



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ  
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΟΡΕΙΧΑΛΚΟΥ  
ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΕΥΦΩΛΗΣ ΣΤΕΦΑΝΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ**

**ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2017, ΑΘΗΝΑ**

## Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	
Abstract	
<u>Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup></u>	
1. Διάβρωση	1
1.1 Ιστορική εξέλιξη	1
1.2 Οικονομικές επιπτώσεις	3
1.3 Ορισμός της Διάβρωσης	6
1.4 Τα είδη της Διάβρωσης	11
1.4.1 Είδη Διάβρωσης με βάση τον τρόπο εντοπισμού	11
1.4.2 Είδη Διάβρωσης ανάλογα με τα αίτια που το προκαλούν	28
1.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την Διάβρωση	32
<u>Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup></u>	
2. Θερμοδυναμική της Διάβρωσης	35
2.1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις	35
2.2 Ηλεκτροδιακό Δυναμικό	36
2.3 Ελεύθερη ενέργεια και δυναμικό ημιστοιχείου ή οξειδοαναγωγής	37
<u>Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup></u>	
3. Κινητική της Διάβρωσης	40
3.1 Εισαγωγή	40
3.2 Μηχανισμοί Διάβρωσης	40
3.2.1 Ηλεκτροχημικός μηχανισμός Wagner	40
3.2.2 Μηχανισμός χημικής διάλυσης	44
3.2.3 Μηχανισμοί διάχυσης ιόντων στην εγκοπή και κατά μήκος του ενεργού δρόμου	45
3.2.4 Μηχανισμοί εξάχνωσης	46
<u>Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup></u>	
4.1 Χαλκός	48
4.2 Κράματα χαλκού	49
4.2.1 Κράματα Cu-Zn (ορείχαλκοι)	49
4.3 Διάβρωση ορείχαλκου	55
4.3.1 Μορφές εμφάνισης αποψευδαργύρωσης	56
4.3.2 Μηχανισμός αποψευδαργύρωσης	57
<u>Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup></u>	
5. Προστασία από τη Διάβρωση	62
5.1 Εισαγωγή	62
5.2 Καθοδική προστασία	63
5.2.1 Γενικά	63
5.2.2 Καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα	63
5.2.3 Καθοδική προστασία μέσω θυσιαζόμενων ανόδων	64
5.3 Ανοδική προστασία	65
5.4 Αναστολείς διάβρωσης	66
5.5 Επέμβαση στην επιφάνεια του υλικού	68

5.5.1 Γενικά .....	68
5.5.2 Μεταλλικά επιστρώματα .....	69
5.5.2.1 Επιμεταλλώσεις με εμφύπτιση σε λουτρό τήγματος .....	70
5.5.2.2 Ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις .....	70
5.5.2.3 Επιμεταλλώσεις με ψεκασμό .....	71
5.5.3 Μη μεταλλικά ανόργανα επιστρώματα .....	72
5.5.4 Οργανικές επικαλύψεις .....	73
5.5.4.1 Το σύστημα προστασίας των οργανικών επικαλύψεων .....	73
5.5.4.2 Τα βασικά συστατικά των οργανικών επικαλύψεων .....	75
5.5.4.3 Εφαρμογή επιστρώσεων .....	78
5.5.5 Προστασία από τη διάβρωση με πολυμερή .....	79
5.5.5.1 Ταξινόμηση πολυμερών .....	79
5.5.5.2 Ακρυλικά πολυμερή .....	80
5.5.6 Συνήθεις οργανικές επικαλύψεις ορείχαλκου .....	81

## Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>

6. Πειραματική διαδικασία .....	85
6.1 Γενικά .....	85
6.2 Περιγραφή προστατευτικών επικαλύψεων .....	86
6.3 Προετοιμασία δοκιμίων .....	87
6.4 Διάταξη και ιδιότητες θαλάμου αλατονέφωσης .....	88
6.5 Μεθοδολογία μετρήσεων .....	90
6.6 Πειραματικές μέθοδοι προσδιορισμού/εκτίμησης της διάβρωσης .....	91

## Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>

7. Παρουσίαση-παρατηρήσεις-σχολιασμός πειραματικών μετρήσεων .....	104
7.1 Διαγράμματα Tafel .....	104
7.2 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις Αντίστασης Πόλωσης $R_p$ (Polarization Resistance) .....	108
7.3 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις-Ηλεκτροχημικής Σύνθετης μιγαδικής αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS) .....	113
7.4 Μέθοδος Βαρών (Απώλειας Μάζας) .....	122
7.4.1 Καμπύλες Απώλειας Βαρών - Table Curve .....	122
7.4.2 Πίνακες απώλειας μάζας στο Excel .....	125
7.5 Συγκριτική αποτίμηση από τις τρεις διαφορετικές μεθόδους εκτίμησης της διάβρωσης .....	130

## Κεφάλαιο 8<sup>ο</sup>

8. Γενικά συμπεράσματα .....	133
------------------------------	-----

## Παράρτημα Α

*...Αφιερώνεται στην  
Οικογένειά μου...*

## Ευχαριστίες

*Ευχαριστώ θερμά την καθηγήτριά μου, κυρία Βασιλείου Παναγιώτα, που καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης και της συγγραφής της διπλωματικής μου εργασίας ήταν πάντα παρούσα για την επίλυση των αποριών μου με τις πολύτιμες συμβουλές της.*

*Να ευχαριστήσω επιπλέον θερμά την υποψήφια διδάκτορα Όλγα Παπαδοπούλου και τον υποψήφιο διδάκτορα Μιχάλη Δελαγραμμάτικα για την πολύτιμη βοήθειά τους και την αποτελεσματική καθοδήγησή τους για την διεξαγωγή των πειραμάτων, που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.*

## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως σκοπό την μελέτη της διάβρωσης ορειχάλκινων δοκιμίων προστατευμένων με τρεις διαφορετικές επικαλύψεις καθώς και μη επικαλυμμένων δοκιμίων ορείχαλκου. Γίνεται ανάλυση του φαινομένου της διάβρωσης των μηχανισμών της και των μεθόδων προστασίας για τον περιορισμό του φαινομένου. Επίσης γίνεται ειδική αναφορά στη διάβρωση του ορείχαλκου και την αντιδιαβρωτική του προστασία.

Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια ορείχαλκου (Cu 63% - Zn 37%). Τα δοκίμια προετοιμάστηκαν κατάλληλα για την εφαρμογή των οργανικών επικαλύψεων καθώς και για την εφαρμογή της μεταλλικής επικάλυψης και πραγματοποιήθηκαν πειράματα επιταχυνόμενης διάβρωσης σε τεχνητό θαλάσσιο περιβάλλον (θάλαμος αλατονέφωσης). Τα οργανικά πολυμερή επιστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το Paraloid B67 με 2% περιεκτικότητα σε nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (nano alumina) και το Inccralac και η μεταλλική επικάλυψη ήταν νικελίου. Έγινε ανάλυση των τεσσάρων μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή συμπερασμάτων, τριών ηλεκτροχημικών: καμπύλες πόλωσης Tafel, Αντίσταση Πόλωσης (Polarization Resistance), Ηλεκτροχημική Σύνθετη (μιγαδική) Αντίσταση (Electrochemical Impedance Spectroscopy) καθώς και επίσης της μεθόδου απώλειας μάζας. Χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων καθώς και της μεθόδου απώλειας μάζας για την πρόβλεψη της διάβρωσης καθώς και για την σύγκριση των επικαλύψεων. Συμπερασματικά, από τις τρεις επικαλύψεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον ορείχαλκο εκτεθειμένο σε θαλάσσιο διαβρωτικό περιβάλλον, ιδανικότερη ως προς την αντιδιαβρωτική του προστασία είναι η επινικέλωση. Επιπλέον συγκριτικά μεταξύ των δύο οργανικών διαφανών επιστρωμάτων, Paraloid B67 και Inccralac, το Inccralac παρουσίασε πολύ καλύτερη συμπεριφορά στο συγκεκριμένο διαβρωτικό περιβάλλον σε σχέση με το Paraloid B67 και καθίσταται καταλληλότερο για την προστασία του ορείχαλκου, όπου απαιτείται-για αισθητικούς λόγους-η διατήρηση των αρχικών οπτικών ιδιοτήτων της μεταλλικής επιφάνειας.

## **Abstract.**

The present study investigates the corrosion of brass specimens protected by organic and metallic coatings in technical marine conditions. The corrosion phenomenon, its mechanisms and the protection methods employed against corrosion development are presented as the background of this work. Special reference is also made to the corrosion of brass and its anti-corrosion methods.

For the experimental procedure there were used specimens of brass (Cu 63% - Zn 37%). The specimens were prepared for the application of the organics and metallic coatings and laboratory experiments of accelerated corrosion in marine conditions (salt spray) were conducted. . Three different coatings were tested: two organic polymeric coatings Paraloid B67 doped with 2% nano  $Al_2O_3$  and Incralac and a metallic coating (Nickel –plating). The conclusions are based on experimental results of four different methods –three of which were electrochemical tests: Tafel polarization curves, Polarization Resistance and Electrochemical Impedance Spectroscopy, as well as gravimetric measurements (mass loss method). The results of both electrochemical measurements and mass loss method were used to predict corrosion and compare the coatings. The results of electrochemical measurements as well as the mass loss method were used to predict corrosion and compare the coatings. In conclusion the most corrosion resistant coating, in order to protect brass that is exposed to a marine corrosive environment, is nickel plating. Furthermore, comparing the two organic transparent coatings (Paraloid B67 and Incralac), Incralac is the most suitable coating, in order to protect brass that is exposed to in the particular corrosive environment, where preservation of the original metallic surface color is required, due to aesthetic criteria.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>**



# 1. Διάβρωση

## 1.1 Ιστορική εξέλιξη

Η λέξη διάβρωση είναι πολύ αρχαία και έχει γίνει γνωστή με διάφορα ονόματα. Η διάβρωση είναι γνωστή κοινώς ως σκουριά, ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο που καταστρέφει τη λάμψη και την ομορφιά των αντικειμένων και συντομεύει την διάρκεια της ζωής τους. Ένας Ρωμαίος φιλόσοφος, ο Πλίνιος ο Πρεσβύτερος (23-79 μ.Χ.) έγραψε για την καταστροφή του σιδήρου στο δοκίμιο του "Ferrum Corrupitar". Η διάβρωση από τους αρχαίους χρόνους δεν επηρέασε μόνο την ποιότητα της καθημερινής ζωής των ανθρώπων, αλλά και την τεχνολογική τους πρόοδο. Υπάρχει μια ιστορική καταγραφή, παρατήρησης της διάβρωσης από διάφορους συγγραφείς, φιλοσόφους και επιστήμονες, αλλά υπήρχε και μια μικρή περιέργεια σχετικά με τις αιτίες και το μηχανισμό της διάβρωσης μέχρι που ο Robert Boyle έγραψε το "Mechanical Origin of Corrosiveness".

Φιλόσοφοι, συγγραφείς και επιστήμονες παρατήρησαν τη διάβρωση και αναφέρθηκαν σε αυτή στα συγγράμματά τους:

- Πλίνιος ο Πρεσβύτερος (23-79 μ.Χ.) έγραψε για την αλλοίωση του σιδήρου
- Ηρόδοτος (5ου αιώνα π. Χ ), πρότεινε τη χρήση του κασσίτερου για την προστασία του σιδήρου.
- Lomonosov (1743-1756) εντόπισε ότι η αλλαγή της σύνθεσης του διαβρωτικού περιβάλλοντος διευκολύνει την παθητικοποίηση ενός μετάλλου.
- Austin (1788), παρατήρησε ότι το ουδέτερο νερό γίνεται αλκαλικό όταν αντιδρά με τον σίδηρο.
- Thenard (1819), πρότεινε ότι η διάβρωση είναι ένα ηλεκτροχημικό φαινόμενο.
- Hall (1829), διαπίστωσε ότι ο σίδηρος δεν σκουριάζει με την απουσία οξυγόνου.
- Davy (1824), πρότεινε μια μέθοδο προστασίας του σιδήρου, με ψευδάργυρο ως θυσιαζόμενη άνοδο.
- De La Rive (1830), πρότεινε την ύπαρξη μικροκυψέλων στην επιφάνεια του ψευδαργύρου.



**Εικόνα 1.1:** Αρχισιδηρουργός με τον βοηθό του μπροστά σε μεταλλουργικό κλίβανο. Παράσταση σε μελανόμορφη λήκυθο. Βρετανικό Μουσείο.

Η πιο σημαντική συνεισφορά ήταν μεταγενέστερη από τον Faraday (1791-1867), ο οποίος διατύπωσε μια ποσοτική σχέση μεταξύ χημικής δράσης και ηλεκτρικού ρεύματος. Ο πρώτος και δεύτερος νόμος του Faraday αποτελούν τη βάση για τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης των μετάλλων. Ιδέες για τον έλεγχο της διάβρωσης άρχισαν να δημιουργούνται κατά την έναρξη του 19ου αιώνα. Ο Whitney (1903) επινόησε έναν επιστημονικό τρόπο για τον έλεγχο της διάβρωσης βασιζόμενος στην ηλεκτροχημική παρατήρηση του φαινομένου. Στις αρχές του 18ου αιώνα παρατηρήθηκε ότι ο σίδηρος διαβρώνεται πιο γρήγορα σε αραιό νιτρικό οξύ, αλλά παραμένει άθικτος στο συμπυκνωμένο νιτρικό οξύ. Ο Schonbein το 1836 έδειξε ότι ο σίδηρος παθητικοποιείται. Δόθηκε η ευκαιρία στον U. R. Evans να παράσχει μια σύγχρονη ερμηνεία για τις αιτίες και τον έλεγχο της διάβρωσης βασιζόμενη στην κλασική ηλεκτροχημική θεωρία του το 1923. Σημαντική πρόοδος για την κατανόηση της σύγχρονης θεωρίας της διάβρωσης έγινε από τις συνεισφορές των Evans, Uhlig και Fontana. Εργαστήρια διάβρωσης που εγκαταστάθηκαν στο M.I.T, Η.Π.Α, και στο πανεπιστήμιο του Cambridge, Η.Β, συνέβαλαν σημαντικά στην ανάπτυξη και εξέλιξη της επιστήμης της διάβρωσης και της τεχνολογίας ως διεπιστημονικό αντικείμενο μελέτης.

Η διάβρωση είναι βασικά ηλεκτροχημικό φαινόμενο και, όπως σ' όλα τα φυσικά, χημικά και ηλεκτροχημικά φαινόμενα, η δομή και η σύσταση του μετάλλου παίζουν σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του απέναντι στη διάβρωση. Επομένως, εκτός απ' την ηλεκτροχημεία, και ο κλάδος της Φυσικής Μεταλλουργίας συμβάλλει σημαντικά στη μελέτη των προβλημάτων της διάβρωσης.

Τα τελευταία χρόνια, η επιστήμη της διάβρωσης και της τεχνολογίας έχει γίνει

αναπόσπαστο τμήμα της μηχανολογικής εκπαίδευσης παγκοσμίως.



**Εικόνα 1.2:** Ο φτερωτός χάλκινος Τάλως σπλισμένος με πέτρα. Δίδραχμο Φαιστού 280π.Χ. Ο Τάλως προστάτευε την Κρήτη και θεωρείται το πρώτο ρομπότ μιας και ήταν χάλκινος.

## 1.2 Οικονομικές Επιπτώσεις

Η σημασία του φαινόμενου της διάβρωσης, ως αποθετικού παράγοντα για την Οικονομία μιας Χώρας, κατανοείται απ' τις οικονομικές επιπτώσεις, που έχει ως συνέπεια, αλλά και την ένταση των προσπαθειών, που καταβάλλονται διεθνώς, για την καταπολέμησή του.

Θεωρείται, ότι το 40% των μετάλλων και κραμάτων, που παράγονται παγκόσμια, καταστρέφεται κάθε χρόνο απ' τη διάβρωση. Αυτό θα πρέπει να γίνει δεκτό με την ακόλουθη έννοια: το πραγματικά καταστρεφόμενο ποσοστό απ' τη διάβρωση είναι βέβαια πολύ μικρότερο, αλλά οι επιπτώσεις της οδηγούν στο 40%. Έτσι, αν σε έλασμα πλοίου δημιουργηθεί από «διάβρωση με βελονισμούς», έστω και μια εσοχή, βάθους 10% του πάχους του ελάσματος, αυτό θα πρέπει να αντικατασταθεί. Το ίδιο συμβαίνει στους προβόλους ανυψωτικών μηχανημάτων και μηχανημάτων οδοποιίας, σε γερανογέφυρες, σε γέφυρες, σε φτερά αεροπλάνων (για πολύ μικρότερο βάθος από 10%), σε πτερύγια αντλιών κ.λπ. Η αντικατάσταση αυτή επιβάλλεται, γιατί θα έχει αρχίσει η εκκόλαψη ψαθυρής θραύσης, που εμφανίζεται κατά το είδος της διάβρωσης, που λέγεται ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Ανάλογα συμβαίνουν απ' τη διόγκωση, εξαιτίας της διάβρωσης των μετάλλων και των κραμάτων, και απ' τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση.

Κατά μια στατιστική του 1991, οι ετήσιες ζημιές από την διάβρωση στις ΗΠΑ έφθαναν τα  $75 \cdot 10^9$  \$ και στην Γαλλία τα  $170 \cdot 10^9$  FF. Το Αμερικανικό Ναυτικό εκτιμά ότι το 25% του κόστους μπορεί να αποφευχθεί (Corrosion Control, NAVFAC

MO-307,1992). Σύμφωνα με πιο πρόσφατη στατιστική (1996) οι ετήσιες ζημιές κυμαίνονται από  $8-128 \cdot 10^9$  \$/έτος (Denny Jones, Principles and Prevention of Corrosion, 2<sup>nd</sup> Ed., Prentice Hall). Με άλλη στατιστική εκτιμώνται σε  $276 \cdot 10^9$  \$, περίπου το 3,1% του ΑΕΠ των ΗΠΑ. Και αυτό, παρά τις μεθόδους προστασίας που εφαρμόζονται· γιατί η παράλληλη με την βελτίωσή τους αύξηση της χρησιμοποίησης μετάλλων και κραμάτων και η αύξηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης αυξάνουν τη διάβρωση. Έτσι:

- α) Μια από τις μεθόδους προστασίας του χάλυβα, που χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα, η επιψευδαργύρωση: γαλβανισμός (λαμαρίνες και γωνίες για κάθε είδους κατασκευές, αγκαθωτά σύρματα για περιφράξεις, σωλήνες κ.λπ.), δεν είναι πια τόσο αποτελεσματική, γιατί το SO<sub>2</sub>, που αποτελεί έναν από τους ατμοσφαιρικούς ρυπαντές, αποπαθητικοποιεί τον ψευδάργυρο.
- β) Το νερό της βροχής, των ποταμών, των φυσικών πηγών και των τεχνητών λιμνών, που διοχετεύεται σε εργοστάσια και σε σπίτια, είναι πιο αγωγίμο και πιο όξινο εξαιτίας της παρουσίας θειϊκού και νιτρικού οξέως, που προέρχονται από τους ατμοσφαιρικούς ρυπαντές SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> και NO<sub>x</sub>.
- γ) Η απληστία για κέρδος οδήγησε σε χειρότερες ποιότητες κραμάτων και σε ευτελέστερες κατασκευές, κύρια ως προς την συμβατότητα των κραμάτων μεταξύ τους και με άλλα υλικά.

Στους αριθμούς αυτούς θα πρέπει να προστεθούν και οι επιπτώσεις του φαινομένου της ρύπανσης απ' τη θάλασσα των ύφαλων κατασκευών και των υφάλων των πλοίων. Η ρύπανση αυτή, που οφείλεται σε προσκόλληση στα ύφαλα θαλάσσιων ζώων και φυτών, εκτός από το γεγονός ότι μεγαλώνει τη διάβρωση, προκαλεί και ελάττωση της αρχικής ταχύτητας πλεύσης των πλοίων κατά 20-40% μέσα σε ένα χρόνο. Παρά τον καθαρισμό και την επαναβαφή των υφάλων τους, τα πλοία έχουν χάσει οριστικά το 7 ως 14% της αρχικής τους ταχύτητας, επειδή η επιφάνεια των ελασμάτων, που κατεργάστηκαν, δεν μπορεί να αποκτήσει την αρχική στιλπνότητα της. Άλλη οικονομική επίπτωση της ρύπανσης είναι η ελάττωση της διατομής των σωλήνων αναρρόφησης θαλασσινού νερού για ψύξη ή θέρμανση των εργοστασίων και η απαίτηση μεγαλύτερης κατανάλωσης ενέργειας, για να πραγματοποιηθεί η ίδια αναρρόφηση.

Για τη Χώρα μας δεν υπάρχει στατιστική οικονομικών επιπτώσεων του φαινομένου της διάβρωσης και ρύπανσης των υφάλων. Επειδή, όμως:

- α) η Ελλάδα βρίσκεται σε θαλασσινό περιβάλλον, έχει μεγάλο μήκος ακτών (το μεγαλύτερο λόγο μήκους ακτών προς την επιφάνειά της), καμιά πόλη της δεν απέχει πολλά χιλιόμετρα απ' τη θάλασσα και σε οποιοδήποτε σημείο της ανιχνεύεται στην ατμόσφαιρα χλωριούχο νάτριο, που μεταφέρεται με τους ανέμους με τη μορφή κολλοειδών διαστάσεων σταγονιδίων θαλασσινού νερού,
- β) τα περισσότερα εργοστάσιά της είναι κοντά στις ακτές, για να χρησιμοποιούν θαλασσινές συγκοινωνίες, και χρησιμοποιούν θαλασσινό νερό για θέρμανση ή ψύξη, επειδή υπάρχει έλλειψη γλυκού νερού,
- γ) η Ελλάδα έχει έναν απ' τους μεγαλύτερους εμπορικούς στόλους του κόσμου: 11% της παγκόσμιας χωρητικότητας,
- δ) σε θαλασσινό κλίμα και μέσα σε θαλασσινό νερό η διάβρωση είναι πολύ μεγαλύτερη παρά έξω απ' το θαλασσινό νερό και μακριά απ' τη θάλασσα,
- ε) η ρύπανση της ατμόσφαιρας σε πολλές πόλεις της είναι μεγάλη,
- στ) η προσπάθεια, που καταβάλλεται για την καταπολέμηση της διάβρωσης είναι στην Ελλάδα μικρή έως ασήμαντη,
- ζ) οι εφαρμοζόμενες μέθοδοι προστασίας δεν είναι συνήθως σωστές ,είτε είναι σωστές αλλά εφαρμόζονται σε λανθάνουσες συνθήκες και αυτό μεγαλώνει τη διάβρωση, μπορούμε να συμπεράνουμε, ότι οι οικονομικές επιπτώσεις στη Χώρα μας είναι εξαιρετικά μεγάλες.

## **ΔΙΕΘΝΗΣ ΕΡΕΥΝΑ**

Η σημασία του φαινομένου της διάβρωσης, τόσο σχετικά με τις οικονομικές επιπτώσεις που αναφέρθηκαν, όσο και σχετικά με τη συμβολή της στη κατανόηση των αντιδράσεων στερεής κατάστασης, φαίνεται ακόμη και απ' την εντατική διεθνή έρευνα, που γίνεται πάνω σ' αυτό το επιστημονικό πεδίο.

Κατά στατιστική του Ο.Η.Ε. (1990), 200.000 ερευνητές ασχολούνται σ' όλο το κόσμο με την έρευνα στη διάβρωση και προστασία, που καθοδηγούνται από 18.550 ψηλής στάθμης ειδικούς.

Εκδίδονται κάθε μήνα ή τριμηνία ή εξαμηνία σ' όλο το κόσμο περίπου 50 περιοδικά, που περιλαμβάνουν αποκλειστικά ή μερικά, θέματα διάβρωσης και προστασίας.

Κάθε επιστημονικά αναπτυγμένο κράτος έχει ιδρύσει «Ινστιτούτο

Αντιδιάβρωσης», που συντονίζει και την προσπάθεια σε εθνική βάση.

Η «Ευρωπαϊκή Ομοσπονδία Διάβρωσης» και ο Ο.Ο.Σ.Α. συντονίζουν την έρευνα ανάμεσα στα κράτη της Ευρώπης.

Το «N.A.T.O.» και η επιστημονική του ομάδα «N.A.T.O. - AGARD)» συντονίζουν την έρευνα ανάμεσα στα κράτη της Ατλαντικής Συμμαχίας.

Ο «Ο.Η.Ε.» και η «Μόνιμη Διεθνής Επιτροπή θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων», που υποστηρίζεται από τον Ο.Ο.Σ.Α., συντονίζουν την έρευνα σε διεθνές επίπεδο, ενώ η «Διεθνής Επιτροπή Καταστροφής και Προστασίας της Πέτρας» συντονίζει επίσης την έρευνα για τα Μνημεία σε διεθνές επίπεδο.

Μεγάλος αριθμός διακρατικών και διεθνών συνεδρίων πραγματοποιούνται κάθε έξι μήνες ή κάθε χρόνο ή δύο χρόνια ή τέσσερα χρόνια, που οργανώνονται από εθνικές επιτροπές ή από τους παραπάνω οργανισμούς.

Η έρευνα στην Ελλάδα πάνω στη διάβρωση και προστασία απ' αυτή είναι σχετικά περιορισμένη.

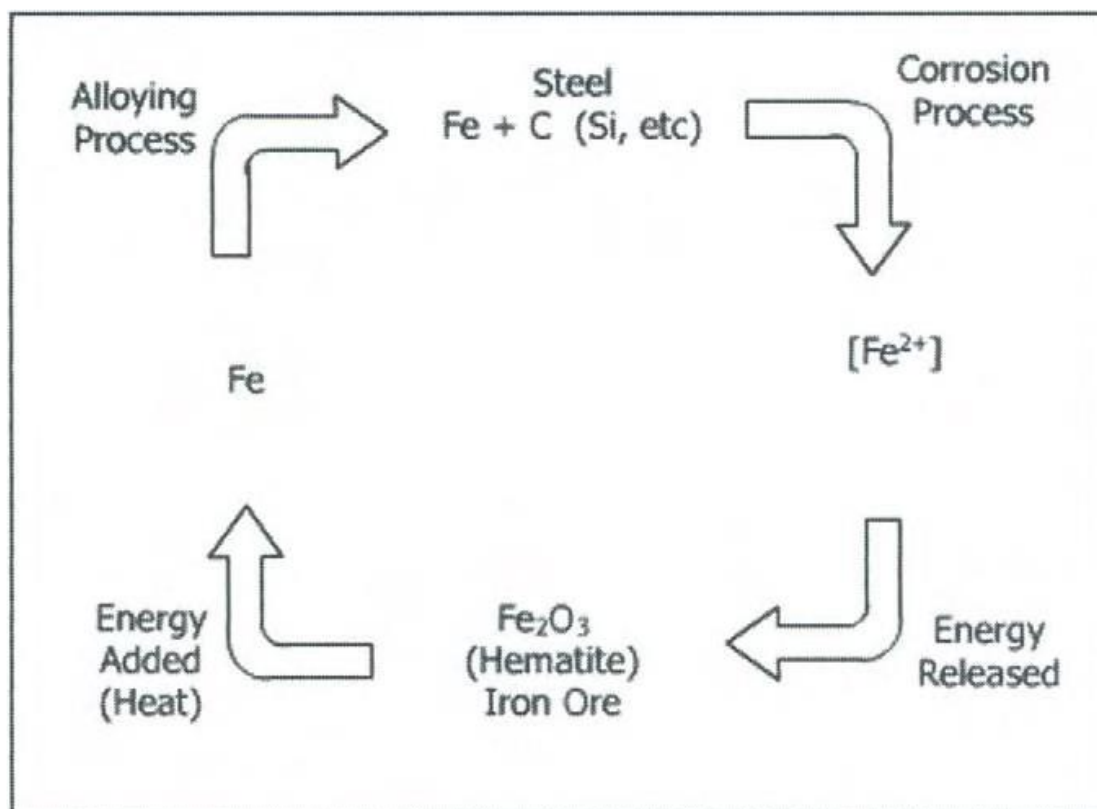
### 1.3 Ορισμός της Διάβρωσης

Όλα τα μέταλλα ( εκτός από τον Hg, τον Au και τον Cu), δεν βρίσκονται στη φύση σε καθαρή αλλά σε οξειδωμένη μορφή (μεταλλεύματα), δηλαδή σε μορφή οξειδίων, αλάτων ή άλλων ενώσεων. Τα μεταλλεύματα μετατρέπονται σε μέταλλο με κατάλληλες φυσικοχημικές κατεργασίες (κυρίως αναγωγή), στις οποίες απαιτείται ενέργεια. Ένα μέρος της ενέργειας αυτής, με τη μορφή εντροπίας ( $\Delta S$ ) και ελεύθερης ενέργειας ( $\Delta F$ ), παραμένει στα παρασκευαζόμενα μέταλλα. Η αύξηση της ελεύθερης ενέργειας  $\Delta F$ , έχει σαν αποτέλεσμα, τα μέταλλα να αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια απ' αυτή του αρχικού μεταλλεύματος. Εκείνο που πρέπει να τονιστεί ιδιαίτερα, είναι ότι κάθε υλικό που έχει κατασκευαστεί με μια σειρά διεργασιών στη βιομηχανία, είναι συνήθως υλικό αναβαθμισμένο ενεργειακά σε σχέση με τις πρώτες ύλες του. Επομένως, σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, υπάρχει προδιάθεση του υλικού να ελαττώσει την ελεύθερη ενέργεια ( $F$ ) ή την ελεύθερη ενθαλπία ( $G$ ) ή το χημικό δυναμικό ( $\mu_i$ ) του και να αυξήσει την εντροπία του ( $S$ ). Άρα, ένα τέτοιο υλικό, αν αφεθεί ελεύθερο στην ατμόσφαιρα έχει την προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Αυτό σημαίνει πως στη περίπτωση των μετάλλων και των

κραμάτων υπάρχει η τάση να μετατραπούν σε οξείδια ή άλλες ενώσεις (δηλ. να υποβαθμιστούν ενεργειακά και να ξαναγυρίσουν στη φυσική τους κατάσταση) με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας από αυτά.

Η αυθόρμητη αυτή προδιάθεση κυρίως των μεταλλικών υλικών να επανέλθουν στην αρχική τους – φυσική – κατάσταση αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης (corrosion).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα υλικά που παθαίνουν διάβρωση είναι κυρίως τα μέταλλα (και τα κράματά τους). Μπορεί όμως να είναι και άλλα υλικά (π.χ. κεραμικά, γυαλί, ξύλο, πέτρα, πλαστικά κ.λ.π.). Έτσι, ο όρος διάβρωση είναι γενικός αλλά ιδιαίτερα αναφέρεται στα μέταλλα.



**Εικόνα 1.3 :** κύκλος αναβάθμισης-διάβρωσης του σιδήρου (refining-corrosion cycle)

Η διάβρωση είναι μία φυσική και δαπανηρή διαδικασία καταστροφής όπως οι σεισμοί, οι θύελλες, οι πλημμύρες και οι ηφαιστειακές εκρήξεις, με μία σημαντική διαφορά. Σε σχέση με τις υπόλοιπες διαδικασίες, η διάβρωση μπορεί να αποτραπεί ή

τουλάχιστον να ελεγχθεί. Αρκετοί ορισμοί για την διάβρωση έχουν δοθεί και κάποιοι από αυτούς παρατίθενται παρακάτω:

(Α) η διάβρωση είναι η απώλεια επιφάνειας όταν τα μέταλλα είναι εκτεθειμένα σε διαβρωτικό περιβάλλον.

(Β) Η διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του που έχει ως αποτέλεσμα την σταδιακή καταστροφή του.

(Γ) διάβρωση είναι μια μορφή υποβάθμισης των υλικών εξαιτίας χημικών ή βιολογικών παραγόντων.

(Δ) Η διάβρωση είναι η αντίστροφη εξορυκτική μεταλλουργία . Για παράδειγμα, ο σίδηρος είναι κατασκευασμένος από αιματίτη θερμαινόμενος με άνθρακα. Ο σίδηρος διαβρώνεται και μετατρέπεται σε σκουριά, ολοκληρώνοντας έτσι τον κύκλο ζωής του (εικόνα 1.3). Ο ακατέργαστος χυτοσίδηρος από αιματίτη και η σκουριά έχουν την ίδια σύνθεση

(Ε) Η διάβρωση είναι η αλλοίωση των υλικών, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης με το περιβάλλον (Fontana).

(Στ) Η διάβρωση είναι η καταστροφική προσβολή ενός μετάλλου εξαιτίας της χημικής ή της ηλεκτροχημικής του αντίδρασης με το περιβάλλον (Uhlig).

Σήμερα ο πιο αποδεκτός ορισμός της διάβρωσης για μέταλλα και κράματα είναι αυτός που προέκυψε από συζητήσεις στα πλαίσια της Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων Κατασκευών και από διάφορα Διεθνή Συνέδρια. Αυτός είναι:

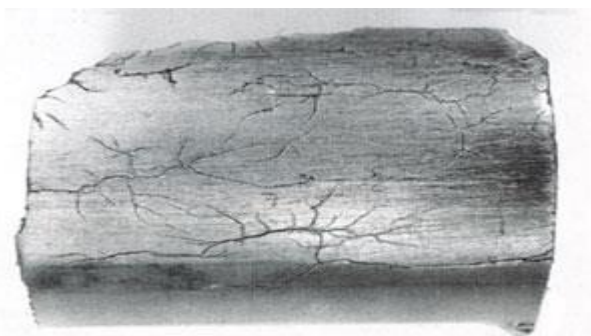
***Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, ακόμη και εκβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής μηχανικής, βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας [εξωτερικής και εσωτερικής (πόροι)] των υλικών που οδηγεί σε απώλεια υλικού.***

Ο ίδιος ορισμός ισχύει, εκτός από τα μέταλλα και τα κράματα, και για οποιοδήποτε άλλο υλικό, με την διαφορά ότι στα δεύτερα υπερέρχει η αλλοίωση



φυσικής ή χημικής φύσης ως προς την ηλεκτροχημική (π.χ. πολυμερή) και μεγαλώνει η αλλοίωση βιολογικής φύσης (π.χ. ξύλο, πέτρα, κ.λ.π.). Ο παραπάνω ορισμός θα γίνει σαφέστερος με την επεξήγηση των εννοιών που αναφέρονται σ' αυτόν.

- *αυθόρμητη αλλοίωση*: όπως αναφέραμε παραπάνω η διάβρωση πραγματοποιείται από την υψηλότερη ενεργειακά στάθμη προς την χαμηλότερη, γιατί αυτό επιβάλλεται θερμοδυναμικά.
- *εκβιασμένη αλλοίωση*: τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα, επομένως εκτεθειμένα στο εκάστοτε διαβρωτικό περιβάλλον εκβιαστικά υποβαθμίζονται – αλλοιώνονται. Το εκβιαστικό ουσιαστικά δεν έχει μεγάλη διαφορά από την αυθόρμητη.
- *μηχανική αλλοίωση*: ως μηχανική αλλοίωση θεωρούμε κάθε επιφανειακή μηχανική κάκωση λόγω τριβών, κρούσεων, επίδρασης των ρευστών ή και εξάχνωσης (λόγω υποπίεσης )



**Εικόνα 1.4:** διάβρωση με μηχανική καταπόνηση σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα

- *βιολογική αλλοίωση*: η βιολογική αλλοίωση προκαλείται από μικροοργανισμούς (φυτικούς και ζωικούς), οι οποίοι προκαλούν με τις εκκρίσεις τους διάβρωση των μετάλλων ή άλλων υλικών, όπως το ξύλο, τα πολυμερή, κ.λ.π..



**Εικόνα 1.5 :** διάβρωση χαρτιού από την υγρασία και την βιολογική προσβολή

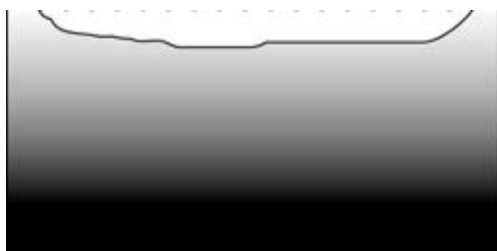
- *αλλοίωση επιφάνειας:* με τον όρο *αλλοίωση επιφάνειας* εννοείται η αλλοίωση της πραγματικής επιφάνειας. Στην πραγματική επιφάνεια περιλαμβάνονται η γεωμετρική επιφάνεια μαζί με τις επιφανειακές ανωμαλίες, τους πόρους καθώς και τα ενεργά κέντρα και τους ενεργούς δρόμους από τις αταξίες δομής
- *απώλεια υλικού:* να τονίσουμε ότι με την έννοια *απώλεια υλικού* δεν εννοούμε πως πάντα το βάρος του σώματος που διαβρώνεται μειώνεται. Τα προϊόντα της διάβρωσης που είναι ενώσεις του διαβρωμένου υλικού, συχνά έχει ως συνέπεια την αύξηση του βάρους του. Έτσι, ως απώλεια υλικού θεωρούμε εδώ την απώλεια ως προς την αρχική του μορφή.

## 1.4 ΤΑ ΕΙΔΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

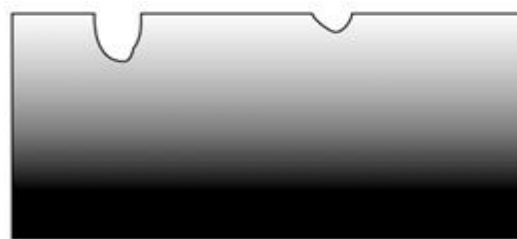
### 1.4.1 Είδη διάβρωσης με βάση τον τρόπο εντοπισμού

Η διάβρωση εμφανίζεται με διάφορες μορφές οι οποίες στατιστικά παρουσιάζονται στο σχήμα ( 1 α, β, γ ). Η πραγματική σημασία του κάθε τύπου διάβρωσης διαφέρει ανάλογα με το σύστημα, το περιβάλλον και άλλους λειτουργικές παραμέτρους. Ωστόσο, υπάρχουν πολλές ομοιότητες στις κατανομές των βλαβών λόγω διάβρωσης ανάλογα με την μορφή της, ανάμεσα σε διαφορετικές βιομηχανίες όπως φαίνεται στο σχήμα ( 2 ). Και τα 2 γραφήματα παρουσιάζουν τις κατανομές των βλαβών λόγω διάβρωσης ανάλογα με την μορφή της σε δύο διαφορετικά χημικά εργοστάσια από δύο διαφορετικές ηπείρους. Το ένα, σχήμα ( 2.α ), βρίσκεται στην Γερμανία και το άλλο σχήμα ( 2.β ) στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής. Αυτές οι μεγάλες ομοιότητες μας δηλώνουν ότι τα προβλήματα εξαιτίας της διάβρωσης είναι παρόμοια στην χημική βιομηχανία παγκοσμίως και συνεπώς οι τρόποι επίλυσης και αποφυγής του φαινομένου θα είναι και αυτοί παρεμφερείς.

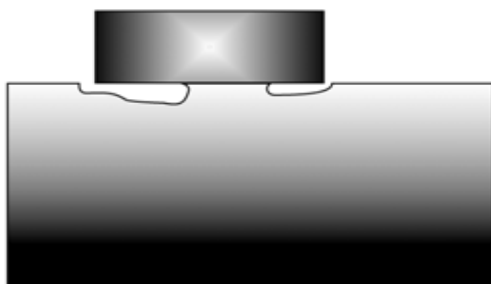
Ομάδα 1<sup>η</sup> : εντοπισμός με οπτική επιθεώρηση



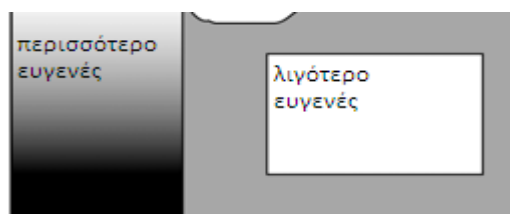
ομοιόμορφη διάβρωση  
(general corrosion)



διάβρωση με βελονισμούς  
(pitting corrosion)



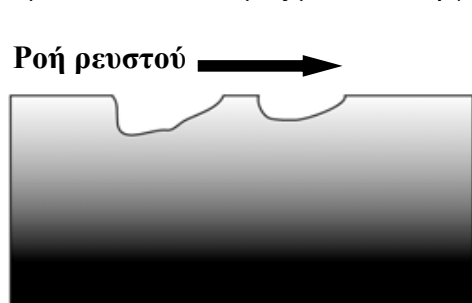
Διάβρωση χαραγής  
(crevice corrosion)



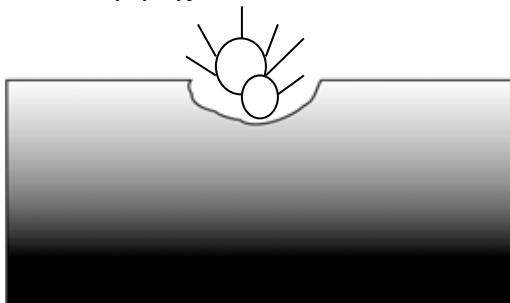
γαλβανική διάβρωση  
(galvanic corrosion)

Σχήμα 1 α.

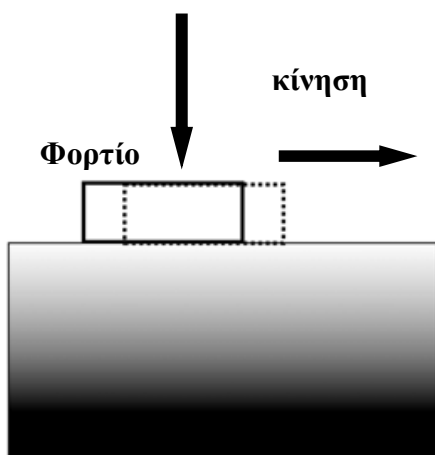
Ομάδα 2<sup>η</sup>: εντοπισμός με ειδικά εργαλεία επιθεώρησης



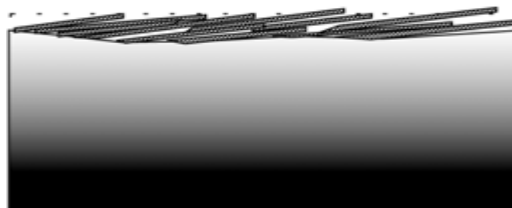
Μηχανική διάβρωση-εργοδιάβρωση  
(Erosion)



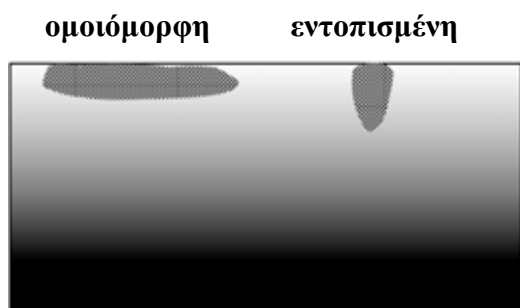
Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση  
(Cavitation corrosion)



Διάβρωση λόγω τριβής  
(Fretting)



διάβρωση εξάνθησης ή στρωματοειδής  
(exfoliation)

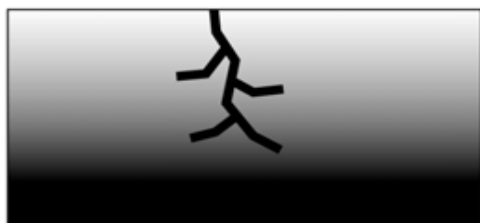


απομετάλλωση-εκλεκτική έκπλυση  
(de-alloying)

Σχήμα 1 β.

Ομάδα 3<sup>η</sup>: εντοπισμός μόνο με μικροσκοπικό έλεγχο

**ψαθυρή θραύση**



ψαθυρή θραύση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (stress corrosion cracking)



κόπωση λόγω διάβρωσης (corrosion fatigue)



περικρυσταλλική διάβρωση (intergranular corrosion)



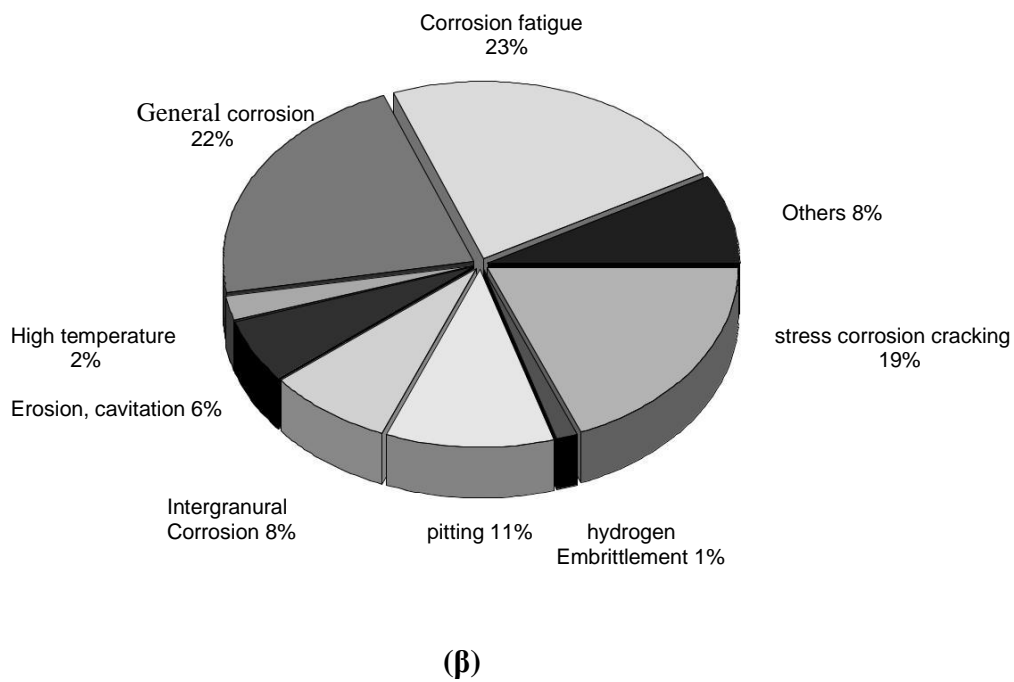
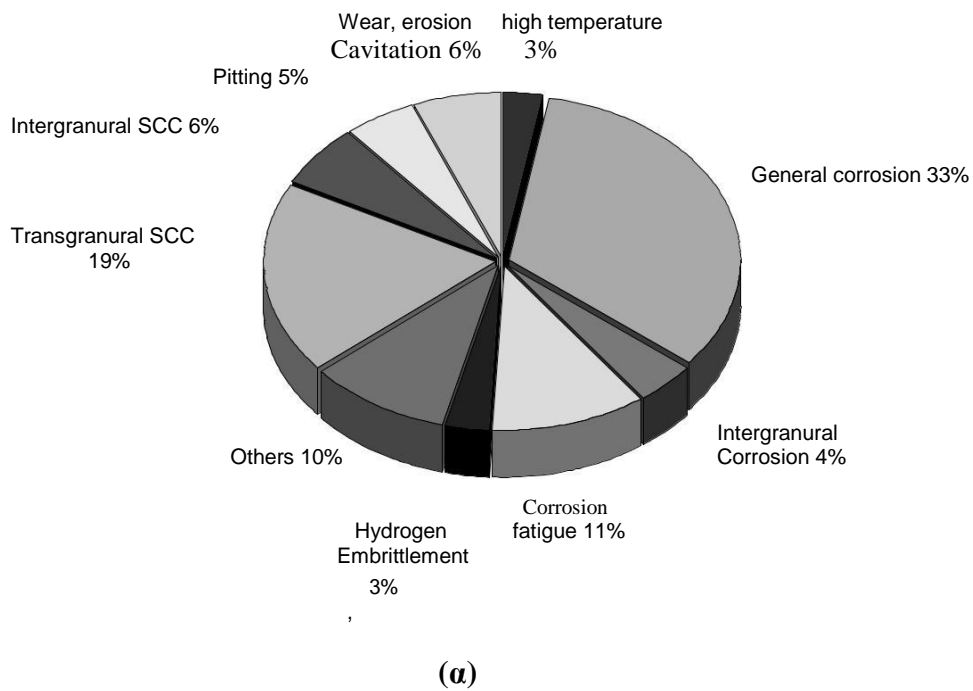
Απολέπιση-ξεφλούδισμα (scaling)

**προσβολή λόγω υψηλών θερμοκρασιών**



εσωτερική προσβολή

**Σχήμα 1 γ.**



**Σχήμα 2 (α, β) :** Στατιστικά αστοχιών από μεγάλες χημικές εγκαταστάσεις στην Γερμανία (α) και στις Ηνωμένες Πολιτείες (β).

Η πολύπλευρη φύση της διάβρωσης έχει αναγνωριστεί από πολύ καιρό. Η ταξινόμηση που φαίνεται να έχει κερδίσει την ευρύτερη αποδοχή παρουσιάστηκε για πρώτη φορά σε ένα βιβλίο ορόσημο για την διάβρωση το 1967 από τους Fontana MG και Green ND: *Corrosion Engineering. New York: McGraw-Hill, 1967*. Οι μορφές διάβρωσης που παρουσιάζονται στο σχήμα ( 1 ) έχουν υποδιαιρεθεί περαιτέρω σε τρεις ομάδες από τον βετεράνο μηχανικό διάβρωσης Paul Dillon ( *Forms of Corrosion: Recognition and Prevention Houston 1982*)

1. Αυτές που αναγνωρίζονται με γυμνό μάτι
2. Αυτές που τις διακρίνεις πιο εύκολα με την χρήση ειδικών προσθέτων όπως διεισδυτικά χρωστικά υγρά, μαγνητικά σωματίδια , χαμηλής ισχύος μικροσκόπια κ.λ.π
3. Αυτές που μπορούν να αναγνωριστούν πλήρως μόνο με οπτικά ή ηλεκτρονικά μικροσκόπια.

### **1. Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (general corrosion)**

Η ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση είναι το πιο κοινό είδος διάβρωσης. Στην περίπτωση αυτή όλα τα σημεία εκτίθενται με παρόμοιο τρόπο στο διαβρωτικό περιβάλλον με την προϋπόθεση ότι το μέταλλο έχει παρόμοια σύσταση και μικροδομή.

Χαρακτηρίζεται από μια χημική ή ηλεκτροχημική δράση που προχωράει ομοιόμορφα στο σύνολο ή στο μεγαλύτερο μέρος της εκτεθειμένης επιφάνειας, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ομοιόμορφου περίπου ισοπαχούς στρώματος προϊόντος διάβρωσης ή ομοιόμορφης διάλυσης της επιφάνειας.



**Εικόνα 1.9** ομοιόμορφη διάβρωση

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. Αποτελεί είδος διάβρωσης που μπορεί να προβλεφθεί και συνεπώς αποδεκτό κατά τον σχεδιασμό.

Μέτρο της ομοιόμορφης προσβολής είναι:

- η απώλεια πάχους ανά μονάδα χρόνου, ή
- η απώλεια βάρους του μετάλλου ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας.

Η πρώτη χρησιμοποιείται κυρίως στην Αμερική και εκφράζεται συνήθως σε  $\text{ipy}$  ή  $\text{mpy}$  (ίντσες ή χιλιοστά της ίντσας ανά έτος). Η δεύτερη χρησιμοποιείται κυρίως στην Ευρώπη και εκφράζεται συνήθως σε  $\text{mdd}$  ( $\text{mg}$  ανά  $\text{dm}^2$  και ημέρα).

## **2. Διάβρωση με βελονισμούς (*pitting corrosion*)**

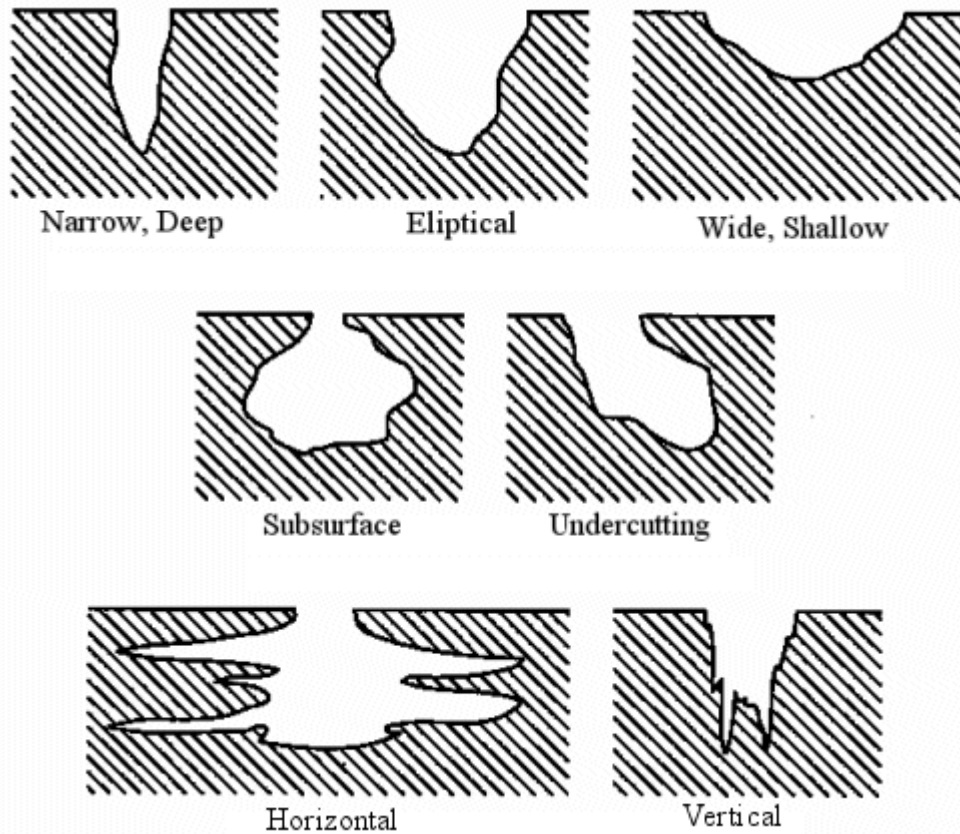
Η διάβρωση με βελονισμούς είναι εξαιρετικά εντοπισμένη μορφή προσβολής, όπου εμφανίζεται εκλεκτικός τοπικός σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης. Αποτέλεσμα είναι η δημιουργία οπών, κρατήρων και εσοχών στο μέταλλο, οι οποίες πολύ συχνά υπερκαλύπτονται από τα προϊόντα διάβρωσης.

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 χλωριόντων προκαλεί την καταστροφή του στρώματος παθητικοποίησης, με αποτέλεσμα την έναρξη εντοπισμένης διάβρωσης.

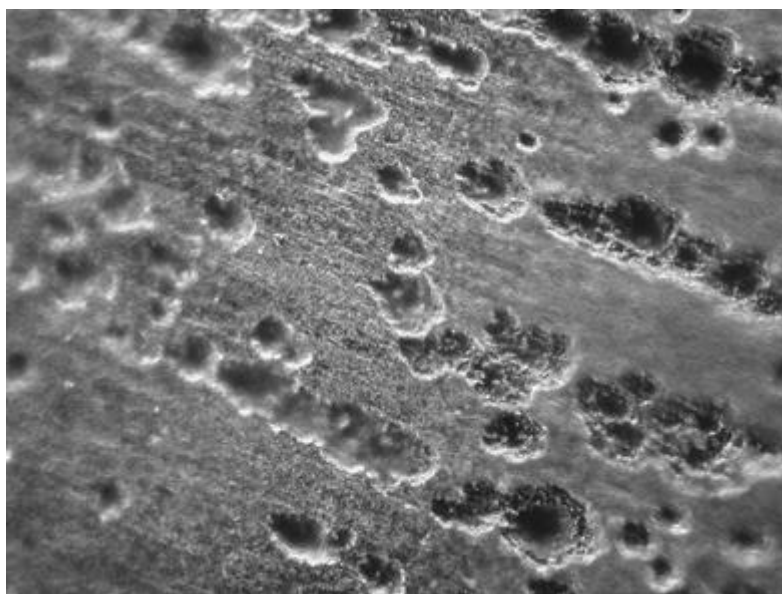
Η διάβρωση με βελονισμούς δεν είναι προβλέψιμη, ιδιαίτερα στην περίπτωση δημιουργίας βελονισμών με μεγάλο βάθος. Ο ρυθμός εξέλιξης των βελονισμών μπορεί να μεταβάλλεται, ενώ εξαρτάται από την συγκέντρωση του διαβρωτικού περιβάλλοντος, μέσα και έξω από τους βελονισμούς. Βελονισμοί μπορεί να ξεκινήσουν από σημεία επιφανειακής ασυνέχειας, εγκλείσματα σουλφιδίων, ανεπαρκή παρουσία αναστολέων διάβρωσης, σημεία αστοχίας των προστατευτικών επικαλύψεων (κενά, εκδορές), καθώς και αποθέσεις ιλύος άμμου ή σκόνης.



Τα μεταλλογραφικά χαρακτηριστικά του κράματος και το περιβάλλον έκθεσης καθορίζουν τη μορφή των βελονισμών που προκύπτουν. Μπορεί να είναι ρηχί, ελλειπτικού σχήματος, μεγάλου βάθους, υποκοπής ή με πολύ μικρό άνοιγμα στην επιφάνεια.



**Εικόνα 1.10** χαρακτηριστικές μορφές βελονισμών



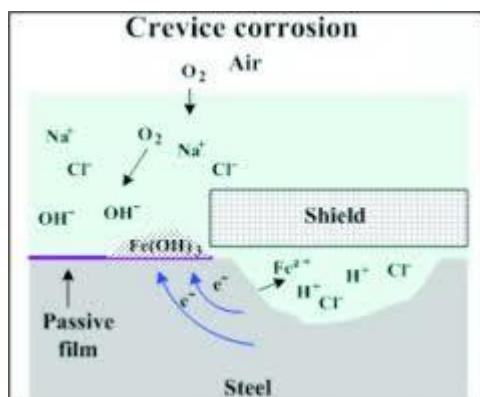
**Εικόνα 1.11** διάβρωση με βελονισμούς ανοξείδωτου χάλυβα

### 3. Διάβρωση Χαραγής (crevice corrosion)

Πρόκειται για εντοπισμένη μορφή διάβρωσης λόγω εναπόθεσης λάσπης, σκόνης και βρωμιάς στη μεταλλική επιφάνεια ή λόγω ύπαρξης χαραγών, τρυπών και κοιλοτήτων μεταξύ δύο στενά προσκολλημένων επιφανειών. Οι προσκολλημένες αυτές επιφάνειες μπορεί να είναι είτε και οι δύο από μέταλλο, είτε η μία από μέταλλο και η άλλη από μη μεταλλικό υλικό. Σημαντική συνθήκη για να συμβεί διάβρωση χαραγής είναι η ύπαρξη κελιού με κατά τόπους διαφορετική περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Στον ηλεκτρολύτη εντός της χαραγής, υπάρχει έλλειψη οξυγόνου, και στον ηλεκτρολύτη εκτός χαραγής, υπάρχει περίσσεια οξυγόνου. Το υλικό εντός της σχισμής λειτουργεί ως άνοδος και το εξωτερικό υλικό ως κάθοδος. Οι χαραγές μπορεί να δημιουργηθούν λόγω σχεδιασμού αλλά και λόγω ατελειών στις μεθόδους κατασκευής. Λόγω σχεδιασμού, υπάρχουν στις φλάντζες, στα παρεμβύσματα στεγανοποίησης, στις ροδέλες, κάτω από τα επιστρώματα και τη μόνωση και όπου υπάρχουν επιφάνειες πολύ κοντά προσαρμοσμένες.



Εικόνα 1.12 διάβρωση χαραγής



Σχήμα 3. Μηχανισμός διάβρωσης χαραγής χάλυβα

#### 4. Γαλβανική διάβρωση (*galvanic corrosion*)

Όταν δύο ανόμοια μέταλλα είναι σε επαφή παρουσία διαβρωτικού ηλεκτρολύτη, τότε το ένα διαβρώνεται εκλεκτικά, ενώ το άλλο προστατεύεται από τη διάβρωση.

Το είδος αυτό της διάβρωσης στηρίζεται πάνω στην αρχή του γαλβανικού στοιχείου, δηλαδή στη διαφορά δυναμικού που δημιουργείται μεταξύ δύο ανόμοιων σε επαφή μετάλλων, που βρίσκονται στο ίδιο διαβρωτικό ή αγώγιμο διάλυμα και η οποία διαφορά δυναμικού προκαλεί ροή ηλεκτρονίων στο σύστημά τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης του λιγότερο ανθεκτικού στη διάβρωση μετάλλου και την ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης του περισσότερο ανθεκτικού. Το λιγότερο ανθεκτικό μέταλλο γίνεται άνοδος και το περισσότερο κάθοδος. Πρακτικά, η κάθοδος διαβρώνεται πολύ λίγο ή καθόλου. Στην πράξη η γαλβανική διάβρωση συναντάται συχνά π.χ σε επαφές στοιχείων μηχανών από ανόμοια μέταλλα (ή κράματα) που βρίσκονται σε περιβάλλον υγρασίας και γενικότερα σε κατασκευές αφού αυτές περιλαμβάνουν διαφορετικά μέταλλα και κράματα.

Το φαινόμενο επηρεάζεται από παράγοντες όπως:

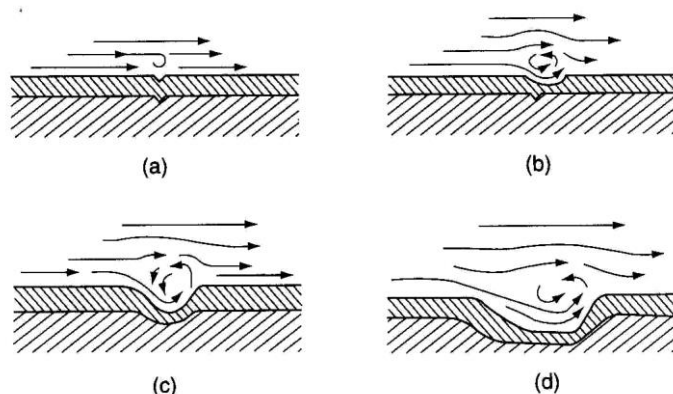
- Ο λόγος της ανοδικής προς την καθοδική επιφάνεια, με δυσμενέστερη την περίπτωση μικρής ανόδου προς μεγάλη κάθοδο.
- Η φύση και η διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος
- Η αγωγιμότητα του περιβάλλοντος
- Παρουσία υγρασίας στο περιβάλλον, που αποτελεί καθοριστικό παράγοντα.



**Εικόνα 1.13** γαλβανική διάβρωση

## 5. Εργοδιάβρωση (erosion-corrosion)

Η εργοδιάβρωση είναι η διάβρωση που προκαλείται εξαιτίας της ροής ρευστού και μάλιστα τυρβώδης ροή, η οποία προκαλεί μηχανική απομάκρυνση του προστατευτικού φιλμ και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού διάβρωσης μέσω ηλεκτροχημικών ή χημικών διαδικασιών. Η μηχανική φθορά προκαλείται από την ροή του ρευστού, η οποία επιβάλλει διατμητικές τάσεις και μεταβολές στην πίεση στην επιφάνεια του υλικού και/ή στην επιφάνεια του προστατευτικού φιλμ. Η εργοδιάβρωση μπορεί να ενισχυθεί από στερεά σωματίδια ή από αέριες φυσαλίδες και από πολλών φάσεων ροές. Η μορφολογία της επιφάνειας που έχει επηρεαστεί κατά την εργοδιάβρωση έχει την μορφή ρηχών αυλακώσεων, πεταλοειδή μορφή ή οποιαδήποτε άλλη μορφή που σχετίζεται με την κατεύθυνση της ροής.



Σχήμα 4. μηχανισμός εργοδιάβρωσης



Εικόνα 1.14 πεταλοειδής μορφή εργοδιάβρωσης χαλκοσωλήνα



## **6. Διάβρωση εξάνθησης ή στρωματοειδής (exfoliation)**

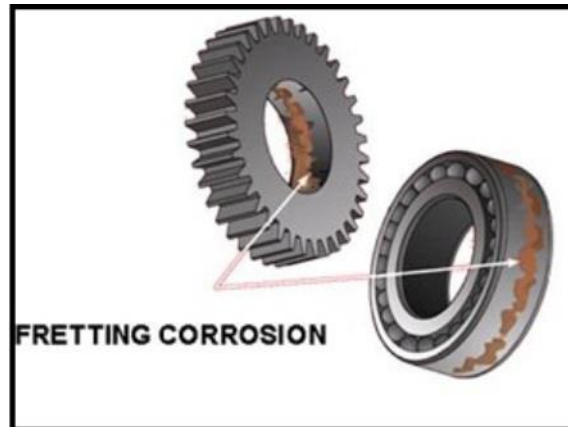
Η διάβρωση εξάνθησης είναι μία ειδική μορφή της περικρυσταλλικής διάβρωσης που θα δούμε παρακάτω, η οποία ξεκινάει από την αρχή των πλευρών παράλληλων επιπέδων ως προς την επιφάνεια του υλικού και διαδίδεται μέσω των ορίων των κόκκων. Δημιουργούνται έτσι προϊόντα διάβρωσης τα οποία ωθούν το υλικό από το σώμα του δημιουργώντας πτυχώσεις και κάνοντας το υλικό να έχει μία πολυστρωματική/πολυεπίπεδη εμφάνιση.



**Εικόνα 1.15** διάβρωση εξάνθησης αλουμινίου

## **7. Διάβρωση εκ Τριβής (fretting corrosion)**

Αυτό το είδος διάβρωσης συμβαίνει όταν ολισθαίνουν δύο επιφάνειες που βρίσκονται σε επαφή και εφαρμόζεται μεγάλο, συνήθως κάθετο προς αυτές, φορτίο. Οι επιφάνειες αυτές έχουν σχεδιαστεί ώστε να μην κινούνται μεταξύ τους αλλά εξαιτίας των δονήσεων και των μεταβολών των πιέσεων αυτές ολισθαίνουν μεταξύ τους με αποτέλεσμα να έχουμε απώλεια υλικού και να υποβαθμίζεται η αρχική τους κατάσταση. Τέτοιου είδους διάβρωση συναντάμε συνήθως σε μηχανολογικά εξαρτήματα όπως βιδωτές συνδέσεις, σε σφαιρικά και κυλινδρικά ρουλεμάν.



**Εικόνα 1.16** διάβρωση εκ τριβής γραναζιού και ρουλεμάν

### **8. Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση (cavitation corrosion)**

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

Η σπηλαιώδης διάβρωση εμφανίζεται κυρίως σε υδραυλικές τουρμπίνες, προπέλες πλοίων, φτερωτές αντλιών και γενικά σε επιφάνειες που υφίστανται ταχεία ροή υγρών και μεταβολές πίεσης εικόνα (1.17). Το φαινόμενο είναι πιο έντονο σε νερό με άλατα απ' ότι σε μαλακό νερό.



**Εικόνα 1.17** σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση προπέλας

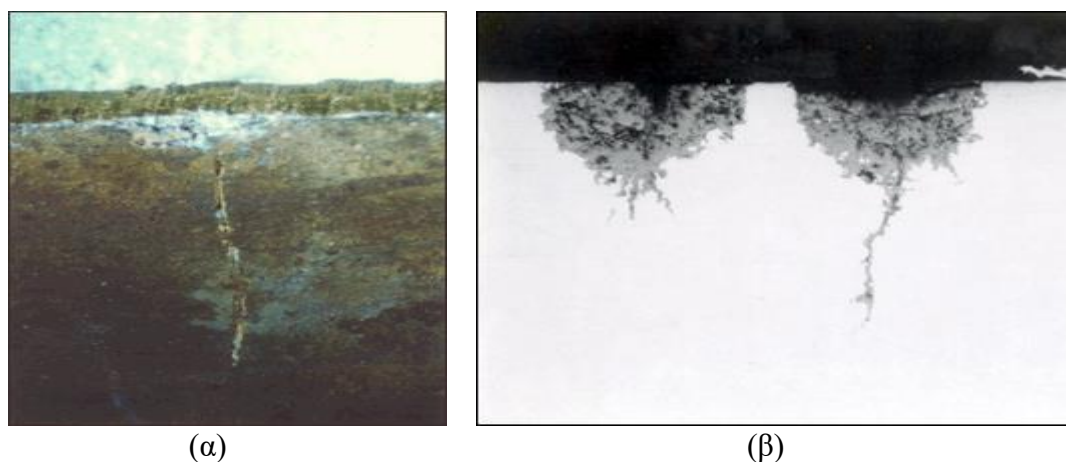
Το φαινόμενο είναι αποτέλεσμα δύο παραγόντων: διάβρωσης και μηχανικής φθοράς. Σημειώνεται ότι η ύπαρξη προστατευτικού οξειδίου στο μέταλλο δεν είναι επαρκής για την αντιμετώπιση σπηλαιώδους διάβρωσης, αφού η συντριβή μιας φυσαλίδας έχει αρκετή δύναμη ώστε να αποκολληθούν σωματίδια οξειδίου του μετάλλου από την επιφάνεια. Από την στιγμή που η επιφάνεια σε κάποιο σημείο θα αποκτήσει ταχύτητα, θα αποτελέσει και πυρήνα περαιτέρω εξέλιξης του φαινομένου.

### **9. Εκλεκτική έκπλυση (προσβολή)-αποκραμάτωση(*selective attack, leaching*)**

Η εκλεκτική προσβολή εμφανίζεται μόνο σε κράματα που δύο ή περισσότερα μέταλλα συνθέτουν στερεό διάλυμα και αποτελεί το φαινόμενο κατά το οποίο ένα μόνο μέταλλο (κραματικό στοιχείο) απομακρύνεται από το διάλυμα αυτό. Το μέταλλο αυτό είναι το λιγότερο ευγενές, ενώ το υπόλοιπο τμήμα του κράματος διατηρεί τη μεταλλική του μορφή, με ταυτόχρονη υποβάθμιση της μηχανικής του αντοχής. Η αντίσταση στην διάβρωση των κραμάτων εξαρτάται από τη σύνθεσή τους και αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του ευγενέστερου συστατικού, αν δε αυτή ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή, η αντίσταση του κράματος γίνεται περίπου ίση με αυτήν του ευγενέστερου συστατικού στην καθαρή του μορφή.

Η πιο κοινή περίπτωση αυτής της μορφής διάβρωσης είναι η αποψευδαργύρωση (*dezincification*) δηλ. η εκλεκτική απομάκρυνση του ψευδαργύρου από τον ορείχαλκο. Ο κοινός (κίτρινος) ορείχαλκος περιέχει περίπου 70% Cu και 30% Zn. Η αποψευδαργύρωση στον ορείχαλκο είναι ορατή μακροσκοπικά, αφού το κράμα από κίτρινο αποκτά κοκκινωπό ή χάλκινο χρώμα εικόνα (1.18 α, β). Η αποψευδαργύρωση μπορεί να εμφανιστεί είτε ως ομοιόμορφη σε στρώσεις είτε ως εντοπισμένη. Γενικά - πλην εξαιρέσεων- η ομοιόμορφη αποψευδαργύρωση εμφανίζεται συνήθως σε ορείχαλκο υψηλής περιεκτικότητας ψευδαργύρου και σε απολύτως όξινα διαλύματα, αντίθετα η εντοπισμένη εμφανίζεται σε ορείχαλκο με χαμηλό περιεχόμενο σε ψευδάργυρο και σε αλκαλικά ουδέτερα ή και ελαφρώς όξινα διαλύματα. Με την αποψευδαργύρωση το

υλικό γίνεται ασθενές, διαπερατό, πορώδες και εύθραυστο, χωρίς να μεταβάλλεται το πάχος του.



**Εικόνα 1.18** εκλεκτική έκπλυση αποψευδαργυροποίηση α) η εξέλιξή της οδηγεί σε ρωγμή, β) η διάλυση του ψευδάργυρου (Zn)

Παράγοντες όπως η αύξηση της περιεκτικότητας του διαβρωτικού περιβάλλοντος σε  $\text{Cl}^-$  και  $\text{CO}_2$ , η υψηλή θερμοκρασία και η χαμηλή ταχύτητα του νερού, σε συνδυασμό με την ύπαρξη ρωγμών και αδρανών αποθέσεων, αυξάνουν την ευαισθησία του ορείχαλκου σε αυτό το είδος διάβρωσης. Γενικά η αντίσταση των κραμάτων σε διάβρωση αυτού του είδους, εξαρτάται από την χημική τους σύσταση και αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης του ευγενέστερου συστατικού.

Εκλεκτική προσβολή μπορεί να συμβεί και σε άλλα μέταλλα, σε υδατικά διαλύματα κάτω από ειδικές συνθήκες. Η πιο κοινή περίπτωση είναι η γραφίτιση ή σπογγίωση (graphitization, ή graphitic corrosion, ή spongiose) που εμφανίζεται μόνο στον φαιό χυτοσίδηρο που δομείται από περλιτική μήτρα με φυλλίδια γραφίτη αλληλοσυνδεόμενα σε πλέγμα. Ο γραφίτης είναι ο περισσότερο ευγενής από κάθε άλλη φάση στο χυτοσίδηρο, είναι δηλ., καθοδικός ως προς τη μήτρα του σιδήρου που διαβρώνεται, μετατρέπεται σε σκουριά και που μαζί με τα φυλλίδια του γραφίτη, δημιουργεί μια σπογγώδη μάζα που κόβεται εύκολα με μαχαίρι. Η γραφίτιση, είναι γενικά αργή διαδικασία που δεν συμβαίνει σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα. Επίσης δεν παρουσιάζεται στο χυτοσίδηρο σφαιροειδούς γραφίτη, διότι δεν έχει το γραφιτικό πλέγμα ώστε να συγκρατήσει την σπογγώδη μάζα, αλλά ούτε και στον λευκό χυτοσίδηρο γιατί δεν έχει ουσιωδώς ελεύθερο άνθρακα. Η αντιμετώπιση του φαινομένου μπορεί να γίνει με απομάκρυνση του οξυγόνου από το περιβάλλον της



κατασκευής ή με καθοδική προστασία. Οι δύο αυτές μέθοδοι είναι δαπανηρές και για αυτό χρησιμοποιούνται άλλοι τύποι ορείχαλκων που είναι ανθεκτικότεροι, όπως π.χ με 15% ψευδάργυρο (red brass) ή ορείχαλκοι με 29% ψευδάργυρο και προσμίξεις 1% κασσίτερο ή αρσενικό ή αντιμόνιο, ή φώσφορο. Για ισχυρά διαβρωτικά μέσα χρησιμοποιούνται κράματα χαλκού-νικελίου (cupronickels).

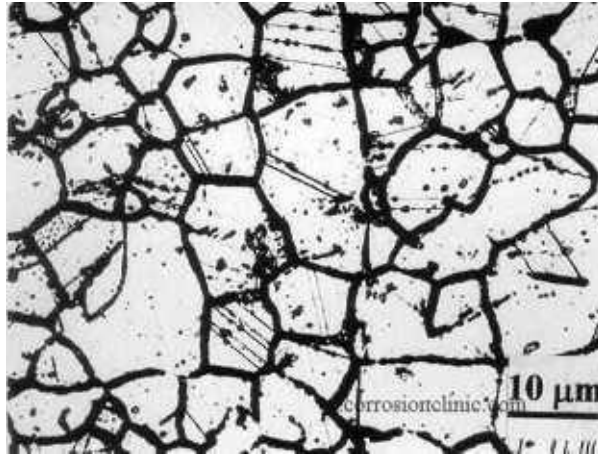
### **10. Περικρυσταλλική διάβρωση (*intergranular corrosion*)**

Η περικρυσταλλική διάβρωση παρουσιάζεται σε περατωτικά όρια των κόκκων, τα οποία είναι ανοδικότερα του κυρίως μετάλλου λόγω συγκέντρωσης σε αυτά ακαθαρσιών και στοιχείων κραμάτωσης. Η τοπική προσβολή των ορίων των κόκκων και των γειτονικών σε αυτά περιοχών, προκαλεί το διαχωρισμό μεταξύ των κόκκων του μετάλλου. Το αίτιο-μηχανισμός αυτού του είδους διάβρωσης είναι η διαφορά δυναμικού (αποτέλεσμα διαφορετικής χημικής σύστασης) μεταξύ της ζώνης στο όριο των κόκκων και της αμέσως γειτονικής περιοχής (δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων) εικόνα (1.19).

Οι κατακρημνίσεις που συγκεντρώνονται στα όρια των κόκκων μπορεί να είναι ανοδικές ή καθοδικές προς τη γειτονική περιοχή:

- οι ανοδικές, κατά τη διάβρωσή τους δημιουργούν ένα είδος "καναλιού" ή ρωγμής στα όρια μεταξύ των προσκείμενων κόκκων
- οι καθοδικές ως προς τη γειτονική περιοχή κατακρημνίσεις παραμένουν ανέπαφες και η ρωγμή λόγω τοπικού γαλβανικού στοιχείου δημιουργείται στην προσκείμενη στο όριο του κόκκου ζώνη

Η διάβρωση αυτή έχει σα συνέπεια την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού, το οποίο υπό την επίδραση τάσεων υφίσταται περικρυσταλλικές ρωγματώσεις, ακόμη κι αν το επιβαλλόμενο φορτίο είναι αρκετά μικρότερο από εκείνο της αντοχής του σε εφελκυσμό. Η περικρυσταλλική διάβρωση εμφανίζεται συχνά σε κράματα αλουμινίου, χαλκού καθώς και στους ανοξειδωτους χάλυβες.



**Εικόνα 1.19** περικρυσταλλική διάβρωση σε επιφάνεια ευαισθητοποιημένου ανοξείδωτου χάλυβα

### **11. Ρωγμάτωση από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking – SCC)**

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

- διαβρωτικό περιβάλλον
- εφελκυστικές τάσεις
- ευπαθές κράμα

Αν π.χ στην επιφάνεια ενός τμήματος κάποιας μηχανής ή εγκατάστασης που βρίσκεται σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον και επιβάλλεται παράλληλα εφελκυστικά με φορτίο έστω μικρότερο του ορίου διαρροής του τμήματος αυτού, δημιουργηθεί μια εσοχή από διάβρωση (π.χ. Βελονισμών), τότε στο τμήμα αυτό είναι δυνατόν να επέλθει ψαθυρή θραύση. Το είδος αυτό διάβρωσης είναι πολύ επικίνδυνο, γιατί ενώ το μέταλλο ή το κράμα είναι σχεδόν απρόσβλητο στο μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειάς του, λεπτές ρωγμές προχωρούν στο εσωτερικό του. Η ρωγμάτωση μπορεί να συμβεί ακόμα και στο εύρος των τάσεων που έχουν προβλεφθεί κατά το σχεδιασμό της κατασκευής.

Η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση αποτελεί συχνή αιτία αστοχίας κατασκευών λόγω θραύσης και συνδέσμων ή του σιδηροπλισμού, έκρηξης λεβήτων, ευθραυστοποίησης, αποκοπής τμημάτων πλοίων κ.α.

Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν είναι όλοι οι συνδυασμοί μετάλλων – περιβάλλοντος ευαίσθητοι στη ρωγμάτωση από μηχανική καταπόνηση. Για παράδειγμα οι ανοξείδωτοι χάλυβες ρωγματώνονται σε περιβάλλον με ιόντα Cl, αλλά όχι σε περιβάλλον που περιέχει αμμωνία, ενώ για το μπρούτζο συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο. Επίσης, κάθε κράμα διαβρώνεται με τον τρόπο αυτό σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα, π.χ οι ανοξείδωτοι χάλυβες δεν ρωγματώνονται εξαιτίας της διάβρωσης σε περιβάλλον Cl και καυστικών αλκαλιών (Na, K).

Πρέπει να σημειωθεί ότι το διαβρωτικό περιβάλλον που δημιουργεί αυτό το είδος της διάβρωσης σε κάποια κράματα, δεν προκαλεί το ίδιο φαινόμενο σε άλλα. Για παράδειγμα, οι ανθρακούχοι χάλυβες το αλουμίνιο και άλλα μη σιδηρούχα κράματα δεν προσβάλλονται σε διαλύματα χλωριόντων υψηλής θερμοκρασίας, σε αντίθεση με τους ανοξείδωτους χάλυβες.

Οι σημαντικότερες παράμετροι που επηρεάζουν την ρωγμάτωση από διάβρωση με 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 διάδοσή τους μπορεί να γίνει με δύο τρόπους : περικρυσταλλικά (intergranular) ή/και διακρυσταλλικά (transgranular).

Κατά την περικρυσταλλική διάδοση, η ρωγμή προχωράει κατά μήκων των ορίων των κόκκων, ενώ κατά την διακρυσταλλική η διάδοση γίνεται διαμέσου των κόκκων κατά μια διεύθυνση ή και διακλαδισμένα, χωρίς να πηγαίνει στα όρια εικόνα (1.20 α,β). 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.



(α)



(β)

**Εικόνα 1.20** διάδοση της ρωγμής στη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση : α) περικρυσταλλικά, β) διακρυσταλλικά

Γενικά οι ρωγμές διαδίδονται κάθετα στη διεύθυνση της τάσης. Ο βαθμός διακλάδωσης των ρωγμών παρουσιάζει διαφοροποιήσεις : σε κάποιες περιπτώσεις δεν εμφανίζουν καμία διακλάδωση, ενώ σε άλλες περιπτώσεις οι διακλαδώσεις είναι τόσες πολλές που παρομοιάζονται με το << δέλτα των ποταμών>>. Η παράμετρος αυτή εξαρτάται από τη δομή του μετάλλου και τη σύσταση του, καθώς και από τη σύσταση του περιβάλλοντος.

#### 1.4.2 Είδη διάβρωσης ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν

Η διάβρωση επίσης, ανάλογα με τα αίτια που την προκαλούν χωρίζεται στις ακόλουθες κατηγορίες:

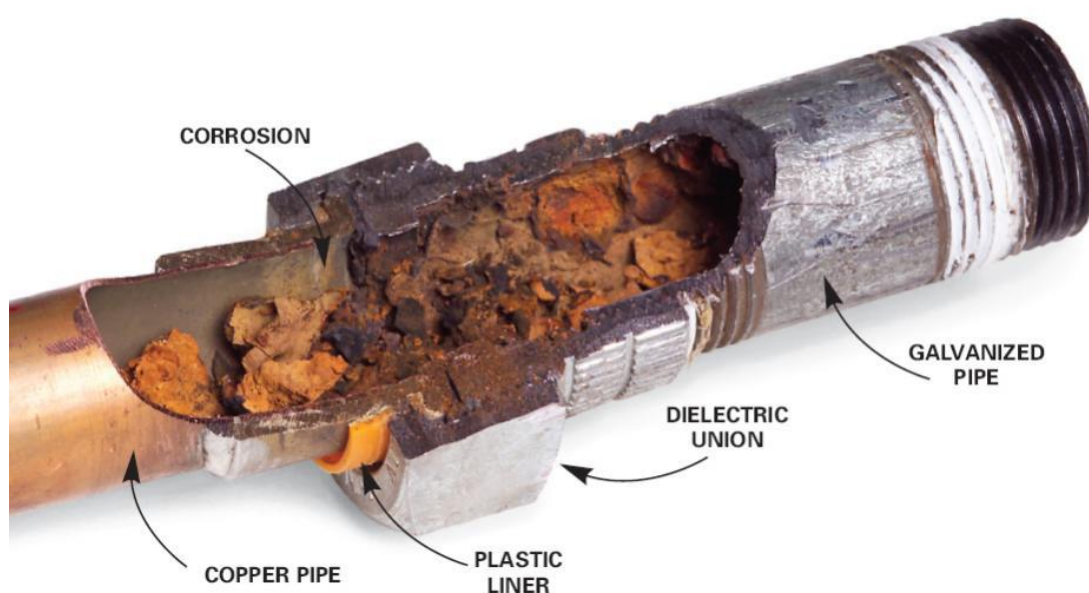
- Ηλεκτροχημική διάβρωση
- Χημική διάβρωση
- Μηχανική διάβρωση
- Βιολογική διάβρωση

- **Ηλεκτροχημική διάβρωση.**

Είναι το είδος της διάβρωσης που συναντούμε πιο συχνά και έχει σα χαρακτηριστικό την παρουσία δυναμικού μεταξύ μετάλλου και περιβάλλοντος ή μεταξύ θέσεων πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου με διαφορετικό δυναμικό (τοπικά γαλβανικά στοιχεία). Η πρώτη (διαφορά δυναμικού) οφείλεται στην προδιάθεση του μετάλλου να υποβαθμιστεί ενεργειακά και η δεύτερη μπορεί να προέρχεται από

αταξίες δομής, ανωμαλίες του κρυσταλλικού πλέγματος λόγω θερμικών μηχανικών κατεργασιών της επιφάνειας των υλικών ή παρουσία διαφόρων προσμίξεων στην επιφάνεια που δημιουργεί τοπικά γαλβανικά στοιχεία.

Χαρακτηριστικό της πορείας της ηλεκτροχημικής διάβρωσης είναι η μεταφορά των φορτίων (ιόντων και ηλεκτρονίων) δια μέσου της οριακής επιφάνειας του μετάλλου προς το διαβρωτικό περιβάλλον και η δημιουργούμενη διαφορά δυναμικού καθώς και η ροή ρεύματος. Το περιβάλλον – μέσο θα πρέπει να επιτρέπει την κίνηση των ιόντων. Η φύση της ουσίας που θα δεχθεί τα ηλεκτρόνια, που αφήνει ελεύθερα το μέταλλο που διαβρώνεται, επηρεάζει σημαντικά την όλη πορεία της διάβρωσης



Εικόνα 1.6: Ηλεκτροχημική Διάβρωση

- **Χημική διάβρωση**

Τέτοιας μορφής διάβρωση έχουμε για παράδειγμα κατά την προσβολή ψευδαργύρου (Zn) από διάλυμα θεικού οξέος ( $H_2SO_4$ ).



διάβρωσης είναι ότι η οξειδοαναγωγική δράση τελείται σε ένα κλειστό χημικό σύστημα και τα ηλεκτρόνια δεν οδεύουν μέσα στ μέταλλο. Ο ψευδάργυρος εδώ χαρακτηρίζεται ως *μεικτό ηλεκτρόδιο* διότι σε αυτό εξελίσσονται δύο ηλεκτροδιακές δράσεις και κατά αναλογία το δυναμικό του ως μεικτό. Η χημική διάβρωση μπορεί να

εξελιχθεί και σε ηλεκτροχημική αναλόγως των συνθηκών. Τα αποτελέσματα της χημικής διάβρωσης είναι συνήθως Κατά την αντίδραση αυτή παράγεται ο ευδιάλυτος θειικός ψευδάργυρος ( $ZnSO_4$ ) και εκλύεται υδρογόνο με μορφή φυσαλίδων. Το μέταλλο διαλύεται υπό μορφή ιόντων που μεταβαίνουν στο διάλυμα. Χαρακτηριστικό της μορφής αυτής της μια ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας του μετάλλου. Οι διαφορές της χημικής από την ηλεκτροχημική διάβρωση είναι οι εξής:

- ✓ Κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις παράγεται ή καταναλίσκεται έργο (ηλεκτρικό), ενώ κατά τις χημικές δράσεις παράγεται ή απορροφάται ενέργεια (θερμική, φωτεινή κ.λ.π.)
- ✓ Τα προϊόντα των ηλεκτροχημικών δράσεων, είτε προέρχονται από δράσεις σε γαλβανικά στοιχεία, είτε από ηλεκτρόλυση, παράγονται στην περιοχή των ηλεκτροδίων (εντοπισμένη παραγωγή). Αντίθετα, κατά τις χημικές δράσεις τα προϊόντα δημιουργούνται σε διάφορα σημεία του συστήματος.
- ✓ Οι ηλεκτροχημικές δράσεις πραγματοποιούνται με αποκλεισμό πραγματοποίησης των αντίστοιχων χημικών δράσεων. Δηλαδή, κάτω απ' τις συνθήκες που βρίσκονται τα συστατικά των συστημάτων στα γαλβανικά στοιχεία ή στα κελιά ηλεκτρόλυσης, η αντίστοιχη χημική δράση, δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί.
- ✓ Οι ηλεκτροχημικές δράσεις πραγματοποιούνται και κάτω από την θερμοδυναμική επιτρεπτή θερμοκρασία έναρξης της αντίδρασης, ακόμα και σε συνήθη θερμοκρασία. Γενικά, οι ηλεκτροχημικές δράσεις γίνονται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία απ' ότι οι αντίστοιχες χημικές.
- ✓ Η χημική απόδοση των ηλεκτροχημικών δράσεων είναι πολύ μεγαλύτερη

- **Μηχανική (φυσική) διάβρωση**

Με την τριβή προκαλείται φθορά της επιφάνειας με απομάκρυνση μικρών σωματιδίων με μηχανικό τρόπο.



**Εικόνα 1.7** μηχανική διάβρωση εκ τριβής δύο εξαιρετικά φορτισμένων επιφανειών οι οποίες δεν σχεδιάστηκαν ώστε να κινούνται μεταξύ τους.

- **Βιολογική διάβρωση**

Πρόκειται για την επίδραση φυτικής και ζωικής προέλευσης μικροοργανισμών και θαλάσσιων οργανισμών, που ανήκουν στις κατηγορίες των βαλάνων, των πολυζώων, των σερπουλιδών, των ασκιδίων, των σπόγγων, των φυκών κ.λπ. που προσκολλούνται σε ακίνητες ύφολες κατασκευές. Αυτοί προσβάλλουν άμεσα τα μέταλλα με τις εκκρίσεις τους, κατά την ανταλλαγή της ύλης τους και έμμεσα με τη δημιουργία ανομοιογένειας στην επιφάνεια των μετάλλων.



**Εικόνα 1.8** βιολογική διάβρωση



## 1.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την διάβρωση

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

**1. Επίδραση της τριεπιφάνειας :** Οι τριεπιφάνειες μεγαλώνουν την διάβρωση των μετάλλων και κραμάτων. Τριεπιφάνειες μπορεί να έχουμε στις πιο κάτω περιπτώσεις:

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

**2. Επίδραση της αγωγιμότητας του διαβρωτικού περιβάλλοντος :** Όσο η αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος (π.χ. παρουσία Cl-) είναι μεγαλύτερη τόσο και η διάβρωση είναι μεγαλύτερη.

**3. Επίδραση της ανομοιογένειας της επιφάνειας :** Κάθε ανομοιογένεια της επιφάνειας ενός μετάλλου ή κράματος αυξάνει την διάβρωση. Η ανομοιογένεια της επιφάνειας μπορεί να προέρχεται από ακαθαρσίες, από ρύπανση, από το γλυκό ή το θαλασσινό νερό, ή ακόμη από ανομοιογένεια σύστασης κρυσταλλιτών κράματος κ.λπ.

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



**5. Επίδραση πλαστικών και ελαστικών παραμορφώσεων :** Πλαστικές παραμορφώσεις ή πρόσθετες αταξίες δομής, που δημιουργήθηκαν με μηχανική ή θερμική κατεργασία, μεγαλώνουν τη διάβρωση. Σημειώνεται, ότι μερικές φορές δρουν και κατασταλτικά

**6. Επίδραση περιπατητικών ρευμάτων :** Είναι τα ηλεκτρικά ρεύματα που κυκλοφορούν στο νερό, έξω από το υπάρχον κύκλωμα τους, λόγω διαφυγής. Η διαδρομή που ακολουθούν καθορίζεται από την αρχή ότι το ηλεκτρικό ρεύμα ακολουθεί τη διαδρομή με τη μικρότερη αντίσταση. Ιδιαίτερα έντονα διαβρωτικά φαινόμενα παρουσιάζονται στα σημεία που τα ηλεκτρόνια εγκαταλείπουν τις μεταλλικές επιφάνειες. Άρα τα περιπατητικά ηλεκτρικά ρεύματα (όταν δεν υπάρχει γείωση) μεγαλώνουν τη διάβρωση.

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

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

**9. Επίδραση της θερμοκρασίας :** Όσο η θερμοκρασία αυξάνει τόσο η διάβρωση μεγαλώνει.

**10. Επίδραση του pH :** Όξινο διάλυμα μεγαλώνει τη χημική διάβρωση. Αλκαλικό διάλυμα μικραίνει τη διάβρωση, μόνο αν συνυπάρχει υδρόλυση, αλλιώς τη μεγαλώνει, επειδή μεγαλώνει την αγωγιμότητα.

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

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>**

## 2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

### 2.1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Η διάβρωση των μετάλλων είναι σχεδόν πάντα μία ηλεκτροχημική διαδικασία, γι' αυτό είναι σημαντικό να γίνει κατανοητή η φύση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά τους είναι :

- Είναι πάντα ετερογενείς
- Μια ηλεκτροχημική δράση πραγματοποιείται με δίοδο ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή ροή ηλεκτρονίων προς μια κατεύθυνση.
- Κατά τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις παράγεται ή καταναλώνεται ηλεκτρικό έργο
- Αύξηση του δυναμικού κατά 1V συνεπάγεται αύξηση της ταχύτητας της ηλεκτροχημικής αντίδρασης κατά ένα παράγοντα  $10^{10}$
- Η παραγωγή προϊόντων εντοπίζεται στην περιοχή των ηλεκτροδίων
- Τα προϊόντα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων είναι συνήθως απαλλαγμένα από παρασιτικές προσμίξεις

Ένα σύστημα το οποίο παράγει ηλεκτρική ενέργεια ως αποτέλεσμα φυσικών ή χημικών μετατροπών λέγεται *γαλβανικό κελί*, ενώ το σύστημα στο οποίο λαμβάνουν μέρος οι μετατροπές αυτές ονομάζεται *ηλεκτρολυτικό κελί*.

Το ηλεκτρολυτικό κελί αποτελείται από τα εξής στοιχεία:

- Ηλεκτρόδια
- Ηλεκτρολύτης
- Αγωγή σύνδεση

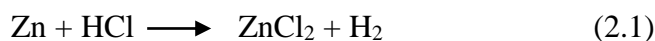
Η άνοδος είναι το τμήμα εκείνο της μεταλλικής επιφάνειας το οποίο διαβρώνεται και από το οποίο φεύγουν ηλεκτρόνια.

Η κάθοδος είναι η μεταλλική επιφάνεια στην οποία «επιστρέφουν» τα ηλεκτρόνια.

Η άνοδος και η κάθοδος ονομάζονται *ηλεκτρόδια*. Τα ηλεκτρόδια μπορεί να είναι δύο

διαφορετικά μέταλλα ή δύο διαφορετικές περιοχές του ίδιου μετάλλου.

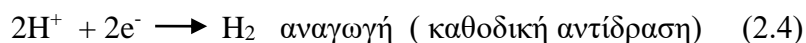
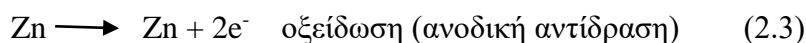
Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις επομένως αποτελούνται από τις *ανοδικές* και τις *καθοδικές*. Θα χρησιμοποιήσουμε το παράδειγμα της προσβολής του ψευδαργύρου από υδροχλωρικό οξύ, όπου ο ψευδάργυρος διαλύεται και εκλύεται υδρογόνο :



Η οποία πιο απλά μπορεί να γραφτεί :



Η οποία επιπλέον μπορεί να διαιρεθεί σε δύο επιμέρους αντιδράσεις : την οξείδωση (ανοδική αντίδραση) του ψευδαργύρου και την αναγωγή των ιόντων υδρογόνου.



Η οξείδωση ή ανοδική αντίδραση, χαρακτηρίζεται από αύξηση στο φορτίο (παραγωγή ηλεκτρονίων), ενώ μείωση του φορτίου χαρακτηρίζει την αναγωγή ή καθοδική αντίδραση.

## 2.2 Ηλεκτροδιακό δυναμικό

Για την κατανόηση της μεταβολής της ενέργειας που συμβαίνει στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις της διάβρωσης απαιτείται η θερμοδυναμική μελέτη του φαινομένου. Η μεταβολή της ενέργειας αποτελεί την κινητήρια δύναμη, η οποία ταυτόχρονα ελέγχει την αυθόρμητη κατεύθυνση μιας χημικής αντίδρασης. Έτσι, με βάση τη θερμοδυναμική, μπορούν να ελεγχθούν και να τροποποιηθούν κατάλληλα οι συνθήκες της αντίδρασης ώστε αυτή να καθίσταται δυνατή ή αδύνατη. Ωστόσο, όταν η διάβρωση είναι δυνατή, από τη θερμοδυναμική μελέτη δε μπορούμε να

συμπεράνουμε το ρυθμό της αντίδρασης. Μπορεί να είναι αργή έως πολύ γρήγορη. Ο ρυθμός και η έκταση της διάβρωσης καθορίζονται μόνο από την μελέτη της κινητικής του φαινομένου.

Κατά τη βύθιση ενός ηλεκτροδίου σε έναν ηλεκτρολύτη δημιουργείται μια ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια που ονομάζεται «ηλεκτρική διπλοστοιβάδα» (στοιβάδα Helmholtz). Η συμπεριφορά της ηλεκτρικής αυτής διπλοστοιβάδας είναι ανάλογη με αυτήν ενός πυκνωτή. Κατά μήκος της διεπιφάνειας αυτής που είναι σαν σύνολο ηλεκτρικά ουδέτερη, αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού η οποία ονομάζεται *ηλεκτροδιακό δυναμικό*. Το μέγεθος του ηλεκτροδιακού δυναμικού που συμβολίζεται με  $E$ , είναι χαρακτηριστικό για κάθε μέταλλο και εξαρτάται από το είδος του μετάλλου, τη σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, τη θερμοκρασία και την ανάδευση του ηλεκτρολύτη.

### 2.3 Ελεύθερη ενέργεια και δυναμικό ημιστοιχείου ή οξειδοαναγωγής

Μία ηλεκτροχημική δράση η οποία εξελίσσεται από μία κατάσταση  $A$  προς μία κατάσταση  $B$ , είναι *θερμοδυναμικά* δυνατή μόνο όταν η μετάβαση από την  $A$  κατάσταση στην  $B$  συνοδεύεται από μείωση της ελεύθερης ενέργειας  $\Delta G$  του συστήματος. Ως ελεύθερη ενέργεια ( ενέργεια Gibbs) στις ηλεκτροχημικές ή χημικές αντιδράσεις είναι η ελαχιστοποίηση του χημικού δυναμικού όταν ένα σύστημα φτάνει στην ισορροπία σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία και ισχύει :

$$\Delta G = -n F E \quad (2.5)$$

Όπου,

$\Delta G$  : η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας

$n$  : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την αντίδραση

$F$  : η σταθερά Faraday ( $96490 \text{ Cb mol}^{-1}$ )

$E$  : το δυναμικό ισορροπίας μεταξύ των καταστάσεων  $A$  και  $B$

Το αρνητικό πρόσημο στην εξίσωση (2.5) περιλαμβάνεται προκειμένου να ικανοποιείται η συνθήκη, ότι ένα θετικό δυναμικό  $E$ , αντιστοιχεί σε αρνητική μεταβολή ενέργειας  $\Delta G$ , για την αυθόρμητη αντίδραση.

Η μετάβαση από το A στο B είναι δυνατή παρά μόνο όταν:

A) Η διαφορά των δυναμικών ισορροπίας μεταξύ των καταστάσεων B και A είναι αρνητική, δηλαδή  $E_A > E_B$

B) Η ταχύτητα της δράσης δεν είναι αμελητέα

Τα προϊόντα της διάβρωσης είναι θερμοδυναμικά σταθερά. Μπορεί να είναι οξείδια, υδροξείδια ή άλατα και η σύστασή τους εξαρτάται από την χημική σύσταση του υλικού που διαβρώνεται αλλά και από αυτήν του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Έτσι συμπεραίνουμε ότι :

- Από τα θερμοδυναμικά δεδομένα μιας αντίδρασης, δε μπορεί να προβλεφθεί η εξέλιξη και η ταχύτητα της διάβρωσης στην πράξη.
- Ο ρόλος του διαβρωτικού περιβάλλοντος είναι καθοριστικός

Αν τώρα γυρίσουμε στις εξισώσεις (2.3) και (2.4) μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας των δύο αυτών αντιδράσεων είναι ανάλογη του  $\Delta G$  και ορίζονται τα δυναμικά  $E_a$  και  $E_c$  της ανοδικής και της καθοδικής αντίδρασης αντίστοιχα και ονομάζονται *δυναμικά ημιστοιχείου* ή *δυναμικά οξειδοαναγωγής*. Τα αλγεβρικό τους άθροισμα ισούται με το δυναμικό  $E$  της εξίσωσης (2.5) :

$$E = E_a + E_c \quad (2.6)$$

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>**

## **3. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ**

### **3.1 Εισαγωγή**

Μετά τη θερμοδυναμική εξέταση της διάβρωσης που μας έδωσε μακροσκοπικά δεδομένα σχετικά με τα αίτια της διάβρωσης, τις συνθήκες πραγματοποίησής της και τις μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν με τη μορφή και την ποσότητα της ανταλλασσόμενης ενέργειας, αναπτύσσεται παρακάτω η κινητική της διάβρωσης δηλαδή η ταχύτητά της και οι μηχανισμοί της.

### **3.2 Μηχανισμοί διάβρωσης**

#### **3.2.1 Ηλεκτροχημικός μηχανισμός Wagner**

Έχει βρεθεί ότι μεταξύ όλων των μετάλλων ή των κραμάτων και οποιουδήποτε είδους διαβρωτικού περιβάλλοντος δημιουργείται αυθόρμητα κατά Wagner, γαλβανικό στοιχείο, με ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Πρώτος ο Wagner δέχθηκε ότι μεταξύ κάθε μετάλλου ή κράματος και του διαβρωτικού περιβάλλοντος δημιουργείται αυθόρμητα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου με αρνητικό πόλο (άνοδο) το μέταλλο ή κράμα, θετικό πόλο (κάθοδο) το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη το προϊόν της διάβρωσης, . έστω και συμπαγή (χωρίς πόρους). Η αποκατάσταση γαλβανικού στοιχείου, οδηγεί στην αρχή στην κάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου με λιγομοριακό στρώμα προϊόντος αντίδρασης. Το γαλβανικό στοιχείο που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον είναι εσωτερικά βραχυκυκλωμένο στοιχείο. Κατά τη λειτουργία του, ιόντα του μετάλλου και του προϊόντος διάβρωσης, που έχει σχηματιστεί ήδη, μετατοπίζονται σε παραπλεγματικές άτακτες θέσεις. Έτσι, το μέταλλο και το προϊόν διάβρωσης αποκτούν αντιστρεπτές ιοντικές αταξίες Frenkel. Τα θετικά ιόντα σε άτακτες θέσεις είναι ευκίνητα και υπακούοντας τους νόμους των γαλβανικών στοιχείων (θετικά ιόντα προς θετικό πόλο) διαχέονται προς το διαβρωτικό περιβάλλον μέσα από τις άτακτες θέσεις του οξειδίου και στην επιφάνεια του



δομούν νέο οξείδιο. Τα άτακτα ιόντα του οξειδίου, που καταναλώθηκαν εξαιτίας της αντίδρασης στην επιφάνεια, αντικαθιστούνται από άτακτα ιόντα του εσωτερικού του οξειδίου. Τα άτακτα ιόντα του οξειδίου, σε επαφή με το μέταλλο, που μετανάστευσαν, αντικαθιστούνται από άτακτα ιόντα γειτονικά στην επιφάνεια του μετάλλου και αυτά από άτακτα ιόντα του εσωτερικού του. Επειδή ο αριθμός των άτακτων ιόντων, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι μικρότερος εκείνου, που καταναλίσκεται εξαιτίας της αντίδρασης, και επειδή ο αριθμός τους είναι σταθερός για σταθερή θερμοκρασία, ιόντα από σταθερές θέσεις πάνε σε άτακτες θέσεις. Έτσι μπορεί να καταναλωθεί όλο το μέταλλο.

Σε ένα εσωτερικά βραχυκυκλωμένο στοιχείο, όπως το πιο πάνω, η όδευση των ιόντων του μετάλλου προς τον θετικό πόλο θα συνοδεύεται από όδευση ισοδύναμου αριθμού ηλεκτρονίων από τον αρνητικό πόλο προς τον θετικό πόλο, εσωτερικά, γι' αυτό και έχουμε ένα εσωτερικό βραχυκυκλωμένο στοιχείο. Επομένως, στο γαλβανικό αυτό στοιχείο μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος της ηλεκτρόλυσης του Faraday, σύμφωνα με τον οποίο το βάρος του οξειδίου που εναποτίθεται (παράγεται) δίνεται από:

$$m = I t M / n_e F$$

όπου,

m: βάρος οξειδίου που παράγεται, (g)

I : ένταση του ρεύματος σε (A)

t : χρόνος σε second

M : μοριακό βάρος οξειδίου

$n_e$  :αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοϊόν

F : σταθερά του Faraday (96500 Cb)

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

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

$$y^3 = K t, \text{ για } y < 1000 \text{ \AA,}$$

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

$$y^2 = K t, \text{ για } y > 1000 \text{ \AA,}$$

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

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

$$y = K t$$

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

y : πάχος προϊόντος διάβρωσης,

K : σταθερά της ταχύτητας,

t : χρόνος.

Ο μηχανισμός Wagner, που είναι πολύ γενικής ισχύος, ισχύει:

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

Στην περίπτωση διάβρωσης με βελονισμούς, εξαιτίας της δημιουργίας κενών κάτω απ' τα ενεργά κέντρα, γίνεται ρήξη του προϊόντος διάβρωσης στην περίπτωση που έχουμε διάβρωση με βελονισμούς, όταν αυτή αποτελεί εξέλιξη της ομοιόμορφης διάβρωσης, ή των επιστρωμάτων, στην περίπτωση που έχουμε, διάβρωση με βελονισμούς για μέταλλο ή κράμα, επιμεταλλωμένο ή επιχρισμένο με βερνίκι ή χρώμα ή πλαστικό ή αντιδιαβρωτικό χρώμα ή αντιρρυπαντικό χρώμα.

Η ταχύτερη πορεία των ιόντων μετάλλου στα σημεία ενεργών κέντρων δημιουργεί στο προϊόν της διάβρωσης και σε βάθος στο μέταλλο, ενεργό δρόμο.

### 3.2.2 Μηχανισμός χημικής διάλυσης

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

$$y = K t, \quad y^2 = K t,$$

αντίστοιχα, ενώ στην δεύτερη περίπτωση ισχύει η σχέση :

$$y = e^{kt} \quad \text{ή} \quad \log y = K t$$

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

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

Εάν από κάποια αιτία, σκόπιμα ή αυθόρμητα, η διάχυση των ιόντων στο διάλυμα επιταχυνθεί, ώστε να γίνεται γρηγορότερα από την πορεία των ιόντων του μετάλλου στο μέταλλο, τότε η διάβρωση από καθαρά χημικής φύσης μεταπίπτει σε ηλεκτροχημικής φύσης.

Ο μηχανισμός χημικής διάλυσης ισχύει : για την ομοιόμορφη χημική προσβολή και

για διάβρωση με βελονισμούς, όταν αυτή εξελίσσεται σε χημική.

### **3.2.3 Μηχανισμός διάχυσης ιόντων στην εγκοπή και κατά μήκος του ενεργού δρόμου**

Στην περίπτωση ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, πιστοποιούνται :

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

**B)** Στάδιο εκκόλαψης (άγνωστου μηχανισμού). Μετά τη δημιουργία της εσοχής, υπάρχει ένα στάδιο εκκόλαψης, που κατά τη διάρκεια του η προώθηση της ρωγμής γίνεται πολύ αργά, αλλά σύγχρονα, στο εσωτερικό του μετάλλου πραγματοποιείται, κατά τρόπο που δεν έχει διευκρινιστεί αρκετά, η προετοιμασία του επόμενου σταδίου, που είναι η πολύ γρήγορη προώθηση της ρωγμής και η θραύση.

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

**Δ)** Η ρήξη είναι περικρυσταλλική και ενδοκρυσταλλική.

**Ε)** Γίνεται δεκτή η ύπαρξη ενεργού δρόμου:

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

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

3. Που δημιουργείται από ρόφηση και διάχυση ουσιών του διαβρωτικού περιβάλλοντος (ισχύει με βεβαιότητα για χάλυβες και μέταλλα ή κράματα, που το βραδύτερο στάδιο της προώθησης της ρωγμής είναι το ίδιο).

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

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

#### **3.2.4 Μηχανισμός εξάχνωσης**

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

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

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>**

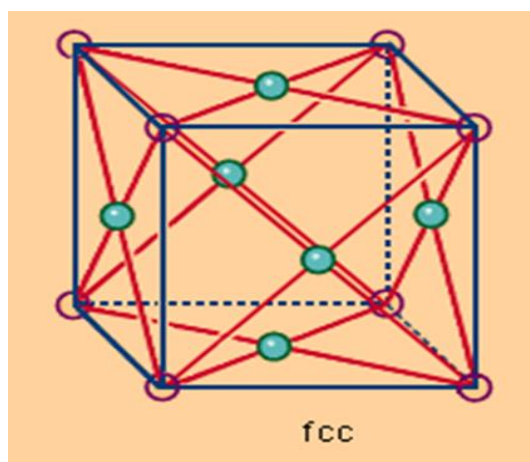
## 4.1 ΧΑΛΚΟΣ

Ο χαλκός είναι το πρώτο μέταλλο που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος είτε καθαρό είτε με τη μορφή κράματος (κρατέρωμα). Ο χαλκός ως καθαρό μέταλλο έχει κόκκινο χρώμα, κρυσταλλώνεται στο κυβικό εδροκεντρωμένο (κ.ε.) κρυσταλλικό πλέγμα και λιώνει στους 1083°C. Η πυκνότητά του είναι ίση με 8,9 g/cm<sup>3</sup>.

Παρουσιάζει μεγάλη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Επίσης, η ολκιμότητά του είναι τέτοια, ώστε να μπορεί να διαμορφωθεί εύκολα σε εξαρτήματα διαφόρων γεωμετριών, π.χ. σε ράβδους και σύρματα με διέλαση και σε φύλλα με έλαση. Ο καθαρός χαλκός χρησιμοποιείται ευρύτατα στην ηλεκτρολογία (κατασκευή συρμάτων, πυκνωτών), λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Η καθαρότητα του χαλκού (>99,9%) είναι απαραίτητη προϋπόθεση για πολλές ηλεκτρολογικές εφαρμογές, εφόσον αυτή επιδρά θετικά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η κατασκευή υπέρ-καθαρού χαλκού γίνεται είτε θερμικά (σε φούρνους τήξεως) είτε ηλεκτρολυτικά (ηλεκτρολυτικός χαλκός). Υπάρχει επίσης μία ποιότητα χαλκού υψηλών απαιτήσεων που ονομάζεται χαλκός OFHC (Oxygen Free High Conductivity Copper/Χαλκός Ελεύθερος Οξυγόνου Υψηλής Αγωγιμότητας). Ο χαλκός αυτός περιέχει μικρό ποσοστό φωσφόρου (0,05%) ο οποίος βοηθά στην αποξείδωση κατά τη χύτευση, δεσμεύοντας το οξυγόνο και δημιουργώντας στρώμα P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αποφυγή δημιουργίας Cu<sub>2</sub>O κατά τη χύτευση, το οποίο παρουσία H<sub>2</sub> οδηγεί σε ψαθυροποίηση του μετάλλου.



Εικόνα 4.1 χαλκοσωλήνες



Εικόνα 4.2: κυβικό εδροκεντρωμένο κρυσταλλικό πλέγμα



## 4.2 Κράματα Χαλκού

Τα κράματα του χαλκού, λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν (ηλεκτρική-θερμική αγωγιμότητα, αντοχή στη διάβρωση, αντοχή στη φθορά-τριβή) και της αυξημένης διαμορφωσιμότητας (της δυνατότητας με την οποία μπορούν εύκολα να διαμορφωθούν), χρησιμοποιούνται στη ναυπηγική, στη μηχανολογία (κατασκευή εδράνων, κουζινέτων), στην κοσμηματοποιία, στην ωρολογοποιία, στην αρχιτεκτονική, στην κατασκευή εναλλακτών θερμότητας, κελυφών και καλύκων βλημάτων, κ.λπ.

Πολλές φορές, οι προσθήκες κραματικών στοιχείων στο χαλκό βελτιώνουν βασικές ιδιότητες. Π.χ. η προσθήκη ψευδαργύρου (Zn) βελτιώνει τη μηχανική αντοχή, η προσθήκη κασσιτέρου (Sn) βελτιώνει την αντοχή στη διάβρωση, η προσθήκη μολύβδου (Pb) την κατεργασιμότητα στην κοπή. Τα βασικά κράματα χαλκού είναι τα ακόλουθα:

- Κράμα Cu-Zn (ορείχαλκος)
  - Κράμα Cu-Sn (μπρούντζος)
  - Κράμα Cu-Al (χαλκοαλουμίνιο)
- Κράμα Cu-Ni (χαλκονικέλιο)

Άλλα κράματα είναι το χαλκοπυρίτιο (Cu-Si) και το χαλκοβηρύλλιο (Cu-Be). Ανάλογα με τον τρόπο κατασκευής τους, διακρίνονται σε χυτά κράματα και κράματα διαμόρφωσης.

### 4.2.1 Κράματα Cu-Zn (Ορείχαλκοι)

Τα κράματα Cu-Zn (χαλκός-ψευδάργυρος) κυμαίνονται σε περιεκτικότητα ψευδάργυρου (Zn) από 3% έως 39%, τα οποία αποκαλούνται κοινώς ορείχαλκοι, είναι τα πιο διαδεδομένα και με τις περισσότερες εφαρμογές κράματα χαλκού. Έχουν αρκετά υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, πολύ καλή διαμορφωσιμότητα, υψηλή μηχανική αντοχή και καλή αντοχή στη διάβρωση στα περισσότερα φυσικά

περιβάλλοντα όπως το νερό, ο αέρας και το έδαφος.

#### ❖ Φυσικές και Μηχανικές Ιδιότητες

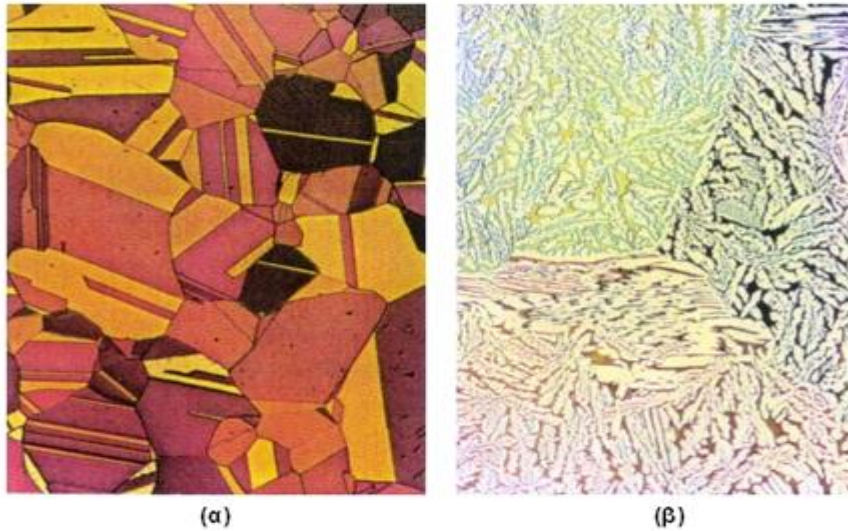
Η περιεκτικότητα του ορείχαλκου σε ψευδάργυρο καθορίζει και τις ιδιότητες του μετάλλου. Για περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο έως και 35% κ.β. περίπου, η φάση που δημιουργείται είναι ο α-ορείχαλκος, δηλ. ένα στερεό διάλυμα Zn εντός του Cu. Για μεγαλύτερη περιεκτικότητα Zn, η φάση α συνυπάρχει με την φάση β, ενώ για ακόμα μεγαλύτερη περιεκτικότητα Zn δημιουργείται και η φάση γ, που είναι εύθραυστη διάγραμμα (4.1)..

Οι ορείχαλκοι με Zn < 35% κ.β. (ορείχαλκοι α) παρουσιάζουν καλή μηχανική αντοχή και καλή αντοχή στην διάβρωση. Οι ορείχαλκοι με μεγαλύτερη περιεκτικότητα Zn (ορείχαλκοι α+β) έχουν ακόμα καλύτερη μηχανική αντοχή, μεγαλύτερη ελαστικότητα και μεγαλύτερη ολκιμότητα, αλλά κάπως μειωμένη αντοχή στην διάβρωση σε σύγκριση με τους ορείχαλκους α. Οι ορείχαλκοι με ακόμα μεγαλύτερη περιεκτικότητα Zn (ορείχαλκοι β) παρουσιάζουν μεγάλη μηχανική αντοχή, αλλά είναι ευκατέργαστοι μόνον εν θερμώ ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες έχουν μικρή ολκιμότητα. Οι Ορείχαλκοι με περιεκτικότητα σε Ψευδάργυρο (Zn) έως 39 % κ.β. διακρίνονται από καλή πλαστικότητα, από 39 – 45 % κ.β. διακρίνονται από μέτρια πλαστικότητα, ενώ από 45 – 68 % κ.β. διακρίνονται από κακή πλαστικότητα δηλαδή είναι εύθραυστοι. Τη μέγιστη πλαστικότητα εμφανίζουν οι Ορείχαλκοι με περιεκτικότητα σε Ψευδάργυρο (Zn) 30 % κ.β., ενώ τη μέγιστη μηχανική αντοχή (όριο διαρροής, αντοχή σε εφελκυσμό, επιμήκυνση θραύσης) εμφανίζουν οι Ορείχαλκοι με περιεκτικότητα σε Ψευδάργυρο (Zn) 43 % κ.β. Το ποσοστό του ψευδαργύρου δεν πρέπει να ξεπερνά το 45%, διότι σε μεγάλη αναλογία οδηγεί στο σχηματισμό εύθραυστων φάσεων (β' και γ' φάσεις) και στην ψαθυροποίηση του υλικού.

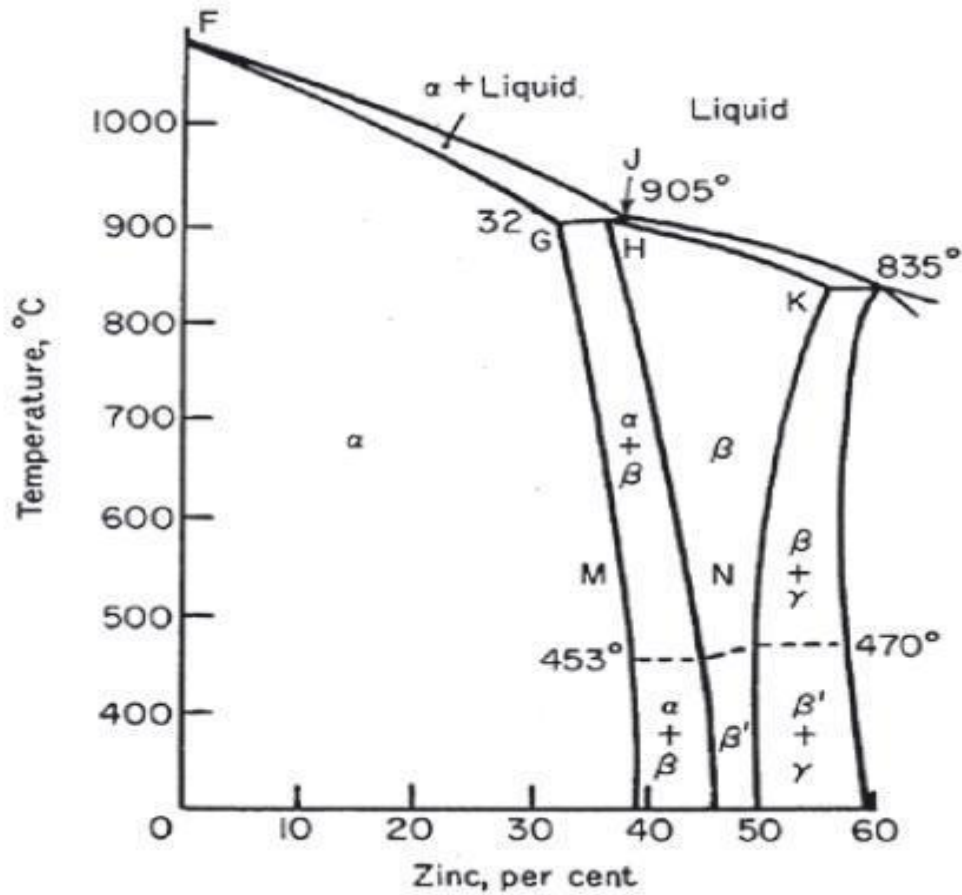
Όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα (4.2) όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του ψευδάργυρου στον ορείχαλκο, όσο βρισκόμαστε στην α- φάση και μέχρι το ποσοστό 30% σε Zn, αυξάνεται η αντοχή σε εφελκυσμό του κράματος και η επιμήκυνση θραύσεως. Με την εμφάνιση όμως της β' φάσης (α+β' ορείχαλκοι) η επιμήκυνση θραύσεως ελαττώνεται, το κράμα γίνεται πιο σκληρό, ενώ με την αύξηση της περιεκτικότητας του ψευδάργυρου η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται μέχρι το ποσοστό 45% σε Zn . Με την επιπλέον αύξηση της περιεκτικότητας σε Zn σε ποσοστά μεγαλύτερα του 48% (β' και β' + γ' φάσεις) το κράμα γίνεται πολύ ψαθυρό

Στην πράξη δηλαδή χρησιμοποιούνται δύο βασικά είδη ορείχαλκου :

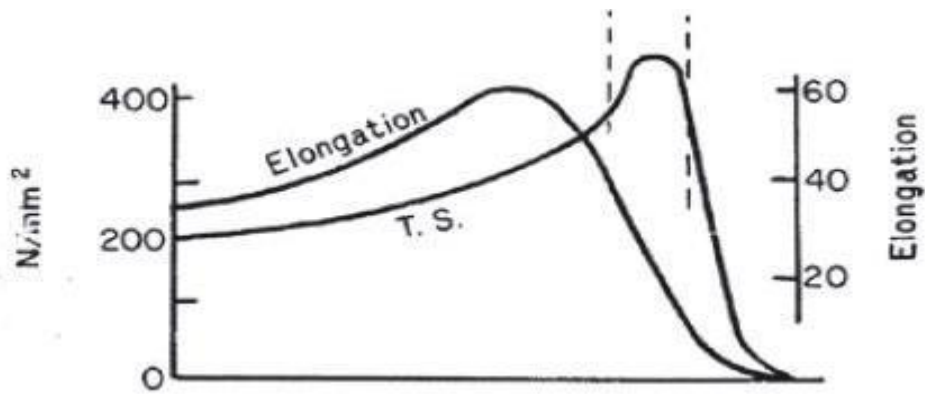
- οι α-ορείχαλκοι ή μονοφασικοί ορείχαλκοι ( $Zn < 39\%$ ), βλ. εικόνα 2.3α και
- οι α+β' ορείχαλκοι ή διφασικοί ορείχαλκοι ( $Zn > 39\%$ ), βλ. εικόνα 2.3β.



**Εικόνα 4.3:** (α) Μικρογραφία μονοφασικού α-ορείχαλκου (67% Cu-33% Zn) και (β) μικρογραφία διφασικού α+β'-ορείχα



**Διάγραμμα 4.1** Το διάγραμμα φάσεων Cu-Zn (ορείχαλκου)



**Διάγραμμα 4.2** *Διάγραμμα επιμήκυνσης θραύσης και αντοχής σε εφελκυσμό συναρτήσει της περιεκτικότητας σε Zn*

Οι μονοφασικοί α-ορείχαλκοι διαμορφώνονται ευκολότερα εν ψυχρώ, ενώ οι διφασικοί α+β'-ορείχαλκοι διαμορφώνονται ευκολότερα εν θερμώ. Αυτό συμβαίνει, γιατί η β' φάση είναι σκληρή και εύθραυστη και μόνο με θέρμανση πάνω από τους 450° C μετατρέπεται στη β-φάση, η οποία είναι όλκιμη. Η σκληρότητα των ορείχαλκων ανάλογα με την κατεργασία (ανόπτηση, ψυχρή παραμόρφωση) κυμαίνεται από 60-180 HV.

#### ▪ α- Ορείχαλκοι

Το εύρος των κραμάτων, που ονομάζονται "α- ορείχαλκοι", ή "ψυχρής κατεργασίας ορείχαλκοι", περιέχουν το λιγότερο 63% χαλκό. Αυτοί χαρακτηρίζονται για την όλκιμότητά τους σε θερμοκρασία δωματίου και γενικώς μπορούν να μορφοποιηθούν με έλαση, διέλαση, κάμψη, νηματοποίηση και βαθειά κοίλανση. Το πιο γνωστό κράμα σε αυτήν την κατηγορία περιέχει 30% ψευδάργυρο (CuZn30) και συνήθως είναι γνωστό ως "70/30 ορείχαλκος " ή "ορείχαλκος για φυσίγγια" και οφείλεται στην ευκολία με την οποία αυτός διαμορφώνεται για την κατασκευή καλύκων και θηκών σφαιρών. Ο ορείχαλκος CuZn30 διαθέτει το βέλτιστο συνδυασμό ιδιοτήτων, αντοχής, όλκιμότητας και ελάχιστης κατευθυντικότητας που τον καθιστούν ικανό να κατεργαστεί εν ψυχρώ. Η όλκιμότητα επιτρέπει επίσης την εν ψυχρώ μορφοποίηση και διαχείριση του CuZn30 ορείχαλκου και το κράμα παρουσιάζει καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση σε σχέση με τα κράματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο.

Για μεγάλες περιόδους παραγωγής, κατεργασμένων με βαθιά κοίλανση, ορείχαλκων, είναι πολύ σημαντική η καλή επιτήρηση της διαδικασίας. Τα εργαλεία και η λίπανση πρέπει να διατηρούνται σε καλή κατάσταση και να εξασφαλίζεται η συνεχής παροχή πρώτης ύλης. Κατά την διεργασία της βαθιάς κοίλανσης, οι ιδιότητες της διαδικασίας καθορίζονται από την σύνθεση του κράματος, από τις τυχόν ακαθαρσίες (μόλυβδος, σίδηρος) και από την θερμική και μηχανική προϊστορία του κράματος κατά την παραγωγή του.

Από α- ορείχαλκο φτιάχνονται σωλήνες για εναλλάκτες θερμότητας, συνήθως σύνθεσης 70/30, αλλά συχνά περιέχουν κραματικές προσθήκες που βελτιώνουν την αντίστασή τους στη διάβρωση. Σημαντικές ποσότητες α- ορείχαλκου χρησιμοποιούνται για την κατασκευή συνδέσεων, όπως ξυλόβιδες, πριτσίνια και φερμουάρ. Για λιγότερο απαιτητικά προϊόντα όπως τα ελατήρια στις επαφές στις κοινές ηλεκτρικές πρίζες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί κράμα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο (και χαμηλότερης τιμής), όπως CuZn33, CuZn36 και CuZn37 (κοινός ορείχαλκος). Τα κράματα αυτά δεν είναι τόσο όλκιμα όπως ο CuZn30, μολονότι και άλλες μηχανικές ιδιότητες είναι παρόμοιες. Είναι απολύτως κατάλληλα για όλες, εκτός τις πιο σκληρές εν ψυχρώ κατεργασίες.

Οι α- ορείχαλκοι με υψηλότερη περιεκτικότητα χαλκού (80% έως 90%), των οποίων το χρώμα μοιάζει με του χρυσού, είναι γνωστοί ως "επίχρυσα μέταλλα", CuZn10, CuZn15 και CuZn20 (CW501LCW503L, CZ101-CZ103) χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των διακοσμητικών μεταλλικών προϊόντων και κυλινδρικών τμημάτων για αρχιτεκτονικές εφαρμογές, καθώς και για σχεδιασμό κοσμημάτων, εμβλημάτων, κουμπιών, κ.λ.π. Για αυτό τα τελευταία, συχνά τονίζονται χημικά με ένα "χάλκινο" φινίρισμα. Αυτά είναι γνωστά μερικές φορές ως "αρχιτεκτονικοί μπρούντζοι".

#### ▪ α + β' – Ορείχαλκοι

Οι α + β'- ορείχαλκοι, ή διπλοί ορείχαλκοι, ή εν θερμώ κατεργασμένοι ορείχαλκοι περιέχουν συνήθως μεταξύ 38% και 42% ψευδάργυρο. Σε αντίθεση με τα κράματα της πρώτης ομάδας, η ικανότητά τους να διαμορφωθούν σε θερμοκρασία δωματίου είναι πιο περιορισμένη. Είναι,

ωστόσο, σαφώς πιο εύχρηστοι από τους α- ορείχαλκους σε υψηλές θερμοκρασίες και μπορούν να εξαχθούν σε ράβδους πολύπλοκων σχημάτων, είτε συμπαγής ή με κοιλότητες και να σφυρηλατηθούν και να χαραχθούν εν θερμώ σε σύνθετα σχήματα. Η ιδανική θερμοκρασία της εν θερμώ κατεργασίας, είναι, εφόσον προηγηθεί ανόπτηση. κατά την ψύξη του ορείχαλκου, μεταξύ 750 °C και 650 °C, κατά την οποία γίνεται η εναπόθεση της α φάσης του.

Να τονίσουμε ότι είναι απαραίτητος ο αυστηρός έλεγχος της θερμοκρασίας ανόπτησης και του ρυθμού απόψυξης, εάν θέλουμε να πετύχουμε μία α –φάση σε υψηλής περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο ορείχαλκους, όπως ο κοινός και οι ανθεκτικοί στην αποψευδαργυροποίηση ορείχαλκοι. Η σύγχρονη τεχνική συνεχών ανοπτήσεων σε ελάσματα, καλώδια και σωλήνες μας δίνει μεγαλύτερους ρυθμούς απόψυξης από την προηγούμενη παρτίδα ανόπτησης σε ελεγχόμενης ατμόσφαιρας υψικαμίνους. Για τους ορείχαλκους CuZn37 (Cu 63% -Zn 37%) αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την τάση διατήρησης μερικής β' - φάσης τους και γι' αυτό πλέον η τυπική τους σύνθεση έγινε CuZn36.

Οι ορείχαλκοι αυτοί διατίθενται σαν ράβδοι, δοκοί και τμήματα τα οποία στη συνέχεια αποτελούν τα δομικά στοιχεία κατασκευής ενός τεράστιου εύρους μηχανολογικών εξαρτημάτων και αξεσουάρ.

#### ▪ Ναυπηγικοί ορείχαλκοι

Μικρές προσθήκες κασσίτερου στο ναυπηγικό ορείχαλκο ή αλλιώς ορείχαλκο ναυαρχείου

βελτιώνει την αντίσταση ως προς διάβρωση σε θαλασσινό νερό. Ο ναυπηγικός ορείχαλκος (με τις παλιές προδιαγραφές British Standards), CZ112, περιέχει 60% Cu 39%, Zn και 1% Sn, είναι ένας α+β' ορείχαλκος και συνεπώς είναι πιο σκληρός και με μεγαλύτερη αντοχή, αλλά λιγότερο όλκιμος από τον ναυπηγικό CW706R (CZ111), ο οποίος περιέχει 71% Cu 28%, Zn, με 1% Sn και είναι α-φάσης ορείχαλκος. Ο πλησιέστερος ισοδύναμα στον ναυπηγικό ορείχαλκο είναι ένα κράμα με προσθήκη μολύβδου, CW712R. Σήμερα ένα κράμα ορείχαλκου με προσθήκη αλουμινίου CW702R (CZ110) έχει αντικαταστήσει τον ναυπηγικό ορείχαλκο CW706R (CZ111) για σωλήνες σε θαλάσσιες εφαρμογές, αλλά ο CW706R (CZ111) ορείχαλκος συνεχίζει να χρησιμοποιείται για γλυκό νερό. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το

προστατευτικό φιλμ αλούμινας ( $Al_2O_3$ ) που σχηματίζει στο αλουμίνιο του ορείχαλκου, θα αποτρέψει την διαβροχή-ύγρανση του κράματος κατά την συγκόλληση, επομένως πρέπει να επιλέγονται κράματα ορείχαλκου χωρίς προσθήκη αλουμινίου εάν είναι απαραίτητη η συγκόλληση.

Ορείχαλκοι με αντίσταση στην αποψευδαργύρωση και κάποιοι με υψηλή αντοχή σε μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε θαλάσσιες εφαρμογές.



**Εικόνα 4.4** ορειχάλκινη προπέλα

### 4.3 Διάβρωση Ορείχαλκου

Η αποκρυσταλλοποίηση ή αλλιώς εκλεκτική προσβολή (έκπλυση) και συγκεκριμένα η αποψευδαργύρωση είναι η μορφή της διάβρωσης που εμφανίζουν τα κράματα που περιέχουν ψευδάργυρο (Zn) όπως οι ορείχαλκοι. Αυτό συμβαίνει κυρίως στους ορείχαλκους σε περιεκτικότητα μικρότερη του 85% σε χαλκό. Η αποχώρηση του ψευδάργυρου, αποψευδαργύρωση, ήταν το πρώτο φαινόμενο απομετάλλωσης που είχε παρατηρηθεί. Εντοπίζεται με γυμνό μάτι διότι ο ορείχαλκος αλλάζει χρώμα από κίτρινο σε κόκκινο.



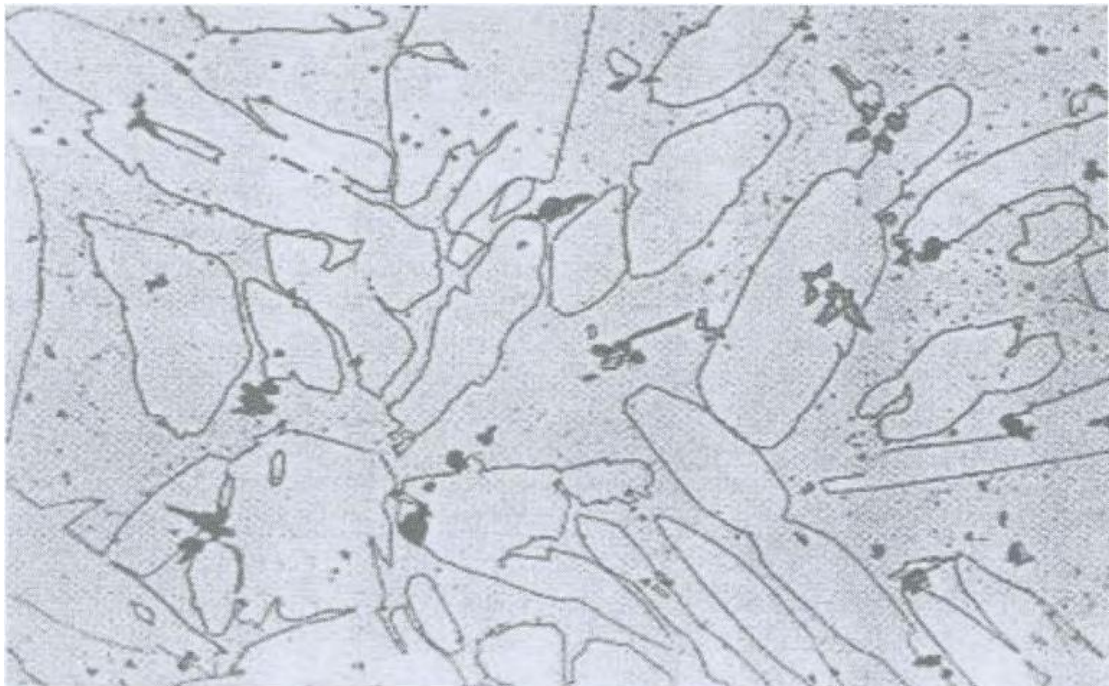
### 4.3.1 Μορφές εμφάνισης αποψευδαργύρωσης

Δύο τρόποι εμφάνισης έχουν παρατηρηθεί :

**A)** Ομοιόμορφη

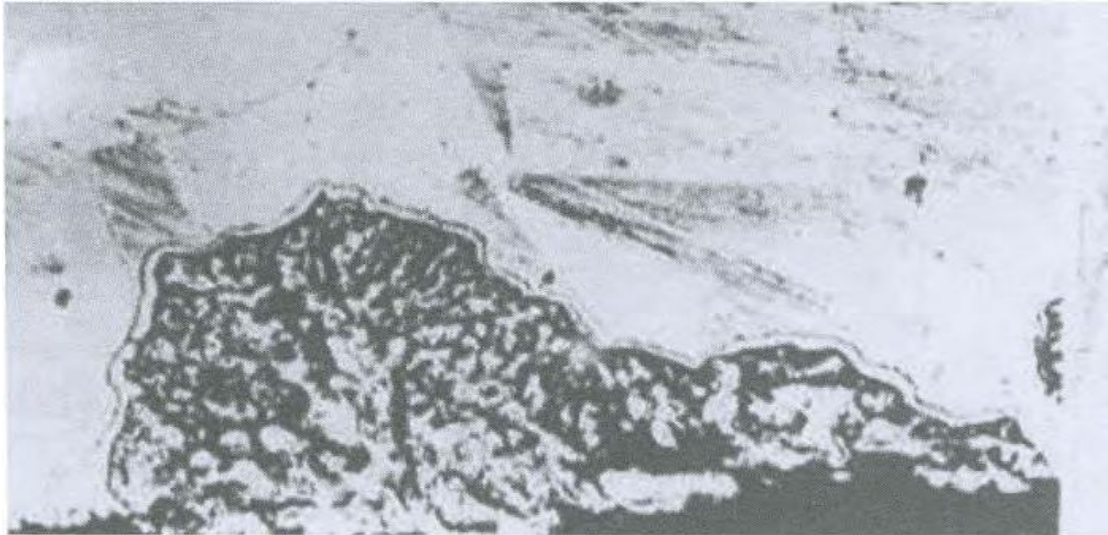
**B)** Τοπική με μορφή κρατήρων (βαθουλώματα)

Οι δύο τρόποι εμφάνισης μπορούμε να τους δούμε στις εικόνες (4.5) και (4.6). Κατά την ομοιόμορφη αποψευδαργύρωση, η ενεργώς περιοχή προβολής εκτείνεται σε μια ευρεία περιοχή της επιφάνειας και δεν είναι εντοπισμένη. Αντιθέτως η τοπική προσβολή είναι εντοπισμένη σε ορισμένα μόνο σημεία χωρίς επηρεάζεται η υπόλοιπη περιοχή. Αποψευδαργύρωση μπορεί να εμφανιστεί και στα όρια των κόκκων σε μερικούς  $\alpha+\beta'$  ορείχαλκους.



**Εικόνα 4.5** ομοιόμορφη αποψευδαργύρωση  $\alpha+\beta'$  ορείχαλκου



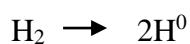
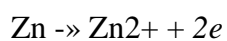
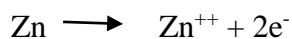


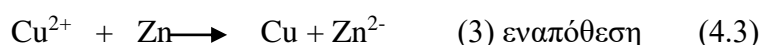
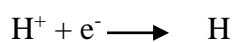
**Εικόνα 4.6** εντοπισμένος τοπικά κρατήρας αποψευδαργύρωσης σε 70-30 ορείχαλκο εκτεθειμένο δ/μα NaCl. Απόδειξη ότι και οι δύο μηχανισμοί δρουν ταυτόχρονα..

Η αποψευδαργύρωση συμβαίνει κυρίως σε υδατικά και στάσιμα περιβάλλοντα με ποιο επιρρεπής τους ορείχαλκους με περιεκτικότητα πάνω από 15% σε ψευδάργυρο.

#### 4.3.2 Μηχανισμός αποψευδαργύρωσης

Υπάρχουν διαφωνίες μεταξύ των διαδικασιών που λαμβάνουν μέρος στον μηχανισμό της αποψευδαργύρωσης. Μια πρώτη κατηγορία υποστηρίζει ότι αρχικά όλο το κράμα διαλύεται και έπειτα ένα από τα συστατικά του επανατοποθετείται από το διάλυμα που προκάλεσε την έκπλυση. Υπάρχει όμως ο βασικός μηχανισμός διάλυσης και εναπόθεσης όπως παρουσιάζεται στις παρακάτω εξισώσεις :





Ο χαλκός εναποτίθεται ως λεπτή σκόνη χαλκού ο οποίος εύκολα διαλύεται για μία ακόμη φορά σε οποιονδήποτε ηλεκτρολύτη. Ο ψευδάργυρος απομακρύνεται από τον ορείχαλκο αφήνοντας πίσω μια πολύ πορώδη μάζα. Τα τρία βήματα

Που εμπλέκονται παραπάνω είναι :

Βήμα 1<sup>ο</sup> : διάλυση χαλκού και ψευδαργύρου εξισώσεις 4.1 και 4.2

Βήμα 2<sup>ο</sup> : ο ψευδάργυρος παραμένει διαλυμένος στο διάλυμα

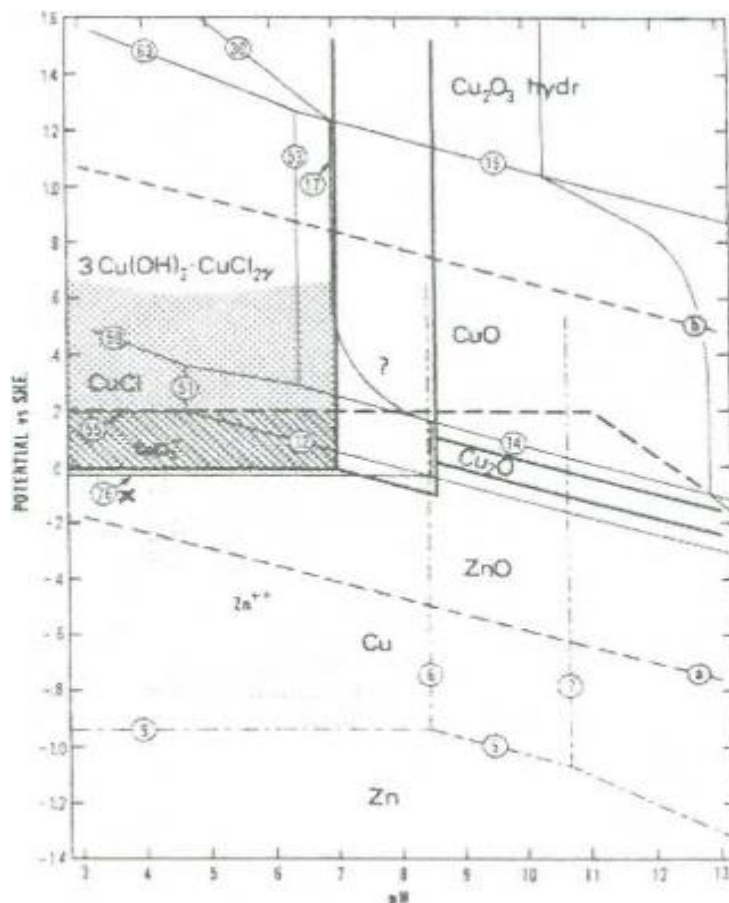
Βήμα 3<sup>ο</sup> : επανατοποθέτηση του χαλκού εξίσωση 4.3

Έχει αποδειχθεί ότι ο ψευδάργυρος έχει μεγάλη τάση για διάλυση ενώ ο χαλκός για εναπόθεση. Οι παραπάνω τάσεις αποδεικνύονται και από τα πρότυπα δυναμικά του ψευδαργύρου και του χαλκού που είναι  $-0.763$  και  $+0.337$  αντίστοιχα. Ο ψευδάργυρος αντικαθιστά τον χαλκό στο διάλυμα διότι ο χαλκός είναι πολύ πιο ευγενές μέταλλο με βάση στον πίνακα όπου ως δυναμικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό του ημιστοιχείου του υδρογόνου σε σταθερή κατάσταση (πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου). Καθώς ο χαλκός αντικαθιστά την πορώδη περιοχή η αντοχή του ορείχαλκου μειώνεται δραστικά. Το κράμα αποδυναμώνεται μηχανικά σε τέτοια έκταση που μια μικρή αύξηση στο φορτίο μπορεί να το ραγίσει. Η αποψευδαργύρωση προκαλεί μικρή αλλοίωση στη εμφάνιση του κράματος και δεν επηρεάζει τις διαστάσεις του.

Σε αντίθεση τώρα με την πρώτη κατηγορία, μια δεύτερη θεωρεί ότι μόνο ένα στοιχείο του κράματος διαλύεται εκλεκτικά, αφήνοντας ένα πορώδες υπόλειμμα του πιο ευγενούς στοιχείου στο κράμα. Μια Τρίτη κατηγορία θεωρεί ότι δρουν και οι δύο παραπάνω μηχανισμοί ταυτόχρονα και η απόδειξη φαίνεται στην εικόνα (4.6). Στην εικόνα φαίνεται μια αποψευδαργυρωποιημένη περιοχή κάτω από την επιφάνεια του κράματος. Οι διαταραχές που εμφανίζονται από πάνω είναι εναποθέσεις χαλκού.

Έχει γίνει χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων υστέρησης για την αξιολόγηση του μηχανισμού της αποψευδαργύρωσης. Με βάση τις πληροφορίες που εξάγονται με τις

ηλεκτροχημικές μεθόδους, έχουν κατασκευαστεί διαγράμματα δυναμικού- pH ή αλλιώς διαγράμματα *Pourbaix*.



**Διάγραμμα 4.3** διάγραμμα δυναμικού-pH 70-30 ορείχαλκου σε δ/μα NaCl.

Στο διάγραμμα (4.3) μπορούν να παρατηρηθούν οι περιοχές εκλεκτικής έκπλυσης του ψευδαργύρου και οι περιοχές διάλυσης και των δύο στοιχείων του κράματος (Cu-Zn). Επιπλέον στο διάγραμμα φαίνονται οι περιοχές όπου λαμβάνει μέρος η εναπόθεση του χαλκού. Από το διάγραμμα βλέπουμε ότι ανάμεσα από 0.000 και 0.200 V τόσο ο ψευδάργυρος όσο και ο χαλκός διαλύονται, αλλά σε στάσιμες συνθήκες υπάρχει εναπόθεση χαλκού στο δοκίμιο χωρίς να υπάρχει ένδειξη εκλεκτικής έκπλυσης. Πάνω από τα 0.200 V παρατηρείται η διάλυση και των δύο στοιχείων χωρίς όμως να υπάρχει εναπόθεση του χαλκού. Εάν το δυναμικό κρατηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα πάνω από τα 0.200 V και έπειτα χαμηλότερα από 0.200 V, παρατηρείται η επανατοποθέτηση του χαλκού. ( $\text{CuCl} + e^- \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}^-$ ).

Παρά την πρόοδο και την εξέλιξη νέων τεχνικών, όπως η μικροσωματιδιακή ανάλυση και εξελιγμένες ηλεκτροχημικές μέθοδοι, δεν είναι ξεκάθαρο ποιος μηχανισμός λειτουργεί. Ωστόσο βασιζόμενοι στη διεθνή βιβλιογραφία φαίνεται να συνυπάρχουν και οι δύο μηχανισμοί, δηλαδή α) προσβολή ή διάλυση των δύο στοιχείων του κράματος και επανατοποθέτηση ενός εκ των δύο (του πιο ευγενούς) και β) εκλεκτική έκπλυση μόνο του ενός στοιχείου (ανοδικότερου) αφήνοντας μόνο ένα πορώδες υπόλειμμα του πιο ευγενούς στοιχείου.

Τέλος ομοιόμορφη αποψευδαργύρωση θα δούμε συνήθως σε οδοντωτούς τροχούς μειωτήρων. Όπως επίσης στην εσωτερική επιφάνεια σωλήνων ναυπηγικού ορείχαλκου στους εναλλάκτες θερμότητας, όταν εκτίθενται σε pH= 8 και θερμοκρασίες από 31-49° C. Τοπικά εντοπισμένη με μορφή κρατήρων αποψευδαργύρωση συναντάμε σε α- φάσης ορείχαλκους που χρησιμοποιούνται σε σωλήνες εναλλακτών θερμότητας. Εάν ο εναλλάκτης δεν καθαριστεί και στεγνωθεί, δημιουργούνται διαφοροποιημένες κυψέλες αερισμού όπου παρατηρείται η διάλυση του ορείχαλκου.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>**

## 5. Προστασία από την Διάβρωση

### 5.1. Εισαγωγή

Στόχος κάθε μεθόδου προστασίας είναι ο έλεγχος και η αποτροπή της διάβρωσης εμποδίζοντας την πραγματοποίηση ηλεκτροχημικών δράσεων που οδηγούν στη διάλυση και προσβολή των μετάλλων.

Οι μέθοδοι προστασίας για την αντιμετώπιση της διάβρωσης διακρίνονται σε πέντε (5) βασικές κατηγορίες:

- μέθοδοι επέμβασης στο ίδιο το υλικό, με επέμβαση στη μικροδομή του υλικού (θερμικές κατεργασίες) με επέμβαση στη σύσταση του υλικού (ελάττωση του ποσοστού ετερογενειών και ακαθαρσιών για την αποφυγή τοπικών γαλβανικών στοιχείων), ή τέλος με την επιλογή του καταλληλότερου υλικού.
- σχεδιασμός της κατασκευής με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφεύγονται συνθήκες οι οποίες ευνοούν την ανάπτυξη φαινομένων διάβρωσης.
- μέθοδοι επέμβασης στο δυναμικό του συστήματος, με στόχο τη μεταβολή του δυναμικού διάλυσης του μετάλλου, ώστε το δυναμικό που θα εμφανίσει τελικά το μέταλλο να βρίσκεται:
  - είτε στην περιοχή μη προσβολής : καθοδική προστασία, είτε στην περιοχή παθητικοποίησης : ανοδική προστασία.
- μέθοδοι επέμβασης στο διαβρωτικό περιβάλλον με σκοπό να επιβραδυνθεί η κινητική του φαινομένου. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται μόνο σε κλειστά συστήματα και η πιο διαδεδομένη εφαρμογή της είναι η χρήση αναστολέων διάβρωσης.
- μέθοδοι επέμβασης στην επιφάνεια του υλικού με εφαρμογή επιστρωμάτων ή επιφανειακών κατεργασιών, με στόχο την προστασία του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον.

## **5.2 Καθοδική προστασία**

### **5.2.1 Γενικά**

Η καθοδική προστασία είναι η μόνη από τις μεθόδους ελέγχου της διάβρωσης που μπορεί να προσφέρει ολοκληρωτική προστασία ή να καταστήσει αποδεκτό το επίπεδό της. Χρησιμοποιείται για την προστασία των χαλύβων διάφορων κατασκευών και σε συνδυασμό με επικάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου. Μια από τις πιο συνηθισμένες εφαρμογές της είναι η προστασία της γάστρας των πλοίων, καθώς και η προστασία δικτύων σωληνώσεων, δεξαμενών, εγκαταστάσεων

άντλησης πετρελαίου και γενικά η προστασία μεταλλικών κατασκευών στο έδαφος ή το νερό.

Η εφαρμογή της καθοδικής προστασίας γίνεται με δύο τρόπους:

- A) Με επιβαλλόμενο ρεύμα (μέσω εξωτερικής πηγής)
- B) Με θυσιαζόμενες ανόδους

### **5.2.2 Καθοδική προστασία με επιβαλλόμενο ρεύμα**

Μέσω της μεθόδου αυτής παρέχεται στο προς προστασία μέταλλο, ρεύμα με ρυθμούς μεγαλύτερους ή ίσους από αυτούς που αυτό εξέρχεται κατά τη διάβρωση του μετάλλου. Η παροχή του ρεύματος γίνεται μέσω της σύνδεσης, της προστατευόμενης επιφάνειας με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ρεύματος, ενώ ο θετικός συνδέεται με ένα κατάλληλο βοηθητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Η άνοδος εδώ είναι ένα υλικό που φθείρεται και αντικαθίσταται ανά διαστήματα ή κάποιο αδρανές υλικό. Ο ηλεκτρογραφίτης, ο ανοξειδωτος χάλυβας, ο πυριτιούχος σίδηρος και ο άνθρακας είναι συνήθως τα υλικά που αποτελούν τις ανόδους. Σε εφαρμογές της μεθόδου σε πλοία, το χρησιμοποιούμενο υλικό ανόδου είναι τιτάνιο

επικαλυμμένο με μικτά οξείδια. Όταν η μέθοδος χρησιμοποιείται για προστασία κατασκευών στο έδαφος, οι άνοδοι τοποθετούνται σε κατάλληλο περιβάλλον, ώστε να υπάρχει μικρή ειδική αντίσταση και άρα μεγάλη ένταση του καθοδικού ρεύματος. Στην περίπτωση αυτή, η τοποθέτηση του ανοδικού συστήματος γίνεται μέσω διαπερατού υφασμάτινου σάκου και η σύστασή του είναι συνήθως από γύψο (75%), λάσπη μπετονίτη (20%) και  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (5%).

### 5.2.3 Καθοδική προστασία μέσω θυσιαζόμενων ανόδων

Κατά τη μέθοδο των θυσιαζόμενων ανόδων, πάνω στην προστατευόμενη μεταλλική επιφάνεια συνδέεται ένα μέταλλο ανοδικότερο από αυτή. Η σύνδεση αυτή των δύο ανόμοιων μετάλλων στο ίδιο περιβάλλον έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία γαλβανικού στοιχείου όπου το ανοδικότερο μέταλλο διαβρώνεται ταχύτερα παρέχοντας ρεύμα για την προστασία του. Λιγότερο ανοδικό (προστατευόμενου).

Η στηριζόμενη στη δημιουργία γαλβανικού στοιχείου καθοδική προστασία, στην πράξη μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Ο πρώτος είναι με σύνδεση των δύο μετάλλων (προστατευόμενου και θυσιαζόμενου), έτσι ώστε αυτά να βρίσκονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους. Ο τρόπος αυτός πρωτοεφαρμόστηκε το 1824 από τον Humphrey Davy για την προστασία της γάστρας των πλοίων και έχει μεγάλη εφαρμογή μέχρι σήμερα. Ο δεύτερος είναι η σύνδεση της καθόδου (προστατευόμενης επιφάνειας) με την άνοδο, μέσω μονωμένου καλωδίου και εφαρμόζεται κυρίως σε υπόγειες κατασκευές.

Η τοποθέτηση των ανόδων γίνεται κυρίως με απ' ευθείας συγκόλληση στην επιφάνεια της προστατευόμενης κατασκευής (π.χ τα ύφαλα της γάστρας ή εσωτερικά ελάσματα δεξαμενών), έτσι ώστε να εξασφαλίζεται κατασκευαστική και ηλεκτρική σύνδεση. Για το λόγο αυτό κατά τη χύτευση, τοποθετούνται στις ανόδους ελάσματα γαλβανισμένου χάλυβα (inserts), τα οποία είναι σημαντικό να έχουν καλή σύνδεση με το χυτό στο εσωτερικό της ανόδου γιατί σε αντίθετη περίπτωση επέρχεται αποκοπή τεμαχιδίων της ανόδου (λόγω κακής σύνδεσης χυτού-ελάσματος), με αποτέλεσμα την ελάττωση του χρόνου ζωής της ανόδου.

Άνοδοι με σφικτήρες, ενδείκνυται στην περίπτωση προστασίας δεξαμενών όπου υπάρχουν ελεύθερα αέρια και όπου η τοποθέτηση με συγκόλληση εγκυμονεί κινδύνους έκρηξης.



### 5.3 Ανοδική προστασία

Στόχος της μεθόδου είναι η επίτευξη της παθητικής κατάστασης για τη δημιουργία ενός στρώματος οξειδίου στην επιφάνεια του μετάλλου, που δρα προστατευτικά εμποδίζοντας την εξέλιξη της διάβρωσης. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια εξωτερικής πηγής.

Κατά τη μέθοδο αυτή, η προς προστασία κατασκευή / εγκατάσταση συνδέεται με το θετικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ρεύματος. Μέρος της διάταξης είναι επίσης ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Στο προς προστασία μέταλλο επιβάλλεται μια τάση, τέτοια ώστε στην επιφάνεια του μετάλλου να δημιουργηθεί οξείδιο δηλ. επιταχύνεται η διάβρωση του μετάλλου και δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες σχηματισμού οξειδίου που οδηγούν στον γρήγορο σχηματισμό του.

Η αρχή της ανοδικής προστασίας διαφέρει από της καθοδικής, γιατί εδώ η τιμή του δυναμικού διάβρωσης αυξάνεται ώστε αυτό να φτάσει στην περιοχή της παθητικοποίησης (κατά προτίμηση στο μέσο της περιοχής αυτής).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ανοδική προστασία είναι:

1. Το δυναμικό στο οποίο το μέταλλο εμφανίζει παθητικοποίηση. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του, τόσο περισσότερο ευνοείται η ανοδική προστασία. Προτιμάται η τιμή μερικών εκατοντάδων mV αλλά για εμπορική χρήση μια τιμή των 50 mV θεωρείται ικανοποιητική.
2. Η πυκνότητα του ρεύματος  $i_{cr}$ . Αυτή, χρειάζεται για να αρχίσει η προστασία. Όσο μικρότερη είναι, τόσο ευνοϊκότερες είναι και οι συνθήκες εφαρμογής της μεθόδου.
3. Η πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης  $i_p$  που χρειάζεται για τη διατήρηση της προστασίας, όσο μικρότερη είναι τόσο ευνοϊκότερες είναι οι συνθήκες.

Η μέθοδος εφαρμόζεται για μέταλλα όπως ο το νικέλιο, το χρώμιο, οι ανοξείδωτοι χάλυβες, ο σίδηρος, το τιτάνιο και τα κράματά του, το **αλουμίνιο** και γενικά σε **παθητικοποιήσιμα** μέταλλα. Επίσης έχει ιδιαίτερα καλά είναι τα αποτελέσματα για τις περιπτώσεις όπου το διαβρωτικό περιβάλλον είναι οξύ (**θειικό**, νιτρικό κλπ.). Σημειώνεται επίσης ότι για την εφαρμογή της ανοδικής προστασίας πρέπει το

διαβρωτικό περιβάλλον να είναι αγωγίμο. Από τις συνηθέστερες **εφαρμογές της** είναι η προστασία **δεξαμενών** (οξέων) απλής γεωμετρίας.

## 5.4 Αναστολείς διάβρωσης

Για την επιβράδυνση ή την αναστολή της διάβρωσης πολύ συχνά επιλέγονται μέθοδοι οι οποίες έχουν την ιδιότητα να επιβραδύνουν την κινητική του φαινομένου. Οι μέθοδοι αυτές εφαρμόζονται μόνο σε κλειστά συστήματα και η πιο διαδεδομένη εφαρμογή τους είναι η χρήση αναστολέων διάβρωσης.

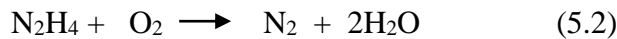
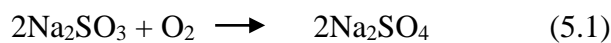
Με τον όρο «αναστολείς», εννοούμε τις ουσίες εκείνες που όταν προστεθούν σε μικρές συγκεντρώσεις σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον ελαττώνουν την ταχύτητα διάβρωσης. Υπό μία έννοια οι αναστολείς μπορεί να θεωρηθούν «ανάστροφοι καταλύτες». Οι αναστολείς της διάβρωσης δρουν επί της καθοδικής πόλωσης. Έτσι το στοιχείο διάβρωσης λειτουργεί υπό καθοδικό έλεγχο και το ρεύμα διάβρωσης είναι μειωμένο.

Υπάρχουν διάφορα είδη αναστολέων με διαφορετική σύσταση. Οι περισσότεροι από αυτούς έχουν αναπτυχθεί με βάση εμπειρικές εφαρμογές. Το φαινόμενο της αναστολής της διάβρωσης δεν είναι πλήρως κατανοητό, *ωστόσο* οι αναστολείς μπορούν να ταξινομηθούν με βάση το μηχανισμό και τη σύστασή τους.

- **Αναστολείς ρόφησης:** Αυτοί αποτελούν τη μεγαλύτερη κατηγορία αναστολέων διάβρωσης. Γενικά αποτελούν οργανικές ουσίες οι οποίες ροφούνται στα ενεργά κέντρα της μεταλλικής επιφάνειας επιβραδύνοντας τη διάλυση του μετάλλου και την ανοδική δράση. Φαίνεται ότι μειώνουν τόσο την ανοδική όσο και την καθοδική δράση, όχι πάντα κατά τον ίδιο τρόπο. Οι αναστολείς ρόφησης χρησιμοποιούνται σε όξινα διαλύματα ή για μη σιδηρούχα μέταλλα και τυπική κατηγορία αναστολέων ρόφησης **είναι οι οργανικές αμίνες.**
- **Αναστολείς παραγωγής υδρογόνου.** Σ' αυτούς περιλαμβάνονται ουσίες όπως ιόντα του αρσενικού και του αντιμονίου, που επιβραδύνουν την καθοδική αντίδραση σχηματισμού αερίου

υδρογόνου. Οι αναστολείς αυτοί είναι πολύ αποτελεσματικοί σε όξινα διαλύματα, αλλά όχι σε περιβάλλον όπου άλλες αντιδράσεις αναγωγής, όπως η αναγωγή του οξυγόνου, ελέγχουν τις καθοδικές αντιδράσεις.

- **Scavengers.** Είναι ουσίες που δρουν απομακρύνοντας διαβρωτικά συστατικά του διαλύματος. Σ' αυτούς περιλαμβάνονται ουσίες όπως το θειώδες νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) και υδραζίνη που έχουν την ιδιότητα να απομακρύνουν το διαλυμένο οξυγόνο από υδατικά διαλύματα, όπως φαίνεται στις εξισώσεις 5.1 και 5.2,



Είναι προφανές ότι τέτοιοι αναστολείς είναι πολύ αποτελεσματικοί σε διαλύματα όπου η αναγωγή του οξυγόνου ελέγχει τις καθοδικές δράσεις και όχι σε ισχυρά όξινα διαλύματα.

- **Oxidizers.** Στους αναστολείς αυτούς περιλαμβάνονται άλατα του χρωμίου του σιδήρου και νιτρικά άλατα που αναστέλλουν τη διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων που επιδεικνύουν παθητική συμπεριφορά, όπως ο σίδηρος και τα κράματά του καθώς και οι ανοξείδωτοι χάλυβες.
- **Αναστολείς φάσης ατμού (vapor phase).** Χρησιμοποιούνται για την αναστολή της διάβρωσης υλικών που εκτίθενται στην ατμόσφαιρα. Τοποθετούνται σε γειτνίαση με την επιφάνεια που προστατεύεται και μεταφέρονται στην επιφάνεια με συμπύκνωση ή εξάχνωση. Είναι αποτελεσματικοί μόνο όταν χρησιμοποιούνται σε κλειστούς χώρους ή στο εσωτερικό τμήμα μηχανικών μερών κατά τη μεταφορά φορτίων.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι αναστολείς εφαρμόζονται ανάλογα με το μέταλλο, το περιβάλλον, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση. Η συγκέντρωση και ο τύπος του αναστολέα καθορίζονται συνήθως βάσει εμπειρικών εφαρμογών και οι πληροφορίες αυτές παρέχονται από τους κατασκευαστές. Είναι σημαντικό να χρησιμοποιείται αρκετή ποσότητα αναστολέα, δεδομένου ότι πολλοί αναστολείς σε μικρή συγκέντρωση μπορεί να επιταχύνουν τη διάβρωση και να προκαλέσουν

εντοπισμένη διάβρωση. Συνήθως προστίθεται μεγάλη ποσότητα αναστολέων διάβρωσης και η συγκέντρωσή τους ελέγχεται περιοδικά. Πολλές φορές χρησιμοποιείται συνδυασμός αναστολέων, με «συνεργειακό» αποτέλεσμα.

Αν και οι αναστολείς αποτελούν σημαντική παράμετρο για τον περιορισμό της διάβρωσης, εν τούτοις υπάρχουν περιορισμοί στη χρήση τους. Κατ' αρχήν δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε κάθε περιβάλλον γιατί μπορεί να το μολύνουν. Επίσης, πολλοί αναστολείς είναι τοξικοί, άρα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συστήματα που έρχονται σε επαφή με την προετοιμασία τροφής για παράδειγμα, ή σε συστήματα σε άμεση επαφή με ανθρώπους. Για το λόγο αυτό τα άλατα του αρσενικού, παρά την ισχυρή αναστολή της διάβρωσης σε ισχυρά οξέα, έχουν περιορισμένη εφαρμογή για το λόγο αυτό. Οι αναστολείς χρησιμοποιούνται κυρίως σε κλειστά συστήματα, όπου το διαβρωτικό περιβάλλον παραμένει ίδιο για μεγάλο χρονικό διάστημα ή ανακυκλώνεται. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι οι αναστολείς χάνουν γρήγορα την αποτελεσματικότητά τους με την αύξηση της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος.

## **5.5 Επέμβαση στην επιφάνεια του υλικού**

### **5.5.1 Γενικά**

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
  - Περισσότερο ευγενή
  - Λιγότερο ευγενή
- Μη μεταλλικά επιστρώματα
  - Οξειδία
  - Φωσφορικά
  - Χρωμικά
  - Εμαγιέ
  - Τσιμεντοκονία
- Οργανικά επιστρώματα
  - Χρώματα
  - Βερνίκια
  - Λάκες

### 5.5.2 Μεταλλικά επιστρώματα

Τα μεταλλικά επιστρώματα μπορεί να είναι είτε ανοδικότερα είτε καθοδικότερα του προστατευόμενου μετάλλου. Έτσι, ο ψευδάργυρος που είναι ανοδικότερος του χάλυβα, παίζει το ρόλο θυσιαζόμενης .ανόδου στα γαλβανισμένα εξαρτήματα. Αντιθέτως, το χρώμιο είναι καθοδικότερο του χάλυβα, κατά συνέπεια σε κάθε ασυνέχεια του επιστρώματος, ο χάλυβας θα διαβρώνεται κάτω από το επίστρωμα χρωμίου.

Τα επιστρώματα αυτά διακρίνονται σε περισσότερο ευγενή και λιγότερο ευγενή μεταλλικά επιστρώματα ανάλογα με το μεταλλικό υπόστρωμα.

- *Τα περισσότερο ευγενή απομονώνουν το μεταλλικό υπόστρωμα από το διαβρωτικό περιβάλλον και επιβάλλουν το δικό τους χαμηλότερο δυναμικό διάβρωσης. Πρέπει το επίστρωμα που σχηματίζουν να μην είναι πορώδες, γιατί τότε προσβάλλεται το προς προστασία μέταλλο με βελονισμούς στη βάση των πόρων. Περιπτώσεις ευρύτερης εφαρμογής αυτού του είδους είναι η επιχάλκωση, η επινικέλωση και η επιχρωμίωση του χάλυβα.*

- Τα λιγότερο ευγενή είναι θυσιαζόμενα επιστρώματα (π.χ. Zn, Cd, Sn, Al) πάνω σε χάλυβα. Ακόμη και παρουσία πόρων, το μέταλλο προστατεύεται λόγω γαλβανικής επίδρασης, ενώ το επίστρωμα διαβρώνεται. Ευρύτερες εφαρμογές στον χάλυβα είναι η επιψευδαργύρωση (γαλβανισμός) και η επικαδμίωση. Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες μέθοδοι παρασκευής μεταλλικών επιστρωμάτων είναι η ηλεκτροαπόθεση η βύθιση εν θερμώ, η διάχυση και ο ψεκασμός.

Οι κατεργασίες αυτές συνίστανται σε κατάλληλη προετοιμασία της επιφάνειας και σε δημιουργία διαφόρων επικαλύψεων με μηχανικές, χημικές, ηλεκτροχημικές τεχνικές, με οξείδωση, εμβάπτιση ή ψεκασμό. Η προσεκτική προετοιμασία και ο σχολαστικός καθαρισμός της επιφάνειας είναι σημαντικές παράμετροι για την επιτυχία της επικάλυψης. Από την προς κατεργασία επιφάνεια θα πρέπει να απομακρύνονται τυχόν ακαθαρσίες ή οξείδια. Η παρουσία ξένων ουσιών παρεμποδίζει την καλή πρόσφυση της επικάλυψης στο μέταλλο. Ο καθαρισμός της επιφάνειας επιτυγχάνεται με μηχανικές (ξηρές ή υγρές), χημικές ή ηλεκτροχημικές μεθόδους.

#### **5.5.2.1 Επιμεταλλώσεις με εμβάπτιση σε λουτρό τήγματος**

Μετά τον καθαρισμό των προς επικάλυψη επιφανειών, ο χάλυβας εμβαπτίζεται σε λουτρό τήγματος του μετάλλου επικάλυψης. Λόγω της σχετικά υψηλής θερμοκρασίας, στη διεπιφάνεια επικάλυψης - υποστρώματος σχηματίζονται όλες οι ενδιάμεσες φάσεις και ενώσεις που προβλέπονται από τα αντίστοιχα διαγράμματα ισορροπίας. Οι φάσεις αυτές εξασφαλίζουν την πρόσφυση της επικάλυψης στο μεταλλικό υπόστρωμα.

#### **5.5.2.2 Ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις**

Η δημιουργία ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων στηρίζεται στο νόμο του Faraday, σύμφωνα με τον οποίο το βάρος ( $m$ ) σε g του μετάλλου που αποτίθεται στην προς επικάλυψη επιφάνεια, εξαρτάται από την ένταση του  $I$  σε A που

χρησιμοποιείται, τρίχρονο της ηλεκτροαπόθεσης (t) σε sec, τον αριθμό οξείδωσης (η) και το ατομικό βάρος (AB) του στοιχείου:

Στο κελί της ηλεκτρόλυσης ο προς-επικάλυψη χάλυβας αποτελεί την κάθοδο. Το υλικό της επικάλυψης εισάγεται στο κελί ως καταναλισκόμενη άνοδος ή/και μέσω του ηλεκτρολύτη, με τη μορφή υδατικού διαλύματος κάποιου άλατος του μετάλλου επικάλυψης. Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται στις συνθήκες ηλεκτρόλυσης, ώστε να αποφεύγεται η συναπόθεση υδρογόνου το οποίο προκαλεί ψαθυροποίηση.

*Πίνακας 5.1. Κυριότερες μέθοδοι ηλεκτρολυτικών επιμεταλλώσεων*

ΤΕΧΝΙΚΗ	ΛΟΥΤΡΟ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗΣ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΠΙΜΕΤΑΛΛΩΣΗΣ
Επιψευδαργύρωση	ZnCN + NaCN + NaOH	Θερμοκρασία : 60-70°C Πυκνότητα ρεύματος 2-4A/dm <sup>2</sup>
Επικαδμίσωση	CdCN + NaCN + NaOH + NiSO <sub>4</sub>	Θερμοκρασία : 18-36°C Πυκνότητα ρεύματος 2-7A/dm <sup>2</sup>
Επικασσιτέρωση	Sn + NaOH	Θερμοκρασία: 70-80°C Πυκνότητα ρεύματος 1,5-2A/dm <sup>2</sup>
Επιχάλκωση	CuCN + NaCN + KOH	Θερμοκρασία: 60-80°C Πυκνότητα ρεύματος 2-5 A/dm <sup>2</sup>
Επινικέλωση	Ένυδρο NiSO <sub>4</sub> + ένυδρο NaCl + βορικό οξύ	Θερμοκρασία : 45-55°C Πυκνότητα ρεύματος 2-5 A/dm <sup>2</sup>
	Διακοσμητική	Θερμοκρασία : 40-45°C Πυκνότητα ρεύματος 10-20A/dm <sup>2</sup> Πάχος επικάλυψης : 2,5-5 μm
Επιχρωμίσωση	H <sub>2</sub> Cr + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Θερμοκρασία: 50-55°C Πυκνότητα ρεύματος 25- 50A/dm <sup>2</sup> Πάχος επικάλυψης : 5-500 μm
	Σκληρή	

### 5.5.2.3 Επιμεταλλώσεις με ψεκασμό

Οι τεχνικές αυτές συνίστανται στον ψεκασμό της προς επικάλυψη επιφάνειας με τηγμένο μέταλλο. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται ειδικοί ψεκαστήρες, όπου το

μέταλλο εισάγεται με τη μορφή σύρματος ή σκόνης, τήκεται σε υψηλή θερμοκρασία και εν συνεχεία εκτοξεύεται στην επιφάνεια του στόχου, με τη μορφή λεπτών σταγονιδίων. Τα τελευταία φτάνοντας στην προς επικάλυψη επιφάνεια στερεοποιούνται ταχύτατα, προσδίδοντας άριστη πρόσφυση μεταξύ υποστρώματος - επίστρωσης. Με ψεκασμό δημιουργούνται επικαλύψεις τόσο καθαρών μετάλλων όσο και κραμάτων.

Στις τεχνικές αυτές σημαντική θέση κατέχει η μέθοδος ψεκασμού πλάσματος, η οποία επιτρέπει την ταχεία δημιουργία επιστρώσεων πολύ καλής ποιότητας.

### 5.5.3 Μη μεταλλικά ανόργανα επιστρώματα

Τα ανόργανα μη μεταλλικά επιστρώματα που χρησιμοποιούνται για προστασία από τη διάβρωση είναι τα επιστρώματα χημικής μετατροπής όπως είναι τα οξείδια, τα φωσφορικά και τα χρωμικά, τα εμαγιέ και η τσιμεντοκονία.

- *Οξείδια:* τα οξείδια κατασκευάζονται με ανοδική οξείδωση μεταλλικής επιφάνειας μέσα σε κατάλληλο λουτρό. Έχουν μικρή αγωγιμότητα γι' αυτό και μειώνουν το ρεύμα της διάβρωσης. Στην πράξη μόνο το Al και τα κράματά του καθώς και το Mg, ανοδιώνονται σε εμπορική κλίμακα.
- *Φωσφορικά:* Τα φωσφορικά επιστρώματα δεν προστατεύουν από μόνα τους, αλλά αποτελούν το πρώτο στρώμα πριν το βάψιμο των χαλύβων με χρώματα, εξασφαλίζοντας καλή συνάφεια του χρώματος με το χάλυβα. Έτσι περιορίζεται η τάση καταστροφής του χρώματος από διάβρωση στα σημεία που εμφανίζει ατέλειες. Παρασκευάζονται με εμβάπτιση ή ψεκασμό των προς προστασία μετάλλων, σε διάλυμα αραιού φωσφορικού οξέος με φωσφορικά άλατα Zn, Mn, Fe, Ca και κάποιο οξειδωτικό ως διαλύτη.
- *Χρωμικά.* Τα χρωμικά ιόντα ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) είναι ένας οξειδωτικός παράγοντας που ευνοεί την παθητικοποίηση των μετάλλων. Συχνά χρησιμοποιείται η ιδιότητα αυτή μόνη της σε ελαφριά μέταλλα όπως ο ψευδάργυρος ή το κάδμιο, αλλά μετά από φωσφάτωση και στο χάλυβα. Σχηματίζονται στρώματα χρωμικών αλάτων και οξειδίου με οξειδωτική κατεργασία της μεταλλικής επιφάνειας σε λουτρό



χρωμικού οξέος ή αλάτων και ανιόντων ως επιταχυντών.

- *Εμαγιέ* Είναι υαλώδες επίστρωμα πυριτικής βάσης που παρασκευάζεται από τις ουσίες παρασκευής του γυαλιού (πυριτική άμμος, βόρακας). Είναι ανθεκτικό σε οξέα (εκτός του HF), σε ήπια αλκάλια, υψηλές θερμοκρασίες, βραστό νερό, υδρατμούς και διάφορους οργανικούς διαλύτες, αλλά έχει το μειονέκτημα του υψηλού κόστους και της ευθραυστότητας σε θερμικά και μηχανικά σοκ.
- *Τσιμεντοκονία*: Συνιστά επίστρωμα χαμηλού κόστους με ευκολία εφαρμογής και επιδιόρθωσης. Χρησιμοποιείται ευρύτατα για την προστασία του χυτοσιδήρου και του χάλυβα σε σωληνώσεις ύδρευσης.

## 5.5.4 Οργανικές επικαλύψεις

### 5.5.4.1 Το σύστημα προστασίας των οργανικών επικαλύψεων

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

#### **Αστάρια (primers)**

Το αστάρι αποτελεί βασικό συστατικό όλων των αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων και θεωρείται ότι είναι το πιο σημαντικό στοιχείο του συστήματος προστασίας. Ένα καλό αστάρι γενικά παρέχει την αναστολή ή την επιβράδυνση της διάβρωσης εξαιτίας ασυνεχειών, όπως τα κενά, ή οι ρωγμές στο στρώμα. Προκειμένου να εξασφαλίζεται η ικανοποιητική απόδοση του primer θα πρέπει να παρουσιάζει πολύ καλή πρόσφυση με το μέταλλο βάσης. Πρέπει επίσης να περιέχει κατάλληλη συγκέντρωση αναστολέα που θεωρείται σημαντική παράμετρος για το σύστημα προστασίας, π.χ. πιγμέντα χρωμίου. Τα βασικά χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτει το αστάρι είναι:

- Πρόσφυση με το υπόστρωμα
- Συνοχή

- Αδράνεια σε σχέση με το περιβάλλον
- Καλή σύνδεση με το ενδιάμεσο στρώμα του συστήματος προστασίας
- Κατάλληλη ευκαμψία

### **Ενδιάμεσες επιστρώσεις, Undercoats**

Οι ενδιάμεσες επιστρώσεις (undercoats) εφαρμόζονται για να «συμπληρωθεί» το συνολικό πάχος του συστήματος επίστρωσης, σε συστήματα προστασίας για ειδικές εφαρμογές όπου το πάχος της επικάλυψης και η δομή της αποτελούν σημαντική παράμετρο. Γενικά, όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος της επίστρωσης τόσο μεγαλύτερη διάρκεια ζωής έχει. Αυτό μπορεί να περιλαμβάνει την εφαρμογή πολλών επιστρώσεων.

Τα χαρακτηριστικά των ενδιάμεσων επιστρώσεων (undercoat) είναι τα ακόλουθα:

- Παρέχουν το απαιτούμενο πάχος στο σύστημα της επικάλυψης
- Εμφανίζουν αντοχή στα χημικά
- Εμφανίζουν αντίσταση στη μεταφορά υγρασίας και ατμών
- Παρέχουν μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση
- Έχουν ισχυρή συνοχή
- Έχουν καλή σύνδεση τόσο με το προηγούμενο στρώμα της επικάλυψης, το primer όσο και με αυτό που ακολουθεί, το τελικό επίστρωμα (topcoat).

### **Τελικό επίστρωμα (Finishes ή Topcoats)**

Το τελικό επίστρωμα εξασφαλίζει την αντοχή της εξωτερικής επιφάνειας του συνολικού συστήματος επίστρωσης στους παράγοντες της διάβρωσης και παρέχει την απαιτούμενη εξωτερική εμφάνιση. Το πρώτο τελικό επίστρωμα μπορεί να διασδώσει στο ενδιάμεσο στρώμα (intermediate coat) δημιουργώντας μια αδιαπέραστη εξωτερική επιφάνεια. Ανάλογα με τις συνθήκες έκθεσης, εξασφαλίζει την πρώτη γραμμή άμυνας απέναντι στις καιρικές συνθήκες και στον ήλιο, στην ανοικτή έκθεση, στη συμπύκνωση, σε περιβάλλον χημικών εγκαταστάσεων με υψηλό ποσοστό ρύπων, σε κρούση και σε τριβή και τέλος σε βακτήρια και μύκητες. Συνήθως είναι πιο πυκνό από τα ενδιάμεσα στρώματα. Τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα τελικά

επιστρώματα (topcoats) είναι οργανικές επικαλύψεις που στεγνώνουν στον αέρα (air-drying) και βερνίκια με βάση έλαια που σκληραίνουν με οξείδωση, ακρυλικά και άλλες λάκες που στεγνώνουν με εξάτμιση του διαλύτη, καθώς και οργανικές επικαλύψεις πολυ-ουρεθάνης και εποξικές.

Οργανικές επικαλύψεις πολυ-ουρεθάνης χρησιμοποιούνται ευρέως σε θαλάσσιες κατασκευές. Ωστόσο αυτές οι οργανικές επικαλύψεις είναι αρκετά ψαθυρές και καταστρέφονται σχηματίζοντας ρωγμές και νιφάδες. Για το λόγο αυτό προτιμώνται ακρυλικές οργανικές επικαλύψεις που στεγνώνουν με εξάτμιση του διαλύτη, ως τελικό επίστρωμα. Οι οργανικές αυτές επικαλύψεις μπορούν να αφαιρεθούν τοπικά με διαλύτη μέχρι και το αστάρι.

Τα τελικά επιστρώματα σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να παρέχουν :

- Αδιαπέραστο στρώμα αντίστασης σε διάβρωση για όλο το σύστημα προστασίας \* Αρχικό φράγμα προστασίας από το περιβάλλον
- Καλή αντίσταση στα χημικά, στο νερό και στις καιρικές συνθήκες
- Σκληρότητα και αντίσταση σε εκτριβή της επιφάνειας
- Καλή εξωτερική εμφάνιση

#### **5.5.4.2 Τα βασικά συστατικά των οργανικών επικαλύψεων**

Τα βασικά συστατικά των οργανικών επικαλύψεων είναι :

- Το συνδετικό υλικό (binder)
- Το πιγμέντο (pigment)
- Ο διαλύτης (solvent)

##### ***Το 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 film του 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 προϊόντα πετρελαίου.

### ***Τα πιγμέντα ή χρωστικές***

Τα πιγμέντα είναι ανόργανες ή οργανικές σκόρες 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 σκόρες 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 υδρογόνο της ατμόσφαιρας.

Τα κυριότερα ανόργανα πιγμέντα είναι:  $ZnCrO_4$ ,  $TiO_2$ ,  $BaSO_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $PbCO_3$ , τα καρβίδια του πυριτίου, γραφίτης, μολυβδαινικό ασβέστιο κ.α..

Τα πιγμέντα zinc phosphates είναι σήμερα τα πιο σημαντικά στις αντιδιαβρωτικές οργανικές επικαλύψεις. Η επιλογή του καταλληλότερου συνδετικού υλικού που

πρέπει να χρησιμοποιηθεί με αυτά τα πιγμέντα είναι πολύ σημαντική και μπορεί να επηρεάσει δραστικά την απόδοση. Ο κόκκινος μόλυβδος είναι πιθανόν να επιταχύνει τη διάβρωση μη σιδηρούχων μετάλλων, αλλά ο ασβεστούχος μόλυβδος (calcium plumbate) εξασφαλίζει εξαιρετική πρόσφυση σε γαλβανισμένες επιφάνειες και παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά κατά την εφαρμογή του σε άλλα μέταλλα.

### ***Ο διαλύτης***

Οι διαλύτες χρησιμοποιούνται με σκοπό τη μείωση του ιξώδους της συνδετικής ουσίας, όταν η ουσία αυτή είναι υψηλού ιξώδους και ως υλικά αραίωσης ώστε να διευκολύνουν την εφαρμογή της βάσης. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι αλειφατικοί ή αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, εστέρες, κετόνες κ.λ.π. 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 μεγάλο χρονικό διάστημα ενώ μειονεκτούν ως προς τα άλλα χρώματα στη ροή, την κατεργασιμότητα, την αντίσταση σε υγρασία και στις 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 καλύτερη εφαρμογή του υλικού και έλεγχος των διαδικασιών ξήρανσης και θερμοσκλήρυνσής του.

Οι διαλύτες μπορεί να διακριθούν στις ακόλουθες κατηγορίες :

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

### 5.5.4.3 Εφαρμογή επιστρώσεων

Ως «εφαρμογή επίστρωσης» περιγράφεται η λήψη και μεταφορά 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 πιο 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 τον ψεκασμό παρά με την εφαρμογή με βούρτσα ή με ρολό. Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές εφαρμογής και ο εξοπλισμός τους είναι:

- Βαφή με πινέλο (brushing)
- Βαφή με ρολλό (Rolling)
- Βαφή με ψεκασμό

#### Συνθήκες εφαρμογής οργανικών επικαλύψεων

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

**Θερμοκρασία:** Η θερμοκρασία του αέρα και η θερμοκρασία του μετάλλου-κράματος επηρεάζουν την εξάτμιση του διαλυτικού, τις ιδιότητες του βουρτσίσματος και του ψεκασμού, το χρόνο του στεγνώματος και της σκλήρυνσης, κτλ. Όπου απαιτείται θέρμανση, αυτή πρέπει να γίνεται μόνο με έμμεσες μεθόδους.

**Υγρασία:** Οι επικαλύψεις δεν πρέπει να εφαρμόζονται όταν υπάρχει συμπύκνωση στην επιφάνεια του μετάλλου-κράματος ή ανάλογη υγρασία στην ατμόσφαιρα που θα επηρεάσει την ξήρανση της επικάλυψης. Κανονικά στην πράξη πρέπει να μετράται η θερμοκρασία του χάλυβα με ένα θερμόμετρο επαφής και να εξασφαλίζεται ότι διατηρείται τουλάχιστον 3°C πάνω από το σημείο δρόσου.

## 5.5.5 Προστασία από τη διάβρωση με πολυμερή

### 5.5.5.1 Ταξινόμηση πολυμερών

Μας απασχολεί κυρίως η ταξινόμηση των πολυμερών ως προς τα α) επίπεδα οργάνωσης και β) ως προς τις ιδιότητες :

A) Επίπεδα οργάνωσης πολυμερών :

- Ομοπολυμερή (homopolymers) : αποτελούνται μόνο από ένα είδος μονομερούς, π.χ PE και είναι τύπου :



- Συμπολυμερή (copolymers) : Αποτελούνται συνήθως από δύο είδη μονομερών A και B και ανάλογα με τη διαδοχή των A και B διακρίνονται σε
  - Τυχαία
  - Εναλλασσόμενα
  - Τμηματικά
  - Ενοφθαλμισμένα

Ως προς τις ιδιότητές τους τα πολυμερή διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες τεράστιας σημασίας για την κατασκευαστική βιομηχανία :

- **θερμοπλαστικά (thermoplastics)**. Αποτελούνται από κυρίως γραμμικά μόρια που με τη θέρμανση μαλακώνουν και ρέουν. λόγω χαλάρωσης των μοριακών δεσμών και αφού μορφοποιηθούν. αποψύχονται και στερεοποιούνται. Η διεργασία αυτή είναι αντιστρεπτή. Τα θερμοπλαστικά είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες. Στα θερμοπλαστικά ευρείας και βιομηχανικής χρήσεως περιλαμβάνονται το πολυαιθυλένιο (PE), το χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC), το πολυπροπυλένιο (PP) το πολυστυρένιο (PS), το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), τα πολυαμίδια (Nylon) καθώς επίσης και η οικογένεια των φθοροπολυμερών.
- **θερμοσκληρυνόμενα (thermosets ή thermosetting plastics)**. Πρόκειται για δισδιάστατα ή τρισδιάστατα δίκτυα, αποτελούμενα από μικρά, σχετικά,

μακρομόρια που προέρχονται από την επανάληψη του μονομερούς μερικές εκατοντάδες φορές. Κατά την ανάμιξη των συστατικών του πολυμερούς (Ρητίνη με το αντίστοιχο σκληρυντικό), με ή χωρίς θέρμανση, το πολυμερές σκληραίνει και μορφοποιείται κατά αναντιστρεπτό τρόπο. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία, διότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας διασπώνται οι δευτερεύοντες δεσμοί, αν και το πολυμερές δεν τήκεται λόγω της ιδιάζουσας δικτυωτής κατανομής των μακρομορίων του. Συνήθως είναι άμορφα. Τα κυριότερα θερμοσκληρυνόμενα είναι τα φαινολικά πολυμερή (φαινοπλάστες ή βακελίτες), οι εποξυδικές ρητίνες, οι αμινοπλάστες (ρητίνες ουρίας ή μελαμίνης με φορμαλδεϋδη), οι πολυεστέρες

- **ελαστομερή (elastomers ή rubbers).** Είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Κατά τη φόρτισή τους μπορούν να υποστούν μεγάλες παραμορφώσεις, και να επανέλθουν στο αρχικό τους σχήμα μετά την άρση του φορτίου, -ιδιότητα υπερελαστικότητας. Οι χαρακτηριστικότεροι αντιπρόσωποι των ελαστομερών είναι το ελαστικό κόμμι, το συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, το συνθετικό πολυισοπρένιο, το ελαστικό στυρένιο-βουταδιένιο, το πολυ-χλωροπρένιο και οι σιλικόνες.

#### 5.5.5.2 Ακρυλικά πολυμερή

Τα ακρυλικά πολυμερή είναι ενώσεις που τα μονομερή τους περιέχουν την ακρυλική ομάδα στο μόριο τους. 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. Το πιο γνωστό πολυμερές είναι ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (PMMA) που προκύπτει από τον πολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα. Αυτό είναι το γνωστό σε όλους Plexiglas. Στα ακρυλικά πολυμερή ανήκει η οικογένεια των **Paraloid**, ακρυλικές θερμοπλαστικές ρητίνες, τα οποία είναι συμπολυμερή μεθυλ-ακρυλικού και αιθυλ-μεθακρυλικού εστέρα και χρησιμοποιούνται ευρέως



στη συντήρηση έργων τέχνης και αρχαιοτήτων από το 1950. Πιο συγκεκριμένα παράδειγμα θερμοπλαστικής ακρυλικής ρητίνης είναι το **Paraloid B67** το οποίο προκύπτει από τον πολυμεθακρυλικό ισοβουτυλεστέρα PiBMA. Είναι ένα εξαιρετικά υδρόφοβο 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. Επίσης στα ακρυλικά πολυμερή ανήκει και το **Incralac** το οποίο εκτός από την ακρυλική του βάση περιέχει αναστολείς διάβρωσης και απορροφητές υπεριώδους ακτινοβολίας οι οποίοι προλαμβάνουν την αποικοδόμηση του φιλμ στην έκθεσή του σε ηλιακό φως.

#### ❖ *Προσθήκη νανο-αλούμινας*

Το οξείδιο του αλουμινίου είναι μία ένωση του αργιλίου και του οξυγόνου με χημικό τύπο  $Al_2O_3$ . 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. Το οξείδιο του αλουμινίου, η αλλιώς αλούμινα, συναντάται σε επτά πολύμορφες μεταβατικές φάσεις.

Τα νανοσωματίδια της αλούμινας συναντιούνται σε δύο μορφές, την α και την γ. Η α φάση έχει υδρόφιλο χαρακτήρα και 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 δραστηριότητα 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.

#### **5.5.6 Συνήθεις οργανικές επικαλύψεις ορείχαλκου**

Τα διακριτικά χρώματα του χαλκού και των κραμάτων του τον καθιστούν πολύτιμο για αρχιτεκτονικά και εμπορικά αντικείμενα και αντικείμενα τέχνης. Οι φυσικοί μεταλλικοί του τόνοι ποικίλλουν από κοκκινωπό σε αργυρό χρώμα και μπορούν να

ληφθούν και άλλα χρώματα με χημική ή ηλεκτροχημική επεξεργασία. Ο χαλκός και τα κράματά του είναι εξαιρετικά ανθεκτικά στη διάβρωση, αλλά αποχρωματίζεται και θαμπώνει τελικά με την έκθεση του στην ατμόσφαιρα ή κατά την χειρονακτική του επεξεργασία. Η εμφάνιση αυτών των μετάλλων μπορεί να διατηρηθεί με την εφαρμογή λεπτών διαφανών προστατευτικών επιστρώσεων στις επιφάνειές τους. Αυτές οι επικαλύψεις είναι οργανικές χημικές ουσίες που σκληραίνουν σε θερμοκρασία δωματίου ή με ψήσιμο και συνήθως εφαρμόζονται αραιωμένα με κάποιον διαλύτη.

Ο πιο συνήθεις επικαλύψεις ορείχαλκου είναι :

- *Νιτροκυτταρίνη*: Οι επικαλύψεις νιτροκυτταρίνης είναι οι λιγότερο δαπανηρές και συνηθέστερες επιστρώσεις που ξηραίνονται στον αέρα, και χρησιμοποιούνται για εσωτερικούς κυρίως χώρους. Είναι τροποποιημένα με αλκυδικές ή ακρυλικές ρητίνες. Οι επαχθείς νιτροκυτταρίνης χρησιμοποιούνται και σε εξωτερικές εφαρμογές, ωστόσο, συνήθως απογυμνώνονται και αντικαθίστανται σε διαστήματα μικρότερα του ενός έτους. Δεν έχουν μεγάλη αντοχή στις χημικές ουσίες, αλλά στεγνώνουν γρήγορα και είναι εύκολες στη χρήση.
- *Ακρυλικές* : Οι ακρυλικές επιστρώσεις διατίθενται σε συνθέσεις για ξήρανση στον αέρα ή θερμοσκληρυνόμενες. Τα ακρυλικά είναι σχετικά υψηλού κόστους υλικά. Οι τροποποιήσεις ακρυλικές επικαλύψεις που ξηραίνονται στον αέρα είναι δημοφιλείς για εξωτερικές εφαρμογές, ενώ οι θερμοσκληρυνόμενες είναι χρήσιμες για εσωτερικές εφαρμογές που απαιτούν υψηλή αντοχή στη θερμότητα και την τριβή. Εφόσον οι θερμοσκληρυνόμενες επικαλύψεις δεν απομακρύνονται εύκολα, είναι ακατάλληλες για σημαντικές αρχιτεκτονικές εφαρμογές.
- *Εποξειδικές* : Οι εποξειδικές επιστρώσεις έχουν εξαιρετική αντοχή στη φθορά και στα χημικά. Είναι σχετικά ακριβές και είναι διαθέσιμες μόνο ως θερμοσκληρυνόμενες ή ως δύο μερών ( παρουσία καταλύτη) συνθέσεις με σχετικά μικρής διάρκειας ζωή. Είναι καλές για σημαντικές εσωτερικές εφαρμογές, αλλά υποβαθμίζονται ραγδαία και αλλοιώνονται (μαυρίζουν) σε λίγους μήνες της εκτεταμένης εξωτερικής έκθεσης.
- *Σιλικόνες*: Οι σιλικόνες παρέχουν τις καλύτερες δυνατότητες όταν απαιτούνται επικαλύψεις που πρέπει να λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιούνται

λεπτά φιλμ αυτών των υψηλού κόστους επικαλύψεων και μπορεί να είναι απαραίτητη η χρήση μιας δεύτερης ανθεκτικότερης στην τριβή λάκκας. Ενώσεις απορρόφησης υπεριώδους προστίθενται για να αποφευχθεί το μαύρισμα και η αλλοίωση της σιλικόνης κατά τη διάρκεια εξωτερικών εκθέσεων.

- *Αλκυδικές:* Κατά την εφαρμογή αλκυδικών επικαλύψεων είναι απαραίτητο το αργό στέγνωμα ή το ψήσιμο. Τροποποιημένες με ρητίνες μελαμίνης ,αυτές οι επικαλύψεις είναι χαμηλού κόστους και αρκετά ανθεκτικές για εξωτερικές εφαρμογές. Η αντοχή τους στις χημικές ουσίες είναι συνήθως καλή.
- *Ουρεθάνες:* Η υποβάθμιση του χρώματος στην εξωτερική έκθεση υπήρξε πρόβλημα με τις επιστρώσεις ουρεθάνης. Η ανθεκτικότητα στα χημικά και την τριβή είναι καλή ακόμη και για τις επικαλύψεις που στεγνώνουν στον αέρα.
- *Ακετοβουτυρική ή οξική κυτταρίνη:* Συνήθως χρησιμοποιούνται σε εσωτερικές εφαρμογές, και είναι επικαλύψεις που στεγνώνουν στον αέρα και έχουν μεταβαλλόμενο κόστος και ιδιότητες. Έχουν την τάση να μαυρίζουν κατά τη διάρκεια της εξωτερικών εφαρμογών.
- *Βινυλικές:* Οι επικαλύψεις βινυλίου απαιτούν σταθεροποίηση έναντι στην υποβάθμιση λόγω της υπεριώδους ακτινοβολίας. Είναι σχετικά μαλακά και εύκαμπτα επιστρώματα.
- *Φιλμ (μεμβράνες) πολυβίνυλο-φθοριδίου(Tedlars):* Εφαρμόζονται με ρολό και συγκολλούνται με κόλλα. Οι Tedlars μεμβράνες έχουν χρησιμοποιηθεί για να προστατέψουν ελάσματα ορείχαλκου σε εξωτερικές εφαρμογές. Έχει προβλεφθεί ότι οι διάφανες αυτές επικαλύψεις εφαρμοσμένες σε κατάλληλα προετοιμασμένες επιφάνειες μπορούν να παρέχουν προστασία μέχρι και 20 χρόνια.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>**

## 6. Πειραματική Διαδικασία

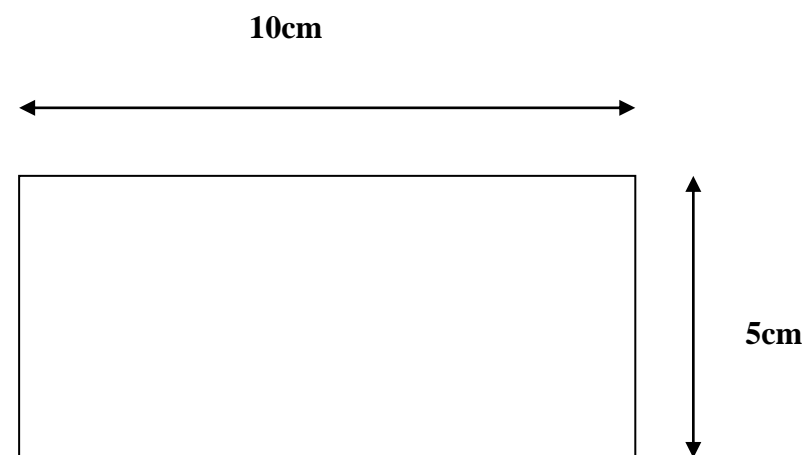
### 6.1 Γενικά

Στην παρούσα εργασία έγινε μελέτη της προστασίας από την διάβρωση, δοκιμίων ορείχαλκου επικαλυμμένων με διαφορετικά αντιδιαβρωτικά επιστρώματα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της διάβρωσης και κατ' επέκταση της προστασίας των δοκιμίων είναι η μέθοδος Tafel, η μέθοδος της Αντίστασης Πόλωσης (Polarization Resistance) η μέθοδος της Ηλεκτροχημικής Σύνθετης Αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy) και η μέθοδος απώλειας μάζας, οι οποίες θα αναλυθούν πληρέστερα παρακάτω. Τα δοκίμια επικαλύφθηκαν με τρία διαφορετικά επιστρώματα και στη συνέχεια διαβρώθηκαν σε θάλαμο αλατονέφωσης. Χρησιμοποιήθηκαν 27 δοκίμια, 9 ανά σύνθεση, ορθογωνικής διατομής διαστάσεων 10cm×5cm και πάχους 1,61mm σχήμα (6.1). Οι επικαλύψεις ήταν οι εξής:

- Paraloid B67 14% w/v με 2% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(nano-alumina) επί ξηρής βάσης πολυμερούς
- Incralac 20% w/w σκέτο
- Επινικέλωση πάχους 4 μm και 6μm (nickel electroplating)

Κρατήθηκε 1 δοκίμιο ανά σύνθεση ως μάρτυρας (blank) στα οποία έγιναν ηλεκτροχημικές μετρήσεις.

Επιπλέον μπήκαν στο θάλαμο 10 μη επικαλυμμένα δοκίμια ορείχαλκου ιδίων διαστάσεων, όπου κρατήθηκε και σε αυτή την περίπτωση 1 δοκίμιο μάρτυρας(blank) για ηλεκτροχημικές μετρήσεις.



Σχήμα 6.1 διαστάσεις δοκιμίων

## 6.2 Περιγραφή Προστατευτικών Επικαλύψεων

- I. *Paraloid B67 14% w/v με 2% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nano-alumina)* επί ξηρής βάσης πολυμερούς: Ακρυλική, θερμοπλαστική ρητίνη ανθεκτική στο χρόνο και την υγρασία. Η σταθερότητά του είναι εξαιρετικά υψηλή και εντάσσεται συνεπώς στην τάξη A της κλίμακας Feller. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή βερνικιών σε ζωγραφικά έργα. Είναι διαλυτό σε λιγότερο πολικούς διαλύτες από το Paraloid B72.

Σύσταση: Συμπολυμερές ισοβουτυλ-μεθακρυλικού εστέρα

Θερμοκρασία υαλώδους

Μετάπτωσης (T<sub>g</sub>) : 50°C

- II. *Incalac*: Το Incralac είναι ένα προστατευτικό βερνίκι για τον χαλκό και τα κράματά του. Η σύστασή του έχει προταθεί από το Διεθνές Ινστιτούτο Έρευνας για τον Χαλκό (INCRA: International Copper Research Association) και περιλαμβάνει εκτός από την ακρυλική του βάση (methyl methacrylate copolymer), αναστολείς διάβρωσης και απορροφητές υπεριώδους ακτινοβολίας οι οποίοι προλαμβάνουν την αποικοδόμηση του φιλμ στην έκθεσή του σε ηλιακό φως. Σχηματίζει διαυγές, πολύ γυαλιστερό φιλμ με μεγάλη ελαστικότητα και ανθεκτικότητα στο κρακελάρισμα και την απολέπιση. Κατάλληλο για χρήση σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους. Αραιώνεται με τολουόλιο.

- III. *Βιομηχανική ηλεκτρολυτική επινικέλωση μέσου πάχους 5μm*

## 6.3 Προετοιμασία Δοκιμίων

Αρχικά όλα τα δοκίμια αριθμήθηκαν και έπειτα καθαρίστηκαν με μαλακό σφουγγάρι, νερό και απορρυπαντικό και αφέθηκαν να στεγνώσουν τελείως. Έπειτα με ειδική λαβίδα τοποθετήθηκαν σε δοχείο που περιείχε καθαρή ακετόνη για 10 περίπου λεπτά για να καθαριστεί τελείως η επιφάνεια από πιθανές επιπλέον ακαθαρσίες. Αφού τα δοκίμια έμειναν πάλι να στεγνώσουν για 2 ώρες ζυγίστηκαν με

ζυγαριά ακριβείας, έγινε καταγραφή των βαρών τους και ξεκίνησε η διαδικασία της βαφής με τα πολυμερή επιστρώματα Paraloid B67 και Incralac.

Η διαδικασία της βαφής είχε ως εξής:

- 1 οριζόντιο πέρασμα με μαλακό πινέλο της εμπρόσθιας όψης
- Στέγνωμα για 3 ώρες
- 1 κάθετο πέρασμα με μαλακό πινέλο της εμπρόσθιας όψης
- Στέγνωμα για 2 μέρες
- 1 οριζόντιο πέρασμα με μαλακό πινέλο της πίσω όψης
- Στέγνωμα για 3 ώρες
- 1 κάθετο πέρασμα με μαλακό πινέλο της πίσω όψης
- Στέγνωμα για 2 μέρες
- Επανάληψη της παραπάνω διαδικασίας άλλες 2 φορές ώστε να επιτευχθεί ικανοποιητικό πάχος επιστρώματος

Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία της βαφής, χρησιμοποιήθηκε μονωτική ταινία για να προστατευθούν οι ακμές των δοκιμίων (εικόνα 6.1), όπου είναι σημεία έναρξης της διάβρωσης εξαιτίας της συγκέντρωσης τάσεων λόγω της κοπής, της ύπαρξης τριεπιφάνειας και της δυσκολίας εφαρμογής του επιστρώματος. Έπειτα ξανά τα δοκίμια ζυγίστηκαν σε ζυγαριά ακριβείας και τα τοποθετήθηκαν στα ειδικά στηρίγματα, όπως φαίνεται στην εικόνα (6.2) και τα τοποθετήσαμε στον θάλαμο αλατονέφωσης εικόνα (6.3).



**Εικόνα 6.1**



**Εικόνα 6.2**



**Εικόνα 6.3**

#### **6.4 Διάταξη και ιδιότητες Θαλάμου Αλατονέφωσης:**

Ο θάλαμος εκ νέφωσης αποτελείται από μια μεγάλη κυλινδρική βάση η οποία σφραγίζεται από πάνω με ένα διαφανή θόλο που έχει την δυνατότητα να ανοίγει και να κλείνει όποτε απαιτείται για την τοποθέτηση δοκιμίων. Σύμφωνα με τα Αμερικανικά Πρότυπα Ελέγχου Υλικών (ASTM B117 ) για την συσκευή αλατονέφωσης θα πρέπει να ισχύουν τα εξής:

Σταγόνες διαλύματος οι οποίες συσσωρεύονται στο θόλο του θαλάμου εκ νέφωσης δεν επιτρέπεται να πέφτουν πάνω στα εξεταζόμενα δοκίμια.

Οι σταγόνες διαλύματος που πέφτουν από τα δοκίμια δεν πρέπει να επιστραφούν στη δεξαμενή διαλύματος για επαναψεκασμό.

Τα υλικά κατασκευής της συσκευής πρέπει να είναι τέτοια ώστε να μην επηρεάζονται από τις διαβρωτικές ιδιότητες του διαλύματος

Η θέση των δοκιμίων μέσα στον θάλαμο πρέπει να είναι τέτοια ώστε να ικανοποιούνται οι ακόλουθες απαιτήσεις:



Τα δοκίμια πρέπει να στηρίζονται ή να κρέμονται έτσι ώστε να σχηματίζουν γωνία 15<sup>ο</sup> έως 30<sup>ο</sup> μοίρες με την κατακόρυφο.

Τα δοκίμια δεν πρέπει να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους ή με οποιοδήποτε άλλο μεταλλικό υλικό.

Κάθε δοκίμιο πρέπει να τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι δυνατή η ελεύθερη διαβροχή όλων των άλλων δοκιμίων.

Διαβρωτικό διάλυμα από ένα δοκίμιο δεν πρέπει να στάζει σε κανένα άλλο δοκίμιο.

Στο κέντρο του πυθμένα της βάσης βρίσκεται η βαλβίδα ψεκασμού πάνω από την οποία τοποθετείται ένας κενός μακρύς κύλινδρος σχετικά μικρής διαμέτρου έτσι ώστε κατευθύνεται η ροή των σταγονιδίων και ο ψεκασμός να γίνεται από ψηλά καταλαμβάνοντας σχεδόν ολόκληρη την επιφάνεια του θόλου. Επίσης στον πυθμένα βρίσκεται η αντίσταση που προσδίδει την απαιτούμενη θερμότητα στο θάλαμο και η οποία θα πρέπει να καλύπτεται συνεχώς με νερό. Νερό θα πρέπει να υπάρχει περιφερειακά στη βάση του θόλου έτσι ώστε να υπάρχει στεγανότητα και να μην διαρρέει το μίγμα του αέρα με τα σταγονίδια. Ως διαβρωτικό μέσον χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα 5% w/w.



**Εικόνα 6.3** Διάταξη θαλάμου αλατονέφωσης

## 6.5 Μεθοδολογία Μετρήσεων

Τα δοκίμια (επικαλυμμένα και μη) τοποθετήθηκαν και παρέμειναν στον θάλαμο αλατονέφωσης για διαφορετικούς χρόνους. Εξαιτίας της αρκετά διαφορετικής, μακροσκοπικά, συμπεριφοράς του επιστρώματος Paraloid B67, σε σχέση με του Inccralac και της επινικέλωσης, οι χρόνοι παραμονής ήταν διαφορετικοί με δύο μόνο κοινούς και για τις τρεις επικαλύψεις. Επιπροσθέτως κρατήσαμε έναν επιπλέον χρόνο για τα επινικελωμένα δοκίμια. Στον πίνακα(6.1) παρουσιάζονται τα δοκίμια και οι αντίστοιχοι χρόνοι παραμονής και στον πίνακα (6.2) τα δοκίμια μάρτυρες (blank) που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές Tafel σε χρόνο  $t_0=0$ .

Μετά από κάθε χρόνο, τα δοκίμια εκπλένονταν με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθούν τα υδατοδιαλυτά προϊόντα

Προετοιμασία δοκιμίων για ηλεκτροχημικές και μη ηλεκτροχημικές μετρήσεις:

- Στέγνωμα
- Μέτρηση βαρών
- Φωτογράφιση
- Κατάλληλο μασκάρισμα με μονωτική ταινία αφήνοντας εκτεθειμένη μόνο την προς μέτρηση επιφάνεια
- Μέτρηση εκτεθειμένης επιφάνειας δοκιμίου
- Διεξαγωγή ηλεκτροχημικών δοκιμών σε αεριζόμενο ηλεκτροχημικό κελί χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη, διάλυμα 5% w/w NaCl, όγκου 500 ml.
- Μετά το πέρας των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, τα δοκίμια ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και στέγνωσαν και έπειτα εμβαπτίστηκαν σε δοχεία με τον αντίστοιχο διαλύτη τους (ακετόνη ή τολουόλιο) για την αφαίρεση του πολυμερικού επιστρώματος. Έπειτα τα στεγνά μεταλλικά δοκίμια εμβαπτίστηκαν για πολύ μικρό χρόνο (δευτερόλεπτα) σε ειδικό μη εμπορικό αντιδραστήριο ( μείγμα υδροχλωρικού οξέως με αναστολέα διάβρωσης) για την απομάκρυνση των μη υδατοδιαλυτών προϊόντων διάβρωσης που είχαν αποτεθεί στις επιφάνειες των δοκιμίων.
- Μέτρηση τελικών βαρών των δοκιμίων
- Υπολογισμός απωλειών βάρους ανά μονάδα επιφάνειας για όλες τις

σειρές δοκιμών, σε όλους τους χρόνους

**Πίνακας 6.1**

επικάλυψη	Ώρες έκθεσης/αριθμοί δοκιμών					
	24h/δοκίμια	72h/δοκίμια	192h/δοκίμια	336h/δοκίμια	552h/δοκίμια	1032h
Paraloid B 67 2% nano Alumina		20,21,23	22,24,25	26,27,29		
Incralac			0,19,17	11,12,14	13,15,18	
Ni-Plated Brass		1	2,5	6,10,8	4	3,9
Uncoated Brass	60,61	65,66	62,64	63,69	67,68	

**Πίνακας 6.2**

επικάλυψη	Δοκίμια blank (δοκιμές Tafel) $t_0=0$
Paraloid B67	28
Incralac	16
Ni-Plated	7
Uncoated	70

## **6.6 Πειραματικές Μέθοδοι Προσδιορισμού/Εκτίμησης της Διάβρωσης**

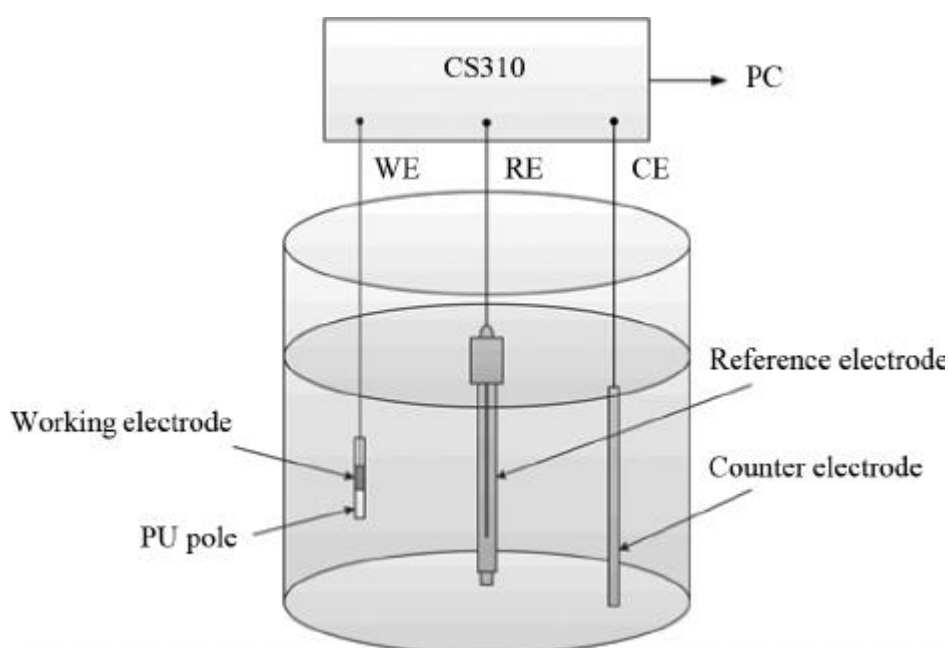
### **Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι- Γενικά.**

Για την μακροχρόνια πρόβλεψη του ρυθμού της διάβρωσης επινοήθηκε η μέθοδος των δυναμοστατικών-εντασιοστατικών καμπυλών πόλωσης. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην ανοδική φόρτιση του δοκιμίου που επιταχύνει τη διάβρωση και μας

δίνει αποτελέσματα για μακροχρόνια έκθεση των δοκιμίων σε διαβρωτικό περιβάλλον. Σύμφωνα με τις καμπύλες αυτές με καθοδική φόρτιση προκύπτουν δεδομένα για τη συμπεριφορά των δοκιμίων σε καθοδική φόρτιση, ενώ με ανοδική και καθοδική φόρτιση μπορεί να προκύψουν στοιχεία για την ταχύτητα διάβρωσης.

**Ηλεκτροχημική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις ποτενσιοδυναμικές δοκιμές και για την μέθοδο σύνθετης μιγαδικής αντίστασης:**

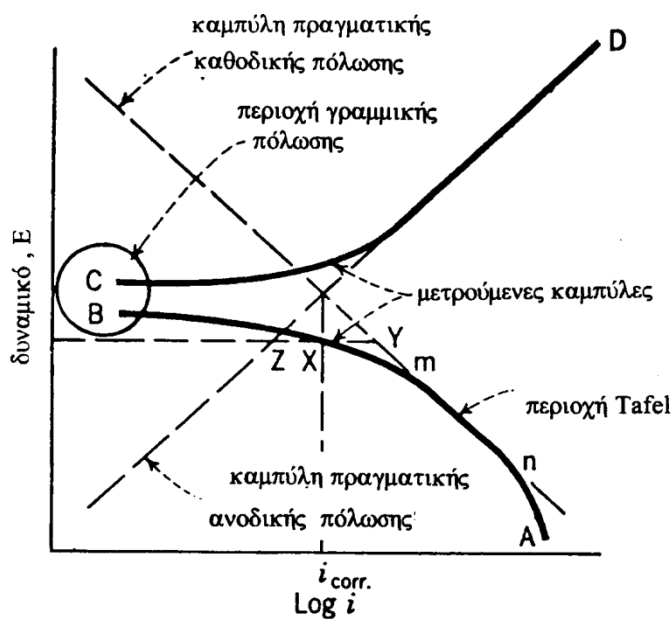
Η διάταξη του ηλεκτροχημικού κελιού που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία φαίνεται στο σχήμα (6.2) Το δοκίμιο τοποθετήθηκε σε δοχείο διαλύματος χλωριούχου νατρίου (NaCl) περιεκτικότητας 5% w/w (χρησιμοποιήθηκε ίδιος ηλεκτρολύτης για την έκθεση στον θάλαμο αλατονέφωσης και τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις). Στο ίδιο δοχείο τοποθετήθηκε ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο από πλατίνα και το ηλεκτρόδιο αναφοράς που ήταν από καλομέλινα. Το δοχείο συνδέθηκε με τον υπολογιστή και με την πηγή ρεύματος η οποία με τη βοήθεια του δυναμοστάτη (ποτενσιοστάτη) επιβλήθηκαν διάφορες εναλλασσόμενες τάσεις (θετικές ή αρνητικές) μεταξύ δοκιμίου και ηλεκτροδίου αναφοράς και μετρήθηκαν οι αντίστοιχες εντάσεις του ρεύματος που πέρασαν από το κύκλωμα. Η επιβολή των πειραματικών παραμέτρων για την εκάστοτε μέτρηση και η επεξεργασία των μετρήσεων γίνεται με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού.



**Σχήμα 6.2** Διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού

Κατά την ανοδική φόρτιση επιτείνεται η διαβρωτική δράση δηλαδή οξείδωση του μετάλλου-κράματος ( διάλυση  $\Rightarrow$  απώλεια ηλεκτρονίων), ενώ κατά την καθοδική φόρτιση επιτείνεται η αναγωγική δράση, δηλαδή η πρόσληψη ηλεκτρονίων, αναγωγή. Στο σημείο τομής των δυο καμπυλών (ισορροπία) βρίσκεται το δυναμικό διάβρωσης και η ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Στο σημείο αυτό προφανώς γίνονται ταυτόχρονα οι δύο δράσεις οξείδωσης και αναγωγής με την ίδια ταχύτητα. Πάντως οι μετρούμενες καμπύλες είναι οι CD και BA (σχήμα 6.3) και οι πραγματικές προκύπτουν από προέκταση των ευθύγραμμων τμημάτων τους. Οπότε από την τομή τους προκύπτει η ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Ανεξάρτητα από τη δυνατότητα που προσφέρουν τέτοιες καμπύλες για την σύγκριση της διαβρωτικότητας διαφόρων μετάλλων και κραμάτων, όπως θα δούμε παρακάτω, με αυτές μπορεί να υπολογιστεί η απώλεια υλικού σε ορισμένο χρονικό διάστημα, δηλ. η ηλεκτροχημική ταχύτητα διάβρωσης. Για τον σκοπό αυτό αρκεί η καθοδική φόρτιση του δοκιμίου ξεκινώντας από το δυναμικό διάβρωσης.

Όταν συμβαίνει ηλεκτροχημική διάβρωση το ρεύμα που ρέει μεταξύ ανόδου και καθόδου προκαλεί μια αλλαγή στο ηλεκτροδιακό δυναμικό. Αυτή η αλλαγή ορίζεται ως πόλωση (polarization) και επηρεάζει το ρυθμό διάβρωσης. Αντίστοιχα το δυναμικό ισορροπίας ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης και η προκαλούμενη από φαινόμενο πυκνότητα ρεύματος μπορεί να μετρηθεί.



Σχήμα 6.3

### ➤ Ηλεκτροχημική Μέθοδος Tafel

Η μέθοδος Tafel βασίζεται στο γεγονός ότι μακριά από το δυναμικό διάβρωσης ισχύει ευθύγραμμη σχέση μεταξύ δυναμικών και λογαρίθμου της έντασης διάβρωσης δηλ. η θεωρητικές καμπύλες πόλωσης ταυτίζονται με τις μετρούμενες οπότε με προέκταση τους βρίσκεται η ένταση διάβρωσης:  $i_{\text{διαβρ.}}$  (βλέπε σχήμα 6.3). Από το ίδιο σχήμα φαίνεται ότι δεν χρειάζονται και οι δυο καμπύλες (ανοδική και καθοδική), το  $i_{\text{διαβρ.}}$  βρίσκεται από το σημείο τομής της καθοδικής γραμμής Tafel και του δυναμικού διάβρωσης. Αν εφαρμοστεί ο νόμος του Faraday

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

όπου  $i_d$ : η ένταση διάβρωσης,  $M$ : το μοριακό βάρος του μετάλλου  $n_e$ : ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά ιόν, και  $F$ : η σταθερά Faraday = 96500Cb  
βρίσκεται το  $\beta$  σε χρόνο  $t$

Τονίζεται ότι κατά κανόνα η απώλεια βάρους που βρίσκεται με αυτόν τον τρόπο διαφέρει πολύ από την απευθείας μετρούμενη, την πραγματική απώλεια βάρους.

Για να πάρει κανείς μια προκαταρκτική εικόνα της ταχύτητας διάβρωσης μπορεί να χρησιμοποιήσει τη μέθοδο αυτή μετά από διόρθωση των τιμών με τη βοήθεια της πραγματικής απώλειας βάρους.

Γενικά το αποτέλεσμα της τεχνικής Tafel είναι μία γραφική παράσταση του λογαρίθμου της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού. Η ανάλυση της καμπύλης αυτής οδηγεί στα ακόλουθα:

- Δυναμικό Διάβρωσης
- Ρεύμα και Ρυθμός Διάβρωσης
- Αντίσταση Πόλωσης
- Κινητικές πληροφορίες – συντελεστές Beta ( $b_a$ ,  $b_c$ ) – για την ανοδική και καθοδική αντίδραση

Τα πειράματα Tafel χρησιμοποιούνται για την παροχή ποσοτικών πληροφοριών για το ρυθμό διάβρωσης.

➤ Ηλεκτροχημική Μέθοδος Αντίστασης Πόλωσης(Polarization Resistance)

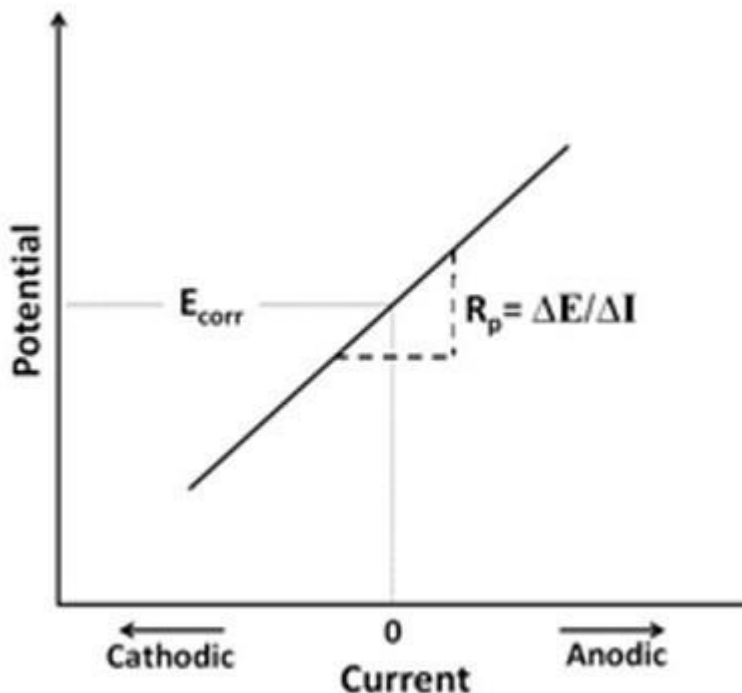
Παραλλαγή της κλασικής μεθόδου των καμπυλών πόλωσης, είναι η τεχνική της αντίστασης πόλωσης. Με την τεχνική αυτή γίνεται σάρωση δυναμικού σε πολύ στενή περιοχή ,συνήθως  $\pm 25$  mV περί του  $E_{corr}$  (εμείς εφαρμόσαμε  $\pm 10$ mV),όπου η αντίσταση πόλωσης  $R_p$  υπολογίζεται από την εφαπτομένη της καμπύλης πόλωσης στο  $E_{corr}$ :

$$R_p = (dE/dt)_{E \rightarrow E_{corr}}$$

Με τον υπολογισμό του  $R_p$  έπειτα υπολογίζουμε το ρεύμα διάβρωσης από την εξής σχέση :

$$I_{corr} = [(b_a \cdot b_c)/2.3 (b_a + b_c)] \cdot (1/ R_p)$$

$b_a$ ,  $b_c$ : συντελεστές ανοδικής και καθοδικής πόλωσης, που υπολογίστηκαν με την μέθοδο Tafel.



Σχήμα 6.4 υπολογισμός αντίστασης πόλωσης από την εφαπτομένη της

καμπύλης πόλωσης στο  $E_{\text{corr}}$ .



➤ **Μέθοδος Σύνθετης (μυγαδικής) Αντίστασης-Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)**

*Γενικά:* Η μέτρηση της ηλεκτροχημικής σύνθετης (ή μυγαδικής) αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) έχει γίνει δημοφιλέστατη τα τελευταία χρόνια στις ηλεκτροχημικές μελέτες και γενικά στην μελέτη των υλικών. Η τεχνική αυτή προσφέρει την δυνατότητα της ανάλυσης των σταδίων μιας αντίδρασης, όταν χρησιμοποιείται ευρεία περιοχή συχνοτήτων. Επίσης στο πεδίο της μελέτης των υλικών χρησιμεύει για την αποκάλυψη σχέσεων μεταξύ ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών και φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Στην ηλεκτροχημεία, χρησιμοποιείται για τον έλεγχο:

- Των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των πολυμερών (διηλεκτρικές ιδιότητες, αγωγιμότητα).
- Της αναστολής ή επιβράδυνσης της διάβρωσης (ομοιόμορφης ή τοπικής).
- Της παθητικοποίησης των μετάλλων (των ανοξειδωτων χαλύβων και των ανοδικών στρωμάτων των μετάλλων).
- Της συμπεριφοράς προστατευτικών πολυμερών (αντιδιαβρωτικών χρωμάτων). Της ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων (απόθεση Ni, Zn, Ag, κ.λπ.).
- Σε μπαταρίες και σε παρόμοιες πηγές ενέργειας (κελιά καυσίμων, στερεοί ηλεκτρολύτες).
- Και την έρευνα των μη μεταλλικών επιστρωμάτων σε μέταλλα, που είναι πολύ διαδεδομένη και περίπλοκη εξαιτίας της μεγάλης αντίστασης του επιστρώματος.

*Ορισμός:*

Για την άριστη απόκριση των οργάνων, το επιβαλλόμενο δυναμικό είναι ημιτονοειδούς μορφής, δηλαδή:

$$E_t = E_0 \eta \mu(\omega t) \quad (1)$$

Για γραμμικά συστήματα, δηλαδή όπου υπάρχει συνεχής εξέλιξη του φαινομένου της διάβρωσης (π.χ. μη ρήξη επιστρώματος προϊόντων διάβρωσης, ομοιογενή επιστρώματα) η απόκριση είναι επίσης ημιτονοειδής και ορίζεται ως:

$$I_t = I_0 \eta \mu (\omega t + \varphi) \quad (2)$$

Όπου:

- $E_t$ : το εφαρμοζόμενο δυναμικό σε συνάρτηση με τον χρόνο [V]
- $E_0$ : το πλάτος της διαταραχής του δυναμικού [V]
- $I_t$ : το ρεύμα που προκύπτει σε συνάρτηση με τον χρόνο [A]
- $I_0$ : το πλάτος της διαταραχής του ρεύματος [A]
- $t$ : χρόνος [sec]
- $\varphi$ : η διαφορά φάσης μεταξύ του εφαρμοζόμενου δυναμικού και του προκύπτοντος ρεύματος [rad]
- $\omega$ :γωνιακή συχνότητα

Μόνο για τα γραμμικά συστήματα το προκύπτον ρεύμα θα είναι καθαρά ημιτονοειδές. Όμως στα ηλεκτροχημικά συστήματα σπάνια υπάρχει καθαρή γραμμική σχέση μεταξύ δυναμικού και ρεύματος.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ότι, όταν επιβάλλεται ημιτονοειδής τάση μικρού εύρους, υπάρχει απόκριση της έντασης ρεύματος μικρού εύρους. Όταν το εύρος διατηρείται μικρό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο πρώτος όρος της σειράς Taylor, που καταλήγει σ' ένα περίπου γραμμικό σύστημα και αντιπροσωπεύει την απόκριση του ρεύματος. Η επιβολή δυναμικού και η προκύπτουσα ένταση ρεύματος μπορεί να γραφτεί ως συνάρτηση:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (3)$$

και

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \varphi) \quad (4)$$

(όπου  $j$  μιγαδικό μέρος).

Ο λόγος (3) προς (4) είναι μέτρο της σύνθετης (μιγαδικής αντίστασης) :

$$\mathbf{Z}(\omega) = (E_0/I_0) \exp(j\varphi) = |\mathbf{Z}| \exp(j\varphi) = |\mathbf{Z}| (\cos \varphi + j \eta \mu \varphi) = \mathbf{Z}' + j\mathbf{Z}'' \quad (5)$$

Η σύνθετη αντίσταση μιας μόνης συχνότητας μπορεί να παρασταθεί με ένα διάνυσμα μήκους  $|\mathbf{Z}|$  με γωνία  $\varphi$  μεταξύ του πραγματικού άξονα της σύνθετης αντίστασης  $\mathbf{Z}'$  και του διανύσματος  $\mathbf{Z}''$ . Το τελευταίο είναι το φανταστικό (μιγαδικό) μέρος της σύνθετης αντίστασης και αντιπροσωπεύει το μέρος της χωρητικότητας της σύνθετης αντίστασης, και το  $\mathbf{Z}'$  είναι ίσο προς το πραγματικό μέρος της αντίστασης.

Αυτά φαίνονται στο σχήμα .

Σύμφωνα με τα παραπάνω:

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

και

$$\mathbf{Z}' = |\mathbf{Z}| \cos \varphi, \quad \mathbf{Z}'' = |\mathbf{Z}| \eta \mu \varphi$$

Όπου προκύπτει ο τύπος (5).

Ανάλογα με το ενδιαφέρον, τα πειραματικά αποτελέσματα εκφράζονται ως σύνθετη αντίσταση ή αγωγιμότητα (admittance), που είναι ίση προς το αντίστροφο της σύνθετης αντίστασης.

Σε διηλεκτρικές μελέτες η σύνθετη σταθερά ή η μιγαδική αγωγιμότητα είναι συνάρτηση της συχνότητας. Σ' αυτές τις μελέτες, εάν το ζητούμενο είναι ο έλεγχος της χωρητικότητας του υλικού, τότε οι περισσότερες πληροφορίες λαμβάνονται από ένα τέτοιο διάγραμμα. Σε μελέτες συμπεριφοράς επιστρωμάτων ή ηλεκτροχημικών διεργασιών το μέγεθος, που εξετάζεται, είναι η σύνθετη αντίσταση του συστήματος.

Πιο συγκεκριμένα στα ηλεκτροχημικά κελιά ως σύνθετη αντίσταση του συστήματος ( διάλυμα- επίστρωμα- μέταλλο) ορίζουμε την συνολική αντίσταση που παρουσιάζει το αντίστοιχο ισοδύναμο κύκλωμά μας, που αποτελείται από αντιστάτες, πυκνωτές και πηνία συνδεδεμένα σε σειρά, παράλληλα η και συνδυασμό των δύο. Συμβολίζεται με τον λατινικό χαρακτήρα  $Z$ , όπως είδαμε και στις παραπάνω σχέσεις,

έχει μονάδα μέτρησης το 1 Ohm και δίνονται για κάθε στοιχείο η εξής εκφράσεις σε σχέση με την συχνότητα :

Ωμική αντίσταση **R**:  $Z = R + 0j$

Πυκνωτής **C**:  $Z = 0 - (j/\omega c)$

Πηνίο **L**:  $Z = 0 -j\omega L$

Ωμική αντίσταση + Πυκνωτής (R//C):

$$Z = R / (1 + \omega^2 R^2 C^2) - (j \omega R^2 C^2) / (1 + \omega^2 R^2 C^2)$$

Στην παρούσα εργασία δεν θα γίνει μοντελοποίηση του κυκλώματος, διότι είναι αρκετά πολύπλοκο και αποτελείται από συνδυασμό των παραπάνω αντιστάσεων συνδεδεμένα σε σειρά και παράλληλα.

Ενδεικτικά όμως θα παρουσιάσουμε και θα συμβολίσουμε το πλήθος και τον χαρακτήρα των αντιστάσεων που παρουσιάζονται:

-Ωμική αντίσταση διαλύτη : **R<sub>w</sub>**

-Ωμική αντίσταση επιστρώματος (coat): **R<sub>pc</sub> = R<sub>c</sub> + R<sub>po</sub>**

(όπου **R<sub>po</sub>** η ωμική αντίσταση των πόρων του επιστρώματος)

-Αντίσταση πόλωσης μετάλλου-κράματος: **R<sub>p</sub>**

-Χωρητική αντίσταση επιστρώματος (C<sub>c</sub>) : **Z<sub>cc</sub>**

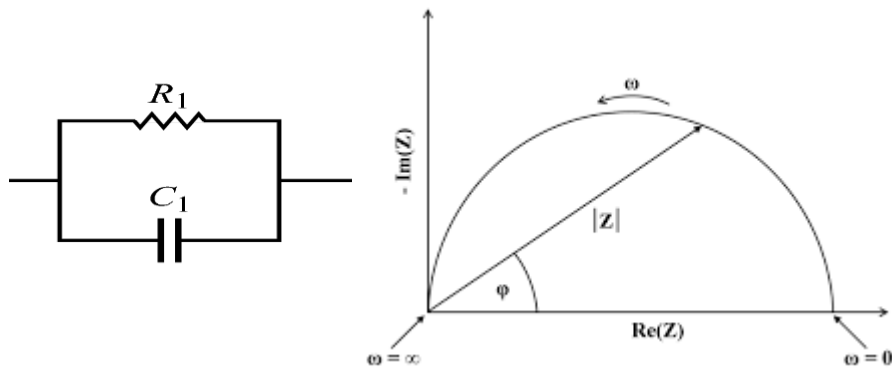
-Χωρητική αντίσταση της διεπιφάνειας διπλοστιβάδας μετάλλου-επιστρώματος (C<sub>dl</sub>): **Z<sub>ca</sub>**

Να τονίσουμε ότι στην βιβλιογραφία πολλές φορές ορίζεται η συνολική ωμική αντίσταση μετάλλου-επιστρώματος ως **R<sub>f</sub> = R<sub>c</sub> + R<sub>p</sub>** και η ωμική αντίσταση των πόρων του επιστρώματος **R<sub>po</sub>** ξεχωριστά

Από τις μετρήσεις λοιπόν των συνολικών σύνθετων αντιστάσεων, κατά τις οποίες για διαφορετικές τιμές συχνοτήτων ( 0,1-10.000 Hz) παίρνουμε και τις αντίστοιχες τιμές αντίστασης σε Ohm , μπορούμε να τις παρουσιάσουμε με 2 διαφορετικών μορφών διαγράμματα.

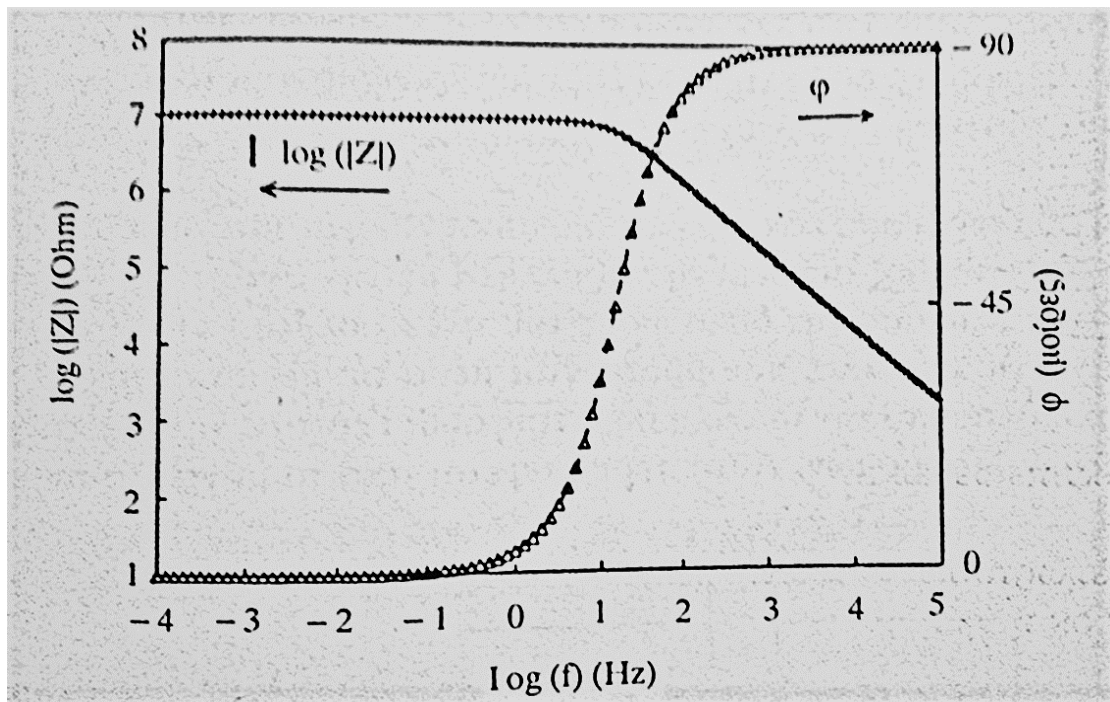
Αρχικά η σύνθετη αντίσταση ενός συστήματος μπορεί να απεικονισθεί γραφικά με την χρήση των διαγραμμάτων Nyquist. Η σύνθετη αντίσταση προκύπτει από την σύνδεση των σημείων των άκρων των διανυσμάτων σύνθετης αντίστασης σε συνάρτηση με την συχνότητα στο μιγαδικό επίπεδο.

Ένα παράδειγμα του διαγράμματος Nyquist για ένα ισοδύναμο κύκλωμα συνεχούς ρεύματος με μία αντίσταση παράλληλα προς ένα πυκνωτή φαίνεται στο σχήμα (6.4) .



**Σχήμα 6.4** Διάγραμμα Nyquist

Μια άλλη μέθοδος παράστασης της σύνθετης αντίστασης είναι τα διαγράμματα Bode, Σ' αυτήν την παράσταση ο λογάριθμος της απόλυτης τιμής της σύνθετης αντίστασης μπαίνει σε διάγραμμα ως συνάρτηση του λογαρίθμου της συχνότητας. Η γωνία της φάσης μπαίνει στο ίδιο διάγραμμα χρησιμοποιώντας ένα πρόσθετο κάθετο άξονα στο δεξιό μέρος του διαγράμματος Bode. Για το ίδιο ηλεκτρικό κύκλωμα με το προηγούμενο το διάγραμμα Bode φαίνεται στο σχήμα (6.5) .



Σχήμα 6.5 Διάγραμμα Bode

### ➤ ΜΕΘΟΔΟΣ ΒΑΡΩΝ (ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΜΑΖΑΣ)

Είναι η πιο κλασσική μη ηλεκτρική μέθοδος για την πρόβλεψη και εκτίμηση της διάβρωσης. Κατά την μέθοδο αυτή, γνωρίζοντας το αρχικό βάρος των υλικών που διαβρώνονται, μετράμε το τελικό μετά από έκθεση σε κάποιο διαβρωτικό περιβάλλον για κάποιο χρονικό διάστημα και μετά από την απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης. Η μέθοδος αυτή έχει και πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Αυτό δε γιατί η διαφορά βάρους έχει έννοια μόνο στην περίπτωση της ομοιόμορφης διάβρωσης ή όταν με μεθόδους προστασίας η διάβρωση μετατρέπεται σε ομοιόμορφη. Σημειώνεται ότι η απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης χωρίς ταυτόχρονη απομάκρυνση και μετάλλου είναι μερικές φορές δύσκολη. Όμως η μέθοδος αυτή έχει ιδιαίτερη αξία όταν μετράμε τη διάβρωση μεταξύ μετάλλων, η του ίδιου μετάλλου με διαφορετικά επιστρώματα προστασίας, χρησιμοποιώντας δοκίμια ίδιου μεγέθους και για ίδια χρονική περίοδο. Και αυτό γιατί δίνει ποιοτικά αποτελέσματα.

Όπως αναλύσαμε πιο πάνω ζυγίσαμε τα δοκίμια αφού καθαρίστηκαν επιμελώς πριν την επίστρωση και ξανά ζυγίστηκαν μετά την αλατονέφωση, αφού

αφαιρέθηκε το επίστρωμα και τα προϊόντα διάβρωσης με τοποθέτηση για πολύ μικρό χρόνο στο dreca. Έπειτα χρησιμοποιήσαμε το πρόγραμμα table curve για να πάρουμε πληροφορίες για την κινητική της διάβρωσης και την απώλεια μάζας σε mm/year. Όπως θα δούμε όμως παρακάτω στην παρουσίαση και σχολιασμό των αποτελεσμάτων, μόνο η εξίσωση του πολυμερούς επιστρώματος Paraloid B7 2% nano- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είχε φυσική σημασία. Για το λόγο αυτό και για να έχουμε μία ποιοτική μη ηλεκτροχημική μέθοδο σύγκρισης εργαστήκαμε στο πρόγραμμα Excel. Εκεί, αφού υπολογίσαμε τους μέσους όρους και τις αποκλίσεις της απώλειας μάζας, χρησιμοποιήσαμε τις παρακάτω σχέσεις για τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης (corrosion rate) και του ρεύματος διάβρωσης (Icorrosion).

$$\text{Corr.Rate (mm/year)} = \frac{87.6 W}{D A T} \quad (6)$$

W: η απώλεια μάζας σε mg

D: η πυκνότητα του κράματος σε gr/cm<sup>3</sup>

T: ο χρόνος σε hours

A: επιφάνεια σε cm<sup>2</sup>

$$I_{\text{corr}} (\text{Amp/cm}^2) = (W n F) / (A E_w T) \quad (7)$$

W: απώλεια μάζας σε gr

n: αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους ανόδου (2)

F: σταθερά Faraday (96.500 Cb)

A: επιφάνεια σε cm<sup>2</sup>

E<sub>w</sub>: equivalent weight σε gr/mol

T: χρόνος σε second

## *Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>*



## 7. Παρουσίαση-Παρατηρήσεις-Σχολιασμός πειραματικών μετρήσεων

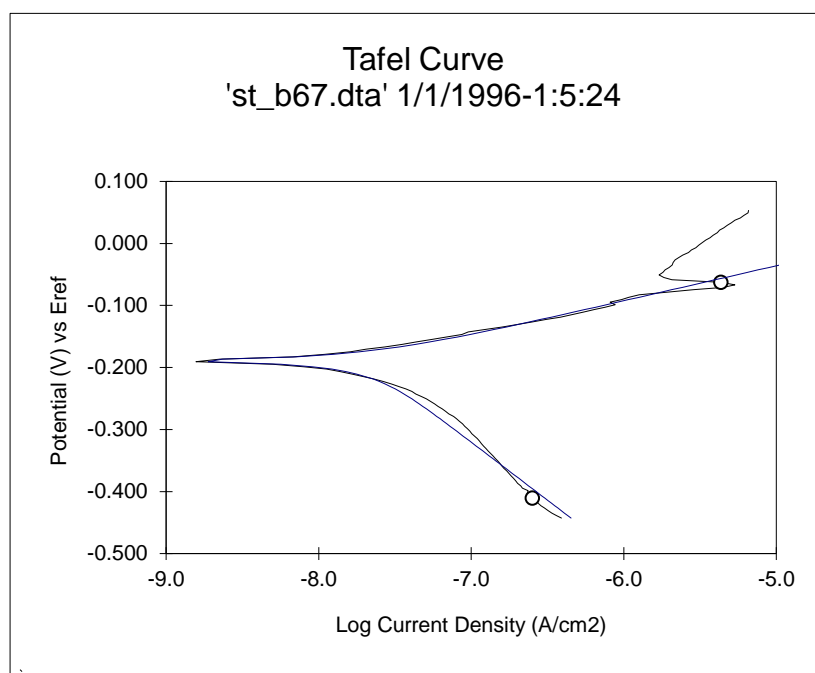
### Ηλεκτροχημικές μετρήσεις Tafel-Παρουσίαση και Σχολιασμός των αποτελεσμάτων

Οι δοκιμές Tafel που πραγματοποιήθηκαν σε μηδενικό χρόνο έκθεσης ( $t_0$ ) μας έδωσαν μια πρώτη εικόνα για την μακροχρόνια συμπεριφορά των δοκιμίων κατά την επιβολή «ανοδικής φόρτισης». Θα εξάγουμε τα πρώτα συμπεράσματα από τις τιμές των  $E_{\text{corr}}$ ,  $I_{\text{corr}}$  και  $R_p$  που θα παρουσιαστούν σε κοινό πίνακα και κοινό διάγραμμα για τις τρεις επικαλύψεις.

Συμπεράσματα για τον ρυθμό διάβρωσης (Corrosion Rate) και την συμπεριφορά του συστήματος ηλεκτρολύτης-επίστρωση-μέταλλο(κράμα) θα εξάγουμε από τις επόμενες δύο δοκιμές, της Αντίστασης Πόλωσης και της Ηλεκτροχημικής Σύνθετης Αντίστασης αντίστοιχα.

### 7.1 Διαγράμματα Tafel:

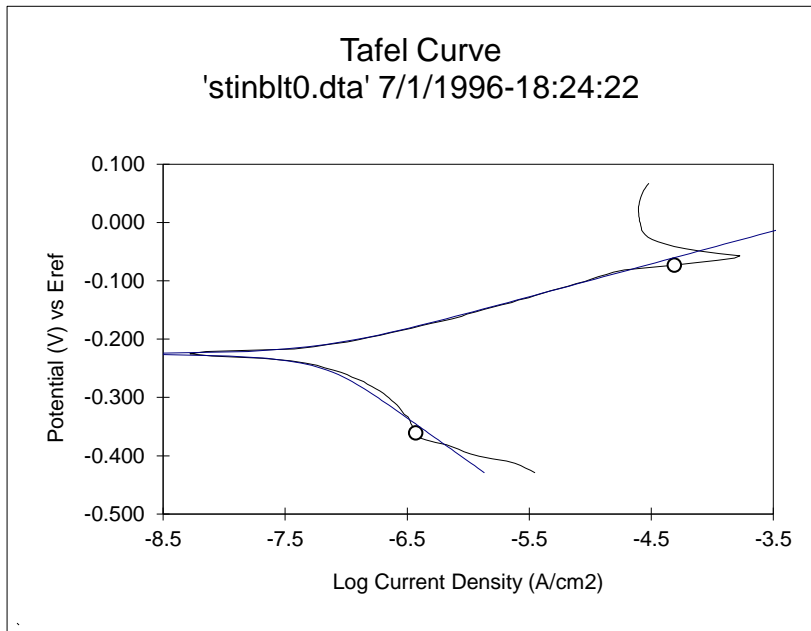
#### *Paraloid B 67 2% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$*



*Διάγραμμα Tafel δοκιμίου blank με επίστρωση Paraloid*

*B67- 2% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε χρόνο  $t_0$ .*

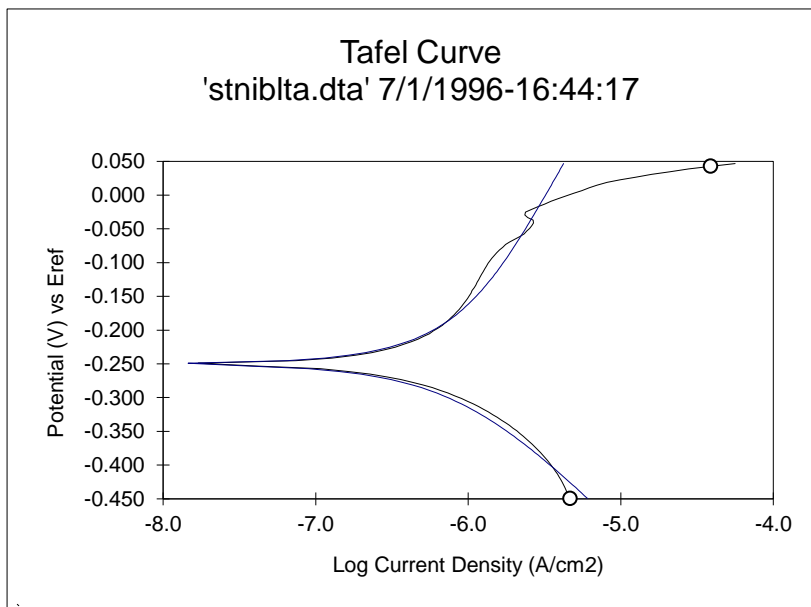
### *Incralac*



*Διάγραμμα δοκιμίου (blank) με επίστρωση Incralac*

*σε χρόνο  $t_0$*

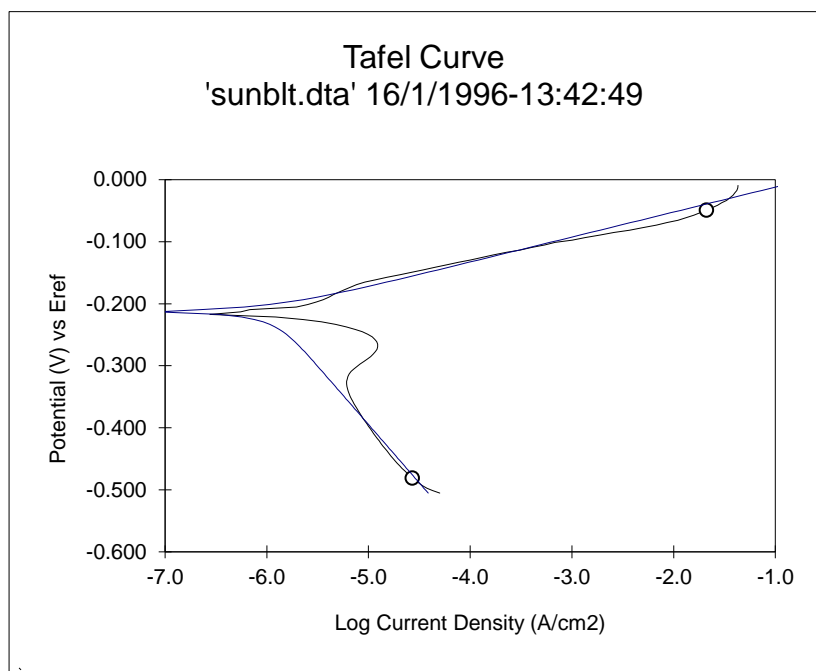
### *Ni-Plated Brass*



*Διάγραμμα Tafel δοκιμίου (blank) επινικελωμένου (nickel plated)*

*σε χρόνο  $t_0$*

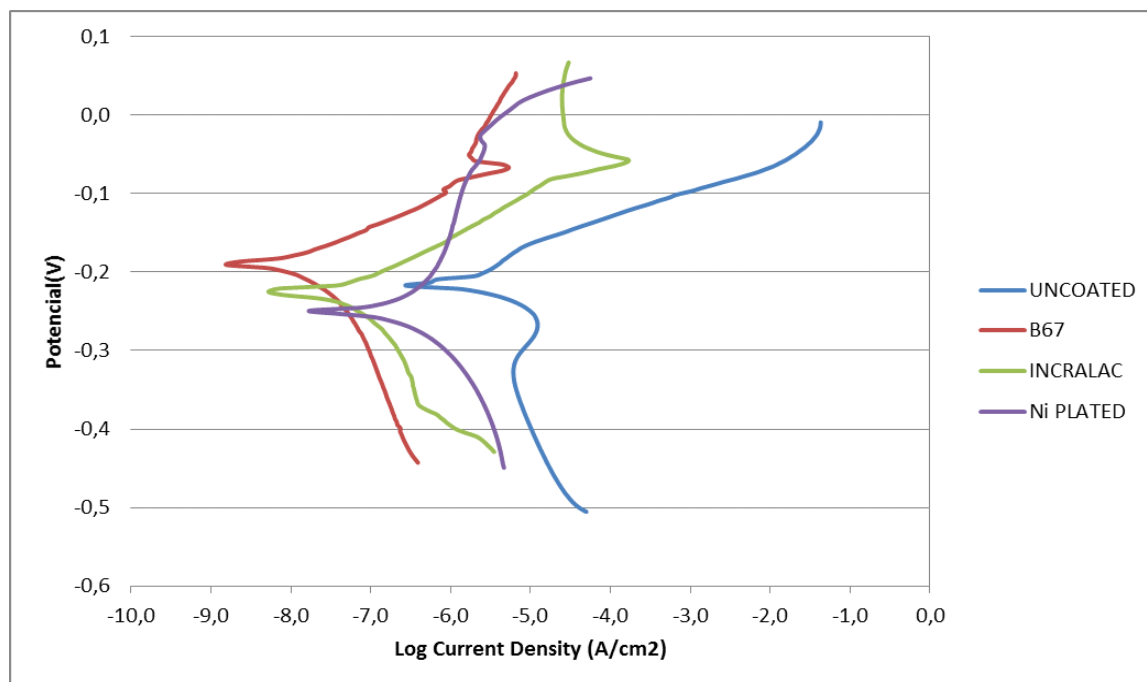
### Uncoated Brass



Διάγραμμα Tafel μη επικαλυμμένου δοκιμίου (blank)

σε χρόνο  $t_0$

### Paraloid B67- Inctalac-Ni Plated- Uncoated



Κοινό διάγραμμα Tafel των τεσσάρων δοκιμίων (blank)

**Πίνακας τιμών  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$ ,  $R_p$ ,  $B_a$ ,  $B_c$ .**

<i>Επίστρωση</i>	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (Ohmcm <sup>2</sup> )	$B_a$ (mV/decade)	$B_c$ (mV/decade)
uncoated	-212.1	$6.110 \times 10^{-6}$	$1.346 \times 10^4$	40.3	188.2
Paraloid B67- 2% naAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-188.9	$1.982 \times 10^{-8}$	$9.518 \times 10^5$	56.6	187.1
Incralac	-225.5	$5.788 \times 10^{-8}$	$3.071 \times 10^5$	56.5	148.6
Nickel plating	-250.4	$8.037 \times 10^{-7}$	$7.791 \times 10^4$	410.5	222.2

### Παρατηρήσεις-Σχολιασμοί

Γενικά γνωρίζουμε ότι όσο αυξάνεται το  $E_{corr}$  σε πιο ηλεκτροθετικές τιμές, ελαττώνεται η προδιάθεση του μετάλλου-κράματος ως προς την διάβρωση. Όσο αυξάνεται το  $I_{corr}$  αυξάνεται η ταχύτητα της διάβρωσης. Και τέλος όσο αυξάνεται το  $R_p$ , αυξάνεται η αντίσταση του συστήματος επίστρωση-μέταλλο ως προς την διάβρωση και έμμεσα ελαττώνεται η ταχύτητα της. Επομένως, σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα το δοκίμιο με επίστρωση Paraloid B67- nanoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφανίζει καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά από τα υπόλοιπα και αυτό οφείλεται στις εξαιρετικά υδρόφοβες ιδιότητές του ξηρού επιστρώματος, σε μικρούς χρόνους εμβάπτισης όπου δεν έχει εισχωρήσει ηλεκτρολύτης σε όλο το πάχος του προστατευτικού φιλμ. Παρατηρούμε επίσης ότι και οι άλλες δύο επιστρώσεις έχουν καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά από τον μη επικαλυμμένο ορείχαλκο.

### 7.2 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις Αντίστασης Πόλωσης $R_p$ (Polarization Resistance)

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις με την τεχνική της Αντίστασης Πόλωσης (polarization resistance), για όλους τους χρόνους.

***Paraloid B67-2% nanoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***

t έκθεσης			Rp [Ohm·cm <sup>2</sup> ]	Ecor [mV]	Icor [A/cm <sup>2</sup> ]	Cor rate [mm/yr]
to (TAFEL)			8,63E+05	-189,4	3,641E-08	0,000
t <sub>1</sub> =	72	3 days	2,61E+04	-202,2	1,21E-06	0,015
t <sub>2</sub> =	192	8 days	1,01E+04	-260,9	3,11E-06	0,039
t <sub>3</sub> =	336	14 days	8,42E+03	-228,4	3,73E-06	0,047

***Incralac***

t έκθεσης			Rp [Ohm·cm <sup>2</sup> ]	Ecor [mV]	Icor [A/cm <sup>2</sup> ]	Cor rate [mm/yr]
to (TAFEL)			3,07E+05	-225,5	5,788E-08	0,001
t <sub>1</sub> =	19 2	8 days	9,02E+04	-232,6	0,000000335	0,004
t <sub>2</sub> =	33 6	14 days	2,59E+04	-219,3	6,869E-07	0,009
t <sub>3</sub> =	55 2	23 days	1,10E+04	-239,6	0,000001611	0,020

***Nickel Plating***

t έκθεσης			Rp [Ohm·cm <sup>2</sup> ]	Ecor [mV]	Icor [A/cm <sup>2</sup> ]	Cor rate [mm/yr]
to (TAFEL)			7,04E+04	-250,4	1,797E-06	0,019
t <sub>1</sub> =	72	3 days	1,37E+05	-245,4	4,554E-07	0,005
t <sub>2</sub> =	192	8 days	1,65E+05	-227,2	3,784E-07	0,004
t <sub>3</sub> =	336	14 days	5,78E+04	-280,1	1,08E-06	0,012
t <sub>4</sub> =	552	23 days	5,60E+04	-272,8	1,112E-06	0,012
t <sub>5</sub> =	1032	43 days	1,50E+03	-216,7	0,00004152	0,448

**Uncoated Brass**

t έκθεσης			Rp [Ohm·cm <sup>2</sup> ]	Ecor [mV]	Icor [A/cm <sup>2</sup> ]	Cor rate [mm/yr]
t <sub>0</sub> (TAFEL)			1,31E+04	-213,8	6,11E-07	0,008
t <sub>1</sub> =	24	1 day	3,85E+03	-244,7	2,077E-06	0,026
t <sub>2</sub> =	72	3 days	4,20E+03	-257,5	1,907E-06	0,024
t <sub>3</sub> =	192	8 days	3,166E+03	-245,6	2,528E-06	0,032
t <sub>4</sub> =	336	14 days	4,900E+03	-257,0	1,633E-06	0,021
t <sub>5</sub> =	552	23 days	6,218E+03	-253,5	1,287E-06	0,016

**Πίνακας Αποτελεσμάτων Αντίστασης Πόλωσης, κοινού  
χρόνου έκθεσης(192h) στην Αλατονέφωση**

t=192h/8days	Rp [Ohm·cm <sup>2</sup> ]	Ecor [mV]	Icor [A/cm <sup>2</sup> ]	Cor rate [mm/yr]
Paraloid B67	1,01E+04	-260,9	3,11E-06	0,039
Incralac	9,02E+04	-232,6	3,35E-07	0,004
Nickel plating	1,65E+05	-227,2	3,784E-07	0,004
Uncoated	3,166E+03	-245,6	2,528E-06	0,032

**Πίνακας Αποτελεσμάτων Αντίστασης Πόλωσης, κοινού  
χρόνου έκθεσης(336h) στην αλατονέφωση**

t=336h/14days	Rp [Ohm·cm <sup>2</sup> ]	Ecor [mV]	Icor [A/cm <sup>2</sup> ]	Cor rate [mm/yr]
Paraloid B67	8,42E+03	-228,4	3,73E-06	0,047
Incralac	2,59E+04	-219,3	6,869E-07	0,009
Nickel plating	5,78E+04	-280,1	1,08E-06	0,012
Uncoated	4,900E+03	-257,0	1,633E-06	0,021

**Πίνακας Αποτελεσμάτων Αντίστασης Πόλωσης Inccralac,**

**Nickel Plated, Uncoated χρόνου έκθεσης (552h) στην αλατονέφωση**

t=552h/23days	Rp [Ohm·cm <sup>2</sup> ]	E <sub>cor</sub> [mV]	I <sub>cor</sub> [A/cm <sup>2</sup> ]	Cor rate [mm/yr]
Inccralac	1,10E+04	-239,6	1,611E-06	0,020
Nickel plating	5,60E+04	-272,8	1,08E-06	0,012
Uncoated	6,218E+03	-253,5	1,287E-06	0,016

• **Σχολιασμός -192 ώρες έκθεσης**

Παρατηρούμε ότι και οι τρεις επικαλύψεις έχουν αυξημένη αντίσταση πόλωσης  $R_p$  σε σχέση με το μη επικαλυμμένο. Γεγονός που δηλώνει ότι και τα τρία επιστρώματα παρέχουν αντιδιαβρωτική προστασία στο κράμα. Παρατηρούμε επιπλέον από τις τιμές των ρευμάτων διάβρωσης ( $I_{corr}$ ) που αντικατοπτρίζουν και την ταχύτητα της, την καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζουν η οργανική επίστρωση Inccralac και η επινικέλωση που έχουν τις μικρότερες τιμές. Επιπλέον παρατηρούμε ότι ενώ η αντίσταση πόλωσης του Paraloid B67 είναι μεγαλύτερη από του μη επικαλυμμένου μετάλλου, το  $I_{corr}$  είναι μεγαλύτερο. Αυτή η απόκλιση, δεν μπορούμε να κρίνουμε εάν είναι πραγματική ή αν παρατηρείται στα πλαίσια σφάλματος του έμμεσου υπολογισμού. Διότι ο υπολογισμός του  $I_{corr}$  (πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης) εξαρτάται πέρα από την τιμή του  $R_p$ , από τις τιμές  $B_a$  και  $B_c$  καθώς και από το μέγεθος της εκτεθειμένης επιφάνειας. Σε κάθε περίπτωση, οι δύο τιμές έχουν την ίδια τάξη μεγέθους, γεγονός που δείχνει ότι το μέταλλο κάτω από την επικάλυψη Paraloid B67 έχει πάψει να προστατεύεται. Ακόμη βλέπουμε ότι τα δυναμικά διάβρωσης ( $E_{corr}$ ) των επικαλυμμένων δοκιμίων με Inccralac και Nickel είναι ηλεκτροθετικότερα του Uncoated ενώ του Paraloid B67 είναι ηλεκτραρνητικότερο. Γεγονός που δηλώνει ότι το δοκίμιο με επίστρωση Paraloid B67 έχει μεγαλύτερη προδιάθεση ως προς την διάβρωση στην παρούσα χρονική φάση του πειράματος.

Τέλος και σημαντικότερο είναι οι τιμές των ρυθμών διάβρωσης ( $C_{\text{corr}}$ .Rate) που μετρήθηκαν και μας δείχνουν την απώλεια υλικού σε mm/year. Το οργανικό επίστρωμα Inccralac μαζί με την επινικέλωση βρίσκονται σε παρόμοια κατάσταση (με τη διαφορά ότι στη μία περίπτωση της επινικέλωσης έχουμε απώλεια νικελίου και όχι μεταλλικού υποστρώματος) και έχουν την καλύτερη συμπεριφορά ( $0.004 < 0.02$  mm/year) η οποία θεωρείται εξαιρετική. Ενώ χειρότερη συμπεριφορά έχει το οργανικό επίστρωμα Paraloid B67 ( $0.039$  mm/year) όπου το υπόστρωμα ορειχάλκου διαβρώνεται ενεργά και πιο έντονα από τα μη επικαλυμμένα δοκίμια.

- **Σχολιασμός - 336 ώρες έκθεσης**

Από τα αποτελέσματα στις 336 ώρες καταλήγουμε πάλι σε παρόμοια συμπεράσματα ως προς τις Αντιστάσεις Πόλωσης  $R_p$ , με την εμφανή και εύλογη διαφορά ότι όλες ελαττώθηκαν, με την υψηλότερη να την εμφανίζει το επινικελωμένο δοκίμιο. Όλες οι πυκνότητες ρεύματος ( $I_{\text{corr}}$ ) αυξήθηκαν με την χαμηλότερη τιμή να εμφανίζει το οργανικό επίστρωμα Inccralac και κατά μία τάξη μεγέθους μικρότερη από τα υπόλοιπα. Σημαντική διαφορά βλέπουμε στα δυναμικά διάβρωσης ( $E_{\text{corr}}$ ) όπου ηλεκτροθετικότερα του Uncoated δοκιμίου είναι των οργανικών επιστρωμάτων Inccralac και Paraloid B67 ενώ ηλεκτραρνητικότερο είναι της επινικέλωσης. Τέλος ως προς τους ρυθμούς διάβρωσης ( $\text{Corr. Rate}$ ) την καλύτερη συμπεριφορά εμφανίζει το Inccralac και η Επινικέλωση σε σχέση με το Uncoated με το Paraloid B67 να εμφανίζει αρκετά χειρότερη συμπεριφορά πάντα βέβαια όπως τονίσαμε παραπάνω στα πλαίσια σφάλματος του έμμεσου υπολογισμού του  $I_{\text{corr}}$  και κατ' επέκταση του Corrosion Rate.

- **Σχολιασμός - 552 ώρες έκθεσης**

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων που κάναμε στις 552 ώρες παρατηρούμε πλέον μείωση των Αντιστάσεων Πόλωσης για τα επιστρώματα Inccralac και Nickel Plated Brass και αύξηση για το Uncoated που οφείλεται



στα προϊόντα της διάβρωσης του γυμνού ορείχαλκου που δρουν προστατευτικά. Και τα δύο επιστρώματα βέβαια έχουν μεγαλύτερη αντίσταση πόλωσης  $R_p$  από το γυμνό κράμα. Για τις πυκνότητες των ρευμάτων διάβρωσης το Inccralac έχει την μεγαλύτερη τιμή και η επινικέλωση την μικρότερη. Για τα δυναμικά διάβρωσης ηλεκτροθετικότερη τιμή από το Uncoated έχει το Inccralac γεγονός που πιθανόν να οφείλεται και στις φυσικοχημικές του ιδιότητες, ενώ πιο ηλεκτραρνητική εμφανίζεται η επικάλυψη της επινικέλωσης γεγονός που οφείλεται πιθανόν στους ίδιους παράγοντες. Τέλος από τις τιμές του Corrosion Rate παρατηρούμε ότι την καλύτερη συμπεριφορά (χαμηλότερο Corr. Rate) έχει το επίστρωμα της επινικέλωσης ενώ το οργανικό επίστρωμα Inccralac παρουσιάζει μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης από τον γυμνό (Uncoated) ορείχαλκο. Γεγονός που δηλώνει την μη ικανοποιητική πλέον προστασία του επικαλυμμένου με Inccralac κράματος.

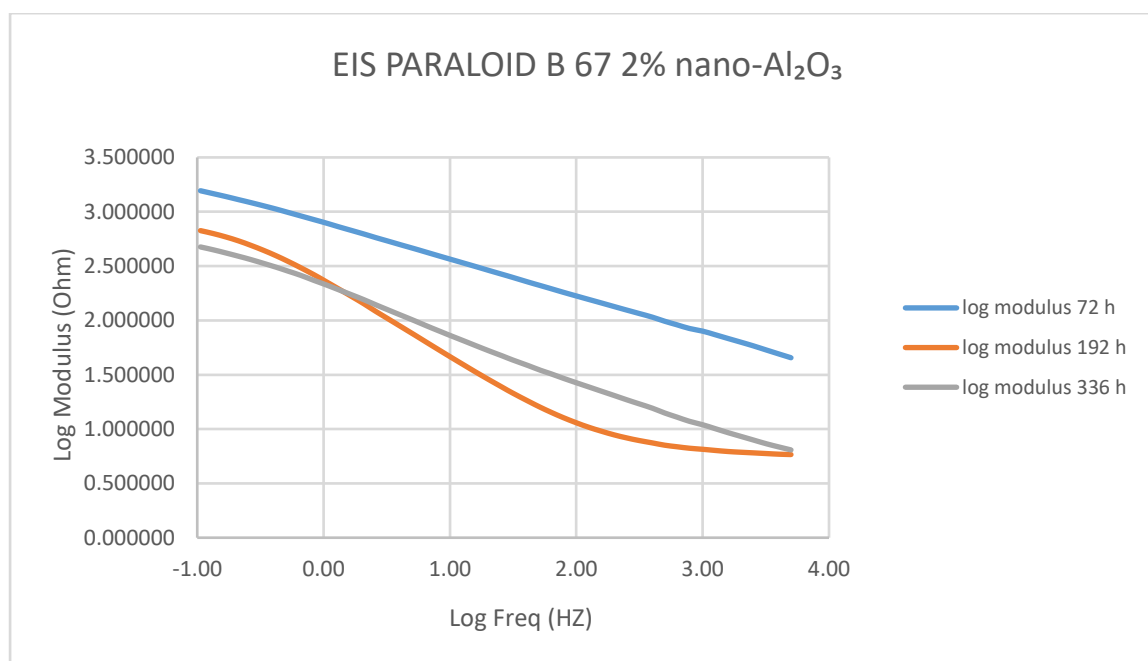
### **7.3 Ηλεκτροχημικές Μετρήσεις- Ηλεκτροχημικής Σύνθετης (μυγαδικής) Αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy)**

Στην παρούσα εργασία θα παραθέσουμε τα διαγράμματα Bode στα οποία θα παρουσιάζονται μόνο οι τιμές του μέτρου της συνολικής σύνθετης αντίστασης σε λογαριθμική κλίμακα. Η μεταβολή της γωνίας (φάσης) μας δίνει πληροφορίες κυρίως για το πώς μεταβάλλεται το ρεύμα σε σχέση με την τάση και κατ' επέκταση πως επηρεάζουν η χωρητικές και η επαγωγικές αντιστάσεις το κύκλωμά μας. Όπως είπαμε και πιο πριν για τον ακριβή προσδιορισμό του τρόπου σύνδεσης των παραπάνω αντιστάσεων απαιτείται μοντελοποίηση και εύρεση του ισοδύναμου κυκλώματος. Μπορούμε όμως με σιγουριά να πούμε ότι η χωρητική αντίσταση, βασιζόμενοι στον τύπο της  $Z = 0 - 1/\omega c$ , στις πολύ χαμηλές συχνότητες (κοντά στο μηδέν) παρέχει πολύ μεγάλη αντίσταση, επομένως το ρεύμα περνάει κυρίως από τις ωμικές αντιστάσεις  $R_w$ ,  $R_{pc}$ ,  $R_p$  (διαλύτης, επίστρωμα, μέταλλο-κράμα). Αντίστοιχα στις πολύ υψηλές συχνότητες η χωρητική αντίσταση γίνεται πολύ μικρή και στην συνολική αντίσταση συμβάλει κυρίως η ωμική αντίσταση  $R_w$  του διαλύματος.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα κοινά διαγράμματα, Ηλεκτροχημικής Σύνθετης Αντίστασης (EIS), στους διαφορετικούς χρόνους για κάθε επίστρωση ξεχωριστά, καθώς και για το μη επικαλυμμένο δοκίμιο (uncoated), όπως επίσης και τα κοινά διαγράμματα για τους κοινούς χρόνους έκθεσης στην αλατονέφωση, όλων των επιστρωμάτων και του γυμνού δοκιμίου.

Οι δύο πολυμερικές επιστρώσεις που μελετήθηκαν, όπως και όλες οι υδατοπερατές οργανικές επικαλύψεις έχουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες στη στεγνή και την βρεγμένη κατάσταση, άρα στους εξεταζόμενους χρόνους οι ηλεκτρικές ιδιότητες του πολυμερούς να περιγράφονται από διαφορετικό ισοδύναμο κύκλωμα σε σχέση με τις πρώτες ώρες στο θάλαμο αλατονέφωσης. Τα συγκριτικά αποτελέσματα μας δίνουν πληροφορίες για την συνολική αντίσταση που προκύπτει από το σύστημα: ηλεκτρολύτης-διαβρεγμένη πολυμερική επιφάνεια- προϊόντα διάβρωσης ορείχαλκου. Στις περιπτώσεις του μη επικαλυμμένου ορείχαλκου και των επινικελωμένων δοκιμίων το σύστημα που εξετάζεται είναι: ηλεκτρολύτης-προϊόντα διάβρωσης-εκτεθειμένη μεταλλική επιφάνεια (ορείχαλκος ή νικέλιο αντίστοιχα).

### PARALOID B 67 2% NANO-ALUMINA



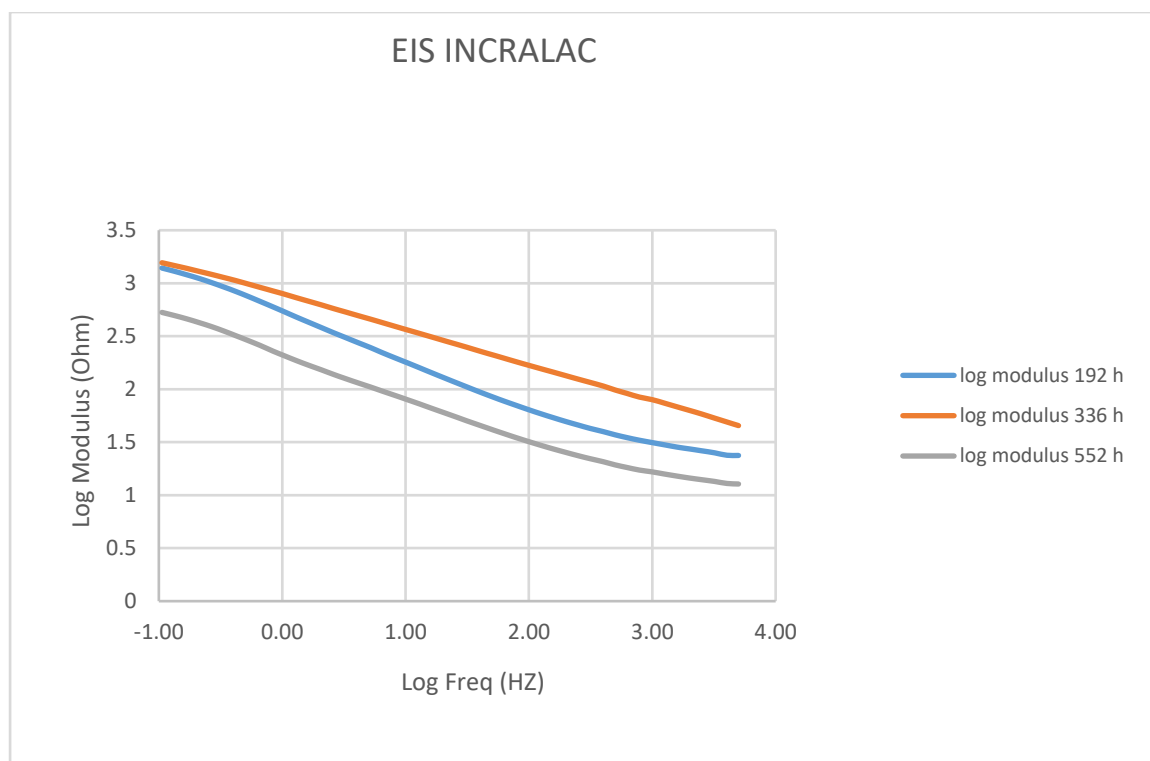
*Διαγράμματα Ηλεκτροχημικής Σύνθετης Αντίστασης δοκιμίων επικαλυμμένων με οργανικό επίστρωση Paraloid B 67*

## Παρατηρήσεις:

Για το οργανικό επίστρωμα Paraloid B 67 παρατηρούμε μείωση της συνολικής σύνθετης αντίστασης, σε όλο το φάσμα συχνοτήτων, σε σχέση με την αύξηση του χρόνου παραμονής στην αλατονέφωση και μία διαφοροποίηση της μορφής της καμπύλης του δοκιμίου εκτεθειμένου για 192 ώρες (8 μέρες) στην αλατονέφωση..

Σημαντική παρατήρηση ,σε σχέση με όσα είπαμε στο θεωρητικό κομμάτι της μεθόδου Ηλεκτροχημικής Σύνθετης Αντίστασης, είναι ότι στις μεσαίες συχνότητες όπου η χωρητική συμπεριφορά (χωρητική αντίσταση) του συστήματος είναι υπολογίσιμο μέγεθος, το δοκίμιο εκτεθειμένο για 192 ώρες παρουσιάζει μικρότερη συνολική σύνθετη αντίσταση από το δοκίμιο εκτεθειμένο 336 ώρες. Οι λόγοι εμφάνισης αυτής της συμπεριφοράς ποικίλουν και μπορεί να οφείλονται στο διαφορετικό πάχος του επιστρώματος ή και στο ότι δεν έχει δημιουργηθεί ακόμα προστατευτικό στρώμα προϊόντων διάβρωσης.

## INCRALAC



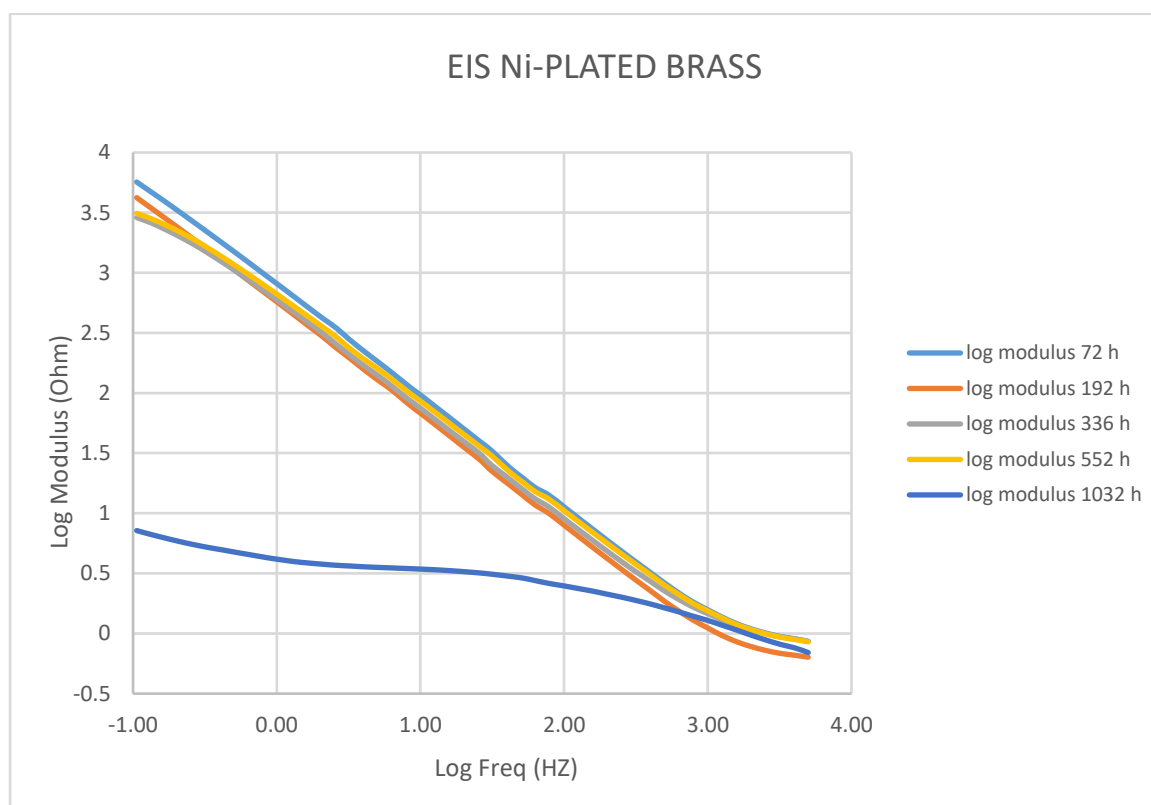
*Διαγράμματα Ηλεκτροχημικής Σύνθετης Αντίστασης δοκιμίων επικαλυμμένων με*

*οργανικό επίστρωμα Inccralac*

### Παρατηρήσεις:

Για το οργανικό επίστρωμα Incolac παρατηρούμε μείωση της συνολικής σύνθετης αντίστασης σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων με την αύξηση του χρόνου παραμονής και μία μικρή διαφοροποίηση στην μορφή των καμπυλών των δοκιμίων που εκτέθηκαν 336 και 552 ώρες αντίστοιχα, που οφείλεται στο διαφορετικό ισοδύναμο κύκλωμα αντιστάσεων σε σχέση με το δοκίμιο που παρέμεινε 192 ώρες στον θάλαμο αλατονέφωσης εξαιτίας της εισχώρησης του ηλεκτρολύτη στο πολυμερές και συνεπώς στην υποβάθμιση των μονωτικών του ιδιοτήτων.

### Ni- PLATED BRASS



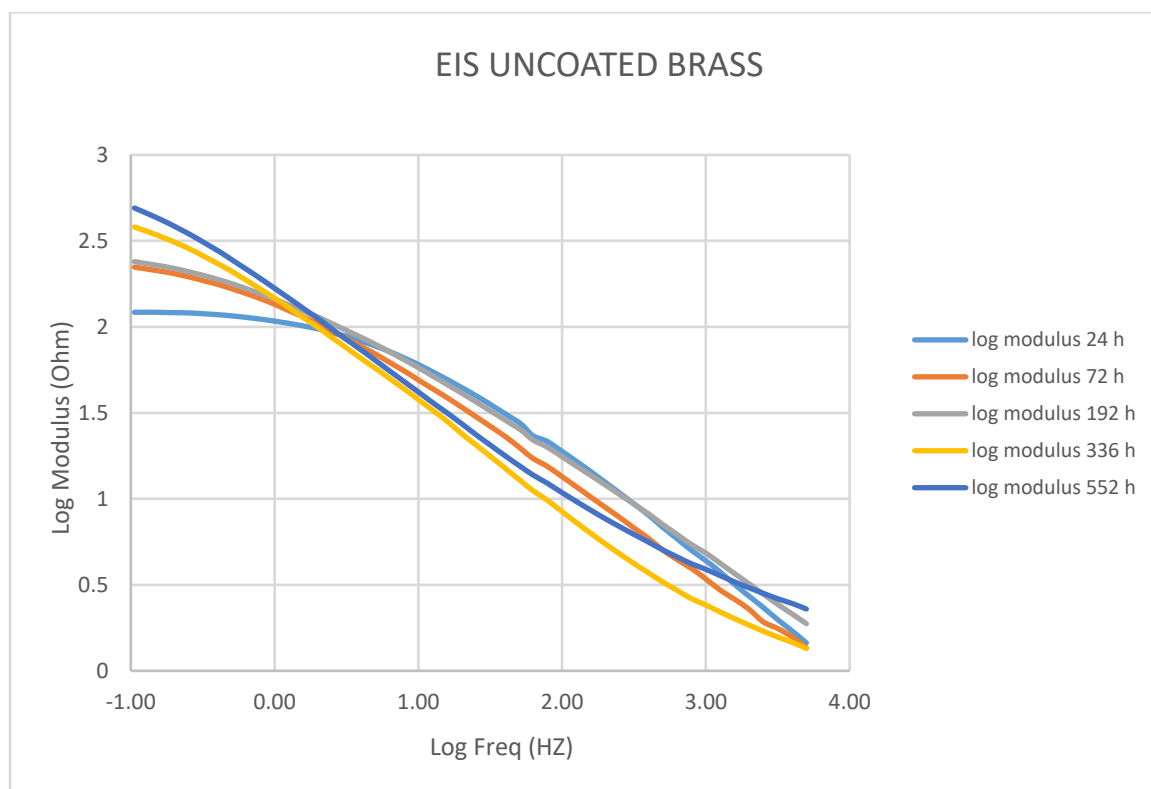
*Διαγράμματα Ηλεκτροχημικής Σύνθετης Αντίστασης επινικελωμένων δοκιμίων*

(Ni-Plated Brass)

### Παρατηρήσεις:

Τα επινικελωμένα δοκίμια εμφανίζουν ελάχιστη διαφοροποίηση της συνολικής σύνθετης αντίστασης από 72 έως 552 ώρες. Γεγονός που υποδηλώνει το σχηματισμό από την αρχή της έκθεσης προστατευτικών οξειδίων και υδροξειδίων του νικελίου με καλή πρόσφυση στην επιφάνεια του μετάλλου τα οποία δεν εκπλένονται και παραμένουν σταθερά για αρκετό διάστημα. Πλέον όμως φτάνοντας στις 1032 ώρες (43 μέρες) παρατηρούμε πολύ μεγάλη μείωση της συνολικής σύνθετης αντίστασης στις χαμηλές και μεσαίες συχνότητες και άρα συμπεραίνουμε ότι τα προϊόντα της διάβρωσης της επιμετάλλωσης παύουν να δρουν προστατευτικά. Η συμπεριφορά στις υψηλές συχνότητες είναι παρόμοια για όλα τα δοκίμια με σημαντική παρατήρηση το αρνητικό πρόσημο. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα επινικελωμένα δοκίμια εμφανίζουν κυρίως χωρητική συμπεριφορά με τιμές βέβαια κοντά στο μηδέν (πολύ μικρή συνολική σύνθετη αντίσταση).

### UNCOATED BRASS

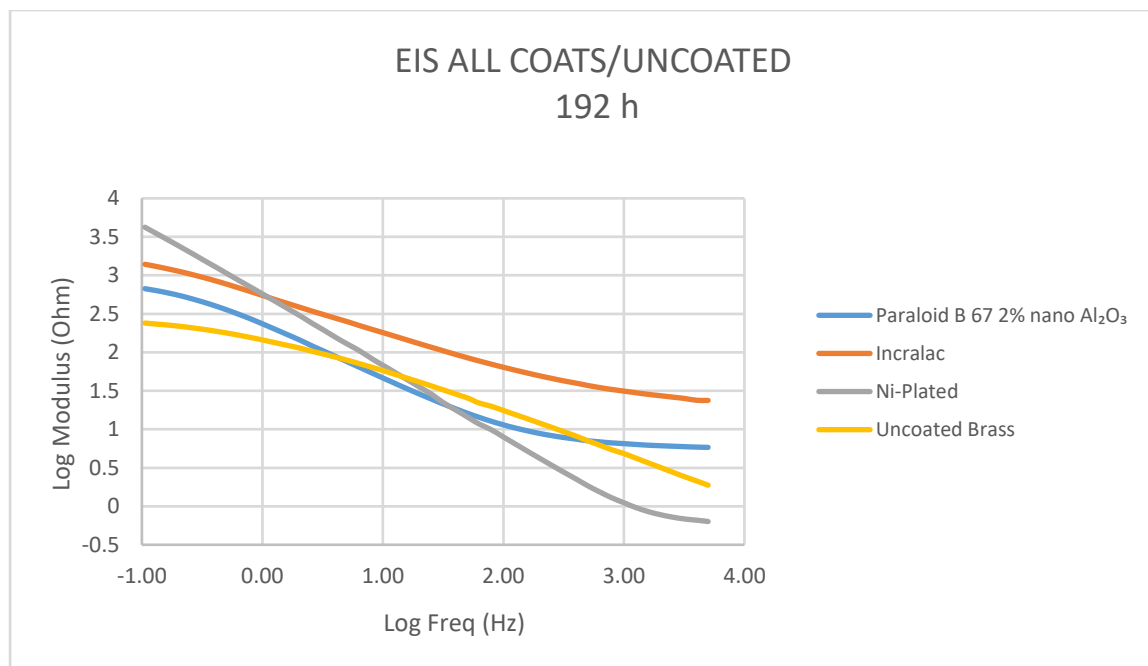


Διαγράμματα γυμνών δοκιμίων ορείχαλκου (Uncoated Brass)

## Παρατηρήσεις:

Παρατηρούμε σύμφωνα με τις παραπάνω καμπύλες και σε σχέση με την αύξηση του χρόνου παραμονής στο θάλαμο αλατονέφωσης, αύξηση της συνολικής σύνθετης αντίστασης στις χαμηλές συχνότητες, μείωση στις μεσαίες συχνότητες και παρόμοια συμπεριφορά στις υψηλές συχνότητες, με λίγο αυξημένη σε σχέση με τα υπόλοιπα την συνολική σύνθετη αντίσταση του δοκιμίου του τελευταίου χρόνου έκθεσης. Οι παραπάνω παρατηρήσεις και αποτελέσματα οφείλονται κυρίως στα προϊόντα της διάβρωσης, τα οποία λειτουργούν προστατευτικά για το δοκίμιο και μπορεί να παρουσιάζουν ωμική ή χωρητική συμπεριφορά. Οι καμπύλες των 3 πρώτων χρόνων (24 ώρες, 72 ώρες, 192 ώρες) έχουν ίδια μορφή μεταξύ τους καθώς και οι καμπύλες των 2 τελευταίων χρόνων (336 ώρες, 552 ώρες) έχουν ίδια μορφή αντίστοιχα μεταξύ τους, γεγονός που έχει σχέση πάλι με τα αντίστοιχα ισοδύναμα κυκλώματα.

### EIS ALL COATS/ UNCOATED 192h



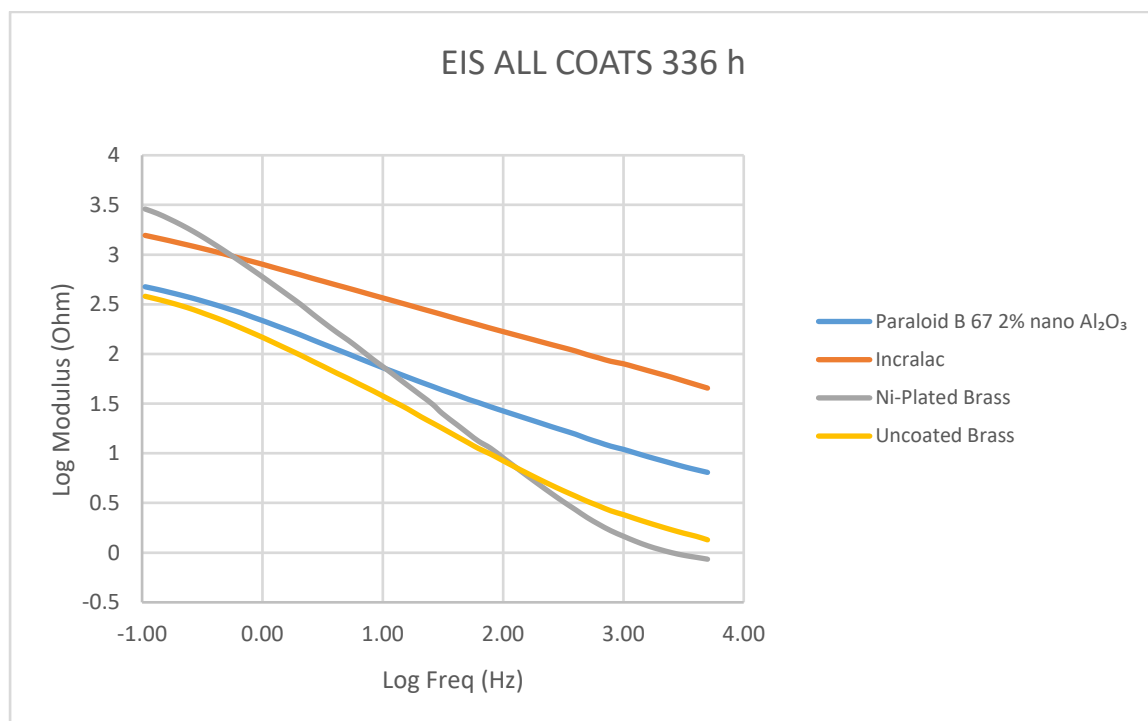
*Διαγράμματα των επικαλυμμένων δοκιμίων και του γυμνού σε κοινό χρόνο*

*192 ώρες (8 μέρες)*

## Παρατηρήσεις:

Στις χαμηλές συχνότητες όπου έχουμε κυρίως την αντίσταση του διαλύματος και την αντίσταση της διεπιφάνειας, δ/μα-επίστρωμα, μεγαλύτερη σύνθετη αντίσταση παρουσιάζουν το επινικελωμένο και το επιστρωμένο με Incralac δοκίμιο. Σημαντική παρατήρηση είναι απότομη πτώση της σύνθετης αντίστασης του επινικελωμένου δοκιμίου στις μεσαίες και υψηλές συχνότητες. Επιπλέον παρατηρούμε ότι το επιστρωμένο δοκίμιο με Paraloid B 67 στις μεσαίες συχνότητες, όπου έχουμε κυρίως την αντίσταση (ωμική και χωρητική) του επιστρώματος, παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές συνολικής σύνθετης αντίστασης από το μη επικαλυμμένο δοκίμιο γεγονός που δηλώνει ότι τα προϊόντα διάβρωσης του μη επικαλυμμένου δοκιμίου παρέχουν καλύτερη μόνωση από το αντίστοιχο επίστρωμα. Γενικότερα την καλύτερη μονωτική συμπεριφορά σε όλο σχεδόν το φάσμα των συχνοτήτων και κατ' επέκταση καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση βασιζόμενοι στη συγκεκριμένη μέθοδο, την παρουσιάζει το οργανικό επίστρωμα Incralac.

### EIS ALL COATS/ UNCOATED 336h



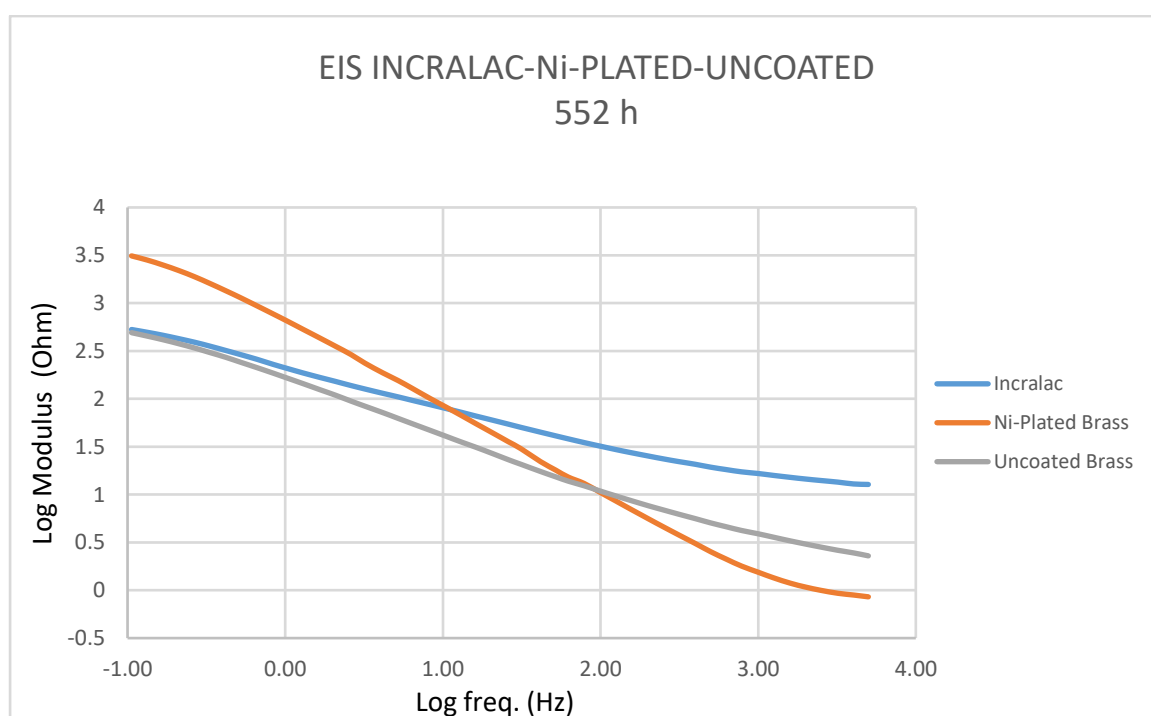
*Διαγράμματα των επικαλυμμένων δοκιμίων και του γυμνού σε κοινό χρόνο*

*336 ώρες (14 μέρες)*

## Παρατηρήσεις:

Στις χαμηλές πάλι συχνότητες βλέπουμε ότι τα επινικελωμένα και επιστρωμένα με Inccralac δοκίμια παρουσιάζουν την μεγαλύτερη συνολική σύνθετη αντίσταση. Πάλι το επινικελωμένο έχει απότομη πτώση της συνολικής του αντίστασης με την αύξηση της συχνότητας. Πλέον το επιστρωμένο δοκίμιο με Paraloid B 67 2% nano-alumina δείχνει σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων να έχει μεγαλύτερη συνολική σύνθετη αντίσταση από το μη επικαλυμμένο δοκίμιο. Πάλι βλέπουμε την απότομη πτώση της συνολικής σύνθετης αντίστασης του επινικελωμένου στις μεσαίες και υψηλές συχνότητες. Και πάλι την καλύτερη προστατευτική ικανότητα , σχεδόν σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων, παρατηρείται για το οργανικό επίστρωμα Inccralac.

### EIS Ni-Plated- INCCRALAC-UNCOATED 552h



*Διαγράμματα δοκιμίων επικαλυμμένων με Inccralac, Ni-Plated και του γυμνού σε κοινό*

*Χρόνο 552 ώρες (23 μέρες)*



## Παρατηρήσεις:

Στο συγκεκριμένο γράφημα παρατηρούμε ότι στις χαμηλές συχνότητες μέχρι και περίπου τα 10 Hz το επινικελωμένο παρουσιάζει μεγαλύτερη σύνθετη αντίσταση και από το οργανικό επίστρωμα Inccralac και από το γυμνό δοκίμιο. Το σημαντικό είναι, η εμφανής μείωση της συνολικής αντίστασης του οργανικού επιστρώματος, σε σχέση με τα παραπάνω γραφήματα, το οποίο βέβαια εξακολουθεί να έχει καλύτερη συμπεριφορά από το μη επικαλυμμένο δοκίμιο σε αυτό το φάσμα συχνοτήτων.

Στις μεσαίες και υψηλές συχνότητες όμως το οργανικό επίστρωμα Inccralac παρουσιάζει μεγαλύτερη σύνθετη αντίσταση, όπως και στα προηγούμενα γραφήματα, γεγονός που δηλώνει καλύτερη συμπεριφορά ως προς την διάβρωση βασιζόμενοι στα αποτελέσματα της συγκεκριμένης ηλεκτροχημικής μεθόδου.

### • Γενικά συμπεράσματα και από τις τρεις ηλεκτροχημικές μεθόδους

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων που παρουσιάστηκαν παραπάνω και για τα χρονικά διαστήματα που εκτέθηκαν τα δοκίμιά μας, μπορούμε να πούμε ότι το οργανικό επίστρωμα Inccralac μαζί με την επινικέλωση, βασιζόμενοι στους ρυθμούς διάβρωσης (Corrosion Rate) που εξάγαμε με την μέθοδο Polarization Resistance, παρουσιάζουν την καλύτερη συμπεριφορά ως προς την διάβρωση σε σχέση με το οργανικό επίστρωμα Paraloid B 67 2% nano-  $Al_2O_3$  και το μη επικαλυμμένο δοκίμιο. Επιπλέον από τα τρία επιστρώματα, την λιγότερο αποδεκτή συμπεριφορά με την αύξηση του χρόνου παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης, την είχε το οργανικό επίστρωμα Paraloid B 67 2% nano-  $Al_2O_3$ . Το οποίο βέβαια στην μέτρηση Tafel για χρόνο  $t_0 = 0$ , εξαιτίας όπως εξηγήσαμε πιο πάνω της μεγάλης υδροφοβικότητας που παρουσιάζει σε στεγνή κατάσταση, έδειχνε μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση (υψηλότερο  $E_{corr}$ , χαμηλότερο  $I_{corr}$ , χαμηλότερο Corr Rate) από τα υπόλοιπα προστατευτικά επιστρώματα.

Πρέπει να τονιστεί ότι με βάση οπτικές παρατηρήσεις και από φωτογραφίες των δοκιμίων στους αντίστοιχους χρόνους μετά την έξοδο από τον θάλαμο προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: την μικρότερη αλλοίωση την παρουσίασαν τα επινικελωμένα δοκίμια όπου η προστασία παρέχεται από την θυσιαζόμενη επικάλυψη του νικελίου. Συγκεκριμένα δεν παρατηρήθηκαν, σε μακροσκοπική κλίμακα, σημεία απώλειας της επιμετάλλωσης και προσβολής του ορειχάλκινου

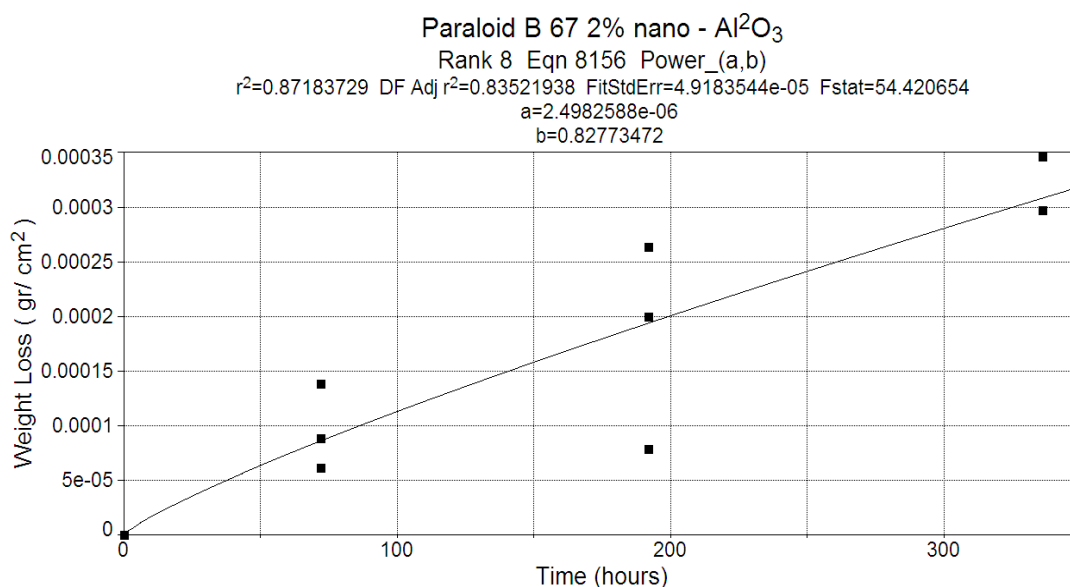
υποστρώματος. Αυτή η εκτίμηση θα επιβεβαιωθεί και με την μέθοδο των βαρών (απώλεια μάζας) παρακάτω.

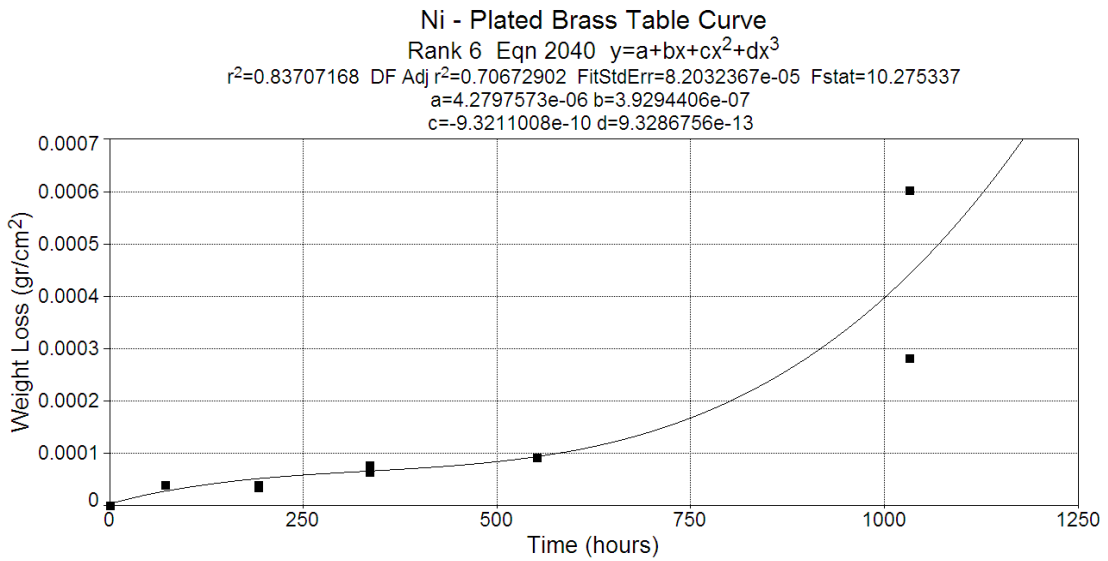
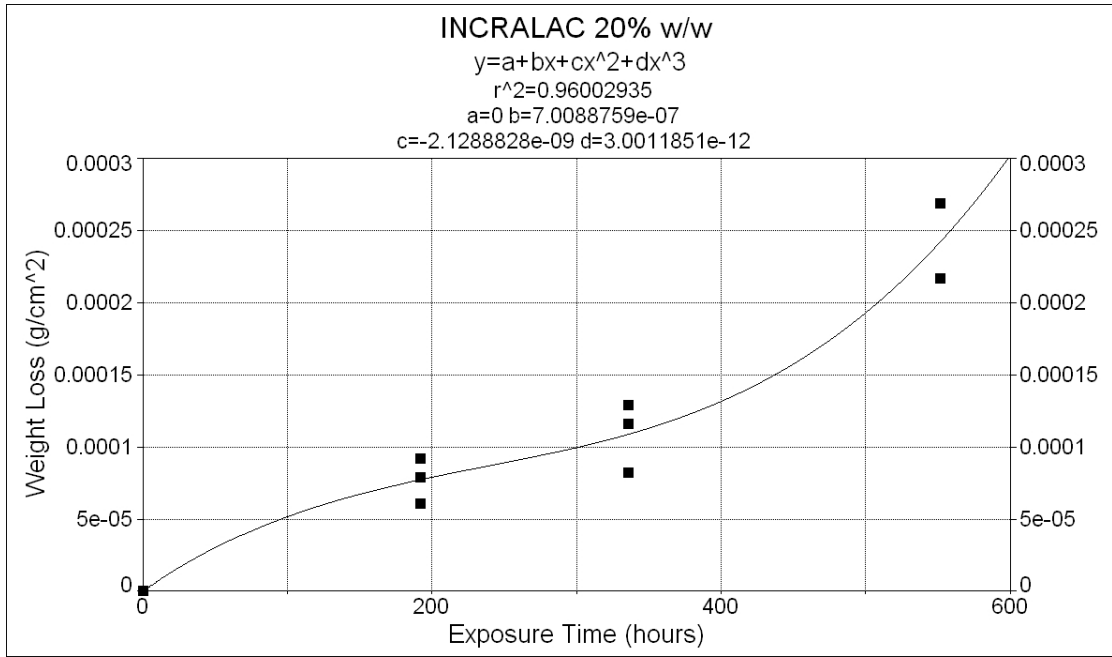
## 7.4 ΜΕΘΟΔΟΣ ΒΑΡΩΝ (ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ)

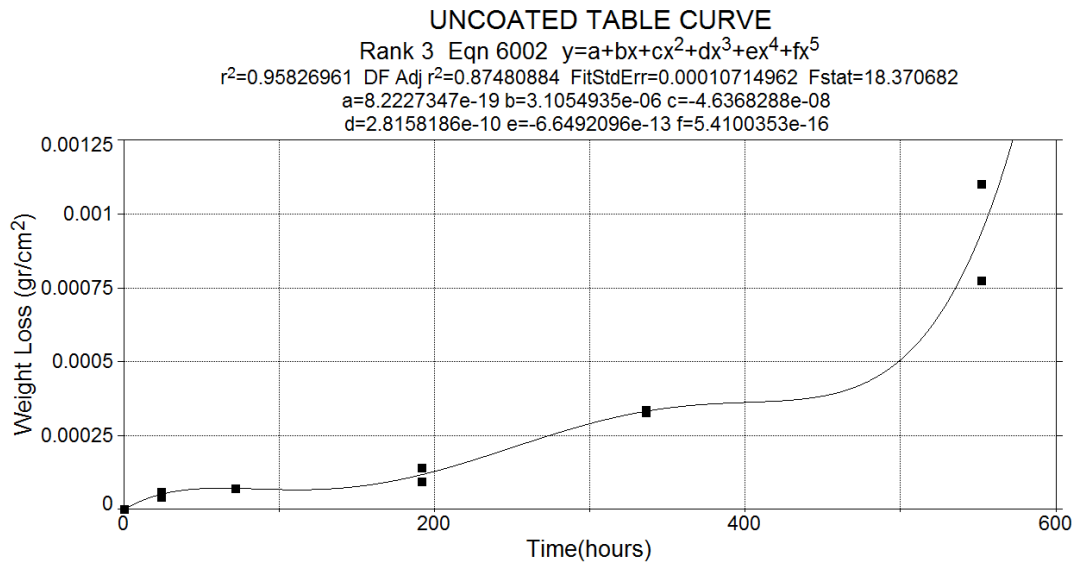
Για να εξαχθούν συμπεράσματα με την συγκεκριμένη μέθοδο χρησιμοποιήθηκαν το πρόγραμμα Table Curve και το πρόγραμμα του Excel. Αυτή η επιλογή ήταν αναγκαία διότι τα γραφήματα των καμπυλών και οι αντίστοιχες εξισώσεις για την κινητική του φαινομένου που λάβαμε με το πρόγραμμα του Table Curve για τα επινικελωμένα, τα μη επικαλυμμένα δοκίμια και τα δοκίμια επικαλυμμένα με Incegalac, όπως θα δούμε παρακάτω, δεν μπορούν να μας δώσουν μία άμεση ποσοτικοποίηση της έκτασης του φαινομένου της διάβρωσης για χρονικό διάστημα ενός έτους.

Επομένως κάνοντας του απαραίτητους υπολογισμούς συγκεκριμένων μεγεθών για κάθε χρόνο έκθεσης μπορέσαμε να έχουμε μια καλύτερη προσέγγιση ως προς την σύγκριση όλων των δοκιμίων, τουλάχιστον για τα χρονικά διαστήματα έκθεσης στην αλατονέφωση.

### 7.4.1 Καμπύλες Απώλειας Βαρών - Table Curve







- Προσαρμοσμένες εξισώσεις καμπυλών απώλειας μάζας σε  $\text{gr/cm}^2$  :  
 Paraloid B 67 2% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

$$y = ax^b$$

$$a = 2.4982 * 10^{(-6)} \quad b = 0.8277$$

Incralac:  $y = a + bx + cx^2 + dx^3$

$$a = 0 \quad b = 7.0088 \quad c = -2.1288 \quad d = 3.0012$$

Ni-Plated Brass:  $y = a + bx + cx^2 + dx^3$

$$a = 4.2797 * 10^{(-6)} \quad b = 3.9294 * 10^{(-7)} \quad c = 9.3211 * 10^{(-10)}$$

$$d = 9.3286 * 10^{(-13)}$$

Uncoated Brass:

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + fx^5$$

$$a = 8.2227 * 10^{(-19)} \quad b = 3.1054 * 10^{(-6)} \quad c = -4.6368 * 10^{(-8)}$$

$$d = 2.8158 * 10^{(-10)} \quad e = -6.6492 * 10^{(-10)} \quad f = 5.4100 * 10^{(-18)}$$

- Παρατηρήσεις :

Παρατηρούμε ότι εκτός από το οργανικό επίστρωμα Paraloid B 67 2% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , οι εξισώσεις των υπολοίπων επιστρωμάτων και του γυμνού δοκιμίου

( πολυωνυμικές μεγαλύτερες 1<sup>ου</sup> βαθμού, με  $a \neq 0$ ) δεν μας δίνουν πληροφορίες για τον μηχανισμό της κινητικής της διάβρωσης που να έχουν φυσική σημασία. Και αυτό, όπως είδαμε, οφείλεται στην μεταβολή του μηχανισμού στα εκάστοτε χρονικά διαστήματα που μελετήσαμε το φαινόμενο με αποτέλεσμα να μην μπορούμε να γενικεύσουμε τα συμπεράσματά μας για μεγάλα χρονικά διαστήματα, στην προκειμένη περίπτωση ένα έτος.

#### 7.4.2 Πίνακες απώλειας μάζας στο Excel

INCRALAC						
Δοκίμιο	αρχικά βάρη (χωρίς επίστρωμα) [gr]	χρόνος παραμονής στην αλατονέφωση [hr]	τελικά βάρη μετά από αφαίρεση επιστρώματος και έκθεση σε οξύ (dreca) [gr]	$\Delta m$ [gr]	$\Delta m(M.O)$	Τυπ.Απ.
0	62,6986	192	62,6939	0,0047		
19	63,2148	192	63,2112	0,0036	0,0046	0,0007789
17	62,0093	192	62,0038	0,0055		
11	62,3736	336	62,3667	0,0069		
12	62,7319	336	62,727	0,0049	0,0065	0,0011776
14	63,1745	336	63,1668	0,0077		
13	62,5704	552	62,5575	0,0129		
15	62,4715	552	62,4449	0,0266	0,0185	0,0058657
18	62,9383	552	62,9223	0,0160		
16 (blank)	62,6556	-	62,6556	-		

INCRALAC						
t έκθεσης			$\Delta m(M.O)$ [gr]	$\Delta m(M.O)/A$ [gr/cm <sup>2</sup> ]	Cor rate [mm/yr]	Icor [A/cm <sup>2</sup> ]
			-	-	-	-
t1=	192	8 days	0,0046	7,73E-05	0,0042	6,72E-07
t2=	336	14 days	0,0065	1,09E-04	0,0034	5,43E-07
t3=	552	23 days	0,0185	3,11E-04	0,0059	9,40E-07

PARALOID B 67 2% Nano-Alumina						
Δοκίμιο	αρχικά βάρη (χωρίς επίστρωμα) [gr]	χρόνος παραμονής στην αλατονέφωση [hr]	τελικά βάρη μετά από αφαίρεση επιστρώματος και έκθεση σε οξύ (drega) [gr]	Δm [gr]	Δm(M.O)	Τυπ.Απ.
20	63,1923	72	63,1870	0,0053		
21	63,4285	72	63,4202	0,0083	0,0058	0,00190671
23	63,6080	72	63,6043	0,0037		
22	63,3110	192	63,2991	0,0119		
24	62,8885	192	62,8838	0,0047	0,0108	0,00456168
25	61,9262	192	61,9105	0,0157		
26	62,2906	336	62,2700	0,0206		
27	63,0178	336	63,0001	0,0177	0,0187	0,00136707
29	61,9076	336	61,8899	0,0177		
28 (blank)	62,0973	-	-	-		

PARALOID B 67 2% nano-Alumina						
t έκθεσης			Δm(M.O) [gr]	Δm(M.O)/A [gr/cm <sup>2</sup> ]	Cor rate [mm/yr]	Icor [A/cm <sup>2</sup> ]
			-	-	-	-
t1=	72	3 days	0,0058	9,69E-05	0,0142	2,25E-06
t2=	192	8 days	0,0108	1,81E-04	0,0099	1,57E-06
t3=	336	14 days	0,0187	3,14E-04	0,0099	1,56E-06

Ni-PLATED						
Δοκίμιο	αρχικά βάρη (επινικελωμένων) [gr]	χρόνος παραμονής στην αλατονέφωση [hr]	τελικά βάρη μετά από αφαίρεση επιστρώματος και έκθεση σε οξύ (dreca) [gr]	Δm [gr]	Δm(M.O)	Τυπ.Απ.
1	67,4791	72	67,4767	0,0024	0,0024	0,0024
2	66,8043	192	66,8019	0,0024	0,0022	0,00015
5	62,0590	192	62,0569	0,0021		
6	63,0556	336	63,0511	0,0045		
8	62,5898	336	62,5852	0,0046	0,0043	0,0003559
10	62,3584	336	62,3546	0,0038		
4	62,7956	552	62,7901	0,0055	0,0055	0,0055
3	61,0334	1032	61,0166	0,0168	0,0264	0,00955
9	62,8639	1032	62,8280	0,0359		
7 (blank)	62,0973	-	-	-		

Ni-PLATED						
t έκθεσης			Δm(M.O) [gr]	Δm(M.O)/A [gr/cm <sup>2</sup> ]	Cor rate [mm/yr]	Icor [A/cm <sup>2</sup> ]
			-	-	-	-
t1=	72	3 days	0,0024	4,03E-05	0,0055	1,02E-06
t2=	192	8 days	0,0022	3,78E-05	0,0019	3,60E-07
t3=	336	14 days	0,0043	7,23E-05	0,0021	3,93E-07
t4=	552	23 days	0,0055	9,24E-05	0,0016	3,06E-07
t5=	1032	43 days	0,0264	4,43E-04	0,0042	7,84E-07

UNCOATED BRASS						
Δοκίμιο	αρχικά βάρη (επινικελωμένων) [gr]	χρόνος παραμονής στην αλατονέφωση [hr]	τελικά βάρη μετά από αφαίρεση επιστρώματος και έκθεση σε οξύ (dreca) [gr]	Δm [gr]	Δm(M.O)	Τυπ.Απ.
60	61,9972	24	61,9936	0,0036	0,0031	0,0005
61	62,2021	24	62,1996	0,0025		
65	60,5000	72	60,4932	0,0068	0,0042	0,0025
66	61,3184	72	61,3167	0,0017		
62	61,2329	192	61,2273	0,0056	0,0070	0,0014
64	63,2937	192	63,2853	0,0084		
63	60,8832	336	60,8637	0,0195	0,0197	0,0002
69	66,5065	336	66,4865	0,0200		
67	61,3962	552	61,3306	0,0656	0,0558	0,0098
68	62,1136	552	62,0675	0,0461		

UNCOATED BRASS						
t έκθεσης			Δm(M.O) [gr]	Δm(M.O)/A [gr/cm <sup>2</sup> ]	Cor rate [mm/yr]	Icor [A/cm <sup>2</sup> ]
			-	-	-	-
t1 =	24	1 day	0,0031	5,12605E-05	0,02254227	3,56556E-06
t2 =	72	3 days	0,0042	7,14286E-05	0,010470453	1,65613E-06
t3 =	192	8 days	0,0070	1,18E-04	0,006467045	1,02291E-06
t4 =	336	14 days	0,0197	3,32E-04	0,01042646	1,64918E-06
t5 =	552	23 days	0,0558	9,39E-04	0,017947053	2,83872E-06

Corrosion Rates/ All Coats - Uncoated						
t έκθεσης			Paraloid B 67	Incralac	Ni-Plated	Uncoated
			Corr.Rate(mm/yr)	Corr.Rate(mm/yr)	Corr.Rate(mm/yr)	Corr.Rate(mm/yr)
t1=	192	8 days	0,009946931	0,004249772	0,001938556	0,006467045
t2=	336	14 days	0,009854544	0,003431493	0,002117027	0,01042646
t3=	552	23 days	-	0,005944861	0,001648241	0,017947053



- **Παρατηρήσεις-Συμπεράσματα**

Από τα διαγράμματα του οργανικού επιστρώματος Paraloid B 67 2% nano-  $Al_2O_3$  παρατηρούμε μια αισθητή πτώση του ρυθμού διάβρωσης μετά τις 72 ώρες και με ελάχιστη διαφοροποίηση στις τιμές των 192 και 336 ωρών έκθεσης αντίστοιχα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στις προστατευτικές ιδιότητες των μη υδατοδιαλυτών ενώσεων του χαλκού που αρχίζουν να συσσωρεύονται, με την αύξηση του χρόνου έκθεσης, στις αποψευδαργυρωποιημένες περιοχές. Αυτή η τάση φαίνεται να ανακόπτει τον αρχικό ρυθμό διάβρωσης του ορείχαλκου στα πρώτα στάδια προσβολής του από ιόντα χλωρίου.

Για το οργανικό επίστρωμα Inccralac παρατηρούμε παρόμοια συμπεριφορά, μείωση του ρυθμού διάβρωσης, στις 336 ώρες έκθεσης σε σχέση με τις 192 ώρες. Αυτό μπορεί να συμβαίνει για τους ίδιους λόγους που αναφέραμε και για το Paraloid B 67.

Για τα επινικελωμένα δοκίμια βλέπουμε και σ' αυτά μια αυξομείωση στις τιμές του ρυθμού διάβρωσης, με σημαντική παρατήρηση ότι η μικρότερη τιμή παρουσιάζεται στις 552 ώρες, καθώς επίσης ότι έχουμε χαμηλότερο corrosion rate στις 1032 ώρες από ότι στις 72. Γεγονός που οφείλεται κυρίως στην φύση του επιστρώματος του οποίου τα προϊόντα της διάβρωσης του λειτουργούν προστατευτικά κατά την εξέλιξη του φαινομένου μέχρι τη διάλυση των στρωμάτων διάβρωσης και την έναρξη δημιουργίας βελονισμών κατά τόπους.

Να τονίσουμε ότι οι αυξομειώσεις που παρατηρήθηκαν οφείλονται, εν μέρει στον απευθείας υπολογισμό των μεγεθών από πειραματικά δεδομένα για τον εκάστοτε χρόνο και όχι από την προσαρμογή μοντέλου, άρα τα σφάλματα μέτρησης έχουν σαφώς μεγαλύτερη επίπτωση στους υπολογισμούς.

Για τα μη επικαλυμμένα δοκίμια παρατηρείται σταδιακή μείωση του ρυθμού διάβρωσης μέχρι τον χρόνο των 192 ωρών, όπου έχουμε και την χαμηλότερη τιμή ρυθμού διάβρωσης, και έπειτα σταδιακή αύξηση μέχρι τον χρόνο των 552 ωρών. Σημαντική πάλι παρατήρηση είναι ότι στις 24 ώρες παρουσιάζεται σύμφωνα με τις μετρήσεις και τους υπολογισμούς μας η μεγαλύτερη τιμή του ρυθμού διάβρωσης γεγονός που μας ισχυροποιεί την υπόθεση για την ένταση του φαινομένου στα πρώτα στάδια έως ότου επέλθει η ηλεκτροχημική ισορροπία στο σύστημά μας.

Από τους κοινούς χρόνους έκθεσης παρατηρούμε ότι την έχουν τα επινικελωμένα δοκίμια καθώς και τα δοκίμια επιστρωμένα με Incralac παρουσιάζουν την καλύτερη συμπεριφορά, ενώ η χειρότερη συμπεριφορά παρατηρείται όπως ήταν αναμενόμενο στα μη επικαλυμμένα δοκίμια. Τα επιστρωμένα με Paraloid B67 2% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δοκίμια πρακτικά απ δεν διαφέρουν πολύ από τα μη επικαλυμμένα. Όπως μπορεί να διαπιστωθεί και οπτικά, παρουσίασαν έντονες αλλοιώσεις σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Άρα η συγκεκριμένη επικάλυψη κρίνεται ακατάλληλη για την προστασία ορείχαλκου στο συγκεκριμένο διαβρωτικό περιβάλλον.

### **7.5 Συγκριτική αποτίμηση από τις τρεις διαφορετικές μεθόδους εκτίμησης της διάβρωσης**

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας για κάθε επικάλυψη ξεχωριστά με τις τιμές των ρυθμών διάβρωσης (Corr.Rate) που υπολογίστηκαν με την ηλεκτροχημική μέθοδο Polarization Resistance, με την μέθοδο απώλειας μάζας στο πρόγραμμα Excel. Επίσης μόνο για το οργανικό επίστρωμα Paraloid B67 θα παραθέσουμε και το αποτέλεσμα που προκύπτει από την χρήση του προγράμματος table curve, καθώς ήταν το μοναδικό όπως αναφέραμε του οποίου η εξίσωση είχε φυσική σημασία.

PARALOID B 67 2% nano-Alumina					
t έκθεσης			Polar. Resist.	Απώλεια Μάζας	Table Curve
			Corr.Rate(mm/yr)	Corr.Rate(mm/yr)	Corr.Rate(mm/yr)
t1=	72	3 days	0,015	0,0142	
t2=	192	8 days	0,039	0,0099	0.0045812
t3=	336	14days	0,047	0,0099	

INCRALAC				
t έκθεσης			Polar. Resist.	Απώλεια Μάζας
			Corr.Rate(mm/yr)	Corr.Rate(mm/yr)
t1=	192	8 days	0,004	0,0042
t2=	336	14 days	0,009	0,0034
t3=	552	23 days	0,020	0,0059

Ni-PLATED				
t έκθεσης			Polar. Resist.	Απώλεια Μάζας
			Corr.Rate(mm/yr)	Corr.Rate(mm/yr)
t1=	72	3 days	0,005	0,0055
t2=	192	8 days	0,004	0,0019
t3=	336	14 days	0,012	0,0021
t4=	552	23 days	0,012	0,0016
t5=	1032	43 days	0,448	0,0042

UNCOATED BRASS				
t έκθεσης			Polar. Resist	Απώλεια Μάζας
			Corr.Rate(mm/yr)	Corr.Rate(mm/yr)
t1=	24	1 day	0,026	0,022
t2=	72	3 days	0,024	0,01
t3=	192	8 days	0,019	0,0064
t4=	336	14 days	0,013	0,01
t5=	552	23 days	0,009	0,018

- **Παρατηρήσεις**

Σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες παρατηρούμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις η μέθοδος της Αντίστασης Πόλωσης (Polarization Resistance) μας δίνει μεγαλύτερες τιμές ρυθμού διάβρωσης σε σχέση με την μέθοδο απώλειας μάζας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στη συγκεκριμένη ηλεκτροχημική μέθοδο καθώς και στη μέθοδο Tafel επεμβαίνουμε στο σύστημά μας, μεταβάλλοντας τις τιμές του δυναμικού, γεγονός που επηρεάζει, εκβιάζει θα λέγαμε, την φυσική εξέλιξη και την ισορροπία του φαινομένου της διάβρωσης. Αξίζει να σημειωθεί, ότι για μικρούς χρόνους έκθεσης, παρατηρούνται συστηματικά πολύ μικρότερες αποκλίσεις μεταξύ των διαφορετικών μεθόδων προσδιορισμού του ρυθμού διάβρωσης.

## *Κεφάλαιο 8<sup>ο</sup>*

## Γενικά Συμπεράσματα.

Στην παρούσα εργασία και με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα και τους υπολογισμούς που έγιναν καταλήγουμε στα παρακάτω συμπεράσματα για τις επικαλύψεις που χρησιμοποιήθηκαν.

### ➤ **Paraloid B67 nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Το οργανικό πολυμερές επίστρωμα Paraloid B67 nano-alumina εμφάνισε πολύ καλή συμπεριφορά από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις της μεθόδου Tafel. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων της μεθόδου αντίστασης πόλωσης στους αντίστοιχους χρόνους παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης, συμπεραίνουμε ότι το Paraloid B67 παρέχει την λιγότερη προστασία στον ορείχαλκο από τις άλλες δύο επικαλύψεις, γεγονός το οποίο επαληθεύεται και από τα αποτελέσματα των μετρήσεων και υπολογισμών των άλλων δύο μεθόδων, της μεθόδου ηλεκτροχημικής σύνθετης (μιγαδικής) αντίστασης και της μεθόδου απώλειας μάζας. Να τονιστεί ότι οπτικά (φωτογραφίες παραρτήματος Α) τα δοκίμια επικαλυμμένα με Paraloid B67 εμφάνισαν σε μικρό χρονικό διάστημα αλλοιώσεις στην επιφάνειά τους. Επομένως με βάση των παραπάνω καταλήγουμε ότι το Paraloid B67 2% nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν είναι κατάλληλο για την προστασία του ορείχαλκου στο συγκεκριμένο διαβρωτικό περιβάλλον(θαλάσσιο περιβάλλον). Οι ιδιότητες του βέβαια το καθιστούν ιδανικό για εφαρμογή σε ξηρά περιβάλλοντα απουσίας υγρασίας και χλωριόντων και όπου απαιτείται η αισθητική του αποτελέσματος εξαιτίας του διαφανούς χρώματός του. Να τονίσουμε ότι δεν παρατηρήθηκε αποκόλληση (delamination) του οργανικού επιστρώματος.

### ➤ **Incralac**

Το οργανικό πολυμερές επίστρωμα Incralac και σύμφωνα με τα αποτελέσματα των τριών ηλεκτροχημικών μεθόδων, καμπύλες πόλωσης Tafel, αντίσταση πόλωσης (polarization resistance) και ηλεκτροχημική σύνθετη (μιγαδική) αντίσταση καθώς και με τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο απώλειας μάζας, παρουσίασε πολύ καλή συμπεριφορά ως προστατευτική επικάλυψη του ορείχαλκου στο συγκεκριμένο διαβρωτικό περιβάλλον. Γεγονός που παρατηρήθηκε και οπτικά (φωτογραφίες παραρτήματος Α) καθώς στους αρχικούς χρόνους έκθεσης στην αλατονέφωση μέχρι τον χρόνο παραμονής 552 ώρες δεν εμφανίστηκαν αλλοιώσεις στην επιφάνεια του δοκιμίου. Επομένως από τα δύο οργανικά πολυμερή διαφανή επιστρώματα κρίνεται το καταλληλότερο για την προστασία του ορείχαλκου εκτεθειμένου σε θαλάσσιο διαβρωτικό περιβάλλον. Να τονίσουμε ότι ούτε πάλι παρατηρήθηκε αποκόλληση (delamination) του οργανικού επιστρώματος.

### ➤ **Nickel-plated Brass**

Η μεταλλική επικάλυψη νικελίου (επινικέλωση) παρουσίασε την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σύμφωνα με τις δοκιμές και τους υπολογισμούς και των τεσσάρων μεθόδων. Αυτό παρατηρήθηκε και οπτικά (φωτογραφίες παραρτήματος Α) καθώς μέχρι και τις 552 ώρες έκθεσης στην αλατονέφωση, τα επινικελωμένα δοκίμια δεν παρουσίασαν εμφανείς αλλοιώσεις. Να τονίσουμε ότι τα ηλεκτροχημικά

αποτελέσματα καθώς και οι υπολογισμοί απώλειας μάζας αναφέρονται στο εκτεθειμένο μεταλλικό επίστρωμα του Νικελίου και όχι στον ορείχαλκο που προστατεύεται πλήρως, αντιθέτως με τα δύο οργανικά επιστρώματα Paraloid B67 και Inctalac όπου οι μετρήσεις αναφέρονται στο σύστημα “επίστρωμα-υπό προστασία μέταλλο” λόγω της εισχώρησης του ηλεκτρολύτη από τους πόρους του πολυμερούς. Κρίνεται επομένως καταλληλότερο εκ των δύο οργανικών επιστρωμάτων για την προστασία του ορείχαλκου εκτεθειμένου σε θαλάσσιο διαβρωτικό περιβάλλον, εάν δεν μας απασχολεί η όψη και η αισθητική του υπό προστασία μετάλλου.

## Βιβλιογραφία

- Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control Zaki Ahmad 2006
- Corrosion Inspection and Monitoring Pierre R. Roberge
- Διάβρωση και Προστασία Υλικών Θ. Σκουλικίδης – Π. Βασιλείου
- Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών Κατασκευών Δ.Ι. Παντελής
- Υλικά Διάβρωση και Προστασία Δ. Κ. Υφαντής
- Corrosion of brass in a marine environment: mineral products and their relationship to variable oxidation and reduction conditions Patricia Stoffyn – Egli, Dale E. Buckley, Jason A. C. Clyburne
- Structural and electrochemical study of binary copper alloys corrosion in 3% NaCl solution Laidi Babouri, Kamel Belmokre, Abdenour Kabir, Abdesselam Abdelouas and Yassine El Mendili
- Anticorrosive coatings: a review P. A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell
- Mechanistic Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy on Reduction of Copper Oxides in Neutral Solutions Shigeyoshi NAKAYAMA
- Comparing Electrochemical Impedance Spectroscopy Methods for Estimating the Degree of Delamination of Organic Coatings on Steel S. A. McCluney, S. N. Popova, Branko N. Popov, Ralph E. White, R. B. Griffin
- Ηλεκτροχημικές αρχές της διάβρωσης των μετάλλων Αντώνης Καραντώνης
- Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals Part III : Multiple test parameter measurements John N. Murray
- EIS studies of coated metals in accelerated exposure Gordon Bierwagen, Dennis Tallman, Junping Li, Lingyun He, Carol Jeffcoate
- HANDBOOK OF CORROSION ENGINEERING (P.R. Roberge) CHAPTER 7, pp.522-531
- Laboratory and field tests on patinas and protective coating systems for outdoor bronze monuments P. Letardi
- Επιταχυνόμενες μέθοδοι μελέτης της φθοράς: Μέθοδος Tafel και μέθοδος ηλεκτροχημικής εμπέδησης Αντώνης Καραντώνης, και Δημήτρης Δραγατογιάννης
- European Copper Institute Pub 117- Section 7 - brasses for corrosion resistance
- The Basics of Dezincification Larry Muller Manager, Metallurgy and Technical Services Chase Brass and Copper Company, LLC. Montpelier, OH
- DEZINCIFICATION OF BRASS AND ITS CONTROL AN OVERVIEW S.Selvaraj, S.Ponmariappan, M.Natesan and N.Palaniswamy
- Synergistic effects of alloying elements in Cu-ternary in chloride solutions W. A. Badawy, M.M. El –Rabiei, H, Nady
- Initial oxidation of brass induced by humidified air Ping Qiu, Christofer Leygraf
- Field studies of corrosion behaviour of copper alloys in natural seawater Andrew Drach, Igor Tsukrov, Judson DeCew, Jochen Aufrecht, Adolf Grohbauer, Uwe Hofmann