

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΠΟΥ
ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΕΛΕΝΗ ΝΤΑΦΛΟΥ
ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π**

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Γ.ΜΠΑΤΗΣ
Καθηγητής Ε.Μ.Π**

**ΑΘΗΝΑ
2012**

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

**Γ. Μπατής, Καθηγητής Ε.Μ.Π, Επιβλέπων
Ν. Κουλουμπή, Ομότιμος Καθηγήτρια Ε.Μ.Π
Δ. Παντελής, Καθηγητής Ε.Μ.Π**

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

**Γ. Μπατής, Καθηγητής Ε.Μ.Π, Επιβλέπων
Ν. Κουλουμπή, Ομότιμος Καθηγήτρια Ε.Μ.Π
Δ. Παντελής, Καθηγητής Ε.Μ.Π
Α. Μοροπούλου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π
Μ. Μπεάζη, Αν.Καθηγήτρια Ε.Μ.Π
Μ. Κροκίδα, Επ.Καθηγήτρια Ε.Μ.Π
Α. Καραντώνης, Λέκτορας Ε.Μ.Π**

Στην οικογένειά μου

« Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (N.5343/1932, Άρθρο 202) »

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε, στον Τομέα ΙΙΙ, Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου και θεωρώ σημαντικό που μαθήτευσα και συνεργάστηκα με ανθρώπους των οποίων η επίδραση υπήρξε καθοριστική και η βοήθεια ανεκτίμητη για την πραγματοποίηση της όλης εργασίας.

Η συμμετοχή μου (1997) ως ερευνήτρια (ηλεκτροχημικές μετρήσεις κλπ), στο ερευνητικό πρόγραμμα «Optimisation of Metals Cleaning Process» με επιστημονικό υπεύθυνο τον Καθηγητή Ε.Μ.Π κ.Γ.Μπατή, στο εργαστήριο της Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, ήταν καθοριστική για την ανάθεση της παρούσας διδακτορικής διατριβής με θέμα « Ανθεκτικότητα οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης».

Σκοπός της διδακτορικής διατριβής ήταν να εκτιμηθεί η ανθεκτικότητα των οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν πτητικούς αναστολείς διάβρωσης και να μελετηθεί ο βαθμός της αντιδιαβρωτικής προστασίας που παρέχουν αυτές οι επικαλύψεις στην επιφάνεια των χαλύβων.

Εκφράζω τις θερμές μου ευχαριστίες και το σεβασμό μου στον καθηγητή κ.Γ.Μπατή, επιβλέποντα της διδακτορικής διατριβής, για τη συνεχή και ενεργή επιστημονική καθοδήγηση και υποστήριξη, τόσο στο γενικότερο όσο και στο εξειδικευμένο γνωστικό αντικείμενο «Διάβρωση και Προστασία», με τον ενδεδειγμένο ερευνητικό έλεγχο της εφαρμογής της μεθοδολογίας αλλά και των νέων προοπτικών που προκύπτουν από την παρούσα εργασία καθώς και για τη θερμή συμπαράσταση και βαθειά κατανόηση σε αυτή μου την προσπάθεια.

Εκφράζω θερμές ευχαριστίες, στη Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π κα Ν. Κουλουμπή, μέλος της τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, για την επιστημονική καθοδήγηση, την εποικοδομητική συνεργασία σε όλα τα στάδια της εργασίας αυτής και ειδικότερα που μου δίδαξε τη μεθοδολογία, για την εμβάθυνση, την καταγραφή και την τεκμηρίωση κάθε επιστημονικής σκέψης του αντικειμένου της παρούσας εργασίας ώστε το αποτέλεσμα να έχει την απόλυτη αποδοχή και χρήση. Επίσης θέλω ιδιαίτερα να τονίσω και να ευχαριστήσω για τη συνεχή ηθική-στοργική παρότρυνση και ιδιαίτερη κατανόηση που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας όπως και για την εμπιστοσύνη με την οποία με περιέβαλε.

Τον Καθηγητή της Σχολής Ναυπηγών Μηχανικών Ε.Μ.Π κ. Δ.Παντελή, μέλος της τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, ιδιαίτερα ευχαριστώ για τις κατά συχνά χρονικά διαστήματα συζητήσεις της πορείας της παρούσης εργασίας, όπως οι συζητήσεις για την χρησιμότητα των συμπερασμάτων της διδακτορικής διατριβής στην επιστημονική κοινότητα, την ενθάρρυνση και την παρότρυνσή του.

Τα μέλη της εξεταστικής επταμελούς επιτροπής, την Καθηγήτρια της Σχολής Χημ.Μηχ. Ε.Μ.Π κα Α. Μοροπούλου και την Αν. Καθηγήτρια της Σχολής Χημ.Μηχ. Ε.Μ.Π κα Μ.Μπεάζη, για την συνεχή ενθάρρυνση και πολυεπίπεδη υποστήριξή τους.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ την Επ.Καθηγήτρια της Σχολής Χημ.Μηχ. Ε.Μ.Π κα Μ.Κροκίδα, μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής για την εκούσια τροφοδότηση στα εξειδικευμένα

θέματα της ρόφησης-προσρόφησης, τη θερμή υποστήριξη και παρότρυνση μέσα από τη διαχρονική φιλία που μας ενώνει.

Τον Λέκτορα της Σχολής Χημ.Μηχ. Ε.Μ.Π κ.Α.Καραντώνη, μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, θερμά ευχαριστώ για το συνεχές ενδιαφέρον του, τις συζητήσεις και τις συμβουλές του στη μελέτη και την ερμηνεία του μηχανισμού της προσρόφησης που ήταν καταλυτική για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής, καθώς και για τη γενικότερη παρότρυνση και στήριξή του.

Η εκπόνηση και ολοκλήρωση της όλης εργασίας της διδακτορικής διατριβής θα ήταν αδύνατη χωρίς τη συμβολή και συνεργασία πολλών εξειδικευμένων ατόμων, επιστημόνων και τεχνικών τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω και να εκφράσω τη βαθειά ευγνωμοσύνη για τη πολύπλευρη βοήθεια και στήριξη.

Το τεχνικό και επιστημονικό προσωπικό των εργαστηρίων, Φυσικοχημείας & Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας, Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, ιδιαίτερα, τα μέλη ΕΕΔΙΠ κ. Ε.Ντάφλο, Π.Αστερίδη, Χ.Τσιάκαλο και κα. Μ.Στεφανοπούλου, για την πολύτιμη συνεργασία τους, τη φιλόφρονη συμπεριφορά τους και την αμέριστη συνδρομή τους, καθώς και όλο το υπόλοιπο επιστημονικό προσωπικό του Τομέα ΙΙΙ, που με τους περισσότερους μας δένουν ισχυροί δεσμοί φιλίας και συναδελφικής αλληλεγγύης, που στάθηκαν δίπλα μου σε αυτή τη προσπάθεια, και προσέφεραν ποικιλότητα τη βοήθεια, την επιστημονική και φιλική συμβουλή τους, ξεχωρίζοντας και ευχαριστώντας ιδιαίτερα τη συνάδελφο, συνεργάτη και πολύτιμη φίλη Δρ. Ε. Ρακαντά Χημικό Μηχανικό Ε.Μ.Π.

Το προσωπικό του Κέντρου Περιβάλλοντος και Ποιότητας Ζωής-Οριζόντιο Εργαστήριο, της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, για την πολύτιμη βοήθεια και επιστημονική στήριξη στις μετρήσεις στο Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Την εταιρία Cosmos Lac Α.Ε και ιδιαίτερα την Δρ. Μαίρη Στρομπούλη, Χημ.Μηχ. Ε.Μ.Π, για την προμήθεια των πρώτων υλών των επικαλύψεων, το ιδιαίτερο ενδιαφέρον της για τα αποτελέσματα-συμπεράσματα ώστε να είναι η βάση της ανάπτυξης της νέας τεχνολογίας σε ευρύτερη κλίμακα καθώς και για την άψογη συνεργασία μας και τις ιδέες και προοπτικές για τη συνέχισή της.

Την εταιρία Sintecno Α.Ε και ιδιαίτερα τον κ. Α. Κουντούρη για την προμήθεια των πτητικών αναστολέων διάβρωσης, την εξαιρετική συνεργασία και την υποστήριξη που μου παρείχαν και το άνοιγμα νέων ερευνητικών συνεργασιών με τη σύνδεση και συνεργασία με την εταιρία Cortec Corporation.

Τη βιομηχανία χρωμάτων Berling ABEE και ιδιαίτερα τον Δρ. Α. Ζαγκογιάννη Χημ.Μηχ. Ε.Μ.Π και τον κ. Δ.Κοκκώνη για την προμήθεια των αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων, την επιστημονική και τεχνική υποστήριξη, την ευχαρίστηση για συνέχιση της συνεργασίας μας και στο μέλλον.

Τις χαλυβουργικές βιομηχανίες ΣΙΔΕΝΟΡ Α.Ε και ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗ για την προμήθεια των χαλύβων.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένειά μου για την ποικιλότητα υποστήριξη σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Γενικά:

Η διάβρωση γενικά των μετάλλων/κραμάτων είναι ένα ηλεκτροχημικό φαινόμενο το οποίο συνοδεύεται από μεταφορά φορτίου (ηλεκτρόνια) μεταξύ των ανοδικών και καθοδικών περιοχών τους.

Τα μέταλλα/κράματα, με ελάχιστες εξαιρέσεις, είναι θερμοδυναμικά μη σταθερά και τείνουν να υποβαθμιστούν ενεργειακά, οξειδούμενα σε επαφή τους με το περιβάλλον.

Διαβρωτικό περιβάλλον μπορεί να είναι ένα φυσικό περιβάλλον όπως είναι η ατμόσφαιρα, το έδαφος, το γλυκό ή θαλασσινό νερό ή ένα βιομηχανικό περιβάλλον όπως θερμά αέρια, οργανικά ρευστά και διαλύματα, ρευστά μέταλλα, τηγμένα άλατα, χημικά διαλύματα.

Η ατμοσφαιρική διάβρωση είναι φαινόμενο πολύπλοκων δράσεων σε συνδυασμό με συνεργιστικούς παράγοντες που επιδρούν στα διάφορα μεταλλικά αντικείμενα όταν αυτά εκθέτονται σε αυτό το περιβάλλον κατά τη διαδικασία παραγωγής, κατεργασίας, αποθήκευσης, μεταφοράς και εγκατάστασής τους.

Η εναλλαγή των περιβαλλοντικών συνθηκών οι οποίες επιδρούν στις μεταλλικές κατασκευές άμεσα ή έμμεσα, έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού διάβρωσής τους με αποτέλεσμα δυσμενείς συνέπειες, στην ανθεκτικότητά τους, στο χρόνο ζωής τους και γενικότερα στην οικονομία.

Οι αναρίθμητες επιπτώσεις που προκαλεί η διάβρωση στις μεταλλικές κατασκευές έκανε επιτακτική την ανάγκη εφαρμογής της αντιδιαβρωτικής προστασίας με διάφορες μεθόδους.

Η χρήση των αντιδιαβρωτικών επιστρωμάτων είναι η συνηθέστερη μέθοδος προστασίας των μεταλλικών επιφανειών και ειδικότερα στην περίπτωση προστασίας του χάλυβα.

Τα οργανικά επιστρώματα προστατεύουν το μεταλλικό υπόστρωμα από τη διάβρωση με τρεις 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. Συνήθως περιλαμβάνουν υδατοδιαλυτά πιγμέντα, που προκαλούν αναστολή της ανοδικής ή της καθοδικής δράσης.
- δρώντας ως θυσιαζόμενα επιστρώματα. Στην περίπτωση αυτή προστατεύουν τα μέταλλα καθοδικά μετατοπίζοντας το δυναμικό τους πιο αρνητικά από το E_{cor} . 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. Στο δεύτερο κλείνουν με τα προϊόντα του πρώτου σταδίου τους πόρους (επίστρωμα φράγμα).

Τα αντιδιαβρωτικά επιστρώματα που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης σε ιοντική μορφή με την ονομασία "πηκτικοί αναστολείς", δημιουργούν ένα προστατευτικό στρώμα ιόντων στην επιφάνεια του χάλυβα που σταματά την ηλεκτρολυτική δράση μεταξύ ανοδικών και καθοδικών περιοχών.

Το αντικείμενο αυτής της διδακτορικής διατριβής είναι η εκτίμηση της ανθεκτικότητας των οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν πτητικούς αναστολείς διάβρωσης και η μελέτη του βαθμού της αντιδιαβρωτικής προστασίας που παρέχουν αυτές οι επικαλύψεις στην επιφάνεια του χάλυβα.

Ειδικότερα:

Οι πτητικοί αναστολείς διάβρωσης ορίζονται ως ενώσεις ή μείγματα ενώσεων (συνήθως οργανικές- βάσης αμίνης, διαλυτές στο νερό) με υψηλή τάση ατμών (10^{-7} – 10^{-2} mmHg) που μπορούν να αποτρέψουν γενικά τη διάβρωση των μεταλλικών υλικών.

Οι πτητικοί αναστολείς έχουν την ιδιότητα να δημιουργούν ένα προστατευτικό στρώμα ιόντων πάνω στην μεταλλική επιφάνεια, που δρα σε άνοδο και κάθοδο, εμποδίζοντας έτσι τη διείσδυση των διαβρωτικών συστατικών, αναστέλλοντας τη δημιουργία γαλβανικών στοιχείων με συνέπεια η ηλεκτροχημική διαδικασία της διάβρωσης να εμποδίζεται ή να διακόπτεται.

Στη διδακτορική διατριβή διερευνήθηκε αρχικά η δυνατότητα προσρόφησης ενός πτητικού αναστολέα, με κύριο δραστικό συστατικό μίγμα αλκανολαμινών, σε χημικά καθαρή επιφάνεια σιδήρου από ηλεκτρολυτικά διαλύματα NaCl 3,5% κ.ο που περιείχαν τον αναστολέα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (0-4% κ.ο) αντίστοιχες αυτών που χρησιμοποιούνται σε αντιδιαβρωτικά επιστρώματα.

Στη συνέχεια στα παραπάνω ηλεκτρολυτικά διαλύματα, με διαφορετικές συγκεντρώσεις του πτητικού αναστολέα, προσδιορίστηκε ο βαθμός προστασίας που παρέχει ο πτητικός αναστολέας στη μεταλλική επιφάνεια μέσω του πειραματικού προσδιορισμού του ρεύματος διάβρωσης καθώς και η εξάρτηση του ρεύματος διάβρωσης από τη συγκέντρωση του αναστολέα.

Τέλος, προσδιορίστηκε με αυτά τα διαλύματα το κλάσμα επικάλυψης της μεταλλικής επιφάνειας από τον αναστολέα, η εξάρτηση του κλάσματος επικάλυψης από τη συγκέντρωσή του καθώς και η κινητική της προσρόφησης.

Η εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που παρέχουν τόσο ο ροφημένος πτητικός αναστολέας στην μεταλλική επιφάνεια όσο και οι επικαλύψεις που περιέχουν πτητικό αναστολέα μελετήθηκε σε δύο είδη χαλύβων, σε χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος και σε επίπεδα δοκίμια χάλυβα (St32) που εκτέθηκαν σε περιβάλλον ατμόσφαιρας και υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο.

Η αντιδιαβρωτική συμβολή του πτητικού αναστολέα σε διάφορες συγκεντρώσεις μελετήθηκε σε δύο συστήματα οργανικών επικαλύψεων (VCI και VCIN). Για λόγους σύγκρισης μελετήθηκε η προστασία που προσφέρεται σε δοκίμια με επικάλυψη που περιέχει ανόργανο μετατροπέα οξειδίων του σιδήρου(RU), καθώς και με επικάλυψη με συμβατικό αντιδιαβρωτικό αστάρι(ΑΣ). Όλα τα συστήματα συγκρίθηκαν και ως προς δοκίμια αναφοράς δηλαδή δοκίμια χημικά καθαρισμένα και χωρίς επικάλυψη.

Η ανθεκτικότητα των οργανικών επικαλύψεων VCI και VCIN που περιέχουν πτητικούς αναστολείς διάβρωσης μελετήθηκε μέσω της εκτίμησης των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων.

Ειδικότερα προσδιορίστηκε η διαπερατότητα σε υδρατμούς και η υδατοπερατότητα αυτών των επικαλύψεων με διαφορετικές συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα.

Επίσης εξετάστηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των δύο αυτών επικαλύψεων καθώς και του συμβατικού αντιδιαβρωτικού ασταριού και ειδικότερα η πρόσφυσή τους στη μεταλλική επιφάνεια με τη μέθοδο της σταυροειδούς χάραξης. Επίσης εξετάστηκε η πρόσφυση των επικαλύψεων VCI και VCIN με τη μέθοδο της εφελκυστικής τάσης αποκόλλησης (pull off) καθώς και η ολκιμότητά τους με τη μέθοδο αντοχής σε κάμψη με conical mandrel.

Ο βαθμός της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων εκτιμήθηκε με σταθμικό προσδιορισμό της απώλειας μάζας των επικαλυμμένων δοκιμίων, με τον προσδιορισμό της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης i_{corr} , της αντίστασης γραμμικής πόλωσης R_p και του ρυθμού διάβρωσης CR συναρτήσει του χρόνου έκθεσης των επικαλυμμένων δοκιμίων σε διαφορετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Επίσης εξετάστηκε η μεταβολή του δυναμικού διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Διάρθρωση της διατριβής:

Η παρούσα διδακτορική διατριβή διαμορφώνεται σε δώδεκα ενότητες, διαιρείται σε δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό μέρος και κλείνει με την παράθεση των συμπερασμάτων και τις προοπτικές για μελλοντική έρευνα.

- Το θεωρητικό μέρος απαρτίζεται από τρεις ενότητες.

Στη *πρώτη ενότητα* παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της διάβρωσης και ειδικότερα η διάβρωση των μεταλλικών κατασκευών και οι μέθοδοι της αντιδιαβρωτικής τους προστασίας. Τα οργανικά επιστρώματα, ως μια μέθοδος προστασίας των μεταλλικών επιφανειών από τη διάβρωση, εξετάζονται στη *δεύτερη ενότητα* και ειδικότερα τα είδη τους, η σύνθεσή τους, τα χαρακτηριστικά και οι μηχανισμοί προστασίας που παρέχονται από αυτά.

Στην *τρίτη ενότητα* εξετάζονται γενικότερα οι αναστολές διάβρωσης, τα είδη και η δράση τους και ειδικότερα οι πτητικοί αναστολές διάβρωσης και οι μηχανισμοί με τους οποίους προστατεύουν τις μεταλλικές επιφάνειες είτε σε διαλύματά τους είτε ως συστατικά στη σύνθεση των οργανικών επικαλύψεων. Επίσης αναφέρεται αναλυτικά ο μηχανισμός της προσρόφησης των πτητικών αναστολέων στις μεταλλικές επιφάνειες και οι ισόθερμες καμπύλες που τον περιγράφουν.

- Το πειραματικό μέρος απαρτίζεται από δέκα ενότητες.

- Στη *τέταρτη ενότητα* περιγράφεται ο σκοπός της παρούσας διατριβής και δίνεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

- Στη *πέμπτη ενότητα* παρουσιάζονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και στην *έκτη ενότητα* περιγράφονται οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας.

- Στην *έβδομη ενότητα* παρουσιάζεται η μελέτη του βαθμού προστασίας της επιφάνειας του σιδήρου με τη χρήση πτητικού αναστολέα διάβρωσης. Ειδικότερα διερευνάται η δυνατότητα προσρόφησης του πτητικού αναστολέα στη μεταλλική επιφάνεια από ηλεκτρολυτικά διαλύματα που περιείχαν αναστολέα σε συγκεντρώσεις αντίστοιχες με αυτές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αντιδιαβρωτικά επιστρώματα. Επίσης, προσδιορίζεται ο βαθμός προστασίας που παρέχει ο αναστολέας και η εξάρτησή του από τη συγκέντρωσή του στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Προσδιορίζεται το κλάσμα επικάλυψης της επιφάνειας από τον

αναστολέα και η εξάρτηση του κλάσματος επικάλυψης από την συγκέντρωσή του. Μελετάται η κινητική της προσρόφησης εξετάζοντας και καθορίζοντας τις παραμέτρους προσρόφησης μέσω του μαθηματικού μοντέλου που προσομοιάζει το μηχανισμό του φαινομένου. Τέλος, παρουσιάζονται οι μικροσκοπικές παρατηρήσεις που επιβεβαίωσαν οπτικά την παρουσία και παραμονή του αναστολέα στην μεταλλική επιφάνεια.

- Στη *όγδοη ενότητα* παρουσιάζεται η μελέτη της ανθεκτικότητας των οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν πτητικούς αναστολείς διάβρωσης μέσω της εκτίμησης των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων. Δίνονται τα αποτελέσματα του προσδιορισμού της διαπερατότητας σε υδρατμούς και της υδατοπερατότητας των οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν πτητικό αναστολέα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Επίσης δίνονται τα αποτελέσματα των μηχανικών δοκιμών στις επικαλύψεις VCI,VCIN και ΑΣ για τη δοκιμή της σταυροειδούς χάραξης καθώς και αυτά της εφελκυστικής τάσης αποκόλλησης και της αντοχής σε κάμψη με conical mandrel για τις επικαλύψεις VCI και VCIN.

- Στην *ένατη ενότητα* παρουσιάζεται η μελέτη της αποτελεσματικότητας των εξεταζόμενων επικαλύψεων (VCI,VCIN,ΑΣ) έναντι της διάβρωσης. Δίνονται τα αποτελέσματα του βαθμού προστασίας που παρέχουν αυτές οι επικαλύψεις στη μεταλλική επιφάνεια έναντι της διάβρωσης, μέσω του σταθμικού προσδιορισμού της απώλειας μάζας συναρτήσει του χρόνου έκθεσής τους σε διαφορετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα (υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο και ατμοσφαιρικό περιβάλλον).

- Στη *δέκατη ενότητα* παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης και του χαρακτηρισμού των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των εξεταζόμενων επικαλύψεων που περιέχουν πτητικό αναστολέα διάβρωσης στη σύνθεσή τους, καθώς και της επικάλυψης με ανόργανο μετατροπέα οξειδίων του σιδήρου, με την εκτίμηση ηλεκτροχημικών παραμέτρων που προκύπτουν από την εφαρμογή των ηλεκτροχημικών τεχνικών της γραμμικής πόλωσης και της τεχνικής Tafel. Επίσης, δίνονται τα αποτελέσματα από την εξέταση της μεταβολής του δυναμικού διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης των επικαλυμμένων δοκιμίων στα διαφορετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα.

ABSTRACT

The aim of this thesis is the study of the resistance of organic coatings containing volatile corrosion inhibitors and their anticorrosive performance when applied to steel surfaces.

In particular, the potential absorption ability of a volatile corrosion inhibitor (VpCI) on a chemically clean steel surface was initially investigated. The volatile corrosion inhibitor contained, as the main ingredient, a mixture of alkanolamines and studied at NaCl-inhibitor solutions with different concentrations (0-4% v/v) of inhibitor similar to those used to manufacture organic coatings in industry.

On the above electrolyte solutions the efficiency of corrosion inhibition on steel was estimated by experimentally calculating the corrosion current density as well as the dependence of the corrosion current on the inhibitor concentration.

Finally, the degree of surface coverage and its dependence on the inhibitor concentration were also estimated. In addition, the adsorption parameters were studied and determined by the adsorption isotherm that describes the inhibition action.

The inhibition effect of different inhibitor concentrations were observed on the steel surface using scanning electron microscopy.

The corrosion protection on a steel surface, offered by both the adsorbed inhibitor and the organic coatings containing a volatile corrosion inhibitor, were studied on two types of steel, i.e. concrete reinforcement bars and flat plate test panels of St32 steel which were exposed to the atmospheric environment and immersed on aqueous solution of NaCl 3.5% v/v.

The anticorrosive behavior of the volatile corrosion inhibitor in two organic coating systems (VCI and VCIN) was studied. For reasons of comparison, the protection offered both by a coating system based on rust converter technology and a commercial anticorrosive primer were studied. All coating systems were compared to standard specimens with uncoated and chemically clean surfaces.

The effectiveness and characterization of the resulting anticorrosive properties of the studied coatings were evaluated using the following methods:

- Linear Polarisation Resistance technique
- Tafel technique,
- Half- cell potential measurements vs time.
- Weight loss measurements

The resistivity of the organic coating systems with volatile corrosion inhibitors (VCI and VCIN) were studied through the estimation of their physicochemical properties.

- Vapor-water transmission rate
- Liquid water transmission rate

Also, the mechanical properties of these two coating systems were evaluated in comparison with the rust converter coating system.

- Estimation of coating system adhesion by the cross cut test
- Estimation of coating system adhesion by the pull-off test

- Estimation of coating system flexibility by the Conical mandrel bend test.

Summarizing the main outcomes from this thesis it is concluded that:

1. from the study of the action mechanism of volatile corrosion inhibitors at the metal-inhibitor interface it is proved that:
 - the inhibitor is adsorbed at the metal surface reducing the active surface thus slowing down corrosion.
 - the maximum degree of protection is achieved for inhibitor concentrations of 3-4%.
 - the adsorption of the inhibitor on the steel surface obeys a Langmuir adsorption isotherm and therefore it can be assumed that a thin mono molecular protective film is formed at the metal surface.
2. from the study of the organic coating systems containing volatile inhibitors it is concluded that:
 - these coating systems offer significant protection to steel against the different environments that they were exposed.
 - the addition of vapor phase corrosion inhibitors in their formulation does not affect the physicochemical and mechanical properties of the coatings.
 - As reduction and even disappearance from the coating manufacturing industry of toxic anticorrosion pigments such as chromates, has manifested, the incorporation of VpCI's in the manufacturing of coatings provide an excellent alternative.
 - Such coatings can be widely used for steel structures but also for the protection of the lap splicing length of longitudinal concrete reinforcement bars. In the latter case, a 10% reduction in bonding between rebars and concrete was observed.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--|----|
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ | 7 |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | 9 |
| ABSTRACT | 13 |
| A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 25 |
| 1. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ | 25 |
| 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 25 |
| 1.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ | 25 |
| 1.3 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ | 26 |
| 1.4 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΝΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΣΕ ΕΝΑ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ | 28 |
| 1.5 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ | 29 |
| 1.6 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ | 31 |
| 1.6.1 Ηλεκτροχημική ή υγρή διάβρωση | 32 |
| 1.6.2 Ξηρή διάβρωση | 34 |
| 1.7 ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ | 35 |
| 1.8 ΜΟΡΦΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ | 37 |
| 1.8.1 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (Uniform or General Corrosion) | 38 |
| 1.8.2 Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting corrosion) | 38 |
| 1.8.3 Διάβρωση σε σχισμές (Crevice Corrosion) | 39 |
| 1.8.4 Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση (Galvanic or two metal corrosion) ... | 40 |
| 1.8.5 Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular corrosion) | 40 |
| 1.8.6 Εκλεκτική προσβολή (Selective attack) | 41 |
| 1.8.7 Διάβρωση εκτριβής (Erosion Corrosion) | 42 |
| 1.8.8 Σπηλαιώδης διάβρωση (Cavitation Corrosion) | 42 |
| 1.8.9 Διάβρωση από τριβή (Fetting Corrosion) | 42 |
| 1.8.10 Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking) | 43 |
| 1.8.11 Βλάβη από υδρογόνο (Hydrogen damage) | 43 |
| 1.8.12 Θερμογαλβανική διάβρωση (thermogalvanic corrosion) | 44 |
| 1.8.13 Διάβρωση κόπωσης (Corrosion fatigue) | 44 |
| 1.8.14 Βιολογική διάβρωση (Biological corrosion) | 44 |
| 1.8.15 Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής (Stray Current Corrosion) | 45 |
| 1.8.16 Διάβρωση μετάλλων στην ατμόσφαιρα | 45 |
| 1.8.17 Διάβρωση μετάλλων σε περιβάλλον χλωριόντων | 48 |

| | |
|---|-----------|
| 1.9 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ | 51 |
| 1.9.1 Τροποποιήσεις του μετάλλου | 51 |
| 1.9.2 Τροποποιήσεις του περιβάλλοντος | 51 |
| 1.9.3 Τροποποιήσεις του ηλεκτροδιακού δυναμικού μετάλλου- περιβάλλοντος.. | 52 |
| 1.9.3.1 Καθοδική προστασία | 52 |
| 1.9.3.2 Ανοδική προστασία | 55 |
| 1.9.3.3 Χρήση επιστρωμάτων | 55 |
| 1.9.3.4 Συνδυασμός καθοδικής προστασίας και μονωτικού επιστρώματος..... | 55 |
| 2. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ | 59 |
| 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 59 |
| 2.2 ΕΙΔΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ | 59 |
| 2.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ..... | 59 |
| 2.3.1 Συνδετικό | 59 |
| 2.3.1.1 Αλκυδικές Ρητίνες | 61 |
| 2.3.1.1.1 Ξηραϊνόμενες με αέρα | 63 |
| 2.3.1.1.2 Ξηραϊνόμενες σε φούρνο | 64 |
| 2.3.1.1.3 Πλαστικοποιημένες..... | 64 |
| 2.3.1.1.4 Τροποποιημένες..... | 65 |
| 2.3.1.2 Ακρυλικές Ρητίνες | 66 |
| 2.3.1.3 Αμινορητίνες | 69 |
| 2.3.1.4 Εποξειδικές Ρητίνες | 70 |
| 2.3.1.5 Βινυλικές Ρητίνες | 71 |
| 2.3.1.6 Πολυουρεθάνες | 72 |
| 2.3.1.7 Παράγωγα Φυσικού και Τεχνητού Καουτσούκ | 72 |
| 2.3.1.7.1 Κυκλοκαουτσούκ | 72 |
| 2.3.1.7.2 Χλωριωμένο φυσικό-συνθετικό καουτσούκ | 73 |
| 2.3.1.8 Χλωριωμένα Πολυμερή | 74 |
| 2.3.1.9 Κυτταρίνη | 75 |
| 2.3.2 Διαλύτες | 76 |
| 2.3.3 Πιγμέντα | 78 |
| 2.3.3.1 Ανόργανα Αντιδιαβρωτικά Πιγμέντα | 78 |
| 2.3.3.2 Οικολογικά πιγμέντα | 80 |
| 2.3.4 Πληρωτικά Υλικά | 82 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 2.3.5 | Πρόσθετα | 82 |
| 2.4 | ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ | 83 |
| 2.5 | ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ | 83 |
| 2.6 | ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ | 84 |
| 2.7 | ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΜΕΣΩ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ | 84 |
| 2.7.1 | Προστασία με δράση φράγματος | 85 |
| 2.7.2 | Προστασία με παροχή αναστολέων διάβρωσης | 86 |
| 2.7.3 | Προστασία με θυσιαζόμενα επιστρώματα | 86 |
| 2.8 | ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ | 87 |
| 3. | ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ | 93 |
| 3.1 | ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 93 |
| 3.2 | ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ | 93 |
| 3.2.1 | Ανοδικοί αναστολείς | 94 |
| 3.2.2 | Καθοδικοί αναστολείς | 95 |
| 3.2.3 | Μικτοί αναστολείς | 95 |
| 3.2.4 | Διαχεόμενοι αναστολείς διάβρωσης | 97 |
| 3.2.5 | Αναστολείς ρόφησης | 97 |
| 3.2.6 | Αναστολείς παθητικοποίησης | 99 |
| 3.2.7 | Αναστολείς κατακρήμνισης | 100 |
| 3.2.8 | Αναστολείς απομάκρυνσης του οξειδωτικού | 100 |
| 3.2.9 | Μίγματα αναστολέων | 101 |
| 3.3 | ΠΤΗΤΙΚΟΙ ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ | 101 |
| 3.3.1 | Μηχανισμός δράσης πτητικών αναστολέων διάβρωσης | 103 |
| 3.3.1.1 | Επίδραση της τάσης ατμών | 104 |
| 3.3.1.2 | Επίδραση της υγρασίας και του pH | 107 |
| 3.4 | ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ | 109 |
| 3.4.1 | Κινητική της προσρόφησης | 111 |
| 3.4.2 | Ισόθερμες προσρόφησης | 113 |
| 3.4.2.1 | Ισόθερμη Langmuir | 113 |
| 3.4.2.2 | Ισόθερμη Freundlich | 115 |
| 3.4.2.3 | Ισόθερμη BET | 116 |
| 3.4.2.4 | Ισόθερμη Frumkin | 116 |

| | |
|--|-----|
| B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 121 |
| 4. ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ | 121 |
| 4.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ..... | 123 |
| 5. ΥΛΙΚΑ | 127 |
| 5.1 ΕΙΔΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ..... | 127 |
| 5.1.1 Επίπεδα δοκίμια χάλυβα | 127 |
| 5.1.2 Χάλυβας οπλισμού σκυροδέματος (Χ.Ο.Σ) | 127 |
| 5.1.3 Δοκίμια αλουμινίου | 128 |
| 5.1.4 Δοκίμια ψημένου τεχνητού πωρόλιθου | 129 |
| 5.2 ΠΤΗΤΙΚΟΣ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ VPCI (VAPOR PHASE CORROSION INHIBITOR)..... | 129 |
| 5.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ..... | 130 |
| 5.3.1 Οργανική επικάλυψη με πτητικό αναστολέα (VCI) | 130 |
| 5.3.2 Οργανική επικάλυψη με πτητικό αναστολέα (VCIN) | 133 |
| 5.3.3 Αντιδιαβρωτικό αστάρι μετάλλων | 133 |
| 5.3.4 Επικάλυψη με ανόργανο μετατροπέα οξειδίων του σιδήρου | 134 |
| 5.4 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗΣ | 135 |
| 5.5 ΠΑΧΥΜΕΤΡΗΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ | 135 |
| 6. ΜΕΘΟΔΟΙ | 141 |
| 6.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ .. | 141 |
| 6.1.1 Προσδιορισμός της διαπερατότητας σε υδρατμούς | 141 |
| 6.1.2 Προσδιορισμός της υδατοπερατότητας | 142 |
| 6.1.3 Προσδιορισμός της πρόσφυσης του επιστρώματος | 142 |
| 6.1.3.1 Δοκιμή σταυροειδούς χάραξης (cross cut test) | 142 |
| 6.1.3.2 Προσδιορισμός της πρόσφυσης μέσω της ελάχιστης εφελκυστικής τάσης αποκόλλησης (Pull of test) | 145 |
| 6.1.4 Αντοχή σε κάμψη (Bending – Conical Mandrel) | 146 |
| 6.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ..... | 148 |
| 6.2.1 Μη επιταχυνόμενες δοκιμές | 148 |
| 6.2.1.1 Σταθμικός προσδιορισμός απώλειας μάζας | 148 |
| 6.2.2 Επιταχυνόμενες δοκιμές | 149 |
| 6.2.2.1 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι | 149 |
| 6.2.2.1.1 Δυναμικό διάβρωσης και χρονική εξέλιξή του..... | 150 |
| 6.2.2.1.2 Καμπύλες πόλωσης | 150 |

| | |
|---|-----|
| 6.2.2.1.3 Τεχνική γραμμικής πόλωσης..... | 151 |
| 6.2.2.1.4 Τεχνική προεκβολής της ευθείας Tafel | 154 |
| 6.2.2.1.5 Κυκλική Βολταμετρία..... | 155 |
| 6.2.2.1.6 Ηλεκτροχημικός προσδιορισμός του ρυθμού διάβρωσης | 156 |
| 6.2.2.1.7 Μέθοδος ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης..... | 157 |
| 6.3 ΟΠΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ - ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ | 162 |
| 7. ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΔΡΑΣΗΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ | |
| ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ | 167 |
| 7.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ..... | 167 |
| 7.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ..... | 168 |
| 7.2.1 Κυκλική Βολταμετρία | 168 |
| 7.2.2 Τεχνική Tafel | 170 |
| 7.2.3 Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Σύνθετης Αντίστασης | 171 |
| 7.2.4 Ισόθερμη Προσρόφησης | 172 |
| 7.2.5 Μικροσκοπική παρατήρηση - Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης | 173 |
| 7.3 1ο ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ..... | 177 |
| 8. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ | |
| ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ | 181 |
| 8.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ | 181 |
| 8.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ | 181 |
| 8.2.1 Προσδιορισμός της διαπερατότητας σε υδρατμούς | 181 |
| 8.2.2 Προσδιορισμός της υδατοπερατότητας | 186 |
| 8.2.3 Εκτίμηση της πρόσφυσης των επικαλύψεων με τη δοκιμή της σταυροειδούς χάραξης (Cross cut test) | 189 |
| 8.2.4 Εκτίμηση της πρόσφυσης των επικαλύψεων μέσω της εφελκυστικής τάσης αποκόλλησης (Pull of test) | 194 |
| 8.2.5 Αντοχή σε κάμψη (Bending –Conical mandrel) | 197 |
| 8.3 2ο ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ | 199 |
| 9. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ | |
| ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΜΗ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ | 203 |
| 9.1 ΣΤΑΘΜΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΜΑΖΑΣ..... | 203 |
| 9.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ | 204 |
| 9.2.1 Απώλεια μάζας χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο | 204 |

| | | |
|---|---|------------|
| 9.2.2 | Απώλεια μάζας χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος εκτεθειμένων στην ατμόσφαιρα |212 |
| 9.2.3 | Απώλεια μάζας επίπεδων δοκιμίων χάλυβα εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο |218 |
| 9.2.4 | Απώλεια μάζας επίπεδων δοκιμίων χάλυβα εκτεθειμένων στην ατμόσφαιρα. |226 |
| 9.3 | 3 ^ο ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ | 231 |
| 10. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ | | |
| ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ .. | | 235 |
| 10.1 | ΥΛΙΚΑ -ΜΕΘΟΔΟΙ | 235 |
| 10.2 | ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ | 236 |
| 10.2.1 | Μετρήσεις της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος |236 |
| 10.2.2 | Μετρήσεις της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα |240 |
| 10.2.3 | Προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο |244 |
| 10.2.4 | Προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο |261 |
| 10.2.5 | Προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος εκτεθειμένων στην ατμόσφαιρα |276 |
| 10.2.6 | Προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα εκτεθειμένων στην ατμόσφαιρα . | 290 |
| 10.3 | 4 ^ο ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ..... | 303 |
| 11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ | | 307 |
| 12. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ..... | | 318 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ | | 319 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι | | |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ | | |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ | | |

ΕΝΟΤΗΤΑ 1

ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα καλύτερα υλικά με τις άριστες μηχανικές ιδιότητες είναι μικρής χρησιμότητας αν η διάρκεια της ζωής τους σε συνθήκες για συγκεκριμένη χρήση δεν είναι ικανοποιητική.

Η αυξητική τάση στη χρήση των μετάλλων/κραμάτων σε πολλούς τομείς της τεχνολογίας, ακόμα και για ειδικές εφαρμογές, απαιτεί τον ιδιαίτερο σχεδιασμό τους ώστε να παρέχουν συγκεκριμένες ιδιότητες, με έμφαση στη προστασία τους από τη φθορά.

Η “φθορά” των μεταλλικών κατασκευών είναι αποτέλεσμα του φαινομένου της διάβρωσης που κύρια χαρακτηριστικά του είναι η πολυπλοκότητα, η απρόβλεπτη φύση του, ο τοποχημικός και τοποχρονικός χαρακτήρας του, η ευαισθησία του σε διάφορες συνθήκες και στην εναλλαγή τους, η ποικιλία των μορφών του που, μαζί με την ποικιλία των μεθόδων προστασίας που υπάρχουν και με την ποικιλία των συνθηκών εφαρμογής τους, καθιστούν κάθε περίπτωση διάβρωσης ιδιαίτερο πρόβλημα ^[1].

Η διαδικασία με την οποία θα αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της διάβρωσης θα πρέπει να συνδυάζει την απαίτηση για ελάττωση του κόστους με αυτή της βελτίωσης της ασφάλειας των μεταλλικών κατασκευών, του βιομηχανικού εξοπλισμού και της προστασίας των πλουτοπαραγωγικών πηγών.

1.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

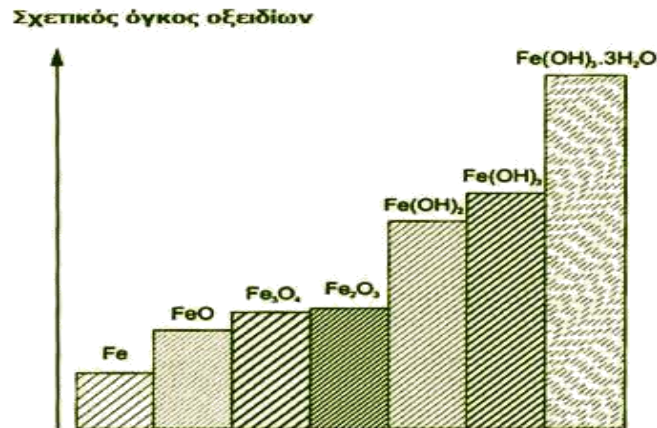
Στον όρο “διάβρωση” αποδίδονται διάφοροι ορισμοί, είτε σαν συναφή έκφραση της Επιστήμης της Διάβρωσης (Corrosion Science) που διάβρωση θεωρείται η αντίδραση ενός στερεού με το περιβάλλον του, είτε ως συναφή έκφραση της Μηχανικής της Διάβρωσης (Corrosion Engineering): *«Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του»* (ISO 8044 – 99) ^[1,2].

Ο όρος «διάβρωση» αφορά τη διεργασία και όχι το αποτέλεσμα, που είναι η «βλάβη από διάβρωση», η φθορά, η ζημιά. Με την έννοια της διάβρωσης, ως διεργασία είναι συνυφασμένη η ταχύτητα της διαβρωτικής δράσης, της προκαλούμενης φθοράς και η έκταση και η φύση της φθοράς σε σχέση με τη λειτουργία του σχετικού συστήματος.

Ως επιφάνεια που διαβρώνεται δεν εννοείται μόνο η γεωμετρική επιφάνεια, αλλά η πραγματική επιφάνεια, δηλαδή η γεωμετρική που σε αυτή ανήκουν και οι επιφανειακές ανωμαλίες, πόροι, ενεργά κέντρα και οι ενεργοί δρόμοι από αταξίες δομής. Τονίζεται ότι μόνο αυτή η επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων της διάβρωσης και όχι όλη η μάζα του σώματος, που παθαίνει διάβρωση.

Θα πρέπει επίσης να διευκρινιστεί ότι η απώλεια υλικού ως συνέπεια της διάβρωσης δεν σημαίνει πάντα ότι το βάρος του σώματος ελαττώνεται. Αντίθετα υπάρχουν περιπτώσεις όπου ο σχηματισμός στην επιφάνεια ενώσεων με έντονη πρόσφυση σε αυτή, έχει ως συνέπεια την αύξηση του βάρους του υλικού. Ως απώλεια υλικού εννοείται η απώλεια ως προς την αρχική του μορφή^[3].

Στο σχήμα 1.1 παρουσιάζεται ο σχετικός όγκος οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια του χάλυβα κατά τη διάβρωσή του.



Σχήμα 1.1: Σχετικός όγκος οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια διαβρωμένου χάλυβα.

1.3 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

Η σημασία της διάβρωσης είναι μεγάλη και καθορίζεται από τις συνέπειές της στην οικονομία των χωρών.

Συχνά παραδείγματα διάβρωσης είναι η διάβρωση οπλισμένου σκυροδέματος σε γέφυρες και αυτοκινητόδρομους, η καταστροφή μεταλλικών κατασκευών σε χημικά και πυρηνικά εργοστάσια. Είναι συχνό φαινόμενο κατά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, στους εναλλάκτες θερμότητας των ψυγείων, στη ναυπηγική βιομηχανία, στη βιομηχανία τροφίμων, στις μεταφορές, στην εξερεύνηση του διαστήματος, στα αμυντικά συστήματα.

Το κόστος της διάβρωσης είναι ιδιαίτερα υψηλό. Εκτιμάται κατά μέσο όρο στο 3,5% (2 - 4,5%) του ΑΕΠ ή στα 50-100\$ ανά κάτοικο χώρας με πολύ υψηλό δείκτη εκβιομηχάνισης. Οι υπολογισμοί αυτοί αφορούν μόνο στο άμεσο κόστος διάβρωσης και προστασίας, δηλαδή το κόστος για την προστασία και για την αντικατάσταση των κατασκευών που διαβρώθηκαν και γίνονται κατανοητοί από το γεγονός ότι η ποσότητα του σιδήρου που καταστρέφεται από διάβρωση κάθε χρόνο εκτιμάται στο 1/4 ή 1/3 της ετήσιας παραγωγής δηλαδή στο ύψος των 150.10⁶ τόνων το χρόνο ή 5 τόνων το δευτερόλεπτο^[1].

Το έμμεσο κόστος της διάβρωσης είναι επίσης σημαντικό. Περιλαμβάνει τις απώλειες στην παραγωγικότητα λόγω των διακοπών λειτουργίας, των καθυστερήσεων, των αποτυχιών, της προσφυγής σε ένδικα μέσα, και των φόρων του αυξημένου κόστους διάβρωσης.

Μία οικονομική ανάλυση του κύκλου ζωής σχετικά με το κόστος επισκευής μιας γέφυρας έδειξε ότι το κόστος της χαμένης παραγωγικότητας λόγω κυκλοφοριακής συμφόρησης είναι 10 φορές μεγαλύτερο από το άμεσο κόστος επισκευής. Έχει εκτιμηθεί ότι τα έμμεσα κόστη διάβρωσης είναι τουλάχιστον το ίδιο μεγάλα με τα άμεσα κόστη.

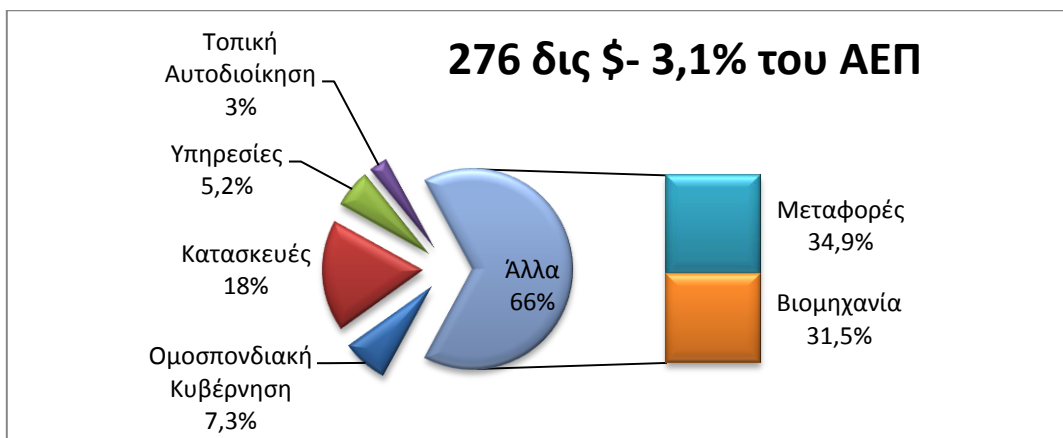
Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα για την εκτίμηση του κόστους της διάβρωσης στην εθνική οικονομία είναι οι ^[4, 5]:

- 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, στο άμεσο και το έμμεσο κόστος.

Η αμερικανική ομοσπονδία αυτοκινητόδρομων (US Federal Highway Administration) δημοσίευσε το 2002 μια έρευνα (Corrosion costs and preventive Strategies in the United States) που αφορά τα άμεση κόστη της μεταλλικής διάβρωσης σχεδόν σε κάθε βιομηχανική μονάδα των Η.Π.Α.

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 αντιμετώπιση 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.

Σύμφωνα με την έρευνα αυτή το 2002 το συνολικό άμεσο κόστος διάβρωσης στις Η.Π.Α ήταν σχεδόν 276 δισεκατομμύρια \$ (περίπου 3,1% του συνολικού εγχώριου προϊόντος) (Σχ. 1.2). Από αυτό το σύνολο, το 34,9% αφορά τις μεταφορές, το 31,5% αφορά τη βιομηχανία, το 18,1% τις κατασκευές, το 7,3% την ομοσπονδιακή κυβέρνηση, το 5,2% τις υπηρεσίες και το 3% την τοπική αυτοδιοίκηση ^[6, 7].



Σχήμα 1.2: Άμεσα κόστη διάβρωσης στις ΗΠΑ το 2002 ^[8]

Το κόστος της διάβρωσης αυξάνεται διαχρονικά από διάφορες αιτίες ^[1]:

- την απώλεια παραγωγής από τα διαβρωμένα τμήματα πριν τη συντήρηση τους ή από την αναστολή των εργασιών των εγκαταστάσεων και τους μεγάλους χρόνους συντήρησης και αντικατάστασης των διαβρωμένων τμημάτων.
- τη μείωση της απόδοσης της εγκατάστασης από συσσώρευση προϊόντων
- τις συχνά ενεργειακές απώλειες ως συνέπεια της διάβρωσης
- τις αυξημένες ανάγκες συνεχούς συντήρησης για αποφυγή αναστολής της παραγωγής
- γενικές απώλειες μη υπολογίσιμου πάντοτε κόστους αφού μπορεί να αφορούν μικρά μεν αλλά κρίσιμα τμήματα εγκαταστάσεων ή μπορεί να είναι αιτίες πρόκλησης ατυχημάτων

Για την Ελλάδα δεν υπάρχει στατιστική οικονομικών επιπτώσεων του φαινομένου της διάβρωσης. Όμως οι επιπτώσεις αυτές είναι εξαιρετικά μεγάλες, σε πολλούς τομείς (μεταφορές, βιομηχανία, κατασκευές) και αυτό εξαιτίας των παραγόντων που ακολουθούν:

- Η Ελλάδα βρίσκεται σε θαλασσινό περιβάλλον και έχει το μεγαλύτερο λόγο μήκους ακτών προς την επιφάνειά της, οι πόλεις της δεν απέχουν πολλά χιλιόμετρα από την θάλασσα και σε οποιοδήποτε σημείο της ανιχνεύεται στην ατμόσφαιρα χλωριούχο νάτριο, που μεταφέρεται με τους ανέμους με τη μορφή κολλοειδών διαστάσεων σταγονιδίων θαλασσινού νερού. Η διάβρωση από θαλασσινό νερό ή κοντά σε αυτό είναι ιδιαίτερα έντονη.
- Τα περισσότερα εργοστάσιά της είναι κοντά στις ακτές, για να χρησιμοποιούν θαλάσσιες συγκοινωνίες και πολλές φορές θαλασσινό νερό, όχι επαρκώς επεξεργασμένο, για θέρμανση ή ψύξη και άλλες βοηθητικές λειτουργίες.
- Η ρύπανση της ατμόσφαιρας σε πολλές πόλεις της είναι μεγάλη. ^[9]

1.4 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΝΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΣΕ ΕΝΑ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Όταν ένα μέταλλο βρεθεί σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον μπορεί να συμπεριφερθεί με έναν από τους παρακάτω τρόπους:

- Αδρανής συμπεριφορά : την συναντάμε στα ευγενή μέταλλα (π.χ χρυσός, ασήμι, πλατίνα). Η συμπεριφορά αυτή είναι αποτέλεσμα της θερμοδυναμικής σταθερότητας των μετάλλων σε αυτό το περιβάλλον δηλαδή η αντίδραση της διάβρωσης δεν πραγματοποιείται αυθόρμητα.
- Ενεργή συμπεριφορά : το μέταλλο διαβρώνεται. Η συμπεριφορά ενός μετάλλου σε ένα διάλυμα χαρακτηρίζεται ως ενεργή όταν το μέταλλο διαβρώνεται εντός του διαλύματος αυτού, δηλαδή διαλύεται μέσα στο διάλυμα και σχηματίζει διαλυτά μη προστατευτικά προϊόντα διάβρωσης. Τα προϊόντα αυτά δεν εμποδίζουν την συνέχιση της διάβρωσης και παρατηρείται μεγάλη απώλεια μάζας του υλικού.
- Παθητική συμπεριφορά: το μέταλλο διαβρώνεται με τη βύθιση του στο διάλυμα αλλά παράλληλα σχηματίζεται ένα αδιάλυτο προϊόν (ένα λεπτό προστατευτικό φιλμ) που δρα προστατευτικά και επιβραδύνει την αντίδραση της διάβρωσης οδηγώντας την σε χαμηλά επίπεδα. Η αντίσταση στη διάβρωση εξαρτάται από τη σταθερότητα του προστατευτικού στρώματος. Αν το στρώμα διαλυθεί στο διάλυμα ή παρουσιάσει ρωγμές σε κάποια σημεία τότε το μέταλλο μπορεί να αποκτήσει ενεργή συμπεριφορά. Μερικά μέταλλα που εμφανίζουν

αυτή τη συμπεριφορά είναι ο σίδηρος, το χρώμιο, το τιτάνιο, το νικέλιο και κράματα τους [10].

1.5 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Τα μέταλλα βρίσκονται στη φύση με τη μορφή οξειδίων-ενώσεων(ορυκτά) με ελάχιστες εξαιρέσεις (χρυσός, λευκόχρυσος, υδράργυρος) και όχι ως στοιχεία. Από την ορυκτή τους μορφή τα μεταλλεύματα μετατρέπονται με μεθόδους της Εξαγωγικής Μεταλλουργίας σε μέταλλα.

Η μετατροπή αυτή δεν είναι διαδικασία αυθόρμητη, αλλά απαιτεί δαπάνη ενέργειας. Μέρος της ενέργειας αυτής με τη μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης (ΔF) ενέργειας μένει στα μέταλλα που παρασκευάστηκαν και έτσι αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια ($\Delta U = \Delta F + T\Delta S$), από την εσωτερική ενέργεια του αρχικού μεταλλεύματος. Αυτό έχει ως συνέπεια τα μέταλλα να έχουν την προδιάθεση, σύμφωνα με τον 2^ο νόμο της θερμοδυναμικής, προς αυθόρμητη ενεργειακή υποβάθμιση, με σχηματισμό των αρχικών ενεργειακά χαμηλής στάθμης μορφών τους. [1,11,12]

Θερμοδυναμικά η αυθόρμητη μεταροπή από μια μορφή σε μια άλλη προαπαιτεί την απελευθέρωση ενέργειας κατά την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης δράσης ή ταυτόσημα όσο αφορά τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs, ΔG , (ή ελεύθερης ενθαλπίας) την ισχύ της σχέσης :

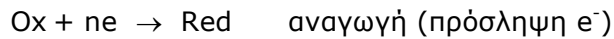
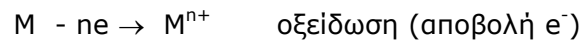
$$\Delta G_{ολ} < 0$$

Οι τιμές της μεταβολής της ελεύθερης ενθαλπίας για το σχηματισμό ορισμένων κοινών μεταλλικών οξειδίων παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1

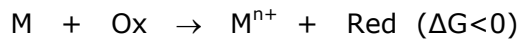
Πίνακας 1.1: Πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία, ΔG° , ορισμένων οξειδίων / mole οξειδίου στους 300° K [1]

| | KJmol⁻¹ οξειδίου |
|------------------------------------|------------------------------------|
| Ag₂O | -10,8 |
| Cu₂O | -145 |
| PbO | -188 |
| NiO | -215 |
| FeO | -255 (στους 227°C) |
| ZnO | -319 |
| MgO | -570 |
| SiO₂ (χαλαζίας) | -824 |
| Cr₂O₃ | -986 |
| Al₂O₃ | -1578 |

Οι αντιδράσεις που εμφανίζονται κατά τη διάβρωση είναι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, δηλαδή εμπεριέχουν μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ ενός ηλεκτρονικού αγωγού (μέταλλο) και ενός ιοντικού (στερεός ή υγρός ηλεκτρολύτης) και έχουν ως αποτέλεσμα την οξείδωση του μετάλλου (M) και την αναγωγή ενός οξειδωτικού O_x σύμφωνα με τα ακόλουθα:



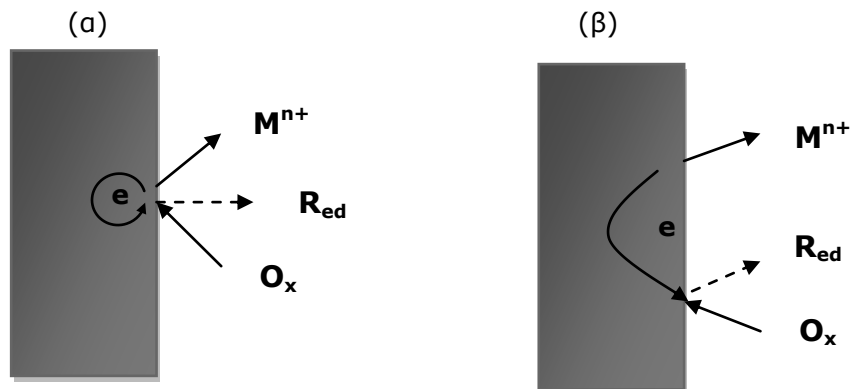
Συνολικά:



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.

Η προσβολή μιας μεταλλικής επιφάνειας λόγω διάβρωσης διακρίνεται σε **ομοιόμορφη** και **εντοπισμένη**, ανάλογα με την σχετική μεταξύ τους θέση των ανοδικών και καθοδικών περιοχών ^[1, 13].

- 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 (σχ. 1.3α).
- 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 (σχ. 1.3β).



Σχήμα 1.3 : Τύποι διάβρωσης : (α) ομοιόμορφη , (β) εντοπισμένη ^[1]

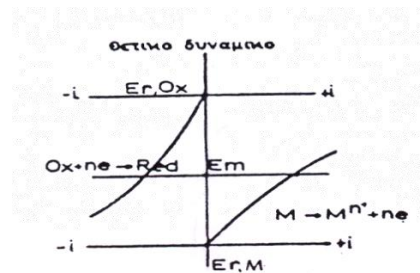
Οι προϋποθέσεις για την πραγματοποίηση μιας διαβρωτικής δράσης βασίζονται στη θεωρία της εντοπισμένης διάβρωσης και στην θεωρία των μικτών δυναμικών ^[1, 14]:

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

Όταν ένα μέταλλο (στο οποίο μπορεί να εμφανίζονται περιοχές διαφορετικής κατάστασης ως 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, για παράδειγμα 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: $i = i_1S_1/S + i_2S_2/S$.

• **Θεωρία των μικτών δυναμικών:**

Αναγκαία και ικανή συνθήκη για την εμφάνιση της διάβρωσης είναι το να συμβαίνουν ταυτόχρονα στην διεπιφάνεια μετάλλου-περιβάλλοντος 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 (Σχ. 1.4).

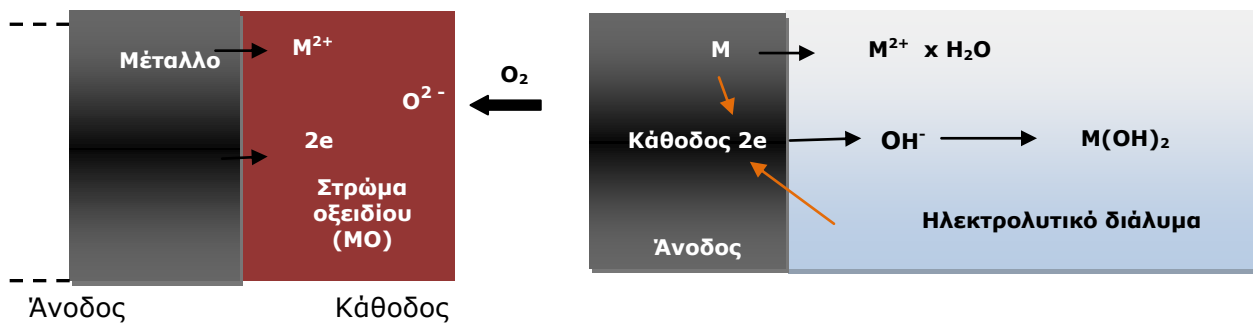


Σχήμα 1.4: Σχετική θέση ηλεκτροδιακών δυναμικών ισορροπίας σε συνθήκες διάβρωσης ^[1]

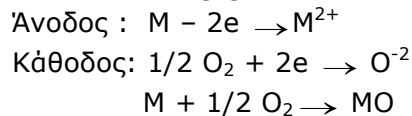
1.6 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Ανάλογα με το διαβρωτικό περιβάλλον, η διάβρωση διακρίνεται σε:

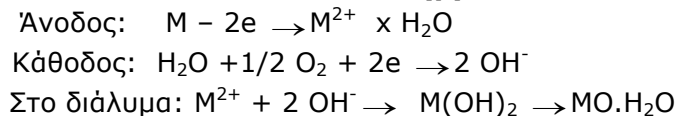
- Υγρή ή ηλεκτροχημική διάβρωση, κατά την οποία το υλικό εκτίθεται σε υγρό περιβάλλον (π.χ υγρασία, υδατικά διαλύματα, κ.λ.π) (Σχ. 1.5β)
- Ξηρή ή χημική διάβρωση, κατά την οποία το υλικό εκτίθεται, απουσία νερού ή υδατικού περιβάλλοντος, σε οξειδωτικό αέριο (πχ. οξυγόνο, αλογόνα, ατμοί θείου κ.λ.π) σε θερμοκρασία δωματίου ή συνθηθέστερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Σχ. 1.5α).



(α)



(β)



Σχήμα 1.5 : Σχηματική απεικόνιση διαδικασιών **(α)** ξηρής διάβρωσης , **(β)** υγρής διάβρωσης ενός δισθενούς μετάλλου ^[14]

1.6.1 Ηλεκτροχημική η υγρή διάβρωση

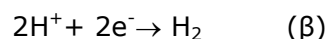
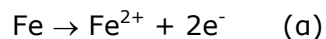
Ο όρος «υγρή» περιλαμβάνει όλες τις δράσεις στο μηχανισμό των οποίων υπεισέρχεται υγρό περιβάλλον. (π.χ υγρασία, υδατικά διαλύματα, έδαφος). Τα φαινόμενα υπέρτασης συνδέονται με συστήματα όπου δύο ή περισσότερες ηλεκτροχημικές δράσεις συμβαίνουν ταυτόχρονα στο ίδιο ηλεκτρόδιο. Τα συστήματα αυτά είναι γνωστά σαν διπλά ή πολλαπλά ή μικτά ηλεκτρόδια.

Στην απλούστερη περίπτωση οι ηλεκτροχημικές δράσεις (ανοδική-οξειδωση και καθοδική-αναγωγή) είναι μη ανταγωνιστικές, δηλαδή μπορούν να συμβούν ταυτόχρονα και ανεξάρτητα η μία από την άλλη σε όλα τα σημεία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Τότε, η συνολική πυκνότητα ρεύματος i , που διατρέχει το ηλεκτρόδιο ισούται με το άθροισμα των μερικών πυκνοτήτων ρεύματος i_{ox} και i_{red} που αντιστοιχούν στην ανοδική και καθοδική δράση αντίστοιχα.

$$i = i_{ox} + i_{red}$$

Αν το σύστημα δεν διαρρέεται από ρεύμα αποκτά το **δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ή δυναμικό διάβρωσης E_{corr}** , και είναι το δυναμικό που το μέταλλο αποκτά αυθόρμητα όταν εκτεθεί στο διαβρωτικό περιβάλλον. Το δυναμικό αυτό προσδιορίζεται από την συνθήκη ότι το ανοδικό ρεύμα, i_{ox} , και το καθοδικό ρεύμα, i_{red} , είναι ίσα και αντίθετα (ομοιόμορφη διάβρωση), δηλαδή $i_{ox} = -i_{red}$.

Για τον προσδιορισμό του δυναμικού και ρεύματος διάβρωσης θα εξεταστεί ως παράδειγμα η συμπεριφορά του σιδήρου σε ένα διάλυμα αραιού υδροχλωρικού οξέος. Σύμφωνα με την 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 μεταφορά φορτίου. Τότε ισχύει η εξίσωση Butler-Volmer για κάθε μια από τις δύο δράσεις:

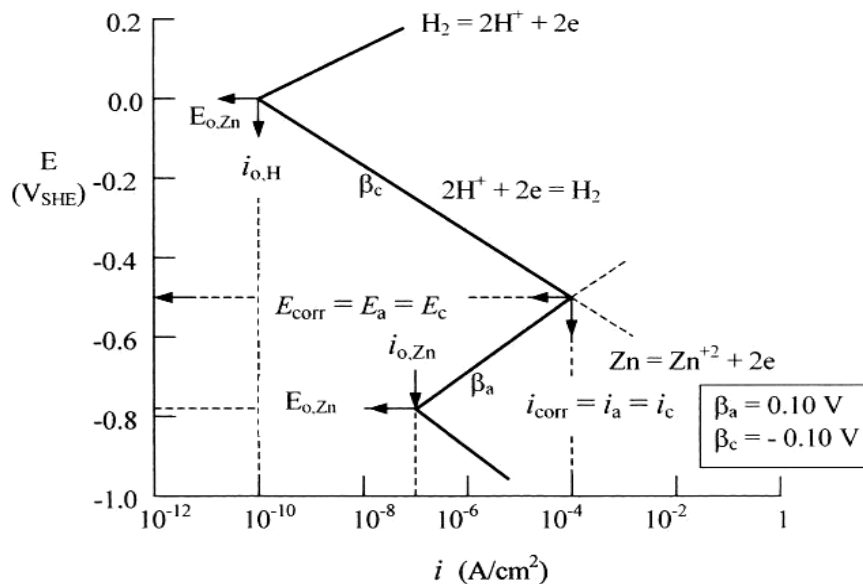
$$i_{Fe} = i_{o,Fe} \exp\left(\frac{\eta_{Fe}}{\beta_{a,Fe}}\right) - i_{o,Fe} \exp\left(-\frac{\eta_{Fe}}{\beta_{c,Fe}}\right) = i_{a,Fe} + i_{c,Fe} \quad (1.1)$$

$$i_H = i_{o,H} \exp\left(\frac{\eta_H}{\beta_{a,H}}\right) - i_{o,H} \exp\left(-\frac{\eta_H}{\beta_{c,H}}\right) = i_{a,H} + i_{c,H} \quad (1.2)$$

όπου $i_{o,Fe}$ και $i_{o,H}$, οι πυκνότητες ρεύματος ανταλλαγής για τις δράσεις (1,2) αντίστοιχα. $(1/\beta_a) = \alpha nF/RT$, $(1/\beta_c) = \beta nRT$, με α, β συντελεστές μεταφοράς, και $\eta_{Fe} = E - E_{r,Fe}$, $\eta_H = E - E_{r,H}$.

Οι καμπύλες πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού για κάθε μια από τις παραπάνω δράσεις παρουσιάζονται στο σχήμα 1.6 αντίστοιχα για την περίπτωση του ψευδαργύρου.

Τα διαγράμματα αυτά ονομάζονται «**διαγράμματα διάβρωσης**» ή «**διαγράμματα Evans**». Κάθε δράση έχει ένα δυναμικό ισορροπίας ($E_{Zn/Zn^{+2}}$ και E_{H_2/H^+}) και ένα αντίστοιχο ρεύμα ισορροπίας ($i_{o,Zn/Zn^{+2}}$ και $i_{o,H_2/H^+}$). Όταν το μέταλλο βυθιστεί στο διάλυμα θα αποκτήσει αυθόρμητα δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος ή δυναμικό διάβρωσης E_{cor} ή μικτό δυναμικό. Το δυναμικό αυτό διάβρωσης 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 μας δίνει το E_{cor} . Το σημείο αυτό είναι το μόνο σημείο του συστήματος που η συνολική ταχύτητα οξειδωσης είναι ίση με τη συνολική ταχύτητα αναγωγής [15].



Σχήμα 1.6: Σχηματική παράσταση της ηλεκτροδιακής κινητικής συμπεριφοράς Zn σε διάλυμα HCl [16].

Από τα παραπάνω, για το παράδειγμα του σιδήρου, φαίνεται ότι όταν το δυναμικό του συστήματος ισούται με το δυναμικό διάβρωσης, για το εξωτερικό ρεύμα ισχύει η σχέση:

$$i = i_{Fe} + i_H = 0 \quad (1.3)$$

Θεωρώντας ότι μπορούμε να αγνοήσουμε το ανοδικό ρεύμα της αναγωγής του υδρογόνου και το καθοδικό ρεύμα της οξειδωσης του σιδήρου, τότε έχουμε:

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,H} = 0 \quad (1.4)$$

και για $E = E_{cor}$ έχουμε:

$$i_{a,Fe} + i_{c,H} = 0 \quad (1.5)$$

$$i_{a,Fe} = -i_{c,H} = i_{cor} \quad (1.6)$$

Συνεπώς στο δυναμικό διάβρωσης αντιστοιχεί η πυκνότητα ρεύματος i_{cor} που ονομάζεται πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, η οποία δίνει την ταχύτητα διάλυσης ενός μετάλλου και εξαρτάται από κινητικές παραμέτρους. Από τις σχέσεις (1.1,1.2,1.6) προκύπτει η σχέση:

$$i_{cor} = i_{o,Fe} \exp\left(\frac{E_{cor} - E_{r,Fe}}{\beta_{a,Fe}}\right) = i_{o,H} \exp\left(-\frac{E_{cor} - E_{r,H}}{\beta_{c,H}}\right) \quad (1.7)$$

Και από τις (1.1,1.2,1.7) προκύπτει η σχέση:

$$i = i_{o,Fe} \exp\left(\frac{E - E_{r,Fe}}{\beta_{a,Fe}}\right) = i_{o,H} \exp\left(-\frac{E - E_{r,H}}{\beta_{c,H}}\right) \quad (1.8)$$

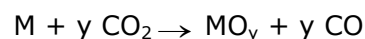
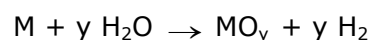
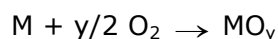
Και από τις σχέσεις (1.6,1.7,1.8) προκύπτει τελικά :

$$i = i_{cor} \exp\left(\frac{\xi}{\beta_{a,Fe}}\right) = i_{cor} \exp\left(-\frac{\xi}{\beta_{c,H}}\right) \quad (1.9)$$

Η σχέση αυτή είναι γνωστή και ως εξίσωση Butler-Volmer για μικτό ηλεκτρόδιο, όπου το $E - E_{cor} = \xi$ αναφέρεται ως «πόλωση» στην περίπτωση της διάβρωσης.

1.6.2 Ξηρή διάβρωση

Η ξηρή διάβρωση συμβαίνει απουσία υδατικού περιβάλλοντος και αναφέρεται στην περίπτωση έκθεσης ενός μετάλλου σε ένα οξειδωτικό αέριο σε θερμοκρασία δωματίου ή σε υψηλές θερμοκρασίες, που μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό μεταλλικών οξειδίων σύμφωνα με τις δράσεις:



Το στρώμα του οξειδίου μπορεί να είναι προστατευτικό ή μη. Στα περισσότερα συστήματα τα στερεά προϊόντα διάβρωσης (π.χ. μεταλλικά οξείδια) φτιάχνουν είτε ένα λεπτό στρώμα (φιλμ), είτε ένα φλοιό ή απλώς μια επιφανειακή αμαύρωση.

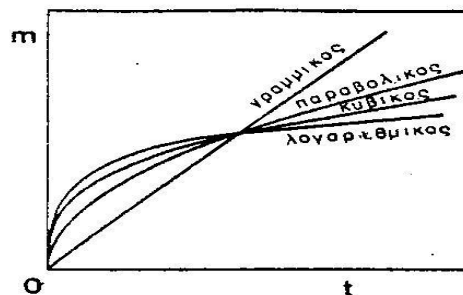
Αν το στρώμα του οξειδίου είναι προστατευτικό, η ταχύτητα διάβρωσης θα ελαττωθεί σε βαθμό που εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα του στρώματος να δρα σαν φράγμα συνέχισης της ανοδικής δράσης. Αυτό συμβαίνει όταν το οξείδιο δεν είναι πορώδες, δεν εμφανίζει ρωγμές ή αποκολλήσεις, έχει καλή συνάφεια με το υπόστρωμα, προστατεύει σε υψηλές θερμοκρασίες, έχει 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. 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 ^[1,13].

1.7 ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Σημαντική παράμετρος των μετάλλων από τεχνολογική άποψη είναι η ταχύτητα διάβρωσης, η οποία εκφράζεται είτε από τη μάζα (m) του οξειδίου που σχηματίζεται στη μονάδα της επιφάνειας, είτε από το πάχος (ψ) του στρώματος που σχηματίζεται σε χρόνο t .

Οι κυριώτεροι εμπειρικοί νόμοι της ταχύτητας οξείδωσης είναι τέσσερεις: (α) ο γραμμικός (β) ο παραβολικός, (γ) ο λογαριθμικός και (δ) ο κυβικός. Σχηματικά δίνονται σε διάγραμμα αύξησης βάρους στη μονάδα της επιφάνειας στο διάγραμμα 1.1.

Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι η γραμμική ταχύτητα οξείδωσης είναι η λιγότερο επιθυμητή αφού η μάζα του οξειδίου που σχηματίζεται αυξάνει με σταθερή ταχύτητα με το χρόνο. Οι παραβολικές και λογαριθμικές ταχύτητες οξείδωσης είναι περισσότερο επιθυμητές για κράματα που χρησιμοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες σε οξειδωτικό περιβάλλον. Τα μέταλλα που οξειδώνονται λογαριθμικά (ή σύμφωνα με τον αντίστροφο λογαριθμικό νόμο) φθάνουν σε ένα (φαινομενικό) οριακό πάχος στρώματος (π.χ. αλουμίνιο στη θερμοκρασία περιβάλλοντος) και η ανάπτυξη του στρώματος αυτού σταματάει μετά από σύντομη έκθεση οπότε το υλικό κατέχει αυξημένη αντίσταση σε ατμοσφαιρική οξείδωση ^[1].



Διάγραμμα 1.1 : Νόμοι της ταχύτητας οξείδωσης ^[1]

Έχει καθιερωθεί η ταχύτητα διάβρωσης (corrosion rate) να εκφράζεται σε mils/έτος (mpy). Η ταχύτητα διάβρωσης των πιο χρήσιμων στην πράξη υλικών κυμαίνεται από 1 έως και 200mpy (ισχύει ότι 1mpy = 0,0254mm/yr). Ταχύτητες διάβρωσης που έχουν προσδιορισθεί με γραμμική πόλωση και άλλες ηλεκτροχημικές τεχνικές εκφράζονται ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος και μπορούν να μετατραπούν σε ταχύτητες διείσδυσης με την εξής σχέση που βασίζεται στο νόμο του Faraday:

$$\text{Ταχύτητα διείσδυσης από διάβρωση} = K \cdot AB \cdot i / Nd \quad (1.10)$$

Όπου AB το ατομικό βάρος του μετάλλου, i η πυκνότητα ρεύματος σε $\mu \text{ A/cm}^2$, n ο αριθμός των ανταλασσόμενων ηλεκτρονίων, D η πυκνότητα σε gr/cm^3 , K σταθερά (0,129 για εκφράσεις σε mpy).

Πίνακας 1.2 : Σύγκριση mpy με αντίστοιχες μετρικές εκφράσεις ^[1]

| Σχετική αντίσταση στη διάβρωση | mpy | mm/yr |
|--------------------------------|--------|----------|
| Εξαιρετική | < 1 | < 0,02 |
| Άριστη | 1-5 | 0,02-0,1 |
| Καλή | 5-20 | 0,1-0,5 |
| Αρκετά καλή | 20-50 | 0,5-1 |
| Ασήμαντη | 50-200 | 1-5 |
| Ανεπιθύμητη | 200+ | 5+ |

Ο πίνακας 1.4 που δείχνει τη σύγκριση των τιμών mpy με αντίστοιχες στο μετρικό σύστημα, έχει βασιστεί σε τυπικά σιδηρονικελιούχα κράματα. Για πιο ακριβή κράματα, ταχύτητες μεγαλύτερες από 5-20 mpy θεωρούνται συνήθως υπερβολικές. Για φτηνά υλικά με μεγάλες διατομές (π.χ. σώμα αντλίας από χυτοσίδηρο) ορισμένες φορές είναι αποδεκτές και ταχύτητες μεγαλύτερες από 200 mpy.

Οι σημαντικότεροι από τους παράγοντες του περιβάλλοντος που επηρεάζουν την ταχύτητα διάβρωσης είναι οι παρακάτω^[11,13]:

- **Θερμοκρασία:** Η ταχύτητα διάβρωσης αυξάνει γενικά με την θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius:

$$K = A \exp(-\Delta G^\#) / RT \quad (1.11)$$

Όπου $\Delta G^\#$ = ενέργεια ενεργοποίησης, A = παράγοντας συχνότητας, R = σταθερά αερίων, T = θερμοκρασία. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της διάβρωσης εξαρτάται από την επίδραση της στους παράγοντες που επηρεάζουν την διαβρωτική δράση (π.χ διαλυτότητα, διάχυση οξειδίου).

- **Ενεργή οξύτητα (pH):** Το pH του περιβάλλοντος επηρεάζει την ταχύτητα διάβρωσης γιατί μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά της καθοδικής δράσης (δυναμικό ισορροπίας, πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής) είτε γιατί μεταβάλλει τη διαλυτότητα των μετάλλων ή των προστατευτικών οξειδίων. Γενικά, όσο το pH απομακρύνεται από το ουδέτερο σημείο,

αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος που ασκεί αυξητική επίδραση στην ταχύτητα διάβρωσης.

- **Συγκέντρωση:** Η επίδραση της συγκέντρωσης του διαβρωτικού συστατικού εξαρτάται από τον συνδυασμό μετάλλου-περιβάλλοντος. Αν η καθοδική δράση ελέγχεται από τη διάχυση του οξυγόνου, το ρεύμα διάβρωσης ταυτίζεται με το οριακό ρεύμα διάχυσης το οποίο αυξάνεται με την συγκέντρωση του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Ελάχιστη επίδραση έχει η συγκέντρωση σε υλικά που εμφανίζουν παθητικότητα.
- **Ταχύτητα κίνησης του 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 φορτίου. Μπορεί όμως να προκαλέσει διάβρωση εκτριβής λόγω μηχανικής 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:** 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:** οι μεγάλες εντάσεις αυξάνουν ελάχιστα την ταχύτητα διάβρωσης, πιθανά επειδή διευκολύνεται ο σχηματισμός φυσαλίδων υδρογόνου ή επηρεάζεται η μορφή και δομή των προϊόντων διάβρωσης.
- **Ύπαρξη τριεπιφανείας:** Η ύπαρξη τριεπιφανείας 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:** Η ανομοιογένεια της επιφάνειας συνεπάγεται αύξηση της διάβρωσης λόγω δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων .
- **Πλαστικές παραμορφώσεις:** από μηχανικές ή θερμικές κατεργασίες οδηγούν στη δημιουργία, τοπικά, σημείων περισσότερο ανοδικών με αποτέλεσμα την εμφάνιση τοπικών γαλβανικών στοιχείων που επιταχύνουν την διάβρωση.
- **Μηχανικές τάσεις:** επιταχύνουν την διάβρωση και οδηγούν στην ψαθυρή θραύση της κατασκευής.

1.8 ΜΟΡΦΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

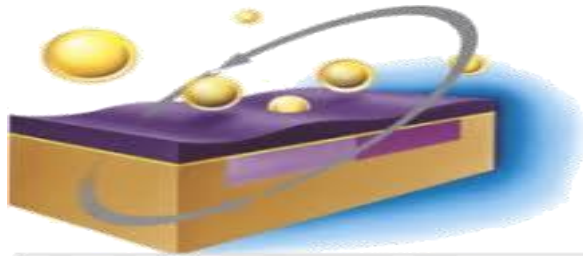
Ανάλογα με την μορφή και τους μηχανισμούς, μπορούμε να διακρίνουμε τα ακόλουθα είδη διάβρωσης ^[12,13,14,15,16,17, 17, 18].

1.8.1 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (Uniform or General Corrosion)

Είναι το πιο κοινό είδος διάβρωσης. Χαρακτηρίζεται από μια χημική ή ηλεκτροχημική δράση που προχωράει 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 (Σχ. 1.9).

Το φαινόμενο της διάβρωσης εμφανίζεται συνήθως όταν το μέταλλο είναι σε επαφή με οξύ ή διάλυμα, αλλά και με ξηρή ατμόσφαιρα (οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες). Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι από τα απλούστερα γιατί ο χρόνος ζωής των εγκαταστάσεων μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια με σχετικά απλές δοκιμές.

Αντιμετωπίζεται με (α) κατάλληλη επιλογή υλικών (β) προστατευτικά επιστρώματα, (γ) χρήση αναστολέων ή αλλαγή περιβάλλοντος (δ) ανοδική προστασία (ε) καθοδική προστασία.



Σχήμα 1.9: Σχηματική αναπαράσταση ομοιόμορφης διάβρωσης ^[19]

1.8.2 Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting corrosion)

Σε αυτό το είδος της διάβρωσης εμφανίζεται εκλεκτικός τοπικός σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης, ακόμα και όταν το μέταλλο ή κράμα έχει καλυφθεί με προστατευτικό επίστρωμα, ή εκλεκτική διάλυση της επιφάνειας. Έστω και αν η διάβρωση έχει σαν αρχικό στάδιο τον εκλεκτικό τοπικό σχηματισμό προϊόντος διάβρωσης, εξελίσσεται σε τοπική εκλεκτική διάλυση, δηλαδή σχηματίζονται εσοχές και κρατήρες (Σχ.1.10).

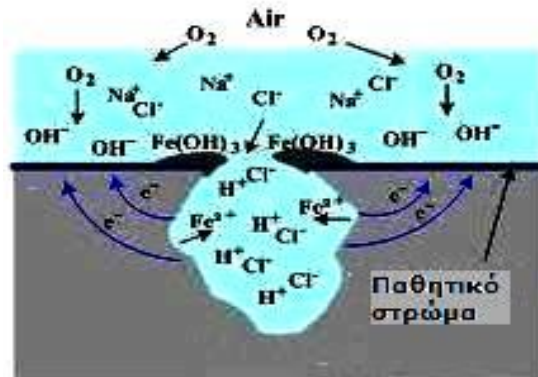
Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ένα από τα πιο καταστρεπτικά είδη γιατί προκαλεί καταστροφή των υλικών λόγω διάτρησης ακόμα και για πολύ μικρό, εκατοστιαίο ποσοστό απώλειας βάρους της κατασκευής. Είναι συχνά δύσκολο να διακρίνουμε τους βελονισμούς είτε λόγω του μικρού τους μεγέθους, είτε γιατί συχνά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

Είναι συχνά δύσκολο να διακρίνουμε τους βελονισμούς είτε λόγω του μικρού τους μεγέθους είτε γιατί συχνά καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης, όπως και να μετρήσουμε ποσοτικά την έκτασή τους.

Συνήθως οι βελονισμοί εμφανίζονται πρώτα στις οριζόντιες επιφάνειες και πολύ λιγότερο στις κάθετες. Το περιβάλλον που δημιουργεί κύρια απώλειες από βελονισμούς είναι τα διαλύματα χλωριόντων. Το νερό καθώς επίσης και πολλά υδατικά διαλύματα (θαλασσινό ή υφάλμυρο νερό) που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες περιέχουν χλωριόντα σε διάφορες αναλογίες.

Εμφανίζεται επίσης κάτω από σταγόνες νερού, κάτω από ακαθαρσίες, ιζήματα, θαλάσσιες αναπτύξεις, σκωρίες και ετερογένειες του μετάλλου, σε νεκρούς χώρους όπως κακοσχεδιασμένες φλάντζες που επιτρέπουν συγκέντρωση ξένων σωμάτων κ.λ.π

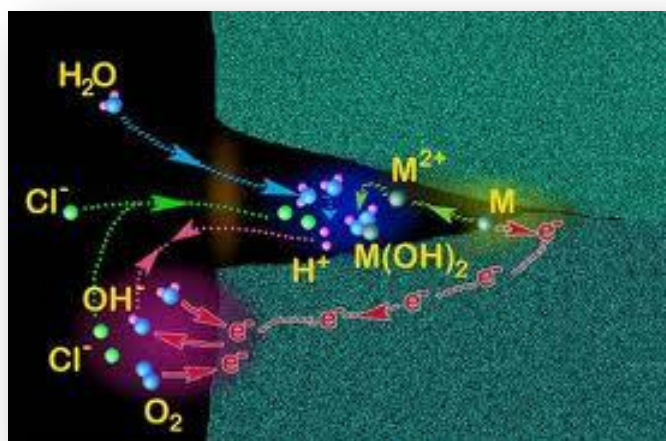
Ευπαθή μέταλλα στο είδος αυτό της διάβρωσης είναι τα προστατευόμενα με λεπτά στρώματα οξειδίων μέταλλα όπως χαλκός, ανοξείδωτος χάλυβας, αλουμίνιο, τιτάνιο, μαγνήσιο.



Σχήμα 1.10: Σχηματική αναπαράσταση διάβρωσης με βελονισμούς ^[20]

1.8.3 Διάβρωση σε σχισμές (Crevice Corrosion)

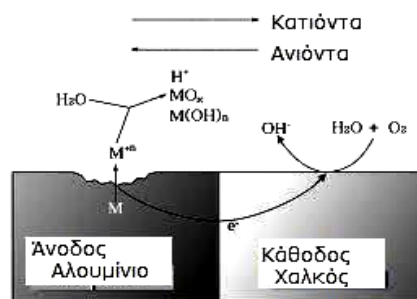
Αυτό το είδος της διάβρωσης είναι άμεσα συνδεδεμένο με την ύπαρξη σχισμών ή προφυλαγμένων περιοχών μεταλλικής επιφάνειας, που μπορούν να προκαλέσουν συχνά έντονη εντοπισμένη διάβρωση εξαιτίας εμφάνισης διαφορετικής συγκέντρωσης μέσα και έξω από αυτή. Συνδυάζεται, επίσης, με την παρουσία μικρών όγκων στάσιμων διαλυμάτων ή στερεών σε οπές, φλάντζες ή παρεμβύσματα, σε σχισμές κάτω από μπουλόνια και πριτσίνια, καθώς και κάτω από επιφανειακές αποθέσεις και χρώματα που έχουν υποστεί μερική αποκόλληση (Σχ.1.11). Ευπαθή μέταλλα σε αυτό το είδος της διάβρωσης είναι αυτά που προστατεύονται από τα οξειδία τους π.χ ανοξείδωτος χάλυβας, αλουμίνιο, τιτάνιο κ.λ.π.



Σχήμα 1.11: Σχηματική αναπαράσταση διάβρωσης σε σχισμές ^[21]

1.8.4 Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση (Galvanic or two metal corrosion)

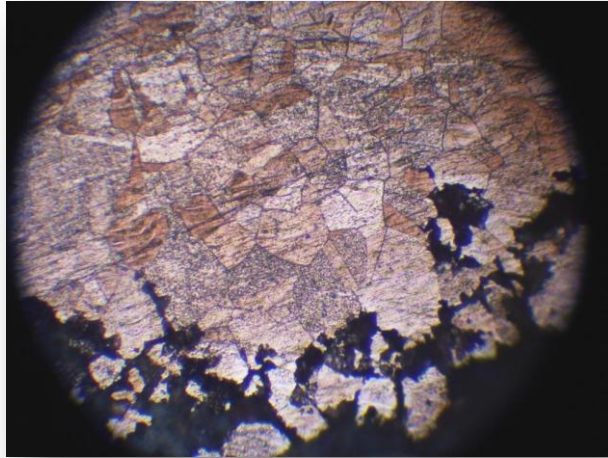
Γαλβανική διάβρωση συμβαίνει όταν δύο διαφορετικά μέταλλα ή κράματα έρχονται σε επαφή παρουσία ενός ηλεκτρολύτη (διαβρωτικό ή αγώγιμο περιβάλλον). Μεταξύ των δύο υλικών δημιουργείται διαφορά δυναμικού που προκαλεί ροή ηλεκτρονίων στο σύστημά τους (Σχ.1.12). Αυτό συνεπάγεται την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης του λιγότερου ανθεκτικού στη διάβρωση μετάλλου και την ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης του περισσότερο ανθεκτικού μετάλλου. Το λιγότερο ανθεκτικό (λιγότερο ευγενές) μέταλλο γίνεται άνοδος και το περισσότερο ανθεκτικό (περισσότερο ευγενές) κάθοδος. Ως βάση σύγκρισης της ανθεκτικότητας των υλικών δεν λαμβάνεται η σειρά των ηλεκτροδιακών δυναμικών αλλά σειρές που προκύπτουν από μετρήσεις δυναμικού και γαλβανικής διάβρωσης.



Σχήμα 1.12: Σχηματική αναπαράσταση γαλβανικής διάβρωσης

1.8.5 Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular corrosion)

Η περικρυσταλλική διάβρωση παρουσιάζεται στα περατωτικά όρια των κόκκων, τα οποία είναι ανοδικότερα του κυρίως μετάλλου λόγω συγκέντρωσης σε αυτά ακαθαρσιών και στοιχείων κραματοποίησης. Η διάβρωση αυτή έχει σαν συνέπεια την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού, το οποίο υπό την επίδραση τάσεων υφίσταται περικρυσταλλικές ρηγματώσεις (Σχ.1.13), ακόμη και αν το επιβαλλόμενο φορτίο είναι αρκετά μικρότερο από εκείνο της αντοχής του σε εφελκυσμό. Το πιο σύνηθες παράδειγμα περικρυσταλλικής διάβρωσης παρουσιάζεται στους ωστενιτικούς χάλυβες στην περιοχή των συγκολλήσεων, όπου κατακρημνίζονται καρβίδια λόγω της θερμικής κατεργασίας και της χημικής σύστασης των χάλυβων. Αυτές οι κατακρημνίσεις λόγω διαφορετικής σύνθεσης από αυτήν στο εσωτερικό του μετάλλου έχουν διαφορετικό δυναμικό και οδηγούν στην εμφάνιση τοπικών γαλβανικών στοιχείων ^[22].



Σχήμα 1.13: Περικρυσταλλική διάβρωση δείγματος σωλήνων εισαγωγής ατμού κράματος Cu-Ni όπως φαίνεται στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο ^[23]

1.8.6 Εκλεκτική προσβολή (Selective attack)

Η εκλεκτική προσβολή εμφανίζεται μόνο σε κράματα που δύο ή περισσότερα μέταλλα συνθέτουν στερεό διάλυμα και αποτελεί το φαινόμενο κατά το οποίο ένα μόνο μέταλλο απομακρύνεται από το διάλυμα αυτό. Το μέταλλο αυτό είναι το λιγότερο ευγενές, ενώ το υπόλοιπο του κράματος διατηρεί την μεταλλική του μορφή αλλά με υποβάθμιση της μηχανικής του αντοχής. Συνηθέστερη περίπτωση εκλεκτικής προσβολής είναι η αποψευδαργύρωση του ορείχαλκου. Εμφανίζεται ως ομοιόμορφη (σε στρώσεις) ή ως εντοπισμένη.

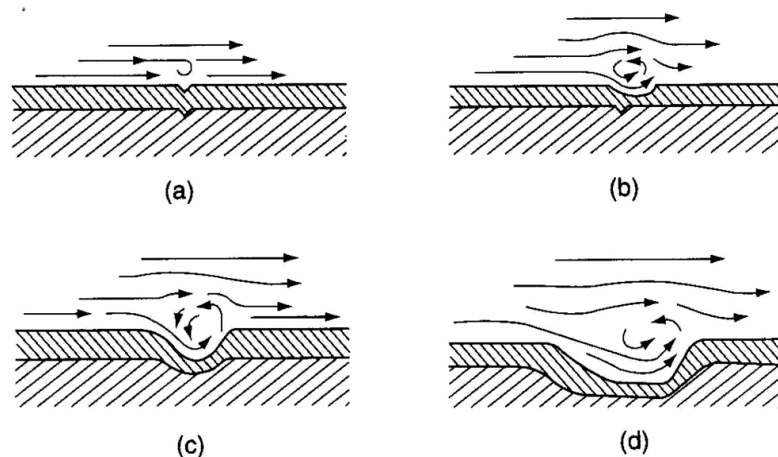


Σχήμα 1.14: Αποψευδαργύρωση του ορείχαλκου σε δείγμα σωλήνα εναλάκτη ^[24]

1.8.7 Διάβρωση εκτριβής (Erosion Corrosion)

Πρόκειται για την αύξηση της ταχύτητας φθοράς ή προσβολής ενός μετάλλου λόγω της σχετικής κίνησης μεταξύ του διαβρωτικού μέσου και της μεταλλικής επιφάνειας. Η μηχανική δράση των αιωρούμενων σωματιδίων που υπάρχουν στο ρευστό είτε του ίδιου του ρευστού έχει σαν συνέπεια την τοπική καταστροφή του επιφανειακού στρώματος και την αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης λόγω της δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων μεταξύ των περιοχών που έχουν υποστεί φθορά από εκτριβή και του υπόλοιπου μετάλλου.

Η αντοχή των υλικών σε διάβρωση εκτριβής καθορίζεται από την χημική τους σύσταση, την αντίσταση στην διάβρωση, την σκληρότητά τους και ειδικά του επιφανειακού στρώματος, όπως και τις μεταλλουργικές διεργασίες που έχουν υποστεί.



Σχήμα 1.15: Σχηματική αναπαράσταση διάβρωσης εκτριβής ^[25]

1.8.8 Σπηλαιώδης διάβρωση (Cavitation Corrosion)

Η σπηλαιώδης διάβρωση αποτελεί ειδική μορφή διάβρωσης εκτριβής. Οφείλεται στο σχηματισμό φυσαλίδων ατμού, μέσα σ' ένα ρευστό που κινείται με μεγάλη ταχύτητα, που σπάνε κοντά στη μεταλλική επιφάνεια προκαλώντας κύματα σύγκρουσης με αυτήν ή το προστατευτικό της οξειδίου. Τα κύματα αυτά αντιστοιχούν σε τοπικές πιέσεις μέχρι 4000 atm με συνέπεια την τοπική καταστροφή της επιφάνειας και την επιτάχυνση της διάβρωσης. Συνέπεια είναι η επιτάχυνση της διάβρωσης, η οποία συνεχώς αυξάνεται διότι η ανώμαλη σπογγώδης επιφάνεια που δημιουργείται ευνοεί συνεχώς το σχηματισμό όλο και περισσότερων φυσαλίδων. Εμφανίζεται κυρίως σε υδραυλικές τουρμπίνες, προπέλες πλοίων, φτερωτές αντλιών και γενικά σε επιφάνειες που υφίστανται ταχεία ροή υγρών και μεταβολές πίεσης. Είναι πιο έντονο φαινόμενο σε νερό με άλατα από ότι σε μαλακό νερό.

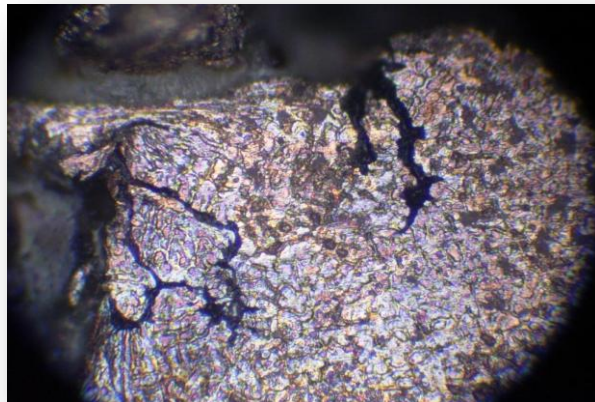
1.8.9 Διάβρωση από τριβή (Fetting Corrosion)

Η διάβρωση από τριβή χαρακτηρίζεται από προσβολή που συμβαίνει στην διεπιφάνεια μεταξύ δύο επιφανειών, μια τουλάχιστον των οποίων είναι μεταλλική, όταν υπό φορτίο, υφίστανται ελαφρά σχετική ολίσθηση η μια προς την άλλη. Η ολίσθηση είναι κυρίως παλμική όπως αυτή που προκαλείται από δόνηση. Εμφανίζεται σε στοιχεία μηχανών, σε πλάκες με μπουλόνια, σε

σιδηροτροχιές των σιδηροδρόμων, σε γρανάζια με σφήνα, σε ηλεκτρικές επαφές κ.λ.π, και έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σκόνης 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.

1.8.10 Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking)

Είναι η συνδυασμένη δράση μιας τοπικής διαβρωτικής προσβολής και εσωτερικών ή εξωτερικών εφελκυστικών τάσεων. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία λεπτών ρωγμών που προχωρούν στο εσωτερικό του μετάλλου κάθετα στην διεύθυνση της μηχανικής τάσης, ακολουθώντας περικρυσταλλικό ή ενδοκρυσταλλικό δρόμο. Το φαινόμενο εξελίσσεται σε τρία στάδια: δημιουργία εσοχής, εκκόλαψη και γρήγορη προώθηση της ρωγμής με ταχύτητα που συνήθως είναι ανάλογη του ανοδικού ρεύματος. ^[26]



Σχήμα 1.16: Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση δείγματος σωλήνων εισαγωγής ατμού κράματος Cu-Ni όπως φαίνεται στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο ^[23]

1.8.11 Βλάβη από υδρογόνο (Hydrogen damage)

Η βλάβη από υδρογόνο είναι η ρηγματώση του υλικού από τη ρόφηση υδρογόνου από το μέταλλο χωρίς να υπάρχει δράση διάβρωσης στην επιφάνεια. Ενώ στην κανονική διάβρωση η αποσάθρωση συμβαίνει στην άνοδο, στην βλάβη από υδρογόνο η αποσάθρωση συμβαίνει στην κάθοδο όπου εκλύεται υδρογόνο. Απαντάται σε διυλιστήρια πετρελαίου. Διακρίνεται σε ευθραστοποίηση από υδρογόνο και δημιουργία φλукταινών από υδρογόνο.

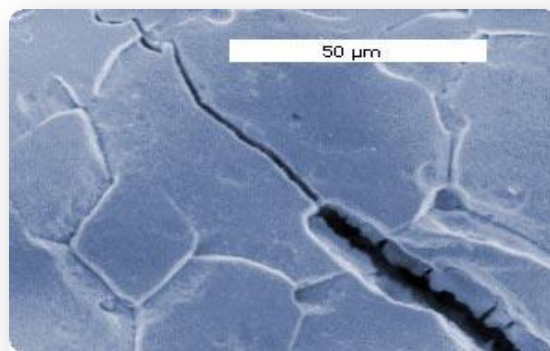
Η βλάβη από υδρογόνο επιταχύνεται με την παρουσία κάποιων αερίων, όπως H_2S και την αύξηση της θερμοκρασίας, της μερικής πίεσης του υδρογόνου, της καταπόνησης και του χρόνου έκθεσης.

1.8.12 Θερμογαλβανική διάβρωση (thermogalvanic corrosion)

Εμφανίζεται από διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δύο τμημάτων της ίδιας κατασκευής, η οποία δημιουργεί ανοδικές και καθοδικές περιοχές και προκαλεί τοπική προσβολή του θερμότερου τμήματος.

1.8.13 Διάβρωση κόπωσης (Corrosion fatigue)

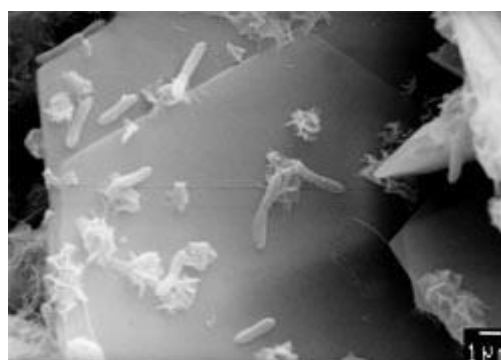
Η μορφή της διάβρωσης αυτής προκαλείται από συνδυασμένη δράση διαβρωτικής προσβολής και κυκλικών τάσεων, δηλαδή γρήγορα εναλλασσόμενων εφελκυστικών και θλιπτικών τάσεων. Η φθορά του υλικού είναι σχεδόν πάντοτε μεγαλύτερη από το άθροισμα της φθοράς από διάβρωση και της φθοράς από κόπωση αν δράσουν χωριστά.



Σχήμα 1.17: Διάβρωση κόπωσης σε ανοξειδωτο χάλυβα [27]

1.8.14 Βιολογική διάβρωση (Biological corrosion)

Ορίζεται ως η διάβρωση που ξεκινά ή επιταχύνεται από την παρουσία μικροοργανισμών (βακτηρίδια) ή άλλων μικροοργανισμών και λαμβάνει χώρα στο νερό (Σχ.1.18), στο έδαφος, στα φυσικά προϊόντα πετρελαίου και στα διαλύματα πλύσης μεταλλευμάτων. Οι οργανισμοί είτε επιδρούν κατευθείαν στις ανοδικές και καθοδικές δράσεις, είτε προσβάλλουν τα προστατευτικά επιστρώματα ή και τους αναστολείς, είτε παράγουν διαβρωτικές ουσίες και αποθέσεις με την μορφή σωρών ή εξογκωμάτων.



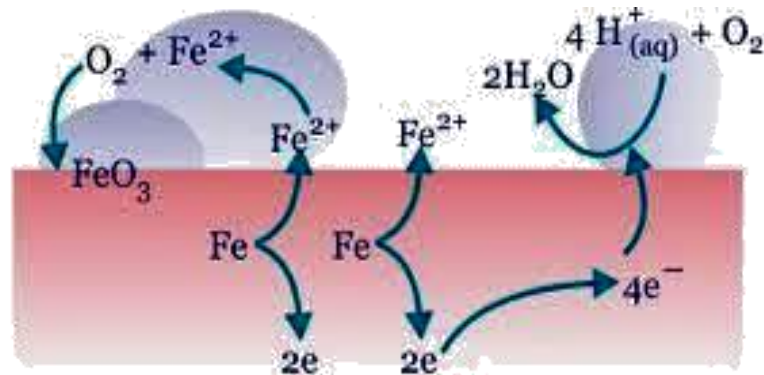
Σχήμα 1.18: Βακτηριδιακή διάβρωση στην επιφάνεια χάλυβα εκτεθειμένου σε θαλάσσιο περιβάλλον [28]

1.8.15 Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής (Stray Current Corrosion)

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.

1.8.16 Διάβρωση μετάλλων στην ατμόσφαιρα

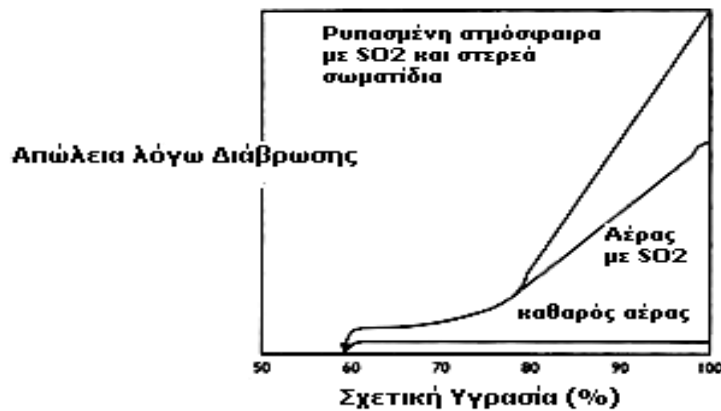
Η διαδικασία της ατμοσφαιρική διάβρωσης είναι μια φυσική δράση ενός υλικού-συνήθως μεταλλικού- κατά την οποία το υλικό αυτό επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση μέσω μιας ηλεκτροχημικής δράσης η οποία προκαλείται από την αντίδραση του υλικού αυτού με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται(σχ.1.19). Παρόλο που είναι μια φυσική δράση, συγκεκριμένοι ατμοσφαιρικοί παράγοντες στους οποίους το μέταλλο εκτίθεται κατά τη διαδικασία της παραγωγής, κατεργασίας ,αποθήκευσης, μεταφοράς και εγκατάστασης μπορούν να επιταχύνουν με έντονους ρυθμούς τη διαδικασία της διάβρωσης.



Σχήμα 1.19: Σχηματική αναπαράσταση της ατμοσφαιρικής διάβρωσης χάλυβα

Αυτό που ορίζουμε ως ατμόσφαιρα-περιβάλλον ποικίλει σημαντικά ανάλογα με τα ποσοστά υγρασίας, τη θερμοκρασία και τους ρυπαντές με συνέπεια οι ρυθμοί της ατμοσφαιρικής διάβρωσης να ποικίλουν ανά την υφήλιο (σχ.1.20). Η ατμόσφαιρα μπορεί να διακριθεί σε 6 βασικές κατηγορίες, παραθαλάσσια ή θαλάσσια, βιομηχανική, τροπική, αρκτική, αστική και αγροτική.

Εφόσον ο βασικός παράγοντας που καθορίζει την έναρξη της διάβρωσης είναι η παρουσία υγρασίας η ατμοσφαιρική διάβρωση διακρίνεται σε δύο κατηγορίες σε αυτήν όπου απαιτείται η παρουσία υδρατμών και ιχνών ρύπων (damp atmospheric corrosion) και σε αυτήν όπου απαιτείται βροχόπτωση ή άλλες μορφές μαζικής συγκέντρωσης νερού και ρύπων (wet atmospheric corrosion)^[29, 30]. Η ταξινόμηση των διάφορων κατηγοριών περιβάλλοντος και της επίδρασής τους στη διάβρωση πραγματοποιείται σύμφωνα με το πρότυπο ISO 9223:1992^[31].



Σχήμα 1.20: Διάγραμμα του ρυθμού διάβρωσης συναρτήσει της σχετικής υγρασίας σε ατμόσφαιρα με και χωρίς ρύπους ^[32]

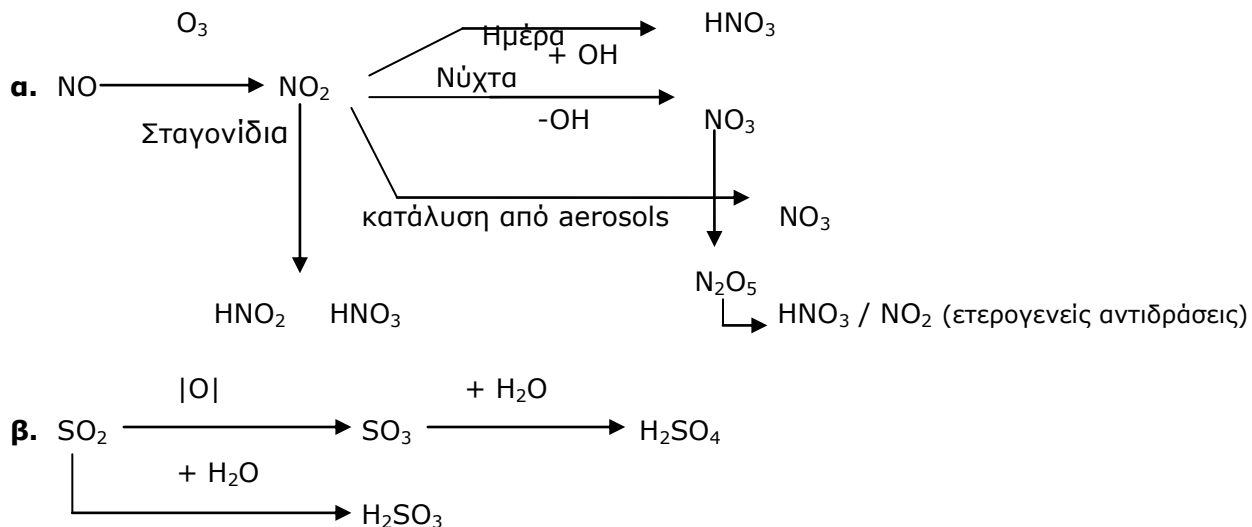
Ένα αξιοσημείωτο ποσοστό των ρύπων που προέρχονται από εκπομπές και διαχέονται στην ατμόσφαιρα σε σημαντικές ποσότητες είναι απλά σχετικά μόρια: μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), διοξείδιο του θείου (SO₂), οξειδία του αζώτου (NO, NO₂, N₂O), υδρόθειο (H₂S), αμμωνία (NH₃), υδροχλωρίο (HCl), υδροφθόριο (HF) κλπ, καθώς και διάφοροι διαλύτες και υδρογονάνθρακες που εξατμίζονται λόγω πτητικότητας, όπως αλκάνια, αλκένια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες με σχετικά απλή δομή.

Επιπρόσθετα, η ατμόσφαιρα δέχεται και εκπομπές κυρίως από την βιομηχανία, που περιλαμβάνουν πιο πολύπλοκα μόρια τοξικών αερίων, πολυαρωματικών υδρογονανθράκων και διοξινών. Οι ουσίες αυτές χαρακτηρίζονται ως πρωτογενείς ρύποι. Στην ατμόσφαιρα όμως συμβαίνουν πλήθος χημικών αντιδράσεων τόσο μεταξύ των ρύπων όσο και ανάμεσα στους ρύπους και σε μόρια που απαρτίζουν την καθαρή ατμόσφαιρα, με συνέπεια την δημιουργία των δευτερογενών ρύπων, ως αποτέλεσμα ομογενών, φωτοχημικών αλλά και ετερογενών (και με τη συμμετοχή και της σωματιδιακής ύλης) αντιδράσεων.

Η κύρια πηγή των ενώσεων θείου είναι η καύση του άνθρακα και ορυκτού υγρού καυσίμου στις βιομηχανικές περιοχές, οι διεργασίες καύσης και διύλισης του πετρελαίου και οι μεταλλουργικές διεργασίες. Είναι γνωστό ότι το θείο εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα υπό μορφή SO₂ και πάνω στα σταγονίδια της βροχής ή ομίχλης της ατμόσφαιρας γίνεται H₂SO₄.

Οι εκπομπές των NO_x και N₂O προέρχονται από καύσεις, την οδική κυκλοφορία και την παραγωγή ενέργειας. Σε μικροκλίμακα μπορεί να παράγονται και από ηλεκτρικές εκκενώσεις. Κατά την καύση τα περισσότερα NO_x παράγονται με μορφή NO στην ατμόσφαιρα οξειδώνονται σε NO₂, NO₃ με τελική κατάληξη το σχηματισμό HNO₃.

Τα παραπάνω εκπεμπόμενα SO₂, NO_x είναι τα κύρια συστατικά που συντελούν στη δημιουργία της όξινης βροχής (pH ≤ 5.6) σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

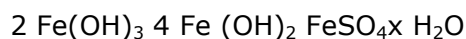


Πηγές των ατμοσφαιρικών υδρογονανθράκων είναι οι ατελείς καύσεις των πτητικών καυσίμων και η χρήση οργανικών ως χημικά αντιδραστήρια.

Τα φωτοχημικά οξειδωτικά (Φ.Ο) προκύπτουν από μια σειρά πολύπλοκων ατμοσφαιρικών αντιδράσεων που συμβαίνουν, όταν ενεργές οργανικές ουσίες και οξειδία του αζώτου συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα και εκτίθενται στο ηλιακό φως. Από αυτές τις αντιδράσεις σχηματίζονται διάφορες δευτερογενείς ουσίες, ανάμεσα στις οποίες συγκαταλέγονται οξειδία, όζον, νιτρικά, υπεροξυακτύλια οπότε αναπτύσσεται ένα είδος ομίχλης γνωστή ως "φωτοχημική καπνομίχλη" ή "φωτοχημικό νέφος".

Το χλώριο ως αέριο είναι ισχυρά τοξικό. Στην ατμόσφαιρα όμως βρίσκεται στην ιοντική του μορφή. Η συγκέντρωση των χλωριδίων (Cl^- , Cl_2 , HCl) στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται στα $0,5\text{-}5\mu\text{g}/\text{m}^3$. Η κύρια πηγή του χλωρίου σε ιοντική μορφή για την ατμόσφαιρα είναι η θάλασσα από όπου παρασύρεται με την βοήθεια των ανέμων.

Η συμπεριφορά του χάλυβα στην ατμοσφαιρική διάβρωση είναι ένα θέμα υπό συνεχή μελέτη δεδομένου ότι είναι το πιο διαδεδομένο κατασκευαστικό υλικό ^[33]. Το θερμοδυναμικά σταθερό προϊόν διάβρωσής του σε ατμοσφαιρική διάβρωση είναι το $\text{Fe}(\text{OH})_2$ που σχηματίζεται σε ουδέτερο ή αλκαλικό διάλυμα. Σε ρυπασμένη με SO_2 ατμόσφαιρα, λόγω ελαφριάς οξύτητας δεν παράγεται $\text{Fe}(\text{OH})_2$ αλλά είναι γνωστός ο σχηματισμός της λεγόμενης πράσινης σκουριάς με την προτεινόμενη μορφή:



που είναι το ενδιάμεσο στάδιο στο σχηματισμό του FeOOH από το $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Παρόλο που το SO_2 διαλύεται στην υγρασία προς σχηματισμό οξέων, η δράση του δεν είναι η άμεση προσβολή της επιφάνειας του χάλυβα, αλλά ο σχηματισμός αλάτων όπως άλατα θειικού σιδήρου (FeSO_4). Τα θειικά άλατα χαρακτηρίζονται ως διαβρωτικά άλατα τα οποία μέσω μιας σειράς αντιδράσεων και επειδή έχουν υδρόφιλο χαρακτήρα και μπορούν και παγιδεύουν την υγρασία στην επιφάνεια του χάλυβα δημιουργούν σκουριά. Τα θειικά άλατα παρουσιάζουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον στην περίπτωση των οργανικών επιστρωμάτων προστασίας σε επιφάνειες ήδη οξειδωμένες και αποτελούν τον κυριότερο παράγοντα διάρρηξης και αστοχίας των οργανικών επιστρωμάτων ^[34].

Η έναρξη της διάβρωσης του χάλυβα παρουσία ιόντων χλωρίου στην επιφάνεια του συμβαίνει για τιμές σχετικής υγρασίας και κάτω της κρίσιμης <70%. Έχει βρεθεί ότι παρουσία χλωριόντων στην ατμόσφαιρα η διάβρωση του χάλυβα μπορεί να ξεκινήσει για σχετική υγρασία μικρότερη από 40%. Συνθήκες έκθεσης όπου το σπρέι της θάλασσας διαβρέχει συνεχώς χαλύβδινη επιφάνεια, οδηγούν σε έντονη διάβρωση^[35, 36].

Προσθέτοντας μικρές ποσότητες μερικών στοιχείων όπως χαλκό, χρώμιο, νικέλιο, φώσφορο, πυρίτιο και μαγγάνιο σε σίδηρο δημιουργούνται χάλυβες υψηλής αντοχής σε έκθεση στην ατμόσφαιρα. Τέτοιου είδους κράματα χάλυβα ονομάζονται: Weathering Steels.

Στον πίνακα 1.2 παρουσιάζονται υπολογισμένοι ρυθμοί διάβρωσης για χάλυβες που έχουν εκτεθεί σε διαφορετικά περιβάλλοντα.

Πίνακας 1.3: Υπολογισμένοι ρυθμοί διάβρωσης για χάλυβες σε έκθεση σε διάφορους τύπους περιβάλλοντος^[32].

| SO ₂ μg/m ³ | Τύπος ατμόσφαιρας | Μαλακός χάλυβας | Weathering χάλυβας |
|-----------------------------------|-------------------|-----------------|--------------------|
| <20 | Αγροτικό | 5-10 | 2-5 |
| 20-115 | Αστικό | 10-30 | 2-6 |
| >115 | Βιομηχανικό | >30 | >6 |

1.8.17 Διάβρωση μετάλλων σε περιβάλλον χλωριόντων

Το θαλάσσιο περιβάλλον είναι ένα έντονα διαβρωτικό περιβάλλον για τις μεταλλικές κατασκευές που είναι εκτεθειμένες σε αυτό όπως παράκτιες ή υπεράκτιες κατασκευές (πλατφόρμες διύλισης πετρελαίου κ.α), υποθαλάσσιες σωληνώσεις ή μονάδες επεξεργασίας θαλασσινού νερού(αφαλάτωση).

Η έκθεση στη διάβρωση των κατασκευών σε ένα τέτοιο περιβάλλον μπορεί να διαχωριστεί σε τρεις περιοχές σε σχέση με την επιφάνεια της θάλασσας. Αυτές είναι η ατμοσφαιρική, η παλιρροιακή και η υποθαλάσσια και σε κάθε περιοχή διαφέρουν τα χαρακτηριστικά και η συμπεριφορά της διάβρωσης^[37,58].

Το θαλασσινό νερό είναι κατά προσέγγιση ισοδύναμο με διάλυμα χλωριούχου νατρίου 3,5% β.κ.ο., αλλά στην πραγματικότητα έχει πολύ πιο πολύπλοκη σύνθεση. Χαρακτηριστικά στοιχεία του είναι η αλμυρότητά του (Salinity εκφράζει το συνολικό ποσοστό των διαλυμένων αλάτων)(πίν.1.4) και η περιεκτικότητά του σε χλωριόντα (chlorinity· εκφράζει το σύνολο των αλογόνων του νερού). Από το πλήθος των οργανικών και ανοργάνων μορίων που περιέχει, ορισμένα δημιουργούν σύμπλοκα, έστω και σε ίχνη, που επηρεάζουν σημαντικά τόσο το μηχανισμό της διάβρωσης, όσο και τη φυσιολογία των βιολογικών οργανισμών των οποίων η παρουσία στο θαλασσινό νερό μπορεί να ασκήσει καθοριστική επίδραση στις αντιδράσεις της διάβρωσης. Το pH του φυσικού θαλασσινού νερού κυμαίνεται από 8,1-8,3, αλλά μπορεί να πέσει στο 7 σε στάσιμες κλειστές θάλασσες με σχηματισμό υδροθείου από αναερόβια βακτηρίδια^[1].

Πίνακας 1.4: Επίδραση των αλάτων του θαλασσινού νερού στη διάβρωση του χάλυβα ^[32]

| Απόσταση από την ακτογραμμή (yards) | Περιεκτικότητα αλάτων στον αέρα | Ρυθμός διάβρωσης (mm per year) |
|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 50 | 100 | 0,95 |
| 200 | 27 | 0,38 |
| 400 | 7 | 0,06 |
| 1300 | 2 | 0,04 |

Σημαντικότεροι παράγοντες σε σχέση με τη διάβρωση είναι το περιεχόμενο σε οξυγόνο, η ταχύτητα, η θερμοκρασία και οι βιολογικοί οργανισμοί.

Η μεγάλη σπουδαιότητα του διαλυμένου οξυγόνου βασίζεται στη σημαντική του επίδραση στους βιολογικούς οργανισμούς. Υπάρχουν πολλά στοιχεία για τις διακυμάνσεις τους στους ωκεανούς, αλλά λίγα για τα παράκτια νερά και τα νερά των λιμανιών που είναι και τα πιο σημαντικά για τη διάβρωση συγκεκριμένων κατασκευών.

Κοντά σε εκβολές ποταμών μπορεί να παρουσιαστεί μεγάλη έλλειψη σε οξυγόνο, με συνέπεια τον ταχύτερο πολλαπλασιασμό των αναεροβίων βακτηριδίων που μπορεί να φθάσουν να ελέγχουν την ταχύτητα διάβρωσης.

Τα δυναμικά των διαφόρων μετάλλων σε θαλασσινό νερό μεταβάλλονται ανάλογα με το περιεχόμενο σε οξυγόνο, την ταχύτητα του νερού, τη θερμοκρασία, μεταλλουργικούς παράγοντες και ανάλογα με την κατάσταση της επιφάνειας του μετάλλου. Για το λόγο αυτό μία κατάταξη με βάση τα δυναμικά θα εξυπηρετούσε μόνο για τη σύγκριση της προδιάθεσης για οξειδωση μεταξύ των διαφόρων υλικών^[1].

Η θερμοκρασία στην επιφάνεια της θάλασσας ποικίλει κυρίως με το γεωγραφικό πλάτος σε εύρος από -2°C στην Αρκτική έως ~ 35°C στους τροπικούς. Αντίστοιχα η συγκέντρωση κορεσμού του οξυγόνου σε ισορροπία ποικίλει από 11ppm σε 16ppm. Στον πίνακα 1.5 φαίνεται η συγκέντρωση κορεσμού του οξυγόνου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία και την αλμυρότητα^[37].

Πίνακας 1.5: Συγκέντρωση κορεσμού του οξυγόνου σε ισορροπία σε συνάρτηση με την θερμοκρασία και την αλμυρότητα*

| Θερμοκρασία (°C) | Διαλυτότητα Οξυγόνου (ppm) σε ενδεδειγμένη Αλμυρότητα(ppt) | | | | | |
|------------------|--|------|------|------|------|------|
| | 0 | 8 | 16 | 24 | 31 | 36 |
| 0 | 14,6 | 13,9 | 13,1 | 12,4 | 11,8 | 11,4 |
| 5 | 12,5 | 11,9 | 11,3 | 10,7 | 10,2 | 9,9 |
| 10 | 10,9 | 10,4 | 9,8 | 9,4 | 8,9 | 8,7 |
| 15 | 9,5 | 9,1 | 8,7 | 8,2 | 7,9 | 7,7 |
| 20 | 8,5 | 8,5 | 7,7 | 7,3 | 7,0 | 6,8 |
| 25 | 7,6 | 7,2 | 6,9 | 6,6 | 6,3 | 6,2 |
| 30 | 6,8 | 6,5 | 6,2 | 6,0 | 5,7 | 5,6 |

* Οι υπολογισμοί βασίστηκαν σε δεδομένα από την βιβλιογραφία

Σε σχέση με την επίδραση της ταχύτητας του νερού δύσκολα βρίσκονται ποσοτικά στοιχεία. Οποσδήποτε η κίνηση του νερού μπορεί να επηρεάσει τόσο την ταχύτητα της μεταφοράς των αντιδρώντων προς την πλευρά της διάβρωσης όσο και την απομάκρυνση των προϊόντων διάβρωσης.

Από την International Nickel Co., δίνεται ένας πίνακας της ταχύτητας διάβρωσης διαφόρων μετάλλων από θαλασσινό νερό με διάφορες ταχύτητες κίνησης (πιν.1.6). Φαίνεται στον πίνακα ότι η αύξηση της ταχύτητας θαλασσινού νερού μέχρι τα $120\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ έχει μικρή επίδραση στην διάβρωση ενώ η αύξηση στα $820\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ έχει καταστρεπτική επίδραση για μία σειρά υλικών^[1].

Πίνακας 1.6: Διάβρωση μετάλλων από θαλασσινό νερό κινούμενο με διάφορες ταχύτητες ($\text{gm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot 10^2$)

| Μέταλλο | $30,5\text{ cm s}^{-1}$ (1 ft s^{-1})⁺ | 122 cm s^{-1} (4 ft s^{-1})⁺⁺ | 823 cm s^{-1} (27 ft s^{-1})[§] |
|---------------------------|---|---|---|
| Carbon steel | 3.4 | 7.2 | 25.4 |
| Cast iron | 4.5 | - | 27.0 |
| Silicon bronze | 0.1 | 0.2 | 34.3 |
| Admiralty brass | 0.2 | 20. | 17.0 |
| Hydraulic bronze | 0.4 | 0.1 | 33.9 |
| G bronze | 0.7 | 0.2 | 28.0 |
| Aluminium bronze (10% Al) | 0.5 | - | 23.6 |
| Aluminium brass | 0.2 | - | 10.5 |
| Cu-10Ni-0,8Fe | 0.5 | - | 9.9 |
| Cu-30Ni-0,05Fe | 0.2 | - | 19.9 |
| Cu-30Ni-0,5Fe | <0.1 | <0.1 | 3.9 |
| Monel | <0.1 | <0.1 | 0.4 |
| Stainless steel (316) | 0.1 | 0 | <0.1 |
| Hastelloy C | <0.1 | - | 0.3 |
| Titanium | 0 | - | 0 |

+ Βυθισμένα σε παλληροιακό ρεύμα, ++ Βυθισμένα σε θαλασσινό νερό, § Συνδεδεμένα σε βυθισμένο περιστρεφόμενο δίσκο

Σε σχέση με τη ρύπανση από θαλασσινούς οργανισμούς θεωρείται ότι μία ταχύτητα της τάξης των $1,5\text{-}2\text{ m/sec}$ εμποδίζει την δημιουργία αποικιών. Κατά ορισμένους ερευνητές η ανάπτυξη αυτή μπορεί να παρεμποδιστεί με χλωρίωση του νερού αγωγών που επιτυγχάνεται με προσθήκη διαλύματος υποχλωριώδους νατρίου ή αερίου χλωρίου στην είσοδο των αγωγών ή με βάψιμο των πλοίων με αντιρυπαντικά χρώματα που περιέχουν ουσίες (π.χ. ιόντα χαλκού ή ενώσεις κασιτέρου) που δηλητηριάζουν τους θαλάσσιους οργανισμούς.

Άλλοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η ταχύτητα διάβρωσης αυξάνεται με την ταχύτητα του χλωριωμένου θαλασσινού νερού, ενώ όταν χρησιμοποιηθεί σκέτο θαλασσινό νερό η ταχύτητα του έχει μικρή μόνο επίδραση. Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι αν χρησιμοποιηθούν χρώματα θα μειωθεί σημαντικά η επίδραση της ταχύτητας του νερού και της ρύπανσης^[1].

1.9 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η εφαρμογή μεθόδων προστασίας από την διάβρωση επιβάλλεται τόσο για οικονομικούς λόγους όσο και για την ενίσχυση της ασφάλειας κατασκευών και εξοπλισμών και τη διαφύλαξη της σπατάλης των πλουτοπαραγωγικών πηγών. Λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων του χάλυβα και της ευκολίας στην μορφοποίηση, βαφή, ανακύκλωση και το χαμηλό του κόστος, χρησιμοποιείται κατά κόρο στις κατασκευές και τον βιομηχανικό εξοπλισμό. Όμως η επιδεκτικότητά του στη διάβρωση παρουσία υγρασίας και στην οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες προϋποθέτει απαραίτητα κάποια μορφή προστασίας.

Η εφαρμογή κατάλληλης μεθόδου προστασίας ή συνδυασμού μεθόδων αποβλέπουν στη μείωση της ταχύτητας διάβρωσης μέσω της μεταβολής των θερμοδυναμικών ή των κινητικών στοιχείων της διαβρωτικής δράσης ^[38].

Οι κυριότερες μέθοδοι προστασίας που συνίστανται στην ελάττωση της ταχύτητας της διάβρωσης αφορούν ^[1]:

- Τροποποιήσεις του μετάλλου
- Τροποποιήσεις του περιβάλλοντος
- Τροποποιήσεις του ηλεκτροδιακού δυναμικού μετάλλου-περιβάλλοντος
- Τροποποιήσεις της παραγωγικής διεργασίας

1.9.1 Τροποποιήσεις του μετάλλου

Ο κυριότερος παράγοντας για την επιλογή ενός μετάλλου είναι η αντίστασή του στη διάβρωση. Η αντίσταση μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με προσθήκες ή και διεργασίες που τροποποιούν την σύστασή του (κραματοποίηση ή καθαρισμός), την δομή του (θερμική κατεργασία), ή τις εσωτερικές του τάσεις (θερμική κατεργασία ή κατεργασία διαμόρφωσης εν ψυχρώ). Ο σκοπός των προσθηκών είναι να παθητικοποιήσουν ή διευκολύνουν την παθητικοποίηση του μετάλλου και να μειώσουν τις κρυσταλλικές του ατέλειες. Η διαδικασία καθαρισμού, καθώς και οι θερμικές κατεργασίες επιλέγονται βάσει της φύσης του υλικού ^[15].

1.9.2 Τροποποιήσεις του περιβάλλοντος

Οι κυριότεροι τρόποι επέμβασης στο περιβάλλον για την προστασία από την διάβρωση είναι οι παρακάτω ^[1,7]:

- 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. Η απαέρωση με αδρανές αέριο έχει ευρύτατη εφαρμογή, στα παθητικά όμως μέταλλα δεν συνίσταται γιατί παρεμποδίζει τον σχηματισμό προστατευτικών οξειδίων.
- Απομάκρυνση των οξέων με εξουδετέρωση π.χ του HCL με προσθήκη Ca(OH₂). Σε μέτριες θερμοκρασίες όμως το H₃PO₄ και H₂SO₄ είναι αδρανή σε υψηλές συγκεντρώσεις οπότε η διάβρωση ελαττώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης τους.
- Απομάκρυνση των αλάτων με ιοντοεναλλαγή.

- Ελάττωση της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος αέρα με αύξηση της θερμοκρασίας. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις μη επίδρασης της θερμοκρασίας ή ελάττωσης της διάβρωσης με αύξηση της θερμοκρασίας(π.χ θαλασσινό νερό σε θερμοκρασία βρασμού, λόγω ελάττωσης της διαλυτότητας του οξυγόνου).
- Απομάκρυνση του νερού από τον αέρα με αφύγρανση.
- Απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων από το νερό ή τον αέρα με φιλτράρισμα ή άλλη κατάλληλη τεχνική.
- Ελάττωση της ταχύτητας εκτός γενικά από τα παθητικά μέταλλα.
- Χρήση αναστολέων.

1.9.3 Τροποποιήσεις του ηλεκτροδιακού δυναμικού μετάλλου- περιβάλλοντος

Κυριότερες μέθοδοι της κατηγορίας αυτής είναι:

1.9.3.1 Καθοδική προστασία

Η καθοδική προστασία είναι μια μέθοδος που μπορεί να εφαρμοστεί όπου συμβαίνει ηλεκτροχημική διάβρωση, όπου μπορεί να την εμποδίσει ολοκληρωτικά ή να την διατηρήσει σε γνωστό και αποδεκτό επίπεδο. Αυτό επιτυγχάνεται με μείωση της ταχύτητας της διάβρωσης έως και το μηδενισμό της με την παροχή ηλεκτρονίων στο μέταλλο.

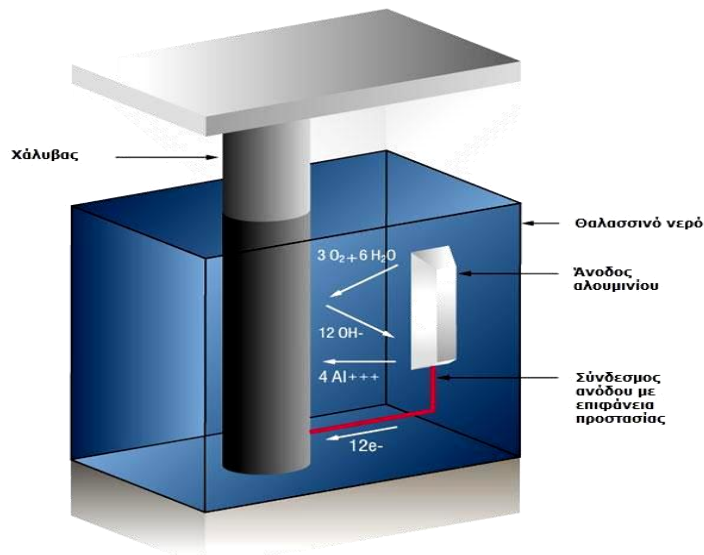
Το δυναμικό του μετάλλου μετατοπίζεται σε πιο αρνητικές τιμές, ώστε να αποτελέσει την κάθοδο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι αν το δυναμικό του μετάλλου μετατοπιστεί πολύ αρνητικά, προκαλείται υπερπροστασία με την έννοια των αυξημένων τιμών της ταχύτητας καθοδικής αντίδρασης. Αποτέλεσμα της υπερπροστασίας είναι είτε η αύξηση του pH με δυσμενείς συνέπειες στην αντοχή των χρωμάτων, είτε στην παραγωγή υδρογόνου που προκαλεί ευθραστοποίηση του μετάλλου.

Η καθοδική προστασία εφαρμόζεται με δύο τρόπους ^[1,14, 39]:

- **Με θυσιαζόμενες ανόδους.** Βασίζεται στη δημιουργία γαλβανικού κελιού μεταξύ του μετάλλου που λειτουργεί ως κάθοδος και της θυσιαζόμενης ανόδου που είναι από υλικό πιο ανοδικό σε σχέση με το μέταλλο (Σχ.1.21).

Η μέθοδος καθοδικής προστασίας με θυσιαζόμενες ανόδους παρουσιάζει το πλεονέκτημα της ευκολίας στην εγκατάσταση και την ελάχιστη ως ασήμαντη συντήρηση. Όμως η καθοδική προστασία με θυσιαζόμενες ανόδους μειονεκτεί σε σχέση με την καθοδική προστασία με εξωτερικά εφαρμοζόμενο ρεύμα, γεγονός που οφείλεται στην μικρή διάρκεια ζωής των ανόδων, τον μεγάλο αριθμό ανόδων που απαιτείται για να εξασφαλιστεί προστασία στο σύνολο των οπλισμών και στις δυσκολίες που προκύπτουν από την συχνή αντικατάστασή τους. Η αντικατάσταση των ανόδων γίνεται σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα, συνήθως 20-25 χρόνια ^[40].

Τέλος ως μειονέκτημα αναφέρεται και η περιορισμένη δυνατότητα επιλογής ανόδων καθώς ο χάλυβας που χρησιμοποιείται κατά κόρον στις κατασκευές οπλισμένου σκυροδέματος έχει μικρό δυναμικό διάβρωσης. Ως θυσιαζόμενες άνοδοι χρησιμοποιούνται συνήθως άνοδοι ψευδαργύρου υπό μορφή πλέγματος ή μεμονωμένων ανόδων.



Σχήμα 1.21: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος καθοδικής προστασίας θυσιαζόμενης ανόδου σε θαλασσινό νερό ^[41]

• **Με επιβαλλόμενα εξωτερικά ρεύματα.** Με αυτό τον τρόπο παρέχεται μέσω μιας πηγής συνεχούς ρεύματος (ανορθωτής) συνεχές ρεύμα στο σύστημα, που αποτελείται από βοηθητικό ηλεκτρόδιο, ως αναλώσιμο υλικό, που είναι η άνοδος (+) του συστήματος Κ.Π, από το υπό προστασία μέταλλο που λειτουργεί ως κάθοδος (-) και από το ηλεκτρόδιο αναφοράς που είναι απαραίτητο για τη ρύθμιση-έλεγχο του επιβαλλόμενου (καθορισμένου) ηλεκτροδιακού δυναμικού (Σχ. 1.22).

Στην περίπτωση των κατασκευών οπλισμένου σκυροδέματος οι οπλισμοί συνδέονται με τον αρνητικό πόλο μιας εξωτερικής πηγής ηλεκτρικού ρεύματος, ενώ χρησιμοποιείται μια κατάλληλη άνοδος από αγώγιμο υλικό, καθώς και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς για τον έλεγχο του συστήματος. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος, το ηλεκτρικό δυναμικό του υπό προστασία μετάλλου μετατοπίζεται σε αρνητικές τιμές και έτσι αναστέλλεται ο μηχανισμός-πορεία της διάβρωσης. Το εξωτερικά εφαρμοζόμενο δυναμικό εξαλείφει τόσο την επίδραση των τοπικών γαλβανικών στοιχείων όσο και την επίδραση των μακροστοιχείων. Έτσι οι οξειδωτικές δράσεις δεν πραγματοποιούνται στην επιφάνεια της προς προστασίας κατασκευής αλλά στην άνοδο η οποία υφίσταται την επίδραση των διαβρωτικών παραγόντων. Επομένως η εφαρμογή της καθοδικής προστασίας απαιτεί την ύπαρξη κατάλληλων ανόδων οι οποίες καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου ^[42].

Η διάρκεια εφαρμογής της καθοδικής προστασίας εξαρτάται από την διάρκεια της ζωής των ανόδων. Εάν είναι δυνατή η ευχερής αλλαγή των ανόδων τότε η διάρκεια της εφαρμογής της καθοδικής προστασίας είναι απεριόριστη και επομένως η διάρκεια της ζωής της μεταλλικής κατασκευής θεωρητικά απεριόριστη ^[43, 44, 45].

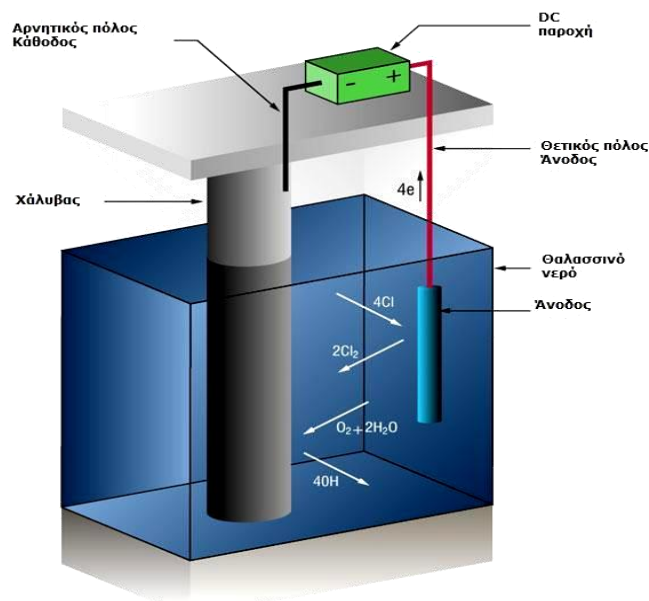
Σε περίπτωση υπόγειων κατασκευών οπλισμένου σκυροδέματος μέσα σε υδατοκορεσμένα εδάφη, τα ρεύματα μειώνονται πολύ γρήγορα και μπορεί να πάρουν τιμές οι οποίες να είναι 1000 φορές μικρότερες από την αρχική τιμή. Σε καλώς αεριζόμενα εδάφη, απαιτούνται

μεγάλες τιμές καθοδικού ρεύματος λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας οξυγόνου μέσα στο έδαφος. Σε θαλάσσιες κατασκευές εφαρμόζονται ρεύματα με πυκνότητα από 18 έως 42mA/m^2 . Γρήγορα όμως οι τιμές των ρευμάτων μειώνονται, πιθανώς λόγω των διαφόρων μικροοργανισμών που καταναλώνουν το οξυγόνο.

Η μέθοδος καθοδικής προστασίας με εφαρμοζόμενο ρεύμα παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, όμως δεν λείπουν τα μειονεκτήματα και οι περιορισμοί. Ως μέθοδος προστασίας έχει το πλεονέκτημα ότι μπορούν να δοθούν ποικίλες τιμές ρεύματος ώστε να αναστείλουμε πλήρως την διάβρωση του χάλυβα. Μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε καινούριες όσο και σε παλιές κατασκευές, ενώ με κατάλληλη επιλογή ανόδων ο χρόνος προστασίας είναι εξαιρετικά μεγάλος (άνω των 100 χρόνων).

Μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι το σύστημα είναι δυνατόν να υπόκειται σε διακοπές ρεύματος, έτσι καθίσταται απαραίτητος ο τακτικός έλεγχος και η ρύθμισή του από εξειδικευμένο προσωπικό. Επίσης η καθοδική προστασία με εφαρμοζόμενο ρεύμα δεν μπορεί να εφαρμοσθεί εύκολα στην περίπτωση των προεντεταμένων χαλύβων λόγω του κινδύνου της ψαθυροποίησης.

Τέλος θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στην ηλεκτρική συνέχεια όλου του οπλισμού και στην σωστή τοποθέτηση των ανόδων ώστε να μην υπάρχει ηλεκτρικά αγωγή επαφή μεταξύ οπλισμού και ανόδων. Επίσης θα πρέπει να γίνει προσεκτική και κατάλληλη τοποθέτηση των ηλεκτροδίων αναφοράς για τον έλεγχο της εύρυθμης λειτουργίας του συστήματος.



Σχήμα 1.22: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος καθοδικής προστασίας με επιβολή εξωτερικού ρεύματος σε θαλασσινό νερό ^[41]

1.9.3.2 Ανοδική προστασία

Με την μέθοδο αυτή η ταχύτητα διάβρωσης του μετάλλου μειώνεται με την επιβολή ανοδικού ρεύματος μέσω ποτενσιοστάτη. Το δυναμικό του μετάλλου που αποτελεί την άνοδο ηλεκτρολυτικού κελιού μετατοπίζεται σε ηλεκτροθετικότερη κατεύθυνση σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης. Το άριστο για την μέθοδο αυτή δυναμικό είναι το μέσο της παθητικής περιοχής. Η ανοδική προστασία εφαρμόζεται μόνο σε ενεργά-παθητικά μέταλλα και κράματα και μόνο σε ορισμένα περιβάλλοντα.

1.9.3.3 Χρήση επιστρωμάτων

Η χρήση επιστρωμάτων αποτελεί την πιο κοινή μέθοδο αντιδιαβρωτικής προστασίας. Η προστατευτική δράση των διαφόρων τύπων επιστρωμάτων οφείλεται στον προκαλούμενο διαχωρισμό του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον του, στην αύξηση της ηλεκτρικής του αντίστασης ή στην μεταβολή της ανοδικής ή και της καθοδικής πόλωσης και εξαρτάται από το πάχος τους, και τις ιδιότητές τους όπως η αντοχή, η πρόσφυση, η διαπερατότητα κ.λ.π. [46, 47]

Η εφαρμογή των επιστρωμάτων γίνεται κατόπιν μιας προεργασίας της προς κάλυψη επιφάνειας, που αφορά κυρίως τον επιμελημένο καθαρισμό της σύμφωνα με τα πρότυπα BS EN ISO 12944:1998^[48]. Συνήθως ο καθαρισμός αυτός περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια: (α) Απομάκρυνση οργανικών ουσιών (π.χ. λάδια, γράσσα) με πτητικούς οργανικούς διαλύτες, ή με αλκαλικούς απολιπαντές, ή με γαλακτώματα, ή με ατμό ή και με υπερήχους (β) απομάκρυνση ανόργανων ουσιών (π.χ. σκουριά, λεβητόλιθος) με μηχανικές, θερμικές ή και χημικές μεθόδους [49].

Τα επιστρώματα μπορεί να είναι:

- Μεταλλικά: διακρίνονται, από άποψη διάβρωσης, σε περισσότερο ευγενή προς το προστασία μέταλλο και σε λιγότερο ευγενή (θυσιαζόμενα επιστρώματα Zn, Cd, Sn, Al πάνω σε χάλυβα).
- Μη μεταλλικά ανόργανα: Επιστρώματα χημικής μετατροπής (Οξειδία, φωσφορικά, χρωμικά, εμαγιέ) και η τσιμεντοκονία.
- Οργανικά: Εξετάζονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2.

1.9.3.4 Συνδυασμός καθοδικής προστασίας και μονωτικού επιστρώματος

Ο συνδυασμός της καθοδικής προστασίας με το μονωτικό επίστρωμα (π.χ. χρώμα) είναι συνήθως αποτελεσματικός γιατί το προστατευτικό ρεύμα αφορά μόνο τις ατέλειες του επιστρώματος και επομένως είναι μικρότερο από ότι στο γυμνό μέταλλο. Ο συνδυασμός αυτός είναι επίσης και οικονομικός, 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.

ΕΝΟΤΗΤΑ 2

ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ

2. ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα οργανικά επιστρώματα είναι ομογενή μίγματα συνθέτων συστατικών, που παρέχουν ποικίλες φυσικο-ηλεκτρο-χημικές ιδιότητες, τόσο πριν όσο και μετά την εφαρμογή τους στην επιφάνεια δημιουργώντας ένα συνεκτικό υμένα με ισχυρή πρόσφυση.

2.2 ΕΙΔΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Τα οργανικά επιστρώματα διακρίνονται σε:

- Χρώματα : είναι μίγματα του συνδετικού, του πιγμέντου, του διαλύτη και των προσθέτων
- Βερνίκια : είναι μίγματα ελαίου που ξηραίνεται με οξείδωση διαλυμένων ρητινών και ενός πτητικού αραιωτικού
- Λάκες : είναι μίγματα φυσικών ή συνθετικών ρητινών σε πτητικό οργανικό διαλύτη.

2.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Τα οργανικά επιστρώματα είναι μίγματα των παρακάτω συστατικών:

- Συνδετικού
- Διαλύτη
- Πιγμέντου
- Πληρωτικών ουσιών
- Προσθέτων

Το ρευστό μίγμα διαλυτών και συνδετικής ουσίας ονομάζεται φορέας (vehicle) ή μέσο (medium) του επιστρώματος.

2.3.1 Συνδετικό

Γενικότερα ως συνδετικό ορίζεται το μη πτητικό συστατικό του ρευστού φορέα ενός επιστρώματος. Εξασφαλίζει, τη συνοχή μέσα στο στρώμα του επιστρώματος συνδέοντας και συγκρατώντας τα διάφορα συστατικά του και την προσκόλλησή του με το υλικό στο οποίο αυτό εφαρμόζεται. Η ικανότητα της συνδετικής ουσίας να σχηματίζει πυκνά και στεγανά φιλμ εξαρτάται από το μοριακό βάρος της και την πολυπλοκότητα του μορίου. Οι συνδετικές ουσίες με μεγάλο μοριακό βάρος είναι αυτές που σχηματίζουν φιλμ μόνο από εξάτμιση του διαλύτη.

Η φύση της συνδετικής ουσίας καθορίζει τον τύπο του επιστρώματος χαρακτηρίζοντάς το (Πίν. 2.1),όσο και τις ιδιότητές του, τόσο σε υγρή μορφή όσο και ως ξηρός υμένας. Οι ιδιότητες αυτές (π.χ στιλπνότητα, ανθεκτικότητα, ελαστικότητα, σκληρότητα) ορισμένες φορές τροποποιούνται με την προσθήκη πλαστικοποιητών.

Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά σαν συνδετικά των οργανικών επιστρωμάτων είναι συνήθως συνθετικά πολυμερή(όπως αλκυλικές, βινυλικές, εποξειδικές ή αμινορητίνες, εποξειδικές ρητίνες με πίσσα), πολυεστέρες, πολυουρεθάνες υπό τύπο αιωρήματος σε νερό (χρώματα υδατικής διασποράς ή πλαστικά χρώματα), ή σε φυσικά έλαια (π.χ λινέλαιο ή

ξυλέλαιο) ή σε οργανικά μέσα (π.χ. αρωματικοί υδραγονάνθρακες, εστέρες, κετόνες) (μη υδατικά χρώματα ή oil paints ή solvent type paints)^[50].

Σύμφωνα με τα πρότυπο BS EN ISO 4618-06^[51] οι ρητίνες ορίζονται ως ενώσεις που παρασκευάζονται συνθετικά από μονομερή(φυσικής προέλευσης ή φυσικές ενώσεις χημικά τροποποιημένες) με αντιδράσεις πολυμερισμού προσθήκης, πολυπροσθήκης ή πολυσυμπύκνωσης. Είναι στερεές ενώσεις μη πτητικές, μονοκρυσταλλικές, κυμαίνονται από σκληρές έως ελαστικές και μπορούν να μετατραπούν σε θερμοσκλυρυνόμενες ή θερμοπλαστικές ^[14, 52].

Πίνακας 2.1 : Συνδετικές ουσίες για διάφορους τύπους χρωμάτων ^[52]

| ΤΥΠΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΣ | ΣΥΝΔΕΤΙΚΗ ΟΥΣΙΑ |
|--|--|
| Ακρυλικά χρώματα (acrylic resin paints) | Ακρυλικές ρητίνες |
| Αλκυδικά χρώματα (alkyd paints) | Αλκυδικές ρητίνες |
| Βινυλικά χρώματα (vinyl resin paints) | Βινυλικές ρητίνες |
| Εποξειδικά χρώματα (epoxy resin paints) | Εποξειδικές ρητίνες |
| Πολυεστερικά χρώματα(polyester resin paints) | Πολυεστερικές ρητίνες |
| Πολυουρεθανικά χρώματα (polyurethane paints) | Πολυουρεθανικές ρητίνες |
| Φαινολικά χρώματα (phenolic resin paints) | Φαινολικές ρητίνες |
| Λαδομπογιές (oil paints) | Λινέλαιο ή μίγμα διαφόρων τύπων ελαίων |
| Χρώματα υδατικής διασποράς (emulsion ή latex paints) | Πολυβινυλική αλκοόλη (PVA), ακρυλικές ρητίνες και συμπολυμερή και ομοπολυμερή τους |
| Χρώματα λιθανθρακοπισσών(coal-tar epoxy paints) | Εποξειδικές ρητίνες και μίγμα λιθανθρακοπισσών |

Έτσι ανάλογα με το αν η συνδετική ουσία μεταπηδά από την υγρή στη στερεή φάση μετά από αντιδράσεις φυσικής ξήρανσης ή αντιδράσεις χημικής ανάπτυξης πλέγματος (δημιουργία σταυροδεσμών – crosslinking) τα οργανικά επιστρώματα διακρίνονται σε *θερμοπλαστικά* και *θερμοσκληρυνόμενα* ^[50].

Οι θερμοπλαστικές ρητίνες χαρακτηρίζονται από φυσική ξήρανση μέσω εξάτμισης και απομάκρυνσης των διαλυτών. Η εφαρμογή και οι ιδιότητες ξήρανσης ελέγχονται στο μεγαλύτερο μέρος τους από τις ιδιότητες του διαλύτη όπως και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πολυμερούς και του διαλύτη. Έτσι η παράμετρος της διαλυτότητας του πολυμερούς στο διαλύτη και ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη επιλέγονται με προσοχή για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος. Επίσης μπορούν να επαναδιαλυθούν χρησιμοποιώντας κατάλληλο διαλύτη. Η αντιστρεπτότητα της διαδικασίας στερεοποίησης κατά τη φυσική ξήρανση έχει ως συνέπεια οι επικαλύψεις της μορφής αυτής να παρουσιάζουν χαμηλή ανθεκτικότητα στους εξωτερικούς διαβρωτικούς παράγοντες, Για το λόγο αυτό, μαζί με τη φυσική ξήρανση πραγματοποιούνται ταυτόχρονα διαδικασίες θερμοσκλήρυνσης.

Οι αντιδράσεις θερμοσκλήρυνσης συνίστανται στη χημική αντίδραση μεταξύ των μορίων της συνδετικής ουσίας, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός τρισδιάστατου πλέγματος με αυξημένες ιδιότητες. Οι αντιδράσεις αυτές κανονικά αρχίζουν με το οξυγόνο του αέρα και οδηγούν σε στρώματα μη διαλυτά σε κανένα διαλύτη.

Σε περιπτώσεις χρωμάτων διασποράς, όπως τα υδατικά χρώματα, η συνδετική ουσία δεν διαλύεται στο διαλύτη, αλλά βρίσκεται σε μορφή μικρών σωματιδίων, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους μετά την εξάτμιση του διαλύτη.

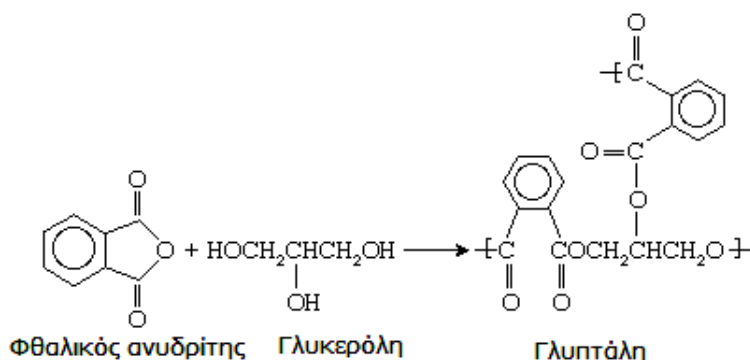
Ξηρό φιλμ μπορεί να σχηματιστεί και με τη συσσωμάτωση των πολυμερικών σωματιδίων σε ένα επίστρωμα σκόνης (powder coating) μέσω θέρμανσης του επικαλυμμένου δοκιμίου.

Η διάκριση μεταξύ των τριών μηχανισμών δεν είναι πάντοτε σαφής καθώς οι μηχανισμοί αυτοί μπορεί να συμβαίνουν ταυτοχρόνως.

Μια σημαντική ιδιότητα των χρωμάτων είναι η σκληρότητα. Η ικανότητα δηλαδή ενός ξηρού υμένα να αντιστέκεται στην επίδραση μηχανικών αντιδράσεων (ΕΛΟΤ 547)^[53]. Ειδικά όταν το συνδετικό είναι εποξειδική ρητίνη, η σκλήρυνση επιτυγχάνεται με χρήση σκληρυντών. Οι σκληρυντές είναι συνήθως πολυαμίδια και αμίνες. Τα πολυαμίδια αυξάνουν το χρόνο ζωής των χρωμάτων και βελτιώνουν την ευκαμψία και την αντοχή τους στη φυσική γήρανση σε σχέση με τις αμίνες. Οι αμίνες προσφέρουν υψηλότερη σχετικά αντίσταση στα οξέα και στα αλκάλια, καθώς και καλύτερη αντίσταση στα προϊόντα πετρελαίου. Τα εποξειδικά συνδετικά χρωμάτων χαρακτηρίζονται από σκληρότητα, καλή αντίσταση εκτριβής, καλή αντίσταση στα αλκάλια, ικανοποιητική αντίσταση στα οξέα και γενικά καλή πρόσφυση στις επιφάνειες γαλβανισμένου χάλυβα ^[54].

2.3.1.1 Αλκυδικές Ρητίνες

Οι αλκυδικές ρητίνες είναι κυρίως πολυεστέρες που παρασκευάζονται με εστεροποίηση πολυυδρικών 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 αλκύδιο και θα αλλάξουν τα χαρακτηριστικά του.



Σχήμα 2.1 Σχηματική αναπαράσταση σχηματισμού αλκυδικής ρητίνης ^[55]

Κοινά χρησιμοποιούμενες αλκοόλες για την παρασκευή των αλκυδικών ρητινών 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 αλκυδίου 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 επιστρώμα και δεν αναδιαλύονται με διαλύτες μετά το πλήρες στέγνωμά τους παρά μόνο με ισχυρά διαλυτικά μέσα ^[54].

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

Σύμφωνα με το πρότυπο BS EN ISO 4618-06 διαχωρίζονται σε:

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

Πίνακας 2.2: Ιδιότητες αλκυδικών ρυτινών που σχετίζονται με το μήκος της αλυσίδας του ελαίου ^[54].

| Ιδιότητες | 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 |

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 ^[55].

Πίνακας 2.3 : Επίδραση φυτικών ελαίων στις ιδιότητες των αλκυδικών ρητινών ^[55]

| Κατηγορία ελαίου | Αριθμός ιωδίου |
|------------------|----------------|
| Ξηραινόμενα | >140 |
| Ημι-ξηραινόμενα | 125-140 |
| Μη ξηραινόμενα | <125 |

Πίνακας 2.4 : Επίδραση φυτικών ελαίων στις ιδιότητες των αλκυδικών ρητινών ^[55]

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

Η κατηγοριοποίηση των ελαίων βασίζεται στον «αριθμό ιωδίου» iodine value που είναι ένα μέτρο του περιεχόμενου κορεσμού (πίν. 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 EN ISO 6744-4^[56], ASTM D 2689-88^[57]).

2.3.1.1.1 Ξηραινόμενες με αέρα

Μεγάλου ή μεσαίου μήκους ελαίου αλκυδικές ρητίνες,ικανές για χρήση σε συστήματα επιστρώσεων(εξωτερικών επιφανειών κτηρίων, διακοσμητικών χρωμάτων, ναυπηγικά

χρώματα) που ξηραίνονται στον αέρα. Αυτό επιτυγχάνεται διαμέσου της οξειδωσης των ξηραϊνόμενων 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 αεροξηραϊνόμενων 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 ^[58].

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.

2.3.1.1.2 Ξηραϊνόμενες 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 ^[55].

2.3.1.1.3 Πλαστικοποιημένες

Συνήθως μικρού μήκους ελαίου και αποτελούνται από λιπαρά οξέα μη ξηραϊνόμενων 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 θερμοξηραϊνόμενα 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.

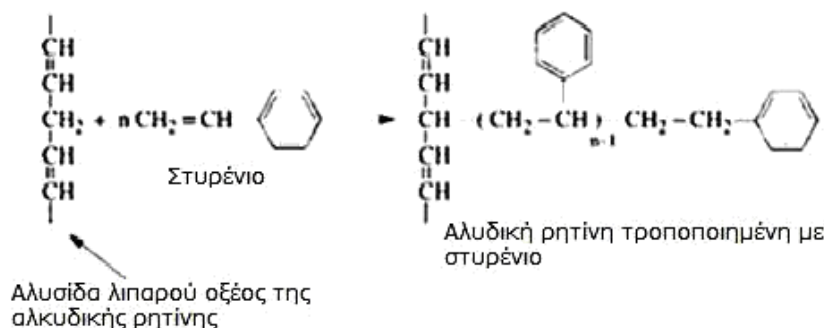
2.3.1.1.4 Τροποποιημένες

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν αλκυδικές ρητίνες στυρενίου (Σχ. 2.2) στυρολίου, σιλικόνης (Σχ. 2.3), πολυουρεθάνης και βυνιλικές 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 βυνιλικές ενώσεις (Σχ. 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.

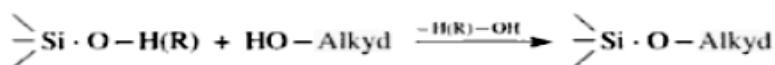
Ανάμεσα στις διάφορες μεθόδους εισαγωγής του στυρενίου στις αλκυδικές ρητίνες η άμεση εισαγωγή (styrenization) είναι η πιο σημαντική. Έτσι είναι βασικό να συνδεθεί χημικά ένα μέρος του στυρενίου με το αλκύδιο πριν το μονομερές του στυρενίου αυτοπολυμεριστεί και σχηματίσει ένα μη συμβατό ομοπολυμερές. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει μικρούς χρόνους αντίδρασης και οδηγεί σε προϊόντα με χαμηλό ιξώδες και αυξημένη ικανότητα επέκτασης με αλειφατικούς υδρογονάνθρακες [55].



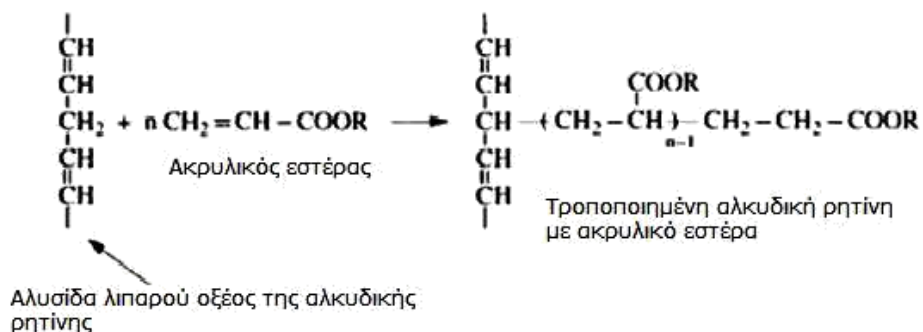
Σχήμα 2.2 : Σχηματική αναπαράσταση δράσης εισαγωγής στυρενίου σε αλκυδικές ρητίνες [54]

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 σογιελαίου.

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 [59].



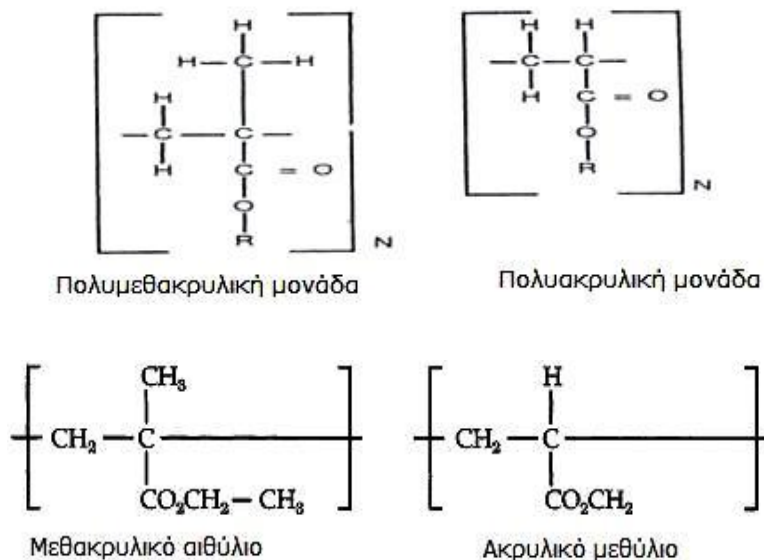
Σχήμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση δράσης τροποποίησης αλκυδικής ρητίνης με σιλικόνη [54]



Σχήμα 2.4 : Σχηματική αναπαράσταση τροποποίησης με ακρυλικούς εστέρες [54]

2.3.1.2 Ακρυλικές Ρητίνες

Οι ακρυλικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των χρωμάτων είναι πολυακρυλικής ή πολυμεθακρυλικής βάσης (Σχ. 2.5). Αυτά τα ακρυλικά πολυμερή, συμπεριλαμβάνουν κυρίως εστέρες του ακρυλικού και μεθακρυλικού οξέος που πολυμερίζονται με αλυσωτό πολυμερισμό ακολουθώντας συνήθως μηχανισμό ελευθέρων ριζών.



Σχήμα 2.5: Κύριες μορφές ακρυλικών πολυμερών που χρησιμοποιούνται στα χρώματα [58]

Το πολυ-μεθακρυλικό μεθύλιο, PMMA, είναι άμορφο, διαφανές θερμοπλαστικό με εξαιρετική αντοχή στις καιρικές συνθήκες. Κατέχει 92% διαπερατότητα φωτός, πράγμα που του προσδίδει καλύτερες οπτικές ιδιότητες από αυτές των ανόργανων γυαλιών, χρησιμοποιούμενο έτσι ως οργανικό γυαλί. Η καλή διαπερατότητα φωτός του PMMA αξιοποιείται και στις οπτικές ίνες. Το υψηλό (σε σχέση με άλλα συνήθη πολυμερή) μέτρο ελαστικότητάς του κατά Young (περίπου 75MPa) και η αξιόλογη θερμική σταθερότητά του (σταθερή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης 105⁰C), το καθιστά κατάλληλο για υπαίθριες εφαρμογές (δεν σαπωνοποιείται υπό κανονικές συνθήκες), σε λάμπες, παράθυρα

αεροπλάνων (ως πολυμερές με σταυροδεσμούς), στην οδοντιατρική κ.λ.π. Οι μηχανικές ιδιότητές του (Πίν. 2.5) μπορούν να βελτιωθούν με προσανατολισμό των φύλλων της χυτεύσεως, καθώς επίσης και με συμπολυμερισμό με ακρυλονιτρίλιο, στυρένιο, βουταδιένιο και ακρυλικά.

Πίνακας 2.5 : Ιδιότητες των πολυμεθακρυλικών και των πολυακρυλικών πολυμερών ^[54]

| Τύποι Πολυμερών | Αντοχή στον εφελκυσμό, psi | Επιμήκυνση, % |
|------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| <i>Πολυμεθακρυλικά</i> | | |
| Μεθύλιο | 9000 | 4 |
| Αιθύλιο | 5000 | 7 |
| Βουτύλιο | 1000 | 230 |
| <i>Πολυακρυλικά</i> | | |
| Μεθύλιο | 1000 | 750 |
| Αιθύλιο | 33 | 1800 |
| Βουτύλιο | 3 | 2000 |

Τα πλεονεκτήματά των ακρυλικών πολυμερών γενικότερα είναι η χρωματική σταθερότητα, η διαφάνεια, η αντίσταση στις καιρικές συνθήκες (υγρασία και ηλιακή ακτινοβολία ή αλλιώς weathering) και στη γήρανση και η μεγάλη αντοχή τους. Το ακρυλικό μονομερές αυξάνει την ευκαμψία, την αντοχή και την αντίσταση στο νερό, όσο μεγαλώνει ο δεσμός της εστερικής αλυσίδας. Τα περισσότερα ακρυλικά υλικά με τα οποία ασχολούνται οι μηχανικοί της διάβρωσης είναι αυτά που συνδέονται και με άλλες ρητίνες (π.χ. εποξειδικές, βινυλικές και τροποποιημένες ισοκυανικές). Η χρήση των ακρυλικών σε αυτούς τους συνδυασμούς προσβλέπει στην αύξηση της εξωτερικής αντοχής και της αντίστασης στις καιρικές συνθήκες και στη διατήρηση της καλής εμφάνισης των επικαλύψεων για μεγάλες χρονικές περιόδους. Τα ακρυλικά χρησιμοποιούνται κυρίως στο φινιρίσμα των αμαξωμάτων, των ψυγείων και άλλων παρόμοιων προϊόντων που απαιτούν εξαιρετική αντοχή στις μεγάλης διάρκειας καθώς και στις εργοστασιακές επικαλύψεις ^[54].

Η τεχνολογία των ακρυλικών επεκτάθηκε στον τομέα των επικαλύψεων αρχικά με τη μορφή των ακρυλικών ρητινών και αργότερα με τη μορφή ακρυλικών γαλακτωμάτων.

α) ακρυλικά πολυμερή που σχηματίστηκαν με τεχνική πολυμερισμού διαλύματος ή ακρυλικές ρητίνες (acrylic solution polymers).

Υπάρχουν δύο κατηγορίες ακρυλικών ρητινών: τα θερμοπλαστικά πολυμερή που σκληραίνουν απλά με εξάτμιση του διαλύτη και τα θερμοσκληρυνόμενα που περιέχουν λειτουργικές ομάδες που αντιδρούν με ένα άλλο λειτουργικό υλικό (π.χ μελαμίνη, εποξείδιο) και σχηματίζουν ένα δίκτυο σταυροδεσμών.

Οι *θερμοπλαστικές ακρυλικές ρητίνες* προκύπτουν συνήθως από συμπολυμερισμό συνδυασμών μεθακρυλικού μεθυλίου (MMA), μεθακρυλικού βουτυλίου (BMA), ακρυλικού αιθυλίου (EA) , ακρυλικού βουτυλίου (BA).

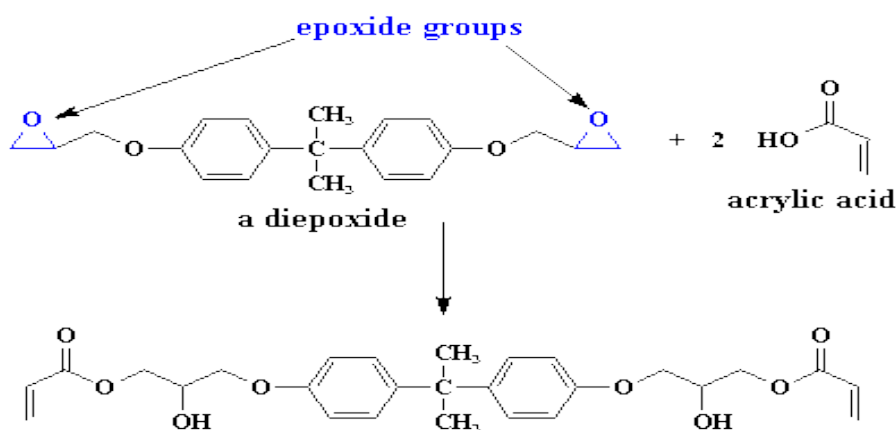
Οι θερμοπλαστικές ακρυλικές ρητίνες είναι καθαρά, άχρωμα διαλύματα και αν δεν προστεθεί πιγμέντο, στεγνώνουν και σχηματίζουν καθαρά, άχρωμα φιλμ. Χρησιμοποιούνται αρκετά συχνά σε μορφή που δεν περιέχει πιγμέντο σαν προστατευτικά για μεταλλικά πλαστικά

(metalized plastics) και μέταλλα που γυαλίζουν όπως ο ορείχαλκος. Οι ακρυλικές ρητίνες αποτελούν γενικά εξαιρετικό μέσο άλεσης για τη διασπορά πιγμένων.

Είναι αρκετά αδρανείς και συνεπώς παραμένουν σταθερές όταν αναμιχθούν με πιγμένα, χρώματα και πληρωτικά. Επίσης δεν αποχρωματίζουν σκόρες μετάλλων, όπως για παράδειγμα σκόρες αλουμινίου. Οι περισσότερες ιδιότητες ξηρού υμένα (φιλμ), όπως η επιμήκυνση, η αντοχή σε εφελκυσμό, η σκληρότητα και η αντίσταση στους διαλύτες των θερμοπλαστικών ρητινών βελτιώνονται όταν το μοριακό βάρος αυξάνεται μέχρι περίπου 100.000 ενώ με περαιτέρω αύξηση έχουν την τάση να μειώνονται.

Οι *θερμοσκληρυνόμενες ακρυλικές ρητίνες* μετατρέπουν γραμμικές-μετρίου μοριακού βάρους πολυμερικές αλυσίδες σε δομές πολύ μεγάλου μοριακού βάρους. Τα πλεονεκτήματα τους έναντι των θερμοπλαστικών ρητινών είναι τα εξής: α) αυξημένη σκληρότητα, β) καλύτερη αντίσταση στο «μαλάκωμα» (softening) σε υψηλές θερμοκρασίες, γ) καλύτερη αντίσταση σε διαλύτες και δ) καλύτερη διασπορά στερεών. Όταν συνδυάζονται με εποξειδικές ρητίνες προκύπτουν θερμοσκληρυνόμενες ακρυλικές ρητίνες όπως περιγράφεται από το σχήμα 2.5.

Ενώ όταν συνδυάζονται με αμινορητίνες ακολουθείται το εξής σχήμα :



Σχήμα 2.5: Αντίδραση ακρυλικού οξέος με εποξειδική ρητίνη ^[60]

ii) ακρυλικά πολυμερή που σχηματίστηκαν με τεχνική πολυμερισμού γαλακτώματος (acrylic emulsion polymers).

Για να σχηματιστούν, τα ακρυλικά μονομερή παίρνουν τη μορφή γαλακτώματος και μετά πολυμερίζονται σαν μικρές σταγόνες σε μια συνεχή υδατική φάση. Οι σταγόνες σταθεροποιούνται με επιφανειακά ενεργές ουσίες (surfactants) και συνήθως δε χρησιμοποιείται καθόλου διαλύτης. Προκειμένου να επιτευχθούν καλύτερες φυσικές ιδιότητες, απαιτείται γενικότερα μεγαλύτερο μοριακό βάρος σε σχέση με τις ακρυλικές ρητίνες (100.000 έως 1.000.000 για ένα γαλάκτωμα και 75.000 έως 100.000 για ένα πολυμερές διαλύματος.) Η ικανότητα ενός γαλακτώματος να σχηματίζει φιλμ και να συνδέεται με το πιγμένο βελτιώνεται όσο μικραίνει το μέγεθος των σωματιδίων. Αρχικά τα ακρυλικά γαλακτώματα χρησιμοποιήθηκαν κυρίως σαν διακοσμητικές επικαλύψεις παρά για

αντίσταση στη διάβρωση. Η τάση σήμερα είναι να αντικαταστήσουν τα συστήματα οργανικού διαλύτη λόγω της απαίτησης για μείωση των πτητικών που προέρχονται από οργανικούς διαλύτες.

Τα ακρυλικά γαλακτώματα εφαρμόζονται :

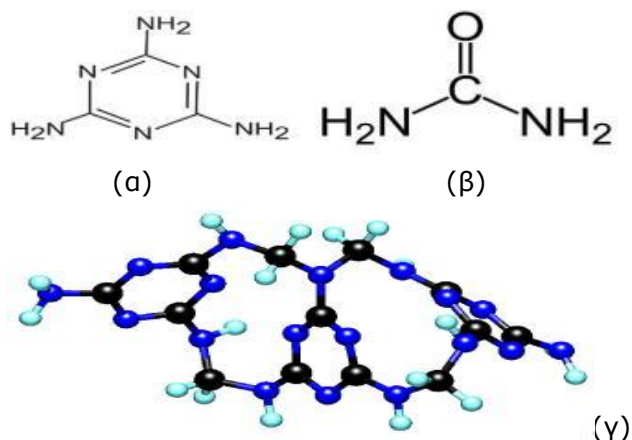
α) σε αρχιτεκτονικές επικαλύψεις (architectural coatings) : τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι η μειωμένη οσμή, η καλύτερη ποιότητα του αέρα, η ασφάλεια σε αντίθεση με τις λαδομπογιές. Επίσης μπορούν να εφαρμοστούν με καλά αποτελέσματα ακόμα και σε μέτριας ποιότητας υποστρώματα. Τέλος, όσον αφορά στη μακροχρόνια απόδοση και προστασία, σε πολλές εφαρμογές υπερτερούν έναντι των λαδομπογιών. Ειδικότερα για κατασκευές που εκτίθενται σε έντονες καιρικές συνθήκες, έχουν εξαιρετική απόδοση καθώς δεν απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία και εμφανίζουν μεγάλη αντίσταση στην υδρόλυση.

β) επικαλύψεις συντήρησης : χρησιμοποιούνται κυρίως για προστασία από τη διάβρωση μεταλλικών επιφανειών, όπως γέφυρες, δεξαμενές αποθήκευσης και άλλες βιομηχανικές κατασκευές που εκτίθενται σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον. Τα ακρυλικά γαλακτώματα, σε αντίθεση με τα αλκυδικά χρώματα, δεν συνεχίζουν να σκληραίνουν μετά την ξήρανση του φιλμ (υμένα) του χρώματος και παραμένουν εύκαμπτα ώστε να διαστέλλονται και να συστέλλονται ταυτόχρονα με το υπόστρωμα. Με αυτό τον τρόπο προστατεύεται πιο αποτελεσματικά το μέταλλο [42, 61].

2.3.1.3 Αμινορητίνες

Οι αμινορητίνες είναι προϊόντα αντίδρασης είτε της ουρίας είτε της μελαμίνης με φορμαλδεΰδη και αλκοόλη. Χρησιμοποιούνται επίσης ενώσεις με παρόμοια λειτουργικότητα όπως βενζογουαναμίνη και glycoluril.

Είναι συνήθως διάφανο υλικό με μεγάλο ιξώδες το οποίο μειώνεται για ευκολία χειρισμού με προσθήκη διαλύτη της κατηγορίας των αλκοολών (n-βουτανόλη, ισοβουτανόλη, ισοπροπανόλη). Χρησιμοποιούνται και μεικτοί διαλύτες όπως ισοβουτανόλη με ξυλένιο, ιδιαίτερα στις μεγάλου μοριακού βάρους αμινορητίνες, που παρασκευάζονται με βουτανόλη.



Σχήμα 2.6: Δομική αναπαράσταση α) Μελαμίνης, β) Ουρίας γ) Ρητίνης μελαμίνης [62]

Μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες:

α) Υψηλής περιεκτικότητας στερεών, >80% w/w, β) Συμβατικές, <80% στερεών w/w.

Η σύνθεση των αμινορητινών είναι μια διαδικασία δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο η κύρια ένωση αντιδρά με φορμαλδεΰδη σε μια αντίδραση μεθυλίωσης και στο δεύτερο στάδιο το μεθυλιωμένο ενδιάμεσο αντιδρά με αλκοόλη σε μια αντίδραση αιθεροποίησης. Οι αντιδράσεις αυτές είναι ισχυρά εξαρτώμενες από το pH και όσο μικρότερη η τιμή του τόσο αυξάνεται η ταχύτητα των αντιδράσεων.

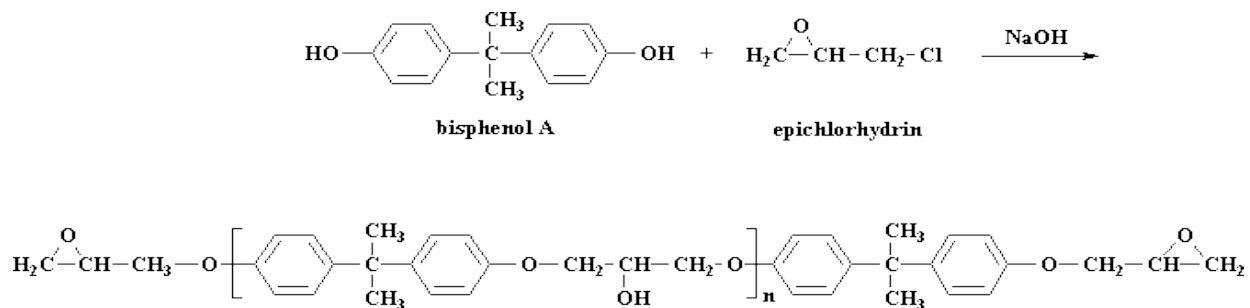
Οι ρητίνες που βασίζονται στην ουρία και τη μελαμίνη κυριαρχούν στην αγορά. Οι ρητίνες ουρίας χρησιμοποιούνται παραδοσιακά σε διαφανείς επικαλύψεις για ξύλο όπως έπιπλα και ντουλάπια κουζίνας και όχι σε επικαλύψεις εξωτερικών επιφανειών γιατί δεν έχουν αντοχή στο νερό αντίθετα με τη ρητίνη μελαμίνης που έχει εξαιρετική αντοχή. Με το συνδυασμό με μια μικρή ποσότητα αλκυδίου οι ρητίνες ουρίας δίνει τελικά επιχρίσματα με εξαιρετική αντίσταση στο νερό και ήπια χημικά που τις κάνει κατάλληλες να χρησιμοποιηθούν σε οικιακό εξοπλισμό.

Η ρητίνη μελαμίνης -φορμαλδεΰδης χρησιμοποιείται επίσης σε συνδυασμό με αλκύδιο σε σχέση που ποικίλλει ανάλογα με τη χρήση του τελικού επιχρίσματος. Θερμοσκυρημένα τελικά επιχρίσματα που προορίζονται για αυτοκίνητα έχουν το υψηλότερο περιεχόμενο μελαμίνης και το μεγαλύτερο κόστος.

Οι ρητίνες με glucoluril μπορεί να χρειάζονται υψηλότερες θερμοκρασίες ωρίμανσης και υψηλότερα ποσοστά καταλυτών από τις ρητίνες μελαμίνης αλλά έχουν εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση και την υγρασία και απελευθερώνουν λιγότερη ποσότητα φορμαλδεΰδης κατά την ωρίμανση [42, 63].

2.3.1.4 Εποξειδικές Ρητίνες

Οι εποξειδικές ρητίνες ανήκουν στην κατηγορία των θερμοσκυρηνόμενων πολυμερών. Τα βασικά συστατικά ενός συστήματος εποξειδικής ρητίνης είναι το προπολυμερές της εποξειδικής ρητίνης και ο σκληρυντής (hardener or curing agent). Το προπολυμερές, που χρησιμοποιείται συνήθως στη βιομηχανία χρωμάτων, συνθέτεται από ένα εποξειδικό μονομερές όπως η επιχλωρυδρίνη και ένα κατάλληλο αντιδραστήριο, όπως η δισφαινόλη-Α και πολυμερίζεται με μηχανισμό προσθήκης (Σχ. 2.7). Το γραμμικό προπολυμερές μπορεί να είναι είτε χαμηλού μοριακού βάρους με $n = 0-25$ και μορφή παχύρευστου υγρού, είτε υψηλού μοριακού βάρους με $n > 200$ και στερεά μορφή.



Σχήμα 2.7: Παρασκευή προπολυμερούς εποξειδικής ρητίνης [64]

Στη συνέχεια αντιδρά με τον κατάλληλο σκληρυντή για τη δημιουργία ενός πολυμερούς τρισδιάστατου πλέγματος σταυροδεσμών. Οι πιο διαδεδομένοι σκληρυντές είναι οι αλειφατικές αμίνες όπως η αιθυλενοδιαμίνη(EDA), η διεθυλενοτριαμίνη (DETA) και η τριεθυλενοτετραμίνη (ΤΕΤΑ), τα πολυαμίδια και οι κετιμίνες. Οι αλειφατικές αμίνες δίνουν στα εποξειδικά συστήματα την ιδιότητα ωρίμανσης σε θερμοκρασία δωματίου, υψηλή σκληρότητα και αντοχή στη διάβρωση και τα ήπια χημικά. Η υψηλή τιμή του pH και η υψηλή τάση ατμών όμως κάνουν επικίνδυνο το χειρισμό τους αν και έχουν φτηνή τιμή στην αγορά. Έτσι προτιμούνται τα πολυαμίδια και οι κετιμίνες καθώς και άλλες τροποποιημένες πολυαμίνες που έχουν περισσότερα πλεονεκτήματα και μεγαλύτερη ασφάλεια στη διαδικασία χειρισμού ^[65, 66].

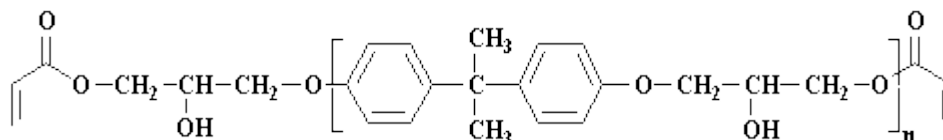
Λόγω της καλής πρόσφυσης, των καλών αντιδιαβρωτικών τους ιδιοτήτων, την αντοχή σε όξινα και αλκαλικά περιβάλλοντα, τις πολύ καλές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως για την βαφή και συντήρηση μεταλλικών επιφανειών, μπετόν, πλαστικού και ξύλου σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, δεξαμενές εσωτερικά και εξωτερικά, πλοία, οικιακό εξοπλισμό κ.λ.π.

Οι αμινορητίνες και μερικές φαινολικές ρητίνες αντιδρούν σε υψηλές θερμοκρασίες με τις εποξειδικές ρητίνες και δίνουν προϊόντα που χρησιμοποιούνται σε θερμικά επεξεργασμένα επιστρώματα διαλύτου. Δίνουν σχετικά μικρό χρόνο ωρίμανσης σε θερμοκρασία δωματίου και καλή ποιότητα στο χρωματισμό για εφαρμογές σε βιομηχανικό εξοπλισμό, οικιακό εξοπλισμό, νοσοκομειακή επίπλωση κ.α.

Επίσης μπορούν να εστεροποιηθούν με λιπαρά οξέα δίνοντας προϊόντα που εκτείνονται από αεροξηραίνόμενα σε θερμοεπεξεργασμένα συστήματα επικαλύψεων. Χρησιμοποιούνται στα ναυτιλιακά επιστρώματα και λόγω της σκληρότητας και ανθεκτικότητας που παρέχουν σε επικαλύψεις δαπέδων ειδικών χρήσεων ^[55,63].

2.3.1.5 Βινυλικές Ρητίνες

Οι βινυλικές ρητίνες είναι προϊόντα πολυμερισμού συστατικών που περιέχουν ομάδες βινύλιου (Σχ. 2.8). Στη βιομηχανία χρωμάτων χρησιμοποιούνται συμπολυμερή του βινυλοχλωριδίου, του οξικού βινυλίου και άλλων μονομερών και γαλακτωματοποιημένα συμπολυμερή του οξικού βινυλίου.



Σχήμα 2.8: Δομή Ρητίνης βινυλικού εστέρα ^[67]

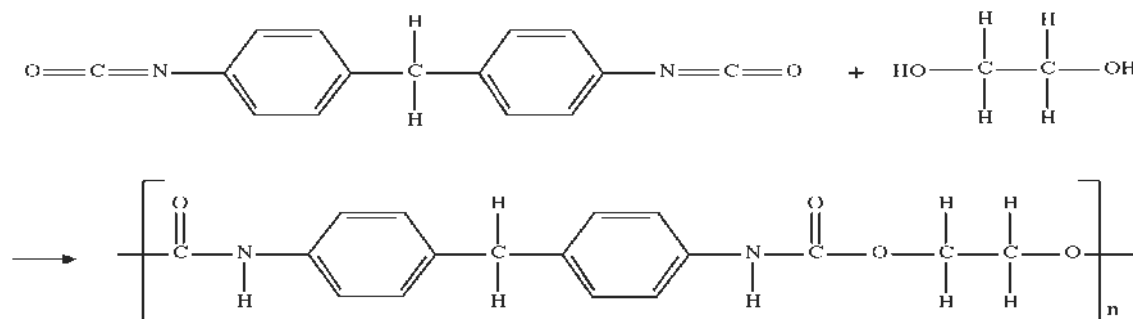
Οι ρητίνες βινυλίου χρησιμοποιούνται σε συστήματα επικαλύψεων βάσης διαλύτη και στη παραγωγή μελανιών και συγκολλητικών ουσιών. Ένα πλήρες σύστημα περιέχει τη ρητίνη, το διαλύτη, πλαστικοποιητή, πιγμέντο (εάν πρόκειται για επικαλύψεις εξωτερικών επιφανειών)

και προαιρετικά συστατικά όπως σταθεροποιητές, τροποποιημένη/ες ρητίνες και σταυροσυνδετικές ενώσεις. Η φτωχή πρόσφυση στα μέταλλα πολλών συστημάτων που περιέχουν βινυλική ρητίνη τα κάνει χρήσιμα για αποφλοιούμενα επιστρώματα.

Η πολύ καλή αντίσταση στο νερό και στους περιβαλλοντικούς παράγοντες, η ευκαμψία, ο ταχύς χρόνος στεγνώματος και η ευκολία στην εφαρμογή τα καθιέρωσε στα επιστρώματα συντήρησης (σε δεξαμενές νερού, γέφυρες, ηλεκτρικούς πυλώνες κ.α) και στα υφαλοχρώματα. Για να πληρούνται οι προϋποθέσεις των οδηγιών για της πτητικές ενώσεις (VOC) οι εξελίξεις στα βινυλικά χρώματα επικεντρώθηκαν σε συστήματα υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά και σε συστήματα υδατικής διασποράς [42,55, 68].

2.3.1.6 Πολυουρεθάνες

Οι πολυουρεθάνες είναι πολυμερή που προκύπτουν από αντιδράσεις ισοκυανιδίων με πολυόλες μέσω ουρεθανικών δεσμών -NHCO- (Σχ. 2.9). Δύο τύποι ισοκυανιδίων χρησιμοποιούνται για την παρασκευή πολυουρεθανικών επιστρωμάτων που τους δίνουν εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Αλειφατικά ισοκυανίδια με ευρύτερα χρησιμοποιούμενα το 4,4' διισοκυανικό διφενυλμεθάνιο (MDI) και το διισοκυανικό τολουόλιο(TDI) και αρωματικά ισοκυανίδια όπως το υδρογονωμένο MDI (HMDI) και το διισοκυανικό εξαμεθυλένιο(HDI). Τα αλειφατικά ισοκυανίδια αν και είναι ακριβότερα χρησιμοποιούνται στα πολυουρεθανικά επιστρώματα που απαιτείται εξαιρετική αντίσταση στον ήλιο και αποφυγή δισχρωματιών [69].



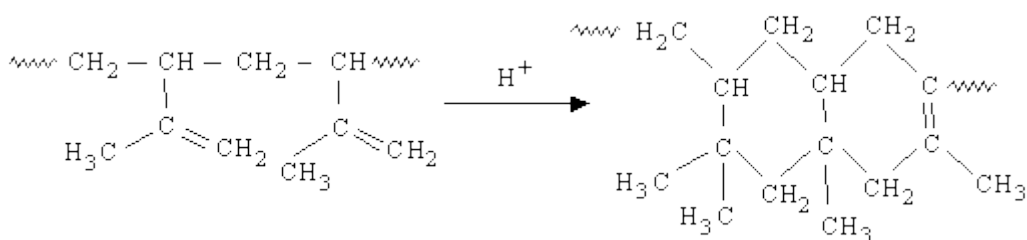
Σχήμα 2.9: Αντίδραση ισοκυανιδίου με διαιθυλενογλυκόλη για τον σχηματισμό πολυουρεθάνης [69].

2.3.1.7 Παράγωγα Φυσικού και Τεχνητού Καουτσούκ

2.3.1.7.1 Κυκλοκαουτσούκ

Το κυκλοκαουτσούκ προκύπτει από αντιδράσεις ισομερισμού με ταυτόχρονο αποπολυμερισμό του φυσικού καουτσούκ. Η διαδικασία του ισομερισμού (cyclization) μειώνει τον αριθμό των διπλών δεσμών ανά μονάδα ισοπρενίου για κάθε δύο με οκτώ μονάδες ισοπρενίου. Με καλό έλεγχο της διαδικασίας το μοριακό βάρος του κυκλοκαουτσούκ μειώνεται σε 3,000-10,000 g/mol σε σχέση με το φυσικό καουτσούκ(2,000,000 g/mol). Η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 170-180°C παρουσία καταλυτών που μπορεί να είναι οργανικά ή ανόργανα

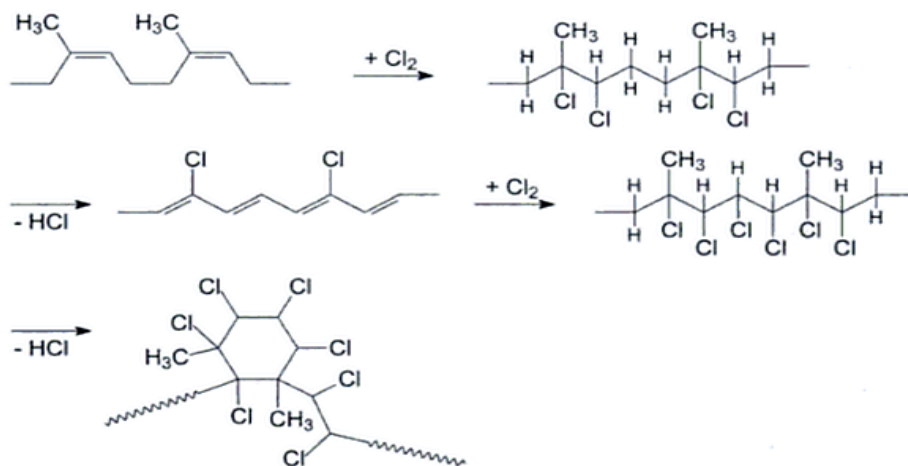
οξέα και άλατα (Σχ. 2.10). Το κυκλοκαουτσούκ που προκύπτει έχει χάσει κατά ένα μεγάλο μέρος το χαρακτήρα του φυσικού καουτσούκ. Είναι μια σκληρή ρητίνη με τη μορφή πούδρας η κόκκων και σημείο τήξης 130-140°C. Είναι πλήρως διαλυτό σε κετόνες και αδιάλυτο σε αλκοόλες και αιθέρες της γλυκόλης. Έχει καλή συμβατότητα με ξηραίνόμενα έλαια, αλκυδικές ρητίνες, εποξεικούς εστέρες με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα ελαίων, κάποιες φαινολικές ρητίνες, μαλειακές ρητίνες, πολυβινυλικούς αιθέρες, αλκαλικά πιγμέντα κ.α. Η εξαιρετική αντίσταση στα χημικά και στην υδρόλυση κάνει δυνατή τη χρήση του σε βιομηχανικής χρήσης και αντιδιαβρωτικά συστήματα επικαλύψεων που απαιτούν αντίσταση στα χημικά και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Σε υφαλοχρώματα, δεξαμενές της βιομηχανίας τροφίμων, επικαλύψεις σε αυτοκινητόδρομους και επικαλύψεις που απαιτούν ηλεκτρική αντίσταση [55,63,69].



Σχήμα 2.10: Αντίδραση κατιονικού ισομερισμού παρασκευής κυκλοκαουτσούκ [62]

2.3.1.7.2 Χλωριωμένο φυσικό-συνθετικό καουτσούκ

Το χλωριωμένο καουτσούκ αρχικά παρασκευαζόταν από το φυσικό καουτσούκ με θερμική ή χημική υποβάθμιση και στη συνέχεια διαδικασίες χλωρίωσης. Σήμερα παρασκευάζεται από συνθετικό καουτσούκ και η χλωρίωση γίνεται με την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας. Έτσι το χλώριο αρχικά δεσμεύεται στους διπλούς δεσμούς και σχηματίζονται νέοι διπλοί δεσμοί με την απομάκρυνση του υδροχλωρίου που σχηματίζεται (Σχ. 2.11).



Σχήμα 2.11: Παρασκευή χλωριωμένου καουτσούκ [70]

Τα συστήματα επικαλύψεων που περιέχουν χλωριωμένο καουτσούκ έχουν ταχύτερους χρόνους στεγνώματος και σχηματίζουν ανθεκτικά και στιλπνά φιλμ με υψηλή στεγανότητα και ταχύτερη επανάληψη εφαρμογών. Έχουν μεγάλη αντίσταση στα πιο πολλά χημικά, οξέα αλκάλια, άλατα, έλαια, ανθεκτικότητα στις περιβαλλοντικές συνθήκες και δεν είναι εύφλεκτα. Χρησιμοποιούνται στις πισίνες, στη ναυτιλιακή βιομηχανία, σε δεξαμενές, γέφυρες και οδοστρώματα κ.α

Στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται η υποβάθμιση και ευθραυστότητα στις υψηλές θερμοκρασίες και η υποβολή αμμοβολής της επιφάνειας επικάλυψης.

Έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά και καλή διαλυτότητα στους περισσότερους διαλύτες. Το είδος και το ποσό του διαλύτη που χρησιμοποιούνται διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο της διαδικασίας εφαρμογής που χρησιμοποιείται.

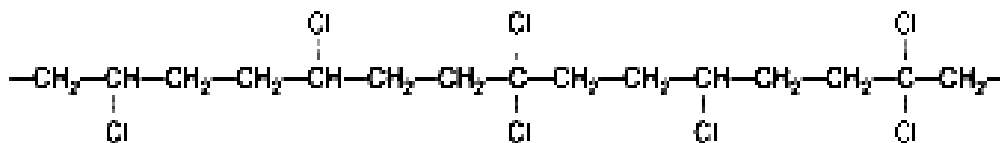
Οι οδηγίες για τον περιορισμό των πτητικών ενώσεων προκάλεσαν μείωση στις πωλήσεις χλωριωμένου καουτσούκ με επιπλέον μείωση στα επόμενα έτη [55,63,69].

2.3.1.8 Χλωριωμένα Πολυμερή

Παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του χλωριωμένου καουτσούκ εμφανίζουν και τα χλωριωμένα πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε συστήματα επικαλύψεων όπως το χλωριωμένο πολυαιθυλένιο(CPE), πολυπροπυλένιο(CPP) και πολυβινυλοχλωρίδιο (CPVC). Ειδικότερα για το πολυπροπυλένιο η χλωρίωσή του γίνεται κάτω από πίεση εξαιτίας της μικρής του διαλυτότητας.

Με περιεκτικότητα χλωρίου 25-42% κ.β οι ελαστομερείς ιδιότητες του πολυαιθυλενίου κυριαρχούν και μειώνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Χλωριωμένα πολυμερή με μεγάλη περιεκτικότητα σε χλώριο είναι πολύ κοινά με το PVC και μπορούν να προστεθούν σε αυτό για να βελτιώσουν κάποιες ιδιότητές του. Οι καλύτερες ιδιότητες για συστήματα επικαλύψεων προκύπτουν σε περιεκτικότητα χλωρίου περίπου 65%.

Το χλωριωμένο πολυπροπυλένιο είναι διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες δίνει πολύ καλή πρόσφυση και χρησιμοποιείται σε διακοσμητικές επικαλύψεις. Αντίθετα το πολυαιθυλένιο δεν έχει επαρκή διαλυτότητα και χρησιμοποιείται με τη μορφή πούδρας ή σε διασπορά και εφαρμόζεται με υψηλές θερμοκρασίες δίνοντας ενιαία φιλμ. Σε ειδικές περιπτώσεις εφαρμόζεται με τη μέθοδο του ψεκασμού με φλόγα. Οι επικαλύψεις δεν έχουν οσμή, και είναι ανθεκτικά σε όλα τα χημικά [55].



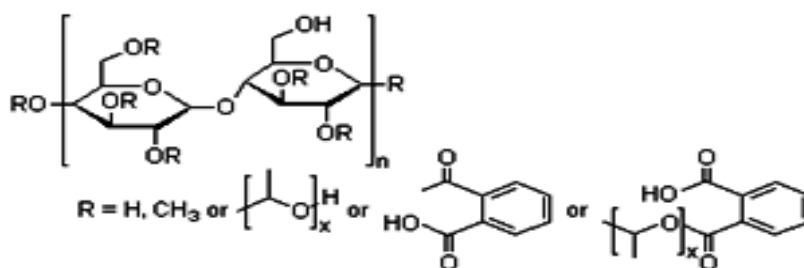
Σχήμα 2.12: Χλωριωμένο πολυαιθυλένιο [55]

2.3.1.9 Κυτταρίνη

Τα παράγωγα της κυτταρίνης έχουν αξιόλογη χρήση στη βιομηχανία χρωμάτων, ιδιαίτερα οι εστέρες και αιθέρες της κυτταρίνης [71].

Από τους αιθέρες ο βενζυλαιθέρας και ο αιθυλαιθέρας της κυτταρίνης αξίζουν να σημειωθούν. Ο βενζυλαιθέρας χρησιμοποιούταν στο παρελθόν για αντιδιαβρωτικά χρώματα βαρέως τύπου λόγω της χαμηλής διαπερατότητας υδρατμών. Το κυκλοκαουτσούκ και το χλωριωμένο καουτσούκ κατάφεραν να το παραμερίσουν στην αγορά λόγω χαμηλού κόστους. Το ίδιο συνέβη και με τον αιθυλαιθέρα που ήταν εύκολα διαλυτός στις αλκοόλες και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες αλλά δεν επιβλήθηκε των συνθετικών ρητινών εξαιτίας της ευθραυστότητάς του στην έκθεση στο υπεριώδες φως. Ακόμη χρησιμοποιείται σε περιορισμένο εύρος σε μελάνια εκτύπωσης και περιτυλίγματα φαγητών.

Από τους εστέρες ο πιο σημαντικός είναι ο νιτρικός εστέρας της κυτταρίνης ή κοινά βαμβακοπυρίτιδα, και οι εστέρες του οξικού, προπιονικού και βουτυρικού οξέος.



Σχήμα 2.13: Εστέρας κυτταρίνης με οργανικά οξέα [63]

Ο νιτρικός εστέρας παρασκευάζεται από κυτταρίνη με την επίδραση μίγματος νιτρικού και θειικού οξέος. Το επίπεδο της εστεροποίησης επιτυγχάνεται σε περιεκτικότητα αζώτου στο τελικό προϊόν 10,6-12,2%. Σε χαμηλότερη περιεκτικότητα αζώτου το προϊόν χάνει την απαιτούμενη διαλυτότητά του. Όλα τα είδη νιτρικών εστέρων που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή συστημάτων επικαλύψεων απαιτούν ειδικά μέτρα προφύλαξης κατά τον χειρισμό εξαιτίας της εύκολης αναφλεξιμότητας και της υψηλής ευφλεκτότητας. Έτσι δεν παρέχονται σε ξηρή μορφή αλλά παραδίνονται εμποτισμένα σε βουτανόλη με λόγο 2:1. Επίσης μπορούν να μεταφερθούν αξιόπιστα με τη μορφή νιφάδων επεξεργασμένων με πλαστικοποιητές ή συμπυκνωμένα διαλύματα κατάλληλων διαλυτών.

Ο νιτρικός εστέρας μπορεί να συνδυαστεί και με άλλους παράγοντες για να ρυθμιστούν οι επιθυμητές ιδιότητες εφαρμογής, όπως αμινορητίνες, ρητίνες κετονών και αμιδίων. Τα αλκαλικά πιγμέντα δε πρέπει να συνδυάζονται λόγω της ευαισθησίας του νιτρικού εστέρα στους παράγοντες σαπωνοποίησης.

Τα συστήματα επικαλύψεων που βασίζονταν στο νιτρικό εστέρα είχαν ταχύτατους χρόνους ξήρανσης με άμεση προετοιμασία για επεξεργασία και επανάληψη της επικάλυψης.

Οι πιο σημαντικές διαφορές των νιτρικών εστέρων της κυτταρίνης με τους εστέρες οργανικών οξέων είναι η σταθερότητα στο φως και η μειωμένη ευφλεκτότητα των δευτέρων. Οι εστέρες της κυτταρίνης με οργανικά οξέα παρουσιάζουν αντίσταση σε ακραίες θερμοκρασίες, ηλεκτρική αντίσταση, αντίσταση σε νερό, λίπη και έλαια. Μειονέκτημα των εστέρων του οξικού οξέος είναι η περιορισμένη διαλυτότητά τους σε οργανικούς διαλύτες και περιορισμένη συμβατότητα με άλλες ρητίνες. Καλύτερη συμπεριφορά σε αυτές τις ιδιότητες παρουσιάζουν τα μείγματα προπιονικού και βουτυρικού οξέος.

Για περιβαλλοντικούς λόγους όμως για τα παράγωγα κυτταρίνης που περιέχουν διαλύτες (έως και 80%) δεν υπάρχει καλή προοπτική παρόλα τα πλεονεκτήματα που έχουν στην εφαρμογή ^[63].

2.3.2 Διαλύτες

Οι διαλύτες χρησιμοποιούνται με σκοπό τη μείωση του ιξώδους της συνδετικής ουσίας, όταν η ουσία αυτή είναι υψηλού ιξώδους και έτσι επιτρέπουν την εφαρμογή του χρώματος σε υγρή κατάσταση. Συγχρόνως βοηθούν στη δημιουργία του υμένα του επιστρώματος με την εξάτμισή τους. Τα περισσότερα οργανικά επιστρώματα περιλαμβάνουν μίγμα διαλυτών αντί μόνο ενός διαλύτη. Η επιλογή του διαλύτη επηρεάζει το ιξώδες, τις ρεολογικές ιδιότητες, την ταχύτητα ξήρανσης και τη στιλπνότητα του επιστρώματος. Δεν υπάρχει ένας ιδανικός διαλύτης για όλα τα οργανικά επιστρώματα αλλά και για κάθε σύστημα ο ιδανικός διαλύτης είναι διαφορετικός. Κακή επιλογή διαλύτη οδηγεί σε μειωμένη πρόσφυση και σε προβληματική σκλήρυνση.

Οι διαλύτες μπορεί να είναι *αλειφατικοί υδρογονάνθρακες* (π.χ. νάφθα), *αρωματικοί υδρογονάνθρακες* (π.χ. τολουόλιο, ξυλόλιο), *κετόνες* (π.χ. ακετόνη, μεθυλ-αιθυλ-κετόνη, μεθυλ-ισοβουτυλοκετόνη), *εστέρες* (π.χ. αιθυλεστέρας, οξικός αμυλεστέρας), *αλκοόλες* (π.χ. μεθανόλη, προπανάλη, ισοπροπανάλη, κυκλοεξανόλη) ή *νερό*. Η ακετόνη είναι ο διαλύτης που χρησιμοποιείται περισσότερο μόνος του ή σε συνδυασμό με αλκοόλες (ισοβουτυλική αλκόλη), αρωματικούς υδρογονάνθρακες (τολουόλιο, ξυλόλιο) ή εστέρες (n-βουτυλεστέρας).

Συνήθως στο διαλυτικό προστίθεται αραιωτικό (thinners), όπως το νέφτι και η κηροζίνη για να ρυθμιστεί η επιφανειακή τάση του διαλύματος και η διεπιφανειακή τάση μετάλλου-χρώματος ώστε να προκύψουν συνθήκες καλύτερης εξάπλωσης του χρώματος. Τα αραιωτικά πρέπει να είναι αναμίξιμα τόσο με το διαλύτη όσο και με το συνδετικό μέσο και να είναι περισσότερο πτητικά από τον πραγματικό διαλύτη. Διαλύτης και αραιωτικό επιτυγχάνουν ικανοποιητικό βαθμό διασποράς των χρωστικών, πληρωτικών και άλλων μέσων στο συνδετικό υλικό. Συνεπώς επιτυγχάνεται υψηλός βαθμός κατεργασιμότητας (brushability) κατά την εφαρμογή του υγρού χρώματος και ελέγχονται αποτελεσματικά οι διαδικασίες ξήρανσης και θερμοσκλήρυνσης του χρώματος. Σήμερα μεγάλο μέρος των οργανικών επικαλύψεων αποτελούνται από συστήματα υψηλής συγκέντρωσης στερεών και συνήθως επιλέγονται συστήματα που περιέχουν περισσότερο από 0,454 kg πολυμερούς ανά 0,454 kg διαλύτη ^[14,50,52,54,58,69].

Πίνακας 2.6 : Όρια των διαλυτών στα μίγματα (% του όγκου του ολικού διαλύτη)^[54]

| 5% | 8% | 20% |
|---|----------------|---|
| υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεύδες, εστέρες, αιθέρες ή κετόνες | Αρωματικοί Η/С | Αιθυλοβενζένιο, διακλαδισμένες κετόνες, τολουόλιο ή τριχλωροαιθάνιο |

Πίνακας 2.7 : Επικίνδυνες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χρωμάτων ^[54]

| ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ | ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΑΛΛΑ ΥΛΙΚΑ |
|--------------------------|-------------------------|
| Φθαλικός διβουτυλεστέρας | Αμμωνία |
| Διαιθανολαμίνη | Ενώσεις αντιμονίου |
| Διμεθυλοφορμαμίδιο | Ενώσεις καδμίου |
| Φθαλικός διμεθυλαιθέρας | Ενώσεις χρωμίου |
| Αιθυλενογλυκόλη | Ενώσεις κοβαλτίου |
| Φορμαλδεύδη | Ενώσεις μολύβδου |
| Γλυκολικοί αιθέρες | Ενώσεις υδραργύρου |
| Μεθανόλη | |
| 1,1,1- 3 χλωροαιθάνιο | |
| Μεθυλενοχλωρίδιο | |
| Μεθυλ αιθυλ κετόνη | |
| 2-νιτροισοπροπάνιο | |
| Τολουένιο | |
| Ξυλόλη | |

Η έκδοση της οδηγιών(Για την ΕΕ η οδηγία 42/2004/EC) με τις οποίες επιβάλλεται η παραγωγή χρωμάτων με χαμηλή περιεκτικότητα σε πτητικές οργανικές ενώσεις (volatile organic compounds, VOCs) δείχνει την τάση αλλά και την ανάγκη για την θέσπιση περιβαλλοντικών στόχων.

Τα VOCs είναι πτητικά οργανικά συστατικά με αρκετά υψηλή τάση ατμών (vapor pressure) υπό κανονικές συνθήκες, ώστε να εξατμίζονται και να εισέρχονται στην ατμόσφαιρα (αλδεύδες, κετόνες και αρκετοί Η/С ανήκουν στα VOCs). Οι διαλύτες, σαν VOCs, μπορεί να προκαλέσουν τη δημιουργία όζοντος, γιατί στην τροπόσφαιρα οι εκπομπές VOCs αντιδρούν υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός και παρουσία νιτρικών οξέων μετατρέπουν το οξυγόνο σε όζον. Η παγκόσμια οργάνωση Υγείας (World Health Organisation) έχει θέσει ως όριο στην Ευρώπη για το όζον μέσο όρο των μετρήσεων τα 120μg/m³ για οκτώ ώρες, αλλά πολύ συχνά αναφέρονται υψηλότερες τιμές. Επομένως είναι φανερό ότι οι βιομηχανίες χρωμάτων πρέπει προκειμένου να συμμορφωθούν με τους κανονισμούς της Ε.Ε να προσανατολιστούν σε διαλύτες περισσότερο φιλικούς με το περιβάλλον, όπως είναι τα υδατικά χρώματα διασποράς που έχουν μικρό ποσοστό VOC. Η χρησιμοποίηση του νερού σαν μέσο διασποράς επιτρέπει την αποφυγή προβλημάτων ρύπανσης από την εξάτμιση του διαλύτη. Επιπλέον τα υδατικά χρώματα παρουσιάζουν γρήγορη ξήρανση, ικανοποιητική αντοχή στις φθορές και διατήρηση της απόχρωσης για μεγάλο χρονικό διάστημα. Όμως μειονεκτούν ως προς τα

άλλα χρώματα στη ροή, στην κατεργασιμότητα, στην αντίσταση σε υγρασία και στις μηχανικές ιδιότητες^[72, 73, 74].

2.3.3 Πιγμέντα

Τα πιγμέντα, ή αλλιώς χρωστικές ουσίες, είναι ξηρές σκόνες, αδιάλυτες στο συνδετικό, δεν επηρεάζονται φυσικά ή χημικά και διασπείρονται σε αυτό με μια τεχνική αλέσματος. Προέρχονται από φυσικά μεταλλεύματα ή από οργανικές ενώσεις, και συνηθέστερα από μεταλλικά οξειδία.

Τα πιγμέντα βρίσκονται συνήθως σε μορφή λεπτής σκόνης (με μέγεθος κόκκων συνήθως από 1-10μm) χωρίς όμως να αποκλείεται και άλλη μορφή όπως φυλλίδια. Υπάρχουν και τα διεσπαρμένα πιγμέντα που μπορεί να είναι ανόργανα ή οργανικά αλλά αντί να είναι μόνα τους σε μορφή σκόνης είναι διεσπαρμένα μέσα σε ένα άλλο υλικό.

Χρησιμοποιούνται κυρίως για τη βελτίωση των αντιδιαβρωτικών και των μηχανικών ιδιοτήτων, καθώς και της εμφάνισης του επιστρώματος. Αυτά δίνουν το χρώμα, την καλυπτικότητα και την γεμιστικότητα (ικανότητα να καλύπτουν κοιλότητες της επιφάνειας που βάφεται). Επίσης αυξάνουν τον χρόνο ζωής του χρώματος. Αυτό οφείλεται στην απορρόφηση ή αντανάκλαση της υπεριώδους ακτινοβολίας και την μετατροπή της σε αβλαβή παράγοντα^[14,50,52].

Στη βιβλιογραφία απαντώνται διάφοροι τρόποι κατάταξης των πιγμέντων :

- **Λευκά πιγμέντα** (White pigments) : π.χ. TiO_2
- **Μαύρα πιγμέντα** (Black pigments) : π.χ. carbon blacks, iron oxide blacks (Fe_3O_4)
- **Έγχρωμα οργανικά πιγμέντα** (Colored organic pigments) : π.χ. κόκκινα (metallized azo reds, lithol reds), μπλε (copper pthalocyanine blue), κίτρινα (monoarylide yellows, heterocyclic yellows) κ.ά.
- **Ανόργανα έγχρωμα πιγμέντα** (Inorganic Colored pigments) : π.χ. κόκκινα (οξειδίου του σιδήρου), πορτοκαλί ($PbCrO_4 \cdot xPbMoO_4 \cdot yPbSO_4$: molybdate orange), κίτρινα (chrome yellow : $PbCrO_4 \cdot x PbSO_4$, cadmium sulfide yellow : CdS) κ.ά.
- **Κεραμικά πιγμέντα** (Ceramic pigments) : π.χ. $(Ti, Ni, Sb)O_2$
- **Πληρωτικά πιγμέντα** (Extender pigments) : π.χ. καολίνης, τάλκης, SiO_2 , μίκα (mica : $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$)
- **Μεταλλικά πιγμέντα** (Metallic pigments): π.χ. αλουμινίου, ψευδαργύρου, ανοξειδωτού σιδήρου
- **Πιγμέντα περλέ** (Pearlescent pigments) : π.χ. γουανίνη, επικαλύψεις TiO_2 και Fe_3O_4 σε μίκα

2.3.3.1 Ανόργανα Αντιδιαβρωτικά Πιγμέντα

Αυξάνουν τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του χρώματος και ανάλογα με τον τρόπο που προστατεύουν διακρίνονται σε:

• **Πιγμένα παθητικοποίησης**

Δημιουργούν ή σταθεροποιούν ένα επιφανειακό προστατευτικό επίστρωμα. Τα πιγμένα αυτά (π.χ χρωμικά και φωσφορικά) έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν με οξείδωση ή άλλες χημικές αντιδράσεις, ένα λεπτό παθητικό στρώμα το οποίο εμποδίζει την δημιουργία ηλεκτροχημικών κελιών και συνεπώς τον σχηματισμό σκουριάς. Τα πιγμένα μολύβδου και σκόνης ψευδαργύρου είναι αυτά που χρησιμοποιούνται κυρίως για παθητικοποίηση. Επίσης, τα πιγμένα αυτά αποτελούν «εγγύηση» για την καλή πρόσφυση των επιστρωμάτων. Με την παρουσία των πιγμένων αυτών εμποδίζεται η δημιουργία φλукταινών λόγω ώσμωσης.

• **Πιγμένα ιοντοεναλλαγής**

Τα πιγμένα αυτά δεσμεύουν διαβρωτικά ιόντα όπως π.χ. Cl^- , SO_4^{2-} με μία δράση ανταλλαγής με το πιγμένο και απελευθερώνουν άλλα ιόντα που αρχικά περιλαμβάνονται στη δομή τους και μπορούν να δράσουν ως αναστολείς.

• **Πιγμένα αποκλεισμού**

Τα πιγμένα αυτά παρέχουν ιόντα ή μόρια που μπορούν να ροφηθούν στην μεταλλική επιφάνεια παρεμποδίζοντας τη διείσδυση των διαβρωτικών παραγόντων του περιβάλλοντος προς την μεταλλική επιφάνεια.

Μερικά από τα κοινότερα ανόργανα αντιδιαβρωτικά πιγμένα είναι:

- **Βορικά** : barium metaborate ($BaO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$), zinc borate
- **Μολύβδου** : κόκκινος μόλυβδος-μίνιο (red lead : Pb_3O_4) : έχει καταργηθεί λόγω αυξημένης τοξικότητας
- **Μολυβδενίου** : basic zinc molybdate, basic calcium zinc molybdate
- **Μικτά αντιδιαβρωτικά πιγμένα** : πιγμένα ιοντοεναλλαγής (π.χ. calcium exchanged silica), ZnO
- **Πυριτικά (Silicates)** : **i)** calcium borosilicate, **ii)** phosphosilicates: calcium barium phosphosilicate, calcium strontium (zinc) phosphosilicate
- **Πιγμένα-φράγματα (barrier pigments)** : φυλλίδια αλουμινίου (aluminium flakes), φυλλίδια σιδήρου (steel flakes)
- **Φωσφορικά** : **i)** φωσφορικός ψευδάργυρος ($Zn_3 (PO_4)_2 \cdot 2H_2O$), **ii)** τροποποιημένος φωσφορικός ψευδάργυρος (modified zinc phosphates) : aluminium zinc phosphate, basic zinc phosphate hydrate, basic zinc molybdenum phosphate, **iii)** aluminium triphosphate
- **Χρωμικά** : χρωμικός ψευδάργυρος-κάλιο ($4ZnO \cdot 6K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$), χρωμικό στρόντιο ($SrCrO_4$)

Τα ανόργανα πιγμένα παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της υψηλής αντοχής στην ηλιακή ακτινοβολία και σε επιδράσεις της ατμόσφαιρας (υγρασία, οξυγόνο). Είναι γνωστό ότι χρώματα με ανόργανα πιγμένα έχουν σταθερότητα απόχρωσης για μεγάλα χρονικά διαστήματα αλλά και προστατεύουν τη ρητίνη του χρώματος από την ηλιακή ακτινοβολία. Τα οργανικά πιγμένα δεν έχουν τόσο μεγάλη αντοχή. Σε αντιστάθμισμα όμως επιτυγχάνουν

αποχρώσεις που δεν μπορούν να επιτευχθούν με ανόργανα πιγμέντα π.χ. το κόκκινο της φωτιάς ^[50].

Το ποσό ενός πιγμέντου που χρησιμοποιείται σε ένα χρώμα καθορίζεται από:

- την ένταση (intensity) και την χρωστική δύναμη (tinctorial strength)
- την απαιτούμενη αδιαφάνεια
- την απαιτούμενη λάμψη
- την ανθεκτικότητα (durability)

Χρησιμοποιείται είτε η συγκέντρωση όγκου του πιγμέντου (PVC) είτε η αναλογία πιγμέντου-συνδετικού (P : B). Το PVC είναι ο λόγος του όγκου του πιγμέντου προς τον ολικό όγκο των μη πτητικών συστατικών μιας επικάλυψης.

$$PVC = \left[\frac{\text{Όγκος πιγμέντου}}{\text{Όγκος πιγμέντου} + \text{Όγκος στερεών συνδετικού}} \right] [100\%]$$

Είναι μάλλον ο σημαντικότερος παράγοντας συνταγολόγησης που πρέπει να ληφθεί υπόψη όταν επιλέγονται αντιδιαβρωτικά πιγμέντα και ιδιαίτερα όταν απαιτούνται δύο ή περισσότεροι αναστολείς για μία δεδομένη εφαρμογή. Υπάρχει ένα κρίσιμο σημείο (ή ένα εύρος τιμών του PVC) που αντιστοιχεί στην βέλτιστη συμπεριφορά του πιγμέντου. Αυτό το σημείο αντιστοιχεί στην πιο πυκνή διάταξη των μορίων του πιγμέντου λαμβανομένου υπόψη του επιπέδου διασποράς του συστήματος. Είναι δύσκολος ο υπολογισμός του αλλά πολύ σημαντικός για χρώματα που πρέπει να συνδυάζουν άριστη συμπεριφορά και ανθεκτικότητα ^[54,55, 75].

2.3.3.2 Οικολογικά πιγμέντα

Ο φωσφορικός ψευδάργυρος ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 - 4H_2O$) ήταν το πρώτο και σημαντικότερο εναλλακτικό "πράσινο" φωσφορικό πιγμέντο που χρησιμοποιήθηκε.

Τα πιγμέντα φωσφορικού ψευδαργύρου πλεονεκτούν ως προς την κατά 50 φορές μικρότερη τοξικότητά τους σε σχέση με τα χρωμικά, την εύκολη εφαρμογή τους, το χαμηλό κόστος τους, τη χρησιμοποίησή τους με όλους τους τύπους συνδετικών μέσων και την καλή συμβατότητά τους με διάφορους οργανικούς διαλύτες.

Η προστατευτική δράση του φωσφορικού ψευδαργύρου δεν έχει πλήρως εξηγηθεί. Υποστηρίζεται ότι είναι αποτέλεσμα συνδυασμού φωσφάτωσης του μεταλλικού υποστρώματος και σχηματισμού συμπλόκων ενώσεων με τα συστατικά του συνδετικού μέσου. Στην περίπτωση συνδετικού που περιέχει καρβοξυλικές ομάδες έχει αναφερθεί η αντίδρασή του με το συνδετικό προς σύμπλοκο οξύ που στη συνέχεια αντιδρά με τα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου δημιουργώντας στη διεπιφάνεια επικάλυψης-μετάλλου καλυπτικό στρώμα της μεταλλικής επιφάνειας που αυξάνει την πρόσφυση της επικάλυψης και αποτρέπει το σχηματισμό $Fe(OH)_2$. Σύμφωνα με άλλους ερευνητές ο φωσφορικός ψευδάργυρος θεωρείται ότι αναστέλλει τη διάβρωση με τρεις τρόπους: i) διαμέσου της προσφοράς φωσφορικών ιόντων, ii) με το σχηματισμό προστατευτικού ανοδικού στρώματος ή iii) με το σχηματισμό αντιδιαβρωτικών ενώσεων παρουσία κάποιων ελαιορητινικών φορέων (6). Ο μηχανισμός προστασίας θα μπορούσε επίσης να συμπεριλάβει την πόλωση των

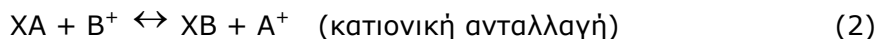
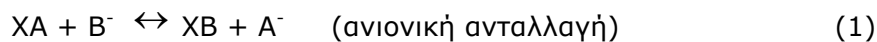
καθοδικών περιοχών λόγω κατακρήμνισης ελάχιστα διαλυτών αλάτων στο μεταλλικό υπόστρωμα [76].

Ως μειονέκτημα του φωσφορικού ψευδαργύρου θεωρείται η μικρή διαλυτότητά του και η αδρή κρυσταλλικότητά του που δε βοηθούν στη δημιουργία ενός αποτελεσματικού αντιδιαβρωτικού στρώματος. Επιπρόσθετα μπορεί να εμφανίσει διαφορετικό μηχανισμό προστασίας σε επικαλύψεις που περιέχουν νερό και σε άλλες που περιέχουν οργανικούς διαλύτες. Οι προσπάθειες για αύξηση της αντιδιαβρωτικής αποτελεσματικότητας του ορθοφωσφορικού ψευδαργύρου ($Zn_3(PO_4)_2$) οδήγησαν σε τροποποιήσεις τόσο των ανιονικών όσο και των κατιονικών τμημάτων του μορίου. Η τροποποιημένη μορφή χαρακτηρίζεται από την παρουσία διπλών ορθοφωσφορικών αλάτων στα οποία τα κατιόντα είναι ο ψευδάργυρος [77, 78].

Άλλη δυνατότητα βελτίωσης της αντιδιαβρωτικής προστασίας, περιλαμβάνει την επιφανειακή κατεργασία των μορίων του πιγμέντου ή το σχηματισμό ομογενούς μίγματος με ένα οργανικό αναστολέα διάβρωσης. Ο συνδυασμός με οργανικό αναστολέα αποβλέπει στην εξασφάλιση της αντιδιαβρωτικής δράσης της επικάλυψης στα αρχικά στάδια της προσφερόμενης αναστολής της διάβρωσης. Οι ανόργανοι αντιδιαβρωτικοί αναστολείς δρουν πιο αργά κατά την αναστολή της διάβρωσης αλλά έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής σε σχέση με τους οργανικούς που εξαντλούνται γρήγορα.

Όπως και τα χρωμικά πιγμέντα έτσι και τα πιγμέντα που περιέχουν ψευδάργυρο έχουν αποτελέσει αντικείμενο αυστηρών περιορισμών λόγω ανεπιθύμητων ιδιοτήτων κυρίως όσο αφορά στο πόσιμο νερό και στα απόβλητα αλλά και στο σίδηρο ανακύκλωσης όπου ο ψευδάργυρος προκαλεί προβλήματα κατά την επεξεργασία των υλικών αυτών στα χυτήρια.

Τα πιγμέντα ιονεναλλαγής (IEPs) αποτελούν μια πολύ ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση. Τα πιγμέντα αυτά είναι μεγάλης ειδικής επιφάνειας ανόργανα οξείδια που περιέχουν ιοντικούς αναστολείς διάβρωσης μέσω της ιοντικής εναλλαγής με τις υδροξυλομάδες της επιφάνειας. Επιλέγονται για τις όξινες ή βασικές ιδιότητες τους ώστε να παρέχουν κατιονικούς ή ανιονικούς εναλλάκτες. Για παράδειγμα το SiO_2 χρησιμοποιείται ως κατιονική βάση και το Al_2O_3 ως ανιονική βάση:



Το πιγμέντο ιονεναλλαγής Ca/Si δρα με ανταλλαγή ιόντων μεταξύ υδροξειδίου του πυριτίου και υδροξειδίου του ασβεστίου. Στην άμορφη μήτρα του SiO_2 το Si έχει εν μέρει αντικατασταθεί από Ca και έτσι πραγματοποιείται η εναλλαγή ιόντων που είναι κατιονική.

Σύμφωνα με μελέτες το πιγμέντο Ca/Si συμπεριφέρεται καλύτερα σε περιβάλλον που δεν περιέχει χλωριόντα (δηλαδή η απόδοση του είναι αυξημένη στις δοκιμές SO_2 και στον κλιματιστικό θάλαμο). Γενικότερα όμως τα πιγμέντα ιονεναλλαγής προσφέρουν μειωμένη αντιδιαβρωτική προστασία σε σχέση με τα πιγμέντα χρωμικού και φωσφορικού ψευδαργύρου [79, 80, 81].

Τελευταίες αναφορές στην τεχνολογία των οικολογικών -αντιδιαβρωτικών πιγμένων προτείνουν πιγμέντα βασισμένα στην τεχνολογία του οξυ-αμινο φωσφορικού μαγνησίου

(OAPM technology). Τα πιγμέντα αυτά δίνουν εξαιρετικές αποδόσεις σε αστάρια εποξειδικών, αλκυδικών ρητινών και σε συστήματα νερού ^[82].

2.3.4 Πληρωτικά Υλικά

Οι πληρωτικές ουσίες είναι φθηνές σκόνες που χρησιμοποιούνται για την ελάττωση του συνολικού κόστους παραγωγής του χρώματος συνεισφέροντας ταυτόχρονα στην σταθερότητά του κατά την αποθήκευση του, στον έλεγχο ροής, στην μείωση της υδατοπερατότητας και στις μηχανικές του αντοχές.

2.3.5 Πρόσθετα

Τα πρόσθετα είναι βοηθητικές ουσίες, οι οποίες προστίθενται σε μικρές ποσότητες στα επιστρώματα, έτσι ώστε να δώσουν ορισμένες επιθυμητές ιδιότητες στο επίστρωμα. Χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν τη σταθερότητα των οργανικών επιστρωμάτων στα δοχεία, να αποτρέψουν την ιζηματοποίηση των πιγμένων, να επιταχύνουν την ξήρανση, να εμποδίσουν την ανάπτυξη μυκήτων στο οργανικό επίστρωμα, να εξασφαλίσουν και να βελτιώσουν την πρόσφυση και την συνοχή μετά την εφαρμογή του οργανικού επιστρώματος, να σταθεροποιήσουν το ιξώδες και να προβάλλουν εμπόδιο στη δημιουργία κρούστας κατά την αποθήκευση των οργανικών επιστρωμάτων ^[14,42]. Στην περίπτωση των υδατικών χρωμάτων και των χρωμάτων υψηλών στερεών η επίδραση αυτή είναι μεγαλύτερη παρά στα κλασσικά χρώματα. Ο λόγος είναι ότι σε αυτά τα είδη χρωμάτων, τα πρόσθετα συχνά παίζουν ένα ρόλο διορθωτικό και βοηθούν να γίνει δυνατή η επίτευξη των ιδιοτήτων αυτών ^[83].

Διακρίνονται σε ^[50]:

- Ξηραντικά πρόσθετα : Ρυθμίζουν το χρόνο στερεοποίησης μετά την εφαρμογή. Συνήθως είναι οργανικά άλατα κοβαλτίου, μαγγανίου ή μολύβδου.
- Αντιοξειδωτικά πρόσθετα : Χρησιμοποιούνται για την αποφυγή σχηματισμού πηγματος στα τοιχώματα των δοχείων φύλαξης και για να ελαττώσουν την οξειδωση της περίσσειας του χρώματος που στραγγίζει από τα αντικείμενα και ανακυκλώνεται.
- Επιφανειακά ενεργά πρόσθετα : Διευκολύνουν και διατηρούν την 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 κάλυψη του κάτω άκρου του αντικειμένου.
- Διαμορφωτές επιστρώματος: Επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της ροής προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη μέθοδος επίχρισης.

2.4 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ

Τα κριτήρια με τα οποία επιλέγεται ένα συστήματος επικάλυψης είναι ανάλογα με:

| | |
|---|--|
| Τα χαρακτηριστικά του επιστρώματος | Αντίσταση σε τριβή, σε δόνηση, σε πρόσκρουση, ευκαμψία, απόχρωση του χρώματος και σιλιπνότητα, χρόνος ξήρανσης του, αντίσταση στη μούχλα, αντίσταση στο νερό ή στα καύσιμα, διαβρεξιμότητα |
| Τη φύση του υποστρώματος στο οποίο επικαλύπτεται το επίστρωμα | Ξύλο, σίδηρο, παλιό επίστρωμα κ.λ.π |
| Τους περιβαλλοντικούς παράγοντες | Θερμοκρασία, υγρασία, ηλιακή ακτινοβολία, βιολογικά προβλήματα, αντίσταση σε χημικά σε π.χ. οξέα, διαλύτες, άλατα, αλκάλια, κ.λ.π |
| Το κόστος κύκλου ζωής του συστήματος επικάλυψης | Το κόστος εργασίας για την προκατεργασία της επιφάνειας, την εφαρμογή και την επιδιόρθωση του επιστρώματος |

2.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Προκειμένου ένα επίστρωμα να προσφέρει την καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία απαιτείται να έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά ^[84]:

- Αντοχή στο νερό
- Αντοχή στο πέρασμα ιόντων
- Αντίσταση στα χημικά
- Αντίσταση στην ώσμωση
- Κατάλληλη πρόσφυση
- Αντίσταση στην εκδορά
- Δυνατότητα συστολής και έκτασης
- Αντίσταση στις κλιματολογικές συνθήκες
- Αντίσταση στη σκόνη
- Αντίσταση σε βιολογικούς παράγοντες, βακτήρια και μύκητες
- Ευχάριστη εξωτερική εμφάνιση κυρίως ως προς το χρώμα
- Αντίσταση στο χρόνο
- Εύκολη εφαρμογή

Για να έχει μεγάλο χρόνο ζωής ένα οργανικό επίστρωμα πρέπει ^[85]:

- Η επιφάνεια που θα προστατευτεί να έχει καλό σχήμα.
- Το ελάχιστο πάχος του οργανικού επιστρώματος να είναι σύμφωνο με τις προδιαγραφές.

- Να επιλεγεί το κατάλληλο υλικό, που να είναι προστατευτικό αλλά και ανθεκτικό σε εξωτερικούς παράγοντες.
- Να εφαρμοστεί σωστά το οργανικό επίστρωμα.

2.6 ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Η αύξηση του πάχους ενός επιστρώματος γενικά αυξάνει και την αντιδιαβρωτική του ικανότητα. Πολλές φορές όμως, η δράση μιας επικάλυψης δεν είναι ικανή να ανταπεξέλθει σε όλους τους διαβρωτικούς παράγοντες προστατεύοντας το υπόστρωμα. Επίσης, σε επικαλύψεις ενός στρώματος με μεγάλο πάχος εμφανίζονται αρκετές φορές φαινόμενα όπως ρωγμές λόγω εσωτερικών μηχανικών τάσεων.

Καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία επιτυγχάνεται με χρήση συστημάτων πολλαπλών επικαλύψεων.

Ένα πολυστρωματικό σύστημα επικάλυψης γενικά περιλαμβάνει τα εξής στρώματα:

Το Αστάρι (primer): Εξασφαλίζει καλή πρόσφυση με τη μεταλλική επιφάνεια και επιπλέον παρέχει αντιδιαβρωτική προστασία μέσω των επιλεγέντων ανά περίπτωση αντιδιαβρωτικών πιγμέντων.

Το Ενδιάμεσο στρώμα (intermediate coat): εφαρμόζεται μετά το αστάρι, απομονώνει το σύστημα υποστρώμα-αστάρι από το περιβάλλον και χρησιμοποιείται κυρίως για κάλυψη ατελειών της επιφάνειας επικάλυψης όταν απαιτούνται λείες και ομοιόμορφες επιφάνειες.

Το τελικό στρώμα (top coat): Προστατεύει τα προηγούμενα στρώματα από τους διαβρωτικούς παράγοντες του περιβάλλοντος π.χ. υγρασία, ηλιακή ακτινοβολία κ.λ.π. Ελέγχει ιδιότητες της επιφάνειας του χρώματος, όπως είναι η απόχρωση και η στιλπνότητα.

2.7 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΜΕΣΩ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Τα οργανικά επιστρώματα αρχικά απομονώνουν το μεταλλικό υπόστρωμα από το νερό και το οξυγόνο του περιβάλλοντος, τα στοιχεία δηλαδή που απαιτούνται για να συμβεί η διάβρωση. Στην πραγματικότητα όμως όλες οι οργανικές επικαλύψεις είναι άλλες λιγότερο και άλλες περισσότερο διαπερατές. Παρόλο που τα οργανικά επιστρώματα χρησιμοποιούνται για αιώνες για την προστασία από την ατμοσφαιρική διάβρωση, οι μηχανισμοί προστασίας τους δεν έχουν ακόμα πλήρως αποσαφηνισθεί και αποτελούν για πολλά χρόνια αντικείμενο αμφισβήτησης. Η αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρουν έχει περιγραφεί πρόσφατα ως συνδυασμός ενός φυσικού φράγματος, ενός χημικού αναστολέα και μιας ηλεκτρικής αντίστασης^[14,52,54].

Γενικά οι μηχανισμοί με τους οποίους τα οργανικά επιστρώματα προστατεύουν το μεταλλικό υπόστρωμα από την διάβρωση είναι οι εξής :

- Προστασία με δράση φράγματος σε διαβρωτικούς παράγοντες (νερό, οξυγόνο, ιόντα χλωρίου)
- Προστασία ως φορείς αναστολέων διάβρωσης
- Προστασία ως θυσιαζόμενα επιστρώματα.

2.7.1 Προστασία με δράση φράγματος

Η προστασία του μεταλλικού υποστρώματος με δράση φράγματος συντίθεται από δύο δράσεις:

- Παρεμπόδιση της διείσδυσης διαβρωτικών παραγόντων του περιβάλλοντος (π.χ. νερό, οξυγόνο) μέσω της μάζας της επικάλυψης
- Παρεμπόδιση ροής ηλεκτρονίων λόγω υψηλής ηλεκτρικής αντίστασης.

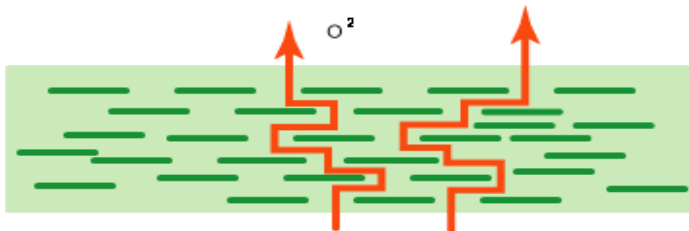
Η παρεμπόδιση διείσδυσης διαβρωτικών παραγόντων δεν διασφαλίζει μόνη της την καλή προστασία του μεταλλικού υποστρώματος. Ο ρυθμός διείσδυσης του νερού σε μια μεμβράνη είναι 100 φορές μεγαλύτερος από τον ελάχιστο ρυθμό που απαιτείται για τη διάβρωση του υποστρώματος, Ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου σε μια μεταλλική επιφάνεια βρίσκεται στα ίδια επίπεδα με το ρυθμό διείσδυσης του οξυγόνου. Στην προστατευτική ικανότητα της επικάλυψης συνεισφέρει σημαντικά η υψηλή ηλεκτρική αντίσταση της, διότι αποτρέπει το σχηματισμό πλήρους ηλεκτροχημικού κελιού στη διεπιφάνεια μετάλλου-επιστρώματος.

Βασική προϋπόθεση για την καλή λειτουργία του φράγματος είναι η καλή πρόσφυση της επικάλυψης στο μεταλλικό υπόστρωμα. Η αντίθετη περίπτωση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας φάσης νερού πάνω στη διεπιφάνεια, που μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό πλήρους ηλεκτροχημικού κελιού από όπου ξεκινά η διαβρωτική διαδικασία. Η πρόσφυση συντελείται με φυσικό τρόπο (αγκίστρωμα των πολυμερικών αλυσίδων στη μεταλλική επιφάνεια) και με χημικό τρόπο (δημιουργία δεσμών κυρίως ομοιοπολικών μεταξύ της επικάλυψης και του μεταλλικού υποστρώματος) ^[14, 52,54].

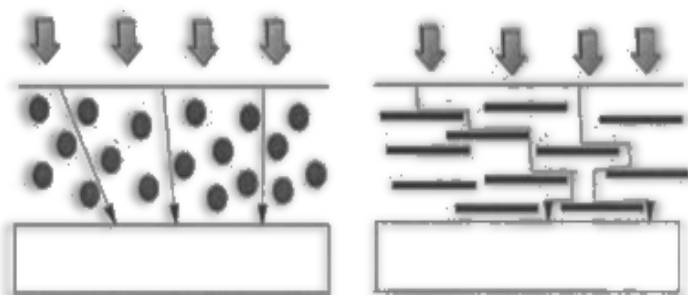
Τα πιγμέντα με μορφή φυλλιδίων χρησιμοποιούνται στα μεταλλικά χρώματα και προστατεύουν το μεταλλικό υπόστρωμα ως εξής:

Μέσα στο χρώμα τα φυλλίδια προσανατολίζονται σε επίπεδα παράλληλα με αυτό του υποστρώματος που συνήθως αλληλοϋπερκαλύπτονται και μετά την ξήρανση της υγρής επικάλυψης δημιουργείται ένα συμπαγές στρώμα, η προστατευτική δράση του οποίου συνίσταται σε τρία σημεία (σχ. 2.14, 2.15):

- Το σχηματισμένο φράγμα των παράλληλων σωματιδίων αυξάνει σε μεγάλο βαθμό το μήκος της διαδρομής που θα διανύσουν οι διαβρωτικοί παράγοντες μέσα στον όγκο της επικάλυψης έως τη μεταλλική επιφάνεια.
- Παρέχεται αυξημένη μηχανική αντοχή και μειώνονται σημαντικά οι παραμορφώσεις του επιστρώματος.
- Εμποδίζει τις UV ηλιακές ακτίνες να διεισδύσουν, είτε τις ανακλά.



Σχήμα 2.14: Σχηματική αναπαράσταση φράγματος φυλλιδίων πιγμέντου αλουμινίου ^[86]



Σχήμα 2.15 : Συγκριτική διαγραμματική τομή επικάλυψης με ενίσχυση φυλλιδίων (παράλληλόγραμμα) και χωρίς ^[87].

2.7.2 Προστασία με παροχή αναστολέων διάβρωσης

Η δράση των επιστρωμάτων ως φράγμα για τη διάβρωση δεν αρκεί για την επαρκή προστασία του μετάλλου, επειδή λόγω της ανομοιογένειας τους στις περισσότερες περιπτώσεις υπάρχουν περιοχές με κακή πρόσφυση και μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα, με αποτέλεσμα την εντοπισμένη διάβρωση. Επομένως είναι σημαντική η δράση των αναστολέων (ανοδικών και καθοδικών) που προστίθενται στο οργανικό επίστρωμα με τη μορφή πιγμέντων. Τα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα που λειτουργούν ως αναστολείς συνήθως χρησιμοποιούνται υπό μορφή στερεών (solid particulate materials) που διασπείρονται σε όλη την έκταση του φιλμ του χρώματος. Σε αυτή την περίπτωση οι ανοδικές ή καθοδικές ή και οι δύο μαζί αντιδράσεις καταστέλλονται για όσο χρονικό διάστημα το αντιδιαβρωτικό πιγμέντο είναι παρόν (ή ενεργό) ^[88]. Τα πιγμέντα αναστολείς απελευθερώνουν κάποια διαλυτή ένωση που στη συνέχεια σχηματίζει ένα μη αγωγίμο στρώμα στην επιφάνεια του μετάλλου που διαβρώνεται. Με αυτό τον τρόπο τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την ανοδική δράση δεν καταναλώνονται, ή εναλλακτικά, μονώνεται η μεταλλική επιφάνεια από το περιβάλλον. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα ανόργανα αντιδιαβρωτικά πιγμέντα (βορικά, χρωμικά, φωσφορικά, μολυβδενικά και πυριτικά) ^[89].

Τις τελευταίες δεκαετίες η ανάγκη για την χρήση μη τοξικών επιστρωμάτων ανέδειξε εμπορικά την χρήση αντιδιαβρωτικών χρωμάτων που περιέχουν τους ονομαζόμενους πτητικούς αναστολείς διάβρωσης (Vapour Phase Corrosion Inhibitors, VpCI) στη σύνθεσή τους.

Οι αναστολείς VpCI έχουν την ιδιότητα να δημιουργούν ένα λεπτό μονομοριακό προστατευτικό στρώμα πάνω στην μεταλλική επιφάνεια παρεμποδίζοντας έτσι την αλληλεπίδραση διαβρωτικών μορίων 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 ^[90]

2.7.3 Προστασία με θυσιαζόμενα επιστρώματα

Εκτός από τα πιγμέντα παθητικοποίησης, αποκλεισμού και ιονεναλλαγής, τα οποία αναφέρθηκαν στην παράγραφο 2.3.3., υπάρχουν και τα θυσιαζόμενα μεταλλικά πιγμέντα

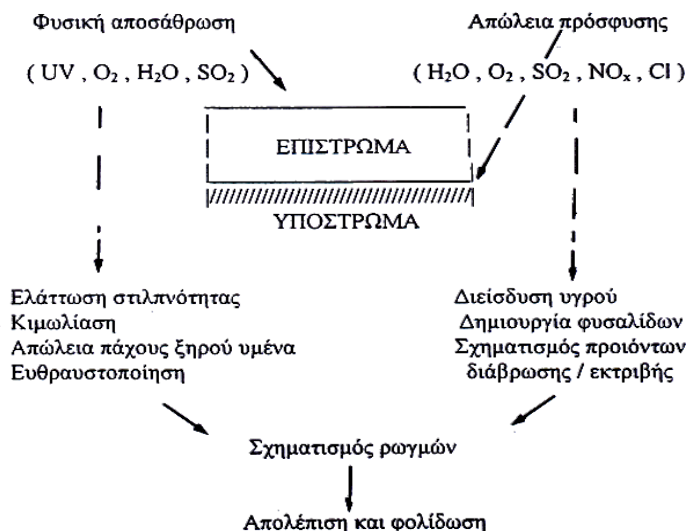
που προστατεύουν με ανοδική αναστολή. Πρόκειται για μεταλλικές σκόνες που προστίθενται στο επίστρωμα. Πρέπει αφενός το μέταλλο προέλευσης τους να είναι πιο ανοδικό από το μέταλλο του υποστρώματος και αφετέρου τα σωματίδια της σκόνης να διατηρούν ηλεκτρονική επαφή μεταξύ τους και με το υπόστρωμα. Ο μηχανισμός δράσης τους είναι παρόμοιος με αυτόν της καθοδικής προστασίας. Στο πρώτο στάδιο παρέχουν καθοδική προστασία μέσω των ενεργών πιγμένων που περιέχουν (π.χ ψευδάργυρος σε ηλεκτρική επαφή με το χάλυβα) και στο δεύτερο στάδιο κλείνουν με τα προϊόντα του πρώτου σταδίου τους πόρους (επίστρωμα φράγμα). Σε ένα βαθμό, η αποτελεσματικότητα του πιγμένου εξαρτάται από το πάχος της θυσιαζόμενης επικάλυψης ^[14,54].

2.8 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΩΝ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΑ

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

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

Σε σχέση με το διαβρωτικό περιβάλλον η απώλεια της προστατευτικής δράσης των οργανικών επιστρωμάτων μπορεί κατά προσέγγιση να χωριστεί σε δύο κατηγορίες (σχ. 2.16). Η πρώτη αφορά στην υποβάθμιση 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 ^[91, 92]. Η δεύτερη συνίσταται στην απώλεια της πρόσφυσης με το υπόστρωμα λόγω χημικών επιδράσεων στο επίστρωμα σε συνδυασμό όμως και με επιδράσεις της ατμόσφαιρας όπως η διείδυση μέσα στο επίστρωμα ρυπαντών (π.χ SO₂, NO_x). Και στις δύο περιπτώσεις δημιουργούνται ρωγμές (από μέγεθος τρίχας μέχρι σχετικά μεγάλου εύρους) που προχωρούν προς το υπόστρωμα. Τελικά εμφανίζεται απολέπιση και φολίδωση του επιστρώματος, γεγονός που υποδηλώνει και το τέλος της προστατευτικής δράσης του χρώματος ^[14,54,58].



Σχήμα 2.16: Πορεία απώλειας της προστατευτικής δράσης των οργανικών επιστρώματων [14]

Η διάβρωση κάτω από οργανικά επιστρώματα διακρίνεται στις παρακάτω κατηγορίες [13, 14,15]:

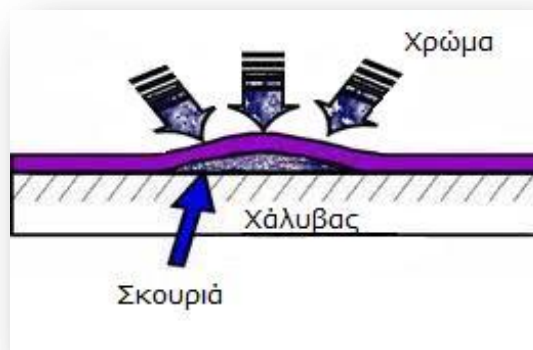
α) Δημιουργία φυσαλίδων

Οι φυσαλίδες είναι περιοχές όπου παρουσιάζεται αυξημένη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη και προϊόντων διάβρωσης. Στα σημεία αυτά, μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα, παρουσιάζεται διάρρηξη της μεμβράνης με αποτέλεσμα την τοπική διάβρωση με ανοδική αντίσταση στο κέντρο της φυσαλίδας και καθοδική στα άκρα της (Σχ. 2.17). Ένα κενό στην οργανική επικάλυψη οδηγεί στην οξείδωση του χάλυβα (σκουριά), η οποία προκαλεί ξεφλούδισμα της επικάλυψης και συντελεί στην περαιτέρω υποβάθμισή της.

Οι αιτίες εμφάνισης τους είναι οι ακόλουθες:

- *Διόγκωση της πολυμερικής μεμβράνης* από τον ηλεκτρολύτη που απορροφάται και συσσωρεύεται, με αποτέλεσμα την τοπική απώλεια συνάφειας του επιστρώματος με το υπόστρωμα.
- *Εγκλεισμός ή δημιουργία αερίων.* Συμβαίνει όταν η εξάτμιση των διαλυτών ή κατά την ξήρανση ή κατά την γήρανση αφήνει κενά στο επίστρωμα μέσα στα οποία μπορεί να συσσωρευτεί νερό.
- *Διαχωρισμός φάσης 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.
- *Οσμωτική πίεση* που οφείλεται σε διαλύματα αλάτων υψηλής συγκέντρωσης, αλάτων που απέμειναν στη μεταλλική επιφάνεια λόγω ανεπαρκούς καθαρισμού της και διαλύθηκαν με τη διείσδυση νερού. Η οσμωτική πίεση προκαλεί περαιτέρω εισροή νερού από το περιβάλλον στη διεπιφάνεια επιστρώματος-μετάλλου και τελικά οδηγεί στην ανάπτυξη φυσαλίδας.

Η αξιολόγηση των φυσαλίδων στα επιστρώματα πραγματοποιείται με το πρότυπο ASTM D714 2009 [93].



Σχήμα 2.17 : Απεικόνιση του μηχανισμού διάβρωσης βαμμένου χάλυβα ^[94].

β) Πρώιμη διάβρωση

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

γ) Νηματοειδής ή διακλαδιζόμενη διάβρωση

Η διάβρωση αυτή εμφανίζεται ακόμα και σε καλής ποιότητας οργανικά επιστρώματα. Εμφανίζεται με μορφή νηματοειδών σχηματισμών κάτω από την επιφάνεια του επιστρώματος. Ξεκινά από ευαίσθητα σημεία όπως τα άκρα της κατασκευής, πόροι, ρωγμές κλπ. και προχωρά στην κατεύθυνση της λείανσης με τη μορφή μη τεμνόμενων νημάτων κόκκινου χρώματος λόγω του σχηματισμού Fe_2O_3 πάχους 0,1-0,5 mm που προχωρούν με ταχύτητα περίπου 0,4 mm την ημέρα. Συμβαίνει συνήθως σε περιβάλλον υψηλής υγρασίας (π.χ για χάλυβα εμφανίζεται για σχετική υγρασία 65-95%)^[95, 96]. Δεν επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες του συστήματος, αλλά υποβαθμίζει την εξωτερική του εμφάνιση.

δ) Απώλεια πρόσφυσης λόγω γήρανσης

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

ε) Ρηγμάτωση και σχηματισμός λεπτών ρωγμών

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

στ) Ζάρωμα

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

ζ) Προσβολή διαλύτη

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

η) Κιμωλίαση

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

θ) Αποχρωματισμός

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

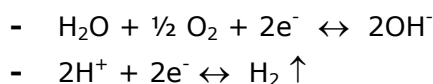
Εάν υπάρχουν ανόργανες επικαλύψεις μπορούν να εμφανιστούν και τα εξής:

ι) Ανοδική υπονόμευση

Η διάβρωση αυτή παρατηρείται στο αλουμίνιο, στον κασσίτερο και στο χάλυβα όταν το μέταλλο είναι ανοδικό ως προς το δυναμικό διάβρωσης λόγω εφαρμογής εξωτερικού ρεύματος ή σχηματισμού γαλβανικού στοιχείου. Εμφανίζεται διαχωρισμός του επιστρώματος από το μεταλλικό υπόστρωμα.

κ) Καθοδική αποφλοιώση

Η καθοδική αποφλοιώση εμφανίζεται σαν απώλεια πρόσφυσης μεταξύ επικάλυψης (μεταλλικών επικαλύψεων) και μεταλλικού υποστρώματος και οφείλεται στις ατέλειες της επικάλυψης. Στις ατέλειες αυτές διαχωρίζονται ανοδικές και καθοδικές περιοχές, έτσι ώστε οι ημιαντιδράσεις να εξελίσσονται ανεξάρτητα η μια από την άλλη:



Ο σχηματισμός αλκαλικού διαλύματος στην κάθοδο προκαλεί αύξηση της διαλυτότητας των συστατικών της μεμβράνης που βρίσκονται σε επαφή με το υπόστρωμα, με αποτέλεσμα τη ρήξη των δεσμών μεμβράνης- υποστρώματος και την απώλεια πρόσφυσης.

ΕΝΟΤΗΤΑ 3

ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

3. ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αναστολείς είναι οι ουσίες εκείνες που όταν προστεθούν σε μικρές συγκεντρώσεις σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον ελαττώνουν την ταχύτητα διάβρωσης. Στη πράξη προστίθενται σε ρευστά, κυρίως σε κλειστά κυκλώματα, για να είναι δυνατή η διατήρηση ή επανακυκλοφορία του ρευστού, σε οργανικά επιστρώματα ή σε αέρια φάση (πηητικοί αναστολείς) για μεταφορά ή αποθήκευση υλικών σε κλειστή συσκευασία.

Η χρήση των χημικών αναστολέων για την μείωση του ρυθμού διάβρωσης ποικίλει. Η εφαρμογή τους σε υγρή φάση είναι σημαντική, καθώς θεωρούνται βασικό στοιχείο προστασίας ενάντια στην διάβρωση, κατά τον καθαρισμό των χαλύβων με οξύ (pickling), στα νερά ψύξης, σε κάποια οικιακά νερά, στις βιομηχανίες εξαγωγής και επεξεργασίας πετρελαίου [14].

Για τη χρήση τους στις μεταλλικές κατασκευές, στις κατασκευές από οπλισμένο σκυρόδεμα, και στον χάλυβα οπλισμένου σκυροδέματος βασική προϋπόθεση είναι η μείωση της ταχύτητας της διάβρωσης τόσο των μεταλλικών επιφανειών όσο και του οπλισμού για μεγάλο χρονικό διάστημα, αλλά και η μείωση της αρνητικής επίδρασης στις ιδιότητες του μετάλλου γενικά και ειδικότερα του οπλισμού αλλά και του σκυροδέματος [97].

Παρά τα σημαντικά τους πλεονεκτήματα μπαίνουν στη χρήση τους περιορισμοί σύμφωνα με τις οδηγίες για την τοξικότητα και το αντίκτυπο στο περιβάλλον από τα βιομηχανικά απόβλητα. Έτσι υπάρχει η τάση αντικατάστασης κάποιων πολύ διαδεδομένων αναστολέων διάβρωσης που περιέχουν στη σύστασή τους εξασθενές χρώμιο (Cr^{+6}). Επίσης τελευταία επεκτείνεται η χρήση "πράσινων" αναστολέων διάβρωσης από φυσικές πρώτες ύλες προς αντικατάσταση των έως τώρα παραγώγων πετρελαίου που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους [98, 99].

Αν και ο μηχανισμός επίδρασης των αναστολέων διάβρωσης είναι πολυσύνθετος και διαφέρει ανάλογα τον τύπο του αναστολέα γενικότερα οι αναστολείς διάβρωσης ενεργούν είτε:

- Στο ανοδικό ή καθοδικό ή και στα δυο τμήματα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης της διάβρωσης και έτσι μειώνουν τη ταχύτητα της αντίδρασης της διάβρωσης σημαντικά, οπότε η ενέργεια τους εντοπίζεται στην διεπιφάνεια μετάλλου-διαβρωτικού περιβάλλοντος.
- είτε στην διαδικασία της διαβρωτικής δράσης με χημική αντίδραση μεταξύ του αναστολέα διάβρωσης και των διαβρωτικών ουσιών του περιβάλλοντος οπότε η ενέργεια τους επεκτείνεται σε όλο το διαβρωτικό περιβάλλον, όπως για παράδειγμα είναι η δέσμευση του οξυγόνου.

3.2 ΕΙΔΗ ΚΑΙ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

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

3.2.1 Ανοδικοί αναστολείς

Οι ανοδικοί αναστολείς δημιουργούν ένα λεπτό προστατευτικό στρώμα στα ανοδικά σημεία του μετάλλου, αυξάνοντας το ανοδικό δυναμικό και επιβραδύνοντας την αντίδραση διάβρωσης (Σχ.3.1.α). 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 μια ελάχιστη τιμή ισορροπίας, η οποία σχετίζεται με τον τύπο του αναστολέα και με τις ιδιότητες του συστήματος.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε μικρές συγκεντρώσεις αναστολέα καλύπτονται αρχικά τα ανοδικά σημεία του μετάλλου που πραγματοποιείται η διάβρωση που είναι λιγότερο ισχυρά μη έχοντας τη δυνατότητα να καλύψει και τα ισχυρότερα. Καθώς το καθοδικό δυναμικό παραμένει σταθερό και η πλειοψηφία των ισχυρά ανοδικών σημείων παραμένουν ενεργά, η κάλυψη των αδύναμων ανοδικών σημείων επιταχύνει την διάβρωση των ισχυρά ανοδικών σημείων.

Αν αυξηθεί η συγκέντρωση του αναστολέα, τότε αυτός μπορεί να αντιδράσει με τα ισχυρά ανοδικά σημεία του μετάλλου, παρεμποδίζοντας και σε αυτά την διάβρωση. Η τελική τιμή της διάβρωσης αγγίζει πολλές φορές το ένα δέκατο της διάβρωσης ενός μετάλλου που προστατεύεται από καθοδικό αναστολέα.

Στη περίπτωση που το μέταλλο δεν έχει προηγουμένως καθαριστεί καλά, οι κυψελίδες του οξειδίου που περιέχουν αέρα είναι δυνατόν να δημιουργήσουν μεγάλα προβλήματα. Ο αναστολέας δεν έχει την δυνατότητα να προστατέψει τα πορώδη σημεία του μετάλλου στα οποία εμφανίζονται οι κυψελίδες. Έτσι αυτές συνδυάζονται με τα καθοδικά σημεία του μετάλλου, συγκεντρώνοντας το δυναμικό διάβρωσης. Η ενεργότητά τους επιταχύνεται και ελέγχεται μόνο από την διάχυση των προϊόντων διάβρωσης μέσα από την πορώδη επιφάνεια. Με αυτή την διαδικασία αυξάνεται η τοπική διάβρωση σε σημεία του μετάλλου που συγκεντρώνουν υψηλές τιμές δυναμικού διάβρωσης ^[13, 100, 101].

Ο περιορισμός των φαινομένων αυτών μπορεί να επιτευχθεί με τους παρακάτω τρόπους:

- Η αρχική συγκέντρωση του αναστολέα πρέπει να είναι πολύ υψηλή ώστε να δημιουργηθεί γρήγορα το προστατευτικό στρώμα σε όλη την επιφάνεια του μετάλλου.
- Η συνεχής μέτρηση της συγκέντρωσης του αναστολέα είναι απαραίτητη και επιτρέπει την αντιμετώπιση τυχόν ελάττωσής της που μπορεί να οφείλεται π.χ σε κάποια διαρροή.
- Για να αποτραπεί η διάβρωση στους πόρους του μετάλλου που δημιουργείται από την συγκέντρωση του δυναμικού των καθοδικών σημείων του μετάλλου είναι σημαντικό να έχει καθαριστεί καλά το μέταλλο και σε περίπτωση που δεν έχει πραγματοποιηθεί ικανοποιητικά το στάδιο του καθαρισμού, η χρήση των ανοδικών αναστολέων πρέπει να συνοδεύεται και από καθοδικούς αναστολείς.

Ενώσεις που χρησιμοποιούνται γενικά ως ανοδικοί αναστολείς:

- **Ενώσεις του χρωμίου, του μολυβδαινίου και του αζώτου:** Καταλύουν την αντίδραση μεταξύ του μετάλλου και του οξειδίου και δημιουργούν ένα στρώμα παθητικοποίησης. Είναι οι μόνοι ανοδικοί αναστολείς που δρουν χωρίς την παρουσία οξειδίου.
- **Ορθοφωσφορικές ενώσεις:** Καταλύουν επίσης την αντίδραση μεταξύ του μετάλλου και του οξειδίου και δημιουργούν ένα στρώμα παθητικοποίησης. Απαιτούν την παρουσία οξειδίου για να δράσουν.
- **Πολυφωσφορικές ενώσεις:** Ενώ λειτουργούν κυρίως ως καθοδικοί αναστολείς, μπορούν να λειτουργήσουν και ως ανοδικοί.

3.2.2 Καθοδικοί αναστολείς

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 οξειδίου στην επιφάνεια του μετάλλου (Σχ. 3.1.1β). 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 οξειδίου στην περιοχή γύρω από το μέταλλο ^[13,99].

Ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως καθοδικοί αναστολείς είναι, το υδροξείδιο του ψευδαργύρου, ο φωσφορικός ψευδάργυρος, το ανθρακικό και το φωσφορικό ασβέστιο, άλατα του μαγγανίου και του μαγνησίου.

3.2.3 Μικτοί αναστολείς

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 δύο τμήματα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης μειώνοντας τόσο την ανοδική όσο και την καθοδική διεργασία (Σχ.3.1.γ), είτε προσροφόμενοι στην μεταλλική επιφάνεια καλύπτοντάς τη με ένα προστατευτικό στρώμα είτε, στην περίπτωση της προστασίας του οπλισμού στο σκυρόδεμα, μεταβάλλοντας την επιφάνεια του σκυροδέματος σε υδρόφοβη εξασφαλίζοντας έτσι μείωση του εισερχόμενου οξειδίου ^[102]. Με βάση τον τρόπο που προσροφούνται στην προστατευόμενη επιφάνεια, ταξινομούνται σε ^[103]:

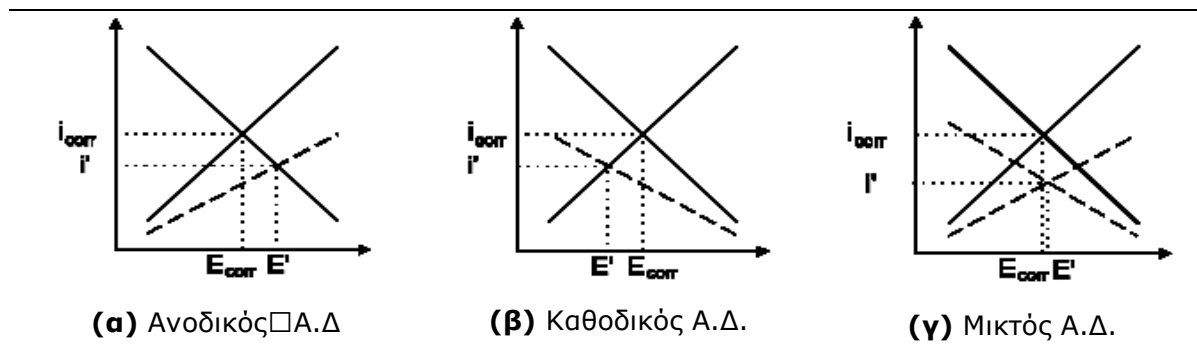
- **Αναστολείς φυσικής ρόφησης:** δρουν καλύπτοντας τα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του μετάλλου στα οποία οφείλεται η ύπαρξη γαλβανικών στοιχείων που είναι υπεύθυνα για τη διάβρωση. Ονομάζονται επίσης και πρωτογενείς, γιατί το στρώμα ρόφησης περιέχει μόνο τα μόρια του αναστολέα. Η επιφάνεια δεν μεταβάλλεται χημικά και υπάρχει μόνο ασθενής αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και αναστολέα με μεταξύ τους δυνάμεις τύπου Van der Waals
- **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.

Πίνακας 3.1: Διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής ρόφησης ^[104].

| ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ | ΧΗΜΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ |
|---|--|
| Υπάρχει ασθενής αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και αναστολέα διάβρωσης Υπαρξη δυνάμεων Wan der Waals. | Υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και αναστολέα διάβρωσης Υπαρξη χημικών δεσμών. |
| Η μοριακή ενθαλπία ρόφησης είναι της τάξης των 40 KJ/mol | Η μοριακή ενθαλπία ρόφησης είναι της τάξης των 600 KJ/mol |
| Δεν υπάρχει μεταβολή της επιφάνειας του μετάλλου | Υπάρχει χημική μεταβολή της επιφάνειας του μετάλλου |
| Βρίσκει εφαρμογή κυρίως σε όξινα περιβάλλοντα | Βρίσκει εφαρμογή σε όξινα, ουδέτερα και αλκαλικά περιβάλλοντα |

Ανάλογα με την δομή και την πυκνότητα του στρώματος, οι χημικοί αναστολείς μπορούν να διακριθούν σε *παθητικοποιητές*, όπου σχηματίζουν ένα λεπτό και ομοιόμορφο στρώμα πυκνής δομής της τάξης των 20nm π.χ νιτρικά, χρωμικά ανιόντα, σε *επικαλύπτες*, όταν σχηματίζεται σχετικά παχύτερο και ανομοιόμορφο στρώμα μικρής πυκνότητας στην επιφάνεια του μετάλλου π.χ φωσφορικά, αρσενικά ιόντα και σε *ηλεκτροχημικούς αναστολείς*, όπου παρατηρείται σχηματισμός λεπτού και επιφανειακού στρώματος στο προστατευμένο μέταλλο με αντιμετάθεση του προστατευμένου μετάλλου με ευγενέστερα κατιόντα μετάλλων (όπως Hg, As, Sb) που αυξάνουν την υπέρταση υδρογόνου.



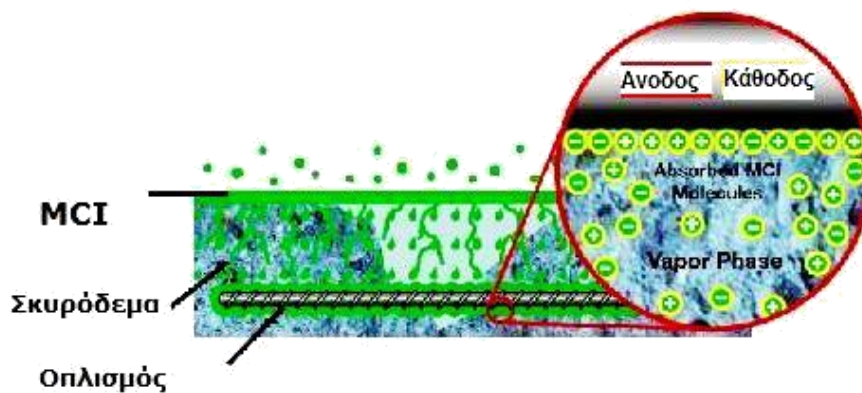
Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση του δυναμικού διάβρωσης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος πριν και μετά την προσθήκη αναστολέα διάβρωσης.

Κατηγορία των μικτών αναστολέων διάβρωσης αποτελούν οι διαχεόμενοι αναστολείς διάβρωσης (Migrating Corrosion Inhibitors) και οι πτητικοί αναστολείς διάβρωσης (Volatile Corrosion Inhibitors), οι οποίοι εξετάζονται στην ενότητα 3.2.

3.2.4 Διαχεόμενοι αναστολείς διάβρωσης

Οι αναστολείς αυτοί αποτελούν κατηγορία των μεικτών αναστολέων μιας και δρουν συγχρόνως στις ανοδικές και καθοδικές περιοχές καθυστερώντας την διάβρωση. Είναι βασισμένοι στην χημεία των αμινοϋχων ενώσεων και δημιουργούν ένα μονομοριακό στρώμα ανάμεσα στο μέταλλο και το νερό των πόρων. Τα μόρια του αναστολέα έχουν ένα υδρόφιλο και ένα υδρόφοβο τμήμα, ροφούνται στην επιφάνεια και έτσι σχηματίζεται ένα μονομοριακό προστατευτικό φιλμ με τα μόρια να τοποθετούνται παράλληλα μεταξύ τους και κάθετα προς την επιφάνεια του χάλυβα δημιουργώντας έτσι ένα συνεχές φράγμα που προστατεύει αποτελεσματικά την επιφάνεια ^[105, 106].

Ονομάζονται διαχεόμενοι από την δράση τους να διαχέονται μέσω του πορώδους του σκυροδέματος μέχρι να συναντήσουν τον χάλυβα του οπλισμού, να ροφηθούν στην επιφάνειά του, να σχηματίσουν το προστατευτικό φιλμ και να προστατεύσουν έτσι τον χάλυβα ^[107]. Ο τρόπος μεταφοράς των αναστολέων από την επιφάνεια του σκυροδέματος στον οπλισμό είναι: α) Συναγωγή μέσω του υγρού των πόρων του σκυροδέματος β) διάχυση λόγω υψηλής τάσης ατμών των μορίων του αναστολέα και γ) διάχυση των μορίων μέσω μικρορωγμών (microcracks and hairlines) που υπάρχουν στο σκυρόδεμα (Σχ.3.2) ^[108, 109, 110]. Η τελευταία γενιά των διαχεόμενων αναστολέων βασίζεται στη σύστασή της σε καρβοξυλικά άλατα αμινών που προέρχονται με διεργασία από τα ζαχαρότευτλα και όχι πλέον από παράγωγα του πετρελαίου ^[111].



Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση δράσης διαχεόμενου αναστολέα διάβρωσης για προστασία οπλισμού στο σκυρόδεμα ^[112].

Ανάλογα με τον μηχανισμό της δράσης τους οι αναστολείς διάβρωσης ταξινομούνται σε αναστολείς ρόφησης, παθητικοποίησης, κατακρήμνισης και απομάκρυνσης του οξειδωτικού.

3.2.5 Αναστολείς ρόφησης

Αποτελούν τη μεγαλύτερη κατηγορία αναστολέων. Γενικά είναι οργανικές ουσίες (βενζοϊκό νάτριο, βενζοτρίαζόλη ή ΒΤΑ, κυκλοξυλαμίνη, πολυαμίνες και οργανοφωσφορικές ενώσεις)

που χρησιμοποιούνται κυρίως σε όξινα διαλύματα ή για τη προστασία μη σιδηρούχων μετάλλων.

Τέτοιου είδους αναστολείς διάβρωσης είτε δημιουργούν προσροφόμενοι φυσικά, ένα προστατευτικό στρώμα επιφανειακά του μετάλλου είτε προσροφόνται χημικά. Οι αναστολείς διάβρωσης φυσικής προσρόφησης είναι οργανικοί, παραμένουν στην εξωτερικό επίπεδο Helmholtz και δρουν κυρίως μέσω της συνεργιστικής ή ανταγωνιστικής προσρόφησης. Στις περισσότερες εφαρμογές οι αναστολείς περιέχουν μια ομάδα ανιόντων συνδεδεμένοι με μια υδρόφοβη αλειφατική αλυσίδα, η οποία παρεμποδίζει την εισχώρηση του νερού. Βασικά, αυτού του τύπου αναστολείς είναι τασιενεργές ουσίες ή περιέχουν ενεργά συστατικά που μεταβάλλουν την επιφανειακή τάση. Οι δυνάμεις συνάφειας με την επιφάνεια του μετάλλου εξαρτώνται από το δυναμικό επιφάνειας Φ :

$$\Phi = E_{\text{corr}} - E_{\text{pZr}}$$

όπου E_{pZr} : $E(I=0)$, το δυναμικό μηδενικού φορτίου και E_{corr} το δυναμικό διάβρωσης.

Η προσρόφηση των αναστολέων στην επιφάνεια γίνεται ταχύτατα. Κατά συνέπεια, μεταβολές μπορούν να προκαλέσουν ουσιαστική διαφοροποίηση της αποτελεσματικότητας των αναστολέων διάβρωσης. Επίσης οι αναστολείς διάβρωσης είναι αποτελεσματικοί πάνω από μια καθορισμένοι συγκέντρωση εάν η ηλεκτροστατική επαφή μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και του αναστολέα –εκφραζόμενη από το Φ - είναι αρκετά ισχυρή/ δυνατή.

Οι αναστολείς ρόφησης δεσμεύονται χημικά σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η προσρόφηση στην επιφάνεια του μετάλλου/ μέταλλο – οξειδίου και στο δεύτερο στάδιο σταθεροποιούνται στην επιφάνεια με χημική αντίδραση. Οι δυνάμεις συγκράτησης του χημικά δεσμευμένου αναστολέα εξαρτώνται από τη φύση της μεταλλικής επιφάνειας (όξινη ή βασική) και από την πολικότητα των ενώσεων. Οι μεταλλικές επιφάνειες είναι ασθενώς όξινες, δεδομένου του ότι τα οξείδια του μετάλλου που σχηματίζονται στην επιφάνεια του είναι ισχυρά όξινα. Τα ασθενή οξέα δεσμεύουν ισχυρά τις ασθενείς βάσεις όπως είναι οι οργανικές ενώσεις θείου και τα ισχυρά οξέα δεσμεύουν δυνατά τις ισχυρές βάσεις όπως τις οργανικές N- συνθέσεις. Η δυνάμεις της χημικής συγκράτησης των ισχυρών βάσεων εξαρτώνται από την ηλεκτροαρνητικότητα της βασικής ομάδας. Η αποτελεσματικότητα του αναστολέα αυξάνεται με την πυκνότητα των ηλεκτρονίων ^[113].

Η αποτελεσματικότητα αυτών των αναστολέων διάβρωσης αποδίδεται ως απόδοση και προσδιορίζεται από τη σχέση:

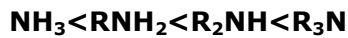
$$\% \text{ Απόδοση} = 100 \left(\frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} \right)$$

όπου: i_{corr} και $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ είναι οι πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης δοκιμίων χωρίς και με αναστολέα διάβρωσης αντίστοιχα ^[114].

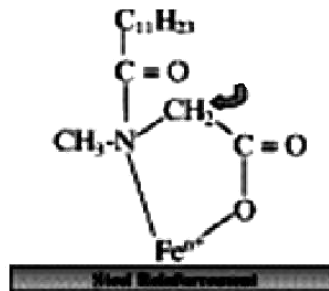
Το άζωτο συνήθως είναι ένα στοιχείο ενεργό (ενεργό άτομο) στο προσροφημένο στρώμα του αναστολέα το οποίο δρα σε μη όξινο ηλεκτρολύτη του χάλυβα. Τυπικές συνθέσεις οι οποίες χρησιμοποιούν το άζωτο ως αναστολέα διάβρωσης για χαλύβδινες επιφάνειες είναι οργανικοί με κύρια δραστική αζωτούχες ενώσεις (nitrates) και αμίνες (amines). Οι δυνάμεις συνάφειας του προσροφημένου στρώματος οφείλονται στα άτομα του αζώτου λόγω της υψηλής

πυκνότητας των ηλεκτρονίων τους και της ικανότητας που έχουν να δημιουργούν σύμπλοκους δεσμούς ^[115] (Σχ. 3.3).

Η ανασταλτική διαβρωτική ισχύς των αλειφατικών αμινών αυξάνεται κατά την ακόλουθη σειρά:



Όπου R είναι η αιθυλική, προπυλική ή βουτυλική ομάδα. Η τέταρτη αλκυλική ομάδα μειώνει κατά πολύ την ανασταλτική ιδιότητα των αμινών στην διάβρωση.

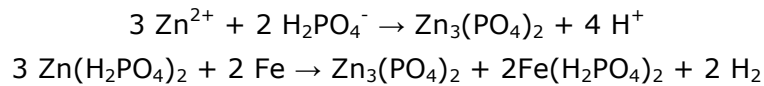


Σχήμα 3.3: Ρόφηση οργανικών αναστολέων στην επιφάνεια του χάλυβα

3.2.6 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 οξειδία 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. Έτσι παρουσία ιόντων χλωρίου μερικές φορές λειτουργούν λιγότερο αξιόπιστα, οδηγώντας σε εκτεταμένη διάβρωση με βελονισμούς στην επιφάνεια του χάλυβα. Μια μεγάλη καθοδική περιοχή περιβαλλόμενη από μια μικρή ανοδική περιοχή οδηγεί σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος στην άνοδο^[14]. Η ανταγωνιστική προσρόφηση καθορίζει τότε για δεδομένη συγκέντρωση παθητικοποιητή θα είναι επιτυχής η αναστολή της διάβρωσης παρουσία ιόντων χλωρίου ή μη. Οι σχετικές αναλογίες του παθητικοποιητή ή των προσροφούμενων ιόντων χλωρίου στο παθητικό στρώμα καθορίζουν τότε η διάβρωση με βελονισμούς λαμβάνει χώρα ^[116].

Στην περίπτωση της φωσφάτωσης (*phosphating*), ο χάλυβας εμβαπτίζεται σε διάλυμα φωσφορικών το οποίο περιέχει $Zn(H_2PO_4)_2$ *zincdihydrogenphosphate*. Λόγο όξινης διάβρωσης, ιόντα σιδήρου Fe^{2+} δημιουργούνται στην επιφάνεια του με ταυτόχρονη απελευθέρωση υδρογόνου. Η μεταβολή του pH στην επιφάνεια του σιδήρου δημιουργείται λόγω της δράσης με τη δημιουργία ενός πολύ συνεκτικού στρώματος τεταρτοταγούς φωσφορικού ψευδάργυρου το οποίο αναστέλλει τη διάβρωση. Τα σχηματιζόμενα ιόντα του σιδήρου σταδιακά δομούνται μέσα στο στρώμα ^[117].



Άλλο ένα είδος αναστολέων παθητικοποίησης είναι οι μεταλλικοί σάπωνες που είναι κατά βάση πιγμέντα (οξειδία μετάλλων) και προϊόντα οξειδωσης ελαίων, όπως του πελαργονικού οξέος (*pelargonic acid*) τα οποία δημιουργούν ένα παθητικό στρώμα στην επιφάνεια του μετάλλου.

3.2.7 Αναστολείς κατακρήμνισης

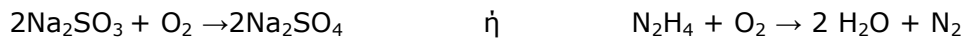
Οι αναστολείς αποτελούν σύμπλοκες ενώσεις, οι οποίες γενικότερα σχηματίζουν ένα στερεό στρώμα στην επιφάνεια του μετάλλου, είτε από ιόντα που κατακρημνίζονται χημικά ή ηλεκτροχημικά στην επιφάνεια είτε από το σχηματισμό ελάχιστα διαλυτών επιφανειακών στρωμάτων απενεργοποιώντας αμέσως και τα ανοδικά και τα καθοδικά σημεία της επιφάνειας.

Το σκληρό νερό, το οποίο είναι πλούσιο σε ασβέστιο και μαγνήσιο είναι λιγότερο διαβρωτικό από το γλυκό νερό εξαιτίας της τάσης των αλάτων να δημιουργούν ιζήματα στην επιφάνεια του μετάλλου και να σχηματίζουν προστατευτικό επίστρωμα. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι ο σχηματισμός λεβητόλιθου (CaCO_3) στους αγωγούς του νερού από το φυσικό περιεχόμενο $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ και η χρήση πολυφωσφορικών και πυριτικών αλάτων και θειικών αλάτων για την κατεργασία του οικιακού νερού και σαν αναστολείς σε ανοικτά κυκλώματα νερού ψύξης ^[118]. Το θειικό άλας νατρίου ως χαρακτηριστικό παράδειγμα χρησιμοποιείται στα φίλτρα του πόσιμου νερού. Ωστόσο, ο βαθμός προστασίας του εξαρτάται από το pH και από το ποσοστό κορεσμού του νερού, συνιστώσες που εξαρτώνται άμεσα από την θερμοκρασία. Τα φωσφορικά άλατα χρειάζονται επίσης οξυγόνο για αποδοτικότερη προστασία. Επίσης οι πολυμερικές ενώσεις πυριτίου - $(\text{Na}_2\text{O})_n - (\text{SiO}_2)$ είναι πολύ διαδεδομένες στις μέρες μας ως αναστολείς διάβρωσης για το πόσιμο νερό ^[119, 120]. Τα θειικά και τα φωσφορικά άλατα δεν μπορούν να συγκριθούν με την αποδοτικότητα των χρωμικών και των νιτρικών αλάτων, παρόλα αυτά χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις που η πρόσθεση μη τοξικών ουσιών είναι απαραίτητη. Τέτοιοι αναστολείς μπορούν να περιέχουν στη σύστασή τους ολεοροπαίνη (βιοφαινόλη) που προκύπτει σαν εκχύλισμα των φύλλων της ελιάς και τα παράγωγά της, καφεϊκό οξύ, βανιλίνη κ.α ^[121]

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 ^[13,14].

3.2.8 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 Na_2SO_3 και N_2H_4 (υδραζίνη) σύμφωνα με τις ακόλουθες δράσεις:



Η υδραζίνη θεωρείται καλύτερη του Na_2SO_3 γιατί δίνει αέριο N_2 εάν διατηρηθεί σε συγκέντρωση 100mg $\text{N}_2\text{H}_4/\text{l}$ όχι όμως για την περίπτωση του χαλκού. Είναι περισσότερο δραστική σε ουδέτερο ή ελαφρά όξινο περιβάλλον ^[14].

3.2.9 Μίγματα αναστολέων

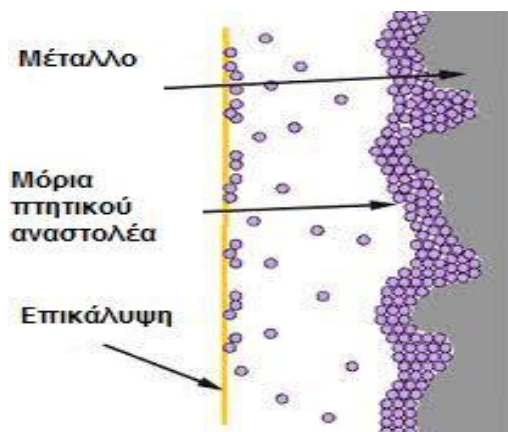
Ορισμένοι αναστολείς είναι αποτελεσματικοί μόνο όταν συνδυάζονται με διαλυμένο οξυγόνο ή άλατα ασβεστίου. Στη πράξη έχει βρεθεί ότι ταυτόχρονη προσθήκη δύο αναστολέων μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη αποτελεσματικότητα μειώνοντας συγχρόνως το κίνδυνο εμφάνισης βελονισμών εξαιτίας χαμηλών συγκεντρώσεων 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 ^[122].

3.3 ΠΤΗΤΙΚΟΙ ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Οι πτητικοί αναστολείς διάβρωσης είναι ενώσεις ή μείγματα ενώσεων (συνήθως οργανικών-βάση αμίνης, διαλυτές στο νερό) με υψηλή πίεση ατμών (10^{-7} – 10^{-2} mmHg) που μπορούν να αποτρέψουν γενικά την διάβρωση των μεταλλικών υλικών ^[123].

Ορίζονται ως δευτεροταγούς ηλεκτρολυτικού στρώματος αναστολείς οι οποίοι κατέχουν αξιόλογη κορεσμένη πίεση ατμών σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, επιτρέποντας έτσι την συνεχή ροή -μεταφορά ιόντων του αναστολέα σε ατμώδη φάση ^[124].

Έχουν το σημαντικό πλεονέκτημα ότι οι προστατευτικοί ατμοί διαχέονται σε όλα τα απόμακρα σημεία και τις κοιλότητες του μετάλλου που είναι δύσκολο να προσεγγιστούν με άλλους τρόπους για να αποτρέψουν τη διάβρωση (Σχ.3.4).



Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση προστασίας μεταλλικής επιφάνειας με επικάλυψη που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης ^[125].

Προτείνεται ότι έχουν την ιδιότητα να δημιουργούν ένα λεπτό μονομοριακό προστατευτικό στρώμα πάνω στην μεταλλική επιφάνεια εμποδίζοντας έτσι την διείσδυση των διαβρωτικών

στοιχείων, το οποίο δρα και στην άνοδο και στην κάθοδο του μετάλλου εμποδίζοντας την ηλεκτρόλυση-διάβρωση.

Το στρώμα αυτό αποκαθίσταται και αυτοαναπληρώνεται με περαιτέρω συμπύκνωση των ατμών [126, 127, 128].

Οι ενώσεις που συνήθως χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των πτητικών αναστολέων είναι:

α) οργανικά άλατα ή εστέρες του νιτρώδους οξέος όπως το νιτρικό άλας της κυκλοεξυλαμίνης (DICHAN), της ισοπροπυλαμίνης, διισοπροπυλαμίνης (DISLAN), διισοβουτυλαμίνης, τριεθυλαμίνης, εξυλαμίνης, διβενζυλαμίνης, τα οποία είναι καλοί αναστολείς για τον ανθρακούχο χάλυβα. Το DICHAN είναι επίσης καλός αναστολέας και για τον κασσίτερο και τα κράματά του μπορεί όμως να είναι επιθετικός στον χαλκό και τα κράματά του. Μίγματα νιτρικών οργανικών αλάτων του νατρίου και ουρίας είναι καλοί αναστολείς για σιδηρούχα και μη σιδηρούχα μέταλλα [129]

β) οργανικά ανθρακικά άλατα όπως το ανθρακικό άλας της μονοκυκλοεξυλαμίνης (CHC), εθυλαμίνης, βουτυλαμίνης και γουανιδίνης που προστατεύουν αποτελεσματικά τον χάλυβα, επίσης είναι καλοί αναστολείς για τον χαλκό, ψευδάργυρο, τον κασσίτερο και τα κράματά του.

γ) οργανικά βενζοϊκά άλατα όπως το βενζοϊκό άλας της μονοκυκλοεξυλαμίνης (DICHAMIN), της ισοπροπυλαμίνης, της διισοπροπυλαμίνης (DB), διεθυλαμίνης, διβουτυλαμίνης, αμυλαμίνης, εθυλμορφολίνης, και διβενζυλαμίνης για προστασία του χάλυβα.

δ) οργανικά χρωμικά άλατα, που πλέον χρησιμοποιούνται λιγότερο λόγω των περιορισμών για την προστασία του περιβάλλοντος, και δίνουν καλή προστασία στον ορείχαλκο όπως το χρωμικό άλας της κυκλοεξυλαμίνης και της μονοκυκλοεξυλαμίνης

ε) οργανικά φωσφορικά άλατα όπως το φωσφορικό άλας της εξαμεθυλαμίνης για την προστασία του αλουμινίου.

ζ) παράγωγα της θειουρίας για προστασία του χάλυβα, χαλκού, ορείχαλκου και αλουμινίου.

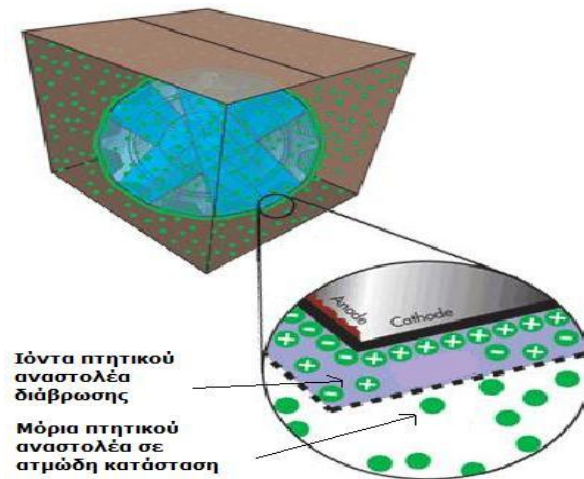
η) παράγωγα των τριαζολών για προστασία του χαλκού και των κραμάτων του.

Οι πτητικοί αναστολείς διάβρωσης έχουν ευρεία χρήση. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως όλοι οι αναστολείς διάβρωσης μόνοι τους ή ως πρόσθετα (επικαλύψεις, σκυρόδεμα) αλλά και σε άλλες περιπτώσεις που είναι αναγκαία η προστασία από τη διάβρωση όπως σε περιπτώσεις προστασίας επιστημονικού, ηλεκτρονικού και ηλεκτρολογικού εξοπλισμού που είναι πολλές φορές αδύνατο να χρησιμοποιηθούν οι κλασσικοί τρόποι προστασίας.

Οι πτητικοί αναστολείς είναι κατάλληλοι για προστασία κατά την αποθήκευση ή τη μεταφορά μεταλλικών υλικών ή εξαρτημάτων σε περικλειόμενους χώρους όπως πακέτα ή δοχεία (Σχ.3.5). Έχουν τη δυνατότητα να ενσωματωθούν στη σύσταση διαφόρων υλικών όπως το χαρτί περιτυλίγματος για αποθήκευση ή μεταφορά, σε πούδρες, δισκία, σακούλες. Χαρτί συσκευασίας εμποτισμένο με βενζοϊκό νάτριο εμποδίζει την απώλεια της λάμψης του χάλυβα, ενώ εμποτισμένο με βενζοτρίαζόλη (BTA) επιτρέπει καλή προστασία σε χαλκό και τα κράματά του.

Η χρήση των πτητικών αναστολέων διάβρωσης βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στις βιομηχανίες αμυντικού εξοπλισμού (Σχ.3.6), τις αυτοκινητοβιομηχανίες, πυρηνικούς σταθμούς, πετροχημικές εγκαταστάσεις, κατασκευαστές ηλεκτρονικού και χειρουργικού εξοπλισμού,

συντηρητές πολιτιστικής κληρονομιάς και παραγωγούς ηλεκτρονικών υλικών υψηλής ακρίβειας [130, 131, 132, 133, 134, 135].



Σχήμα 3.5: Συσκευασία για αποθήκευση εξαρτημάτων με περικλειόμενο περιβάλλον πτητικού αναστολέα [112]



Σχήμα 3.6: Συσκευασία για προστασία αεροσκάφους με φιλμ εμποτισμένο με πτητικό αναστολέα διάβρωσης [112]

3.3.1 Μηχανισμός δράσης πτητικών αναστολέων διάβρωσης

Η δράση γενικότερα των αναστολέων διάβρωσης καθορίζεται από δύο σημαντικούς παράγοντες [136]:

- να είναι ικανοί να δημιουργούν σταθερούς δεσμούς με την επιφάνεια του μετάλλου σε ένα δεδομένο περιβάλλον με ορισμένο εύρος οξύτητας και πίεσης και
- να δημιουργούν ένα αδιαπέραστο στρώμα στα διαβρωτικά στοιχεία

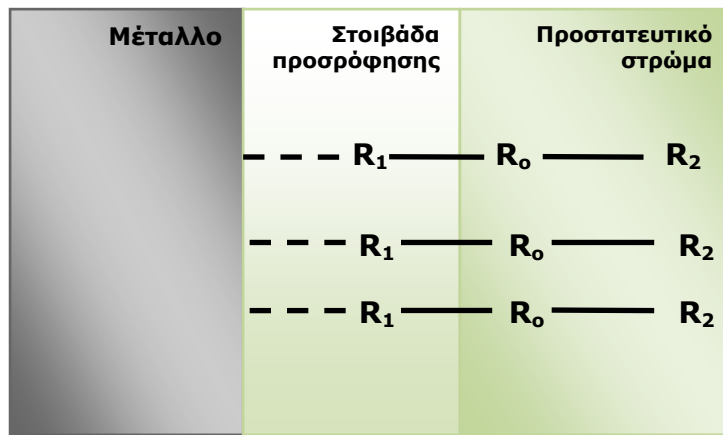
Δύο σημαντικές ιδιότητες που καθορίζουν τους πτητικούς αναστολείς και τη δράση τους είναι α) οι λειτουργικές ομάδες που συνδέονται με την κεντρική ομάδα του μορίου του αναστολέα και που είναι υπεύθυνες για την προσρόφηση, το πάχος του στρώματος και την απόδοση της

ανασταλτικής δράσης του μορίου και β) οι υδροφοβικές τους ιδιότητες οι οποίες επιτρέπουν τη δράση τους ως ρυθμιστικά διαλύματα που κρατούν το pH στη διεπιφάνεια μετάλλου-αναστολέα στην αλκαλική περιοχή.

Τα στάδια στο μηχανισμό δράσης τους είναι:

- μεταφορά και εξάτμιση του αναστολέα
- διάλυση σε πιθανό φιλμ υγρασίας και προσρόφηση στην επιφάνεια του μετάλλου.

Ο προτεινόμενος μηχανισμός δράσης των πτητικών αναστολέων φαίνεται στο σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7: Προτεινόμενος μηχανισμός δράσης πτητικών αναστολέων διάβρωσης

Η λειτουργική ομάδα R_1 που ενώνεται με την κεντρική ομάδα του μορίου του αναστολέα R_0 είναι υπεύθυνη για την προσρόφηση του στην μεταλλική επιφάνεια ενώ η R_2 καθορίζει το πάχος και την ικανότητα της προστασίας του σχηματιζόμενου στρώματος.

Στο σχεδιασμό ενός πτητικού αναστολέα για ένα συγκεκριμένο περιβάλλον είναι πρώτα απαραίτητο να μεταβάλλεται η ομάδα R_1 μέχρι την επιλογή της κατάλληλης ένωσης που θα επιτυγχάνει την καλύτερη δυνατή προσρόφηση με την μεταλλική επιφάνεια. Εφόσον έχει καθοριστεί η R_1 μεταβάλλεται η ομάδα R_2 μέχρι να επιτευχθεί ικανοποιητική αντίσταση στη διείσδυση διαβρωτικών στοιχείων. Η χρήση της παραπάνω αρχής επιλογής δίνει τη δυνατότητα ανάπτυξης αποτελεσματικών πτητικών αναστολέων διάβρωσης για μια μεγάλη ποικιλία μετάλλων και συνθηκών περιβάλλοντος^[129].

3.3.1.1 Επίδραση της τάσης ατμών

Αυτό που έχει όμως πολύ μεγάλη σημασία στο σχεδιασμό των πτητικών αναστολέων εκτός από την ικανότητα να δημιουργούνται σταθεροί δεσμοί με την επιφάνεια του μετάλλου, είναι η τάση ατμών του μορίου. Είναι γνωστό ότι η τάση ατμών μιας χημικής ένωσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή του κρυσταλλικού πλέγματος και το είδος των δεσμών των ατόμων του μορίου. Τα οργανικά άλατα που χρησιμοποιούνται σαν πτητικοί αναστολείς κατέχουν τις δύο σημαντικές επιθυμητές ιδιότητες δηλαδή την προστατευτική ομάδα και την πτητικότητα.

Η τάση ατμών των πτητικών αναστολέων βρίσκεται στο εύρος 1×10^{-2} με 1×10^{-7} mmHg σε θερμοκρασία δωματίου. Ο καθορισμός της τάσης ατμών τους και η εξάρτησή του με τη θερμοκρασία μπορεί να πραγματοποιηθεί με τέσσερις προτεινόμενες μεθόδους :

α) Τη δυναμική μέθοδο Regnault (Regnault dynamic method), όπου ο ρυθμός εξατμίσης μια ένωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\frac{\text{Ολικός όγκος ένωσης}}{\text{Όγκος ατμών}} = \frac{\text{Ολική πίεση}}{\text{Τάση ατμών}} \quad (3.1)$$

Από το διάγραμμα της τάσης ατμών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία υπολογίζεται η τάση ατμών. Η ακρίβεια της μεθόδου εξαρτάται από τη ρύθμιση της θερμοκρασίας και τις μετρήσεις της βαρομετρικής πίεσης.

β) Τη μέθοδο διάχυσης Knudsen (Knudsen effusion method), κατά την οποία μετράται ο ρυθμός διάχυσης του αερίου από ένα μικρό στόμιο και η τάση ατμών υπολογίζεται από τη σχέση

$$P = \frac{\Delta G}{KS_t} \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

όπου P η τάση ατμών σε mmHg, ΔG το βάρος της ένωσης στην κατάσταση ατμών, K μια σταθερά, S η επιφάνεια του στομίου, T η απόλυτη θερμοκρασία, και M το μοριακό βάρος της ένωσης.

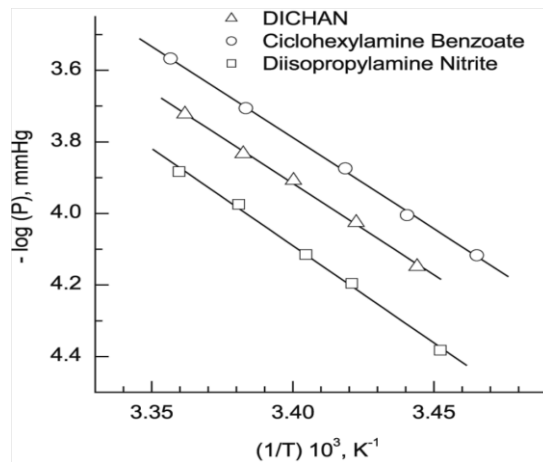
γ) Τη μέθοδο διάχυσης στρέψης (Torsion effusion method). Αυτή η μέθοδος βασίζεται στη μέτρηση της δύναμης ανάκρουσης η οποία αναπτύσσεται όταν μόρια σε ατμώδη κατάσταση διαχέονται διαμέσου οπών σε συνθήκες κενού. Η σχέση που ισχύει είναι

$$P_t = K_t B \quad (3.3)$$

όπου P_t είναι γνωστή τάση ατμών ένωσης που χρησιμοποιείται ως αναφορά, B η σταθερή γωνία ροπής που δημιουργείται σύμφωνα με την διαδικασία της μεθόδου και K_t μια σταθερά η οποία υπολογίζεται από τη σχέση και χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της τάσης ατμών ανάλογων ανώσεων μέσα στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος τιμών.

δ) Τη μέθοδο της μικροζύγισης σύμφωνα με την οποία ο υπολογισμός της τάσης ατμών βασίζεται στη μέτρηση της διαφοράς βάρους με τη χρήση μικροζυγού σε ελεγχόμενη θερμοκρασία βαθμονομώντας με ενώσεις γνωστής τάσης ατμών ^[137].

Η εξάρτηση της τάσης ατμών ενώσεων πτητικών αναστολέων από τη θερμοκρασία φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 3.8.



Σχήμα 3.8: Επίδραση της θερμοκρασίας στην τάση ατμών διαφόρων πτητικών αναστολέων^[129]

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, τα δεδομένα για τις συγκεκριμένες ενώσεις ακολουθούν ευθεία γραμμή και έτσι ικανοποιείται η εξίσωση Clapeyron –Claussius:

$$\log(P) = A - B/T \quad (3.4)$$

όπου P είναι η τάση ατμών, τα A και B είναι σταθερές και T η απόλυτη θερμοκρασία. Από τη σχέση αυτή μπορεί να υπολογιστεί η λανθάνουσα θερμότητα εξάχνωσης.

Η σύγκριση μεταξύ της τάσης ατμών μιας ένωσης και της μοριακής της θερμότητας εξάχνωσης δείχνει μια αξιοσημείωτη μείωση στις τιμές της τάσης ατμών με την αύξηση της θερμότητας εξάχνωσης. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις των λειτουργικών ομάδων του μορίου και εξαρτάται από το μοριακό βάρος της ένωσης.

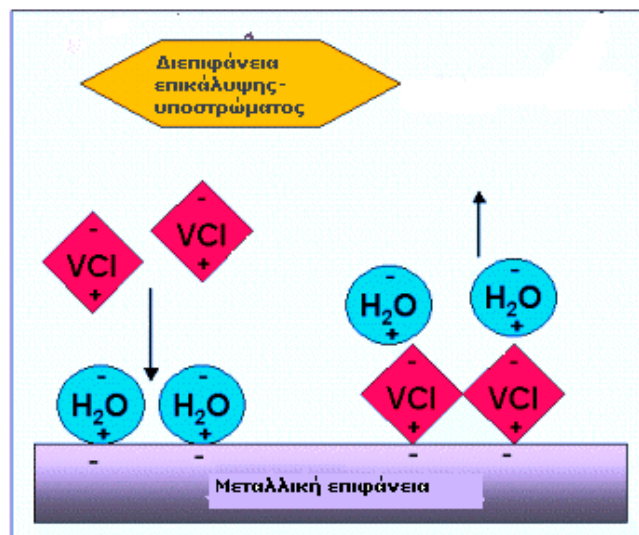
Ο ανασταλτικός μηχανισμός ενός πτητικού αναστολέα εξαρτάται εκτός από το πως περνά στην φάση ατμών και από το πώς στη συνέχεια προστατεύει την μεταλλική επιφάνεια. Η μεταφορά του αναστολέα στην επιφάνεια λαμβάνει χώρα με δύο τρόπους^[136]:

- ο αναστολέας διαχωρίζεται πριν να φτάσει στην μεταλλική επιφάνεια και οι προστατευτικές ομάδες καταλαμβάνουν τον χώρο της διεπιφάνειας με την μεταλλική επιφάνεια δημιουργώντας περιβάλλον κορεσμού.
- τα πτητικά μόρια του αναστολέα εξατμίζονται χωρίς να διαχωριστούν αρχικά παρά μόνο όταν θα έρθουν σε την επαφή με τη μεταλλική επιφάνεια.

Ενώσεις όπως το ανθρακικό αμμώνιο $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$, το όξινο ανθρακικό αμμώνιο $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]$, το δις-όξινο φωσφορικό αμμώνιο $[\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4]$ κ.α ελευθερώνουν το ιόν του αμμωνίου και προστατεύουν τον ανθρακούχο χάλυβα από τη διάβρωση. Η απόδοση της ανασταλτικής δράσης εξαρτάται από την τάση ατμών του αμμωνίου στο περιβάλλον που λαμβάνει χώρα η δράση. Αυτές οι ενώσεις χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με νιτρώδες οξύ (HNO_2) και ο ανασταλτικός μηχανισμός βασίζεται στις ιδιότητες παθητικοποίησης του νιτρώδους ιόντος και την αλκαλοποίηση του μέσου από το αμμώνιο.

3.3.1.2 Επίδραση της υγρασίας και του pH

Ένας σημαντικός παράγοντας στο δεύτερο στάδιο του μηχανισμού δράσης είναι η ποσότητα των υδρατμών που υπάρχουν στο άμεσο περιβάλλον της μεταλλικής επιφάνειας. Έτσι η ικανότητα του αναστολέα να αυξήσει τις υδροφοβικές ιδιότητες της επιφάνειας είναι πολύ σημαντική. Σε περιπτώσεις 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 από την επιφάνεια και να καθυστερεί σε σημαντικό βαθμό την διάβρωση (Σχ.3.9).

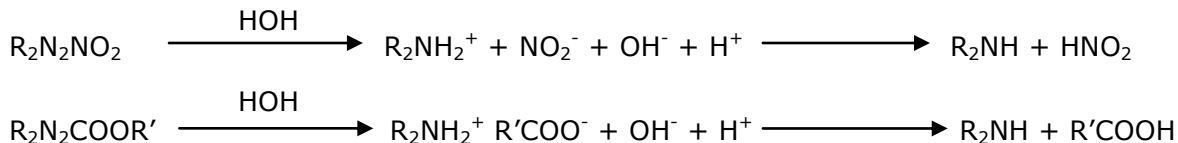


Σχήμα 3.9: Σχηματική απεικόνιση υδροφοβικής συμπεριφοράς πτητικών αναστολέων διάβρωσης ^[138]

Γενικότερα σε περιπτώσεις που υπάρχει φιλμ υγρασίας στην επιφάνεια, επαρκής προστασία πραγματοποιείται μόνο όταν το pH δεν είναι ούτε υπερβολικά όξινο ούτε υπερβολικά αλκαλικό. Η κυκλοεξυλαμίνη και η δικυκλοεξυλαμίνη είναι μέτρια ισχυρές βάσεις ($pK_a = 10,66$ και $11,25$ αντίστοιχα). Το pH των διαλυμάτων των αλάτων τους με ασθενή οξέα εξαρτάται από την pK_a των οξέων. Για παράδειγμα το ανθρακικό άλας της κυκλοεξυλαμίνης έχει σχετικά αλκαλικό pH με $pK_a = 6,37$ για το ανθρακικό οξύ, ενώ του δικυκλοεξυλ νιτρικού αμμωνίου σχετικά ουδέτερο με $pK_a = 3,37$ για το νιτρικό οξύ. Η γουανιδίνη είναι μια ισχυρή βάση ($pK_a = 13,54$) και χρησιμοποιείται κυρίως σε συνθέσεις πτητικών αναστολέων για να ρυθμίσει την αλκαλικότητα. Επίσης ρυθμιστικά διαλύματα όπως το τετραβορικό νάτριο μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να ρυθμίσουν το pH της σύνθεσης πτητικών αναστολέων στην κατάλληλη τιμή.

Είναι σημαντικό ότι οι πιο αποτελεσματικοί πτητικοί αναστολείς διάβρωσης είναι προϊόντα αντίδρασης ασθενών 'πτητικών' βάσεων με ασθενή 'πτητικά' οξέα. Τέτοιες ενώσεις υπόκεινται εκτός από την διάστασή τους και σε σημαντική υδρόλυση, το εύρος της οποίας

είναι σχεδόν ανεξάρτητο της συγκέντρωσης. Στην περίπτωση των νιτρικών και καρβοξυλικών αλάτων των αμινών οι δράσεις είναι:



Πρέπει να σημειωθεί ότι άλατα των αμινών όπως το νιτρικό δικυκλοεξυλαμμώνιο ή το θειικό διισοβουτυλαμμώνιο τα οποία υδρολύονται μερικώς δεν έχουν ισχυρή ανασταλτική δράση στην πτητική κατάσταση. Το ίδιο ισχύει και για τα ελαφρώς υδρολυόμενα άλατα των αλκαλίων όπως το βενζοϊκό νάτριο και το νιτρικό νάτριο τα οποία όμως είναι εξαιρετικοί αναστολείς όταν τα διαλύματά τους είναι σε άμεση επαφή με την μεταλλική επιφάνεια [26].

Η εξάτμιση των πτητικών μορίων λαμβάνει χώρα σύμφωνα με μελέτες της ανασταλτικής δράσης αλάτων των αμινών σε ένα εύρος pH μεταξύ 5,5 και 8,5. Η σωστή θέση των ορίων του pH εξαρτάται από τη σταθερότητα της ένωσης και την πτητικότητα των στοιχείων που τη συνθέτουν. Έτσι η διαδικασία της αναστολής δύναται να εξαρτηθεί από τη περιοχή του χαμηλού pH στην εγγύτητα του 5,5. Για παράδειγμα, πτητικά οξέα σε περίσσεια ατμών μπορούν να διαλυθούν στο φιλμ της υγρασίας στην μεταλλική επιφάνεια και αυτό να οδηγήσει σε περεταίρω μείωση του pH, που στην περίπτωση του νιτρώδους οξέος που αναφέρθηκε προηγούμενα και σε μικρής αλυσίδας οργανικά οξέα μπορεί να επιταχύνει τη διαδικασία της διάβρωσης [136].

Η επίδραση του pH στην συμπεριφορά των πτητικών αναστολέων διάβρωσης συνοψίζεται στον πίνακα 3.2, όπου φαίνεται ότι υπάρχει ισχυρή εξάρτηση των τιμών του από το κορεσμένο διάλυμα του αναστολέα από το οποίο δημιουργούνται οι προστατευτικοί ατμοί.

Πίνακας 3.2: Τιμές pH πτητικών αναστολέων διάβρωσης [129]

| Πτητικός αναστολέας διάβρωσης | Συγκέντρωση % | pH | |
|----------------------------------|---------------|-----------------------------|---|
| | | Κορεσμένο διάλυμα αναστολέα | Συμπύκνωμα υγρασίας στη μεταλλική επιφάνεια |
| DB | 5.0 | 7.0 | 7.0 |
| DB + Βενζοϊκό οξύ | 6.0 | 5.0 | 4.0 |
| DB + DISLAN | 6.0 | 8.0 | 10.0 |
| DICHAN | 5.0 | 7.3 | 7.0 |
| DICHAN + NaNO ₂ + KCl | 6.0 | 4.5 | 3.0-4.0 |
| DICHAN + DICHAMIN | 6.0 | 8.0 | 9.0 |

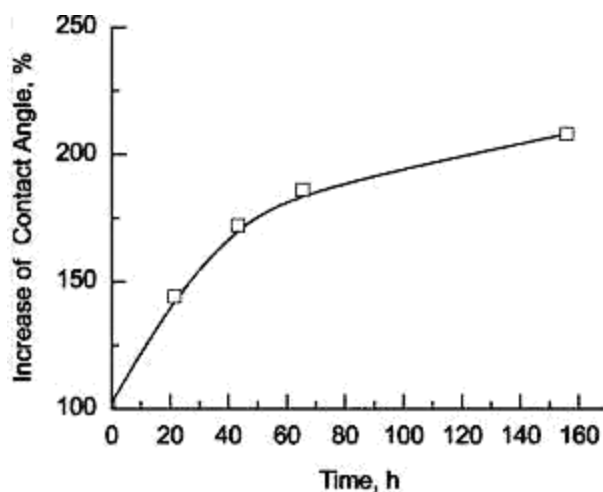
3.4 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

Οι πτητικοί αναστολείς μπορούν να προστατεύσουν την μεταλλική επιφάνεια ουδετεροποιώντας τους επιθετικούς παράγοντες του περιβάλλοντος όπως το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του θείου, το υδρόθειο κλπ., όμως πολλοί από τους πτητικούς αναστολείς 'αντιδρούν' κατά κάποιο τρόπο με τη μεταλλική επιφάνεια αφού προσροφηθούν σε αυτή.

Η αλληλεπίδραση των πτητικών αναστολέων με την μεταλλική επιφάνεια μελετάται λαμβάνοντας υπόψη δύο παράγοντες ^[136]:

- την αλλαγή στη γωνία επαφής αποσταγμένου νερού στην επιφάνεια στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση του πτητικού αναστολέα
- το προστατευτικό αποτέλεσμα των στρωμάτων παρεμπόδισης με το χρόνο που χρειάστηκε για να καταστραφεί το προσροφόμενο στρώμα.

Στο σχήμα 3.10 φαίνεται η αύξηση της γωνίας επαφής με το χρόνο έκθεσης χάλυβα παρουσία χρωμικού άλατος της διδκυκλοεξυλαμίνης. Η υψηλότερη αύξηση παρατηρείται στην αρχή των δοκιμών ^[129]. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζονται και σε δοκιμές με DICHAΝ σε ανθρακούχο χάλυβα όπου παρατηρείται μεγάλη αύξηση της γωνίας επαφής τις πρώτες ώρες των δοκιμών μέχρι να επιτευχθεί σταθερή κατάσταση μετά από 24 ώρες ^[136].



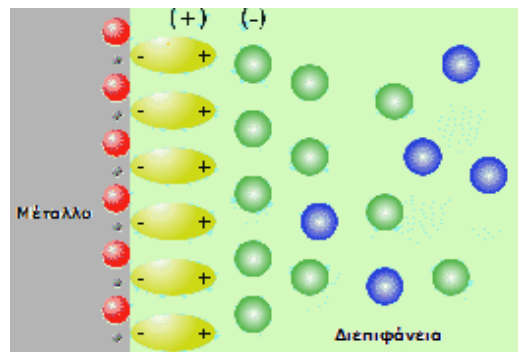
Σχήμα 3.10: Μεταβολή της γωνίας επαφής αποσταγμένου νερού με το χρόνο, σε επιφάνεια χάλυβα παρουσία χρωμικού άλατος της διδκυκλοεξυλαμίνης ^[136].

Η αυξημένη προστασία από τη διάβρωση που παρατηρείται όταν συνδυάζονται οξέα και αμίνες έχει ιδιαίτερα μελετηθεί γιατί από τα δεδομένα δεν καθίσταται σαφές αν οφείλεται σε συνεργιστική δράση μεταξύ τους ώστε να δώσουν ένα ισχυρότερο προσροφημένο στρώμα, στο ότι λειτουργούν σαν ρυθμιστικό διάλυμα και διατηρούν το pH στη διεπιφάνεια στη βέλτιστη περιοχή για την προστασία ή στη πιθανότητα οι αμίνες με τα οξέα να συνεισφέρουν ανασταλτικά στη διάβρωση με διαφορετικούς αλλά προσθετικούς μηχανισμούς.

Γενικότερα η προσρόφηση σωματιδίων στην επιφάνεια ενός στερεού/μετάλλου μπορεί να είναι δύο ειδών: (α) φυσική προσρόφηση λόγω δυνάμεων Van der Waals και (β) χημική

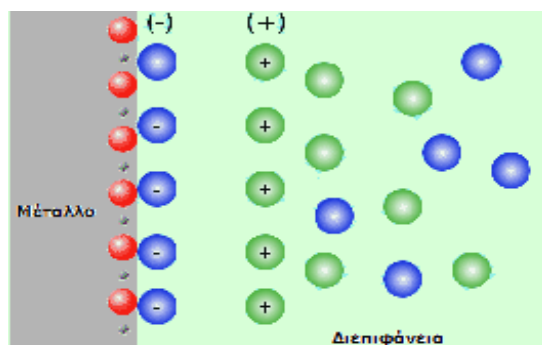
προσρόφηση λόγω σχηματισμού ομοιοπολικών, μεταλλικών ή ιονικών δεσμών μεταξύ των προσροφημένων σωματιδίων(adsorbate) και του προσροφητικού στερεού(adsorbent) ή προσροφητή.

Φυσική προσρόφηση παρατηρείται συνήθως στην περίπτωση ουδέτερων πολικών σωματιδίων. Η μία πλευρά του δίπολου του πολικού μορίου προσανατολίζεται προς την διεπιφάνεια ενώ η άλλη προς τον κύριο όγκο της φάσης στην οποία ανήκει. Εφόσον μόνο η μία φάση είναι πολική, π.χ. η υδατική φάση, θα εμφανισθεί διαφορά δυναμικού εντός αυτής της φάσης, στην περιοχή που γειτνιάζει άμεσα με τη διεπιφάνεια, όπως φαίνεται σχηματικά στο Σχ. 3.11 ^[139].



Σχήμα 3.11: Σχηματική απεικόνιση της φυσικής προσρόφησης στη διεπιφάνεια μετάλλου –διαλύματος ^[140]

Αντίστοιχη εικόνα παρατηρείται και στην περίπτωση της χημικής προσρόφησης. Η μεταλλική επιφάνεια δεν είναι περατή στα ιόντα τα οποία προσροφώνται και ως εκ τούτου η εμφανιζόμενη διαφορά δυναμικού είναι εντοπισμένη στην υγρή φάση, στην περιοχή που γειτνιάζει άμεσα με τη διεπιφάνεια, όπως φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 3.12.



Σχήμα 3.12: Σχηματική απεικόνιση της χημικής προσρόφησης στη διεπιφάνεια μετάλλου –διαλύματος ^[140]

Αυτή η διαδικασία έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία στρώματος/ων της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου.

Η πολικότητα μιας ένωσης επιδρά, στην διαλυτότητα της ένωσης και κατ' επέκταση στην προσρόφησή της. Μέτρο της πολικότητας είναι η διπολική ροπή και η διηλεκτρική σταθερά. Οι ιδιότητες αυτές, συντελούν με διάφορους τρόπους στο είδος των δεσμών, την ισχύ τους και την θέση τους κατά την διαδικασία της προσρόφησης. Η σχετική πολικότητα της διαλυμένης ουσίας, του διαλύτη και του προσροφητή εμφανίζεται να έχει ρυθμιστικό ρόλο στον βαθμό της προσρόφησης.

Οι δύο κατηγορίες της προσρόφησης μπορούν να διακριθούν και από την ενθαλπία προσρόφησης ΔH_{ads} , δηλαδή τη μεταβολή της ενθαλπίας σε σταθερό βαθμό κάλυψης (θ), όπου για την φυσική προσρόφηση $\Delta H_{ads} > -25$ kJ/mol, για παράδειγμα στο ετερογενές σύστημα Fe - N₂ η ενθαλπία προσρόφησης είναι $\Delta H_{ads} = -10$ kJ/mol, δηλαδή εξώθερμη διαδικασία. Αντίστοιχα για τη χημική προσρόφηση $\Delta H_{ads} < -40$ kJ/mol και για το ετερογενές σύστημα Fe-N η ενθαλπία προσρόφησης είναι $\Delta H_{ads} > -150$ kJ/mol. Η φυσική προσρόφηση είναι πάντα εξώθερμη διαδικασία $\Delta H_{ads} < 0$.

Πίνακας 3.3: Παράμετροι φυσικής και χημικής προσρόφησης ^[100, 141, 142, 143,]

| Παράμετροι | Φυσική προσρόφηση | Χημική προσρόφηση |
|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Θερμότητα ρόφησης (ΔH) | Μικρή <10 Kcal/mol | Μεγάλη >100 Kcal/mol |
| Εκλεκτικότητα | Μη εκλεκτική | Εξαιρετικά εκλεκτική |
| Φύση της προσροφημένης φάσης | Μονο/πολυστρωματική | Μονοστρωματική |
| Επίδραση θερμοκρασίας | Σημαντική σε χαμηλές | Σημαντική |
| Δυνάμεις προσρόφησης | Μη μεταφορά ηλεκτρονίων | Μεταφορά ηλεκτρονίων |
| Αντιστρεψιμότητα | Μη ενεργοποιημένη/αντιστρεπτή | Ενεργοποιημένη /μη αντιστρεπτή |

3.4.1 Κινητική της προσρόφησης

Ο ρυθμός της προσρόφησης R_{ads} , ενός μορίου σε μια επιφάνεια, σε σχέση με τη μερική πίεση του μορίου σε αέρια φάση πάνω από την επιφάνεια, εκφράζεται ως:

$$R_{ads} = k' P^x \quad (3.5)$$

όπου x = η κινητική τάξη, k' = σταθερά του ρυθμού προσρόφησης, P = η μερική πίεση. Εκφραζόμενη η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης με την μορφή Arrhenius δίνει την κινητική εξίσωση:

$$R_{ads} = A \exp(-E_a / RT) \cdot P^x \quad (3.6)$$

όπου E_a η ενέργεια ενεργοποίησης για την προσρόφηση και A ο προεκθετικός παράγοντας. Οι παράγοντες που ελέγχουν τη διαδικασία σε μοριακό επίπεδο είναι:

1. ο ρυθμός της άφιξης των μορίων στην επιφάνεια
2. η αναλογία των προσπιπτόντων μορίων που προσροφούνται.

Έτσι μπορεί να εκφραστεί ο ρυθμός προσρόφησης (ανά μονάδα επιφάνειας) ως προϊόν της προσπίπτουσας μοριακής ροής F και της πιθανότητας προσκόλλησης S :

$$R_{\text{ads}} = S F \quad [\text{μόρια m}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (3.7)$$

όπου $F = P / (2\pi mkT)^{1/2} \quad [\text{μόρια m}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad (3.8)$

σύμφωνα με την εξίσωση Hertz-Knudsen.

Η πιθανότητα προσκόλλησης S είναι ιδιότητα καθαρά του συστήματος προσροφώμενη ουσία/υπόστρωμα, πρέπει να βρίσκεται στο εύρος $0 < S < 1$ και μπορεί να εξαρτάται από διαφορετικούς παράγοντες με σημαντικότερο το βαθμό κάλυψης (θ) της επιφάνειας από τα μόρια που προσροφούνται με $\theta_{\text{max}} = 1$, δίνοντας:

$$S = f(\theta) \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (3.9)$$

Από την (3.8) και (3.9) ο ρυθμός προσρόφησης εκφράζεται:

$$R_{\text{ads}} = \frac{f(\theta) \cdot P}{\sqrt{2\pi mkT}} \exp(-E_a / RT) \quad (3.10)$$

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση ο ρυθμός προσρόφησης αναμένεται να είναι 1^{ης} τάξης, όσο αφορά τη μερική πίεση του μορίου σε αέρια φάση πάνω από την επιφάνεια. Επίσης η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να εξαρτάται από το βαθμό κάλυψης της επιφάνειας δηλαδή $E_a = E(\theta)$. Επιπλέον εάν η πιθανότητα προσκόλλησης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των μη κατειλημμένων θέσεων της επιφάνειας τότε το $f(\theta)$ είναι ανάλογο του $(1-\theta)$, όπου σε αυτήν την περίπτωση το θ είναι το κλάσμα των μη κατειλημμένων θέσεων.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας σε μια επιφάνεια θα υπάρξει κάποια στιγμή κατά την οποία η θερμική ενέργεια των προσροφημένων μορίων θα είναι τέτοια ώστε μπορούν να συμβούν τα εξής:

- α) διάσπαση του προσροφημένου μορίου είτε σε αέρια προϊόντα, είτε σε άλλα σωματίδια
- β) αντίδραση του προσροφημένου μορίου με την επιφάνεια σε άλλη ένωση που παραμένει στην επιφάνεια ή διαχέεται στην διεπιφάνεια
- γ) εκρόφιση του μορίου και επιστροφή στην αέρια φάση.

Για την τελευταία περίπτωση ο ρυθμός της εκρόφισης δίνεται από την εξίσωση:

$$R_{\text{ads}} = v \cdot f(\theta) \cdot \exp\left(-E_a^{\text{des}} / RT\right) \quad (3.11)$$

όπου v ο προεκθετικός παράγοντας ο οποίος μπορεί να εξομοιωθεί με τη συχνότητα των παλμών του δεσμού με την επιφάνεια. Αυτό γιατί κάθε φορά που ο δεσμός βρίσκεται σε

‘ένταση’ κατά τη διάρκεια ενός παλμικού κύκλου μπορεί να θεωρηθεί σαν απόπειρα εκρόφησης ^[144].

3.4.2 Ισόθερμες προσρόφησης

Η προσρόφηση συνήθως περιγράφεται από τις ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης οι οποίες αποτελούν μαθηματικά μοντέλα που προσομοιάζουν τον μηχανισμό του φαινομένου και για τις οποίες ισχύει η χημική ισορροπία και η σταθερή θερμοκρασία. Τα πιο συνηθισμένα μαθηματικά μοντέλα είναι η ισόθερμη του Langmuir (ημι-εμπειρική) και η ισόθερμη του Freundlich (εμπειρική) που χρησιμοποιούνται για μονομοριακά στρώματα προσρόφησης και η BET (Brunauer, Emmett, Teller) για πολυστρωματικά. Επίσης των Temkin, Frumkin, Flory-Huggins κ.α. που διαφέρουν σε ένα ή περισσότερα υποθετικά σημεία του κινητικού μηχανισμού.

3.4.2.1 Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη καμπύλη του μοντέλου Langmuir περιγράφει την εξάρτηση του βαθμού κάλυψης της επιφάνειας ενός αερίου που προσροφάται, από την πίεσή του πάνω από την επιφάνεια σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Προκύπτει από ένα προτεινόμενο κινητικό μηχανισμό που βασίζεται στα ακόλουθα υποθετικά σημεία:

1. Η επιφάνεια προσρόφησης είναι ομοιογενής
2. Τα προσροφημένα σωματίδια δεν αλληλεπιδρούν και η προσρόφηση πραγματοποιείται με τον ίδιο μηχανισμό
3. Σχηματίζεται μονομοριακό στρώμα προσροφημένων σωματιδίων στην επιφάνεια προσρόφησης.

Η δράση που περιγράφει την προσρόφηση σε αυτή την περίπτωση είναι: $M_g + S \leftrightarrow MS$, όπου M τα μόρια που προσροφούνται και S τα σημεία προσρόφησης.

Η ισορροπία που μπορεί να υπάρχει μεταξύ των μορίων που έχουν προσροφηθεί και αυτών που βρίσκονται στην αέρια φάση πάνω από την επιφάνεια, είναι δυναμική. Δηλαδή η ισορροπία αντιπροσωπεύει μια κατάσταση στην οποία ο ρυθμός προσρόφησης αντισταθμίζεται από το ρυθμό εκρόφησης. Έτσι από τις εκφράσεις των ρυθμών προσρόφησης (3.10) και εκρόφησης (3.11) που αναλύθηκαν προηγουμένως, προκύπτει η σχέση:

$$\frac{P \cdot f(\theta)}{f'(\theta)} = C(T) \quad (3.12)$$

όπου οι όροι $f(\theta)$ και $f'(\theta)$ περιέχουν την εξάρτηση του προεκθετικού βαθμού κάλυψης από τους ρυθμούς της προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα, και ο όρος $C(T)$ είναι μια σταθερά, εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία, που περιέχει όλους τους άλλους παράγοντες που τις δίνουν αυτό το χαρακτήρα για την συγκεκριμένη διαδικασία.

Λαμβάνοντας υπόψη τα υποθετικά σημεία του Langmuir προκύπτει για τις εξαρτήσεις της κάλυψης από τους ρυθμούς των διεργασιών ότι για την προσρόφηση

$$f(\theta) = c(1-\theta) \quad (3.13)$$

,δηλαδή ανάλογο του κλάσματος των μη κατειλημμένων θέσεων , και για την εκρόφιση

$$f'(\theta) = c' \theta \tag{3.14}$$

,δηλαδή ανάλογο του κλάσματος των κατειλημμένων θέσεων, όπου θ το κλάσμα των κατειλημμένων θέσεων σε ισορροπία. Σε αυτή την περίπτωση ακολουθείται η θεωρία της χημικής κινητικής σύμφωνα με την οποία η δράση της προσρόφησης θα έχει κινητική εξάρτηση 1^{ης} τάξης με την συγκέντρωση των μη κατειλημμένων θέσεων και η αντίστροφη δράση της εκρόφησης κινητική εξάρτηση 1^{ης} τάξης με την συγκέντρωση των προσροφημένων μορίων.

Υποκαθιστώντας τις 3.13 και 3.14 στην 3.12 προκύπτει:

$$\frac{P \cdot (1-\theta)}{\theta} = B(T) \tag{3.15}$$

όπου $B(T) = (c/c')$. $C(T)$ και

$$\theta = \frac{b P}{1+b P} \tag{3.16}$$

το $b, (=1/B(T))$, είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και της ενθαλπίας της προσρόφησης και περιέχει τον εκθετικό όρο της μορφής :

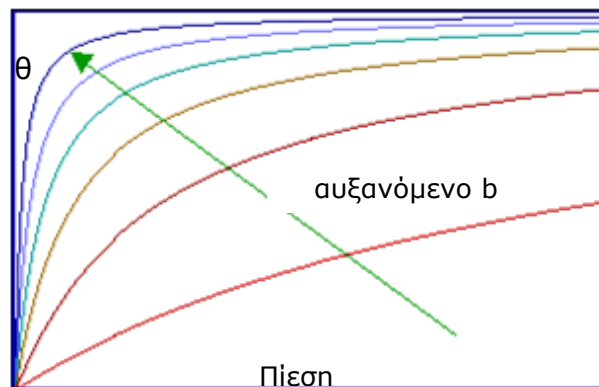
$$b = \dots \exp [(E_a^{des} - E_a^{ads}) / R T] = \dots \exp [- \Delta H_{ads} / R T]$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι :

$\theta \longrightarrow bP$ για χαμηλές πιέσεις

$\theta \longrightarrow 1$ για υψηλές πιέσεις

Για συγκεκριμένη πίεση η έκταση της προσρόφησης καθορίζεται από την τιμή του b . Επίσης το μέγεθος της ενθαλπίας της προσρόφησης αντικατοπτρίζει το πόσο ισχυρή είναι η προσρόφιση των μορίων στον προσροφητή (Σχ.3.13).



Σχήμα 3.13: Σχηματική αναπαράσταση ισόθερμων Langmuir σε συνάρτηση της πίεσης με το βαθμό κάλυψης για αυξανόμενο τον παράγοντα b [145].

Η ισόθερμη προσρόφησης (3.16) Langmuir περιγράφει σε ικανοποιητικό βαθμό ένα μεγάλο αριθμό συστημάτων στερεού-αερίου, αλλά μπορεί να εφαρμοστεί εξίσου καλά και σε συστήματα στερεού –διαλυμάτων [100, 139, 144, 146, 147]

3.4.2.2 Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμος Freundlich χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την εμπειρική περιγραφή πειραματικών δεδομένων προσρόφησης. Αργότερα, έγινε η θεωρητική της παραγωγή για ετερογενείς επιφάνειες προσρόφησης. Επίσης περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση σε επιφάνειες από υδατικά διαλύματα.

Η ισόθερμη Freundlich είναι μία από τις συχνότερα χρησιμοποιούμενες ισόθερμες και έχει τη μορφή:

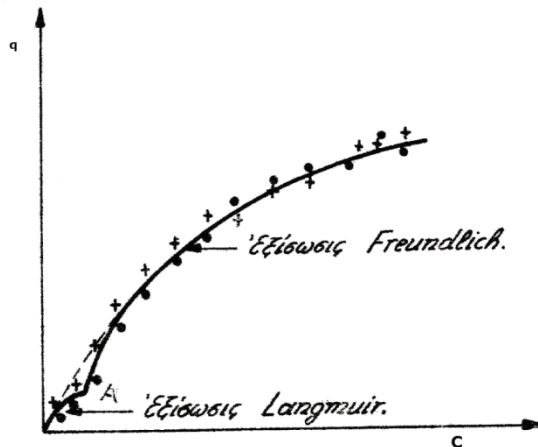
$$q = K \cdot C^{1/n} \tag{3.17}$$

όπου q η μάζα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητή, C η συγκέντρωση της μη προσροφημένης ουσίας (στην υδατική ή την αέρια φάση) και K και n είναι σταθερές χαρακτηριστικές του συστήματος που αντιπροσωπεύουν την μέγιστη ικανότητα προσρόφησης και την ενέργεια-ένταση προσρόφησης αντίστοιχα.

Με βάση την τιμή του $1/n$, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις :

- Εάν $1/n = 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.
- Εάν $1/n = 1$, η ισόθερμος είναι γραμμική.
- Εάν $1/n < 1$, η ισόθερμος είναι ευνοϊκή (favorable).
- Εάν $1/n > 1$, η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή (unfavorable).

Όπως η ισόθερμος Langmuir, έτσι και η ισόθερμος Freundlich αποτελεί διπαραμετρική εξίσωση.



Σχήμα 3.14: Γραφική αναπαράσταση της εξίσωσης Freundlich [139]

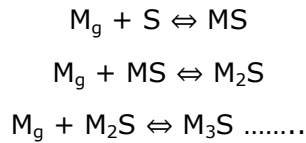
Οι παράμετροι K και $1/n$ μπορούν να προσδιορισθούν από την προσαρμογή πειραματικών δεδομένων με τη χρήση της γραμμικοποιημένης μορφής της σχέσης 3.17

$$\ln q = \ln K + 1/n \ln C \tag{3.18}$$

Αν και δεν έχει την απαιτούμενη γραμμική συμπεριφορά στην περιοχή Henry συχνά χρησιμοποιείται για να συσχετίσει δεδομένα σε ετερογενείς επιφάνειες προσροφητών σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων [141,146, 148].

3.4.2.3 Ισόθερμη BET

Το μοντέλο BET (Brunauer, Emmett, Teller) αποτελεί τροποποιημένη μορφή του μοντέλου Langmuir που εφαρμόζεται για ομοιόμορφες επιφάνειες με πολυστρωματική προσρόφηση. Ισχύει:

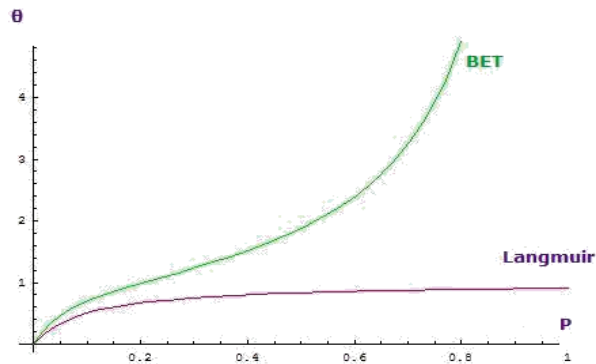


Η θεωρία υποθέτει ότι ισχύει φυσική προσρόφηση, δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στρωμάτων και για κάθε στρώμα ξεχωριστά ισχύει το μοντέλο Langmuir.

Η σχέση που προκύπτει έχει τη μορφή:

$$n = \frac{n^s K p_i}{[1 + K p_i - (p_i/P_i^s)] [1 - (p_i/P_i^s)]} \tag{3.19}$$

όπου p_i η πίεση της προσροφημένης ουσίας και P_i^s η τάση ατμών της. Μια σχηματική σύγκριση των ισόθερμων BET και Langmuir παρουσιάζεται στο σχήμα 3.15.



Σχήμα 3.15: Συγκριτική αναπαράσταση των ισόθερμων BET και Langmuir [149]

3.4.2.4 Ισόθερμη Frumkin

Διαφορετικά από το μοντέλο της ισόθερμης Langmuir στην ισόθερμη Frumkin συμπεριλαμβάνεται η πιθανότητα παράπλευρων αλληλεπιδράσεων μέσα στο προσροφημένο στρώμα:

$$K \cdot c = \frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} \tag{3.20}$$

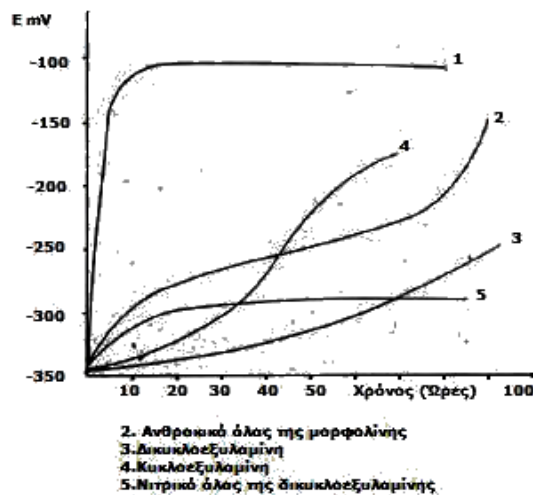
όπου K η σταθερά ισορροπίας για την δράση της προσρόφησης, c η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας, a η σταθερά των πλευρικών αλληλεπιδράσεων των μορίων οι οποίες μπορεί να είναι ελκτικές ($a > 0$) ή απωθητικές ($a < 0$) και θ ο βαθμός κάλυψης. Για $a = 0$ η ισόθερμη γίνεται ισοδύναμη με την Langmuir μια και στις υποθέσεις της Langmuir δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων στο προσροφημένο στρώμα.

Μετατρέποντας την 3.20 προκύπτει:

$$\ln \frac{\theta}{c(1-\theta)} = \ln K + 2a\theta \quad (3.21)$$

η γραφική αναπαράσταση του αριστερού μέρους της εξίσωσης σε συνάρτηση με το βαθμό κάλυψης είναι γραμμική με κλίση 2^a .

Μελέτες στη προσρόφηση των πτητικών αναστολέων επιβεβαιώνουν την υπόθεση ότι οι πτητικοί ατμοί αντιδρούν με την μεταλλική επιφάνεια και έτσι παρέχουν αντιδιαβρωτική προστασία. Όταν ηλεκτρόδιο χάλυβα εκτίθεται σε ατμούς πτητικών αναστολέων το δυναμικό ισορροπίας του ηλεκτροδίου μετατοπίζεται σε ηλεκτροθετικότερες τιμές. Όσο υψηλότερη είναι η τάση ατμών τόσο πιο έντονη είναι η μετατόπιση του ηλεκτροδιακού δυναμικού προς σχετικά θετική κατεύθυνση (Σχ. 3.16) [26,142, 150].



Σχήμα 3.16: Συγκριτική μεταβολή του δυναμικού με το χρόνο έκθεσης ηλεκτροδίου χάλυβα σε ατμούς διαφορετικών πτητικών αναστολέων [124]

Η προσρόφηση των πτητικών αναστολέων δεν είναι μια στιγμιαία διαδικασία και απαιτεί αρκετό χρόνο για την ολοκλήρωσή της. Αυτό δείχνει ότι η προσρόφηση είναι χημική και όχι φυσική και έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία χημικά προσροφούμενου στρώματος στην μεταλλική επιφάνεια οι δεσμοί του οποίου δεν είναι αρκετά ισχυροί για να διατηρήσουν αυτό το στρώμα. Για να διασφαλιστεί η συνεχής και επαρκής προστασία θα πρέπει να υπάρχει σταθερή παροχή αναστολέα από την ατμώδη κατάσταση στην μεταλλική επιφάνεια [151].



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Το αντικείμενο αυτής της διδακτορικής διατριβής είναι η εκτίμηση της ανθεκτικότητας των οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν πτητικούς αναστολείς διάβρωσης και η μελέτη του βαθμού της αντιδιαβρωτικής προστασίας που παρέχουν αυτές οι επικαλύψεις στην επιφάνεια του χάλυβα.

Ειδικότερα διερευνήθηκε αρχικά η δυνατότητα προσρόφησης ενός πτητικού αναστολέα, με κύριο δραστικό συστατικό μίγμα αλκανολαμινών, σε χημικά καθαρή επιφάνεια σιδήρου από ηλεκτρολυτικά διαλύματα NaCl 3,5% κ.ο που περιείχαν τον αναστολέα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (0-4% κ.ο) αντίστοιχες αυτών που χρησιμοποιούνται σε αντιδιαβρωτικά επιστρώματα.

Στη συνέχεια στα παραπάνω ηλεκτρολυτικά διαλύματα, με διαφορετικές συγκεντρώσεις του πτητικού αναστολέα, προσδιορίστηκε ο βαθμός προστασίας που παρέχει ο πτητικός αναστολέας στη μεταλλική επιφάνεια μέσω του πειραματικού προσδιορισμού του ρεύματος διάβρωσης καθώς και η εξάρτηση του ρεύματος διάβρωσης από τη συγκέντρωση του αναστολέα.

Τέλος, προσδιορίστηκε με αυτά τα διαλύματα το κλάσμα επικάλυψης της μεταλλικής επιφάνειας από τον αναστολέα, η εξάρτηση του κλάσματος επικάλυψης από τη συγκέντρωσή του αναστολέα καθώς και η κινητική της προσρόφησης.

Η παρουσία και παραμονή του αναστολέα στη μεταλλική επιφάνεια επιβεβαιώθηκε οπτικά με μικροσκοπικές παρατηρήσεις (SEM-EDAX).

Η εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που παρέχουν τόσο ο ροφημένος πτητικός αναστολέας στην μεταλλική επιφάνεια όσο και οι επικαλύψεις που περιέχουν πτητικό αναστολέα μελετήθηκε σε δύο είδη χαλύβων, σε χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος και σε επίπεδα δοκίμια χάλυβα (St32) που εκτέθηκαν σε περιβάλλον ατμόσφαιρας και υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο.

Η αντιδιαβρωτική συμβολή του πτητικού αναστολέα σε διάφορες συγκεντρώσεις μελετήθηκε σε δύο συστήματα οργανικών επικαλύψεων (VCI και VCIN). Για λόγους σύγκρισης μελετήθηκε η προστασία που προσφέρεται σε δοκίμια με επικάλυψη που περιέχει ανόργανο μετατροπέα οξειδίων του σιδήρου (RU), καθώς και με επικάλυψη με συμβατικό αντιδιαβρωτικό αστάρι (ΑΣ). Όλα τα συστήματα συγκρίθηκαν και ως προς δοκίμια αναφοράς δηλαδή δοκίμια χημικά καθαρισμένα και χωρίς επικάλυψη.

Η αποτελεσματικότητα και ο χαρακτηρισμός των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων εκτιμήθηκε με τις ακόλουθες μεθόδους:

- Μέτρηση αντίστασης γραμμικής πόλωσης
- Καμπύλες Tafel
- Μεταβολή του δυναμικού διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο
- Σταθμικός προσδιορισμός της απώλειας μάζας

Η ανθεκτικότητα των οργανικών επικαλύψεων VCI και VCIN που περιέχουν πτητικούς αναστολείς διάβρωσης μελετήθηκε μέσω της εκτίμησης των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων.

- Διαπερατότητα σε υδρατμούς
- Διαπερατότητα σε νερό

Επίσης εξετάστηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των δύο αυτών επικαλύψεων καθώς και του συμβατικού αντιδιαβρωτικού ασταριού:

- Μέτρηση πρόσφυσης με την μέθοδο cross cut
- Μέτρηση πρόσφυσης με την μέθοδο pull of.
- Αντοχή σε κάμψη (Conical Mandrel)

Στο παρακάτω διάγραμμα της πειραματικής διαδικασίας απεικονίζονται σχηματικά όσα έχουν αναφερθεί παραπάνω.

4.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

ΕΝΟΤΗΤΑ 5

ΥΛΙΚΑ

5. ΥΛΙΚΑ

5.1 ΕΙΔΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Χρησιμοποιήθηκαν 4 είδη δοκιμών:

- Επίπεδα δοκίμια χάλυβα για τις μετρήσεις
- Δοκίμια από χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος για τις μετρήσεις
- Δοκίμια αλουμινίου για τη δοκιμή της αντοχής σε κάμψη των επικαλύψεων.
- Δοκίμια ψημένου τεχνητού πωρόλιθου για τις μετρήσεις της διαπερατότητας σε νερό των επικαλύψεων.

5.1.1 Επίπεδα δοκίμια χάλυβα

Για την κατασκευή δοκιμών, διαστάσεων 10cm x 6 cm και πάχους 1mm, χρησιμοποιήθηκαν φύλλα κοινού χάλυβα τύπου 1160 με την % κ.β σύσταση που δίνεται στον πίνακα 5.1

Πίνακας 5.1: Χημική σύσταση % κ.β χαλύβδινων δοκιμών

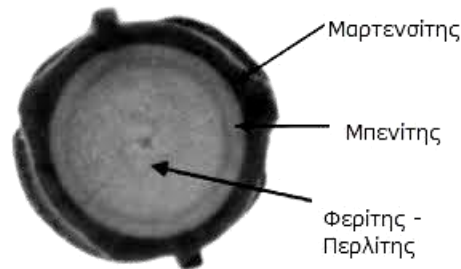
| Στοιχείο | C | Mn | P | S | Si |
|-------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| Περιεκτικότητα % κ.β | 0.063 | 0.22 | 0.009 | 0.011 | 0.007 |

5.1.2 Χάλυβας οπλισμού σκυροδέματος (Χ.Ο.Σ)

Χρησιμοποιήθηκε χάλυβας S500s Tempcore διαμέτρου 12mm x 100 mm.

Οι χάλυβες της κατηγορίας αυτής διαθέτουν πλάγιες νευρώσεις, που εξασφαλίζουν υψηλή συνάφεια με το σκυρόδεμα, χαρακτηρίζονται ως συγκολλησιμοι 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 όγκιμου 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 ωστενιτικός.

Ο συγκεκριμένος τύπος χάλυβα ονομάζεται και αυτόεπαναφοράς (self tempering). Κατά το στάδιο της αυτόεπαναφοράς 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 όγκιμο 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 όγκιμο πυρήνα φερριτικής – περλιτικής δομής όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5.1.



Σχήμα 5.1: Εγκάρσια τομή ράβδου S500s Tempcore ^[152]

Η χημική σύσταση των χαλύβδινων ράβδων τύπου S500s Tempcore (πίν. 5.2) 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:

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

Πίνακας 5.2: Χημική σύσταση των χαλύβδινων ράβδων τύπου S500s Tempcore

| 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 |

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

Πίνακας 5.3: Μηχανικά χαρακτηριστικά των χαλύβδινων ράβδων τύπου S500s Tempcore

| 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 | $\geq 1,05$ |

5.1.3 Δοκίμια αλουμινίου

Χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια κράματος αλουμινίου 3105 H14 (Q panel) πάχους 0,6mm. Η χημική σύσταση, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM B209M-10^[153], δίνεται στον πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4: Χημική σύσταση % κ.β δοκιμίων κράματος αλουμινίου

| Στοιχείο | Al | Cu | Mn | Mg | Cr | Fe | Si | Ti | Zn | Άλλα |
|-------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Περιεκτικότητα % κ.β | 97,07 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,7 | 0,6 | 0,1 | 0,4 | 0,15 |

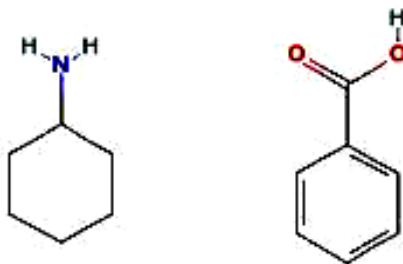
5.1.4 Δοκίμια ψημένου τεχνητού πωρόλιθου

Χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια από ψημένο τεχνητό πωρόλιθο με διαστάσεις 21cm x 11cm x 2cm για τις μετρήσεις της διαπερατότητας σε νερό των επικαλύψεων.

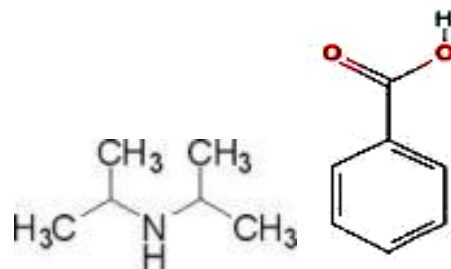
5.2 ΠΤΗΤΙΚΟΣ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ VPCI (VAPOR PHASE CORROSION INHIBITOR)

Ο πτητικός αναστολέας που μελετήθηκε είναι ένας οργανικός αναστολέας που χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε υδατοδιαλυτά επιστρώματα ή επιστρώματα διαλύτου, για την προστασία διάφορων κοινής χρήσης μετάλλων (χάλυβας, ανοξείδωτος χάλυβας, χάλυβας επιψευδαργυρωμένος, αλουμίνιο, χυτοσίδηρος) από τη διάβρωση. Το κύριο δραστικό συστατικό του αναστολέα είναι μίγμα αλκανολαμινών, οι χημικοί τύποι των αλάτων των οποίων, δίνονται στα σχήματα 5.2 και 5.3. Ο σχηματισμός του δεσμού με την μεταλλική επιφάνεια επιτυγχάνεται μέσω του αζώτου της αμίνης το οποίο έχει δύο ελεύθερα ηλεκτρόνια που προσελκύνονται 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 τη διάβρωση.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του αναστολέα δίνονται στον πίνακα 5.5. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται για τον αναστολέα διάβρωσης η κωδική ονομασία «VpCI» και εξετάστηκε σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο για τη μελέτη του μηχανισμού προσρόφησης στην επιφάνεια του χάλυβα και ως πρόσθετο στις οργανικές επικαλύψεις για τη μελέτη της προστασίας από τη διάβρωση.



Σχήμα 5.2: Σχηματική παράσταση του βενζοϊκού άλατος της κυκλοεξυλαμίνης



Σχήμα 5.3: Σχηματική παράσταση του βενζοϊκού άλατος της διισοπροπυλαμίνης

Πίνακας 5.5: Φυσικοχημικές ιδιότητες αναστολέα διάβρωσης VpCI

| 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 ³ |
| 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 |

5.3 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Χρησιμοποιήθηκαν 4 συστήματα επικαλύψεων. Δύο συστήματα οργανικών επικαλύψεων με πτητικό αναστολέα διάβρωσης, ένα συμβατικό αντιδιαβρωτικό αστάρι μετάλλων και επικάλυψη που περιείχε ανόργανο μετατροπέα οξειδίων του σιδήρου.

5.3.1 Οργανική επικάλυψη με πτητικό αναστολέα (VCI)

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 περιεκτικότητα 0,5% κ.ο, 1% κ.ο, 2% κ.ο, 3% κ.ο και 4% κ.ο για την παρασκευή 5 υποσυστημάτων του επιστρώματος για τη συγκριτική μελέτη των φυσικοχημικών και αντιδιαβρωτικών τους ιδιοτήτων. Η γενική χημική σύσταση της επικάλυψης δίνεται στον πίνακα 5.6. Η κωδική ονομασία που χρησιμοποιείται για αυτό το σύστημα είναι «VCI».

Πίνακας 5.6: Γενική χημική σύσταση οργανικής επικάλυψης «VCI»

| Πρώτες Ύλες | Ποσότητα % κ.β |
|--|----------------|
| Ρητίνη | 57 |
| Ξυλόλιο | 8 |
| Αντισκωριακό πιγμέντο | 3 |
| Χρωστική (TiO ₂) | 28 |
| Παράγοντας διασποράς | 0,3 |
| Αντιαφριστικό | 1,5 |
| Αντιπετσωτικό | 0,2 |
| Στεγνωτικό | 0,14 |
| Αντικαθιζητικό (ενεργοποιημένου μπετονίτη) | 0,51 |
| Απλωτικό | 0,2 |
| Οξικό βουτύλιο | 0,5 |

- **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%.

Οι αλκυδικές ρητίνες είναι κυρίως πολυεστέρες που παρασκευάζονται με εστεροποίηση πολυυδρικών αλκοολών με μίγματα μονοβασικών ή διβασικών λιπαρών οξέων. Τροποποιούνται με φυσικής προέλευσης λιπαρά οξέα ή έλαια και/η 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 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 σογιελαίου. Τα πλεονεκτήματά τους είναι ταχεία ξήρανση, καλύτερη αντίσταση στα χημικά και το νερό, μειωμένη τάση κιτρινίσματος του φιλμ, και καλύτερη στιλπνότητα.

Καλοί διαλύτες για αυτό τον τύπο ρητίνης είναι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, εστέρες, κετόνες και αιθέρες της γλυκόλης. Είναι αδιάλυτη σε αλκοόλες. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά της αλκυδικής ρητίνης στυρενίου δίνονται στον πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7: Τεχνικά χαρακτηριστικά αλκυδικής ρητίνης στυρενίου

| 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 ³ |

- **Αντιδιαβρωτικό πιγμέντο**

Περιέχεται αντιδιαβρωτικό πιγμέντο οξυ-αμινο-φωσφορικού άλατος του Μαγνησίου. Είναι πιγμέντο 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.

Στον πίνακα 5.8 παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες του αντιδιαβρωτικού πιγμέντου.

Πίνακας 5.8: Φυσικές ιδιότητες αντιδιαβρωτικού πιγμέντου Μαγνησίου

| Χαρακτηριστικά | Τιμή |
|----------------------|----------------------------------|
| Πυκνότητα | 2,05-2,035 g/ml |
| Διαλυτότητα στο νερό | <0,3 (gr/100ml H ₂ 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 |

- **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 παρουσιάζονται στον πίνακα 5.9 :

Πίνακας 5.9: Τεχνικά χαρακτηριστικά ξυλολίου

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

- **Διοξείδιο του Τιτανίου**

Το διοξείδιο του τιτανίου που χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση του οργανικού επιστρώματος VCI προσδίδει στιλπνότητα στην επικάλυψη και μειώνει την τάση του να αστοχήσει λόγω ξεφλουδίσματος.

5.3.2 Οργανική επικάλυψη με πτητικό αναστολέα (VCIN)

Το σύστημα αυτό είναι βάσης αλκυδικής ρητίνης μικρού μήκους ελαίου, τροποποιημένη με στυρένιο. Περιέχει αντιδιαβρωτικό πιγμέντο άλατος του μαγνησίου, και ως διαλύτη ξυλόλιο. Διαφέρει από την επικάλυψη VCI μόνο στο ότι περιέχει οργανικό αλάτι ψευδαργύρου για τη βελτίωση της διαπερατότητας σε νερό της επικάλυψης. Χρησιμοποιήθηκε πτητικός αναστολέας διάβρωσης με περιεκτικότητα 0,5% κ.ο, 1% κ.ο, 2% κ.ο, 3% κ.ο και 4% κ.ο για την παρασκευή 5 υποσυστημάτων της επικάλυψης για τη συγκριτική μελέτη των φυσικοχημικών και αντιδιαβρωτικών τους ιδιοτήτων. Η γενική χημική σύσταση της επικάλυψης δίνεται στον πίνακα 5.10. Η κωδική ονομασία που χρησιμοποιείται για αυτό το σύστημα είναι «VCIN».

Πίνακας 5.10: Γενική χημική σύσταση οργανικής επικάλυψης «VCIN»

| Πρώτες Ύλες | Ποσότητα % κ.β |
|---|----------------|
| Ρητίνη | 57 |
| Ξυλόλη | 8 |
| Αντισκωριακό πιγμέντο | 3 |
| Χρωστική (TiO ₂) | 28 |
| Παράγοντας διασποράς | 0,3 |
| Οργανικό αλάτι ψευδαργύρου | 0,4 |
| Αντιαφριστικό | 1,5 |
| Αντιπετσωτικό | 0,2 |
| Στεγνωτικό | 0,14 |
| Αντικαθιζτικό (ενεργοποιημένου μπετονίτη) | 0,51 |
| Απλωτικό | 0,2 |
| Οξικό βουτύλιο | 0,5 |

5.3.3 Αντιδιαβρωτικό αστάρι μετάλλων

Πρόκειται για αστάρι υψηλής πρόσφυσης για μεταλλικές επιφάνειες. Ο φορέας του ασταριού είναι αλκυδική ρητίνη μεγάλου μήκους ελαίου(σογιελαίου) με περιεκτικότητα σε στερεά 18%.

Το ανθρακικό ασβέστιο που περιέχεται ως πληρωτικό στο σύστημα αυτό, είναι λεπτή άσπρη σκόνη υψηλής καθαρότητας, εύκολης διασποράς που χρησιμοποιείται κυρίως σε αλκυδικά επιστρώματα και επιτρέπει την καλή ξήρανση αυτών.

Η χημική σύσταση της επικάλυψης δίνεται στον πίνακα 5.11. Η κωδική ονομασία που χρησιμοποιείται για το σύστημα αυτό είναι «ΑΣ». Τα τεχνικά χαρακτηριστικά της επικάλυψης δίνονται στον πίνακα 5.12.

Πίνακας 5.11: Χημική σύσταση ασαριού «ΑΣ»

| Πρώτες Ύλες | Ποσότητα % κ.β |
|--------------------------------------|----------------|
| Ρητίνη | 20 |
| Διαλύτης | 12 |
| Πληρωτικά (CaCO ₃ , AlSi) | 58 |
| Χρωστική (TiO ₂) | 8 |
| Παράγοντας διασποράς | 0,5 |
| Αντισκωριακό πιγμεντο Zn | 0,2 |
| Αντιαφριστικό | 0,2 |
| Αντιπετσωτικό | 0,3 |
| Στεγνώτικό | 0,7 |
| Αντικαθιζτικό | 0,3 |

Πίνακας 5.12: Τεχνικά χαρακτηριστικά ασαριού «ΑΣ»

| Τεχνικά Χαρακτηριστικά | |
|----------------------------|---|
| Ειδικό βάρος | 1,68±0,02 gr/cm ² (ISO 2811) |
| Ιξώδες | 110-115 K.U., 25°C (ASTM D562) |
| Απόδοση | 11-13m ² /lt |
| Διαλύτης | White spirit |
| Στερεά | 80 % ±1 |
| Πτητικές Οργανικές Ενώσεις | μέγιστη περιεκτικότητα Π.Ο.Ε: 450 gr/lt |

5.3.4 Επικάλυψη με ανόργανο μετατροπέα οξειδίων του σιδήρου

Πρόκειται για ένα ουδέτερο (pH=7) μετατροπέα η δράση του οποίου είναι η μετατροπή του δισθενούς σιδήρου, Fe⁺² (Fe₂O₃), σε τρισθενή, Fe⁺³ (Fe₃O₄). Περιέχει ένα συνδυασμό ενεργών συστατικών που διατηρούν το pH στην ουδέτερη περιοχή χωρίς προσθήκη Cr, Pb και άλλων τοξικών συστατικών. Είναι υδατοδιαλυτό και σχηματίζει ένα τελικό μαύρο επίστρωμα στην επιφάνεια του μετάλλου. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά της επικάλυψης δίνονται στον πίνακα 5.13. Η κωδική ονομασία που χρησιμοποιείται για το σύστημα αυτό είναι «RU» (Rustisol).

Πίνακας 5.13: Τεχνικά χαρακτηριστικά «RU»

| Ιδιότητα | |
|-------------------------------|---------------------------|
| Κάλυψη επιφάνειας | 100-150 g/cm ² |
| Πάχος επίστρωσης | 50μm |
| Αντίσταση στις χημικές ουσίες | Καλή |
| Σημείο ανάφλεξης | Δεν αναφλέγεται |
| Διαλύτης | Νερό έως 10% |
| Χρόνος στεγνώματος | 30-60 λεπτά |

5.4 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΠΙΣΤΡΩΣΗΣ

Τα χαλύβδινα δοκίμια καθαρίζονται σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8407:2009^[154] «*Corrosion of metals and alloys- Removal of corrosion products from corrosion test specimens*», από τυχόν ρύπους λάδια και οξειδία.

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 χάλυβα που χρησιμοποιήθηκαν έγινε με πλύση με διάλυμα τασιενεργών και ακετόνη.

Στη συνέχεια, για την απομάκρυνση των οξειδίων, εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα HCl (500ml HCl σε 1000ml αποσταγμένο νερό)-αναστολέα διάβρωσης (3.5gr hexamethylene tetramine σε 1000ml αποσταγμένο νερό), γνωστό ως "Dreca" για χρονικό διάστημα $t=20\text{min}$. Ακολούθησε ξέπλυμα με πόσιμο νερό, για την πλήρη απομάκρυνση του οξέος και με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των αλάτων του πόσιμου νερού και στη συνέχεια άμεση εμβάπτισή τους σε καθαρή αλκοόλη (σ.ζ 78,5° C) για την αντικατάσταση του υμένα του νερού (σ.ζ 100°C). Τέλος εμβάπτιστηκαν σε ακετόνη (σ.ζ ~63,5°C) που έχει πλήρη αναμιξιμότητα με την αλκοόλη για ταχύτερο στέγνωμα των δοκιμίων. Ξηράνθηκαν σε ρεύμα θερμού αέρα (35-40°C) και αποθηκεύθηκαν σε ξηραντήρα.

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

Τα δοκίμια φύλλων χάλυβα επιστρώθηκαν με τη χρήση φιλμογράφου της εταιρίας SIMEX τετραπλής δυνατότητας πάχους υγρού υμένα επίστρωσης (400,300,200,100μm).

Μετά την εφαρμογή των επικαλύψεων τα δοκίμια αφέθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε θάλαμο ξήρανσης σταθερής θερμοκρασίας 40°C για 48 ώρες.

Ακολούθησε οπτικός έλεγχος της επιφάνειας των δοκιμίων και απόρριψη όσων εμφάνιζαν ανομοιογένειες πάχους ή φυσαλίδες.

Η επίστρωση των δοκιμίων αλουμινίου έγινε με παρόμοια διαδικασία.

Για τα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος η επίστρωση πραγματοποιήθηκε με εμβάπτιση για όλα τα συστήματα εκτός από το σύστημα που περιέχει ανόργανο μετατροπέα οξειδίων του σιδήρου που πραγματοποιήθηκε με πινέλο.

5.5 ΠΑΧΥΜΕΤΡΗΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Σκοπός της παχυμέτρησης είναι ο έλεγχος της ομοιομορφίας του πάχους της επικάλυψης σε όλη την έκταση της επιφάνειας των δοκιμίων. Η παχυμέτρηση πραγματοποιήθηκε με παχύμετρο τύπου Eban 2000 MK2 της εταιρείας Paint Test Equipment.

Στον πίνακα 5.14, και 5.15 δίνονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων της παχυμέτρησης για κάθε σύστημα επιστρώματος, κατηγορία μετρήσεων και είδος δοκιμίου.

Πίνακας 5.14: Αποτελέσματα μέσου όρου παχυμέτρησης (μm) επίπεδων δοκιμών χάλυβα για κάθε κατηγορία μετρήσεων.

| ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ | | | |
|---|--|---|---------------------------------|
| | Δοκιμές σταυροειδούς χάραξης (cross cut test) | Δοκιμές προσδιορισμού της πρόσφυσης (pull of test) | Δοκιμές αντοχής σε κάμψη |
| VCI 0% | 35,61 | 33,03 | 35,52 |
| VCI 0.5% | 41,16 | 41,48 | 37,60 |
| VCI 1% | 39,88 | 40,16 | 39,08 |
| VCI 2% | 48,64 | 47,17 | 36,01 |
| VCI 3% | 41,70 | 40,17 | 39,83 |
| VCI 4% | 44,33 | 44,08 | 37,64 |
| VCIN 0% | 41,06 | 36,93 | 39,70 |
| VCIN 0.5% | 40,39 | 36,89 | 36,74 |
| VCIN 1% | 37,11 | 37,63 | 39,00 |
| VCIN 2% | 42,28 | 38,67 | 37,48 |
| VCIN 3% | 37,33 | 38,44 | 38,78 |
| VCIN 4% | 36,89 | 37,56 | 38,00 |
| ΑΣ | 44,92 | - | - |

| ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΜΗ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ | | |
|--|------------------------------|-------------------|
| | Περιβάλλον χλωριόντων | Ατμόσφαιρα |
| VCI 3% | 40,93 | 47,41 |
| ΑΣ | 45,71 | - |

| ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ | | | |
|---|--|---|---|
| | Χρονική εξέλιξη του Δυναμικού διάβρωσης | Δοκιμές σε περιβάλλον χλωριόντων | Δοκιμές στο περιβάλλον της ατμόσφαιρας |
| VCI 0% | 42,07 | - | - |
| VCI 0.5% | 40,38 | - | - |
| VCI 1% | 40,33 | - | - |
| VCI 2% | 45,19 | - | - |
| VCI 3% | 41,28 | 43,25 | 49,12 |
| VCI 4% | 44,37 | - | - |
| VCIN 0% | 39,96 | - | - |
| VCIN 0.5% | 39,96 | - | - |
| VCIN 1% | 39,15 | - | - |
| VCIN 2% | 37,96 | - | - |
| VCIN 3% | 38,15 | - | - |
| VCIN 4% | 37,19 | - | - |
| ΑΣ | 47,84 | 46,33 | - |

Πίνακας 5.15: Αποτελέσματα μέσου όρου παχυμέτρησης (μm) δοκιμίων αλουμινίου

| Κατηγορία επιστρώματος | Μ.Ο (μm) |
|-------------------------------|---------------------------------------|
| VCI 0% | 35,52 \pm 5 μm |
| VCI 0,5% | 37,60 \pm 5 μm |
| VCI 1% | 39,08 \pm 5 μm |
| VCI 2% | 36,01 \pm 5 μm |
| VCI 3% | 39,83 \pm 5 μm |
| VCI 4% | 37,64 \pm 5 μm |
| VCIN 0% | 39.70 \pm 5 μm |
| VCIN 0,5% | 36.74 \pm 5 μm |
| VCIN 1% | 39.00 \pm 5 μm |
| VCIN 2% | 37.48 \pm 5 μm |
| VCIN 3% | 38.78 \pm 5 μm |
| VCIN 4% | 38.00 \pm 5 μm |

ΕΝΟΤΗΤΑ 6

ΜΕΘΟΔΟΙ

6. ΜΕΘΟΔΟΙ

6.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

6.1.1 Προσδιορισμός της διαπερατότητας σε υδρατμούς

Η διαπερατότητα σε υδρατμούς (Water vapour diffusion) προσδιορίζεται σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 7783-1^[155] και EN ISO 7783-2^[156].

Ο ρυθμός διαπερατότητας σε υδρατμούς ($V \text{ g/m}^2\text{h}$) μιας επίστρωσης ορίζεται ως «η μάζα των υδρατμών που διαβιβάζεται σε μια ορισμένη χρονική περίοδο δια μέσου συγκεκριμένου εμβαδού της επίστρωσης κάτω από ορισμένες σταθερές συνθήκες σχετικής υγρασίας σε κάθε πλευρά της επίστρωσης».

Σύμφωνα με τη μέθοδο του “ελεύθερου στρώματος” (free film) επιστρώνονται επιφάνειες πλαστικού υποστρώματος και αφού στεγνώσουν τοποθετούνται σε ειδικά κλιματιζόμενο θάλαμο σε συνθήκες θερμοκρασίας 25°C και 50% σχετικής υγρασίας για 24 ώρες. Στη συνέχεια αποκολλάται το στρώμα της επίστρωσης και τοποθετείται στην επιφάνεια ειδικού δοχείου (εικ.6.1) διαστάσεων $61\text{mm} \times 30\text{mm}$ το οποίο περιέχει κορεσμένο διάλυμα ένυδρου φωσφορικού αμμωνίου (για τη δημιουργία ατμόσφαιρας 93% σχετικής υγρασίας) και ζυγίζεται.

Τα δοκίμια τοποθετούνται στον κλιματιζόμενο θάλαμο (25°C , 50% RH) και ζυγίζονται σε τακτά χρονικά διαστήματα, συνήθως ανά 24 ώρες. Για επιστρώσεις με υψηλό ρυθμό διαπερατότητας μπορεί να απαιτηθούν πολύ μικρότερα διαστήματα (3,6,8 ωρών). Η επιλογή εξαρτάται από τη διαφορά βάρους που προκύπτει μεταξύ δύο διαδοχικών μετρήσεων και η οποία πρέπει να είναι τουλάχιστον 5mg. Η ζύγιση συνεχίζεται μέχρι η διαφορά βάρους σε σχέση με το χρόνο να γίνει σταθερή για τουλάχιστον 3-4 συνεχείς μετρήσεις.



Εικόνα 6.1: Δοκίμιο για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας σε υδρατμούς

Από τις τιμές των μετρήσεων υπολογίζεται ο ρυθμός διαπερατότητας σύμφωνα με τον τύπο:

$$V = \frac{24 \times \Delta m}{A} \quad (6.1)$$

Επίσης σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 7783-2 υπολογίζεται το πάχος στρώματος αέρα ισοδύναμης διάχυσης s_d (m), το οποίο ορίζεται ως « το πάχος ενός στατικού στρώματος αέρα το οποίο κατέχει, κάτω από τις ίδιες συνθήκες, τον ίδιο ρυθμό διαπερατότητας υδρατμών όπως η επίστρωση», από τον ακόλουθο τύπο:

$$s_d = 0,84/V \quad (6.2)$$

Οι τιμές της διαπερατότητας κρίνονται βάσει της κατάταξης του EN ISO 7783-2 που δίνεται στον πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Κατάταξη διαπερατότητας σε υδρατμούς για επιστρώσεις

| Τάξη | Ρυθμός διαπερατότητας υδρατμών V (g/m ² h) | s _d |
|--------------|---|----------------|
| I (υψηλή) | >6 | <0,14 |
| II (μεσαία) | 0,6-6 | 0,14-1,4 |
| III (χαμηλή) | <0,6 | >1,4 |

6.1.2 Προσδιορισμός της υδατοπερατότητας

Η διαπερατότητα του νερού (Liquid water transmission) σε μια επίστρωση προσδιορίζεται σύμφωνα με το πρότυπο EN 1062-3 ^[157] υπολογίζοντας τον συντελεστή υδατοαπορρόφησης της επίστρωσης w (kg/m² √24h).

Σύμφωνα με τη μέθοδο απαιτείται τα δοκίμια που θα επιστρωθούν να είναι από πορώδες υλικό (πωρόλιθο, σκυρόδεμα). Αφού επιστρωθεί η επιφάνεια των δοκιμών, μονωθούν οι υπόλοιπες πλευρές και ζυγιστούν, τοποθετούνται σε ειδικά κλιματιζόμενο θάλαμο σε συνθήκες θερμοκρασίας 25° C και 50% σχετικής υγρασίας για 1-3 ημέρες. Στη συνέχεια βυθίζεται η επιστρωμένη επιφάνεια σε νερό και ακολουθούν 4 περίοδοι βύθισης (24h), ξήρανσης(50°C, 24h),ζύγισης, ισορρόπησης (25°C, 50% RH,24h). Ο συντελεστής υδατοαπορρόφησης αποτελεί την κλίση του γραμμικού μέρους της μεταβολής της μάζας σε κάθε περίοδο. Οι τιμές του συντελεστή υδατοαπορρόφησης κρίνονται βάσει της κατάταξης του EN 1062-3 που δίνεται στον πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2: Κατάταξη ρυθμού υδατοαπορρόφησης σε επιστρώσεις

| Τάξη | Συντελεστής υδατοαπορρόφησης [w (kg/m ² √24h)]. |
|--------------|---|
| I (υψηλή) | >0,5 |
| II (μεσαία) | 0,1-0,5 |
| III (χαμηλή) | <0,1 |

6.1.3 Προσδιορισμός της πρόσφυσης του επιστρώματος

6.1.3.1 Δοκιμή σταυροειδούς χάραξης (cross cut test)

Τα οργανικά επιστρώματα εφαρμόζονται σε μια μεγάλη ποικιλία υποστρωμάτων από διάφορα υλικά (ξύλο, μέταλλα, πλαστικά, κεραμικά) για διακοσμητικούς, προστατευτικούς και λειτουργικούς λόγους. Σε κάθε περίπτωση είναι επιτακτική η ανάγκη το επίστρωμα να έχει καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα. Η αξιολόγηση της πρόσφυσης είναι αναπόσπαστο μέρος

της ανάπτυξης της τεχνολογίας των επικαλύψεων. Η πρόσφυση σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D907^[158] ορίζεται ως “η κατάσταση στην οποία δύο επιφάνειες συγκρατούνται μαζί από διεπιφανειακές δυνάμεις οι οποίες μπορούν να είναι είτε δυνάμεις σθένους ή συμπλεκτικές δράσεις ή και τα δύο ταυτόχρονα” .

Σκοπός της μεθόδου της σταυροειδούς χάραξης είναι η εκτίμηση της πρόσφυσης της επίστρωσης στο υπόστρωμα καθώς και μεταξύ ασταριού και δεύτερης στρώσης επίστρωσης.

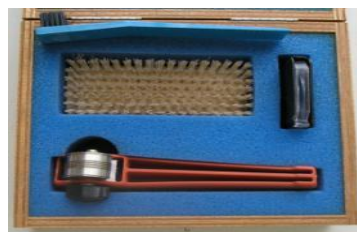
Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 2409: 1992(E)^[159] η δοκιμή πρέπει να πραγματοποιείται σε θερμοκρασία $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$. Με ειδικό χαρακτήρα (Εικόνα 6.2) γίνονται στην επιφάνεια της επικάλυψης αρχικά 6 οριζόντιες χαραξίες και στη συνέχεια 6 κάθετες στις προηγούμενες ώστε να σχηματιστεί ένα δικτυωτό πλέγμα. Όλες οι χαραγές πρέπει να εισχωρούν στην επιφάνεια του υποστρώματος σύμφωνα με την απαίτηση του προτύπου.

Η δοκιμή πραγματοποιείται σε 3 διαφορετικά σημεία πάνω στο κάθε δοκίμιο και σε περίπτωση που τα 3 αποτελέσματα διαφέρουν περισσότερο από μία μονάδα κατηγοριοποίησης, η δοκιμή πρέπει να επαναληφθεί σε άλλα 3 σημεία.

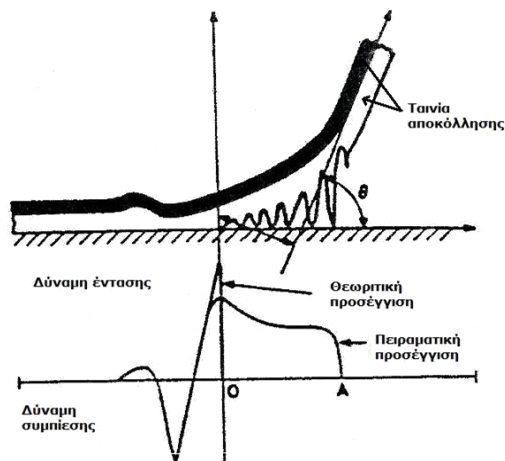
Το κενό μεταξύ των εγκοπών του κοπτικού εργαλείου-χαρακτήρα σε κάθε κατεύθυνση θα πρέπει να είναι το ίδιο. Εξαρτάται κάθε φορά από το πάχος της επικάλυψης και από τον τύπο του υποστρώματος σύμφωνα με τις ακόλουθες οδηγίες:

- Για πάχος επικάλυψης 0μm έως 60μm: 1mm κενό, για σκληρά υποστρώματα (π.χ. χάλυβας)
- Για πάχος επικάλυψης 0μm έως 60μm: 2mm κενό, για μαλακά υποστρώματα (π.χ. αλουμίνιο).
- Για πάχος επικάλυψης 61μm έως 120μm: 2mm κενό, για σκληρά και μαλακά υποστρώματα.
- Για πάχος επικάλυψης 121μm έως 250μm: 3mm κενό, για σκληρά και μαλακά υποστρώματα.

Μόνο για σκληρά υποστρώματα πραγματοποιείται και μια επιπρόσθετη δοκιμή. Σύμφωνα με αυτήν επικολλάται μία διαφανής ταινία ευαίσθητη στην πίεση στα σημεία πάνω στα δοκίμια τα οποία προηγουμένως χαραχτήκαν και αποκολλάται με συγκεκριμένη και ίδια κάθε φορά δύναμη. Στο σχήμα 6.1 δίνεται το προφίλ της αποκόλλησης, όπου η δύναμη της αποκόλλησης στην πραγματικότητα διανέμεται στη περιοχή των σημείων 0 και A και δεν συγκεντρώνεται στο θεωρητικό σημείο 0 αλλά η δύναμη της έντασης είναι μεγαλύτερη και στα δύο σημεία. Αξίζει να αναφερθεί και η σημαντικότητα της δύναμης συμπίεσης της ταινίας πάνω στην επιφάνεια η οποία προηγείται της εντατικής δύναμης και λαμβάνεται υπόψη στις δοκιμές cross-cut με ταινία αποκόλλησης. Η μέτρηση της δύναμης αποκόλλησης πραγματοποιείται σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D3330 / D3330M - 04(2010) «Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape» και τη χρήση ειδικού ηλεκτρομηχανικού εξοπλισμού.



Εικόνα 6.2: Cross-cut tester, MODEL 295/I, Erichsen



Σχήμα 6.1: Προφίλ αποκόλλησης, δοκιμής cross-cut με ταινία αποκόλλησης

Η εκτίμηση των αποτελεσμάτων προκύπτει από την κατάταξη της εμφάνισης της επιφάνειας μετά τη δοκιμή με τη βοήθεια του πίνακα 6.3.

Πίνακας 6.3: Κατάταξη για τη δοκιμή σταυροειδούς χάραξης σε επιστρώσεις^[159]

| Κατάταξη | Περιγραφή | Εμφάνιση της επιφάνειας της σταυροειδούς περιοχής από την οποία προήλθε η απολέπιση (Παράδειγμα για 6 παράλληλες χαραγές) |
|----------|---|--|
| 0 | Κανένα από τα τεράγωνα του δικτυώματος δεν έχει αποσπαστεί | |
| 1 | Απόσπαση μικρών νιφάδων της επικάλυψης στις τομές των χαραγών. Επηρεάζεται μια περιοχή του δικτυώματος όχι μεγαλύτερη από 5%. | |
| 2 | Η επικάλυψη έχει απολεπιδωθεί στις άκρες ή/και στα σημεία τομής των χαραγών. Επηρεάζεται μια περιοχή από 5 έως 15%. | |
| 3 | Η επικάλυψη εμφανίζει αποφλοιώση στις άκρες των χαραγών εν μέρει ή ολοκληρωτικά σε μεγάλες ταινίες, ή/και εμφανίζει αποφλοιώση εν μέρει ή ολοκληρωτικά σε διαφορετικά σημεία των τετραγώνων. Επηρεάζεται ένα ποσοστό 15-35% της επιφάνειας. | |
| 4 | Η επικάλυψη εμφανίζει αποφλοιώση στις άκρες των χαραγών σε μεγάλες ταινίες ή/και κάποια τετράγωνα έχουν επηρεαστεί μερικώς ή εξ'ολοκλήρου. Επηρεάζεται ποσοστό της επιφάνειας 35-65%. | |
| 5 | Κάθε επίπεδο αποφλοιώσης που δεν εντάσσεται στην κατηγορία 4. | |

6.1.3.2 Προσδιορισμός της πρόσφυσης μέσω της ελάχιστης εφελκυστικής τάσης αποκόλλησης (Pull of test)

Ο προσδιορισμός της πρόσφυσης μιας επίστρωσης με τη μέθοδο Pull-off πραγματοποιείται σύμφωνα με το πρότυπο BS EN 24624:1993/ BS EN ISO 4624:2003^[160]. Σύμφωνα με αυτό καθορίζεται μια μέθοδος για την αξιολόγηση της πρόσφυσης μιας επίστρωσης ή ενός συστήματος επικάλυψης, βερνικιού ή παρόμοιων προϊόντων, μετρώντας την ελάχιστη εφελκυστική τάση που χρειάζεται για την αποκόλληση ή τη ρήξη της επίστρωσης σε κάθετη κατεύθυνση από το υπόστρωμα. Τα αποτελέσματα της δοκιμής επηρεάζονται όχι μόνο από τις μηχανικές ιδιότητες της επίστρωσης, αλλά και από τη φύση του υποστρώματος, τη μέθοδο εφαρμογής της επίστρωσης και τις συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος. Η δοκιμή πραγματοποιείται με τη χρήση ειδικών κυλίνδρων (dollys), οι οποίοι κολλούνται στην επιφάνεια του επιστρώματος, με τη χρήση εποξειδικής κόλλας δύο συστατικών, σε 3 διαφορετικά σημεία. Χρησιμοποιείται ειδική συσκευή με την οποία ασκείται κάθετη προς την επιφάνεια του δοκιμίου εφελκυστική τάση μέχρι αποκόλλησης των κυλίνδρων(εικ.6.3)



Εικόνα 6.3: Elcometer Model 106 Adhesion Tester

Η εκτίμηση των αποτελεσμάτων προκύπτει από τον πίνακα 6.4 σύμφωνα με το πρότυπο. Το αποτέλεσμα εκφράζεται σαν ποσοστό επί τοις εκατό της επιφάνειας και η θέση ρήξης στο σύστημα που δοκιμάζεται, σαν ρήξη πρόσφυσης, ρήξη συνοχής ή ρήξη πρόσφυσης /συνοχής.

Πίνακας 6.4: Κατάταξη αποτελεσμάτων δοκιμής pull-off σε επιστρώσεις

| Τάξη | Αποτέλεσμα | |
|------|---|---|
| A | Ρήξη συνοχής του δοκιμίου | Cohesive failure of substrate |
| A/B | Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ δοκιμίου /πρώτης στρώσης επιχρίσματος | Adhesive failure between substrate and first coat |
| B | Ρήξη συνοχής πρώτης στρώσης | Cohesive failure of first coat |
| B/C | Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ πρώτης / δεύτερης στρώσης | Adhesive failure between first and second coats |
| -/Y | Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ τελικής στρώσης και κόλλας | Adhesive failure between final coat and adhesive |
| Y | Ρήξη συνοχής της κόλλας | Cohesive failure of adhesive |
| Y/Z | Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ κόλλας και κυλίνδρου | Adhesive failure between adhesive and test cylinder |

6.1.4 Αντοχή σε κάμψη (Bending – Conical Mandrel)

Ο προσδιορισμός χαρακτηριστικών των επιστρωμάτων όπως η ολκιμότητα και η πρόσφυση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη δοκιμή της αντοχής σε κάμψη σύμφωνα με το πρότυπο ISO 6860:1994E^[161] με τη χρήση κωνικού άξονα (conical mandrel) μήκους 203 mm και πάχους από 38-3 mm (εικ.6.4). Σύμφωνα με αυτή την εμπειρική μέθοδο αξιολογείται η αντίσταση των επιστρωμάτων, συστημάτων επιστρωμάτων, βερνικιών ή συναφών προϊόντων, στις ρηγματώσεις ή την αποκόλληση από ένα μεταλλικό υπόστρωμα όταν υπόκεινται σε κάμψη πίεσης γύρω από ένα κωνικό άξονα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Τα δοκίμια μπορούν να είναι από μαλακό αλουμίνιο και να συμμορφώνονται με το πρότυπο EN ISO 1514:2004^[162] εκτός αν ορίζεται αλλιώς, και να είναι διαστάσεων 10x18cm με μέγιστο πάχος δοκιμίου 0,8mm.

**Εικόνα 6.4:** Conical Mandrel Bend tester, Simex

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με οπτική παρατήρηση για ρωγμές ή αποκόλληση του επιστρώματος. Στην περίπτωση ρωγμών μετράται το μήκος της ρωγμής.



Εικόνα 6.5: Χαρακτηριστικά παραδείγματα επικαλύψεων (αστάρια μετάλλων) που παρουσιάζουν ρηγματώσεις και αποκόλληση από το υπόστρωμα μετά τη δοκιμή της αντοχής σε κάμψη^[182].

6.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Οι δοκιμές διάβρωσης μπορούν να ταξινομηθούν κατά διαφόρους τρόπους, με γενικότερο αυτόν που βασίζεται στην κλίμακα εφαρμογής τους και σύμφωνα με τον οποίο έχουμε^[13,14,]:

- **Τις δοκιμές εργοστασίου** : στις δοκιμές αυτές τα δοκίμια ενσωματώνονται στην υπό έλεγχο εγκατάσταση δίνοντας την δυνατότητα να αξιολογηθούν τα χρησιμοποιούμενα υλικά και οι μέθοδοι προστασίας στις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Οι συνθήκες αυτές του περιβάλλοντος μειώνουν την δυνατότητα ελέγχου των δοκιμών αυτών.
- **Τις δοκιμές πεδίου**: στις δοκιμές αυτές 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**: Στις δοκιμές αυτές οι συνθήκες είναι αυστηρά καθορισμένες και ελεγχόμενες αλλά συνήθως διαφορετικές από αυτές της πράξης και διακρίνονται σε: α) επιταχυνόμενες και β) μη επιταχυνόμενες.

6.2.1 Μη επιταχυνόμενες δοκιμές

Ως μη επιταχυνόμενη δοκιμή πεδίου χρησιμοποιήθηκε η έκθεση των δοκιμών χάλυβα στην τάρταρα της Σχολής Χημικών Μηχανικών. Ως μη επιταχυνόμενες εργαστηριακές μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν αφενός η έκθεση σε διάλυμα 3,5% κ.ο χλωριούχου νατρίου όπου εκτιμήθηκε ο βαθμός της διάβρωσης μέσω της απώλειας μάζας και αφετέρου η μέτρηση του δυναμικού συναρτήσει του χρόνου.

6.2.1.1 Σταθμικός προσδιορισμός απώλειας μάζας

Για τους υπολογισμούς της απώλειας μάζας των δοκιμών 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 8407 ^[154,162]).

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:

$$\Delta m(\%) = \frac{m_{\text{αρχ}} - m_{\text{τελ}}}{m_{\text{αρχ}}} 100 \quad (6.3)$$

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:

$$\text{Ρυθμός Διάβρωσης (}\mu\text{m / year)} = 8,76 \cdot 10^{-7} \Delta m / A D T \quad (6.4)$$

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 (cm²)

D: Πυκνότητα σε gr/cm³

T: Χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον (h).

6.2.2 Επιταχυνόμενες δοκιμές

Σε αυτές τις δοκιμές ενισχύεται ένας οι περισσότεροι διαβρωτικοί παράγοντες, ώστε η διαβρωτική δράση να προχωρήσει γρηγορότερα. Είναι δοκιμές απαραίτητες για την μελέτη της επίδρασης διαφόρων μεταβλητών στην διαδικασία της διάβρωσης, αλλά και για μετρήσεις ρουτίνας. Οι κυριότερες από τις επιταχυνόμενες δοκιμές είναι οι εξής:

- Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι
- Ο θάλαμος αλατονέφωσης
- Ο κλιματιστικός θάλαμος

6.2.2.1 Ηλεκτροχημικές μέθοδοι

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι βασίζονται στην ηλεκτροχημική φύση της διάβρωσης και μετρούν τις ηλεκτρικές ιδιότητες της ηλεκτρισμένης διπλοστοιβάδας (δηλαδή της διεπιφάνειας μετάλλου-διαλύματος) τόσο για τη διερεύνηση του μηχανισμού διάβρωσης όσο και για τη παρακολούθηση και τον έλεγχο του στην πράξη. Τα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι τα εξής:

- Επιτρέπουν την μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης με γρήγορο και όχι καταστρεπτικό τρόπο
- Σε ιδανικές συνθήκες εφαρμογής μετρούν με μεγάλη ακρίβεια πολύ χαμηλές ταχύτητες διάβρωσης
- Χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης κατασκευών που δεν μπορούν να μελετηθούν με πειράματα απώλειας βάρους (π.χ. Θαμμένοι σωλήνες)
- Επιτρέπουν την μελέτη του μηχανισμού της δράσης της διάβρωσης.

Μειονέκτημα των μεθόδων αυτών είναι ότι οι μετρήσεις κρατούν λίγο χρόνο γενικά και έτσι δεν λαμβάνουν υπόψη τους τις πιθανές επιδράσεις μακράς διάρκειας (π.χ σχηματισμός προστατευτικών αποθεμάτων).

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι με την μεγαλύτερη εφαρμογή είναι οι παρακάτω:

- Δυναμικό διάβρωσης και η χρονική εξέλιξη του
- Καμπύλες πόλωσης
- Κουλομετρία
- Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Σύνθετης Αντίστασης

6.2.2.1.1 Δυναμικό διάβρωσης και χρονική εξέλιξή του

Το δυναμικό διάβρωσης ή το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος προσδιορίζεται από το άθροισμα των συνολικών ηλεκτροχημικών δράσεων οξειδωσης και αναγωγής σαν αποτέλεσμα της διαδικασίας της διάβρωσης. Είναι μια ποιοτική μέθοδος, μη καταστροφική που δείχνει την προδιάθεση για διάβρωση, όχι όμως και την ταχύτητα της.

Για τον προσδιορισμό του μετράται η διαφορά δυναμικού του μετάλλου ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (κορεσμένου καλομέλανα, Ag/AgCl), με απλό ή ψηφιακό βολτόμετρο. Η μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης παρέχει διάφορες πληροφορίες, όπως για το ποιο μέταλλο θα είναι ανοδικό στην περίπτωση γαλβανικής σύνδεσης, ή για την επίδραση μικροσκοπικών ετερογενειών στο μέταλλο (μέτρηση Ecorr σε ορισμένες περιοχές της μεταλλικής επιφάνειας με μικροηλεκτρόδια), ή για τις πιθανές θέσεις των ανοδικών περιοχών σε ένα θαμμένο σωλήνα. Το δυναμικό διάβρωσης εξαρτάται από τον τύπο του μετάλλου, τις συνθήκες περιβάλλοντος έκθεσης (υγρασία, pH, συγκέντρωση αλάτων), τη διαθεσιμότητα σε οξυγόνο, τα επαγόμενα ρεύματα και από τη θερμοκρασία.

Δίνει πληροφορίες για την 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 ηλεκτροαρνητικά με την πάροδο του χρόνου.

6.2.2.1.2 Καμπύλες πόλωσης

Οι καμπύλες πόλωσης είναι καμπύλες δυναμικού σε συνάρτηση με το ρεύμα διάβρωσης $E = f(I)$ ή ρεύματος σε συνάρτηση με το δυναμικό $I = f(E)$, και γράφονται:

- **Εντασιοστατικά** : όπου ένα ορισμένο ποσό ρεύματος περνάει 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 και καταγράφεται το αντίστοιχο ρεύμα.

Μια καμπύλη πόλωσης δίνει τις παρακάτω πληροφορίες για ένα παθητικό μέταλλο:

- Δυνατότητα του μετάλλου να παθητικοποιηθεί αυθόρμητα σε ορισμένο περιβάλλον.
- Την περιοχή του δυναμικού, στην οποία το δοκίμιο παραμένει παθητικό.
- Την ταχύτητα διάβρωσης (ρεύμα διάβρωσης) στην παθητική περιοχή.
- Την πιθανότητα έντονων βελονισμών (διάβρωση στην υπερπαθητική περιοχή).

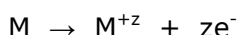
Και για ένα ενεργό (μη παθητικό) μέταλλο:

- Την ταχύτητα διάβρωσης
- Συγκριτικά την αντοχή στη διάβρωση διαφόρων γυμνών ή επικαλυμμένων δοκιμίων

Για τη μέτρηση των απόλυτων ταχυτήτων διάβρωσης χρησιμοποιούνται δύο συγκεκριμένες τεχνικές λήψης των καμπυλών πόλωσης: η τεχνική της γραμμικής πόλωσης και η τεχνική προεκβολής του Tafel.

6.2.2.1.3 Τεχνική γραμμικής πόλωσης

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις βασίζονται στην ηλεκτροχημική φύση της διάβρωσης και μετρούν τις ηλεκτρικές ιδιότητες της ηλεκτρισμένης διπλοστοιβάδας, δηλαδή της διεπιφάνειας μετάλλου / διαλύματος. Επιτρέπουν τη διερεύνηση του μηχανισμού της διάβρωσης, την παρακολούθηση και τον έλεγχο της. Η κινητική των ηλεκτροχημικών δράσεων ενός μετάλλου το οποίο διαβρώνεται μπορεί να προσδιοριστεί από τουλάχιστον τρεις παραμέτρους, όπως η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης i_{corr} , το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} και οι σταθερές Tafel (β_a και β_c). Οπότε η συμπεριφορά του μετάλλου μπορεί να απεικονιστεί από τις καμπύλες πόλωσης ($E - I$). Η εκτίμηση των παραπάνω παραμέτρων οδηγεί στον προσδιορισμό της αντίστασης πόλωσης R_p και του ρυθμού διάβρωσης. Έστω ότι κατά τη διάβρωση ενός μετάλλου M ισχύει το παρακάτω κινητικό σενάριο:



Από την εξίσωση Butler - Volmer η οποία παρέχει τη συμμετοχή της καθοδικής και της ανοδικής δράσης στο ρεύμα μιας αντίδρασης μεταφοράς φορτίου:

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{azF\eta}{RT}\right) - \exp\left[-\frac{(1-a)zF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (6.5)$$

Όπου, T: η απόλυτη θερμοκρασία σε K, R: Σταθερά των αερίων, z: ο αριθμός των ανταλλάσσόμενων ηλεκτρονίων, a: παράγοντας συμμετρίας, F: σταθερά Faraday

Για χαμηλές υπερτάσεις $\eta = E - E_0$, δηλαδή

$$\text{όταν } \left(\frac{azF\eta}{RT}\right) \ll 1 \text{ και } \frac{(1-a)zF\eta}{RT} \ll 1$$

τότε οι εκθετικοί όροι της εξίσωσης (6.5) για την ανοδική και καθοδική συνιστώσα του ολικού ρεύματος μπορούν κατά προσέγγιση να αποδοθούν από τους δύο πρώτους όρους των αντιστοιχών σειρών Taylor, δηλαδή

$$\exp\left(\frac{azF\eta}{RT}\right) = 1 + \frac{azF\eta}{RT}$$

$$\exp\left[-\frac{(1-a)zF\eta}{RT}\right] = 1 - \frac{(1-a)zF\eta}{RT}$$

Αν στην εξίσωση 6.5 αντικατασταθούν οι εκθετικοί όροι με τα αναπτύγματα Taylor τότε προκύπτει ότι $i = i_0 \frac{zF}{RT} \eta$. Από αυτή την οριακή μορφή της εξίσωσης Butler - Volmer φαίνεται ότι για πολύ μικρές τιμές υπερτάσης $|\eta| \leq 10 \text{ mV}$ δηλαδή για δυναμικό κοντά στο δυναμικό ισορροπίας, ισχύει η γραμμική σχέση μεταξύ δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος (σχ. 6.2).

Η κλίση της ευθείας αυτής για δυναμικό $E = E_{corr}$ συνιστά την αντίσταση πόλωσης R_p , όπου

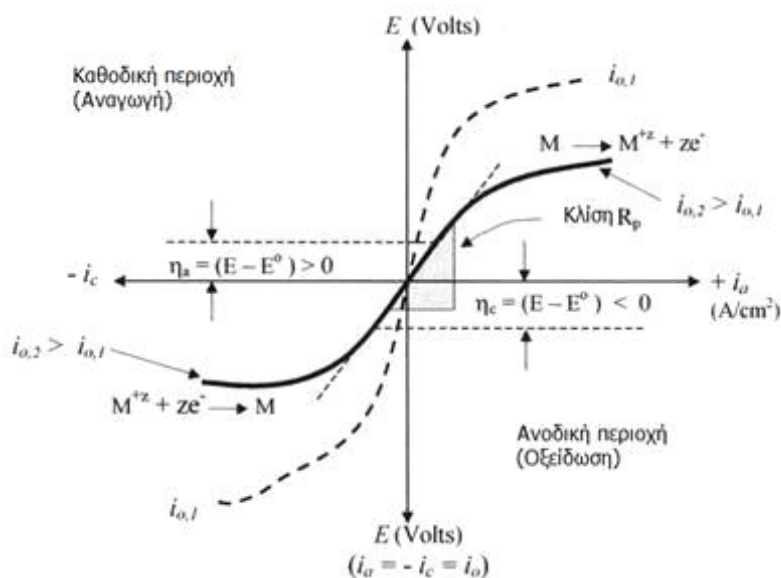
$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\eta}{\Delta i} \quad (6.6)$$

Κατά τη διαδικασία της διάβρωσης, ο ρυθμός της ανοδικής και της καθοδικής δράσης αποτελούν ζεύγος αντιδράσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου για συγκεκριμένη πυκνότητα ρεύματος γνωστή ως i_{corr} . Σε σταθερές συνθήκες (steady state conditions), οι πυκνότητες ρεύματος στην ισορροπία είναι $i_a = -i_c = i_{corr}$

Όταν εφαρμόζεται πόλωση από το δυναμικό διάβρωσης, η υπέρταση σε σχέση με την ανοδική και καθοδική πυκνότητα ρεύματος είναι:

$$\eta_a = \beta_a \log\left(\frac{i_a}{i_o}\right) = \beta_a \log\left(\frac{i_a}{i_{corr}}\right) \quad \eta_a = \Delta E = (E - E_{corr}) > 0 \quad (6.7)$$

$$\eta_c = -\beta_c \log\left(\frac{i_c}{i_o}\right) = -\beta_c \log\left(\frac{i_c}{i_{corr}}\right) \quad \eta_c = \Delta E = E - E_{corr} < 0 \quad (6.8)$$



Σχήμα 6.2: Ανοδική και καθοδική περιοχή των δυναμικών E συναρτήσεως της πυκνότητας του ρεύματος^[16]

Λύνοντας τις σχέσεις (6.7) και (6.8) ως προς την ανοδική και καθοδική πυκνότητα ρεύματος τότε η συνολική πυκνότητα ρεύματος είναι:

$$i = i_a - i_c = i_{corr} \left\{ \exp\left[\frac{2,303(E - E_{corr})}{\beta_a}\right] - \exp\left[\frac{2,303(E - E_{corr})}{\beta_c}\right] \right\} \quad (6.9)$$

Η εξίσωση (6.9) είναι μία άλλη μορφή της εξίσωσης Butler – Volmer, η οποία ποσοτικοποιεί τις κινητικές παραμέτρους της ηλεκτροχημικής διάβρωσης.

Από την πρώτη παράγωγο της πυκνότητας ρεύματος ως προς το δυναμικό προκύπτει:

$$\left(\frac{di}{dE}\right) = 2,303i_{\text{corr}} \begin{cases} \beta_a^{-1} \exp\left[\frac{2,303(E-E_{\text{corr}})}{\beta_a}\right] \\ -\beta_c^{-1} \exp\left[-\frac{2,303(E-E_{\text{corr}})}{\beta_c}\right] \end{cases} \quad (6.10)$$

Για $E=E_{\text{corr}}$ προκύπτει:

$$\left(\frac{di}{dE}\right)_{E=E_{\text{corr}}} = 2,303i_{\text{corr}} \left(\frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c}\right) \quad (6.11)$$

$$R_p = \left(\frac{di}{dE}\right)_{E=E_{\text{corr}}}^{-1} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303i_{\text{corr}}(\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{i_{\text{corr}}} \quad (6.12)$$

Όπου **B** η σταθερά Stern – Geary:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303i_{\text{corr}}(\beta_a + \beta_c)} \quad (6.13)$$

η οποία συνδέεται με την ανοδική β_a και καθοδική β_c σταθερά Tafel.

Από τη σχέση (6.12) προκύπτει ότι η αντίσταση πόλωσης R_p είναι αντιστρόφως ανάλογη της πυκνότητας ρεύματος [16, 163, 164, 165].

Η διαδικασία και η μέθοδος μέτρησης του R_p περιγράφονται στο πρότυπο ASTM G59 - 97(2009) [166].

Η τεχνική της Γραμμικής Πόλωσης συνίσταται στη σάρωση του δυναμικού σε μια περιοχή πόλωσης ± 20 mV από το δυναμικό διάβρωσης και την καταγραφή του αντίστοιχου ρεύματος.

Πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι :

- η ταχύτητά της : είναι πολύ χρήσιμη ιδιαίτερα για μικρότερης ακρίβειας πειράματα, όπως για παράδειγμα η ποιοτική εκτίμηση διαφόρων αναστολέων
- είναι μη καταστρεπτική μέθοδος : επειδή η πόλωση που εφαρμόζεται είναι μικρή, η επιφάνεια του δοκιμίου δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα
- μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ακριβείς μετρήσεις πολύ μικρών ποσοστών διάβρωσης (corrosion rate) (μικρότερων από 0,1 mpy) που είναι δύσκολο να πραγματοποιηθούν με συμβατικές τεχνικές απώλειας βάρους ή τεχνικές αναλυτικής χημείας. Η μέτρηση χαμηλών ποσοστών διάβρωσης είναι ιδιαίτερα σημαντική σε πυρηνικές, φαρμακευτικές και σε βιομηχανίες τροφίμων όπου ακόμα και ίχνη ακαθαρσιών και μόλυνσης αποτελούν πρόβλημα.
- οι μετρήσεις του ποσοστού διάβρωσης που προκύπτουν από την τεχνική αυτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κατασκευές που δεν μπορούν να ελεγχθούν οπτικά ή να υποβληθούν σε δοκιμές απώλειας βάρους, όπως για παράδειγμα υπόγειοι αγωγοί και δεξαμενές ή τμήματα μεγάλων χημικών εγκαταστάσεων (εργοστασίων).
- οι ωμικές πτώσεις τάσης είναι αμελητέες

6.2.2.1.4 Τεχνική προεκβολής της ευθείας Tafel

Στην προηγούμενη ενότητα εξετάστηκε η προσεγγιστική μορφή της εξίσωσης Butler – Volmer για χαμηλή υπέρταση όπου $i = i_0 \frac{zF}{RT} \eta$ και ισχύει η γραμμική σχέση μεταξύ δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος.

Όταν το σύστημα απομακρύνεται πολύ από την ισορροπία, δηλαδή η υπέρταση η αυξάνει πολύ, το σύστημα διαρρέεται από μεγάλη πυκνότητα ρεύματος αλλά το ρεύμα οξειδωσης και αναγωγής μεταβάλλονται το ένα αντίθετα από το άλλο. Αν η υπέρταση πάρει πολύ αρνητικές τιμές θα γίνεται μόνο η καθοδική δράση και η εξίσωση 5.5 θα πάρει τη μορφή:

$$i = -i_0 \exp \frac{-(1-a)zF\eta}{RT} \quad (6.14)$$

Λύνοντας την 6.14:

$$\frac{\ln|i|}{i_0} = - \frac{(1-a)zF\eta}{RT} \quad (6.14\alpha)$$

$$\eta = \frac{RT}{a_c zF} \ln i_0 - \frac{RT}{a_c zF} \ln|i| \quad (6.14\beta)$$

με $(1-a) = a_c$

προκύπτει η εξίσωση Tafel για την καθοδική δράση

$$\eta_c = a_c + \beta_c \ln|i| \quad (6.15)$$

όπου a_c και β_c οι σταθερές Tafel.

Αντίστοιχα στην περίπτωση που $i_a \gg i_c$, $\eta_a \gg \eta_c$ και η υπέρταση πάρει πολύ θετικές τιμές η σχέση (5.5) θα πάρει τη μορφή:

$$i = i_0 \exp \left(\frac{azF\eta}{RT} \right) \quad (6.16)$$

με $a = a_a$ και λύνοντας, ανάλογα προκύπτει η εξίσωση Tafel για την ανοδική δράση

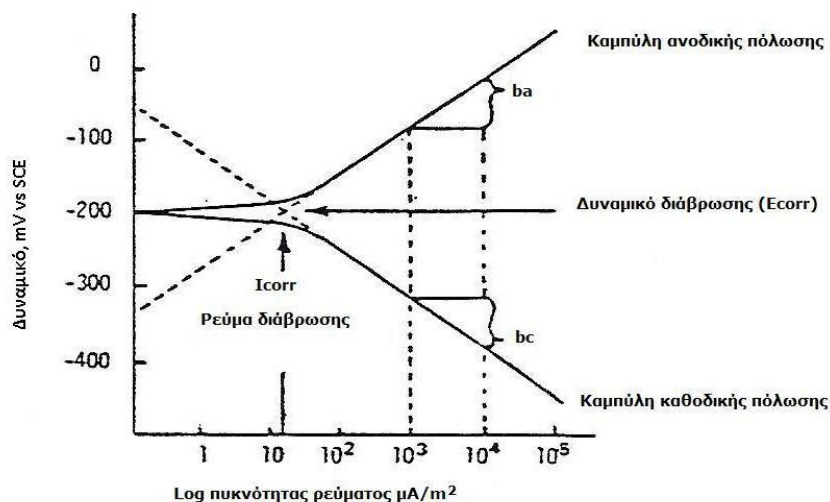
$$\eta_a = a_a + \beta_a \ln i \quad (6.17)$$

όπου a_a και β_a οι σταθερές Tafel.

Η τεχνική περιλαμβάνει τον καθορισμό των σταθερών Tafel β_a και β_c όπως επίσης και των E_{corr} και i_{corr} από την καμπύλη πόλωσης (σχ. 6.3). Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, το μεταλλικό δοκίμιο πολώνεται τουλάχιστον 300 mV ανοδικά και καθοδικά από το δυναμικό διάβρωσης, και καταγράφεται το ρεύμα σε λογαριθμική κλίμακα. Η μεταβολή του δυναμικού μπορεί να γίνεται με βήματα ή με σάρωση με πολύ μικρή, όμως, ταχύτητα (0,1-1 mV/sec) ώστε να αποκαθίσταται κάθε φορά σχεδόν μόνιμη κατάσταση. Αρχικά, για μικρές αποκλίσεις από την τιμή του δυναμικού διάβρωσης, η καμπύλη πόλωσης δεν είναι γραμμική. Για μεγαλύτερες όμως αποκλίσεις ($\Delta E > 50-100$ mV) η καμπύλη πόλωσης γίνεται γραμμική

συνάρτηση μεταξύ του δυναμικού και του λογάριθμου της πυκνότητας ρεύματος (περιοχή Tafel). Η προέκταση μιας τέτοιας ευθείας μέχρι το δυναμικό E_{corr} επιτρέπει τον προσδιορισμό του i_{corr} , δηλαδή της ταχύτητας διάβρωσης, καθώς και των σταθερών Tafel.

Εμφάνιση πόλωσης συγκέντρωσης ή πτώση τάσης (IR) μπορούν να μειώσουν αισθητά το εύρος της γραμμικής περιοχής και να κάνουν δύσκολο τον υπολογισμό του i_{corr} . Ανάλογα αποτελέσματα προκύπτουν όταν στην εξεταζόμενη περιοχή Tafel εμφανιστεί και άλλη ή άλλες καθοδικές δράσεις.



Σχήμα 6.3: Ανοδική και καθοδική καμπύλη πόλωσης για ένα μη παθητικό μέταλλο^[1].

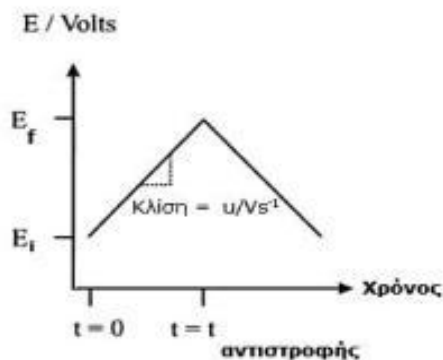
Σε ιδανικές συνθήκες η ακρίβεια της μεθόδου είναι ίση με αυτήν της μέτρησης της απώλειας βάρους και συγχρόνως είναι πιο γρήγορη τεχνική. Αυτό την κάνει πλεονεκτική για μελέτες εκτίμησης αναστολέων, επίδρασης οξειδωτικών, σύγκρισης κραμάτων κ.λ.π. ^[17, 163]

6.2.2.1.5 Κυκλική Βολταμετρία

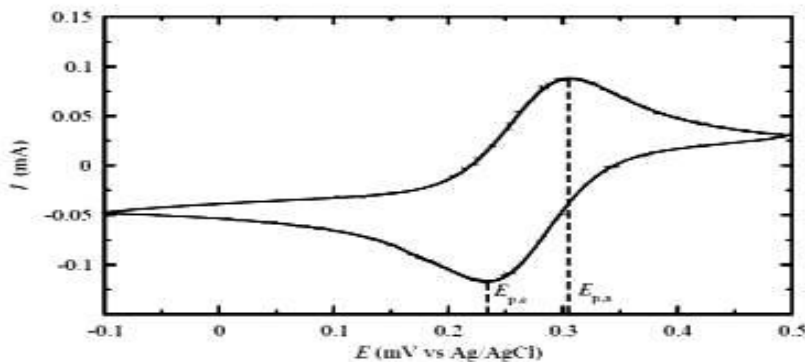
Η κυκλική βολταμετρία αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη ηλεκτροαναλυτική τεχνική για τη μελέτη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Με τη μέθοδο αυτή μπορούμε να ελέγξουμε αν μια αντίδραση είναι αντιστρεπτή ή όχι, να μελετήσουμε την προσρόφηση/εναπόθεση ουσιών στην επιφάνεια ηλεκτροδίων και να μελετήσουμε τα ανώτατα κατειλημμένα (HOMO) και κατώτατα μη κατειλημμένα (LUMO) μοριακά τροχιακά οργανικών μορίων (πολυμερών, οργανομεταλλικών συμπλόκων κ.α) από τα δυναμικά οξειδωσης και αναγωγής αντίστοιχα. Χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές, για τον προσδιορισμό με μεγάλη ακρίβεια των τιμών των κινητικών παραμέτρων, όπως ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων και ο συντελεστής διάχυσης σε υγρή ή στερεή κατάσταση¹⁶⁷.

Σύμφωνα με την τεχνική αυτή επιβάλλεται στο ακίνητο ηλεκτρόδιο εργασίας ενός ηλεκτρολυτικού κελιού και χωρίς ανάδευση του ηλεκτρολύτη, μια χρονικά μεταβαλλόμενη με το χρόνο τάση $E = E_i \pm u \cdot t$, (σχ.6.4), ξεκινώντας από μια αρχική τιμή E_i , που συνήθως είναι η τάση ισορροπίας, μέχρι κάποια τελική τάση E_f με μια ταχύτητα u . Στη συνέχεια αντιστρέφεται η φορά της σάρωσης και συνήθως με την ίδια ταχύτητα επαναφέρεται η τιμή του επιβαλλόμενου δυναμικού στην αρχική τιμή E_i . Οι ταχύτητες σάρωσης της τάσης

κυμαίνονται από λίγα mV/s μέχρι μερικές εκατοντάδες V/s. Πολύ μεγάλες ταχύτητες συνήθως αποφεύγονται γιατί δημιουργούν αρκετά προβλήματα (π.χ η επίδραση της φόρτισης της διπλοστοιβάδας και της πτώσης τάσης γίνεται μεγαλύτερη). Κατά τη διάρκεια της σάρωσης του δυναμικού καταγράφεται η ένταση του ρεύματος (σχ. 6.5) σαν συνάρτηση του επιβαλλόμενου δυναμικού, επομένως και του χρόνου ^[163].



Σχήμα 6.4: Μορφή του επιβαλλόμενου δυναμικού στο ηλ. εργασίας συναρτήσει του χρόνου ^[168]



Σχήμα 6.5: Πειραματική εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό κατά την κυκλική σάρωση ^[167]

Παρατηρούμε στο σχ. 6.5 ότι στην περίπτωση ενός νερνστιανού συστήματος κατά την καθοδική και ανοδική σάρωση καταγράφονται συμμετρικές καμπύλες, η κάθε μια από τις οποίες παρουσιάζει μέγιστο(ελάχιστο) σε συγκεκριμένες τιμές δυναμικού, $E_{p,a}$ και $E_{p,c}$. Μπορεί ναδειχθεί ότι για το νερνστιανό σύστημα ισχύει(στους 25°C):

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = 58/n \text{ mV} \tag{1}$$

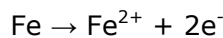
καθώς επίσης ότι το πρότυπο δυναμικό του συστήματος δίνεται από τη σχέση:

$$E^0 = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \tag{2}$$

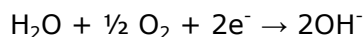
6.2.2.1.6 Ηλεκτροχημικός προσδιορισμός του ρυθμού διάβρωσης

Γενικά, ένα μέταλλο το οποίο διαβρώνεται είναι ισοδύναμο με ένα κύκλωμα ή ένα κελί στο οποίο η μεταφορά της ενέργειας πραγματοποιείται κατά την παραγωγή των προϊόντων διάβρωσης. Ο ρυθμός διάβρωσης είναι δυνατόν να προσδιοριστεί με ακρίβεια από τη

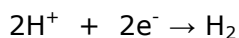
μέτρηση της διαλυμένης ποσότητας του μετάλλου το οποίο καταναλώνεται στο μετασχηματισμό του σε οξειδίο (σκουριά). Αυτό μπορεί να γίνει άμεσα μετρώντας την πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο δημιουργείται από την ανοδική αντίδραση του σιδήρου:



και καταναλώνεται από την καθοδική αντίδραση:



ή



Από την εξίσωση Faraday για το ρυθμό της αντίδρασης

$$R_F = \frac{i_{\text{corr}} A_{\text{Me}}}{zF} \quad (6.18)$$

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

Διαιρώντας τον ρυθμό της αντίδρασης με την πυκνότητα του μετάλλου ρ , προκύπτει ο ρυθμός διάβρωσης ως:

$$\text{Ρυθμός διάβρωσης} = \frac{i_{\text{corr}} A_{\text{Me}}}{zF\rho} \quad (6.19)$$

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)^[16].

6.2.2.1.7 Μέθοδος ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης

Η ηλεκτρική αντίσταση είναι η ικανότητα ενός κυκλώματος να αντιστέκεται στη ροή του ρεύματος και μαθηματικά εκφράζεται από το νόμο του Ohm: $R=V/I$. Αυτή η σχέση περιορίζεται σε κύκλωμα ενός στοιχείου, δηλαδή στην αντίσταση. Στην πραγματικότητα πολλά συστήματα παρουσιάζουν πολύ πιο πολύπλοκη συμπεριφορά και επομένως αναγκαζόμαστε να εγκαταλείψουμε την απλή περίπτωση της αντίστασης και στη θέση της να χρησιμοποιήσουμε την εμπέδηση Z ή σύνθετη αντίσταση. Η εμπέδηση αποτελεί ένα μέτρο της τάσης του κυκλώματος να αντιστέκεται στη ροή ενός εναλλασσόμενου ηλεκτρικού ρεύματος.

Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης αποτελεί τα τελευταία χρόνια μια από τις πλέον αξιόπιστες μη καταστροφικές μεθόδους μελέτης ηλεκτροχημικών φαινομένων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε μεγάλη ποικιλία συστημάτων γιατί επιπρόσθετα 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. Συγκεκριμένα, σε αντίθεση με τις ηλεκτροχημικές μεθόδους συνεχούς ρεύματος, πλεονεκτεί στο ότι η αντίσταση πόλωσης που σχετίζεται με το ποσοστό διάβρωσης μπορεί να διαχωρίζεται από την αντίσταση της διηλεκτρικής επικάλυψης (resistance of the dielectric coating).

Η μέθοδος της EIS συνίσταται στην καταγραφή της απόκρισης του συστήματος σε μια 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 ικανότητα του να αποθηκεύει και να μεταφέρει ρεύμα, δηλαδή από τη χωρητικότητα του και την αγωγιμότητα του.

Η βασική αρχή λειτουργίας της EIS είναι η εξής: το υπό εξέταση δείγμα τοποθετείται σε ένα ηλεκτροχημικό κελλί, το οποίο περιέχει έναν υδατικό ηλεκτρολύτη και δύο ή τρία ηλεκτρόδια. Επειδή ο ποτενσιοστάτης ελέγχει και μετράει την διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων αναφοράς και εργασίας, μόνο η εμπέδηση μεταξύ αυτών των δύο ηλεκτροδίων μετρείται. Η εμπέδηση του βοηθητικού ηλεκτροδίου και η αντίσταση του ηλεκτρολύτη δεν γίνονται αισθητές όταν χρησιμοποιείται ποτενσιοστάτης τριών ηλεκτροδίων^[163].

Στο κελλί εφαρμόζεται μια μικρού πλάτους ημιτονοειδής τάση και $E = E_0 \sin \omega t$ και μετρείται 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:

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \Phi)} \quad (6.20)$$

Εκφράζοντας τα E, I σε μιγαδική μορφή,

$$E = E_0 e^{j\omega t} \quad (6.21)$$

$$I = I_0 e^{j(\omega t - \Phi)} \quad (6.22)$$

Επομένως,

$$Z = \frac{E_0}{I_0} e^{j\Phi} = |Z| (\cos\Phi + j\sin\Phi) = Z' + j Z'' \quad (6.23)$$

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

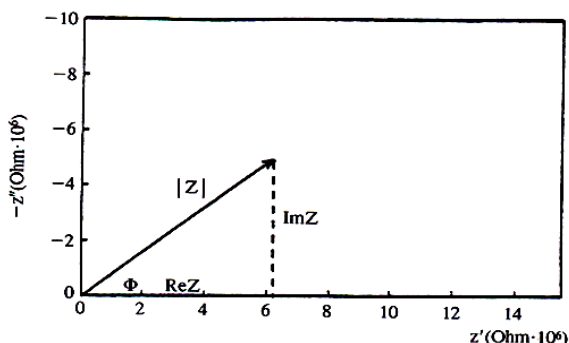
$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (6.24)$$

και

$$\Phi = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (6.25)$$

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.6, η σύνθετη αντίσταση 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° από το σήμα εισόδου).



Σχήμα 6.6: Διανυσματική παράσταση της σύνθετης αντίστασης^[163]

Μια από τις παραδοχές που γίνονται κατά την εκτίμηση ενός φάσματος EIS είναι η γραμμική απόκριση του συστήματος, δηλαδή ότι η σχέση μεταξύ τάσης και ρεύματος είναι γραμμική και η σύνθετη αντίσταση είναι ανεξάρτητη του πλάτους του εφαρμοζόμενου σήματος. Τα ηλεκτροχημικά συστήματα είναι σε μεγάλο βαθμό μη γραμμικά, κάτι που ενδεχομένως θα μείωνε σημαντικά την αξιοπιστία των μετρήσεων. Το γεγονός ότι τα πλάτη των σημάτων διέγερσης που επιλέγονται στις μετρήσεις EIS είναι πολύ χαμηλά (της τάξης των 10-100m V), βοηθάει στη διατήρηση της γραμμικότητας στο σύστημα, αφού σε τόσο μικρή περιοχή οι αποκλίσεις από τη γραμμική συμπεριφορά είναι μικρές. Σε απλά συστήματα μπορεί να θεωρηθεί ότι η κατανομή του ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων ακολουθεί το νόμο του Laplace $V^2V = 0$. Σε πιο σύνθετες γεωμετρίες εμφανίζονται αποκλίσεις που συνδέονται με το γεγονός ότι η κατανομή του ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης δεν είναι ανεξάρτητη της συχνότητας διέγερσης.

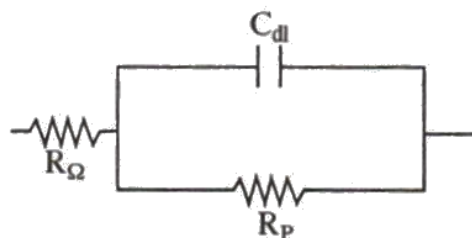
Η μελέτη των διαφόρων συστημάτων πραγματοποιείται με μεγάλη ακρίβεια μέσω της διαμόρφωσης ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων, τα στοιχεία των οποίων εξομοιώνουν τα μεμονωμένα ηλεκτροχημικά φαινόμενα και διεργασίες του υπό μελέτη συστήματος και επιτρέπουν την μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων.

Τα ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα γενικά περιλαμβάνουν ιδανικά στοιχεία κυκλωμάτων όπως αντιστάσεις, πυκνωτές, στοιχεία αυτεπαγωγής κλπ. (πίν.6.5).

Πίνακας 6.5: Στοιχεία ηλεκτρικών ισοδύναμων κυκλωμάτων ^[163]

| Στοιχείο | Σύμβολο | Μονάδα | Έκφραση σύνθετης αντίστασης στοιχείου |
|-------------------------|---------|--------|---------------------------------------|
| Αντίσταση | R | Ohm | $Z=R$ |
| Πυκνωτής | C | F | $Z = \frac{1}{C\omega j}$ |
| Αυτεπαγωγή | L | H | $Z = \omega j L$ |
| Στοιχείο σταθερής φάσης | Q | 1/Ohm | $Z = (\omega j)^{-n}$ |
| Στοιχείο Warburg | W | Ohm | $Z = \frac{Y_o}{\sqrt{\omega j}}$ |

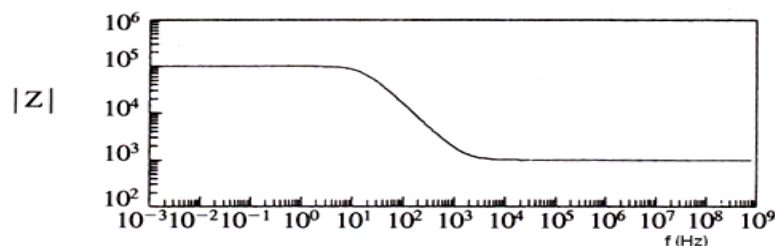
Η πιο απλή διευθέτηση των διαφόρων στοιχείων σε ισοδύναμο κύκλωμα είναι το κύκλωμα του σχήματος 6.7 που περιγράφει ένα σύστημα με ένα χρόνο χαλάρωσης $\tau = R_p C_{dl}$ και χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει τη διαβρωτική διαδικασία σε ένα μέταλλο, εκτεθειμένο στο διαβρωτικό περιβάλλον. Τα στοιχεία του κυκλώματος είναι η αντίσταση του ηλεκτρολύτη R_Ω , ένας πυκνωτής που αντιπροσωπεύει τη χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας, C_{dl} , που δημιουργείται στη διεπιφάνεια μετάλλου -ηλεκτρολύτη και ο οποίος είναι παράλληλα συνδεδεμένος με μία αντίσταση R_p που περιγράφει την αντίσταση στη μεταφορά φορτίου μέσω της διπλοστοιβάδας.



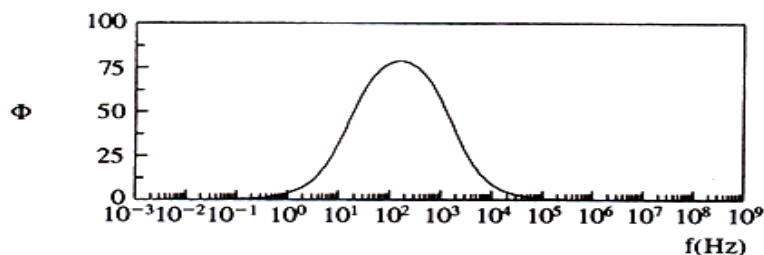
Σχήμα 6.7: Παράσταση του απλούστερου RC ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος^[163]

Η πιο συνηθισμένη μορφή παρουσίασης είναι η χρήση διαγραμμάτων του Z . Το διάγραμμα Bode (Σχ.6.8) απεικονίζει το μέτρο της σύνθετης αντίστασης $|Z|$, συνήθως σε λογαριθμική κλίμακα, συναρτήσει της συχνότητας. Το διάγραμμα διαφοράς φάσης (Σχ.6.9) απεικονίζει τη διαφορά φάσης Φ σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων. Τα δύο αυτά διαγράμματα συνδυάζονται αρκετές φορές σε ένα μόνο διάγραμμα με δύο κατακόρυφους άξονες (Σχ.6.10) αριστερά το $|Z|$ και δεξιά το Φ . Το διάγραμμα Cole-Cole ή Nyquist (Σχ.6.11) απεικονίζει το μιγαδικό μέρος της σύνθετης αντίστασης Z'' συναρτήσει του πραγματικού Z' . Όταν τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται από το ισοδύναμο κύκλωμα του σχήματος 6.7 τότε ο γραφικός υπολογισμός των τιμών των αντιστάσεων και των χωρητικότητας στην περίπτωση αυτή, δηλαδή ελέγχου της δράσης από μεταφορά φορτίου γίνεται ως εξής:

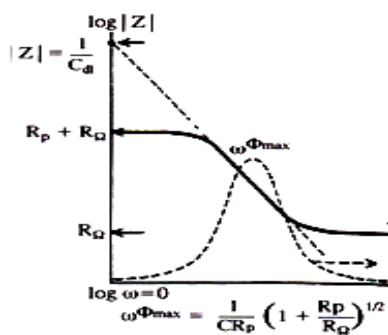
- **Υπολογισμός τιμών αντίστασης:** Οι τιμές των αντιστάσεων υπολογίζονται από την προέκταση των οριζοντίων τμημάτων του διαγράμματος Bode (Σχ.6.6) και από τις τομές του ημικυκλίου του διαγράμματος Cole-Cole με τον άξονα του Z' (Σχ.6.11).
- **Υπολογισμός τιμών χωρητικότητας:** Οι τιμές της χωρητικότητας υπολογίζεται προεκτείνοντας το επικλινές ευθύγραμμο τμήμα του διαγράμματος Bode με θεωρητική κλίση -1 (διακεκομμένη γραμμή στο σχ.6.8 στο σημείο $\omega = 1 \text{ rad/sec}$ ή $\log \omega = 0$. Στο σημείο αυτό ισχύει $Z = 1/ C_{dl}$ και έτσι προκύπτει η τιμή του C_{dl}).



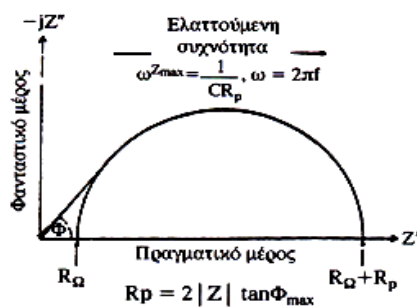
Σχήμα 6.8: Διάγραμμα Bode, $\log |Z| = f(\log f)$ ^[163]



Σχήμα 6.9: Διάγραμμα Bode διαφοράς φάσης $\Phi = f(\log f)$ [163]



Σχήμα 6.10: Μικτό διάγραμμα Bode [163]



Σχήμα 6.11: Διάγραμμα Cole-Cole για απλό ηλεκτροχημικό κελλί με ένα χρόνο χαλάρωσης (έλεγχος από μεταφορά φορτίου) [163]

Η τεχνική της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης έχει το πλεονέκτημα ότι πολλές παράμετροι που σχετίζονται με τη διαδικασία της διάβρωσης στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου όπως η αντίσταση μεταφοράς φορτίου, η αντίσταση πόλωσης, και η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με τη χρήση των ισοδύναμων κυκλωμάτων για τη μελέτη διαφόρων συστημάτων και των ηλεκτροχημικών φαινομένων που συμβαίνουν σε αυτά. Έτσι έχει μεγάλη εφαρμογή στη μελέτη και τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό συστημάτων προστατευτικών επιστρωμάτων σε μεταλλικές επιφάνειες. Επίσης στη μελέτη της προστασίας που παρέχεται από αναστολείς διάβρωσης και στη μελέτη του μηχανισμού δράσης τους με υπολογισμό μεγεθών όπως ο βαθμός κάλυψης της επιφάνειας από τον αναστολέα και ο προσδιορισμός των μοντέλων ισόθερμων καμπύλων [80,163, 169, 170].

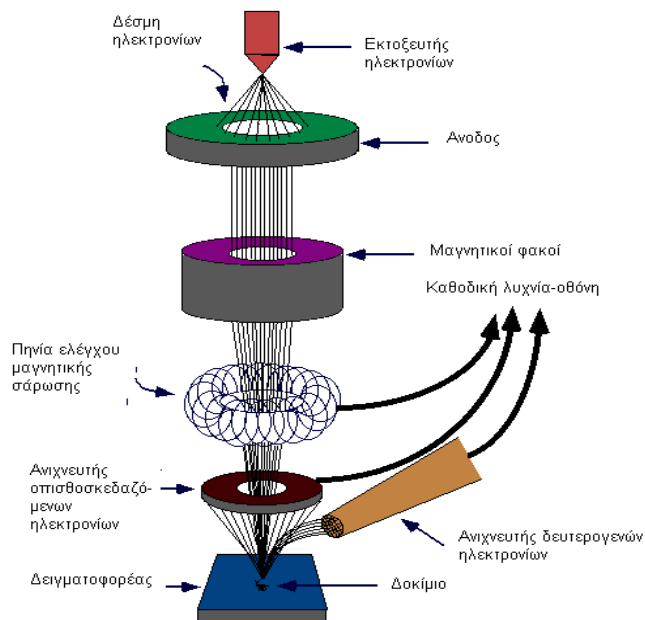
6.3 ΟΠΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ - ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

Περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγένθυση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS).



Σχήμα 6.12: Σχηματική απεικόνιση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το SEM το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παίρνουμε ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και έχουμε τη δυνατότητα να ξεχωρίζουμε φάσεις. Ο συνδυασμός του SEM με το XRD χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση σε ελατές και εύθραυστες φάσεις, για το βάθος των ρηγμάτων, το μέγεθος της ζώνης στη σχισμή, και τον τρόπο δημιουργίας ρωγμών με σκοπό να καθοριστεί ένα ποσοτικό μοντέλο σκληρότητας της δομής. Έχει επίσης τη δυνατότητα δημιουργίας στοιχειακής χαρτογράφησης (element mapping) σε λειασμένες και μη επιφάνειες.

Τόσο η διάβρωση μιας επιφάνειας όσο και η κατάσταση μιας μεταλλικής επιφάνειας και επικάλυψης μελετώνται και με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, χρησιμοποιώντας όλα τα πλεονεκτήματα του για τον χαρακτηρισμό των τύπων της διάβρωσης και της κατάστασης της επικάλυψης δεδομένου ότι οι δομές των προστατευτικών επιστρωμάτων και η αποτελεσματικότητά τους ελέγχονται μέσω των εικόνων του SEM [171, 172, 173].

ΕΝΟΤΗΤΑ 7

ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΔΡΑΣΗΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

7. ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΔΡΑΣΗΣ ΠΗΗΤΙΚΩΝ ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η μελέτη του βαθμού προστασίας της επιφάνειας σιδήρου (ο οποίος αποτελεί το κύριο συστατικό του δομικού χάλυβα) με τη χρήση πηητικού αναστολέα διάβρωσης.

Ειδικότερα διερευνήθηκε η δυνατότητα προσρόφησης του αναστολέα στην μεταλλική επιφάνεια από ηλεκτρολυτικά διαλύματα που περιείχαν αναστολέα σε συγκεντρώσεις αντίστοιχες με αυτές που μπορεί να προστεθεί σε αντιδιαβρωτικά επιστρώματα.

Επίσης, προσδιορίσθηκε ο βαθμός προστασίας που παρέχει ο αναστολέας και η εξάρτηση από την συγκέντρωσή του στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Τέλος, προσδιορίσθηκε το κλάσμα επικάλυψης της επιφάνειας από τον αναστολέα, η εξάρτηση του κλάσματος επικάλυψης από τη συγκέντρωση και η κινητική της προσρόφησης.

Η μελέτη του μηχανισμού δράσης των πηητικών αναστολέων διάβρωσης στην διεπιφάνεια μετάλλου-αναστολέα εξετάστηκε, σε διαλύματα αναστολέα-NaCl με τη χρήση των ακόλουθων ηλεκτροχημικών μεθόδων Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS), κυκλική βολταμετρία τη τεχνική Tafel.

Επίσης μελετήθηκαν και καθορίσθηκαν οι παράμετροι προσρόφησης μέσω της ισόθερμης καμπύλης που ακολουθεί το φαινόμενο.

Αποτυπώθηκε η μορφολογία της μεταλλικής επιφάνειας σε διάφορες συγκεντρώσεις του αναστολέα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

7.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του πηητικού αναστολέα (VpCI) που μελετήθηκε δίνονται στην ενότητα 5.2.

Για τη μελέτη του μηχανισμού προσρόφησης του αναστολέα στην επιφάνεια του σιδήρου χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων του (0% , 0.5%, 1%, 2%, 3% και 4%) σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρολυτικό κελί τριών ηλεκτροδίων, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε σύρμα καθαρού σιδήρου (99,9+ %, διάμετρος 1 mm) το οποίο εγκιβωτίστηκε σε εποξειδική ρητίνη, κυλινδρικού σχήματος με διάμετρο 140 mm, με τρόπο ώστε μόνο μία επιφάνεια δίσκου του μετάλλου, διαμέτρου 1mm, να βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (SCE) και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο ράβδος άνθρακα διαμέτρου 6,25 mm.

Η πειραματική διάταξη για τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων της κυκλικής βολταμετρίας και της τεχνικής Tafel περιελάμβανε Ποτενσιοστάτη/ Γαλβανοστάτη της EG &G Princeton Applied Research, Model 263A. Η εφαρμογή του τριγωνικού παλμού έγινε μέσω του ποτενσιοστάτη ενώ για την καταγραφή του ρεύματος χρησιμοποιήθηκε παλμογράφος Yokogawa DL708E. Η ταχύτητα σάρωσης για την κυκλική βολταμετρία ήταν 5 mV/s και για

την τεχνική Tafel 0.1 mV/s. Για την επεξεργασία των ηλεκτροχημικών αποτελεσμάτων της τεχνικής Tafel χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Powersuit/Powercorr.

Οι μετρήσεις της EIS έγιναν με γεννήτρια επιβολής ημιτονοειδών παλμών δυναμικού, Solatron SI 1260. Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Zview και Zplot. Το πλάτος του ημιτονοειδούς παλμού του δυναμικού ήταν 10 mV και το εύρος συχνοτήτων 10^{-2} - 10^3 Hz.

Η μικροσκοπική παρατήρηση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (SEM-EDAX) Quanta 200 της FEI, με ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων Everhart-Thornley(ETD), για απεικόνιση της μορφολογίας της επιφάνειας, στοιχειακή ανάλυση και στοιχειακή χαρτογράφησης (element mapping).

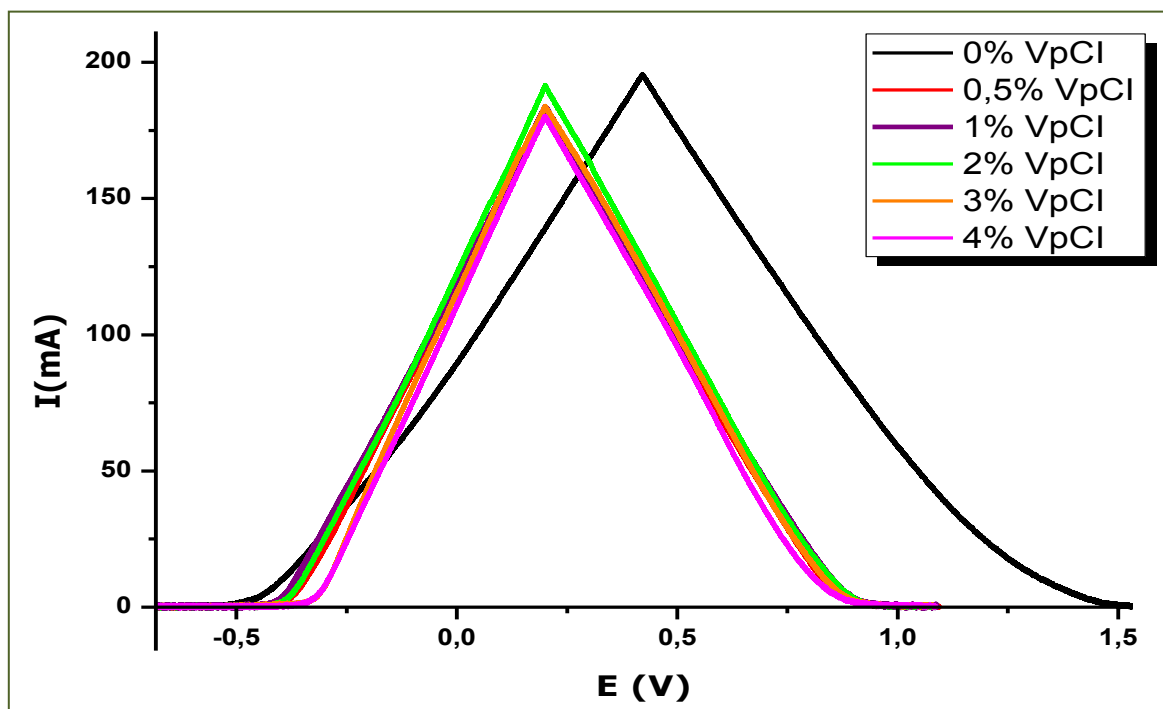
7.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.2.1 Κυκλική Βολταμετρία

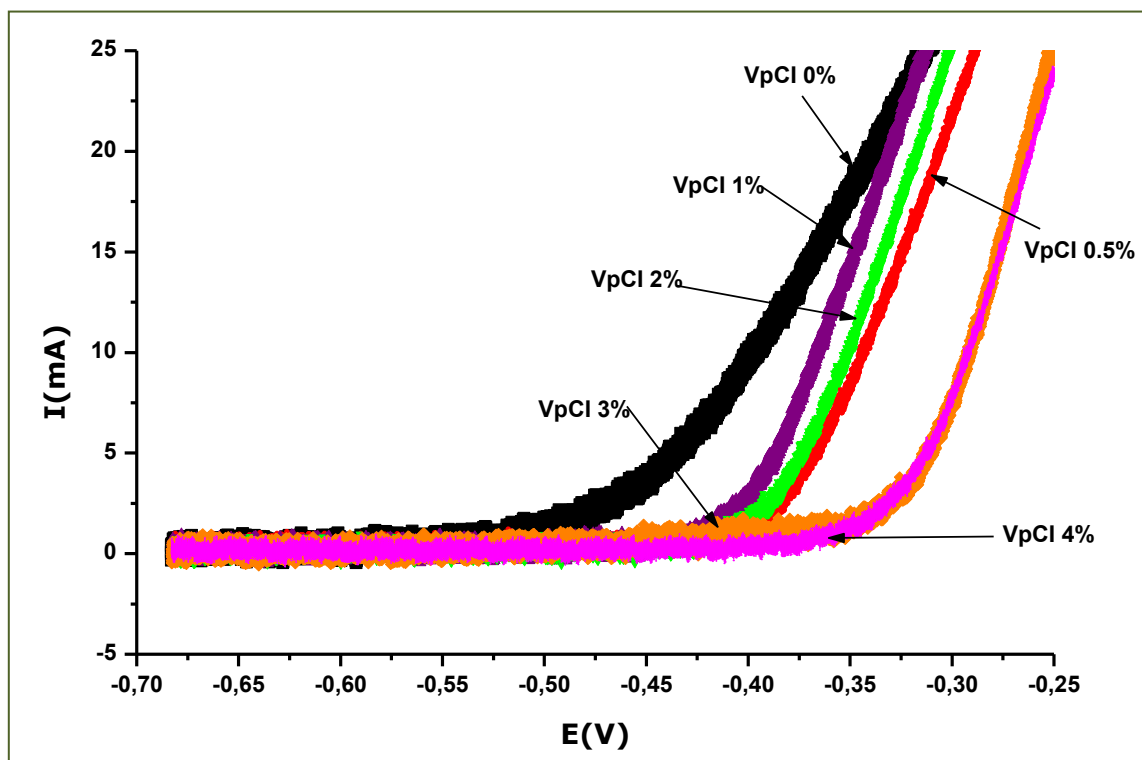
Προκειμένου να διαπιστωθεί αν ο αναστολέας VpCI μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια του σιδήρου, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας. Το δυναμικό έναρξης της γραμμικά μεταβαλλόμενης με το χρόνο σάρωσης τιμών του δυναμικού που επιβλήθηκε στο ηλεκτρόδιο εργασίας επιλέχθηκε να είναι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, $E_i = -0.683$ V. Η φορά της σάρωσης αντιστρέφεται στα 0.2 V και επαναφέρεται στην αρχική τιμή E_i . Η ένταση του ρεύματος καταγράφεται στη διάρκεια της σάρωσης ως συνάρτηση του δυναμικού που επιβάλλεται. Η καμπύλη $I - E$ για μηδενική συγκέντρωση αναστολέα αποτελούσε την καμπύλη αναφοράς. Στην περίπτωση που ο αναστολέας προσροφάται στην μεταλλική επιφάνεια, η ένταση του ρεύματος θα μειώνεται σε σχέση με αυτήν της καμπύλης αναφοράς, δεδομένου ότι λόγω της προσρόφησης μειώνεται η ελεύθερη μεταλλική επιφάνεια που μπορεί να ηλεκτροδιαλυθεί.

Στο σχήμα 7.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες $I - E$ (ανοδική σάρωση) για διάφορες τιμές συγκεντρώσεων VpCI στο διάλυμα. Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή, στην περίπτωση της καμπύλης αναφοράς 0% VpCI, η ροή του ρεύματος αρχίζει σε δυναμικό $E = -500$ mV. Παρουσία αναστολέα το δυναμικό στο οποίο αρχίζει η ροή του ρεύματος αυξάνει. Για τις καμπύλες 0,5%, 1% και 2% VpCI η ροή του ρεύματος αρχίζει σε δυναμικό $E = -423$ mV ενώ για τις καμπύλες 3% και 4% για δυναμικό μεταξύ του -390mV και -360mV αντίστοιχα. Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι ο αναστολέας προσροφάται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σχηματίζοντας ένα επιφανειακό στρώμα που επιβραδύνει την ηλεκτροδιάλυση του μετάλλου. Επίσης η βέλτιστη επιβράδυνση επιτυγχάνεται για συγκέντρωση αναστολέα 3% .

Τα βολταμογραφήματα για την κάθε συγκέντρωση παραθέτονται στο παράρτημα I.



Σχήμα 7.1: Κυκλικά βολταμογραφήματα (ανοδική σάρωση) για διάφορες τιμές συγκεντρώσεων VpCl



Σχήμα 7.2: Μεγεθυμένη απεικόνιση κυκλικού βολταμογραφήματος για διάφορες τιμές συγκεντρώσεων VpCl

7.2.2 Τεχνική Tafel

Στην τεχνική Tafel το δυναμικό μεταβάλλεται με σταθερή ταχύτητα κατά 250 mV τόσο στην καθοδική όσο και στην ανοδική περιοχή σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης και καταγράφεται η μεταβολή της έντασης του ρεύματος.

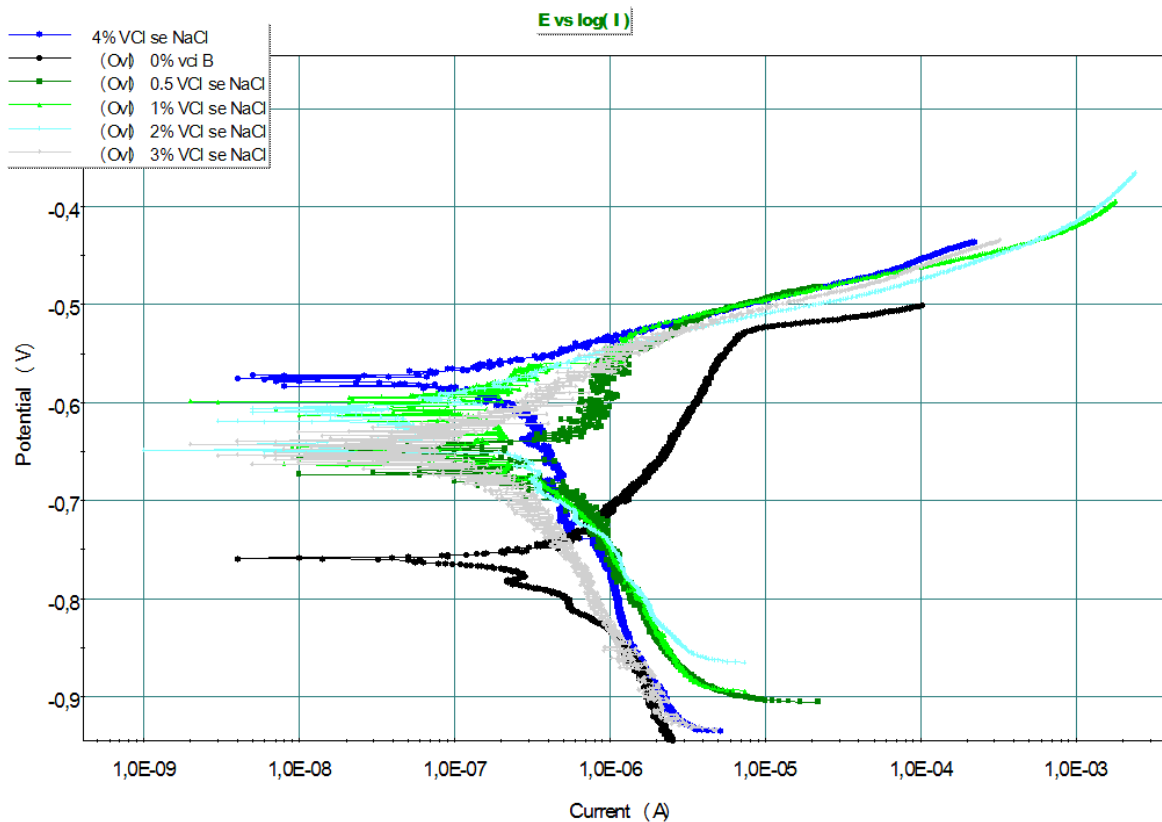
Η τεχνική Tafel χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση του βαθμού προστασίας ($n\%$) μέσω του υπολογισμού της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης i_{corr} .

$$n(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \times 100 \quad (1)$$

όπου i_{corr} οι τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης χωρίς τον πτητικό αναστολέα και $i_{corr(inh)}$ με τον πτητικό αναστολέα^[174, 175].

Στο σχήμα 7.3 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι καμπύλες Tafel για διάφορες τιμές συγκέντρωσης VpCI. Οι τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης σε κάθε συγκέντρωση αναστολέα, η ανοδική σταθερά Tafel (b_a), η καθοδική σταθερά Tafel (b_c) και ο βαθμός προστασίας ($n\%$) παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1.

Τα διαγράμματα Tafel για κάθε συγκέντρωση δίνονται στο παράρτημα I.



Σχήμα 7.3: Καμπύλες Tafel για διάφορες τιμές συγκεντρώσεων VpCI

Πίνακας 7.1: Συγκριτικές παράμετροι της τεχνικής Tafel

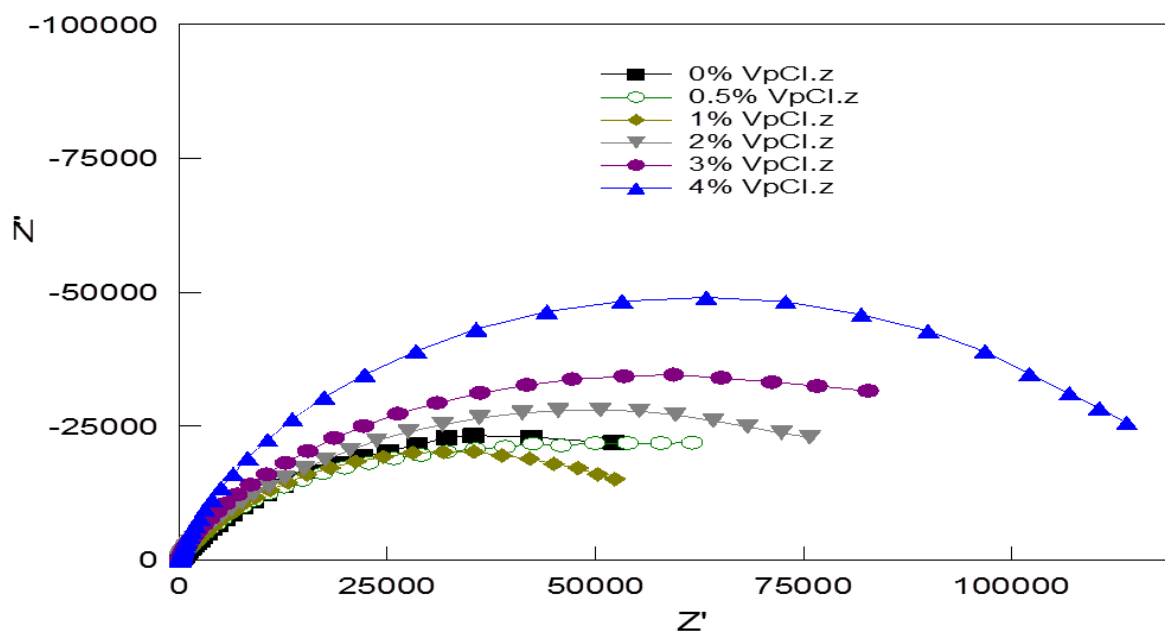
| Συγκέντρωση πτητικού αναστολέα | i_{corr} ($\mu A/cm^2$) | bc | ba | n% |
|--------------------------------|-----------------------------|--------|--------|-------|
| 0% | 0.6228 | 198.54 | 150.67 | --- |
| 0.5% | 0.2058 | 184.31 | 120.23 | 66.95 |
| 1% | 0.1019 | 105.81 | 88.32 | 83.63 |
| 2% | 0.0283 | 45.67 | 45.28 | 95.45 |
| 3% | 0.0237 | 27.70 | 52.36 | 96.19 |
| 4% | 0.1190 | 124.33 | 45.15 | 80.89 |

Από τις τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης και τον βαθμό προστασίας προκύπτει ότι η βέλτιστη συγκέντρωση αναστολέα για την προστασία της μεταλλικής επιφάνειας είναι 3%.

7.2.3 Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Σύνθετης Αντίστασης

Σύμφωνα με την μέθοδο EIS, καταγράφεται η απόκριση του συστήματος $I=I_0\sin(\omega t + \Phi)$ όταν εφαρμοστεί μια μικρού πλάτους ημιτονοειδής τάση $E = E_0\sin\omega t$ για ένα προκαθορισμένο εύρος συχνοτήτων ω . Το πλάτος του ημιτονοειδούς παλμού του δυναμικού ήταν 10 mV και το εύρος συχνοτήτων $10^{-2} - 10^3$ Hz.

Η EIS χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της αντίστασης πόλωσης και της χωρητικότητας της διπλοστοιβάδας C_{dl} και τον υπολογισμό μέσω αυτών του βαθμού κάλυψης της επιφάνειας (θ) από τον αναστολέα. Ο υπολογισμός του βαθμού κάλυψης θα επιτρέψει τον προσδιορισμό της ισόθερμης προσρόφησης ^[176, 177].



Σχήμα 7.4: Καμπύλες Nyquist για διάφορες τιμές συγκεντρώσεων VpCl.

Στο σχήμα 7.4 παρουσιάζονται συγκριτικά τα διαγράμματα Nyquist για διάφορες τιμές συγκεντρώσεων του $VpCl$. Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι η σύνθετη αντίσταση του συστήματος εξαρτάται από την συγκέντρωση του $VpCl$.

Είναι γνωστό ότι στην περίπτωση της προσρόφησης ^[178] το διάγραμμα Nyquist αποτελείται συχνά από 2 ημικύκλια. Το ημικύκλιο που αντιστοιχεί σε μεγάλες έως ενδιάμεσες συχνότητες οφείλεται στις χωρητικές ιδιότητες της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας που μπορεί να παρασταθεί με έναν πυκνωτή χωρητικότητας C_{dl} . Το ημικύκλιο που αντιστοιχεί σε ενδιάμεσες έως πολύ μικρές συχνότητες οφείλεται στην προσρόφηση η οποία μπορεί να παρασταθεί με έναν επιπλέον ψευδοπυκνωτή χωρητικότητας C_{abs} . Δεδομένου, ότι προκειμένου να υπολογιστεί η επικάλυψη της επιφάνειας από τον αναστολέα απαιτείται μόνο η γνώση του παράγοντα C_{dl} , τα πειράματα EIS έγιναν σε εύρος συχνοτήτων τέτοιο ώστε να καταγραφεί το αντιστοιχο στο C_{dl} ημικύκλιο του διαγράμματος Nyquist.

Στον πίνακα 7.2 παρουσιάζονται οι τιμές της αντίστασης πόλωσης R_p και της χωρητικότητας της διπλοστοιβάδας C_{dl} για διάφορες τιμές συγκέντρωσης του αναστολέα. Η μέγιστη τιμή R_p και συνεπώς η μέγιστη προστασία από τη διάβρωση εμφανίζεται για συγκέντρωση 4%. Επίσης σημειώνεται ότι οι διαφορές της R_p για συγκεντρώσεις 3% και 4% είναι πολύ μικρές, συνεπώς η βέλτιστη περιοχή συγκεντρώσεων βρίσκεται μεταξύ των συγκεντρώσεων αυτών. Οι τιμές των R_p και C_{dl} προσδιορίστηκαν με γεωμετρική προσέγγιση κύκλου των πειραματικών δεδομένων, θεωρώντας ότι τα πειραματικά σημεία αποτελούν μέρος ενός ημικυκλίου.

Πίνακας 7.2. Συγκριτικές παράμετροι της τεχνικής EIS

| Συγκέντρωση πτητικού αναστολέα | R_p (Ω) | C_{dl} (F) |
|--------------------------------|--------------------|--------------|
| 0% | 81445 | 3.9565 E-5 |
| 0.5% | 88439 | 8.0572 E-6 |
| 1% | 65776 | 7.3640 E-6 |
| 2% | 98834 | 6.5413 E-6 |
| 3% | 1.145E5 | 4.4992 E-6 |
| 4% | 1.256E5 | 2.4251 E-6 |

7.2.4 Ισόθερμη Προσρόφησης

Αν η προσρόφηση του αναστολέα ακολουθεί την ισόθερμη προσρόφησης Langmuir τότε ο βαθμός κάλυψης της επιφάνειας θ δίνεται από την σχέση (2) ^[174, 179],

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1 + b C_{inh}} \quad (2)$$

όπου b ο συντελεστής ρόφησης και C_{inh} η συγκέντρωση του αναστολέα στο διάλυμα. Η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας C_{dl} συνδέεται με το βαθμό κάλυψης της επιφάνειας θ σύμφωνα με τη σχέση (3),

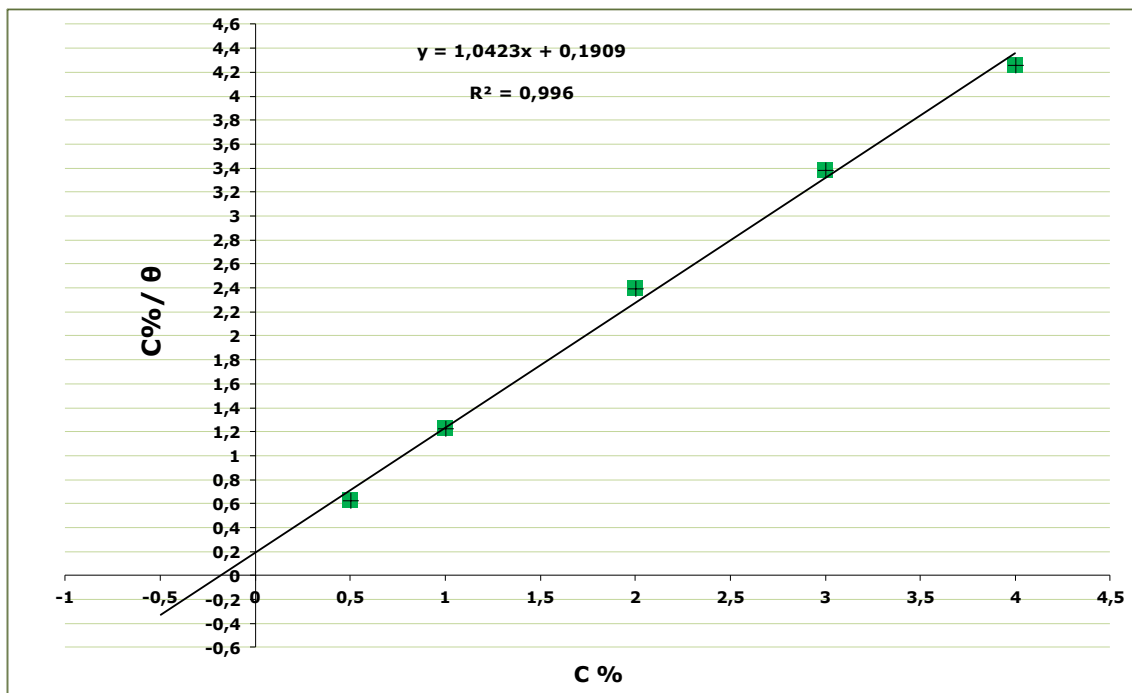
$$C_{dl,\theta} = (1 - \theta)C_{dl}^0 + \theta C_{dl}^s \quad (3)$$

όπου $C_{dl,\theta}$ η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας παρουσία αναστολέα, C_{dl}^0 η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας χωρίς αναστολέα, και C_{dl}^s η χωρητικότητα για ελάχιστη κάλυψη της επιφάνειας από τον αναστολέα. Για πολύ μικρές τιμές C_{dl}^s η σχέση (3) γίνεται,

$$\theta = 1 - C_{dl,\theta} / C_{dl}^0 \quad (4)$$

Από την σχέση (2) φαίνεται ότι αν η προσρόφηση του αναστολέα ακολουθεί την ισόθερμη Langmuir τότε η συνάρτηση του κλασματος C_{inh} / θ ως προς C_{inh} θα είναι γραμμική.

Η εξάρτηση του C_{inh} / θ ως προς C_{inh} για τον αναστολέα VpCI παρουσιάζεται στο σχήμα 7.5. Είναι φανερό ότι η εξάρτηση αυτή είναι γραμμική και η προσρόφηση ακολουθεί την ισόθερμη Langmuir.



Σχήμα 7.5. Ισόθερμη προσρόφησης Langmuir

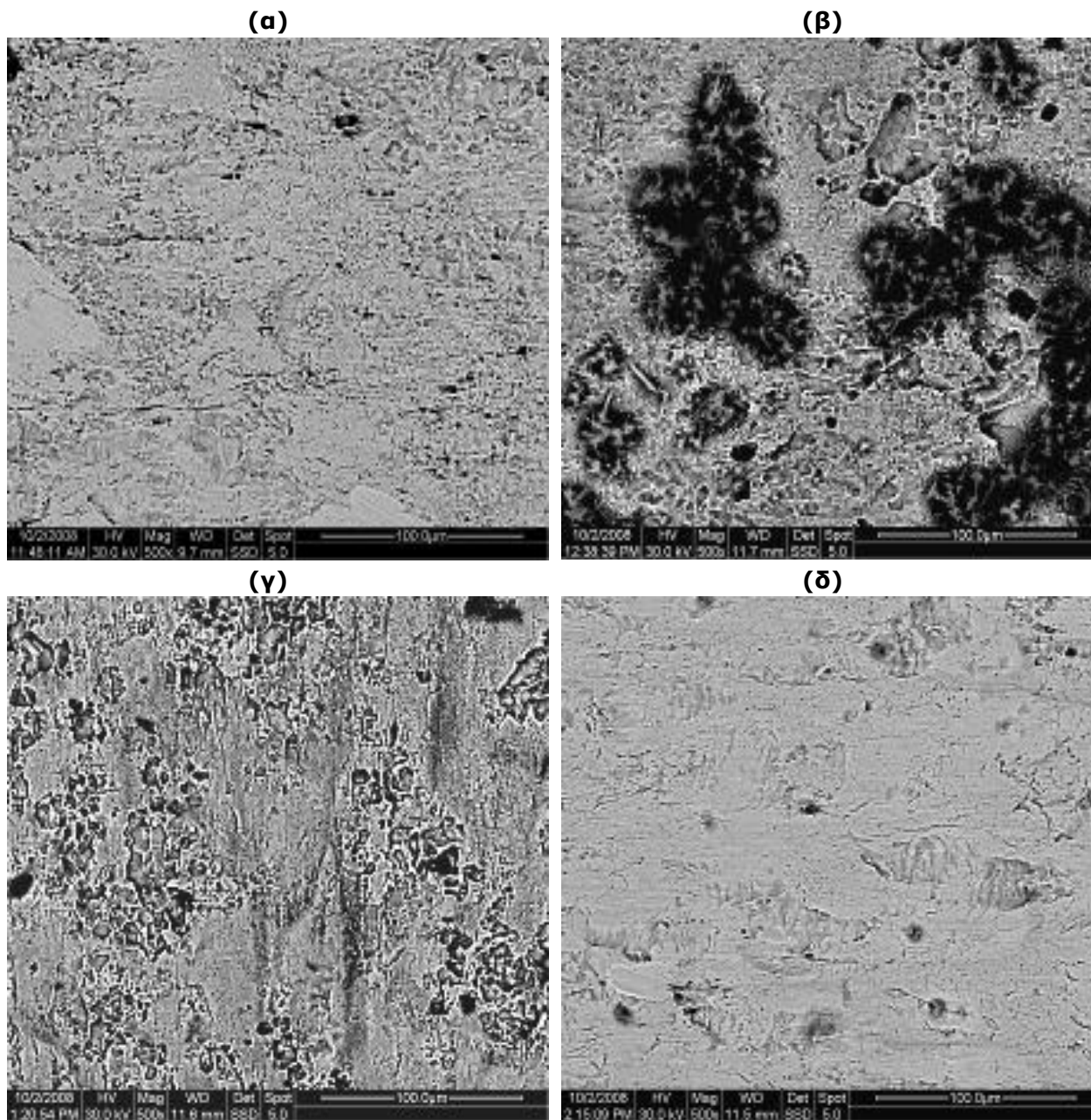
7.2.5 Μικροσκοπική παρατήρηση - Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Για τη μικροσκοπική παρατήρηση χρησιμοποιήθηκαν δείγματα πλακιδίων χάλυβα, όπως περιγράφονται στην ενότητα 5.1, τα οποία εμβαπτίστηκαν για διάστημα 72 ωρών σε διαλύματα πτητικού αναστολέα περιεκτικότητας 3% και 4% κ.ο σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο και συγκρίθηκε η αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρει ο αναστολέας με σύγκριση ως προς χάλυβα μη εμβαπτισμένο(αναφοράς) και χάλυβα εμβαπτισμένο σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο.

Στο σχήμα 7.6 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές εικόνες της επιφάνειας των δοκιμίων που εξετάστηκαν με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης(SEM QUANTA 200 της FEI).

Το δοκίμιο (δ) εμβαπτισμένο σε διάλυμα 4% πτητικού αναστολέα παρουσιάζει παραπλήσια εικόνα με αυτή του δοκιμίου αναφοράς (μη εμβαπτισμένου) και πολύ καλύτερη από αυτή του εμβαπτισμένου δοκιμίου σε 3% πτητικό αναστολέα. Επομένως στη συγκέντρωση 4% πτητικού αναστολέα επιτυγχάνεται η καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά.

Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις.

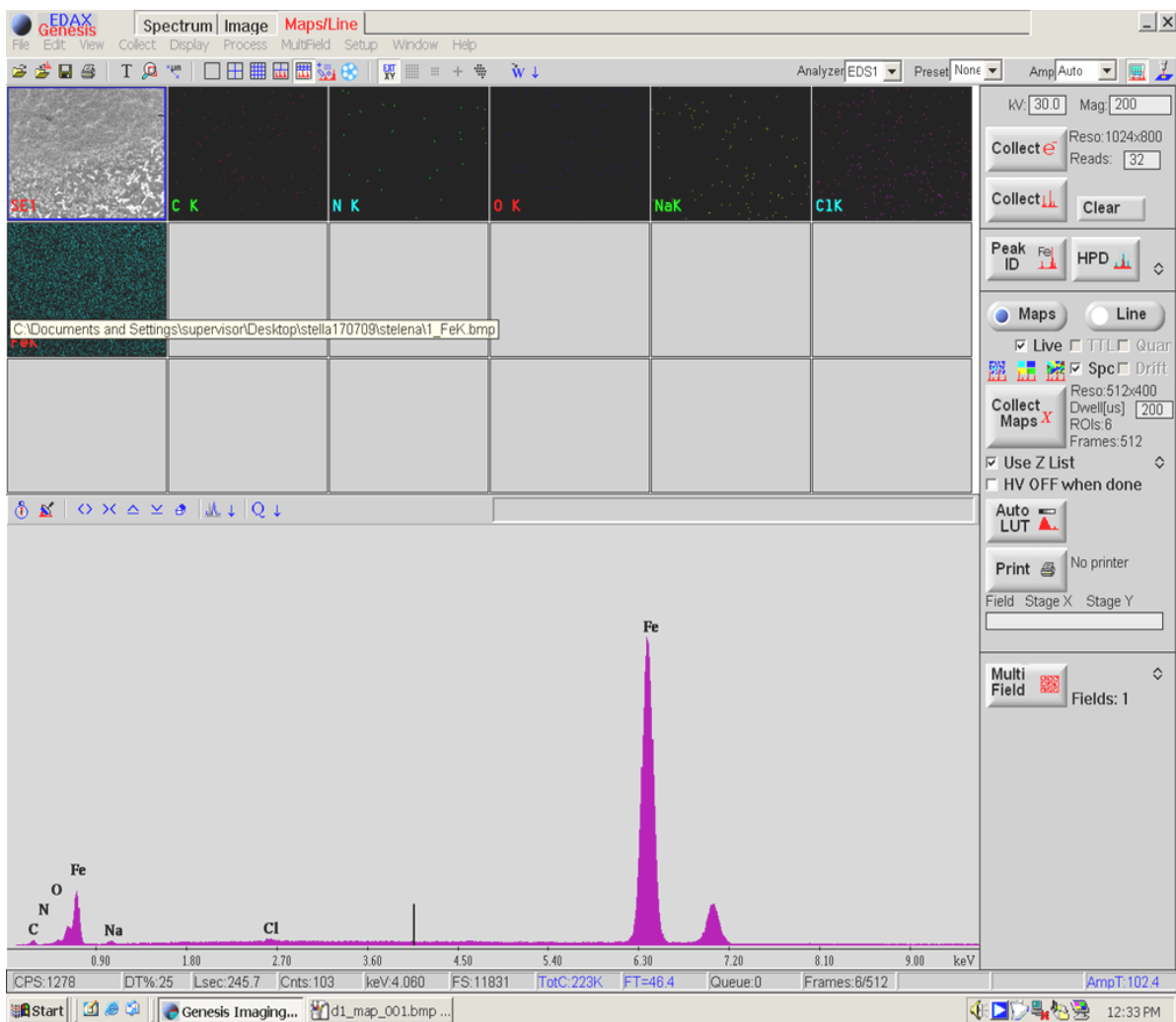


Σχήμα 7.6: Απεικόνιση της εξέτασης της επιφάνειας των δοκιμίων χάλυβα με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (mag x 500). (α) Δοκίμιο αναφοράς (μη εμβαπτισμένο), (β) Δοκίμιο εμβαπτισμένο σε διάλυμα 3,5% NaCl κ.ο, (γ) δοκίμιο εμβαπτισμένο σε διάλυμα 3 % VpCl (δ) δοκίμιο εμβαπτισμένο σε διάλυμα 4 % VpCl

Προκειμένου να διαπιστωθεί η παραμονή ή όχι του πτητικού αναστολέα διάβρωσης στην επιφάνεια του μετάλλου, μετά από 72 ώρες παραμονής του στο διαβρωτικό περιβάλλον, εφαρμόστηκε η μέθοδος της στοιχειακής χαρτογράφησης με παράλληλο ημιποσοτικό προσδιορισμό μέσω EDAX-Analysis.

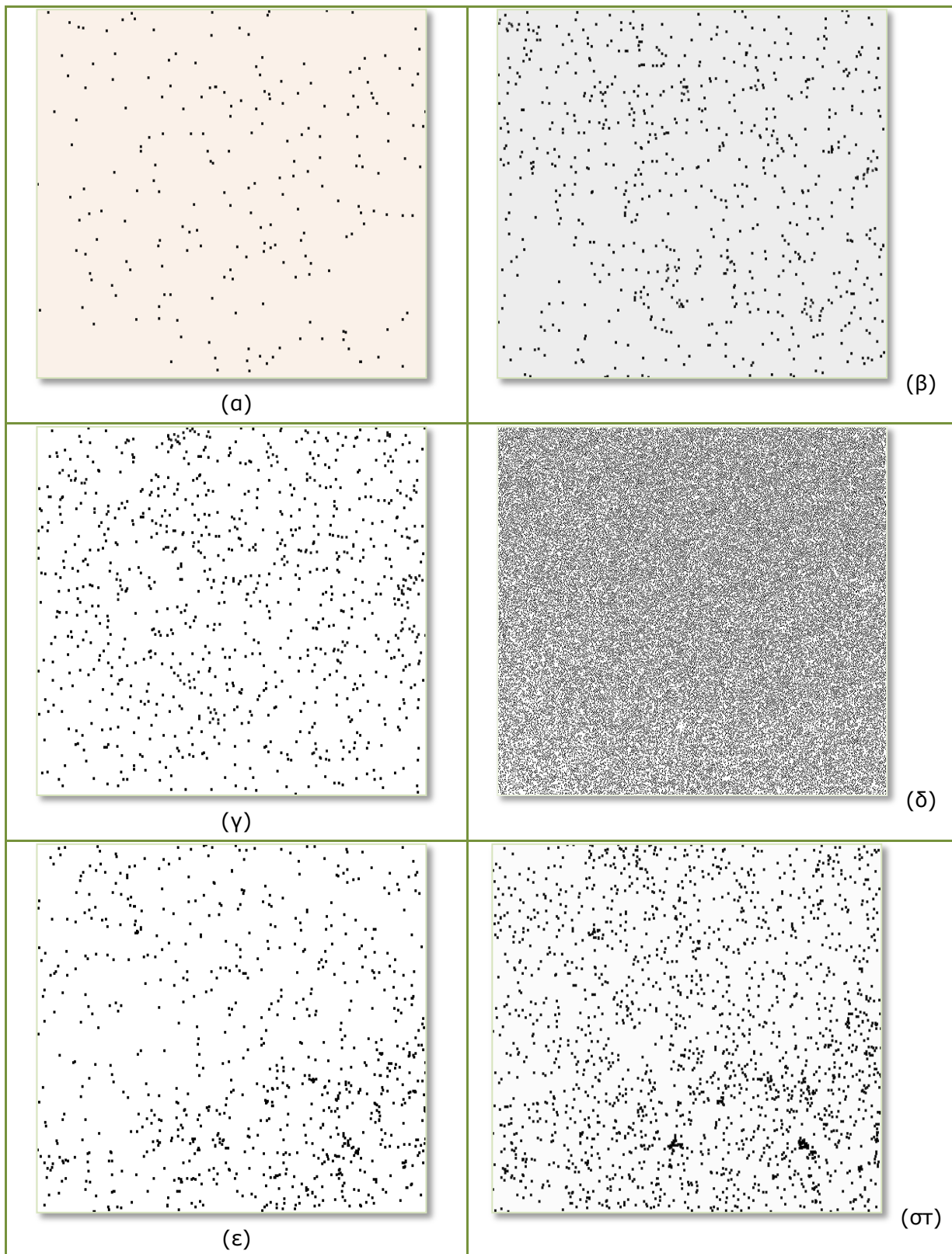
Η μέθοδος αυτή παρέχει τη δυνατότητα προσδιορισμού των ατομικών ειδών που βρίσκονται στην επιφάνεια του μετάλλου. Συνεπώς η ύπαρξη ατόμων άνθρακα και αζώτου αποτελεί ισχυρή ένδειξη της παρουσίας αναστολέα στην μεταλλική επιφάνεια.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 7.7, η ύπαρξη αζώτου και άνθρακα επιβεβαιώνεται από την ύπαρξη των αντίστοιχων κορυφών.

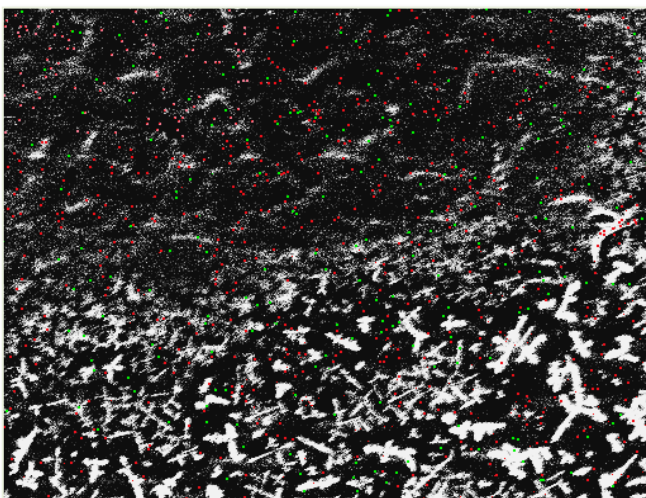


Σχήμα 7.7: Στοιχειακή χαρτογράφηση και διάγραμμα στοιχειακής ανάλυσης δοκιμίου χάλυβα εμβαπτισμένου σε 4% VpCl σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο.

Η παρουσία των στοιχείων αυτών στην επιφάνεια του μετάλλου αποδεικνύεται και από τα σχήματα 7.8 και 7.9. Στο σχήμα 7.9 οι κόκκοι πράσινου χρώματος φανερώσουν την ύπαρξη αλλά και την κατανομή των ατόμων αζώτου στην μεταλλική επιφάνεια ενώ οι κόκκοι κόκκινου χρώματος αντίστοιχα των ατόμων άνθρακα.



Σχήμα 7.8: Στοιχειακή χαρτογράφηση: (α) Αζώτου, (β) Άνθρακα, (γ) Οξυγόνου, (δ) Σιδήρου, (ε) Νατρίου, (στ) Χλωρίου, για το δοκίμιο του σχήματος 7.7.



Σχήμα 7.9 : Δοκίμιο χάλυβα (σχ.7.7) με στοιχειακή χαρτογράφηση αζώτου και άνθρακα.

7.3 1ο ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Η πόλωση του σιδήρου σε υδατικά διαλύματα NaCl 3,5% κ.ο που περιέχουν αναστολέα $VpCl$ εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αναστολέα. Αύξηση της συγκέντρωσης του αναστολέα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του εύρους δυναμικών όπου παρεμποδίζεται η ηλεκτροδιάλυση της μεταλλικής επιφάνειας. Συνεπώς, στη περίπτωση αυτή ο αναστολέας προσροφάται στο μέταλλο μειώνοντας την ενεργή επιφάνειά του.

Ο υπολογισμός της εκτίμησης του βαθμού προστασίας, μέσω του πειραματικού προσδιορισμού του ρεύματος διάβρωσης δείχνει ότι η μέγιστη προστασία παρατηρείται για συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα μεταξύ 3% - 4% κ.ο. Η μέγιστη προστασία για τις παραπάνω συγκεντρώσεις διαπιστώνεται και μέσω του υπολογισμού της αντίστασης πόλωσης με την τεχνική της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης αλλά και με μικροσκοπική παρατήρηση δοκιμίων, εμβαπτισμένων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα του αναστολέα για 72 ώρες.

Τέλος, ο υπολογισμός του βαθμού κάλυψης της μεταλλικής επιφάνειας από τον αναστολέα μέσω των μεγεθών που προέκυψαν από την τεχνική της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης και η μελέτη της εξάρτησής του από τη συγκέντρωση του αναστολέα αποδεικνύει ότι η εξάρτηση αυτή είναι γραμμική και η προσρόφηση υπακούει την ισόθερμη Langmuir.

Το συμπέρασμα αυτό μας οδηγεί στο μηχανισμό σχηματισμού ενός μονομοριακού στρώματος αναστολέα στην μεταλλική επιφάνεια το οποίο δρα προστατευτικά έναντι της διάβρωσης. Η παρουσία του αναστολέα στην μεταλλική επιφάνεια ακόμη και μετά 72 ώρες εμβάπτισης στο διαβρωτικό περιβάλλον επιβεβαιώθηκε από τα αποτελέσματα της μεθόδου της στοιχειακής χαρτογράφησης των δοκιμίων χάλυβα.

ΕΝΟΤΗΤΑ 8

ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

8. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η μελέτη της ανθεκτικότητας των οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν πτητικούς αναστολείς διάβρωσης μέσω της εκτίμησης των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων.

Ειδικότερα προσδιορίστηκε η διαπερατότητα σε υδρατμούς και η υδατοπερατότητα επικαλύψεων VCI και VCIN σε διαφορετικές συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα.

Επίσης εξετάστηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των δύο αυτών επικαλύψεων και ειδικότερα η πρόσφυσή τους στη μεταλλική επιφάνεια με τη μέθοδο της σταυροειδούς χάραξης και τη μέθοδο pull off καθώς και η ολκιμότητα με τη μέθοδο αντοχής σε κάμψη με conical mandrel.

8.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ

Τα συστήματα επικαλύψεων που εκτιμήθηκαν είναι τα VCI και VCIN, τα οποία περιέχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα διάβρωσης στη σύστασή τους (0% , 0.5%, 1%, 2%, 3% και 4%). Για όλες τις δοκιμές ακολουθήθηκαν τα αντίστοιχα πρότυπα.

8.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

8.2.1 Προσδιορισμός της διαπερατότητας σε υδρατμούς

Η διαπερατότητα σε υδρατμούς (Water vapour diffusion) προσδιορίστηκε σύμφωνα με τα πρότυπα EN ISO 7783-1^[155] και EN ISO 7783-2^[156].

Ακολουθήθηκε η μέθοδος του "ελεύθερου στρώματος" όπως περιγράφεται στην ενότητα 6.1.1.

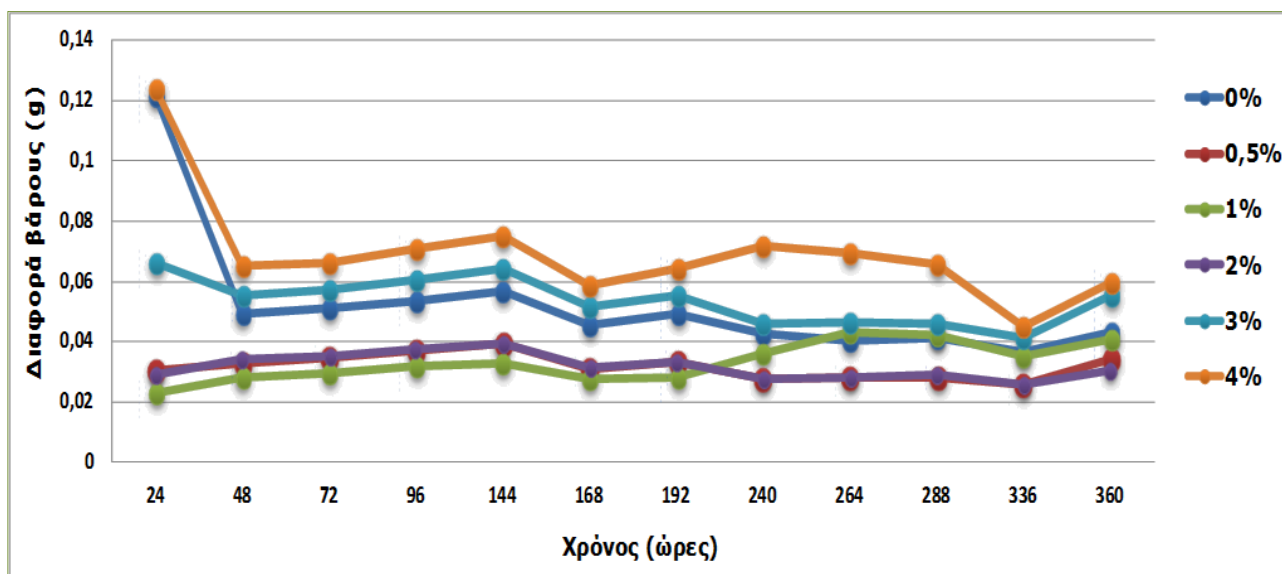
Στον πίνακα 8.1 δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, για τα δοκίμια με την επικάλυψη VCI με πτητικό αναστολέα , της μεταβολής του βάρους των δοκιμίων με τον χρόνο για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα. Αντίστοιχα, στον πίνακα 8.2 δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα δοκίμια με την επικάλυψη VCIN με πτητικό αναστολέα. Οι τιμές αυτές είναι η διαφορά βάρους των δοκιμίων μετρημένη ανά 24 ώρες.

Στο σχήμα 8.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα της μεταβολής του βάρους με το χρόνο για τα δοκίμια με επικάλυψη VCI με αναστολέα, για συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα 0% , 0.5%, 1%, 2%, 3% και 4%.

Αντίστοιχα στο σχήμα 8.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα της μεταβολής του βάρους με το χρόνο για τα δοκίμια με επικάλυψη VCIN με αναστολέα, για συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα 0% , 0.5%, 1%, 2%, 3% και 4%.

Πίνακας 8.1: Μετρήσεις μεταβολής του βάρους με το χρόνο, για τα δοκίμια με επικάλυψη VCI με αναστολέα

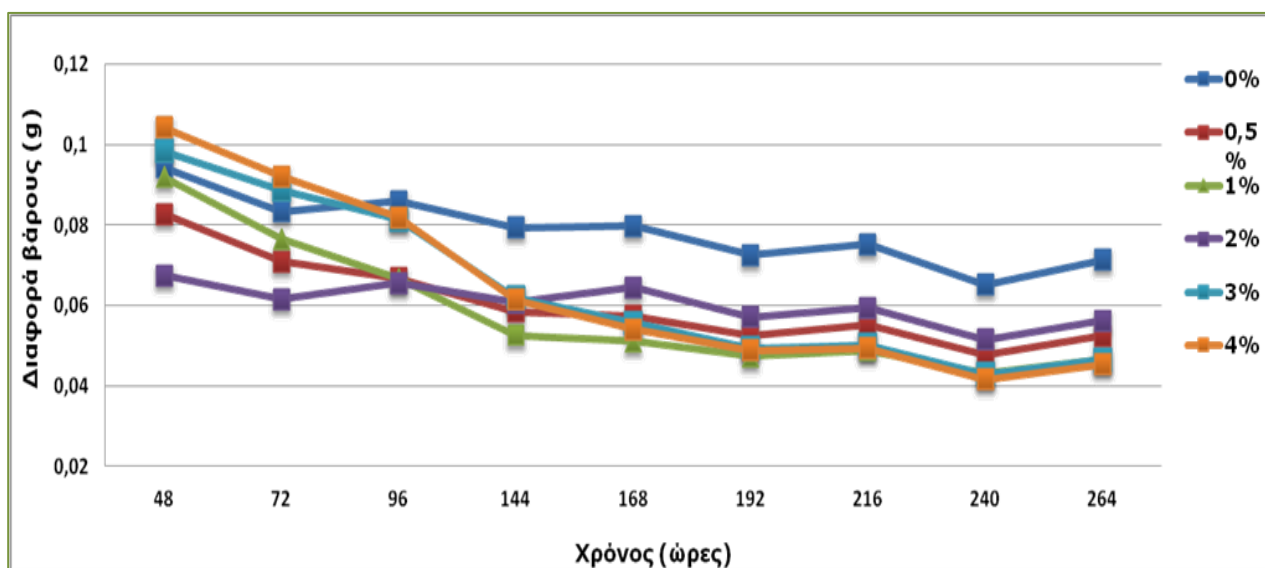
| Χρόνος δοκιμής (ώρες) | Μεταβολή βάρους | | | | | |
|--------------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Συγκέντρωση πτητικού αναστολέα | | | | | |
| | 0% | 0,5% | 1% | 2% | 3% | 4% |
| 24 | 0,1214 | 0,0306 | 0,0229 | 0,0291 | 0,0663 | 0,1238 |
| 48 | 0,0494 | 0,0330 | 0,0282 | 0,0344 | 0,0553 | 0,0652 |
| 72 | 0,0511 | 0,0346 | 0,0293 | 0,0352 | 0,0572 | 0,0663 |
| 96 | 0,0534 | 0,0369 | 0,0318 | 0,0377 | 0,0605 | 0,0706 |
| 144 | 0,0568 | 0,0393 | 0,0330 | 0,0392 | 0,0640 | 0,0752 |
| 168 | 0,0454 | 0,0308 | 0,0278 | 0,0314 | 0,0515 | 0,0588 |
| 192 | 0,0491 | 0,0333 | 0,0281 | 0,0334 | 0,0553 | 0,0641 |
| 240 | 0,0425 | 0,0276 | 0,0361 | 0,0275 | 0,0461 | 0,0719 |
| 264 | 0,0405 | 0,0280 | 0,0432 | 0,0281 | 0,0462 | 0,0693 |
| 288 | 0,0410 | 0,0281 | 0,0420 | 0,0288 | 0,0458 | 0,0656 |
| 336 | 0,0366 | 0,0259 | 0,0351 | 0,0256 | 0,0412 | 0,0448 |
| 360 | 0,0429 | 0,0343 | 0,0407 | 0,0304 | 0,0552 | 0,0595 |



Σχήμα 8.1: Συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής του βάρους με το χρόνο για τα δοκίμια με επικάλυψη VCI με αναστολέα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα

Πίνακας 8.2: Μετρήσεις μεταβολής του βάρους με το χρόνο, για τα δοκίμια με επικάλυψη VCIN με αναστολέα

| Χρόνος δοκιμής (ώρες) | Μεταβολή βάρους | | | | | |
|--------------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Συγκέντρωση πτητικού αναστολέα | | | | | |
| | 0% | 0,5% | 1% | 2% | 3% | 4% |
| 24 | 0,1336 | 0,1384 | 0,1346 | 0,0910 | 0,1293 | 0,1347 |
| 48 | 0,0944 | 0,0827 | 0,0919 | 0,0675 | 0,0983 | 0,1043 |
| 72 | 0,0833 | 0,0709 | 0,0766 | 0,0615 | 0,0887 | 0,0920 |
| 96 | 0,0859 | 0,0668 | 0,0667 | 0,0655 | 0,0813 | 0,0819 |
| 144 | 0,0794 | 0,0585 | 0,0526 | 0,0608 | 0,062 | 0,0614 |
| 168 | 0,0798 | 0,0574 | 0,0511 | 0,0645 | 0,0556 | 0,0541 |
| 192 | 0,0725 | 0,0525 | 0,0474 | 0,0571 | 0,0494 | 0,0489 |
| 240 | 0,0752 | 0,0551 | 0,0488 | 0,0594 | 0,0502 | 0,0494 |
| 264 | 0,0652 | 0,0476 | 0,0431 | 0,0515 | 0,0429 | 0,0416 |



Σχήμα 8.2: Συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής του βάρους με το χρόνο για τα δοκίμια με επικάλυψη VCIN με αναστολέα, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα

Από τις τιμές ισορροπίας, τα σημεία εκείνα δηλαδή που η μεταβολή βάρους είναι σταθερή, υπολογίστηκε ο ρυθμός διαπερατότητας σε υδρατμούς, V , ($\text{g}/\text{m}^2 \text{ h}$) και

το πάχος στρώματος αέρα ισοδύναμης διάχυσης, s_d , (m), σύμφωνα με τους τύπους :

$$V = \frac{24 \times \Delta m}{A}$$

και $s_d = 0.84/V$.

Στον πίνακα 8.3 δίνονται οι τιμές των V και s_d για την επικάλυψη VCI σε όλες τις συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα και αντίστοιχα στον πίνακα 8.4 για την επικάλυψη VCIN.

Πίνακας 8.3: Τιμές ρυθμού διαπερατότητας σε υδρατμούς, V , και συντελεστή s_d για την επικάλυψη VCI για διάφορες συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα διάβρωσης.

| Συγκέντρωση αναστολέα (%) | Ρυθμός διαπερατότητας υδρατμών V ($g/m^2 h$) | Συντελεστής s_d (m) |
|---------------------------|--|-----------------------|
| 0 | 14,62 | 0,05750 |
| 0,5 | 9,87 | 0,08512 |
| 1 | 10,35 | 0,08141 |
| 2 | 9,95 | 0,08444 |
| 3 | 16,28 | 0,05159 |
| 4 | 23,46 | 0,03584 |

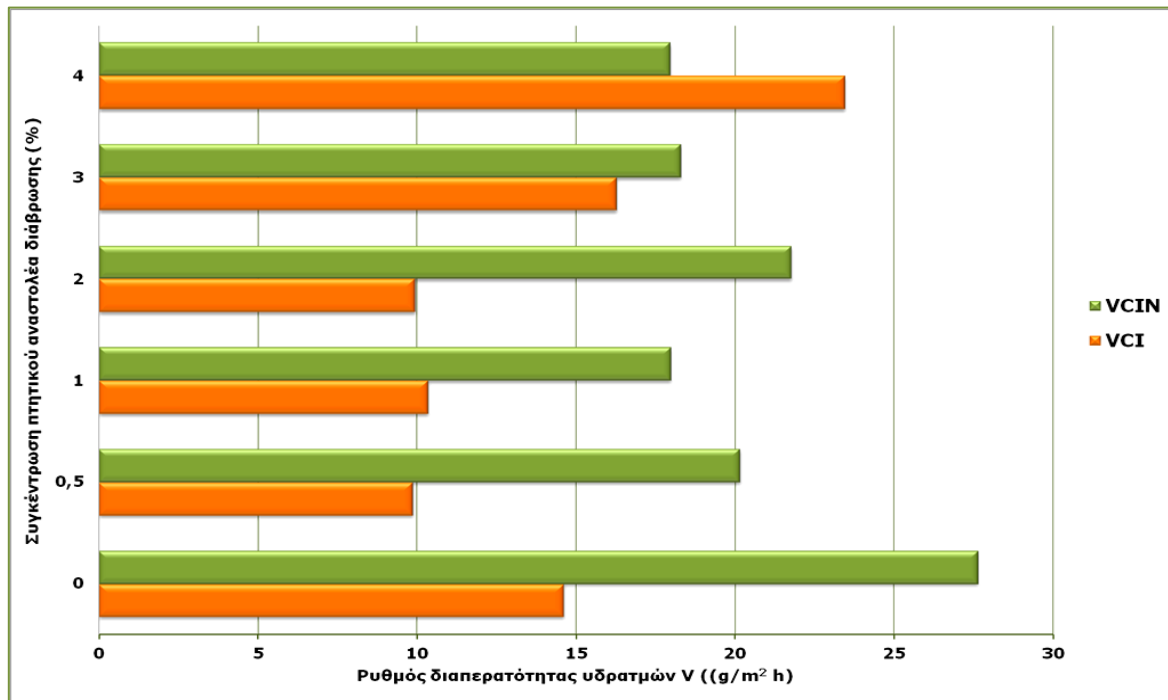
Πίνακας 8.4: Τιμές ρυθμού διαπερατότητας σε υδρατμούς, V , και συντελεστή s_d για την επικάλυψη VCIN, για διάφορες συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα διάβρωσης.

| Συγκέντρωση αναστολέα (%) | Ρυθμός διαπερατότητας υδρατμών V ($g/m^2 h$) | Συντελεστής s_d (m) |
|---------------------------|--|-----------------------|
| 0 | 25,8 | 0,0325 |
| 0,5 | 18,9 | 0,0445 |
| 1 | 16,8 | 0,0499 |
| 2 | 20,4 | 0,0413 |
| 3 | 17,2 | 0,0488 |
| 4 | 16,9 | 0,0497 |

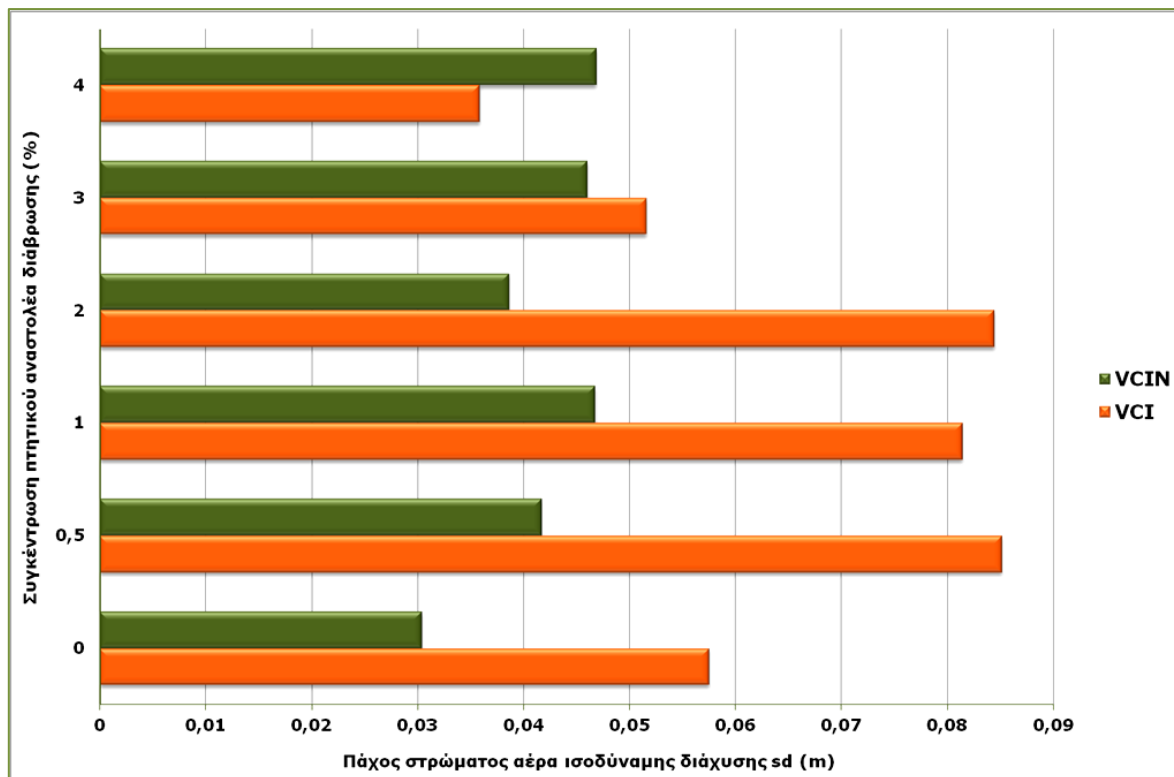
Στο σχήμα 8.3 απεικονίζεται το συγκριτικό διάγραμμα των τιμών του ρυθμού διαπερατότητας για τις δύο επικαλύψεις σε όλες τις συγκεντρώσεις αναστολέα.

Στο σχήμα 8.4 απεικονίζεται το συγκριτικό διάγραμμα των τιμών του συντελεστή s_d για τις δύο επικαλύψεις σε όλες τις συγκεντρώσεις αναστολέα.

Όπως προκύπτει από τις τιμές, για την οργανική επικάλυψη VCI, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του αναστολέα διάβρωσης αυξάνεται από 3% συγκέντρωση και πάνω ο ρυθμός διαπερατότητας σε υδρατμούς της επικάλυψης, ενώ για την επικάλυψη VCIN ο ρυθμός διαπερατότητας δείχνει πιθανή τάση μείωσης, με την αύξηση της συγκέντρωσης του αναστολέα διάβρωσης. Γενικά όμως οι διαφορές των τιμών και για τις δύο επικαλύψεις για τις διάφορες συγκεντρώσεις είναι μικρές και σύμφωνα με την κατάταξη του προτύπου (πιν. 6.1) και οι δύο επικαλύψεις ανήκουν στην τάξη I (υψηλή), δηλαδή διαθέτουν υψηλή διαπερατότητα σε υδρατμούς και επιτυγχάνουν υψηλή ποσότητα αποβολής υγρασίας



Σχήμα 8.3: Συγκριτικό διάγραμμα ρυθμού διαπερατότητας υδατμών V, για τις επικαλύψεις VCI και VCIN, για διάφορες συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα διάβρωσης.



Σχήμα 8.4: Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή s_d , για τις επικαλύψεις VCI και VCIN, για διάφορες συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα διάβρωσης.

8.2.2 Προσδιορισμός της υδατοπερατότητας

Η διαπερατότητα του νερού (Liquid water transmission) προσδιορίστηκε σύμφωνα με το πρότυπο EN 1062-3^[157] υπολογίζοντας τον συντελεστή υδατοαπορρόφησης w ($\text{kg}/\text{m}^2 \sqrt{24h}$) των επικαλύψεων όπως περιγράφεται στην ενότητα 6.1.2 αυτής της εργασίας.

Οι επικαλύψεις εφαρμόστηκαν σε δοκίμια ψημένου τεχνητού πωρόλιθου, διαστάσεων (21mm x 11mm x 2mm) ,διαδοχικά βάσει του προτύπου EN 1062-3 και είχαν πάχος ξηρού υμένα περίπου 200μm. Χρησιμοποιήθηκαν 3 δοκίμια για κάθε συγκέντρωση αναστολέα στις επικαλύψεις.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις συνθήκες που ορίζονται στο πρότυπο EN 1062-3. Από τις διαφορές βάρους στους τέσσερις χρονικούς κύκλους δοκιμών , όπως ορίζει το πρότυπο, υπολογίστηκε ο συντελεστής υδατοαπορρόφησης και προέκυψαν οι μέσοι όροι που παρουσιάζονται στους πίνακες 8.5 και 8.6.

Πίνακας 8.5: Μέσοι όροι των τιμών του συντελεστή υδατοαπορρόφησης w για την επικάλυψη VCI, για διαφορετικές συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα διάβρωσης

| Τύπος Επικάλυψης | Συντελεστής υδατοαπορρόφησης (w), 1 ^{ου} κύκλου ($\text{kg}/\text{m}^2 \sqrt{24h}$) | Συντελεστής υδατοαπορρόφησης (w), 2 ^{ου} κύκλου ($\text{kg}/\text{m}^2 \sqrt{24h}$) | Συντελεστής υδατοαπορρόφησης (w), 3 ^{ου} κύκλου ($\text{kg}/\text{m}^2 \sqrt{24h}$) | Συντελεστής υδατοαπορρόφησης (w), 4 ^{ου} κύκλου ($\text{kg}/\text{m}^2 \sqrt{24h}$) |
|------------------|--|--|--|--|
| VCI 0% | 0.081 | 0.050 | 0.046 | 0.044 |
| VCI 0.5% | 0.081 | 0.049 | 0.047 | 0.043 |
| VCI 1% | 0.080 | 0.049 | 0.047 | 0.044 |
| VCI 2% | 0.080 | 0.047 | 0.046 | 0.044 |
| VCI 3% | 0.079 | 0.048 | 0.045 | 0.042 |
| VCI 4% | 0.079 | 0.047 | 0.046 | 0.042 |

Βάσει της κατάταξης του EN 1062-1:

- Τάξη I(υψηλή): $w > 0.5$
- Τάξη II (μεσαία): w 0,1-0,5
- Τάξη III (χαμηλή): $w < 0,1$

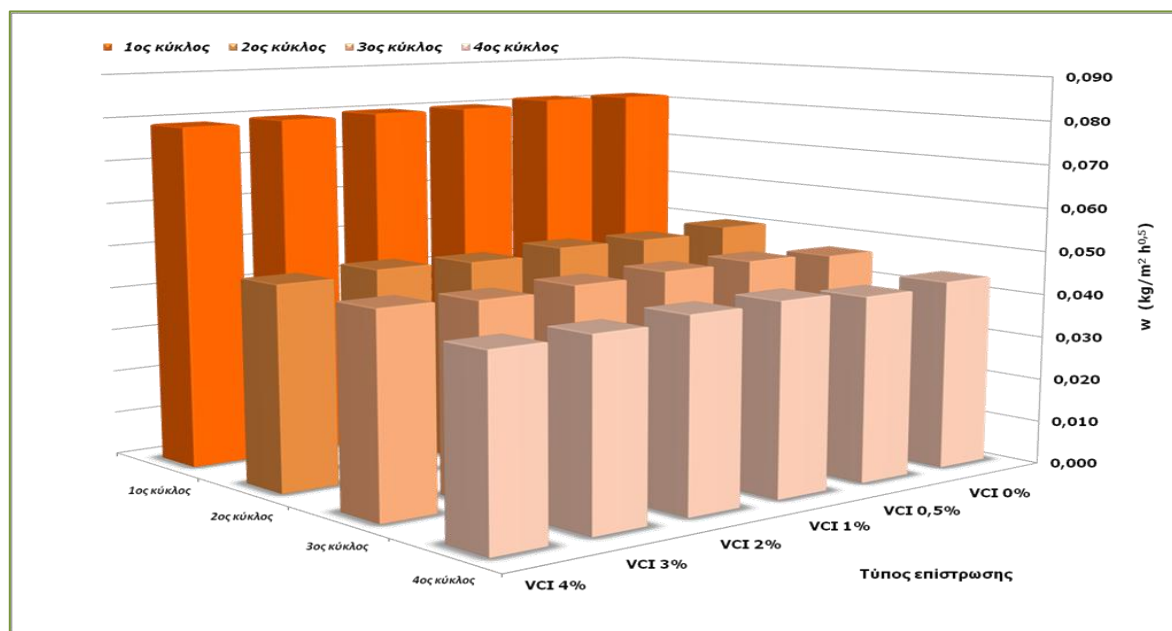
οι τιμές του συντελεστή υδατοαπορρόφησης (w) για την επικάλυψη VCI κρίνονται ως χαμηλές [Low-Class III, $<0,1$ ($\text{kg}/\text{m}^2 \sqrt{24h}$)], αποδεικνύοντας ότι το εξεταζόμενο υλικό διαθέτει χαμηλή υδατοαπορροφητικότητα.

Πίνακας 8.6: Μέσοι όροι των τιμών του συντελεστή υδατοαπορρόφησης w για την επικάλυψη VCIN, για διαφορετικές συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα διάβρωσης

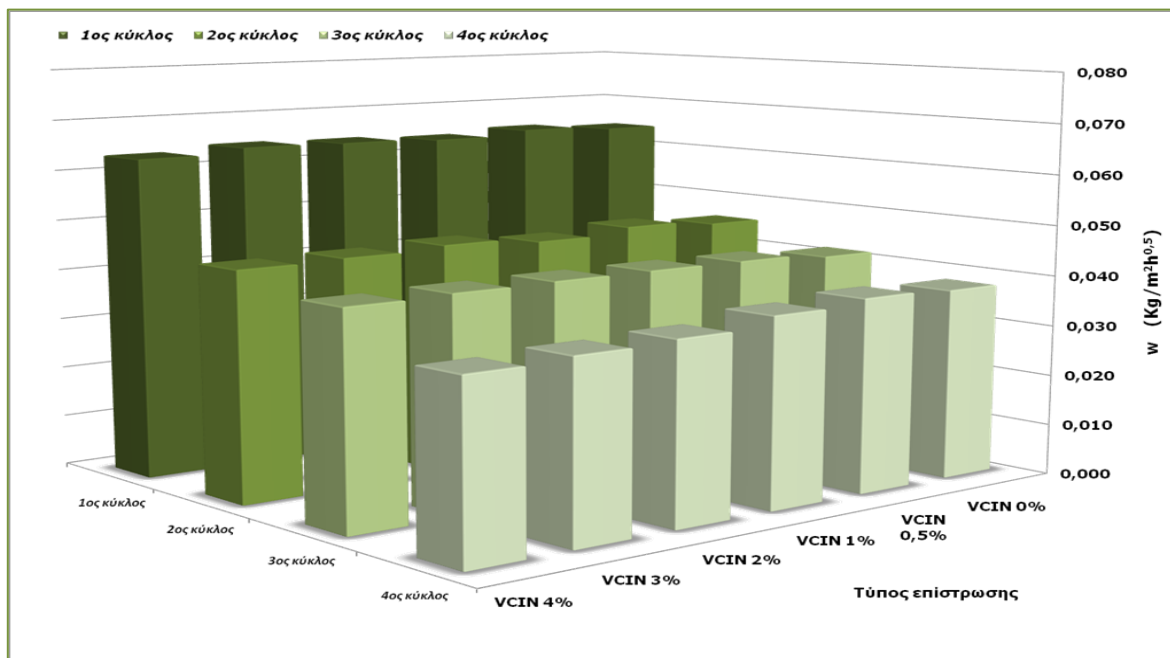
| Τύπος Επικάλυψης | Συντελεστής υδατοαπορρόφησης (w), 1 ^{ου} κύκλου ($\text{kg}/\text{m}^2 \sqrt{24h}$) | Συντελεστής υδατοαπορρόφησης (w), 2 ^{ου} κύκλου ($\text{kg}/\text{m}^2 \sqrt{24h}$) | Συντελεστής υδατοαπορρόφησης (w), 3 ^{ου} κύκλου ($\text{kg}/\text{m}^2 \sqrt{24h}$) | Συντελεστής υδατοαπορρόφησης (w), 4 ^{ου} κύκλου ($\text{kg}/\text{m}^2 \sqrt{24h}$) |
|------------------|--|--|--|--|
| VCIN 0% | 0.064 | 0.045 | 0.041 | 0.038 |
| VCIN 0.5% | 0.065 | 0.046 | 0.042 | 0.038 |
| VCIN 1% | 0.064 | 0.045 | 0.042 | 0.037 |
| VCIN 2% | 0.064 | 0.046 | 0.042 | 0.035 |
| VCIN 3% | 0.065 | 0.045 | 0.042 | 0.035 |
| VCIN 4% | 0.063 | 0.045 | 0.042 | 0.034 |

Βάσει της κατάταξης του EN 1062-1, οι τιμές του συντελεστή υδατοαπορρόφησης (w) για την επικάλυψη VCIN κρίνονται ως χαμηλές [Low-Class III, $<0,1 (\text{kg}/\text{m}^2 \sqrt{24h})$], αποδεικνύοντας ότι το εξεταζόμενο υλικό διαθέτει χαμηλή υδατοαπορροφητικότητα.

Στα σχήματα 8.5 και 8.6 παρουσιάζεται συγκριτικά η συμπεριφορά των δύο επικαλύψεων στις διαφορετικές συγκεντρώσεις αναστολέα κατά τη δοκιμή της υδατοπερατότητας.



Σχήμα 8.5: Συγκριτικό διάγραμμα συντελεστή υδατοαπορρόφησης w , για την επικάλυψη VCI, για διαφορετικές συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα διάβρωσης



Σχήμα 8.6: Συγκριτικό διάγραμμα συντελεστή υδατοαπορρόφησης w , για την επικάλυψη VCIN, για διαφορετικές συγκεντρώσεις πηκτικού αναστολέα διάβρωσης

Όπως προκύπτει από τις τιμές του συντελεστή υδατοαπορρόφησης, η προσθήκη του αναστολέα δεν επηρεάζει ουσιαστικά τη συμπεριφορά των επικαλύψεων όσο αφορά τη διαπερατότητα του νερού.

Από την κατάταξη του προτύπου προκύπτει ότι και οι δύο επικαλύψεις διαθέτουν χαμηλή υδατοαπορροφητικότητα με ελάχιστα χαμηλότερη αυτή της επικάλυψης VCIN.

8.2.3 Εκτίμηση της πρόσφυσης των επικαλύψεων με τη δοκιμή της σταυροειδούς χάραξης (Cross cut test)

Η δοκιμή της σταυροειδούς χάραξης για την εκτίμηση της πρόσφυσης της επικάλυψης στο υπόστρωμα πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο ISO 2409: 1992(E)^[159] όπως περιγράφεται στην ενότητα 6.1.3 της εργασίας αυτής.

Η πρόσφυση εκτιμήθηκε για τις επικαλύψεις: VCI και VCIN για συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα 0% , 0.5%, 1%, 2%, 3% και 4%, και για την επικάλυψη με συμβατικό αστάρι ΑΣ μετά από εμβάπτιση των επικαλυμμένων δοκιμίων σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο για συνολικό χρονικό διάστημα 15 ημερών. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε χρόνους 0, 7 και 15 ημερών.

Για τις μετρήσεις αυτές επιλέχθηκαν 3 δοκίμια από κάθε είδος επικάλυψης. Για τη χάραξη χρησιμοποιήθηκε ειδικό όργανο της εταιρείας Erichsen (model 295/I, D-5870 Hemer) (Εικόνα 6.2) που φέρει κοπτικούς τροχούς με μεταξύ τους απόσταση από 1 έως 4 mm. Δεδομένου ότι για πάχος επιστρώματος περίπου 60μm και υπόστρωμα χάλυβα, η απόσταση των κοπτικών τροχών που προτείνεται είναι ίση προς 1mm, στις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκε η συγκεκριμένη απόσταση για τις επικαλύψεις.

Στα δοκίμια πραγματοποιήθηκε και η επιπρόσθετη δοκιμή της αποκόλλησης διαφανούς ταινίας. Και στις δύο περιπτώσεις ακολούθησε έλεγχος της εμφάνισης της επιφάνειας και σύγκριση με την κατάταξη του πρότυπου (Πίνακας 6.3).

Πίνακας 8.7: Αποτελέσματα δοκιμής σταυροειδούς χάραξης

| Είδος δοκιμίου | Χρόνος t=0 | Χρόνος t=7ημέρες | Χρόνος t= 15 ημέρες |
|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | (A) πριν την ταινία / (B) μετά | (A) πριν την ταινία / (B) μετά | (A) πριν την ταινία / (B) μετά |
| VCI 0% | 0 / 0 | 3 / 4 | 4 / 5 |
| VCI 0.5% | 0 / 0 | 3 / 4 | 4 / 5 |
| VCI 1% | 0 / 0 | 2 / 4 | 4 / 5 |
| VCI 2% | 0 / 0 | 3 / 5 | 4 / 5 |
| VCI 3% | 0 / 0 | 3 / 5 | 4 / 5 |
| VCI 4% | 0 / 0 | 3 / 5 | 5 / 5 |
| VCIN 0% | 0 / 0 | 1 / 1 | 1 / 2 |
| VCIN 0.5% | 0 / 0 | 1 / 1 | 1 / 2 |
| VCIN 1% | 0 / 0 | 1 / 1 | 2 / 2 |
| VCIN 2% | 0 / 0 | 2 / 2 | 2 / 3 |
| VCIN 3% | 0 / 0 | 2 / 2 | 3 / 4 |
| VCIN 4% | 0 / 0 | 2 / 3 | 3 / 4 |
| ΑΣ | 0 / 0 | 4 / 5 | 4 / 5 |

Από τον πίνακα 8.7 και σύμφωνα με την κατάταξη του πίν.6.3 προκύπτει ότι για το χρόνο t=0 κανένα από τα τετράγωνα του δικτυώματος δεν αποσπάστηκε μετά τη δοκιμή της σταυροειδούς χάραξης και τη δοκιμή της ταινίας. Επομένως όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια με VCI και VCIN εμφάνισαν άριστη συμπεριφορά όσον αφορά την πρόσφυσή τους με το χάλυβα παρά την ευαισθησία στη χάραξη που αναφέρεται^[59] ότι παρουσιάζει η αλκυδική ρητίνη

στυρενίου. Αντίστοιχα άριστη συμπεριφορά εμφάνισαν και τα δοκίμια με επικάλυψη αντιδιαβρωτικού ασταριού.

Μετά την έκθεση 7 ημερών στο διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο, παρατηρείται ότι η επικάλυψη VCI εμφανίζει μέτρια έως μικρή πρόσφυση και σύμφωνα με το πρότυπο για τη κατηγορία 3 όπου κατατάσσεται, έχει επηρεαστεί ένα ποσοστό 15-35% της επιφάνειας, μετά δε τη δοκιμή της αποκόλλησης της ταινίας κατατάσσεται στην κατηγορία 4 με αποφλοίωση περίπου 65%.

Η επικάλυψη VCIN εμφανίζει πολύ καλή πρόσφυση έως αρκετά καλή και με την επιπρόσθετη δοκιμή.

Η επικάλυψη ΑΣ εμφανίζει πολύ μικρή πρόσφυση (κατηγορία 4) και αποφλοίωση μεγαλύτερη του 65% (κατηγορία 5) με την επιπρόσθετη δοκιμή της ταινίας.

Μετά την έκθεση 15 ημερών στο διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο, παρατηρείται ότι η επικάλυψη VCI εμφανίζει πολύ μικρή πρόσφυση(κατ.4), μετά δε τη δοκιμή της αποκόλλησης της ταινίας η αποφλοίωση είναι μεγαλύτερη του 80%.

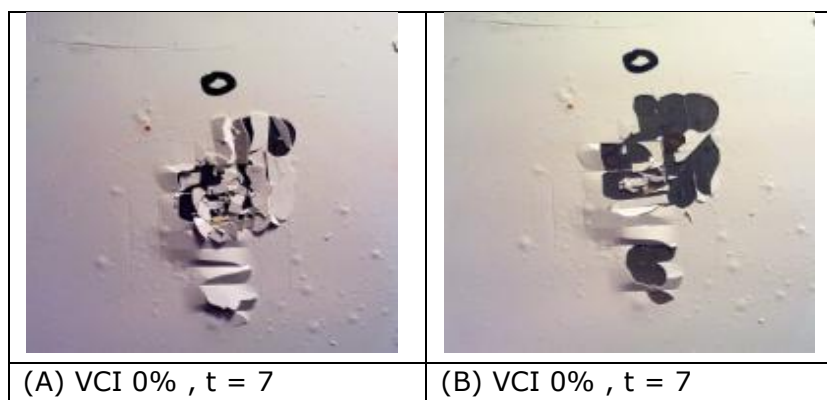
Η επικάλυψη VCIN εμφανίζει αρκετά καλή πρόσφυση έως μέτρια και με την επιπρόσθετη δοκιμή στις συγκεντρώσεις αναστολέα 3% και 4% πολύ μικρή.







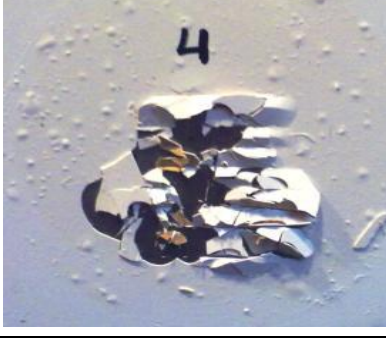

Η επικάλυψη ΑΣ εμφανίζει πολύ μικρή πρόσφυση και αποφλοίωση μεγαλύτερη του 65% με την επιπρόσθετη δοκιμή της ταινίας.

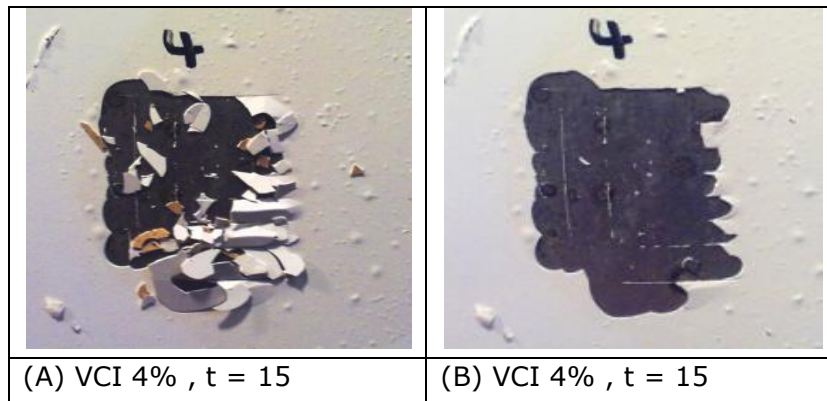
Η παραπάνω εμφανιζόμενη συμπεριφορά των επικαλύψεων που εξετάστηκαν, δηλαδή η μείωση της ικανότητας πρόσφυσης, συναρτήσεϊ του χρόνου παραμονής στο διαβρωτικό περιβάλλον του NaCl 3.5% κ.ο, δείχνει την έντονη επίδραση του περιβάλλοντος στις δυνάμεις που είχαν αναπτυχθεί μεταξύ της επικάλυψης και της μεταλλικής επιφάνειας.

Είναι γνωστό ότι η δύναμη πρόσφυσης είναι ένα μέτρο του βαθμού έλξης μεταξύ του επιστρώματος και του υποστρώματος. Η διαβρεξιμότητα και οι λοιποί διαβρωτικοί παράγοντες επηρεάζουν τις διεπιφανειακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των επικαλύψεων και των επιφανειών στις οποίες έχουν αυτά εφαρμοστεί, με αποτέλεσμα την μείωση αυτών των δυνάμεων και την αστοχία της επικάλυψης κάτω από αντίστοιχες συνθήκες ^[54].

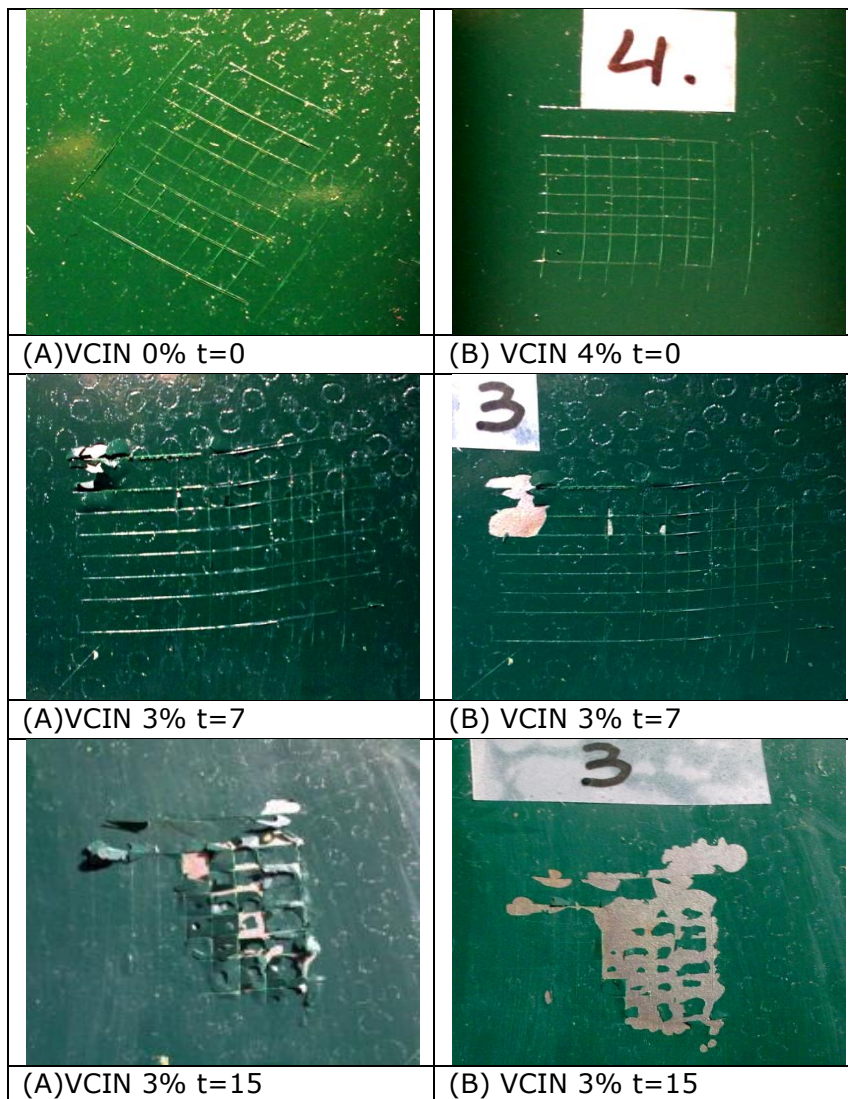
Στις εικόνες 8.1, 8.2 και 8.3 φαίνονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα των δοκιμών για τις επικαλύψεις VCI, VCIN και ΑΣ σε επιλεγμένες συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα διάβρωσης με (Α) και (Β) πριν και μετά αντίστοιχα την αποκόλληση της ταινίας.

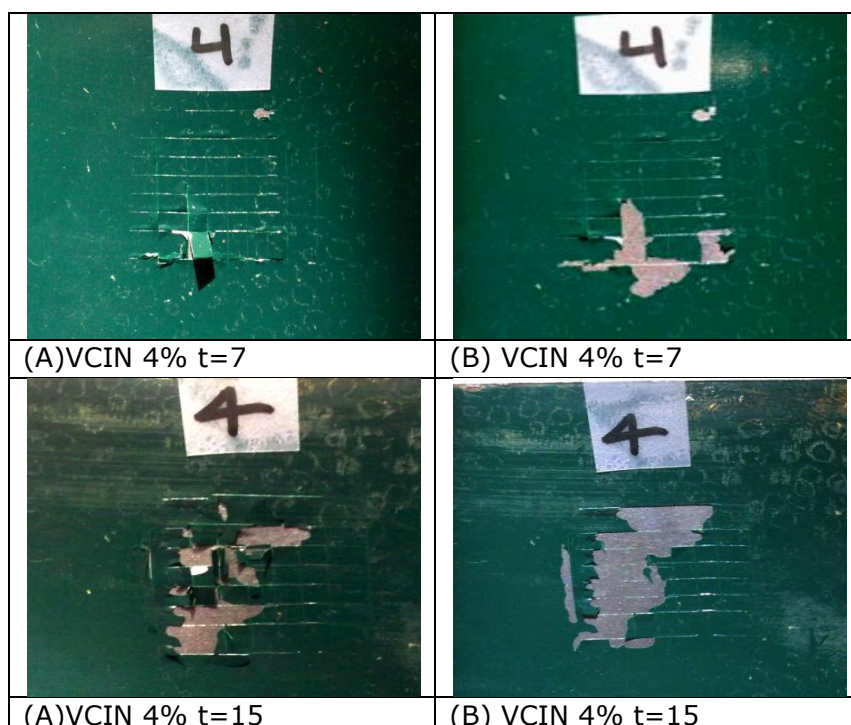


| | |
|---|--|
|  |  |
| <p>(A) VCI 0% , t = 15</p> | <p>(B) VCI 0% , t = 15</p> |
|  |  |
| <p>(A) VCI 3% , t = 7</p> | <p>(B) VCI 3% , t = 7</p> |
|  |  |
| <p>(A) VCI 3% , t = 15</p> | <p>(B) VCI 3% , t = 15</p> |
|  |  |
| <p>(A) VCI 4% , t = 7</p> | <p>(B) VCI 4% , t = 7</p> |

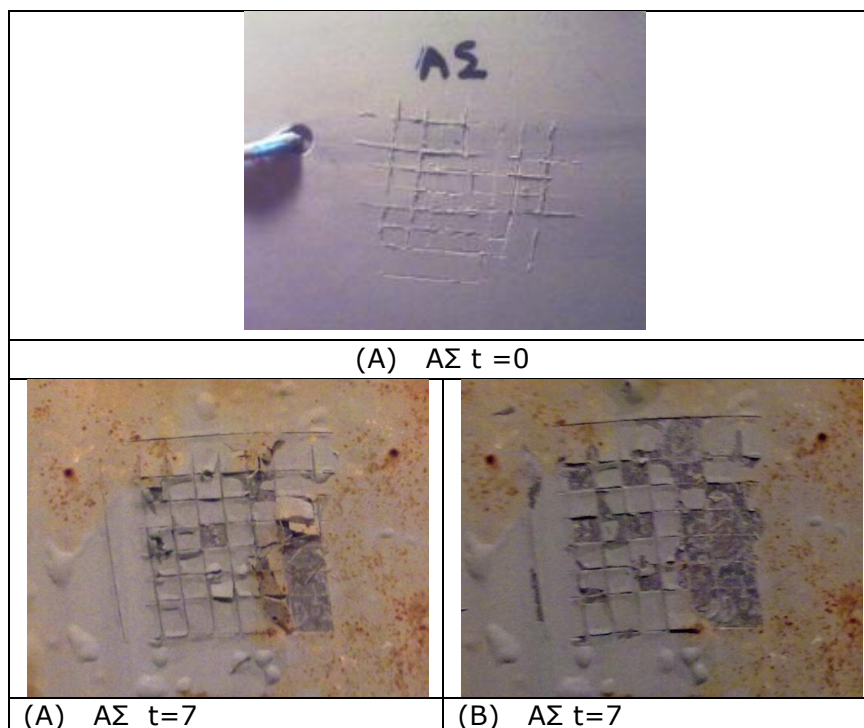


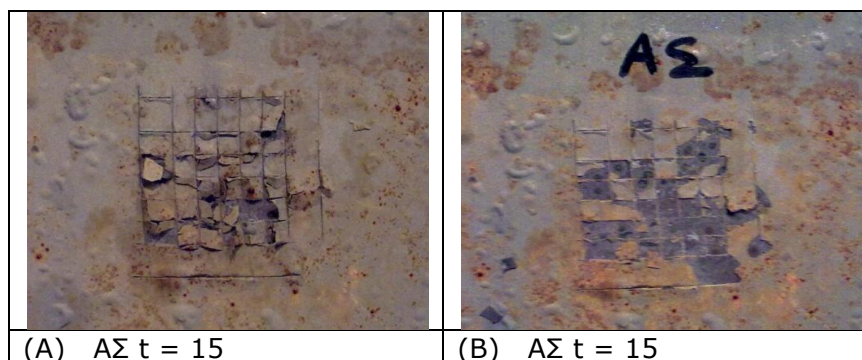
Εικόνα 8.1: Ενδεικτικές φωτογραφίες των αποτελεσμάτων της δοκιμής cross cut (A) και της επιπρόσθετης δοκιμής (B), για την επικάλυψη VCI με συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα 0%, 3% και 4%.





Εικόνα 8.2: Ενδεικτικές φωτογραφίες των αποτελεσμάτων της δοκιμής cross cut (A) και της επιπρόσθετης δοκιμής (B), για την επικάλυψη VCIN με συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα 0%, 3% και 4%.





Εικόνα 8.3: Ενδεικτικές φωτογραφίες των αποτελεσμάτων της δοκιμής cross cut (A) και της επιπρόσθετης δοκιμής (B), για την επικάλυψη ΑΣ

8.2.4 Εκτίμηση της πρόσφυσης των επικαλύψεων μέσω της εφελκυστικής τάσης αποκόλλησης (Pull of test)

Ο προσδιορισμός της πρόσφυσης των επικαλύψεων με τη μέθοδο Pull-off πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο BS EN 24624:1993/ BS EN ISO 4624:2003^[160] όπως περιγράφεται στην ενότητα 6.1.4 της εργασίας αυτής.

Η πρόσφυση εκτιμήθηκε για τις επικαλύψεις VCI και VCIN για συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα 0% , 0.5%, 1%, 2%, 3% και 4%. Για τις μετρήσεις αυτές επιλέχθηκαν 3 δοκίμια χάλυβα από κάθε είδος επικάλυψης.

Χρησιμοποιήθηκε ειδική συσκευή Elcometer Model 106 Adhesion Tester, με την οποία ασκήθηκε κάθετη προς την επιφάνεια του δοκιμίου εφελκυστική τάση μέχρι αποκόλλησης των κυλίνδρων (εικ.6.3).

Η εκτίμηση των αποτελεσμάτων προκύπτει μέσω του πίνακα 8.8 (6.4) σύμφωνα με το προαναφερθέν πρότυπο.

Πίνακας 8.8: Κατάταξη αποτελεσμάτων δοκιμής pull-off σε επιστρώσεις

| Τάξη | Αποτέλεσμα |
|------|---|
| A | Ρήξη συνοχής του δοκιμίου |
| A/B | Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ δοκιμίου /πρώτης στρώσης επιχρίσματος |
| B | Ρήξη συνοχής πρώτης στρώσης |
| B/C | Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ πρώτης / δεύτερης στρώσης |
| -/Y | Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ τελικής στρώσης και κόλλας |
| Y | Ρήξη συνοχής της κόλλας |
| Y/Z | Ρήξη πρόσφυσης μεταξύ κόλλας και κυλίνδρου |

Στον πίνακα 8.9 δίνονται τα αποτελέσματα της δοκιμής για την επικάλυψη VCI στις διάφορες συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα. Στον πίνακα 8.10 δίνονται αντίστοιχα τα αποτελέσματα για την επικάλυψη VCIN.

Το αποτέλεσμα εκφράζεται σαν ποσοστό επί τοις εκατό της επιφάνειας και η μορφή ρήξης στο σύστημα που δοκιμάζεται, ως ρήξη πρόσφυσης, ρήξη συνοχής ή ρήξη πρόσφυσης /συνοχής.

Πίνακας 8.9: Αποτελέσματα δοκιμής pull of για την επικάλυψη VCI

| Τύπος επικάλυψης VCI | Μ.Ο πάχους υμένα (μm) | Μ.Ο Δύναμης αποκόλλησης (MPa) | Αξιολόγηση σύμφωνα με το πρότυπο BS EN ISO 4624:2003 |
|----------------------|-----------------------|-------------------------------|--|
| 0% | 33,03 | 1.32 | A/B 18% |
| 0.5% | 41,48 | 1.27 | A/B 59% |
| 1% | 40,16 | 1.25 | A/B 70% |
| 2% | 47,17 | 1.29 | A/B 72% |
| 3% | 40,17 | 1.37 | A/B 78% |
| 4% | 44,08 | 1.33 | A/B 88% |

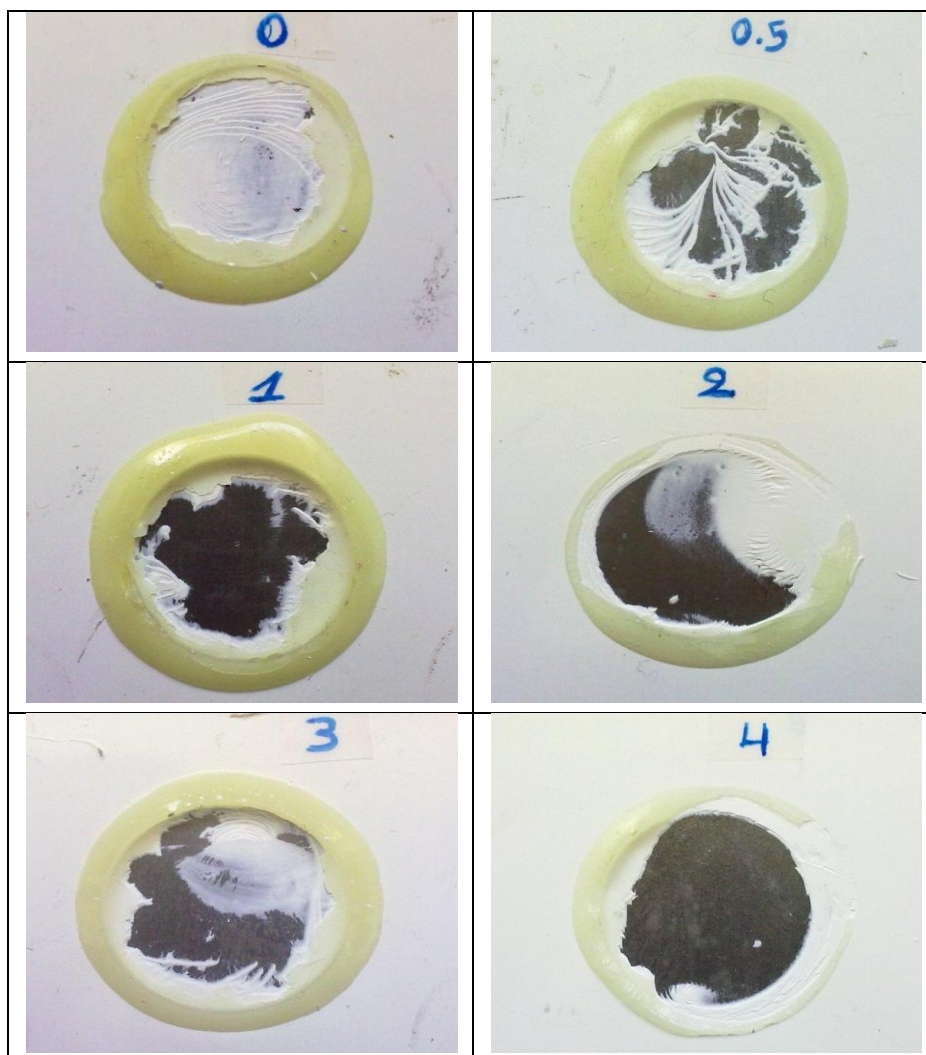
Πίνακας 8.10: Αποτελέσματα δοκιμής pull of για την επικάλυψη VCIN

| Τύπος επικάλυψης VCIN | Μ.Ο πάχους υμένα (μm) | Μ.Ο Δύναμης αποκόλλησης (MPa) | Αξιολόγηση σύμφωνα με το πρότυπο BS EN ISO 4624:2003 |
|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|--|
| 0% | 36.93 | 1,27 | A/B 93% |
| 0.5% | 36.89 | 1,40 | A/B 88% |
| 1% | 37.63 | 1,27 | A/B 90% |
| 2% | 38.67 | 1,27 | A/B 73% |
| 3% | 38.44 | 1,30 | A/B 70% |
| 4% | 37.56 | 1,23 | A/B 93% |

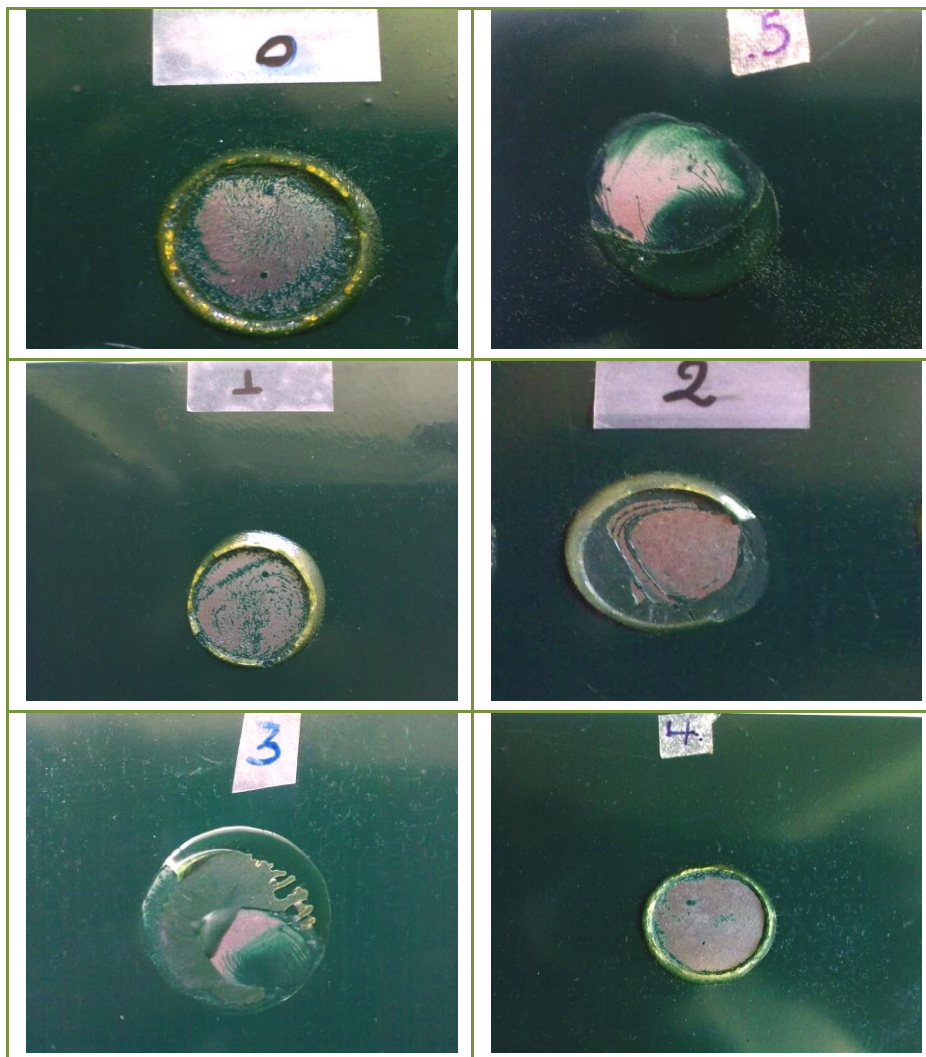
Ο μέσος όρος της δύναμης αποκόλλησης των επικαλύψεων VCI όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 8.9 δεν έχει σημαντικές διαφορές με την αύξηση της περιεκτικότητας σε πτητικό αναστολέα, αντίθετα με το ποσοστό αποκόλλησης το οποίο αυξάνεται ελαφρά με την αύξησή της. Αυτό δείχνει ότι η παρουσία του μονομοριακού στρώματος του πτητικού αναστολέα στη διεπιφάνεια επικάλυψης και μεταλλικής επιφάνειας πιθανά επηρεάζει την πρόσφυση της επικάλυψης με την επιφάνεια.

Τα αποτελέσματα του πίνακα 8.10 για τον μέσο όρο της δύναμης αποκόλλησης δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερη διαφοροποίηση μεταξύ τους, ενώ το ποσοστό αποκόλλησης εξαρχής παρουσιάζεται αυξημένο πιθανά από την διαφορετική σύσταση της επικάλυψης VCIN από την προσθήκη του άλατος ψευδαργύρου.

Στις εικόνες 8.5 και 8.6 παρουσιάζονται φωτογραφίες των αποτελεσμάτων της δοκιμής για τις επικαλύψεις VCI και VCIN.



Εικόνα 8.5: Ενδεικτικές φωτογραφίες των αποτελεσμάτων της δοκιμής pull of για την επικάλυψη VCI με συγκεντρώσεις πηθητικού αναστολέα 0%, 0.5%, 1%, 2%, 3% και 4%.



Εικόνα 8.6: Ενδεικτικές φωτογραφίες των αποτελεσμάτων της δοκιμής pull of για την επικάλυψη VCIN με συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα 0%, 0.5%, 1%, 2%, 3% και 4%.

8.2.5 Αντοχή σε κάμψη (Bending –Conical mandrel)

Η εκτίμηση της ολκιμότητας και της πρόσφυσης πραγματοποιήθηκε με την αξιολόγηση της αντίστασης των επικαλύψεων στις ρηγματώσεις ή την αποκόλλησή τους από ένα μεταλλικό υπόστρωμα όταν υπόκεινται σε κάμψη πίεσης σύμφωνα με το πρότυπο ISO 6860:1994E^[161] όπως περιγράφεται στην ενότητα 6.1.5 αυτής της εργασίας.

Εκτιμήθηκαν οι επικαλύψεις: VCI και VCIN για συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα 0% , 0.5%, 1%, 2%, 3% και 4%. Οι επικαλύψεις είχαν πάχος ξηρού υμένα $\sim 35 \pm 5 \mu\text{m}$.

Για την δοκιμή αυτή χρησιμοποιήθηκαν 3 δοκίμια αλουμινίου για κάθε κατηγορία επικάλυψης.

Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή Conical Mandrel Bend tester, Simex (εικ. 6.4).

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται με οπτική παρατήρηση για ρωγμές ή αποκόλληση του επιστρώματος. Στην περίπτωση ρωγμών μετράται το μήκος της ρωγμής.

Τα αποτελέσματα για την επικάλυψη VCI δίνονται στον πίνακα 8.11 και για την επικάλυψη VCIN στον πίνακα 8.12. Ενδεικτικές φωτογραφίες των επιστρωμένων δοκιμών μετά τη δοκιμή παρουσιάζονται στις εικόνες 8.7 και 8.8.

Οι επικαλύψεις που περιέχουν αλκυδικές ρητίνες παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι έχουν καλή ελαστικότητα^[54,55]. Η αλκυδική ρητίνη που περιέχουν οι επικαλύψεις VCI και VCIN είναι μικρού μήκους ελαίου με χαμηλότερη ελαστικότητα φιλμ σε σύγκριση με τις αλκυδικές ρητίνες που περιέχουν έλαια μεγάλου μήκους και όμως τα αποτελέσματα για τις παραπάνω επικαλύψεις δείχνουν καλή συμπεριφορά.

Πίνακας 8.11: Αποτελέσματα δοκιμής αντοχής σε κάμψη για την επικάλυψη VCI σε διαφορετικές συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα διάβρωσης

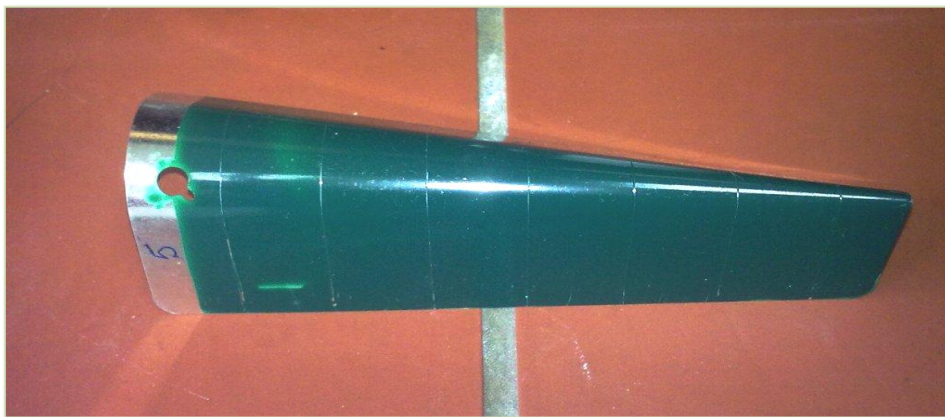
| Τύπος επικάλυψης VCI | Αποτελέσματα |
|----------------------|----------------|
| 0% | Μη ρηγματωμένα |
| 0,5% | Μη ρηγματωμένα |
| 1% | Μη ρηγματωμένα |
| 2% | Μη ρηγματωμένα |
| 3% | Μη ρηγματωμένα |
| 4% | Μη ρηγματωμένα |



Εικόνα 8.7: Δοκίμιο επικαλυμμένο με VCI 0.5%

Πίνακας 8.11: Αποτελέσματα δοκιμής αντοχής σε κάμψη για την επικάλυψη VCIN σε διαφορετικές συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα διάβρωσης

| Τύπος επικάλυψης VCIN | Αποτελέσματα |
|-----------------------|----------------|
| 0% | Μη ρηγματωμένα |
| 0,5% | Μη ρηγματωμένα |
| 1% | Μη ρηγματωμένα |
| 2% | Μη ρηγματωμένα |
| 3% | Μη ρηγματωμένα |
| 4% | Μη ρηγματωμένα |



Εικόνα 8.8: Δοκίμιο επικαλυμμένο με VCIN 0.5%

8.3 2^ο ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Όπως προκύπτει από τις σχετικές μετρήσεις η συμπεριφορά τόσο των επικαλύψεων VCI όσο και των VCIN, ως προς τη διαπερατότητα υδρατμών όσο και ως προς την υδατοπερατότητα, είναι καλή με ή χωρίς αναστολέα διάβρωσης κατά συνέπεια η προσθήκη του αναστολέα διάβρωσης δεν μεταβάλλει ουσιαστικά τις ιδιότητες αυτές.

Η πρόσφυση των δύο επικαλύψεων VCI και VCIN με το μεταλλικό υπόστρωμα με ή χωρίς αναστολέα, πριν την έκθεσή τους σε διαβρωτικό περιβάλλον, ήταν πολύ καλή όπως προέκυψε από την εφαρμογή της μεθόδου cross cut. Παρόμοια συμπεριφορά εμφάνισαν και τα δοκίμια με επικάλυψη αντιδιαβρωτικού ασταριού (ΑΣ).

Μετά από έκθεση των επικαλυμμένων δοκιμίων σε διαβρωτικό περιβάλλον η συμπεριφορά των δύο επικαλύψεων διαφέρει μεταξύ τους εφόσον αυτή εκτιμηθεί με τη μέθοδο cross cut.

Ειδικότερα η επικάλυψη VCIN παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά από την επικάλυψη VCI και την επικάλυψη με το ΑΣ και η διαφορά αυτή αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου έκθεσης.

Η παραπάνω εμφανιζόμενη συμπεριφορά των επικαλύψεων που εξετάστηκαν, δηλαδή η μείωση της ικανότητας πρόσφυσης, συναρτηθεί του χρόνου παραμονής στο διαβρωτικό

περιβάλλον του NaCl 3.5% κ.ο, δείχνει την έντονη επίδραση του περιβάλλοντος στις δυνάμεις που είχαν αναπτυχθεί μεταξύ της επικάλυψης και της μεταλλικής επιφάνειας.

Εάν η πρόσφυση εκτιμηθεί με την μέθοδο της εφελκυστικής τάσης αποκόλλησης (pull of) προκύπτει μικρή υπεροχή του VCIN με περιεκτικότητα 3% πτητικό αναστολέα.

Η ολκιμότητα και των δύο επικαλύψεων όπως αυτή εκτιμήθηκε με την εφαρμογή της μεθόδου αντοχής σε κάμψη (Conical Mandrel) ήταν εξίσου καλή χωρίς να φαίνεται ότι επηρεάζει η παρουσία του πτητικού αναστολέα.

Γενικά από τις μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των τριών επικαλύψεων προκύπτει ότι αυτές παρουσιάζουν καλή συμπεριφορά με μια μικρή υπεροχή της οργανικής επικάλυψης VCIN με συγκέντρωση πτητικού αναστολέα 3%.

ΕΝΟΤΗΤΑ 9

**ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ
ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΜΗ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΕΣ
ΔΟΚΙΜΕΣ**

9. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΜΗ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

Αντικείμενο της ενότητας αυτής είναι η εκτίμηση της ανθεκτικότητας των εξεταζόμενων επικαλύψεων καθώς και της αποτελεσματικότητάς τους έναντι της διάβρωσης. Ο βαθμός προστασίας έναντι της διάβρωσης εκτιμήθηκε με σταθμικό προσδιορισμό της απώλειας μάζας των επικαλυμμένων δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου έκθεσής τους σε διαφορετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα.

9.1 ΣΤΑΘΜΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΜΑΖΑΣ

Με τον προσδιορισμό της απώλειας μάζας εκτιμήθηκαν 2 επικαλύψεις: η (VCI) με συγκέντρωση πτητικού αναστολέα 3%, και η επικάλυψη συμβατικού αντιδιαβρωτικού ασταριού (ΑΣ).

Χρησιμοποιήθηκαν επίπεδα δοκίμια χάλυβα επιφάνειας 120 cm² (βλ.εν.5.1.1), και δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος επιφάνειας 39,94 cm² (βλ.εν.5.1.2). Η διαδικασία της επίστρωσης πραγματοποιήθηκε όπως περιγράφεται στην ενότητα 5.4 αυτής της εργασίας.

Τα δοκίμια εκτέθηκαν τόσο στην ατμόσφαιρα (Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου), για συνολικό χρονικό διάστημα 24 μηνών, με σκοπό να εξεταστούν οι επικαλύψεις ως προς την ανθεκτικότητα τους στην ατμοσφαιρική διάβρωση όσο και σε υδατικό διάλυμα 3,5% κ.ο NaCl, για συνολικό χρονικό διάστημα 60 ημερών, για την εκτίμηση της ανθεκτικότητας και του προσφερόμενου βαθμού προστασίας από τις επικαλύψεις στη μεταλλική επιφάνεια παρουσία χλωριόντων. Για τα ίδια χρονικά διαστήματα και τις ίδιες συνθήκες έκθεσης, εκτέθηκαν αντίστοιχα δοκίμια χωρίς επικάλυψη τα οποία αναφέρονται ως δοκίμια αναφοράς (RF).

Τα επίπεδα δοκίμια χάλυβα και τα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος καθαρίστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο (ISO/DIS 8407.3) και ο ρυθμός διάβρωσης προσδιορίστηκε σύμφωνα με την σχέση 1.

$$\text{Ρυθμός Διάβρωσης}(\mu\text{m}/\text{year}) = 8,76 \times 10^7 \frac{W}{A \times T \times D} \quad (1)$$

όπου W : απώλεια μάζας [g], A : επιφάνεια χάλυβα [cm²], T : χρόνος έκθεσης [h], και D : πυκνότητα χάλυβα [g/cm³].

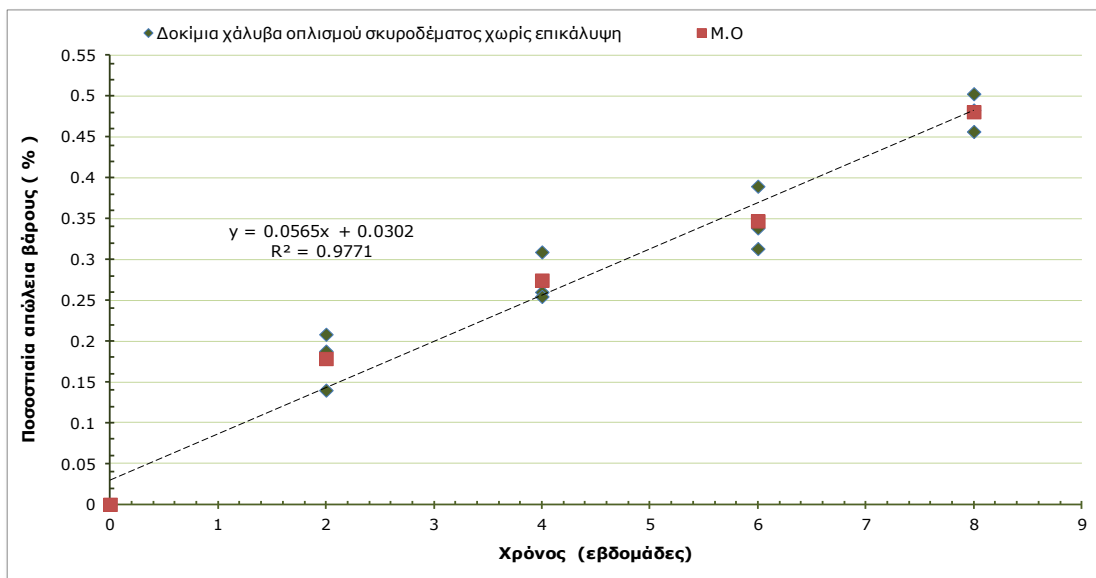
9.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

9.2.1 Απώλεια μάζας χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

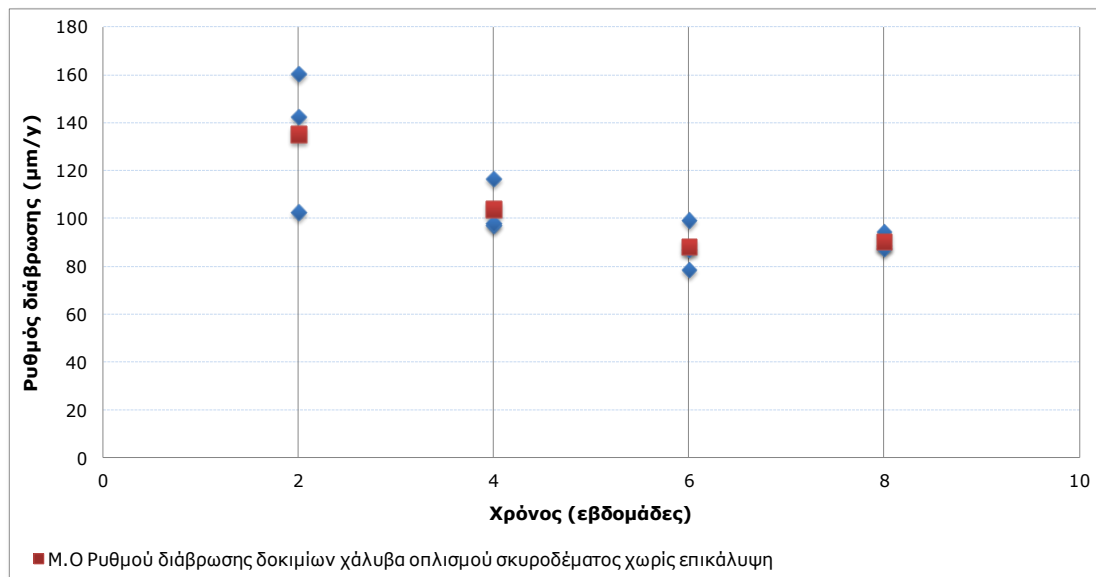
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απώλειας μάζας και του υπολογισμού του ρυθμού διάβρωσης των χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος ($\mu\text{m}/\gamma, \text{mry}$), συναρτήσεως του χρόνου έκθεσης σε περιβάλλον διάβρωσης NaCl 3.5% κ.ο, δίνονται στους πίνακες 9.1, 9.2 και 9.3. Στα σχήματα 9.1, 9.3, και 9.5 δίνονται τα διαγράμματα της ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%) χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος χωρίς επικάλυψη, με επικάλυψη VCI 3% καθώς και με επικάλυψη ΑΣ αντίστοιχα, συναρτήσεως του χρόνου εμβάπτισης (2,4,6 και 8 εβδομάδες). Στα σχήματα 9.2, 9.4 και 9.6 δίνονται τα διαγράμματα του ρυθμού διάβρωσης για τα αντίστοιχα δοκίμια.

Πίνακας 9.1: Αποτελέσματα ποσοστιαίας απώλειας βάρους και ρυθμού διάβρωσης, χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος χωρίς επικάλυψη, εμβαπτισμένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

| Δοκίμια αναφοράς (RF) | Αρχικό Βάρος $B_{\text{αρχ}}$ (g) | Τελικό Βάρος $B_{\text{τελ}}$ (g) | Διαφορά Βάρους $B_{\text{αρχ}} - B_{\text{τελ}}$ (g) | $B_{\text{αρχ}} - B_{\text{τελ}} / B_{\text{αρχ}}$ (%) | Ρυθμός διάβρωσης $\mu\text{m}/\gamma$ | Ρυθμός διάβρωσης mry |
|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|--|---------------------------------------|-------------------------------|
| Χρόνος Εμβάπτισης 2 εβδομάδες | | | | | | |
| A5 | 92,6495 | 92,4757 | 0,1738 | 0,1876 | 142,7051 | 5,6227 |
| A6 | 94,0050 | 93,8093 | 0,1957 | 0,2082 | 160,6869 | 6,3312 |
| A7 | 89,3462 | 89,2213 | 0,1249 | 0,1398 | 102,5539 | 4,0407 |
| ΜΟ | | | 0,1648 | 0,1785 | 135,3153 | 5,3315 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0362$ | $\pm 0,0351$ | $\pm 29,7627$ | $\pm 1,1727$ |
| Χρόνος Εμβάπτισης 4 εβδομάδες | | | | | | |
| A8 | 90,9255 | 90,6891 | 0,2364 | 0,2600 | 97,0526 | 3,8240 |
| A9 | 93,7888 | 93,5501 | 0,2387 | 0,2545 | 97,9968 | 3,8612 |
| A10 | 91,8875 | 91,6036 | 0,2839 | 0,3090 | 116,5534 | 4,5923 |
| ΜΟ | | | 0,2530 | 0,2745 | 103,8676 | 4,0925 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0268$ | $\pm 0,0300$ | $\pm 10,9964$ | $\pm 0,4332$ |
| Χρόνος Εμβάπτισης 6 εβδομάδες | | | | | | |
| A11 | 91,6966 | 91,4095 | 0,2871 | 0,3131 | 78,5781 | 3,0961 |
| A12 | 93,1018 | 92,7392 | 0,3626 | 0,3895 | 99,2422 | 3,9103 |
| A13 | 94,1387 | 93,8201 | 0,3186 | 0,3384 | 87,1995 | 3,4358 |
| ΜΟ | | | 0,3228 | 0,3470 | 88,3399 | 3,4807 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0379$ | $\pm 0,0389$ | $\pm 10,3791$ | $\pm 0,4090$ |
| Χρόνος Εμβάπτισης 8 εβδομάδες | | | | | | |
| A14 | 91,6363 | 91,1756 | 0,4607 | 0,5027 | 94,5688 | 3,7261 |
| A15 | 89,4767 | 89,0447 | 0,4320 | 0,4828 | 88,6775 | 3,4940 |
| A16 | 93,4258 | 92,9993 | 0,4265 | 0,4565 | 87,5485 | 3,4495 |
| ΜΟ | | | 0,4397 | 0,4807 | 90,2649 | 3,5565 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0184$ | $\pm 0,0232$ | $\pm 3,7698$ | $\pm 0,1485$ |



Σχήμα 9.1: Διάγραμμα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%) χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος χωρίς επικάλυψη συναρτήσεϊ του χρόνου εμφάπτισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 9.2: Διάγραμμα ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος χωρίς επικάλυψη συναρτήσεϊ του χρόνου εμφάπτισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

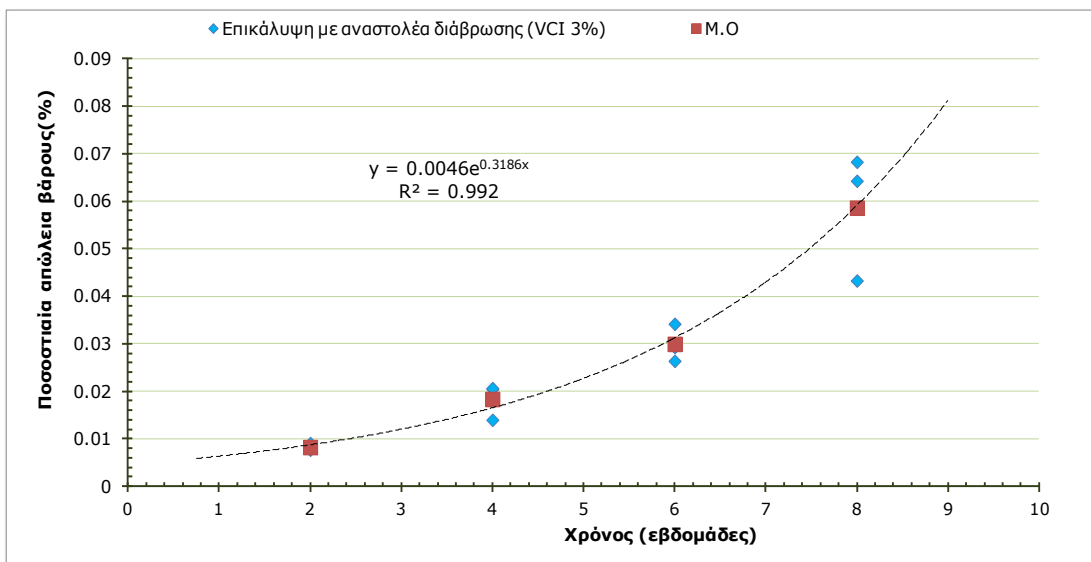
Όπως φαίνεται και αναμενόταν, η απώλεια μάζας αυξάνεται με τον χρόνο έκθεσης. Οι πειραματικές μετρήσεις της απώλειας μάζας συναρτήσεϊ του χρόνου έκθεσης παρουσιάζουν γραμμική σχέση δηλαδή η ταχύτητα σχηματισμού του στρώματος του οξειδίου είναι σταθερή σύμφωνα με το γραμμικό νόμο της κινητικής της οξειδωσης.

Η παρατηρούμενη μείωση του ρυθμού διάβρωσης (σχ.9.2) οφείλεται στη δημιουργία ενός λεπτού μη προστατευτικού στρώματος μεταλλικών οξειδίων στη μεταλλική επιφάνεια το

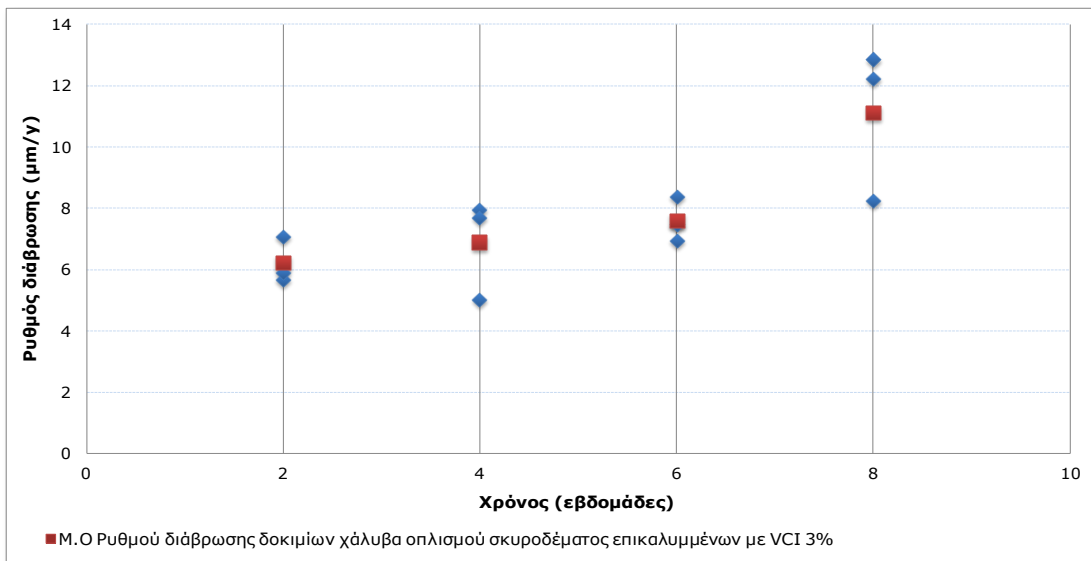
οποίο δρα σαν φράγμα συνέχισης της αντίδρασης οξειδωσης, μέχρι έναν ορισμένο χρόνο έκθεσης των δοκιμών και στη συνέχεια δείχνει ότι παρουσιάζει αστάθεια με την αύξηση του ρυθμού διάβρωσης^[1,7,15].

Πίνακας 9.2: Αποτελέσματα ποσοστιαίας απώλειας βάρους και ρυθμού διάβρωσης, χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3%, εμβρατισμένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

| Τύπος επίστρωσης VCI 3% | Αρχικό Βάρος $B_{αρχ}$ (g) | Τελικό Βάρος $B_{τελ}$ (g) | Διαφορά Βάρους $B_{αρχ} - B_{τελ}$ (g) | $B_{αρχ} - B_{τελ} / B_{αρχ}$ (%) | Ρυθμός διάβρωσης $\mu\text{m}/\text{y}$ | Ρυθμός διάβρωσης mpy |
|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|--|-----------------------------------|---|-------------------------------|
| Χρόνος Εμβάπτισης 2 εβδομάδες | | | | | | |
| Γ5 | 89,6450 | 89,6381 | 0,0069 | 0,00770 | 5,6655 | 0,2232 |
| Γ6 | 94,5709 | 94,5623 | 0,0086 | 0,00909 | 7,0614 | 0,2782 |
| Γ7 | 90,4611 | 90,4539 | 0,0072 | 0,00796 | 5,9118 | 0,2329 |
| ΜΟ | | | 0,0076 | 0,00825 | 6,2129 | 0,2448 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0009$ | $\pm 0,0007$ | $\pm 0,7451$ | $\pm 0,0294$ |
| Χρόνος Εμβάπτισης 4 εβδομάδες | | | | | | |
| Γ8 | 94,7889 | 94,7695 | 0,0194 | 0,02047 | 7,9646 | 0,3138 |
| Γ9 | 90,5181 | 90,4994 | 0,0187 | 0,02066 | 7,6772 | 0,3025 |
| Γ10 | 87,2141 | 87,2019 | 0,0122 | 0,01399 | 5,0086 | 0,1973 |
| ΜΟ | | | 0,0168 | 0,01837 | 6,8971 | 0,2718 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0040$ | $\pm 0,0038$ | $\pm 1,6300$ | $\pm 0,0642$ |
| Χρόνος Εμβάπτισης 6 εβδομάδες | | | | | | |
| Γ11 | 89,5401 | 89,5095 | 0,0306 | 0,0342 | 8,3751 | 0,3300 |
| Γ12 | 96,1653 | 96,1399 | 0,0254 | 0,0264 | 6,9519 | 0,2739 |
| Γ13 | 93,2642 | 93,2369 | 0,0273 | 0,0293 | 7,4719 | 0,2944 |
| ΜΟ | | | 0,0278 | 0,02995 | 7,5996 | 0,2994 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0026$ | $\pm 0,0039$ | $\pm 0,7201$ | $\pm 0,0284$ |
| Χρόνος Εμβάπτισης 8 εβδομάδες | | | | | | |
| Γ14 | 92,7114 | 92,6518 | 0,0596 | 0,0643 | 12,2342 | 0,4820 |
| Γ15 | 91,7603 | 91,6976 | 0,0627 | 0,0683 | 12,8706 | 0,5071 |
| Γ16 | 92,7122 | 92,6721 | 0,0401 | 0,0433 | 8,2314 | 0,3243 |
| ΜΟ | | | 0,0541 | 0,05862 | 11,1121 | 0,4378 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0123$ | $\pm 0,0134$ | $\pm 2,5149$ | $\pm 0,0991$ |



Σχήμα 9.3: Διάγραμμα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%), χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3%, συναρτήσε του χρόνου εμφάνισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 9.4: Διάγραμμα ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος, με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3%, συναρτήσε του χρόνου εμφάνισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

Οι πειραματικές μετρήσεις της απώλειας μάζας συναρτήσε του χρόνου έκθεσης παρουσιάζουν εκθετική σχέση δείχνοντας ότι υπάρχει διάχυση του οξυγόνου και του ηλεκτρολύτη του διαλύματος από τους πόρους του επιστρώματος στο υπόστρωμα και διαβρωτική δράση. Μετά την έκθεση 7 εβδομάδων στο διαβρωτικό περιβάλλον και την έναρξη της φθοράς του επιστρώματος η σχέση αυτή τείνει να γίνει γραμμική.

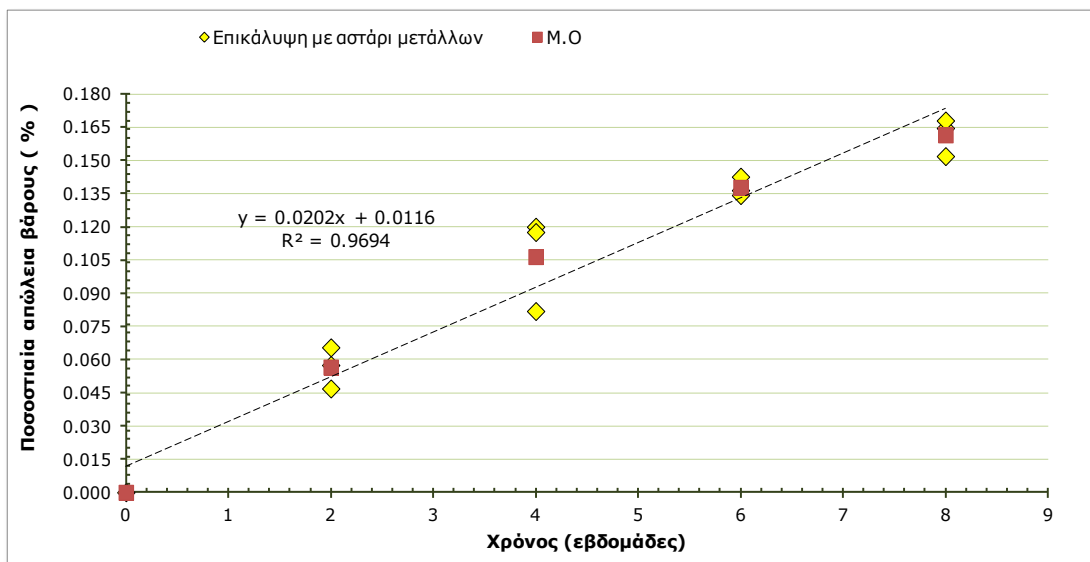
Σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς οι τιμές του ποσοστού της απώλειας μάζας είναι πολύ χαμηλές και αυτό οφείλεται στη προστατευτική δράση του πτητικού αναστολέα που περιέχει η επικάλυψη.

Τα παραπάνω εξηγούν και την ελαφρά αύξηση του ρυθμού διάβρωσης στις πρώτες εβδομάδες με εντονότερη αύξηση μετά τις 7 εβδομάδες.

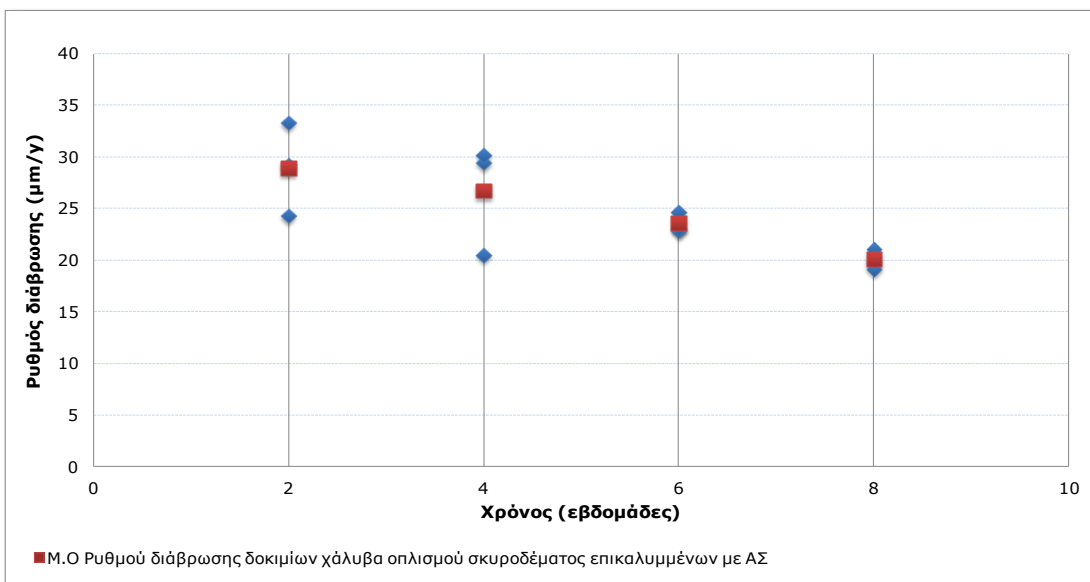
Συνολικά οι τιμές της απώλειας μάζας αλλά και του ρυθμού διάβρωσης των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη VCI 3% είναι εξαιρετικά μικρότερες από αυτές των δοκιμίων αναφοράς (RF), δείχνοντας ότι προσφέρεται αξιόλογη προστασία έναντι της διάβρωσης στο περιβάλλον των χλωριόντων.

Πίνακας 9.3: Αποτελέσματα ποσοστιαίας απώλειας βάρους και ρυθμού διάβρωσης, χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένων με αστάρι μετάλλων (ΑΣ) εμβαπτισμένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

| Τύπος επίστρωσης ΑΣ | Αρχικό Βάρος $B_{αρχ}$ (g) | Τελικό Βάρος $B_{τελ}$ (g) | Διαφορά Βάρους $B_{αρχ} - B_{τελ}$ (g) | $B_{αρχ} - B_{τελ} / B_{αρχ}$ (%) | Ρυθμός διάβρωσης $\mu\text{m}/\gamma$ | Ρυθμός διάβρωσης mpy |
|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|--|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| Χρόνος Εμβάπτισης 2 εβδομάδες | | | | | | |
| ΑΣ1 | 61,7481 | 61,7126 | 0,0355 | 0,0575 | 29,1486 | 1,1485 |
| ΑΣ2 | 62,0141 | 61,9735 | 0,0406 | 0,0655 | 33,3362 | 1,3135 |
| ΑΣ3 | 63,0615 | 63,0319 | 0,0296 | 0,0469 | 24,3042 | 0,9576 |
| ΜΟ | | | 0,0352 | 0,0566 | 28,9023 | 1,1388 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0055$ | $\pm 0,0093$ | $\pm 4,5200$ | $\pm 0,1781$ |
| Χρόνος Εμβάπτισης 4 εβδομάδες | | | | | | |
| ΑΣ4 | 59,7268 | 59,6551 | 0,0717 | 0,1200 | 29,4360 | 1,1598 |
| ΑΣ5 | 61,1479 | 61,0978 | 0,0501 | 0,0819 | 20,5683 | 0,8104 |
| ΑΣ6 | 62,4947 | 62,4212 | 0,0735 | 0,1176 | 30,1750 | 1,1889 |
| ΜΟ | | | 0,0651 | 0,1065 | 26,7264 | 1,0531 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0130$ | $\pm 0,0213$ | $\pm 5,3459$ | $\pm 0,2106$ |
| Χρόνος Εμβάπτισης 6 εβδομάδες | | | | | | |
| ΑΣ7 | 61,3085 | 61,2248 | 0,0837 | 0,1365 | 22,9084 | 0,9026 |
| ΑΣ8 | 62,6832 | 62,5990 | 0,0842 | 0,1343 | 23,0452 | 0,9080 |
| ΑΣ9 | 63,3049 | 63,2146 | 0,0903 | 0,1426 | 24,7147 | 0,9738 |
| ΜΟ | | | 0,0861 | 0,1378 | 23,5652 | 0,9285 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0037$ | $\pm 0,0043$ | $\pm 1,0057$ | $\pm 0,0396$ |
| Χρόνος Εμβάπτισης 8 εβδομάδες | | | | | | |
| ΑΣ10 | 61,4896 | 61,3962 | 0,0934 | 0,1519 | 19,1724 | 0,7554 |
| ΑΣ11 | 62,3759 | 62,2732 | 0,1027 | 0,1646 | 21,0814 | 0,8306 |
| ΑΣ12 | 57,6917 | 57,5948 | 0,0969 | 0,1680 | 19,8909 | 0,7837 |
| ΜΟ | | | 0,0977 | 0,1615 | 20,0551 | 0,7902 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0047$ | $\pm 0,0085$ | $\pm 0,9642$ | $\pm 0,0380$ |



Σχήμα 9.5: Διάγραμμα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%), χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη (ΑΣ) συναρτήσει του χρόνου εμβάπτισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

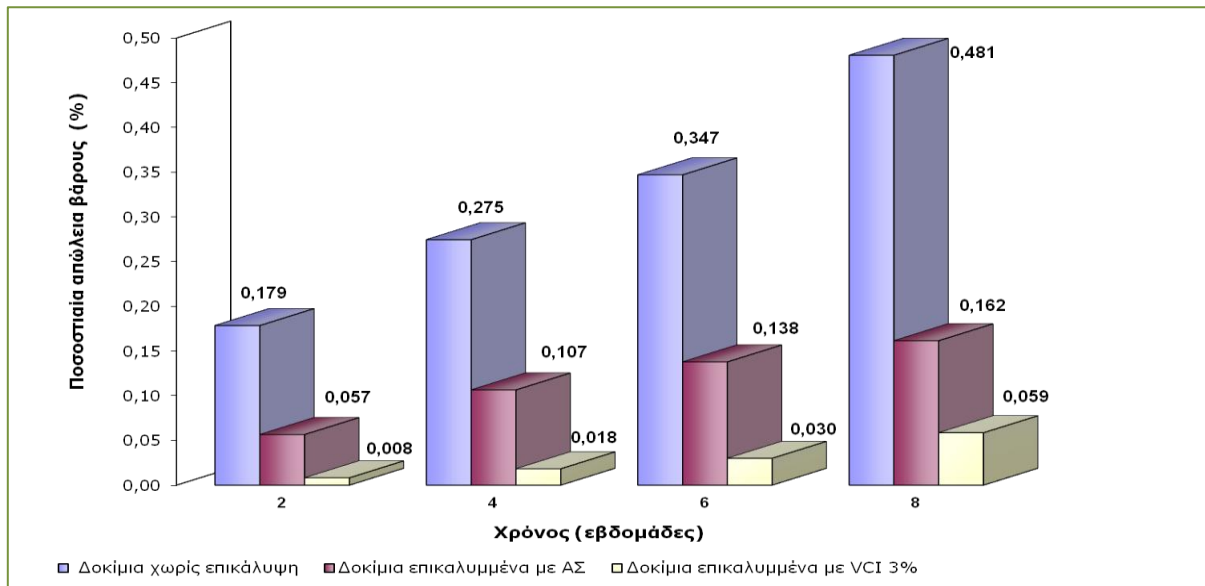


Σχήμα 9.6: Διάγραμμα ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος, με επικάλυψη (ΑΣ), συναρτήσει του χρόνου εμβάπτισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

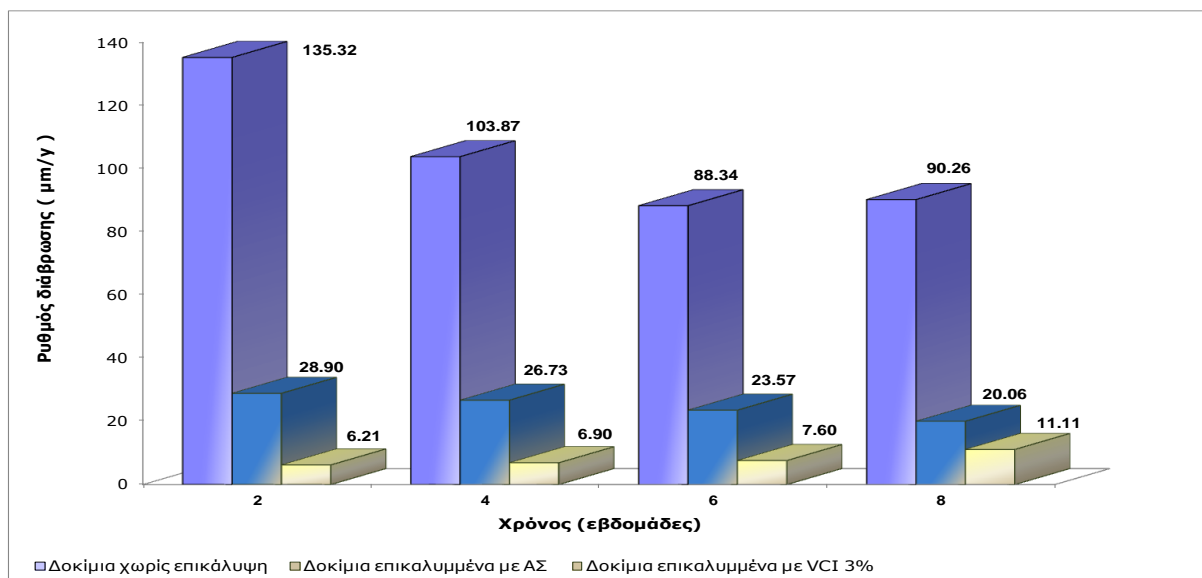
Οι πειραματικές μετρήσεις της απώλειας μάζας συναρτήσει του χρόνου έκθεσης παρουσιάζουν γραμμική σχέση (σχ.9.5) με σταθερή ταχύτητα σχηματισμού οξειδίου στη μεταλλική επιφάνεια που οφείλεται στη παρουσία του αντιδιαβρωτικού πιγμέντου του επιστρώματος. Οι τιμές της απώλειας μάζας αλλά και του ρυθμού διάβρωσης είναι πολύ μικρότερες από αυτές των δοκιμίων αναφοράς.

Σε σχέση με τα επιστρωμένα δοκίμια με VCI 3% οι τιμές αυτές για το ΑΣ είναι μεγαλύτερες και αυτό οφείλεται στη διαφορετικό τρόπο δράσης του πτητικού αναστολέα στην επικάλυψη VCI.

Συμπερασματικά η επικάλυψη ΑΣ δείχνει ικανοποιητική συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης στο περιβάλλον των χλωριόντων.



Σχήμα 9.7: Συγκριτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%) χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένων και μη, συναρτήσει του χρόνου εμφάνισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 9.8: Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένων και μη, συναρτήσει του χρόνου εμφάνισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

Ακολουθούν ενδεικτικές φωτογραφίες των επιστρωμένων δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (εικ.9.1) σε διαφορετικούς χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Εικόνα 9.1: Ενδεικτικές φωτογραφίες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με τις 2 επικαλύψεις, σε χρόνο t=0 και μετά από 60 ημέρες έκθεσης σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος NaCl 3,5% κ.ο

9.2.2 Απώλεια μάζας χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος εκτεθειμένων στην ατμόσφαιρα

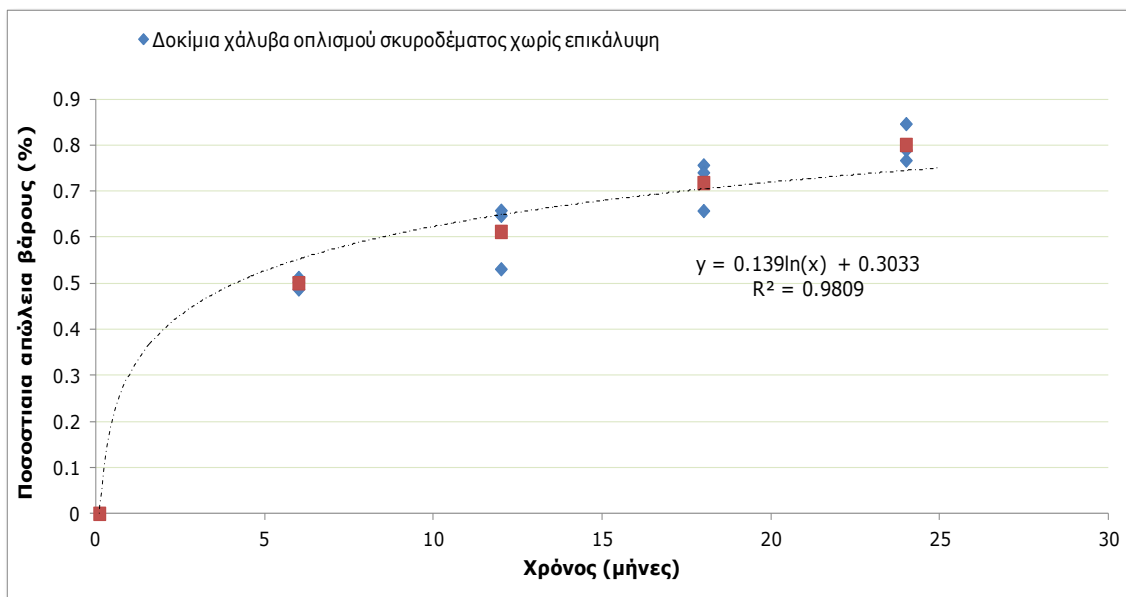
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απώλειας μάζας και του υπολογισμού του ρυθμού διάβρωσης των χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος (μm/y,mpy), συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα δίνονται στους πίνακες 9.4 , 9.5 και 9.6.

Στα σχήματα 9.9 και 9.11, δίνονται τα διαγράμματα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%) χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος χωρίς επικάλυψη, και με επικάλυψη VCI 3% αντίστοιχα, συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα (6,12,18 και 24 μήνες).

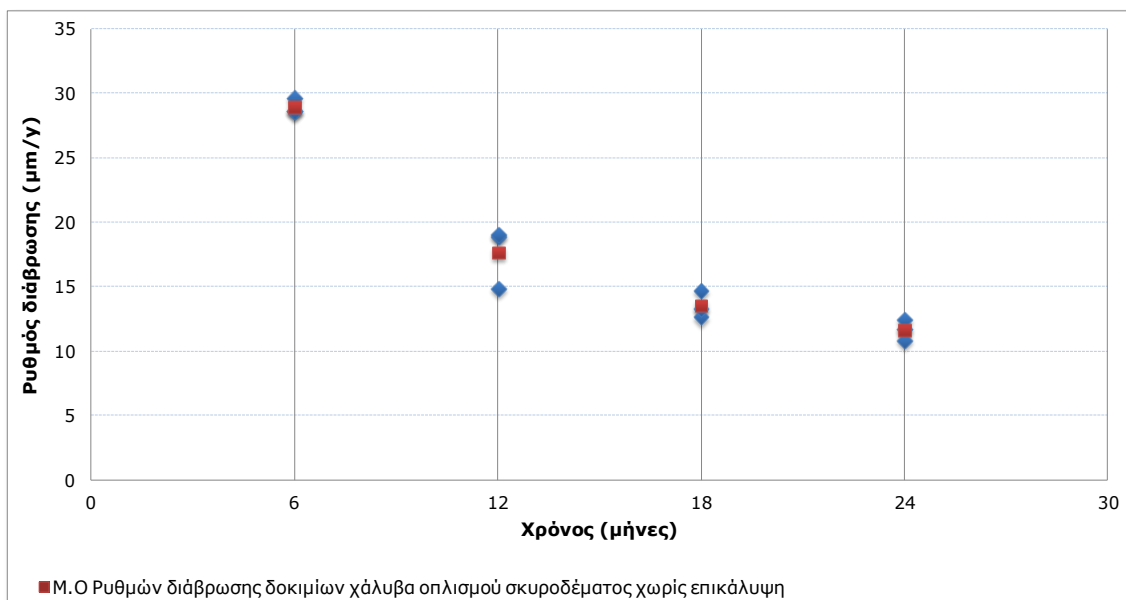
Στα σχήματα 9.10 και 9.12 δίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα του ρυθμού διάβρωσης για τα αντίστοιχα δοκίμια.

Πίνακας 9.4: Αποτελέσματα ποσοστιαίας απώλειας βάρους και ρυθμού διάβρωσης, χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος εκτεθειμένων στην ατμόσφαιρα, χωρίς επικάλυψη

| Δοκίμια αναφοράς | Αρχικό Βάρος B _{αρχ} (g) | Τελικό Βάρος B _{τελ} (g) | Διαφορά Βάρους B _{αρχ} - B _{τελ} (g) | B _{αρχ} - B _{τελ} / B _{αρχ} (%) | Ρυθμός διάβρωσης μm/y | Ρυθμός διάβρωσης mpy |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|--|-----------------------|----------------------|
| Χρόνος Έκθεσης 6 μήνες | | | | | | |
| T5 | 93,1495 | 92,6954 | 0,4541 | 0,4875 | 28,6027 | 1,1270 |
| T6 | 91,9368 | 91,4655 | 0,4713 | 0,5126 | 29,6860 | 1,1697 |
| T7 | 90,4142 | 89,9593 | 0,4549 | 0,5031 | 28,6530 | 1,1290 |
| ΜΟ | | | 0,4601 | 0,5011 | 28,9806 | 1,1419 |
| Τυπική απόκλιση | | | ±0,0097 | ±0,0127 | ±0,6114 | ±0,0241 |
| Χρόνος Έκθεσης 12 μήνες | | | | | | |
| T8 | 92,7206 | 92,1202 | 0,6004 | 0,6475 | 18,9089 | 0,7450 |
| T9 | 92,1200 | 91,5132 | 0,6068 | 0,6587 | 19,1104 | 0,7530 |
| T10 | 89,0789 | 88,6055 | 0,4734 | 0,5314 | 14,9092 | 0,5874 |
| ΜΟ | | | 0,5602 | 0,6125 | 17,6428 | 0,6951 |
| Τυπική απόκλιση | | | ±0,0752 | ±0,0705 | ±2,3695 | ±0,0934 |
| Χρόνος Έκθεσης 18 μήνες | | | | | | |
| T11 | 91,6822 | 91,0790 | 0,6032 | 0,6579 | 12,6647 | 0,4990 |
| T12 | 92,7942 | 92,0916 | 0,7026 | 0,7572 | 14,7517 | 0,5812 |
| T13 | 85,6164 | 84,9820 | 0,6344 | 0,7410 | 13,3198 | 0,5248 |
| ΜΟ | | | 0,6467 | 0,7187 | 13,5787 | 0,5350 |
| Τυπική απόκλιση | | | ±0,0508 | ±0,0533 | ±1,0673 | ±0,0420 |
| Χρόνος Έκθεσης 24 μήνες | | | | | | |
| T14 | 90,0628 | 89,3716 | 0,6912 | 0,7675 | 10,8843 | 0,4289 |
| T15 | 94,0126 | 93,2698 | 0,7428 | 0,7901 | 11,6968 | 0,4609 |
| T16 | 93,1463 | 92,3575 | 0,7888 | 0,8468 | 12,4211 | 0,4894 |
| ΜΟ | | | 0,7409 | 0,8015 | 11,6674 | 0,4597 |
| Τυπική απόκλιση | | | ±0,0488 | ±0,0409 | ±0,7688 | ±0,0303 |



Σχήμα 9.9: Διάγραμμα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%), χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος, χωρίς επικάλυψη, συναρτήσεως του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 9.10: Διάγραμμα ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος, χωρίς επικάλυψη, συναρτήσεως του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Οι πειραματικές μετρήσεις της απώλειας μάζας συναρτήσεως του χρόνου έκθεσης παρουσιάζουν λογαριθμική σχέση.

Για σχετικά λεπτά προστατευτικά επιστρώματα (π.χ. μικρότερα από 1000Α) όπως κατά τα αρχικά στάδια οξειδωσης των μετάλλων ή/και σε χαμηλές θερμοκρασίες ισχύει ο λογαριθμικός ή ο αντίστροφος λογαριθμικός νόμος ανάλογα με το μηχανισμό που ελέγχει το σχηματισμό των λεπτών στρωμάτων οξειδίου του μετάλλου.

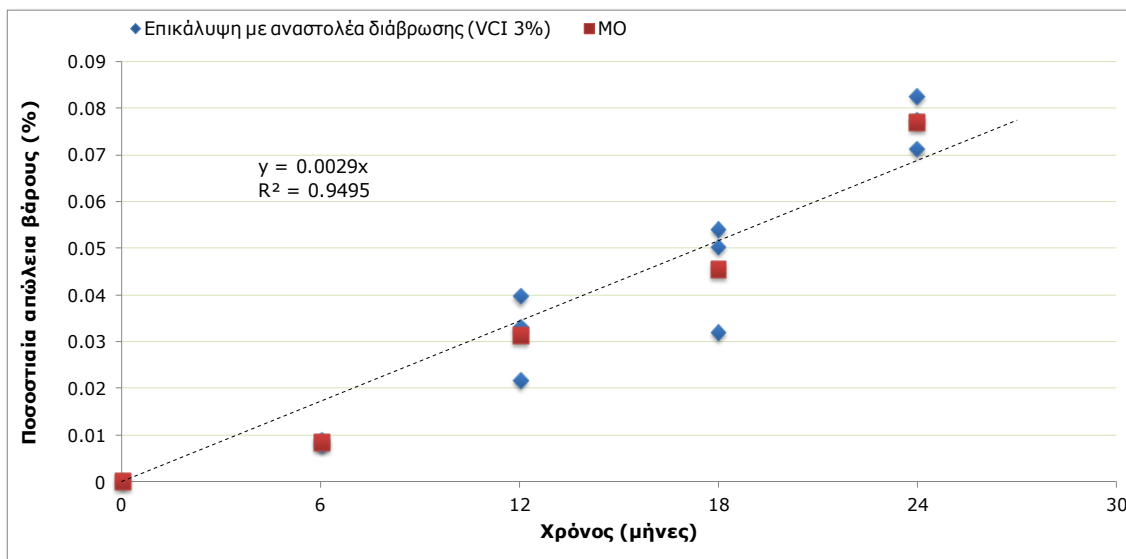
Μετά από μια αρχική περίοδο αυξημένου σχηματισμού του στρώματος φθάνει σε ένα (φαινομενικό) οριακό πάχος στρώματος (π.χ. αλουμίνιο στη θερμοκρασία περιβάλλοντος) και η ανάπτυξη του στρώματος αυτού σταματάει μετά από σύντομη έκθεση οπότε το υλικό κατέχει αυξημένη αντίσταση σε ατμοσφαιρική οξειδωση^[1].

Αυτό φαίνεται και από την μείωση του ρυθμού διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης (σχ.9.10) δείχνοντας επίσης ότι ο ρυθμός της διάχυσης των διαβρωτικών παραγόντων μέσω του στρώματος των οξειδίων που σχηματίζεται είναι χαμηλός.

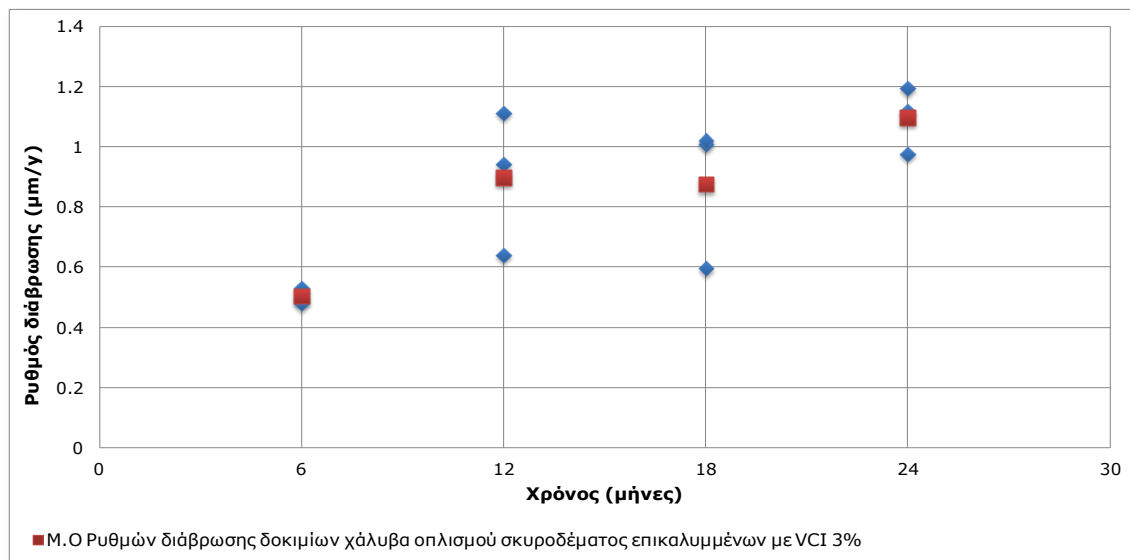
Οι τιμές της απώλειας μάζας αλλά και του ρυθμού διάβρωσης δείχνουν την συνήθη συμπεριφορά για έκθεση μη επικαλυμμένων δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος στην ατμόσφαιρα.

Πίνακας 9.5: Αποτελέσματα ποσοστιαίας απώλειας βάρους και ρυθμού διάβρωσης, χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος εκτεθειμένων στην ατμόσφαιρα, με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3%

| Τύπος επιστρώσης VCI 3% | Αρχικό Βάρος $B_{αρχ}$ (g) | Τελικό Βάρος $B_{τελ}$ (g) | Διαφορά Βάρους $B_{αρχ} - B_{τελ}$ (g) | $B_{αρχ} - B_{τελ} / B_{αρχ}$ (%) | Ρυθμός διάβρωσης $\mu\text{m}/\text{y}$ | Ρυθμός διάβρωσης mpy |
|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|--|-----------------------------------|---|-------------------------------|
| Χρόνος Έκθεσης 6 μήνες | | | | | | |
| X5 | 92,8395 | 92,8316 | 0,0079 | 0,00851 | 0,4976 | 0,0196 |
| X6 | 93,3143 | 93,3067 | 0,0076 | 0,00814 | 0,4787 | 0,0189 |
| X7 | 93,7654 | 93,757 | 0,0084 | 0,00896 | 0,5291 | 0,0208 |
| ΜΟ | | | 0,0080 | 0,0085 | 0,5018 | 0,0198 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0004$ | $\pm 0,0004$ | $\pm 0,0255$ | $\pm 0,0010$ |
| Χρόνος Έκθεσης 12 μήνες | | | | | | |
| X8 | 88,8637 | 88,8284 | 0,0353 | 0,03972 | 1,1117 | 0,0438 |
| X9 | 90,2615 | 90,2316 | 0,0299 | 0,03313 | 0,9417 | 0,0371 |
| X10 | 93,8693 | 93,8489 | 0,0204 | 0,02173 | 0,6425 | 0,0253 |
| ΜΟ | | | 0,0285 | 0,0315 | 0,8986 | 0,0354 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0075$ | $\pm 0,0091$ | $\pm 0,2375$ | $\pm 0,0094$ |
| Χρόνος Έκθεσης 18 μήνες | | | | | | |
| X11 | 88,8863 | 88,8382 | 0,0481 | 0,0541 | 1,0099 | 0,0398 |
| X12 | 88,6076 | 88,5792 | 0,0284 | 0,0321 | 0,5963 | 0,0235 |
| X13 | 96,5357 | 96,4870 | 0,0487 | 0,0504 | 1,0225 | 0,0403 |
| ΜΟ | | | 0,0417 | 0,0455 | 0,8762 | 0,0345 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0116$ | $\pm 0,0118$ | $\pm 0,2425$ | $\pm 0,0096$ |
| Χρόνος Έκθεσης 24 μήνες | | | | | | |
| X14 | 86,9720 | 86,9099 | 0,0621 | 0,0714 | 0,9779 | 0,0385 |
| X15 | 91,4747 | 91,4037 | 0,0710 | 0,0776 | 1,1180 | 0,0441 |
| X16 | 91,9047 | 91,8288 | 0,0759 | 0,0826 | 1,1952 | 0,0471 |
| ΜΟ | | | 0,0697 | 0,0772 | 1,0970 | 0,0432 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0070$ | $\pm 0,0056$ | $\pm 0,1102$ | $\pm 0,0044$ |



Σχήμα 9.11: Διάγραμμα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%), χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3% , συναρτήσε του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα

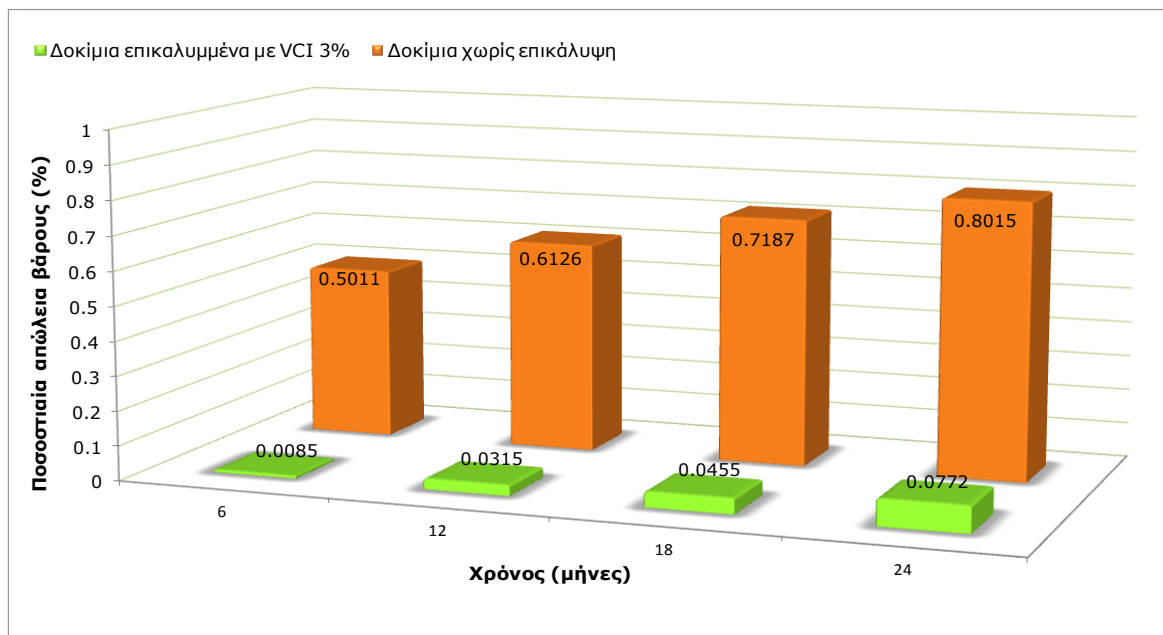


Σχήμα 9.12: Διάγραμμα ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3% , συναρτήσε του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα

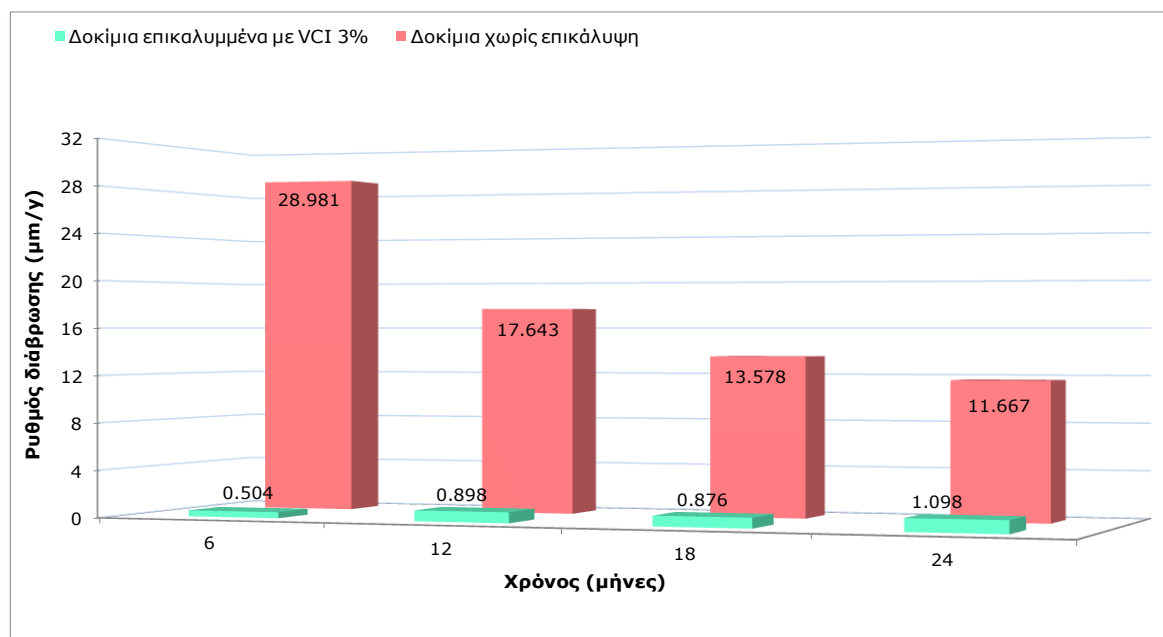
Οι πειραματικές μετρήσεις της απώλειας μάζας συναρτήσε του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα παρουσιάζουν γραμμική σχέση.

Η διαφοροποίηση στη κινητική συμπεριφορά της οξειδωσης των επιστρωμένων δοκιμίων VCI 3% στην ατμόσφαιρα σε σχέση με την κινητική συμπεριφορά των αντίστοιχων δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον του NaCl 3.5% κ.ο οφείλεται στο είδος του περιβάλλοντος.

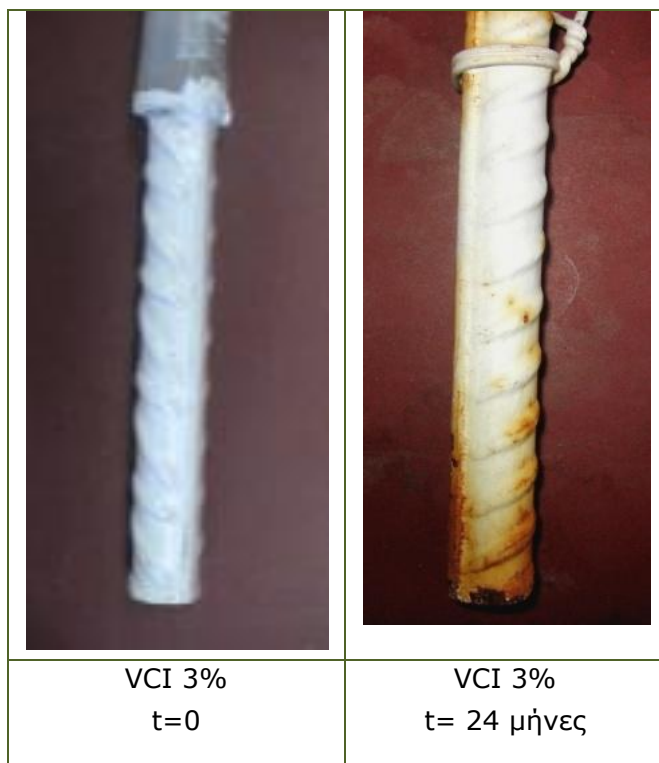
Οι τιμές της απώλειας μάζας αλλά και του ρυθμού διάβρωσης είναι πολύ μικρότερες από αυτές των δοκιμών αναφοράς δείχνοντας αρκετά ικανοποιητική συμπεριφορά της επικάλυψης VCI 3% έναντι της διάβρωσης σε έκθεση στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον.



Σχήμα 9.13: Συγκριτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%) χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3% και χωρίς επικάλυψη, συναρτήσε του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 9.14: Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3% και χωρίς επικάλυψη, συναρτήσε του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Εικόνα 9.2: Ενδεικτικές φωτογραφίες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με την επικάλυψη VCI 3%, σε χρόνο t=0 και μετά από 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

9.2.3 Απώλεια μάζας επίπεδων δοκιμίων χάλυβα εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

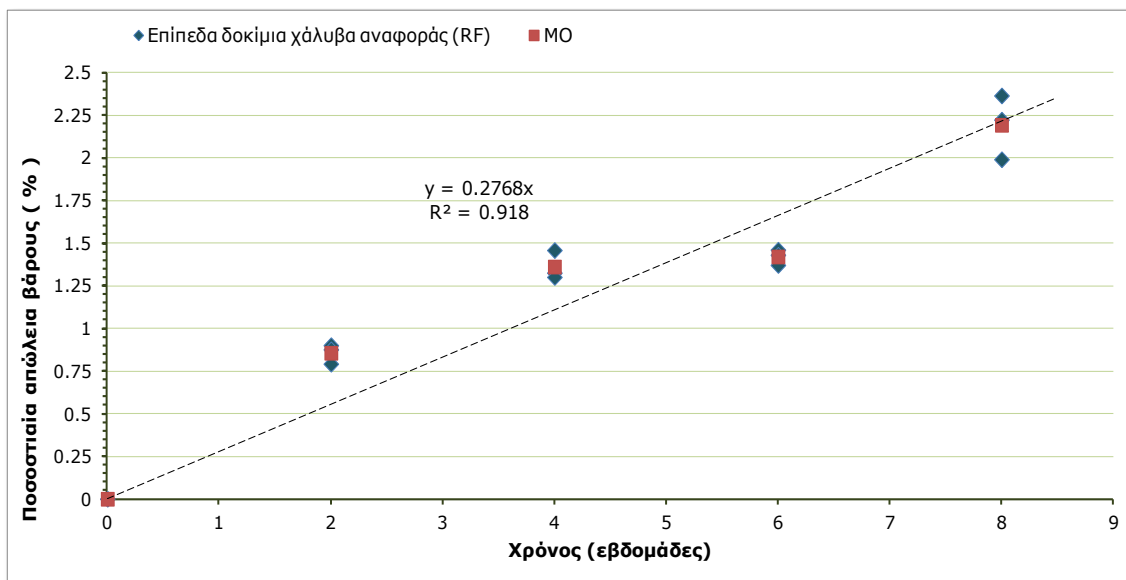
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απώλειας μάζας και του προσδιορισμού του ρυθμού διάβρωσης των επίπεδων δοκιμίων χάλυβα ($\mu\text{m}/\gamma, \text{mpy}$), συναρτήσει του χρόνου εμβάπτισης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 3.5% κ.ο, δίνονται στους πίνακες 9.6-9.8.

Στα σχήματα 9.15, 9.17, και 9.19 δίνονται τα διαγράμματα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%) των επίπεδων δοκιμίων χάλυβα χωρίς επικάλυψη, με επικάλυψη VCI 3% καθώς και με επικάλυψη ΑΣ αντίστοιχα, συναρτήσει του χρόνου εμβάπτισης (2,4,6 και 8 εβδομάδες).

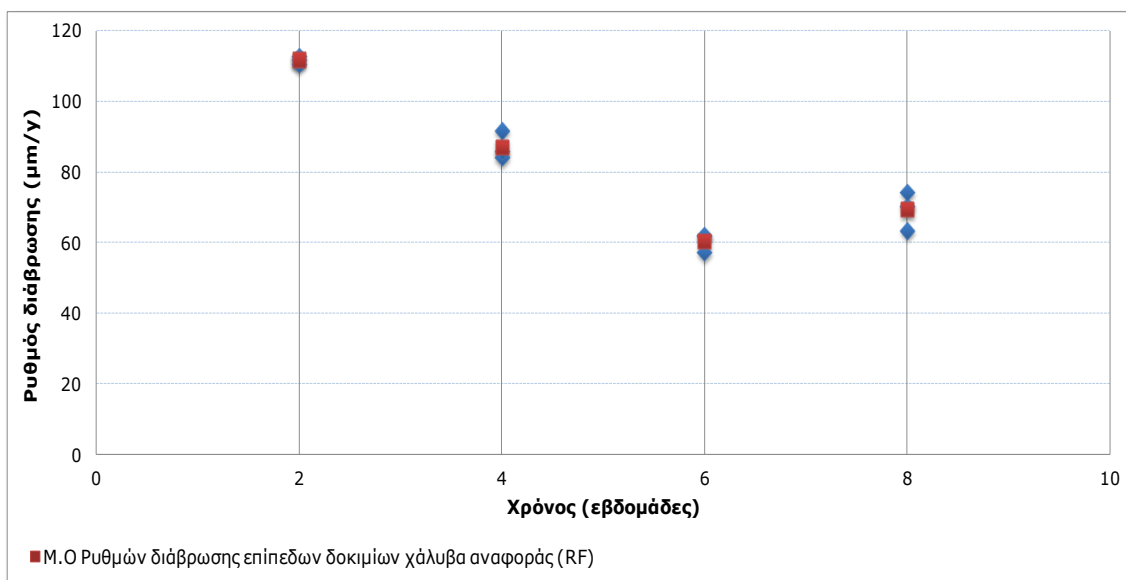
Στα σχήματα 9.16, 9.18 και 9.20 δίνονται τα διαγράμματα του ρυθμού διάβρωσης για τα αντίστοιχα δοκίμια.

Πίνακας 9.6: Αποτελέσματα ποσοστιαίας απώλειας βάρους και ρυθμού διάβρωσης, δοκιμίων χάλυβα χωρίς επικάλυψη εμβαπτισμένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

| Δοκίμια αναφοράς | Αρχικό Βάρος $B_{\text{αρχ}}$ (g) | Τελικό Βάρος $B_{\text{τελ}}$ (g) | Διαφορά Βάρους $B_{\text{αρχ}} - B_{\text{τελ}}$ (g) | $B_{\text{αρχ}} - B_{\text{τελ}} / B_{\text{αρχ}}$ (%) | Ρυθμός διάβρωσης $\mu\text{m}/\gamma$ | Ρυθμός διάβρωσης mpy |
|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|--|---------------------------------------|-------------------------------|
| Χρόνος Εμβάπτισης 2 εβδομάδες | | | | | | |
| AA5 | 45,8265 | 45,4139 | 0,4126 | 0,9004 | 112,7576 | 4,4428 |
| AA6 | 46,7682 | 46,3586 | 0,4096 | 0,8758 | 111,9377 | 4,4105 |
| AA7 | 51,1211 | 50,7164 | 0,4047 | 0,7916 | 110,5986 | 4,3577 |
| ΜΟ | | | 0,4090 | 0,8758 | 111,7737 | 4,4040 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0040$ | $\pm 0,0571$ | $\pm 1,0899$ | $\pm 0,0430$ |
| Χρόνος Εμβάπτισης 4 εβδομάδες | | | | | | |
| AA8 | 46,5141 | 45,8976 | 0,6165 | 1,3254 | 84,2402 | 3,3192 |
| AA9 | 48,4028 | 47,7733 | 0,6295 | 1,3005 | 86,0166 | 3,3891 |
| AA10 | 46,1221 | 45,4496 | 0,6725 | 1,4581 | 91,8922 | 3,6207 |
| ΜΟ | | | 0,6395 | 1,3613 | 87,3830 | 3,4430 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0293$ | $\pm 0,0847$ | $\pm 4,0048$ | $\pm 0,1578$ |
| Χρόνος Εμβάπτισης 6 εβδομάδες | | | | | | |
| AA11 | 46,6547 | 45,9734 | 0,6813 | 1,4603 | 62,0631 | 2,4454 |
| AA12 | 47,7627 | 47,0796 | 0,6831 | 1,4302 | 62,2271 | 2,4518 |
| AA13 | 46,0294 | 45,3985 | 0,6309 | 1,3706 | 57,4719 | 2,2645 |
| ΜΟ | | | 0,6651 | 1,4204 | 60,5874 | 2,3872 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0296$ | $\pm 0,0457$ | $\pm 2,6993$ | $\pm 0,1063$ |
| Χρόνος Εμβάπτισης 8 εβδομάδες | | | | | | |
| AA14 | 46,4678 | 45,435 | 1,0328 | 2,2226 | 70,5623 | 2,7802 |
| AA15 | 46,6102 | 45,6824 | 0,9278 | 1,9906 | 63,3886 | 2,4976 |
| AA16 | 46,0994 | 45,0094 | 1,0900 | 2,3645 | 74,4703 | 2,9342 |
| ΜΟ | | | 1,0169 | 2,1926 | 69,4737 | 2,7373 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0823$ | $\pm 0,1888$ | $\pm 5,6205$ | $\pm 0,2214$ |



Σχήμα 9.15: Διάγραμμα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%) επίπεδων δοκιμίων χάλυβα χωρίς επικάλυψη συναρτήσει του χρόνου εμφάνισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 9.16: Διάγραμμα ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα χωρίς επικάλυψη, συναρτήσει του χρόνου εμφάνισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

Όπως φαίνεται από το σχήμα 9.15 η απώλεια μάζας των δοκιμίων αναφοράς αυξάνεται με το χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον σύμφωνα με τον γραμμικό νόμο της κινητικής της οξείδωσης δηλαδή η μάζα του οξειδίου που σχηματίζεται στη μεταλλική επιφάνεια αυξάνει με σταθερή ταχύτητα με το χρόνο.

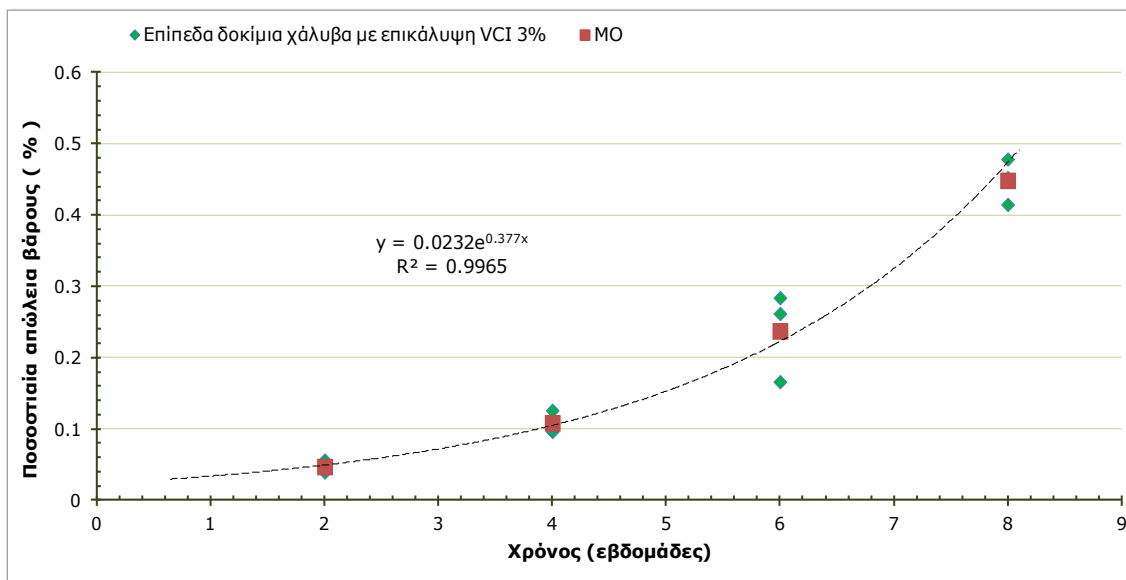
Η μείωση του ρυθμού διάβρωσης(σχ.9.16) οφείλεται στο στρώμα των οξειδίων που έχουν δημιουργηθεί στη μεταλλική επιφάνεια το οποίο δεν είναι αρκετά προστατευτικό αλλά

πορώδες και μετά την 6 εβδομάδα έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον προκαλεί την απότομη αύξηση του ρυθμού διάβρωσης.

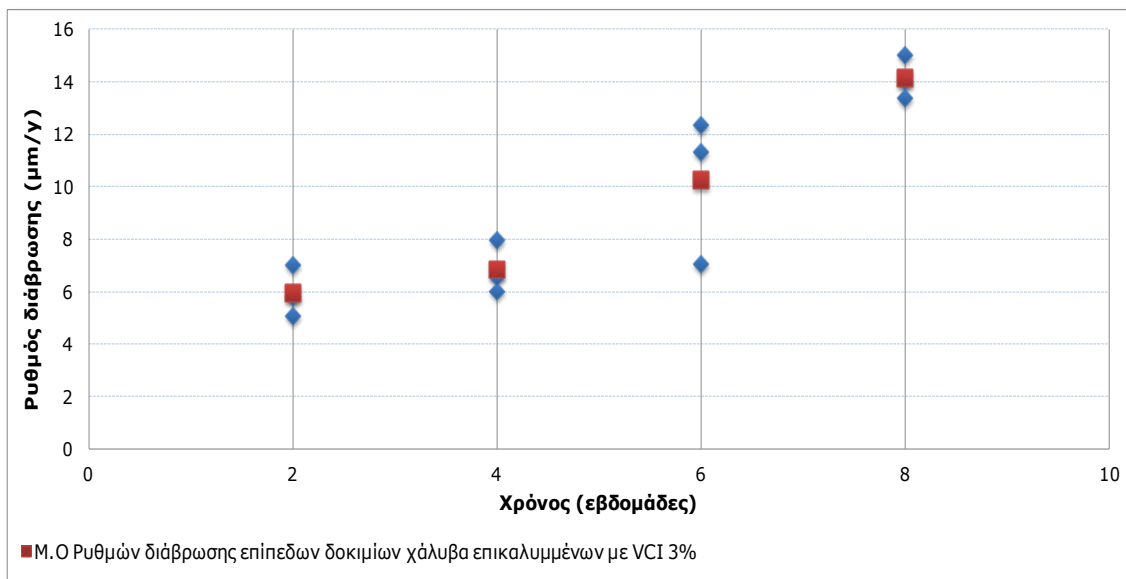
Η κινητική συμπεριφορά της οξειδωσης για τα επίπεδα δοκιμια χάλυβα χωρίς επικάλυψη είναι αντιστοιχη των δοκιμιών χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος χωρίς επικάλυψη στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον.

Πίνακας 9.7: Αποτελέσματα ποσοστιαίας απώλειας βάρους και ρυθμού διάβρωσης, επίπεδων δοκιμιών χάλυβα με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3%, εμβαπτισμένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

| Τύπος επίστρωσης VCI 3% | Αρχικό Βάρος $B_{αρχ}$ (g) | Τελικό Βάρος $B_{τελ}$ (g) | Διαφορά Βάρους $B_{αρχ} - B_{τελ}$ (g) | $B_{αρχ} - B_{τελ} / B_{αρχ}$ (%) | Ρυθμός διάβρωσης $\mu\text{m}/\text{y}$ | Ρυθμός διάβρωσης mpy |
|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------|--|-----------------------------------|---|-------------------------------|
| Χρόνος Εμβάπτισης 2 εβδομάδες | | | | | | |
| ΓΓ5 | 46,3308 | 46,3096 | 0,0212 | 0,0458 | 5,7937 | 0,2283 |
| ΓΓ6 | 45,8754 | 45,8496 | 0,0258 | 0,0562 | 7,0508 | 0,2778 |
| ΓΓ7 | 47,1087 | 47,0901 | 0,0186 | 0,0395 | 5,0831 | 0,2003 |
| ΜΟ | | | 0,0219 | 0,0472 | 5,9759 | 0,2355 |
| Τυπική απόκλιση | | | 0,0036 | 0,0084 | 0,9964 | 0,0392 |
| Χρόνος Εμβάπτισης 4 εβδομάδες | | | | | | |
| ΓΓ8 | 45,7461 | 45,7020 | 0,0441 | 0,0964 | 6,0259 | 0,2374 |
| ΓΓ9 | 46,4078 | 46,3493 | 0,0585 | 0,1261 | 7,9936 | 0,3150 |
| ΓΓ10 | 46,7217 | 46,6736 | 0,0481 | 0,1030 | 6,5725 | 0,2590 |
| ΜΟ | | | 0,0502 | 0,1085 | 6,8640 | 0,2705 |
| Τυπική απόκλιση | | | 0,0074 | 0,0156 | 1,0157 | 0,0401 |
| Χρόνος Εμβάπτισης 6 εβδομάδες | | | | | | |
| ΓΓ11 | 46,7099 | 46,6323 | 0,0776 | 0,1661 | 7,0690 | 0,2785 |
| ΓΓ12 | 47,7526 | 47,6170 | 0,1356 | 0,2840 | 12,3525 | 0,4867 |
| ΓΓ13 | 47,6744 | 47,5496 | 0,1248 | 0,2618 | 11,3687 | 0,4479 |
| ΜΟ | | | 0,1127 | 0,2373 | 10,2634 | 0,4044 |
| Τυπική απόκλιση | | | 0,0308 | 0,0627 | 2,8098 | 0,1107 |
| Χρόνος Εμβάπτισης 8 εβδομάδες | | | | | | |
| ΓΓ14 | 46,1176 | 45,897 | 0,2206 | 0,4783 | 15,0717 | 0,5938 |
| ΓΓ15 | 45,4154 | 45,21 | 0,2054 | 0,4523 | 14,0332 | 0,5529 |
| ΓΓ16 | 47,3071 | 47,1109 | 0,1962 | 0,4147 | 13,4046 | 0,5282 |
| ΜΟ | | | 0,2074 | 0,4484 | 14,1698 | 0,5583 |
| Τυπική απόκλιση | | | 0,0123 | 0,0320 | 0,8419 | 0,0331 |



Σχήμα 9.17: Διάγραμμα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%), επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3%, συναρτήσε του χρόνου εμβάπτισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 9.18: Διάγραμμα ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3%, συναρτήσε του χρόνου εμβάπτισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

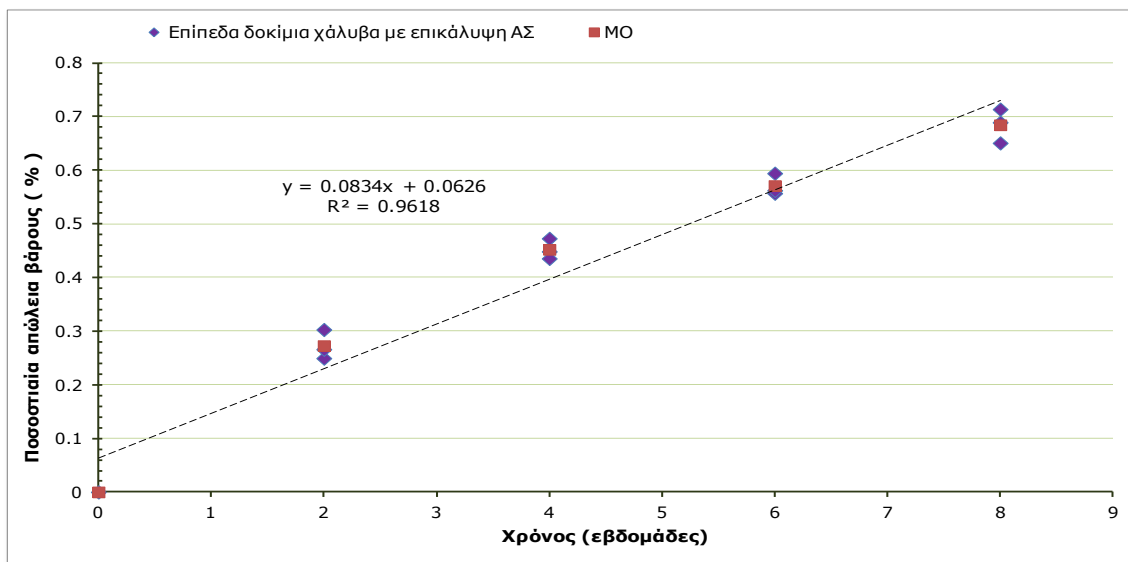
Οι πειραματικές μετρήσεις της απώλειας μάζας συναρτήσε του χρόνου έκθεσης παρουσιάζουν εκθετική σχέση δείχνοντας την ίδια κινητική συμπεριφορά με τα αντίστοιχα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον. Ο ρυθμός διάβρωσης δείχνει επίσης παρόμοια μικρή αύξηση με μεγαλύτερο ρυθμό από την 4^η

εβδομάδα έκθεσης που αρχίζει η φθορά του επιστρώματος. Η χρονική διαφορά στην έναρξη της φθοράς του επιστρώματος οφείλεται και στη γεωμετρία των δοκιμίων (μεγαλύτερη και επίπεδη επιφάνεια).

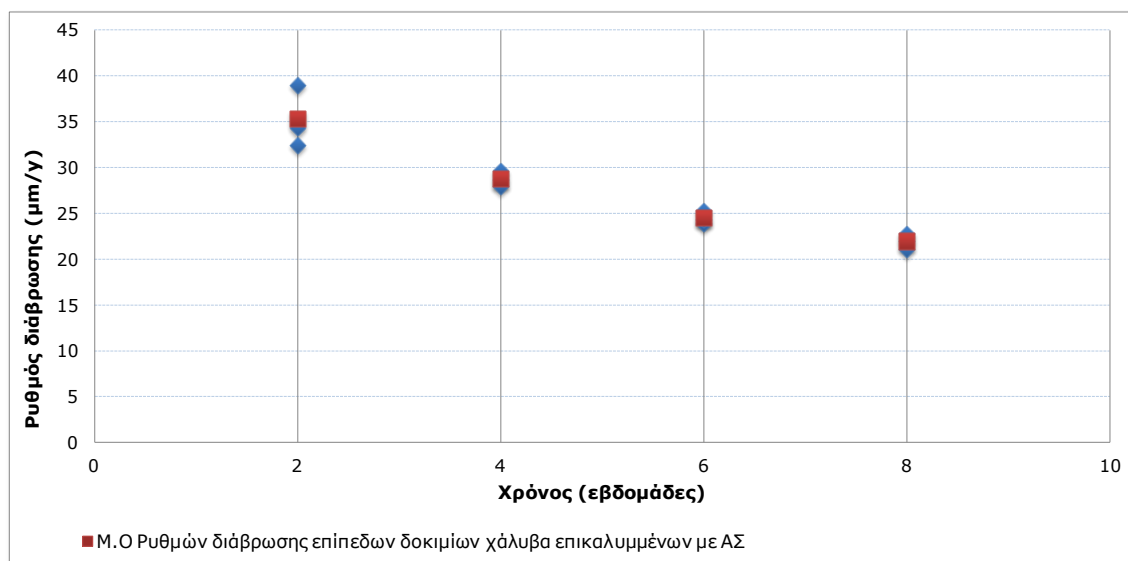
Συμπερασματικά, οι τιμές της απώλειας μάζας αλλά και του ρυθμού διάβρωσης των επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη VCI 3% είναι πάρα πολύ μικρότερες από αυτές των δοκιμίων αναφοράς δείχνοντας ότι προσφέρεται ιδιαίτερα ικανοποιητική προστασία από την επικάλυψη VCI 3% έναντι της διάβρωσης στο περιβάλλον των χλωριόντων.

Πίνακας 9.8: Αποτελέσματα ποσοστιαίας απώλειας βάρους και ρυθμού διάβρωσης, επίπεδων δοκιμίων χάλυβα επικαλυμμένων με αστάρι μετάλλων (ΑΣ), εμβαπτισμένων σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

| Τύπος επίστρωσης ΑΣ | Αρχικό Βάρος B _{αρχ} (g) | Τελικό Βάρος B _{τελ} (g) | Διαφορά Βάρους B _{αρχ} - B _{τελ} (g) | B _{αρχ} - B _{τελ} / B _{αρχ} (%) | Ρυθμός διάβρωσης μm/y | Ρυθμός διάβρωσης mpy |
|--------------------------------------|---|---|--|--|-----------------------------|----------------------------|
| Χρόνος Εμβάπτισης 2 εβδομάδες | | | | | | |
| AΦ1 | 47,6694 | 47,5505 | 0,1189 | 0,2494 | 32,4936 | 1,2803 |
| AΦ 2 | 47,2112 | 47,0856 | 0,1256 | 0,2660 | 34,3246 | 1,3524 |
| AΦ 3 | 47,2307 | 47,0877 | 0,1430 | 0,3028 | 39,0798 | 1,5398 |
| ΜΟ | | | 0,1292 | 0,2727 | 35,2993 | 1,3908 |
| Τυπική απόκλιση | | | ±0,0124 | ±0,0273 | ±3,3996 | ±0,1340 |
| Χρόνος Εμβάπτισης 4 εβδομάδες | | | | | | |
| AΦ 4 | 46,8356 | 46,6256 | 0,2100 | 0,4484 | 28,6950 | 1,1306 |
| AΦ 5 | 47,0897 | 46,8847 | 0,2050 | 0,4353 | 28,0118 | 1,1037 |
| AΦ 6 | 46,0084 | 45,7909 | 0,2175 | 0,4727 | 29,7198 | 1,1710 |
| ΜΟ | | | 0,2108 | 0,4521 | 28,8089 | 1,1351 |
| Τυπική απόκλιση | | | ±0,0063 | ±0,0190 | ±0,8597 | ±0,0339 |
| Χρόνος Εμβάπτισης 6 εβδομάδες | | | | | | |
| AΦ 7 | 47,1732 | 46,9155 | 0,2627 | 0,5569 | 23,9307 | 0,9429 |
| AΦ 8 | 46,7524 | 46,4746 | 0,2778 | 0,5942 | 25,3062 | 0,9971 |
| AΦ 9 | 47,4521 | 47,2105 | 0,2668 | 0,5623 | 24,3042 | 0,9576 |
| ΜΟ | | | 0,2691 | 0,5711 | 24,5137 | 0,9659 |
| Τυπική απόκλιση | | | ±0,0078 | ±0,0202 | ±0,7113 | ±0,0280 |
| Χρόνος Εμβάπτισης 8 εβδομάδες | | | | | | |
| AΦ 10 | 46,6236 | 46,2909 | 0,3327 | 0,7136 | 22,7305 | 0,8956 |
| AΦ 11 | 47,4165 | 47,1080 | 0,3085 | 0,6506 | 21,0771 | 0,8305 |
| A Φ12 | 46,8009 | 46,4784 | 0,3225 | 0,6891 | 22,0336 | 0,8681 |
| ΜΟ | | | 0,3212 | 0,6844 | 21,9471 | 0,8647 |
| Τυπική απόκλιση | | | ±0,0121 | ±0,0318 | ±0,8301 | ±0,0327 |



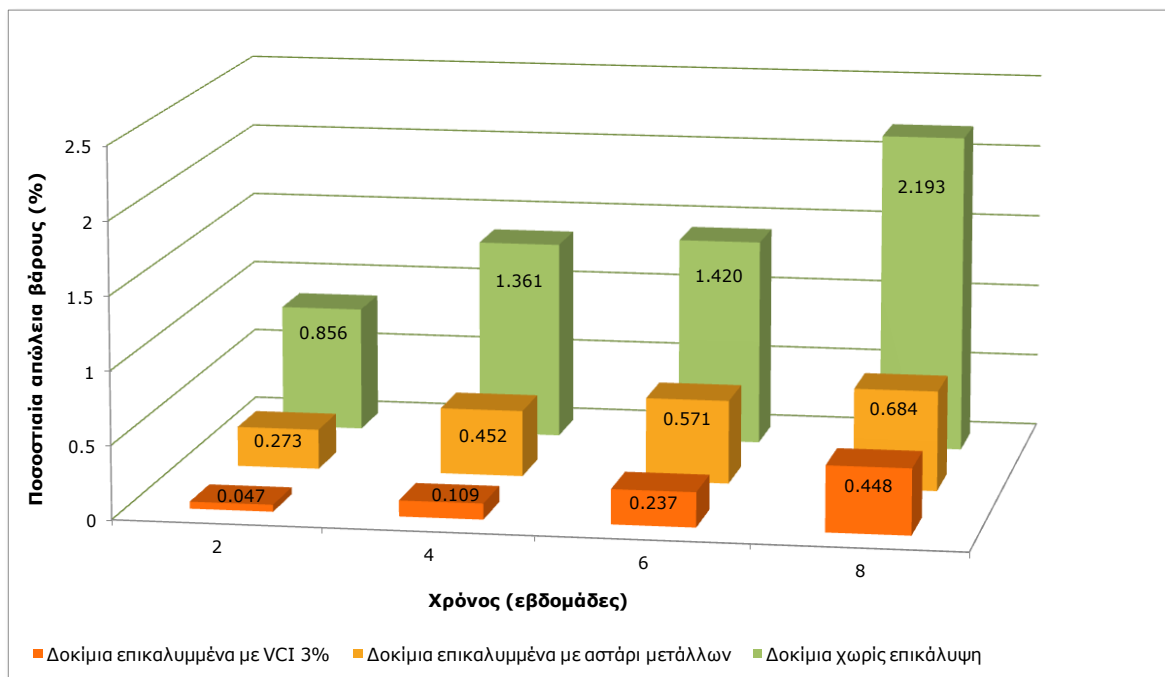
Σχήμα 9.19: Διάγραμμα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%), επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη (ΑΣ), συναρτήσε του χρόνου εμφάνισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



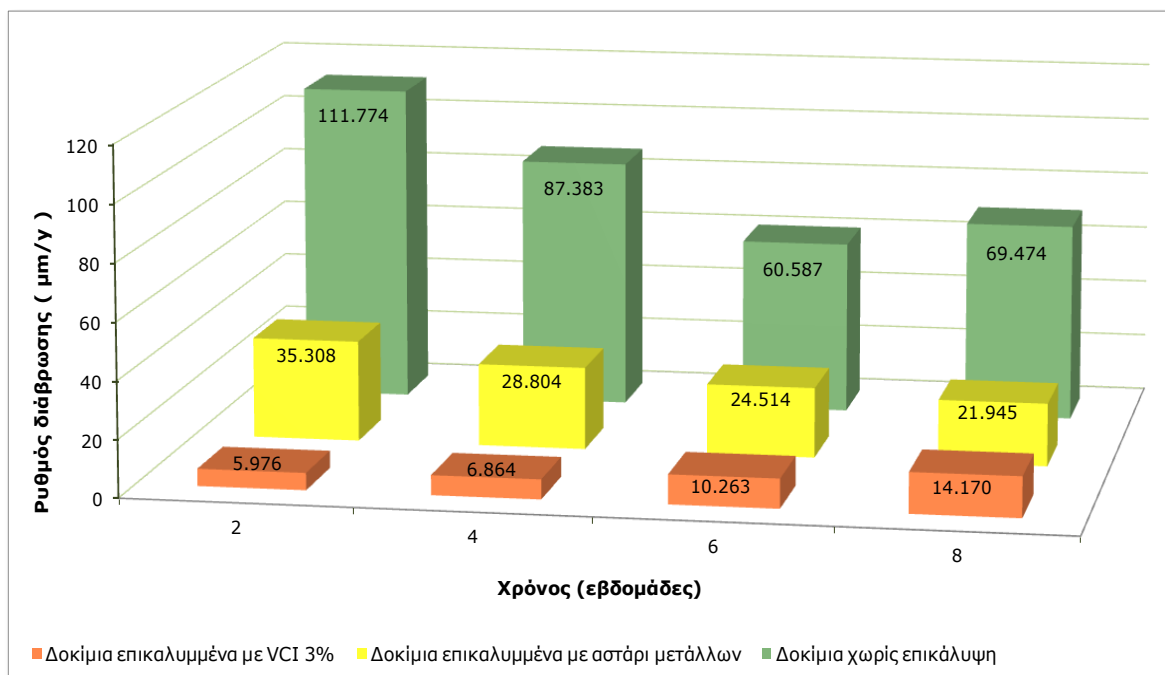
Σχήμα 9.20: Διάγραμμα ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη (ΑΣ) συναρτήσε του χρόνου εμφάνισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

Οι πειραματικές μετρήσεις της απώλειας μάζας συναρτήσε του χρόνου έκθεσης παρουσιάζουν γραμμική σχέση αντίστοιχη με αυτή των δοκιμίων χάλυβα οπισμού σκυροδέματος με επικάλυψη ΑΣ στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον.

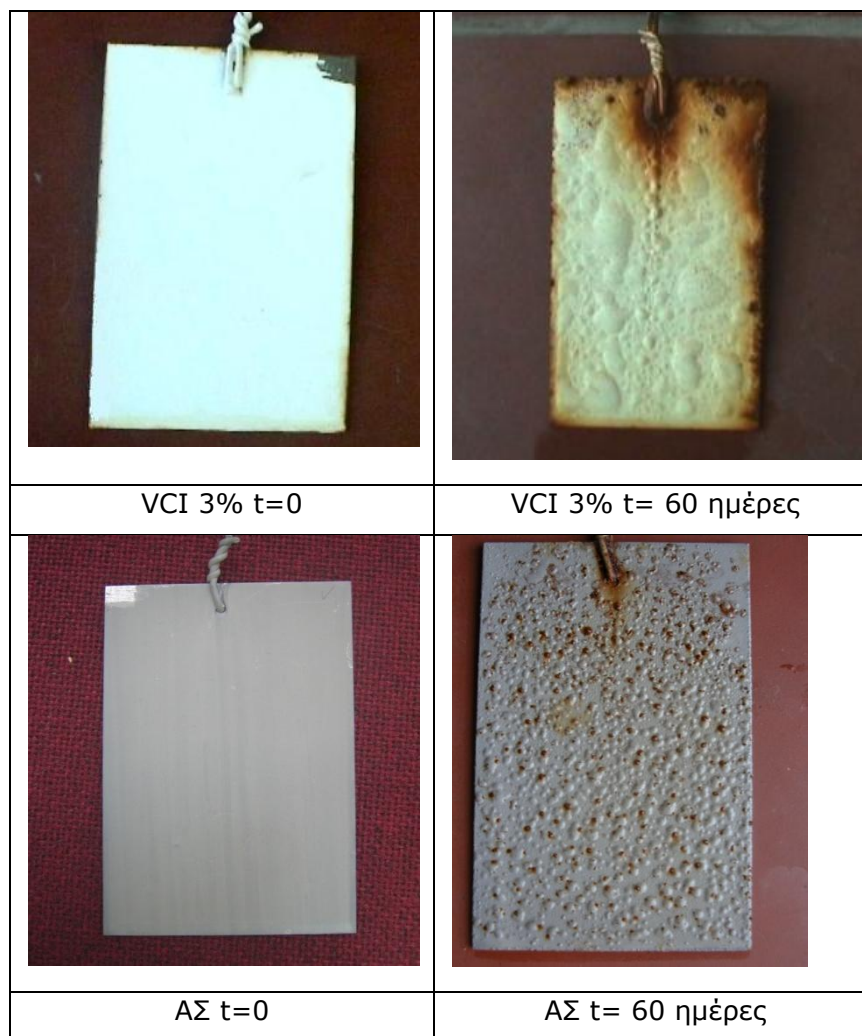
Οι τιμές της απώλειας μάζας αλλά και του ρυθμού διάβρωσης είναι πολύ μικρότερες από αυτές των δοκιμίων αναφοράς δείχνοντας ικανοποιητική συμπεριφορά της επικάλυψης ΑΣ έναντι της διάβρωσης στο περιβάλλον των χλωριόντων.



Σχήμα 9.21: Συγκριτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%) επίπεδων δοκιμίων χάλυβα επικαλυμμένων και μη , συναρτήσει του χρόνου εμβάπτισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 9.22: Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα επικαλυμμένων και μη , συναρτήσει του χρόνου εμβάπτισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Εικόνα 9.3: Ενδεικτικές φωτογραφίες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με τις 2 επικαλύψεις, σε χρόνο t=0 και μετά από 60 ημέρες έκθεσης σε περιβάλλον υδατικού διαλύματος NaCl 3,5% κ.ο.

9.2.4 Απώλεια μάζας επίπεδων δοκιμίων χάλυβα εκτεθειμένων στην ατμόσφαιρα

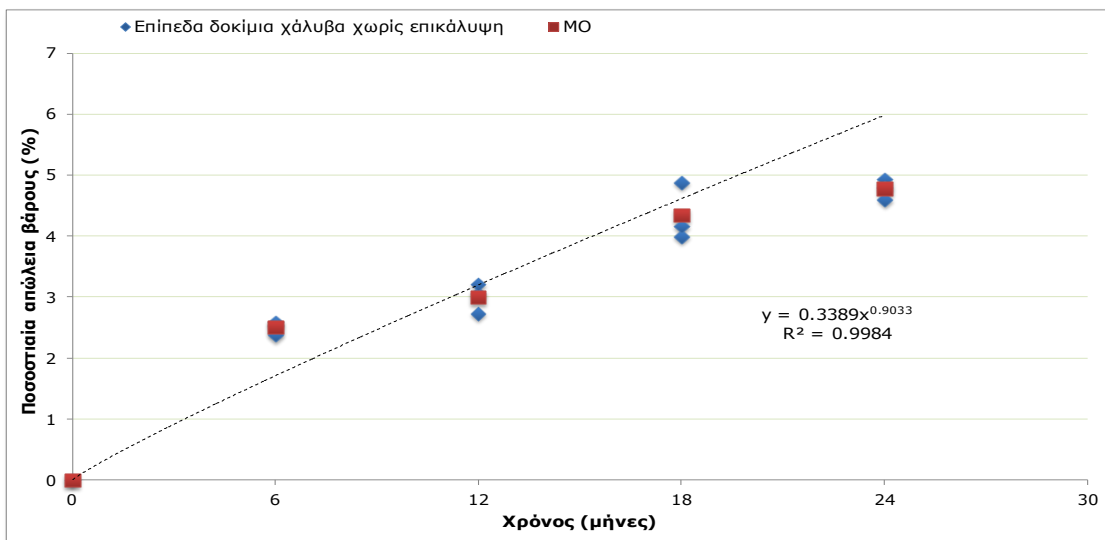
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απώλειας μάζας και του υπολογισμού του ρυθμού διάβρωσης των επίπεδων δοκιμίων χάλυβα ($\mu\text{m}/\text{y}, \text{mpy}$), συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα δίνονται στους πίνακες 9.9 και 9.10.

Στα σχήματα 9.23 και 9.25, δίνονται τα διαγράμματα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%) των επίπεδων δοκιμίων χάλυβα χωρίς επικάλυψη και με επικάλυψη VCI 3% αντίστοιχα, συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα (6,12,18 και 24 μήνες).

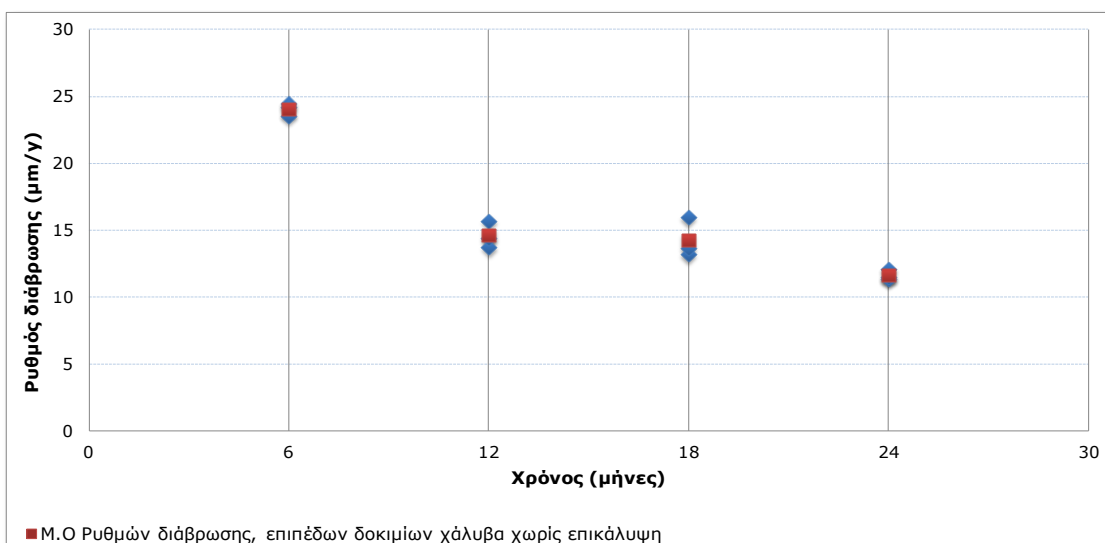
Στα σχήματα 9.24 και 9.26 δίνονται τα διαγράμματα του ρυθμού διάβρωσης για τα αντίστοιχα δοκίμια.

Πίνακας 9.9: Αποτελέσματα ποσοστιαίας απώλειας βάρους και ρυθμού διάβρωσης, επίπεδων δοκιμίων χάλυβα χωρίς επικάλυψη, εκτεθειμένων στην ατμόσφαιρα

| Δοκίμια αναφοράς (RF) | Αρχικό Βάρος $B_{\text{αρχ}}$ (g) | Τελικό Βάρος $B_{\text{τελ}}$ (g) | Διαφορά Βάρους $B_{\text{αρχ}} - B_{\text{τελ}}$ (g) | $B_{\text{αρχ}} - B_{\text{τελ}} / B_{\text{αρχ}}$ (%) | Ρυθμός διάβρωσης $\mu\text{m}/\text{y}$ | Ρυθμός διάβρωσης mpy |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|--|---|-------------------------------|
| Χρόνος Έκθεσης 6 μήνες | | | | | | |
| ΤΤ5 | 47,2627 | 46,1384 | 1,1243 | 2,3788 | 23,5702 | 0,9287 |
| ΤΤ6 | 44,9689 | 43,8026 | 1,1663 | 2,5936 | 24,4507 | 0,9634 |
| ΤΤ7 | 45,6383 | 44,4828 | 1,1555 | 2,5319 | 24,2243 | 0,9545 |
| ΜΟ | | | 1,1487 | 2,5014 | 24,0817 | 0,9489 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0218$ | $\pm 0,1106$ | $\pm 0,4572$ | $\pm 0,0180$ |
| Χρόνος Έκθεσης 12 μήνες | | | | | | |
| ΤΤ8 | 47,8378 | 46,5285 | 1,3093 | 2,7370 | 13,7243 | 0,5408 |
| ΤΤ9 | 45,1220 | 43,7458 | 1,3762 | 3,0500 | 14,4256 | 0,5684 |
| ΤΤ10 | 46,6827 | 45,1852 | 1,4975 | 3,2078 | 15,6971 | 0,6185 |
| ΜΟ | | | 1,3943 | 2,9983 | 14,6157 | 0,5759 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0954$ | $\pm 0,2396$ | $\pm 1,0000$ | $\pm 0,0394$ |
| Χρόνος Έκθεσης 18 μήνες | | | | | | |
| ΤΤ11 | 46,9509 | 44,6598 | 2,2911 | 4,8798 | 16,0105 | 0,6308 |
| ΤΤ12 | 47,2943 | 45,4058 | 1,8885 | 3,9931 | 13,1971 | 0,5200 |
| ΤΤ13 | 46,8632 | 44,9107 | 1,9525 | 4,1664 | 13,6443 | 0,5376 |
| ΜΟ | | | 2,0440 | 4,3464 | 14,2840 | 0,5628 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,2163$ | $\pm 0,4700$ | $\pm 1,5118$ | $\pm 0,0595$ |
| Χρόνος Έκθεσης 24 μήνες | | | | | | |
| ΤΤ14 | 46,6746 | 44,3727 | 2,3019 | 4,9318 | 12,0645 | 0,4754 |
| ΤΤ15 | 47,1022 | 44,9328 | 2,1694 | 4,6057 | 11,3700 | 0,4480 |
| ΤΤ16 | 45,7211 | 43,5305 | 2,1906 | 4,7912 | 11,4811 | 0,4524 |
| ΜΟ | | | 2,2206 | 4,7762 | 11,6385 | 0,4586 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0712$ | $\pm 0,1636$ | $\pm 0,3731$ | $\pm 0,0147$ |



Σχήμα 9.23: Διάγραμμα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%), επιπέδων δοκιμίων χάλυβα χωρίς επικάλυψη (RF), συναρτήσεως του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 9.24: Διάγραμμα ρυθμού διάβρωσης επιπέδων δοκιμίων χάλυβα χωρίς επικάλυψη (RF), συναρτήσεως του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα

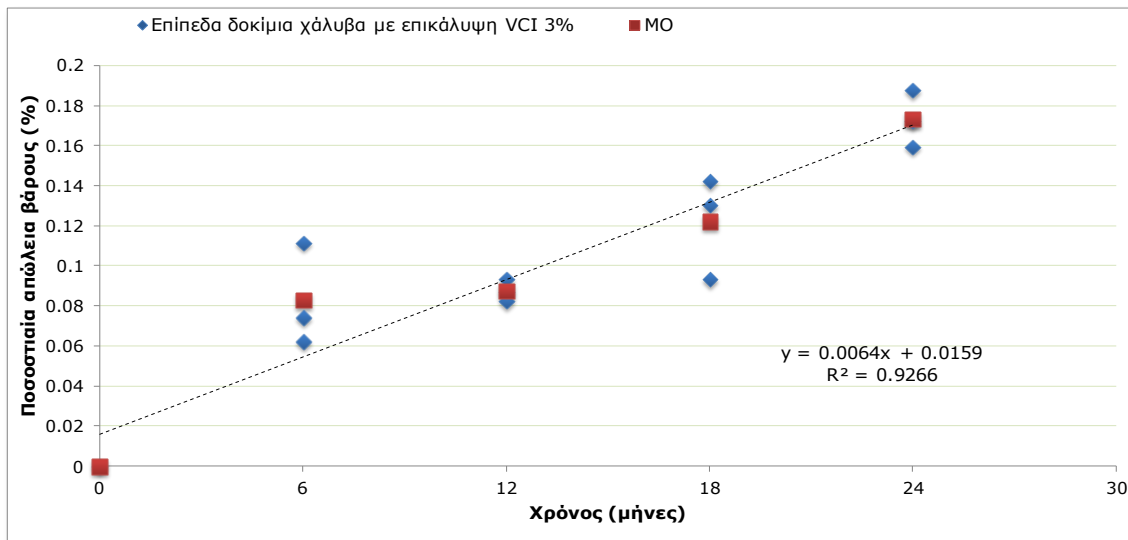
Οι πειραματικές μετρήσεις της απώλειας μάζας συναρτήσεως του χρόνου έκθεσης παρουσιάζουν σχέση που ακολουθεί την εξίσωση $y = kx^a$.

Ένας τέτοιος μηχανισμός που ακολουθεί συνάρτηση δύναμης αναφέρεται [180, 181, 182] σε εντοπισμένη διάβρωση και διαβρωση με βελονισμούς. Η διαφοροποίηση που παρατηρείται στον μηχανισμό με τα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, πιθανά οφείλεται εκτός από τη διαφορετική γεωμετρία των επιπέδων δοκιμίων χάλυβα (μεγαλύτερη επιφάνεια έκθεσης) και στο διαφορετικό τύπο χάλυβα και την διαδικασία παραγωγής του σε αυτά τα δοκίμια.

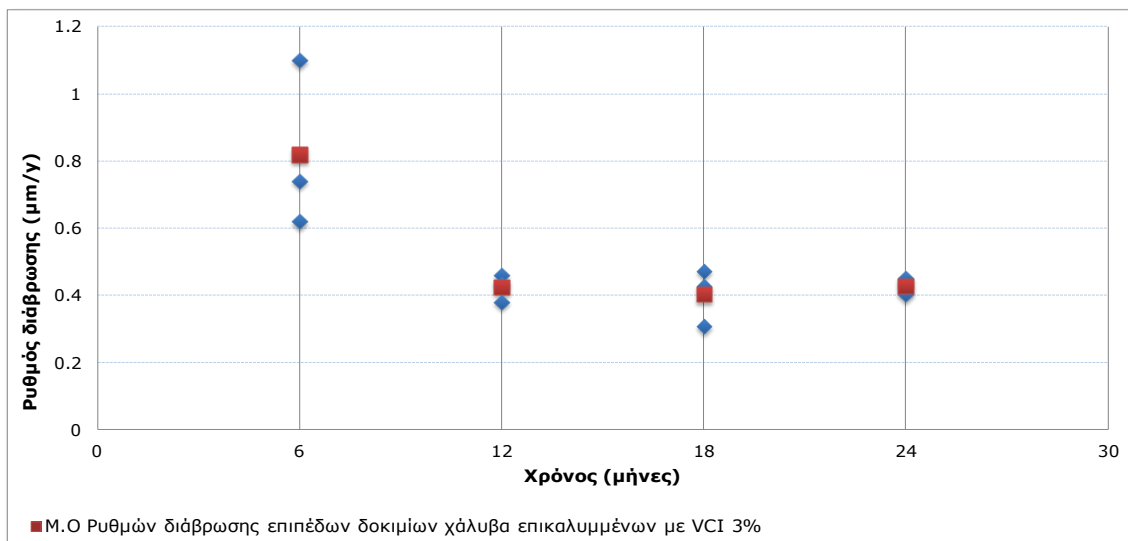
Οι τιμές της απώλειας μάζας αλλά και του ρυθμού διάβρωσης δείχνουν την αναμενόμενη συμπεριφορά για έκθεση μη επικαλυμμένων επιπέδων δοκιμίων χάλυβα στην ατμόσφαιρα.

Πίνακας 9.10: Αποτελέσματα ποσοστιαίας απώλειας βάρους και ρυθμού διάβρωσης, επιπέδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3%, εκτεθειμένων στην ατμόσφαιρα

| Τύπος επιστρώσης VCI 3% | Αρχικό Βάρος $B_{αρχ}$ (g) | Τελικό Βάρος $B_{τελ}$ (g) | Διαφορά Βάρους $B_{αρχ} - B_{τελ}$ (g) | $B_{αρχ} - B_{τελ} / B_{αρχ}$ (%) | Ρυθμός διάβρωσης $\mu\text{m}/\gamma$ | Ρυθμός διάβρωσης mpy |
|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|--|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| Χρόνος Έκθεσης 6 μήνες | | | | | | |
| XX5 | 47,4796 | 47,4501 | 0,0295 | 0,06213 | 0,6184 | 0,0244 |
| XX6 | 47,6436 | 47,6083 | 0,0353 | 0,07409 | 0,7400 | 0,0292 |
| XX7 | 47,0300 | 46,9775 | 0,0525 | 0,11163 | 1,1006 | 0,0434 |
| ΜΟ | | | 0,0391 | 0,0826 | 0,8197 | 0,0323 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0120$ | $\pm 0,0258$ | $\pm 0,2508$ | $\pm 0,0099$ |
| Χρόνος Έκθεσης 12 μήνες | | | | | | |
| XX8 | 47,0048 | 46,9609 | 0,0439 | 0,09339 | 0,4602 | 0,0181 |
| XX9 | 44,3210 | 44,2846 | 0,0364 | 0,08213 | 0,3816 | 0,0150 |
| XX10 | 47,4565 | 47,4152 | 0,0413 | 0,08703 | 0,4329 | 0,0171 |
| ΜΟ | | | 0,0405 | 0,0875 | 0,4249 | 0,0167 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0038$ | $\pm 0,0056$ | $\pm 0,0399$ | $\pm 0,0016$ |
| Χρόνος Έκθεσης 18 μήνες | | | | | | |
| XX11 | 47,6311 | 47,5634 | 0,0677 | 0,1421 | 0,4731 | 0,0186 |
| XX12 | 46,9125 | 46,8514 | 0,0611 | 0,1302 | 0,4270 | 0,0168 |
| XX13 | 47,2654 | 47,2213 | 0,0441 | 0,0933 | 0,3082 | 0,0121 |
| ΜΟ | | | 0,0576 | 0,1219 | 0,4028 | 0,0158 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0122$ | $\pm 0,0254$ | $\pm 0,0851$ | $\pm 0,0034$ |
| Χρόνος Έκθεσης 24 μήνες | | | | | | |
| XX14 | 48,1605 | 48,0836 | 0,0769 | 0,1597 | 0,4030 | 0,0159 |
| XX15 | 45,8886 | 45,8024 | 0,0862 | 0,1878 | 0,4518 | 0,0178 |
| XX16 | 47,7995 | 47,7171 | 0,0824 | 0,1724 | 0,4319 | 0,0170 |
| ΜΟ | | | 0,0818 | 0,1733 | 0,4289 | 0,0169 |
| Τυπική απόκλιση | | | $\pm 0,0047$ | $\pm 0,0141$ | $\pm 0,0245$ | $\pm 0,0010$ |



Σχήμα 9.25: Διάγραμμα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%),επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3% , συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα



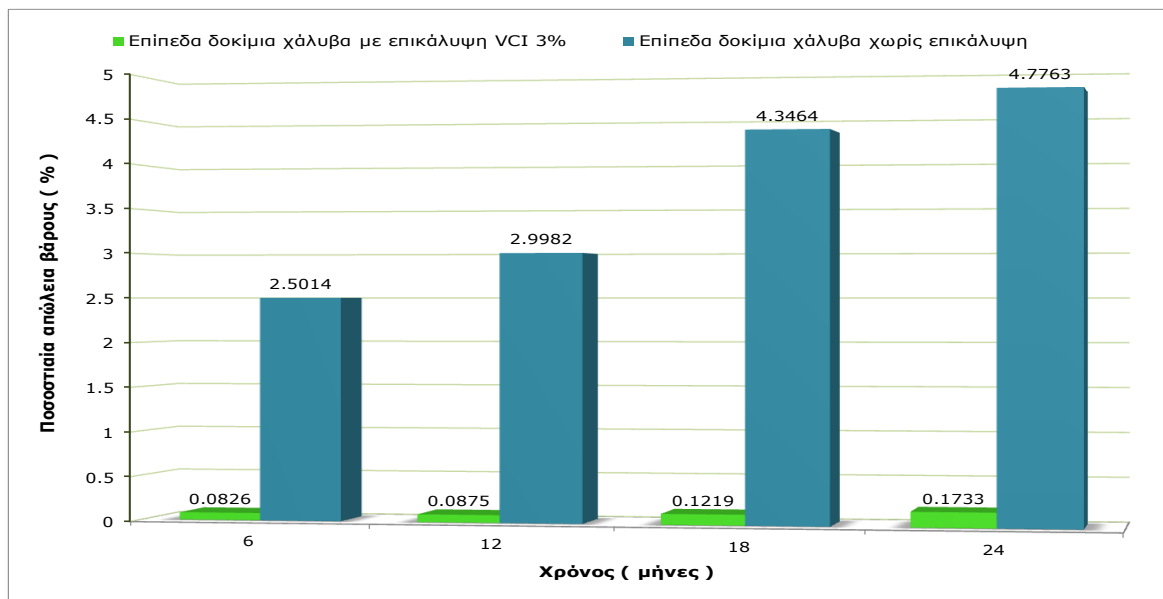
Σχήμα 9.26: Διάγραμμα ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3% , συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Οι πειραματικές μετρήσεις της απώλειας μάζας συναρτήσει του χρόνου έκθεσης παρουσιάζουν γραμμική σχέση (σχ.9.25).

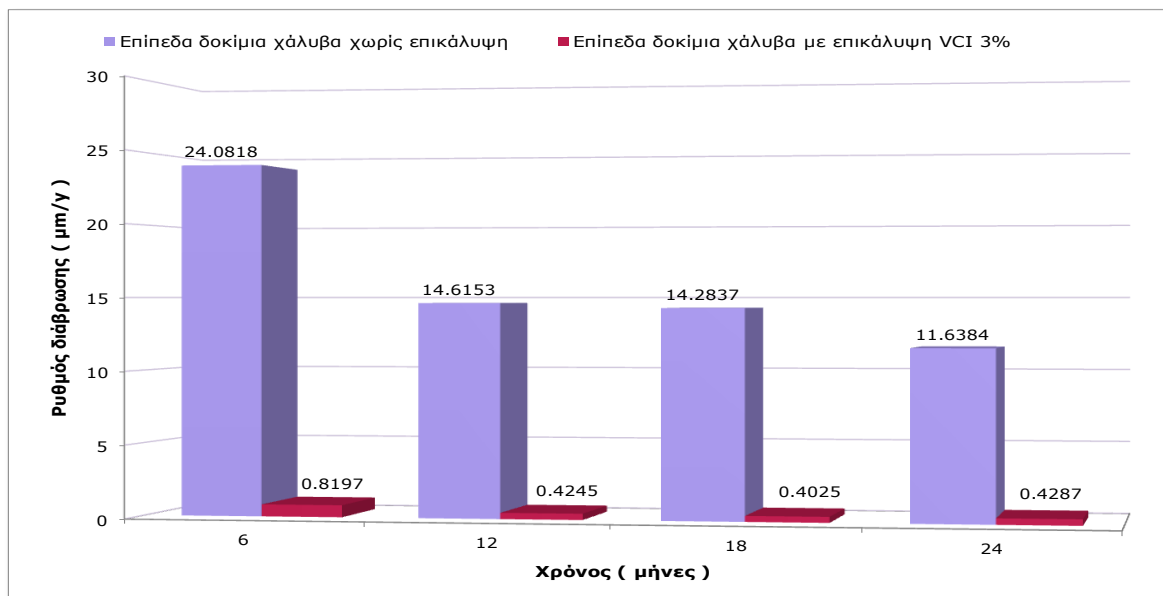
Αντίστοιχα, τα δοκίμια οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη VCI 3% παρουσιάζουν παρόμοια κινητική συμπεριφορά στο περιβάλλον της ατμόσφαιρας.

Η διαφοροποίηση στη κινητική συμπεριφορά της οξειδωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων VCI 3% στην ατμόσφαιρα σε σχέση με την κινητική συμπεριφορά των αντίστοιχων δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον του NaCl 3.5% κ.ο οφείλεται στο είδος του περιβάλλοντος.

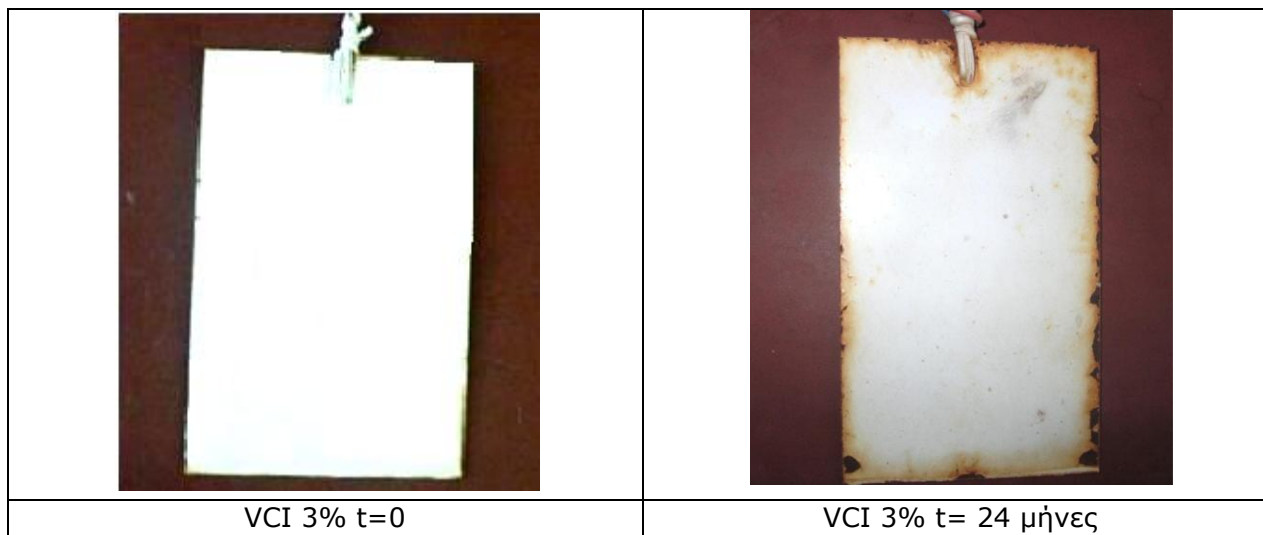
Οι τιμές της απώλειας μάζας αλλά και του ρυθμού διάβρωσης(σχ.9.26) είναι πολύ μικρότερες από αυτές των δοκιμών αναφοράς δείχνοντας αρκετά ικανοποιητική συμπεριφορά της επικάλυψης VCI 3% έναντι της διάβρωσης σε έκθεση στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 9.27: Συγκριτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απώλειας βάρους (%) επιπέδων δοκιμών χάλυβα με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3% και χωρίς επικάλυψη (RF), συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 9.28: Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων ρυθμού διάβρωσης επιπέδων δοκιμών χάλυβα με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3% και χωρίς επικάλυψη (RF), συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Εικόνα 9.4: Ενδεικτικές φωτογραφίες επίπεδων δοκιμών χάλυβα με επικάλυψη VCI 3%, σε χρόνο $t=0$ και μετά από 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

9.3 3^ο ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Η εκτίμηση ,με σταθμικό προσδιορισμό απώλειας της μάζας, της αποτελεσματικότητας των εξεταζόμενων επικαλύψεων έναντι της διάβρωσης στα δύο διαβρωτικά περιβάλλοντα έδειξε ότι:

τόσο στα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος όσο και στα επίπεδα δοκίμια χάλυβα στο περιβάλλον του NaCl 3.5% κ.ο οι εξεταζόμενες επικαλύψεις είχαν πολύ καλή συμπεριφορά.

Οι ρυθμοί διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμών και για τις δύο επικαλύψεις ήταν αρκετά χαμηλοί σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια χωρίς επικάλυψη ακολουθώντας παρόμοια κινητική συμπεριφορά.

Η γεωμετρία των επίπεδων δοκιμών χάλυβα (μεγαλύτερη επιφάνεια έκθεσης) δίνει μεγαλύτερους ρυθμούς διάβρωσης και αναμενόμενα μειωμένη ανθεκτικότητα στις επικαλύψεις από μικρότερους χρόνους έκθεσης.

Στο περιβάλλον της ατμόσφαιρας τα αποτελέσματα και για τα δύο είδη δοκιμών είναι παρόμοια.

Η διαφοροποίηση στη κινητική συμπεριφορά της οξειδωσης των επιστρωμένων δοκιμών με VCI 3% στην ατμόσφαιρα σε σχέση με την κινητική συμπεριφορά των αντίστοιχων δοκιμών στο διαβρωτικό περιβάλλον του NaCl 3.5% κ.ο οφείλεται στο είδος του περιβάλλοντος.

Από τις μετρήσεις της απώλειας μάζας και από τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης,δοκιμών χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, προκύπτει ότι τα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη VCI που περιέχει 3% κ.ο πτητικό αναστολέα παρουσιάζουν 92% καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια αναφοράς (RF) και 20% καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια που είναι επικαλυμμένα με αντιδιαβρωτικό αστάρι μετάλλων ΑΣ.

Επίσης τα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη ΑΣ παρουσιάζουν 74% καλύτερη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης από τα δοκίμια αναφοράς.

Από το σύνολο των πειραματικών μετρήσεων, προκύπτει ότι τα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη VCI με 3% κ.ο σε πτητικό αναστολέα, σε συνθήκες έκθεσης στην ατμόσφαιρα, παρουσιάζουν 94% καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια αναφοράς έναντι της διάβρωσης.

Από το σύνολο των πειραματικών μετρήσεων, συναρτήσε του χρόνου εμφάνισης επιπέδων δοκιμίων χάλυβα σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο και προκύπτει ότι τα επίπεδα δοκίμια χάλυβα με επικάλυψη VCI με 3% κ.ο πτητικό αναστολέα παρουσιάζουν 87% καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια αναφοράς και 22% καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια με επικάλυψη με αντιδιαβρωτικό αστάρι μετάλλων ΑΣ.

Τα δε δοκίμια χάλυβα με επικάλυψη ΑΣ παρουσιάζουν 65% καλύτερη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης από τα δοκίμια αναφοράς.

Από το σύνολο των πειραματικών μετρήσεων προκύπτει ότι τα επίπεδα δοκίμια χάλυβα με επικάλυψη VCI με 3% κ.ο πτητικό αναστολέα σε συνθήκες έκθεσης στην ατμόσφαιρα παρουσιάζουν 97% καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια αναφοράς έναντι της διάβρωσης.

ΕΝΟΤΗΤΑ 10

**ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ
ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ**

10. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΜΕ ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

Αντικείμενο της ενότητας αυτής είναι η μελέτη των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των εξεταζόμενων επικαλύψεων που περιέχουν πτητικό αναστολέα διάβρωσης με τη χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών. Η μελέτη της ανθεκτικότητας των επικαλύψεων και ο βαθμός της προσφερόμενης προστασίας έναντι της διάβρωσης πραγματοποιήθηκε με την εκτίμηση των ακόλουθων ηλεκτροχημικών παραμέτρων: της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης i_{corr} , της αντίστασης γραμμικής πόλωσης R_p και του ρυθμού διάβρωσης CR . Ως τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν η γραμμική πόλωση και η τεχνική Tafel. Επίσης εξετάστηκε η μεταβολή του δυναμικού διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον των επικαλυμμένων δοκιμίων.

10.1 ΥΛΙΚΑ -ΜΕΘΟΔΟΙ

Με τη μέθοδο της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης μελετήθηκαν οκτώ συστήματα επικαλύψεων που εφαρμόστηκαν σε δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος και σε επίπεδα δοκίμια χάλυβα. Έξι συστήματα, τα οποία περιέχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα διάβρωσης στη σύστασή τους (0%, 0.5%, 1%, 2%, 3% και 4 %)(VCI), το αντιδιαβρωτικό αστάρι μετάλλων (ΑΣ) και το σύστημα του ανόργανου μετατροπέα οξειδίων του σιδήρου (RU). Με τις δύο άλλες ηλεκτροχημικές τεχνικές μελετήθηκαν 3 συστήματα επικαλύψεων, ένα με πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3% (VCI 3%), ένα σύστημα ανόργανου μετατροπέα οξειδίων του σιδήρου (RU) και ένα αντιδιαβρωτικό αστάρι μετάλλων (ΑΣ).

Για τις μετρήσεις του δυναμικού διάβρωσης επιλέχθηκαν 36 δοκίμια για κάθε τύπο υποστρώματος: 4 δοκίμια αναφοράς χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος και 4 επίπεδα δοκίμια χάλυβα αναφοράς, και από 4 δοκίμια για κάθε είδος επικάλυψης. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έγιναν σε 3 δοκίμια αναφοράς χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος και 3 επίπεδα δοκίμια χάλυβα αναφοράς καθώς και σε 3 δοκίμια για κάθε είδος επιστρώματος.

Τα δοκίμια εκτέθηκαν τόσο στην ατμόσφαιρα (Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου), για συνολικό χρονικό διάστημα 24 μηνών, όσο και σε υδατικό διάλυμα 3,5% κ.ο NaCl, για συνολικό χρονικό διάστημα 60 ημερών.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις δυναμικού περιελάμβανε ψηφιακό πολύμετρο τύπου Mastech MS 8207 ($3^{3/4}$ digital auto range), ως ηλεκτρόδιο εργασίας το γυμνό ή το επικαλυμμένο δοκίμιο αντίστοιχα και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα.

Η πειραματική διάταξη για την διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων (γραμμική πόλωση και τεχνική Tafel) περιελάμβανε ποτενσιοστάτη /γαλβανοστάτη της E.G & G Princeton Applied Research, Model 263A συνδεδεμένο με υπολογιστή για την καταγραφή και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων. Μετά την καταγραφή της καμπύλης $E=f(I)$ πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των αποτελεσμάτων με τη χρήση του λογισμικού Power Corr, μέσω της οποίας προκύπτουν οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης, της πυκνότητας

ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης ανά μέτρηση σε προεπιλεγμένα διαστήματα χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

10.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

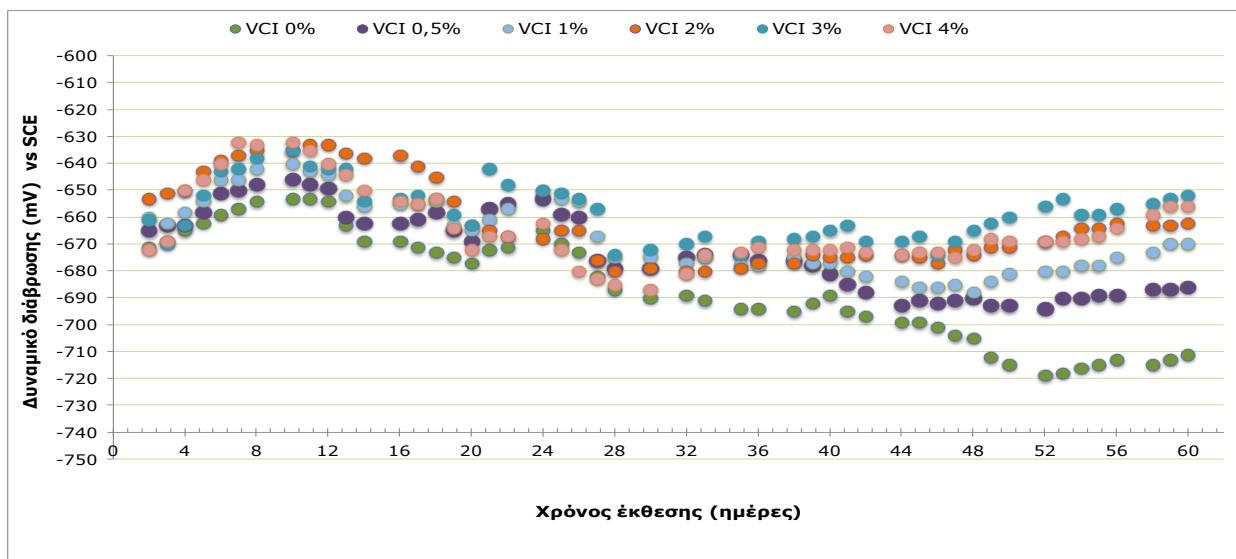
10.2.1 Μετρήσεις της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος

Στον πίνακα 10.1 δίνονται οι μέσοι όροι των μετρήσεων που ελήφθησαν τόσο για τα γυμνά δοκίμια όσο και ανά είδος επικάλυψης σε χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος. Στο σχήμα 10.1 παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα των τιμών του δυναμικού διάβρωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον για τα έξι συστήματα της επικάλυψης VCI, ενώ στο σχ.10.2 το συγκεντρωτικό διάγραμμα αντίστοιχα και για τα οκτώ συστήματα επικαλύψεων.

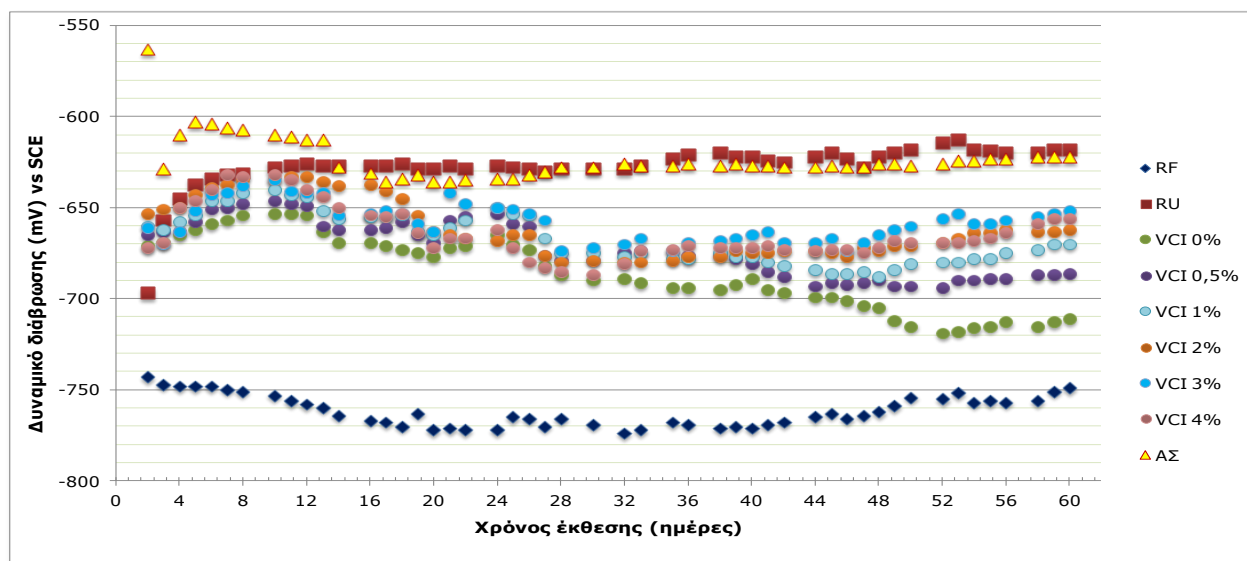
Πίνακας 10.1: Αποτελέσματα μετρήσεων Μ.Ο δυναμικού διάβρωσης (mV) σε δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος συναρτήσει του χρόνου έκθεσης

| Χρόνος (ημέρες) | Τύπος δοκιμίων | | | | | | | | ΑΣ |
|--------------------|----------------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|------|
| | RF | VCI 0% | VCI 0,5% | VCI 1% | VCI 2% | VCI 3% | VCI 4% | RU | |
| 2 | -743 | -671 | -665 | -660 | -653 | -661 | -672 | -697 | -563 |
| 3 | -747 | -669 | -663 | -662 | -651 | -670 | -659 | -657 | -629 |
| 4 | -748 | -665 | -663 | -658 | -650 | -663 | -640 | -645 | -610 |
| 5 | -748 | -662 | -658 | -654 | -643 | -652 | -636 | -637 | -603 |
| 6 | -748 | -659 | -651 | -646 | -639 | -643 | -620 | -634 | -604 |
| 7 | -750 | -657 | -650 | -646 | -637 | -642 | -622 | -632 | -606 |
| 8 | -751 | -654 | -648 | -642 | -635 | -638 | -623 | -631 | -607 |
| 10 | -753 | -653 | -646 | -640 | -635 | -635 | -622 | -628 | -610 |
| 11 | -756 | -653 | -648 | -643 | -633 | -641 | -627 | -627 | -611 |
| 12 | -758 | -654 | -649 | -644 | -633 | -642 | -630 | -626 | -613 |
| 13 | -760 | -663 | -660 | -652 | -634 | -642 | -632 | -627 | -613 |
| 14 | -764 | -669 | -662 | -656 | -634 | -654 | -635 | -627 | -628 |
| 16 | -767 | -669 | -662 | -655 | -636 | -653 | -639 | -627 | -631 |
| 17 | -768 | -671 | -661 | -655 | -641 | -652 | -645 | -627 | -636 |
| 18 | -770 | -673 | -658 | -654 | -645 | -653 | -652 | -626 | -634 |
| 19 | -763 | -675 | -665 | -663 | -654 | -659 | -664 | 629 | -632 |
| 20 | -772 | -677 | -669 | -665 | -663 | -663 | -672 | -629 | -636 |
| 21 | -772 | -672 | -657 | -661 | -665 | -642 | -667 | -627 | -636 |
| 22 | -772 | -671 | -655 | -657 | -648 | -648 | -667 | -671 | -635 |
| 24 | -772 | -665 | -653 | -650 | -650 | -650 | -665 | -665 | -634 |
| 25 | -765 | -670 | -659 | -653 | -651 | -651 | -672 | -670 | -634 |
| 26 | -766 | -673 | -660 | -654 | -665 | -653 | -680 | -629 | -632 |
| 27 | -770 | -682 | -676 | -667 | -676 | -657 | -693 | -630 | -630 |
| 28 | -766 | -687 | -679 | -675 | -680 | -674 | -699 | -629 | -628 |
| 30 | -769 | -690 | -679 | -675 | -679 | -672 | -693 | -629 | -628 |
| 32 | -774 | -689 | -675 | -677 | -680 | -670 | -681 | -629 | -626 |
| 33 | -772 | -691 | -674 | -675 | -680 | -667 | -674 | -627 | -627 |

| | | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 35 | -768 | -694 | -674 | -678 | -679 | -674 | -673 | -623 | -627 |
| 36 | -769 | -694 | -676 | -678 | -677 | -669 | -671 | -621 | -626 |
| 38 | -771 | -695 | -676 | -675 | -677 | -668 | -672 | -620 | -627 |
| 39 | -770 | -692 | -678 | -677 | -674 | -667 | -672 | -622 | -626 |
| 40 | -771 | -689 | -681 | -677 | -675 | -665 | -672 | -622 | -627 |
| 41 | -769 | -695 | -685 | -680 | -675 | -663 | -671 | -624 | -627 |
| 42 | -768 | -697 | -688 | -682 | -674 | -669 | -670 | -625 | -628 |
| 44 | -765 | -699 | -693 | -684 | -674 | -669 | -670 | -622 | -628 |
| 45 | -763 | -699 | -691 | -686 | -675 | -667 | -671 | -620 | -627 |
| 46 | -766 | -701 | -692 | -686 | -677 | -674 | -670 | -623 | -628 |
| 47 | -764 | -704 | -691 | -685 | -672 | -669 | -667 | -628 | -628 |
| 48 | -762 | -705 | -690 | -688 | -674 | -665 | -660 | -622 | -626 |
| 49 | -759 | -712 | -693 | -684 | -671 | -662 | -660 | -620 | -626 |
| 50 | -754 | -715 | -693 | -681 | -671 | -660 | -658 | -618 | -627 |
| 52 | -755 | -719 | -694 | -680 | -669 | -656 | -658 | -614 | -626 |
| 53 | -752 | -718 | -690 | -680 | -667 | -653 | -655 | -613 | -624 |
| 54 | -757 | -716 | -690 | -678 | -664 | -659 | -652 | -618 | -624 |
| 55 | -756 | -715 | -689 | -678 | -664 | -659 | -655 | -619 | -623 |
| 56 | -757 | -713 | -689 | -675 | -662 | -657 | -658 | -620 | -623 |
| 58 | -756 | -715 | -687 | -673 | -663 | -655 | -656 | -620 | -622 |
| 59 | -751 | -713 | -687 | -670 | -663 | -653 | -655 | -618 | -622 |
| 60 | -749 | -711 | -686 | -670 | -662 | -652 | -653 | -618 | -622 |



Σχήμα 10.1: Συγκεντρωτικό διάγραμμα του Μ.Ο του δυναμικού διάβρωσης επικαλυμένων δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με τα έξι συστήματα της επικάλυψης VCI, ως προς το χρόνο έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 10.2: Συγκεντρωτικό διάγραμμα του Μ.Ο του δυναμικού διάβρωσης για όλα τα είδη δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (γυμνά και με τα 8 συστήματα επικαλύψεων) ως προς το χρόνο έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 3,5% κ.ο

Από το σχήμα 10.1 παρατηρείται μια σχεδόν παρόμοια πορεία της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης των συστημάτων επικάλυψης VCI με πτητικό αναστολέα. Ειδικότερα, για την επικάλυψη VCI 0% δηλαδή χωρίς πτητικό αναστολέα διάβρωσης, οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης παρουσιάζουν αύξηση προς ηλεκτροθετική κατεύθυνση, στην περιοχή από -671 έως -654 mV, για τις πρώτες 8 ημέρες και στη συνέχεια ακολουθούν ηλεκτραρνητική κατεύθυνση με μικρές αυξομειώσεις μέχρι την 52^η ημέρα φτάνοντας στην τιμή -719mV. Τέλος ακολουθεί μικρή αύξηση μέχρι την τιμή των -711 mV στο τέλος του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων.

Τα δοκίμια με επικάλυψη VCI με 0,5% πτητικό αναστολέα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά για τις πρώτες 10 ημέρες έκθεσης, με τιμές του δυναμικού διάβρωσης στην περιοχή -665 έως -646, που στη συνέχεια ακολουθούν ηλεκτραρνητική κατεύθυνση με εντονότερες αυξομειώσεις μέχρι την 44^η ημέρα φτάνοντας την τιμή των -693mV και ελαφρά ανοδική πορεία μέχρι το τέλος του χρόνου έκθεσης στην τιμή -686 mV.

Για τα δοκίμια με επικάλυψη VCI με 1% πτητικό αναστολέα διάβρωσης παρατηρείται ανοδική πορεία των τιμών του δυναμικού διάβρωσης στην περιοχή -660 έως -640 για τις πρώτες 10 ημέρες έκθεσης και στη συνέχεια αύξηση με ηλεκτραρνητική κατεύθυνση μέχρι την 45^η ημέρα στην τιμή των -686mV και αυξητική τάση προς ηλεκτραρνητικότερες τιμές μέχρι το τέλος του χρόνου έκθεσης στην τιμή των -670mV.

Στα δοκίμια με επικάλυψη VCI με 2% πτητικό αναστολέα διάβρωσης παρατηρείται ανοδική πορεία των τιμών του δυναμικού διάβρωσης στην περιοχή -653 έως -633 για τις πρώτες 12 ημέρες έκθεσης και στη συνέχεια έντονη άυξηση των τιμών προς ηλεκτραρνητική κατεύθυνση μέχρι την 33^η ημέρα στην τιμή των -680mV. Στην συνέχεια και μέχρι την 46^η ημέρα (-677mV) παρατηρείται μια ήπια ανοδική έως σταθερή πορεία με εντονότερη ανοδική αύξηση των τιμών μέχρι το τέλος του χρόνου έκθεσης στην τιμή -662 mV.

Για τα δοκίμια VCI με 3% πτητικό αναστολέα διάβρωσης, οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης κυμαίνονται ανοδικά (προς ηλεκτροθετικές τιμές) στην περιοχή από -670 mV έως -635 mV στις πρώτες 10 ημέρες έκθεσης και στη συνέχεια παρατηρούνται αυξομειώσεις φτάνοντας στο τέλος του χρόνου έκθεσης την τιμή -652mV.

Για τα δοκίμια με επικάλυψη VCI με 4% πτητικό αναστολέα διάβρωσης παρατηρείται πορεία των τιμών του δυναμικού διάβρωσης προς την ανοδική περιοχή από -653mV έως -632mV για τις πρώτες 10 ημέρες και στη συνέχεια έντονη μείωση των τιμών προς ηλεκτραρνητική κατεύθυνση μέχρι την 30^η ημέρα οπότε φθάνει στην τιμή των -687mV που ακολουθείται από ανοδική αύξηση μέχρι το τέλος του χρόνου έκθεσης μέχρι την τιμή των -656mV.

Δεδομένου ότι η φύση της μεθόδου δεν επιτρέπει την εξαγωγή ποσοτικών αλλά μόνο ποιοτικών συμπερασμάτων, από την εξέλιξη των τιμών του δυναμικού διάβρωσης για τα συστήματα των επικαλύψεων VCI μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η επικάλυψη VCI με 3% πτητικό αναστολέα διάβρωσης παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά από τα υπόλοιπα συστήματα VCI με πτητικό αναστολέα.

Συνολικά μια ποιοτική κατάταξη της τάσης της αντιδιαβρωτικής προστασίας που θα μπορούσαν να προσφέρουν αυτά τα συστήματα επικάλυψης όπως διαμορφώθηκε από τις μετρήσεις αυτές είναι η ακόλουθη:

$$VCI\ 3\% \geq VCI\ 4\% \geq VCI\ 2\% > VCI\ 1\% \geq VCI\ 0.5\% \gg VCI\ 0\%$$

Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα του σχήματος 10.2, 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 -743mV έως -751mV με τάση πορείας προς ηλεκτροαρνητικότερες τιμές για τις πρώτες 24 ημέρες ενώ στη συνέχεια σταθεροποιούνται στην περιοχή των -770mV μέχρι την 40^η ημέρα και στη συνέχεια παρατηρείται ελαφρά ανοδική πορεία μέχρι τα -750mV.

Για τα δοκίμια RU παρατηρείται τάση πορείας προς ηλεκτροθετικότερες τιμές του δυναμικού διάβρωσης από -700mV έως -626mV στις πρώτες 12 ημέρες. Στην συνέχεια το δυναμικό διάβρωσης παρουσιάζει τάση σταθεροποίησης στη περιοχή της τιμής των -620mV μέχρι το τέλος του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων.

Τα δοκίμια με επικάλυψη ΑΣ από την αρχή της έκθεσής τους στο διαβρωτικό περιβάλλον παρουσιάζουν τις λιγότερο ηλεκτραρνητικές τιμές δυναμικού (-563 mV) με απότομη μείωση προς ηλεκτραρνητική κατεύθυνση στα -629mV. Στη συνέχεια μέχρι την 5^η ημέρα παρουσιάζουν θετική πορεία μέχρι την τιμή -603mV συνεχίζοντας ηλεκτραρνητικά μέχρι την 17^η ημέρα στην τιμή -636mV και στη συνέχεια παρουσιάζουν μια σχεδόν μόνιμη συμπεριφορά διατηρώντας το δυναμικό τους περίπου σταθερό στη περιοχή αυτή μέχρι το τέλος του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Είναι φανερό ότι όλες οι επικαλύψεις έχουν την τάση να επιδράσουν προστατευτικά στον χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με πιο αποτελεσματική αυτή των επικαλύψεων RU και ΑΣ.

Κατατάσσοντας λοιπόν ποιοτικά την τάση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που θα μπορούσαν να προσφέρουν αυτά τα συστήματα επικαλύψεων καταλήγουμε ότι:

$$RU \geq AS > VCI\ 3\%$$

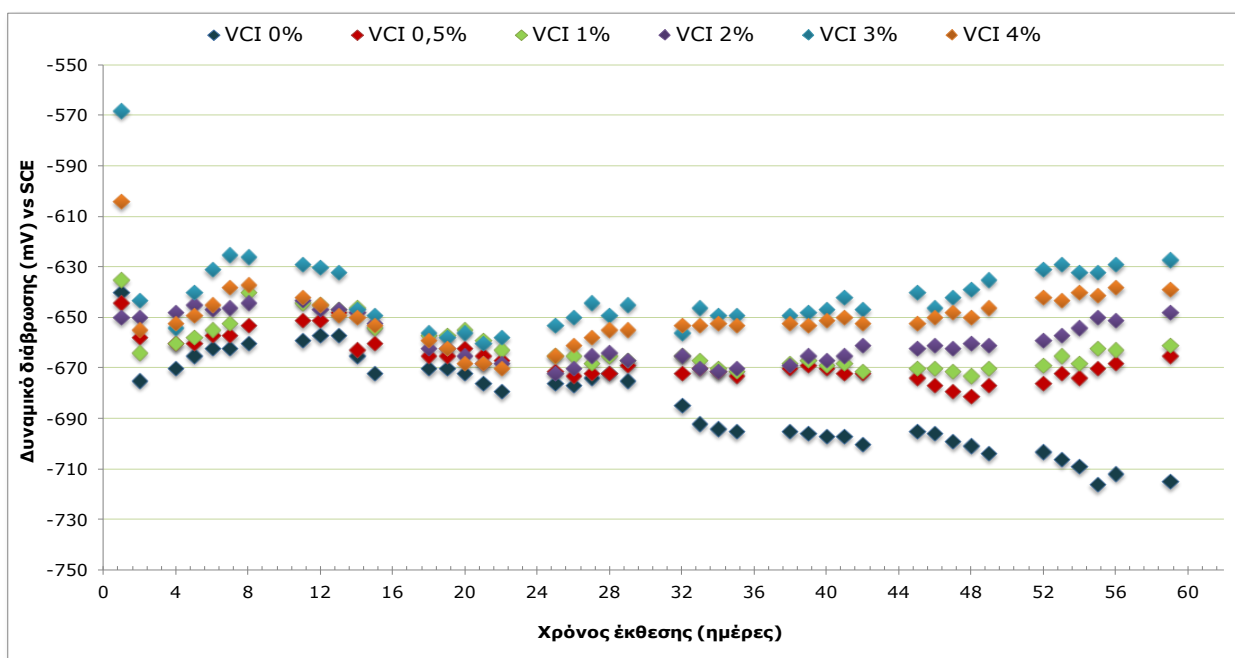
10.2.2 Μετρήσεις της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης επίπεδων δοκιμών χάλυβα

Στον πίνακα 10.2 δίνονται οι μέσοι όροι των μετρήσεων που ελήφθησαν τόσο για τα γυμνά δοκίμια όσο και ανά είδος επικαλυμμένων δοκιμών χάλυβα. Στο σχήμα 10.3 παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα των τιμών του δυναμικού διάβρωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον για τα επικαλυμμένα δοκίμια με τα έξι συστήματα της επικάλυψης VCI, ενώ στο σχ.10.4 δίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα για όλα τα συστήματα επικαλύψεων.

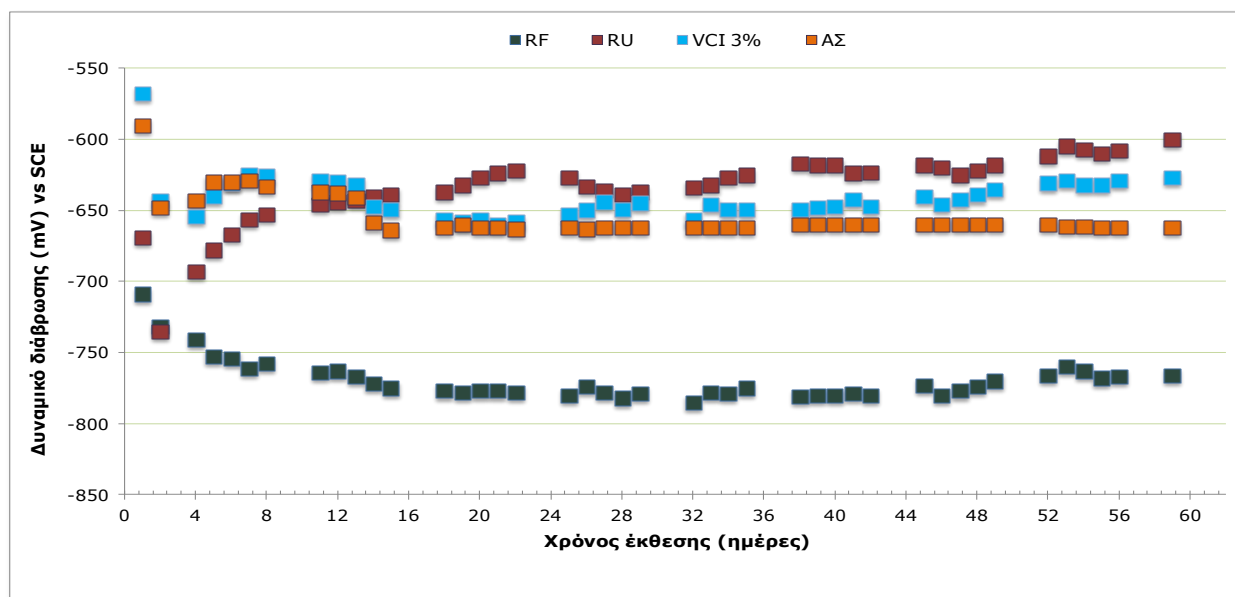
Πίνακας 10.2: Αποτελέσματα μετρήσεων Μ.Ο δυναμικού διάβρωσης (mV) σε επίπεδα δοκίμια χάλυβα συναρτήσει του χρόνου έκθεσης

| Χρόνος (ημέρες) | Τύπος δοκιμίων | | | | | | | | |
|--------------------|----------------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|------|
| | RF | VCI 0% | VCI 0.5% | VCI 1% | VCI 2% | VCI 3% | VCI 4% | RU | ΑΣ |
| 1 | -709 | -640 | -644 | -635 | -650 | -568 | -604 | -669 | -590 |
| 2 | -732 | -675 | -658 | -664 | -650 | -643 | -655 | -735 | -648 |
| 4 | -741 | -670 | -660 | -660 | -648 | -654 | -652 | -693 | -643 |
| 5 | -753 | -665 | -660 | -658 | -645 | -640 | -649 | -678 | -630 |
| 6 | -754 | -662 | -657 | -655 | -647 | -631 | -645 | -667 | -630 |
| 7 | -761 | -662 | -657 | -652 | -646 | -625 | -638 | -656 | -629 |
| 8 | -758 | -660 | -653 | -640 | -644 | -626 | -637 | -653 | -633 |
| 11 | -764 | -659 | -651 | -644 | -643 | -629 | -642 | -646 | -637 |
| 12 | -763 | -657 | -651 | -645 | -647 | -630 | -645 | -644 | -638 |
| 13 | -767 | -657 | -648 | -647 | -647 | -632 | -649 | -643 | -641 |
| 14 | -772 | -665 | -663 | -646 | -648 | -647 | -650 | -640 | -659 |
| 15 | -775 | -672 | -660 | -654 | -652 | -649 | -653 | -639 | -664 |
| 18 | -777 | -670 | -665 | -657 | -662 | -656 | -659 | -637 | -662 |
| 19 | -778 | -670 | -665 | -657 | -662 | -658 | -662 | -632 | -660 |
| 20 | -777 | -672 | -662 | -655 | -665 | -656 | -668 | -627 | -662 |
| 21 | -777 | -676 | -665 | -659 | -668 | -660 | -668 | -624 | -662 |
| 22 | -778 | -679 | -667 | -663 | -668 | -658 | -670 | -622 | -663 |
| 25 | -780 | -676 | -671 | -665 | -672 | -653 | -665 | -627 | -662 |
| 26 | -774 | -677 | -673 | -665 | -670 | -650 | -661 | -633 | -663 |
| 27 | -778 | -674 | -672 | -668 | -665 | -644 | -658 | -636 | -662 |
| 28 | -782 | -672 | -672 | -665 | -664 | -649 | -655 | -639 | -662 |
| 29 | -779 | -675 | -669 | -667 | -667 | -645 | -655 | -637 | -662 |
| 32 | -785 | -685 | -672 | -665 | -665 | -656 | -653 | -634 | -662 |
| 33 | -778 | -692 | -670 | -667 | -670 | -646 | -653 | -632 | -662 |
| 34 | -779 | -694 | -671 | -670 | -671 | -649 | -652 | -627 | -662 |
| 35 | -775 | -695 | -673 | -671 | -670 | -649 | -653 | -625 | -662 |
| 38 | -781 | -695 | -670 | -668 | -669 | -649 | -652 | -617 | -660 |
| 39 | -780 | -696 | -669 | -667 | -665 | -648 | -653 | -618 | -660 |
| 40 | -780 | -697 | -670 | -669 | -667 | -647 | -651 | -618 | -660 |
| 41 | -779 | -697 | -672 | -668 | -665 | -642 | -650 | -624 | -660 |
| 42 | -780 | -700 | -672 | -671 | -661 | -647 | -652 | -623 | -660 |

| | | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 45 | -773 | -695 | -674 | -670 | -662 | -640 | -652 | -618 | -660 |
| 46 | -780 | -696 | -677 | -670 | -661 | -646 | -650 | -620 | -660 |
| 47 | -777 | -699 | -679 | -671 | -662 | -642 | -648 | -625 | -660 |
| 48 | -774 | -701 | -681 | -673 | -660 | -639 | -650 | -622 | -660 |
| 49 | -770 | -704 | -677 | -670 | -661 | -635 | -646 | -618 | -660 |
| 52 | -766 | -703 | -676 | -669 | -659 | -631 | -642 | -612 | -660 |
| 53 | -760 | -706 | -672 | -665 | -657 | -629 | -643 | -605 | -661 |
| 54 | -763 | -709 | -674 | -668 | -654 | -632 | -640 | -607 | -661 |
| 55 | -768 | -716 | -670 | -662 | -650 | -632 | -641 | -610 | -662 |
| 56 | -767 | -712 | -668 | -663 | -651 | -629 | -638 | -608 | -662 |
| 59 | -766 | -715 | -665 | -661 | -648 | -627 | -639 | -600 | -662 |



Σχήμα 10.3: Συγκεντρωτικό διάγραμμα του Μ.Ο του δυναμικού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα επικαλυμμένων με τα έξι συστήματα της επικάλυψης VCI, ως προς το χρόνο έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 10.4: Συγκεντρωτικό διάγραμμα του M.O του δυναμικού διάβρωσης για όλα τα είδη επιπέδων δοκιμίων χάλυβα (γυμνά και με τρία συστήματα επικαλύψεων), ως προς το χρόνο έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 3,5% κ.ο

Από το σχήμα 10.3 παρατηρείται ότι τα δοκίμια με επικάλυψη VCI με $\geq 0,5\%$ πτητικό αναστολέα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά στη χρονική εξέλιξη του δυναμικού διάβρωσης.

Ειδικότερα, για τα δοκίμια με επικάλυψη VCI 0% δηλαδή χωρίς πτητικό αναστολέα διάβρωσης, οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης για τις πρώτες 13 ημέρες έκθεσης παρουσιάζουν αύξηση προς ηλεκτροθετική κατεύθυνση, στην περιοχή από -675mV έως -657mV , και στη συνέχεια ακολουθούν ηλεκτραρνητική κατεύθυνση με μικρές αυξομειώσεις μέχρι το τέλος του χρόνου έκθεσης φτάνοντας στην τιμή των -715mV .

Στα δοκίμια με επικάλυψη VCI με πτητικό αναστολέα $0,5\%$, από την αρχή της έκθεσής τους οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης έχουν έντονη πορεία προς ηλεκτραρνητική κατεύθυνση για τις πρώτες 5 ημέρες, με τιμές δυναμικού διάβρωσης στην περιοχή από -644mV έως -658mV , στη συνέχεια αύξηση με πορεία προς ηλεκτροθετικότερες τιμές μέχρι την 12^η ημέρα με τιμή -647mV που ακολουθείται από ήπιες αυξομειώσεις και πορεία προς την ηλεκτραρνητική κατεύθυνση μέχρι την 48^η ημέρα οπότε η τιμή του δυναμικού φτάνει στα -681mV συνεχίζοντας ανοδικά (ηλεκτροθετικά) μέχρι το τέλος του χρόνου έκθεσης οπότε φθάνουν στην τιμή των -665mV .

Πανομοιότυπη συμπεριφορά και παρόμοιες τιμές δυναμικού με το VCI 0.5% παρουσιάζει το VCI 1% ξεκινώντας από την αρχή του χρόνου έκθεσης με τιμή -635mV και καταλήγοντας στο τέλος του χρόνου έκθεσης στην τιμή των -661mV με κύρια διακύμανση στην περιοχή των -664mV έως -661mV .

Για τα δοκίμια με επικάλυψη VCI 2%, η πορεία των τιμών του δυναμικού διάβρωσης, σε όλη τη διάρκεια του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, παρουσιάζει πολύ ήπιες

αυξομειώσεις κυμαινόμενη στην περιοχή από -650mV έως -648mV στο τέλος του χρόνου έκθεσης.

Για τα δοκίμια VCI 3%, στις πρώτες 7 ημέρες έκθεσης, οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης κυμαίνονται ανοδικά (προς ηλεκτροθετικές τιμές) στην περιοχή από -645 mV έως -625 mV ενώ μετά την 15^η ημέρα έκθεσης παρουσιάζουν τάση σταθεροποίησης στην τιμή των -650mV ως την 46^η ημέρα, φτάνοντας στο τέλος του χρόνου έκθεσης την τιμή των -627mV.

Την ίδια πορεία με αυτή των δοκιμίων VCI 3%, με ελαφρά ηλεκτραρνητικότερες τιμές, παρουσιάζουν και τα δοκίμια με επικάλυψη VCI 4% καταλήγοντας στο τέλος του χρόνου έκθεσης στην τιμή των -639mV.

Από την εξέλιξη των τιμών του δυναμικού διάβρωσης, για τα επικαλυμμένα επίπεδα δοκίμια χάλυβα με τα συστήματα των επικαλύψεων VCI, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η επικάλυψη VCI με 3% πτητικό αναστολέα διάβρωσης παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά από τα υπόλοιπα συστήματα VCI με πτητικό αναστολέα.

Επομένως μια ποιοτική κατάταξη της τάσης της αντιδιαβρωτικής προστασίας που θα μπορούσαν να προσφέρουν αυτά τα συστήματα επικάλυψης όπως διαμορφώθηκε από τις μετρήσεις αυτές είναι η ακόλουθη:

$$\text{VCI 3\%} \geq \text{VCI 4\%} > \text{VCI 2\%} > \text{VCI 1\%} \geq \text{VCI 0.5\%} \gg \text{VCI 0\%}$$

Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα του σχήματος 10.4, παρατηρείται ότι για τα δοκίμια αναφοράς RF, (χωρίς επικάλυψη) οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης κατά τις πρώτες 15 ημέρες έκθεσης κυμαίνονται στην περιοχή από -680mV έως -775mV με τάση πορείας προς ηλεκτραρνητικότερες τιμές ενώ στη συνέχεια σταθεροποιούνται στην περιοχή των -775mV.

Τα δοκίμια RU παρουσιάζουν από την αρχή της έκθεσής τους στο διαβρωτικό περιβάλλον ηλεκτραρνητικότερες τιμές δυναμικού από -669mV έως -735 mV, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται τάση πορείας του δυναμικού διάβρωσης προς ηλεκτροθετικότερες τιμές από -740mV έως -640mV στις πρώτες 15 ημέρες. Στη συνέχεια το δυναμικό διάβρωσης αυξομειώνεται ακολουθώντας ανοδική πορεία έως την τιμή των -600mV στο τέλος του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων.

Τα δοκίμια με επικάλυψη ΑΣ ξεκινούν με πορεία προς την ηλεκτραρνητική κατεύθυνση του δυναμικού από -590mV σε -648mV και μετά από αυξομειώσεις μέχρι την 15^η ημέρα στην περιοχή της τιμής των -664mV συνεχίζουν σταθερά μέχρι το τέλος του χρόνου έκθεσης και μέση τιμή αυτή των -662mV.

Συνεπώς, όλες οι επικαλύψεις επιδρούν προστατευτικά στον χάλυβα με πιο αποτελεσματική αυτή των επικαλύψεων RU και VCI 3%.

Κατατάσσοντας ποιοτικά την τάση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που θα μπορούσαν να προσφέρουν τα προαναφερθέντα συστήματα επικαλύψεων προκύπτει ότι:

$$\text{RU} > \text{VCI 3\%} > \text{ΑΣ}$$

10.2.3 Προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} και του ρυθμού διάβρωσης, CR, δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος πραγματοποιήθηκε με την χρήση της τεχνικής της γραμμικής πόλωσης και της τεχνικής Tafel.

Μελετήθηκαν 3 συστήματα επικαλύψεων, VCI 3%, RU και ΑΣ.

Τα δοκίμια εκτέθηκαν σε υδατικό διάλυμα 3,5% κ.ο. NaCl, για συνολικό χρονικό διάστημα 60 ημερών. Για τα ίδια χρονικά διαστήματα και συνθήκες έκθεσης, εκτέθηκαν αντίστοιχα δοκίμια χωρίς επικάλυψη τα οποία αναφέρονται ως δοκίμια αναφοράς (RF).

Για την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε κελί ηλεκτρόλυσης διατάξεως 3 ηλεκτροδίων σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο κεκορεσμένου καλομέλανα SCE, ως ηλεκτρόδιο εργασίας το επικαλυμμένο ή γυμνό δοκίμιο χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο άνθρακα.

Το βήμα της σάρωσης (Scan rate) του δυναμικού για την τεχνική της γραμμικής πόλωσης και την τεχνική Tafel ήταν 0,1 mV/sec.

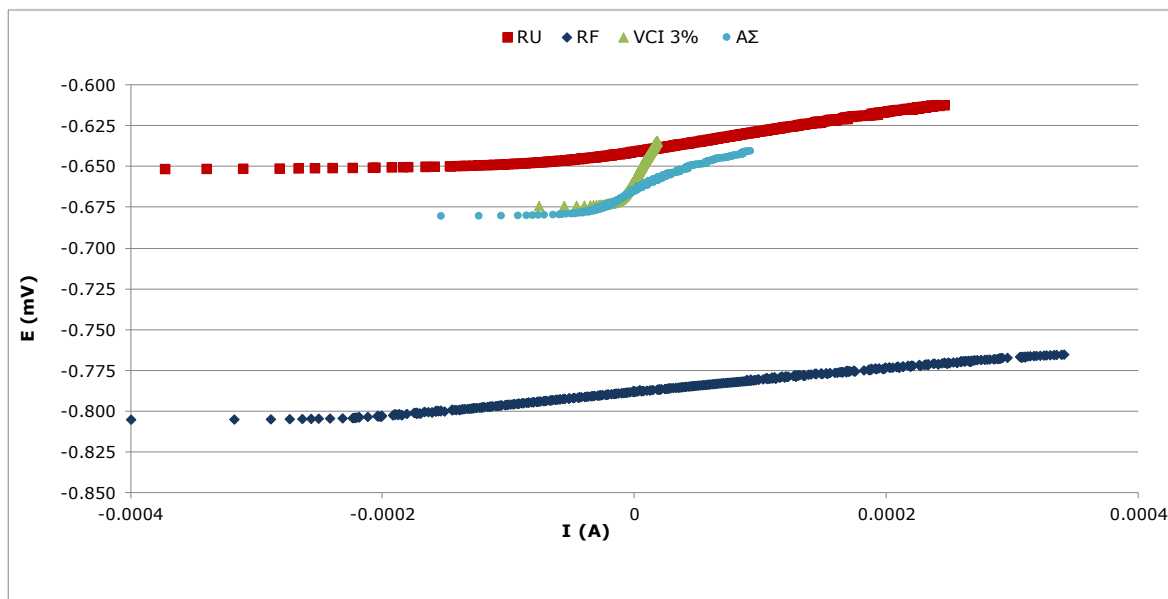
Στον συγκεντρωτικό πίνακα 10.3 δίνονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων των ηλεκτροχημικών μετρήσεων για την τεχνική της γραμμικής πόλωσης. Στον πίνακα 10.4 δίνονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων των ηλεκτροχημικών μετρήσεων για την τεχνική Tafel.

Από τον νόμο του Faraday και με γνωστή τη πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης I_{corr} (από την μέθοδο της γραμμικής πόλωσης) καταλήγουμε στον προσδιορισμό του ρυθμού διάβρωσης του χάλυβα.

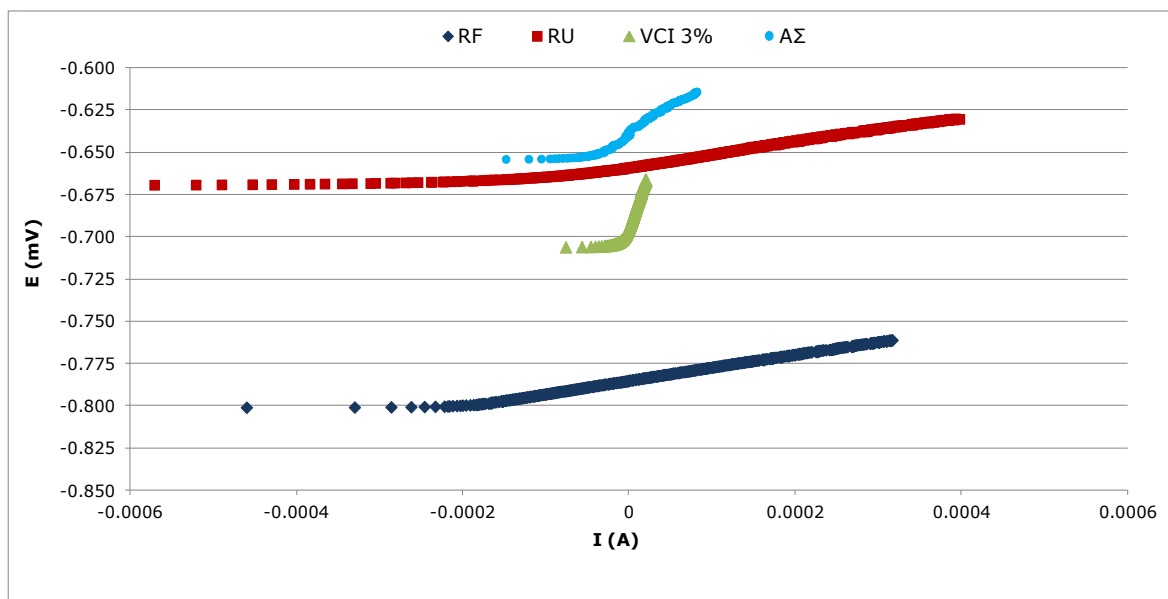
$$\text{Ρυθμός Διάβρωσης } (\mu\text{m/y}) = \frac{3,27 \times i_{corr} \times E.W}{d}$$

Όπου: i_{corr} πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης σε $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, $E.W$. ισοδύναμο βάρος σε g (για τον χάλυβα $E.W=55.85\text{g}$), d πυκνότητα χάλυβα σε g/cm^3 ($\rho=7.95\text{g}/\text{cm}^3$).

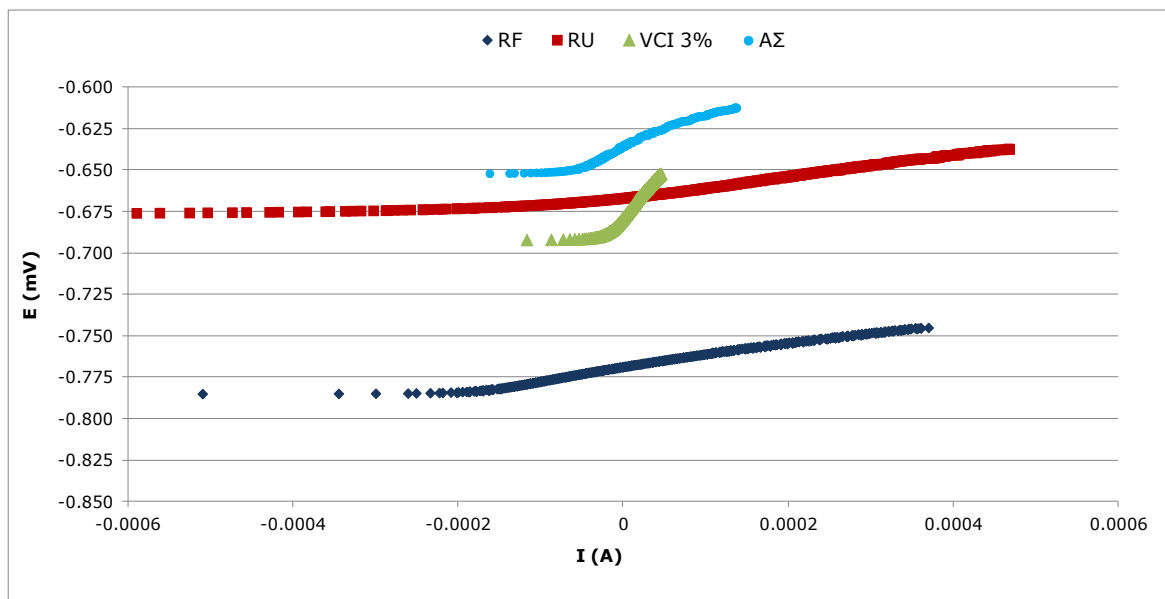
Στα σχήματα 10.5 - 10.8 δίνονται τα διαγράμματα με τις συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες της γραμμικής πόλωσης, από τις οποίες προέκυψαν τα αποτελέσματα του πίνακα 10.3, για τα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένα με τα 3 συστήματα επικαλύψεων και για τα δοκίμια αναφοράς (μη επικαλυμμένα δοκίμια) για χρόνους έκθεσης 15,30,45, και 60 ημερών αντίστοιχα.



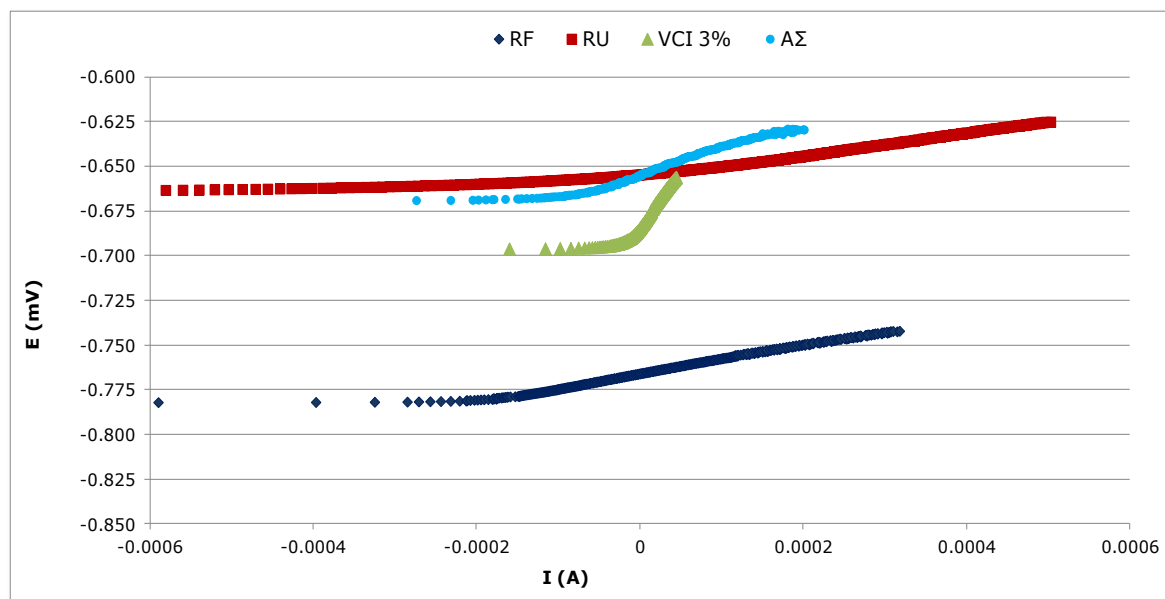
Σχήμα 10.5: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 15 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 10.6: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 30 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

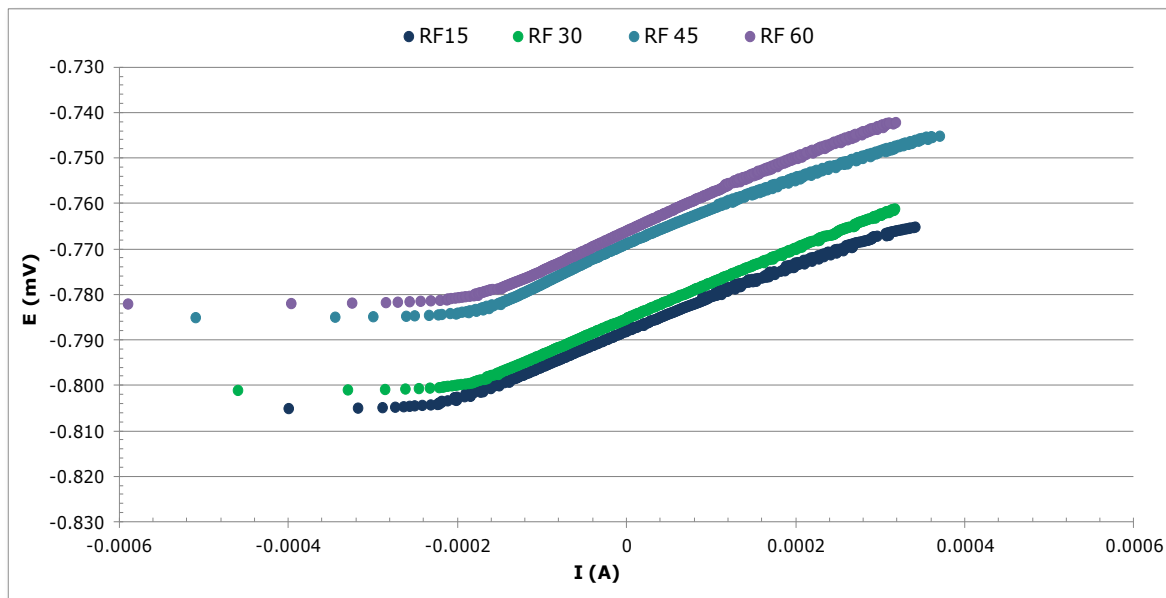


Σχήμα 10.7: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 45 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

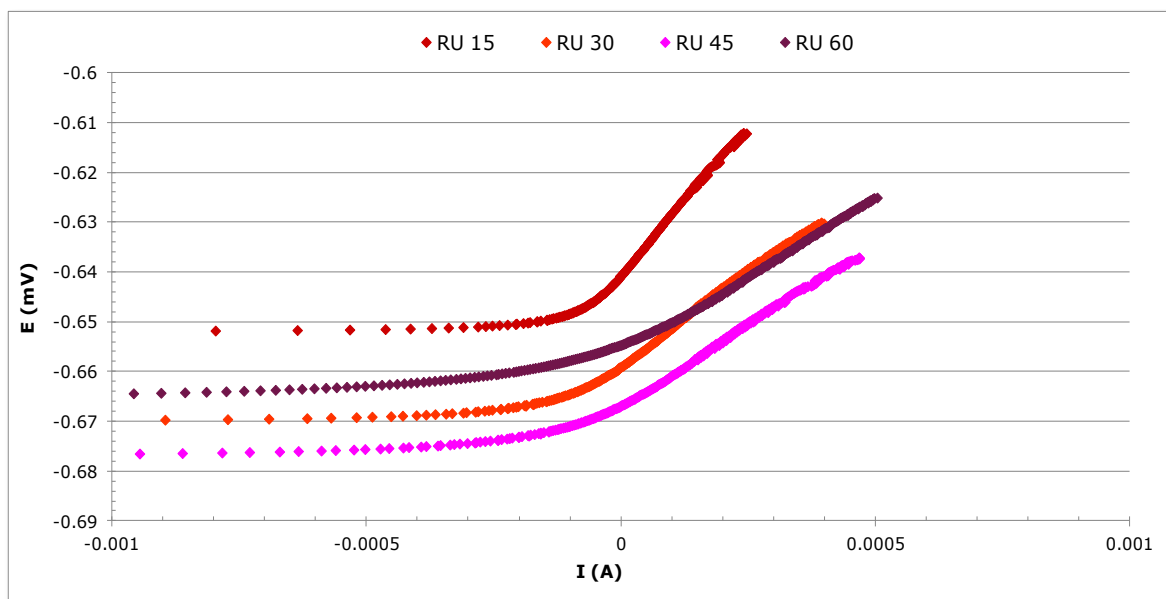


Σχήμα 10.8: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 60 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

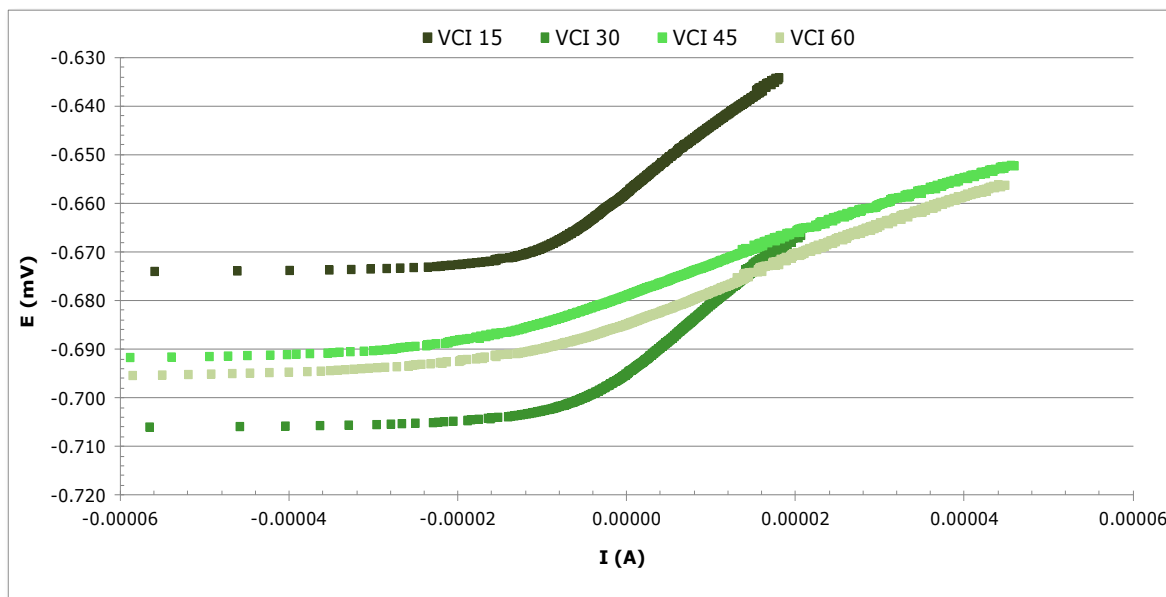
Στα σχήματα 10.9 - 10.12 δίνονται οι συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες της γραμμικής πόλωσης, για τα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένα με τα 3 συστήματα επικαλύψεων και αντίστοιχα για τα μη επικαλυμμένα δοκίμια, για όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



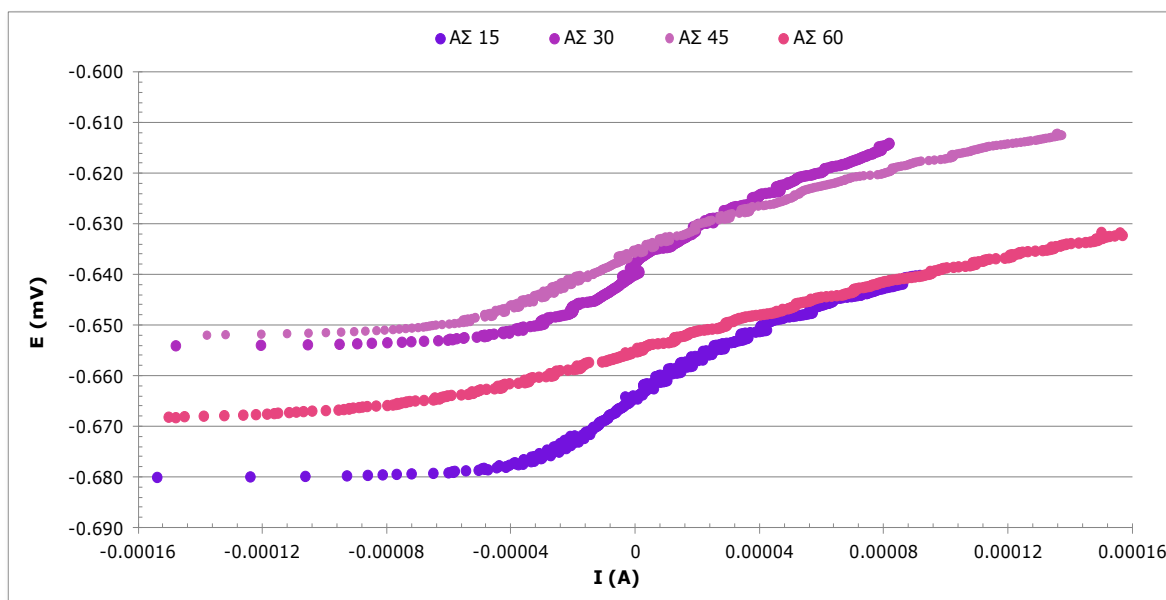
Σχήμα 10.9: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων αναφοράς χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμφότισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 10.10: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη RU για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμφότισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 10.11: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμών χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη VCI με 3% πτητικό αναστολέα διάβρωσης, για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμπάτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

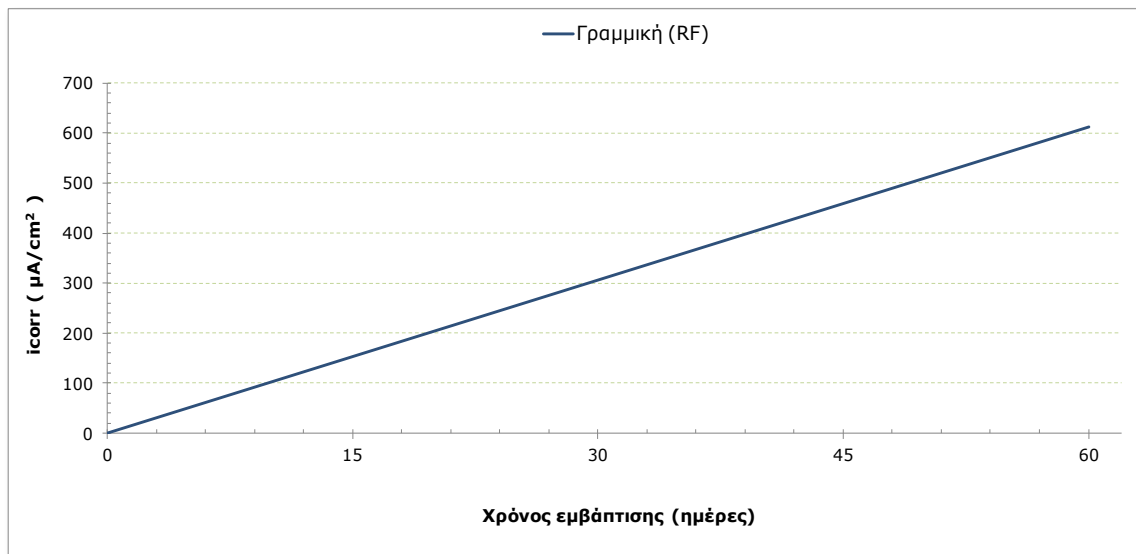


Σχήμα 10.12: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμών χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη AS για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμπάτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

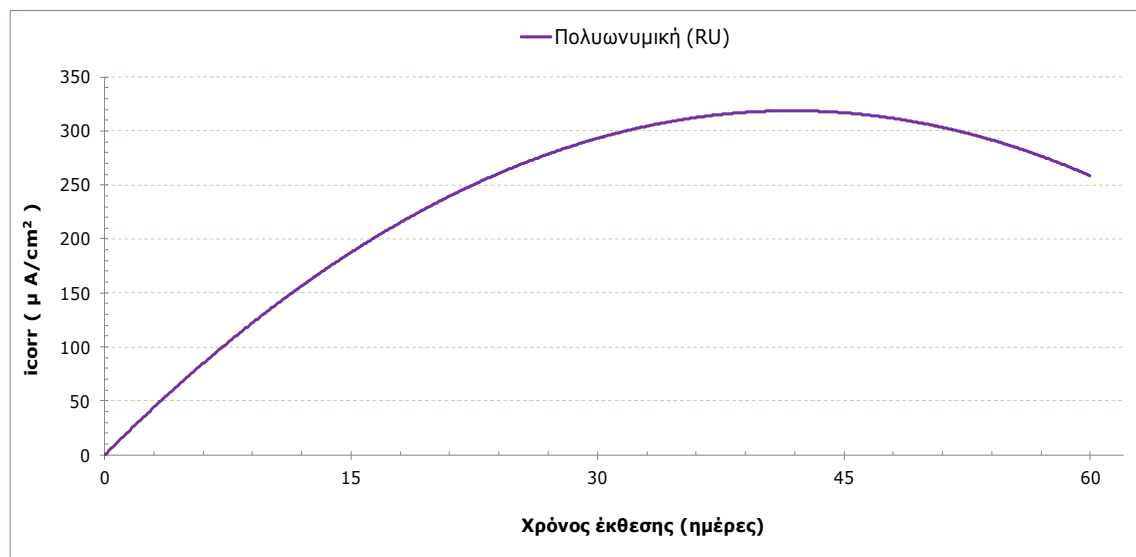
Πίνακας 10.3: Αποτελέσματα μέσω των όρων ηλεκτροχημικών παραμέτρων, δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, σε συνάρτηση με το χρόνο εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5 % κ.ο

| Τεχνική γραμμικής πόλωσης | | | | | | |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--|--------------|----------|-------------------------------|
| Τύποι επικάλυψης | Χρόνος εμφάνισης (ημέρες) | Ηλεκτροχημικές παράμετροι | | | | |
| | | E_{corr} (mV) | i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | R_p (Ohms) | CR (mpy) | CR ($\mu\text{m}/\text{y}$) |
| RF | 15 | -0.805 | 182,80 | 119,00 | 5,428 | 4,199E+03 |
| RU | | -0.651 | 279,45 | 77,72 | 8,298 | 6,420E+03 |
| VCI 3% | | -0.674 | 16,73 | 1304,00 | 0,497 | 0,384E+03 |
| ΑΣ | | -0.680 | 61,49 | 361,92 | 1,826 | 1,410E+03 |
| RF | 30 | -0.801 | 327,80 | 66,25 | 9,733 | 7,530E+03 |
| RU | | -0.669 | 280,25 | 77,51 | 8,322 | 6,438E+03 |
| VCI 3% | | -0.706 | 20,88 | 1106,40 | 0,630 | 0,480E+03 |
| ΑΣ | | -0.654 | 42,75 | 533,57 | 2,314 | 0,982E+03 |
| RF | 45 | -0.785 | 469,20 | 46,28 | 13,935 | 10,78E+03 |
| RU | | -0.676 | 242,05 | 90,52 | 7,188 | 5,560E+03 |
| VCI 3% | | -0.692 | 30,28 | 735,9 | 0,899 | 0,696E+03 |
| ΑΣ | | -0.652 | 71,11 | 319,9 | 2,090 | 1,630E+03 |
| RF | 60 | -0.782 | 587,20 | 36,98 | 17,440 | 13,49E+03 |
| RU | | -0.663 | 251,40 | 86,38 | 7,465 | 6,846E+03 |
| VCI 3% | | -0.696 | 34,95 | 623,6 | 1,038 | 0,803E+03 |
| ΑΣ | | -0.669 | 124,95 | 175,56 | 10,545 | 2,870E+03 |

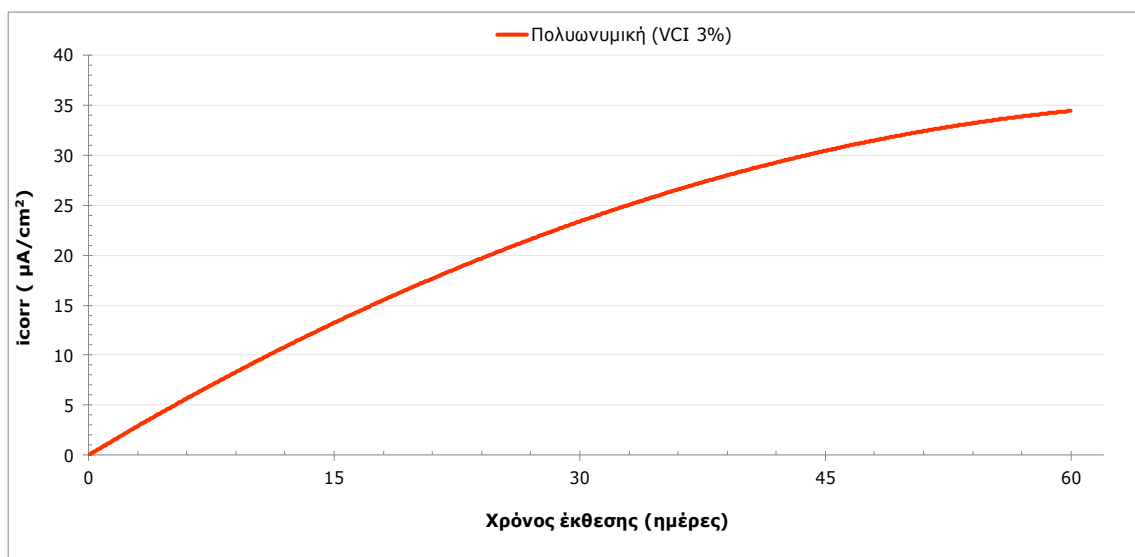
Στα σχήματα 10.13 - 10.16, δίνονται τα διαγράμματα των μέσων όρων της ταχύτητας διάβρωσης εκφρασμένη ως πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης [i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)] των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με κάθε σύστημα επικάλυψης και αντίστοιχα για τα δοκίμια αναφοράς, σε όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον,



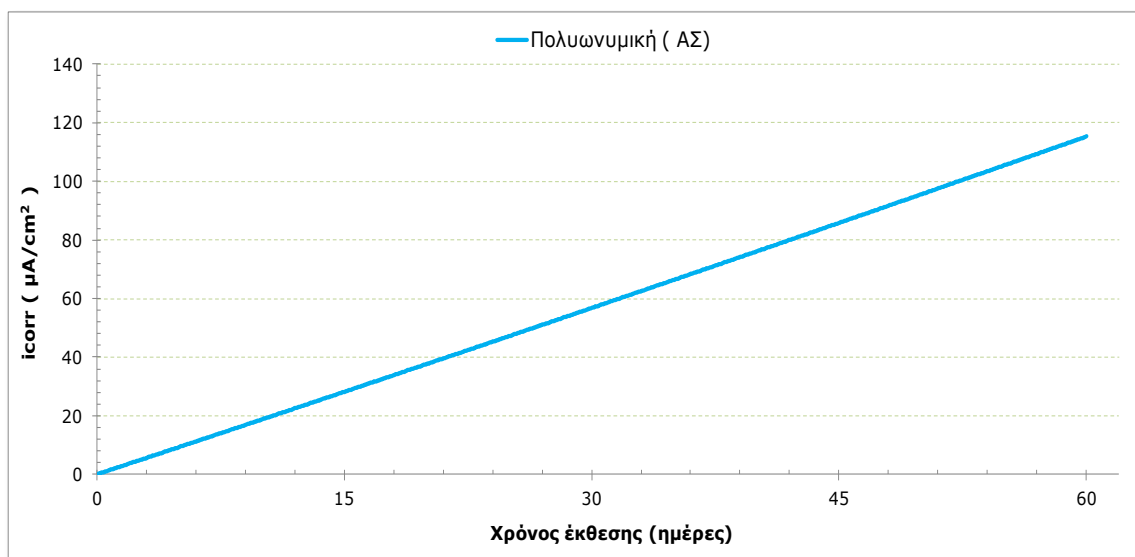
Σχήμα 10.13: Μέσος όρος πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) μη επικαλυμμένων δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, σε συνάρτηση με το χρόνο εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο



Σχήμα 10.14: Μέσος όρος πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη RU, σε συνάρτηση με το χρόνο εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο



Σχήμα 10.15: Μέσος όρος πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu A/cm^2$) δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη VCI 3%, σε συνάρτηση με το χρόνο εμπάτισης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

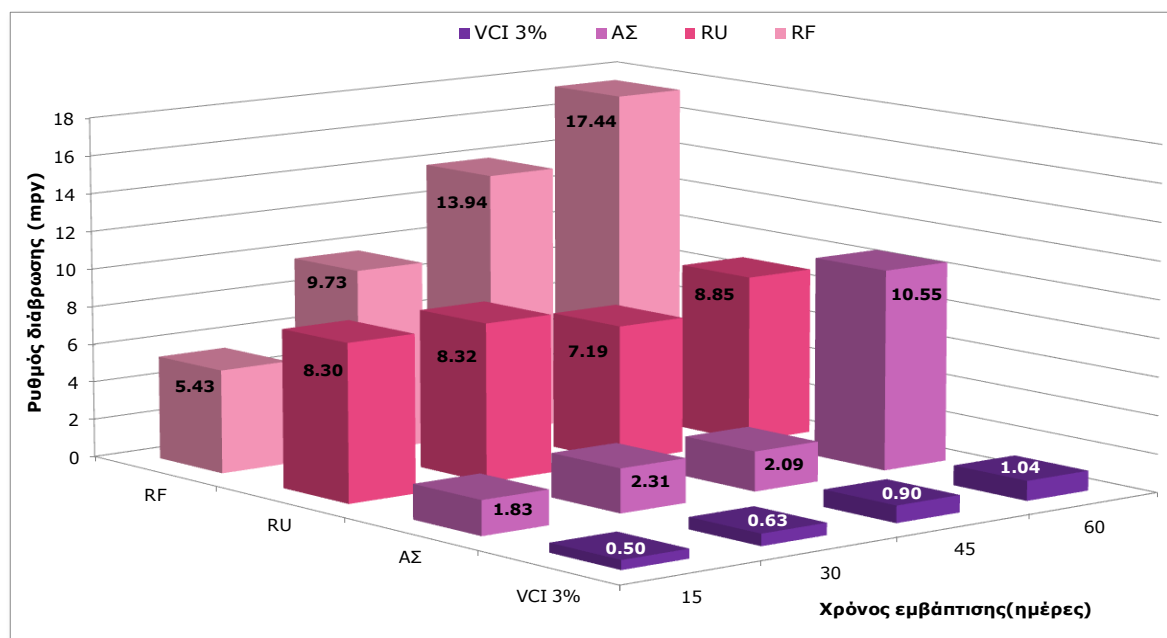


Σχήμα 10.16: Μέσος όρος πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu A/cm^2$) δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη Α5, σε συνάρτηση με το χρόνο εμπάτισης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

Ο μηχανισμός οξειδωσης για τα μη επικαλυμμένα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος παρουσιάζει γραμμική σχέση (σχ.10.13) ενώ για τα δοκίμια με τις επικαλύψεις πολυωνυμική 2^{ου} βαθμού(σχ.10.14,10.15,10.16). Τα μειωτικά κυρτά για τα δοκίμια με τις επικαλύψεις VCI 3% και RU (Σχ. 10.14,10.15) δείχνουν την τάση για μείωση της ταχύτητας διάβρωσης και παρεχόμενη προστασία από τις επικαλύψεις.

Αντίθετα τα δοκίμια με την επικάλυψη του αντιδιαβρωτικού ασταριού (σχ.10.16) δείχνουν αυξητική τάση της ταχύτητας διάβρωσης με τον χρόνο έκθεσης. Αυτό φανερώνει ότι η φθορά του επιστρώματος με το χρόνο από το έντονο περιβάλλον των χλωριόντων και η συνεχόμενη δράση τους στη μεταλλική επιφάνεια δημιουργεί επιπλέον οξειδία του σιδήρου και τοπική μείωση του pH. Η τοπική μείωση του pH οδηγεί σε παιρεταίρω άυξηση του ρυθμού διάβρωσης^[183].

Στο σχήμα 10.17 δίνεται το συγκριτικό διάγραμμα του ρυθμού διάβρωσης που προέκυψε από την τεχνική της γραμμικής πόλωσης των επικαλυμμένων και μη δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, για όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Σχήμα 10.17: Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

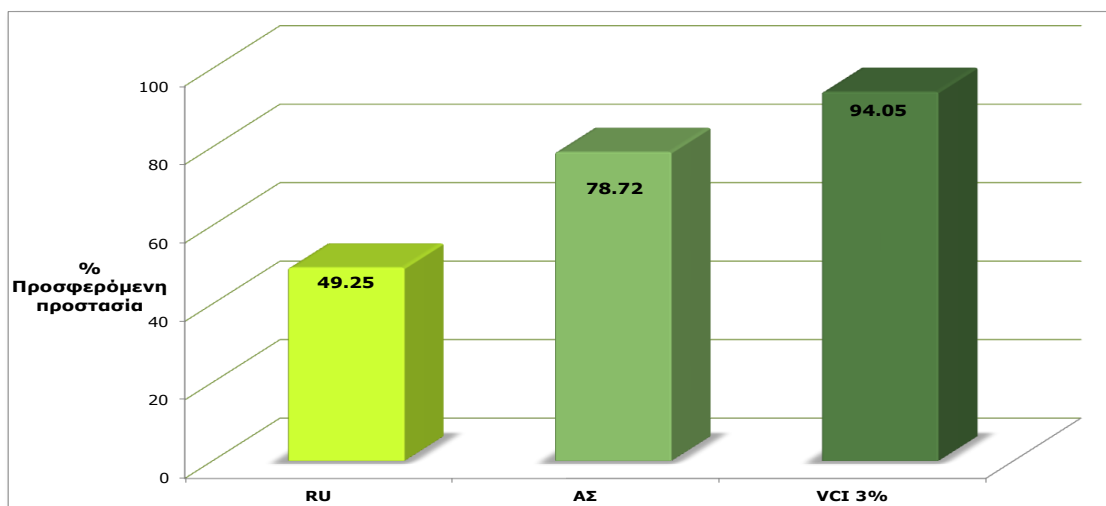
Από το σχήμα 10.17 προκύπτει ότι ο ρυθμός διάβρωσης για την επικάλυψη VCI 3% είναι ιδιαίτερα χαμηλός σε σύγκριση τόσο με τα δοκίμια αναφοράς όσο και με τις υπόλοιπες επικαλύψεις. Η τάση του ρυθμού διάβρωσης είναι ελαφρά αυξητική προς το τέλος του χρόνου έκθεσης των δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον. Αν και οπτικά η επικάλυψη δείχνει φθορά η παρουσία του πτητικού αναστολέα διατηρεί την προστασία σε αρκετά ικανοποιητικά επίπεδα.

Ο ρυθμός διάβρωσης των δοκιμίων με επικάλυψη με ανόργανο μετατροπέα οξειδίων του σιδήρου δείχνει μια σταθερότητα με τάση αύξησης το οποίο οφείλεται στη φύση της επικάλυψης. Το συνεκτικό-σκληρό στρώμα του Fe₃O₄ που σχηματίζει η επικάλυψη (RU) εκτος των ηλεκτροχημικών δράσεων, δρα σαν μονωτικό φιλμ και έτσι δεν επιτρέπει την εύκολη δίοδο του οξυγόνου και της υγρασίας προς την επιφάνεια του χάλυβα.

Αρκετά χαμηλό ρυθμό διάβρωσης παρουσιάζουν και τα δοκίμια με επικάλυψη ΑΣ και η απότομη αύξηση του ρυθμού διάβρωσης των δοκιμίων στο τέλος του χρόνου έκθεσής τους οφείλεται στην σημαντική φθορά της επικάλυψης από το διαβρωτικό περιβάλλον.

Τα αποτελέσματα της μεθόδου της γραμμικής πόλωσης εκφρασμένα ως ποσοστό προσφερόμενης προστασίας από τις τρεις επικαλύψεις στο υπόστρωμα του χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, παρουσιάζονται στο διάγραμμα 10.18 για 60 ημέρες εμπάτισης. Η προστατευτική ικανότητα των επικαλύψεων υπολογίστηκε μέσω της σχέσης:

$$\text{Π.Π (\%)} = \frac{i_{\text{corr}}(\text{γυμνού χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος}) - i_{\text{corr}}(\text{επικαλυμμένου χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος})}{i_{\text{corr}}(\text{γυμνού χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος})} * 100$$



Σχήμα 10.18 : % προσφερόμενη προστασία από τις τρεις επικαλύψεις στις 60 ημέρες εμπάτισης δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος σε διάλυμα NaCl 3,5%.

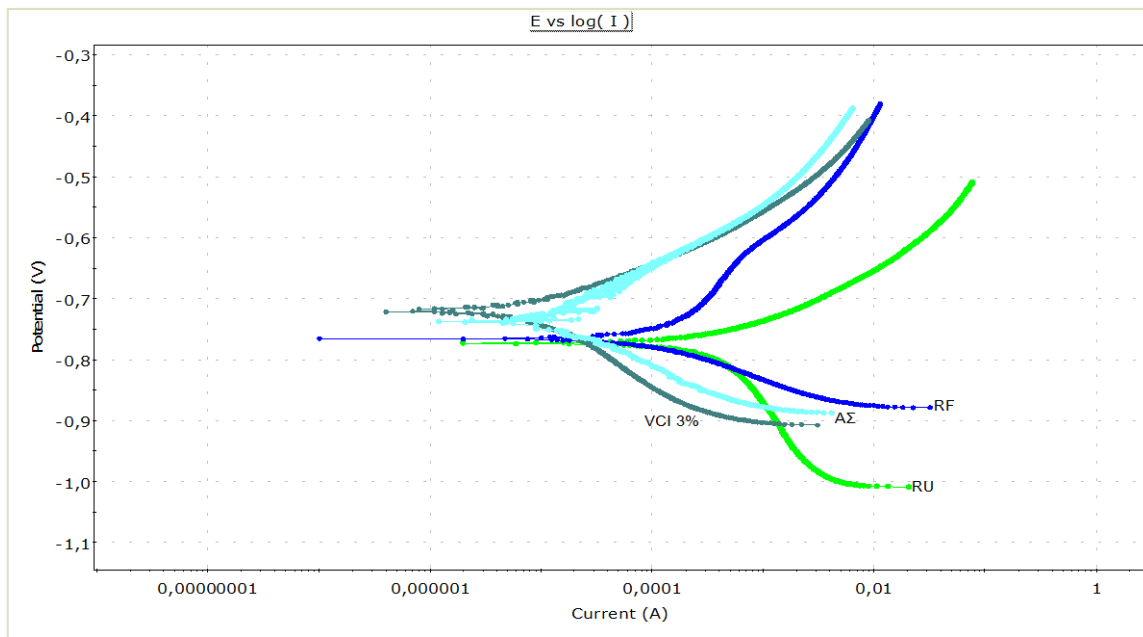
Από το διάγραμμα 10.18 προκύπτει η υπεροχή της επικάλυψης VCI 3% . Μια ταξινόμηση της προστατευτικής ικανότητας των διαφόρων κατηγοριών επικαλύψεων, βασισμένη τόσο στις τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων όσο και στο % ποσοστό της προσφερόμενης προστασίας , οδηγεί στην ακόλουθη σειρά κατάταξης:

$$\text{VCI 3\%} > \text{ΑΣ} > \text{RU}$$

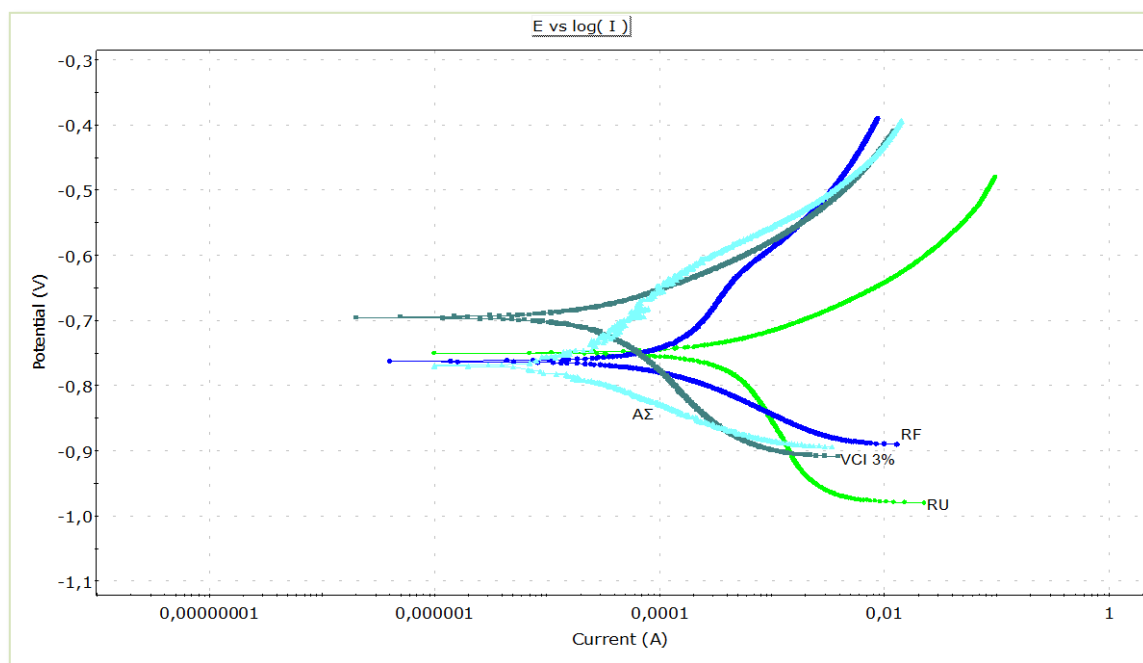
Στη συνέχεια ακολουθεί η εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων RU, VCI 3% και ΑΣ σε χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, από τις ηλεκτροχημικές παραμέτρους που προσδιορίστηκαν με την τεχνική Tafel.

Στα σχήματα 10.18 - 10.21 δίνονται τα διαγράμματα με τις συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες της τεχνικής Tafel, από τις οποίες προέκυψαν τα αποτελέσματα του πίνακα 10.4, για τα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένα με τα 3 συστήματα

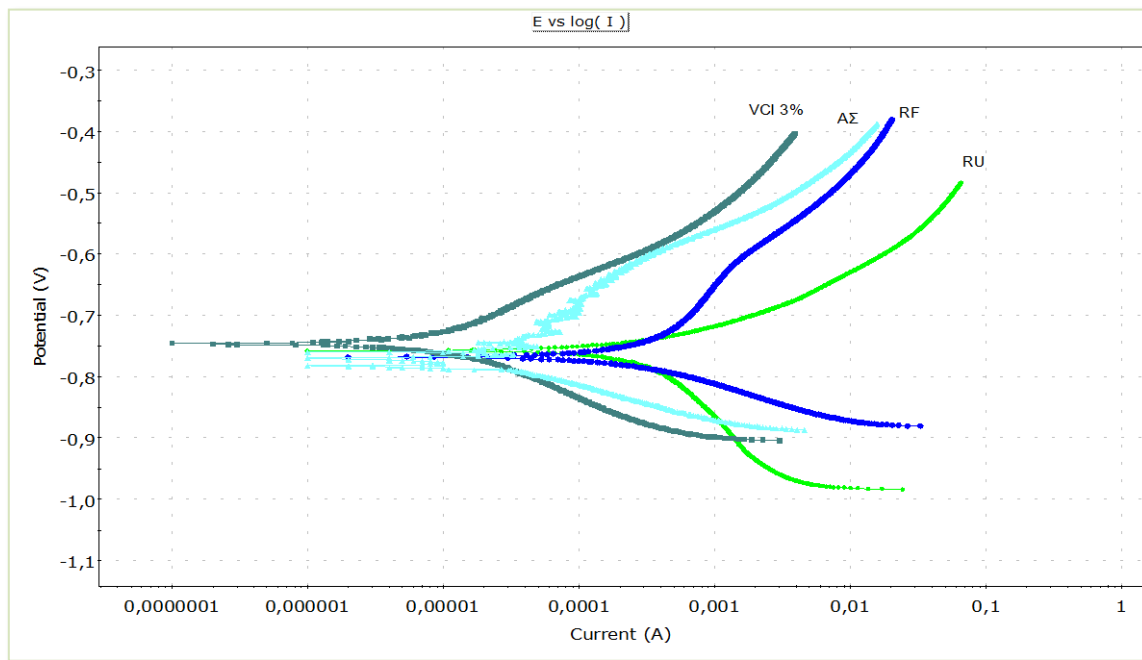
επικαλύψεων και αντίστοιχα για τα δοκίμια αναφοράς (μη επικαλυμμένα δοκίμια) για χρόνους έκθεσης 15,30,45, και 60 ημερών.



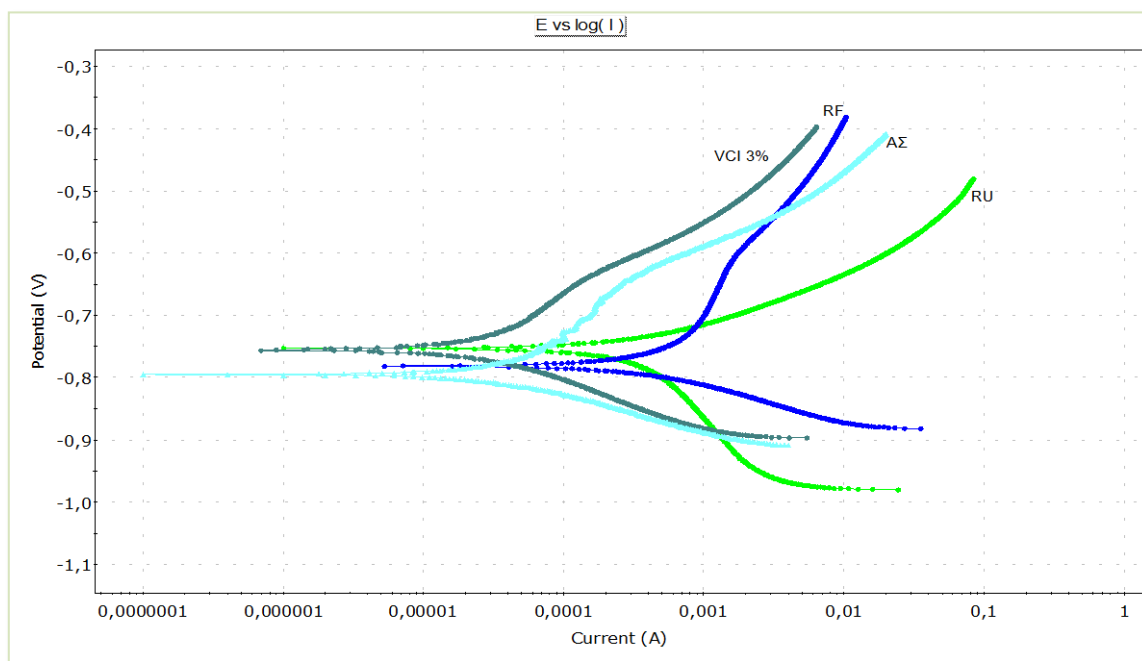
Σχήμα 10.18 : Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 15 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 10.19 : Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 30 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

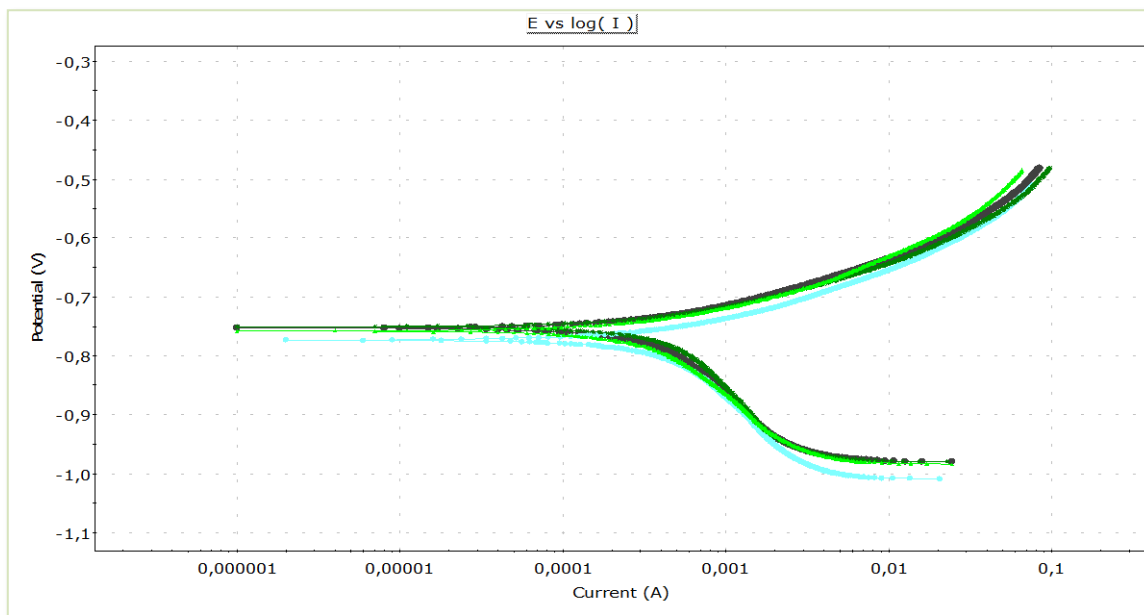


Σχήμα 10.20 : Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμών χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 45 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

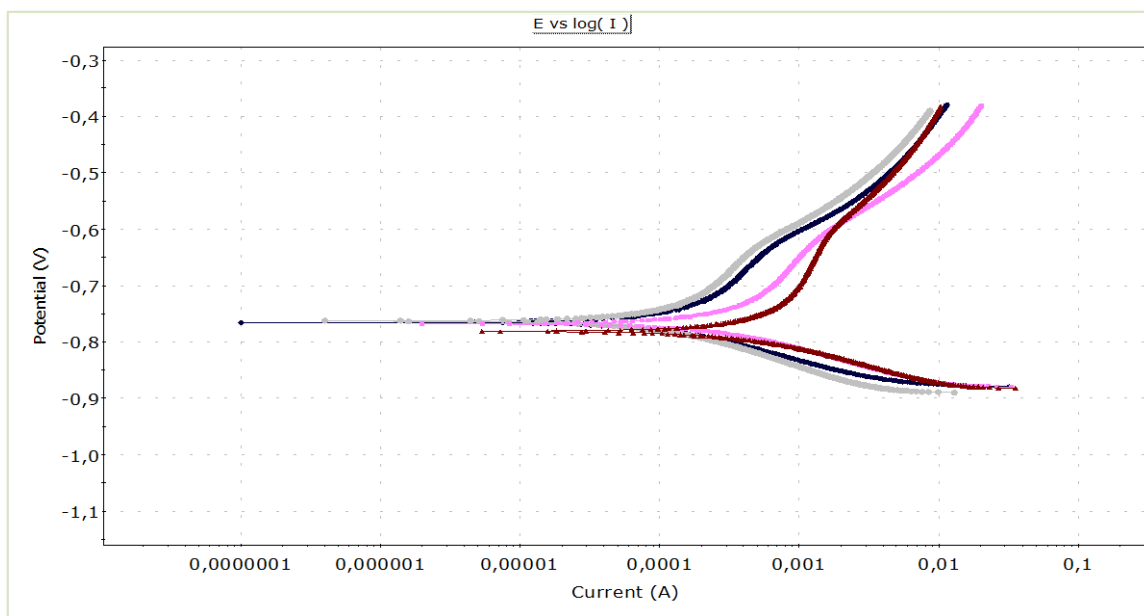


Σχήμα 10.21 : Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμών χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 60 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

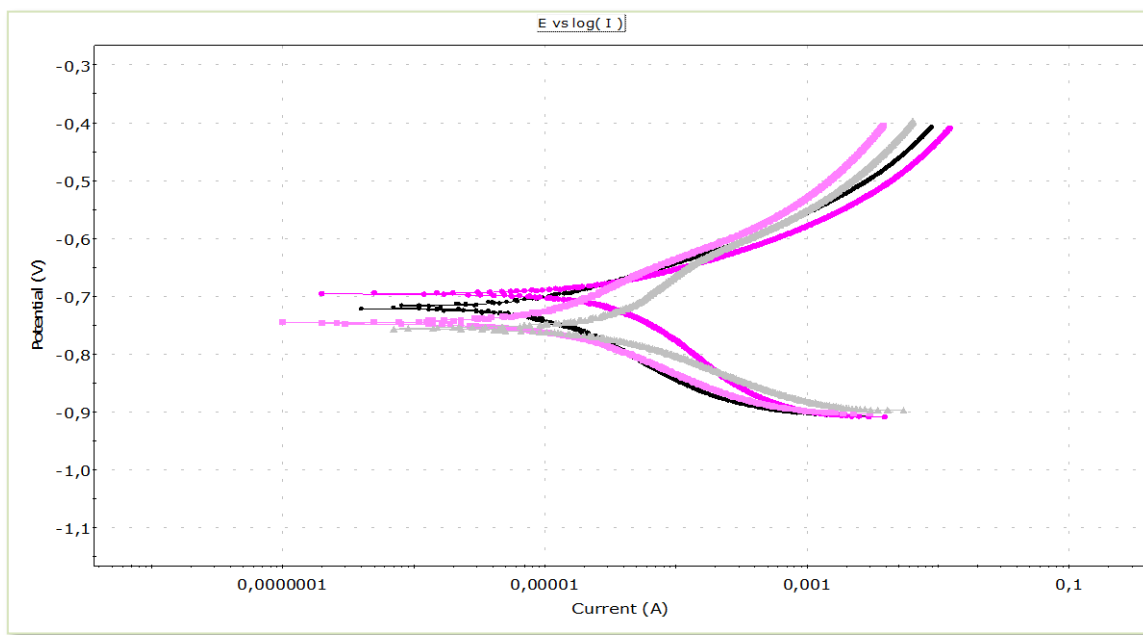
Στα σχήματα 10.22 - 10.25 δίνονται για την τεχνική Tafel οι συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένων με τα 3 συστήματα επικαλύψεων και αντίστοιχα για τα μη επικαλυμμένα δοκίμια, ανά κατηγορία επικάλυψης και για όλους συνολικά τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



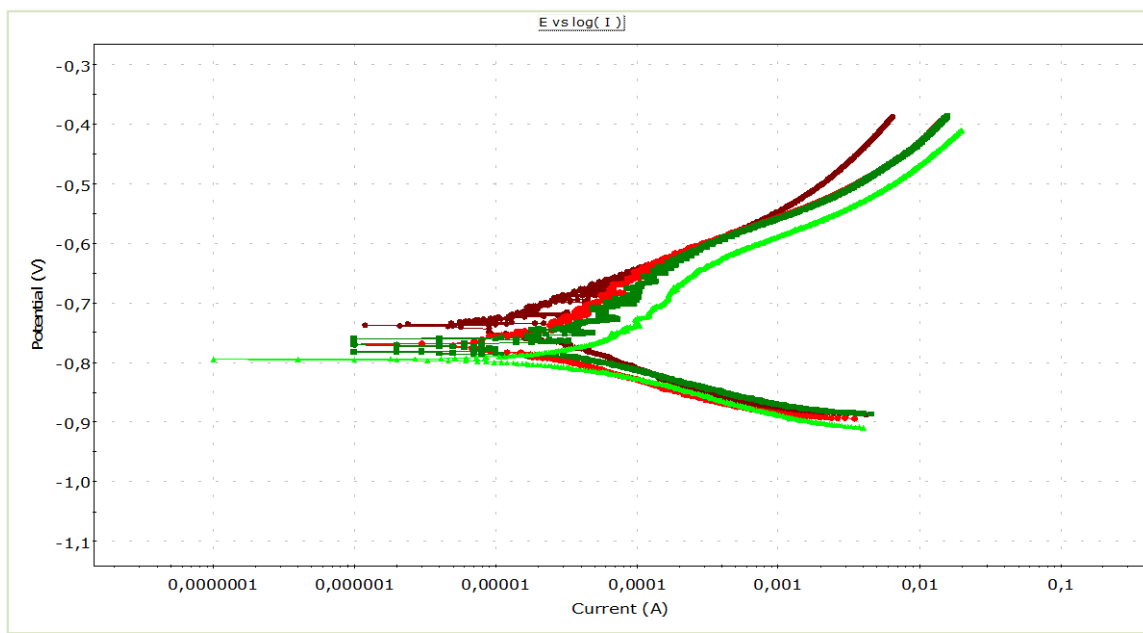
Σχήμα 10.22 : Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων αναφοράς χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 10.23 : Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη RU για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 10.24 : Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμών χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη VCI με 3% πτητικό αναστολέα διάβρωσης, για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

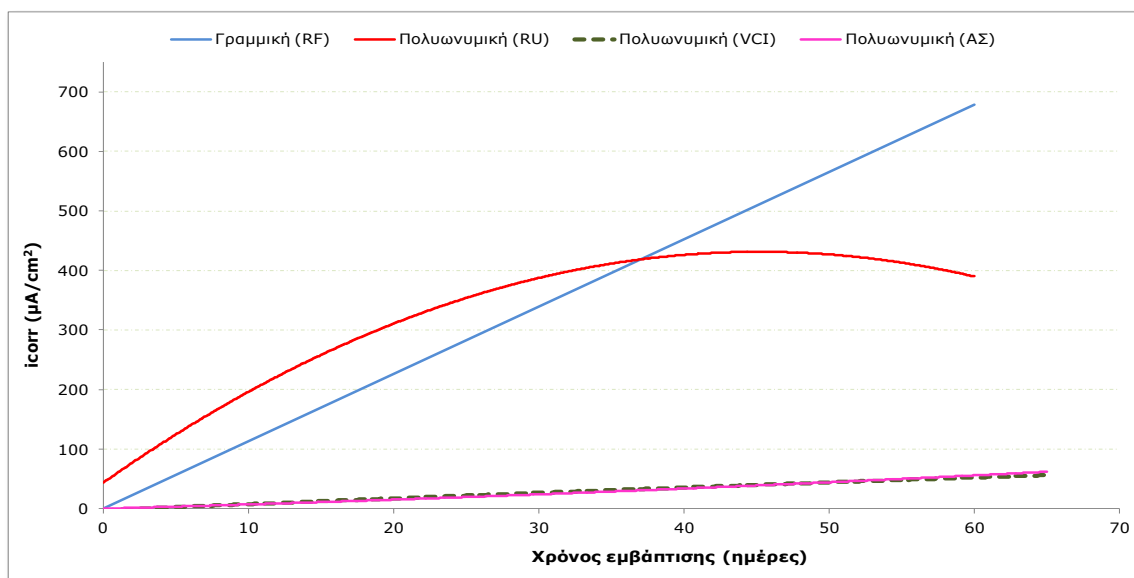


Σχήμα 10.25: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμών χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη ΑΣ για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

Πίνακας 10.4: Αποτελέσματα μέσω των όρων ηλεκτροχημικών παραμέτρων, δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, σε συνάρτηση με το χρόνο εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5 % κ.ο

| Τεχνική Tafel | | | | |
|-------------------------|----------------------------------|---|-----------------|------------------|
| Τύπος επικάλυψης | Χρόνος εμφάνισης (ημέρες) | Ηλεκτροχημικές παράμετροι | | |
| | | I_{corr} (μΑ/cm²) | CR (mpy) | E(I=0) mV |
| RF | 15 | 136,1 | 4,169 | -765,4 |
| RU | | 348,9 | 10,69 | -773,2 |
| VCI 3% | | 7,355 | 0,225 | -721,5 |
| ΑΣ | | 20,36 | 0,604 | -737,5 |
| RF | 30 | 161,2 | 4,939 | -762,9 |
| RU | | 377,9 | 11,58 | -750,5 |
| VCI 3% | | 26,73 | 0,819 | -695,7 |
| ΑΣ | | 8,68 | 7,99 | -769,1 |
| RF | 45 | 417,8 | 12,80 | -768,5 |
| RU | | 353,1 | 10,82 | -757,9 |
| VCI 3% | | 44,9 | 1,378 | -745,9 |
| ΑΣ | | 49,96 | 1,469 | -770,0 |
| RF | 60 | 844,8 | 25,9 | -780,0 |
| RU | | 430,5 | 13,19 | -752,5 |
| VCI 3% | | 49,7 | 1,524 | -754,4 |
| ΑΣ | | 43,52 | 39,66 | -795,7 |

Για την τεχνική Tafel δίνεται στο σχήμα 10.26 συγκεντρωτικό συγκριτικό διάγραμμα των μέσω των όρων της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με κάθε σύστημα επικάλυψης και αντίστοιχα για τα δοκίμια αναφοράς σε όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Σχήμα 10.26: Συγκριτικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu A/cm^2$) δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένων και μη, σε συνάρτηση με το χρόνο εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

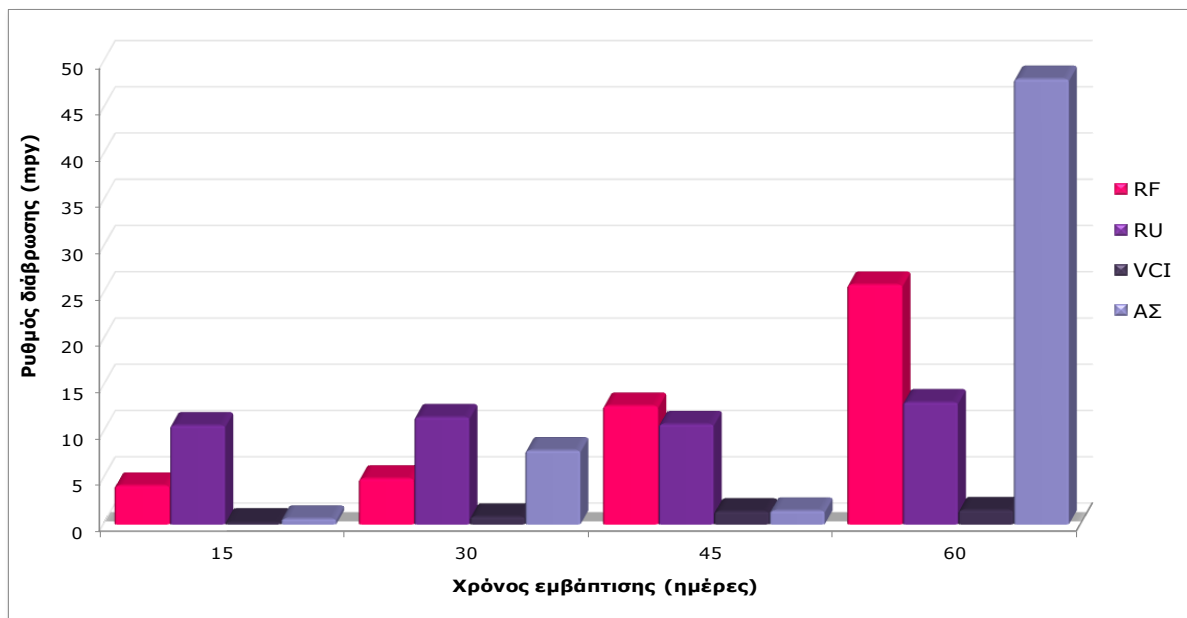
Η κινητική του μηχανισμού οξείδωσης είναι παρόμοια με αυτή από τις μετρήσεις της ταχύτητας διάβρωσης με την τεχνική της γραμμικής πόλωσης.

Ο μηχανισμός οξείδωσης για τα μη επικαλυμμένα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος παρουσιάζει γραμμική σχέση ενώ για τα δοκίμια με τις επικαλύψεις VCI 3%, RU και ΑΣ πολυωνυμική 2^{ου} βαθμού (Σχ.10.26).

Τα δοκίμια με επικαλύψεις VCI και ΑΣ δίνουν χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με τα δοκίμια χωρίς επικάλυψη και συνεπώς ικανοποιητική προστασία και αντιστοιχία στα αποτελέσματα σε συσχέτισμό με τις τιμές της τεχνικής της γραμμικής πόλωσης.

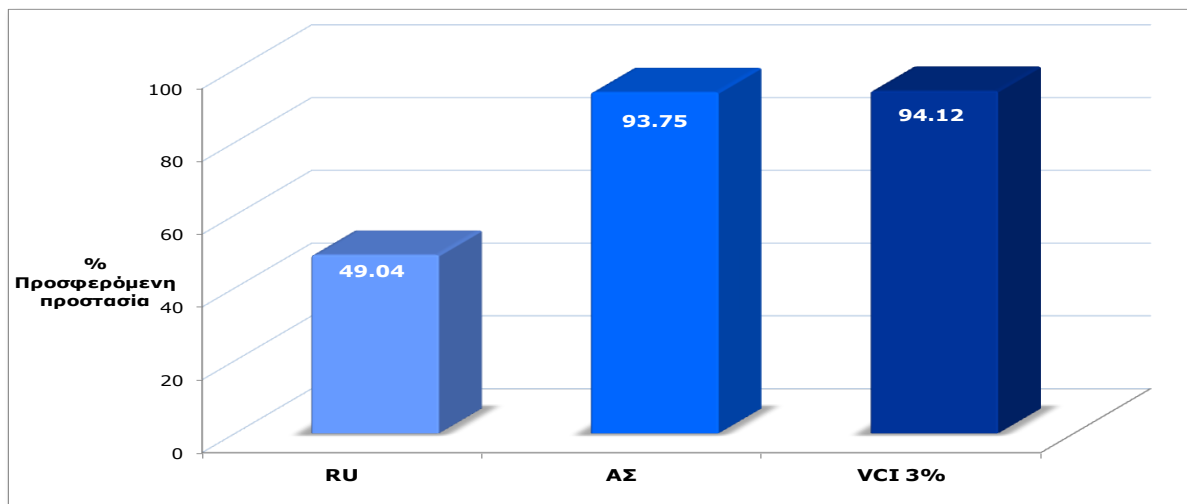
Τα δοκίμια με επικάλυψη RU δείχνουν επίσης παρόμοια σταθερή συμπεριφορά στη ταχύτητα διάβρωσης και με την τεχνική Tafel.

Στο σχήμα 10.27 δίνεται το συγκριτικό διάγραμμα του ρυθμού διάβρωσης που προέκυψε από την τεχνική Tafel των επικαλυμμένων και μη δοκιμών χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, για όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Σχήμα 10.27: Συγκριτικό διάγραμμα μέσω των όρων ρυθμού διάβρωσης χάλυβων οπλισμού σκυροδέματος, σε συνάρτηση με το χρόνο εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

Τα αποτελέσματα της τεχνικής Tafel εκφρασμένα ως ποσοστό προσφερόμενης προστασίας από τις τρεις επικαλύψεις στο υπόστρωμα του χάλυβα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 10.28 για 60 ημέρες εμφάνισης.



Σχήμα 10.28: % προσφερόμενη προστασία από τις τρεις επικαλύψεις στις 60 ημέρες εμφάνισης δοκιμών χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος σε διάλυμα NaCl 3,5%.

Από το διάγραμμα 10.28 προκύπτει η υπεροχή της επικάλυψης VCI 3% . Μια ταξινόμηση της προστατευτικής ικανότητας των διαφόρων κατηγοριών επικαλύψεων, βασισμένη τόσο στις τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων όσο και στο % ποσοστό της προσφερόμενης προστασίας , οδηγεί στην ακόλουθη σειρά κατάταξης:

$$\text{VCI 3\%} > \text{ΑΣ} > \text{RU}$$

10.2.4 Προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα εμβαπτισμένων σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} και του ρυθμού διάβρωσης CR, επίπεδων δοκιμίων χάλυβα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της τεχνικής της γραμμικής πόλωσης και της τεχνικής Tafel.

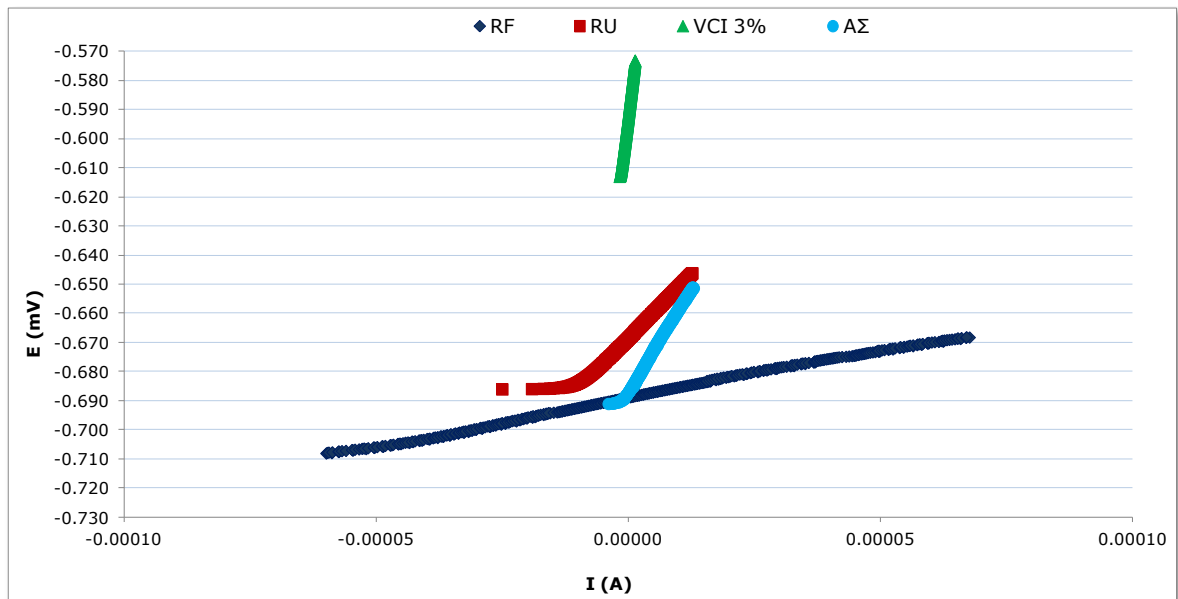
Μελετήθηκαν 3 συστήματα επικαλύψεων, VCI 3%, RU και ΑΣ.

Τα δοκίμια εκτέθηκαν σε υδατικό διάλυμα 3,5% κ.ο. NaCl, για συνολικό χρονικό διάστημα 60 ημερών. Για τα ίδια χρονικά διαστήματα και συνθήκες εμβάπτισης, εκτέθηκαν αντίστοιχα δοκίμια χωρίς επικάλυψη τα οποία αναφέρονται ως δοκίμια αναφοράς (RF).

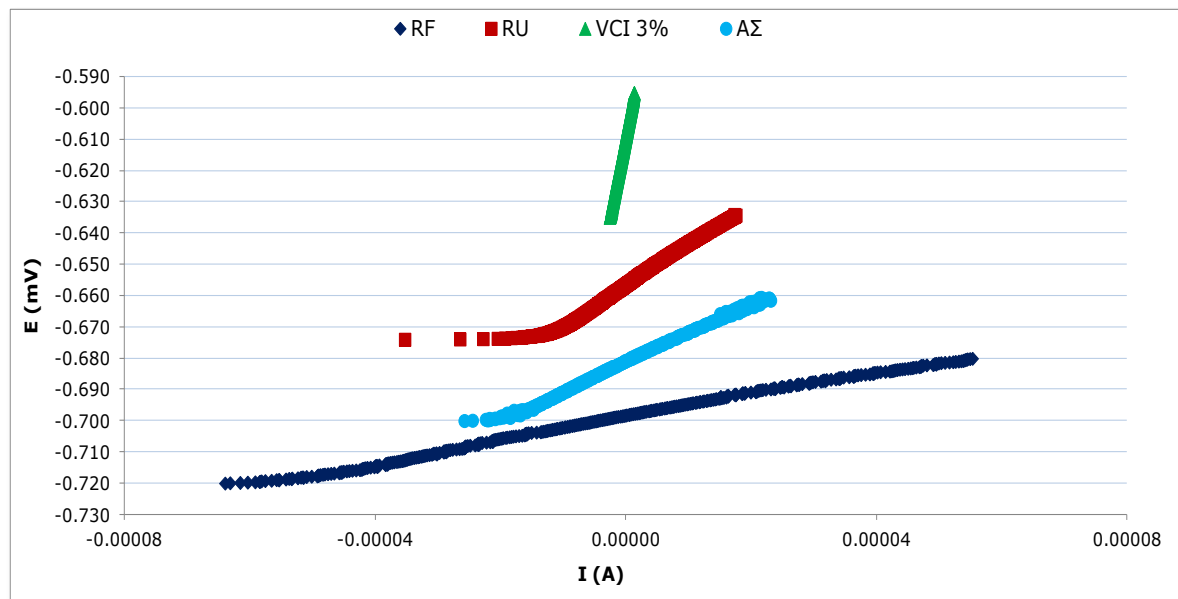
Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε πρωτυποποιημένο κελί ηλεκτρόλυσης (Flat cell, Perkin Elmer) υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας με διάταξη 3 ηλεκτροδίων. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο κεκορεσμένου καλομέλανα SCE. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας το επικαλυμμένο δοκίμιο χάλυβα με επιφάνεια έκθεσης 1cm^2 ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε έλασμα από πλέγμα λευκοχρύσου διαστάσεων 2cm^2 . Το βήμα της σάρωσης (Scan rate) του δυναμικού για την τεχνική της γραμμικής πόλωσης και την τεχνική Tafel ήταν $0,1\text{ mV/sec}$.

Στον συγκεντρωτικό πίνακα 10.5 δίνονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων των ηλεκτροχημικών μετρήσεων για την τεχνική της γραμμικής πόλωσης. Στον πίνακα 10.6 δίνονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων των ηλεκτροχημικών μετρήσεων για την τεχνική Tafel.

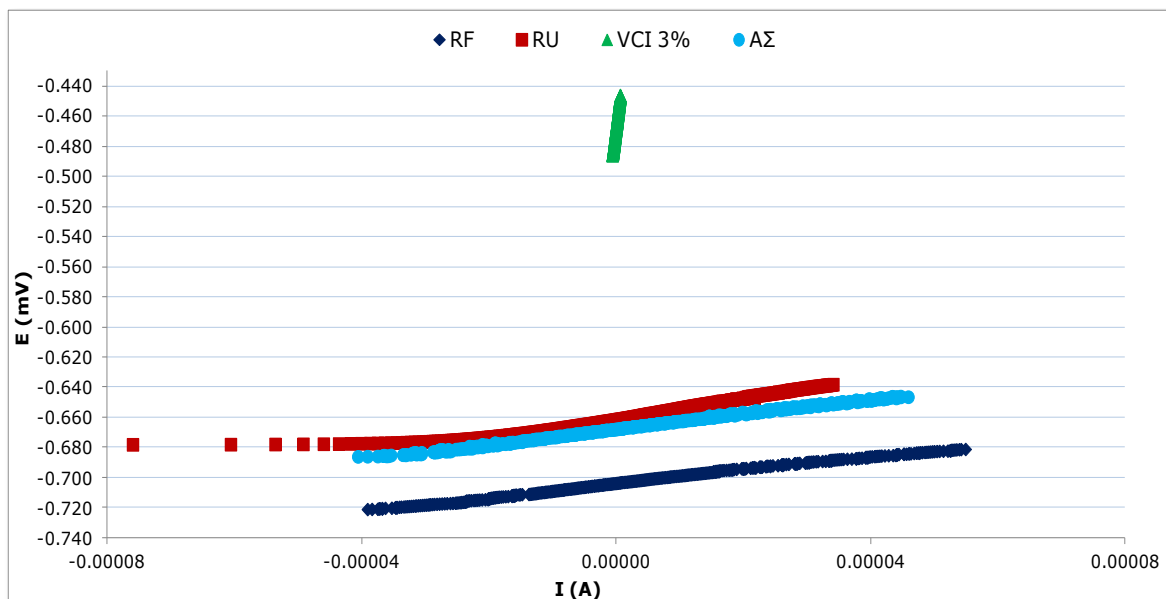
Στα σχήματα 10.29 - 10.32 δίνονται τα διαγράμματα με τις συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες της γραμμικής πόλωσης, από τις οποίες προέκυψαν τα αποτελέσματα του πίνακα 10.5, για τα 3 συστήματα επικαλύψεων και τα δοκίμια αναφοράς (μη επικαλυμμένα) για χρόνους εμβάπτισης 15, 30, 45, και 60 ημερών αντίστοιχα.



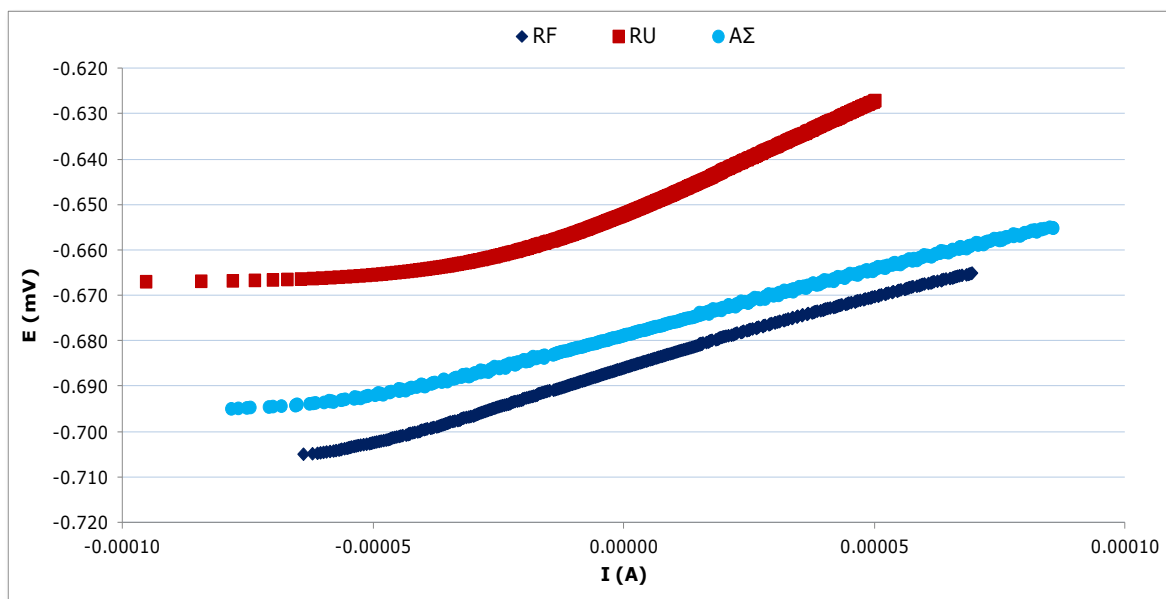
Σχήμα 10.29: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 15 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 10.30: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 30 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

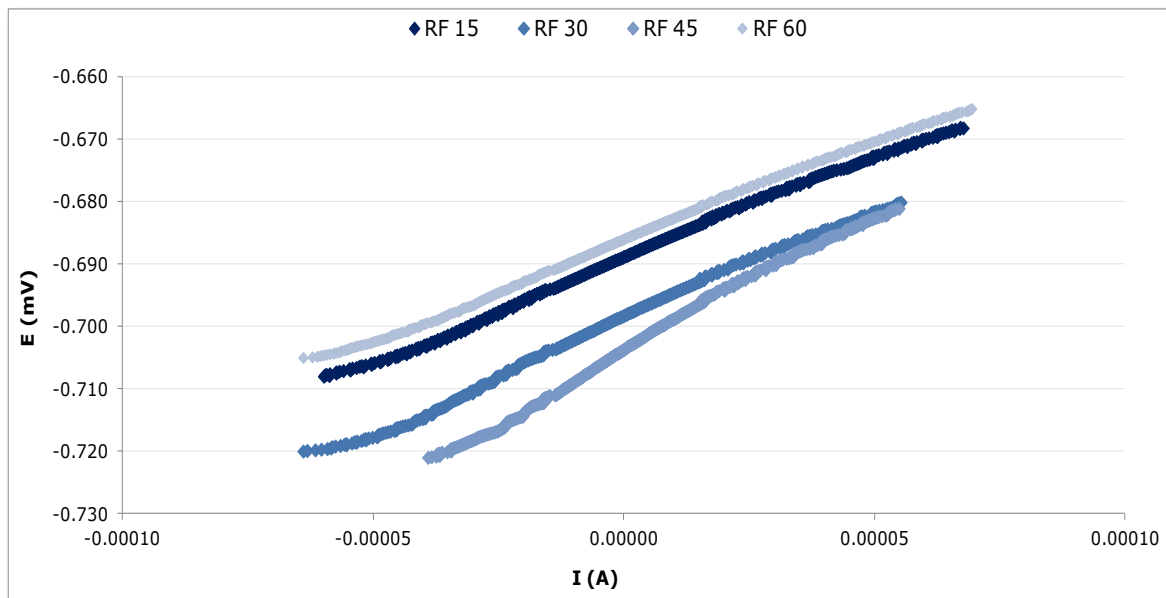


Σχήμα 10.31: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 45 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

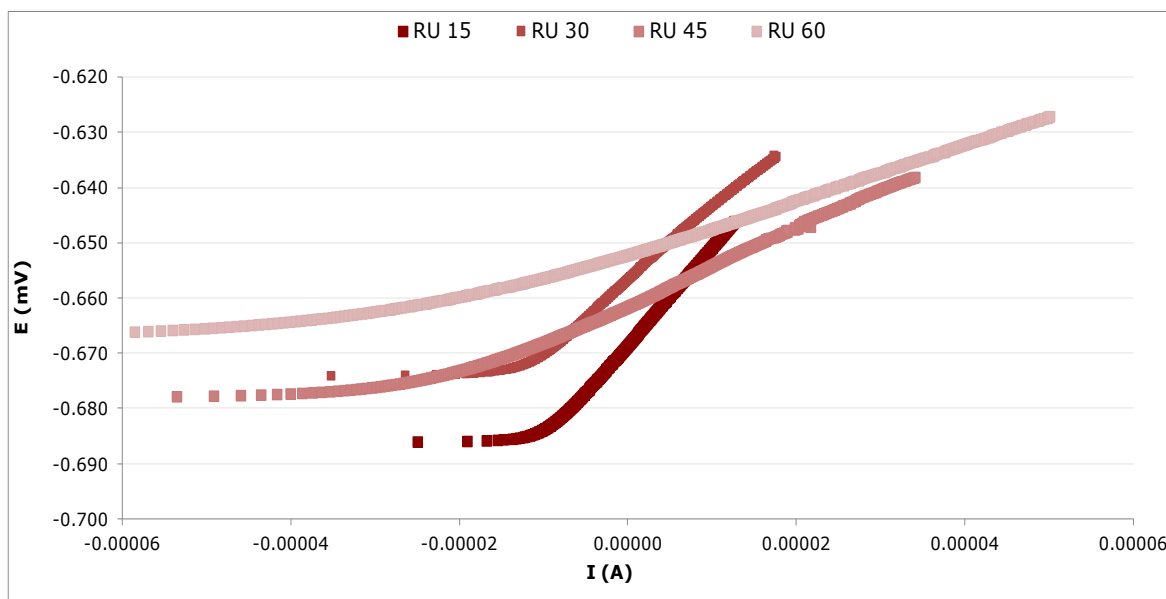


Σχήμα 10.32: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 60 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

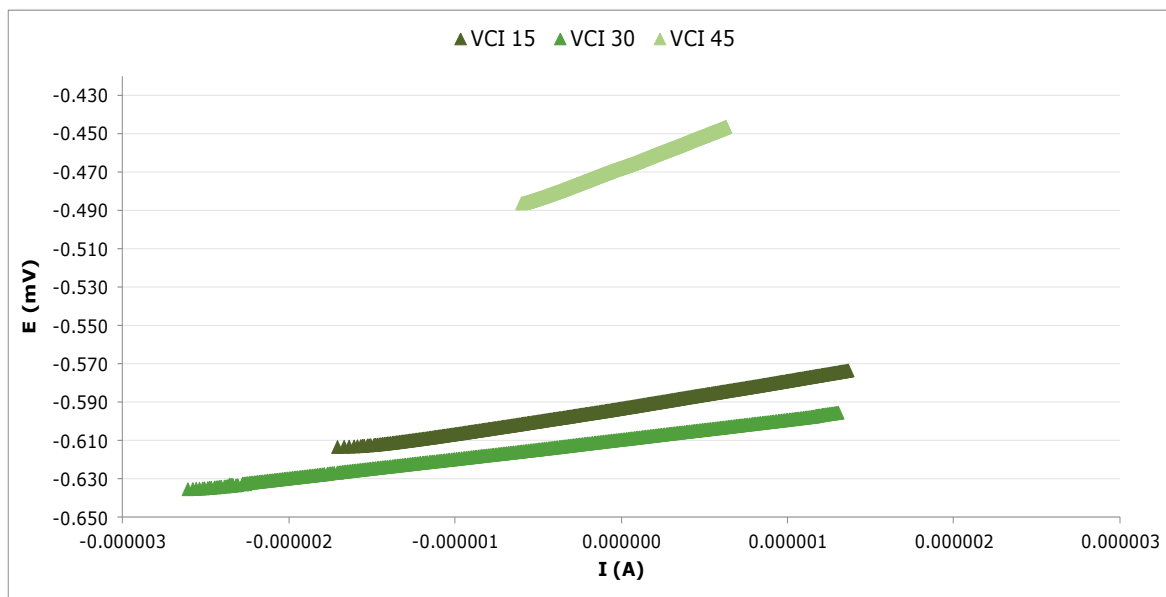
Στα σχήματα 10.33 - 10.36 που ακολουθούν δίνονται οι συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες της γραμμικής πόλωσης, για τα επίπεδα δοκίμια χάλυβα επικαλυμμένα με τα 3 συστήματα επικαλύψεων και αντίστοιχα για τα μη επικαλυμμένα δοκίμια, για όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



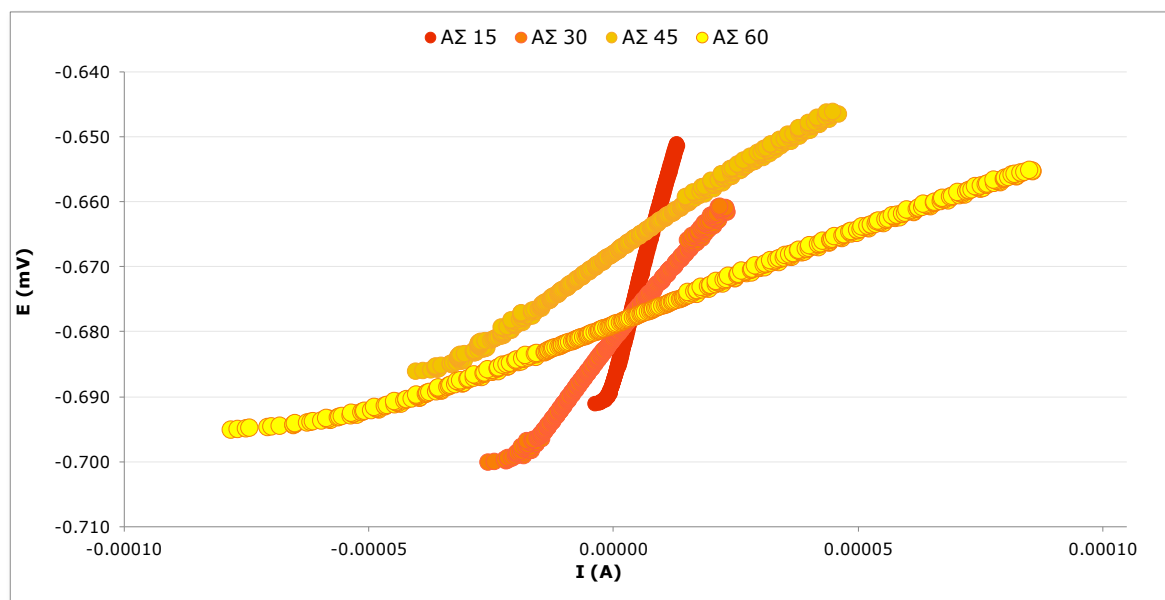
Σχήμα 10.33: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα αναφοράς (μη επικαλυμμένων) για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 10.34: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη RU για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 10.35: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη VCI με 3% πτητικό αναστολέα διάβρωσης, για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 10.36: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη AZ για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

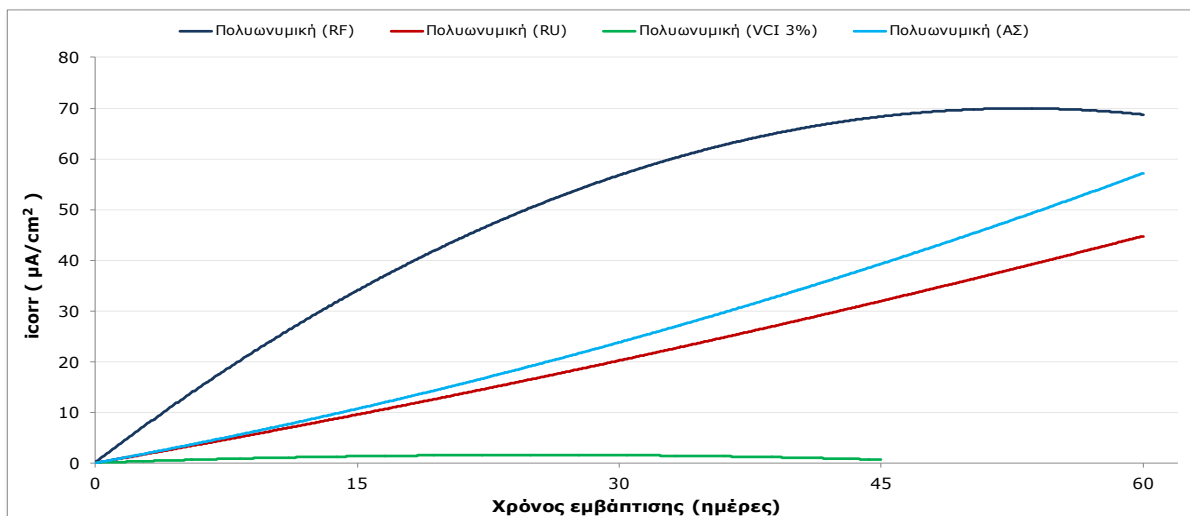
Πίνακας 10.5: Αποτελέσματα μέσω των όρων των ηλεκτροχημικών παραμέτρων επίπεδων δοκιμίων χάλυβα σε συνάρτηση με το χρόνο εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5 % κ.ο

| Τεχνική γραμμικής πόλωσης | | | | | | |
|---------------------------|----------------------------|---------------------------|--|--------------|----------|-------------------------------|
| Τύποι επικάλυψης | Χρόνος Εμβάπτισης (ημέρες) | Ηλεκτροχημικές παράμετροι | | | | |
| | | E_{corr} (mV) | I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | R_p (Ohms) | CR (mpy) | CR ($\mu\text{m}/\text{y}$) |
| RF | 15 | -0,708 | 52,83 | 422,3 | 4,863 | 1,214E+03 |
| RU | | -0,686 | 13,36 | 1636,5 | 1,229 | 0,306E+03 |
| VCI | | -0,613 | 1,44 | 15130,0 | 0,133 | 0,033E+03 |
| ΑΣ | | -0,691 | 8,03 | 2711,1 | 0,739 | 0,184E+03 |
| RF | 30 | -0,720 | 49,29 | 454,2 | 4,537 | 1,132E+03 |
| RU | | -0,674 | 15,99 | 1359,5 | 1,472 | 0,367E+03 |
| VCI | | -0,635 | 1,43 | 19550,0 | 0,131 | 0,032E+03 |
| ΑΣ | | -0,700 | 25,88 | 853,2 | 2,382 | 0,594E+03 |
| RF | 45 | -0,721 | 59,05 | 395,7 | 5,478 | 1,367E+03 |
| RU | | -0,678 | 33,76 | 647,5 | 3,108 | 0,775E+03 |
| VCI | | -0,486 | 0,70 | 31020,0 | 0,064 | 0,016E+03 |
| ΑΣ | | -0,686 | 39,16 | 556,0 | 3,569 | 0,899E+03 |
| RF | 60 | -0,705 | 74,4 | 298,3 | 6,849 | 1,709E+03 |
| RU | | -0,667 | 44,54 | 488,9 | 4,101 | 1,023E+03 |
| VCI | | - | - | - | - | - |
| ΑΣ | | -0,695 | 56,85 | 420,0 | 5,196 | 1,306E+03 |

Στο σχήμα 10.37 δίνεται συγκεντρωτικό συγκριτικό διάγραμμα των μέσω των όρων της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης [i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)], των επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με κάθε σύστημα επικάλυψης και αντίστοιχα για τα δοκίμια αναφοράς σε όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον του NaCl.

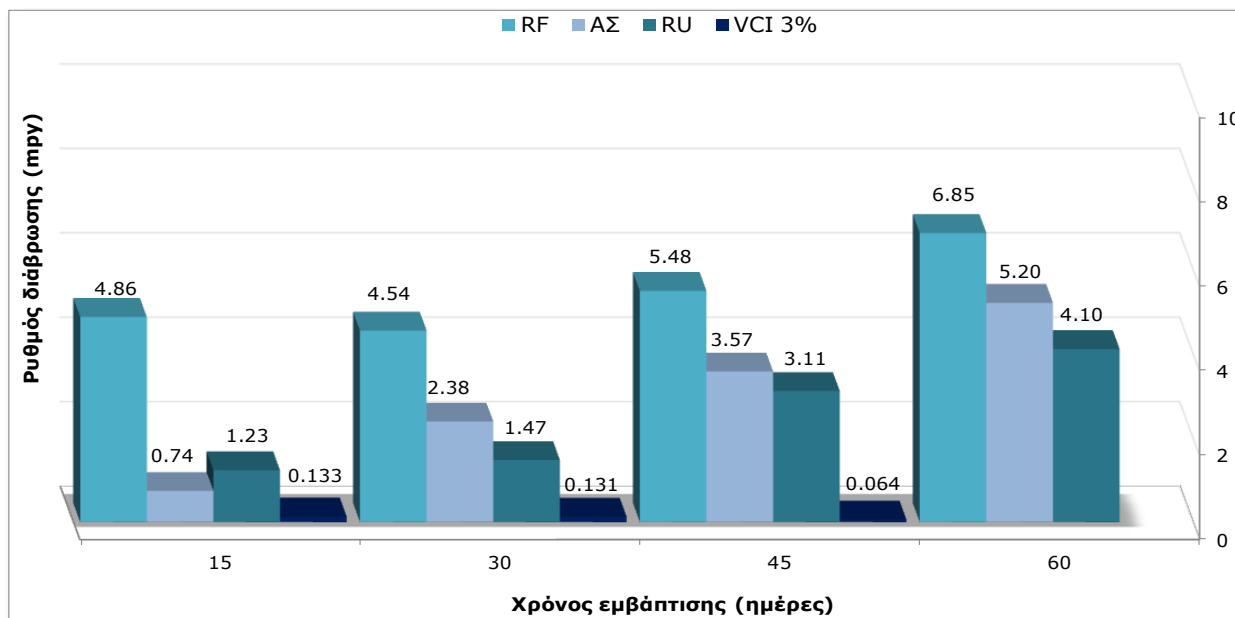
Από το διάγραμμα φαίνεται ότι η ταχύτητα της οξειδωσης ακολουθεί πολυωνυμική συνάρτηση 2^{ου} βαθμού για όλα τα είδη των επιπέδων δοκιμίων χάλυβα.

Οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης (πιν.10.5) για τα δοκίμια με επικάλυψη VCI 3% είναι αρκετά χαμηλότερες από αυτές των δοκιμίων χωρίς επικάλυψη αλλά και των δοκιμίων με τις δύο άλλες επικαλύψεις. Αυτό φανερώνει υψηλή αντίσταση πόλωσης και πολύ καλή προστασία από τη διάβρωση.



Σχήμα 10.37: Συγκριτικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu A/cm^2$) επίπεδων δοκιμίων χάλυβα επικαλυμμένων και μη, σε συνάρτηση με το χρόνο εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

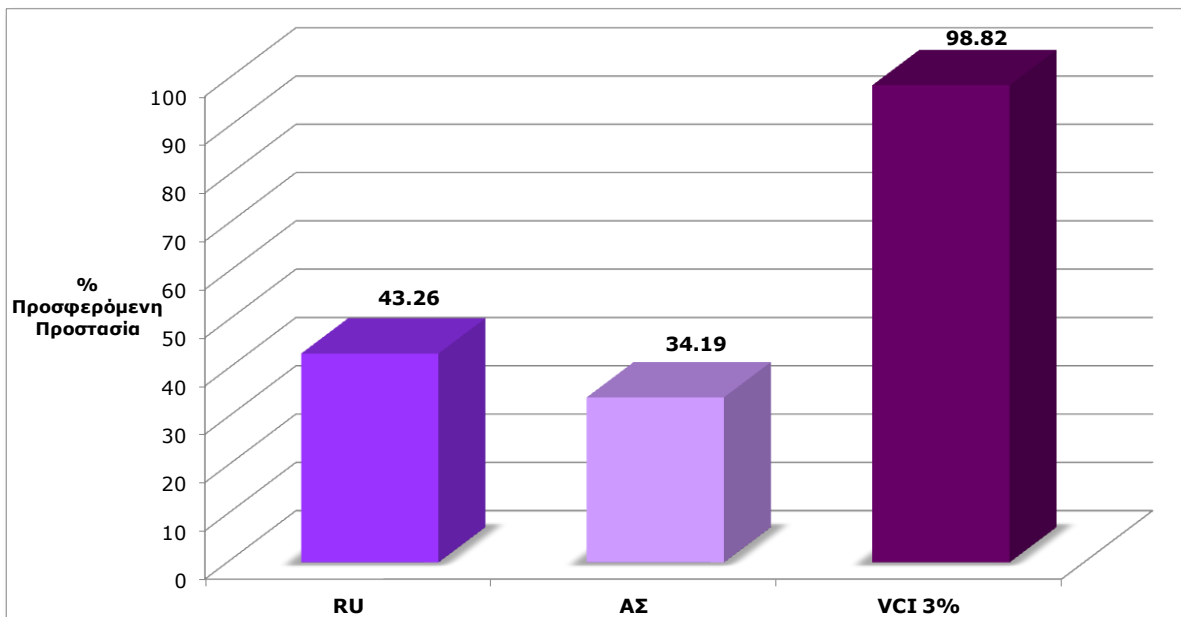
Στο σχήμα 10.38 δίνεται το συγκριτικό διάγραμμα του ρυθμού διάβρωσης που προέκυψε από την τεχνική της γραμμικής πόλωσης, των επικαλυμμένων και μη επίπεδων δοκιμίων χάλυβα, για όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Σχήμα 10.38: Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα, σε συνάρτηση με το χρόνο εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

Τα αποτελέσματα της μεθόδου της γραμμικής πόλωσης εκφρασμένα ως ποσοστό προσφερόμενης προστασίας από τις τρεις επικαλύψεις στο υπόστρωμα του χάλυβα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 10.39 για 45 ημέρες εμφάνισης, χρόνος που αντιστοιχεί

στην τελευταία δυνατή μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης για τα επίπεδα δοκίμια χάλυβα με επικάλυψη VCI με 3% πτητικό αναστολέα διάβρωσης, για λόγους σύγκρισης. Η % προσφερόμενη προστασία για τα δοκίμια με RU στις 60 μέρες είναι 40,13% και αντίστοιχα για τα δοκίμια με ΑΣ 23,59%.



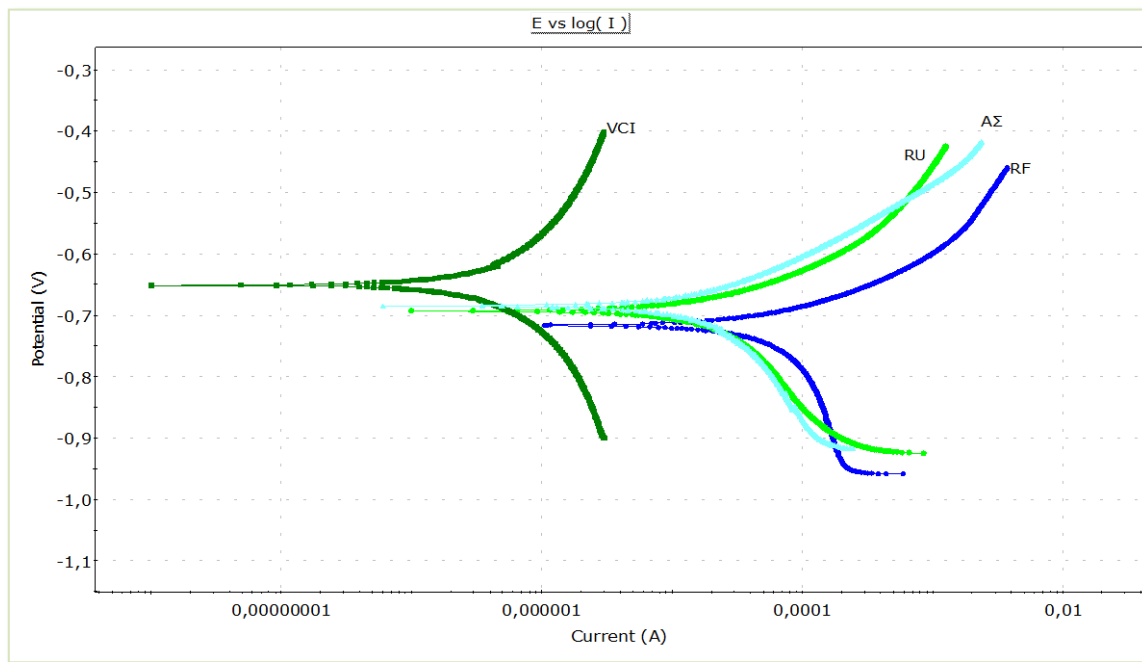
Σχήμα 10.39 : % προσφερόμενη προστασία από τις τρεις επικαλύψεις στις 45 ημέρες εμβάπτισης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα σε διάλυμα NaCl 3,5%.

Από το διάγραμμα 10.39 προκύπτει η υπεροχή της επικάλυψης VCI 3% . Μια ταξινόμηση της προστατευτικής ικανότητας των διαφόρων κατηγοριών επικαλύψεων, βασισμένη τόσο στις τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων όσο και στο % ποσοστό της προσφερόμενης προστασίας , οδηγεί στην ακόλουθη σειρά κατάταξης:

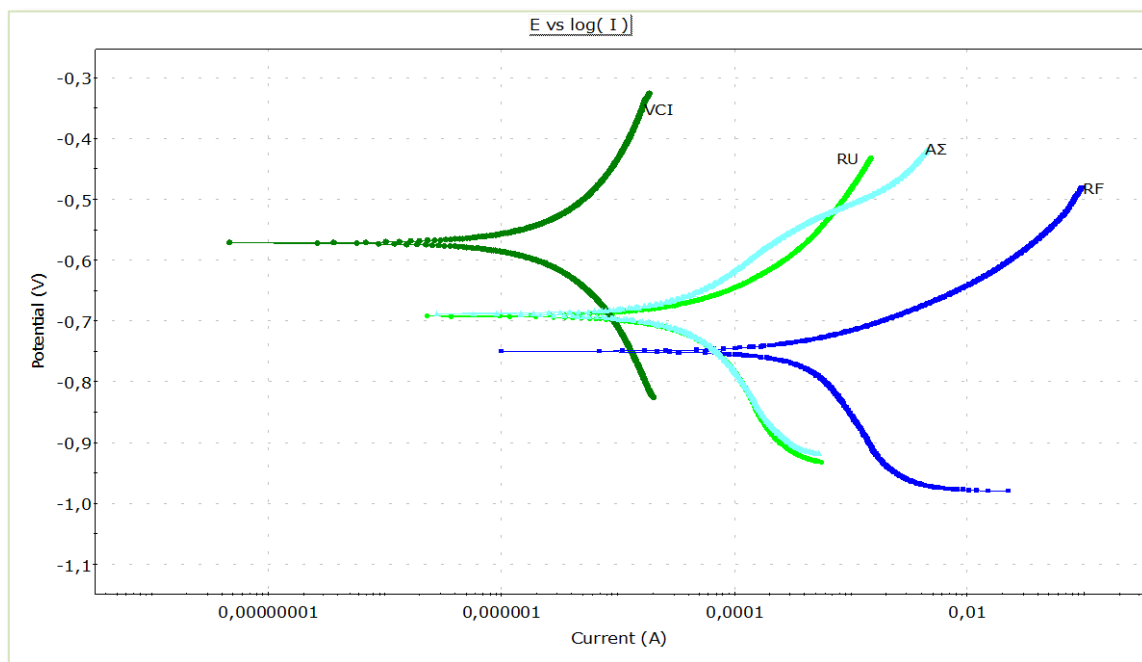
$$VCI\ 3\% \gg RU > ΑΣ$$

Στη συνέχεια ακολουθεί η εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων RU, VCI 3% και ΑΣ σε επίπεδα δοκίμια χάλυβα, από τις ηλεκτροχημικές παραμέτρους που προσδιορίστηκαν με την τεχνική Tafel.

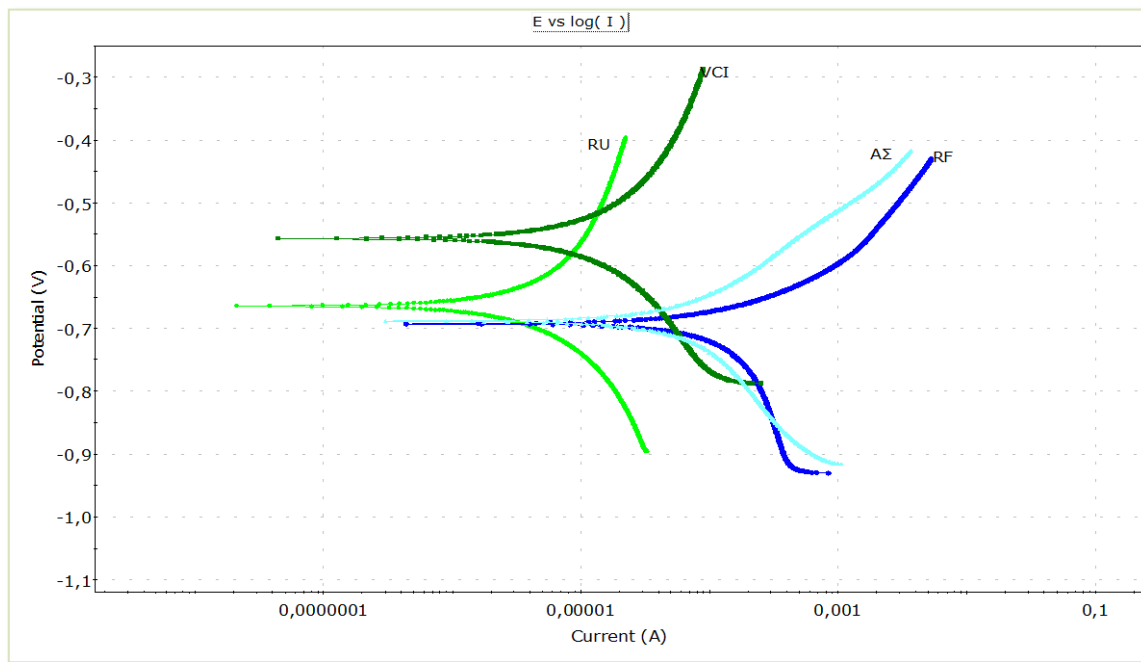
Στα σχήματα 10.40 - 10.43 δίνονται τα διαγράμματα με τις συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες της τεχνικής Tafel, από τις οποίες προέκυψαν τα αποτελέσματα του πίνακα 10.5, για τα επίπεδα δοκίμια χάλυβα επικαλυμμένα με τα 3 συστήματα επικαλύψεων και αντίστοιχα για τα δοκίμια αναφοράς για χρόνους έκθεσης 15,30,45, και 60 ημερών.



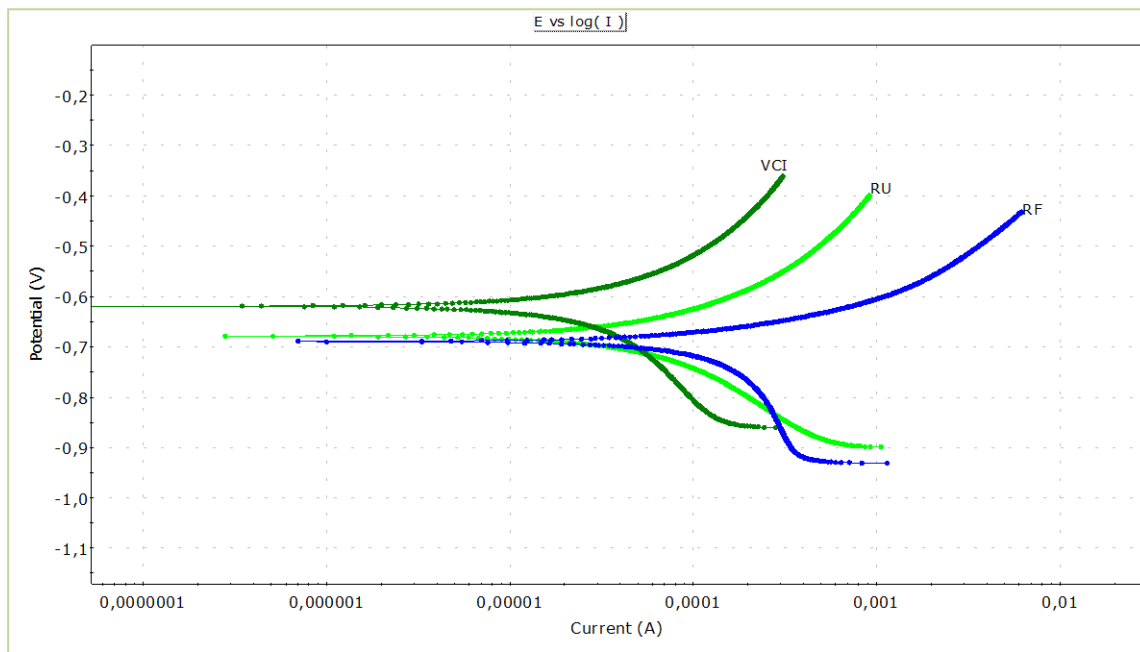
Σχήμα 10.40: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 15 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 10.41: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 30 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

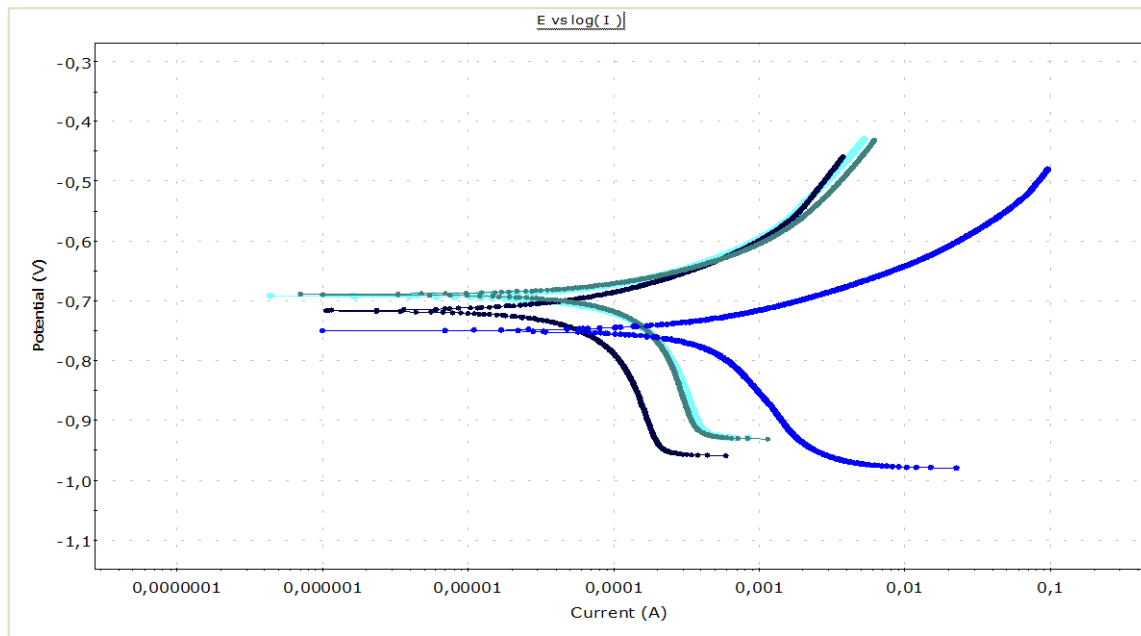


Σχήμα 10.42: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 45 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

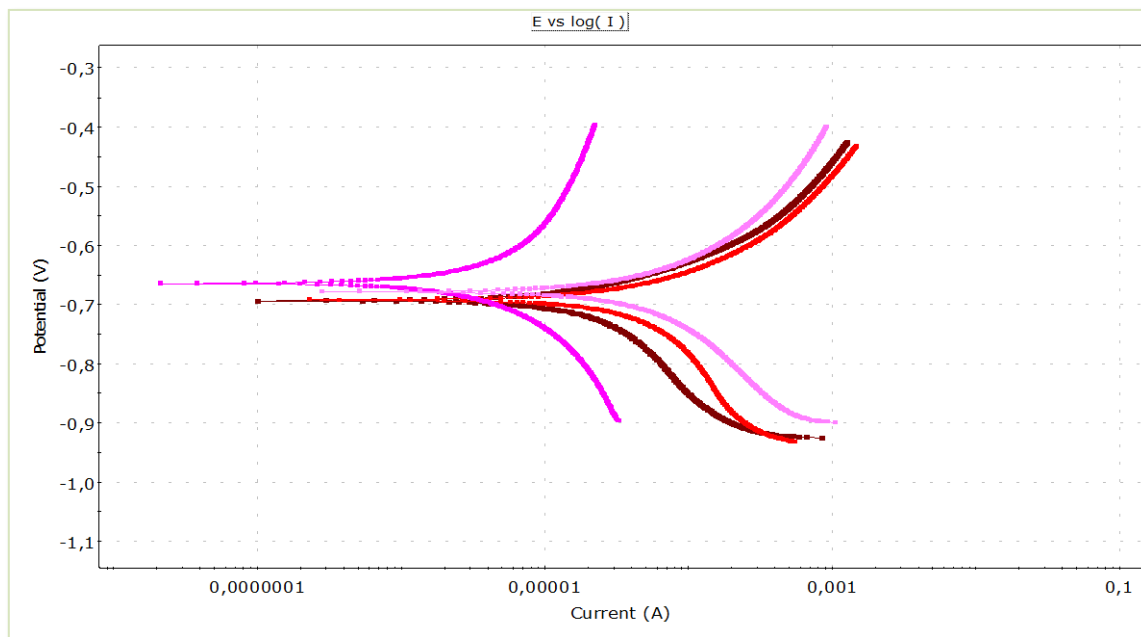


Σχήμα 10.43: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 60 ημέρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

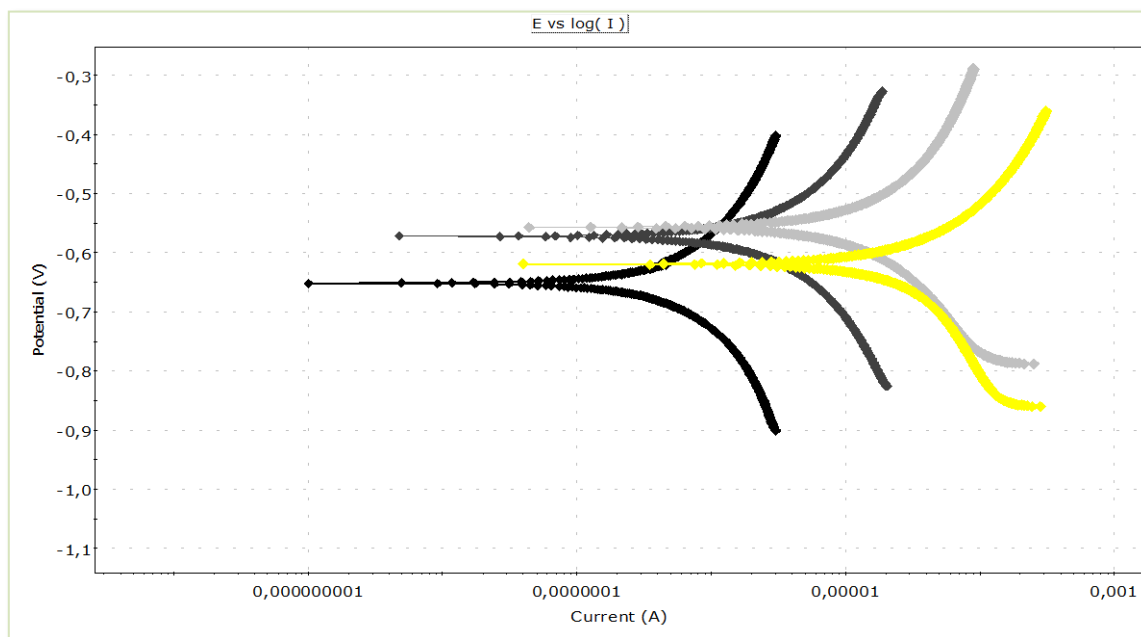
Στα σχήματα 10.44 - 10.47 δίνονται για την τεχνική Tafel οι συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες των επίπεδων δοκιμίων χάλυβα επικαλυμμένων με τα 3 συστήματα επικαλύψεων και αντίστοιχα για τα μη επικαλυμμένα δοκίμια, για όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



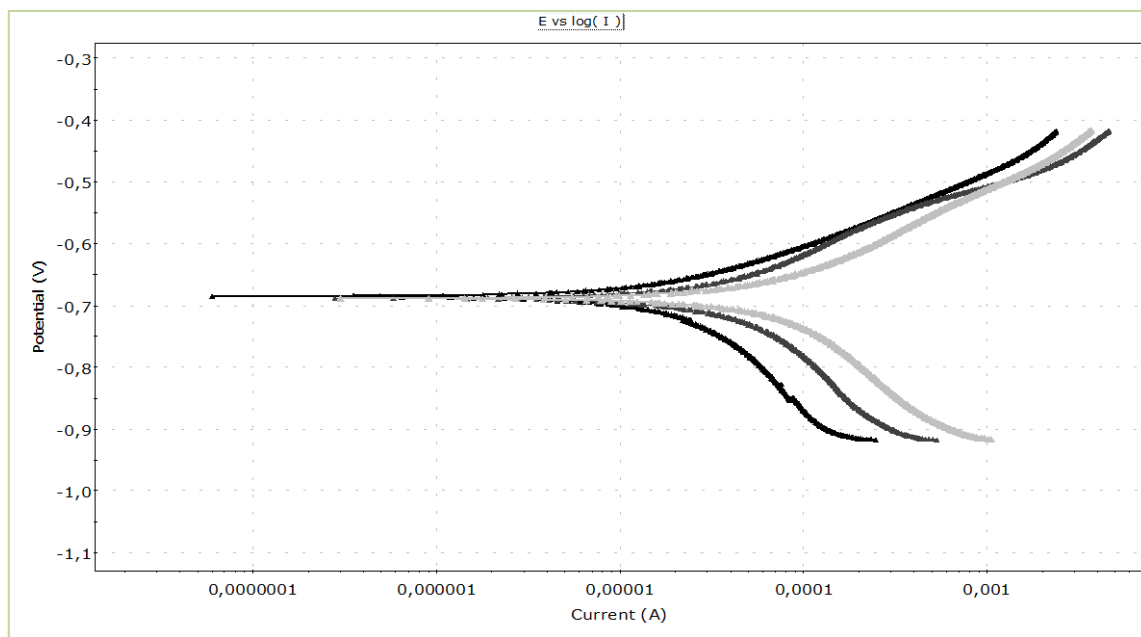
Σχήμα 10.44: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα αναφοράς για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 10.45: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη RU για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 10.46: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη VCI με 3% πτητικό αναστολέα διάβρωσης, για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



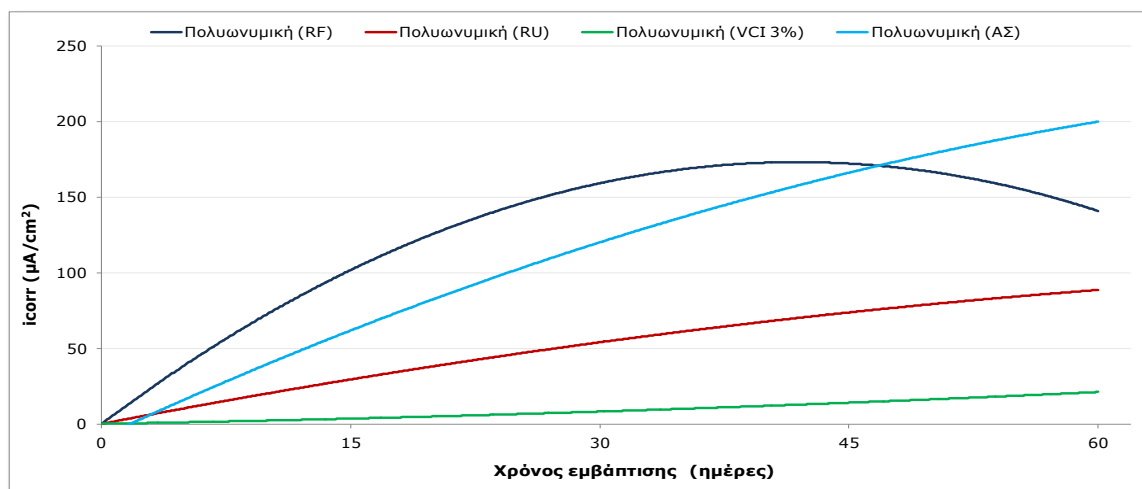
Σχήμα 10.47: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη AS για διαφορετικά χρονικά διαστήματα εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

Πίνακας 10.6: Αποτελέσματα μέσω των όρων ηλεκτροχημικών παραμέτρων, επίπεδων δοκιμίων χάλυβα, σε συνάρτηση με το χρόνο εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5 % κ.ο

| Τεχνική Tafel | | | | |
|------------------|----------------------------|--|----------|-------------|
| Τύποι επικάλυψης | Χρόνος Εμβάπτισης (ημέρες) | Ηλεκτροχημικές παράμετροι | | |
| | | I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | CR (mpy) | $E(I=0)$ mV |
| RF | 15 | 72,21 | 6,64 | -0,717 |
| RU | | 23,32 | 2,14 | -0,693 |
| VCI | | 19,77 | 1,81 | -0,651 |
| ΑΣ | | 35,65 | 32,82 | -0,684 |
| RF | 30 | 188,51 | 11,50 | -0,747 |
| RU | | 58,49 | 5,37 | -0,692 |
| VCI | | 3,78 | 0,35 | -0,572 |
| ΑΣ | | 146,10 | 134,5 | -0,688 |
| RF | 45 | 162,41 | 14,93 | -0,692 |
| RU | | 16,58 | 1,524 | -0,664 |
| VCI | | 3,54 | 0,38 | -0,556 |
| ΑΣ | | 157,30 | 13,87 | -0,688 |
| RF | 60 | 140,8 | 12,94 | -0,689 |
| RU | | 87,77 | 8,06 | -0,678 |
| VCI | | 26,97 | 2,48 | -0,619 |
| ΑΣ | | - | - | - |

Στον πίνακα 10.6 παρατηρείται οι τιμές για τα δοκίμια με επικάλυψη ΑΣ δεν καταγράφονται λόγω προχωρημένης διάβρωσης και καταστροφής της επικάλυψης αυτών των δοκιμίων.

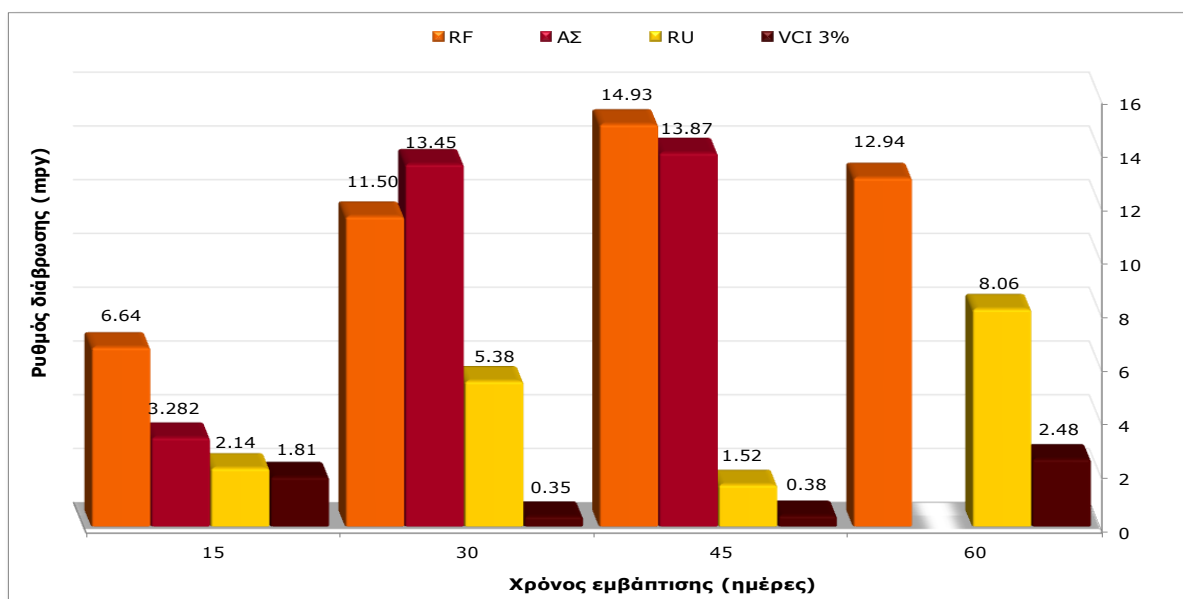
Για την τεχνική Tafel δίνεται στο σχήμα 10.48 συγκεντρωτικό συγκριτικό διάγραμμα των μέσω των όρων της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης των επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με κάθε σύστημα επικάλυψης και αντίστοιχα για τα δοκίμια αναφοράς σε όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Σχήμα 10.48: Συγκριτικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu A/cm^2$) επίπεδων δοκιμίων χάλυβα επικαλυμμένων και μη, σε συνάρτηση με το χρόνο εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

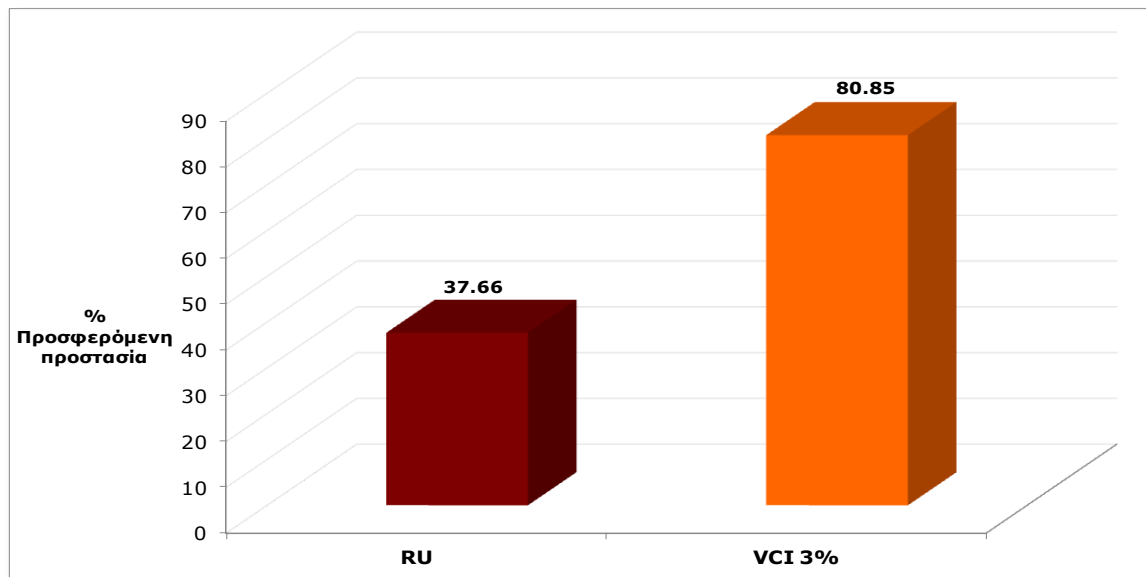
Η κινητική συμπεριφορά της ταχύτητας διάβρωσης για τα επίπεδα δοκίμια χάλυβα με όλες τις επικαλύψεις παρουσιάζεται παρόμοια με την κινητική συμπεριφορά των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με τις ίδιες επικαλύψεις, στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον και για τις δύο ηλεκτροχημικές τεχνικές που εφαρμόστηκαν σε αυτά τα δοκίμια.

Στο σχήμα 10.49 δίνεται το συγκριτικό διάγραμμα του ρυθμού διάβρωσης που προέκυψε από την τεχνική Tafel, των επικαλυμμένων και μη επίπεδων δοκιμίων χάλυβα, για όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Σχήμα 10.49: Συγκριτικό διάγραμμα μέσω των όρων ρυθμού διάβρωσης χαλύβων, σε συνάρτηση με το χρόνο εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο

Τα αποτελέσματα της τεχνικής Tafel εκφρασμένα ως ποσοστό προσφερόμενης προστασίας από τις δύο επικαλύψεις στο υπόστρωμα του χάλυβα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 10.50 για 60 ημέρες εμπάτισης. Η επικάλυψη με το αντιδιαβρωτικό αστάρι δεν παρουσιάζεται λόγω προχωρημένης διάβρωσης και καταστροφής της επικάλυψης αυτών των δοκιμίων.



Σχήμα 10.50 : % προσφερόμενη προστασία από τις δύο επικαλύψεις στις 60 ημέρες εμπάτισης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα σε διάλυμα NaCl 3,5%.

Από το διάγραμμα 10.50 προκύπτει η υπεροχή της επικάλυψης VCI 3% . Μια ταξινόμηση της προστατευτικής ικανότητας των διαφόρων κατηγοριών επικαλύψεων, βασισμένη τόσο στις τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων όσο και στο % ποσοστό της προσφερόμενης προστασίας , οδηγεί στην ακόλουθη σειρά κατάταξης:

$$VCI\ 3\% > RU \gg A\Sigma$$

10.2.5 Προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος εκτεθειμένων στην ατμόσφαιρα

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} και του ρυθμού διάβρωσης, CR, δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος πραγματοποιήθηκε με την χρήση της τεχνικής της γραμμικής πόλωσης και της τεχνικής Tafel.

Μελετήθηκαν 2 συστήματα επικαλύψεων, VCI 3%, και RU.

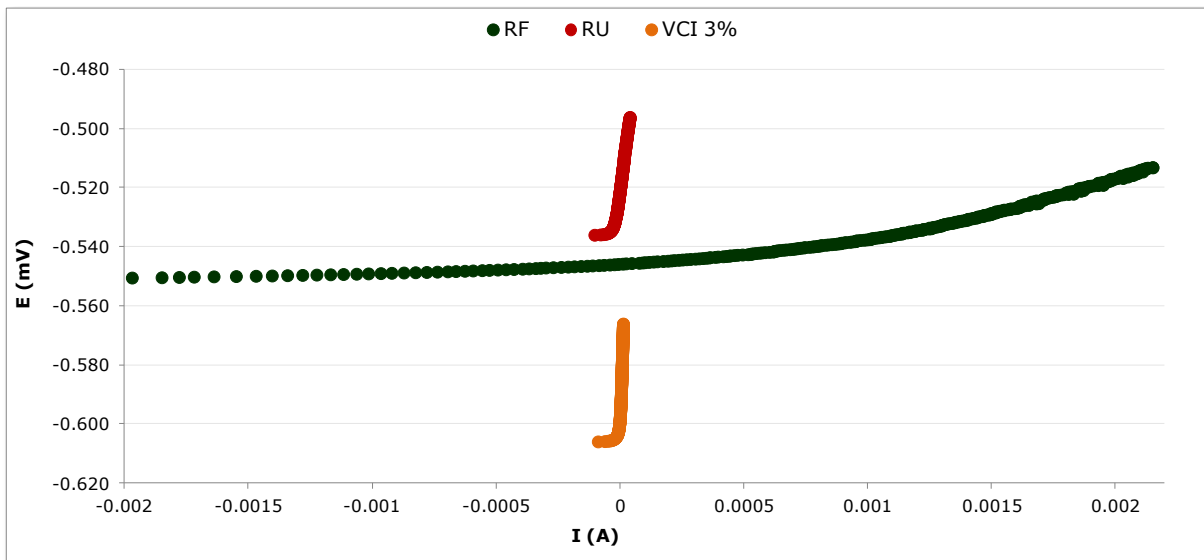
Τα δοκίμια εκτέθηκαν σε περιβάλλον έκθεσης στην ατμόσφαιρα (Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου) για συνολικό χρονικό διάστημα 24 μηνών. Για τα ίδια χρονικά διαστήματα και συνθήκες έκθεσης, εκτέθηκαν αντίστοιχα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος χωρίς επικάλυψη τα οποία αναφέρονται ως δοκίμια αναφοράς (RF).

Για την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε κελί ηλεκτρόλυσης διατάξεως 3 ηλεκτροδίων σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο κεκορεσμένου καλομέλανα SCE, ως ηλεκτρόδιο εργασίας το επικαλυμμένο ή γυμνό δοκίμιο χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο άνθρακα.

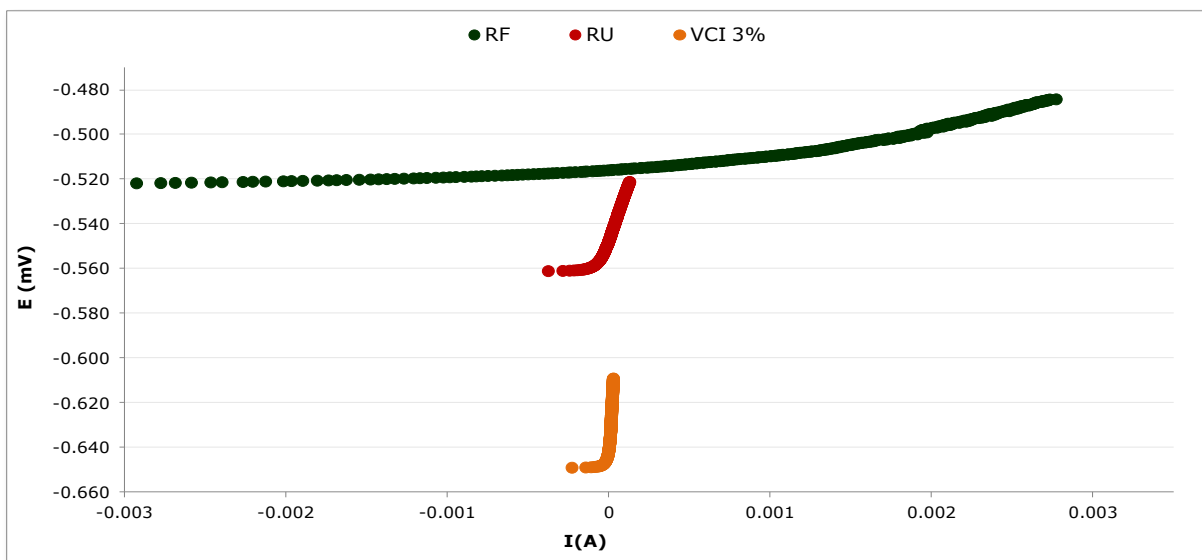
Το βήμα της σάρωσης (Scan rate) του δυναμικού για την τεχνική της γραμμικής πόλωσης και την τεχνική Tafel ήταν 0,1 mV/sec.

Στον συγκεντρωτικό πίνακα 10.7 δίνονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων των ηλεκτροχημικών μετρήσεων για την τεχνική της γραμμικής πόλωσης. Στον πίνακα 10.8 δίνονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων των ηλεκτροχημικών μετρήσεων για την τεχνική Tafel.

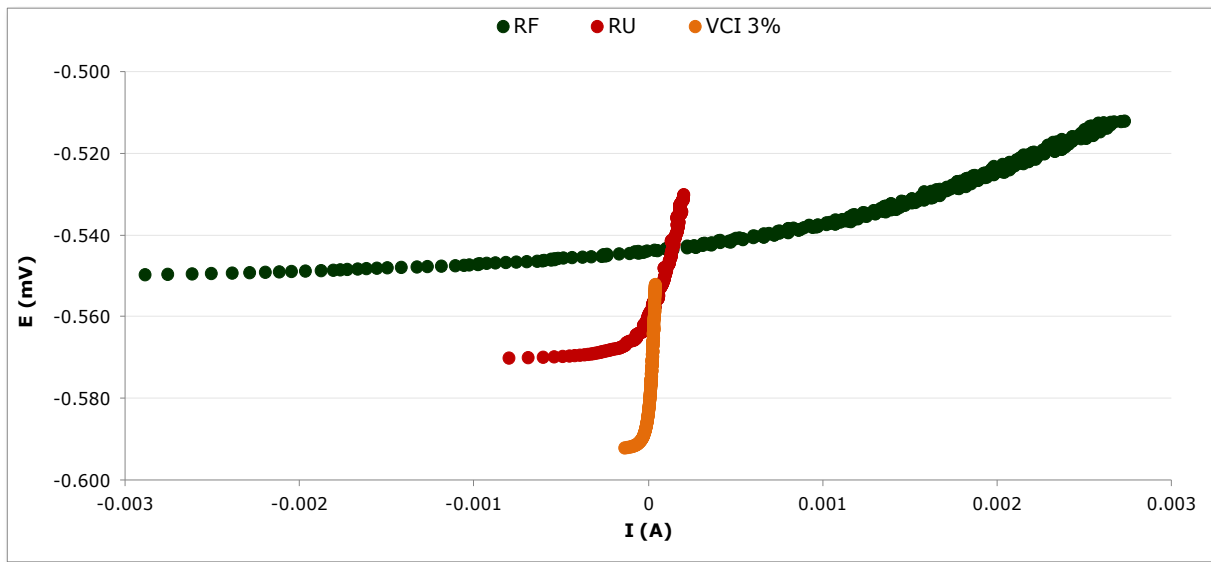
Στα σχήματα 10.51 - 10.54 δίνονται τα διαγράμματα με τις συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες της γραμμικής πόλωσης, από τις οποίες προέκυψαν τα αποτελέσματα του πίνακα 10.7, για τα 2 συστήματα επικαλύψεων και τα δοκίμια αναφοράς (μη επικαλυμμένα) στους χρόνους έκθεσης 6, 12, 18 και 24 μηνών αντίστοιχα.



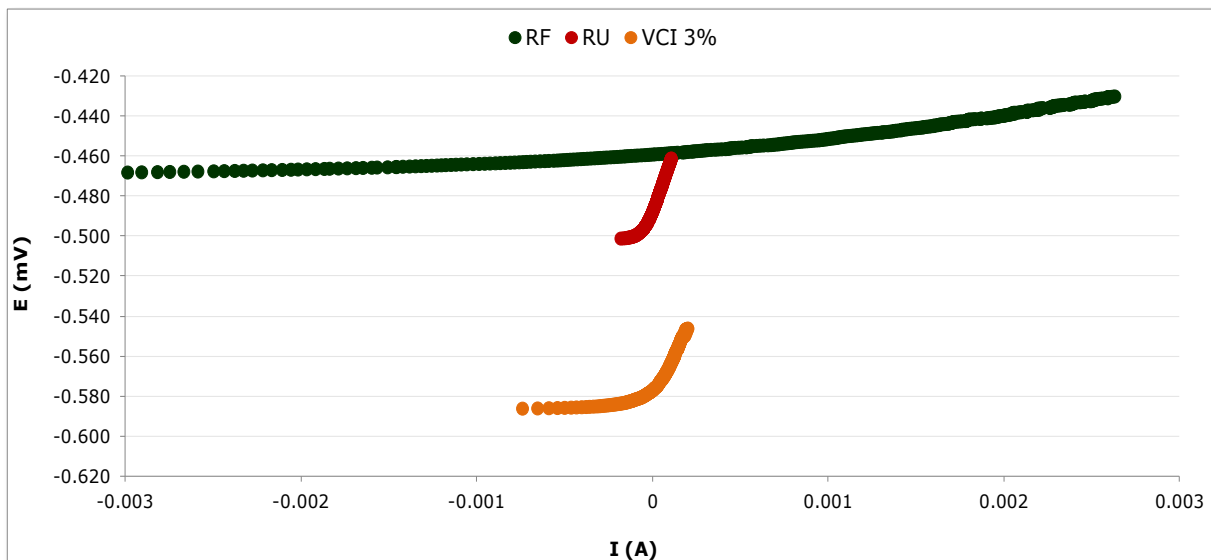
Σχήμα 10.51: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 6 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 10.52: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 12 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

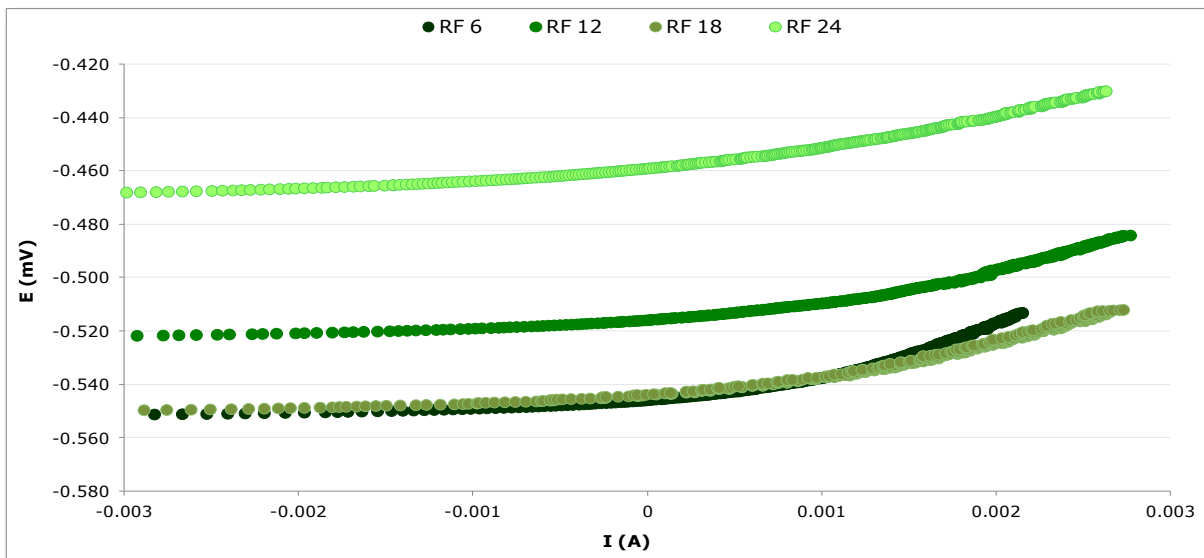


Σχήμα 10.53: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 18 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

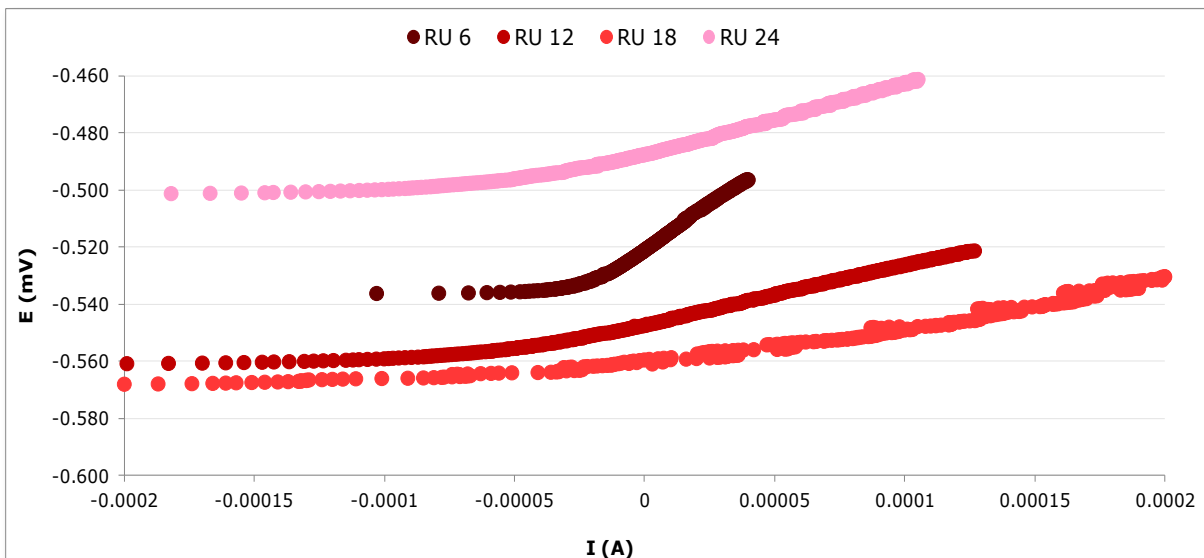


Σχήμα 10.54: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

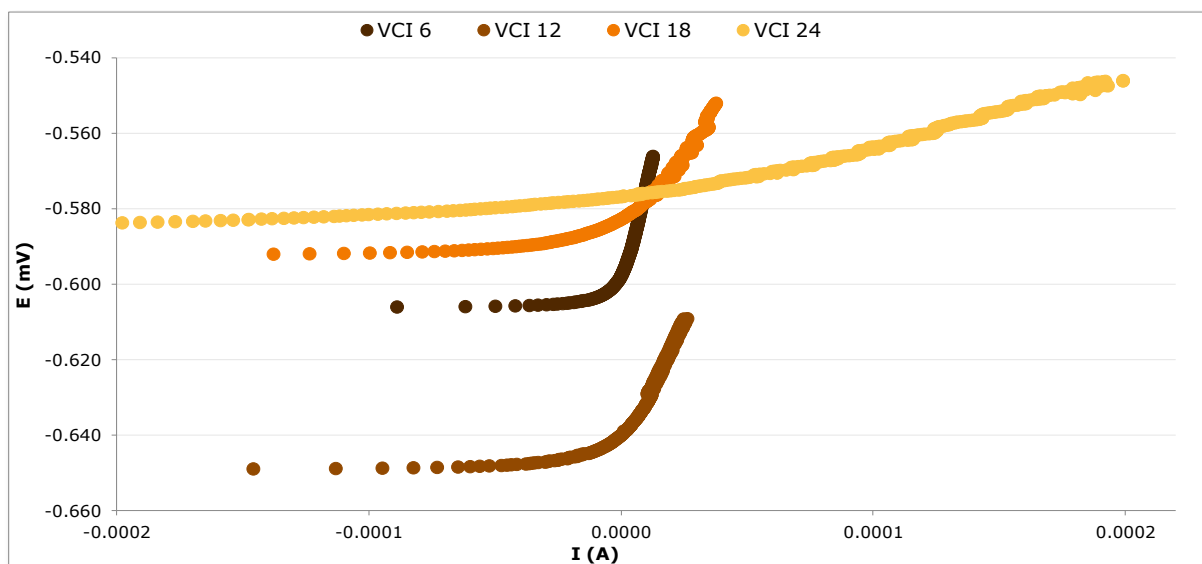
Στα σχήματα 10.55 - 10.57 δίνονται οι συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες της γραμμικής πόλωσης, για τα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένα με τα 2 συστήματα επικάλυψης και αντίστοιχα για τα μη επικαλυμμένα δοκίμια, σε όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Σχήμα 10.55: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος αναφοράς (μη επικαλυμμένων) για διαφορετικά χρονικά διαστήματα έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 10.56: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη RU για διαφορετικά χρονικά διαστήματα έκθεσης στην ατμόσφαιρα

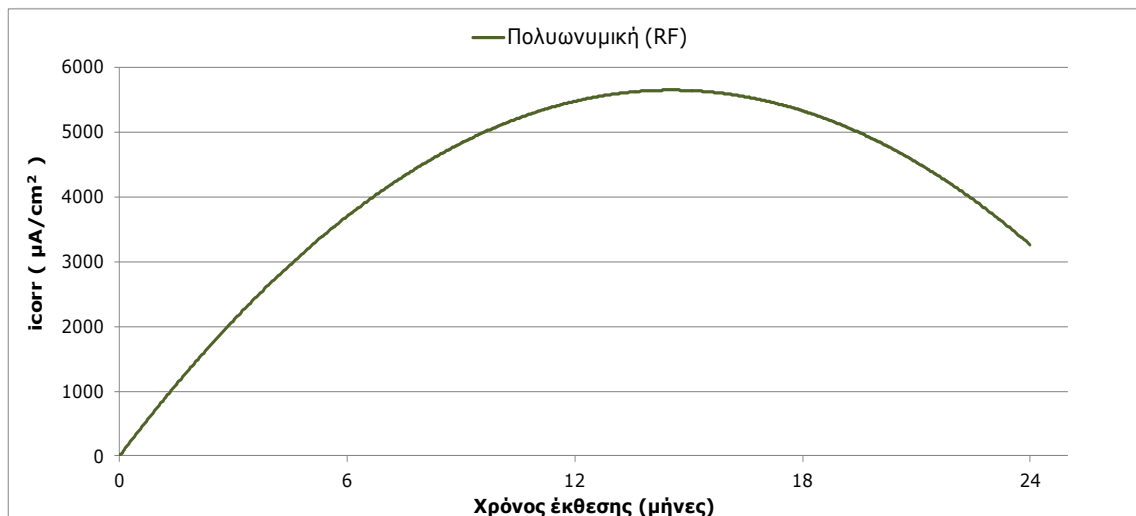


Σχήμα 10.57: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη VCI με 3% πτητικό αναστολέα διάβρωσης, για διαφορετικά χρονικά διαστήματα έκθεσης στην ατμόσφαιρα

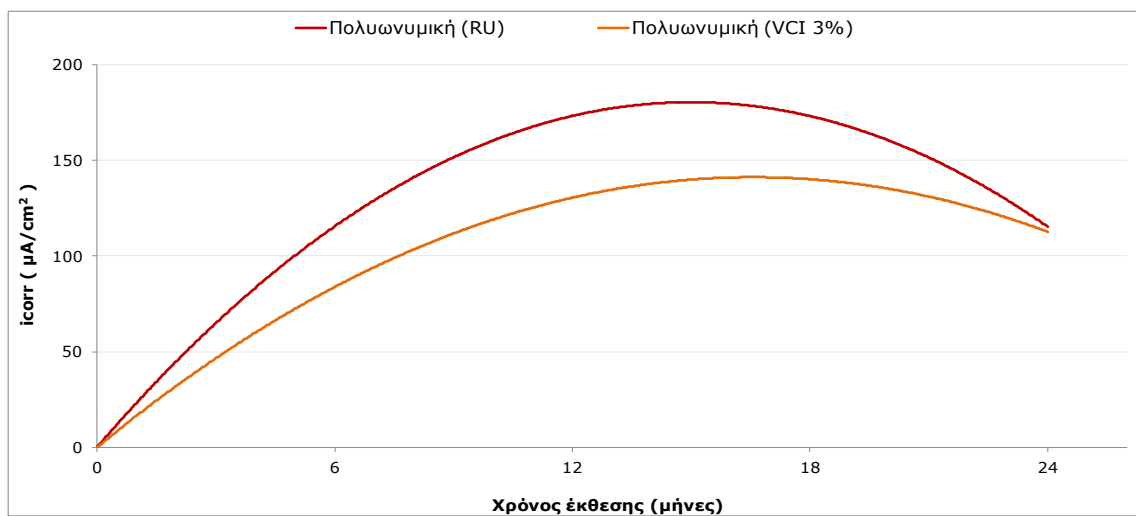
Πίνακας 10.7: Αποτελέσματα μέσω των όρων ηλεκτροχημικών παραμέτρων, δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ατμόσφαιρα

| Τεχνική γραμμικής πόλωσης | | | | | | |
|---------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------|----------|------------------|
| Τύποι επικάλυψης | Χρόνος Έκθεσης (Μήνες) | Ηλεκτροχημικές παράμετροι | | | | |
| | | E_{corr} (mV) | I_{corr} ($\mu A/cm^2$) | R_p (Ohms) | CR (mpy) | CR ($\mu m/y$) |
| RF | 6 | -0,553 | 4451,00 | 6,27 | 132,16 | 102,2 E+3 |
| RU | | -0,536 | 41,72 | 536,90 | 1,24 | 0,95 E+3 |
| VCI | | -0,606 | 29,33 | 784,10 | 0,87 | 0,67 E+3 |
| RF | 12 | -0,524 | 5615,00 | 3,90 | 166,75 | 129,0 E+3 |
| RU | | -0,561 | 216,12 | 133,70 | 6,42 | 4,96 E+3 |
| VCI | | -0,649 | 104,81 | 342,30 | 3,11 | 2,40 E+3 |
| RF | 18 | -0,552 | 4373,00 | 5,03 | 131,70 | 100,5 E+3 |
| RU | | -0,570 | 189,82 | 117,80 | 5,76 | 4,36 E+3 |
| VCI | | -0,592 | 174,20 | 228,90 | 5,13 | 5,25 E+3 |
| RF | 24 | -0,470 | 3705,00 | 6,06 | 110,50 | 85,11 E+3 |
| RU | | -0,501 | 99,82 | 218,40 | 2,96 | 2,29 E+3 |
| VCI | | -0,586 | 301,40 | 72,60 | 8,94 | 1,66 E+3 |

Στο σχήμα 10.58 δίνεται διάγραμμα των μέσων όρων της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης [i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)] σε όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον για τα δοκίμια αναφοράς και στο σχήμα 10.59 το αντίστοιχο συγκριτικό διάγραμμα για τα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με τις δύο επικαλύψεις.

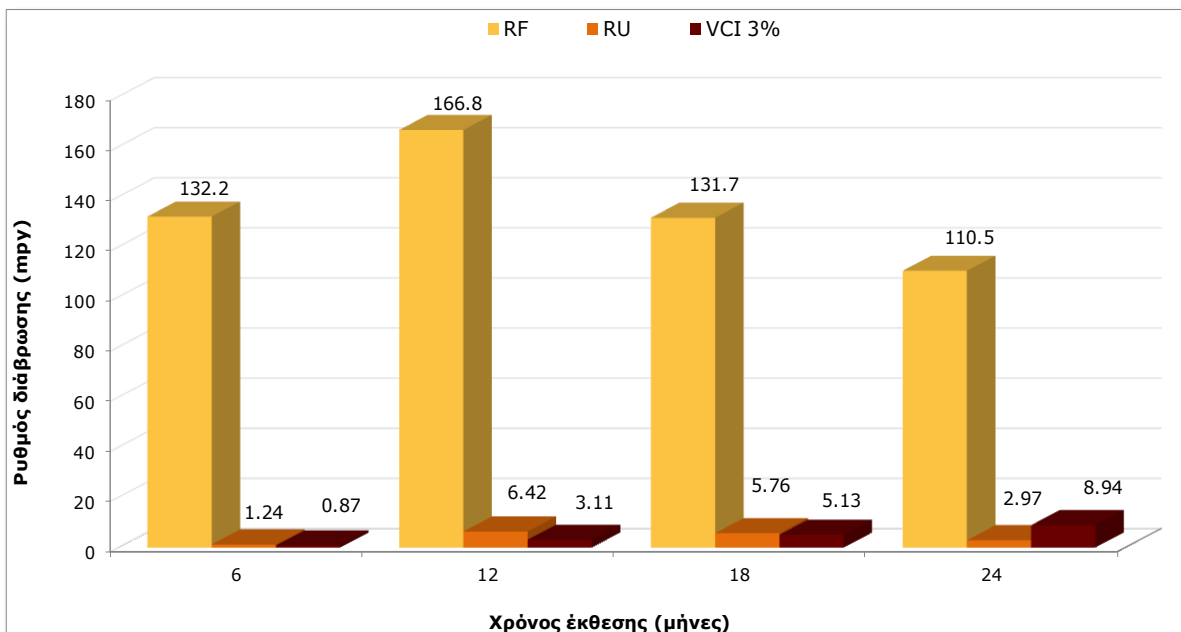


Σχήμα 10.58: Συγκριτικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) μη επικαλυμμένων δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 10.59: Συγκριτικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} επικαλυμμένων δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Στο σχήμα 10.60 δίνεται το συγκριτικό διάγραμμα του ρυθμού διάβρωσης των επικαλυμμένων και μη δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, για όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον που προέκυψε από την τεχνική της γραμμικής πόλωσης.

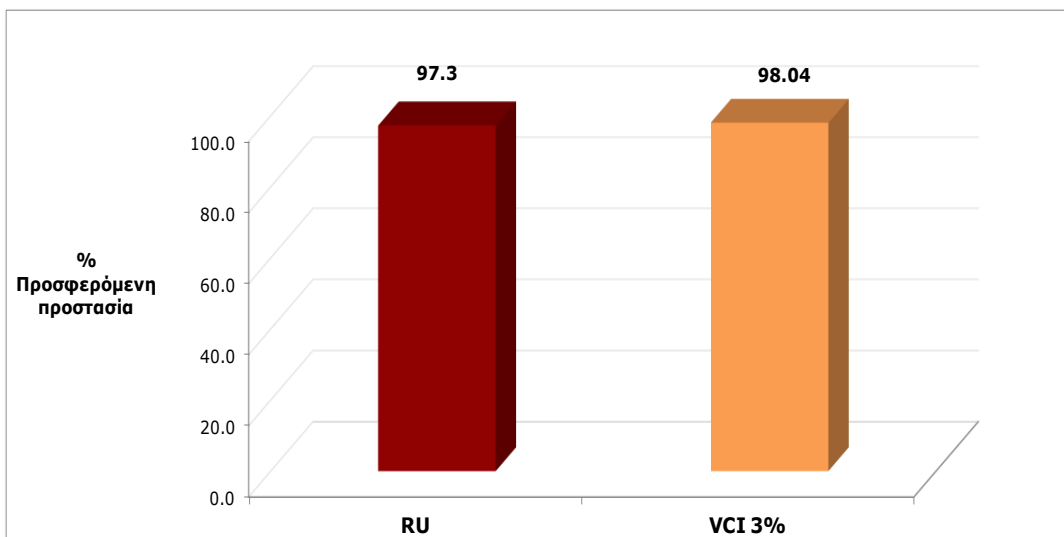


Σχήμα 10.60: Συγκριτικό διάγραμμα μέσω των όρων ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Τα αποτελέσματα της μεθόδου της γραμμικής πόλωσης εκφρασμένα ως ποσοστό προσφερόμενης προστασίας από τις δύο επικαλύψεις στο υπόστρωμα του χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος παρουσιάζονται στο διάγραμμα 10.61 για 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα.

Η προστατευτική ικανότητα των επικαλύψεων υπολογίστηκε μέσω της σχέσης:

$$\text{Π.Π (\%)} = \frac{i_{\text{corr}}(\text{γυμνού χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος}) - i_{\text{corr}}(\text{επικαλυμμένου χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος})}{i_{\text{corr}}(\text{γυμνού χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος})} * 100$$



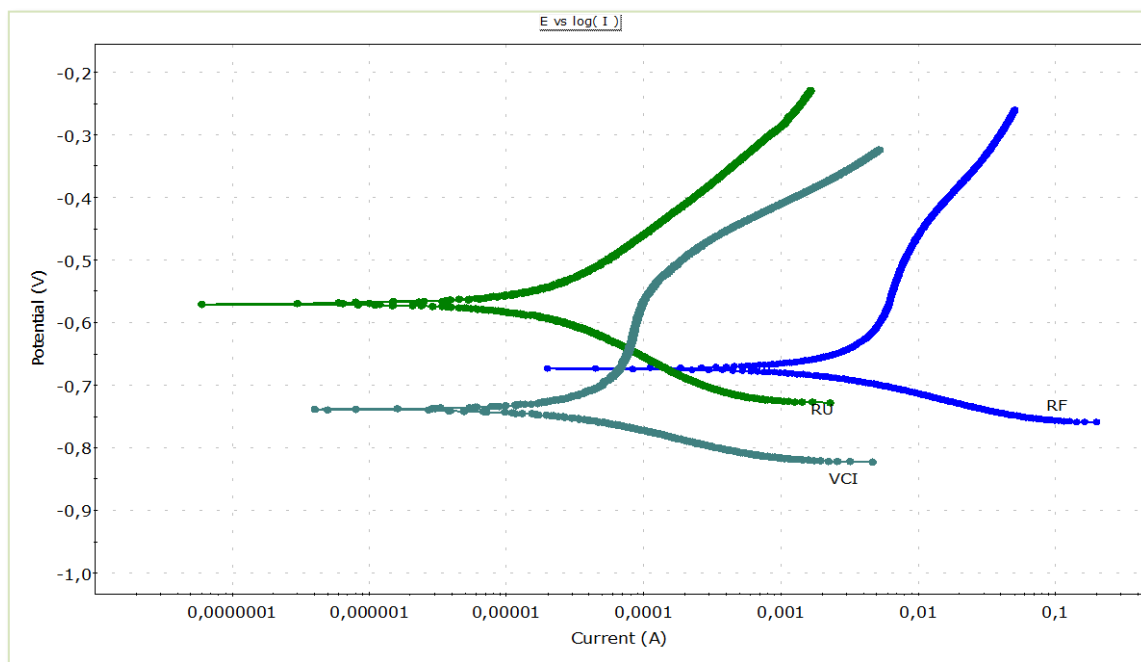
Σχήμα 10.61: % προσφερόμενη προστασία δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος από τις δύο επικαλύψεις στους 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Από το διάγραμμα 10.61 προκύπτει ότι και οι δύο επικαλύψεις προστατεύουν σε σημαντικό βαθμό την επιφάνεια του χάλυβα. Μια ταξινόμηση της προστατευτικής ικανότητας των διαφόρων κατηγοριών επικαλύψεων, βασισμένη τόσο στις τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων όσο και στο % ποσοστό της προσφερόμενης προστασίας, οδηγεί στην ακόλουθη σειρά κατάταξης:

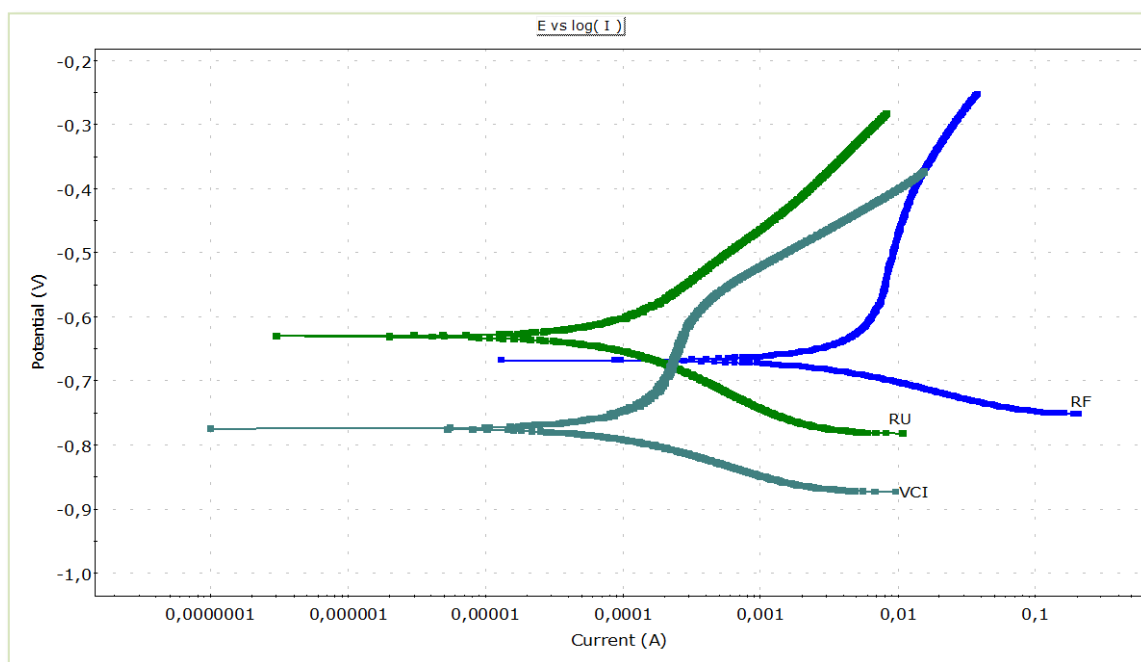
$$\text{VCI 3\%} \geq \text{RU}$$

Στη συνέχεια ακολουθεί η εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων RU, και VCI 3% σε δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, από τις ηλεκτροχημικές παραμέτρους που προσδιορίστηκαν με την τεχνική Tafel.

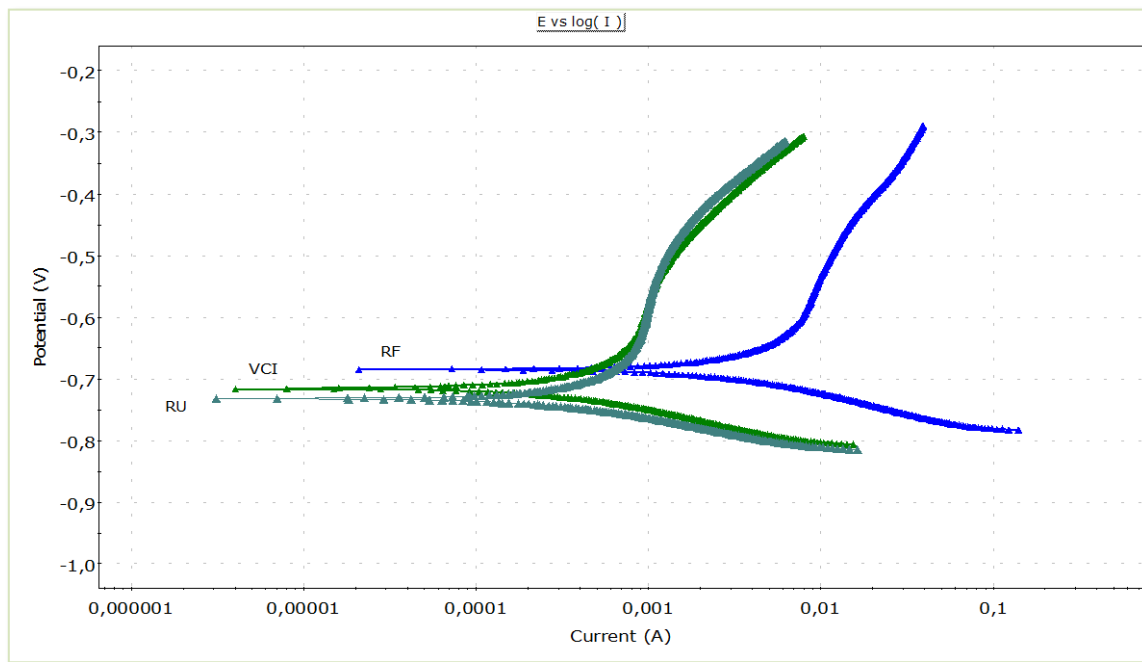
Στα σχήματα 10.62 - 10.65 δίνονται τα διαγράμματα με τις συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες της τεχνικής Tafel, από τις οποίες προέκυψαν τα αποτελέσματα του πίνακα 10.8, για τα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένα με τα 2 συστήματα επικαλύψεων και αντίστοιχα για τα δοκίμια αναφοράς (μη επικαλυμμένα δοκίμια) για χρόνους έκθεσης 6,12,18 και 24 μηνών στην ατμόσφαιρα.



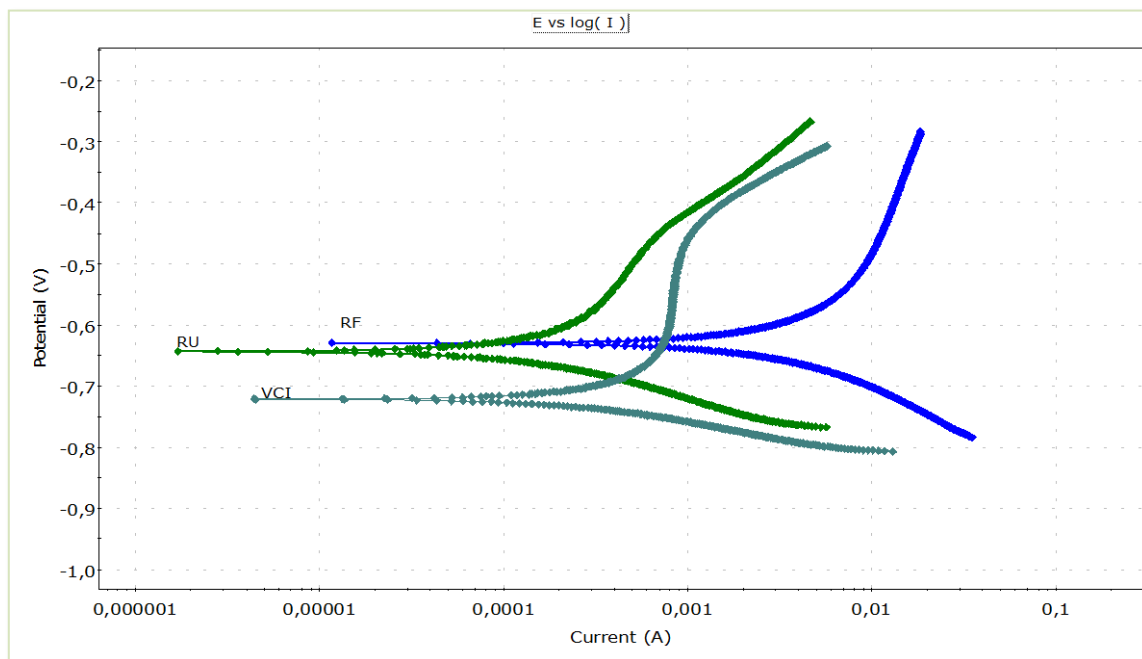
Σχήμα 10.62: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 6 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 10.63: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 12 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

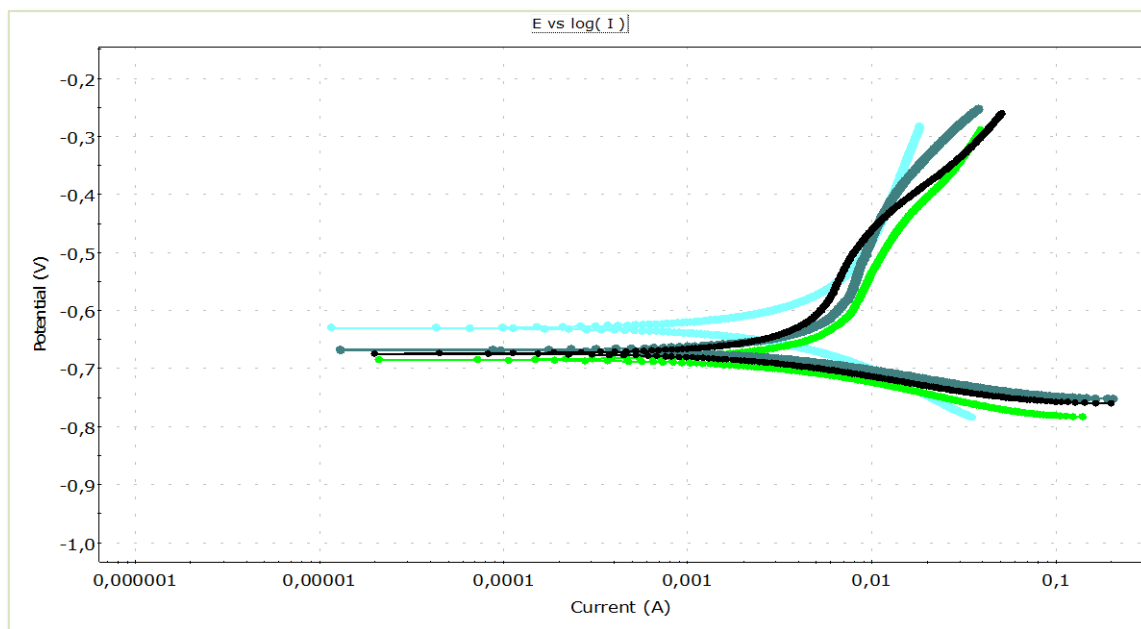


Σχήμα 10.64: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 18 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

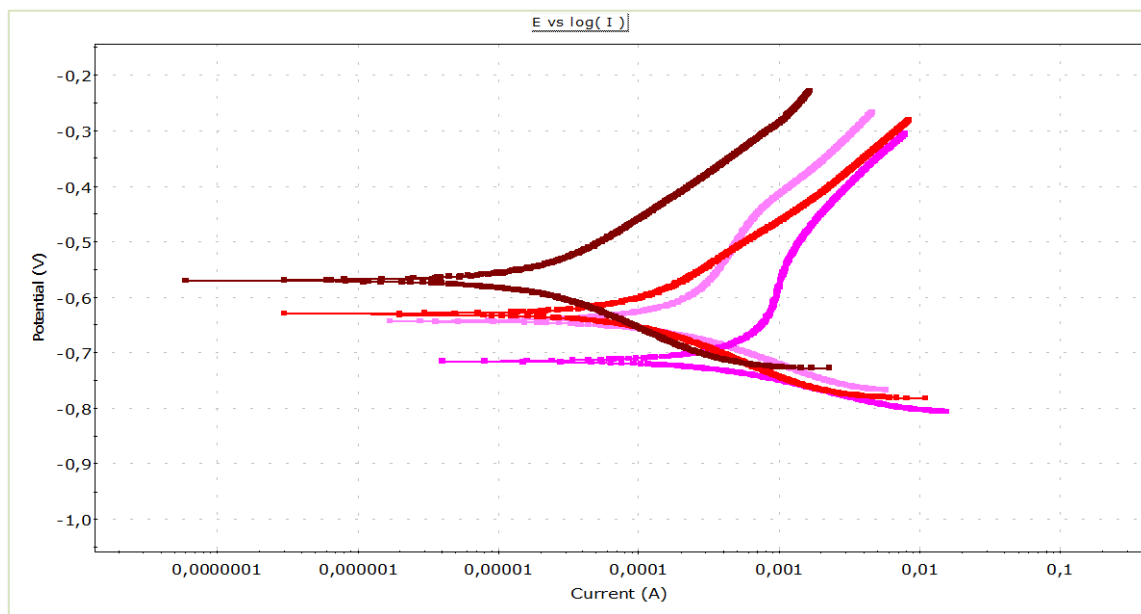


Σχήμα 10.65: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (επικαλυμμένων και μη) για 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

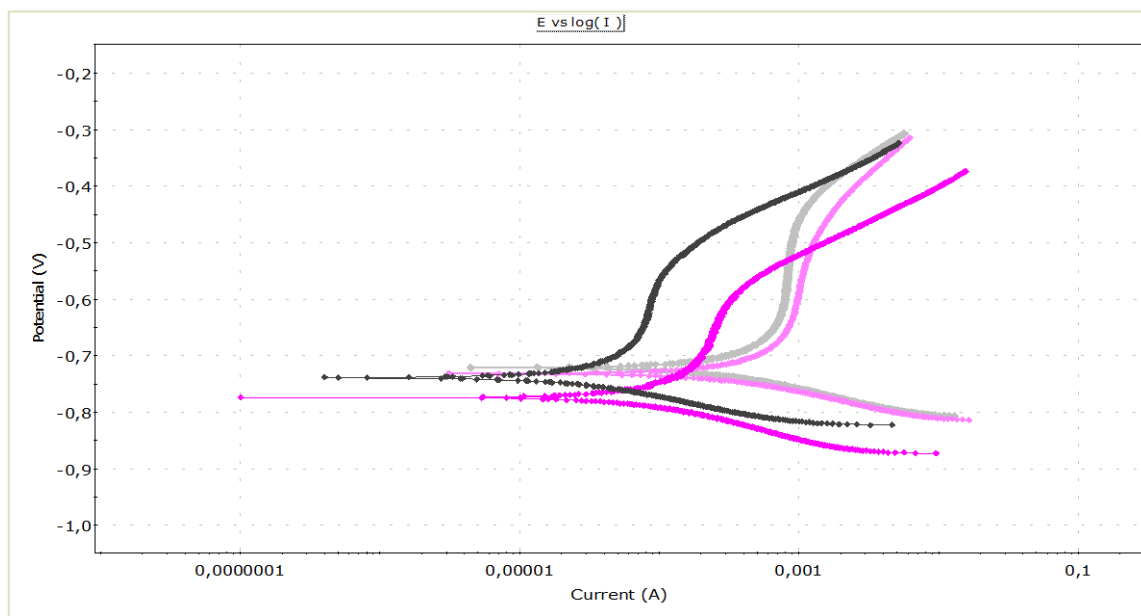
Στα σχήματα 10.66 - 10.68 δίνονται για την τεχνική Tafel οι συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες των δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, ανά κατηγορία επικάλυψης και για όλους συνολικά τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Σχήμα 10.66: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος αναφοράς (μη επικαλυμμένων), για διαφορετικά χρονικά διαστήματα έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 10.67: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη RU, για διαφορετικά χρονικά διαστήματα έκθεσης στην ατμόσφαιρα

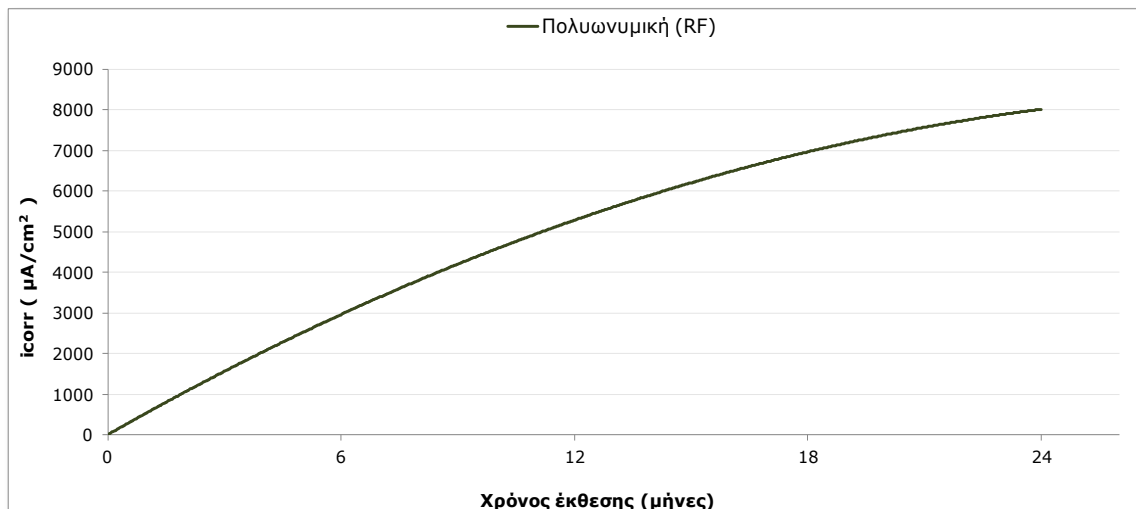


Σχήμα 10.68: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες δοκιμών χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη VCI με 3% πτητικό αναστολέα διάβρωσης, για διαφορετικά χρονικά διαστήματα έκθεσης στην ατμόσφαιρα

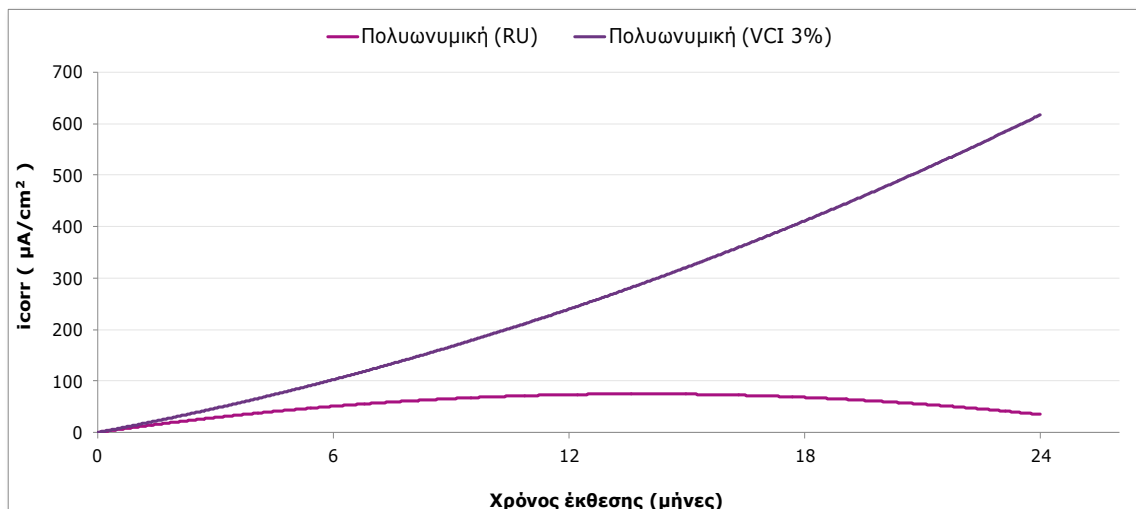
Πίνακας 10.8: Αποτελέσματα μέσω των όρων ηλεκτροχημικών παραμέτρων, δοκιμών χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ατμόσφαιρα

| Τεχνική Tafel | | | | |
|------------------|------------------------|-----------------------------|----------|-------------|
| Τύποι επικάλυψης | Χρόνος Έκθεσης (Μήνες) | Ηλεκτροχημικοί παράμετροι | | |
| | | I_{corr} ($\mu A/cm^2$) | CR (mpy) | $E(I=0)$ mV |
| RF | 6 | 3705,00 | 110,00 | -0,674 |
| RU | | 20,25 | 0,601 | -0,570 |
| VCI | | 49,03 | 1,46 | -0,739 |
| RF | 12 | 5430,00 | 161,40 | -0,668 |
| RU | | 103,80 | 3,08 | -0,630 |
| VCI | | 156,20 | 4,79 | -0,774 |
| RF | 18 | 6033,00 | 184,90 | -0,684 |
| RU | | 57,66 | 1,71 | -0,714 |
| VCI | | 576,21 | 17,60 | -0,720 |
| RF | 24 | 8463,00 | 251,40 | -0,629 |
| RU | | 34,56 | 10,26 | -0,643 |
| VCI | | 549,00 | 16,30 | -0,721 |

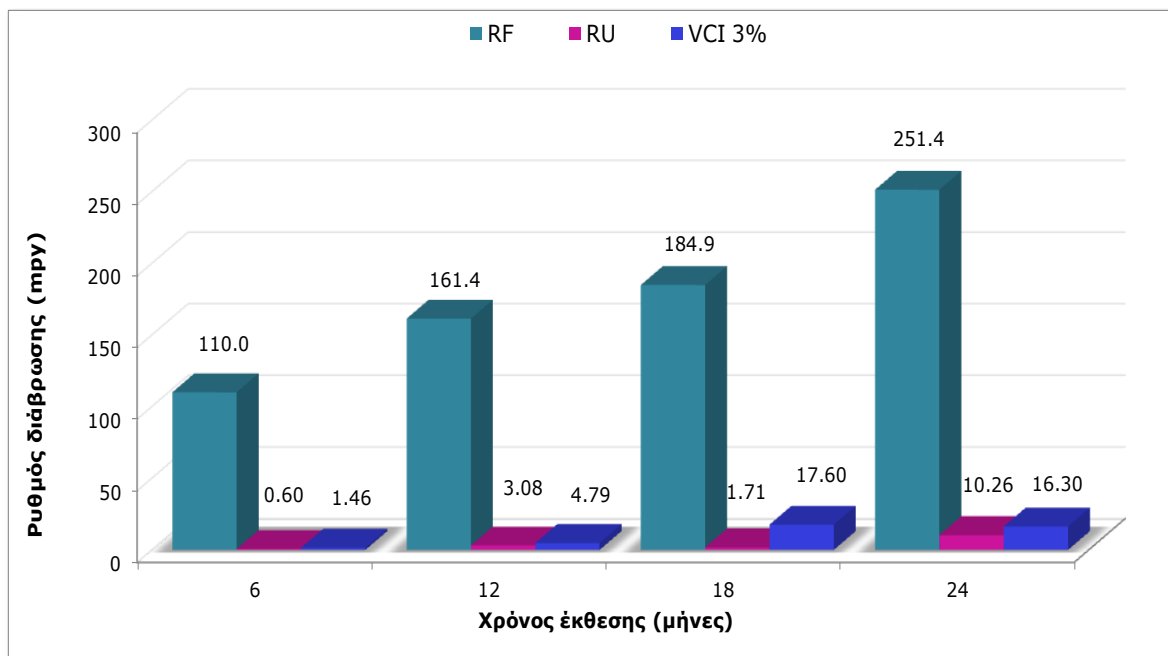
Για την τεχνική Tafel δίνεται στο σχήμα 10.69 διάγραμμα των μέσων όρων της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης για τα δοκίμια αναφοράς σε όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον και στο σχήμα 10.70 αντίστοιχο συγκριτικό διάγραμμα για τα δοκίμια με τις δύο επικαλύψεις.



Σχήμα 10.69: Συγκριτικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu A/cm^2$) δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος μη επικαλυμμένων (δοκίμια αναφοράς), σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ατμόσφαιρα

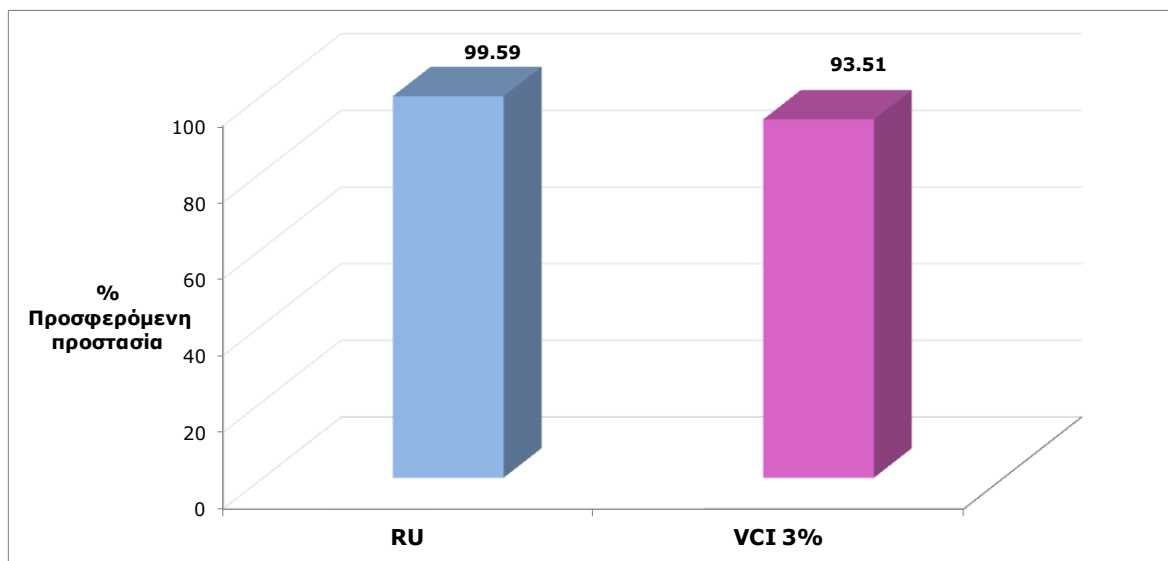


Σχήμα 10.70: Συγκριτικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu A/cm^2$) δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένων με RU και VCI3%, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 10.71: Συγκριτικό διάγραμμα μέσω των όρων ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Τα αποτελέσματα της τεχνικής Tafel, εκφρασμένα ως ποσοστό προσφερόμενης προστασίας από τις δύο επικαλύψεις στο υπόστρωμα του χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος, παρουσιάζονται στο διάγραμμα 10.72 για 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 10.72: % προσφερόμενη προστασία δοκιμίων χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος από τις δύο επικαλύψεις στους 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Από το διάγραμμα 10.72 προκύπτει ότι και οι δύο επικαλύψεις παρουσιάζουν άριστο βαθμό προστασίας στον χάλυβα. Μια ταξινόμηση της προστατευτικής ικανότητας των διαφόρων κατηγοριών επικαλύψεων, βασισμένη τόσο στις τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων όσο και στο % ποσοστό της προσφερόμενης προστασίας, οδηγεί στην ακόλουθη σειρά κατάταξης:

$$RU \geq VCI 3\%$$

10.2.6 Προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα εκτεθειμένων στην ατμόσφαιρα

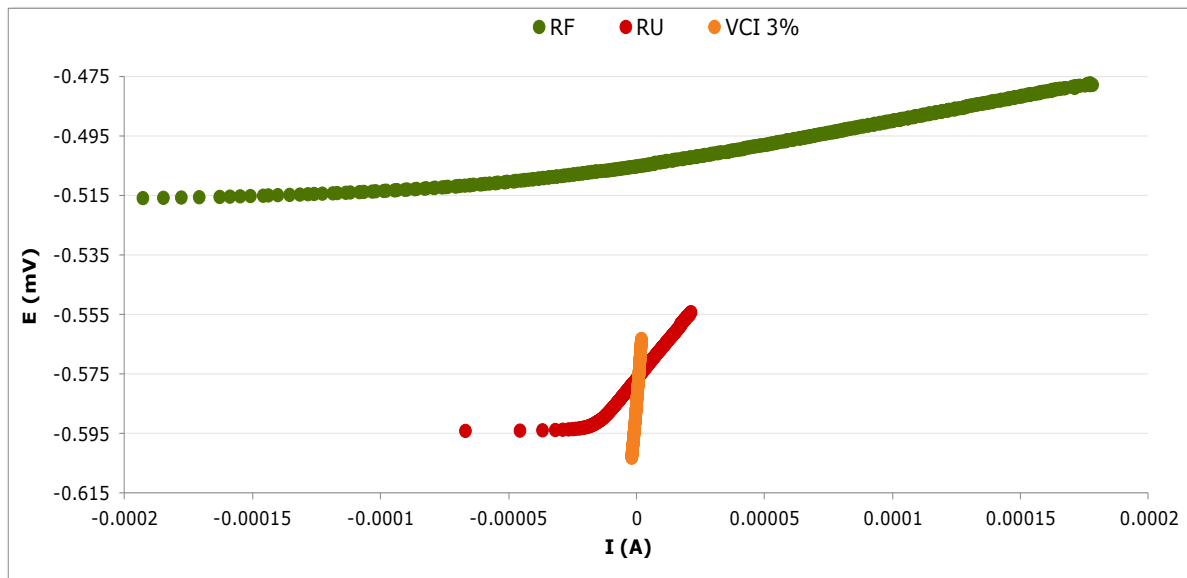
Ο προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} και του ρυθμού διάβρωσης CR, επίπεδων δοκιμίων χάλυβα πραγματοποιήθηκε με την χρήση της τεχνικής της γραμμικής πόλωσης και της τεχνικής Tafel.

Τα δοκίμια εκτέθηκαν σε περιβάλλον έκθεσης στην ατμόσφαιρα (Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου) για συνολικό χρονικό διάστημα 24 μηνών. Για τα ίδια χρονικά διαστήματα και συνθήκες έκθεσης, εκτέθηκαν αντίστοιχα δοκίμια χωρίς επικάλυψη τα οποία αναφέρονται ως δοκίμια αναφοράς (RF).

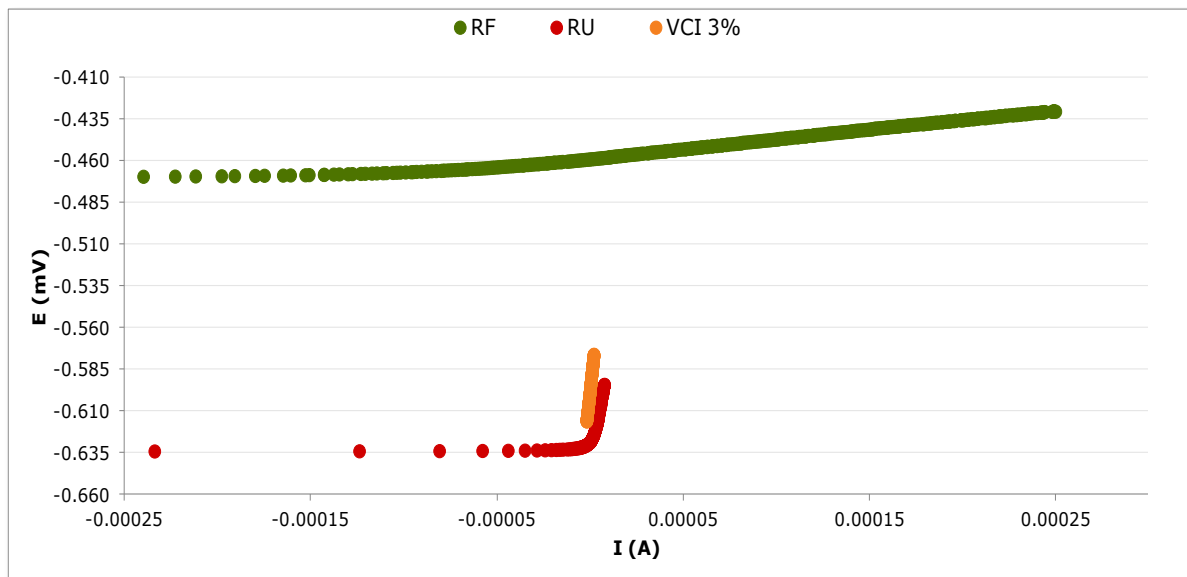
Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε πρωτυποποιημένο κελί ηλεκτρόλυσης (Flat cell, Perkin Elmer) υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας με διάταξη 3 ηλεκτροδίων. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο κεκορεσμένου καλομέλανα SCE. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας το επικαλυμμένο δοκίμιο χάλυβα με επιφάνεια έκθεσης 1cm^2 ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε έλασμα από πλέγμα λευκοχρύσου διαστάσεων 2cm^2 . Το βήμα της σάρωσης (Scan rate) του δυναμικού για την τεχνική της γραμμικής πόλωσης και την τεχνική Tafel ήταν $0,1\text{ mV/sec}$.

Στον συγκεντρωτικό πίνακα 10.9 δίνονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων των ηλεκτροχημικών μετρήσεων για την τεχνική της γραμμικής πόλωσης. Στον πίνακα 10.10 δίνονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων των ηλεκτροχημικών μετρήσεων για την τεχνική Tafel.

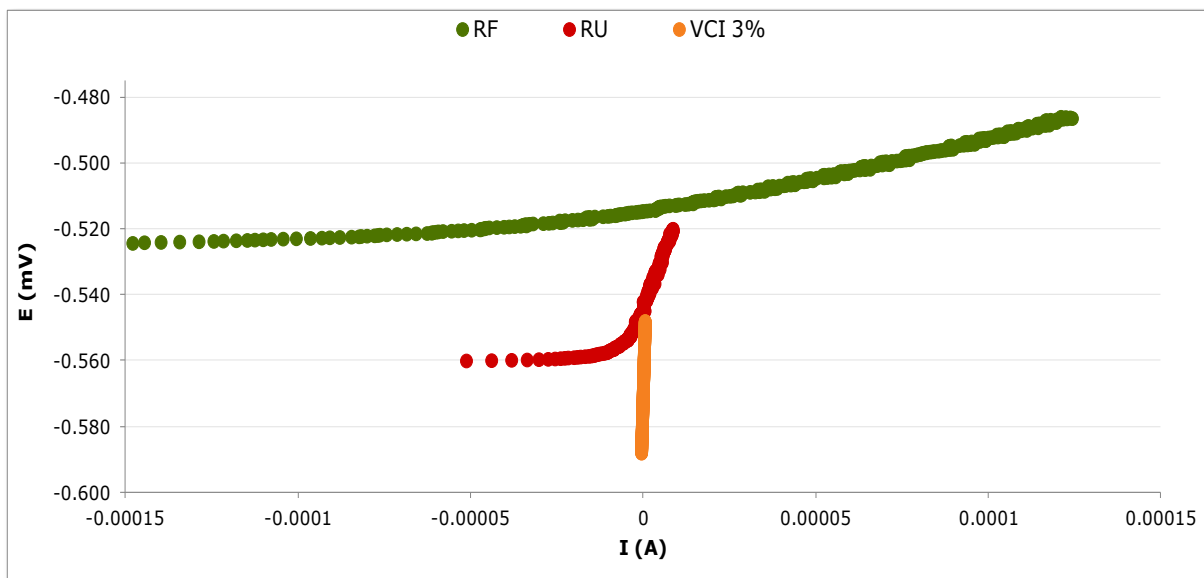
Στα σχήματα 10.73 - 10.76 δίνονται τα διαγράμματα με τις συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες της γραμμικής πόλωσης, από τις οποίες προέκυψαν τα αποτελέσματα του πίνακα 10.9, για τα 2 συστήματα επικαλύψεων και τα δοκίμια αναφοράς (μη επικαλυμμένα) στους χρόνους έκθεσης 6, 12, 18 και 24 μηνών αντίστοιχα.



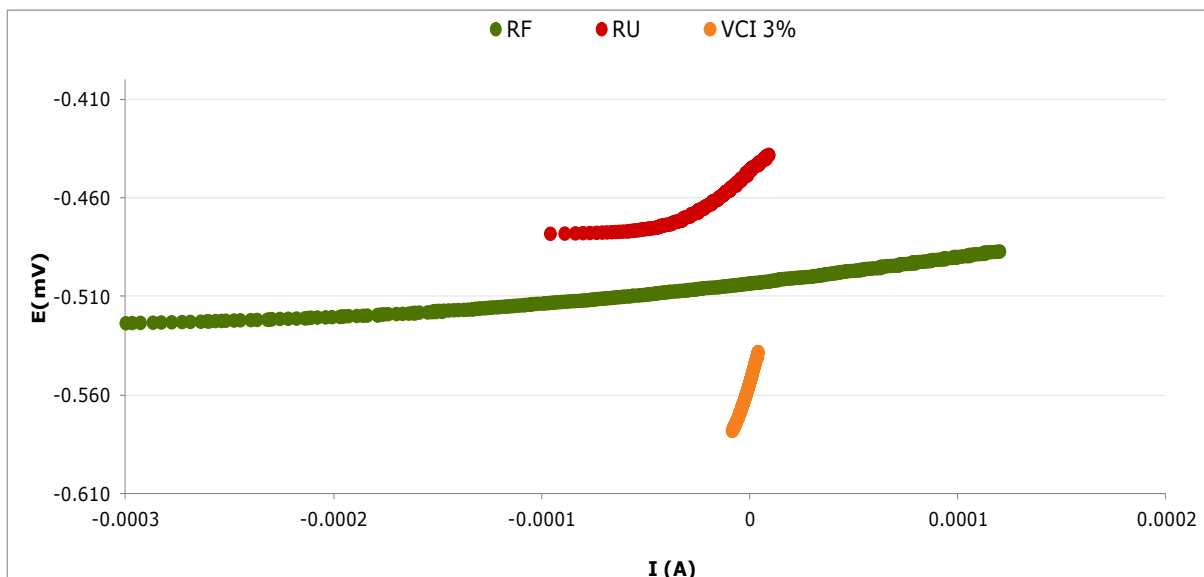
Σχήμα 10.73: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμών χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 6 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 10.74: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμών χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 12 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

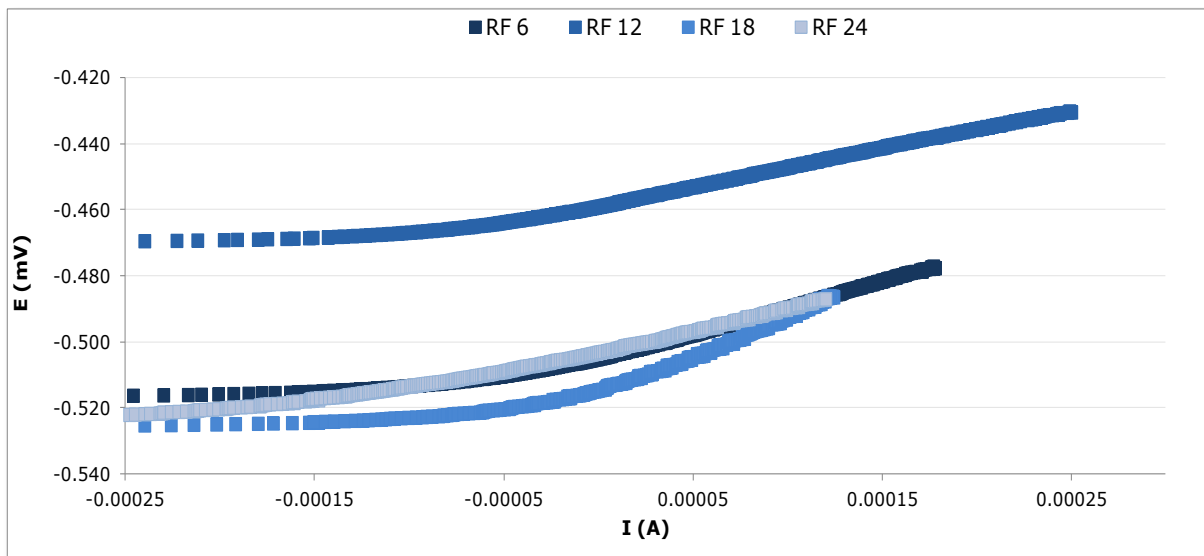


Σχήμα 10.75: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 18 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

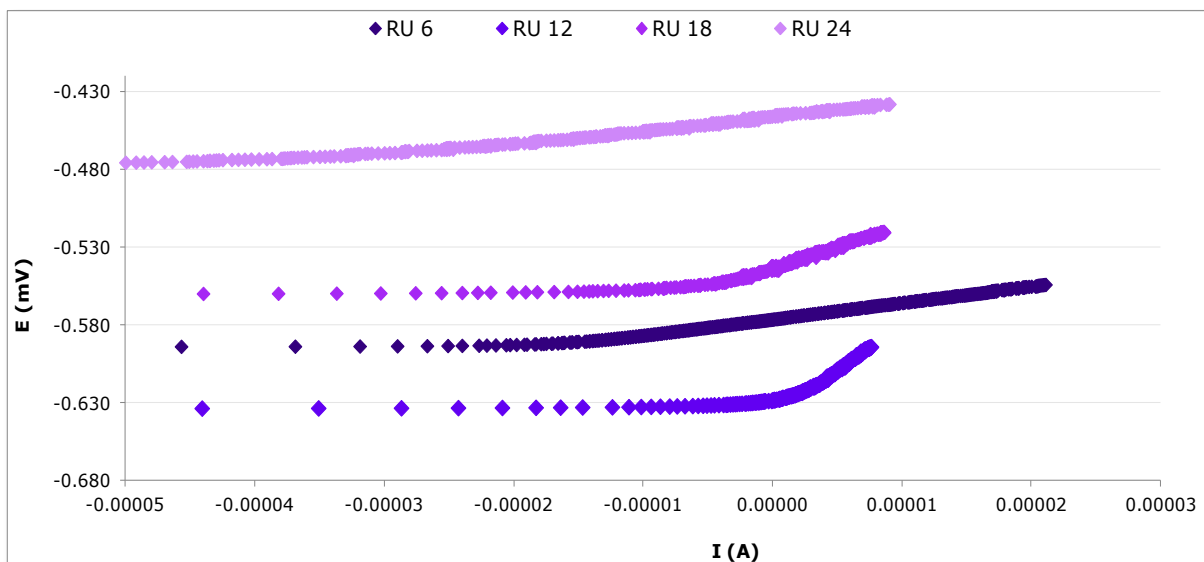


Σχήμα 10.76: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

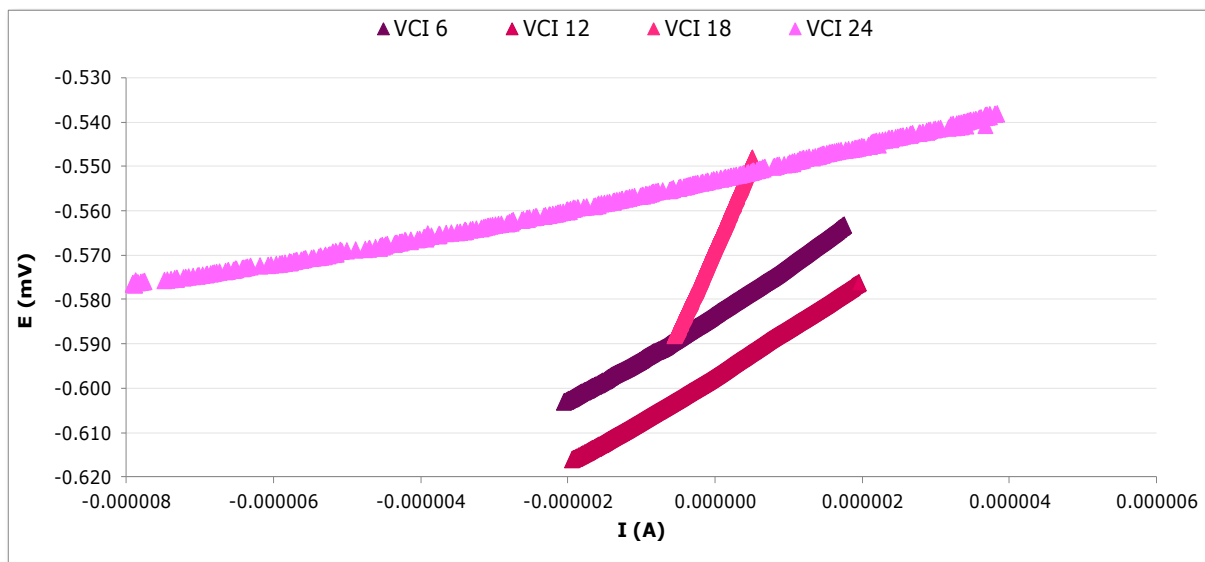
Στα σχήματα 10.77 - 10.79 δίνονται οι συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες της γραμμικής πόλωσης, για τα επίπεδα δοκιμια χάλυβα επικαλυμμένα με τα 2 συστήματα επικάλυψης και αντίστοιχα για τα μη επικαλυμμένα δοκίμια, σε όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Σχήμα 10.77: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα αναφοράς (μη επικαλυμμένων) για διαφορετικά χρονικά διαστήματα έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 10.78: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη RU για διαφορετικά χρονικά διαστήματα έκθεσης στην ατμόσφαιρα

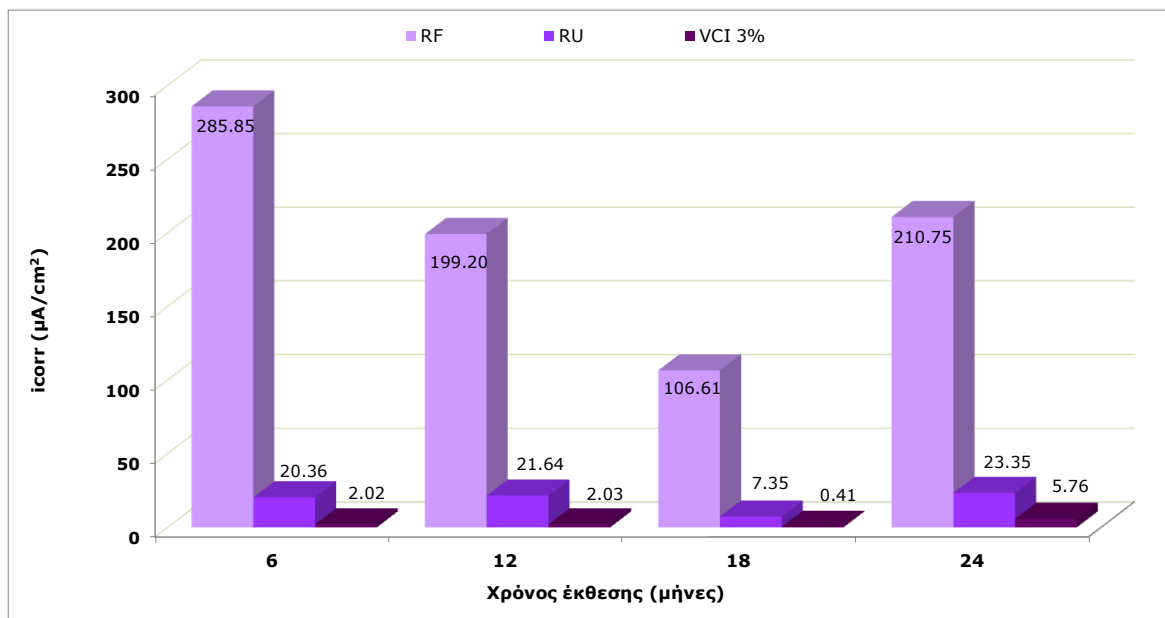


Σχήμα 10.79: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη VCI με 3% πτητικό αναστολέα διάβρωσης, για διαφορετικά χρονικά διαστήματα έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Πίνακας 10.9: Αποτελέσματα μέσω των όρων ηλεκτροχημικών παραμέτρων, επιπέδων δοκιμίων χάλυβα, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ατμόσφαιρα

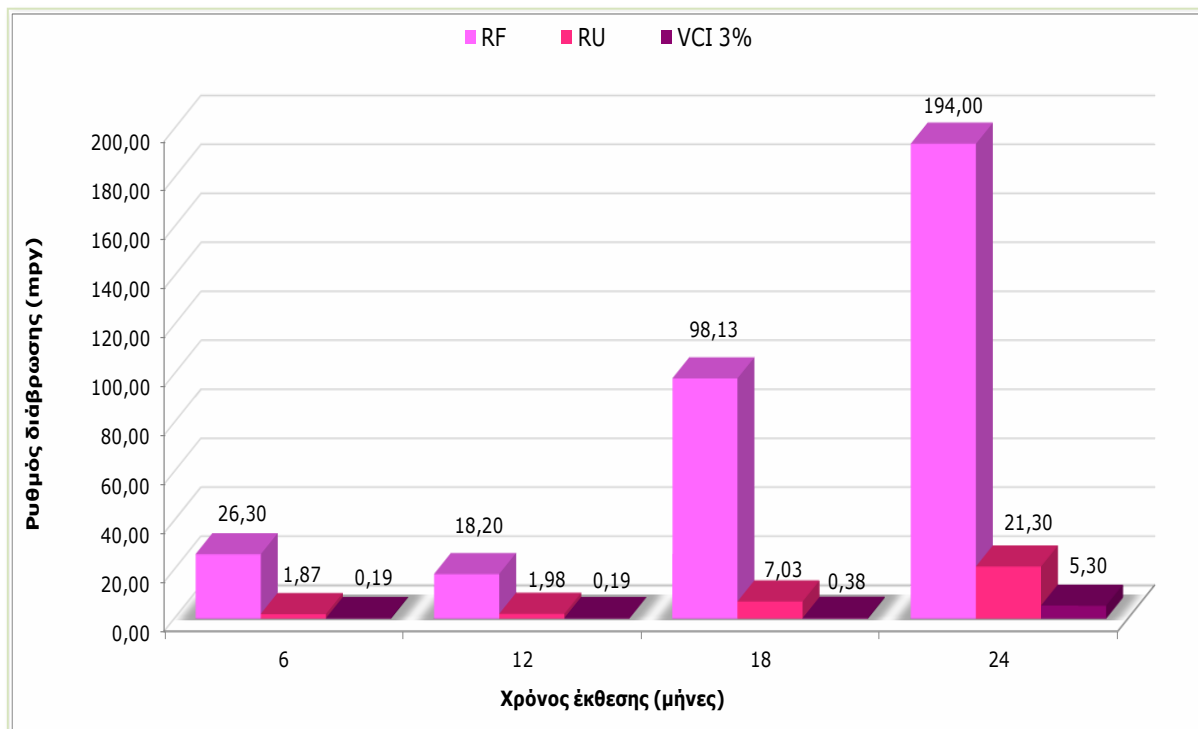
| Τεχνική γραμμικής πόλωσης | | | | | | |
|---------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------|----------|------------------|
| Τύποι επικάλυψης | Χρόνος Έκθεσης (Μήνες) | Ηλεκτροχημικές παράμετροι | | | | |
| | | E_{corr} (mV) | I_{corr} ($\mu A/cm^2$) | R_p (Ohms) | CR (mpy) | CR ($\mu m/y$) |
| RF | 6 | -0,517 | 285,85 | 88,54 | 26,30 | 6,567 E+3 |
| RU | | -0,594 | 20,36 | 1066,00 | 1,87 | 0,467 E+3 |
| VCI | | -0,603 | 2,02 | 10761,00 | 0,19 | 0,046 E+3 |
| RF | 12 | -0,470 | 199,20 | 109,00 | 18,20 | 4,576 E+3 |
| RU | | -0,634 | 21,64 | 1004,00 | 1,98 | 0,497 E+3 |
| VCI | | -0,616 | 2,03 | 10731,00 | 0,19 | 0,046 E+3 |
| RF | 18 | -0,526 | 106,61 | 235,38 | 98,13 | 2,449 E+3 |
| RU | | -0,560 | 7,63 | 2848,00 | 7,03 | 0,175 E+3 |
| VCI | | -0,588 | 0,41 | 63789,00 | 0,373 | 0,094 E+3 |
| RF | 24 | -0,527 | 210,75 | 104,97 | 194,00 | 4,841 E+3 |
| RU | | -0,478 | 23,35 | 931,00 | 21,30 | 0,536E+3 |
| VCI | | -0,578 | 5,76 | 4148,00 | 5,30 | 0,132E+3 |

Στο σχήμα 10.80 δίνεται το διάγραμμα των μέσων όρων της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης [i_{corr} ($\mu A/cm^2$)], για τα δοκίμια αναφοράς σε όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον,



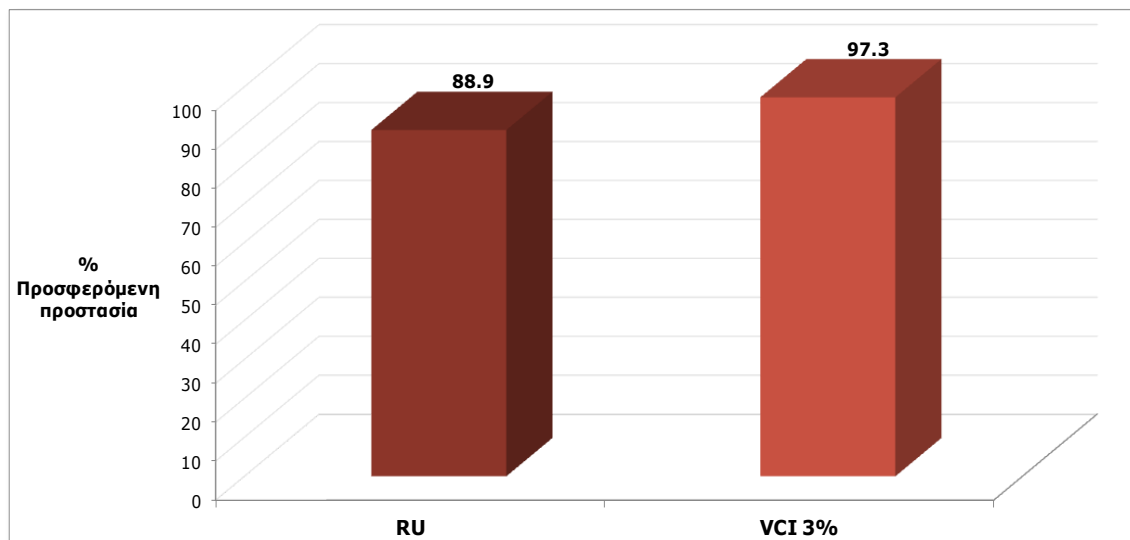
Σχήμα 10.80: Συγκριτικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) επίπεδων δοκιμίων χάλυβα σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Στο σχήμα 10.81 δίνεται το συγκριτικό διάγραμμα του ρυθμού διάβρωσης των επικαλυμμένων και μη επίπεδων δοκιμίων χάλυβα, για όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον που προέκυψε από την τεχνική της γραμμικής πόλωσης



Σχήμα 10.81: Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Τα αποτελέσματα της μεθόδου της γραμμικής πώλωσης εκφρασμένα ως ποσοστό προσφερόμενης προστασίας (Π.Π) από τις δύο επικαλύψεις στο υπόστρωμα του χάλυβα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 10.82 για 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα.



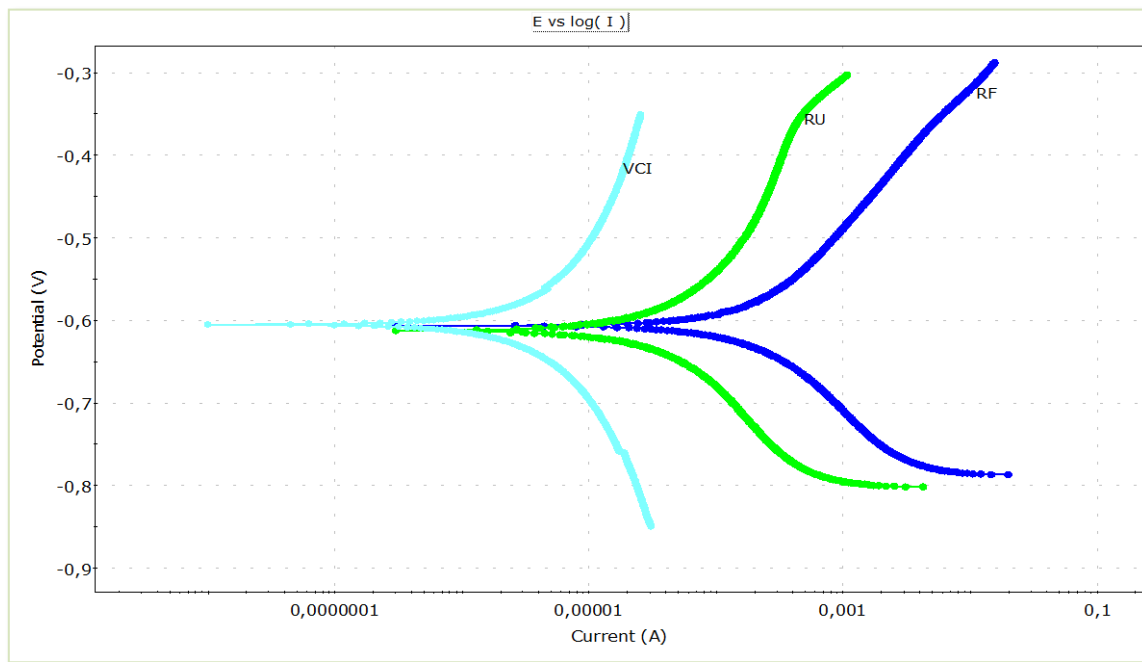
Σχήμα 10.82: % προσφερόμενη προστασία επίπεδων δοκιμίων χάλυβα από τις δύο επικαλύψεις στους 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Από το διάγραμμα 10.83 προκύπτει ότι και οι δύο επικαλύψεις προστατεύουν ικανοποιητικά τον χάλυβα με μικρή υπεροχή της επικάλυψης VCI 3%. Μια ταξινόμηση της προστατευτικής ικανότητας των επικαλύψεων, βασισμένη τόσο στις τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων όσο και στο % ποσοστό της προσφερόμενης προστασίας, οδηγεί στην ακόλουθη σειρά κατάταξης:

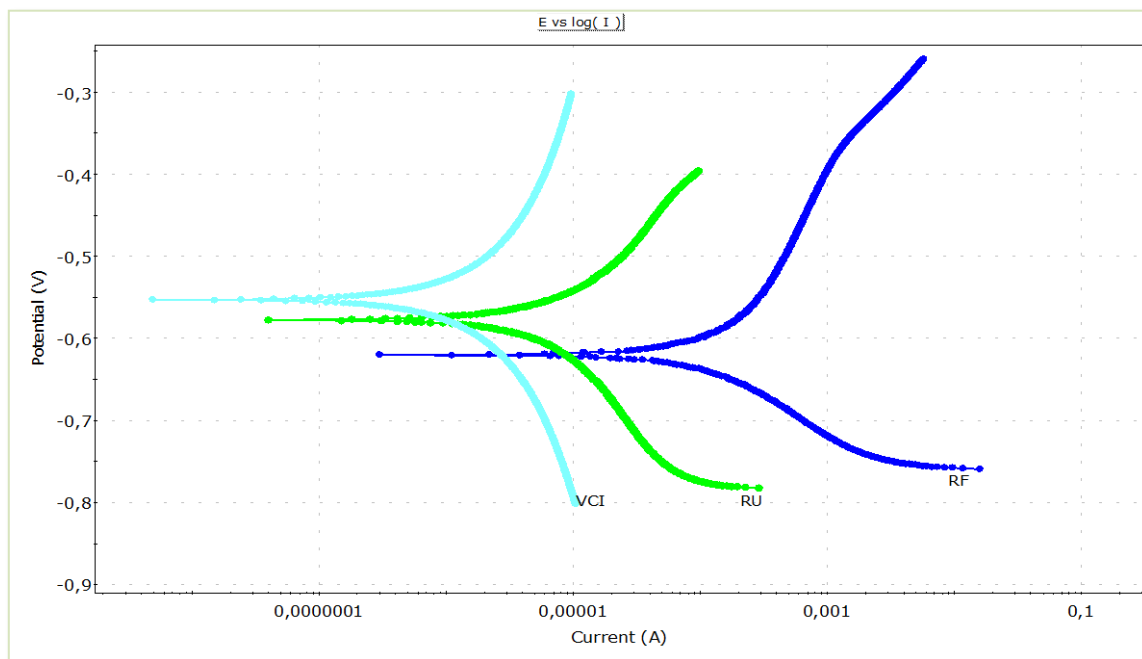
$$VCI\ 3\% > RU$$

Στη συνέχεια ακολουθεί η εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων RU, και VCI 3% σε επίπεδα δοκίμια χάλυβα, από τις ηλεκτροχημικές παραμέτρους που προσδιορίστηκαν με την τεχνική Tafel.

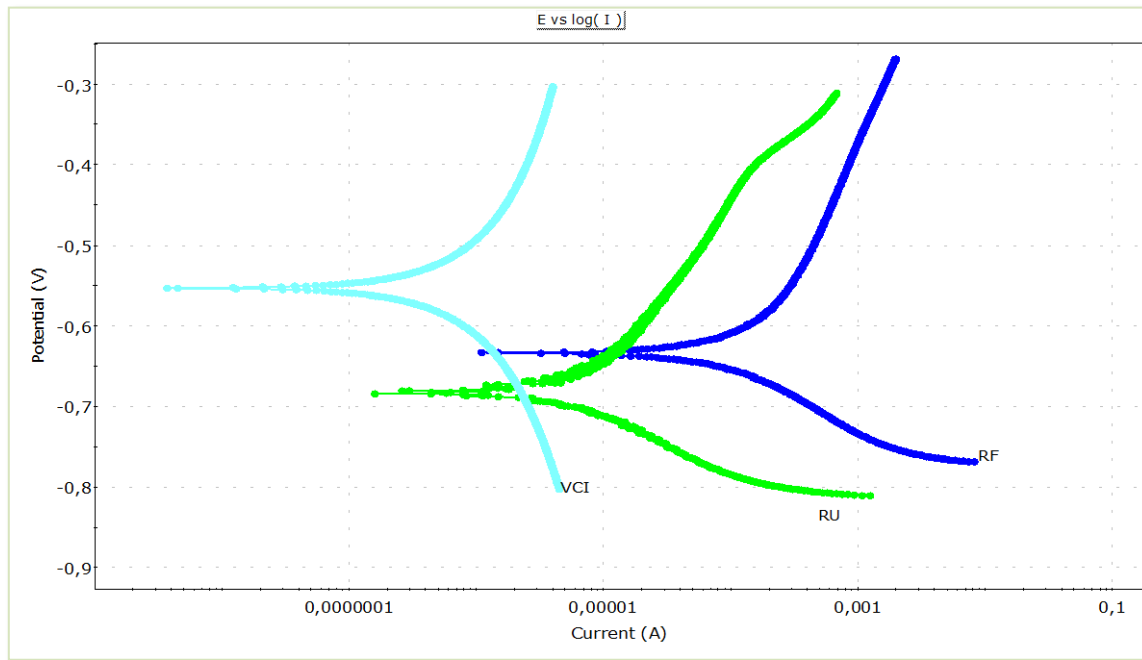
Στα σχήματα 10.83 - 10.86 δίνονται τα διαγράμματα με τις συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες της τεχνικής Tafel, από τις οποίες προέκυψαν τα αποτελέσματα του πίνακα 10.10, για επίπεδα δοκίμια χάλυβα επικαλυμμένα με τα 2 συστήματα επικαλύψεων και αντίστοιχα για τα δοκίμια αναφοράς (μη επικαλυμμένα δοκίμια) για χρόνους έκθεσης 6,12,18 και 24 μηνών στην ατμόσφαιρα.



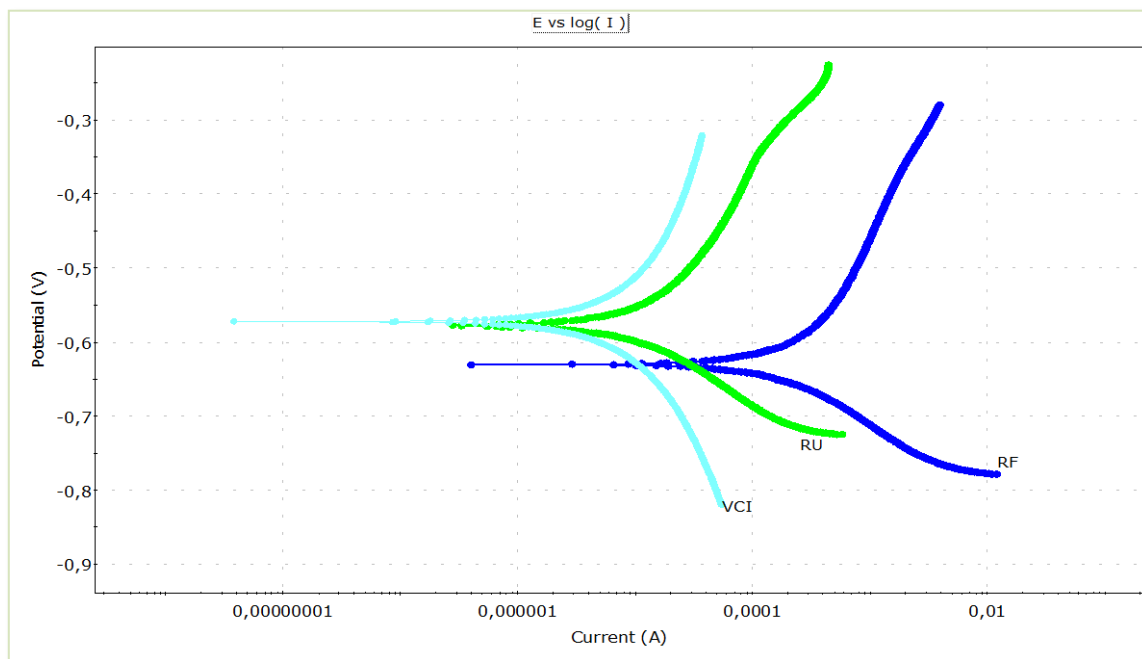
Σχήμα 10.83: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 6 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 10.84: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 12 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

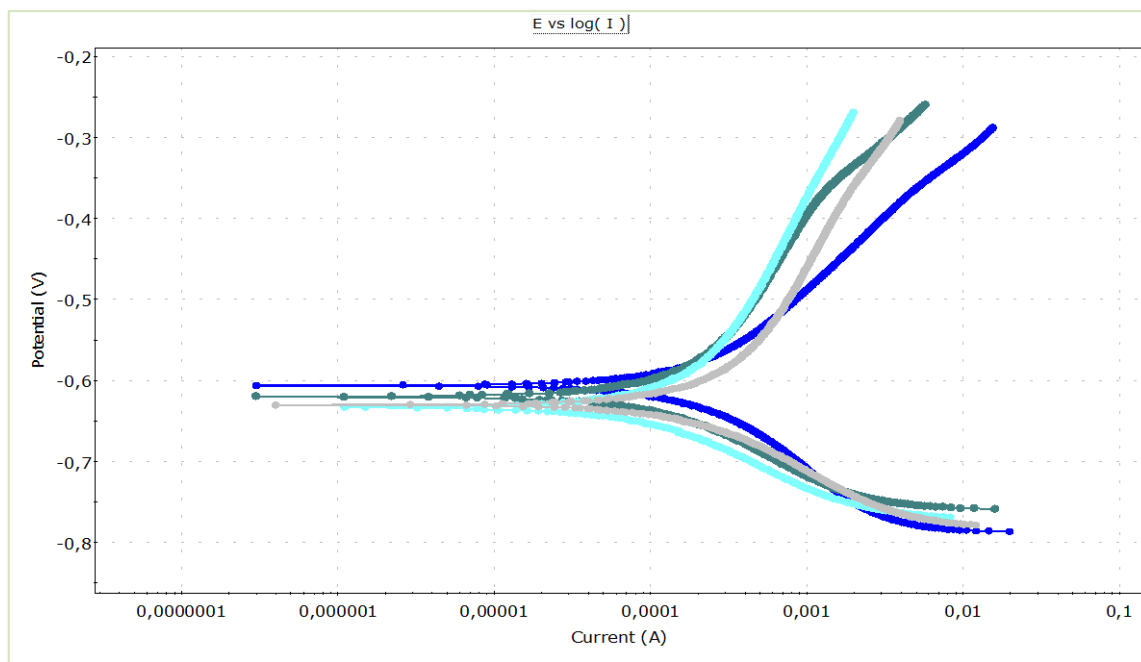


Σχήμα 10.85: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 18 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

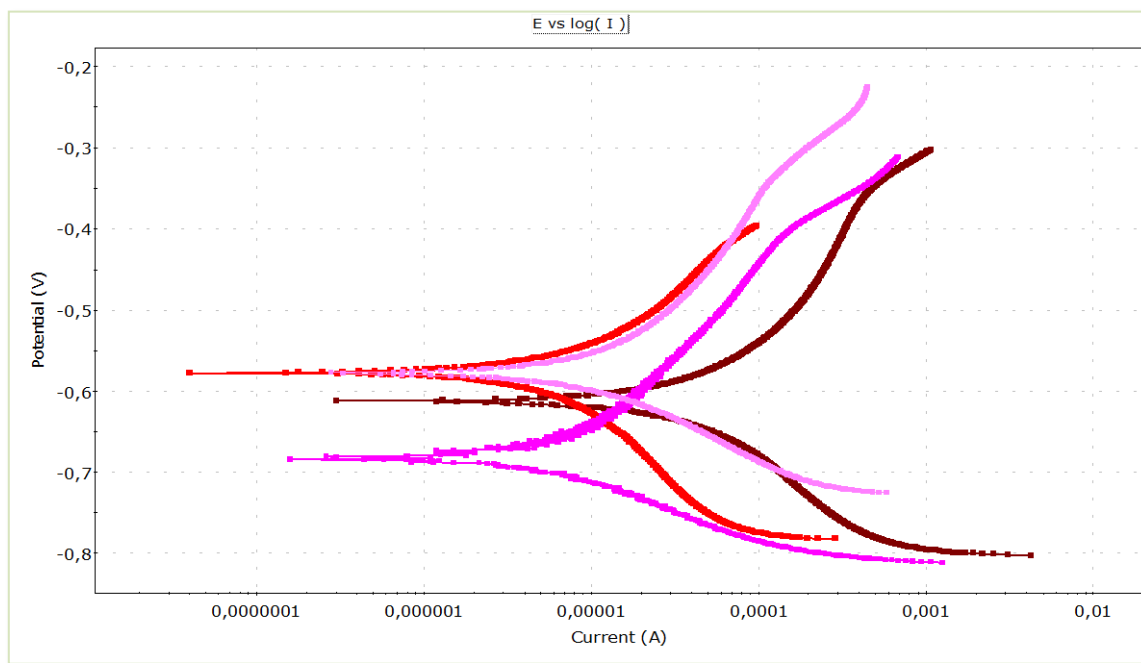


Σχήμα 10.86: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (επικαλυμμένων και μη) για 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

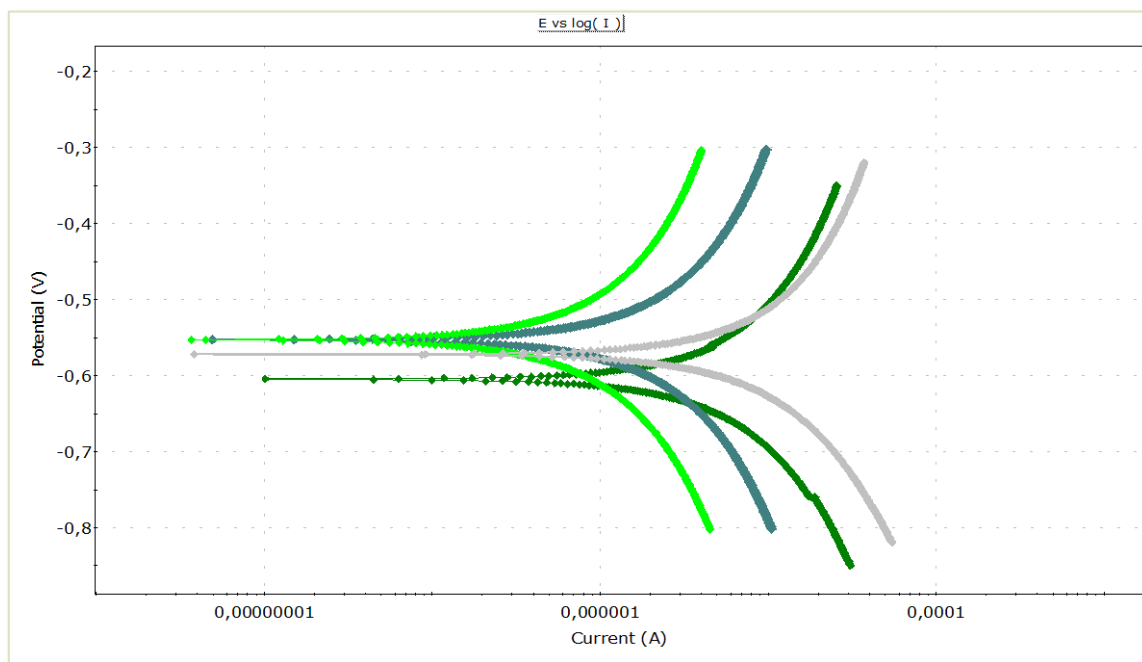
Στα σχήματα 10.87 - 10.89 δίνονται για την τεχνική Tafel οι συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες των επίπεδων δοκιμίων χάλυβα, ανά κατηγορία επικάλυψης και για όλους συνολικά τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Σχήμα 10.87: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα αναφοράς (μη επικαλυμμένων), για διαφορετικά χρονικά διαστήματα έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 10.88: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη RU, για διαφορετικά χρονικά διαστήματα έκθεσης στην ατμόσφαιρα

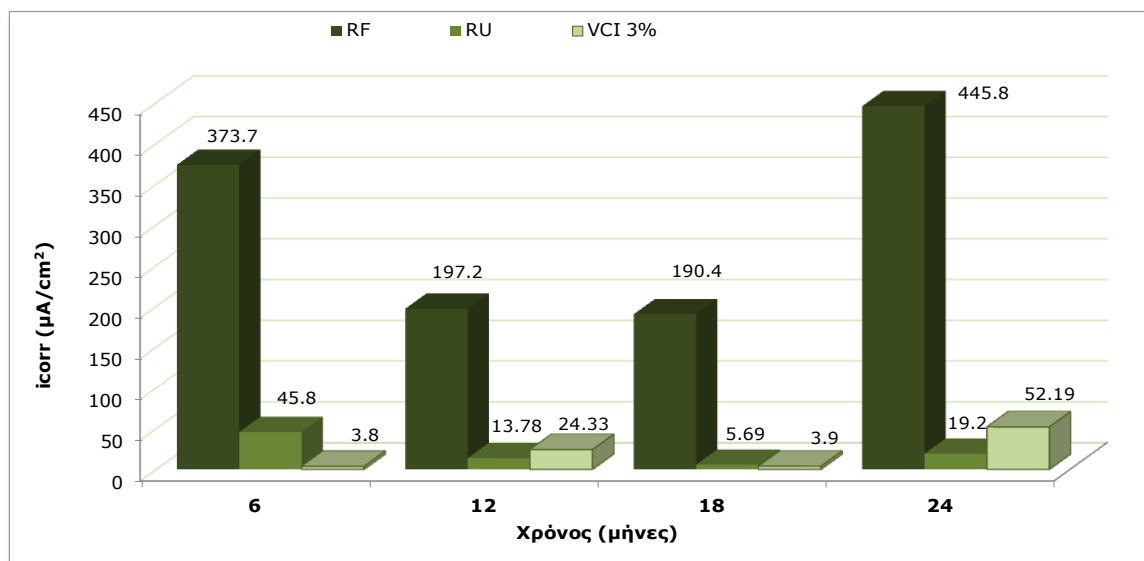


Σχήμα 10.89: Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη VCI με 3% πτητικό αναστολέα διάβρωσης, για διαφορετικά χρονικά διαστήματα έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Πίνακας 10.10: Αποτελέσματα μέσω των όρων ηλεκτροχημικών παραμέτρων, επίπεδων δοκιμίων χάλυβα, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ατμόσφαιρα

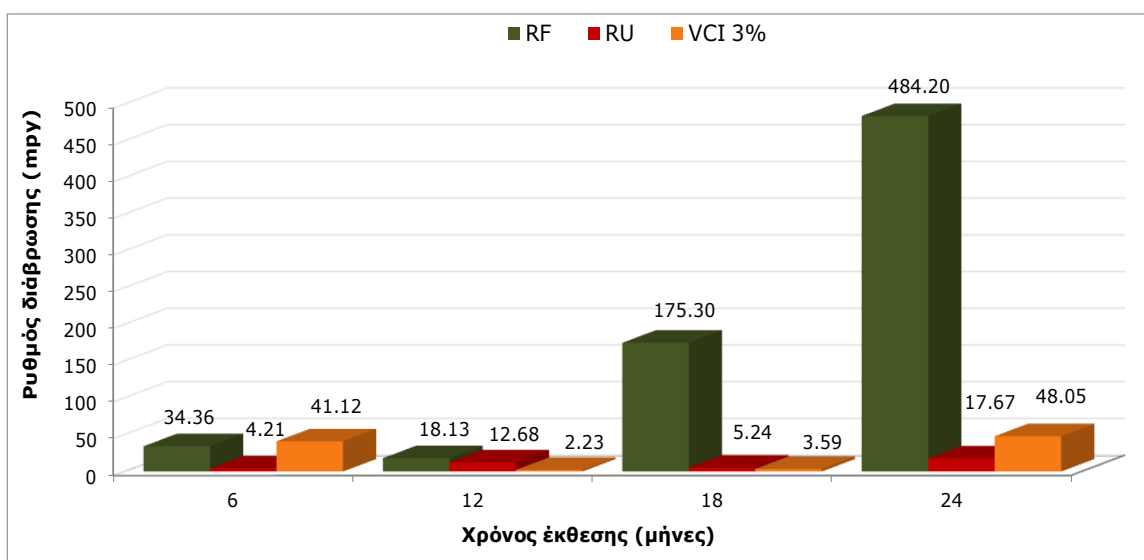
| Τεχνική Tafel | | | | |
|------------------|------------------------|-----------------------------|----------|-------------|
| Τύποι επικάλυψης | Χρόνος Έκθεσης (Μήνες) | Ηλεκτροχημικές παράμετροι | | |
| | | I_{corr} ($\mu A/cm^2$) | CR (mpy) | $E(I=0)$ mV |
| RF | 6 | 373,7 | 34,36 | -0,606 |
| RU | | 45,80 | 4,21 | -0,612 |
| VCI | | 3,78 | 41,12 | -0,605 |
| RF | 12 | 197,20 | 18,13 | -0,620 |
| RU | | 13,78 | 12,68 | -0,577 |
| VCI | | 24,33 | 2,23 | -0,553 |
| RF | 18 | 190,40 | 175,3 | -0,633 |
| RU | | 5,68 | 5,23 | -0,682 |
| VCI | | 3,90 | 3,58 | -0,553 |
| RF | 24 | 445,80 | 484,2 | -0,630 |
| RU | | 19,20 | 17,67 | -0,577 |
| VCI | | 52,19 | 48,05 | -0,572 |

Για την τεχνική Tafel δίνεται στο σχήμα 10.90 διάγραμμα των μέσων όρων της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης [i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)], για τα επίπεδα δοκιμία χάλυβα επικαλυμμένα και μη, σε όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



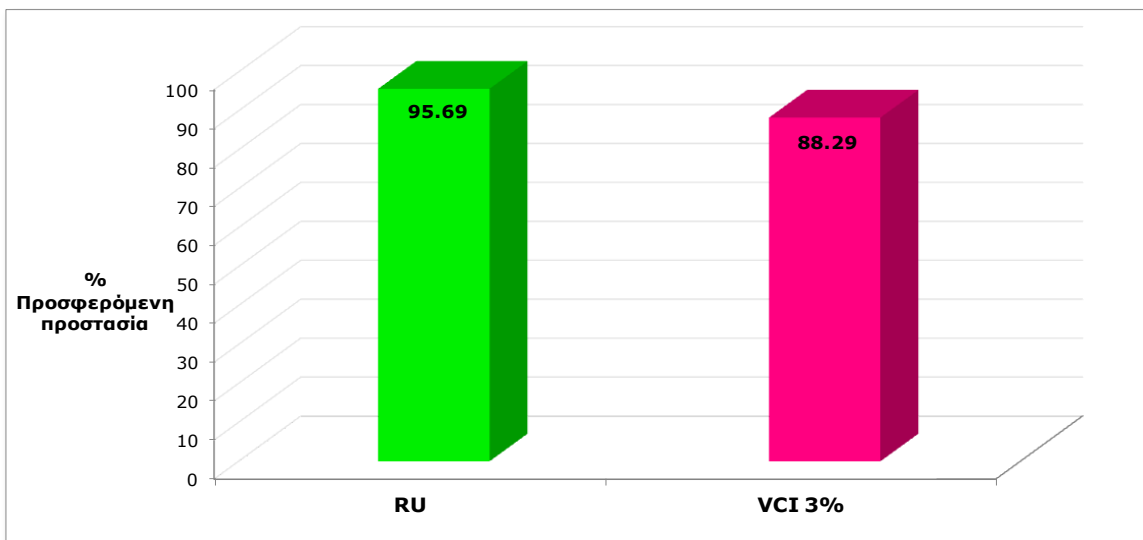
Σχήμα 10.90: Συγκριτικό διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) επίπεδων δοκιμίων χάλυβα σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Στο σχήμα 10.91 δίνεται το συγκριτικό διάγραμμα του ρυθμού διάβρωσης των επικαλυμμένων και μη επίπεδων δοκιμίων χάλυβα, για όλους τους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον όπως προέκυψαν από την τεχνική Tafel.



Σχήμα 10.91: Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων ρυθμού διάβρωσης χαλύβων, σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Τα αποτελέσματα της τεχνικής Tafel, εκφρασμένα ως ποσοστό προσφερόμενης προστασίας από τις δύο επικαλύψεις στο υπόστρωμα του χάλυβα, παρουσιάζονται στο διάγραμμα 10.92 για 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 10.92: % προσφερόμενη προστασία επίπεδων δοκιμίων χάλυβα από τις δύο επικαλύψεις στους 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Από το διάγραμμα 10.94 προκύπτει ότι και οι δύο επικαλύψεις παρουσιάζουν ικανοποιητικό βαθμό προστασίας στον χάλυβα. Μια ταξινόμηση της προστατευτικής ικανότητας των διαφόρων κατηγοριών επικαλύψεων, βασισμένη τόσο στις τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης και του ρυθμού διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων όσο και στο % ποσοστό της προσφερόμενης προστασίας, οδηγεί στην ακόλουθη σειρά κατάταξης:

$$RU > VCI 3\%$$

10.3 4^ο ΜΕΡΙΚΟ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Σύμφωνα με τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις, όσο αφορά τον χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος όταν αυτός είναι εκτεθειμένος στην ατμόσφαιρα, η μέθοδος της γραμμικής πόλωσης δίνει τιμές από όπου προκύπτει καλύτερη προσφερόμενη προστασία της επιφάνειας των δοκιμών από την επικάλυψη που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης (VCI) από ότι με την επικάλυψη με τον ανόργανο μετατροπέα οξειδίων του σιδήρου(RU). Ενώ από τις τιμές που μας έδωσε η μέθοδος Tafel προκύπτει να είναι καλύτερη η επικάλυψη (RU) από την επικάλυψη (VCI). (Πίν.10.11)

Πίνακας 10.11: Παράθεση αποτελεσμάτων βάσει του ποσοστού της προσφερόμενης προστασίας (% Π.Π) των επικαλύψεων στον χάλυβα

| ΧΑΛΥΒΑΣ ΟΠΛΙΣΜΟΥ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ | | | |
|---|---------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Περιβάλλον έκθεσης : Διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο | | Έκθεση στην Ατμόσφαιρα | |
| Μέθοδος | % Π.Π | Μέθοδος | % Π.Π |
| LPR | VCI (94.05) > ΑΣ (78.72) > RU (49.25) | LPR | VCI (98.04) ≥ RU (97.30) |
| Tafel | VCI (94.12) > ΑΣ (93.75) > RU (49.04) | Tafel | RU (99.59) ≥ VCI (93.51) |
| ΕΠΙΠΕΔΑ ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΑΛΥΒΑ | | | |
| Περιβάλλον έκθεσης : Διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο | | Έκθεση στην Ατμόσφαιρα | |
| Μέθοδος | % Π.Π | Μέθοδος | % Π.Π |
| LPR | VCI (98.82) >>RU (43.26) > ΑΣ (34.19) | LPR | VCI (97.3) >RU (88.9) |
| Tafel | VCI (80.85) >RU (37.66) >>ΑΣ* | Tafel | RU (95.69) >VCI(88.29) |

* το ποσοστό προσφερόμενης προστασίας για τα δοκίμια με επικάλυψη ΑΣ δεν παρουσιάζεται λόγω προχωρημένης διάβρωσης και καταστροφής της επικάλυψης

Όσο αφορά τα επίπεδα δοκίμια χάλυβα, η συμπεριφορά τους στην έκθεση στην ατμόσφαιρα εμφανίζεται να είναι η ίδια.

Η διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων μεταξύ των δύο μεθόδων Tafel και γραμμικής πόλωσης έχει παρατηρηθεί και σε άλλες εργασίες και αναφέρεται ότι οι μετρήσεις της γραμμικής πόλωσης είναι ακριβέστερες από ότι της Tafel, ιδίως όταν το διαβρωτικό περιβάλλον έχει μεγάλη ειδική αντίσταση.

Στην παρούσα περίπτωση οι διαφορές είναι σχετικά μικρές και θα μπορούσε να υποστηριχθεί ότι τόσο η επικάλυψη (VCI) όσο και η επικάλυψη (RU) δίνουν βαθμό προστασίας γύρω στα 90 με 95%.

Όσο αφορά την εμφάνιση σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο, η επικάλυψη (VCI) και η επικάλυψη (RU) δίνουν καλύτερο βαθμό προστασίας από την επικάλυψη με αντιδιαβρωτικό αστάρι

μετάλλων (ΑΣ) και γενικότερα η επικάλυψη (VCI) έχει υπεροχή σε σχέση με την επικάλυψη (RU).

Η κινητική συμπεριφορά της οξειδωσης είναι παρόμοια τόσο στα επικαλυμμένα επίπεδα δοκίμια χάλυβα όσο και στα επικαλυμμένα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος στο διαβρωτικό περιβάλλον του NaCl και εκφράζεται κυρίως με πολυωνυμικές εξισώσεις 2^{ου} βαθμού. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται από τους μηχανισμούς προστασίας των επικαλύψεων σε αυτό το διαβρωτικό περιβάλλον.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ακόμα και στις περιπτώσεις όπου οι οργανικές επικαλύψεις παρουσίαζαν φλύκταινες ή και απομάκρυνση, τα δοκίμια με επικάλυψη VCI παρουσίασαν μικρότερη διάβρωση που οφείλεται στον διαφορετικό μηχανισμό προστασίας που εμφανίζουν οι επικαλύψεις αυτές.

Έτσι, στην επικάλυψη VCI, η διάβρωση πραγματοποιείται με διείσδυση του οξυγόνου και της υγρασίας προς τη διεπιφάνεια επικάλυψης-χάλυβα. Τα σχηματιζόμενα προϊόντα διάβρωσης προκαλούν την αποκόλληση της επικάλυψης από τον χάλυβα. Παρά όμως την αποκόλληση η διάβρωση παραμένει σε σχετικά χαμηλά επίπεδα λόγω του μονομοριακού στρώματος του αναστολέα διάβρωσης που δρα στην επιφάνεια του χάλυβα σύμφωνα με τον μηχανισμό που έχει περιγραφεί στην ενότητα 7.

Ενώ, το συνεκτικό-σκληρό στρώμα του Fe₃O₄ που σχηματίζει η επικάλυψη (RU) εκτός των ηλεκτροχημικών δράσεων, δρα σαν μονωτικό φιλμ και έτσι δεν επιτρέπει την εύκολη δίοδο του οξυγόνου και της υγρασίας προς την επιφάνεια του χάλυβα.

Η παρατηρούμενη μικρή διάβρωση που δίνει η επικάλυψη αυτή, οφείλεται στη μετακίνηση ιόντων σιδήρου (Fe²⁺) από την διεπιφάνεια χάλυβα-επικάλυψης στη διεπιφάνεια επικάλυψης-διαβρωτικού περιβάλλοντος και στην οποία συμβάλει επιπλέον η πολύ καλή συνάφεια του στρώματος του Fe₃O₄ με την μεταλλική επιφάνεια.

ΕΝΟΤΗΤΑ 11

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η επίδραση, των οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν πτητικούς αναστολείς διάβρωσης, στην αντιδιαβρωτική προστασία της επιφάνειας χάλυβα.

● Η διερεύνηση της δυνατότητας προσρόφησης του πτητικού αναστολέα σε χημικά καθαρή επιφάνεια σιδήρου από ηλεκτρολυτικά διαλύματα NaCl 3,5% κ.ο, που περιείχαν τον αναστολέα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (0-4% κ.ο) αντίστοιχες των προσθηκών σε αντιδιαβρωτικά επιστρώματα, δίνει το συμπέρασμα ότι η πόλωση του σιδήρου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αναστολέα σε αυτά τα διαλύματα. Αύξηση της συγκέντρωσης του αναστολέα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του εύρους των δυναμικών όπου παρεμποδίζεται η ηλεκτροδιάλυση της μεταλλικής επιφάνειας. Συνεπώς, ο αναστολέας προσροφάται στο μέταλλο μειώνοντας την ενεργή επιφάνειά του.

- Ο υπολογισμός της εκτίμησης του βαθμού προστασίας, μέσω του πειραματικού προσδιορισμού του ρεύματος διάβρωσης φανερώνει ότι η μέγιστη προστασία παρατηρείται για συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα μεταξύ 3% - 4% κ.ο. Η μέγιστη προστασία για τις παραπάνω συγκεντρώσεις διαπιστώνεται και μέσω του υπολογισμού της αντίστασης πόλωσης με την τεχνική της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης αλλά και με μικροσκοπική παρατήρηση δοκιμίων, εμβαπτισμένων σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο για 72 ώρες.

- Τέλος, ο υπολογισμός του βαθμού κάλυψης της μεταλλικής επιφάνειας από τον αναστολέα μέσω των μεγεθών που προέκυψαν από την τεχνική της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης και η μελέτη της εξάρτησής του από τη συγκέντρωση του αναστολέα φανερώνει ότι η εξάρτηση αυτή είναι γραμμική και η προσρόφηση υπακούει το μοντέλο της ισόθερμης Langmuir.

- Το συμπέρασμα αυτό μας οδηγεί στο μηχανισμό σχηματισμού ενός μονομοριακού στρώματος αναστολέα στην μεταλλική επιφάνεια το οποίο δρα προστατευτικά-ανασταλτικά έναντι της διάβρωσης.

- Επίσης η παρουσία-παραμονή του αναστολέα στην μεταλλική επιφάνεια επιβεβαιώθηκε και με τη μέθοδο της στοιχειακής χαρτογράφησης.

Παρόμοιες μελέτες έχουν γίνει στην περίπτωση της διμεθυλ αιθανολαμίνης^[97,122,184]. Επίσης αναφέρεται ο μηχανισμός αυτός^[99,128,129,185] για παρόμοιας χημικής σύστασης πτητικούς αναστολείς.

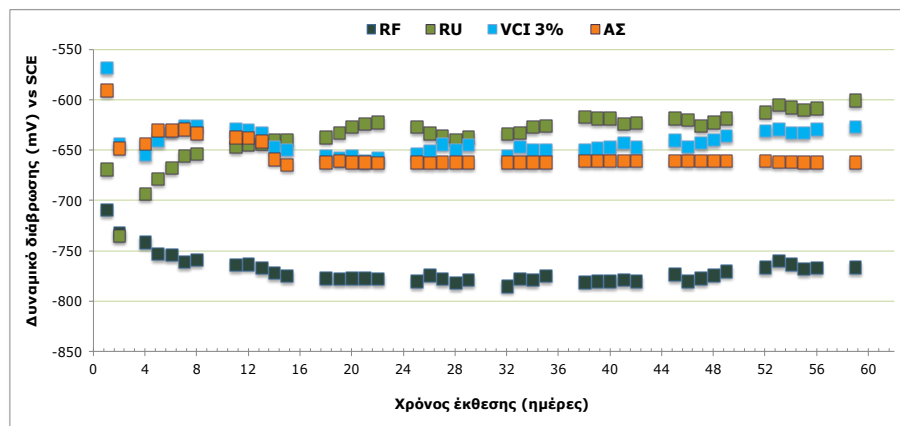
● Στη συνέχεια μελετήθηκαν δύο οργανικές επικαλύψεις (VCI, VCIN), με διαφορετικές συγκεντρώσεις αναστολέα διάβρωσης (0%, 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4%) όπου

- δοκίμια χάλυβα με αυτές τις επικαλύψεις βυθίστηκαν σε υδατικό διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο και η διάβρωσή τους εξετάστηκε με τη μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης και ειδικότερα:

- Από την εξέλιξη των τιμών του δυναμικού διάβρωσης, για αυτά τα συστήματα των οργανικών επικαλύψεων, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι, με περιεκτικότητα 3% κ.ο σε

πητικό αναστολέα οι επικαλύψεις παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά από τα υπόλοιπα αντίστοιχα συστήματα με πτητικό αναστολέα διάβρωσης (βλ. σχήμα 11.1).

Για συγκριτικούς λόγους πραγματοποιήθηκαν οι αντίστοιχες μετρήσεις σε δοκίμια χάλυβα επικαλυμμένα με συμβατικό αντιδιαβρωτικό αστάρι (ΑΣ) και με ανόργανο μετατροπέα οξειδίων του σιδήρου (RU). Από τη σύγκριση αυτή προκύπτει ότι όλες οι επικαλύψεις επιδρούν προστατευτικά στον χάλυβα με πιο αποτελεσματική αυτή των επικαλύψεων VCI 3% κ.ο και RU.



Σχήμα 11.1(10.4): Συγκεντρωτικό διάγραμμα του M.O του δυναμικού διάβρωσης για όλα τα είδη δοκιμίων (γυμνά(RF) και με τρία συστήματα επικαλύψεων) σε δοκίμια χάλυβα, ως προς το χρόνο έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 3,5% κ.ο

Οι δοκιμές αυτές επαναλήφθηκαν σε χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με τα ίδια αποτελέσματα.(βλ. ενότητα 10.2.1).

● Στις οργανικές επικαλύψεις της κατηγορίας αυτής με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα, έγιναν μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους και ειδικότερα προσδιορίστηκε η διαπερατότητα σε υδρατμούς και η υδατοπερατότητα αυτών των επικαλύψεων.

- Όπως προκύπτει από τις τιμές, για την οργανική επικάλυψη VCI, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του αναστολέα διάβρωσης αυξάνεται ο ρυθμός διαπερατότητας σε υδρατμούς της επικάλυψης, ενώ για την επικάλυψη VCIIN ο ρυθμός διαπερατότητας δείχνει τάση μείωσης με την αύξηση της συγκέντρωσης του αναστολέα διάβρωσης. Οι διαφορές των τιμών αυτών μεταξύ των συγκεντρώσεων είναι μικρές και σύμφωνα με την κατάταξη των αντίστοιχων προτύπων (EN ISO 7783-1^[155] και EN ISO 7783-2^[156]) και οι δύο επικαλύψεις ανήκουν στην τάξη I (υψηλή), δηλαδή διαθέτουν υψηλή διαπερατότητα σε υδρατμούς και επιτυγχάνουν υψηλή ποσότητα αποβολής υγρασίας.

- Όσο αφορά την υδατοπερατότητα, οι τιμές του συντελεστή υδατοαπορρόφησης (w) για την επικάλυψη VCI κρίνονται ως χαμηλές [Low-Class III, $<0,1 \text{ (kg/m}^2\sqrt{24h})$], βάσει της κατάταξης του προτύπου(EN 1062-1), αποδεικνύοντας ότι το εξεταζόμενο υλικό διαθέτει χαμηλή υδατοαπορροφητικότητα.

- Οι τιμές του συντελεστή υδατοαπορρόφησης (w) για την επικάλυψη VCIN κρίνονται επίσης χαμηλές, αποδεικνύοντας ότι και η επικάλυψη VCIN διαθέτει χαμηλή υδατοαπορροφητικότητα. Η προσθήκη στη σύσταση της επικάλυψης VCIN άλατος αρωματικού σουλφονικού οξέος για την μείωση της υδατοαπορροφητικότητας δεν έχει ιδιαίτερη επίδραση στις τιμές πιθανά λόγω της μικρής περιεκτικότητας.

- Συμπεραίνεται από τις τιμές του συντελεστή υδατοαπορρόφησης, ότι η προσθήκη του αναστολέα δεν επηρεάζει ουσιαστικά τη συμπεριφορά των επικαλύψεων όσο αφορά τη διαπερατότητα του νερού και επίσης, από την κατάταξη του προτύπου προκύπτει ότι και οι δύο επικαλύψεις διαθέτουν χαμηλή υδατοαπορροφητικότητα με ελάχιστα χαμηλότερη αυτή της επικάλυψης VCIN.

● Στην ίδια κατηγορία των οργανικών επικαλύψεων με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις πτητικού αναστολέα, εξετάστηκαν οι μηχανικές τους ιδιότητες, και ειδικότερα η πρόσφυση με τις δοκιμές της σταυροειδούς χάραξης (cross cut) και της μεθόδου pull off και η πρόσφυση και η ολκιμότητα, με τη μέθοδο αντοχής σε κάμψη με conical mandrel.

- Η συνάφεια των δύο επικαλύψεων με ή χωρίς αναστολέα ήταν πολύ καλή πριν την έκθεσή τους σε διαβρωτικό περιβάλλον με την εφαρμογή της μεθόδου cross cut.

- Μετά την έκθεση 7 ημερών στο διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο, παρατηρείται ότι η επικάλυψη VCI εμφανίζει μέτρια έως μικρή πρόσφυση, μετά δε τη δοκιμή της αποκόλλησης της ταινίας η αποφλοιώση είναι και μεγαλύτερη του 65%.

Η επικάλυψη VCIN εμφανίζει πολύ καλή πρόσφυση έως αρκετά καλή και με την επιπρόσθετη δοκιμή.

Η επικάλυψη ΑΣ εμφανίζει πολύ μικρή πρόσφυση και αποφλοιώση μεγαλύτερη του 65% με την επιπρόσθετη δοκιμή της ταινίας.

- Μετά την έκθεση 15 ημερών στο διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο, παρατηρείται ότι η επικάλυψη VCI εμφανίζει πολύ μικρή πρόσφυση, μετά δε τη δοκιμή της αποκόλλησης της ταινίας η αποφλοιώση είναι μεγαλύτερη του 80%.

Η επικάλυψη VCIN εμφανίζει αρκετά καλή πρόσφυση έως μέτρια και με την επιπρόσθετη δοκιμή στις συγκεντρώσεις αναστολέα 3% και 4% πολύ μικρή.

Η επικάλυψη ΑΣ εμφανίζει πολύ μικρή πρόσφυση και αποφλοιώση μεγαλύτερη του 65% με την επιπρόσθετη δοκιμή της ταινίας.

Η παραπάνω εμφανιζόμενη συμπεριφορά των επικαλύψεων που εξετάστηκαν, δηλαδή η μείωση της ικανότητας πρόσφυσης, συναρτήσκει του χρόνου παραμονής στο διαβρωτικό περιβάλλον του NaCl 3.5% κ.ο, δείχνει την έντονη επίδραση του περιβάλλοντος στις δυνάμεις που είχαν αναπτυχθεί μεταξύ της επικάλυψης και της μεταλλικής επιφάνειας.

- Η μέτρηση της συνάφειας με την μέθοδο pull off δίνει μικρή υπεροχή στην επικάλυψη VCIN.

- Γενικότερα η επικάλυψη VCIN παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά από την επικάλυψη VCI και την επικάλυψη με το αντιδιαβρωτικό αστάρι ΑΣ και η διαφορά αυτή φαίνεται να μεγαλώνει όσο αυξάνεται ο χρόνος έκθεσης.

- Η εφαρμογή της μεθόδου αντοχής σε κάμψη (Conical Mandrel) δίνει καλά αποτελέσματα για όλα τα είδη των επικαλύψεων.

- Γενικά προκύπτει ότι από τις μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων ότι, τα αποτελέσματα για όλες τις επικαλύψεις είναι καλές με μια μικρή υπεροχή της οργανικής επικάλυψης VCIN 3%.

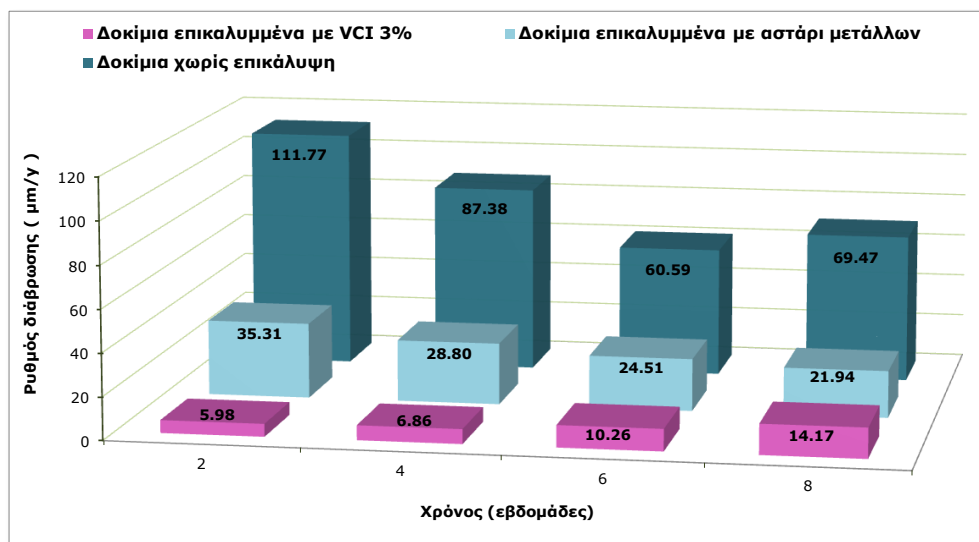
Από τις μετρήσεις αυτές καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η παρουσία πτητικού αναστολέα διάβρωσης στις παραπάνω επικαλύψεις και στις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν, δεν επηρέασε ουσιαστικά τις φυσικοχημικές-μηχανικές ιδιότητες των επικαλύψεων αυτών.

- Στη συνέχεια και με δεδομένα τα παραπάνω συμπεράσματα, παρασκευάστηκε μια επικάλυψη με περιεκτικότητα 3% κ.ο σε πτητικό αναστολέα διάβρωσης, όπου μελετήθηκε η συμπεριφορά της στη διάβρωση σε δυο διαφορετικά περιβάλλοντα έκθεσης (διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 3.5% κ.ο και ατμοσφαιρικό περιβάλλον).

Επίσης για λόγους σύγκρισης εξετάστηκε-μελετήθηκε και η συμπεριφορά της επικάλυψης συμβατικού αντιδιαβρωτικού ασταριού (ΑΣ) και της επικάλυψης με ανόργανο μετατροπέα οξειδίων του σιδήρου (RU).

- Δοκίμια χάλυβα με την επικάλυψη VCI με 3% κ.ο πτητικό αναστολέα και συμβατικού ασταριού ΑΣ εμβαπίστηκαν στο διάλυμα NaCl 3.5% κ.ο. και μετά από χρόνο έκθεσης 60 ημερών μετρήθηκε η απώλεια μάζας και υπολογίστηκε ο ρυθμός διάβρωσης (σχ. 11.2).

Τα δοκίμια RU δεν χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές τις μετρήσεις λόγω της οξειδοαναγωγικής δράσης του RU, τον σχηματισμό συνεκτικού-σκληρού στρώματος Fe_3O_4 και την καλή συνάφεια, όπου καθιστά μη δυνατή την απομάκρυνσή του χωρίς επιπτώσεις στο αποτέλεσμα των μετρήσεων.



Σχήμα 11.2(9.22): Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα επικαλυμμένων και μη, συναρτήσεως του χρόνου εμβάπτισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

Τόσο στα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος όσο και στα επίπεδα δοκίμια χάλυβα στο περιβάλλον του NaCl 3.5% κ.ο οι εξεταζόμενες επικαλύψεις είχαν πολύ καλή συμπεριφορά.

Οι ρυθμοί διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων και για τις δύο επικαλύψεις ήταν αρκετά χαμηλοί σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια χωρίς επικάλυψη ακολουθώντας παρόμοια κινητική συμπεριφορά.

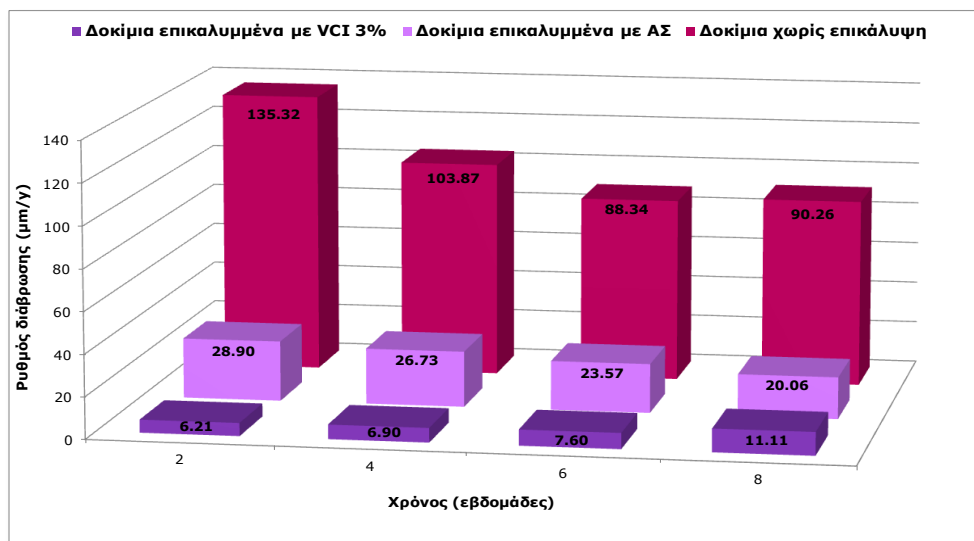
Η γεωμετρία των επίπεδων δοκιμίων χάλυβα (μεγαλύτερη επιφάνεια έκθεσης) δίνει μεγαλύτερους ρυθμούς διάβρωσης και αναμενόμενα μειωμένη ανθεκτικότητα στις επικαλύψεις από μικρότερους χρόνους έκθεσης.

Από το συγκριτικό διάγραμμα 11.2 του ρυθμού διάβρωσης, συναρτήσε του χρόνου εμφάνισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο και από το σύνολο των πειραματικών μετρήσεων, προκύπτει ότι τα επίπεδα δοκίμια χάλυβα με επικάλυψη VCI με 3% κ.ο σε πτητικό αναστολέα παρουσιάζουν 87% καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια αναφοράς και 22% καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια επικαλυμμένα με αντιδιαβρωτικό αστάρι μετάλλων ΑΣ.

Τα δε επίπεδα δοκίμια χάλυβα με επικάλυψη ΑΣ παρουσιάζουν 65% καλύτερη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης από τα δοκίμια αναφοράς.

- Οι δοκιμές αυτές επαναλήφθηκαν σε χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος (σχ. 11.3) όπου προκύπτει ότι τα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη VCI που περιέχει 3% κ.ο πτητικό αναστολέα παρουσιάζουν 92% καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια αναφοράς (RF) και 20% καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια που είναι επικαλυμμένα με αντιδιαβρωτικό αστάρι μετάλλων ΑΣ.

Επίσης τα δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη ΑΣ παρουσιάζουν 74% καλύτερη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης από τα δοκίμια αναφοράς.

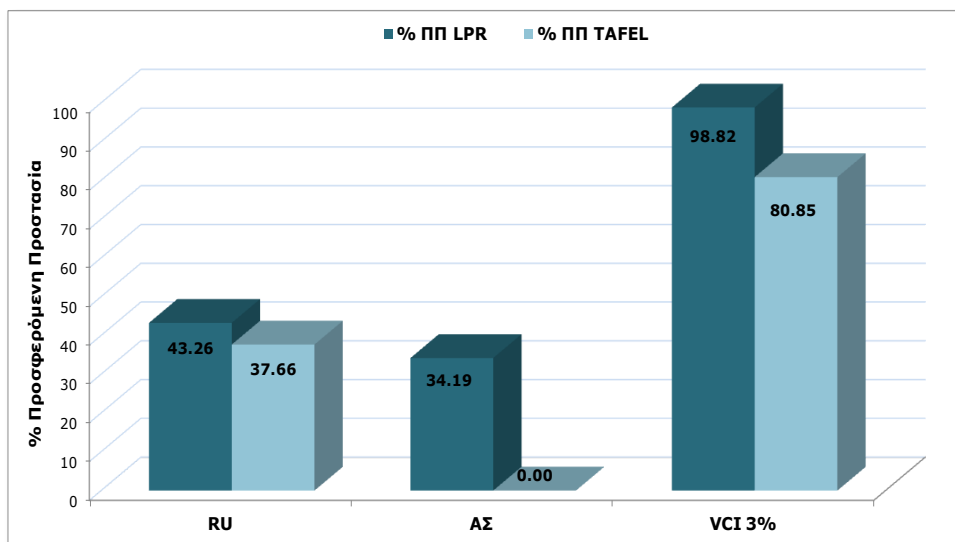


Σχήμα 11.3(9.8): Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος επικαλυμμένων και μη, συναρτήσε του χρόνου εμφάνισης σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

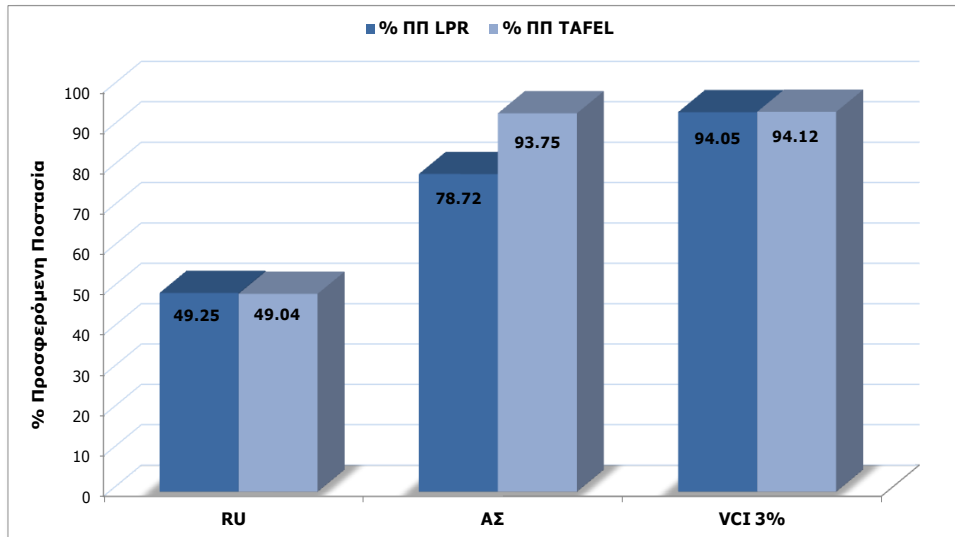
- Επίσης και στα δύο είδη δοκιμίων χάλυβα (επίπεδα δοκίμια και χάλυβας οπλισμού σκυροδέματος) των ανωτέρω κατηγοριών επικαλύψεων στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον (NaCl 3,5% κ.ο), πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις με τις τεχνικές της

γραμμικής πόλωσης και της τεχνικής Tafel. Εκτιμήθηκαν ηλεκτροχημικοί παράμετροι όπως η πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης Icorr, η αντίσταση γραμμικής πόλωσης Rp και ο ρυθμός διάβρωσης CR.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών εκφρασμένα ως ποσοστό προσφερόμενης προστασίας (Π.Π) φαίνονται στα σχ.11.4 και 11.5.



Σχήμα 11.4: Συγκριτικό διάγραμμα της % προσφερόμενης προστασίας από τις τρεις επικαλύψεις σε επίπεδα δοκίμια χάλυβα για 45 ημέρες έκθεσης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο



Σχήμα 11.5(10.18,10.28): Συγκριτικό διάγραμμα της % προσφερόμενης προστασίας από τις τρεις επικαλύψεις σε χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος για 60 ημέρες έκθεσης σε διάλυμα NaCl 3,5% κ.ο

Όπως προκύπτει και από τις παραπάνω απεικονίσεις, η επικάλυψη (VCI) και η επικάλυψη (RU) δίνουν καλύτερο βαθμό προστασίας από την επικάλυψη με αντιδιαβρωτικό αστάρι

μετάλλων (ΑΣ) και γενικότερα η επικάλυψη (VCI) έχει υπεροχή σε σχέση με την επικάλυψη (RU).

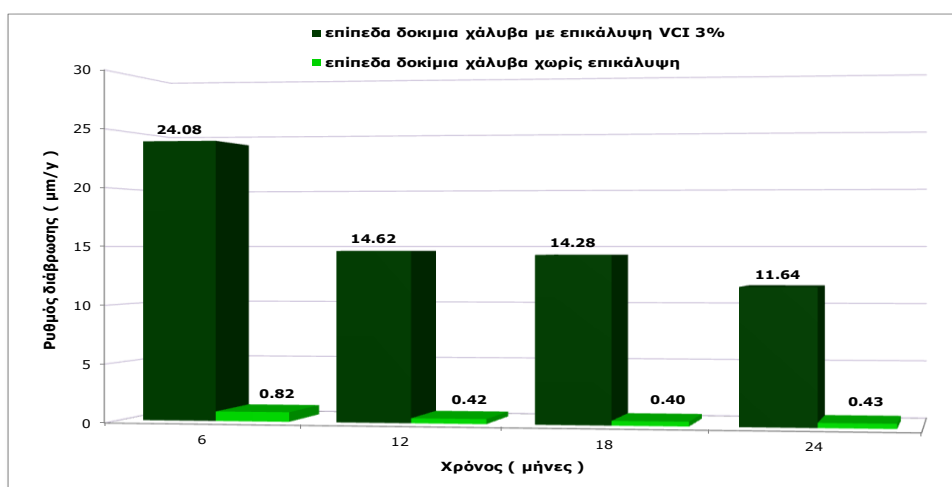
- Επίπεδα δοκίμια χάλυβα και δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος επιστρώθηκαν με την επικάλυψη VCI με περιεκτικότητα σε πτητικό αναστολέα 3% κ.ο και με την επικάλυψη με ανόργανο μετατροπέα οξειδίων του σιδήρου RU. Τα δοκίμια εκτέθηκαν στην ατμόσφαιρα (Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου) για συνολικό χρονικό διάστημα 24 μηνών. Για τα ίδια χρονικά διαστήματα και συνθήκες έκθεσης, εκτέθηκαν αντίστοιχα δοκίμια χωρίς επικάλυψη τα οποία αναφέρονται ως δοκίμια αναφοράς (RF) και συνολικά η διάβρωσή τους μελετήθηκε με μετρήσεις απώλειας μάζας όπου υπολογίστηκε ο ρυθμός διάβρωσης και με ηλεκτροχημικές μετρήσεις.

Στο περιβάλλον της ατμόσφαιρας τα αποτελέσματα και για τα δύο είδη δοκιμίων είναι παρόμοια.

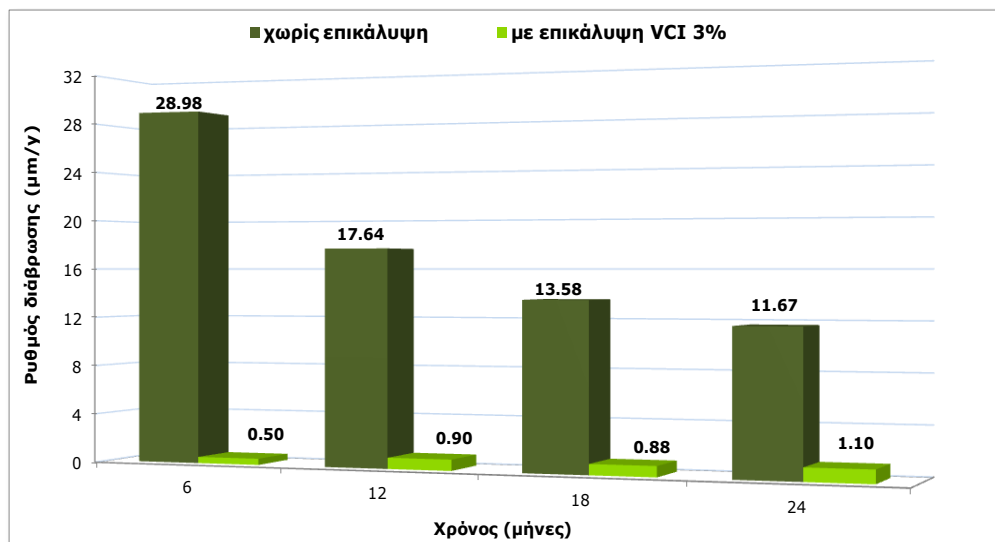
Η διαφοροποίηση στη κινητική συμπεριφορά της οξειδωσης των επιστρωμένων δοκιμίων με VCI 3% στην ατμόσφαιρα σε σχέση με την κινητική συμπεριφορά των αντίστοιχων δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον του NaCl 3.5% κ.ο οφείλεται στο είδος του περιβάλλοντος.

- Από τα συγκριτικά διαγράμματα (11.6 και 11.7) του ρυθμού διάβρωσης από την απώλεια μάζας, συναρτήσε του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα και από το σύνολο των πειραματικών μετρήσεων, προκύπτει ότι τα μεν επίπεδα δοκίμια χάλυβα με επικάλυψη VCI με 3% κ.ο σε πτητικό αναστολέα παρουσιάζουν 97% καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια αναφοράς έναντι της διάβρωσης σε έκθεση στην ατμόσφαιρα, τα δε δοκίμια χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη VCI με περιεκτικότητα 3% κ.ο σε πτητικό αναστολέα παρουσιάζουν 94% καλύτερη συμπεριφορά από τα δοκίμια αναφοράς έναντι της διάβρωσης σε έκθεση στην ατμόσφαιρα.

- Συνολικά προκύπτει ότι η οργανική επικάλυψη VCI με αναστολέα διάβρωσης 3% κ.ο παρουσιάζει ιδιαίτερα χαμηλές τιμές στο ρυθμό διάβρωσης.

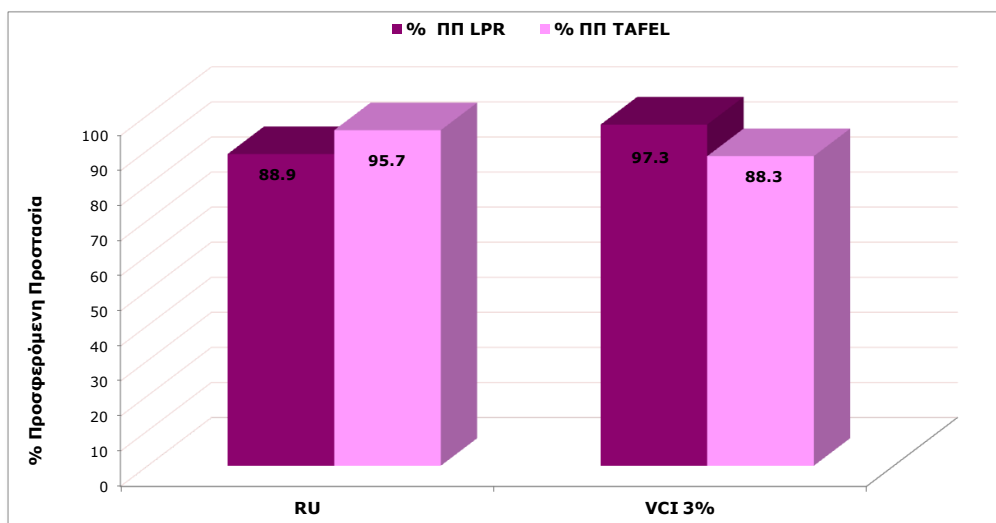


Σχήμα 11.6(9.28): Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων ρυθμού διάβρωσης επίπεδων δοκιμίων χάλυβα με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3% κ.ο και χωρίς επικάλυψη (RF), συναρτήσε του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα

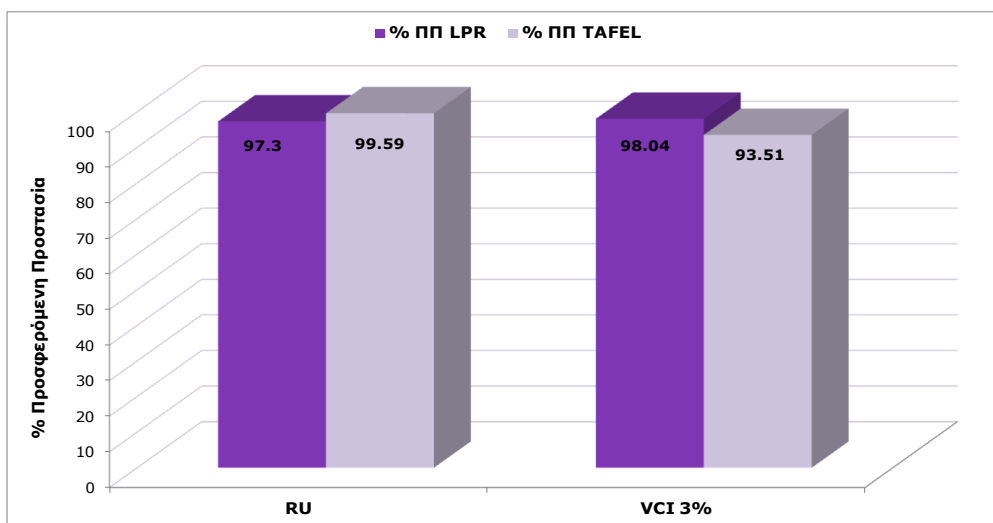


Σχήμα 11.7(9.14): Συγκριτικό διάγραμμα μέσων όρων ρυθμού διάβρωσης χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος με επικάλυψη (VCI) που περιέχει πτητικό αναστολέα διάβρωσης 3% κ.ο και χωρίς επικάλυψη, συναρτήσε του χρόνου έκθεσης στην ατμόσφαιρα

- Τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων για τα δοκίμια των κατηγοριών αυτών (RU, VCI 3%) ,εκφρασμένα ως ποσοστό προσφερόμενης προστασίας, εμφανίζονται στα σχήματα 11.8 και 11.9. Παρατηρείται ότι και οι δύο επικαλύψεις παρουσιάζουν περίπου τον ίδιο βαθμό προστασίας. Οι διαφορές μεταξύ τους είναι σχετικά μικρές και θα μπορούσε να υποστηριχθεί ότι τόσο η επικάλυψη (VCI) όσο και η επικάλυψη (RU) δίνουν βαθμό προστασίας γύρω στα 90 με 95%.



Σχήμα 11.8 (10.83, 10.94): Συγκριτικό διάγραμμα της % προσφερόμενης προστασίας από τις δύο επικαλύψεις (RU, VCI) σε επίπεδα δοκίμια χάλυβα, για 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα



Σχήμα 11.9 (10.61 10.72): Συγκριτικό διάγραμμα της % προσφερόμενης προστασίας από τις δύο επικαλύψεις (RU, VCI) σε χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος για 24 μήνες έκθεσης στην ατμόσφαιρα

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ακόμα και στις περιπτώσεις όπου οι οργανικές επικαλύψεις παρουσίαζαν φλύκταινες ή και απομάκρυνση, τα δοκίμια με επικάλυψη VCI παρουσίασαν μικρότερη διάβρωση που οφείλεται στον διαφορετικό μηχανισμό προστασίας που εμφανίζουν οι επικαλύψεις αυτές.

Το συνεκτικό-σκληρό στρώμα του Fe_3O_4 που σχηματίζει η επικάλυψη (RU) εκτός των ηλεκτροχημικών δράσεων, δρα σαν μονωτικό φιλμ και έτσι δεν επιτρέπει την εύκολη διόδου του οξυγόνου και της υγρασίας προς την επιφάνεια του χάλυβα.

Η παρατηρούμενη μικρή διάβρωση που δίνει η επικάλυψη αυτή, οφείλεται στη μετακίνηση ιόντων σιδήρου (Fe^{2+}) από την διεπιφάνεια χάλυβα-επικάλυψης στη διεπιφάνεια επικάλυψης-διαβρωτικού περιβάλλοντος και στην οποία συμβάλει επιπλέον η πολύ καλή συνάφεια.

Ενώ, στην επικάλυψη VCI η διάβρωση πραγματοποιείται με διείσδυση του οξυγόνου και της υγρασίας προς τη διεπιφάνεια επικάλυψης-χάλυβα. Τα σχηματιζόμενα προϊόντα διάβρωσης προκαλούν την αποκόλληση της επικάλυψης από τον χάλυβα. Παρά όμως την αποκόλληση αυτή η διάβρωση παραμένει σε σχετικά χαμηλά επίπεδα λόγω του μονομοριακού στρώματος του αναστολέα διάβρωσης στην επιφάνεια του χάλυβα. που δρα σύμφωνα με τον μηχανισμό που έχει περιγραφεί.

Συμπερασματικά από την παρούσα διδακτορική διατριβή προκύπτει ό,τι :

- από τη μελέτη του μηχανισμού δράσης του πτητικού αναστολέα στη διεπιφάνεια μετάλλου αναστολέα αποδεικνύεται ότι:
- ο αναστολέας προσροφάται στο μέταλλο μειώνοντας την ενεργή επιφάνειά του επιβραδύνοντας τη διάβρωση του μετάλλου.
- Ο μέγιστος βαθμός προστασίας επιτυγχάνεται για συγκεντρώσεις αναστολέα 3-4%.

- Η προσρόφηση του αναστολέα ακολουθεί με ικανοποιητική ακρίβεια την ισόθερμη Langmuir και ως εκ τούτου μπορεί να θεωρηθεί ότι στην επιφάνεια του μετάλλου σχηματίζεται ένα μονομοριακό στρώμα όπου τα μόρια της προσροφημένης ουσίας δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.
- από τη μελέτη των συστημάτων των οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν πτητικό αναστολέα προκύπτει ότι:
 - οι οργανικές επικαλύψεις που περιέχουν πτητικούς αναστολείς διάβρωσης, προσδίδουν ιδιαίτερα αξιόλογη αντιδιαβρωτική προστασία στον χάλυβα.
 - Η προσθήκη των πτητικών αναστολέων στη σύνθεση των επικαλύψεων δεν επηρεάζει τις φυσικοχημικές – μηχανικές ιδιότητες αυτών των επικαλύψεων.
 - Θα ήταν δυνατή η χρησιμοποίηση αυτών των οργανικών επικαλύψεων και για την προστασία του χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος στο σκυροδέμα, αλλά στην περίπτωση αυτή παρατηρείται μια απώλεια συνάφειας του σκυροδέματος στον οπλισμό περίπου στο 10% [186].

Από την παρούσα διδακτορική διατριβή εκτός από τα παραπάνω συμπεράσματα, προκύπτει ότι παρέχει καινοτομία που αναφέρεται στα εξής:

- Στην παρατηρούμενη ελάττωση και εξαφάνιση από το εμπόριο των οργανικών επικαλύψεων που περιέχουν στη σύνθεσή τους τοξικά συστατικά όπως ,επιταρτοξείδιο του μολύβδου και χρωμικά άλατα, οι πτητικοί αναστολείς διάβρωσης μπορούν να είναι με την προσθήκη τους στη σύνθεση των επικαλύψεων εξαιρετική εναλλακτική επιλογή που λαμβάνει υπόψη τόσο την προστασία του περιβάλλοντος όσο και την ανθεκτικότητα των κατασκευών και
- οι οργανικές επικαλύψεις με πτητικούς αναστολείς διάβρωσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευρύτερα σε κατασκευές δομικού χάλυβα αλλά και σε χάλυβα οπλισμού σκυροδέματος στις αναμονές των οικοδομών.

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της διδακτορικής διατριβής προέκυψαν οι παρακάτω δημοσιεύσεις:

1. 55th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, 19-24 September 2004, Thessaloniki, Greece (ομιλία)
2. 9^ο Συμπόσιο Χρωμάτων, 7-8 Οκτωβρίου 2004, Αθήνα (ομιλία)
3. 2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, 25-26 Νοεμβρίου 2004, Αθήνα. (ομιλία)
4. Γ.Μπατής, Ε.Ντάφλου, Ε.Ρακαντά Ε.Ντάφλος, Αντιδιαβρωτική προστασία του χάλυβα με οργανικές επικαλύψεις που περιέχουν πτητικούς αναστολείς διάβρωσης. Κτήριο, Νοέμβριος 2004.

5. Γ.Μπατής, Ε.Ντάφλου, Ε.Ρακαντά , Αντιδιαβρωτική προστασία του χάλυβα με οργανικές επικαλύψεις που περιέχουν πτητικούς αναστολείς διάβρωσης. *Μεταλλικές και Σύμμεικτες Κατασκευές*, Δεκέμβριος 2004, 26-28
6. 16th International Corrosion Congress (16ICC),19-24 September 2005, Beijing, China.(ομιλία)
7. 5^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής , Μάιος 2005, Θεσσαλονίκη. (ομιλία)
8. 16th European Conference of Fracture, Measuring, Monitoring and Modeling Corrosion of steel in Concrete, 3-7 July 2006, .Alexandroupolis – Greece (ομιλία)
9. 15^ο Συνέδριο Σκυροδέματος, 18-20 Οκτωβρίου 2006 , Αλεξανδρούπολη. (ομιλία)
10. 1^ο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, 21-23 Μαΐου 2008, Αθήνα, (ομιλία)
11. 11^ο Συμπόσιο Χρωμάτων, 7-8 Μαΐου 2009, Αθήνα (ομιλία)
12. 7ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Ιούνιος 2009, Πάτρα (ομιλία)
13. 16^ο Συνέδριο Σκυροδέματος, 21-23 Οκτωβρίου 2009, Λεμεσός Κύπρος (ομιλία)

12. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Η έρευνα στο πεδίο αυτό θα μπορούσε να συνεχιστεί σε δύο κατευθύνσεις.

- Αρχικά έκθεση δοκιμών χάλυβα με οργανικές επικαλύψεις που περιέχουν πτητικό αναστολέα διάβρωσης σε διάφορα «φυσικά» περιβάλλοντα, όπως, παραθαλάσσιες περιοχές, βιομηχανικές περιοχές με ιδιαίτερα υψηλή ρύπανση, τούνελ, σήραγγες και
- στη συνέχεια στην παρασκευή οργανικών επικαλύψεων με νανοκυάθια άνθρακα που περιέχουν πτητικούς αναστολείς διάβρωσης και μελέτη της ανθεκτικότητας αυτών των επικαλύψεων και της αντιδιαβρωτικής προστασίας που παρέχουν.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. N. Κουλουμπή, «Διάβρωση και Προστασία», Ε.Μ.Π, Αθήνα 2010
2. ISO 8044 -99, «Corrosion of Metals and Alloys – Basic Terms and Definitions»
3. Θ.Ν. Σκουλικίδης, «Διάβρωση και Συντήρηση των Δομικών Υλικών των Μνημείων», Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, (ΠΕΚ), 2000
4. R.Bhaskaran, N. Palaniswamy, N.S. Rengaswamy, « A review 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
5. <http://www.corrosioncost.com/methods/index.htm>
6. J.R.Davis & Associates, «Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance» ASM International (The Materials Information Society), IOM Communications, USA 2001
7. D. Jones, «Principles and Prevention of Corrosion», Prentice Hall 2nd edition, New Jersey 1996
8. <http://www.nace.org/content.cfm?parentid=1011¤tID=1045>
9. Θ. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου, «Διάβρωση και Προστασία Υλικών», Εκδόσεις Συμεών, Β' Έκδοση, Αθήνα 2000
10. J.R. Davis, Davis & Associates, «Corrosion: Understanding the basics», ASM International, The Materials Information Society, U.S.A, 2004
11. J. C. Scully, «The fundamentals of corrosion», 3rd edition, Pergamon Press, 1990
12. E. Mattsson, «Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers», Ellis Horwood Ltd, England 1989
13. M. G. Fontana, «Corrosion Engineering», McGraw-Hill, New York 1978
14. R.W. Revie, H. H. Uhlig, «Corrosion and corrosion control: An Introduction to corrosion science and engineering», John Wiley & Sons, Inc., 4th edition, N.Jersey 2008
15. K.R.Trethewey and J.Champerlain, «Corrosion for Science and Engineering», Longman 2nd Edition, London 1998
16. N. Perez, «Electrochemistry and Corrosion Science», Kluwer Academic Publishers, Boston 2004
17. P.R. Roberge, «Handbook of Corrosion Engineering», McGraw Hill Handbooks, 1999
18. J.T.N. Atkinson, H. VanDroffelaar, « Corrosion and its control: An introduction to the subject», National Association of Corrosion Engineering (NACE), 1985
19. www.excor.pl
20. <http://www.substech.com>
21. <http://metallurgy.eg.vg>
22. Δ. Παντελής, Γ.Χρυσουλάκης, «Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών», Παπασωτηρίου, 2003
23. Γ. Μπατής, Ε. Ντάφλου, «Μελέτη αστοχίας θερμαντικών στοιχείων πλοίου μ/τ "Seasprite", Αθήνα 2006
24. <http://www.hghouston.com/Resources/CorrosionImages>
25. <http://www.corrosionlab.com/>

-
- 26 . Γ. Μπατής, «Περί του μηχανισμού σχηματισμού ενεργού δρόμου κατά τη διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση κραμάτων αλουμινίου», Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1976
 27. <http://www.outokumpu.com>
 28. J. Duan et al. «Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater», *Electrochimica Acta* 54 (2008) 22-28
 29. S.J. Oh, D.C. Cook, H.E. Townsend, «Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments», *Corrosion Science*, Vol 41, 1999
 30. P.Marcus, C. Leygraf, «Corrosion mechanisms in theory and practice: Atmospheric corrosion», Marcel Dekker Inc. N. York 2002
 31. ISO 9223:1992, « Corrosion of metals and alloys-Corrosivity of atmospheres-Classification»
 32. A. Bayliss, D.H. Deacon, «Steelwork corrosion control», Spon Press, 2nd edition, 2002
 33. P.R. Roberge, R.D. Klassen, P.W. Haberecht, « Atmospheric corrosivity modeling –a review», *Materials and Design*, Vol 23, 2002
 34. P.J. Sereda, «Corrosion in natural environments: Weather factors affecting corrosion of metals», ASTM Special technical publication 558, Philadelphia 1973
 35. F. Corvo, A.R. Mendoza, M. Autie, N.Betancourt, « Role of water adsorption and salt content in atmospheric corrosion products of steel», *Corrosion Science*, Vol 39, No 4, 1997
 36. G.Batis, E. Rakanta, «Corrosion of steel reinforcement due to atmospheric pollution», *Cement and Concrete Composites*, Vol 25, 2005
 - 37 . Uhlig's Corrosion Handbook, «Carbon steel - Corrosion by seawater», The Electrochemical Society Series, J.Wiley & Sons, 3rd edition, N.Jersey 2011
 38. K.A. Chandler, B.A. Bayliss, «Corrosion Protection of Steel Structures», Elsevier Applied Science, 1985
 39. W. Baeckmann, W. Schwenk,W. Prinz, «Handbook of Cathodic Corrosion Protection», VCH,Weinheim, 1989
 - 40 . Γ. Μπατής, Ε. Ντάφλος, «Μελέτη Καθοδικής προστασίας με θυσιαζόμενες ανόδους υποσηλωμάτων κτηρίου Τράπεζας», 2006
 41. <http://www.cathodicprotection101.com/>
 42. Γ. Μπατής, Α. Μοροπούλου, Ε. Ρακαντά, Π. Μούνδουλας, Ε.Αγγελικοπούλου, «Καθοδική Προστασία του Καθολικού του Ναού Νέας Μονής Χίου», 16ο Συνέδριο Σκυροδέματος, Πάφος 2009
 43. Γ. Μπατής, Π. Καρύδης, «Καθοδική Προστασία του οπλισμού στο σκυρόδεμα», 13ο Ελληνικό Συνέδριο Σκυροδέματος, Ρέθυμνο, 1999
 44. Γ. Μπατής, Ε. Ντάφλος, « Μελέτη Καθοδικής Προστασίας Γενικού Κρατικού Νοσοκομείου Νίκαιας», 2008
 45. Γ. Μπατής, Ε. Ρακαντά, « Η καθοδική προστασία του οπλισμού στο σκυρόδεμα», *Σκυρόδεμα*, Τεύχος 3, 2006
 46. G. P. Bierwagen, «Reflections on corrosion control by organic coatings», *Progress in Organic Coatings*, Vol 28, 1996
 - 47 . P. Molera, X. Oller, M. del Vale, F. Gonzalez, « Formulation and characterization of anticorrosive paints», *Pigment and Resin Technology*, Vol 33, No 2, 2004
-

-
48. BS EN ISO 12944(1-8):1998 «Paints and varnishes-Corrosion protection of steel structures by protective paint systems»
 49. G. Batis, N. Kouloumbi, E. Soulis, «Sandblasting:the only way to eliminate rust?», Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol 45, No 4, 1998
 50. N. Κουλουμπή, « Χρώματα GRAFFITI – Καθαρισμός-Αντιgraffiti Προστατευτικά Επιστρώματα», Αθήνα 2004
 51. BS EN ISO 4618:2006, «Paints and varnishes: Terms and definitions»
 52. R. Lambourne and T.A. Strivens, «Paint and Surface coatings : Theory and Practice», 2nd edition, Woodhead Publishing Limited
 53. ΕΛΟΤ 547, « Ορολογία χρωμάτων και βερνικιών»
 54. J. V. Koleske, «Paint and Coating Testing Manual» 14th ed. of the Gardner–Sward Handbook, ASTM, Philadelphia, 1995
 55. D. Stoye, W. Freitag, «Resins for coatings, chemistry, properties and applications», C.H. Verlag, N.York 1996
 56. DIN EN ISO 6744-4:1999, «Binders for paints and varnishes - Alkyd resins - Part 4: Determination of fatty acid content»
 57. ASTM D2689-88:1999, «Standard practices for testing alkyd resins»,
 58. C.G. Munger, L.D. Vincent, National Association of Corrosion Engineers, «Corrosion Prevention by Protective Coatings (I)», 2nd ed., NACE Int. U.S.A 1999
 59. H. Panda, « Technology of synthetic resins and emulsion polymers », EIRI Ed., N. Delhi 2008
 60. <http://www.pslc.ws/macrog/images/comp15.gif>
 61. W.A. Whitaker « Acrylic polymers : A clear focus », Medical Plastics and Biomaterials Magazine, Jan. 1996
 62. <http://www.tennoji-h.oku.ed.jp/tennoji/oka/2008/08ko-131.html>
 63. A. Goldschmidt, H.J. Streitberger, « BASF handbook on basics of coating technology », Vincentz, Hannover, 2003
 64. <http://pslc.ws/macrog/eposyn.htm>
 65. J. Park, « Innovation in epoxy systems », 9th Paints Symposium, Athens 2004
 66. A. M. Atta, F. Ahmed, El-Kafrawy, H.M. Aly, A. Abdel-Azim, «New epoxy resins based on recycled poly(ethylene terephthalate) as organic coatings», Progress in Organic Coatings, Vol 58, Issue 1, 1 Jan. 2007
 67. <http://pslc.ws/macrogcss/composit.html>
 68. A. M. Atta, M. Shymaa, El-Saeed, R.K. Farag, «New vinyl ester resins based on rosin for coating applications», Reactive and Functional Polymers, Vol 66, Issue 12, Dec. 2006
 69. D. Stoye, W. Freitag, « Paints, coatings, and solvents», Wiley-VCH, 2nd ed. , Weinheim 1998
 70. <http://www.nstcenter.com>
 71. D. Bhattacharya, K. McCreight, «Determination of the impact of cellulose ester molecular weight on the drying behavior of automotive refinish basecoats», Progress in Organic Coatings, Vol 62, Issue 2, 2008
-

-
72. J. Warnon, « Effects of European legislation on the future of the paint industry », Surface Coatings International, Issue 3, 2007
 73. R. Roschu, J. Schmitz, « Why waterborne? Convincing facts for high quality waterborne coatings », 11th Paints Symposium, Athens 2009
 74. F Galliano, D Landolt, «Evaluation of corrosion protection properties of additives for waterborne epoxy coatings on steel», Progress in Organic Coatings, Vol 44, Issue 3, 2002
 75. P. Kalenda, A. Kalendova, D. Veseley, « Properties of anticorrosion pigments depending on their chemical composition and PVC value», Pigment and Resin Technology, Vol 35, No 4, 2006
 76. J.J. Caprari, A.R. Di Sarli, B. del Amo, « Zinc phosphate as corrosion inhibitive pigment of waterborne epoxy paints used for steel protection », Pigment and Resin Technology, Vol 29 No 1, 2000
 77. Ν. Κουλουμπή Π. Πανταζοπούλου Ε. Πεφάνη « Εξέταση της αντιδιαβρωτικής δράσης φωσφορικών πιγμέντων σε αντικατάσταση των χρωμικών για εφαρμογή σε μεταλλικές κατασκευές», Αθήνα 2006
 78. A. Kalendova, « Comparison of the efficiencies of anticorrosive pigments based on phosphates», Anti- corrosion Methods and Materials, Vol. 31 No 6, 2002
 79. M. Zubielewicz, W. Gnot, «Mechanisms of non toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings», Progress in organic coatings, Vol 49, 2004
 80. Σ. Καροπούλου, Δ. Κόντης, Ε. Ντάφλου, Ν. Κουλουμπή, « Μελέτη των αντιδιαβρωτικών και μηχανικών ιδιοτήτων οργανικών επιστρωμάτων με ελεύθερα ψευδαργύρου φωσφορικά πιγμέντα», 11ο Συμπόσιο Χρωμάτων, Αθήνα 2009
 81. B.Chico, J.Simancas, J.M.Vega, N.Granizo, D.de la Fuente, M.Morcillo, « Anticorrosive behaviour of alkyd paints formulated with ion-exchange pigments », Progress in Organic Coatings, Vol 61 Issues 2-4, November 2007
 82. A. Calahora, « Novel, environmentally friendly non-toxic zinc free anticorrosive pigments for industrial, maintenance and DIY paints », 11th Paints Symposium, Athens 2009
 83. J. Knoef, « The use of coating additives in environmentally friendlier coatings », 9th Paints Symposium, Athens 2004
 84. Σ. Κυβελίδης, « Ανάπτυξη θεωρητικού μοντέλου χρονικής εξέλιξης ηλεκτρικών ιδιοτήτων σύνθετων πολυμερικών επικαλύψεων χαλύβδινων επιφανειών σε συνθήκες διάβρωσης », Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2000
 85. E. Almeida, «Surface treatments and coatings for metals. A general overview. Surface treatments, surface preparation, and the nature of coatings», Ind.Eng.Chem.Res., Vol 40, 2001
 86. <http://www.specialchem4polymers.com/tc/aluminum-pigment/index.aspx?id=gaz>
 87. http://www.enviroprotectcoatings.com/iron_pigments.htm
 88. Ν. Κουλουμπή, Π. Πανταζοπούλου, Ε. Πεφάνη, J.Marcheva, « Επιταχυνόμενες δοκιμές και η αξιοπιστία τους κατά την εκτίμηση της προστατευτικής δράσης τοξικών και μη αντιδιαβρωτικών πιγμέντων », 8ο Συμπόσιο Χρωμάτων Αθήνα , 2002
 89. Α.Μοροπούλου, Γ.Μπατής, Ν.Κουλουμπή, Μ.Κουή, « Δομικά Υλικά», 2008
-

-
90. L.R.M. Estevao, R.S.V Nascimento, « Modifications in the volatilization rate of volatile corrosion inhibitors by means of host-guest systems », Corrosion Science 43, 2001
 91. M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, D. Massinon, N. Phillips, « Underpaint corrosion of zinc-coated steel sheet studied by in situ raman spectroscopy», Corrosion Science, Vol 35, Issues 5-8 1993
 92. P.L. Bonora, F. Deflorian, L. Fedrizzi, « Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion .» Electrochimica Acta, Vol 41, Issues 7-8, 1996
 93. ASTM D714 2009, «Standard test method for evaluating degree of blistering of paints»
 94. <http://www.gardco.com/pages/publications/publications1.cfm>
 95. T.M. Watson, H.N McMurray, G. Williams, A. Coleman, « The mechanism of chloride induced filiform corrosion on iron investigated by time-lapse photomicrography», Electrochemical Society proceedings, Vol 2004-14
 96. J.L.Delplancke, S. Berger,X.Lefebvre et al. «Filiform corrosion: interactions between electrochemistry and mechanical properties of the paints», Progress in Organic Coatings Vol 43 2001
 97. J.M. Gaidis, «Chemistry of corrosion inhibitors», Cement and Concrete Composites, No 26, 2004
 98. B. Miksic, M. Kharshan, A.Y. Furman, « Vapor corrosion and scale inhibitors formulated from biodegradable and renewable raw materials», 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, 2005
 99. M. Kharshan, C. Cracauer, «Application for biodegradable vapor phase corrosion inhibitors», Materials Performance, NACE International, Vol 50, No 3, 2011
 100. W. Schmickler, E. Santos, «Interfacial Electrochemistry», Springer-Verlag, Berlin, 2nd Edition, 2010
 101. V.S. Sastri, «Green corrosion inhibitors, theory and practice», John Willey & Sons Inc, 2011.
 102. 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
 103. S.W. Dean Jr et al., «Inhibitor Types», Materials Performance, Vol 20, 1981.
 104. V. Saraswathy and Ha-Won Song, «Improving the durability of concrete by using inhibitors», Building and Environment, Vol 42, Issue 1, 2007
 105. B. Bavarian, L. Reiner, «Corrosion Protection of Steel Rebar in Concrete by Migrating Corrosion Inhibitors», Corrosion 2003, NACE, Paper #03364.
 106. B. Bavarian, L. Reiner, «Current Progress in Corrosion Inhibition of Reinforced Steel in Concrete using Migrating Corrosion Inhibitors», Corrosion 2006, Paper #06347, NACE
 107. G. Batis, A. Routoulas, E. Rakanta, «Effects of migrating inhibitors on corrosion of reinforcing steel covered with repair mortar», Cement and Concrete Composites, Volume 25, Issue 1, Jan 2003
 108. L. Fedrizzi, F. Azzolini, P. L. Bonora, «The use of migrating corrosion inhibitors to repair motorways' concrete structures contaminated by chlorides», Cement and Concrete Research, Volume 35, Issue 3, Mar 2005
-

-
109. B. Elsener, M. Buechler, F. Stalger & H. Boehni: «Migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete: Part II. Inhibitor as repair strategy», *Corrosion* Vol 56, No 7, 2000
 110. J. Franciskovic, B. Miksic, I. Rogan, M. Tomicic, «Protection and Repair of Reinforced Concrete Structures by Means of MCI-Inhibitors and Corrosion Protective Materials», *Structural Engineering Conferences, International Conference on BRIDGES, Dubrovnik, Croatia, 2006*
 111. J. Mayer, «Testing and utilization of next-generation migrating corrosion inhibitors», *Materials Performance*, June 2011
 112. www.cortecmci.com
 113. C. K. Nmai, «Multi – Functional organic corrosion inhibitor», *Cement & Concrete Composites* Vol 26 2004
 114. A.D. Mercer, «Test Methods for Corrosion Inhibitors», in: *Corrosion Inhibitors*, published for the European Federation of Corrosion by the Institute of Materials, Book No. 559, London 1994
 115. J. Vogelsang, «Investigations on Corrosion Inhibitors and Chelating Agents in Alkaline Solution using Cyclovoltammetry», *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors (8 SEIC) Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. N. 10, 1995.*
 116. S. Matsudo, H.H. Uhlig, «Effect of pH, Sulfates, and Chlorides on Behavior of Sodium Chromate and Nitrite as Passivators for Steel», *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964.
 117. Omar S. Baghabra Al – Amoudi, Mohammed Maslehuddin, A.N. Lashari, Abdullah A. Almusallam, «Effectiveness of corrosion inhibitors in contaminated concrete», *Cement & Concrete Composites*, Vol 25 2003
 118. E. Rakanta, E. Daflou, G. Batis, «Evaluation of corrosion problems in a closed air-conditioning system: a case study», *Desalination*, Vol 213, Issues 1-3, July 2007
 119. BingRu Zhang, Li Zhang, FengTing Li, Wei Hu, P. M. Hannam, «Testing the formation of Ca-phosphonate precipitates and evaluating the anionic polymers as Ca-phosphonate precipitates and CaCO₃ scale inhibitor in simulated cooling water», *Corrosion Science*, Vol 52, Issue 12, Dec 2010
 120. Feth-Allah Setta, A. Neville, «Efficiency assessment of inhibitors on CaCO₃ precipitation kinetics in the bulk and deposition on a stainless steel surface (316 L)», *Desalination*, Vol 281, No 17 Oct 2011
 121. A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, D.E. Abd-El-Khalek, «A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution» *Desalination*, Vol 278, Issues 1-3, 1 Sept 2011
 122. F. Wombacher, U. Maeder, B. Marazzani «Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors» *Cement and Concrete Composites*, 26, 2004.
 123. A. Leng, M. Stratmann , «The inhibition of the atmospheric corrosion of iron by vapour-phase-inhibitors», *Corrosion Science*, Vol. 34, No. 10, 1993
 124. B.A. Miksic, R.H. Miller, «Fundamental principles of corrosion protection with vapor phase inhibitors», *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, European Federation of Corrosion, Italy, 1980*
 125. <http://www.daubercromwell.com/howvciworks.asp>
 126. A.Y. Furman, M. Kharshan, C.J. Chandler, «Performance and testing of vapour phase corrosion inhibitors», *Corrosion* 2004, NACE, paper # 04418.
-

-
127. C.J. Chandler, «Environmentally friendly Volatile Corrosion Inhibitors», *Corrosion* 2002, NACE, paper # 01194
 128. M. Prenosil, «Volatile Corrosion Inhibitor Coatings». *Supplement to Materials Performance* 2001
 129. D.M. Bastidas, E. Cano, E.M. Mora, «Volatile corrosion inhibitors: a review». *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol.52, No 2 , 2005
 130. D. E. Powell, D. I. Ma'Ruf and I. Y. Rahman, «Field Testing Corrosion Inhibitors In Oil and Gas Gathering Systems», *Materials Performance*, NACE, Aug 2002
 131. B. Boyle, C. Cracauer, B. Wuertz, «Incorporating VCIs into Multi-layered Packaging Materials for Long Term», , *Corrosion* 2006, NACE, Paper #06403
 132. B. Miksic, FNACE, B. Berg, B. Boyle, «Biodegradable Corrosion inhibitor packaging for electronic equipment», *Materials Performance*, NACE, April 2009
 133. B. Bavarian et al, «Vapor phase inhibitors to extend the life of aged aircraft», *Corrosion* 2005, NACE, paper #05329
 134. C. Chandler, «Biodegradable Volatile corrosion inhibitors for offshore and onshore installations», *Materials Performance*, NACE, Volume 40, No2, 2001
 135. K .L. Vasanth, C. M. Dacres, «Vapor phase corrosion inhibitors for navy applications», paper #179, NACE, New Orleans,1997
 136. B.A. Miksic, «Use of Vapor Phase Inhibitors for corrosion protection of metal products», *Corrosion* 83, NACE, paper #308
 137. A. Subramanian, M. Natesan, V.S. Muralidharan, K. Balakrishnan, T. Vasudevan, «An overview: Vapor phase corrosion inhibitors», *Corrosion*, Vol 56, 2000
 138. http://www.tis-gdv.de/tis_e/verpack/korrosio/schutz/schutz.htm
 139. Θ.Ν. Σκουλικίδης, *Φυσικοχημεία Ι2, Φυσικά συστήματα, β' έκδοση*, 1967
 140. <http://users.ntua.gr/antkar/EDUCATION/interface/node3.html>
 141. W. J. Weber, P.M. McGinley, L.E. Katz., «Sorption phenomena in subsurface systems : concepts, models and effects on contaminant fate and transport». *Review paper. Water Res.*, 25, 1991
 142. M. Hosseini et al. , «Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine», *Corrosion Science* Vol 45, 2003
 143. A. Delle Site, «Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/ Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review». *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 30(1), 2001
 144. M.Osborne, *Lecture notes, Physical Chemistry-Surface Science, University of Sussex*
 145. <http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat3.htm>
 146. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Mc Graw-Hill, ch.16, 7th ed, 1999
 147. R.M. Nix, *Lecture notes, An Introduction to Surface Chemistry, Queen Mary, University of London*
 148. Delle Site, A. «Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/ Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review». *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 30(1), 2001
-

-
149. <http://en.wikipedia.org/wiki/Adsorption>
150. M. Christov, A. Popova «Adsorption characteristics of corrosion inhibitors from corrosion rate measurements», *Corrosion Science* Vol 46,2004
151. M. S, ahin et al. , «The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums» *Applied Surface Science* 195 2002
152. 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
153. ASTM B209M-10, «Standard Specification for Aluminum and Aluminum-Alloy Sheet and Plate (Metric)»
154. ISO 8407:2009, «Corrosion of metals and alloys- Removal of corrosion products from corrosion test specimens»
155. EN ISO 7783 -1:1996, «Paints and varnishes-Determination of water-vapour transmission rate- Part 1: Dish method for free films»
156. ISO 7783-2:1999, «Paints and varnishes - Coating materials and coating systems for exterior masonry and concrete - Part 2: Determination and classification of water-vapour transmission rate (permeability)»
157. EN 1062-3:1998 E, «Paints and varnishes- Coating materials and coating systems for exterior masonry and concrete- Part 3: Determination and classification of liquid-water transmission rate (permeability)»
158. ASTM D 907, «Standard terminology of adhesives»
159. ISO 2409:1992E, «Paints and varnishes- Cross cut test»
160. BS EN 24624:1993/ BS EN ISO 4624:2003, «Paints and varnishes- Pull off test for adhesion».
161. ISO 6860:1984E, «Paints and varnishes- Bend test (conical mandrel)»
162. EN ISO 1514:2004, «Paints and varnishes-Standard panels for testing»
- 163 . N. Κουλουμπή, «Ηλεκτροχημεία», Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2005
164. N. Κουλουμπή, Α. Καραντώνης, «Προσδιορισμός της μορφής και της ταχύτητας διάβρωσης μετάλλων με τη μέθοδο ανάλυσης ηλεκτροχημικού θορύβου», Σημειώσεις Ασκήσεων Εργαστηρίου για το μάθημα «Φθορά και Προστασία Υλικών», Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2009
165. Ι.Α. Μουμτζής, Δ.Π. Σαζού, «Ηλεκτροχημεία», Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη 1992.
166. ASTM G59 - 97(2009) «Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements», ASTM, Vol. 03.02.
- 167 . Α. Καραντώνης, «Μελέτη μίας αντιστρεπτής ηλεκτροχημικής αντίδρασης με την τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας»
- 168 . G.Compton, C.E.Banks, «Understanding Voltametry», 2nd ed., Imperial College Press, 2011
169. Y.Feng, S.Chen,W.Guo,Y.Zhang,G.Liu, «Inhibition of iron corrosion, by 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and 5,10,15,20 - tetra-(4—chlorophenyl)porphyrin adlayers in 0,5 H2SO4 solutions», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 602, 2007
170. Ε. Ντάφλου, Α. Καραντώνης, Γ. Μπατής, «Μελέτη της προσρόφησης οργανικών αναστολέων διάβρωσης σε μεταλλικές επιφάνειες» 1ο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, Αθήνα, 2008
-

-
171. Μ.Κουή, «Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με φασματοόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ, *Scanning Electron Microscope with energy dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDAX)*», σημειώσεις εργαστηριακής άσκησης, ΕΜΠ, 2009
172. K.M.Sellers, « *Analysis via SEM/EDS*», *Technical spotlight*, Trace Laboratories East
173. Εγχειρίδιο «*Element mapping, Genesis map/line-Users manual*»
174. F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenee, «*Inhibition of acidic corrosion of mild steel by 3.5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole*», *Applied Surface Science*, 161 (2000)
175. O.Olivares-Xometl, N.V. Likhonova, M.A.Dominnguez-Aguilar, J.M.Hallen, L.S.Zamudio, E.Arce, « *Surface analysis of inhibitor films formed by imidazolines and amides on mild steel in an acidic environment*», *Applied Surface Science*, 252, 2006
176. K. Aramaki, H. Nishihara, «*AC impedance studies on relationship between adsorption behaviour of polar organic compounds and anodically polarized nickel and the HSAB principle*», *J.Electrochem.Soc. Electrochemical Science and Technology*, Vol. 134, No.5 , 1987
177. L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, « *The inhibition action of 3, 6-bis (2-methoxyphenyl)-1, 2-dihydro-1, 2, 4, 5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media*», *Corrosion Science* 42, 2000
- 178 . A.Lasia, «*Aspects of Electrochemistry- Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications*», No 32, ed. B.E Conway, J.O Bockris, R.E White, Kluwer Publishers, N.Y 2002
179. K. Aramaki, M. Hagiwara, H. Nishihara, «*Adsorption and corrosion inhibition effect of anion plus an organic cation on iron in 1M HClO4 and the HSAB principle*», *J.Electrochem.Soc. Electrochemical Science and Technology*, Vol. 134, No.8 , 1987
- 180 . R.McCuen, P.Albert, "Composite modeling of atmospheric corrosion penetration data", *Application of accelerated corrosion tests to service life prediction of materials*, ASTM STP1194, Philadelphia 1994.
- 181 . R.Baboian, "Corrosion tests and standards, application and interpretation", 2nd ed., ASTM, 2005
- 182 . J.L.Alamila, M.A.Espinosa-Medina, "Modelling steel corrosion in soil environment", *Corrosion Science*, Vol.5, Issue 11, 2009
- 183 . J.O.M Bockris, "Spectroscopic observations on the nature of passivity", *Corrosion Science*, Vol.29.No2, 1989
184. Ε.Ρακαντά, "Διερεύνηση της χρήσης ειδικών προσθέτων για την προστασία οπλισμού στο σκυρόδεμα", Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2010
- 185 . F. Wombacher, U. Maeder, B. Marazzani «*Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors*» *Cem & Concrete Composites*, 26, 2004.
- 186 . Ε.Ντάφλου, Ε.Ρακαντά, Γ.Μπατής, " Αντιδιαβρωτικές μέθοδοι προστασίας του εκτεθειμένου στην ατμόσφαιρα δομικού χάλυβα με τη χρήση επιστρωμάτων που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης", 15^ο Συνέδριο Σκυροδέματος, Αλεξανδρουπολη, 2006
-