



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

**Μελέτη αντιδιαβρωτικής δράσης αντισκωριακών πιγμέντων
για την προστασία μεταλλικών κατασκευών.**

Μαυρομάτη Στεφανία

Επιβλέπων: Χαριτίδης Κωνσταντίνος,
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

**Μελέτη αντιδιαβρωτικής δράσης αντισκωριακών πιγμέντων
για την προστασία μεταλλικών κατασκευών.**

Μαυρομάτη Στεφανία

Τριμελής επιτροπή: Χαριτίδης Κωνσταντίνος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Παυλάτου Ευαγγελία, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Τσιβιλής Σωτήριος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια ολοκλήρωσης των προπτυχιακών μου σπουδών στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την απόκτηση του Διπλώματος Χημικού Μηχανικού.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Κωνσταντίνο Α. Χαριτίδη για την άψογη συνεργασία και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε από την πρώτη στιγμή, με την ανάθεση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Η στήριξή του ήταν παραπάνω από αμέριστη και τον ευχαριστώ από καρδιάς. Ήταν διαθέσιμος κάθε στιγμή που τον χρειάστηκα γεγονός που εκτιμώ ιδιαίτερα.

Εγκάρδιες ευχαριστίες έχει ο Δρ. Ιωάννης Καρτσωνάκης για την πολύτιμη επιστημονική καθοδήγηση και την διαρκή υποστήριξη που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Οφείλω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Δρ. Ευριπίδη Τσαούσογλου, εμπνευστή της παρούσας διπλωματικής εργασίας, για όλες τις συμβουλές, την προθυμία και για τις γνώσεις που αποκόμισα καθ' όλη την διάρκεια της εξαιρετικής συνεργασίας μας. Στο ίδιο πλαίσιο ευγνωμοσύνης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον Διευθύνων Σύμβουλο της βιομηχανίας WILCKENS PAINTS FACTORY S.A., κύριο Θεοδόση Δημόπουλο που μου επέτρεψε να χρησιμοποιήσω τις εγκαταστάσεις του εργαστηρίου και τον αναγκαίο εξοπλισμό, καθώς χωρίς αυτά θα ήταν αδύνατη η ολοκλήρωση της εργασίας μου. Ευχαριστώ, επίσης το υπόλοιπο προσωπικό της βιομηχανίας για την βοήθεια και το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ ιδιαίτερα τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο “R-Nano” του τομέα «Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών» για τη βοήθειά τους και κυρίως για το κλίμα φιλίας και συνεργασίας που υπάρχει στο εργαστήριο.

Contents

Περίληψη	8
Abstract.....	9
Εισαγωγή	10
Θεωρητικό Μέρος.....	11
Κεφάλαιο 1	11
ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	11
1.1. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΥΤΗΣ.....	11
1.2. ΤΥΠΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	13
1.2.1 ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	13
1.2.2 ΤΟΠΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	14
1.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	16
1.3.1 ΦΥΣΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ	16
1.3.2 ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	17
1.3.3 ΑΛΛΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ	17
1.4 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΕΙΣ	17
1.4.1 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ.....	18
1.4.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ ΚΑΙ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	18
1.5 ΤΡΟΠΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	20
1.5.1 ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	20
1.5.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	21
Κεφάλαιο 2	23
ΧΡΩΜΑΤΑ.....	23
2.1 Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ	23
2.2 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΑ ΧΡΩΜΑΤΑ.....	23
2.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ.....	24
2.3.1 ΦΟΡΕΑΣ (BINDER)	24
2.3.2 ΠΙΓΜΕΝΤΑ.....	24
2.3.3 ΔΙΑΛΥΤΕΣ.....	25
2.3.4 ΠΡΟΣΘΕΤΑ.....	25
2.4 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΧΡΩΜΑΤΩΝ	27
2.5 ΕΥΡΩΠΑΙΚΟΙ ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ.....	27
2.6 ΧΡΩΜΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	27
Κεφάλαιο 3	28
ΦΟΡΕΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΣ.....	28

3.1 ΑΛΚΥΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ.....	28
3.1.1 ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΑΛΚΥΔΙΚΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ	29
3.1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ	29
3.2 ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ.....	30
3.2.1 ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ	30
3.1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ	31
Κεφάλαιο 4	33
ΑΝΤΙΣΚΩΡΙΑΚΑ ΠΙΓΜΕΝΤΑ.....	33
4.1 ΓΡΑΦΕΝΙΟ.....	33
4.2 ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ	33
4.3 ΑΛΑΤΑ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ.....	34
4.4 ΥΔΡΟΦΟΒΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	34
Κεφάλαιο 5	35
ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	35
5.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΥΝΘΕΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ (ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY)	35
5.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM , SCANNING ELECTRON MICROSCOPY)	36
5.3 ΔΟΚΙΜΑΣΙΑ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ (SALT SPRAY TEST).....	36
Πειραματικό Μέρος.....	38
Κεφάλαιο 6	38
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ	38
6.1 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΦΟΡΜΟΥΛΑΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ	38
6.2 ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ	39
Κεφάλαιο 7	41
ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΣΤΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ	41
7.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ	41
7.2 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ ΤΕΧΝΙΚΗ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΕΠΙΤΕΥΞΗ ΕΠΙΘΥΜΗΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ.....	41
Κεφάλαιο 8	45
ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ.....	45
8.1. ΑΛΚΥΔΙΚΟ ΑΣΤΑΡΙ	45
8.2. ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΟ ΑΣΤΑΡΙ	51
Κεφάλαιο 9	57
ΜΕΛΕΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	57
9.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ.....	57
9.1.1. ΑΛΚΥΔΙΚΟ ΑΣΤΑΡΙ	57
9.1.2. ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΟ ΑΣΤΑΡΙ	60

9.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΥΝΘΕΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ	65
9.2.1. ΑΛΚΥΔΙΚΟ ΑΣΤΑΡΙ	65
9.2.2. ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΟ ΑΣΤΑΡΙ	68
Συμπεράσματα	69
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΥΝΘΕΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ (ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY)	71
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM , SCANNING ELECTRON MICROSCOPY)	78
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗ	82
Βιβλιογραφία	89

Περίληψη

Μεταλλικά εξαρτήματα που αποτελούνται από μαγνήσιο, αλουμίνιο, χάλυβα και τα κράματά τους χρησιμοποιούνται ευρέως σε μια πληθώρα εφαρμογών λόγω των εξαιρετικών μηχανικών τους ιδιοτήτων και της συνολικής αντοχής τους. Ωστόσο, συχνά καταστρέφονται από μηχανικές ή χημικές διεργασίες. Η μηχανική καταστροφή που προκαλείται από την πρόσκρουση στερεών σωματιδίων ονομάζεται αποικοδόμηση-αποσάθρωση, ενώ η ηλεκτροχημική βλάβη που προκύπτει από τη χημική υποβάθμιση ονομάζεται διάβρωση. Τα φαινόμενα διάβρωσης στα οποία υποβάλλεται κάθε μεταλλικό υπόστρωμα, έχουν τελικά ως αποτέλεσμα την αποικοδόμηση του μετάλλου και την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του. Αυτή η ανεπιθύμητη και μη αναστρέψιμη διεργασία έχει δραματικές συνέπειες για το περιβάλλον, απειλεί τη δημόσια ασφάλεια και την παγκόσμια οικονομία. Επομένως, η επιβράδυνση της διαδικασίας διάβρωσης είναι σημαντική για ολόκληρο τον κόσμο.

Ένας από τους αποτελεσματικότερους τρόπους προστασίας των μετάλλων είναι οι επιστρώσεις χρωμάτων, οι οποίες συνήθως αποτελούνται από ένα αστάρι, μια ενδιάμεση επίστρωση και μια τελική επίστρωση. Ο ρόλος του ασταριού είναι να εξασφαλίζει καλή πρόσφυση μεταξύ υποστρώματος και επίστρωσης, ένας πολύ σημαντικός παράγοντας ενάντια στην διάβρωση. Τα χρώματα προστατεύουν κυρίως το μέταλλο λειτουργώντας ως φράγμα μεταξύ του μετάλλου και του περιβάλλοντος. Για τον λόγο αυτό ο βαθμός προστασίας σχετίζεται άμεσα με το πάχος της επίστρωσης. Για να ενισχυθεί η προστασία ενός συστήματος επίστρωσης, συχνά προστίθενται χρωστικές με αντιδιαβρωτικές ιδιότητες στη φόρμουλα ασταριών. Παλαιότερα το κύριο αντιδιαβρωτικό πιγμέντο που χρησιμοποιούταν ευρέως ήταν χρωμικές ενώσεις λόγω της εξαιρετικής αντισκωριακής τους δράσης. Το εξασθενές χρώμιο του χρωμικού ψευδάργυρου, ωστόσο, είναι ιδιαίτερα τοξικό και καρκινογόνο για το αναπνευστικό σύστημα, επομένως σύμφωνα με την ευρωπαϊκή νομοθεσία η κυκλοφορία της ένωσης αναθεωρήθηκε ύστερα από επιδημιολογικές μελέτες. Για τον λόγο αυτό, πλέον γίνεται μια σημαντική προσπάθεια από τις εταιρείες παραγωγής πρώτων υλών και χρωμάτων να αντικατασταθούν τα χρωμικά με άλλα αντισκωριακά πιγμέντα.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η προστασία χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα με την χρήση αλκυδικών και εποξειδικών ασταριών. Κάθε μία από τις μήτρες αυτές ενισχύθηκε επιπλέον με τέσσερα αντισκωριακά πιγμέντα, ένα την φορά. Τα τέσσερα πιγμέντα που χρησιμοποιήθηκαν περιείχαν γραφένιο, υδρόφοβες ενώσεις, φωσφορικό ψευδάργυρο και άλατα μαγνησίου ως παράγοντες αντιδιαβρωτικής προστασίας αντίστοιχα. Παράλληλα η μελέτη επικεντρώθηκε σε τρία διαφορετικά πάχη επίστρωσης (μέσα πάχη ξηρού υμενίου 50μm, 100μm και 200μm).

Αφού παρασκευάστηκαν οι διάφορες συνθέσεις και επιτεύχθηκαν τα επιθυμητά πάχη επίστρωσης, τα δείγματα μελετήθηκαν ως προς τη μορφολογία τους με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), ως προς τη στοιχειακή τους ανάλυση με Φασματοσκοπία Διασπειρόμενης Ενέργειας ακτίνων X (EDS) και ως προς τη συμπεριφορά τους στη διάβρωση χρησιμοποιώντας δοκιμασία Αλατονέφωσης (SST) και σύνθετη Ηλεκτροχημική Εμπέδιση (EIS).

Τα συνολικά αποτελέσματα έδειξαν την υπεροχή των εποξειδικών ασταριών, έναντι των αλκυδικών, καθώς παρέχουν καλύτερη πρόσφυση και κάλυψη της μεταλλικής επιφάνειας. Επίσης, φάνηκε πως το πάχος είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την αντοχή της επίστρωσης στο επιθετικό διαβρωτικό περιβάλλον. Οι μελέτες διάβρωσης στα αλκυδικά δείγματα έδειξαν πως η προσθήκη πρόσθετων υλικών στα αστάρια-μήτρες επηρεάζει τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες της επίστρωσης για το μέσο πάχος ξηρού υμένα 50μm. Στα μεγαλύτερα πάχη τόσο το αλκυδικό αναφοράς όσο και τα υπόλοιπα αλκυδικά αστάρια δεν εμφανίζουν μεγάλη διαφορά στην απόδοσή τους. Την καλύτερη εικόνα παρουσίασε το δείγμα στο οποίο είχαν προστεθεί οι υδρόφοβες ενώσεις και εκείνο που περιελάμβανε φωσφορικό ψευδάργυρο. Για τα εποξειδικά, στο πάχος των 50μm φαίνεται μη διαβρωμένη εικόνα για όλα τα εποξειδικά δείγματα.

Abstract

Metallic components consisting of magnesium, aluminum, steel, and their alloys are widely used in a plethora of applications because of their exceptional mechanical properties and their overall durability. However, they are often damaged by mechanical or chemical processes. Mechanical damage that is caused by the impact of solid particles is called erosion, while electrochemical damage that results from chemical degradation is termed corrosion. The corrosion phenomena, to which every metallic substrate is subjected, eventually result in the degradation of the metal and the deterioration of its properties. This unpleasant and irreversible process has dramatic consequences for the environment, threatens public safety and the global economy. Therefore, slowing down the erosion process is important for the whole world.

One of the most effective ways to protect metals is the application of paints on their surface. This type of coatings usually consists of a primer, an intermediate coat and a topcoat. The role of the primer is to ensure good adhesion, a very important factor against corrosion. Paints mainly protect the metal by acting as a barrier between the metal and the environment and for this reason the level protection is closely related to the coating's film thickness. To enhance the protection of a coating system, pigments with anti-corrosion properties are often added to the primer's formula. In the past the main anti-corrosive pigments widely used were chromic compounds due to their excellent performance, low cost and abundance. The hexavalent chromium of zinc chromate, however, is highly toxic and carcinogenic to the respiratory system. This is the reason why the usage of the compound was revised after epidemiological studies according to European legislation. A significant effort is being made to replace chromates with other anti-corrosive pigments.

In this work, the protection of low carbon steel was studied using alkyd and epoxy primers. Each of these matrices was additionally reinforced with four anti-rust pigments, one at a time. The four pigments used contained: graphene, hydrophobic compounds, zinc phosphate and magnesium salts as corrosion protection agents. At the same time, the study focused on three different coating thicknesses (nominal dry film thicknesses (DFT) of 50 μ m, 100 μ m and 200 μ m).

After the various compositions were prepared and the desired coating thicknesses were achieved, the samples were studied in terms of morphology by Scanning Electron Microscopy (SEM), for their elemental analysis by X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and corrosion behavior using Salt Spray Test (SST) and Electrochemical Impedance (EIS).

The overall results showed the superiority of epoxy primers, over alkyds, as they provide better adhesion and coverage of the metal surface. Also, it was shown that the DFT is a very important factor for the resistance of the coating in the aggressive corrosive environment.

The corrosion evaluation on the alkyd samples revealed that the addition of anti-corrosive pigments to the primers-matrices affects the anti-corrosion properties of the coating for the average dry film thickness of 50 μ m. In the higher thicknesses, both the reference alkyd and the other alkyd primers show similar behavior. The sample containing the hydrophobic compounds and the one containing zinc phosphate revealed the optimum anticorrosion behavior. On the other hand, at a DFT of 50 μ m an uncorroded image can be observed for all the epoxy samples.

Εισαγωγή

Καθώς οι ευρωπαϊκή νομοθεσία γίνεται διαρκώς και αυστηρότερη, πολλές ουσίες καταργούνται λόγω των αρνητικών τους επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον. Στο πλαίσιο αυτό ανήκει και η κατάργηση των χρωμικών ενώσεων, που χρησιμοποιούνταν στις χρωματοβιομηχανίες ως παράγοντας αντιδιαβρωτικής προστασίας. Το κίνητρο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη βελτίωσης αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων επιστρώσεων συναρτήσει του πάχους μετά την ενσωμάτωση νέων πρόσθετων αντισκωριακών πιγμέντων στην φόρμουλα τους. Στα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν συγκαταλέγονται το γραφένιο, άλατα μαγνησίου, ο φωσφορικός ψευδάργυρος και υδρόφοβες ενώσεις. Επιλέχθηκαν σαν επιστρώσεις-μήτρες ένα εποξειδικό και ένα αλκυδικό αστάρι, ενώ σαν μεταλλικό υπόστρωμα μαλακός χάλυβας. Στόχος της εργασίας αυτής είναι η σύγκριση των ενισχυμένων επιστρώσεων με τις αρχικές επιστρώσεις-μήτρες, αλλά και μεταξύ τους στα διαφορετικά πάχη ξηρού υμενίου 50μm, 100μm και 200μm. Τα διάφορα δείγματα μελετήθηκαν ως προς τη μορφολογία τους με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), ως προς τη στοιχειακή τους ανάλυση με Φασματοσκοπία Διασπειρόμενης Ενέργειας ακτίνων X (EDS) και ως προς τη συμπεριφορά τους στη διάβρωση χρησιμοποιώντας δοκιμασία Αλατονέφωσης (SST) και σύνθετη Ηλεκτροχημική Εμπέδιση (EIS).

Θεωρητικό Μέρος

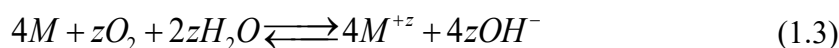
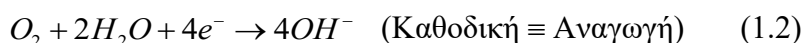
Κεφάλαιο 1

ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

1.1. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΥΤΗΣ

Ο όρος διάβρωση αναφέρεται σε διεργασίες υποβάθμισης και αποικοδόμησης μεταλλικών κατασκευών μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η διάβρωση είναι μία χημική ή ηλεκτροχημική διαδικασία οξειδωσης, κατά την οποία το μέταλλο μεταφέρει ηλεκτρόνια στο περιβάλλον και υφίσταται μία αλλαγή στο σθένος του από το μηδέν σε μία θετική τιμή z . Το περιβάλλον μπορεί να είναι ένα υγρό, αέριο ή ένα υβρίδιο στερεού-υγρού. Αυτές οι μορφές περιβάλλοντος έχουν τη δική τους αγωγιμότητα για μεταφορά ηλεκτρονίων και καλούνται ηλεκτρολύτες [1].

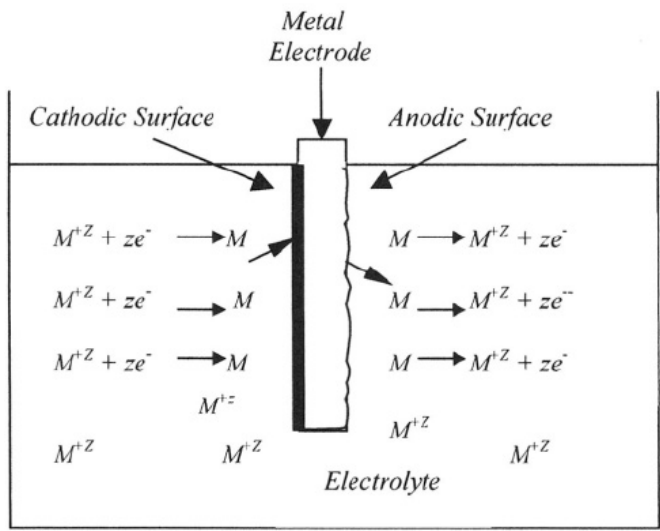
Ένας ηλεκτρολύτης είναι ανάλογος με ένα αγωγίμο διάλυμα, το οποίο περιέχει θετικά και αρνητικά φορτισμένα ιόντα τα οποία ονομάζονται κατιόντα και ανιόντα, αντίστοιχα. Ένα ιόν είναι ένα άτομο το οποίο έχει αποβάλει ή προσλάβει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια και φορτίζεται με θετικό ή αρνητικό φορτίο. Έτσι, η διαδικασία της διάβρωσης η οποία μπορεί να είναι χημική στη φύση ή ηλεκτροχημική χάρις σε μία μεταφορά φορτίου, απαιτεί τουλάχιστον δύο αντιδράσεις οι οποίες πρέπει να συμβαίνουν σε ένα ειδικό διαβρωτικό περιβάλλον. Αυτές οι αντιδράσεις ταξινομούνται ως ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις. Έτσι, το μέταλλο οξειδώνεται μέσω μίας ανοδικής αντίδρασης και η αναγωγή επέρχεται μέσω μίας καθοδικής αντίδρασης όπως φαίνεται παρακάτω [2]:



Η ερμηνεία των παραπάνω εξισώσεων υποδηλώνει ότι στην ανοδική αντίδραση, που είναι ισοδύναμη με την αντίδραση οξειδωσης, χάθηκαν $z e^{-}$ ηλεκτρόνια μετάλλου, ενώ στην καθοδική αντίδραση καταναλώθηκαν $4 e^{-}$ ηλεκτρόνια για την αναγωγή των συναφών αντιδρώντων. Συνεπώς, σε μία διαδικασία διάβρωσης υπάρχει σύζευξη των ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων. Το άθροισμα των εξισώσεων (1.1) και (1.2) δίνει την εξίσωση (1.3). Έτσι, η αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι το αποτέλεσμα της εξίσωσης (1.3) και αντιπροσωπεύει την συνολική αντίδραση σε ισορροπία, όπου οι ταχύτητες των αντιδράσεων οξειδωσης και αναγωγής είναι ίσες. Η ανοδική αντίδραση αναφέρεται και ως αντίδραση οξειδωσης γιατί έχει χάσει $z e^{-}$ ηλεκτρόνια, τα οποία έχουν καταναλωθεί από την καθοδική αντίδραση. Έτσι, μία καθοδική αντίδραση είναι ισοδύναμη με μία αντίδραση αναγωγής. Επιπλέον, τα βέλη στην εξίσωση (1.3) υποδηλώνουν την κατεύθυνση της αντίδρασης όπως γράφεται και αντιπροσωπεύουν μη αντιστρεπτές αντιδράσεις. Από την άλλη, μία αντιστρεπτή αντίδραση αντιπροσωπεύεται με το σύμβολο της ισότητας. Έτσι, η αντίδραση του μετάλλου μπορεί να προχωρήσει είτε έχοντας φορά προς τα δεξιά για οξείδωση είτε προς τα αριστερά για αναγωγή, είτε κάτω από ειδικές χημικές ή ηλεκτροχημικές συνθήκες είναι αμφίδρομη, όπως υποδηλώνεται με την εξίσωση (1.4)

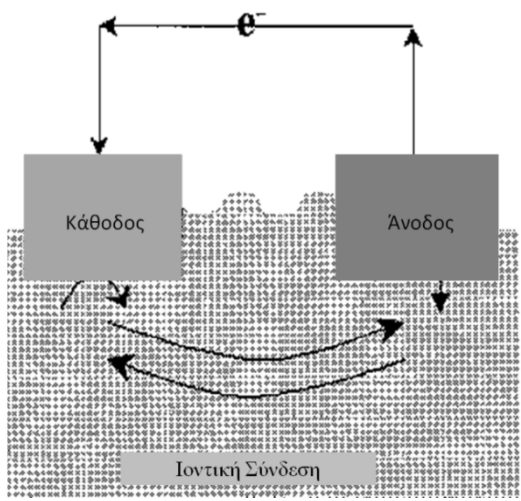


Η απεικόνιση της οξείδωσης και της αναγωγής του μετάλλου ή της ηλεκτροεναπόθεσης παρατίθενται στην εικόνα 1. Με τη μαύρη παχιά γραμμή στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο αναπαρίσταται η μεταλλική εναπόθεση ως αποτέλεσμα της αναγωγής του μεταλλικού ιόντος, ενώ η μεταλλική οξείδωση παρουσιάζεται στη δεξιά πλευρά του ηλεκτροδίου [1].



Εικόνα 1: Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτροχημικής κυψέλης.

Για να πραγματοποιηθεί διάβρωση χρειάζεται τέσσερις απαιτήσεις να συμβούν: η παρουσία μίας ανόδου (όπου επέρχεται οξείδωση του μετάλλου), μίας καθόδου (όπου επέρχεται αναγωγή ενός διαφορετικού κομματιού), μίας ηλεκτρολυτικής διόδου για ιοντική αγωγιμότητα μεταξύ των δύο σημείων αντίδρασης, και μίας ηλεκτρικής διόδου για ηλεκτρονική αγωγιμότητα μεταξύ των δύο σημείων αντίδρασης [3]. Αυτές οι απαιτήσεις παρουσιάζονται στην εικόνα 2.



Εικόνα 2: Σχηματικό διάγραμμα των τεσσάρων απαιτήσεων για να επέλθει διάβρωση. Παρατηρείται ότι η άνοδος και η κάθοδος μπορούν να βρίσκονται στο ίδιο κομμάτι του υλικού.

1.2. ΤΥΠΟΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετές μορφές διάβρωσης, ενώ δεν υπάρχει μία και μοναδική ταξινόμησή τους. Παρακάτω ακολουθεί μία γενική ταξινόμηση των διαφόρων μορφών διάβρωσης. Η διάβρωση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, τη γενική διάβρωση (general corrosion) και την τοπική διάβρωση (localized corrosion) [4].

1.2.1 ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η περίπτωση της γενικής διάβρωσης υφίσταται όταν είναι εντελώς διαβρωμένη η εκτιθέμενη επιφανειακή περιοχή του μετάλλου/κράματος σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον, όπως σε ένα υγρό ηλεκτρολύτη (χημικό διάλυμα, υγρό μέταλλο), ηλεκτρολύτη σε αέριο φάση (αέρας, CO₂, SO₄²⁻, κτλ.) ή σε ένα υβριδικό ηλεκτρολύτη (στερεό και νερό, βιολογικούς οργανισμούς, κτλ.). Μερικές μορφές γενικής διάβρωσης είναι: η ατμοσφαιρική διάβρωση, η γαλβανική διάβρωση, η διάβρωση υψηλής θερμοκρασίας, η διάβρωση υγρού-μέταλλο, η διάβρωση διαμορφωμένου (χυτού) άλατος, η βιολογική διάβρωση και η διεσπαρμένη διάβρωση [5].

1.2.1.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η ατμοσφαιρική διάβρωση (atmospheric corrosion) είναι μία ομοιόμορφη και γενική προσβολή, κατά την οποία ολόκληρη η μεταλλική επιφανειακή περιοχή που εκτίθεται στο διαβρωτικό περιβάλλον μετατρέπεται στην οξειδωμένη της μορφή, δεδομένου ότι το μεταλλικό υλικό έχει μία ομοιόμορφη μικροδομή. Εμφανίζεται σε δεξαμενές χάλυβα, δοχεία χάλυβα, κομμάτια ψευδαργύρου, φύλλα αλουμινίου, κτλ [4].

1.2.1.2 ΓΑΛΒΑΝΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η γαλβανική διάβρωση (galvanic corrosion) είναι είτε χημική είτε ηλεκτροχημική διάβρωση. Η τελευταία είναι εξαιτίας στη διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο διαφορετικών μετάλλων που συνδέονται μέσω ενός κυκλώματος για ροή ρεύματος που επέρχεται από ένα πιο δραστικό μέταλλο (πιο αρνητικό δυναμικό) σε ένα πιο ευγενές μέταλλο (πιο θετικό δυναμικό). Πραγματοποιείται μεταξύ ανομοιομορφιών μετάλλου/κράματος ή μικροδομημένων φάσεων (α-β κραμάτων χαλκού, α-β κραμάτων μολύβδου). Η γαλβανική σύζευξη είναι μία γαλβανική κυψέλη στην οποία η άνοδος είναι ένα μέταλλο λιγότερο ανθεκτικό στη διάβρωση από την κάθοδο. Η γαλβανική διάβρωση είναι από τις πιο δραστικές μορφές διάβρωσης, διότι επικεντρώνεται πάνω στο λιγότερο "ευγενές" μέταλλο από τα δύο σε επαφή, στην περιοχή και μόνο της διεπαφής των μετάλλων. Η κόλληση δύο κραμάτων αλουμινίου με τη μέθοδο μπrouντζοκόλλησης (brazing ή και άλλο τύπο συγκόλλησης) παρέχει έδαφος για ανάπτυξη γαλβανικής διάβρωσης. Όταν το αλουμίνιο είναι σε επαφή με χαλκό, μπrouτζο ή σίδηρο σε υγρό περιβάλλον, συμβαίνει γαλβανική διάβρωση σε διάφορους βαθμούς [6].

1.2.1.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΥΨΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Η διάβρωση υψηλής θερμοκρασίας (high-temperature corrosion) μετάλλων και κραμάτων είναι μία οξειδωτική διεργασία σχηματισμού σκουριάς που πραγματοποιείται σε περιβάλλον αέρα. Υφίσταται κυρίως σε ενανθρακωμένες επιφάνειες χάλυβα οι οποίες σχηματίζουν πορώδους κλίμακας φάσεις οξειδίου σιδήρου. Αυτή η μορφή διάβρωσης επηρεάζεται από τη θερμοκρασία του μετάλλου, τη σύσταση του αέρα, το χρόνο έκθεσης και την πίεση. Επιπλέον, μπορεί να εκτιμηθεί από το πάχος της αναγωγής (εισχώρησης) και την ταχύτητα ανάπτυξης του πάχους οξειδίου, η οποία είναι ένα μέτρο

της ταχύτητας οξείδωσης σε οξειδωτικές (O_2), θειικές (H_2S), ενανθρακικές (CH_4 ή CO) και νιτρικές (N_2) συνθήκες. Η διάβρωση υψηλής θερμοκρασίας αναφέρεται επίσης και ως υψηλής θερμοκρασίας οξείδωση, αμαύρωση και σκουριά και η ταχύτητα προσβολής αυξάνεται σημαντικά αυξανόμενης της θερμοκρασίας [7].

1.2.1.4 ΑΛΛΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΓΕΝΙΚΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

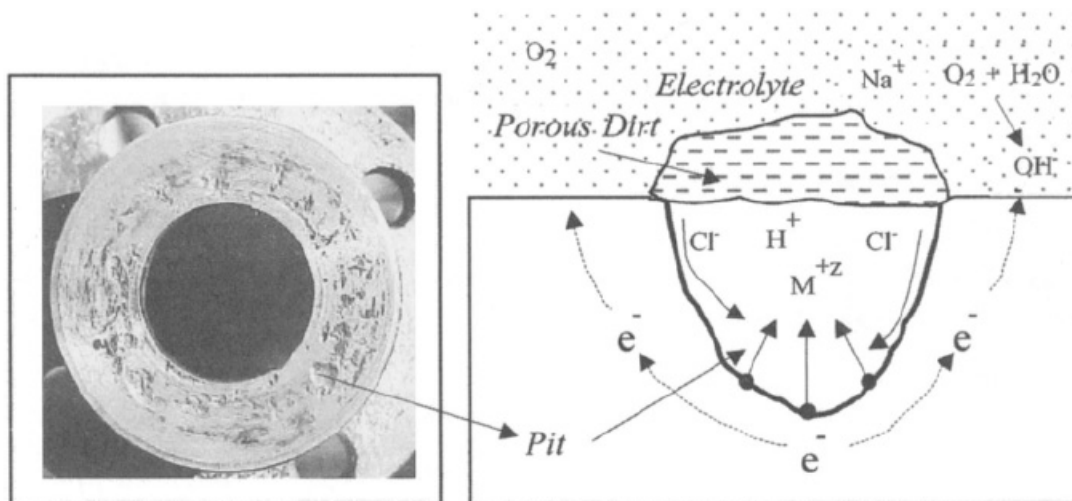
Η διάβρωση υγρού-μετάλλου (liquid-metal corrosion) παρουσιάζεται σε ανοξειδωτο χάλυβα που εκτίθεται σε περιβάλλον χλωριούχου νατρίου. Η διάβρωση διαμορφωμένου (χυτού) άλατος (molten-salt corrosion) εμφανίζεται σε ανοξειδωτους χάλυβες εξαιτίας διαμορφωμένων φθοριδίων (LiF , BeF_2 , κτλ.). Η βιολογική διάβρωση (biological corrosion) δημιουργείται σε χάλυβες, Cu-κράματα, Zn-κράματα σε θαλασσινό νερό. Τέλος, η διεσπαρμένη διάβρωση (stray-current corrosion) συναντάται σε ένα σωλήνα κοντά σε σιδηροδρομική γραμμή [7].

1.2.2 ΤΟΠΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Ο όρος τοπική διάβρωση υποδηλώνει ότι συγκεκριμένα μέρη διαβρώνονται από μία εκτιθέμενη επιφανειακή περιοχή μετάλλου/κράματος σε ένα κατάλληλο ηλεκτρολύτη. Αυτή η μορφή διάβρωσης είναι πιο δύσκολο να ελεγχθεί από τη μορφή της γενικής διάβρωσης. Η τοπική διάβρωση μπορεί να ταξινομηθεί ως: διάβρωση κοιλιοτήτων, τριχοειδής διάβρωση, διάβρωση βελονισμού, στοματική διάβρωση, βιολογική διάβρωση, διάβρωση επιλεκτικού φιλτραρίσματος, περικρυσταλλική διάβρωση, διάβρωση απολέπισης [8].

1.2.2.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΟΙΛΟΤΗΤΩΝ

Η διάβρωση κοιλιοτήτων ή εσοχής (crevice corrosion) συσχετίζεται με ένα στάσιμο ηλεκτρολύτη όπως βρωμιά, προϊόν διάβρωσης, άμμο, κτλ. Επέρχεται σε τρύπες επιφανειών μετάλλου/κράματος, κάτω από συνδέσμους μετάλλων, κάτω από κεφαλές πριτσινίων, κτλ. Είναι έντονη τοπική διάβρωση, κυμαινόμενη από μικρές κοιλότητες έως σημαντική έκταση. Οι αιτίες δημιουργίας αυτής της διάβρωσης είναι πολλαπλές, με κυρίαρχη τη δημιουργία οξέων μέσα σε κοιλότητες που όμως δεν αερίζονται, ενώ παράλληλα συσσωρεύουν και αρκετή βρωμιά. Το περιβάλλον υγρασίας θεωρείται και εδώ απαραίτητο για την ανάπτυξη και διάδοση της διάβρωσης. Ο μηχανισμός της διάβρωσης κοιλιοτήτων είναι ηλεκτροχημικός στη φύση και παρουσιάζεται στην εικόνα 3. Για να ξεκινήσει η διεργασία οξείδωσης του μετάλλου, απαιτείται μία παρατεταμένη χρονική διάρκεια, αλλά μπορεί να επιταχυνθεί στη συνέχεια. Αυτή η μορφή διάβρωσης ξεκινάει εξαιτίας αλλαγών στην τοπική χημεία όπως μείωση του οξυγόνου στην κοιλότητα, αύξηση του pH με αύξηση της συγκέντρωσης υδρογόνου και αύξηση των ιόντων χλωρίου. Η μείωση του οξυγόνου συνεπάγεται ότι η καθοδική αντίδραση για αναγωγή του οξυγόνου δεν μπορεί να διατηρηθεί εντός της κοιλότητας και συνεπώς, επέρχεται διαλυτοποίηση του μετάλλου [9].



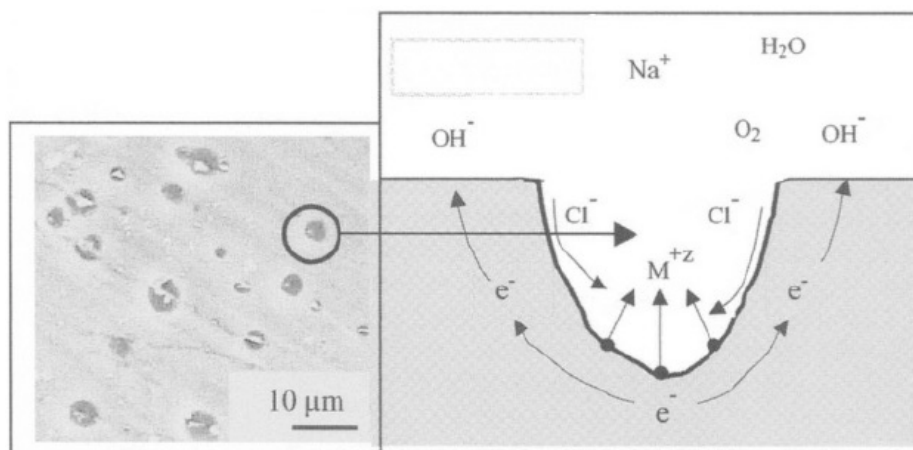
Εικόνα 3: Διάβρωση κοιλοτήτων. α) φλάντζα ανοξείδωτου χάλυβα και β) ο μηχανισμός.

1.2.2.2 ΤΡΙΧΟΕΙΔΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η τριχοειδής ή νηματοειδής διάβρωση (filiform corrosion) είναι μία ειδική μορφή διάβρωσης κοιλοτήτων και επέρχεται κάτω από ένα προστατευτικό στρώμα. Είναι κοινή σε κουτάκια αναψυκτικών και φαγητού που εκτίθενται στην ατμόσφαιρα. Έχει τριχοειδή μορφή και εμφανίζεται είτε κάτω από το πολύ λεπτό στρώμα οξειδίου παθητικής επιφανειακής αυτοπροστασίας, είτε κάτω από στρώμα επιφανειακής βαφής. Κυριότερα αίτια είναι η υψηλή διαβρωτική συμπεριφορά του περιβάλλοντος σε συνδυασμό με την ελλιπή αντιδιαβρωτική προστασία. Η ζημία είναι κυρίως αισθητική [8].

1.2.2.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΒΕΛΟΝΙΣΜΟΥ

Η διάβρωση βελονισμού (pitting corrosion) ή μικροδιάβρωση είναι ένας μηχανισμός τοπικής διάβρωσης ο οποίος προκαλεί καταστροφικές κηλίδες. Είναι μία μορφή εντοπισμένης διάβρωσης, που εμφανίζεται σαν νέφος πολλών μικρών σκουρόχρωμων στιγμάτων στην επιφάνεια. Τα στίγματα αυτά έχουν μικρές εσοχές, γεμάτες με οξείδια. Τα τοιχώματα των εσοχών - σε μεγέθυνση μικροσκοπίου - φαίνονται να έχουν ανώμαλη επιφάνεια. Ο αρχικός σχηματισμός των κηλίδων είναι δύσκολο να ανιχνευτεί εξαιτίας του μικρού μεγέθους και απαιτεί παρατεταμένο χρόνο για οπτική παρατήρηση. Μερικές φορές η μικροδιάβρωση οδηγεί σε μορφές διάβρωσης κοιλοτήτων. Η υγρασία ή η συνεχής επαφή με διαβρωτικό υγρό περιβάλλον (NaCl) καθώς και κάποιοι μικροτραυματισμοί της επιφάνειας, καταλήγουν στη μικροδιάβρωση.



Εικόνα 4: Διάβρωση βελονισμού: α) κράμα 2195 AL-Li και β) ο μηχανισμός.

1.2.2.4 ΠΕΡΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η περικρυσταλλική διάβρωση (intergranular corrosion) συμβαίνει στα όρια των κόκκων του μετάλλου και οφείλεται στην ηλεκτροχημική προσβολή σωματιδίων κατακρημνίσεων (precipitations) στα όρια των κόκκων. Τα σωματίδια αυτά (χημικές ενώσεις αλουμινίου με μέταλλα) μπορεί να συμπεριφέρονται είτε ανοδικά ως προς τους τριγύρω κόκκους μετάλλου, είτε καθοδικά. Το πόσο ευαίσθητο είναι ένα κράμα αλουμινίου σε περικρυσταλλική διάβρωση, εξαρτάται από την ποιότητα της κρυσταλλικής δομής του, που με τη σειρά της διαμορφώνεται από τη μεταλλουργική και θερμική ιστορία του μετάλλου. Κατάλληλες διεργασίες προστατεύουν το μέταλλο από αυτού του είδους τη διάβρωση, που πλήττει συνήθως κράματα Al-Mg-Cu [9].

1.2.2.5 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟΛΕΠΙΣΗΣ

Η διάβρωση απολέπισης (exfoliation corrosion) συμβαίνει συνήθως στα θερμοσκληρυνόμενα κράματα Al-Mg-Cu και Al-Zn-Mg-Cu. Αναπτύσσεται κατά μήκος των ορίων των κόκκων (μπορεί να θεωρηθεί είδος περικρυσταλλικής διάβρωσης) σε κάποιο μικρό βάθος κάτω από την επιφάνεια του μετάλλου, προκαλώντας αποκόλληση-απολέπιση φυλλιδίων μετάλλου. Συνδέεται άμεσα με τρόπο παρασκευής του κράματος. Όταν εφαρμόζονται διεργασίες παραγωγής που οδηγούν σε ισοτροπικό μέταλλο, τότε ο κίνδυνος ανάπτυξης διάβρωσης απολέπισης απομακρύνεται σημαντικά [8].

1.2.2.6 ΑΛΛΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΠΙΚΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η στοματική διάβρωση (oral corrosion), επέρχεται σε οδοντικά κράματα που εκτίθενται σε σάλιο, ενώ η βιολογική διάβρωση (biological corrosion) οφείλεται σε ακάθαρτους οργανισμούς μη ομοιόμορφα προσκολλημένους σε χάλυβα σε θαλάσσιο περιβάλλον. Τέλος, η διάβρωση επιλεκτικού φιλτραρίσματος ή επιλεκτική απομύζηση (selective leaching corrosion) η οποία είναι μία διεργασία απομάκρυνσης μετάλλου από μία βάση μήτρας κράματος, όπως αποψευδαργύρωση (Zn απομάκρυνση) σε κράματα Cu-Zn και γραφίτιποίηση (Fe απομάκρυνση) σε χυτευμένους σιδήρους [10].

1.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

1.3.1 ΦΥΣΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ

Κάθε μέταλλο έχει διαφορετική τάση να αντιδράσει. Η δυνατότητα των μετάλλων να οξειδωθούν σε σχέση με ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς και κάτω από πρότυπες συνθήκες καλείται ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων. Η ταξινόμηση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την σύγκριση της δραστηριότητας των μετάλλων και αφορά τα καθαρά στοιχεία.

Εκτός την ηλεκτροχημικής σειράς, υπάρχει και η γαλβανική, η οποία ταξινομεί την δραστηριότητα των μετάλλων σε σχέση με ένα περιβάλλον. Τα μέταλλα αυτά μπορεί να είναι εμπορικά κράματα και μέταλλα. Κατά κανόνα, οι θέσεις των στοιχείων στην ηλεκτροχημική σειρά διατηρούνται και στις γαλβανικές, με εξαίρεση το φαινόμενο της αντιστροφής του γαλβανικού στοιχείου, όπου ένα μέταλλο μπορεί να είναι ευγενέστερο από ένα άλλο σε οξειδωτικό περιβάλλον αλλά δραστηρότερο από το ίδιο μέταλλο σε μη οξειδωτικό περιβάλλον. Για πρακτικές εφαρμογές πρόληψης της διάβρωσης, χρησιμοποιούνται εκτενώς οι γαλβανικές σειρές, ενώ η ηλεκτροχημική χρησιμοποιείται μόνο σε θεωρητικούς υπολογισμούς [9].

1.3.2 ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται εκτεθειμένο ένα μέταλλο, έχει σημαντικό ρόλο στην διάβρωση που θα επέλθει σε αυτό, και στην ταχύτητα αυτής. Το περιβάλλον αποτελείται από τον ατμοσφαιρικό αέρα και τυχόν χημικές ουσίες που υπάρχουν σε αυτό, το έδαφος και τις ακτινοβολίες. Μεγάλη σημασία δίνεται και στην παρουσία γλυκού ή θαλασσινού νερού. Το ατμοσφαιρικό περιβάλλον διακρίνεται σε αστικό - βιομηχανικό, αγροτικό και θαλάσσιο, καθώς η σύσταση του αέρα μεταβάλλεται. Οι βασικοί διαβρωτικοί παράγοντες είναι το οξυγόνο (O_2) και η υγρασία (H_2O), ενώ το διοξείδιο του θείου (SO_2), τα οξείδια του αζώτου NO_x , το υδρόθειο H_2S και η αμμωνία NH_3 συμβάλλουν επίσης στην όξυνση του φαινομένου. Παράλληλα, η ύπαρξη καυσαερίων σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις ευνοούν τις διεργασίες της διάβρωσης.

Το έδαφος είναι διαπερατό τόσο από το νερό, όσο και από διάφορα άλλα συστατικά της ατμοσφαιράς. Μικροοργανισμοί, οξύτητα, υγρασία, διαλυμένα άλατα μπορούν να εποτελέσουν διαβρωτικούς παράγοντες. Το νερό αποτελεί σπουδαίο διαβρωτικό παράγοντα, λόγω του διαλυμένου σε αυτό οξυγόνου, των αλάτων και των μικροοργανισμών που περιέχει. Στο θαλασσινό νερό υπάρχει μεγαλύτερη συγκέντρωση αλάτων σε σύγκριση με το γλυκό. Οι χημικές ουσίες που υπάρχουν στο περιβάλλον μπορούν να έχουν σημαντικές διαβρωτικές επιπτώσεις, όταν έρθουν σε επαφή με το μέταλλο. Οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι ιδιαίτερα κρίσιμες για τις αντιδράσεις που τελούνται. Η ύπαρξη ή μη ακτινοβολιών είναι πολύ σημαντικός παράγοντας, καθώς επηρεάζει την χημική σύσταση και δομή του μετάλλου χωρίς να μπορεί να γίνει κάποια πρόβλεψη για το αποτέλεσμα [11].

1.3.3 ΑΛΛΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

Πέραν του διαβρωτικού περιβάλλοντος αρκετοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την διάβρωση. Από αυτούς αξίζει να αναφερθούν οι παρακάτω: Η παρουσία διαβρωτικών στοιχείων οδηγεί σε φθορά των μετάλλων. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών, οι αντιδράσεις διάβρωσης επιταχύνονται. Η θερμοκρασία αποτελεί βασικό παράγοντα στην κινητική κάθε χημικής αντίδρασης. Για το λόγο αυτό επιταχύνει και τις διεργασίες της διάβρωσης. Η τιμή του pH μπορεί να επιβραδύνει ή επιταχύνει την διαδικασία της διάβρωσης. Ανάλογα με τη φύση του μετάλλου και με τη βοήθεια του διαγράμματος Pourbaix, φαίνεται σε ποιες τιμές του pH το μέταλλο διαβρώνεται και σε ποιες όχι. Στην περίπτωση όπου υπάρχει γαλβανικό ζεύγος μετάλλων σε επαφή, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά ηλεκτρικής δυναμικότητας τόσο ταχύτερη θα είναι και η αντίδραση της διάβρωσης. Κατά τον σχεδιασμό θα πρέπει να αποφεύγονται οι ανομοιογενείς επιφάνειες και σημεία στα οποία μπορεί να παγιδεύεται νερό ή βρωμιά, γεγονός που θα επιταχύνει την διάβρωση της μεταλλικής κατασκευής. Επίσης, όταν το μέταλλο έρχεται σε επαφή τόσο με τον ατμοσφαιρικό αέρα όσο και με θαλασσινό νερό, ή/και υπάρχει διαρκής εναλλαγή του διαφορετικού περιβάλλοντος ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται σημαντικά. Τέλος, η επιβολή μηχανικών τάσεων ευνοούν την διάβρωση των μεταλλικών κατασκευών [12].

1.4 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΕΙΣ

Οι τρεις κύριες συνέπειες της διάβρωσης αφορούν το οικονομικό κόστος που συνεπάγεται η αποκατάσταση της ζημιάς από τη διάβρωση, ατυχήματα που απειλούν την ανθρώπινη ζωή και δραματικές αλλαγές στο περιβάλλον και τα οικοσυστήματα [9, 13].

1.4.1 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Η διάβρωση είναι πολύ δαπανηρή και έχει σημαντικό αντίκτυπο στις οικονομίες, των ανεπτυγμένων στον βιομηχανικό κλάδο, χωρών. Το παγκόσμιο κόστος της διάβρωσης εκτιμάται σε 2,5 τρισεκατομμύρια δολάρια ΗΠΑ, που ισοδυναμεί με το 3,4% του παγκόσμιου Ακαθάριστου Εγχώριου Προϊόντος (ΑΕΠ) (2013). Με τη χρήση των προτεινόμενων πρακτικών ελέγχου της διάβρωσης, εκτιμάται ότι θα μπορούσε να επιτευχθεί εξοικονόμηση μεταξύ 15 και 35% του κόστους της διάβρωσης, δηλαδή, μεταξύ 375 και 875 δισεκατομμυρίων δολαρίων ΗΠΑ ετησίως σε παγκόσμια βάση. Το υψηλό κόστος που ακολουθεί την διάβρωση είναι γνωστό εδώ και χρόνια. Το 1949 ο Uhlig πραγματοποίησε μια ολοκληρωμένη μελέτη, σύμφωνα με την οποία το κόστος της διάβρωσης τότε ανερχόταν σε ποσό ισοδύναμο με το 2,5% του ΑΕΠ των ΗΠΑ [12, 13].

Κάθε καταστροφικό γεγονός που επέρχεται ως αποτέλεσμα της διάβρωσης αποτελεί απόδειξη πώς η διαδικασία προστασίας-πρόληψης, παρότι μπορεί να κοστίζει στο παρόν, παρέχει μελλοντικά όφελος. Για τον λόγο αυτό θεωρείται αναγκαία η εφαρμογή ενός Συστήματος Διαχείρισης της Διάβρωσης, ώστε να μπορεί να εκτιμηθεί η πιθανή εξοικονόμηση. Η εξοικονόμηση κόστους από τον έλεγχο της διάβρωσης είναι δύσκολο να μετρηθεί, ωστόσο θα επέλθει με καλύτερη πρόληψη της καταστροφής:

- (i) το κόστος συντήρησης μειώνεται και είναι μικρότερο από αυτό της επισκευής
- (ii) το κόστος επιθεώρησης μειώνεται ή τα διαστήματα επιθεώρησης αυξάνονται ·
- (iii) προκύπτουν λιγότερες αστοχίες, συνεπώς εξοικονομείται χρόνος παραγωγής και/ή χαμένο προϊόν, μείωση τραυματισμών, υλικών ζημιών και περιβαλλοντικής μόλυνσης, η οποία θα μπορούσε να επιφέρει πρόστιμα και
- (iv) παρατείνεται ο χρόνος ζωής της μεταλλικής κατασκευής, επομένως αναβάλλονται οι κεφαλαιουχικές δαπάνες αντικατάστασης του.

Μια πολύ ορθή διαχείριση της διάβρωσης είναι αυτή που εφαρμόζεται στην αυτοκινητοβιομηχανία παγκοσμίως. Από το 1975, οι κατασκευαστές έχουν δημιουργήσει μια συντονισμένη και ισορροπημένη προσπάθεια από το αρχικό στάδιο του σχεδιασμού, τα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν, ως και το τελικό στάδιο της παραγωγής. Η βελτίωση αυτή ήρθε ως αποτέλεσμα μελέτης πολλών ετών. Επιτεύχθηκε με το τρόπο αυτό χαμηλότερο κόστος κατασκευής, χαμηλότερο λειτουργικό κόστος για τις βιομηχανίες, καθώς και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των αυτοκινήτων για το αγοραστικό κοινό.

1.4.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ ΚΑΙ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Υπάρχουν πολλές περιπτώσεις ατυχημάτων, τα οποία αποτελούν επίσης συνέπεια της διάβρωσης. Σε αυτά συγκαταλέγονται τραυματισμοί και θάνατοι (ανθρώπων και ζώων), οι οποίοι μπορεί να επέλθουν είτε άμεσα, είτε έμμεσα μετά από μεγάλης έκτασης μόλυνση του περιβάλλοντος. Το τραγικό γεγονός στα ατυχήματα αυτά είναι πως οι θάνατοι θα μπορούσαν να αποφευχθούν. Κάποια από τα μεγαλύτερα ατυχήματα παρουσιάζονται παρακάτω [13].

1.4.2.1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ ΤΡΑΥΜΑΤΙΣΜΟ ΚΑΙ ΑΠΩΛΕΙΑ ΖΩΗΣ

Η χειρότερη καταστροφή που έχει συμβεί όσον αφορά τον αριθμό των θυμάτων και τα επακόλουθα προβλήματα υγείας ήταν η έκρηξη σε ένα χημικό εργοστάσιο παραγωγής φυτοφαρμάκων στο Μποπάλ της Ινδίας το 1984. Μια σειρά λαθών στον σχεδιασμό και την διαχείριση των αντιδραστήρων είχαν ως αποτέλεσμα μια καταστροφική έκρηξη. Όταν οι χαλύβδινοι σωλήνες διαβρώθηκαν και το νερό διέρρευσε στις δεξαμενές που περιείχαν μεθυλισοκυανικό, τα προϊόντα της

διάβρωσης του σιδήρου έδρασαν ως καταλύτης. Η αντίδραση που συνέβη ακαριαία διέλυσε τον αντιδραστήρα και επέτρεψε στο μεθυλισοκυανικό και άλλα τοξικά αέρια να διαφύγουν, σκοτώνοντας πάνω από 8000 ανθρώπους [14].

Ένα μόλις μήνα αφότου τέθηκε σε λειτουργία το 2009, το πλοίο «Princess Ashika» βυθίστηκε, με αποτέλεσμα να χάσουν τη ζωή τους συνολικά 74 άνθρωποι. Κατά τη διάρκεια της Βασιλικής Επιτροπής που συστάθηκε για τη διερεύνηση της αιτίας της καταστροφής, παρουσιάστηκαν φωτογραφίες πριν την απόπλου που έδειχναν τις πόρτες και τις εισόδους του πλοίου να μην μπορούν να κλείσουν πλήρως λόγω διάβρωσης [15].

Το 1957, το κτήριο της Αίθουσας Συνεδρίων του Βερολίνου, είχε βραβευθεί για τον μοναδικό σχεδιασμό του. Ωστόσο το 1980, το κτίριο κατέρρευσε με αποτέλεσμα την απώλεια ενός ανθρώπου. Η ανάλυση της αστοχίας έδειξε ότι οι μεταλλικοί αγωγοί είχαν τοποθετηθεί λανθασμένα και ο χάλυβας δεν περιβάλλονταν πλήρως από σκυρόδεμα και αρμόστοκο και, ως εκ τούτου, δεν παθητικοποιήθηκαν σε ολόκληρη την επιφάνεια. Η συνέπεια ήταν διάβρωση και πολλές εσωτερικές ρωγμές που οδήγησαν στην κατάρρευση του κτηρίου [16].

Το 1988, ένα επιβατηγό αεροσκάφος Boeing 737 αντιμετώπισε μια εκρηκτική αποσυμπίεση και δομική αστοχία που επέφερε την αποκόλληση του άνω μέρους της ατράκτου κατά την διάρκεια της πτήσης σε ύψος 24.000 πόδια. Το άνοιγμα μήκους περίπου 5,50 μέτρων ξεκινούσε από το τέλος του πιλοτηρίου ως και την πόρτα εισόδου στο αεροσκάφος πάνω από τη γραμμή του δαπέδου. Μια αεροσυνοδός παρασύρθηκε στη θάλασσα και θεωρήθηκε νεκρή και οκτώ ακόμη άνθρωποι τραυματίστηκαν σοβαρά. Η αιτία αυτής του συμβάντος θεωρείται η ένωση του σκελετού του αεροσκάφους από ένα εποξειδικό δύο συστατικών. Πιστεύεται ότι το εποξειδικό δεν προσκολλήθηκε καλά, αφήνοντας την υγρασία να διαπεράσει και να δημιουργήσει διάβρωση. Αρχικά σχηματίστηκαν μικρές ρωγμές, οι οποίες όμως πολλαπλασιάστηκαν από τις καταπονήσεις, με αποτέλεσμα μια μεγάλη κρίσιμη ρωγμή και την αστοχία του γράφτηκε στην ιστορία [17].

1.4.2.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η περισσότερη μόλυνση του περιβάλλοντος που σχετίζεται με τη διάβρωση μπορεί να εντοπιστεί σε διαρροές από διάτρητες δεξαμενές, δοχεία και αγωγούς. Καθώς ο αριθμός και το μήκος των αγωγών για πετρέλαιο, φυσικό αέριο, νερό και λύματα αυξάνονται, αυξάνονται και οι πιθανότητες για ατυχήματα που θα οδηγήσουν τέτοια μόλυνση. Η διάβρωση μπορεί να συμβεί, συχνότερα, στα εσωτερικά τοιχώματα από την εξωτερική επιφάνεια ενός αγωγού.

Οι συνέπειες των διαρροών πετρελαίου στην άγρια ζωή είναι δραματικές, καθώς τα λύματα περιέχουν βακτήρια, αμμωνία και ενώσεις θείου. Εξίσου επιβλαβείς είναι οι επιπτώσεις και για το περιβάλλον. Παρακάτω αναφέρονται κάποιες από τις σοβαρότερες μολύνσεις οικοσυστήματος για τις οποίες ευθύνεται η διάβρωση.

Μία από τις χειρότερες διαρροές πετρελαίου σημειώθηκε στις 2 Μαρτίου 2006, όταν διέρρευσε περίπου 1 εκατομμύριο λίτρα αργού πετρελαίου από έναν διαβρωμένο αγωγό διέλευσης στη Βόρεια Αλάσκα και κάλυψε δύο στρέμματα χιονισμένης έκτασης. Σύμφωνα με την αρχή της εταιρείας για τη διάβρωση, ο αγωγός σχεδιάστηκε για 25ετή διάρκεια ζωής και τη στιγμή της διαρροής, ήταν σε λειτουργία για 29 χρόνια. Η αιτία ήταν η εσωτερική διάβρωση του χάλυβα του αγωγού. Η εταιρεία ξόδεψε 72 εκατομμύρια δολάρια για την καταπολέμηση της διάβρωσης το προηγούμενο έτος και 60 εκατομμύρια δολάρια το έτος πριν από αυτό. Η προσπάθεια, σύμφωνα με τον εκπρόσωπο της εταιρείας, περιελάμβανε αναστολή διάβρωσης, ακτίνες X και δοκιμές υπερήχων. Το Υπουργείο Μεταφορών των ΗΠΑ διέταξε επιθεωρήσεις έξυπνων για τον έλεγχο διαρροών. Το αρχείο

επιθεώρησης σημείωσε ότι ο χάλυβας είχε διαβρωθεί σε 12 σημεία, από 70 έως 81% του αρχικού πάχους, το οποίο ήταν ήδη μικρότερο από το πρότυπο της εταιρείας [18].

Το 2007, ένας σωλήνας λυμάτων διαμέτρου 0,6 m που λειτουργούσε για 25 έτη κατά μήκος της λιμνοθάλασσας Buena Vista στην Καλιφόρνια, θαμμένος 4,8 m κάτω από το έδαφος ανέπτυξε οπή διαμέτρου 24 cm. Αν και ο σωλήνας επισκευάστηκε μέσα σε χρόνο ρεκόρ (λιγότερο από 24 ώρες μετά την ανακάλυψη της διαρροής), υπολογίζεται ότι 7,3 εκατομμύρια γαλόνια ακατέργαστων λυμάτων χύθηκαν στη λιμνοθάλασσα. Το πρόβλημα αποδόθηκε σε διάβρωση λόγω της υψηλής ταχύτητας ροής και των ισχυρών ατμών θειικού οξέος στον σωλήνα [13].

1.5 ΤΡΟΠΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Οι συνέπειες στην οικονομία των χωρών, καθώς και η προστασία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος επιβάλλουν την εύρεση τρόπων για την διαχείριση της διάβρωσης. Η πρόληψη της διάβρωσης είναι μια διαδικασία που κοστίζει, ωστόσο είναι λιγότερο δαπανηρή από την επισκευή ή την αντικατάσταση κατεστραμμένων από αυτήν συστημάτων. Χωρίς προληπτικά μέτρα, οι εγκαταστάσεις πιθανότατα να υποστούν ζημιά ή πλήρη καταστροφή των μεταλλικών κατασκευών. Η προστασία των μετάλλων από τη διάβρωση μπορεί να διακριθεί σε ηλεκτροχημικές και μη ηλεκτροχημικές μεθόδους.

1.5.1 ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Οι μη ηλεκτροχημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν πυκνά προστατευτικά υμένια τα οποία απομονώνουν το μέταλλο από τις επιδράσεις του περιβάλλοντα χώρου. Το προστατευτικό υμένιο μπορεί να είναι βαφή, πολυμερές, άσφαλτος ή πίσσα, βερνίκι κτλ. Είναι γενικά αποδεκτό ότι όταν αυτές οι επιστρώσεις υποστούν μηχανική ζημιά τότε χάνουν την προστατευτική τους δράση και αρχίζει η ανάπτυξη τοπικής διάβρωσης [19].

Τα χρώματα από τους πιο αποτελεσματικούς και οικονομικούς τρόπους προστασίας των μετάλλων. Αυτοί οι τύποι επικαλύψεων αποτελούνται συνήθως από το αστάρι (primer), την ενδιάμεση στρώση και τελική (top coat). Ο ρόλος του ασταριού είναι να εξασφαλίζει την καλή πρόσφυση στο μέταλλο, έναν πολύ σημαντικό παράγοντα ενάντια στην διάβρωση. Τα χρώματα προστατεύουν κυρίως το μέταλλο λειτουργώντας ως φράγμα μεταξύ αυτού και του περιβάλλοντος, επομένως ο βαθμός προστασίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το πάχος της επίστρωσης. Το πάχος συνήθως κυμαίνεται από λίγα χιλιοστά μέχρι μισό εκατοστό, ίσως και παραπάνω αναλόγως την εφαρμογή. Παράλληλα, προσφέρουν ηλεκτρική και θερμική μόνωση στο μέταλλο και ελαττώνουν τον δυναμικό διάβρωσης. Προς την ενίσχυση της αντιδιαβρωτικής προστασίας με την βοήθεια χρωμάτων, χρωστικά με αντιδιαβρωτικές ιδιότητες προστίθενται συχνά στη φόρμουλα τους.

Κατά τον σχεδιασμό μεταλλικών κατασκευών θα πρέπει να δίνεται η απαραίτητη προσοχή, ώστε να μην δημιουργούνται ανόμοια μεταλλικά ζεύγη με μεγάλη διαφορά δραστηριότητας ή παγίδες στις οποίες θα συσσωρεύεται αναπόφευκτα νερό και βρωμιά προκαλώντας διάβρωση. Αναγκαίο για τον ίδιο λόγο στο στάδιο του σχεδιασμού είναι να αποφεύγονται γενικά οι λιμνάζουσες επιφάνειες καθώς καθιστούν τις συγκεκριμένες περιοχές κρίσιμες για διάβρωση. Τακτικό πλύσιμο της μεταλλικής επιφάνειας με προϊόντα αφαίρεσης αλάτων μπορούν επίσης να βοηθήσουν στην επιβράδυνση της διαδικασίας διάβρωσης. Παράλληλα η παθητικοποίηση με οξέα, όπως το νιτρικό ή το κιτρικό οξύ, οδηγεί στο σχηματισμό ενός προστατευτικού στρώματος οξειδίου που βοηθά στην πρόληψη της διάβρωσης [20].

1.5.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Οι ηλεκτροχημικοί τρόποι προστασίας ακολουθούν διαφορετικούς κανόνες: (1) ηλεκτροεναπόθεση στο μέταλλο που υφίσταται διάβρωση με ένα λεπτό προστατευτικό στρώμα ενός περισσότερο ανθεκτικού στη διάβρωση μετάλλου, (2) ηλεκτροχημική οξειδωση της επιφάνειας ή εφαρμογή άλλων τύπων στρώματος επιφάνειας, (3) έλεγχος των χαρακτηριστικών πόλωσης του μετάλλου που υφίσταται διάβρωση (η θέση και η μορφή των καμπυλών πόλωσης του), και (4) έλεγχος του δυναμικού του διαβρωνόμενου μετάλλου [2].

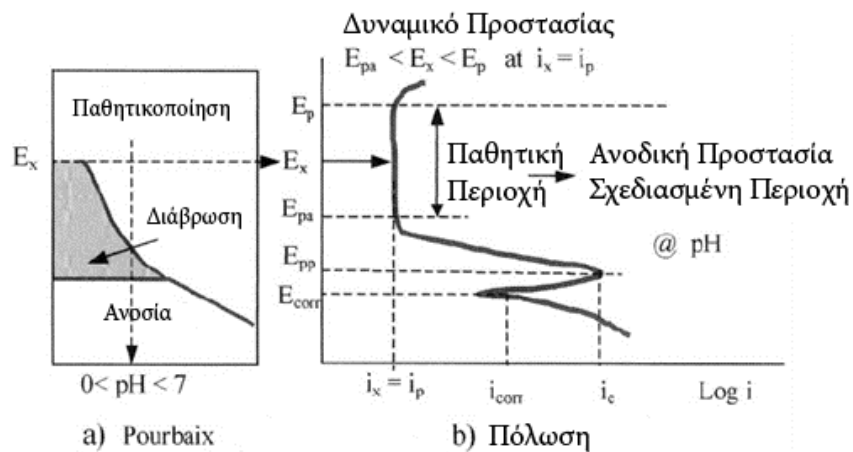
Τα χαρακτηριστικά πόλωσης ενός διαβρωνόμενου μετάλλου μπορούν να ελεγχθούν από ποικίλα πρόσθετα στο διάλυμα, τα οποία καλούνται αναστολείς διάβρωσης, και προσροφούνται πάνω στο μέταλλο με συνέπεια να ελαττώνονται οι ταχύτητες των ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων. Οι αναστολείς κυρίως χρησιμοποιούνται για διαλύματα όξινων ηλεκτρολυτών, αλλά μερικές φορές και για ουδέτερα διαλύματα. Ποικίλες οργανικές ενώσεις με δραστικές ομάδες $-OH$, $-SH$, $-NH_2$, $-COOH$, και ούτω καθεξής, χρησιμοποιούνται ως αναστολείς [21].

Η συνθήκη για τη δράση ενός αναστολέα είναι η προσρόφησή του πάνω στο μέταλλο στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (ή ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης ή αντιστρεπτού δυναμικού). Ουδέτερα μόρια αναστολέων δεν θα προσροφηθούν όταν το δυναμικό είναι μακριά από το σημείο μηδενικού φορτίου του μετάλλου (σημείο μηδενικού φορτίου μετάλλου ορίζεται η καθορισμένη τιμή δυναμικού ηλεκτροδίου στην οποία το φορτίο της επιφάνειας του ηλεκτροδίου είναι μηδέν). Σε αυτή την περίπτωση, χρησιμοποιούνται αναστολείς που σχηματίζουν ιόντα: κατιόντα (π.χ. από αμιδικές ενώσεις) ή ανιόντα (από ενώσεις με θειικές ομάδες), ανάλογα με το σημείο του επιφανειακού φορτίου. Η δράση των αναστολέων συχνά ενισχύεται όταν χρησιμοποιούνται μίγματα αρκετών ενώσεων.

Μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος είναι και η καθοδική προστασία. Οι μέθοδοι της καθοδικής προστασίας είναι πολύ χρήσιμοι για σχεδιασμό εναντίον της διάβρωσης, αλλά αυτές οι μέθοδοι απαιτούν γνώση της ηλεκτροχημικής πόλωσης. Η καθοδική προστασία είναι μία ηλεκτροχημική τεχνική κατά την οποία ένα καθοδικό δυναμικό εφαρμόζεται σε μία δομή με σκοπό την παρεμπόδιση να λάβει χώρα διάβρωση. Έτσι, η οξειδωση του μετάλλου εμποδίζεται επειδή το δυναμικό πρέπει να είναι κάτω από το δυναμικό διάβρωσης ($E < E_{\text{corr}}$). Όταν το μέταλλο πολώνεται καθοδικά, η αυθόρμητη ταχύτητα διαλυτοποίησής του ελαττώνεται. Το δυναμικό ενός βασικού μετάλλου μπορεί να γίνει πιο αρνητικό όταν αυτό το μέταλλο συνδέεται ηλεκτρικά με κάποιο άλλο, πιο ηλεκτροαρνητικό μέταλλο το οποίο είναι παρόν στο ίδιο ηλεκτρολυτικό μέσο. Έτσι παράγεται ένα μακροσκοπικά γαλβανικό ζεύγος όπου το θεμέλιο μέταλλο είναι καθοδικά πολωμένο υπό την επίδραση του δευτέρου μετάλλου. Το τελευταίο, που καλείται προστάτης (protector), είναι ανοδικά πολωμένο και βαθμωτά καταναλώνεται με ανοδική διαλυτοποίηση. Αυτός ο τύπος μεταλλικής προστασίας καλείται καθοδική προστασία. Ένα παράδειγμα είναι ο γαλβανισμένος σίδηρος, όπου ο ψευδάργυρος λειτουργεί ως το προστατευτικό υμένιο και ταυτόχρονα, όταν το υμένιο καταστραφεί, λειτουργεί ως καθοδικός προστάτης [7].

Μερικές φορές, όταν οι τεχνικές της επίστρωσης και της καθοδικής προστασίας δεν είναι κατάλληλες για την προστασία μίας δομής εναντίον της διάβρωσης, χρησιμοποιείται η μέθοδος της ανοδικής προστασίας, κατά την οποία το δυναμικό του μετάλλου γίνεται πιο θετικό. Η ταχύτητα της αυθόρμητης διαλυτοποίησης θα ελαττωθεί σημαντικά, παρά θα αυξηθεί, όταν κάτω από αυτές τις συνθήκες επιτευχθεί το δυναμικό παθητικοποίησης του μετάλλου. Η κύρια απαίτηση για ανοδική προστασία είναι ότι το υλικό που θα προστατευτεί πρέπει να επιδεικνύει μία ενεργή-παθητική συμπεριφορά, αλλά το εύρος του παθητικού δυναμικού πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο και η

πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης πρέπει να είναι επαρκώς χαμηλή (τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους) σε σύγκριση με τη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (εικόνα 5). Έτσι, για την παροχή ενός δυναμικού στην παθητική περιοχή σε ένα διάγραμμα πόλωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας προτενσιοστάτης, αλλά είναι απαραίτητο το δυναμικό να είναι κατευθυνόμενο, αλλιώς, η απόκλιση του δυναμικού μπορεί να κάνει το υλικό ενεργό και η ανοδική προστασία να χαθεί. Η δημιουργία ενός θετικότερου δυναμικού, προϋποθέτει την επιτάχυνση μόνο της συζευγμένης καθοδικής αντίδρασης, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί προσθέτοντας στο διάλυμα οξειδωτικούς παράγοντες που υφίστανται άμεση καθοδική αναγωγή (π.χ. ιόντα χρωμίου). Για παράδειγμα, η ταχύτητα της καθοδικής έκλυσης υδρογόνου μπορεί να επιταχυνθεί όταν ελάχιστες ποσότητες μετάλλων λευκόχρυσου, οι οποίες έχουν ισχυρή καταλυτική επίδραση, ενσωματωθούν μέσα στο στρώμα της μεταλλικής επιφάνειας [2].



Εικόνα 5: Σχηματικό διάγραμμα Pourbaix και ενεργή-παθητική καμπύλη πόλωσης που δείχνει την παθητική περιοχή για ανοδική προστασία στο δυναμικό E_x .

Κεφάλαιο 2

ΧΡΩΜΑΤΑ

2.1 Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Τα χρώματα φαίνεται να έκαναν την πρώτη τους εμφάνιση περίπου 40.000 χρόνια πριν. Τα παλαιότερα ευρήματα που έχουν βρεθεί είναι αυτά στις σπηλιές Μαρός στο νησί Σουλαέζι της Ινδονησίας. Οι τοιχογραφίες δείχνουν πώς κάτοικοι σπηλιών παρασκεύαζαν υγρά μίγματα, τα οποία χρησιμοποιούσαν για να προστατεύσουν τα τοιχώματα των σπηλιών αλλά και να τα διακοσμήσουν με εικόνες της καθημερινής τους ζωής [22].

Οι διάσημες τοιχογραφίες στο Σοβέ της Γαλλίας δημιουργήθηκαν περίπου 30.000 χρόνια πριν από Ευρωπαίους Πρόωρους Σύγχρονους Ανθρώπους, γνωστούς και ως Κρο Μανιόν (Cro Magnon). Οι άνθρωποι αυτοί κατασκεύαζαν τα χρώματα τους από ανάμιξη ώχρας με λίπος και καπνιά και με αυτά ζωγράφιζαν στις σπηλιές οπού ζούσαν. Σήμερα πιστεύεται πως οι τοιχογραφίες των ζώων που ανακαλύφθηκαν αποτελούσαν για αυτούς τελετή προκειμένου να πετύχουν στο κυνήγι της λείας τους [23].

Από τα προϊστορικά αυτά χρόνια ως και σήμερα πολλές είναι οι τοιχογραφίες που διασώζονται. Κάποιες από τις πιο γνωστές, για την σύνθεση και την τεχνική τους, βρίσκονται στα σπήλαια Λάσκο της Γαλλίας και Αλταμίρα της Ισπανίας και είναι τουλάχιστον 17.000 ετών [24, 25].

Πριν από 4.000 χρόνια, οι Αιγύπτιοι παρήγαγαν χρώματα από πευκορητίνη, κερί, γάλα, καρβουνόσκονη, ώχρα και άλλες ορυκτές ουσίες και με αυτά διακοσμούσαν κατά βάση τους τοίχους και τις οροφές τάφων με εικόνες από τις ζωές των θανόντων.

Τέλος, για πρώτη φορά συναντάμε χρώματα τα οποία πέραν του διακοσμητικού ρόλου έχουν και άλλες ιδιότητες 2.500 χρόνια πριν, όταν αρχαίοι Έλληνες και Ρωμαίοι χρησιμοποιώντας φυσικές, ορυκτές και οργανικές ουσίες δημιούργησαν χρώματα για τα πλοία τους.

Η βιομηχανική επανάσταση υπήρξε καθοριστική στην ανάπτυξη της σύγχρονης τεχνολογίας των χρωμάτων, ακολουθώντας της ανάγκες της μαζικής παραγωγής. Εκ τότε πολλά εργοστάσια παραγωγής χρωμάτων ξεκίνησαν να ιδρύονται, σε διάφορα σημεία, προκειμένου να παρακαμφθούν τα έξοδα μετακίνησης και πλέον η έρευνα επικεντρώνεται στην ανάπτυξη χρωμάτων τα οποία ακολουθούν τις οδηγίες και τους κανονισμούς των διαφόρων κρατών.

Σήμερα τα αντιδιαβρωτικά χρώματα είναι τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο από κάθε άλλο μηχανισμό για την προστασία των μετάλλων από την διάβρωση. Για τον λόγο αυτό κρίνεται αναγκαία η κατανόηση του όρου «χρώμα» και της σύστασης αυτού.

2.2 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΑ ΧΡΩΜΑΤΑ

Για να περιγράψουμε τις οργανικές επικαλύψεις που παρέχουν προστασία μιας επιφάνειας χρησιμοποιείται ο όρος επιχρίσματα (coatings), ενώ ο όρος χρώματα (paints) αναφέρεται στα επιχρίσματα που περιέχουν πιγμέντα. Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN ISO 4618:2014 τρεις ορισμοί έχουν δοθεί για τα χρώματα [26]:

- «Coating material is a product, in liquid, paste or powder form, that, when applied to a substrate, forms a layer possessing protective, decorative and/or other specific properties. »
- «Paint is a pigmented coating material which, when applied to a substrate, forms an opaque dried film having protective, decorative or specific technical properties. »

- «Pigment is a colorant consisting of particles, insoluble in the application medium. »
Ενώ, το αμερικάνικο πρότυπο αντίστοιχα ορίζει:
- «Coating is a liquid, liquifiable or mastic composition that is converted to a solid protective, decorative or functional adherent film after application as a thin layer. »
- «Paint is a pigmented coating. »
- «Pigment is the fine solid particles used in the preparation of paint or printing ink and substantially insoluble in the vehicle. »

2.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Το χρώμα αποτελείται από 4 βασικά συστατικά: τον φορέα (binder), τα πιγμέντα (pigments), τους διαλύτες (thinners ή solvents) και τα πρόσθετα (additives). Το κάθε συστατικό του χρώματος είναι σημαντικό και με βάση τη συγκέντρωση του στο μείγμα, συνεισφέρει στις τελικές ιδιότητες του προϊόντος.

2.3.1 ΦΟΡΕΑΣ (BINDER)

Ο φορέας είναι συνήθως ένα πολυμερές (ρητίνη) που όταν στεγνώσει δημιουργεί ένα υμένιο πάνω σε μια επιφάνεια. Αποτελεί ίσως το σημαντικότερο συστατικό που δίνει τις περισσότερες φυσικές και χημικές ιδιότητες στην επίστρωση. Ανάλογα με τη χημεία του πολυμερούς χαρακτηρίζεται και η οικογένεια των χρωμάτων [25]. Οι πιο γνωστές οικογένειες ρητινών και μερικές βασικές εφαρμογές τους φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1: Οικογένειες χρωμάτων βάση της χημείας του πολυμερούς και βασικές εφαρμογές τους.

ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ	ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
Πολυουρεθανικές	Επιλοποιία, βιομηχανικά χρώματα, μονωτικά χρώματα.
Ακρυλικές	Χρώματα αυτοκινήτων, μη κιτρινίζοντα χρώματα, οικοδομικά χρώματα.
Εποξειδικές	Βιομηχανικά δάπεδα, ναυτιλιακά χρώματα, βιομηχανικά χρώματα.
Αλκυδικές	Βιομηχανικά χρώματα, μεταλλικές κατασκευές.
Βινυλικές	Επαφή με τρόφιμα, οικοδομικά χρώματα.
Πολυεστερικές	Υποστρώματα αυτοκινήτων, στόκοι.
Πολυασπартικές	Εξωτερική χρήση σε μεταλλικές κατασκευές, δάπεδα, πάρκινγκ.
Πολυουρίες	Μονωτικά ταρατσών.
Σιλικόνης	Υψηλές αντοχές στη θερμοκρασία, οικοδομικά χρώματα.
Νιτροκυτταρίνες	Επιλοποιία, βερνίκια νυχιών.

2.3.2 ΠΙΓΜΕΝΤΑ

Με βάση το ευρωπαϊκό πρότυπο πιγμέντα ορίζονται τα χρωστικά, ενώ το αμερικανικό τα αναγνωρίζει όλα τα λεπτόκοκκα σωματίδια. Έχει επικρατήσει ως πιγμέντα να αναφέρονται, όλα τα στερεά λεπτόκοκκα συστατικά του χρώματος, είτε πρόκειται για χρωστικά (color pigments) είτε για πληρωτικά (fillers) της σύνθεσης [25].

Τα χρωστικά είναι οι στερεές ουσίες που δίνουν την απόχρωση και την καλυπτική ικανότητα στο κάθε χρώμα. Τα πιγμέντα είναι αδιάλυτα σε πολυμερή και διαλύτες για αυτό το λόγο διασπείρονται στο φορέα με κατάλληλη κατεργασία και τα κατάλληλα πρόσθετα. Τα πιγμέντα πρέπει να διασπείρονται σε μέγιστο βαθμό ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη χρωστική δύναμη. Η χημεία των

πιγμέντων ποικίλλει ανάλογα με την απόχρωση. Κάποια πιγμέντα που περιέχουν βαρέα μέταλλα τείνουν να καταργηθούν λόγω της αυστηροποίησης της νομοθεσίας και αντικαθίστανται από οργανικά πιγμέντα που έχουν όμως υποδεέστερες ιδιότητες (χρωστική δύναμη, κάλυψη, αντοχές). Η επιλογή μιας χρωστικής ουσίας για μια συγκεκριμένη εφαρμογή καθορίζεται από το κόστος τις συνθήκες παραγωγής του προϊόντος και από τις ιδιότητες του ίδιου του χρωστικού. Οι ιδιότητες ενός πιγμέντου είναι οι εξής:

- Χρωστική δύναμη
- Αντοχή στο φως
- Σταθερότητα στην θερμότητα
- Καλυπτικότητα

2.3.3 ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Οι διαλύτες χρησιμοποιούνται κυρίως για την αραίωση των Α' υλών και την επίτευξη του κατάλληλου ιξώδους για την εφαρμογή του χρώματος. Οι διαλύτες εξατμίζονται κατά την εφαρμογή και επομένως όσο πτητικότερος ο διαλύτης που χρησιμοποιείται τόσο πιο γρήγορα επιτυγχάνεται το στέγνωμα. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι βασικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία χρωμάτων καθώς και τα σημεία ζέσης αυτών.

Πίνακας 2: Βασικοί διαλύτες στην Βιομηχανία Χρωμάτων και τα σημεία ζέσης τους.

ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΣΗΜΕΙΟ ΖΕΣΗΣ (°C)
Methylene chloride	39,8
Aceton	56,0
Ethyl acetate	77,0
Ethanol	78,0
MEK (methyl ethyl ketone)	79,6
Isopropanol	82,0
Toluene	110,6
N-Butanol	117,7
MIBK (methyl isobutyl ketone)	117 - 118
N-Butyl Acetate	126,1
Xylene (mixture of isomers)	138 - 144
Methoxypropyl acetate	145 - 147
Solvent Naphtha (white spirit)	150 - 207

2.3.4 ΠΡΟΣΘΕΤΑ

Τα πρόσθετα είναι συστατικά τα οποία είτε διευκολύνουν την διαδικασία παραγωγής, είτε προσδίδουν συγκεκριμένες τελικές ιδιότητες στο παραγόμενο χρώμα, παρότι συνήθως προστίθενται σε μικρές μόνο ποσότητες.

Οι διασπορείς και οι διαβρέκτες βοηθούν στην διασπορά των πιγμέντων (χρωστικών και πληρωτικών) στο φορέα και διασφαλίζουν τη μακροχρόνια σταθερότητα του συστήματος. Οι διαβρέκτες είναι επιφανειοδραστικές ουσίες. Οι διασπορείς προσλαμβάνουν την επανα συσσωμάτωση των σωματιδίων με διάφορους μηχανισμούς. Συνήθως τα εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα έχουν διπλή δράση δηλαδή είναι διασπορείς και διαβρέκτες.

Κατά την παραγωγή των χρωμάτων, από τη διασπορά αερίων στον φορέα δημιουργείται αφρός. Ο αφρός που προκύπτει δημιουργεί προβλήματα στο τελικό προϊόν. Για τον λόγο αυτό προστίθενται τα αντιαφριστικά, τα οποία καταστρέφουν τις φυσαλίδες αέρα που μπορεί να δημιουργηθούν κατά την παραγωγική διαδικασία ή από τον άνθρωπο κατά την εφαρμογή του προϊόντος. Ανάλογα με τη χημεία τους οι 3 κύριες κατηγορίες αντιαφριστικών που χρησιμοποιούνται είναι τα σιλικονούχα, τα πολυμερικά και τα ορυκτέλαια.

Τα βιοκτόνα στη βιομηχανία χρωμάτων χρησιμοποιούνται κυρίως για τη σταθεροποίηση των προϊόντων νερού προς αποφυγή της ανάπτυξης μικροοργανισμών. Έχουν όμως και ειδικές χρήσεις, όπως τα συντηρητικά ξύλου που προστατεύουν από τη μούχλα και τα έντομα και τα υφαλοχρώματα στη ναυτιλία που προστατεύουν από τις βιοεπιθέσεις στα ύφαλα των πλοίων. Οι δραστικές ουσίες των βιοκτόνων πρέπει να έχουν εγκριθεί πριν διατεθούν στην αγορά, με σκοπό την προστασία των ανθρώπων, των ζώων και του περιβάλλοντος.

Τα πρόσθετα απλώματος βοηθούν στο αισθητικό κομμάτι των χρωμάτων, ώστε το τελικό αποτέλεσμα της βαμμένης επιφάνειας να είναι ομοιογενές και δίχως προβλήματα. Είναι ουσίες που αλλάζουν την επιφανειακή τάση όσο το χρώμα είναι ακόμα σε υγρή μορφή.

Τα στεγανωτικά χρησιμοποιούνται στα αλκυδικά χρώματα που η διαδικασία της ξήρανσης γίνεται παρουσία καταλύτη. Ο κύριος καταλύτης είναι το κοβάλτιο ενώ υπάρχουν αρκετά μέταλλα που λέγονται δευτερεύοντες καταλύτες και παρέχουν συνεργιστική δράση, όπως το ασβέστιο, το στρόντιο, το ζirkόνιο και ο ψευδάργυρος. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια γίνεται λόγος για περιορισμό της χρήσης του κοβαλτίου με αποτέλεσμα χρήση άλλων μετάλλων ως κύριο καταλύτη. Στην ίδια κατηγορία χρωμάτων χρησιμοποιούνται και τα αντιπετσωτικά που είναι ουσίες που εμποδίζουν το σχηματισμό υμενίου μέσα στο δοχείο κατά την αποθήκευση και πριν πάει στον τελικό πελάτη.

Τα πρόσθετα ρεολογίας χρησιμοποιούνται για την επίτευξη του επιθυμητού ιξώδους των χρωμάτων. Το ιξώδες είναι ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά ενός χρώματος που επηρεάζει τόσο τη χρήση όσο και τη σταθερότητα κατά την αποθήκευση.

Τα ματταριστικά είναι σκόνης που ρυθμίζουν την επιθυμητή γυαλάδα της επιφάνειας μετά τη βαφή. Είναι συνήθως άμορφη σίλικα υψηλής καθαρότητας ή ειδικά κεριά. Όσο μεγαλύτερο το ποσοστό τους στη συνταγή τόσο μειώνεται η γυαλάδα του βαμμένου χρώματος. Παράλληλα τα κεριά προσδίδουν και άλλες ιδιότητες και καθιστούν την επίστρωση πιο ανθεκτική.

Τα χρώματα που προορίζονται για εξωτερική χρήση αρκετές φορές περιέχουν ουσίες που προστατεύουν από την UV ακτινοβολία. Υπάρχουν 2 είδη προστατευτικών: οι απορροφητές UV ακτινοβολίας και οι ουσίες HALS. Οι απορροφητές UV συνήθως ανήκουν στην κατηγορία των Βενζοτριαζολών, ενώ οι HALS λειτουργούν με μηχανισμό ελευθέρων ριζών. Ο συνδυασμός των απορροφητών UV και HALS δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα.

2.4 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Τα χρώματα μπορούν να διαχωριστούν σε διάφορες κατηγορίες αναλόγως το κριτήριο επιλογής όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3: Κατηγοριοποιήσεις χρωμάτων.

ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ	ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΧΡΩΜΑΤΩΝ
Βάσει της χημείας του φορέα	Αλκυδικά, εποξειδικά ή ακρυλικά κοκ.
Βάσει του διαλύτη	Χρώματα νερού ή διαλύτου.
Βάσει της επιφάνειας προς βαφή	Για ξύλινες ή μεταλλικές επιφάνειες ή για οικοδομικά υλικά.
Βάσει της θέσης στο σύστημα βαφής	Αστάρι, ενδιάμεσο ή τελικό χρώμα.
Βάσει τομέα αγοράς	Οικοδομικά, ναυτιλιακά, βιομηχανικά ή επιπλοποιίας.
Βάσει των πιγμέντων	Αντιδιαβρωτικά ή αντιστατικά κοκ.

2.5 ΕΥΡΩΠΑΙΚΟΙ ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ

Η νομοθεσία που διέπει την παραγωγή και τη σύσταση των χρωμάτων γίνεται διαρκώς όλο και πιο αυστηρή. Τα χρώματα και κυρίως τα χρώματα διαλύτου αλλά όχι μόνο αυτά εκπέμπουν οργανικούς διαλύτες αλλά και άλλες ενώσεις που είναι επικίνδυνες για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Η χρήση των οργανικών διαλυτών είναι ένα ζήτημα με πολλές περιβαλλοντικές πτυχές που τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες μέσω ευρωπαϊκής νομοθεσίας να γίνει ο περιορισμός τους. Η οδηγία 2004/42/ΕΚ, 2004 της ΕΕ κατηγοριοποιεί τα χρώματα και τα βερνίκια σε 13 κατηγορίες και θέτει ανώτατα όρια περιεκτικότητας σε πτητικές οργανικές ουσίες για καθεμία από αυτές.

Εκτός όμως από αυτή την οδηγία υπάρχουν και άλλες πολλές νομοθετικές ρυθμίσεις για τον περιορισμό επικίνδυνων ουσιών όπως τα ελεύθερα μονομερή που υπάρχουν στις ρητίνες και στους καταλύτες των χρωμάτων 2 συστατικών και ο περιορισμός των βιοκτόνων ουσιών. Το ίδιο ακριβώς πλαίσιο ακολουθεί η σταδιακή κατάργηση πολύ τοξικών ουσιών όπως είναι οι χρωμικές ενώσεις.

2.6 ΧΡΩΜΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Η εξαιρετική αντιδιαβρωτική προστασία των χρωμικών ενώσεων και ιδιαιτέρως του χρωμικού ψευδαργύρου ήταν ο λόγος για τον οποίο για πολλές δεκαετίες αποτέλεσαν την πρώτη επιλογή για την προστασία των μετάλλων. Η ανασταλτική δράση των χρωμικών πιγμένων είναι πλέον αποδεκτό ότι βασίζεται στα χρωμικά ιόντα που διοχετεύονται. Τα χρωμικά ιόντα υπάρχουν στην εξασθενή μορφή (Cr^{6+}) και ανάγονται στην τρισθενή μορφή (Cr^{3+}) για να αντισταθμίσουν την ανοδική οξείδωση του μεταλλικού υποστρώματος. Το εξασθενές χρώμιο του χρωμικού ψευδάργυρου, ωστόσο, είναι ιδιαίτερα τοξικό και καρκινογόνο για το αναπνευστικό σύστημα. Η κυκλοφορία της ένωσης αναθεωρήθηκε στις 4 Οκτωβρίου 2008. Μετέπειτα επιδημιολογικές μελέτες για το εξασθενές χρώμιο απέδειξαν την καρκινογόνο δράση του σε πειραματόζα και θραύσεις-μεταλλάξεις της διπλής έλικας του DNA σε ανθρώπινα κύτταρα των πνευμόνων. Για τον λόγο αυτό, πλέον γίνεται μια σημαντική προσπάθεια από τις εταιρείες παραγωγής πρώτων υλών και χρωμάτων να αντικατασταθούν τα χρωμικά με άλλα αντισκωριακά πιγμένα [27].

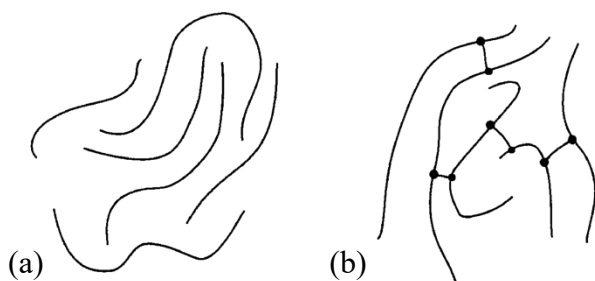
Κεφάλαιο 3

ΦΟΡΕΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΣ

Ο φορέας, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι ένα πολυμερές, μια ρητίνη. Είναι το υλικό που ενσωματώνει τα στερεά συστατικά στο χρώμα και τα συγκρατεί όταν δημιουργηθεί το ξηρό υμένιο (dry film). Αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα στοιχεία του χρώματος, καθώς οι φυσικές ιδιότητες της τελικής επίστρωσης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του πολυμερούς.

Αναλόγως τη χημεία του φορέα, το υμένιο σχηματίζεται διαφορετικά, δηλαδή το πολυμερές ξηραίνεται και το χρώμα στεγνώνει με διαφορετικό μηχανισμό. Τα χρώματα διακρίνονται σε αεροστεγνώτα χρώματα οξειδωσης, ξηραίνόμενα με εξάτμιση διαλύτη, ξηραίνόμενα με διαδικασίες σύντηξης και ξηραίνόμενα με χημική αντίδραση. Ουσιαστικά γίνεται διάκριση σε 2 κατηγορίες, αφενός έχουμε χρώματα, τα οποία στεγνώνουν με την πάροδο του χρόνου και αφετέρου έχουμε χρώματα τα οποία για να στεγνώσουν απαιτούν την ανάμιξη της ρητίνης (μέρος Α) με έναν σκληρυντή hardener (μέρος Β) με την πραγματοποίηση χημικής αντίδρασης. Τα τελευταία εμφανίζουν εξαιρετικές χημικές και μηχανικές αντοχές καθώς κατά τη διάρκεια σχηματισμού υμενίου επιτελείται πολυμερισμός επάνω στην επιφάνεια που έχει βαφεί.

Η δομή του πολυμερούς επηρεάζει τις ιδιότητες του χρώματος. Σε κάποιες ρητίνες εμφανίζονται σταυροδεσμοί (crosslinks) δηλαδή χημικοί δεσμοί μεταξύ των μορίων του πολυμερούς. Οι σταυροδεσμοί σχηματίζονται γενικά μετά την εφαρμογή της βαφής, με μια χημική αντίδραση που ξεκινά συνήθως από την υγρασία, το φως, το οξυγόνο ή την θερμότητα. Η δομή αυτή αναστέλλει την επαναδιάλυση του χρώματος [28].



Εικόνα 6: Πολυμερές χωρίς την δημιουργία σταυροδεσμών (a) και πολυμερές με σταυροδεσμούς (b).

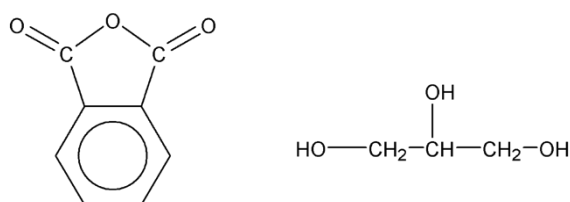
3.1 ΑΛΚΥΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ

Οι αλκυδικές ρητίνες είναι μία υποκατηγορία οργανικών πολυεστέρων, αλλά λόγω της σημασίας τους στην βιομηχανία των χρωμάτων συνήθως αντιμετωπίζονται ως μία ξεχωριστή κατηγορία ενώσεων. Αποτελούν τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες ρητίνες επικάλυψης.

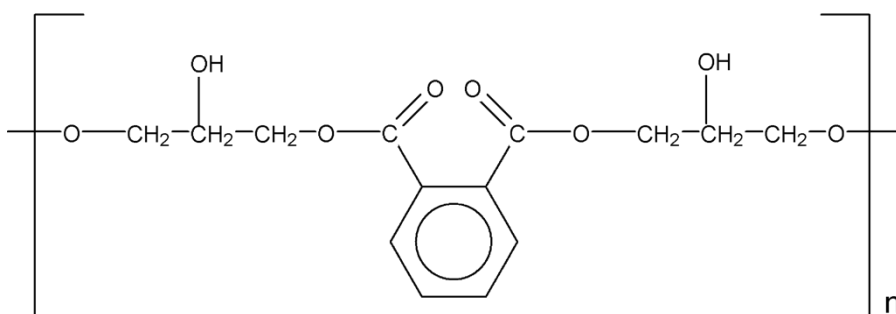
Οι αλκυδικές ρητίνες μπορεί να στεγνώνουν παρουσία ή απουσία αέρα ανάλογα με τον τύπο τους και την ποσότητα ακόρεστου άνθρακα που περιέχουν. Ταξινομούνται ως μικρού, μεσαίου και μεγάλου μήκους λαδιού (short-, medium-, and long-oil alkyds) με βάση τη σχετική ποσότητα ελαίου στη σύνθεση. Αν και οι ορισμοί μπορεί να διαφέρουν ελαφρώς, οι ρητίνες μικρού μήκους λαδιού συνήθως περιέχουν <45% έλαιο, αυτές του μεσαίου μήκους κυμαίνονται από 45 έως 55% και με μεγάλο μήκος λαδιού περιέχουν >55% ελαίου [28].

3.1.1 ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΑΛΚΥΔΙΚΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ

Οι αλκυδικές ρητίνες, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι οργανικοί πολυεστέρες. Προέρχονται από ένα πολυπρωτικό οξύ, ένα μόριο με δύο ή περισσότερες όξινες ομάδες και μια αλκοόλη, με δύο ή περισσότερες ομάδες υδροξυλίου. Παραδείγματα δύο τέτοιων μορίων δίνονται στην εικόνα 7 με την πολυμερή δομή που δίνεται στην εικόνα 8. Μια αντίδραση εστεροποίησης μεταξύ των δύο συστατικών παράγει ένα μόριο εστέρα. Οι αλκυδικές ρητίνες κατασκευάζονται σε χαμηλά μοριακά βάρη, γενικά 2.000–10.000. Ωστόσο, περιέχουν ομάδες υδροξυλίου και οξέος που δεν αντέδρασαν που μπορούν να αντιδράσουν με άλλα μόρια ή με οξυγόνο. Στις αλκυδικές ρητίνες εμφανίζονται, συχνά, σταυροδεσμοί.



Εικόνα 7 Δομή μονομερών αλκυδικής ρητίνης.



Εικόνα 8 Πολυμερές αλκυδικής ρητίνης.

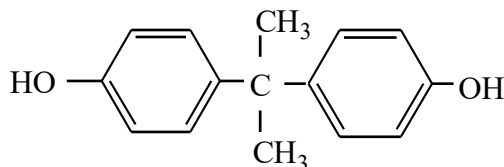
3.1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ

Τα αλκύδια χρησιμοποιούνται σε χρώματα, βερνίκια και σε καλούπια για χύτευση. Είναι η κυρίαρχη ρητίνη στις περισσότερες εμπορικές επιστρώσεις. Περίπου 200.000 τόνοι αλκυδικών ρητινών παράγονται κάθε χρόνο.

Τα χρώματα αλκυδικής ρητίνης ή οποιοδήποτε άλλο προϊόν που περιέχει αλκυδική ρητίνη βρίσκει εφαρμογή σε βιομηχανικά ή χρώματα για μέταλλα. Αυτές οι επιστρώσεις παρέχουν εξαιρετική γυαλάδα και ανθεκτικότητα στο υλικό του υποστρώματος.

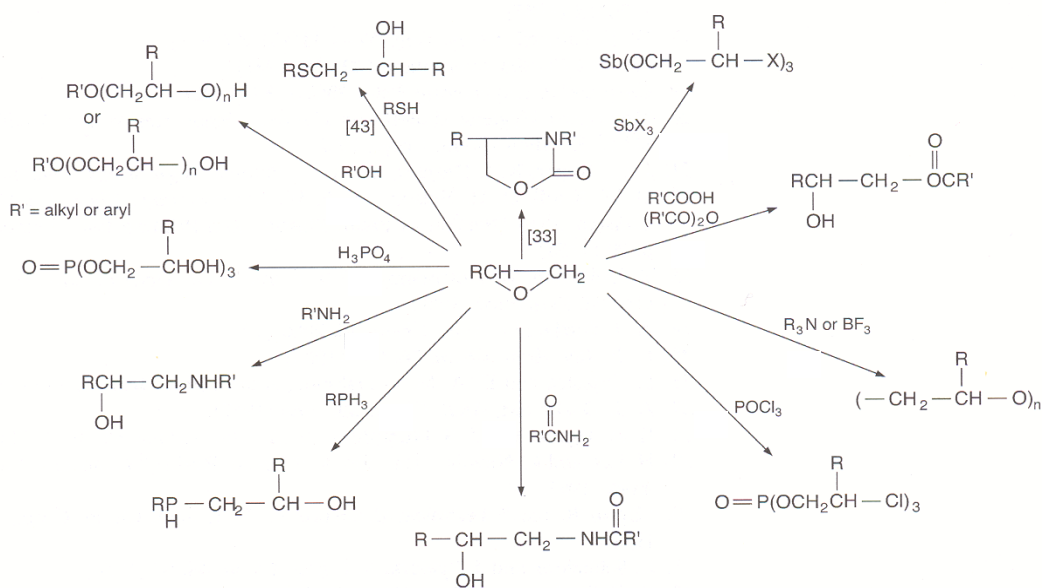
Στην περίπτωση των αλκυδικών ρητινών μικρού μήκους ελαίου, συνήθως η ξήρανση γίνεται σε φούρνο και υπάρχει περιορισμένη διαλυτότητα μόνο σε αρωματικούς και άλλους μη αλειφατικούς διαλύτες. Τα συστήματα επιστρώσης που κατασκευάζονται με αυτές τις ρητίνες χρησιμοποιούνται σε αστάρια ξήρανσης αέρα για ξύλο ή μέταλλο, σμάλτα δαπέδου, σμάλτα μηχανημάτων, βιομηχανικές βαφές και φινιρίσματα χαμηλού ψήσιματος.

Η προσθήκη των ομάδων R γίνεται στο μεγαλύτερο ποσοστό στο λιγότερο υποκατεστημένο και επομένως λιγότερο παρεμποδισμένο άτομο άνθρακα του εποξειδίου (μέσω του μηχανισμού S_N²). Ωστόσο σε ένα μετρήσιμο ποσοστό γίνεται η προσθήκη και στον περισσότερο υποκατεστημένο άνθρακα, σχηματίζοντας την 1,3 -χλωρυδρίνη. Αυτή δεν μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό δακτυλίου. Οι ενώσεις με ενεργό υδρογόνο (RH) είναι κυρίως φαινόλες και ειδικά η δισφαινόλη A (Σχήμα 18) ή 2,2-δις (4-υδροξυ-φαινυλο)προπάνιο.



Εικόνα 11: Δισφαινόλη - A.

Μερικές από τις τυπικές αντιδράσεις σκλήρυνσης φαίνονται στην εικόνα 12. Η επιλογή του συγκεκριμένου μέσου σκλήρυνσης βασίζεται κυρίως στις τελικές επιθυμητές ιδιότητες της σκληρυμένης ρητίνης που θέλουμε. Με το διγλυκίδυλο παράγωγο της δισφαινόλης - A, οι αρωματικές αμίνες παρέχουν καλή θερμική σταθερότητα για την τελική σκληρυμένη ρητίνη. Παρόλο που οι αλειφατικές πρωτοταγείς αμίνες αντιδρούν πιο γρήγορα (η τριαιθυλενο τετραμίνη σκληραίνει την εποξειδική ρητίνη της δισφαινόλης A σε 30 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου και προκαλεί ένα εξώθερμο στους 200° C), είναι πιο δύσκολες στο χειρισμό και προσφέρουν χαμηλή θερμική σταθερότητα.



Εικόνα 12: Τυπικές αντιδράσεις σκλήρυνσης εποξειδικών ρητινών.

3.1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ

Οι εποξειδικές ρητίνες αποτελούν μια κατηγορία οργανικών μακρομορίων που χρησιμοποιούνται εκτενώς για βιομηχανικές εφαρμογές (βιομηχανικά δάπεδα, ναυτιλιακά χρώματα και βιομηχανικά χρώματα). Λόγω της μακρομοριακής φύσης τους, παρέχουν πολύ καλή επιφανειακή κάλυψη και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες σε σχέση με τους απλούς οργανικούς αναστολείς διάβρωσης.

Για τον λόγο αυτό και χρησιμοποιούνται ως αντιδιαβρωτικά υλικά, ειδικά για ανθρακούχο χάλυβα σε όξινο και χλωριούχο νάτριο (3% και 3,5%) . Ωστόσο, έχουν περιορισμένη διαλυτότητα. Ως εκ τούτου, εφαρμόζονται καλύτερα σε επιστρώσεις-χρώματα για αντιδιαβρωτικούς σκοπούς. Το αντιδιαβρωτικό αποτέλεσμα των επικαλύψεων τους μπορεί να ενισχυθεί περαιτέρω με την προσθήκη οργανικών και ανόργανων αντισκωριακών.

Η εποξειδική ρητίνη διαθέτει, επίσης, εξαιρετική μηχανική, χημική και συγκολλητική αντοχή, γεγονός που την καθιστά εξαιρετικά χρήσιμη για διάφορες εφαρμογές. Χρησιμοποιείται για χρώματα μετάλλων, χρήση σε ηλεκτρονικά και ηλεκτρικά εξαρτήματα καθώς και σαν ηλεκτρικός μονωτής. Παράλληλα αποτελεί συστατικό των πλαστικών υλικών που ενισχύονται με ίνες και των δομικών κολλών.

Κεφάλαιο 4

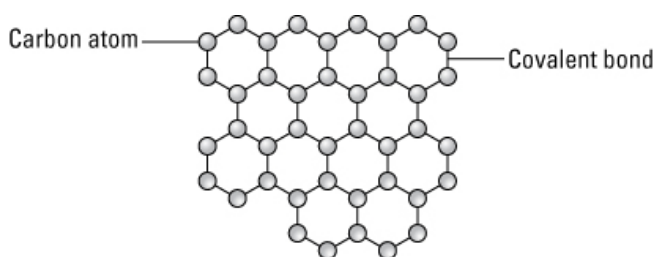
ΑΝΤΙΣΚΩΡΙΑΚΑ ΠΙΓΜΕΝΤΑ

Με την πάροδο των ετών και την ανάπτυξη τις βιομηχανικής δραστηριότητας, είχαν επικρατήσει λίγα μόνο πιγμεντά, τα οποία μετά από πολυάριθμες εφαρμογές είχαν αποδείξει τις εξαιρετικές ιδιότητες τους. Στον τομέα της προστασίας από την διάβρωση τα χρωμικά (και κυρίως ο χρωμικός ψευδάργυρος) αποτελούσαν για σειρά δεκαετιών την πρώτη επιλογή. Ωστόσο, αποτελέσματα ερευνών έχουν αποδείξει τις καταστρεπτικές συνέπειες τους στο περιβάλλον και στην υγεία του ανθρώπου. Καθώς λοιπόν οι Ευρωπαϊκές νομοθεσίες γίνονται διαρκώς και πιο αυστηρές, η αντικατάσταση των χρωμικών είναι επιτακτική ανάγκη. Πολλές ουσίες προτείνονται ως, φιλικότερα προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο, υποκατάστατα των χρωμικών πιγμέντων στην βιομηχανία των χρωμάτων [31, 32]. Παρακάτω αναφέρονται, τα αντισκωριακά πιγμέντα στα οποία επικεντρώθηκε η μελέτη αυτή.

4.1 ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Το γραφένιο είναι ένα στρώμα ατόμων άνθρακα πάχους ενός ατόμου διατεταγμένο σε ένα εξαγωνικό πλέγμα. Αποτελεί το δομικό στοιχείο του γραφίτη, αλλά έχει γίνει γνωστό για το πλήθος των αξιοσημείωτων ιδιοτήτων του [33].

Το γραφένιο και τα παράγωγά του έχουν ικανή αντιδιαβρωτική ικανότητα λόγω της μεγάλης επιφάνειας, της μοριακής στεγανότητας, των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων και της χαμηλής χημικής αντιδραστικότητας [70]. Τα χρώματα που ενσωματώνουν γραφένιο μπορούν να προστατεύσουν αποτελεσματικά το μεταλλικό υπόστρωμα και να καθυστερήσουν τη διάβρωση. Οι βασικοί μηχανισμοί προστασίας αφορούν την καλή επικάλυψη και την καθοδική προστασία που επιτυγχάνεται [71-74]. Επιπλέον, το λειτουργικό γραφένιο προσδίδει εξαιρετικές προστατευτικές ιδιότητες στην αντιδιαβρωτική επίστρωση.



Εικόνα 13: Δομή γραφενίου.

4.2 ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ

Ο φωσφορικός ψευδάργυρος είναι μια ανόργανη χημική ένωση που αποτελείται από ψευδάργυρο, φώσφορο και οξυγόνο με τον χημικό τύπο $Zn_3(PO_4)_2$. Λειτουργεί συνήθως ως αναστολέας διάβρωσης και εφαρμόζεται σε μεταλλικές επιφάνειες ως μέρος μιας διαδικασίας ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης. Ο φωσφορικός ψευδάργυρος χρησιμοποιείται επίσης για την παραγωγή αντιδιαβρωτικών χρωμάτων ως πρόσθετο συστατικό της επίστρωσης του ασταριού. Εμφανίζει καλή αντοχή στην υγρασία και ιδιότητες γαλβανικής υποκατάστασης. Λόγω του γεγονότος ότι η ένωση διασπείρεται εύκολα και σε συνδυασμό με τη χαμηλή διαλυτότητά του παρέχει υψηλή συμβατότητα τόσο με χρώματα διαλύτου όσο και με χρώματα νερού [34].

4.3 ΑΛΑΤΑ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ

Τα άλατα μαγνησίου χρησιμοποιούνται ως ένα υποκατάστατο του βασικού φωσφορικού ψευδάργυρου, φιλικότερο προς το περιβάλλον. Αποτελούν υλικό χαμηλού κόστους, αλλά υψηλής απόδοσης και είναι φιλικότερα προς το περιβάλλον σε σύγκριση με τον βασικό φωσφορικό ψευδάργυρο. Προστίθενται κυρίως σε αστάρια τόσο για σιδηρούχα όσο και για μη σιδηρούχα μέταλλα. Όπως και ο ψευδάργυρος παρέχουν καθοδική προστασία για την αποφυγή της διάβρωσης. Έτσι το μαγνήσιο που είναι δραστικότερο από το σίδηρο «θυσιάζεται» και προστατεύει το μεταλλικό υπόστρωμα [35].

4.4 ΥΔΡΟΦΟΒΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Οι υδρόφοβες ενώσεις είναι μη πολικές ενώσεις που μπορούν να προστεθούν σε χρώματα νερού ή διαλύτου. Η απόδοσή τους είναι εμφανής μέσω των παρακάτω διαφορετικών λειτουργιών. Αρχικά, δημιουργούν φράγμα μεταξύ του περιβάλλοντος και του μετάλλου μέσω της απορρόφησης του αναστολέα διάβρωσης στη μεταλλική επιφάνεια. Παράλληλα, ενισχύουν σημαντικά η αντοχή της επίστρωσης στο νερό. Τέλος, με την προσθήκη τους βελτιώνεται τόσο η πρόσφυση μεταξύ της επίστρωσης και του υποστρώματος όσο και η συνοχή των συστατικών του χρώματος, με αποτέλεσμα την αποφυγή της διάβρωσης [36].

Κεφάλαιο 5

ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Ένα πρόβλημα στη μελέτη της διάβρωσης των μετάλλων σε συνηθισμένες συνθήκες είναι η βραδύτητά της. Ο ρυθμός της όμως μπορεί να επιταχυνθεί σε εργαστηριακή κλίμακα με διάφορες τεχνικές. Στην περίπτωση αυτή τα εξεταζόμενα υλικά εκτίθενται σε ένα επιθετικό περιβάλλον που δημιουργείται και επιδρά πολύ γρηγορότερα. Βέβαια τα αποτελέσματα που λαμβάνονται δεν είναι πάντοτε ανάλογα με αυτά που προκαλούνται σε πραγματικές συνθήκες, όμως η μελέτες αυτές είναι πολύ χρήσιμες για τη συγκριτική μελέτη της συμπεριφοράς διαφορετικών υλικών.

5.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΥΝΘΕΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ (ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY)

Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) είναι μία σχετικά καινούργια και εξαιρετικά αποτελεσματική μέθοδος χαρακτηρισμού πολλών ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών και των διεπιφανειών τους χρησιμοποιώντας ηλεκτρικώς αγώγιμα ηλεκτρόδια. Είναι μία μη καταστροφική μέθοδος μελέτης ηλεκτροχημικών φαινομένων. Η γενική αρχή είναι να εφαρμοστεί ένα ηλεκτρικό ερέθισμα (ένα γνωστό δυναμικό ή ρεύμα) στα ηλεκτρόδια και να παρατηρηθεί η απόκριση (το επακόλουθο ρεύμα ή δυναμικό).

Κάθε εγγενής ιδιότητα η οποία επηρεάζει την αγωγιμότητα ενός συστήματος ηλεκτροδίου-υλικών, ή μίας εξωτερικής διέγερσης, μπορεί να μελετηθεί με EIS. Οι παράμετροι που εξάγονται από ένα διάγραμμα EIS κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες: α) αυτές που είναι συναφείς μόνο με το υλικό, όπως η αγωγιμότητα, η διηλεκτρική σταθερά, οι ευκινήσεις των φορτίων, οι συγκεντρώσεις ισορροπίας των φορτισμένων τμημάτων, και β) αυτές που είναι συναφείς με τη μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-υλικού, όπως είναι οι σταθερές ταχύτητας αντίδρασης προσρόφησης, η χωρητικότητα της διεπιφανειακής περιοχής, και ο συντελεστής διάχυσης του ουδετέρων τμημάτων του ηλεκτροδίου [3].

Γενικά, η ποσότητα Z είναι εξαρτώμενη από τη συχνότητα. Συμβατικά, η σύνθετη αντίσταση EIS, αποτελείται από τη μέτρηση της Z ως συνάρτηση της ν ή της ω για μία ευρεία περιοχή συχνοτήτων. Η ηλεκτροχημική σύνθετη αντίσταση είναι ένα θεμελιώδες χαρακτηριστικό του ηλεκτροχημικού συστήματος που περιγράφει. Μία γνώση της εξάρτησης της ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης από τη συχνότητα για ένα διαβρωτικό σύστημα, καθιστά δυνατό τον προσδιορισμό ενός κατάλληλου ισοδύναμου δυναμικού κυκλώματος που περιγράφει αυτό το σύστημα. Ένα τέτοιο σύστημα κατασκευάζεται από αντιστάσεις και πυκνωτές.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της σύνθετης αντίστασης εμφανίζονται με τη μορφή διαγραμμάτων. Το διάγραμμα Bode δείχνει το μέτρο της σύνθετης αντίστασης συναρτήσει της συχνότητας. Συνήθως το διάγραμμα αυτό συνδυάζεται με ένα άλλο διάγραμμα που δείχνει την διαφορά φάσης σε όλο το εύρος συχνοτήτων. Το διάγραμμα Nyquist δείχνει το φανταστικό μέρος της σύνθετης αντίστασης Z'' συναρτήσει του πραγματικού μέρους Z' .

Περισσότερες πληροφορίες για την αρχή μεθόδου της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης, αναφέρονται στο αντίστοιχο παράρτημα στο τέλος της διπλωματικής εργασίας.

5.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM , SCANNING ELECTRON MICROSCOPY)

Σε πολλούς τομείς της επιστήμης είναι απαραίτητη η γνώση της φυσικής κατάστασης των επιφανειών των στερεών. Αρχικά για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η οπτική μικροσκοπία. Η διακρισιμότητά της όμως περιορίζεται εξ' αιτίας της περίθλασης σε διαστάσεις παραπλήσιες με αυτές του μήκους κύματος του φωτός. Για αυτό το λόγο, σε περιπτώσεις που χρειάζεται μεγάλη διακρισιμότητα και η οπτική μικροσκοπία δεν μπορεί να ανταπεξέλθει, έχει αντικατασταθεί με άλλες τεχνικές. Μία από αυτές τις τεχνικές είναι και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης. Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης περιλαμβάνουν: 1) Φόρτιση (Charging) Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης), 2) Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας), 3) Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας) και 4) Θέρμανση του δείγματος.

Η ελαστική σκέδαση περιλαμβάνει τα ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης (Elastically scattered primary electrons) τα οποία δεν αχνιούνται από το σύστημα, και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons). Η μη ελαστική σκέδαση περιλαμβάνει τα μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Inelastically scattered electrons), τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons, SE).

Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X δημιουργούνται με έναν τελείως διαφορετικό μηχανισμό. Όταν φεύγει ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα καλύπτει το κενό πέφτοντας στην χαμηλότερη στοιβάδα και εκπέμποντας την διαφορά ενεργείας σαν ακτίνες X. Η ενέργεια αυτών των ακτινών είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου. Τα ηλεκτρόνια Auger παράγονται όταν οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X εκδιώξουν ηλεκτρόνια από άλλη στιβάδα κατά την έξοδό τους από το δείγμα.

Ένα δείγμα για να παρατηρηθεί με το κλασσικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης θα πρέπει να έχει ορισμένες ιδιότητες που είναι: α) να αντέχει στο υψηλό κενό, β) να αντέχει στο βομβαρδισμό ηλεκτρονίων και γ) να είναι αγωγίμο. Περισσότερες πληροφορίες για την αρχή μεθόδου της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, αναφέρονται στο αντίστοιχο παράρτημα στο τέλος της διπλωματικής εργασίας.

5.3 ΔΟΚΙΜΑΣΙΑ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ (SALT SPRAY TEST)

Η δοκιμασία της αλατονέφωσης είναι μια εργαστηριακή προσομοίωση ενός διαβρωτικού αλατούχου περιβάλλοντος. Χρησιμοποιείται ως επιταχυνόμενο μέσο δοκιμής της ικανότητας επιφανειακών επικαλύψεων να αντέχουν στην ατμοσφαιρική διάβρωση. Γνωστή και ως δοκιμή ομίχλης αλατιού, είναι μια από τις παλαιότερες μεθόδους δοκιμών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χρωμάτων. Η δοκιμή ψεκασμού αλατιού ακολουθεί κυρίως τα πρότυπα ISO 12944-9 [37] και ASTM B-117 [38].

Αρχικά, προετοιμάζονται μικρά μεταλλικά δείγματα με την επίστρωση που πρόκειται να δοκιμαστεί. Οι άκρες και τα πίσω μέρη των πάνελ προστατεύονται, συνήθως με την χρήση ταινίας ή

κάποιας ρητίνης. Στη συνέχεια, το μπροστινό μέρος του πάνελ χαράζεται με ένα αιχμηρό εργαλείο για να δημιουργηθεί μια χαραγή στην επίστρωση μέσα από την οποία το μεταλλικό υπόστρωμα είναι πλέον εκτεθειμένο.

Αφού προετοιμαστεί το πάνελ, τοποθετείται μέσα στο θάλαμο δοκιμών. Ο θάλαμος περιέχει ράφια που συγκρατούν τα πάνελ στη θέση τους, όπως ορίζεται από το ASTM B-117 [39] – με κλίση 15 έως 30 μοίρες προς τα πίσω από την κατακόρυφο. Στη συνέχεια, με κλειστό θάλαμο, ένα διάλυμα άλατος 5% παρέχεται με σταθερό ρυθμό και θερμοκρασία μέσω ενός ψεκαστήρα. Η ομίχλη αλατιού ψεκάζεται προς τα πάνω, έτσι ώστε τα σταγονίδια να κατέβουν και να κατακαθίσουν στα πάνελ. Μετά από αυτό το σημείο, γίνονται περιοδικοί έλεγχοι, καθώς και παρακολούθηση του θαλάμου ψεκασμού αλατιού για να διασφαλιστεί ότι λειτουργεί σωστά καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής. Κατά τη διάρκεια αυτών των σύντομων αξιολογήσεων των πάνελ, προσδιορίζεται εάν η δοκιμή εξελίσσεται όπως αναμένεται ή εάν η επίστρωση στα πάνελ δοκιμής αποτυγχάνει πρόωρα.

Αν και τόσο το ASTM B-117 [39] όσο και το ISO 12944-9 [37] χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας, υπάρχουν ορισμένες σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο δοκιμών. Σε αντίθεση με το B-117, το οποίο είναι μόνο δοκιμή στατικού ψεκασμού αλατιού, το ISO 12944-9 είναι μια κυκλική δοκιμή, όπου τα πάνελ ελέγχονται για 72 ώρες έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία, ακολουθούμενα από 72 ώρες ψεκασμού αλατιού και μετά 24 ώρες κατάψυξη (για συνολικά 168 ώρες / μία εβδομάδα. Αυτός ο κύκλος (UV / ψεκασμός αλατιού / κατάψυξη). Αν και καμία από τις δύο δοκιμές δεν είναι ακριβώς ίδια με το πραγματικό εξωτερικό περιβάλλον, το ISO 12944-9 μοιάζει πολύ περισσότερο με ακραίες μεταβαλλόμενες καιρικές συνθήκες στις οποίες εκτίθενται συχνά οι επιστρώσεις στην καθημερινότητα. Μόλις επιτευχθεί η απαιτούμενη ποσότητα έκθεσης είτε για το ASTM B-117 [39] είτε για το ISO 12944-9 [37], τα δείγματα αξιολογούνται ως προς τον βαθμό δημιουργίας φυσαλίδων (blisters) και τον βαθμό σκουριάς.

Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 6

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

6.1 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΦΟΡΜΟΥΛΑΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΧΡΩΜΑΤΩΝ

Για την μελέτη προστασίας του χάλυβα από την διάβρωση με την χρήση χρωμάτων, χρησιμοποιήθηκαν σαν μήτρες, δυο διαφορετικές συνθέσεις ασταριών που παράγονται από την βιομηχανία WILCKENS Paints Factory S.A. στις οποίες ενσωματώθηκαν διαφορετικά αντισκωριακά πιγμέντα. Πρόκειται για ένα αστάρι αλκυδικής και ένα εποξειδικής ρητίνης.

Η μελέτη επικεντρώθηκε στα τέσσερα διαφορετικά αντισκωριακά πιγμέντα που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 4. Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκαν τέσσερα διαφορετικά τελικά προϊόντα αλκυδικού ασταριού και ακόμα τέσσερα εποξειδικού. Συμπεριλαμβανομένου και του ασταριού αναφοράς, δηλαδή το αστάρι που παράγει η βιομηχανία χωρίς την ενσωμάτωση αντισκωρικής προστασίας, προκύπτουν 5 συνθέσεις για κάθε αστάρι. Οι συμβολισμοί που χρησιμοποιήθηκαν για τον διαχωρισμό των συνθέσεων φαίνονται παρακάτω:

- 1- Για το δείγμα αναφοράς (τυφλό), δηλαδή αυτό που δεν περιέχει κάποια πρόσθετα αντισκωρικής προστασίας.
- 2- Για το δείγμα που εμπεριέχει γραφένιο ως πρόσθετο αντισκωρικής προστασίας.
- 3- Για το δείγμα που εμπεριέχει υδρόφοβες ενώσεις ως πρόσθετο αντισκωρικής προστασίας.
- 4- Για το δείγμα που εμπεριέχει φωσφορικό ψευδάργυρο ως πρόσθετο αντισκωρικής προστασίας.
- 5- Για το δείγμα που εμπεριέχει που εμπεριέχει άλατα μαγνησίου ως πρόσθετο αντισκωρικής προστασίας.

Όπως γίνεται αντιληπτό παρασκευάστηκαν τα αστάρια: αλκυδικό #1, αλκυδικό #2, αλκυδικό #3, αλκυδικό #4, αλκυδικό #5 αντίστοιχα άλλα 5 εποξειδικά αστάρια και στο εξής αυτός θα είναι ο τρόπος με τον οποίο θα γίνεται αναφορά στις συνθέσεις.

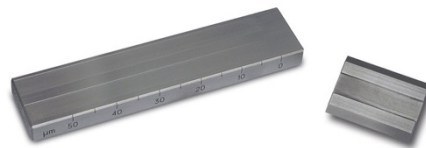
Η διαδικασία παραγωγής των χρωμάτων ξεκίνησε με την τροποποίηση της υπάρχουσας συνταγής καθενός εκ των παραγόμενων ασταριών με τρόπο, ο οποίος δεν επηρεάζει σημαντικά τις υπόλοιπες ιδιότητες των προϊόντων που θα προκύψουν. Στην συνέχεια, οι πρώτες ύλες συγκεντρώθηκαν και ζυγίστηκαν με μεγάλη ακρίβεια. Για την επίτευξη της διασποράς των πιγμένων στον φορέα προστέθηκε μέρος διαλύτη και απαραίτητων πρόσθετων. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε σε αναδευτήρα υψηλής ταχύτητας (Black n' decker KV2000), σε σταθερή θερμοκρασία 23°C με την βοήθεια της συσκευής CFC-free (404A) Refrigeration System της εταιρείας PMI Labortechnik GmbH, Wettingen, Switzerland. Η ανάδευση ολοκληρώθηκε, όταν η επιθυμητή κοκκομετρία είχε επιτευχθεί με βάση τις προδιαγραφές κάθε ασταριού. Η κοκκομετρία αφορά την κατανομή του μεγέθους των κόκκων του υλικού και εξακριβώθηκε με έλεγχο του βαθμού λειοτρίβησης του προϊόντος. Στο στάδιο αυτό, για την δημιουργία των τελικών προϊόντων χρειάστηκε μόνο να προστεθούν στον αναδευτήρα και οι υπόλοιπες πρώτες ύλες της σύνθεσης.

6.2 ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν ακολουθήσαν στην συνέχεια μέρος της διαδικασίας ποιοτικού ελέγχου που ακολουθούν τα προϊόντα της βιομηχανίας.

6.2.1 ΒΑΘΜΟΣ ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗΣ

Όπως αναφέρθηκε ήδη κατά την διάρκεια της παραγωγής γίνεται έλεγχος του βαθμού λειοτρίβησης (fineness of grinding). Ο ίδιος έλεγχος γίνεται και κατά τον τελικό ποιοτικό έλεγχο του παραγόμενου προϊόντος. Η μέθοδος που ακολουθείται προδιαγράφεται από το ISO 1524:2013 [40] και υποδεικνύει το βαθμό διασποράς των στερεών σωματιδίων. Για τη μέθοδο χρησιμοποιείται μια μεταλλική πλάκα που περιέχει «κανάλι» μεταβλητού βάθους, της εταιρείας ERICHSEN GmbH & Co. KG, Hermer, Germany (Hegman Grindometer model 232). Αρχικά, η πλάκα λειοτρίβησης και ο ξύστης καθαρίζονται σχολαστικά, ώστε να μην περιέχουν υπολείμματα από προηγούμενα δείγματα ή διαλύτες, γεγονός που θα επηρεάσει την μέτρηση. Η πλάκα τοποθετείται σε οριζόντια επιφάνεια με την πλευρά του χαμηλότερου βάθους προς την πλευρά του ατόμου που διεξάγει το πείραμα. Στην συνέχεια, ποσότητα του δείγματος τοποθετείται στην πλευρά της πλάκας με το υψηλότερο πάχος και με την βοήθεια του ξύστη, υπό σταθερή γωνία, πίεση και ταχύτητα το δείγμα διαπερνά την πλάκα. Αμέσως, θα πρέπει να διαβαστεί το αποτέλεσμα, βρίσκοντας το σημείο με το βάθος, στο οποίο για πρώτη φορά εμφανίζεται ένας ικανός αριθμός κόκκων.



Εικόνα 14: Μεταλλική πλάκα λειοτρίβησης 232 και ξύστης της εταιρείας Erichsen.

6.2.2 ΙΞΩΔΕΣ

Το ιξώδες αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του χρώματος καθώς εκφράζει πόσο παχύρευστο ή όχι είναι το υλικό και παίζει σημαντικό ρόλο στην εφαρμογή του. Το ιξώδες μεταβάλλεται καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία, για υψηλότερες θερμοκρασίες έχουμε χαμηλότερες τιμές ιξώδους. Αναλόγως το εύρος των τιμών ιξώδους του δείγματος ακολουθούνται διαφορετικές μέθοδοι.

Για σχετικά λεπτόρευστα δείγματα ακολουθείται η μέθοδος του κυπέλλου ροής με βάση το ISO 2431:2019 [41]. Σύμφωνα με αυτό μετράται ο χρόνος ροής συγκεκριμένου όγκου δείγματος από ένα κύπελλο με οπή συγκεκριμένης διατομής σε θερμοκρασία δείγματος 23°C. Στην βιομηχανία χρησιμοποιείται μεταλλικό ιξωδόμετρο D4 (διαμέτρου 4 χιλιοστών) της εταιρείας BYK Additives & Instruments, Wesel, Germany (model 1974/0114). Οι μονάδες μέτρησης του αποτελέσματος είναι τα δευτερολεπτά.

Για πιο παχύρρευστα δείγματα χρησιμοποιείται ιξωδόμετρο τύπου Stormer, το οποίο μετρά σε μονάδες Krebs Units (KU) με βάση το πρότυπο ASTM D562-10 [42]. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας Arthur H. Thomas Co., Philadelphia, United States, c. 1928. Το ιξωδόμετρο υπολογίζει το ιξώδες ενός ρευστού στους 25°C μετρώντας το χρόνο που χρειάζεται ένας εσωτερικός κύλινδρος στον μηχανισμό για να εκτελέσει έναν σταθερό αριθμό στροφών με την βοήθεια εξωτερικών βαριδίων.



Εικόνα 15: Κύπελλο ροής ιξωδομετρίας.



Εικόνα 16: Ιξωδόμετρο τύπου Stormer.

6.2.3 ΕΙΔΙΚΟ ΒΑΡΟΣ

Το ειδικό βάρος βοηθάει κατά τον ποιοτικό έλεγχο καθώς μπορεί να επισημάνει, σε περίπτωση που η τιμή του αποκλίνει από την αναμενόμενη, λάθη κατά την παραγωγική διαδικασία. Η μέτρηση του γίνεται βάσει του προτύπου ISO 2811-1:2016 [43] και με τη χρήση μεταλλικού πυκνομέτρου της εταιρείας TQC SHEEN B.V, Netherlands. Σε σκεύος προδιαγεγραμμένου όγκο προστίθεται η απαραίτητη ποσότητα του δείγματος ως την πλήρωση του. Στην συνέχεια μετράται η μάζα του δείγματος. Από την διαίρεση της μάζας του δείγματος προς τον όγκο δείγματος υπολογίζεται η πυκνότητα του. Η διαφορά μεταξύ πυκνότητας και ειδικού βάρους, είναι πως το ειδικό βάρος δεν έχει μονάδες μέτρησης, αφού προέρχεται από τον λόγο της πυκνότητας του δείγματος προς την πυκνότητα του νερού (ίση με την μονάδα).



Εικόνα 17: Πυκνόμετρο, το σκεύος που χρησιμοποιείται για την μέτρηση του ειδικού βάρους.

Κεφάλαιο 7

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΣΤΙΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

7.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

Τα πλακίδια μαλακού χάλυβα παραλήφθηκαν από την εταιρεία Liberty Galati S.A., και η χημική τους σύσταση % φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4: Η χημική σύσταση κ.β.% μαλακού χάλυβα που χρησιμοποιήθηκε ως μεταλλικό υπόστρωμα.

C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	V	Cu	Ni	Cr	Nb	B	N ₂	Ca
0,05	0,01	0,22	0,007	0,010	0,060	0,001	0,001	0,03	0,01	0,01	0,000	0,0001	0,0072	0,0002

Οι διάφορες διαστάσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 8cm x 15cm για την μέθοδο της αλατονέφωσης, 5cm x 10 cm και 3cm x 3cm μέθοδο της ηλεκτροχημικής εμπέδισης. Τα μικρότερα μέταλλα του μικρότερου μεγέθους ήταν αυτά που χρησιμοποιήθηκαν και στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Η προετοιμασία των υποστρωμάτων πριν την βαφή αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες για την καλή πρόσφυση και την αντοχή της επικάλυψης, που εξασφαλίζουν την προστασία του μετάλλου από τη διάβρωση. Με βάση το πρότυπο ASTM D6386-99 (επανεγκρίθηκε το 2005) [44], τα μέταλλα καθαρίστηκαν με διηθητικό χαρτί εμποτισμένο σε καθαρή ακετόνη. Στην συνέχεια, εμβάπτιστηκαν σε διάλυμα NaOH pH=11 στους 60°C, οπού και παρέμειναν για 5 λεπτά με σκοπό την απολίπανση τους. Τέλος, εκπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα, μέχρι την εφαρμογή του χρώματος, ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός νέων προϊόντων διάβρωσης, καθώς ο άβαφτος μαύρος χάλυβας είναι επιδεκτικός στη διάβρωση από την υγρασία του περιβάλλοντος. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη, διότι ο εκτεθειμένος χάλυβας αλληλεπιδρά με τους εξωγενείς περιβαλλοντικούς παράγοντες και διαμορφώνει ορισμένα οξειδία του σιδήρου, όπως τα α-FeO(OH), β-FeO(OH), γ-FeO(OH) και Fe₃O₄.

7.2 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ ΤΕΧΝΙΚΗ ΨΕΚΑΣΜΟΥ ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΕΠΙΤΕΥΞΗ ΕΠΙΘΥΜΗΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ

Το πάχος της επίστρωσης είναι επίσης μία σημαντική παράμετρος, που πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν, στην μελέτη κατά της διάβρωσης. Όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος, τόσο καλύτερη επικάλυψη του μετάλλου επιτυγχάνεται και η διάβρωση ελέγχεται σημαντικά. Για τον λόγο αυτό, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθούν διαφορετικά πάχη ξηρού υμενίου. Συνήθως, τα αλκυδικά χρώματα εφαρμόζονται σε πάχος περίπου 50 μm, ενώ τα εποξειδικά φτάνουν πάχη ως και 600 μm. Καθεμία από τις δέκα διαφορετικές συνθέσεις που προέκυψαν, μελετήθηκαν ως προς την αντίσταση τους στην διάβρωση για μέσα πάχη ξηρού υμενίου 50 μm, 100 μm και 200 μm. Για την εφαρμογή χρώματος χρησιμοποιήθηκε πιστόλι ψεκασμού, προκειμένου να επιτευχθεί ομοιόμορφη και λεία επίστρωση. Το πιστόλι ψεκασμού, είναι εργαλείο βαφής που χρησιμοποιεί πεπιεσμένο αέρα από ένα ακροφύσιο για να ψεκάσει ένα υγρό. Το ακροφύσιο ψεκασμού λειτουργεί προσκρούοντας στροβιλώδη αέρα υψηλής ταχύτητας στην επιφάνεια του υγρού, προκαλώντας τον ψεκασμό του σε σταγονίδια. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το πιστόλι ψεκασμού κάτω δοχείου BLG-70 2.0mm της εταιρείας Liebherr Machines Bulle S.A. , Bulle, Switzerland.



Εικόνα 18: Πιστόλι ψεκασμού βαφής κάτω δοχείου BLG-70 2.0mm της εταιρείας Bulle.

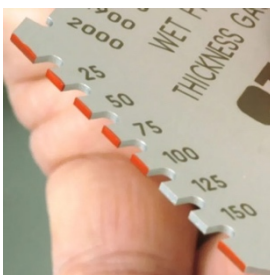
Οι παράμετροι του εργαλείου που μπορούν να ρυθμιστούν, προκειμένου να διαφοροποιηθεί το αποτέλεσμα του ψεκασμού είναι η πίεση αλλά και η ροή του αέρα που εισέρχεται στο πιστόλι καθώς και η ροή του χρώματος που επιτρέπεται στον αέρα να παρασύρει. Μεταβάλλοντας έναν ή περισσότερους από τους παράγοντες αυτούς μπορούμε να αυξήσουμε ή να μειώσουμε το πάχος της επίστρωσης που εφαρμόζεται στην επιφάνεια (wet film thickness) και κατ' επέκταση το πάχος που θα έχει το υμένιο όταν στεγνώσει (dry film thickness) και εξατμιστούν οι διαλύτες της σύνθεσης.

Παράλληλα, η απόσταση του πιστολιού ψεκασμού από την επιφάνεια, καθώς και η ταχύτητα με την οποία το πιστόλι κινείται κατά μήκος της επιφάνειας, κατά την διάρκεια της βαφής, επηρεάζουν ουσιαστικά το πάχος της επίστρωσης. Όσο πιο μακριά βρίσκεται το πιστόλι και όσο γρηγορότερα περνά την επιφάνεια τόσο μικρότερο αναμένεται να είναι το πάχος του χρώματος που τοποθετείται στο υπόστρωμα.

Το πάχος του ξηρού υμενίου σχετίζεται άμεσα με το πάχος του υγρού υμενίου. Το χρώμα στεγνώνει πλήρως όταν «χάσει» τα υγρά συστατικά που περιείχε αρχικά η φόρμουλα και απομείνουν μόνα τα στερεά σωματίδια της. Στο τεχνικό φυλλάδιο κάθε ασταριού αναγράφεται το ποσοστό του όγκου των στερεών ως προς των συνολικό όγκο της σύνθεσης, παραδείγματος χάριν 75% στερεά σημαίνει πως ανά 100ml του ασταριού μόνο τα 75ml αποτελούνται από στερεά σωματίδια. Επομένως, κατά αντιστοιχία αν το πάχος του υγρού υμένα ήταν στα 100μm, το πάχος του ίδιου υμενίου όταν επέλθει η ξήρανση θα έχει μειωθεί στα 75μm. Μετά τις τροποποιήσεις των συνταγών βρέθηκαν οι νέες ποσοστιαίες συγκεντρώσεις στερεών για κάθε παραγόμενη σύνθεση, οι οποίες ωστόσο είχαν αμελητέες διαφορές από τις αρχικές. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς η προσθήκη κάθε πιγμέντου έγινε με τρόπο ώστε να μην επηρεάζει δραστικά την αρχική σύσταση και κατ' επέκταση τις αρχικές ιδιότητες. Συνεπώς, αν θέλουμε για παράδειγμα να πετύχουμε με μία στρώση το DFT των 50μm, σε μία σύνθεση με 75% στερεά, υπολογίζεται ότι το WFT μετά τον ψεκασμό θα πρέπει να είναι = 67μm.

Για να επιτευχθούν τα επιθυμητά μέσα πάχη υγρού-ξηρού υμενίου, απαιτήθηκαν πολλές δοκιμές. Στις δοκιμές αυτές διατηρήθηκαν σταθερές οι ρυθμίσεις του εργαλείου και ελέγχθηκαν, όσο το δυνατόν, η απόσταση και η ταχύτητα του πιστολιού. Στην συνέχεια, μετά από την επικάλυψη της επιφάνειας χρησιμοποιήθηκε 112AL Punched Wet Film Comb της Elcometer Limited, Manchester, United Kindom. Πρόκειται για μεταλλικά πλακίδια που περιέχουν εγκοπές κομμένες στις πλευρές τους. Αμέσως μόλις γίνει η εφαρμογή της επίστρωσης η πλευρά που περιέχει τις εγκοπές τοποθετείται κάθετα στο υπόστρωμα, ώσπου τα άκρα εισχωρήσουν έρχονται σε επαφή με την υποκείμενη

μεταλλική επιφάνεια. Το πάχος του υγρού υμενίου γίνεται αντιληπτό από την μέγιστη τιμή της εγχοπής στην οποία εμφανίζεται ίχνος του χρώματος.



Εικόνα 19: Μέτρηση πάχους υγρού υμενίου χρώματος κόκκινης απόχρωσης με αποτέλεσμα WFT 100μm.



Εικόνα 20: Μετρητής πάχους υγρού υμενίου 112AL της εταιρείας Elcometer.

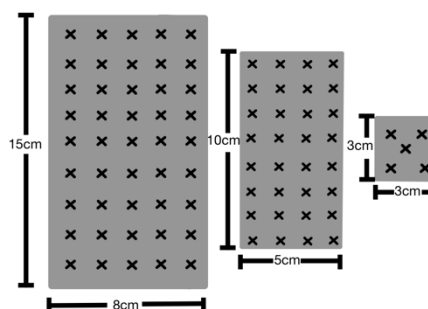
Ωστόσο όπως φαίνεται και παραπάνω, τα εργαλεία αυτά δεν παρέχουν μεγάλη ακρίβεια. Άρα, για το παράδειγμα της προηγούμενης παραγράφου όπου ζητούταν WFT 67 μm, θα προσπαθούσαμε με τον ψεκασμό να φτάσουμε οριακά στο σημείο, όπου ακουμπώντας το εργαλείο στην επιφάνεια που βάφτηκε το χρώμα θα ακουμπούσε το ύψωμα των 75 μm. Στην περίπτωση αυτή, το πάχος του υμένα είναι μεγαλύτερο των 75 και μικρότερο των 100μm, με το DFT (για 75% στερεά) αντίστοιχα να κυμαίνεται από 56μm ως και 75 μm.

Με βάση τις μετρήσεις για το WFT που λαμβάνονταν από τις δοκιμές αποφασίστηκε η τεχνική (ρυθμίσεις, απόσταση και ταχύτητα του spray-πιστολιού) που θα ακολουθούταν ώστε να προσεγγιστούν οι ιδανικές τιμές DFT. Για να γίνει σωστά η διαδικασία της ξήρανσης του υμενίου τα χρώματα να εφαρμόζονται σε λεπτές στρώσεις, προκειμένου να μην δημιουργηθεί εξωτερικά ένα φιλμ το οποίο θα παγιδεύσει στο εσωτερικό τους διαλύτες. Για τον λόγο αυτό, προτιμήθηκε ο ψεκασμός κάθε φορά να μην αφήνει υγρό υμένιο που ξεπερνά τα 100μm και ως εκ τούτου τα μεγαλύτερα πάχη να προκύψουν μετά από διαδοχικές στρώσεις. Μετά τον ψεκασμό των δειγμάτων με βάση τους υπολογισμούς και τις δοκιμές που έγιναν, αυτά τοποθετήθηκαν σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο (ράφια προστατευμένα περιμετρικά με διαφάνειες) προκειμένου κατά την διάρκεια του στεγνώματος να μην επικαθίσουν πάνω στα δείγματα κόκκοι σκόνης που υπάρχουν στον χώρο της παραγωγής της βιομηχανίας.

Αφού παρήλθε ο χρόνος στεγνώματος που ορίζει το τεχνικό φυλλάδιο καθενός από τα αστάρια, χρησιμοποιήθηκε Elcometer 456 Integral Coating Thickness Gauge, με το οποίο λήφθηκαν μετρήσεις καθόλη την επιφάνεια του δείγματος επιστρωμένου μετάλλου με απόσταση κάθε μέτρηση με τις διπλανές της 1-1,5 cm περίπου, όπως φαίνεται στην Εικόνα 22. Αναλόγως την τιμή που λαμβανόταν για το μέσο πάχος ξηρού υμενίου, τα δείγματα είτε έφταναν στις επιθυμητές τιμές και συλλέγονταν ώστε να χρησιμοποιηθούν αργότερα στους χαρακτηρισμούς ή ψεκάζονταν ξανά με σκοπό την επίτευξη του επόμενου επιθυμητού πάχους. Για τα 50 μm, λοιπόν, κάποια μέταλλα ψεκάστηκαν μία φορά ενώ άλλα δύο και για τα 200 μm σε κάποια μέταλλα απαιτήθηκαν ως και 5 ψεκασμοί.



Εικόνα 21: Συσκευή Elcometer 456 DFT gauge για την μέτρηση μέσου πάχους ξηρού υμενίου.



Εικόνα 22: Απεικόνιση των σημείων από τα οποία λήφθηκαν οι μετρήσεις για το πάχος του ξηρού υμενά για τα διάφορα μεγέθη μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν.

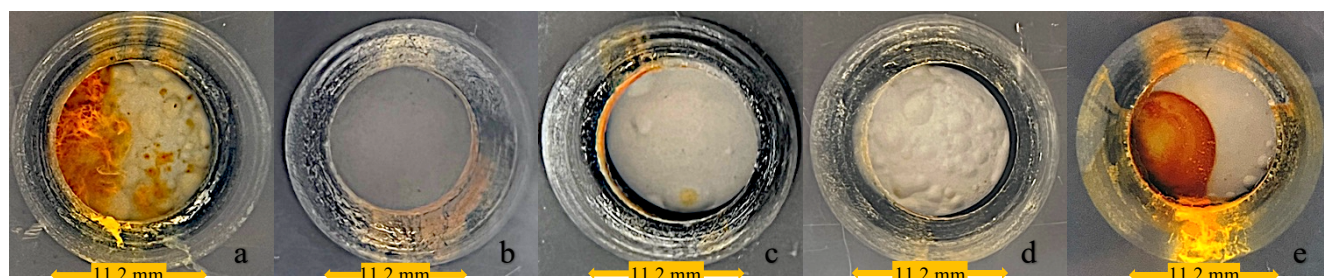
Όπως είναι αντιληπτό, κάποιοι από τους παράγοντες που επηρεάζουν το πάχος του χρώματος που εναποθέτει το πιστόλι δεν μπορούν να ελεγχθούν απόλυτα. Παράλληλα, τα εργαλεία που μετρούν το WFT δεν παρέχουν μεγάλη ακρίβεια. Για τον λόγο αυτό, θεωρήθηκαν αποδεκτά τα πάχη 5010 μm, 10015 μm και 20020 μm. Τα σφάλματα θεωρούνται επιτρεπτά καθώς πρόκειται για ιδιαίτερα λεπτά πάχη και συνεπώς είναι ιδιαίτερα δύσκολη η ύπαρξη τέτοιου βαθμού ακρίβειας. Για να γίνουν πιο αντιληπτά τα μεγέθη που μελετάμε, αξίζει να αναφερθεί πως το πάχος μιας ανθρώπινης τρίχας είναι περίπου 70μm. Με τον τρόπο αυτόν συγκεντρώθηκαν μέταλλα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50 μm, 100μm και 200μm, από καθεμία εκ των 10 διαφορετικών συνθέσεων-ασταριών.

Κεφάλαιο 8

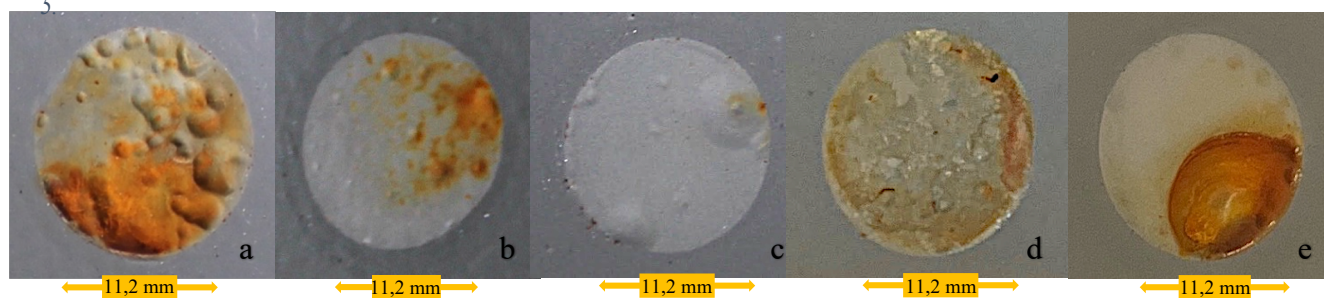
ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

8.1. ΑΛΚΥΔΙΚΟ ΑΣΤΑΡΙ

Οι οπτικές εικόνες που λήφθηκαν μετά την εμβάπτιση επιφάνειας 1cm^2 των αλκυδικών επιστρώσεων με μέσο DFT $50\mu\text{m}$ για 55 μέρες (1.320 ώρες) σε διάλυμα NaCl 3,5% κατά βάρος, εμφανίζονται παρακάτω:



Εικόνα 23: Οπτικές εικόνες των εμβαπτισμένων αλκυδικών δειγμάτων μετά από 55 μέρες εμβάπτισης επιφάνειας 1cm^2 σε διάλυμα NaCl 3,5% wt. Η εικόνα (a) αντιστοιχεί στο αλκυδικό 1, η (b) στο αλκυδικό 2, (c) στο αλκυδικό 3, η (d) στο αλκυδικό 4 και η (e) στο αλκυδικό 5.



Εικόνα 24: Οπτικές εικόνες των αλκυδικών δειγμάτων 7 ημέρες αφού αφαιρέθηκαν από τις κυψελίδες όπου ήταν εμβαπτισμένη επιφάνεια 1cm^2 σε διάλυμα NaCl 3,5% wt για 55 μέρες. Η εικόνα (a) αντιστοιχεί στο αλκυδικό 1, η (b) στο αλκυδικό 2, (c) στο αλκυδικό 3, η (d) στο αλκυδικό 4 και η (e) στο αλκυδικό 5.

Όπως και ήταν αναμενόμενο, στο αλκυδικό δείγμα 1 έχει επέλθει η μεγαλύτερη φθορά, Εικόνα 23(a). Το συγκεκριμένο αστάρι δεν κατάφερε να προστατεύσει ικανοποιητικά τον χάλυβα από το διαβρωτικό περιβάλλον του NaCl. Η διάβρωση συνοδεύεται από την παραγωγή κίτρινων, πορτοκαλί και καστανέρυθρων σιδηρούχων ενώσεων (προϊόντα διάβρωσης), όπως αναμένεται από την βιβλιογραφία για τον μαλακό χάλυβα απουσία αναστολέων, σύμφωνα με την οποία, το κόκκινο χρώμα οφείλεται στην εξαγωνική κλειστή κρυσταλλική δομή του αιματίτη $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ στην οποία, οι αποστάσεις του Fe από το κέντρο έχουν την ελάχιστη τιμή 29nm . Το κίτρινο χρώμα προκαλείται από τις ουσίες $\gamma\text{-FeO(OH)}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeO(OH)}$ και άλλες ενώσεις, με αποστάσεις κέντρου Fe από $0,30$ έως $0,35\text{nm}$. Παράλληλα εμφανείς είναι και φουσκάλες στην επίστρωση, οι οποίες δείχνουν πως το αστάρι δεν έχει καλή πρόσφυση πάνω στην μεταλλική επιφάνεια, και μπορεί πολύ εύκολα να αποκολληθεί από αυτή. Η εικόνα φαίνεται να βελτιώνεται στα υπόλοιπα δείγματα, μετά την προσθήκη αντισκωριακών πιγμέντων.

Το αλκυδικό αστάρι 2, φαίνεται να έχει προστατεύσει τον χάλυβα καλύτερα από κάθε άλλη αλκυδική επίστρωση μετά την εμβάπτιση στο διάλυμα του χλωριούχου νατρίου. Η επιφάνεια έχει παραμείνει λεία, καθώς δεν φαίνεται να έχουν σχηματιστεί φουσκάλες, αλλά ούτε και οξειδία σιδήρου

Εικόνα 23(b). Ωστόσο, μετά από 7 ημέρες επαφής με τον ατμοσφαιρικό αέρα σχηματίζονται επιφανειακά κάποια προϊόντα διάβρωσης, Εικόνα 24(b).

Όσον αφορά τα δείγματα αλκυδικών 3 και 4 σε γενικές γραμμές φαίνεται να μην έχουν σχηματιστεί οξειδία, Εικόνες 23(c) και (d), καθώς οπτικά υπάρχει ελάχιστο μόνο κίτρινο χρώμα προσκολλημένο στην επιφάνεια κάθε επίστρωσης. Παρόλα αυτά, έχουν δημιουργηθεί αρκετές φουσκάλες και στα δύο δείγματα, ιδίως στο δείγμα 4, οι οποίες θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε απομάκρυνση του χρώματος από τον χάλυβα. Στο αλκυδικό 4, 7 ημέρες μετά την απομάκρυνση από το διάλυμα και την μετά την επαφή με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας φαίνεται να σχηματίζονται οξειδία του σιδήρου που δεν υπήρχαν πιο πριν, Εικόνα 24(d).

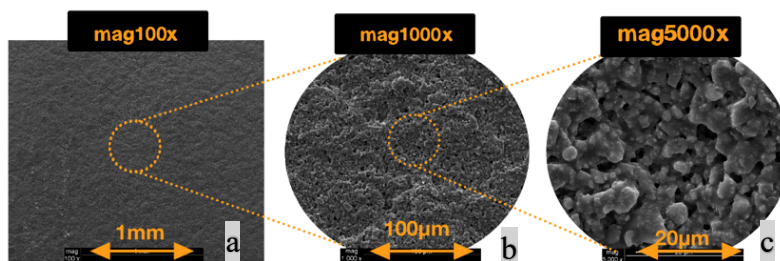
Στο αλκυδικό δείγμα 5 λαμβάνεται μια ιδιαίτερη εικόνα. Αφενός, υπάρχει αδιαμφισβήτητα ο σχηματισμός οξειδίων του σιδήρου και δημιουργία φουσκάλων στην επίστρωση. Αφετέρου, η διάβρωση φαίνεται να περιορίζεται στα τμήματα της επίστρωσης τα οποία ήρθαν σε επαφή με την διάταξη της κυψελίδας. Οι φουσκάλες, οι οποίες οδήγησαν εν τέλει στην διάβρωση του μετάλλου, βρίσκονται περιμετρικά του κυκλικού δίσκου, Εικόνα 23(e), στα σημεία που υπάρχει επαφή, ενώ στην υπόλοιπη επιφάνεια δεν παρατηρούνται αλλοιώσεις. Εξάγεται, λοιπόν, το συμπέρασμα, πως το αστάρι αυτό παρέχει προστασία, όμως εύκολα επηρεάζεται από εξωτερικούς παράγοντες.

Τα δείγματα που φαίνονται στην Εικόνα 24 οδηγήθηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Οι εικόνες από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και τα αποτελέσματα της Φασματοσκοπίας Ενέργειας Διασποράς Ακτίνων Χ (SEM-EDS) που λήφθηκαν για τα αλκυδικά δείγματα πάχους 50μm παρατίθενται παρακάτω:

Πίνακας 5: Αποτελέσματα EDS για τα αλκυδικά δείγματα 1 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν και μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

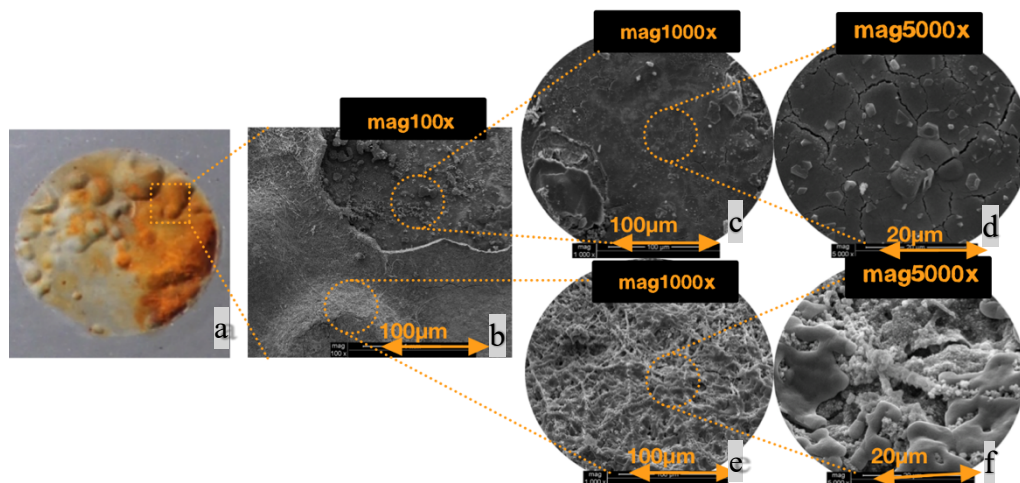
Αλκυδικό		Περιεκτικότητα στοιχείου κατά βάρος%											
Δείγμα	Εικόνα	C	N	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Na	Cl
1 πριν	25a	30.24	1.55	23.32	0.32	0.29	0.55	0.45	34.65	6.23	2.39	-	-
1 μετά	26b	17.11	0.00	8.36	-	-	-	-	4.10	1.48	24.94	17.11	26.90

Αλκυδικό 1 πριν την εμβάπτιση:



Εικόνα 25: Εικόνες SEM για τα αλκυδικά δείγματα 1 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Αλκυδικό 1 μετά την εμβάπτιση:



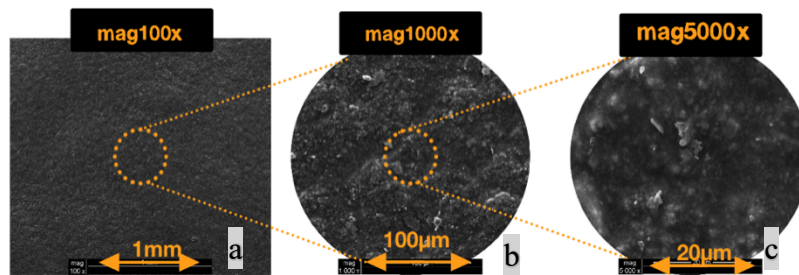
Εικόνα 26: Εικόνες SEM για τα αλκυδικά δείγματα 1 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Για το αλκυδικό αστάρι 1, δηλαδή το δείγμα αναφοράς λήφθηκαν οι εικόνες 25 και 26. Η οργανική επίστρωση μετά την παρουσία του επιθετικού διαβρωτικού διαλύματος έχει καταστραφεί, εκθέτωντας το σιδηρούχο μέταλλο στο περιβάλλον. Από την ανάλυση EDS αυτό γίνεται αντιληπτό καθώς η ποσοστιαία συγκέντρωση του άνθρακα, ο οποίος κατά βάση βρίσκεται στην επίστρωση, έχει μειωθεί σημαντικά. Ραγδαία μείωση παράλληλα εμφανίζει και το ασβέστιο, το οποίο στην σύνθεση του ασταριού συναντάται σε υψηλά ποσοστά σε πληρωτικό συστατικό, γεγονός που επιβεβαιώνει πως μέρος του ασταριού έχει καταστραφεί. Από την άλλη, η συγκέντρωση του σιδήρου εμφανίζει μεγάλη αύξηση, αφού στο σημείο που λήφθηκε η μέτρηση μπορούμε πλέον να δούμε τον ακάλυπτο χάλυβα (Εικόνες 26b και c). Η παρουσία νατρίου και χλωρίου στην επιφάνεια μετά την εμβάπτιση στο υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου είναι αναπόφευκτη. Όσον αφορά το αλουμίνιο, το πυρίτιο και το φώσφορο οι πολύ μικρές συγκεντρώσεις μπορεί να οφείλονται σε σφάλμα της μέτρησης ή να υπήρχαν αρχικά στην επίστρωση, όμως να μην ανιχνεύονται όταν αυτή έχει διαβρωθεί.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα EDS για τα αλκυδικά δείγματα 2 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν και μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

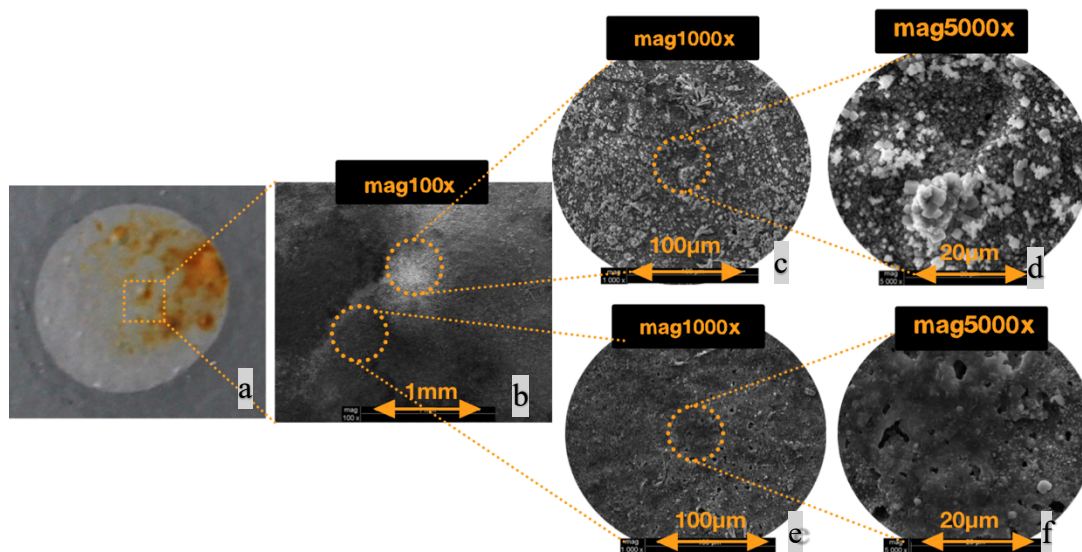
Αλκυδικό Δείγμα	Εικόνα	Περιεκτικότητα στοιχείου κατά βάρος%											
		C	N	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Na	Cl
2 πριν	27a	42.92	0.00	21.83	-	-	0.47	0.29	25.62	6.18	2.68	-	-
2 μετά	28b	42.56	2.20	16.86	0.23	0.47	0.73	0.24	9.15	6.36	13.29	2.30	5.61

Αλκυδικό 2 πριν την εμβάπτιση:



Εικόνα 27: Εικόνες SEM για τα αλκυδικά δείγματα 2 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Αλκυδικό 2 μετά την εμβάπτιση:



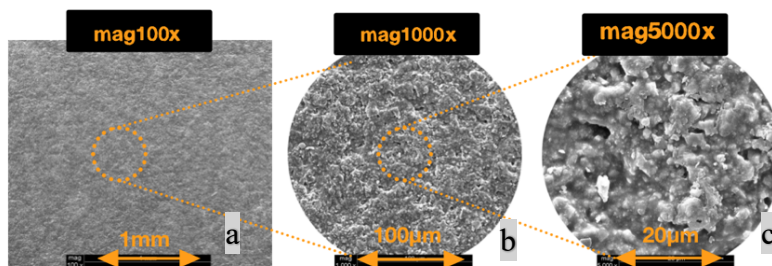
Εικόνα 28: Εικόνες SEM για τα αλκυδικά δείγματα 2 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Για το αλκυδικό αστάρι 2, στο οποίο είχε προστεθεί ως αντισκωριακό πιγμέντο το γραφένιο, η καλή οπτική εικόνα συνοδεύεται με αντίστοιχη εικόνα SEM όπου φαίνεται ανεπηρέαστη η επίστρωση με την ποσοστιαία συγκέντρωση του άνθρακα ανά μήνα εμφανίζει σημαντική διαφορά στην ανάλυση EDS. Ο σίδηρος που έχει εμφανιστεί στην εικόνα 24c δημιουργώντας την πορτοκαλί οπτική εικόνα προκάλεσε και αύξηση της συγκέντρωσης που ανιχνεύθηκε από το EDS. Πρόκειται λοιπόν για μια ελαφράς μορφής διάβρωση. Από την ανάλυση EDS δεν μπορούμε να παρατηρήσουμε κάποια συνεισφορά στην ποσοστιαία συγκέντρωση του άνθρακα από το γραφένιο.

Πίνακας 7: Αποτελέσματα EDS για τα αλκυδικά δείγματα 3 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν και μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

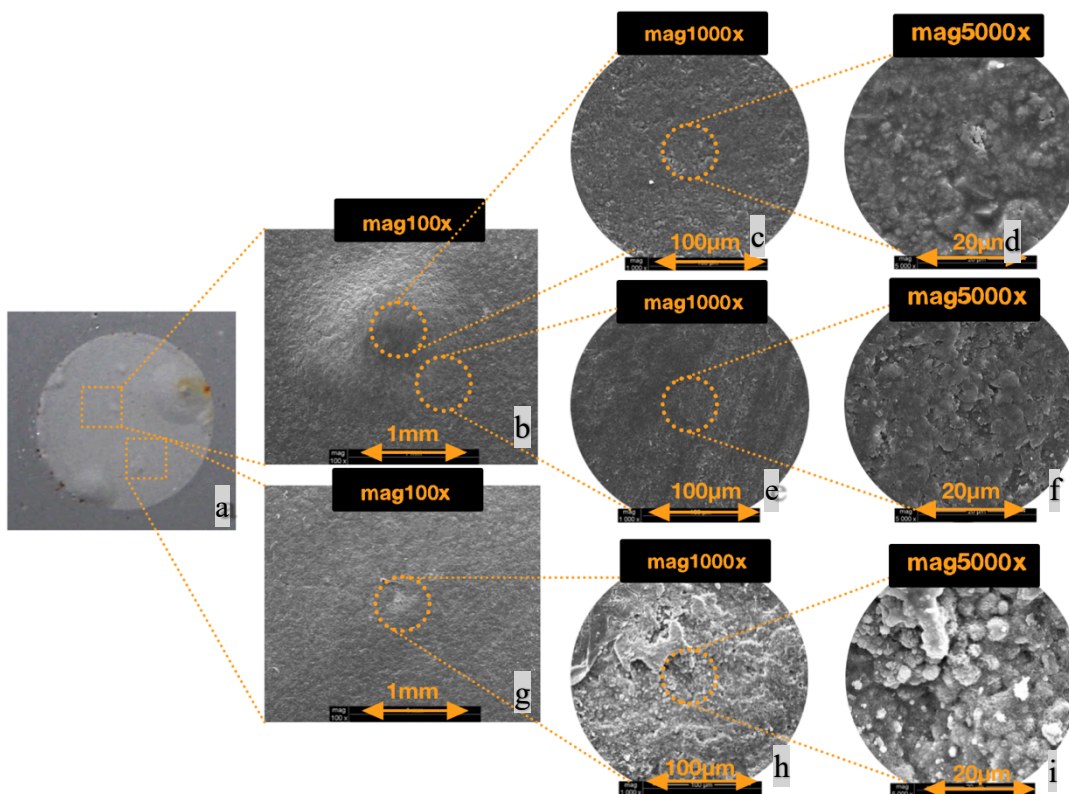
Αλκυδικό Δείγμα	Εικόνα	Περιεκτικότητα στοιχείου κατά βάρος%								
		C	O	Si	P	Ca	Ti	Fe	Na	Cl
3 πριν	29a	35.60	23.81	0.67	0.36	30.67	6.34	2.22	-	-
3 μετά	30b	42.84	19.47	0.95	0.27	22.71	7.23	2.85	1.85	1.83

Αλκυδικό 3 πριν την εμβάπτιση:



Εικόνα 29: Εικόνες SEM για τα αλκυδικά δείγματα 3 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Αλκυδικό 3 μετά την εμβάπτιση



Εικόνα 30: Εικόνες SEM για τα αλκυδικά δείγματα 3 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

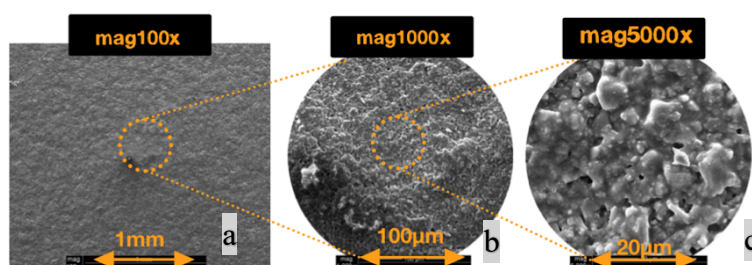
Το αλκυδικό δείγμα 3, στο οποίο έχουν προστεθεί υδρόφοβες ενώσεις προς αποφυγήν του φαινομένου της διάβρωσης, δεν εμφανίζεται ποσότητα των ερυθρών-πορτοκαλί προϊόντων διάβρωσης, παρά μόνο κάποιες φουσκάλες (blisters) στην επίστρωση. Ωστόσο, καμία από τις φουσκάλες αυτές δεν έχει καταστρέψει την επίστρωση. Έτσι ο γάλυβας που υπάρχει κάτω από την επίστρωση συνεχίζει

να προστατεύεται από το έντονα διαβρωτικό περιβάλλον, και οι εικόνες από το αστάρι πριν και μετά την εμφάνιση εμφανίζουν πολλές ομοιότητες ειδικά μεταξύ των Εικόνων 29(c) και 30(i). Η οπτική αυτή εικόνα συνοδεύεται από αποτελέσματα EDS αμελητέες μεταβολές στις ποσοστιαίες συγκεντρώσεις των στοιχείων.

Πίνακας 8: Αποτελέσματα EDS για τα αλκυδικά δείγματα 4 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν και μετά την εμφάνιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

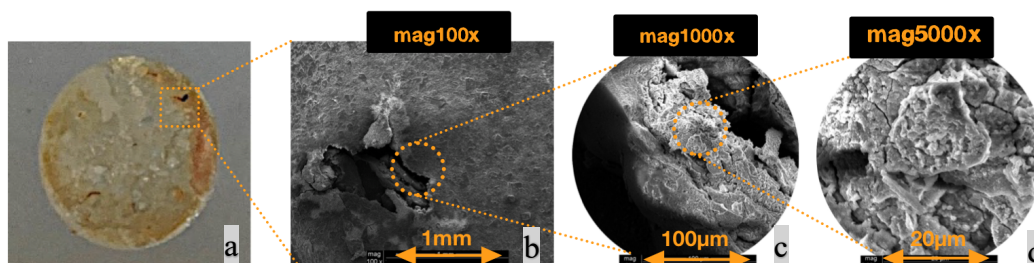
Αλκυδικό		Περιεκτικότητα στοιχείου κατά βάρος%									
Δείγμα	Εικόνα	C	O	Mg	Si	P	Ca	Ti	Fe	Na	Zn
4 πριν	31a	53.53	27.68	0.90	1.35	0.51	11.96	2.27	0.78	0.59	0.34
4 μετά	32b	31.59	13.75	0.53	0.74	0.27	6.15	1.19	11.26	0.85	0.52

Αλκυδικό 4 πριν την εμφάνιση:



Εικόνα 31: Εικόνες SEM για τα αλκυδικά δείγματα 4 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν την εμφάνιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Αλκυδικό 4 μετά την εμφάνιση:



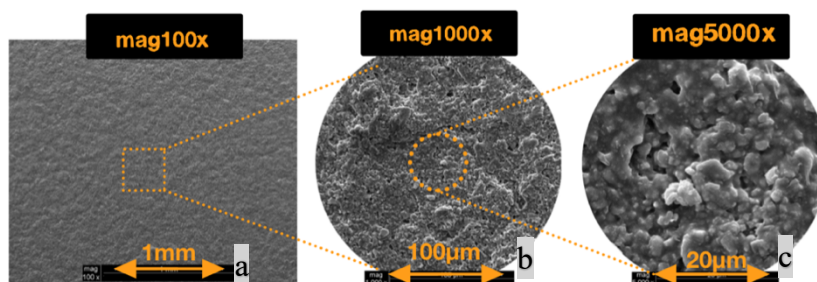
Εικόνα 32: Εικόνες SEM για τα αλκυδικά δείγματα 4 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm μετά την εμφάνιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Το αλκυδικό δείγμα 4, ενισχύθηκε με την προσθήκη φωσφορικού ψευδαργύρου. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση το βασικό ελάττωμα της επίστρωσης αφορά τον σχηματισμό φουσκάλων. Στην Εικόνα 32(b) είναι εμφανής μία ρωγμή που έχει σχηματιστεί σε μία από τις φουσκάλες. Η μείωση στην ποσοστιαία συγκέντρωση του άνθρακα με ταυτόχρονη αύξηση σε εκείνη του σιδήρου υποδεικνύει την ύπαρξη διαβρωμένης επιφάνειας μετάλλου. Η ανίχνευση ψευδάργυρου σε μικρό ποσοστό δεν προέρχεται από σφάλμα καθώς ο μεγάλος ατομικός αριθμός προσδίδει υψηλή ακρίβεια. Από την συγκέντρωση του οξυγόνου δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα αφού έχουμε ταυτόχρονη παραγωγή του κατά τον σχηματισμό οξειδίων του σιδήρου και κατανάλωσή του από την καταστροφή της οργανικής επίστρωσης, χωρίς να μπορούμε να έχουμε κάποιο στοιχείο σύγκρισης για τους δύο αυτούς ρυθμούς.

Πίνακας 9: Αποτελέσματα EDS για τα αλκυδικά δείγματα 5 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν και μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

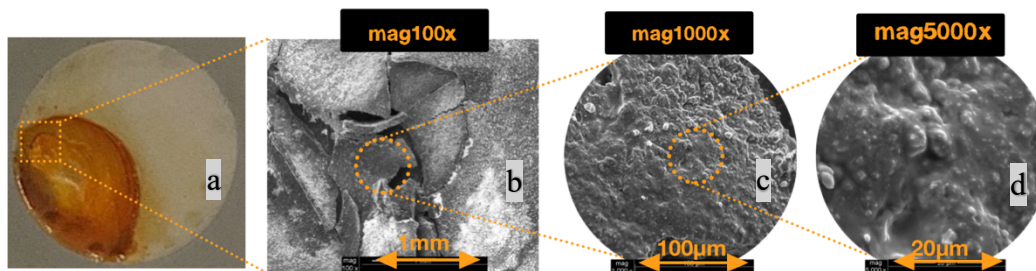
Αλκυδικό Δείγμα	Εικόνα	Περιεκτικότητα στοιχείου κατά βάρος%											
		C	N	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Na	Cl
5 πριν	33a	48.24	0,00	31.56	1.42	-	0.33	0.38	15.01	2.27	0.79	-	-
5 μετά	34b	17.83	2.02	31.20	0.92	0.46	0.29	-	9.48	-	14.98	7.85	17.28

Αλκυδικό 5 πριν την εμβάπτιση:



Εικόνα 33: Εικόνες SEM για τα αλκυδικά δείγματα 5 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Αλκυδικό 5 μετά την εμβάπτιση:

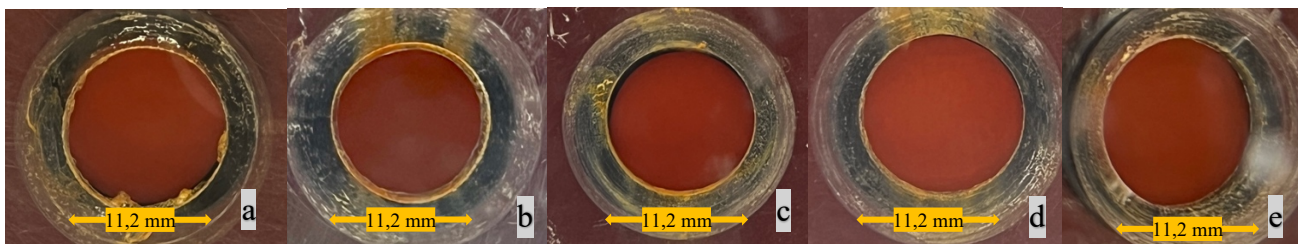


Εικόνα 34: Εικόνες SEM για τα αλκυδικά δείγματα 5 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Το αλκυδικό δείγμα 5 έχει ως αντιδιαβρωτικό πυγμέντο άλατα μαγνησίου (magnesium oxy amino phosphate). Στο σημείο που λήφθηκε η ανάλυση EDS είναι εμφανής μια ρωγμή της επίστρωσης, Εικόνα 34(b). Η ρωγμή αυτή είναι ο λόγος που η συγκέντρωση του άνθρακα εμφανίζεται μειωμένη με ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου.

8.2. ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΟ ΑΣΤΑΡΙ

Οι οπτικές εικόνες που λήφθηκαν μετά την εμβάπτιση επιφάνειας 1cm² των εποξειδικών επιστρώσεων με μέσο DFT 50μm για 55 μέρες σε διάλυμα NaCl 3,5% κατά βάρος, εμφανίζονται παρακάτω. Η οπτική εικόνα απουσίας προϊόντων διάβρωσης που επαληθεύεται μέσω των ηλεκτροχημικών και των φασματοσκοπικών μετρήσεων. Ταυτόχρονα, δεν ανιχνεύονται ούτε φουσκάλες στην επίστρωση, αποδεικνύοντας με τον τρόπο αυτό την εξαιρετική αντοχή και καλή πρόσφυση της εποξειδικής ρητίνης, παρά την ύπαρξη του επιθετικού διαβρωτικού περιβάλλοντος για διάστημα σχεδόν δύο μηνών. Επομένως, δεν κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη των υπόλοιπων DFT, καθώς στο μικρότερο πάχος προσφέρεται επαρκής αντιδιαβρωτική προστασία ακόμα και στο δείγμα αναφοράς.

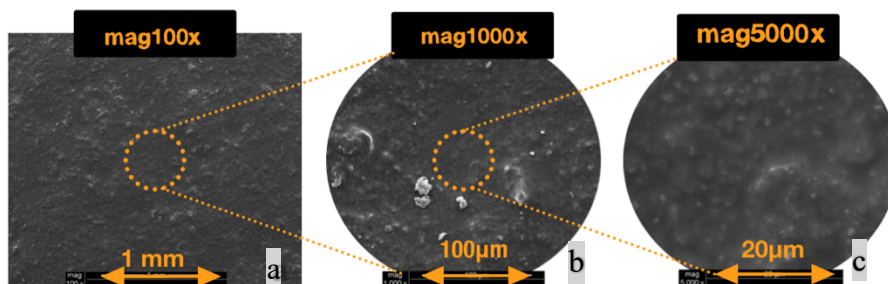


Εικόνα 35: Εικόνες των εμβαπτισμένων εποξειδικών δειγμάτων μετά από 55 μέρες εμβάπτισης επιφάνειας 1 cm^2 σε διάλυμα NaCl 3,5% wt. Η εικόνα (a) αντιστοιχεί στο εποξειδικό 1, η (b) στο εποξειδικό 2, (c) στο εποξειδικό 3, η (d) στο εποξειδικό 4 και η (e) στο εποξειδικό 5.

Πίνακας 10: Αποτελέσματα EDS για τα εποξειδικά δείγματα 1 μέσω πάχους ξηρού υμενίου $50 \mu\text{m}$ πριν και μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl .

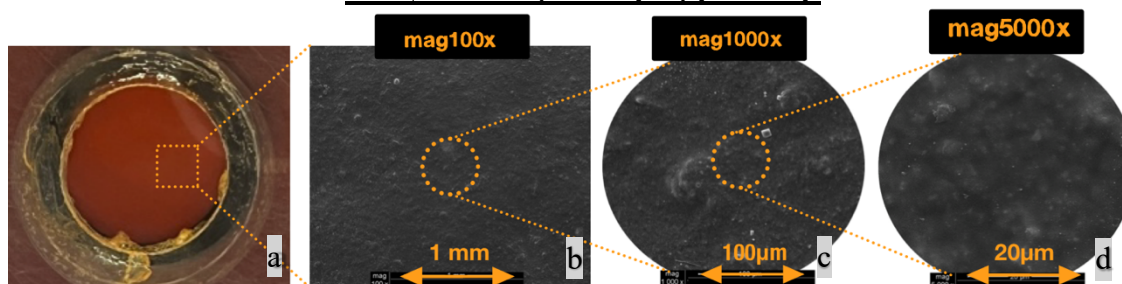
Εποξειδικό		Περιεκτικότητα στοιχείου κατά βάρος%								
Δείγμα	Εικόνα	C	N	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Fe
1 πριν	36a	65.86	2.18	9.60	3.11	1.48	8.52	0.20	1.77	7.29
1 μετά	37b	65.02	2.55	9.44	3.21	1.76	8.67	0.32	1.73	7.32

Εποξειδικό 1 πριν την εμβάπτιση:



Εικόνα 36: Εικόνες SEM για τα εποξειδικά δείγματα 1 μέσω πάχους ξηρού υμενίου $50 \mu\text{m}$ πριν την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl .

Εποξειδικό 1 μετά την εμβάπτιση:



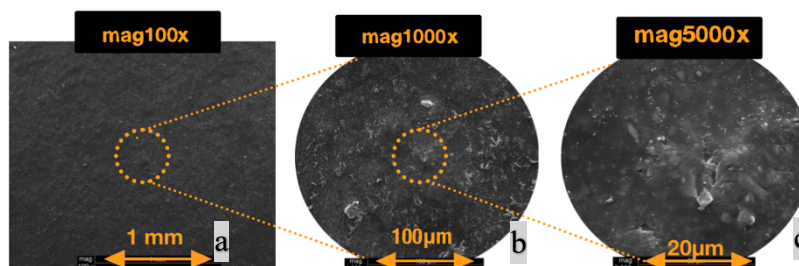
Εικόνα 37: Εικόνες SEM για τα εποξειδικά δείγματα 1 μέσω πάχους ξηρού υμενίου $50 \mu\text{m}$ μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl .

Τα εποξειδικά αστάρια ακόμα και στο χαμηλότερο DFT των $50 \mu\text{m}$ είχαν εξαιρετική απόδοση μετά από 55 ημέρες στο επιθετικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Στο εποξειδικό 1, παρά την έλλειψη αντισκωριακού πιγμέντου τόσο οι οπτικές εικόνες όσο και οι τιμές της ανάλυσης EDS πριν και μετά την εμβάπτιση εμφανίζουν αμελητέες διαφορές, γεγονός που υποδεικνύει πως η επίστρωση δεν επηρεάστηκε σημαντικά.

Πίνακας 11: Αποτελέσματα EDS για τα εποξειδικά δείγματα 2 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν και μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

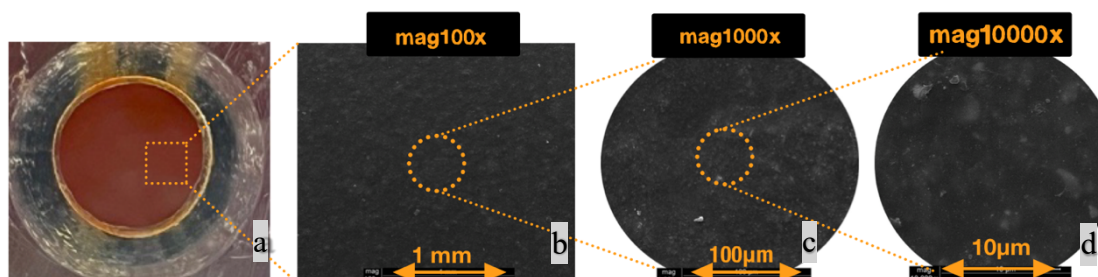
Εποξειδικό		Περιεκτικότητα στοιχείου κατά βάρος%										
Δείγμα	Εικόνα	C	N	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Fe	Na	Cl
2 πριν	38a	70.19	5.01	10.06	2.12	1.17	5.88	0.00	1.13	4.42	-	-
2 μετά	39b	69.60	3.83	9.62	2.12	1.22	5.74	0.00	0.93	4.98	0.86	1.11

Εποξειδικό 2 πριν την εμβάπτιση:



Εικόνα 38: Εικόνες SEM για τα εποξειδικά δείγματα 2 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Εποξειδικό 2 μετά την εμβάπτιση:

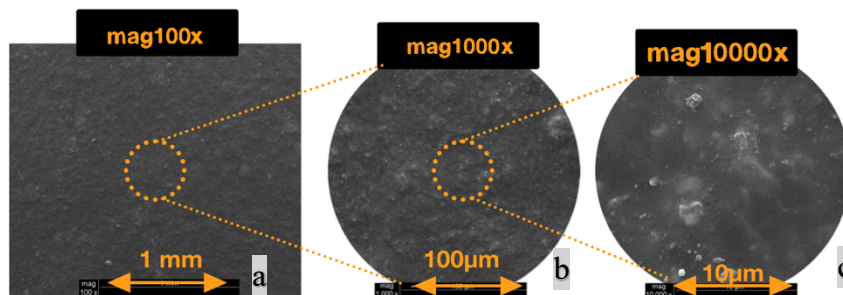


Εικόνα 39: Εικόνες SEM για τα εποξειδικά δείγματα 2 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Πίνακας 12: Αποτελέσματα EDS για τα εποξειδικά δείγματα 3 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν και μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

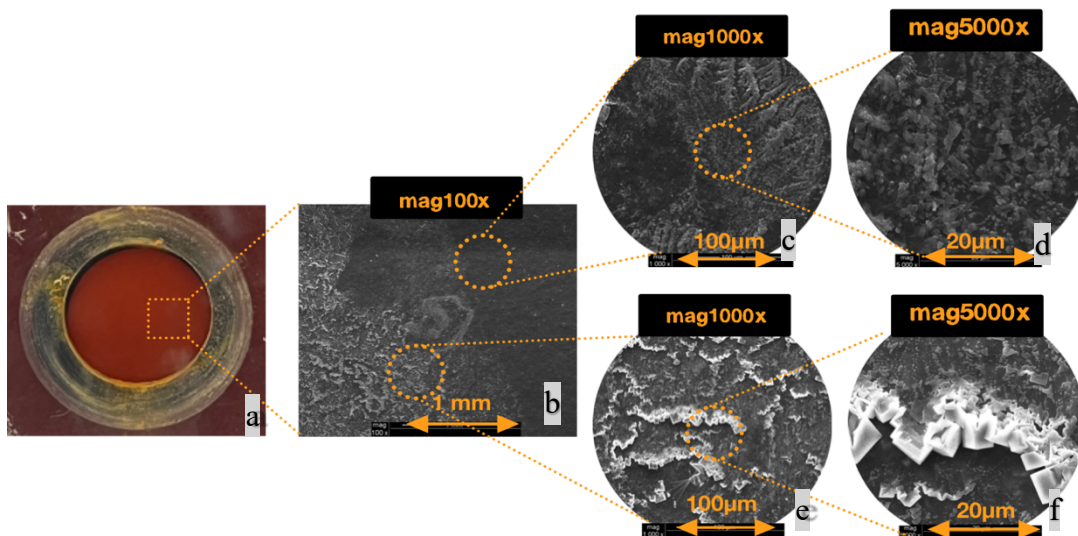
Εποξειδικό Δείγμα	Εικόνα	Περιεκτικότητα στοιχείου κατά βάρος%										
		C	N	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Fe	Na	Cl
3 πριν	40a	70.05	3.92	9.37	2.13	1.22	6.39	0.10	1.18	5.63	-	-
3 μετά	41b	67.85	1.67	6.25	1.67	0.94	4.63	0.15	0.75	4.37	4.69	7.02

Εποξειδικό 3 πριν την εμβάπτιση:



Εικόνα 40: Εικόνες SEM για τα εποξειδικά δείγματα 3 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Εποξειδικό 3 μετά την εμβάπτιση

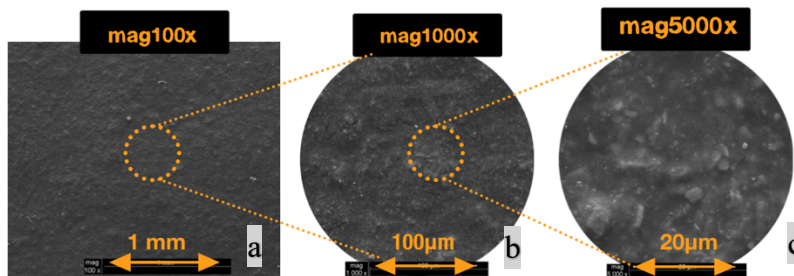


Εικόνα 41: Εικόνες SEM για τα εποξειδικά δείγματα 3 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Πίνακας 13: Αποτελέσματα της Φασματοσκοπίας Ενέργειας Διασποράς Ακτίνων X (SEM-EDS) που για τα εποξειδικά δείγματα 4 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν και μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

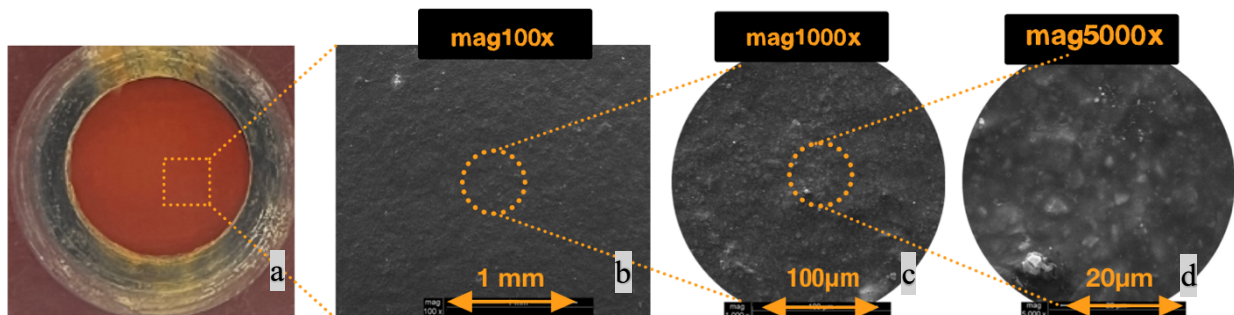
Εποξειδικό Δείγμα	Εικόνα	Περιεκτικότητα στοιχείου κατά βάρος%											
		C	N	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Fe	Zn	Na	Cl
4 πριν	42a	72.48	2.12	13.85	1.93	0.96	3.78	0.50	0.59	1.51	2.28	-	-
4 μετά	43b	75.10	-	13.70	1.98	1.03	4.24	0.54	0.46	1.62	0.53	0.86	-

Εποξειδικό 4 πριν την εμβάπτιση:



Εικόνα 42: Εικόνες SEM για τα εποξειδικά δείγματα 4 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Εποξειδικό 4 μετά την εμβάπτιση:

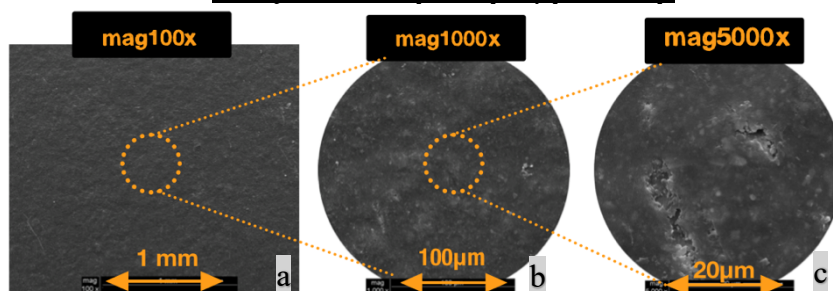


Εικόνα 43: Εικόνες SEM για τα εποξειδικά δείγματα 4 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Πίνακας 14: Αποτελέσματα EDS για τα εποξειδικά δείγματα 4 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν και μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

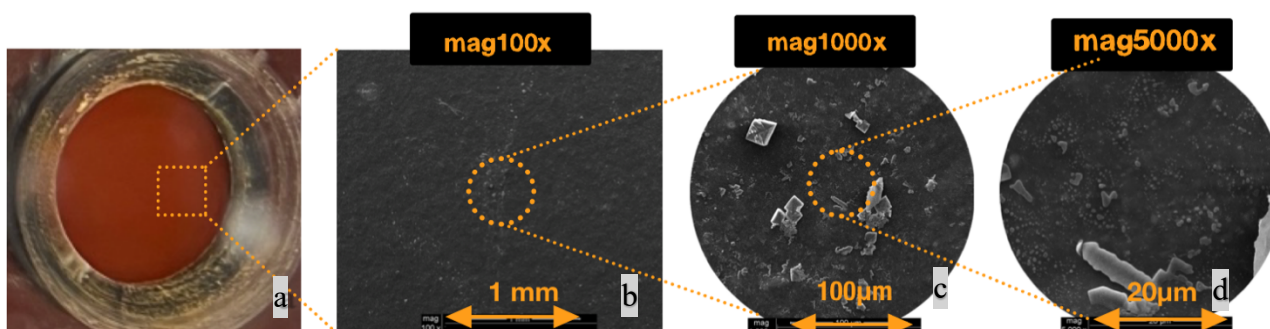
Εποξειδικό Δείγμα	Εικόνα	Περιεκτικότητα στοιχείου κατά βάρος%								
		C	N	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Fe
5 before	44a	73.17	3.24	14.59	2.09	0.84	3.65	0.03	0.95	1.44
5 after	45a	74.45	3.64	13.70	2.01	0.89	3.76	0.10	-	1.44

Εποξειδικό 5 πριν την εμβάπτιση:



Εικόνα 44: Εικόνες SEM για τα εποξειδικά δείγματα 5 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm πριν την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Εποξειδικό 5 μετά την εμβάπτιση:



Εικόνα 45: Εικόνες SEM για τα εποξειδικά δείγματα 5 μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm μετά την εμβάπτιση 55 ημερών σε διάλυμα 3,5 % wt NaCl.

Τόσο οι εικόνες όσο και τα αποτελέσματα του EDS για τα υπόλοιπα εποξειδικά δείγματα 2-5 δείχνουν πως η επίστρωση δεν αλλοιώνεται κατά την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον. Το ποσοστό άνθρακα και σιδήρου στις αρχικές και τελικές καταστάσεις δεν εμφανίζει σημαντική διαφορά. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς αφού η εποξειδική επίστρωση αναφοράς δεν υπέστη ζημία, ήταν απίθανο να υποστεί οποιαδήποτε από τις υπόλοιπες τέσσερις στις οποίες έχει προστεθεί αντισκωριακό πιγμέντο. Ιδιαίτερη εικόνα είναι αυτή του εποξειδικού δείγματος 3, εικόνα 41f, όπου οι κρύσταλλοι άλατος έχουν επικαθίσει στην επίστρωση και είναι ορατοί στο μικροσκόπιο. Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα πως η μήτρα του εποξειδικού ασταριού μπορεί να λειτουργήσει και από μόνη της πολύ καλά στην προστασία του μετάλλου χωρίς την προσθήκη πιγμένων.

Κεφάλαιο 9

ΜΕΛΕΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

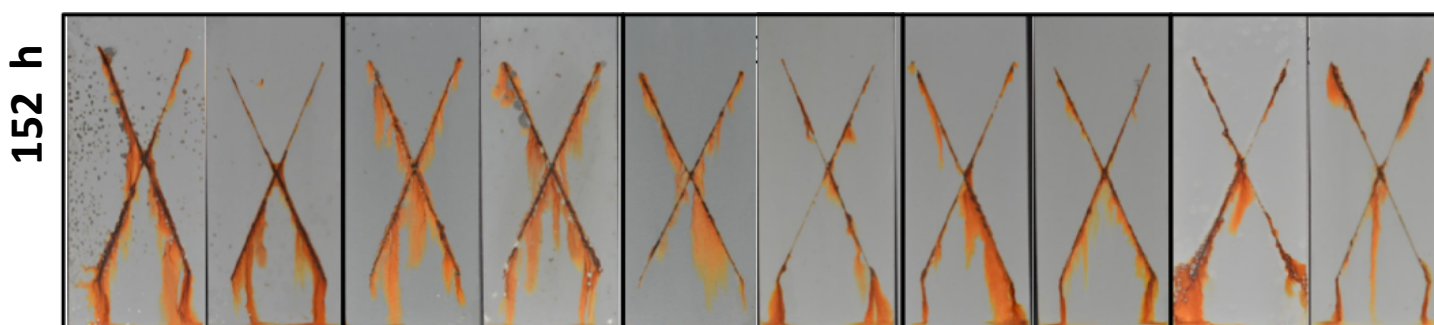
Ένα πρόβλημα στη μελέτη της διάβρωσης των μετάλλων σε συνηθισμένες συνθήκες είναι η βραδύτητά της. Ο ρυθμός της όμως μπορεί να επιταχυνθεί σε εργαστηριακή κλίμακα με διάφορες τεχνικές. Στην περίπτωση αυτή τα εξεταζόμενα υλικά εκτίθενται σε ένα επιθετικό περιβάλλον που δημιουργείται μέσα σε έναν κλειστό θάλαμο και επιδρά πολύ γρηγορότερα. Βέβαια τα αποτελέσματα που λαμβάνονται δεν είναι πάντοτε ανάλογα με αυτά που προκαλούνται σε πραγματικές συνθήκες, η μέθοδος όμως είναι πολύ χρήσιμη για τη συγκριτική μελέτη της συμπεριφοράς διαφορετικών υλικών.

9.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ

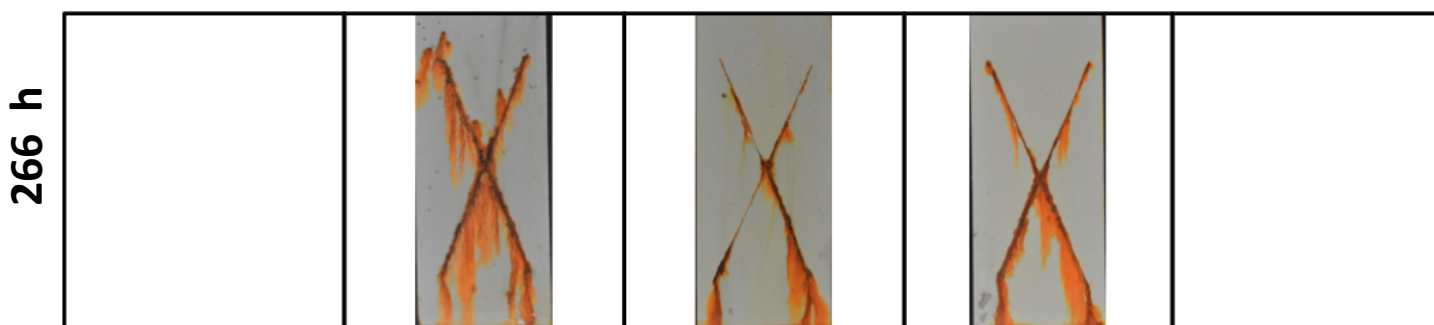
9.1.1. ΑΛΚΥΔΙΚΟ ΑΣΤΑΡΙ

Όπως έχει αναφερθεί κάθε δείγμα ήταν διπλότυπο. Τα αλκυδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm κατά την παραμονή τους στον θάλαμο αλατονέφωσης σύμφωνα με το πρότυπο ASTM B117 [39]:

Αλκυδικό 1 Αλκυδικό 2 Αλκυδικό 3 Αλκυδικό 4 Αλκυδικό 5

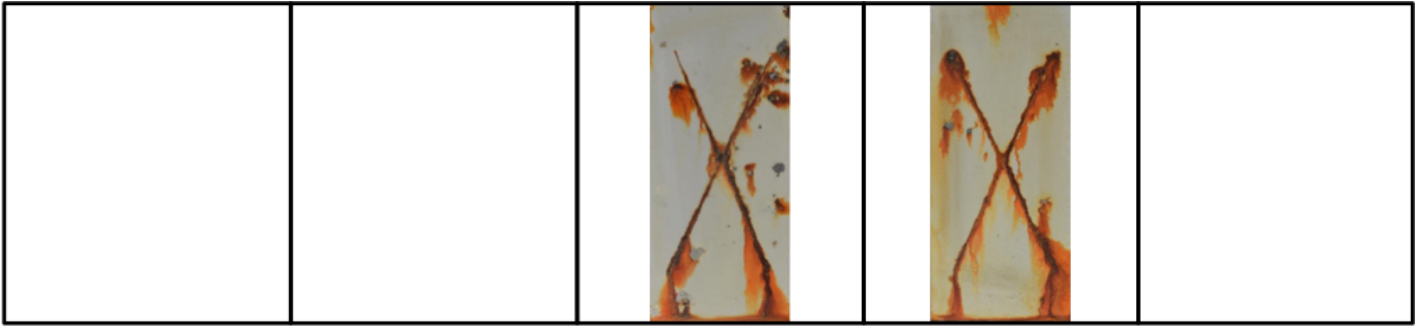


Εικόνα 46 Αλκυδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm μετά από 152 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης.



Εικόνα 47 Αλκυδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm μετά από 266 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης.

461 h



Εικόνα 48 Αλκυδικά δείγματα μέσου πάχους ζηρού υμενίου 50µm μετά από 461 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης.

Η αξιολόγηση των αλκυδικών δειγμάτων ακολούθησε τους χαρακτηρισμούς που χρησιμοποιούν τα εξής πρότυπα:

Αρχικά, βάσει του ISO 4628-3 [45], τα δείγματα αξιολογούνται οπτικά σε καλό φωτισμό συγκριτικά με πρότυπες εικόνες (pictorial standards). Ο βαθμός διάβρωσης Ri εκφράζεται από το 0 ως και το 5. Το Ri 0 χαρακτηρίζει δείγμα το οποίο έχει δεν έχει υποστεί αλλοιώσεις από την διάβρωση, το Ri 1 χαρακτηρίζει δείγμα το οποίο έχει δεν υποστεί αλλοιώσεις και η διαβρωμένη περιοχή αποτελεί περίπου το 0,05% της συνολικής. Αντίστοιχα, το Ri 2 υποδηλώνει διαβρωμένη επιφάνεια 0,5%, το Ri 3 1%, το Ri 4 8% και τέλος το Ri 5 χρησιμοποιείται για δείγμα που φέρει αλλοιώσεις από την διάβρωση στο 40 ως 50% της συνολικής του επιφάνειας.

Σύμφωνα με το ISO 4628-2 [46], χαρακτηρίστηκαν οπτικά οι επιστρώσεις βάση της πυκνότητας και του μεγέθους των blisters που εμφάνισαν κατά την παραμονή τους στον θάλαμο αλατονέφωσης. Η πυκνότητα (Density) εκφράζεται ως D ακολουθούμενο από ένα αριθμό 2-5, το 2 χρησιμοποιείται για την ύπαρξη μικρού αριθμού φουσκάλων ενώ το 5 για πολύ μεγαλύτερο συγκριτικά με πρότυπες εικόνες (pictorial standards). Το μέγεθος (Size) χαρακτηρίζεται από το γράμμα S ακολουθούμενο από ένα αριθμό 2-5, όπου το 2 υποδεικνύει μικρότερους μεγέθους blisters σε αντίθεση με το 5 που αφορά μεγαλύτερο. Για τα αποτελέσματα του ISO 4628 [45, 46], μπορεί να γίνει μετατροπή των αξιολογήσεων σε κλίμακα 1-10 με τους μεγαλύτερους αριθμούς να εκφράζουν καλύτερη αντοχή στον διαβρωτικό περιβάλλον.

Το τελευταίο πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε είναι το ASTM D 1654 [47]. Με αυτό αξιολογήθηκε το δείγμα τόσο στην χαραγή (scribe) όσο και στην υπόλοιπη επιφάνεια του. Για την αξιολόγηση της χαραγής χρησιμοποιήθηκε ένα εργαλείο απόξεσης δηλαδή μια άκαμπτη σπάτουλα, μαχαίρι ή παρόμοιο εργαλείο χωρίς αιχμηρές άκρες ή αιχμηρές γωνίες. Αρχικά, το δείγμα ξεπλύθηκε με απαλή ροή νερού σε θερμοκρασία έως 45°C, μετά την ολοκλήρωση της περιόδου έκθεσης. Υπό την ροή του νερού έκπλυσης, το εργαλείο απόξεσης τοποθετείται κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος και μετακινείται εμπρός και πίσω κατά μήκος της χαραγής με σκοπό την απομάκρυνση της επίστρωσης που έχει υποστεί απώλεια πρόσφυσης. Η διαδικασία αυτή ολοκληρώνεται εντός 15 λεπτών από την αφαίρεση του δείγματος από τον θάλαμο αλατονέφωσης. Τα δείγματα βαθμολογούνται βάσει της έκτασης της απόξεσης από την χαραγή από το 0 ως το 10, με το 0 να αφορά απόσταση 16 ή περισσότερων χιλιοστών του μέτρου από την χαραγή, ενώ το 10 αφορά επιστρώσεις χωρίς απώλεια πρόσφυσης.

Για την υπόλοιπη επιφάνεια του δείγματος έγινε έκπλυση με απαλή ροή νερού σε θερμοκρασία έως 40°C. Το δείγμα ξηράθηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να μην επηρεαστεί η διάβρωση στην επιφάνεια του. Η αξιολόγηση γίνεται από το 0 ως το 10, με το 0 να αφορά περιοχή άνω του 75% που φέρει αστοχίες (φουσκάλες ή σημάδια διάβρωσης) λόγω της διάβρωσης ενώ το 10 για δείγμα του δεν εμφανίζει σημάδια αλλοίωσης στην επιφάνεια του.

Από τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι καλύτερη απόδοση ενάντια στην διάβρωση εμφανίζουν οι επιστρώσεις που συγκεντρώνουν υψηλότερες βαθμολογίες στον παρακάτω Πίνακα 15, έχοντας παραμείνει στον θάλαμο με περισσότερες ώρες.

Αρκετά καλή προστασία φαίνεται να έχουν προσδώσει τα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα 3 και 4 που περιέχουν υδρόφοβες ενώσεις και φωσφορικό ψευδάργυρο αντίστοιχα, καθώς μετά από 461 ώρες παραμονής στον θάλαμο της αλατονέφωσης εμφανίζουν καλύτερη αντοχή από αυτήν που έχει ένα από τα δείγματα αναφοράς στις 152 ώρες.

Αυτό συμβαίνει γιατί οι υδρόφοβες ενώσεις του αλκυδικού δείγματος 3 απωθούν το υδατικό διάλυμα, επομένως οι διαβρωτικοί παράγοντες δεν φθάνουν στο μεταλλικό υπόστρωμα και συνεπώς αποφεύγεται η διάβρωση του. Η φωσφορική ομάδα του φωσφορικού ψευδαργύρου το δείγματος 4 δημιουργεί μια επιστρωση πάνω στο στην επιφάνεια του χάλυβα προσφέροντάς του προστασία από την αυξημένη διαβρωτική ταχύτητα.

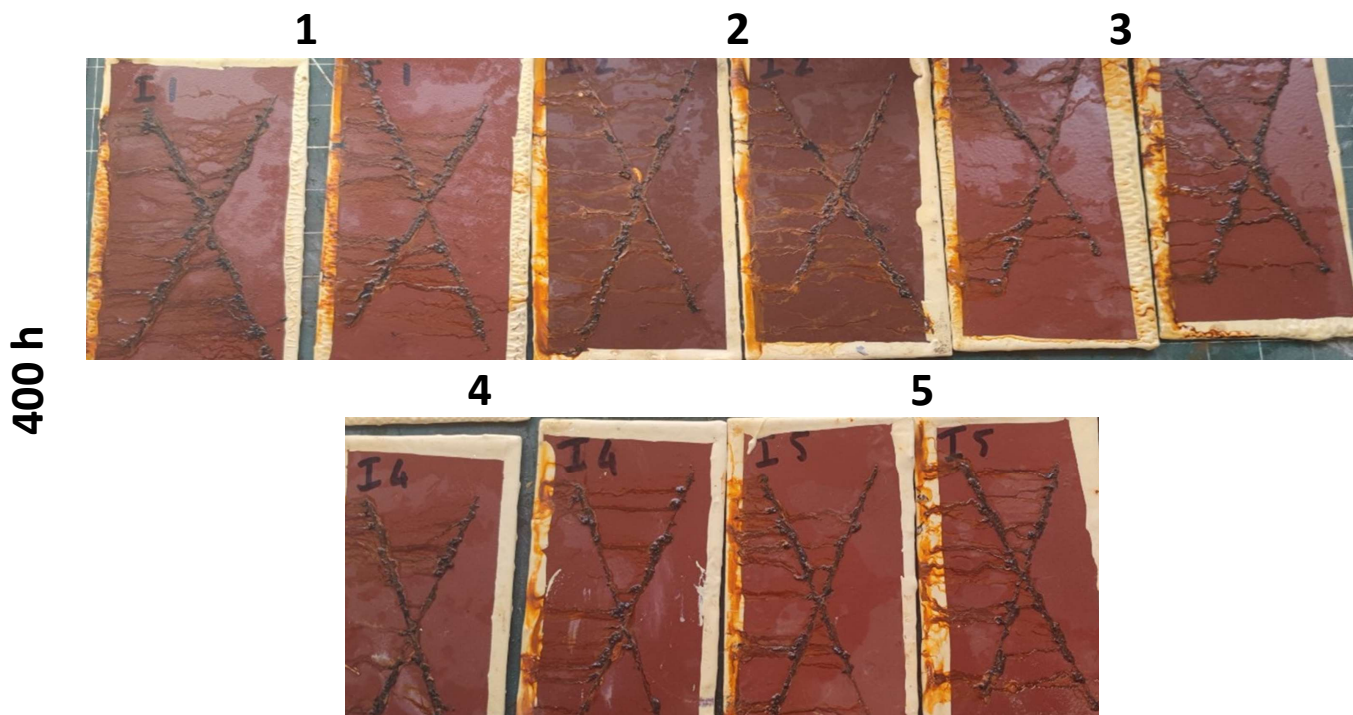
Πίνακας 15: Αξιολόγηση της απόδοσης για τα αλκυδικά δείγματα 50 μm στην αλατονέφωση.

Αλκυδικό 50 μm	Hours	Rust index NF - ISO 4628-3 [45]	Blister index NF -ISO 4628- 2 [46]	Scribe ASTM D 1654 [47]	Surface of the panel ASTM D 1654 [47]	Total (out of 40) Anticorrosion performance
Δείγμα 1	152	Ri2(6)	D4S4 (1)	8	1	16
Δείγμα 1	152	Ri1(8)	D2S4 (5)	8	3	24
Δείγμα 2	152	Ri2(6)	D2S5 (3)	8	1	18
Δείγμα 2	266	Ri2(6)	D3S4 (4)	7	1	18
Δείγμα 3	152	Ri2(6)	D3S4 (4)	7	1	18
Δείγμα 3	461	Ri2(6)	D2S5(3)	7	2	18
Δείγμα 4	266	Ri1(8)	D2S5 (3)	7	1	19
Δείγμα 4	461	Ri2(6)	D4S4(1)	7	2	16
Δείγμα 5	152	Ri2(6)	D3S4 (4)	7	1	18
Δείγμα 5	152	Ri2(6)	D3S3 (6)	8	1	21

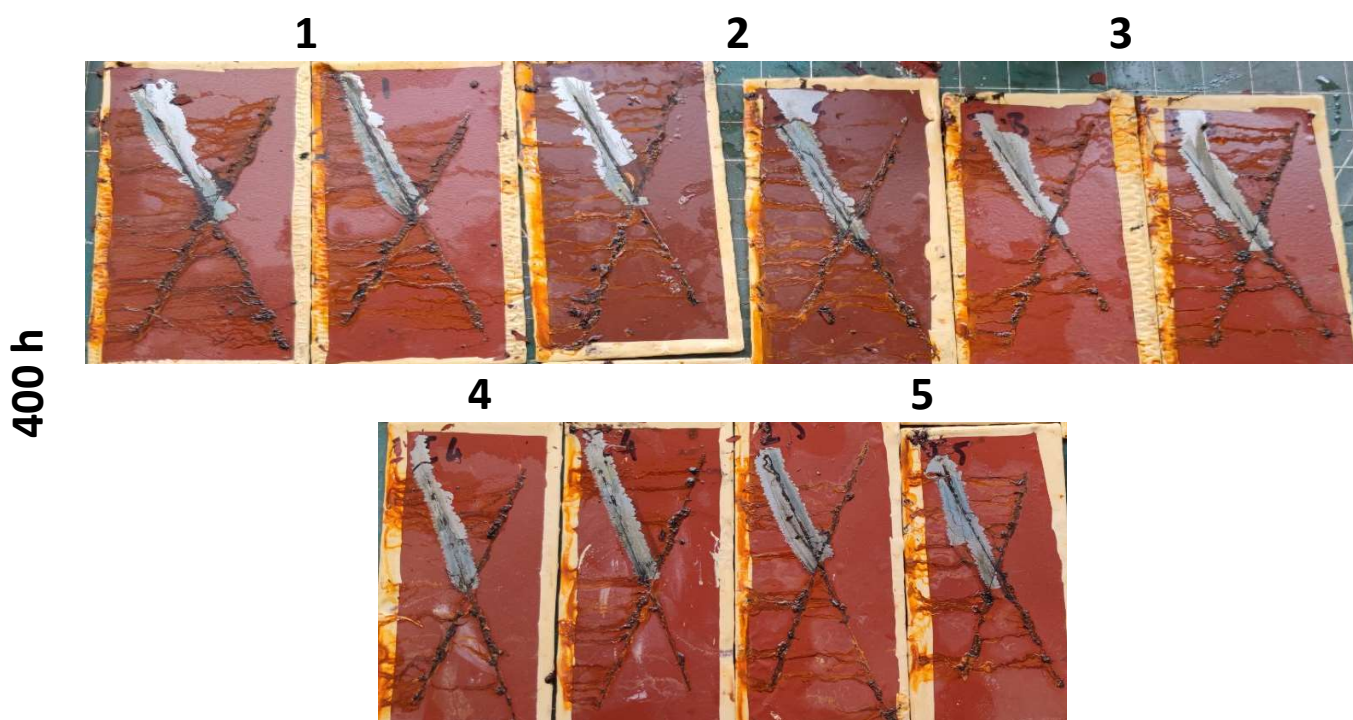
9.1.2. ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΟ ΑΣΤΑΡΙ

Τα πάνελ με μέσο DFT 50μm (και 100μm) παρέμειναν στον θάλαμο της αλατονέφωσης για 400 ώρες. Σε κάθε σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν δύο πανομοιότυπα μέταλλα για κάθε επιθυμητό πάχος. Μετά το διάστημα των 400 ωρών, τα δείγματα φωτογραφήθηκαν και η επίστρωση αφαιρέθηκε κατά μήκος της χαραγής ώστε να αποκαλυφθεί η διάβρωση που έχει υποστεί το μεταλλικό υπόστρωμα.

Τα δείγματα των εποξειδικών δειγμάτων με μέσο DFT 50μm μετά από 400h στον θάλαμο αλατονέφωσης εμφανίζονται παρακάτω:



Εικόνα 49 Εποξειδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm μετά από 400 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης



Εικόνα 50 Εποξειδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm μετά από 400 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης

Τα δείγματα αξιολογήθηκαν με την δοκιμασία απόξεσης. Για κάθε πάνελ λήφθηκαν 5 μετρήσεις σε χιλιοστά του μέτρου για την έκταση της επίστρωσης που αποκολλήθηκε λόγω απώλειας πρόσφυσης και κάθε πάνελ υπήρχε εις διπλούν. Συνεπώς εξάγεται ένας μέσος όρος για κάθε επίστρωση όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Όσο χαμηλότερη είναι η τιμή, τόσο καλύτερη θεωρείται η απόδοση του ασταριού, συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα. Έτσι, φαίνεται το εποξειδικό 4, που περιέχει τον φωσφορικό ψευδάργυρο να αποδίδει καλύτερα από τα υπόλοιπα. Μικρή διαφορά με αυτό έχει το εποξειδικό 3, ενώ όπως αναμενόταν το εποξειδικό αναφοράς 1 έχει την υψηλότερη τιμή και κατ' επέκταση ασθενέστερη προστασία. Όπως αναφέρθηκε και για τα αλκυδικά δείγματα οι υδρόφοβες ενώσεις του δείγματος 3 απωθούν το υδατικό διάλυμα, επομένως οι διαβρωτικοί παράγοντες δεν φθάνουν στο μεταλλικό υπόστρωμα και συνεπώς αποφεύγεται η διάβρωση του. Η φωσφορική ομάδα του φωσφορικού ψευδαργύρου στο δείγμα 4 δημιουργεί μια επίστρωση πάνω στο στην επιφάνεια του χάλυβα προσφέροντάς του προστασία από την αυξημένη διαβρωτική ταχύτητα.

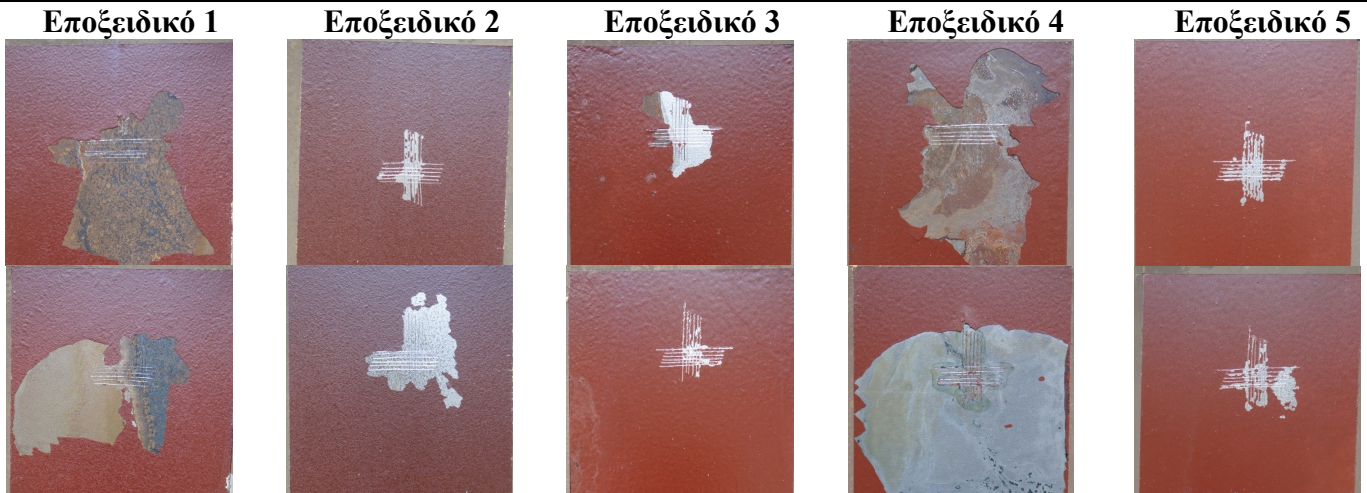
Πίνακας 16: Αξιολόγηση της απόδοσης για τα εποξειδικά δείγματα 50 μm στην αλατονέφωση.

Εποξειδικό 50 μm 400h αλατονέφωσης	Μέτρηση creep (mm)					Μέσος όρος	
	1η	2η	3η	4η	5η		
Δείγμα 1	3	2	2	3	2	2.4	2.6
Δείγμα 1	3	3	3	3	2	2.8	
Δείγμα 2	2	2	2	2	2	2	1.8
Δείγμα 2	1	2	1	2	2	1.6	
Δείγμα 3	2	2	1	2	1	1.6	1.3
Δείγμα 3	1	1	1	1	1	1	
Δείγμα 4	1	1	1	1	1	1	1
Δείγμα 4	1	1	1	1	1	1	
Δείγμα 5	2	2	1	1	2	1.6	1.6
Δείγμα 5	2	2	1	1	2	1.6	

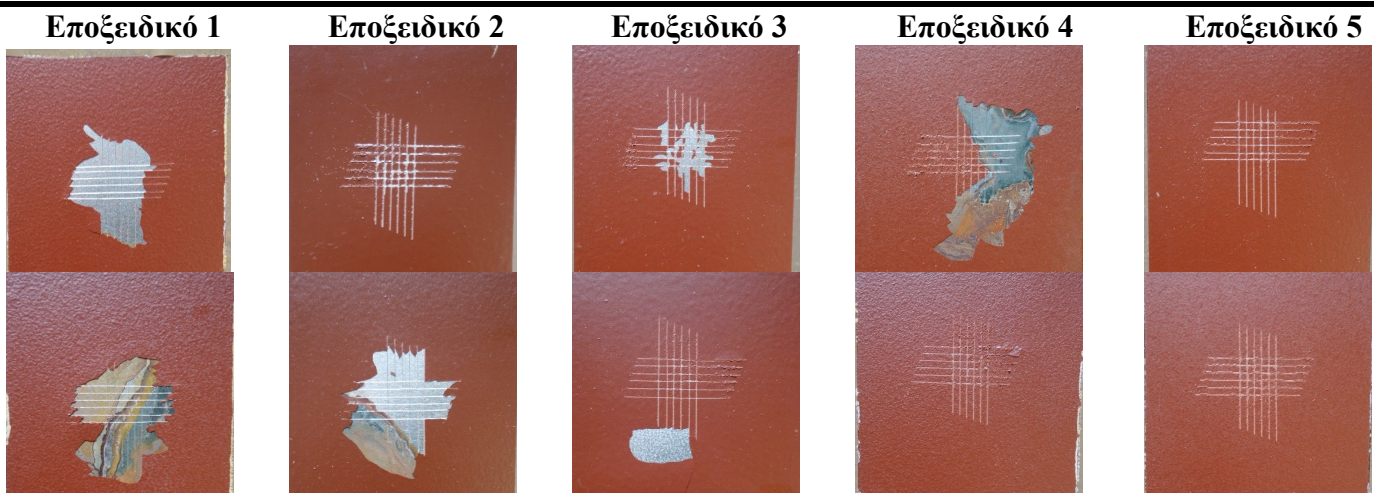
9.1.2.1. ΔΟΚΙΜΑΣΙΑ ΠΡΟΣΦΥΞΗΣ

Στα εποξειδικά δείγματα πραγματοποιήθηκε και δοκιμασία πρόσφυσης της επίστρωσης στο μέταλλο μετά την παραμονή των δειγμάτων στον θάλαμο αλατονέφωσης. Όπως φαίνεται παρακάτω:

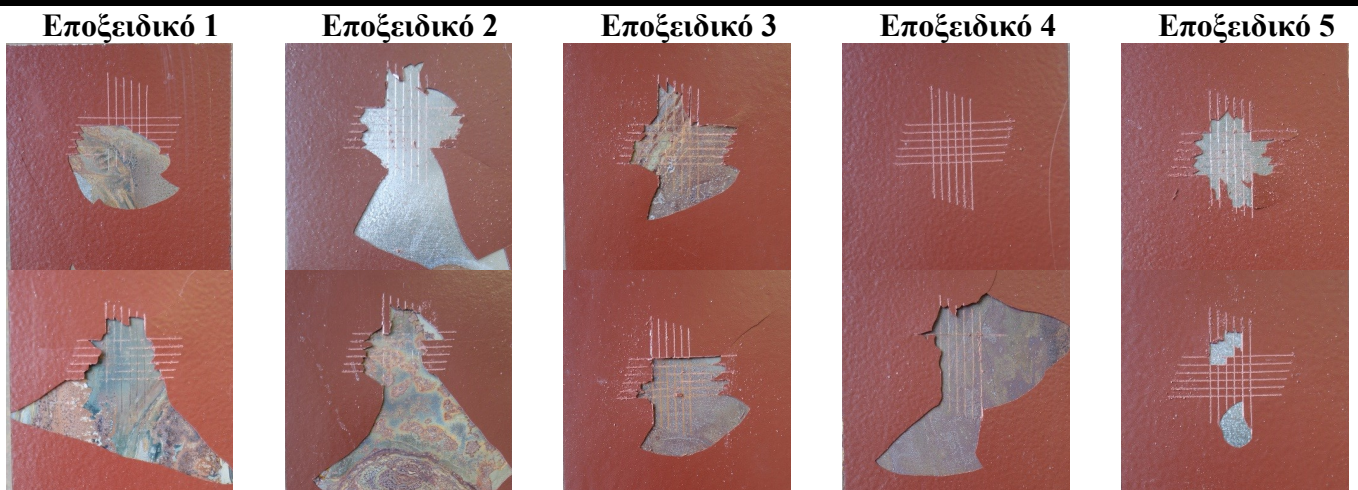
50μm 657h SST adhesion test:



100μm 821h SST adhesion test:











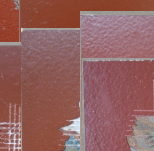

200μm 1003h SST adhesion test:




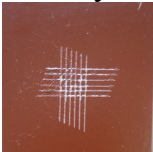

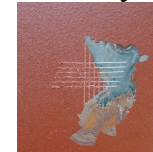




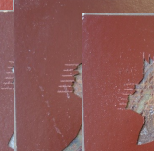

Η δοκιμασία πρόσφυσης έγινε σύμφωνα με το πρότυπο ISO 2409 [48] μετά την παραμονή των δειγμάτων για 7 ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου αφού ολοκληρωθεί η δοκιμασία αλατονέφωσης. Το cross cut test είναι μια μέθοδος προσδιορισμού της πρόσφυσης των επιστρώσεων στο μεταλλικό υπόστρωμα με τη χρήση ειδικού εργαλείου για την κοπή ενός πλέγματος ορθής γωνίας στην επίστρωση, διεισδύοντας μέχρι το μέταλλο, δημιουργώντας 6 χαραγές σε κάθε κατεύθυνση. Βάσει του προτύπου και των pictorial standards που αυτό περιέχει οι επιστρώσεις χαρακτηρίζονται από το 0 ως το 5 με το χαμηλότερο αριθμό να υποδηλώνει την βέλτιστη πρόσφυση

Σύμφωνα με το πρότυπο μπορούν να εξαχθούν οι εξής τιμές για τα διάφορα δείγματα:



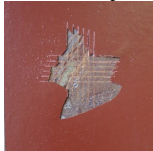
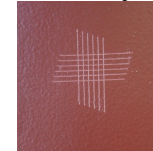



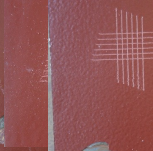
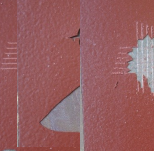

50μm 657h SST adhesion test:

Εποξειδικό 1	Εποξειδικό 2	Εποξειδικό 3	Εποξειδικό 4	Εποξειδικό 5
 5	 5	 5	 5	 5
 5	 5	 5	 5	 5

100μm 821h SST adhesion test:

Εποξειδικό 1	Εποξειδικό 2	Εποξειδικό 3	Εποξειδικό 4	Εποξειδικό 5
 5	 2	 4	 5	 0
 5	 5	 0	 0	 0

200μm 1003h SST adhesion test:

Εποξειδικό 1	Εποξειδικό 2	Εποξειδικό 3	Εποξειδικό 4	Εποξειδικό 5
 5	 5	 5	 0	 5
 5	 5	 5	 5	 1

Από τις παραπάνω εικόνες και τιμές φαίνεται το αστάρι αναφοράς να εμφανίζει την πιο ασθενή πρόσφυση και σε σχέση με τις υπόλοιπες συνθέσεις. Για το μέσο DFT 50μm, τα δείγματα παρέμειναν στον θάλαμο για μεγάλο χρονικό διάστημα συγκριτικά με το πάχος της επίστρωσης και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο όλα αποτυγχάνουν στην δοκιμασία της πρόσφυσης. Για το μέσο DFT 100μm, το εποξειδικό 5 δείχνει να έχει την καλύτερη πρόσφυση παρά τις 800 περίπου ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης, καθώς δεν παρουσιάζει αποφλοιώση της επίστρωσης.

Για τα δείγματα του μεγαλύτερου μέσου πάχους τα εποξειδικά δείγματα 4 και 5 εμφανίζουν την καλύτερη εικόνα, καθώς καταστρέφονται λιγότερο από τα υπόλοιπα δείγματα κατά την δοκιμασία αυτή. Συνολικά οι δύο αυτές συνθέσεις φαίνεται μετά την αλατονέφωση να διατηρούν καλύτερη πρόσφυση συγκριτικά με τις υπόλοιπες επιστρώσεις εποξειδικών που δοκιμάστηκαν. Η χημική σύσταση του δείγματος 4 περιέχει φωσφορικό ψευδάργυρο ενώ στο δείγμα 5 υπάρχουν άλατα μαγνησίου με φωσφορικές ομάδες που προσδίδουν ως ιδιότητα την καλύτερη πρόσφυση στη μεταλλική επιφάνεια.

9.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΥΝΘΕΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ

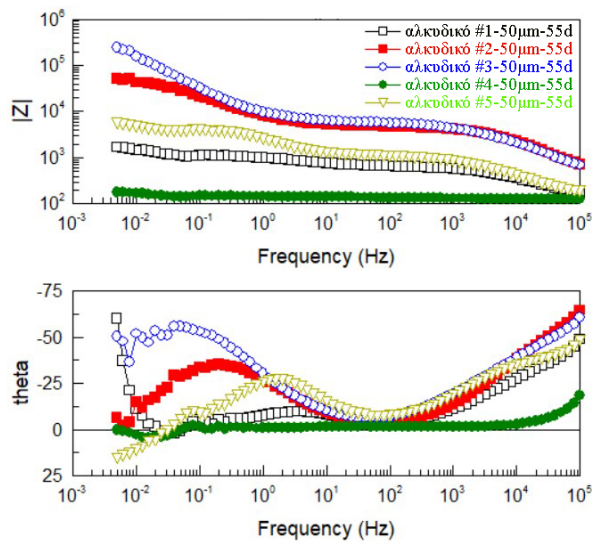
Για το χαρακτηρισμό των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των επιστρώσεων, χρησιμοποιήθηκε η Φασματοσκοπία Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) διενεργήθηκε μέσω ενός ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη συνδεδεμένο με έναν αναλυτή απόκρισης συχνότητας (Autolab PGSTAT302N - High Performance modular instrument). Χρησιμοποιήθηκε μία διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού τριών ηλεκτροδίων, αποτελούμενο από ένα ηλεκτρόδιο εργασίας (~1 cm² εκτεθειμένη επιφάνεια δείγματος), ένα κορεσμένο ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου [Ag/AgCl, KCl(sat)] ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και ένα φύλλο πλατίνας ως ηλεκτρόδιο μέτρησης για όλες τις μετρήσεις. Η EIS χρησιμοποιήθηκε έτσι ώστε να εκτιμηθεί η δυνατότητα παροχής αντιδιαβρωτικής προστασίας στο υπόστρωμα και να εξακριβωθεί ο μηχανισμός διάβρωσής του. Η συχνότητα μέτρησης κυμαινόταν στο εύρος 100 kHz – 0.01 Hz και το εύρος ημιτονοειδούς δυναμικού διατάραξης (rms voltage) ήταν ίσο με 10 mV. Όλα τα φάσματα καταγράφηκαν στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, με εφαρμογή ημιτονοειδούς διαταραχής (σήμα rms) σε θερμοκρασία δωματίου. Το λογισμικό Z-view (Scribner Associates Incorporated, SAI) χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των αποκτηθέντων φασμάτων, χρησιμοποιώντας κάθε φορά το κατάλληλο ισοδύναμο ηλεκτροχημικό κύκλωμα. Η μελέτη των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των συστημάτων επιστρώσεων επί δοκιμίων γαλβανισμένου χάλυβα περιλάμβανε την έκθεσή τους σε διαβρωτικό περιβάλλον χλωριούχου νατρίου 3,5 % κ.β. σε θερμοκρασία δωματίου για 55 μέρες.

Η τεχνική EIS χρησιμοποιείται ως ισχυρό εργαλείο για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων φραγμού των συστημάτων επικάλυψης που αναπτύχθηκαν στην τρέχουσα μελέτη και στο να αξιολογηθεί η επίδραση των πρόσθετων που ενσωματώνονται σε ελεύθερη μορφή στην πολυμερική μήτρα. Όπως είναι καλά τεκμηριωμένο προηγουμένως στη βιβλιογραφία, το μέγεθος του συντελεστή εμπέδησης σε χαμηλή συχνότητα ($|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί συνολικά η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά ενός οργανικού συστήματος επίστρωσης, ενώ η αντίσταση μεταφοράς φορτίου (R_{ct}) υποδεικνύει την αντίσταση σε ροή φορτίου, ηλεκτρονικό ή ιοντικό, το οποίο είναι αντιστρόφως ανάλογο με το ρυθμό διάβρωσης κάτω από την επίστρωση και η ενίσχυσή της συσχετίζεται με ιδιότητες αυτοΐασης [49-52].

9.2.1. ΑΛΚΥΔΙΚΟ ΑΣΤΑΡΙ

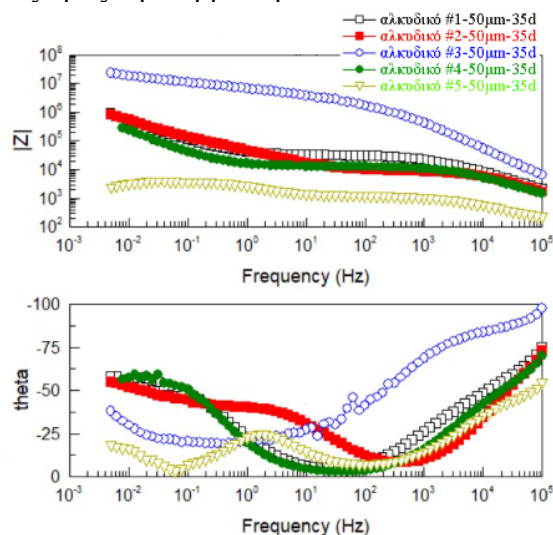
Στην εικόνες 51-54 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Bode (α) το διάγραμμα της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης συναρτήσει της συχνότητας και (β) το διάγραμμα γωνίας φάσης συναρτήσει της συχνότητας που προέκυψαν μετά από την έκθεση των τελικών επιστρωμένων αλκυδικών δειγμάτων μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm σε διαβρωτικό περιβάλλον χλωριούχου νατρίου 3,5 % κ.β. σε θερμοκρασία δωματίου για 55 μέρες.

Λαμβάνοντας υπόψη τις καμπύλες EIS Bode που προέκυψαν μετά από την έκθεση των αλκυδικών δειγμάτων μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm σε διάλυμα 3,5 κ.β.% NaCl για χρονικό διάστημα 55 ημερών (Εικόνα 51), διαφαίνεται ότι τα συστήματα αλκυδικό #2, αλκυδικό #3, αλκυδικό #5, παρουσιάζουν υψηλότερο μέτρο εμπέδησης (EIS), σε σύγκριση με το σύστημα αναφοράς (αλκυδικό #1), υποδηλώνοντας ότι η ενσωμάτωση στην πολυμερική μήτρα αντίστοιχα των πρόσθετων γραφενίου, υδρόφοβων ενώσεων και αλάτων μαγνησίου, αυξάνουν τις ιδιότητες της επίστρωσης για προστασία από τη διάβρωση για τον μαλακό χάλυβα. Σε αντίθεση, η ενσωμάτωση του πρόσθετου φωσφορικού δείχνει να υποβαθμίζει τις προστατευτικές ιδιότητες της επίστρωσης ως προς τη διάβρωση.



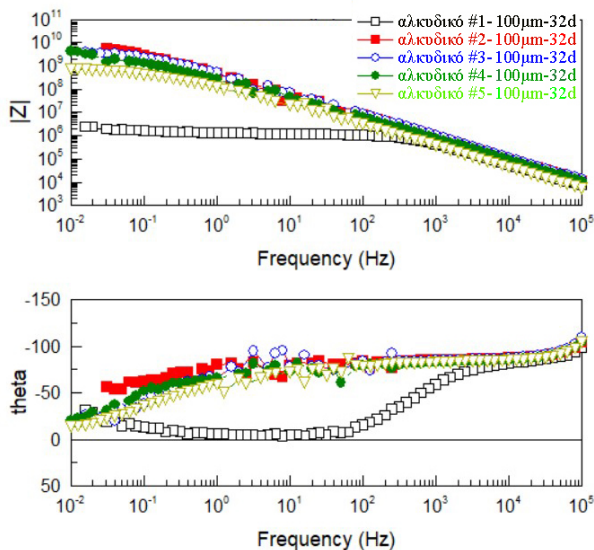
Εικόνα 51: EIS Bode διαγράμματα που προέκυψαν μετά από την έκθεση των αλκυδικών δειγμάτων μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm σε διάλυμα 3,5 κ.β.% NaCl για χρονικό διάστημα 55 ημερών.

Σχετικά με τα διαγράμματα Bode, που προέκυψαν μετά από την έκθεση των αλκυδικών δειγμάτων μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm σε διάλυμα 3,5 κ.β.% NaCl για χρονικό διάστημα 35 ημερών (Εικόνα 52), διαφαίνεται ότι το σύστημα αλκυδικό #3, παρουσιάζει υψηλότερο μέτρο εμπέδησης (EIS), σε σύγκριση με το σύστημα αναφοράς (αλκυδικό #1), υποδηλώνοντας ότι η ενσωμάτωση στην πολυμερική μήτρα αντίστοιχα των πρόσθετων υδρόφοβων ενώσεων, αυξάνουν τις ιδιότητες της επίστρωσης για προστασία από τη διάβρωση για τον μαλακό χάλυβα. Επιπλέον, τα συστήματα αλκυδικό #2, αλκυδικό #4, παρουσιάζουν σχετικά ίδιο μέτρο εμπέδησης (EIS), σε σύγκριση με το σύστημα αναφοράς (αλκυδικό #1), υποδηλώνοντας ότι η ενσωμάτωση στην πολυμερική μήτρα αντίστοιχα των πρόσθετων γραφενίου και φωσφορικού ψευδαργύρου, δεν βελτιώνουν τις ιδιότητες της επίστρωσης για προστασία από τη διάβρωση για τον μαλακό χάλυβα. Σε αντίθεση, η ενσωμάτωση του πρόσθετου αλάτων μαγνησίου δείχνει να μην ενισχύει τις ιδιότητες προστασίας της επίστρωσης ως προς τη διάβρωση.



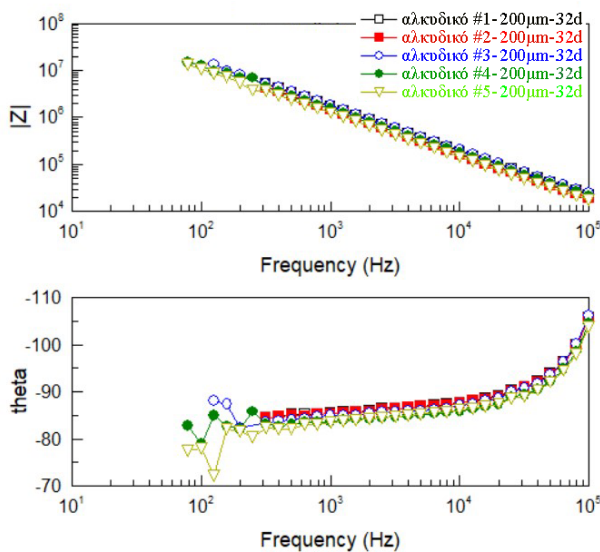
Εικόνα 52: EIS Bode διαγράμματα που προέκυψαν μετά από την έκθεση των αλκυδικών δειγμάτων μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm σε διάλυμα 3,5 κ.β.% NaCl για χρονικό διάστημα 35 ημερών.

Σχετικά με τα διαγράμματα Bode, που προέκυψαν μετά από την έκθεση των αλκυδικών δειγμάτων μέσου πάχους ξηρού υμενίου 100 μm σε διάλυμα 3,5 κ.β.% NaCl για χρονικό διάστημα 35 ημερών (Εικόνα 53), διαφαίνεται ότι τα συστήματα αλκυδικό #2, αλκυδικό #3, αλκυδικό #4, αλκυδικό #5, παρουσιάζουν υψηλότερο μέτρο εμπέδησης (EIS), σε σύγκριση με το σύστημα αναφοράς (αλκυδικό #1), υποδηλώνοντας ότι η ενσωμάτωση στην πολυμερική μήτρα αντίστοιχα των πρόσθετων γραφενίου, υδρόφοβων ενώσεων, φωσφορικού ψευδαργύρου και αλάτων μαγνησίου, αυξάνουν τις ιδιότητες της επίστρωσης για προστασία από τη διάβρωση για τον μαλακό χάλυβα.



Εικόνα 53: EIS Bode διαγράμματα που προέκυψαν μετά από την έκθεση των αλκυδικών δειγμάτων μέσου πάχους ξηρού υμενίου 100 μm σε διάλυμα 3,5 κ.β.% NaCl για χρονικό διάστημα 32 ημερών.

Σχετικά με τα διαγράμματα Bode, που προέκυψαν μετά από την έκθεση των αλκυδικών δειγμάτων μέσου πάχους ξηρού υμενίου 200 μm σε διάλυμα 3,5 κ.β.% NaCl για χρονικό διάστημα 35 ημερών (Εικόνα 54), διαφαίνεται ότι όλα τα συστήματα αλκυδικό #2, αλκυδικό #3, αλκυδικό #4, αλκυδικό #5, καθώς και το σύστημα αναφοράς (αλκυδικό #1) παρουσιάζουν υψηλό μέτρο εμπέδησης (EIS), υποδηλώνοντας ότι η ενσωμάτωση στην πολυμερική μήτρα των πρόσθετων δεν επηρεάζουν τις ήδη υψηλές τις ιδιότητες της επίστρωσης για προστασία από τη διάβρωση για τον μαλακό χάλυβα. Τονίζεται ότι δεν ήταν εφικτό να πραγματοποιηθεί μέτρηση μέχρι τις χαμηλές συχνότητες γιατί μέχρι τις μεσαίες συχνότητες και μετά οι τιμές $|Z|$ ήταν στα όρια μέτρησης του μηχανήματος.

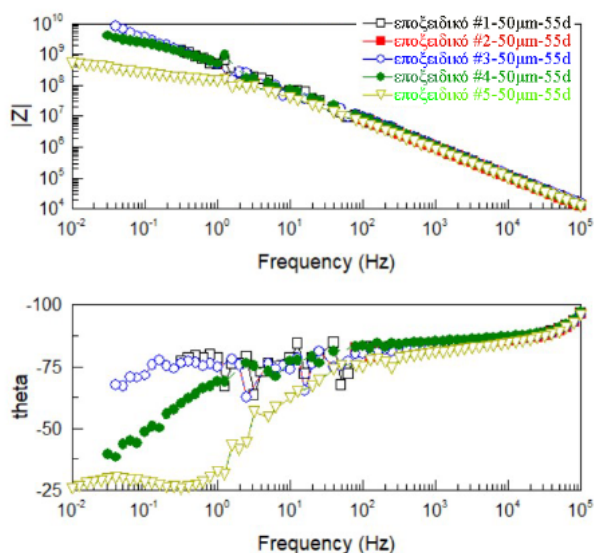


Εικόνα 54: EIS Bode διαγράμματα που προέκυψαν μετά από την έκθεση των αλκυδικών δειγμάτων μέσου πάχους ξηρού υμενίου 200 μm σε διάλυμα 3,5 κ.β.% NaCl για χρονικό διάστημα 32 ημερών.

9.2.2. ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΟ ΑΣΤΑΡΙ

Σχετικά με τα διαγράμματα Bode, που προέκυψαν μετά από την έκθεση των εποξειδικών δειγμάτων μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm σε διάλυμα 3,5 κ.β.% NaCl για χρονικό διάστημα 55 ημερών (Εικόνα 55), διαφαίνεται ότι όλα τα συστήματα αλκυδικό #2, αλκυδικό #3, αλκυδικό #4, αλκυδικό #5, καθώς και το σύστημα αναφοράς (αλκυδικό #1) παρουσιάζουν υψηλό μέτρο εμπέδησης (EIS), υποδηλώνοντας ότι η ενσωμάτωση στην πολυμερική μήτρα των πρόσθετων δεν επηρεάζουν τις ήδη υψηλές τις ιδιότητες της επίστρωσης για προστασία από τη διάβρωση για τον μαλακό χάλυβα.

Οι άθικτες επικαλύψεις αποκαλύπτουν μια σταθερά χρόνου που είναι στις υψηλές συχνότητες, χαρακτηριστικές της αυξημένης αντιδιαβρωτικής προστασίας που παρέχουν στο υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, η χωρητική συμπεριφορά των επικαλύψεων παρουσιάζεται σε υψηλές συχνότητες. Για τα συστήματα αλκυδικό #2, αλκυδικό #3, καθώς και το σύστημα αναφοράς (αλκυδικό #1) παρατηρείται η παρουσία μίας χωρητικής απόκρισης κατά τη διάρκεια έκθεσής τους σε διαβρωτικό περιβάλλον. Η γωνία φάσης του συστήματος είναι μεταξύ -80° και -90° στο μετρούμενο πεδίο συχνοτήτων αποκαλύπτοντας ότι η επίστρωση συμπεριφέρεται ως πυκνωτής. Αυτή η συμπεριφορά υποδηλώνει ότι η επίστρωση χαρακτηρίζεται από καλές ιδιότητες φραγμού και συμπεριφέρεται ως μονωτής απομονώνοντας τη μεταλλική επιφάνεια από το διαβρωτικό περιβάλλον [53, 54].



Εικόνα 55: EIS Bode διαγράμματα που προέκυψαν μετά από την έκθεση των εποξειδικών δειγμάτων μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm σε διάλυμα 3,5 κ.β.% NaCl για χρονικό διάστημα 55 ημερών.

Συμπεράσματα

Τα συνολικά αποτελέσματα έδειξαν την υπεροχή των εποξειδικών ασταριών, έναντι των αλκυδικών. Στην ανάλυση της σύνθετης ηλεκτροχημικής εμπέδισης, τα εποξειδικά δείγματα υφίστανται μηδαμινή διάβρωση μετά την εμβάπτιση για 55 μέρες σε διάλυμα NaCl 3,5% wt, σε αντίθεση με τα αλκυδικά, πολλά από τα οποία εμφανίζουν έντονα blisters, ρωγμές και προϊόντα διάβρωσης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην καλύτερη πρόσφυση και κάλυψη της μεταλλικής επιφάνειας που παρέχουν τα εποξειδικά αστάρια.

Φάνηκε, επίσης πως το πάχος είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την αντοχή της επίστρωσης στο επιθετικό διαβρωτικό περιβάλλον. Η δοκιμασία της Αλατονέφωσης στα αλκυδικά δείγματα έδειξε πως η προσθήκη πρόσθετων υλικών στα αστάρια-μήτρες επηρεάζει τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες της επίστρωσης για το μέσο πάχος ξηρού υμένα 50μm. Την καλύτερη εικόνα παρουσίασε το δείγμα στο οποίο είχαν προστεθεί οι υδρόφοβες ενώσεις και εκείνο που περιελάμβανε φωσφορικό ψευδάργυρο. Αυτό συμβαίνει γιατί οι υδρόφοβες ενώσεις του αλκυδικού δείγματος απωθούν το υδατικό διάλυμα, επομένως οι διαβρωτικοί παράγοντες δεν φθάνουν στο μεταλλικό υπόστρωμα και συνεπώς αποφεύγεται η διάβρωση του. Επιπλέον, φωσφορική ομάδα του φωσφορικού ψευδαργύρου λειτουργεί ως αναστολέας διάβρωσης με τη δημιουργία ενός υμενίου στην επιφάνεια του χαλυβά προσφέροντάς του προστασία από την αυξημένη διαβρωτική ταχύτητα. Στα μεγαλύτερα πάχη τόσο το αλκυδικό αναφοράς όσο και τα υπόλοιπα αλκυδικά αστάρια δεν εμφανίζουν μεγάλη διαφορά στην απόδοσή τους.

Για τα εποξειδικά, από την δοκιμασία της αλατονέφωσης στο πάχος των 50μm καλύτερη εικόνα εμφανίζει το δείγμα του φωσφορικού ψευδάργυρου, ενώ στα 100μm εκείνο του γραφενίου. Ο φωσφορικός ψευδάργυρος λειτουργεί με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω ενώ το γραφένιο σχηματίζει μια στιβάδα η οποία αποτρέπει τους διαβρωτικούς παράγοντες από το να φθάσουν στο μεταλλικό υπόστρωμα. Για τα εποξειδικά δείγματα των 200μm ο φωσφορικός ψευδάργυρος έχει προσδώσει την βέλτιστη προστασία. Ωστόσο δεν μπορεί να υπάρξει σαφής εικόνα για την λειτουργία όλων των αντισκωριακών πιγμένων, καθώς η επίστρωση δεν μας επέτρεψε να αντιληφθούμε τον βαθμό διάβρωσης του μεταλλικού υποστρώματος με αποτέλεσμα δείγματα να παραμείνουν για πολλές ώρες στον θάλαμο της αλατονέφωσης και πολλές από τις μετρήσεις που λάβαμε να μην είναι έγκυρες.

Λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης, προκύπτει ότι όλα τα εποξειδικά συστήματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm χαρακτηρίζονται από καλές ιδιότητες φραγμού και συμπεριφέρονται ως μονωτής απομονώνοντας τη μεταλλική επιφάνεια από το διαβρωτικό περιβάλλον σε διάλυμα 3,5 κ.β.% NaCl για χρονικό διάστημα 35 ημερών.

Για τα αλκυδικά συστήματα παρατηρείται ότι το πάχος της επίστρωσης παίζει σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση υψηλών ιδιοτήτων προστασίας από τη διάβρωση. Για τα αλκυδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 50μm μετά από έκθεση σε διάλυμα 3,5 κ.β.% NaCl για χρονικό διάστημα 35 ημερών παρατηρήθηκε ότι η ενσωμάτωση στην πολυμερική μήτρα αντίστοιχα των πρόσθετων υδρόφοβων ενώσεων, αυξάνουν τις ιδιότητες της επίστρωσης για προστασία από τη διάβρωση για τον μαλακό χάλυβα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η ενσωμάτωση στην πολυμερική μήτρα αντίστοιχα των πρόσθετων γραφενίου και φωσφορικού ψευδαργύρου, δεν βελτιώνουν τις ιδιότητες της επίστρωσης για προστασία από τη διάβρωση για τον μαλακό χάλυβα. Σε αντίθεση, η ενσωμάτωση του πρόσθετου αλάτων μαγνησίου δείχνει να μην ενισχύει τις ιδιότητες προστασίας της επίστρωσης ως προς τη διάβρωση. Για τα ίδια δείγματα όταν αυξήθηκε ο χρόνος έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον στις 55 μέρες, παρατηρήθηκε ότι η ενσωμάτωση στην πολυμερική μήτρα αντίστοιχα των πρόσθετων γραφενίου, υδρόφοβων ενώσεων και αλάτων μαγνησίου, αυξάνουν τις ιδιότητες της επίστρωσης για προστασία από τη διάβρωση για τον μαλακό χάλυβα. Σε αντίθεση, η ενσωμάτωση του πρόσθετου φωσφορικού δείχνει να υποβαθμίζει τις προστατευτικές ιδιότητες της επίστρωσης ως προς τη διάβρωση.

Για τα αλκυδικά δείγματα παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση του μέσου πάχους ξηρού υμενίου σε 100μm μετά από έκθεση σε διάλυμα 3,5 κ.β.% NaCl για χρονικό διάστημα 35 ημερών, η ενσωμάτωση στην πολυμερική μήτρα αντίστοιχα των πρόσθετων γραφενίου, υδρόφοβων ενώσεων, φωσφορικού ψευδαργύρου και αλάτων μαγνησίου, αυξάνουν τις ιδιότητες της επίστρωσης για προστασία από τη διάβρωση για τον μαλακό χάλυβα. Για τα αλκυδικά δείγματα περεταίρω αύξηση του μέσου πάχους ξηρού υμενίου σε 200μm, αποκάλυψε ότι μετά από έκθεση σε διάλυμα 3,5 κ.β.% NaCl για χρονικό διάστημα 35 ημερών, η ενσωμάτωση στην πολυμερική μήτρα των πρόσθετων δεν επηρεάζουν τις ήδη υψηλές τις ιδιότητες της επίστρωσης για προστασία από τη διάβρωση για τον μαλακό χάλυβα.

Από την ανάλυση Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και την Φασματοσκοπία Διασπειρόμενης Ενέργειας ακτίνων Χ επιβεβαιώνεται επίσης πως για τα αλκυδικά, το δείγμα που ενσωματώνει υδρόφοβες ομάδες δεν υφίσταται διάβρωση σε αντίθεση με τα υπόλοιπα μετά την εμφάνιση για 55 μέρες σε διάλυμα NaCl 3,5 κ.β.%. Παράλληλα, φαίνεται μη διαβρωμένη εικόνα για όλα τα εποξειδικά δείγματα.

ΣΧΕΔΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ

Αξίζει να σημειωθεί πως για την επίτευξη βέλτιστης προστασίας θα έπρεπε να χρησιμοποιηθεί ένα πλήρες σύστημα χρωμάτων (αστάρι-μεσαία επίστρωση-τελική επίστρωση). Επίσης, η προετοιμασία που χρησιμοποιείται ευρέως σε μεταλλικό υπόστρωμα περιλαμβάνει την εκτράχυνση του, κυρίως με την μέθοδο της αμμοβολής. Συνεπώς στους μελλοντικούς στόχους συμπεριλαμβάνεται τόσο η μελέτη ενός πλήρους συστήματος, όσο και η καλύτερη προετοιμασία του υποστρώματος, η οποία μπορεί να προσφέρει καλύτερη πρόσφυση και συνεπώς αποτελεσματικότερη προστασία. Εκτός αυτού, κάποια από τα πιγμέντα προσφέρουν ανοδική, ενώ άλλα καθοδική προστασία, πιθανότατα ο συνδυασμός δυο τέτοιων πρόσθετων να βελτιώνει την απόδοση της επίστρωσης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΥΝΘΕΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ (ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY)

Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) είναι μία σχετικά καινούργια και εξαιρετικά αποτελεσματική μέθοδος χαρακτηρισμού πολλών ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών και των διεπιφανειών τους χρησιμοποιώντας ηλεκτρικώς αγώγιμα ηλεκτρόδια. Είναι μία μη καταστροφική μέθοδος μελέτης ηλεκτροχημικών φαινομένων. Η γενική αρχή είναι να εφαρμοστεί ένα ηλεκτρικό ερέθισμα (ένα γνωστό δυναμικό ή ρεύμα) στα ηλεκτρόδια και να παρατηρηθεί η απόκριση (το επακόλουθο ρεύμα ή δυναμικό).

Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι ηλεκτρικών ερεθισμάτων οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην EIS. Αρχικά, για βραχύβιες μετρήσεις μπορεί να εφαρμοστεί στο σύστημα για $t = 0$ μία συνάρτηση βήματος δυναμικού [$V(t) = V_0$ για $t > 0$, $V(t) = 0$ για $t < 0$] και να μετρηθεί το επακόλουθο χρόνου-μεταβαλλόμενο ρεύμα $I(t)$. Ο λόγος $V(t) / I(t)$, συχνά καλείται ενδεικτική σύνθετη αντίσταση και μετράει την επακόλουθη σύνθετη αντίσταση από την αναστάτωση που προκάλεσε η συνάρτηση βήματος δυναμικού στην ηλεκτροχημική μεσεπιφάνεια. Η δεύτερη τεχνική στην EIS είναι να εφαρμοστεί στη μεσεπιφάνεια ένα σήμα $V(t)$ που αποτελείται από ένα τυχαίο (λευκό) θόρυβο και να μετρηθεί το επακόλουθο ρεύμα.

Η τρίτη προσέγγιση, η οποία είναι η πιο κοινή και πρότυπη, είναι να μετρηθεί η σύνθετη αντίσταση εφαρμόζοντας στη μεσεπιφάνεια ένα μονής συχνότητας δυναμικό ή ρεύμα και να μετρηθεί η μετακίνηση φάσης και το μέγεθος ή ένταση του σήματος, ή το πραγματικό και φανταστικό μέρος, του επακόλουθου ρεύματος σε αυτή τη συχνότητα. Για να γίνει η παραπάνω μέτρηση χρησιμοποιείται συσκευή ανάλυσης απόκρισης συχνοτήτων για κάθε μεμονωμένη συχνότητα. Σαρώνοντας τις επιθυμητές συχνότητες παράγεται το πλήρες φάσμα συχνοτήτων.

Κάθε εγγενής ιδιότητα η οποία επηρεάζει την αγωγιμότητα ενός συστήματος ηλεκτροδίου-υλικών, ή μίας εξωτερικής διέγερσης, μπορεί να μελετηθεί με EIS. Οι παράμετροι που εξάγονται από ένα διάγραμμα EIS κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες: α) αυτές που είναι συναφείς μόνο με το υλικό, όπως η αγωγιμότητα, η διηλεκτρική σταθερά, οι ευκινήσιες των φορτίων, οι συγκεντρώσεις ισορροπίας των φορτισμένων τμημάτων, και β) αυτές που είναι συναφείς με τη μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-υλικού, όπως είναι οι σταθερές ταχύτητας αντίδρασης προσρόφησης, η χωρητικότητα της διεπιφανειακής περιοχής, και ο συντελεστής διάχυσης του ουδετέρων τμημάτων του ηλεκτροδίου [66].

Το πρότυπο ASTM G 106 [55] παρέχει μία πρότυπη πρακτική για την αξιολόγηση των αλγόριθμων και του εξοπλισμού που απαιτείται για μετρήσεις ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης. Τυπικά, ένα ημιτονοειδές σήμα $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$ με μικρή ένταση και που εμπεριέχει την απλή συχνότητα $\nu = \omega / 2\pi$, εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας μίας κυψέλης για ένα διακριτό αριθμό συχνοτήτων, ω . Για κάθε μία από αυτές τις συχνότητες το επακόλουθο ρεύμα σταθερής κατάστασης θα έχει μία ημιτονοειδή απόκριση $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$ όπου θ είναι η διαφορά φάσης μεταξύ του δυναμικού και του ρεύματος (είναι μηδέν για συμπεριφορά πλήρης αντίστασης στον ηλεκτρισμό). Αυτή η ημιτονοειδής απόκριση του ρεύματος έχει εξάρτηση της διαφοράς φάσης με το εφαρμοζόμενο σήμα δυναμικού από τις παραμέτρους κυκλώματος της διαβρωμένης μεσεπιφάνειας και η ένταση σήματος είναι αντιστρεπτά αναλογική με τη σύνθετη αντίσταση της μεσεπιφάνειας. Η σχέση μεταξύ των ιδιοτήτων του συστήματος και των αποκρινόμενων περιοδικών διεγέρσεων δυναμικού ή ρεύματος, είναι πολύ περίπλοκη δεδομένου χρόνου. Η απόκριση για στοιχεία χωρητικότητας και

επαγωγής δίνεται από $I(t)=[dV(t)/dt]C$ και $V(t)=[dI(t)/dt]L$, αντίστοιχα, και ο συνδυασμός τώσων στοιχείων μπορεί να προκαλέσει περίπλοκο πρόβλημα [2, 66].

Οι παραπάνω εξισώσεις με μετασχηματισμό Fourier γίνονται $I(j\omega) = C \cdot \omega \cdot j \cdot V(j\omega)$ και $I(j\omega) = V(j\omega) / (L \cdot \omega \cdot j)$, όπου $j = \sqrt{-1}$ το οποίο συχνά δηλώνεται στη βιβλιογραφία και ως i . Δεδομένης συχνότητας, οι σχέσεις δυναμικού / ρεύματος γίνονται $I(j\omega) = V(j\omega) / Z(j\omega)$ όπου για την χωρητικότητα η σύνθετη ποσότητα $Z(j\omega)$ είναι $1 / (C \cdot \omega \cdot j)$ και για την αυτεπαγωγή $Z(j\omega)$ είναι $L \cdot \omega \cdot j$. Η σύνθετη ποσότητα $Z(j\omega)$ ορίζεται ως συνάρτηση σύνθετης αντίδρασης και η τιμή της για δεδομένη συχνότητα είναι η σύνθετη αντίσταση ηλεκτρικού κυκλώματος.

Το μέγεθος και η κατεύθυνση ενός ορθογώνιου ανύσματος σε ένα δεξιόστροφο ορθογώνιο σύστημα αξόνων μπορεί να εκφραστεί με το ανυσματικό άθροισμα των συστατικών a και b κατά μήκος των αξόνων, δηλαδή με το σύνθετο αριθμό $Z = a + jb$. Ο φανταστικός αριθμός $j = \sqrt{-1} = \exp(j\pi/2)$ δηλώνει μία περιστροφή αντίθετη με τους δείκτες ρολογιού κατά $\pi/2$ σχετικά με τον άξονα x . Έτσι το πραγματικό μέρος της Z , a , είναι στην κατεύθυνση του πραγματικού άξονα x , και το φανταστικό μέρος b είναι κατά μήκος του άξονα y . Έτσι, η σύνθετη αντίσταση

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (9.4)$$

είναι μία ανυσματική ποσότητα και μπορεί να παρασταθεί γραφικά σε ένα επίπεδο είτε με ορθογώνιες είτε με πολικές συντεταγμένες, όπως φαίνεται στο σχήμα 9.5. Οι δύο τιμές για σύστημα ορθογώνιων συντεταγμένων είναι

$$\operatorname{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos(\theta) \quad \text{και} \quad \operatorname{Im}(Z) = Z'' = |Z| \sin(\theta) \quad (9.5)$$

με γωνία φάσης

$$\tan(\theta) = (Z'' / Z') \quad \text{ή} \quad \theta = \tan^{-1}(Z'' / Z') \quad \text{ή} \quad \theta = \arctan(Z'' / Z') \quad (9.6)$$

και μέτρο

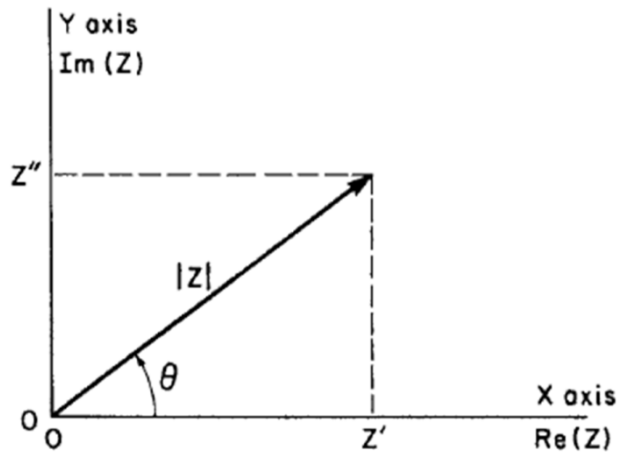
$$|Z| = \left[(Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{1/2} \quad (9.7)$$

Σε πολική μορφή, η Z γράφεται

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\theta) \quad (9.8)$$

η οποία μπορεί να μετατραπεί σε ορθογώνια μορφή μέσω της σχέσης Euler: $\exp(j\theta) = \cos(\theta) + j \sin(\theta)$.

Γενικά, η ποσότητα Z είναι εξαρτώμενη από τη συχνότητα. Συμβατικά, η σύνθετη αντίσταση EIS, αποτελείται από τη μέτρηση της Z ως συνάρτηση της ν ή της ω για μία ευρεία περιοχή συχνοτήτων.



Εικόνα 56: Σχηματικό διάγραμμα σύνθετης αντίστασης Z ως επίπεδο άνυσμα χρησιμοποιώντας ορθογώνιες ή πολικές συντεταγμένες.

Η σύνθετη αντίσταση είναι εξ ορισμού μία σύνθετη ποσότητα και είναι πραγματική όταν $\theta = 0$ και έτσι $Z(\omega) = Z'(\omega)$, και αυτό είναι συμπεριφορά καθαρής αντίστασης. Σε αυτή την περίπτωση η σύνθετη αντίσταση είναι απόλυτα ανεξάρτητη από την συχνότητα.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι μετασχηματισμού της σύνθετης αντίστασης ανάλογα με τις λεπτομέρειες και τα συμπεράσματα που χρειάζονται να εξαχθούν (πίνακας 9.1). Πρώτα απ' όλα είναι η σύνθετη αγωγιμότητα ή δεκτικότητα (admittance) $Y = Z^{-1} = Y' + jY''$. Οι άλλες δύο ποσότητες που χρησιμοποιούνται συχνά είναι η συνάρτηση μέτρου (modulus function) $M = j\omega C_c Z = M' + jM''$, και η σύνθετη διηλεκτρική σταθερά ή διηλεκτρική διαπερατότητα (dielectric constant ή dielectric permittivity) $\epsilon = M^{-1} = Y / (j\omega C_c) = \epsilon' - j\epsilon''$. Σε αυτές τις εκφράσεις $C_c = \epsilon_0 A_c / l$ είναι η χωρητικότητα της άδειας κυψελίδας που μετράει με επιφάνεια ηλεκτροδίων A_c και μήκος διαχωρισμού ηλεκτροδίων l .

Η ηλεκτροχημική σύνθετη αντίσταση είναι ένα θεμελιώδες χαρακτηριστικό του ηλεκτροχημικού συστήματος που περιγράφει. Μία γνώση της εξάρτησης της ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης από τη συχνότητα για ένα διαβρωτικό σύστημα, καθιστά δυνατό τον προσδιορισμό ενός κατάλληλου ισοδύναμου δυναμικού κυκλώματος που περιγράφει αυτό το σύστημα. Ένα τέτοιο σύστημα κατασκευάζεται από αντιστάσεις και πυκνωτές. Ο πίνακας 9.2 παρουσιάζει τις συναρτήσεις μεταφοράς για αντιστάσεις, πυκνωτές, επαγωγικές αντιστάσεις και στοιχείο Warburg. Η αντίσταση (R) περιγράφει την αντίσταση που συναντούν οι φορείς του ρεύματος κατά την διάρκεια μιας διεργασίας, π.χ. η αντίσταση ροής των ιόντων μέσω μιας επίστρωσης. Ο πυκνωτής (C) μπορεί να εκφράζει τη χωρητικότητα διπλοστοιβάδας, C_{dl} ή τη χωρητικότητα διπλοστοιβάδας και μιας ψευδοχωρητικότητας, C_θ που συσχετίζεται με ένα προσροφημένο ενδιάμεσο. Το στοιχείο αυτεπαγωγής (L) περιγράφει την δημιουργία επιφανειακών στρωμάτων για το αργίλιο και τα κράματα του είναι το στρώμα παθητικοποίησης οξειδίων του αργιλίου [66]. Το στοιχείο Warburg (W) χρησιμοποιείται όταν η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι υπό τον έλεγχο μερικής ή εξ ολοκλήρου διάχυσης μεταφοράς μάζας. Το σύμβολο W χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει γραμμική ημιάπειρη διάχυση η οποία επέρχεται όταν το στρώμα διάχυσης έχει απειροστό πάχος [67]. Στον τύπο $Z_w = (R_{D0} / l_e)(2\omega / D)^{-1/2} (1-j)$ του πίνακα 9.2, η αντίσταση διάχυσης R_{D0} είναι το $\omega \rightarrow 0$ όριο της $Z_w(\omega)$, l_e είναι το μήκος μίας απειροστού μήκους περιοχής και D είναι ο συντελεστής διάχυσης του διαχεόμενου σωματιδίου [66].

Πίνακας 17: Σχέσεις μεταξύ των τεσσάρων βασικών συναρτήσεων μετασχηματισμού της σύνθετης αντίστασης.

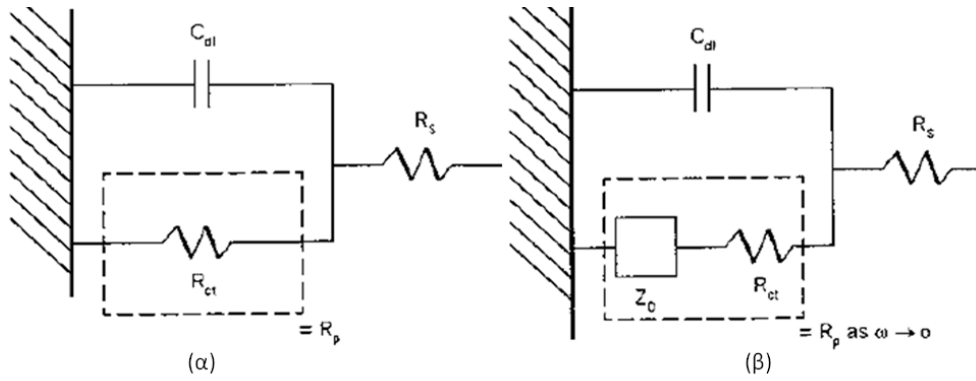
	M	Z	Y	ε
M	M	μZ	μY^{-1}	ε^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \varepsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \varepsilon$
ε	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ε

$$\mu = j\omega C_c, \text{ όπου } C_c \text{ είναι η χωρητικότητα της άδειας κυψελίδας}$$

Πίνακας 18: Γραμμικά στοιχεία κυκλώματος τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά στην ηλεκτροχημική σύνθετη αντίσταση.

Στοιχείο κυκλώματος	Ηλεκτροχημική σύνθετη αντίσταση
Αντίσταση (R)	$Z(\omega) = R$
Πυκνωτής (C)	$Z(\omega) = -1 / j\omega C$
Επαγωγικές αντιστάσεις (L)	$Z(\omega) = j\omega L$
Στοιχείο Warburg (W)	$Z_w = (R_{D0} / l_e)(2\omega / D)^{-1/2} (1-j)$

Η πιο απλή μορφή ενός κατάλληλου ισοδύναμου δυναμικού κυκλώματος παρουσιάζεται στο σχήμα 9.6. Οι τρεις παράμετροι οι οποίοι προσεγγίζουν μία διαβρωμένη ηλεκτροχημική μεσεπιφάνεια είναι R_p , R_s και C_{dl} . Η R_p είναι η αντίσταση πόλωσης που περιγράφει την αντίσταση μεταφοράς φορτίου μέσω της διπλοστιβάδας, R_s είναι η αντίσταση του διαλύματος, και C_{dl} είναι η χωρητικότητα διπλοστιβάδας η οποία προκύπτει όταν υπάρχει ηλεκτροχημική μεσεπιφάνεια. Το αλγεβρικό άθροισμα R_p και R_s μετριέται όταν εκτελείται μέτρηση συνεχούς ρεύματος (π.χ. συχνότητα εναλλασσόμενου ρεύματος μηδέν, μεγάλη διάρκεια μεταξύ βήματος δυναμικού ή ρεύματος, ή αργή ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού που προσεγγίζει το μηδέν). Αυτό γίνεται επειδή η σύνθετη αντίσταση που σχετίζεται με ένα πυκνωτή προσεγγίζει το άπειρο όταν η συχνότητα προσεγγίζει το μηδέν, και τα στοιχεία παράλληλων ηλεκτρικών κυκλωμάτων κυριαρχούνται από το στοιχείο με τη μικρότερη σύνθετη αντίσταση. Για το λόγο αυτό το άθροισμα R_p και R_s μετριέται όταν η συχνότητα είναι μηδέν. Η πραγματική ταχύτητα διάβρωσης θα μπορεί να εκτιμηθεί όταν η R_s είναι υπολογίσιμη [2]. Όταν το ηλεκτροχημικό σύστημα ελέγχεται από φαινόμενα μεταφοράς φορτίου τότε έχει τη μορφή του σχήματος 9.6(a). Από την άλλη μεριά, όταν το ηλεκτροχημικό σύστημα ελέγχεται από φαινόμενα διάχυσης ή προσρόφησης υμενίου (film adsorption) τότε έχει τη μορφή του σχήματος 9.7(b) όπου σε αυτή τη περίπτωση μία σύνθετη αντίσταση διάχυσης Z_D ενσωματώνεται στο κύκλωμα και είναι γνωστή ως σύνθετη αντίσταση Warburg. Σημειώνεται ότι Z_D και R_p είναι συνδεδεμένες σε σειρά [6].



Εικόνα 57 Πρότυπο ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται συχνά για να αντιπροσωπεύσει μία ηλεκτροχημική μεσεπιφάνεια που υφίσταται διάβρωση, (α) όταν δεν υπάρχουν περιορισμοί στη μεταφορά μάζας (το σύστημα δεν ελέγχεται από διάχυση), και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν μη απορροφημένα ενδιάμεσα και σχεδόν στιγμιαίες επικρατήσεις ελέγχου μεταφοράς φορτίου (β) όταν υπάρχουν περιορισμοί στη μεταφορά μάζας

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της σύνθετης αντίστασης εμφανίζονται με τη μορφή διαγραμμάτων. Το διάγραμμα Bode (εικόνα 60) δείχνει το μέτρο της σύνθετης αντίστασης συναρτήσει της συχνότητας. Συνήθως το διάγραμμα αυτό συνδυάζεται με ένα άλλο διάγραμμα που δείχνει την διαφορά φάσης σε όλο το εύρος συχνοτήτων (εικόνα 60). Το διάγραμμα Nyquist δείχνει το φανταστικό μέρος της σύνθετης αντίστασης Z'' συναρτήσει του πραγματικού μέρους Z' (εικόνα 58).

Το θεμελιώδες χαρακτηριστικό ενός εναλλασσόμενου σήματος σε ένα απλό ηλεκτροχημικό σύστημα μίας ηλεκτροχημικής μεσεπιφάνειας που υφίσταται διάβρωση [το ηλεκτροχημικό σύστημα ελέγχεται από φαινόμενα μεταφοράς φορτίου, εικόνα 57(α)] περιγράφεται από μία ηλεκτροχημική σύνθετη αντίσταση της μορφής (9.9)

$$Z(\omega) = \left[R_s + \frac{R_p}{1 - \omega^2 C^2 R_p^2} \right] - j \left[\frac{\omega C_d R_p^2}{1 - \omega^2 C^2 R_p^2} \right] \quad (9.9)$$

όπου $\omega = 2\pi\nu$ είναι η συχνότητα του εφαρμοζόμενου σήματος (rad/s), ν είναι η συχνότητα του εφαρμοζόμενου σήματος (Hz), C είναι η αλληλοσυνδεόμενη χωρητικότητα (F/cm^2)

Για χαμηλές και υψηλές συχνότητες, η (9.9) δίνει

$$Z(\omega)_0 = R_s + R_p, \quad \text{για } \omega = 0 \quad (9.10\alpha)$$

$$Z(\omega)_\infty = R_s, \quad \text{για } \omega = \infty \quad (9.10\beta)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (9.10) και (9.11) παρέχεται η αντίσταση πόλωσης

$$R_p = Z(\omega)_0 - R_s = Z(\omega)_0 - Z(\omega)_\infty \quad (9.11)$$

Έτσι λοιπόν, ο προσδιορισμός της R_p είναι εφικτός σε μέσο με υψηλή αντίσταση γιατί η R_p μπορεί μαθηματικά να διαχωριστεί από τη R_s λαμβάνοντας τη διαφορά μεταξύ της $Z(\omega)$ που αποκτάται σε χαμηλές και υψηλές ω .

Η εξίσωση κύκλου για μηχανισμό ελεγχόμενο από μεταφορά φορτίου γίνεται

$$\left[Z'(\omega) - \left(R_s + \frac{1}{2} R_p \right) \right]^2 + [Z''(\omega)]^2 = \left[\frac{1}{2} R_p \right]^2 \quad (9.12)$$

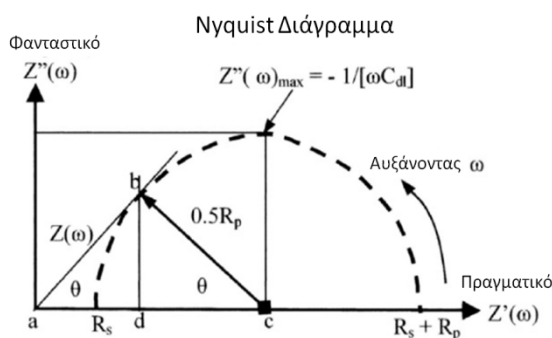
Ο γεωμετρικός τόπος της εξίσωσης (9.12) σχηματικά παρουσιάζεται στο σχήμα 9.7 με ακτίνα $R_p / 2$. Αυτό το σχήμα είναι γνωστό ως διάγραμμα Nyquist, από το οποίο η μέγιστη διαφορά φάσης και η αντίσταση πόλωσης γίνονται

$$\tan(\theta) \approx \frac{|Z(\omega)|}{R_p/2} \quad (9.13)$$

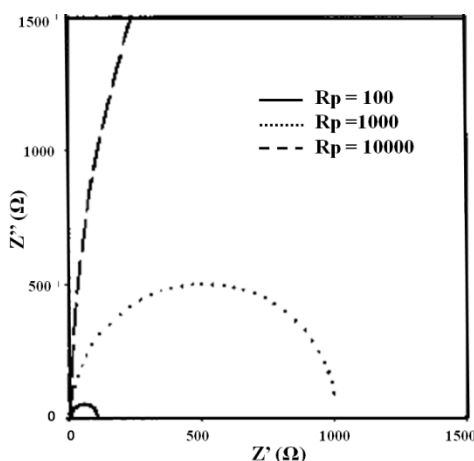
$$R_p \approx \frac{2|Z(\omega)|}{\tan(\theta)} \quad (9.14)$$

Ο υπολογισμός της τιμής της αντίστασης γίνεται από τις τομές του ημικυκλίου του διαγράμματος Nyquist με τον άξονα του πραγματικού τμήματος της σύνθετης αντίστασης.

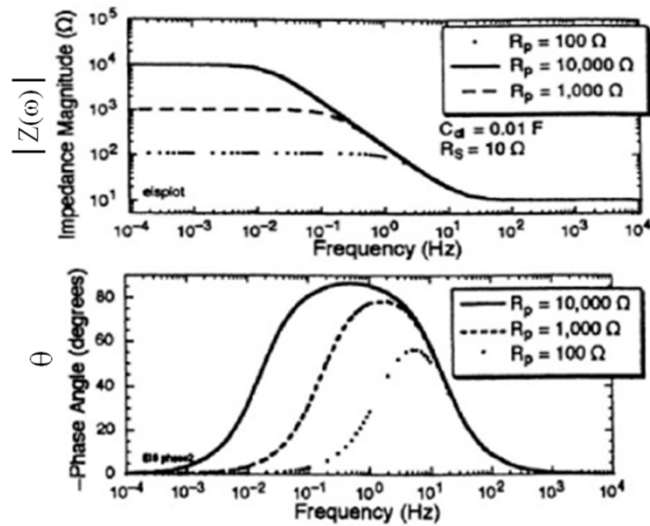
Στην εικόνα 58 παρουσιάζεται διάγραμμα Nyquist για τρεις διαφορετικές τιμές αντίστασης πόλωσης. Η εικόνα 60 παρουσιάζει διαγράμματα Bode για το ηλεκτροχημικό κύκλωμα της εικόνας 57 (α) για τρεις διαφορετικές τιμές αντίστασης πόλωσης. Ο υπολογισμός της τιμής της αντίστασης γίνεται με την προέκταση των οριζοντίων τμημάτων του διαγράμματος Bode. Η χωρητικότητα υπολογίζεται προεκτείνοντας το επικλινές ευθύγραμμο τμήμα του διαγράμματος Bode με θεωρητική κλίση -1 στο σημείο $\omega = 1 \text{ rad/sec}$ ή $\log \omega = 0$ όπου στο σημείο αυτό ισχύει $|Z(\omega)| = 1/C_{dl}$ και υπολογίζεται η τιμή C_{dl} .



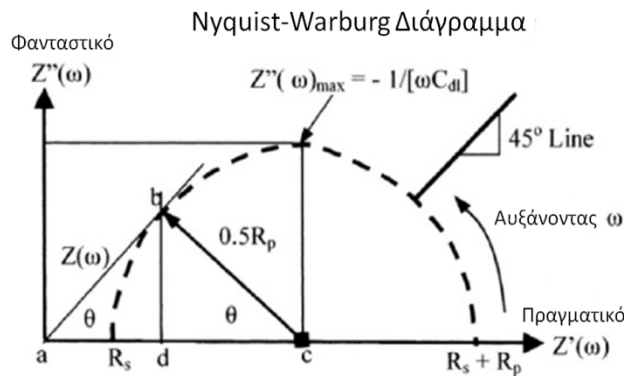
Εικόνα 58 Ιδανικό διάγραμμα Nyquist ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης για το ηλεκτροχημικό κύκλωμα του σχήματος 9.6(α). Μηχανισμός ελέγχου μεταφοράς φορτίου.



Εικόνα 59 Διάγραμμα Nyquist για υποθετικές διαβρωτικές μεσεπιφάνειες με $R_p = 100, 1000, \text{ ή } 10000 \text{ ohms}$, $C_{dl} = 100 \mu\text{F}$ και $R_s = 10 \text{ ohms}$ για το ηλεκτροχημικό κύκλωμα του σχήματος 9.6(α).



Εικόνα 60 Υποθετικό διάγραμμα Bode χρησιμοποιώντας το ισοδύναμο κύκλωμα που παρουσιάζεται στο σχήμα 9.6(a). α) Μέτρο σύνθετης αντίστασης και β) γωνία φάσης.



Εικόνα 61 Ιδανικό διάγραμμα Nyquist-Warburg ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης για το ηλεκτροχημικό κύκλωμα του σχήματος 9.6(β). Μηχανισμός ελέγχου διάχυσης.

Για ένα ηλεκτροχημικό σύστημα μίας ηλεκτροχημικής μεσεπιφάνειας που υφίσταται διάβρωση που ελέγχεται από φαινόμενα διάχυσης ή προσρόφησης υμενίου, εικόνα 57 (β), το διάγραμμα λέγεται Nyquist-Warburg και παρουσιάζεται στο σχήμα 9.10. Η ερμηνεία της εικόνας 61 υποδηλώνει ότι η 45ο αναλογία της γραμμής αντιστοιχεί σε πεδίο χαμηλής γωνιακής συχνότητας. Σε αυτή την περίπτωση, οι κινητικές του ηλεκτροχημικού συστήματος περιορίζονται από διεργασίες ελέγχου διάχυσης. Επίσης, προέκταση του ημικυκλίου (διακοπτόμενη γραμμή) για να τμήσει τον πραγματικό άξονα της σύνθετης αντίστασης $Z(\omega)$ προσδιορίζεται γραφικά η αντίσταση πόλωσης R_p [6].

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM , SCANNING ELECTRON MICROSCOPY)

Σε πολλούς τομείς της επιστήμης είναι απαραίτητη η γνώση της φυσικής κατάστασης των επιφανειών των στερεών. Αρχικά για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η οπτική μικροσκοπία. Η διακρισιμότητά της όμως περιορίζεται εξ' αιτίας της περίθλασης σε διαστάσεις παραπλήσιες με αυτές του μήκους κύματος του φωτός. Για αυτό το λόγο, σε περιπτώσεις που χρειάζεται μεγάλη διακρισιμότητα και η οπτική μικροσκοπία δεν μπορεί να ανταπεξέλθει, έχει αντικατασταθεί με άλλες τεχνικές. Μία από αυτές τις τεχνικές είναι και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).

Σύμφωνα με τη θεωρία του De Broglie, το μήκος κύματος λ των ηλεκτρονίων υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\lambda = 0.1 \frac{150}{V} \quad (9.31)$$

όπου V είναι η τάση επιτάχυνσης των σωματιδίων σε Volts και λ το μήκος κύματος των επιταχυνμένων ηλεκτρονίων. Έτσι για μια τάση επιτάχυνσης 80 kV, το μήκος κύματος λ γίνεται $\lambda=0.004$ nm.

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{A} \quad (9.32)$$

Σύμφωνα με τον τύπο (9.32), η διακριτική ικανότητα (d) γίνεται περίπου 0.15 nm, όπου (A) είναι το αριθμητικό άνοιγμα του φακού.

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης. Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από: α) πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current), β) τη διάμετρο της δέσμης (spot size), γ) την ταχύτητα / ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage) και δ) το είδος του δείγματος (μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος). Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης περιλαμβάνουν (εικόνα 62) : 1) Φόρτιση (Charging) Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης), 2) Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας), 3) Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας) και 4) Θέρμανση του δείγματος.

Η ελαστική σκέδαση περιλαμβάνει τα ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης (Elastically scattered primary electrons) τα οποία δεν αχνιεύονται από το σύστημα, και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons). Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης με ενέργεια πχ 30 KeV φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180° λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered electrons, BSE). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα. Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Για τα ελαφρά στοιχεία είναι ~6% ενώ για τα βαρύτερα ~50%. Επομένως η αλλαγή του ποσοστού των BSE δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις

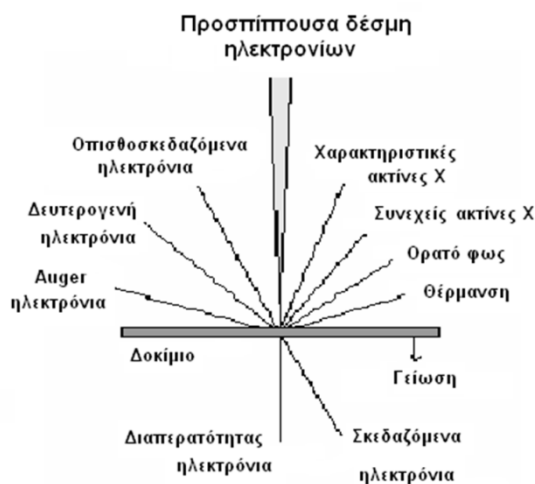
φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Έτσι έχουμε πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος.

Η με ελαστική σκέδαση περιλαμβάνει τα μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Inelastically scattered electrons), τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons, SE). Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. (Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή). Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, απορροφούνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. Γι' αυτό τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται είτε καθώς η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια, είτε καθώς η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι δέκα φορές πιο πιθανός από τον πρώτο. Επομένως είναι αναμενόμενο να υπάρχει μεγαλύτερη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων εκεί που είναι μεγάλη και η εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων. Γι' αυτό οι εικόνες των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων δεν διαφέρουν πολύ.

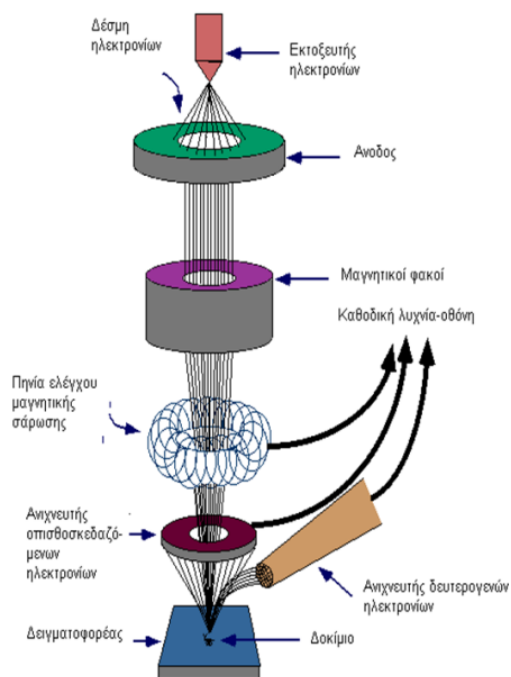
Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X δημιουργούνται με έναν τελείως διαφορετικό μηχανισμό. Όταν φεύγει ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα καλύπτει το κενό πέφτοντας στην χαμηλότερη στοιβάδα και εκπέμποντας την διαφορά ενεργείας σαν ακτίνες X. Η ενέργεια αυτών των ακτινών είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου.

Τα ηλεκτρόνια Auger παράγονται όταν οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X εκδιώξουν ηλεκτρόνια από άλλη στιβάδα κατά την έξοδό τους από το δείγμα.

Στην εικόνα 63 παρουσιάζεται το διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και τα επιμέρους κομμάτια από τα οποία αποτελείται. Το μαγνητικό σύστημα εστίασης με το συγκεντρωτικό και τον αντικειμενικό φακό που διαθέτει, χρησιμεύει για τη σμίκρυνση του ειδώλου σε τελικό μέγεθος κουκκίδας από 5-200 nm πάνω στο δείγμα. Κάθε φακός έχει κυλινδρικό σχήμα ύψους 10-15 cm. Ο συγκεντρωτικός φακός, ο οποίος μπορεί να αποτελείται από έναν ή περισσότερους φακούς, ρυθμίζει τη διάδοση της ηλεκτρονικής δέσμης που φτάνει στον αντικειμενικό φακό. Στον αντικειμενικό φακό ρυθμίζεται το εύρος της ηλεκτρονικής δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα.



Εικόνα 62 Οι διάφοροι τρόποι αλληλεπίδρασης δείγματος και δέσμης επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων.



Εικόνα 63 Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

Τα δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό, χρησιμεύουν για τη σάρωση. Το ένα ζεύγος εκτρέπει την ακτίνα κατά μήκος του δείγματος και το άλλο κάθετα σε αυτό. Για να επιτευχθεί η σάρωση πρέπει να εφαρμοστεί ηλεκτρικό σήμα στο ένα από τα δύο ζεύγη των πηνίων. Με αυτόν τον τρόπο η ηλεκτρονική δέσμη χτυπάει το δείγμα στο ένα άκρο του κεντρικού άξονα του συστήματος των φακών. Στη συνέχεια κινείται σε ευθεία γραμμή κατά μήκος του δείγματος, με χρονική μεταβολή του σήματος στο παραπάνω ζεύγος πηνίων, και μετά επιστρέφει στην αρχική της θέση. Μετά από τη συμπλήρωση αυτής της γραμμής σάρωσης, το άλλο ζεύγος πηνίων εκτρέπει ελαφρά τη δέσμη και έτσι επαναλαμβάνεται η κίνηση της δέσμης με το πρώτο ζεύγος πηνίων. Με αυτόν τον τρόπο πετυχαίνεται η ακτινοβολήση όλης της επιφάνειας του δείγματος με τη δέσμη ηλεκτρονίων.

Τα ίδια σήματα που περιγράφηκαν παραπάνω, χρησιμοποιούνται και για να οδηγήσουν τις οριζόντιες και κάθετες σαρώσεις ενός σωλήνα καθοδικών ακτινών. Η απεικόνιση του δείγματος παράγεται χρησιμοποιώντας την έξοδο ενός ανιχνευτή για ρύθμιση της έντασης φωτισμού της κουκκίδας στο σωλήνα καθοδικών ακτινών. Επομένως η σάρωση παράγει ένα χάρτη του δείγματος στον οποίο υπάρχει ένα-προς-ένα συσχέτιση μεταξύ του σήματος που παράγεται σε μια συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του δείγματος και του αντίστοιχου σημείου της οθόνης του σωλήνα καθοδικών ακτινών.

Οι θάλαμοι δείγματος είναι έτσι σχεδιασμένοι ώστε να επιτρέπουν την ταχεία αλλαγή των δειγμάτων. Επειδή τα ηλεκτρόνια δε μπορούν να ταξιδέψουν στον αέρα, το όλο σύστημα, πηγή ηλεκτρονίων, φακοί, παρασκευάσμα, οθόνη και σύστημα φωτογράφησης πρέπει να βρίσκονται σε υψηλό κενό της τάξης των 10^{-4} Torr τουλάχιστον. Η υποδοχή του δείγματος ονομάζεται έδρανο και στα περισσότερα όργανα μπορεί να συγκρατήσει δείγματα αρκετών εκατοστών.

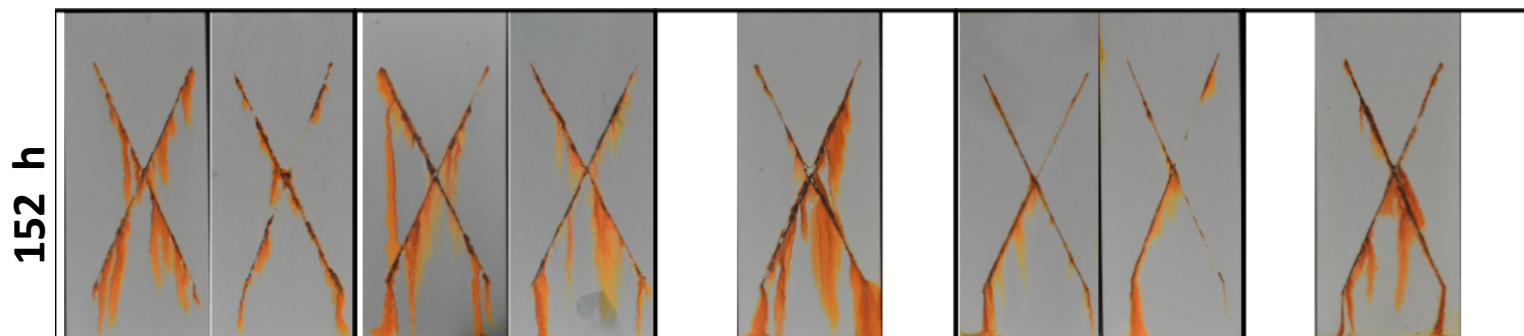
Ένα δείγμα για να παρατηρηθεί με το κλασσικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης θα πρέπει να έχει ορισμένες ιδιότητες που είναι: α) να αντέχει στο υψηλό κενό, β) να αντέχει στο βομβαρδισμό ηλεκτρονίων και γ) να είναι αγωγίμο. Το ολοκληρωμένο σύστημα αναλυτικού ηλεκτρονικού

μικροσκοπίου σάρωσης περιλαμβάνει: α) ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με δυνατότητα μεγέθυνσης από 10 μέχρι 300.000 φορές, που επιτρέπει εργασίες μορφολογικής παρατήρησης σε ποικιλία υλικών, τόσο αγώγιμων όσο και μη αγώγιμων (γεωλογικών, μεταλλουργικών, κεραμικών, πολυμερών, χάρτου, βιολογικών, πορωδών δειγμάτων κλπ.) και β) σύστημα για στοιχειακή μικροανάλυση με φασματόμετρο ακτίνων X διασπειρόμενης ενέργειας (Energy Dispersive X-ray, EDX), το οποίο μπορεί να πραγματοποιήσει ποιοτική και ποσοτική μικροανάλυση και να δημιουργήσει στοιχειακή χαρτογράφηση (element mapping) σε λειασμένες και μη επιφάνειες [70].

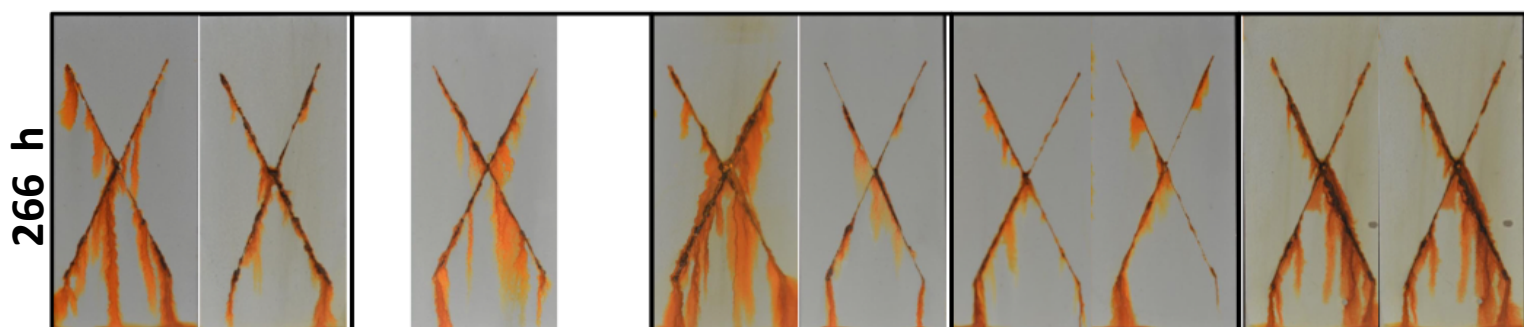
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗ

Τα αλκυδικά δείγματα μέσου DFT 100μm:

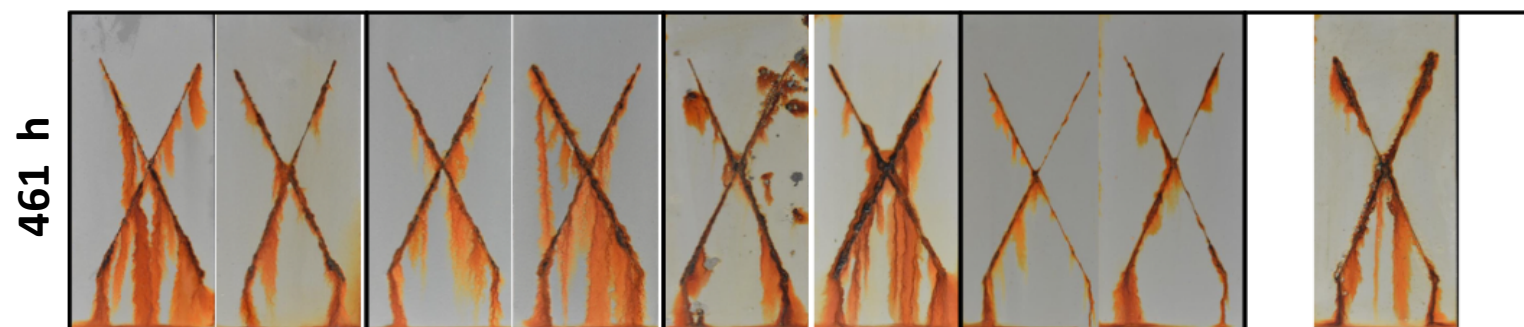
1 **2** **3** **4** **5**



Εικόνα 64 Αλκυδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 100μm μετά από 152 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονεφέωσης.



Εικόνα 65 Αλκυδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 100μm μετά από 266 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονεφέωσης.



Εικόνα 66 Αλκυδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 100μm μετά από 461 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονεφέωσης.

Από τις παραπάνω εικόνες 64-66 και τα αποτελέσματα του Πίνακα 19 διαπιστώνεται ότι για το DFT των 100μm δεν εμφανίζεται μεγάλη διαφορά για τα αλκυδικά δείγματα 1,2,3 και 4, καθώς η συνολική μέση απόδοση για το καθένα δεν εμφανίζει σημαντικές διαφορές στις 462 ώρες παραμονής εντός του θαλάμου αλατονεφέωσης. Το αλκυδικό δείγμα 3 είναι το μόνο που ακόμα και μετά από 645 ώρες διατηρεί την καλή απόδοση 30/40.

Τέλος το αλκυδικό δείγμα 5 από πριν τις 461 ώρες εμφανίζει σημαντική εικόνα διάβρωσης και η απόδοσή του είναι η μικρότερη όλων με corrosion performance 19/40.

Πίνακας 19: Αξιολόγηση της απόδοσης για τα αλκυδικά δείγματα 100 μm στην αλατονέφωση.

Αλκυδικό 100 μm	Hours	Rust index NF - ISO 4628-3 [45]	Blister index NF -ISO 4628- 2 [46]	Scribe ASTM D 1654 [47]	Surface of the panel ASTM D 1654 [47]	Total (out of 40) Anticorrosion performance
Δείγμα 1	461	Ri1(8)	D2S2(9)	7	6	30
Δείγμα 1	461	Ri1(8)	D2S2(9)	7	6	30
Δείγμα 2	461	Ri1(8)	D2S2(9)	7	5	29
Δείγμα 2	461	Ri1(8)	D2S4 (5)	7	5	25
Δείγμα 3	461	Ri1(8)	D2S2(9)	6	5	28
Δείγμα 3	645	Ri1(8)	D2S2(9)	7	6	30
Δείγμα 4	461	Ri1(8)	D2S3 (7)	7	5	27
Δείγμα 4	461	Ri1(8)	D2S3(7)	7	5	27
Δείγμα 5	266	Ri1(8)	D2S5 (3)	7	1	19
Δείγμα 5	461	R12(6)	D3S4 (4)	7	2	19

Τα αλκυδικά δείγματα μέσου DFT 200μm:

1

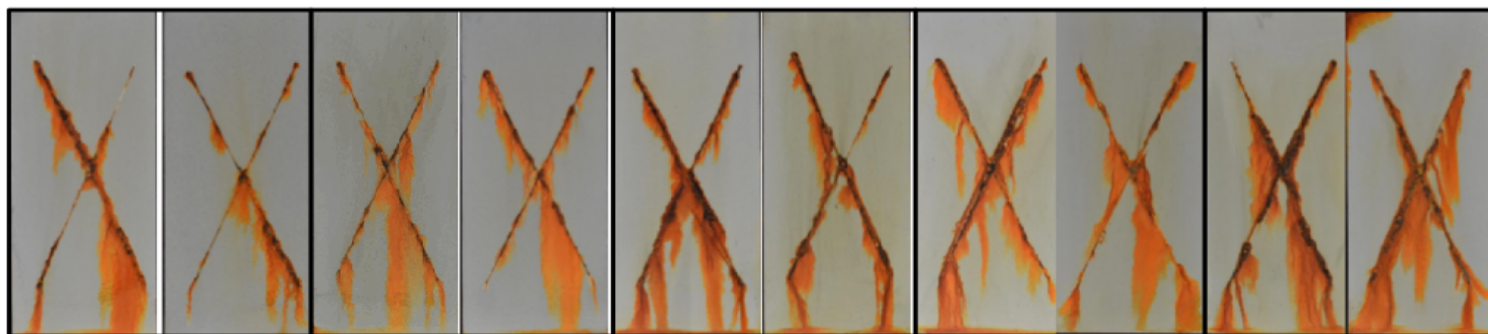
2

3

4

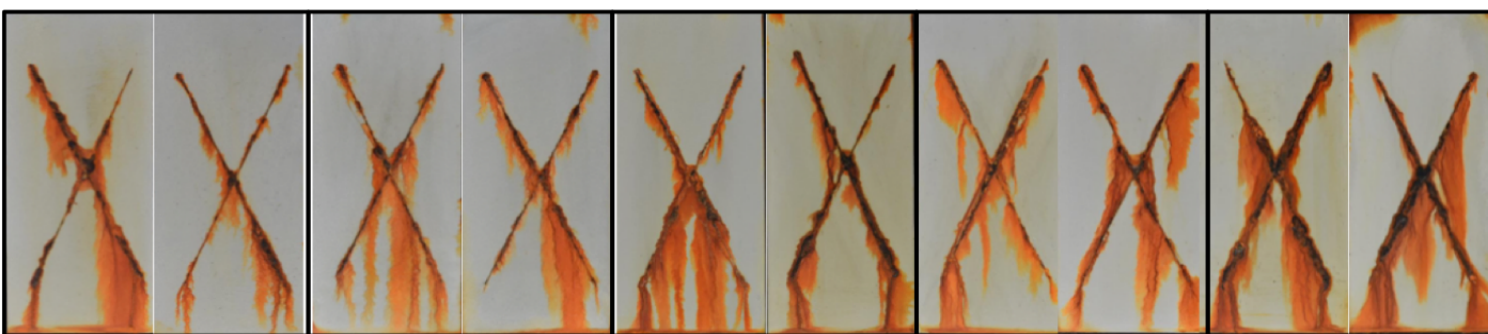
5

266 h



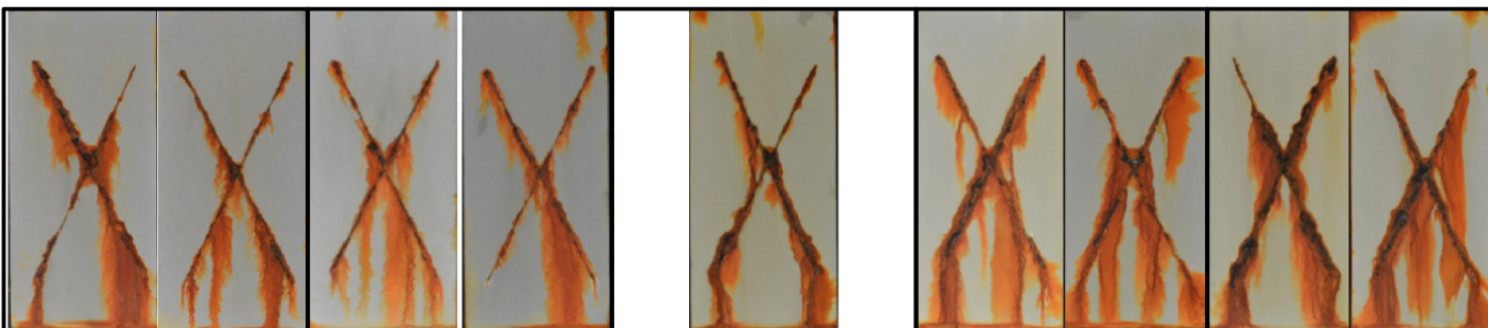
Εικόνα 67 Αλκυδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 200μm μετά από 152 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης

461 h



Εικόνα 68 Αλκυδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 200μm μετά από 461 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης

645 h



Εικόνα 69 Αλκυδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 200μm μετά από 645 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης

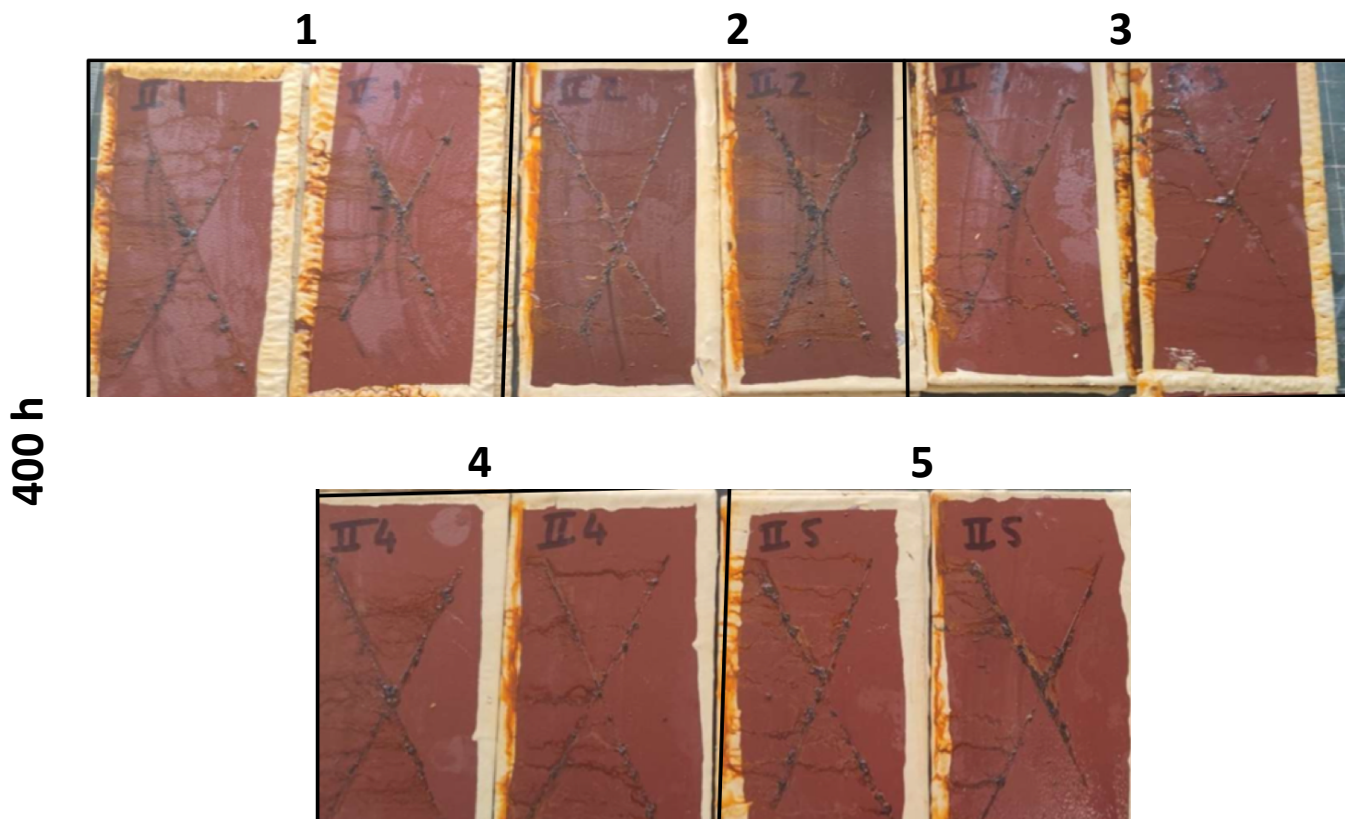
Από τις εικόνες 67-69 παραπάνω και τα αποτελέσματα του Πίνακα 20 διαπιστώνεται ότι για το DFT των 200μm μετά από 645 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης δεν υπάρχει σημαντική διαφορά. Τόσο το δείγμα αναφοράς όσο και τα υπόλοιπα συγκεντρώνουν μέση απόδοση 23-26/40.

Συνεπώς, αντιλαμβανόμαστε ότι για μεγαλύτερα πάχη η επίστρωση προστατεύει το μέταλλο χωρίς μεγάλη διαφορά αν σε αυτή περιέχονται ή όχι αντιδιαβρωτικά πιγμέντα.

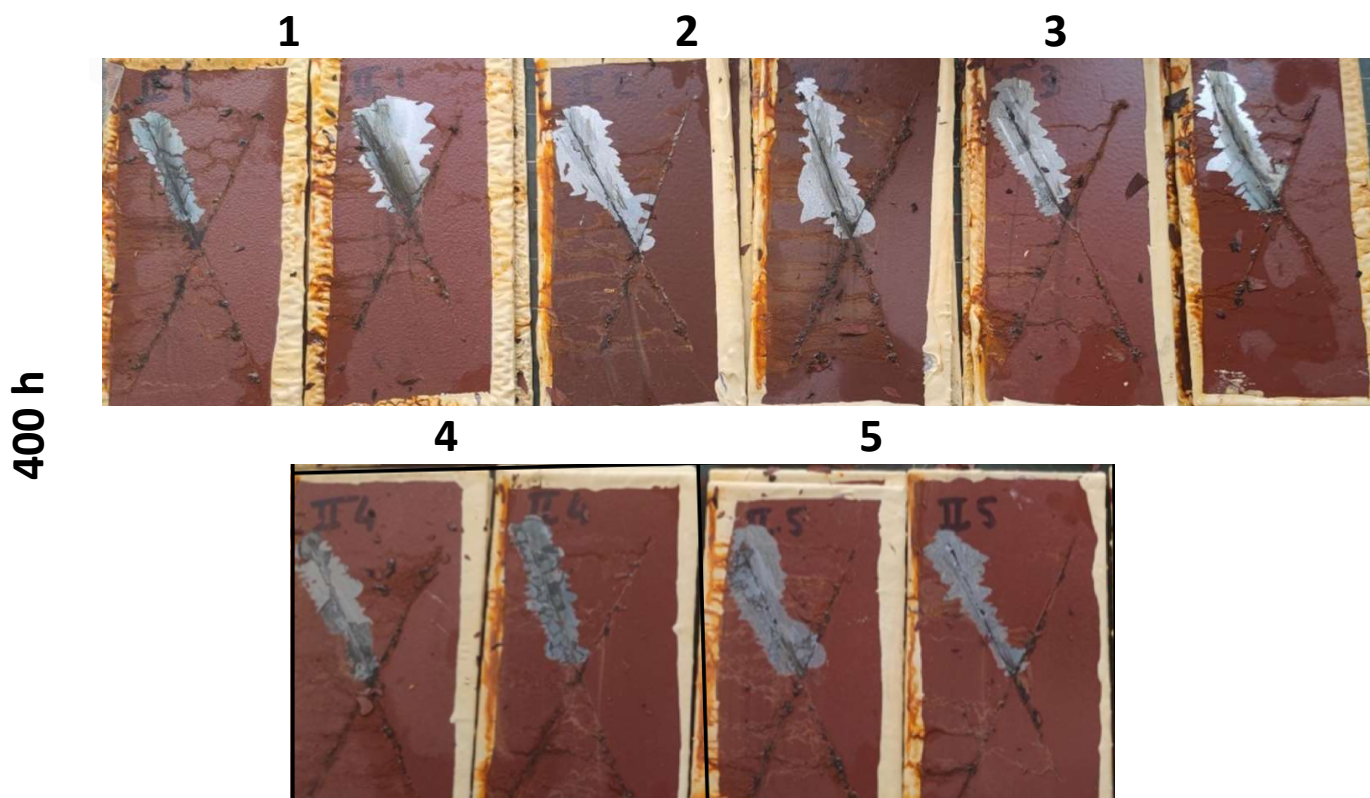
Πίνακας 20: Αξιολόγηση της απόδοσης για τα αλκυδικά δείγματα 200 μm στην αλατονέφωση.

Αλκυδικό 200 μm	Hours	Rust index NF - ISO 4628-3 [45]	Blister index NF -ISO 4628- 2 [46]	Scribe ASTM D 1654 [47]	Surface of the panel ASTM D 1654 [47]	Total (out of 40) Anticorrosion performance
Δείγμα 1	645	Ri1(8)	D2S2(9)	6	4	27
Δείγμα 1	645	Ri1(8)	D3S3(6)	6	4	24
Δείγμα 2	645	Ri1(8)	D3S3(6)	7	4	25
Δείγμα 2	645	Ri2(6)	D4S2 (2)	6	3	17
Δείγμα 3	461	Ri1(8)	D3S2(8)	6	4	26
Δείγμα 3	645	Ri2(6)	D3S2(8)	6	3	23
Δείγμα 4	645	Ri1(8)	D3S2(8)	6	3	25
Δείγμα 4	645	Ri1(8)	D3S2(8)	7	4	27
Δείγμα 5	645	Ri1(8)	D3S2(8)	5	3	24
Δείγμα 5	645	Ri2(6)	D3S2(8)	5	3	22

Τα δείγματα των 100μm μετά από 400h στον θάλαμο αλατονέφωσης:



Εικόνα 70: Εποξειδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 100μm μετά από 400 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης

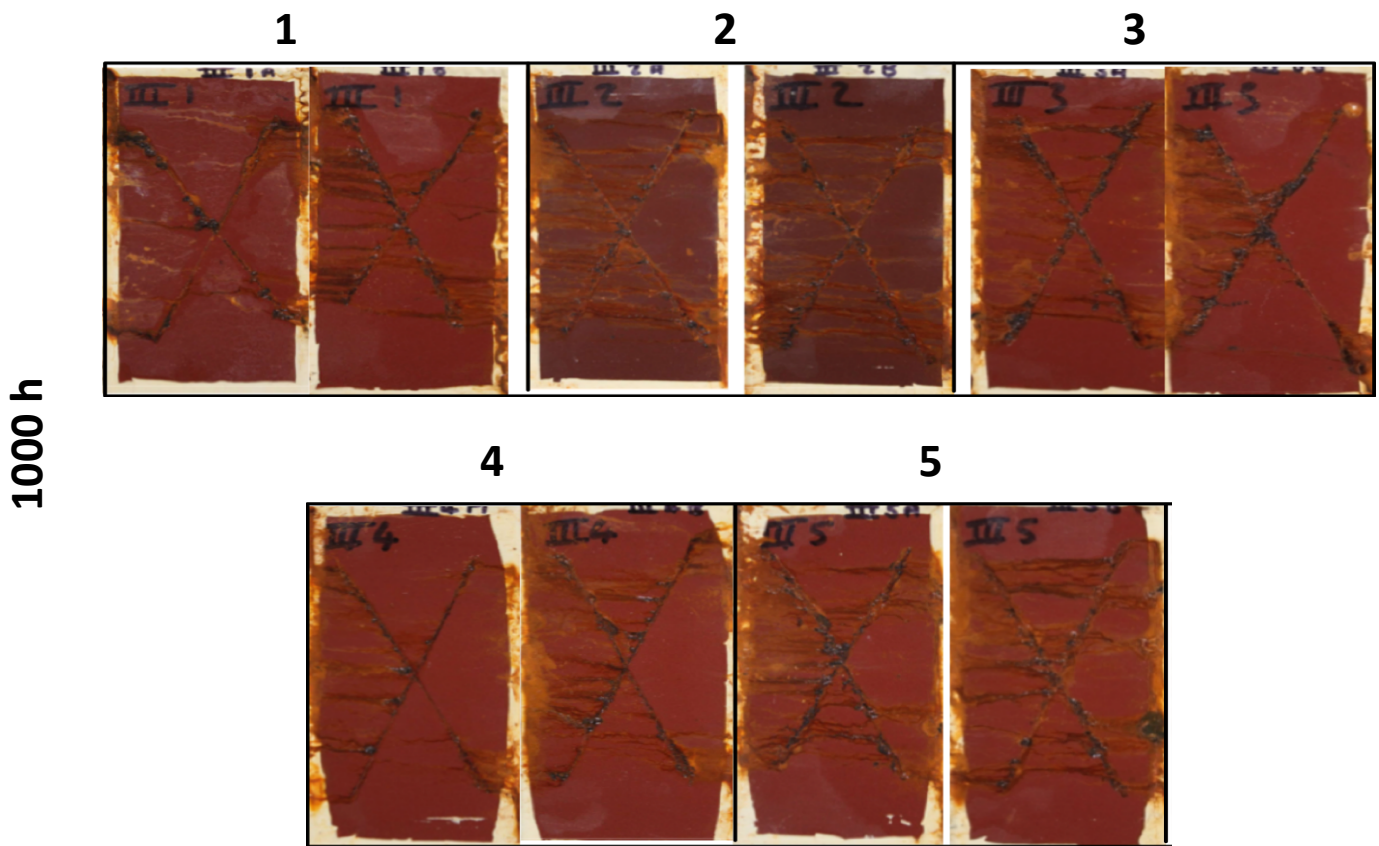


Εικόνα 71 Εποξειδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 200μm μετά από 400 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης, μετά από την αφαίρεση τμήματος της επίστρωσης.

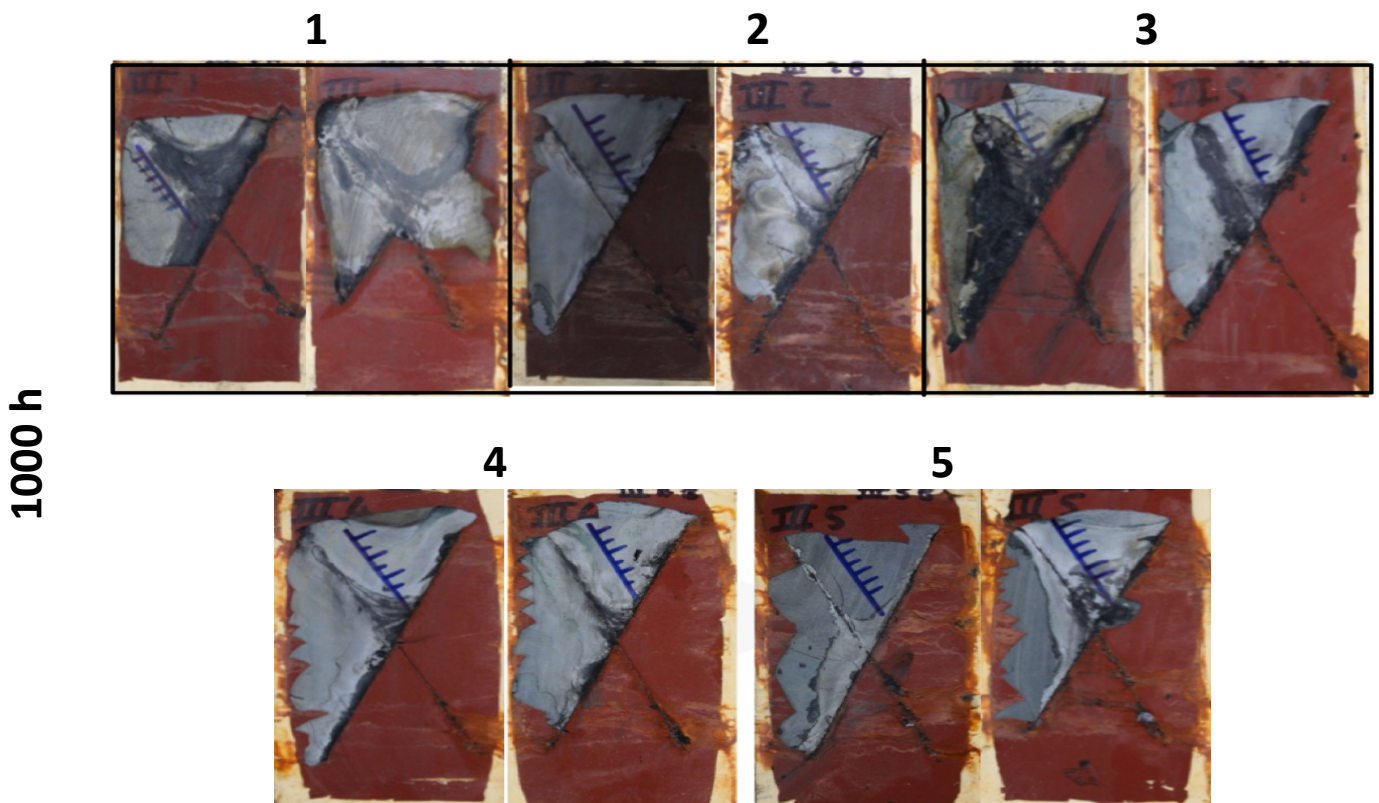
Πίνακας 21 : Αξιολόγηση της απόδοσης για τα εποξειδικά δείγματα 100 μm στην αλατονέφωση.

Εποξειδικό 100 μm 400h αλατονέφωσης	Μέτρηση creep (mm)					Μέσος όρος	
	1η	2η	3η	4η	5η		
Δείγμα 1	1	1	2	1	1	1.2	2
Δείγμα 1	2	2	3	4	3	2.8	
Δείγμα 2	1	1	1	1	1	1	1
Δείγμα 2	1	1	1	1	1	1	
Δείγμα 3	1	1	1	2	2	1.4	1.5
Δείγμα 3	1	2	1	2	2	1.6	
Δείγμα 4	1	1	1	1	1	1	1.6
Δείγμα 4	1	3	4	2	1	2.2	
Δείγμα 5	1	1	1	1	1	1	1.2
Δείγμα 5	2	2	1	2	1	1.4	

Σύμφωνα με τον Πίνακα 21 για τη αξιολόγηση των εποξειδικών δειγμάτων βέλτιστη εικόνα παρουσιάζει το εποξειδικό 2 το οποίο εμφανίζει μέσω όρο την χαμηλότερη τιμή. Την μεγαλύτερη τιμή, άρα και χειρότερη απόδοση ενάντι της διάβρωσης παρουσιάζει το εποξειδικό δείγμα 1, το οποίο δεν εμπεριέχει αντιδιαβρωτικό πιγμεντο. Τα δείγματα των 200μm παρέμειναν στον θάλαμο αλατονέφωσης για 1000h συνολικά. Οι φωτογραφίες που λήφθηκαν για το διάστημα αυτό πριν και μετά την αφαίρεση τμήματος της επίστρωσης παρουσιάζονται παρακάτω. Τα δείγματα των 200μm μετά από 1000h στον θάλαμο αλατονέφωσης:



Εικόνα 72: Εποξειδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 200µm μετά από 1000 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης



Εικόνα 73: Εποξειδικά δείγματα μέσου πάχους ξηρού υμενίου 200µm μετά από 1000 ώρες παραμονής στον θάλαμο αλατονέφωσης, μετά από την αφαίρεση τμήματος της επίστρωσης.

Πίνακας 22 : Αξιολόγηση της απόδοσης για τα εποξειδικά δείγματα 100 μm στην αλατονέφωση.

Εποξειδικό 200 μm 1000h αλατονέφωσης	Μέτρηση creep (mm)						Μέσος όρος
	1η	2η	3η	4η	5η	6η	
Δείγμα 1	13	17	F	F	F	F	15
Δείγμα 1	F	F	F	F	F	F	F
Δείγμα 2	4	7	5	7	7	12	7
Δείγμα 2	F	F	F	F	F	F	F
Δείγμα 3	F	F	F	F	F	F	F
Δείγμα 3	9	9	10	9	8	14	9.8
Δείγμα 4	4	3	3	4	5	8	4.5
Δείγμα 4	2	2	3	3	4	3	2.8
Δείγμα 5	25	35	F	F	F	F	30.0
Δείγμα 5	3	4	3	2	2	5	3.2

Αρχικά, πρέπει να σημειωθεί ότι δεν είναι λίγες οι μετρήσεις F, δηλαδή αυτές οι οποίες δεν μπορούσαν να λάβουν τιμή καθώς τα μέταλλα παρέμειναν στον θάλαμο της αλατονέφωσης για πάρα πολλές ώρες και συνεπώς το μέταλλο έχει διαβρωθεί σημαντικά. Παρόλα αυτά, φαίνεται πώς το εποξειδικό 4 έχει την καλύτερη απόδοση εκ των 5 διαφορετικών συνθέσεων καθώς δίνει τιμές μέτρησεις χαμηλότερες από όλες τις υπόλοιπες. Η κατάταξη των υπολοίπων είναι αρκετά δύσκολη, καθώς δεν έχουν όλα έγκυρες μετρήσεις. Το γεγονός αυτό συνέβη καθώς η επίστρωση δεν μας επέτρεψε να αντιληφθούμε τον βαθμό διάβρωσης του μετάλλου, ώστε να τερματιστεί η δοκιμή της αλατονέφωσης νωρίτερα.

Βιβλιογραφία

1. *Kaetche H. Corrosion of Metals, Physicochemical Principles and Current Problems, Springer; (2003), ISBN-10 : 3540006265. 2003.*
2. *Kelly, R.G. Electrochemical thermodynamics and kinetics of relevance to corrosion. In Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering; Schweitzer, P.A., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, USA, 2002; pp. 9–54.*
3. *Kelly, R.G.; Scully, J.R.; Shoesmith, D.W.; Buchheit, R.G. Passivity and localised corrosion. In Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering; Schweitzer, P.A., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, NY, USA, 2002; pp. 55–124.*
4. *Matsushima, I. Carbon Steel—Corrosion by Seawater. In Corrosion Handbook; Revie, R.W., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA; Etobicoke, ON, Canada, 2008; pp. 545–553.*
5. *Matsushima, I. Carbon Steel—Corrosion in Fresh Waters. In Corrosion Handbook; Revie, R.W., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA; Etobicoke, ON, Canada, 2008; pp. 529–544.*
6. *Radhakanta Rana and Shiv Brat Singh, Automotive Steels, Design, Metallurgy, Processing and Applications 2017, ISBN 978-0-08-100638-2. 2017.*
7. *Shifler, D.A.; Aylor, D.M. Testing in environments-seawater. In Corrosion Tests and Standards Application and Interpretation; Baboian, R., Ed.; ASTM International: Baltimore, MD, USA, 2005; pp. 362–379.*
8. *Corrosion Engineering: Principles and Practice by Pierre Roberge, McGraw Hill; 1st edition (April 15, 2008).*
9. *Corrosion: Understanding the Basics, Editor: Joseph R. Davis, ASM International, 2000, ISBN: 978-0-87170-641-6.*
10. *Intelligent Coatings for Corrosion Control. 2015.*
11. Βασιλείου, Θ.Σ.δ.Π., “Διάβρωση και προστασία Υλικών ”Εκδόσεις Συμμεών 2007 ISBN 10:9607888855.
12. Gerhardus Koch, J.V., Neil Thompson, Oliver Moghissi Melissa Gould, Joe Payer “International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study”, 2016 by NACE International.
13. Hansson, C.M., *The Impact of Corrosion on Society*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011. **42**(10): p. 2952-2962.
14. M. Brown “Bhopal Gas Disaster Legacy Lives on 25 Years later”.
15. W. Andrew, R.J., and M Handfield “Royal Commission of Inquiry into the Sinking of Mv Princess Ashika”, Nuku’alofa, Kingdom of Tonga, 2010.
16. B. Isecke “Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction”, T.C.S., London, 1983.
17. National Transportation Safety Board Bureau of Accident Investigation “Aircraft Accident Report—Aloha Airlines Flight 243, B.-i.-, Washington, DC, 1989.
18. E. Meggert, L.G.G.-O.T.L.R., Alaska Department of Environmental Conservation” Unalaska, AK, 2008.
19. Kouhi, M., et al., *Optimization of smart self-healing coatings based on micro/nanocapsules in heavy metals emission inhibition*. Progress in Organic Coatings, 2013. **76**(7-8): p. 1006-1015.
20. Wang, Z., et al., *Mechanically durable and self-healing super-hydrophobic coating with hierarchically structured KH570 modified SiO₂-decorated aligned carbon nanotube bundles*. Chemical Engineering Journal, 2021. **408**: p. 127263.
21. Raj R, M.Y., Calado LM, Taryba MG, Kahraman R, Shakoor A, Montemor M., *Inhibitor loaded calcium carbonate microparticles for corrosion protection of epoxy-coated carbon steel*. Electrochimica Acta 2019. **319**: p. 801-812.

22. Brumm, A., et al., *Oldest cave art found in Sulawesi*. Sci Adv, 2021. 7(3).
23. Bastian, F. and C. Alabouvette, *Lights and shadows on the conservation of a rock art cave: the case of Lascaux Cave*. International Journal of Speleology, 2009. 38(1): p. 55-60.
24. Saiz-Jimenez, C., et al., *Conservation. Paleolithic art in peril: policy and science collide at Altamira Cave*. Science, 2011. 334(6052): p. 42-3.
25. H. Coyard, N.T., and P. Deligny “Resins for Surface Coatings: Alkyds and polyesters”, Wiley, 2001.
26. EN ISO 4618:2014. *Paints and varnishes - Terms and definitions*.
27. Xie, H., et al., *Zinc chromate induces chromosome instability and DNA double strand breaks in human lung cells*. Toxicol Appl Pharmacol, 2009. 234(3): p. 293-9.
28. McKeen, L.W., *Pigments, Fillers, and Extenders*. 2006: p. 59-76.
29. Verma, C., et al., *Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: A review*. Reactive and Functional Polymers, 2020. 156: p. 104741.
30. 2005., Ε.Γ.Κ.Χ.τ.Ε.Ρ.γ.τ.α.Ε.Τ.α.Κ.κ.Γ.
31. Attaei, M., et al., *Autonomous self-healing in epoxy coatings provided by high efficiency isophorone diisocyanate (IPDI) microcapsules for protection of carbon steel*. Progress in Organic Coatings, 2020. 139: p. 105445.
32. Chen, S., et al., *A Facile Strategy To Prepare Smart Coatings with Autonomous Self-Healing and Self-Reporting Functions*. ACS Appl Mater Interfaces, 2020. 12(4): p. 4870-4877.
33. Geim, A.K., *Graphene: status and prospects*. Science, 2009. 324(5934): p. 1530-4.
34. Hao, Y., et al., *The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating*. Corrosion Science, 2013. 69: p. 77-86.
35. Faccini, M., et al., *Environmentally Friendly Anticorrosive Polymeric Coatings*. Applied Sciences, 2021. 11(8): p. 3446.
36. Attaei, M., et al., *Smart epoxy coating modified with isophorone diisocyanate microcapsules and cerium organophosphate for multilevel corrosion protection of carbon steel*. Progress in Organic Coatings, 2020. 147: p. 105864.
37. ISO 12944-9, *Paints and varnishes — Corrosion protection of steel structures by protective paint systems — Part 9: Protective paint systems and laboratory performance test methods for offshore and related structures*.
38. ASTM B-117 (Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus).
39. ASTM B117-19, *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*.
40. ISO 1524:2013/*Paints, varnishes and printing inks - Determination of fineness of grind*.
41. ISO 2431:2019 - *Paints and varnishes- Determination of the flow time by use of flow cups*.
42. ASTM D562-10 - *Standard Test Method For Consistency Of Paints Measuring Krebs Unit (KU) Viscosity Using A Stormer-Type Viscometer επανεγκρίθηκε το 2018*.
43. ISO 2811-1:2016 -*Paints and varnishes — Determination of density — Part 1: Pycnometer method*ISO 2811-1:2016 (*Paints and varnishes — Determination of density — Part 1: Pycnometer method*).
44. ASTM D6386-99 /*Standard Practice for Preparation of Zinc (Hot-Dip Galvanized) Coated Iron and Steel Product and Hardware Surfaces for Painting; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 1999*.
45. ISO 4628-3 *Paint and varnishes – Evaluation of degradation of coatings – Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance*
46. ISO 4628-2 - *Paint and varnishes – Evaluation of degradation of coatings – Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance*.
47. ASTM D 1654: *Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments*.
48. ISO 2409 - *Paints and varnishes — Cross-cut test*

49. Eichler, T., *Corrosion Books: Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. By: R. G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit. Materials and Corrosion, 2006. **57**(3): p. 284-285.
50. Antunes, R.A., I. Costa, and D.L.A.d. Faria, *Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure*. Materials Research, 2003. **6**(3): p. 403-408.
51. Yeganeh, M., M. Omid, and T. Rabizadeh, *Anti-corrosion behavior of epoxy composite coatings containing molybdate-loaded mesoporous silica*. Progress in Organic Coatings, 2019. **126**: p. 18-27.
52. Kartsonakis, I.A., et al., *Comparative Study on the Corrosion Inhibitive Effect of 2-Mercaptobenzothiazole and Na₂HPO₄ on Industrial Conveying API 5L X42 Pipeline Steel*. Applied Sciences, 2019. **10**(1): p. 290.
53. Montemor, M.F., et al., *Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors*. Electrochimica Acta, 2012. **60**: p. 31-40.
54. Kartsonakis, I.A., et al., *A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel*. Corrosion Science, 2016. **112**: p. 289-307.
55. *ASTM G106-89(2015)- Standard Practice For Verification Of Algorithm And Equipment For Electrochemical Impedance Measurements*.