ποσοστό της διάβρωσης λόγω της αύξησης του ποσοστού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και των διεργασιών διάχυσης. Για ένα σταθερό επίπεδο υγρασίας, η αύξηση της θερμοκρασίας θα οδηγήσει σε υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας, θα οδηγήσει στη μείωση της σχετικής υγρασίας και στη ταχύτερη εξάτμιση της από την επιφάνειας του ηλεκτρολύτη.

Για ατμόσφαιρες εσωτερικών χώρων έχει επισημανθεί ότι η αύξηση της σχετικής υγρασίας που σχετίζεται με τη πτώση της θερμοκρασίας κατά μια βαθμίδα έχει επιτακτική επίδραση στο ρυθμό διάβρωσης. Αυτό συνεπάγεται ότι ο απλός κλιματισμός που μειώνει τη θερμοκρασία χωρίς την επιπλέον αφύγρανση θα επιταχύνει την ατμοσφαιρική διάβρωση. Σε θερμοκρασίες υπό του μηδέν, όπου το φιλμ του ηλεκτρολύτη στερεοποιείται, η ηλεκτροχημική δραστηριότητα της διάβρωσης θα μειωθεί σε αμελητέα επίπεδα. Οι πιο χαμηλοί ρυθμοί διάβρωσης εμφανίζονται σε εξαιρετικά ψυχρά κλίματα.[4]

2.4.1.1. Το θαλάσσιο ατμοσφαιρικό περιβάλλον ως διαβρωτικό περιβάλλον

Η υψηλή αγωγιμότητα του θαλασσινού νερού το καθιστά εξαιρετικά διαβρωτικό για τις μεταλλικές κατασκευές. Το γεγονός ότι τα χλωριόντα προλαμβάνουν την παθητικοποίηση είναι ακόμα ένας παράγοντας αύξησης του ρυθμού διάβρωσης. Άλλοι σημαντικοί παράγοντες είναι η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου και ο ρυθμός ροής.

Το επίπεδο του αλατιού ορίζεται ως η διαλυμένη ποσότητα άλατος σε 1 kg θαλασσινού νερού. Στο φυσικό θαλασσινό νερό, τα επίπεδα άλατος είναι ανάλογα της συγκέντρωσης των χλωριόντων με βάση τον ακόλουθο τύπο:

Επίπεδο άλατος (g/kg)= 1.80655*συγκέντρωσης χλωριόντων (g/kg)

Το επίπεδο άλατος της θάλασσας αυξάνει επίσης με την αύξηση του βάθους, της τάξης των 0.5g/kg ανά 100 μέτρα βάθους.

➤ Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό διάβρωσης των μεταλλικών επιφανειών στο θαλάσσιο περιβάλλον

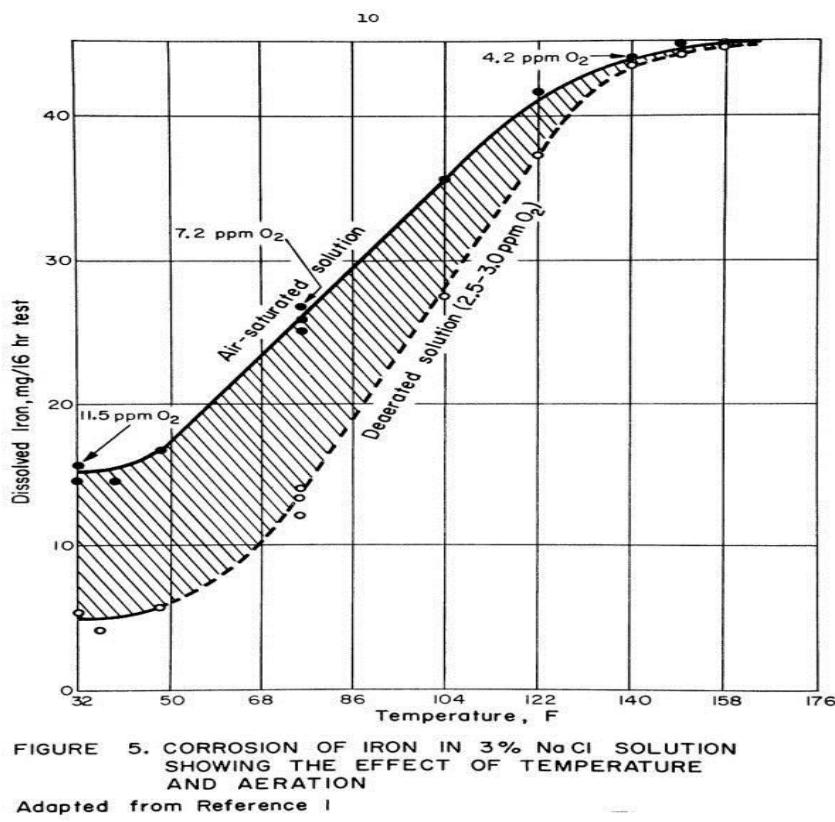
❖ Επίδραση του pH στη διάβρωση στο θαλάσσιο περιβάλλον

Φυσιολογικά το pH της θάλασσας κυμαίνεται από 8.1-8.3. Λόγω των υψηλών επιπέδων pH τα προϊόντα της διάβρωσης κατακάθονται στη μεταλλική επιφάνεια με τη μορφή ανθρακικών αλάτων και υδροξειδιών. Ενώ παράλληλα με τη παρουσία των κατιόντων στο θαλασσινό νερό όπως το ασβέστιο και το μαγνήσιο οδηγούν στο σχηματισμό ενός κελιού πάνω στη μεταλλική επιφάνεια, αποτρέποντας τη περαιτέρω διάβρωση.

❖ Επίδραση της θερμοκρασίας

Η αύξηση της θερμοκρασίας, υπό φυσιολογικές συνθήκες, αυξάνει και το ρυθμό διάβρωσης. Ωστόσο, η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει τη διαλυτότητα του οξυγόνου στο θαλασσινό νερό. Επιπλέον, οι υψηλές θερμοκρασίες στο θαλασσινό νερό παρέχουν το κατάλληλο φυσικό περιβάλλον για τους ζωντανούς μικροοργανισμούς, αυξάνοντας το πλήθος τους. Οι ζωντανοί αυτοί μικροοργανισμοί δημιουργούν ένα κελί πάνω στη μεταλλική επιφάνεια που μειώνει τη διάχυση του οξυγόνου σ' αυτή. Κατά συνέπεια, ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνει με τη θερμοκρασία, η ταυτόχρονη όμως μείωση του οξυγόνου μειώνει το ρυθμό

διάβρωσης. Έχει παρατηρηθεί ότι ο ρυθμός διάβρωσης του χάλυβα αυξάνεται κατά 50% τους καλοκαιρινούς μήνες σε σχέση με το χειμώνα.



Εικόνα 13: επίδραση της θερμοκρασίας στη διάβρωση του σιδήρου σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου 3%

❖ Συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου

Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο θαλασσινό νερό μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας σε αλάτι. Η συγκέντρωση επίσης μειώνεται με την αύξηση του βάθους, π.χ. σε βάθος 300 μέτρων η συγκέντρωση μειώνεται στο μισό από ότι στην επιφάνεια της θάλασσας. Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου σε περιοχές κοντά στην επιφάνεια της θάλασσας βρίσκεται σε ισορροπία με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και επομένως έχει την υψηλότερη τιμή. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την υψηλή συγκέντρωση του οξυγόνου στην επιφάνεια της θάλασσας είναι η παραγωγή του οξυγόνου από ζωντανούς οργανισμούς μέσω της φωτοσύνθεσης, λόγω της παρουσίας του ηλιακού φωτός και της παρουσίας του διοξειδίου του άνθρακα. Το γεγονός της σπουδαιότητας της επίδρασης της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου είναι εμφανής σε επιφάνειες που είναι βυθισμένες, καθώς ο ρυθμός διάβρωσης είναι υψηλότερος στην επιφάνεια της θάλασσας από το θαλάσσιο πυθμένα.

Η διάβρωση σε θαλασσινό περιβάλλον εμφανίζεται με διαφορετικές μορφές ανάλογα με τη θέση τους ως προς την επιφάνεια της θάλασσας. Διακρίνονται έτσι οι κάτωθι χαρακτηριστικές ζώνες :

Ζώνη 1: ατμοσφαιρική ζώνη (atmospheric corrosion)

Πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας, όπου το θαλασσινό νερό δε μπορεί να διαβρέξει τις μεταλλικές κατασκευές, υπάρχει ένα πολύ υψηλός ρυθμός διάβρωσης εξαιτίας της υγρής ατμόσφαιρας που περιέχει υψηλή περιεκτικότητα σε αλάτι

Ζώνη 2: ζώνη ψεκασμού (splash zone)

Οι μεταλλικές επιφάνειες στη ζώνη αυτή δεν έρχονται συνεχώς σε επαφή με το θαλασσινό νερό. Οι μεταλλικές επιφάνειες είναι είτε υγρές είτε ξηρές για μικρά χρονικά διαστήματα και οι δύο αυτές φάσεις εναλλάσσονται συνεχώς και σε μικρά χρονικά διαστήματα. Ο ρυθμός διάβρωσης είναι ο υψηλότερος από όλες τις ζώνες καθώς τα προστατευτικά περιβλήματα δε μπορούν να σχηματιστούν καθώς η μεταλλική επιφάνεια λούεται συνεχώς.

Ζώνη 3: ζώνη παλίρροιας (tidal zone)

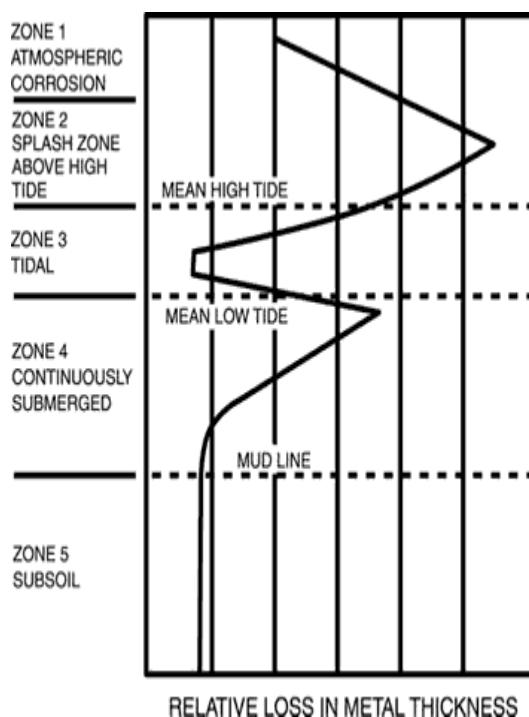
Αυτή η ζώνη περιλαμβάνει το βάθος κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας και ο ρυθμός διάβρωσης είναι αρκετά μικρότερος. Οι μεταλλικές επιφάνειες παραμένουν είτε ξηρές είτε υγρές ανάλογα με το χρόνο της παλίρροιας για μεγάλες χρονικές περιόδους, επιτρέποντας το σχηματισμό των προστατευτικών περιβλημάτων των μεταλλικών επιφανειών. Αυτός είναι ο λόγος που ο ρυθμός διάβρωσης των κατασκευών από χάλυβα είναι υψηλότερος το πρώτο μήνα ενώ μειώνεται σταδιακά.

Ζώνη 4: ζώνη βύθισης(continuously submerged zone)

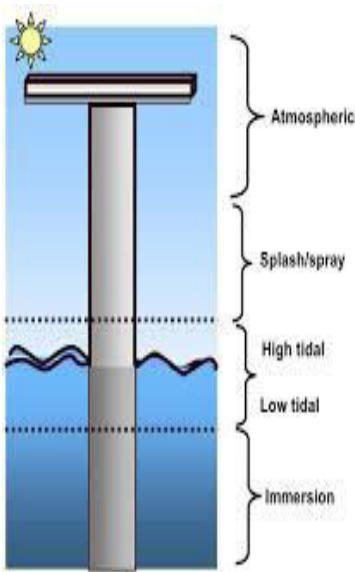
Στη ζώνη αυτή, που βρίσκεται ακριβώς κάτω από τη ζώνη παλίρροιας, η μεταλλική επιφάνεια παραμένει πάντα υγρή και ως εκ τούτου θα έχει ένα πολύ υψηλό ρυθμό διάβρωσης. Αυτό συμβαίνει κυρίως επειδή υπάρχει υψηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου καθότι είναι κοντά στην επιφάνεια της θάλασσας. Βαθύτερα από 2-3 μέτρα κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας η συγκέντρωση του οξυγόνου μειώνεται και ο ρυθμός διάβρωσης στη συνέχεια παραμένει σταθερός.

Ζώνη 5: υπό του θαλάσσιου πυθμένα (subsoil zone)

Στη ζώνη αυτή η λάσπη του πυθμένα καλύπτει τη μεταλλική επιφάνεια, και επομένως το τμήμα αυτό εμφανίζει το χαμηλότερο ρυθμό διάβρωσης, εκτός αν λαμβάνει χώρα υψηλή αναερόβια διάβρωση.[5]



Εικόνα 14 : Σχετική μείωση του πάχους μετάλλου μετάλλου συναρτήσει της θέσης του ως προς την επιφάνεια της θάλασσας[25]



Εικόνα 15: Ζώνες στο θαλάσσιο περιβάλλον [26]

Ο ρυθμός διάβρωσης του χάλυβα για διαφορετικές συνθήκες έκθεσης: [9]

Πίνακας 1 : Ρυθμός διάβρωσης του χάλυβα για διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες

Περιβαλλοντικές συνθήκες	Ρυθμός διάβρωσης (mm/y)
Ατμοσφαιρική ζώνη	0.128
Ζώνη ψεκασμού	0.272
Ζώνη παλίρροιας	0.083
Ζώνη βύθισης	0.090
Υπό του θαλάσσιου πυθμένα	0.075

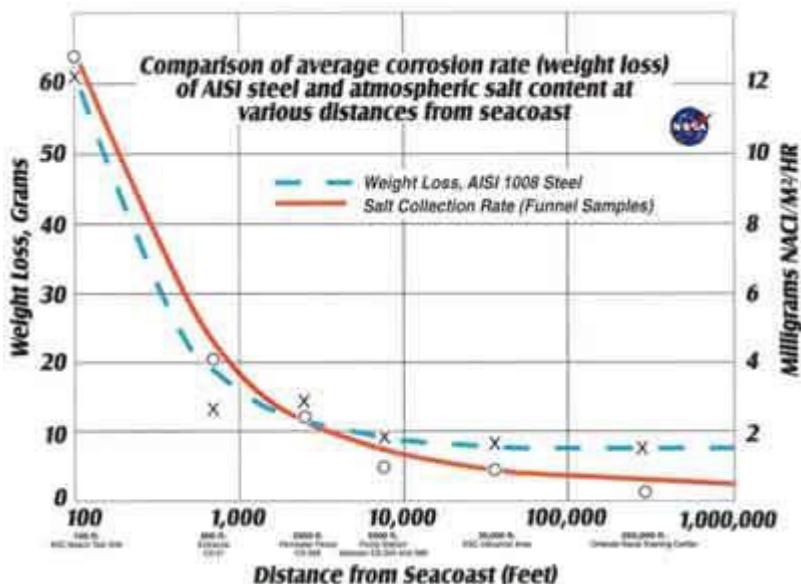
➤ Οι συνθήκες που επιταχύνουν τη διάβρωση κοντά στις ακτές είναι:

❖ Το νέφος του αλατιού από τα κύματα και τους ανέμους από την ακτή

Το νέφος του αλατιού από τα κύματα καθώς και η μεταφορά του με τον άνεμο επιταχύνουν τη διάβρωση των μετάλλων. Το αλάτι των θαλασσών, που αποτελείται κυρίως από χλωριούχο νάτριο συσσωρεύεται στη μεταλλική επιφάνεια και επιταχύνει τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που προκαλούν τη διάβρωση. Ο συνδυασμός του συγκεντρωμένου αλατιού στη μεταλλική επιφάνεια και η υψηλή υγρασία που είναι σύνηθες στις παραλιακές περιοχές έχουν ως αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά ο ρυθμός διάβρωσης των μετάλλων. Οι άνεμοι συμπαρασύρουν τόσο το νέφος του αλατιού όσο και την υγρασία στην ενδοχώρα.

❖ Η απόσταση από την ακτή

Ο ρυθμός διάβρωσης διαφοροποιείται ανάλογα με τις περιοχές. Η ποσότητα του νέφους αλατιού στη ξηρά είναι μεγαλύτερη κοντά στις ακτές και μειώνεται με μεγάλη ταχύτητα από τα πρώτα 100 στα 1000 μέτρα απόστασης. Σε μεγαλύτερη απόσταση, ο ρυθμός διάβρωσης είναι παρόμοιος με ηπιότερες, νησιωτικού τύπου συνθήκες. Η σπουδαιότητα αυτής της παραμέτρου, παρουσιάζεται σε μία έρευνα που έγινε στη Βόρεια Καρολίνα το 1940, σε δοκίμια σιδήρου όπου αποδείχθηκε, ότι σε απόσταση 25 μέτρων από τη παραλία διαβρώθηκαν δέκα φορές ταχύτερα από άλλα δείγματα, ίδιου τύπου, σε απόσταση 250 μέτρων.[27]



Εικόνα 16: Σύγκριση των ρυθμών διάβρωσης του χάλυβα (μέσω της απώλειας βάρους) για διάφορες αποστάσεις από την ακτή [28]

2.4.2. Διάβρωση σε γλυκό νερό

Το περιβάλλον αυτό αποτελείται κυρίως από (μολυσμένο ή μη) φρέσκο νερό σε λίμνες, ποτάμια και ρυάκια, τα υπόγεια ύδατα και τη βροχή. Μια κοινή προϋπόθεση για τη διάβρωση σε φυσικά ύδατα είναι η παρουσία του οξυγόνου. Εξ αιτίας της μικρής αγωγιμότητας του, η διαβρωτική του δράση οφείλεται στο διαλυμένο σε αυτό οξυγόνο, στα διαλυμένα σ' αυτό άλατα, στην τιμή του pH, στα αιωρούμενα σ' αυτό σωματίδια και μικροοργανισμούς και στη θερμοκρασία του.

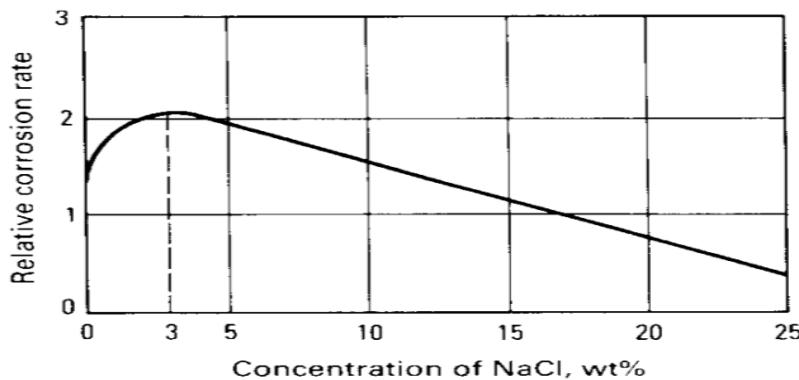
2.4.3 Διάβρωση σε θαλασσινό νερό

Η σημασία του θαλασσινού νερού ως διαβρωτικό περιβάλλον έχει αυξηθεί τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω των υπεράκτιων κοιτασμάτων πετρελαίου και του φυσικού αερίου. Υπάρχει επίσης, το σοβαρό πρόβλημα της διάβρωσης στις μονάδες αφαλάτωσης.

Το θαλασσινό νερό περιέχει χλώριο που αυξάνει στο μέγιστο τη ταχύτητα της διάβρωσης. Ωστόσο ο ρυθμός διάβρωσης δεν είναι τόσο μεγάλος γιατί το θαλασσινό νερό περιέχει άλατα Ca²⁺ και Mg²⁺. Το pH του θαλασσινού νερού είναι συνήθως 8-8.3, αλλά λόγω της καθοδικής παραγωγής του OH⁻, η τιμή του pH στην επιφάνεια αυξάνει επαρκώς για την εναπόθεση CaCO₃ και ενδεχομένως σε μικρότερο βαθμό Mg(OH)₂ μαζί με υδροξείδιο του σιδήρου.

Η διάβρωση σε θαλασσινό νερό μπορεί να εμφανιστεί σε μέταλλα που αρχικά έχουν προστατευτεί από λεπτότερο ή παχύτερο στρώμα οργανικών επικαλύψεων. Ο λόγος είναι ότι το νερό, τα χλωριούχα και το

οξυγόνο διαχέονται διαμέσου της επικάλυψης, υποσκελίζοντας της με αποτέλεσμα να ξεκινά η διάβρωση και η επίστρωση σιγά-σιγά διασπάται.[23]



Εικόνα 13: Επίδραση της συγκέντρωσης χλωριούχου νατρίου στη ταχύτητα διάβρωσης του χάλυβα [29]

2.4.4. Διάβρωση στο έδαφος

Τα εδάφη μπορούν να ταξινομηθούν με βάση το μέγεθος των σωματιδίων. Το χαλίκι περιέχει τα πιο χονδρόκοκκα σωματίδια ($> 2 \text{ mm}$) και ο άργιλος τα λεπτότερα ($< 0.002 \text{ mm}$), με την άμμο και την ίλι στο ενδιάμεσο. Εδάφη που περιέχουν λεπτότερα σωματίδια με μία ευρεία πυκνή κατανομή σωματιδίων μικρού μεγέθους, αποτρέπουν την παροχή του οξυγόνου, ενώ το χαλίκι επιτρέπει στο οξυγόνο να μεταφέρεται εύκολα. Η διαφορά αυτή είναι σημαντική γιατί τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στα εδάφη, βρώνονται από τη κάθοδο υπό τον έλεγχο της μεταφοράς οξυγόνου. Η σχέση όμως της διάβρωσης με το μέγεθος των σωματιδίων είναι πολυπλοκότερη: ο ρυθμός διάβρωσης είναι συνήθως χαμηλότερος σε πορώδη εδάφη απότι σε πιο συμπαγή. Εάν η πυκνότητα μεταβάλλεται κατά μήκος μίας μεταλλικής επιφάνειας, μπορούν να δημιουργηθούν διαφορετικές συνθήκες αερισμού με επικεντρωμένη διάβρωση σε περιοχές με πυκνό χώμα.

Η διαβρωτική δράση του εδάφους όμως οφείλεται και σε άλλους παράγοντες : το pH, τα διαλυμένα άλατα, τη μικροβιολογική δραστηριότητα, την αγωγιμότητα, την υγρασία. [23]

2.4 Διαβρωτικές συνθήκες

Η διάβρωση επηρεάζεται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος (εξωγενείς) αλλά και από τις συνθήκες που επιβάλλονται από τα ίδια τα υλικά (ενδογενείς), οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της διάβρωσης είναι οι ακόλουθοι:

- Εξωγενείς παράγοντες
- ❖ Η φύση του διαβρωτικού περιβάλλοντος

Η φύση του οξειδωτικού περιβάλλοντος είναι ένα κύριος παράγοντας που επηρεάζει την ευαισθησία ενός μετάλλου στη διάβρωση. Η επίδραση της θερμοκρασίας, του επίπεδου της υγρασίας, του pH, η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου , η φύση του ηλεκτρολύτη, ο ρυθμός ροής, η παρουσία διαβρωτικών ιόντων και η παρουσία προσμίξεων είναι μερικοί μόνο σημαντικοί παράγοντες που ανήκουν σε αυτή τη κατηγορία.

❖ Συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου

Ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται με την αύξηση της παροχής οξυγόνου, που είναι και ο λόγος για τον οποίο η διαβρωτική ικανότητα του νερού μειώνεται με τη θερμοκρασία αφού η περιεκτικότητα σε διαλυμένο οξυγόνο μειώνεται με τη θερμοκρασία. Η περιοχή στην οποία η συγκέντρωση σε διαλυμένο οξυγόνο είναι η μικρότερη γίνεται ανοδική και υφίσταται τη διάβρωση. Η διάβρωση γίνεται συχνά κάτω από μεταλλικές ροδέλες, όπου το οξυγόνο δε μπορεί να διαχυθεί εύκολα. Ομοίως, οι υπόγειοι αγωγοί και τα καλώδια που περνούν από το ένα τύπο εδάφους στον άλλον διαβρώνονται λόγω διαφοράς αερισμού, όπως ένας αγωγός μολύβδου που διέρχεται αρχικά από πηλό και στη συνέχεια μέσα από άμμο. Το μέρος του αγωγού που περνά μέσα από το πηλό διαβρώνεται αφού η άμμος περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό αέρα.

❖ Η φύση του ηλεκτρολύτη

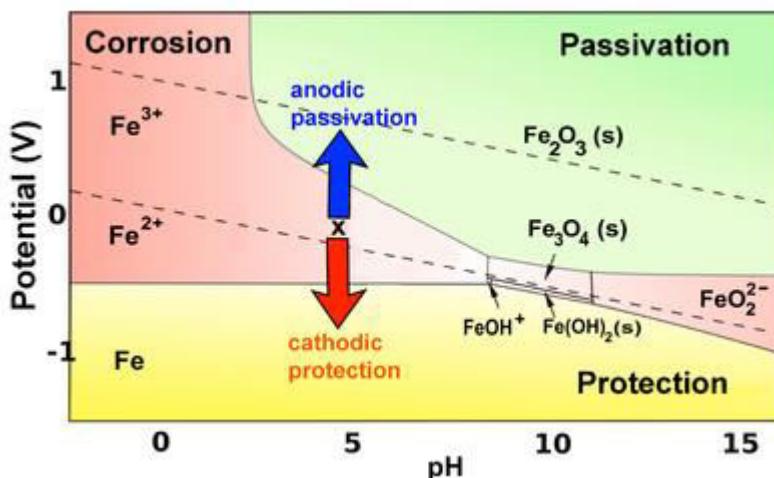
Η φύση του ηλεκτρολύτη επίσης επηρεάζει το ρυθμό διάβρωσης. Εάν για παράδειγμα η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη είναι υψηλή, ο ρυθμός της διάβρωσης αυξάνεται. Επίσης αν ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από πυριτικά ιόντα, σχηματίζουν αδιάλυτα πυριτικά ιόντα που προκαλούν περαιτέρω διάβρωση.

❖ Παρουσία επιθετικών ιόντων

Εάν διαβρωτικά ανιόντα όπως τα χλωριούχα ή τα θειικά είναι παρόντα στο υλικό, η διάβρωση επιταχύνεται, δεδομένου ότι καταστρέφουν το προστατευτικό φίλμ εκθέτοντας την επιφάνεια που ως αποτέλεσμα οδηγεί σε περαιτέρω διάβρωση.

❖ Αγωγιμότητα περιβάλλοντος, pH:

Η πιθανότητα της διάβρωσης συναρτίσει του pH του διαλύματος και του ηλεκτροδιακού δυναμικού του μετάλλου μπορεί να προσδιοριστεί με τη βοήθεια των διαγραμμάτων Pourbaix, τα οποία προσδιορίζουν με σαφήνεια τις ζώνες ανοσίας, αδράνειας και τη διάβρωση με βάση το pH και τις πιθανές τιμές. Η διάβρωση, και πιο συγκεκριμένα η ηλεκτροχημική διάβρωση, εξαρτάται αρκετά από το pH του μέσου. Γενικά τα οξειδωτικά μέσα είναι πιο διαβρωτικά από τα αλκαλικά ή από τα ουδέτερα.



Εικόνα 14: Διάγραμμα Pourbaix για το σίδηρο [30]

➤ Ενδογενείς παράγοντες

Ορισμένα χαρακτηριστικά που συνθέτουν τον χαρακτήρα ενός μετάλλου καθορίζουν την ευαισθησία του στη διάβρωση. Μεταξύ αυτών είναι: η γαλβανική θέση του μετάλλου, οι περιοχές της ανόδου και της καθόδου, η καθαρότητα του μετάλλου και η φύση των προϊόντων της διάβρωσης.

❖ Γαλβανική θέση του μετάλλου

Όταν δύο μέταλλα είναι σε ηλεκτρική επαφή, το δραστικότερο μέταλλο που βρίσκεται υψηλότερα στη γαλβανική σειρά και έχει το υψηλότερο δυναμικό οξείδωσης αποτελεί την άνοδο, η οποία με τη παρουσία ενός ηλεκτρολύτη υφίσταται τη διάβρωση. Ο ρυθμός και η δριψύτητα της διάβρωσης εξαρτάται από τη διαφορά των θέσεων τους στη γαλβανική σειρά. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά τόσο ταχύτερη είναι η διάβρωση του ανοδικού μετάλλου.

❖ Περιοχές ανόδου και καθόδου

Ο ρυθμός της διάβρωσης είναι μεγαλύτερος όταν η περιοχή της καθόδου είναι μεγαλύτερη. Όταν συμβαίνει αυτό, η ζήτηση για ηλεκτρόνια θα είναι μεγαλύτερη και αυτό καταλήγει σε έναν αυξημένο ρυθμό διάλυσης των μετάλλων στην ανοδική περιοχή. Ο ρυθμός διάβρωσης της ανόδου είναι ευθέως ανάλογος του λόγου της καθοδικής περιοχής προς την ανοδική.

❖ Καθαρότητα των μετάλλων

Η παρουσία προσμείξεων οδηγεί στο σχηματισμό τοπικών ηλεκτροχημικών κελιών. Όσο υψηλότερο είναι το ποσοστό των προσμείξεων στο μέταλλο τόσο αυξάνει ο ρυθμός διάβρωσης της ανοδικής περιοχής. Για παράδειγμα προσμείξεις μιούρβδου και σιδήρου στον ψευδάργυρο έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μικροσκοπικών ηλεκτροχημικών κελιών στο εκτεθειμένο τμήμα των προσμείξεων, με αποτέλεσμα η διάβρωση του ψευδαργύρου να λαμβάνει χώρα γύρω από τις προσμείξεις λόγω της τοπικής δράσης. Η αντίσταση στη διάβρωση ενός μετάλλου μπορεί να βελτιωθεί με την αύξηση της καθαρότητας του.

❖ Η φύση των προϊόντων της διάβρωσης

Εάν το προϊόν της διάβρωσης είναι διαλυτό ή πτητικό στο διαβρωτικό μέσο, τότε η μεταλλική επιφάνεια θα εκτεθεί ευκολότερα και ο ρυθμός διάβρωσης θα αυξηθεί. Ωστόσο εάν το προϊόν είναι αδιάλυτο στο διαβρωτικό μέσο σχηματίζοντας ένα φιλμ στην επιφάνεια, τότε το φιλμ αυτό τείνει να συγκρατεί τη περαιτέρω διάβρωση. [5]

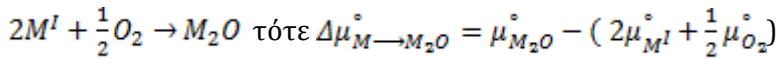
3. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [2]

3.1 Γενικά

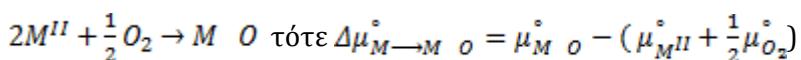
Όλα τα μέταλλα -εκτός από την περίπτωση του υδραργύρου, χρυσού και μερικές φορές χαλκού, που όμως προέρχονται από αναγωγικές δράσεις, που υπερίσχυσαν-βρίσκονται στη φύση με τη μορφή ενώσεων. Αυτό σημαίνει ότι βρίσκονται σε οξειδωμένη μορφή, που είναι και η φυσιολογική τους. Με τη μεταλλουργία, τα μεταλλεύματα, με αναγωγικές δράσεις, μετατρέπονται σε μέταλλα. Έτσι, σύμφωνα με τα παραπάνω, η μετατροπή αυτή είναι πράξη αντίστροφη από την αυθόρυμητη, που απαιτεί σύγχρονα δαπάνη ενέργειας. Μέρος αυτής της ενέργειας με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης (ΔF) ενέργειας μένει στα μέταλλα, που παρασκευάστηκαν και έτσι αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια, από την ενέργεια του αρχικού μεταλλεύματος. Αυτό έχει ως συνέπεια, τα μέταλλα να έχουν την προδιάθεση από το 2° θερμοδυναμικό νόμο, για αυθόρυμητη ενεργειακή υποβάθμιση, με σχηματισμό, αν το περιβάλλον το επιτρέπει, των αρχικών μορφών τους ενεργειακά χαμηλής στάθμης. Το ίδιο βέβαια ισχύει και για τα κράματα. Έτσι, τα μέταλλα, όπως το σίδερο, το αλουμίνιο κλπ., που βρίσκονται ως μεταλλεύματα με τη μορφή ένυδρων ή όχι οξειδίων, ξαναπαίρουν την ίδια χημικά και κρυσταλλογραφικά αρχική μορφή τους, κατά τη διάβρωση στην ατμόσφαιρα (οξυγόνο, υγρασία) ή στο νερό (διαλυμένο οξυγόνο).

Αυτή η φυσική προδιάθεση είναι και η αιτία της διάβρωσης. Αυτό μπορεί να αποδειχθεί και στην πράξη, από την μεταβολή του ολικού πρότυπου χημικού δυναμικού, $\Delta\mu_{\text{ολ}}$, κατά την οξείδωση τους, που είναι για όλα τα μέταλλα και τα κράματα, όπως θα δούμε και πιο κάτω, αρνητική. Γνωρίζουμε ότι το κριτήριο της χημικής θερμοδυναμικής για την αυθόρμητη κατεύθυνση μιας φυσικής ή χημικής δράσης είναι το πρόσημο της μεταβολής του ολικού πρότυπου χημικού δυναμικού $\Delta\mu_{\text{ολ}}$. Πιστοποιείται λοιπόν, ότι όταν η μεταβολή του πρότυπου χημικού δυναμικού, είναι αρνητική, τότε υπάρχουν συνθήκες, που κάτω απ' αυτές πραγματοποιείται η εξεταζόμενη δράση.

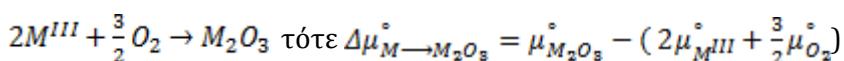
Εάν, επομένως, για τα μέταλλα εξετασθούν οι δράσεις αρχικά και στην συνέχεια υπολογιστεί η μεταβολή του ολικού χημικού δυναμικού για πίεση μίας ατμόσφαιρας 1 atm και για θερμοκρασία 25°C, χωρίς υγρασία :



ή



ή



όπου: $\Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ}$ =μεταβολή του πρότυπου χημικού δυναμικού,

$\mu_{O_2}^{\circ}$ = πρότυπο χημικό δυναμικό του οξυγόνου,

$\mu_{M_mO_n}^{\circ}$ =πρότυπο χημικό δυναμικό του οξειδίου και

μ_M° =πρότυπο χημικό δυναμικό του μετάλλου

Διαπιστώνεται ότι, για όλα τα μέταλλα και τα κράματα, $\Delta\mu_{\text{ολ}}^{\circ} < 0$, γεγονός που αποδεικνύει τα όσα ελέχθησαν πιο πάνω. Αυτό σημαίνει ότι για όλα τα μέταλλα και τα κράματα υπάρχουν θερμοδυναμικά επιτρεπτές συνθήκες -ακόμη και στις συνηθισμένες συνθήκες και χωρίς υγρασία- που σ' αυτές είναι δυνατή η διάβρωση. Δηλαδή, η συνηθισμένη θερμοκρασία (και κάτω απ' αυτήν ενδεχόμενα) είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή για την έναρξη της διάβρωσης.

Σε όλες τις θερμικά διεγειρόμενες αντιδράσεις που σ' αυτές παίρνει μέρος στερεό σώμα, μπορεί η αντίδραση να αρχίσει στη θερμοδυναμικά επιτρεπτή θερμοκρασία, με την βοήθεια των αταξιών δομής της επιφάνειας του στερεού, αλλά οι πεδήσεις δεν επιτρέπουν την συνέχιση της. Η συνέχιση της αντίδρασης θα απαιτούσε θερμοκρασίες πάνω από το ένα τρίτο του απόλυτου σημείου τήξης του σώματος, που από εκεί και πάνω είναι δυνατή η προσρόφηση της θερμικής ενέργειας ενεργοποίησης των αταξιών, που απαιτείται για τη δημιουργία των ιοντικών αναντιστρεπτών αταξιών και έτσι εξασφαλίζεται η συνέχιση της αντίδρασης μέχρι να εξαντληθεί το στερεό. Οι θερμοκρασίες του ενός τρίτου του απόλυτου σημείου τήξης των διαφόρων μεγάλης χρήσης μετάλλων, ιδιαίτερα των χαλύβων, βρίσκεται μεταξύ 570 και 910°C. Στις θερμοκρασίες αυτές, τα θερμικά κιβάντα έχουν μέγεθος ίσο με τα ηλεκτρικά που παράγονται με τάση των μερικών εκατοντάδων mV σε συνηθισμένη θερμοκρασία.

Σύμφωνα όμως με την διατύπωση της κβαντικής θεωρίας από τον Planck για την πραγματοποίηση ενός φαινομένου (όπως αυτό της διάβρωσης) δεν ενδιαφέρει η μορφή της ενέργειας που προσφέρεται αλλά το

μέγεθος του κβάντου της. Άρα η μορφή της απαιτούμενης να απορροφηθεί, ενέργειας ενεργοποίησης, μπορεί να είναι και άλλου είδους, εκτός από τη θερμική, (ηλεκτρική, ηλεκτρομαγνητική) -και έτσι εξαλείφεται και ο φραγμός της πραγματικής θερμοκρασίας έναρξης της αντίδρασης και της θερμοδυναμικά επιτρεπτής, που ισχύουν μόνο για θερμικά διεγειρόμενες δράσεις. Αυτό συμβαίνει γιατί η ηλεκτρική, ηλεκτρομαγνητική κλπ. Ενέργεια μπορεί να έχει το ίδιο μέγεθος κβάντου σε χαμηλές θερμοκρασίες με τα θερμικά κβάντα σε υψηλές.

Η τάξη μεγέθους της θερμικής ενέργειας ενεργοποίησης (q^*) αταξιών είναι μεταξύ 16 και 19 kcal /mol. Η αντίστοιχη, απαιτούμενη ηλεκτρική τάση, για να δημιουργηθούν αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες στη συνηθισμένη θερμοκρασία και χωρίς υγρασία, προκύπτει ότι πρέπει να είναι μεταξύ 340 και 390 mV. Τόσο ποιοτικά (μέγεθος κβάντου) όσο και ποσοτικά, ανάλογα με το είδος του μετάλλου αρκεί τάση 340 και 390 mV (για δισθενή μέταλλα, για τρισθενή αρκεί τάση 230 έως 289 mV) για να δημιουργηθούν αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες στη συνηθισμένη θερμοκρασία, χωρίς υγρασία, και η διάβρωση που ξεκίνησε από αταξίες δομής, να συνεχιστεί μέχρι να εξαντληθεί το υλικό. Επομένως, η πραγματική θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων είναι η συνηθισμένη, με την προϋπόθεση να διεγερθούν με μια τάση 230-390 mV.

3.1 Προδιάθεση των μετάλλων και των κραμάτων για διάβρωση

Κάθε μέταλλο και κράμα έχει διαφορετική προδιάθεση για διάβρωση στις ίδιες συνθήκες. Αυτό βέβαια εξαρτάται από την τιμή του $\Delta\mu_{o\lambda}^\circ$ ή και του $\Delta\mu_{o\lambda}$ κατά το σχηματισμό των προϊόντων διάβρωσης. Όσο αυτή η τιμή είναι μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή, (γιατί όπως ειπώθηκε, για όλα τα μέταλλα το $\Delta\mu_{o\lambda}^\circ$ είναι αρνητικό, αφού πρόκειται για αυθόρυμη οξειδωτική δράση), τόσο μεγαλύτερη η προδιάθεση του για διάβρωση.

Είναι γνωστό ότι το $\Delta\mu_{o\lambda}^\circ$ υπολογίζεται από τη σχέση :

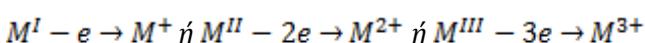
$$\Delta\mu_{o\lambda}^\circ = -E_o n_e F'$$

όπου : E_o = το κανονικό δυναμικό ενός ημιστοιχείου, που αποτελείται από το μέταλλο και κανονικό διάλυμα ιόντων του σε θερμοκρασία $25^\circ C$,

n_e = αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοϊόν και

F' = σταθερά του Faraday ίση με 96500 Cb

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



Όσο μεγαλύτερη θετική τιμή έχουν τα δυναμικά αυτά ή όσο μικρότερη αρνητική (μικρότερη κατά απόλυτη τιμή), τόσο μεγαλύτερη η διάβρωση, με την προϋπόθεση ότι θα λάβουμε υπόψη μας την συμπτωματικές ανατροπές της σειράς.

Σε περίπτωση που αν, αντί για κανονικό διάλυμα των ιόντων τους, τα μέταλλα είναι εμβαπτισμένα σε διαφορετικής συγκέντρωσης διάλυμα τους, ή για θερμοκρασίες διαφορετικές από τους 25°C , τότε μπορούμε να εφαρμοστεί ο νόμος του Nernst :

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \log [M^+]$$

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

3.3 Αποκατάσταση γαλβανικού στοιχείου ανάμεσα στο μέταλλο ή το κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον. Τοπικά γαλβανικά στοιχεία. Δυναμικό διάβρωσης

Ο Wagner δέχθηκε, ότι ανάμεσα στο μέταλλο ή στο κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον (ακόμα και ξερός αέρας ή άλλο ξηρό διαβρωτικό αέριο) δημιουργείται αυτόματα δυναμικό γαλβανικό στοιχείου, με πόλους το μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης, έστω και συμπαγή (χωρίς πόρους). Η μορφή αυτού του γαλβανικού στοιχείου, με πόλους ένα στερεό (το μέταλλο ή το κράμα που παθαίνει τη διάβρωση) και ένα αέριο ή υγρό ή διάλυμα ή τήγμα ή στερεό (το διαβρωτικό περιβάλλον) και ηλεκτρολύτη ένα στερεό, είναι στα πλαίσια των διαφόρων ειδών γαλβανικών στοιχείων.

Σύμφωνα μ' αυτά, αφού στο μέταλλο ή στο κράμα γίνονται οξειδώσεις, αυτό αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου, δηλαδή την άνοδο του (οξειδωτική), και το διαβρωτικό περιβάλλον αποτελεί το θετικό πόλο του, την κάθοδο (αναγωγική).

Τα δυναμικά, που δημιουργούνται έτσι, αν μετρηθούν σε συνηθισμένη θερμοκρασία και χωρίς υγρασία στον αέρα και για ακραίες εργαστηριακές συνθήκες φασματοσκοπικής καθαρότητας των μετάλλων, μετά από ανόπτησή τους και ηλεκτρολυτική λείανση της επιφάνειας τους, δηλαδή χωρίς αταξίες δομής (ενεργά κέντρα), βρίσκονται για τα διάφορα μέταλλα μεταξύ 250-350 mV , ενώ χωρίς τέτοιες επεξεργασίες μεταξύ 320-450 mV.

Το ολικό δυναμικό που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο ή κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον λέγεται δυναμικό διάβρωσης.

Στη πράξη και σε συνηθισμένη θερμοκρασία όλα τα μέταλλα και τα κράματα αποκτούν δυναμικό διάβρωσης, που απαιτείται για τη δημιουργία αναντιστρεπτών ιοντικών αταξιών. Αυτό έχει ως συνέπεια όλα τα μέταλλα και τα κράματα να παθαίνουν διάβρωση σε συνηθισμένες συνθήκες, με αυτοδιέγερση τους από το δυναμικό διάβρωσης, που δημιουργεί αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες.

4. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ[2]

4.1 Γενικά

Η θερμοδυναμική εξέταση της διάβρωσης μας έδωσε μακροσκοπικές πληροφορίες για τις συνθήκες που την επηρεάζουν, τα αίτια της διάβρωσης και τη μορφή και την ποσότητα της ενέργειας που ανταλλάσσεται. Δεν μας παρέχει πληροφορίες για την ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται, ωστόσο αποτελεί τη βάση για την κατανόηση της κινητικής (ταχύτητες και μηχανισμοί) της διάβρωσης.

Σκοπός της κινητικής της διάβρωσης είναι η αποκάλυψη του μικροσκοπικού μηχανισμού μιας φυσικής ή χημικής δράσης, δηλαδή ο εντοπισμός του πιο αργού σταδίου της δράσης, που επιβάλλει την ταχύτητά του και

τις συνθήκες πραγματοποίησης του σε όλο το φαινόμενο. Γνωρίζοντας τις συνθήκες αυτές μπορούμε να επιβραδύνουμε το φαινόμενο.

Η κινητική εξέταση της διάβρωσης, σε αντίθεση με τη θερμοδυναμική, που είναι μακροσκοπική, πριν τη θεωρία Wagner θα έπρεπε να γίνει ως εξής:

α) Από τον ορισμό της διάβρωσης και τις διευκρινίσεις που δόθηκαν γι' αυτόν, δηλαδή αυθόρμητη-εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής-μηχανικής φύσης.

β) Από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, δηλαδή χωρίς-με υγρασία, χωρίς- με ρύπανση, ψηλές-χαμηλές θερμοκρασίες.

γ) Από το είδος των δράσεων, που πραγματοποιούνται, δηλαδή οξείδωση- τοπική αναγωγή, σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης-διάλυση.

δ) Από το είδος της διάβρωσης, δηλαδή ομοιόμορφη, με βελονισμούς, με μηχανική καταπόνηση που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση, σπηλαιώδης μηχανική.

ε) Από την κλίμακα, εργαστηριακή-προ ημιβιομηχανική-ημιβιομηχανική.

Η θεωρία της Αταξίας και η θεωρία του Wagner οδήγησαν τους επιστήμονες στην ενοποίηση ομάδων περιπτώσεων. Έτσι αν εξαιρέσουμε τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση και την ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, όλες οι περιπτώσεις που προκύπτουν από τον παραπάνω συνδυασμό, ανεξάρτητα από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, των δράσεων της διάβρωσης και της κλίμακας, ανάγονται ποιοτικά σε δύο μηχανισμούς: τον ηλεκτροχημικό του Wagner και το χημικό, όπως αυτοί προκύπτουν από την κινητική εξέταση.

Η κινητική εξέταση της διάβρωσης ανάγεται στη διερεύνηση του ηλεκτροχημικού μηχανισμού, του χημικού μηχανισμού, του μηχανισμού εξάχνωσης (σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση) και του μηχανισμού ορισμένων περιπτώσεων ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, και που διαφέρει τόσο του ηλεκτροχημικού, όσο και του χημικού.

4.2 Διάβρωση με βελονισμούς [2]

4.2.1 Γενικά

Αν εξαιρεθούν οι ήπιες ή έντονα ελεγχόμενες εκβιασμένες συνθήκες που σ' αυτές παρουσιάζεται ομοιόμορφη διάβρωση και μηχανική σπηλαιώδης διάβρωση, σε όλες τις άλλες περιπτώσεις, ακόμη και κατά το αρχικό στάδιο της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση, που οδηγεί σε ψαθυρή θραύση παρουσιάζεται διάβρωση με βελονισμούς. Μάλιστα, συχνά, περιπτώσεις ομοιόμορφης διάβρωσης εξελίσσονται σε διάβρωση με βελονισμούς. Όστε το είδος αυτό της διάβρωσης είναι συχνότερο από την ομοιόμορφη διάβρωση, ιδιαίτερα αν οι επιφάνειες των μετάλλων έχουν πολλά και έντονα ενεργά κέντρα και υπάρχει πολλή υγρασία.

4.2.2. Αυθόρμητη διάβρωση με βελονισμούς με τη παρουσία υγρασίας

Οι διαφορές ενός τέτοιου είδους διαβρωτικού περιβάλλοντος, σε σχέση με το αντίστοιχο χωρίς υγρασία είναι:

- Η αναλογία O_2 ως προς το N_2 στο νερό είναι μεγαλύτερη, παρά στον αέρα, με συνέπεια η διάβρωση να αρχίζει σύγχρονα σε περισσότερα σημεία και να αυξάνει το δυναμικό διάβρωσης
- Το νερό είναι πιο αγώγιμο, παρά ο αέρας, με συνέπεια η ένταση του ρεύματος διάβρωσης να είναι μεγαλύτερη
- Αντί για οξείδιο, δημιουργείται συνήθως $Fe(OH)_2$ ή $FeOOH$, $Fe(OH)_3$ από υδρόλυση των: $Fe^{3+} + 6H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H_3O^+$ και $Fe^{2+} + 4H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H_3O^+$

- Τα υδροξώνια, που προέρχονται από την παραπάνω υδρόλυση, ελαττώνουν το pH, δηλαδή αυξάνουν την οξύτητα και την αγωγιμότητα, του διαβρωτικού περιβάλλοντος, με συνέπεια τη διάλυση (αν διαλύονται) των οξειδίων και υδοξειδίων και των μετάλλων, που βρίσκονται πάνω απ' το υδρογόνο στην ηλεκτροδιακή σειρά των χημικών στοιχείων.
- Αν το διαβρωτικό περιβάλλον είναι θαλασσινό νερό, η παραπάνω υδρόλυση οδηγεί στο σχηματισμό υδροχλωρικού οξέος, με συνέπεια τη χημική προσβολή και την αύξηση της αγωγιμότητας.

4.2.2.1 Αυθόρμητη διάβρωση με βελονισμούς σε γυμνό μέταλλο

Αν το μέταλλο ή το κράμα είναι αδιάλυτα σε οξέα που προέρχονται από τη παραπάνω υδρόλυση τότε ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ο ακόλουθος. Η δυνατότητα αυθόρμητης ανοδικής διάλυσης του οξειδίου είναι δυνατή μόνο σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον και παρουσία πολλών και έντονων ενεργών κέντρων, που είναι απαραίτητα για να εμφανιστεί διάβρωση με βελονισμούς, ενώ για την ομοιόμορφη διάβρωση σε χρειάζεται να υπάρχουν ενεργά κέντρα. Έτσι, η πυκνότητα του ρεύματος στα ενεργά κέντρα είναι αρκετή για την ανοδική διάλυση.

Η ταχύτητα ανοδικής διάλυσης στα διάφορα ενεργά κέντρα εξακολουθεί να είναι μεγαλύτερη και μετά την εξάλειψη τους γιατί στα σημεία αυτά έντονης διάλυσης, τα ίόντα μετάλλου, που οδεύουν γρήγορα προς το διαβρωτικό περιβάλλον, δημιουργούν κατά τη διαδρομή τους αταξίες δομής στα ακίνητα ίόντα με παραμόρφωσή τους (καταστροφή προσανατολισμού των στοιχειωδών κυττάρων και της συμμετρικής κατανομής των ιόντων στις τακτικές θέσεις). Ο « ενεργός δρόμος », που δημιουργείται έτσι, έχει ως συνέπεια τη συγκέντρωση δυναμικών γραμμών στη διατομή του (όπου ήταν το γεωμετρικό κέντρο) και μετά την εξάλειψη του και τη μεγαλύτερη ευχέρεια όδευσης των άτακτων ιόντων μέσα από αυτόν. Έτσι, συνεχίζεται η ανοδική διάλυση με μεγαλύτερη ταχύτητα στο σημείο αυτό.

4.2.2.2 Αυθόρμητη διάβρωση με βελονισμούς σε μέταλλο ή κράμα μετάλλου επιμεταλλωμένο με βερνίκι, χρώμα ή πλαστικό ή αντιδιαβρωτικό χρώμα

Εδώ, η μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος στα σημεία των ενεργών κέντρων οδηγεί στη δημιουργία κενών στη διεπιφάνεια, αλλά σύγχρονα και στην εμφάνιση αντιστοίχου ποσού οξειδίου στην επιφάνεια του αρχικού επιστρώματος. Το βραδύτερο στάδιο της διάβρωσης είναι η όδευση των ιόντων του μετάλλου ή του κράματος προς το διαβρωτικό περιβάλλον μέσα από το αρχικό επικάλυμμα.

5.ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

5.1 Γενικά

Το αλουμίνιο και τα κράματα του βρίσκουν σήμερα ευρύτατη εφαρμογή σε κάθε τομέα της ζωής μας. Αυτό οφείλεται κυρίως στο χαμηλό κόστος παραγωγής τους, αλλά και στις φυσικές ιδιότητες που παρουσιάζουν. Ειδικότερα, το καθαρό αλουμίνιο είναι ένα μέταλλο ασημένιου-λευκού χρώματος, το οποίο έχει πυκνότητα 2698,9 kg/m³ στους 20°C. Ανήκει στη κατηγορία των ελαφρών μετάλλων (light alloys) και βρίσκει ιδιαίτερη χρήση λόγω της υψηλής αντίστασης του στη διάβρωση, σε διάφορα διαβρωτικά μέσα. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο ότι το αλουμίνιο έχει μεγάλη χημική συγγένεια με το οξυγόνο με αποτέλεσμα να οξειδώνεται ταχέως, σχηματίζοντας ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα Al_2O_3 , το οποίο και προσφέρει στο μέταλλο υψηλή προστασία. Ένας άλλος παράγοντας που καθιστά ευρύτατα εφαρμόσιμο σε ποικίλες τεχνολογικές και βιομηχανικές εφαρμογές είναι η υψηλή του ηλεκτρική (62% IACS) και θερμική αγωγιμότητα (237 W/Mκστους

20°C), λόγω του αυξημένου αριθμού ελεύθερων ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου του υλικού. Η ηλεκτρική δε αγωγιμότητα του αλουμινίου ισούται με το 75% της αγωγιμότητας του χαλκού.

Από πλευράς μηχανικών ιδιοτήτων το καθαρό αλουμίνιο δεν παρουσιάζει υψηλή μηχανική αντοχή σε εφελκυσμό (90 MPa), αφού με την άσκηση σχετικών μικρών δυνάμεων δύναται να υποστεί μόνιμη πλαστική παραμόρφωση. Εν τούτοις με τον σχηματισμό κραμάτων καθώς και κμε τη περαιτέρω θερμομηχανική του κατεργασία καθίσταται εφικτή η σημαντική βελτίωση των μηχανικών του ιδιοτήτων.

Όπως το καθαρό αλουμίνιο έτσι και τα κράματα του έχουν χαμηλή πυκνότητα, καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή αντοχή σε διάβρωση και παρουσιάζουν εξαιρετική ευχυτότητα. Οι κύριες προσθήκες των κραμάτων αλουμινίου είναι ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το μαγνήσιο, το πυρίτιο και ο ψευδάργυρος. Η επίδραση αυτών στις ιδιότητες του αλουμινίου είναι:

Πίνακας 2 : Επίδραση των κραματικών προσθηκών στις ιδιότητες του αλουμινίου[39]

ΠΡΟΣΘΗΚΗ	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΙΣ ΙΔΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ
Χαλκός	Σε ποσοστό έως 12%, προκαλεί βελτίωση της μηχανικής αντοχής και της κατεργασιμότητας. Η σκλήρυνση επιτυγχάνεται με κατακρήμνιση.
Σίδηρος	Σε μικρά ποσοστά βελτιώνει την αντοχή και τη σκληρότητα και ταυτόχρονα, μειώνει τις πιθανότητες θερμής ρηγμάτωσης κατά τη χύτευση.
Μαγγάνιο	Βελτιώνει την ολκιμότητα και σε συνδυασμό με το σίδηρο, τη χυτευσιμότητα.
Μαγνήσιο	Βελτιώνει τη μηχανική αντοχή και την αντοχή στη διάβρωση. Σε ποσοστό μεγαλύτερο από 6% προκαλεί σκλήρυνση με κατακρήμνιση.
Πυρίτιο	Βελτιώνει κατά πολύ, τη χυτευσιμότητα και την αντοχή στη διάβρωση
Ψευδάργυρος	Μειώνει τη χυτευσιμότητα αλλά, σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία προσθήκης βελτιώνει τη μηχανική αντοχή

5.3 Κατηγοριοποίηση κραμάτων αλουμινίου

Τα κράματα αλουμινίου διακρίνονται σε κράματα χύτευσης και σε κράματα διαμόρφωσης. Τα κράματα των δύο αυτών κατηγοριών υποδιαιρούνται σε κράματα που μπορούν να υποστούν θερμική κατεργασία και σε κράματα, των οποίων η θερμική κατεργασία δεν επιδρά σημαντικά στη μικροδομή τους. Οι ιδιότητες των πρώτων κραμάτων εξαρτώνται από την ακολουθούμενη θερμική κατεργασία, ενώ των δεύτερων εξαρτώνται κυρίως από το ποσοστό ενδοτράχυνσης που έχουν υποστεί.

5.3.1. Διαμορφωτιμένα κράματα αλουμινίου

Λόγω της ευρύτατης εφαρμογής των διαμορφούμενων κραμάτων του αλουμινίου, κατέστη επιτακτική η κατηγοριοποίηση τους. Κατά την American Aluminum Association τα διαμορφούμενα κράματα χαρακτηρίζονται από ένα τετραψήφιο κωδικό. Ο πρώτος αριθμός υποδεικνύει τη κύρια κραματική προσθήκη, καθορίζοντας τη σειρά του κράματος[31]

Πίνακας 3 : Κατηγοριοποίηση διαμορφωμένων κραμάτων αλουμινίου[31]

Κράματα	Σειρά
Αλουμίνιο > 99%	1XXX
Χαλκός	2XXX
Μαγγάνιο	3XXX
Πυρίτιο	4XXX
Μαγνήσιο	5XXX
Μαγνήσιο+Πυρίτιο	6XXX
Ψευδάργυρος	7XXX
Άλλα στοιχεία	8XXX
Σειρές που δε χρησιμοποιούνται	9XXX

Για τα κράματα της σειράς 1XXX ο δεύτερος αριθμός σχετίζεται με τις αλλαγές στη καθαρότητα του αρχικού κράματος. Τέλος ο τρίτος και ο τέταρτος αριθμός του τετραψήφιου αυτού αριθμού είναι ενδεικτικά του ποσοστού του αλουμινίου το οποίο είναι μεγαλύτερο του 99%. π.χ. σε ένα κράμα περιεκτικότητας 99,7% σε αλουμίνιο το τρίτο και τέταρτο ψηφίο θα αντικατασταθούν από τον αριθμό 70 κ.ο.κ

Αντιθέτως, για τα κράματα όλων των υπολοίπων σειρών των διαμορφωμένων κραμάτων οι αριθμοί του τρίτου και τέταρτου αριθμού δεν έχουν αριθμητική σημασία και χρησιμοποιούνται για να διαχωρίσουν τα κράματα της ίδιας σειράς. Το δεύτερο ψηφίο είναι, όπως και στη σειρά 1XXX, ενδεικτικό των αλλαγών στην καθαρότητα του αρχικού κράματος (ο αριθμός 0 υποδεικνύει το αρχικό κράμα). Οι τρείς τελευταίοι αριθμοί σε όλες τις σειρές λαμβάνουν τιμές από το 1-9.[31]

Τον τετραψήφιο αριθμό του κάθε διαμορφωμένου κράματος δύναται να ακολουθεί ένα από τα παρακάτω σύμβολα F, H, O, και T που είναι ενδεικτικά των θερμο-μηχανικών κατεργασιών στο οποίο υπεβλήθη το κράμα. Συνοπτική ανάλυση των συμβόλων αυτών, κατά την American Aluminium Association:

Πίνακας 4: Ονομασία των θερμικών –μηχανικών κατεργασιών [31]

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ
F	Προϊόν όπως παρήχθη, χωρίς μηχανική ή θερμική κατεργασία
O	Ανόπτηση
H	Ενδοτράχυνση, μόνο για τα κράματα διαμόρφωσης
H1X	Μόνο ενδοτράχυνση, (το X αναφέρεται στο βαθμό ενδοτράχυνσης): H11: κράμα ελάχιστης σκληρότητας, H12: κράμα σκληρυνόμενο κατά 25%, H14: κράμα σκληρυνόμενο κατά 50%, H16: κράμα σκληρυνόμενο κατά 75%, H18: κράμα σκληρυνόμενο κατά 80%, H19: υπέρσκληρο κράμα
H2X	Ενδοτράχυνση ακολουθούμενη από ανόπτηση αποκατάστασης . Το X κυμαίνεται από 1-8, υποδηλώνοντας το βαθμό σκλήρυνσης μετά την ανόπτηση.
H3X	Ενδοτράχυνση ακολουθούμενη από θερμική κατεργασία σταθεροποίησης σε χαμηλή θερμοκρασία, προκειμένου να αποφευχθεί σκλήρυνση λόγω γύρανσης. Το X κυμαίνεται από 1-8, υποδηλώνοντας το βαθμό σκλήρυνσης πριν τη σταθεροποίηση.
Tα	Θερμική κατεργασία σκλήρυνσης με γήρανση
T1	Βαφή από τη θερμοκρασία θερμής μορφοποίησης και φυσική γήρανση
T2	Βαφή από τη θερμοκρασία θερμής μορφοποίησης, μηχανική κατεργασία εν ψυχρώ και φυσική γήρανση
T3	Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή, κατεργασία εν ψυχρώ και φυσική γήρανση
T4	Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή και φυσική γήρανση
T5	Βαφή από τη θερμοκρασία θερμής μορφοποίησης και τεχνητή γήρανση, σε θερμοκρασία υψηλότερη αυτής του περιβάλλοντος
T6	Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή και τεχνητή γήρανση, σε θερμοκρασία υψηλότερη αυτής του περιβάλλοντος
T7	Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή, θερμική κατεργασία σταθεροποίησης
T8	Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή, κατεργασία εν ψυχρώ και τεχνητή γήρανση

5.4 Κράματα αλουμινίου

➤ Κράματα της σειράς 1XXX: Καθαρό αλουμίνιο

- Σκληρύνεται με ενδοτράχυνση
- Διαμορφώνεται πολύ εύκολα, παρουσιάζει καλή αντοχή στη διάβρωση και καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Ηλεκτρικές και χημικές εφαρμογές
- Αντιπροσωπευτικές σειρές: 1100, 1350
- Εύρος αντοχής σε εφελκυσμό: 69-186 MPa

Η σειρά 1XXX αντιπροσωπεύει το καθαρό αλουμίνιο, από το βασικό 1100(99.00% min.Al) μέχρι τα σχετικά καθαρότερα 1050/1350 (99.50% min.Al) και 1175 (99.75% min.Al). Η σειρά αυτή υφίσταται σκλήρυνση με ενδοτράχυνση, αλλά δεν πρέπει να χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπου η αντοχή είναι το βασικό στοιχείο σχεδιασμού. Περισσότερη έμφαση πρέπει να δίνεται σε εφαρμογές που απιτούν εξαιρετικά υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, καλή ολκιμότητα και/ή ηλεκτρική αγωγιμότητα, όπως φύλλα για συσκευασία, χημικό εξοπλισμό, σασί αυτοκινήτων ή φορτηγών και όπου απαιτείται χρήση λαμαρίνας.

➤ Κράματα της σειράς 2XXX: κράματα Al-Cu

- Υφίστανται θερμική κατεργασία
- Έχουν υψηλή αντοχή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όπως και σε υψηλές θερμοκρασίες
- Εφαρμογές σε μεταφορές (αεροπλάνα, τρένα)
- Αντιπροσωπευτικά κράματα: 2014, 2017, 2024, 2219, 2195
- Εύρος αντοχής σε εφελκυσμό: 186-427 MPa

Η σειρά 2XXX υφίστανται θερμική κατεργασία και συνδυάζει σε κάποια κράματα υψηλή αντοχή (ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες), ακαμψία και σε μερικές περιπτώσεις καλή συγκολλησιμότητα. Δεν έχει καλή αντοχή σε διάβρωση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, έτσι βάφεται ή επενδύεται κατάλληλα για τέτοιες εφαρμογές. Τα πιο ανθεκτικά κράματα της σειράς αυτής κυρίως χρησιμοποιούνται για αεροσκάφη (2024) και για σασί φορτηγών (2014). Χρησιμοποιούνται σε κατασκευές που συνδέονται με σπειρώματα ή πριτσίνια. Κάποια ειδικά κράματα της σειράς (π.χ. 2219 και 2048) συγκολλούνται, και έτσι χρησιμοποιούνται για εφαρμογές σε αεροσκάφη όπου η μέθοδος της συγκόλλησης προτιμάται.

➤ Κράματα της σειράς 3XXX: κράματα Al-Mn

- Διαμορφώνεται πολύ εύκολα, παρουσιάζει καλή αντοχή στη διάβρωση και καλή συγκολλησιμότητα. Μέτρια αντοχή.
- Χρησιμοποιείται για αγωγούς μεταφοράς θερμότητας, συσκευασία και εφαρμογές στέγης και πλαϊνών τοιχωμάτων
- Αντιπροσωπευτικά κράματα: 3003, 3004, 3005.
- Εύρος αντοχής σε εφελκυσμό: 110-282 MPa

Η σειρά αυτή υφίστανται σκλήρυνση με ενδοτράχυνση, έχει εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση και πολύ καλή συγκολλησιμότητα. Έχει πολύ καλή επιδεκτικότητα σε επιχάλωση. Το κράμα 3003 χρησιμοποιείται ευρέως σε σκεύη κουζίνας και για χημικό εξοπλισμό όπως και σε κτηριακές υποδομές. Το κράμα 3015 είναι ένα από τα βασικά για στέγες και πλαϊνές επικαλύψεις κτηρίων. Τα διάφορα κράματα της σειρά αυτής χρησιμοποιούνται σε μορφή λαμαρίνας και σωλήνα για εναλλάκτες θερμότητας σε φορτηγά και ηλεκτροπαραγωγούς σταθμούς. Τα κράματα 3004 και 3104 είναι μεταξύ των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων κραμάτων λόγω της χρήσης τους στα τενεκεδάκια των αναψυκτικών.

➤ **Κράματα της σειράς 4XXX: κράματα Al-Si**

- Υφίστανται θερμική κατεργασία
- Καλά χαρακτηριστικά ροής, μέτρια αντοχή
- Χρησιμοποιούνται σε πιστόνια, σφυρήλατα πολύπλοκου σχήματος
- Αντιπροσωπευτικά κράματα: 4032 και υλικό ηλεκτροδίων 4043
- Εύρος αντοχής σε εφελκυσμό: 172-380 MPa

Από τα δύο περισσότερο χρησιμοποιούμενα κράματα της σειράς 4XXX, το 4032 είναι ένα μέτριας προς υψηλής αντοχής κράμα, θερμικά κατεργάσιμο που χρησιμοποιείται κυρίως για σφυρήλατα προϊόντα και σε εφαρμογές όπως πιστόνια αεροσκαφών. Από την άλλη πλευρά το 4043 είναι ένα από τα πλέον γνωστά υλικά συγκόλλησης των κραμάτων της σειράς 6XXX για κατασκευές και εφαρμογές στα αυτοκίνητα.

Το ίδιο χαρακτηριστικό (της εύκολης σφυρηλασίας) οδηγεί στις εφαρμογές της σειράς. Πολύ καλή ολκιμότητα, που οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε Si, στη περίπτωση των σφυρήλατων προϊόντων εξασφαλίζει το γέμισμα περίπλοκων κιουπιών, στη δε περίπτωση του υλικού συγκόλλησης εξασφαλίζει πλήρωση των ρωγμών και των κενών των τεμαχίων που συγκολλούνται.

➤ **Κράματα της σειράς 6XXX: κράματα Al-Mg-Si**

- Υφίστανται θερμική κατεργασία
- Μεγάλη αντοχή στη διάβρωση, εξαιρετική ολκιμότητα, ενδιάμεση αντοχή
- Εφαρμογές υποδομής κτιρίων και κατασκευών, αυτοκίνητα, εφαρμογές σε παραθαλάσσιες περιοχές
- Αντιπροσωπευτικά κράματα: 6061, 6063, 6111
- Εύρος αντοχής σε εφελκυσμό: 125-400 MPa

Η ικανότητα για διέλαση των κραμάτων της σειράς αυτής τα κάνει τη πρώτη επιλογή για αρχιτεκτονικές και κατασκευαστικές λύσεις όπου απαιτείται ιδιαίτερα μεγάλη αντοχή. Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο κράμα λόγω της ικανότητας του αυτής είναι το 6063. Το κράμα 6061 με υψηλότερη αντοχή βρίσκει εκτεταμένη χρήση σε κατασκευές συνδεδεμένες με συγκολλήσεις όπως φορτηγά, βαγόνια τρένου, και σωληνώσεις. Μεταξύ των ειδικών κραμάτων της σειράς : 6066-T6 με υψηλή αντοχή για σφυρήλατα, 6111 για πάνελ πλαισίου αυτοκινήτου και 6101 και 6201 για υψηλής αντοχής ηλεκτρικούς αγωγούς.

➤ **Κράματα της σειράς 7XXX: κράματα Al-Zn**

- Υφίστανται θερμική επεξεργασία
- Πολύ μεγάλη αντοχή, τύποι εξαιρετικής ακαμψίας
- Χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές αυτοκινήτων και αεροδιαστημάτων
- Αντιπροσωπευτικά κράματα: 7005, 7075, 7475, 7150
- Εύρος αντοχής σε εφελκυσμό: 220-605 MPa

Τα κράματα της σειράς αυτής υφίστανται θερμική επεξεργασία και μεταξύ των διαφόρων κραμάτων οι τύποι Al-Zn-Mg-Сuέχουν τις μεγαλύτερες αντοχές μεταξύ όλων των κραμάτων του αλουμινίου. Υπάρχουν διάφορα κράματα της σειράς που παράγονται για την εξαιρετική τους ακαμψία, κυρίως τα 7150 και 7475 που με πολύ καλό έλεγχο του επιπέδου των ακαθαρσιών μεγιστοποιούν τον συνδυασμό αντοχής και ακαμψίας.

Η μεγαλύτερη εφαρμογή των σειρών 7XXX ιστορικά είναι στη βιομηχανία αεροσκαφών όπου απαιτούνται μεγάλες τιμές ακαμψίας. Τα κράματα αυτά δε θεωρούνται συγκολλήσιμα με τις κοινές μεθόδους και συνήθως χρησιμοποιούνται σε κατασκευές με τις κοινές μεθόδους και συνήθως χρησιμοποιούνται σε κατασκευές με πριτσίνια.

Η αντοχή σε ατμοσφαιρική διάβρωση της σειράς 7XXX δεν είναι τόσο υψηλή όπως των σειρών 5XXX και 6XXX, έτσι σε τέτοιες συνθήκες συνήθως επενδύονται ή αν πρόκειται για φύλα χρησιμοποιούνται επαλουμινωμένα (Alcad).

➤ Κράματα της σειράς 8XXX: κράματα Al-με άλλα στοιχεία

- Γφίστανται θερμική κατεργασία
- Μεγάλη αγωγιμότητα και αντοχή, σκληρότητα
- Ηλεκτρικές εφαρμογές και αεροδιαστημικές
- Αντιπροσωπευτικά κράματα: 8017, 8176, 8081, 8280, 8090
- Εύρος σε εφελκυσμό: 117-241 MPa

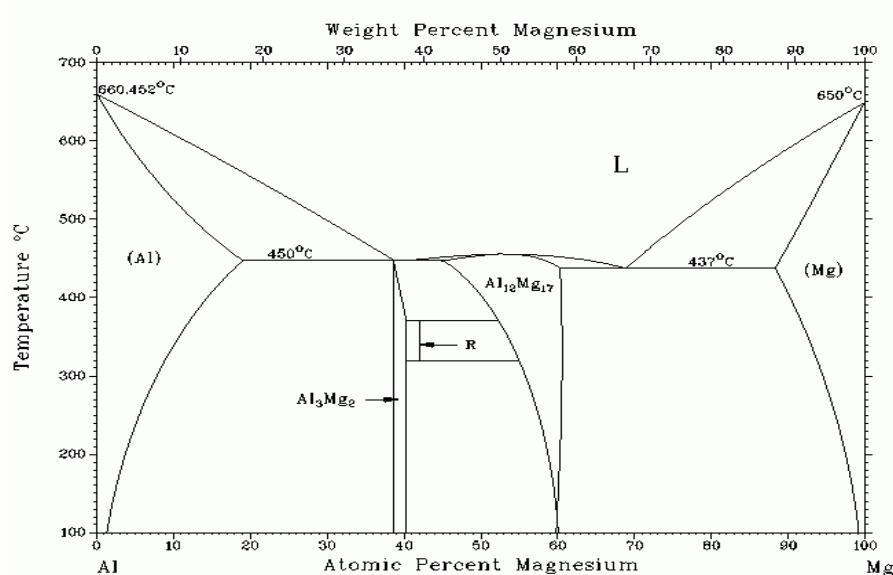
Η σειρά αυτή χρησιμοποιείται για τα κράματα με τα λιγότερα χρησιμοποιούμενα κραματικά στοιχεία Fe, Ni, και Li. Το καθένα χρησιμοποιείται για τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που παρέχει στο κράμα. Το Fe και το Ni παρέχουν αντοχή με μικρή απώλεια ηλεκτρικής αγωγιμότητας (αντιπροσωπευτικό 8017). Το Li στο 8090 παρέχει εξαιρετικά υψηλή αντοχή και μέτρο ελαστικότητας, έτσι χρησιμοποιείται για αεροδιαστημικές εφαρμογές.[32]

➤ Κράματα της σειράς 5XXX: κράματα Al-Mg

Αυτά τα κράματα:

- Είναι κατάλληλα για συγκόλληση, εκτός από τα κράματα που περιέχουν συγκέντρωση μαγνησίου μεταξύ 1.8-2.2%
- Η αντοχή σε εφελκυσμό ενός συγκολλημένου αρμού είναι περίπου ίση με εκείνη στη μητρική πλάκα στη θερμοκρασία ανόπτησης
- Έχουν καλές ιδιότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Έχουν καλή αντοχή στη διάβρωση είτε είναι συγκολλημένα ή όχι

Πρόκειται για τα κράματα αλουμινίου με κύρια προσθήκη το μαγνήσιο, σε ποσοστό μικρότερο του 4%. Σ' αυτά, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, το μεγαλύτερο μέρος του μαγνησίου βρίσκεται στο αριστερό διάλυμα και το υπόλοιπο μετέχει στη μεσοκρυσταλλική ένωση Al_2Mg_3 , η οποία είναι σκληρή και εύθραυστη.[33]



Εικόνα 16: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του διμερούς συστήματος Al-Mg [34]

Το μαγνήσιο στα εμπορικά κράματα, κυμαίνεται από 0.5 έως 12-13%. Η χαμηλή περιεκτικότητα προσδίδει στο κράμα καλή πλαστικότητα, ενώ η υψηλή περιεκτικότητα καλή χυτευσιμότητα και υψηλή αντοχή. Συνήθως, για τη παρασκευή των κραμάτων αυτών προτιμάται η όσο το δυνατό μεγαλύτερη συγκέντρωση αλουμινίου για να επιτευχθεί η μέγιστη αντοχή στη διάβρωση. Εκτός από το μαγνήσιο προστίθενται μερικές φορές σίδηρο και ζιρκόνιο για την αύξηση της θερμοκρασίας επανακυρωτικότητας. Το πυρίτιο προστίθεται για τη βελτίωση της ρευστότητας, το μαγγάνιο ή το χρώμιο για να διορθώσουν τη διαβρωτική επίδραση του σιδήρου. Επιπλέον, ο χαλκός προστίθεται για να μειώσει τη διάβρωση με βελονισμούς, βελτιώνοντας συνολικά την αντίσταση στη διάβρωση. Ο ψευδάργυρος έχει ελάχιστη εώς και καθόλου επίδραση στη διάβρωση, αλλά ενισχύει τη χυτευσιμότητα και την αντοχή. Πρόσφατα προστέθηκαν το αντιμόνιο και το οξείδιο του για την αύξηση της αντίστασης στη διάβρωση στο θαλασσινό νερό, αλλά τα αποτελέσματα διέψευσαν την αποτελεσματικότητα τους. Το τιτάνιο και το τιτάνιο-βόριο προστίθενται επίσης σαν διυλιστής κόκκων. Το βυρήλλιο και μερικές φορές το λίθιο που προστίθενται επίσης μειώνουν την οξείδωση του μαγνησίου σε υψηλές θερμοκρασίες, και ιδιαίτερα στην κατάσταση τήξης. Ο μόλυβδος επίσης έχει προστεθεί στα κράματα αυτής της σειράς για τη βελτίωση της κατεργασιμότητας χωρίς την απώλεια δύναμης και της αντοχής στη διάβρωση.

Τα όρια σύνθεσης των εμπορικών κραμάτων είναι τα εξής:

Πίνακας 5: Όρια σύνθεση εμπορικών κραμάτων αλουμινίου της σειράς 5XXX[35]

Mg	0.5-13%	Zn	Έως 3%
B	Έως 0.05%	Li	Έως 3%
Si	Έως 2%	Cr	Έως 0.5%
Ni	Έως 0.5%	Zr	Έως 0.5%
Fe	Έως 0.8%	Ti	Έως 0.2%
Be	Έως 0.01%	Mn	Έως 2%
Cu	Έως 0.2%	-	

Στο εμπορικό κράμα αλουμινίου-μαγνησίου η στερεοποίηση τους ξεκινά με το αλουμίνιο ως κύριο κρύσταλλο και συνήθως μεγαλώνει ως δενδρίτης (κρυσταλλικός σκελετός από τη σπονδυλική στήλη του οποίου εκφύονται κλάδοι) με τα άλλα συστατικά στα όρια των κόκκων. Σε κράματα συγκέντρωση μαγνησίου μεγαλύτερη από 10% και πυριτίου μεγαλύτερη από 0.5%, οι κρύσταλλοι Mg_2Si μπορούν να είναι πρωτογενείς με τη μορφή κύβων ή εξαγώνων.

Αν ο σίδηρος, το μαγγάνιο-σίδηρος ή το σίδηρος-χρώμιο έχουν συγκέντρωση μεγαλύτερη από 1-2% (ανάλογα με τη περιεκτικότητα σε μαγνήσιο), πρώτα κρυσταλλώνεται ο $FeAl_3$, $(FeMn)Al_6$, $(FeMn)_3Si_2Al_{15}$, $(FeCr)Al_3$, ή αλλιώς μπορεί να σχηματιστεί $(FeCr)_4Si_4Al_{13}$. Αυτοί οι βασικοί κρύσταλλοι δεν έχουν ουσιαστική επίδραση στη δύναμη, αλλά μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την πλαστικότητα, την αντοχή σε εφελκυσμό και το φινίρισμα της επιφάνειας.

Το πυρίτιο συνήθως σχηματίζει Mg_2Si , το οποίο είναι συνήθως αδιάλυτο για κράματα με περιεκτικότητα σε μαγνήσιο μεγαλύτερη από 3-4%. Ο σίδηρος σε χαμηλές περιεκτικότητες μαγνησίου μπορεί να σχηματίσει Fe_2SiAl_8 , ενώ σε υψηλές περιεκτικότητες πυριτίου σχηματίζει $FeAl_3$, και σε περίπτωση απουσίας του χρωμίου ή του μαγγανίου έχουμε τους σχηματισμούς $(FeMn)Al_6$ ή $(FeMn)_3Si_2Al_{15}$ αντίστοιχα. Όταν υπάρχει χρώμιο

σχηματίζονται $(FeCr)Al_3$ ή $(FeCr)_4Si_4Al_{13}$. Ο χαλκός έχει ανιχνευτεί ως $CuMgAl_2$ και Cu_2FeAl_7 . Ο ψευδάργυρος εκτός από διάλυμα σχηματίζεται και στη μορφή $Mg_3Zn_3Al_2$ ενώ το τιτάνιο και το βόριο τα βρίσκουμε σε μορφή διαλύματος.

Στα περισσότερα από τα εμπορικά κράματα, άλλα στοιχεία που συναντώνται μόνο σε μικρές ποσότητες οι επιπτώσεις τους στις φυσικές ιδιότητες υπερκεράζονται από εκείνες του μαγνησίου. Το μαγνήσιο είναι ο κύριος παράγοντας που ελέγχει τις μηχανικές ιδιότητες αλλά όλα τα υπόλοιπα κραματικά στοιχεία συμβάλλουν σε αυτές.[35]

5.4.1 Κράμα αλουμινίου 5052

Το κράμα αυτό δεν υφίστανται θερμική κατεργασία και είναι διαθέσιμο σε επίπεδες λαμαρίνες και ρολά από ένα ευρύ φάσμα παραγωγής ελάστρων. Όπως όλα τα κράματα αυτής της σειράς έχει υψηλή αντοχή, σκληραίνεται σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία, επιτρέποντας μία σειρά από θερμοκρασίες τύπου "Η". Επίσης παράγεται σε μορφή πλάκας με κυρίως βιομηχανικές εφαρμογές.[37]

Χημική σύσταση:

Πίνακας 6: Χημική σύσταση κράματος αλουμινίου κράματος αλουμινίου 5052[37]

Si	0.25 max	Ni	-
Fe	0.40 max	Zn	0.10
Cu	0.1 max	Ti	Ti
Mn	0.10	Άλλα στοιχεία	0.05
Mg	2.2-2.8	Σύνολο	0.15
Cr	0.15-0.35	Al	95.7-97.7

➤ Αντοχή στη διάβρωση κράματος αλουμινίου 5052

Το κράμα αυτό επιδεικνύει εξαιρετική αντοχή σε ένα ευρύ φάσμα ατμοσφαιρικών περιβαλλόντων, και πολύ καλή αντοχή στη διάβρωση στο θαλασσινό νερό και τη θαλάσσια ατμόσφαιρα και πολύ καλή συγκολλησιμότητα. Έχει μία μέτρια προς υψηλή αντοχή ελαφρώς υψηλότερη από το 5251 και μία μέση και υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό.[36] Η περιεκτικότητα σε μαγνήσιο είναι αρκετά χαμηλή ώστε να μην εμφανίζει ψαθυρή θραύση που μπορεί να επηρεάσει άλλα κράματα της σειράς αυτής όπως το 5083 με περιεκτικότητα σε μαγνήσιο περίπου στο 3.5%.

➤ Θερμική επεξεργασία

Το κράμα αυτό δεν είναι θερμοσκληρυνόμενο. Μπορεί να σκληρυνθεί με ενδοτράχυνση με αποτέλεσμα να παράγεται ένα εύρος κραμάτων διαφόρων σειρών Η. Πιο συχνά χρησιμοποιούνται το H32 και το H34.

Το κράμα αυθόρμητα με το καιρό μαλακώνει σε θερμοκρασία δωματίου αμέσως μετά από μία ψυχρή κατεργασία, αλλά τελικά θα καταλήξει σε μία σταθερή κατάσταση. Όλα τα προϊόντα της έλασης παρέχονται με

σταθερές ιδιότητες. Οι H3X θερμοκρασίες συνήθως επιτυγχάνονται με μία σταθεροποιημένη θερμική επεξεργασία, είτε ως αποτέλεσμα μίας θερμικής επεξεργασίας που λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες, είτε ως αποτέλεσμα της θερμότητας που εισάγεται κατά τη διάρκεια της κύλισης. Οι θερμοκρασίες H2X ενδροταχύνονται και εν συνεχεία ακολουθείται ανόπτηση αποκατάστασης.

➤ Συγκόλληση

Το κράμα αυτό παρουσιάζει εξαιρετική συγκολλησιμότητα με όλες τις συνήθεις μεθόδους συγκόλλησης (φυσικού αερίου, ηλεκτρική, και συγκόλληση αντίστασης).[37]

➤ Μηχανικές ιδιότητες

Πίνακας 7: Μηχανικές ιδιότητες κράματος αλουμινίου 5052 [37]

Κράμα&θερμοκρασία	Εφελκυόμενη δύναμη (MPa)	Αντοχή στη θλίψη (MPa)	Επημήκυνση (% στα 50 mm)				
			0.15- 0.32 Min	0.33- 0.63 mm	0.64- 1.20 mm	1.21- 6.30 mm	6.31- 80 mm
5052-0	170-215	65	13	15	17	19	18
5052-H32	215-265	160	-	4	5	7	11
5052-H34	235-285	180	3	3	4	6	10
5052-H36	255-305	200	2	3	4	4	-
5052-H38	270 min	220	2	3	4	4	-

➤ Εφαρμογές

Το κράμα αυτό χρησιμοποιείται για μικρά θαλάσσια σκάφη, στα ντουλάπια και με τη μορφή της πλάκας στ βιομηχανικά και θαλάσσια δάπεδα, στα ρυμουλκούμενα και στις εργαλειοθήκες. Το φύλλο φινιρίσματος χρησιμοποιείται στις επενδύσεις κτηρίων και σε άλλες παρόμοιες εφαρμογές.[37]

6. Η ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

6.1 Η διάβρωση με βελονισμούς του αλουμινίου

Το αλουμίνιο είναι επιρρεπής στη διάβρωση με βελονισμούς, η οποία βασικά καλύπτει όλα τα φυσικά περιβάλλοντα, όπως το θαλάσσιο ατμοσφαιρικό περιβάλλον, το θαλάσσιο νερό και τον υγρό αέρα. Σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, η διάβρωση του αλουμινίου είναι πάντα εντυπωσιακή επειδή οι κοιλότητες της διάβρωσης καλύπτονται με ένα λευκό, φαρδύ τζελ αλούμινας Al(OH)_3 .

Η διάβρωση λαμβάνει χώρα όταν το μέταλλο εκτεθεί σε συνεχή ή διακοπτόμενη επαφή με υδατικά μέσα: νερό, θαλασσινό νερό, το νερό της βροχής και την υγρασία. Η εμπειρία μας δείχνει ότι η διάβρωση θα εμφανιστεί τις πρώτες εβδομάδες της έκθεσης.

6.1.1. Έναρξη και διάδοση των κοιλοτήτων της διάβρωσης

Όπως όλα τα παθητικά μέταλλα, το αλουμίνιο είναι επιρρεπής στην εντοπισμένη διάβρωση που προκαλείται από μία τοπική ρήξη της παθητικής μεμβράνης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μία κοιλότητα διάβρωσης η οποία μπορεί να διαδοθεί, υπό την προϋπόθεση ότι είναι ευνοϊκές οι συνθήκες. Οι ηλεκτροχημικοί μηχανισμοί της διάβρωσης είναι αρκετά περίπλοκοι και δεν είναι εντελώς κατανοητοί. Η πρακτική σημασία αυτών των μοντέλων εξακολουθεί να είναι περιορισμένη. Η διάβρωση με βελονισμούς διακρίνεται σε δύο διακριτά στάδια: την έναρξη και τη διάδοση.

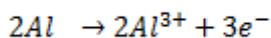
➤ Στάδιο έναρξης

Η διάβρωση με βελονισμούς αναπτύσσεται με τη παρουσία του χλωρίου. Τα ιόντα χλωρίου Cl^- προσροφώνται στο φυσικό φιλμ οξειδίου, ενώ ακολουθείται η διάρρηξη του φιλμ στα αδύνατα σημεία, με το σχηματισμό μικρορωγμών με πλάτος μερικά νανόμετρα. Πολλές κοιλότητες δημιουργούνται σε ένα πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, και η πυκνότητα τους εξαρτάται από το κράμα.

Ωστόσο η δημιουργία κοιλοτήτων θα σταματήσει μετά από λίγες μέρες. Όταν όμως το μέταλλο πολωθεί ακόμα μία φορά, αυτές οι αδρανοποιημένες κοιλότητες δε θα ενεργοποιηθούν ξανά, αλλά η διάβρωση θα ξεκινήσει από νέες τοποθεσίες. Το οξυγόνο θα μειωθεί αργά στις καθοδικές περιοχές. Όταν το φιλμ αρχίζει να εμφανίζει ρωγμές, το αλουμίνιο θα οξειδωθεί γρήγορα, και θα σχηματιστεί ένα ενδιάμεσο σύμπλοκο AlCl_4^- .

➤ Στάδιο της διάδοσης

Η οξείδωση στην άνοδο που σχηματίζεται στο βάθος της κοιλότητας είναι:

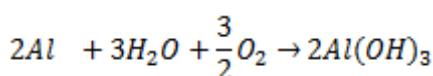


Η οξείδωση στη κάθοδο έξω από τη κοιλότητα είναι:

- Του νερού: $\frac{3}{2}\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- \rightarrow 6\text{OH}^-$
- Του H^+ : $6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 3\text{H}_2$

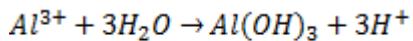
Εάν η άνοδος είναι σταθερή, τότε θα δημιουργήσει μία κοιλότητα. Ο σχηματισμός ιόντων OH^- ή η κατανάλωση ιόντων H^+ θα οδηγήσει, τοπικά, σε μία περίσσεια ιόντων OH^- , επομένως και σε ένα αλκαλικό διάλυμα.

Η συνολική αντίδραση διάβρωσης του αλουμινίου είναι:



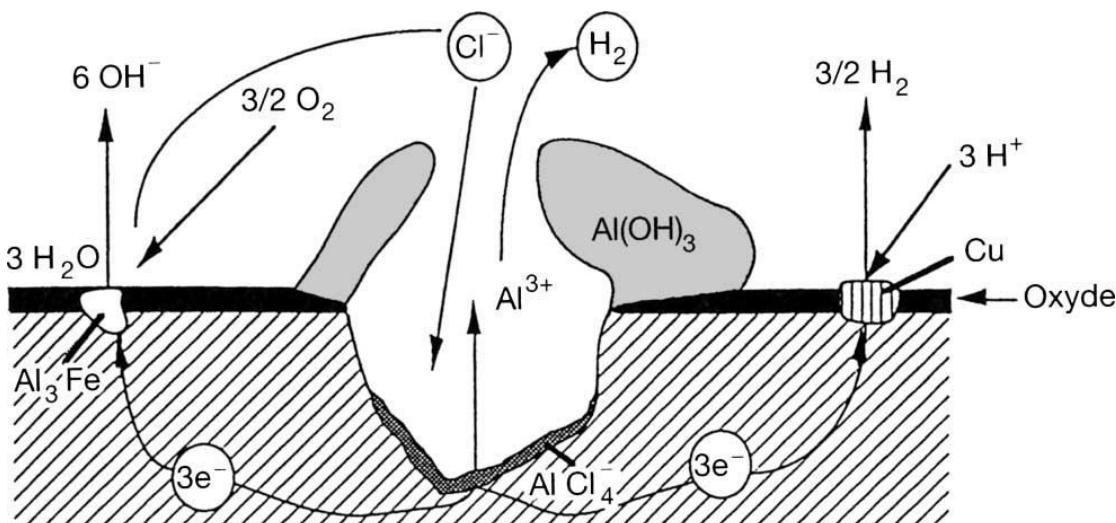
Η διάλυση του αλουμινίου με τον σχηματισμό ιόντων Al^{3+} στο πυθμένα της κοιλότητας δημιουργεί ένα ηλεκτρικό πεδίο που μεταφέρει ιόντα Cl^- στο πυθμένα, εξουδετερώνοντας χημικά το διάλυμα και σχηματίζοντας χλωρίδιο του αλουμινίου.

Η υδρόλυση των χλωριούχων αλάτων του αλουμινίου (ή των υδροχλωριωμένου ενδιάμεσου συμπλόκου $AlCl_4^-$), σύμφωνα με την:



Όπου θα οδηγήσει στην αύξηση της οξύτητας του πυθμένα της κοιλότητας με ένα $pH < 3$.

Τα ιόντα Al^{3+} που είναι συγκεντρωμένα στο πυθμένα, διαχέονται προς το άνοιγμα της κοιλότητας, όπου συναντούν το μέσο που είναι όλο και περισσότερο αλκαλικό, ιδιαίτερα επί των πλευρικών επιφανειών, όπου η καθοδική αντίδραση οδηγεί σε αλκαλοποίηση. Το $Al(OH)_3$ αρχίζει να καθιζάνει και μικρο-φυσαλίδες ιόντων H^+ θα πιέσουν το σχηματισμένο υδροξείδιο του αλουμινίου στο πυθμένα της κοιλότητας όπου σχηματίζεται μια κοιλότητα λευκού χρώματος.[38]



Εικόνα 17 : Μηχανισμός της διάβρωσης με βελονισμό στο αλουμίνιο[39]

6.2 Η αντίσταση του αλουμινίου και των κραμάτων του στην ατμοσφαιρική διάβρωση

Η εξαιρετική αντοχή στις καιρικές συνθήκες των κραμάτων αλουμινίου των σειρών 1000, 3000, 5000 και 6000 χωρίς χαλκό αποδίδεται στις ιδιότητες του φυσικού φιλμ οξειδίου που σχηματίζεται. Τα προϊόντα της διάβρωσης είναι αδιάλυτα και τείνουν να επιβραδύνουν τη διάβρωση μόλις ξεκινήσει.

Υπάρχουν τρία ποσοτικά κριτήρια για την αξιολόγηση της ατμοσφαιρικής διάβρωσης ενός μετάλλου:

- **Απώλεια βάρους:** Η ατμοσφαιρική διάβρωση έχει ως αποτέλεσμα τη φθορά του μετάλλου. Η αντίστοιχη απώλεια βάρους είναι ένας δείκτης της ατμοσφαιρικής διάβρωσης που μπορεί να προσδιοριστεί εύκολα με τη ζύγιση των δειγμάτων πριν και μετά την έκθεση. Η απώλεια βάρους έχει νόημα μόνο αν η διάβρωση είναι ομοιόμορφη. Ωστόσο στο αλουμίνιο εμφανίζεται κυρίως διάβρωση με βελονισμούς, και πολύ σπανιότερα ομοιόμορφη διάβρωση. Μακροχρόνιες έρευνες για τη διάβρωση του αλουμινίου σε παραθαλάσσιες περιοχές έχουν δείξει ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της απώλειας του βάρους και του βάθους των κοιλοτήτων. Οπότε, δεν αποτελεί ένα σημαντικό δείκτη για την ατμοσφαιρική διάβρωση του αλουμινίου.
- **Αλλαγές στις μηχανικές χαρακτηριστικές:** αυτή η μέθοδος αξιολόγησης έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για πολλά χρόνια. Το μειονέκτημα της είναι ότι είναι μία σχετική μέθοδος: το πάχος των κοιλωμάτων δεν εξαρτάται από το πάχος του φιλμ και κατά συνέπεια η σχετική διακύμανση των μηχανικών

χαρακτηριστικών εξαρτάται από το πάχος του υπό έκθεση προϊόντος. Μετρήσεις σε ένα φύλλο πάχους 1 χιλιοστού έχουν δείξει ότι οι μηχανικές ιδιότητες θα μειωθούν μόνο αν το βάθος των κοιλωμάτων υπερβαίνει το 5-6% του πάχους, δηλαδή τα 50-60 μμ.[38]

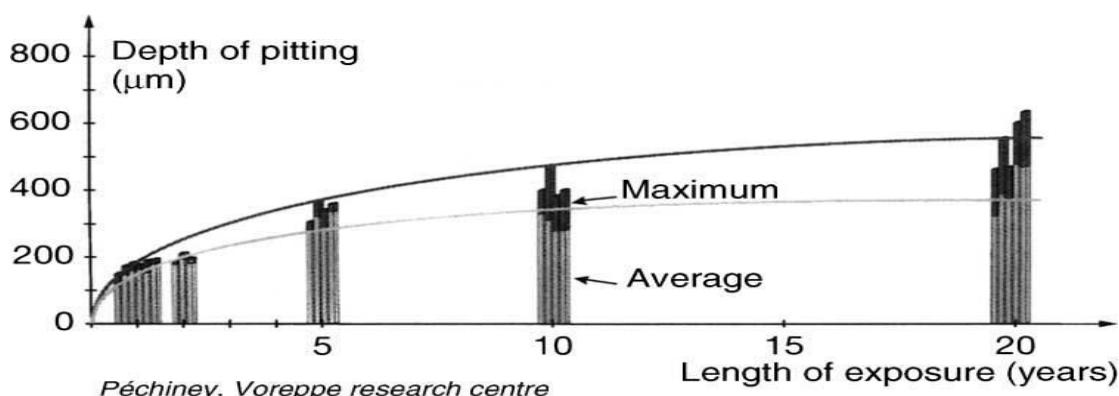
Όπως φαίνεται και στα στοιχεία που παρατίθενται στο παρακάτω πίνακα για διάφορα κράματα του αλουμινίου, οι μηχανικές ιδιότητες δε μεταβάλλονται πολύ επιδεικνύοντας καλή αντοχή στη διάβρωση:

Πίνακας 8: Μεταβολή της αντοχής σε εφελκυσμό διαφόρων κραμάτων αλουμινίου συναρτήσει του διαβρωτικού περιβάλλοντος μετά από 20 χρόνια[38]

Εξέλιξη της αντοχής σε εφελκυσμό				
	Μείωση μετά από 20 χρόνια έκθεσης (%)			
Ατμόσφαιρα	1100 H14	3003 H14	6061 T4	3017 T3
Αγροτική	0	0	0	0
Θαλάσσια	7	8	12	7
Βιομηχανική	8	7	20	20

- Μέτρηση του βάθους των κοιλωμάτων: είναι η πιο αντιπροσωπευτική εκτίμηση της ατμοσφαιρικής διάβρωσης του αλουμινίου. Διεξάγεται με ένα οπτικό μικροσκόπιο με χαμηλή μεγέθυνση (της τάξης 10X-20X) με διαδοχικές εστιάσεις στο κάτω μέρος και στο βάθος της κοιλότητας, και το βάθος δίνεται από τη μετατόπιση του φακού. Αυτή η μέθοδος παίρνει αρκετό χρόνο γιατί απαιτούνται τουλάχιστον πέντε μετρήσεις της κοιλότητας που έχει μετρηθεί ότι έχει το μεγαλύτερο βάθος. Στη συνέχεια, αυτές οι μετρήσεις μπορούν να αξιολογηθούν στατιστικά.

Σε πολλές εφαρμογές, κυρίως στις στέγες των κτηρίων, η διάτρηση είναι το λιγότερο αποδεκτό αποτέλεσμα της διάβρωσης. Η μέτρηση της εξέλιξης του βάθους των κοιλοτήτων είναι η μόνη μέθοδος που δίνει μία εκτίμηση της διάρκειας της ζωής και καθορίζει το ελάχιστο πάχος που απαιτείται για μία δεδομένη εφαρμογή. Στη συνέχεια, τα αποτελέσματα εκφράζονται ως κοιλότητες (μέγιστο και ελάχιστο πάχος), και αναφέρονται μόνο στο μέρος που εκτίθεται στη διάβρωση. Η εμπειρία πάνω από 50 χρόνια που αποκτήθηκε τόσο από τους εξωτερικούς σταθμούς διάβρωσης όσο και από τη παρακολούθηση έδειξε ότι η θαλάσσια ατμοσφαιρική διάβρωση των κραμάτων των σειρών 1000, 3000, 5000 και 6000 για το ίδιο είδος επιφάνειας είναι παρόμοια σε μία περίοδο 20 ετών και περισσότερο.[38]



Εικόνα 18 : Διάβρωση των κραμάτων της σειράς 1000, 3000, 5000 και 6000 σε θαλάσσιο περιβάλλον. Δοκιμές μακροπρόθεσμης έκθεσης στην ακτή της Μεσογείου (εξωτερικός σταθμός διάβρωσης Pechiney στο Salin-de-Girad)[38]

Στον επόμενα πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα της μακροχρόνιας έκθεσης μερικών κραμάτων της σειράς 5000 σε θαλάσσιο περιβάλλον. Αυτές οι δοκιμές διεξήχθησαν στους γαλλικούς και αμερικανικούς υπαίθριους σταθμούς ελέγχου από το 1932. [38]

Πίνακας 9 : Βάθος εσοχών διάβρωσης με βελονισμούς διαφόρων κραμάτων αλουμινίου σε θαλάσσιο περιβάλλον μετά από 20 χρόνια έκθεσης [38]

Alloy	Temper	Year of exposure	Duration of exposure (years)	Site	Pitting depth (μm)	
					Maximum	Minimum
5005	H14	1955	20	Salin	130	120
	H14	1962	20	Salin	220	150
	H18	1955	20	Salin	130	100
	H18	1962	20	Salin	385	275
5754	O	1956	20	Salin	400	330
5086	H111	1981	20	Salin	400	300
5056A	O	1955	20	Salin	420	350
	H12	1955	20	Salin	350	300

Οι δοκιμές αυτές μαζί με παρόμοιες που έγιναν για κράματα των σειρών 3000 και 6000 σε θαλάσσιο περιβάλλον επίσης, έδειξαν ότι το μέγιστος βάθος των κοιλωμάτων δεν υπερβαίνει ποτέ το 0.5 μμετά από 20 χρόνια. Για κράματα της ίδιας σειράς υπάρχουν διαφορές της τάξης των 0.1-0.2 μμ, μετά από 20 χρόνια έκθεσης.

Για τα μη θερμοσκληρυνόμενα κράματα της σειράς 1000 και 3000 το βάθος των κοιλοτήτων είναι συνήθως μικρότερο σε ήπιες θερμοκρασίες από τα θερμοσκληρυνόμενα στα οποία το βάθος αυξάνεται με ενδοτράχυνση από H12 σε H19. Το ίδιο ισχύει και κράματα της σειράς 5000 με περιεκτικότητα σε μαγνήσιο της τάξης του 3.5%. Πάνω από τη συγκέντρωση αυτή, παρατηρείται τάση για περικρυσταλλική διάβρωση, η οποία αυξάνεται με την ενδοτράχυνση. Η τάση αυτή για περικρυσταλλική διάβρωση μπορεί να περιοριστεί με κατεργασία σταθεροποίησης (H3X). Τα κράματα της σειράς 6000 δείχνουν μία αντίσταση στην ατμοσφαιρική διάβρωση παρεμφερή με των κραμάτων των σειρών 3000 και 5000.

Τα κράματα των σειρών 2000, 6000, και 7000 που περιέχουν χαλκό δεν προορίζονται για έκθεση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες χωρίς την κατάλληλη προστασία διότι είναι ευαίσθητα στην περικρυσταλλική διάβρωση και στη ψαθυρή θραύση και ακόμη περισσότερο αν έχουν υποστεί κατεργασία T4, από ότι T9.[38]

7. ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

7.1 Μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση

Η οξείδωση των μετάλλων όπως αναπτύχθηκε προηγουμένως είναι δράση θερμοδυναμικά αυθόρμητη αλλά και συνυφασμένη με αναγωγική δράση. Επομένως η προστασία από τη διάβρωση στοχεύει στην ανάσχεση των οξειδοαναγωγικών δράσεων στο σύστημα διάβρωσης με την καταλληλότερη μέθοδο, η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται από το διαβρωτικό σύστημα, τις λειτουργικές απαιτήσεις του υλικού, τον αναμενόμενο χρηστικό χρόνο ζωής του και το κόστος εφαρμογής της μεθόδου. Οι μέθοδοι προστασίας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τα'εσσερις κατηγορίες με κριτήριο το είδος επέμβασης στο σύστημα.

1. Μέθοδοι επέμβασης στο ίδιο το υλικό, όπως στη χημική σύστασή του (π.χ. προσθήκη Cr στους χάλυβες - ανοξείδωτοι χάλυβες), στη μικροδομή του με θερμική επεξεργασία, στη κραματοποίηση κλπ. Επίσης με την κατάλληλη σχεδίαση (design, konstruktive Gestaltung) του αντικειμένου και την ορθή τοποθέτησή του στο διαβρωτικό περιβάλλον, ελαττώνονται οι κίνδυνοι από τη διάβρωση (προληπτική προστασία).

2. Μέθοδοι επέμβασης στο σύστημα (ενεργή προστασία ή ηλεκτροχημική προστασία) όπως π.χ. με επιβολή εξωτερικής ηλεκτρικής τάσης μέσω ανορθωτών (καθοδική προστασία σωληνώσεων στο έδαφος, μεταλλικών κατασκευών, πλοίων), με θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια (προστασία σωληνώσεων, θερμοσιφώνων, γάστρας πλοίων).

3. Μέθοδοι επέμβασης στο διαβρωτικό περιβάλλον του συστήματος όπως π.χ. με προσθήκη ουσιών που επιβραδύνουν τη διάβρωση (αναστολείς σε κυκλώματα ψύξεως, inhibitors) ή αντιστρόφως απομάκρυνση επιταχυντών (accelerators) της διάβρωσης όπως π.χ. απομάκρυνση οξυγόνου στους λέβητες με προσθήκη υδραζίνης (NH_2NH_2) ή θειώδους νατρίου Na_2SO_3 .

5. Μέθοδοι επέμβασης στην επιφάνεια του υλικού (παθητική προστασία). Η κατηγορία αυτή είναι η συνηθέστερη πράξη. Χρησιμοποιείται μεγάλη ποικιλία υλικών (πολυμερή, οξείδια, άλατα, μέταλλα, οργανικοί διαλύτες ή συνδυασμό τους) καθώς και πλήθος τρόπων εφαρμογής (μηχανικός, θερμομηχανικός, χημικός, ηλεκτροχημικός). Εδώ εντάσσονται οι οργανικές επικαλύψεις (χρώματα) που πρακτικά αποτελούν την κυριότερη μέθοδο προστασίας από τη διάβρωση. Για την αντιδιαβρωτική προστασία των υλικών είναι συνήθης ο συνδυασμός μεθόδων ή σύστημα προστασίας π.χ. φωσφάτωση (χημική επεξεργασία)/χρώμα, ανοδίωση/ χρώμαχρώμα/θυσιαζόμενες άνοδοι. Επίσης χρώματα, όπως το υψηλής περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο εποξειδικό, ανήκει από τη σκοπιά του μηχανισμού δράσης στα θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια αποτελούν σύστημα προστασίας. Ακόμη πρέπει να τονιστεί ότι οι μέθοδοι παθητικής προστασίας από τη διάβρωση είναι τελικά επιφανειακές επεξεργασίες των υλικών που δεν αποσκοπούν μόνο στην προστασία αλλά και τη διακόσμηση, βελτίωση άλλων επιθυμητών ιδιοτήτων ή και την επίτευξη νέων ιδιοτήτων των επιφανειών όπως π.χ. στα χρώματα (αντιδιαβρωτικά, αντιρρυπαντικά, διακοσμητικά), το σμάλτο (εμαγιέ κ.α.[39]

7.2 Προστασία από τη διάβρωση με τη μέθοδο επέμβασης στην επιφάνεια του υλικού

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

Τα επιστρώματα διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Μεταλλικά επιστρώματα
- Μη μεταλλικά επιστρώματα
- Οργανικά επιστρώματα

7.2.1.Προστασία των υλικών από τη διάβρωση με την εφαρμογή οργανικών επικαλύψεων

Συνήθως, τα συστήματα οργανικών επικαλύψεων αποτελούνται από τα ακόλουθα μέρη: το αστάρι (primer), το ενδιάμεσο στρώμα (undercoat) και το τελικό επίστρωμα (finishcoat/ topcoats). Σημειώνεται ότι τα ενδιάμεσα επιστρώματα μπορεί να αποτελούνται από δύο συστήματα υλικών. Τα τελευταία χρόνια ωστόσο διατίθενται συστήματα επίστρωσης που συνδυάζουν αστάρι και τελικό επίστρωμα σε ένα προιόν.

Τα βασικά συστατικά των οργανικών επικαλύψεων

Τα βασικά συστατικά των οργανικών επικαλύψεων είναι:

- Το συνδετικό υλικό
- Το πιγμέντο
- Ο διαλύτης

Κάθε συστατικό έχει ειδική λειτουργία και επιφέρει διαφορετικό αποτέλεσμα στο σχηματισμό του υποστρώματος και στις ιδιότητες του.

Γενικά, οι οργανικές επικαλύψεις αποτελούνται από ένα ειδικό πιγμέντο που βρίσκεται σε διασπορά σε ένα ειδικό συνδετικό υλικό, που είναι διαλυμένο σε έναν ειδικό διαλύτη, οπότε ο αριθμός των βασικών τύπων οργανικών επικαλύψεων είναι περιορισμένος. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος ταξινόμησης είναι, είτε με βάση τα πιγμέντα που έχουν, είτε με βάση το συνδετικό τους υλικό.

➤ To συνδετικό υλικό

Τα συνδετικά υλικά είναι συνήθως ρητίνες ή έλαια, αλλά μπορεί να είναι και ανόργανες ενώσεις όπως ευδιάλυτα πυριτικά άλατα. Το συνδετικό υλικό είναι εκείνο το συστατικό που καθορίζει τη διαμόρφωση σε filmτου επιστρώματος. Είναι συνθετικό πολυμερές (όπως αλκυδικές, βινυλικές, εποξειδικές ή αμινο-ρητίνες, εποξειδικές ρητίνες με πίσσα), πολυεστέρας, πολυουθεράνη ή φυσικά έλαια. Μεταπηδά από την υγρή στη στερεά φάση, μετά από απομάκρυνση λόγω εξάτμισης των διαλυτών (φυσική ξήρανση) ή μετά από χημικές αντιδράσεις μεταξύ των μορίων της συνδετικής ουσίας, που καταλήγουν στην ανάπτυξη τρισδιάστατου πλέγματος με αυξημένες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες (θερμοσκληρυνόμενο).

Ειδικά, όταν το συνδετικό είναι επιξειδική ρητίνη, η σκλήρυνση (που είναι μία σημαντική ιδιότητα των χρωμάτων) επιτυγχάνεται με χρήση σκληρυντών. Οι σκληρυντές είναι συνήθως πολυαμίδια και αμίνες. Τα πολυαμίδια αυξάνουν το χρόνο ζωής των χρωμάτων και βελτιώνουν την ευκαμψία και την αντοχή τους στη φυσική γήρανση σε σχέση με τις αμίνες. Οι αμίνες προσφέρουν υψηλότερη σχετικά αντίσταση στα οξέα και τα αλκάλια, καθώς και καλύτερη αντίσταση στα προιόντα πετρελαίου.

➤ Ta πιγμέντα ή χρωστικές

Τα πιγμέντα είναι ανόργανες ή οργανικές σκόνες χαμηλής κοκκομετρίας, που καθορίζουν το χρώμα, την αδιαφάνεια, τη συνάφεια του στρώματος και μερικές φορές δρουν ως αναστολείς της διάβρωσης. Τα πιγμέντα ή αλλιώς χρωστικές ουσίες, είναι ξηρές σκόνες αδιάλυτες στο συνδετικό και διασπείρονται σε αυτό με τεχνική αλέσματος. Προέρχονται από φυσικά μεταλλεύματα και συνηθέστερα από μεταλλικά οξείδια ή από οργανικές ενώσεις.

Χρησιμοποιούνται κυρίως για να προσδώσουν ή να βελτιώσουν τις αντιδιαβρωτικές και τις μηχανικές ιδιότητες, καθώς και να δώσουν το επιθυμητό αισθητικό αποτέλεσμα του επιστρώματος. Αυτό οφείλεται κυρίως στην απορρόφηση ή στην αντανάκλαση της υπεριώδους ακτινοβολίας και τη μετατροπή της σε έναν παράγοντα αβλαβή.

Τα πιγμέντα διακρίνονται σε:

- Οργανικά: καθορίζουν το χρώμα του επιστρώματος και μερικά από αυτά εμφανίζουν και υψηλή αντοχή στα χημικά μέσα

- Ανόργανα: προσδίδουν ή αυξάνουν τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του επιστρώματος. Όταν πρόκειται για οξείδια μετάλλων, δεν προσβάλλονται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας.

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

- Πιγμέντα παθητικοποιήσης: δημιουργούν ή σταθεροποιούν ένα επιφανειακό προστατευτικό επίστρωμα. Τα πιγμέντα αυτά έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν με οξείδωση ή άλλες χημικές αντιδράσεις, ένα παθητικό στρώμα το οποίο εμποδίζει τη δημιουργία ηλεκτροχημικών κελιών. Τα πιγμέντα αποτελούν «εγγύηση» για την καλή πρόσφηση των επιστρωμάτων. Με την παρουσία των πιγμέντων αυτών εμποδίζεται η δημιουργία φλυκταίνων λόγω ώσμωσης.
- Πιγμέντα ιοντοεναλαγής: τα πιγμέντα αυτά δεσμεύουν δραστικά ίόντα ως προς τη διεργασία της διάβρωσης και απελευθερώνουν άλλα που μπορούν να δράσουν ως αναστολείς.

Πιγμέντα αποκλεισμού: τα πιγμέντα αυτά είναι συνήθως λεπτοειδή σωματίδια μεγάλης επιφάνειας και πολύ μικρού πάχους, συνήθως από γυαλί, αλουμίνιο, ατσάλι, οξείδιο του σιδήρου και γραφίτη. Σχηματίζουν επίπεδα στρώματα και εμποδίζουν την διείσδηση των διαβρωτικών παραγόντων του περιβάλλοντος προς τη μεταλλική επιφάνεια

➤ Ο διαλύτης

Οι διαλύτες χρησιμοποιούνται με σκοπό τη μείωση του ιξώδους της συνδετικής ουσίας, όταν η ουσία είναι υψηλού ιξώδους και ως υλικά αραίωσης ώστε να διευκολύνουν την εφαρμογή της βαφής. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι αλειφατικοί ή αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, εστέρες κλπ. ή και νερό. Η χρησιμοποίηση του νερού σα μέσο διασποράς επιτρέπει την αποφυγή προβλημάτων ρύπανσης από την εξάτμιση του διαλύτη. Τα υδατικά χρώματα παρουσιάζουν επιπλέον γρήγορη ξήρανση, ικανοποιητική αντοχή στις φθορές, διατήρηση της απόχρωσης για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα ενώ μειονεκτούν ως προς άλλα χρώματα στη ροή, την κατεργασιμότητα, την αντίσταση σε υγρασία και μηχανικές ιδιότητες.

Συνήθως ο διαλύτης αραιώνεται ώστε να ρυθμιστεί η επιφανειακή τάση του διαλύματος και η διεπιφανειακή τάση μετάλλου-χρώματος ώστε να προκύψουν συνθήκες καλύτερης εξάπλωσης του χρώματος. Διαλύτης και αραιωτικό επιτυγχάνουν ικανοποιητικό βαθμό διασποράς των χρωστικών, πληρωτικών και άλλων μέσων στο συνδετικό υλικό. Συνεπώς επιτυγχάνεται καλυτερή εφαρμογή του υλικού και έλεγχος των διαδικασιών ξήρανσης και θερμοσκλητυνσης του.

Οι διαλύτες μπορούν να διακριθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

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

7.3. Προετοιμασία της επιφάνειας για την εφαρμογή των επικαλύψεων

Η προετοιμασία της επιφάνειας είναι πολύ σημαντική παράμετρος για όλα τα συστήματα επίστρωσης και για όλες τις επιφάνειες με οργανικά επιστρώματα. Προκειμένου να εξασφαλιστεί καλή πρόσφυση του επιστρώματος, είναι πολύ σημαντικό η επιφάνεια να έχει καθαριστεί από ρύπους και σκόνες τα οποία μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση του επιστρώματος. Υδατοδιαλυτοί ρυπαντές μπορούν να προκαλέσουν ραγδαία φθορά στη διεπιφάνεια οργανικού επιστρώματος- υποστρώματος σε συνθήκες υγρασίας.

Η επιλογή του υλικού επικάλυψης που πρέπει να χρησιμοποιηθεί για τη προστασία ενός δεδομένου μετάλλου από το περιβάλλον συνήθως καθορίζει και τη προετοιμασία της επιφάνειας που απαιτείται. Για παράδειγμα επιστρώματα πλούσια σε ψευδάργυρο σχεδόν πάντα απαιτούν καθαρισμό με υψηλή πίεση, ενώ πολλά αλκυδικά επιστρώματα και λαδομπογιές μπορούν να εφαρμοστούν πάνω σε μία σκουριασμένη ή σε μια ελαφριά καθαρισμένη επιφάνεια.

Η προετοιμασία της επιφάνειας περιλαμβάνει:

- Απομάκρυνση ορατών ακαθαρσιών
- Απομάκρυνση αόρατων ακαθαρσιών
- Εκτράχυνση της επιφάνειας

Μέθοδοι προετοιμασίας επιφάνειας για την εφαρμογή των επικαλύψεων

Μία μεγάλη ποικιλία μεθόδων προετοιμασίας επιφάνειας είναι διαθέσιμες, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται και οι ακόλουθες:

- Πλύσιμο με διαλυτική ή χημική ουσία
- Καθαρισμός με ατμό
- Καθαρισμός με εργαλείο χειρός
- Καθαρισμός με εργαλείο δύναμης
- Εκτόξευση νερού
- Αμμοβολή

7.3.1 Εφαρμογή επιστρώσεων

Ως «εφαρμογή επίστρωσης» περιγράφεται η λήψη και η μεταφορά της μπογιάς από το δοχείο στην επιφάνεια που πρέπει να επιστρωθεί. Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός τρόπων που μπορεί να πραγματοποιηθεί αυτό και συχνά ο τύπος του υλικού επίστρωσης καθορίζει την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου.

Στα περισσότερα αντιδιαβρωτικά συστήματα επίστρωσης γίνεται συνήθως χρήση συμβατικών ψεκασμών, χωρίς αέρα. Ο ψεκασμός εναποθέτει ένα ομοιόμορφο στρώμα με μεγάλο πάχος ελέγχου και καλή εμφάνιση. Ο ρυθμός εφαρμογής είναι πολύ μεγαλύτερος με ψεκασμό παρά με την εφαρμογή με βούρτσα ή ρολό. Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές εφαρμογής και ο εξοπλισμός τους είναι:

- Βαφή με πινέλο (brushing)
- Βαφή με ρολό (rolling)
- Βαφή με ψεκασμό

Συνθήκες εφαρμογής οργανικών επικαλύψεων

Οι βασικές συνθήκες που επηρεάζουν την εφαρμογή των οργανικών επικαλύψεων είναι η θερμοκρασία και η υγρασία. Αυτέ μπορούν να ελεγχθούν πολύ πιο εύκολα σε κλειστό χώρο από ότι σε ανοικτό. Αναλυτικότερα:

- Θερμοκρασία: η θερμοκρασία του αέρα και η θερμοκρασία της επιφάνειας επηρεάζουν την εξάτμιση του διαλυτικού, τις ιδιότητες του βουρτσίσματος και του ψεκασμού, το χρόνο στεγνώματος και της σκλήρυνσης κ.τ.λ. Όπου απαιτείται θέρμανση, αυτή πρέπει να γίνεται μόνο με έμμεσες μεθόδους
- Υγρασία: οι επικαλύψεις δε πρέπει να εφαρμόζονται όταν υπάρχει συμπύκνωση στην επιφάνεια ή ανάλογη υγρασία στην ατμόσφαιρα που θα επηρεάσει τη ξήρανση της επικάλυψης. Κανονικά στη πράξη πρέπει να μετράται η θερμοκρασία της επιφάνειας με ένα θερμόμετρο επαφής και να εξασφαλίζεται ότι διατηρείται τουλάχιστον 3°C πάνω από το σημείο δρόσου. [9]

7.4. Προστασία από τη διάβρωση με πολυμερή

7.4.1. Κατηγορίες πολυμερών

Τα πολυμερή ως βασικό συστατικό των βαφών, χρησιμοποιούνται για διάφορους σκοπούς, όπως για διακοσμητικούς λόγους αλλά και ως προστατευτικά. [40] Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως για τον έλεγχο της διάβρωσης των μετάλλων, για δύο κυρίως λόγους, αφενός για τη διατήρηση της εμφάνισης των μετάλλων αλλά και για την πρόληψη της απώλειας της δομικής τους ακεραιότητας. [41]

7.4.1.1 Κατηγοριοποίηση βάσει της δομής τους

Τα πολυμερή, ως προς τη δομή τους, κατηγοριοποιούνται σε κρυσταλλικά, άμορφα και ημικρυσταλλικά [42]. Κρυσταλλικά θεωρούνται τα πολυμερή, όπου τα μακρομόριά τους είναι τοποθετημένα με τάξη ή οργάνωση σε ιδανικούς κρυστάλλους. Στη θερμοκρασία τήξεώς (T_m) τους οι κρύσταλλοι μετατρέπονται σε ένα πλήρως ανοργάνωτο τήγμα.

Τα άμορφα πολυμερή, χαρακτηρίζονται και ως υαλώδη πολυμερή, μετατρέπονται σε τήγμα στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και μπορούν να θεωρηθούν ως «παγωμένα τήγματα πολυμερών». Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή είναι συνδυασμός των κρυσταλλικών και άμορφων πολυμερών και αποτελούνται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές.

Καθοριστικής σημασίας για την τελική δομή είναι ο ρυθμός ψύξης τήγματος πολυμερούς. Για μεγάλες ταχύτητες απόψυξης, οι πολυμερικές αλυσίδες δεν προλαβαίνουν να διευθετηθούν και στερεοποιούνται δίνοντας υλικό άμορφο. Γενικά, με την αύξηση της ταχύτητας απόψυξης, αυξάνεται το κλάσμα άμορφων περιοχών, στη μάζα του πολυμερούς. Όταν ο ρυθμός απόψυξης είναι πολύ μικρός, οι αλυσίδες έχουν το χρόνο να διευθετηθούν σε διατάξεις παράλληλες μεταξύ τους και με τη στερεοποίηση να δώσουν κρυσταλλικό πολυμερές. Ο μέγιστος βαθμός κρυστάλλωσης υπολογίζεται μεταξύ 80-90%. Πολυμερή υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας, κατά την ελεύθερη στερεοποίησή τους δίνουν κρυσταλλίτες υπό τη μορφή σφαιρών που ονομάζονται σφαιρουλίτες. Η κρυσταλλικότητα ευνοείται από:

(α) την ύπαρξη δευτερεύοντων δεσμών, καθώς προκύπτουν ισχυρές δυνάμεις στο πλέγμα,

(β) τη συμμετρική δόμηση των μονομερών, καθώς έτσι διευκολύνεται ο σχηματισμός ενός κανονικού πλέγματος,

(γ) το μικρό μοριακό βάρος που διευκολύνει τη διευθέτηση των μακρομορίων.[42]

7.4.1.2 Κατηγοριοποίηση βάσει των ιδιοτήτων τους

Βάσει των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων τα πολυμερή διαχωρίζονται σε ελαστομερή, θερμοσικληρυνόμενα και θερμοπλαστικά [43].

- Ελαστομερή ή Ελαστικά είναι τα πολυμερή που έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας ελαστομερούς και που εφελκύουμενα παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, ενώ όταν παύσει να εξασκείται η εφελκύουσα δύναμη, έχουν ταχεία και πλήρη επαναφορά που συνοδεύεται από μικρή απώλεια ενέργειας. Τα μακρομόρια αυτών των πολυμερών εμφανίζουν μερικές διασταυρούμενες συνδέσεις, που όμως δεν είναι εκτεταμένες ώστε να δώσουν πλέγμα. Κατά τον εφελκυσμό, τα τμήματα των αλυσίδων που είναι περιπλεγμένα μεταξύ των σημείων συνδέσεως των αλυσίδων μπορούν να ολισθήσουν και να εκταθούν. Συνολικά, όμως, οι αλυσίδες συγκρατούνται με αυτές τις διασταυρώσεις των κύριων δεσμών και δεν μπορούν να απομακρύνονται μεταξύ τους. Κατά συνέπεια οι διασταυρώσεις δεν επιτρέπουν καμιά πλαστική μεταβολή της μορφής του υλικού. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα αλλά διαποτίζονται από διαλύτες. Παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και υψηλό μέτρο

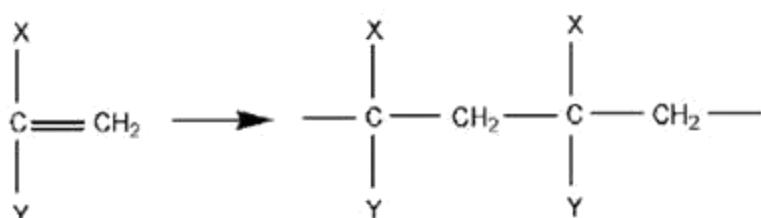
ελαστικότητας υπό συνθήκες πλήρους εκτάσεως . Οι χαρακτηριστικότεροι αντιπρόσωποι των ελαστομερών είναι το ελαστικό κόμμι, το συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, το συνθετικό πολυισοπρένιο, το ελαστικό στυρένιο- βουταδιένιο, το πολυχλωροπρένιο και τα πολυσιλοξάνια (σιλικόνες).

- Θερμοσκληρυνόμενα είναι τα πολυμερή που στην τελική φάση της επεξεργασίας τους με την επίδραση θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια δηλαδή συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους (θεωρητικά υπάρχει ένα μοναδικό τεράστιο μόριο) και έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Η διαδικασία της θερμοσκληρύνσεως είναι δηλαδή μη επαναλήψιμη. Τα θερμοσκληρυνόμενα (ή θερμοσκληρυμένα) πολυμερή είναι πολύ σκληρά, ανθεκτικά στη σκληρότητα, δε μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται μόνο πολύ λίγο από διαλύτες. Τα κυριότερα θερμοσκληρυμένα πολυμερή είναι τα φαινολικά πολυμερή (φαινοπλάστες ή βακελίτες), οι εποξειδικές ρητίνες, οι αμινοπλάστες (ρητίνες ουρίες ή μελαμίνης με φορμαλδεΰδη) και οι πολυεστέρες.
- Θερμοπλαστικά είναι τα πολυμερή που αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται με την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό και το πολυμερές μπορεί επανειλημμένα να θερμανθεί και να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση χωρίς καμιά χημική μεταβολή. Επίσης, τήκονται, διαποτίζονται από διαλύτες και διαλύονται. Τα μόρια τους είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα. Στα θερμοπλαστικά ευρείας και βιομηχανικής χρήσης περιλαμβάνονται το πολυαιθυλένιο (PE), το χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυστυρένιο (PS), το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), τα πολυαμίδια (Nylon), το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA) καθώς επίσης και η οικογένεια των φθοροπολυμερών.[43]

7.4.2.1 Ακρυλικά πολυμερή

Πρόκειται για ενώσεις, γνωστές ως Paraloid, που τα αρχικά μονομερή τους περιέχουν την ακρυλική ομάδα στο μόριο τους, με το γενικό τύπο CXY=CH₂, όπου X, Y είναι διάφορες οργανικές ομάδες. Ο πολυμερισμός προκύπτει από τη διάσπαση του διπλού δεσμού της ακρυλικής ομάδας και το σχηματισμό πολλών απλών δεσμών άνθρακα.

Χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως προστατευτικά φιλμ σε διάφορες επιφάνειες. Έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη συντήρηση των έργων τέχνης, σε επεμβάσεις στερέωσης, αλλά και προστασίας, καθώς σχηματίζουν υδρόφοβες και με καλή πρόσφυση, επιστρώσεις στο λίθο. Σήμερα χρησιμοποιούνται περιορισμένα κυρίως σε στερεωτικές επεμβάσεις, όταν αυτό επιβάλλεται για τη σωτηρία του μνημείου.[44]



Εικόνα 19: Βασική αντίδραση σχηματισμού ακρυλικού πολυμερούς[44]

Το πιο γνωστό πολυμερές είναι ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (PMMA) που προκύπτει από τον πολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα. Αυτό είναι το γνωστό σε όλους Plexiglas.

Πίνακας 10: Γενικός τύπος των βασικών ακρυλικών μονομερών. T_g = θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.[44]

Όνομα	Συντομογραφία	Χ ομάδα	Υ ομάδα	T_g °C
Μεθακρυλικός				
μεθυλεστέρας	MMA	-CH3	-C(=O)-O-CH3	100
Μεθακρυλικός				
αιθυλεστέρας	EMA	-CH3	-C(=O)-O-CH2-CH3	65
Μεθακρυλικός				
n-PMA		-CH3	-C(=O)-O-CH2-CH2-CH3	35
n-προπυλεστέρας				
Μεθυλεστέρας	MA	-H	-C(=O)-O-CH3	10
Αιθυλεστέρας	EA	-H	-C(=O)-O-CH2-CH3	-24
Ακρυλικό οξύ	AA	-H	-C(=O)-OH	-

Ως υλικά είναι άμορφα και διαφανή, ιδιότητα ιδιαίτερα σημαντική για τη χρήση τους σε μνημεία. Ακόμη, η σύνθεση τους είναι απλή και έτσι έχουν προσιτή τιμή, ενώ για να υποστούν θερμική αποικοδόμηση, η θερμοκρασία πρέπει να υπερβεί τους 200°C.

Όμως για τη διάλυση τους, απαιτείται η χρήση διαλυτών βλαβερών για την ανθρώπινη υγεία (π.χ. τολουόλιο). Βασικό τους επίσης μειονέκτημα είναι η έλλειψη σταθερότητας στην υπεριώδη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να υφίστανται φωτοοξείδωση κατά την έκθεση τους στην ηλιακή ακτινοβολία. Η δράση της γίνεται ακόμα πιο έντονη παρουσία ατμοσφαιρικών ρυπαντών, φαινόμενο ιδιαίτερα συνηθισμένο σε αστικό περιβάλλον. Επομένως η χρήση τους σε εξωτερικούς χώρους καθίσταται προβληματική.

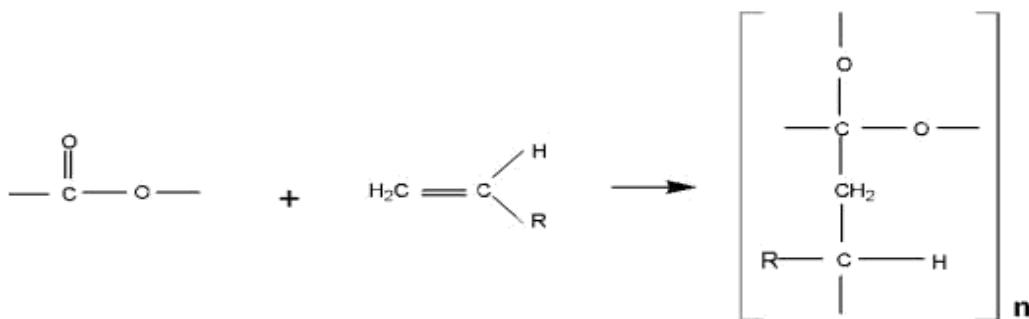
Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες, οι οποίες εξετάζουν το μηχανισμό διάβρωσης των ακρυλικών πολυμερών από περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως είναι η υπεριώδης ακτινοβολία και η υγρασία. Για να βελτιωθούν οι ιδιότητες των ακρυλικών ρητινών χρησιμοποιούνται δύο μέθοδοι. Η πρώτη αφορά τον συμπολυμερισμό και η δεύτερη την ανάμειξη πολυμερών. Τα συμπολυμερή κυρίως είναι φθοριωμένα μονομερή. Στην δεύτερη περίπτωση, συνήθως οι ακρυλικές ρητίνες αναμειγνύονται με άλλες ρητίνες. Για παράδειγμα, διάλυση του Paraloid B72, σε ένα αλκοξυσιλάνιο, όπως το MTMOS, οδηγεί σε κολλώδης ιδιότητες λόγω της ύπαρξης ακρυλικού συστατικού και σε διείσδυση σε βάθος λόγω της παρουσίας του αλκοξυσιλανίου.[44]

7.4.2.2. Πολυεστέρες και αλκυδικές ρητίνες

Ένα ακόμη είδος οργανικών πολυμερών που συχνά χρησιμοποιούταν σε παλιότερες συντηρήσεις, είναι οι πολυεστερικές και αλκυδικές ρητίνες. Οι ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες αποτελούνται από πολυβασικό ακόρεστο καρβοξυλικό οξύ (φθαλικό οξύ, μηλεΐνικό οξύ, φουμαρικό οξύ) και διϋδρικές αλκοόλες όπως οι αιθυλενογλυκόλη, η προπανοδιόλη και η βουτανοδιόλη.

Κατά τη σύνθεση, το οξύ και η αλκοόλη συμπυκνώνονται απελευθερώνοντας νερό για να σχηματιστεί η πολυεστερική αλυσίδα. Οι πολυεστερικές ρητίνες περιέχουν περιοδικά ομάδες – C (=O) – O -, ανάμεσα στις οποίες μπορούν να συνδεθούν άλλες λειτουργικές ομάδες, όπως βινυλικές ομάδες, έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα τρισδιάστατο δίκτυο.

Οι αλκυδικές ρητίνες είναι παρόμοια υλικά με τις πολυεστερικές ρητίνες. Προέρχονται από ένα μίγμα των ίδιων οι παρόμοιων διϋδρικών αλκοολών, τον ανυδρίτη του φθαλικού οξέος ή του μηλεΐνικού και επιπλέον από πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (λινέλαιο, ηλιέλαιο, σογιέλαιο). Οι ενώσεις αυτές αποτελούν τα κύρια συστατικά των εμπορικά διαθέσιμων χρωμάτων, που εφαρμόζονται παλαιότερα στις προσόψεις. Βασικά μειονέκτημά τους είναι ότι σχηματίζουν ρωγμές και στη συνέχεια ξεφλουδίζονται από την επιφάνεια του υποστρώματος. [44]



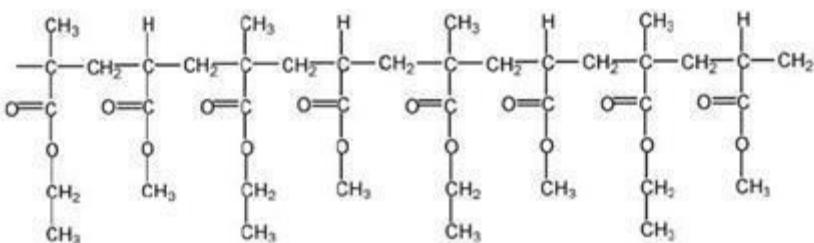
Εικόνα 20: Πολυμερισμός πολυεστερικής αλυσίδας με βινυλικές ομάδες[44]

Ένα παράδειγμα θερμοπλαστικής ακρυλικής ρητίνης είναι το Paraloid B67η οποίο προκύπτει από τον πολυμεθακρυλικό ισοβουτυλεστέρα PiBMA. Είναι ένα εξαιρετικά υδρόφιβο πολυμερές που προσφέρει εξαιρετική αντοχή στο νερό και τη διασπορά της χρωστικής ουσίας. Είναι εξαιρετικά συμβατό με ελαιορητινικά βερνίκια και έλαια. Όταν χρησιμοποιείται για να τροποποιήσει τέτοια υλικά δημιουργεί επιστρώσεις με βελτιωμένη σκληρότητα, μεγαλύτερη ταχύτητα ξήρανσης και καλύτερης διατήρησης του χρώματος και της στιλπνότητας. [45]

Τέλος στη κατηγορία αυτή ανήκει και η θερμοπλαστική ακρυλική ρητίνη Paraloid B44 που προκύπτει από τον πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα. Παρέχει έναν εξαιρετικό συνδυασμό σκληρότητας, ευελιξίας και πρόσφυσης στα διάφορα υποστρώματα. Μπορεί να διαλυθεί σε τολουόλιο, ξυλόλιο, σε διαφορούς εστέρες, ατην ακετόνη και στη μεθυλοαιθυλο ακετόνη. Συχνά συνδυάζεται με άλλες ρητίνες Paraloid ως ρυθμιστής των ιδιοτήτων του διαλύματος. Είναι κατάλληλη για μια ποικιλία εφαρμογών στη συντήρηση του χαλκού, ψευδαργύρου, ορείχαλκου, αλουμινίου, τσιμέντου και ορισμένων πλαστικών. [46]

7.4.2.3 Συμπολυμερή (Copolymers)

Πρόκειται για πολυμερή που προκύπτουν συνδυάζοντας μονομερή ή ολιγομερή διαφορετικών πολυμερικών κατηγοριών. Σκοπός αυτής της προσπάθειας είναι η δημιουργία πολυμερικής επίστρωσης που να συνδυάζει τις επιθυμητές ιδιότητες των προηγούμενων κατηγοριών πολυμερών. Το πιο γνωστό υλικό αυτής της κατηγορίας, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για συγκόλληση και προστασία των έργων τέχνης είναι συμπολυμερές με δύο μέρη ακρυλικά. Ανάμεσα στα διάφορα ακρυλικά συμπολυμερή το περισσότερο γνωστό είναι το Paraloid B72, το οποίο χημικώς είναι συμπολυμερές που προκύπτει από τον EMA (μεθακρυλικός αιθυλεστέρας) και τον MA (ακρυλικός μεθυλεστέρας). Το Paraloid B72 χρησιμοποιείται για τη συντήρηση αποσυντιθέμενων πέτρινων επιφανειών, κεραμικών και μεταλλικών αρχαιολογικών ευρημάτων, τοιχογραφιών και πολλών άλλων αντικειμένων. Εφαρμόζεται κυρίως σε συγκεντρώσεις από περίπου 2-10% κατά βάρος, σε οργανικούς διαλύτες όπως η ακετόνη, το οξικό βουτύλιο και το τολουόλιο. Για βαθύτερη διείσδυση θα πρέπει ο διαλύτης να έχει υψηλότερο σημείο βρασμού.[44]



Εικόνα 21:Το συμπολυμερές Paraloid B72 [44]

Η αποτελεσματικότητα του βασίζεται στο σχηματισμό λεπτού στρώματος πολυμερούς που καλύπτει τις εσωτερικές επιφάνειες και δεσμεύει τα χαλαρά σωματίδια. Ωστόσο, τα ακρυλικά πολυμερή δε μπορούν να διεισδύσουν βαθιά μέσα σε πορώδη υλικά. Ως εκ τούτου μπορούν αν εφαρμοστούν σε χονδροειδή πορώδη υλικά. Το μέγιστο βάθος διείσδυσης είναι περίπου 5 χιλιοστά, όπως στην περίπτωση ισχυρά διαβρωμένου μαρμάρου ή ψαμμίτη.

7.4.3. Μέθοδοι επικαλύψεων με πολυμερή

Η γενική διαδικασία της επικαλύψεως ενός δείγματος με ένα πολυμερές είναι η παρασκευή ενός διαλύματος ή ενός γαλακτώματος, που εν συνεχεία εφαρμόζεται στο υπόστρωμα και αφήνεται να στεγνώσει. Σε γενικές γραμμές οι βιομηχανικές μέθοδοι των επικαλύψεων μετάλλων με πολυμερή είναι φθηνότερες και ευκολότερες. Στο τομέα της αντιδιαβρωτικής προστασίας, τα πολυμερή υλικά επικάλυψης εφαρμόζονται συνήθως ως μία διαδικασία σφράγισης σε προϊόντα που προηγουμένως έχουν επικαλυφθεί με μία διαδικασία ηλεκτρολυτικής οξείδωσης ή άλλες μεθόδους επίστρωσης για την κάλυψη των πόρων και των ρωγμών αυτών των υποστρωμάτων. Εμπορικά τα πολυμερή επιστρώματα που εφαρμόζονται για προστασία από τη διάβρωση είναι πολύ λεπτά (από 50-100 μμ) και απαρτίζονται από διαφορετικά στρώματα τα οποία έχουν ταξινομηθεί ως εξής: από το αστάρι (ουσία πρώτης επίχρισης), την ενδιάμεση και την τελική επίστρωση.

Στο επόμενο σχήμα δίνεται σχηματικά τα γενικά συστατικά των πολυμερικών επικαλύψεων, καθώς και η ταξινόμηση τους ανάλογα με τη φύση τους, το μηχανισμό αντιδιαβρωτικής προστασίας και τη περιγραφή της λειτουργίας σε καθένα από τα διαφορετικά επιστρώματα.

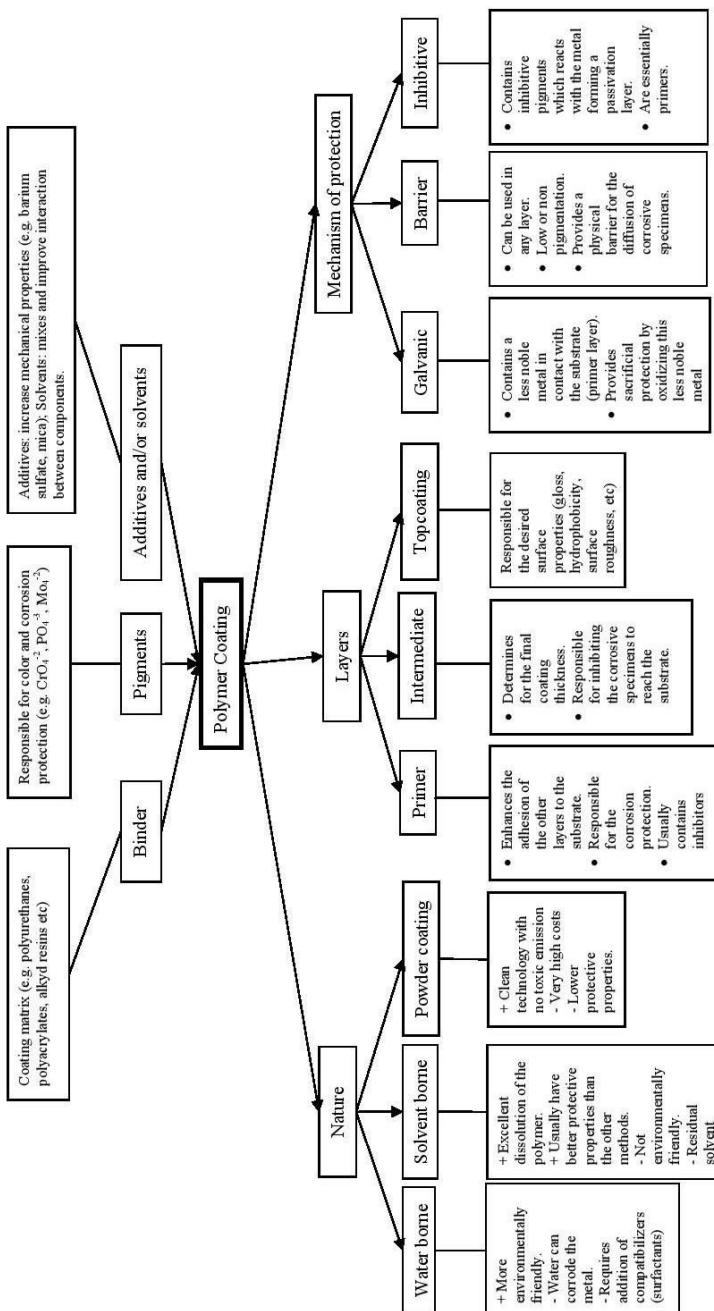


Figure 1.5: Scheme of the constituents and classification of corrosion protection polymer coatings. In the "nature" subsection, the signals "+" and "-" represent advantages and disadvantages respectively [1,65,167].

Τα πολυμερή έχουν πολλές ελκυστικές ιδιότητες ως προστατευτικά επιστρώματα για αντιδιαβρωτική προστασία για τα μέταλλα. Πρώτα από όλα, τα πολυμερή μπορεί να δημιοργήσουν πυκνά, μη πορώδη φιλμ με μεταβλητό πάχος και υψηλή υδροφοβία με αποτέλεσμα να είναι εξαιρετικά επιστρώματα απέναντι στο νερό και τους υδρατμούς. Επιπλέον τα πολυμερή μπορούν να εφαρμοστούν σε διαφορετικές επιστρώσεις επιτρέποντας τη προετοιμασία πολυστρωματικών συστημάτων. Πέρα από αυτό, με τις επικαλύψεις πολυμερών είναι δυνατό να ελεγχεί το χρώμα της επικάλυψης με τη προσθήκη χρωστικών ουσιών, που αποτελεί μια σημαντική πτυχή για την αισθητική εμφάνιση του επικαλλυμένου αντικειμένου. Άλλα πλεονεκτήματα των πολυμερών

επικαλύψεων είναι η ευκολία της μεθόδου επίστρωσης , δεδομένου ότι μία απλή διαδικασία εμβάπτισης-ξήρανσης μπορεί να παρέχει ένα παχύ και προστατευτικό επίστρωμα με ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας.

Μία ακόμη πολύ ενδιαφέρουσα ιδιότητα των πολυμερικών επικαλύψεων είναι η μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση τους. Τα μη αγώγιμα πολυμερή είναι μονωτικά υλικά και έχουν χαμηλές χωρητικότητες της τάξης των 10-11 nFcm⁻². Αυτό οδηγεί στην ηλεκτρική μόνωση του επιστρώματος από το περιβάλλον και ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλών αντιστάσεων. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους επικάλυψης οι πυκνές επικαλύψεις από πολυμερή παρέχουν υψηλότερη αντίσταση και μεγαλύτερη σταθερότητα στις ηλεκτροχημικές δοκιμές. Ωστόσο, η προσκόλληση του επιστρώματος αυτού είναι συνήθως χαμηλή και οδηγεί σε αποκόλληση του επιστρώματος όταν έρχεται σε διεπαφή με το νερό ή τους υδρατμούς. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητη προυπόθεση το μέταλλο ή το κράμα στη διεπαφή με το επίστρωμα να είναι καθαρό από μεταλλικές ακαθαρσίες για να καταστεί καλή προσρόφηση. [44]

Η πιο απλή και συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την εφαρμογή των πολυμερικών επικαλύψεων είναι μέσω ενός διαλύματος από ένα συγκεκριμένο πολυμερές. Αυτό έχει ως μειονέκτημα την πτυχή της δημιουργίας τοξικών οργανικών αποβλήτων αλλά είναι η μέθοδος που οδηγεί σε κάταλλης ιδιότητες της επίστρωσης. Το διάλυμα του πολυμερούς μπορεί να ψεκαστεί, να βουρτιστεί, να ριχθεί ή να χυθεί πάνω στο επίστρωμα και εν συνεχεία να ξηραθεί προς τη δημιουργία φιλμ. Μπορεί επίσης το μέταλλο ή το κράμα να βυθιστεί μέσα στο διάλυμα επίστρωσης για τη διαδικασία της επικάλυψης. [44]

Μερικές από τις συχνότερες μέθοδοι πολυμερικών επικαλύψεων:

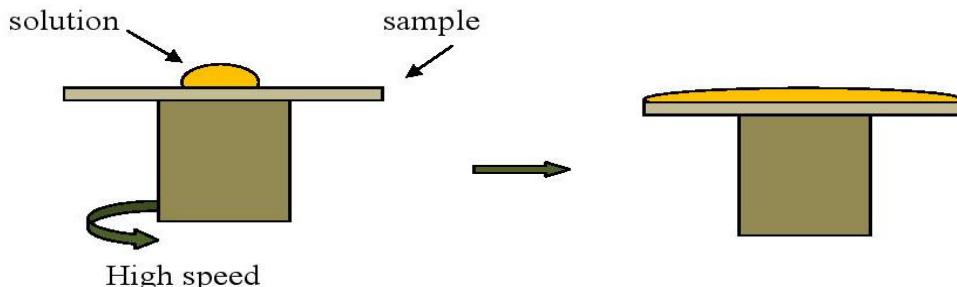
Πίνακας 10: Περιγραφή των πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων κάποιων μεθόδων επικάλυψης που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία[44]

Μέθοδος επικάλυψης	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Επικάλυψη με εμβάπτιση	Απλότητα, κατάλληλη για υποστρώματα με διαφορετικά σχήματα	Το πάχος διακυμένεται κατά τη διάρκεια της ξήρανσης
Επικάλυψη με ψεκασμό	Απλότητα, κατάλληλο για κάθε είδους επιστρώματα	Ανεπαρκής έλεγχος του φιλμ, απαιτεί διάλυμα με πολύ εξειδικευμένες ιδιότητες
Επικάλυψη με βαφή	Ταχύτητα και έλεγχος	Η βαφή είναι πιθανό να χαλάσει, μεγάλη σπατάλη διαλύματος
Επικάλυψη με περιστροφή	Εξαιρετικός έλεγχος του πάχους του φιλμ, χαμηλή σπατάλη διαλύματος	Περιορισμός σε επίπεδες επιφάνειες, επηρεάζεται από την επιφανειακή τραχύτητα του υποστρώματος

- Ανάμεσα σε όλες αυτές τις μεθόδους, η επικάλυψη με εμβάπτιση είναι η πλέον κατάλληλη για εργαστηριακές μελέτες κυρίως για πρακτικούς λόγους. Μία άλλη μέθοδος που είναι κατάλληλη για εργαστηριακή μελέτη είναι η επικάλυψη με περιστροφή , δεδομένου ότι οι περιστροφικές συσκευές επικάλυψης είναι διαθέσιμες σε μία ποικιλία μεγεθών. Και οι δύο μέθοδοι είναι κατάλληλες για επικάλυψη του επιστρώματος έχοντας η κάθε μία συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα όπως αναλύθηκαν παραπάνω. Η μέθοδος επικάλυψης με περιστροφή συνίσταται στη σταθεροποίηση του δείγματος σε μία υποδοχή (το δείγμα πρέπει να είναι μία επίπεδη επιφάνεια) γυρίζοντας την

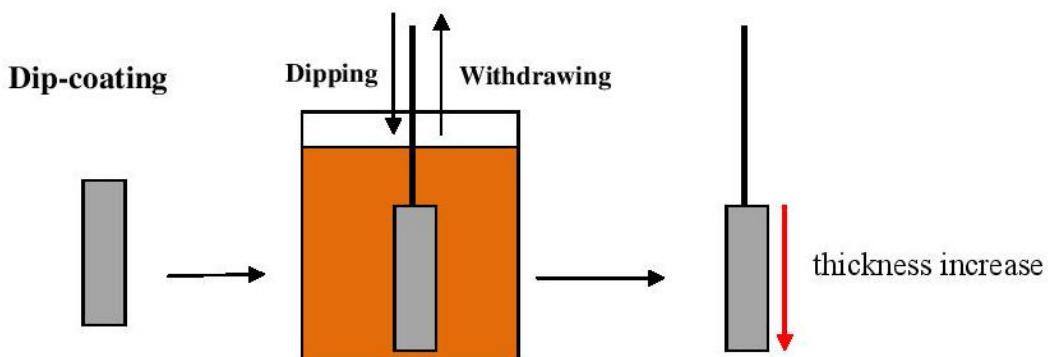
υποδοχή ενώ το διάλυμα πέφτει πάνω στο υπόστρωμα. Η υψηλή ταχύτητα περιστροφής απλώνει το διάλυμα σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος με αποτέλεσμα μία λεπτή επικάλυψη με καλή ομοιομορφία πάχους. Το μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ο περιορισμός της σε επίπεδες επιφάνειες και η υψηλή ευαισθησία της στην επιφανειακή τραχύτητα του υποστρώματος. Ακόμη ένας περιορισμός της επικάλυψης με περιστροφή είναι το ιξώδες του διαλύματος, το οποίο δε πρέπει να είναι υπερβολικά υψηλό, προκειμένου να αποφευχθεί μία άνιση κατανομή της επικάλυψης πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η μέθοδος αυτή οδηγεί σε πάχος επιστρωμάτων κάτω του 1-5 μμ.[44]

Spin-coating



Εικόνα 19: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου επικάλυψης με περιστροφή[44]

- Η μέθοδος επικάλυψης με εμβάπτιση συνίσταται στην απλή εμβάπτιση ενός δείγματος στο διάλυμα, διατηρώντας το εκεί για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα για να επιτραπεί η ύγρανση της επιφάνειας και εν συνεχείᾳ η απόσυρση από το διάλυμα και η ξήρανση του. Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι μπορεί να επικαλύψει επιφάνειες με πολύπλοκα σχήματα, αλλά και ταυτοχρόνως όλες τις πλευρές. Εκτός από αυτό μπορεί να προετοιμάσει επιστρώσεις με μια ποικιλία παχών μεταβάλλοντας το ιξώδες του διαλύματος (από μία ενιαία διαδικασία εμβάπτισης είναι δυνατό να παρασκευαστούν επιστρώσεις με πάχος 1-100 μμ), που δεν είναι τόσο ευαίσθητη, όπως η επικάλυψη με περιστροφή, στην επιφανειακή τραχύτητα του υποστρώματος. Το μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η μη ανομοιομορφία του πάχους της επιστρωσης κατά μήκος του κατακόρυφου άξονα, όπου συμβαίνει κατά τη διάρκεια ξήρανσης του δείγματος.



Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου επικάλυψης με εμβάπτιση[44]

- Η μέθοδος επικάλυψης με πινέλο από τεχνικής άποψης δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα, διότι επιτυγχάνεται πλήρης διείσδυση του επικαλυπτικού στις πτυχώσεις του προφίλ της επιφάνειας. Μπορούν να καλυφθούν δυσπρόσιτες γεωμετρίες (ακμές, πείροι, ραφές συγκόλλησης κτλ.) και τέλος το πινέλο κινείται σε δύο άξονες και περνά τουλάχιστον δύο φορές από κάθε σημείο της επιφάνειας ενώ λόγω της κίνησης του χεριού το επικαλυπτικό απλώνεται άριστα. Επιπρόσθετα χαρακτηριστικά της χρήσης του πινέλου είναι ότι τα επικαλυπτικά με μικρή ρευστότητα/μεγάλη πυκνότητα (συνήθως για στρώσεις μεγάλου πάχους) απλώνονται ικανοποιητικά λόγω της πίεσης που ασκείται στο πινέλο.

Αντίστοιχη περίπτωση είναι η εφαρμογή επικαλυπτικών σε πολύ τραχιές επιφάνειες (συνήθης κατάσταση στις επισκευές). Το μεγάλο μειονέκτημα της μεθόδου είναι η ταχύτητα της επίστρωσης, όμως σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση που δε μπορεί να γίνει βαφή με ψεκασμό, συνίσταται η χρήση του πινέλου. Από όλες τις γεωμετρίες βούρτσας πινέλου η πιο εύχρηστη είναι η στρογγυλή ή ελλιπτική και πρέπει να προτιμάται. Η χρήση του πινέλου είναι ιδανική για πρώτη στρώση.[66]

7.4.4. Πτυχές που επηρεάζουν την αντιδιαβρωτική προστασία με επικαλύψεις πολυμερών

Υπάρχουν διαφορετικές προκλήσεις που πρέπει να ξεπεραστούν για τη παρασκευή υψηλής προστασίας επιστρωμάτων για τα μέταλλα. Σε γενικές γραμμές, όλα τα είδη των πολυμερικών επικαλύψεων (μεταφερόμενα με νερό ή διάλυμα, και επιστρώματα σκόνης) με όλα τα είδη των προστατευτικών μηχανισμών (γαλβανική, μεταφοράς και συγκράτησης) πάσχουν από ανεπαρκή προσρόφηση. Αυτό απαιτεί μία προεργασία αποτέλεσμα της οποίας να είναι η κατασκευή μίας επιφάνειας ικανής να αλληλεπιδράσει με το πολυμερές παρέχοντας υψηλή προσρόφηση και διεπιφανειακή σταθερότητα.

Σημαντική παράμετρος της αντιδιαβρωτικής προστασίας με επικαλύψεις πολυμερών είναι η επωφελής αλληλεπίδραση της διεπιφάνειας επίστρωσης -μεταλλικής επιφάνειας, και αυτό γιατί ο πρωτογενής μηχανισμός προστασίας όλων των επικαλύψεων είναι η σταθερότητα της διεπιφάνειας. Η σταθερότητα αυτή έχει εξέχουσα σημασία διότι είναι αδύνατο να αποφευχθεί εντελώς η διάχυση του νερού ή των υδρατμών διαμέσου του επιστρώματος. Μία σταθερή διεπιφάνεια μπορεί να διατηρήσει μια υψηλή αντοχή στη διάβρωση, ακόμη και με τη παρουσία νερού. Για να ενεργήσουν τα πολυμερή ως ένα αποτελεσματικό επίστρωμα σε περιβάλλον με τη παρουσία νερού, θα πρέπει να έχουν μια βασική ιδιότητα: την υδροφοβία. Ωστόσο τα πολυμερή με υψηλή υδροφοβικότητα είναι συνήθως μη πολικά, και έχουν χαμηλή προσρόφηση στα μεταλλικά υποστρώματα. Αν όμως, αλληλεπιδρούν στη διεπιφάνεια η προσρόφηση των υδροφοβικών επιστρωμάτων μπορεί να βελτιωθεί.[44]

7.4.5. Ο ρόλος της προσρόφησης των πολυμερών στον έλεγχο της διάβρωσης

Πολλές θεωρίες που αφορούν το μηχανισμό της διάβρωσης αναφέρουν ότι η απώλεια της προσρόφησης προηγείται της έναρξης της διάβρωσης, και ως εκ τούτου είναι ζωτικής σημασίας για τη κατανόηση της διαδικασίας της διάβρωσης. Για τις πολυμερικές επικαλύψεις η αντοχή του δεσμού επίστρωσης-υποστρώματος δε φαίνεται να είναι το κρίσιμο ζήτημα. Αυτό που είναι σημαντικό είναι ότι κατά τη διάρκεια αλλά και μετά την έκθεση της επιφάνειας στο περιβάλλον η επίστρωση να είναι σε θέση να ανταποκριθεί στις δυνάμεις που της ασκούνται. Η προσρόφηση σχεδόν όλων των επιστρωμάτων επηρεάζεται αρνητικά από την έκθεση τους σε υγρά ή περιβάλλοντα με νερό. Ο Walkerβρήκε ότι η ισχύς της προσρόφησης σε μία ποικιλία επικαλύψεων μειώθηκε από 20-40 MPa σε 5-15 MPa μετά την έκθεση τους σε υγρό περιβάλλον. Επίσης οι Haagen και Funke παρατήρησαν ότι μπορεί η επιφάνεια να επιδείξει καλή αντοχή στη διάβρωση αν η προσρόφηση είναι καλή ακόμη και αν η βαφή είναι διαπερατή στο νερό.[44]

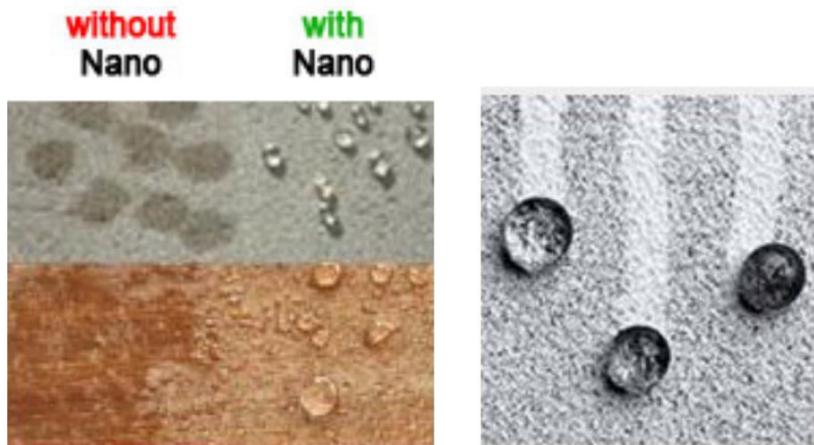
7.4.6. Προσθήκη νανοϋλικών σε επικαλύψεις πολυμερών

Η νανοτεχνολογία ασχολείται με τη χρήση πολύ μικρών στοιχείων υλικού αφ'εαυτών ή μετά από επεξεργασία τους για τη δημιουργία νέων, μεγαλύτερης κλίμακας υλικών. Πρόκειται δηλαδή για τεχνολογία δυνατοτήτων που επιτρέπει την ανάπτυξη υλικών με βελτιωμένες ή τελείως καινούργιες ιδιότητες. Το μέγεθος των στοιχείων των νανοσωματιδίων, είναι της τάξεως του 10^{-9} m=1nm και στο επίπεδο αυτό οι ιδιότητες των υλικών μεταλλάσσονται από αυτές της μεγαλύτερης κλίμακας. Για παράδειγμα η βαρύτητα είναι αμελητέα, οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις γίνονται κυρίαρχες και οι κβαντικές επιρροές και οι αναλογίες ατόμων στην επιφάνεια αυξάνουν σε σχέση με αυτές στο εσωτερικό.

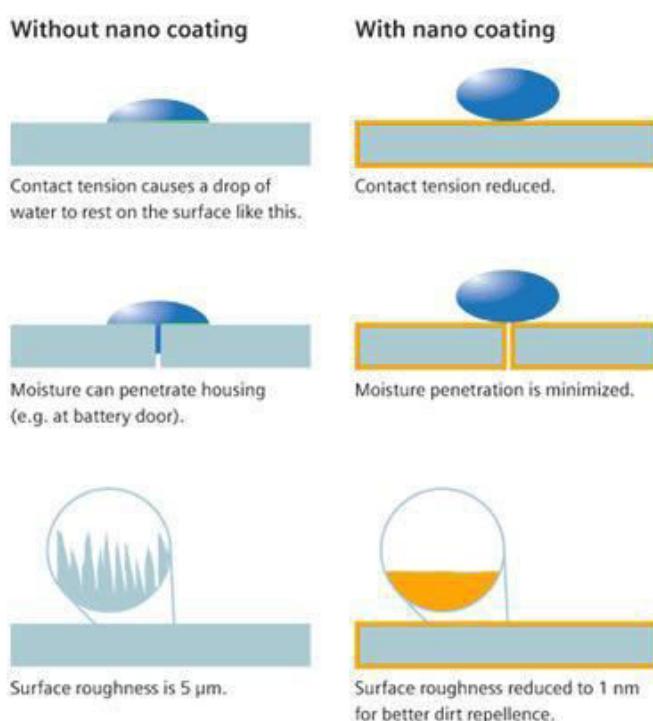
Η επίδραση σε νανοκλίμακα επηρεάζει τις μακρο-ιδιότητες των υλικών και οδηγεί στη δημιουργία νέων υλικών και διαδικασιών. Η βελτίωση των ιδιοτήτων των υλικών επιτυγχάνεται με τη χημική σύνδεση των

νανοσωματιδίων και του εκάστοτε υλικού. Επίσης οι μεμβράνες και οι επιστρώσεις σε δομικά υλικά αποτελούν και αυτές περιοχή μελέτης της νανοτεχνολογίας και ειδικότερα οι επιστρώσεις-φράγματα που περιλαμβάνουν νανοσωματίδια για την προστασία της επιφάνειας των διαφόρων δομικών υλικών.

Στην περίπτωση του δομικού χάλυβα, και της δομικής ξυλείας αντίστοιχα επιστρώματα που βασίζονται στη νανοτεχνολογία προστατεύουν την επιφάνεια του υλικού είτε από τη διάβρωση στην περίπτωση του χάλυβα, είτε από την ηλιακή ακτινοβολία, την υγρασία, την εμφάνιση μυκήτων και την περίπτωση πυρκαγιάς στην περίπτωση της δομικής ξυλείας.[47]



Εικόνα 21: Συμπεριφορά σταγονιδίων νερού σε πορώδη επιφάνεια με επίστρωση νανοσωματιδίων[47]



Εικόνα 22: Παραδείγματα επιφανειών με ή χωρίς νανο επίστρωση και αύξηση της επιφανειακής τάσης[47]

7.4.6.1 Προσθήκη νανο-αλούμινας

Το οξείδιο του αλουμινίου είναι μία ένωση του αργιλίου και του οξυγόνου με χημικό τύπο Al_2O_3 . Είναι το πιο συχνά εμφανιζόμενο από τα υπόλοιπα οξείδια του αλουμινίου και συγκεκριμένα έχει ταυτοποιηθεί ως οξείδιο του αλουμινίου (III). Κοινώς ονομάζεται αλούμινα. Το οξείδιο του αλουμινίου χρησιμοποιείται ευρέως στα κεραμικά, στα πυρίμαχα υλικά και στα λειαντικά λόγω της σκληρότητας του, της χημικής του αδράνειας, του υψηλού σημείου τήξης, της μη-πτητικότητας του και της αντίστασης του στην οξείδωση και τη διάβρωση. Η

σπουδαιότητα της αλούμινας ως καταλύτης ή ως ενίσχυση της κατάλυσης έχει αναγνωριστεί ευρέως για πολλές χημικές αντιδράσεις. Η διαφάνεια του φιλμ της αλούμινας και το ευρύ φάσμα των ιδιοτήτων της εκτείνουν την εφαρμογή της και στην οπτική. Το οξείδιο του αλουμινίου είναι ένας ηλεκτρικός μονωτής με υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Το κορούνδιο ή α-οξείδιο του αλουμινίου είναι η πιο συχνά εμφανιζόμενη μορφή και το καθιστά κατάλληλο για εφαρμογές και ως συστατικό σε εργαλεία κοπής.

Η πούδρα **Al₂O₃** έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογής όπως τα ηλεκτρονικά κεραμικά, σε υλικά υψηλής αντοχής και στους καταλύτες. Οι επτά πολύμορφων μεταβατικές φάσεις της αλούμινας που έχουν εντοπιστεί ως σήμερα, ονομαστικά είναι οι : γ, η, δ, θ, χ, κ, και ρ.

Η γ μορφή είναι η πιο χρησιμοποιημένη στις βιομηχανικές καταλύσεις λόγω της συγκριτικά μεγάλης της επιφάνειας, των μοναδικών χαρακτηριστικών της επιφάνειας και της εξαιρετικής δομικής της σταθερότητας. Η γ- αλούμινα περιέχει την ίδια αναλογία ατόμων Al- O, όπως και η α-αλούμινα, αλλά η διαφορά της συνίσταται στη τετραγωνική της δομή που περιέχει 8 κενές θέσεις κατίστων ανά 160 άτομα. Η εμπορική γ- αλούμινα σχηματίζεται με τη θερμική ενυδάτωση ενός κρυσταλλικού υδροξείδιο του αργιλίου (βαμίτης), σε θερμοκρασία πάνω από 450 °C. Η γ-φάση είναι μία μετασταθής φάση και με τη θέρμανση σχηματίζει τη θερμοδυναμικά σταθερή α-φάση. Πρόσφατα οι ερευνητές έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους για το σχηματισμό της νανο-αλούμινας λαμβάνοντας υπόψιν τους τις διαφορετικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες της εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, τη μορφολογία, την επιφάνεια και την ομοιογένεια των φάσεων. Η γ-αλούμινα έχει υψηλές επιφανειακές ιδιότητες όπως το γεγονός ότι είναι μεσοπορώδης και έχει μεγάλο εμβαδό επιφάνειας, και συνήθως χρησιμοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες ως καταλύτης και ως μεμβράνη. [48]

Τα νανοσωματίδια της αλούμινας απαντούνται σε δύο μορφές, την α και την γ. Η α φάση έχει υδρόφιλο χαρακτήρα, η φάση παραμένει σταθερή και έχει υψηλή σταθερότητα. Βελτιώνει τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των πλαστικών, του καουτσούκ και των κεραμικών. Χρησιμοποιείται ευρέως για τη παραγωγή τεχνητού ζαφειριού και ρουμπινιού. Επίσης χρησιμοποιείται ως συστατικό για τα YGA λέιζερ. Η γ φάση είναι λευκού χρώματος και επίσης υδρόφιλη. Είναι μικρή σε μέγεθος με υψηλή δραστικότητα και χαμηλή θερμοκρασία τήξης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη παραγωγή σύνθετου ζαφειριού. Με μεγάλη επιφάνεια και υψηλή καταλυτική δραστηριότητα, μπορεί να σχηματιστεί σε μία μικροπορώδης σφαιρική δομή ή σε μία κυψελοειδή δομή καταλυτικών υλικών. Είναι ένα εξαιρετικός φορέας καταλούτη. Είναι το κύριο υλικό τη διυλίση του πετρελαίου και τον καθαρισμό των καυσαερίων. [49]

Εφαρμογές νανο γ-αλούμινας:

- Διαφανή κεραμικά: λαμπτήρες νατρίου υψηλής πίεσης
- Γλικό πλήρωσης
- Ζαφείρι, ρουμπίνι, ύττριο-αλουμινίου-γρανάτης[50]

7.5 Διάβρωση μεταλλικών επιφανειών επικαλυμμένων με οργανικά επιστρώματα

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

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

Σε σχέση με το διαβρωτικό περιβάλλον η απώλεια της προστατευτικής δράσης των οργανικών επιστρωμάτων μπορεί κατά προσέγγιση να χωριστεί σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη αφορά στην υποβάθμιση των ιδιοτήτων λόγω φυσικής αποσάθρωσης (επίδραση της ατμόσφαιρας) και προκαλείται κυρίως από την υπεριώδη ακτινοβολία μαζί με την επίδραση του νερού, του οξυγόνου και των ατμοσφαιρικών ρυπαντών. Η δεύτερη συνίσταται στην απώλεια της πρόσφυσης με το υπόστρωμα λόγω χημικών επιδράσεων στο επίστρωμα σε συνδυασμό όμως και με τις επιδράσεις της ατμόσφαιρας όπως η διείσδυση μέσα στο επίστρωμα ρυπαντών (π.χ. SO₂, NO_x). Και στις δύο περιπτώσεις δημιουργούνται ρωγμές (από μέγεθος τρίχας μέχρι σχετικά μεγάλου εύρους) που προχωρούν προς το υπόστρωμα. Τελικά εμφανίζεται απολέπιση και φολίδωση του επιστρώματος, γεγονός που υποδηλώνει και το τέλος της προστατευτικής του δράσης

7.5.1 Κατηγορίες διάβρωσης κάτω από οργανικά επιστρώματα

7.5.1.1. Δημιουργία φυσαλίδων

Οι φυσαλίδες είναι περιοχές όπου παρουσιάζεται αυξημένη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και προϊόντων διάβρωσης. Στα σημεία αυτά, μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα, παρουσιάζεται διάρρηξη της μεμβράνης με αποτέλεσμα την τοπική διάβρωση με ανοδική αντίσταση στο κέντρο της φυσαλίδας και καθοδική στα άκρα της. Ένα κενό στην οργανική επικάλυψη οδηγεί στην οξείδωση του μετάλλου, η οποία προκαλεί ξεφλούδισμα της επικάλυψης και συντελεί στην περαιτέρω υποβάθμισή της.

Οι αιτίες εμφάνισης τους είναι οι ακόλουθες:

- *Διόγκωση της πολυμερικής μεμβράνης από τον ηλεκτρολύτη που απορροφάται και συσσωρεύεται, με αποτέλεσμα την τοπική απώλεια της συνάφειας του επιστρώματος με το υπόστρωμα*
- *Εγκλεισμός ή δημιουργία αερίων. Συμβαίνει όταν η εξάτμιση των διαλυτών ή κατά την ξήρανση ή κατά την γήρανση αφήνει κενά στο επίστρωμα μέσα στα οποία μπορεί να συσσωρευθεί νερό.*
- *Διαχωρισμός φάσης κατά την στερεοποίηση. Λαμβάνει χώρα όταν χρησιμοποιούνται δύο διαλύτες από τους οποίους αυτός που εξατμίζεται βραδύτερα είναι υδρόφιλος. Ο υδρόφιλος διαλύτης διευκολύνει την διείσδυση του νερού, το οποίο συσσωρεύεται στα κενά που απέμειναν από την εξάτμιση του άλλου διαλύτη δημιουργώντας φυσαλίδες.*
- *Ωσμωτική πίεση που οφείλεται σε διαλύματα αλάτων υψηλής συγκέντρωσης που απέμειναν στη μεταλλική επιφάνεια λόγω ανεπαρκούς καθαρισμού της και διαλύθηκαν με τη διείσδυση του νερού. Η οσμωτική πίεση προκαλεί περαιτέρω εισροή νερού από το περιβάλλον στη διεπιφάνεια επιστρώματος-μετάλλου και τελικά οδηγεί στην ανάπτυξη της φυσαλίδας.*

Η αξιολόγηση των φυσαλίδων στα επιστρώματα πραγματοποιείται με το πρότυπο ASTM D714 2009.

7.5.1.2. Πρώιμη διάβρωση

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

7.5.1.3. Νηματοειδής ή διακλαδιζόμενη διάβρωση

Η διάβρωση αυτή εμφανίζεται ακόμα και σε καλής ποιότητας οργανικά επιστρώματα. Εμφανίζεται με τη μορφή νηματοειδών σχηματισμών κάτω από την επιφάνεια του επιστρώματος. Ξεκινά από ευαίσθητα σημεία όπως τα άκρα της κατασκευής, πόροι, ρωγμές κλπ. και προχωρά στη κατεύθυνση λείανσης με τη μορφή μη τεμινόμενων νημάτων. Συμβαίνει σε περιβάλλον υψηλής υγρασίας και δεν επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες του συστήματος αλλά υποβαθμίζει την εξωτερική του εμφάνιση.

7.5.1.4. Απώλεια πρόσφυσης λόγω γήρανσης

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

7.5.1.5. Ρηγμάτωση και σχηματισμός λεπτών ρωγμών

Η ρηγμάτωση οφείλεται στη συστολή του υμένα λόγω γήρανσης, ενώ ο σχηματισμός των λεπτών ρωγμών οφείλεται στη θραύση του υμένα λόγω της εφαρμογής σκληρότερου στρώματος πάνω σε πιο εύκαμπτο στρώμα.

7.5.1.6. Ζάρωμα

Αυτό το φαινόμενο οφείλεται σε γρήγορο επιφανειακό στέγνωμα του υμένα και όχι το ομοιόμορφο στέγνωμα όλης του της μάζας

7.5.1.7. Προσβολή διαλύτη

Όταν το επίστρωμα εκτεθεί σε περιβάλλον που έχει διαλύτες και δεν είναι ανθεκτικό σε αυτούς τότε προκαλεί διάλυση του υποστρώματος

7.5.1.8 Κιμωλίαση

Η κιμωλίαση οφείλεται στην υποβάθμιση του επιστρώματος με τη δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας, της υγρασίας, του οξυγόνου και διαφόρων διαβρωτικών παραγόντων που περιέχονται στο περιβάλλον που είναι εκτεθειμένο το επικαλυμμένο μέταλλο.

7.5.1.9. Αποχρωματισμός

Ο αποχρωματισμός των οργανικών επιστρωμάτων οφείλεται στην καταστροφή των χρωστικών πιγμέντων. Η αποσύνθεση των χρωστικών πιγμέντων προκαλείται είτα από τη δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας είτα από αντίδραση με χημικές οσίες τιυ διαβρωτικού περιβάλλοντος έκθεσης.

7.5.1.10 Ανοδική υπονόμευση

Εμφανίζεται διαχωρισμός του επιστρώματος από το υπόστρωμα, κυρίως λόγω της διάβρωσης της μεταλλικής επιφάνειας. Παρουσιάζεται στο αλουμίνιο, στον κασσίτερο και στο χάλυβα, λόγω εφαρμογής εξωτερικού ρεύματος ή σχηματισμού γαλβανικού στοιχείου.

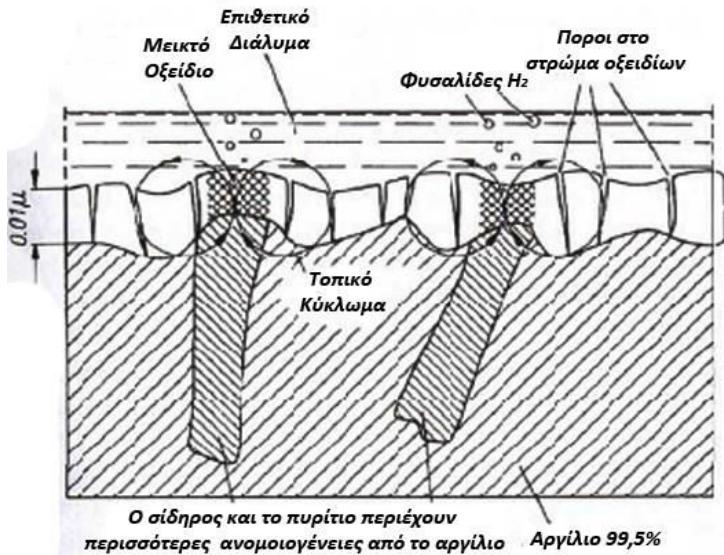
7.5.1.11 Καθοδική αποφλοίωση

Η καθοδική αποφλοίωση εμφανίζεται σαν απώλεια πρόσφυσης μεταξύ επικάλυψης (μεταλλικών επικαλύψεων) και μεταλλικού υποστρώματος και οφείλεται στια ατέλειες της επικάλυψης. Στις ατέλειες αυτές διαχωρίζονται ανοδικές και καθοδικές περιοχές, έτσι ώστε οι ημιαντιδράσεις να εξελίσσονται ανεξάρτητα η μία από την άλλη. Ο σχηματισμός αλκαλικού διαλύματος στην κάθοδο προκαλεί αύξηση της διαλυτότητας των συστατικών της μεμβράνης που βρίσκονται σε επαφή με το υπόστρωμα, με αποτέλεσμα τη ρήξη των δεσμών μεμβράνης-υποστρώματος και την απώλεια της πρόσφυσης. [67]

7.6 Το φυσικό στρώμα οξειδίων του αλουμινίου

Το αλουμίνιο μόνιμα καλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα οξειδίων. Αυτό το στρώμα είναι διαφανές και διατηρεί τη μεταλλική λαμπρότητα του αλουμινίου, σε αντίθεση με το κοκκινωπό οξείδιο του σιδήρου. Το στρώμα του οξειδίου μπορεί να συγκριθεί με ένα λεπτό υμένιο μη αγώγιμο, που με αυτόν τον τρόπο εμποδίζει κατά ένα μεγάλο μέρος τη γαλβανική διάβρωση.

Το φυσικό στρώμα οξειδίου του αλουμινίου αποτελείται από ένα εξαιρετικά λεπτό και συμπαγές στρώμα που λέγεται στρώμα βάσης και ένα ενυδατωμένο ανώτερο στρώμα του οποίου το πάχος κυμαίνεται από 0,005 μπως 0,01 μμ. Ένα τέτοιο λεπτό στρώμα έχει ένα μεγάλο αριθμό από πόρους και αδύνατα σημεία όπου το υποκείμενο μεταλλικό αλουμίνιο είναι σε θέση να οδηγήσει σε διάλυμα ($Al(OH)_3$).



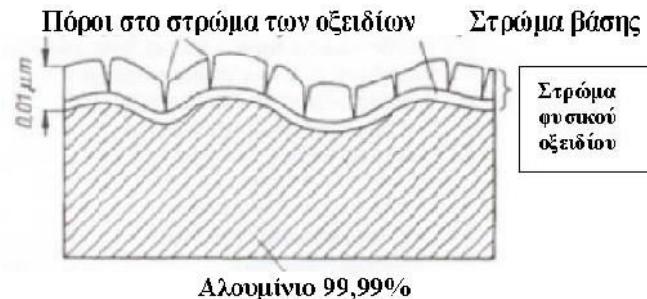
Εικόνα 23: Διάβρωση αλουμινίου 99,5% που έχει επικαλυφθεί από φυσικό στρώμα οξειδίου, σε διαβρωτικό περιβάλλον

Εντούτοις αν το αλουμίνιο οδηγηθεί σε διάλυμα σε ένα τέτοιν πόρο, αυτό συνήθως κατακρημνίζεται ως προϊόν διάβρωσης που γεμίζει τον πόρο, σταματώντας έτσι την περαιτέρω διάβρωση.

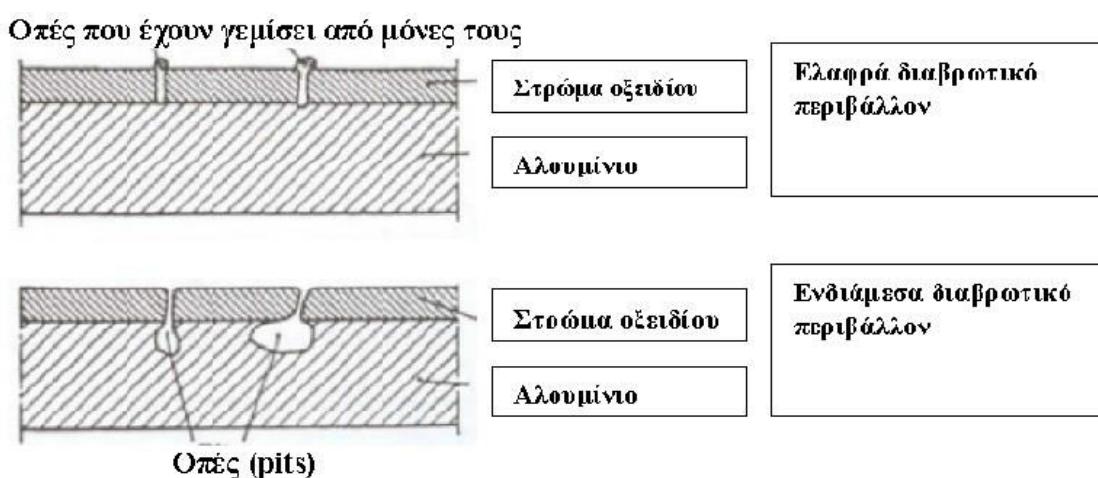
Αν το αλουμίνιο περιέχει κραματικά στοιχεία σε μορφή στερεού διαλύματος, εμφανίζονται και αυτά στο στρώμα οξειδίων. Στα κράματα $Al-Mg$, η συγκέντρωση του Mg στο στρώμα οξειδίων είναι μεγαλύτερη από ότι στο μέταλλο, ειδικά μετά την ανόπτηση. Έστι η επιφάνεια των ημικατεργασμένων προιόντων μπορεί να πάρει μια γκρι χυτή μορφή μετά από πλήρη ανόπτηση, και αυτός είναι ο λόγος που τέτοια κράματα υφίστανται ανόπτηση σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα παρά στον αέρα. Σχετικά δε με την αρχική επιφάνεια, το στρώμα των οξειδίων στο αλουμίνιο μερικώς αναπτύσσεται προς τα έξω, καθόσον σαν οξείδιο έχει μεγαλύτερο όγκο από το μέταλλο από το οποίο σχηματίστηκε, και μερικώς προς τα μέσα, καταναλώνοντας το μεταλλικό υπόβαθρο.

Αφού το φυσικό στρώμα οξειδίων αναπτύσσεται μέσα στο μέταλλο, έχει διαφορετική χημική σύνθεση σε σημεία που υπάρχουν εγκλείσματα στη δομή του αλουμινίου. Τα κατακρημνίσματα είναι σαφώς μεγαλύτερα από το στρώμα του οξειδίου. Καθώς αναπτύσσεται το στρώμα του οξειδίου συναντά το κατακρήμνισμα στην επιφάνεια και δημιουργούνται συνθήκες γαλβανικού κελιού εάν βρεθούν σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Το οξείδιο του αλουμινίου είναι από μόνος του καλός μονωτής, αλλά ένα οξείδιο αλουμινίου που περιέχει σίδηρο, μπορεί να θεωρηθεί ημιαγωγός που αφήνει τα ηλεκτρόνια να περνούν σε τέτοιο βαθμό, που να επιτρέπει τη γαλβανική διάβρωση. Αυτό μπορεί να συμβεί ακόμη και αν γίνει τεχνητή αύξηση του πάχους του στρώματος των οξειδίων (π.χ. ανοδίωση). Έστι το στρώμα των οξειδίων δεν είναι ένας αδιαπέραστος τοίχος που να προφυλάσσει το υποκείμενο αλουμίνιο. Τα κραματικά στοιχεία του αλουμινίου επηρεάζουν τη σύνθεση του στρώματος του οξειδίου όπως εκείνη του γειτονικού μετάλλου.[51]



Εικόνα 24 : Στρώμα οξειδίων σε υπερκαθαρό αλουμίνιο. Το στρώμα καλύπτει το αλουμίνιο σαν γυαλί.[51]



Εικόνα 25: Συμπεριφορά του αλουμινίου σε αδύναμο και ισχυρότερο περιβάλλον. Οι πόροι και οι οπές στο άνω τμήμα του σχεδίου έχουν γεμίσει σε μεγάλο βαθμό από το προϊόν διάβρωσης, το υδροξείδιο του αλουμινίου. [51]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

1. Θάλαμος αλατονέφωσης

Το πρώτο μέρος του πειράματος πραγματοποιήθηκε στο θάλαμο αλατονέφωσης Erischen Model 606. Η συσκευή αποτελείται από έναν αεροσυμπιεστή παροχής κατάλληλων συνθηκών συμπιεσμένου αέρα, τη δεξαμενή διάλυσης του χλωριούχου νατρίου στο νερό, το πίνακα ελέγχου της θερμοκρασίας και της πίεσης, το θάλαμο ομίχλης και το ακροφύσιο ψεκασμού.



Εικόνα 1: Συσκευή αλατονέφωσης

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο κλειστό θάλαμο κυλινδρικού σχήματος, ο οποίος σφραγίζεται με διαφανή θόλο. Τα δοκίμια, με τη βοήθεια του ακροφυσίου, ψεκάζονται με διάλυμα 5% NaCl σε συνθήκες θερμοκρασίας 30°C και πίεσης 1 bar (ASTM B117). Ο ψεκασμός από το ακροφύσιο γίνεται από ψηλά έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη διασπορά του νέφους μέσα στο θάλαμο. Για την επίτευξη της ομοιόμορφης διασποράς έγινε χρήση κυλινδρικού σωλήνα ο οποίος περιέβαλλε το ακροφύσιο και κατεύθυνε τη ροή του νέφους στο θόλο. Οι σταγόνες που δημιουργούνται από την εκνέφωση κατευθύνονται στο πυθμένα του θαλάμου όπου υπάρχει σύστημα απομάκρυνσης τους στο εξωτερικό περιβάλλον μέσω σωλήνα. Στο πυθμένα του θαλάμου επίσης βρίσκεται και η αντίσταση που προσδίδει την απαίτούμενη θερμότητα στο θάλαμο και η οποία πρέπει να καλύπτεται συνεχώς με νερό.

Ο τρόπος τοποθέτησης των δοκιμών είναι:

1. τα δοκίμια πρέπει να κρέμονται
2. τα δοκίμια δεν πρέπει να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους
3. τα δοκίμια πρέπει να τοποθετούνται με τέτοιο τρόπο ώστε το διαβρωτικό διάλυμα να μη στάζει από το ένα δοκίμιο στο άλλο



Εικόνα 2: Τοποθέτηση δοκιμών στο θάλαμο αλατονέφωσης

Ο αεροσυμπιεστής της συσκευής αλατονέφωσης παρέχει την απαραίτητη πίεση αέρα τον θάλαμο και σε σε συνδυασμό με την παροχή του διαλύματος, που ρυθμίζεται από μια βάνα πάνω στη δεξαμενή, δημιουργείται η ανάλογη ποσότητα νέφους μέσα στο θάλαμο. Η παροχή στα πειράματα που έγιναν διατηρήθηκε σταθερή και περίπου ίση με 0,8-1,2 lt/h. Το πιεστικό έχει αυτόματη λειτουργία με εύρος πίεσης 6-8bar. Όταν η πίεση στο πιεστικό ξεπεράσει τα 8 bar σταματά η λειτουργία του και ξαναρχίζει μόλις η πίεση πέσει κάτω από τα 6 bar. Συνήθως αυτό γίνεται ανά 55 λεπτά και εξαρτάται από την ρύθμιση της πίεσης μέσα στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Το διάλυμα για την δημιουργία του νέφους, στην περίπτωση μας απιονισμένο νερό με 5% NaCl εκχέεται στην δεξαμενή της εγκατάστασης η οποία έχει χωρητικότητα 200 lt. και επιφάνεια 50cm x 68cm. Στην βάση της υπάρχει φίλτρο καθαρισμού, ενώ πάνω της είναι εφαρμοσμένος και ο πίνακας ελέγχου για τις ρυθμίσεις θερμοκρασίας και πίεσης του θαλάμου αλλά και τον καθορισμό της διάρκειας λειτουργίας της συσκευής.

2. Τραχύτητα

Τραχύτητα επιφάνειας, ή πιο συχνά τραχύτητα, είναι ένα μέτρο της υφής της επιφάνειας. Υπολογίζεται από τις κατακόρυφες αποκλίσεις της πραγματικής επιφάνειας από την ιδανική μορφή του. Εάν αυτές οι αποκλίσεις είναι μεγάλες, η επιφάνεια είναι τραχιά. Αντίστοιχα αν είναι μικρές η επιφάνεια είναι ομαλή.

2.1. Εφαρμογές τραχυμέτρησης

Η τραχύτητα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του πώς ένα πραγματικό αντικείμενο θα αλληλεπιδράσει με το περιβάλλον του. Ανώμαλες επιφάνειες που φθείρονται πιο γρήγορα και έχουν υψηλότερους συντελεστές τριβής από λείες επιφάνειες. Η Τραχύτητα είναι συχνά μια καλή ένδειξη της απόδοσης ενός εξαρτήματος μηχανής, δεδομένου ότι ανωμαλίες στην επιφάνεια μπορούν να σχηματίζουν περιοχές πυρήνωσης για ρωγμές ή διάβρωση. Από την άλλη πλευρά, μεγαλύτερη τιμή τραχύτητας συνεπάγετε και καλύτερη πρόσφυση.

Αν και τραχύτητα είναι συχνά ανεπιθύμητη, είναι δύσκολο και δαπανηρό να ελέγχθει κατά τη κατασκευή ενός εξαρτήματος. Μειώνοντας την τραχύτητα της επιφάνειας συνήθως θα αυξηθεί εκθετικά το κόστος κατασκευής του. Αυτό οδηγεί συχνά σε μια ανταλλαγή μεταξύ του κόστους παραγωγής ενός στοιχείου και την απόδοσή του σε μια εφαρμογή.

2.2. Λειτουργία τραχυμέτρου

Ένα διαμάντι, γραφίδα, διέρχεται από την επιφάνεια του δείγματος, της οποίας θέλουμε να μετρήσουμε την τραχύτητα, και ένα πιεζοηλεκτρικό καταγράφει όλες τις κατακόρυφες κινήσεις. Οι κορυφές και κοιλάδες που καταγράφονται, μετατρέπονται σε μία γνωστή τιμή μιας δεδομένης παραμέτρου.[63]

Το σύστημα M ή σύστημα Μέσης Γραμμής (Mean Line System) είναι μια κατά κύριο λόγο ποσοτική μέθοδος έκφρασης της τραχύτητας των επιφανειών. Βασικό μέγεθος του συστήματος M αποτελεί η λεγόμενη κεντρική γραμμή, που ορίζεται ως η παράλληλη προς τη γενική κατεύθυνση του περιγράμματος ευθεία, η οποία ισομοιράζει τα πάνω και τα κάτω εμβαδά του δειγματοληπτικού μήκους L. Η κεντρική αυτή γραμμή υλοποιείται μηχανικά από το πέδιλο των τραχυμέτρων τύπου στυλίσκου. Παράλληλα προς την κεντρική γραμμή βρίσκονται άλλες δύο γραμμές αναφοράς, η γραμμή L_a η οποία εφάπτεται της ανώτερης ανωμαλίας, και η γραμμή L_b που εφάπτεται της κατώτερης ανωμαλίας.[64]

Από τις πιο γνωστές παραμέτρους τραχύτητας, είναι το " R_a " και ορίζεται ως ο αριθμητικός μέσος όρος της τραχύτητας. Η παράμετρος " R_a " είναι και εύκολη να μετρηθεί και αποτελεσματική στην μέτρηση της τραχύτητας μιας επιφάνειας, υπάρχουν και άλλες παραμέτρους που μπορεί να είναι περισσότερο συγκεκριμένες και χρήσιμες ανάλογα με τις απαιτήσεις της κάθε εφαρμογής. Για παράδειγμα μπορούμε να αναφέρουμε τη τετραγωνική μέση τιμή, " R_q ", και το μέγιστο ύψος τραχύτητας, " R_t ".

2.3. Παράμετροι τραχύτητας

Η τιμή τραχύτητας μπορεί είτε να υπολογιστεί σε ένα προφίλ (γραμμή) ή σε μια επιφάνεια (εμβαδόν). Παρότι οι παράμετροι τραχύτητας προφίλ (R_a , R_q , R_t) είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες από την άλλη οι παράμετροι τραχύτητας επιφανείας (S_a , S_q , S_t) δίνουν πιο σημαντικές αξίες.

1. **Τραχύτητα:** Η τραχύτητα αποτελείται από επιφανειακές ανωμαλίες που προκύπτουν από τις διάφορες διαδικασίες κατεργασίας. Αυτές οι ανωμαλίες συνδυάζονται για να σχηματίσουν υφή της επιφάνειας.

2. **Υψος Τραχύτητας:** Είναι το ύψος των ανωμαλιών σε σχέση με μία γραμμή αναφοράς. Μετριέται σε χιλιοστά ή μικρά. Είναι επίσης γνωστή ως το ύψος της ανομοιομορφίας.

3. **Πλάτος Τραχύτητας:** Το πλάτος τραχύτητας είναι η απόσταση παράλληλα προς την ονομαστική επιφάνεια μεταξύ διαδοχικών κορυφών ή κορυφογραμμών που αποτελούν το κυρίαρχο μοτίβο τραχύτητας. Μετριέται και αυτό σε χιλιοστά ή μικρά.

4. **Πλάτος Τραχύτητας Cut off:** Το Πλάτος τραχύτητας Cut off είναι η μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ των αντίστοιχων επιφανειακών ανωμαλιών που συμπεριλαμβάνονται στη μέτρηση του μέσου ύψους τραχύτητας. Θα πρέπει πάντα να είναι μεγαλύτερο από το πλάτος τραχύτητας, προκειμένου να επιτευχθεί το συνολικό ύψος τραχύτητας.[63]

2.3.1. Χαρακτηριστικά στοιχεία της τραχύτητας της επιφάνειας

- Η τραχύτητα κεντρικής γραμμής ή μέση αριθμητική τραχύτητα R_a , η οποία ορίζεται από τη σχέση :

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx$$

Το μέγεθος αυτό εκφράζει τη μέση τιμή των αποκλίσεων όλων των σημείων του πραγματικού περιγράμματος από την κεντρική γραμμή, μέσα στο δεδομένο μήκος δειγματοληψίας.

- Το βάθος οριζοντίωσης R_p , το οποίο ορίζεται από την παρακάτω σχέση :

$$R_p = \int_0^L h(x) dx$$

Το μέγεθος αυτό εκφράζει το μέσο βάθος του πραγματικού περιγράμματος από την περιβάλλουσα επαφής και θεωρείται ότι περιγράφει καλύτερα από κάθε άλλη παράμετρο την τριβική ποιότητα της επιφάνειας. Αυτό συμβαίνει διότι το συγκεκριμένο μέγεθος ουσιαστικά δείχνει την απόσταση των κορυφών των ανωμαλιών από τη μέση στάθμη της επιφάνειας.

- Το μέγιστο ύψος R_t , που ορίζεται από τη σχέση :

$$R_t = \alpha + b$$

Το μέγεθος αυτό εκφράζει την υψομετρική διαφορά μεταξύ της υψηλότερης κορυφής των επιφανειακών ανωμαλιών και της βαθύτερης κοιλάδας. Παρόλο που το μέγιστο βάθος μετριέται σχετικά εύκολα έχει το μειονέκτημα να παρουσιάζει ευαισθησία σε τοπικές ανωμαλίες που τυχαίνει να βρίσκονται στο μήκος της δειγματοληψίας.

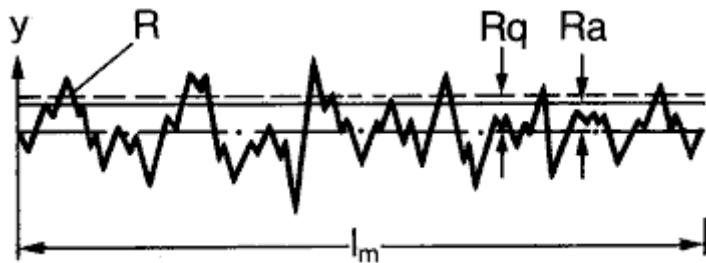
- Το μέσο βάθος R_z , που ορίζεται από τη σχέση :

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^n a_i \sum_{i=1}^n \beta_i}{n}$$

Στην παραπάνω σχέση τα α και β είναι οι αποστάσεις των γραμμών L_a και L_k αντίστοιχα από την κεντρική γραμμή.

Το συγκεκριμένο μέγεθος R_z , εκφράζει το μέσο βάθος η διαδοχικών επιφανειακών ανωμαλιών.[64]

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} |y| dx \quad R_q = \sqrt{\frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} y^2 dx}$$



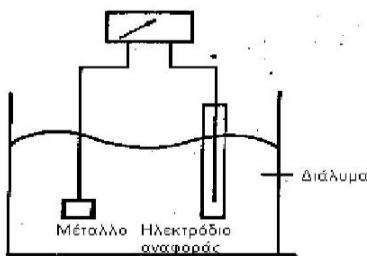
Εικόνα 3: Χαρακτηριστικά στοιχεία της τραχύτητας της επιφάνειας [65]

- Συνολικό διανυόμενο μήκος της ακίδας του ανιχνευτή της τραχύτητας πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια I_t
- Βήμα I_c τα οποία είναι συνήθως πέντε και ορίζονται ως τα τμήματα αν το διανυόμενο μήκος I_t χωριστεί σε πεπερασμένο πλήθος ίσων τμημάτων. Δηλαδή $I_t=5 I_c$. [64]

3. Η ηλεκτροχημική μελέτη της διάβρωσης

Η ηλεκτροχημική φύση του φαινομένου της διάβρωσης προσδιόρισε και την εφαρμογή και χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων για τη μελέτη και μέτρηση των διαβρωτικών συστημάτων.

Όταν ένα μέταλλο εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα πραγματοποιούνται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, χαρακτηριστικές της διεπιφάνειας μετάλλου-διαλύματος, προκαλώντας την διάβρωση του μετάλλου. Αυτές οι αντιδράσεις δημιουργούν ένα ηλεκτροχημικό δυναμικό, το δυναμικό διάβρωσης E_{cor} ή δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit Potential – OCP) στη διεπιφάνεια μετάλλου-διαλύματος που είναι χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου συστήματος. Το E_{cor} δεν μπορεί να μετρηθεί άμεσα αλλά μόνο έμμεσα, σε σύγκριση με το δυναμικό ενός γνωστού συστήματος αναφοράς. σαν ηλεκτρόδια αναφοράς χρησιμοποιούνται συνήθως ηλεκτρόδια καλομέλανα (Saturated Calomel Electrode- SCE) ή ηλεκτρόδια Ag-AgCl. [53]



Εικόνα 4: μέτρηση του E_{cor} για ένα σύστημα μετάλλου-διαλύματος [53]

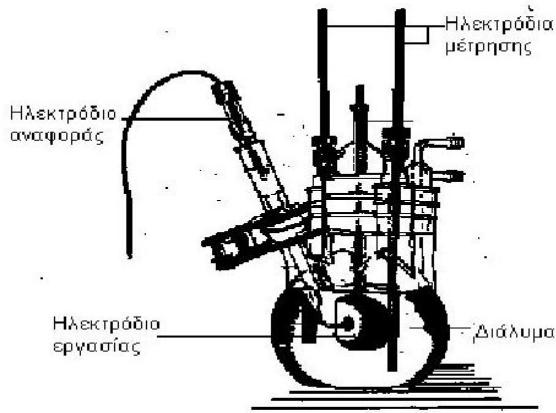
Το δυναμικό και το ρεύμα είναι οι δύο βασικές μεταβλητές σε ένα ηλεκτροχημικό πείραμα. Το δυναμικό μπορεί να δημιουργηθεί από μία φυσικά αντίδραση ανάμεσα στο μέταλλο και το διάλυμα ή να επιβληθεί από εξωτερική διάταξη. Η εξωτερική διάταξη καταναλώνει ηλεκτρική ενέργεια για τη μεταβολή του φυσικού δυναμικού διάβρωσης και η μεταβολή (σάρωση) του δυναμικού αποτελεί τη κινητήρια δύναμη για τη πραγματοποίηση των ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων. Πόλωση είναι η διατήρηση του δυναμικού σε τιμές διαφορετικές του E_{cor} .

Με την πραγματοποίηση μίας αντίδρασης οξείδωσης ή αναγωγής στη μεταλλική επιφάνεια η ροή των ηλεκτρονίων (προς ή από το μέταλλο) προκαλεί τη δημιουργία ρεύματος. Το ρεύμα αυτό σχετίζεται με την ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, όντας το μέτρο του αριθμού των ηλεκτρονίων που ρέουν σε μία περίοδο χρόνου.

Οι συνθήκες πόλωσης κατά τη διάρκεια ενός πειράματος διάβρωσης επιτρέπουν τη συσχέτιση του μετρούμενου δυναμικού ή ρεύματος με την αντίδραση της οξείδωσης ή αναγωγής. Δυναμικά θετικότερα του E_{cor} επιταχύνουν την αντίδραση οξείδωσης και προκαλούν τη δημιουργία ανοδικού ρεύματος (θετική-ανοδική πόλωση). Δυναμικά αρνητικότερα του E_{cor} επιταχύνουν την αντίδραση αναγωγής και προκαλούν την δημιουργία καθοδικού ρεύματος (αρνητική-καθοδική πόλωση).

- Κελί διάβρωσης και διατάξεις

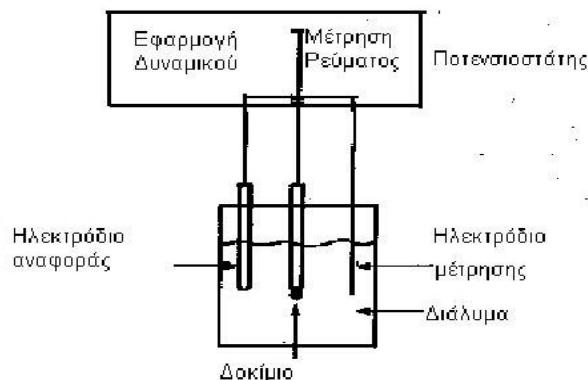
Το κελί διάβρωσης που χρησιμοποιείται σε τυπικές ηλεκτροχημικές μετρήσεις περιλαμβάνει το μεταλλικό δοκίμιο (ηλεκτρόδιο εργασίας), το διάλυμα στο οποίο εμβαπτίζεται αυτό, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (μέτρηση δυναμικού) και ένα ή δύο ηλεκτρόδια μέτρησης (μέτρηση ρεύματος).



Εικόνα 5: Τυπικό κελί ηλεκτροχημικής μελέτης διάβρωσης[53]

Το κελί διάβρωσης είναι συνδεδεμένο με τον ποτενσιοστάτη που:

- Ελέγχει και επιβάλλει την διαφορά δυναμικού μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και ηλεκτροδίου αναφοράς
- Μετρά τη ροή του ρεύματος μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και ηλεκτροδίου μέτρησης



Εικόνα 6: Λειτουργία ποτενσιοστάτη[53]

Οι ρυθμίσεις και όλος ο έλεγχος λειτουργίας μπορεί να γίνεται αυτοματοποιημένα μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή με κατάλληλο πρόγραμμα εκτέλεσης και επεξεργασίας ηλεκτροχημικών μετρήσεων. Έτσι επιβάλλεται η σάρωση των τιμών δυναμικού από μια αρχική τιμή σε μια τελικά (με μία ορισμένη ταχύτητα-ταχύτητα διάβρωσης) και λαμβάνονται οι αποκρίσεις του ρεύματος σε ημιλογαριθμικά διαγράμματα δυναμικού-ρεύματος. Ανάλογα με τη συγκεκριμένη επιλογή διαφόρων συνθηκών πόλωσης, σάρωσης, ελεγχούμενης-μετρούμενης μεταβλητής έχουν διαμορφωθεί και οι διάφορες ηλεκτροχημικές μέθοδοι ελέγχου και μέτρησης της διάβρωσης που χρησιμοποιούνται στη πράξη.

Στόχος των διαφόρων μελετών της διάβρωσης είναι:

- Η κατανόηση του μηχανισμού της διάβρωσης ενός συγκεκριμένου συστήματος μετάλλου-διαβρωτικού συστήματος
- Η πρόβλεψη της συμπεριφοράς ενός υλικού για χρήση σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον
- Η επιλογή ποια υλικά είναι κατάλληλα για χρήση σε ένα ορισμένο περιβάλλον ή σε ποια περιβάλλοντα είναι κατάλληλο για χρήση ένα ορισμένο υλικό

3.1 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι μελέτης της διάβρωσης

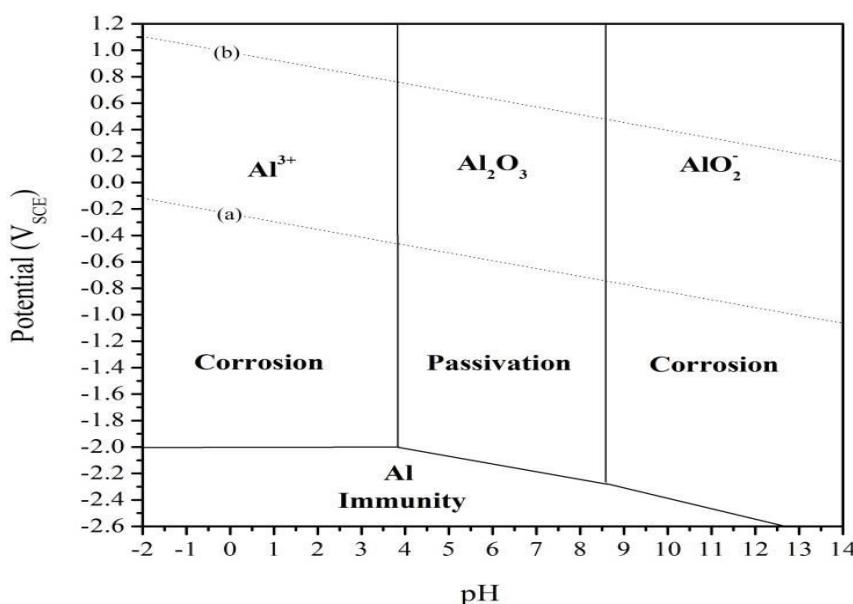
Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι και τεχνικές που χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα στη μελέτη της διάβρωσης είναι γρήγορες, σχετικά απλές στην εκτέλεσή τους και όχι ιδιαίτερα υψηλού κόστους εξοπλισμού. Εκείνο που χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή είναι η ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Η ερμηνεία βασίζεται στη σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα αναμενόμενα δεδομένα για διάφορους τύπους συμπεριφοράς και φτάνει μέχρι τη χρήση πολύπλοκων υπολογιστικών μοντέλων. Η δυσκολία προκύπτει από το γεγονός ότι μια σχέση (π.χ. δυναμικό-ένταση ρεύματος) χρησιμοποιείται για να εξηγήσει και να ερμηνεύσει μια μάλλον πολύπλοκη σειρά φαινομένων. Αυτό επιβάλλει την εφαρμογή περισσοτέρων από μία μεθόδων και τον συνδυασμό των αποτελεσμάτων τους προκειμένου να καταλήξουμε σε ασφαλή συμπεράσματα.

Οι κύριες μέθοδοι και τεχνικές που βρίσκουν σήμερα εφαρμογή είναι:

1. Θερμοδυναμικά διαγράμματα δυναμικού- pH (διαγράμματα Pourbaix)
2. Γραμμική πόλωση Tafel
3. Μέθοδοι πόλωσης- καμπύλες πόλωσης
4. Διαγράμματα ποτενσιομετρικής πόλωσης
5. Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης [53]

3.1.1. Διαγράμματα Pourbaix

Τα διαγράμματα αυτά είναι μία γραφική μέθοδος αναγνώρισης της σταθερότητας του μετάλλου (κατάσταση ελάχιστης ελεύθερης ενέργειας) σαν συνάρτηση της ενεργότητας των ιόντων του υδρογόνου (pH) και του δυναμικού ισορροπίας (οξειδωτική δύναμη -EMF). Τα διαγράμματα αυτά χρησιμοποιούνται τόσο για την ερμηνεία των μηχανισμών διάβρωσης με την ταυτοποίηση των πιθανών προϊόντων διάβρωσης αλλά λειτουργούν και σαν « διαβρωτικός χάρτης ». Αν περιλαμβάνονται σε αυτά όλα τα βασικά για τη διάβρωση συστατικά και οι χρησιμοποιούμενες θερμοδυναμικές πληροφορίες εκφράζουν τις αντίστοιχα αναμενόμενες για τη διεπιφάνεια και τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται εκεί, τα διαγράμματα αυτά μπορούν να δείξουν κάτω από ποιες συνθήκες pH και δυναμικού δεν εμφανίζεται διάβρωση (αδρανής περιοχή) ή μπορεί να προκληθεί μετατροπή του μετάλλου σε ιόν (απώλεια μετάλλου) ή σε οξειδωμένο στερεό (πιθανή παθητικοποίηση). Χρήση τέτοιων διαγραμμάτων γίνεται βασικά για καθαρά μέταλλα καθώς συνήθως δεν υπάρχουν τιμές κατάλληλων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για τα κράματα.[53]

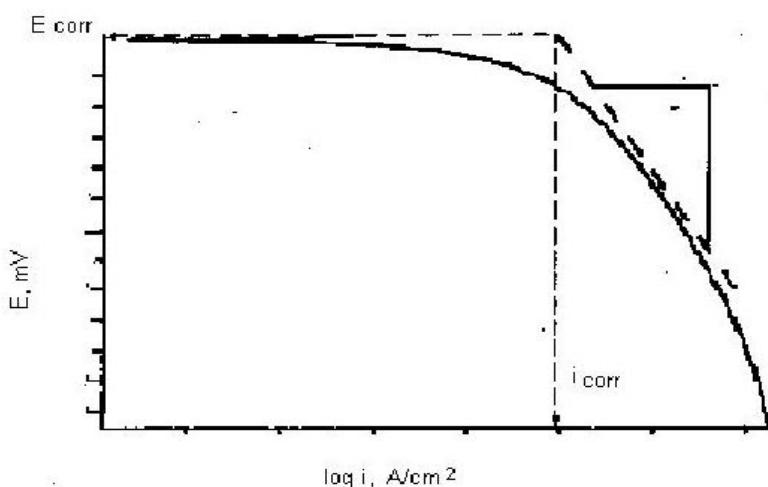


Εικόνα 7 : Διάγραμμα Pourbaix για το αλουμίνιο [52]

3.1.2 Γραμμική πόλωση Tafel

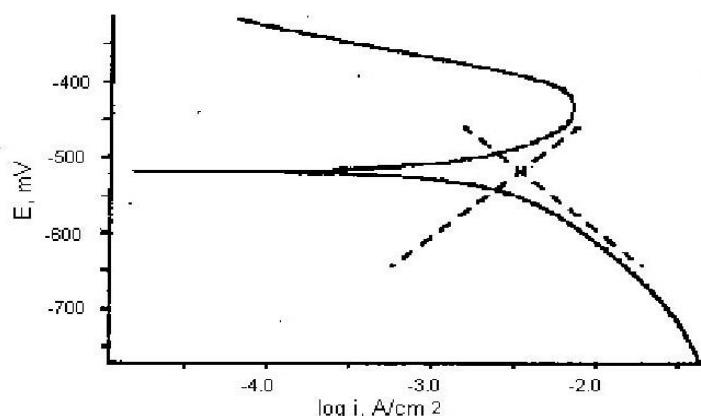
Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την άμεση μέτρηση του ρεύματος διάβρωσης i_{cor} και τον υπολογισμό της ταχύτητας διάβρωσης ή για τον υπολογισμό των σταθερών Tafel (β_A και β_C) που μαζί με την αντίσταση πόλωσης R_p οδηγούν στον υπολογισμό του i_{cor} και της ταχύτητας διάβρωσης.

Οι καμπύλες Tafel κατασκευάζονται με αρχικό δυναμικό E_{cor} και σάρωση είτε από -250 mV (καθοδικές καμπύλες Tafel) είτε με +250 mV (ανοδικές καμπύλες Tafel). Μπορούν να παραχθούν και με ενιαία σάρωση σε ένα εύρος τιμών (με κίνδυνο το αρνητικό τμήμα της σάρωσης να επηρεάσει την επιφάνεια του δοκιμίου και να μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά του κατά την ανοδική πόλωση). Η ταχύτητα σάρωσης είναι της τάξης των 0.1 mV/sec και τα αποτελέσματα λαμβάνονται σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα δυναμικού-ρεύματος. Ο προσδιορισμός του i_{cor} προκύπτει από την τομή της προέκτασης του γραμμικού τμήματος της ανοδικής ή καθοδικής καμπύλης με το E_{cor} . Η γραμμικότητα των καμπυλών είναι μέτρο της ακρίβειας των πειραματικών αποτελεσμάτων. [53]



Εικόνα 9: Τυπική καθοδική καμπύλη Tafel[53]

Κατασκευάζοντας ένα διάγραμμα Tafel με ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις, οι προεκτάσεις των γραμμικών τμημάτων της καθοδικής και ανοδικής καμπύλης πρέπει να τέμνονται στο E_{cor} . Διαφορετική περίπτωση υποδεικνύει ότι σύνθετοι μηχανισμοί παρατηρούνται στην ανοδική ή/και καθοδική αντίδραση και τα αποτελέσματα της μεθόδου είναι επισφαλή. Οι κλίσεις των γραμμικών τμημάτων της ανοδικής και καθοδικής καμπύλης Tafel παρέχουν τις σταθερές (β_A και β_C αντίστοιχα). [53]



Εικόνα 10 : Ανοδική και καθοδική καμπύλες Tafel[53]

Με βάση το i_{cor} ο υπολογισμός της ταχύτητας διάβρωσης γίνεται με το νόμο του Faraday:

$$\frac{\beta}{t} = \frac{iM}{n_e F}$$

όπου

- $\frac{\beta}{t}$ = βάρος απώλειας μετάλλου (g/sec)
- i =ένταση ρεύματος (A)
- M = μοριακό βάρος μετάλλου (g/mol)
- n_e = αριθμός ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων
- F = σταθερά Faraday (96500 coulombs)

Πολλές φορές η ταχύτητα της διάβρωσης (CorrosionRate-CR) εκφράζεται σε μονάδες μήκους (mm) ως προς το χρόνο (έτος)- CR (mm/y) CR:

$$CR(cm/s) = \frac{iM}{n_e F d A}$$

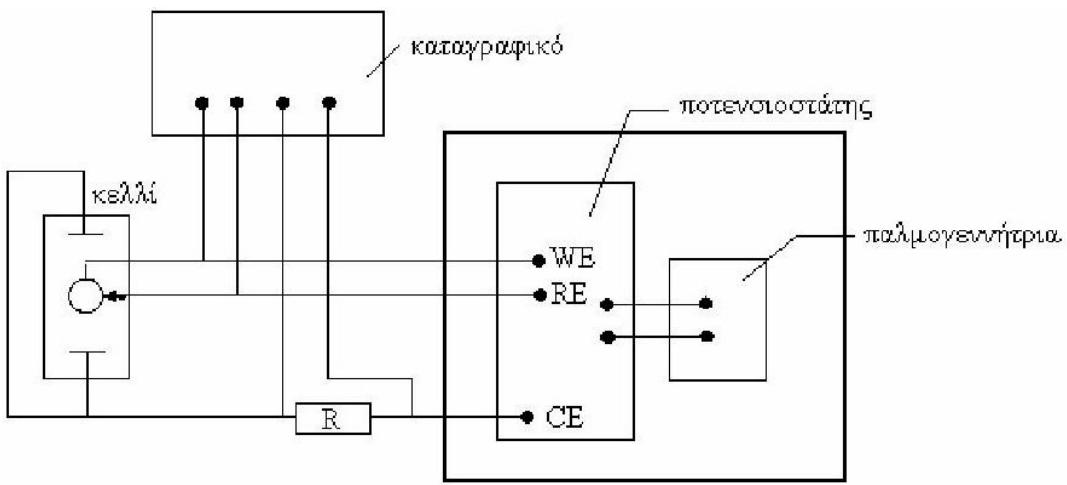
Όπου d = πυκνότητα (g/cm³) και A = επιφάνεια μετάλλου (cm²).

$$\text{Για } I_{cor} (\mu A/cm^2) = \frac{i}{A} \text{ (πυκνότητα ρεύματος)}$$

$$CR(mm/y) = \frac{I_{cor} M}{n_e d F} 3.27 * 10^{-3}$$

3.1.3 Μέθοδος πόλωσης-καμπύλες πόλωσης

Είναι η πλέον διαδεδομένη ηλεκτροχημική μέθοδος στη μελέτη γενικά της διάβρωσης. Η εφαρμογή της γενικά επεκτείνεται τα τελευταία χρόνια στην έρευνα των οργανικών επικαλύψεων (αξιολόγηση συμπεριφοράς των επικαλύψεων στη διάβρωση, μελέτη συνθέσεων, μελέτη αναστολέων κ.τ.λ.) . λαμβάνεται πειραματικά η συνάρτηση $i=f(E)$ όπου i = πυκνότητα ρεύματος και E το δυναμικό του εξεταζόμενου δοκιμίου μετρούμενο μέσω ηλεκτροδίου αναφοράς. Το δυναμικό E επιβάλλεται εξωτερικά (δηλαδή το σύστημα εξαναγκάζεται να βρεθεί εκτός E_{cor}) και ρυθμίζεται μέσω ποτενσιοστάτου.



Εικόνα 11: Διάταξη λήψης καμπυλών πόλωσης [39]

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

- Ποτεσιοστατικές καμπύλες πόλωσης (potenstatic polarization curves)
- Ποτενσιοστατικές ή ποτενσιοκινητικές καμπύλες πόλωσης (potentiodynamic, potentiokinetic curves)

Στη πρώτη περίπτωση η μέτρηση του ρεύματος γίνεται με αποκατάσταση περίπου της ισορροπίας στο επιθυμητό δυναμικό, έχουμε δηλαδή λήψη ενός σμείου στο διάγραμμα (I,E). Στη συνέχεια το δυναμικό μεταβάλλεται κατά ορισμένη τιμή π.χ. ανα 50 mV, κ.ο.κ. Η μέθοδος θεωρείται προκαταρτική για τη μελέτη ενός ηλεκτροχημικού συστήματος (συνήθως σε άγνωστο ηλεκτροχημικό σύστημα λαμβάνονται αρχικά καμπύλες ποτενσιοστατικές και στη συνέχεια εφαρμόζονται άλλες μέθοδοι, όπως π.χ. η κυκλική βολταμετρία ή εμπέδηση).

Στη δεύτερη περίπτωση μεταβάλλεται αυτόματα η τιμή του δυναμικού, δηλαδή έχουμε μία σάρωση του δυναμικού μέσω μίας παλμογεννήτριας συνδεδεμένης με τον ποτενσιοστάτη και ο ρυθμός σάρωσης (scanrate) π.χ. 1 mV/sec, εξαρτάται από το σύστημα και επηρεάζει τη μορφή των καμπυλών. Αυτές οι μέθοδοι χαρακτηρίζονται ως μη στάσιμης κατάστασης.

Στις καμπύλες πόλωσης γίνεται διάκριση ανοδικών και καθοδικών κλάδων. Στη διάβρωση όπου μας ενδιαφέρει το δοκίμιο να είναι άνοδος εξετάζεται ο ανοδικός κλάδος της πόλωσης.[39]

3.1.3.1. Αξιολόγηση καμπυλών πόλωσης

Η αξιολόγηση των καμπυλών πόλωσης είναι το σοβαρότερο σημείο στην εφαρμογή της μεθόδου. Έχουν αναπτυχθεί 3-4 αξιόπιστες μεθοδολογίες, οι οποίες εφαρμόζονται κατά περίπτωση και υπό ορισμένους περιορισμούς που επιβάλλονται από την συμπεριφορά του ηλεκτροχημικού συστήματος. Η αξιολόγηση των καμπυλών πόλωσης γίνεται με δύο τρόπους:

- Από τη μορφή της καμπύλης και,
- Με υπολογισμό ηλεκτροχημικών παραμέτρων που συνδέονται άμεσα με το μηχανισμό όπως τη πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης i_{cor} , την αντίσταση διάβρωσης R_p , το δυναμικό διάρρηξης E_b . Οι ηλεκτροχημικές παράμετροι χρησιμοποιούνται συγκριτικά ως μέτρα συμπεριφοράς στη διάβρωση.

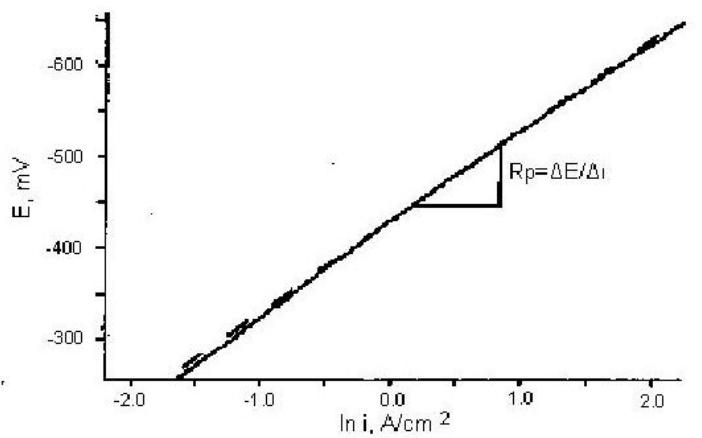
Παραλλαγή της κλασσικής μεθόδου των καμπυλών πόλωσης, είναι η τεχνική της γραμμικής πόλωσης (linear resistance) ή της αντίστασης πόλωσης, [39]

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της αντίστασης πόλωσης R_p . Σαν αντίσταση πόλωσης ορίζεται η αντίσταση του υλικού στην οξείδωση κατά τη διάρκεια της εφαρμογής ενός εξωτερικού δυναμικού. Η ταχύτητα διάβρωσης σχετίζεται άμεσα με την R_p και μπορεί να υπολογιστεί από αυτήν.

Στα πειράματα για τον υπολογισμό της R_p το δυναμικό σαρώνεται σε μία περιοχή +/- 20 mV πέριξ του E_{cor} (-20 mVέως + 20 mV) με ταχύτητα σάρωσης της τάξης του 0.1 mV/seckai τα αποτελέσματα καταγράφονται σε διαγράμματα δυναμικού ρεύματος.

Η βασική εφαρμογή των μετρήσεων της αντίστασης πόλωσης είναι ο υπολογισμός της ταχύτητας διάβρωσης. Η R_p προσδιορίζεται από την κλίση της καμπύλης πόλωσης (ή την κλίση της καμπύλης πόλωσης στο E_{cor} στη συνηθισμένη περίπτωση της μη γραμμικότητας της καμπύλης πόλωσης). [53]

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad [\text{όπου } \Delta E \text{ (V), } \Delta i \text{ (\mu A)}]$$



Εικόνα 12: Τυπική καμπύλη αντίστασης πόλωσης [53]

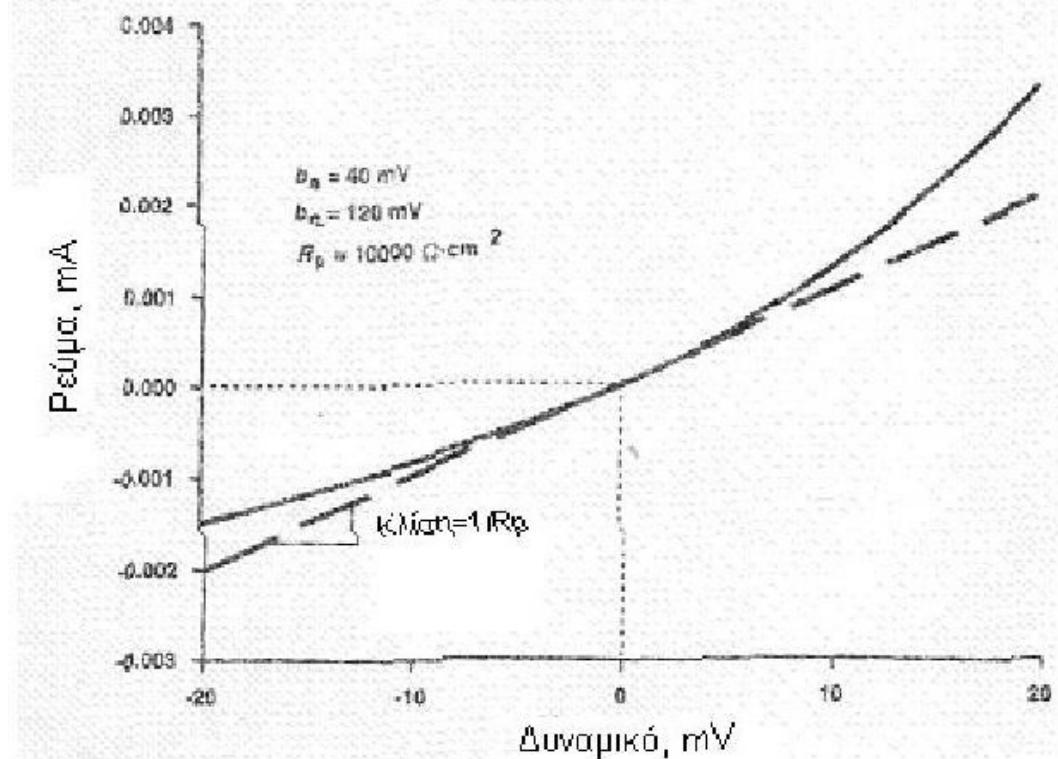
Το ρεύμα διάβρωσης I_{cor} , η αντίσταση πόλωσης R_p και οι σταθερές των ανοδικών και καθοδικών καμπυλών πόλωσης β_A και β_C συνδέονται από τη σχέση :

$$I_{cor} = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3 R_p (\beta_A + \beta_C)}$$

Για τον υπολογισμό του I_{cor} απαιτείται φυσικά ο προηγούμενος προσδιορισμός των σταθερών β_A και β_C με τη μέθοδο υπερπόλωσης Tafel.

Στη συνέχεια υπολογίζεται η ταχύτητα διάβρωσης με τις σχέσεις Faraday και CR.

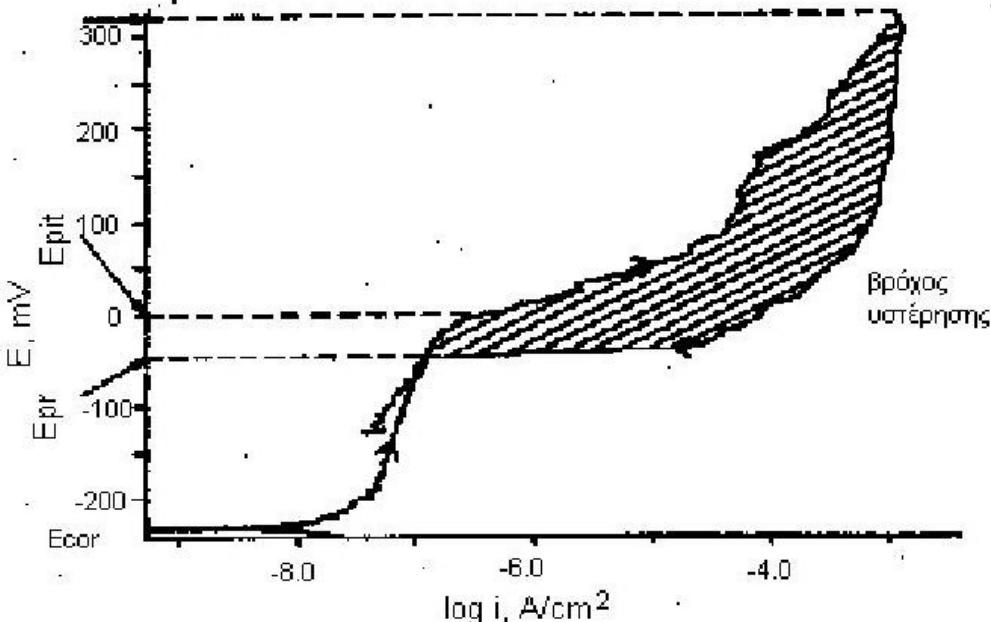
Η μέθοδος αυτή είναι ταχύτατη και θεωρείται κατάλληλη και για δοκίμια με οργανικές επικαλύψεις (ιδίως για την αριστοποίηση της σύνθεσης τους). επιπλέον η μέθοδος εμφανίζει το πλεονέκτημα ότι το επιβαλλόμενο δυναμικό είναι πλησίον του δυναμικού διάβρωσης και κατά συνέπεια δεν επηρεάζεται σημαντικά η επιφάνεια του δοκιμίου πράγμα που επιτρέπει τη περαιτέρω μελέτη της επικάλυψης.[53]



Εικόνα 13 : Προσδιορισμός R_p για μη γραμμική καμπύλη πόλωσης[53]

3.1.3.2. Διαγράμματα ποτενσιομετρικής πόλωσης

- I. Ανοδική ποτενσιομετρική πόλωση: η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ενεργών-παθητικών χαρακτηριστικών ενός συστήματος μετάλλου- διαβρωτικού περιβάλλοντος . Τα αποτελέσματα καταγράφονται σε ημιλογαριθμικά διαγράμματα δυναμικού-ρεύματος. Η μορφή της καμπύλης και οι χαρακτηριστικές τιμές δυναμικών και ρευμάτων παρέχουν πληροφορίες για την ενεργή-παθητική συμπεριφορά του μετάλλου, αν αυτό παθητικοποιείται, σε ποιες συνθήκες και πόσο ισχυρή είναι η τάση παθητικοποίησης.
- II. Κυκλική ποτενσιομετρική πόλωση: με τη τεχνική αυτή προσδιορίζεται η προδιάθεση ενός μετάλλου να υποστεί, σε ένα συγκεκριμένο διαβρωτικό περιβάλλον, διάβρωση με βελονισμούς ή ψαθυρή θραύση. Τα αποτελέσματα καταγράφονται σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα δυναμικού-ρεύματος. Το δυναμικό στο οποίο εμφανίζεται απότομη αύξηση ρεύματος είναι το δυναμικό εσοχών E_{pit} . Αν οι τιμές του δυναμικού εσοχών και του δυναμικού προστασίας E_{pr} είναι ίδιες, το υλικό εμφανίζει μικρή προδιάθεση σε διάβρωση με βελονισμούς. Αν η τιμή του E_{pr} είναι ανοδικότερη του E_{pit} δεν υπάρχει προδιάθεση για διάβρωση με εσοχές ενώ αν είναι καθοδικότερη θα εμφανίσει διάβρωση με εσοχές.[53]



Εικόνα 14 : Τυπική καμπύλη κυκλικής ποτενσιομετρικής πόλωσης [53]

3.1.4 Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης (EIS)

Η φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης είναι μία μέθοδος γραμμικής απόκρισης που βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε διάφορους τομείς της ηλεκτροχημείας, όπως στη μελέτη της διάβρωσης. Σύμφωνα με αυτή, το σύστημα διαταράσσεται από ρεύμα ή δυναμικό ημιτονοειδούς μορφής, μικρού πλάτους τέτοιο ώστε η απόκριση να περιλαμβάνει μόνο τους όρους πρώτης τάξης της σειράς Taylor της μη γραμμικής σχέσης ρεύματος-δυναμικού.

Διακρίνονται δύο τρόποι εφαρμογής της μεθόδου:

- Μέτρηση της σύνθετης αντίστασης σαν συνάρτηση της συχνότητας μία μικρούς πλάτους ημιτονοειδούς διαταραχής του δυναμικού η οποία υπερτίθεται σε ένα συνεχές σταθερό δυναμικό υποβάθρου (bias dc potential). Το φάσμα της σύνθετης αντίστασης μετριέται για διάφορες τιμές του εφαρμοζόμενου dc δυναμικού. Αυτή η μέθοδος ονομάζεται "Electrochemical Impedance Spectroscopy" ή "Impedance Voltammetry".
- Υπέρθεση μίας ημιτονοειδούς διαταραχής του δυναμικού (μικρού πλάτους και σταθερής συχνότητας) και μίας γραμμικά μεταβαλλόμενης συνιστώσας του ρεύματος. Αυτή η τεχνική ονομάζεται "Alternative Current Polarography" ή "Alternative Current Voltammetry". Σε αυτήν την περίπτωση ουσιαστικά παίρνουμε το αντίστροφο της σύνθετης αντίστασης που ονομάζεται "admittance" (αγωγιμότητα). [54]

3.1.4.1 Η αρχή της μεθόδου

Αν σε ηλεκτροχημικό κελί που διαρρέεται από συνεχές ρεύμα (συνθήκες γαλβανοστατικές), επιβληθεί πρόσθετα εναλλασσόμενη τάση (ρεύμα) τότε ανάλογα με τη μεταβολή της συχνότητας της επιβαλλόμενης τάσης προκαλείται μεταβολή της πόλωσης του εξεταζόμενου δοκιμίου και διαφορά φάσης σε σχέση με το ρεύμα. Το πηλίκο της πόλωσης και της έντασης του ρεύματος δεν είναι καθαρά ωμική αντίσταση και ονομάζεται σύνθετη αντίσταση. [39]

Η σύνθετη αντίσταση του συστήματος $Z(\omega)$ είναι μία σύνθετη ποσότητα με μέτρο και φάση η οποία εξαρτάται από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου σήματος. Έτσι, μεταβάλλοντας τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου

σίματος μπορεί να ληφθεί η σύνθετη αντίσταση του συστήματος σαν συνάρτηση της συχνότητας. Συνήθως στην ηλεκτροχημεία χρησιμοποιείται ένα εύρος συχνοτήτων μεταξύ 100kHz και 0.1 Hz.

Η σύνθετη αντίσταση σαν μιγαδική ποσότητα μπορεί να αναπαρασταθεί τόσο σε καρτεσιανές όσο και σε πολικές συντεταγμένες. Σε πολικές συντεταγμένες η σύνθετη αντίσταση απεικονίζεται με τη μορφή:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{\varphi(\omega)}$$

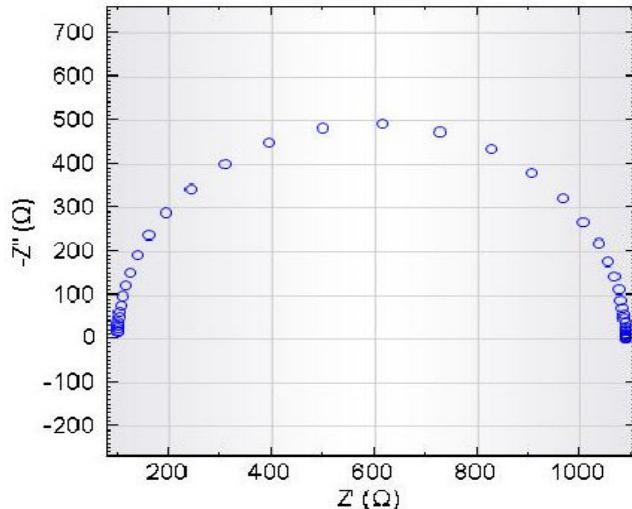
όπου $|Z(\omega)|$ το μέτρο και φ η φάση της σύνθετης αντίστασης.

Σε καρτεσιανές συντεταγμένες η σύνθετη αντίσταση δίνεται με τη μορφή:

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$$

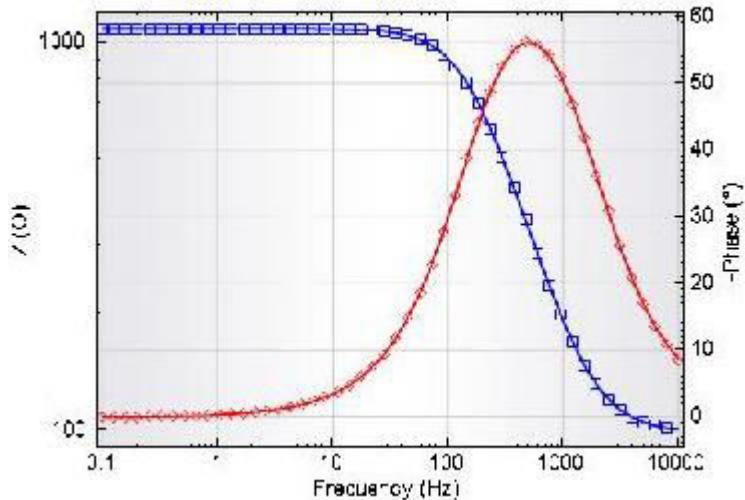
όπου Z_r είναι το πραγματικό μέρος της σύνθετης αντίστασης και Z_j το φανταστικό.

Η γραφική παράσταση του πραγματικού μέρους της σύνθετης αντίστασης σε συνάρτηση με το φανταστικό μέρος δίνει το διάγραμμα Nyquist. Το πλεονέκτημα των διαγραμμάτων αυτών είναι πως επιτρέπουν γρήγορη επισκόπηση των δεδομένων και εξαγωγή ποιοτικών συμπερασμάτων, ενώ μειονέκτημα τους αποτελεί το ότι δεν απεικονίζουν τα δεδομένα της συχνότητας. Στην απεικόνιση των δεδομένων με το διάγραμμα Nyquist, πρέπει ο φανταστικός και ο πραγματικός άξονας να είναι ίσοι για να μην παραμορφώνεται το σχήμα της καμπύλης. [55]



Εικόνα 15: Τυπικό διάγραμμα Nyquist [56]

Η αναπαράσταση της απόλυτης τιμής της σύνθετης αντίστασης και της φάσης, συναρτήσει της συχνότητας, σε δύο διαφορετικά διαγράμματα, αποτελούν το διάγραμμα Bode. Το διάγραμμα αυτό αποτελεί πιο πολύπλοκο τρόπο αναπαράστασης των δεδομένων.



Εικόνα 16: Τυπικό διάγραμμα Bode[56]

Η σχέση μεταξύ των δύο τρόπων αναπαράστασης των δεδομένων είναι η παρακάτω:

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (-Z'')^2$$

$$\tan(\varphi) = \frac{-Z''}{Z'}$$

Εναλλακτικά το φανταστικό και το πραγματικό μέρος μπορούν να υπολογιστούν αΠΟ:

πραγματικό : $Z' = |Z| \cos \varphi$ και το,

φανταστικό : $-Z'' = -|Z| \sin \varphi$

3.1.4.2. Ανάλυση δεδομένων μεθόδου EIS

Ο χαρακτηρισμός των ηλεκτροχημικών με τη μέθοδο EIS απαιτεί την ερμηνεία των δεδομένων με τη βοήθεια κατάλληλων μοντέλων. Τα μοντέλα αυτά ενσωματώνουν παραμέτρους που χρησιμοποιούνται για να προβλέψουν τη συμπεριφορά συστήματος κάτω από διαφορετικές συνθήκες.

➤ Ισοδύναμα μοντέλα κυκλωμάτων

Τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται συνήθως για να ερμηνεύσουν τα πειραματικά δεδομένα της σύνθετης αντίστασης είναι τα μοντέλα ισοδύναμων κυκλωμάτων. Αυτά τα μοντέλα κατασκευάζονται με τη βοήθεια γνωστών παθητικών στοιχείων κυκλωμάτων όπως αντιστατών, πυκνωτών και πηνίων αλλά και κατανεμημένων στοιχείων, όπως στοιχείων σταθερής φάσης και σύνθετης αντίστασης Warburg. Τα στοιχεία αυτά συνδυάζονται σε διαφορετικές συνδεσμολογίες παράλληλα και σε σειρά και παρέχουν σύνθετα ισοδύναμα κυκλώματα.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα από τα διάφορα στοιχεία κυκλωμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση δεδομένων στη φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης.

➤ Η αντίσταση πόλωσης

Ένα ηλεκτρόδιο είναι πολωμένο όταν το δυναμικό του έχει μετατοπιστεί από την τιμή ανοικτού κυκλώματος. Η πόλωση ενός ηλεκτροδίου έχει ως αποτέλεσμα τη ροή ρεύματος εξαιτίας των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το μέγεθος του ρεύματος ελέγχεται από την κινητική των αντιδράσεων και τη διάχυση των αντιδρώντων από και πρός το ηλεκτρόδιο.

Όταν οι αντιδράσεις της ανόδου και της καθόδου ελέγχονται από κινητικούς παράγοντες, το δυναμικό του κελιού σχετίζεται με το ρεύμα διάβρωσης με την εξίσωση Butler-Volmer:

$$I = I_{corr} \left(e^{\frac{\eta}{\beta_A}} - e^{\frac{\eta}{\beta_C}} \right)$$

όπου I το μετρούμενο ρεύμα στο κελί, I_{corr} το ρεύμα διάβρωσης, η η υπερταση και β_A και β_C οι σταθερές Tafel.

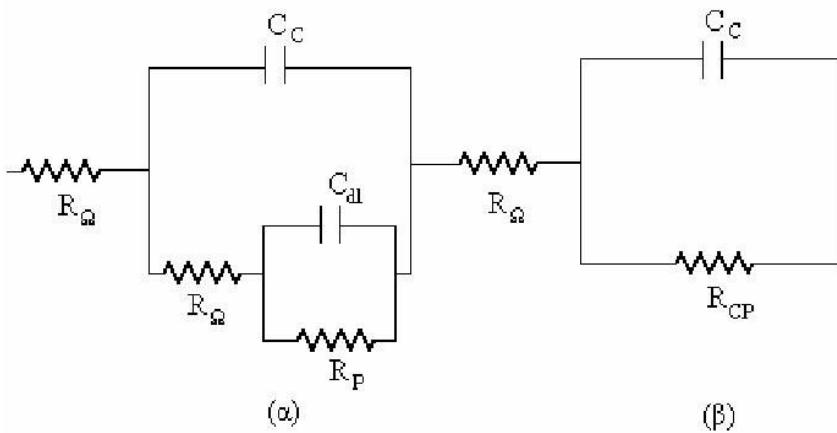
Για μικρή τιμή της υπερτασης η , η παραπάνω εξίσωση μετασχηματίζεται σε :

$$I_{corr} = \frac{\beta_A \beta_C}{(\beta_A + \beta_C)} \left(\frac{1}{R_p} \right)$$

Η παράμετρος R_p είναι η αντίσταση πόλωσης η οποία συμπεριφέρεται σαν αντιστάτης. Αν λοιπόν είναι γνωστές οι σταθερές Tafel, μπορεί από το R_p να υπολογιστεί το I_{corr} και μέσω αυτού ο ρυθμός διάβρωσης.

Για τη διάβρωση η φασματοσκοπία εμπέδησεται σε σημαντική μέθοδο. Εκτός του υπολογισμού της R_p που ενδιαφέρει τη πρόβλεψη της αντοχή στη διάβρωση του εξεταζόμενου μεταλλικού υλικού, μας επιτρέπει τη διερεύνηση του μηχανισμού της.

Η φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης μπορεί να εφαρμοστεί και στην έρευνα της αντοχής στη διάβρωση προστατευτικών οργανικών επικαλύψεων μεταλλικών υλικών. Το σύστημα αυτό είναι πολυπλοκότερο γιατί εκτός της μεταλλικής επιφάνειας υπάρχει η διεπιφάνεια μετάλλου-οργανικής στοιβάδας. Επομένως το σύστημα επηρεάζεται από τις ιδιότητες της οργανικής επικάλυψης (π.χ. χημική σύσταση, διαπερατότητα, πάχος στοιβάδας, πορώδες κ.τ.λ.). Ένα γενικά αποδεκτό ηλεκτρικό ανάλογο κυκλώματος του συστήματος μέταλλο/οργανική επικάλυψη είναι το κύκλωμα Randles.



Εικόνα 17: (α) γενικό ισοδύναμο κύκλωμα του συστήματος μέταλλο/οργανική επικάλυψη , (β) απλοποιημένο ισοδύναμο κύκλωμα Randles[39]

όπου :

R_Q = αντίσταση ηλεκτρολύτη

C_C = χωρητικότητα επικάλυψης

R_{CP} = αντίσταση πόρων επικάλυψης

R_p = αντίσταση πόλωσης (αντιστρόφως ανάλογη του ρυθμού διάβρωσης)

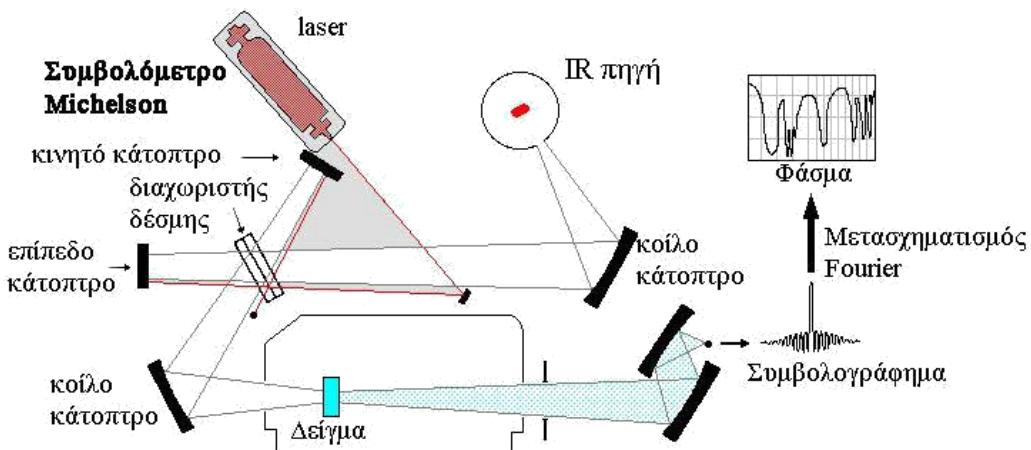
C_{dl} = χωρητικότητα διπλοστοιβάδας στην επιφάνεια του μετάλλου[39]

4. Φασματοκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy - FTIR)

Η Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας είναι μία οπτική μέθοδος και στηρίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία διερευνά τις μοριακές δονήσεις (τάσης και κάμψης) και μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη δομή της ουσίας. Απαραίτητη είναι η ύπαρξη μεταβολής στο μέγεθος και στη διεύθυνση της διπολικής ροπής του δεσμού. Έτσι, διακρίνονται οι ενώσεις σε ενεργές, όπως το HCl, και ανενεργές, όπως το H₂. [57]

Την πραγματική επανάσταση στην υπέρυθρη φασματοσκοπία έφερε η ανάπτυξη των φασματοφωτόμετρων υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, τα οποία και αντικατέστησαν τα κοινά φασματοφωτόμετρα διασποράς που περιγράφηκαν παραπάνω. Η χρήση των οργάνων αυτών αναπτύχθηκε βαθμαία, και τις τελευταίες δεκαετίες έχει επεκταθεί σημαντικότατα σε πολύ μεγαλύτερο πλήθος εφαρμογών λόγω της υψηλής ευαισθησίας και ταχύτητας που παρουσιάζουν. Οι πληροφορίες που παρέχουν οι δύο τύποι οργάνων είναι ίδιες, ωστόσο το βασικό πλεονέκτημα της FTIR φασματοσκοπίας έγκειται στη χρήση συμβολόμετρου αντί μονοχρωμάτορα, το οποίο επιτρέπει να κατευθύνονται στον ανιχνευτή όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά, μόνο μία τη φορά, υπερνικώντας κατ' αυτόν τον τρόπο τις αδυναμίες και τους περιορισμούς των συμβατικών φασματοφωτόμετρων διασποράς.

Το σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου FTIR με συμβολόμετρο Michelson (Michelson interferometer) όπου διακρίνονται τα εξής τρία βασικά μέρη: η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο και ο ανιχνευτής υπερύθρου. Η πηγή laser χρησιμοποιείται για τη δημιουργία εσωτερικής αναφοράς, τη μέτρηση των κυματαριθμών και τη ρύθμιση της διάρκειας των παλμών. [58]

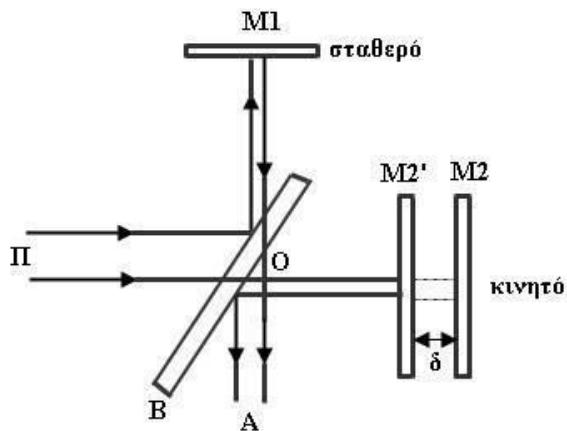


Εικόνα 18: Σχηματική αναπαράσταση φασματοφωτόμετρου FTIR με συμβολόμετρο[58]

Οι πηγές που χρησιμοποιούν τα φασματοφωτόμετρα FTIR στο μέσο υπέρυθρο φάσμα είναι του ίδιου τύπου με αυτές των συμβατικών φασματοφωτόμετρων IR (λυχνίες Globar ή Nerst) που περιγράφηκαν παραπάνω. Στην περίπτωση που εξετάζεται η άπω υπέρυθρη περιοχή (FIR), τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί λάμπα υδραργύρου υψηλής πίεσης, ενώ για κοντινό υπέρυθρο (NIR) φάσμα χρησιμοποιούνται συνήθως λάμπες βιολφραμίου-αλογόνου.

Το συμβολόμετρο αποτελεί την καρδιά του φασματοφωτόμετρου FTIR, του οποίου η χρήση, όπως προαναφέρθηκε, παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της χρήσης ενός μονοχρωμάτορα στην καταγραφή του IR φασματος. Ένα από τα πιο διαδεδομένα και ευρέως χρησιμοποιούμενα συμβολόμετρα είναι το συμβολόμετρο Michelson, το οποίο, αποτελείται από δύο κάτοπτρα M1 και M2, εκ των οποίων το ένα

παραμένει σταθερό (fixed mirror), ενώ το άλλο είτε κινείται με σταθερή ταχύτητα είτε σταματά περιοδικά και για μικρά χρονικά διαστήματα (moving mirror). Τα επίπεδα των δύο κάτοπτρων είναι κάθετα μεταξύ τους, ενώ ανάμεσα στο σταθερό και στο κινούμενο κάτοπτρο υπάρχει ένας διαχωριστής δέσμης 50/50 (beam splitter). Ο διαχωριστής δέσμης είναι ένα ημιδιαφανές κάτοπτρο το οποίο αποτελείται από υλικό που δεν απορροφά στην υπέρυθρη περιοχή, με ανακλαστικότητα και διαπερατότητα 50% αντίστοιχα. Η επιλογή του υλικού για τον διαχωριστή δέσμης γίνεται με βάση την περιοχή του φάσματος που εξετάζεται. Οι διαχωριστές δέσμης που χρησιμοποιούνται στη NIR και FIR περιοχή αποτελούνται συνήθως από υποστρώματα βρομιούχου καλίου ή ιωδιούχου καισίου επικαλυμμένων με υλικά όπως γερμάνιο ή οξείδιο του σιδήρου, ενώ η χρήση λεπτών οργανικών φιλμ (όπως πολυαιθυλενίου) συναντάται στο άπω υπέρυθρο φάσμα.[58].



Εικόνα 19: Σχηματικό διάγραμμα συμβολόμετρου Michelson. Π = πηγή, $M1$ = κάτοπτρο μείξης, $M1'$ = είδωλο του $M1$ όπως φαίνεται από τη θέση A , $M2$ = κινητό κάτοπτρο, B = διαιρέτης δέσμης (chopper) και A = αναλυτής.[58]

Το κινητό κάτοπτρο που ταλαντώνεται με το χρόνο, έτσι ώστε μια φορά η εξερχόμενη δέσμη να είναι ίδια με την εισερχόμενη (σε φάση) και μια εκτός φάσης. Το σήμα που εξέρχεται καταγράφεται ως συμβολόγραμμα:

$$I = f(\delta)$$

όπου: I =ένταση σήματος εξόδου του ανιχνευτή και δ = διαφορά φάσης μεταξύ των δύο δεσμίδων

Το σήμα αυτό μπορεί να μετρηθεί ταχύτατα μέσα σε ελάχιστα δευτερόλεπτα. Με τη βοήθεια ενός λέιζερ HeNe(623,8 nm) μετριέται επακριβώς η θέση του κινούμενου κατόπτρου.

Για την αποκωδικοποίηση των συμβολογραμμάτων και μετατροπή τους σε συμβατικά φάσματα IR(διαπερατότητα $T\%$ ή ένταση εξερχόμενης από τον ανιχνευτή ακτινοβολίας I, έναντι κυματαριθμού \bar{v}) τα οποία μπορούν να αξιολογηθούν, χρησιμοποιείται ο μαθηματικός μετασχηματισμός Fourier:

$$I = \int_{+\infty}^{-\infty} I(\delta) \cos(2\pi\delta\bar{v}) d\delta$$

όπου: $I(\delta)$ = ένταση της συνολικής δέσμης στον ανιχνευτή

\bar{v} =κυματαριθμός

δ = μετατόπιση του κινητού κατόπτρου

Τα πλεονεκτήματα των FTIR οργάνων έναντι των συμβατικών φασματομέτρων IR διασποράς είναι:

- **Ταχύτητα**: επειδή μετριούνται όλες οι συχνότητες ταυ-τόχρονα, οι περισσότερες μετρήσεις με την τεχνική FTIR γίνονται σε λίγα δευτερόλεπτα, σε σύγκριση με τα 10-15 λεπτά που χρειάζονται για τη καταγραφή ενός φάσματος με τη συμβατική IR, όπου μετριέται ξεχωριστά κάθε συχνότητα. Αυτό το πλεονέκτημα πολλές φορές αναφέρεται ως πλεονέκτημα Felgett.
- **Ευαισθησία**: αυξάνει τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους σε σχέση με τα ακλής ποιότητας φασματόμετρα διασποράς λόγω της χρήσης πολύ πιο ευαίσθητων ανιχνευτών, πολύ υψηλότερης οπτικής απόδοσης, που προκύπτει από την μη αναγκαιότητα παρεμβολής σχισμών μικρού εύρους και την πρόσκρουση ολόκληρης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο σύστημα. Έτσι προκύπτει πολύ μικρότερος θόρυβος και λόγω της επαναλαμβανόμενης σάρωσης ελαχιστοποιούνται τα τυχαία σφάλματα του θορύβου.
- **Μηχανική απλούστευση**: το κινούμενο κάτοπτρο του συμβολομέτρου είναι το μόνο κινητό εξάρτημα του οργάνου, έτσι ώστε να υπάρχει μικρή δυνατότητα μηχανικών βλαβών. Σε αντίθεση τα συμβατικά όργανα αποτελούνται από πολλά μηχανικά εξαρτήματα τα οποία μπορούν να υποστούν βλάβη.
- **Εσωτερική βαθμονόμηση**: τα όργανα FTIR χρησιμοποιούν ένα λέιζερ HeNeως εσωτερικό πρότυπο βαθμονόμησης του μήκους κύματος. Μ' αυτό τον τρόπο αυτοβαθμονομούνται και δεν χρειάζεται να βαθμονομηθούν από τον χρήστη.

Όλα αυτά τα πλεονεκτήματα καθιστούν την FTIR μια πολύ αξιόπιστη και επαναλήψιμη μέθοδο, τόσο για ποσοτική όσο και ποιοτική ανάλυση ενώσεων.

4.1 Ερμηνεία των φασμάτων υπερύθρου

Το φάσμα απορρόφησης που λαμβάνουμε με τα FTIR μετά τον μετασχηματισμό Fourier είναι ένα διάγραμμα διασποράς με τεταγμένη τη διαπερατότητα του δείγματος επί τις 100% και τετμημένη τον κυματαριθμό σε cm^{-1}

Βασικότεροι παράμετροι μιας ζώνης απορρόφησης στο IR

1. Θέση της ζώνης

Αναφέρεται ως ο κυματαριθμός της μέγιστης απορρόφησης

2. Πλάτος ημιζώνης

Το πλάτος ημιζώνης $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$, αναφέρεται ως το πλάτος σε cm^{-1} στο ήμιση του ύψους ή $T/2(\%)$

3. Ένταση

Η μοριακή απορροφητικότητα που μετριέται στο μέγιστο της κορυφής, ϵ^a , και δίνεται από το νόμο του Lambert-Beer:

$$\epsilon^a = \frac{\text{απορρόφηση } x \text{ μοριακό } \beta\text{άρος}}{\frac{mg}{ml} x \text{ οπτική διαδρομή } \kappa\psi\text{ελίδας}}$$

4. Ολοκληρωμένη ένταση

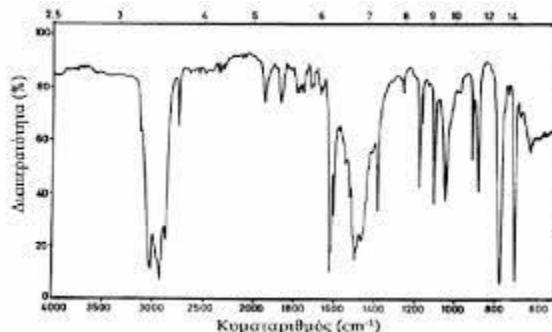
Η μέτρηση του εμβαδού της κορυφής

$$B = \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \epsilon \delta \bar{\nu} \left[\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{cm}^2} \right]$$

Οι ανώτεροι παράμετροι εκτός από την 1 εξαρτώνται από την ταχύτητα σάρωσης του φάσματος και από το πλάτος σχισμής του μονοχρωμάτορα.

Γενικά διακρίνονται στα υπέρυθρα φάσματα δύο φασματικές περιοχές, η περιοχή με τις συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων ($4000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) και η περιοχή αποτύπωσης ($1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). Στη πρώτη περιοχή οφείλονται οι κύριες ζώνες απορρόφησης που προκύπτουν από τη δόνηση ομάδων με δύο μόνον άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθεράς δύναμης που τα συνδέει. Οι δονήσεις αυτές αντιπροσωπεύουν δονήσεις θεμελιώδους τάσης $v(X-Y)$ και είναι με τη πρώτη προσέγγιση ανεξάρτητες από την επίδραση του υπόλοιπου μορίου. Στην περιοχή αυτή επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων. Στη περιοχή αποτύπωσης οι ζώνες απορρόφησης σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου (αμοιβαία επίδραση των ατόμων μεταξύ τους) και στην περιοχή αυτή γίνεται η ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου.

Κατά την ερμηνεία των IRφασμάτων γίνεται στην αρχή η αναγνώριση των διαφόρων δραστικών ομάδων που υπάρχουν στο μόριο χρησιμοποιώντας κατάλληλους πίνακες ή λογισμικά.[59]



Εικόνα 20: Παράδειγμα ενός φάσματος IR[60]

4.2 Δυνατότητες και εφαρμογές της FTIR

Με το ενσωματωμένο λογισμικό ερμηνείας φασμάτων χημικών ενώσεων που διαθέτουν τα σύγχρονα FTIR και σύγκρισης τους με βιβλιοθήκες τουλάχιστον 10000 φασμάτων οργανικών και ανόργανων ενώσεων, είναι δυνατή η γρήγορη ποιοτική ανάλυση διαφόρων πολύπλοκων στερεών, υγρών ή αερίων μιγμάτων (π.χ. αέρια μίγματα με επικάλυψη δονητικών και περιστροφικών ζωνών).

Με τη μέθοδο FTIR απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος ($0,01\%$) ιδιαίτερα νε τη χρήση κατάλληλων εξαρτημάτων ανάκλασης και το όριο ανίχνευσης της για ορισμένες ενώσεις είναι της τάξης των 10 ppb . Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε λίγα δευτερόλεπτα, έτσι ώστε να μπορεί να εφαρμόζεται για τον έλεγχο ποιότητας παραγωγικών διαδικασιών, όπως επίσης σε κινητικές μελέτες ή σύνδεση του FTIRως ανιχνευτή σε αέρια ή υγρή χρωματογραφία. Για τους λόγους αυτούς η πλειονότητα των φασματομέτρων IRβασίζεται σήμερα σε όργανα FTIR, τα οποία έχουν αντικαταστήσει τα συμβατικά φασματόμετρα IR διασποράς.[59]

ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

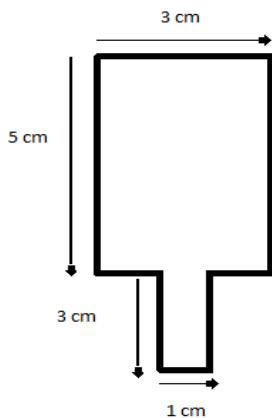
1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

1.1 Δοκίμια

Για τη διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν 70 δοκίμια αλουμινίου κράματος 5052



Εικόνα 21: Δοκίμιο αλουμινίου κράματος 5052



Εικόνα 22 : Μέτρηση επιφάνειας δοκιμίου κράματος αλουμινίου 5052

Αρχικά τα δοκίμια μαρκαρίστηκαν και στη συνέχεια προετοιμάστηκαν για την εφαρμογή των επικαλύψεων. Έγινε αλκαλικός καθαρισμός και εν συνεχείᾳ ξέβγαλμα με απιονισμένο νερό και εμβάπτιση σε ακετόνη για απολύπανση. Τέλος αφέθηκαν να στεγνώσουν, και μετρήθηκε το βάρος τους.

Τα δοκίμια χωρίστηκαν ανά δεκάδες. Στα πρώτα δέκα δοκίμια δεν εφαρμόστηκε κανένα επίστρωμα μετρήθηκε το βάρος τους στο ζυγό του εργαστηρίου, ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων.

Πίνακας 1: Αρχικά βάρη απροστάτευτου κράματος αλουμινίου 5052

Αριθμός δοκιμίου	Βάρος (gr)
1	4,8133
2	4,8433
3	4,8276
4	4,8337
5	4,8225
6	4,8428
7	4,8075
8	4,8244
9	4,8112
10	4,8044

1.2 Παρασκευή προστατευτικών επικαλύψεων

Για τη παρασκευή των επικαλύψεων επιλέχθηκαν τα πολυμερή Paraloid B44, B67, B72, σε στερεά μορφή 100% ρητίνης. Διάφορες ποσότητες από το εκάστοτε πολυμερές διαλύθηκαν σε ακετόνη και στις μισές από αυτές προστέθηκε νανοαλούμινα σε περιεκτικότητα 2%. Συνολικά παρασκευάστηκαν 6 διαφορετικές συνθέσεις .Η περιεκτικότητα του διαλύματος είναι εκφρασμένη σε % ποσοστό βάρους /όγκο ($\frac{W}{v}$), δηλαδή το επί % ποσοστό της μάζας του στερεού πολυμερούς προς τον όγκο του διαλύματος της ακετόνης. Ο υπολογισμός για τη προσθήκη της νανοαλούμινας έγινε με βάση τη μάζα του ξηρού πολυμερούς που χρησιμοποιήθηκε (δηλαδή 2 gr νανοαλούμινας για 100 gr ξηρού πολυμερούς). Η ανάμειξη του πολυμερούς με την ακετόνη έγινε με τος εξής τρόπο: η επιθυμητή ποσότητα του ξηρού πολυμερούς αναμείχθηκε με μερική ποσότητα ακετόνης αναλυτικής καθαρότητας, οπού στη συνέχεια αφέθηκε για 24 ώρες. Το διάλυμα του πολυμερούς εμφάνισε ένα μεγάλο διαυγές συσσωμάτωμα και η διάλυση του έγινε με τη βοήθεια αναμεικτήρα υπερήχων χαμηλής συχνότητας(28 kHz) μέχρι τη διάλυση του συσσωματώματος (μέσο όρο 5 λεπτά).



Εικόνα 23: Paraloid σε στερεά μορφή [61]

Οι συνθέσεις καθώς και τα δοκύμια στα οποία χρησιμοποιήθηκαν οι παραπάνω επικαλύψεις παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2: Παρουσίαση των διαφορετικών επικαλύψεων, εκφρασμένη σε % w/v, σε κάθε διαφορετική δεκάδα δοκιμών μεταλλικού υποστρώματος κράματος αλουμινίου 5052

Δοκίμια	Επικάλυψη
11-20	Paraloid B44 (10%)
21-30	Paraloid B67 (12%)
31-40	Paraloid B44 (10%)-nano Al_2O_3 (2%)
41-50	Paraloid B67 (12%)-nano Al_2O_3 (2%)
51-60	Paraloid B72 (10%)
61-70	Paraloid B72 (10%)-nano Al_2O_3 (2%)

1.3 Προετοιμασία δοκιμών

Τα δοκίμια βάφτηκαν με τη τεχνική της βαφής με πινέλο (brushing) δύο στρωμάτων, εναλλάξ κάθετα και παράλληλα στην επιφάνεια, και από τις δύο πλευρές. Η διαδικασία της βαφής που ακολουθήθηκε ήταν η εξής : κάθε δοκίμιο βαφόταν αρχικά από τη μία πλευρά κατά πλάτος και αφέθηκε να στεγνώσει για τουλάχιστον τρεις ώρες. Ακολούθως βαφόταν κατά πλάτος και από την άλλη πλευρά του δοκιμίου όπου αφηνόταν να στεγνώσει για 24 ώρες. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία αυτή τη φορά με διεύθυνση βαφής παράλληλη στην επιφάνεια. Η όλη διαδικασία έγινε δύο φορές. Μετά το πέρας όλων των βαφών τα δοκίμια αφέθηκαν να στεγνώσουν για τρείς ημέρες ακόμα για να επιτύχουμε την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη.

Στη συνέχεια μετρήθηκε το βάρος τους στο ζυγό του εργαστηρίου, ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων.



Εικόνα 24: Ηλεκτρονική ζυγαριά ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται αναλυτικά τα βάρη των δοκιμών πριν και μετά την επικάλυψη καθώς και η αύξηση του βάρους τους.

Πίνακας 3: Βάρος δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 πρίν και μετά την εφαρμογή της επικάλυψης Paraloid B44 (10%)

Επικάλυψη:Paraloid B44 (10%)			
Αριθμός δοκιμίου	Αρχικό βάρος (gr)	Τελικό βάρος (gr)	Αύξηση βάρους (gr)
11	4,8325	4,8887	0,0562
12	4,8523	4,9350	0,0827
13	4,8541	4,9298	0,0757
14	4,8546	4,9249	0,0703
15	4,8291	4,9001	0,0710
16	4,8041	4,8882	0,0841
17	4,8023	4,8744	0,0721
18	4,8209	4,8932	0,0723
19	4,8157	4,9044	0,0887
20	4,7949	4,8834	0,0885

Πίνακας 4: Βάρος δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 πρίν και μετά την εφαρμογή της επικάλυψης Paraloid B67 (12%)

Επικάλυψη:Paraloid B67 (12%)			
Αριθμός δοκιμίου	Αρχικό βάρος(gr)	Τελικό βάρος(gr)	Αύξηση βάρους(gr)
21	4,8137	4,8690	0,0553
22	4,7975	4,8550	0,0575
23	4,8158	4,8739	0,0581
24	4,8127	4,8910	0,0783
25	4,8335	4,8947	0,0612
26	4,8173	4,8725	0,0552
27	4,8407	4,9145	0,0738
28	4,8211	4,8787	0,0576
29	4,8066	4,8639	0,0573
30	4,7907	4,8438	0,0531

Πίνακας 5: Βάρος δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 πρίν και μετά την εφαρμογή της επικάλυψης Paraloid B44 (10%)-nano Al_2O_3 (2%)

Επικάλυψη:Paraloid B44 (10%)- nano Al_2O_3 (2%)			
Αριθμός δοκιμίου	Αρχικό βάρος(gr)	Τελικό βάρος(gr)	Αύξηση βάρους(gr)
31	4,8184	4,8838	0,0654
32	4,8269	4,8819	0,0550
33	4,7899	4,8506	0,0607
34	4,8223	4,8876	0,0653
35	4,8224	4,8965	0,0741
36	4,8315	4,9084	0,0769
37	4,8071	4,8725	0,0654
38	4,8025	4,8768	0,0743
39	4,8208	4,8787	0,057
40	4,8016	4,8640	0,0624

Πίνακας 6: Βάρος δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 πρίν και μετά την εφαρμογή της επικάλυψης Paraloid B67 (12%)-nano Al_2O_3 (2%)

Επικάλυψη:Paraloid B67 (12%)- nano Al_2O_3 (2%)			
Αριθμός δοκιμίου	Αρχικό βάρος(gr)	Τελικό βάρος(gr)	Αύξηση βάρους(gr)
41	4,8046	4,8715	0,0669
42	4,8084	4,8682	0,0598
43	4,7864	4,8487	0,0623
44	4,8397	4,9112	0,0715
45	4,8250	4,8752	0,0502
46	4,7963	4,8638	0,0675
47	4,8051	4,8701	0,0450
48	4,8032	4,8659	0,0627
49	4,8305	4,8872	0,0567
50	4,7958	4,8640	0,0682

Πίνακας 7: Βάρος δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 πριν και μετά την εφαρμογή της επικάλυψης Paraloid B72 (10%)

Επικάλυψη:Paraloid B72 (10%)			
Αριθμός δοκιμίου	Αρχικό βάρος(gr)	Τελικό βάρος(gr)	Αύξηση βάρους(gr)
51	4,8069	4,9057	0,0553
52	4,8406	4,9171	0,0765
53	4,8336	4,9078	0,0742
54	4,7970	4,9112	0,0783
55	4,7961	4,8567	0,0606
56	4,8464	4,9066	0,0602
57	4,8328	4,8903	0,0575
58	4,8300	4,8991	0,0691
59	4,8462	4,9104	0,0642
60	4,8040	4,8678	0,0638

Επικάλυψη:

Paraloid B72 (10%)-nano Al_2O_3 (2%)

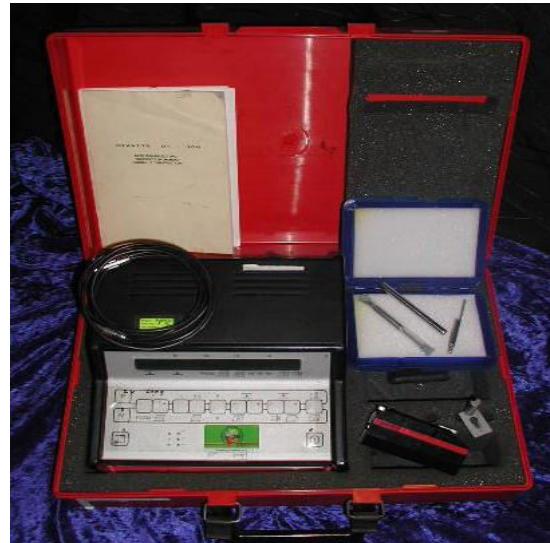
Αριθμός δοκιμίου	Αρχικό βάρος(gr)	Τελικό βάρος(gr)	Αύξηση βάρους(gr)
61	4,7869	4,8463	0,0594
62	4,8406	4,8941	0,0535
63	4,8236	4,8979	0,0733
64	4,7970	4,8527	0,0557
65	4,8279	4,8878	0,0599
66	4,8164	4,8934	0,0770
67	4,8258	4,8818	0,0560
68	4,7781	4,8394	0,0613
69	4,8062	4,8574	0,0567
70	4,8340	4,8909	0,0569

Πίνακας 8: Βάρος δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 πριν και μετά την εφαρμογή της επικάλυψης Paraloid B72 (10%)-nano Al_2O_3 (2%)

2. Προετοιμασία δοκιμών

2.1 Μέτρηση τραχύτητας

Για τη μέτρηση της τραχύτητας του απροστάτευτου δοκιμίου κράματος αλουμινίου 5052 χρησιμοποιήθηκε προφιλόμετρο τύπου DIAVITE DT-100.



Εικόνα 25 : Προφιλόμετρο τύπου DIAVITE DT-100 [65]

Τα αποτελέσματα της τραχύτητας είναι τα εξής:

- Συνολικό διανυόμενο μήκος της ακίδας του ανιχνευτή : $I_t=4,00 \text{ mm}$
- Βήμα: $I_c= 0,8\text{mm}$
- Μέση τιμή τραχύτητας: $R_a= 0,36 \mu\text{m}$
- Μέγιστο ύψος: $R_t= 5,4 \mu\text{m}$
- Μέσο βάθος: $R_z= 2,8 \mu\text{m}$

2.2 Παχυμέτρηση δοκιμών

Εν συνεχείᾳ, τα δοκίμια παχυμετρήθηκαν , με τη βοήθεια του παχυμέτρου, τύπου Elcometer F456, δέκα φορές και από τις δύο πλευρές.



Εικόνα 26: Παχύμετρο εργαστηρίου τύπου Elcometer F456

Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 8: Μετρήσεις πάχους, με τη βοήθεια του παχύμετρου, δοκιμών αλονμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη Paraloid B44 (10%)

Αριθμός δοκιμίου	Πλευρά	Ποσχυμέτρηση (μμ)	Μέσος όρος ($\pm 3\%$)
11	Αριθμημένη	12,11,10,8,9,13,9,10,10,8	10 \pm 0,3
	Μη αριθμημένη	13,10,8,11,10,8,13,12,8,13	10,6 \pm 0,318
12	Αριθμημένη	12,12,11,11,8,9,12,10,10,12	10,7 \pm 0,321
	Μη αριθμημένη	10,9,9,9,12,12,11,9,13,11	10,5 \pm 0,315
13	Αριθμημένη	13,10,10,9,8,11,9,13,9,12	11,4 \pm 0,342
	Μη αριθμημένη	9,10,11,13,9,8,10,11,10,10	9,3 \pm 0,279
14	Αριθμημένη	10,12,10,10,10,8,11,13,11,11	10,6 \pm 0,318
	Μη αριθμημένη	9,11,11,13,9,11,11,8,11,10	10,4 \pm 0,312
15	Αριθμημένη	10,10,13,8,12,11,9,9,11,12	11,5 \pm 0,345
	Μη αριθμημένη	8,8,13,8,12,8,10,8,8,9	9,2 \pm 0,276
16	Αριθμημένη	8,13,8,12,11,9,11,13,8,11,8	11,2 \pm 0,336
	Μη αριθμημένη	13,13,11,12,12,11,10,11,9,10	11,2 \pm 0,336
17	Αριθμημένη	12,8,8,10,8,13,9,10,9,13	10 \pm 0,3
	Μη αριθμημένη	13,11,9,10,13,12,11,9,8,9	10,5 \pm 0,315
18	Αριθμημένη	8,11,13,10,13,13,11,13,9,11	11,2 \pm 0,336
	Μη αριθμημένη	11,11,9,10,9,10,9,8,9,10	9,6 \pm 0,288
19	Αριθμημένη	8,9,13,9,9,12,10,11,13,9	10,3 \pm 0,309
	Μη αριθμημένη	12,12,10,11,11,12,11,11,11,10	11,1 \pm 0,333
20	Αριθμημένη	11,9,8,11,8,13,8,9,10,11	9,8 \pm 0,294
	Μη Αριθμημένη	8,11,9,10,9,13,8,13,8,11	10 \pm 0,3

Πίνακας 9: Μετρήσεις πάχους, με τη βοήθεια του παχύμετρου, δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη Paraloid B67 (12%)

Αριθμός δοκιμίου	Πλευρά	Παχυμέτρηση (μμ)	Μέσος όρος ($\pm 3\%$)
21	Αριθμημένη	9,11,10,10,8,9,11,9,13,9	9,9 \pm 0,297
	Μη αριθμημένη	8,12,11,12,8,9,11,11,11,9	10,2 \pm 0,306
22	Αριθμημένη	12,13,12,13,11,8,9,13,8,9	10,8 \pm 0,324
	Μη αριθμημένη	11,12,9,8,13,13,10,13,12,13	11,4 \pm 0,342
23	Αριθμημένη	9,11,9,8,11,8,10,10,13,10	9,9 \pm 0,297
	Μη αριθμημένη	10,13,9,8,13,11,12,9,13,9	10,7 \pm 0,321
		10,11,10,11,11,8,8,10,12,9	10 \pm 0,3
24	Αριθμημένη		
	Μη αριθμημένη	11,12,13,12,11,10,12,12,9,13	11,5 \pm 0,345
25	Αριθμημένη	12,11,10,12,8,9,13,10,8,8	10,1 \pm 0,303
	Μη αριθμημένη	10,10,13,10,8,9,13,11,11,8	10,3 \pm 0,309
26	Αριθμημένη	9,8,8,9,9,8,12,8,13,11	9,5 \pm 0,285
	Μη αριθμημένη	8,8,12,9,12,12,12,13,13,11	11 \pm 0,33
27	Αριθμημένη	8,13,9,10,11,13,10,10,12,10	10,6 \pm 0,318
	Μη αριθμημένη	10,11,11,12,13,11,8,11,11,8	9,6 \pm 0,288
28	Αριθμημένη	12,9,12,11,10,11,12,11,12,13	11,3 \pm 0,339
	Μη αριθμημένη	10,8,13,8,10,8,11,9,8,11,10	10,6 \pm 0,318
29	Αριθμημένη	12,11,8,10,11,11,13,8,12,8	10,4 \pm 0,312
	Μη αριθμημένη	11,10,11,8,9,9,13,8,10,12	10,1 \pm 0,303
30	Αριθμημένη	8,13,8,13,9,8,13,10,8,13	10,3 \pm 0,309
	Μη Αριθμημένη	12,13,9,9,12,12,12,11,12,11	11,3 \pm 0,339

Πίνακας 9: Μετρήσεις πάχους, με τη βοήθεια του παχύμετρου, δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη Paraloid B67 (12%)

Αριθμός δοκιμίου	Πλευρά	Παχυμέτρηση (μμ)	Μέσος όρος ($\pm 3\%$)
21	Αριθμημένη	9,11,10,10,8,9,11,9,13,9	9,9 \pm 0,297
	Μη αριθμημένη	8,12,11,12,8,9,11,11,11,9	10,2 \pm 0,306
22	Αριθμημένη	12,13,12,13,11,8,9,13,8,9	10,8 \pm 0,324
	Μη αριθμημένη	11,12,9,8,13,13,10,13,12,13	11,4 \pm 0,342
23	Αριθμημένη	9,11,9,8,11,8,10,10,13,10	9,9 \pm 0,297
	Μη αριθμημένη	10,13,9,8,13,11,12,9,13,9	10,7 \pm 0,321
	Αριθμημένη	10,11,10,11,11,8,8,10,12,9	10 \pm 0,3
24	Μη αριθμημένη	11,12,13,12,11,10,12,12,9,13	11,5 \pm 0,345
25	Αριθμημένη	12,11,10,12,8,9,13,10,8,8	10,1 \pm 0,303
	Μη αριθμημένη	10,10,13,10,8,9,13,11,11,8	10,3 \pm 0,309
26	Αριθμημένη	9,8,8,9,9,8,12,8,13,11	9,5 \pm 0,285
	Μη αριθμημένη	8,8,12,9,12,12,12,13,13,11	11 \pm 0,33
27	Αριθμημένη	8,13,9,10,11,13,10,10,12,10	10,6 \pm 0,318
	Μη αριθμημένη	10,11,11,12,13,11,8,11,11,8	9,6 \pm 0,288
28	Αριθμημένη	12,9,12,11,10,11,12,11,12,13	11,3 \pm 0,339
	Μη αριθμημένη	10,8,13,8,10,8,11,9,8,11,10	10,6 \pm 0,318
29	Αριθμημένη	12,11,8,10,11,11,13,8,12,8	10,4 \pm 0,312
	Μη αριθμημένη	11,10,11,8,9,9,13,8,10,12	10,1 \pm 0,303
30	Αριθμημένη	8,13,8,13,9,8,13,10,8,13	10,3 \pm 0,309
	Μη Αριθμημένη	12,13,9,9,12,12,12,11,12,11	11,3 \pm 0,339

Πίνακας 10: Μετρήσεις πάχους, με τη βοήθεια του παχύμετρου, δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη Paraloid B44 (10%)-nano Al₂O₃(2%)

Αριθμός δοκιμίου	Πλευρά	Παχυμέτρηση (μμ)	Μέσος όρος ($\pm 3\%$)
31	Αριθμημένη	11,11,13,9,10,12,8,11,8,11	10,4 \pm 0,312
	Μη αριθμημένη	10,11,8,10,9,11,11,9,11,10	10 \pm 0,3
32	Αριθμημένη	12,9,10,12,12,12,11,8,13,11	11 \pm 0,03
	Μη αριθμημένη	10,10,10,9,13,9,8,10,13,10	10,2 \pm 0,306
33	Αριθμημένη	13,8,12,13,12,12,9,12,9,11	11,1 \pm 0,333
	Μη αριθμημένη	8,9,12,13,9,11,8,10,10,11	10,1 \pm 0,303
34	Αριθμημένη	11,10,11,8,9,8,11,12,8,10	9,8 \pm 0,294
	Μη αριθμημένη	11,9,11,10,11,12,13,9,13,12	11,1 \pm 0,333
35	Αριθμημένη	11,13,11,11,11,11,13,12,8,10	11,1 \pm 0,333
	Μη αριθμημένη	8,9,11,13,11,10,9,8,11,9	9,9 \pm 0,297
36	Αριθμημένη	10,10,10,11,13,9,9,9,8,11	10 \pm 0,3
	Μη αριθμημένη	10,8,11,9,13,12,13,12,10,12	11 \pm 0,33
37	Αριθμημένη	10,8,10,11,8,8,9,10,9,9	9,2 \pm 0,276
	Μη αριθμημένη	8,8,8,12,11,11,9,12,9,9	9,7 \pm 0,291
38	Αριθμημένη	11,8,8,8,9,12,12,11,13,13	10,5 \pm 0,315
	Μη αριθμημένη	10,13,8,10,11,8,10,8,10,8	9,6 \pm 0,288
39	Αριθμημένη	8,8,8,9,13,9,8,8,13,9	10,3 \pm 0,309
	Μη αριθμημένη	12,12,9,12,10,11,9,8,11,11	10,5 \pm 0,315
40	Αριθμημένη	13,8,12,13,8,8,9,12,12	10,3 \pm 0,309
	Μη Αριθμημένη	10,8,10,8,11,12,11,9,11,9	9,9 \pm 0,297

Πίνακας 11: Μετρήσεις πάχους, με τη βοήθεια του παχύμετρου, δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη Paraloid B67 (12%)-nano Al_2O_3 (2%)

Αριθμός δοκιμίου	Πλευρά	Παχυμέτρηση (μμ)	Μέσος όρος ($\pm 3\%$)
41	Αριθμημένη	9,11,13,9,9,11,9,10,13,8	10,2 \pm 0,306
	Μη αριθμημένη	12,8,9,9,12,11,8,8,8,8	9,5 \pm 0,285
42	Αριθμημένη	9,13,9,9,8,8,10,10,13,8	9,7 \pm 0,291
	Μη αριθμημένη	8,8,11,11,12,12,8,12,10,8	10 \pm 0,3
43	Αριθμημένη	13,8,9,8,11,12,8,8,12,9	9,8 \pm 0,294
	Μη αριθμημένη	9,11,11,9,11,8,8,8,11,13	9,9 \pm 0,297
44	Αριθμημένη	12,10,11,8,8,10,10,9,8,10	9,6 \pm 0,288
	Μη αριθμημένη	9,11,11,10,8,9,9,9,8,10	9,4 \pm 0,282
45	Αριθμημένη	8,10,13,9,10,9,9,9,9,8	9,4 \pm 0,282
	Μη αριθμημένη	10,9,8,8,8,9,12,9,8,9	9 \pm 0,27
46	Αριθμημένη	9,8,13,8,11,12,10,8,8,11	9,8 \pm 0,294
	Μη αριθμημένη	10,9,12,11,9,10,9,11,8,12	10,1 \pm 0,303
47	Αριθμημένη	9,8,9,11,13,11,11,10,10,9	10,1 \pm 0,303
	Μη αριθμημένη	9,13,13,8,10,9,10,11,12,8	10,3 \pm 0,309
48	Αριθμημένη	8,12,11,13,8,11,10,11,10,9	10,3 \pm 0,309
	Μη αριθμημένη	10,9,12,12,12,8,8,9,8,8	9,6 \pm 0,288
49	Αριθμημένη	12,9,9,8,8,8,11,10,9,8	9,2 \pm 0,276
	Μη αριθμημένη	8,12,9,11,10,11,8,11,12,9	10,1 \pm 0,303
50	Αριθμημένη	11,12,12,12,10,11,8,10,10,12	10,8 \pm 0,324
	Μη Αριθμημένη	11,9,8,12,13,9,10,10,10,12	10,4 \pm 0,312

Πίνακας 12: Μετρήσεις πάχους, με τη βοήθεια του παχύμετρου, δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη Paraloid B72 (10%)

Αριθμός δοκιμίου	Πλευρά	Παχυμέτρηση (μμ)	Μέσος όρος ($\pm 3\%$)
51	Αριθμημένη	12,10,13,9,13,12,9,10,12,10	11 \pm 0,33
	Μη αριθμημένη	11,8,11,11,13,9,10,11,10,12	10,6 \pm 0,318
52	Αριθμημένη	10,13,9,13,11,8,11,13,11,13	10,2 \pm 0,306
	Μη αριθμημένη	8,10,10,9,11,13,11,11,8,8	10,8 \pm 0,324
53	Αριθμημένη	8,12,13,10,12,11,12,10,12,10	11 \pm 0,33
	Μη αριθμημένη	9,11,8,11,12,9,8,9,12,12	10,1 \pm 0,303
54	Αριθμημένη	8,8,13,8,11,8,11,9,8,8	9,2 \pm 0,276
	Μη αριθμημένη	9,8,8,9,10,11,8,10,10,9	9,2 \pm 0,276
55	Αριθμημένη	8,9,13,10,11,8,8,9,9,12	9,7 \pm 0,291
	Μη αριθμημένη	10,9,9,8,8,11,12,10,13,11	10,1 \pm 0,303
56	Αριθμημένη	8,12,13,13,11,8,9,11,12,10	10,7 \pm 0,321
	Μη αριθμημένη	8,9,9,10,11,11,10,9,11,12	10 \pm 0,3
57	Αριθμημένη	11,13,8,13,11,8,10,8,13,12	10,7 \pm 0,321
	Μη αριθμημένη	8,12,11,10,13,10,8,12,9,12	10,5 \pm 0,315
58	Αριθμημένη	10,9,8,11,13,11,8,10,8,13,12	11,3 \pm 0,339
	Μη αριθμημένη	12,12,11,11,9,11,9,12,8,11	10,6 \pm 0,318
59	Αριθμημένη	12,9,11,10,10,10,11,12,11,8	10,4 \pm 0,312
	Μη αριθμημένη	9,9,10,8,9,13,10,11,11,9	9,9 \pm 0,297
60	Αριθμημένη	10,13,10,11,11,11,10,12,13	10,1 \pm 0,303
	Μη Αριθμημένη	8,8,13,8,11,11,10,8,11,13	10,1 \pm 0,303

Πίνακας 13: Μετρήσεις πάχους, με τη βοήθεια του παχύμετρου, δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη ParaloidB72 (10%)-nano Al_2O_3 (2%)

Αριθμός δοκιμίου	Πλευρά	Παχυμέτρηση (μμ)	Μέσος όρος ($\pm 3\%$)
61	Αριθμημένη	8,8,11,10,8,8,11,11,9,8	9,2 \pm 0,276
	Μη αριθμημένη	8,13,9,9,8,9,10,9,11,9	9,5 \pm 0,285
62	Αριθμημένη	11,10,8,9,9,8,13,9,8,12	9,7 \pm 0,291
	Μη αριθμημένη	8,8,11,8,9,9,11,11,12,11	9,8 \pm 0,294
63	Αριθμημένη	10,8,8,8,11,11,8,9,8,11	9,2 \pm 0,276
	Μη αριθμημένη	8,8,13,12,8,11,9,8,8,11	9,6 \pm 0,288
64	Αριθμημένη	10,8,8,13,12,11,8,8,10,12	10 \pm 0,3
	Μη αριθμημένη	8,12,11,11,12,9,10,9,12,10	10,4 \pm 0,312
65	Αριθμημένη	9,9,9,8,9,10,11,13,10,10,12	11 \pm 0,33
	Μη αριθμημένη	10,10,11,8,9,12,13,9,11,12	10,6 \pm 0,318
66	Αριθμημένη	9,8,10,8,8,8,13,13,8,8	9,3 \pm 0,279
	Μη αριθμημένη	12,8,8,13,12,8,11,8,10,8	9,8 \pm 0,294
67	Αριθμημένη	12,8,12,8,11,9,12,11,8,11	10,3 \pm 0,309
	Μη αριθμημένη	12,11,11,12,11,8,13,11,12,11	11,2 \pm 0,336
68	Αριθμημένη	9,11,9,11,8,9,9,10,8,11	9,7 \pm 0,291
	Μη αριθμημένη	8,12,8,11,11,8,10,13,8,11	10 \pm 0,3
69	Αριθμημένη	10,8,11,10,8,8,8,12,13,13	10,1 \pm 0,303
	Μη αριθμημένη	8,10,11,12,9,11,11,10,10,13	10,5 \pm 0,315
70	Αριθμημένη	9,10,9,10,10,11,12,11,13,9	10,4 \pm 0,312
	Μη Αριθμημένη	9,11,12,8,12,12,10,13,10,9	10,6 \pm 0,318

2.3 Εισαγωγή στον θάλαμο αλατονέφωσης

Με την ολοκλήρωση των παραπάνω διαδικασιών τα δοκίμια χωρίστηκαν ως εξής . Από κάθε διαφορετική δεκάδα δοκιμών , αφαιρέθηκε ένα δοκίμιο ως μάρτυρας, ενώ τα υπόλοιπα 63 εισήχθησαν στο θάλαμο αλατωνέφωσης. Ο θάλαμος αλατονέφωσης σε όλη τη διάρκεια του πειράματος παρέμενε κλειστός, και ο ψεκασμός λειτουργούσε διαρκώς, εκτός από τις στιγμές ελέγχου και απομάκρυνσης των δοκιμών.

Σε διάφορα χρονικά διαστήματα αφαιρούνταν δοκίμια από το θάλαμο αλατονέφωσης. Οι χρόνοι παραμονής των δοκιμών στο θάλαμο αλατονέφωσης καθώς και ο αριθμός των δοκιμών που αφαιρούνταν, παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 14: Αριθμός δοκιμών που απομακρύνθηκαν από το θάλαμο αλατωνέφωσης ανάλογα με το χρόνο παραμονής σ' αυτόν

Χρόνος παραμονής δοκιμών στο θάλαμο αλατωνέφωσης (hr)	Δοκίμια
96	<ul style="list-style-type: none"> • 1 γυμνό δοκίμιο (χωρίς επίστρωση) • 1 δοκίμιο από κάθε σύνθεση
595	<ul style="list-style-type: none"> • 2 γυμνά δοκίμια (χωρίς επίστρωση) • 2 δοκίμια από κάθε σύνθεση
931	<ul style="list-style-type: none"> • 2 γυμνά δοκίμια (χωρίς επίστρωση) • 2 δοκίμια από κάθε σύνθεση
1920	<ul style="list-style-type: none"> • 2 γυμνά δοκίμια (χωρίς επίστρωση) • 2 δοκίμια από κάθε σύνθεση
2011	<ul style="list-style-type: none"> • 2 γυμνά δοκίμια (χωρίς επίστρωση) • 2 δοκίμια από κάθε σύνθεση

Κάθε φορά που απομακρύνονταν τα δοκίμια από το θάλαμο αλατωνέφωσης, εκπλένονταν με απιονισμένο νερό και αφήνονταν να στεγνώσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με στόχο την απομάκρυνση του χλωριούχου νατρίου από την επιφάνεια του δοκιμίου που θα είχε ως αποτέλεσμα τη συνέχιση της διαβρωτικής επιρροής του στην επιφάνεια του κράματος. Άρα η διάβρωση θα συνεχίζοταν και πέρα του χρονικού διαστήματος που είχαμε επιλέξει.

2.4 Μέτρηση βάρους δοκιμών

Αφού τα δοκίμια στέγνωσαν μετρήθηκε ξανά το βάρος τους. Στους παρακάτω πίνακες εμφανίζονται οι μετρήσεις του βάρους πριν την αλατωνέφωση και μετά (σε συνάρτηση με τις ώρες που παρέμειναν στο θάλαμο αλατωνέφωσης και το είδος της επικάλυψης ή μη)

Πίνακας 15: Μετρήσεις βάρους απροστάτευτου δοκιμίων αλουμινίου κράματος 5052, πριν και μετά την είσοδο τους στον θάλαμο αλατονέφωσης, συναρτήσει του χρόνου παραμονής σ'αυτόν

ΑΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΟ ΔΟΚΙΜΙΟ				
Δοκίμιο	Χρόνος παραμονής (hr)	Αρχικό βάρος (gr)	Τελικό βάρος (gr)	Αύξηση βάρους (gr)
1	-	4,8133	4,8133	0
2	96	4,8075	4,8077	0,0002
3	595	4,8433	4,845	0,0017
4	595	4,8225	4,8241	0,0016
5	931	4,8337	4,8358	0,0021
6	931	4,8044	4,8064	0,002
7	1920	4,8276	4,8363	0,0021
8	1920	4,8112	4,8188	0,0076
9	2011	4,8428	4,8498	0,007
10	2011	4,8144	4,8231	0,0088

Πίνακας 16: Μετρήσεις βάρους δοκιμίων αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη Paraloid B44 (10%) , πριν και μετά την είσοδο τους στον θάλαμο αλατονέφωσης, συναρτήσει του χρόνου παραμονής σ'αυτό

Paraloid B44 (10%)				
Δοκίμιο	Χρόνος παραμονής (hr)	Αρχικό βάρος (gr)	Τελικό βάρος (gr)	Μείωση βάρους (gr)
1	-	4,8225	4,8225	0
2	96	4,8882	4,8860	0,0022
3	595	4,8887	4,8881	0,0006
4	595	4,9044	4,9031	0,0013
5	931	4,9298	4,9285	0,0013
6	931	4,8932	4,8928	0,0004
7	1920	4,8744	4,8745	0,0001
8	1920	4,9350	4,9346	0,0004
9	2011	4,8834	4,8829	0,0005
10	2011	4,9249	4,9245	0,0004

Πίνακας 17: Μετρήσεις βάρους δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη Paraloid B44 (10%)-nano Al_2O_3 (2%) , πριν και μετά την είσοδο τους στον θάλαμο αλατονέφωσης, συναρτήσει του χρόνου παραμονής σ'αυτόν

Paraloid B44 (10%)-nano Al_2O_3 (2%)				
Δοκίμιο	Χρόνος παραμονής (hr)	Αρχικό βάρος (gr)	Τελικό βάρος (gr)	Αύξηση βάρους (gr)
1	-	4,8640	4,8640	0
2	96	4,8506	4,8506	0
3	595	4,8787	4,8793	0,0006
4	595	4,8965	4,8974	0,0009
5	931	4,8819	4,8821	0,0002
6	931	4,8763	4,8774	0,0006
7	1920	4,9084	4,9086	0,0002
8	1920	4,8838	4,8840	0,0002
9	2011	4,8876	4,8881	0,0005
10	2011	4,8725	4,8730	0,0005

Πίνακας 18: Μετρήσεις βάρους δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη Paraloid B67 (12%) , πριν και μετά την είσοδο τους στον θάλαμο αλατονέφωσης, συναρτήσει του χρόνου παραμονής σ'αυτόν

Paraloid B67 (12%)				
Δοκίμιο	Χρόνος παραμονής (hr)	Αρχικό βάρος (gr)	Τελικό βάρος (gr)	Αύξηση βάρους (gr)
1	-	4,8690	4,8690	0
2	96	4,8438	4,8439	0,0001
3	595	4,8725	4,8737	0,0012
4	595	4,8639	4,8656	0,0017
5	931	4,8787	4,8805	0,0018
6	931	4,8739	4,8749	0,0010
7	1920	4,8947	4,8958	0,0011
8	1920	4,8910	4,8918	0,0008
9	2011	4,9145	4,9160	0,0015
10	2011	4,8550	4,8563	0,0013

Πίνακας 19: Μετρήσεις βάρους δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη Paraloid B67 (12%) nano Al_2O_3 (2%), πριν και μετά την είσοδο τους στον θάλαμο αλατονέφωσης, συναρτήσει του χρόνου παραμονής σ'αυτόν

Paraloid B67 (12%)-nano Al_2O_3 (2%)				
Δοκίμιο	Χρόνος παραμονής (hr)	Αρχικό βάρος (gr)	Τελικό βάρος (gr)	Αύξηση βάρους (gr)
1	-	4,8701	4,8701	0
2	96	4,8715	4,8716	0,0001
3	595	4,8682	4,8687	0,0005
4	595	4,8621	4,8625	0,0004
5	931	4,8487	4,8496	0,0009
6	931	4,8872	4,8880	0,0008
7	1920	4,9112	4,9132	0,0020
8	1920	4,8752	4,8776	0,0024
9	2011	4,8638	4,8656	0,0018
10	2011	4,8633	4,8659	0,0026

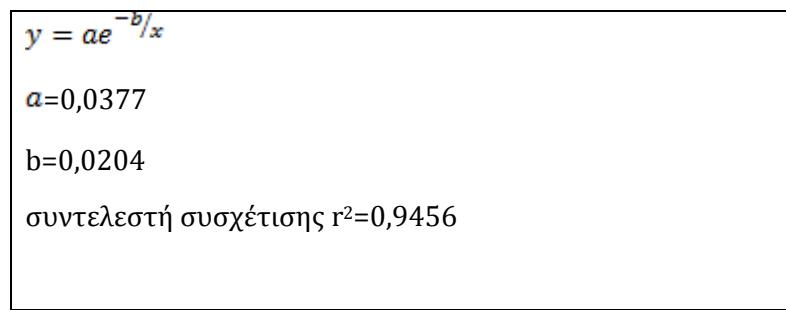
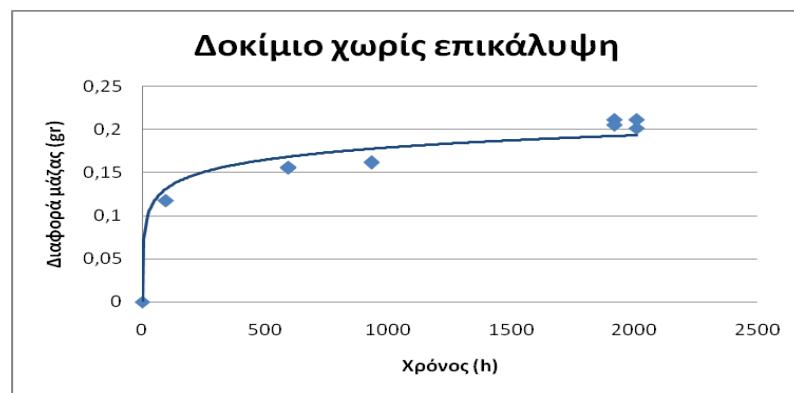
Πίνακας 20: Μετρήσεις βάρους δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη Paraloid B72(10%), πριν και μετά την είσοδο τους στον θάλαμο αλατονέφωσης, συναρτήσει του χρόνου παραμονής σ'αυτόν

Paraloid B72 (10%)				
Δοκίμιο	Χρόνος παραμονής (hr)	Αρχικό βάρος (gr)	Τελικό βάρος (gr)	Αύξηση βάρους (gr)
1	-	4,8503	4,8503	0
2	96	4,8567	4,8567	0
3	595	4,9066	4,9071	0,0005
4	595	4,8991	4,8998	0,0007
5	931	4,9078	4,9089	0,0011
6	931	4,8678	4,8691	0,0013
7	1920	4,9057	4,9080	0,0023
8	1920	4,9171	4,9192	0,0021
9	2011	4,8903	4,8921	0,0019
10	2011	4,9104	4,9125	0,0021

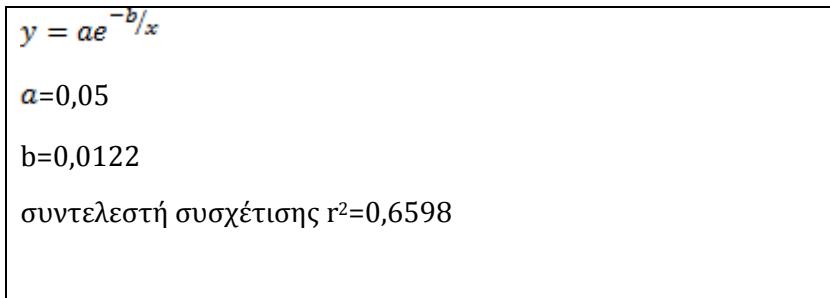
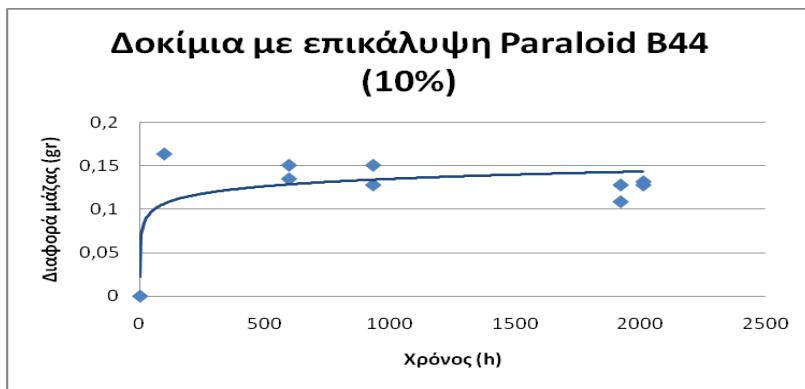
Πίνακας 21: Μετρήσεις βάρους δοκιμών αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη Paraloid B72 (10%)-nano Al_2O_3 (2%), πριν και μετά την είσοδο τους στον θάλαμο αλατονέφωσης, συναρτήσει του χρόνου παραμονής σ' αυτόν

Paraloid B72 (10%)-nano Al_2O_3 (2%)				
Δοκίμιο	Χρόνος παραμονής (hr)	Αρχικό βάρος (gr)	Τελικό βάρος (gr)	Αύξηση βάρους (gr)
1	-	4,8394	4,8394	0
2	96	4,8934	4,8934	0
3	595	4,8878	4,8891	0,0013
4	595	4,8574	4,8585	0,0011
5	931	4,8979	4,8991	0,0012
6	931	4,8818	4,8838	0,0020
7	1920	4,8941	4,8970	0,0029
8	1920	4,8527	4,8554	0,0027
9	2011	4,8463	4,8477	0,0014
10	2011	4,8909	4,8922	0,0013

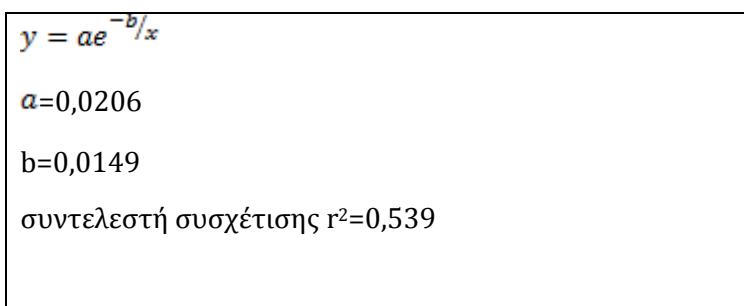
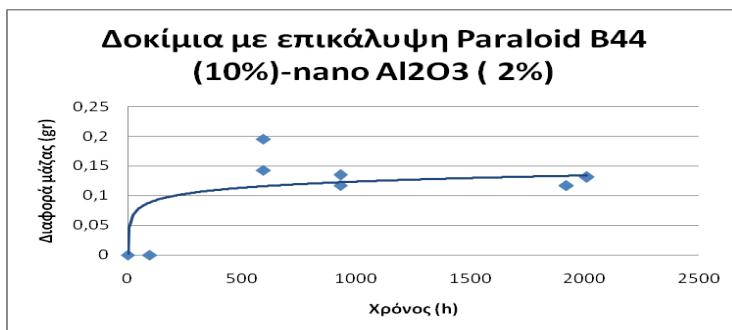
Οι καμπύλες που παρουσιάζουν την αύξηση του βάρους των δοκιμών σε συνάρτηση με το χρόνο είναι της γενικής μορφής $y = ae^{-bx}$. Παρακάτω παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις για το απροστάτευτο δοκίμιο καθώς και για τις διάφορες επικαλύψεις.



Γραφική παράσταση 1 : γραφική απεικόνιση της αύξησης βάρους συναρτήσει με το χρόνο

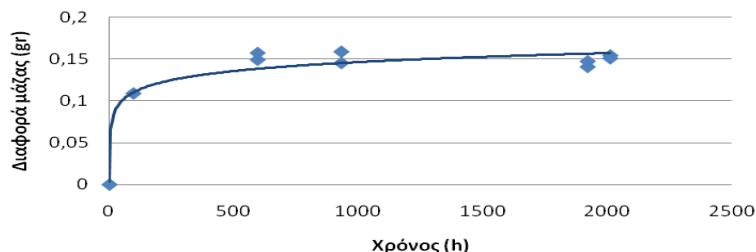


Γραφική παράσταση 2 : γραφική απεικόνιση της αύξησης βάρους συναρτήσει με το χρόνο δοκιμίου κράματος αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη ParaloidB44 (10%)



Γραφική παράσταση 3: γραφική απεικόνιση της αύξησης βάρους συναρτήσει με το χρόνο δοκιμίου κράματος αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη ParaloidB44 (10%)- nano Al₂O₃ (2%)

Δοκίμια με επικάλυψη Paraloid B67 (12%)



$$y = ae^{-bx}$$

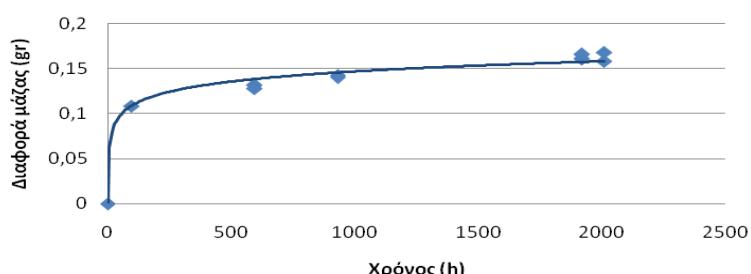
$$a=0,0395$$

$$b=0,0155$$

συντελεστή συσχέτισης $r^2=0,9497$

Γραφική παράσταση 4 : γραφική απεικόνιση της αύξησης βάρους συναρτήσει με το χρόνο δοκιμίου κράματος αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη ParaloidB67 (12%)

Δοκίμια με επικάλυψη Paraloid B67 (12%)-nano Al₂O₃ (2%)



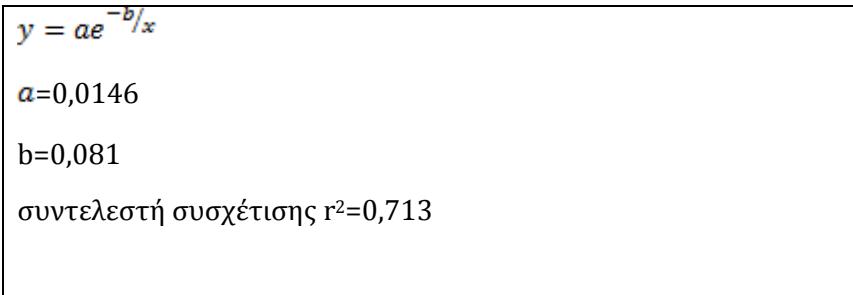
$$y = ae^{-bx}$$

$$a=0,0345$$

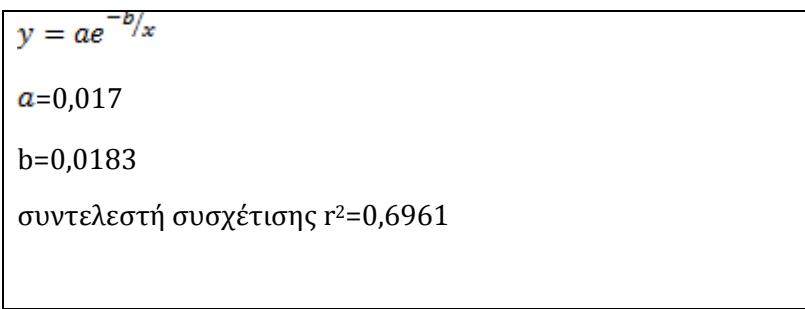
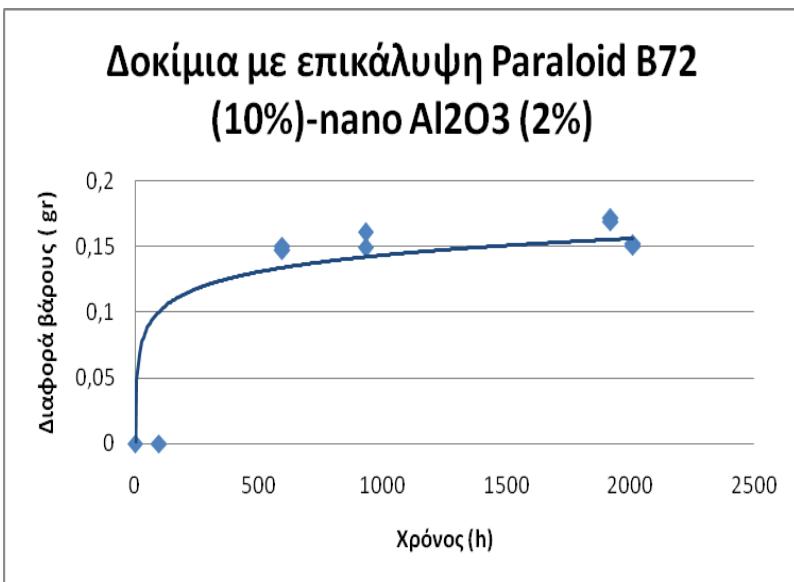
$$b=0,0162$$

συντελεστή συσχέτισης $r^2=0,9826$

Γραφική παράσταση 5: γραφική απεικόνιση της αύξησης βάρους συναρτήσει με το χρόνο δοκιμίου κράματος αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη ParaloidB67 (12%)- nano Al₂O₃ (2%)

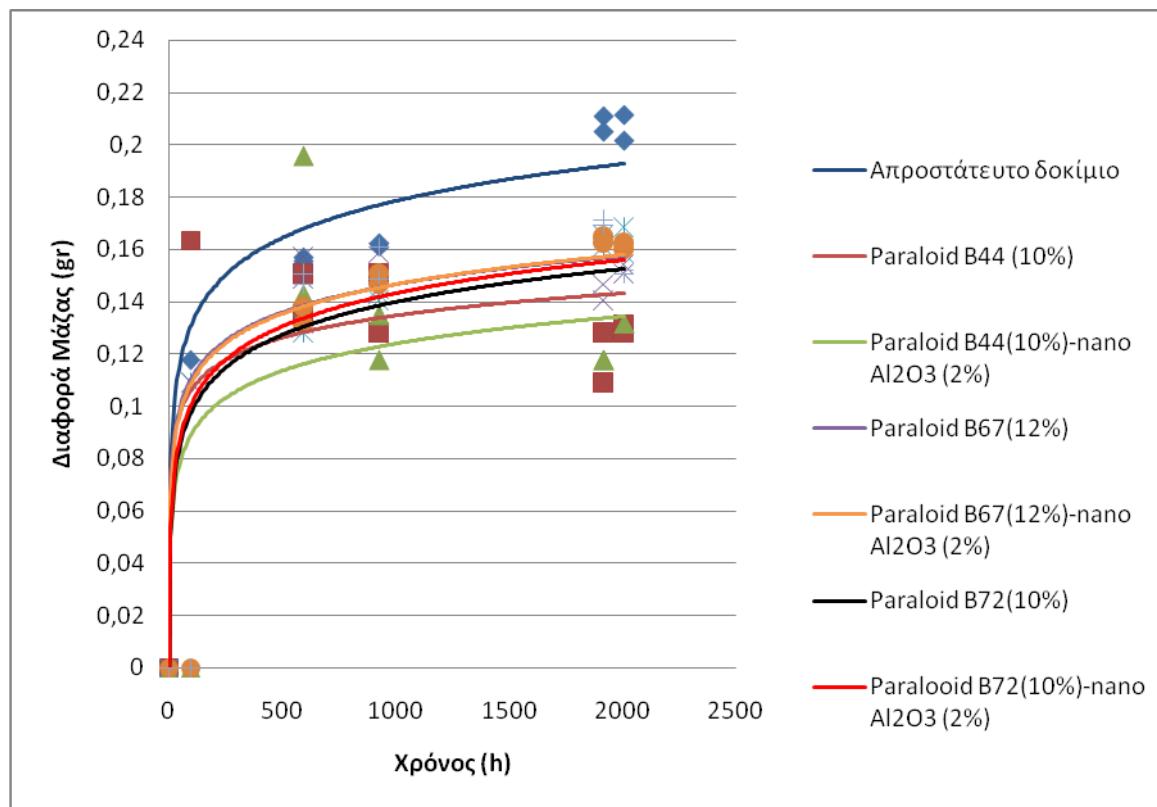


Γραφική παράσταση 6 : γραφική απεικόνιση της αύξησης βάρους συναρτήσει με το χρόνο δοκιμίου κράματος αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη ParaloidB72 (10%)



Γραφική παράσταση 7: Γραφική απεικόνιση της αύξησης βάρους συναρτήσει με το χρόνο δοκιμίου κράματος αλουμινίου κράματος 5052 με επικάλυψη Paraloid B72 (10%)- nano Al₂O₃ (2%)

Παρακάτω γίνεται συγκριτική παρουσίαση όλων των γραφικών παραστάσεων:



Γραφική παράσταση 8: Συγκριτική παρουσίαση όλων των γραφικών παραστάσεων της διαφοράς της μάζας όλων των δοκιμών συναρτήσει του χρόνου

Από τη γραφική παράσταση παρατηρούμε ότι τη μεγαλύτερη αύξηση μάζας τη παρουσιάζει το απροστάτευτο κράμα αλουμινίου 5052, της τάξεως των 0,2 gr ενώ σε όλα τα υπόλοιπα δοκίμια με επικαλύψεις η αύξηση της μάζας κυμαίνεται σε μικρότερο επίπεδο, της τάξεως των 0,13-0,16 gr. Περίπου στις 400 ώρες η καμπύλη αρχίζει να αυξάνεται με πολύ μικρή κλίση, άρα το σύστημα αρχίζει να ισορροπεί. Η καλύτερη συμπεριφορά φαίνεται να υφίσταται στο Paraloid B 44(10%)-nano Al₂O₃ (2%) και στο Paraloid B 44 (10%), ενώ η χειρότερη στο Paraloid B 67(10%)-nano Al₂O₃ (2%). Τα υπόλοιπα επιστρώματα παρουσιάζουν επίσης κακή συμπεριφορά παρόλα αυτά προστατεύουν το κράμα.

2.5 Ηλεκτροχημικός έλεγχος προστασίας/αστοχίας των επικαλύψεων ως προς τη διάβρωση

Μετά από μακροσκοπικό έλεγχο όλων των δοκιμών διαπιστώθηκε ότι αυτά που επιδείκνυαν τη καλύτερη συμπεριφορά ήταν τα δοκίμια με επικάλυψη Paraloid B72, καθώς δεν ήταν εμφανή σημάδια διάβρωσης με βελονισμούς αλλά ούτε είχε αλλοιωθεί η στιλπνότητα της επικάλυψης. Με βάση αυτή τη παρατήρηση προχωρήσαμε στον ηλεκτροχημικό έλεγχο της συγκεκριμένης σύνθεσης αλλά και του τυφλού δοκιμίου για να μπορέσει να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος σε αραιό διάλυμα NaCl. Ακολούθησε μία αρχική μέτρηση φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS) στο άθικτο επίστρωμα καθώς και στο τυφλό δοκίμιο, στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε δοκιμή επιταχυνόμενης διάβρωσης με ηλεκτροχημική πόλωση (μέθοδος Tafel) και αμέσως μετά δεύτερη μέτρηση EIS στα δοκίμια μετά από 2011 ώρες στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Και για τις δύο τεχνικές χρησιμοποιήθηκε συσκευή ηλεκτροχημικής πόλωσης GAMRYCMS 100 και ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων όπου το επικαλυμμένο ή μη δοκίμιο ήταν το στατικό ηλεκτρόδιο εργασίας. Όλες οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν σε αεριζόμενο υδατικό διάλυμα NaCl ύγκου 500 mL. Η καταγραφή έγινε μέσω του αντίστοιχου εμπορικού λογισμικού CMS 100.

Το κελί διάβρωσης που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτροχημική μελέτη της διάβρωσης ήταν το εξής: το κράμα του αλουμινίου τοποθετήθηκε μαζί με ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο από πλατίνα σε δοχείο που περιείχε το διαβρωτικό περιβάλλον (διάλυμα NaCl, περιεκτικότητας 3.5%). Στο ίδιο δοχείο τοποθετήθηκε και το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag-AgCl. Τα δοκίμια του αλουμινίου συνδέονται με τη πηγή ρεύματος, η οποία παρέχει σταθερές τάσεις στο κύκλωμα (θετικές ή αρνητικές) που δημιουργείται, με τη βοήθεια ποτενσιοστάτη. Οι τιμές του δυναμικού αναφέρονται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

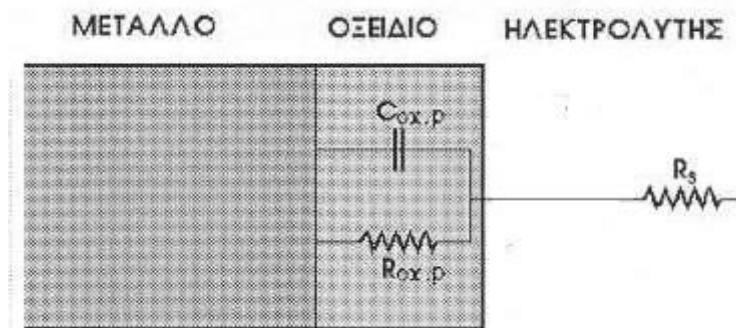


Εικόνα 27 : Διάταξη εργαστηρίου για τη λήψη καμπυλών

Για την ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων από τις ηλεκτροχημικές μεθόδους χρησιμοποιούνται ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα που εξομοιώνουν τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα και τις διεργασίες του υπο μελέτης συστήματος.

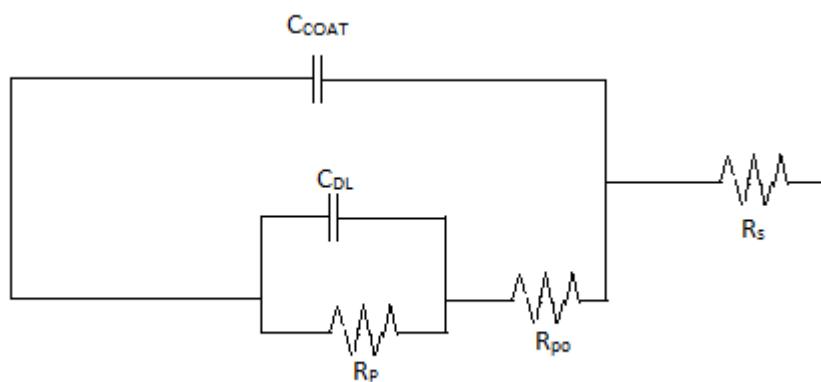
Όταν το αλουμίνιο φέρει το φυσικό οξείδιο στην επιφάνεια του τότε εμφανίζεται το ακόλουθο ισοδύναμο κύκλωμα, που έχει σχεδιαστεί σε συνδυασμό με τα φυσικά συστατικά της διφασικής περιοχής αλουμίνιο-

φυσικό οξείδιο-ηλεκτρολύτης. Στη μερική περίπτωση που υπάρχει πλήρης κάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου με οξείδιο (όπως συμβαίνει στη περίπτωση μας) το ισοδύναμο κύκλωμα παίρνει την εξής μορφή:



Σχήμα 1 : Ισοδύναμο κύκλωμα που περιγράφει τη συμπεριφορά του συστήματος οξείδιο του αλουμινίου-ηλεκτρολύτης [62]

Στις περιπτώσεις που το κράμα του αλουμινίου έχει επικαλυφθεί από τις επικαλύψεις Paraloid B72 (10%) και Paraloid B72 (10%)-nano Al₂O₃ (2%), η μορφή του ισοδύναμου κυκλώματος γίνεται ως εξής:



Σχήμα 2: Ισοδύναμο κύκλωμα που περιγράφει τη συμπεριφορά του συστήματος μέταλλο-προϊόντα διάβρωσης-επικάλυψη-ηλεκτρολύτης

Το ισοδύναμο σύστημα αποτελείται από την αντίσταση του ηλεκτρολύτη R_s , από την χωρητικότητα της επικάλυψης C_{COAT} , το οποίο συνδέεται παράλληλα με μία αντίσταση R_{po} , και με ένα κύκλωμα RC , που περιγράφει τις ηλεκτροχημικές δράσεις στην διεπιφάνεια επιστρώματος/μετάλλου. Το κύκλωμα αυτό αποτελείται από την αντίσταση πόλωσης R_p , και τη χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας C_{dl} . HR_{po} είναι αποτέλεσμα της αντίστασης στη μεταφορά φορτίου εντός των πόρων που υπάρχουν στον κύριο όγκο της επικάλυψης.

2.5.1 Γραμμική πόλωση Tafel

Οι πειραματικές παράμετροι για τις δοκιμές γραμμικής πόλωσης Tafel:

Εύρος επιβαλλόμενου δυναμικού (mV): $E_{oc} = \pm 200$

Ρυθμός σάρωσης δυναμικού (mV/s): 2

Χρόνος παραμονής ανά τιμή δυναμικού (s): 2

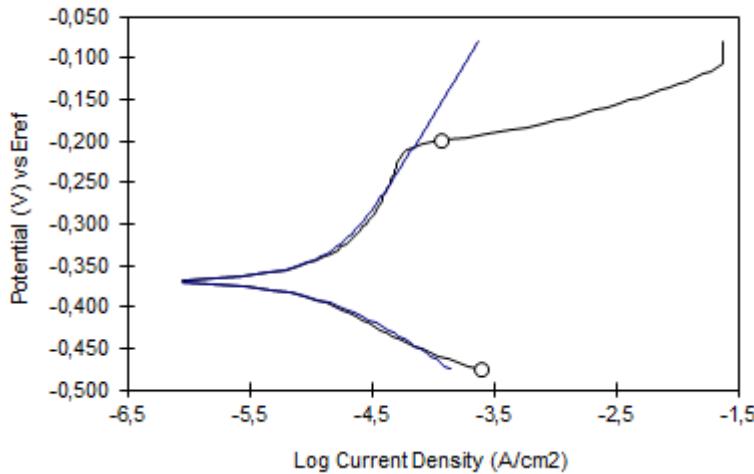
Πυκνότητα μεταλλικού επιστρώματος (gr/cm^3): 2.68

Χημικό ισοδύναμο μεταλλικού επιστρώματος (gr/equiv): 9.139

Εκτεθειμένη επιφάνεια (cm^2): 30

Τα αποτελέσματα της γραμμικής πόλωσης Tafel στις επικαλύψεις Paraloid B72 (10%) και Paraloid B72 (10%)-nano Al₂O₃ (2%) σε μεταλλικό επίστρωμα κράματος αλουμινίου 5052 και στο μη επικαλυμμένο κράμα που δεν έχουν εκτεθεί καθόλου στο θάλαμο αλατονέφωσης παρουσιάζονται παρακάτω:

➤ Για το μη επικαλυμμένο κράμα αλουμινίου



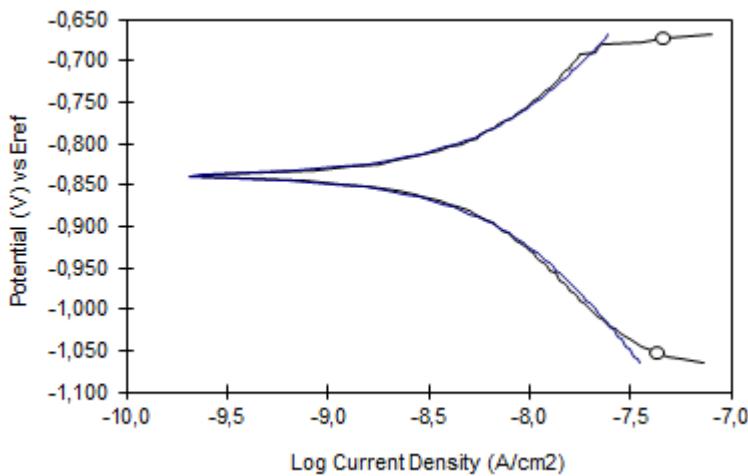
Σχήμα 3: Καμπύλη Tafel απροστάτετου κράματος αλουμινίου 5052

Τα αποτελέσματα που βρέθηκαν από τη καμπύλη Tafel παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 22: Αποτελέσματα καμπύλης Tafel απροστάτετου κράματος αλουμινίου 5052

Ρυθμός διάβρωσης (mm/yr)	0,167
Σταθερά β_a (mV/decade)	241,4
Σταθερά β_c (mV/decade)	107,5
Δυναμικό διάβρωσης E_{corr} (mV)	-369,6
Ρεύμα διάβρωσης I_{corr} (A/cm ²)	1,499E-05
Αντίσταση πόλωσης R_p (Ohmcm ²)	2,154E+03
Region (mV)	-475,5 εως -199,5

➤ Επικάλυψη Paraloid B72 (10%) σε μεταλλικό υπόστρωμα κράματος αλουμινίου 5052



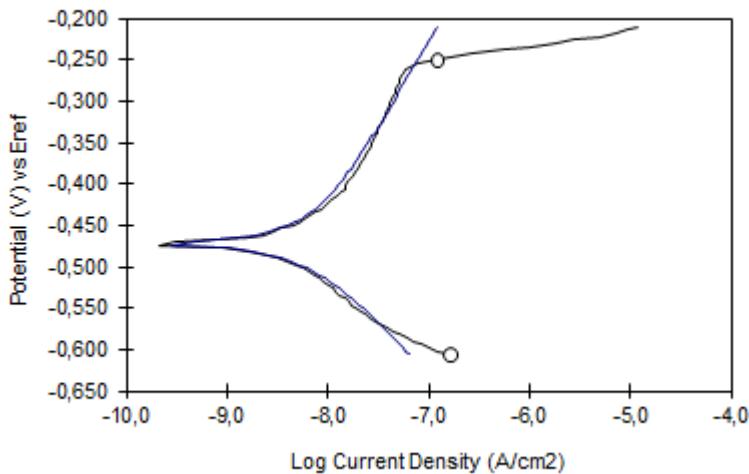
Σχήμα 4 : Καμπύλη Tafel της επικάλυψης Paraloid B72 (10%) σε μεταλλικό υπόστρωμα κράματος αλουμινίου 5052

Τα αποτελέσματα που βρέθηκαν από τη καμπύλη Tafel παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 23: Αποτελέσματα καμπύλης Tafel της επικάλυψης Paraloid B72 (10%) σε μεταλλικό υπόστρωμα κράματος αλουμινίου 5052

Ρυθμός διάβρωσης (mm/yr)	0,000
Σταθερά β_a (mV/decade)	313,0
Σταθερά β_c (mV/decade)	333,8
Δυναμικό διάβρωσης E_{corr} (mV)	-838,9
Ρεύμα διάβρωσης I_{corr} (A/cm²)	7,764E-09
Αντίσταση πόλωσης R_p (Ohmcm²)	9,035E+06
Region (V)	-1,0528 εως -672,8

- Επικάλυψη Paraloid B72 (10%)-nano Al₂O₃ (2%) σε μεταλλικό υπόστρωμα κράματος αλουμινίου 5052



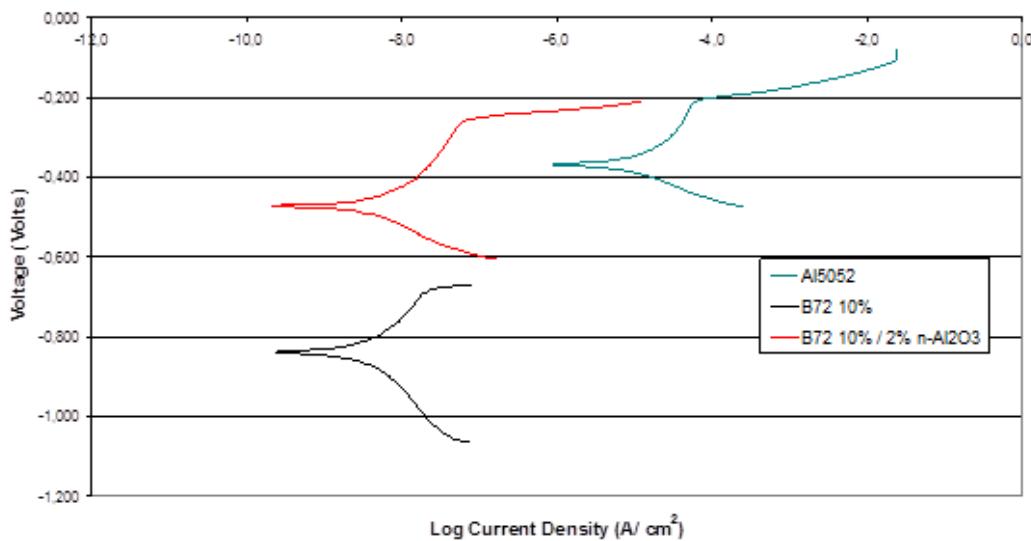
Σχήμα 5: Καμπύλη Tafel της επικάλυψης Paraloid B72 (10%)- nano Al₂O₃ (2%) σε μεταλλικό υπόστρωμα κράματος αλουμινίου 5052

Τα αποτελέσματα που βρέθηκαν από τη καμπύλη Tafel παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 24: Αποτελέσματα καμπύλης Tafel της επικάλυψης Paraloid B72 (10%)- nano Al₂O₃(2%) σε μεταλλικό υπόστρωμα κράματος αλουμινίου 5052

Ρυθμός διάβρωσης (mm/yr)	0,000
Σταθερά β_a (mV/decade)	208,5
Σταθερά β_c (mV/decade)	134,8
Δυναμικό διάβρωσης E_{corr} (mV)	-472,6
Ρεύμα διάβρωσης I_{corr} (A/cm ²)	6,740E-09
Αντίσταση πόλωσης R_p (Ohmcm ²)	5,276E+06
Region (mV)	-606,0 εως -250,0

Κάνοντας μία συγκριτική παρουσίαση των καμπυλών Tafel και για τα τρία δοκίμια λαμβάνουμε το εξής σχήμα:



Σχήμα 6: Καμπύλες Tafel των επικαλύψεων Paraloid B72 (10%) και Paraloid B72 (10%)-nano Al₂O₃ (2%) σε μεταλλικό υπόστρωμα κράματος αλουμινίου 5052 σε σύγκριση με τη καμπύλη του μη επικαλυμμένου κράματος

Στη παραπάνω καμπύλη παρατηρούμε ότι στο απροστάτευτο δοκίμιο για δυναμικό μεγαλύτερο των -200 mV ξεκινά η ανοδική διάλυση του μετάλλου που σημαίνει ότι αρχίζει να διαλύεται το προστατευτικό οξείδιο. Η αντίστοιχη περιοχή της ανοδικής διάλυσης για τη επικάλυψη Paraloid B72 (10%) ξεκινάει περίπου σε ηλεκτραρνητικότερα δυναμικά (περίπου -750 mV) ενώ για τη σύνθεση με επικάλυψη Paraloid B72 (10%)- nano Al₂O₃ (2%) (περίπου -250 mV). Η ίδια τάση μετατόπισης προς πιο αρνητικά δυναμικά για τα επικαλυμμένα δοκίμια παρατηρείται και στη τιμή του ανοικτού κυκλώματος για τα επικαλυμμένα δοκίμια, καθιστώντας τα πιο επιφρεπή στη διάβρωση. Παρατηρώντας τις τιμές ρεύματος που καταγράφονται και στις τρεις καμπύλες εντοπίζουμε μεγάλη μείωση του ρεύματος ανταλλαγής και στην ανοδική και στη καθοδική περιοχή για τα επικαλυμμένα δοκίμια σε σχέση με το απροστάτευτο μέταλλο. Ως προς αυτό καλύτερη συμπεριφορά(μικρότερο ρεύμα διάβρωσης) παρουσιάζει η σύνθεση Paraloid B72 (10%)-nano Al₂O₃ (2%). Ως γενική παρατήρηση προκύπτει ότι το πολυμερές δεν ενισχύει την ηλεκτρική μόνωση που περέχει το στρώμα οξειδίου στο μεταλλικό υπόστρωμα. Αυτό που φαίνεται να συμβαίνει είναι να αλλάζει εντελώς ο μηχανισμός και η ταχύτητα των ηλεκτροχημικών δράσεων τόσο της μεταφοράς φορτίου όσο και της διάχυσης της μάζας μέσα στους πόρους. Η προσθήκη νανοαλουμινίας στη σύνθεση βελτιώνει μέχρι ένα βαθμό τη μονωτική συμπεριφορά του συστήματος μέταλλο-οξείδιο-επικάλυψη σε σχέση με το σκέτο πολυμερές. Με βάση τις δοκιμές Tafel, όπου προκαλέιται επιταχυνόμενη διάβρωση δεν είναι δυνατό να εξαχθεί ένα οριστικό συμπέρασμα για το κατά πόσο οι επικαλύψεις βελτιώνουν ή χειροτερεύουν την προδιάθεση του κράματος για διάβρωση καθώς οι δράσεις που συμβαίνουν είναι πολλές και σύνθετες και η συμπεριφορά του συστήματος θα έπρεπε να παρακολουθηθεί και συναρτήσει του χρόνου.

2.5.2 Ποτενσιομετρική πόλωση

Οι πειραματικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές ποτενσιομετρικής πόλωσης είναι :

Εύρος επιβαλλόμενου δυναμικού (mV): E_{oc}=± 100

Ρυθμός σάρωσης δυναμικού (mV/s) : 0,15

Χρόνος παραμονής ανά τιμή δυναμικού (s): 2

Πυκνότητα μεταλλικού επιστρώματος (gr/cm^3): 2.68

Χημικό ισοδύναμο μεταλλικού επιστρώματος (gr/equiv): 9.139

Εκτεθειμένη επιφάνεια (cm²): 30

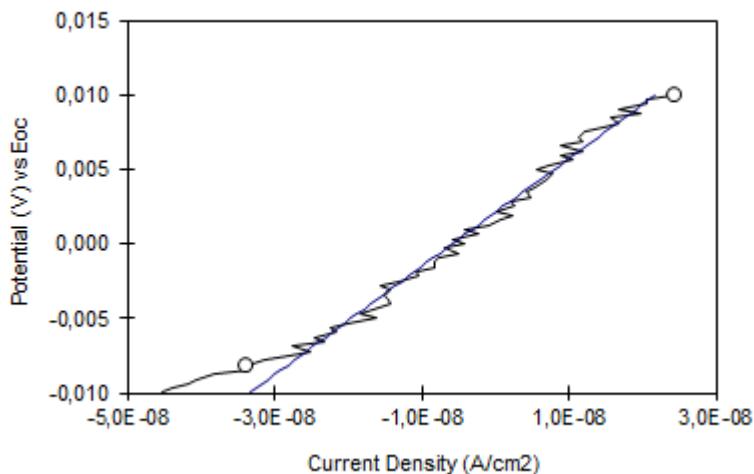
Οι παραπάνω παράμετροι είναι σταθεροί και ίδιοι για όλα τα δοκίμια, όμως για να προχωρήσουμε στην ποτενσιομετρική πόλωση πρέπει να δηλώσουμε τις σταθερές βακαὶ βc που βρήκαμε από τη μέθοδο Tafel και είναι διαφορετικές για το κάθε δοκίμιο.

Πίνακας 25: Σταθερές β_A και β_C από τη μέθοδο Tafel, των επικαλύψεων Paraloid B72 (10%) και Paraloid B72 (10%)-nano Al₂O₃ (2%) σε μεταλλικό υπόστρωμα αλουμινίου κράματος 5052 καθώς και του απροστάτευτου κράματος 5052

Δοκίμιο	Σταθερά β_A (mV/decade)	Σταθερά β_C (mV/decade)
Απροστάτευτο	241,4	107,5
ParaloidB72 (10%)	313,0	333,8
ParaloidB72 (10%)- nanoAl ₂ O ₃ (2%)	208,5	134,8

Εν συνεχείᾳ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποτενσιομετρικής πόλωσης με τη χρήση πάλι της συσκευής GAMRYCMS 100 για τα τρία δοκίμια: του απροστάτευτου κράματος αλουμινίου 5052, των επικαλύψεων Paraloid B72 (10%) και Paraloid B72 (10%)-nano Al₂O₃ (2%) σε μεταλλικό υπόστρωμα κράματος αλουμινίου 5052 μετά την έκθεση τους στο θάλαμο αλατονέφρωσης για 2011 ώρες.

➤ Ποτενσιομετρική πόλωση για το τυφλό δοκίμιο



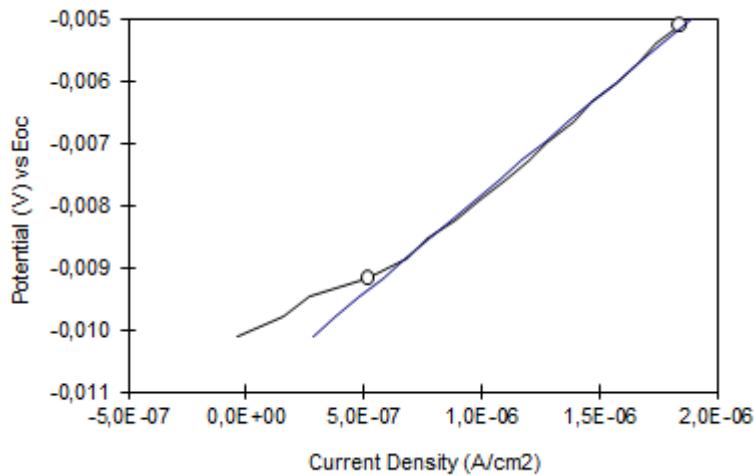
Σχήμα 7: Καμπύλη ποτενσιομετρικής πόλωσης κράματος αλουμινίου 5052

Τα αποτελέσματα της ποτενσιομετρικής πόλωσης παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 25: Αποτελέσματα ποτενσιομετρικής πόλωσης απροστάτευτου κράματος αλουμινίου 5052

Ρυθμός διάβρωσης (mm/yr)	0,001
Σταθερά β_A (mV/decade)	241,4
Σταθερά β_C (mV/decade)	107,5
Δυναμικό διάβρωσης E_{corr} (mV)	-749,4
Ρεύμα διάβρωσης I_{corr} (A/cm ²)	8,912E-08
Αντίσταση πόλωσης R_p (Ohmcm ²)	3,625E+05
Region (mV)	-8,1 εως 10

➤ Επικάλυψη Paraloid B72 (10%) σε μεταλλικό επίστρωμα αλουμινίου 5052



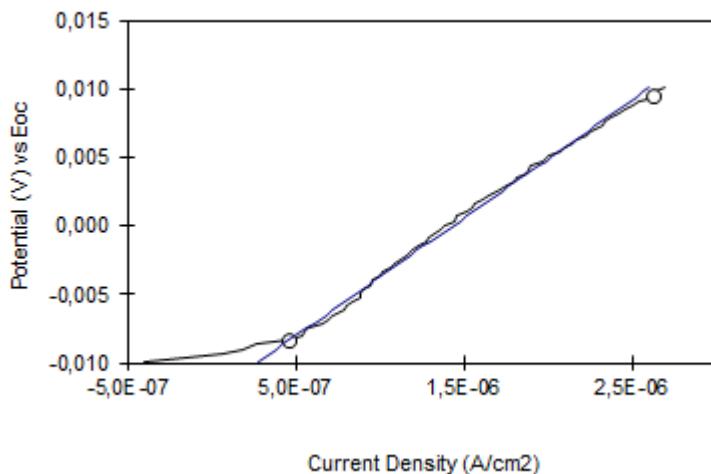
Σχήμα 8: Καμπύλη ποτενσιομετρικής πόλωσης επικάλυψης Paraloid B72 (10%) σε μεταλλικό επίστρωμα αλουμινίου 5052

Τα αποτελέσματα της ποτενσιομετρικής πόλωσης παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 26: Αποτελέσματα ποτενσιομετρικής πόλωσης επικάλυψης Paraloid B72 (10%) σε μεταλλικό επίστρωμα αλουμινίου 5052

Πυθμός διάβρωσης (mm/yr)	0,247
Σταθερά βα (mV/decade)	313,8
Σταθερά βc (mV/decade)	333,8
Δυναμικό διάβρωσης E_{corr} (mV)	-80,9
Ρεύμα διάβρωσης I_{corr} (A/cm ²)	2,214E-05
Αντίσταση πόλωσης R_p (Ohmcm ²)	3,169E+03
Region (mV)	-9,2 εως -5,1

➤ Επικάλυψη Paraloid B72 (10%)-nano Al₂O₃ (2%) σε μεταλλικό επίστρωμα κράματος αλουμινίου 5052



Σχήμα 9 : Καμπύλη ποτενσιομετρικής πόλωσης επικάλυψης Paraloid B72 (10%)-nano Al₂O₃ (2%) σε μεταλλικό επίστρωμα κράματος αλουμινίου 5052

Τα αποτελέσματα της ποτενσιομετρικής πόλωσης παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 27: Αποτελέσματα ποτενσιομετρικής πόλωσης επικάλυψης Paraloid B72 (10%)-nano Al₂O₃ σε μεταλλικό επίστρωμα αλουμινίου 5052

Ρυθμός διάβρωσης (mm/yr)	0,046
Σταθερά βα (mV/decade)	208,5
Σταθερά βc (mV/decade)	134,8
Δυναμικό διάβρωσης E _{corr} (mV)	-222,4
Ρεύμα διάβρωσης I _{corr} (A/cm ²)	4,134E-06
Αντίσταση πόλωσης R _p (Ohmcm ²)	8,600E+03
Region (mV)	-8,4 εως 9,4

Εν συνεχείᾳ συγκρίνουμε τα ηλεκτροχημικά αποτελέσματα, που παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα και για τις τρεις επικαλύψεις:

Πίνακας 28: Συγκριτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της ποτενσιομετρικής πόλωσης των επικαλύψεων Paraloid B72 (10%) και Paraloid B72 (10%)-nano Al₂O₃ (2%) σε μεταλλικό υπόστρωμα αλουμινίου κράματος 5052 καθώς και του απροστάτευτου κράματος 5052 μετά από έκθεση των δοκιμών για 2011 ώρες αλατονέφωσης

Τύπος επικάλυψης κράματος	Ρυθμός διάβρωσης (mm/year)	Αντίσταση πόλωσης R _p (Ω cm ²)	Ρεύμα διάβρωσης I _{corr} (Acm ²)	Δυναμικό διάβρωσης (mv)
Απροστάτευτο	0,001	3,625*10 ⁵	8,912*10 ⁻⁸	-794,4
Paraloid B72 (10%)	0,247	3,169*10 ³	2,214*10 ⁻⁵	-80,9
Paraloid B72 (10%)- nano Al ₂ O ₃ (2%)	0,046	8,600*10 ³	4,134*10 ⁻⁶	-222,4

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις στα δοκίμια που εκτέθηκαν για 2011 ώρες στο θάλαμο αλατονέφωσης μας δείχνουν ότι στο συγκεκριμένο διάστημα τα επικαλυμμένα δοκίμια διαβρώθηκαν σημαντικά περισσότερο από το απροστάτευτο μέταλλο. Συγκεκριμένα για το απροστάτευτο μέταλλο ο ρυθμός διάβρωσης υπολογίστηκε 0,001 mm/yr ενώ οι επικαλύψεις συνέβαλαν στην επιτάχυνση της διάβρωσης παρά τα πολύ καλά αποτελέσματα με βάση την οπτική παρατήρηση των επιφανειών. Μεταξύ των δύο συνθέσεων το Paraloid B72 (10%) έχει το μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης και πιο συγκεκριμένα 0,247 mm/yr. Επίσης, το απροστάτευτο μέταλλο παρουσιάζει και τη μεγαλύτερη αντίσταση πόλωσης. Αυτό αποδεικνύει ότι για τους χρόνους έκθεσης του κράματος Al5052 που μελετήθηκαν, στην επιφάνεια του μετάλλου έχει σχηματισθεί και διατηρηθεί ένα ομοιόμορφο στρώμα οξειδίου που δεν έχει διαλυθεί ή διαρρηχθεί από την έναρξη των βελονισμών. Οι μονωτικές ιδιότητες αυτού του στρώματος οξειδίου είναι σαφώς καλύτερες χωρίς την προσθήκης άλλης επικάλυψης. Σε ότι αφορά τις τιμές του ρεύματος διάβρωσης τα αποτελέσματα μετά τις 2011 ώρες φαίνεται να μην επαληθεύουν αυτά των δοκιμών Tafel σε ότι αφορά τις γενικές τάσεις για διάβρωση της κάθε επιφάνειας (στο απροστάτευτο δοκίμιο μετράται το μικρότερο ρεύμα διάβρωσης , ενώ για το Paraloid B72 (10%) το ρεύμα διάβρωσης που μετρήθηκε έχει την ίδια τάξη μεγέθους με την αναμενόμενη από τη καμπύλη Tafel τιμή που είχε υπολογιστεί για το απροστάτευτο αλουμίνιο και ήταν ίσο με 1,499*10⁻⁵). Τέλος τα δυναμικά διάβρωσης μετά τις 2011 ώρες δείχνουν ότι το απροστάτευτο μέταλλο είναι πιο ηλεκτραρνητικό και παραμένει ηλεκτροχημικά πιο ενεργό ενώ το πιο ηλεκτροθετικό δυναμικό του Paraloid B72 (10%) δικαιολογείται από τη μεγαλύτερης έκτασης και άρα πιο ομοιόμορφη οξείδωση της επιφάνειας κάτω από το πολυμερές. Τα αποτελέσματα αυτά συμβαδίζουν και με τη μακροσκοπική παρατήρηση των δοκιμών όπως φαίνεται και στις παρακάτω φωτογραφίες:



Εικόνα 28: Δοκίμια κράματος αλουμινίου 5052 μετά από 2011 ώρες έκθεση στο θάλαμο αλατονέφωσης με επικάλυψη: Paraloid B72 (10%)(αριστερά), Paraloid B72 (10%)-nano Al_2O_3 (2%) (δεξιά)

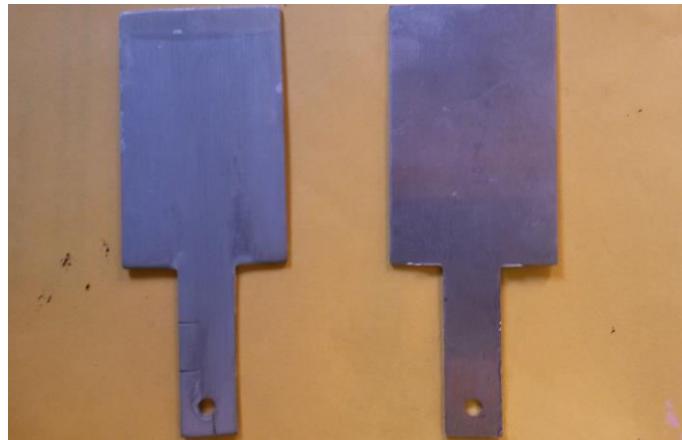
Από τη φωτογραφία βλέπουμε ότι στο δοκίμιο με επικάλυψη Paraloid B72 (10%)-nano Al_2O_3 (2%) παρατηρούνται τοπικά οξειδωμένες περιοχές ενώ σε εκείνο με επικάλυψη Paraloid B72 (10%) μια ομοιόμορφη οξειδωμένη επιφάνεια.

Επιπροσθέτως παρατίθενται οι παρακάτω φωτογραφίες που δείχνουν τη μεταβολή της επιφάνειας των δοκιμών με τις επικαλύψεις Paraloid B72 (10%) και Paraloid B72 (10%)-nano Al_2O_3 (2%)



Εικόνα 29: Δοκίμια κράματος αλουμινίου 5052 με επικάλυψη Paraloid B72 (10%) μετά από 2011 ώρες έκθεση στο θάλαμο αλατονέφωσης (αριστερά), χωρίς έκθεση (δεξιά)

Για το απροστάτευτο αλουμίνιο όπως βλέπουμε και στη παρακάτω φωτογραφία, μετά από 2011 ώρες στο θάλαμο αλατονέφωσης, δεν έχει εμφανώς ξεκινήσει ακόμα η επιφάνεια να αναπτύσσει βελονισμούς, εκτός από κάποιες κηλίδες και η οξειδωμένη επιφάνεια που έχει σχηματιστεί είναι σχετικά ομοιόμορφη.



Εικόνα 30: Δοκίμια απροστάτευτου κράματος αλουμινίου 5052 μετά από 2011 ώρες έκθεση στο θάλαμο αλατονέφωσης (αριστερά) και χωρίς έκθεση (δεξιά)

2.5.3. Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS)

Οι πειραματικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή μετρήσεων φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης είναι οι εξής:

Εύρος σάρωσης συχνοτήτων (Hz): 5000-0,1

Σταθερό δυναμικό (mV): Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (E_{cor})

Επιβαλλόμενη διαταραχή δυναμικού (mVrms): 10

Πικνότητα μεταλλικού επιστρώματος (gr/cm^3): 2.68

Χημικό ισοδύναμο μεταλλικού επιστρώματος (gr/equiv): 9.139

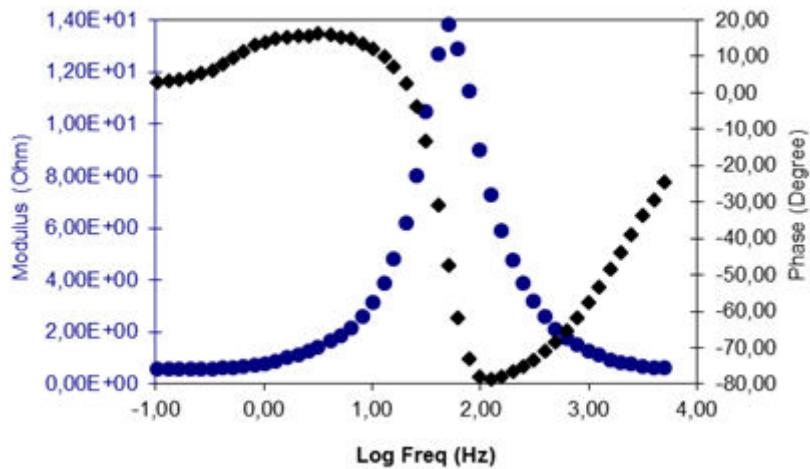
Αναμενόμενη σύνθετη αντίσταση Z: 100 Ohm

Εκτεθειμένη επιφάνεια (cm²): 30

➤ Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης για το απροστάτευτο δοκίμιο κράματος αλουμινίου 5052

Ως αποτέλεσμα της EIS λαμβάνουμε ένα διάγραμμα Bode που αναπαριστά, συναρτήσει της συχνότητας, τη μεταβολή της απόλυτης τιμής της σύνθετης αντίσταση και της φάσης.

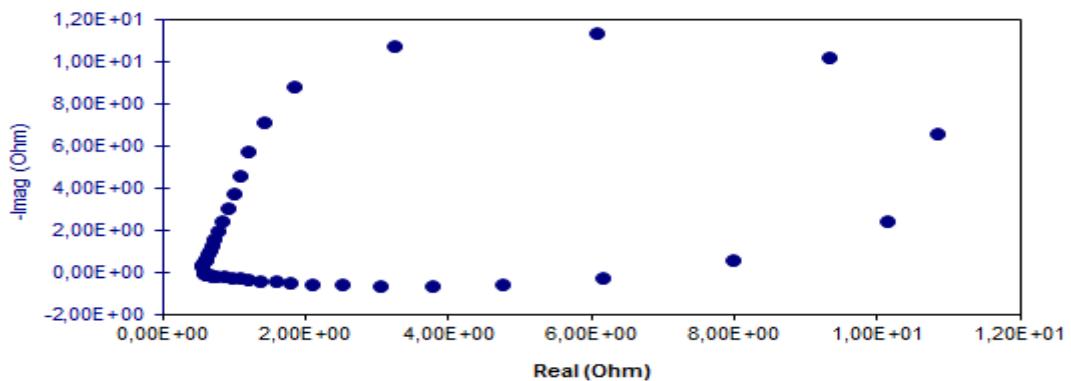
❖ Διάγραμμα Bode απροστάτευτου δοκιμίου



Σχήμα 10: Διάγραμμα Bode του απροστάτευτου κράματος αλουμινίου 5052

Από την EIS μπορούμε επίσης να λάβουμε το διάγραμμα Nyquist, όπου στη περίπτωση αυτή είναι :

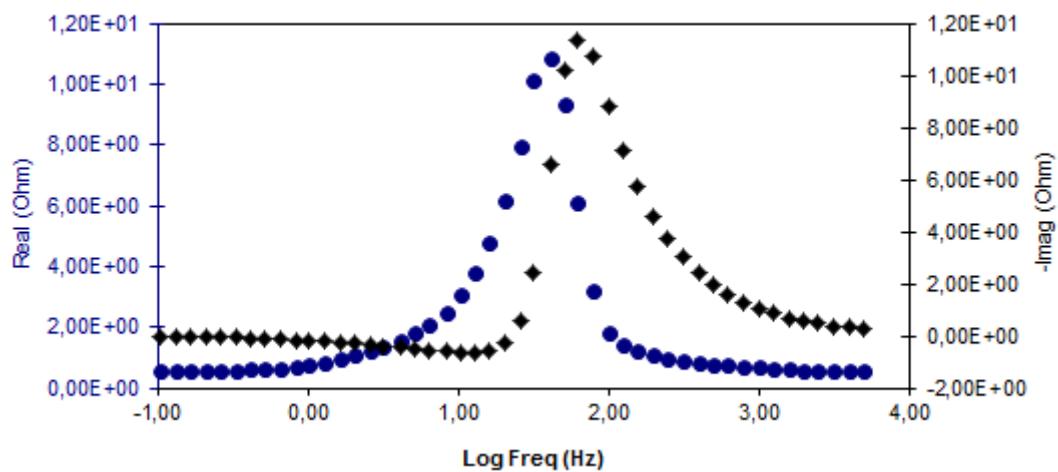
❖ Διάγραμμα Nyquist απροστάτευτου δοκιμίου



Σχήμα 11: Διάγραμμα Nyquist του απροστάτευτου κράματος αλουμινίου 5052

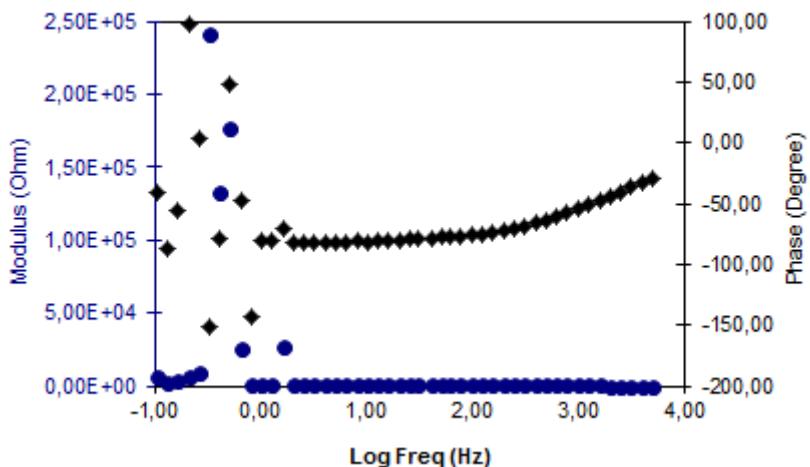
Από τη φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης μπορούμε να λάβουμε και μία τρίτη γραφική παράσταση που δείχνει τη σχέση του φανταστικού και του πραγματικού μέρους της εμπέδησης συναρτήσει της συχνότητας $[f, Z']$, $[f, Z'']$]

Για το απροστάτευτο κράμα αλουμινίου είναι η :



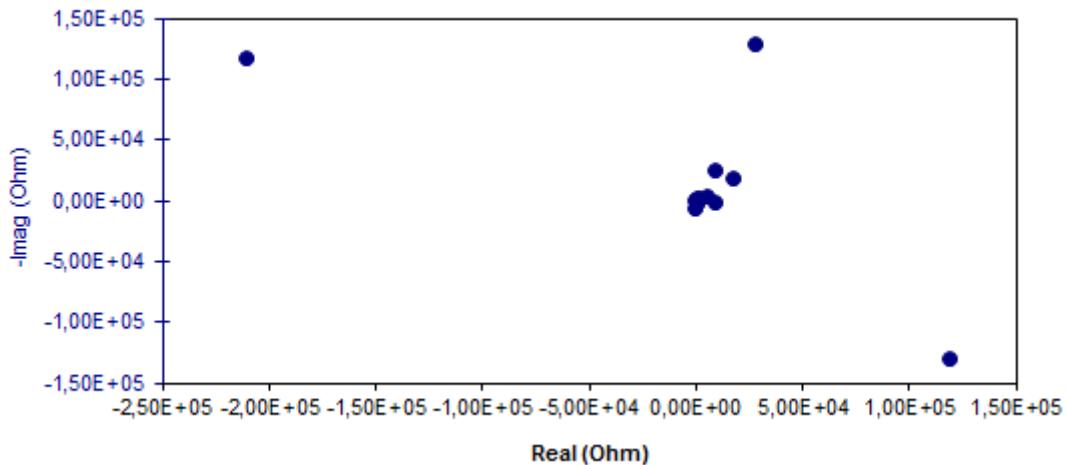
Σχήμα 12: Γραφική παράσταση του φανταστικού και πραγματικού μέρους της σύνθετης αντίστασης συναρτήσει της συχνότητας για το απροστάτευτο κράμα αλουμινίου 5052

- Απροστάτευτο κράμα αλουμινίου κράματος 5052 μετά την έκθεση του στο θάλαμο αλατονέφωσης για 2011 ώρες.
- ❖ Διάγραμμα Bode



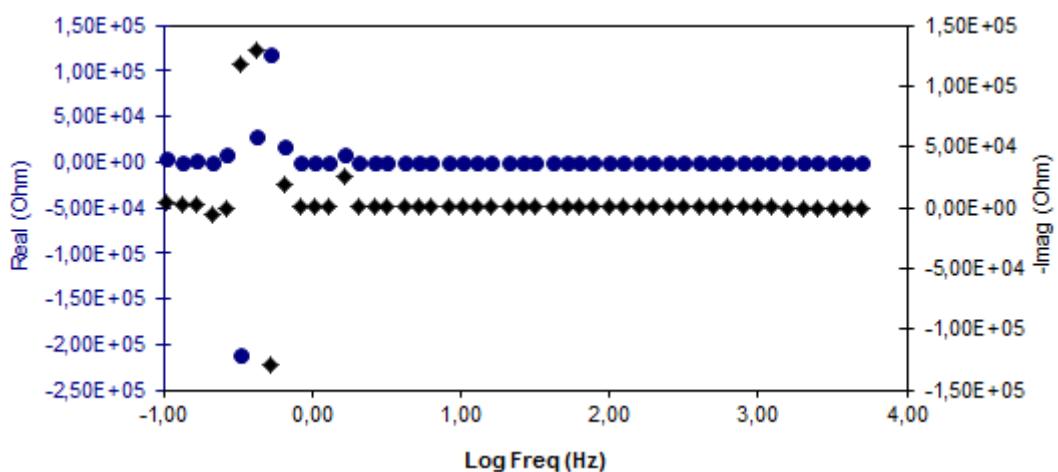
Σχήμα 13 : Διάγραμμα Bode του απροστάτευτου κράματος αλουμινίου 5052 μετά από 2011 ώρες έκθεσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

❖ Διάγραμμα Nyquist



Σχήμα 14: Διάγραμμα Nyquist του απροστάτευτου κράματος αλουμινίου 5052 μετά από 2011 ώρες έκθεσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

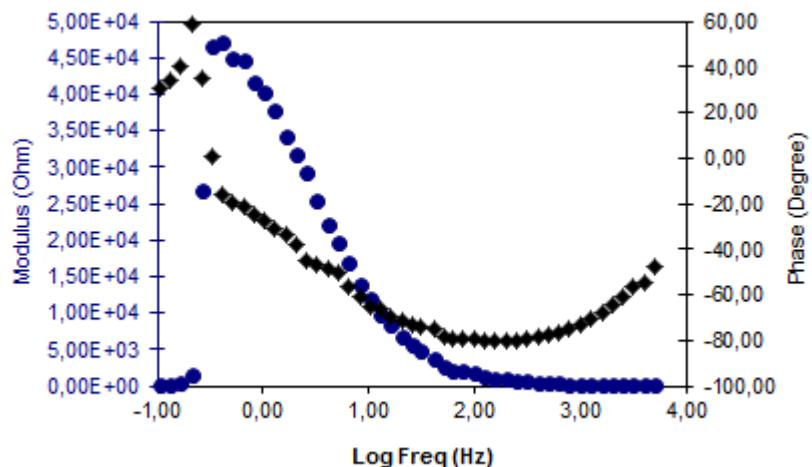
❖ Γραφική παράσταση (f_z' , f_z'')



Σχήμα 15: Γραφική παράσταση του φανταστικού και πραγματικού μέρους της σύνθετης αντίστασης συναρτήσει της συχνότητας του απροστάτευτου κράματος αλουμινίου 5052 μετά από 2011 ώρες έκθεσης στον θάλαμο αλατονέφωσης

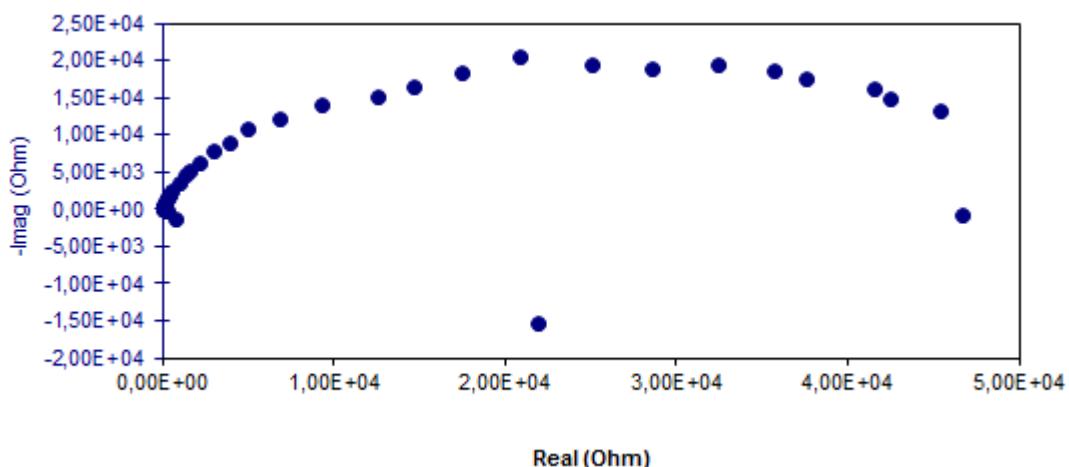
➤ Επικάλυψη Paraloid B72 (10%) σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου 5052

❖ Διάγραμμα *Bode*



Σχήμα 16: Διάγραμμα *Bode* επικάλυψης *Paraloid B72 (10%)* σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου 5052

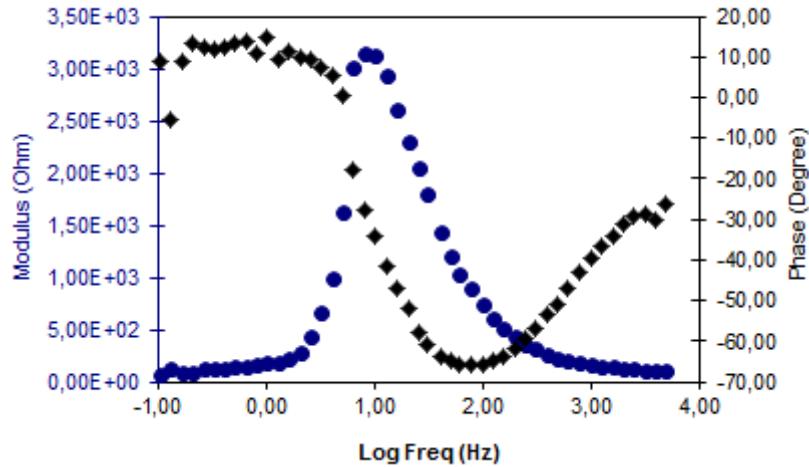
❖ Διάγραμμα *Nyquist*



Σχήμα 17 : Διάγραμμα *Nyquist* επικάλυψης *Paraloid B72 (10%)* σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου 5052

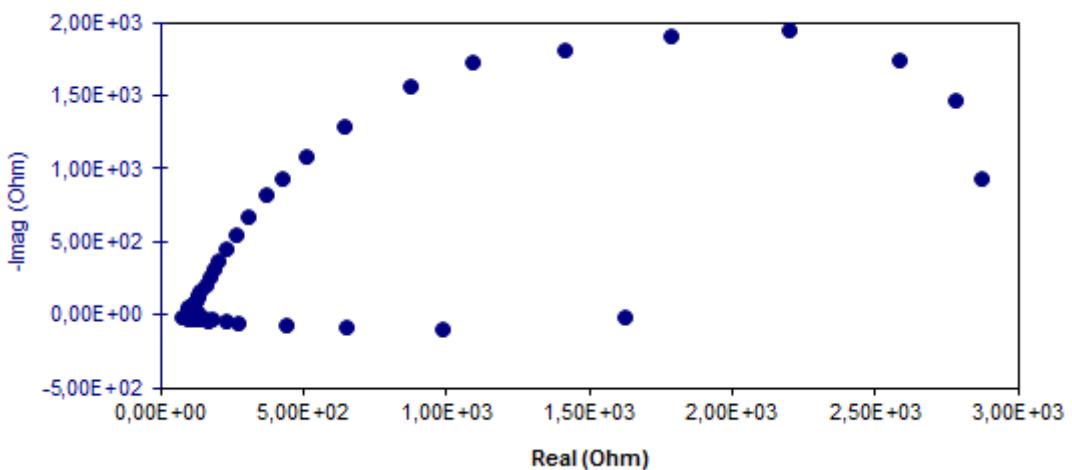
- Επικάλυψη ParaloidB72 (10%) μετά από έκθεση του δοκιμίου στον θάλαμο αλατονέφωσης για 2011 ώρες

- ❖ Διάγραμμα Bode



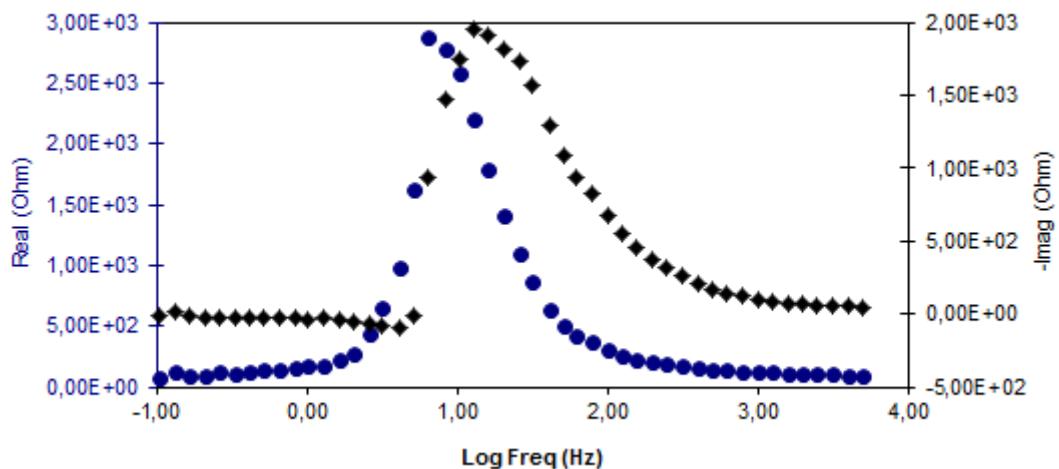
Σχήμα 18: Διάγραμμα Bode επικάλυψης Paraloid B72 (10%) σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου 5052, μετά από έκθεση του δοκιμίου στον θάλαμο αλατονέφωσης για 2011 ώρες

- ❖ Διάγραμμα Nyquist



Σχήμα 19: Διάγραμμα Nyquist επικάλυψης Paraloid B72 (10%) σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου 5052, μετά από έκθεση του δοκιμίου στον θάλαμο αλατονέφωσης για 2011 ώρες

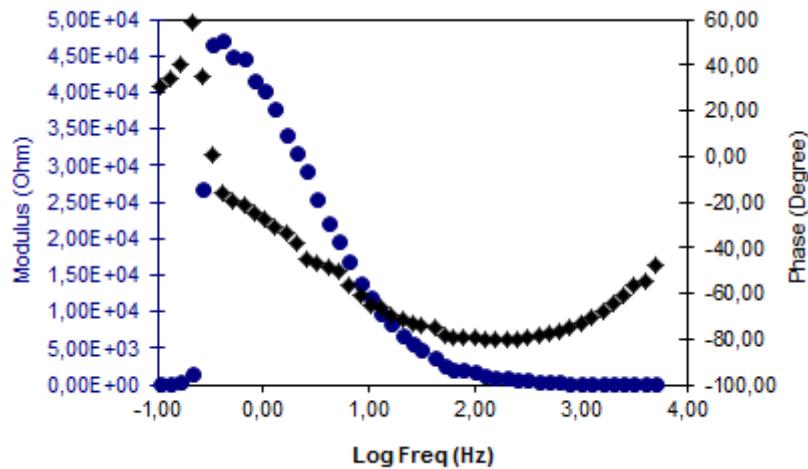
❖ Γραφική παράσταση (fZ'), (fZ'')



Σχήμα 20 : γραφική παράσταση του φανταστικού και πραγματικού μέρους της σύνθετης αντίστασης συναρτήσει της συχνότητας της επικάλυψης ParaloidB72 (10%) σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου 5052, μετά από έκθεση του δοκιμίου στον θάλαμο αλατονέφωσης για 2011 ώρες

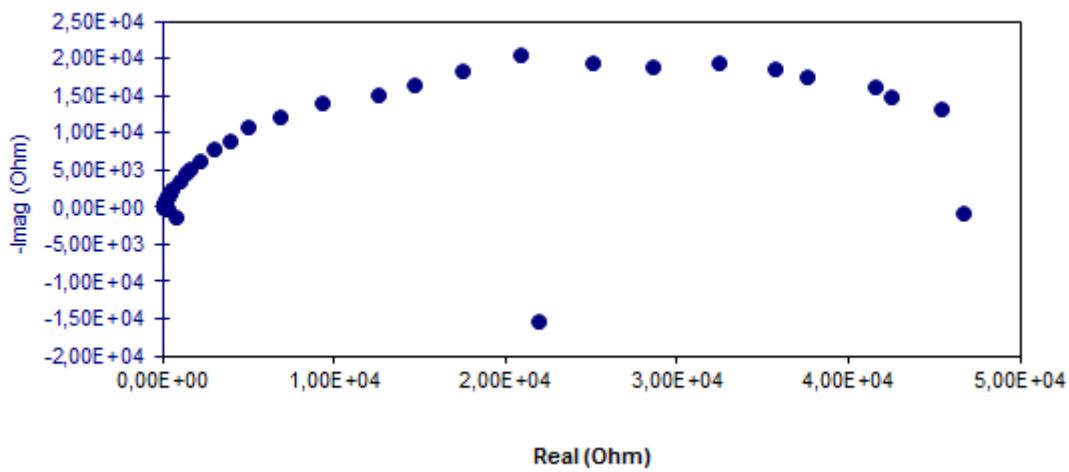
- Επικάλυψη Paraloid B72 10%-nano Al_2O_3 σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου 5052

❖ Διάγραμμα Bode



Σχήμα 21: Διάγραμμα Bode επικάλυψης Paraloid B72 10%-nano Al_2O_3 σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου 5052

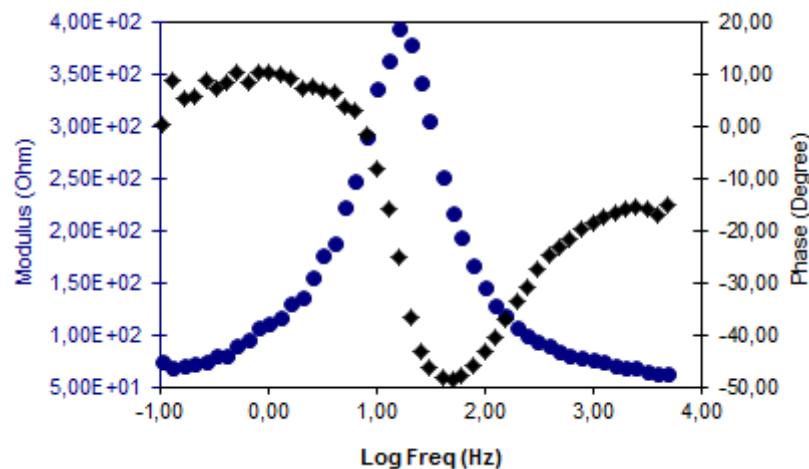
❖ Διάγραμμα Nyquist



Σχήμα 22: Διάγραμμα Nyquist επικάλυψης Paraloid B72 10%-nano Al_2O_3 σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου 5052

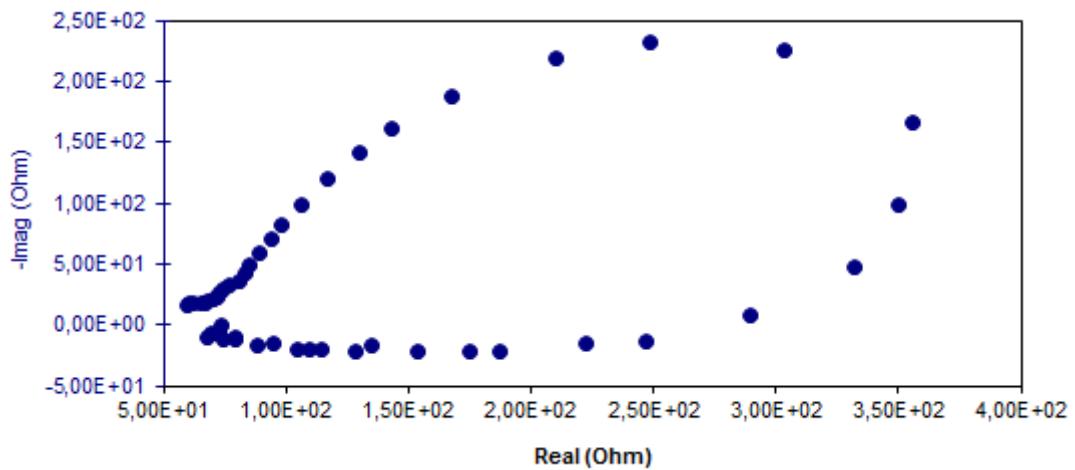
- Επικάλυψη Paraloid B72 10%-nano Al_2O_3 σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου 5052 μετά από έκθεση του δοκιμίου στον θάλαμο αλατονέφωσης για 2011 ώρες

❖ Διάγραμμα Bode



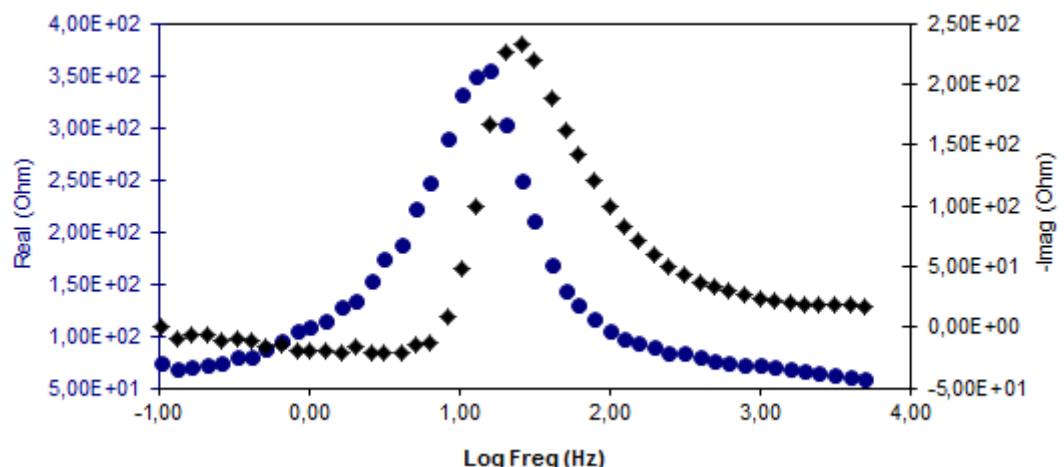
Σχήμα 23: Διάγραμμα Bode επικάλυψης Paraloid B72 10%-nano Al_2O_3 σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου 5052, μετά από έκθεση του δοκιμίου στον θάλαμο αλατονέφωσης για 2011 ώρες

❖ Διάγραμμα Nyquist



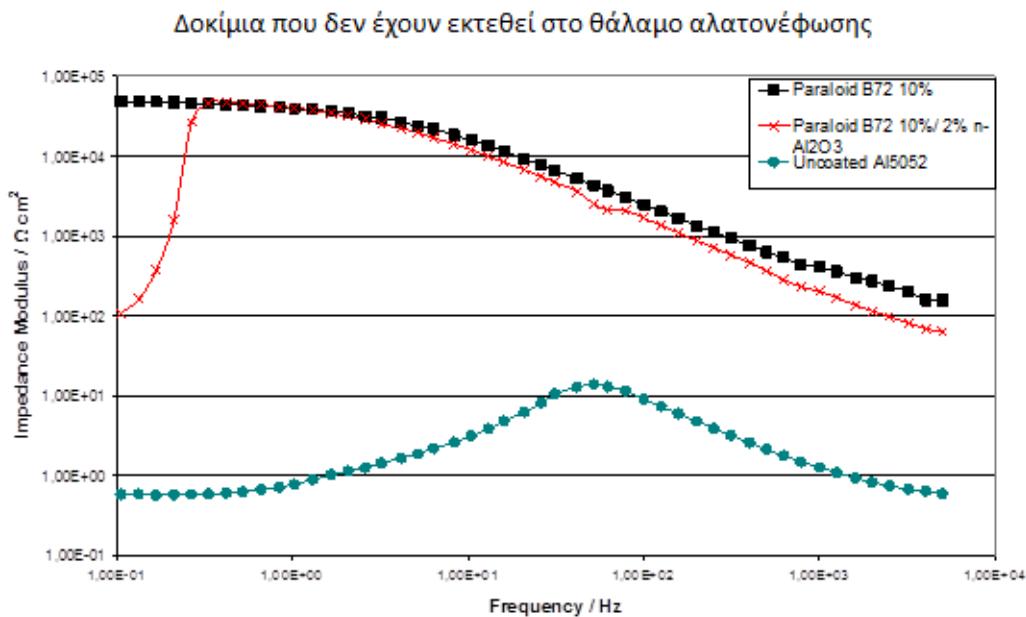
Σχήμα 24: Διάγραμμα Nyquist επικάλυψης Paraloid B72 10%-nano Al_2O_3 σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου 5052, μετά από έκθεση του δοκιμίου στον θάλαμο αλατονέφωσης για 2011 ώρες

❖ Γραφική παράσταση (fZ'), (fZ'')



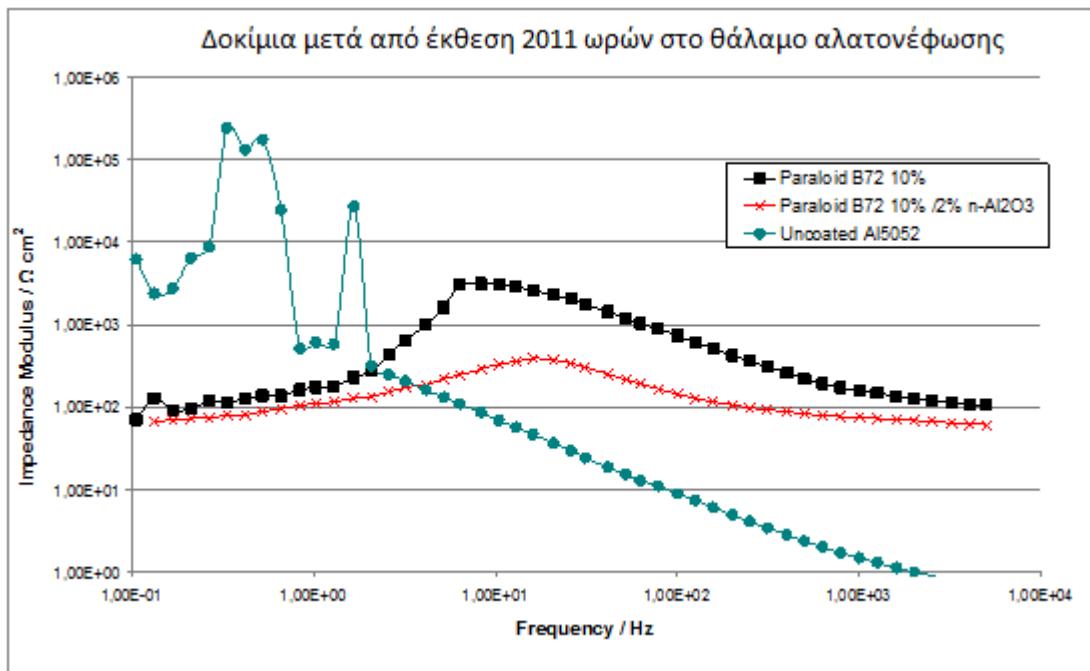
Σχήμα 25: Γραφική παράσταση του φανταστικού και πραγματικού μέρους της σύνθετης αντίστασης συναρτήσει της συχνότητας της επικάλυψης Paraloid B72 10%-nano Al_2O_3 σε μεταλλικό υπόστρωμα από κράμα αλουμινίου 5052, μετά από έκθεση του δοκιμίου στον θάλαμο αλατονέφωσης για 2011 ώρες

Στα παρακάτω διαγράμματα γίνεται συγκριτική παρουσίαση των διαγραμμάτων Bode των αποτελεσμάτων φασματοσκοπίας :



Σχήμα 26 : Συγκριτική απεικόνιση διαγραμμάτων Bode των επικαλύψεων Paraloid B72 10%, Paraloid B72 10%-nano Al_2O_3 και του μη επικαλυμμένου κράματος αλουμινίου

Από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης σε μη εκτεθειμένα δοκίμια (ξηρές επικαλύψεις πριν τη μέτρηση), παρατηρούμε ότι στις χαμηλότερες συχνότητες, που αντιστοιχούν στις δράσεις που εξελίσσονται μεταξύ της διεπιφάνειας ηλεκτρολύτη-επικάλυψης, η σύνθεση Paraloid B72 (10%) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη σύνθετη αντίσταση. Η σύνθεση Paraloid B72 (10%)-nano Al_2O_3 (2%) αρχικά εμφανίζει χαμηλότερη σύνθετη αντίσταση όμως σε υψηλότερες συχνότητες φθάνει στην ίδια τιμή με αυτής της επικάλυψη Paraloid B72 (10%) και εν συνεχεία ακολουθεί την ίδια συμπεριφορά. Για το απροστάτευτο κράμα Al5052, η αντίσταση στις χαμηλές συχνότητες έχει σαφώς μικρότερη τιμή από εκείνη των επικαλύψεων και φθάνει στη μέγιστη τιμή της πριν τη διεπιφάνεια μεταξύ του οξειδίου-μετάλλου.



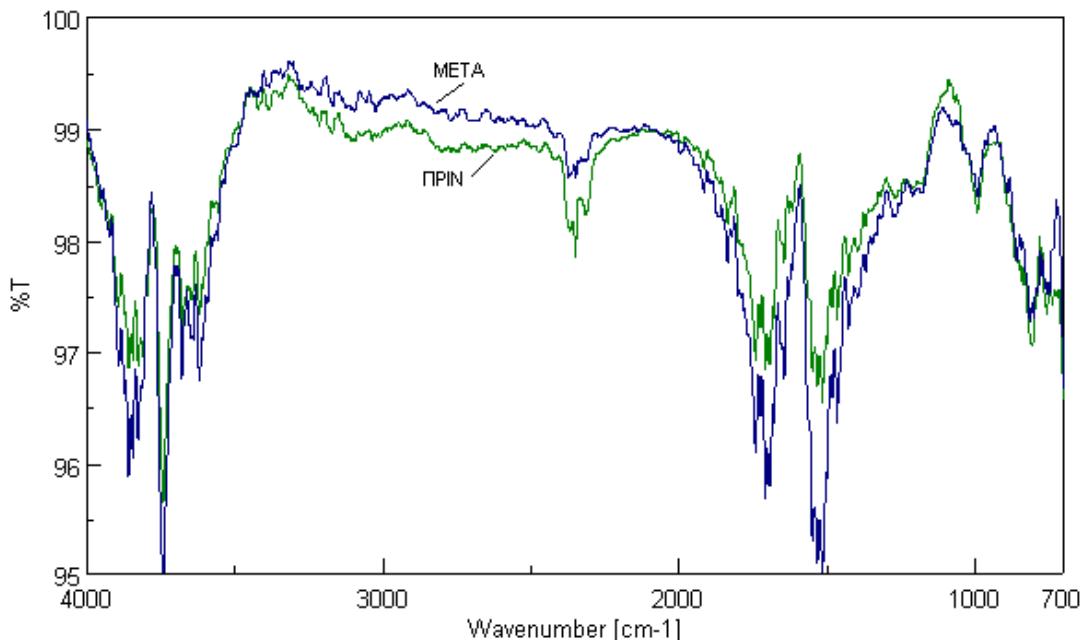
Σχήμα 26: Συγκριτική απεικόνιση διαγραμμάτων Bode των επικαλύψεων Paraloid B72 10%, Paraloid B72 10%-nano Al_2O_3 και του μη επικαλυμμένου κράματος αλουμινίου μετά από 2011 ώρες έκθεση στο θάλαμο αλατονέφωσης

Στις ίδιες δύο συνθέσεις και στο απροστάτευτο κράμα, πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχες μετρήσεις και μετά από την έκθεσή τους για 2011h στο θάλαμο αλατονέφωσης. Στο διάγραμμα Bode παρατηρούμε ότι το απροστάτευτο κράμα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη σύνθετη αντίσταση και ακολουθούν οι δύο επικαλύψεις. Το απροστάτευτο κράμα για ένα μικρό εύρος συχνοτήτων παρουσιάζει αυξομειώσεις και εν συνεχείᾳ μειώνεται συνεχώς έως ότου μηδενίζεται στην διεπιφάνεια με το μέταλλο. Οι δύο επικαλύψεις παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά και η γενική μορφή των καμπυλών (παρουσιάζουν μέγιστο στο μέσο του εύρους των συχνοτήτων σάρωσης) είναι η ίδια με αυτή που προέκυψε από το μη εκτεθειμένο στην αλατονέφωση απροστάτευτο κράμα. Η προσρόφηση μεγάλου ποσοστού υγρασίας κάτω από την επιφάνεια της επικάλυψης έχει μειώσει αρκετές τάξεις μεγέθους τη σύνθετη αντίσταση του Paraloid B72 (10%) σε σχέση με την ξηρή επικάλυψη (Από τα 10^5 Ohm cm^2 στα 100 Ohm cm^2). Για το Paraloid B72 (10%)-nano Al_2O_3 (2%) το μέτρο της σύνθετης αντίστασης στα 0.1Hz είναι 100 Ohm cm^2 και στην ξηρή και στην εκτεθειμένη για 2011h επικάλυψη. Μετά τις 2011h και για τις δύο συνθέσεις η τιμή της σύνθετης αντίστασης αυξάνεται σε μεγαλύτερο βάθος στη διεπιφάνεια πολυμερούς -οξειδίου, ενώ κοντά στη διεπιφάνεια στρώματος οξειδίου-κράματος ξαναπαίρνει τιμές κοντά στα 100 Ohm cm^2 . Οι σχετικά αυξημένες τιμές της επικάλυψης Paraloid B72 (10%) εν συγκρίσει με την Paraloid B72 (10%)-nano Al_2O_3 (2%) ήταν μη αναμενόμενες με βάση τη βιβλιογραφία και τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις της αντίστασης πόλωσης, οι οποίες δείχνουν ότι η προσθήκη νανο-αλούμινας βελτιώνει την προστατευτική ικανότητα του πολυμερούς. Αυτή η διαφοροποίηση είναι πιθανόν να οφείλεται στο πολύ σύντομο χρονικό διάστημα που έμειναν τα δοκίμια να ισορροπήσουν στο ηλεκτροχημικό κελί πριν τις μετρήσεις EIS. Συνήθως ο χρόνος εμβάπτισης πριν την έναρξη της μέτρησης για υδατοπερατά πολυμερή επιστρώματα είναι τουλάχιστον 30 min.

2.6 Έλεγχος αλλοιώσεων των επικαλύψεων

Για τον έλεγχο της χημικής σταθερότητας των επιστρώσεων χρησιμοποιήθηκαν δύο δοκίμια με επικάλυψη Paraloid B67 (10%). Το ένα δοκίμιο δεν είχε εκτεθεί καθόλου στο θάλαμο αλατονέφωσης ενώ το άλλο είχε εκτεθεί για 2011 ώρες. Τα δοκίμια μετρήθηκαν σε φασματοσκόπιο υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR). Η επιλογή της επικάλυψης αυτής έγινε επειδή το Paraloid B67 έχει ως βάση τον ισοβουτιλικό μεθυλεστέρα και είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι είναι το πιο ευάλωτο στην ακτινοβολία UV. Οπότε θα μας δίνει και τα πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα φάσματα της διερχόμενης IR ακτινοβολίας από τους 400 έως τους 4000 cm^{-1} κυματαριθμούς. Τα φάσματα παρουσιάζονται με αφαίρεση του θορύβου από το λογισμικό της συσκευής.



Σχήμα 27: Φάσμα διερχόμενης IR ακτινοβολίας επικάλυψης Paraloid B67(10%) σε μεταλλικό υπόστρωμα κράματος αλουμινίου 5052 πριν την έκθεση του στο θάλαμο αλατονέφωσης και μετά

Βλέπουμε ότι δε παρουσιάζεται κάποια αλλοίωση με συστηματικό τρόπο και η μορφή των φασμάτων υποδεικνύει ότι στο χρόνο που παρέμεινε το δοκίμιο στο θάλαμο αλατονέφωσης η σύνθεση με βάση τη συγκεκριμένη επικάλυψη παρέμεινε χημικά σταθερή.

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο σκοπός της εργασίας αυτής ήταν η διερεύνηση της επέκτασης της χρήσης των ακρυλικών επικαλύψεων, που χρησιμοποιούνται για την προστασία μεταλλικών αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς, στην προστασία κραμάτων αλουμινίου 5052 σε ένα ισχυρά διαβρωτικό περιβάλλον όπως είναι το θαλάσσιο περιβάλλον. Για το σκοπό αυτό δοκιμάστηκαν οι επικαλύψεις Paraloid B44 (10%), Paraloid B67 (12%) και Paraloid B72 (10%) με ή χωρίς τη προσθήκη πιγμέντου νανοαλούμινας Al_2O_3 (2%).

Από τις δοκιμές προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

- Όλοι οι τύποι των επικαλύψεων δεν επηρεάζουν τη στιλπνότητα του κράματος του αλουμινίου
- Το απροστάτευτο κράμα αλουμινίου επέδειξε εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση μετά από 2011 ώρες παραμονής στο θάλαμο αλατονέφρωσης που ήταν και η διάρκεια του πειράματος, ενώ μακροσκοπικά το αποτέλεσμα ήταν η εμφάνιση ενός ομοιόμορφου στρώματος οξειδίου, λευκού χρώματος, χωρίς την εμφάνιση βελονισμών ή άλλου είδους τοπικής προσβολής.
- Μετά από μακροσκοπική εξέταση όλων των επικαλυμμένων δοκιμών του κράματος που είχαν εκτεθεί στο θάλαμο αλατονέφρωσης για 2011 ώρες, δεν παρατηρήθηκε αποκόλληση των επικαλύψεων ή η εμφάνιση φουσκαλών. Η στιλπνότητα των επικαλύψεων διατηρήθηκε ενώ μετά την παχυμέτρηση τους διαπιστώθηκε μια ελαφριά αύξηση του πάχους του επιστρώματος. Οι επικαλύψεις που επέδειξαν τα καλύτερα αποτελέσματα ήταν οι Paraloid B72 (10%) και Paraloid B72 (10%)-nano Al_2O_3 (2%). Οι δύο αυτές συνθέσεις υποβλήθηκαν σε ηλεκτροχημικές δοκιμές για την περαιτέρω μελέτη των ιδιοτήτων τους.
- Η αρχική εκτίμηση-πρόβλεψη της αντοχής στη διάβρωση έγινε με δοκιμές γραμμικής πόλωση Tafel σε διάλυμα 3.5% w/w NaCl, οι οποίες έδειξαν ότι η εφαρμογή πολυμερών επιστρωμάτων δεν προσφέρει καλύτερη προστασία στο στο συγκεκριμένο κράμα σε θαλάσσιο περιβάλλον. Η προσθήκη νανοαλούμινας στο πολυμερές φαίνεται να βελτιώνει αρκετά την προστατευτική ικανότητα της επικαλύψης, δεν είναι όμως μεγαλύτερη από αυτή που παρέχει το στρώμα οξειδίου που αναπτύσσεται κατά την έκθεση του μη επικαλυμμένου κράματος Al5052.
- Με βάση τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις της ποτενσιομετρικής πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν στα εκτεθειμένα για 2011 ώρες δοκίμια, σε διάλυμα 3.5% w/w NaCl, ο μικρότερος ρυθμός διάβρωσης υπολογίστηκε για το απροστάτευτο δοκίμιο (0.001mm/έτος), ακολουθεί το Paraloid B72 (10%)-nano Al_2O_3 (2%) με 0.046 mm/έτος και τέλος το Paraloid B72 (10%) με 0.247 mm/έτος. Επίσης, το απροστάτευτο μέταλλο έχει και τη μεγαλύτερη αντίσταση πόλωσης (R_p), επομένως οι μονωτικές ιδιότητες του οξειδίου χωρίς τη προσθήκη άλλης επικαλύψης είναι σαφώς καλύτερες. Οι μετρήσεις αυτές επιτρέπουν μία πιο πραγματική εκτίμηση της αντοχής στη διάβρωση σε σχέση με τις δοκιμές Tafel όπου προκαλείται επιταχυνόμενη διάβρωση σε μη εκτεθειμένα δοκίμια.
- Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης στα εκτεθειμένα δοκίμια (2011 ώρες) έδειξαν μεγάλη πτώση του μέτρου της σύνθετης αντίστασης τόσο για το Paraloid B72 (10%) όσο και για Paraloid B72 (10%)-nano Al_2O_3 (2%) σε σχέση με αυτή των ξηρών μη εκτεθειμένων επικαλύψεων -περίπου τρεις τάξεις μεγέθους. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο από τη στιγμή που εφαρμόστηκαν πολυμερή που προσφέρουν νερό σε συνθήκες εμβάπτισης. Παρά την ανεπαρκή τους μονωτική ικανότητα, συγκρίνοντας το απροστάτευτο κράμα Al5052 με τα δύο επιστρώματα παρατηρούμε ότι τα επικαλυμμένα δοκίμια παρουσιάζουν καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες στη διεπιφάνεια στρώματος οξειδίου-κράματος.
- Σε ότι αφορά την προστασία που προσφέρουν οι επιστρώσεις στο υπόστρωμα από τη UV ακτινοβολία, παρατηρούμε ότι το Paraloid B67 (12%), δεν αλλοιώνεται υπό την επίδραση της ακτινοβολίας και η επικαλύψη παρέμεινε χημικά σταθερή.

Ως τελικό συμπέρασμα στο αρχικό ερώτημα της παρούσας εργασίας προκύπτει ότι :

Οι ακρυλικές επικαλύψεις Paraloid, για τον υπό μελέτη χρόνο έκθεσης, δεν παρέχουν προστασία στο κράμα. Αντιθέτως, επιταχύνουν τη διάβρωση του κράματος και δεν παρέχουν ηλεκτρική μόνωση. Παρ' όλα αυτά:

1. Με δεδομένο ότι το αλουμίνιο και τα κράματά του, κατά την μακροχρόνια παραμονή τους σε περιβάλλον με χλωριόντα είναι εξαιρετικά ευάλωτα στη διάβρωση με βελονισμούς που διαλύουν το προστατευτικό στρώμα οξειδίου
2. Έχοντας διαπιστώσει πειραματικά ότι τα συγκεκριμένα επιστρώματα παρά τις ανεπαρκείς ηλεκτρικές ιδιότητες δεν αστοχούν μηχανικά και άρα διατηρούν την πρόσφυσή τους συγκρατώντας το στρώμα οξειδίου που έχει σχηματιστεί ακριβώς από κάτω, κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω μελέτη αυτών των επικαλύψεων σε Al5052 σε πιο μεγάλους χρόνους έκθεσης, προκειμένου να γίνει μία τελική αποτίμηση της καταλληλότητας τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/dpm/pdf-files/25-rigaki-electroless%20plating-2005-6.pdf>
- [2]. Διάβρωση και Προστασία Υλικών, Θ.Σκουλικίδης,Π.Βασιλείου, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2007
- [3]. http://www.npl.co.uk/upload/pdf/basics_of_corrosion_control.pdf
- [4].Handbook of corrosion engineering, Pierr R. Roberge, The McGraw-Hill Companies, U.S.A, 2008
- [5]. Corrosion Engineering, VolkanCicek, Scrivener Publishing , 2014
- [6]. <http://corrosionda.com/home.html>
- [7].Διάβρωση και Συντήρηση των Δομικών Υλικών των Μνημείων, Θ.Ν. Σκουλικίδης, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2000
- [8]. <http://www.cement.org/for-concrete-books-learning/concrete-technology/durability/corrosion-of-embedded-materials>
- [9]. Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών και Μηχανολογικών κατασκευών, Δ. Παντελής, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2006
- [10].Διάβρωση και προστασία, Νίκη Κουλουμπή, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 1994)
- [11]. <https://www.corrosionpedia.com/definition/589/general-corrosion>
- [12]. <http://www.slideshare.net/Steve1954/corrosion-sl-part-two>
- [13]. <http://www.corrosion-club.com/uniform.htm>
- [14]. http://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/pitting_corrosion.htm
- [15]. <http://www.diamond.ac.uk/Science/Research/Highlights/2008/study16.html>
- [16]. <http://www.corrosion-club.com/pitting.htm>
- [17]. <http://www.china-jinliheng.com/-230.html>
- [18].<http://faculty.kfupm.edu.sa/ME/hussaini/Corrosion%20Engineering/04.06.03.htm>
- [19]. http://corrosion.ksc.nasa.gov/corr_forms.htm
- [20]. <http://www.britannica.com/science/cavitation>
- [21]. http://images.slideplayer.gr/7/1946079/slides/slide_24.jpg
- [22]. Ατμοσφαιρική διάβρωση μετάλλων, Παναγιώτα Βασιλείου , Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2000
- [23]. Corrosion and Protection, E.Bardal , Springer, 2003)
- [24]. <http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc11613/m1/16/>
- [25].http://www.copper.org/applications/marine/cuni/applications/offshore_oil_and_gas/splash_zone_sheathing.html
- [26]. <http://benthamopen.com/contents/pdf/TOCORRJ/TOCORRJ-2-130.pdf>
- [27]. Corrosion Protection for metal connectors in coastal areas, Federal Emergency management agency, Washington
- [28]. <http://corrosion.ksc.nasa.gov/atmos.htm>
- [29]. https://www.researchgate.net/figure/296706487_fig5_Figure-33-8-Effect-of-NaCl-concentration-on-the-corrosion-rate-of-iron-in-aerated-room
- [30].[http://chemwiki.ucdavis.edu/Textbook_Maps/Inorganic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Inorganic_Chemistry_\(Wikibook\)/Chapter_04%3A_Redox_Stability_and_Redox_Reactions/4.5%3A_Pourbaix_diagrams](http://chemwiki.ucdavis.edu/Textbook_Maps/Inorganic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Inorganic_Chemistry_(Wikibook)/Chapter_04%3A_Redox_Stability_and_Redox_Reactions/4.5%3A_Pourbaix_diagrams)
- [31]. [http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/17392#page/12 mode/2up](http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/17392#page/12	mode/2up)
- [32].<http://eclass.teiwm.gr/modules/document/file.php/TUCMECH139/%CE%9C%CE%91%CE%98%CE%97%CE%9C%CE%91%20%CE%A4%CE%A1%CE%99%CE%A4%CE%9F/KRAMATA%20ALOYMINIOY.pdf>

[33]. Χρυσουλάκης Δ.,Δ.Ι.Παντελής ,Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών ,Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2008

[34]. <https://www.google.gr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiK04q6vPLNAhVHnBoKHZHVD7UQjB0IBg&url=http%3A%2F%2Fwww.himikatus.ru%2Fart%2Fphase-diagr%2FAl-Mg.php&bvm=bv.126993452,d.d2s&psig=AFQjCNFeC6kdmQoxsxBc86t5tU-w3WeFIQ&ust=1468569115578714>

[35]. ASM Handbook, Properties and selection : non ferrouw alloys and special purpose materials, volume 2

[36]. www.wilsonsmetals.com/.../Wilson-Ltd_Aluminium-Al...

[37]. http://www.atlassteels.com.au/documents/Atlas_Aluminium_datasheet_5052_rev_Oct_2013.pdf

[38]. Corrosion of aluminium, Christian Vargel,Elsenier,2004

[39].https://www.google.gr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjCjbnf7o7PAhXCPHQKHW3uBx8QjRwIBw&url=https%3A%2F%2Fstonybrook.digication.com%2Fweixiangfan%2FAdditional_Material_and_Failure_Case_Study&psig=AFQjCNHfkXIJsVbeaSnLE9SiF_lblwDfMg&ust=1473942724042226

[39].Υλικά Διάβρωση και Προστασία, Δ.Κ. Υφαντής, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2007

[40]. Corrosion protection of magnesium AZ31 alloy sheets by polymer coatings, Thiago Ferreira da Conceicao,SudwesterdeutscherVerlag fur Hochschulschriften,Berlin 2011

[41]. <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bk-1986-0322.ch001, polymeric materials for corrosion control : an overview Ray A.Dickie and Louiw Floyd>

[42]. Σιμιτζής Ι., Πολυμερή, Σημειώσεις για το μάθημα του 1ου του ΔΠΜΣ των χημικών μηχανικών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1994

[43]. Σιμιτζής, I.; Τσαγκάρης, Γ.; Ζουμπουλάκης, Λ. Πολυμερή και Σύνθετα υλικά, Σημειώσεις για τους φοιτητές του 8ου εξαμήνου Χημικών Μηχανικών/Κατεύθυνση Υλικών, Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα, 2009

[44]. <http://ikee.lib.auth.gr/record/132958/files/GRI-2013-11143.pdf>

[45]. <http://www.dowconstructionchemicals.com/na/en/products/concrete/solventbase/67.htm>

[46]. <http://www.palmerholland.com/Assets/User/Documents/Product/42453/465/MITM04019.pdf>

[47]. N. Παρθενοπούλου, «Δομικά υλικά σε προστασία κατασκευών που δέχονται κλιματικές καταπονήσεις-Μελέτες περιπτώσεων κατασκευών υπό ήπιες και ακραίες συνθήκες θαλάσσιων περιοχών», Διπλωματική Εργασία, Δ.Π.Μ.Σ.- Διοίκηση και Διαχείριση Τεχνικών Έργων, Α.Π.Θ., Νοέμβριος 2010

[48]. <http://ethesis.nitrkl.ac.in/5862/1/E-62.pdf>

[49].Polymer Nanocomposites based on Inorganic and Organic Nanomaterials, SmitaMohanty, Sanjay K. Nayak, SusheelKalia, Scrivener Publishing, 2015

[50]. <http://www.nanoparticles-microspheres.com/Products/Aluminum-Oxide-Gamma.html>

[51]. http://users.uoi.gr/mgeorgat/down/7_stoixeia%20antoxhs%20diavrosh%20anodiosi.pdf

[52]. <http://www.intechopen.com/books/aluminium-alloys-new-trends-in-fabrication-and-applications/durability-and-corrosion-of-aluminium-and-its-alloys-overview-property-space-techniques-and-developm>

[53]. http://www.intercopy.gr/site/index.php/shmeiweis-themata-programmata-skolwn/doc_download/859-10

[54]. http://www.chem.auth.gr/content/physical_lab/panjian/EIS/e10.pdf

[55]. <http://www.mep.net.au/2014/02/10.metrohm-autolab-electrochemical-impedance-spectroscopy-eis-basics-explained/>

[56]. http://www.mep.net.au/wpmep/wp-content/uploads/2014/01/TRL34_Autolab_Application_Note_EIS011.pdf

[57]. Ειδικά Κεφάλαια Ανόργανης Χημείας, Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Αθήνα 2015

[58]. https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/6175/2/01_chapter_7.pdf

[59]. Φασματομετρικές Μέθοδοι, Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006

[60].<https://www.google.gr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&ved=0ahUKEwiPg7qy3pHPAhXJ2RoKHRHtAO8QjRwIBQ&url=http%3A%2F%2Feclass.uth.gr%2Feclass%2Fmodules%2Fdocument%2Ffile.php%2FSEYC123%2F%25CE%2594%25CE%2599%25CE%2591%25CE%259B%25CE%2595%25CE%259E%25CE%2595%25CE%2599%25CE%25A3%2F11.%2520%25CE%25A5%25CE%25A0%25CE%2595%25CE%25A1%25CE%25A5%25CE%2598%25CE%25A1%25CE%2597%2520%25CE%25A6%25CE%2591%25CE%25A3%25CE%259C%25CE%2591%25CE%25A4%25CE%259F%25CE%25A3%25CE%259A%25CE%259F%25CE%25A0%25CE%2599%25CE%2591%2520IR.pdf&bvm=bv.132479545,d.d24&psig=AFQjCNE5gGEY4su23dg3IS3kW1Q-hjPtwg&ust=1474039806620257>

[61].https://www.google.gr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjfPPChpbOAhUGHxoKHQLXAe4QjRwIBw&url=http%3A%2F%2Fwww.preservationequipment.com%2Fcatalogue%2FConservation-Materials%2FAdhesives%2FParaloid-B-72-Adhesive-P422-9250&psig=AFQjCNEhQMhQMsLYIsInGWRzg8_R1U1Xkw&ust=1469791572033567

[62]. Gayle R.T Schuller, S. Ray Taylor, J. Electrochemical Soc., 139,11,p. 3120-3129 (1992)

[63].https://www.google.gr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiM09T7wZjPAhVMOhQKHY9bC4oQFgghMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.qcontrol.gr%2Fdiastasiologikes-metriseis%2Forgana-metrisis%2Ftraxymetra-tesa%2Fitem%2Fdownload%2F5052_5b74a18b7b1b02f09c5270e63d88f728.html&usg=AFQjCNGqL-PeM8lhJN_dH3JqcH8W9Mxfww&bvm=bv.133178914,d.d24

[64].Προτυποποίηση, Μέτρηση, Έλεγχος και Οργανολογία της Τραχύτητας Τεχνολογικών Επιφανειών: Παρούσα Κατάσταση και Αξιολόγηση" Γεώργιος Πετρόπουλος, Χαρίκλεια Καραχάλιου. Α.Π.Θ Τμήμα Μηχανολόγων, Εργαστήριο Εργαλειομηχανών και Δυναμικής Μηχανών.

[65]. <http://shop.tcp-online.net/out/pictures/master/product/1/diavite.jpg>

[66].https://www.google.gr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwj sor3loaDPAhWRSxoKHTH5DF8QFgghMAA&url=http%3A%2F%2Fcdn.jotun.com%2Fimages%2FOnboard-maintenance-paint-guide_tcm40-67407.pdf&usg=AFQjCNE2zlbSQuoAY2UXEULsui4kYYpsNw&bvm=bv.133387755,d.d2s

[67]. [http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/29186#page/90 mode/2up](http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/29186#page/90	mode/2up)