



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Δ.Π.Μ.Σ. «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

---

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΧΑΛΥΒΑ  
ΟΠΛΙΣΜΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΤΗΝ  
ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕ  
ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ  
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ**

**ΒΑΤΙΚΙΩΤΗ ΣΤΑΜΑΤΙΝΑ**

**Επιβλέπων: Γ. Μπατής, Καθ., Σχολή Χημικών Μηχ., Τομέας ΙΙΙ**

**ΑΘΗΝΑ 2011**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η μελέτη αυτή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια του Δ.Π.Μ.Σ Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών. Δεν θα μπορούσα λοιπόν να μην ευχαριστήσω το προσωπικό του εργαστηρίου για την πολύτιμη βοήθειά του καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της μελέτης.

Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω τον κ. Γ. Μπατή που μου ανέθεσε αυτή την μελέτη και που οποιαδήποτε στιγμή ήταν διαθέσιμος για να μου λύσει τα όποια προβλήματα αντιμετώπιζα με υπομονή, καθώς και την Υ.Δ. κ. Ελένη Ντάφλου για την πολύτιμη βοήθειά της σε όλες τις φάσεις της διαδικασίας αυτής σε επίπεδο επιστημονικό αλλά και σε προσωπικό και που με στήριξε με κάθε τρόπο όποτε το χρειαζόμουν και ως επιστήμονας αλλά και ως φίλη.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ. Ευάγγελο Ντάφλο που χωρίς την πολύτιμη για εμένα βοήθειά του, επιστημονική-τεχνική και κυρίως ως δάσκαλος, η μελέτη αυτή δεν θα είχε το αποτέλεσμα που παρουσιάζεται σε αυτή τη μεταπτυχιακή.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη .....	5
----------------	---

### **A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- Διάβρωση**

1 Εισαγωγή.....	7
1.1 Εισαγωγή στη διάβρωση γενικά .....	7
1.2 Ορισμός της διάβρωσης.....	9
1.3 Οικονομικές επιπτώσεις .....	10
1.4 Θερμοδυναμική της διάβρωσης.....	13
1.5 Μηχανισμοί της διάβρωσης .....	15
1.6 Κινητική της διάβρωσης .....	17
1.6.1 Ηλεκτροχημική ή υγρή διάβρωση .....	18
1.6.2 Ξηρή διάβρωση.....	20
1.7 Ταχύτητα διάβρωσης .....	22
1.8 Μορφές διάβρωσης.....	24
1.8.1 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση .....	24
1.8.2 Διάβρωση με βελονισμούς .....	25
1.8.3 Διάβρωση χαραγής.....	26
1.8.4 Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση.....	28
1.8.5 Περικρυσταλλική διάβρωση.....	31
1.8.6 Εκλεκτική προσβολή.....	33
1.8.7 Τύποι διάβρωσης που επηρεάζονται από μηχανικούς παράγοντες.....	33
1.8.7.1 Μηχανική δράση ενός υγρού πάνω στο μέταλλο .....	33
1.8.8.2 Μηχανική δράση ενός στερεού σώματος στο μέταλλο.....	35
1.8.8.3 Μηχανικές δυνάμεις μέσα στο μέταλλο .....	35
1.8.8 Θερμογαλβανική διάβρωση.....	37
1.8.9 Βιολογική ή μικροβιολογική διάβρωση .....	37
1.8.10 Ατμοσφαιρική διάβρωση.....	38
1.8.11 Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής .....	39
1.9 Γενικές μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση.....	39
1.9.1 Τροποποιήσεις του μετάλλου .....	40

1.9.2 Τροποποιήσεις του περιβάλλοντος .....	40
1.9.3 Τροποποιήσεις του ηλεκτροδιακού δυναμικού μετάλλου- περιβάλλοντος .....	41
1.9.3.1 Καθοδική προστασία.....	41
1.9.3.2 Ανοδική προστασία .....	42
1.9.3.3 Επιστρώματα.....	42
1.9.3.4 Συνδυασμός καθοδικής προστασίας και μονωτικού επιστρώματος.....	44
1.10 Μέθοδοι δοκιμών διάβρωσης .....	44
1.10.1 Είδη δοκιμών διάβρωσης .....	44
1.10.2 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι.....	45
1.10.2.1 Δυναμικό διάβρωσης και χρονική εξέλιξη του.....	46
1.10.2.2 Καμπύλες πόλωσης.....	46
1.10.2.3 Κουλομετρία .....	47
1.10.2.4 Μέθοδος σύνθετης αντίστασης.....	47
1.10.2.5 Θάλαμος αλατονέφωσης .....	49
1.10.2.6 Κλιματιστικός θάλαμος.....	49
.....	50

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- Οργανικά επιστρώματα**

2.1 Εισαγωγή.....	50
2.2 Είδη οργανικών επιστρωμάτων .....	51
2.3 Σύνθεση οργανικών επιστρωμάτων .....	51
2.3.1 Συνδετικό.....	51
2.3.1.1 Αλκυδικές ρητίνες.....	51
2.3.2 Πιγμέντα.....	57
2.3.3 Πτητικά συστατικά .....	58
2.3.4 Πρόσθετα.....	59
2.4 Κριτήρια επιλογής ενός συστήματος επικάλυψης.....	60
2.5 Μηχανισμοί προστασίας μέσω οργανικών επιστρωμάτων .....	60
2.5.1 Προστασία με δράση φράγματος.....	61
2.5.2 Προστασία με θυσιαζόμενα επιστρώματα .....	61
2.5.3 Προστασία με παροχή αναστολέων.....	61
2.5.3.1 Πτητικοί αναστολείς.....	64
2.6 Διάβρωση μεταλλικών επιφανειών κάτω από οργανικά επιστρώματα .....	66

2.6.1	Πρώιμη διάβρωση.....	67
2.6.2	Δημιουργία φυσαλίδων .....	67
2.6.3	Νηματοειδής διάβρωση.....	68
2.6.4	Ανοδική υπονόμηση του υποστρώματος.....	68
2.6.5	Απώλεια πρόσφυσης λόγω ύγρανσης .....	69
2.6.6	Διάβρωση αμμοβολημένων χαλύβδινων επιφανειών .....	69
2.6.7	Καθοδική αποφλοιώση.....	69

## **B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **ΣΚΟΠΟΣ-ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3- Υλικά και Μέθοδοι**

3.1	Χαρακτηριστικά υποστρώματος.....	71
3.1.1	Χάλυβας οπλισμού σκυροδέματος Χ.Ο.Σ.....	71
3.2	Πτητικός αναστολέας διάβρωσης.....	72
3.3	Συστήματα επιστρωμάτων .....	74
3.3.1	Οργανικό επίστρωμα με πτητικό αναστολέα διάβρωσης(VCI 1).....	74
3.3.2	Οργανικό επίστρωμα (VCI 2).....	75
3.4	Διαδικασία επίστρωσης.....	77
3.5	ΜΕΘΟΔΟΙ .....	78
3.5.1	Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης .....	78
3.5.2	Ηλεκτροχημικός προσδιορισμός του ρυθμού διάβρωσης.....	79
3.5.3	Ανοδική Φόρτιση.....	79
3.5.4	Τεχνική γραμμικής πόλωσης.....	79
3.5.5	Τεχνική προεκβολής της ευθείας Tafel.....	81
3.5.6	Σταθμικός προσδιορισμός απώλειας μάζας.....	83

#### **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

3.6	Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης.....	83
3.7	Σταθμικός προσδιορισμός απώλειας μάζας .....	85
3.8	Ανοδική φόρτιση .....	89
3.9	Ηλεκτροχημικές μετρήσεις .....	90
3.9.1	Γραμμική πόλωση.....	90

3.9.2. Τεχνική προεκβολή της ευθείας Tafel .....	94
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>98</b>
<b>ΤΕΛΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ .....</b>	<b>99</b>
<b>ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΣΥΝΕΧΙΣΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ.....</b>	<b>99</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>100</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>	

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας είναι να εξεταστεί ο βαθμός στον οποίο είναι δυνατή η εφαρμογή της επιταχυνόμενης διάβρωσης, με ανοδική φόρτιση, σε δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένα με οργανικές επικαλύψεις που περιέχουν οργανικούς αναστολείς διάβρωσης, μιας και αυτή έχει εφαρμοστεί στο παρελθόν σε δοκίμια από οπλισμένα κονιάματα με επιτυχία.

Στο θεωρητικό μέρος παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο του φαινομένου της διάβρωσης. Αναφέρονται τα διάφορα είδη της διάβρωσης και οι επιπτώσεις τους, τρόποι αντιμετώπισης της διάβρωσης (προστασία) και ο ειδικός ρόλος των επιστρώματων στη διαδικασία αυτή. Επιπλέον παρουσιάζονται οι κύριες μέθοδοι μελέτης του φαινομένου της διάβρωσης καθώς. Επίσης γίνεται μια εκτενέστερη αναφορά στα επιστρώματα και ειδικά στους πτητικούς αναστολείς διάβρωσης.

Στο πειραματικό μέρος παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του μεταλλικού υποστρώματος και η σύνθεση των οργανικών επιστρώματων καθώς και οι ηλεκτροχημικές δοκιμές οι οποίες εφαρμόστηκαν στα επικαλυμμένα χαλύβδινα δοκίμια. Η απόδοση των επικαλύψεων εκτιμήθηκε με την καταγραφή της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης με έκθεση των δοκιμίων στην ατμόσφαιρα, για 12 μήνες.

Εξετάστηκε η εφαρμογή της μεθόδου της ανοδικής φόρτισης σε δοκίμια ΧΟΣ επικαλυμμένα με 2 συστήματα οργανικών επιστρώματων που περιέχουν πτητικό αναστολέα διάβρωσης και αξιολογήθηκε ο βαθμός επιτυχίας της εφαρμογής της ως επιταχυνόμενη μέθοδος για την μελέτη της αντιδιαβρωτικής προστασίας που παρέχεται από αυτά τα συστήματα σε δοκίμια ΧΟΣ.

Η εξέταση της προστασίας που παρέχεται από τη διάβρωση μετά την εφαρμογή της μεθόδου της ανοδικής φόρτισης πραγματοποιήθηκε με μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών και συγκεκριμένα με τη μέθοδο της γραμμικής πόλωσης και της Tafel.

Εκτιμήθηκαν ηλεκτροχημικοί παράμετροι όπως η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης  $I_{corr}$ , η αντίσταση της γραμμικής πόλωσης  $R_p$ , και υπολογίστηκε ο ρυθμός διάβρωσης.

## ABSTRACT

The aim of this work is to examine the level at which we can implement an accelerating corrosion process, using the anodic charge method on reinforcing steel rebars coated with organic coatings that contain organic volatile corrosion inhibitors, since it has been applied successfully in the past for reinforced mortars . The use of this method aims for the examination of the anticorrosive performance of the coatings based on the VCI technology.

In the theoretical part, the basic theory of corrosion is presented. The forms of corrosion are mentioned, as well as their consequences and the ways of protection against corrosion and the specific contribution of organic coatings in this procedure. Additionally, the most important methods which are used for the study of corrosion are presented.

Since the use of coatings is the most popular and economical method from several protection systems for steel an extensive report on organic coatings, and their role on the prevention of corrosion follows. Also the use of corrosion inhibitors and their mechanism of action against corrosion is been reported.

During the last decades the need for environmentally safe coatings gave the rise to many research studies with considerable results and promoted commercially the use of anticorrosive coatings containing vapor phase corrosion inhibitors.

The performance against atmospheric corrosion of the aforementioned corrosion inhibitor was evaluated by means of corrosion rate measurements (electrochemical and weight loss measurements). The linear polarization and the Tafel techniques were used after the implementation of the anodic polarization method for the determination of the anticorrosive performance and the rate of protection against atmospheric corrosion examining electrochemical parameters such as corrosion current density,  $I_{corr}$ , and linear polarization resistance,  $R_p$ .

The rate of the use of the anodic charge method gave as a result that this method cannot be used on reinforcing steel rebars coated with organic coatings that contain organic volatile corrosion inhibitors since the measurement's results are different than those from weight loss. That is because it is know that the accelerating corrosion process do not always have the results that normal corrosion conditions do. That can be explained because of the different coating thickness and the increase of the pH on steels surface that leads to coating delamination.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΔΙΑΒΡΩΣΗ

## 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ- ΓΕΝΙΚΑ [2, 20]

Η χρήση των μετάλλων υπήρξε αναμφισβήτητα μια από τις σημαντικότερες στιγμές της δημιουργικής πορείας του ανθρώπου. Μέχρι και σήμερα τα μέταλλα και τα κράματα τους, χάρη στις εξαιρετικές τους ιδιότητες, φυσικές και μηχανικές (αντοχή, σκληρότητα, εύκολη κατεργασία κ.λ.π.), αποτελούν τα βασικά δομικά υλικά και χρησιμοποιούνται σε κάθε τεχνητή κατασκευή που φτιάχνει ο άνθρωπος. Η καθολική εξάπλωση και χρήση του σιδήρου έκανε τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης αναγκαία και επιτακτική.

Δεν υπάρχει μέταλλο και κράμα, που να μην διαβρώνεται. Αυτό οφείλεται στην φυσική προδιάθεση που έχουν τα μέταλλα να ενώνονται με διάφορα άλλα στοιχεία και να σχηματίζουν μαζί τους, ενώσεις, που όπως αποδεικνύεται είναι πιο σταθερές. Για το λόγο αυτό, ελάχιστα μέταλλα βρίσκονται στη φύση αυτούσια, σε καθαρή μεταλλική μορφή δηλαδή, χωρίς να έχουν άλλες προσμίξεις. Τα μέταλλα που βρίσκονται στη φύση σε καθαρή μεταλλική μορφή ονομάζονται ευγενή (χρυσός, λευκόχρυσος, άργυρος και χαλκός) και δεν απαιτούν ιδιαίτερη προστασία, παραμένουν σταθερά και διατηρούν τις ιδιότητες τους στα περισσότερα διαβρωτικά μέσα. Αντίθετα, όλα σχεδόν τα υπόλοιπα μέταλλα βρίσκονται στην φύση υπό την μορφή ενώσεων, κυρίως οξειδία, και αποτελούν τα ορυκτά. Τα συνηθέστερα ορυκτά, εκτός από τα οξειδία, είναι τα θειούχα, τα θειικά, τα ανθρακικά και τα χλωριούχα άλατα. Τα μέταλλα λαμβάνονται σε μεταλλική μορφή μετά την αναγωγή (αφαίρεση του οξυγόνου) των ενώσεων αυτών. Τα ορυκτά στο έδαφος όπου και ανευρίσκονται είναι ανακατεμένα με γαιώδεις προσμίξεις (χώματα, άμμο, χαλίκια κ.λ.π.). Τα μείγματα αυτά των ορυκτών με τις γαιώδεις προσμίξεις αποτελούν τα μεταλλεύματα.

Σύμφωνα με τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, κάθε υλικό που έχει κατασκευαστεί με μία σειρά διεργασιών, και είναι επομένως ενεργειακά αναβαθμισμένο υλικό σε σχέση με τις πρώτες ύλες του, αν αφεθεί ελεύθερο στο περιβάλλον, έχει την προδιάθεση να υποβαθμιστεί ενεργειακά. Τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι συνήθως ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους, οπότε έχουν την τάση να επανέλθουν στη φυσική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή, η οποία βρίσκεται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη απ' ό,τι τα καθαρά μέταλλα. Συγκεκριμένα υπάρχει η τάση να ενωθούν με το οξυγόνο και να μετατραπούν σε οξειδία ή ενδεχομένως και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν, με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Η αυθόρμητη αυτή προδιάθεση κυρίως των μεταλλικών

υλικών να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση από την οποίαν προήλθαν αποτελεί το αίτιο της διάβρωσης.

Το διαβρωτικό περιβάλλον παίζει ρόλο από την άποψη της ταχύτητας, της αλλαγής του μηχανισμού διάβρωσης και των αποτελεσμάτων της. Διακρίνουμε τα παρακάτω είδη του διαβρωτικού περιβάλλοντος:

**α. Ατμοσφαιρικός αέρας (ξηρός ή υγρός, καθαρός ή ρυπασμένος) :** Ο ατμοσφαιρικός αέρας διακρίνεται ανάλογα με την σύσταση του σε βιομηχανικό, θαλάσσιο και αγροτικό. Η διαβρωτική του δράση οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη οξυγόνου και υγρασίας και ενισχύεται επίσης με την παρουσία ρυπαντικών αερίων και αμμωνίας ( SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>).

**β. Έδαφος (ξηρό ή υγρό, καθαρό ή ρυπασμένο) :** Το έδαφος είναι διαπερατό στο νερό και περιέχει μεγάλο αριθμό διαλυμένων σωμάτων. Επομένως η διαβρωτική δράση του εδάφους οφείλεται στην υγρασία, την οξύτητα, στα διαλυμένα άλατα, στους μικροοργανισμούς, στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του και είναι πιο έντονη στις συνθήκες όπου έχουμε τριεπιφάνειες (έδαφος-μέταλλο-υγρός αέρας).

**γ. Γλυκό νερό:** Η διαβρωτική δράση του νερού εξαρτάται κυρίως από το διαλυμένο οξυγόνο μέσα σε αυτό, τα διαλυμένα άλατα και αέρια, τους μικροοργανισμούς, τα διαλυμένα ή απλώς αιωρούμενα σωματίδια.

**δ. Θαλασσινό νερό:** Η διαβρωτική δράση του θαλασσινού νερού οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα αλάτων, στο διαλυμένο σε αυτό οξυγόνο αλλά και στην ύπαρξη μικροοργανισμών που είτε παράγουν με το μεταβολισμό τους ιόντα από- παθητικοποίησης, είτε καταλύουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

**ε. Καυσαέρια ή θερμά αέρια:** Τα περισσότερα καυσαέρια και θερμά αέρια είναι πολύ έντονα διαβρωτικά και η έντονη αυτή διαβρωτική τάση τους οφείλεται κυρίως στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες, πιέσεις, ταχύτητες ροής και στα συστατικά που περιέχουν.

**στ. Χημικό περιβάλλον:** Εδώ περιλαμβάνονται όλες οι χημικές ουσίες ανόργανες και οργανικές και η έντονη διαβρωτική τους επίδραση εξαρτάται από την χημική συγγένεια των ουσιών αυτών με τις μεταλλικές επιφάνειες που έρχονται σε επαφή, από την θερμοκρασία, την πίεση και την ταχύτητα ροής.

**ζ. Πυρηνικό περιβάλλον:** Το περιβάλλον στο οποίο γίνεται χρήση ραδιενεργών ουσιών ή γίνονται πυρηνικές αντιδράσεις είναι έντονα διαβρωτικό. Και αυτό γίνεται επειδή οι ακτινοβολίες επηρεάζουν την χημική σύσταση, την δομή και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων (δημιουργία ενεργών κέντρων και αταξιών δομής) και τον μηχανισμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (προσφορά ενέργειας ενεργοποίησης)

## 1.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [2, 20]

Έχουν δοθεί κατά καιρούς από διάφορους οργανισμούς, διαφορετικοί ορισμοί για τη διάβρωση. Ένας από τους πληρέστερους είναι αυτός ο οποίος προέκυψε από συζητήσεις στα πλαίσια της Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων Κατασκευών και Διεθνών Συνεδρίων κατά τον οποίο:

**“Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, κατ’ επέκταση εκβηβιασμένη, ηλεκτροχημικής, κατ’ επέκταση χημικής, κατ’ επέκταση μηχανικής, κατ’ επέκταση βιολογικής φύσης αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων που οδηγεί σε απώλεια υλικού”.**

Σε οποιοσδήποτε συνθήκες η διάβρωση είναι φαινόμενο θερμοδυναμικά αυθόρμητο. Η διάβρωση που χαρακτηρίζεται ως αυθόρμητη, πραγματοποιείται σε φυσικό περιβάλλον: στον αέρα, σε γλυκό ή θαλασσινό νερό ή στο έδαφος. Σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον (όπως χημικές ουσίες, υψηλή θερμοκρασία, ραδιενέργεια, ανοδική ηλεκτρική φόρτιση κ.λ.π.) η διαδικασία της διάβρωσης επιταχύνεται και σε αυτή την περίπτωση η διάβρωση χαρακτηρίζεται ως εκβηβιασμένη. Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι κυρίως ηλεκτροχημικό. Κατά τη διάβρωση το μεταλλικό υλικό υπό την επίδραση του περιβάλλοντος χάνει ηλεκτρόνια, τα οποία δεσμεύονται από το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Υπάρχει δηλαδή αύξηση του σθένους του μετάλλου κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση:



Το φαινόμενο είναι επιφανειακό, δηλαδή εντοπίζεται στην εκτεθειμένη προς το περιβάλλον επιφάνεια του μετάλλου. Ως επιφάνεια του μετάλλου δεν εννοείται μόνο η γεωμετρική, αλλά η πραγματική, που περιλαμβάνει και τις επιφανειακές ανωμαλίες, τους πόρους, τα ενεργά κέντρα καθώς επίσης και τους ενεργούς δρόμους από αταξίες δομής. Μόνο μια τέτοια επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων της διάβρωσης και μόνο δια μέσου της διεπιφάνειας “πραγματική επιφάνεια σώματος-διαβρωτικό περιβάλλον” πραγματοποιείται μεταφορά μάζας και ενέργειας. Είναι δυνατό να σχηματίζονται στην επιφάνειά του ενώσεις με έντονη πρόσφυση σε αυτή, με αποτέλεσμα το συνολικό βάρος να παραμένει σταθερό ή ακόμα και να αυξάνει. Έτσι ως απώλεια υλικού εννοείται η απώλεια ως προς την αρχική μορφή του υλικού και όχι απαραίτητα η απώλεια μάζας του.

Ο ίδιος ορισμός ισχύει, εκτός από τα μέταλλα και τα κράματα, και για οποιοδήποτε άλλο υλικό, με την παρατήρηση ότι σε αυτά υπερέχει η αλλοίωση φυσικής ή χημικής φύσης ως προς

την ηλεκτροχημική (π.χ. πολυμερή) και μεγαλώνει η αλλοίωση βιολογικής φύσης (π.χ. ξύλο, πέτρα).

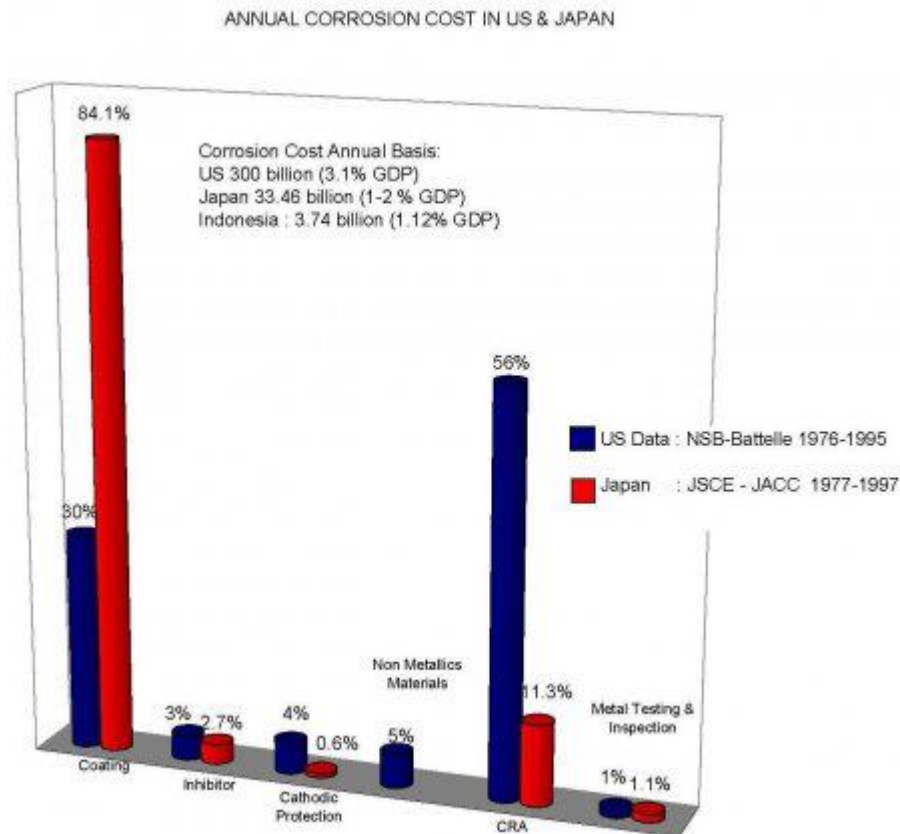
### **1.3 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ [1, 3, 4]**

Η ίδια η διάβρωση και οι προσπάθειες για την αντιμετώπιση της καταστροφικής επίδρασής της στα υλικά έχουν σημαντική επίπτωση στην οικονομική και την βιομηχανική διαδικασία. Το πρόβλημα της αντιμετώπισης της διάβρωσης οξύνθηκε τα τελευταία χρόνια. Θεωρείται ότι το 40% των μετάλλων και κραμάτων, που παράγονται παγκόσμια, καταστρέφεται κάθε χρόνο από τη διάβρωση. Η πρόληψη λοιπόν και ο περιορισμός της είναι απαραίτητα και αποτελούν τόσο τεχνικά όσο και οικονομικά προβλήματα. Ο μηχανικός πρέπει να είναι σε θέση να προβλέψει τις δυσμενείς συνθήκες και να προλάβει την καταστροφή του υλικού, που στις περισσότερες περιπτώσεις οφείλεται στην διάβρωση. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα για την εκτίμηση του κόστους της διάβρωσης στην εθνική οικονομία είναι οι:

- Μέθοδος Uhlig, που εστιάζει στις επιπτώσεις στην παραγωγή
- Μέθοδος Hoar, που εξετάζει κάθε βιομηχανικό τομέα λεπτομερώς και υπολογίζει το σύνολο από τις άμεσες απώλειες και τις δαπάνες για την πρόληψη της διάβρωσης
- Μέθοδος In/Out, που συνυπολογίζει το έμμεσο κόστος της διάβρωσης και διαχωρίζει το κόστος διάβρωσης σε δύο κατηγορίες:
  - Το άμεσο κόστος, που αποτελείται από το κόστος σχεδιασμού, της παραγωγής και της κατασκευής (επιλογή υλικών, επίστρωμα, στεγανωτικές ουσίες, αναστολείς, καθοδική προστασία) συμπεριλαμβανομένου του κόστους εργασίας και του εξοπλισμού και το κόστος της διαχείρισης (επιθεώρηση, αποκατάσταση, επισκευή)
  - Το έμμεσο κόστος, που περιλαμβάνει τις απώλειες στην παραγωγικότητα λόγω των διακοπών λειτουργίας, των καθυστερήσεων, των αποτυχιών, της προσφυγής στο δικαστήριο, και των φόρων του αυξημένου κόστους διάβρωσης.

Το παρακάτω ραβδόγραμμα (σχήμα 1.1 ) έχει βασιστεί στις μελέτες των εταιριών Battelle (1995) και CC Technologies (2002) για το κόστος της προστασίας από τη διάβρωση στις Ηνωμένες Πολιτείες και την Ιαπωνία. Η εταιρία Battelle διαπίστωσε ότι οι περισσότερες δαπάνες στις ΗΠΑ οφείλονται στην εκτενή ανάπτυξη και εφαρμογή των ανθεκτικών στη διάβρωση κραμάτων (CRA) (56%) και των προστατευτικών επιστρωμάτων (30%). Η μέθοδος καθοδικής προστασίας που επιδρά σημαντικά στο σύστημα προστασίας και δρα συμπληρωματικά στο προστατευτικό επίστρωμα συμβάλει μόνο στο 4% του συνολικού κόστους της διάβρωσης. Σε

ανάλογο βαθμό συμβάλλουν επίσης η εφαρμογή αναστολέων διάβρωσης και η χρήση αμέταλλων υλικών.



**Σχήμα 1.1** Κατανομή δαπανών για την αντιδιαβρωτική προστασία στις ΗΠΑ και την Ιαπωνία

Σχετικά με το κόστος της διάβρωσης (μη συμπεριλαμβανομένου του έμμεσου κόστους) στην Ιαπωνία, η έκθεση υπολόγισε ότι το 1977 ανερχόταν στο 1-2 τοις εκατό του ακαθάριστου εθνικού προϊόντος (ΑΕΠ). Το κόστος της διάβρωσης το 1997 υπολογίστηκε με τη μέθοδο Uhlig και τη μέθοδο Hoar. Το εκτιμώμενο κόστος συγκρίθηκε με το προηγούμενα στοιχεία που υπολογίστηκαν το 1977 με τις ίδιες μεθόδους. Εκτός από την ανωτέρω εκτίμηση πραγματοποιήθηκε και μια προκαταρκτική ανάλυση με τη μέθοδο In/Out για τον υπολογισμό του συνολικού κόστους διάβρωσης συμπεριλαμβανομένων των άμεσων και έμμεσων δαπανών. Οι γενικές δαπάνες εκτιμώμενες με τις μεθόδους Uhlig και Hoar για το 1997 ήταν 3.938 δισεκατομμύριο γεν και 5.258 δισεκατομμύριο γεν, αντίστοιχα, τα οποία ήταν ισοδύναμα με το 0,77% και το 1,02% του ΑΕΠ της Ιαπωνίας. Το συνολικό κόστος συμπεριλαμβανομένων των άμεσων και έμμεσων δαπανών, υπολογιζόμενο με τη μέθοδο In/Out είναι πιθανό να ήταν περισσότερες από 2 φορές μεγαλύτερο από το άμεσο κόστος εκτιμώμενο με τη μέθοδο Uhlig.

Μια άλλη μελέτη με τίτλο ‘Οι δαπάνες για τη διάβρωση και οι προληπτικές στρατηγικές στις Ηνωμένες Πολιτείες’ που δημοσιεύθηκε στις ΗΠΑ το 2002 από την Federal Highway

Administration είχε σαν βασικό αντικείμενο τις άμεσες δαπάνες που συνδέθηκαν με τη διάβρωση των μετάλλων σχεδόν σε κάθε τομέα της αμερικανικής βιομηχανίας. Στη μελέτη αυτή, στο συνολικό κόστος συνυπολογίζεται το κόστος των μεθόδων προστασίας κατά της διάβρωσης αλλά και οι υπηρεσίες ερευνών και ενημέρωσης για την αποτελεσματικότερη αντιμετώπισή της. Οι μέθοδοι ελέγχου της διάβρωσης που εξετάστηκαν περιλαμβάνουν τα προστατευτικά επιστρώματα, τα ανθεκτικά στη διάβρωση μέταλλα και τα κράματά τους, τους αναστολείς διάβρωσης, τα πολυμερή, την ανοδική και καθοδική προστασία, τις υπηρεσίες ελέγχου διάβρωσης καθώς και την έρευνα για τον περιορισμό της και τέλος την εκπαίδευση και την κατάρτιση πάνω σε σχετικά θέματα. Το συνολικό ετήσιο κόστος της διάβρωσης εκτιμώμενο με αυτήν την μέθοδο για το έτος 1998 ήταν \$121.41 δισεκατομμύρια (περίπου το 1,4 % του ακαθάριστου εγχώριου προϊόντος των ΗΠΑ).

Το κόστος της διάβρωσης είναι ιδιαίτερα υψηλό. Εκτιμάται στο 3,5 % του Α.Ε.Π. ή στα 50-100 \$ ανά κάτοικο χώρας με πολύ υψηλό δείκτη εκβιομηχάνισης. Ενδεικτικά αναφέρεται η πλέον γνωστή περίπτωση διάβρωσης, η οξείδωση του σιδήρου. Η ποσότητα του σιδήρου που καταστρέφεται από διάβρωση ετησίως υπολογίζεται περίπου στο ¼ της παγκόσμιας παραγωγής, δηλαδή στο ύψος των  $150 \cdot 10^6$  τόνων το χρόνο ή 5 τόνων το δευτερόλεπτο. Η απώλεια αυτή θα μπορούσε να μειωθεί σημαντικά (25-30 % περίπου) αν αξιοποιούνταν κατάλληλα οι υπάρχουσες επιστημονικές γνώσεις περί προστασίας.

Η σταδιακή μείωση των πρώτων υλών και το υψηλό κόστος των επισκευών των υλικών-κατασκευών που διαβρώνονται, έδωσαν ισχυρή ώθηση στη μελέτη των φαινομένων της διάβρωσης και στην ανάπτυξη μεθόδων προστασίας. Παρά τις εφαρμοζόμενες όμως μεθόδους προστασίας, η αύξηση της χρήσης των μετάλλων και των κραμάτων τους σε συνδυασμό με την αύξηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, οδηγούν σε συνεχή αύξηση της διάβρωσης.

Έτσι:

Μια από τις μεθόδους προστασίας του χάλυβα, που χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα, η επιψευδαργύρωση - γαλβανισμός, δεν είναι πια τόσο αποτελεσματική, γιατί το  $SO_2$ , που αποτελεί έναν από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, αποπαθητικοποιεί τον ψευδάργυρο.

- Το νερό της βροχής, των ποταμών, των φυσικών πηγών και των τεχνητών λιμνών που διοχετεύεται σε εργοστάσια και σε σπίτια, είναι περισσότερο αγώγιμο και όξινο, εξαιτίας της παρουσίας θεικών και νιτρικών οξέων που προέρχονται από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους  $SO_2$ ,  $SO_3$  και  $NO_x$ .

- Η πολιτική των κατασκευαστών, οδήγησε σε χαμηλότερης ποιότητας παραγωγή κραμάτων και σε ευτελέστερες κατασκευές, κύρια ως προς τη συμβατότητα των κραμάτων

μεταξύ τους, αλλά και με άλλα υλικά.

Ο τρόπος με τον οποίο θα αντιμετωπισθεί το πρόβλημα της διάβρωσης θα πρέπει να συνδυάζει την απαίτηση για ελάττωση του κόστους με αυτήν της βελτίωσης της ασφάλειας του βιομηχανικού εξοπλισμού και της προστασίας των πλουτοπαραγωγικών πηγών. Στη βαρύτητα του φαινομένου της διάβρωσης πρέπει να προστεθεί η πολυπλοκότητά του και η συχνά μη προβλέψιμη φύση του, ο τοποχρονικός και τοποχημικός χαρακτήρας του, η ευαισθησία του στις διάφορες συνθήκες και στην εναλλαγή τους και η ποικιλία των μορφών του που σε συνδυασμό με την ποικιλία των μεθόδων προστασίας και των συνθηκών εφαρμογής τους καθιστούν κάθε περίπτωση διάβρωσης ένα ιδιαίτερο πρόβλημα.

#### **1.4 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [20]**

Με τη θερμοδυναμική (μακροσκοπική) εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης, καθορίζονται τα αίτια της διάβρωσης, οι συνθήκες πραγματοποίησης της, οι μακροσκοπικές συνθήκες που την επηρεάζουν και η ποσοτική ανταλλαγή ενέργειας που πραγματοποιείται κατά το φαινόμενο.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, όλα σχεδόν τα μέταλλα, εκτός από τα ευγενή βρίσκονται στην φύση υπό την μορφή ενώσεων και αποτελούν τα ορυκτά. Τα μεταλλεύματα, τα μείγματα δηλαδή των ορυκτών με τις γαιώδεις προσμίξεις, είναι τα φυσικά προϊόντα από τα οποία εξάγονται τα μέταλλα. Είναι επομένως η πρώτη ύλη για την παραγωγή των μετάλλων. Η μετατροπή των μεταλλευμάτων σε μέταλλα πραγματοποιείται με πρόσληψη ηλεκτρονίων και αφαίρεση του οξυγόνου. Η διαδικασία αυτή αποτελεί τη μεταλλουργία. Η μετατροπή αυτή όμως είναι πράξη αντίστροφη της αυθόρμητης και απαιτεί την δαπάνη ενέργειας. Μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας ( $\Delta S$ ) και ελεύθερης ενέργειας ( $\Delta F$ ) μένει στα μέταλλα που παρασκευάστηκαν και έτσι αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια ( $\Delta U = \Delta F + T \cdot \Delta S$ ), από την αρχική, εσωτερική ενέργεια του αρχικού μεταλλεύματος.

Επομένως τα μέταλλα, αναγόμενα στη μεταλλική τους μορφή, είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά σε σχέση με τις πρώτες ύλες τους. Οπότε σύμφωνα με τον 20 θερμοδυναμικό νόμο, έχουν την προδιάθεση να υποβαθμιστούν ενεργειακά, και να επανέλθουν στη φυσιολογική και σταθερή οξειδωμένη τους μορφή όπου θα μετατραπούν σε χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης οξείδια ή και σε άλλες ενώσεις από τις οποίες προήλθαν με ταυτόχρονη απομάκρυνση θερμότητας. Το ίδιο συμβαίνει και στα κράματα. Η προδιάθεση αυτή των μετάλλων για ενεργειακή υποβάθμιση γίνεται ελαττώνοντας, την ελεύθερη ενέργεια τους ( $F$ ), ή την ελεύθερη ενθαλπία τους ( $G$ ), ή το χημικό δυναμικό τους ( $\mu$ ), και αυξάνοντας την εντροπία τους ( $S$ ).

Σύμφωνα με τη θεωρία του Wagner ανάμεσα στο μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον δημιουργείται αυθόρμητα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με πόλους το μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Το μέταλλο ή κράμα αποτελεί τον αρνητικό πόλο (άνοδο), αφού σε αυτό γίνονται οξειδώσεις, και το διαβρωτικό περιβάλλον αποτελεί τον θετικό πόλο (κάθοδο) του γαλβανικού στοιχείου.

Τα δυναμικά που δημιουργούνται ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον, αν μετρηθούν σε συνηθισμένη θερμοκρασία, χωρίς υγρασία και για μέταλλα που έχουν υποστεί ανόπτηση και ηλεκτρολυτική λείανση της επιφάνειάς τους (χωρίς αταξίες δομής) βρίσκεται ότι είναι μεταξύ 320-450 mV, ενώ για μέταλλα που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία (χωρίς ενεργά κέντρα δηλαδή) βρίσκεται μεταξύ 250-350 mV. Το δυναμικό διάβρωσης μεγαλώνει, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, από τοπικά γαλβανικά στοιχεία, που δημιουργούνται στην επιφάνεια των μετάλλων ή των κραμάτων :

- i. Από πρόσμιξη αγενέστερου μετάλλου
- ii. Από πρόσμιξη ευγενέστερου ή παθητικότερου μετάλλου ή από μη μεταλλική πρόσμιξη.
- iii. Από γεωμετρικές αταξίες δομής.
- iv. Από ενδόκοκες αταξίες δομής.
- v. Από διαφορικό αερισμό (εύκολη ή όχι, πρόσβαση του διαλυμένου οξυγόνου).

Το ολικό δυναμικό, που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο ή κράμα και στο διαβρωτικό περιβάλλον και ενισχύεται με οποιοδήποτε από τους πιο πάνω τρόπους, λέγεται δυναμικό διάβρωσης.

Σύμφωνα με το κριτήριο της χημικής θερμοδυναμικής για την αυθόρμητη κατεύθυνση μιας φυσικής ή χημικής δράσης, η αρνητική τιμή του  $\Delta\mu_{ολ}^0$ , δηλαδή του ολικού πρότυπου χημικού δυναμικού, αποδεικνύει ότι για όλα τα μέταλλα και τα κράματα υπάρχουν οι θερμοδυναμικά επιτρεπτές για την έναρξη της διάβρωσης σε συνηθισμένη θερμοκρασία, ή και κάτω από αυτή και χωρίς υγρασία. Η πραγματική θερμοκρασία έναρξης της διάβρωσης είναι υψηλότερη από τη θερμοδυναμικά επιτρεπτή λόγω των εμποδίων και των πεδήσεων, όπως η έλλειψη αντιστρεπτών ιοντικών αταξιών, με τις οποίες εξασφαλίζεται η συνέχιση της διάβρωσης.. Το  $\Delta\mu_{ολ}^0$  υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\Delta\mu_{ολ}^0 = -E_0 \cdot ne \cdot F'$$

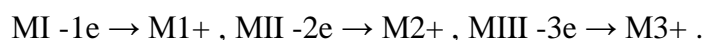
όπου  $E_0$  : το κανονικό δυναμικό ενός ημιστοιχείου, που αποτελείται από το μέταλλο και κανονικό διάλυμα ιόντων του σε θερμοκρασία 250C.

$ne$  : αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοϊόν,



F' : σταθερά του Faraday ίση με 96500 Cb

Η τιμή του κανονικού (C=1, t=250C ) δυναμικού των μετάλλων και των κραμάτων καθορίζει την προδιάθεσή τους για διάβρωση. Τα δυναμικά του πίνακα της ηλεκτροδιακής σειράς των μετάλλων είναι και τα δυναμικά διάβρωσής τους αφού σε αυτόν εξετάζεται η δράση :



Όσο μεγαλύτερη θετική τιμή έχουν τα δυναμικά αυτά ή όσο μικρότερη αρνητική (μικρότερη κατά απόλυτη τιμή), τόσο μεγαλύτερη η διάβρωση.

Σε περίπτωση που τα μέταλλα είναι εμβαπτισμένα σε διαφορετικής συγκέντρωσης διάλυμα τους, ή για θερμοκρασίες διαφορετικές από τους 250C, τότε το δυναμικό διάβρωσης υπολογίζεται από το νόμο του Nernst :

$$E = E_0 - (RT/nF) \cdot \log (M^+)$$

απ' όπου βγαίνει το συγκριτικό συμπέρασμα για τη μεγαλύτερη προδιάθεση για διάβρωση ανάμεσα στα δύο μέταλλα.

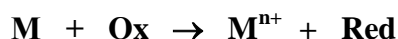
Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις διαβρωτικού περιβάλλοντος απαιτείται η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης, για τον καθορισμό της προδιάθεσης για διάβρωση των μετάλλων ή των κραμάτων. Η πρόβλεψη αυτή πρέπει να συνδυάζεται και με την τιμή της έντασης του ρεύματος διάβρωσης.

### 1.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [1, 17,18]

Κατά την διάβρωση εμφανίζονται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, αντιδράσεις δηλαδή όπου υπάρχει μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτρονικού αγωγού (μέταλλο) και ιοντικού (στερεός ή υγρός ηλεκτρολύτης) και έχουν ως αποτέλεσμα την οξείδωση του μετάλλου (M) και την αναγωγή ενός οξειδωτικού Ox σύμφωνα με παρακάτω:



**Συνολικά:**

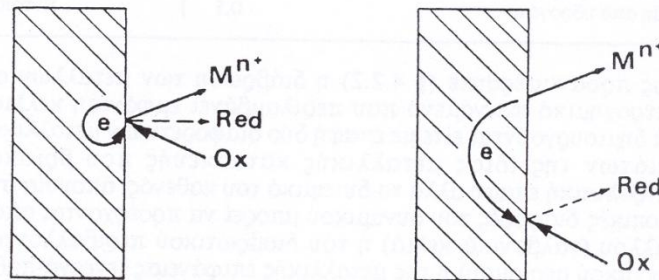


Η προσβολή μιας μεταλλικής επιφάνειας λόγω διάβρωσης διακρίνεται σε **ομοιόμορφη** και **εντοπισμένη**, ανάλογα με την σχετική μεταξύ τους θέση των ανοδικών και καθοδικών περιοχών.

- Η **ομοιόμορφη διάβρωση** (μοντέλο υπομακροκελιών) εμφανίζεται σε καθαρά μέταλλα και αμαγάλματα όταν οι ταυτόχρονα εμφανιζόμενες ανοδικές και καθοδικές δράσεις

κατανέμονται κατά τυχαίο και όχι μεταξύ τους σαφώς διαφοροποιούμενο τρόπο πάνω στο σύνολο της μεταλλικής επιφάνειας κατά το φαινόμενο της διάβρωσης, οπότε οι ανοδικές και οι καθοδικές επιφάνειες είναι ίσες.

- Η **εντοπισμένη διάβρωση** (μοντέλο μικρο και μακροκελιών) εμφανίζεται σε μέταλλα τεχνικής καθαρότητας (άρα και χαμηλότερης σταθερότητας έναντι άλλων μετάλλων που περιέχουν προσμίξεις, ακαθαρσίες, ετερογένειες) όταν οι εμφανιζόμενες ανοδικές και καθοδικές περιοχές είναι διαχωρισμένες τοπικά (σχήμα 1.2).



**Σχήμα 1.2** : Τύποι διάβρωσης : (α) ομοιόμορφη , (β) εντοπισμένη [1]

Γενικά, η διάβρωση των μετάλλων σε υγρό περιβάλλον είναι ηλεκτροχημικό φαινόμενο και εκδηλώνεται με την εμφάνιση κελιών διάβρωσης που δημιουργούνται είτε από επαφή διαφορετικών μεταλλικών επιφανειών, είτε από μεταξύ δύο τμημάτων της ίδιας επιφάνειας που είναι σε ηλεκτρική ή ηλεκτρολυτική επαφή, αλλά το δυναμικό του καθενός απουσία σύνδεσης είναι διαφορετικό.

Ανάλογα με το μέγεθος των κελιών, διακρίνονται σε:

- Μακροκελιά (διακρίνονται με γυμνό μάτι)
- Μικροκελιά (διακρίνονται στο μικροσκόπιο)
- Υπομικροκελιά (δεν διακρίνονται ούτε στο μικροσκόπιο)

#### **Προϋποθέσεις για την πραγματοποίηση μιας διαβρωτικής δράσης**

- **Θεωρία της εντοπισμένης διάβρωσης (ή θεωρία των τοπικών γαλβανικών στοιχείων) :**

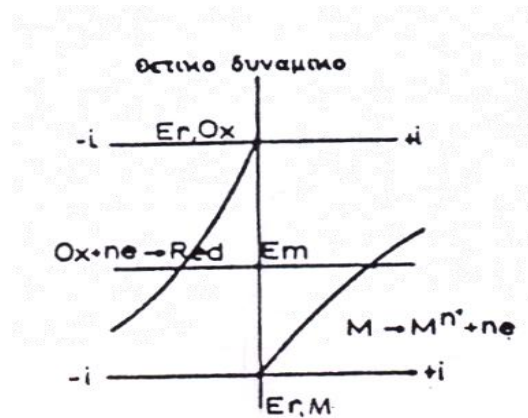
Όταν ένα μέταλλο (στο οποίο μπορεί να εμφανίζονται περιοχές διαφορετικής κατάστασης σαν συνέπεια πιθανών προσμίξεων, ακαθαρσιών, ετερογενειών), βυθιστεί σε έναν ηλεκτρολύτη οποιασδήποτε φύσης δημιουργούνται εσωτερικά (μέσα από τη μάζα του μετάλλου) βραχυκυκλωμένα γαλβανικά μικρο-ή μακροστοιχεία τα οποία αποτελούν την αιτία εμφάνισης της

διάβρωσης. Αν οι προσμίξεις έχουν πρότυπο δυναμικό καθοδικότερο από το κυρίως μέταλλο (π.χ. Cu πάνω σε Fe) θα αποτελέσουν τον θετικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου όπου θα συμβεί αναγωγή, ενώ το κυρίως μέταλλο θα διαβρωθεί τοπικά.

Στην εντοπισμένη διάβρωση οι ταυτόχρονες ηλεκτροχημικές δράσεις (που συμβαίνουν στο ίδιο ηλεκτρόδιο) είναι ανταγωνιστικές και αυτό συνεπάγεται ότι για τις μερικές πυκνότητες ρεύματος ισχύει:  $i = i_1 S_1 / S + i_2 S_2 / S$ .

- **Θεωρία των μικτών δυναμικών:**

Αναγκαία και ικανή συνθήκη για την εμφάνιση της διάβρωσης είναι το να συμβαίνουν ταυτόχρονα στην διεπιφάνεια μετάλλου- περιβάλλοντος η δράση της μεταλλικής διάλυσης και κάποια άλλη αναγωγική δράση, δηλαδή δύο διαφορετικές ηλεκτροδιακές δράσεις μεταφοράς φορτίου αντίθετης πολικότητας. Για να συμβούν ταυτόχρονα οι δύο αυτές δράσεις πρέπει απαραίτητα να εμφανίζεται διαφορά δυναμικού κατά μήκος της διεπιφάνειας (η οποία περιλαμβάνει λήπτες ηλεκτρονίων που περιέχονται στο διάλυμα),  $E_m$ , σχετικά πιο θετική από το δυναμικό ισορροπίας της δράσης της οξείδωσης, και σχετικά πιο αρνητική από το δυναμικό ισορροπίας της δράσης της αναγωγής. (Σχήμα 1.3)



**Σχήμα 1.3** : Σχετική θέση ηλεκτροδιακών δυναμικών ισορροπίας σε συνθήκες διάβρωσης [1]

## 1.6 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [1, 3, 15, 22, 24, 28, 29, 30]

Ανάλογα με το διαβρωτικό περιβάλλον η διάβρωση διακρίνεται σε:

- *Υγρή ή ηλεκτροχημική διάβρωση*, κατά την οποία το υλικό εκτίθεται σε υγρό περιβάλλον (π.χ. υγρασία, υδατικά διαλύματα κλπ.)
- *Ξηρή ή χημική διάβρωση*, κατά την οποία το υλικό εκτίθεται, απουσία νερού ή υδατικού περιβάλλοντος, σε οξειδωτικό αέριο (π.χ. Οξυγόνο, αλογόνα, ατμοί θείου κλπ.) σε θερμοκρασία δωματίου ή συνηθέστερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

### 1.6.1 Ηλεκτροχημική ή υγρή διάβρωση

Ο όρος "υγρή" περιλαμβάνει όλες τις δράσεις στο μηχανισμό των οποίων υπεισέρχεται υγρό περιβάλλον (π.χ. υγρασία, υδατικά διαλύματα, έδαφος).

Αν το σύστημα δεν διαρρέεται από ρεύμα αποκτά το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ή δυναμικό διάβρωσης,  $E_{cor}$  και είναι το δυναμικό που το μέταλλο που εξετάζεται, αποκτά αυθόρμητα όταν εκτεθεί στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Όλες οι δράσεις διάβρωσης περιλαμβάνουν μικτά ηλεκτρόδια. Για τον προσδιορισμό του δυναμικού και του ρεύματος διάβρωσης θα εξεταστεί ως παράδειγμα η συμπεριφορά του σιδήρου σε ένα διάλυμα αραιού υδροχλωρικού οξέος. Σύμφωνα με τη θεωρία των μικτών δυναμικών θα λάβουν χώρα οι δράσεις:



Κάνουμε την παραδοχή ότι οι δύο δράσεις δεν είναι ανταγωνιστικές και ότι η ταχύτητα τους ελέγχεται από τη μεταφορά φορτίου. Τότε ισχύει η εξίσωση Butler - Volmer για κάθε μία από τις δύο δράσεις:

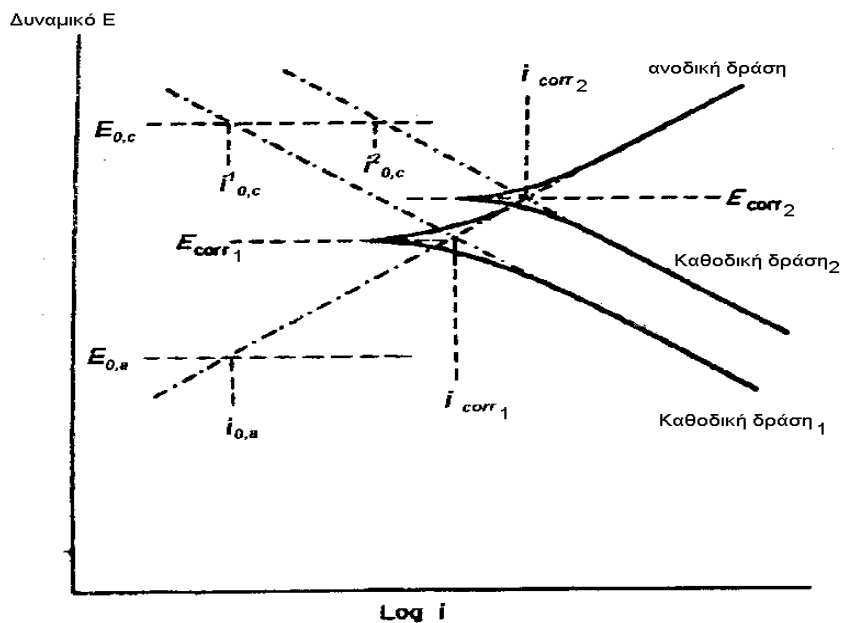
$$i_{Fe} = i_{0,Fe} \exp\left(\frac{n_{Fe}}{\beta_{\alpha,Fe}}\right) - i_{0,Fe} \exp\left(-\frac{n_{Fe}}{\beta_{\alpha,Fe}}\right) = i_{a,Fe} + i_{c,Fe} \quad (1.6)$$

$$i_H = i_{0,H} \exp\left(\frac{n_H}{\beta_{\alpha,H}}\right) - i_{0,H} \exp\left(-\frac{n_H}{\beta_{\alpha,H}}\right) = i_{a,H} + i_{c,H} \quad (1.7)$$

όπου:  $i_{0,Fe}$  και  $i_{0,H}$  οι πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής για τις δράσεις (1.4) και (1.5) αντίστοιχα,  $(1/\beta_\alpha) = \alpha nF/Rt$ ,  $(1/\beta_c) = \beta nRT$ , με  $\alpha$ ,  $\beta$  συντελεστές μεταφοράς,

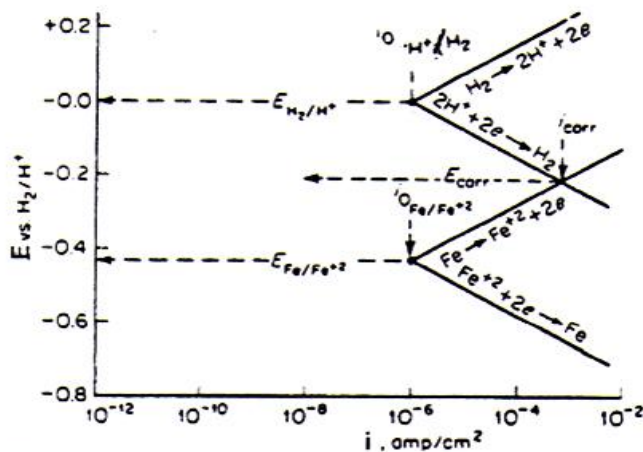
$$n_{Fe} = E - E_{r,Fe} \text{ και } n_H = E - E_{r,H}$$

Συνήθως για την περιγραφή της διάβρωσης χρησιμοποιούμε καμπύλες πυκνότητας ρεύματος – δυναμικού που λέγονται “διαγράμματα διάβρωσης” ή “διαγράμματα Evans”. Η γενική μορφή των καμπύλων αυτών φαίνεται στο σχήμα 1.3 :



Σχήμα 1.3 Διάγραμμα Evans

Στην περίπτωση των δράσεων (1.4) και (1.5) που αναφέρθηκαν στο παράδειγμά μας, το διάγραμμα Evans δίνεται στο σχήμα 1.4 :



Σχήμα 1.4 Διάγραμμα Evans για τη μελέτη της ηλεκτροδιακής κινητικής συμπεριφοράς σιδήρου σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος.

Κάθε δράση έχει ένα δυναμικό ισορροπίας ( $E_{Fe/Fe^{2+}}$  και  $E_{H_2/H^+}$ ) και ένα αντίστοιχο ρεύμα ισορροπίας ( $i_{0,Fe/Fe^{2+}}$  και  $i_{0,H_2/H^+}$ ). Όταν το μέταλλο (εδώ ο σίδηρος) βυθιστεί στο διάλυμα θα αποκτήσει αυθόρμητα δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ή δυναμικό διάβρωσης  $E_{cor}$  ή μικτό

δυναμικό  $E_m$ . Το  $E_{cor}$  διαφέρει από το δυναμικό ισορροπίας του μετάλλου αφού πρόκειται για κινητική και όχι για θερμοδυναμική ποσότητα. Το σημείο τομής της ανοδικής καμπύλης με την καθοδική καμπύλη είναι το μόνο σημείο του συστήματος που η συνολική ταχύτητα οξειδωσης είναι ίση με τη συνολική ταχύτητα αναγωγής, γεγονός που υποδεικνύει την εμφάνιση σταθερού δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και κατά συνέπεια δίνει το  $E_{cor}$ .

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι όταν το δυναμικό του συστήματος ισούται με το δυναμικό διάβρωσης,  $E = E_{cor}$ , για το εξωτερικό ρεύμα ισχύει η σχέση :

$$i = i_{Fe} + i_H = 0 \quad (1.8)$$

Θεωρώντας ότι μπορούμε να αγνοήσουμε το ανοδικό ρεύμα της αναγωγής του υδρογόνου ( $i_{a,H}$ ) και το καθοδικό ρεύμα της οξειδωσης του σιδήρου ( $i_{c,Fe}$ ), τότε έχουμε:

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,H} = 0 \quad (1.9)$$

και για  $E = E_{cor}$  έχουμε:

$$i_{a,Fe} + i_{c,H} = 0 \quad (1.10)$$

$$i_{a,Fe} = - i_{c,H} = i_{cor} \quad (1.11)$$

Συνεπώς στο δυναμικό διάβρωσης αντιστοιχεί η πυκνότητα ρεύματος  $i_{cor}$  που ονομάζεται *πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης*, η οποία δίνει την ταχύτητα διάλυσης του σιδήρου (και γενικά ενός μετάλλου) και εξαρτάται από κινητικές παραμέτρους.

Συνεπώς στο δυναμικό διάβρωσης αντιστοιχεί η πυκνότητα ρεύματος  $i_{cor}$  που ονομάζεται *πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης*, η οποία δίνει την ταχύτητα διάλυσης του σιδήρου (και γενικά ενός μετάλλου) και εξαρτάται από κινητικές παραμέτρους.

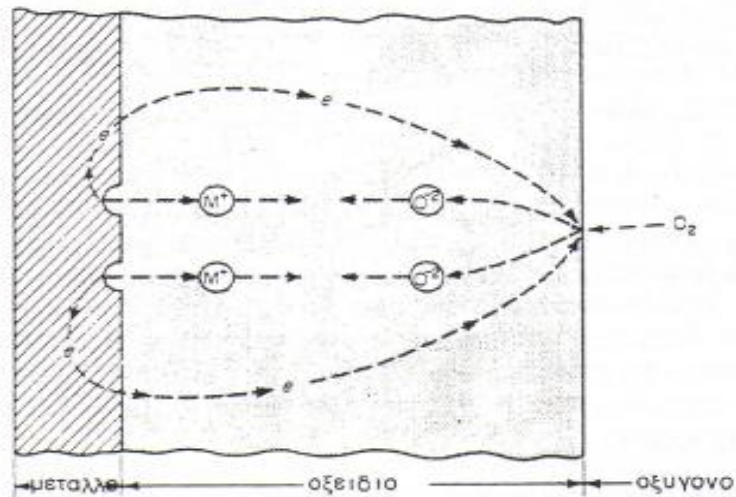
### 1.6.2 Ξηρή διάβρωση

Η ξηρή διάβρωση λαμβάνει χώρα απουσία νερού ή υδατικού περιβάλλοντος και αναφέρεται στην περίπτωση έκθεσης ενός μετάλλου σε ένα οξειδωτικό αέριο (π.χ. οξυγόνο, αλογόνα, σουλφίδια, ατμοί θείου κ.λ.π.) σε θερμοκρασία δωματίου ή συνηθέστερα σε υψηλές θερμοκρασίες. Το αποτέλεσμα αυτής της έκθεσης είναι ο σχηματισμός μεταλλικών οξειδίων, τα οποία αν δεν είναι ασταθή, αυξάνονται σαν επιφανειακό επίστρωμα πάνω στο μέταλλο. Το στρώμα του οξειδίου μπορεί να είναι ή να μην είναι προστατευτικό. Στα περισσότερα συστήματα τα στερεά προϊόντα διάβρωσης, δηλαδή τα μεταλλικά οξείδια, φτιάχνουν είτε ένα λεπτό στρώμα (film) είτε ένα φλοιό (scale) ή απλώς μια επιφανειακή αμαύρωση (tarnish).

Αν το στρώμα του οξειδίου είναι προστατευτικό, η ταχύτητα διάβρωσης θα ελαττωθεί σε βαθμό που εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα του στρώματος να δρα σαν φράγμα συνέχισης της ανοδικής δράσης. Αυτό συμβαίνει όταν το οξείδιο δεν είναι πορώδες, δεν εμφανίζει ρωγμές ή αποκολλήσεις, έχει καλή συνάφεια με το υπόστρωμα, καλή προστατευτικότητα με το

υπόστρωμα, καλή πλαστικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, συντελεστή διαστολής παραπλήσιο με αυτόν του μετάλλου, μικρή τάση ατμών και ανάπτυξη μικρών τιμών τάσεων λόγω μεταβολών μεταξύ του όγκου του μετάλλου και του στρώματος. Τέλος, προστατευτικό είναι το στρώμα οξειδίου που έχει μικρούς συντελεστές διάχυσης ιόντων και ηλεκτρονίων.

Κατά την οξείδωση των μετάλλων, μεταλλικά ιόντα σχηματίζονται στη διεπιφάνεια μετάλλου - οξειδίου και το οξυγόνο ανάγεται σε ιόντα οξυγόνου στη διεπιφάνεια οξειδίου-αερίου. Η διαδικασία αυτή μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη προς την υδατική ηλεκτροχημική διάβρωση(σχήμα1.5).



**Σχήμα 1.5** Σχηματική παράσταση της ξηρής διάβρωσης

Το οξειδίο του μετάλλου παίζει ταυτόχρονα το ρόλο του ηλεκτρολύτη (ιοντικός αγωγός), του ηλεκτρονικού αγωγού, του ηλεκτροδίου στο οποίο ανάγεται το οξυγόνο και του φράγματος διάχυσης μέσα από το οποίο περνούν ιόντα και ηλεκτρόνια. Επειδή οι ηλεκτρονικές αγωγιμότητες των οξειδίων είναι συνήθως μία ή περισσότερες τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από τις ιοντικές αγωγιμότητες, η ταχύτητα οξειδωσης θα ελέγχεται πάντα είτε από τη διάχυση των κατιόντων είτε από τη διάχυση του οξυγόνου. Οι ταχύτητες διάχυσης κατιόντων και οξυγόνου δεν είναι συγκρίσιμες οπότε ανάλογα με το σύστημα το οξειδίο θα αναπτύσσεται είτε προς τη διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου (π.χ. Ta, Nb, Cb, Hf λόγω επικράτησης της διάχυσης των ιόντων οξυγόνου έναντι αυτής των κατιόντων) είτε προς τη διεπιφάνεια οξειδίου - αερίου (πχ. Fe, Ni, Cu, Cr, Co λόγω επικράτησης της διάχυσης των κατιόντων).

### 1.7 ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [1, 3, 16,17,18,26]

Η ταχύτητα διάβρωσης συνηθίζεται να εκφράζεται ως το μέσο βάθος διείσδυσης της διάβρωσης σε μια συγκεκριμένη επιφάνεια για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες αρχικά και στον υπόλοιπο κόσμο στη συνέχεια, καθιερώθηκε η μονάδα των mils/έτος (mils per year, mpy) για τον ποσοτικό προσδιορισμό της ταχύτητας διάβρωσης. Η ταχύτητα σε mpy δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\text{mpy} = 534 \frac{W}{dAt} \quad (1.12)$$

όπου W: η απώλεια μάζας σε mg , d: η πυκνότητα σε g/cm<sup>3</sup> , A: η επιφάνεια διάβρωσης σε in<sup>2</sup> και t: ο χρόνος έκθεσης σε ώρες.

Επιπλέον, ισχύει ότι: 1 mpy = 0,0254 mmpry (χιλιοστά/έτος).

Οι ταχύτητες διάβρωσης που έχουν προσδιοριστεί με γραμμική πόλωση και άλλες ηλεκτροχημικές τεχνικές εκφράζονται ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος και μπορούν να μετατραπούν σε ταχύτητες διείσδυσης με την ακόλουθη έκφραση που βασίζεται στο νόμο του Faraday:

$$\text{Ταχύτητα διείσδυσης από διάβρωση} = K \frac{A.B. \times i}{n \times d} \quad (1.13)$$

Όπου A.B.: το ατομικό βάρος του μετάλλου, i: η πυκνότητα ρεύματος σε μΑ/cm<sup>2</sup>, n: ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων, d: η πυκνότητα σε g/cm<sup>3</sup> και K: μια σταθερά (τιμής 0,129 για mpy και 0,00327 για mmpry).

Οι σημαντικότεροι περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα διάβρωσης είναι οι ακόλουθοι:



- *Θερμοκρασία:* η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της ταχύτητας των χημικών δράσεων με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της διάβρωσης, χωρίς να αποκλείονται οι περιπτώσεις όπου η αύξηση της συνεπάγεται ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης ή εμφάνιση μεγίστου. Η επίδραση της θερμοκρασίας εξαρτάται, γενικά, από την επίδραση της στους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαβρωτική δράση, όπως π.χ. τη διαλυτότητα και τη διάχυση του οξυγόνου, το pH, τη ρόφηση αναστολέων κ.λ.π.

- *Ενεργή οξύτητα (pH) :* το pH του περιβάλλοντος επηρεάζει την ταχύτητα διάβρωσης είτε γιατί μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά της καθοδικής δράσης (δυναμικό ισορροπίας, πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής) είτε γιατί μεταβάλλει τη διαλυτότητα των μετάλλων ή των προστατευτικών οξειδίων. Όσο το pH απομακρύνεται από το ουδέτερο σημείο αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος που ασκεί αυξητική επίδραση στην ταχύτητα της διάβρωσης.

- *Συγκέντρωση :* αν η καθοδική δράση ελέγχεται από τη διάχυση του οξυγόνου, το ρεύμα διάβρωσης ταυτίζεται με το οριακό ρεύμα διάχυσης το οποίο αυξάνεται με τη συγκέντρωση του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Ελάχιστη επίδραση έχει η συγκέντρωση σε υλικά που εμφανίζουν παθητικότητα.

- *Ταχύτητα κίνησης τον διαβρωτικού περιβάλλοντος:* η ταχύτητα του διαλύματος αυξάνει την ταχύτητα διάβρωσης μόνο αν το σύστημα ελέγχεται από τη διάχυση ενώ την αφήνει ανεπηρέαστη αν το σύστημα ελέγχεται από υπέρταση μεταφοράς φορτίου. Μπορεί όμως να προκαλέσει διάβρωση (φθορά) εκτριβής λόγω μηχανικής (αποξεστικής) δράσης. Επίσης, ανάλογα με την τιμή της ταχύτητας κίνησης πρέπει να εκτιμάται η αύξηση της παροχής αναστολέων στη μεταλλική επιφάνεια ή η απομάκρυνση συσσωρευμένων ακαθαρσιών.

- *Πολυπλοκότητα του περιβάλλοντος :* η πραγματοποίηση πολλών ταυτόχρονων ηλεκτροχημικών δράσεων μπορεί να αυξήσει το ρεύμα διάβρωσης, χωρίς να αποκλείεται και το αντίθετο ανάλογα με το εξεταζόμενο μέταλλο.

- *Επαφή ανόμοιων μετάλλων :* η επαφή μεταξύ ανόμοιων μετάλλων συχνά οδηγεί σε πολύ αυξημένες ταχύτητες διάβρωσης που μπορούν να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας τη θεωρία των μικτών δυναμικών. Στο πιο ηλεκτραρνητικό από τα δύο μέταλλα αυξάνεται η ταχύτητα διάβρωσης, ενώ στο πιο ευγενές μειώνεται.

- *Ραδιενέργεια (γενικά ακτινοβολίες) :* η έκθεση μετάλλου ή κράματος σε ραδιενέργεια συνεπάγεται τη δημιουργία πρόσθετων αταξιών δομής που καθιστούν το μέταλλο πιο ανοδικό και κατά συνέπεια προκαλούν την ταχύτερη διάβρωση του.

- *Ηχητική ενέργεια :* μεγάλες εντάσεις αυξάνουν ελάχιστα την ταχύτητα διάβρωσης, πιθανά επειδή διευκολύνεται ο σχηματισμός φυσαλίδων υδρογόνου ή επηρεάζεται η μορφή και δομή

των προϊόντων διάβρωσης.

- *Υπαρξη τριεπιφάνειας* : η ύπαρξη τριεπιφάνειας συνεπάγεται την εμφάνιση έντονης και εντοπισμένης διάβρωσης, λόγω αύξησης στην τριεπιφάνεια των δυναμικών γραμμών του ηλεκτροστατικού πεδίου που δημιουργείται, με συνέπεια την τοπική αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης.

- *Ανομοιογένεια της επιφάνειας* : στοιχείων ευνοεί τη δημιουργία τοπικών γαλβανικών με συνέπεια την αύξηση της διάβρωσης.

- *Πλαστικές παραμορφώσεις* : οδηγούν στη δημιουργία, τοπικά, σημείων περισσότερο ανοδικών με αποτέλεσμα την εμφάνιση τοπικών γαλβανικών στοιχείων που επιταχύνουν τη διάβρωση.

*Μηχανικές τάσεις* : επιταχύνουν τη διάβρωση και συχνά οδηγούν σε ψαθυρή θραύση της κατασκευής.

## **1.8 ΜΟΡΦΕΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [1,2,5,6,7,8,9,10,18,20,22,25,26,27]**

### **1.8.1 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (General Corrosion)**

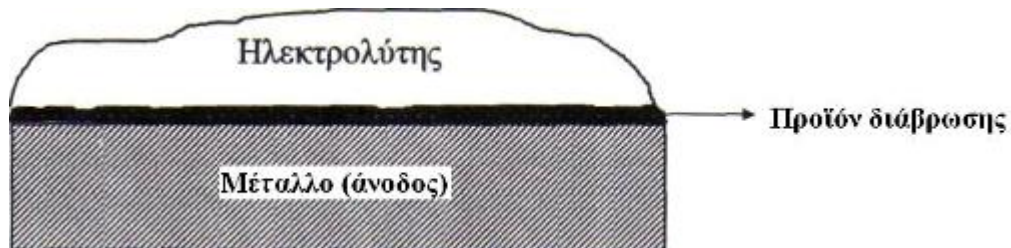
Είναι το πιο κοινό είδος διάβρωσης. Χαρακτηρίζεται γενικά από χημική ή ηλεκτροχημική δράση που προχωρά ομοιόμορφα στο σύνολο ή στο μεγαλύτερο μέρος της εκτεθειμένης επιφάνειας, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ομοιόμορφου και περίπου ισοπαχούς στρώματος προϊόντος διάβρωσης ή μιας περίπου ομοιόμορφης διάλυσης της επιφάνειας . Τα προϊόντα διάβρωσης παραμένουν συνήθως πάνω στην ομοιόμορφα διαβρωμένη επιφάνεια αλλά μπορούν να αφαιρεθούν κάτω από την επίδραση της ταχύτητας, με μηχανική δράση ή άλλους μηχανισμούς. Στα σχήματα 1.6 και 1.7 παρουσιάζεται το είδος αυτής της διάβρωσης.

Εμφανίζεται συνήθως όταν το μέταλλο είναι σε επαφή με οξύ ή διάλυμα, αλλά, και σε ξηρή ατμόσφαιρα (οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες οπότε το προϊόν της διάβρωσης μπορεί να είναι είτε προστατευτικό είτε όχι. Από τεχνικής πλευράς αποτελεί το απλούστερο είδος διάβρωσης γιατί ο χρόνος ζωής των εγκαταστάσεων μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια με σχετικά απλές δοκιμές.

Ο χάλυβας που έχει οξειδωθεί στην ατμόσφαιρα και η διάβρωση των κραμάτων χαλκού στο νερό της θάλασσας είναι κοινά παραδείγματα όπου εμφανίζεται συνήθως η ομοιόμορφη διάβρωση. Ο χάλυβας, όταν βυθιστεί στο νερό της θάλασσας μπορεί να διαβρωθεί ομοιόμορφα αλλά, κάτω από ορισμένες περιστάσεις, είναι πιθανό να υποστεί ανομοιόμορφη διάβρωση.

Η απώλεια βάρους είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιημένη μέθοδος για τον προσδιορισμό του ποσοστού διάβρωσης των μετάλλων όταν έχουν υποστεί ομοιόμορφη διάβρωση. Σε αυτήν την μέθοδο, ένα δείγμα δοκιμής καθαρίζεται, ζυγίζεται, και μετριέται η επιφάνειά του. Έπειτα εκτίθεται για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο, καθαρίζεται από τα προϊόντα διάβρωσης και ξαναζυγίζεται.

Το ποσό απώλειας μετάλλου όπως μετριέται από την απώλεια βάρους χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί η απώλεια στο πάχος του μετάλλου υποθέτοντας ότι η διάβρωση ήταν απολύτως ομοιόμορφη. Σε μερικές περιπτώσεις αυτό ελέγχεται περαιτέρω από τις μετρήσεις πάχους. Πρέπει να αναφερθεί ότι αυτά τα ποσοστά υπολογίζονται συνήθως από την απώλεια βάρους παρά την απώλεια πάχους και ισχύουν μόνο εάν η διάβρωση ήταν ομοιόμορφη.



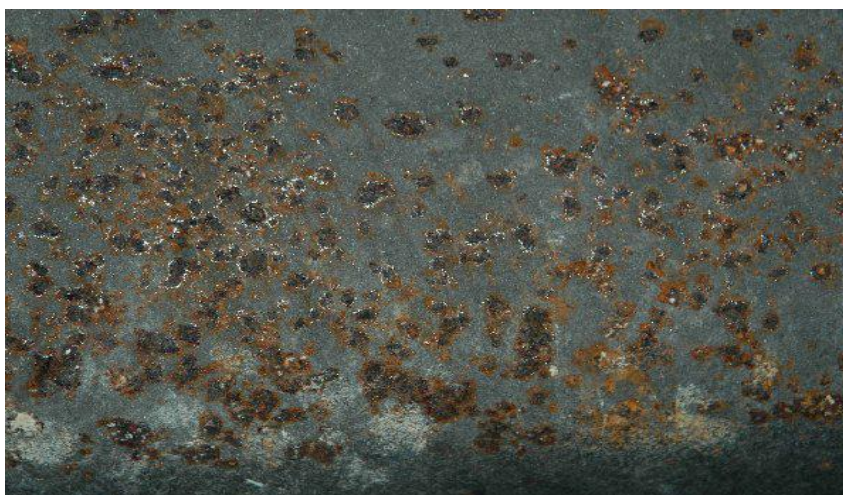
*Σχήμα 1.6* Σχηματική απεικόνιση ομοιόμορφης διάβρωσης



*Σχήμα 1.7* Γενική ή ομοιόμορφη διάβρωση[62]

### **1.8.2 Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting Corrosion)**

Σε αυτό το είδος διάβρωσης παρουσιάζεται εκλεκτικός τοπικός σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης, ακόμα και όταν το μέταλλο ή κράμα έχει καλυφθεί με προστατευτικό επίστρωμα, ή εκλεκτική τοπική διάλυση της επιφάνειας. Έστω κι αν η διάβρωση έχει σαν αρχικό στάδιο τον εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης, εξελίσσεται σε τοπική εκλεκτική διάλυση, δηλαδή τελικά σχηματίζονται εσοχές και κρατήρες (σχήμα 1.8).



**Σχήμα 1.8** Διάβρωση με βελονισμούς

Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ένα από τα πιο καταστρεπτικά είδη γιατί προκαλεί καταστροφή των υλικών λόγω διάτρησης ακόμα και για πολύ μικρό εκατοστιαίο ποσοστό απώλειας βάρους της κατασκευής. Είναι συχνά δύσκολο να διακρίνουμε τους βελονισμούς είτε λόγω του μικρού τους μεγέθους είτε γιατί συχνά καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης. Το περιβάλλον που δημιουργεί κυρίως απώλειες από βελονισμούς είναι τα διαλύματα χλωριόντων.

Τα περισσότερα ευπαθή μέταλλα σε αυτό το είδος της διάβρωσης, είναι αυτά που προστατεύονται με λεπτά στρώματα οξειδίων, όπως ο χαλκός, ο ανοξείδωτος χάλυβας, το αλουμίνιο, το τιτάνιο και το μαγνήσιο. Μπορεί όμως να εμφανιστεί και στο κοινό χάλυβα, το σίδηρο, το μόλυβδο και πολλά άλλα μέταλλα.

### **1.8.3 Διάβρωση χαραγής**

Μια σχισμή ή μια προφυλαγμένη περιοχή μεταλλικής επιφάνειας μπορεί να αποτελέσει συχνά αιτία έντονης εντοπισμένης διάβρωσης εξαιτίας εμφάνισης διαφορετικής συγκέντρωσης μέσα και έξω από αυτή. Οποιαδήποτε κατάσταση που δημιουργεί μια διαφορά στο περιβάλλον μεταξύ των περιοχών ενός μετάλλου μπορεί να προκαλέσει αυτό το είδος διάβρωσης. Ο βασικός μηχανισμός είναι ουσιαστικά ο ίδιος όπως στη γαλβανική διάβρωση αλλά στην περίπτωση της διάβρωσης σε σχισμές η κατευθυντήρια δύναμη είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ των περιοχών του ίδιου του μετάλλου που εκτίθεται σε διαφορετικά περιβάλλοντα και όχι τη διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο διαφορετικών μετάλλων που εκτίθενται στο ίδιο περιβάλλον. Τα ποσοστά διάβρωσης επηρεάζονται από το λόγο επιφανειών ανόδων/καθόδων όπως γίνεται στη γαλβανική διάβρωση. Στη διάβρωση χαραγής, η αντίσταση του ηλεκτρολύτη στη ροή των ιόντων μπορεί επίσης να είναι ένας σημαντικός παράγοντας στον περιορισμό της διάβρωσης.

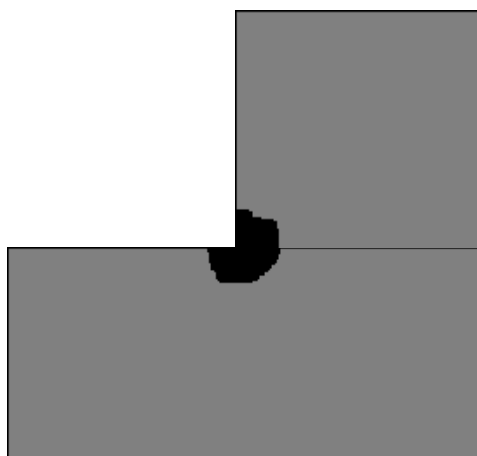




*Σχήμα 1.9* Διάβρωση χαραγής



*Σχήμα 1.10* Διάβρωση σε σχισμές σε επιφάνεια αλουμινίου



*Σχήμα 1.11* Διάβρωση χαραγής

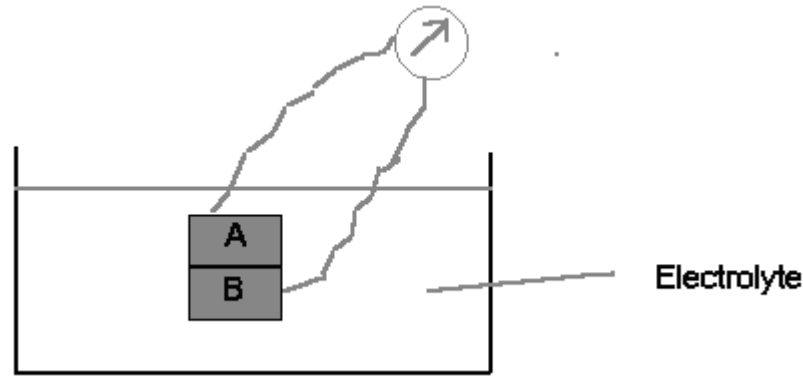
Φαινόμενο που σχετίζεται με το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ο διαφορικός αερισμός. Αυτή η μορφή διάβρωσης είναι συχνά η δυσκολότερη στο να αποφευχθεί κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού και είναι επίσης μια από τις πιο κοινές αιτίες της αστοχίας του ναυτικού εξοπλισμού.

#### **1.8.4 Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση**

Μεταξύ δύο σε επαφή ανόμοιων μετάλλων που βρίσκονται σε διαβρωτικό ή γενικά αγώγιμο περιβάλλον υφίσταται διαφορά δυναμικού που προκαλεί ροή ηλεκτρονίων στο σύστημα τους. Αυτό συνεπάγεται την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης του λιγότερο ανθεκτικού στη διάβρωση μετάλλου (άνοδος) και την ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης του περισσότερο ανθεκτικού (κάθοδος). Αυτή η μορφή διάβρωσης επιτίθεται συνήθως στις συνδέσεις των μετάλλων, ή τις περιοχές όπου ένα κατασκευαστικό μέταλλο διαδέχεται από άλλο (σχήμα 1.12).



*Σχήμα 1.12* Γαλβανική διάβρωση ( χάλυβας-χαλκός)



**Σχήμα 1.13** Γαλβανική/διμεταλλική διάβρωση

Για την έναρξη της γαλβανικής διάβρωσης θα πρέπει:

1. Τα μέταλλα πρέπει να είναι μακριά στη γαλβανική σειρά: Η γαλβανική ή ηλεκτροχημική σειρά ταξινομεί τα μέταλλα σύμφωνα με το δυναμικό τους, που μετριέται με το τυποποιημένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα, Standard Calomel Electrode (S.C.E.). Τα αποτελέσματα δίνονται σε μορφή διαγράμματος παρόμοιο με αυτό που ακολουθεί στην επόμενη σελίδα. Αυτό το διάγραμμα δείχνει ότι τα "ανοδικά" ή "λιγότερα ευγενή" μέταλλα, όπως το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος και το αλουμίνιο - είναι πιθανότερο να διαβρωθούν από εκείνα στο "καθοδικό" ή "ευγενές" τέλος της σειράς όπως ο χρυσός και ο γραφίτης. Το κρίσιμο σημείο είναι η διαφορά στη δυναμικό των δύο υλικών.

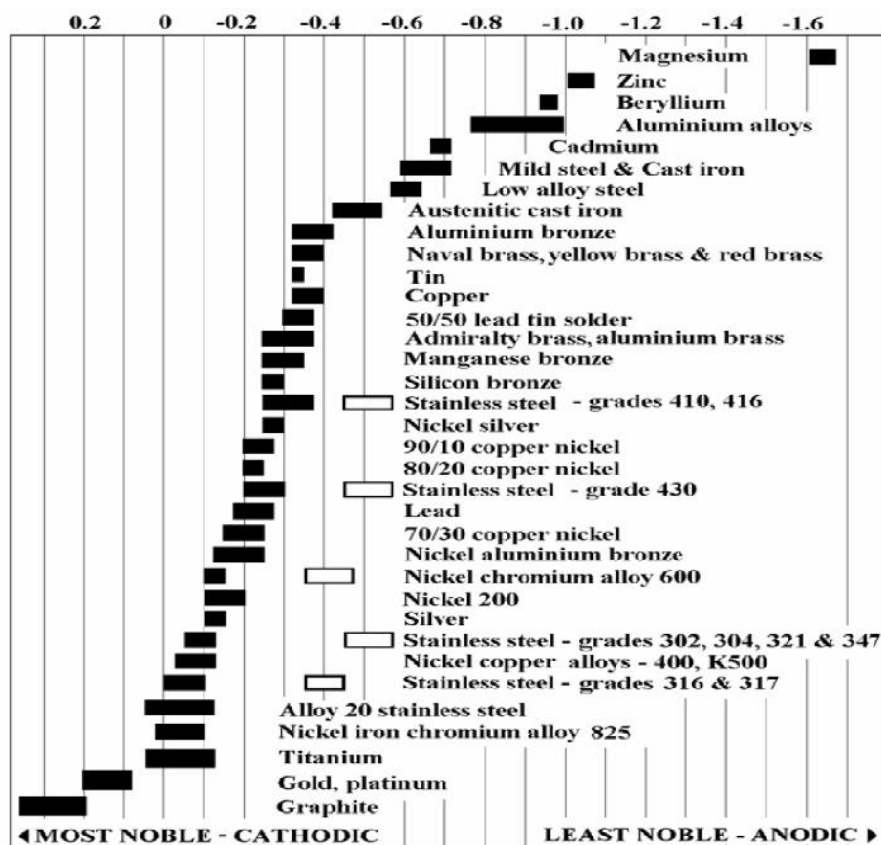
2. Τα μέταλλα πρέπει να είναι σε ηλεκτρική επαφή: Τα δύο διαφορετικά μέταλλα πρέπει να είναι σε ηλεκτρική επαφή το ένα με το άλλο, πράγμα που συμβαίνει αρκετά συχνά.

3. Η σύνδεση μετάλλων πρέπει να γεφυρωθεί από έναν ηλεκτρολύτη: Ένας ηλεκτρολύτης είναι απλά ένα ηλεκτρικά αγώγιμο ρευστό. Σχεδόν οποιοδήποτε ρευστό εμπίπτει σε αυτήν την κατηγορία, με το αποσταγμένο νερό ως εξαίρεση. Ακόμη και το νερό της βροχής είναι πιθανό να γίνει αρκετά αγώγιμο κάτω από την επίδραση των κοινών περιβαλλοντικών μολυσματικών παραγόντων. Εάν η αγωγιμότητα του υγρού είναι υψηλή (ένα κοινό παράδειγμα είναι θαλασσινό νερό) η γαλβανική διάβρωση του λιγότερο ευγενούς μετάλλου θα είναι εξαπλωμένη σε μια μεγαλύτερη περιοχή ενώ στα υγρά χαμηλής αγωγιμότητας η διάβρωση θα εντοπιστεί στην περιοχή του λιγότερο ευγενούς μετάλλου κοντά στη σύνδεση.

Υπάρχει και μια άλλη περίπτωση να έχουμε γαλβανική διάβρωση, όπως στον χάλυβα λόγω τοπικών και μακροσκοπικών γαλβανικών στοιχείων. Οι ανομοιομορφίες μικρής κλίμακας, οι ανωμαλίες και η ύπαρξη οξειδίων στην επιφάνεια του οπλισμού οδηγούν στην δημιουργία μικρής κλίμακας γαλβανικών στοιχείων τα οποία ονομάζονται τοπικά γαλβανικά στοιχεία και

παρουσιάζουν σε σχέση με τις γειτονικές περιοχές διαφορές δυναμικού που είναι της τάξης των μερικών mV και οφείλονται στην διαδικασία παραγωγής του χάλυβα.

Σε αντίθεση, τα μακροσκοπικά γαλβανικά στοιχεία δεν εμφανίζονται σε μικρές αλλά σε μεγάλες περιοχές του μετάλλου και οφείλονται στην όλη συγκρότηση και λειτουργία του οπλισμένου σκυροδέματος και όχι μόνο στην επιφάνεια του χάλυβα και παρουσιάζουν δυναμικό που μπορεί να φθάσει και την τάξη των εκατοντάδων mV. Η δράση των μακροσκοπικών προστίθεται στην δράση των τοπικών γαλβανικών στοιχείων, σημειώνεται δε πως η δράση των μακροσκοπικών γαλβανικών στοιχείων στην διάβρωση είναι σημαντική. Μακροσκοπικά γαλβανικά στοιχεία είναι δυνατόν να σχηματιστούν όταν μέσα στο σκυρόδεμα έρθουν σε επαφή διαφορετικού τύπου χάλυβες ή ακόμη όταν υπάρχουν διαφορές στην σύσταση του υγρού ηλεκτρολύτη, όταν δηλαδή το περιβάλλον στην επιφάνεια των οπλισμών είναι διαφορετικό. Η ταχύτητα της διάβρωσης στην περίπτωση των γαλβανικών μακροστοιχείων εξαρτάται από το δυναμικό μεταξύ ανόδου-καθόδου, την σχέση των επιφανειών ανόδου-καθόδου και την ηλεκτρική αντίσταση του σκυροδέματος



**Σχήμα 1.14** δυναμικά διάβρωσης ή Γαλβανικές σειρές των μετάλλων σε ρέον θαλασσινό νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [38]



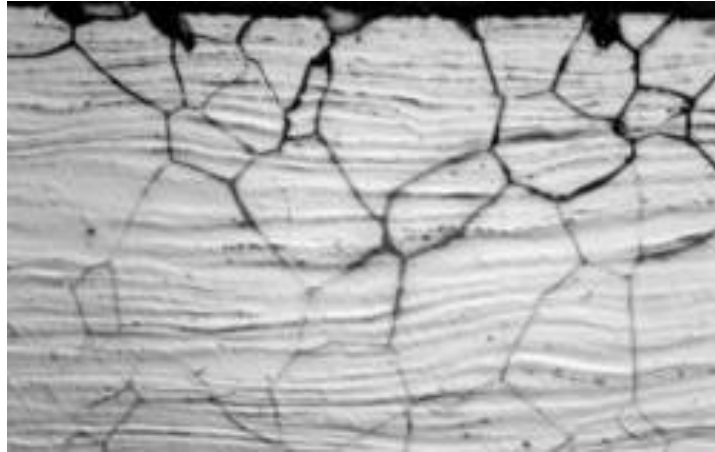
Η θέση και η εξέλιξη της διμεταλλικής διάβρωσης επηρεάζεται από :

- Τη φύση και τη διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος
- Την αγωγιμότητα του περιβάλλοντος : σε μεγάλες επιφάνειες σε επαφή με διάλυμα υψηλής αγωγιμότητας π.χ. θάλασσα, η προσβολή μπορεί να επεκταθεί σε μεγάλη απόσταση από την επαφή και έτσι να γίνει λιγότερο επικίνδυνη, ενώ σε μαλακό νερό και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες η προσβολή παρουσιάζεται κοντά στις συνδέσεις και είναι πιο επικίνδυνη γιατί φθάνει μέχρι και δημιουργία αυλακώσεων μεγάλου βάθους.
- Το λόγο ανοδικής προς καθοδική επιφάνεια, με δυσμενέστερη την περίπτωση μικρής ανόδου προς μεγάλη κάθοδο. Αν για παράδειγμα μια μικρή επιφάνεια ανόδου (το λιγότερο ευγενές μέταλλο, όπως το αλουμίνιο) που ενώνεται με μια μεγάλη επιφάνεια καθόδου (το ευγενέστερο μέταλλο, όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας) θα οδηγήσει σε μια υψηλή πυκνότητα ρεύματος στο αλουμίνιο, και ως εκ τούτου ένα υψηλό ποσοστό διάβρωσης. Αντιθέτως εάν η επιφάνεια της ανόδου είναι μεγάλη έναντι αυτής της καθόδου αυτό ελαττώνει τη διαβρωτική επίδραση, στις περισσότερες περιπτώσεις μέχρι το σημείο που κανένα πρόβλημα δεν εμφανίζεται.
- Την υγρασία, που είναι καθοριστικός παράγοντας εμφάνισης και εξέλιξης της γαλβανικής διάβρωσης.

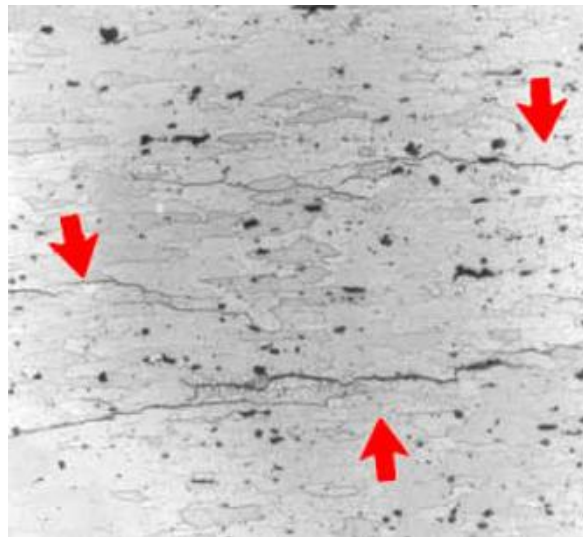
### **1.8.5 Περικρυσταλλική διάβρωση**

Το είδος αυτό της διάβρωσης εμφανίζεται στα περατωτικά όρια των μεταλλικών κόκκων όπου σχηματίζονται τοπικά γαλβανικά στοιχεία είτε λόγω υψηλότερης κρυσταλλικής ενέργειας των σημείων αυτών είτε λόγω συγκέντρωσης εκεί ακαθαρσιών και στοιχείων κραματοποίησης. Για τον έλεγχο της εμφάνισης του συγκεκριμένου είδους διάβρωσης απαιτείται συχνά η μικροσκοπική εξέταση των δειγμάτων.

Ειδική περίπτωση περικρυσταλλικής διάβρωσης αποτελεί η διάβρωση στη περιοχή των συγκολλήσεων των ωστενιτικών ανοξείδωτων χαλύβων. Αντιμετωπίζεται με θερμική κατεργασία έξω από τη ζώνη ευαισθητοποίησης, ελάττωση του περιεχόμενου άνθρακα κάτω από 0.03%, προσθήκη καρβιδίων Ta, Ti, Nb, κ.ά.



*Σχήμα 1.15* Περικρυσταλλική διάβρωση ανοξειδωτου χάλυβα όπως παρατηρείται στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.



*Σχήμα 1.16* Περικρυσταλλική διάβρωση σε επιφάνεια αλουμινίου. Τα βέλη υποδεικνύουν τις περιοχές διάβρωσης[35]

Ως είδος περικρυσταλλικής διάβρωσης μπορεί να θεωρηθεί η διάβρωση απολέπισης. Αυτό το είδος διάβρωσης λαμβάνει χώρα συνήθως στα θερμοσκληρυνόμενα κράματα Al-Mg-Cu και Al-Zn-Mg-Cu. Αναπτύσσεται κατά μήκος των ορίων των κόκκων σε κάποιο μικρό βάθος κάτω από την επιφάνεια του μετάλλου, προκαλώντας αποκόλληση - απολέπιση φυλλιδίων μετάλλου. Όταν εφαρμόζονται διεργασίες παραγωγής που οδηγούν σε ισοτροπικό μέταλλο, τότε ο κίνδυνος ανάπτυξης διάβρωσης απολέπισης απομακρύνεται σημαντικά.



*Σχήμα 1.17 Διάβρωση απολέπισης σε επιφάνεια αλουμινίου*

### **1.8.6 Εκλεκτική προσβολή**

Εκλεκτική διάβρωση είναι η απομάκρυνση ενός μόνο στοιχείου από ετερογενές στερεό κράμα. Εμφανίζεται μόνο σε κράματα όπου δύο ή περισσότερα μέταλλα δημιουργούν στερεό διάλυμα. Κατά τη διαβρωτική διαδικασία διαλύεται μόνο το λιγότερο ευγενές μέταλλο ενώ το υπόλοιπο διατηρεί τη μεταλλική του μορφή αλλά με μεγάλη μείωση της μηχανικής του αντοχής. Η αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων εξαρτάται από τη σύνθεσή τους και αυξάνει με τη συγκέντρωση του ευγενέστερου συστατικού.

### **1.8.7 Τύποι διάβρωσης που επηρεάζονται από μηχανικούς παράγοντες**

Στην πράξη υπάρχουν τύποι διάβρωσης που προκαλούνται από τη συντονισμένη δράση μηχανικών και χημικών παραγόντων. Ανάλογα με τη φύση των μηχανικών τάσεων που δρουν διακρίνονται οι παρακάτω περιπτώσεις:

#### **1.8.7.1 Μηχανική δράση ενός υγρού πάνω στο μέταλλο:**

**α) Διάβρωση εκτριβής ή ρευστού:** Πρόκειται για την αύξηση της ταχύτητας φθοράς ή προσβολής ενός μετάλλου λόγω της σχετικής κίνησης μεταξύ του υγρού διαβρωτικού περιβάλλοντος και της μεταλλικής επιφάνειας, δηλαδή ουσιαστικά είτε λόγω της μηχανικής δράσης των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων στο ρευστό που κινείται με μεγάλη ταχύτητα είτε λόγω της μηχανικής δράσης αυτού του ίδιου του ρευστού. Το φαινόμενο αυτό έχει ως συνέπεια την τοπική καταστροφή του επιφανειακού προστατευτικού στρώματος και την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης λόγω της δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων μεταξύ των περιοχών που έχουν υποστεί φθορά από εκτριβή και του υπολοίπου μετάλλου.

Διάβρωση εκτριβής μπορούν να προκαλέσουν πολλά είδη διαβρωτικού περιβάλλοντος όπως υδατικά διαλύματα, υγρά μέταλλα, οργανικά συστήματα, αέρια. Γενικά, η αντοχή των υλικών σε αυτό το είδος διάβρωσης καθορίζεται από τη χημική τους σύσταση, τη σκληρότητα (ιδιαίτερα τη

σκληρότητα του επιφανειακού στρώματος) και τις μεταλλουργικές διαδικασίες που έχουν υποστεί. Το μέγεθος της φθοράς καθορίζεται, επίσης, από τη φύση και τις ιδιότητες του προστατευτικού στρώματος των μετάλλων, την ταχύτητα επανασχηματισμού τους όταν καταστραφούν και την ταχύτητα και τον τύπο ροής του διαβρωτικού περιβάλλοντος (π.χ. η τυρβώδης ροή επιταχύνει τη φθορά σε σχέση με την τυρβώδη).

Η διάβρωση εκτριβής αντιμετωπίζεται με επιλογή κατάλληλων υλικών, εισαγωγή φίλτρων για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, πρόσδοση ομαλής εσωτερικής επιφάνειας των σωληνώσεων για εύκολη αποστράγγιση, αποφυγή διακοπτόμενης και τυρβώδους ροής, επικάλυψη με διαφόρων ειδών επιστρώματα και χρήση αναστολέων.

**β)Σπηλαιώδης διάβρωση:** Η σπηλαιώδης διάβρωση αποτελεί ειδική περίπτωση της διάβρωσης εκτριβής. Οφείλεται στο σχηματισμό φυσαλίδων ατμού μέσα σε ένα ρευστό που κινείται με μεγάλη ταχύτητα, οι οποίες σπάνε κοντά στη μεταλλική επιφάνεια προκαλώντας κύματα σύγκρουσης με αυτήν. Τα κύματα αυτά αντιστοιχούν σε τοπικές πιέσεις μέχρι και 4000 ΐίπι με συνέπεια την τοπική καταστροφή της επιφάνειας (γυμνού μετάλλου ή προστατευτικού οξειδίου) και την επιτάχυνση της διάβρωσης.

Το είδος αυτό της διάβρωσης εμφανίζεται, κυρίως, σε υδραυλικές τουρμπίνες, προπέλες πλοίων, φτερωτές αντλιών και γενικά σε επιφάνειες που συνδυάζεται γρήγορη ροή υγρών και μεταβολές πίεσης. Αντιμετωπίζεται με σχεδιασμό που αποτρέπει τη δημιουργία φυσαλίδων στο υγρό, εξασφάλιση λείων επιφανειών, επιλογή ανθεκτικών υλικών, εφαρμογή ανθεκτικών προστατευτικών επιστρωμάτων (π.χ. νεοπρένιο), χρήση αναστολέων και εφαρμογή καθοδικής προστασίας. Στο σχήμα 1.18 που ακολουθεί βλέπουμε μια φωτογραφία από μέταλλο που υπέστη αυτό το είδος διάβρωσης.



*Σχήμα 1.18* Σπηλαιώδης Διάβρωση[34]

### 1.8.7.2 Μηχανική δράση ενός στερεού σώματος στο μέταλλο

**Διάβρωση από τριβή:** Ως διάβρωση από τριβή ορίζεται η προσβολή που συμβαίνει στη διεπιφάνεια δύο σε επαφή επιφανειών, μία τουλάχιστον εκ των οποίων είναι μεταλλική, όταν υπό φορτίο υφίστανται ελαφριά σχετική ολίσθηση η μία προς την άλλη. Η ολίσθηση είναι κυρίως παλμική όπως αυτή που προκαλείται από δόνηση. Εμφανίζεται σε στοιχεία μηχανών, σε πλάκες με μπουλόνια, στις σιδηροτροχιές των σιδηροδρόμων, σε γρανάζια με σφήνα, σε ηλεκτρικές επαφές κ.λ.π. και έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σκόνες οξειδίων που δύσκολα απομακρύνεται προκαλώντας βελονισμούς ή αυλακώσεις που περιβάλλονται από προϊόντα διάβρωσης.

Η διάβρωση από τριβή εμφανίζεται κυρίως σε έκθεση στην ατμόσφαιρα παρά σε υδατικά διαλύματα. Η μείωση της θερμοκρασίας, η αύξηση του φορτίου ολίσθησης και η μείωση της σκληρότητας του υλικού επιταχύνουν το φαινόμενο. Αυτό το είδος διάβρωσης αντιμετωπίζεται σχεδιασμό που αποκλείει τη μετάδοση δονήσεων, αύξηση του φορτίου για να σταματήσει η ολίσθηση, επιλογή αρκετά σκληρών υλικών, χρήση λιπαντικών και παρεμβυσμάτων, καθώς και με αύξηση της αντίστασης τριβής μεταξύ των δύο επιφανειών με κατεργασία της μίας ή και των δύο επιφανειών.

### 1.8.7.3 Μηχανικές δυνάμεις μέσα στο μέταλλο

**α) Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση:** Είναι η συνδυασμένη δράση μιας τοπικής διαβρωτικής προσβολής και εσωτερικών ή εξωτερικών εφελκυστικών τάσεων. Το αποτέλεσμα της είναι η δημιουργία λεπτών ρωγμών που προχωρούν στο εσωτερικό του μετάλλου κάθετα στη διεύθυνση της μηχανικής τάσης, ακολουθώντας περικρυσταλλικό ή ενδοκρυσταλλικό (ευθύ ή διακλαδιζόμενο) δρόμο.

Το φαινόμενο της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση εξαρτάται από τρεις παράγοντες:

- *Προδιάθεση του μετάλλου.* Η προδιάθεση αυτή εξαρτάται από τα γενικά χαρακτηριστικά θραύσης του υλικού, από τη χημική σύνθεση και φυσική κατάσταση του, τον αριθμό και την ένταση των ενεργών κέντρων του και από το περιβάλλον. Όπως οι βελονισμοί έτσι και η ΔΜΚ συμβαίνει συνήθως σε κράματα που καλύπτονται από παθητικό στρώμα οξειδίου. Επιπρόσθετα οι μεταλλουργικοί παράγοντες, δηλαδή ο προσανατολισμός και το μέγεθος των κόκκων του μετάλλου, η σύνθεση και η κατανομή των κατακρημνισμάτων, οι αλληλεπιδράσεις των διαταραχών, κ.λ.π. επηρεάζουν σημαντικά την προδιάθεση για ΔΜΚ.

- *Διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος.* Η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου παίζει σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση της ΔΜΚ. Τα χλωριόντα θεωρούνται, επίσης, απαραίτητα για ενδοκρυσταλλική ΔΜΚ ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων, ενώ έχει δειχθεί ότι σε χλωριούχα

διαλύματα απουσία οξυγόνου δεν συμβαίνει θραύση.

- *Ένταση των τάσεων.* Για την εμφάνιση της ΔΜΚ απαιτείται η εφαρμογή εφελκυστικών τάσεων. Η εφαρμογή των τάσεων αυτών συνεπάγεται τη θραύση ασθενών ή εύθραυστων υλικών, τη θραύση του προστατευτικού επιστρώματος από προϊόντα διάβρωσης και την ανοδικοποίηση του γυμνού υλικού στα σημεία συγκέντρωσης της τάσης και επομένως τη συγκέντρωση της προσβολής σε περιοχές υψηλής καταπόνησης.

Το φαινόμενο εξελίσσεται σε τρία στάδια : δημιουργία εσοχής, εκκόλαψη της ρωγμής και γρήγορη προώθηση της ρωγμής με ταχύτητα που συνήθως είναι ανάλογη του ανοδικού ρεύματος.

Η ΔΜΚ μπορεί να αποφευχθεί με κατάλληλο σχεδιασμό για ελάττωση των εφαρμοζόμενων και εσωτερικών τάσεων, ελάττωση των ενοχλητικών στοιχείων του διαβρωτικού περιβάλλοντος (π.χ. απομάκρυνση αερίων), ελάττωση της θερμοκρασίας λειτουργίας του συστήματος, χρησιμοποίηση καθοδικής προστασίας, επιβολή θλιπτικών τάσεων και χρησιμοποίηση αναστολέων και προστατευτικών επιστρωμάτων. στο σχήμα 1.19 βλέπουμε δείγμα αυτής της διάβρωσης.



*Σχήμα 1.19* Διάβρωση από μηχανική καταπόνηση

**β) Βλάβη από υδρογόνο:** Ορίζεται ως η ρηγμάτωση ενός υλικού λόγω ρόφησης υδρογόνου χωρίς να υπάρχει δράση διάβρωσης στην επιφάνεια. Σε αντίθεση με την κανονική διάβρωση όπου η αποσάθρωση συμβαίνει στην άνοδο, στη βλάβη από υδρογόνο η αποσάθρωση συμβαίνει στην κάθοδο όπου εκλύεται το υδρογόνο. Συναντάται συχνά σε διυλιστήρια πετρελαίου. Διακρίνεται σε :

- *Ευθραυστοποίηση από υδρογόνο.* Προκαλείται από διείσδυση ατομικού υδρογόνου μέσα στο μέταλλο που είτε ροφάται στις διαταραχές ελαττώνοντας τη δυνατότητα πλαστικής παραμόρφωσης είτε σχηματίζει εύθραυστα υδρίδια.

- *Δημιουργία φλυκταινών από υδρογόνο.* Εδώ διαχεόμενα άτομα σχηματίζουν μοριακό

υδρογόνο μέσα σε κοιλότητες ή κενά του μετάλλου ή του κράματος. Η βλάβη από υδρογόνο επιταχύνεται με την παρουσία κάποιων αερίων, όπως του  $H_2S$  και την αύξηση της θερμοκρασίας, της μερικής πίεσης του υδρογόνου, της καταπόνησης και του χρόνου έκθεσης. Αντιμετωπίζεται με χρησιμοποίηση "καθαρών" χαλύβων, επιστρωμάτων μη περάτων από υδρογόνο και αναστολέων που ελαττώνουν την ταχύτητα αναγωγής των υδρογονοκατιόντων. Μπορεί να αποφευχθεί, επίσης, με επιλογή ανθεκτικών υλικών, απομάκρυνση του υδρογόνου από το μέταλλο με ψήσιμο και εφαρμογή ανοδικής προστασίας.

**γ) Διάβρωση κόπωσης:** Η διάβρωση κόπωσης προκαλείται από τη συνδυασμένη δράση διαβρωτικής προσβολής και κυκλικών τάσεων δηλ. γρήγορα εναλλασσόμενων εφελκυστικών και θλιπτικών τάσεων. Η φθορά του υλικού είναι σχεδόν πάντοτε μεγαλύτερη από το άθροισμα της φθοράς από διάβρωση και της φθοράς από κόπωση αν δράσουν χωριστά. Το διαβρωτικό περιβάλλον επιταχύνει τη φθορά είτε γιατί απομακρύνει τα εμπόδια για πλαστική παραμόρφωση είτε γιατί ελαττώνοντας την επιφανειακή ενέργεια εισάγει πλαστική παραμόρφωση είτε γιατί δημιουργεί διαταραχές κατά μήκος των επιπέδων ολίσθησης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ορισμένα τμήματα του μετάλλου να γίνονται ανοδικά και να δημιουργούν αυλάκια διάβρωσης που προοδευτικά οδηγούν σε ενδοκρυσταλλική προσβολή.

Η διάβρωση λόγω κόπωσης αντιμετωπίζεται με επιλογή ανθεκτικών υλικών, κατάλληλο σχεδιασμό για αποφυγή κυκλικής καταπόνησης, χρησιμοποίηση αναστολέων και επιστρωμάτων, καθώς και με εναζώτωση ή ενανθράκωση της επιφάνειας.

### **1.8.8 Θερμογαλβανική διάβρωση.**

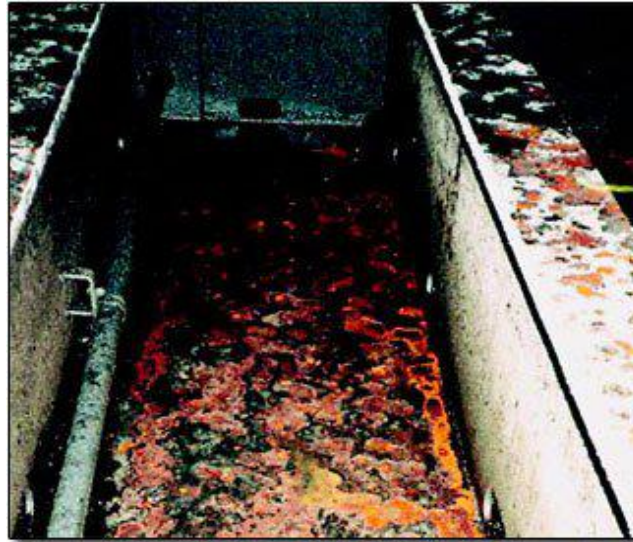
Είναι η διάβρωση που προκαλείται από την εμφάνιση διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ δύο τμημάτων της ίδιας κατασκευής. Προκαλείται διαφορετική πόλωση του μετάλλου, οπότε δημιουργούνται ανοδικές και καθοδικές περιοχές που οδηγούν σε τοπική προσβολή. Αντιμετωπίζεται με αποφυγή ανομοιόμορφης θέρμανσης ή ψύξης ή θέρμανση τμήματος κατασκευής, κατάλληλο σχεδιασμό για αποφυγή επαφής με υγρά από εξωτερική πηγή διαφορετικής θερμοκρασίας και εξασφάλιση της συνέχειας της μόνωσης ή της επένδυσης.

### **1.8.9 Βιολογική ή μικροβιολογική διάβρωση.**

Ως βιολογική διάβρωση ορίζεται η διάβρωση που ξεκινά ή επιταχύνεται από την παρουσία μικροοργανισμών (βακτηρίδια). Ποικιλίες των μικροοργανισμών αυτών αναπτύσσονται στο νερό, στο έδαφος, στα φυσικά προϊόντα πετρελαίου και στα διαλύματα πλύσης μεταλλευμάτων. Οι μικροοργανισμοί επηρεάζουν είτε άμεσα τις ανοδικές και καθοδικές δράσεις είτε με προσβολή των



προστατευτικών επιστρωμάτων ή/και των αναστολέων είτε με παραγωγή διαβρωτικών ουσιών είτε με παραγωγή αποθέσεων με τη μορφή σωρών ή εξογκωμάτων, σχήμα 1.20 και 1.21



*Σχήμα 1.20* Βιολογική διάβρωση



*Σχήμα 1.21* Βιολογική διάβρωση

#### **1.8.10 Ατμοσφαιρική διάβρωση**

Στην ατμοσφαιρική διάβρωση, ο ηλεκτρολύτης είναι υγρασία από την ομίχλη, τη δροσιά, το θαλασσινό νερό ή άλλες πηγές. Οι τρεις παράγοντες που έχουν την περισσότερη επιρροή στη διαβρωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας είναι:

- (1) το χρονικό διάστημα που οι επιφάνειες εκτίθενται στην υγρασία
- (2) το ποσοστό χλωριδίου από τη θάλασσα που φθάνει στην επιφάνεια
- (3) το ποσοστό των βιομηχανικών ρύπων (κυρίως οξέα) που φθάνουν στις επιφάνειες.



Σε όλα τα ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα υπάρχει άφθονο οξυγόνο, κατά συνέπεια η διάβρωση των περισσότερων μετάλλων στα ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα δεν περιορίζεται από το ποσό παρόντος οξυγόνου και μπορεί να προχωρήσει γρήγορα υπό την παρουσία του ηλεκτρολύτη. Γενικά, οι λιγότερο διαβρωτικές ατμόσφαιρες βρίσκονται στις ξηρές περιοχές (ερήμους) και οι πιο διαβρωτικές περιοχές είναι οι βιομηχανικές ή περιοχές κοντά σε ναυπηγεία. Η διαβρωτικότητα των υγρών τροπικών τοποθεσιών οφείλεται στην μεγάλης διάρκειας υγρασία και τις υψηλές θερμοκρασίες. Εντούτοις, οι τοπικοί παράγοντες και τα χαρακτηριστικά του σχεδιασμού των κατασκευών έχουν συχνά τέτοια επιρροή στην εμφάνιση της διάβρωσης που υπερβαίνουν τους ατμοσφαιρικούς παράγοντες.

#### **1.8.11 Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής.**

Ρεύματα διαφυγής ονομάζονται τα συνεχή ρεύματα που ακολουθούν δρόμο διαφορετικό από τον προβλεπόμενο. Τα ρεύματα αυτά μπορεί να προέρχονται από σιδηρόδρομους, διατάξεις συγκολλήσεων, συστήματα γείωσης και καθοδικής προστασίας, κ.λ.π. Η διάβρωση εμφανίζεται στα σημεία εξόδου των ρευμάτων από τις κατασκευές. Αντιμετωπίζεται με κατάλληλη σύνδεση διατάξεων, ηλεκτρική μόνωση, επιφανειακά επιστρώματα, καθοδική προστασία, χρήση μη αγώγιμων ρευστών και θυσιαζόμενων ανόδων.

### **1.9 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ [1,3,18,26,27]**

Η αντιμετώπιση των προβλημάτων της διάβρωσης επιβάλλεται για λόγους οικονομικούς, βελτίωσης της ασφάλειας του βιομηχανικού εξοπλισμού καθώς και της προστασίας των πλουτοπαραγωγικών πηγών. Είναι σαφές ότι το να παρθούν στοιχειώδη μέτρα προστασίας με την εφαρμογή της υπάρχουσας γνώσης και τεχνικής είναι οικονομικότερο από το να αφηθεί η διάβρωση στη φυσιολογική της πορεία.

Έτσι, ήδη από το 1957, προτείνονται μέτρα αντιμετώπισης της διάβρωσης που αφορούν στην τροποποίηση (α) της διεργασίας (β) του περιβάλλοντος (γ) του μετάλλου και (δ) στην εφαρμογή προστατευτικών επιστρωμάτων. Οι κυριότερες μέθοδοι προστασίας, που αποβλέπουν στη μείωση της ταχύτητας διάβρωσης μέσω μεταβολής των θερμοδυναμικών ή/και των κινητικών στοιχείων της, είναι :

- τροποποιήσεις των υλικών/μετάλλου
- τροποποιήσεις του περιβάλλοντος
- τροποποιήσεις του ηλεκτροδιακού δυναμικού υλικού-περιβάλλοντος
- τροποποιήσεις της παραγωγικής διεργασίας

### 1.9.1 Τροποποιήσεις των υλικών/μετάλλου

Για την επιλογή ενός υλικού ο πρώτος παράγοντας που λαμβάνεται υπόψη είναι η αντίστασή του στη διάβρωση στο συγκεκριμένο περιβάλλον, η οποία επηρεάζεται από παράγοντες μηχανικούς, κινητικούς, θερμοδυναμικούς, μεταλλουργικούς, καθώς και από παράγοντες εφαρμογής και περιβάλλοντος. Στην επιλογή ενός υλικού πρέπει να ληφθούν υπόψη το κόστος του υλικού, η διάρκεια της κατασκευής και οι δαπάνες συντήρησης.

Αυτή η αντίσταση όμως μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με προσθήκες ή/και διεργασίες που τροποποιούν τη σύσταση (κραματοποίηση ή καθαρισμός), τη δομή (θερμική κατεργασία) ή τις εσωτερικές τάσεις του υλικού (θερμική κατεργασία ή κατεργασία διαμόρφωσης εν ψυχρώ). Σκοπός αυτών των προσθηκών είναι η παθητικοποίηση των υλικών (και εδώ κυρίως των μετάλλων) ή να διευκολύνουν την παθητικοποίηση του, να δράσουν ως αναστολείς, να σχηματίσουν οξειδία, να βελτιώσουν οξειδία μειώνοντας τις κρυσταλλικές ατέλειες, να προκαλέσουν εξουδετέρωση π.χ. Ti, Nb και Ta σαν στοιχεία που σχηματίζουν καρβίδια (σταθεροποιητές) στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες.

Οι διεργασίες καθαρισμού και οι θερμικές κατεργασίες εξαρτώνται από το υλικό και περιλαμβάνουν οι πρώτες την ελάττωση π.χ. του περιεχόμενου σε S και P διαφόρων χαλύβων ή του περιεχόμενου σε Fe, Si και Cu στον Al κ.λ.π. και οι δεύτερες ανόπτηση (για να διαλυθούν τυχόν μεσομεταλλικές ενώσεις ή καρβίδια) που ακολουθείται από βαφή (γρήγορη ψύξη). Εξάλειψη των εφελκυστικών τάσεων γίνεται με ανόπτηση σε κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου ώστε να μην μειώνεται η αντοχή του υλικού.

### 1.9.2 Τροποποιήσεις του περιβάλλοντος

Τροποποιήσεις του περιβάλλοντος μπορούν να γίνουν με διάφορους τρόπους, χωρίς όμως τα αποτελέσματα να είναι μονοσήμαντα σε όλες τις περιπτώσεις για ορισμένους τουλάχιστον από αυτούς τους τρόπους. Οι κυριότεροι τρόποι επέμβασης στο περιβάλλον για προστασία από τη διάβρωση είναι:

- η απομάκρυνση του οξυγόνου ή των οξειδωτικών από το νερό με κατεργασία υπό κενό, με κορεσμό με αδρανές αέριο ή με προσθήκη ουσιών που δεσμεύουν το οξυγόνο π.χ. υδραζίνη ή θειώδη άλατα. Η απαέρωση με αδρανές αέριο έχει ευρύτερη εφαρμογή, στα παθητικά όμως μέταλλα και κράματα δε συνίσταται γιατί παρεμποδίζει το σχηματισμό των προστατευτικών οξειδίων
- η απομάκρυνση των οξέων με εξουδετέρωση π.χ. του HCl με προσθήκη Ca(OH)<sub>2</sub>. Αντίθετα προς το HCl σε μέτριες θερμοκρασίες, τα H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> είναι αδρανή σε υψηλές συγκεντρώσεις οπότε η διάβρωση ελαττώνεται με αύξηση της συγκέντρωσής

τους.

- η απομάκρυνση των αλάτων με ιονεναλλαγή.
- η ελάττωση της θερμοκρασίας. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις μη επίδρασης της θερμοκρασίας ή ελάττωσης της διάβρωσης με αύξηση της θερμοκρασίας (θαλασσινό νερό σε θερμοκρασία βρασμού, λόγω ελάττωσης της διαλυτότητας του οξυγόνου).
- η ελάττωση της ταχύτητας ροής εκτός γενικά από τα παθητικά μέταλλα.
- η ελάττωση της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος αέρα με αύξηση της θερμοκρασίας.
- η απομάκρυνση του νερού από τον αέρα με αφύγρανση π.χ. χρησιμοποίηση silica-gel.
- η απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων από το νερό ή τον αέρα με φιλτράρισμα ή άλλη κατάλληλη τεχνική.
- η χρήση αναστολέων.

### **1.9.3 Τροποποιήσεις του ηλεκτροδιακού δυναμικού υλικού – περιβάλλοντος**

Οι κυριότερες μέθοδοι που εφαρμόζονται είναι οι παρακάτω:

#### **1.9.3.1 Καθοδική προστασία**

Η καθοδική προστασία είναι μια μέθοδος που μπορεί να εφαρμοστεί όποτε συμβαίνει ηλεκτροχημική διάβρωση. Είναι η μόνη, από όλες τις μεθόδους ελέγχου της διάβρωσης, που μπορεί να εμποδίσει ολοκληρωτικά τη διάβρωση ή να εγκαταστήσει γνωστό και αποδεκτό το επίπεδό της.

Με αυτή η ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης επιτυγχάνεται μετατοπίζοντας το δυναμικό του μετάλλου σε ικανοποιητικά αρνητικές τιμές (παρέχοντας δηλαδή ηλεκτρόνια στο μέταλλο) ώστε να αποτελέσει όλη η επιφάνεια του την κάθοδο ενός ηλεκτροχημικού κελιού. Από τη στιγμή που επιτυγχάνεται απόλυτη καθοδική προστασία δεν υπάρχει διαφορά δυναμικού μεταξύ των ανοδικών και των καθοδικών περιοχών και η διάβρωση σταματά.

Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι αν το δυναμικό του μετάλλου μετατοπιστεί πολύ αρνητικά προκαλείται υπερπροστασία με την έννοια των αυξημένων τιμών ταχύτητας καθοδικής αντίδρασης. Αποτέλεσμα της υπερπροστασίας είναι είτε η αύξηση του pH με δυσμενείς συνέπειες στην αντοχή των χρωμάτων, είτε η παραγωγή υδρογόνου που προκαλεί ευθραστοποίηση του μετάλλου. Η καθοδική προστασία εφαρμόζεται είτε με εφαρμογή εξωτερικών ρευμάτων είτε με θυσιαζόμενες ανόδους.

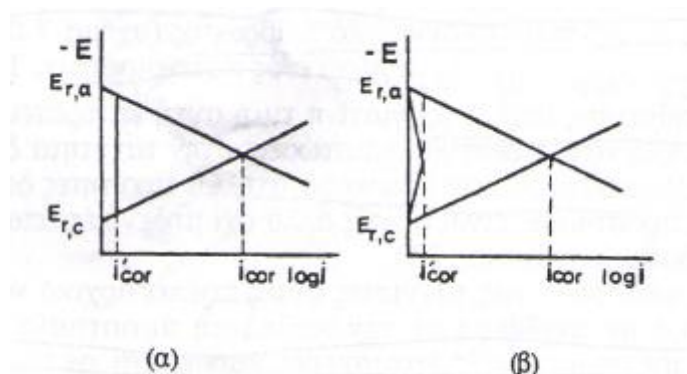
### 1.7.3.2 Ανοδική προστασία

Η ανοδική προστασία εφαρμόζεται μόνο σε ενεργά-παθητικά μέταλλα και κράματα (π.χ. κοινοί και ανοξείδωτοι χάλυβες) και μόνο σε ορισμένα περιβάλλοντα αφού η σύσταση τους επηρεάζει την παθητικότητα. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή τα προς προστασία μέταλλα αποτελούν την άνοδο ενός ηλεκτρολυτικού κελλιού και το δυναμικό τους μετατοπίζεται προς ηλεκτροθετικότερες κατευθύνσεις σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης με επιβολή ενός ανοδικού ρεύματος,  $i_{app}$ , μέσω ενός ποτενσιοστάτη. Το άριστο δυναμικό είναι στο μέσο της παθητικής περιοχής. Οι ταχύτητες διάβρωσης μετά την εφαρμογή της ανοδικής προστασίας είναι μικρές αλλά όχι μηδενικές όπως μπορούν να γίνουν με την καθοδική προστασία.

Για να φθάσουμε όμως στις ταχύτητες αυτές πρέπει αρχικά να εφαρμοστεί ένα πιο υψηλό ρεύμα και σε αντίθεση με την καθοδική μπορεί να εφαρμοστεί σε πολύπλοκες μη συμμετρικές κατασκευές καθώς και σε κατασκευές πολύ απομακρυσμένες από την κάθοδο ή μέσα σε στενές ρηγματώσεις.

### 1.9.3.3 Επιστρώματα

Η εφαρμογή επιφανειακών επιστρωμάτων είναι η πιο κοινή μέθοδος προστασίας από τη διάβρωση. Η προστατευτική δράση των διαφόρων τύπων επιστρωμάτων προέρχεται είτε από τον προκαλούμενο διαχωρισμό του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον και την αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης, είτε από τη μεταβολή της ανοδικής ή/και της καθοδικής πόλωσης. Η προστατευτική τους δράση εξαρτάται από το πάχος τους και ιδιότητες τους, όπως σταθερότητα, πρόσφυση, διαπερατότητα κ.λ.π.



*Σχήμα 1.22 Παράσταση της ελάττωσης της ταχύτητας διάβρωσης από την παρουσία ενός προστατευτικού επιφανειακού επιστρώματος (α) λόγω αυξημένης ωμικής αντίστασης (β) λόγω μεταβολής της ανοδικής και καθοδικής πόλωσης.*

Πριν την εφαρμογή των επιστρωμάτων απαιτείται πολύ προσεκτικός καθαρισμός της μεταλλικής επιφάνειας. Συνήθως ο καθαρισμός αυτός περιλαμβάνει δύο στάδια τα οποία μπορεί να επαναληφθούν πολλές φορές και με ανεξάρτητη μεταξύ τους σειρά.

1<sup>ο</sup> στάδιο: Απομάκρυνση οργανικών ουσιών (λάδια, γράσα κ.λ.π.)

2<sup>ο</sup> στάδιο: Απομάκρυνση ανόργανων ουσιών (σκουριά, λεβητόλιθος κ.λ.π.)

Για κάθε στάδιο χρησιμοποιούνται συνήθως οι εξής τεχνικές:

#### 1<sup>ο</sup> στάδιο

- Με πτητικούς οργανικούς διαλύτες (συνήθως υδρογονάνθρακες ή χλωριωμένους υδρογονάνθρακες) με βύθιση, βούρτσισμα, ψεκασμό ή με συμπυκνούμενους ατμούς.
- Με αλκαλικούς απολιπαντές (σαπούνια σε υδατικά διαλύματα)
- Με γαλακτώματα (από οργανικούς διαλύτες σε υδατικά διαλύματα σαπουνιών)
- Με ατμό (υπό πίεση περιέχει κάποιο καθαριστικό)
- Με υπερήχους (μέσα στο υγρό καθαρισμού).

#### 2<sup>ο</sup> στάδιο

- Μηχανικά
  - Με φυσική αποσάθρωση στην ατμόσφαιρα
  - Χτυπώντας με σφυρί, με ξύσιμο, με τρίψιμο με συρματόβουρτσα, με τρόχισμα.
  - Με πνευματική αμμοβολή (υγρή ή στεγνή πυριτική άμμος ή άμμος με κόκκους χάλυβα με πεπιεσμένο αέρα).
  - Με αμμοβολή μέσω φυγοκέντρωσης.
  - Με περιστροφή (σε δοχείο με κατάλληλες προσθήκες)
  - Με στίλβωση
- Θερμικά
  - Με φλόγα
  - Με θέρμανση
- Χημικά
  - Με καθαρισμό με οξύ

Τα επιστρώματα διακρίνονται σε μεταλλικά και μη μεταλλικά. Τα μη μεταλλικά διακρίνονται σε οργανικά και ανόργανα. Τα οργανικά επιστρώματα θα αναπτυχθούν αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 2.

#### 1.9.3.4 Συνδυασμός καθοδικής προστασίας και μονωτικού επιστρώματος

Συνήθως είναι πλεονεκτικό το να συνδυάζεται η καθοδική προστασία με ένα μονωτικό επίστρωμα, π.χ. χρώμα, γιατί τότε το προστατευτικό ρεύμα αφορά μόνο τις ατέλειες του επιστρώματος και επομένως είναι μικρότερο από αυτό του γυμνού μετάλλου. Ο συνδυασμός αυτός είναι συχνά η πιο οικονομική μέθοδος προστασίας γιατί μικρές ατέλειες του επιστρώματος μπορεί να είναι ανεκτές ενώ χωρίς την καθοδική προστασία θα έπρεπε το επίστρωμα να είναι απόλυτα πυκνό για να είναι προστατευτικό. Όμως ένα καλής ποιότητας επίστρωμα κοστίζει για παραγωγή και συντήρηση πολύ περισσότερο από ένα επίστρωμα που καλύπτει για παράδειγμα το 99% της επιφάνειας, ενώ συγχρόνως το κόστος της καθοδικής προστασίας θεωρείται ότι μεταβάλλεται γραμμικά με την εκτεθειμένη επιφάνεια του μετάλλου οπότε στην περίπτωση αυτή (1% της επιφάνειας ακάλυπτο) είναι μικρό.

### 1.10 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΟΚΙΜΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ [1,2,19,21,22,23,30,31,32]

#### 1.10.1 Είδη δοκιμών διάβρωσης

Οι δοκιμές διάβρωσης μπορούν να ταξινομηθούν κατά διάφορους τρόπους, με γενικότερο αυτόν που βασίζεται στην κλίμακα εφαρμογής τους και σύμφωνα με τον οποίο έχουμε :

- τις **δοκιμές εργοστασίου**: στις δοκιμές αυτές τα δοκίμια ενσωματώνονται στην υπό έλεγχο εγκατάσταση δίνοντας τη δυνατότητα να αξιολογηθούν τα χρησιμοποιούμενα υλικά και οι μέθοδοι προστασίας στις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Οι συνθήκες του περιβάλλοντος, που μπορεί να μεταβληθούν, μειώνουν τη δυνατότητα ελέγχου των δοκιμών αυτών.

- τις **δοκιμές πεδίου**, στις οποίες ένας αριθμός πιστών αντιγράφων διαφόρων ειδών δοκιμών εκτίθεται σε όμοιες συνθήκες περιβάλλοντος με αυτές της πράξης. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να αξιολογηθούν διάφορα υλικά και μέθοδοι προστασίας με μεγαλύτερη ακρίβεια από τις δοκιμές εργοστασίου, αφού υπάρχει έλεγχος των συνθηκών.

- τις **εργαστηριακές δοκιμές** : εδώ οι συνθήκες είναι αυστηρά καθορισμένες και ελεγχόμενες αλλά συνήθως διαφορετικές από αυτές της πράξης. Διακρίνονται σε μη επιταχυνόμενες και επιταχυνόμενες.

Στις μη επιταχυνόμενες δοκιμές οι συνθήκες της πράξης εξομοιώνονται σε μικρές εργαστηριακές διατάξεις. Έχουν το πλεονέκτημα σε σχέση με τις δοκιμές πεδίου και εργοστασίου ότι δεν προκαλούν λειτουργικές παρενοχλήσεις στη βιομηχανική διαδικασία και ότι οι συνθήκες της δοκιμής ελέγχονται και διατηρούνται πιο εύκολα. Αντίθετα, έχουν το μειονέκτημα ότι απαιτούν μεγάλους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Αναφορικά, οι σπουδαιότερες μέθοδοι

αυτής της κατηγορίας είναι η μέτρηση της απώλειας βάρους και ο οπτικός έλεγχος της έκτασης της διάβρωσης.

Στις επιταχυνόμενες δοκιμές ενισχύεται ένας ή περισσότεροι διαβρωτικοί παράγοντες (π.χ. αύξηση θερμοκρασίας, εφαρμογή ανοδικού ρεύματος) ώστε η διαβρωτική δράση να προχωρήσει γρηγορότερα. Είναι δοκιμές απαραίτητες για τη μελέτη της επίδρασης διαφόρων μεταβλητών (π.χ. δομή των κραμάτων) στη διαδικασία της διάβρωσης αλλά και για μετρήσεις ρουτίνας (έλεγχος υλτών κ.λ.π.). Δίνουν απολύτως ικανοποιητικά αποτελέσματα σε συγκριτικές μετρήσεις, αρκεί βέβαια η δοκιμή να οδηγεί σε προσβολή όμοιου χαρακτήρα με αυτό των φυσικών συνθηκών και να μην προκαλεί παράπλευρες επιδράσεις. Μεταξύ των επιταχυνόμενων δοκιμών οι περισσότερο εφαρμοζόμενες είναι:

- οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι
- οι μέθοδοι βύθισης
- ο θάλαμος αλατονέφωσης
- ο κλιματιστικός θάλαμος

#### **1.10.2 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι**

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι βασίζονται στην ηλεκτροχημική φύση της διάβρωσης και μετρούν τις ηλεκτρικές ιδιότητες της ηλεκτρισμένης διπλοστοιβάδας (δηλ. της διεπιφάνειας μετάλλου/διαλύματος) τόσο για τη διερεύνηση του μηχανισμού της διάβρωσης όσο και για την παρακολούθηση και τον έλεγχο της στην πράξη. Σημαντικά πλεονεκτήματα αυτών είναι ότι επιτρέπουν τη μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης με γρήγορο και όχι καταστρεπτικό τρόπο και εφαρμόζονται με μεγάλη ακρίβεια ακόμα και σε χαμηλές ταχύτητες διάβρωσης ( $< 0,1$  mpy) και σε τμήματα μεγάλων κατασκευών που είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν άλλες μέθοδοι. Το Κυριότερο μειονέκτημα τους είναι ότι η σύντομη διάρκεια τους δεν δίνει πληροφορίες για πιθανές μακροχρόνιες επιδράσεις στα εξεταζόμενα συστήματα. Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων τους απαιτείται πολύ καλή γνώση της θεωρίας. Μεγαλύτερης εφαρμογής ηλεκτροχημικές μέθοδοι είναι οι εξής:

- Δυναμικό διάβρωσης και χρονική εξέλιξη του
- Καμπύλες πόλωσης
- Κουλομετρία
- Σύνθετη αντίσταση

### 1.10.2.1 Δυναμικό διάβρωσης και χρονική εξέλιξη του

Το δυναμικό διάβρωσης ή δυναμικό ανοικτού κυκλώματος μετράται ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς ή σύγκρισης χρησιμοποιώντας όργανα υψηλής σύνθετης αντίστασης εισόδου ( $R_{οργ}>10^{14} \Omega$ ) για να μην είναι δυνατή η διόδος ρεύματος ( $I=V_{κελλιοϋ}/R_{κελλιοϋ}+R_{οργ}$ ) από τη διεπιφάνεια μετάλλου/διαλύματος, γεγονός που θα μπορούσε να προκαλέσει μια επιπλέον τεχνητή διαφορά δυναμικού και άρα να μεταβάλλει την μετρούμενη τιμή του δυναμικού. Είναι μια ποιοτική μέθοδος που δείχνει την προδιάθεση για διάβρωση όχι, όμως, και την ταχύτητα της. Δίνει πληροφορίες για τη σχετική τάση διάβρωσης μεταξύ διαφόρων μετάλλων, ενώ η χρονική εξέλιξη του αποκαλύπτει την προδιάθεση είτε μειωμένης διάβρωσης (π.χ. σχηματισμός προστατευτικού οξειδίου) όταν μετατοπίζεται ηλεκτροθετικά, είτε αυξημένης διάβρωσης όταν μετατοπίζεται ηλεκτραρνητικά με την πάροδο του χρόνου.

### 1.10.2.2 Καμπύλες πόλωσης

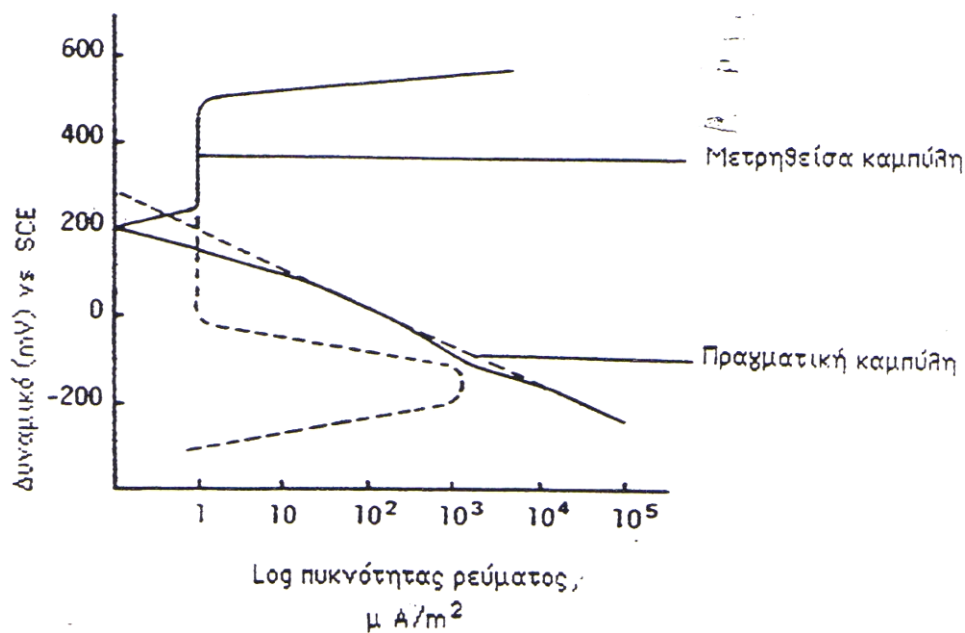
Είναι καμπύλες δυναμικού σε συνάρτηση με το ρεύμα ή αντίστροφα, που λαμβάνονται με τρεις τρόπους :

- εντασιοστατικά, όπου ένα ορισμένο ποσό ρεύματος περνά από ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο στο ηλεκτρόδιο εργασίας και μετράται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ως προς κάποιο ηλεκτρόδιο αναφοράς.
- δυναμοστατικά, όπου εφαρμόζεται ένα σταθερό δυναμικό μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και ηλεκτροδίου αναφοράς και μετράται η μεταβολή της έντασης του ρεύματος.
- δυναμοδυναμικά, όπου το δυναμικό του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται συνεχώς (ή με βηματισμούς) και καταγράφεται το αντίστοιχο ρεύμα.

Για την επιβολή του δυναμικού ή του ρεύματος και την μέτρηση των αντίστοιχων μεγεθών, είναι απαραίτητη η χρήση ποτενσιοστάτη.

Οι καμπύλες δυναμοδυναμικής ανοδικής σάρωσης μας δίνουν πληροφορίες για (α) τη δυνατότητα του μετάλλου να παθητικοποιηθεί αυθόρμητα σε ορισμένο περιβάλλον, (β) την περιοχή του δυναμικού στην οποία το δοκίμιο παραμένει παθητικό, (γ) την ταχύτητα διάβρωσης στην παθητική περιοχή και (δ) την πιθανότητα βελονισμών (διάβρωση στην υπερπαθητική περιοχή). Αντίστοιχα για τα μη παθητικά μέταλλα παρέχουν πληροφορίες για την ταχύτητα διάβρωσής τους και για τη συγκριτική αντοχή σε ορισμένο δυναμικό πόλωσης διαφόρων γυμνών ή επικαλυμμένων επιφανειών. Στο σχήμα 1.23, παρουσιάζονται καμπύλες δυναμοδυναμικής πόλωσης.





**Σχήμα 1.23** Ανοδικές και καθοδικές καμπύλες πόλωσης για ένα ενεργό-παθητικό μέταλλο που βρίσκεται στην παθητική κατάσταση.

Για τη μέτρηση των απολύτων ταχυτήτων διάβρωσης χρησιμοποιούνται δύο συγκεκριμένες τεχνικές λήψης των καμπύλων πόλωσης: η τεχνική της γραμμικής πόλωσης και η τεχνική προεκβολής της ευθείας Tafel.

### 1.10.2.3. Κουλομετρία

Η τεχνική αυτή αναφέρεται και ως «ελεγχόμενου δυναμικού ηλεκτρόλυση» όπου, σε ένα ηλεκτρόδιο συνήθως μεγάλης επιφάνειας, εφαρμόζεται ένα σταθερής τιμής δυναμικό και καταγράφεται το ρεύμα συναρτήσει του χρόνου όσου η πτώση του να φτάσει το 1% της αρχικής του τιμής. Με αυτή την τεχνική μετράται η διαφορά μάζας  $\Delta m$  ή η διαφορά πάχους  $\Delta y$  (για ομοιόμορφη διάβρωση) σε χρόνο  $t$  σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης σταθερού δυναμικού και με το νόμο του Faraday υπολογίζεται το ρεύμα της διάβρωσης και η εξέλιξη του. Είναι μια όχι μεγάλης ακρίβειας μέθοδος που επιτρέπει την παρακολούθηση των μεταβολών ενός συστήματος για κάποιο χρονικό διάστημα. Στην περίπτωση κραμάτων πληροφορεί για το συνολικό φαινόμενο και δεν επιτρέπει την εξακρίβωση του ιδιαίτερου ρόλου του κάθε συστατικού.

### 1.10.2.4 Μέθοδος σύνθετης αντίστασης

Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) αποτελεί τα τελευταία χρόνια μία από τις πλέον αξιόπιστες μη καταστροφικές μεθόδους μελέτης ηλεκτροχημικών φαινομένων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε μεγάλη ποικιλία συστημάτων γιατί επι-

πρόσθετα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε μικρές μεταβολές του υπό εξέταση συστήματος και παρέχει, σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους, τη δυνατότητα απομόνωσης και κατά συνέπεια επιμέρους προσδιορισμού της συνεισφοράς των μεμονωμένων παραγόντων που επηρεάζουν ένα σύστημα κατά τη διάρκεια της εξέλιξης των διαφόρων φαινομένων.

Η μέθοδος της EIS συνίσταται στην καταγραφή της απόκρισης του συστήματος σε μικρή εξωτερική διαταραχή (εναλλασσόμενη τάση) σε ένα προκαθορισμένο εύρος συχνοτήτων. Από τις τιμές της εναλλασσόμενης τάσης και του παραγόμενου ρεύματος υπολογίζεται η σύνθετη αντίσταση του συστήματος. Στο φάσμα συχνοτήτων της σύνθετης αντίστασης είναι αποτυπωμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες του συστήματος, οι οποίες αν ερμηνευτούν κατάλληλα παρέχουν συμπεράσματα για την εξέλιξη διαφόρων φαινομένων που παρουσιάζονται σε αυτό. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες ενός συστήματος καθορίζονται από την ικανότητά του να αποθηκεύει και να μεταφέρει ρεύμα, δηλαδή από τη χωρητικότητά του και την αγωγιμότητά του.

Αναλυτικότερα, η βασική αρχή λειτουργίας της EIS είναι η εξής: Το υπό εξέταση δείγμα τοποθετείται σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, το οποίο περιέχει έναν υδατικό ηλεκτρολύτη και δύο ή τρία ηλεκτρόδια. Στο κελί εφαρμόζεται μια μικρού πλάτους ημιτονοειδής τάση  $E = E_0 \sin \omega t$  και μετριέται η απόκριση του συστήματος  $I = I_0 \sin(\omega t + \Phi)$ , ίδιας συχνότητας με τη διέγερση αλλά διαφορετικού πλάτους και φάσης.

Από τις τιμές των  $E$  και  $I$  υπολογίζεται η σύνθετη αντίσταση  $Z$ , ως εξής:

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \Phi)} \quad (1.21)$$

Εκφράζοντας τα  $E$  και  $I$  σε μιγαδική μορφή προκύπτει ότι:

$$E = E_0 e^{j\omega t} \quad (1.22)$$

και 
$$I = I_0 e^{j(\omega t - \Phi)} \quad (1.23)$$

και αντικαθιστώντας στην (1.18) προκύπτει η σχέση:

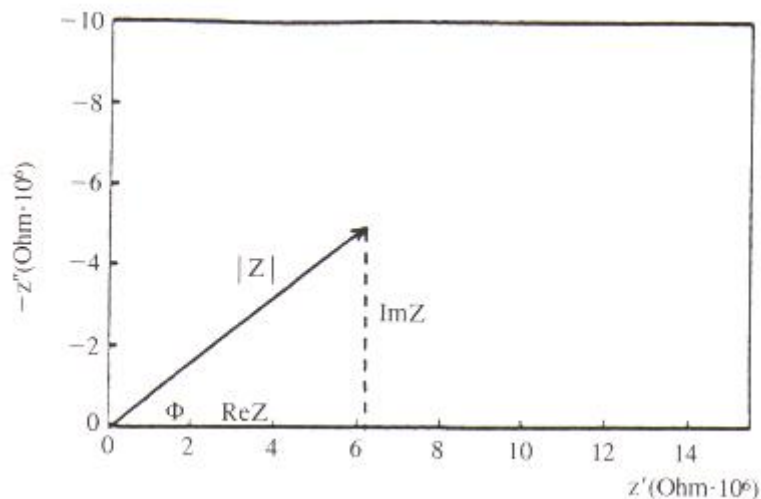
$$Z = \frac{E_0}{I_0} e^{j\Phi} = |Z| (\cos \Phi + j \sin \Phi) = Z' + jZ'' \quad (1.24)$$

όπου  $|Z|$  το μέτρο της σύνθετης αντίστασης  $Z$  και  $Z'$ ,  $Z''$  το πραγματικό και το μιγαδικό μέρος του  $Z$ , για τα οποία ισχύει:

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (1.25)$$

και 
$$\Phi = \arctan \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad (1.26)$$

Επομένως η σύνθετη αντίσταση,  $Z$ , είναι μια άλλη ημιτονοειδής συνάρτηση που αποτελείται από το πραγματικό μέρος (δηλαδή από τον ωμικό όρο σε φάση με το σήμα εισόδου) και από το φανταστικό μέρος (δηλαδή από τον χωρητικό όρο με διαφορά φάσης  $90^\circ$  από το σήμα εισόδου) όπως φαίνεται στο σχήμα 1.24.



*Σχήμα 1.24* Διανυσματική παράσταση της σύνθετης αντίστασης

#### 1.10.2.5 Θάλαμος αλατονέφωσης

Τα δοκίμια τοποθετούνται σε ειδικό θάλαμο όπου και βρίσκονται σε ένα νέφος από διάλυμα NaCl ορισμένης συγκέντρωσης και θερμοκρασίας (συνήθως περιεκτικότητας  $c=5\%$  θερμοκρασίας  $T = 35^\circ \text{C}$  και  $\text{pH} = 6,5 - 7,2$ ). Με αυτόν τον τρόπο εξομοιώνονται οι συνθήκες στο θάλαμο με αυτές των συνθηκών διάβρωσης σε θαλασσινή ατμόσφαιρα. Η τοποθέτηση των δοκιμίων γίνεται σε ειδικές θέσεις ώστε το διαβρωτικό υγρό να μην εκνεφώνεται κατευθείαν πάνω σ' αυτά, να μην αφήνει σταγόνες πάνω τους και να εξασφαλίζεται ελεύθερη ροή του νέφους σε όλα τα δοκίμια.

#### 1.10.2.6 Κλιματιστικός θάλαμος

Τα δοκίμια εκτίθενται σε θερμοκρασιακούς κύκλους σε θάλαμο ελεγχόμενης υγρασίας. Ανάλογα με το περιβάλλον που επιχειρείται να μιμηθεί μπορεί να προστεθούν ακτινοβολίες και ρυπαντές. Συνήθως οι δοκιμές αυτές χρησιμοποιούνται για να ελεγχθεί η αντίσταση των χρωμάτων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ

### 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ [1,39]

Η τάση προς διάβρωση των σημαντικότερων μετάλλων, όπως ο χάλυβας, το αλουμίνιο, ο ψευδάργυρος και ο γαλβανισμένος χάλυβας, μπορεί να ελεγχθεί με αποτελεσματικό τρόπο με τη χρήση οργανικών επιστρωμάτων. Τα επιστρώματα θα πρέπει να μην επιτρέπουν τη διέλευση νερού, ιόντων και οξυγόνου. Ωστόσο, σε περίπτωση που το νερό διαπεράσει το επίστρωμα, αναμένεται οι αναστολές διάβρωσης του επιστρώματος να φτάσουν άμεσα στη διεπιφάνεια επιστρώματος - μετάλλου και να παθητικοποιήσουν την επιφάνεια.

Κατά την εφαρμογή των επιστρωμάτων αυτών η πιο κρίσιμη διαδικασία είναι αυτή του καθαρισμού της επιφάνειας του μετάλλου πριν την εφαρμογή, με μηχανικές (π.χ. συρματόβουρτσα, αμμοβολή), θερμικές (π.χ. καμινέτο) και χημικές τεχνικές (π.χ. κατεργασία με οξύ). Η εφαρμογή γίνεται με διάφορες τεχνικές, με πύο βασικές αυτές του περάσματος με πινέλο ή με κύλινδρο, του ψεκασμού (με πεπιεσμένο αέρα ή χωρίς πεπιεσμένο αέρα αλλά με υψηλή πίεση ή με ηλεκτροστατικό ψεκασμό), της βύθισης (αργή βύθιση ή περιστροφική βύθιση) και της ηλεκτραπόθεσης. Σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιούνται και άλλες μέθοδοι όπως αυτές με ένα είδος σπείρας, με ένα είδος κουρτίνας χρώματος, με ροή από πολλά ακροφύσια και με ρευστοστερεά κλίνη. Θερμοπλαστικά αδιάλυτα υλικά, όπως PVC, πολυαιθυλένιο και νάιλον εφαρμόζονται με ψεκασμό σκόνης, με βύθιση σε σκόνη ή με ψεκασμό με φλόγα.

Για να έχει μεγάλο χρόνο ζωής το συγκεκριμένο επίστρωμα, θα πρέπει να τηρούνται οι εξής προϋποθέσεις:

1. Η επιφάνεια που θα προστατευτεί να έχει καλό σχήμα
2. Το ελάχιστο πάχος του επιστρώματος να είναι σύμφωνο με τις προδιαγραφές.
3. Να επιλεγεί το κατάλληλο υλικό, που να είναι προστατευτικό αλλά και ανθεκτικό σε εξωτερικούς παράγοντες.
4. Να εφαρμοστεί σωστά το επίστρωμα (ιδιαίτερη προσοχή σε γωνίες, παξιμάδια, βίδες κ.λ.π.)

Η καλύτερη προστασία επιτυγχάνεται όταν το επίστρωμα δεν έχει πόρους. Αυτό απαιτεί ένα ελάχιστο πάχος που λαμβάνεται με αλληλουχία στρωμάτων. Ως τιμές ελάχιστου πάχους ανάλογα με το περιβάλλον έχουν καθιερωθεί οι ακόλουθες:

<b>Αγροτική ατμόσφαιρα</b>	: 125 μm
<b>Αστική ατμόσφαιρα</b>	: 180 μm
<b>Βιομηχανική ατμόσφαιρα</b>	: 300 μm
<b>Θαλάσσια ατμόσφαιρα</b>	: 250 μm

Ο ελάχιστος αριθμός στρώσεων για να προκύψει το επιθυμητό πάχος εξαρτάται από το φορέα. Για παράδειγμα το μέσο πάχος ξηρού στρώματος μίας στρώσης είναι ίσο με 10-20 μm για τις

βινυλορητίνες, 15-25 μm για τους χλωριωμένους υδρογονάνθρακες και το πολυκυκλικό καουτσούκ, 25-30 μm για τις αλκυλορητίνες και 35-40 μm για τα λάδια. Ειδικού τύπου επιστρώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παχύτερα μίας στρώσης επιχρίσματα, με επιπλέον σημαντικά οικονομικά πλεονεκτήματα.

## 2.2 ΕΙΔΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ [1,3]

Τα οργανικά επιστρώματα διακρίνονται σε:

- χρώματα. Η κατηγορία αυτή εξετάζεται αναλυτικά στην παράγραφο 2.3.
- βερνίκια. Είναι μίγματα ενός ελαίου που ξηραίνεται με οξείδωση, διαλυμένων ρητινών και ενός πτητικού αραιωτικού.
- λάκες. Αποτελούνται κυρίως από φυσικές ή συνθετικές ρητίνες σ' ένα πτητικό οργανικό διαλύτη, αλλά υπάρχουν λάκες με συνδετικά (παράγραφος 3.3.) διαλυτά σε νερό και άλλες που περιέχουν και πιγμέντα.

## 2.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ [1,3]

Τα οργανικά επιστρώματα (κυρίως τα χρώματα) είναι συνήθως μίγματα τεσσάρων συστατικών: του συνδετικού, του πιγμέντου, των κτητικών προϊόντων (διαλυτών και αραιωτικών) και των προσθέτων.

### 2.3.1 Συνδετικό

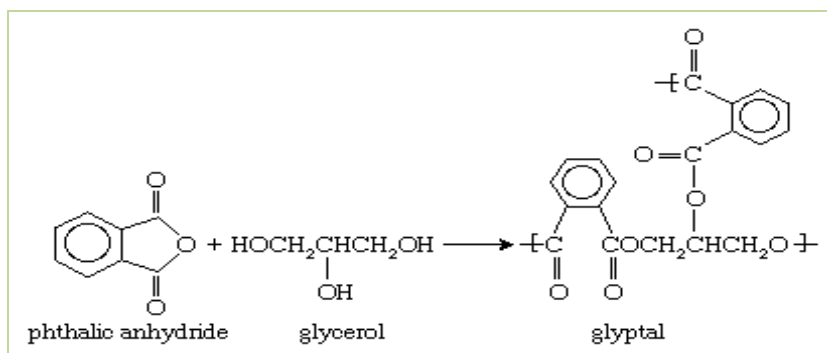
Αποτελεί το σημαντικότερο συστατικό του χρώματος και αποτελείται από ένα ή περισσότερα στρώματα (στρώσεις). Η φύση του καθορίζει τον τύπο και τις ιδιότητες αυτού, όπως η διαλυτότητα, η διαπερατότητα, οι μηχανικές ιδιότητες και η ρεολογική συμπεριφορά. Εξασφαλίζει την προσκόλληση και τη συνοχή στο επίστρωμα. Οι ιδιότητες του βελτιώνονται, σε ορισμένες περιπτώσεις, με την προσθήκη πλαστικοποιητών.

Σαν συνδετικά χρωμάτων, τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά είναι συνθετικά πολυμερή όπως αλκυδικές, βινυλικές, εποξειδικές ή αμινορητίνες, εποξειδικές ρητίνες με πίσσα, πολυεστέρες, πολυουρεθάνες παράγωγα του φυσικού καουτσούκ ή τεχνητού καουτσούκ, σαν αιώρημα σε νερό (χρώματα υδατικής διασποράς ή πλαστικά χρώματα) ή σε φυσικά έλαια (π.χ. λινέλαιο) ή σε οργανικά μέσα όπως εστέρες, κετόνες και αρωματικοί υδρογονάνθρακες (μη υδατικά χρώματα).

#### 2.3.1.1 Αλκυδικές Ρητίνες [40,42]

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

υποπροϊόν της αντίδρασης είναι το νερό το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού γιατί θα μετα-εστεροποιηθεί στο αλκιδίο και θα αλλάξουν τα χαρακτηριστικά του.



**Σχήμα 2.1** Σχηματική αναπαράσταση σχηματισμού αλκυδικής ρητίνης

Κοινά χρησιμοποιούμενες αλκοόλες είναι η αιθυλενογλυκόλη (διυδρική), η γλυκερόλη (τριυδρική) και η πενταερυθριτόλη (τετραυδρική). Ο φθαλικός ανυδρίτης (μαλαϊκός ανυδρίτης) είναι ένα συνήθως χρησιμοποιούμενο διβασικό οξύ που μπορεί να δώσει πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους.

Η στοιχειομετρική αναλογία και το ισοδύναμο βάρος αυτών των μονομερών οδηγεί στις επιθυμητές φυσικές ιδιότητες του αλκιδίου που θα προκύψει.

Οι αλκυδικές ρητίνες τροποποιούνται με φυσικής προέλευσης λιπαρά οξέα ή έλαια και/η συνθετικά λιπαρά οξέα από ένα ευρύ φάσμα διαθέσιμων λιπαρών οξέων και η επιλογή του λιπαρού οξέος εξαρτάται από τις απαιτούμενες ιδιότητες του φιλμ που θα προκύψει.

Υπερέχουν έναντι των άλλων συνδετικών μέσων λόγω του χαμηλού κόστους, της καλής αντοχής στις καιρικές συνθήκες, της εύκολης και γρήγορης εφαρμογής τους, της καλής πρόσφυσης σε χαλύβδινες επιφάνειες, της διατήρησή τους σε άριστη κατάσταση για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Επίσης προσδίδουν καλή ελαστικότητα στο επίστρωμα και δεν αναδιαλύονται με διαλύτες μετά το πλήρες στέγνωμά τους παρά μόνο με ισχυρά διαλυτικά μέσα.

Παρουσιάζουν όμως και μειονεκτήματα όπως σχετικά αργό στέγνωμα, σχηματίζουν μαλακούς υμένες με μικρή σχετικά μηχανική αντοχή, δεν μπορούν να εφαρμοσθούν σε στρώσεις μεγάλου πάχους και σαπωνοποιούνται εύκολα και δεν αντέχουν σε αλκαλικό περιβάλλον.

Σύμφωνα με το πρότυπο DIN 55945 διαχωρίζονται σε:

- μικρού μήκους ελαίου (short oil) (<40% περιεκτικότητα ελαίου)
- μεσαίου μήκους ελαίου (40 -60% περιεκτικότητα ελαίου)
- μεγάλου μήκους ελαίου (>60-70% περιεκτικότητα ελαίου)

Οι μεγάλοι μήκους ελαίου έχουν παρόμοιες ιδιότητες με το έλαιο επιλογής, ενώ οι μικρού μήκους έχουν πιο πολύ τον χαρακτήρα πολυεστέρων. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε έλαιο δίνει ταχύτερο χρόνο ξήρανσης προσδίδοντας όμως εντονότερο κιτρίνισμα και φτωχή αντίσταση στις καιρικές συνθήκες, ενώ όσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα τόσο ελαττώνεται ο χρόνος ξήρανσης αλλά βελτιώνεται η σταθερότητα του χρώματος, η στιλπνότητα και η αντίσταση στις καιρικές συνθήκες.

	Μεγάλου μήκους ελαίου	Μεσαίου μήκους ελαίου	Μικρού μήκους ελαίου
Περιεχόμενο έλαιο	Υψηλότερο	↔	Χαμηλότερο
Ταχύτητα ξήρανσης	Χαμηλότερη	↔	Υψηλότερη
Ευκολία εφαρμογής	Μεγαλύτερη	↔	Μικρότερη
Ελαστικότητα φιλμ	Υψηλότερη	↔	Χαμηλότερη
Αντίσταση στην επίδραση χημικών	Μεγαλύτερη	↔	Μικρότερη
Διατήρηση επιφανειακής στιλπνότητας	Μεγαλύτερη	↔	Μικρότερη

**Πίνακας 2.1:** Ιδιότητες αλκυδικών ρητινών που σχετίζονται με το μήκος της αλυσίδας του ελαίου[43]

Κατηγορία ελαίου	Αριθμός ιωδίου
Ξηραϊνόμενα	>140
Ημι-ξηραϊνόμενα	125-140
Μη ξηραϊνόμενα	<125

**Πίνακας 2.2 :** Επίδραση φυτικών ελαίων στις ιδιότητες των αλκυδικών ρητινών [43]

Είδος ελαίου	Ξήρανση	Αντίσταση στο φώς	Στιλπνότητα
Λινέλαιο	↑	↓	↓
Αφυδατωμένο			
καστορέλαιο			
Έλαιο καρθάμου			
Ηλιέλαιο			
Έλαιο σόγιας			
Καστορέλαιο			
Ελαιόλαδο			
Έλαιο καρύδας			

**Πίνακας 2.3 :** Επίδραση φυτικών ελαίων στις ιδιότητες των αλκυδικών ρητινών [40]

Η κατηγοριοποίηση των ελαίων, βασίζεται στον «αριθμό ιωδίου» (iodine value) που είναι ένα μέτρο του περιεχόμενου κορεσμού (πίνακας 2.3). Όσο υψηλότερη είναι αυτή η τιμή τόσο περισσότεροι διπλοί δεσμοί υπάρχουν, το οποίο αντανακλά την δραστικότητα που έχει το έλαιο.

Ανάλογα με την κατηγορία του ελαίου που χρησιμοποιείται για την παρασκευή τους επιπρόσθετα οι αλκυδικές ρητίνες διαχωρίζονται σε:

- ξηραινόμενες και
- μη-ξηραινόμενες

Πρόσθετη τροποποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες ενώσεις όπως βενζοϊκό οξύ, στυρένιο, βινυλοτολουένιο, ισοκυανικές, ακρυλικές, εποξειδικές, ή σιλικονούχες ενώσεις (DIN 53 183, ISO 6744, ASTM D 2689-88).

#### **2.3.1.1.a Ξηραινόμενες με αέρα [42]**

Μεγάλου ή μεσαίου μήκους ελαίου ικανές για χρήση σε συστήματα επιστρώσεων(εξωτερικών επιφανειών κτηρίων, διακοσμητικών χρωμάτων, ναυπηγικά χρώματα) που ξηραίνονται στον αέρα. Αυτό επιτυγχάνεται διαμέσου της οξειδωσης των ξηραινόμενων ελαίων που περιέχουν. Το πιο κοινά χρησιμοποιούμενο έλαιο είναι το λινέλαιο η επιλογή όμως του σογιέλαιου δίνει μεγαλύτερη ελευθερία από το κιτρίνισμα σε λευκά και ωχρά χρωματισμένα τελικά επιχρίσματα ιδιαίτερα όταν



υπάρχει περιορισμένο φυσικό φως. Επίσης το ηλιέλαιο, βαμβακέλαιο και λιπαρά οξέα ανώτερων ελαίων χρησιμοποιούνται συχνότερα για υψηλής ποιότητας λευκά και στιλπνά χρώματα.

Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού επιφανειακού φιλμ των αεροξηραίνόμενων αλκυδικών ρητινών δύο διαδικασίες λαμβάνουν παράλληλα χώρα η οξειδωτική ξήρανση και η φυσική ξήρανση. Η οξειδωτική επιταχύνεται με την προσθήκη στεγνωτικών ουσιών, η ποσότητα των οποίων πρέπει να είναι όσο το δυνατό χαμηλή για την αποφυγή υπερβολικά ταχεία ξήρανσης που σχετίζεται με ελαττώματα στην επιφάνεια, αποχρωματισμό και ταχεία υποβάθμιση του φιλμ.

Ανάμεσα στις πιο σημαντικές ιδιότητές τους είναι η ευκολία στη χρήση και η ικανότητα να δίνουν τελικά επιχρίσματα υψηλής αντοχής σε μεγάλο εύρος περιβαλλοντικών συνθηκών.

#### **2.3.1.1.β Ξηραίνόμενες σε φούρνο**

Για συστήματα επιστρώσεων που υπόκεινται σε ξήρανση σε φούρνο η επιβαλλόμενη ξήρανση, οι πιο κατάλληλες αλκυδικές ρητίνες είναι αυτές του μικρού μήκους ελαίου αν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μεσαίου μήκους ελαίου

Οι αυξημένες θερμοκρασίες επιταχύνουν και τη φυσική και την οξειδωτική ξήρανση. Παράλληλα η υψηλή θερμοκρασία συνεχίζει τη διαδικασία συμπύκνωσης της ίδιας της ρητίνης οδηγώντας σε επιπλέον στερεοποίηση του επιφανειακού φιλμ και συνήθως μεγαλύτερη επιφανειακή σκληρότητα και πλαστικότητα.

Οι αντιδράσεις σταυροδεσμών (cross linking) των αλκυδικών ρητινών με πολυισοκυανικές ενώσεις πραγματοποιούνται με σκοπό να επιταχύνουν την ωρίμανση και την ξήρανση.

Για υψηλής ποιότητας τελικά επιχρίσματα που θερμαίνονται σε κλίβανο οι μικρού μήκους ελαίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με αμινορητίνες. Σε τέτοια συστήματα η ξήρανση περιλαμβάνει όχι μόνο φυσική εξάτμιση του διαλύτη αλλά επίσης και κυρίαρχα χημική ωρίμανση.

#### **2.3.1.1.γ Πλαστικοποιημένες**

Συνήθως μικρού μήκους ελαίου και αποτελούνται από λιπαρά οξέα μη ξηραίνόμενων ελαίων όπως το έλαιο καρύδας.

Ο συνδυασμός αλκυδικών ρητινών με χλωριωμένο καουτσούκ και χλωριωμένα πολυμερή χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με πλαστικοποιητές για την παρασκευή υψηλής ποιότητας αντιδιαβρωτικών χρωμάτων με βελτιωμένη αντίσταση στη δράση χημικών.

Σε συνδυασμό με αμινορητίνες χρησιμοποιούνται σε θερμοξηραίνόμενα βιομηχανικά επιστρώματα και βαφές αυτοκινήτων. Η στιλπνότητα, η περιεκτικότητα σε στερεά και η πρόσφυση καθορίζονται από την αλκυδική ρητίνη ενώ η αμινορητίνη επιτρέπει ταχεία ξήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες και βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων της επίστρωσης.

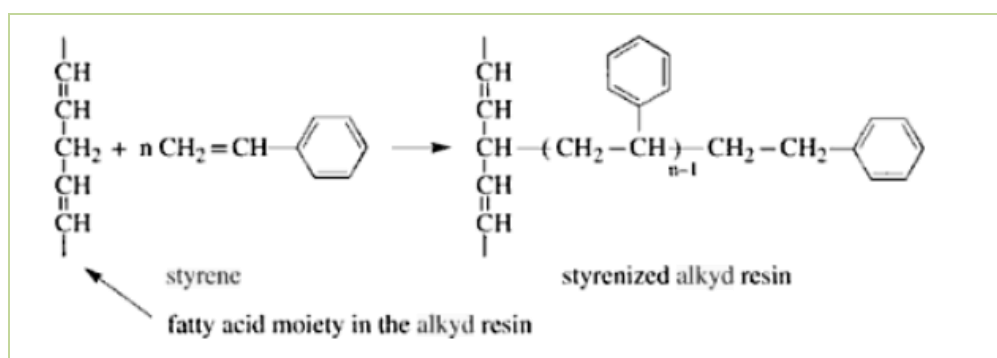
### 2.3.1.1.δ Τροποποιημένες [41]

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν αλκυδικές ρητίνες στυρενίου (Σχήμα 2.2) στυρολίου, σιλκόνης (Σχήμα 2.3), πολουρεθάνης και βυνλικές ρητίνες τροποποιημένων ελαίων.

Οι αλκυδικές ρητίνες μπορούν να αντιδράσουν χημικά μέσω των υδροξυλικών και καρβοξυλικών ομάδων καθώς και των διπλών δεσμών των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Αυτοί οι διπλοί δεσμοί επιτρέπουν τον συμπολυμερισμό με βυνλικές ενώσεις (Σχήμα 2.4) όπως το στυρένιο ή παράγωγα του μεθακρυλικού οξέος.

Ο συμπολυμερισμός του στυρενίου με ξηραίνόμενα λιπαρά οξέα άρχισε να πραγματοποιείται στις αρχές του 1940 οδηγώντας σε συνδετικά με έντονα βελτιωμένες ιδιότητες ξήρανσης, αντίστασης στο νερό και τα χημικά σε σχέση με τα μη τροποποιημένα λιπαρά οξέα που χρησιμοποιούνταν μέχρι τότε.

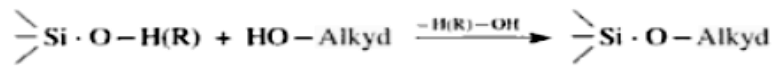
Ανάμεσα στις διάφορες μεθόδους εισαγωγής του στυρενίου στις αλκυδικές ρητίνες η άμεση εισαγωγή (styrenization) είναι η πιο σημαντική. Έτσι είναι βασικό να συνδεθεί χημικά ένα μέρος του στυρενίου με το αλκύδιο πριν το μονομερές του στυρενίου αυτοπολυμεριστεί και σχηματίσει ένα μη συμβατό ομοπολυμερές. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει μικρούς χρόνους αντίδρασης και οδηγεί σε προϊόντα με χαμηλό ιξώδες και αυξημένη ικανότητα επέκτασης με αλειφατικούς υδρογονάνθρακες.



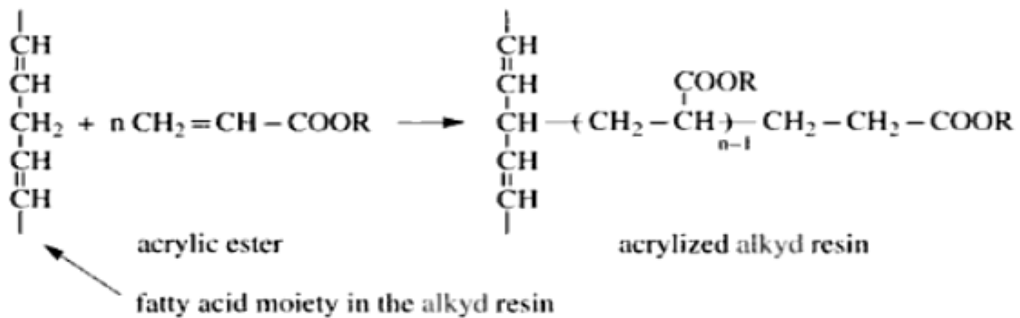
**Σχήμα 2.2** Σχηματική αναπαράσταση δράσης εισαγωγής στυρενίου σε αλκυδικές ρητίνες [40]

Για τις αντιδράσεις τροποποίησης με το στυρένιο μόνο συγκεκριμένοι τύποι αλκυδικών ρητινών πληρούν τις προϋποθέσεις και είναι όσες έχουν σχετικά υψηλά ποσοστά λιπαρών οξέων που περιέχουν συζευκτικούς διπλούς δεσμούς, όπως αλκύδια αφυδατωμένου καστορέλαιου, ισομερισμένου λινελαίου ή σογιέλαιου.

Τα πλεονεκτήματά τους είναι ταχεία ξήρανση, καλύτερη αντίσταση στα χημικά και το νερό, μειωμένη τάση κιτρινίσματος του φιλμ, και καλύτερη στιλπνότητα. Μειονέκτημα είναι η ελαττωμένη αντίσταση στους διαλύτες το οποίο μπορεί να οδηγήσει πολλές φορές σε κακή πρόσφυση του επιστρώματος σε επαναληπτικές επιστρώσεις και η ευαισθησία σε χάραξη.



Σχήμα 2.3 Σχηματική αναπαράσταση δράσης τροποποίησης αλκυδικής ρητίνης με σιλικόνη



Σχήμα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση τροποποίησης με ακρυλικούς εστέρες

### 2.3.2. Πιγμέντα

Τα πιγμέντα χρησιμοποιούνται κυρίως για να προσδώσουν καλυπτικότητα στα οργανικά επιστρώματα, αλλά και για τη βελτίωση των αντιδιαβρωτικών (αναστολείς διάβρωσης) και των μηχανικών ιδιοτήτων, καθώς και της εμφάνισης του επιστρώματος. Γενικά αυξάνουν το χρόνο ζωής του χρώματος, γεγονός που οφείλεται στην απορρόφηση ή αντανάκλαση της υπεριώδους ακτινοβολίας και τη μετατροπή της σε έναν παράγοντα αβλαβή. Είναι ξηρές σκόνες αδιάλυτες στο χρώμα και διασπείρονται σ' αυτό με μια τεχνική αλέσματος. Η φύση τους κυμαίνεται από φυσικά μεταλλεύματα μέχρι συνθετικές οργανικές ενώσεις.

Διακρίνονται σε *οργανικά και ανόργανα πιγμέντα*. Τα οργανικά πιγμέντα επεμβαίνουν μόνο στο χρώμα του επιστρώματος, αλλά μερικά από αυτά - κυρίως όσα περιέχουν μέταλλα- εμφανίζουν και υψηλή αντοχή. Όμως, τα ανόργανα πιγμέντα είναι αυτά που αυξάνουν τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του χρώματος. Όταν μάλιστα είναι οξείδια μετάλλων δεν προσβάλλονται από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας.

Τα κυριότερα ανόργανα πιγμέντα είναι :  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (μίνιο),  $\text{ZnCrO}_4$  ,  $\text{TiO}_2$  ,  $\text{BaSO}_4$  ,  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  και  $\text{PbCO}_3$  , καθώς και καρβίδια του πυριτίου, γραφίτης και μολυβδενικό ασβέστιο. Διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- πιγμέντα παθητικοποίησης : δημιουργούν ή σταθεροποιούν ένα επιφανειακό προστατευτικό επίστρωμα. Αυτά τα πιγμέντα έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν με οξείδωση ή άλλες χημικές αντιδράσεις, ένα λεπτό παθητικό στρώμα το οποίο εμποδίζει τη δημιουργία ηλεκτροχημικών κελιών και κατά συνέπεια το σχηματισμό σκουριάς.
- πιγμέντα ιοντοεναλλαγής : δεσμεύουν δραστικά ιόντα και απελευθερώνουν άλλα που μπορούν να δράσουν ως αναστολείς.

- πιγμένα αποκλεισμού : παρέχουν ιόντα ή μόρια τα οποία προσροφώνται στη μεταλλική επιφάνεια και εμποδίζουν τη διάχυση των διαβρωτικών ουσιών.
- Χρωμικά πιγμένα: ως αναστολείς της διάβρωσης, το διαλυτό χρωμικό ιόν έχει από μόνο του ανασταλτική δράση και το χρωμικό παθητικοποιητικό ιόν θεωρείται από τους πιο αποτελεσματικούς παθητικοποιητές. Τα πιο συνηθισμένα χρωμικά πιγμένα είναι τα πιγμένα χρωμικού ψευδαργύρου και τα πιγμένα χρωμικού στροντίου.
- Φωσφορικά πιγμένα: Τα οποία διακρίνονται σε πιγμένα φωσφορικού ψευδαργύρου και πιγμένα τροποποιημένου φωσφορικού ψευδαργύρου.
- Πιγμένα ιονοεναλλαγής: είδος εναλλακτικών πιγμάτων που δοκιμάζονται ως αντικαταστάτες των χρωμικών. Μερικά από αυτά είναι τα πιγμένα ιονοεναλλαγής Ca/Si και τα πιγμένα ιονοεναλλαγής HT/V (Vanadate – hydrotalcite).

### 2.3.3. Πτητικά συστατικά

Στην κατηγορία των πτητικών συστατικών ανήκουν ο διαλύτης και τα αραιωτικά. Αποτελούν σημαντικά συστατικά των χρωμάτων παρ' όλο που εξατμίζονται αμέσως μετά από την εφαρμογή του χρώματος.

Ο διαλύτης χρησιμοποιείται όταν το συνδετικό είναι στερεά ουσία σε συνηθισμένη θερμοκρασία και δεν είναι απαραίτητος όταν το επίστρωμα περιέχει έλαιο χαμηλού ιξώδους. Σκοπός της χρήσης του είναι η μείωση του ιξώδους έτσι ώστε το επίστρωμα να εφαρμόζεται πιο εύκολα σε υγρή κατάσταση, και η ρύθμιση της διαδικασίας στερεοποίησης του συνδετικού.

Οι κυριότεροι διαλύτες είναι αλειφατικοί ή αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, εστέρες, κετόνες και νερό. Λόγω των περιβαλλοντικών προβλημάτων που δημιουργούν οι οργανικοί διαλύτες, γίνεται προσπάθεια περιορισμού τους και αντικατάσταση τους με νερό με το οποίο αποφεύγονται προβλήματα ρύπανσης (από την εξάτμιση του διαλύτη). Πρέπει, όμως, να σημειωθεί ότι το νερό έχει και δύο μειονεκτήματα: είναι διαβρωτικό και ισχυρά πολικό.

Συνήθως στο διαλύτη προστίθενται αραιωτικά για να ρυθμιστεί η επιφανειακή τάση του διαλύματος και η διεπιφανειακή τάση μετάλλου - χρώματος έτσι ώστε να προκύψουν καλύτερες συνθήκες εξάπλωσης του χρώματος. Τα υλικά αυτά πρέπει να είναι αναμίξιμα τόσο με το διαλύτη όσο και με το συνδετικό μέσο και περισσότερο πτητικά από τον πραγματικό διαλύτη. Είναι, επίσης, δυνατό τα αραιωτικά να καθορίσουν την ταχύτητα πήξης του χρώματος και κατά συνέπεια τις μηχανικές του ιδιότητες. Τα πιο κοινά αραιωτικά είναι το νέφτι, η κηροζίνη και το νερό.

Γενικά τα πτητικά συστατικά επιδρούν στην πρόσφυση και τη δημιουργία εσωτερικών τάσεων στα χρώματα. Για χρώματα με καλή αντίσταση στο νερό π.χ. χρώματα με βάση εποξειδική ρητίνη, η χρήση υδρολυόμενων συστατικών (π.χ. αλκοολών, γλυκολών) μπορεί να διευκολύνει τη διάχυση

του νερού προς την επιφάνεια του ψευδαργύρου, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της καλής πρόσφυσης των χρωμάτων.

#### 2.3.4 Πρόσθετα

Τα πρόσθετα χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν τη σταθερότητα των χρωμάτων στα δοχεία, να αποτρέψουν την ιζηματοποίηση των πιγμέντων, να επιταχύνουν την ξήρανση, να εμποδίσουν την ανάπτυξη μυκήτων στο χρώμα, να εξασφαλίσουν και να βελτιώσουν την πρόσφυση και τη συνοχή μετά την εφαρμογή του χρώματος, να σταθεροποιήσουν το ιξώδες και να προβάλλουν εμπόδιο στη δημιουργία κρούστας κατά την αποθήκευση των χρωμάτων. Δηλαδή, είναι βοηθητικές ουσίες οι οποίες προστιθέμενες σε μικρές ποσότητες στα επιστρώματα δίνουν επιθυμητές ιδιότητες. Διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες:

- Ξηραντικά πρόσθετα. Αποτελούν την πιο σημαντική κατηγορία προσθέτων. Είναι οργανικά άλατα μετάλλων όπως του κοβαλτίου, του μαγγανίου και του μολύβδου. Χρησιμοποιούνται σε όλα τα ξηραίνόμενα στον αέρα και σε πολλά ξηραίνόμενα σε φούρνο χρώματα.
- Αντιοξειδωτικά πρόσθετα. Χρησιμοποιούνται για την αποφυγή σχηματισμού πήγματος στα τοιχώματα των δοχείων και τη μείωση της οξειδωσης της περισσειας του χρώματος που στραγγίζει από τα αντικείμενα και ανακυκλώνεται.
- Επιφανειακά ενεργά πρόσθετα. Διευκολύνουν και διατηρούν τη διασπορά των στερεών κατά την αποθήκευση, καθώς και την ομοιογένεια του μίγματος κατά την ξήρανση του χρώματος.
- Παχυντές και παράγοντες αντικαθίζησης. Επηρεάζουν τη ροή και ελαττώνουν την προς τα κάτω ροή του χρώματος αμέσως μετά την επικάλυψη αποτρέποντας την ανομοιόμορφη (παχύτερη) κάλυψη του κάτω άκρου του αντικειμένου.
- Διαμορφωτές επιστρώματος. Επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της ροής προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη μέθοδος επίχρισης (π.χ. πινέλο, εκνέφωση) και μεταβάλλουν το ιξώδες του υγρού από το οποίο επηρεάζεται το πάχος της επικάλυψης.

Παρ' όλο που τα πρόσθετα περιέχονται σε σχετικά μικρά ποσοστά, συχνά επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες του χρώματος. Για παράδειγμα πρόσθετα βελτίωσης της πρόσφυσης, όπως άλατα τιτανικού οξέος και υποκαταστημένα σιλάνια, αυξάνουν σε μεγάλο βαθμό την πρόσφυση των χρωμάτων στο γαλβανισμένο χάλυβα.

## 2.4 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ [1,3]

Τα κριτήρια για την επιλογή του κατάλληλου σε κάθε εφαρμογή συστήματος επικάλυψης είναι:

- Καλύτερη δυνατή σταθερότητα στις αναμενόμενες συνθήκες, δηλαδή αντίσταση που εμφανίζει στα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος (όπως υγρασία, βιομηχανικά αέρια, υπεριώδεις ακτινοβολίες), μηχανική αντίσταση (σε τριβή, δόνηση κ.λ.π.), χημική αντίσταση (όπως σε οξέα, αλκάλια, άλατα), αντίσταση στην ιοντική μεταφορά, θερμική αντίσταση κ.λ.π.

- Ελαχιστοποίηση του κόστους πρώτων υλών σε σχέση όχι μόνο με την τρέχουσα τιμή του χρώματος αλλά και με τον αναμενόμενο χρόνο ζωής του.

- Ελαχιστοποίηση του κόστους εργασίας για την προκατεργασία της επιφάνειας, την εφαρμογή και την επιδιόρθωση του επιστρώματος, καθώς και για την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών (αρνητικών) επιδράσεων.

- Περιβαλλοντικές επιδράσεις του επιστρώματος και της διαδικασίας εφαρμογής του. Πρέπει να λαμβάνονται υπόψη περιβαλλοντικοί νόμοι και κανονισμοί που αφορούν τη σύνθεση και τον τρόπο εφαρμογής των διαφόρων χρωμάτων και συστημάτων επικάλυψης.

Είναι προφανές ότι δεν υπάρχει ένα χρώμα που να ικανοποιεί όλες αυτές τις απαιτήσεις, όπως επίσης δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστεί κάθε χρώμα σε κάθε επιφάνεια.

Εκτός από την επιλογή των κατάλληλων υλικών, για να έχει μεγάλο χρόνο ζωής το σύστημα θα πρέπει να πληρούνται και τα εξής :

- η επιφάνεια που θα προστατευθεί να έχει καλό σχήμα.
- το ελάχιστο πάχος του χρώματος να είναι σύμφωνο με τις προδιαγραφές.
- η μέθοδος εφαρμογής του επιστρώματος να είναι η κατάλληλη.

## 2.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΜΕΣΩ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ [1,3]

Τα οργανικά επιστρώματα μπορούν και προστατεύουν το μεταλλικό επίστρωμα από τη διάβρωση με τους τρεις ακόλουθους τρόπους:

- δρώντας ως φράγματα, που αυξάνουν το δρόμο διείσδυσης των διαβρωτικών παραγόντων και απομονώνουν το υπόστρωμα από διαβρωτικές ουσίες όπως νερό, οξυγόνο, χλωριόντα κ.α.

- δρώντας ως φορείς αναστολέων της διάβρωσης που προκαλούν αναστολή της ανοδικής ή της καθοδικής δράσης και συνήθως περιλαμβάνουν υδατοδιαλυτά πιγμέντα.

- δρώντας ως θυσιαζόμενα επιστρώματα. Στην περίπτωση αυτή προστατεύουν τα μέταλλα καθοδικά μετατοπίζοντας το δυναμικό τους πιο αρνητικά από το  $E_{cor}$  και δρουν σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο παρέχουν καθοδική προστασία μέσω των ενεργών πιγμένων που περιέχουν (π.χ.

ψευδάργυρος σε ηλεκτρική επαφή με το χάλυβα) και στο δεύτερο κλείνουν με τα προϊόντα του πρώτου σταδίου τους πόρους.

### **2.5.1 Προστασία με δράση φράγματος**

Για να πραγματοποιηθεί η δράση φράγματος ενός επιστρώματος είναι αναγκαία η καλή πρόσφυση μεταξύ αυτού και του υποστρώματος, η οποία επιτυγχάνεται με μηχανισμούς χημικής ή μηχανικής πρόσφυσης:

- η *χημική πρόσφυση* επιτυγχάνεται με το σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ του επιστρώματος και της μεταλλικής επιφάνειας. Γι' αυτό απαιτείται κατάλληλη κατεργασία της μεταλλικής επιφάνειας πριν από την εφαρμογή του επιστρώματος, καθώς και συμμετοχή δεσμικών παραγόντων στο σκελετό της πολυμερικής αλυσίδας του επιστρώματος.
- η *μηχανική πρόσφυση* επιτυγχάνεται με αμμοβολή ή χρήση γυαλόχαρτων για εκτράχυνση του υποστρώματος.

Για καλύτερη πρόσφυση πρέπει το επίστρωμα να έχει καλές ιδιότητες διαβροχής και μικρό ιξώδες κατά τη διάρκεια της εφαρμογής του. Η απώλεια της πρόσφυσης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτροχημικού κελιού κάτω από το επίστρωμα, οπότε η διάβρωση εξελίσσεται με την ταχύτητα διάβρωσης του γυμνού μετάλλου.

### **2.5.2. Προστασία με θυσιαζόμενα επιστρώματα**

Εκτός από τα πιγμένα παθητικοποίησης, αποκλεισμού και ιονοεναλλαγής, υπάρχουν και τα θυσιαζόμενα μεταλλικά πιγμένα που προστατεύουν με ανοδική αναστολή. Πρόκειται για μεταλλικές σκόνες που προστίθενται στο επίστρωμα. Θα πρέπει το μέταλλο προέλευσης τους να είναι πιο ανοδικό από το μέταλλο του υποστρώματος καθώς και τα σωματίδια της σκόνης να διατηρούν ηλεκτρονική επαφή μεταξύ τους και με το υπόστρωμα (παρουσία ηλεκτρολύτη στο εσωτερικό του επιστρώματος).

Ο μηχανισμός δράσης τους είναι παρόμοιος μ' αυτόν της καθοδικής προστασίας. Οι μεταλλικές σκόνες του επιστρώματος διαβρώνονται και παρέχουν ηλεκτρόνια στο υπόστρωμα με αποτέλεσμα να μειώνεται το δυναμικό του. Τα ηλεκτρόνια που παρέχονται, καταναλώνονται στην επιφάνεια του μετάλλου αντιδρώντας με νερό και οξυγόνο και παράγονται υδροξυλιόντα. Αυτά αντιδρούν με το μέταλλο και σχηματίζουν υδροξείδια που φράζουν τους πόρους του επιστρώματος. Έτσι η προστασία συνεχίζεται και μετά τη διάβρωση της μεταλλικής σκόνης.

### **2.5.3 Προστασία με παροχή αναστολέων [1,3,10,12,13,44,45,46,51,52,53,54]**

Αναστολείς είναι οι ουσίες εκείνες που όταν προστεθούν σε μικρές συγκεντρώσεις σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον ελαττώνουν την ταχύτητα διάβρωσης. Στην πράξη προστίθενται σε ρευστά

κυρίως κλειστά κυκλώματα για να είναι δυνατή η διατήρηση ή επανακυκλοφορία του ρευστού, σε χρώματα ή σε αέρια φάση (πτητικοί) για μεταφορά ή αποθήκευση υλικών σε κλειστή συσκευασία. Αν και έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα, λόγω πιθανής μόλυνσης του περιβάλλοντος και των προϊόντων εξαιτίας της τοξικότητας πολλών από αυτούς, μπαίνουν συχνά περιορισμοί.

Η ταξινόμηση των αναστολέων διάβρωσης μπορεί να γίνει στηριζόμενη στο είδος της πόλωσης που αυξάνουν ως εξής:

- Ανοδικοί αναστολείς: επιβραδύνουν την ανοδική δράση δηλαδή τη δράση της διάλυσης
- Καθοδικοί αναστολείς: επιβραδύνουν την καθοδική δράση δηλαδή τη δράση της αναγωγής των οξειδωτικών
- Μικτοί αναστολείς: επιβραδύνουν και την ανοδική και την καθοδική δράση

#### **α) Ανοδικοί αναστολείς (Anodic inhibitors)**

Οι ανοδικοί αναστολείς δημιουργούν ένα λεπτό προστατευτικό στρώμα στα ανοδικά σημεία του μετάλλου, αυξάνοντας το ανοδικό δυναμικό και επιβραδύνοντας την αντίδραση διάβρωσης. Σταδιακά το στρώμα αυτό μπορεί να καλύψει και ολόκληρη την επιφάνεια του μετάλλου. Ειδικότερα αν η συγκέντρωση του αναστολέα είναι χαμηλή, στην αρχή της τροφοδοσίας του αναστολέα η διάβρωση αυξάνεται εκθετικά, και αφού φτάσει σε ένα μέγιστο σημείο, αρχίζει να ελαττώνεται προσεγγίζοντας την ελάχιστη τιμή ισορροπίας, η οποία σχετίζεται με τον τύπο του αναστολέα και με τις ιδιότητες του συστήματος.

#### **β) Καθοδικοί αναστολείς (cathodic inhibitors)**

Οι καθοδικοί αναστολείς είναι γενικά λιγότερο αποτελεσματικοί από τους ανοδικούς. Σε αντίθεση με τους ανοδικούς, οι καθοδικοί αναστολείς δημιουργούν ένα ορατό στρώμα στα καθοδικά σημεία του μετάλλου το οποίο πολώνει το μέταλλο, περιορίζοντας την πρόσβαση του διαλυμένου οξυγόνου στην επιφάνεια του μετάλλου. Έχει παρατηρηθεί ότι ο ανοδικός αναστολέας καθυστερεί την ανοδική διάλυση του σιδήρου, μειώνει ταυτόχρονα τον ρυθμό διάλυσης των οξειδίων που επιτρέπεται από το χημικό σύστημα. Από την άλλη, ο καθοδικός αναστολέας επιδρά στην καθοδική δράση με αντίδραση με τα υδροξυλιόντα προς κατακρήμνιση αδιάλυτων συστατικών στην καθοδική περιοχή, οπότε παρεμποδίζεται η διάχυση του οξυγόνου στην περιοχή γύρω από το μέταλλο. Ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως καθοδικοί αναστολείς είναι, το υδροξείδιο του ψευδαργύρου, ο φωσφορικός ψευδάργυρος, το ανθρακικό και το φωσφορικό ασβέστιο, άλατα του μαγνητίου και του μαγνησίου.



### **γ) Μικτοί αναστολείς (mixed inhibitors)**

Οι μικτοί αναστολείς διάβρωσης θεωρείται ότι παρέχουν την καλύτερη προστασία από τη διάβρωση. Είναι συνήθως οργανικές ενώσεις με πολικές ομάδες (αμίνες, οργανικά οξέα).

Δρουν και στα δυο τμήματα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης μειώνοντας τόσο την ανοδική όσο και την καθοδική διεργασία είτε προσροφόμενοι στην μεταλλική επιφάνεια καλύπτοντάς τη με ένα προστατευτικό στρώμα είτε, στην περίπτωση της προστασίας του οπλισμού στο σκυρόδεμα, φράζοντας τους πόρους του σκυροδέματος εξασφαλίζοντας έτσι μείωση του εισερχόμενου οξυγόνου

Με βάση τον τρόπο που προσροφούνται στην προστατευόμενη επιφάνεια, ταξινομούνται σε:

Αναστολείς φυσικής ρόφησης: δρουν καλύπτοντας τα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του μετάλλου στα οποία οφείλεται η ύπαρξη γαλβανικών στοιχείων που είναι υπεύθυνα για τη διάβρωση.

Αναστολείς χημικής ρόφησης: δρουν με επιφανειακή χημική αντίδραση στην επιφάνεια του μετάλλου την οποία καλύπτουν με το προϊόν της αντίδρασης. Ονομάζονται επίσης και δευτερογενείς, γιατί το στρώμα ρόφησης περιέχει το προϊόν της αντίδρασης μεταξύ του μετάλλου και του αναστολέα.

Ανάλογα με τον μηχανισμό της δράσης τους οι αναστολείς διάβρωσης ταξινομούνται σε :

#### **δ) Αναστολείς ρόφησης**

Τέτοιου είδους αναστολείς διάβρωσης είτε δημιουργούν προσροφόμενοι φυσικά ένα προστατευτικό στρώμα επιφανειακά του μετάλλου είτε αυτοί προσροφόνται χημικά. Οι φυσικοί προσροφόμενοι αναστολείς διάβρωσης είναι οργανικοί, οι οποίοι παραμένουν στην εξωτερικό επίπεδο Helmholtz και δρουν κυρίως μέσω της συνεργιστικής ή ανταγωνιστικής προσρόφησης.

Η προσρόφηση των αναστολέων στην επιφάνεια γίνεται ταχύτατα. Κατά συνέπεια, μεταβολές μπορούν να προκαλέσουν ουσιαστική διαφοροποίηση της αποτελεσματικότητας των αναστολέων διάβρωσης.

#### **ε) Αναστολείς παθητικοποίησης**

Πρόκειται για οξειδωτικές ουσίες που για την δράση τους δεν είναι απαραίτητη η παρουσία οξυγόνου π.χ νιτρικά, νιτρώδη, χρωμικά άλατα και άλατα του τρισθενούς σιδήρου που διευκολύνουν την χημική παθητικοποίηση των παθητικών μετάλλων όπως ο σίδηρος και τα κράματα του και ο ανοξειδωτος χάλυβας είτε φτιάχνοντας οξείδια είτε μετατρέποντας τα παθητικά επιστρώματα σε λιγότερο διαλυτά και επομένως πιο προστατευτικά. Η συγκέντρωση των αναστολέων αυτών πρέπει να είναι μεγαλύτερη από μια κρίσιμη τιμή γιατί αλλιώς υπάρχει περίπτωση να επιταχύνουν και όχι να επιβραδύνουν την διάβρωση.

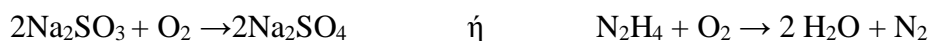
### στ) Αναστολείς κατακρήμνισης (Precipitation inducing inhibitors) [1,18]

Οι αναστολείς αποτελούν σύμπλοκες ενώσεις, οι οποίες γενικότερα σχηματίζουν ένα στερεό στρώμα στην μεταλλική επιφάνεια, είτε από ιόντα που κατακρημνίζονται χημικά ή ηλεκτροχημικά στην επιφάνεια είτε από το σχηματισμό ελάχιστα διαλυτών επιφανειακών στρωμάτων απενεργοποιώντας αμέσως και τα ανοδικά και τα καθοδικά σημεία της επιφάνειας. Το στερεό στρώμα παρεμποδίζει τόσο την προσέγγιση της επιφάνειας από το οξυγόνο όσο και την ανοδική διάλυση.

Η διάκριση μεταξύ των αναστολέων αυτών και των αναστολέων ρόφησης δεν είναι πάντοτε σαφής γιατί συχνά δεν είναι γνωστή η φύση των επιφανειακών στρωμάτων που σχηματίζονται.

### ζ) Αναστολείς απομάκρυνσης του οξειδωτικού

Οι ουσίες αυτές δρουν μέσω της απομάκρυνσης των οξειδωτικών από το διάλυμα, διεργασία που συνεπάγεται την ελάττωση της διάβρωσης. Κλασικό παράδειγμα είναι η κατεργασία του νερού ατμολεβήτων όπου μετά από απιονισμό και απαέρωση απομακρύνονται τα τελευταία ίχνη οξυγόνου με προσθήκη  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  και  $\text{N}_2\text{H}_4$  (υδραζίνη) σύμφωνα με τις ακόλουθες δράσεις:



Η υδραζίνη θεωρείται καλύτερη του  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  γιατί δίνει αέριο  $\text{N}_2$  εάν διατηρηθεί σε συγκέντρωση 100mg  $\text{N}_2\text{H}_4$ /l όχι όμως για την περίπτωση του χαλκού. Είναι περισσότερο δραστική σε ουδέτερο ή ελαφρά όξινο περιβάλλον.

### η) Μίγματα αναστολέων

Ορισμένοι αναστολείς είναι αποτελεσματικοί μόνο όταν συνδυάζονται με διαλυμένο οξυγόνο ή άλατα ασβεστίου. Στη πράξη έχει βρεθεί ότι ταυτόχρονη προσθήκη δύο αναστολέων μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη αποτελεσματικότητα μειώνοντας συγχρόνως το κίνδυνο εμφάνισης βελονισμών εξαιτίας χαμηλών συγκεντρώσεων των αναστολέων. Αυτό είναι συνηθισμένο σε εγκαταστάσεις που περιλαμβάνουν περισσότερα μέταλλα κα/ή που είναι εκτεθειμένα σε διαφορετικές θερμοκρασίες όπως στο κύκλωμα νερού ψύξης των αυτοκινήτων.

### 2.5.3.1 Πτητικοί αναστολείς[67,68,69,70,71,72,73]

Η χρήση οργανικών αναστολέων στη σύνθεση των αντιδιαβρωτικών επιστρωμάτων είναι από τις πιο κοινές μεθόδους για την προστασία των μεταλλικών επιφανειών έναντι της διάβρωσης. Ειδικότερα, οργανικοί αναστολείς χρησιμοποιούνται για την προστασία του χάλυβα, που αποτελεί ένα από τα βασικότερα δομικά υλικά και η φθορά του εξαιτίας της διάβρωσης έχει ιδιαίτερη σημασία τόσο λόγω του αξιόλογου οικονομικού κόστους όσο και από την πλευρά της συμπεριφοράς των κατασκευών.

Η προστασία των αντιδιαβρωτικών επιστρωμάτων βασίζεται είτε στην παρεμπόδιση της επαφής της επιφάνειας του χάλυβα με το διαβρωτικό περιβάλλον (barrier effect), είτε στην φυσική ή χημική αλληλεπίδραση αναστολέων διάβρωσης με την επιφάνεια του και τον σχηματισμό λεπτών προστατευτικών επιστρωμάτων ή και τα δύο.

Οι αναστολείς διάβρωσης που βρίσκονται σε αυτά τα επιστρώματα σε ιοντική μορφή δημιουργούν ένα προστατευτικό στρώμα ιόντων στην επιφάνεια του χάλυβα, που παρεμποδίζει την ηλεκτροχημική αλληλεπίδραση μεταξύ ανοδικών και καθοδικών περιοχών του μετάλλου.

Τις τελευταίες δεκαετίες η χρήση μη τοξικών επιστρωμάτων ανέδειξε ως επιστρώσεις ιδιαίτερης σημασίας αυτές που περιέχουν τους ονομαζόμενους πτητικούς αναστολείς διάβρωσης (Vapor Phase Corrosion Inhibitors, VpCI)

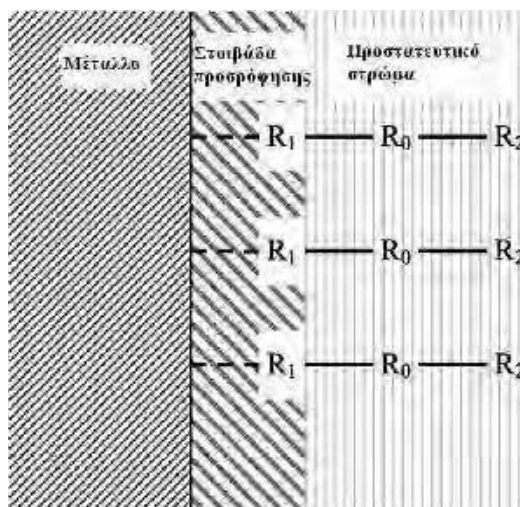
Ως πτητικοί αναστολείς διάβρωσης ορίζονται οι ενώσεις ή μείγματα ενώσεων (συνήθως οργανικών - βάση αμίνης, διαλυτές στο νερό) με υψηλή τάση ατμών ( $10^{-7}$  –  $10^{-2}$  mmHg) που μπορούν να αποτρέψουν την ατμοσφαιρική διάβρωση μεταλλικών υλικών. Είναι αναστολείς δευτεροταγούς ηλεκτρολυτικού στρώματος οι οποίοι έχουν αξιόλογη κορεσμένη πίεση ατμών σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, επιτρέποντας έτσι τη συνεχή ροή - μεταφορά ιόντων του αναστολέα σε μορφή ατμών. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των VpCI είναι ότι οι προστατευτικοί ατμοί διαχέονται σε όλα τα σημεία της μεταλλικής επιφάνειας που είναι δύσκολο να προσεγγιστούν με άλλους τρόπους.

Οι αναστολείς VpCI έχουν επίσης την ιδιότητα να δημιουργούν ένα λεπτό μονομοριακό προστατευτικό στρώμα πάνω στην μεταλλική επιφάνεια παρεμποδίζοντας έτσι την αλληλεπίδραση διαβρωτικών ουσιών με την επιφάνεια του μετάλλου. Το μοριακό αυτό στρώμα σχηματίζεται τόσο στις ανοδικές όσο και στις καθοδικές περιοχές του μετάλλου εμποδίζοντας την διάβρωση του και αποκαθίσταται ή αυτο-αναπληρώνεται με περαιτέρω συμπύκνωση των ατμών.

Στην περίπτωση πτητικών ενώσεων με βάση τις αμίνες ο σχηματισμός του δεσμού με την μεταλλική επιφάνεια επιτυγχάνεται μέσω του αζώτου της αμίνης το οποίο έχει δύο ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία προσελκύονται στην πολική μεταλλική επιφάνεια. Αυτή η έλξη στην μεταλλική επιφάνεια κάνει το υπόλοιπο μόριο του αναστολέα υδροφοβικό με αποτέλεσμα να απωθεί την υγρασία και να επιβραδύνει σε σημαντικό βαθμό τη διάβρωση. Οι υδροφοβικές ιδιότητες των πτητικών αναστολέων επιτρέπουν τη δράση τους ως ρυθμιστικά διαλύματα που διατηρούν αλκαλικό pH στη διεπιφάνεια μετάλλου- αναστολέα. Ο προτεινόμενος μηχανισμός δράσης δίνεται σχήμα. 2.5.

Σύμφωνα με αυτόν το μηχανισμό η ομάδα R1 του μορίου του αναστολέα είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία σταθερού δεσμού με τη μεταλλική επιφάνεια. Η ομάδα R2 καθορίζει το πάχος και την ικανότητα της προστασίας του σχηματιζόμενου μονομοριακού στρώματος. Η προσρόφηση

καθορίζεται κυρίως από τη δομή του μορίου του αναστολέα του οποίου η ανασταλτική ικανότητα εξαρτάται από το είδος της διάδρασης της μεταλλικής επιφάνειας και της μοριακής δομής του αναστολέα.



**Σχήμα 2.5** Προτεινόμενος μηχανισμός δράσης πτητικών αναστολέων διάβρωσης (VpCI)

## **2.6 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ[1,59,60,61,62]**

Περίπου το 70% της φθοράς των οργανικών επιστρωμάτων οφείλεται σε ανεπαρκή προκατεργασία και καθαρισμό της επιφάνειας του μεταλλικού υποστρώματος πριν την εφαρμογή του χρώματος. Το υπόλοιπο 30% οφείλεται σε αιτίες όπως η ακατάλληλη εφαρμογή του επιστρώματος, η φύση του διαβρωτικού περιβάλλοντος, οι δυσκολίες πρόσφυσης και η λανθασμένη επιλογή του χρωστικού υλικού και της μεθόδου επικάλυψης.

Σε σχέση με το διαβρωτικό περιβάλλον η απώλεια της προστατευτικής δράσης των οργανικών επιστρωμάτων μπορεί κατά προσέγγιση να χωριστεί σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη συνίσταται στην χειροτέρευση των ιδιοτήτων του λόγω φυσικής αποσάθρωσης (επίδραση της ατμόσφαιρας) και προκαλείται κυρίως από την υπεριώδη ακτινοβολία μαζί με την επίδραση του νερού, του οξυγόνου και των ατμοσφαιρικών ρυπαντών. Η δεύτερη συνίσταται στην απώλεια της πρόσφυσης με το υπόστρωμα λόγω χημικών επιδράσεων στο επίστρωμα σε συνδυασμό όμως με επιδράσεις της ατμόσφαιρας όπως η διείσδυση μέσα στο επίστρωμα ρυπαντών. Και στις δύο περιπτώσεις προκαλούνται ρωγμές (από μέγεθος τρίχας μέχρι σχετικά μεγάλου εύρους) που προχωρούν προς το υπόστρωμα. Έτσι έχουμε την εμφάνιση απολέπισης και φολίδωσης του επιστρώματος, που υποδηλώνει το τέλος της προστατευτικής δράσης του χρώματος.

Η διάβρωση κάτω από οργανικά επιστρώματα διακρίνεται στις ακόλουθες κατηγορίες

### 2.6.1 Πρώιμη διάβρωση

Η πρώιμη διάβρωση λαμβάνει χώρα όταν ένα μέταλλο επικαλυμμένο με χρώμα που δεν έχει ξηρανθεί σωστά, εκτεθεί σε περιβάλλον υψηλής υγρασίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η διείσδυση των υδρατμών να πραγματοποιείται σχετικά εύκολα αφού ο διαλύτης -που δεν έχει εξατμιστεί- επιτρέπει τη διέλευση τους. Έτσι η διάβρωση μπορεί εύκολα να αρχίσει.

### 2.6.2 Δημιουργία φυσαλίδων

Οι φυσαλίδες είναι η πρώτη ένδειξη φθοράς του επιστρώματος και σχηματίζονται εκεί που η πρόσφυση δεν είναι πλέον ικανοποιητική και έχει διεισδύσει νερό. Έτσι έχουμε την ανοδική δράση που λαμβάνει χώρα στο κέντρο της φυσαλίδας και την καθοδική δράση που πραγματοποιείται στην περιφέρεια της όπου η συγκέντρωση του οξυγόνου είναι μεγαλύτερη. Η δημιουργία φυσαλίδων μπορεί να γίνει με τους παρακάτω μηχανισμούς:

- Σχηματισμός φυσαλίδων λόγω *εγκλεισμού ή δημιουργίας αερίων*. Συμβαίνει όταν η εξάτμιση των διαλυτών μετά ή κατά την ξήρανση ή γήρανση αφήνει κενά στο χρώμα (επίστρωμα) μέσα στα οποία μπορεί να συσσωρευτεί νερό.

- Σχηματισμός φυσαλίδων λόγω *διόγκωσης* που προκαλεί η ρόφηση και η συσσώρευση νερού στο πολυμερές.

- Σχηματισμός φυσαλίδων λόγω *διαχωρισμού φάσεων κατά τη στερεοποίηση*. Λαμβάνει χώρα όταν χρησιμοποιούνται δύο διαλύτες από τους οποίους αυτός που εξατμίζεται βραδύτερα είναι υδρόφιλος. Ο υδρόφιλος διαλύτης διευκολύνει τη διείσδυση του νερού, το οποίο συσσωρεύεται στα κενά που απέμειναν από την εξάτμιση του άλλου διαλύτη δημιουργώντας φυσαλίδες.

- Σχηματισμός φυσαλίδων με *ώσμωση*. Αποτελεί το σημαντικότερο τρόπο δημιουργίας φυσαλίδων. Η παρουσία διαλυτών ακαθαρσιών στη διεπιφάνεια υποστρώματος -επιστρώματος προκαλεί βαθμίδα ωσμωτικής πίεσης ανάμεσα στις δύο πλευρές του επιστρώματος. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία ροής νερού προς το εσωτερικό του επιστρώματος το οποίο συσσωρεύεται στη διεπιφάνεια προκαλώντας σχηματισμό φυσαλίδων.



**Σχήμα 2.6** Σχηματισμός φυσαλίδων

### 2.6.3 Νηματοειδής διάβρωση

Η νηματοειδής ή διακλαδιζόμενη διάβρωση παρατηρείται ακόμα και σε καλής ποιότητας οργανικά επιστρώματα. Λαμβάνει χώρα ανεξάρτητα από φως, μεταλλουργικούς παράγοντες και βακτηρίδια σε επιφάνειες χάλυβα, μαγνησίου, αλουμινίου καλυμμένες με κασσίτερο, χρυσό, φωσφορικά, εμαγιέ, λάκες ή βερνίκια αλλά και ορισμένα αδιαφανή χρώματα. Η περιοχή εμφάνισής της είναι είτε κάτω από το πολύ λεπτό στρώμα οξειδίου παθητικής επιφανειακής αυτοπροστασίας, είτε κάτω από στρώμα επιφανειακής βαφής. Κυριότερη αιτία είναι η επιθετικότητα του περιβάλλοντος σε συνδυασμό με την ελλιπή προστασία (π.χ. χρωμάτωσης – προεπεξεργασίας). Η πιο σημαντική παράμετρος για αυτό το είδος διάβρωσης είναι η σχετική υγρασία. Εκδηλώνεται με τη μορφή μη τεμνόμενων νημάτων και επηρεάζει μόνο την εμφάνιση και όχι τη μηχανική αντοχή των υλικών (σχήμα 2.7). Αναστέλλεται από τη διάχυση διοξειδίου του άνθρακα.



*Σχήμα 2.7* Νηματοειδής διάβρωση

### 2.6.4 Ανοδική υπονόμευση του υποστρώματος

Εμφανίζεται διαχωρισμός του επιστρώματος από το υπόστρωμα (σχήμα 2.8) κυρίως λόγω της δράσης διάβρωσης της μεταλλικής επιφάνειας. Παρουσιάζεται στο αλουμίνιο, στον κασσίτερο και στους χάλυβες μόνο όταν το μέταλλο είναι ανοδικό ως προς το δυναμικό διάβρωσης λόγω εφαρμογής εξωτερικού ρεύματος ή σχηματισμού γαλβανικού στοιχείου.



*Σχήμα 2.8* Ανοδική υπονόμηση σε υπόστρωμα χάλυβα

### **2.6.5 Απώλεια πρόσφυσης λόγω ύγρανσης**

Όταν ένα επίστρωμα προσροφά νερό από το περιβάλλον, τα πολικά μόρια του νερού που φτάνουν στη διεπιφάνεια μετάλλου-επιστρώματος, επηρεάζουν την αλληλεπίδραση των πολυμερικών μορίων του επιστρώματος και του μετάλλου. Οι μηχανικοί και οι χημικοί δεσμοί μεταξύ αυτών αποδυναμώνονται με αποτέλεσμα την απώλεια της πρόσφυσης.

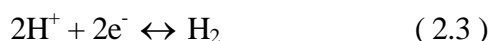
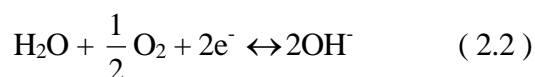
### **2.6.6 Διάβρωση αμμοβολημένων χαλύβδινων επιφανειών**

Αυτό το είδος διάβρωσης κάτω από οργανικά επιστρώματα λαμβάνει χώρα όταν ο καθαρισμός της επιφάνειας του χαλύβδινου υποστρώματος γίνεται με αμμοβολή και το επίστρωμα είναι υδατικής βάσεως. Εμφανίζεται με κηλίδες καφέ χρώματος και για την αποφυγή της πρέπει να γίνεται προσεκτικός καθαρισμός της επιφάνειας μετά την αμμοβολή.

### **2.6.7 Καθοδική αποφλοιώση**

Εκδηλώνεται με απώλεια της πρόσφυσης σε περιοχές ατελειών του επιστρώματος όταν εφαρμόζεται καθοδική προστασία σε ένα επικαλυμμένο μέταλλο, αλλά και χωρίς καθοδική προστασία όταν η ανοδική και η καθοδική δράση πραγματοποιούνται σε διαφορετικά σημεία.

Προκαλείται από τις ακόλουθες καθοδικές ημιαντιδράσεις:



**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ  
ΜΕΡΟΣ**



## **ΣΚΟΠΟΣ**

Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν να εξεταστεί κατά πόσο είναι δυνατή η εφαρμογή της επιταχυνόμενης διάβρωσης, με ανοδική φόρτιση, σε δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένα με οργανικές επικαλύψεις που περιέχουν πτητικούς οργανικούς αναστολείς διάβρωσης.

Η μέθοδος της ανοδικής φόρτισης έχει εφαρμοστεί στο παρελθόν σε δοκίμια από οπλισμένα κονιάματα με επιτυχία. Εφόσον η επιταχυνόμενη μέθοδος της ανοδικής φόρτισης μπορεί να εφαρμοσθεί επιτυχώς, τότε η χρήση της θα μείωνε σημαντικά τον χρόνο της διεξαγωγής των πειραμάτων.

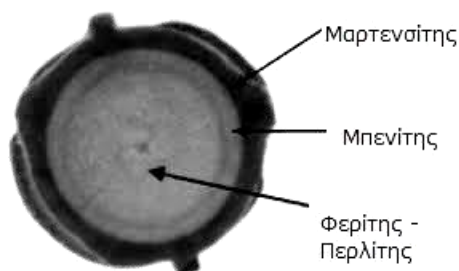
## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ**

### **3.1 Χαρακτηριστικά υποστρώματος**

#### **3.1.1 Χάλυβας οπλισμού σκυροδέματος Χ.Ο.Σ**

Χρησιμοποιήθηκε χάλυβας S500s Tempcore διαμέτρου 12mm x 10 mm. Οι χάλυβες της κατηγορίας αυτής διαθέτουν πλάγιες νευρώσεις, που εξασφαλίζουν υψηλή συνάφεια με το σκυρόδεμα, χαρακτηρίζονται ως συγκολλησιμοί χάλυβες και είναι προϊόντα θερμής έλασης. Η μέθοδος Tempcore συνίσταται σε μια διαδικασία κατά την οποία, αμέσως μετά τη θερμή έλαση (1000 ως 1050 °C) πραγματοποιείται ταχεία, έντονη ψύξη, η οποία προκαλεί μια “βαφή” του μετάλλου (quenching) σε βάθος 1.5 ως 2.0 mm, ενώ το εσωτερικό της διατομής παραμένει διάπυρο κατά την κατεργασία. Αποτέλεσμα αυτής της θερμικής κατεργασίας είναι η παραγωγή ενός όλκιμου προϊόντος λόγω της ύπαρξης του μαλακού πυρήνα (εσωτερικό της ράβδου) και της σκληρής εξωτερικής στοιβάδας που προσδίδει στο υλικό την υψηλή αντοχή. Έτσι δημιουργείται στην επιφάνεια του χάλυβα σκληρή μαρτενσιτική δομή, ενώ ο πυρήνας του χάλυβα παραμένει οστενιτικός.

Ο συγκεκριμένος τύπος χάλυβα ονομάζεται και αυτό – επαναφοράς (self tempering). Κατά το στάδιο της αυτό – επαναφοράς η θερμότητα άγεται από τον πυρήνα του υλικού προς τον μαρτενσιτικό φλοιό, μετατρέποντας τη δομή του σε επαναφερόμενο μαρτενσίτη, ενώ ο πυρήνας μετασχηματίζεται κατά την τελική απόψυξη σε όλκιμο φερρίτη και περλίτη. Το τελικό προϊόν έχει μια σύνθετη μικροδομή, η οποία δίνει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, που αποτελείται από ένα σκληρό εξωτερικό φλοιό (επαναφερόμενου) μαρτενσίτη και από ένα όλκιμο πυρήνα φερριτικής – περλιτικής δομής



**Σχήμα 3.1 :** Εγκάρσια τομή ράβδου S500s Tempcore [20]

Η χημική σύσταση των χαλύβδινων ράβδων τύπου S500s Tempcore (πίνακας 3.1) πληρεί τις προϋποθέσεις του προτύπου ΕΛΟΤ-971 για συγκολλησίμους χάλυβες και συγχρόνως του ισοδύναμου σε άνθρακα. Η ισοδύναμη τιμή σε άνθρακα  $C_{eq}$  υπολογίζεται σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο από τις τιμές % κ.β των στοιχείων:

$$C_{eq} = C + (Mn/6) + (Cr + Mo + V)/5 + (Ni + Cu)/15$$

Στοιχείο	C	Mn	S	P	Si	Cr	V	Mo	Ni	Cu	N	$C_{eq}$
% κ.β	0,217	1,040	0,047	0,021	0,151	0,113	0.002	0.021	0,097	0,410	0,008	0,450

**Πίνακας 3.1:** Χημική σύσταση των χαλύβδινων ράβδων τύπου S500s Tempcore

Σύμφωνα με τον ΚΤΧ/2000 τα μηχανικά χαρακτηριστικά των χαλύβδινων ράβδων τύπου S500s Tempcore κατά ΕΛΟΤ 959 και ΕΛΟΤ 971 δίνονται στον ακόλουθο πίνακα:

Μέγεθος	S500s
Όριο διαρροής $f_y$ (MPa)	500
Εφελκυστική αντοχή $f_t$ (MPa)	550
Λόγος της εφελκυστικής αντοχής προς το όριο διαρροής $f_t/f_y$	$\geq 1,05$

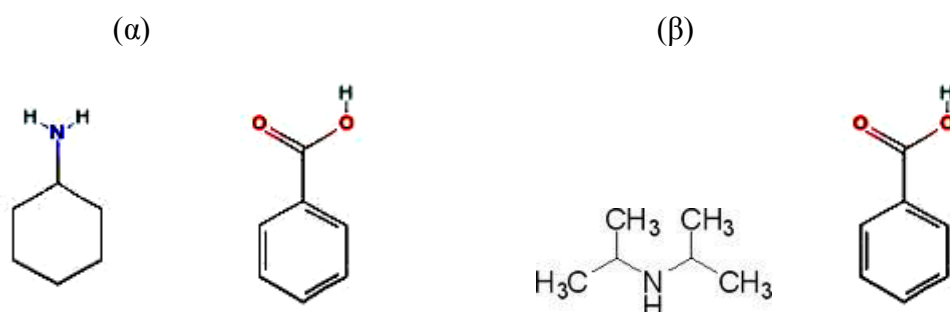
**Πίνακας 3.2:** Μηχανικά χαρακτηριστικά των χαλύβδινων ράβδων τύπου S500s Tempcore

### 3.2 Πτητικός αναστολέας διάβρωσης

Ο πτητικός αναστολέας που μελετήθηκε είναι ένας οργανικός αναστολέας που χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε υδατοδιαλυτά επιστρώματα ή επιστρώματα διαλύτου, για την προστασία διάφορων μετάλλων κοινής χρήσεως όπως χάλυβας, ανοξείδωτος χάλυβας, γαλβανιζέ χάλυβας (επιψευδαργυρομένος), αλουμίνιο, χυτοσίδηρος, από την ατμοσφαιρική διάβρωση. Το κύριο

δραστικό συστατικό του είναι ένα μίγμα αλκανολαμινών, οι χημικοί τύποι των αλάτων των οποίων, δίνονται στα σχήματα 3.2 και 3.3. Ο σχηματισμός του δεσμού με την μεταλλική επιφάνεια επιτυγχάνεται μέσω του αζώτου της αμίνης το οποίο έχει δύο ελεύθερα ηλεκτρόνια και τα οποία προσελκύονται στην πολική μεταλλική επιφάνεια. Αυτή η έλξη στην μεταλλική επιφάνεια κάνει το υπόλοιπο μόριο του αναστολέα υδροφοβικό με αποτέλεσμα να απωθεί την υγρασία από την επιφάνεια και να καθυστερεί σε σημαντικό βαθμό την διάβρωση.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του αναστολέα δίνονται στον πίνακα 3.3 που ακολουθεί. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιείται για τον αναστολέα διάβρωσης η ονομασία «VpCI» και εξετάστηκε σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.β για τη μελέτη του μηχανισμού δράσης και ως πρόσθετο στις οργανικές επιστρώσεις για τη μελέτη της προστασίας από τη διάβρωση.



**Σχήμα 3.2:** Σχηματική αναπαράσταση του βενζοϊκού άλατος ( α) της κυκλοεξυλαμίνης και (β) της δισοπροπυλαμίνης

Κατάσταση	Υγρή μορφή
Χρώμα	Διαφανής καφέ απόχρωση
Οσμή	Ασθενής
Περιεκτικότητα σε μη πτητικά στοιχεία	43 - 48%
Δείκτης αλκαλικότητας pH	8,00 – 9,5
Πυκνότητα (20 °C)	0,920 g/cm <sup>3</sup>
Ειδικό βάρος (20 °C)	1,03 – 1,06
Τάση ατμών (20 °C)	6,6 hPa
ιξώδες	15c.p.s σε 6RPM
Σημείο βρασμού	153 °C
Σημείο καύσης	> 93 °C T.C.C
BOD (2,5% υδατικό διάλυμα, 28 ημέρες)	11,200 mg/ l
COD (2,5% υδατικό διάλυμα, 28 ημέρες)	23,300 mg/ l

**Πίνακας 3.3** Φυσικοχημικές ιδιότητες αναστολέα διάβρωσης VpCI

### 3.3 Συστήματα επιστρωμάτων

Χρησιμοποιήθηκαν 2 συστήματα οργανικών επιστρωμάτων.

#### 3.3.1 Οργανικό επίστρωμα με πτητικό αναστολέα διάβρωσης (VCI 1)

Το σύστημα αυτό είναι βάσης αλκυδικής ρητίνης μικρού μήκους ελαίου, τροποποιημένη με στυρένιο. Περιέχει αντιδιαβρωτικό πιγμέντο άλατος του μαγνησίου και ως διαλύτη ξυλόλιο. Χρησιμοποιήθηκε πτητικός αναστολέας διάβρωσης σε συγκεντρώσεις 0% κ.β, 1% κ.β και 3% κ.β για την παρασκευή 3 υποσυστημάτων του επιστρώματος για τη συγκριτική μελέτη των φυσικοχημικών και αντιδιαβρωτικών τους ιδιοτήτων. Η γενική χημική σύσταση του επιστρώματος δίνεται στον πίνακα 3.4. Η ονομασία που χρησιμοποιείται για αυτό το σύστημα είναι «VCI 1».

Πρώτες Ύλες	Ποσότητα % κ.β
Ρητίνη	57
Ξυλόλη	8
Αντισκωριακό πιγμέντο	3
Πρώτες Ύλες	Ποσότητα % κ.β
Ρητίνη	57
Ξυλόλη	8
Αντισκωριακό πιγμέντο	3
Χρωστική (TiO <sub>2</sub> )	28
Παράγοντας διασποράς	0,3
Αντιαφριστικό	1,5
Αντιπετσωτικό	0,2
Στεγνωτικό	0,14
Αντικαθιζιτικό (ενεργοποιημένου μπετονίτη)	0,51
Απλωτικό	0,2
Οξικό βουτύλιο	0,5

**Πίνακας 3.4:** Γενική χημική σύσταση οργανικού επιστρώματος με VCI 1

### 3.3.2 Οργανικό επίστρωμα (VCI 2)

Χρησιμοποιήθηκε πτητικός αναστολέας διάβρωσης σε συγκεντρώσεις 0% κ.β, 1% κ.β και 3% κ.β για την παρασκευή 3 υποσυστημάτων του επιστρώματος για τη συγκριτική μελέτη των αντιδιαβρωτικών τους ιδιοτήτων.

Πρώτες Ύλες	Ποσότητα % κ.β
Ρητίνη	57
Ξυλόλη	8
Αντισκωριακό πιγμέντο	3
Πρώτες Ύλες	Ποσότητα % κ.β
Ρητίνη	57
Ξυλόλη	8
Αντισκωριακό πιγμέντο	3
Χρωστική (TiO <sub>2</sub> )	28
Παράγοντας διασποράς	0,3
Αντιαφριστικό	1,5
Αντιπετσωτικό	0,2
Στεγνωτικό	0,14
Αντικαθιζιτικό (ενεργοποιημένου μπετονίτη)	0,51
Απλωτικό	0,2
Οξικό βουτύλιο	0,5
Αλάτι ψευδαργύρου αρωματικού σουλφονικού οξέος	1-3%

**Πίνακας 3.5:** Γενική χημική σύσταση οργανικού επιστρώματος με VCI 2

#### Αλκυδική ρητίνη στυρενίου

Η αλκυδική ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ως συνδετικό μέσο σε αυτό το σύστημα οργανικού επιστρώματος είναι ρητίνη υψηλής σκληρότητας, τροποποιημένη με στυρένιο, μικρού μήκους ελαίου από αφυδατωμένα έλαια σόγιας και καστορέλαιο περιεκτικότητας 36%. Είναι διαλυμένη σε ξυλόλη με περιεκτικότητα σε στερεά ~60%.

Όπως προαναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2, οι αλκυδικές ρητίνες είναι κυρίως πολυεστέρες που παρασκευάζονται με εστεροποίηση πολυδρικών αλκοολών με μίγματα μονοβασικών ή διβασικών

λιπαρών οξέων. Τροποποιούνται με φυσικής προέλευσης λιπαρά οξέα ή έλαια και/ή συνθετικά λιπαρά οξέα από ένα ευρύ φάσμα διαθέσιμων λιπαρών οξέων. Οι μικρού μήκους ελαίου έχουν πιο πολύ τον χαρακτήρα πολυεστέρων. Για τις αντιδράσεις τροποποίησης με το στυρένιο υπάρχουν συγκεκριμένοι τύποι αλκυδικών ρητινών που πληρούν τις προϋποθέσεις και είναι όσες έχουν σχετικά υψηλά ποσοστά λιπαρών οξέων που περιέχουν συζευκτικούς διπλούς δεσμούς (π.χ. αλκύδια αφυδατωμένου καστορέλαιου, ισομερισμένου λινελαίου ή σογιελαίου). Πλεονεκτήματά τους είναι η ταχεία ξήρανση, η καλύτερη αντίσταση στα χημικά και το νερό, η μειωμένη τάση κιτρινίσματος του φιλμ, και η καλύτερη στιλπνότητα.

Για αυτό τον τύπο ρητίνης καλοί διαλύτες είναι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι εστέρες, οι κετόνες και οι αιθέρες της γλυκόλης. Είναι αδιάλυτη σε αλκοόλες.

Τεχνικά Χαρακτηριστικά	Τιμή
Περιεκτικότητα σε στερεά (ISO 3251)	59-61%
Ιξώδες (25°C) (ISO 3219)	23000 mPa.s
Κιτρίνισμα, Κλίμακα Gardner (ISO 4630)	≤ 6
Τιμή οξέος (ISO 3682)	≤ 15 mg.KOH/g
Σημείο ανάφλεξης (ISO 3679)	25°C
Πυκνότητα (25°C) (ISO 2811)	1,0 g/cm <sup>3</sup>

**Πίνακας 3.5** Τεχνικά χαρακτηριστικά αλκυδικής ρητίνης στυρενίου.[koleske]

- **Αντιδιαβρωτικό πιγμέντο**

Το αντιδιαβρωτικό πιγμέντο που περιέχεται είναι οξυ-αμινο-φωσφορικού άλατος του Μαγνησίου. Είναι φιλικό προς το περιβάλλον, δεν περιέχει βαρέα μέταλλα και ψευδάργυρο και χρησιμοποιείται σε συστήματα αλκυδικών, δύο-συστατικών εποξειδικών, πολυουρεθανικών και πολυεστερικών επικαλύψεων διαλύτου για μεταλλικές επιφάνειες, όπως επίσης και σε διάφορα συστήματα νερού.

Χαρακτηριστικά	Τιμή
Πυκνότητα	2,05-2,035 g/ml
Διαλυτότητα στο νερό	<0,3 (gr/100ml H <sub>2</sub> O)
pH	9,5-10,8
Απορρόφηση ελαίου	45-70 (g/100g)
Πτητικά	<2,5 %
Μέγεθος σωματιδίων	μ
D(99)	<20
D(50)	2,0-5,0
Εμφάνιση	Λευκή σκόνη

**Πίνακας 3.6:** Φυσικές ιδιότητες αντιδιαβρωτικού πιγμέντου Mg

- **Διαλύτης**

Το ξυλόλιο είναι ένας άχρωμος αρωματικός υδρογονάνθρακας με χαρακτηριστική οσμή. Συναντάται κυρίως ως μίγμα των τριών ισομερών του, π-ξυλόλιο, ο-ξυλόλιο, μ-ξυλόλιο και του αιθυλοβενζολίου. Το ξυλόλιο δεν αναμιγνύεται με νερό, αλλά είναι πλήρως αναμίξιμο με έλαια. Χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε οργανικά επιστρώματα, λάκες, βερνίκια και σε μελάνια εκτύπωσης. Τα τεχνικά του χαρακτηριστικά φαίνονται στον παρακάτω πίνακα :

Ιδιότητα	Τιμή
Χρώμα	Μέγιστο 20 σε κλίμακα Pt-Co
Ειδικό βάρος	0.865-0.875 g/cm <sup>3</sup>
Θερμοκρασία απόσταξης	137-143 <sup>0</sup> C
Μη-αρωματικά συστατικά	Μέγιστο 2 % m/m

**Πίνακας 3.7:** Τεχνικά χαρακτηριστικά ξυλολίου

- **Διοξείδιο του Τιτανίου**

Το διοξείδιο του τιτανίου που χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση των οργανικών επιστρωμάτων VCI 1 και VCI 2 προσδίδει στιλπνότητα στο επίστρωμα και μειώνει την τάση του να αστοχήσει λόγω ξεφλουδίσματος

### 3.4 Διαδικασία επίστρωσης

Ο καθαρισμός των χαλύβδινων δοκιμίων ακολουθεί την "διαδικασία καθαρισμού" από τυχόν, ρύπους και λάδια και τα οξειδία σύμφωνα με το πρότυπο ISO/ DIS 8407.

Η απομάκρυνση των ρύπων και λαδιών γίνεται με φυσικά ή χημικά μέσα, ανάλογα με το είδος τους. Συνήθως χρησιμοποιούνται διάφοροι οργανικοί διαλύτες ή μίγματα αυτών. Ο καθαρισμός των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν έγινε με πλύση με διάλυμα τασιενεργών και ακετόνη.

Στη συνέχεια τα δοκίμια χάλυβα, για την απομάκρυνση των οξειδίων, τοποθετήθηκαν σε διάλυμα HCl(500ml HCl σε 1000ml απεσταγμένο νερό)-αναστολέα διάβρωσης (3.5gr hexamethylene tetramine σε 1000ml απεσταγμένο νερό), γνωστό ως "Dreca" για χρονικό διάστημα  $t=20\text{min}$ . Ακολούθησε ξέπλυμα με πόσιμο νερό, για την πλήρη απομάκρυνση του οξέος και στη συνέχεια με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των αλάτων του πόσιμου νερού. Ακολούθησε στη συνέχεια, άμεσα, εμβάπτιση σε καθαρή αλκοόλη(σ.ζ  $78,5^{\circ}\text{C}$ ) για την αντικατάσταση του υμένα του νερού(σ.ζ  $100^{\circ}\text{C}$ ) με αποτέλεσμα την μείωση της τάσης των ατμών. Επόμενη διαδικασία η εμβάπτιση σε ακετόνη (σ.ζ  $\sim 63,5^{\circ}\text{C}$ ) που έχει πλήρη αναμιξιμότητα με την αλκοόλη και περαιτέρω μείωση της τάσης ατμών. Η ξήρανση πραγματοποιήθηκε σε ρεύμα θερμού αέρα ( $35-40^{\circ}\text{C}$ ) και η αποθήκευσή τους έγινε σε ξηραντήρα.

Τα δοκίμια ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και ταξινομήθηκαν-κωδικοποιήθηκαν.

Μετά την εφαρμογή των επιστρώσεων τα δοκίμια αφέθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε θάλαμο ξήρανσης σταθερής θερμοκρασίας  $40^{\circ}\text{C}$  για άλλες 24 ώρες.

Ακολούθησε οπτικός έλεγχος της επιφάνειας των δοκιμίων και απόρριψη όσων εμφάνιζαν φουσαλίδες. Η επίστρωση πραγματοποιήθηκε με εμβάπτιση-πινέλο.

### **3.5 ΜΕΘΟΔΟΙ**

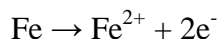
#### **3.5.1 Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης**

Το δυναμικό διάβρωσης ή δυναμικό ανοικτού κυκλώματος μετράται ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς ή σύγκρισης χρησιμοποιώντας όργανα υψηλής σύνθετης αντίστασης εισόδου ( $R_{\text{οργ}} > 10^{14}\ \Omega$ ) για να μην είναι δυνατή η διόδος ρεύματος ( $I = V_{\text{κελλίου}} / (R_{\text{κελλίου}} + R_{\text{οργ}})$ ) από τη διεπιφάνεια μετάλλου/διαλύματος, γεγονός που θα μπορούσε να προκαλέσει μια επιπλέον τεχνητή διαφορά δυναμικού και άρα να μεταβάλλει την μετρούμενη τιμή του δυναμικού. Είναι μια ποιοτική μέθοδος που δείχνει την προδιάθεση για διάβρωση όχι, όμως, και την ταχύτητα της. Δίνει πληροφορίες για τη σχετική τάση διάβρωσης μεταξύ διαφόρων μετάλλων, ενώ η χρονική εξέλιξη του αποκαλύπτει την προδιάθεση είτε μειωμένης διάβρωσης (π.χ. σχηματισμός προστατευτικού οξειδίου) όταν μετατοπίζεται ηλεκτροθετικά, είτε αυξημένης διάβρωσης όταν μετατοπίζεται ηλεκτραρνητικά με την πάροδο του χρόνου.

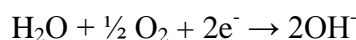


### 3.5.2 Ηλεκτροχημικός προσδιορισμός του ρυθμού διάβρωσης

Γενικά, ένα μέταλλο το οποίο διαβρώνεται είναι ισοδύναμο με ένα κύκλωμα ή ένα κελί στο οποίο η διάχυση της ενέργειας πραγματοποιείται κατα την παραγωγή των προϊόντων διάβρωσης. Ο ρυθμός διάβρωσης είναι δυνατόν να προσδιοριστεί με ακρίβεια από τη μέτρηση της διαλυμένης ποσότητας του μετάλλου το οποίο καταναλώνεται στο μετασχηματισμό του σε οξείδιο (σκουριά). Αυτό μπορεί να γίνει άμεσα μετρώντας την πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο δημιουργείται από την ανοδική αντίδραση του σιδήρου:



και καταναλώνεται από την καθοδική αντίδραση:



ή



Από την εξίσωση Faraday για το ρυθμό της αντίδρασης

$$R_F = \frac{i_{\text{corr}} A_{\text{Me}}}{zF} \quad (3.1)$$

όπου  $A_{\text{Me}}$  το ατομικό βάρος του μετάλλου,  $i_{\text{corr}}$  η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης ( $\text{A}/\text{m}^2$ ),  $z$  ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων και  $F$  η σταθερά Faraday.

Διαιρώντας τον ρυθμό της αντίδρασης με την πυκνότητα του μετάλλου  $\rho$ , ορίζεται ο ρυθμός διάβρωσης ως:

$$\text{Ρυθμός διάβρωσης} = \frac{i_{\text{corr}} A_{\text{Me}}}{zF\rho} \quad (3.2)$$

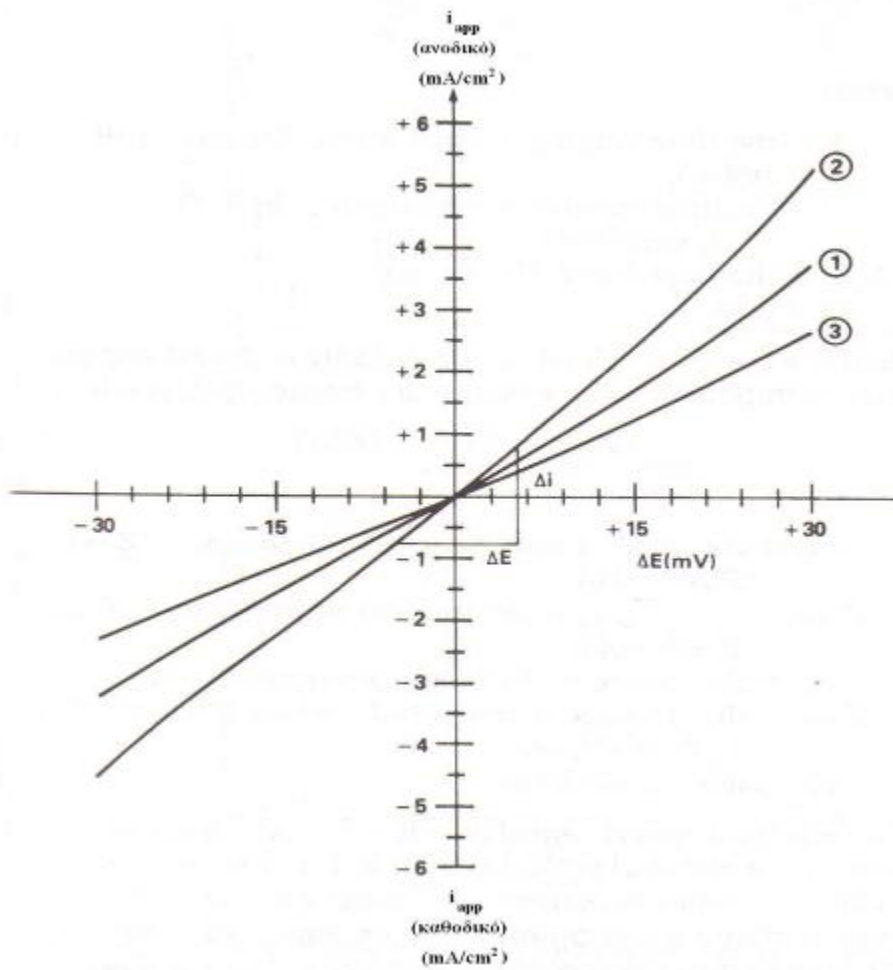
Ο προσδιορισμός της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης μπορεί να γίνει με διάφορες ηλεκτροχημικές μεθόδους, με ποιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος την τεχνική της Γραμμικής Πόλωσης (Linear Polarization Technique).

### 3.5.3 Ανοδική Φόρτιση

Είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την επιτάχυνση της διάβρωσης και μας επιτρέπει να έχουμε μια γρήγορη (εντός ημερών) εκτίμηση της συμπεριφοράς των δοκιμίων στη διάβρωση. Κατά την ανοδική φόρτιση χρησιμοποιούνται αδρανή ηλεκτρόδια ευγενέστερα του μετάλλου που δέχεται την ανοδική φόρτιση.

### 3.5.4 Τεχνική γραμμικής πόλωσης

Η τεχνική συνίσταται στη σάρωση του δυναμικού σε μια περιοχή από  $\pm 5$  μέχρι  $\pm 25$  mV από το δυναμικό διάβρωσης και την καταγραφή του αντίστοιχου ρεύματος. Κοντά στο δυναμικό ισορροπίας ισχύει η προσεγγιστική μορφή χαμηλής υπέρτασης της εξίσωσης Butler-Volmer, ισχύει δηλαδή γραμμική σχέση μεταξύ δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος (σχήμα 3.4).



**Σχήμα 3.4** Καμπύλη ρεύματος γραμμικής πόλωσης

Η κλίση της καμπύλης πόλωσης για δυναμικό ίσο με το δυναμικό διάβρωσης δίνει την αντίσταση πόλωσης  $R_p$ , όπου  $R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$ .

Η εξίσωση (3.3) είναι η εξίσωση Butler-Volmer για μικτό ηλεκτρόδιο:

$$i = \frac{i_{cor} \exp(\xi)}{\beta_{a,Fe}} - \frac{i_{cor} \exp(-\xi)}{\beta_{c,H}} \quad (3.3)$$

όπου το  $\xi = E - E_{cor}$  αναφέρεται ως “πόλωση” στην περίπτωση της διάβρωσης.

Από το γραμμικό μετασχηματισμό της εξίσωσης (3.3) (δηλαδή για  $E = E_{cor}$  και  $\xi = 0$ ) προκύπτει ότι:

$$\frac{di}{d\xi} (\xi=0) = i_{cor} \left( \frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) \quad (3.4)$$

$$\text{Οπότε } R_p = \frac{dE}{di} = \frac{d\xi}{di} = \frac{1}{i_{\text{cor}}(\beta_a \cdot \beta_c / \beta_a + \beta_c)} \quad (3.5)$$

$$\text{ή } R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a b_c}{2,3 i_{\text{cor}}(b_a + b_c)} \quad (3.6)$$

όπου  $b_a$  και  $b_c$  η ανοδική και καθοδική σταθερά του Tafel αντίστοιχα.

Το ρεύμα διάβρωσης μπορεί να συσχετιστεί με την ταχύτητα διάβρωσης εκφρασμένη σαν απώλεια πάχους ανοιγμένη ως προς το χρόνο και την επιφάνεια του μετάλλου. Ο υπολογισμός γίνεται από το νόμο του Faraday :

$$\text{mpy} = 0,13 i_{\text{cor}} \frac{E.W.}{d} \quad (3.7)$$

όπου mpy: η μείωση του πάχους του μετάλλου σε mils/έτος, E.W. : το γραμμοϊσοδύναμο του μετάλλου σε g, d: η πυκνότητα του μετάλλου σε g/cm<sup>2</sup> και  $i_{\text{cor}}$  : η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης σε  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Για τον υπολογισμό του  $i_{\text{cor}}$  από τη σχέση (3.7) απαιτείται η γνώση των σταθερών Tafel, αν και για γρήγορες εκτιμήσεις μπορεί να θεωρηθούν ίσες με 0,1 - 0,12 V.

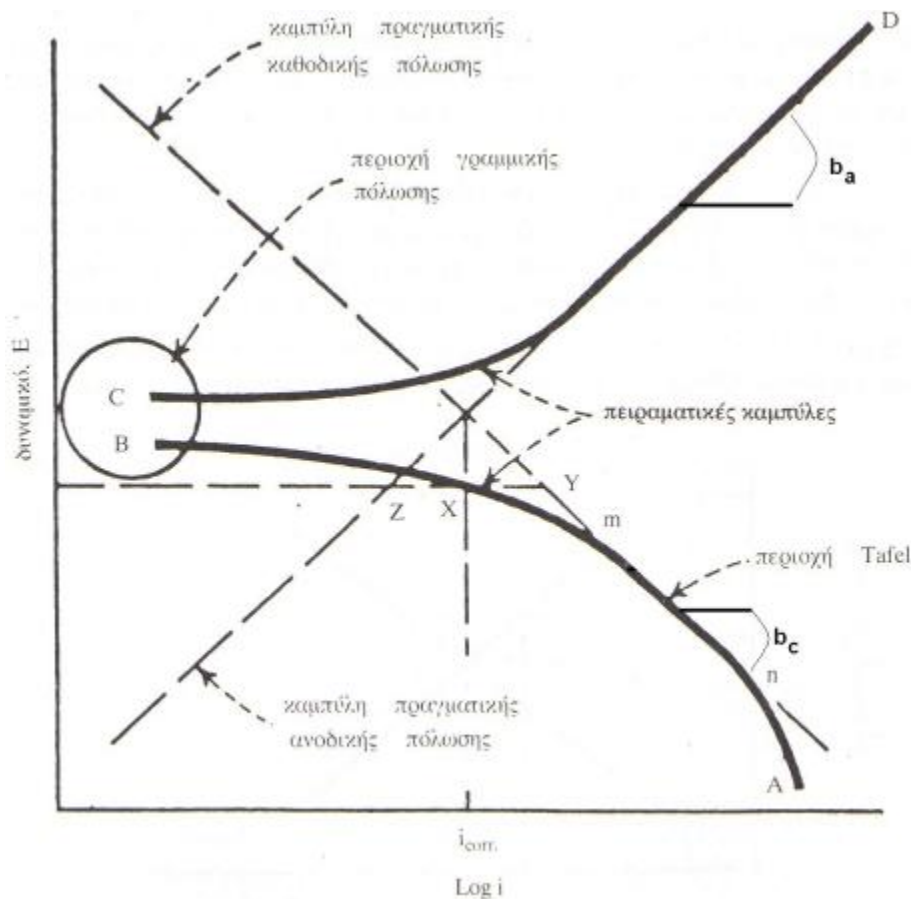
Η τεχνική της γραμμικής πόλωσης είναι μια πολύ γρήγορη τεχνική προσδιορισμού της ταχύτητας διάβρωσης, γεγονός που την καθιστά πολύ χρήσιμη ιδιαίτερα για μικρότερης ακρίβειας πειράματα, όπως για παράδειγμα η ποιοτική εκτίμηση διαφορών αναστολέων. Επειδή η πόλωση που εφαρμόζεται είναι μικρή, έχει το πλεονέκτημα ότι η επιφάνεια του δοκιμίου δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα και έτσι το δοκίμιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλες μετρήσεις και ότι οι ωμικές πτωτικές τάσεις μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες.

Η σχέση (3.6) είναι αξιόπιστη όταν υπερισχύει η μεταφορά φορτίου ή συνυπάρχει και η διάχυση, οπότε γίνονται διορθώσεις, αλλά μπορεί να εφαρμοστεί αποδεκτά ακόμα κι αν η ανοδική ή η καθοδική δράση ελέγχονται από διάχυση, οπότε  $b_a \rightarrow \infty$  ή  $b_c \rightarrow \infty$  αντίστοιχα. Όμως αν δημιουργούνται προϊόντα αδιάλυτα ή παθητικά, δηλ. ελέγχεται από ωμική αντίσταση, ή συμβαίνουν περισσότερες ανοδικές ή καθοδικές δράσεις η σχέση αυτή δεν είναι αξιόπιστη.

### 3.5.5 Τεχνική προεκβολής της ευθείας Tafel

Ένα γράφημα Tafel ενός μεταλλικού δοκιμίου προκύπτει πολώνοντας το δοκίμιο περίπου 300 mV ανοδικά (δηλ. προς θετικές σχετικά κατευθύνσεις του δυναμικού) και καθοδικά (δηλ. προς αρνητικές σχετικά κατευθύνσεις του δυναμικού) από το δυναμικό διάβρωσης,  $E_{\text{cor}}$ .

Το δυναμικό καλύπτει το παραπάνω εύρος δυναμικού με συγκεκριμένο βήμα, το ρεύμα που προκύπτει σχεδιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5 που ακολουθεί.



**Σχήμα 3.5** Γράφημα Tafel

Το  $i_{cor}$  προκύπτει από ένα γράφημα Tafel προεκτείνοντας το γραμμικό τμήμα της καμπύλης στο  $E_{cor}$  όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα. Ο ρυθμός διάβρωσης σε  $mpy$  υπολογίζεται μέσω του  $i_{cor}$  σύμφωνα με την εξίσωση (3.4). Το ανοδικό και καθοδικό γράφημα Tafel περιγράφεται από την εξίσωση Tafel:

$$\eta = \beta \cdot \log \frac{i}{i_{cor}} \quad (3.8)$$

όπου  $\eta$ : διαφορά δυναμικού του δοκιμίου και του δυναμικού διάβρωσης,  $\beta$ : σταθερά Tafel και  $i_{cor}$ : ρεύμα στο  $\eta$  ( $\mu A$ ).

Η εξίσωση Tafel μπορεί να μετασχηματιστεί ως εξής:

$$\eta = \beta \cdot (\log(i) - \log(i_{cor})) \quad (3.9)$$

Αυτή η εξίσωση έχει τύπο  $y = m \cdot x + b$ . Έτσι ένα γράφημά του συναρτήσει του  $\log(i)$  είναι ευθεία γραμμή με παράγωγο  $\beta$ .

Όταν  $\eta = 0$  (στο  $E_{cor}$ ) τότε από την (3.6) προκύπτει:  $\log \frac{i}{i_{cor}} = 0 \Rightarrow \frac{i}{i_{cor}} = 1 \Rightarrow i = i_{cor}$

### 3.5.6 Σταθμικός προσδιορισμός απώλειας μάζας

Για τους υπολογισμούς της απώλειας μάζας των δοκιμίων ως αρχικό βάρος λαμβάνεται το βάρος του δοκιμίου πριν την έκθεσή του στο διαβρωτικό περιβάλλον και ως τελικό βάρος λαμβάνεται το βάρος του μετά την έκθεσή του στο διαβρωτικό περιβάλλον, αφού πρώτα έχει πραγματοποιηθεί καθαρισμός της επιφάνειας σύμφωνα με τα πρότυπα για κάθε είδος δοκιμίου ( EN ISO 1514:2004, ISO/DIS 8407.3).

Η διαφορά βάρους προκύπτει από τη διαφορά της αρχικής μείον τη τελική τιμή μάζας του δοκιμίου. Η εκτίμηση της διάβρωσης γίνεται με τον υπολογισμό του ποσοστού επί της εκατό της μεταβολής κατά βάρος, καθώς επίσης και από τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης. Το ποσοστό επί τοις εκατό μεταβολής κατά βάρος των οπλισμών δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta m (\%) = \frac{m_{\text{αρχ}} - m_{\text{τελ}}}{m_{\text{αρχ}}} 100 \quad (3.10)$$

όπου:

$m_{\text{αρχ}}$ : το αρχικό βάρος του δοκιμίου πριν την έκθεσή του στο διαβρωτικό περιβάλλον.

$m_{\text{τελ}}$ : το τελικό βάρος του δοκιμίου μετά την έκθεσή του και τον καθαρισμό του.

Ο ρυθμός διάβρωσης του οπλισμού δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Ρυθμός Διάβρωσης } (\mu\text{m} / \text{year}) = 8,76 \cdot 10^{-7} \Delta m / A D T \quad (3.11)$$

Όπου:

$\Delta m = m_{\text{αρχ}} - m_{\text{τελ}}$  η διαφορά μάζας του οπλισμού (gr)

$A$ : Η επιφάνεια του δοκιμίου η οποία δίνεται από τον τύπο  $A = \pi d \left( h + \frac{d}{2} \right)$  σε (cm<sup>2</sup>)

$D$ : Πυκνότητα σε gr/cm<sup>3</sup>

$T$ : Χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον (h).

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 3.6 Χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης

Για τις μετρήσεις επιλέχθηκαν 9 δοκίμια, εκ των οποίων 3 ήταν επικαλυμμένα με οργανικό επίστρωμα με πτητικό αναστολέα διάβρωσης VCI 1 ( 0%, 1% και 3%) και 3 με οργανικό επίστρωμα VCI 2 (ένα για κάθε μια συγκέντρωση του πτητικού αναστολέα 0% VCI 2, 1% VCI 2 και 3% VCI 2). Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν 3 ακόμη δοκίμια μη επικαλυμμένα με χρώμα ( γυμνός χάλυβας) ως δοκίμια αναφοράς. Αυτά τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε υδατικό διάλυμα 3,5% κ.β NaCl για συνολικό χρονικό διάστημα 60 ημερών.

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήσαμε τα εξής:

- Ψηφιακό πολύμετρο τύπου Mastech MS 8207 (3<sup>3/4</sup> digital auto range)
- Ηλεκτρόδιο εργασίας
- Ηλεκτρόδιο αναφοράς

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα ενώ το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν ο γυμνός ή επικαλυμμένος χάλυβας.

Στον πίνακα 3.8 δίνεται ο μέσος όρος της χρονικής εξέλιξης των δυναμικών διάβρωσης του χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος.

ΜΕΡΕΣ	Δ.Α	VCI 1 0%	VCI 1 1%	VCI 1 3%
2	-743	-670	-660	-661
4	-748	-665	-658	-663
6	-748	-658	-646	-643
10	-753	-652	-640	-635
12	-758	-653	-644	-642
14	-764	-668	-656	-652
18	-770	-672	-654	-659
20	-772	-676	-665	-642
24	-772	-662	-650	-651
26	-766	-672	-654	-657
28	-766	-686	-675	-670
33	-772	-690	-672	-674
38	-771	-694	-675	-667
40	-771	-688	-677	-663
42	-768	-696	-652	-667
46	-766	-700	-686	-669
48	-762	-704	-688	-662
52	-755	-718	-680	-653
54	-757	-715	-674	-659
56	-757	-712	-668	-657
59	-751	-722	-667	-653
60				

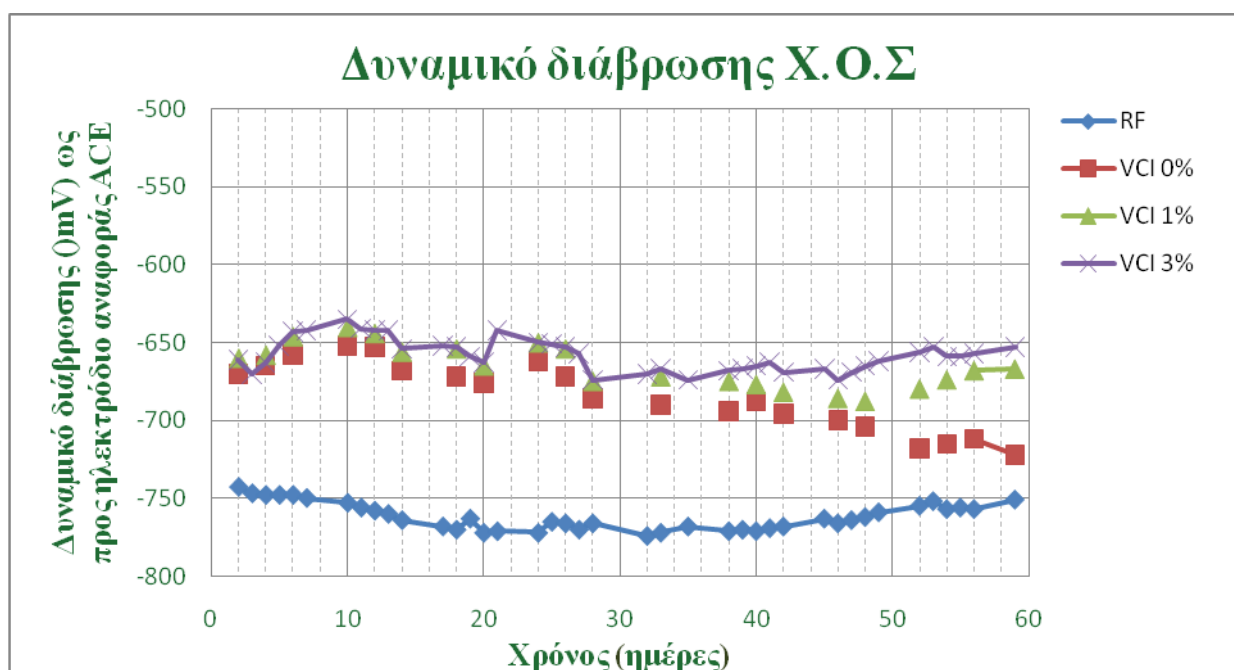
**Πίνακας 3.8** Δυναμικά διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου

Στο σχήμα 3.6 παρουσιάζεται το διάγραμμα του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης δοκιμίων δομικού χάλυβα επικαλυμμένων και μη συναρτήσει του χρόνου έκθεσης. Παρατηρείται ότι για τα δοκίμια αναφοράς RF, (δοκίμια δομικού χάλυβα χωρίς επικάλυψη) οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς SCE, κυμαίνονται στην περιοχή από -743 ÷ 751mV με αυξητική τάση (τάση προς ηλεκτροαρνητικότερες τιμές) για τις πρώτες 24 ημέρες ενώ στη συνέχεια σταθεροποιούνται στην περιοχή -770mV μέχρι την 40<sup>η</sup> ημέρα και στη συνέχεια παρατηρείται ελαφρά μείωση μέχρι τα -750mV.

Για την περίπτωση του VCI 1 0% παρατηρούμε ότι οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης, τις 10 πρώτες μέρες, κυμαίνονται ανοδικά (προς ηλεκτροθετικές τιμές) στην περιοχή -670 mV έως -652 mV, κατόπιν υπάρχουν κάποιες διακυμάνσεις (αυξομειώσεις) οι οποίες μετά την 42<sup>η</sup> μέρα έχουν αυξητική τάση και καταλήγουν στο τέλος του χρόνου έκθεσης στην τιμή -722 mV.

Την ίδια συμπεριφορά παρατηρούμε και στα δοκίμια με 1% πτητικό αναστολέα VCI 1 τα οποία τις 10 πρώτες μέρες κυμαίνονται στην περιοχή -660 mV έως -640 mV και καταλήγουν στην τιμή -667 mV στο τέλος της έκθεσής τους.

Τέλος, για τα δοκίμια VCI 1 3% οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης κυμαίνονται ανοδικά (προς ηλεκτροθετικές τιμές) στην περιοχή από -661 mV ÷ -635 mV στις πρώτες 10 ημέρες έκθεσης και στη συνέχεια παρατηρούνται αυξομειώσεις φτάνοντας στο τέλος του χρόνου έκθεσης την τιμή -653mV



Σχήμα 3.6 Δυναμικό διάβρωσης Χ.Ο.Σ

Είναι λοιπόν φανερό από το σχήμα 3.6 ότι και οι 3 επικαλύψεις επιδρούν προστατευτικά στον χάλυβα και μάλιστα ότι το δοκίμιο με την επικάλυψη 3% VCI 1 προστατεύεται περισσότερο από τα υπόλοιπα.

### 3.7 Σταθμικός προσδιορισμός απώλειας μάζας

Για να εκτιμηθεί η ανθεκτικότητα και η αποτελεσματικότητα των επιστρώσεων έναντι της διάβρωσης στην ατμόσφαιρα εξετάστηκαν τα δοκίμια ΧΟΣ ως προς την ανθεκτικότητα τους στην

ατμοσφαιρική διάβρωση. Η πρώτη κατηγορία αποτελούνταν από το δοκίμια αναφοράς **RF** (γυμνός χάλυβας) και η δεύτερη από δοκίμια ΧΟΣ με επίστρωση με αντιδιαβρωτικό χρώμα το οποίο περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης, **VCI 3%** σε πτητικό αναστολέα. Η χρονική διάρκεια έκθεσης των δοκιμίων στην ατμόσφαιρα ήταν δώδεκα μήνες.

Μετά την πάροδο των έξι και δώδεκα μηνών έκθεσης στο περιβάλλον τα δοκίμια απομακρύνθηκαν από το περιβάλλον διάβρωσης προκειμένου να εκτιμηθεί ο ρυθμός διάβρωσης τους. Τα δοκίμια των χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος καθαρίστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο (ISO/DIS 8407.3) και ο ρυθμός διάβρωσης προσδιορίστηκε σύμφωνα με την σχέση 3.12:

$$\text{Ρυθμός Διάβρωσης}(\mu\text{m} / \text{year}) = 8,76 \times 10^7 \frac{W}{A \times T \times D} \quad (3.12)$$

*W*: απώλεια μάζας [g]

*A*: επιφάνεια χάλυβα [cm<sup>2</sup>]

*T*: χρόνος έκθεσης [h]

*D*: πυκνότητα χάλυβα [g/cm<sup>3</sup>]

Τα αποτελέσματα από τον ρυθμό διάβρωσης και την επί τοις εκατό κατά βάρος απώλεια μάζας των χαλύβων συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα (έξι και δώδεκα μήνες) δίνονται στους πίνακες 3.9 και 3.10 και στα σχήμα 3.7 και 3.8

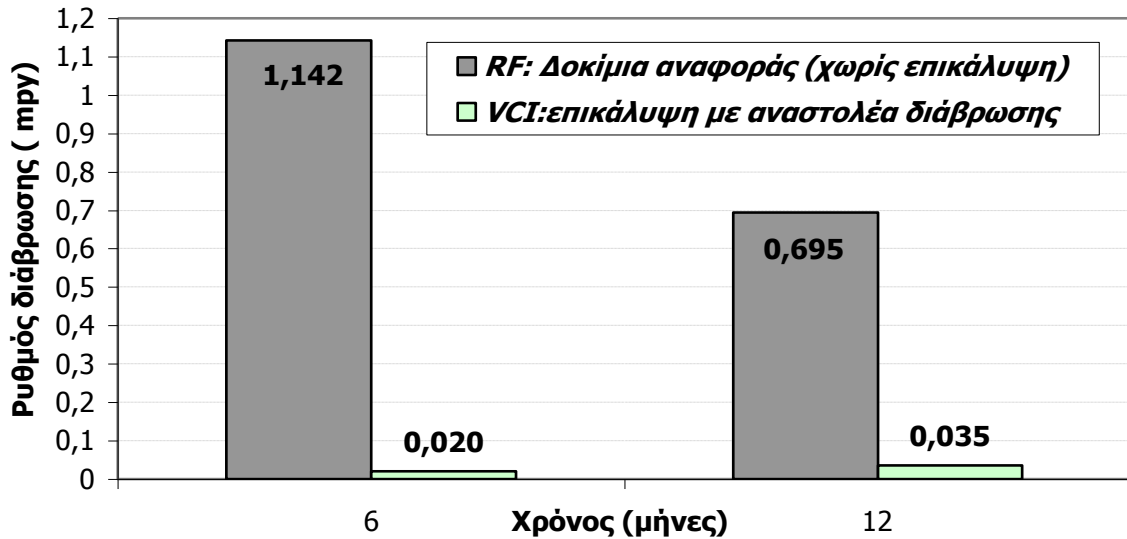
months	W(gr)	A(cm2)	T(hours)	D(gr/cm3)	μm/y	mpy
<b>6</b>	0,4601	39,94	4380	7,95	<b>29,0</b>	<b>1,142</b>
<b>12</b>	0,5602	39,94	8760	7,95	<b>17,6</b>	<b>0,695</b>

**Πίνακας 3.9** Ρυθμός διάβρωσης στην ατμόσφαιρα γυμνού Χ.Ο.Σ

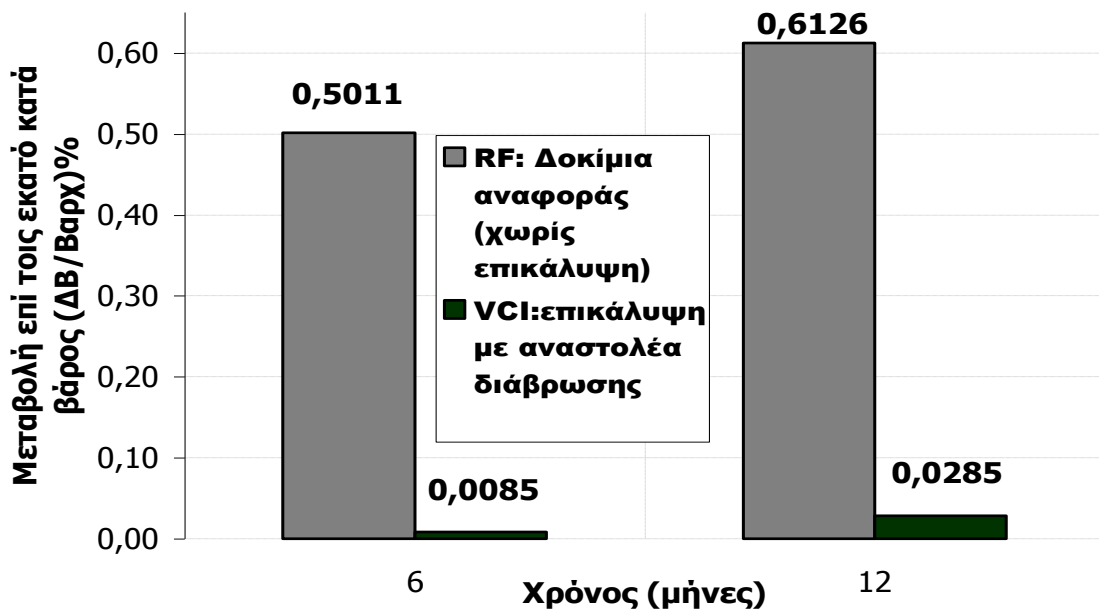
<b>Χρώμα VCI 3%</b>						
months	W(gr)	A(cm2)	T(hours)	D(gr/cm3)	μm/y	mpy
<b>6</b>	0,0080	39,94	4380	7,95	<b>0,50</b>	<b>0,020</b>
<b>12</b>	0,0285	39,94	8760	7,95	<b>0,90</b>	<b>0,035</b>

**Πίνακας 3.10** Ρυθμό διάβρωσης στην ατμόσφαιρα Χ.Ο.Σ επικαλυμμένου με επίστρωση VCI 1 3%



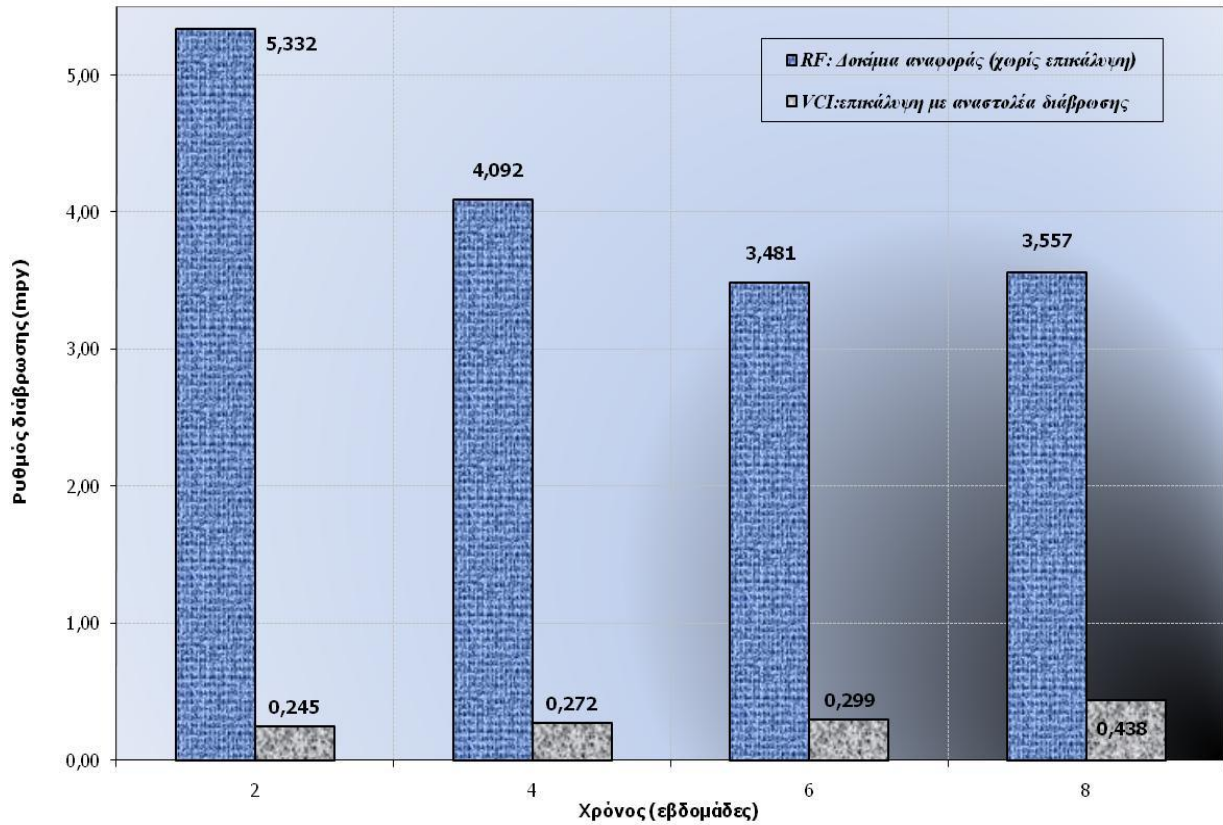


Σχήμα 3.7 Ρυθμός Διάβρωσης Χ.Ο.Σ επικαλυμμένων και μη με οργανική επικάλυψη με αναστολέα διάβρωσης

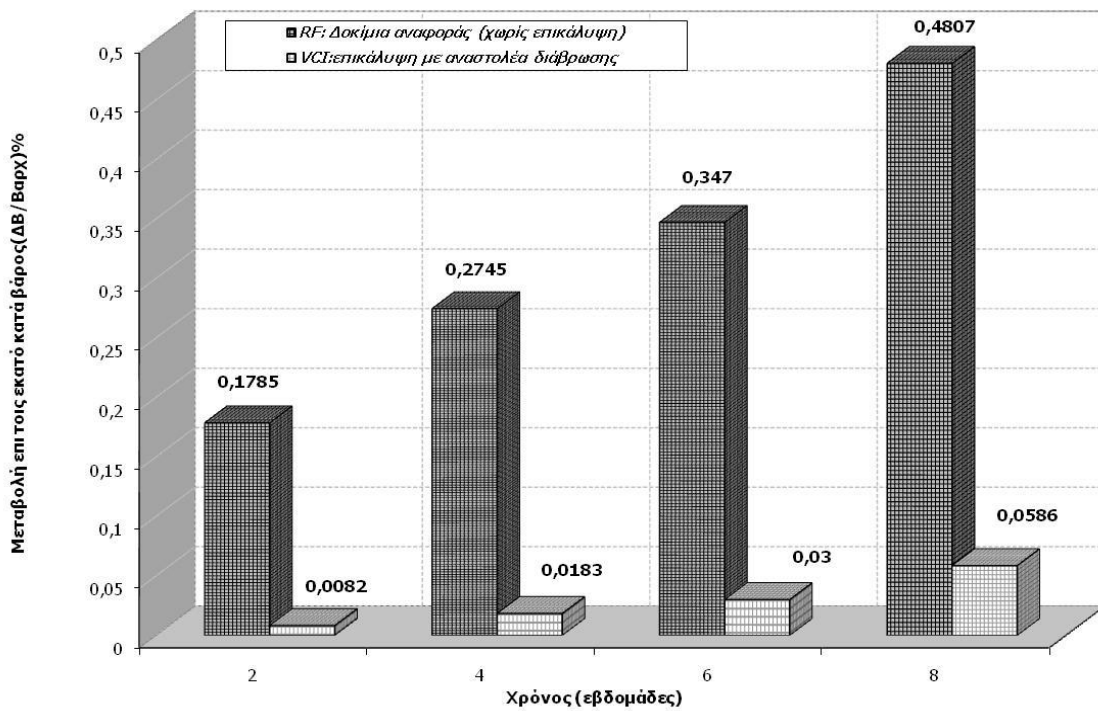


Σχήμα 3.8 Επί τοις εκατό μεταβολή βάρους Χ.Ο.Σ επικαλυμμένων και μη με οργανική επικάλυψη με αναστολέα διάβρωσης.

Για να εκτιμηθεί η ανθεκτικότητα και η αποτελεσματικότητα των επιστρώσεων έναντι της διάβρωσης σε περιβάλλον παρουσία χλωριόντων κάναμε επιταχυνόμενες δοκιμές διάβρωσης. Στα σχήματα 3.9 και 3.10 εμφανίζονται οι ρυθμοί διάβρωσης και η απώλεια μάζας των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος που εμβαπτίστηκαν σε 3,5% κ.β. NaCl .



Σχήμα 3.10 Ρυθμός Διάβρωσης Χ.Ο.Σ επικαλυμμένων και μη με οργανική επικάλυψη με αναστολέα διάβρωσης



Σχήμα 3.11 Επί τοις εκατό μεταβολή βάρους επικαλυμμένων και μη με οργανική επικάλυψη

### 3.8 Ανοδική Φόρτιση

Για την διεξαγωγή της ανοδικής φόρτισης χρησιμοποιήσαμε 12 δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένα με οργανική επικάλυψη με πτητικό αναστολέα, εκ των οποίων 3 ήταν επικαλυμμένα με οργανικό επίστρωμα με πτητικό αναστολέα διάβρωσης VCI 1 (0% VCI 1, 1% και 3%) και 3 με οργανικό επίστρωμα VCI 2 (ένα για κάθε μια συγκέντρωση του πτητικού αναστολέα 0% VCI 2, 1% VCI 2 και 3% VCI 2). Τα πολώσαμε ανοδικά εμβαπτίζοντάς τα σε ηλεκτρολυτικό κελί που αποτελούταν από λουτρό με ηλεκτρολύτη υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.β. , τα δοκίμιά μας και 3 βοηθητικά ηλεκτρόδια χαλκού, με άνοδο τα δοκίμια ΧΟΣ και κάθοδο τα ηλεκτρόδια χαλκού. Για την ανοδική φόρτιση χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Pa-M12VA02 TRANSFORMAR RECTIFIER. Το ηλεκτρολυτικό κελί και η διάταξή μας αυτή φαίνονται στα σχήματα 3.12, 3.13 και 3.14 αντίστοιχα.



*Σχήμα 3.12 και 3.13 Ηλεκτρολυτικό κελί ανοδικής φόρτισης*



**Σχήμα 3.14** Διάταξη ανοδικής φόρτισης χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος

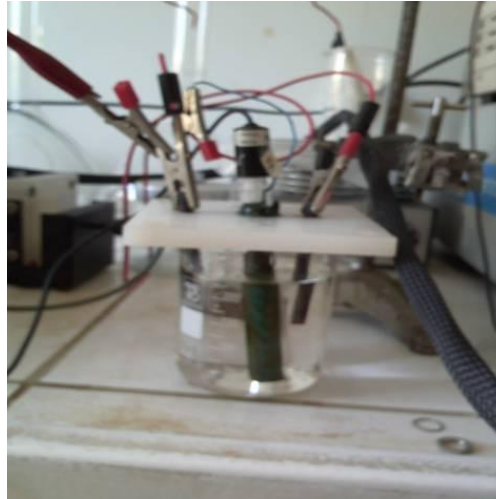
### 3.9 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις

#### 3.9.1 Γραμμική Πόλωση

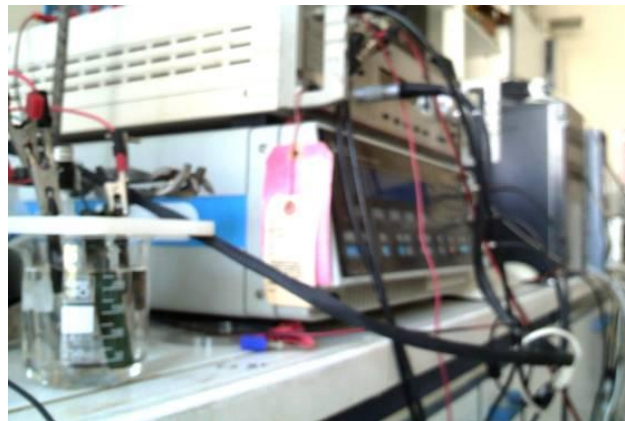
Η τεχνική της γραμμικής πόλωσης έχει περιγραφεί στην παράγραφο 3.5.5. εκτός από το βαθμό προστασίας των εξεταζόμενων χρωμάτων έναντι της διάβρωσης, που πραγματοποιήθηκε με σταθμικό προσδιορισμό της απώλειας μάζας συναρτήσε του χρόνου έκθεσής τους, εκτιμήθηκαν επιπλέον ηλεκτροχημικές παράμετροι όπως πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης,  $I_{corr}$  και αντίσταση γραμμικής πόλωσης,  $R_p$ . Η πειραματική διάταξη για την διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων (γραμμική πόλωση) περιελάμβανε Ποτενσιοστάτη/ γαλβανοστάτη της *E.G & Model 263* συνδεδεμένο με υπολογιστή για την καταγραφή των πειραματικών δεδομένων. Για την επεξεργασία των ηλεκτροχημικών αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε η εφαρμογή Power Corr του προγράμματος PowerSuite. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κελί ηλεκτρόλυσης υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας η διάταξη ήταν τριών ηλεκτροδίων στο οποίο ήταν ως εξής. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο κεκορεσμένου καλομέλινα SCE. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας το επικαλυμμένο δοκίμιο δομικού χάλυβα, ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο άνθρακα. Ο ηλεκτρολύτης ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ήταν υδατικό διάλυμα 3,5 κ.β NaCl. Στην τεχνική γραμμικής πόλωσης ο χάλυβας πολώνεται σε μικρό εύρος δυναμικών  $\pm 20\text{mV}$  από το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης του ( $E_{corr}$ ), και λαμβάνεται διάγραμμα σάρωσης των δυναμικών συναρτήσε της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης. Στη περιοχή [ $E_{corr}-20\text{mV}$ ,  $E_{corr}+20\text{mV}$ ] η συνάρτηση του δυναμικού ως προς την πυκνότητα του ρεύματος ακολουθεί τον νόμο του Ohm (γραμμική μεταβολή ρεύματος ως προς δυναμικό). Βήμα σάρωσης (*Scan rate*) δυναμικού για την γραμμική πόλωση και την τεχνική Tafel ήταν  $0.1\text{mV/sec}$ .

Η πειραματική μας διάταξη φαίνεται στο σχήμα 3.15 και 3.16





*Σχήμα 3.15* Το κελί ηλεκτρόλυσης με τα ηλεκτρόδια και το υδατικό διάλυμα 3,5 % κ.β NaCl



*Σχήμα 3.16* Πειραματική Διάταξη

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων από την μέθοδο γραμμικής πόλωσης φαίνονται στους πίνακες 3.11 και 3.12 που ακολουθούν και αφορούν δοκίμια τα οποία παρέμειναν εμβαπτισμένα για 24ώρες και 72 ώρες αντίστοιχα.

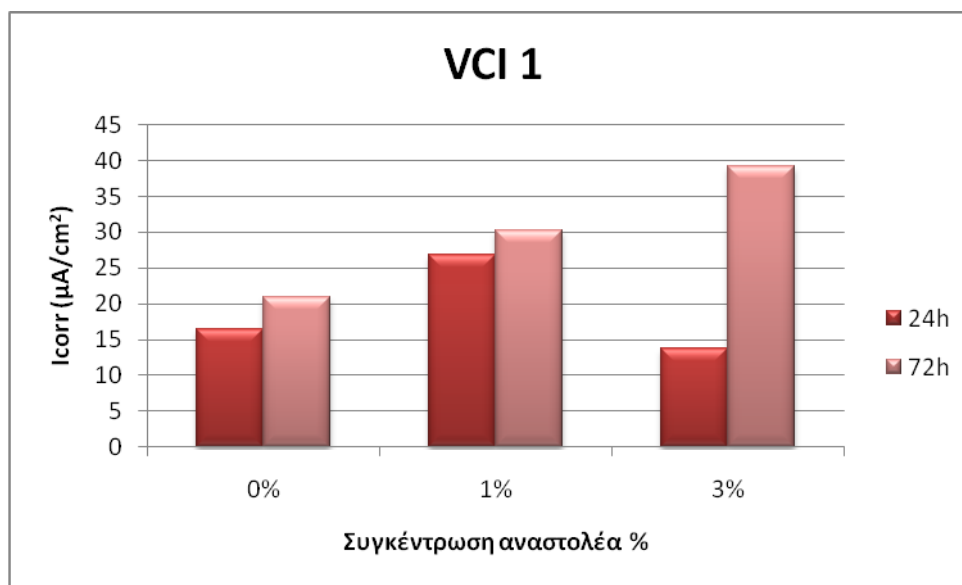
VCI 1	0%	1%	3%
<b>I<sub>corr</sub> (μA/cm<sup>2</sup>)</b>	16,49	26,80	13,72
<b>Corr. Rate (μm/y)</b>	0,386	0,628	0,322
<b>E<sub>corr</sub> (mV)</b>	-603	-621	-621,5
VCI 2			
<b>I<sub>corr</sub> (μA/cm<sup>2</sup>)</b>	40.81	87.21	59.04
<b>Corr. Rate (μm/y)</b>	0.956	2.045	1.384
<b>E<sub>corr</sub> (mV)</b>	-585	-568	-569.3

*Πίνακας 3.11* Αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων των δοκιμίων που εμβαπτίστηκαν σε 3,5 % κ.β διάλυμα NaCl μετά από 24 ώρες ανοδικής πόλωσης

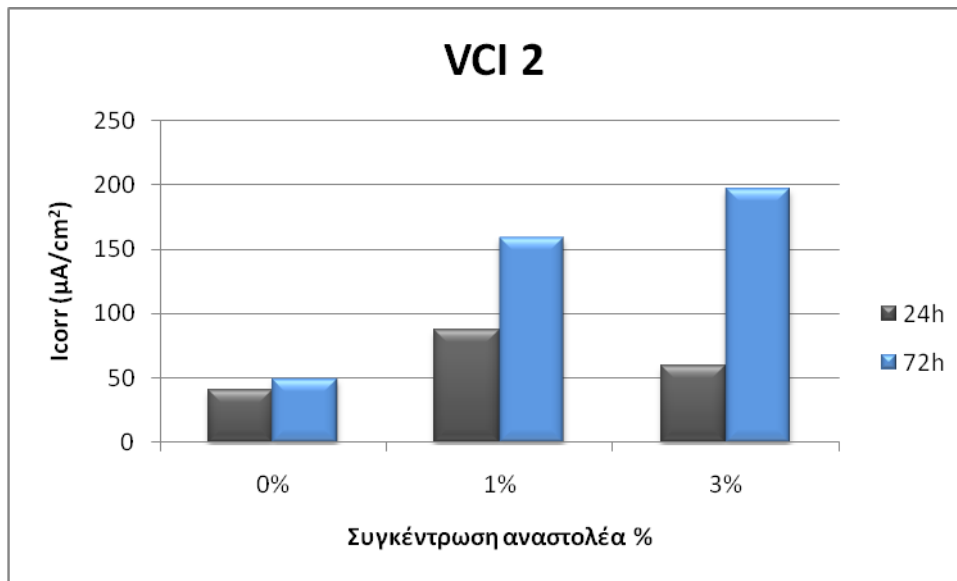
VCI 1	0%	1%	3%
<b>I<sub>corr</sub> (μA/cm<sup>2</sup>)</b>	20,99	30,16	39,15
<b>Corr. Rate (μm/y)</b>	0,492	0,707	0,918
<b>E<sub>corr</sub> (mV)</b>	-619,17	-650,08	-643,87
VCI 2			
<b>I<sub>corr</sub> (μA/cm<sup>2</sup>)</b>	49,86	159,3	197,5
<b>Corr. Rate (μm/y)</b>	1,169	3,736	4,630
<b>E<sub>corr</sub> (mV)</b>	-610,12	-609,91	-618,23

**Πίνακας 3.12** Αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων των δοκιμίων που εμβαπτίστηκαν σε 3,5 % κ.β διάλυμα NaCl μετά από 72 ώρες ανοδικής πόλωσης

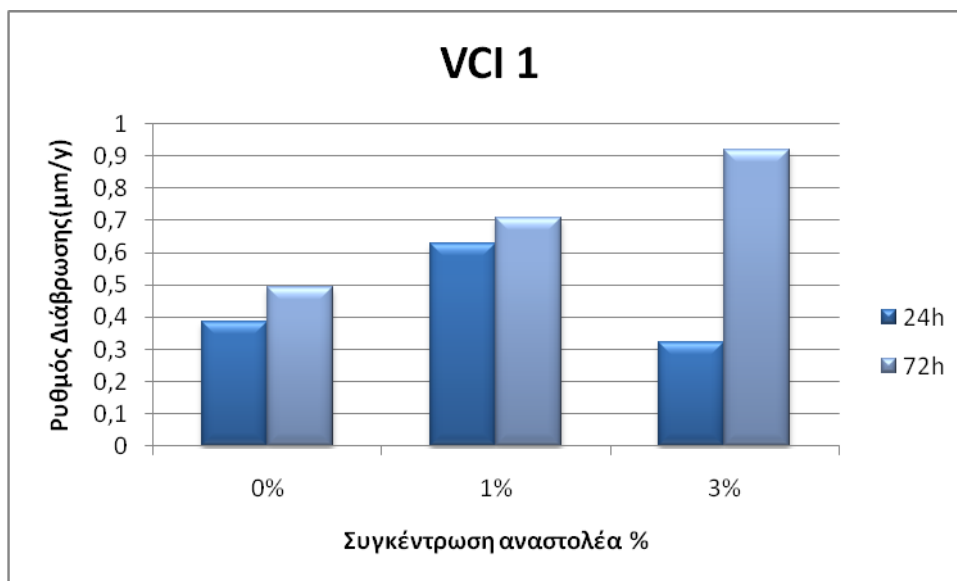
Από τους παραπάνω πίνακες προκύπτουν τα συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα 3.5% κ.β NaCl για 24 και 72 ώρες καθώς και το συγκριτικό διάγραμμα για τον ρυθμό διάβρωσης για κάθε ένα από τα VCI 1 και VCI 2, σχήματα 3.16, 3.17, 3.18, 3.19



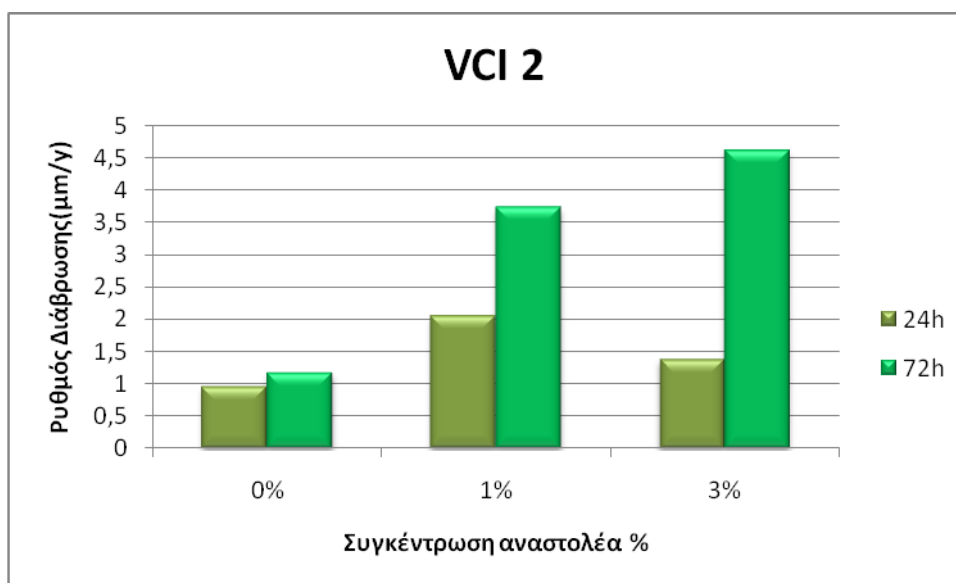
**Σχήμα 3.16** Μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένα με πτητικό αναστολέα VCI 1)εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα 3.5% NaCl για 24 και 72 ώρες παραμονής τους στο ηλεκτρολυτικό κελί.



**Σχήμα 3.17** Μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένα με πτητικό αναστολέα VCI 2) εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα 3.5% NaCl για 24 και 72 ώρες παραμονής τους στο ηλεκτρολυτικό κελί.



**Σχήμα 3.18** Ρυθμός διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένα με πτητικό αναστολέα VCI 1) εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα 3.5% NaCl για 24 και 72 ώρες παραμονής τους στο ηλεκτρολυτικό κελί.



**Σχήμα 3.19** Ρυθμός διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των δοκιμών χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένα με πτητικό αναστολέα VCI 2)εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα 3.5% NaCl

### 3.9.2 Τεχνική προεκβολή της ευθείας Tafel

Το δυναμικό στην τεχνική Tafel μεταβάλλεται σταθερά από το δυναμικό διάβρωσης και εκτείνεται στα 250 mV τόσο στην καθοδική όσο και στην ανοδική περιοχή και καταγράφεται η μεταβολή της έντασης του ρεύματος. Οι μετρήσεις της έντασης του ρεύματος σε αυτή την περίπτωση είναι η διαφορά μεταξύ της ανοδικής και καθοδικής έντασης ρεύματος.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων από την τεχνική προεκβολής της ευθείας Tafel φαίνονται στους πίνακες 3.13 και 3.14 που ακολουθούν και αφορούν δοκίμια τα οποία παρέμειναν εμβαπτισμένα για 24ώρες και 72 ώρες αντίστοιχα

VCI 1	0%	1%	3%
<b>I<sub>corr</sub> (μA/cm<sup>2</sup>)</b>	14,40	26,18	11,67
<b>Corr. Rate (μm/y)</b>	0,338	0,613	0,274
VCI 2			
<b>I<sub>corr</sub> (μA/cm<sup>2</sup>)</b>	37,07	86,51	53,01
<b>Corr. Rate (μm/y)</b>	0,870	2,028	1,243

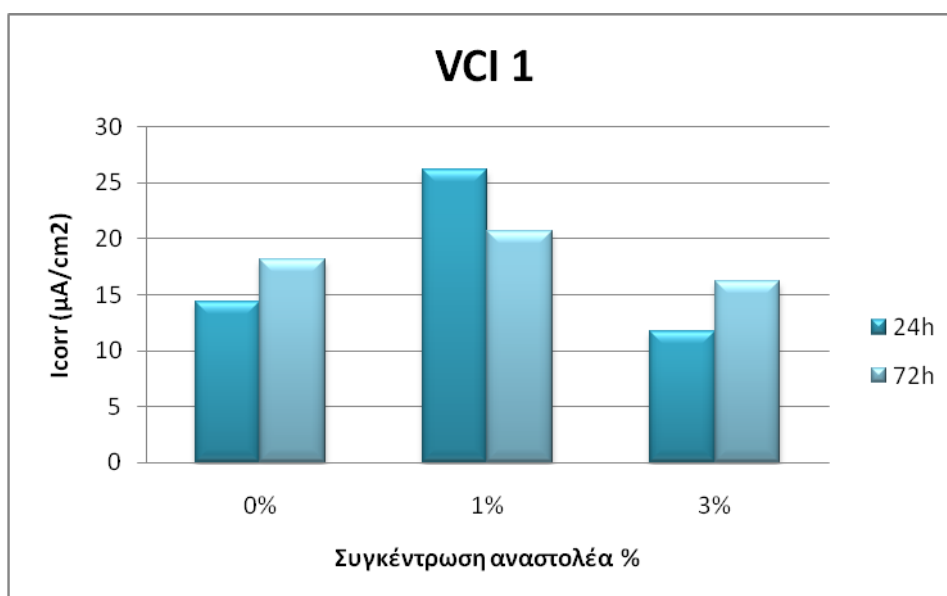
**Πίνακας 3.13** Αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων των δοκιμών που εμβαπτίστηκαν σε 3,5 % κ.β διάλυμα NaCl μετά από 24 ώρες ανοδικής πόλωσης.



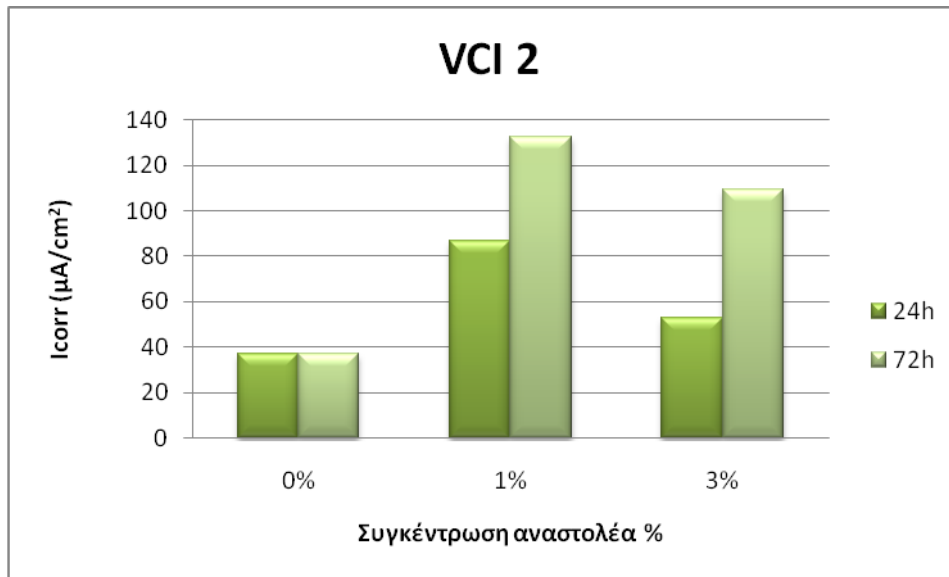
VCI 1	0%	1%	3%
I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	18,10	10,64	16,23
Corr. Rate (μm/y)	0,4244	0,25	0,38
VCI 2			
I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	36,86	132,6	109,5
Corr. Rate (μm/y)	0,864	3,108	2,56

**Πίνακας 3.14** Αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων των δοκιμίων που εμβαπτίστηκαν σε 3,5 % κ.β διάλυμα NaCl μετά από 24 ώρες ανοδικής πόλωσης

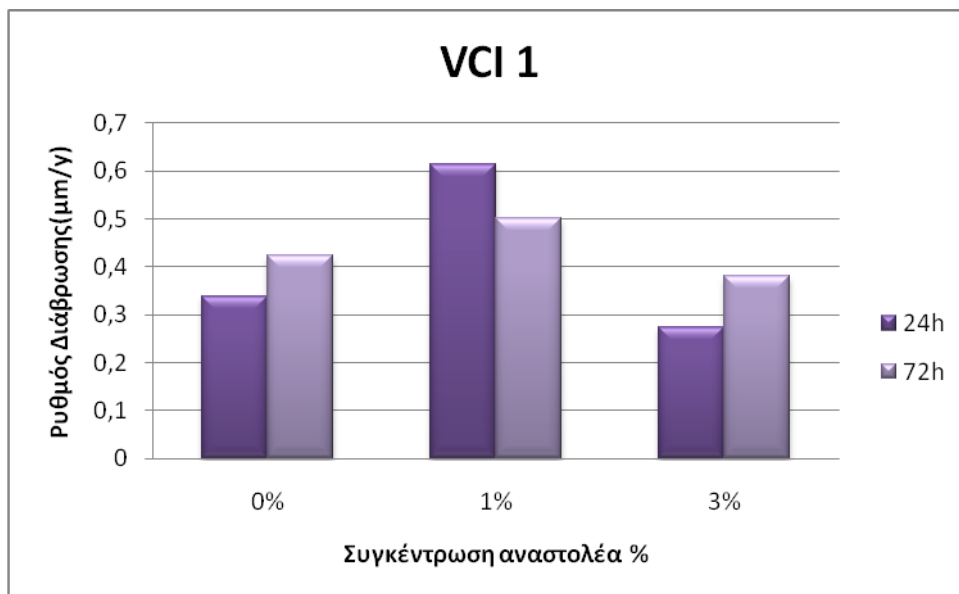
Από τους παραπάνω πίνακες προκύπτουν τα συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα 3.5% κ.β NaCl για 24 και 72 ώρες καθώς και το συγκριτικό διάγραμμα για τον ρυθμό διάβρωσης για κάθε ένα από τα VCI 1 και VCI 2, σχήματα 3.20, 3.21, 3.22, 3.23



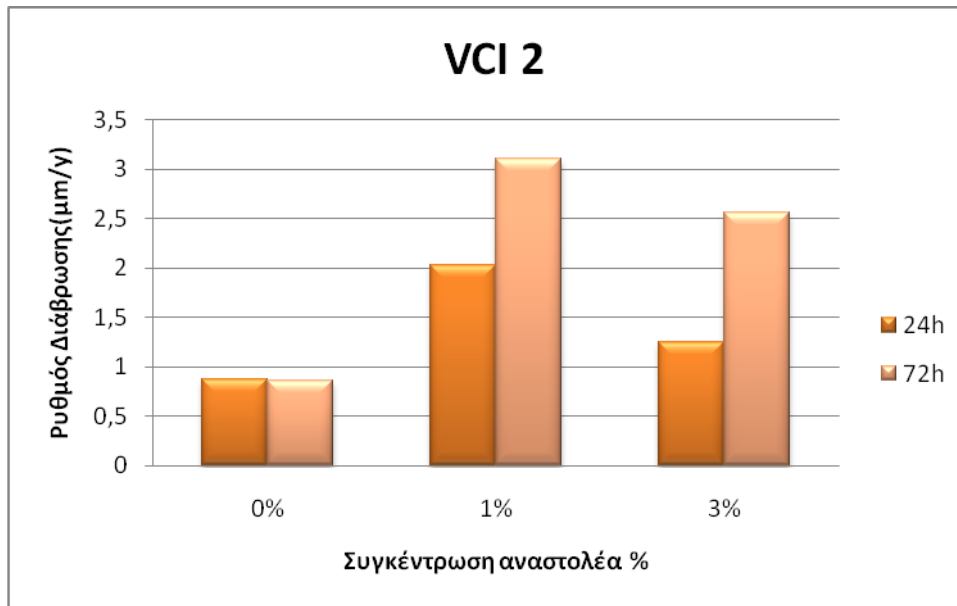
**Σχήμα 3.20** Μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένα με πτητικό αναστολέα VCI 1)εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα 3.5% NaCl



**Σχήμα 3.21** Μεταβολής της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένα με πτητικό αναστολέα VCI 2) εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα 3.5% NaCl



**Σχήμα 3.22** Ρυθμός διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένα με πτητικό αναστολέα VCI 1) εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα 3.5% NaCl



**Σχήμα 3.23** Ρυθμός διάβρωσης συναρτήσεϊ του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένα με πτητικό αναστολέα VCI 2)εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα 3.5% NaCl.

Στις φωτογραφίες που ακολουθούν,σχήματα 3.24 και 3.25, φαίνονται τα αποτελέσματα της ανοδικής φόρτισης στα δοκίμιά μας μετά από 24 και 72 ώρες εμβάπτισης σε υδατικό διάλυμα 3.5% κ.β NaCl.

(α)



(β)



**Σχήμα 3.24** (α) χάλυβας οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένος με VCI 2 μετά από 24 ώρες ανοδικής φόρτισης σε κελί με υδατικό διάλυμα 3,5% κ.β NaCl, (β) χάλυβας οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένος με VCI 2 μετά από 72 ώρες ανοδικής φόρτισης σε κελί με υδατικό διάλυμα 3,5% κ.β NaCl.

(α)



(β)



**Σχήμα 3.25** (α) χάλυβας οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένος με VCI 1 μετά από 24 ώρες ανοδικής φόρτισης σε κελί με υδατικό διάλυμα 3,5% κ.β NaCl, (β) χάλυβας οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένος με VCI 1 μετά από 72 ώρες ανοδικής φόρτισης σε κελί με υδατικό διάλυμα 3,5% κ.β NaCl

### **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ[93]**

Όπως προκύπτει από τους πίνακες των μετρήσεων, η προσθήκη του αναστολέα διάβρωσης δεν επιφέρει μείωση του ρυθμού διάβρωσης, και μάλιστα σε μερικές περιπτώσεις η αύξηση του αναστολέα διάβρωσης δεν φαίνεται να προκαλεί μείωση του ρυθμού διάβρωσης. Όμως, αντίστοιχα πειράματα τα οποία έγιναν με απλή έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον, είτε αυτό είναι υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.β είτε στο περιβάλλον (έκθεση στην ταρατσα του κτηρίου χημικών μηχανικών στο Ε.Μ.Π.), είχαν δώσει αποτελέσματα τα οποία δείχνουν ότι, η παρουσία του αναστολέα διάβρωσης και η αύξηση σε ποσοστά έως και 3%, επιφέρει σημαντική μείωση του ρυθμού διάβρωσης. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν εξαχθεί με τις μετρήσεις της απώλειας μάζας όπως αυτή περιγράφεται στο ISO/ DIS 8407.

Επίσης η μέθοδος της ανοδικής φόρτισης δεν συμφωνεί με την μέτρηση του δυναμικού της διάβρωσης η οποία, δείχνει την προστασία που επιφέρουν οι αναστολείς διάβρωσης.

Είναι φανερό λοιπόν ότι τα αποτελέσματα της ανοδικής φόρτισης δεν συμφωνούν με τα αποτελέσματα της απώλειας μάζας και της μέτρησης του δυναμικού διάβρωσης. Επομένως, η μέθοδος της ανοδικής φόρτισης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περίπτωση των Χ.Ο.Σ (χάλυβες οπλισμού σκυροδέματος) με οργανικές επικαλύψεις.

Είναι γνωστό ότι οι επιταχυνόμενοι τρόποι διάβρωσης σε αρκετές, σε αρκετές περιπτώσεις, δεν μας δίνουν αποτελέσματα τα οποία είναι σύμφωνα με φυσιολογικές εκθέσεις στο περιβάλλον. Εκτός από αυτή τη γενική διαπίστωση, στη δική μας περίπτωση υπάρχουν ιδιαίτεροι λόγοι οι οποίοι είναι:

- Η οργανική επικάλυψη, ως εκ των πραγμάτων, δεν έχει το ίδιο πάχος σε όλη την έκταση του δοκιμίου. Είναι φανερό ότι οι "μασχάλες" του Χ.Ο.Σ έχουν μεγαλύτερα πάχη από ότι οι κορυφές των νευρώσεων. Επίσης, οι οξείες γωνίες στο τέλος του δοκιμίου δεν μπορούν να καλυφθούν ικανοποιητικά. Οι ανομοιομορφίες αυτές οδηγούν σε μεταβολή του ρυθμού διάβρωσης ανά περιοχή, που δεν είναι δυνατό να εκτιμηθούν σωστά με τη μέθοδο της γραμμικής πόλωσης.
- Η μέθοδος της ανοδικής φόρτισης προκαλεί αύξηση του pH στην επιφάνεια του δοκιμίου, πράγμα το οποίο δεν συμβαίνει σε μια κανονική έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον. Η αύξηση αυτή του pH οδηγεί σε σαπουνοποίηση, και τελικά αποκόλληση της οργανικής επικάλυψης από την επιφάνεια του χάλυβα. Συγκεκριμένα, μετρήθηκε το pH στην περιοχή γύρω από τα δοκίμια Χ.Ο.Σ και βρέθηκε 10,3. Επίσης μετρήθηκε και σε περιοχή μακρύτερα των οπλισμών και βρέθηκε 8,7.

Εξαιτίας αυτών των δύο λόγων η προσθήκη των πτητικών αναστολέων διάβρωσης, που τουλάχιστον μέχρι ενός ορίου συνήθως οδηγούν σε μείωση του ρυθμού διάβρωσης, στην δική μας περίπτωση δεν μας δίνουν το αυτό αποτέλεσμα.

### **ΤΕΛΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ**

Η μέθοδος της ανοδικής φόρτισης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέθοδο του ρυθμού διάβρωσης Χ.Ο.Σ επικαλυμμένων με οργανικές επικαλύψεις.

### **ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΣΥΝΕΧΙΣΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ**

Εάν πρόκειται να γίνει και άλλη δοκιμή για τη διερεύνηση της καταλληλότητας της μεθόδου ανοδικής φόρτισης, θα πρέπει να γίνουν τα εξής:

- Η ρητίνη της οργανικής επικάλυψης να είναι ιδιαίτερα ανθεκτική σε αλκαλικό περιβάλλον.
- Το κάτω άκρο των δοκιμίων να καλυφθεί με παραφίνη και γουταπέρκα ώστε να αποφευχθεί η έντονη διάβρωση στην περιοχή αυτή.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ν. Κουλουμπή, “Διάβρωση και Προστασία”, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1999
2. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, Θ.Σκουλικίδης-Π.Βασιλείου,ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΣΥΜΕΩΝ, Β’ΕΚΔΟΣΗ ΑΘΗΝΑ 2000
3. Σ. Νιτοδάς, “Προστασία από τη διάβρωση γαλβανισμένων πυλώνων της ΔΕΗ με χρήση Οργανικών επιστρωμάτων – Μέρος Ι”, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 1996
4. [www.corrosioncost.com/methods/index.htm](http://www.corrosioncost.com/methods/index.htm)
5. C. Andrade, I. Martinez, M. Ramirez, M. Garcia, “Non destructive techniques for on site measurements of reinforcement corrosion in concrete structures”, Institute of Construction Science "Eduardo Torroja" / Geocisa, Madrid 2003
6. <http://www.elval.gr>
7. <http://www.corrosionconnection.com>
8. <http://hsc.csu.edu.au>
9. <http://www.corrosionsource.com>
10. <http://www.metalimprovement.com>
11. Ν. Θ.Ν. Σκουλικίδης «Εφαρμοσμένη Ηλεκτροχημεία. Α:Διάβρωση και Προστασία», Αθήνα 1985
12. B. Boyle, C. Cracauer, B. Wuertz, Incorporating VCIs into Multi-layerd Packaging Materials for Long Term”, Paper 06403, Corrosion 2006, NACE
13. Boris A. Miksic, FNACE, Bob Berg, and Bob Boyle, Cortec Corp., St. Paul, Minnesota 2009
14. R. Bhaskaran, N. Palaniswamy, N.S. Rengaswamy, “A view of differing approaches used to estimate the cost of corrosion (and their relevance in the development of modern corrosion prevention and control strategies)”, Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol 25, No 1, 2005
15. <http://electrochem.cwru.edu>
16. Ν. Σπυρέλλης, Αικ. Χαραλάμπους, “Ειδικά Κεφάλαια Χημείας – Σημειώσεις για τη Διάβρωση και Προστασία των Μετάλλων”, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1992
17. J.R. Davis, Davis & Associates, “Corrosion: Understanding the basics”, ASM International, U.S.A. 2000
18. M. G. Fontana, “Corrosion Engineering”, McGraw-Hill International Editions, Third Edition, U.S.A. 1988
19. R. Baboian, “Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation”,

- Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1995
20. Α.Ιωσηφιδου, “Προστασία Χαλύβων σε Θαλάσσιο Περιβάλλον με Αντιδιαβρωτικό Επικαλυπτικό που Περιέχει Πιγμέντο από Ανοξειδωτο Χάλυβα”, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2009
  21. Ν. Κουλουμπή, “*Ηλεκτροχημεία*”, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2002
  22. P. R. Roberge, “*Handbook of Corrosion Engineering*”, McGraw-Hill Editions, U.S.A. 2000
  23. H. Uhlig, “*Corrosion and Corrosion Control*”, John Wiley and Sons Inc., Second Edition, 1971
  24. J. C. Scully, “*The Fundamentals of Corrosion*”, Pergamon Press, London 1975
  25. G. Wranglen, “*An introduction to Corrosion and Protection of Metals*”, Institut for Metallskydd, Fack 1004 Stockholm 26, Suede 1972
  26. S. Bradford, “*Control Corrosion*”, Van Nostranal Reinhold, New York 1993
  27. K. R. Tretheway, J. Champerlain, “*Corrosion for Science and Engineering*”, Longman, Second Edition, London 1998
  28. L. L. Shreir, “*Corrosion ; Vol.1 ; Metal – Environment Reaction ; Vol. 2 ; Corrosion Control*”, Newnes – Butterworths, Second Edition, London 1976
  29. J. T. N. Atkinson, H. van Droffelaar, “*Corrosion and Its Control ; An Introduction to the Subject*”, National Association of Corrosion Engineers, Texas 1985
  30. J. Bochriss, A. Reddy, “*Modern Electrochemistry, Volume 1 and Volume 2 : An Introduction to an Interdisciplinary Area*”, Plenum Press, Third Edition, New York 1977
  31. Erk Van Westing, “*Determination of Coating Performance with Impedance measurements*”, Phd Thesis, TNO Centre of Coatings Research, Delft, The Netherlands 1992
  32. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, “*Instrumental Methods in Electrochemistry*”, Ellis Horwood Ltd, 1985
  33. <http://www.corossion-doctors.org>
  34. <http://www.corrosion-doctors.org/Forms-cavitation/cavitation.htm>
  35. <http://www.corrosion-doctors.org/Forms-intergranual.htm>
  36. <http://www.corrosionsource.com>
  37. <http://www.corrosionist.com>



38. [http://www.Corrosionist.com/galvanic\\_corrosion.htm](http://www.Corrosionist.com/galvanic_corrosion.htm)
39. B. del Amo, R. Romagnoli, C. Deya, J.A. Gonzalez, “*High performance water-based paints with non-toxic anticorrosive pigments*”, Progress in Organic Coatings 45, 389-397, 2002
40. D. Stoye, W. Freitag, «Resins for coatings, chemistry, properties and applications», C.H. Verlag, N.York 1996
41. H. Panda, « Technology of synthetic resins and emulsion polymers », EIRI Ed., N. Delhi 2008
42. C.G Munger, L.D. Vincent, National Association of Corrosion Engineers, «Corrosion Prevention by Protective Coatings(I)», 2<sup>nd</sup> edition, NACE Int., U.S.A 1999
43. Joseph V. Koleske, “*Paint and Coating Testing Manual 14<sup>th</sup> edition of the Gardner –Sward Handbook*”, ASTM, Philadelphia 1995
44. K. L. Vasanth, C. M. Dacres, “VAPOR PHASE CORROSION INHIBITORS FOR NAVY APPLICATIONS”, NACE National Association of Corrosion Engineers, 1997
45. Wolfgang Schmickler · Elizabeth Santos, ”Interfacial Electrochemistry”, Springer-Verlag, Berlin, 2<sup>nd</sup> Edition, 2010
46. V.S.Sastri, “Green corrosion inhibitors, theory and practice”, John Willey & Sons Inc, 2011
47. <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-c02-corrosion.htm>
48. <http://www.materialsengineer.com>
49. <http://www.corrosioncost.com/methods/index.htm>
50. <http://www.azom.com/details.asp?articleid=1177>
51. B.A. Miksic, “ Use of Vapor Phase Inhibitors for corrosion protection of metal products”, Corrosion 83
52. T.H. Misselbrook, J. Webb and S.L. Gilhespy, «Ammonia emissions from outdoor concrete yards used by livestock—quantification and mitigation», Atmospheric Environment, Vol 40, Issue 35, 2006
53. S.W. Dean Jr et al., «Inhibitor Types», Materials Performance, Vol 20, 1981
54. A. Leng, M. Stratmann , «The inhibition of the atmospheric corrosion of iron by vapour-phase-inhibitors», Corrosion Science, Vol. 34, No. 10, 1993
55. Joseph V. Koleske, “*Paint and Coating Testing Manual 14<sup>th</sup> edition of the Gardner –Sward Handbook*”, ASTM, Philadelphia 1995

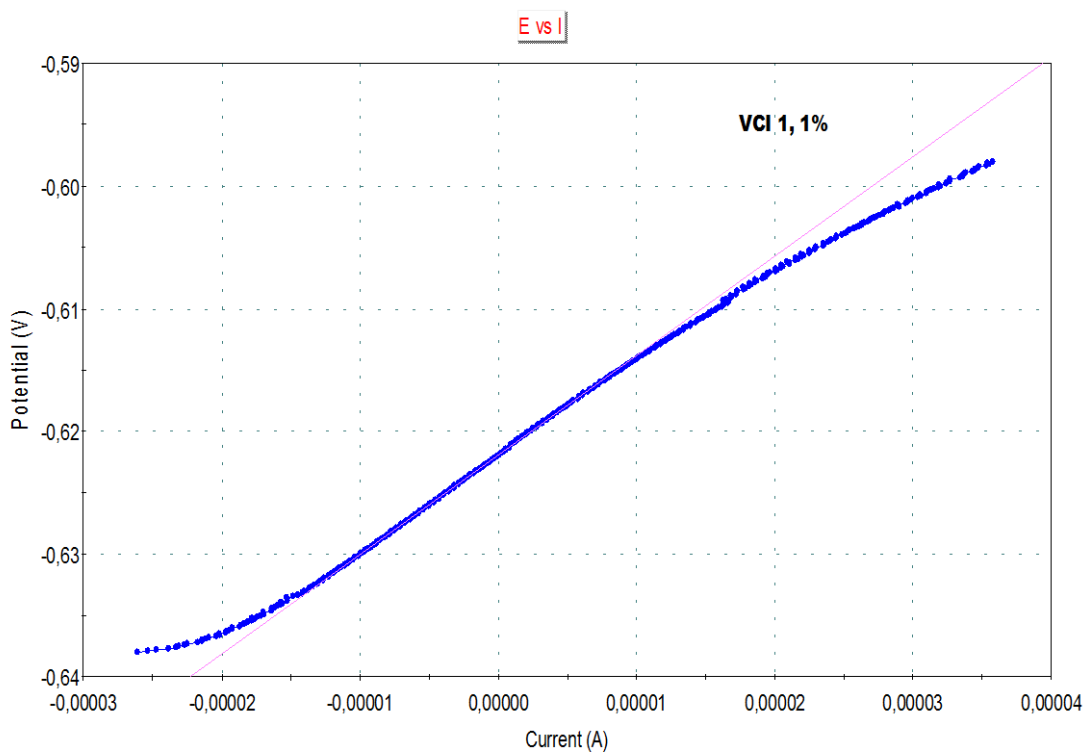
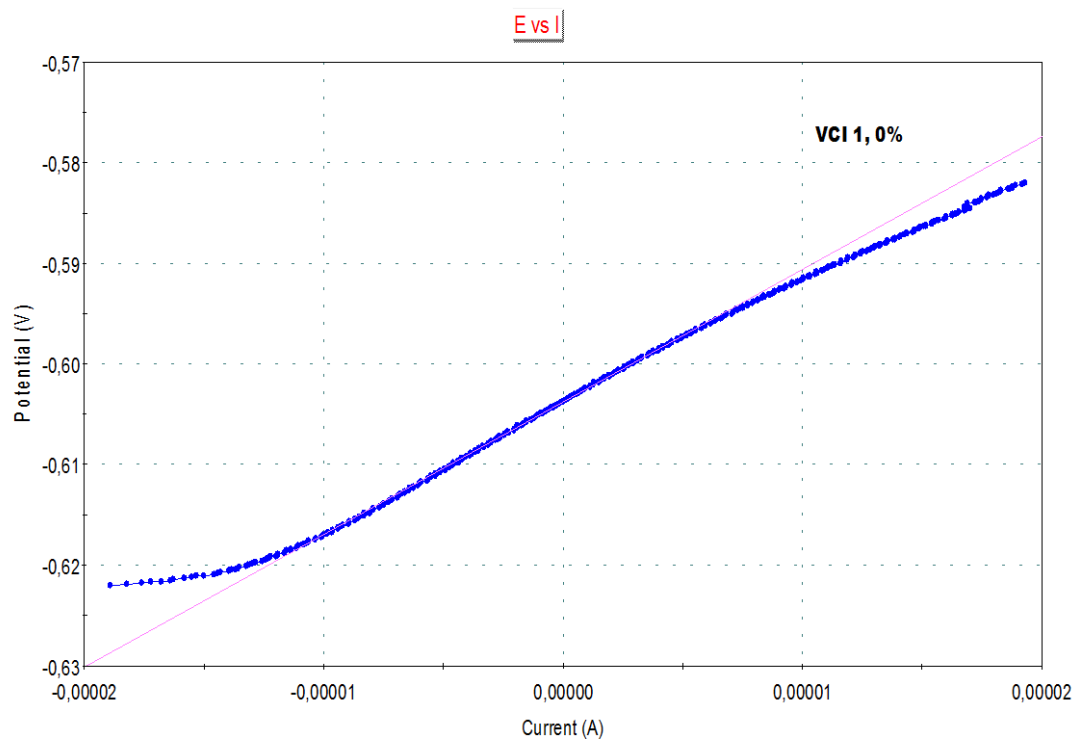


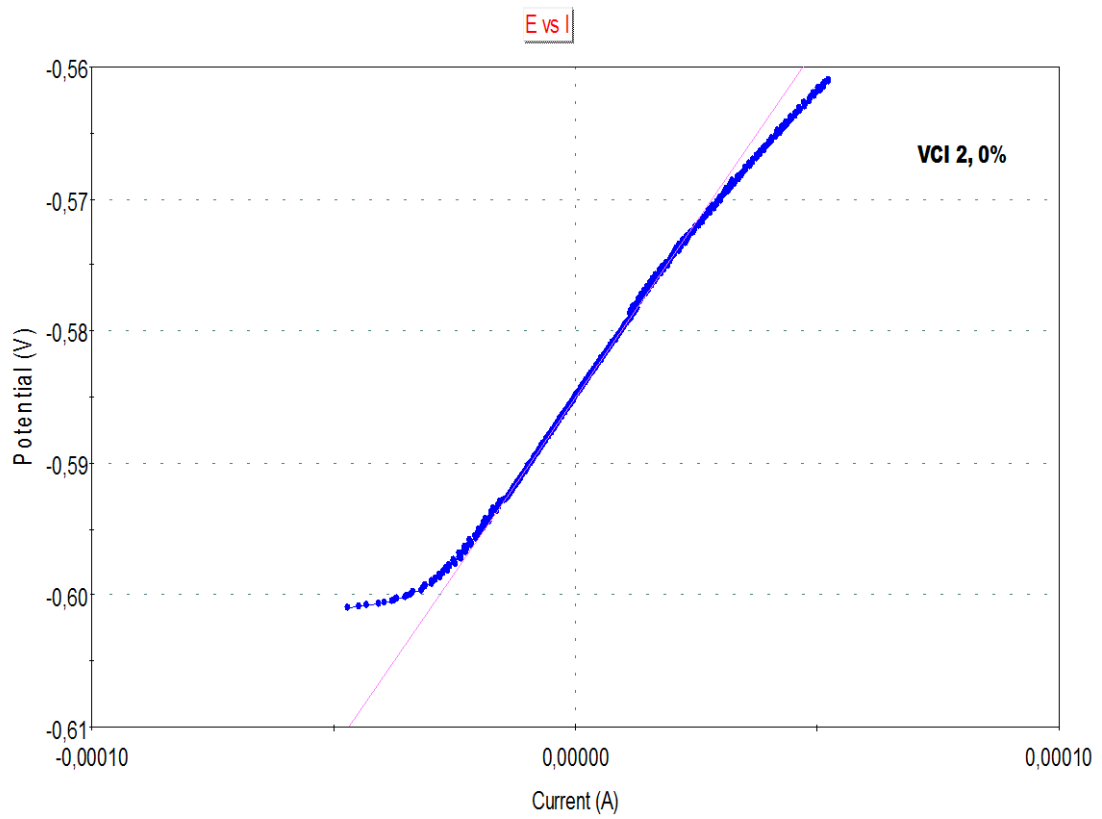
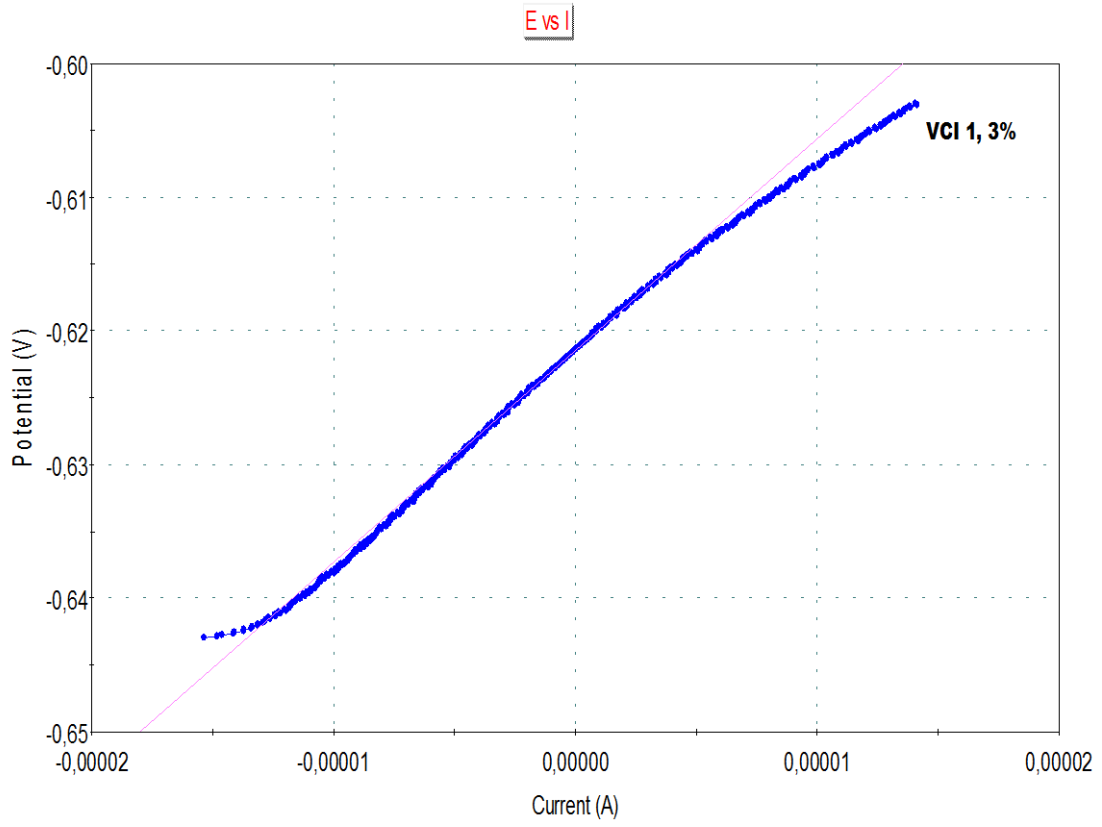
56. B. del Amo, R. Romagnoli, V. F. Vetere, L. S. Hernandez, "*Study of the anticorrosive properties of zinc phosphate in vinyl paints*", Progress in Organic Coatings 33, 28-35, 1998
57. M. C. Deya, G Blustein, R. Romagnoli, B. Del Amo, "*The influence of the anion typ on the anticorrosive behaviour of inorganic phosphates*", Surface and Coatings Technology 150, 133-142, 2002
58. G Blustein, R. Romagnoli, B. Del Amo, "*The influence of the solubility of zinc phosphate pigments on their anticorrosive behavior*", Pigment and Resin Technology Vol. 29, Number 2, 100-117, 2000
59. B. del Amo, R. Romagnoli, L. S. Hernandez, "*Accelerated and EIS tests for anticorrosive paints pigmented with ecological pigments*", Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 46, Issue 3, 1999
60. B. Chico, J. Simancas, J. M. Vega, N. Granizo, I. Diaz, D. Dela Fuente, M. Morcillo, "*Anticorrosive behaviour of alkyd paints formulated with ion-exchange pigments*", Progress in Organic Coatings 61, 283-290, 2008
61. Grace Davison, "*Anticorrosive Pigments: Ionic exchange pigments technology in corrosion protection*", Microsoft Powerpoint presentation
62. <http://aluminium.matter.org.uk>
63. <http://www2.ormecon.de>
64. <http://www.occa.org.za/paintopedia>
65. <http://www.lakewoodconferences.com>
66. <http://www.almaco.gr>
67. Miksic, B.A., et al., 1980
68. Furman, A.Y., et al., 2004
69. Chandler, C.J., et al., 2002
70. Prenosil, M., 2001
71. Batis, G., et al., 2000
72. Zubielewicz, M., et al., 2004
73. Bastidas, D.M., et al., 2005
74. M. Kharshan, C. Cracauer, «Application for biodegradable vapor phase corrosion inhibitors», Materials Performance, NACE International, Vol 50, No 3, 2011
75. Ch. Alk. Apostolopoulos, C.A. Rodopoulos, «Inelastic cyclic behaviour of as-received and pre-corroded S500s tempcore steel reinforcement», International Journal of Structural Integrity, Vol. 1 Iss: 1, 2010

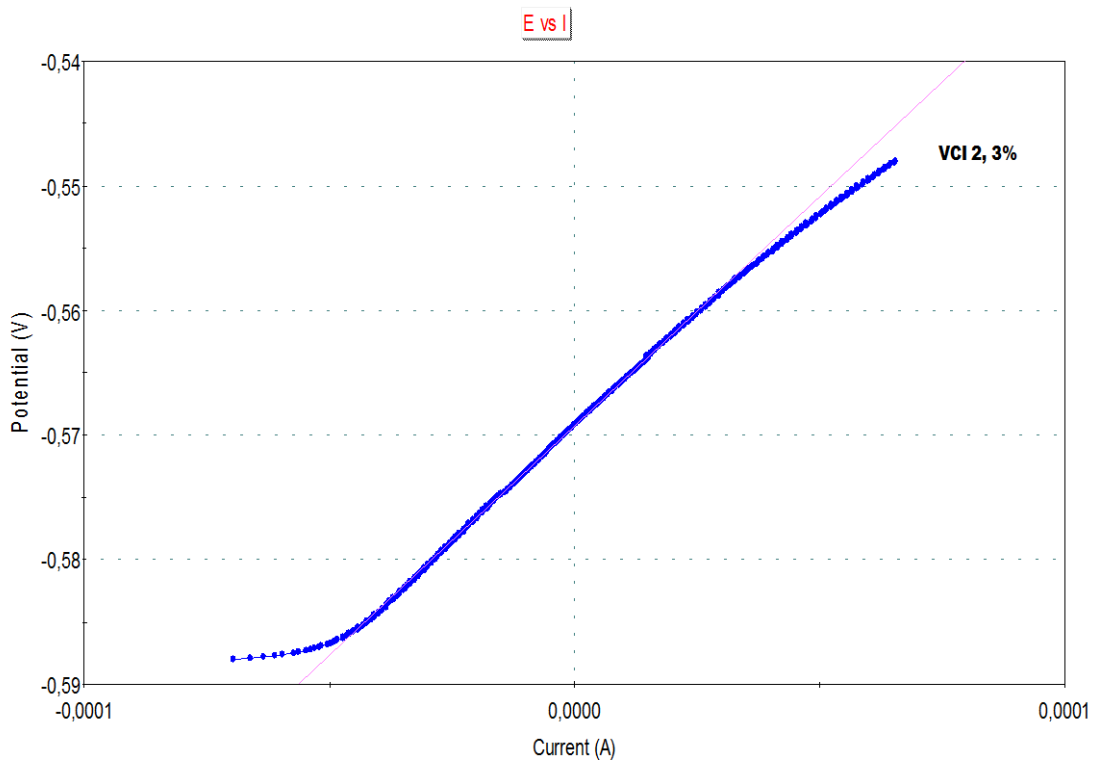
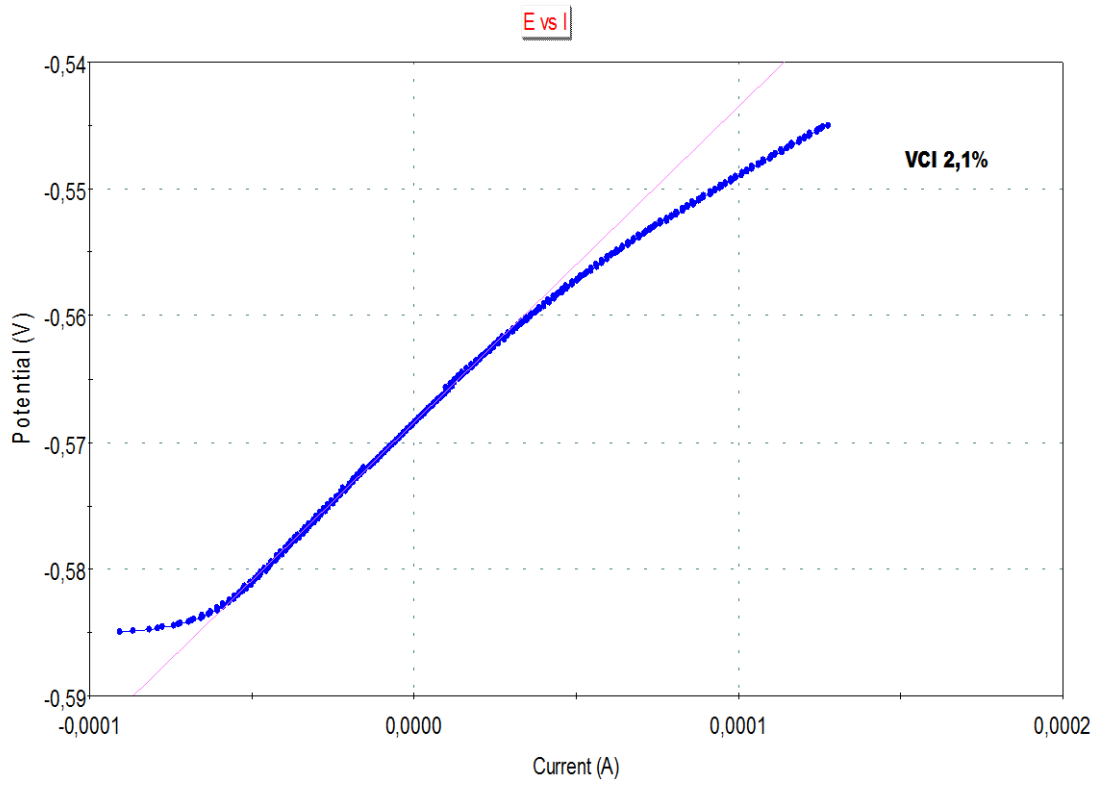
76. Ε. Ντάφλου, Ε. Ρακάντα, Γ. Μπατής, «Αντιδιαβρωτικές μέθοδοι προστασίας του εκτεθειμένου στην ατμόσφαιρα δομικού χάλυβα με τη χρήση επιστρωμάτων που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης», 15ο Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, Αλεξανδρούπολη, 25-27 Οκτωβρίου, 2006
77. Ε. Ντάφλου, Α. Καραντώνης, Γ. Μπατής, «Μελέτη της προσρόφησης οργανικών αναστολέων διάβρωσης με μεταλλικές επιφάνειες», 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα, 21-23 Μαΐου, 2008
78. Ε. Ντάφλου, Α. Καραντώνης, Γ. Μπατής, «Προστασία του δομικού χάλυβα με τη χρήση πτητικών αναστολέων διάβρωσης. Μελέτη της προσρόφησης του αναστολέα στη μεταλλική επιφάνεια», 16ο Συνέδριο Σκυροδέματος, ΤΕΕ, ΕΤΕΚ, 21-23/10/2009, Πάφος, Κύπρος

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

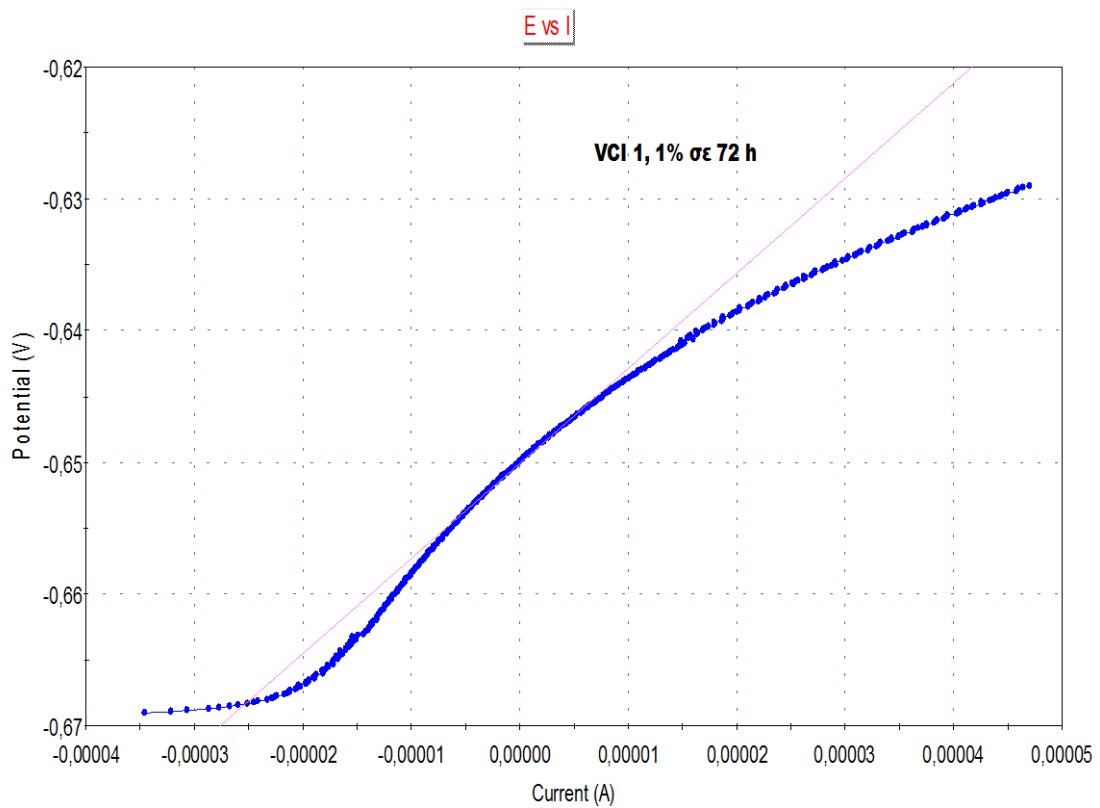
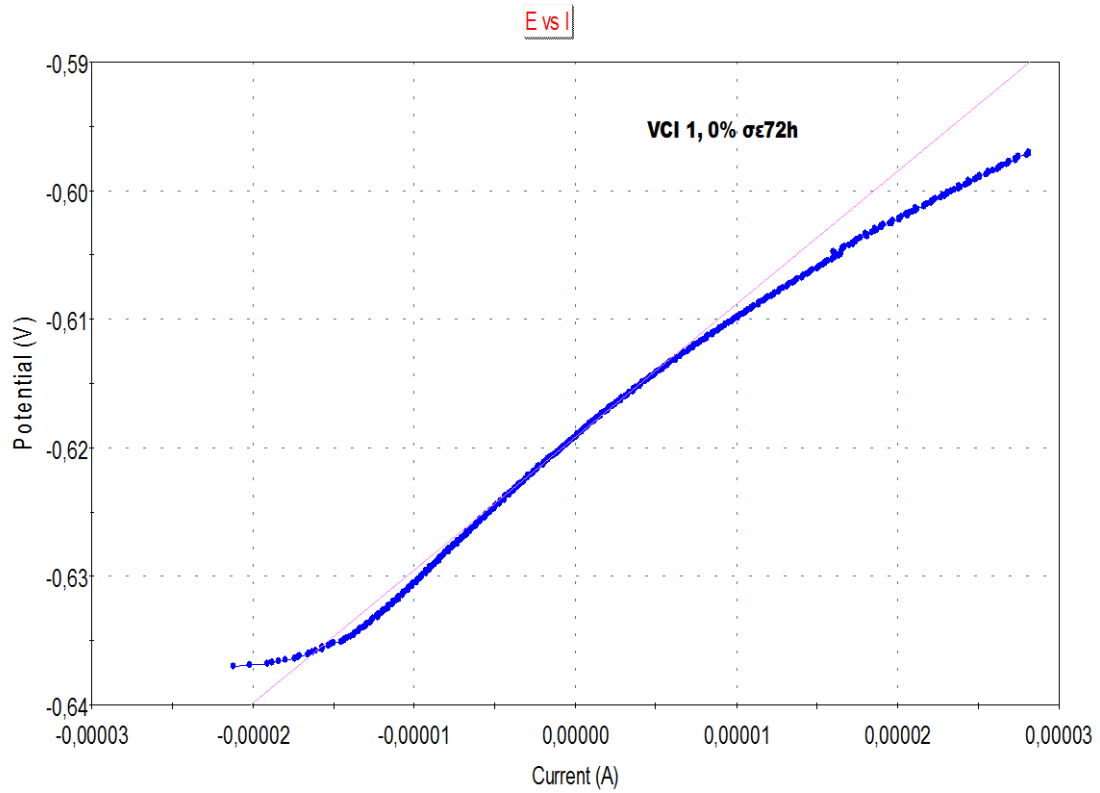
Ακολουθούν 6 επιλεκτικά διαγράμματα από την μέθοδο γραμμικής πόλωσης για δοκίμια Χ.Ο.Σ επικαλυμμένα με οργανικές επικαλύψεις VCI 1 και VCI 2 μετά από 24 ώρες ανοδικής φόρτισης

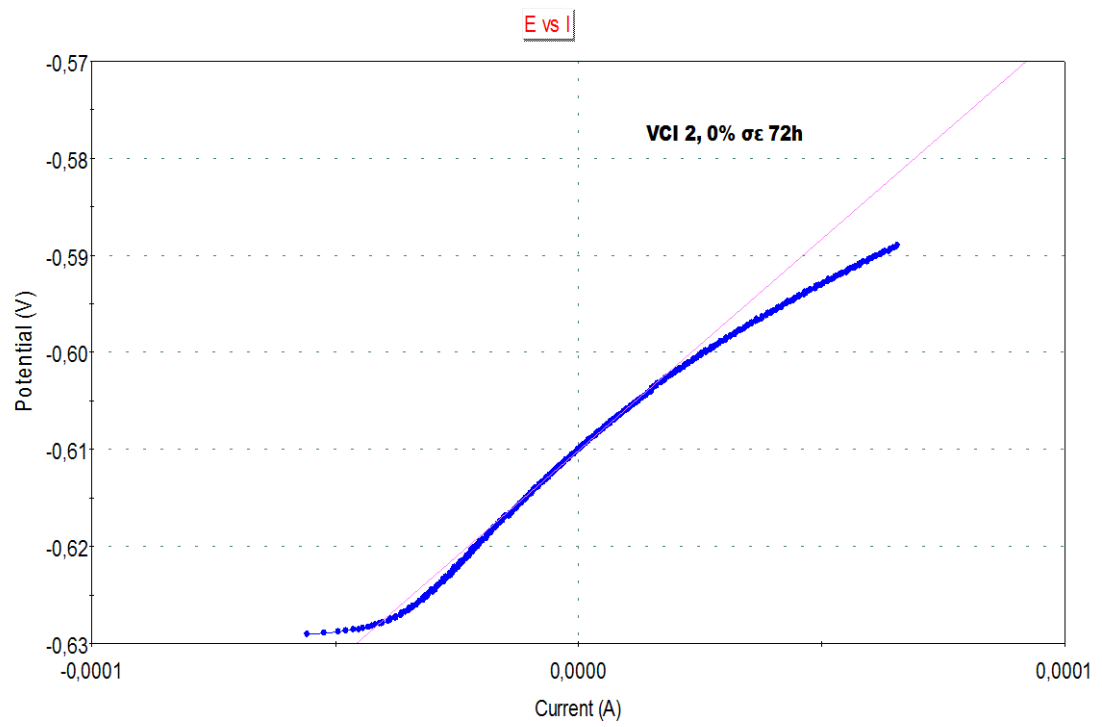
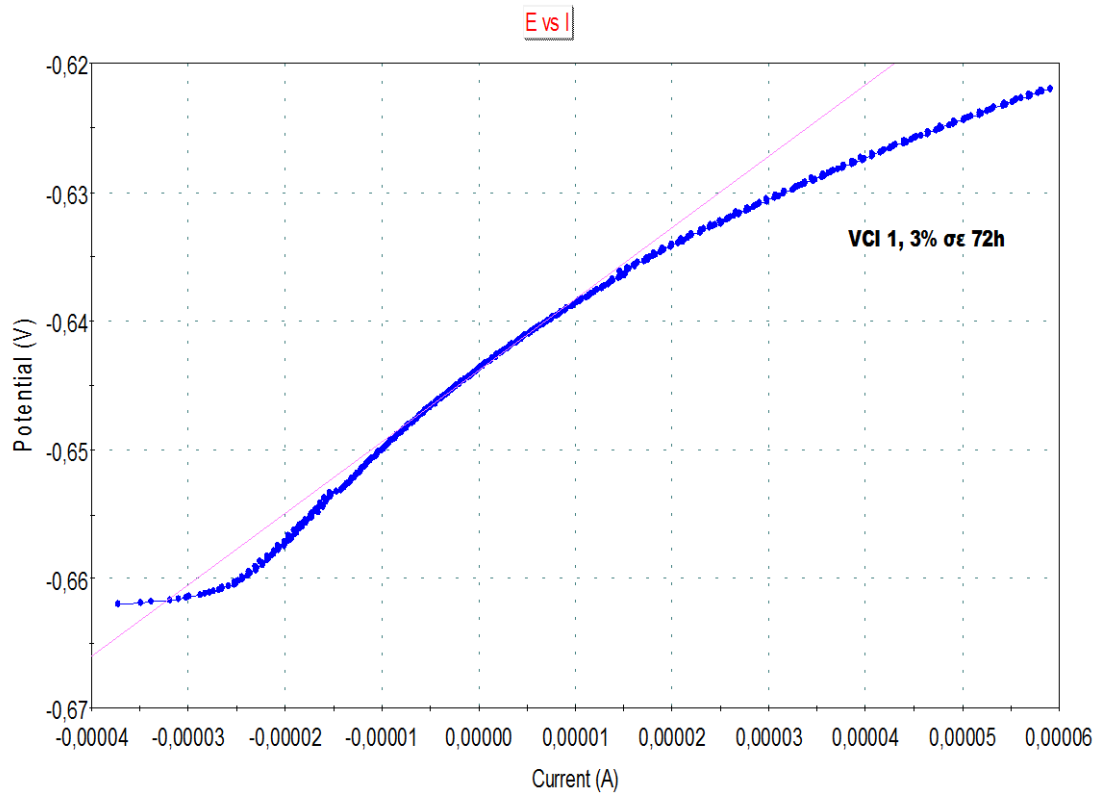


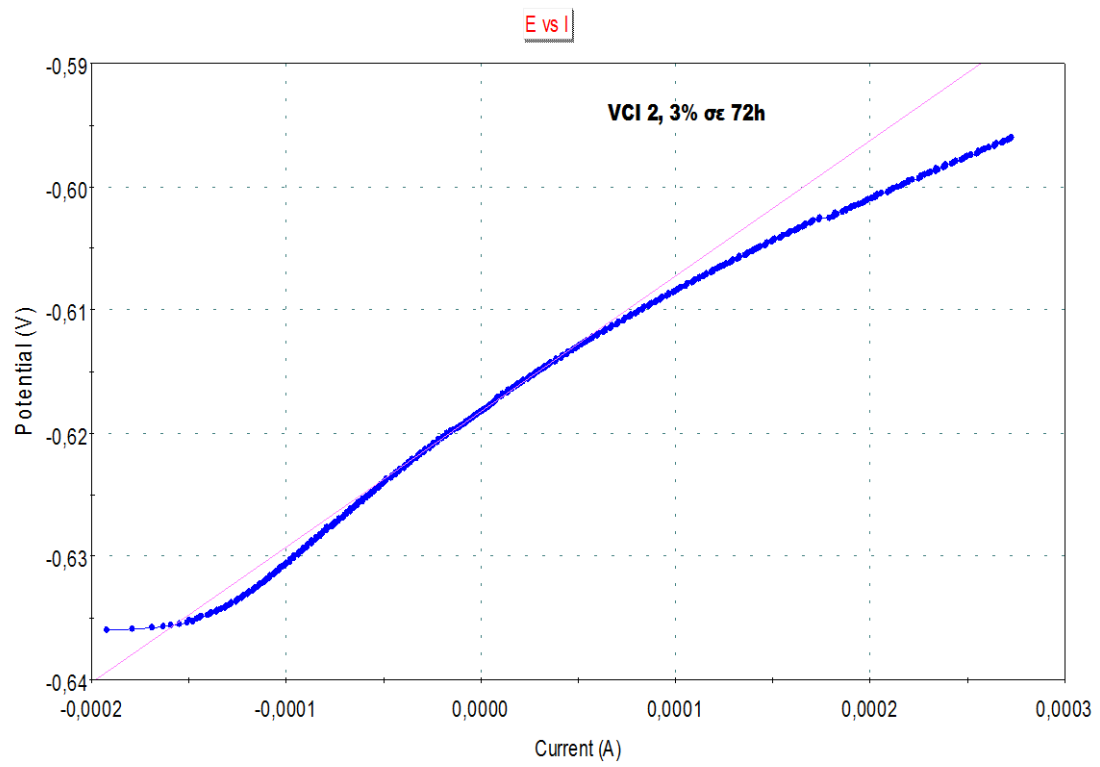
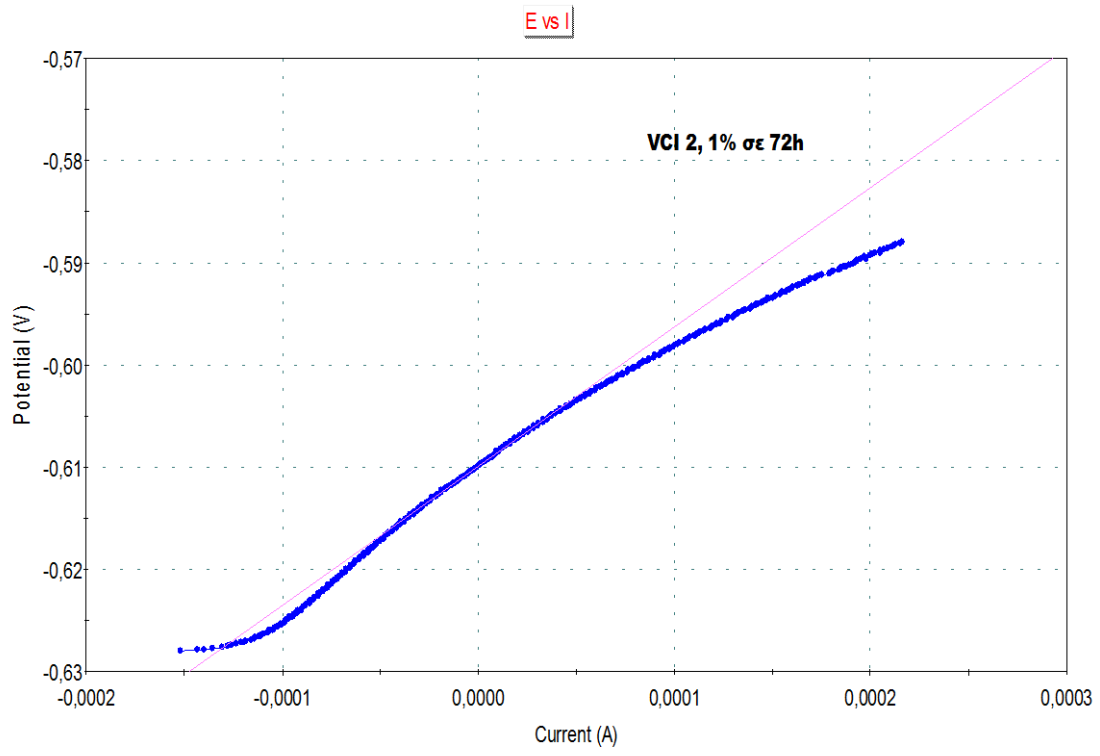




Ακολουθούν 6 επιλεκτικά διαγράμματα από την μέθοδο γραμμικής πόλωσης για δοκίμια Χ.Ο.Σ επικαλυμμένα με οργανικές επικαλύψεις VCI 1 και VCI 2 μετά από 72 ώρες ανοδικής φόρτισης

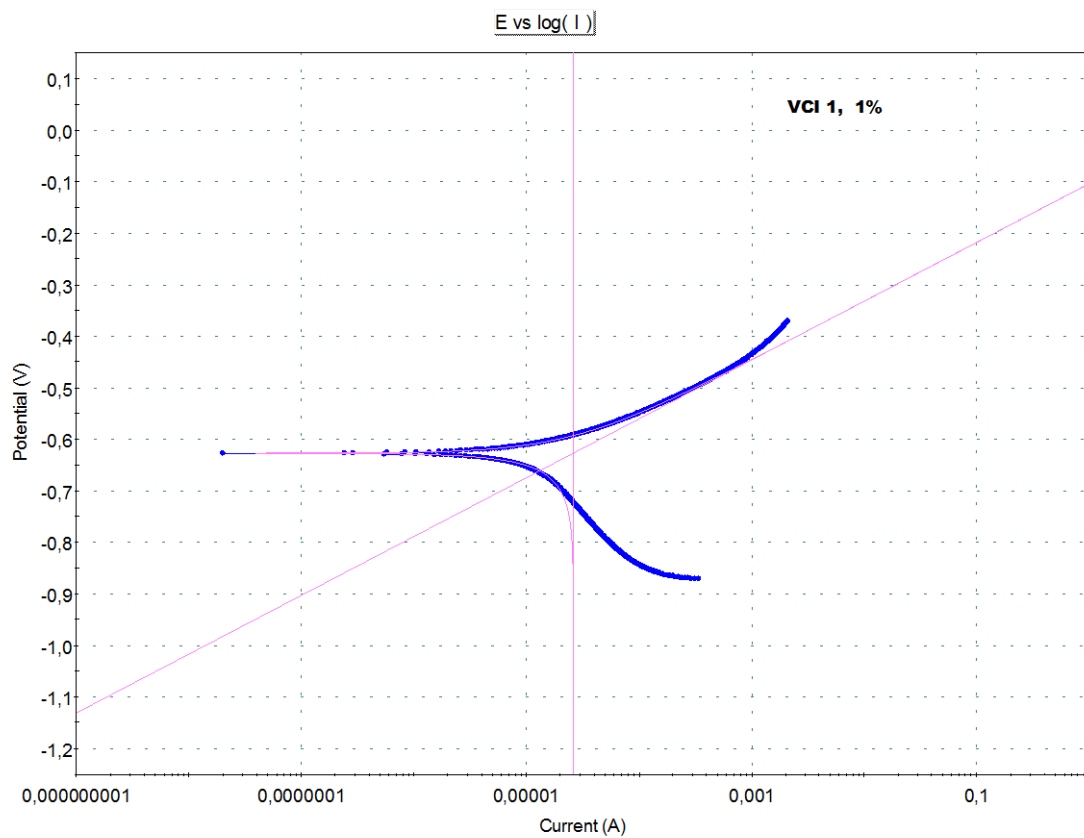
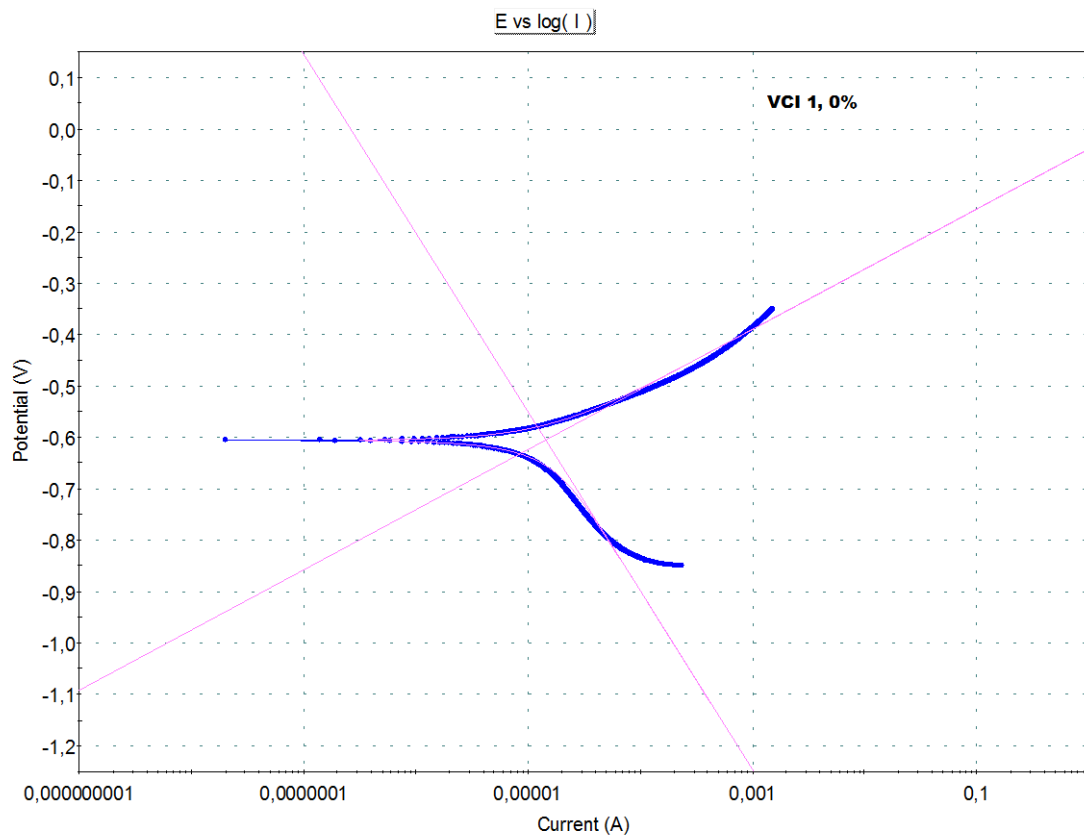


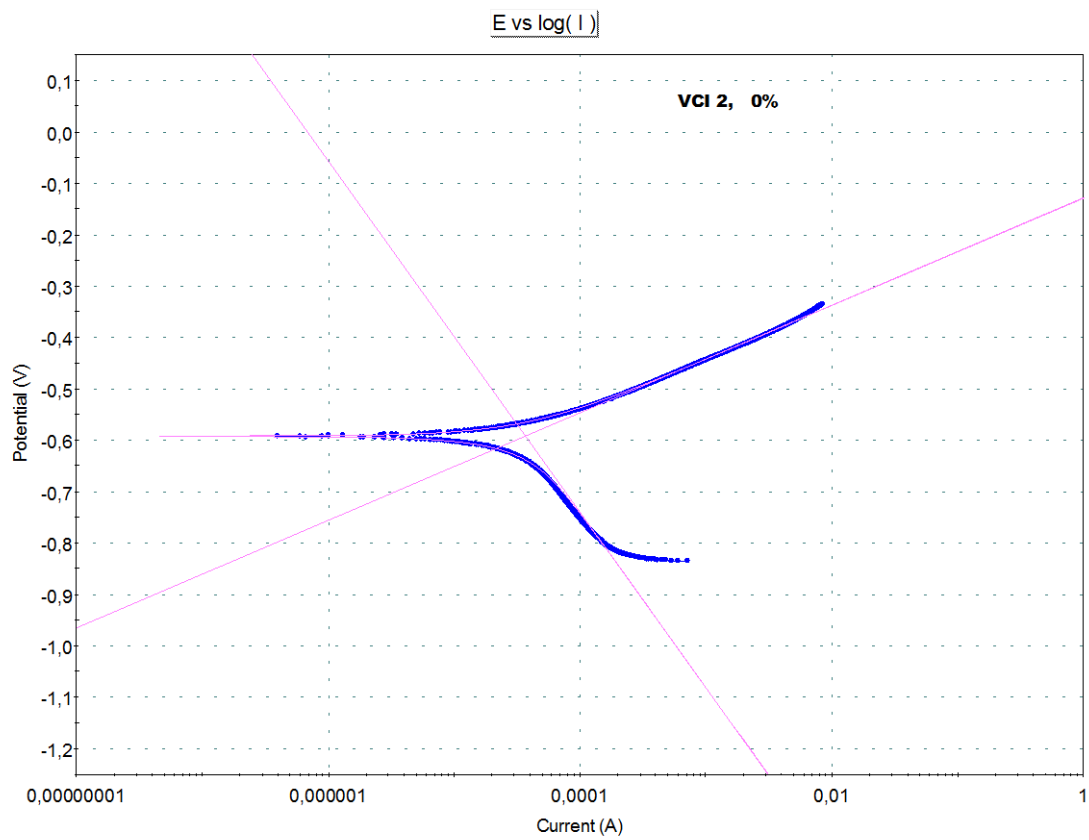
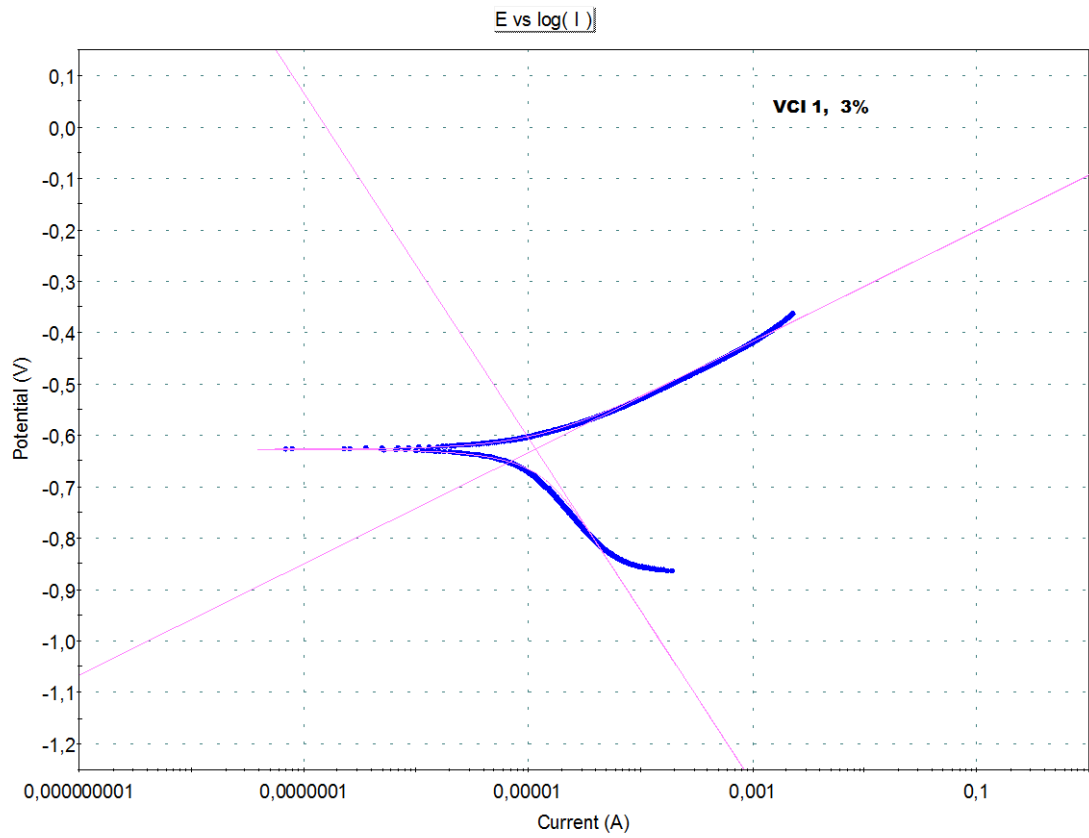


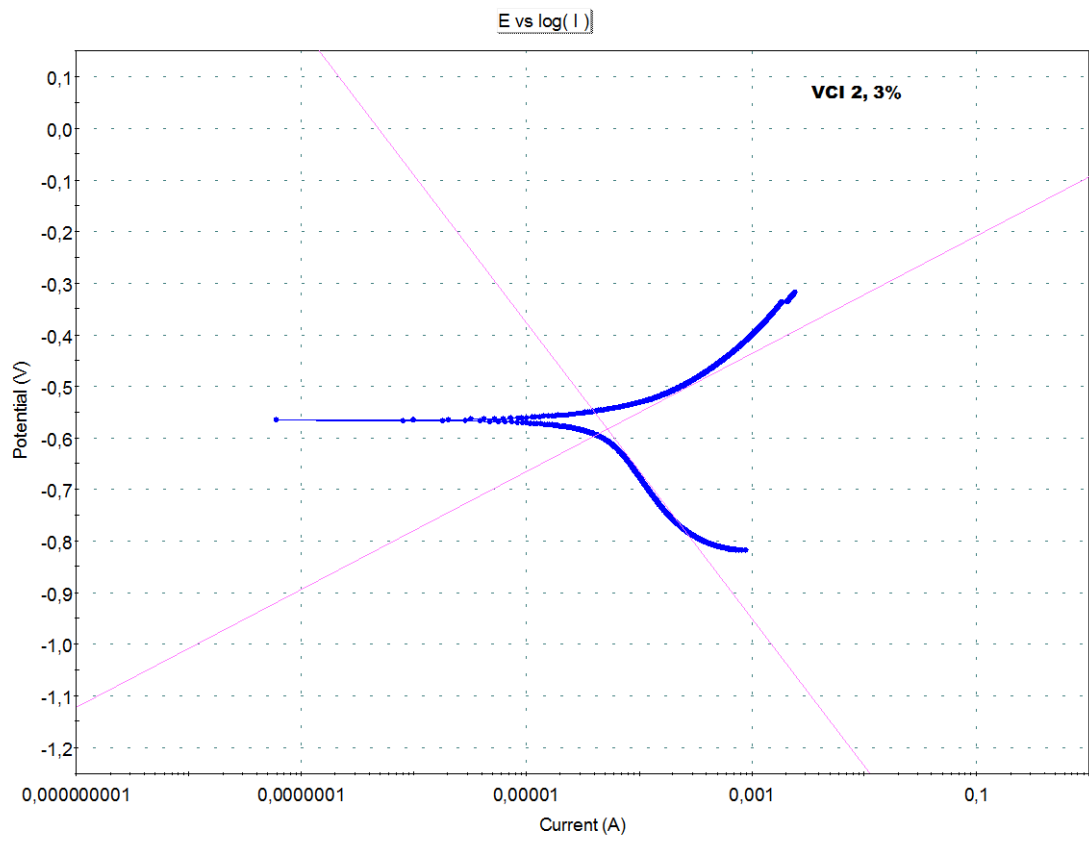
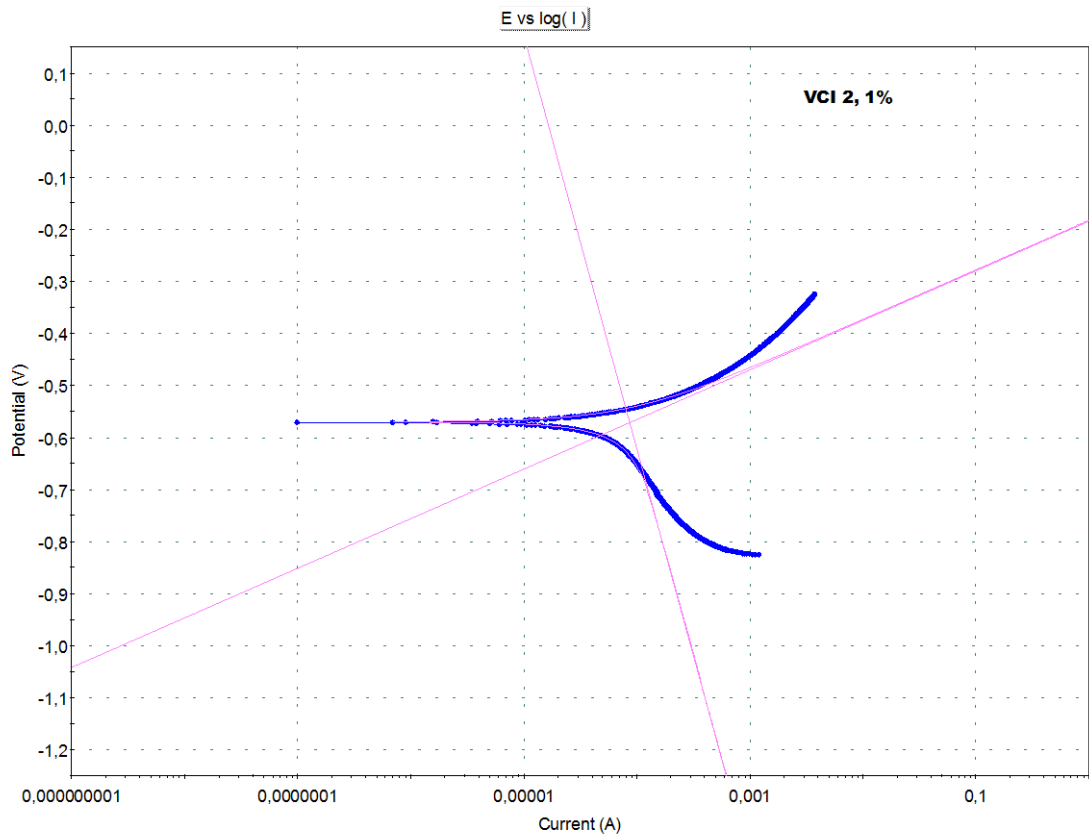




Ακολουθούν 6 επιλεκτικά διαγράμματα από την τεχνική προεκβολής της ευθείας Tafel για δοκίμια Χ.Ο.Σ επικαλυμμένα με οργανικές επικαλύψεις VCI 1 και VCI 2 μετά από 24 ώρες ανοδικής φόρτισης.







Ακολουθούν 6 επιλεκτικά διαγράμματα από την τεχνική προεκβολής της ευθείας Tafel για δοκίμια Χ.Ο.Σ επικαλυμμένα με οργανικές επικαλύψεις VCI 1 και VCI 2 μετά από 72 ώρες ανοδικής φόρτισης.

