



**Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των
Υλικών**

**Επίδραση της Ατμόσφαιρας Αεροδρομίου στα
Μεταλλικά Κατασκευαστικά Υλικά**

Διδακτορική Διατριβή

**Χαράλαμπος Τιτάκης,
Μηχανολόγος Μηχανικός Ε.Μ.Π.**

Ζωγράφου, Μάιος 2023

Αθήνα, 17/05/2023

Το Δ.Σ. της Σχολής Χημικών Μηχανικών κατά τις διατάξεις του άρθρου 9 παρ. 4(α) του Ν. 3685/08 και σύμφωνα με την απόφαση Γενικής Συνέλευσης της Σχολής (συνεδρίαση Γ.Σ. στις 29/03/2023), όρισε, ως μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής για την κρίση της Διδακτορικής Διατριβής του υποψήφιου Διδάκτορος ΕΜΠ κ. Χαράλαμπου Τιτάκη, Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού του ΕΜΠ, με θέμα «Επίδραση της Ατμόσφαιρας Αεροδρομίου στα Μεταλλικά Κατασκευαστικά Υλικά»:

Παναγιώτα Βασιλείου, Ομότιμη Καθηγήτρια ΕΜΠ (επιβλέπουσα)

Δημήτριος Μανωλάκος, Καθηγητής ΕΜΠ

Διονύσιος Μουζάκης, Καθηγητής Σ.Σ.Ε.

Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αντώνης Καραντώνης, Καθηγητής ΕΜΠ

Ανδρέας Ανδρεόπουλος, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Άγγελος Μαρκόπουλος, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Η Εξεταστική Επιτροπή συνήλθε την 17η Μαΐου του 2023 και ώρα 11:00 και εξέτασε τον υποψήφιο.

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)»

© Χαράλαμπος Ζ. Τιτάκης 2023 Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, ανατυπωση, αποθήκευση και διανομή της παρούσας μελέτης, εξ'ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για κερδοσκοπικό ή μη κερδοσκοπικό σκοπό, χωρίς την έγγραφη άδεια του συγγραφέα.

Εάν περισσότερο ακριβή και αξιόπιστα δεδομένα γίνουν διαθέσιμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό πιο κατάλληλης βαθμονόμησης του κάθε Α/Δ και της διεξαγωγής συμπερασμάτων. Ο ερευνητής δεν αναλαμβάνει καμία ευθύνη για την αξιοποίηση των συμπερασμάτων της παρούσης έρευνας. Η τελική απόφαση για τον καθορισμό των κατάλληλων διαστημάτων συντήρησης ή στην εφαρμογή των συμπερασμάτων της έρευνας παραμένει στην ικανότητα και την εμπειρία της σχετικής διοίκησης. Προτείνεται δε η διεξαγωγή περισσότερων πειραμάτων, ιδιαίτερα για την αποφυγή μικροκλιμάτων και για την κάλυψη και των χειρότερων σεναρίων σοβαρότητας της διάβρωσης επί των υλικών.

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα διδακτορική διατριβή, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που με το δικό τους τρόπο με στήριξαν σε όλη αυτή την πορεία. Πρωτίστως, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην Καθηγήτρια κα Βασιλείου Παναγιώτα, επιβλέπουσα της διατριβής, για την εμπιστοσύνη της προς το πρόσωπο μου, την καθημερινή υποστήριξη και για τις επιστημονικές και ανθρώπινες συμβουλές της. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Μανωλάκο Δημήτριο, μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής, που μοιράστηκε τις γνώσεις του και την εμπειρία του με εμένα και τον Καθηγητή της Στρατιωτικής Σχολής Ευελπίδων κ. Διονύσιο Μουζάκη για τις χρήσιμες συμβουλές και την καλοπροαίρετη κριτική του, καθώς και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής για το ενδιαφέρον που επέδειξαν για την εργασία μου και για την έμπρακτη βοήθειά τους.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αντιστράτηγο (ε.α.) κ.κ. Μισαήλ Παπαδάκη για την έμπρακτη και ανιδιοτελή υποστήριξη του, καθώς και τους Επιλοχία (ΤΧ) Σώμο Γεώργιο, Ανθυπασπιστή (ΤΧ) Κόντη Δημήτριο, ΜΥ Τεμπέλη Νικόλαο και Επιλοχία (ΤΧ) Σαριμπαλόγλου Γεώργιο για την τεχνική βοήθεια τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Όλγα Παπαδοπούλου τους Μιχαήλ Δελαγραμμάτικα, Ιωάννη Παπαντωνίου, Ευάγγελο Μπρέμπο, Κωνσταντίνο Μυλωνά, τον κ. Νικόλαο Μελισσά, τους διδάκτορες και ερευνητές του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ" κ. Παναγιώτη Δημητράκη, κ. Νικόλαο Μπούκο και κ. Ηλία Σακέλλη και τη Διδάκτορα ΕΜΠ κα. Λαμπρινή-Αρετή Τσακανίκα για την έμπρακτη βοήθεια τους κατά τη διάρκεια του διατριβής.

Πάνω από όλα, αναγκάζομαι εσωτερικώς να ευχαριστήσω με όλη την καρδιά μου τον Θεό και Σωτήρα Κύριο Ιησού Χριστό, στον οποίον αφιερώνω όλο αυτό το πόνημα, προς δόξαν Του και της Υπεραγίας Μητρός Του: «ἐκεῖνον δεῖ αὐξάνειν, ἐμὲ δὲ ἐλαττοῦσθαι» (Ιωάν. 3:30), καθώς και στους υπέρ Πίστεως και Πατρίδος πεσόντες και αγωνιζομένους.

Ζωγράφου, 17 Μαΐου 2023

Χαράλαμπος Τιτάκης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	1
1.2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ	4
1.3. ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	5
2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	6
2.1. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	6
2.1.1. <i>Μέταλλα Έκθεσης</i>	6
2.1.2. <i>Διαδικασία Καθαρισμού Δοκιμίων</i>	7
2.2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	10
2.3. ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗΣ / ΣΥΣΚΕΥΕΣ	12
2.3.1. <i>Συσκευές μέτρησης θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας (loggers)</i>	12
2.3.2. <i>Ζυγός</i>	12
2.4. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΕΚΘΕΣΗΣ	13
2.4.1. Φυσική Ατμοσφαιρική διάβρωση/ Πειράματα πεδίου στο Στρατιωτικό Αεροδρόμιο της Πάχης Μεγάρων	13
2.4.2. <i>Θέσεις Έκθεσης Δοκιμίων και Αισθητήρα</i>	15
2.5. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	17
2.5.1. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM/EDS)	17
2.5.2. Οπτικό μικροσκόπιο	18
2.5.3. XRD (X-RAY DIFFRACTION)	20
2.5.4. Φασματοφωτόμετρο με μετασχηματισμό Fourier FT-IR4200 της Jasco και του λογισμικού Spectra Manager	23
2.5.5. Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM)	33
3. ΤΟΠΙΚΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	42
3.1. Μετεωρολογικά Δεδομένα	42
3.2. Ρυπαντές	43
3.3. Αερομεταφερόμενη Αλατότητα-Ρυθμός Εναπόθεσης Χλωριόντων	44
3.4. Επίδραση της Θερμοκρασίας στην Ατμοσφαιρική Διάβρωση Μετάλλων	45
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	46
4.1. Υλικά	46
4.2. Επιλογή Θέσης Έκθεσης	46
4.3. Προετοιμασία των Δειγμάτων και Εγκατάστασή τους	47
4.4. Μέθοδος αξιολόγησης διάβρωσης	48
4.5. Καταγραφή της θερμοκρασίας και της Σχετικής Υγρασίας στη θέση Έκθεσης	49
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	50
5.1. Επί Τόπου Μέτρηση των Μετεωρολογικών Συνθηκών των Αεροδρομίων	50
5.2. Μακροχρόνια Εξέλιξη Διάβρωσης των Εξεταζόμενων Μετάλλων και Ταξινόμηση της Διαβρωτικότητας των Ατμοσφαιρών των Αεροδρομίων.	52
5.2.1. <i>Μακροχρόνια Εξέλιξη Διάβρωσης των Εξεταζόμενων Μετάλλων</i>	52
5.2.2. <i>Βαρυμετρικά Δεδομένα για τη Χειμερινή Περίοδο</i>	65
5.3. Σύγκριση Μεθοδολογιών Διάβρωσης Πεδίου	65
5.4. Χαρακτηρισμός των Επιφανειών των Εξεταζόμενων Μετάλλων Μετά από 4 Έτη Έκθεσης	71
5.4.1. <i>Χαρακτηρισμός των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζονται σε μεταλλικές επιφάνειες με τη βοήθεια του οπτικού μικροσκοπίου (OM) Leica DMR</i>	71
5.4.2. <i>Ανάλυση επιφανειών με SEM/EDS Συζευγμένο με Φασματογράφο Ενεργειακής Διασποράς</i>	78
5.4.3. <i>Μορφολογική Εξέταση της Επιφάνειας των Αλουμινίων 1050 και 2024-T3 με τη Χρήση Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης (AFM)</i>	91
5.4.4. <i>Εξέταση Ύπαρξης Άμορφων Προϊόντων Διάβρωσης στα Δοκίμια Χάλυβα με τη</i>	100

<i>Χρήση Φασματοφωτόμετρον με Μετασχηματισμό Fourier</i>	
<i>5.4.5. Ανάπτυξη Προϊόντων Διάβρωσης σε Μεταλλικές Επιφάνειες για τα 4 Πρώτα Έτη Έκθεσης</i>	101
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	112
7. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ	121
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	123
9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΕΚΤΙΘΕΜΕΝΩΝ ΣΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ ΠΕΔΙΟΥ	135
10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ	151

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διατριβή ακολουθεί χρονικά την διπλωματική εργασία με θέμα «Ποσοτική Χημική Σύσταση περιβάλλοντος Αεροδρομίου Πάχης Μεγάρων και Επίδραση των Υπαρχόντων Ρύπων στα Αεροναυπηγικά υλικά». Εκπορεύεται από την διάβρωση που παρατηρήθηκε σε συγκροτήματα-κατασκευαστικά υλικά στα ελικόπτερα της αεροπορίας στρατού, κατόπιν επιθεώρησης από αρμόδιο τεχνικό κλιμάκιο και αποσκοπεί στην μελέτη-προσδιορισμό του επιπέδου διάβρωσης των στρατιωτικών αεροδρομίων (Α/Δ) Πάχης Μεγάρων και Στεφανοβικείου Μαγνησίας από το σύνολο των περιβαλλοντικών παραγόντων (αλατότητα, ρύποι, σχετική υγρασία RH κ.ο.κ.) και στην παροχή ανάδρασης στον τοπικό διαχειριστή συντήρησης με σκοπό τη βελτιστοποίηση της συντήρησης του αεροπορικού υλικού.

Στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας

Λόγω του γεγονότος ότι δεν υφίστανται μετρήσεις ρύπων για την ευρύτερη περιοχή των Μεγάρων, πραγματοποιήθηκε μελέτη των υπαρχόντων ρύπων και της μετεωρολογίας στις περιοχές του λεκανοπεδίου Αττικής (του λεκανοπεδίου Αθηνών, του Θριασίου πεδίου και της ευρύτερης περιοχής των Αγίων Θεοδώρων). Χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρονικοί χάρτες και στοιχεία από την ευρωπαϊκή υπηρεσία περιβάλλοντος που αφορούν τις πηγές και το εύρος εκπομπής ρυπαντών στις προαναφερθείσες περιοχές και στην περιοχή των Μεγάρων. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη για την επίδραση του περιβάλλοντος των γειτονικών περιοχών στο περιβάλλον των Μεγάρων και πιο ειδικά στο περιβάλλον του στρατιωτικού αεροδρομίου, προκειμένου να γίνει αντιληπτό το επίπεδο των ρύπων στο αεροδρόμιο. Στη συνέχεια εκτέθηκαν μεταλλικά δοκίμια αλουμινίου, ορείχαλκου, χαλκού και ψευδαργύρου στην περιοχή του αεροδρομίου σε μη προστατευμένες σε ατμοσφαιρική κατακρήμνιση συνθήκες (σε οροφή υπόστεγου συντήρησης και σε απόσταση 200 περίπου μέτρων από τη θάλασσα), καθώς και σε προστατευμένες συνθήκες (στο εσωτερικό υπόστεγου συντήρησης

και σε απόσταση 100 περίπου μέτρων από τη θάλασσα), καθώς και σε θάλαμο αλατονέφωσης. Στα δοκίμια αυτά με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου, SEM/EDS, XRD και μακροσκοπικών παρατηρήσεων καθώς και με μετρήσεις διαφορών βάρους και χρήση του προγράμματος «TableCurve 2D v5.01», εξήχθησαν (i) κρίσιμα συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση του περιβάλλοντος στα δοκίμια, (ii) η μακροχρόνια εξίσωση διάβρωσης των εξεταζόμενων μετάλλων και (iii) ο ετήσιος ρυθμός διάβρωσης των εξεταζόμενων μετάλλων.

Στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής

Εκτέθηκαν μεταλλικά δοκίμια κραμάτων αλουμινίου, ψευδαργύρου, χαλκού και χάλυβα σε μη προστατευμένες σε ατμοσφαιρική κατακρήμνιση συνθήκες, στην οροφή υπόστεγου συντήρησης και σε απόσταση 200 και 21.000 περίπου μέτρων από τη θάλασσα στα Α/Δ Μεγάρων και Στεφανοβικείου αντίστοιχα. Το πειραματικό μέρος ακολουθεί τη μεθοδολογία των προτύπων ISO 9223:1992 (Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-Classification), ISO 9224:1992 (Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-Guiding values for the corrosivity categories), ISO 9226:1992 (Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-Determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity), ISO 9225:1992 (Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres – Measurement of Pollution), ISO 8407:1991 (Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres – Removal of Corrosion Products from Corrosion Test Specimens) και των ASTM G140-02 (Standard Test Method for Determining Atmospheric Chloride Deposition Rate by Wet Candle Method), ASTM G1-90:1999 (Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens).

Στα δοκίμια αυτά με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου, Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS), X-ray diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM), Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR), μακροσκοπικών παρατηρήσεων και με μετρήσεις διαφορών βάρους και χρήση του προγράμματος

«TableCurve 2D v5.01» εξήχθησαν κρίσιμα συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση του περιβάλλοντος των Α/Δ στα μεταλλικά δοκίμια, ο ετήσιος ρυθμός διάβρωσης των μετάλλων, η εξίσωση διάβρωσης του κάθε μετάλλου, η αναμενόμενη 30ετής εξέλιξη διάβρωσης τους και η συνεισφορά των ρυπαντών, της αλατότητας, της υγρασίας, της θερμοκρασίας, των μικροσωματιδίων στη διάβρωση των εξεταζόμενων μετάλλων στην ατμόσφαιρα των Α/Δ. Τέλος, διαβαθμίζεται κατά ISO η διαβρωτικότητα της ατμόσφαιρας των Α/Δ, αναφορικά με τον ανθρακούχο χάλυβα και το αλουμίνιο, και εξετάζεται η αξιοπιστία πρόβλεψης ζημίας διάβρωσης του Αλγόριθμου Ζημίας Διάβρωσης (Corrosion Damage Algorithm-CDA) και του Ευρωπαϊκού Χάρτη Διάβρωσης στα εν λόγω μέταλλα. Αναλυτικότερα:

✓ Όσον αφορά στην ύπαρξη ρύπου SO_2 , τα αεροδρόμια ταξινομούνται στην κατηγορία ρύπανσης P_0 , η οποία θεωρείται ότι είναι ρύπανση «υποβάθρου» από διοξείδιο του θείου και ασήμαντη από την άποψη της διάβρωσης. Και στα δύο Α/Δ εμφανίζεται υψηλή συγκέντρωση O_3 και CO_2 . Ο ρυθμός εναπόθεσης χλωριόντων στα μεταλλικά δοκίμια αναμένεται έως $20 \text{ mg/m}^2\text{d}$, ήτοι στην κατηγορία S_0 - S_1 , για τα Α/Δ μελέτης. Οι ατμόσφαιρες των στρατιωτικών αεροδρομίων της Πάχης Μεγάρων και του Στεφανοβικείου Μαγνησίας, ταξινομούνται από πλευράς χρόνου εφύγρανσης (TOW) ως T3 και T4 αντίστοιχα, σύμφωνα με το ISO9223.

✓ Κατόπιν σύγκρισης των αποτελεσμάτων της κατά ISO βαρυμετρικής ανάλυσης σε δοκίμια ανθρακούχου χάλυβα και αλουμινίου 1050 που εκτίθενται στα Α/Δ, με την αναμενόμενη ζημία διάβρωσης σύμφωνα με τον Αλγόριθμο Ζημίας Διάβρωσης και τον Ευρωπαϊκό Χάρτη Διάβρωσης, αποδεικνύεται ότι τόσο ο CDA όσο και ο Ευρωπαϊκός Χάρτης Διάβρωσης δεν παρέχουν καλή συσχέτιση μεταξύ της προβλεπόμενης και της πραγματικής ζημίας, λόγω ατμοσφαιρικής διάβρωσης, στα δύο στρατιωτικά Α/Δ.

✓ Μακροχρόνια, υπογραμμίζεται η υποχώρηση του SO_2 ως κύριου διαβρωτικού παράγοντα των κατασκευαστικών μεταλλικών υλικών. Κύριο ρόλο στη διάβρωση αυτών διαδραματίζουν η υγρασία για τον χάλυβα και τον χαλκό, και η αλατότητα για τα κράματα

αλουμινίου και τον ψευδάργυρο. Ιδιαίτερως επιβαρυντική είναι, επίσης, η επίδραση των μικροσωματιδίων στο αλουμίνιο 1050, του όζοντος στο χαλκό και του διοξειδίου του άνθρακα στον ψευδάργυρο.

ABSTRACT

Public sector debt is spiraling in many countries, and the desire to reduce budget deficits has suddenly become top priority for policy-makers around the world. Portfolios across the whole spectrum of government are coming under pressure. Defense is no exception. However, while armed forces will likely continue to be required to reduce budgets even while national demands on their capabilities remain very high, two trends are evident. In the Western world, the spending growth typical of high-developed countries that dominated the defense landscape for decades is over. In developing countries, defense spending is increasing significantly. Because they have lower public debt levels, most of them are successfully funding the expansion of their defense capabilities.

This study is a main part of a 10-year exposure pattern, in a coastal and a non-coastal military airports in Greece, in order to determine the corrosivity of the atmosphere of the airports, to estimate the long term corrosion behavior of the standard metals (carbon steel, copper, aluminum, zinc) and aeronautical material (AlClad2024-T3), according to ISO standards, ASTM norms and literature, aiming at the optimization of the local maintenance management and increasing the aircrafts operational life. Atmospheric corrosion of aircraft, and equipment is caused by both natural and man-made environments. Natural conditions, which affect the corrosion process, are moisture, temperature, salt atmospheres, ozone, sand, dust, solar radiation, insects and birds, and microorganisms. Man-made conditions, which also affect the corrosion process, are industrial pollution, manufacturing operations, storage conditions, and shipment.

The military airports selected are multi-parametric exposure sites, which are mainly characterized by (i) the relative high relative humidity and time of wetness, (ii) the «low» airborne salinity deposition rate, (iii) the «low» sulphur dioxide pollutant concentration and a number of organic compounds in the airports atmosphere, primarily due to the combustion of

aviation fuel (iv) the particulate matters presence, (v) the topography of the regions (vi) the direction and speed of the wind and (vi) the atmospheric precipitations (mainly rain).

A classification of the corrosivity of the airport atmosphere was based both on environmental data and the corrosion rate measurements of carbon steel and aluminum standard specimens, after the first year of exposure, according to ISO standards and ASTM norms. The results of the gravimetric studies on carbon steel and aluminum specimens during the first year of the outdoor exposure, according to ISO standards, are also compared to the expected corrosion damage according to the Corrosion Damage Algorithm (CDA) employed by the US Air Force to predict the outdoor corrosion damage in aircrafts. The ISO classification methodology provides a good correlation among corrosivity of atmospheres and actual carbon steel and aluminum corrosion damage in the specific atmosphere. The atmospheric corrosivity regarding carbon steel and aluminum has been classified as C2 «Low». After the comparison of the results of gravimetric analysis on carbon steel and aluminum specimens exposed at the airports, to the expected corrosion damage estimated by the CDA, it is proved that that the CDA does not provide a good correlation between the predicted and the actual corrosion damage at the exposure sites. The effects on the metal surfaces from the first-year weight losses underline the necessity of field studies when possible, since the corrosion rate proved to be less than originally expected for all the tested metals, due to the regional topography and the environmental characteristics.

The effects of pollutants and meteorology on the corrosion of Aluminum, Carbon Steel, Copper and Zinc at the environment of the airports, after a four-year period of outdoor exposure and the anticipated corrosion rate of these metals after thirty years of outdoor exposure are presented. After a comparison of the classification of the atmospheric corrosivity, based both on environmental data and the corrosion rate measurements of carbon steel and aluminum standard specimens, after the first year of exposure, for five consecutive

years, according to ISO standards and ASTM norms, to the expected corrosion damage estimated by the Corrosion Damage Algorithm (CDA), is observed that the CDA does not provide a good correlation between the predicted and the actual corrosion damage at the site. The results underline the necessity of field studies in order to optimize the cost-benefit ratio in all steps of the aircrafts life-cycle.

By understanding these conditions, maintenance managers and personnel will be better able to prevent aircraft damage and optimize the cost-benefit ratio in all steps of the aircrafts life-cycle locally.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Η ατμοσφαιρική διάβρωση αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα, όσον αφορά στην υποβάθμιση των κατασκευαστικών υλικών, ιδίως των μετάλλων. Η σημασία του φαινομένου της διάβρωσης, ως επακόλουθου παράγοντα για την προστασία των ανθρώπινων κατασκευών κατανοείται καταρχήν από τις οικονομικές επιπτώσεις καθώς και από την ένταση των προσπαθειών που γίνονται τοπικά και διεθνώς για τον μετριασμό της. Αρκετές μελέτες κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η διάβρωση κοστίζει περίπου το 3% του Ακαθάριστου Εγχώριου Προϊόντος των βιομηχανικών χωρών, όπου η ατμοσφαιρική διάβρωση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο [1-5].

Οργανωμένες προσπάθειες κατανόησης του φαινομένου της ατμοσφαιρικής διάβρωσης και παράλληλα ανάπτυξης μοντέλων πρόβλεψης της διαβρωτικότητας του περιβάλλοντος ξεκίνησαν το 1980, όταν ξεκίνησαν τρία προγράμματα που μελετούσαν την ατμοσφαιρική διαβρωτικότητα παγκοσμίως. Με τη συμμετοχή χωρών σε τέσσερις ηπείρους, την Ευρώπη, την Αμερική, την Ασία και την Ωκεανία, δρομολογήθηκαν τα προγράμματα ISOCORRAG, ICP/UNECE και MICAT. Παρά τις διαφορές τους, υπήρχαν ορισμένες ομοιότητες των βασικών μεθοδολογιών. Οι κύριοι στόχοι ήταν η καθιέρωση συναρτήσεων DRF (Dose Response Functions) με βάση τα αποκτηθέντα πειραματικά δεδομένα: μετεωρολογικά [θερμοκρασία (T), σχετική υγρασία (RH), ατμοσφαιρική κατακρήμνιση (P), χρόνος εφύγρανσης (TOW)] και ατμοσφαιρική ρύπανση [διοξείδιο του θείου (SO₂) και χλωριούχο νάτριο (NaCl)] και τον προσδιορισμό μιας μεθοδολογίας προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την ταξινόμηση της ατμοσφαιρικής διαβρωτικότητας. Ως αποτέλεσμα, το 1992, η δημοσίευση των προτύπων ISO9223-9226 [6-9] αποτέλεσε σημαντικό βήμα για τη μεθοδολογία της διαβρωτικότητας της ατμόσφαιρας (atmospheric severity), την αξιολόγηση και την ταξινόμηση από την άποψη της εξωτερικής έκθεσης των δειγμάτων μετάλλων, λαμβάνοντας υπόψη ένα σχετικά μικρό φάσμα κλιματολογικών συνθηκών και συνθηκών

ρύπανσης. Επιπρόσθετα, διεξήχθη διεξοδική έρευνα σχετικά με τις συναρτήσεις DRF και τη σοβαρότητα της διάβρωσης. Στην εργασία των Morcillo et al [10] τα δεδομένα διάβρωσης που λαμβάνονται στα προγράμματα ISOCORRAG και MICAT, που αναλύουν τις κατηγορίες διαβρωτικότητας, συγκρίνονται με εκείνα που υπολογίζονται με βάση τα πρότυπα ISO9223-9226 [6-9] για τα τέσσερα μέταλλα αναφοράς. Οι συντελεστές συσχέτισης που λαμβάνονται για τις συναρτήσεις DRF των 4 μετάλλων δεν βελτιώθηκαν.

Πολλές συστηματικές ερευνητικές εργασίες που ακολούθησαν υποδηλώνουν ότι, οι σημαντικότερες μεταβολές, από την άποψη της ατμοσφαιρικής διάβρωσης, ήταν η μείωση της συγκέντρωσης ρύπων SO₂, η αύξηση των άλλων τύπων ατμοσφαιρικής ρύπανσης και η αύξηση της μέσης ετήσιας βροχόπτωσης και της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του 20ού αιώνα. Ο ρυθμός διάβρωσης του ανθρακούχου χάλυβα μειώθηκε εκθετικά σε μη θαλάσσιες τοποθεσίες (αστικές, βιομηχανικές και αγροτικές) και συγκεκριμένα κατά 50% για κάθε 12ετή περίοδο για βιομηχανικές και αστικές περιοχές και κάθε 16ετή περίοδο για αγροτικές περιοχές [1], κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, κυρίως λόγω της μείωσης των εκπομπών SO₂ παγκοσμίως. Μια μελέτη σχετικά με την ατμοσφαιρική διάβρωση του χαλκού, του ψευδαργύρου και του αλουμινίου, που εκτίθενται σε εξωτερικούς χώρους σε παράκτιο, αστικό βιομηχανικό και αγροτικό περιβάλλον για 18 μήνες, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ του ρυθμού εναπόθεσης χλωριόντων με το χρόνο της βροχόπτωσης επηρεάζει τη διάβρωση των τριών μη σιδηρούχων μετάλλων με τον πιο καθοριστικό (dominant) τρόπο [2]. Μελλοντικά αναμένεται ένας επίσης κυρίαρχος ρόλος της εναπόθεσης χλωριόντων στην ατμοσφαιρική διάβρωση μετάλλων στις παράκτιες και πλησίον της ακτής περιοχές της Ευρώπης [11].

Υπάρχουν άλλες μελέτες που καταγράφουν και αξιολογούν τις μακροπρόθεσμες τάσεις διάβρωσης και τη λειτουργική ζωή των βιομηχανικών προϊόντων. Οι Pourbaix [12] και McCuen et al [13] υποδεικνύουν ότι απαιτείται εξίσωση διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο, κατόπιν 4 ετούς έκθεσης, για να εκτιμηθεί η για 20-30 χρόνια διάβρωση των μετάλλων σε μια συγκεκριμένη ατμόσφαιρα, ή για 10 χρόνια για την πρόβλεψη των

υποδομών ή του κύκλου ζωής των βιομηχανικών προϊόντων. Οι Summitt και Fink [14], το 1980, ανέπτυξαν τον αλγόριθμο ζημίας από διάβρωση CDA (Corrosion Damage Algorithm) για την Πολεμική Αεροπορία των Ηνωμένων Πολιτειών (USAF). Ο CDA θεωρεί πρώτα την απόσταση από τον παράγοντα αλατότητας (θαλάσσιο αλμυρό νερό) που οδηγεί είτε στην πολύ σοβαρή (AA) κατηγορία είτε στην κρίση από τις παραμέτρους υγρασίας. Ο CDA συστήθηκε στην USAF από τον Οργανισμό Έρευνας και Τεχνολογίας του NATO (2011) ως βασικό εργαλείο, προκειμένου να επιτύχει μια αρχική εκτίμηση της ταξινόμησης της ατμοσφαιρικής διαβρωτικότητας και ως οδηγό για τις αποφάσεις συντήρησης και υλικοτεχνικής υποστήριξης (logistics) [15]. Η τελική απόφαση για τον καθορισμό των κατάλληλων διαστημάτων συντήρησης παραμένει στην ικανότητα και στην εμπειρία της τοπικής διοίκησης, με βάση το μικροκλίμα και τους ρυπαντές που μετριοούνται στο πεδίο και την ατμοσφαιρική διαβρωτικότητα [14,15]. Τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται συνήθως για την πρόβλεψη της ζημίας διάβρωσης είναι μοντέλα στατιστικής παλινδρόμησης (statistical regression models), τα οποία έχουν αποδειχθεί ότι είναι τοπικά ακριβή [16,17], αλλά περιορίζονται, όταν τα διαθέσιμα δεδομένα περιβάλλοντος και διάβρωσης χαρακτηρίζονται ως πολύ μη γραμμικά [18-20]. Η μέθοδος των τεχνητών νευρωνικών δικτύων ANN (Artificial Neural Network) για τα μέταλλα χρησιμοποιείται επίσης για τη μοντελοποίηση μη γραμμικών πολυπαραμετρικών συστημάτων [18,19], που συνήθως χρησιμοποιούν δεδομένα από (i) τη βιβλιογραφία των δοκιμών μακροχρόνιας έκθεσης των μετάλλων και (ii) τουλάχιστον πέντε ατμοσφαιρικούς σταθμούς διάβρωσης. Οι Jianping et al [21], χρησιμοποιώντας δεδομένα από τη βιβλιογραφία, μακροχρόνιας έκθεσης μετάλλων, παρουσιάζουν ένα μοντέλο ANN που υπό ορισμένες προϋποθέσεις είναι επιτυχημένο χωρίς όμως να είναι τόσο αξιόπιστο για πολύ μακροχρόνιες προβλέψεις. Τα αποτελέσματά τους είναι επίσης καλύτερα από εκείνα των Feliu et al [18,19,21]. Δεν σημειώθηκαν σημαντικά αποτελέσματα από τα περιγραφόμενα μοντέλα τεχνητών νευρωνικών δικτύων χρησιμοποιώντας δεδομένα που συλλέχθηκαν από λιγότερους από πέντε ατμοσφαιρικούς σταθμούς διάβρωσης, μετά από έρευνα στη σχετική βιβλιογραφία. Το ANN μπορεί να σχεδιαστεί και να εκπαιδευτεί για να υπολογίσει τους

ρυθμούς διάβρωσης των μετάλλων με τη χρήση μετεωρολογικών δεδομένων, δεδομένων ρύπων και τον χρόνο έκθεσης ως εισροή (input) και την πειραματική απώλεια μάζας μετάλλων ως φορέα εξόδου (output), με ένα σχετικά μικρό σφάλμα. Ένα μοντέλο ANN σχεδιασμένο και εκπαιδευμένο για την πρόβλεψη της απώλειας διάβρωσης από χάλυβα μετά από μακροχρόνια έκθεση στη Δημοκρατία της Τσεχίας υπολόγισε το σφάλμα μοντελοποίησης στο 6% [22]. Παρά το γεγονός ότι όλες οι προηγούμενες μεθοδολογίες (ISOCORRAG, ICP/UNECE και MICAT, μεθοδολογία ISO κλπ.) έχουν ορισμένους περιορισμούς και έχουν προταθεί νέα μοντέλα ατμοσφαιρικής διάβρωσης, τα οποία λαμβάνουν υπόψη τη μη γραμμικότητα της επιτάχυνσης των μεταβλητών μετεωρολογίας και ρύπανσης αντί των μέσων τιμών αυτών των παραγόντων [23], τα πρότυπα ISO [6-9] εξακολουθούν να θεωρούνται ως η μόνη αξιόπιστη και παγκοσμίως αποδεκτή μεθοδολογία για την εκτίμηση της διαβρωτικότητας περιβάλλοντος με τη μέτρηση των ρυθμών διάβρωσης τυποποιημένων δειγμάτων μετάλλων και τον προσδιορισμό της κατηγορίας διαβρωτικότητας της ατμόσφαιρας [24].

1.2 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ

Προκειμένου να επιτευχθεί μια πιο ακριβής χαρτογράφηση της τοπικής διάβρωσης με υψηλό συντελεστή συσχέτισης, ο οποίος είναι ο κύριος στόχος όλων των σχετικών επιστημονικών προγραμμάτων και ερευνών και να εκτιμηθεί η ζημία διάβρωσης σύνθετων περιβαλλόντων, όπως οι παράκτιες βιομηχανικές εγκαταστάσεις, τα αεροδρόμια, οι στρατιωτικές υποδομές, νέες προσεγγίσεις στην μοντελοποίηση της ατμοσφαιρικής διάβρωσης πρέπει να προκύψουν. Τα αποτελέσματα ειδικών περιπτωσιολογικών μελετών θα μπορούσαν να συμβάλουν στη βελτίωση των υφιστάμενων μοντέλων ή θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην κατάρτιση νέων αλγορίθμων. Οι χώρες της Ανατολικής Μεσογείου, όπως η Ελλάδα, έχουν ελάχιστα ή καθόλου συμμετάσχει σε αυτή την παγκόσμια προσπάθεια. Η Ελλάδα έχει περίπου 2.800 νησιά [25] και 13.676 χιλιόμετρα ακτογραμμής [26]. Επιπλέον, η γειτνίαση με τη θάλασσα στο μεγαλύτερο μέρος της ηπειρωτικής περιοχής αποτελεί σοβαρή ένδειξη για σχετικά υψηλό ρυθμό εναπόθεσης χλωριόντων, όπως επίσης και στην

ενδοχώρα. Στην Ελλάδα έχει παρατηρηθεί εκτεταμένη βλάβη διάβρωσης μεταλλικών κατασκευών. Αυτά τα κόστη είναι παρόντα σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής (ΚΚΖ) της υποδομής ή του βιομηχανικού προϊόντος, από την επιλογή υλικού κατασκευής, το σχεδιασμό και την εγκατάσταση, έως τα διαστήματα συντήρησης και την επισκευή.

1.3 ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα διατριβή απορρέει από την ανάγκη αποτελεσματικής μείωσης των ζημιών που προκαλούνται από τη διάβρωση στα ελικόπτερα και στις υποδομές συντήρησης των στρατιωτικών αεροδρομίων (Α/Δ). Επιδιώκει επίσης να βελτιστοποιήσει τη διαχείριση συντήρησης και να αυξήσει τη διάρκεια ζωής των αεροσκαφών (Α/Φ). Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η διαχείριση της διάβρωσης και να επιλεγεί η κατάλληλη μέθοδος προστασίας, απαιτείται η σωστή κατανόηση του τοπικού συστήματος διάβρωσης. Ως εκ τούτου, εμπορικά καθαρό αλουμίνιο, κράμα αλουμινίου με ευρεία εφαρμογή στα αεροπορικά μέσα, μη κραματοποιημένος ανθρακούχος χάλυβας, ψευδάργυρος και χαλκός έχουν χρησιμοποιηθεί για μακροχρόνια μελέτη ατμοσφαιρικής διάβρωσης, σύμφωνα με τα πρότυπα ISO και ASTM [6-9,27-31] και βιβλιογραφικής ανασκόπησης σχετικών εργασιών [32-39], σε 2 Α/Δ, σε αγροτική και παράκτια θέση και σε αγροτική και μη παράκτια θέση (ενδοχώρα) στην προσπάθεια να εκτιμηθεί ο αντίκτυπος της διάβρωσης σε στρατιωτικό υλικό και εγκαταστάσεις. Η ταξινόμηση της διαβρωτικότητας της ατμόσφαιρας των αεροδρομίων πραγματοποιήθηκε τόσο σύμφωνα με τα περιβαλλοντικά δεδομένα όσο και με μετρήσεις του ρυθμού διάβρωσης των τυποποιημένων δειγμάτων ανθρακούχου χάλυβα και αλουμινίου, του πρώτου έτους έκθεσης για 5 συνεχή έτη, σύμφωνα με τα πρότυπα ISO και ASTM. Συστηματική έρευνα, για τα 5 μέταλλα διεξάγεται επίσης για μια 4ετή περίοδο εξωτερικής έκθεσης, με βάση τον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης και τον χαρακτηρισμό των προϊόντων διάβρωσης, προκειμένου να προβλεφθεί η 30ετής διάβρωση των μετάλλων στις ατμόσφαιρες των Στρατιωτικών Α/Δ Πάχης Μεγάρων και Στεφανοβικείου Μαγνησίας. Αυτή η προσέγγιση δεν χρησιμοποίησε ευαίσθητες πληροφορίες ή διαβαθμισμένα δεδομένα.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η μεθοδολογία της διατριβής ακολουθεί τα εξής πρότυπα ISO και ASTM:

- ISO 9223:1992 / Corrosion of metals and alloys / Corrosivity of atmospheres -- Classification, determination and estimation.
- ISO 9224:1992 / Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres – Guiding values for the corrosivity categories.
- ISO 9225:1992 / Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres – Measurement of Pollution.
- ASTM International /Designation:G140-02/Standard Test Method for Determining Atmospheric Chloride Deposition Rate by Wet Candle Method.
- ISO 9226:1992/ Corrosion of metals and alloys / Corrosivity of atmospheres - Methods of determination of corrosion rates of standard specimens for the evaluation of corrosivity.
- ISO 8407:1991/ Corrosion of metals and alloys / Corrosivity of atmospheres – Removal of Corrosion Products from Corrosion Test Specimens.
- ASTM G1-90:1999/ Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- ISO 4221:1980/ Air quality Determination of mass concentration of sulphur dioxide in ambient air -Thorin spectrophotometric method.
- ASTM International /Designation:G4458-94(Reapproved 1999)/Standard Test Method for Chloride Ions in Brackish Water, Seawater and Brines.

2.1. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

2.1.1. Μέταλλα Έκθεσης

Τα μέταλλα που εκτέθηκαν στην ατμόσφαιρα των 2 Στρατιωτικών Α/Δ είναι: αλουμίνιο 1050, αλουμίνιο AlClad 2024-T3, χαλκός, ψευδάργυρος και ανθρακούχος χάλυβας (Cu 0,03-0,1%, P<0,007%).



ΕΙΚΟΝΑ 1:
Δοκίμιο AI1050

ΕΙΚΟΝΑ 2: Δοκ.
AIClad 2024-T3

ΕΙΚΟΝΑ 3:
Δοκίμιο Χαλκού

ΕΙΚΟΝΑ 4: Δοκίμιο
Ψευδαργύρου

ΕΙΚΟΝΑ 5:
Δοκίμιο Χάλυβα

2.1.2. Διαδικασία Καθαρισμού Δοκιμίων

Γενικά υπάρχουν 4 είδη καθαρισμού:

a. Ήπιος μηχανικός καθαρισμός. Πραγματοποιείται πρώτα αυτό το είδος καθαρισμού με χρήση μαλακής βούρτσας κάτω από τρεχούμενο νερό, προκειμένου να απομακρυνθούν ογκώδη διαβρωτικά προϊόντα ή σκόνη/σωματίδια που έχουν προσκολληθεί. Σε μερικές περιπτώσεις, αυτός ο ελαφρύς καθαρισμός μπορεί να αποδειχτεί αρκετός για την απομάκρυνση του συνόλου των διαβρωτικών προϊόντων, τυχόν λάσπης ή επικαθίσεων και σε αυτή την περίπτωση δεν θα χρειαστεί να προβούμε σε περαιτέρω καθαρισμό. Αυτός ο ελαφρύς καθαρισμός αποτρέπει την αποφυγή απώλειας μάζας του μετάλλου με την απομάκρυνση των διαβρωτικών προϊόντων. Εάν δεν απομακρυνθούν όλα τα διαβρωτικά προϊόντα τότε θα συνεχίσουμε με έναν ή συνδυασμό από τους παρακάτω καθαρισμούς.

b. Χημικός καθαρισμός. Περιλαμβάνει εμβάπτιση του διαβρωμένου δοκιμίου σε χημικό διάλυμα το οποίο έχει επιλεγεί για την αφαίρεση των διαβρωτικών προϊόντων με την ελάχιστη επιρροή στο μεταλλικό δοκίμιο. Αναλυτικότερα στο Παράρτημα Α του ISO8407:1991, σελ.4-6. Πολλές φορές προηγείται του χημικού καθαρισμού ελαφρύς μηχανικός καθαρισμός του δοκιμίου για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην αντίστοιχη παράγραφο. Συνήθως, με τον χημικό καθαρισμό φαίνονται τα πρώτα αποτελέσματα, αλλά αν διαβρωτικά προϊόντα παραμένουν ισχυρά προσκολλημένα σε τμήματα του μετάλλου, τότε τα δοκίμια αφαιρούνται από το διάλυμα για να υποστούν ελαφρύ μηχανικό καθαρισμό και μετά επανατοποθετούνται στο διάλυμα.

c. Ηλεκτρολυτικός καθαρισμός. Ηλεκτρολυτικές μέθοδοι, επίσης, μπορούν να

χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση διαβρωτικών προϊόντων. Μεθοδολογίες ηλεκτρολυτικού καθαρισμού της διάβρωσης στα μεταλλικά δοκίμια αναλυτικότερα στο Παράρτημα Α του ISO8407:1991, σελ.7. Πολλές φορές προηγείται του ηλεκτρολυτικού καθαρισμού ελαφρύς μηχανικός καθαρισμός του δοκιμίου για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην αντίστοιχη παράγραφο.

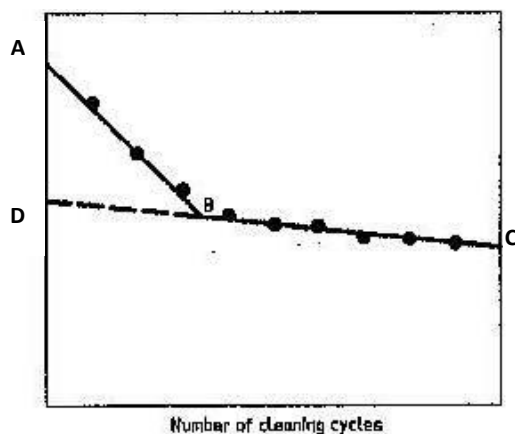
d. Έντονος μηχανικός καθαρισμός. Συμπεριλαμβάνονται απόξεση, ξύσιμο, μέθοδοι υπερήχων κ.ο.κ.. Αυτές οι μέθοδοι συχνά χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση ισχυρά προσκολλημένων (encrusted) διαβρωτικών προϊόντων. Με ξύσιμο με μαλακή βούρτσα/με ήπιο λειαντικό, πάντα με σταθερή δύναμη και όχι με απότομες κινήσεις, με χρήση ταυτόχρονα απιονισμένου νερού μπορεί να επιτευχθεί απομάκρυνση των διαβρωτικών προϊόντων. Μεγάλο μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η επικινδυνότητα απόξεσης-αφαίρεσης εκτός των διαβρωτικών προϊόντων και μετάλλου, για αυτό τον λόγο αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται μόνο εάν οι υπόλοιπες αποτύχουν στον καθαρισμό της μεταλλικής επιφάνειας.

Οποιοσδήποτε συνδυασμός μεθόδων καθαρισμού και εάν χρησιμοποιηθεί, μπορεί να είναι αναγκαίο να επαναληφθεί η διαδικασία καθαρισμού, προκειμένου να εξασφαλισθεί η ολοκληρωτική απομάκρυνση των διαβρωτικών προϊόντων. Η απομάκρυνση αυτή πρέπει να επιβεβαιωθεί με οπτική παρατήρηση. Χρήση μικροσκοπίου χαμηλής ισχύος (π.χ. X7 ή X30) είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε επιφάνεια που έχει υποστεί διάβρωση βελονισμών. Μια ιδανική διαδικασία πρέπει να αφαιρεί μόνο διαβρωτικά προϊόντα και επομένως να μην έχει ως αποτέλεσμα απώλεια μετάλλου. Δύο διαδικασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να επιβεβαιώσουν το πόσο ιδανική είναι η διαδικασία καθαρισμού. Μια διαδικασία χρησιμοποιεί ένα ελεγχόμενο δοκίμιο και ακολουθεί η δεύτερη, η οποία απαιτεί ένα συγκεκριμένο αριθμό κύκλων καθαρισμού των διαβρωμένων, μη ελεγχόμενων, δοκιμίων. Αναλυτικότερα:

A. Μη διαβρωμένα δοκίμια ελέγχου πανομοιότυπα χημικά, μεταλλουργικά και γεωμετρικά ως προς τα μη ελεγχόμενα δοκίμια, καθαρίζονται με την ίδια διαδικασία με τα

ελεγχόμενα. Ζυγίζοντας πριν και μετά τον καθαρισμό τα ελεγχόμενα δοκίμια, με ακρίβεια 5 ψηφίων, καθορίζεται απώλεια μάζας του δοκιμίου λόγω του καθαρισμού.

B. Στα διαβρωμένα δοκίμια η διαδικασία καθαρισμού πρέπει να επαναληφθεί αρκετές φορές μέχρι την απομάκρυνση των διαβρωτικών προϊόντων. Η μάζα ως προς την έκαστη ίση εκκαθάριση του ίδιου δοκιμίου δεικνύεται σε γράφημα. Σε πολλές περιπτώσεις εμφανίζεται γραμμική μεταβολή. Παρατηρούνται δύο γραμμές AB, BC διαφορετικής κλίσης. Η γραμμή AB, η οποία πολλές φορές δεν είναι ευδιάκριτη, εκφράζει την απομάκρυνση των διαβρωτικών προϊόντων. Η γραμμή BC χαρακτηρίζει την απομάκρυνση του υποστρώματος (substrate) μετά την απομάκρυνση των διαβρωτικών προϊόντων. Με παρεμβολή (extrapolation) της γραμμής BC στον άξονα που αντιστοιχεί στη μάζα, λαμβάνουμε ένα σημείο, έστω D, που χαρακτηρίζει τη μάζα σε μηδενικό αριθμό κύκλων καθαρισμού. Σε περιπτώσεις μη γραμμικότητας αντίστοιχα πρέπει να ευρεθεί η κατάλληλη παρεμβολή.



ΣΧΗΜΑ 1: Μάζα Διαβρωμένων Δοκιμίων Κατόπιν Επαναληπτικών Κύκλων Καθαρισμού [7].

Η πραγματική μάζα του δοκιμίου, κατόπιν της απομάκρυνσης των διαβρωτικών προϊόντων, θα είναι μεταξύ των B, D γεγονός το οποίο εξαρτάται στον αποκτώμενο βαθμό προστασίας από τα ίδια τα διαβρωτικά προϊόντα κατά την διάρκεια της διαδικασίας καθαρισμού [7]. Όπως γίνεται κατανοητό η προτιμώμενη μέθοδος καθαρισμού θα είναι εκείνη η οποία:

- a. Παρέχει ικανή απομάκρυνση των διαβρωτικών προϊόντων.
- b. Παρέχει χαμηλή ή μηδενική απώλεια μάζας, όταν εφαρμόζεται σε νέα μη διαβρωμένα δοκίμια (όπως μέθοδο A).

c. Παρέχει καμπύλη μάζας ως συνάρτηση των αριθμών καθαρισμού, η οποία είναι πλησίον της οριζόντιας, όταν η τελευταία έχει σχεδιαστεί όπως ανωτέρω (μέθοδος B).

Μετά τον καθαρισμό, το μεταλλικό δοκίμιο πρέπει να ξεπλυθεί σχολαστικά πρώτα με νερό βρύσης και μετά με αποσταγμένο ή απιονισμένο νερό. Μετά το δείγμα πρέπει να στεγνώσει σε φούρνο και να αφηθεί να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε ξηραντήρα κενού (desiccator). Μια άλλη μέθοδος στεγνώματος εναλλακτική της πρώτης είναι το δοκίμιο να εμβαπτιστεί σε διάλυμα αιθανόλης και μετά να στεγνώσει με χρήση στεγνωτήρα χειρός.

2.2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Πριν από την έναρξη των πειραμάτων ακολουθείται κοινή διαδικασία προετοιμασίας (με μικρές διαφοροποιήσεις) των μεταλλικών επιφανειών και στα δύο πειραματικά σκέλη. Τα δοκίμια κόβονται σε διαστάσεις $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ενώ φέρουν οπή διαμέτρου 5.5 mm , έτσι το εμβαδό της επιφάνειας του δοκιμίου είναι: $(10 \times 10) - (\pi \times (0.55)^2) \div 4 = 99.7624 \text{ cm}^2$



ΕΙΚΟΝΑ 6: Το Ποδοψάλιδο που Χρησιμοποιείται για την Κοπή των Δοκιμίων

Τα δοκίμια «μαρκάρονται» με αριθμούς για να διακρίνονται και να είναι δυνατή η μετέπειτα μελέτη τους. Πραγματοποιείται οπή για στήριξη κάθε δοκιμίου στην κατασκευή που θα τοποθετηθεί στη θέση έκθεσης με χρήση βιδών, ροδέλων και «παξιμαδιών» PVC M5.

Τα δοκίμια, πριν εκτεθούν στην ατμόσφαιρα, καθαρίζονται ως εξής:

a) Στα δοκίμια αλουμινίου (Al): Αρχικά πραγματοποιείται αλκαλικός καθαρισμός. Στη συνέχεια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και στην περίπτωση που απαιτηθεί πραγματοποιείται μηχανικός καθαρισμός με ανοξειδωτο σύρμα. Έπειτα, εκτελείται καθαρισμός με ακετόνη και αφήνονται να στεγνώσουν.

b) Στα δοκίμια χαλκού (Cu): Αρχικά πραγματοποιείται αλκαλικός καθαρισμός. Αμέσως μετά πραγματοποιείται, καθαρισμός με υδροχλωρικό οξύ με αναστολέα (ντρέκα) 1:3 για μέγιστο χρόνο 10 min, για τη διάλυση των σταθερών οξειδίων και ενεργοποίηση της επιφάνειας. Στη συνέχεια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και στην περίπτωση που απαιτηθεί πραγματοποιείται μηχανικός καθαρισμός με ανοξειδωτο σύρμα. Έπειτα, εκτελείται καθαρισμός με ακετόνη (απολίπανση) και αφήνονται να στεγνώσουν.

c) Στον ψευδάργυρο (Zn): Αρχικά πραγματοποιείται αλκαλικός καθαρισμός. Στη συνέχεια τα δοκίμια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και στην περίπτωση που απαιτηθεί πραγματοποιείται μηχανικός καθαρισμός με ανοξειδωτο σύρμα. Έπειτα, εκτελείται καθαρισμός με ακετόνη και αφήνονται να στεγνώσουν.

d) Στον χάλυβα: Αρχικά πραγματοποιείται αλκαλικός καθαρισμός. Στη συνέχεια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και στην περίπτωση που απαιτηθεί πραγματοποιείται μηχανικός καθαρισμός με ανοξειδωτο σύρμα. Έπειτα, εκτελείται καθαρισμός με ακετόνη και αφήνονται να στεγνώσουν.

Αφού εκτεθούν στην ατμόσφαιρα, τα δοκίμια ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας του εργαστηρίου, φωτογραφίζονται (σκανάρονται). Κατόπιν, καθαρίζονται από τα διαβρωτικά προϊόντα, ως εξής:

a) Στα δοκίμια αλουμινίου (Al): Αρχικά πραγματοποιείται καθαρισμός για μέγιστο χρόνο 10 min, και στη συνέχεια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό.

b) Στα δοκίμια χαλκού (Cu): Αρχικά πραγματοποιείται αλκαλικός καθαρισμός και ακολούθως καθαρισμός με υδροχλωρικό οξύ με αναστολέα (ντρέκα) 1:3 για μέγιστο χρόνο 3 min. Στη συνέχεια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και στην περίπτωση που απαιτηθεί πραγματοποιείται μηχανικός καθαρισμός με ανοξειδωτο σύρμα.

c) Στον ψευδάργυρο (Zn): Αρχικά πραγματοποιείται καθαρισμός με 25% αμμωνία. Στη συνέχεια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και στην περίπτωση που απαιτηθεί πραγματοποιείται μηχανικός καθαρισμός με ανοξειδωτο σύρμα.

d) Στον χάλυβα: Αρχικά πραγματοποιείται αλκαλικός καθαρισμός, κατόπιν καθαρισμός με υδροχλωρικό οξύ με αναστολέα (ντρέκα) 1:3, για μέγιστο χρόνο 10 min. Στη συνέχεια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και στην περίπτωση που απαιτηθεί πραγματοποιείται μηχανικός καθαρισμός με ανοξειδωτο σύρμα.

Μετά τον καθαρισμό τους από τα διαβρωτικά προϊόντα τα δοκίμια ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας του εργαστηρίου και φωτογραφίζονται (σκανάρονται).

2.3. ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗΣ / ΣΥΣΚΕΥΕΣ

2.3.1. Συσκευές Μέτρησης Θερμοκρασίας και Σχετικής Υγρασίας (Loggers)

Χρησιμοποιήθηκε μία φορητή συσκευή «Tinytag» PLUS2 (TGP-4500) του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ για καταγραφή θερμοκρασίας (internal temperature: -25°C - +85°C) και σχετικής υγρασίας (relative humidity: 0–100%) στα επιλεγμένα πεδία μακροχρόνιας ατμοσφαιρικής έκθεσης.

2.3.2. Ζυγός



ΕΙΚΟΝΑ 7: Ζυγός του Εργαστηρίου με Ακρίβεια mg.

Ο ζυγός του εργαστηρίου έχει ακρίβεια 10^{-4} gr. Έχει διακριβωθεί και πιστοποιηθεί η καλή λειτουργία του από την Υπηρεσία Διακριβώσεων (ΥΠΗΔ) Ενόπλων Δυνάμεων.

2.4. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΕΚΘΕΣΗΣ

2.4.1. Φυσική Ατμοσφαιρική Διάβρωση/ Πειράματα Πεδίου στα Στρατιωτικά Αεροδρόμια

Τα μέταλλα εκτέθηκαν σε μη προστατευμένες συνθήκες (unsheltered-outdoor).



8.



9.



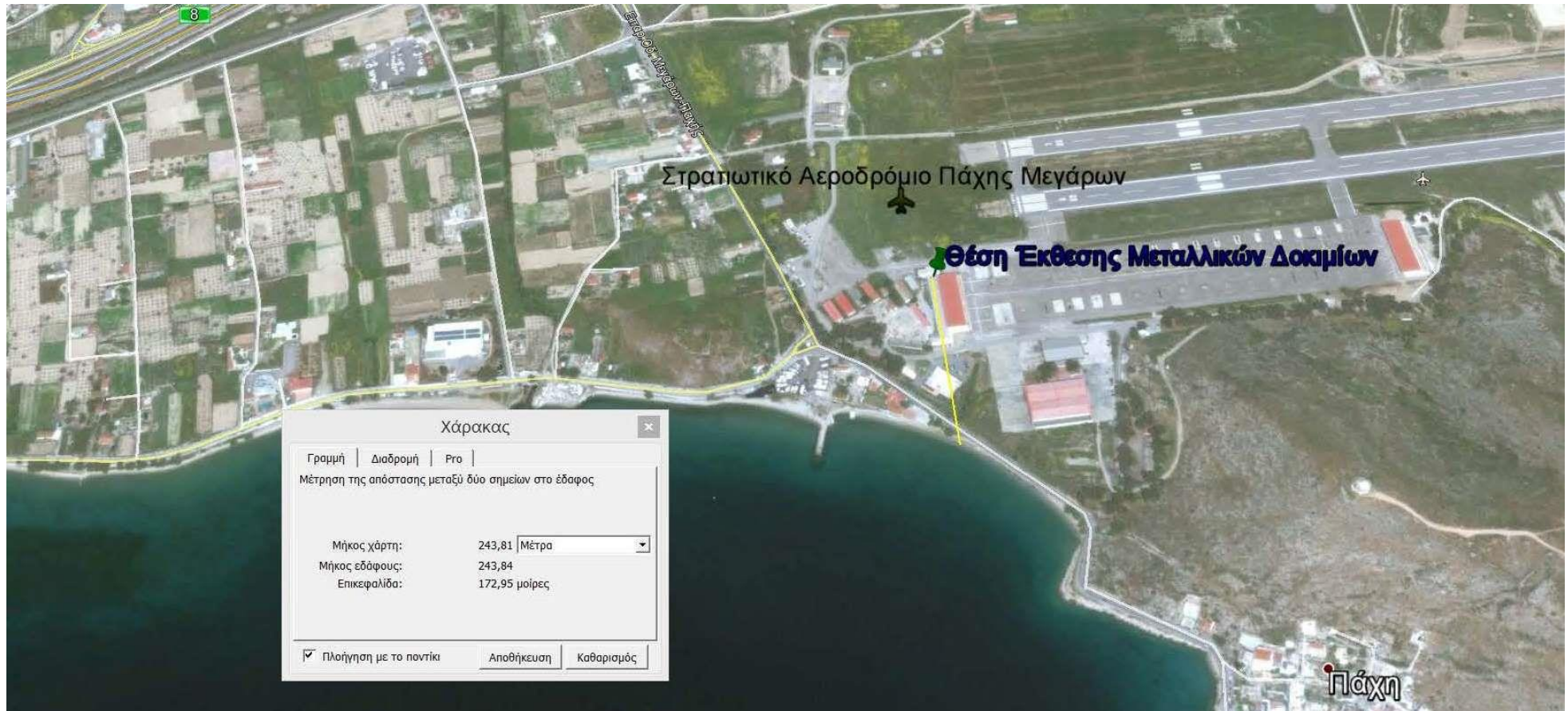
10



11

ΕΙΚΟΝΕΣ 8-11: Στις Παραπάνω Εικόνες (8-9&10-11) Δεικνύονται τα Δοκίμια στη μη Προστατευμένη (Unsheltered) Θέση Έκθεσής τους στα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου αντίστοιχα. Στις Εικόνες 9 & 10 Διακρίνεται Εντός Ερυθρού Πλαισίου η Θέση του Μετρητή Θερμοκρασίας και Σχετικής Υγρασίας Ανά Α/Δ.

2.4.2. Θέσεις Έκθεσης Δοκιμών και Αισθητήρα.



ΕΙΚΟΝΑ 12: Θέση Δοκιμών και Αισθητήρα Μέτρησης Θερμοκρασίας και Σχετικής Υγρασίας στο Α/Δ Πάχης. Εύκολα Διαπιστώνεται ότι τα Μεταλλικά Δοκίμια Απέχουν Περίπου 240 Μέτρα από την Ακτογραμμή.



ΕΙΚΟΝΑ 13: Θέση Δοκιμών και Αισθητήρα Μέτρησης Θερμοκρασίας και Σχετικής Υγρασίας στο Α/Δ Στεφανοβικείου. Εύκολα Διαπιστώνεται ότι τα Μεταλλικά Δοκίμια Απέχουν Τουλάχιστον 1.5 χιλιόμετρο από τη λίμνη Κάρλα, ενώ Απέχουν Επίσης Πάνω από 21 Χιλιόμετρα από την Ακτογραμμή.

2.5. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για την εκπόνηση της διατριβής, προκειμένου να εντοπιστούν προϊόντα της διάβρωσης ακόμα και ρωγμές που μπορούν να έχουν δημιουργηθεί, χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά από όργανα, τα οποία θα αναλυθούν στην συνέχεια. Η συμβολή των οργάνων αυτών ήταν καθοριστική στην διεξαγωγή κρίσιμων συμπερασμάτων για τα πιθανά αίτια δημιουργίας καθώς επίσης στην μετέπειτα εξέλιξη της διάβρωσης. Για την παρακολούθηση της εξέλιξης της προσβολής στα διαφορετικά περιβάλλοντα (σε διάφορους χρόνους έκθεσης) και τον χαρακτηρισμό των διαβρωμένων επιφανειών (μορφολογία και σύσταση) χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω αναλυτικές τεχνικές: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), οπτικό μικροσκόπιο, X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR) και Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM) που αναφέρονται στις επόμενες παραγράφους.

2.5.1. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM/EDS)

Με τη χρήση φασματογράφου ενεργειακής διασποράς SEM/EDS πραγματοποιήθηκε η ηλεκτρονιακή απεικόνιση και η στοιχειακή ανάλυση των επιφανειών των εξεταζόμενων μεταλλικών δοκιμίων.

2.5.1.1. Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος στηρίζεται στην αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με πολύ μικρό μήκος κύματος ($\approx 0,1$ nm) με το υπό εξέταση δείγμα. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται μέσω θερμικής εκπομπής από θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου και κατόπιν επιταχύνεται από σταθερή τάση 1–50 kV αποκτώντας συγκεκριμένο μήκος κύματος. Στη συνέχεια εστιάζεται από μαγνητικούς φακούς σε δέσμη πολύ μικρής διαμέτρου, η οποία σαρώνεται με τη βοήθεια επιπλέον πηνίων εκτροπής στην επιφάνεια του δείγματος. Η όλη διάταξη βρίσκεται σε υψηλό κενό. Τα πρωτογενή ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το δείγμα και παράγονται:

- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered), που προέρχονται από ελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων της επιφάνειας του δείγματος

(βάθους έως 100 nm).

- Δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary), χαμηλής ενέργειας ≈ 50 eV που προέρχονται από τις ανελαστικές αλληλεπιδράσεις (ιονισμό) μεταξύ των ατόμων του δείγματος και της εκπεμπόμενης δέσμης ηλεκτρονίων.
- Ακτίνες του δοκιμίου μέχρι βάθους 1 μm . Με φασματογράφο ακτίνων-X καταγράφεται το χαρακτηριστικό φάσμα του δείγματος, ενώ οι ακτίνες-X από συγκεκριμένο στοιχείο του δείγματος ως φωτεινά σημεία στην εξεταζόμενη περιοχή δίνοντας την τοπική συγκέντρωση του στοιχείου αυτού (element mapping).

2.5.1.2. Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM-EDAX, FEI QUANTA 2000.



ΕΙΚΟΝΑ 14: Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

2.5.2. Οπτικό μικροσκόπιο

Με τη βοήθεια του οπτικού μικροσκοπίου (OM) Leica DMR πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζονται στις εξεταζόμενες μεταλλικές επιφάνειες.

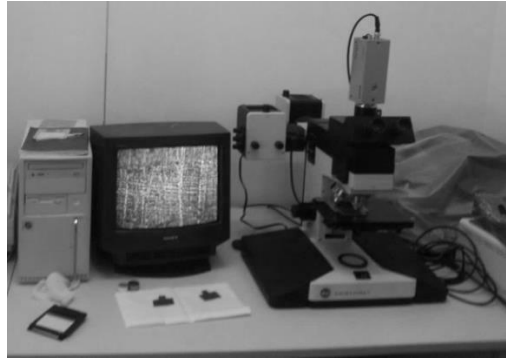
Επειδή το πιο σημαντικό τμήμα του σύνθετου μικροσκοπίου είναι το οπτικό σύστημα, δηλαδή ένα σύστημα από φακούς κατάλληλα διευθετημένους, οι ιδιότητες του οργάνου ταυτίζονται κατά κύριο λόγο με τις ιδιότητες των φακών που σχετίζονται με το φαινόμενο της διάθλασης του φωτός.

2.5.2.1. Οπτικό σύστημα

Το οπτικό τμήμα αποτελείται από δύο συγκλίνοντα ομοαξονικά συστήματα φακών που αποτελούν τον αντικειμενικό και τον προσοφθάλμιο φακό. Ο πρώτος έχει μικρή εστιακή απόσταση. Το αντικείμενο τοποθετείται λίγο πέρα από την εστία του φακού και έτσι σχηματίζεται είδωλο πραγματικό και ανεστραμμένο. Ο δεύτερος είναι ο φακός με τον οποίο ο παρατηρητής βλέπει το αντικείμενο και χρησιμεύει για να μεγεθύνει την πραγματική εικόνα που δίνει ο αντικειμενικός. Η απόσταση μεταξύ των δύο φακών πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα των εστιακών τους αποστάσεων, ώστε το είδωλο του αντικειμενικού να σχηματίζεται ανάμεσα στο οπτικό κέντρο και την κύρια εστία του προσοφθάλμιου. Συνεπώς, προκύπτει φανταστικό είδωλο, μεγεθυμένο του πρώτου ειδώλου. Τα δεδομένα αυτά υποδηλώνουν ότι το οπτικό μικροσκόπιο έχει πεπερασμένες δυνατότητες. Κατά συνέπεια, η μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα των οργάνων μικροσκοπίας εξασφαλίζεται με τη χρησιμοποίηση άλλων ακτινοβολιών με μικρότερο μήκος κύματος (π.χ. υπεριώδες, δέσμη ηλεκτρονίων κτλ). Η προϋπόθεση για την καλή λειτουργία του μικροσκοπίου, είναι η κατά το δυνατόν ευθύγραμμη διαδρομή, χωρίς εκτροπή, της φωτεινής δέσμης από κάποιο σημείο του αντικειμένου ως τον αντικειμενικό φακό. Αυτό σημαίνει ότι ο συμπυκνωτής, το περιβάλλον του αντικειμένου και ο αντικειμενικός φακός έχουν περίπου τον ίδιο δείκτη διάθλασης. Η αποτελεσματικότητα του μικροσκοπίου αυξάνεται παραπέρα με τη χρήση κατάλληλων φίλτρων.

2.5.2.2. Διάταξη οπτικού μικροσκοπίου

Για τη διεξαγωγή της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το οπτικό μικροσκόπιο της Σχολής Χημικών Μηχανικών Leitz Aristomet εξοπλισμένο με ψηφιακή κάμερα Sony CCD-Hi Resolution video camera και συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή με λογισμικό για την επεξεργασία των λαμβανόμενων φωτογραφιών.



ΕΙΚΟΝΑ 15: Η Διάταξη Οπτικού Μικροσκοπίου

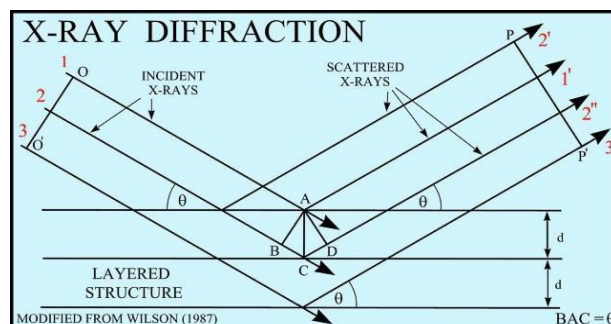
Στις περισσότερες περιπτώσεις, για καλύτερη ποιότητα φωτογραφιών και ανάλυση των μικροσκοπικών ευρημάτων χρησιμοποιήθηκε φωτογραφική μηχανή NIKON D3100.

2.5.3. XRD (X-RAY DIFFRACTION)

Με τη χρήση XRD μελετήθηκε η ανάπτυξη κρυσταλλικών προϊόντων διάβρωσης στις εξεταζόμενες μεταλλικές επιφάνειες κατά τα 4 χρόνια έκθεσης.

2.5.3.1. Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών-Χ, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg. Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση). Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι ενδεικτική της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι, μπορεί να γίνει ταυτοποίηση μιας κρυσταλλικής ένωσης σε ένα δείγμα και ημιοσοτική ανάλυση με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ .



ΣΧΗΜΑ 2: Περίθλαση των Ακτινών-Χ Από ένα Κρύσταλλο [40].

2.5.3.2. Διάταξη περιθλασίμετρου ακτίνων- X [40]

Σαν πηγή ακτινοβολίας ακτίνων- X χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία, όπου η άνοδος (αντικάθοδος) αποτελείται από στοιχεία όπως Cu, Co, Fe, Cr, Ag, Mo. Η κάθοδος αποτελείται συνήθως από νήμα W. Η λυχνία είναι συνήθως λυχνία κενού ($P < 10^{-6}$ mmHg). Προκειμένου η εκπεμπόμενη ακτινοβολία- X να είναι αυστηρά μονοχρωματική, χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο που επιτρέπει τη διέλευση της καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας. Ο ανιχνευτής, που είναι τελικός αποδέκτης της περιθλώμενης από το δείγμα ακτινοβολίας, είναι συνήθως μετρητής σπινθήρων (scintillation counter) και αποτελείται από ένα κρύσταλλο NaI ενεργοποιημένο με θάλιο. Ο άνω κρύσταλλος είναι τοποθετημένος στο παράθυρο ενός σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή για την ενίσχυση του δημιουργηθέντος σήματος. Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται σε μια περιοχή $0-90^\circ$ (συνήθως) και έχουν σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2. Η παραγωγή των ακτινοδιαγραμμάτων γίνεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή και η αξιολόγησή τους μέσω του λογισμικού Diffrac. A.T. Search Program (Siemens). Προκειμένου να γίνει σωστή εφαρμογή της μεθόδου τόσο στην ποιοτική, όσο και στην ποσοτική ανάλυση ουσιών πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη διάφοροι παράγοντες, οι κυριότεροι των οποίων είναι οι εξής:

I) Επιλογή της λυχνίας. Ως γνωστόν η λυχνία χρησιμοποιείται σαν πηγή ακτινοβολίας- X χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Η λήψη ενός ικανοποιητικού διαγράμματος περίθλασης ακτίνων- X εξαρτάται κυρίως από την επιλογή της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας Ka. Φθορισμός προκαλείται, όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει μήκος κύματος λίγο μικρότερο από το οριακό μήκος κύματος απορρόφησης των στοιχείων του δείγματος. Στην ποιοτική ανάλυση προτιμώνται μικρού μήκους κύματος ακτινοβολίες (λυχνίες Ag ή Mo) για ανόργανα μεταλλικά υλικά που έχουν συνήθως μεγάλη συμμετρία και μικρό μέγεθος στοιχειώδους κρυστάλλου. Μέσου μήκους κύματος ακτινοβολία (Cu ή Co) χρησιμοποιείται για δομές με χαμηλότερη συμμετρία, για μίγματα ουσιών και για μεγαλύτερους στοιχειώδεις κρυστάλλους. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή της λυχνίας είναι η

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ διαχωριστότητα και η ευαισθησία. Όσο αυξάνει το λ αυξάνει και η διαχωριστότητα. Όσο όμως η γωνία πλησιάζει τις 90° , τόσο παρατηρείται μικρότερη μεταβολή του d συναρτήσει του λ .

II) Το φίλτρο χρησιμοποιείται, προκειμένου να υπάρχει αυστηρά καθορισμένη ποιότητα και ποσότητα μονοχρωματικής ακτινοβολίας από την πηγή (λυχνία). Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στην ιδιότητα κάθε στοιχείου να απορροφά ακτινοβολίες με μήκος κύματος μεγαλύτερο του οριακού μήκους κύματος απορρόφησης του στοιχείου.

III) Η ευθυγράμμιση του οργάνου. Τα οπτικά τμήματα, που συνιστούν το περιθλασίμετρο, πρέπει να είναι πλήρως ευθυγραμμισμένα, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται περιθλώμενη δέσμη ορθής γωνίας και η μέγιστη δυνατή ένταση και διαχωριστότητα.

IV) Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου. Η επιτυχημένη λειτουργία του περιθλασίμετρου εξαρτάται από τις επιλεγόμενες συνθήκες λειτουργίας του.

Στην παρούσα εργασία το κάθε δοκίμιο τοποθετείται χωρίς να υποστεί κάποια προετοιμασία στον ειδικό δίσκο και στη συνέχεια στο θάλαμο του μηχανήματος. Η γωνία επιλέγεται με βάση τα αναμενόμενα προϊόντα διάβρωσης και την αναμενόμενη απόστασή τους από την επιφάνεια του δοκιμίου καθώς μεγαλύτερη γωνία συνεπάγεται βαθύτερη δεισδύση των ακτινών X. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στις Εικόνες 16 και 17.



ΕΙΚΟΝΑ 16: Διάταξη Περιθλασίμετρου Ακτίνων-X



ΕΙΚ. 17: Συσκευή Περιθλασης Ακτίνων X

2.5.4. Φασματοφωτόμετρο με Μετασχηματισμό Fourier FT-IR4200 της Jasco και του Λογισμικού Spectra Manager [41-56]

Με τη χρήση φασματοφωτόμετρου με μετασχηματισμό Fourier πραγματοποιήθηκε διερεύνηση ύπαρξης άμορφων προϊόντων διάβρωσης στα δοκίμια χάλυβα

2.5.4.1.Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία αποτελεί τμήμα της Φυσικοχημείας και ασχολείται με τη μελέτη της αλληλεπίδρασης της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η φασματοσκοπία ανήκει στις φυσικοχημικές μεθόδους ανάλυσης της ύλης, όπου μετράται η ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος (λ) ή της συχνότητας.

Η υπέρυθη φασματοσκοπία αποτελεί μια απλή τεχνική για την ανάλυση στερεών, υγρών ή αέριων υλικών και βιολογικών συστημάτων, η δε απαιτούμενη προς ανάλυση ποσότητα του υλικού είναι αρκετά μικρή (μερικά μg). Η νέα γενιά φασματοφωτόμετρων υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier έχει διευρύνει την χρήση τους και σε περισσότερα πολύπλοκα συστήματα, όπως είναι τα υδατικά διαλύματα βιολογικών μορίων και βιοπολυμερών. Η υπέρυθη φασματοσκοπία είναι περισσότερο εύχρηστη, συγκρινόμενη με την NMR (πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού), την EPR (ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού) ή την υπεριώδη φασματοσκοπία, γιατί δεν απαιτεί ειδικές συνθήκες ή καταστάσεις του μορίου, ώστε να ληφθεί το φάσμα.

2.5.4.2.Υπέρυθη (IR) Φασματοσκοπία – Ιστορική Αναδρομή

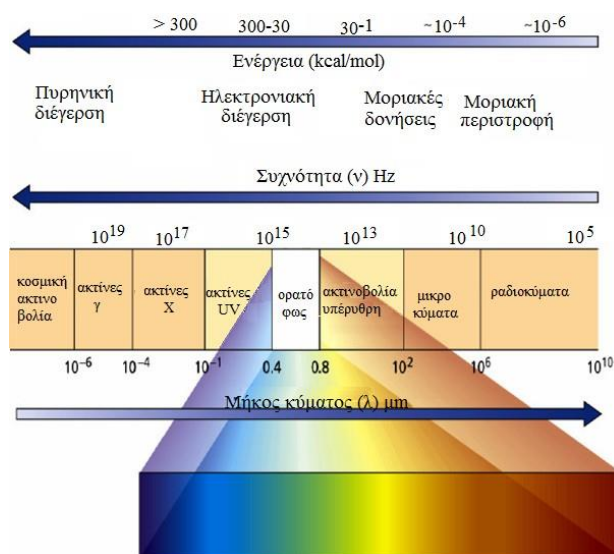
Ο Sir William Herschel ανακάλυψε την υπέρυθη (infrared – IR) ακτινοβολία στα 1800. Σε ένα κλασικό πείραμα που αναδεικνύει τη μεγάλη σημασία του σωστού σχεδιασμού για την επιτυχία ενός πειράματος, ο Herschel ερευνούσε την ενέργεια που συνδέεται με τα διάφορα μήκη κύματος του φωτός στην ορατή περιοχή του φάσματος. Το ηλιακό φως εστιαζόταν σε ένα πρίσμα, για να παραχθεί το ευρέως γνωστό ορατό φάσμα. Στη συνέχεια, ένα θερμόμετρο μετακινείτο αργά κατά μήκος του ορατού φάσματος από το ιώδες ως το ερυθρό φως και η θερμοκρασία που έδειχνε, καθώς διέσχιζε το φάσμα

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ καταγραφόταν. Καθώς ο Herschel μετρούσε τις θερμοκρασίες του ερυθρού, γαλάζιου, πράσινου, κίτρινου, πορτοκαλί και ερυθρού φωτός, παρατήρησε ότι όλα τα χρώματα είχαν θερμοκρασίες υψηλότερες από ένα θερμόμετρο-μάρτυρα κι ότι οι θερμοκρασίες αυξάνονταν, όταν μετακινούσε το θερμόμετρο από το ιώδες προς το ερυθρό φώς του φάσματος. Αφού κατέγραψε το γεγονός, ο Herschel αποφάσισε να μετρήσει τη θερμοκρασία ακριβώς χαμηλότερα από την ερυθρή περιοχή του φάσματος σε μια περιοχή, όπου δεν φαινόταν να υπάρχει ηλιακό φώς. Προς μεγάλη του έκπληξη, ανακάλυψε ότι αυτή η περιοχή είχε την υψηλότερη θερμοκρασία από όλες τις προηγούμενες. Ο Herschel έκανε κι άλλα πειράματα πάνω σε αυτό που ονόμασε “calorific rays” και βρήκε ότι αυτές μπορούσαν να ανακλαστούν (reflected), να διαθλαστούν (refracted), να απορροφηθούν (absorbed) και να μεταδοθούν (transmitted) διαμέσου των υλικών, όπως ακριβώς και το ορατό φως. Από αυτά τα ευρήματα, ο Herschel ορθά συμπεράνε ότι θα πρέπει να υπάρχει και φως μη ορατό από το ανθρώπινο μάτι, πέρα (χαμηλότερα) από την ερυθρή περιοχή του ορατού φάσματος. Αυτές οι “calorific rays” αργότερα μετονομάστηκαν σε υπέρυθρο φως. Τα πειράματα με το υπέρυθρο φως συνεχίστηκαν και οδήγησαν στην κατασκευή του πρώτου φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου το 1835. Κατόπιν, η υπέρυθρη φασματοσκοπία διαδόθηκε ταχύτατα, χάρη στη συμβολή ειδικών επιστημόνων στον τομέα αυτό, όπως οι Coblentz και Angstrom. Οι πρωτοποριακές εργασίες αυτών κατά τις δεκαετίες μεταξύ 1850 και 1900, καθιέρωσαν την υπέρυθρη φασματοσκοπία ως σημαντικό εργαλείο στο χαρακτηρισμό ενώσεων καθώς και στην αστρονομία. Τέλος, το 1930 η υπέρυθρη φασματοσκοπία αρχίζει να χρησιμοποιείται στην οργανική χημεία για την ταυτοποίηση των ενώσεων, ενώ αργότερα η βιομηχανία χρησιμοποιεί τη μέθοδο για ποσοτική ανάλυση.

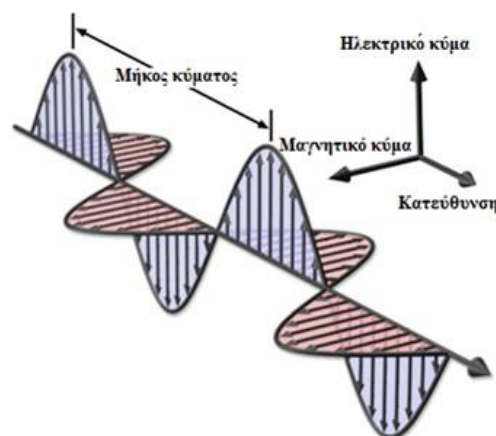
2.5.4.2.1. Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία

Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα καλείται το εύρος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, το οποίο εκπέμπεται από τις κοσμικές ακτινοβολίες. Συμπεριλαμβάνει ακτινοβολίες με μήκη κύματος 10^9 nm μέχρι τα ραδιοκύματα με μήκη κύματος μεγαλύτερα των 1000 km.

Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα αποτελείται από ακτίνες γ και X, το υπεριώδες φως (UV), την ορατή περιοχή (VIS), το υπέρυθρο φως (IR) και τα μικροκύματα (Σχήμα 3). Οι ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες κινούνται με την ταχύτητα του φωτός και η διαφορά τους έγκειται μόνον στην συχνότητα εκπομπής και επομένως στην ενέργειά τους, με συνέπεια τα βιοχημικά αποτελέσματα που προκαλούν όταν προσπίπτουν σε ένα βιολογικό σύστημα, να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Το ορατό και το υπέρυθρο φως αποτελούν τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, το οποίο είναι μια συνεχής περιοχή της ενέργειας του φωτός, το λεγόμενο συνεχές φάσμα. Το φως μπορεί να περιγραφεί ως συνδυασμός ενός ταλαντευόμενου ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου, που είναι κάθετα μεταξύ τους και προς την κατεύθυνση μετάδοσής τους (Σχήμα 4).



ΣΧΗΜΑ 3: Ηλεκτρομαγνητικό Φάσμα.



ΣΧ. 4: Παράσταση Ηλεκτρομαγνητικού Κύματος προς την Κατεύθυνση Διάδοσης.

Το ηλεκτρικό πεδίο περιγράφεται από το μήκος κύματος (λ), δηλαδή το μήκος ενός κύκλου ή από τη συχνότητα (ν), δηλαδή τον αριθμό των κύκλων που διέρχονται από ένα σημείο σε χρόνο ενός δευτερολέπτου. Το μήκος κύματος και η συχνότητα συνδέονται με τη σχέση: $\lambda = \nu \times c$, όπου c η ταχύτητα του φωτός ίση με $3 \cdot 10^{10}$ cm/s. Το μήκος κύματος μιας ακτίνας καθορίζει επακριβώς τη θέση της στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Στην φασματοσκοπία υπέρυθρου χρησιμοποιείται ο κυματάριθος που ορίζεται ως το αντίστροφο του μήκους κύματος. Ο κυματάριθος εκφράζει την ενέργεια όπως φαίνεται από τη σχέση:

$$E = hc/\lambda = h\nu$$

Αυξανόμενου του μήκους κύματος μειώνεται η ενέργεια και αντίστροφα. Ο κυματάρθρωπος εκφράζει τον αριθμό των κύκλων που περιέχονται σε ένα cm και συμβολίζεται ως εξής:

$$v=(\text{cm}^{-1})=1/\lambda(\text{cm})=1/\mu\times 10000$$

Το υπέρυθρο φάσμα διαιρείται σε τρεις περιοχές: το εγγύς IR (800 nm ως 2,5 μm), το μέσο IR (2,5 μm έως 50 μm) και το άπω IR (50 μm έως 300 μm). Η ενέργεια του ηλιακού φωτός μεταξύ 1.2 και 6 kJ.mol⁻¹ (0.3-15 kcal.mol⁻¹) είναι αρκετή να διεγείρει τις ταλαντώσεις μορίων, τα οποία την απορροφούν (Πίνακας 1). Το φάσμα των ακτινοβολιών από 400 μέχρι 4000 cm⁻¹, δηλαδή η υπέρυθη περιοχή, ορίζει την κοινή περιοχή του φάσματος των δονήσεων. Το ορατό και το υπεριώδες φως έχουν περίπου δέκα φορές μεγαλύτερη ενέργεια από το υπέρυθρο, οπότε η ηλεκτρονική δυναμική ενέργεια του μορίου μεταβάλλεται με τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις και για αυτό η ορατή και υπεριώδης φασματοσκοπία καλείται και ηλεκτρονική φασματοσκοπία.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Ενεργειακό Φάσμα Κοσμικής Ακτινοβολίας*.

	Μήκος κύματος (λ)	Κυματάρθρωπος (cm ⁻¹)	Συχνότητα (Hz)	Ενέργεια (Kcal/mol)
Ραδιοκύματα	3 X 10 ³ m	3.33X 10 ⁻⁶	10 ⁵	9.51 X 10 ⁻⁹
	0.3	0.0333	10 ⁹	9.51 X 10 ⁻⁵
Μικροκύματα	0.0006 m	16.6	4.98 X 10 ¹¹	0.0457
Άπω IR	600 μm	333	10 ¹³	0.951
	30 μm			
Ορατό	0.8 μ	1.25 X 10 ⁴	3.75 X 10 ¹⁴	35.8
	800 nm			
	400 nm	2.5 X 10 ⁴	7.5 X 10 ¹⁴	71.5
UV	150 nm	6.06 X 10 ⁴	19.98 X 10 ¹⁴	190
Ακτίνες X	5 nm	2 X 10 ⁶	6 X 10 ¹⁶	5.72 X 10 ⁵
Ακτίνες γ	10 ⁻⁴ nm	10 ¹¹	3 X 10 ²¹	2.861 10 ⁸

2.5.4.3. Φασματοσκοπία μοριακών δονήσεων (*Vibrational spectroscopy*)

Στην φασματοσκοπία μοριακών ταλαντώσεων συμπεριλαμβάνεται η υπέρυθη και Raman φασματοσκοπία, οι οποίες αν και δεν στηρίζονται στην ίδια αρχή, όμως είναι συμπληρωματική η μία της άλλης. Η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου συνήθως δεν μελετάται μαζί με την υπεριώδη ή ορατή φασματοφωτομετρία, επειδή υπάρχουν βασικές διαφορές στον τρόπο απορρόφησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Έτσι, η απορρόφηση υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας συνεπάγεται την μετάβαση των ηλεκτρονίων από την βασική (θεμελιώδη) κατάσταση στη διεγερμένη. Τα φάσματα που προκύπτουν, χαρακτηρίζονται από

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ
ταινίες μεγάλου εύρους. Αντίθετα, η απορρόφηση της υπέρυθρης προκαλεί διεγέρσεις των
σταθμών δόνησης (ταλάντωσης) και περιστροφής των μορίων, τα δε φάσματα παρουσιάζουν
ταινίες απορρόφησης μικρού εύρους.

2.5.4.4. Φάσματα δόνησης πολυατομικών μορίων-αριθμός δονήσεων

Κατά την φασματοσκοπική μελέτη των δονήσεων ενός διατομικού ατόμου στηρίζεται
κανείς στο πρότυπο του αρμονικού ταλαντωτή. Με βάση την θεώρηση αυτή μπορούν να
χρησιμοποιηθούν οι συχνότητες δόνησης για τον υπολογισμό των σταθερών δεσμών των
διατομικών μορίων. Σε ένα πολυατομικό μόριο έχει υπολογισθεί ότι η εσωτερική κίνηση
μπορεί να χαρακτηριστεί από ένα σύνολο σταθερών, που με βάση τον αρμονικό ταλαντωτή,
περιέχει μία σταθερά για κάθε ζεύγος ατόμων που αλληλεπιδρούν μέσα στο μόριο.

Σε κάθε διατομικό μόριο υπάρχουν δύο δονήσεις από τις οποίες η μία οφείλεται στην
έκταση και η άλλη στην συμπίεση του χημικού δεσμού κατά μήκος του άξονά του. Στην
περίπτωση όμως ενός πολυατομικού μορίου υπάρχουν πολύ περισσότερες δυνατότητες
δόνησης. Για την περιγραφή αυτών απαιτείται ο καθορισμός της θέσης κάθε ατόμου ως προς
τα υπόλοιπα του μορίου. Η θέση κάθε ατόμου καθορίζεται από τρεις συντεταγμένες και
επομένως n άτομα απαιτούν $3n$ συντεταγμένες ή βαθμούς ελευθερίας (degrees of freedom). Η
θέση του κέντρου βάρους του μορίου και επομένως η μεταφορική του κίνηση καθορίζεται με
τρεις βαθμούς ελευθερίας. Επίσης ο προσανατολισμός στο χώρο απαιτεί άλλους τρεις
βαθμούς ελευθερίας. Επομένως για την περιγραφή ενός μη γραμμικού μορίου απαιτούνται
 $3n-6$ βαθμοί ελευθερίας. Στην περίπτωση γραμμικών μορίων ο αριθμός μειώνεται σε $3n-5$,
επειδή η περιστροφή περί τον άξονα του γραμμικού μορίου δεν είναι ορατή και δεν προκαλεί
μεταβολή της ενέργειας στο μόριο. Για να δώσει επομένως ένα μόριο υπέρυθρο φάσμα, πέραν
από τους κανόνες επιλογής, θα πρέπει να εμφανίζει ηλεκτρική διπολική ροπή. Αν δύο
σωμάτια με φορτία q^+ και q^- το καθένα βρεθούν σε απόσταση r , τότε η ηλεκτρεγερτική
δύναμη F δίνεται από τον νόμο του Coulomb. Επίσης στα μόρια του αιθυλενίου και
εξαφθοροβενζολίου κάθε δεσμός C-H και C-F εμφανίζει διπολική ροπή, αν και τα μόρια αυτά

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ
είναι συμμετρικά και στο σύνολό τους δεν εμφανίζουν διπολική ροπή. Η περιγραφή των τρόπων δόνησης μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους. Συνήθως χρησιμοποιείται εκείνη η περιγραφή κατά την οποία οι περιοδικές κινήσεις των ατόμων λαμβάνουν χώρα ακριβώς στην ίδια συχνότητα. Οι δονήσεις αυτές του μορίου καλούνται κανονικές δονήσεις (normal vibrations). Στις κανονικές δονήσεις όλα τα άτομα περνούν συγχρόνως από την θέση ισορροπίας τους και φθάνουν στις ακραίες θέσεις τους την ίδια στιγμή, κατά την διάρκεια της ταλάντωσης. Οι τρόποι δόνησης ενός μορίου χαρακτηρίζονται ως εξής:

Δονήσεις τάσης (stretching vibrations), έχουμε όταν δύο άτομα πάλλονται μεταξύ των έτσι, ώστε να μεταβάλλεται η μεταξύ των απόσταση. Η απαιτούμενη ενέργεια είναι μεγαλύτερη εκείνης των δονήσεων κάμψης.

Δονήσεις κάμψης ή ψαλλίδισης (bending ή scissoring vibrations) χαρακτηρίζονται από συνεχείς μεταβολές της γωνίας που σχηματίζουν δύο δεσμοί.

Δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations) εμφανίζονται, όταν η ομάδα των ατόμων $-CH_2-$ δονείται εντός του επιπέδου H-C-H (in- plane).

Δονήσεις συστροφής (twisting vibrations) λαμβάνουν χώρα όταν μια ομάδα τριών ατόμων συστρέφεται γύρω από το δεσμό σύνδεσης με το υπόλοιπο μόριο. + σημαίνει κίνηση πάνω από το επίπεδο της σελίδας και - κάτω από τούτο (out-of-plane).

Δονήσεις σείσης (wagging vibrations) παρατηρούνται, όταν τα άτομα που είναι συνδεδεμένα μέσω τρίτου, μπορούν να παλινδρομούν εκτός επιπέδου σε φάση.

Από τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι, όταν αυξάνει ο αριθμός των ατόμων ενός μορίου αυξάνει και ο αριθμός των δονήσεων, με αποτέλεσμα η φυσική ερμηνεία κάθε ταινίας του φάσματος να καθίσταται πολύπλοκη. Στην πράξη δεν απαιτείται η ερμηνεία όλων των δονήσεων. Διαπιστώθηκε ότι η δόνηση των δεσμών ενός ζεύγους ατόμων απορροφά σε παραπλήσια πάντα περιοχή και ότι η συχνότητα απορρόφησης πολλές φορές είναι ανεξάρτητη από το υπόλοιπο μόριο.

2.5.4.5. Λήψη φασμάτων

Τα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρου εμφανίζονται, όταν η προσπίπτουσα υπέρυθρη ακτινοβολία έχει την συχνότητα δόνησης του μορίου. Για να ληφθούν φάσματα υπέρυθρου, η φωτεινή δέσμη όλων των συχνοτήτων διέρχεται από μέσα από το προς μελέτη υλικό και μετράται η διαπερατότητα επί τοις εκατόν (% T) ή η απορροφητικότητα (A). Για το σκοπό αυτό, αν το δείγμα είναι διάλυμα, τοποθετείται σε ειδική κυψελίδα που επιτρέπει την διέλευση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Συνήθως, χρησιμοποιούνται κυψελίδες από NaCl, KBr, KRS-5. Στην περίπτωση της άπω υπέρυθρου περιοχής δεν χρησιμοποιούνται τα παραπάνω υλικά, γιατί είναι αδιαφανή, αλλά κυψελίδες από πολυαιθυλένιο. Το πάχος της κυψελίδας κυμαίνεται από 0.01mm και 5 mm, εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το είδος του προς μελέτη υλικού. Για τη λήψη των φασμάτων στερεών υλικών χρησιμοποιείται η μέθοδος παρασκευής διάφανων δισκίων (pellets) με την βοήθεια κατάλληλης πρέσας. Προκειμένου να παρασκευαστούν οι παστίλιες, ακολουθείται η εξής διαδικασία: Κατ' αρχήν σε ιγδίο από αγάτη τοποθετούνται ελάχιστες ποσότητες από το προς μελέτη δείγμα (απαλλαγμένο από υγρασία) και από το κατάλληλα επεξεργασμένο (απαλλαγμένο από υγρασία) ότι KCl σε αναλογία 10:200. Πρέπει να αναφερθεί στη συγκεκριμένη περίπτωση ότι το KCl είναι το κατάλληλο υπόστρωμα, εφόσον δεν απορροφά στη μέση υπέρυθρη περιοχή ($300-5000\text{ cm}^{-1}$). Αφού το παραπάνω μίγμα ομογενοποιηθεί πολύ καλά, τοποθετείται σε κατάλληλο φορέα, ο οποίος με την σειρά του εισέρχεται στην ειδική θέση της πρέσας, όπου και παραμένει τόσο, ώστε να δημιουργηθεί το επιθυμητό δισκίο. Το δισκίο αυτό με τη σειρά του μεταφέρεται σε κατάλληλο υποδοχέα και προσαρμόζεται στην προς μέτρηση θέση του φασματοφωτόμετρου έτσι, ώστε η εξερχόμενη από την πηγή ακτινοβολία να διέρχεται από το κέντρο της παστίλιας.



ΕΙΚΟΝΑ 18: Δισκίο (Παστίλια) KCl

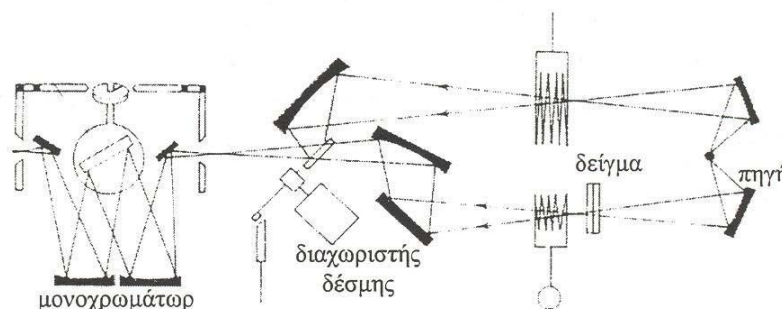
Σήμερα τα περισσότερα φασματοφωτόμετρα υπερύθρου είναι άμεσα συνδεδεμένα με εξάρτημα ATR (Attenuated Total Reflection-Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση) και το δείγμα μπορεί να μελετηθεί ως έχει, αρκεί το πάχος του να είναι διαπερατό από το φως.

2.5.4.5.1. Φασματοφωτόμετρα Υπερύθρου

Τα φασματοφωτόμετρα υπερύθρου απορρόφησης διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα φασματοφωτόμετρα διασποράς (dispersive spectrophotometers) και τα φασματοφωτόμετρα με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR, Fourier Transform Infrared).

3.5.4.5.2. Φασματοφωτόμετρα Υπερύθρου Διασποράς

Τα φασματοφωτόμετρα διασποράς ή κλασσικά φασματοφωτόμετρα αποτελούνται από την πηγή της υπερύθρης ακτινοβολίας, τον χώρο του δείγματος, τον μονοχρωμάτορα που αναλύει την ακτινοβολία στα μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται, και τον ανιχνευτή ακτινοβολίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα.



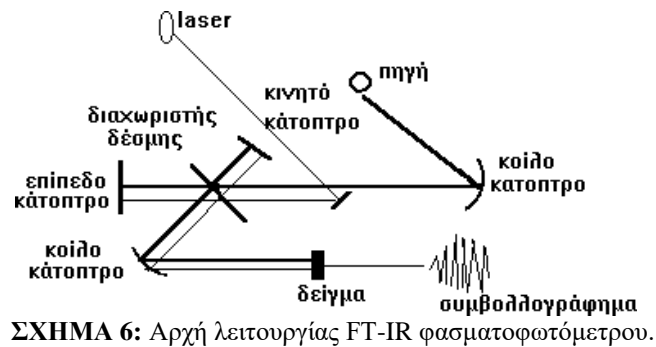
ΣΧΗΜΑ 5: Σχηματική Παράσταση του Φασματοφωτόμετρου Διασποράς.

Η παραγόμενη ακτινοβολία από την πηγή, διαχωρίζεται σε δύο δέσμες με σύστημα επιπέδων κατόπτρων, τα οποία βρίσκονται σε μικρή απόσταση μεταξύ τους. Η μία δέσμη διέρχεται μέσω του συστήματος αναφοράς (τυφλό), ενώ η άλλη διέρχεται από το δείγμα. Ένα σύστημα παλλόμενων κατόπτρων ή διακόπτη (chopper) επιτρέπει την περιοδική διέλευση της δέσμης μέσω του δείγματος και της αναφοράς για να προσπέσει τελικά στο μονοχρωμάτορα. Τέλος η δέσμη διέρχεται από έναν πολλαπλασιαστή και καταλήγει στο καταγραφικό ως κύμανση.

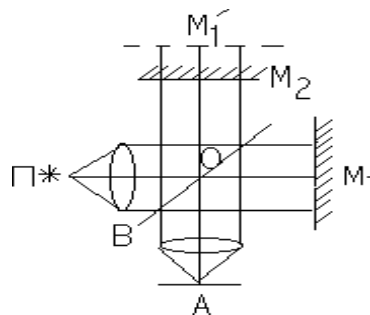
2.5.4.5.3. Φασματοφωτόμετρα Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier

Στην υπερύθη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier, ένα φάσμα το οποίο θεωρείται απεριοδική κυματική ομάδα, λαμβάνεται στο σήμα εξόδου, αφού υποστεί ολοκλήρωση κατά Fourier. Το πλεονέκτημα στηρίζεται στο συμβολόμετρο, το οποίο

επεξεργάζεται συγχρόνως ολόκληρη τη φασματική περιοχή, σε αντίθεση με τα κλασσικά φασματοφωτόμετρα στα οποία η επεξεργασία γίνεται σε μικρά βήματα για κάθε φασματικό στοιχείο. Η διάταξη ενός φασματοφωτόμετρου Fourier δίνεται στο Σχ. 6, όπου διακρίνονται η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο, ο χώρος του δείγματος και ο ανιχνευτής υπέρυθρου. Επίσης φαίνεται και μια πηγή laser, η οποία χρησιμοποιείται για τη δημιουργία εσωτερικής αναφοράς, της μέτρησης των κυματαριθμών και την ρύθμιση της διάρκειας των παλμών.



Το βασικό τμήμα κάθε φασματοφωτόμετρου με μετασχηματισμό Fourier αποτελεί το συμβολόμετρο Michelson, το οποίο ανακαλύφθηκε το 1891 από τον A. Michelson (Σχήμα 7). Το συμβολόμετρο αποτελείται από δύο κάτοπτρα M1 και M2 εκ των οποίων το ένα παραμένει σταθερό, το δε άλλο κινείται, ενώ τα επίπεδα αυτών παραμένουν κάθετα μεταξύ τους. Ανάμεσα από τα δύο κάτοπτρα υπάρχει ο διαχωριστής δέσμης 50/50 (beam splitter) και χωρίζει την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε δύο δέσμες ίσης έντασης.



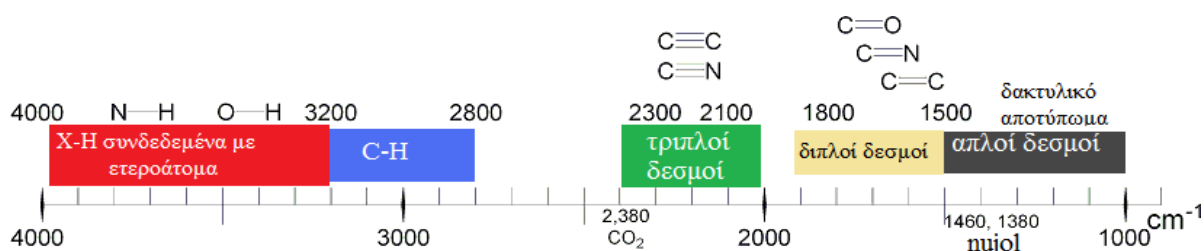
ΣΧΗΜΑ 7: Σχηματική Παράσταση Συμβολόμετρου Michelson. Π=Πηγή Υπέρυθρου Ακτινοβολίας, M1=Ακίνητο Κάτοπτρο Μίξης, M1'=Είδωλο του M1, M2=Κινητό Κάτοπτρο, B=Διαχωριστής Δέσμης (Beam Splitter), A= Αναλυτής.

Η μια δέσμη προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο, ενώ η άλλη στο κινητό. Μετά την

ανάκλασή τους στα αναφερόμενα κάτοπτρα επιστρέφουν στο διαχωριστή δέσμης, όπου συμβάλλουν. Μετά τη συμβολή, τμήμα της ακτινοβολίας οδηγείται στο χώρο του δείγματος, ενώ το υπόλοιπο τμήμα επιστρέφει στην πηγή ακτινοβολίας. Η διαφορά διαδρομής των δύο φωτεινών δεσμών είναι $2(OM1 - OM2) = \delta$. Αν το κινητό κάτοπτρο κινείται βηματικά και η διαφορά διαδρομής είναι μηδέν ή ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος της φωτεινής ακτίνας ($\delta = n\lambda$), παρατηρείται ενίσχυση της ακτινοβολίας. Αν η διαφορά είναι $\delta = (n+1/2)\lambda$ τότε έχουμε απόσβεση και η ακτινοβολία επιστρέφει στην πηγή.

2.5.4.5.4. Ανάλυση φάσματος

Το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση και στην απόδοση της μοριακής δομής μιας ένωσης, δηλαδή για τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και τη διάταξή τους στο χώρο, δίνοντας ουσιαστικά το δακτυλικό αποτύπωμα της δεδομένης ένωσης. Επειδή το IR φάσμα λειτουργεί σαν το δακτυλικό αποτύπωμα της δεδομένης ένωσης, γι' αυτό και η περιοχή του φάσματος μεταξύ 1500 cm^{-1} και 400 cm^{-1} ονομάζεται περιοχή “δακτυλικού αποτυπώματος”. Επιπλέον, κατά την ερμηνεία ενός φάσματος λαμβάνονται πάντα υπόψη συγκεκριμένες ταινίες, στις οποίες αναμένεται να απορροφούν οι χαρακτηριστικές ομάδες που απαρτίζουν το μόριο της ένωσης και οι οποίες δε διαφέρουν σε θέση σημαντικά από ένωση σε ένωση. Έτσι, το υπέρυθρο φάσμα υποδιαιρείται, για λόγους ευκολίας, σε επιμέρους περιοχές ανάλογα με τις χαρακτηριστικές ομάδες του μορίου. Στο Σχήμα 8 δίνονται οι συχνότητες στις οποίες εμφανίζονται στο IR φάσμα οι χαρακτηριστικές ομάδες οργανικών ενώσεων ή βιολογικών μορίων.



ΣΧΗΜΑ 8: Διαχωρισμός του IR Φάσματος σε Επί Μέρους Περιοχές, Όπου Εμφανίζονται οι Χαρακτηριστικές Ομάδες Οργανικών Ενώσεων.

Από την άλλη πλευρά, επειδή το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας είναι

συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων (συγκέντρωση), προκύπτουν από το IR φάσμα πληροφορίες και ως προς τη συγκέντρωση ενός συστατικού σε ένα δείγμα, συγκρίνοντας την ένταση μιας χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης προς την ένταση της ίδιας ταινίας ενός φάσματος που περιέχει γνωστή συγκέντρωση του προς ανάλυση συστατικού. Επίσης η σχετική μεταβολή των εντάσεων των χαρακτηριστικών ταινιών δίνει πληροφορίες και για το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται το εξεταζόμενο μόριο. Στην πράξη για να αποδώσουμε τις χαρακτηριστικές ομάδες των χημικών ενώσεων πρέπει να αναζητήσουμε στο φάσμα όλες τις θέσεις απορρόφησής τους (εφόσον υπάρχουν) και όχι μόνον μία. Διαφορετικά εξαγονται λανθασμένα συμπεράσματα. Οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των χημικών ομάδων στην υπέρυθρη περιοχή δίνονται αναλυτικά στους Πίνακες 2-5 στην [41], σελ 57-60.

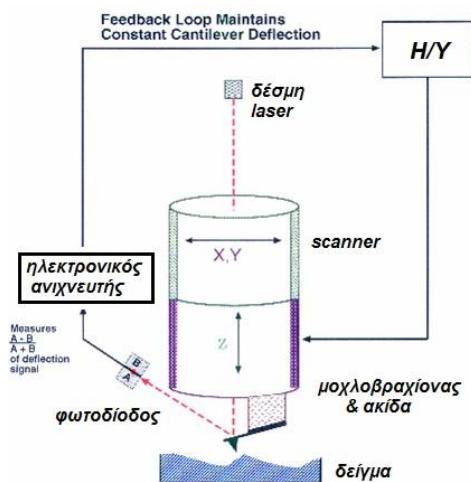
2.5.5. Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM) [57]

Με τη χρήση μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM) πραγματοποιήθηκε μορφολογική εξέταση της επιφάνειας των κραμάτων αλουμινίου.

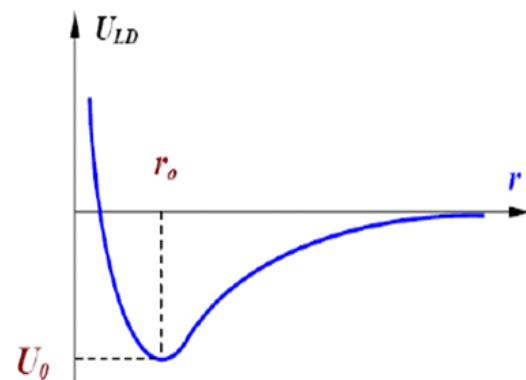
Η αρχή λειτουργίας του AFM είναι η μέτρηση των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ μιας ακίδας και της επιφάνειας του δείγματος με τη χρήση ειδικών ανιχνευτών, που αποτελούνται από έναν ελαστικό μικροδοκό και μία πολύ οξεία ακίδα στην άκρη του, όπως φαίνεται σε παρακάτω Εικόνα. Η δύναμη που εφαρμόζεται από την επιφάνεια στην ακίδα, έχει ως αποτέλεσμα την κάμψη του μικροδοκού. Μετρώντας κανείς τη μετατόπιση του μικροδοκού, είναι δυνατόν να εκτιμήσει τη δύναμη αλληλεπίδρασης ακίδας–επιφάνειας. Οι δυνάμεις που μετρώνται με το AFM μπορούν να εξηγηθούν ποιοτικά με τη θεώρηση των δυνάμεων Van der Waals [58]. Το δυναμικό Van der Waals μεταξύ δύο ατόμων του τοποθετούνται σε μία απόσταση r μεταξύ τους, μπορεί να προσεγγιστεί από μία συνάρτηση: τον τύπο Lennard–Jones.

$$U_{LD}(r) = U_o \left\{ -2 \left(\frac{r_o}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_o}{r} \right)^{12} \right\}$$

Ο πρώτος όρος του αθροίσματος περιγράφει την έλξη μακράς απόστασης, που προκαλείται βασικά από μία αλληλεπίδραση διπόλου – διπόλου και ο δεύτερος όρος λαμβάνει υπόψη την άπωση, που εμφανίζεται στις πολύ μικρές αποστάσεις λόγω της αρχής αποκλεισμού του Pauli. Η παράμετρος r_0 είναι η απόσταση ισορροπίας μεταξύ των ατόμων, εκεί που η τιμή της ενέργειας είναι ελάχιστη. Το δυναμικό Lennard – Jones μας επιτρέπει να κάνουμε μία εκτίμηση της δύναμης αλληλεπίδρασης της ακίδας με το δείγμα. Η ενέργεια του συστήματος ακίδας – επιφάνειας μπορεί να προκύψει με πρόσθεση των στοιχειωδών αλληλεπιδράσεων για όλα τα άτομα της ακίδας και της επιφάνειας. Η ακίδα έλκεται από το δείγμα σε σχετικά «μεγάλες» αποστάσεις (λίγα nm) και απωθείται σε μικρότερες αποστάσεις.



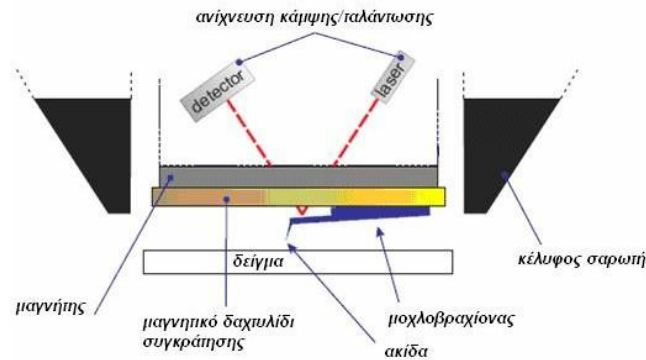
ΣΧΗΜΑ 9: Σχηματική Αναπαράσταση Ενός Ανιχνευτή AFM



ΣΧΗΜΑ 10: Ποιοτική Μορφή του Δυναμικού Lennard – Jones

Η λήψη της επιφανειακής τοπογραφίας με μία εικόνα AFM μπορεί να πραγματοποιηθεί με καταγραφή των μικρών μετατοπίσεων του ελαστικού μικροδοκού. Για τον λόγο αυτό, στο AFM χρησιμοποιούνται ευρέως οπτικές μέθοδοι, ενώ η τεχνική αποκαλείται «αναπήδηση ακτίνας» [59].

Το οπτικό σύστημα είναι ευθυγραμμισμένο με τέτοιο τρόπο, ώστε η ακτίνα που εκπέμπεται από ένα laser διόδου να επικεντρώνεται στο μικροδοκό, του οποίου η πάνω επιφάνεια είναι έντονα ανακλαστική και η ανακλώμενη ακτίνα χτυπά το κέντρο ενός φωτοανιχνευτή. Τέτοιου είδους ανιχνευτές θέσης είναι φωτοδιόδοι χωρισμένοι σε τέσσερα τμήματα.



ΣΧΗΜΑ 11: Αναπαράσταση του Οπτικού Συστήματος του AFM για Ανίχνευση της Κάμψης του Μικροδοκού.

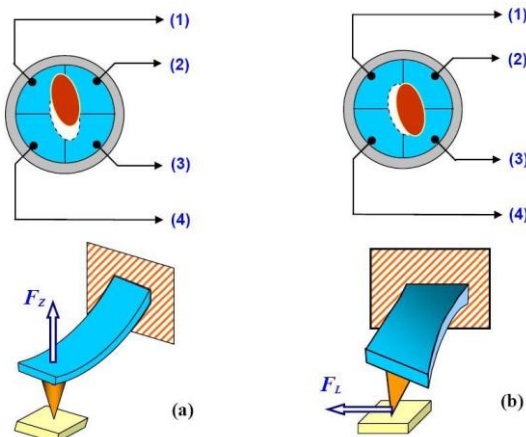
Με το οπτικό σύστημα που φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα μπορούν να μετρηθούν δύο ποσότητες:

- α) Η κάμψη του μικροδοκού λόγω των ελκτικών ή απωστικών δυνάμεων (F_z).
- β) Η στρέψη του λόγω των πλευρικών συνιστωσών (F_L) των δυνάμεων αλληλεπίδρασης ακίδας επιφάνειας.

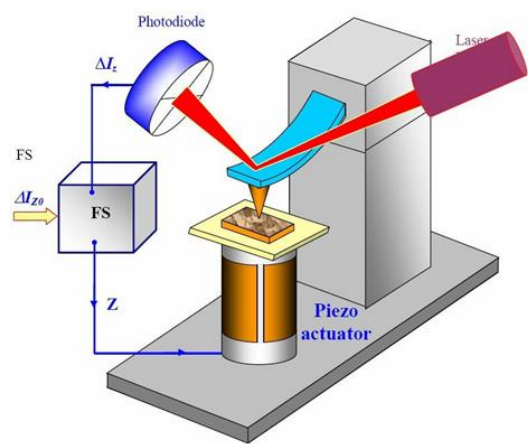
Εάν οι τιμές αναφοράς του ρεύματος στα τέσσερα τμήματα της φωτοδιόδου οριστούν ως I_{01} , I_{02} , I_{03} , I_{04} και εάν I_1 , I_2 , I_3 , I_4 είναι οι τιμές των ίδιων ρευμάτων μετά την αλλαγή θέσης του μικροδοκού, τότε τα διαφορικά ρεύματα από τα τμήματα της φωτοδιόδου $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$ θα χαρακτηρίζουν την τιμή και την κατεύθυνση της κάμψης ή της στρέψης του μικροδοκού.

Στην πραγματικότητα, η διαφορά ρεύματος $\Delta I_z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4)$ είναι ανάλογη με την κάμψη εξαιτίας μίας δύναμης κάθετης στην επιφάνεια του δείγματος. Ο ακόλουθος συνδυασμός των διαφορικών ρευμάτων: $\Delta I_z = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3)$ χαρακτηρίζει τη στρέψη του μικροδοκού λόγω πλευρικών δυνάμεων. Η τιμή ΔI_z χρησιμοποιείται ως εισαγόμενη παράμετρος σε ένα βρόχο αλληλεπίδρασης του μικροσκοπίου. Το σύστημα αλληλεπίδρασης (FS) κρατάει την τιμή αυτή σταθερή με τη βοήθεια ενός πιεζοηλεκτρικού μεταγωγέα (σαρωτής), ο οποίος ελέγχει την απόσταση ακίδας δείγματος, έτσι ώστε να καθιστά την κάμψη ΔZ ίση με την προκαθορισμένη από το χειριστή τιμή ΔZ_0 . Όταν γίνεται σάρωση ενός

δείγματος έτσι, ώστε το ΔZ να είναι σταθερό, η ακίδα κινείται κατά μήκος της επιφάνειας κι έτσι το δυναμικό στο Z- ηλεκτρόδιο του σαρωτή καταγράφεται στη μνήμη του υπολογιστή ως η επιφανειακή τοπογραφία $Z=f(x,y)$. Η πλευρική αναλυτική ικανότητα του μικροσκοπίου καθορίζεται από την ακτίνα καμπυλότητας της ακίδας (1–50 nm, αναλόγως της τεχνολογίας κατασκευής του, συνήθως 10–12 nm) και από την ευαισθησία του συστήματος στην ανίχνευση των αποκλίσεων του μικροδοκού. Τα σύγχρονα AFM σχεδιάζονται για να έχουν αναλυτική ικανότητα σε ατομικό επίπεδο.



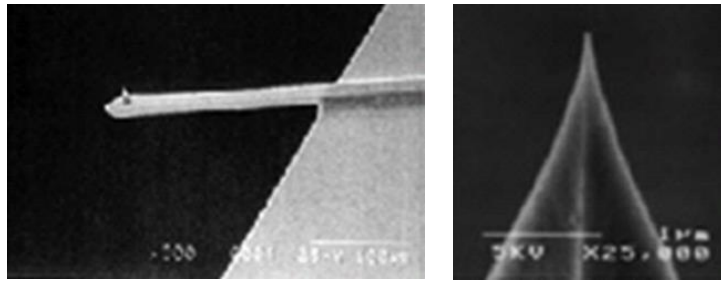
ΣΧΗΜΑ 12: Η Σχέση Μεταξύ του Τύπου της Παραμόρφωσης του Μικροδοκού Λόγω Κάμψης (Κάτω) και της Αλλαγής της Θέσης της Φωτεινής Κηλίδας Επάνω στα Τέσσερα Τμήματα της Φωτοδιόδου (επάνω).



ΣΧΗΜΑ 13: Απλοποιημένο Σχεδιάγραμμα του Συστήματος Ανάδρασης Ενός AFM [169].

2.5.5.1. Οι Ανιχνευτές του AFM

Η ανάλυση της επιφάνειας από το AFM πραγματοποιείται με τη χρήση ειδικών ανιχνευτών, αποτελούμενων, όπως προαναφέρθηκε, από έναν ελαστικό μικροδοκό με μία οξεία ακίδα προσαρμοσμένη στην άκρη του. Τέτοιοι ανιχνευτές κατασκευάζονται με φωτολιθογραφία και εγχάραξη στρωμάτων πυριτίου SiO_2 ή Si_3N_4 που εναποτίθενται σε δισκίο πυριτίου. Η μία άκρη του μικροδοκού είναι μόνιμα στερεωμένη στη βάση πυριτίου (βάση στήριξης) και η ακίδα τοποθετείται στην ελεύθερη άκρη του. Χρησιμοποιούνται δύο τύποι ανιχνευτών στα AFM: Με μικροδοκούς ορθογωνίου ή τριγωνικού σχήματος.

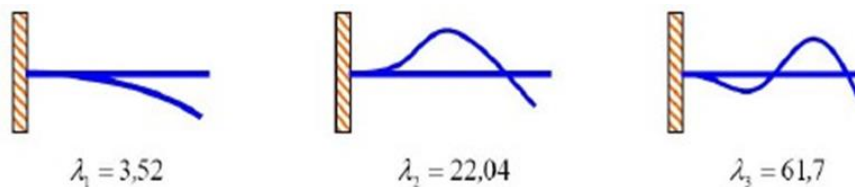


ΣΧΗΜΑ 14: Απεικόνιση με SEM μιας Ακίδας Τριγωνικού Σχήματος και του Μικροδοκού της

Η συχνότητα συντονισμού του μικροδοκού είναι μία σημαντική παράμετρος λειτουργίας του AFM στους ταλαντούμενους τρόπους λειτουργίας. Οι ιδιοσυχνότητες συντονισμού των μικροδοκών καθορίζονται από την παρακάτω σχέση:

$$\omega = \frac{\lambda_i}{l^2} \sqrt{\frac{E \cdot J}{\rho \cdot S}}$$

Όπου l είναι το μήκος του μικροδοκού, E το μέτρο του Young, J ο βελονισμός αδράνειας της διατομής του μικροδοκού, ρ η πυκνότητα του υλικού, S η διατομή του μικροδοκού και λ_i ένας αριθμητικός συντελεστής (1–100) που διαφοροποιείται ανάλογα με τον τρόπο ταλάντωσης.



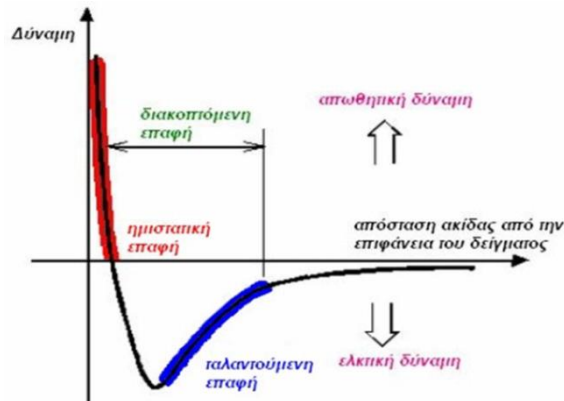
ΣΧΗΜΑ 15: Βασικοί Τρόποι Ταλάντωσης του Μικροδοκού και οι Αντίστοιχες Τιμές του Συντελεστή λ .

Οι ιδιοσυχνότητες των βασικότερων τρόπων ταλάντωσης κυμαίνονται συνήθως από 10–100 kHz. Οι ανιχνευτές με μικροδοκό σε σχήμα τριγώνου παρουσιάζουν μεγαλύτερη ακαμψία και κατ' επέκταση υψηλότερες συχνότητες συντονισμού.

2.5.5.2. Τρόποι λειτουργίας του AFM

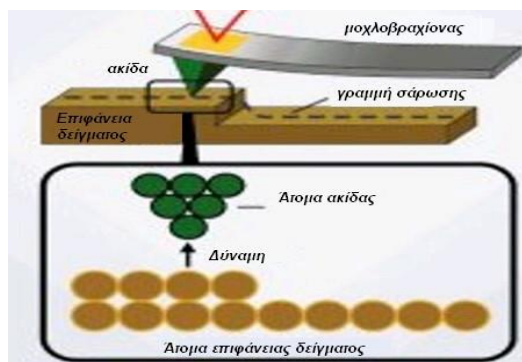
Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στο AFM για την παραγωγή εικόνων, εξαρτώνται από τη σχέση μεταξύ της δύναμης που αναπτύσσεται από την αλληλεπίδραση της ακίδας με την επιφάνεια του δείγματος και της απόστασης που μετακινείται ο μικροδοκός, όπως φαίνεται στο Σχήμα 16. Είναι ευκολότερο να κατανοηθεί η παραπάνω καμπύλη, με τη σκέψη της μύτης της ακίδας σαν μία ομάδα ατόμων που αλληλεπιδρούν με μία άλλη ομάδα ατόμων, τα οποία αποτελούν την επιφάνεια του δείγματος. Στη δεξιά πλευρά της καμπύλης τα άτομα

των δύο επιφανειών έχουν μεγάλη απόσταση μεταξύ τους. Καθώς αυτά προοδευτικά έρχονται σε επαφή, αρχίζουν ελαφρώς να έλκονται.



ΣΧΗΜΑ 16: Δυνάμεις Van der Waals Συναρτήσει της Απόστασης της Ακίδας Από την Επιφάνεια του Δείγματος.

Αυτή η έλξη αυξάνεται μέχρι που τα άτομα είναι τόσο κοντά μεταξύ τους που τα ηλεκτρονιακά νέφη τους αρχίζουν να απωθούνται ηλεκτροστατικά. Η ηλεκτροστατική άπωση προοδευτικά εξασθενεί την ελκτική δύναμη, όσο η απόσταση μεταξύ των ατόμων μειώνεται. Ακολουθώντας το γράφημα, η δύναμη τείνει στο μηδέν, όταν η απόσταση φθάσει σε μερικά angstroms. Σε οτιδήποτε πιο κοντά από αυτό, η συνολική δύναμη Van der Waals γίνεται θετική (απωθητική). Η απόσταση αυτή δεν δύναται να γίνει μικρότερη, γι' αυτό και όποια προσπάθεια γίνει προς αυτή την κατεύθυνση θα έχει σαν αποτέλεσμα την αλλοίωση ή καταστροφή της ακίδας ή του δείγματος. Στην περιοχή ημιστατικής επαφής (contact mode), η αιχμή της ακίδας βρίσκεται τοποθετημένη λιγότερο από μερικά angstroms (10^{-10} m) από την επιφάνεια του δείγματος και οι ατομικές δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι απωθητικές. Εξαιτίας της συνεχούς επαφής με το δείγμα, οι μικροδοκοί που χρησιμοποιούνται είναι εύκαμπτοι, παρέχοντας έτσι υψηλή ευαισθησία και αποφεύγοντας υπερβολικές επιδράσεις της ακίδας επάνω στο δείγμα. Στην περιοχή ταλαντούμενης επαφής χρησιμοποιείται δύσκαμπτος μικροδοκός ο οποίος πραγματοποιεί εξαναγκασμένη ταλάντωση λόγω των ελκτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται.



ΣΧΗΜΑ 17: Αλληλεπίδραση Ακίδας – Επιφάνειας Δείγματος

Έτσι, η ακίδα βρίσκεται κοντά στο δείγμα αλλά δεν το αγγίζει. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι της τάξης των pN (10^{-12} N) και η ανιχνευτική διάταξη μετρά τις αλλαγές στην συχνότητα ή το εύρος με το οποίο ταλαντώνεται ο μικροδοκός. Απαιτεί πολύ μεγάλη ακρίβεια και σταθερότητα του συστήματος ανάδρασης για να υπάρξει αξιόπιστη πληροφορία. Ανάμεσα σε αυτές τις περιοχές της καμπύλης βρίσκεται και η περιοχή διακοπτόμενης επαφής (intermittent ή tapping mode). Χρησιμοποιείται δύσκαμπτος μικροδοκός που η εξαναγκασμένη ταλάντωση διεγείρεται κοντά ή ακριβώς στη συχνότητα συντονισμού του, με πλάτος 10-100 nm. Το μεγαλύτερο μέρος της ταλάντωσης πραγματοποιείται στην περιοχή όπου η δύναμη είναι απωστική και η ακίδα διακοπτόμενα αγγίζει το δείγμα. Είναι κατάλληλο για μαλακά δείγματα [60].

2.5.5.3. Βελτίωση της εικόνας του AFM με κατάλληλο λογισμικό

Λόγω της κατασκευής του AFM, οι εικόνες εμφανίζουν παραμορφώσεις. Για το λόγο αυτό τα μικροσκόπια συνοδεύονται από κατάλληλο λογισμικό, το οποίο αφαιρεί τις συνήθεις παραμορφώσεις. Τα βασικότερα από τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι τα παρακάτω:

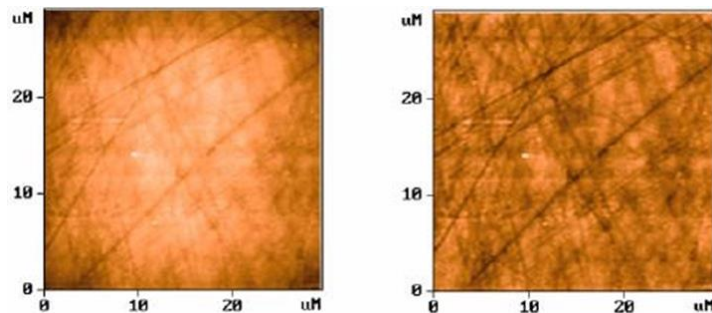
a) Αφαίρεση μίας σταθερής κλίσης. Οι εικόνες επιφανειακής τοπογραφίας, κατά κανόνα, επιδεικνύουν μία κλίση, η οποία μπορεί να οφείλεται σε διάφορους λόγους. Αρχικά, η κλίση μπορεί να προκύπτει από λανθασμένη τοποθέτηση του δείγματος επάνω στο σαρωτή, με τρόπο που να γέρνει προς μία κατεύθυνση ή σε μη επίπεδο δείγμα. Άλλοι λόγοι μπορεί να είναι η αλλαγή της θερμοκρασίας, η οποία να έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ακίδας

σε σχέση με το δείγμα ή η μη γραμμικότητα της κίνησης του πιεζοηλεκτρικού σαρωτή.

Η κλίση αυτή καταλαμβάνει μεγάλο μέρος του άξονα Z και κάνει τις λεπτομέρειες του δείγματος να μην είναι ορατές, γι' αυτό και συνήθως αφαιρείται.

b) Απαλοιφή παραμορφώσεων που οφείλονται σε ατέλειες του σαρωτή. Οι ατέλειες του πιεζοηλεκτρικού σαρωτή οδηγούν σε παραμορφώσεις (artifacts) των εικόνων του AFM. Τέτοιες ατέλειες όπως υστέρηση (διαφορές μεταξύ των ορθών και των αντίστροφων κινήσεων), ερπυσμός και μη γραμμικότητα της κίνησης μπορούν να αντισταθμιστούν μερικώς από το hardware και από την εξεύρεση τρόπων για βέλτιστη σάρωση. Ωστόσο, οι εικόνες δεν παύουν να περιέχουν υπολειμματικές παραμορφώσεις, οι οποίες θα πρέπει να αντιμετωπιστούν με επεξεργασία στο software.

c)



ΕΙΚΟΝΑ 19: Αφαίρεση Επιφάνειας Δεύτερης Τάξης από Πραγματική Εικόνα του AFM.

d) Παραμορφώσεις που οφείλονται στην ακίδα του ανιχνευτή. Οι εικόνες που παράγονται από το AFM, αποτελούν μία δίπλωση μεταξύ του σχήματος της ακίδας και του σχήματος του αντικειμένου που απεικονίζεται. Αυτό μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα οι εικόνες του αντικειμένου να είναι πολύ μεγάλες, πολύ μικρές ή ακόμη να παραμορφώνεται το σχήμα τους. Αυτοί οι τύποι παραμορφώσεων (artifacts) μπορούν να αποφευχθούν, συνταιριάζοντας το σχήμα και το μέγεθος του ανιχνευτή με τη γεωμετρία του δείγματος. Η ακίδα θα πρέπει να είναι αρκετά στενή και αρκετού μήκους, ώστε να μπορεί να ανιχνεύσει με ακρίβεια το πραγματικό σχήμα του αντικειμένου επάνω στην επιφάνεια του δείγματος.

Μία πυραμιδοειδής ακίδα, που σαρώνει ένα σφαιρικό αντικείμενο με μέγεθος συγκρίσιμο με αυτή, θα παράγει μία διαπλάτυνση του αντικειμένου.



ΣΧΗΜΑ 18: Το Ίχνος μίας Ακίδας που Σαρώνει Σφαιρική Δομή.
Η Εικόνα θα Δείχνει το Αντικείμενο Μεγαλύτερο.

Μία άλλη περίπτωση είναι η κοιλότητα που εξετάζεται να είναι στενότερη σε πλάτος από την ακίδα, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να φθάσει στον πυθμένα της και να πραγματοποιήσει σάρωση. Σε αυτή την περίπτωση, η κατατομή απεικονίζει περισσότερο το σχήμα της ακίδας και το μετρούμενο βάθος δεν είναι ακριβές. Παρόλα αυτά, οι μετρήσεις του πλάτους ενός βελονισμού ή κοιλότητας θα είναι ακριβείς.



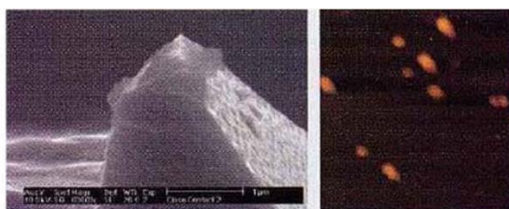
ΣΧΗΜΑ 19: Το Ίχνος μίας Ακίδας που Σαρώνει μία Επιφάνεια Στενότερη Από το Πλάτος της Ακίδας. Η Εικόνα θα Δείχνει την Κοιλότητα Στενότερη.

Μία φθαρμένη ακίδα επίσης μπορεί να προκαλέσει παραμόρφωση της εικόνας και να παράγει αντικείμενα με παράξενα σχήματα. Στο Σχήμα που ακολουθεί, απεικονίζεται το αποτέλεσμα μίας φθαρμένης ή ασύμμετρης κεφαλής, η οποία είναι πολύ μεγάλη σχέση με την τοπογραφία της δομής την οποία σαρώνει. Έτσι η εικόνα θα είναι σημαντικά παραμορφωμένη.



ΣΧΗΜΑ 20: Η Κίνηση μία Φθαρμένης ή Κατεστραμμένης Ακίδας Πάνω Από μία Επιφάνεια Μπορεί να Αλλοιώσει το Σχήμα της Δομής

Εάν οι δομές στην επιφάνεια είναι πολύ μικρότερες από τη φθαρμένη ακίδα, είναι πιθανό να εμφανιστεί ένας μεγάλος αριθμός επαναλαμβανομένων δομών στην εικόνα, οι οποίες θα παρουσιάζουν μάλλον το σχήμα της ακίδας παρά την πραγματική γεωμετρία του δείγματος. Ένα τέτοιο παράδειγμα δείχνει η Εικόνα που ακολουθεί, όπου φαίνεται η φθαρμένη κεφαλή και τα παραμορφωμένα είδωλα τέλειων νανοσφαιρών.



ΕΙΚΟΝΑ 20: Αριστερά η Φθαρμένη Ακίδα (από SEM) και Δεξιά η Απεικόνιση με τη Χρήση Αυτής Κολλοειδών Σφαιριδίων Χρυσού Διαμέτρου 28nm [60].

3. ΤΟΠΙΚΕΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

3.1. Μετεωρολογικά Δεδομένα

Η μέση μηνιαία βροχόπτωση, η μέση μηνιαία ταχύτητα του ανέμου και ο επικρατών άνεμος στις περιοχές Ελευσίνας και Πάχης διερευνήθηκαν αναλυτικά και παρουσιάστηκαν σε διπλωματική εργασία [61] και βασίζονται στα στοιχεία που παρείχαν το Εθνικό Αστεροσκοπείο (σταθμός Μεγάρων), το ΥΠΕΚΑ και η Ελληνική Μετεωρολογική Υπηρεσία (Σταθμός Ελευσίνας) [61-63]. Εν συντομία: Ο μήνας με τις μεγαλύτερες βροχοπτώσεις είναι ο Δεκέμβριος. Οι πιο ξηροί μήνες (με τις χαμηλότερες βροχοπτώσεις) είναι ο Ιούλιος και ο Αύγουστος. Η μέση ολική ετήσια βροχόπτωση στην περιοχή, κατά την περίοδο 1958-97, υπολογίστηκε στα 37,29 cm. Η μέση ετήσια ταχύτητα ανέμου περιοχής των Μεγάρων κατά την περίοδο 2009-11 εκτιμάται σε 11,22 km/h (3,17 m/s), οριακά μεγαλύτερη από την τιμή κατωφλίου των 11 km/h που είναι η «ελάχιστη ταχύτητα ανέμου» (minimum wind speed-MWS) ή το κατώτατο όριο που απαιτείται για την παράσυρση των θαλάσσιων αερολυμάτων από ένα θαλάσσιο σώμα [64,65]. Ο μηνιαία επικρατών άνεμος στην περιοχή των Μεγάρων παρουσιάζεται στον παρακάτω Πίνακα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Μηνιαία Επικρατών Άνεμος στην Περιοχή των Μεγάρων (περίοδος: 1975-1991) [61-63]

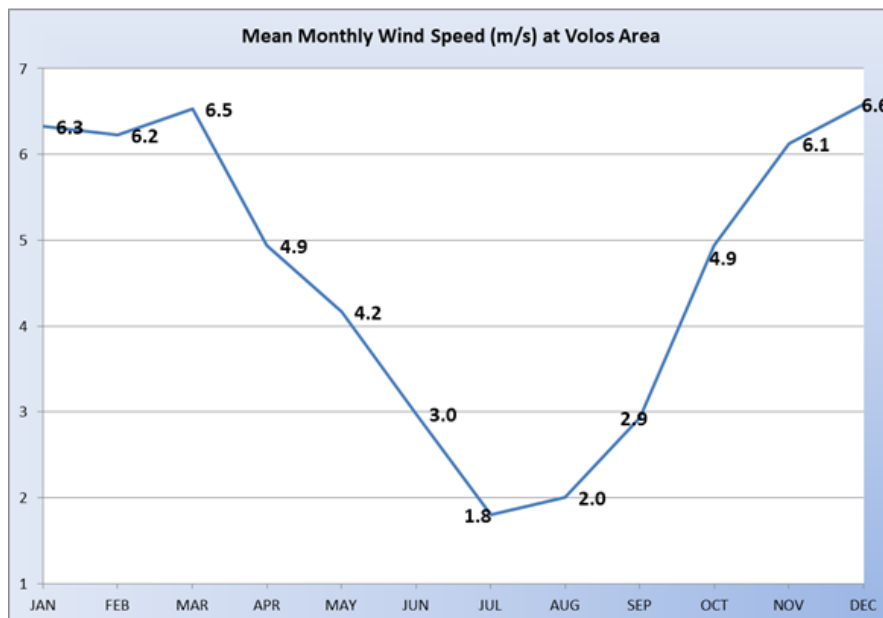
Μήνας	Επικρατών Άνεμος	Νηνεμία
ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ-ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ	ΒΟΡΕΙΟΔΥΤΙΚΟΣ (NW)	31%

Η μέση μηνιαία βροχόπτωση, η μέση μηνιαία ταχύτητα του ανέμου και ο επικρατών άνεμος στο Α/Δ Στεφανοβικείου διερευνήθηκαν διεξοδικά σύμφωνα με τα στοιχεία που συλλέχθηκαν από τον πλησιέστερο Εθνικό Μετεωρολογικό Σταθμό Αγκιάλου [66]. Εν συντομία: Ο πιο υγρός μήνας (με τις μεγαλύτερες βροχοπτώσεις) είναι ο Νοέμβριος (63,6 mm). Ο ξηρότερος μήνας (με τις χαμηλότερες βροχοπτώσεις) είναι ο Αύγουστος (15,9mm) [66]. Η μέση ετήσια ταχύτητα ανέμου της περιοχής, κατά την περίοδο 2009-11, υπολογίστηκε σε 16,7 km/h (4,6 m/s). Η μέση ολική ετήσια βροχόπτωση στην περιοχή, κατά την περίοδο 1956-1988, υπολογίστηκε στα 50 cm. Ο μηνιαία επικρατών άνεμος και η μέση μηνιαία

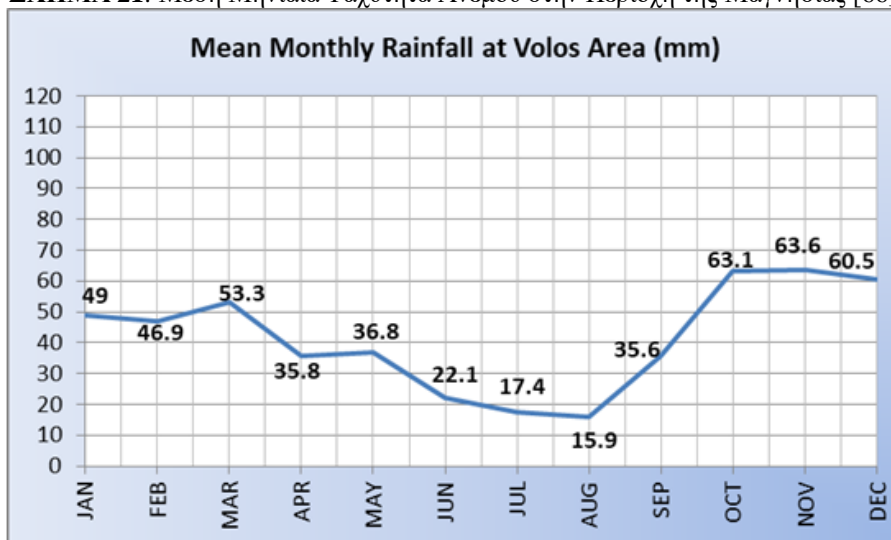
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ
 ταχύτητα του, καθώς και η μέση μηνιαία βροχόπτωση στην περιοχή του Βόλου κατά την
 περίοδο 1956-88, παρουσιάζεται στους παρακάτω πίνακες:

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Μηνιαία Επικρατών Άνεμος στην Περιοχή του Βόλου (περίοδος: 1975-1991) [66]

Μήνας	Επικρατών Άνεμος	Νηνεμία
ΙΑΝ, ΝΟΕ, ΔΕΚ	ΒΟΡΕΙΟΔΥΤΙΚΟΣ (NW)	12.8%
ΦΕΒ	ΔΥΤΙΚΟΣ (W)	
ΜΑΡ-ΟΚΤ	ΑΝΑΤΟΛΙΚΟΣ (E)	



ΣΧΗΜΑ 21: Μέση Μηνιαία Ταχύτητα Ανέμου στην Περιοχή της Μαγνησίας [66]



ΣΧΗΜΑ 22 : Μέση Μηνιαία Βροχόπτωση στην Περιοχή της Μαγνησίας [66]

3.2. Ρυπαντές

Λαμβάνοντας υπόψη την ετήσια εξέλιξη των μέσων τιμών συγκέντρωσης αερίων ρύπων στην περιοχή της Αττικής και στην περιοχή του Α/Δ Στεφανοβικείου καθίσταται αντιληπτό ότι υπάρχει σχεδόν σταθερή συγκέντρωση O₃ με μέση ετήσια συγκέντρωση 55 µg

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ m^{-3} [61-63] και $75 \mu\text{g m}^{-3}$ [67] αντίστοιχα. Στη βιομηχανική περιοχή της Ελευσίνας, όπου βρίσκεται ο βιομηχανικός πυρήνας της χώρας και σε απόσταση 20 χιλιομέτρων από το Α/Δ Πάχης, η μέση ετήσια συγκέντρωση SO_2 είναι περίπου $7 \mu\text{g/m}^3$ [61,67,68]. Στην αστική και παράκτια περιοχή του Βόλου, όπου η βιομηχανική περιοχή βρίσκεται περίπου 7 χιλιόμετρα Δυτικά (W), ένα εργοστάσιο τσιμέντου περίπου 4 χιλιόμετρα Νοτιοανατολικά (SE) και το Α/Δ Στεφανοβικείου περίπου 22 χλμ βορειοδυτικά (NW) της πόλης, η μέση ετήσια συγκέντρωση SO_2 είναι μικρότερη από $10 \mu\text{g m}^{-3}$ [69,70].

Όσον αφορά την ύπαρξη ρυπαντή SO_2 , η ετήσια μέγιστη συγκέντρωση του ρύπου στα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου εκτιμάται στα $[\text{SO}_2]_{\text{max}}=2 \mu\text{g/m}^3$ και $[\text{SO}_2]_{\text{max}}= 1 \mu\text{g/m}^3$ αντίστοιχα ανά Α/Δ. Η συγκέντρωση SO_2 στους αερολιμένες εκτιμάται, κατόπιν συνεκτίμησης στοιχείων του ΥΠΕΚΑ, του Ευρωπαϊκού Προγράμματος Παρακολούθησης και Αξιολόγησης (EMEP) και διάφορων μελετών [61,67-74], καθώς δεν έχουν πραγματοποιηθεί μετρήσεις ρύπων σε περιοχή πλησίον των αερολιμένων. Στον παρακάτω Πίνακα, παρουσιάζονται συνοπτικά η συγκέντρωση του ρυπαντή SO_2 ($\mu\text{g/m}^3$) και η κατηγορία ρύπανσης, κατά ISO, στα 2 Α/Δ:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4: Μέγιστη Ετήσια Συγκέντρωση Ρυπαντή SO_2 για τα Δύο Α/Δ [61,67-74].

Α/Δ	Συγκέντρωση SO_2	Κατηγορία Ρύπανσης ISO [6]
Πάχη	1-2 $\mu\text{g/m}^3$	P ₀
Στεφανοβικείο	0-1 $\mu\text{g/m}^3$	P ₀

3.3. Αερομεταφερόμενη Αλατότητα-Ρυθμός Εναπόθεσης Χλωριόντων

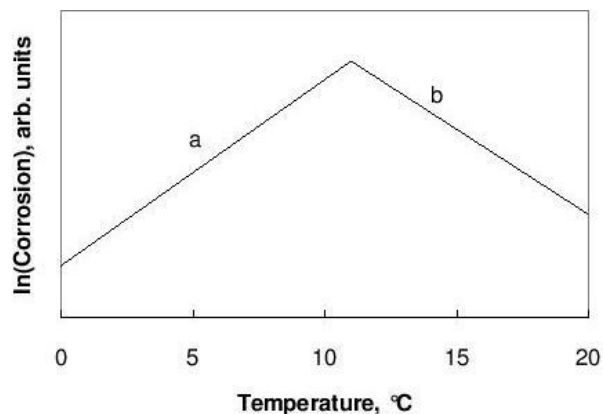
Πραγματοποιήθηκαν προσπάθειες μέτρησης της ατμοσφαιρικής αλατότητας εκφρασμένης σε ρυθμό εναπόθεσης χλωριόντων με τη μέθοδο Wet Candle [27,31] και διαβάθμισης της για τα δύο Α/Δ σύμφωνα με το πρότυπο ISO 9225 [8] και του προτύπου ASTM G140-02 [27], όπως εμφανίζεται στις εικόνες 11 & 22. Η δειγματοληψία εκτελούνταν κάθε 30 ημέρες, ενώ τοποθετούνταν ένα νέο δείγμα για περαιτέρω έκθεση. Η ποσότητα των χλωριόντων σε κάθε δείγμα θα μετρήταν με τις μεθόδους τιτλοδότησης Mohr και Volhard, καθώς και με τη δοκιμή AgNO_3 . Οι μετρήσεις χλωριόντων στην ατμόσφαιρα των 2 Α/Δ δεν κατέστη εφικτή, ωστόσο επιχειρείται προσεγγιστικά η βαθμονόμηση του περιβάλλοντος με

τη βοήθεια βιβλιογραφίας, αναφορικά με την αλατότητα σε επόμενη παράγραφο. Κύρια πηγή της αερομεταφερόμενης αλατότητας στα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου είναι η θάλασσα και η λίμνη Κάρλα αντίστοιχα.

Τα νερά της λίμνης Κάρλα είναι υφάλμυρα και κινδυνεύουν να καταστούν ακόμη πιο αλμυρά στο μέλλον. Κύρια πηγή του ύδατος της λίμνης είναι ο Πηνειός και διάφοροι τοπικοί χείμαρροι. Τα επιφανειακά νερά στο νοτιοανατολικό τμήμα της λεκάνης της Κάρλας, συμπεριλαμβανομένων των ταμιευτήρων Καλαμακίου και Καναλίων, εμπλουτίζονται με άλατα και άλλες υδατοδιαλυτές ουσίες που υπάρχουν στα εδάφη της περιοχής. Επίσης και το νερό των δύο ρεμάτων που πηγάζουν από την οροσειρά του Πηλίου και εκβάλουν στον ταμιευτήρα των Καναλίων είναι πλούσιο σε άλατα [75].

3.4. Επίδραση της Θερμοκρασίας στην Ατμοσφαιρική Διάβρωση Μετάλλων

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ατμοσφαιρική διάβρωση πολλών μετάλλων εμφανίζεται στο παρακάτω Σχήμα.



ΣΧΗΜΑ 23: Επίδραση της Θερμοκρασίας στην Ατμοσφαιρική Διάβρωση Πολλών Μετάλλων [76].

Στην περιοχή θερμοκρασίας 0-9 °C, περιοχή «a», παρατηρείται αύξηση της διάβρωσης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η διάβρωση πολλών μεταλλικών υλικών μεγιστοποιείται στην περιοχή θερμοκρασίας 9-11 °C περίπου. Στην περιοχή θερμοκρασίας 11-20 °C, περιοχή «b», παρατηρείται μείωση της διάβρωσης με την αύξηση της θερμοκρασίας.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1. Υλικά

Δοκίμια κραμάτων αλουμινίου (1050 & AlClad2024-T3), ψευδαργύρου, χαλκού και μη κραματοποιημένου ανθρακούχου χάλυβα έχουν εκτεθεί σε υπαίθριες ατμοσφαιρικές συνθήκες (outdoor atmospheric conditions), στην οροφή υποστέγων συντήρησης, σε απόσταση περίπου 0.2 και 21.0 χιλιομέτρων από τη θάλασσα ακτή στα στρατιωτικά Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου αντίστοιχα για περίοδο έκθεσης τεσσάρων ετών. Η έκθεση ξεκίνησε το 2014 και 2015, αντίστοιχα στα δυο αεροδρόμια, σε δύο διαφορετικές περιόδους του έτους, το καλοκαίρι και το χειμώνα, προκειμένου να προσδιοριστούν οι εποχιακές επιπτώσεις στο αρχικό στάδιο διάβρωσης, οι μακροπρόθεσμες επιδράσεις στην μεταλλική επιφάνεια καθώς και οι ρυθμοί διάβρωσης. Τα τυποποιημένα δείγματα των εξεταζόμενων μετάλλων είναι επίπεδα δείγματα μεγέθους $100 \times 100 \times 1$ mm, όπως περιγράφεται στο ISO9226 [9]. Ο παρακάτω Πίνακας παρουσιάζει τη λεπτομερή σύνθεση των δειγμάτων ανθρακούχου χάλυβα όπως αναλύθηκαν από ένα αυτόματο φασματομέτρο οπτικής εκπομπής (OES) ARL3460 στα εργαστήρια της Χαλυβουργικής.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5: Μέση Χημική Σύνθεση (wt.%) Δειγμάτων Ανθρακούχου Χάλυβα

Fe	C	Mn	S	P	Si	Ni	Cr	Cu	V	Al	Sn	Mo	Co	As	Ca	Nb	N	O	Pb
99.44	0.07	0.32	0.03	0.0069	0.007	0.02	0.02	0.04	0.0007	0.01	0.004	0.003	0.003	0.0017	0.0006	0.001	0.004	0.016	0.0008

4.2. Επιλογή Θέσης Έκθεσης

Τα δύο στρατιωτικά Α/Δ επελέγησαν ως χώροι έκθεσης λόγω: (i) της μακροσκοπικής παρατήρησης υψηλού ρυθμού διάβρωσης υποσυγκροτημάτων και δομικών υλικών ελικοπτέρων, μετά από τεχνικό έλεγχο, (ii) το υψηλό κόστος σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής των αεροσκαφών παγκοσμίως, (iii) της απόστασης των δυο αεροδρομίων από την ακτογραμμή και τις γύρω βιομηχανικές και αστικές περιοχές και (iv) της συγκέντρωσης μεγάλου αριθμού αεροπορικών μέσων στα δύο Α/Δ.

4.3. Προετοιμασία των Δειγμάτων και Εγκατάσταση τους

Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα δοκίμια για κάθε μέταλλο και περίοδο έκθεσης, τα οποία τοποθετήθηκαν σε ειδική εσχάρα υπό γωνία 45° ως προς την οριζόντια πλευρά με κατεύθυνση προς την πλησιέστερη πηγή αλατότητας, όπως φαίνεται σε Εικόνες που ακολουθούν. Οι μεταλλικές εσχάρες εγκατάστασης σχεδιάστηκαν με τη χρήση του "3D CAD Design Software SOLIDWORKS", σύμφωνα με το πρότυπο ISO 9225 [8] και κατασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Κατεργασιών του ΕΜΠ και στο 301 Εργοστάσιο Βάσεως. Τρία δείγματα για κάθε μέταλλο και περίοδο έκθεσης, ζυγίστηκαν πριν και μετά την έκθεση, προκειμένου να μετρηθεί η απώλεια μάζας μετάλλου. Η προετοιμασία, ο καθαρισμός και η απώλεια μάζας των εκτεθειμένων μεταλλικών δειγμάτων προσδιορίστηκαν μετά από εφαρμογή της διαδικασίας απομάκρυνσης διαβρωτικών προϊόντων, σύμφωνα με τα πρότυπα ISO:8407 [28] και ASTM:G1-90 [29]. Οι χημικές διαδικασίες καθαρισμού για την απομάκρυνση των διαβρωτικών προϊόντων περιγράφονται στον παρακάτω Πίνακα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 6: Χημικές Διαδικασίες Καθαρισμού για την Απομάκρυνση των Διαβρωτικών Προϊόντων Μετά την Έκθεση

Μέταλλο	Χημικό	Χρόνος	Θερμοκρασία
Κράματα Αλουμινίου	50 ml H_3PO_4 , 30 gr CrO_3 *	10 λεπτά	80°C έως βρασμό
Χάλυβας	250 ml HCl με αναστολέα, *	10 λεπτά	20-25°C
Ψευδάργυρος	150 ml NH_4OH *	5 λεπτά	20-25°C
Χαλκός	500 ml HCl με αναστολέα, *	3 λεπτά	20-25°C

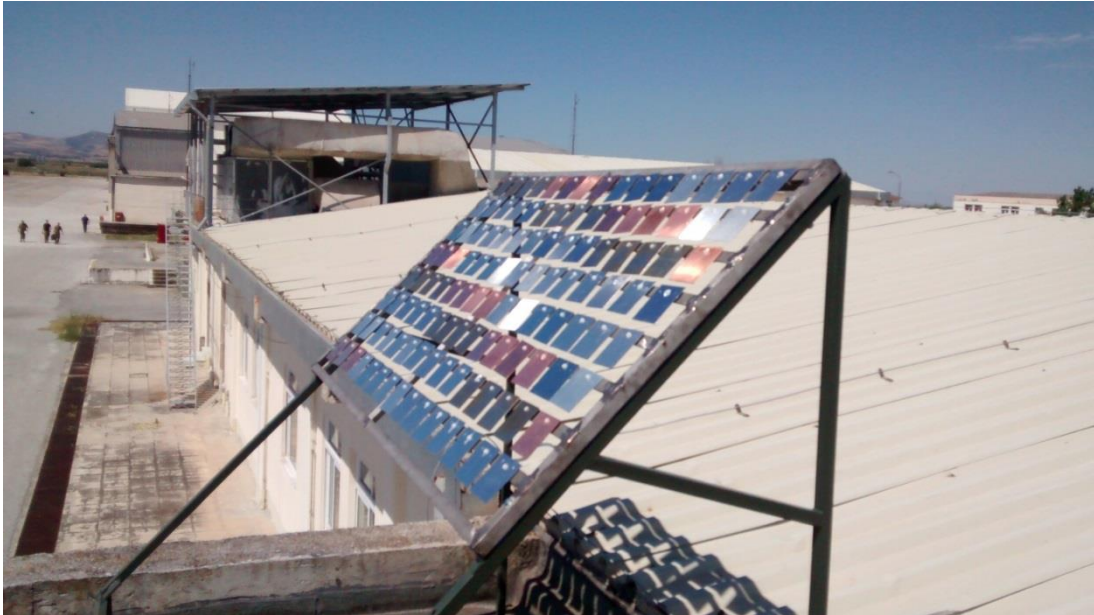
*απιονισμένο νερό ώστε να συμπληρωθεί 1lt.



ΕΙΚΟΝΑ 21: Ατμοσφαιρική Έκθεση Μετάλλων στο Α/Δ Πάχης. Στο Πλαίσιο, ο Μετρητής Tinytag PLUS 2 με Αισθητήρα Θερμοκρασίας/Σχ. Υγρασίας.



ΕΙΚΟΝΑ 22: Συσκευή που Χρησιμοποιήθηκε με Σκοπό τον Κατά ISO Προσδιορισμό του Ρυθμού Απόθεσης των Χλωριόντων στο Α/Δ Πάχης με τη Μέθοδο του «Υγρού Κεριού», σε Απόσταση 150μ. από την Ακτή.



ΕΙΚΟΝΑ 23: Ατμοσφαιρική Έκθεση των Εξεταζόμενων Μεταλλικών Δοκιμίων στο Α/Δ Στεφανοβικείου.

4.4. Μέθοδος Αξιολόγησης Διάβρωσης

Για τη βαρυμετρική ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν τρία δοκίμια για κάθε μέταλλο και περίοδο έκθεσης. Το τέταρτο δοκίμιο κάθε μετάλλου χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των προϊόντων διάβρωσης, που σχηματίστηκαν πάνω στην μεταλλική επιφάνεια. Όλα τα δείγματα ζυγίστηκαν πριν και μετά την έκθεση. Οι εργασίες συλλογής και ανάλυσης δοκιμίων διεξήχθησαν για χρονικό διάστημα 4 ετών, με δείγματα που ελήφθησαν για ανάλυση μετά από 3, 6, 12, 24 και 48 μήνες, κατά τη διάρκεια των δύο περιόδων έκθεσης. Τα προγράμματα «TableCurve 2D v5.01.01» και «Microsoft Excel» χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των εκθετικών εξισώσεων (power equations) και για την απεικόνιση (plotting) των δεδομένων σχετιζόμενων με την απώλεια διάβρωσης. Οι ρυθμοί διάβρωσης προσδιορίστηκαν από την απώλεια βάρους των δειγμάτων, σύμφωνα με το πρότυπο ISO 9226 [9]. Τα δεδομένα που ελήφθησαν χρησιμοποιήθηκαν για την ταξινόμηση της ατμοσφαιρικής διαβρωτικότητας σύμφωνα με το πρότυπο ISO9223 [6]. Τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίστηκαν στις μεταλλικές επιφάνειες χαρακτηρίστηκαν από:

(i) Το FEI 200 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σαρώσεως συζευγμένο με Φασματογράφο Ενεργειακής Διασποράς (SEM/EDS). Οι εικόνες SEM αναλύθηκαν με χρήση του προγράμματος υπολογιστή EDGE.EXE [77].

- (ii) Το περιθλασίμετρο ακτίνων X Siemens D500X βασισμένο σε σύστημα αυτόματης ρύθμισης και ανάλυσης, με λογισμικό ανάλυσης ποιότητας Diffract EVA [78].
- (iii) Το οπτικό μικροσκόπιο Leica DMR (OM).
- (iv) Η μορφολογική εξέταση της επιφάνειας των αλουμινίων έγιναν με τη βοήθεια Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης AFM DUALSCOPE 95-50 της DME.
- (v) Η εξέταση ύπαρξης άμορφων προϊόντων διάβρωσης στα δοκίμια χάλυβα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φασματοφωτόμετρου με μετασχηματισμό Fourier FT-IR4200 της Jasco και του λογισμικού Spectra Manager της συσκευής.

Δείγματα ανθρακούχου χάλυβα και αλουμινίου εκτίθενται, επιπλέον, κάθε χρόνο από το 2014 έως το 2019 για χρονικό διάστημα 1 έτους, κατά τη διάρκεια δύο περιόδων έκθεσης (τέλη Μαΐου και Νοεμβρίου), ταυτόχρονα και στα 2 Α/Δ, προκειμένου να:

- (i) Να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα που να αφορά τη βαθμονόμηση της διαβρωτικότητας της ατμόσφαιρας των 2 Α/Δ, κατά ISO.
- (ii) Να εξεταστεί η αξιοπιστία του Αλγορίθμου Ζημίας Διάβρωσης στα 2 Α/Δ.
- (iii) Να εξεταστεί η αξιοπιστία του Ευρωπαϊκού Χάρτη Διάβρωσης στα 2 Α/Δ.

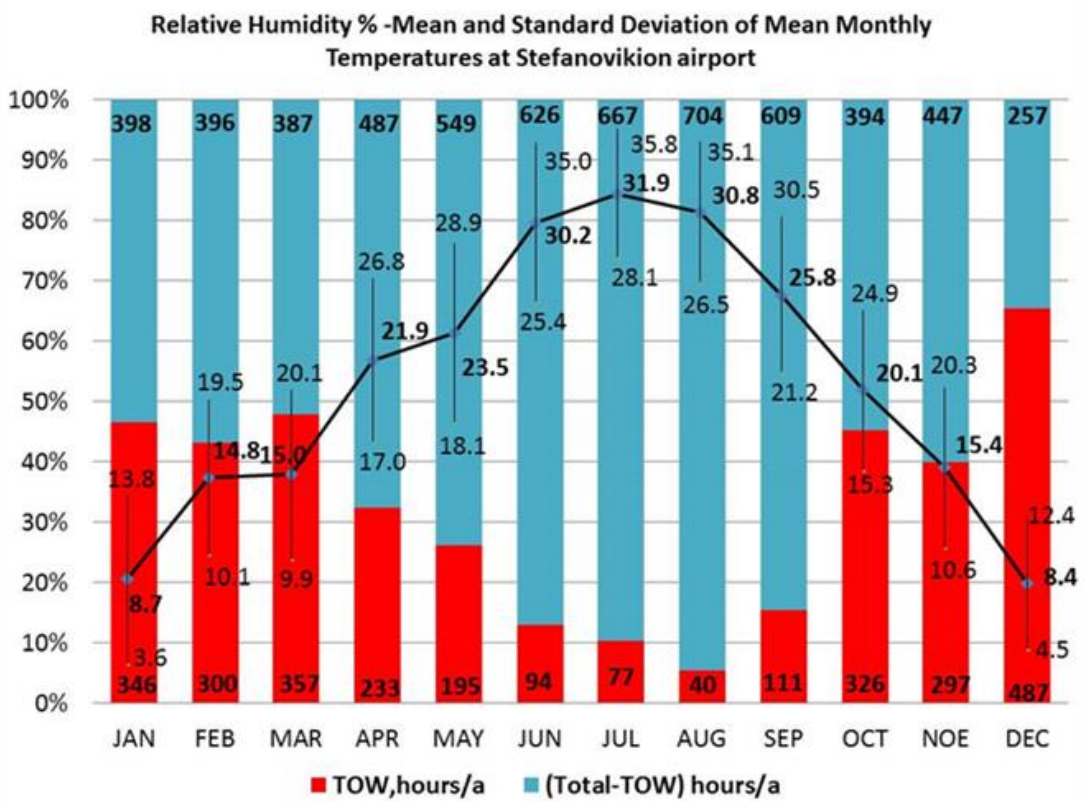
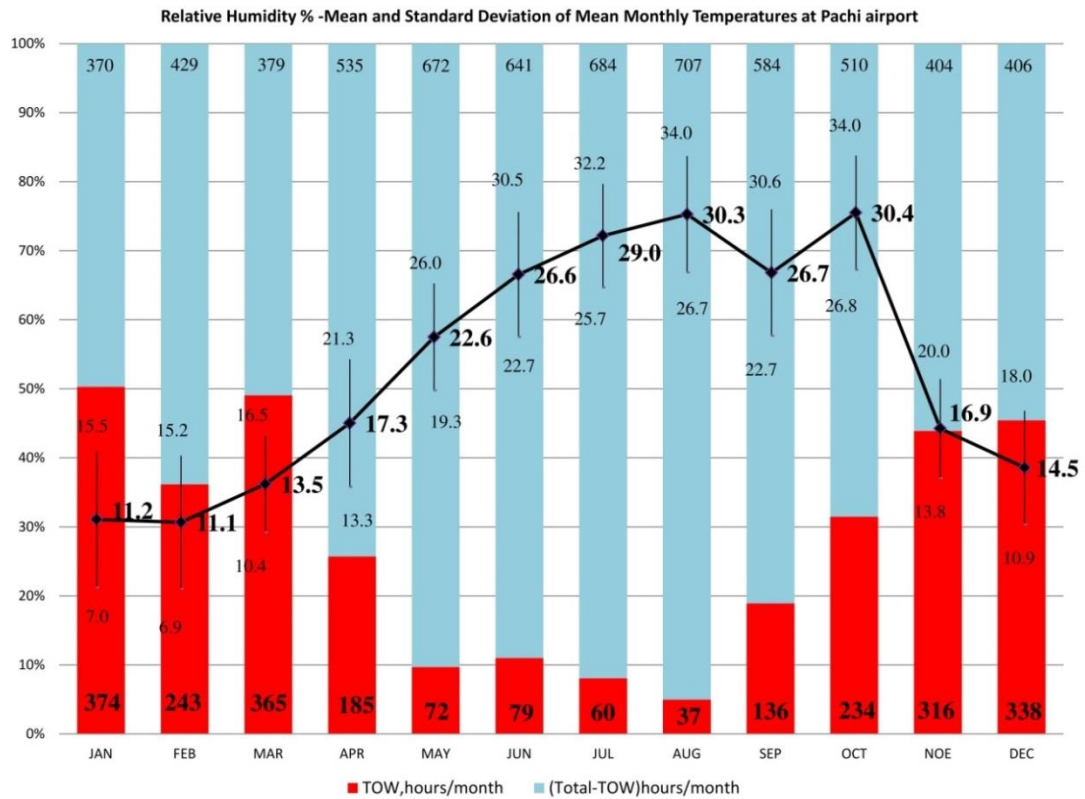
4.5. Καταγραφή της θερμοκρασίας και της Σχετικής Υγρασίας στη θέση Έκθεσης

Οι παράμετροι της θερμοκρασίας του αέρα (T°C) και της σχετικής υγρασίας (RH%) ελήφθησαν από το καταγραφικό θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας «Tinytag» PLUS2 (TGP 4500) για ένα χρόνο στις ακριβείς θέσεις του πεδίου, όπως φαίνεται στο πλαίσιο των Εικόνων 9, 10 και 21. T και RH χρησιμοποιήθηκαν επίσης για τον υπολογισμό του χρόνου εφύγρανσης (TOW), χρησιμοποιώντας τη διαδικασία του ορισμού, όπως αποδίδεται στο ISO 9223 [6].

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1. Επί Τόπου Μέτρηση των Μετεωρολογικών Συνθηκών των Αεροδρομίων

Η μηνιαία μεταβολή της θερμοκρασίας T(°C) και της σχετικής υγρασίας RH(%), κατόπιν επί τόπου (In-situ) μετρήσεων παρουσιάζονται στα παρακάτω Σχήματα:



ΣΧΗΜΑ 24 : Μηνιαία Μεταβολή των T(°C)-RH(%) στα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου αντίστοιχα.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ατμοσφαιρική διάβρωση πολλών μετάλλων έχει μέγιστο περίπου στους 9-11 °C (Σχήμα 23). Η μέση ετήσια θερμοκρασία είναι 20,9 και 20,6 °C στα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου, αντίστοιχα, όμως οι μέσες μηνιαίες τιμές της θερμοκρασίας βρίσκονται μεταξύ 9-11 °C (Σχήμα 24), όπως θα αναλυθεί και παρακάτω.

Ο χρόνος εφύγρανσης σε ώρες ανά έτος εκτιμάται σε 2,399 ώρες/έτος και 2863 ώρες/έτος, για τα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου, αντίστοιχα. Ο παράγοντας της υγρασίας RH-TOW επηρεάζει την ατμοσφαιρική διάβρωση όλων των εξεταζόμενων μετάλλων σε σημαντικό βαθμό.

Όσο αφορά στον παράγοντα του ανέμου έχουν παρατηρηθεί, κατόπιν μακροχρόνιων μετρήσεων, όπως περιγράφονται σε προηγούμενη παράγραφο, τα εξής:

(i) Στα Μέγαρα, επικρατούν άνεμοι με κατεύθυνση από την ενδοχώρα προς την ακτή και η μέση ετήσια ταχύτητα ανέμου είναι σχετικά μικρή [61], οπότε η αλατότητα αναμένεται να επηρεάσει τη διάβρωση των κατασκευαστικών μεταλλικών υλικών σε μικρότερο βαθμό από ό, τι γενικά αναμένεται για μια παράκτια περιοχή.

(ii) Λόγω (α) της υψηλής σχετικά μέσης μηνιαίας ταχύτητας του ανέμου κατά την άνοιξη και το φθινόπωρο, (β) της κατεύθυνσης του ανέμου (ανατολικός) που επικρατεί στην περιοχή κατά την άνοιξη και το φθινόπωρο, (γ) της μικρής απόστασης του αεροδρομίου Στεφανοβικείου από την λίμνη Κάρλα της οποίας τα νερά είναι υφάλμυρα και κινδυνεύουν να καταστούν ακόμη πιο αλμυρά στο μέλλον [75], (δ) της σχετικά μικρής επίδρασης της αερομεταφερόμενης αλατότητας από τη θάλασσα, που οφείλεται στη μεγάλη απόσταση του αεροδρομίου Στεφανοβικείου από την ακτή (>20χλμ) και (ε) της μεγιστοποίησης της επίδρασης της αφρικανικής σκόνης στον ελλαδικό χώρο κατά την άνοιξη και το φθινόπωρο, η επίδραση των χλωριόντων, υπό τις εποχιακά θετικές συνθήκες για τη μεταφορά τους προς το αεροδρόμιο Στεφανοβικείου, αναμένεται να επηρεάσει σε μικρό μεν βαθμό τη διάβρωση των κατασκευαστικών μεταλλικών υλικών, συγκρίσιμο (βαθμό) δε ως προς το Α/Δ Πάχης.

5.2. Μακροχρόνια Εξέλιξη Διάβρωσης των Εξεταζόμενων Μετάλλων και Ταξινόμηση της Διαβρωτικότητας των Ατμοσφαιρών των Αεροδρομίων.

5.2.1. Μακροχρόνια Εξέλιξη Διάβρωσης των Εξεταζόμενων Μετάλλων

Προκειμένου να επιτευχθεί η μοντελοποίηση των δεδομένων που σχετίζονται με την απώλεια μάζας μετάλλου λόγω της διάβρωσης, χρησιμοποιείται η (εκθετική) κινητική εξίσωση με τη μορφή:

$$y = a \times t^b \quad (1)$$

όπου a: μια σταθερά, t: χρόνος έκθεσης σε ημέρες, και b: χρονική σταθερά. Η εγκυρότητα της εξίσωσης και η αξιοπιστία της για την πρόβλεψη μακροχρόνιας διάβρωσης έχει αποδειχθεί από πολλούς ερευνητές [12,19,80-87]. Η σταθερά "a" αντιπροσωπεύει την απώλεια διάβρωσης κατά τη διάρκεια του πρώτου έτους, ενώ η χρονική σταθερά "b" αντιπροσωπεύει την απόδοση πολλαπλών ετών [86]. Όσο χαμηλότερη είναι η χρονική σταθερά "b" τόσο πιο προστατευτικό είναι το στρώμα του προϊόντος διάβρωσης στην μεταλλική επιφάνεια [87]. Και οι δύο σταθερές a και b εξαρτώνται από τον τύπο του μετάλλου και από τις κλιματικές παραμέτρους. Ο στατιστικός συντελεστής συσχέτισης, R, είναι ένα μέτρο του βαθμού προσαρμογής της περιβαλλοντικής παλινδρόμησης (regression) και ο συντελεστής προσδιορισμού R² (coefficient of determination), εκφράζει το κλάσμα της ολικής διακύμανσης των δεδομένων που εξηγείται από την παλινδρόμηση [86].

Η αναπαράσταση των δεδομένων διάβρωσης σε σχέση με το χρόνο σε γραφική παράσταση παρουσιάζεται στα παρακάτω Σχήματα και Πίνακα για κάθε ένα από τα εξεταζόμενα μέταλλα. Οι παρακάτω Πίνακες παρουσιάζουν τα δεδομένα απώλειας μάζας μετάλλου για 1, 2 και 4 έτη, που προσδιορίστηκαν πειραματικά, και οι παράμετροι εξισώσεων μοντέλου και η εκτίμηση της διάβρωσης των μεταλλικών υλικών για χρονική διάρκεια 30 ετών έκθεσης στα 2 Α/Δ.

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

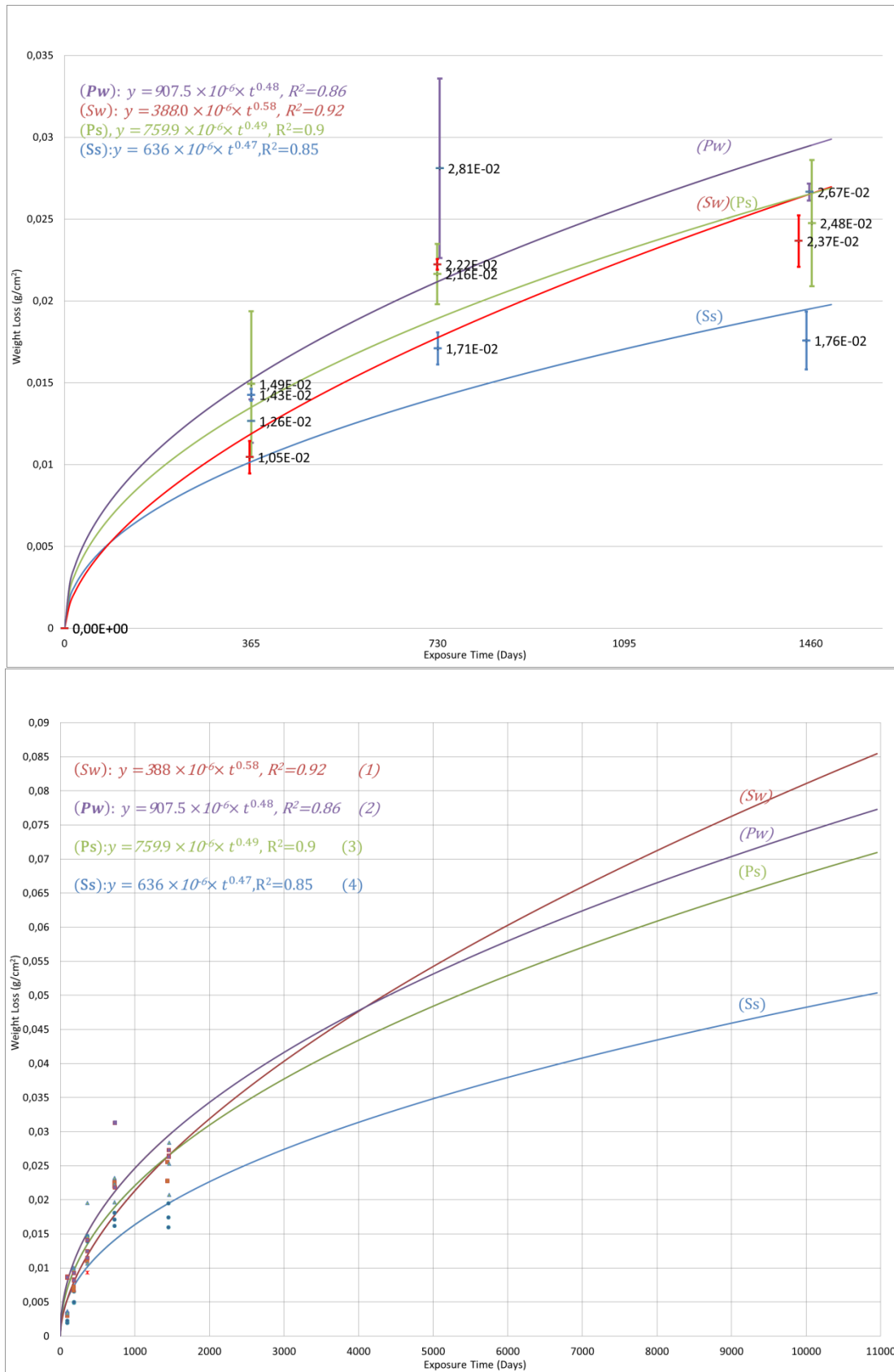
ΠΙΝΑΚΑΣ 7: Δεδομένα Απώλειας Μάζας για 1, 2 και 4 έτη Προσδιορισμένα Πειραματικά, Κινητικές Παράμετροι Μοντέλου για το Α/Δ Πάχης και Αναμενόμενη Ζημία Διάβρωσης 30 Ετών των Εξεταζόμενων Μεταλλικών Υλικών στο Α/Δ Πάχης Μεγάρων.

Metal	Exposure Start	Average Mass Loss (g/m ²)				Calculated Kinetic Equations Constants		
		1 Year	2 Years	4 Years	30 Years	a	b	R ²
Carbon Steel	Summer	149.1	216.4	248	709.4	759.9×10 ⁻⁶	0.49	0.9
	Winter	126.5	281	267	772.7	907.5×10 ⁻⁶	0.48	0.96
Al	Summer	0.31	0.44	0.61	1.39	2.80×10 ⁻⁶	0.42	0.96
	Winter	0.57	0.65	0.64	0.91	22.2×10 ⁻⁶	0.16	0.92
AlClad 2024-T3	Summer	0.37	0.48	0.65	1.2	6×10 ⁻⁶	0.32	0.94
	Winter	0.47	0.56	0.58	0.75	24.6×10 ⁻⁶	0.12	0.99
Copper	Summer	18.9	25.8	45.0	153.3	4.7×10 ⁻⁵	0.62	0.99
	Winter	16.7	26.4	44.6	161.1	3.9×10 ⁻⁵	0.65	0.99
	Summer	1*	1.43*	1.23*	}	* Corrosion rate of copper in μm/year		
	Winter	1.86*	1.47*	1.24*				
Zinc	Summer	4.4	7.1	13.5	74	0.29×10 ⁻⁵	0.85	0.99
	Winter	8.4	12.9	15.4	34.6	8.9×10 ⁻⁵	0.39	0.98

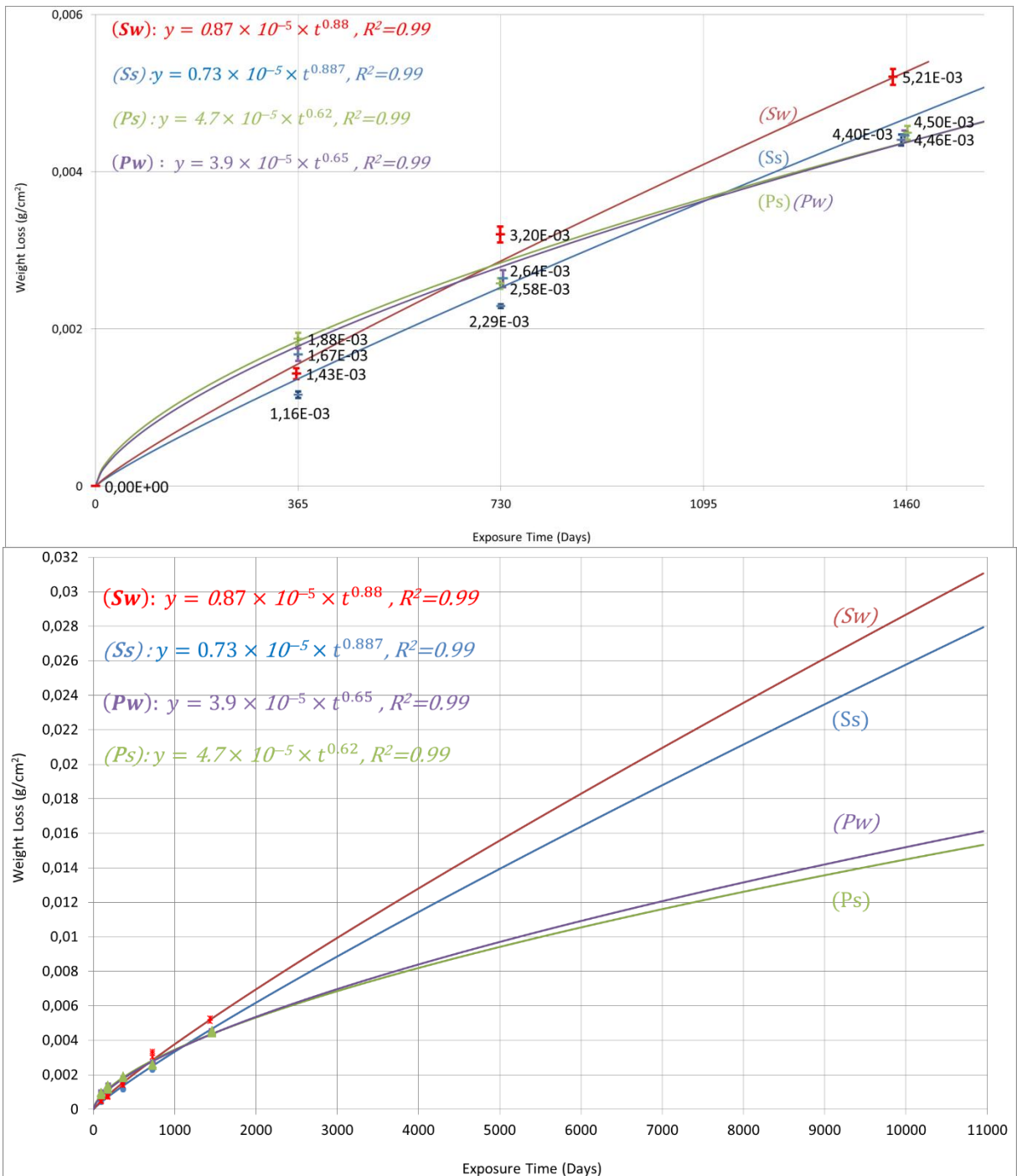
ΠΙΝΑΚΑΣ 8: Δεδομένα Απώλειας Μάζας για 1, 2 και 4 έτη Προσδιορισμένα Πειραματικά, Κινητικές Παράμετροι Μοντέλου για το Α/Δ Στεφανοβικείου και Αναμενόμενη Ζημία Διάβρωσης 30 Ετών των Εξεταζόμενων Μεταλλικών Υλικών στο Α/Δ Στεφανοβικείου Μαγνησίας.

Metal	Exposure Start	Average Mass Loss (g/m ²)				Calculated Kinetic Equations Constants		
		1 Year	2 Years	4 Years	30 Years	a	b	R ²
Carbon Steel	Summer	142.6	170.9	175.8	503.5	636×10 ⁻⁶	0.47	0.85
	Winter	104.5	222.3	236.6	854.4	388×10 ⁻⁶	0.58	0.92
Al	Summer	0.386	0.39	0.41	0.69	9.11×10 ⁻⁶	0.22	0.87
	Winter	0.22	0.29	0.32	0.46	7.8×10 ⁻⁶	0.19	0.90
AlClad 2024-T3	Summer	0.41	0.40	0.39	0.55	18.7×10 ⁻⁶	0.116	0.88
	Winter	0.28	0.294	0.43	0.61	8.3×10 ⁻⁶	0.215	0.88
Copper	Summer	11.6	22.9	44.04	279.4	0.73×10 ⁻⁵	0.89	0.995
	Winter	14.3	32	52.1	310.6	0.87×10 ⁻⁵	0.88	0.992
	Summer	1.29*	1.28*	1.23*	}	* Corrosion rate of copper in μm/year		
	Winter	1.59*	1.78*	1.45*				
Zinc	Summer	4.0	8.2	11.3	42.7	1.04×10 ⁻⁵	0.65	0.98
	Winter	10.8	14.1	20.1	52.7	6.21×10 ⁻⁵	0.48	0.95

Τα παρακάτω Σχήματα δείχνουν τις πειραματικές βαρυμετρικές καμπύλες, όταν η έκθεση πεδίου των δοκιμίων ξεκινά κατά τη διάρκεια του χειμώνα και κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, καθώς και τις προσαρμοσμένες εξισώσεις μοντέλων που ελήφθησαν για δείγματα χάλυβα, κραμάτων αλουμινίου, χαλκού και ψευδαργύρου για την παράκτια και αγροτική θέση του Α/Δ Πάχης Μεγάρων (P) και την αγροτική θέση του Α/Δ Στεφανοβικείου (S), για τους δύο αρχικούς χρόνους έκθεσης καλοκαίρι (s) και χειμώνα (w) μακροχρόνια.

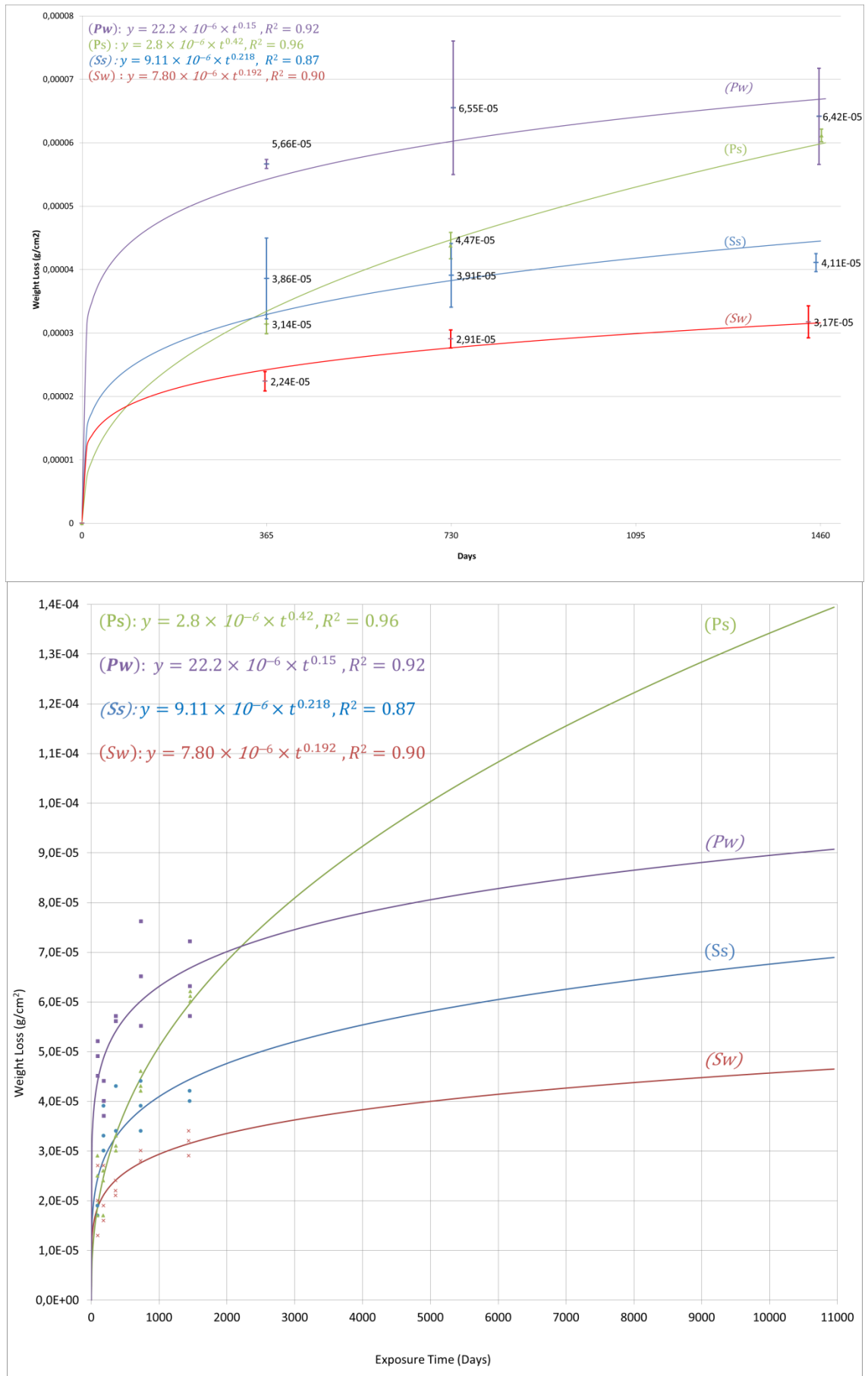


ΣΧΗΜΑ 25: Πειραματικές Βαρυμετρικές Καμπύλες και 30ετής Πρόβλεψη Ρυθμού Διάβρωσης Δοκιμίων Χάλυβα στα 2 Α/Δ, Πάχης (P) και Στεφανοβικείου (S), Ανά Περίοδο Έκθεσης: τον Χειμώνα (w) και το Καλοκαίρι (s).

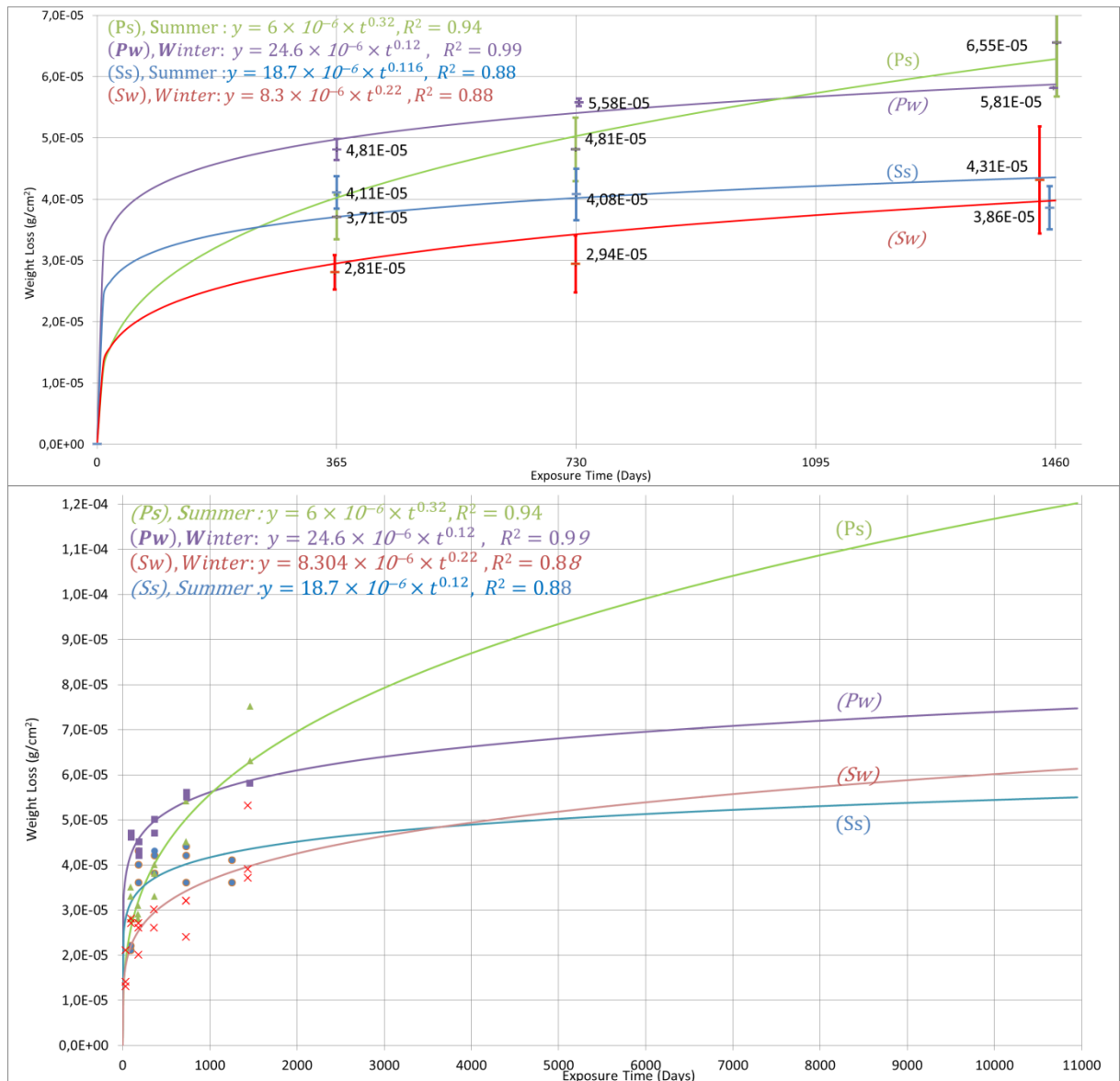


ΣΧΗΜΑ 26: Πειραματικές Βαρυμετρικές Καμπύλες και 30ετής Πρόβλεψη Ρυθμού Διάβρωσης Δοκιμίων Χαλκού στα 2 Α/Δ, Πάχης (P) και Στεφανοβικείου (S), Ανά Περίοδο Έκθεσης: τον Χειμώνα (w) και το Καλοκαίρι (s).

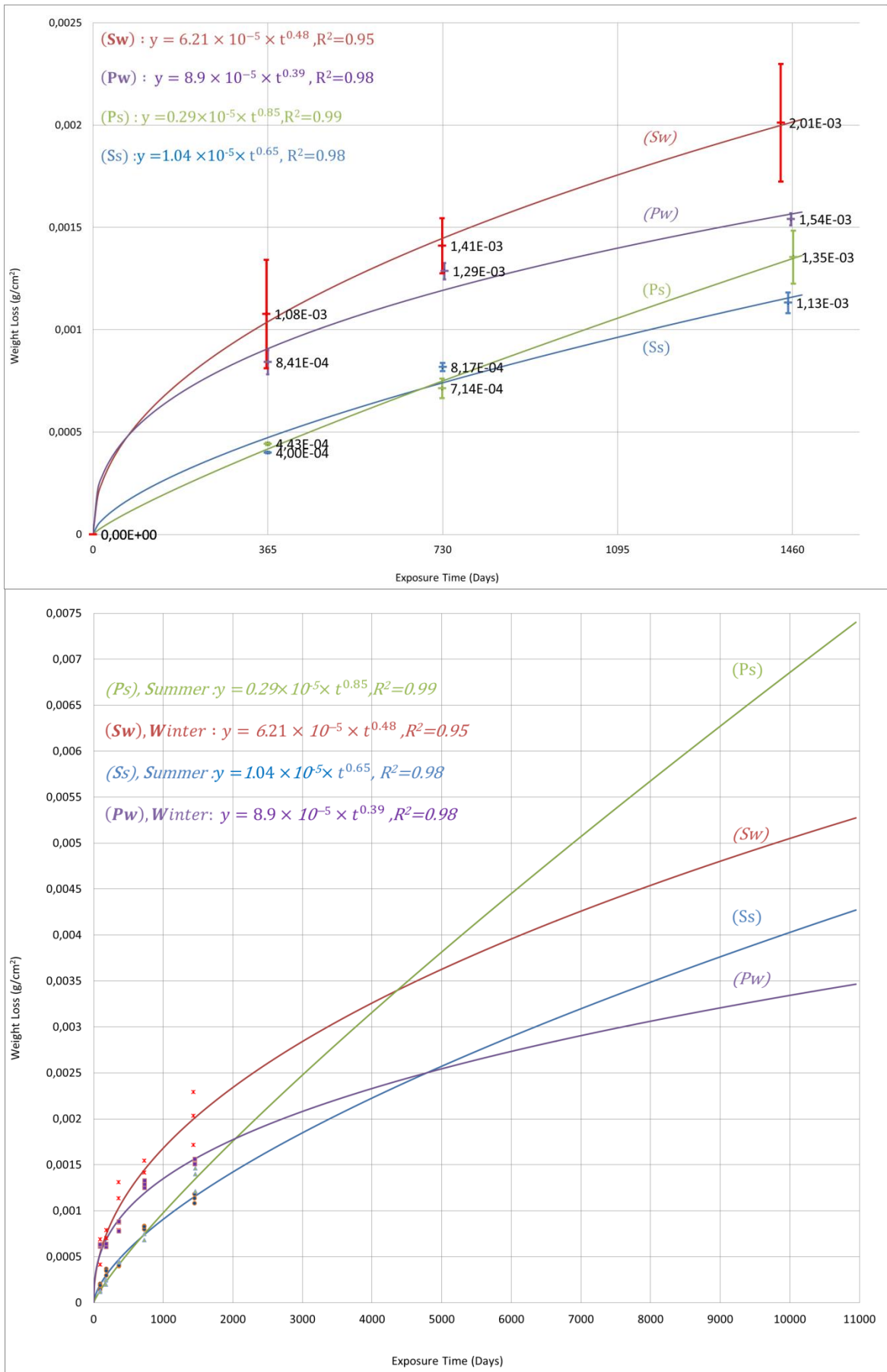
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ



ΣΧΗΜΑ 27: Πειραματικές Βαρυμετρικές Καμπύλες και 30ετής Πρόβλεψη Ρυθμού Διάβρωσης Δοκιμίων ΑΙ1050 στα 2 Α/Δ, Πάχης (P) και Στεφανοβκειίου (S), Ανά Περίοδο Έκθεσης: τον Χειμώνα (w) και το Καλοκαίρι (s).



ΣΧΗΜΑ 28: Πειραματικές Βαρυμετρικές Καμπύλες και 30ετής Πρόβλεψη Ρυθμού Διάβρωσης Δοκιμίων A1C1ad2024-T3 στα 2 Α/Δ, Πάχης (P) και Στεφανοβικείου (S), Ανά Περίοδο Έκθεσης: τον Χειμώνα (w) και το Καλοκαίρι (s).



ΣΧΗΜΑ 29: Πειραματικές Βαρυμετρικές Καμπύλες και 30ετής Πρόβλεψη Ρυθμού Διάβρωσης Δοκιμών Zn στα 2 Α/Δ, Πάχης (P) και Στεφανοβικείου (S), Ανά Περίοδο Έκθεσης: τον Χειμώνα (w) και το Καλοκαίρι (s).

Στην περίπτωση του ανθρακούχου χάλυβα:

- Το στρώμα διάβρωσης στην επιφάνεια του χάλυβα είναι εξίσου προστατευτικό ανεξάρτητα από τον αρχικό χρόνο και τη θέση έκθεσης, καθόσον η χρονική σταθερά διατηρεί κοντινές τιμές. Η τιμή της χρονικής σταθεράς «b» των δοκιμίων χάλυβα που εκτίθενται στο Α/Δ Στεφανοβικείου, κατά το χειμώνα, μετά από 4 έτη έκθεσης, τυγχάνει μεγαλύτερη, καθόσον σε μια ατμόσφαιρα με υψηλότερο TOW το στρώμα διάβρωσης θα είναι λιγότερο προστατευτικό, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη αναμενόμενη μακροχρόνια διάβρωση. Στην περίπτωσή μας παρατηρούνται μη υδατοδιαλυτά προϊόντα διάβρωσης (μαγνητίτης) σε μεγάλο τμήμα της επιφάνειας των δοκιμίων χάλυβα, ιδιαίτερα στην κάτω πλευρά τους, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 24, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται ταυτόχρονα μεγαλύτερη απώλεια μάζας μετάλλου έως τα 4 έτη έκθεσης, αλλά να αναμένεται μεγαλύτερη απώλεια μάζας μετάλλου στα δοκίμια που εκτίθενται κατά το χειμώνα στο Α/Δ Στεφανοβικείου μετά το 12^ο έτος έκθεσης, όπως εμφανίζεται στον πίνακα 8 και στο σχήμα 25.
- Οι τιμές του «a» στα αεροδρόμια είναι σχετικά υψηλές ως προς τα υπόλοιπα εκτεθειμένα μέταλλα, καθόσον τα χλωριόντα και το θείο επηρεάζουν έντονα τη σταθερά αυτή [86]. Στο Α/Δ Στεφανοβικείου οι υψηλές τιμές του «a» στον χάλυβα, λόγω της εγγύτητας στην υφάλμυρη λίμνη Κάρλα, είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες του Α/Δ Πάχης, γεγονός που δεικνύει τη σχετική επίδραση του παράγοντα της αλατότητας, κατά κύριο λόγο στα δοκίμια χάλυβα στα 2 Α/Δ ιδιαίτερα κατά το χειμώνα, που η κατεύθυνση των ανέμων ευνοεί την απομάκρυνση των ρύπων από το Α/Δ Στεφανοβικείου και ταυτόχρονα αποτρέπει την εναπόθεση αλατότητας από τη λίμνη. Η επίδραση του θείου (το οποίο στα μικροκλίματα των Α/Δ έχει χαμηλή συγκέντρωση) στη διάβρωση του χάλυβα και στη μεταβολή της τιμής της σταθεράς του «a» θεωρείται αμελητέα.
- Η υψηλή σχετική υγρασία και ο υψηλός χρόνος εφύγρανσης κατά την περίοδο Δεκεμβρίου-Μαρτίου και η αποφασιστική επίδραση της θερμοκρασίας κατά τους μήνες Ιανουάριο και Φεβρουάριο, έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της διάβρωσης των δοκιμίων

χάλυβα στα περιβάλλοντα των Α/Δ. Η εξέλιξη της μακροχρόνιας διάβρωσης δείχνει ότι η συνεργιστική επίδραση της αερομεταφερόμενης αλατότητας με το SO₂ παίζει σημαντικό ρόλο μεν στον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης του χάλυβα [88,89], δευτερεύοντα δε στα χαμηλής ρύπανσης, από πλευράς SO₂, περιβάλλοντα των 2 Α/Δ. Ο ανθρακούχος χάλυβας, που εκτέθηκε κατά τη διάρκεια του χειμώνα, έδειξε τον μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης μεταξύ των μετάλλων έως τα 4 έτη και τη μεγαλύτερη αναμενόμενη διάβρωση έως τα 30 έτη.

- Ο ρύπος O₃ έχει μικρή επίδραση στον ρυθμό διάβρωσης του χάλυβα και δεν υπάρχει συνεργιστική επίδραση του O₃ με το SO₂, γεγονός που έχει αναδειχτεί και από άλλους ερευνητές [90].

Στην περίπτωση του χαλκού:

- Η αλατότητα και ο χρόνος εφύγρανσης (TOW) επηρεάζουν έντονα τόσο την τιμή της χρονικής σταθεράς «b» όσο και τις τιμές του «a» [86]. Ο χαλκός παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή χρονικής σταθεράς σε σχέση με τα υπόλοιπα εξεταζόμενα μέταλλα. Χλωριόντα και TOW επιδρούν σημαντικά στην κατεύθυνση της μείωσης της προστατευτικότητας του στρώματος του προϊόντος διάβρωσης στην μεταλλική επιφάνεια. Στο Α/Δ Στεφανοβικείου, όπου συνεχίζονται οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις όλη τη διάρκεια του έτους, αλλά και το μικροκλίμα είναι θετικό για τη αερομεταφορά αλατότητας από τη λίμνη Κάρλα την άνοιξη και το φθινόπωρο, παρατηρείται η μεγαλύτερη χρονική σταθερά στα δοκίμια που εκτίθενται τόσο την άνοιξη όσο και το φθινόπωρο (b=0.88-0.89), γεγονός που δεικνύει την ευαισθησία του εν λόγω μετάλλου στην υγρασία αλλά και σε χαμηλές συγκεντρώσεις αλατότητας. Στο Α/Δ Πάχης η χρονική σταθερά διατηρείται σταθερή μεταξύ 0.62-0.65 και ανεξάρτητη του χρόνου έκθεσης, λόγω του μικροκλίματος (αυξημένη υγρασία το χειμώνα και αυξημένη συγκέντρωση χλωριόντων το καλοκαίρι).
- Ο χαλκός παρουσιάζει επίσης τον υψηλότερο συντελεστή προσδιορισμού $R^2 = 0.99$.

- Κατά το 4^ο έτος ο ρυθμός διάβρωσης του χαλκού είναι ανεξάρτητος, τόσο από την αρχική περίοδο έκθεσης, όσο και από τη θέση έκθεσης με μέση απώλεια μάζας 44.5 g/m².
- Ο αναμενόμενος ρυθμός διάβρωσης του χαλκού στο Α/Δ Στεφανοβικείου, το 30^ο έτος έκθεσης, αναμένεται διπλάσιος του ρυθμού διάβρωσης σε σχέση με το Α/Δ Μεγάρων, ανά χρόνο έκθεσης, ως αποτέλεσμα της επίδρασης της υγρασίας, και της υψηλότερης συγκέντρωσης O₃ (στο Στεφανοβίκειο) και της αερομεταφερόμενης αλατότητας.
- Τόσο βραχυπρόθεσμα όσο και μακροχρόνια εμφανίζεται ότι τα δοκίμια χαλκού διαβρώνονται με ρυθμό ανεξάρτητο από την αρχική περίοδο έκθεσης ανά θέση έκθεσης.
- Ο ρυθμός διάβρωσης του χαλκού, μακροχρόνια, είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερος από εκείνον του ψευδαργύρου.
- Πρωτεύοντα ρόλο στη διάβρωση του χαλκού στα 2 Α/Δ φαίνεται ότι παίζουν η υγρασία και το O₃, το οποίο εμφανίζεται σε υψηλές τιμές στις δύο θέσεις έκθεσης και ιδιαίτερα στο Α/Δ Στεφανοβικείου, και δευτερεύοντα τα χλωριόντα.
- Η μέση ετήσια απώλεια του χαλκού, η οποία είναι μικρότερη των 2μm/έτος τα τέσσερα πρώτα έτη έκθεσης, φανερώνει ότι η εναπόθεση αλατότητας είναι μικρότερη των 20 mg/(m² d) Cl⁻ [88] στα 2 Α/Δ.

Στην περίπτωση των κραμάτων αλουμινίου:

- Η θείωση και η αλατότητα επηρεάζουν την τιμή «a» πολύ λιγότερο από τα άλλα τρία μέταλλα [86]. Η επίδραση του θείου (το οποίο στα μικροκλίματα των Α/Δ έχει χαμηλή συγκέντρωση) στη μεταβολή της τιμής της σταθεράς «a» στα αλουμίνια θεωρείται αμελητέα.
- Το αλουμίνιο εμφανίζει τις χαμηλότερες τιμές χρονικής σταθεράς «b» από τα άλλα εξεταζόμενα μέταλλα, γεγονός που επαληθεύει την προστατευτικότητα του στρώματος του προϊόντος διάβρωσης στη μεταλλική επιφάνεια. Οι τιμές της χρονικής σταθεράς "b" δεν επηρεάζονται έντονα από περιβαλλοντικές διακυμάνσεις, λόγω του αυθόρμητου σχηματισμού αλουμίνιας Al₂O₃ κατά την έκθεση στο περιβάλλον, που προστατεύει το μεταλλικό υπόστρωμα. Ωστόσο, παρά τις παρατηρούμενες χαμηλές τιμές, ο «b» εμφανίζει μεγαλύτερες

τιμές στα δοκίμια που εκτίθενται το καλοκαίρι σε σχέση με αυτά που εκτίθενται κατά το χειμώνα, το οποίο φανερώνει τα εξής:

- ✓ Τους καλοκαιρινούς μήνες υπό την επίδραση της αερομεταφερόμενης αλατότητας και των αεροσωματιδίων, το στρώμα του προϊόντος διάβρωσης στα 2 αλουμίνια στα 2 αεροδρόμια είναι λιγότερο προστατευτικό σε σχέση με το αντίστοιχο κατά τους χειμερινούς μήνες, κατά τους οποίους κυριαρχούν υψηλός χρόνος εφύγρανσης και θερμοκρασίες που συντείνουν στη διάβρωση των αλουμινίων.
- ✓ Μακροχρόνια αναμένεται ότι στις συγκεκριμένες ατμόσφαιρες πρωτεύοντα ρόλο στη διάβρωση των αλουμινίων θα παίζουν η αερομεταφερόμενη αλατότητα [88] και τα μικροσωματίδια (αφρικανική σκόνη, επαναιώρηση λόγω απογειώσεων-προσγειώσεων Α/Φ κλπ) και δευτερεύοντα ρόλο ο υψηλός χρόνος εφύγρανσης και η θερμοκρασία. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι ο ρυθμός διάβρωσης του αλουμινίου 1050 αναμένεται διπλάσιος στο Α/Δ Πάχης έναντι του Α/Δ Στεφανοβικείου, μετά από 30 έτη έκθεσης λόγω της επίδρασης της αλατότητας και των σωματιδίων.
- Ο ρυθμός διάβρωσης του αλουμινίου είναι ο χαμηλότερος μεταξύ των δοκιμασμένων μετάλλων. Κατά τη διάρκεια των 4 ετών έκθεσης ο ρυθμός διάβρωσης του αλουμινίου είναι δύο τάξεις μεγέθους μικρότερος από εκείνον του χάλυβα ανεξάρτητα από την αρχική περίοδο έκθεσης.
- Τα δοκίμια 1050 εμφανίζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στην αλατότητα σε σχέση με τα αλουμίνια 2024-T3.
- Η εκτίμηση μακροχρόνιας διάβρωσης προκρίνει ότι τα καλοκαιρινά δείγματα θα διαβρωθούν εντονότερα σε σχέση με τα χειμερινά μετά το 6^ο έτος έκθεσης, πιθανόν λόγω αυξημένης διάβρωσης βελονισμών υπό την επίδραση χλωριόντων και PMs.
- Υπό την επίδραση της υψηλής υγρασίας τα δοκίμια κραμάτων αλουμινίου 2024-T3 που εκτέθηκαν το χειμώνα στο Α/Δ Στεφανοβικείου, αναμένεται να εμφανίζουν υψηλότερη τιμή διάβρωσης από το 12^ο έτος.

- Οι τιμές διάβρωσης κραμάτων αλουμινίου βρέθηκαν μικρότερες από 0,30 g/m²year κατά τη διάρκεια της μακροχρόνιας εξέλιξης της διάβρωσης αυτών, γεγονός το οποίο οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη μεταλλική προσβολή από το χημικό αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε κατά τον καθαρισμό των δοκιμίων αλουμινίου [88] για τον υπολογισμό της απώλειας μάζας του μετάλλου από διάβρωση.

Στην περίπτωση του ψευδαργύρου:

- Οι περιβαλλοντικές μεταβλητές δεν επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την προστατευτικότητα του προϊόντος διάβρωσης. Αναλυτικότερα:
 - ✓ Ο TOW και τα χλωριόντα επηρεάζουν τις τιμές της χρονικής σταθεράς σε μικρό βαθμό.
 - ✓ Η θείωση επηρεάζει σημαντικά την τιμή «a», αλλά όχι τόσο δραστικά όσο του χάλυβα [86]. Στα δοκίμια που εκτέθηκαν κατά την καλοκαιρινή περίοδο στο Στεφανοβίκειο σε σχέση με τα αντίστοιχα στην Πάχη παρατηρήθηκε ότι η τιμή του «a» τυγχάνει μεγαλύτερη λόγω της εγγύτητας της θέσης έκθεσης στον αεροδιάδρομο, της ευνοϊκής κατεύθυνσης και ταχύτητας του ανέμου και του μεγαλύτερου αριθμού των αεροσκαφών με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη σχετικά εναπόθεση θείου στα δοκίμια του εν λόγω Α/Δ, εποχιακά.
- Το πρώτο έτος της έκθεσης, ο ψευδάργυρος παρουσιάζει ρυθμό διάβρωσης εξαρτώμενο από την περίοδο αρχικής έκθεσης και μίας τάξης μεγέθους μικρότερο από αυτόν του χάλυβα, γεγονός που έχει αναφερθεί από άλλους ερευνητές [91]. Υψηλότερος TOW παίζει καταλυτικό ρόλο στο ρυθμό διάβρωσης του ψευδαργύρου [91]. Η συνεργιστική επίδραση της σχετικά υψηλής υγρασίας με το διοξείδιο του θείου [92] και η σχετική υψηλή συγκέντρωση όζοντος στην ατμόσφαιρα αυξάνει τον ρυθμό διάβρωσής του [93]. Επίσης, όπως έχει παρατηρηθεί, υψηλή συγκέντρωση SO₂ ή υψηλή συγκέντρωση χλωριόντων στην ατμόσφαιρα οδηγεί στη διάλυση του προστατευτικού στρώματος διάβρωσης και δημιουργεί υδατοδιαλυτά προϊόντα διάβρωσης που οδηγούν σε υψηλό ρυθμό διάβρωσης ψευδαργύρου [94-96]. Όταν, δε, σχηματίζεται χλωριούχος ψευδάργυρος (zinc chloride) και δεν υπάρχει

έκπλυση από βροχή, το στρώμα δεν αυξάνεται εκτός αν υπάρχει συνεχής στιβάδα ηλεκτρολύτη, που προκαλείται από την υγρασία, η οποία κατά τη νύχτα θα σχηματίσει ένα στρώμα νερού στην επιφάνεια.

- Κατά τα 4 χρόνια έκθεσης, η «b» εμφανίζει τιμές κατά πολύ μεγαλύτερες στα δοκίμια που εκτίθενται το καλοκαίρι σε σχέση με αυτά που εκτίθενται κατά το χειμώνα, ανά θέση έκθεσης, γεγονός το οποίο φανερώνει τα εξής:

- ✓ Στα δοκίμια που εκτέθηκαν κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, υπό την επίδραση της αερομεταφερόμενης αλατότητας, των αεροσωματιδίων και της μεγιστοποίησης της συγκέντρωσης των ρυπαντών, κυρίως CO₂ και O₃, το στρώμα του προϊόντος διάβρωσης και στα 2 Α/Δ είναι λιγότερο προστατευτικό σε σχέση με το αντίστοιχο κατά τους χειμερινούς μήνες, όπου κυριαρχούν υψηλός χρόνος εφύγρανσης και ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, που εκπλένουν τους ρύπους από τις μεταλλικές επιφάνειες.

- ✓ Η ατμοσφαιρική διάβρωση του ψευδαργύρου επηρεάζεται από την αλατότητα, από τον ΤΟW και από την παρουσία ατμοσφαιρικών ρυπαντών, κυρίως CO₂ και O₃.

- Μακροχρόνια στην ατμόσφαιρα των 2 Α/Δ, η διάβρωση του ψευδαργύρου είναι άμεση συνάρτηση του ΤΟW και του επιπέδου ρύπανσης, που έχει παρατηρηθεί από ερευνητές σε διάφορες θέσεις έκθεσης [97]. Αναλυτικότερα:

- ✓ Στο Α/Δ Πάχης η εξέλιξη της διάβρωσης δείχνει ότι τα δοκίμια ψευδαργύρου που εκτέθηκαν κατά τη διάρκεια του χειμώνα, παρουσιάζουν σταθερά υψηλότερο ποσοστό διάβρωσης κατά τουλάχιστον 45%, από αυτά που εκτέθηκαν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, για το χρονικό διάστημα των 2 πρώτων ετών, με το ποσοστό να πέφτει στο 25% κατά το 4^ο έτος, ενώ μετά το 6^ο έτος, η απώλεια μετάλλου στα δοκίμια που εκτέθηκαν το καλοκαίρι είναι μεγαλύτερη από αυτά που εκτέθηκαν το χειμώνα. Η σχετικά υψηλότερη συγκέντρωση χλωριόντων στην ατμόσφαιρα της Πάχης αναμένεται να οδηγήσει στη διάλυση του προστατευτικού στρώματος διάβρωσης και σε υδατοδιαλυτά προϊόντα διάβρωσης με αποτέλεσμα υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης ψευδαργύρου στα δοκίμια που εκτέθηκαν (στην

Πάχη) το καλοκαίρι. Ως αποτέλεσμα, το 30^ο έτος ο ρυθμός διάβρωσης των θερινών δοκιμίων στο Α/Δ Πάχης είναι υπερδιπλάσιος των αντίστοιχων χειμερινών, υπό την επίδραση κατά κύριο λόγο των χλωριόντων, των ρυπαντών (κυρίως CO₂ και O₃) και έπειτα της υγρασίας.

✓ Στο Α/Δ Στεφανοβικείου η εξέλιξη της διάβρωσης δείχνει ότι τα δοκίμια ψευδαργύρου που εκτέθηκαν κατά τη διάρκεια του χειμώνα, παρουσιάζουν σταθερά υψηλότερο ποσοστό διάβρωσης από αυτά που εκτέθηκαν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, υπό την επίδραση κατά κύριο λόγο της υψηλής υγρασίας και έπειτα των ρυπαντών (κυρίως CO₂ και O₃) και των αεροσωματιδίων.

5.2.2. Βαρυμετρικά Δεδομένα για τη Χειμερινή Περίοδο

Κατά τη διάρκεια των 3 πρώτων μηνών έκθεσης επιτυγχάνονται υψηλότερες απώλειες βάρους για το αλουμίνιο, τον χάλυβα και τον ψευδάργυρο προκαλώντας αποκλίσεις από τις προσαρμοσμένες καμπύλες. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην υδατοδιαλυτότητα των αρχικών προϊόντων διάβρωσης. Από τα πειραματικά δεδομένα 6 μηνών είναι προφανές ότι λαμβάνουν χώρα τόσο η διάλυση του στρώματος διάβρωσης (corrosion film dissolution) όσο και η συσσώρευση των αδιάλυτων στο νερό διαβρωτικών προϊόντων.

5.3. Σύγκριση Μεθοδολογιών Διάβρωσης Πεδίου

Τα δεδομένα σχετικά με τη διαβρωτικότητα της ατμόσφαιρας είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη και τον καθορισμό της βελτιστοποιημένης αντοχής στη διάβρωση των βιομηχανικών προϊόντων. Η κατηγορία διαβρωτικότητας είναι ένα τεχνικό χαρακτηριστικό που παρέχει μια βάση για την επιλογή των υλικών και συνεπώς τα προστατευτικά εκείνα μέτρα, σε ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα, που υπόκεινται στις απαιτήσεις της συγκεκριμένης εφαρμογής, ιδιαίτερα όσον αφορά τη διάρκεια ζωής [9].

Σύμφωνα με προηγούμενη μελέτη [61] και όσα έχουν προαναφερθεί στην παρούσα διατριβή, η συγκέντρωση ουσιών που περιέχουν θείο και αντιπροσωπεύονται από τον ρυπαντή SO₂, είναι μικρότερη των 2 μg/m³ (μέση ετήσια συγκέντρωση) και στα δύο αεροδρόμια και, ως εκ τούτου, οι ατμόσφαιρες των 2 Α/Δ ταξινομούνται, σύμφωνα με το

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ πρότυπο ISO 9223 [6], στην κατηγορία ρύπανσης P₀, η οποία θεωρείται ως ρύπανση SO₂ «υποβάθρου» (background) και ασήμαντη από άποψη συμμετοχής στη διάβρωση. Ο χρόνος εφύγρανσης, που εκφράζεται σε ώρες ανά έτος, υπολογίζεται σε 2399 και 2863 ώρες/έτος για τα αεροδρόμια Πάχης και Στεφανοβικείου αντίστοιχα. Ως αποτέλεσμα, η ατμόσφαιρα ταξινομείται από πλευράς χρόνου εφύγρανσης (TOW) ως «T3» και «T4» για τα 2 Α/Δ αντίστοιχα, σύμφωνα με το ISO9223 [6].

Συσχετίζοντας το ρυθμό διάβρωσης του χαλκού μακροχρόνια, την ανάπτυξη των προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια των εξεταζόμενων μετάλλων, τη διάβρωση βελονισμών στα κράματα αλουμινίου και την ατομική συγκέντρωση χλωρίου στα εξεταζόμενα μέταλλα, που αναλύονται και παρακάτω, εκτιμάται ότι η εναπόθεση αλατότητας δεν υπερβαίνει τα 20 mg/(m²d) [88]. Λόγω των ανωτέρω, η εναπόθεση χλωριόντων στο εύρος μεταξύ 0-20 mg/(m²d), φαίνεται να σχετίζεται καλύτερα με το παρατηρούμενο διαβρωτικό περιβάλλον και, επομένως, η ατμόσφαιρα των αεροδρομίων, αναφορικά με τη ρύπανση από αερομεταφερόμενη αλατότητα σύμφωνα με το πρότυπο ISO 9223 [6], εκτιμάται ως κατηγορία ρύπανσης S₀, ποσοστό απόθεσης Cl⁻ ≤ 3 mg/(m²d), ή S₁, ρυθμός εναπόθεσης Cl⁻ σε mg/(m²d): 3<S<60.

Ο χαρακτηρισμός ενός υπαίθριου χώρου έκθεσης σε σχέση με τη διαβρωτικότητα του μπορεί να επιτευχθεί με τον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης τυποποιημένων δοκιμίων, που εκτίθενται επί ένα έτος στην ατμόσφαιρα στην αντίστοιχη θέση (αξιολόγηση της άμεσης διαβρωτικότητας). Ο ρυθμός διάβρωσης για το πρώτο έτος έκθεσης για τις διάφορες κατηγορίες διαβρωτικότητας παρουσιάζεται στον Πίνακα 9.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9: Ρυθμοί Διάβρωσης για το Πρώτο Έτος Έκθεσης για τις Διάφορες Κατηγορίες Διάβρωσης Σύμφωνα με το ISO: 9223 [6].

Κατηγορία Διάβρωσης	Χάλυβας (g/m ² a)	Αλουμίνιο (g/m ² a)
C1	≤10	Negligible
C2	11 – 200	≤0.6
C3	201 – 400	0.6 – 2
C4	401 – 650	2 – 5
C5	651 – 1500	5 – 10

Η μέση χημική σύνθεση του καθαρού εμπορικού αλουμινίου (>99,5% min) και του μη κραματοποιημένου ανθρακούχου άνθρακα (Cu 0,03% έως 0,10%, P<0,007%), που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη, ικανοποιεί τις απαιτήσεις που περιγράφονται στο ISO 9226 [9]. Αντίθετα, ο ψευδάργυρος και ο χαλκός, σύμφωνα με τον εμπορικό προμηθευτή, δεν πληροί τις απαιτήσεις που περιγράφονται στο εν λόγω πρότυπο. Ως αποτέλεσμα, η ταξινόμηση της ατμοσφαιρικής διαβρωτικότητας για τον χάλυβα και το αλουμίνιο ανά Α/Δ και χρόνο αρχικής έκθεσης, παρουσιάζεται στον Πίνακα 10.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10: Ρυθμός Διάβρωσης του Πρώτου Έτους Έκθεσης Χάλυβα και Αλουμινίου 1050, Κατόπιν Επαναληπτικής Ετήσιας Έκθεσης Κατά το Χρονικό Διάστημα Τέλη Μαΐου 2014-Τέλη Νοεμβρίου 2019 και Ταξινόμηση της Διαβρωτικότητας της Ατμόσφαιρας Ανά Αεροδρόμιο, Σύμφωνα με το πρότυπο ISO: 9223 [6].

Μέταλλο (g/m ²): Αεροδρόμιο/ Θέση-Έναρξη Έκθεσης	Μέση Τιμή	Χάλυβας Τυπική Απόκλιση	Μέγιστη Τιμή	Μέση Τιμή	Αλουμίνιο Τυπική Απόκλιση	Μέγιστη Τιμή
Πάχη/Θέρος	148.1	25.7	195.2	0.308	0.016	0.331
Στεφανοβίκειο/Θέρος	141.9	5.5	146.2	0.390	0.038	0.431
Πάχη /Χειμώνας	123.5	15.6	140.7	0.562	0.007	0.571
Στεφανοβίκειο/Χειμώνας	103.5	4.8	110.9	0.229	0.008	0.241
Διαβάθμιση Διαβρωτικότητας της Ατμόσφαιρας Κατά ISO		C2 «LOW»			C2 «LOW»	

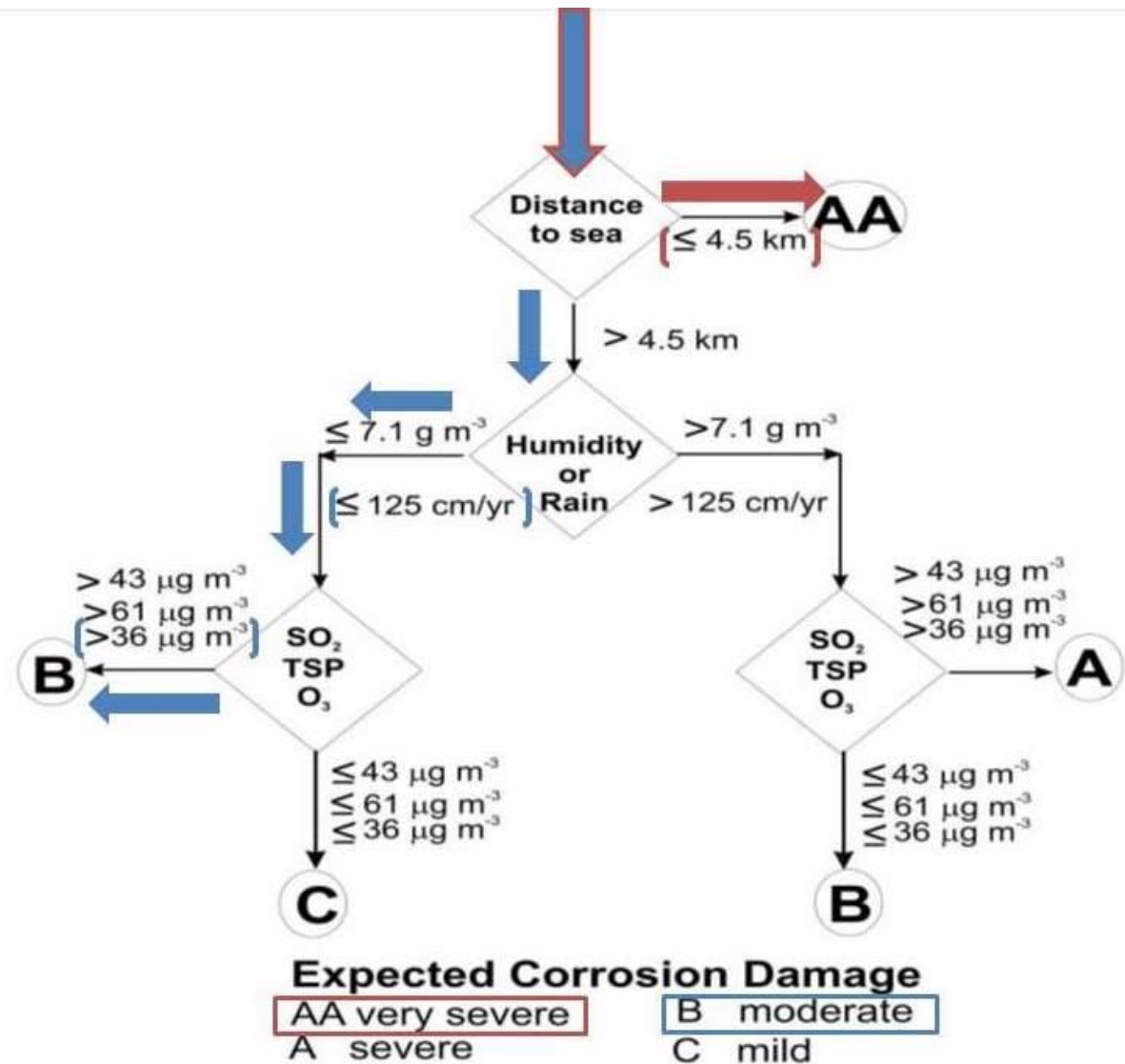
Ο υψηλότερος ρυθμός διάβρωσης των δοκιμών ανθρακούχου χάλυβα που εκτίθενται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και στα 2 Α/Δ και των δοκιμών αλουμινίου στο Α/Δ Στεφανοβικείου, για χρονικό διάστημα ενός έτους και επαναλαμβανόμενα από το 2014 έως το 2019, προκαλείται κυρίως από τη ρύπανση του περιβάλλοντος και την υψηλή αγωγιμότητα της επιφάνειας των δειγμάτων, λόγω των υφιστάμενων σωματιδίων κατά την αρχική περίοδο έκθεσης, κατά την οποία μεγιστοποιείται η συγκέντρωσή τους. Ο ρυθμός διάβρωσης του ανθρακούχου χάλυβα στα 2 Α/Δ στα δοκίμια που εκτέθηκαν το καλοκαίρι, έχουν τιμές σχεδόν ταυτόσημες. Οι υψηλότερες απώλειες αλουμινίου, κατά την έκθεση του το χειμώνα στο Α/Δ Μεγάρων, μπορεί να αποδοθεί στην υδατοδιαλυτότητα των αρχικών προϊόντων διάβρωσης.

Οι κρίσιμοι παράμετροι οι οποίοι ελήφθησαν υπόψη για την βαθμονόμηση της διαβρωτικότητας της ατμόσφαιρας, σύμφωνα με τον CDA, εμφανίζονται στον Πίνακα 11.

ΠΙΝΑΚΑΣ 11: Βασικές Παράμετροι που Ελήφθησαν Υπόψη για την Ταξινόμηση της Διαβρωτικότητας της Ατμόσφαιρας Σύμφωνα με τον CDA, και Αντίστοιχα Όρια που Θέτει ο Αλγόριθμος.

Βασικές Παράμετροι Ανά Αεροδρόμιο	Απόσταση Από τη Θάλασσα/Όριο CDA	Ολική Ετήσια Βροχόπτωση/Όριο CDA	Συγκέντρωση O ₃ / Όριο CDA
Πάχης	0.2km < 4.5 km	37.3 << 125 cm/yr	55 >> 36 μg m ⁻³
Στεφανοβικείου	Ανω των 20 km > 4.5 km	50.0 << 125 cm/yr	75 >> 36 μg m ⁻³

Η ταξινόμηση της διαβρωτικότητας της ατμόσφαιρας και η αντίστοιχη αναμενόμενη ζημία διάβρωσης στα αεροσκάφη, ανά αεροδρόμιο, σύμφωνα με τον Αλγόριθμο Ζημίας Διάβρωσης (CDA) και με τον Ευρωπαϊκό Χάρτη Διάβρωσης, που συμπεριλαμβάνεται στο TM 55-1520-240-23, παρουσιάζονται στα παρακάτω Σχήματα.



ΣΧΗΜΑ 30: Τμήμα του Αλγόριθμου Ζημίας Διάβρωσης (CDA) που Θεωρεί την Απόσταση Από το Θαλασσινό Νερό να Οδηγεί Είτε στην «Πολύ Σοβαρή» AA Βαθμονόμηση της Ατμόσφαιρας Είτε, στην Σύμφωνα με την Υγρασία και τους Ρυπαντές Βαθμονόμηση της και στην Αντίστοιχη Εκτιμώμενη Ζημία Διάβρωσης στα Αλουμινένια ή Χαλύβδινα Κατασκευαστικά Στοιχεία των Αεροσκαφών στα 2 Αεροδρόμια [14,15]. Η βαθμονόμηση του Αεροδρομίου της Πάχης και του Στεφανοβικείου Ακολουθούν την Ερυθρά και την Κυανή Διαδρομή Αντίστοιχα. Οι τιμές των Ρυπαντών και των Μετεωρολογικών Δεδομένων, που Επισημαίνονται Επί του Σχήματος, Αναφέρθηκαν σε Προηγούμενες Παραγράφους της Διατριβής.



ΣΧΗΜΑ 31: Ευρωπαϊκός Διαβρωτικός Χάρτης [98]. Η βαθμονόμηση του Αεροδρομίου της Πάχης και του Στεφανοβικείου Ακολουθούν την Βαθμονόμηση της Ερυθράς και την Κυανής Θέσης των Α/Δ Πάχης Και Στεφανοβικείου Αντίστοιχα.

Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζεται συνοπτικά μια σύγκριση των 3 μεθοδολογιών ταξινόμησης της διαβρωτικότητας της ατμόσφαιρας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 12: Συνοπτική Σύγκριση της Ταξινόμησης της Ατμοσφαιρικής Διαβρωτικότητας, Σύμφωνα με το Πρότυπο ISO, ως προς την Εκτιμώμενη Ζημία Διάβρωσης Σύμφωνα με τον Αλγόριθμο CDA και τον Ευρωπαϊκό Χάρτη Διάβρωσης στα Αεροδρόμια Πάχης και Στεφανοβικείου.

Θέση Έκθεσης	Ταξινόμηση της Διαβρωτικότητας της Ατμόσφαιρας Κατά:	Μέταλλο	
		Χάλυβας	Εμπορικό Αλουμίνιο
Αεροδρόμιο Πάχης Μεγάρων	ISO	C2 «LOW»	C2 «LOW»
	CDA		AA «very severe»
	«Europe and Asia Corrosion Severity Map»		«SEVERE»
Αεροδρόμιο Στεφανοβικείου Μαγνησίας	ISO	C2 «LOW»	C2 «LOW»
	CDA		B «moderate»
	«Europe and Asia Corrosion Severity Map»		«SEVERE»

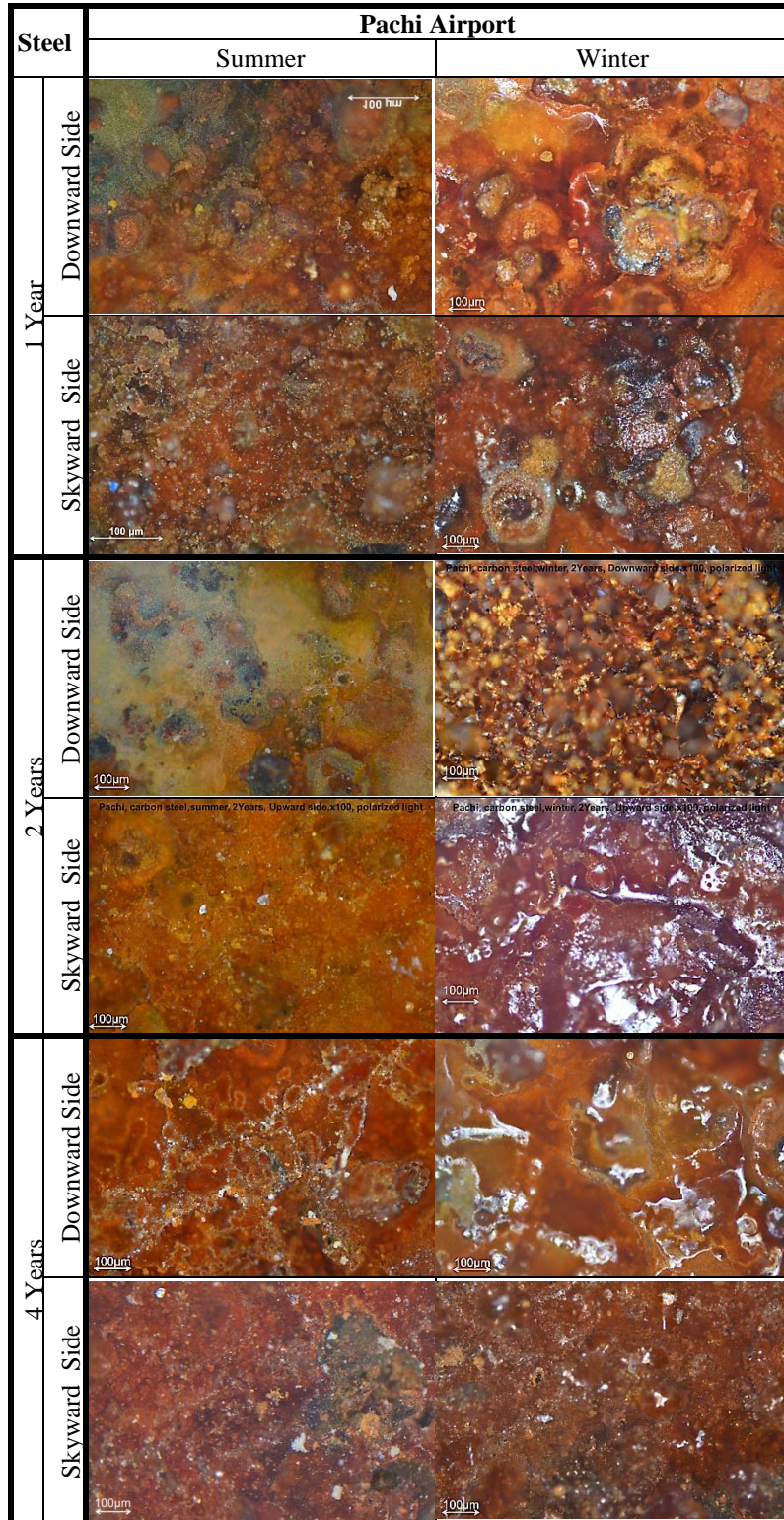
Μετά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των μετεωρολογικών δεδομένων και των δεδομένων των σχετικών με τη ρύπανση της ατμόσφαιρας των 2 αεροδρομίων, καθώς και της βαρυμετρικής ανάλυσης σε δείγματα ανθρακούχου χάλυβα και αλουμινίου, κατόπιν επαναλαμβανόμενων ετήσιων συνεχών εκθέσεων επί πενταετίας στην αγροτική-παράκτια περιοχή του Α/Δ Πάχης Μεγάρων και στην αγροτική-παραλίμνια περιοχή του Α/Δ Στεφανοβικείου Μαγνησίας στην ενδοχώρα της ηπειρωτικής Ελλάδας και της αναμενόμενης ζημίας διάβρωσης που εκτιμάται από τον CDA και τον Ευρωπαϊκό Χάρτη Διάβρωσης (ΕΧΔ), αποδεικνύεται ότι τόσο ο CDA όσο και ο Ευρωπαϊκός Χάρτης Διάβρωσης δεν παρέχουν καλή συσχέτιση μεταξύ της προβλεπόμενης από αυτούς (τον CDA και τον ΕΧΔ) και της πραγματικής ζημίας διάβρωσης στα εν λόγω κατασκευαστικά μέταλλα, που υπολογίζεται και διαβαθμίζεται κατά ISO, στα στρατιωτικά Α/Δ.

5.4. Χαρακτηρισμός των Επιφανειών των Εξεταζόμενων Μετάλλων Μετά από 4 Έτη Έκθεσης

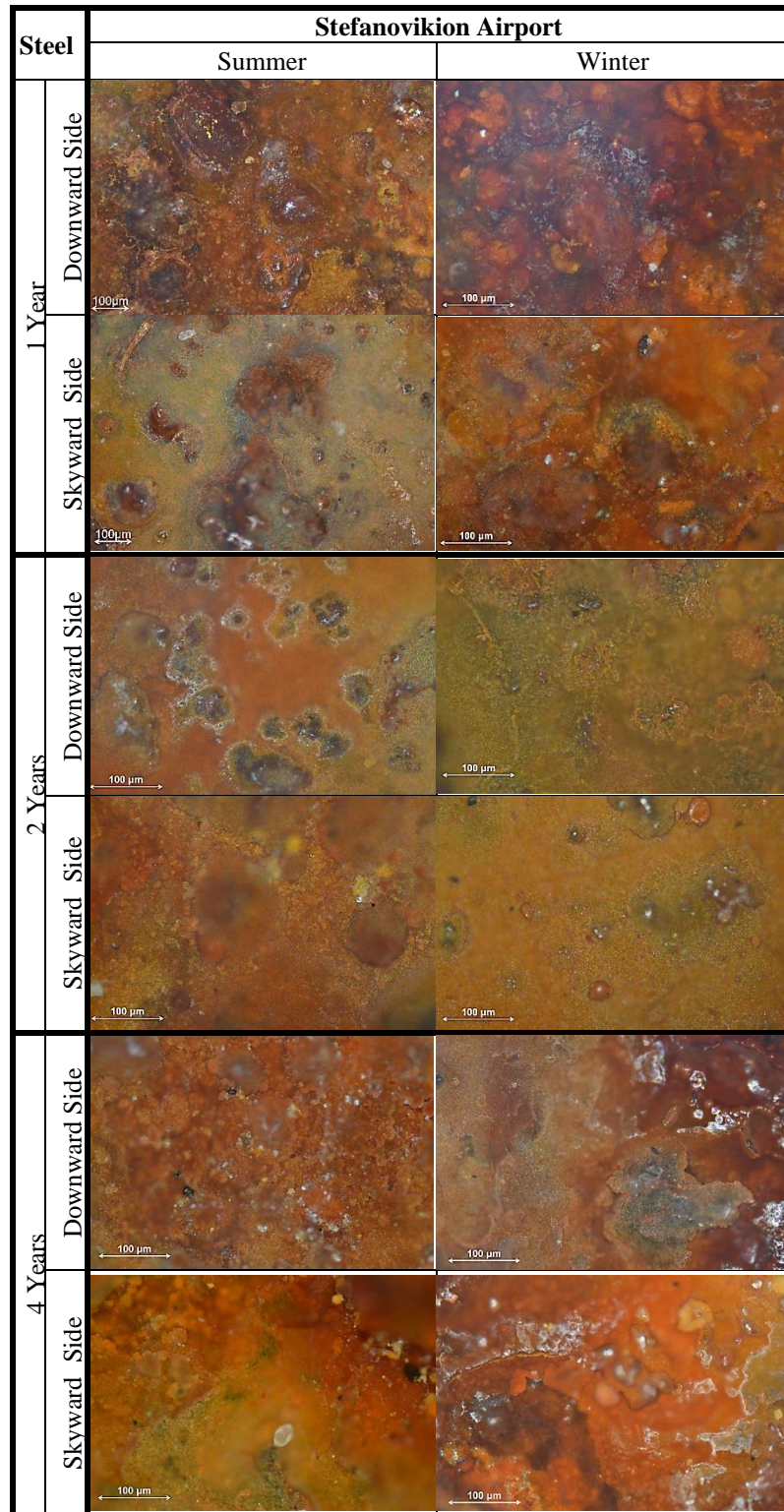
5.4.1. Χαρακτηρισμός των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζονται σε μεταλλικές επιφάνειες με τη βοήθεια του οπτικού μικροσκοπίου (OM) Leica DMR

- Στην περίπτωση του ανθρακούχου χάλυβα και του χαλκού, παρατηρούνται αύξηση των οξειδίων, των υδροξειδίων και των υδροξυχλωριδίων και στις δύο πλευρές του μετάλλου.
- Τόσο μακροσκοπικά όσο και μικροσκοπικά παρατηρείται μεγαλύτερη διάβρωση στην άνωθεν πλευρά των δοκιμίων χάλυβα σε σχέση με την κάτωθεν. Όπως είναι γνωστό [99], σε μια περιοχή με σχετικά μικρή συγκέντρωση ρυπαντών, η διάβρωση στην κάτωθεν πλευρά των δοκιμίων του χάλυβα είναι σημαντικά χαμηλότερη από ότι στην άνωθεν πλευρά, πράγμα που:
 - ✓ Επιβεβαιώνει τη μικρή συγκέντρωση ρυπαντών στις ατμόσφαιρες των Α/Δ.
 - ✓ Δείχνει ότι η διαβρωτική δράση της βροχής, στην περίπτωση των περιβαλλόντων των 2 Α/Δ, είναι σημαντική και αυξάνει το ρυθμό διάβρωσης.
- Στον χαλκό είναι προφανής η κυριαρχία Cu_2O από την αρχή της έκθεσης του μετάλλου.
- Διάβρωση βελονισμών ανιχνεύεται μακροσκοπικά στην επιφάνεια των κραμάτων αλουμινίου, σε πολύ μικρότερη έκταση από ότι θεωρητικά αναμενόταν.
- Στην περίπτωση του ψευδαργύρου, δεν παρατηρείται σημαντική διάβρωση στη επιφάνεια του, μακροσκοπικά.

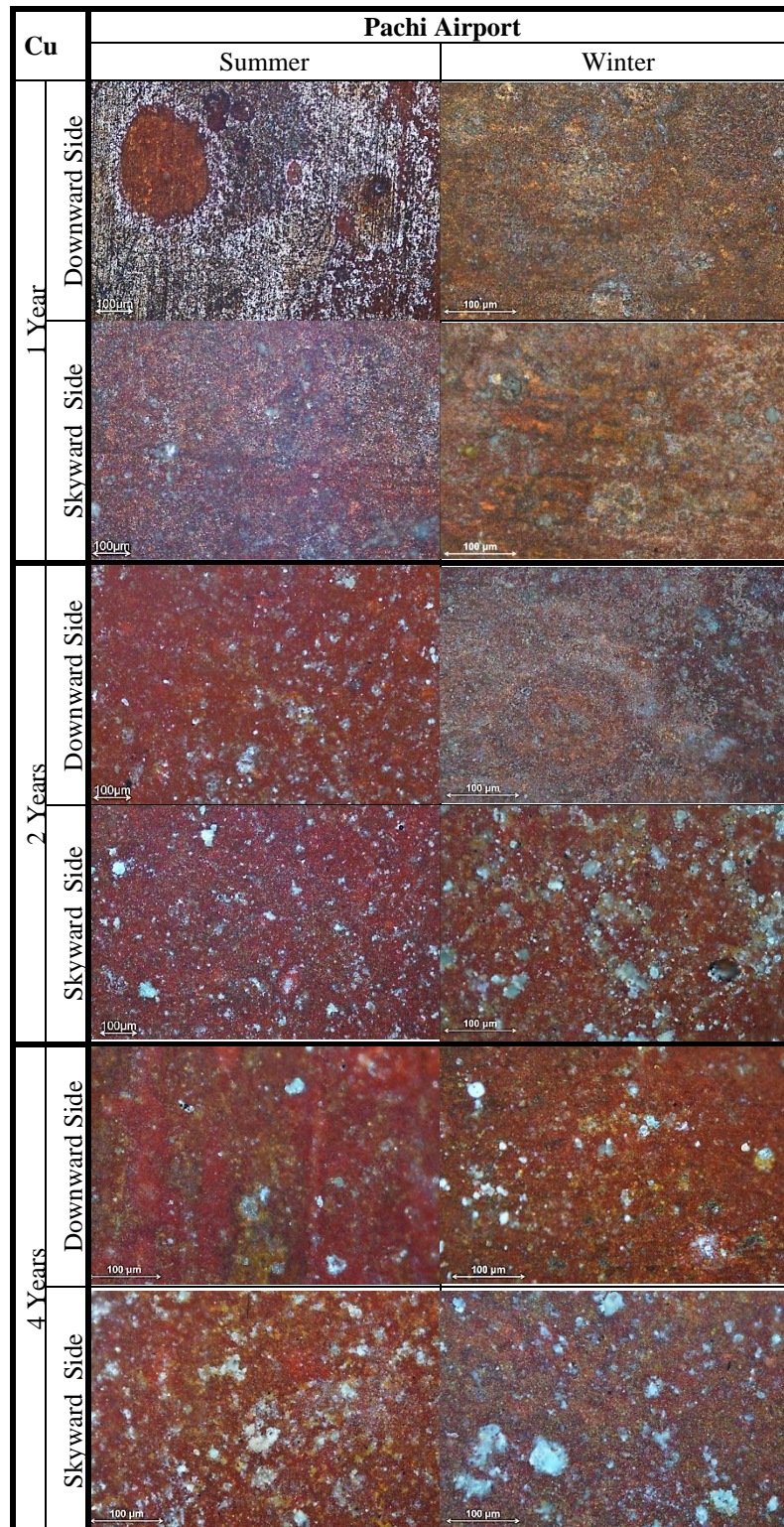
Η ανάπτυξη προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του μη κραματοποιημένου ανθρακούχου χάλυβα, που παρατηρείται με χρήση ΟΜ, κατά τη διάρκεια περιόδου έκθεσης 4 ετών, παρουσιάζεται στα παρακάτω Σχήματα:



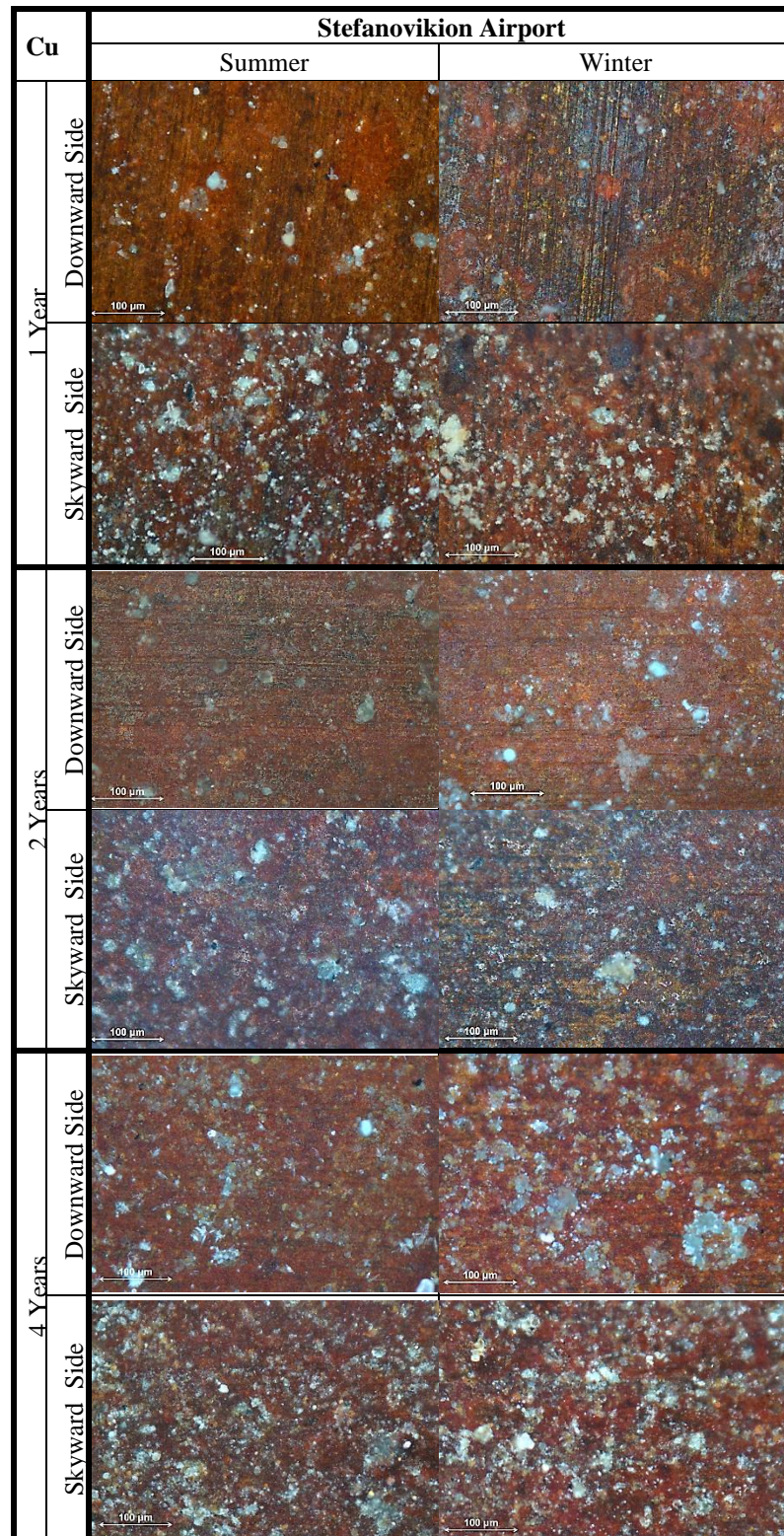
ΣΧΗΜΑ 32: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης στην Επιφάνεια του Χάλυβα.



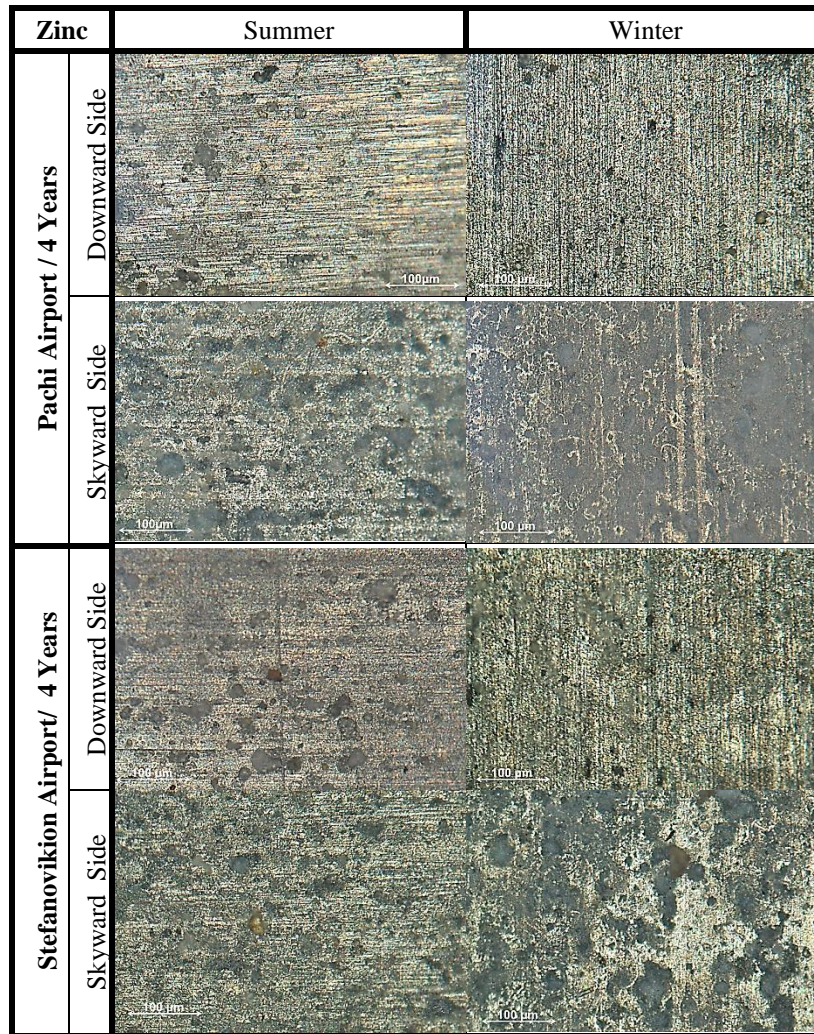
ΣΧΗΜΑ 33: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης στην Επιφάνεια του Χάλυβα.



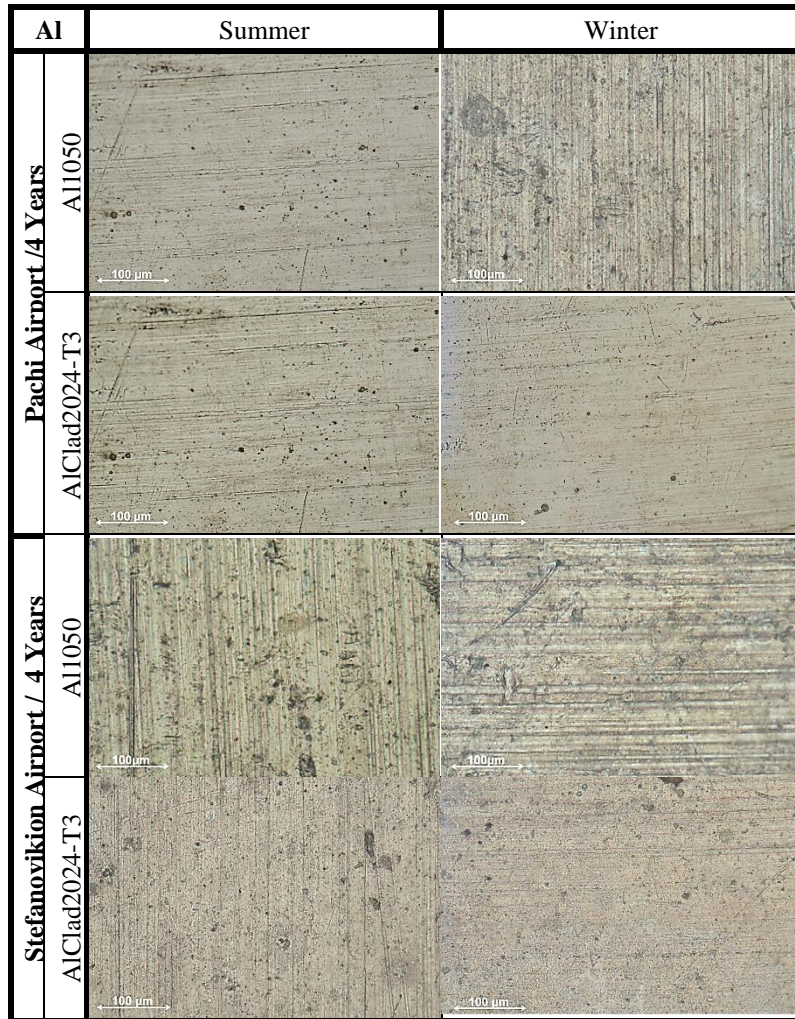
ΣΧΗΜΑ 34: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης στην Επιφάνεια του Χαλκού.



ΣΧΗΜΑ 35: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης στην Επιφάνεια του Χαλκού.

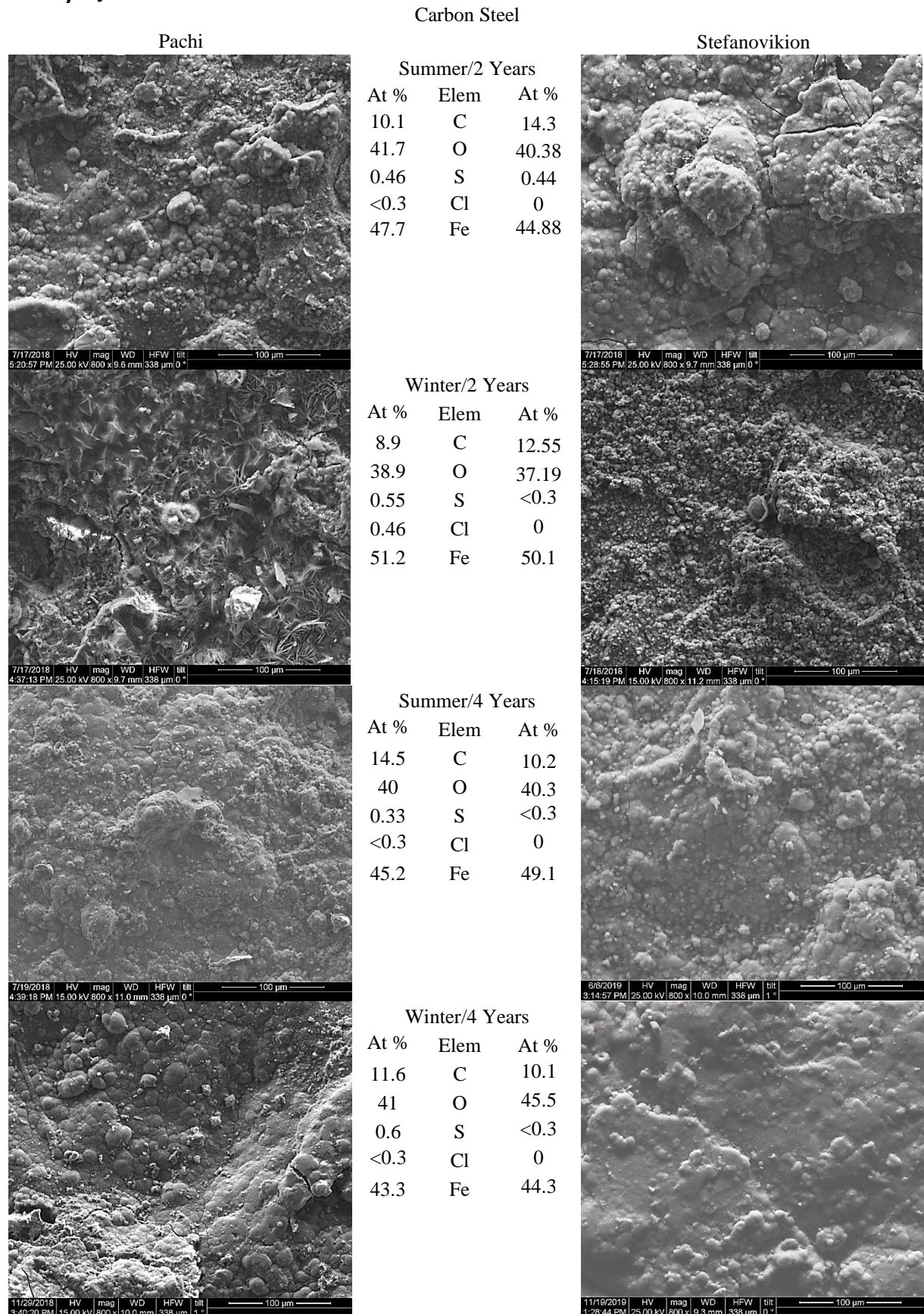


ΣΧΗΜΑ 36: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης στην Επιφάνεια του Ψευδαργύρου

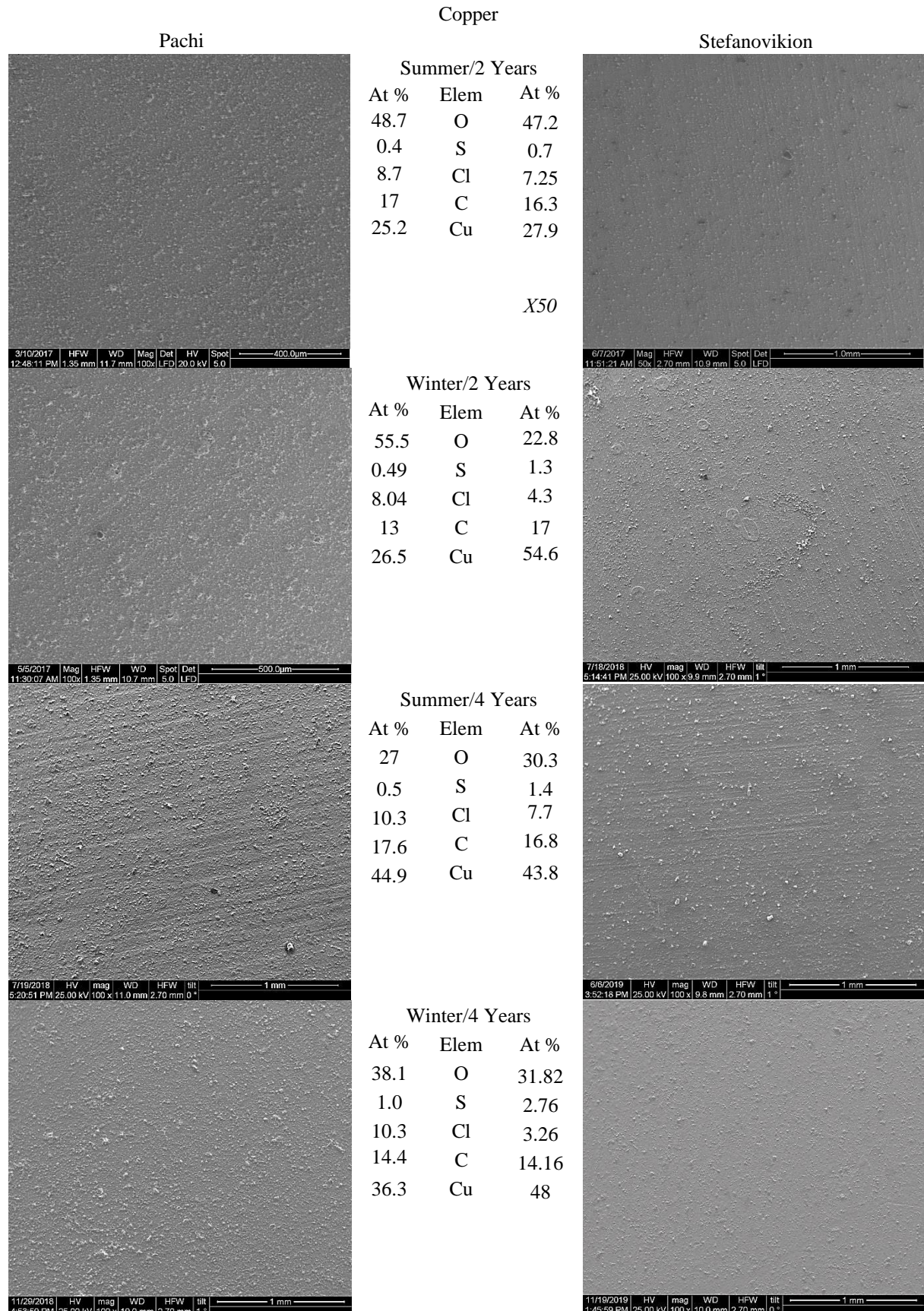


ΣΧΗΜΑ 37: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης στην Άνω Επιφάνεια Κραμάτων Αλουμινίου

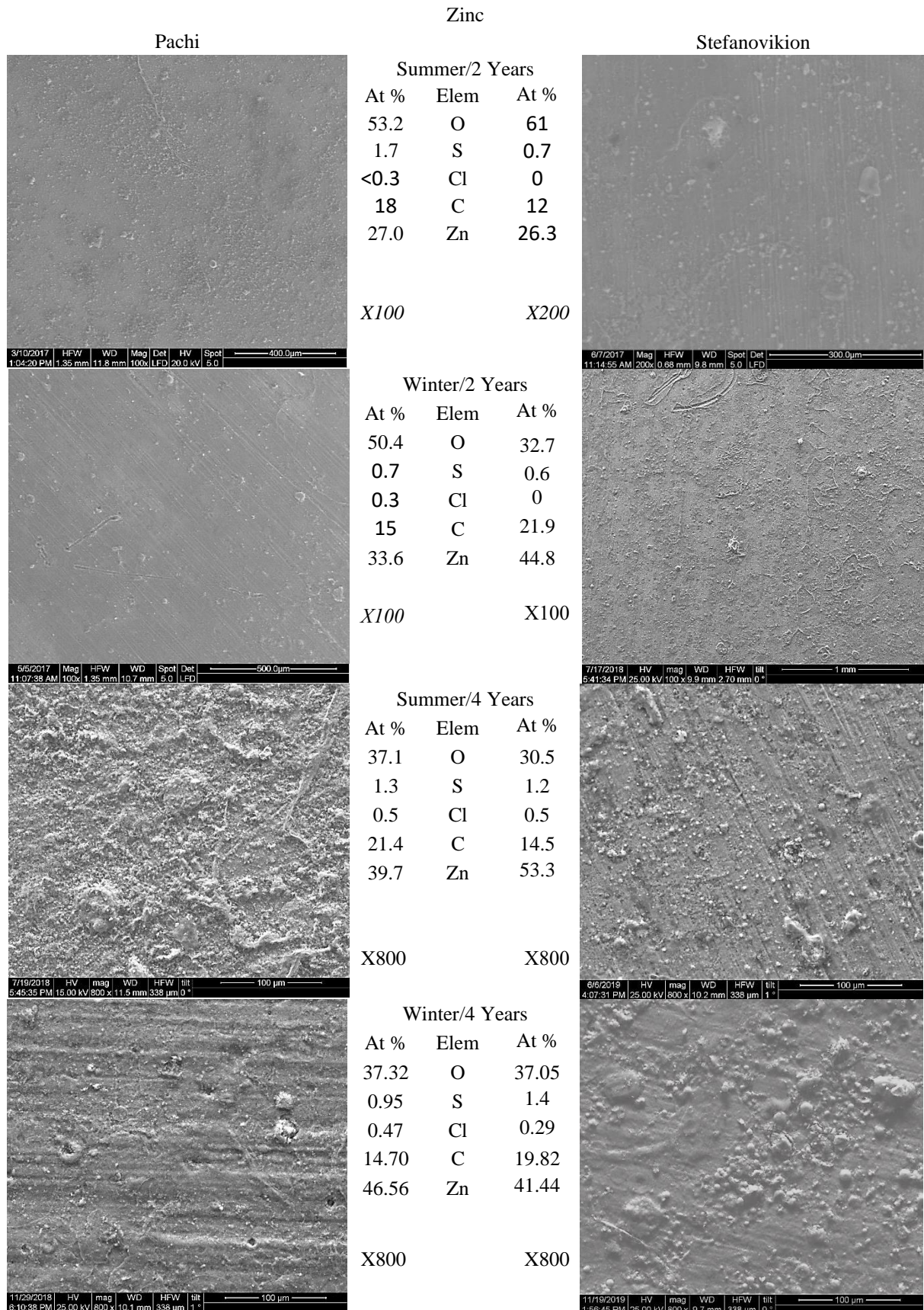
5.4.2. Ανάλυση Επιφανειών με SEM/EDS Συζευμένο με Φασματογράφο Ενεργειακής Διασποράς



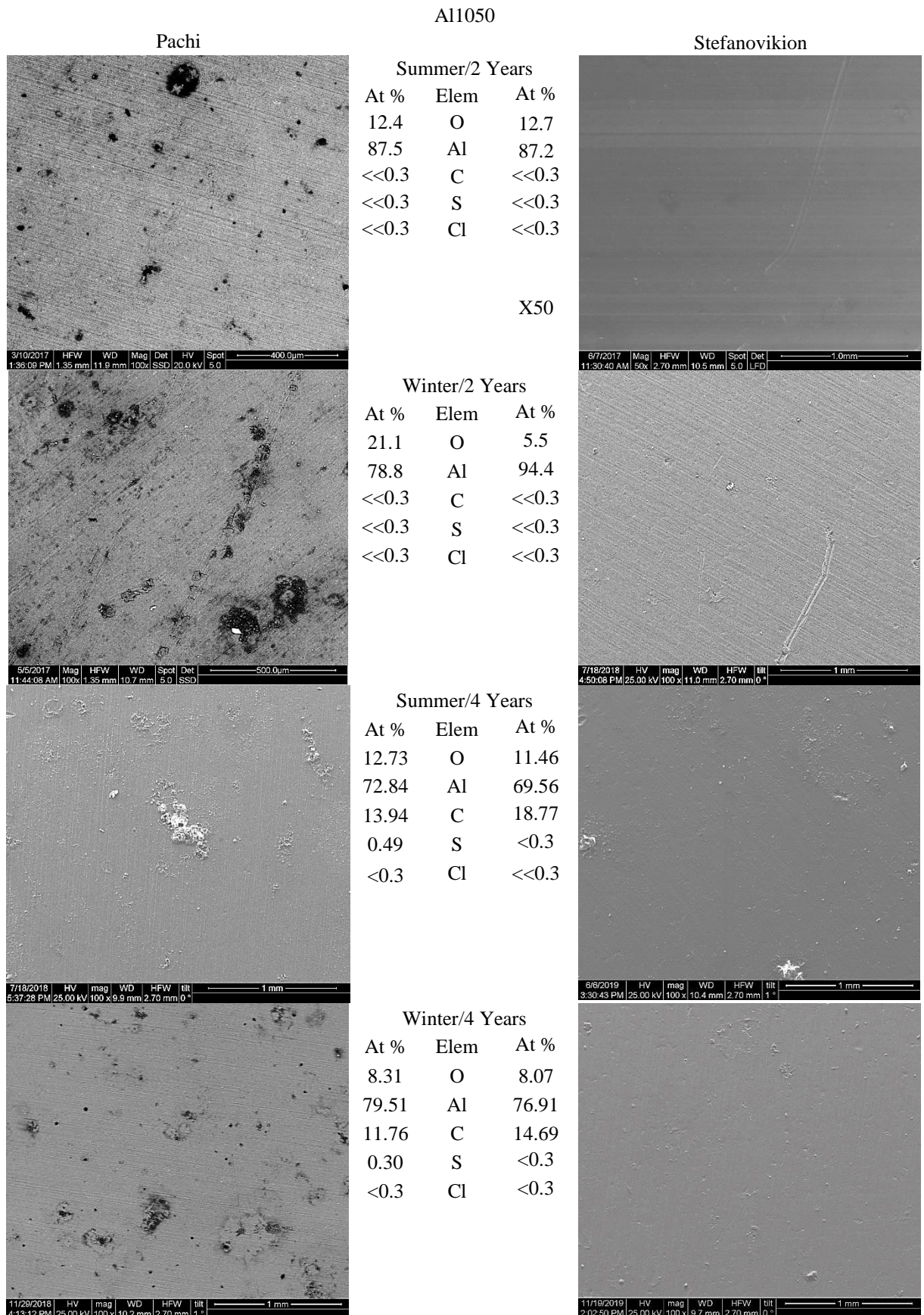
ΣΧΗΜΑ 38: Ηλεκτρονική Απεικόνιση Άνω Επιφάνειας Δοκιμίων Χάλυβα, x800, και Στοιχειακή Ανάλυση Μετά από 2 Χρόνια Έκθεσης (Έναρξη: Καλοκαίρι και Χειμώνας αντίστοιχα) και από 4 Χρόνια Έκθεσης (Έναρξη: Καλοκαίρι και Χειμώνας αντίστοιχα) στα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου Αντίστοιχα.



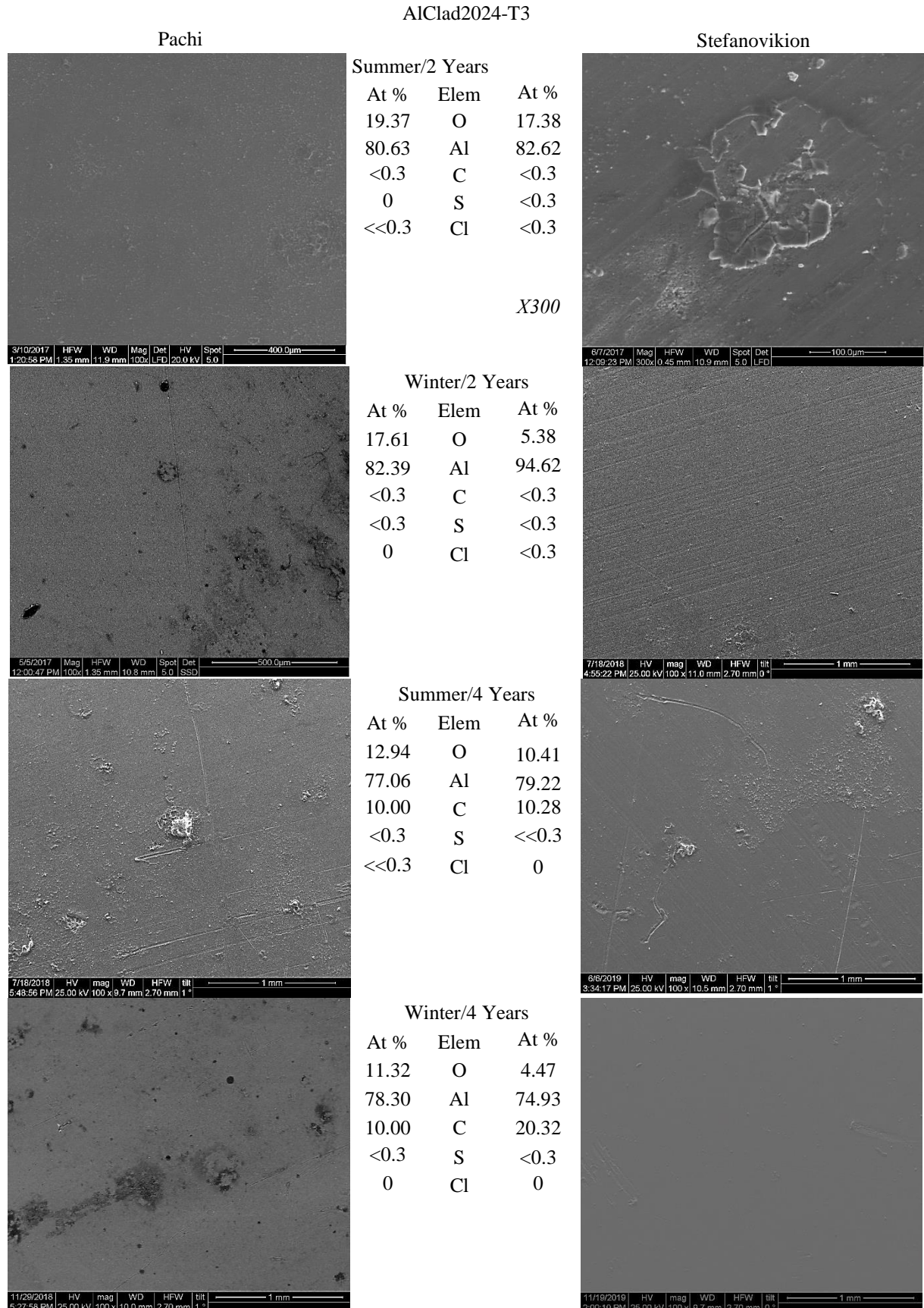
ΣΧΗΜΑ 39: Ηλεκτρονική Απεικόνιση Άνω Επιφάνειας (Skyward Side) Δοκιμών Χαλκού, x100, και Στοιχειακή Ανάλυση Μετά από 2 Χρόνια Έκθεσης (Εναρξη: Καλοκαίρι και Χειμώνας αντίστοιχα) και από 4 Χρόνια Έκθεσης (Εναρξη: Καλοκαίρι και Χειμώνας αντίστοιχα) στα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου Αντίστοιχα.



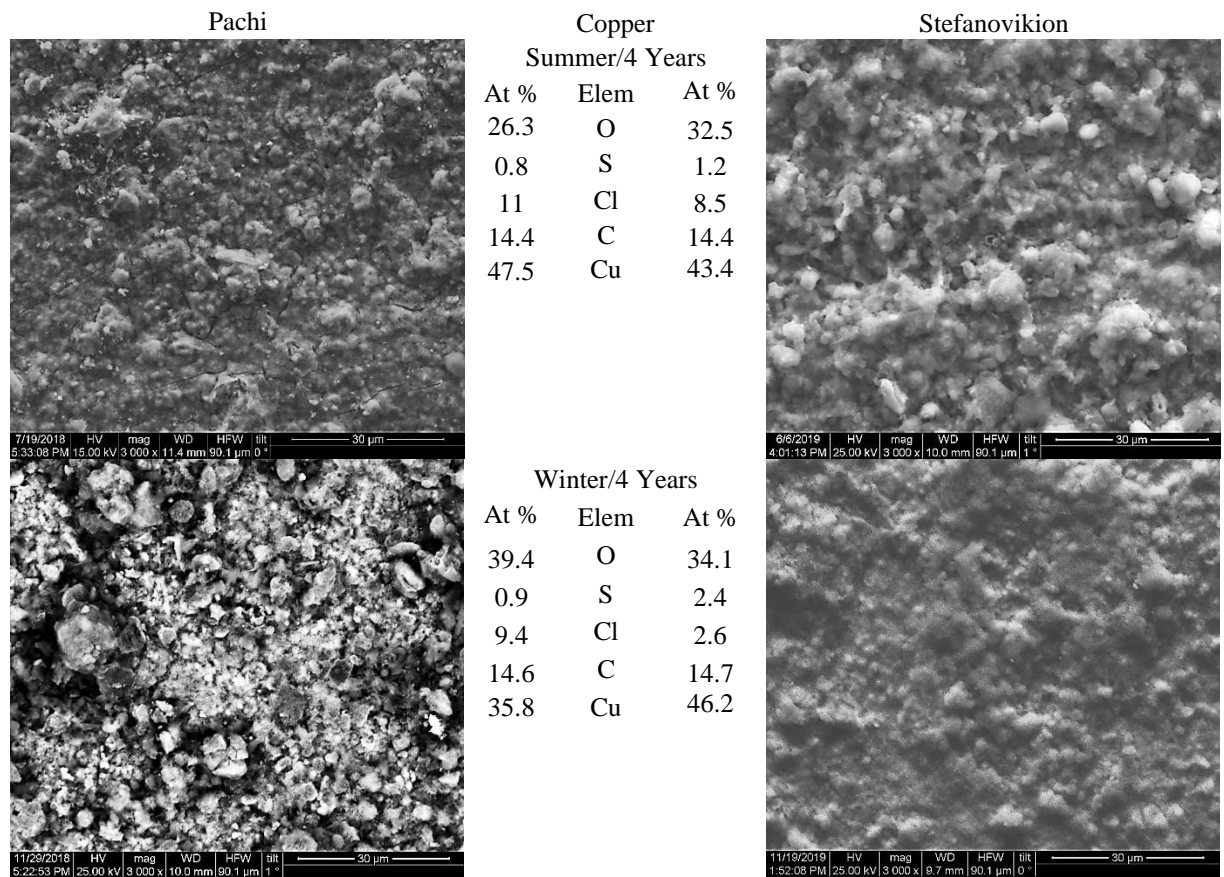
ΣΧΗΜΑ 40: Ηλεκτρονική Απεικόνιση Άνω Επιφάνειας (Skyward Side) Δοκιμίων Ψευδαργύρου, και Στοιχειακή Ανάλυση Μετά από 2 Χρόνια Έκθεσης (Έναρξη: Καλοκαίρι και Χειμώνας αντίστοιχα) και από 4 Χρόνια Έκθεσης (Έναρξη: Καλοκαίρι και Χειμώνας αντίστοιχα) στα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου Αντίστοιχα.



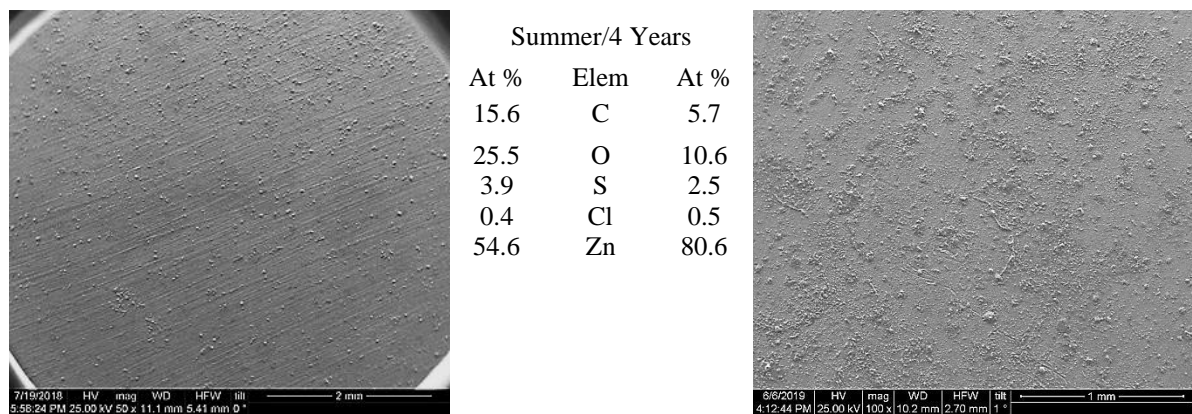
ΣΧΗΜΑ 41: Ηλεκτρονική Απεικόνιση Άνω Επιφάνειας (Skyward Side) Δοκιμών A11050, x100 και Στοιχειακή Ανάλυση Μετά από 2 Χρόνια Έκθεσης (Εναρξη: Καλοκαίρι και Χειμώνας αντίστοιχα) και από 4 Χρόνια Έκθεσης (Εναρξη: Καλοκαίρι και Χειμώνας αντίστοιχα) στα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου Αντίστοιχα.



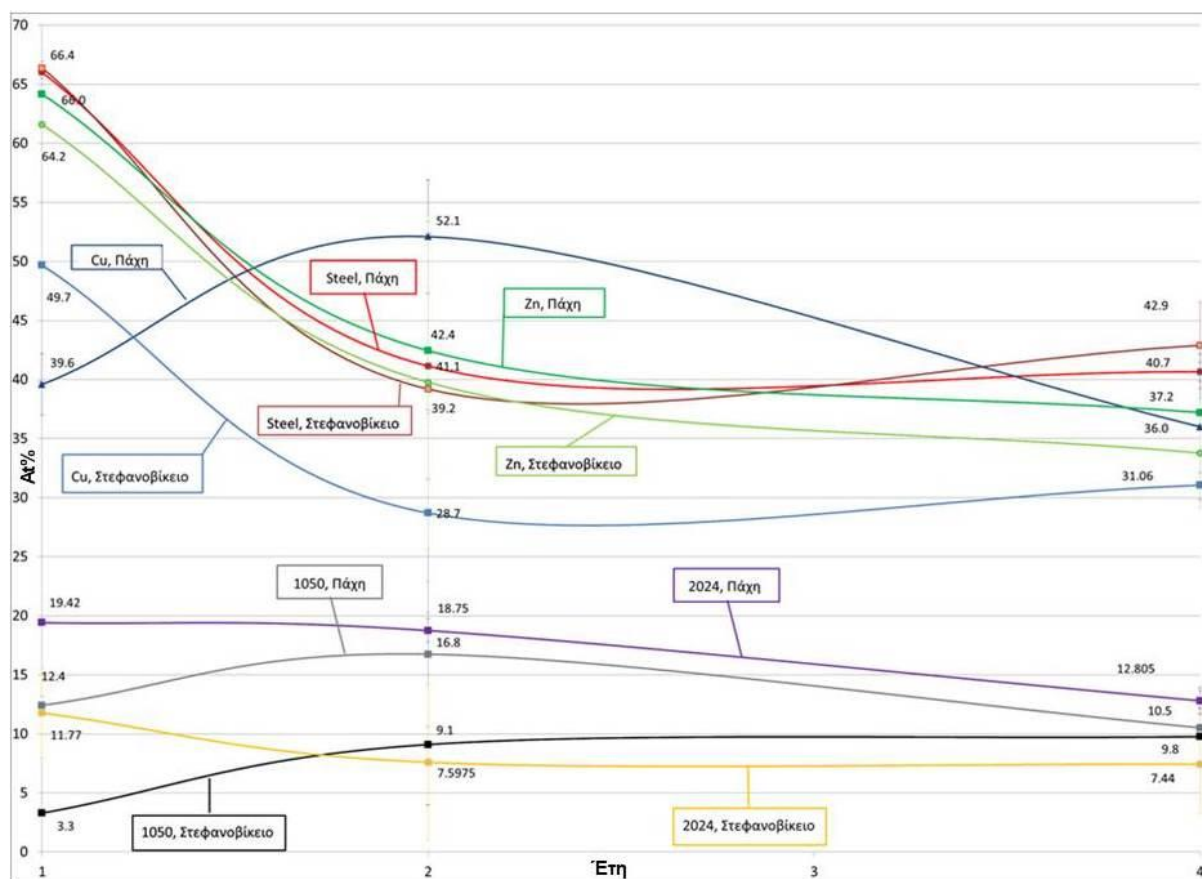
ΣΧΗΜΑ 42: Ηλεκτρονική Απεικόνιση Άνω Επιφάνειας (Skyward Side) Δοκιμίων Al Clad2024-T3, x100, Μετά από 2 Χρόνια Έκθεσης (Εναρξη: Καλοκαίρι και Χειμώνας αντίστοιχα) και από 4 Χρόνια Έκθεσης (Εναρξη: Καλοκαίρι και Χειμώνας αντίστοιχα) στα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου Αντίστοιχα.



ΣΧΗΜΑ 43: Ηλεκτρονική Απεικόνιση Άνω Επιφάνειας Δοκιμών Χαλκού, x3000, και Στοιχειακή Ανάλυση Μετά από 4 χρόνια Έκθεσης στα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου Αντίστοιχα.



ΣΧΗΜΑ 44: Ηλεκτρονική Απεικόνιση Κάτω Επιφάνειας (Downward Side) Δοκιμών Ψευδαργύρου και Στοιχειακή Ανάλυση Μετά από 4 Χρόνια Έκθεσης (Εναρξη: Καλοκαίρι) στα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου, x50 και x100, Αντίστοιχα.

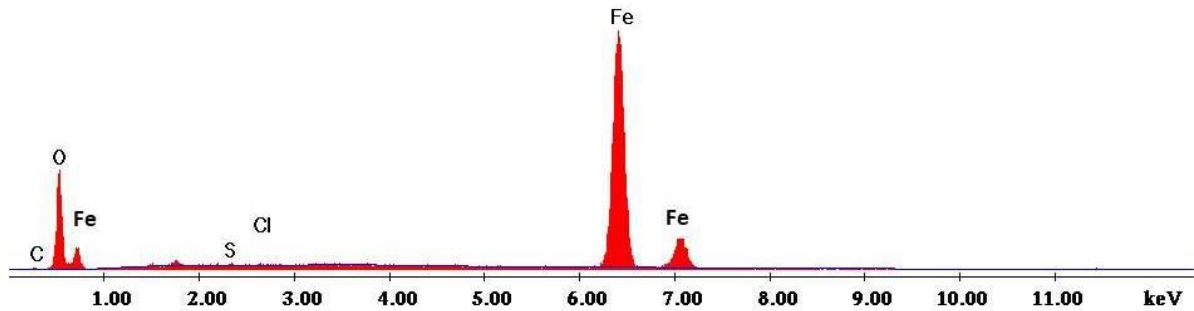


ΣΧΗΜΑ 45: Διάγραμμα Χρονικής Μεταβολής Ατομικής Συγκέντρωσης Οξυγόνου στην Επιφάνεια των Εξεταζόμενων Μετάλλων στα 2 Α/Δ.

Από την ανάλυση των επιφανειών των εξεταζόμενων μεταλλικών δειγμάτων με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σαρώσεως συζευγμένο με Φασματογράφο Ενεργειακής Διασποράς (SEM/EDS) και με χρήση του προγράμματος υπολογιστή EDGE.EXE προκύπτουν τα εξής:

Στην περίπτωση του ανθρακούχου χάλυβα:

- Θείο και άνθρακας, αποδίδονται κυρίως στις εκπομπές καυσαερίων των αεροσκαφών και των οικιακών καυστήρων (εποχιακά) στα 2 Α/Δ και τα ίχνη χλωρίου (χλώριο<0.3%) στην εγγύτητα του Α/Δ Πάχης στη θάλασσα. Στο Α/Δ Στεφανοβικείου δεν ανιχνεύεται χλώριο στα δοκίμια χάλυβα, ούτε τοπικά, όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 38 και 46.



ΣΧΗΜΑ 46: Φάσμα Ενεργειακής Διασποράς Ανθρακούχου Χάλυβα, x3000, Μετά Από 4 Χρόνια Έκθεσης στο Α/Δ Στεφανοβικείου (Αρχική Έκθεση : 25 Νοεμβρίου 2015).

Ενδείξεις σχηματισμού υδροξυχλωριδίων ανιχνεύονται και στις δύο πλευρές των δοκιμίων στο Α/Δ Πάχης και σουλφιδίων στις δύο πλευρές των δοκιμίων στα 2 Α/Δ, χωρίς να εντοπίζονται συγκεκριμένα διαβρωτικά προϊόντα, πιθανώς λόγω του μικρού πάχους του στρώματος διάβρωσης ή της υδατοδιαλυτότητας των προϊόντων διάβρωσης.

- Ο ανθρακούχος χάλυβας εμφανίζει την υψηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου στα 2 Α/Δ, μεταξύ των εξεταζόμενων μετάλλων, λόγω των σχηματιζόμενων οξειδίων και υδροξειδίων, όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 38 και 45. Κατά το πρώτο έτος εμφανίζεται η μέγιστη συγκέντρωση οξυγόνου μεταξύ 60-67% και στα 2 Α/Δ, η οποία σταδιακά μειώνεται από το 2^ο έτος και διατηρείται σταθερή στο 40-46% το 4^ο έτος, πιθανόν λόγω της ταχύτητας σχηματισμού του κύριου προϊόντος διάβρωσης, ήτοι του μη υδατοδιαλυτού προϊόντος διάβρωσης, του λεπιδοκροκίτη, ο οποίος δρα προστατευτικά.

Στην περίπτωση του χαλκού:

- Ανιχνεύονται αυξημένες συγκεντρώσεις οξυγόνου και χλωριόντων, όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 39 και 45. Ειδικότερα:
 - ✓ Στο Α/Δ Μεγάρων, κατά τα δύο πρώτα έτη, ο χαλκός διατηρεί υψηλά ποσοστά οξυγόνου (49-61%), πιθανώς λόγω του σχηματισμού του κυριότερου διαβρωτικού προϊόντος, ήτοι του Cu_2O , ενώ σταδιακά και έως το 4^ο έτος η συγκέντρωση του οξυγόνου διατηρείται σε υψηλότερη τιμή στα δοκίμια που εκτέθηκαν το χειμώνα (38-41%), σε σχέση με τα δοκίμια που εκτέθηκαν το καλοκαίρι σε (27-38%).

- Στο Α/Δ Στεφανοβικείου, κατά τα δύο πρώτα έτη, ο χαλκός διατηρεί υψηλά ποσοστά οξυγόνου έως και 50% την καλοκαιρινή περίοδο. Η συγκέντρωση οξυγόνου στο Α/Δ Στεφανοβικείου μειώνεται από το 1^ο έτος (49.6-50%) στα δοκίμια που εκτέθηκαν το χειμώνα, πιθανόν λόγω του σχηματισμού του κυπρίτη σε μεγάλες ποσότητες έως το 2^ο έτος (22-38%), ο οποίος δρα προστατευτικά λόγω του υψηλού χρόνου εφύγρανσης βαθμονομημένου κατά ISO σε T4, παρά την επίδραση άλλων παραγόντων, όπως χλωριόντων, που τείνουν να μειώνουν σε κάποιο βαθμό την προστατευτικότητα του στρώματος υδροξειδίων. Το 2^ο έτος, στα δοκίμια που εκτέθηκαν το χειμώνα, το ποσοστό του οξυγόνου εμφανίζεται μειωμένο έως και στο μισό (22.0%). Η συγκέντρωση του οξυγόνου στα δοκίμια χαλκού μετά από 4 χρόνια έκθεσης κυμαίνεται μεταξύ 27-41%, ανεξάρτητα του χρόνου αρχικής έκθεσης.
- Ο χαλκός εμφανίζει σταθερά την υψηλότερη συγκέντρωση χλωριόντων μεταξύ των εξεταζόμενων μετάλλων και στα 2 Α/Δ, ως αποτέλεσμα:
 - ✓ των μικρών αποστάσεων από πηγές αλατότητας (θαλάσσια ακτή της Πάχης και υφάλμυρη λίμνη Κάρλα) και
 - ✓ της επιβάρυνσης των περιοχών από τη βορειοαφρικανική σκόνη, η οποία κατά τη διασπορά της μέχρι τα αεροδρόμια διέρχεται πάνω από θαλάσσιους όγκους, καθώς και την ευνοϊκή για την διασπορά της αερομεταφερόμενης αλατότητας και των PMs στο Α/Δ Στεφανοβικείου διεύθυνση και ταχύτητα του ανέμου εποχιακά.

Χαρακτηριστικά, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 39, κατά την περίοδο έκθεσης των 2 πρώτων ετών, διακρίνεται ποσοστό χλωριόντων κατά 15-25% ποσοστό μικρότερο στο Α/Δ Στεφανοβικείου ως προς το Α/Δ Πάχης κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, ενώ στα δοκίμια που εκτέθηκαν το χειμώνα κατά τα δύο πρώτα έτη τα απομακρυσμένα από το θαλάσσιο όγκο, σε περιβάλλον με μεγαλύτερη υγρασία και ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις (έκπλυση) και με διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου που δυσχεραίνει την διασπορά αερομεταφερόμενης αλατότητας στο Α/Δ Στεφανοβικείου, τα δοκίμια χαλκού διατηρούν στην επιφάνεια τους περίπου το 50% των χλωριόντων σε σχέση με τα αντίστοιχα της Πάχης. Το ποσοστό

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ
χλωριόντων διατηρείται ανεξάρτητα από τον χρόνο αρχικής έκθεσης, περίπου στο 10.3% στην επιφάνεια των χειμερινών και θερινών δοκιμίων στο Α/Δ Μεγάρων, και 3-8% στην επιφάνεια των χειμερινών και θερινών δοκιμίων στο Α/Δ Στεφανοβικείου, αντίστοιχα, το 4^ο έτος έκθεσης. Τα στοιχεία C και O εμφανίζονται σε σχεδόν ανάλογες τιμές, μετά από 4 χρόνια στα 2 Α/Δ, ενώ εμφανίζεται περισσότερο θείο στα δοκίμια που εκτίθενται στο Α/Δ Στεφανοβικείου, ως αποτέλεσμα της εγγύτητας της θέσης έκθεσης τους στον αεροδιάδρομο.

- Ο χαλκός εμφανίζει σταθερά την μεγαλύτερη συγκέντρωση C, μετά τον ψευδάργυρο με ατομική συγκέντρωση μεταξύ 13-17.8% κατά τη διάρκεια των τεσσάρων ετών, στα 2 Α/Δ.

Στην περίπτωση του ψευδαργύρου:

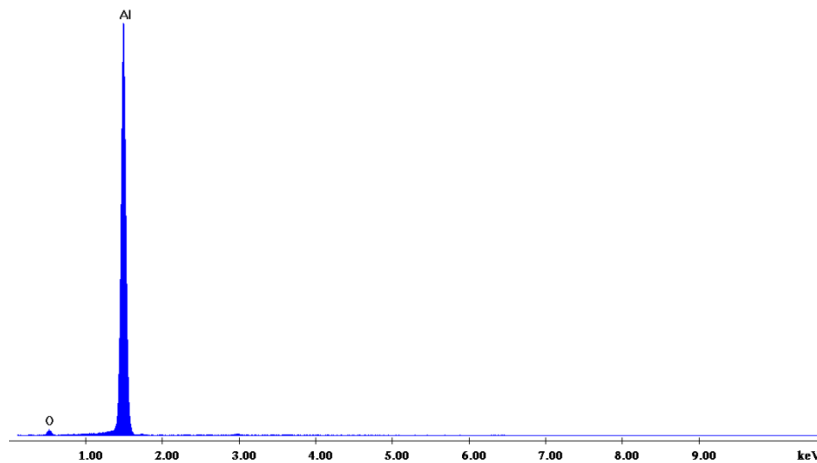
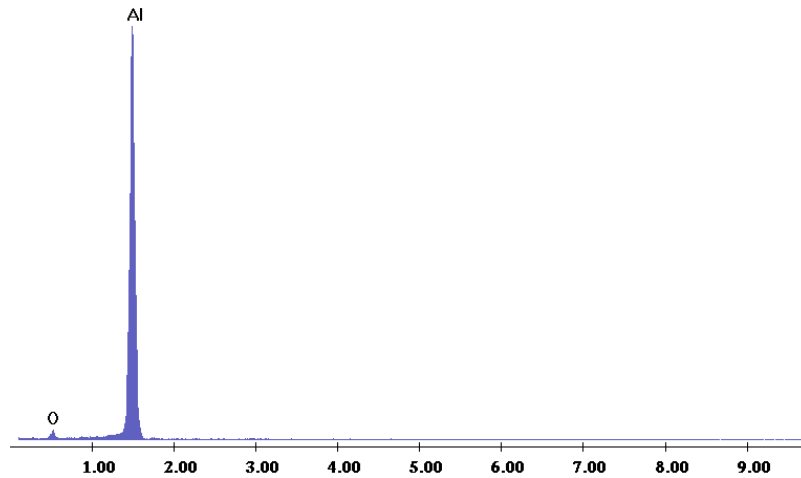
- Ανιχνεύονται αυξημένες ατομικές συγκεντρώσεις O 63-67%, κατά το 1^ο έτος, που μειώνονται σταδιακά έως το 4^ο έτος, σε 30.5-37.3% στα 2 Α/Δ. Ο ψευδάργυρος εμφανίζει την μεγαλύτερη συγκέντρωση O μετά τον ανθρακούχο χάλυβα κατά το 4^ο έτος.
- Στην άνω πλευρά των δοκιμίων που εκτίθενται στο Α/Δ Μεγάρων ανιχνεύονται ίχνη χλωρίου, κατά τα δύο πρώτα έτη, ενώ στο Α/Δ Στεφανοβικείου δεν ανιχνεύεται χλώριο κατά το αντίστοιχο χρονικό διάστημα. Χλώριο εμφανίζεται, κατά το 4^ο έτος, σε ατομική συγκέντρωση 0.3-0.5% στην άνω πλευρά των δοκιμίων Zn και στα 2 Α/Δ ανεξάρτητα του χρόνου αρχικής έκθεσης. Τα ποσοστά χλωρίου σχεδόν ταυτίζονται στα 2 Α/Δ κατά το 4^ο έτος.
- Το S εμφανίζεται από το πρώτο έτος σε μικρές συγκεντρώσεις στην άνω επιφάνεια του μετάλλου, σε ποσοστό από 0.6-1.7% και διατηρείται στο ίδιο επίπεδο, μεταξύ 0.95-1.5%, έως το 4^ο έτος, παρά την εγγύτητα των θέσεων έκθεσης στον αεροδιάδρομο. Η χαμηλή συγκέντρωση S που ανιχνεύεται στον Zn έως τα 4 χρόνια, με την ταυτόχρονη απουσία διαβρωτικού προϊόντος που να περιέχει S, παρά την εγγύτητα των θέσεων έκθεσης στους αεροδιαδρόμους, όπου μεγιστοποιείται η συγκέντρωση των καυσαερίων των αεροσκαφών, αποδεικνύει την χαμηλή ρύπανση της ατμόσφαιρας των εξεταζόμενων αεροδρομίων.

- Μετά από 4 χρόνια έκθεσης, τα στοιχεία O, S και Cl που ανιχνεύονται στην άνω επιφάνεια του Zn στα 2 A/Δ εμφανίζονται σε κοντινές τιμές ανά A/Δ, ανεξάρτητα του αρχικού χρόνου έκθεσης, ενώ ο C εμφανίζεται σε μεγαλύτερες τιμές στα δοκίμια που εκτίθενται το καλοκαίρι.
- Ο ψευδάργυρος εμφανίζει την μεγαλύτερη ατομική συγκέντρωση C και στα 2 A/Δ, μεταξύ 14.7 και 20% το 4^ο έτος, μεταξύ των εξεταζομένων μετάλλων.
- Στην κάτωθεν πλευρά των δοκιμίων που εκτίθενται για 4 έτη, με χρόνο έναρξης τους καλοκαιρινούς μήνες, ανιχνεύεται τριπλάσιο ποσοστό θείου, 3.2-3.9% (Σχήματα 40 & 44), ως αποτέλεσμα της μη έκπλυσης των μεταλλικών δοκιμίων, λόγω μειωμένης υγρασίας και απουσίας ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων (Σχήματα 22 & 24). Κατά τους χειμερινούς μήνες τα ποσοστά θείου και χλωρίου δεν διαφοροποιούνται ως προς τα αντίστοιχα ποσοστά που παρατηρούνται στην άνωθεν πλευρά των δοκιμίων, πιθανώς λόγω της έκπλυσης των δοκιμίων.

Στην περίπτωση του αλουμινίου 1050:

- S, C και Cl⁻ δεν ανιχνεύονται, όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 41 και 47, παρά μόνο τοπικά, μετά από περίοδο έκθεσης 2 ετών στα 2 A/Δ, παρά τη γειτνίαση με πηγές αλατότητας και τις εκπομπές καυσαερίων των αεροσκαφών. Τα 2 πρώτα έτη έκθεσης ανιχνεύεται μόνο O σε σχετικά χαμηλή συγκέντρωση 5.5-21%.
- Το 4 έτος, στο A/Δ Πάχης η ατομική συγκέντρωση O διατηρείται χαμηλή στο 10.77-12.73% και 6.23-8.31%, του θείου μεταξύ 0.49% και 0.31% κατά τους καλοκαιρινούς και χειμερινούς μήνες αντίστοιχα. Κατά το 4 έτος, εμφανίζονται ίχνη χλωρίου (Cl<0.3%) και, μόνο τοπικά ανιχνεύονται Cl⁻ σε ποσοστό έως 1 και 0.4 %, κατά τους καλοκαιρινούς και χειμερινούς μήνες αντίστοιχα.
- Το 4^ο έτος, στο A/Δ Στεφανοβικείου η ατομική συγκέντρωση O διατηρείται χαμηλή στο 5.5% στα χειμερινά και 12.7% στα θερινά δοκίμια, ίχνη θείου (S<0.3%) ανιχνεύονται από το 4^ο έτος, ενώ χλώριο δεν ανιχνεύεται.

- Στα Α/Δ, το 4^ο έτος ανιχνεύεται C σε ποσοστό 14.7% και 19% στα χειμερινά και θερινά δοκίμια αντίστοιχα στο Α/Δ Στεφανοβικείου, ήτοι κατά 25% μεγαλύτερη ατομική συγκέντρωση ανά χρόνο έκθεσης σε σχέση με το Α/Δ Πάχης, λόγω της εγγύτητας της θέσης έκθεσης στον αεροδιάδρομο.



ΣΧΗΜΑ 47: Φάσματα Ενεργειακής Διασποράς Αλουμινίου 1050, x100, Μετά Από 2 Χρόνια Έκθεσης στα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου Αντίστοιχα (Αρχική Έκθεση : 25 Μαΐου 2014 και 25 Μαΐου 2015 αντίστοιχα).

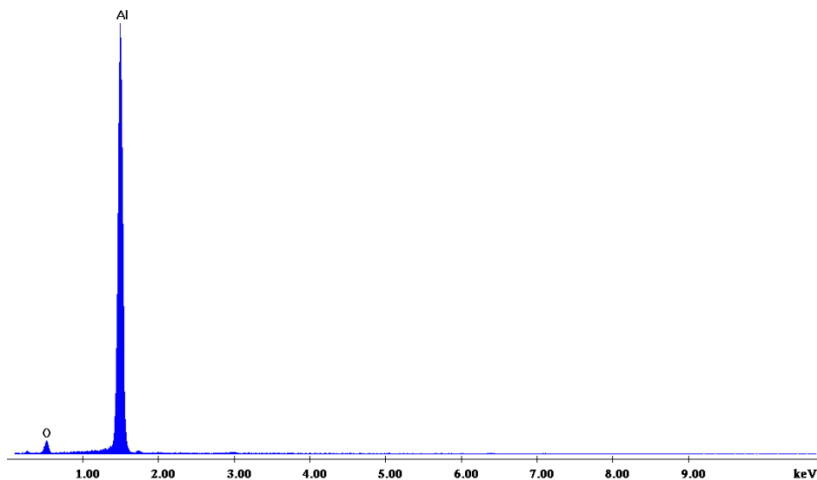
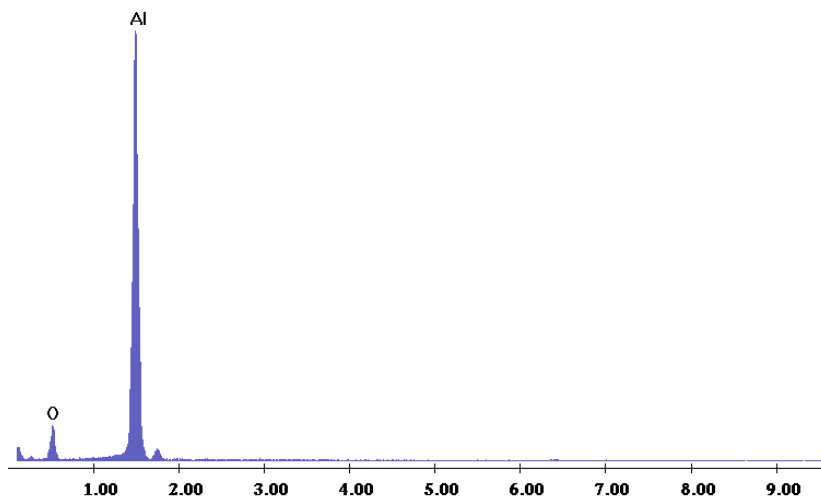
Στην περίπτωση του αλουμινίου 2024-T3:

- Έως και το 2^ο έτος, ανιχνεύεται μόνο O και στα 2 Α/Δ, όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 42 και 48.
- Το 4^ο έτος, ανιχνεύεται O σε συγκέντρωση 11.3-14% και 4.7-10.4%, στα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου αντίστοιχα. Αναφορικά με την ανίχνευση θείου και χλωριόντων:
 - ✓ Ανιχνεύονται ίχνη θείου (συγκέντρωση<0.3%).

✓ Χλωριόντα εμφανίζονται μόνο τοπικά κατά το 4^ο έτος, σε ποσοστό έως 0.5%, κατά τους καλοκαιρινούς μήνες στο Α/Δ Πάχης. Κατά τους χειμερινούς μήνες δεν εντοπίζονται χλωριόντα ούτε τοπικά.

• Μακροπρόθεσμα, εκτιμάται ότι η ατομική συγκέντρωση θείου και χλωρίου στην επιφάνεια του αλουμινίου 2024-T3 θα είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη στα δοκίμια αλουμινίου 1050 ανεξάρτητα από τη θέση και τον αρχικό χρόνο έκθεσης.

• Μακροπρόθεσμα, εκτιμάται ότι κυρίαρχο ρόλο στη διάβρωση του 2024-T3 στο Α/Δ Στεφανοβικείου θα έχει η υγρασία και η βροχή και δευτερεύοντα η αλατότητα και τα PMs.



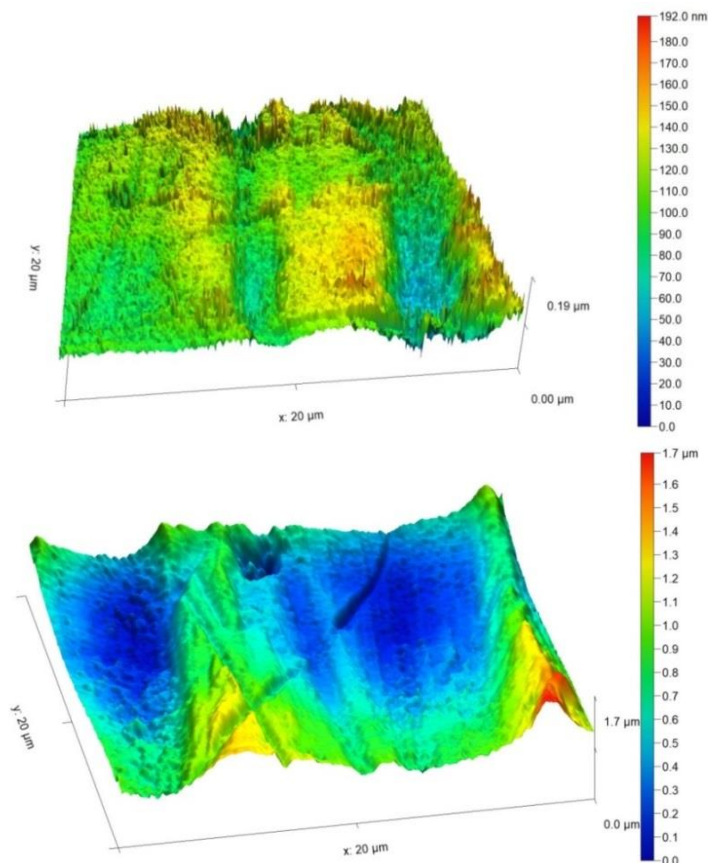
ΣΧΗΜΑ 48: Φάσματα Ενεργειακής Διασποράς Αλουμινίου 2024-T3, x100, Μετά Από 2 Χρόνια Έκθεσης στα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου Αντίστοιχα (Αρχική Έκθεση : 25 Μαΐου 2014 και 25 Μαΐου 2015 αντίστοιχα).

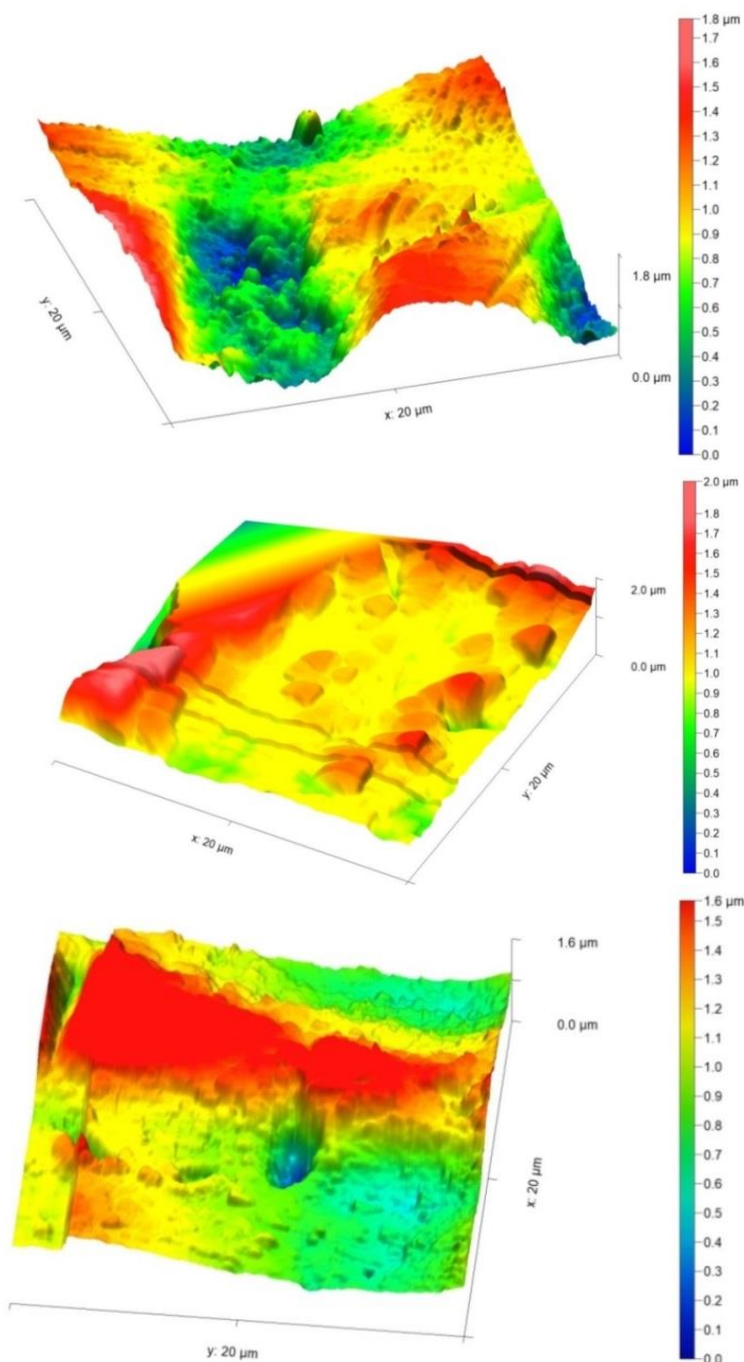
Λόγω της καύσης ορυκτών καυσίμων στην περιοχή των αεροδρομίων, των καυσαερίων από τα αεροσκάφη και της εποχιακής χρήσης των οικιακών καυστήρων ανιχνεύεται άνθρακας σε ατομική συγκέντρωση 10%-21% στις επιφάνειες των εξεταζόμενων μετάλλων.

Οι μικρές συγκεντρώσεις θείου στις επιφάνειες όλων των μετάλλων αναμένονταν, καθώς οι ετήσιες συγκεντρώσεις διοξειδίου του θείου στα 2 Α/Δ δεν υπερβαίνουν τα $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

5.4.3. Μορφολογική Εξέταση της Επιφάνειας των Κραμάτων Αλουμινίου με τη Χρήση Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης (AFM)

Α/Δ Πάχης Μεγάρων. Η εξέλιξη της μορφολογίας της άνωθεν επιφάνειας δοκιμίων αλουμινίου 1050 με τη βοήθεια του Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης AFM, μετά από τέσσερα (4) χρόνια έκθεσης, στο Α/Δ Πάχης παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα.





ΣΧΗΜΑ 49: Εξέλιξη της Μορφολογίας της Άνω Πλευράς του Αλουμινίου 1050 με τη Βοήθεια του AFM, Πριν και Μετά από 2 και 4 Χρόνια Έκθεσης στο Α/Δ Πάχης, με τη Βοήθεια του AFM, με Έναρξη το Καλοκαίρι και το Χειμώνα Αντίστοιχα.

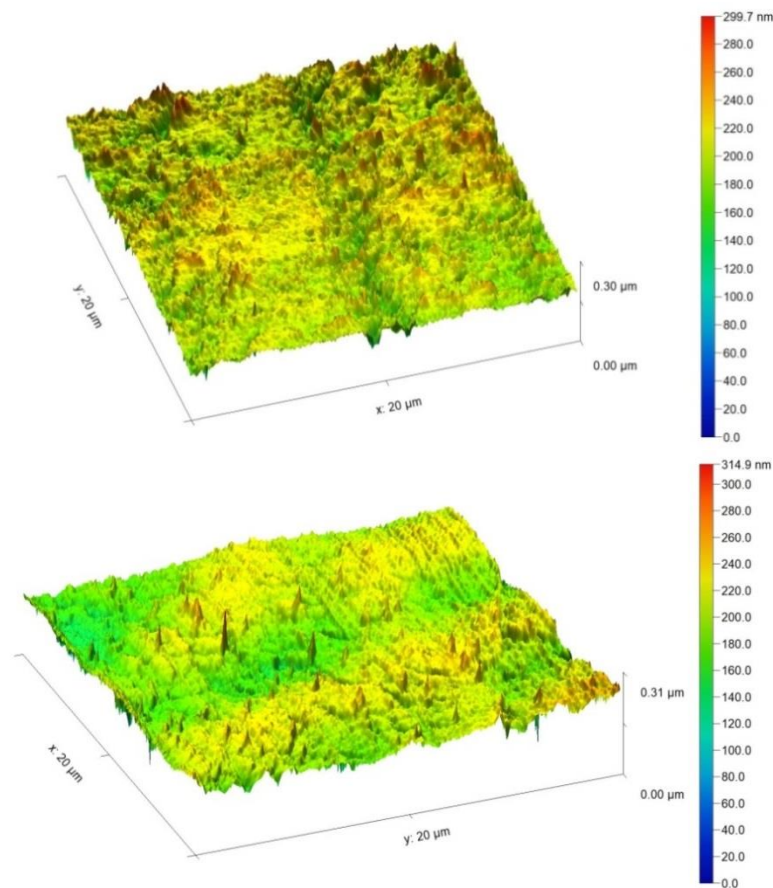
Η μέση τραχύτητα (S_a) των προβαλλόμενων περιοχών επιφάνειας $400 \mu\text{m}^2$ της άνωθεν πλευράς του αλουμινίου 1050, πριν την έκθεση και μετά από 2 και 4 χρόνια έκθεσης στην ατμόσφαιρα της Πάχης, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του χειμώνα, ήταν: 65.2, 131, 136, 189.1 και 214 nm αντίστοιχα. Μετά από δύο χρόνια έκθεσης η μέση τραχύτητα διπλασιάζεται και οι γραμμές λείανσης φαίνεται να είναι γεμάτες με προϊόντα διάβρωσης

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (Al_2O_3). Δεν παρατηρούνται εποχιακές αποκλίσεις, όσον αφορά την εξέλιξη τραχύτητας της επιφάνειας αλουμινίου 1050 στο αεροδρόμιο Πάχης έως τα 2 έτη. Κατά το 4^ο έτος η μέση τραχύτητα διατηρείται κοντά και χωρίς εποχιακή διαφοροποίηση, ωστόσο αρχίζει να διαφαίνεται η επίδραση των σωματιδίων τοπικά, με εντονότερη επίδραση στα δοκίμια που εκτέθηκαν αρχικά το καλοκαίρι, με μέγιστο ύψος βελονισμών διάβρωσης στην περιοχή 1.157 και 1.035 μm και μέγιστο ύψος Sz 1.961 και 1.606 μm , κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του χειμώνα αντίστοιχα. Το σύστημα βαθμολόγησης, που περιγράφεται στο πρότυπο ISO 8993 [100] χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της διάβρωσης βελονισμών στο αλουμίνιο 1050, μετά από 2 και 4 χρόνια έκθεσης. Η κατά ISO βαθμολογία έχει γίνει οπτικά και η εκτίμηση του μέσου βάθους βελονισμών από διάβρωση σε μm με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου (OM). Το μέγιστο βάθος βελονισμών, στην άνωθεν επιφάνεια του αλουμινίου 1050, ανεξαρτήτως εποχής, αποκτάται έως το 2^ο έτος έκθεσης και στη συνέχεια διατηρείται σταθερό, πιθανώς λόγω του στρώματος αλουμίνας που έχει ήδη αναπτυχθεί. Το μέγιστο βάθος βελονισμών καθώς και η μεγαλύτερη πυκνότητα διάβρωσης βελονισμών, παρατηρείται στα δοκίμια που εκτίθενται κατά το καλοκαίρι, ήδη από το 2^ο έτος έκθεσης και εμφανίζεται σε Πίνακα 13. Κατά το 4^ο έτος παρατηρείται αύξηση του αριθμού και του πλάτους των βελονισμών στα δοκίμια που εκτέθηκαν το καλοκαίρι, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται ελαφρώς ο αριθμός, αλλά όχι το μέγιστο βάθος, των βελονισμών στα δοκίμια που εκτέθηκαν το χειμώνα. Εμφαίνεται η δραστική επίδραση των βελονισμών (pitting corrosion) ως κυρίαρχου παράγοντα στη διάβρωση αλουμινίου 1050 του αεροδρομίου, ιδιαίτερα σε συνδυασμό με την αναμενόμενη 30ετή εξέλιξη της διάβρωσης, καθότι ενώ έως το 2^ο έτος έκθεσης, φαινόταν μεγαλύτερος ρυθμός διάβρωσης στα δοκίμια του χειμώνα, έως και διπλάσιος, από το 6^ο έτος ο ρυθμός διάβρωσης των θερινών δοκιμίων αναμένεται μεγαλύτερος των χειμερινών, λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας και βάθους των βελονισμών που παρατηρούνται σε αυτά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 13: Βάθος Βελονισμών που Παρατηρήθηκαν στην Επιφάνεια των Δοκιμών Αλουμινίου 1050 στο Α/Δ Πάχης και Αξιολόγηση της Διάβρωσης Βελονισμών στο Αλουμίνιο με ΟΜ, σύμφωνα με το Πρότυπο ISO 8993 [103]

Έναρξη Έκθεσης	2 Έτος Έκθεσης		4 Έτος Έκθεσης	
	Μέγιστο Βάθος Βελονισμών σε μm	Βαθμονόμηση	Μέγιστο Βάθος Βελονισμών σε μm	Βαθμονόμηση
Καλοκαίρι (S)	2	C4	2	D5
Χειμώνας (W)	1.0	B5	1.0	D2

Στην άνωθεν πλευρά του αλουμινίου 2024-T3 δεν ανιχνεύεται διάβρωση βελονισμών με μέγιστο βάθος άνω του 1 μm. Εμφανώς μικρή είναι και η τραχύτητα των δοκιμών του αεροναυπηγικού κράματος αλουμινίου που παρουσιάζεται στα παρακάτω Σχήματα.

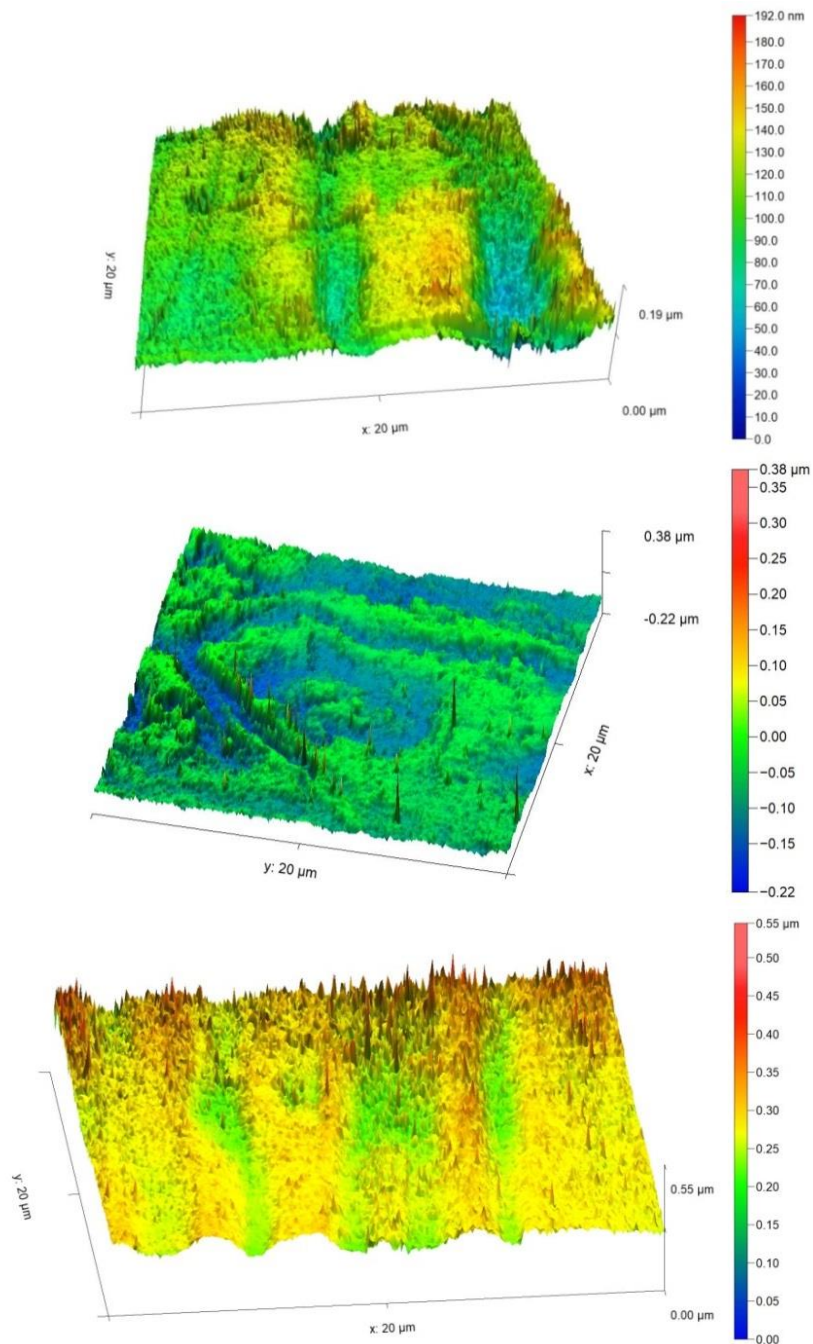


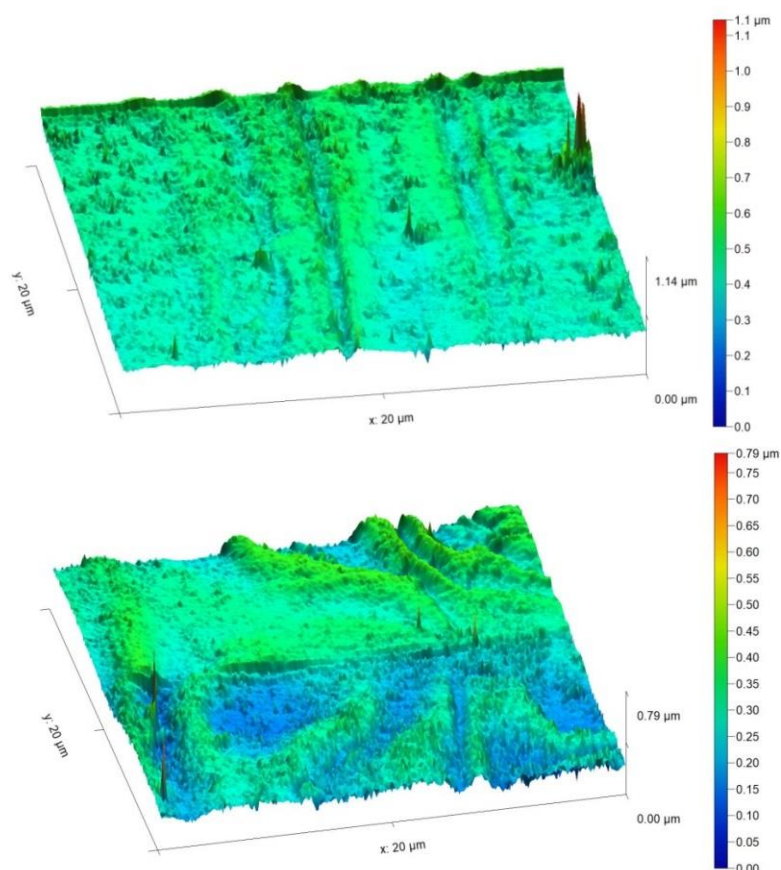
ΣΧΗΜΑ 50: Εξέλιξη της Μορφολογίας της Άνω Πλευράς του Αλουμινίου 2024-T3, με τη Βοήθεια του AFM, Μετά Από 4 Χρόνια Έκθεσης στο Α/Δ Πάχης, με Έναρξη το Καλοκαίρι και το Χειμώνα Αντίστοιχα.

Τα δοκίμια που εκτέθηκαν στην εξεταζόμενη περιοχή εμφανίζουν μέση τραχύτητα Sa 15.4 nm, 199.4 nm, 299.7 nm και μέγιστο ύψος Sz 17.17, 200.3, 314.9 το καλοκαίρι και το χειμώνα αντίστοιχα, πριν και μετά από 4 έτη έκθεσης, τα οποία δεικνύουν τη μεγαλύτερη αντοχή του AlClad2024-T3, ως προς το Al1050, στη διάβρωση βελονισμών στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον της Πάχης Μεγάρων, καθόσον οι τιμές τραχύτητας στο AlClad

είναι κατά 80% μικρότερες των αντιστοίχων του 1050 ανεξάρτητα από τον αρχικό χρόνο έκθεσης.

A/Δ Στεφανοβικείου Μαγνησίας. Η εξέλιξη της μορφολογίας της άνωθεν επιφάνειας δοκιμίων αλουμινίου 1050 με τη βοήθεια του Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης AFM, μετά από τέσσερα (4) χρόνια έκθεσης, στο A/Δ Στεφανοβικείου παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα.





ΣΧΗΜΑ 51: Εξέλιξη της Μορφολογίας της Ανω Πλευράς του Αλουμινίου 1050 με τη Βοήθεια του AFM, Πριν και Μετά από 2 και 4 Χρόνια Έκθεσης στο Α/Δ Στεφανοβικείου, με τη Βοήθεια του AFM, με Έναρξη το Καλοκαίρι και το Χειμώνα Αντίστοιχα.

Η μέση τραχύτητα (S_a) των προβαλλόμενων περιοχών επιφάνειας $400 \mu\text{m}^2$ της άνωθεν πλευράς του αλουμινίου 1050 πριν την έκθεση και μετά από 2 και 4 χρόνια έκθεσης, στην ατμόσφαιρα του Στεφανοβικείου κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του χειμώνα, ήταν: 65.2, 27.78, 23.07, 31.81 και 46.94 nm αντίστοιχα. Μετά από δύο χρόνια έκθεσης η μέση τραχύτητα υποδιπλασιάζεται και οι γραμμές λείανσης φαίνεται να είναι γεμάτες με προϊόντα διάβρωσης. Όπως θα αναλυθεί σε επόμενη παράγραφο, μέσω XRD, ανιχνεύεται Al_2O_3 στην επιφάνεια του αλουμινίου 1050. Δεν παρατηρούνται εποχιακές αποκλίσεις όσον αφορά την εξέλιξη τραχύτητας της επιφάνειας αλουμινίου 1050 στο αεροδρόμιο Στεφανοβικείου, έως τα 4 έτη. Κατά το 4^ο έτος η μέση τραχύτητα διατηρείται κοντά και χωρίς εποχιακή διαφοροποίηση, ωστόσο αρχίζει να διαφαίνεται η επίδραση των σωματιδίων σκόνης τοπικά και των Cl^- , με εντονότερη επίδραση στα δοκίμια που εκτέθηκαν αρχικά το καλοκαίρι, με μέγιστο βάθος βελονισμών διάβρωσης στην περιοχή $0.438 \mu\text{m}$ και $0.275 \mu\text{m}$

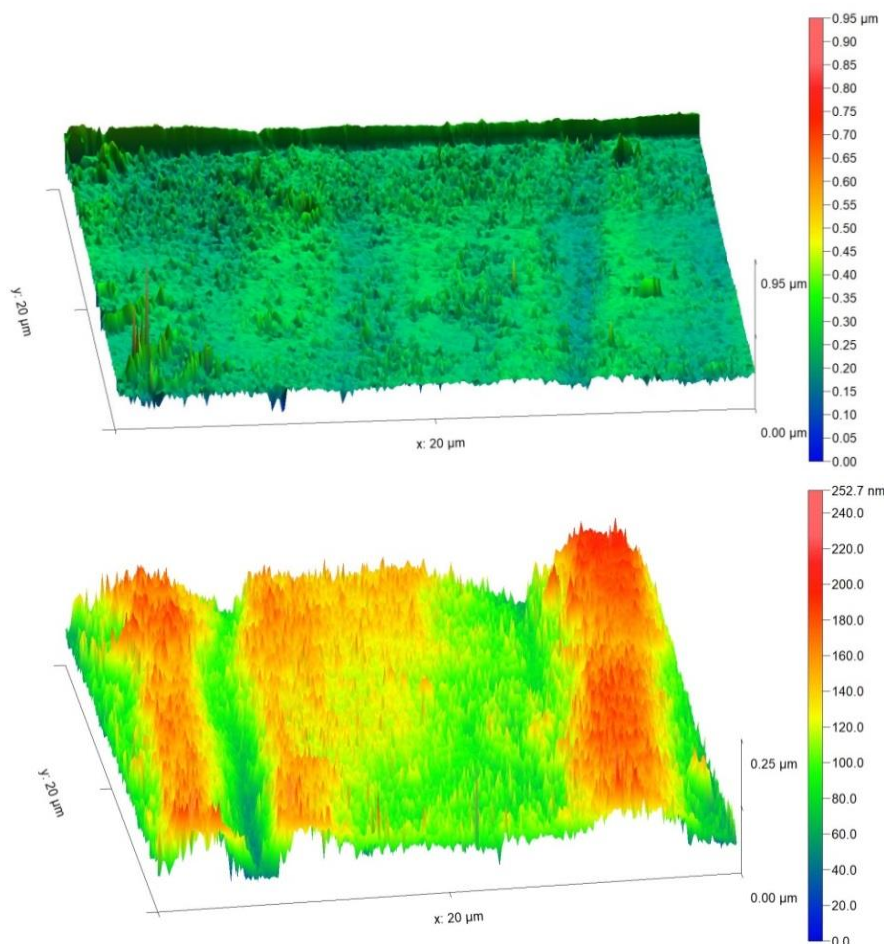
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ
 και μέγιστο ύψος Sz 1.144 μm και 0.787 μm , κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του
 χειμώνα αντίστοιχα. Το μέγιστο βάθος βελονισμών είναι κατά 60-75% μικρότερο από ότι στα
 αντίστοιχα δοκίμια στο Α/Δ Μεγάρων, κατόπιν έκθεσης 4 ετών, γεγονός ενδεικτικό της
 μικρότερης επίδρασης των χλωριόντων στο Α/Δ Στεφανοβικείου σε σχέση με το Α/Δ
 Μεγάρων. Το σύστημα βαθμολόγησης που περιγράφεται στο πρότυπο ISO8993 [103]
 χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της διάβρωσης βελονισμών στο αλουμίνιο 1050, μετά
 από 2 και 4 χρόνια έκθεσης. Η κατά ISO βαθμολογία έχει γίνει οπτικά και η εκτίμηση του
 μέσου βάθους βελονισμών από διάβρωση σε μm με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου. Στο
 αλουμίνιο 1050 εμφανίζεται εκτεταμένη διάβρωση βελονισμών με μικρό βάθος, ήτοι δεν
 εντοπίζονται βελονισμοί με βάθος άνω του 1 μm , έως τα 4 έτη έκθεσης. Κατά το 4^ο έτος
 παρατηρείται αύξηση του αριθμού και του πλάτους των βελονισμών στα δοκίμια που
 εκτέθηκαν κατά το καλοκαίρι. Η βαθμονόμηση κατά ISO, πραγματοποιήθηκε για λόγους
 σύγκρισης της πυκνότητας βελονισμών σε σχέση με την αντίστοιχη περίοδο στο Α/Δ
 Μεγάρων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 14: Βάθος Βελονισμών που Παρατηρήθηκαν στην Επιφάνεια των Δοκιμίων Αλουμινίου 1050 στο Α/Δ Στεφανοβικείου και Αξιολόγηση της Διάβρωσης Βελονισμών σε Αλουμίνιο με OM σύμφωνα με το Πρότυπο ISO8993 [100]

Έναρξη Έκθεσης	2 Έτος Έκθεσης		4 Έτος Έκθεσης	
	Μέγιστο Βάθος Βελονισμών σε μm	Θαθ/ση	Μέγιστο Βάθος Βελονισμών σε μm	Θαθ/ση
Καλοκαίρι (S)	<<1	B2	<<1	B4
Χειμώνας (W)	<<1	B2	<<1	B3

Στο αλουμίνιο AlClad2024-T3, δεν εμφανίζεται διάβρωση βελονισμών με βάθος άνω του 1 μm . Εμφανώς μικρή είναι και η τραχύτητα των δοκιμίων του αεροναυπηγικού κράματος αλουμινίου που παρουσιάζεται στο Σχήμα 52.

Τα δοκίμια που εκτέθηκαν στην εξεταζόμενη περιοχή εμφανίζουν μέση τραχύτητα Sa 15.4 nm, 19.43 nm, 25.75 nm το καλοκαίρι και το χειμώνα πριν και μετά από 4 έτη έκθεσης αντίστοιχα, και μέγιστο βάθος βελονισμών Sv 217.7 nm και 114.3 nm το καλοκαίρι και το χειμώνα, μετά από 4 έτη έκθεσης αντίστοιχα. Τα διαβρωτικά προϊόντα δεν έχουν καλύψει τις γραμμές εξέλασης σε σημαντικό βαθμό και στα 2 αλουμίνια, στο Α/Δ Στεφανοβικείου.



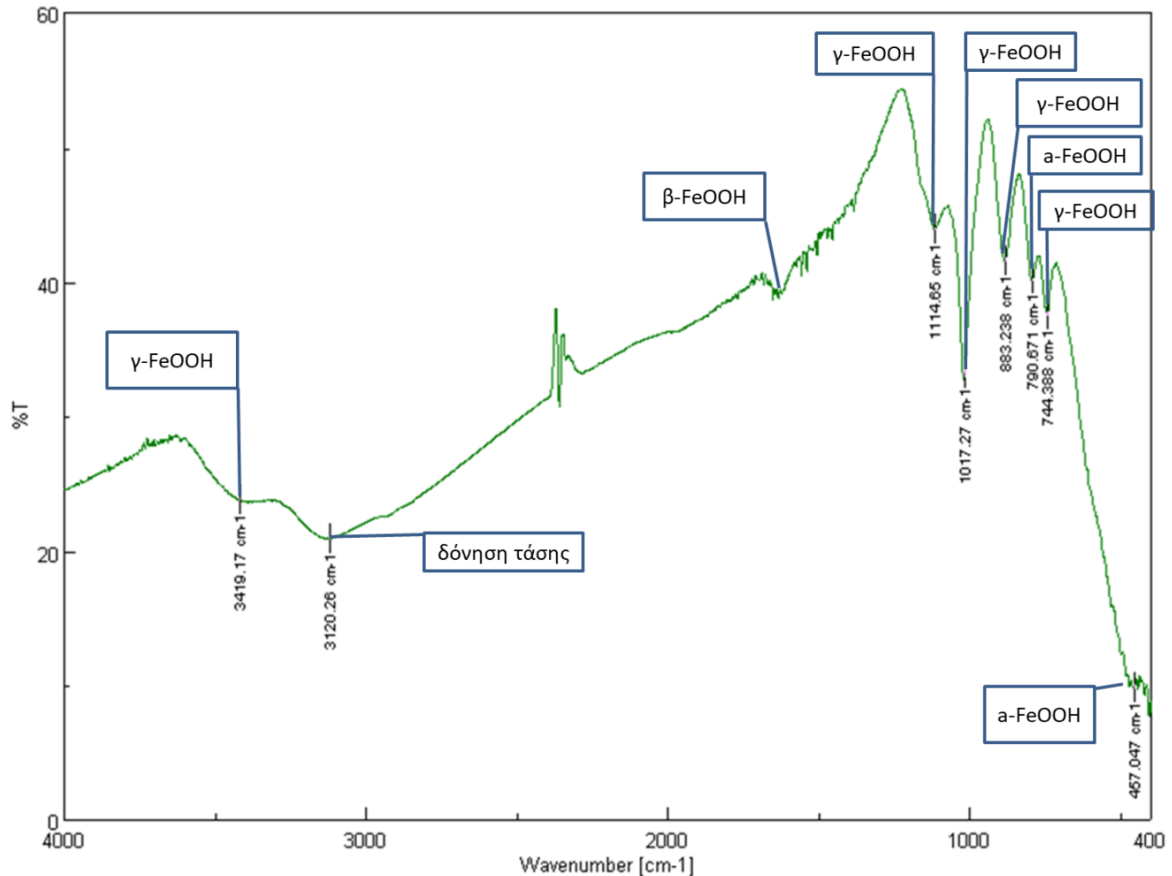
ΣΧΗΜΑ 52: Εξέλιξη της Μορφολογίας της Άνω Πλευράς του Αλουμινίου 2024-T3, με τη Βοήθεια του AFM, Μετά Από 4 Χρόνια Έκθεσης στο Α/Δ Στεφανοβικείου, με Έναρξη το Καλοκαίρι και το Χειμώνα Αντίστοιχα.

Ανακεφαλαιώνοντας, κατά τη διάρκεια των μεταβατικών περιόδων, ήτοι της άνοιξης και του φθινοπώρου, τα μικροσωματίδια έχουν τη μέγιστη συγκέντρωσή τους στις περιοχές ενδιαφέροντος, με μέσες μηνιαίες τιμές 25-40 και 50-70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και μέσες ετήσιες 30 και 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για την περιοχή της Αθήνας και του Βόλου αντίστοιχα [101]. Μέρος των αεροσωματιδίων, τα οποία καταλήγουν στα 2 Α/Δ, αποτελεί η βορειοαφρικανική σκόνη, η οποία, αφού διέλθει πάνω από το θαλάσσιο όγκο του Αρχιπελάγους, επιδρά επιβαρυντικά στις περιοχές ενδιαφέροντος. Παρατηρήθηκε επίσης σε προγενέστερη έρευνα [61] ότι οι ξηροί μήνες, αυτοί με τη χαμηλότερη μηνιαία βροχόπτωση και υγρασία, είναι ο Ιούλιος και ο Αύγουστος. Οι συνεχείς απογειώσεις/προσγειώσεις και οι τεχνικές δοκιμές με μειωμένη παρουσία βροχών κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, προκαλούν επίσης μεγιστοποίηση

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ
εναπόθεσης CO₂ και του SO₂ στην περιοχή των Α/Δ. Η μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης των αεροσωματιδίων, η συνεχής επαναϊώρηση και η ξηρή επαναπόθεση των «μολυσμένων» κυρίως με Cl⁻ και δευτερευόντως με CO₂ και του SO₂ σωματιδίων, οδηγούν σε υψηλότερη διάβρωση βελονισμών, τόσο σε πυκνότητα όσο και σε βάθος, των δοκιμίων αλουμινίου που εκτέθηκαν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, στην σταδιακή μείωση της προστατευτικότητας του στρώματος διάβρωσης τους και σε αύξηση της αναμενόμενης απώλειας μετάλλου τα 4 πρώτα έτη έκθεσης.

Η επίδραση της διάβρωσης βελονισμών, υπό την έννοια βάθους βελονισμών άνω του 1 μm, από την ατμόσφαιρα των αεροδρομίων στα δοκίμια αλουμινίου 1050, εμφανίζεται μετά το 2^ο έτος μόνο στο Α/Δ Μεγάρων. Τα μέγιστα βάθη βελονισμών στα κράματα αλουμινίου, καθώς και η εξέλιξη της πυκνότητας των βελονισμών ανεξαρτήτως βάθους, δεικνύει (i) σημαντικά μικρότερη επίδραση των χλωριόντων της ατμόσφαιρας στα αλουμίνια που εκτίθενται στο Α/Δ Στεφανοβικείου σε σχέση με αυτά που εκτίθενται στο Α/Δ Πάχης και ως εκ τούτου φανερώνεται σημαντικά μικρότερη συγκέντρωση Cl⁻ στο Α/Δ Στεφανοβικείου, ένδειξη η οποία συμφωνεί με ευρήματα και στα υπόλοιπα εκτεθειμένα μέταλλα και ιδιαίτερα στον χαλκό και (ii) σημαντικά μικρότερη επίδραση των Cl⁻ της ατμόσφαιρας στο κράμα αλουμινίου 2024-T3 σε σχέση με το 1050.

5.4.4. Εξέταση Ύπαρξης Άμορφων Προϊόντων Διάβρωσης στα Δοκίμια Χάλυβα με τη Χρήση Φασματοφωτόμετρου με Μετασχηματισμό Fourier



ΣΧΗΜΑ 53: Εξέταση Ύπαρξης Άμορφων Προϊόντων Διάβρωσης στα Δοκίμια Χάλυβα Μετά από 4 χρόνια Έκθεσης στο Α/Δ Πάλης, με Αρχική Έκθεση Κατά το Χειμώνα, με τη Χρήση Φασματοφωτόμετρου με Μετασχηματισμό Fourier και του Λογισμικού Spectra Manager της Συσκευής.

Η εξέταση ύπαρξης άμορφων προϊόντων διάβρωσης στα δοκίμια χάλυβα, ανεξάρτητα από τη θέση και τον αρχικό χρόνο έκθεσης, με τη χρήση φασματοφωτόμετρου με μετασχηματισμό Fourier FT-IR4200 της Jasco και του λογισμικού Spectra Manager της συσκευής, δεν κατέδειξαν την ανάπτυξη άμορφων προϊόντων διάβρωσης, πιθανόν λόγω της απομάκρυνσης από τη θέση έκθεσης των δοκιμίων, όταν αυτά είναι στεγνά και την τοποθέτησή τους σε ξηραντήρα πριν την εξέτασή τους με FTIR. Εντοπίστηκαν γκαϊτίτης α -FeOOH (wavenumbers: 790.671, 457), ακαγκανείτης β -FeOOH (wavenumber: 1605), λεπιδοκροκίτης γ -FeOOH (wavenumbers: 3419.17, 1114.65, 1017.27, 744), δεσμοί H, C-H (δόνηση τάσης, wavenumber: 3110) και C-N (stretching frequency, wavenumber: 1414), σύμφωνα με τη σχετική αρθρογραφία [102-110] και όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 53.

5.4.5. Ανάπτυξη Προϊόντων Διάβρωσης σε Μεταλλικές Επιφάνειες για τα 4 Έτη Έκθεσης

Στην περίπτωση του χαλκού:

- Παρατηρείται ανάπτυξη οξειδίων και υδροξειδίων τόσο στις άνωθεν όσο και στις κάτω πλευρές των δοκιμίων χαλκού, ήδη από το 1^ο εξάμηνο της έκθεσης, στα 2 Α/Δ.
- Ο κυπρίτης (Cu_2O) αναγνωρίζεται ως το κύριο προϊόν διάβρωσης, και στις δύο πλευρές των δειγμάτων, από τους πρώτους μήνες της έκθεσης.
- Κατά το 4^ο έτος, εκτός από τον κυπρίτη, ανιχνεύεται ατακαμίτης και στις 2 πλευρές των δοκιμίων του Α/Δ Πάχης, λόγω της μεγαλύτερης επίδρασης των χλωριόντων.

Στην περίπτωση του ψευδαργύρου:

- Δεν ανιχνεύονται ενώσεις οι οποίες να περιέχουν το στοιχείο χλώριο ή θείο ή άνθρακα, κατά τα πρώτα 2 έτη. Ο υψηλός χρόνος εφύγρανσης ευνοεί τη διάλυση των χλωριούχων αλάτων ψευδαργύρου στο στρώμα υγρασίας (moisture film).
- Κατά το 4^ο έτος:
 - ✓ Στο Α/Δ Πάχης, ανιχνεύονται ενώσεις οι οποίες περιέχουν χλωριόντα και άνθρακα, συγκεκριμένα ανιχνεύονται ένυδρος οξικός ψευδάργυρος ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και σιμονκολεΐτης [$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$], ως αποτέλεσμα της εγγύτητας της θάλασσας και των καυσαερίων των αεροσκαφών. Στην περίπτωση της σχετικά πιο ρυπασμένης θαλάσσιας ατμόσφαιρας του Α/Δ Μεγάρων, ο προστατευτικός υδροζινκίτης $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ (ο οποίος εντοπίζεται στην ατμόσφαιρα του Α/Δ Στεφανοβικείου) δέχεται προσβολή από χλωριούχα άλατα, οδηγώντας σε σχηματισμό υδροξυχλωριδίου του ψευδάργυρου, ήτοι σιμονκολεΐτη $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, το οποίο και ταυτοποιήθηκε με XRD.
 - ✓ Στο Α/Δ Στεφανοβικείου ανιχνεύεται υδροζινκίτης $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, στα θερινά δοκίμια, ως αποτέλεσμα της επίδρασης των καυσαερίων των αεροσκαφών, της υγρασίας καθόλη τη διάρκεια του έτους, της εγγύτητας των εκτεθειμένων μεταλλικών δοκιμίων στον αεροδιάδρομο και της μικρότερης συγκέντρωσης χλωριόντων.

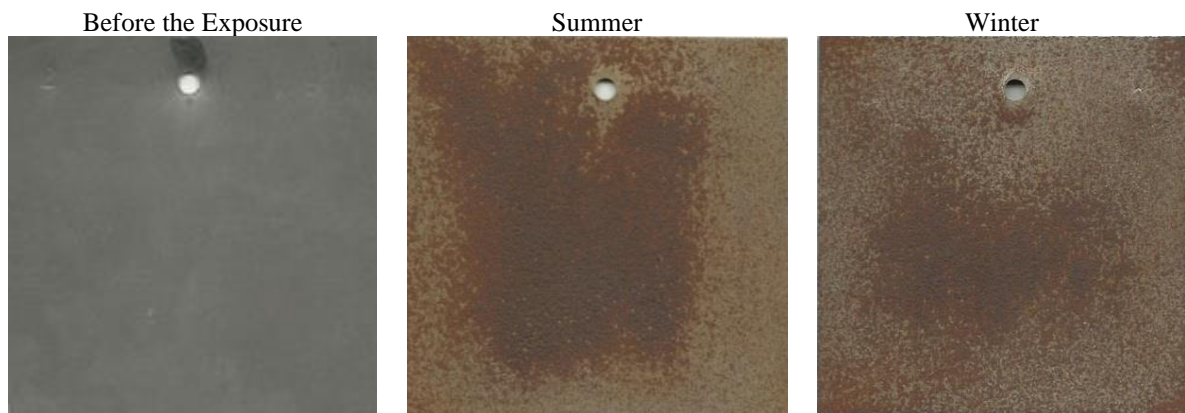
Στην περίπτωση των κραμάτων αλουμινίου 1050 και AlClad2024-T3:

Στα αλουμίνια που εκτέθηκαν δεν ταυτοποιήθηκε προϊόν διάβρωσης, έως το 2^ο έτος έκθεσης, πιθανώς λόγω του μικρού πάχους των στιβάδων διάβρωσης. Κατά το 4 έτος, στο Α/Δ Πάχης δεν ανιχνεύθηκαν διαβρωτικά προϊόντα, ενώ υπό την επίδραση της υψηλής υγρασίας στο Α/Δ Στεφανοβικείου ανιχνεύθηκε αλουμίνα (Al_2O_3) και στα 2 κράματα αλουμινίου.

Στην περίπτωση του ανθρακούχου χάλυβα:

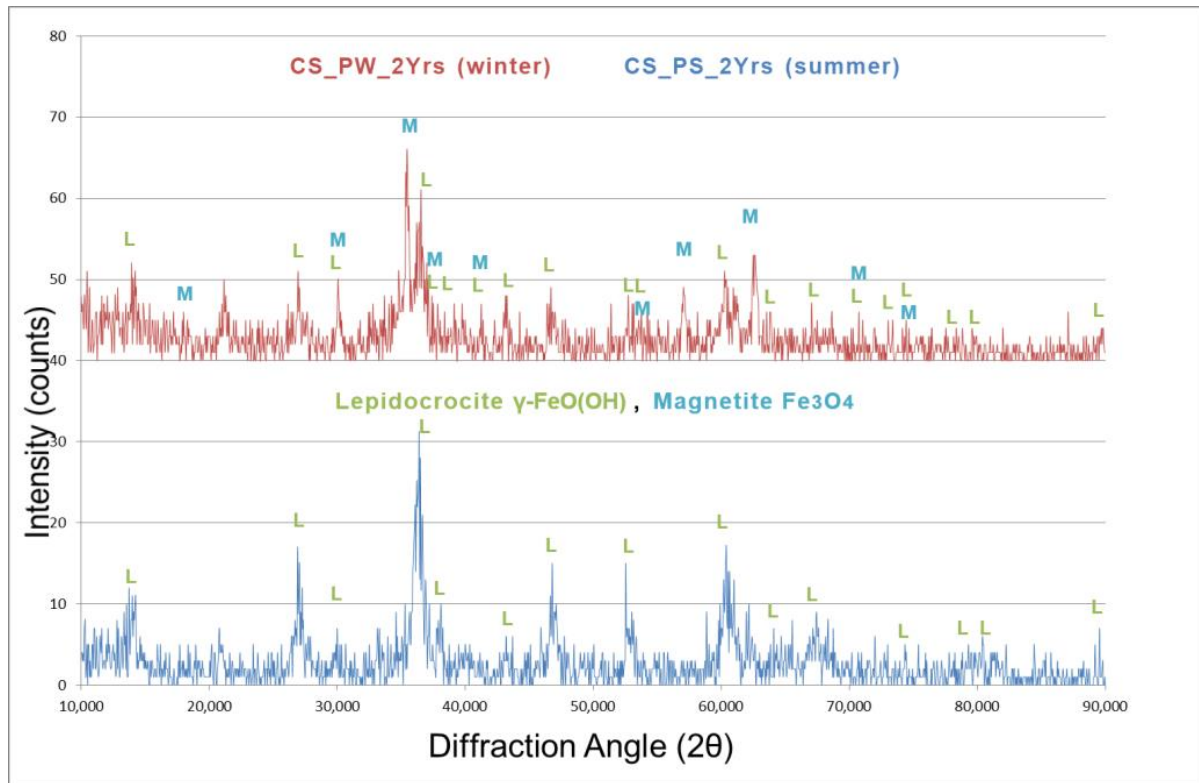
- Παρατηρείται αύξηση των οξειδίων, των υδροξειδίων και των υδροξυχλωριδίων και στις δύο πλευρές, ήδη από το 1ο εξάμηνο της έκθεσης.
- Λεπιδοκροκίτης $\gamma\text{-FeO(OH)}$ και ίχνη γκαιτίτη $\alpha\text{-FeO(OH)}$ εντοπίστηκαν στην επιφάνεια του χάλυβα μετά από δύο χρόνια έκθεσης στην ατμόσφαιρα, ανεξάρτητα από τον αρχικό χρόνο έκθεσης (καλοκαίρι ή χειμώνα), της πλευράς των δειγμάτων (προς τον ουρανό ή προς το έδαφος) και της θέσης έκθεσης. Στο Α/Δ Πάχης, εντοπίστηκε μαγνητίτης Fe_3O_4 στην επιφάνεια των δοκιμών που εκτέθηκαν κατά τη διάρκεια του χειμώνα και μόνο στην άνωθεν πλευρά (προς τον ουρανό), μετά από 2 χρόνια έκθεσης. Στην κάτωθεν πλευρά δεν εντοπίζεται με XRD πιθανώς, διότι συχνά ο Fe_3O_4 βρίσκεται στο εσωτερικό μέρος της σκουριάς στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου μετά από μακρόχρονη παραμονή στην ατμόσφαιρα, όπου υπάρχει έλλειψη οξυγόνου.
- Κατά το 4^ο έτος έκθεσης:
 - ✓ Στο Α/Δ Πάχης ανιχνεύονται λεπιδοκροκίτης $\gamma\text{-FeO(OH)}$, Μαγνητίτης Fe_3O_4 , γκαιτίτης $\alpha\text{-FeO(OH)}$, ακαγκανεΐτης $\beta\text{-FeOOH}$, καθώς και ίχνη αιματίτη Fe_2O_3 και στις δύο πλευρές των δοκιμών που εκτέθηκαν. Δεν ανιχνεύθηκαν άμορφα προϊόντα διάβρωσης, κατόπιν εξέτασης με FTIR.
 - ✓ Στο Α/Δ Στεφανοβικείου ανιχνεύονται λεπιδοκροκίτης $\gamma\text{-FeO(OH)}$, Μαγνητίτης Fe_3O_4 , γκαιτίτης $\alpha\text{-FeO(OH)}$ καθώς και ίχνη αιματίτη Fe_2O_3 και στις 2 πλευρές των δοκιμών που εκτέθηκαν. Δεν ανιχνεύθηκαν άμορφα προϊόντα διάβρωσης, κατόπιν εξέτασης με FTIR.

- ✓ Παρά τις ενδείξεις ύπαρξης υδροξυχλωριδίων και σουλφιδίων, ο σχηματισμός τους δεν ανιχνεύεται, πιθανώς λόγω του μικρού πάχους των στιβάδων διάβρωσης ή της υδατοδιαλυτότητας των προϊόντων διάβρωσης.
- ✓ Ανιχνεύονται τα ίδια διαβρωτικά προϊόντα και στις δυο πλευρές των δοκιμίων, ανά Α/Δ, κατά το 4^ο έτος (ανιχνεύεται και ο Fe_3O_4).
- Ρυθμιστικό ρόλο στο ρυθμό διάβρωσης παίζει η ανάπτυξη μη υδροδιαλυτών προϊόντων στα μέταλλα που εκτίθενται. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ο ρόλος του μαγνητίτη, ο οποίος έχει ταυτοποιηθεί με XRD, όπως εμφανίζεται και μακροσκοπικά, στην πίσω πλευρά (downward) των δοκιμίων του ανθρακούχου χάλυβα μετά των καθαρισμό αυτών και στα δύο Α/Δ ανεξάρτητα από τον αρχικό χρόνο έκθεσης, μετά από 4 χρόνια έκθεσης.

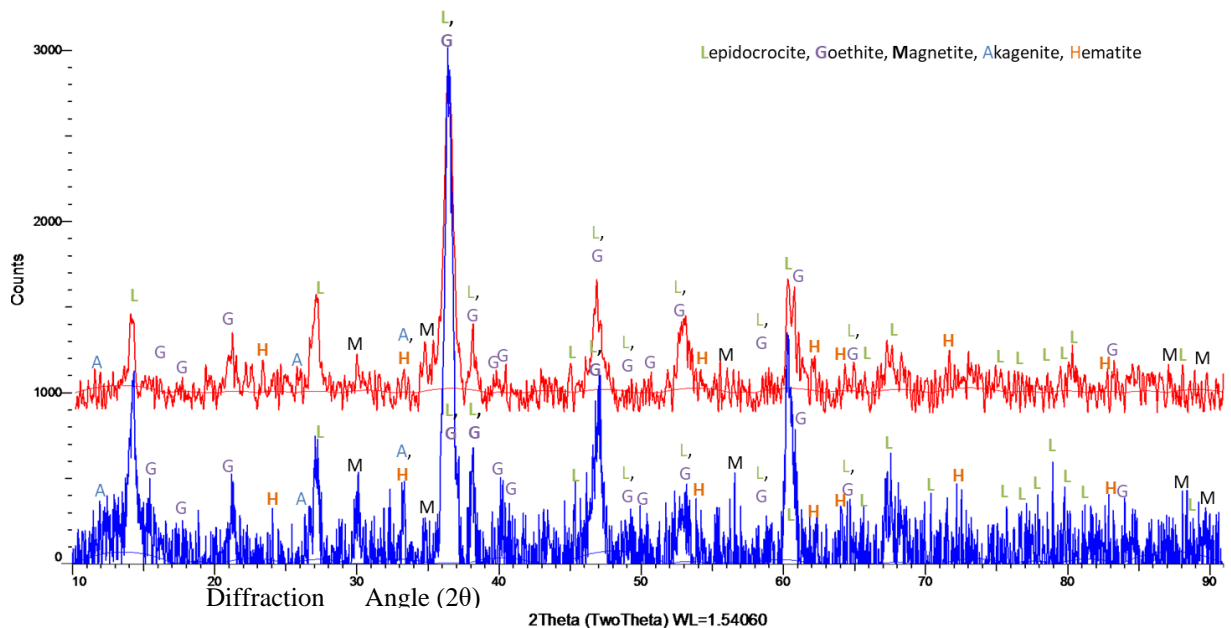


ΕΙΚΟΝΑ 24: Μακροσκοπική Εξέλιξη Μη Υδατοδιαλυτού Προϊόντος Διάβρωσης (Μαγνητίτη), στην Κάτω (Downward) Επιφάνεια Δοκιμίων Χάλυβα, στο Α/Δ Μεγάρων, με Αρχικό Χρόνο Έκθεσης το Καλοκαίρι και το Χειμώνα, Αντίστοιχα και για Χρονικό Διάστημα 4 Ετών, Μετά τον Καθαρισμό των Δοκιμίων.

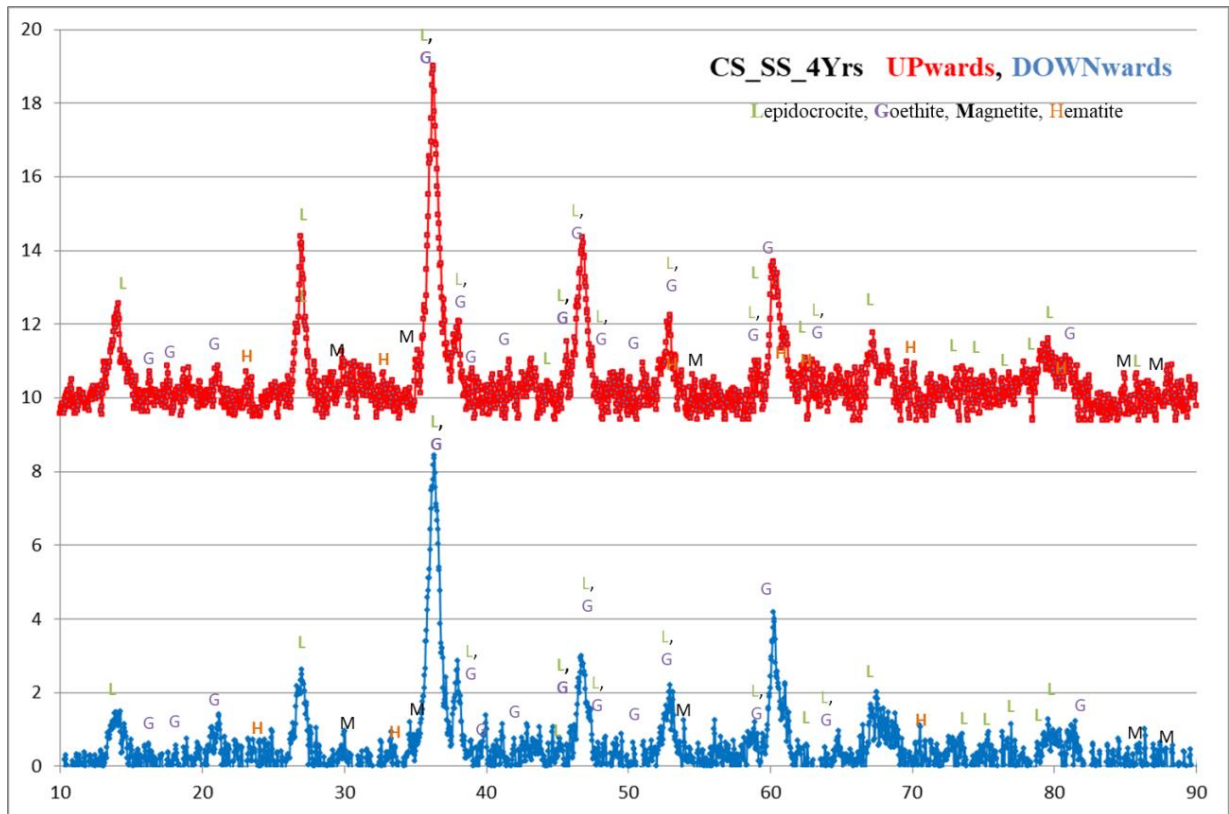
Η εξέλιξη των διαβρωτικών προϊόντων στην επιφάνεια των μετάλλων η οποία παρατηρείται με τη χρήση XRD παρουσιάζεται στα παρακάτω Σχήματα και Πίνακα.



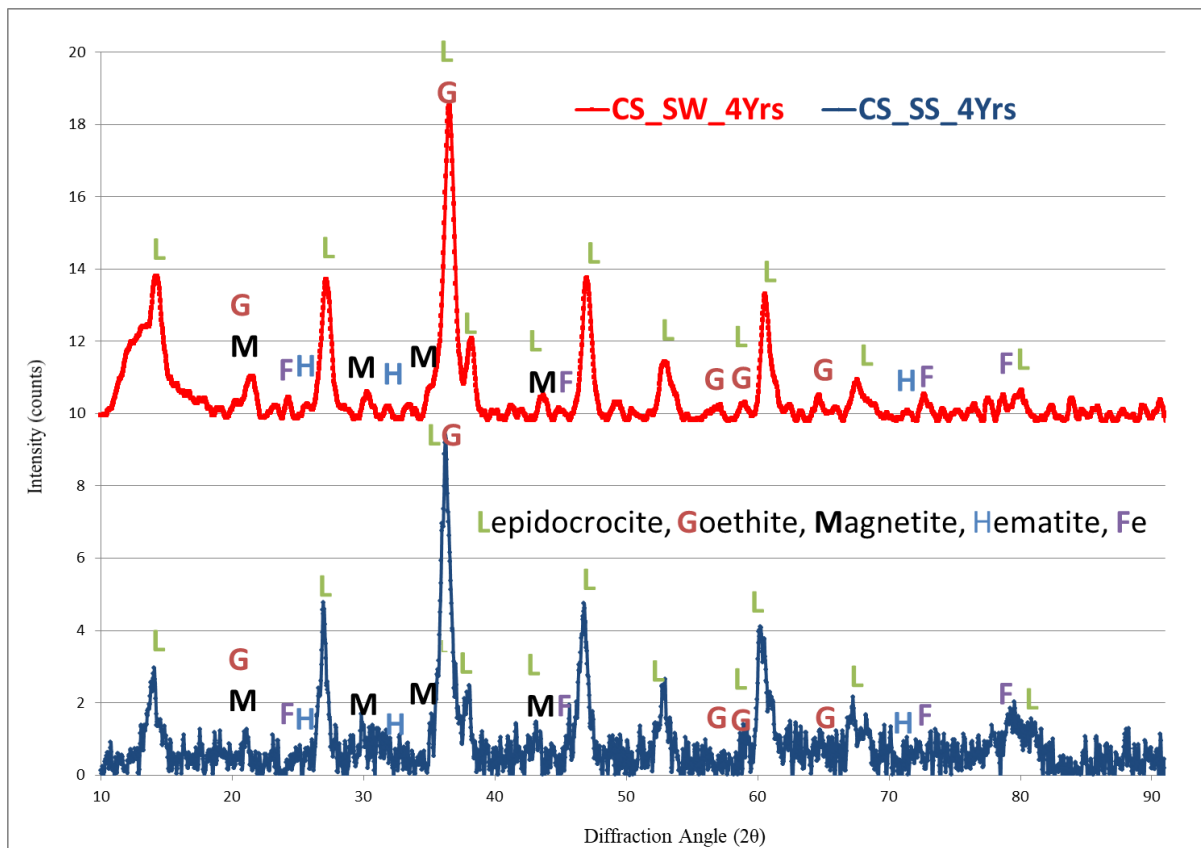
ΣΧΗΜΑ 54: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης Επιφανείας Χάλυβα (Άνω Πλευρά) που Προσδιορίστηκε με Χρήση XRD, Μετά Από Περίοδο 2 Ετών Έκθεσης στο Α/Δ Πάχης, με Έναρξη το Χειμώνα και το Καλοκαίρι.



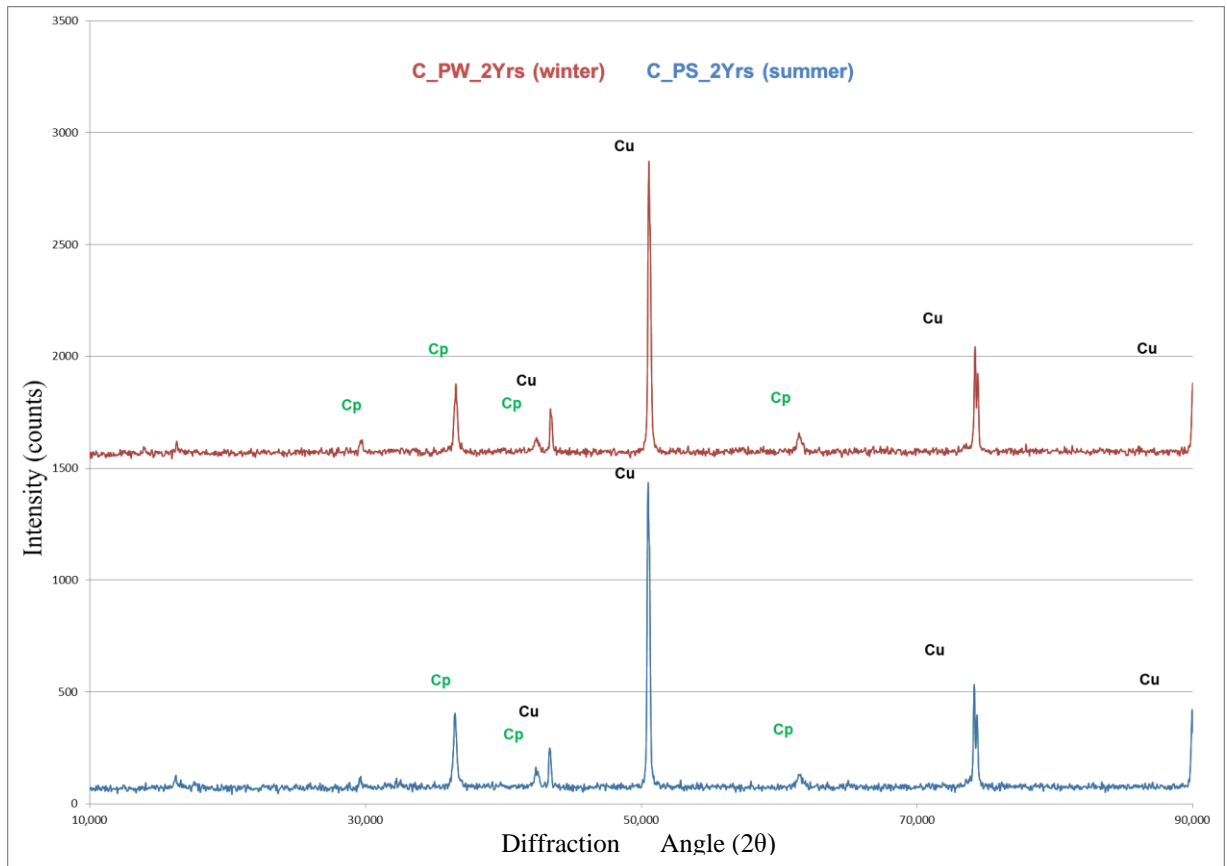
ΣΧΗΜΑ 55: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης Επιφανείας Χάλυβα (Άνω Πλευρά και Κάτω Πλευρά) που Προσδιορίστηκε με Χρήση XRD, Μετά Από Περίοδο 4 Ετών Έκθεσης στο Α/Δ Πάχης, με Έναρξη το Χειμώνα.



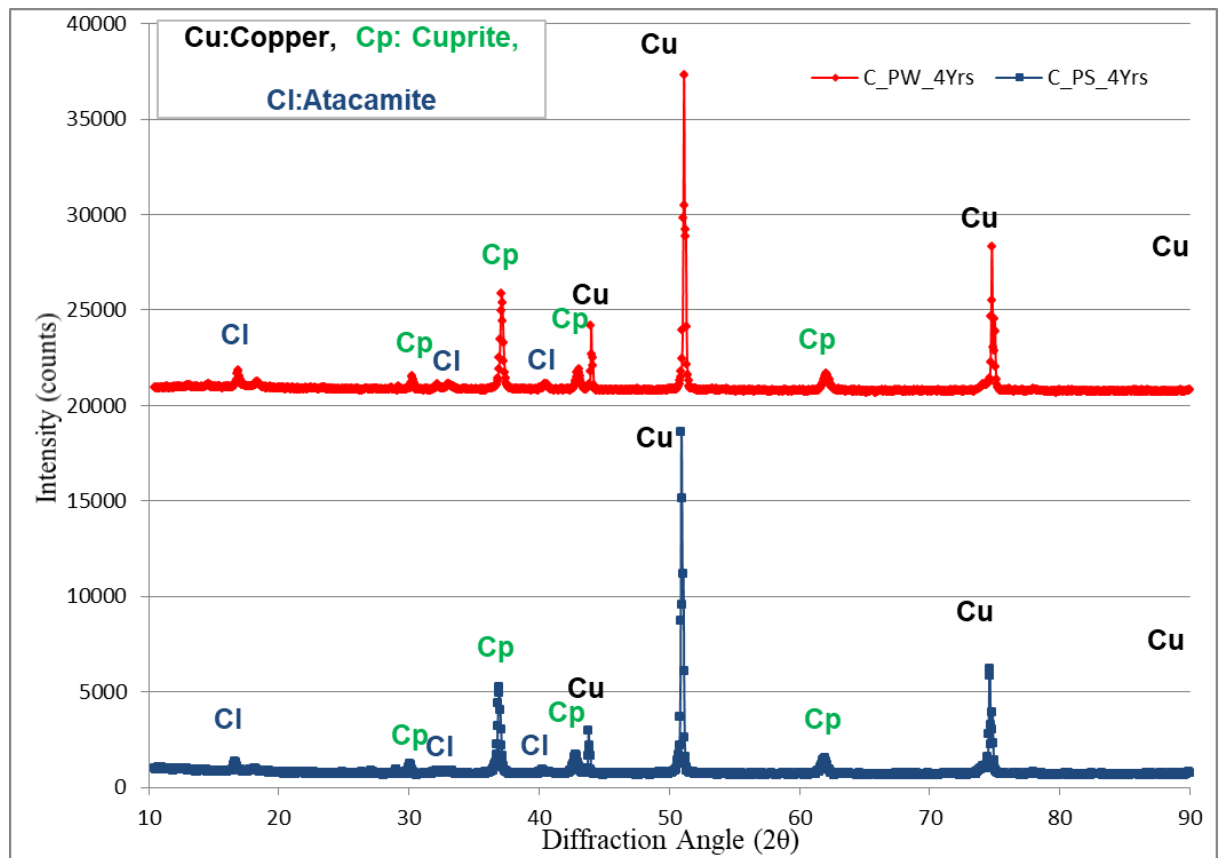
ΣΧΗΜΑ 56: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης Επιφανείας Χάλυβα (Άνω Πλευρά και Κάτω Πλευρά) που Προσδιορίστηκε με Χρήση XRD, Μετά Από Περίοδο 4 Ετών Έκθεσης στο Α/Δ Στεφανοβικείου, με Έναρξη το Καλοκαίρι.



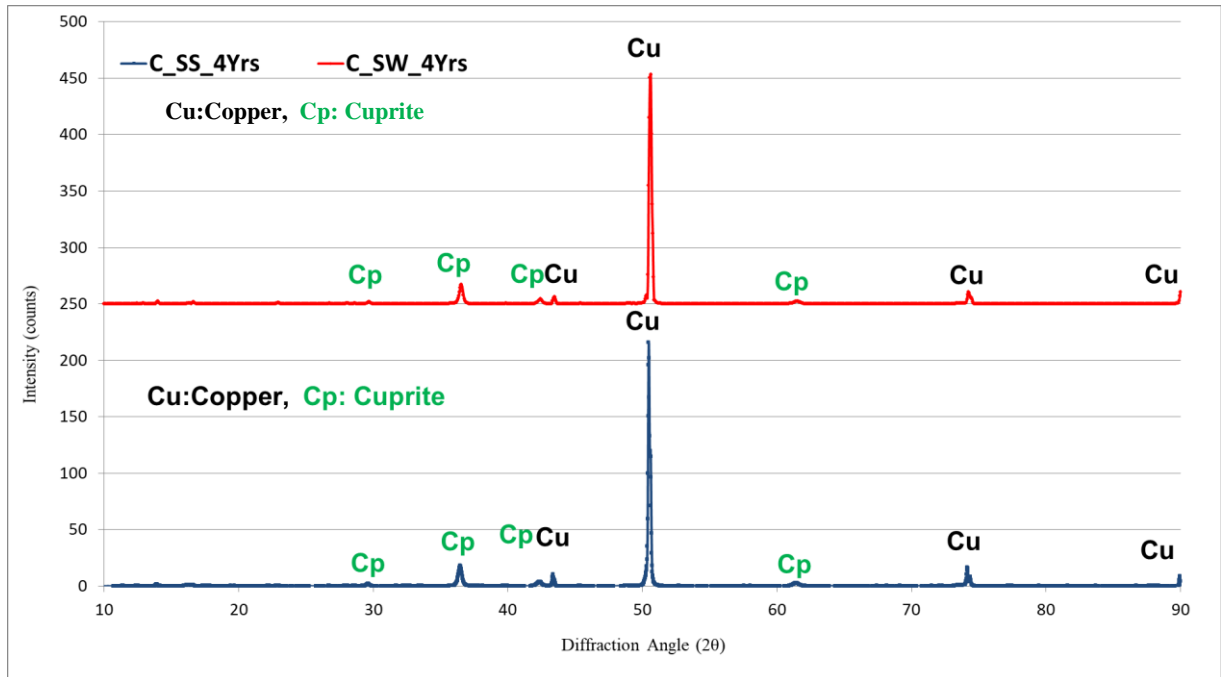
ΣΧΗΜΑ 57: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης Επιφανείας Χάλυβα (Άνω Πλευρά) που Προσδιορίστηκε με Χρήση XRD, Μετά Από Περίοδο 4 Ετών Έκθεσης στο Α/Δ Στεφανοβικείου, με Έναρξη το Χειμώνα και το Καλοκαίρι.



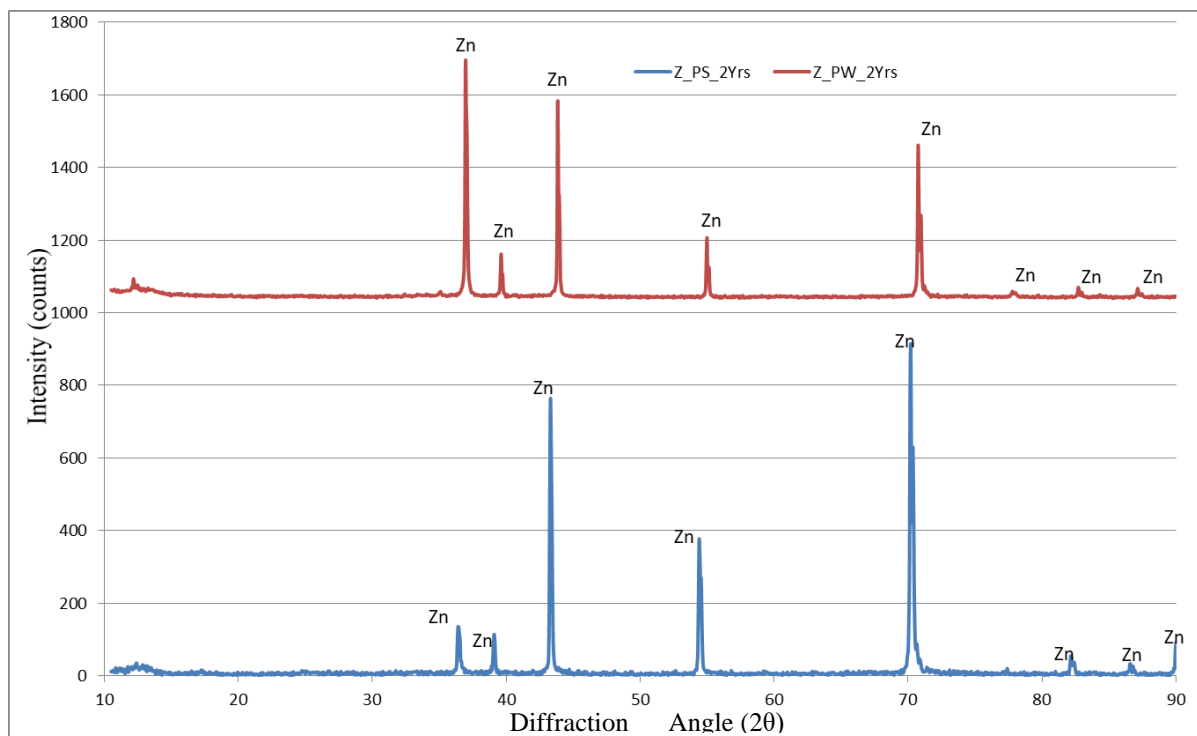
ΣΧΗΜΑ 58: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης Επιφανείας Χαλκού (Άνω Πλευρά) που Προσδιορίστηκε με Χρήση XRD, Μετά Από Περίοδο 2 Ετών Έκθεσης στο Α/Δ Πάλης, με Έναρξη το Χειμώνα και το Καλοκαίρι.



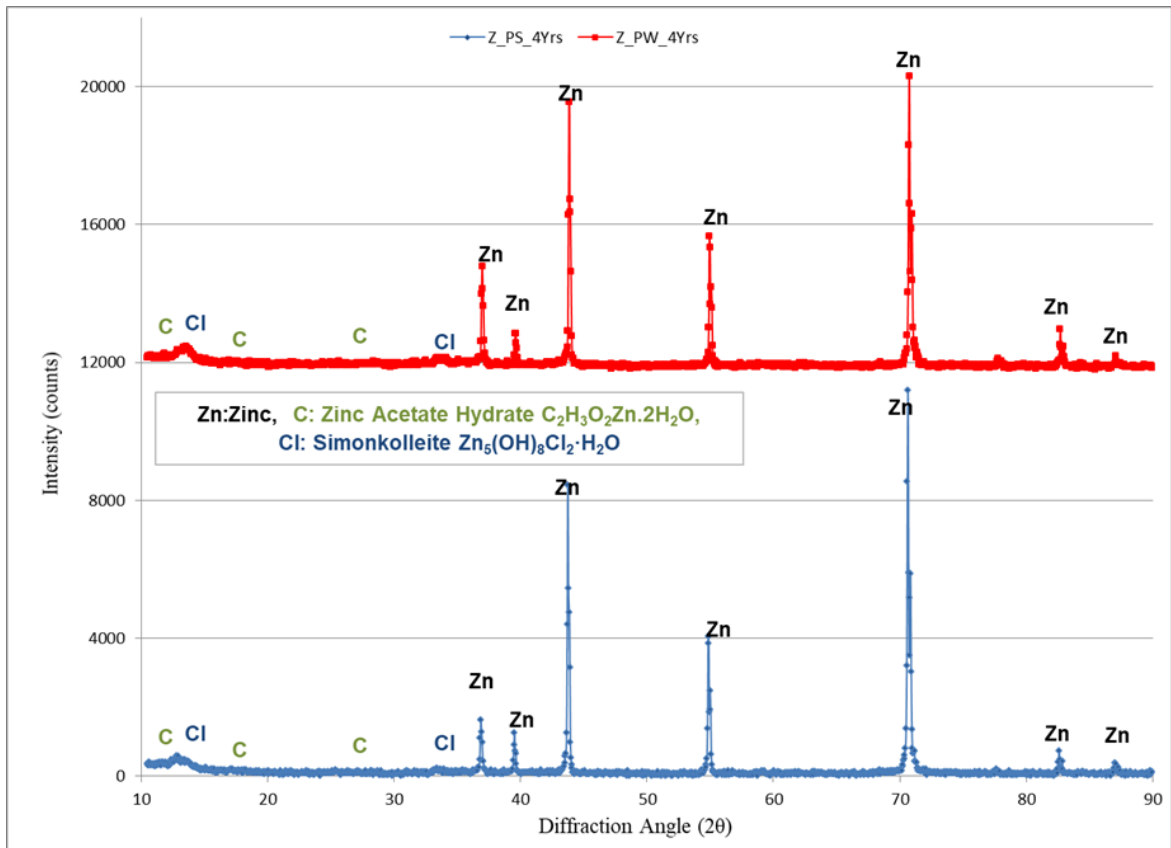
ΣΧΗΜΑ 59: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης Επιφανείας Χαλκού (Άνω Πλευρά) που Προσδιορίστηκε με Χρήση XRD, Μετά Από Περίοδο 4 Ετών Έκθεσης στο Α/Δ Πάλης, με Έναρξη το Χειμώνα και το Καλοκαίρι.



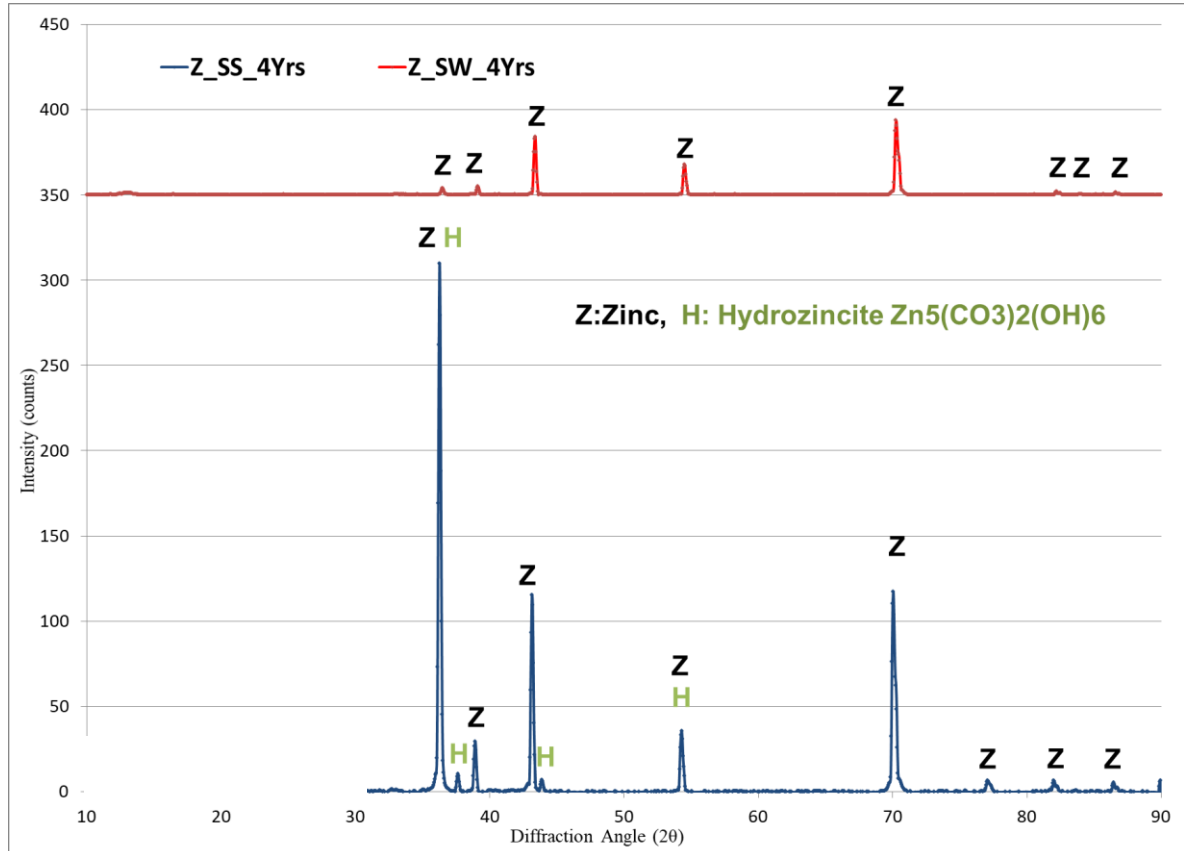
ΣΧΗΜΑ 60: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης Επιφανείας Χαλκού (Άνω Πλευρά) που Προσδιορίστηκε με Χρήση XRD, Μετά Από Περίοδο 4 Ετών Έκθεσης στο Α/Δ Στεφανοβικείου, με Έναρξη το Χειμώνα και το Καλοκαίρι.



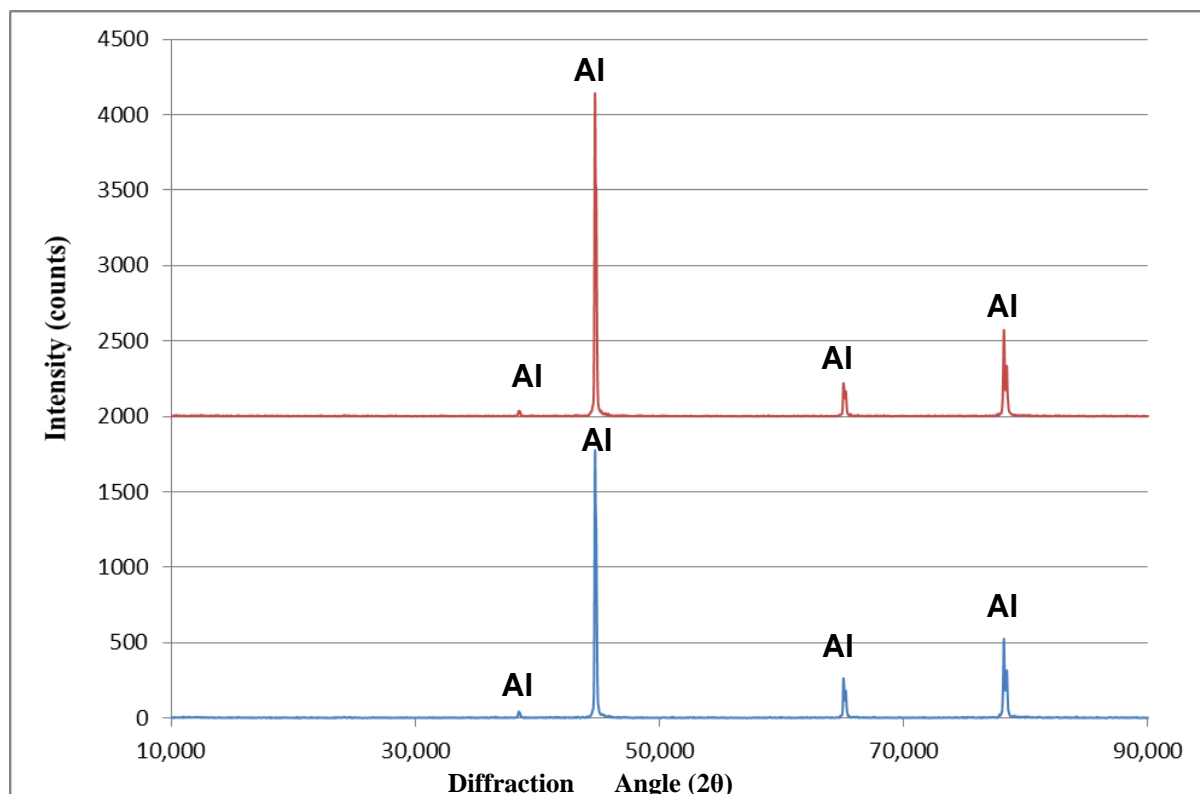
ΣΧΗΜΑ 61: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης Επιφανείας Ψευδαργύρου (Άνω Πλευρά) που Προσδιορίστηκε με Χρήση XRD, Μετά Από Περίοδο 2 Ετών Έκθεσης στο Α/Δ Πάγης, με Έναρξη το Χειμώνα και το Καλοκαίρι.



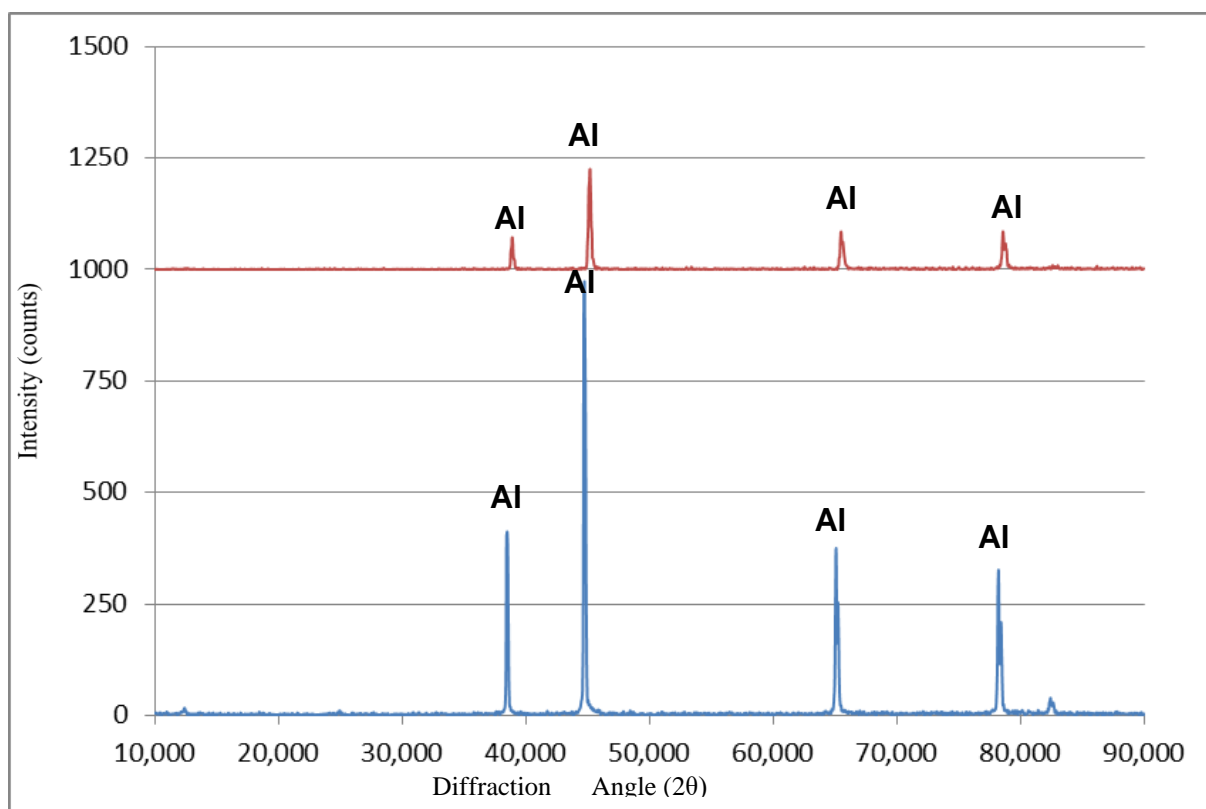
ΣΧΗΜΑ 62: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης Επιφανείας Ψευδαργύρου (Άνω Πλευρά) που Προσδιορίστηκε με Χρήση XRD, Μετά Από Περίοδο 4 Ετών Έκθεσης στο Α/Δ Πάχης, με Έναρξη το Χειμώνα και το Καλοκαίρι.



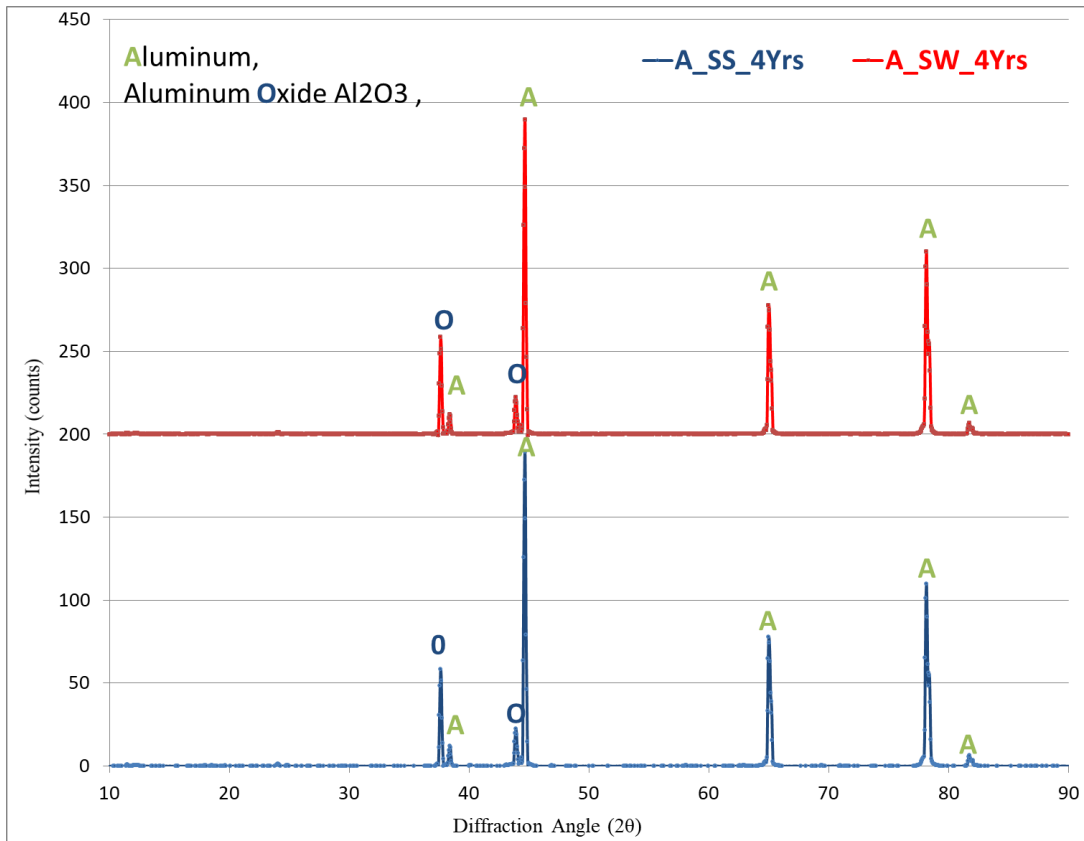
ΣΧΗΜΑ 63: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης Επιφανείας Ψευδαργύρου (Άνω Πλευρά) που Προσδιορίστηκε με Χρήση XRD, Μετά Από Περίοδο 4 Ετών Έκθεσης στο Α/Δ Στεφανοβικείου, με Έναρξη το Χειμώνα και το Καλοκαίρι.



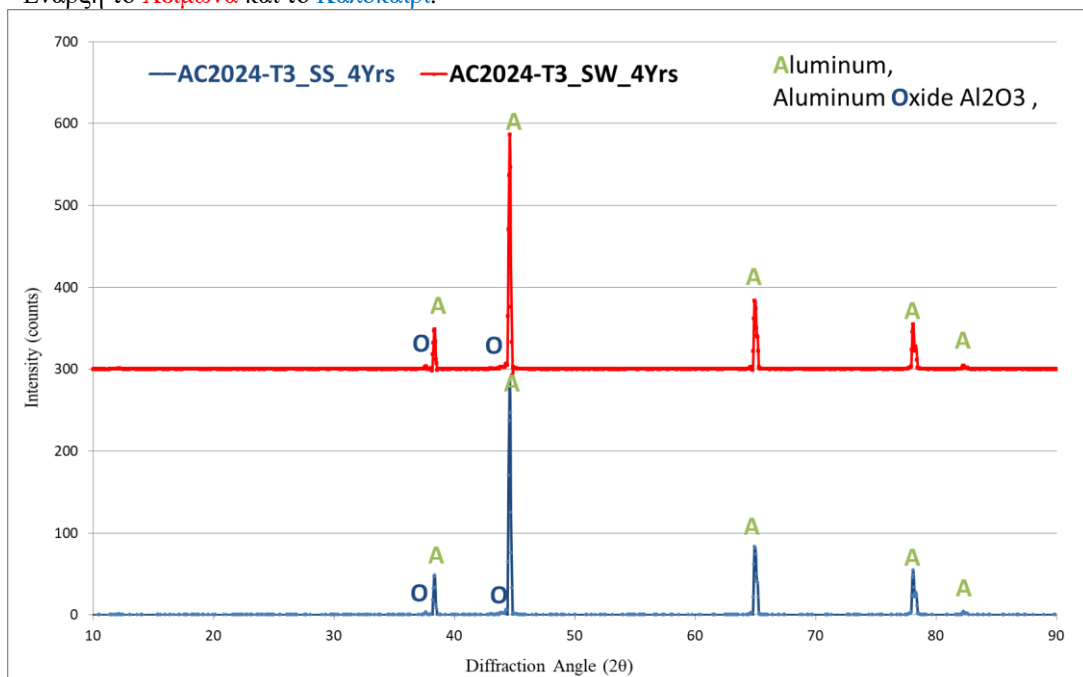
ΣΧΗΜΑ 64: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης Επιφανείας Αλουμινίου 1050 (Άνω Πλευρά) που Προσδιορίστηκε με Χρήση XRD, Μετά Από Περίοδο 4 Ετών Έκθεσης στο Α/Δ Πάχης, στο οποίο παρατηρείται μόνο Αλουμίνιο, με Έναρξη το Χειμώνα και το Καλοκαίρι.



ΣΧΗΜΑ 65: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης Επιφανείας Αλουμινίου AlClad2024-T3 (Άνω Πλευρά) που Προσδιορίστηκε με Χρήση XRD, Μετά Από Περίοδο 4 Ετών Έκθεσης στο Α/Δ Πάχης, στο οποίο παρατηρείται μόνο Αλουμίνιο, με Έναρξη το Χειμώνα και το Καλοκαίρι.



ΣΧΗΜΑ 66: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης Επιφανείας Αλουμινίου 1050 (Ανω Πλευρά) που Προσδιορίστηκε με Χρήση XRD, Μετά Από Περίοδο 4 Ετών Έκθεσης στο Α/Δ Στεφανοβικείου, με Έναρξη το Χειμώνα και το Καλοκαίρι.



ΣΧΗΜΑ 67: Εξέλιξη Προϊόντων Διάβρωσης Επιφανείας Αλουμινίου AlClad2024-T3 (Ανω Πλευρά) που Προσδιορίστηκε με Χρήση XRD, Μετά Από Περίοδο 4 Ετών Έκθεσης στο Α/Δ Στεφανοβικείου, με Έναρξη το Χειμώνα και το Καλοκαίρι

Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται στις δυο πλευρές των εξεταζόμενων μεταλλικών επιφανειών η ύπαρξη των οποίων έχει ταυτοποιηθεί:

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 15: Προϊόντα Διάβρωσης στις Επιφάνειες των Εξεταζόμενων Μετάλλων που ο Σχηματισμός τους Ταυτοποιήθηκε με τη Χρήση XRD και FTIR Μετά από Περίοδο 2 και 4 Ετών Έκθεσης.

Διάρκεια	A/Δ	Μέταλλο	Πλευρά	Καλοκαίρι	Χειμώνας	Παρατηρήσεις
Κράματα Αλουμινίου				<ul style="list-style-type: none"> ✓ Κανένα προϊόν δεν ταυτοποιήθηκε, λόγω του μικρού πάχους των στιβάδων διάβρωσης, έως το 2^ο έτος και στα 2 A/Δ. ✓ Το 4^ο έτος: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Στο A/Δ Πάχης δεν ταυτοποιήθηκε προϊόν διάβρωσης, λόγω του μικρού πάχους των στιβάδων διάβρωσης. ▪ Στο A/Δ Στεφανοβικείου, ως αποτέλεσμα της αυξημένης υγρασίας, ανιχνεύθηκε Αλουμίνα Al₂O₃ και στα 2 κράματα αλουμινίου. Ανιχνεύεται Al₂O₃ και στις 2 πλευρές. 		
2 έτη	Στεφ	Πάχη	Κάτω	Κανένα προϊόν δεν ταυτοποιήθηκε, λόγω του μικρού πάχους των στιβάδων διάβρωσης.		
				4 Έτη	Πάχη	Ψευδάργυρος
Κάτω	Ανιχνεύονται τα ίδια διαβρωτικά προϊόντα με την άνω πλευρά. Σε στοιχειακές αναλύσεις στα δοκίμια κατά την καλοκαιρινή περίοδο ανιχνεύονται 3πλασιο θείο, At% στην κάτω πλευρά ως προς την άνω.					
4 Έτη	Στεφαν.	Πάχη	Ανω	Υδροξινική της Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆ Δεν ταυτοποιήθηκε προϊόν, λόγω μικρού πάχους των στιβάδων διάβρωσης και της έκπλυσης των ρύπων που εναποτίθενται στα μέταλλα.		
			Κάτω	Ανιχνεύονται τα ίδια διαβρωτικά προϊόντα με την άνω πλευρά. Σε στοιχειακές αναλύσεις στα δοκίμια κατά την καλοκαιρινή περίοδο ανιχνεύονται τριπλάσιο θείο, At% στην κάτω πλευρά ως προς την άνω.		
2 έτη	Στεφ.	Πάχη	Ανω	Λεπιδοκροκίτης γ-FeO(OH)	Λεπιδοκροκίτης, γ-FeO(OH) Μαγνητίτης, Fe ₃ O ₄	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Ταυτοποιήθηκαν ίχνη Γκαιτίτη, μετά από 2 χρόνια έκθεσης. ✓ Δεν αναγνωρίστηκε ο σχηματισμός υδροξυχλωριδίων και σουλφιδίων πιθανώς λόγω του μικρού πάχους των στιβάδων διάβρωσης ή της υδατοδιαλυτότητας των προϊόντων διάβρωσης. ✓ Δεν ανιχνεύθηκαν άμορφα προϊόντα διάβρωσης, κατόπιν εξέτασης με FTIR.
			Κάτω	Λεπιδοκροκίτης γ-FeO(OH)		
4 Έτη	Στεφαν.	Πάχη	Ανω	Ανιχνεύονται Λεπιδοκροκίτης γ-FeO(OH), Μαγνητίτης Fe ₃ O ₄ , Γκαιτίτης α-FeO(OH), Ακαγκανειΐτης β-FeOOH, καθώς και ίχνη Αιματίτη Fe ₂ O ₃ . Δεν αναγνωρίστηκε ο σχηματισμός υδροξυχλωριδίων και σουλφιδίων πιθανώς λόγω του μικρού πάχους των στιβάδων διάβρωσης ή της υδατοδιαλυτότητας των προϊόντων διάβρωσης. Μέσω FTIR: ✓ Δεν ανιχνεύθηκαν άμορφα προϊόντα διάβρωσης. ✓ Επαληθεύεται η ύπαρξη των α- FeOOH, β-FeOOH και γ-FeOOH.		
			Κάτω	Ανιχνεύονται Λεπιδοκροκίτης γ-FeO(OH) και Μαγνητίτης Fe ₃ O ₄ , Γκαιτίτης α-FeO(OH), καθώς και ίχνη αιματίτη Fe ₂ O ₃ . Μέσω FTIR: ✓ Δεν ανιχνεύθηκαν άμορφα προϊόντα διάβρωσης. ✓ Επαληθεύεται η ύπαρξη των α- FeOOH και γ-FeOOH.		
2 έτη	Στεφ	Πάχη	Κάτω	Ο κυπρίτης (Cu ₂ O) αναγνωρίζεται ως το (κύριο) προϊόν διάβρωσης, και στις δύο πλευρές των δειγμάτων, μετά από 2 χρόνια υπαίθριας έκθεσης.		
4 Έτη	Στεφ.	Πάχη	Ανω	Ανιχνεύονται Κυπρίτης Cu ₂ O στις δύο πλευρές των δειγμάτων των 2 A/Δ και Ατακαμίτης Cu ₂ Cl(OH) ₃ στις δύο πλευρές των δειγμάτων του A/Δ Πάχης, λόγω μεγαλύτερης επίδρασης των χλωριόντων, σε σχέση με το A/Δ Στεφανοβικείου, μετά από 4 χρόνια υπαίθριας έκθεσης.		

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Όσον αφορά την ύπαρξη ρύπου SO₂, οι περιοχές των Α/Δ, με συγκέντρωση έως 2 μg/m³, ταξινομούνται στην κατηγορία ρύπανσης P₀, η οποία θεωρείται ότι είναι ρύπανση «υποβάθρου» από διοξείδιο του θείου και ασήμαντη από την άποψη της διάβρωσης. Και στα δύο Α/Δ εμφανίζεται ως σταθερά υψηλή η συγκέντρωση O₃ και CO₂.

- Σύμφωνα με τα πειραματικά ευρήματα, ο ρυθμός εναπόθεσης Cl⁻ στα μεταλλικά δοκίμια αναμένεται έως 20 mg/m²d, ήτοι στην κατηγορία S₀-S₁, για τα Α/Δ Πάχης και Στεφανοβικείου. Ειδικότερα, η μικρή συγκέντρωση στα περιβάλλοντα των Α/Δ και η σχετικά μικρή συμμετοχή της αερομεταφερόμενης αλατότητας στη διάβρωση των δοκιμίων, καθώς και η σχετικά μεγαλύτερη συγκέντρωση Cl⁻ στο Α/Δ Πάχης, φανερώνεται από :
 - (i) τη διαβάθμιση της διαβρωτικότητας της ατμόσφαιρας της περιοχής κατά ISO, ως «χαμηλή», για τον χάλυβα και το αλουμίνιο,
 - (ii) τα διαβρωτικά προϊόντα που σχηματίζονται (ή δε σχηματίζονται) στα εξεταζόμενα μέταλλα ως προς το χρόνο έκθεσης τους,
 - (iii) τη μικρή ατομική συγκέντρωση των χλωριόντων στα δοκίμια που εκτίθενται στα δύο Α/Δ, ιδιαίτερα στο χαλκό και στο χάλυβα,
 - (iv) τη διάβρωση βελονισμών που παρατηρείται μόνο στο αλουμίνιο 1050, με βάθος άνω του 1 μm μόνο στο αεροδρόμιο Πάχης, μετά το δεύτερο έτος, και στην βαθμονόμηση διάβρωσης βελονισμών στα κράματα αλουμινίου.
 - (v) στο μικρό ρυθμό διάβρωσης του χαλκού, ο οποίος τυγχάνει μικρότερος των 2 μm/a.

- Οι ρυθμοί διάβρωσης των εξεταζόμενων μετάλλων είναι σχετικά χαμηλοί και κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά: χάλυβα > χαλκού > ψευδαργύρου > αλουμινίου. Τα τέσσερα (4) πρώτα χρόνια έκθεσης:
 - (i) Ο ρυθμός διάβρωσης του αλουμινίου είναι μία τάξη μεγέθους μικρότερη των ρυθμών διάβρωσης του χαλκού και του ψευδαργύρου.
 - (ii) Ο ρυθμός διάβρωσης του χαλκού και του ψευδαργύρου είναι μια τάξης μικρότερος από αυτόν του ανθρακούχου χάλυβα.
 - (iii) Κατά τη διάρκεια των τριών πρώτων μηνών έκθεσης επιτυγχάνονται υψηλότερες απώλειες βάρους για το αλουμίνιο, τον χάλυβα και τον ψευδάργυρο προκαλώντας αποκλίσεις από τις προσαρμοσμένες καμπύλες. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην υδατοδιαλυτότητα των αρχικών προϊόντων διάβρωσης. Από τα πειραματικά δεδομένα των έξι μηνών είναι προφανές ότι λαμβάνουν χώρα τόσο η διάλυση του στρώματος διάβρωσης, όσο και η συσσώρευση των αδιάλυτων στο νερό των διαβρωτικών προϊόντων.

- Αναφορικά με τη διάβρωση των εξεταζόμενων δοκιμίων ανθρακούχου χάλυβα και αλουμινίων 1050 και 2024-T3, μετά από ετήσια έκθεσή τους, παρατηρούνται τα εξής:
 - (i) Οι επιδράσεις στις μεταλλικές επιφάνειες από τις απώλειες μάζας το πρώτο έτος έκθεσης υπογραμμίζουν την αναγκαιότητα μελετών πεδίου, όταν είναι δυνατόν, καθώς ο ρυθμός διάβρωσης για το χάλυβα και το αλουμίνιο αποδεικνύεται μικρότερος από ότι αρχικά αναμενόταν, λόγω της τοπογραφίας και των τοπικών περιβαλλοντικών χαρακτηριστικών.
 - (ii) Κατόπιν σύγκρισης των αποτελεσμάτων της βαρυμετρικής ανάλυσης σε δοκίμια ανθρακούχου χάλυβα και αλουμινίου 1050 που εκτίθενται στα αεροδρόμια, για πέντε επαναλαμβανόμενα ετήσια πειράματα υπαίθριας έκθεσης, με αρχικούς χρόνους έκθεσης την 25^η Μαΐου και 25^η Νοεμβρίου 2014, με την αναμενόμενη ζημία διάβρωσης αποδεικνύεται ότι τόσο ο CDA όσο και ο Ευρωπαϊκός Χάρτης Διάβρωσης δεν παρέχουν καλή συσχέτιση

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ μεταξύ της προβλεπόμενης (από τον CDA και τον Ευρωπαϊκό Χάρτη Διάβρωσης) και της πραγματικής ζημίας, λόγω της ατμοσφαιρικής διάβρωσης στα δύο στρατιωτικά αεροδρόμια.

(iii) Ο υψηλότερος ρυθμός διάβρωσης κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, των δοκιμίων ανθρακούχου χάλυβα, που εκτίθενται και στα δύο Α/Δ και των δοκιμίων αλουμινίου στο Α/Δ Στεφανοβικείου, για χρονικό διάστημα ενός έτους και επαναλαμβανόμενα από το 2014 έως το 2019, προκαλείται κυρίως από τη ρύπανση του περιβάλλοντος (αλατότητα και SO₂) και την υψηλή αγωγιμότητα της επιφάνειας των δειγμάτων, λόγω των υφιστάμενων σωματιδίων PMs, κατά την αρχική περίοδο έκθεσης, κατά την οποία μεγιστοποιείται η συγκέντρωσή τους.

(iv) Οι υψηλότερες απώλειες αλουμινίου κατά την ετήσια έκθεση του στο Α/Δ Μεγάρων, με χρόνο αρχικής έκθεσης το χειμώνα, μπορεί να αποδοθεί στην υδατοδιαλυτότητα των αρχικών προϊόντων διάβρωσης.

(v) Η απώλεια μετάλλου στα δοκίμια ανθρακούχου χάλυβα, που εκτέθηκαν το καλοκαίρι, έχουν τιμές σχεδόν ταυτόσημες στα δύο Α/Δ.

(vi) Η μεθοδολογία ταξινόμησης ατμοσφαιρικής διάβρωσης κατά ISO παρέχει μια καλή συσχέτιση ανάμεσα στη διαβρωτική ατμόσφαιρα και την πραγματική βλάβη από τη διάβρωση από ανθρακούχο χάλυβα και αλουμίνιο στις συγκεκριμένες ατμόσφαιρες, τα οποία αποτελούν άνω του 90% των μεταλλικών υλικών των αεροπορικών μέσων των δύο Α/Δ. Η ατμοσφαιρική διαβρωτικότητα όσον αφορά τον χάλυβα και το αλουμίνιο έχει ταξινομηθεί ως C2 «Χαμηλή». Αυτά τα αποτελέσματα θα μπορούσαν να συμβάλουν στη βελτιστοποίηση της διαχείρισης της τοπικής συντήρησης μακροπρόθεσμα.

(vii) Η κατά ISO βαθμονόμηση του χάλυβα και του αλουμινίου σε δύο θέσεις έκθεσης, παράκτια και στην ενδοχώρα, ως C2 «Χαμηλή», ταυτόσημη στα δύο μέταλλα και στα δύο Α/Δ, ανεξάρτητα από τον αρχικό χρόνο έκθεσης, θεωρείται ότι αποκρίνεται γενικότερα στη διαβρωτικότητα της ατμόσφαιρας στον Ελλαδικό χώρο για τα δύο αυτά μέταλλα καθώς:

- ✓ Η βαθμονόμηση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα πρότυπα ISO με επαναληψιμότητα του πειράματος ανά έτος, για πέντε συνεχή έτη.
- ✓ Επιλογή της θέσης παράκτιας έκθεσης σε απόσταση 200m από τη θάλασσα και εγγύς του αεροδιαδρόμου, όπου μεγιστοποιείται η συγκέντρωση ρύπων (ρύποι αεροσκαφών, αερομεταφερόμενη θαλάσσια αλατότητα, ρύποι εθνικής οδού, ρύποι από θαλάσσιες συγκοινωνίες, ρύποι από λέβητες καυστήρων εποχιακά κλπ), ήτοι σε θέση που αποτελεί ένα χειρίστο σενάριο (worst case scenario) για παράκτια περιοχή στην Ελλάδα.
- ✓ Επιλογή θέσης μη παράκτιας έκθεσης, στην ενδοχώρα, γειτονική σε υφάλμυρη λίμνη, με εξαιρετικά υψηλή υγρασία για την Ελλάδα, και ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις όλη τη διάρκεια του έτους και εγγύς του αεροδιαδρόμου, όπου μεγιστοποιείται η συγκέντρωση ρύπων (ρύποι αεροσκαφών, αερομεταφερόμενη αλατότητα από τη λίμνη, ρύποι εθνικής οδού, ρύποι από λέβητες καυστήρων εποχιακά κλπ), ήτοι σε θέση που αποτελεί ένα χειρίστο σενάριο (worst case scenario) για περιοχή στην ενδοχώρα της Ελλάδας.
- ✓ Ακόμα και στην περίπτωση μικροκλιμάτων, εντονότερης ατμοσφαιρικής διαβρωτικότητας, εκτιμάται ότι η ατμοσφαιρική διαβρωτικότητα δεν θα έχει κατά ISO διαβάθμιση ανώτερη του C3-«Medium», καθόσον θα πρέπει να εμφανίζεται τουλάχιστον τριπλάσια διάβρωση χάλυβα (απώλεια μετάλλου ανώτερη των 400, από 150 g/m²) και τετραπλάσια διάβρωση αλουμινίου (απώλεια μετάλλου ανώτερη των 2, από 0.5 g/m²). Η διαβρωτικότητα ατμόσφαιρας ως «έντονη», εφόσον υφίσταται, θα είναι τοπική και ως εκ τούτου απαιτείται αναθεώρηση των Ευρωπαϊκού Χάρτου Διάβρωσης και Αλγορίθμου CDA, για τον Ελλαδικό χώρο, καθόσον δεν έχουν καλή απόκριση στο περιβάλλον της Ελλάδας.
- Οι ατμόσφαιρες των στρατιωτικών Α/Δ της Πάχης Μεγάρων και του Στεφανοβικείου Μαγνησίας ταξινομούνται, από πλευράς χρόνου εφύγρανσης TOW ως T3 και T4 αντίστοιχα, σύμφωνα με το ISO9223. Η σχετική υγρασία και η θερμοκρασία αναγνωρίζονται ως οι κύριοι

παράγοντες διάβρωσης των μετάλλων στα αεροδρόμια τα τέσσερα πρώτα έτη έκθεσης.

Ανάλογα με το μέταλλο, η RH σε συνδυασμό με:

- (i) Την αερομεταφερόμενη αλατότητα, τα μικροσωματίδια (αερομεταφερόμενη θαλάσσια ή παραλίμνια αλατότητα, σωματίδια από τη βορειοαφρικανική σκόνη και την επαναιώρηση σωματιδίων, λόγω των προσγειώσεων-απογειώσεων των αεροσκαφών) και την υψηλή συγκέντρωση ρύπου O_3 οδηγούν σε σχετικά υψηλό ρυθμό διάβρωσης τα δοκίμια του χαλκού.
 - (ii) Τη συνεργιστική επίδραση της αερομεταφερόμενης αλατότητας και την επίδραση των μικροσωματιδίων οδηγούν σε υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης τα δοκίμια του χάλυβα.
 - (iii) Την επίδραση των Cl^- και των ρυπαντών, η οποία οδηγεί σε υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης ψευδαργύρου.
 - (iv) Την αλατότητα και τα μικροσωματίδια οδηγούν σε υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης των κραμάτων αλουμινίου.
- Στη διάβρωση των δοκιμίων χάλυβα, μακροπρόθεσμα, στα δύο (2) αεροδρόμια:
 - (i) Πρωτεύοντα ρόλο παίζουν ο υψηλός χρόνος εφύγρανσης, οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις (βροχή) και η θερμοκρασία.
 - (ii) Δευτερεύοντα ρόλο παίζουν η αλατότητα και τα μικροσωματίδια.
 - (iii) Τέλος, η συνέργεια των παραπάνω παραγόντων με τους αέριους ρυπαντές (καυσαέρια των αεροσκαφών κ.ο.κ.), λόγω της εγγύτητας των θέσεων έκθεσης με τον αντίστοιχο αεροδιάδρομο των Α/Δ.
 - (iv) Η διάβρωση που εμφανίζεται στην επιφάνεια των δοκιμίων χάλυβα είναι ομοιόμορφη.
 - (vi) Ο ρυθμός διάβρωσης των δοκιμίων χάλυβα είναι ο μεγαλύτερος μεταξύ των εξεταζόμενων μετάλλων.
 - (vii) Αναμένεται η διατήρηση του υψηλότερου ρυθμού διάβρωσης στα δοκίμια χάλυβα που εκτίθενται κατά τη διάρκεια του χειμώνα.

- Στη διάβρωση των κραμάτων αλουμινίου, μακροπρόθεσμα, στα δύο Α/Δ:
 - (i) Τα ιόντα χλωρίου Cl^- είναι η πιο σημαντική αιτία διάβρωσης των κραμάτων αλουμινίου στην ατμόσφαιρα στα περιβάλλοντα των αεροδρομίων, ενώ σημαντικό ρόλο παίζουν και τα μικροσωματίδια.
 - (ii) Δευτερεύοντα ρόλο παίζουν ο υψηλός χρόνος εφύγρανσης και η θερμοκρασία.
 - (iii) Τέλος, η συνέργεια των παραπάνω παραγόντων με τους αέριους ρυπαντές (καυσαέρια των αεροσκαφών κ.ο.κ.).
 - (iv) Παρατηρήθηκε ομοιόμορφη, αλλά τοπικά ενισχυμένη διαβρωτική προσβολή.
 - (v) Ο ρυθμός διάβρωσης των δοκιμίων αλουμινίου είναι ο μικρότερος μεταξύ των εξεταζόμενων μετάλλων και δύο τάξεις μεγέθους κατώτερη από τον αντίστοιχο του χάλυβα.
 - (vi) Κυρίαρχο ρόλο στη διάβρωση του κράματος αλουμινίου 2024-T3 στο αεροδρόμιο Στεφανοβικείου θα έχει η υγρασία και η βροχή και δευτερεύοντα η αλατότητα και τα PMs.
 - (vii) Υπό την επίδραση των παραγόντων (i)-(iii) αυξάνεται με μικρό ρυθμό το βάθος των κραμάτων αλουμινίου 1050 έως και το δεύτερο έτος, ενώ συνεχίζει να αυξάνεται με μικρό ρυθμό η πυκνότητα της διάβρωσης βελονισμών των κραμάτων αλουμινίου, με την αύξηση του χρόνου έκθεσης. Συγκεκριμένα, στα δοκίμια αλουμινίου 1050 παρατηρείται ένας πολύ μικρός ρυθμός αύξησης των βελονισμών με βάθος τουλάχιστον 1μm, μετά το δεύτερο έτος έκθεσης για το 1050 ενώ στο 2024-T3 δεν παρατηρούνται βελονισμοί έως το τέταρτο έτος, πιθανόν λόγω της ανάπτυξης παχύτερου στρώματος οξειδίων ή/και υδροξειδίων του αλουμινίου που δρουν προστατευτικά. (viii) Οι καμπύλες διάβρωσης, καθώς και η εξέλιξη του μέγιστου βάθους βελονισμών δείχνουν την αυτοπαύσιμη φύση (self-stopping) της διάβρωσης βελονισμών του αλουμινίου, αλλά με διαφορετικούς ρυθμούς αλλαγής ανά τύπο αλουμινίου.

- Κατόπιν συνεκτίμησης των ρυθμών διάβρωσης των δύο αλουμινίων, των αποτελεσμάτων από το AFM και του παρατηρούμενου βάθους και πυκνότητας των βελονισμών στην επιφάνεια των δοκιμίων προκύπτουν τα εξής:

(i) Ο καθοριστικός παράγοντας στον παρατηρούμενο και αναμενόμενο μακροχρόνια ρυθμό διάβρωσης των αλουμινίων είναι η μικρότερη αντοχή του 1050, σε σχέση με το AlClad, στη διάβρωση βελονισμών στα συγκεκριμένα περιβάλλοντα των Α/Δ. Η απουσία εντοπισμού, μέσω SEM, Cl⁻ στο AlClad2024-T3, ο παρατηρούμενος μικρότερος ρυθμός διάβρωσης και η απουσία βελονισμών μεγαλύτερων του 1 μm, έως το 4^ο έτος, αποδεικνύει την καλή αντοχή του στη διάβρωση βελονισμών, που είναι και το κυριότερο αίτιο αστοχίας των κραμάτων αλουμινίου στις αεροπορικές εφαρμογές παγκοσμίως.

(ii) Λόγω του χαμηλού ρυθμού διάβρωσης, μικρότερου των 0.3 g/m²a, σημαντικό ρόλο φαίνονται να παίζουν και τα χημικά που χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό των διαβρωτικών προϊόντων από τα δοκίμια.

(iii) Η μικρότερη συγκέντρωση Cl⁻ στην ατμόσφαιρα του αεροδρομίου Στεφανοβικείου.

(iv) Το διαβρωτικό προϊόν που ανιχνεύεται –μόνο- στα αλουμίνια που εκτίθενται στο αεροδρόμιο του Στεφανοβικείου, κατά το 4 έτος, σε συνδυασμό με τους ρυθμούς διάβρωσης των αλουμινίων και στα δύο Α/Δ δεικνύουν:

- ✓ το σχηματισμό προστατευτικών οξειδίων, κατά περίπτωση, υπό την επίδραση αυξημένης υγρασίας στο Α/Δ Στεφανοβικείου και

- ✓ τη σχετικά μικρότερη συγκέντρωση και επίδραση των Cl⁻ στην ατμόσφαιρα του Α/Δ.

(v) Μικρή συγκέντρωση χλωρίου, στα εκτεθέντα δοκίμια, και δύο Α/Δ, αλλά σε ατομικές συγκεντρώσεις συγκρίσιμες μεταξύ τους οφείλεται στο συνδυασμό της απόστασης από την πηγή αερομεταφερόμενης αλατότητας και του μικροκλίματος των θέσεων έκθεσης και συγκεκριμένα:

- ✓ Η γεινίαση με τη θάλασσα και ο βορειοδυτικός (ΒΔ) άνεμος, με κατεύθυνση από το Α/Δ Μεγάρων προς τη θάλασσα, που επικρατεί όλη τη διάρκεια του έτους στην περιοχή των Μεγάρων, που αποτρέπει μεγάλη επικάλυψη αλατότητας στο παράκτιο Α/Δ Μεγάρων.
- ✓ Η γεινίαση με την υφάλμυρη λίμνη Κάρλα, η μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης σωματιδίων κατά την άνοιξη και το καλοκαίρι και της ευνοϊκής για τη διασπορά της αερομεταφερόμενης αλατότητας και των αεροσωματιδίων στο αεροδρόμιο κατεύθυνσης και ταχύτητας του άνεμου από τη λίμνη προς το Α/Δ, που επικρατεί στην περιοχή του Στεφανοβικείου Μαγνησίας, από το Μάρτιο έως τον Οκτώβριο, δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες εναπόθεσης χλωριόντων και σωματιδίων κατά την περίοδο των μηνών αυτών.
- Αναφορικά με τη διάβρωση του χαλκού, μακροχρόνια, παρατηρούνται τα εξής:
 - (i) Πρωτεύοντα ρόλο στη μακροχρόνια διάβρωση του χαλκού στα Α/Δ, φαίνεται ότι παίζουν ο χρόνος εφύγρανσης και η συγκέντρωση O_3 στην ατμόσφαιρα, το οποίο (O_3) εμφανίζεται σε υψηλές τιμές στις δύο θέσεις έκθεσης και ιδιαίτερα στο Α/Δ Στεφανοβικείου. Δευτερεύοντα ρόλο στη μακροχρόνια διάβρωση του χαλκού διαδραματίζουν τα Cl^- .
 - (ii) Κατά τη διάρκεια των τεσσάρων ετών έκθεσης, ο ρυθμός διάβρωσης του χαλκού είναι ανεξάρτητος τόσο από την αρχική περίοδο έκθεσης, όσο και από τη θέση έκθεσης με μέση απώλεια μάζας $44.5g/m^2$, ενώ το 30^ο έτος ο ρυθμός διάβρωσης του χαλκού στο Α/Δ Στεφανοβικείου αναμένεται υπερδιπλάσιος σε σχέση με τον αντίστοιχο στο Α/Δ Μεγάρων, ανά χρόνο έκθεσης, υπό την επίδραση της συνέργειας υψηλότερου χρόνου εφύγρανσης και υψηλότερης συγκέντρωσης του ρυπαντή O_3 .

- Αναφορικά με τη διάβρωση του ψευδαργύρου, μακροχρόνια, παρατηρούνται τα εξής:
 - (i) Ο ψευδάργυρος εμφανίζει την μεγαλύτερη ατομική συγκέντρωση C και τη δεύτερη μεγαλύτερη ατομική συγκέντρωση O, ανάμεσα στα εξεταζόμενα μέταλλα, και στα δύο A/Δ.
 - (ii) Η ατμοσφαιρική διάβρωση του ψευδαργύρου επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τη συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα Cl⁻ και ατμοσφαιρικών ρυπαντών (CO₂, O₃) και δευτερευόντως, αλλά σε σημαντικό βαθμό, από τον χρόνο εφύγρυνσης (υψηλή RH).
Αναλυτικότερα:

✓ Στο A/Δ Μεγάρων: Υπό την επίδραση της υγρασίας και της αλατότητας, μετά το δεύτερο έτος έκθεσης, μειώνεται η προστατευτικότητα του στρώματος διάβρωσης και αυξάνεται ο ρυθμός διάβρωσης στα καλοκαιρινά δοκίμια που εκτίθενται στο αεροδρόμιο Μεγάρων. Το 30^ο έτος έκθεσης, τα δοκίμια ψευδαργύρου, που εκτέθηκαν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, αναμένεται να εμφανίσουν απώλεια μάζας διπλάσια ως προς αυτά που εκτέθηκαν το χειμώνα, για αντίστοιχο χρόνο έκθεσης, λόγω της επίδρασης των Cl⁻ και των ρυπαντών CO₂, O₃ κατά κύριο λόγο.

✓ Στο A/Δ Στεφανοβικείου: Υπό την επίδραση της υγρασίας και της αλατότητας, τα δοκίμια που εκτίθενται κατά τη διάρκεια του χειμώνα εμφανίζουν σταθερά μεγαλύτερο ρυθμό διάβρωσης σε σχέση με τα δοκίμια που εκτέθηκαν το καλοκαίρι. Ο μακροχρόνια χαμηλότερος ρυθμός διάβρωσης των δοκιμίων ψευδαργύρου στο αεροδρόμιο Στεφανοβικείου, το οποίο χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη υγρασία και συγκέντρωση ρυπαντών (CO₂, SO_x, O₃) και ταυτόχρονα μικρότερη συγκέντρωση Cl⁻ σε σχέση με το A/Δ Πάχης Μεγάρων, φανερώνει τον σχετικά μεγάλο βαθμό επίδρασης των Cl⁻ στον ρυθμό διάβρωσης του μετάλλου αυτού στα συγκεκριμένα περιβάλλοντα και ταυτόχρονα της μικρή ρύπανση σε SO₂.

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής προέκυψαν ερωτήματα και παρατηρήσεις, η διερεύνηση των οποίων θα συμβάλει στην ασφαλέστερη εκτίμηση της επίδρασης της ατμοσφαιρικής διάβρωσης στα κατασκευαστικά μεταλλικά υλικά στη χώρα μας. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα είναι:

Η ανάπτυξη διαβρωτικού χάρτη, κατόπιν βαθμονόμησης της διαβρωτικότητας της ατμόσφαιρας μεγάλου αριθμού περιοχών σύμφωνα με τη μεθοδολογία ISO (επαναλαμβανόμενα ετήσια πειράματα πεδίου) και η ανάπτυξη διαγράμματος-οδηγού (decision map) για την πρόβλεψη της έκτασης της ζημίας λόγω διάβρωσης στη χώρα μας με σκοπό:

- (α) τον προγραμματισμό συντήρησης και προστασίας από διάβρωση των μεταφορικών μέσων και των υποδομών (κτιριακών εγκαταστάσεων, αγωγών μεταφοράς πετρελαίου και φυσικού αερίου κ.ο.κ.) και τη βελτιστοποίηση του κύκλου ζωής αυτών,
- (β) την επιλογή των καταλληλότερων θέσεων, από τις ήδη υπάρχουσες, για αποθήκευση κάθε υλικού (αποθήκες πυρομαχικών, καυσίμων κ.ο.κ.),
- (γ) την επιλογή των καταλληλότερων κατασκευαστικών μεταλλικών υλικών ανά χρήση και θέση έκθεσης.

Ο προσδιορισμός της αναμενόμενης ζημίας διάβρωσης μεγάλου αριθμού περιοχών σύμφωνα με τη μεθοδολογία ISO για χρονική διάρκεια άνω των 10 ετών ανά θέση έκθεσης, ώστε να προσδιοριστεί η αναμενόμενη ζημία από διάβρωση των μεταφορικών μέσων και των υποδομών για 50-60 έτη, η συμμετοχή του κάθε παράγοντα στη διάβρωση (RH, T, ρυπαντές), με σκοπό τη βελτιστοποίηση του ΚΚΖ των μεταφορικών μέσων και της συντήρησης των υποδομών.

Η μελέτη της επίδρασης των πραγματικών συνθηκών διάβρωσης στη μηχανική συμπεριφορά του κράματος αλουμινίου 2024-T3 και η συσχέτισή της με τα αποτελέσματα

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ
των επιταχυνόμενων δοκιμών διάβρωσης, κατόπιν έκθεσης, για τουλάχιστον δέκα έτη σε άνω
των 5 θέσεων έκθεσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Simillion, Hans; Dolgikh, Olga; Terryn, Herman; Deconinck, Johan. Atmospheric corrosion modeling, *Corrosion Reviews*, **2014**, 32, 73-100; DOI:10.1515/corrrev-2014-0023.
- [2] G. H. Koch, M. P. Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani, J. H. Payer, *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*, FHWA-RD-01-156, U. S. Department of Transportation, Federal Highway Administration, Washington D.C., **2001**.
- [3] M. V. Biezma & J. R. San Cristóbal (**2005**) Methodology to study cost of corrosion, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 40:4, 344-352, DOI: 10.1179/174327805X75821
- [4] Thompson, N.G.; Yunovich, M. and Dunmire D.; Cost of Corrosion and Corrosion Maintenance Strategies. *Corrosion Reviews* **2007**, 25 (3-4); DOI: 10.1515/corrrev.2007.25.3-4.247.
- [5] Xu, N.X. ; Zhao, L.Y. ; Ding, C.H.; Zhang, ; Li, R.S. and Zhong, Q.D.. Laboratory Observation of Dew Formation at an Early Stage of Atmospheric Corrosion of Metals. *Corros Sci* **2002**, 44(1), pp. 163-170; DOI: 10.3390/ma11020235.
- [6] EN ISO 9223:1992. Corrosion of metals and alloys : Corrosivity of atmospheres : Classification, determination and estimation.
- [7] EN ISO 9224:1992. Corrosion of metals and alloys: Corrosivity of atmospheres : Guiding values for the corrosivity categories.
- [8] EN ISO 9225:1992 : Corrosion of metals and alloys : Corrosivity of atmospheres ; Measurement of Pollution.
- [9] EN ISO 9226:1992. Corrosion of metals and alloys : Corrosivity of atmospheres : Methods of determination of corrosion rates of standard specimens for the evaluation of corrosivity.
- [10] Morcillo, M.; Almeida, E.; Chico, B. and de la Fuente, D.. Analysis of ISO Standard 9223 (Classification of Corrosivity of Atmospheres) in the Light of Information Obtained in

- ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΕΡΟΔΡΟΜΙΟΥ ΣΤΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ
the Ibero-American Micat Project, in *Outdoor Atmospheric Corrosion*, ed. H. Townsend,
West Conshohocken, PA: ASTM International, 2002, 59-72. DOI: 10.1520/STP10883S.
- [11] Tidblad, J; *Atmospheric Corrosion of Metals in 2010–2039 and 2070–2099*.
Atmospheric Environment **2012**, 55, 1-6; DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.02.081.
- [12] Pourbaix, M.; “The Linear Bilogarithmic Law for Atmospheric Corrosion,”
in *Atmospheric Corrosion*, W. H. Ailor, Ed., J. Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1982,
pp.107–121; DOI: 10.1155/2012/812192.
- [13] McCuen, R.H.; Albrecht, P.; Cheng, J.G.. A new approach to power-model regression of
corrosion penetration data, in: V. Chaker (Ed.), *Corrosion Forms and Control for
Infrastructure*, ASTM STP 1137, American Society for Testing and Materials, Philadelphia,
1992, pp. 46-76.
- [14] Summitt S Robert, Fred T. Fink, PACER LIME: An Environmental Corrosion Severity
Classification System (AFWAL-TLER-80-4102 Part I), Metallurgy, Mechanics, and
Materials Science, Michigan State University, 1980.
- [15] Research and Technology Organization, *Corrosion Fatigue and Environmentally
Assisted Cracking in Aging Military Vehicles*, NATO, Tech. Rep. AG-AVT-140.
- [16] Kenny, E.D. ; Esmanhoto, E.J.. Tratamento Estatístico do Desempenho de Materiais
Metalicos no Estado do Parana, in: XVII Congresso Brasileiro de Corrosao, Rio de Janeiro,
Anais, ABRACO, T-24, 297-308, 1993.
- [17] Kenny E.D. and Esmanhoto E.J., Corrosao do aco-carbono por intemperismo natural no
Estado do Parana, in: IV Seminario de Materiais no Setor Eltrico, Curitiba, Anais,
Copel/UFPR, 1994, pp. 377–382.
- [18] Feliu, S.; Morcillo, A.; Feliu Jr., S.. The Prediction of Atmospheric Corrosion from
Meteorological and Pollution Parameters—1. Annual Corrosion, *Corrosion Science* **1993**, 34
(3), 403–414; DOI: 10.1016/0010-938X(93)90112-T.

- [19] Feliu, S.; Morcillo, A.; Feliu Jr., S.. The Prediction of Atmospheric Corrosion from Meteorological and Pollution Parameters—1. Annual Corrosion, *Corrosion Science* **1993**, 34 (3), 415–422; DOI: 0010-938X/93.
- [20] Morcillo, M.; Almeida, E.M.; Rosales, B.M.. Funciones de Dano (Dosis/Respuesta) de la Corrosion Atmospherica en Iberoamerica, *Corrosion y Proteccion de Metales en las Atmosferas de Iberoamerica*. Programma CYTED, Madrid, Spain, 1998, 629-660 pp.
- [21] Cai, J. ; Cottis R.A. and Lyon S.B.. Phenomenological Modelling of Atmospheric Corrosion Using an Artificial Neural Network. *Corrosion Science* **1999**, 41, 2001-2030. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00024-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00024-4)
- [22] Jančíková, Z., Zimný, O. i Košťál, P. Prediction of Metal Corrosion by Neural Networks. *Metalurgija* **2013**, 52 (3), 379-381.
- [23] Cai, Yikun; Zhao, Yu; Ma, Xiaobing; Zhou, Kun; Chen, Yuan. Influence of Environmental Factors on Atmospheric Corrosion in Dynamic Environment, *Corrosion Science* **2018**, Volume 137, Pages 163-175; DOI:10.1016/j.corsci.2018.03.042.
- [24] Mikhailov, A.A.; Tidblad, J.; Kucera, V.. The Classification System of ISO 9223 Standard and the Dose-Response Functions Assessing the Corrosivity of Outdoor Atmospheres. *Protection of Metals* **2004**, 40, 541-550; DOI: 10.1023/B:PROM.0000049517.14101.68
- [25] University of the Aegean, Department of Environment. Available online: http://www1.aegean.gr/lid/internet/elliniki_ekdosi/TEL_DIMOSI/Paper_Periferiakotita.pdf (accessed on February 2020).
- [26] World.bymap.org/Coastline Lengths. Available online: <http://world.bymap.org/Coastlines.html>. (accessed on February 2020).
- [27] EN ASTM International. Designation:G140-02. Standard Test Method for Determining Atmospheric Chloride Deposition Rate by Wet Candle Method.

- [28] EN ISO 8407:1991. Corrosion of metals and alloys : Corrosivity of atmospheres : Removal of Corrosion Products from Corrosion Test Specimens.
- [29] EN ASTM International. Designation G1-90:1999. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- [30] EN ISO 4221:1980. Air quality Determination of mass concentration of sulphur dioxide in ambient air ; Thorin spectrophotometric method.
- [31] EN ASTM International. Designation:G4458-94(Reapproved 1999). Standard Test Method for Chloride Ions in Brackish Water, Seawater and Brines.
- [32] Klassen, R.D.; Roberge, P.R. The Effects of Wind on Local Atmospheric Corrosivity. In Corrosion 2001; NACE International: Houston, TX, USA, 2001
- [33] Dean SW; Reiser DB. Analysis of Data From ISO CORRAG Program. Corrosion **1998**, Paper #340. Houston, TX: NACE International, 1998.
- [34] S.W. Dean and D.B. Reiser, Comparison of the Atmospheric Corrosion Rates of Wires and Flat Panels. Corrosion 2000, Paper #455. Houston, TX: NACE International, 2000.
- [35] Dean, S.W. Classifying Atmospheric Corrosivity - a Challenge for ISO. Mater Perform **1992**, 32(10) 53-58.
- [36]Roberge, P.R., Klassen, R.D. and Haberecht, P.W. (2002).Atmospheric corrosivity modeling - a review, Mater. Design, 23, pp. 321–330; DOI:10.1016/S0261-3069(01)00051-6..
- [37] Dean, S. W.. Corrosion Testing of Metals Under natural Atmospheric Conditions. Corrosion Testing and Evaluation: Silver Anniversary Volume, ASTM STP 1000, R. Baboian and S. W. Dean, eds., ASTM, Philadelphia, 1990, pp. 163–176.
- [38] Knotkova, D.; 2005 F.N. Speller Award Lecture: Atmospheric Corrosion—Research, Testing, and Standardization, Corrosion **2005**;61(8):723-738; DOI: 10.5006/1.3278206
- [39] Leygraf, C. and Graedel, T.E., “Atmospheric Corrosion”, New York, NY, USA, John Wiley and Sons, 2000.

- [40] Κρυοβρυσανάκης Σ., Μελέτη Διάβρωσης Αεροπορικών Κινητήρων Κραμάτων Μαγνησίου, ΔΕ, ΕΜΠ, 2012.
- [41] Εργαστηριακός Οδηγός, 2017. Φασματοφωτόμετρα με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR, Fourier Transform Infrared)
- [42] Θ. Θεοφανίδης και Ι. Αναστασοπούλου, Φασματοσκοπία - Συμμετρία, Αθήνα, Ε.Μ.Π., 2η έκδοση, 1998.
- [43] Θ. Θεοφανίδης, Συμμετρία στην Χημεία, Κεφάλαιο 1ο, Δομή και Ιδιότητες των Υλικών, 1987.
- [44] Theophanides, T. (2012). Infrared Spectroscopy-Life and Biomedical Sciences, Vol .I InTech, open science, www.intechopen.com
- [45] Theophanides, T. (2012). Infrared Spectroscopy Materials Science, Engineering and Technology, Vol. II, InTech open science, www.intechopen.com
- [46] Theophanides, T. Infrared Spectroscopy, Materials, science, engineering and technology, InTech, 2012.
- [47] Theophanides, T. Life and Biomaterial Sciences I InTech, 2012
- [48] Theophanides, T. (1984). Fourier Transform Infrared Spectroscopy, D. Reidel Publishing Co. Dodrecht,. The Netherlands.
- [49] Petra, M., Anastassopoulou, J., Theologis, T. & Theophanides, T. (2005) Synchrotron micro-FT-IR spectroscopic evaluation of normal pediatric human bone, J. Mol Structure, Vol 733, pp. 101-110.
- [50] L.J. Bellamy "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Wiley, New York, 1958.
- [51] M. Kouli, A. Nikokavoura, J. Anastassopoulou, T. Theophanides, "FT-IR spectroscopic studies of supramolecular liquid crystals obtained from multi cationic piperazinium and aza macrocyclic alkylsulfates", Asian Chemistry Letters, Vol 11, Nos 1 & 2, pp. 93-104 (2007).

- [52] E. Cheilakou, M. Troullinos, M. Koui (2014). Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS), *Journal of Archaeological Science* 41, 541-555.
- [53] Dritsa V. (2012) FT-IR spectroscopy in medicine, *Infrared Spectroscopy Materials Science, Engineering and Technology*, Ed. T. Theophanides, Vol. II, InTech, pp.271-288.
- [54] V. Dritsa, K. Pissaridi, E. Koutoulakis, I. Mamarelis, C. Kotoulas, J. Anastassopoulou, "An Infrared spectroscopic study of aortic valve. A possible mechanism of calcification and the role of magnesium salts", *In Vivo*, 84, 91-98 (2014).
- [55] R. L. Pecsok, L. D. Shields, T. Cairns, I. G. McWilliam, (μετάφραση Σ. Βολιώτης): "Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση", Εκδ. Πνευματικός Γ.Α., Αθήνα 1980.
- [56] Λ. Βαλαβανίδης: "Βασικές Αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας και Εφαρμογές στην Οργανική Χημεία", Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα, 2η Εκδ., Αθήνα, 2008.
- [57] «Μικρο-επεξεργασία λεπτού υμενίου μολυβδενίου (Mo) με laser για εφαρμογή στη φωτοβολταϊκή τεχνολογία»/ ΚΟΡΑΛΛΗ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ/ΕΜΠ/Αθήνα 2010
- [58] Center for Chemical Process Safety of the American Institute of Chemical Engineers, 1989, "Guidelines for Process Equipment Reliability Data".
- [59] Bello, Colombari, 1980, "Tecnica Empirica Stima Errori Operatori (TESEO)".
- [60] Περιβαλλοντική Δήλωση (ΕΚ 1221/2009) EMAS 2010 / Motoroil (Διυλιστήριο Κορίνθου)
- [61] Titakis C., Quantitative Chemical Composition of Pachi Airport Atmosphere and Effect of Pollutants in Aeronautical Materials. Diploma Thesis, National Technical University of Athens, Greece, 2013.
- [62] Basil E. Psiloglou; Meteorological Data 2009-11; National Observatory of Athens; Institute for Environmental Research and Sustainable Development.

- [63] Hellenic National Meteorological Service. Available online: http://www.hnms.gr/hnms/english/climatology/climatology_region_diagrams_html?dr_city=Elefsina (accessed on November 2017).
- [64] Melchers, R.E.; Long-term corrosion of cast irons and steel in marine and atmospheric environments. *Corros. Sci.* 2013, 68, 186–194.
- [65] Morcillo, M., Chico, B., Mariaca, L. and Otero, E., Salinity in Marine Atmospheric Corrosion: Its Dependence on the Wind Regime Existing in the Site, *Corrosion Science*, Vol. 42, pp. 91-104, 2000.
- [66] Hellenic Meteorological Service. Available online: http://www.emy.gr/hnms/english/index_html? (accessed on November 2017).
- [67] European Monitoring and Evaluation Programme Available online: http://webdab.emep.int/cgi-bin/wedb2_controller.pl?State=ydata&reportflag=2015&countries=GR&years=2013&pollutants=O3&datatype=grid50_png (accessed on November 2017).
- [68] Kambezidis, H.D. & Kalliampakos, G. ; Mapping Atmospheric Corrosion on Modern Materials in the Greater Athens Area ; *Water Air Soil Pollut* (**2013**) 224: 1463.
- [69] European Environmental Agency/ Sulphur Dioxide (SO₂): annual mean concentrations in Europe; Available online: <http://www.eea.europa.eu/themes/air/interactive/so2> (accessed on November 2017).
- [70] Antonia-Nelly Riga-Karandinos , Constantine Saitanis ; Comparative assessment of ambient air quality in two typical Mediterranean coastal cities in Greece; *Chemosphere* 59 (**2005**) 1125–1136.
- [71] Ministry of Environment and Energy, Air Quality Department; Available online: <http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=81Y3zyY9w%2BU%3D&tabid=490&language=el-GR> (accessed on February 2020).

- [72] European Monitoring and Evaluation Programme Available online: http://webdab.emep.int/cgi-bin/wedb2_controller.pl?State=ydata&reportflag=2015&countries=GR&years=2009&pollutants=SO2&datatype=grid50_png (accessed on November 2017).
- [73] Kalabokas P.D., Sideris G., Christolis M. and Markatos N. Analysis of air quality measurements in Volos, Greece (in Greek). Proceedings of the 5th International Exposition and Conference for the Environmental Technology (HELECO 05), Athens, Greece, 2005.
- [74] European Monitoring and Evaluation Programme. Available online: http://webdab.emep.int/cgi-bin/wedb2_controller.pl?State=ydata&reportflag=2015&countries=GR&years=2013&pollutants=total+ox.+sulphur&datatype=grid50_png (accessed on November 2017).
- [75] Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων/Έλεγχος χημικής ποιότητας αρδευτικών υδάτων (επιφανειακών και υπόγειων) σε κλίμακα λεκανών απορροής ποταμών Μακεδονίας-Θράκης και Θεσσαλίας/ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΛΕΚΑΝΗΣ ΚΑΡΛΑΣ. Available online: http://www.minagric.gr/ardeftika/files/results/geol/21.RESULTS_KARLA.pdf (accessed on November 2017).
- [76] Tidblad J. et al. (2001) UN ECE ICP Materials: Dose-Response Functions on Dry and Wet Acid Deposition Effects After 8 Years of Exposure. In: Satake K. et al. (eds) Acid rain 2000. Springer, Dordrecht; DOI: 10.1007/978-94-007-0810-5_90
- [77] Mossotti VG, Eldeeb AR. MORPH-2, a software package for the analysis of scanning electron micrograph (binary formatted) images for the assessment of the fractal dimension of exposed stone surfaces. U.S. Geological Survey; 2000. p. 000–13.
- [78] Xiao, H. ; Ye, W. ; Song, X.; Ma Y. and Li, Y.. Evolution of Akaganeite in Rust Layers Formed on Steel Submitted to Wet/Dry Cyclic Tests. *Materials* **2017**,10, 1262; DOI: 10.3390/ma10111262.

- [79] EN ASTM G16-95, Standard guide for applying statistics to analysis of corrosion data, ASTM, Philadelphia, PA, USA 1999.
- [80] EN ASTM G 101-01, Standard guide for estimating the atmospheric corrosion resistance of low alloy steels, ASTM, Philadelphia, PA, USA 2001.
- [81] Spence, J. W.; Haynie, F. H.; Lipfert, F. W.; Cramer, S. D.; McDonald, L. G.. Atmospheric Corrosion Model for Galvanized Steel Structures, *Corrosion* **1992**,48(12):1009-1019;DOI 10.5006/1.3315903,
- [82] Kobus, J. Long-term atmospheric corrosion monitoring. *Materials and Corrosion* **2000**, 51: 104-108; DOI:10.1002/(SICI)1521-4176(200002)51:2<104::AID-MACO104>3.0.CO;2-V
- [83] Abdul-Wahab, S. A. . Statistical prediction of atmospheric corrosion from atmospheric-pollution parameters. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* **2003**, 7(3), 190-200; DOI: 10.1061/(ASCE)1090-025X(2003)7:3(190).
- [84] Bhattacharjee, S.; Roy, N. ; Dey, A. K. and Banerjee, M.K.. Statistical appraisal of the atmospheric corrosion of mild steel. *Corrosion Science* **1993**, Volume 34, Issue 4, Pages 573-581; DOI: DOI:10.1016/0010-938X(93)90273-J.
- [85] Santana Rodríguez, Juan & Hernández, F.Javier & González, J.. The effect of environmental and meteorological variables on atmospheric corrosion of carbon steel, copper, zinc and aluminium in a limited geographic zone with different types of environment. *Corrosion Science* **2003**, Volume 45, Issue 4, Pages 799-815. DOI:10.1016/S0010-938X(02)00081-1.
- [86] Dean, S.W. and Reiser, D.B., Analysis of Long-Term Atmospheric Corrosion Results from ISO CORRAG Program, in: H.E. Townsend (Ed.) ASTM STP 1421, Outdoor Atmospheric Corrosion, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002, pp 3–18.
- [87] Townsend, H. E. Effects of Alloying Elements on the Corrosion of Steel in Industrial Atmospheres, *Corrosion* **2001**;57(6):497-501; DOI: 10.5006/1.3290374

- [88] Morcillo, M.; Chico, B.; de la Fuente, D.; Simancas, J.. Looking back on contributions in the field of atmospheric corrosion offered by the MICAT Ibero-American testing network, *International Journal of Corrosion* **2012**, 1–24, DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/824365>
- [89] Ericsson, R.. The influence of sodium chloride on the atmospheric corrosion of steel. *Materials and Corrosion* **1978**, 29: 400-403. DOI:10.1002/maco.19780290604
- [90] Oesch, S. The effect of SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of unalloyed carbon steel and weathering steel—The results of laboratory exposures. *Corrosion Science* **1996**, Volume 38, Issue 8, Pages 1357-1368; DOI: 10.1016/0010-938X(96)00025-X.
- [91] Chung, S.C.; Lin, A.S.; Chang, J.R.; Shih, H.C.. EXAFS study of atmospheric corrosion products on zinc at the initial stage. *Corrosion Science* **2000**. 42, Volume 42, Issue 9, Pages 1599-1610. DOI:10.1016/S0010-938X(00)00019-6.
- [92] Im, Ulas; Christodoulaki, Sylvia; Violaki, K.; Zarmas, Pavlos; Koçak, Mustafa; Daskalakis, N & Mihalopoulos, N.; Kanakidou, M.. Atmospheric deposition of nitrogen and sulfur over Southern Europe with focus on the Mediterranean and the Black Sea. *Atmospheric Environment* **2013**, 81, 660-670; DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.09.048.
- [93] Svensson, J. E. and Johansson, L. G. A Laboratory Study of the Effect of Ozone, Nitrogen Dioxide, and Sulfur Dioxide on the Atmospheric Corrosion of Zinc. *J. Electrochem. Soc.* **1993** 140(8): 2210-2216; DOI:10.1149/1.2220797.
- [94] Odnevall, X. and Leygraf, C.; The formation of Zn₄Cl₂(OH)₄SO₄ · 5H₂O in an urban and an industrial atmosphere, *Corrosion Science* **1994**, Corros. Sci. 36, 1551-1559; DOI: 10.1016/0010-938X(94)90052-3
- [95] K.A. van Geteren, *Korrosion von Stahl und Zink*, Galvanotechnik 72, 35 (**1981**).
- [96] E. Johansson and J. Gullman, *KI Rapport 7*, Swedish Corrosion Institute, **1991**.
- [97] Slunder, C., and Boyd, W. K. *Zinc: Its Corrosion Resistance*, 2nd ed., International Lead Zinc Research Organization, Inc . New York, 1986.

- [98] United States Army. Aviation Unit and Aviation Intermediate Maintenance Manual Ch-47D Helicopter-TM 55-1520-240-23-1, Change No. 4. Headquarters, Department of the US Army. Washington DC, USA. 20 February 2004. P. 2-973.
- [99] Philip A. Schweitzer, P.E. Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals; CRC Press, London, 2006
- [100] EN ISO 8993:1989. Anodized aluminium and aluminium alloys - rating system for the evaluation of pitting corrosion – Chart method.
- [101] Mitsakou, C., Kallos, G., Papantoniou, N., Spyrou, C., Solomos, S., Astitha, M., and Housiadas, C.: Saharan dust levels in Greece and received inhalation doses, Atmos. Chem. Phys. **2008**, 8, 7181–7192, DOI: <https://doi.org/10.5194/acp-8-7181-2008>, 2008.
- [102] Okada, H. Atmospheric Corrosion of Steels. Journal of the Society of Materials Science, **1968**. Volume 17 , Issue 179, Pages 705-709;DOI: 10.2472/jsms.17.705
- [103] Okada, Hideya; Hosoi, Yuzo; Yuawa, Ken-ichi; Naio, Hiromitsu. Structure of the Rust Formed on Low Alloy Steels in Atmospheric Corrosion, Tetsu-to-Hagane, **1969**, Volume 55, Issue 5, Pages 355-365. DOI: 10.2355/tetsutohagane1955.55.5_355
- [104] Misawa, Toshihei; Hashimoto, Koji; Shimodaira, Saburo. On the Mechanism of Atmospheric Rusting of Iron and Protective Rust Layer on Low Alloy Steels, Corrosion Engineering **1974**, Volume 23, Issue 1, Pages 17-27, DOI: 10.3323/jcorr1974.23.1_17T.
- [105] Misawa, K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira. The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel Corrosion Science **1974**, 14, 279-290;DOI: 10.1016/S0010-938X(74)80037-5.
- [106] Misawa, Toshihei. Research Status and Unsolved Problems in Rusting of Iron and Steels, Corrosion Engineering **1983**, Volume 32, Issue 11, Pages 657-667, DOI:10.3323/jcorr1974.32.11_657.

- [107] Manivannan, Mani & Rajendran, Susai. Investigation of inhibitive action of urea-Zn²⁺ system in the corrosion control of carbon steel in sea water. *International Journal of Engineering Science and Technology* **2011**,3, pages 8048-8060.
- [108] Nasrazadani, S. ; Raman, A. The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems—II. Study of cation deficiency in magnetite (Fe₃O₄) produced during its transformation to maghemite (γ-Fe₂O₃) and hematite (α-Fe₂O₃), *Corrosion Science* **1993**, Volume 34, Issue 8, Pages 1355-1365, DOI: 10.1016/0010-938X(93)90092-U.
- [109] Raman, A.; Kuban, B.; Razvan, A. The application of infrared spectroscopy to the study of atmospheric rust systems—I. Standard spectra and illustrative applications to identify rust phases in natural atmospheric corrosion products, *Corrosion Science* **1991**, Volume 32, Issue 12, Pages 1295-1306, DOI: 10.1016/0010-938X(91)90049-U.
- [110] Yamashita, M.; Miyuki, H.; Matsuda, Y.; Nagano, H.; Misawa, T. The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century, *Corrosion Science* **1994**, Volume 36, Issue 2, pp 283-299; DOI: 10.1016/0010-938X(94)90158-9.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

1. Χαλκός

Ο χαλκός έχει μακρά παράδοση ως αρχιτεκτονικό υλικό. Η μεγάλη του ηλεκτρική αγωγιμότητα τον κάνει και εύχρηστο σε κατασκευές ηλεκτρικών αγωγών πολλών ειδών. Έτσι μεγάλο ποσό χαλκού χρησιμοποιείται εκτεθειμένο σε ατμοσφαιρική διάβρωση σε διάφορες κλιματολογικές συνθήκες στον κόσμο [1].

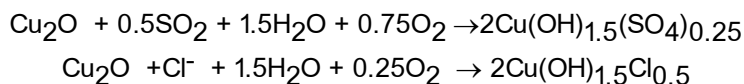
Το επίστρωμα των προϊόντων διάβρωσης, η λεγόμενη πατίνα του χαλκού, έχει μάλλον περίπλοκη σύσταση, που διαφέρει από περιοχή σε περιοχή. Τα κύρια στοιχεία είναι γενικά ο κυπρίτης (Cu_2O) και ένα ή περισσότερα βασικά άλατα του [2] :

Πίνακας 1: Βασικά Άλατα του Χαλκού

Βασικό θειικό άλας :	$\text{Cu}(\text{OH})_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.25}$, $\text{Cu}(\text{OH})_{1.33}(\text{SO}_4)_{0.33}$
Βασικό χλωριούχο :	$\text{Cu}(\text{OH})_{1.5}\text{Cl}_{0.5}$
Βασικό ανθρακικό:	$\text{Cu}(\text{OH})(\text{CO}_3)_{0.5}$, $\text{Cu}(\text{OH})_{1.33}(\text{CO}_3)_{0.33}$, $\text{Cu}(\text{OH})_{0.67}(\text{CO}_3)_{0.67}$
Βασικό νιτρικό :	$\text{Cu}(\text{OH})_{1.5}(\text{NO}_3)_{0.5}$

Σε αστικό περιβάλλον κυριαρχούν τα βασικά θειικά και σε θαλάσσιο τα βασικά χλωριούχα. Απροσδόκητα στην πράξη εμφανίζεται και βασικό ανθρακικό, αν και θερμοδυναμικά δεν ευνοείται η δημιουργία του, γιατί όταν υπάρχει H_2CO_3 στο φιλμ νερού, είναι 10^{-5} mol/l, όταν ισορροπεί στον ατμοσφαιρικό αέρα. Η παρουσία βασικού νιτρικού χαλκού έχει εντοπισθεί αρκετές φορές και δείχνει την παρουσία νιτρικών στο περιβάλλον [1].

Τα προϊόντα διάβρωσης που γενικά δημιουργούνται είναι Cu_2O και CuO . Τα οξείδια του χαλκού αντιδρούν μάλλον αργά με τα ιόντα και ενώσεις του περιβάλλοντος όπως SO_x , Cl^- , CO_2 και NO_x με τη δημιουργία βασικών αλάτων, αν το pH της υγρασίας της επιφάνειας είναι αρκετά υψηλό:



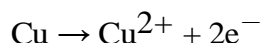
Ο χαλκός, όπως και ο ψευδάργυρος, υπόκειται σε γενική διάβρωση, όταν εκτίθεται στην ατμόσφαιρα. Ο ακριβής μηχανισμός ακόμα μελετάται, δηλ. τι γίνεται στις ανόδους και τι στις καθόδους. Γενικά, ο χαλκός είναι καλό μέταλλο και απλώς καλύπτεται από οξείδια του χαλκού που μετατρέπονται σε βασικά οξείδια του χαλκού, ή συνήθως σε χλωριούχες ενώσεις του χαλκού. Τα βασικά οξείδια του χαλκού είναι τα κύρια συστατικά της πράσινης πλατίνας που όλοι γνωρίζουμε. Σε όξινες συνθήκες, π.χ. σε έντονα ρυπασμένο περιβάλλον από SO_2 , τα προϊόντα διάβρωσης είναι ευδιάλυτα και απομακρυνόμενα αυξάνουν την διάβρωση. Ακόμα και αν έχουν γίνει πολλές έρευνες που μελετούν τον μηχανισμό της διάβρωσης υπάρχουν μεγάλα περιθώρια διερεύνησης, ιδιαίτερα στον τομέα των βραχυπρόθεσμων δοκιμών και στον συσχετισμό τους με μακροχρόνια αποτελέσματα.

Η διάβρωση του χαλκού σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον οδηγεί σε παθητικοποίηση του στρώματος διάβρωσης εντός λίγων ημερών ή εβδομάδων, το οποίο οδηγεί σε μεταβολή του χρώματος του χαλκού από κοκκινοκαφέ σε σκούρο καφέ ή μαύρο, λόγω της οξειδωσης του χαλκού και τον σχηματισμό οξειδίων του τα οποία είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερά [3]. Επίσης, ακολουθούμενες φάσεις διάβρωσής του, οι οποίες μπορεί να διαρκέσουν και πάνω από 20 χρόνια, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες, σχηματίζεται μια πρασινομπλέ πατίνα με διαστρωματική δομή [4]. Γενικά:

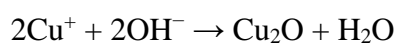
- a) Το κύριο προϊόν διάβρωσης είναι ο κυπρίτης (Cu_2O).
- b) Σε περιβάλλον με υψηλή συγκέντρωση διοξειδίου του θείου η πατίνα αποτελείται κυρίως από βροχαντίτη $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, αλλά και οι αντλερίτης $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ και ποζνακίτης $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ συχνά εμφανίζονται ως στοιχεία της πατίνας [4].
- c) Σε περιβάλλον με έντονη παρουσία χλωριόντων, ιδιαίτερα σε παράκτιες περιοχές, εμφανίζεται κατά κύριο λόγο ατακαμίτης ($\text{CuCl}(\text{OH})_3$) [4].
- d) Σε περιβάλλον με υψηλή συγκέντρωση NO_x εμφανίζεται συνήθως γεραρντίτης ($\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$) [5-8].
- e) Σε περιβάλλον με υψηλή συγκέντρωση CO_2 , CO εμφανίζεται συνήθως μαλαχίτης ($\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$) και σε θαλάσσιο περιβάλλον οργανικά άλατα του χαλκού, πιο σπάνια όμως και μόνο σε ίχνη [3,5, 9].
- f) Τα στρώματα διάβρωσης που σχηματίζονται, οδηγούν σε καλή προστασία του μετάλλου από περαιτέρω διάβρωση και αυτός είναι ο λόγος για την ευρεία χρήση του χαλκού σαν κατασκευαστικό υλικό.
- g) Από την σύνθεση των προϊόντων διάβρωσης καθίσταται φανερό ότι το SO_2 και σε μικρότερη έκταση το NO_2 διαδραματίζουν κεντρικό ρόλο στο σχηματισμό της πατίνας, σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον (στο εργαστήριο υπερέχει το O_3). Η επίδραση του SO_2 στην επιτάχυνση του φαινομένου της διάβρωσης είναι γνωστή. Βρέθηκε ότι παρουσία SO_2 η διάβρωση ξεκινά όταν η σχετική υγρασία είναι πάνω από 50-63% [8-10]. Βέβαια, στα συστήματα με πολλές φάσεις όπως είναι η διάβρωση στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον, δεν μπορεί να οριστεί «κρίσιμη» υγρασία [6].

Διάφορα στάδια δύναται να αναγνωριστούν στην εξέλιξη της οπτικής εμφάνισης του εκτεθειμένου χαλκού από την αρχική κατάσταση έως την τελική του πατίνα. Πριν από την έκθεση σε μια εξωτερική ατμόσφαιρα, ο νέος πρόσφατα καθαρισμένος χαλκός έχει χρώμα σωμόν-ροζ (salmon-pink), αλλά μετά από λίγες εβδομάδες από την έκθεσή του αποκτά ένα θαμπό-καφέ χρώμα (dull-brown shade). Σε θερμοκρασία δωματίου, ο χαλκός σε επαφή με καθαρό αέρα ακαριαία επικαλύπτεται με ένα λεπτό αόρατο στρώμα κυπρίτη, μέσω ενός μηχανισμού άμεσης οξειδωσης [11]. Η διάβρωση του χαλκού στην ατμόσφαιρα ακολουθεί ένα

ηλεκτροχημικό μηχανισμό σύμφωνα με τον οποίο το μέταλλο διαλύεται ανοδικά σχηματίζοντας ιόντα μονοσθενούς και δισθενούς χαλκού (cuprous and cupric ions):



Τις πρώτες ημέρες έκθεσης στον ατμοσφαιρικό αέρα στην επιφάνεια του χαλκού εμφανίζονται σκοτεινά στίγματα-κηλίδες. Αυτά τα σκοτεινά στίγματα αποτελούνται από μικροσκοπικούς κρυσταλλίτες ομοιόμορφου μεγέθους (submicron crystallites of a uniform size). Με το χρόνο οι κρυσταλλίτες μεγαλώνουν με μια χαρακτηριστική κυβο-οχταεδρική (cubo-octahedral) εμφάνιση. Με την αύξηση του χρόνου έκθεσης αυτά τα σημεία καλύπτουν περισσότερο την επιφάνεια του χαλκού και προκαλείται αλλαγή από το μεταλλικό χρώμα σε πιο οικία χρώματα του «χαλκού», λόγω μια λεπτής επιφάνειας οξειδίου. Μετά από λίγους μήνες η χάλκινη επιφάνεια αναπτύσσει ένα ομοιόμορφο πρωτεύον προστατευτικό στρώμα κυπρίτη, που έχει ένα ματ καφέ χρώμα και συνεχίζει να σκουραίνει με την έκθεση (μαύρισμα):



Στα επόμενα στάδια διάβρωσης, που μπορούν να διαρκέσουν μέχρι 20 έτη, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες, σχηματίζεται μια πρασινομπλέ πατίνα με μια πολυεπίπεδη διάρθρωση που αντιστοιχεί σε βροχαντίτη (κυρίως σε αγροτικές και αστικές ατμόσφαιρες) ή ατακαμίτη (θαλάσσιες ατμόσφαιρες).

Σε θαλάσσια περιβάλλοντα (χλωριούχα) η αρχική φάση προϊόντος διάβρωσης που διαμορφώνεται είναι ο κυπρίτης, με τον παρατακαμίτη (paratacamite $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$), μια ισομορφική ένωση του ατακαμίτη, να εμφανίζεται ως δευτερεύουσα φάση του κυπρίτη:



Ο χαλκός με την πατίνα αυτή αποτελείται συνήθως από :

- (α) το υποκείμενο μέταλλο χαλκού (the underlying copper metal),
- (β) ένα λεπτό στρώμα (5-20 μm) κυπρίτη και
- (γ) ένα άνω στρώμα βασικού θεικού χαλκού (βροχαντίτη) ή βασικού χλωριούχου χαλκού (ατακαμίτη).

2. Αλουμίνιο

Το αλουμίνιο, αν και είναι ψηλά στην ηλεκτροδιακή σειρά των μετάλλων, έχει αποδειχθεί ότι είναι χρήσιμο μέταλλο για κατασκευές εκτεθειμένες στην ύπαιθρο. Χρησιμοποιείται πολύ για αρχιτεκτονικά μέρη κατασκευών, για ηλεκτρικούς αγωγούς και σε οχήματα μεταφοράς [1].

Σε ατμοσφαιρική διάβρωση δημιουργούνται τα εξής προϊόντα πάνω στο αλουμίνιο: άμορφο $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (μπαγιερίτης) και $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, το τελευταίο με διάφορα ποσά νερού στην κρυσταλλική του δομή. Όταν μια καινούρια επιφάνεια αλουμινίου εκτίθεται στον ξηρό αέρα καλύπτεται με ένα πυκνό, λεπτό, άμορφο οξειδίο (100-200 Å) που είναι προστατευτικό. Σε υγρή ατμόσφαιρα το οξειδίο γίνεται πιο παχύ και αποτελείται από το στρώμα δίπλα στο μέταλλο, που είναι πυκνό, και το στρώμα προς το περιβάλλον που είναι πιο αραιό και επιτρέπει την εύκολη διόδo των ιόντων από μέσα του [12]. Τα ιόντα από το περιβάλλον, όπως SO_4^{+2} και τα Cl^- αποτίθενται πάνω στην επιφάνεια του οξειδίου και δημιουργούν ευδιάλυτα άλατα π.χ. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ και μπορεί να μείνουν στους κρυστάλλους δημιουργώντας αλκαλικά άλατα και σύμπλοκα. Το επίστρωμα του οξειδίου και είναι προστατευτικό σε αστικό περιβάλλον με ρύπανση SO_2 , αν και αυτό δημιουργεί πολύ χαμηλό pH στο επιφανειακό φιλμ υγρασίας. Πολύ μεγάλη περιεκτικότητα σε SO_2 θα δημιουργούσε πολύ χαμηλό pH και διάλυση του προστατευτικού οξειδίου [1]. Τα χλωριόντα επίσης διαχέονται μέσα στο στρώμα του οξειδίου και μειώνουν την αντίστασή του προς τη διάχυση των ιόντων του Al^{+3} προς τα έξω [13]. Η παρουσία χλωριόντων δημιουργεί βελονισμούς και στη συνέχεια το αλουμίνιο διαλύεται ανοδικά ως Al^{+3} μέσα στο βελονισμό. Η καθοδική δράση γίνεται στα χείλη του βελονισμού. Η αναγωγή ιόντων οξυγόνου συμβαίνει σε επιφανειακά εγκλείσματα που είναι ουσίες με χαμηλή υπέρταση O_2 , όπως σωματίδια από αποτεθειμένο χαλκό. Το παθητικό οξειδίο έχει μικρή ηλεκτρονική αγωγιμότητα, αλλά η καθοδική αντίδραση καταστρέφει τοπικά το προστατευτικό οξειδίο εξαιτίας της αλκαλοποίησης της περιοχής. Με υδρόλυση των ιόντων Al^{+3} στον πυθμένα του βελονισμού δημιουργούνται $\text{Al}(\text{OH})_3$ ή/και Al_2O_3 που δημιουργείται έξω από το στόμιο. Πάντως τα προϊόντα διάβρωσης αναστέλλουν τη λειτουργία του βελονισμού.

Το αλουμίνιο στον αέρα προστατεύεται από το αυθόρμητα δημιουργούμενο οξειδίο ή υδροξειδίο, που είναι σταθερό μέχρι και pH 2.5. Ανιόντα του περιβάλλοντος SO_4^{-2} και Cl^- μπορεί τοπικά να αντιδράσουν με το οξειδίο και να δημιουργήσουν ευδιάλυτα άλατα. Αυτό γίνεται σε προστατευμένες περιοχές όπου ο επιφανειακός ηλεκτρολύτης είναι πολύ καταστρεπτικός. Τότε η διάβρωση προχωράει ως τοπική προσβολή και δημιουργούνται βελονισμοί. Τα προϊόντα της διάβρωσης τελικά σταματούν την αντίδραση μπλοκάροντας την αύξηση των βελονισμών. Έτσι μακροχρόνια, το βάθος των βελονισμών δεν αυξάνεται, αλλά

αποκτά μία σταθερή τιμή. Το αλουμίνιο γενικά, ειδικά όταν είναι ανοδιωμένο, έχει πολύ καλή συμπεριφορά σε ρυπασμένο περιβάλλον. Η αντίσταση στη διάβρωση του αλουμινίου έναντι στην ατμοσφαιρική υποβάθμιση έγκειται κυρίως λόγω μιας λεπτής, συμπαγούς, χαμηλούς ηλεκτρικής αγωγιμότητας στρώματος διάβρωσης (low electron-conducting corrosion layer), το οποίο σχηματίζεται γρήγορα.

a) Παρουσία χλωριόντων παρατηρήθηκε διάβρωση με βελονισμούς

Η διάβρωση με βελονισμούς στην περίπτωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό χλωριούχου αλουμινίου $AlCl_3$ (aluminium chlorides), τα οποία είναι λιγότερο σταθερά σε σχέση με τα υδροξείδια του αλουμινίου, τα οποία δημιουργούνται με την επίδραση της υγρασίας, ή των πιο ευσταθών οξειδίων του και για αυτό αντιδρούν περαιτέρω απελευθερώνοντας χλωριόντα και ως εκ τούτου η διαδικασία της διάβρωσης μπορεί να συνεχιστεί [14].

b) Παρουσία διοξειδίου του θείου και σωματιδίων παρατηρήθηκε ομοιόμορφη, αλλά τοπικά ενισχυμένη διαβρωτική προσβολή (corrosion attack) [15-17].

Σε αντίθεση με την περίπτωση «α» παρουσίας χλωριόντων, τα θειικά «εγκλωβίζονται» και «αδρανοποιούνται» σε σταθερές ενώσεις θεικού αλουμινίου κυρίως άμορφου χαρακτήρα. Λόγω της χαμηλότερης σταθερότητας των υδροξειδίων και των οξειδίων του αλουμινίου, αυτά μπορούν να μετασχηματιστούν σε ενώσεις θεικού αλουμινίου (aluminium sulphates) [18]. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις θεικών η διάβρωση με βελονισμούς παρατηρήθηκε επίσης και σε διαλύματα (solutions) [18]. Πειράματα πεδίου (field exposures) κατέδειξαν την καλή αντίσταση στη διάβρωση του αλουμινίου σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον με παρουσία θεικών. Παρόλα αυτά, τοπική διαβρωτική προσβολή παρατηρήθηκε στα περισσότερα ευρωπαϊκά περιβάλλοντα.

c) Σε δείγματα, τα οποία εκτέθηκαν σε ατμόσφαιρα η οποία περιείχε NO_x , δεν ανιχνεύθηκαν σχετικές ενώσεις (aluminium nitrates). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη σχετικά μεγάλη υδατοδιαλυτότητα των νιτρικών [5,15-25].

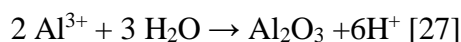
d) Σε δείγματα, τα οποία εκτέθηκαν σε ατμόσφαιρα η οποία περιείχε μεταλλικά ιόντα από αεροσωματίδια, δεν ανιχνεύθηκαν σχετικές ενώσεις [5].

e) Σε δείγματα, τα οποία εκτέθηκαν σε ατμόσφαιρα η οποία περιείχε ίχνη ποσότητας ανθρακικών, δεν ανιχνεύθηκαν σχετικές ενώσεις (aluminium carbonates). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη σχετικά μεγάλη υδατοδιαλυτότητα των ανθρακικών [5].

f) Διαπιστώνεται ότι σε προστατευμένα δοκίμια αλουμινίου σε περιβάλλον με παρουσία θεικών, η διάβρωση είναι εντονότερη από ότι σε δοκίμια αλουμινίου, τα οποία εκτίθενται στο ατμοσφαιρικό αυτό περιβάλλον, το οποίο είναι σε αντίθεση με τα άλλα υλικά τα οποία μελετάμε στην παρούσα διατριβή [6,25].

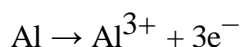
Σε αντίθεση με τα άλλα μέταλλα αναφοράς, των οποίων η διάβρωση προκαλεί μια γενική απώλεια του πάχους του υλικού, η διάβρωση του αλουμινίου τείνει να έχει τοπικό χαρακτήρα, με το σχηματισμό πολυάριθμων βελονισμών εξαπλωμένων σε όλη την επιφάνεια, αφήνοντας μεγάλες περιοχές του μετάλλου μεταξύ τους άθικτες. Στην περίπτωση αυτή η έννοια της μέσης διεύθυνσης χάνει το νόημα της και είναι προτιμότερο η διάβρωση να εκφράζεται ως απώλεια μάζας ανά μονάδα επιφάνειας.

Όλες οι μελέτες συμφωνούν ότι μετά την αρχική έκθεσή του το αλουμίνιο γρήγορα σχηματίζει ένα λεπτό στρώμα οξειδίου του αργιλίου. Υπό συνεχή έκθεση, αυτό το στρώμα μπορεί να αυξηθεί και να μετατραπεί σε διάφορα άλλα προϊόντα ατμοσφαιρικής διάβρωσης. Η γ-αλουμίνα (Al_2O_3) είναι το πρώτο στοιχείο που σχηματίζεται κατά την έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα, με ένα αρχικό βάθος 2-3nm [26].

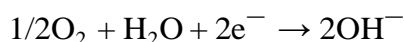


Σε λίγους μήνες στον ατμοσφαιρικό αέρα, το οξείδιο αυτό καλύπτεται από ένα λεπτό στρώμα βοεμίτη γ- AlOOH , το οποίο στη συνέχεια καλύπτεται από μπαγιερίτη (bayerite) $\text{Al}(\text{OH})_3$, που επίσης γράφεται ως $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [28].

Όπως και με τα άλλα μέταλλα αναφοράς, η ατμοσφαιρική διάβρωση αλουμινίου επηρεάζεται έντονα από την παρουσία ή την απουσία υγρασίας. Μια κρίσιμη συνέπεια της ύπαρξης στρώματος νερού στην επιφάνεια του μετάλλου είναι ότι παρέχεται ένα μέσο για την κινητοποίηση (mobilisation) των κατιόντων αλουμινίου, αλλά και για τα επικαθίμενα ανιόντα (deposited anions). Στο κάτω μέρος του βελονισμού, το περιβάλλον είναι όξινο, και το αλουμίνιο ενεργεί ανοδικά και οξειδώνεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα εξωτερικά άκρα των βελονισμών ενεργούν ως κάθοδοι και το περιβάλλον εκεί είναι αλκαλικό, προκαλώντας την καθοδική αντίδραση όπως στην

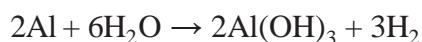


Τα ιόντα Al^{3+} , τα οποία είναι πρακτικά αδιάλυτα στο νερό, συνδυάζονται με τα ιόντα οξυδροξυλίου (oxyhydril) από τη διάσπαση (dissociation) του νερού για να σχηματιστεί υδροξείδιο του αλουμινίου $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Το υδροξείδιο του αλουμινίου δεν είναι διαλυτό και καθιζάνει σε μορφή μια ζελατινώδης λευκής μάζας, συνήθως γνωστή ως αλουμίνας, αν και γενικά είναι μπαγιερίτης (bayerite). Υπάρχει συμφωνία ότι στην κανονική αντίδραση διάβρωσης σχηματίζεται υδροξείδιο του

αλουμινίου, η οποία αποτελεί το προϊόν της διάβρωσης και καλύπτει τον βελονισμό με τη μορφή ογκώδους διόγκωσης, και υδρογόνο [29]:



Ο σχηματισμός του αέριου υδρογόνου και η συσσώρευσή του στο εξόχως απόκεντρο στρώμα του αλουμινίου δίνει αφορμή για το σχηματισμό φουσκαλών (blisters) στην μεταλλική επιφάνεια, που συμπίπτουν με την ύπαρξη των βελονισμών της βάσης του αλουμινίου (base aluminium).

- ❖ Ο σχηματισμός των βελονισμών στην επιφάνεια είναι ο πιο κοινός τύπος διάβρωσης που βρίσκεται στα κράματα αλουμινίου που εκτίθενται στην ατμόσφαιρα, κυρίως στις θαλάσσιες ατμόσφαιρες.
- ❖ Στην περιπτώσεις άκρως επιθετικών βιομηχανικών ατμοσφαιρών, υπάρχουν αναφορές που δεικνύουν την πιθανότητα γενικευμένης διαβρωτικής προσβολής.
- ❖ Η επίδραση της σχετικής υγρασίας (RH) του αέρα έχει λίγη επίδραση, όταν το αλουμίνιο εκτίθεται σε καθαρές ατμόσφαιρες.
- ❖ Στην πραγματικότητα, η διάβρωση του αλουμινίου και των κραμάτων του πρωτογενώς εξαρτάται από την ρύπανση της ατμόσφαιρας (εν γένει από διοξείδιο του θείου ή χλωριούχα άλατα), και μόνο σε τέτοιες περιπτώσεις η υγρασία παίζει αποφασιστικό ρόλο στη διαδικασία διάβρωσης.
- ❖ Λίγα είναι γνωστά για την επίδραση της θερμοκρασίας στην ατμοσφαιρική διάβρωση του αλουμινίου. Σύμφωνα με τον Mikhailovskii et al. [30], οι αλλαγές της θερμοκρασίας φαίνεται να έχουν μικρή επιρροή στη διάβρωση του αλουμινίου και των κραμάτων του σε μια ευρεία κλίμακα θερμοκρασίας όταν η επιφάνεια είναι υγρή από τις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις (βροχή, ομίχλη, δρόσος).
- ❖ Από την ανάλυση των διαθεσίμων πληροφοριών [31] φαίνεται ότι, η διάβρωση του αλουμινίου επιταχύνεται σε σημαντικό βαθμό σε βιομηχανικές ατμόσφαιρες. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί με την έρευνα του Speeding [32], ο οποίος αναφέρει ότι ο ρυθμός διάβρωσης του αλουμινίου είναι επτά φορές υψηλότερος σε βιομηχανική ατμόσφαιρα από ότι σε αγροτικό περιβάλλον. Το ποσό του SO₂ που απορροφάται στην επιφάνεια του αλουμινίου, αυξάνει αισθητά με την υγρασία, προκαλώντας το σχηματισμό θειικού οξέος, το οποίο προκαλεί καταστροφή του λεπτού φυσικού στρώματος οξειδίου που αυθόρμητα επικαλύπτει το μέταλλο και κατά συνέπεια προκαλεί επιτάχυνση της διαβρωτικής επίθεσης. Παρατηρείται άμορφο ένυδρο θειικό αλουμίνιο, το οποίο είναι το πιο άφθονο προϊόν διάβρωσης επί του αλουμινίου, που εκτίθεται σε θαλάσσιες και βιομηχανικές ατμόσφαιρες [33].
- ❖ Τα ιόντα χλωρίου είναι μια σημαντική αιτία επιφανειακής υποβάθμισης του αλουμινίου στην ατμοσφαιρική έκθεση [34]. Τα ιόντα χλωρίου έχουν την τάση διάτρησης και καταστροφής

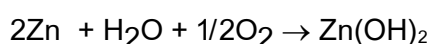
του φυσικού στρώματος οξειδίου που προστατεύει το αλουμίνιο. Έτσι, σύμφωνα με τους Berukshitis και Klark [35], τα χλωριούχα άλατα στην ατμόσφαιρα αποτελούν ένα εξειδικευμένο μέσο (specific medium) για τη διάβρωση του αλουμινίου, το οποίο στα πειράματα βρέθηκε να είναι έως και 22 φορές υψηλότερο σε μια θαλάσσια ατμόσφαιρα από ό, τι σε μια αγροτική.

3. Ψευδάργυρος

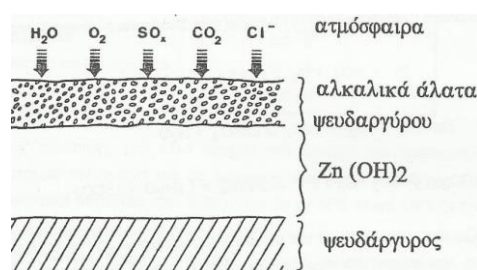
Ο ψευδάργυρος έχει καλύτερη αντοχή στην ατμοσφαιρική διάβρωση από τον ανθρακούχο χάλυβα και χρησιμοποιείται πολύ ως επίστρωμα ή για γαλβανισμό σιδηρομεταλλικών προϊόντων. Η ατμοσφαιρική διάβρωση του ψευδαργύρου επηρεάζεται πολύ από τον χρόνο εφύγρανσης και από την παρουσία ουσιών στον αέρα όπως τα CO_2 , SO_x , Cl^- .

Ο ψευδάργυρος είναι μέταλλο αρκετά ενεργό. Γενικά, η διάβρωση του ψευδαργύρου εξαρτάται από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες στην αρχή της έκθεσης. Αυξημένη υγρασία ή συνεχής βροχή στις πρώτες μέρες οδηγούν σε μεγαλύτερους ρυθμούς διάβρωσης από την περίπτωση που το μέταλλο είχε εκτεθεί σε ξερή περίοδο. Μετά από λίγο χρόνο η διάβρωση και στις δύο περιπτώσεις προχωράει με τον ίδιο ρυθμό [1]. Ο ψευδάργυρος υποφέρει από ομοιόμορφη διάβρωση στην ατμόσφαιρα. Ο λεπτομερής μηχανισμός δεν είναι ακόμα γνωστός. Αν και είναι πολύ αγενές μέταλλο (είναι πολύ ψηλά στην ηλεκτροδιακή σειρά), έχει κατά μία τάξη μεγέθους λιγότερη διάβρωση από τον ανθρακούχο χάλυβα.

Σε υγρή εξωτερική ατμόσφαιρα ο ψευδάργυρος οξειδώνεται με τη δημιουργία $\text{Zn}(\text{OH})_2$:

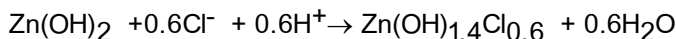
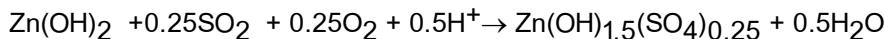
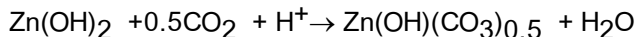


Αυτή η αντίδραση είναι ηλεκτροχημικής φύσεως και περιλαμβάνει καθοδική αναγωγή του O_2 και ανοδική οξείδωση του Zn .

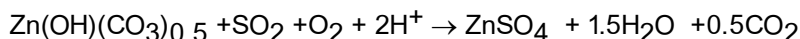
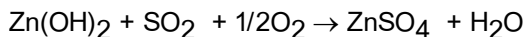
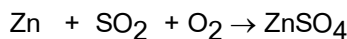


Σχήμα 1: Προϊόντα Διάβρωσης σε Zn , στην Ατμόσφαιρα.

Το παραγόμενο $\text{Zn}(\text{OH})_2$ αντιδρά με τα παρόντα συστατικά του αέρα π.χ. CO_2 , SO_x , Cl^- με την παραγωγή των αντιστοιχών αλκαλικών αλάτων ψευδαργύρου στη διεπιφάνεια υδροξειδίου-αέρα αν το pH είναι αρκετά υψηλό [1]:



Τα δημιουργούμενα Zn(OH)_2 και τα αλκαλικά άλατα του ψευδαργύρου, η λεγόμενη πατίνα του ψευδαργύρου, προστατεύουν από παραπέρα προσβολή. Αν η παρουσία SO_x στη ρυπασμένη ατμόσφαιρα χαμηλώνει το pH, τότε δεν παράγονται Zn(OH)_2 ή αλκαλικά άλατα ή και αν έχουν ήδη παραχθεί, τότε διαλύονται ή μόνιμα ή παροδικά [1].



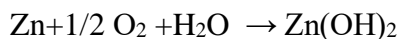
Το ZnSO_4 είναι υδατοδιαλυτό και μπορεί να παρασυρθεί και να ξεπλυθεί από τη βροχή και τότε φυσικά δεν προστατεύει. Έτσι ο ρυθμός διάβρωσης θα είναι πολύ γρήγορος. Ξυσίματα από διάφορες αιτίες συνιστούν λόγο καταστροφής των προστατευτικών επιστρωμάτων. Στον Πίνακα αναφέρονται οι αντιδράσεις στην επιφάνεια του Zn.

Πίνακας 17.: Αντιδράσεις στην Επιφάνεια του Ψευδαργύρου σε Διάφορους Τύπους Περιβάλλοντος [19]

Αγροτικό Περιβάλλον
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{Zn(OH)(CO}_3\text{)}_{0.5}$
Αστικό ή Βιομηχανικό περιβάλλον
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{Zn(OH)(CO}_3\text{)}_{0.5}$
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{Zn(OH)}_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.25}$
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{Zn(OH)}_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.25} \rightarrow \text{ZnSO}_4$
Θαλάσσιο περιβάλλον
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{Zn(OH)}_{1.4}\text{Cl}_{0.5}$

Τα χλωριόντα και τα θειικά στην επιφάνεια του Zn δημιουργούν συνθήκες προώθησης της διάβρωσης με αποπαθητικοποίηση των επιφανειακών στρωμάτων και συνεπώς δημιουργία βελονισμών [36].

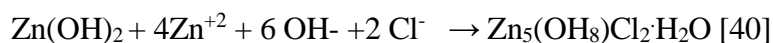
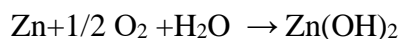
Κατά την έναρξη της διάβρωσης η ατμοσφαιρική διάβρωση του ψευδαργύρου οδηγεί στη δημιουργία λεπτού επιφανειακού στρώματος υδροξειδίων του ψευδαργύρου [37,38]. Μετά από μερικούς μήνες έκθεσης σε μέτρια ρυπασμένες ατμόσφαιρες σχηματίζονται ανθρακικός ψευδάργυρος, υδροξείδιο του ψευδαργύρου, υδροζινκίτης $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ και οξείδιο του ψευδαργύρου, εκ των οποίων το τελευταίο είναι θερμοδυναμικά το πιο σταθερό διαβρωτικό προϊόν.



Από τη στιγμή που σχηματίζεται το προστατευτικό αυτό επιφανειακό στρώμα διάβρωσης, ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται [40].

a) Σε μέτρια ρυπασμένες σε διοξείδιο του θείου ατμόσφαιρες επικρατούν θειικά υδροξείδια του ψευδαργύρου, όπως $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O$.

b) Σε περιοχές πλησίον της θάλασσας επικρατούν χλωριούχα υδροξείδια του ψευδαργύρου (simonkolleite) $Zn_5(OH_8)Cl_2 \cdot H_2O$ [39], με σχετικά χαμηλή υδατοδιαλυτότητα, τα οποία έχουν εντοπιστεί ως στοιχεία των στρωμάτων διάβρωσης [41,42].



c) Σε μέτρια ρυπασμένες σε NO_2 ατμόσφαιρες εντοπίζονται μόνο ίχνη νιτρικών ενώσεων [5].

d) Σε μέτρια ρυπασμένες σε CO_2 και CO ατμόσφαιρες εντοπίζονται μόνο ίχνη ανθρακικών ενώσεων [5].

e) Η παρουσία υψηλής συγκέντρωσης SO_2 ή χλωριόντων οδηγούν στη διάλυση (dissolution) του προστατευτικού στρώματος και στο σχηματισμό διαβρωτικών προϊόντων με καλή υδατοδιαλυτότητα. Η ποιότητα προστασίας του διαβρωτικού στρώματος που σχηματίζεται τότε είναι ιδιαίτερα χαμηλή, γεγονός που οδηγεί πρακτικά στη διατήρηση του ρυθμού διάβρωσης, και όχι στη μείωση του, με την αύξηση του χρόνου έκθεσης του [22,41,43].

f) Πρόσφατα αποτελέσματα από περιβάλλοντα με σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις SO_2 έδειξαν ότι η μείωση του ρυθμού διάβρωσης είναι πολύ μικρή και για αυτό το λόγο οι προστατευτικές ιδιότητες του στρώματος διάβρωσης είναι επίσης χαμηλές ακόμα και σε χαμηλής συγκέντρωσης σε SO_2 ατμόσφαιρες [44].

g) Μέχρι πρόσφατα, το SO_2 θεωρούνταν ως βασικός αέριος ρυπαντής υπαίτιος για την ατμοσφαιρική διάβρωση του ψευδαργύρου [20,23,24].

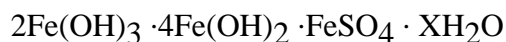
h) Ο ρυθμός διάβρωσης του ψευδαργύρου αποδεικνύεται μεγαλύτερος σε δοκίμια που εκτίθενται σε μη προστατευμένες συνθήκες σε σχέση με δοκίμια σε προστατευμένες συνθήκες.

i) Η επίδραση των θεικών στη διάβρωση του ψευδαργύρου είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τους υπόλοιπους ρυπαντές, με βασικό προϊόν διάβρωσης των γκανιγνίτη (gunningite) $ZnSO_4 \cdot H_2O$.

4. Ανθρακούχος Χάλυβας

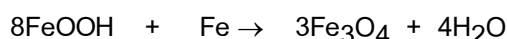
Ο ανθρακούχος χάλυβας είναι το πιο διαδεδομένο κατασκευαστικό υλικό και η συμπεριφορά του στην ατμοσφαιρική διάβρωση είναι πολύ μελετημένη. Το θερμοδυναμικό

σταθερό προϊόν διάβρωσης σε ατμοσφαιρική διάβρωση είναι το FeOOH . Το $\text{Fe}(\text{OH})_2$ σχηματίζεται σε ουδέτερο με αλκαλικό διάλυμα. Σε ρυπασμένη με SO_2 ατμόσφαιρα, λόγω ελαφράς οξύτητας δεν παράγεται $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Ο σχηματισμός της λεγόμενης πράσινης σκουριάς με την προτεινόμενη μορφή:

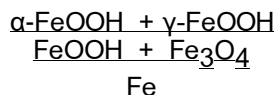


είναι το ενδιάμεσο στάδιο στην παράγωγή του $\text{Fe}(\text{OH})_2$ προς FeOOH [40]. Το FeOOH παράγεται σε 4 διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές: α - FeOOH (γκαιτίτης), β - FeOOH (ακαγενίτης), γ - FeOOH (λεπιδοκροκίτης) και δ - FeOOH . Πολλοί υποστηρίζουν ότι το γ - FeOOH είναι η κύρια μορφή που παράγεται. Το α - FeOOH είναι η πιο σταθερή κρυσταλλική μορφή από τα οξείδια-υδροξείδια του σιδήρου. Η διαλυτότητα του α - FeOOH είναι συνήθως 105 φορές λιγότερη από αυτήν του γ - FeOOH , ενώ με αυξανόμενη έκθεση αυξάνει το ποσοστό του α προς γ . Σε θαλάσσια περιβάλλοντα όπου η επιφάνεια περιλαμβάνει και Cl^- , ευρίσκεται το β - FeOOH . Έχει ευρεθεί ότι το β - FeOOH περιέχει 5% κ.β. χλωριόντα σε περιοχές κοντά σε θάλασσα. Το δ - FeOOH δεν εμφανίζεται σε ατμοσφαιρική διάβρωση [1].

Ο μαγνητίτης Fe_3O_4 , παράγεται από την οξείδωση του $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ή από την οξείδωση της πράσινης σκουριάς ή από την αναγωγή του FeOOH με έλλειψη οξυγόνου:



Συχνά ο μαγνητίτης ευρίσκεται στο εσωτερικό μέρος της σκουριάς στη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου μετά από μακρόχρονη παραμονή στην ατμόσφαιρα, όπου υπάρχει έλλειψη O_2 . Έτσι παράγονται δύο περιοχές, όπως φαίνεται στο σχήμα, που η σύσταση του κυμαίνεται ανάλογα με την έκθεση και τις επικρατούσες συνθήκες.



Σύμφωνα με τους Kucera και Mattsson [45], στην ατμοσφαιρική διάβρωση του σιδήρου μπορούν να διακριθούν δύο γενικά στάδια: η έναρξη και η διάδοση.

Έναρξη (Initiation)

Σε μια ξηρή, καθαρή ατμόσφαιρα η επιφάνεια του χάλυβα επικαλύπτεται με ένα στρώμα (film) οξειδίου πάχους 20-50 Å (Angstrom), που ουσιαστικά αποτρέπει την περαιτέρω οξείδωση. Η έναρξη της διάβρωσης σε μια καθαρή μεταλλική επιφάνεια σε μη ρυπασμένες ατμόσφαιρες είναι μία πολύ αργή διαδικασία, ακόμη και σε ατμόσφαιρες κορεσμένες με υδρατμούς (saturated with water vapour) [46]. Σε αυτή την περίπτωση, η έναρξη μπορεί να συμβεί σε επιφανειακές

ακαθαρσίες (saturated with water vapour) όπως το MnS, το οποίο διαλύεται, όταν η επιφάνεια βραχεί [47,48]. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας για την έναρξη της διάβρωσης είναι η παρουσία στερεών σωματιδίων στην επιφάνεια [49]. Κατά τη διάρκεια της περιόδου έναρξης σχηματίζονται ανοδικές κηλίδες (anodic spots) που περιβάλλονται από καθοδικές περιοχές.

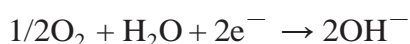
Διάδοση (Propagation)

Με την παρουσία στρώματος ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια του μετάλλου, δημιουργούνται οι συνθήκες για την διάδοση της διαδικασίας της διάβρωσης. Οι ακόλουθες εξισώσεις περιγράφουν (in principle) τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα [45],

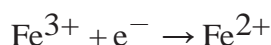


Στην κάθοδο.

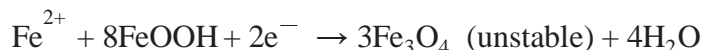
Η κύρια καθοδική αντίδραση θεωρείται ότι είναι η αναγωγή (reduction) του διαλυμένου οξυγόνου στο στρώμα του ηλεκτρολύτη (oxygen dissolved in the electrolyte film):



Αυτή η διαδικασία προκαλεί μια τοπική αύξηση του pH στις καθόδους και προωθεί την καθίζηση των προϊόντων διάβρωσης σε κάποια απόσταση από τις ανόδους. Ηλεκτροχημικές μελέτες από τους Stratmann και Muller [50] έδειξαν για πρώτη φορά ότι το οξυγόνο ανάγεται μέσα στο στρώμα του οξειδίου και όχι στη διεπιφάνεια του μετάλλου/ηλεκτρολύτη. Από τη στιγμή που σχηματιστούν τα φερριτικά προϊόντα διάβρωσης (ferric corrosion products), μια άλλη καθοδική διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί:



Ο Evans [51] ανέπτυξε ένα ηλεκτροχημικό μοντέλο για να εξηγήσει την παρατηρούμενη επίδραση της εναλλαγής της υγρασίας (changing wetness) στην ατμοσφαιρική διάβρωση του σιδήρου. Αυτός υποθέτει ότι σε περιόδους υψηλής περιεκτικότητας σε νερό εντός της πορώδους δομής της σκουριάς, η ανοδική διάλυση (dissolution) του σιδήρου εξισορροπείται από την καθοδική αναγωγή των οξειδίων Fe (III) στο στρώμα της σκουριάς.



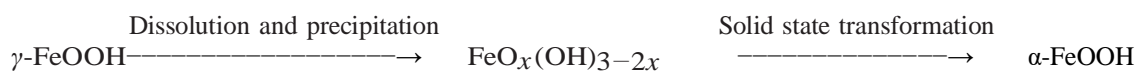
Στις αρχές της δεκαετίας του 1970 υπήρξε συναίνεση ότι τα κύρια προϊόντα της σκουριάς, που σχηματίζονται στην ατμοσφαιρική διάβρωση του χάλυβα ήταν τα α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe₃O₄, και X-ray άμορφη ύλη (X-ray amorphous matter). Ωστόσο, ο μηχανισμός του σχηματισμού των α -FeOOH, γ -FeOOH στην ατμοσφαιρική σκουριά δεν ήταν πλήρως κατανοητός. Ειδικότερα, η σύνθεση της άμορφη ύλης (amorphous matter) παραμένει απροσδιόριστη.

Οι Misawa κ.ά. [52] χαρακτήρισαν, με XRD και Infrared Spectroscopy (IRS), την άμορφη ύλη ως άμορφο τρισθενές φεριτικό οξυ-υδροξείδιο (amorphous ferric oxyhydroxide) $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$, διαμορφώνοντας τον ακόλουθο μηχανισμό ατμοσφαιρικής διάβρωσης:

(α) Η οξείδωση αρχίζει με τον σχηματισμό του $\gamma\text{-FeOOH}$ σε ουδέτερο έως ελαφρώς όξινο διάλυμα. Στο πρώτο στάδιο σκουριάσματος, η αέρια οξείδωση των φεριτικών ιόντων (aerial oxidation of ferrous ions), που διαλύονται από τον χάλυβα σε ένα λεπτό ελαφρώς όξινο στρώμα νερού, που σχηματίζεται από τη βροχή στην επιφάνεια του χάλυβα, οδηγεί στην κατακρήμνιση του $\gamma\text{-FeOOH}$. Ο αίθριος καιρός επιταχύνει την καθίζηση και την κρυστάλλωση του $\gamma\text{-FeOOH}$ με ξήρανση (by drying).



(β) Η περιεκτικότητα σε $\gamma\text{-FeOOH}$ είναι υψηλότερη στα εσωτερικά στρώματα σκουριάς από ότι στα εξωτερικά στρώματα, τα οποία περιέχουν μεγάλες ποσότητες άμορφου οξυδροξειδίου σιδήρου (amorphous ferric oxyhydroxide) και $\alpha\text{-FeOOH}$. Αυτό υποδηλώνει ότι το $\gamma\text{-FeOOH}$ σχηματίζεται στην επιφάνεια του χάλυβα και μετασχηματίζεται σε άμορφο οξυ-υδροξείδιο και $\alpha\text{-FeOOH}$. Είναι γνωστό ότι η νωπή βροχή διαλύοντας τις προσμίξεις-ακαθαρσίες (impurities), συμπεριλαμβανομένου και του SO_2 στην ατμόσφαιρα, συχνά δείχνει μια χαμηλή τιμή pH, όπως pH 4. Ένα τέτοιο στρώμα νερού χαμηλού pH διαλύει το $\gamma\text{-FeOOH}$ και έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του άμορφου οξυ-υδροξειδίου του σιδήρου με ξήρανση (precipitation of amorphous ferric oxyhydroxide with drying). Το άμορφο οξυ-υδροξείδιο του σιδήρου μετασχηματίζεται σε $\alpha\text{-FeOOH}$ με αποπρωτονίωση (deprotonation) χρησιμοποιώντας ιόντα υδροξυλίου που παρέχονται από τη βροχή.



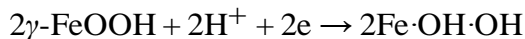
Ο κύκλος υγρού-ξηρού επιταχύνει την διαδικασία της σκουριάς, ειδικά τις κατακρημνίσεις και του μετασχηματισμού με αποπρωτονίωση και αφυδάτωση (dehydration). Οι Stratmann et al. [53], σε μια ηλεκτροχημική μελέτη σχετική με φάσεις μετάβασης στρωμάτων σκουριάς έδειξαν πειραματικά ότι η οξείδωση του Fe_3O_4 σε $\gamma\text{-FeOOH}$, όπως προτείνεται από τον Evans [53,54], και τους Evans και Taylor [55], η οποία ακολουθεί αμέσως παρακάτω, δεν ήταν δυνατή,



Έτσι, το 1987 οι Stratmann κ.ά. [53] πρότειναν τη διαίρεση του μηχανισμού ατμοσφαιρικής διάβρωσης του καθαρού σιδήρου στα ακόλουθα τρία στάδια:

✓ Στάδιο 1: Ύγρυνση της Ξηρής Επιφάνειας (Wetting of the Dry Surface).

Όπως προτείνεται από τον Evans [51,54] και τους Evans και Taylor [55], ένα κελί διάβρωσης αρχίζει, όπου η ανοδική διάλυση του σιδήρου εξισορροπείται από την καθοδική αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου Fe(III) στο στρώμα σκουριάς



(αναχθέν -reduced- επιφανειακό στρώμα σε κρυστάλλους FeOOH)

Κατά το στάδιο αυτό η καθοδική αντίδραση αναγωγής του O₂ είναι πολύ αργή σε σύγκριση με την ανοδική διάλυση του σιδήρου (anodic iron dissolution). Ο ρυθμός αναγωγής του μετάλλου είναι υψηλός, αλλά το ποσό του διαλυμένου σιδήρου περιορίζεται στο ποσό του FeOOH που μπορεί να αναχθεί στο στρώμα σκουριάς [56].

✓ Στάδιο 2: Υγρή Επιφάνεια.

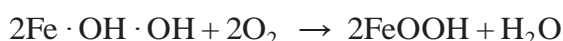
Μόλις το ποσό του FeOOH που μπορεί να αναχθεί στο στρώμα σκουριάς (reducible FeOOH) έχει εξαντληθεί, η αντίδραση αναγωγής του O₂ γίνεται η καθοδική αντίδραση όπως στην:



Ο ρυθμός αναγωγής του μετάλλου προσδιορίζεται από την περιορισμένη πυκνότητα του ρεύματος διάχυσης (diffusion limited current density) της αντίδρασης αναγωγής του O₂ στις επιφάνειες των πόρων. Επειδή οι πόροι στο στρώμα της σκουριάς έχουν πληρωθεί με ηλεκτρολύτες, ο ρυθμός διάβρωσης είναι αρκετά αργός κατά τη διάρκεια του 2^{ου} σταδίου, γιατί ο συντελεστής διάχυσης είναι χαμηλότερος στον ηλεκτρολύτη από ότι στην αέρια φάση. Ηλεκτροχημικές μελέτες από τους Stratmann και Muller [50] έδειξαν για πρώτη φορά ότι το οξυγόνο ανάγεται στο στρώμα του οξειδίου (oxide scale) και όχι στην επιφάνεια επαφής μετάλλου/ηλεκτρολύτη. Αυτό σημαίνει ότι η ηλεκτρονιακή δομή των οξειδίων θα επηρεάσει έντονα την αναγωγή του οξυγόνου και, επομένως, επίσης την ταχύτητα διάβρωσης. Ο ρυθμός ατμοσφαιρικής διάβρωσης καθορίζεται για λεπτά στρώματα από τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των στρωμάτων της σκουριάς, και το ποσοστό διάβρωσης μειώνεται αμέσως καθώς τα οξείδια επανοξειδώνονται (reoxidised) [53].

✓ Στάδιο 3: Αποξήρανση της Επιφάνειας (Drying-Out of the Surface).

Κατά τη διάρκεια αποξήρανσης, ο ρυθμός της περιορισμένης διαχύσεως αντίδρασης αναγωγής του O₂ είναι εξαιρετικά γρήγορος λόγω λέπτυνσης του στρώματος του ηλεκτρολύτη στην εσωτερική επιφάνεια του στρώματος της σκουριάς. Κατά συνέπεια, ο ρυθμός διάβρωσης είναι πολύ υψηλός, η αναγωγή του O₂ είναι και πάλι η καθοδική αντίδραση. Επιπροσθέτως, το O₂ μπορεί να επανοξειδώσει (reoxidise) τα αναχθέντα Fe²⁺ που σχηματίζονται στο 1^ο στάδιο.



Ως συνέπεια του υψηλού ρυθμού διάβρωσης, το στάδιο 3 φαίνεται να κυριαρχεί όσο αφορά την απώλεια μετάλλου κατά τη διάρκεια όλου του υγρού-ξηρού κύκλου. Στο τρίτο στάδιο, το αναχθέν (reduced) στρώμα του γ-FeOOH και των άλλων σιδηροϊόντων είναι επανοξειδομένα (reoxidised) από το οξυγόνο, που οδηγεί στη διαμόρφωση του γκαιτίτη (goethite) και την αναγέννηση του λεπιδοκροκίτη (lepidocrocite). Το στρώμα ηλεκτρολυτών αναλώνεται,

σταματώντας εντελώς τη διαδικασία διάβρωσης. Είναι κατά τη διάρκεια αυτού του τελικού σταδίου που η σύνθεση του στρώματος σκουριάς αλλάζει, οδηγώντας σε μια διαφορετική ένταση στη διαδικασία διάβρωσης για τον επόμενο υγρό-ξηρό κύκλο.

Ο Misawa [53] επισημαίνει ότι το κύριο συστατικό της σκουριάς:

- Σε αγροτική (απαλλαγμένη από ρύπους) ατμόσφαιρα είναι το γ -FeOOH,
- Σε μια ατμόσφαιρα που περιέχει SO₂ ανιχνεύεται μεγάλη ποσότητα α -FeOOH. Η διαδικασία ατμοσφαιρικής διάβρωσης διεγείρεται από το SO₂, το οποίο προσροφάται και οξειδώνεται στο στρώμα της σκουριάς σε SO₄²⁻. Στα κελιά της διάβρωσης, τα θειικά (sulphates) συσσωρεύονται στις ανόδους και έτσι δημιουργεί τις λεγόμενες θεικές φωλιές (sulphate nests) στην σκουριά, οι οποίες περιγράφηκαν για πρώτη φορά από τον Schwarz [57]. Όταν η επιφάνεια διαβραχεί από βροχή, δρόσο ή υγρασία, οι θεικές φωλιές (sulphate nests) σε συνδυασμό με τη γύρω περιοχή σχηματίζουν διαβρωτικά κελιά. Η θεική φωλιά γίνεται περικλειστη εντός μιας ημιπερατής μεμβράνης υδροξειδίου που σχηματίζεται μέσα από την οξειδωτική υδρόλυση των ιόντων σιδήρου του. Η διάχυση (diffusion) προκαλεί μεταφορά θεικών ιόντων στη φωλιά. Αυτό θα σταθεροποιήσει την ύπαρξη της φωλιάς. Η υδρόλυση του θεικού σιδήρου, που σχηματίζεται σε αυτές τις φωλιές ελέγχουν την διάδοση (propagation) τους. Η οσμωτική πίεση μπορεί να τους αναγκάσει να σκάσουν, αυξάνοντας έτσι τον ρυθμό διάβρωσης. Οι φωλιές καλύπτονται από μια μεμβράνη που περιέχει FeOOH. Όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε άμορφο FeOOH, τόσο μεγαλύτερη η σταθερότητα αυτής της μεμβράνης και τόσο πιο απίθανο είναι να σκάσει λόγω της επίδρασης της οσμωτικής πίεσης και τις επαναλαμβανόμενες υγράνσεις-ξηράνσεις του στρώματος της σκουριάς.
- Σε ατμόσφαιρες ρυπασμένες με χλωριούχα άλατα η διάβρωση του ανθρακούχου χάλυβα, προχωρά στα τοπικά κελιά (local cells) που μοιάζουν με τις θεικές φωλιές που αναφέρονται παραπάνω [58]. Αυτά μπορεί να προκύψουν γύρω από χλωριούχα σωματίδια που έχουν επικαθίσει στην επιφάνεια, όπου το συμπυκνωμένο διάλυμα χλωριούχων καταστρέφει τοπικά το παθητικό στρώμα του FeOOH. Σε αντίθεση με την περίπτωση ατμόσφαιρας ρυπασμένης με SO₂, δεν σχηματίζονται φωλιές. Καμία μεμβράνη άμορφου οξειδίου/υδροξειδίου δεν σχηματίζεται. Είναι αρκετά κοινό να βρεθούν χλωριούχα άλατα σιδήρου μεταξύ του προϊόντων διάβρωσης του σιδήρου, τα οποία τείνουν να συσσωρεύονται στη διεπαφή χάλυβα/σκουριάς από μετανάστευση (by migration). Στις θαλάσσιες ατμόσφαιρες, εκτός από τα γ -FeOOH και α -FeOOH, σχηματίζονται επίσης ακαγκανείτης (β -FeOOH) και μαγνητίτης (Fe₃O₄). Το τελευταίο είδος τείνει να συγκεντρώνεται στις εσωτερικές ζώνες του στρώματος της σκουριάς (innermost zones of the rust layer), όπου είναι πιο δύσκολο για το οξυγόνο να φτάσει. Αντίθετα, ο ακαγκανείτης σχηματίζεται στις πιο επιφανειακές ζώνες (superficial zones) του στρώματος της σκουριάς.

- Θαλάσσια χλωριούχα άλατα από φυσική αερομεταφερόμενη αλατότητα μαζί με το SO₂ παίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό του μεγέθους/εύρους της ατμοσφαιρικής διάβρωσης του χάλυβα. Η ποικιλομορφία των βιομηχανικών περιβαλλόντων, με την πιθανή παρουσία άλλων ρύπων που μπορεί να επηρεάσουν την διαδικασία της διάβρωσης, έδωσε αφορμή σε συγγραφή διάφορων άρθρων σχετικά με την επίδραση των δύο ρύπων (SO₂ και χλωριούχων αλάτων), ενεργώντας από κοινού. Έτσι, ο Ericsson [59] μιλά για συνεργιστική επίδραση SO₂ και χλωριούχων αλάτων ενώ άλλοι μιλούν για ανταγωνιστική επίδραση [60].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ

- 1 Ατμοσφαιρική Διάβρωση Μετάλλων, Παναγιώτα Βασιλείου, ΕΜΠ, Αθήνα 1994
- 2 E. Mattsson and R. Holm, Atmospheric Corrosion (W. E. Ailor Ed.) Wiley, N. Y. 1982 p 365
- 3 UN/ECE International Co-operative Programme on Effects on Materials, Including Historic and Cultural Monuments/ Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution / Corrosion attack on weathering steel, zinc and aluminium. Evaluation after 8 years of exposure / Report No 22 / May 1998
- 4 Oesch,S; Faller,M. Environmental Effects on Materials: The Effect of the Air Pollutants SO₂,NO₂,NO and O₃ on the Corrosion of Copper, Zinc and Aluminium. A Short Literature Survey and Results of Laboratory Exposures; Corrosion Science,Volume 39, Issue 9,1997,Pages 1505-1530,[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00047-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00047-4).
- 5 T.E. Graedel, J. Electrochem. Soc. 136,193C (1989).
- 6 W.H.J. Vernon, Trans. Faraday. Soc. 1931, 27 255; 1931, 27, 582
- 7 D.W. Rice, P. Peterson, E.B. Rigby, P.B.P. Phipps, R.J. Capelland R. Tremoureux, J. Electrochem. Soc. 128,275 (1981).
- 8 P.W. Brown and L.W. Masters, Factors affecting the corrosion of metals in the atmosphere, in Atmospheric Corrosion, Proc. Conf Hollywood, FL, 5-10 October, 1980. John Wiley and Sons, Inc., Somerset, NJ, 1982.
- 9 UN/ECE International Cooperative Programme on Effects on Materials, including Historic and Cultural Monuments, Report No. 5 and 8, Swedish Corrosion Institute, 1991
- 10 J. Tidblad, C. Leygraf and V. Kucera, J. Electrochem. Soc. 138, 3592 (1991).
- 11 E. Mattsson and R. Holm, "Copper and copper alloys," in Metal Corrosion in the Atmosphere, pp. 187–210, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa, USA, ASTM STP 435, 1968.
- 12 Roberge PR. Handbook of Corrosion Engineering. New York:McGraw-Hill, 1999.
- 13 H. Kaesehe : Localized Corrosion, NACE, Houston 1974 p. 516
- 14 U. Niirnberger, Otto Graf Journal, FMPA, Baden- Wurtemberg 2, 244 (1991).
- 15 K.H. Miska, Mater. Eng. 75, 61 (1972).
- 16 J.R. Walton, J.B. Johnson and G.C. Wood, Brit. Corros. J. 17, 65 (1982).
- 17 B.J. Johnson, B.S. Skerry and G.C. Wood, J. Electrochem. Soc. 130, 1650 (1983).
- 18 E. Rabald, Corrosion Guide. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1968
- 19 R. Stahl and P. Kiefer, Werkstoffe und Korrosion 24, 513 (1973).
- 20 W. Schreck, Agrartechnik 30, 392 (1980).

- 21 K.A. van Geteren, Korrosion von Stahl und Zink, Galvanotechnik 72, 35 (1981).
- 22 E. Johansson and J. Gullman, KI Rapport 7, Swedish Corrosion Institute, 1991.
- 23 N. Dreulle and P. Dreulle, MetalloberFLAche 27, 366 (1973).
- 24 F.H. Haynie and J.B. Upham, Mater. Protect. Performance 9, 35 (1970).
- 25 UN/ECE International Co-operative Programme on Effects on Materials, Including Historic and Cultural Monuments/ Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution / Results from the multipollutant programme:Corrosion attack on zinc after 1, 2 and 4 years of exposure (1997-2001) / Report No. 36 / July 2003
- 26 H. P. Godard, The Corrosion of Light Metals, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1967.
- 27 Wang, B, Zhang, L, Jiang, H, Li, X, Mu, X. Atmospheric corrosion comparison of antirust aluminum exposed to industrial and coastal atmospheres. *Materials and Corrosion*. 2018; 69: 1516– 1525. <https://doi.org/10.1002/maco.201810232>
- 28 M. S. Hunter and P. Fowle, “Natural and thermally formed oxide films on aluminum,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 103, pp. 482–485, 1956.
- 29 H. P. Godard, “An insight into the corrosion behavior of aluminum,” *Materials Performance*, vol. 20, no. 7, pp. 9–15, 1981.
- 30 Y. N. Mikhailovskii, G. B. Klark, L. A. Shuvakhina, V. V. Agafonov, and N. I. Zhuravlena, “Calculation of atmospheric corrosion rate of aluminum and its alloys in various climatic zones according to meteorological parameters,” *Protection of Metals*, vol. 9, no. 3, pp. 240–246, 1973.
- 31 S.Feliu and M. Morcillo, *Corrosi' on y Protecci' on de los Metales en la Atm' osfera*, Barcelona, Spain, 1982.
- 32 P. L. Spedding, “Corrosion by atmospheric sulphur dioxide ,” *Australasian Corrosion Engineering*, vol. 15, no. 8, pp. 27–36, 1971.
- 33 T. E. Graedel, “Corrosion mechanisms for aluminum exposed to the atmosphere,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol.136, no. 4, pp. C204–C212, 1989.
- 34 R. T. Foley, “Localized corrosion of aluminum alloys: a review,” *Corrosion*, vol. 42, no. 5, pp. 277–288, 1986.
- 35 G. K. Berukshitis and G. B. Klark, “Atmospheric corrosion of steel, zinc, cadmium, copper and aluminum in different coastal and continental regions,” in *Corrosion of Metal and Alloys*, G. B. Tomashov and E. N. Mirolubev, Eds., pp. 281– 297, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, Israel, 1966.
- 36 K.B. Barton, *Intergalva' 70* (Zinc Development Association Ed.) *Industrial News Paper LTD London* 1971, p 199

- 37 R. Grauer, *Werhstoffe und Korrosion* 31, 837 (1980).
- 38 U.R. Evans, *Metallic Corrosion, Passivity and Protection*, ed. Edward Arnold & Co, 2nd edn. London, 1946.
- 39 Fuentes, M, de la Fuente, D, Chico, B, Llorente, I, Jiménez, JA, Morcillo, M. Atmospheric corrosion of zinc in coastal atmospheres. *Materials and Corrosion*. 2019; 70: 1005– 1015. <https://doi.org/10.1002/maco.201810620>
- 40 W. Wiederholt, *Korrosionsverhalten von Zink, Band 3: Verhalten von Zink gegen Chemikalien, Zinkberatung*. V., D-40000 Dusseldorf, 1976.
- 41 Odnevall and C. Leygraf, *Corros. Sci.* 16, 1551 (1994).
- 42 J.E. Svensson and L.G. Johansson, *Corros. Sci.* 34, 721 (1993).
- 43 T.E.Graedel, K.Nassau, and J.P.Franey, “Copper patinas formed in the atmosphere-I. Introduction,” *Corrosion Science*, vol. 27, no. 7, pp. 639–649, 1987.
- 44 ΥΠΕΚΑ/Διεύθυνση Ελέγχου Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης και Θορύβου/Τμήμα Ποιότητας Ατμόσφαιρας/Ετήσια Έκθεση Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης 2008
- 45 V. Kucera and E. Mattsson, “Atmospheric corrosion,” in *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld, Ed., pp. 211–284, Marcel Dekker, New York, NY, USA, 1987.
- 46 M. Morcillo, D. de la Fuente, I. D’iaz, and H. Cano, “Atmospheric corrosion of mild steel. A review,” *Revista de Metalurgia*, vol. 47, no. 5, pp. 426–444, 2011.
- 47 H. Okada and H. Shimada, “Relation between manganese sulfides and rust initiation,” *Corrosion*, vol. 30, pp. 97–101, 1974.
- 48 E. S. Ayllón, S. L. Granese, C. Bonazzola, and B. Rosales, “Corrosión atmosférica de aleaciones de Fe y Zn en ambientes poluidos,” *Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección*, vol. 17, pp. 205–211, 1986.
- 49 W. H. J. Vernon, “A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. Part II.—Iron: The primary oxide film. Part III.—the secondary product or rust (influence of sulphur dioxide, carbon dioxide, and suspended particles on the rusting of iron),” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 31, pp. 1668–1700, 1935.
- 50 M. Stratmann and J. Muller, “The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates,” *Corrosion Science*, vol. 36, no. 2, pp. 327–359, 1994.
- 51 U. R. Evans, “Electrochemical mechanism of atmospheric rusting,” *Nature*, vol. 206, no. 4988, pp. 980–982, 1965.
- 52 T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto, and S. Shimodaira, “The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel,” *Corrosion Science*, vol. 14, no. 4, pp. 279–289, 1974.

- 53 M. Stratmann, K. Bohnenkamp, and T. Ramchandran, "The influence of copper upon the atmospheric corrosion of iron," *Corrosion Science*, vol. 27, no. 9, pp. 905–926, 1987.
- 54 U. R. Evans, "The economic advantages of a sound painting scheme," *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, vol.37, pp. 1–7, 1960.
- 55 U. R. Evans and C. A. J. Taylor, "Mechanism of atmospheric rusting," *Corrosion Science*, vol. 12, no. 3, pp. 227–246, 1972.
- 56 M.Stratmann,K.Bohnenkamp,and H.J.Engell,"An electrochemical study of phase-transitions in rust layers,"*Corrosion Science*, vol.23, no.9, pp.969–985, 1983.
- 57 M. Schwarz, "Untersuchungen über die Wirkung des Eisen (II)-sulfates beim atmosphärischen Rosten und beim Unterrosten von Anstrichen. Teil I," *Werkstoffe und Korrosion*, vol.16, no. 1, pp. 93–103, 1965.
- 58 J. F.Henriksen, "The distribution of NaCl on Fe during atmospheric corrosion," *Corrosion Science*, vol. 9, no. 8, pp. 573–577,1969.
- 59 R. Ericsson, "Influence of sodium chloride on the atmospheric corrosion of steel,"*Werkstoffe und Korrosion*, vol. 29, no. 6, pp. 400–403, 1978.
- 60 F. Corvo, "Atmospheric corrosion of steel in a humid tropical climate. Influence of pollution, humidity, temperature, rainfall and sun radiation," *Corrosion*, vol. 40, no. 4, pp. 170–175, 1984.