



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας III : Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών

**ΥΒΡΙΔΙΚΕΣ ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ΜΕ
ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΑ ΣΤΑ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ANNA-MARIA A. ΡΟΥΤΣΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2013, ΑΘΗΝΑ

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Υβριδικές ανόργανες προστατευτικές επιστρώσεις με νανοδοχεία στα δομικά υλικά.» εκπονήθηκε σε συνεργασία της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Τομέας ΙΙΙ και του εργαστηρίου Sol – Gel του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στο να πραγματοποιηθεί η παρούσα εργασία, ξεκινώντας από τον επιβλέποντα Καθηγητή Κ. Α. Χαριτίδη. Τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την εκπόνηση της μελέτης, τη δυνατότητα συνεργασίας με το εργαστήριο του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», καθώς και για την πολύτιμη στήριξη και καθοδήγηση του καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Οφείλω ένα ευχαριστώ στον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και Συνεργαζόμενο Ερευνητή του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» κ. Ι. Καρτσωνάκη για τη συνεργασία που είχαμε, την ανεκτίμητη βοήθειά του και την στήριξη του σε όλα τα στάδια της διεξαγωγής της διπλωματικής εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον υποψήφιο διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Ηλία Κούμουλο για την βοήθειά τους και τις πολύτιμες συμβουλές τους καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο του εργαστηρίου Sol-Gel στο ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» Ερευνητή Α' κ. Γ. Κόρδα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και όσους με στήριξαν το διάστημα που πραγματοποιούσα την παρούσα διπλωματική εργασία.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη συστημάτων προστασίας του κράματος του εν θερμώ γαλβανισμένου χάλυβα (Hot-Dip-Galvanized steel, HDG steel). Το κράμα αυτό είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα είδη χάλυβα στη βιομηχανία και αλλού, καθώς συνδυάζει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες και καλή αντοχή στη διάβρωση. Ωστόσο, το ετήσιο άμεσο κόστος της διάβρωσης του σε όλο τον κόσμο είναι \$ 2,2 τρισεκατομμύρια δολάρια και θα μπορούσε να εξαλειφθεί εάν εφαρμοζόντουσαν οι κατάλληλες μέθοδοι για την προστασία από τη διάβρωση. Σε αυτή τη μελέτη διερευνήθηκε η αντιδιαβρωτική ικανότητα ενός υβριδικού οργανικού-ανόργανου συστήματος προστασίας βασιζόμενο σε μία εποξειδική ρητίνη, σε οργανικώς τροποποιημένες πυριτικές ενώσεις, καθώς και σε νανοδοχεία οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης 5-ATDT. Για λόγους σύγκρισης μελετήθηκαν ακόμη συστήματα επίστρωσης με ενσωμάτωση άδειων νανοδοχείων CeO_2 , με ενσωμάτωση αναστολέα διάβρωσης σε ελεύθερη μορφή, και τέλος, συστήματα επίστρωσης που δεν περιείχαν πρόσθετα (νανοδοχεία, αναστολέα διάβρωσης). Όλες οι επιστρώσεις εναποτέθηκαν με την τεχνική της εμβάπτισης (dip coating). Οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του αναστολέα ερευνήθηκε αρχικά ώστε να εντοπιστεί ο αποδοτικότερος από αυτούς που προτείνονται βιβλιογραφικά. Η έκταση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των συντεθειμένων επιστρώσεων εξετάστηκε ηλεκτροχημικά χρησιμοποιώντας EIS. Στα ίδια δείγματα, η σύσταση και η δομή μελετήθηκαν με EDX και SEM. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι οι καταλληλότεροι αναστολείς για το κράμα του HDG steel είναι οι ενώσεις του δημητρίου και η 5-αμινο-1,3,4-θειοδιαζολ-2-θειόλη. Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι η επίστρωση που περιέχει τον αναστολέα διάβρωσης σε ελεύθερη μορφή (Coat-inhibitor) παρείχε την καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία στο υπόστρωμα ακόμη και μετά από 192 ώρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον ενώ η επίστρωση με τα άδεια νανοδοχεία παρουσίασε την χειρότερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά πιθανώς λόγω των ρωγμών που προκαλούν τα συσσωματώματα των νανοδοχείων.

Abstract

The present thesis studies the development of inorganic-organic hybrid coatings by sol-gel process, aiming at the corrosion protection of hot-dipped galvanized steel (HDG steel). This alloy is one of the most widely used types of steel in the field of industry due to its excellent mechanical properties and good corrosion resistance. However, new corrosion protection methods should be investigate as the annual direct cost of HDG steel corrosion worldwide is \$ 2.2 trillion U.S. dollars. The present work aims at producing and assessing the corrosion protection conferred to HDG steel by hybrid organic-inorganic coatings based on an epoxy resin, organic modified silicates and CeO₂ nanocontainers loaded with the corrosion inhibitor 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (5-ATDT). Furthermore, the anticorrosion properties of coatings including empty nanocontainers, coatings including corrosion inhibitors and coatings without additives (nanocontainers or corrosion inhibitors) were also investigated, for comparison reasons. All the coatings were deposited via the dip-coating process. Extent of the anti-corrosion protection of the formed coatings was examined electrochemically using EIS. In the same samples, the composition and structure were investigated by EDX and SEM. The results reveal that the coating including corrosion inhibitor in a free form (Coat-inhibitor) provides the best corrosion protection to the HDG steel substrate even after 192 hours of exposure to aggressive environment.

Περιεχόμενα

1. ΔΙΑΒΡΩΣΗ	10
1.1 ΟΡΙΣΜΟΣ	10
1.2 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ	10
1.3 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΝΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΣΕ ΕΝΑ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	12
1.4 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	12
1.5 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	14
1.5.1 Ηλεκτροχημική η υγρή διάβρωση.....	14
1.5.2 Ξηρή διάβρωση	16
1.6 ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	16
1.7 ΜΟΡΦΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	18
1.7.1 Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση (Uniform or General Corrosion).....	18
1.7.2 Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting corrosion)	18
1.7.3 Διάβρωση σε σχισμές (Crevice Corrosion)	19
1.7.4 Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση (Galvanic or two metal corrosion).....	19
1.7.5 Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular corrosion)	19
1.7.6 Εκλεκτική προσβολή (Selective attack)	20
1.7.8 Σπηλαιώδης διάβρωση (Cavitation Corrosion)	20
1.7.9 Διάβρωση από τριβή (Fetting Corrosion).....	20
1.7.10 Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking).....	20
1.7.11 Βλάβη από υδρογόνο (Hydrogen damage).....	20
1.7.12 Θερμογαλβανική διάβρωση (thermogalvanic corrosion)	20
1.7.13 Διάβρωση κόπωσης (Corrosion fatigue)	20
1.7.14 Βιολογική διάβρωση (Biological corrosion)	21
1.7.15 Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής (Stray Current Corrosion).....	21
1.7.16 Διάβρωση μετάλλων στην ατμόσφαιρα	21
1.7.17 Διάβρωση μετάλλων σε περιβάλλον χλωριόντων	22
1.8 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	23
1.8.1 Τροποποιήσεις του μετάλλου	24
1.8.2 Τροποποιήσεις του περιβάλλοντος.....	24
1.8.3 Τροποποιήσεις του ηλεκτροδιακού δυναμικού μετάλλου- περιβάλλοντος.....	24
1.8.3.3 Χρήση επιστρωμάτων	26

Βιβλιογραφία 1 ^ο κεφαλαίου.	26
2. Ο ΣΙΔΗΡΟΣ (Fe) ΚΑΙ ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ.....	30
2.1. Ο σίδηρος (Fe).....	30
2.2. Κράματα σιδήρου.....	31
2.3. Το διμερές σύστημα Fe-C.	32
2.4. Χάλυβες.....	33
2.5. Γαλβανισμένος Χάλυβας / Hot dip galvanized steel (HDG steel).	34
2.5.1. Η διεργασία παραγωγής HDG steel.	35
2.5.2. Το επίχρισμα Ψευδαργύρου.	36
2.6. Η διάβρωση του χάλυβα.....	38
2.7. Η διάβρωση του HDG steel.....	39
2.8. Βιβλιογραφία 2 ^ο Κεφαλαίου.	41
3. ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	44
3.1. Ορισμός.....	44
3.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	45
3.2.1 Ανοδικοί αναστολείς.....	45
3.2.2 Καθοδικοί αναστολείς.....	46
3.2.3 Μικτοί αναστολείς.....	46
3.2.4 Διαχεόμενοι αναστολείς διάβρωσης.....	47
3.2.5 Αναστολείς ρόφησης.....	48
3.2.6 Αναστολείς παθητικοποίησης.....	48
3.2.7 Αναστολείς κατακρήμνισης.....	49
3.2.8 Αναστολείς απομάκρυνσης του οξειδωτικού.....	49
3.2.9 Μίγματα αναστολέων.....	49
3.3. Βιβλιογραφία 3 ^ο κεφαλαίου.	49
4. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΛΥΜΑΤΟΣ-ΠΗΚΤΗΣ (SOL-GEL).	53
4.1. Γνωριμία με τη μέθοδο.....	53
4.2. Sol-Gel επιστρώσεις ως μέσο αντιδιαβρωτικής προστασίας.....	54
4.3. Κατηγορίες sol - gel επιστρώσεων για αντιδιαβρωτική προστασία.	55
4.3.1. Ανόργανες sol - gel επιστρώσεις για αντιδιαβρωτική προστασία.....	55
4.3.2. Υβριδικές sol - gel επιστρώσεις για αντιδιαβρωτική προστασία.....	55

4.3.3.	Νανοδομημένες sol - gel επιστρώσεις και επιστρώσεις με αναστολείς διάβρωσης για αντιδιαβρωτική προστασία.....	56
4.4.	Τεχνικές εναπόθεσης sol - gel επιστρώσεων.....	56
4.4.1.	Εισαγωγή.....	56
4.4.2.	Η τεχνική εναπόθεσης με εμβάπτιση (dip coating).....	56
4.	Βιβλιογραφία 4 ^{ου} κεφαλαίου.....	57
5.	Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	60
5.1.	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	60
5.1.1.	Εισαγωγή.....	60
5.1.2.	Αρχή λειτουργίας.....	60
5.2.	Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT – IR).....	61
5.2.1.	Εισαγωγή.....	61
5.2.2.	Περιγραφή φασματόμετρου FT – IR.....	61
5.2.3.	Ερμηνεία φασμάτων υπερύθρου.....	62
5.3.	Φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS).....	62
5.3.1.	Εισαγωγή.....	62
5.3.2.	Αρχή της μεθόδου.....	62
5.4.	Κυκλική Ποτενσιοδυναμική Πόλωση (Cyclic Potentiodynamic Polarization).....	65
5.5.	Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit potential).....	66
5.6.	Φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτινών X (X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS).	66
5.7.	Βιβλιογραφία 5 ^{ου} κεφαλαίου.....	68
6.	Μελέτη αντιδιαβρωτικής αποδοτικότητας των αναστολέων.....	71
6.1.	Εισαγωγή.....	71
6.2.	Πειραματική διαδικασία.....	71
6.3.	Μελέτη της αντιδιαβρωτικής αποδοτικότητας των υπό εξέταση αναστολέων διάβρωσης 73	
6.3.2.	Μελέτη της αναστολής διάβρωσης με φασματοσκοπία υπέρυθρου FT – IR.....	74
6.3.3.	Φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης EIS.....	76
6.3.4.	Μελέτη της αντιδιαβρωτικής προστασίας με φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτινών X (X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS).	78
6.3.5.	Μελέτη της ανασταλτικής δράσης των εξεταζόμενων ουσιών μέσω Κυκλικής Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης (Cyclic Potentiodynamic Polarization) και Δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit potential).....	82

6.3.5. Μελέτη με SEM/EDX ανάλυση	83
.....	85
Βιβλιογραφία 6 ^{ου} Κεφαλαίου	90
7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	93
7.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ	93
7.1.1 Αντιδραστήρια και υλικά.	93
7.1.2 Δημιουργία νανοδοχείων.....	93
7.1.3 Πολυμερισμός Γαλακτώματος.	95
7.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ	96
7.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	96
7.2.2 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ	98
7.2.3 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού κατά Fourier.....	99
7.2.4. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) - Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA)	100
7.3. ΜΕΛΕΤΕΣ ΠΛΗΡΩΣΗΣ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΕ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ	101
Κεφάλαιο 8	106
ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΓΑΛΒΑΝΙΣΜΕΝΟΥ ΧΑΛΥΒΑ	106
8.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ.....	106
8.1.1. Αντιδραστήρια και υλικά.	106
8.1.2. Σύνθεση Επιστρωμάτων.....	107
8.1.3. Διεργασία Εμβάπτισης.	107
8.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ	107
8.2.1. Μορφολογία Επιστρωμάτων.	108
8.2.2. Αντιδιαβρωτική Δοκιμασία	113
9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	116
10. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ	117

ΚΕΦΑΛΑΙΟ
ΠΡΩΤΟ
ΔΙΑΒΡΩΣΗ

1. ΔΙΑΒΡΩΣΗ

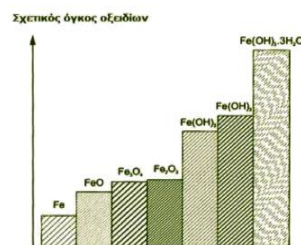
1.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Στον όρο “διάβρωση” αποδίδονται διάφοροι ορισμοί:

- «Η αντίδραση ενός στερεού με το περιβάλλον του», σύμφωνα με την έκφραση της Επιστήμης της Διάβρωσης (Corrosion Science).
- «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), σύμφωνα με την έκφραση της Μηχανικής της Διάβρωσης (Corrosion Engineering): [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 με τα χαρακτηριστικά της ταχύτητας και της φθοράς της διαβρωτικής δράσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι:

- Ως επιφάνεια που διαβρώνεται δεν εννοείται μόνο η γεωμετρική επιφάνεια, αλλά η πραγματική επιφάνεια (συμπεριλαμβανομένων και των επιφανειακών ανωμαλιών, πόροι, ενεργά κέντρα και οι ενεργοί δρόμοι από αταξίες δομής).
- Μόνο αυτή η επιφάνεια είναι έδρα των φαινομένων της διάβρωσης και όχι όλη η μάζα του σώματος.
- 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].



Σχήμα 1. Σχετικός όγκος οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια διαβρωμένου υλικού.

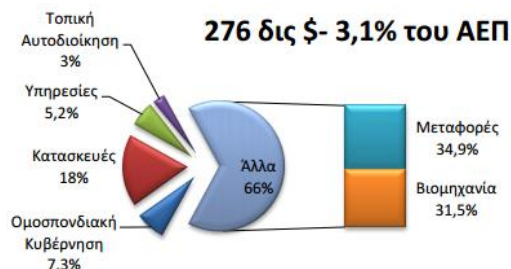
1.2 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ

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 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 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 ο [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. 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 αλλά και οι υπηρεσίες ερευνών για την



Σχήμα 2. Άμεσα κόστη διάβρωσης στις ΗΠΑ το 2002 [8]

αποτελεσματικότερη αντιμετώπισή της. Εξετάστηκαν όλες οι γνωστές μέθοδοι ελέγχου της διάβρωσης (π.χ. τα προστατευτικά επιστρώματα, τα ανθεκτικά στη διάβρωση μέταλλα και τα κράματά τους, τους αναστολείς διάβρωσης, τα πολυμερή κ.α. ως και η έρευνα για τον περιορισμό της και τέλος η 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 2). [6, 7]. Το κόστος της διάβρωσης αυξάνεται διαχρονικά από διάφορες αιτίες όπως [1]:

- την απώλεια παραγωγής από τα διαβρωμένα τμήματα πριν τη συντήρησή 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]

1.3 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,πλατίνα). Η συμπεριφορά αυτή είναι αποτέλεσμα της θερμοδυναμικής σταθερότητας των μετάλλων 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.
- 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. Μερικά μέταλλα που εμφανίζουν αυτή τη συμπεριφορά είναι ο σίδηρος, το χρώμιο, το τιτάνιο, το νικέλιο και κράματα τους [10].

1.4 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 2ονόμο της θερμοδυναμικής, προς αυθόρμητη ενεργειακή υποβάθμιση, με σχηματισμό των αρχικών ενεργειακά χαμηλής στάθμης μορφών τους [1, 11, 12]. Θερμοδυναμικά η αυθόρμητη μετατροπή 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 :

$$\Delta G_{\text{ολ}} \leq 0$$

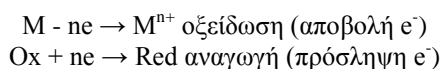
Οι αντιδράσεις που εμφανίζονται κατά τη διάβρωση είναι

ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, δηλαδή εμπιέχουν μεταφορά φορτίου στη

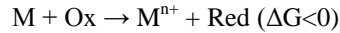
Πίνακας 1.Πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία, ΔG^0 , ορισμένων οξειδίων / mole οξειδίου στους 300o K[1]

	KJmol ⁻¹ οξειδίου
Ag ₂ O	-10,8
Cu ₂ O	-145
PbO	-188
NiO	-215
FeO	-255 (στους 227oC)
ZnO	-319
MgO	-570
SiO ₂ (χαλαζίας)	-824
Cr ₂ O ₃	-986
Al ₂ O ₃	-1578

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 Ox σύμφωνα με τα ακόλουθα:

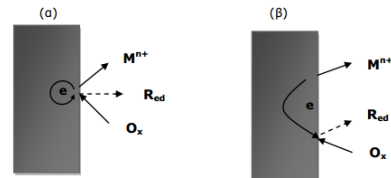


Συνολικά:



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, 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].

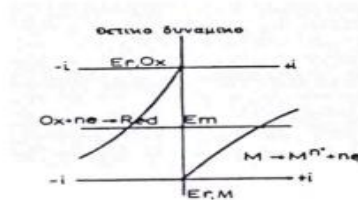
- Η ομοιόμορφη διάβρωση (μοντέλο υπομακροκελιών) εμφανίζεται σε καθαρά μέταλλα και αμαγάλματα όταν οι ταυτόχρονα εμφανιζόμενες ανοδικές και καθοδικές δράσεις κατανέμονται τυχαία πάνω στο σύνολο της μεταλλικής επιφάνειας κατά το φαινόμενο της διάβρωσης, οπότε οι ανοδικές και οι καθοδικές επιφάνειες είναι ίσες (σχ. 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. 3β).



Σχήμα 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, ετερογενειών), βυθιστεί σε έναν ηλεκτρολύτη οποιασδήποτε φύσης δημιουργούνται εσωτερικά (μέσα στο μέταλλο) 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.
- Θεωρία των μικτών δυναμικών: Αναγκαία και ικανή συνθήκη για την εμφάνιση της διάβρωσης είναι το να συμβαίνουν ταυτόχρονα στην διεπιφάνεια μέταλλου-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), σχετικά πιο θετική από το δυναμικό ισορροπίας της δράσης της οξειδωσης, και σχετικά πιο αρνητική από το δυναμικό ισορροπίας της δράσης της αναγωγής (Σχ. 4).

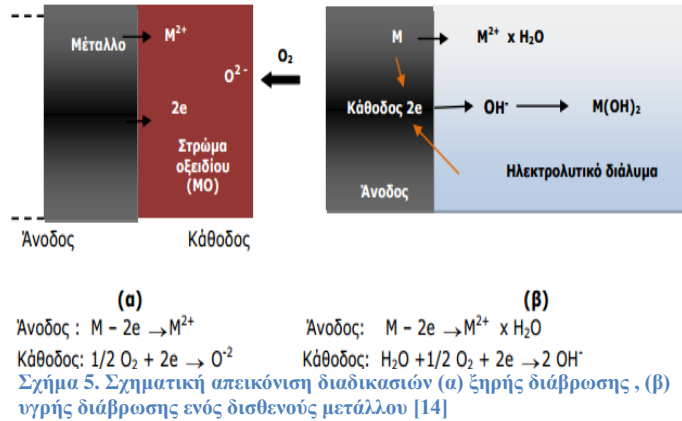


Σχήμα 4. Σχετική θέση ηλεκτροδιακών δυναμικών ισορροπίας σε συνθήκες διάβρωσης [1]

1.5 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 (Σχ. 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 συνηθέστερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες(Σχ.5α).

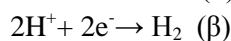
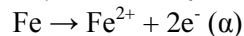


1.5.1 Ηλεκτροχημική η υγρή διάβρωση

Ο όρος «υγρή» περιλαμβάνει όλες τις δράσεις στο μηχανισμό των οποίων υπεισέρχεται υγρό περιβάλλον (π.χ υγρασία, υδατικά διαλύματα, έδαφος). Στην απλούστερη περίπτωση οι ηλεκτροχημικές δράσεις (ανοδική-οξείδωση 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 , του ηλεκτροδίου 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 $i_{ox} = -i_{red}$. Παράδειγμα η συμπεριφορά του σιδήρου σε ένα διάλυμα αραιού υδροχλωρικού οξέος. Σύμφωνα με την θεωρία των μικτών δυναμικών θα λάβουν χώρα οι δράσεις:



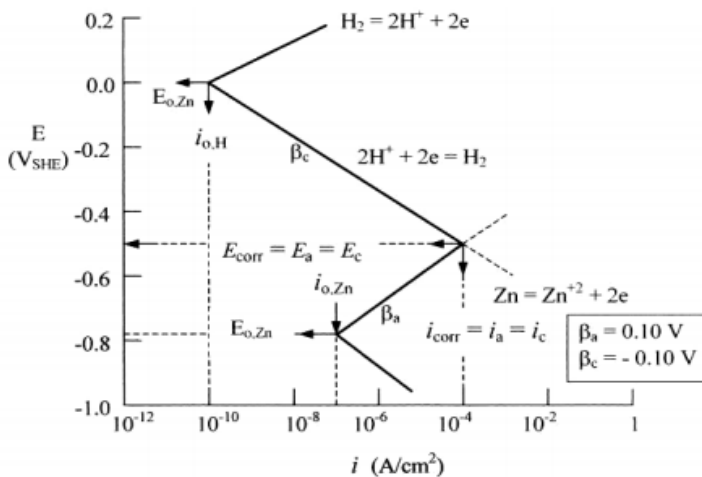
Κάνουμε την παραδοχή ότι οι δύο δράσεις δεν είναι ανταγωνιστικές και ότι η ταχύτητα τους ελέγχεται από μεταφορά φορτίου. Τότε ισχύει η εξίσωση Butler-Volmer για κάθε μια από τις δύο δράσεις:

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

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

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 $\eta_{Fe} = E - E_{r,Fe}$, $\eta_H = E - E_{r,H}$.



Σχήμα 6. Σχηματική παράσταση της ηλεκτροδιακής κινητικής συμπεριφοράς Zn σε διάλυμα HCl [16].

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].

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:

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

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

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

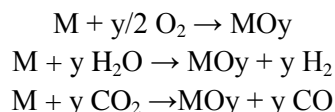
Και από τις σχέσεις (1.6,1.7,1.8) προκύπτει τελικά :

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

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

1.5.2 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:

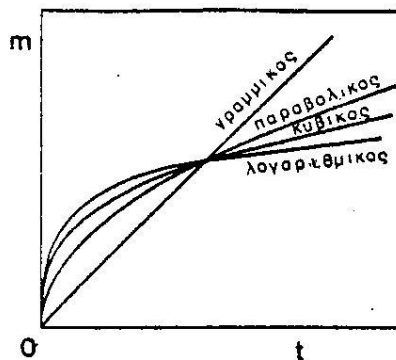


Το στρώμα του οξειδίου μπορεί να είναι προστατευτικό ή μη. Στα περισσότερα συστήματα τα στερεά προϊόντα διάβρωσης (π.χ. μεταλλικά οξείδια) φτιάχνουν είτε ένα λεπτό στρώμα (φίλμ), είτε ένα φλοιό ή απλώς μια επιφανειακή αμαύρωση. Αν το στρώμα του οξειδίου είναι προστατευτικό, η ταχύτητα διάβρωσης θα ελαττωθεί σε βαθμό που εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα του στρώματος να δρα σαν φράγμα συνέχισης της ανοδικής δράσης. 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].

1.6 ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Σημαντική παράμετρος των μετάλλων από **Διάγραμμα 1 Νόμοι της ταχύτητας οξείδωσης**[1]

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 κυριότεροι 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. 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 [1].



Έχει καθιερωθεί η ταχύτητα διάβρωσης (corrosion rate) να εκφράζεται σε milli-inch/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 προσδιοριστεί με γραμμική πόλωση και άλλες ηλεκτροχημικές τεχνικές εκφράζονται ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος και μπορούν να μετατραπούν σε ταχύτητες διείδυσης με την εξής σχέση που βασίζεται στο νόμο του Faraday:

Ο πίνακας 2 που δείχνει τη σύγκριση των τιμών

mpy με αντίστοιχες στο μετρικό σύστημα, έχει βασιστεί σε τυπικά σιδηρονικελιούχα κράματα. Για πιο ακριβά 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]:

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
Άρκετά καλή	20-50	0,5-1
Ασήμαντη	50-200	1-5
Ανεπιθύμητη	200+	5+

Πίνακας 2. Σύγκριση mpy με αντίστοιχες μετρικές εκφράσεις [1]

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

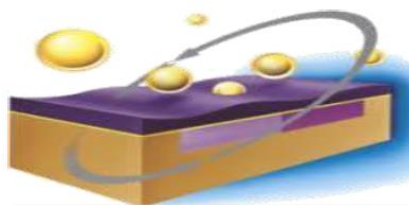
$$K=A \exp (-\Delta G\#) / RT \quad (1.11)$$
- Όπου $\Delta G\#$ = ενέργεια ενεργοποίησης, A= παράγοντας συχνότητας, R=σταθερά αερίων, T= θερμοκρασία. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της διάβρωσης εξαρτάται από την επίδραση της στους παράγοντες που επηρεάζουν την διαβρωτική δράση (π.χ διαλυτότητα, διάχυση οξυγόνου).
- **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.
- **Συγκέντρωση:** Η επίδραση της συγκέντρωσης του διαβρωτικού συστατικού εξαρτάται από τον συνδυασμό μέταλλου-περιβάλλοντος.
- **Ταχύτητα κίνησης του διαβρωτικού περιβάλλοντος:**
- **Πολυπλοκότητα του περιβάλλοντος:**
- **Επαφή ανόμοιων μετάλλων.**
- **Ραδιενέργεια:** η έκθεση μετάλλου ή κράματος σε ραδιενέργεια .
- **Ηχητική ενέργεια:** οι μεγάλες εντάσεις αυξάνουν ελάχιστα την ταχύτητα διάβρωσης.
- **Ύπαρξη τριεπιφανείας:** Η ύπαρξη τριεπιφανείας συνεπάγεται την εμφάνιση έντονης και εντοπισμένης διάβρωσης.
- **Ανομοιογένεια της επιφάνειας:** Η ανομοιογένεια της επιφάνειας συνεπάγεται αύξηση της διάβρωσης λόγω δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων .
- **Πλαστικές παραμορφώσεις:** από μηχανικές η θερμικές κατεργασίες οδηγούν στη δημιουργία, σημείων περισσότερο ανοδικών τοπικών γαλβανικών στοιχείων.
- **Μηχανικές τάσεις:** επιταχύνουν την διάβρωση της κατασκευής.

1.7 ΜΟΡΦΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

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

1.7.1 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. 7). Το φαινόμενο της διάβρωσης εμφανίζεται συνήθως όταν το μέταλλο είναι

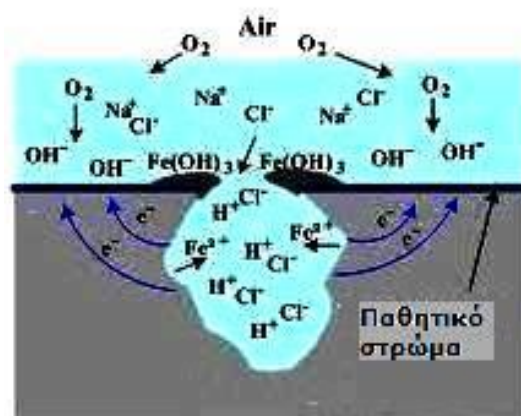


Σχήμα 7 Σχηματική αναπαράσταση ομοιόμορφης διάβρωσης [19]

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.

1.7.2 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. 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.8).



Σχήμα 8 Σχηματική αναπαράσταση διάβρωσης με βελονισμούς [20]

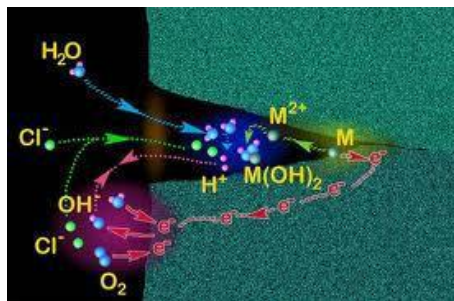
Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι ένα από τα πιο καταστρεπτικά είδη..

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.

Εμφανίζεται επίσης κάτω από σταγόνες νερού, κάτω από ακαθαρσίες,ετερογένειες του μετάλλου, σε χώρους που επιτρέπουν συγκέντρωση ξένων σωμάτων.Ευπαθή μέταλλα στο είδος αυτό της διάβρωσης είναι τα προστατευόμενα με λεπτά στρώματα οξειδίων μέταλλα όπως χαλκός, ανοξείδωτος χάλυβας, αλουμίνιο, τιτάνιο, μαγνήσιο.

1.7.3 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, κάτω από επιφανειακές αποθέσεις και χρώματα που έχουν υποστεί μερική

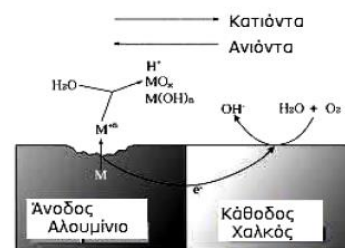


Σχήμα 9 Σχηματική αναπαράσταση διάβρωσης σε σχισμές [21]

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 κ.λ.π.

1.7.4 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).

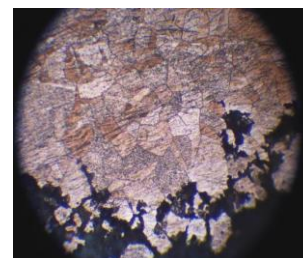


Σχήμα 10 . Σχηματική αναπαράσταση γαλβανικής διάβρωσης

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.

1.7.5 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. (Σχ.11), 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[22].

Σχήμα 11. Περικρυσταλλική διάβρωση δείγματος σωλήνων εισαγωγής ατμού κόαματος Cu-Ni όπως

1.7.6 Εκλεκτική προσβολή (Selective attack)

Η εκλεκτική προσβολή εμφανίζεται μόνο σε κράματα που δύο ή περισσότερα μέταλλα συνθέτουν στερεό διάλυμα. Συνηθέστερη περίπτωση εκλεκτικής προσβολής είναι η αποψευδαργύρωση του ορείχαλκου. Εμφανίζεται ως ομοιόμορφη (σε στρώσεις) ή ως εντοπισμένη.



Σχήμα 12 Αποψευδαργύρωση του ορείχαλκου σε δείγμα σωλήνα εναλλάκτη [24]

1.7.8 Σπηλαιώδης διάβρωση (Cavitation Corrosion)

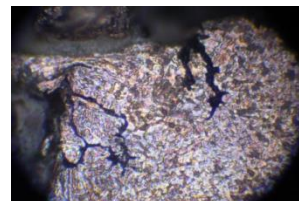
Η σπηλαιώδης διάβρωση αποτελεί ειδική μορφή διάβρωσης εκτριβής. Οφείλεται στο σχηματισμό φυσαλίδων ατμού, μέσα σ' ένα ρευστό που κινείται με μεγάλη ταχύτητα, που σπάνε κοντά στη μεταλλική επιφάνεια προκαλώντας κύματα σύγκρουσης με αυτήν ή το προστατευτικό της οξειδίου.

1.7.9 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 διάβρωση από τριβή εμφανίζεται κυρίως σε έκθεση στην ατμόσφαιρα παρά σε υδατικά διαλύματα.

1.7.10 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. [26]



Σχήμα 13. Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση δείγματος σωλήνων εισαγωγής ατμού κράματος Cu-Ni όπως φαίνεται στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο [23]

1.7.11 Βλάβη από υδρογόνο (Hydrogen damage)

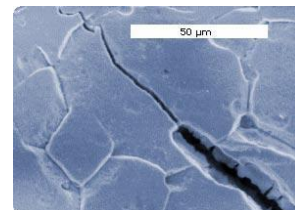
Η βλάβη από υδρογόνο είναι η ρηγματώση του υλικού από τη ρόφιση υδρογόνου από το μέταλλο χωρίς να υπάρχει δράση διάβρωσης στην επιφάνεια. Ενώ στην κανονική διάβρωση η αποσάθρωση συμβαίνει στην άνοδο, στην βλάβη από υδρογόνο η αποσάθρωση συμβαίνει στην κάθοδο όπου εκλύεται υδρογόνο. Απαντάται σε διυλιστήρια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

1.7.12 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.

1.7.13 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

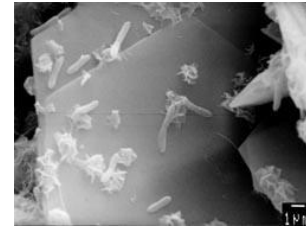


Σχήμα 14. Διάβρωση κόπωσης σε ανοξειδωτο χάλυβα [27]

χωριστά.

1.7.14 Βιολογική διάβρωση (Biological corrosion)

Ορίζεται ως η διάβρωση που ξεκινά ή επιταχύνεται από την παρουσία μικροοργανισμών (Σχ.16). 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



Σχήμα 15. Βακτηριδιακή διάβρωση στην επιφάνεια χάλυβα εκτεθειμένου σε θαλάσσιο περιβάλλον[28]

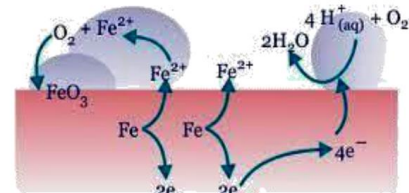
εξογκωμάτων.

1.7.15 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.

1.7.16 Διάβρωση μετάλλων στην ατμόσφαιρα

Η διαδικασία της ατμοσφαιρικής 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



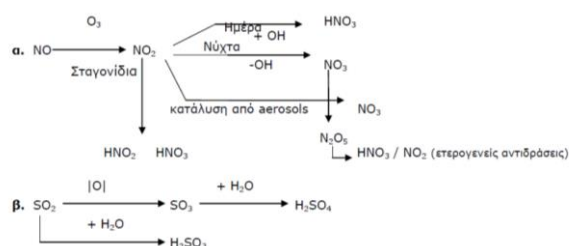
Σχήμα 16. Σχηματική αναπαράσταση της ατμοσφαιρικής διάβρωσης χάλυβα[31]

προκαλείται από την αντίδραση του υλικού αυτού με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται(σχ.17). 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.

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), οξείδια του αζώτου (NO, NO₂, N₂O), υδρόθειο (H₂S), αμμωνία (NH₃), υδροχλώριο (HCl), υδροφθόριο (HF) κλπ, καθώς και διάφοροι διαλύτες και υδρογονάνθρακες που εξατμίζονται λόγω πτητικότητας, όπως αλκάνια, αλκένια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες με σχετικά απλή δομή.

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.

Το χλώριο ως αέριο είναι ισχυρά τοξικό. Στην ατμόσφαιρα όμως βρίσκεται στην ιοντική του μορφή. Η συγκέντρωση των χλωριδίων (Cl^- , C^{12} , HCl) στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται στα 0,5-5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. 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 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [34].

1.7.17 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].

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

Πίνακας 3. Επίδραση των αλάτων του θαλασσινού νερού στη διάβρωση του χάλυβα 1321

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 (πίν. 4) και η περιεκτικότητά του σε χλωριόντα (chlorinity· εκφράζει το σύνολο των αλογόνων του νερού). Από το πλήθος των οργανικών και ανόργανων μορίων που περιέχει, ορισμένα επηρεάζουν σημαντικά

τόσο το μηχανισμό 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]. Σημαντικότεροι παράγοντες σε σχέση με τη διάβρωση είναι το περιεχόμενο σε οξυγόνο, η ταχύτητα, η θερμοκρασία και οι βιολογικοί οργανισμοί [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 5 φαίνεται η συγκέντρωση κορεσμού του οξυγόνου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία και την αλμυρότητα[37].

ΘΕΡΜΟΚΡΑ ΣΙΑ (°C)	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

Μέταλλο	30,5 cm s-1	122 cm s-1	823 cm s-1
	(1 ft s-1)+	(4 ft 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

Πίνακας 5 . Διάβρωση μετάλλων από θαλασσίνο νερό κινούμενο

Πίνακας 4 . Συγκέντρωση κορεσμού του οξυγόνου σε ισορροπία σε συνάρτηση με την θερμοκρασία και την αλμυρότητα.

Από την International Nickel Co., δίνεται ένας πίνακας της ταχύτητας διάβρωσης διαφόρων μετάλλων από θαλασσίνο νερό με διάφορες ταχύτητες κίνησης (πιν. 6). Φαίνεται στον πίνακα ότι η αύξηση της ταχύτητας θαλασσινού νερού μέχρι τα 120cm.s-1 έχει μικρή επίδραση στην διάβρωση ενώ η αύξηση στα 820cms-1 έχει καταστρεπτική επίδραση για μία σειρά υλικών[1].

Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι αν χρησιμοποιηθούν χρώματα θα μειωθεί σημαντικά η επίδραση της ταχύτητας του νερού και της ρύπανσης[1].

1.8 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, και το χαμηλό του κόστος, χρησιμοποιείται κατά κόρο στις κατασκευές. Όμως η επιδεκτικότητά του στη διάβρωση παρουσία 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

1.8.1 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].

1.8.2 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 .
- Απομάκρυνση των οξέων με εξουδετέρωση π.χ του HCl με προσθήκη Ca(OH₂).
- Απομάκρυνση των αλάτων με ιοντοεναλλαγή.
- Απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων από το νερό ή τον αέρα με φιλτράρισμα .
- Ελάττωση της ταχύτητας εκτός γενικά από τα παθητικά μέταλλα.
- Χρήση αναστολέων.

1.8.3 Τροποποιήσεις του ηλεκτροδιακού δυναμικού μετάλλου- περιβάλλοντος

Κυριότερες μέθοδοι της κατηγορίας αυτής είναι:

1.8.3.1 Καθοδική προστασία

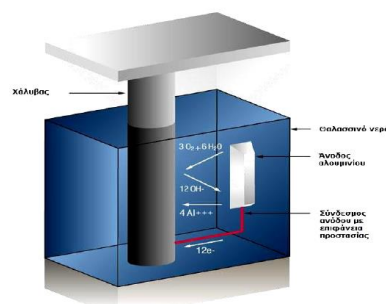
Η καθοδική προστασία είναι μια μέθοδος που μπορεί να εφαρμοστεί όπου συμβαίνει ηλεκτροχημική διάβρωση, όπου μπορεί να την εμποδίσει ολοκληρωτικά ή να την διατηρήσει σε γνωστό και αποδεκτό επίπεδο. Αυτό επιτυγχάνεται με μείωση της ταχύτητας της διάβρωσης έως και το μηδενισμό της με την παροχή ηλεκτρονίων στο μέταλλο. Το δυναμικό του μετάλλου μετατοπίζεται σε πιο αρνητικές τιμές, ώστε να αποτελέσει την κάθοδο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού. 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.19).

Η μέθοδος καθοδικής προστασίας με θυσιαζόμενες ανόδους παρουσιάζει το πλεονέκτημα της ευκολίας στην εγκατάσταση και την ελάχιστη ως ασήμαντη συντήρηση. [40].

Τέλος ως μειονέκτημα της μεθόδου καθοδικής προστασίας αναφέρεται η μικρή διάρκεια ζωής 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 17. 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, 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. 20).

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. [43, 44, 45].

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.

18.3.3 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 BSEN 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:

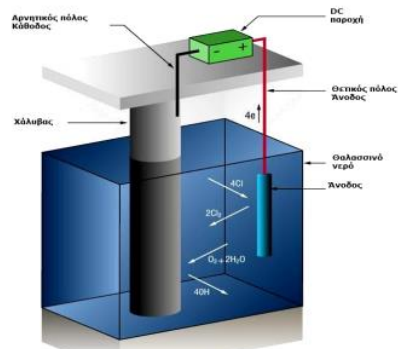
- **Μεταλλικά:** διακρίνονται, από άποψη διάβρωσης, σε περισσότερο ευγενή προς το προστασία μέταλλο και σε λιγότερο ευγενή (θυσιαζόμενα επιστρώματα Zn, Cd, Sn, Al πάνω σε χάλυβα).
- **Μη μεταλλικά ανόργανα:** Επιστρώματα χημικής μετατροπής (Οξειδία, φωσφορικά, χρωμικά, εμαγιέ) και η τσιμεντοκονία.
-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

1.8.3.4 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.

Βιβλιογραφία 1^{ου} κεφαλαίου.

1. Ν. 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



Σχήμα 13. Σχηματική αναπαράσταση συστήματος καθοδικής προστασίας με επιβολή εξωτερικού ρεύματος σε θαλασσινό νερό [41]

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 car on 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 υποστηλωμάτων κτηρίου Τράπεζας», 2006
41. <http://www.cathodicprotection101.com/>
42. Γ. Μπατής, Α. Μοροπούλου, Ε. Ρακαντά, Π. Μούνδουλας, Ε. Αγγελακοπούλου, «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 y 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. Kouloumi, E. Soulis, «Sand lasting: the only way to eliminate rust?», Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol 45, No 4, 1998

ΚΕΦΑΛΑΙΟ
ΔΕΥΤΕΡΟ
HDG STELL

2. Ο ΣΙΔΗΡΟΣ (Fe) ΚΑΙ ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ

2.1. Ο σίδηρος (Fe).

Ο σίδηρος (Fe) είναι ένα από τα περισσότερο γνωστά μέταλλα. Ο καθαρός σίδηρος είναι ένα μέταλλο αλλά βρίσκεται σπάνια με αυτήν την μορφή στην επιφάνεια της γης, επειδή οξειδώνεται εύκολα με την παρουσία οξυγόνου και υγρασίας στην ατμόσφαιρα. Προκειμένου να παραλάβουμε μεταλλικό σίδηρο, το οξυγόνο πρέπει να απομακρυνθεί από τα φυσικά μεταλλεύματα – κυρίως από τον αιματίτη (μετάλλευμα σιδήρου με τύπο Fe_2O_3) σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι ιδιότητες του σιδήρου μπορούν να τροποποιηθούν με την ανάμιξη του με τα διάφορα άλλα μέταλλα (και μερικά αμέταλλα, κυρίως άνθρακα και πυρίτιο) για να σχηματίσει ατσάλι.

Οι πυρήνες των ατόμων σιδήρου έχουν μερικές από τις υψηλότερες συνδετικές ενέργειες ανά πυρήνα, οι οποίες ξεπερνώνται μόνο από το ισότοπο νικελίου ^{62}Ni . Παγκοσμίως το αφθονότερο των πιο σταθερών ισωτόπων είναι, παρόλα αυτά, το ^{56}Fe .

Ο σίδηρος είναι το έκτο αφθονότερο στοιχείο στο σύμπαν, που διαμορφώνεται ως τελική πράξη της νουκλεοσύνθεσης, από το πυρίτιο που συντήκεται στα ογκώδη αστέρια. Για την ακρίβεια παράγεται το ισότοπο ^{56}Ni του νικελίου, που είναι το τελευταίο νουκλίδιο για το οποίο η πυρηνική σύντηξη είναι εξώθερμη. Αυτό σημαίνει ότι αυτό το ραδιενεργό νουκλίδιο (^{56}Ni) είναι το τελευταίο που παράγεται πριν καταρρεύσει ένας υπερκαινοφανής αστέρας (supernova), οπότε η έκρηξη του διαχύσει το περιεχόμενο του άστρου. Το ραδιενεργό ^{56}Ni διασπάται στη συνέχεια στο σταθερό ^{56}Fe , με αποτέλεσμα το τελευταίο να επικρατεί τελικά απόλυτα σε αναλογία παρουσίας.

Ενώ ο σίδηρος αποτελεί περίπου το 5% της επιφάνειας της γης, ο γήινος πυρήνας θεωρείται ότι αποτελείται κατά ένα μεγάλο μέρος από ένα κράμα σιδήρου-νικελίου που αποτελεί το 35% της συνολικής μάζας της γης. Ο σίδηρος είναι συνεπώς το αφθονότερο στοιχείο στη Γη, αλλά μόνο το τέταρτο αφθονότερο στοιχείο στην επιφάνειά της, μετά το αργίλιο (Al). Το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου στην επιφάνεια βρίσκεται ενωμένο με το οξυγόνο ως οξείδια σιδήρου όπως ο αιματίτης, ο γκετίτης και ο μαγνητίτης ή θειούχα (σιδηροπυρίτης). Περίπου ένας στους 20 μετεωρίτες αποτελείται από μεταλλεύματα σιδήρου-νικελίου. Αν και σπάνιοι, οι μετεωρίτες σιδήρου είναι ο σημαντικότερος τρόπος σχηματισμού και αίτιο ύπαρξης μεταλλικού σιδήρου στην επιφάνεια της γης. [1,2,5]

Ταυτότητα του στοιχείου	
Όνομα, σύμβολο	Σίδηρος (Fe)
Ατομικός αριθμός (Z)	26
Κατηγορία στοιχεία μετάπτωσης	
ομάδα, περίοδος, τομέας	8, 4, d
Σχετική ατομική μάζα (Ar)	55.845 g·mol ⁻¹
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[Ar] 3d6 4s2
Αριθμός CAS	7439-89-6
Ατομικές ιδιότητες	
Ατομική ακτίνα	126 pm
Ηλεκτραρνητικότητα	1.83
Ενέργειες ιονισμού kJ·mol ⁻¹	1st: 762.5 2nd: 1561.9 kJ·mol ⁻¹ 3rd: 2957 kJ·mol ⁻¹
Φυσικά χαρακτηριστικά	
Σημείο τήξης °C	1811 K, 1538
Σημείο βρασμού °C	3134 K, 2862
Πυκνότητα 7.874 g·cm ⁻³	
Ενθαλαπία τήξης	13.81 kJ·mol ⁻¹
Μαγνητική σιδηρομαγνητικό	συμπεριφορά
Σκληρότητα Mohs	4
Σκληρότητα Vickers	608 MPa
Σκληρότητα Brinell	490 MPa
Μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus) 211 GPa	
Ταχύτητα του ήχου	5120 m·s ⁻¹
Η κατάσταση αναφοράς είναι η πρότυπη κατάσταση (25°C, 1 Atm)	

Πίνακας 7 Ταυτότητα

2.2. Κράματα σιδήρου.

Η παραγωγή των διαφόρων σιδηροκραμάτων γίνεται συνήθως με αναγωγή καταλλήλων πρώτων υλών σε καμίνοους ηλεκτρικού τόξου ή με την σύντηξη καθαρών μετάλλων.

Το σιδηροχρώμιο παράγεται με αναγωγή συμπυκνώματος χρωμίτη ((Fe,Mg)Cr₂O₄) σε κάμινους ηλεκτρικού τόξου. Το σιδηρονικέλιο παράγεται με προαναγωγή μεταλλεύματος λατερίτη (οξειδία σιδήρου, νικελίου, κ.λπ.) σε περιστροφικές καμίνοους, αναγωγή σε ηλεκτρικές καμίνοους και βελτίωση της περιεκτικότητας σε Ni με μερική οξείδωση του σιδήρου σε μεταλλάκτη. Το σιδηρονιόβιο παράγεται με αναγωγή πυρόγλωρου ((Na,Ca)₂Nb₂O₆(OH,F)) ή άλλων ορυκτών του νιοβίου με σκόνη αργιλίου (αλουμινοθερμική αναγωγή) στους 2.400°C. Αντιθέτως, το σιδηροδημήτριο παράγεται με σύντηξη καθαρού σιδήρου με καθαρό δημήτριο.

Η ποσότητα των παραγόμενων σιδηροκραμάτων διαφέρει σημαντικά. Για παράδειγμα, η παγκόσμια παραγωγή σιδηροχρωμίου ανέρχεται σε μερικά εκατομμύρια τόνους τον χρόνο, ενώ η ετήσια παγκόσμια παραγωγή σιδηροβορίου είναι της τάξης των 10.000 τόνων.

Η Ελλάδα παράγει περίπου 70.000 χιλιάδες τόνους σιδηρονικέλιο τον χρόνο στο εργοστάσιο της ΛΑΡΚΟ, το οποίο λειτουργεί στην Λάρυμνα Φθιώτιδας από το 1966.

Τα σιδηροκράματα διακρίνονται σε σιδηροκράματα μαζικής παραγωγής (σιδηροκράματα χυδών), όπως είναι το σιδηροχρώμιο, το σιδηροπυρίτιο, κ.ά., που προορίζονται κυρίως για την μαζική παραγωγή απλών και κραματομένων χαλύβων και στα ευγενή σιδηροκράματα, όπως είναι το σιδηρομολυβδαίνιο, το σιδηροβανάδιο, κ.ά., που κυκλοφορούν σε μικρότερες ποσότητες και προορίζονται μόνον για την παραγωγή ειδικών χαλύβων (π.χ., εργαλειοχάλυβες) [7].

Κράμα	Τυπική σύσταση (% κ.β.)	Χρήσεις
Σιδηροβανάδιο (FeV)	70–80% V	Κραματομένοι χάλυβες
Σιδηροβολφράμιο (FeW)	75% W	Κραματομένοι χάλυβες
Σιδηροβόριο (FeB)	12–20% B, max 3% Si, max 2% Al, max 1% C	Κραματομένοι χάλυβες
Σιδηροδημήτριο (FeCe)	70% Ce	Πέτρα για αναπτήρες
Σιδηρομαγγάνιο (FeMn)	υψηλού C: 65–75% Mn, 7% C χαμηλού C: 80% Mn, 1,5% C	Αποξείδωση του χάλυβα, μαγγανιούχοι χάλυβες
Σιδηρομολυβδαίνιο (FeMo)	60–70% Mo	Ανοξείδωτοι χάλυβες
Σιδηρονικέλιο(FeNi)	18–42% Ni, 0,5% Co, 0,05–2% C, 1–2% Si	Ανοξείδωτοι χάλυβες
Σιδηρονιόβιο (FeNb)	65% Nb, ~3% (Si + Al + Ti)	Ανοξείδωτοι χάλυβες, υψηλών θερμοκρασιών
Σιδηροπυρίτιο (FeSi)	45–90% Si	Αποξείδωση του χάλυβα, παραγωγή μαγνησίου
Σιδηροπυριτιομαγγήσιο (FeSiMg)	4–25% Mg	Ολκίμοι χυτοσίδηροι
Πυριτιομαγγάνιο (SiMn)	65–75% Mn, 14–25% Si	Αποξείδωση του χάλυβα
Σιδηροταντάλιο (FeTa)	20–40% Ta	Αντιδιαβρωτική προσθήκη σε οστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες
Σιδηροτιτάνιο (FeTi)	70% Ti, max 4% Al	Καθαρισμός του χάλυβα (αποθείωση, αποξείδωση, κ.λπ.)

Πίνακας 6 .Συνηθέστερα κράματα σιδήρου^[7].

2.3. Το διμερές σύστημα Fe-C.

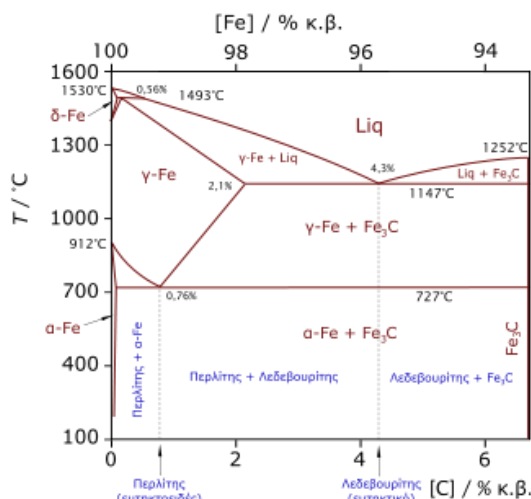
Ο σίδηρος είναι από τα περισσότερα γνωστά μέταλλα. Μέθοδοι εξόρυξης και κατεργασίες του χρησιμοποιούνται εδώ και χιλιάδες χρόνια μολονότι η σε μεγάλη κλίμακα παραγωγή των χαλύβων αναπτύχθηκε τον εικοστό αιώνα. Από τους χάλυβες, το 90 % της παραγωγής τους καταλαμβάνουν τα κράματα Fe-C ενώ στο υπόλοιπο συγκαταλέγονται οι μαλακοί χάλυβες, ελαφρώς κραματωμένη χάλυβες, οι ανοξείδωτοι χάλυβες, οι εργαλειοχάλυβες.

Ο άνθρακας (C), είναι το φθηνότερο και αποτελεσματικότερο στοιχείο κραμάτωσης του Fe προκειμένου να επιτύχουμε σκλήρυνση του σιδήρου. Ο άνθρακας προστίθεται σε ποσοστά από 0,02% κ.β. μέχρι 4% κ.β. περίπου και κατ' αυτόν τον τρόπο παράγονται οι χάλυβες που περιέχουν χαμηλό, μέσο και υψηλό ποσοστό σε άνθρακα και οι χυτοσίδηροι.

Στο σχήμα 21 παρουσιάζεται το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων σιδήρου-άνθρακα. Στην πραγματικότητα παρουσιάζεται το μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe-Fe₃C. Το διάγραμμα αυτό δεν είναι ένα πραγματικό διάγραμμα ισορροπίας, δεδομένου ότι το καρβίδιο του σιδήρου (σεμεντίτης) το οποίο σχηματίζεται, δεν αποτελεί φάση ισορροπίας.

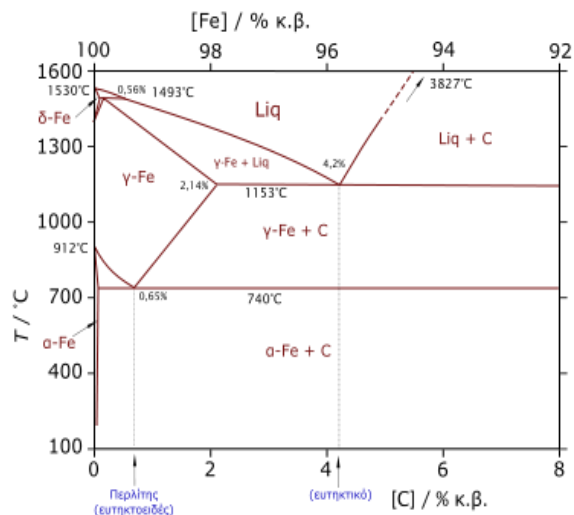
Ορίζονται τρεις περιοχές στο διάγραμμα ως προς το ποσοστό του άνθρακα. Ο καθαρός σίδηρος του εμπορίου περιέχει λιγότερο από

Σχήμα 14. Μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe-Fe₃C [4]



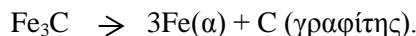
0,008% κ.β. C και αποτελείται από τη φάση α (φερρίτης) στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα κράματα του σιδήρου με περιεκτικότητα σε άνθρακα μεταξύ 0,008% και 2,00% κ.β. κατατάσσονται στους χάλυβες. Μολονότι ένας χάλυβας μπορεί να περιέχει μέχρι 2,00% κ.β. C στην πράξη το ποσοστό του άνθρακα δεν υπερβαίνει το 1,0 % κ.β. Οι χυτοσίδηροι κατατάσσονται στην κατηγορία σιδηρούχων κραμάτων που περιέχουν από 2,00%εώς 6,67%κ.β. C . στο εμπόριο όμως οι χυτοσίδηροι σπάνια υπερβαίνουν το 4,5 % κ.β. C. Όταν το ποσοστό του C είναι μεγαλύτερο του 2% κ.β. περίπου, το εν λόγω κράμα ονομάζεται χυτοσίδηρος, διότι μορφοποιείται, κατά κύριο λόγο, με χύτευση. Τα βασικά είδη χυτοσίδηρου, που παρασκευάζονται πρωτογενώς είναι ο λευκός και ο φαιός χυτοσίδηρος. Η μικροδομή των λευκών χυτοσίδηρων περιλαμβάνει, ως κύριο συστατικό, το σεμεντίτη σε μορφή κυρίως δενδριτική, ενώ των φαιών χυτοσίδηρων, το γραφίτη σε μορφή φυλλιδίων. Στους φαιούς χυτοσίδηρους το ποσοστό του πυριτίου είναι μεγαλύτερο από 0,7% κ.β., ενώ στους λευκούς αυτό δεν ξεπερνά το 0,5% κ.β. Το Si καταλύει τη διάσπαση του σεμεντίτη (γραφιτίαση).

Ο σεμεντίτης (Fe_3C) είναι θερμοδυναμικά ασταθής σε σχέση με τη φάση γ (ωστενίτης) ή την υγρή φάση L κορεσμένη σε άνθρακα, είναι δηλαδή μετασταθής ένωση, εξ ου και η ονομασία του διαγράμματος. Ωστόσο ο σεμεντίτης, εμφανίζεται στην περιοχή των θερμοκρασιών που ενδιαφέρει τους μετασχηματισμούς των χάλυβων διότι η ταχύτητα της πραγματοποίησης της



Σχήμα 15. Ευσταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe- Fe_3C [4]

αντίδρασης $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe}(\alpha) + \text{C}$ (γραφίτης) είναι αμελητέα. Κάτω από ορισμένες συνθήκες, λαμβάνει χώρα η αντίδραση της γραφίτισης, δηλ.:



Ο γραφίτης είναι σταθερή ένωση και γι αυτό το αντίστοιχο διάγραμμα Fe-C ή Fe-γραφίτη ονομάζεται ευσταθές διάγραμμα ισορροπίας.

Οι συνθήκες πραγματοποίησης της παραπάνω αντίδρασης, είναι:

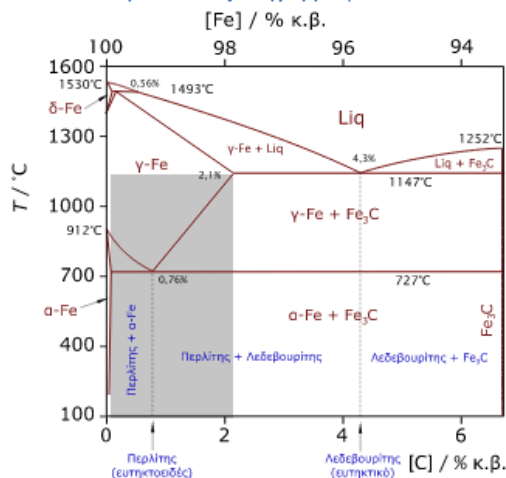
- A) θερμοκρασία υψηλότερη της θερμοκρασίας περιβάλλοντος.
 - B) ύπαρξη άνθρακα σε ποσοστό υψηλότερο από 2% κ.β. (περιοχή χυτοσιδήρων).
 - Γ) ύπαρξη στοιχείων προσθήκης και συνήθως πυριτίου (Si) σε ποσοστό μεγαλύτερο από 0,7% κβ. Το πυρίτιο είναι γραφιτίζον στοιχείο, δηλαδή δρα ως καταλύτης της αντίδρασης της γραφίτισης.
- Η ταχύτητα απόψυξης στο ευσταθές διάγραμμα είναι πολύ μικρότερη από αυτήν στο μετασταθές, προσεγγίζοντας έτσι περισσότερο τις ιδανικές συνθήκες ισορροπίας. Τα δύο αυτά διαγράμματα ισορροπίας(μετασταθές και ευσταθές) παρουσιάζουν τις εξής διαφορές [4]:

- Η ευκτιτική θερμοκρασία στο ευσταθές είναι 1135° C ενώ στο μετασταθές είναι 1130° C.
- Η ευκτιτική αναλογία στο ευσταθές είναι 4,25% κ.β.C ενώ στο μετασταθές είναι 4,30%κ.β. C.
- Η ευτηκτοειδής θερμοκρασία στο ευσταθές είναι 738° C ενώ στο μετασταθές είναι 723° C.
- Η ευτηκτοειδής αναλογία στο ευσταθές είναι 0,69κ.β.C ενώ στο μετασταθές είναι 0,80%κ.β. C.

2.4. Χάλυβες

Ο χάλυβας (κοινώς ατσάλι) είναι κράμα σιδήρου-άνθρακα που περιέχει λιγότερο από 2,06% κ.β. άνθρακα, λιγότερο από 1,0% μαγγάνιο και πολύ μικρά ποσοστά πυριτίου, φωσφόρου, θείου και οξυγόνου. Οι κραματωμένοι χάλυβες, όπως π.χ. οι ανοξείδωτοι χάλυβες, οι εργαλειοχάλυβες, κ.λπ., αποτελούν ειδική κατηγορία χάλυβων που περιέχουν υψηλότερα ποσοστά άλλων μετάλλων.

Σχήμα 16. Σήμανση της περιοχής του χάλυβα στο μετασταθές διάγραμμα φάσεων [3]



Η περιοχή των κοινών χαλύβων στο μετασταθές διάγραμμα Fe-C φαίνεται στο σχήμα 23.

Ο χάλυβας δεν είναι ένα μοναδικό προϊόν. Σήμερα υπάρχουν περισσότερα από 3.500 διαφορετικά είδη χαλύβων με πολύ διαφορετικές φυσικές, χημικές και περιβαλλοντικές ιδιότητες. Περίπου τα τρία τέταρτα των ειδών των χαλύβων δημιουργήθηκαν μόλις τα τελευταία είκοσι χρόνια. Οι σύγχρονοι χάλυβες είναι πολύ πιο ανθεκτικοί σε σύγκριση με παλιότερες ποιότητες χαλύβων. Αν χτιζόταν σήμερα ο Πύργος του Άιφελ στο Παρίσι, θα χρειαζόταν το ένα τρίτο της ποσότητας χάλυβα. Οι χάλυβες διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες (αγγλ. grades), ανάλογα με την χημική τους σύσταση, την περαιτέρω κατεργασία τους, την κρυσταλλική τους δομή ή και την τελική τους χρήση. Ως προς την χημική τους σύσταση, οι χάλυβες ταξινομούνται ως εξής:

Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες (αγγλ. carbon steels). Περιέχουν άνθρακα (έως 2,06%) και μικρό ποσοστό μαγγανίου (έως 1,65%), πυριτίου (έως 0,6%) και χαλκού (έως 0,6%). Χρησιμοποιούνται πολύ και συγκολλούνται εύκολα.

1. Με βάση τον περιεχόμενο άνθρακα, οι κοινοί χάλυβες διακρίνονται στις εξής υποκατηγορίες:
 - 1.1.1. χάλυβες χαμηλού άνθρακα ή μαλακοί χάλυβες (αγγλ. mild steels· $C < 0,30\%$),
 - 1.1.2. χάλυβες μέτριου άνθρακα (αγγλ. medium carbon steels· $0,30\% < C < 0,60\%$),
 - 1.1.3. χάλυβες υψηλού άνθρακα (αγγλ. high carbon steels· $0,60\% < C < 1,00\%$), και
 - 1.1.4. χάλυβες πολύ υψηλού άνθρακα (αγγλ. ultra-high carbon steels· $1,00\% < C < 2,00\%$)[3].
2. Κραματωμένοι χάλυβες (αγγλ. alloy steels), δηλ. κράματα σιδήρου με άλλα μέταλλα σε σημαντική περιεκτικότητα. Τέτοιοι είναι οι
 - 2.1.1. ελαφρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης, που περιέχουν συνήθως χρώμιο, μολυβδαίνιο, βανάδιο, νικέλιο κ.λπ. σε συνολικό ποσοστό που δεν ξεπερνά το 10 % κ.β., όπως π.χ. οι εργαλειοχάλυβες ($0,7\% < C < 1,4\%$, $Mn < 0,3\%$), και οι
 - 2.1.2. ισχυρά κραματωμένοι χάλυβες ή χάλυβες υψηλής κραμάτωσης, όπως οι ανοξείδωτοι χάλυβες ($Cr > 10,5\%$), οι ταχυχάλυβες ($C \sim 0,7\%$, $Cr \sim 4,0\%$, $5,0\% < Mo < 10\%$, $1,5\% < W < 18,0\%$, $0\% < Co < 8,0\%$), κ.λπ.
3. Ανάλογα με την περαιτέρω κατεργασία τους, οι χάλυβες διακρίνονται σε:
 - 3.1.1.1. χάλυβες διαμόρφωσης, που υφίστανται περαιτέρω μηχανική κατεργασία (έλαση, διέλαση, κ.λπ.), και
 - 3.1.1.2. χυτοχάλυβες, που παράγονται απευθείας με χύτευση υπό μορφή πλινθωμάτων («γελωνών») και επαναχυτεύονται για την κατασκευή διαφόρων εξαρτημάτων.

Τέλος, συχνά γίνεται λόγος για φερριτικούς, περλιτικούς, μαρτενσιτικούς, μπαινιτικούς κ.λπ. χάλυβες ανάλογα με την κύρια κρυσταλλική φάση τους. Η ονοματολογία των χαλύβων γίνεται σύμφωνα με διάφορα συστήματα τυποποίησης όπως DIN, ASTM, ΕΛΟΤ κ.λπ. Συχνά υπάρχει αντιστοιχία ανάμεσα στο όνομα μιας κατηγορίας χάλυβα και την αντοχή της συγκεκριμένης κατηγορίας χάλυβα σε εφελκυσμό^[3,6].

2.5. Γαλβανισμένος Χάλυβας / Hot dip galvanized steel (HDG steel).

Ο γαλβανισμένος χάλυβας παράγεται με την εν θερμό εμβάπτιση του χάλυβα ,σε μία δεξαμενή λιωμένου ψευδαργύρου. Ενώ ο χάλυβας είναι μέσα στην κάμινο, ο σίδηρος αντιδρά μεταλλουργικά με το τηγμένο ψευδάργυρο για να σχηματίσουν ένα σφιχτά συνδεδεμένο επίστρωμα κράματος που παρέχει ανώτερη προστασία διάβρωσης από του χάλυβα.Ο όρος

"γαλβανισμός" χρησιμοποιείται συχνά εσφαλμένα για να περιγράψει διάφορες επικαλύψεις ψευδαργύρου για το χάλυβα. Η διαδικασία εν θερμό γαλβανισμού. Εκτός από τον εν θερμό γαλβανισμό, υπάρχουν μια σειρά από άλλες επικαλύψεις ψευδαργύρου που εφαρμόζονται στο χάλυβα, όπως βαφή πλούσια σε ψευδάργυρο, ηλεκτροστατική εφαρμογή (plated) ψευδαργύρου, επιμετάλλωση, και μηχανική εφαρμογή ψευδαργύρου. Όλες αυτές οι επιστρώσεις ψευδαργύρου είναι σημαντικά διαφορετικές από την επίστρωση της εν θερμό διαδικασίας γαλβανισμού και μπορεί να είναι ακατάλληλες για πολλές καταστάσεις περιβαλλοντικής έκθεσης^[9].

2.5.1. Η διεργασία παραγωγής HDG steel.

Τα βασικά στάδια της διαδικασίας είναι τα εξής:

1. Προετοιμασία της επιφάνειας είναι το πιο σημαντικό βήμα για την εφαρμογή οποιασδήποτε επικάλυψης. Η διαδικασία γαλβανισμού έχει το δικό της κανονισμό εξασφάλισης ποιότητας, διότι ο ψευδάργυρος δεν θα αντιδράσει με μία ακάθαρτη επιφάνεια χάλυβα. Το στάδιο προετοιμασίας της επιφάνειας στη διαδικασία γαλβανισμού αποτελείται από τρία βήματα:
 - a. Απολίπανση / Καυστική Καθαρισμός - Ένα θερμό αλκαλικό διάλυμα απομακρύνει βρωμιά, λάδια, λίπη, λάδι, και διαλυτά σημάδια.
 - b. Αποξειδωση - αραιά διαλύματα είτε υδροχλωρικό ή θειικό οξύ αφαιρούν από την επιφάνεια σκουριά και σκωρία εξέλασης, ώστε να παρέχει μια χημικώς καθαρή μεταλλική επιφάνεια.
 - c. Ευτηκτικός - Χάλυβας βυθίζεται σε ένα διάλυμα ψευδαργύρου χλωριούχου αμμωνίου για την απομάκρυνση οξειδίων και για να αποτρέψει την οξειδωση πριν από την εμβάπτιση στο λουτρό λειωμένου ψευδαργύρου. Στην ξηρά διαδικασία γαλβανισμού, το στοιχείο ξεχωριστά βυθίζεται σε ένα υγρό λουτρό απομακρύνθηκε ροής,, αφήνεται να ξηραθεί, και στη συνέχεια γαλβανίζεται. Στην υγρή διαδικασία γαλβανισμού, το στοιχείο διέρχεται από τη υγρή ροή αμέσως πριν το γαλβανισμό.
2. Γαλβανισμός:
 - a. Κατά τη διάρκεια του γαλβανισμού, στο πραγματικό βήμα της μεθόδου, το αντικείμενο είναι εντελώς βυθισμένο σε ένα λουτρό τηγμένου ψευδαργύρου μεταξύ 815 έως 850 F (435 έως 455 C). Η χημεία του λουτρού είναι τουλάχιστον 98% καθαρός ψευδάργυρος σύμφωνα με το ASTM B6. Ενώ το στοιχείο είναι βυθισμένο στο λουτρό, ο ψευδάργυρος αντιδρά με τον σίδηρο στον χάλυβα για τον σχηματισμό μίας σειράς μεταλλουργικών συνδέσεων ψευδαργύρου-σιδήρου σε στοιβάδες κραμάτων, οι οποίες συνήθως ολοκληρώνονται από ένα στρώμα ανθεκτικού καθαρού ψευδαργύρου.
 - b. Καθώς ο χάλυβας αποσύρεται αργά από το λουτρό γαλβανισμού, η περίσσεια του ψευδαργύρου απομακρύνεται με αποστράγγιση, δόνηση, ή και φυγοκέντρωση. Η μεταλλουργική αντίδραση θα συνεχιστεί και μετά την απομάκρυνση των αντικειμένων από το λουτρό, για όσο διάστημα παραμένει κοντά στην θερμοκρασία του λουτρού. Τα γαλβανισμένα στοιχεία ψύχονται είτε

με απόσβεση σε ένα διάλυμα παθητικοποίησης είτε σε νερό ή με το να αφηθεί σε ανοικτό χώρο.

3. Επιθεώρηση.

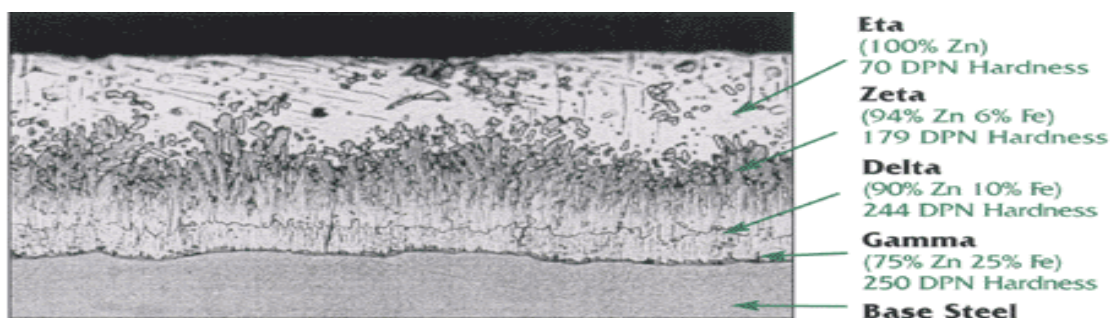
Η επιθεώρηση των γαλβανισμένων εν θερμώ χαλύβων είναι απλή και γρήγορη. Οι δύο ιδιότητες που πιο εξονυχιστικά εξετάζονται είναι το πάχος του επιχρίσματος και η εμφάνιση / κατάσταση της επιφάνειας. Μια ποικιλία από απλές φυσικές δοκιμές μπορούν να γίνουν για να εξασφαλιστεί συμμόρφωση με τις προδιαγραφές της ASTM^[8]

2.5.2. Το επίχρισμα Ψευδαργύρου.

Κατά τον γαλβανισμό σχηματίζεται ένας μεταλλουργικός δεσμός μεταξύ του ψευδαργύρου και του υποκείμενου χάλυβα ή σιδήρου, δημιουργώντας ένα φράγμα που αποτελεί μέρος του ίδιου του μετάλλου. Κατά τη διάρκεια του γαλβανισμού, ο τηγμένος ψευδάργυρος αντιδρά με την επιφάνεια του αντικειμένου σιδήρου ή χάλυβα για να σχηματίσουν μια σειρά ψευδαργύρου / σιδήρου στοιβάδες κράματος. Το παρακάτω σχήμα είναι μια φωτομικρογραφία εγκάρσιας τομής μίας επικάλυψης ενός γαλβανισμένου χάλυβα και δείχνει μία τυπική μικροδομή επικάλυψης που αποτελείται από τρία κραματικά στρώματα και ένα στρώμα καθαρού μεταλλικού ψευδαργύρου.

Οι διαδοχικές φάσεις έχουν ως εξής:

1. Το λεπτό στρώμα Gamma (γ): αποτελείται από ένα κράμα που είναι 75% ψευδάργυρο και 25% σίδηρο.
2. Η Delta (δ): Είναι το στρώμα που αποτελείται από ένα κράμα που είναι 90% ψευδάργυρο και 10% σίδηρο.
3. Το στρώμα Zeta (ζ): αποτελείται από ένα κράμα που είναι 94% ψευδάργυρο και 6% σίδηρο.
4. Το εξωτερικό στρώμα Eta (η): που αποτελείται από καθαρό ψευδάργυρο.



Το όνομα του κάθε στρώματος στο παραπάνω σχήμα (μεγεθυμένη διατομή της γαλβανισμένης εν θερμώ επικάλυψης) αντιπροσωπεύει αντίστοιχα τη σκληρότητά του, που εκφράζεται από έναν αριθμό Diamond Pyramid (DPN). Το DPN είναι ένα προοδευτικό μέτρο της σκληρότητας. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός, τόσο μεγαλύτερη είναι η σκληρότητα. Τυπικά, το Gamma, Delta και Ζήτα στρώματα είναι πιο σκληρά από ό, τι ο υποκείμενος χάλυβας. Η σκληρότητα αυτών των εσωτερικών στρωμάτων παρέχει εξαιρετική προστασία από τη φθορά. Το στρώμα “η” είναι

αρκετά όλκιμο, παρέχοντας στην επικάλυψη κάποια αντίσταση σε κρούση. Η γαλβανισμένη επίστρωση είναι προσκολλημένη στον υποκείμενο χάλυβα με λίβρες της τάξης των αρκετών χιλιάδων ανά τετραγωνική ίντσα (psi). Άλλες επιστρώσεις συνήθως προσφέρουν πρόσφυση σε αρκετές εκατοντάδες psi, στην καλύτερη περίπτωση. Σκληρότητα, όλκιμότητα και πρόσφυση συνδυάζονται για να παρέχουν στην γαλβανισμένη επίστρωση απαραίμιλλη προστασία έναντι ζημιών που προκλήθηκαν από κακό χειρισμό κατά τη μεταφορά ή και στο χώρο εργασίας, καθώς και στην υπηρεσία. Η ανθεκτικότητα της γαλβανισμένης επικάλυψης είναι εξαιρετικά σημαντική δεδομένου ότι η προστασία φραγμού εξαρτάται από την ακεραιότητα της επικαλύψεως [9].

Το ολικό πάχος του στρώματος γαλβανίσματος εξαρτάται από:

- (α) τον τύπο και την επιφανειακή σκληρότητα του υποστρώματος του χάλυβα.
- (β) τη σύνθεση της επιφάνειας του χάλυβα.
- (γ) το χρόνο βύθισης.
- (δ) τη θερμοκρασία γαλβανίσματος.
- (ε) τον όγκο του χαλύβδινου τμήματος.

με σημαντικότερες παραμέτρους τις δύο πρώτες.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η σύνθεση και τα γενικά χαρακτηριστικά των στρωμάτων γαλβανίσματος στο σύστημα, όπως λαμβάνονται με τη διαδικασία του γαλβανίσματος εν θερμώ:

Όταν αποξειδωμένοι χάλυβες υπόκεινται σε γαλβάνισμα εν θερμώ, το στρώμα ‘‘η’’ συχνά μετατρέπεται (ολοκληρωτικά ή τμηματικά) σε στρώμα ‘‘ζ’’ . Σε γαλβανισμένο χάλυβα συνεχούς ταινίας (φύλλα, ελάσματα, σωλήνες) τα στρώματα ζήτα και δέλτα δεν υπάρχουν και το γάμμα στρώμα είναι παρά πολύ λεπτό (<0,1μm). Τέλος όταν τάσεις και καταπονήσεις λαμβάνουν χώρα ως αποτέλεσμα γρήγορης ψύξης ή εξωτερικών δυνάμεων, το στρώμα του κράματος δέλτα μπορεί να εμφανίσει μικρές ρωγμές. Οι επικαλύψεις με λεπτό στρώμα δέλτα είναι λιγότερο επιδεκτικές στη βλάβη απότι αυτές με πυκνά στρώματα δέλτα. Αν οι ρωγμές διαδίδονται στην επιφάνεια της επικάλυψης, συνιστάται η εφαρμογή ενός πληρωτικού πριν την εφαρμογή κάποιου οργανικού επιστρώματος. Όσον αφορά στα καλύτερα αποτελέσματα σε συνδυασμό με οργανικά

Τύπος στρώματος	Ολική σύνθεση			
	η-Ψευδάργυρος	ζ-κράμα	δ-κράμα	γ-κράμα
Στοιχειομετρική	Zη	Zn13Fe	Zn7Fe	Zn21,Fe5
Σύνθεση: Ποσοστά σιδήρου:		5.8-6.2	7-12	21-28
Κρυσταλλική δομή:	εξαγωνική	μονόκλινη		κυβική
Πάχος στρώματος (μm):	8-12	10-25	30-4	00.1- 0.2
Ευκαμψία (flexibility):	καλή	φτωχή	φτωχή	φτωχή
Σκληρότητα	υψηλή	πολύ υψηλή	πολύ υψηλή	πολύ υψηλή
Αντίσταση εκτριβής:				

Πίνακας 7 Χαρακτηριστικά των διαδοχικών φάσεων του HDG steel [9]

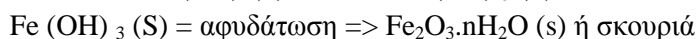
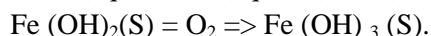
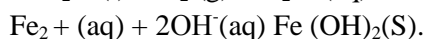
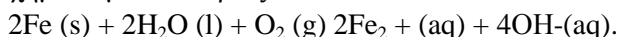
επιστρώματα λαμβάνονται όταν το πάχος του στρώματος ψευδαργύρου είναι τουλάχιστον 15 μm, με προτιμητέα τιμή αυτή των 20 μm, έτσι ώστε να παρέχεται μακροχρόνια αντιδιαβρωτική προστασία ακόμα κι όταν το χρώμα που έχει εφαρμοστεί, καταστραφεί με την παροδο του χρόνου (τμηματικά ή και στο μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας). Πολύ λεπτά στρώματα ψευδαργύρου της τάξης των 2 - 10 μm, όπως αυτά που λαμβάνονται από ηλεκτραπόθεση (επιψευδαργύρωση σε διάλυμα άλατος ψευδαργύρου), είναι ανεπαρκή για συνδυασμό με οργανικά επιστρώματα (οι συνδυασμοί αυτοί προορίζονται για τουλάχιστον 15χρονη παροχή προστασίας από τη διάβρωση).

2.6. Η διάβρωση του χάλυβα.

Όταν εκτεθούν στην ατμόσφαιρα, όλα τα μέταλλα έχουν την φυσική τάση να έλθουν στο μικρότερη ενεργειακή κατάσταση του μεταλλεύματος. Με απλά λόγια, το φυσικό αυτό φαινόμενο είναι η διάβρωση, και είναι αυτό που συχνά θεωρείται ως σκουριά. Ο χάλυβας είναι ένα εξαιρετικό δομικό υλικό - είναι άμεσα διαθέσιμο, πλήρως ανακυκλώσιμο και έχει υψηλό λόγο αντοχής προς το βάρος του, χαμηλό περιβαλλοντικό αντίκτυπο, και μακροπρόθεσμη ανθεκτικότητα. Ωστόσο, είναι αναπόφευκτο, ο χάλυβας διαβρώνεται.

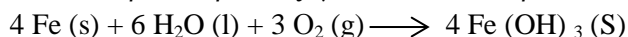
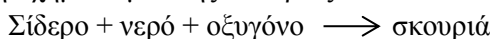
Αν και η διάβρωση μπορεί να είναι πιο ορατή, όλα τα οικοδομικά υλικά (τσιμέντο, πλαστικό, ξύλο, κλπ) φθίνουν με την πάροδο του χρόνου. Ο χάλυβας μας δίνει απλά πιο ορατά και άμεσα σημάδια, μας προειδοποιεί για τυχόν προβληματικές περιοχές και όχι να τις κρύβει μέχρι να είναι πολύ αργά. Ένα καταστροφικό γεγονός μπορεί να επέλθει από την απρόβλεπτη διάβρωση και μπορεί να είναι εξαιρετικά δαπανηρή όχι μόνο νομισματικά, άλλα να επιφέρει μέχρι και απώλεια ανθρώπινων ζωών. Ως εκ τούτου, η απάντηση στη διάβρωση του χάλυβα είναι να μην χρησιμοποιούνται άλλα δομικά υλικά, για να προστατεύσουν τον εκτεθειμένο χάλυβα ή να τον προστατεύσουν με τον γαλβανισμό.

Οι χημικές εξισώσεις σχηματισμού σκουριάς.



Ο χημικός τύπος σκουριάς είναι $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Η συνολική χημική εξίσωση σχηματισμού της σκουριάς

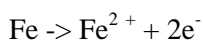


Σίδηρος (III) υδροξείδιο, Fe (OH)_3 , αφυδατώνεται στη συνέχεια για να παράγει $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O (s)}$ ή σκουριά.

Σκουριά είναι η ουσία που σχηματίζεται όταν ενώσεις σιδήρου διαβρώνονται υπό την παρουσία νερού και οξυγόνου. Είναι ένα μίγμα οξειδίων του σιδήρου και υδροξειδίων. Σκούριασμα είναι ένας κοινός όρος για τη διάβρωση, και συνήθως διάβρωσης του χάλυβα.

Ο σίδηρος βρίσκεται φυσικά στον μετάλλευμα αιματίτη ως οξείδιο του σιδήρου, και ο μεταλλικός σίδηρος τείνει να επιστρέψει σε μια παρόμοια κατάσταση, όταν εκτίθενται στον αέρα, (υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο, κλπ) και νερό. Η διεργασία της σκουριάς μπορεί να

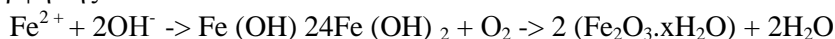
συνοψιστεί σε τρία βασικά στάδια: Σχηματισμός των ιόντων του σιδήρου (II). Ο σχηματισμός των ιόντων υδροξειδίου και την αντίδρασή τους μαζί, με την προσθήκη οξυγόνου, για την δημιουργία της σκουριάς. Ο σίδηρος είναι το κύριο συστατικό του χάλυβα και η διάβρωση του χάλυβα παρατηρείται πιο συχνά, δεδομένου ότι ο σίδηρος σχεδόν ποτέ δεν χρησιμοποιείται χωρίς κράματα. Όταν ο χάλυβας έρθει σε επαφή με το νερό, μια ηλεκτροχημική διαδικασία ξεκινά επί της επιφανείας του μετάλλου, ο σίδηρος οξειδώνεται προς σίδηρο (II):



Τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται και κινούνται προς τις ακμές της σταγόνας του νερού, όπου υπάρχει αφθονία του διαλυμένου οξυγόνου. Μετατρέπουν το οξυγόνο και το νερό σε ιόντα υδροξειδίου:



Τα ιόντα υδροξειδίου αντιδρούν με τα ιόντα σιδήρου (II) και με το περισσότερο διαλυμένο οξυγόνο για να σχηματιστεί οξειδίο του σιδήρου. Η ενυδάτωση είναι μεταβλητή, ωστόσο, στην πιο γενική μορφή της:



Ως εκ τούτου, σκουριά είναι ενυδατωμένο οξειδίο του σιδήρου (III). Η διάβρωση τείνει να προχωρήσει ταχύτερα στο θαλασσίνο νερό από στο γλυκό νερό και αυτό οφείλεται στην υψηλότερη συγκέντρωση ιόντων χλωριούχου νατρίου, τα οποία καθιστούν το διάλυμα περισσότερο αγώγιμο..

Καθοδική προστασία είναι μια μέθοδος για τον έλεγχο της διάβρωσης και το σχηματισμό σκουριάς με χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών.

Για τον έλεγχο της διάβρωσης μπορεί να γίνει επικάλυψη που θα απομονώνει το μέταλλο από το περιβάλλον. Καλύπτοντας χάλυβα με σκυρόδεμα παρέχεται προστασία στο χάλυβα λόγω του περιβάλλοντος υψηλού pH στη διεπιφάνεια χάλυβα-σκυροδέματος. Ωστόσο, αν συγκεκριμένες ακάλυπτες περιοχές χάλυβα διαβρωθούν, η σκουριά που σχηματίζεται μπορεί να προκαλέσει στο σκυρόδεμα θρυμματισμό και κατάρρευση, κάτι που θα δημιουργούσε διαρθρωτικά προβλήματα. Επίσης ένας άλλος τρόπος προστασίας είναι η χρήση θυσιαζόμενων μετάλλων, τα οποία συνδέονται μέσω ενός αγωγού με το μέταλλο σε κίνδυνο. Καθώς το θυσιαστικό μέταλλο επιλέγεται να έχει ένα υψηλότερο ηλεκτρικό δυναμικό, θα οξειδώνεται εκείνο έναντι του σιδήρου.

Τα άτομα άνθρακα του χάλυβα, ωστόσο, να μειώσει σε μεγάλο βαθμό την ροπή στην διάβρωση.

Με την παρουσία του οξυγόνου και του νερού σχηματίζεται μια σειρά εσωτερικών γαλβανικών κελίων. Οι ακαθαρσίες του άνθρακα αποτελούν τα σημεία μείωσης της οξειδωσης [6].

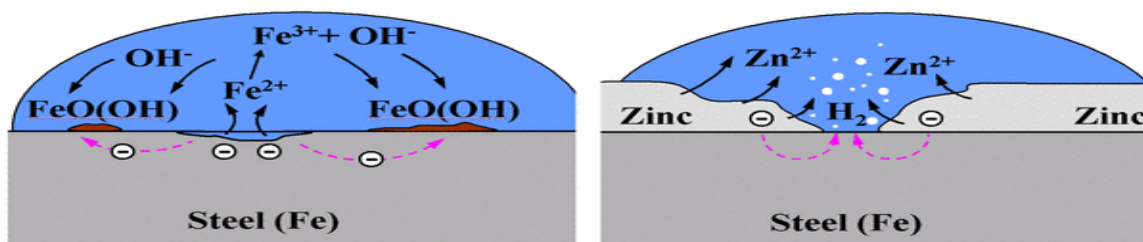
2.7. Η διάβρωση του HDG steel.

Το στρώμα του ψευδαργύρου που εφαρμόζεται στον χάλυβα με την διαδικασία της εν θερμώ εμβάπτισης, προσφέρει τριπλή προστασία:

(I) αποτελεί ένα προστατευτικό στρώμα, το οποίο θωρακίζει την επιφάνεια του χάλυβα από το περιβάλλον,

(II) λόγω του χαμηλότερου δυναμικού διάβρωσης του ψευδαργύρου το στρώμα αυτό είναι το πρώτο που διαβρώνεται.

(iii) τα προϊόντα διάβρωσης του Zn καταβυθίζονται στην επιφάνεια του χάλυβα και αναστέλλουν σημαντικά την αναγωγή του οξυγόνου, καθυστερώντας έτσι τη διάβρωση του χάλυβα χάρις την ύπαρξη της επικάλυψης του ψευδαργύρου.



Σχήμα 17. Κελί διάβρωσης: α) χάλυβα και β) γαλβανισμένου χάλυβα [8].

Δεξιά η εικόνα δείχνει ένα κελί διάβρωσης χάλυβα: Μεταλλικά ιόντα κινούνται προς το διάλυμα, το οποίο τοπικά αποτελεί την άνοδο και δημιουργεί αντίστοιχα έλλειμμα στη περιοχή που αποτελεί την τοπική κάθοδο, για να σχηματίσουν προϊόντα διάβρωσης. Αριστερά: Σχηματική εικόνα που απεικονίζει το ρόλο του ψευδαργύρου για την προστασία διάβρωσης του χάλυβα: Ο ψευδάργυρος προσφέρει καθοδική προστασία στο χάλυβα, ακόμη και μετά από μια σημαντική ρωγμή.

Ο HDG steel είναι ένας από τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους χάλυβες, συνδυάζοντας τις σπουδαίες μηχανικές του ιδιότητες και καλή αντοχή ενάντια στη διάβρωση. Εντούτοις η αναγκαιότητα για περαιτέρω ενίσχυση της αντοχής ενάντια στη διάβρωση οδηγεί σε μια μεγάλη έρευνα για αποτελεσματικούς αναστολείς διάβρωσης.

Η μέχρι τώρα βιβλιογραφία για την διάβρωση του γαλβανισμένου χάλυβα περιγράφει συμβατικά τη συμπεριφορά της διάβρωσης του γαλβανισμένου χάλυβα με βάση την διάβρωση της στρώσης ψευδαργύρου[11-16]. Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι κοινό προϊόν σε αραιωμένα διαλύματα όπως αυτό του NaCl με το υδροξείδιο του ψευδαργύρου να εμφανίζεται σε ποικίλες ποσότητες σαν δευτερεύον συστατικό. Στην περίπτωση των πυκνών διαλυμάτων NaCl εκτός του οξειδίου του ψευδαργύρου και του υδροξειδίου του ψευδαργύρου μπορεί να σχηματιστούν και επιπλέον άλατα του ψευδαργύρου.

Τα αποτελέσματα πρόσφατης έρευνας δείχνουν ότι η διάβρωση που λαμβάνει χώρα στις διεπιφάνειες του Fe-Zn /Zn που δημιουργήθηκε κατά τη διαδικασία γαλβανισμού με εμβάπτιση εν θερμώ συνεισφέρουν σημαντικά στην συμπεριφορά της διάβρωσης HDG steel[17]. Σε μια HDG επικάλυψη η διαδοχή των στρώσεων, ξεκινώντας από τη φάση του καθαρού χάλυβα, είναι ένα κράμα Fe-Zn με φθίνουσα περιεκτικότητα σε σίδηρο. Σε αυτές τις φάσεις είναι γνωστό ότι η τιμή της αντίστασης πόλωσης του κράματος Fe-Zn αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Fe και η πιθανότητα διάβρωσης και των τριών φάσεων των κραμάτων Fe-Zn (γάμμα, δέλτα και ζήτα φάσεις) παίρνει μια μέση τιμή μεταξύ της μίας του Fe (-0.60 V vs. SSE), και του καθαρού Zn (-1.00 V vs. SSE) [18].

Ο σχηματισμός και η μεταφορά των προϊόντων της διάβρωσης του ψευδάργυρου σε διαλύματα έχει μελετηθεί συστηματικά από τον Freitknecht [19]. Όταν ένα δείγμα ψευδαργύρου βυθίζεται σε διάλυμα 0,5m NaCl για αρκετές μέρες, καλύπτεται από ελεύθερα προϊόντα διάβρωσης που αποτελούνται από ZnO και πλάκες από β-Zn(OH)₂. Κρατήρες, διάστασης μέχρι ενός 1mm, είναι διασκορπισμένοι τυχαία κάτω από ελεύθερα οξείδια και υδροξείδια. Στη μέση του κρατήρα, υπάρχει μια τρύπα γεμάτη με υδροξείδιο του χλωρίου. Μετά από παρατεταμένη έκθεση καλύπτεται από μια στρώση β-Zn(OH)₂. Το εσωτερικό κομμάτι του τοίχου γύρω από τον κρατήρα αποτελείται επίσης από υδροξείδιο του χλωριδίου, μετά ακολουθεί β-Zn(OH)₂ το οποίο καλύπτεται εν μέρει από ZnO και τελικά από μια ζώνη από β-Zn(OH)₂. [19].

Ο υπέρτατος σκοπός αυτής της έρευνας είναι να εξακριβώσει ποιος αναστολέας περιορίζει τις παραπάνω διαδικασίες, προσφέροντας την καλύτερη προστασία έναντι της διάβρωσης. Προς αυτή την κατεύθυνση μελετάμε την επίδραση οργανικών και ανόργανων αναστολέων σε δείγματα HDG steel, οι οποίοι προσφέρουν είτε ανοδική είτε καθοδική προστασία. Η παρούσα εργασία αναφέρει τα αποτελέσματα της συγκριτικής έρευνας της ανασταλτικής δράσης 10 νέων και ήδη γνωστών αναστολέων διάβρωσης για HDG steel σε ουδέτερο διάλυμα χλωριδίου. Η προστασία έναντι της διάβρωσης και ο μηχανισμός της καταστολής της διάβρωσης των δυο πιο αποτελεσματικών αναστολέων (Ca₃(PO₄)₂, CeO₂) έχουν ερευνηθεί με μέσα μεγάλης κλίμακας ηλεκτροχημικών τεχνικών (dc πόλωση EIS) και τοπικές μικροσκοπικές μεθόδους (SEM με σχετική στοιχειακή ανάλυση EDS)

2.8. Βιβλιογραφία 2^{ου} Κεφαλαίου.

180 . R.M Cue , .Albe t, “C mp te m del g atm p e pe et at data”, Application of accelerated corrosion tests to service life prediction of materials, ASTM STP1194, Philadelphia 1994.

1. Eugenie Vorburger Mielczarek, Sharon Bertsch McGrayne , ‘‘ Iron, Nature's Universal Element: Why People Need Iron & Animals Make Magnets’’ ,Rutgers University Press, 2000.
2. R.S. Carmichael (ed.), CRC Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals, CRC Press, Boca Raton, FL, (1989).
3. K,Bugayen, Y. Konovalon, E. Tretyakov, Y. Bychkov, V. Kovalenko ‘‘ Iron and Steel Production’’ The Minerva Group, 2001.
4. Γ.Χρυσουλάκη, Δ. Παντελής, ‘‘Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών’’, Παπασωτηρίου, 2008.
5. T.A. Schreiter, J. Kempken, R. Degel, and H. Schmieden, "Passion for metals." Southern African Pyrometallurgy 2006 (edited by R.T. Jones). South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 5–8 March 2006.
6. Διεθνές Ινστιτούτο Χάλυβα : <http://www.worldsteel.org/>

7. W. Pepperhoff, M. Acet, "Constitution and Magnetism of Iron and Its Alloys", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
8. American Galvanizers Association (AGA) <http://www.galvanizeit.org/>
9. P. Maass, P. Peissker, "Handbook of Hot-dip Galvanization", Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. , 2011.
10. J.R. Davis, Davis & Associates, «Corrosion: Understanding the basics», ASM International, The Materials Information Society, U.S.A, 2004.
11. A.P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, Corros. Sci. 46 (2004) 169.
12. A.P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, Corros. Sci. 46 (2004) 361.
13. X.G. Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zinc, vol. 257, Plenum Press, New York, 1996, p. 41.
14. K. Videm, R. Myrdal, The electrochemical behavior of steel in concrete and how to evaluate the corrosion.
15. C.E. Bird, Mater. Perform. 16 (1977) 14.
16. T.E. Graedel, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 193C.
17. A.P. Yadava, H. Katayamaa, K. Nodaa, H. Masudaa, A. Nishikatab, T. Tsurub, "Effect of Fe-Zn alloy layer on the corrosion resistance of galvanized steel in chloride containing environments", Elsevier, Volume 49, Issue 9, September 2007, Pages 3716–3731 Corrosion Science.
18. H.H. Lee, D. Hiam, Corrosion, NACE Publication, 1989, October, pp. 852–856
19. W. Feitknecht : Studies on the influence of chemical factors on the corrosion of partly immersed zinc, J.chem. Soc. 1938, 2109-2114.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ
ΤΡΙΤΟ
ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ
ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

3. ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

3.1. Ορισμός

Οι αναστολείς της διάβρωσης (inhibitors, Inhibitoren) είναι ουσίες οι οποίες όταν προστίθενται στο διαβρωτικό περιβάλλον ενός υλικού ελαττώνουν τη ταχύτητα της διάβρωσής του . Οι αναστολείς συνήθως είναι ενεργοί σε μικρές συγκεντρώσεις και ο μηχανισμός της δράσης τους έχει διευκρινισθεί σε λίγες μόνον περιπτώσεις. Συνήθως περιέχουν περισσότερα του ενός δραστικά συστατικά. Οι αναστολείς επηρεάζουν τις μερικές αντιδράσεις στο μηχανισμό της ηλεκτροχημικής διάβρωσης (ανοδική διάλυση του μετάλλου ή καθοδική αναγωγή ενός οξειδωτικού μέσου) και συνεπώς χαρακτηρίζονται ως ανοδικοί ή καθοδικοί αντίστοιχα. Στην περίπτωση κατά την οποία επηρεάζουν και τις δύο μερικές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ως «μικτού τύπου».[1]

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.

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 [2].

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.

Ο χαρακτήρας των αναστολέων μπορεί να διευκρινισθεί με τη λήψη καμπυλών δυναμικού – πυκνότητας ρεύματος. Η ανοδική αναστολή συχνά αποδίδεται στη δημιουργία στοιβάδων που καλύπτουν την επιφάνεια του μετάλλου. Αν όμως η συγκέντρωση του αναστολέα δεν είναι επαρκής υφίσταται κίνδυνος τοπικής διάβρωσης. Αντίθετα στην περίπτωση της καθοδικής αναστολής δεν υπάρχει ο προηγούμενος κίνδυνος Κατά συνέπεια σε περίπτωση χρησιμοποίησης ανοδικών αναστολέων επιβάλλεται προσεκτικός έλεγχος της συγκέντρωσής τους (αριστοποίηση

συγκέντρωσης) Σε κυκλώματα ροής όπου απαιτείται προστασία του μεταλλικού δικτύου οι αναστολές προστίθενται συνήθως μέσω δοσιμετρικών αντλιών.

3.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ 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.25.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. [4,5].

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 οξυγόνου και δημιουργούν ένα στρώμα παθητικοποίησης.
- Ορθοφωσφορικές ενώσεις: Καταλύουν επίσης την αντίδραση μεταξύ του μετάλλου και του οξυγόνου και δημιουργούν ένα στρώμα παθητικοποίησης. Απαιτούν την παρουσία οξυγόνου 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 οξυγόνου στην επιφάνεια του μετάλλου (Σχ. 25.β). Έχει παρατηρηθεί ότι ο ανοδικός αναστολέας καθυστερεί την ανοδική διάλυση του σιδήρου, μειώνει ταυτόχρονα τον ρυθμό διάλυσης των οξειδίων που επιτρέπεται από το χημικό σύστημα. Από την άλλη, ο καθοδικός αναστολέας επιδρά στην καθοδική δράση με αντίδραση με τα υδροξυλιόντα προς κατακρήμνιση αδιάλυτων συστατικών στην καθοδική περιοχή, οπότε παρεμποδίζεται η διάχυση του οξυγόνου στην περιοχή γύρω από το μέταλλο [4,6].

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 δυο τμήματα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης μειώνοντας τόσο την ανοδική όσο και την καθοδική διεργασία (Σχ.25.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 οξυγόνου [7]. Με βάση τον

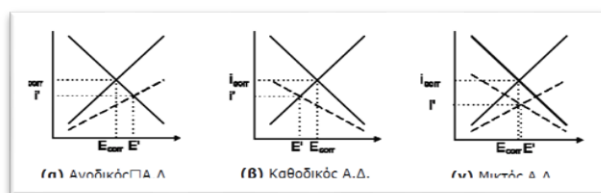
ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ	ΧΗΜΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ
Υπάρχει ασθενής αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και αναστολέα διάβρωσης	Υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και αναστολέα διάβρωσης
Υπαρξη δυνάμεων Wan der Waals.	Υπαρξη χημικών δεσμών.
Η μοριακή ενθαλπία ρόφησης είναι της τάξης των 40 KJ/mol	Η μοριακή ενθαλπία ρόφησης 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

Πίνακας 8. Διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής ρόφησης [9].

τρόπο που προσροφούνται στην προστατευόμενη επιφάνεια, ταξινομούνται σε [8]:

- Αναστολείς φυσικής ρόφησης: δρουν καλύπτοντας τα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του μετάλλου στα οποία οφείλεται η ύπαρξη γαλβανικών στοιχείων που είναι υπεύθυνα για τη διάβρωση.
- Αναστολείς χημικής ρόφησης: δρουν με επιφανειακή χημική αντίδραση στην επιφάνεια του μετάλλου την οποία καλύπτουν με το προϊόν της αντίδρασης.

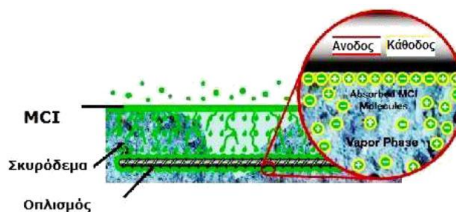
Ανάλογα με την δομή και την πυκνότητα του στρώματος, οι χημικοί αναστολείς μπορούν να διακριθούν σε παθητικοποιητές, όπου σχηματίζουν ένα λεπτό και ομοιόμορφο στρώμα πυκνής δομής της τάξης των 20nm π.χ νιτρικά, χρωμικά ανιόντα, σε επικαλύπτες, όταν σχηματίζεται σχετικά παχύτερο και ανομοιόμορφο στρώμα 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 18. Σχηματική απεικόνιση του δυναμικού διάβρωσης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος πριν και μετά την προσθήκη αναστολέα διάβρωσης.

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 αμινοξών 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 [10, 11].



Σχήμα 19. Σχηματική απεικόνιση δράσης διαχεόμενου αναστολέα διάβρωσης για προστασία οπλισμού στο σκυρόδεμα [17].

Ονομάζονται διαχεόμενοι από την δράση τους να διαχέονται μέσω του πορώδες 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 [12]. 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 σκυροδέμα (Σχ. 26)[13,14, 15].

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 [16].

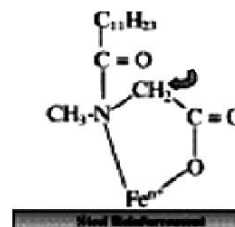
Ανάλογα με τον μηχανισμό της δράσης τους οι αναστολείς διάβρωσης ταξινομούνται σε αναστολείς ρόφησης, παθητικοποίησης, κατακρήμνισης και απομάκρυνσης του οξειδωτικού.

3.2.5 Αναστολείς ρόφησης

Αποτελούν τη μεγαλύτερη κατηγορία αναστολέων. Γενικά είναι οργανικές ουσίες (βενζοϊκό νάτριο, βενζοτριάζολη ή ΒΤΑ, κυκλοεξυλαμίνη, πολυαμίνες και οργανοφωσφορικές ενώσεις) που χρησιμοποιούνται κυρίως σε όξινα διαλύματα ή για τη προστασία μη σιδηρούχων μετάλλων. Τέτοιου είδους αναστολείς διάβρωσης δημιουργούν προσροφόμενοι φυσικά ή χημικά, ένα προστατευτικό στρώμα επιφανειακά του μετάλλου [18].

Σχήμα 20. Ρόφηση οργανικών αναστολέων στην επιφάνεια του

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 [20] (Σχ. 27). 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.

3.2.6 Αναστολείς παθητικοποίησης

Πρόκειται για οξειδωτικές ουσίες που για την δράση τους δεν είναι απαραίτητη η παρουσία οξυγόνου π.χ νιτρικά, νιτρώδη, άλατα του τρισθενούς σιδήρου που διευκολύνουν την χημική παθητικοποίηση των παθητικών μετάλλων όπως ο σίδηρος και τα κράματα του και ο ανοξείδωτος χάλυβας είτε φτιάχνοντας οξείδια είτε μετατρέποντας τα παθητικά επιστρώματα σε λιγότερο διαλυτά και επομένως πιο προστατευτικά. Η συγκέντρωση των αναστολέων αυτών πρέπει να είναι μεγαλύτερη από μια κρίσιμη τιμή γιατί αλλιώς υπάρχει περίπτωση να επιταχύνουν την διάβρωση. Έτσι παρουσία ιόντων χλωρίου μερικές φορές οδηγεί σε εκτεταμένη διάβρωση με βελονισμούς στην επιφάνεια του χάλυβα. [14]. Οι σχετικές αναλογίες του

παθητικοποιητή ή των προσροφούμενων ιόντων χλωρίου στο παθητικό στρώμα καθορίζουν πότε η διάβρωση με βελονισμούς λαμβάνει χώρα [21].

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 [23].

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

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 [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 [27].

3.3. Βιβλιογραφία 3^{ου} κεφαλαίου.

1. 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
2. J.M. Gaidis, «Chemistry of corrosion inhibitors», Cement and Concrete Composites, No 26, 2004
3. B. Miksic, M. Kharshan, A.Y. Furman, « Vapor corrosion and scale inhibitors formulated from biodegradable and renewal raw materials», 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, 2005
4. M. G. Fontana, «Corrosion Engineering», McGraw-Hill, New York 1978
5. W. Schmickler, E. Santos, «Interfacial Electrochemistry», Springer-Verlag, Berlin, 2nd Edition, 2010
6. M. Kharshan, C. Cracauer, «Application for biodegradable vapor phase corrosion inhibitors», Materials Performance, NACE International, Vol 50, No 3, 2011
7. 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
8. 103. S.W. Dean Jr et al., «Inhibitor Types», Materials Performance, Vol 20, 1981.

9. 104. V. Saraswathy and Ha-Won Song, «Improving the durability of concrete by using inhibitors», *Building and Environment*, Vol 42, Issue 1, 2007
10. 105. B. Bavarian, L. Reiner, «Corrosion Protection of Steel Re are in Concrete y Migrating Corrosion Inhibitors», *Corrosion 2003*, NACE, Paper #03364.
11. 106 . B. Bavarian, L. Reiner, «Current Progress in Corrosion Inhibition of Reinforced Steel in Concrete using Migrating Corrosion Inhibitors», *Corrosion 2006*, Paper #06347, NACE
12. 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
13. 108. L. Fedrizzi, F. Azzolini, P. L. Bonora, «The use of migrating corrosion inhibitors to repair motorways' concrete structures contaminate by chlorides», *Cement and Concrete Research*, Volume 35, Issue 3, Mar 2005
14. B. Elsener, M. Buechler, F. Stalger & H. Boehni: «Migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete: Part II. Inhibitor as repair stragedy», *Corrosion Vol 56*, No 7, 2000
15. 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
16. 111. J. Mayer, «Testing and utilization of next-generation migrating corrosion inhibitors», *Materials Performance*, June 2011
17. 112. www.cortecmci.com
18. 113. C. K. Nmai, «Multi – Functional organic corrosion inhibitor», *Cement & Concrete Composites Vol 26* 2004
19. 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
20. 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.
21. 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.
22. 117. Omar S. Baghabra Al – Amoudi, Mohammed Maslehuddin, A.N. Lashari, Abdullah A. Almusallam, «Effectiveness of corrosion inhi itors in contaminated concrete», *Cement & Concrete Composites*, Vol 25 2003
23. 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
24. 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

25. 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
26. 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
27. 122. F. Womacher, U. Maeder, B. Marazzani «Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors» Cement and Concrete Composites, 26, 2004.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ
ΤΕΤΑΡΤΟ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
SOL-GEL

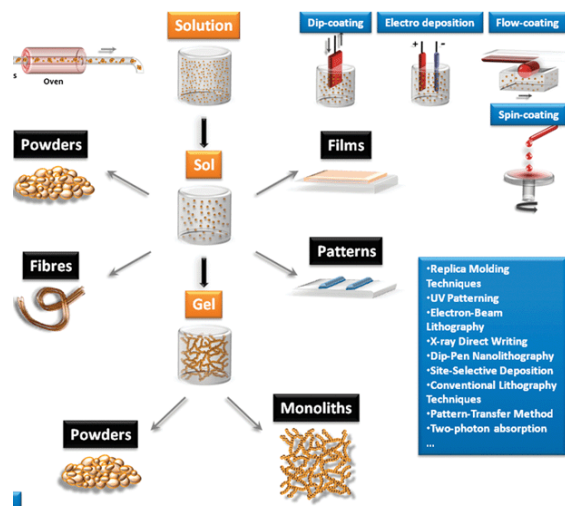
4.ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΛΥΜΑΤΟΣ-ΠΗΚΤΗΣ (SOL-GEL).

4.1. Γνωριμία με τη μέθοδο.

Η μέθοδος λύματος – πηκτής βασίζεται στην σύνθεση ενός τρισδιάστατου, άλλοτε ανόργανου και άλλοτε οργανικού-ανόργανου, πλέγματος. Οι κύριες αντιδράσεις που οδηγούν στην δημιουργία του πλέγματος είναι η υδρόλυση των αλκοξειδίων και η συμπλήρωση των προϊόντων υδρόλυσης. Η μέθοδος απαιτεί χαμηλή θερμική επεξεργασία και έχει δυνατότητα συμπολυμερισμού των πρόδρομων μεταλλικών οξειδίων (όπως είναι το Si, Al, Zr κ.α.) με πολυμερή που διαθέτουν υδροξυλικές ή άλλες κατάλληλες ομάδες στο τέλος της αλυσίδας τους για τον σχηματισμό υβριδικών πηκτών. Επιτρέπεται η μεταβολή και ο καθορισμός των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος που συντίθεται, λόγω της δυνατότητας ελέγχου μιας σειράς παραμέτρων όπως το ιξώδες, η σύσταση κ.α. Τα προϊόντα αυτά που ανάμεσα στα άλλα περιλαμβάνουν και υπέρλεπτες σκόνες με σφαιρικό σχήμα κόκκων, λεπτά υμένια, κεραμικές ίνες, μονολιθικά κεραμικά και μεγάλου πορώδους μονωτικά υλικά, κατέχουν πολύ ξεχωριστές και απροσδόκητες ιδιότητες και για τον λόγο αυτό η ανάπτυξη και εφαρμογή τους, απαντάται σε πολλές επιστήμες, ενώ ταυτόχρονα αυξάνονται οι προσπάθειες για την βιομηχανική εφαρμογή τους[1].

Η ύλη υπάρχει σε τρεις καταστάσεις-αέρια, υγρή και στερεή. Εάν μία από αυτές τις καταστάσεις είναι λεπτά διαμερισμένη σε μία άλλη, τότε έχουμε ένα κολλοειδές σύστημα.. Κολλοειδές καλείται ένα ετερογενές σύστημα στο οποίο τα σωματίδια της διασπαρμένης φάσης έχουν διαστάσεις μεταξύ 10^{-3} και 10^{-7} cm. Στην κολλοειδή κατάσταση η διασπαρμένη ουσία μπορεί να είναι είτε υγρή, είτε αέρια ή στερεή και να είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη σε υγρό, αέριο ή στερεό μέσο διασποράς. Για την διάκριση των κολλοειδών έχει εισαχθεί ο όρος λύμα (sol) προκειμένου να περιγραφεί η διασπορά στερεής ουσίας σε ρευστό μέσο και ο όρος πηκτή (gel), ο οποίος περιγράφει μια διασπορά σωματιδίων τα οποία έχουν αναπτύξει τέτοια δομή που εμποδίζεται η κίνηση τους. Ο όρος πηκτή περιλαμβάνει μια ποικιλία υλικών τα οποία μπορούμε να χωρίσουμε σε τέσσερις κατηγορίες: α) καλά διατεταγμένες μεμβρανώδεις δομές,

β)ομοιοπολικά πολυμερικά δίκτυα πλήρως ακατάστατα, γ) πολυμερικά δίκτυα που σχηματίστηκαν μέσω φυσικής συσσωμάτωσης, κυρίως ακατάστατα, δ) μερικός ακατάστατες δομές. Κατά τα ακόλουθα η μέθοδος λύματος-πηκτής έχει καθιερωθεί διεθνώς με τον όρο sol-gel.[3]



Εικόνα 1 . Η τεχνική sol-gel , οι πιθανές μορφές των παραγόμενων προϊόντων καθώς και οι ενόργανες τεχνικές χαρακτηρισμού τους[2].

β)ομοιοπολικά πολυμερικά δίκτυα πλήρως ακατάστατα, γ) πολυμερικά δίκτυα που σχηματίστηκαν μέσω φυσικής συσσωμάτωσης, κυρίως ακατάστατα, δ) μερικός ακατάστατες δομές. Κατά τα ακόλουθα η μέθοδος λύματος-πηκτής έχει καθιερωθεί διεθνώς με τον όρο sol-gel.[3]

Τα λύματα διαίρονται σε δύο υποκατηγορίες, τα αερολύματα (aerosol) και τα υδρολύματα (hydrosol). Ως παράδειγμα κολλοειδών αναφέρονται ο καπνός, ο οποίος αποτελεί αερόλυμα και προέρχεται από την διασπορά αιθάλης και τέφρας στον αέρα, το γαλάκτωμα που σχηματίζεται από διασπορά υγρών σε υγρό μέσο και ο αφρός που σχηματίζεται από την διασπορά φυσαλίδων αέρα σε υγρό.

4.2. Sol-Gel επιστρώσεις ως μέσο αντιδιαβρωτικής προστασίας.

Οι προσεγγίσεις που ακολουθούνται για την προστασία από την διάβρωση, είναι δύο, η ενεργή προστασία και η παθητική προστασία. Η παθητική προστασία επιτυγχάνεται με την απόθεση ενός προστατευτικού στρώματος το οποίο εμποδίζει την άμεση επαφή του μετάλλου και του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Η ενεργή προστασία στοχεύει στην μείωση του ρυθμού διάβρωσης όταν το προστατευτικό επίστρωμα καταστραφεί και το μέταλλο έρθει σε άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον. Οπωσδήποτε, μόνο ο συνδυασμός των δύο αυτών διαφορετικών προσεγγίσεων μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την μακροπρόθεσμη προστασία από την διάβρωση των μεταλλικών υλικών [4].

Από τις πιο αποτελεσματικές αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις για ενεργητική προστασία των μεταλλικών επιφανειών είναι αυτές που βασίζονται σε ενώσεις του χρωμίου. Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι ο πιο συνηθισμένος τύπος αναστολέων διάβρωσης και παρουσιάζουν πολύ καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία από κάθε άλλο είδος αναστολέα χάρη στις ισχυρά οξειδωτικές ικανότητες του Cr^{6+} [5].

Η τεχνολογία sol - gel είναι μία χημική μέθοδος για την παραγωγή είτε κρυσταλλικών είτε άμορφων νανοδομημένων υλικών. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει μέσα από ένα πλήθος αντιδράσεων Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της sol - gel τεχνικής είναι η εύκολη εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα. Επιπλέον η sol - gel τεχνική ανήκει στις φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους παραγωγής υβριδικών νανοςύνθετων υλικών [6].

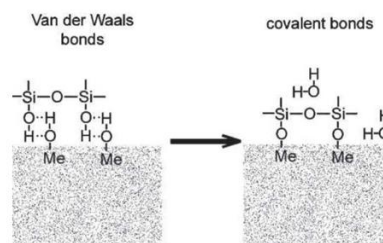
Η αποτελεσματικότητα των sol - gel επιστρώσεων στην προστασία από την διάβρωση στηρίζεται κυρίως στις πολύ καλές ιδιότητες φραγμού που διαθέτουν. Για να είναι λοιπόν αποτελεσματικές οι επιστρώσεις αυτές πρέπει να είναι ομοιόμορφες, να παρουσιάζουν χαμηλό πορώδες ενώ ρωγμές και άλλες ατέλειες θα πρέπει να απουσιάζουν[6].

Μία σημαντική ιδιότητα των υβριδικών επικαλύψεων sol - gel είναι η συμβατότητά τους με τις οργανικής φύσης εξωτερικές επιστρώσεις (top coat). Οι χημικής φύσης δεσμοί μεταξύ της sol - gel επίστρωσης και της οργανικής φύσης εξωτερικής επίστρωσης (top coat) παρέχουν καλή ικανότητα προσκόλλησης μεταξύ των δύο στρωμάτων του αντιδιαβρωτικού συστήματος επικάλυψης σε αντίθεση με τις επιστρώσεις που βασίζονται σε ενώσεις του χρωμίου (chromate pre-treatments).

4.3. Κατηγορίες sol - gel επιστρώσεων για αντιδιαβρωτική προστασία.

4.3.1. Ανόργανες sol - gel επιστρώσεις για αντιδιαβρωτική προστασία

Ο πρώτος τύπος sol - gel επιστρώσεων ήταν οι ανόργανες sol gel επιστρώσεις. Για την παραγωγή αυτών των επιστρώσεων χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις απλά αλκοξειδία των μετάλλων. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι τα αλκοξειδία του πυριτίου, όπως για παράδειγμα είναι το τετρααιθοξύσιλάνιο (tetraethoxysilane, TEOS) και το τετραμεθοξύσιλάνιο (tetramethoxysilane, TMOS), αλκοξειδία του ζirkονίου, του τιτανίου κ.α. Δοκιμές για αντοχή στην διάβρωση των επιστρώσεων αυτών, έδειξαν ότι η προστασία στην διάβρωση που παρέχουν είναι μικρότερη σε σύγκριση με τις επικαλύψεις που βασίζονται σε ενώσεις χρωμίου. Κατά την παρασκευή λεπτών sol gel επιστρώσεων, στο στάδιο της ξήρανσης, δημιουργούνται ρωγμές και ατέλειες. Τέτοια αδύναμα σημεία των sol gel επιστρώσεων γίνονται σημεία έναρξης τοπικής διάβρωσης του μεταλλικού υποστρώματος. Παρατηρήθηκε ότι όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία της ξήρανσης, τόσο καλύτερες είναι οι ιδιότητες φραγμού που παρουσιάζει η ανόργανη sol gel επίστρωση καθώς τότε η επίστρωση παρουσιάζει λιγότερες ατέλειες. Συνοψίζοντας, οι ιδιότητες φραγμού που παρουσιάζουν οι επιστρώσεις αυτές δεν είναι ικανές να εμποδίσουν τα επιθετικά είδη να φτάσουν στην μεταλλική επιφάνεια και να παρέχουν ικανοποιητική αντιδιαβρωτική προστασία, λόγω των μικροπόρων και των ρωγμών που παρουσιάζουν [5].



Εικόνα 2 . Ανάπτυξη ισχυρών δεσμών ανάμεσα στο μέταλλο-υπόστρώμα και την

Από την άλλη πλευρά οι ανόργανες sol gel επιστρώσεις παρουσιάζουν καλή προσκολλησιμότητα τόσο με την μεταλλική επιφάνεια, όσο και με τις εξωτερικές οργανικές επικαλύψεις. Το πλεονέκτημα των επιστρώσεων αυτών είναι η ικανότητα σχηματισμού ισχυρών δυνάμεων van der Waals μεταξύ του sol - gel δικτύου και του μεταλλικού υποστρώματος. Αυτοί οι δεσμοί μπορούν να μετατραπούν σε σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς Me - O - Si ή Me₂ - O - Me₂, όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί [5].

4.3.2. Υβριδικές sol - gel επιστρώσεις για αντιδιαβρωτική προστασία

Οι υβριδικές sol gel επιστρώσεις παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι συνδυάζουν τις ιδιότητες των οργανικών πολυμερών υλικών και τις ιδιότητες των κεραμικών. Οποσδήποτε οι ιδιότητες αυτών των σύνθετων υλικών δεν εξαρτώνται αποκλειστικά από τις ιδιότητες του καθενός συστατικού ξεχωριστά, αλλά και από την αλληλεπίδραση των συστατικών μεταξύ τους οδηγώντας έτσι σε υλικά τα οποία έχουν καλύτερες ιδιότητες από τα αρχικά συστατικά. Η ανόργανη συνιστώσα συνεισφέρει στην αύξηση της αντίστασης στην δημιουργία χαραγών (scratch) στην επίστρωση, της αντοχής της και της προσκολλησιμότητά της με την μεταλλική επιφάνεια. Η οργανική συνιστώσα από την πλευρά της αυξάνει την πυκνότητα της επίστρωσης, την ευκαμψία της και την συμβατότητά της με τα εξωτερικά οργανικής φύσης επιστρώματα [5].

4.3.3. **Νανοδομημένες sol - gel επιστρώσεις και επιστρώσεις με αναστολές διάβρωσης για αντιδιαβρωτική προστασία.**

Οι sol gel επιστρώσεις και ειδικότερα οι υβριδικές παρέχουν πολύ καλές ιδιότητες φραγμού. Ωστόσο, οι επιστρώσεις αυτές από μόνες τους δεν μπορούν να παρέχουν αρκετή προστασία από την διάβρωση καθώς στις επιστρώσεις αυτές ενδέχεται να υπάρχουν πόροι, ρωγμές και περιοχές όπου η πυκνότητα των σταυροδεσμών στο sol - gel δίκτυο είναι μικρή. Έτσι δημιουργούνται μονοπάτια που επιτρέπουν στα διαβρωτικά είδη, όπως είναι το νερό το οξυγόνο και ιόντα χλωρίου, να φτάσουν στην διεπιφάνεια επικάλυψης/μετάλλου. Η ενσωμάτωση και η διασπορά ανόργανων σωματιδίων, η διάμετρος των οποίων είναι συνήθως στην νανοκλίμακα, στις υβριδικές sol gel επιστρώσεις, οδηγεί σε βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού των επιστρώσεων αυτών, καθώς οδηγεί σε επιστρώσεις με μικρότερο πορώδες και μικρότερη τάση σχηματισμού ατελειών. Όσο αυξάνεται η διάμετρος των σωματιδίων υποβαθμίζονται οι ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης, λόγω των ρωγμών που σχηματίζονται σε αυτή.

Στην βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ικανοτήτων των sol gel επιστρώσεων στοχεύει και η εισαγωγή ανόργανων ή οργανικών αναστολέων διάβρωσης στην επίστρωση. Τα νανοδοχεία λειτουργούν σαν δεξαμενές αποθήκευσης του αναστολέα μέσα στην επίστρωση, και τον απελευθερώνουν όταν κάποια ατέλεια σχηματιστεί στην επίστρωση. Έτσι οι επιστρώσεις θα μπορούν να παρουσιάζουν την ικανότητα αυτοϊασης (self-healing effect) καθώς τα νανοδοχεία θα απελευθερώνουν τον αναστολέα, όταν στην επίστρωση θα δημιουργούνται ατέλειες παρέχοντας έτσι ενεργή προστασία στο μέταλλο για μεγάλο χρονικό διάστημα [5].

4.4. **Τεχνικές εναπόθεσης sol - gel επιστρώσεων.**

4.4.1. **Εισαγωγή**

Οι αντιδιαβρωτικές sol - gel επιστρώσεις μπορούν να αποτεθούν στα μεταλλικά υποστρώματα με ποικίλες τεχνικές. Από τις σημαντικότερες τεχνικές εναπόθεσης είναι η εναπόθεση με εμβάπτιση (dip coating), η εναπόθεση με περιστροφή (spin coating), η εναπόθεση με ψεκασμό (spray coating) και η ηλεκτροχημική εναπόθεση (electrodeposition). Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η τεχνική dip coating [7- 8].

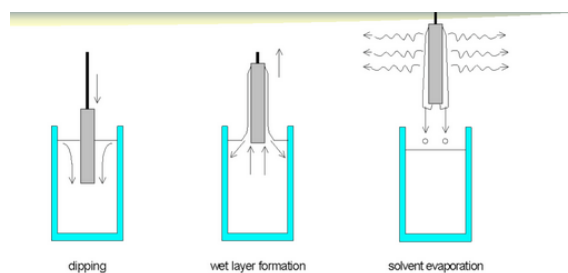
4.4.2. **Η τεχνική εναπόθεσης με εμβάπτιση (dip coating)**

Η dip coating τεχνική αποτελεί μία αρκετά διαδεδομένη τεχνική απόθεσης sol gel επιστρώσεων σε μεταλλικά υποστρώματα. Η τεχνική αυτή αποτελείται από πέντε στάδια, όπως φαίνεται και στην εικόνα που ακολουθεί. Τα στάδια αυτά είναι [8]:

- a) Εμβάπτιση (immersion)
- b) Ανάσχυση (start - up)
- c) Εναπόθεση και αποστράγγιση (deposition and drainage)

- d) Αποστράγγιση (drainage)
- e) Εξάτμιση (evaporation)

Στην περίπτωση που το διάλυμα είναι πτητικό τότε το στάδιο της εξάτμισης συνοδεύει το στάδιο της ανάσυρσης, της εναπόθεσης και της αποστράγγισης. Κατά το στάδιο της εμβάπτισης, η επιφάνεια που πρόκειται να επικαλυφθεί βυθίζεται στο διάλυμα, μέχρι να καλυφθεί τελείως από αυτό. Αφού παραμείνει το υπόστρωμα βυθισμένο στο διάλυμα για κάποιο χρονικό διάστημα (π.χ. 1 min) ξεκινάει στάδιο της ανάσυρσης, κατά το οποίο το υπόστρωμα αρχίζει να ανασύρεται από το διάλυμα με σταθερή ταχύτητα μεταφέροντας μαζί του και μέρος του διαλύματος. Στο επόμενο στάδιο της απόθεσης, καθώς το υπόστρωμα απομακρύνεται από το διάλυμα μέρος του διαλύματος παραμένει πάνω σε αυτό, ενώ συντελείται μέρος της αποστράγγισης καθώς το μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος επιστρέφει στο δοχείο στο οποίο περιέχεται. Η αποστράγγιση συνεχίζεται και ολοκληρώνεται αφού το υπόστρωμα έχει απομακρυνθεί πλήρως από το δοχείο. Τότε λαμβάνει χώρα το στάδιο της εξάτμισης, όπου διαλύτης από το μέρος διαλύματος που έχει παραμείνει πάνω στο υπόστρωμα εξατμίζεται και συνεπώς η επίστρωση μικραίνει σε όγκο και σκληραίνει [8-10].



Εικόνα 3 . Τα στάδια της dip coating τεχνικής απόθεσης sol gel επικαλύψεων [15]

ΤΟ

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το πάχος του υμενίου είναι η ταχύτητα αλλά και η γωνία ανάσυρσης, το ιξώδες του διαλύματος και ο ρυθμός εξάτμισης. Βασική παράμετρος που επηρεάζει το στάδιο της εξάτμισης είναι ο ρυθμός με τον οποίον απομακρύνεται ο εξατμιζόμενος διαλύτης από την επιφάνεια του υμενίου [8-10].

Στα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου συμπεριλαμβάνονται η δυνατότητα επικάλυψης όλων των ειδών των επιφανειών, η ομοιομορφία του πάχους των επιστρώσεων αλλά και η εξοικονόμηση χρόνου και πρώτων υλών. [8-10].

4. Βιβλιογραφία 4^{ου} κεφαλαίου.

1. Καρτωνάκης, Ι.(2010). Ηλεκτροχημική εναπόθεση πολυλειτουργικών αγώγιμων πολυμερών, για αντιδιαβρωτική προστασία μετάλλων. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Αθίνα .
2. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/cs/c0cs00136h>
3. Μαθηματικά, Φυσική, Χημεία, Εκπαιδευτική Ελληνική Εγκυκλοπαίδεια Αθηνών, τόμος 14, σελ.402-403, (1991)
4. M. L. Zheludkevich, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Mohwald and M. G. S. Ferreira "Anticorrosion coatings with self - healing effect based on Nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor", Chem. Mater. chemistry 19, 402 - 411 (2007)
5. M. L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado and M. G. S. Ferreira "Sol - gel coatings for corrosion protection of metals", Journal of materials chemistry 15, 5099 -5111 (2005)

6. Fatima Montemor, «EIS on sol gel system», Instituto Superior Tecnico, Lisboa 2008
7. M. L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado and M. G. S. Ferreira "Sol - gel coatings for corrosion protection of metals", *Journal of materials chemistry* 15, 5099 - 5111 (2005)
8. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol - gel science: The Physics and Chemistry of Sol - gel Processing* (Academic Press, Inc. : New York, 1990)
9. Huang, Yuhong; Zheng, Haixing; and Forsyth, Ian, "Application of Functional Ceramic and Hybrid Nanostructure Coating Fabrication via Sol-Gel Processes," *Fine, Ultrafine and Nano Powders* 2000, Oct. 29-31, 2000, Montreal, Canada.
10. M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, A.C. Bastos, O.V. Karavai, M.G.S. Ferreira, "On the application of electrochemical impedance spectroscopy to study the self-healing properties of protective coatings", *Electrochemistry communications* 9 (2007), p.p. 2622 - 2628
11. W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, "Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates", *Progress in organic coatings*, 54 (2005), p.p. 276 - 284
12. M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, "Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance" *Electrochimica Acta* 51 (2005)
13. M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, "Oxide nanoparticle reservoirs for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors" *Electrochemistry communications* 7 (2005), p.p. 836 - 840
14. Heming Wang, Robert Akid, "A room temperature cured sol-gel anticorrosion pre-treatment for Al 2024-T3 alloys" *Corrosion Science* 49 (2007) 4491 – 4503
15. <http://www.docstoc.com/docs/119838055/Dip-coating-techniques>.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ
ΠΕΜΠΤΟ
ΜΕΘΟΔΟΙ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

5. Μέθοδοι χαρακτηρισμού.

5.1. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

5.1.1. Εισαγωγή

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ μιας προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων και του προς εξέταση δείγματος. Η αλληλεπίδραση αυτή αποκαλύπτει πλήθος πληροφοριών σχετικά με το σημείο πρόσπτωσης (στο δείγμα), οι οποίες ανιχνεύονται από μία σειρά αισθητήρων. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του SEM σε σχέση με άλλες μεθόδους ανάλυσης μικροδομής (π.χ. οπτική μικροσκοπία), είναι η εξαιρετική ανάλυση που παρέχει και φτάνει συχνά μέχρι 1 - 5nm[1].

5.1.2. Αρχή λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην εξέταση μίας επιφάνειας, με παλινδρομική σάρωση με μία εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων ή με ένα κατάλληλο δειγματολήπτη – ανιχνευτή και λειτουργεί με τον εξής τρόπο. Μία δέσμη ηλεκτρονίων :

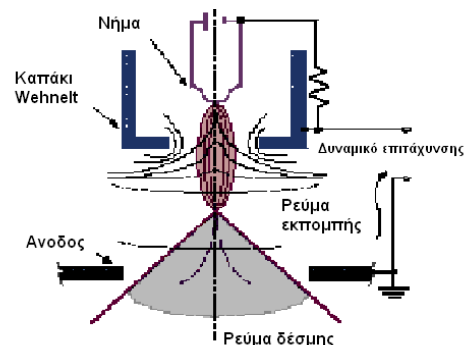
- Σαρώνει μία επιφάνεια σε ευθεία γραμμή (τη διεύθυνση x),
- Επιστρέφει στην αρχική του θέση και
- Μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα.

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της σάρωσης, λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας (διεύθυνση z) και αποθηκεύεται στον υπολογιστή, όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα. Η λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης φαίνεται και στο Σχήμα 29. Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

1. Σχηματισμός δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
2. Χρησιμοποιώντας ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

- Πηγή ηλεκτρονίων
- Σύστημα κενού
- Σύστημα πληροφοριών



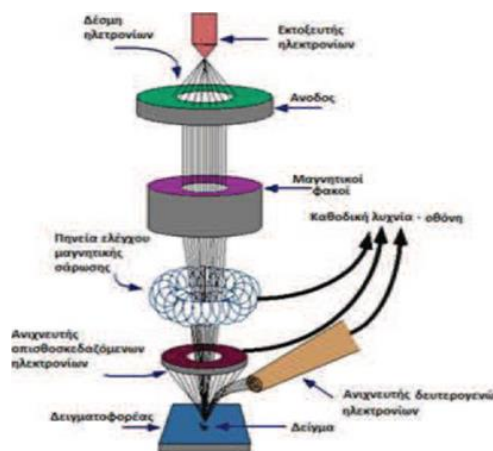
Σχήμα 21. Διάγραμμα εκπομπής δέσμης [2].

Εφαρμογές

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μιά μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φίλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παίρνουμε ποσοτικές αναλύσεις με λεπτομερείς γεωμετρικές πληροφορίες δίνοντας έτσι τη δυνατότητα στον ερευνητή να διακρίνει τις φάσεις.

Η διάβρωση και επικάλυψη επιφανειών μελετώνται επίσης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, χρησιμοποιώντας όλα τα πλεονεκτήματα του για τον χαρακτηρισμό των τύπων της διάβρωσης και της επικάλυψης και τη κινητική μελέτη των διεργασιών[3].

Σχήμα 22. Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).



5.2. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT – IR)

5.2.1. Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μία αναλυτική τεχνική, η οποία μετράει την ένταση της ακτίνας του υπερύθρου σε σχέση με το μήκος κύματος (κυματάριθος) του φωτός. Βασίζόμενοι στον κυματάριθος, μπορούμε να κατηγοριοποιήσουμε το φως υπερύθρου σε άπω υπέρυθρο ($4 \sim 400\text{cm}^{-1}$), σε μέσο υπέρυθρο ($400 \sim 4,000\text{cm}^{-1}$) και σε εγγύς υπέρυθρο ($4,000 \sim 14,000\text{cm}^{-1}$).

Η φασματοσκοπία υπερύθρου ανιχνεύει τα χαρακτηριστικά της δόνησης χημικών λειτουργικών ομάδων σε ένα δείγμα. Όταν το υπέρυθρο φως αλληλεπιδράσει με την ύλη, οι χημικοί δεσμοί θα ταλαντωθούν, θα έρθουν σε επαφή και θα λυγίσουν. Σαν αποτέλεσμα, μια χημική λειτουργική ομάδα αναμένεται να απορροφήσει την ακτινοβολία υπερύθρου σε ένα συγκεκριμένο εύρος κυματάριθμων ανεξάρτητα από τη δομή του υπόλοιπου μορίου.

Για παράδειγμα, η ταινία που οφείλεται στη δόνηση καρβονυλικής ομάδας ($\text{C}=\text{O}$) εμφανίζεται περίπου στα 1700 cm^{-1} σε μία ποικιλία μορίων. Γι' αυτό το λόγο η συσχέτιση της θέσης της ταινίας του κυματάριθμου με τη χημική δομή χρησιμοποιείται για να αναγνωρίσει τη λειτουργική ομάδα σε ένα δείγμα.

5.2.2 Περιγραφή φασματόμετρου FT – IR

Ένα φασματόμετρο FT – IR αποτελείται πρώτα απ' όλα από την πηγή του υπέρυθρου φωτός. Η υπέρυθρη ακτινοβολία προσπίπτει σε μία συσκευή η οποία ονομάζεται ιντερφερόμετρο. Ένα

ιντερφερόμετρο χρησιμοποιεί έναν διαχωριστή ακτίνας για να διαχωρίσει την εισερχόμενη ακτίνα υπερύθρου σε δύο οπτικές ακτίνες.

Η μία ακτίνα ανακλάται από έναν επίπεδο καθρέπτη ο οποίος έχει σταθερή θέση ενώ μία άλλη ακτίνα αντανακλάται από έναν επίπεδο καθρέπτη ο οποίος κινείται σε μία πολύ μικρή απόσταση (τυπικά λίγα χιλιοστά) μακριά από το διαχωριστή. Οι δύο ακτίνες αντανακλώνται από τους αντίστοιχους καθρέπτες τους και επανασυνδυάζονται όταν συναντιούνται πάλι στο διαχωριστή.

5.2.3. Ερμηνεία φασμάτων υπερύθρου

Τα φάσματα υπερύθρου είναι διαγράμματα με τεταγμένη την επί τοις εκατό διαπερατότητα του δείγματος και τετμημένη τον κυματαριθμό σε cm^{-1} . Οι βασικότεροι παράμετροι που χαρακτηρίζουν μία ζώνη απορρόφησης είναι η θέση της ζώνης, δηλαδή ο κυματαριθμός της μέγιστης απορρόφησης αλλά και η ένταση της εκάστοτε κορυφής. Γενικά στα υπέρυθρα φάσματα διακρίνονται δύο φασματοσκοπικές περιοχές, η περιοχή με τις συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων ($4000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$) και η περιοχή αποτύπωσης ($1400 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Στην πρώτη περιοχή οφείλονται οι κύριες ζώνες απορρόφησης από την δόνηση ομάδων μόνο με δύο άτομα. Οι δονήσεις είναι δονήσεις θεμελιώδους τάσης και είναι ανεξάρτητες από την επίδραση του υπόλοιπου μορίου (π.χ. όλες οι αλκοόλες έχουν δόνηση τάσης στα 3600 cm^{-1} περίπου). Στην περιοχή αυτή επιτυγχάνεται ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων του μορίου. Στην περιοχή αποτύπωσης οι ζώνες απορρόφησης σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου και στην περιοχή αυτή γίνεται η ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου. Κατά την ερμηνεία των φασμάτων υπερύθρου γίνεται στην αρχή η αναγνώριση των διαφόρων δραστικών ομάδων που υπάρχουν στο μόριο χρησιμοποιώντας κατάλληλους πίνακες ή λογισμικά [5].

5.3. Φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS)

5.3.1. Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (electrochemical impedance spectroscopy, EIS), αποτελεί τα τελευταία χρόνια μία από τις πλέον αξιόπιστες και μη καταστροφικές μεθόδους μελέτης ηλεκτροχημικών φαινομένων. Η EIS παρέχει πληροφορίες για την κινητική και τον μηχανισμό διάφορων ηλεκτροχημικών συστημάτων. Στην ηλεκτροχημεία, χρησιμοποιείται για τον έλεγχο των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των πολυμερών (διηλεκτρικές ιδιότητες, αγωγιμότητα), της αναστολής ή επιβράδυνσης της διάβρωσης (ομοιόμορφης ή τοπικής), της παθητικοποίησης των μετάλλων (των ανοξειδωτών χαλύβων και των ανοδικών στρωμάτων των μετάλλων). Επίσης συμβάλει στην μελέτη της συμπεριφοράς των προστατευτικών πολυμερών (αντιδιαβρωτικών χρωμάτων), της ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων (απόθεση Ni, Zn, Ag, κ.λπ.) σε μπαταρίες και τέλος των μη μεταλλικών επιστρωμάτων σε μέταλλα, που είναι πολύ διαδεδομένη και περίπλοκη εξαιτίας της μεγάλης αντίστασης του επιστρώματος.

5.3.2. Αρχή της μεθόδου.

Η μέθοδος EIS συνίσταται στην καταγραφή της απόκρισης του συστήματος σε μία 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. Η βασική αρχή λειτουργίας της EIS είναι η εξής: το υπό εξέταση

δείγμα τοποθετείται σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, το οποίο περιέχει έναν υδατικό ηλεκτρολύτη και δύο ή τρία ηλεκτρόδια. Στο κελί εφαρμόζεται μία μικρού πλάτους ημιτονοειδής τάση

$E = E_0 \sin(\omega t)$ και μετριέται η απόκριση του συστήματος $I = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$, ίδιας συχνότητας με την διέγερση αλλά διαφορετικού πλάτους και φάσης. Από τις τιμές των E και I υπολογίζεται η σύνθετη αντίσταση Z , ως εξής :

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

Εκφράζοντας την τάση και το ρεύμα στην μιγαδική τους μορφή, $E = E_0 e^{j\omega t}$ και $I = I_0 e^{j(\omega t - \varphi)}$ αντίστοιχα και λαμβάνοντας υπ όψιν όλα τα προηγούμενα, προκύπτει η σχέση:

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0}{I_0} e^{j\varphi} = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = Z' + jZ''$$

Όπου $|Z|$ το μέτρο της σύνθετης αντίστασης Z και Z' , Z'' το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του Z αντίστοιχα για τα οποία ισχύει:

$$|Z| = \sqrt{[(Z')^2 + (Z'')^2]} \quad \varphi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right)$$

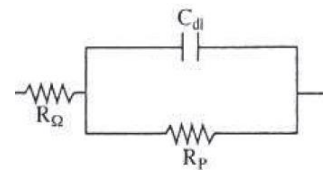
Συνεπώς, η σύνθετη αντίσταση Z , είναι μία ημιτονοειδής συνάρτηση, που απαρτίζεται από το πραγματικό μέρος, Z' , (δηλαδή από τον ωμικό όρο σε φάση με το σήμα εισόδου) και από το φανταστικό μέρος, Z'' , (δηλαδή το χωρητικό όρο με διαφορά φάσης 90° από το σήμα εισόδου)[6].

Η μελέτη των διάφορων 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 κ.λπ. (πίνακας 11) και περιγράφουν τα εξής φαινόμενα [9]:

- Η αντίσταση περιγράφει την αντίσταση που συναντούν οι φορείς του ρεύματος κατά την διάρκεια μιας διεργασίας, π.χ. η αντίσταση ροής των ιόντων δια μέσου μίας επικάλυψης (R_{coat}) ή η αντίσταση μεταφοράς φορτίου ανάμεσα στην ανοδική και καθοδική περιοχή (R_p).
- Ο πυκνωτής περιγράφει την εμφάνιση επαγόμενων διπόλων ή τη συγκέντρωση φορτισμένων σωματιδίων σε περιοχές του συστήματος και εκφράζεται από την χωρητικότητά του π.χ. η χωρητικότητα μίας επικάλυψης (C_{coat}) ή η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας (C_{dl}).
- Το στοιχείο αυτεπαγωγής χρησιμοποιείται για την περιγραφή της δημιουργίας επιφανειακών στρωμάτων οξειδίων, όπως είναι το στρώμα παθητικού οξειδίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια μετάλλων.

Εικόνα 4. Παράσταση του απλούστερου RC ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος

Επειδή τα πραγματικά ηλεκτροχημικά συστήματα χαρακτηρίζονται συνήθως από μεγάλο βαθμό ανομοιογένειας η χρήση ιδανικών στοιχείων (αντιστάσεις, πηνία και αυτεπαγωγές) σε ένα ισοδύναμο κύκλωμα δεν περιγράφει επακριβώς τα φαινόμενα που εξελίσσονται σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα, χρησιμοποιούνται ένας αριθμός από κατανεμημένα στοιχεία. Τα



πιο συχνά χρησιμοποιούμενα καταναμημένα στοιχεία είναι [9]:

- Το στοιχείο σταθερής φάσης (constant phase element - CPE) το οποίο χρησιμοποιείται για να εκφράσει μη ιδανική διηλεκτρική συμπεριφορά και
- Το στοιχείο Warburg το οποίο χρησιμοποιείται για να εκφράσει περιπτώσεις ιδανικής ημιάπειρης διάχυσης. Στην περίπτωση αυτή η γωνία φάσης είναι 45° για όλο το εύρος των συχνοτήτων.
- Η πιο απλή διευθέτηση των διαφόρων στοιχείων σε ισοδύναμο κύκλωμα, είναι το κύκλωμα της εικόνας 2 που ακολουθεί :

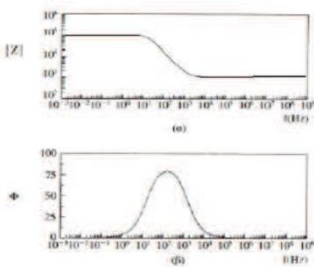
Το κύκλωμα της εικόνας 2 περιγράφει ένα σύστημα με μία χρονική σταθερά ($\tau = R_p C_{dl}$) και χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διαβρωτική διαδικασία σε ένα μέταλλο, εκτεθειμένο σε διαβρωτικό περιβάλλον. Το κύκλωμα αυτό αποτελείται από την αντίσταση του ηλεκτρολύτη R_n , έναν πυκνωτή που αντιπροσωπεύει την χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας, C_{dl} , που δημιουργείται στην διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη, ο οποίος συνδέεται παράλληλα με μία αντίσταση, R_p , που περιγράφει την αντίσταση μεταφοράς φορτίου δια μέσου της διπλοστοιβάδας [6].

	Σύμβολο	Μονάδα	Έκφραση σύνθετης αντίστασης στοιχείου
Αντίσταση	R	Ohm	$Z(\omega) = R$
Πυκνωτής	C	F	$Z(\omega) = -1 / j\omega C$
Αυτεπαγωγή	L	H	$Z(\omega) = j\omega L$
Στοιχείο σταθερής φάσης	Q	1/Ohm	$Z(\omega) = \frac{\omega^{-n}}{Y_0}$
Στοιχείο Warburg	W	Ohm	$Z_w = (R_{D0} / l_e)(2\omega / D)^{-1/2}(1-j)$

Πίνακας 9.Γραμμικά στοιχεία κυκλώματος τα οποία χρησιμοποιούμε συχνά στην σύνθετη ηλεκτροχημική αντίσταση

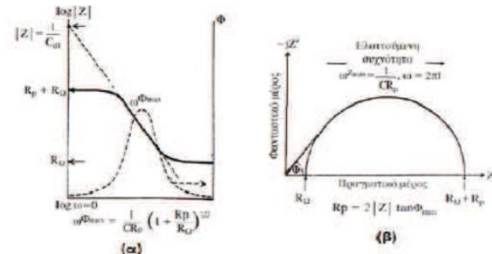
Ο πιο συχνός τρόπος παρουσίασης δεδομένων της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης είναι η χρήση διαγραμμάτων της σύνθετης αντίστασης, Z . Τα διαγράμματα Bode (εικόνα 3) απεικονίζουν το μέτρο της σύνθετης αντίστασης $|Z|$ συνήθως σε λογαριθμική κλίμακα (εικόνα 3.α), ή της διαφοράς φάσης (εικόνα 3.β), συναρτήσει της συχνότητας. Το διάγραμμα Nyquist (εικόνα 4.β.) απεικονίζει το μιγαδικό μέρος της σύνθετης αντίστασης, Z'' , συναρτήσει του πραγματικού, Z' .

Όταν τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται από σχετικά απλά ισοδύναμα κυκλώματα, τα οποία περιέχουν ιδανικά στοιχεία και οι χρονικές σταθερές που



Εικόνα 5. Διαγράμματα Bode (α) $\log|Z|=f(f)$ και (β) $\phi=f(f)$ [6]

εμφανίζουν δεν αλληλεπικαλύπτονται ο υπολογισμός των τιμών των στοιχείων (αντιστάσεις, χωρητικότητες) μπορεί να γίνει γραφικά από



Εικόνα 6. Γραφικός υπολογισμός αντίστασης και χωρητικότητας από διαγράμματα (α) Bode (β) Nyquist [6]

τα διαγράμματα Bode και Nyquist, όπως φαίνεται στην εικόνα 4 [6]. Σε πιο σύνθετες περιπτώσεις χρησιμοποιείται κατάλληλο λογισμικό για τους υπολογισμούς αυτούς.

5.4. Κυκλική Ποτενσιοδυναμική Πόλωση (Cyclic Potentiodynamic Polarization)

Η πιο κοινή ηλεκτροχημική δοκιμασία για εξέταση τοπικής διάβρωσης είναι η κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση. Ανήκει στις τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού ή ποτενσιοδυναμικές τεχνικές και στην κατηγορία ποτενσιοστατικές τεχνικές σάρωσης δυναμικού [7]. Αυτή η δοκιμασία περιλαμβάνει ανοδική πόλωση του υλικού από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος του (ή ελαφρώς πιο κάτω) μέχρι σε ένα σημείο που να επιτευχθεί μία προκαθορισμένη πυκνότητα ρεύματος (vertex current density) και στην συνέχεια το δυναμικό σαρώνεται πίσω μέχρι το ρεύμα να αντιστρέψει πολικότητα. Η ταχύτητα σάρωσης αντιστρέφεται σε ένα προαποφασισμένο δυναμικό, οδηγώντας σε μία καθοδική πόλωση στην περιοχή παθητικοποίησης μέχρι και οι δύο ανοδικές και καθοδικές καμπύλες να διασταυρωθούν. Το αποτέλεσμα αυτής της τεχνικής παρουσιάζεται στα σχήματα 31 και 32. Η ανοδική (θετική) και η καθοδική (αρνητική) πόλωση έχουν ως συνέπεια τον εξαναγκασμό του συστήματος προς την οξειδωτική και αναγωγική πορεία αντίστοιχα, με συνέπεια την επαγωγή αντίστοιχων ρευμάτων.

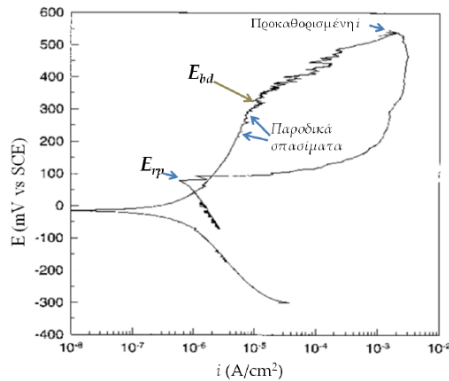
Συνεπώς, κατά την εφαρμογή της τεχνικής κυκλικής, ποτενσιοδυναμικής πόλωσης ένα υπό εξέταση δείγμα υφίσταται μία γραμμική και αργή σάρωση δυναμικού του (μετρούμενη ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς) ώστε να είναι δυνατόν να θεωρηθεί πως η επιφάνεια του δείγματος βρίσκεται κάθε στιγμή σε σταθερό δυναμικό, ενώ παράλληλα καταγράφεται η πυκνότητα ρεύματος που παράγεται σε κάθε τιμή δυναμικού. Η καμπύλη του δυναμικού έναντι της πυκνότητας ρεύματος που ονομάζεται και διάγραμμα Tafel, γενικά αναλύεται σε όρους δυναμικού μικροδιάβρωσης (pitting or breakdown potential, E_p or E_{bd}) και δυναμικού επαναπαθητικοποίησης ή προστασίας (repassivation or protective potential, E_{rp} or E_{prot}). Πολύ συχνά εμφανίζονται παροδικά σπασίματα (metastable pits) της ανοδικής πυκνότητας ρεύματος. Όσο πιο ενεργητικά (active) είναι τα δυναμικά E_p και E_{prot} τόσο πιο ανθεκτικό είναι το μέταλλο στην διάβρωση κοιλιοτήτων (crevice corrosion). Επίσης, προσδιορίζονται παράμετροι σημαντικοί για την κατανόηση της συμπεριφοράς ενός υλικού σε συνθήκες διάβρωσης, όπως η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}), το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) και οι κλίσεις των ανοδικών (b_a) και καθοδικών (b_c) τμημάτων οι οποίες πληροφορούν για τους ρυθμούς διεξαγωγής των ανοδικών και καθοδικών δράσεων αντίστοιχα (κλίσεις Tafel). Η εκτίμηση αυτών των παραμέτρων οδηγεί στον προσδιορισμό της αντίστασης πόλωσης (R_p) και της ταχύτητας διάβρωσης (i_{corr}) ως πυκνότητα διάβρωσης, η οποία συχνά μετατρέπεται στην ταχύτητα εισχώρησης η οποία έχει μονάδες χιλιοστά της ίντσας ανά χρόνο (mil per year, mpy).

$$mpy = \frac{129 * (AM) * i}{n * p}$$

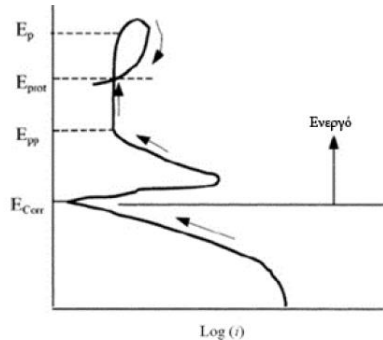
Όπου $m_p y$ είναι η ταχύτητα εισχώρησης (mil per year), A_M είναι η ατομική μάζα (g) , i είναι η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (mA/cm^2), ρ είναι η πυκνότητα (g/cm^3) και n είναι ο αριθμός ηλεκτρονίων που χάνονται ανά οξειδωμένο άτομο[8,7,9

5.5. Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit potential)

Σχήμα 23. Σχηματικό διάγραμμα καμπύλης κυκλικής πόλωσης ανοξείδωτου χάλυβα τύπου 302 σε διάλυμα 1.000 ppm NaCl [10].

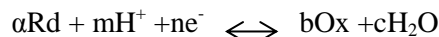


Σχήμα 24. Σχηματικό διάγραμμα καμπύλης κυκλικής πόλωσης που δείχνει το δυναμικό προστασίας[10]



καταγραφή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCP) ή ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης (απουσία εξωτερικά εφαρμοζόμενου

φορτίου) ή αντιστρεπτού δυναμικού (σχετικό δυναμικό ισορροπίας) είναι μια πολύ εύκολη τεχνική η οποία όμως μπορεί να δώσει πολύτιμες πληροφορίες για τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια στην επιφάνεια μεταλλικών υποθεμάτων εκτεθειμένα σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Το δυναμικό OCP αντιστοιχεί στην τιμή του δυναμικού του μετάλλου που δεν υπάρχει ροή ρεύματος μεταξύ της μεσεπιφάνειας ηλεκτρικής ηλεκτρολυτικής φάσης, καθώς οι ανοδικές και καθοδικές δράσεις έχουν εξισωθεί. Η καταγραφή του OCP συναρτηθεί του χρόνου ονομάζεται ποτενσιομετρία και τα αντίστοιχα πειράματα ποτενσιομετρικά. Το OCP καταγράφεται με την βοήθεια του ηλεκτροδίου αναφοράς, η τιμή του οποίου αποτελεί βάση για τον προσδιορισμό του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας [8]. Θεωρητική βάση των ποτενσιομετρικών πειραμάτων αποτελεί η εξίσωση NERNST. Έστω η αντίδραση



τότε το αντιστρεπτό δυναμικό δίνεται από την σχέση:

$$E_r = E_o - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} * \ln \frac{(Ox)^b \cdot (H_2O)^c}{(Rd)^{a \cdot} \cdot (H^+)^m}$$

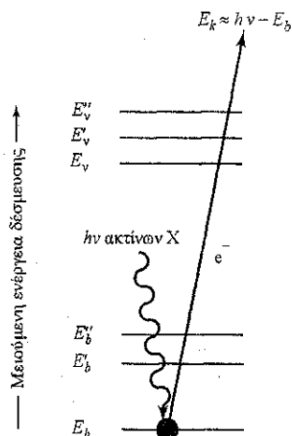
Όπου το E_r το αντιστρεπτό δυναμικό (σχετικό δυναμικό ισορροπίας), το E_o το πρότυπο αντιστρεπτό δυναμικό (π.χ. E_r για τιμή ενεργότητας ίση με τη μονάδα για όλα τα αντιδρώντα/προϊόντα) και $(i)^j$ η ενεργότητα για το συστατικό i υψωμένη σε δύναμη ίση με το στοιχειομετρικό συντελεστή j [11].

5.6. Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS).

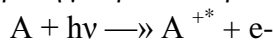
Οι αρχές του φωτοηλεκτρικού φαινομένου (όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας ν προσπίπτει σε ένα υλικό, προκαλεί την εκπομπή ηλεκτρονίων, τα οποία ονομάζονται φωτοηλεκτρόνια) βρίσκουν εφαρμογή στην φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων. Το Σχήμα 33

αποτελεί σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της XPS. Οι τρεις χαμηλότερες γραμμές, που προσδιορίζονται ως

Σχήμα 25. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού XPS



1s, 2s και 2p, αντιπροσωπεύουν τις ενέργειες των ηλεκτρονίων των εσωτερικών ηλεκτρονιακών στιβάδων K και L του ατόμου. Οι ανώτερες γραμμές αντιπροσωπεύουν μερικά από τα ενεργειακά επίπεδα της εξωτερικής στιβάδας ή των ηλεκτρονίων της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας. Όπως φαίνεται στο σχήμα 33, ένα από τα φωτόνια μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων X γνωστής ενέργειας $h\nu$, εκτοπίζει ένα ηλεκτρόνιο e^- από ένα K τροχιακό E_b . Η αντίδραση μπορεί να παρασταθεί ως εξής:

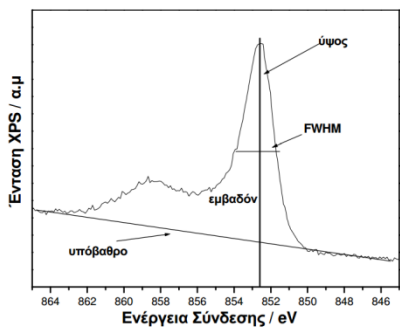


όπου το A μπορεί να είναι άτομο, μόριο ή ιόν και A^{+*} είναι ένα ηλεκτρονιακά διεγερμένο ιόν με φορτίο θετικότερο κατά μία μονάδα από το φορτίο του A, $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js η σταθερά του

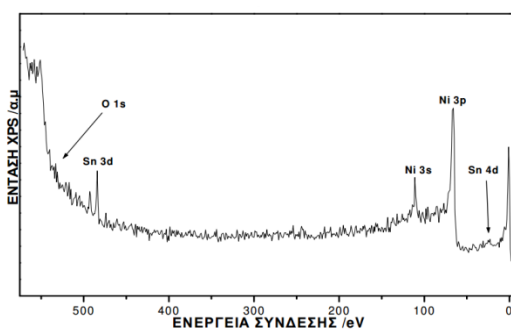
Plank, ν η συχνότητα και το γινόμενο τους $h\nu$ η ενέργεια του φωτονίου. Η χρήση της φασματοσκοπίας XPS ξεκίνησε από τον Σουηδό φυσικό K. Siegbahn, ο οποίος για την εργασία του αυτή τιμήθηκε με το βραβείο Nobel το 1981. Ο Siegbahn επέλεξε να ονομάσει την τεχνική, ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία για χημική ανάλυση επειδή σε αντίθεση με τις δύο άλλες ηλεκτρονιακές φασματοσκοπίες, η XPS δεν παρέχει πληροφορίες μόνο για την ατομική σύσταση του δείγματος, αλλά και για τη δομή και την οξειδωτική κατάσταση των εξεταζόμενων ενώσεων. Στην φασματοσκοπία XPS ακτινοβολία διέγερσης είναι μαλακές ακτίνες X. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες εργαστηριακές πηγές ακτίνων X είναι του μαγνησίου MgKα.

Χαρακτηριστικά στοιχεία του φάσματος XPS.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ένα φάσμα ευρείας σάρωσης με την τεχνική XPS με ακτινοβολία (610 eV). Το φάσμα λήφθηκε από μονοκρύσταλλο Ni(111) ύστερα από απόθεση ποσότητας Sn. Στο φάσμα αυτό ως αρχή των ενεργειών λαμβάνεται το επίπεδο Fermi, ακολουθούν οι κορυφές φωτοηλεκτρονίων οι οποίες είναι έντονες και στενές, μαζί με τις δορυφορικές. Οι



Σχήμα 27. Χαρακτηριστικά μιας κορυφής XPS.



Σχήμα 26. Φάσμα XPS ευρείας σάρωσης από μονοκρύσταλλο Ni(111)

δορυφορικές κορυφές εμφανίζονται διότι οι ακτίνες X δεν είναι τις περισσότερες φορές μονοχρωματικές. Πέρα από την κύρια κορυφή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας υπάρχουν και άλλες με μεγαλύτερη ενέργεια. Με την βοήθεια υπολογιστή βρίσκουμε την ενέργεια σύνδεσης της φωτοκορυφής και από πίνακες βλέπουμε ότι η ενέργεια αυτή αντιστοιχεί στις ενεργειακές στάθμες 3p και 3s του Νικελίου. Προχωρώντας βλέπουμε άλλες δύο κορυφές όπου πάλι με βάση την ενέργεια σύνδεσης αντιστοιχούν στην ενεργειακή στάθμη 3d του Κασσιτέρου και η άλλη στην ενεργειακή στάθμη 1s του Ο. Οι τελευταίες κορυφές οι οποίες είναι πιο πλατιές και βρίσκονται πάνω από ένα ισχυρό υπόβαθρο είναι οι κορυφές Auger, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε άτομο. Με την βοήθεια υπολογιστή υπολογίζουμε το εμβαδόν της κορυφής, το ύψος της κορυφής, το πλάτος στο μέσο του ύψους και την ενέργεια σύνδεσης για τη μέγιστη τιμή της έντασης της φωτοκορυφής. Το εμβαδόν μας δίνει την ένταση του σήματος. Στο παραπάνω σχήμα βλέπουμε τα χαρακτηριστικά ενός φάσματος XPS από τα οποία αντλούμε πληροφορίες.

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής XPS είναι :

- Επιφανειακά ευαίσθητη τεχνική
- Χρήσιμη μέθοδος για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση
- Χρήσιμη μέθοδος για εξαγωγή πληροφοριών για την χημική κατάσταση (αναγνώριση της οξειδωτικής κατάστασης) της επιφάνειας
- Ικανή τεχνική για την εκτίμηση του πάχους αποτιθέμενου υλικού πάνω
- σε μια επιφάνεια ή και του ποσοστού των οξειδίων σε μια επιφάνεια

Το μειονέκτημα της είναι:

- Ανικανότητα ανίχνευσης του υδρογόνου και του ήλιου λόγω της αμελητέας έντασης που παρουσιάζει η φωτοκορυφή.

5.7. Βιβλιογραφία 5^{ου} κεφαλαίου.

1. Α. Μοροπούλου, «Χαρακτηρισμός, έλεγχος ποιότητας, διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών, μεθοδολογία ενόργανων & μη καταστρεπτικών τεχνικών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2000.
2. Χ. Ταπεινός, «Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσφαιρών οξειδίου του Δημητρίου», Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Σχολή Θετικών Επιστημών Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2009.
3. Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης, Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, 1996 – 1997, Μετάφραση: Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης, Εκδόσεις: Κωσταράκης 2002
4. Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων, Αθ. Π. Βαλαβανίδης, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2006
5. Μ. Οξενκιουν - Πετροπούλου, «Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Φασματομετρικές μέθοδοι», Εκδόσεις συμμετρία, Αθήνα 2006.
6. Ν. Κουλουμπή «ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ», Εκδ. Συμewών, Αθήνα 2005
7. Γ. Σάζου, Ι. Μουτζής, «Ηλεκτροχημεία», 3^η έκδοση, Ζήτη, Θεσσαλονίκη, (1997).
8. R.G. Kelly, J.R. Scully, Marcel Dekker, «Electrochemical techniques in corrosion science and engineering», New York (2002).

9. N. Perez, «Electrochemistry and Corrosion Science», Department of Mechanical Engineering University of Puerto Rico, Kluwer Academic Publishers Boston (2004).
10. Καρτωνάκης, Ι.(2010).Ηλεκτροχημική εναπόθεση πολυλειτουργικών αγώγιμων πολυμερών, για αντιδιαβρωτική προστασία μετάλλων.Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.Αθίνα .
11. V.S. Bagotsky, «Fundamentals of electrochemistry», 2nd edition, Willey interscience, (2006).
12. Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης Skoog, Holler, Nieman (2002)
13. Σημειώσεις Επιστήμης Επιφανειών Σ. Κέννου (1999)
14. . M. L. Zheludkevich, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Mohwald and M. G. S. Ferreira "Anticorrosion coatings with self - healing effect based on Nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor", Chem. Mater. chemistry 19, 402 - 411 (2007)
15. Fatima Montemor, «EIS on sol gel system», Instituto Superior Tecnico, Lisboa 2008
16. M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, A.C. Bastos, O.V. Karavai, M.G.S. Ferreira, "On the application of electrochemical impedance spectroscopy to study the self-healing properties of protective coatings", Electrochemistry communications 9 (2007), p.p. 2622 - 2628
17. W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, "Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates", Progress in organic coatings,

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ
ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ
ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ
ΤΩΝ
ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ

6. Μελέτη αντιδιαβρωτικής αποδοτικότητας των αναστολέων

6.1. Εισαγωγή

Σκοπός αυτής της έρευνας είναι να εξακριβωθεί ποιες χημικές ενώσεις μπορούν να λειτουργήσουν ως αναστολείς διάβρωσης για το κράμα HDG steel. Προς αυτή την κατεύθυνση μελετήθηκε η επίδραση οργανικών και ανόργανων αναστολέων διάβρωσης σε δείγματα HDG steel, οι οποίοι απαντώνται συχνότερα στη βιβλιογραφία ως οι αποτελεσματικότεροι [12-18] και προσφέρουν είτε ανοδική είτε καθοδική προστασία. Η παρούσα εργασία αναφέρει τα αποτελέσματα της συγκριτικής έρευνας της ανασταλτικής δράσης 10 νέων και ήδη γνωστών αναστολέων διάβρωσης για HDG steel σε ουδέτερο διάλυμα χλωριόντων.

6.2. Πειραματική διαδικασία

- Προετοιμασία υποστρωμάτων

Πριν από την εφαρμογή των επιστρώσεων, τα δοκίμια καθαρίζονται με σκοπό να απομακρυνθούν τα λίπη και γράσα που έχουν προέλθει από την βιομηχανική διαδικασία παραγωγής του κράματος καθώς και το παθητικό στρώμα οξειδίων.

Τα κουπόνια γαλβανισμένου χάλυβα έχουν απολιπανθεί σε ακετόνη για 10 min, στην συνέχεια έχουν σκουπιστεί με διηθητικό χαρτί και τέλος αφήνονται σε αλκαλικό διάλυμα NaOH pH=11 για 4-5 min στους 50 ° C. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με πλύσιμο με αποσταγμένο νερό και ξήρανση στον αέρα.

- Προετοιμασία διαλυμάτων

	Συγκέντρωση σε αναστολέα
1. NaCl 0,05 M	-
2. NaCl 0,05 M+ Ca(OH) ₂	0.5 g/l
3. NaCl 0,05 M+ Ca ₃ (PO ₄) ₂	0.5 g/l
4. NaCl 0,05 M+ NaSO ₄	0.5 g/l
5. NaCl 0,05 M+8-hydroxyquinoline	κορεσμένο
6. NaCl 0,05 M+2-mercaptobenzothiazole	κορεσμένο
7. NaCl 0,05 M+ Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆	0.5 g/l
8. NaCl 0,05 M+ ,Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0.5 g/l
9. NaCl 0,05 M+ CeO ₂	0.5 g/l
10. NaCl 0,05 M+ Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.5 g/l
11. NaCl 0,05 M+ 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol	κορεσμένο

Πίνακας 6.1.Σύσταση διαλυμάτων (διαβρωτικού περιβάλλοντος και αναστολέα) στο οποίο εκτέθηκαν τα δοκίμια HDG steel

Το διαλύματα στα οποία εκτέθηκαν τα δοκίμια του HDG steel περιείχαν σταθερή και ίδια σύσταση προκειμένου να λάβουμε συγκρίσιμα αποτελέσματα. Η σύσταση των διαλυμάτων αναφέρεται στον πίνακα 6.1.

Κάθε διάλυμα περιέχει το διαβρωτικό παράγοντα NaCl με συγκέντρωση 0.05 M και τον αντίστοιχο αναστολέα διάβρωσης σε συγκέντρωση είτε 0.5 g/l είτε κορεσμένο διάλυμα, εξαιρουμένου του αρχικού που δεν περιέχει αναστολέα διάβρωσης προκειμένου να γίνει η σύγκριση των αποτελεσμάτων. Η συγκέντρωση των αναστολέων διατηρήθηκε μικρή, προκειμένου να αποφευχθούν υπέρκορες καταστάσεις. Οι ανασταλτικές ουσίες διάβρωσης καθώς και όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας. Πληροφορίες και χαρακτηριστικά των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν δίνονται στον πίνακα 6.2.

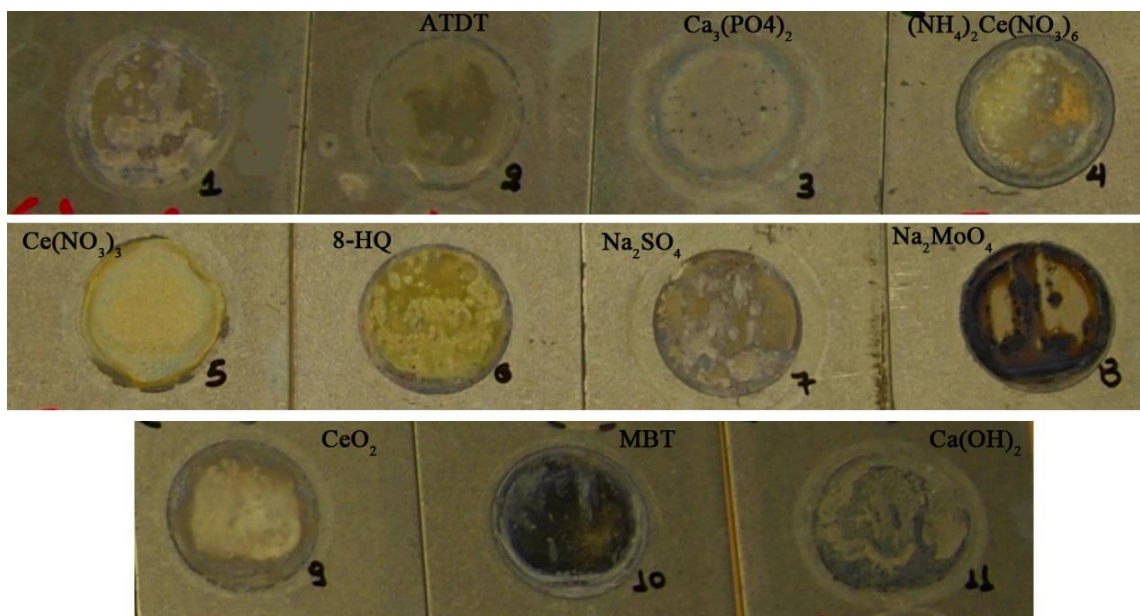
Χημική ένωση που χρησιμοποιήθηκε ως αναστολέας διάβρωσης	Ακρωνύμιο	Εταιρία παραγωγής του αντιδραστηρίου.
2-Mercaptobenzothiazole	MBT	Acros -Organics, New Jersey, USA
8-Hydroxyquinoline	8HQ	Acros -Organics, New Jersey, USA
5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol	ATT	Acros -Organics, New Jersey, USA
Ca(OH) ₂		E.Merck AG.Darmstadt, Germany
Ca ₃ (PO ₄) ₂		Fluka AG, Chemische Fabrik CH-9470 Buchs
NaSO ₄		Riedel-de Haen AG ,Seelze-Hannover, Germany
Ce(NO ₃)·6H ₂ O	Ce(NO ₃)	Aldrich, St.Louis, USA
CeO ₂		Riedel-de Haen AG ,Seelze-Hannover, Germany
Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆		Acros -Organics, New Jersey, USA
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O		Acros -Organics, New Jersey, USA

Πίνακας 6.2. Προέλευση αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν

6.3. Μελέτη της αντιδιαβρωτικής αποδοτικότητας των υπό εξέταση αναστολέων διάβρωσης

6.3.1. Οπτική παρατήρηση

Το σχήμα 6.1 απεικονίζει τις οπτικές εικόνες των επιφανειών HDG steel μετά από έκθεση 7 ημερών σε διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 0.05 M σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσίας αναστολέων διάβρωσης ή όχι.



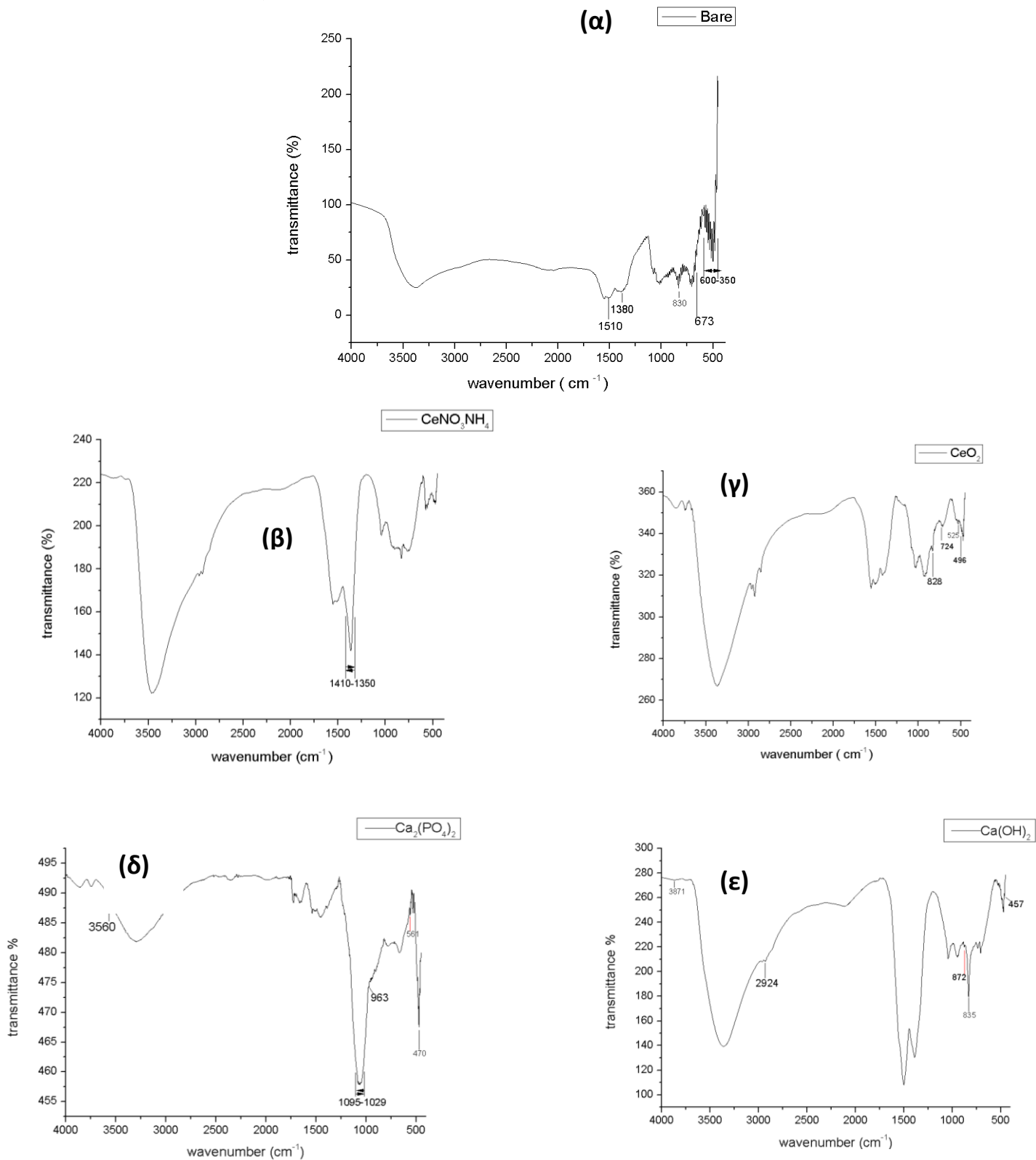
Σχήμα 6.1. Οπτικά αποτελέσματα δράσης των αναστολέων διάβρωσης μετά από 7 ημέρες.

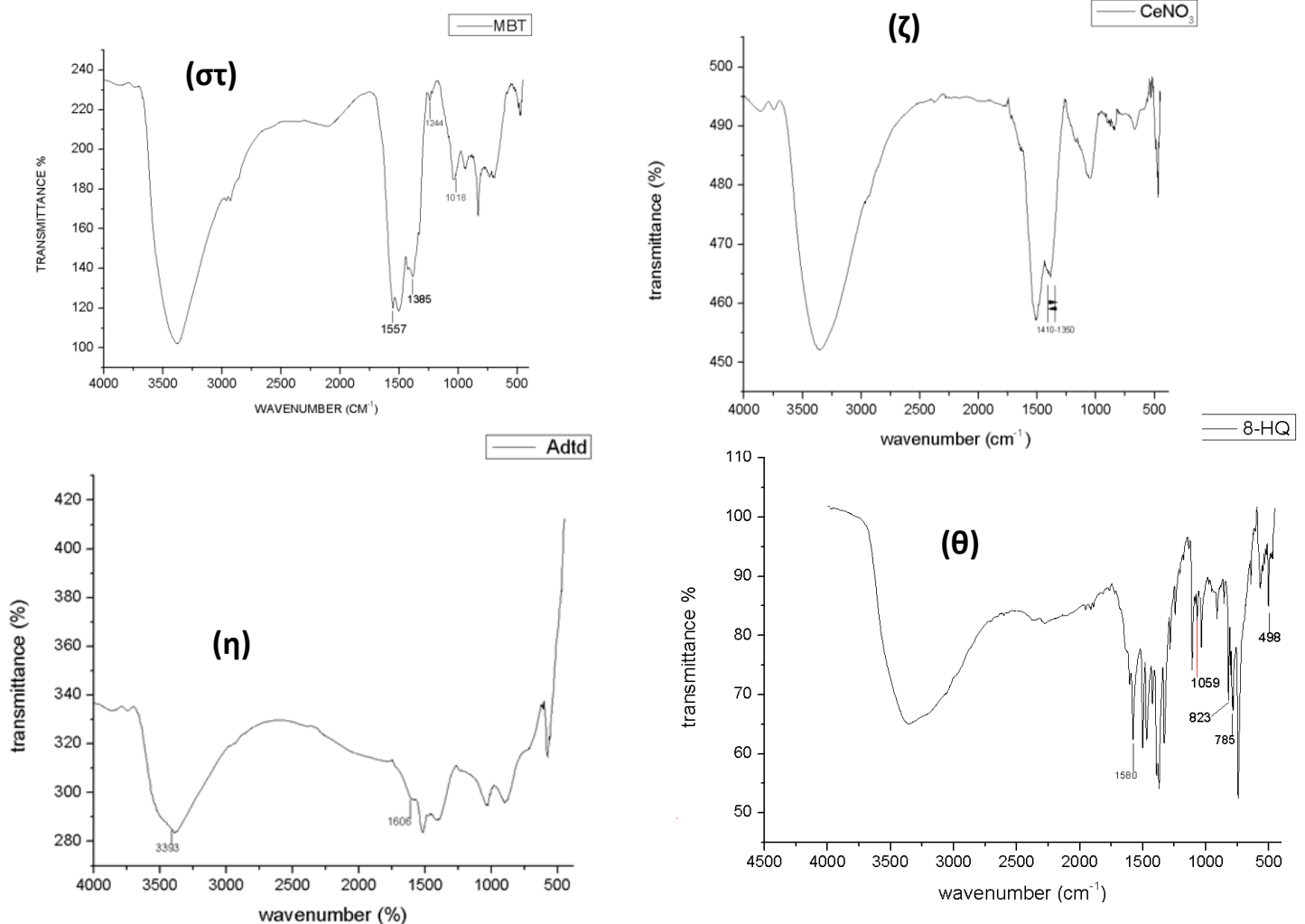
Παρατηρείται ότι στις περιπτώσεις που ως αναστολείς χρησιμοποιήθηκαν ενώσεις Ce (4, 5, 9) και συγκεκριμένα οι ενώσεις CeO_2 και $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ είναι εμφανής ο σχηματισμός υμένων πάνω στην επιφάνεια κάτι που αποτελεί ένδειξη σχηματισμού συμπλόκου ανάμεσα στην επιφάνεια του μετάλλου και τον αναστολέα και συχνά οδηγεί στην αποτελεσματικότερη προστασία.

Στις περιπτώσεις που ως αναστολείς διάβρωσης χρησιμοποιήθηκαν ενώσεις Ca μπορούμε να παρατηρήσουμε σχηματισμό οπών και προχωρημένη διάβρωση που στην μεν περίπτωση του $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ είναι αρκετά περιορισμένη χάρις την παρουσία των φωσφορικών ανιόντων, ενώ στην περίπτωση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ η εικόνα μαρτυρά ελάχιστη προστασία της επιφάνειας.

Τέλος άσχημη εικόνα με πλήθος κηλίδων, οπών και εμφανής μακροσκοπικές ατέλειες επιδεικνύεται στην περίπτωση παρουσίας Na_2MoO_4 και Na_2SO_4 , υποδηλώνοντας ότι τα μολυβδαινικά και τα θειικά ανιόντα δεν δρουν ως αναστολείς διάβρωσης.

6.3.2. Μελέτη της αναστολής διάβρωσης με φασματοσκοπία υπέρυθρου FT – IR





Εικόνα 7. Φάσμα FT-IR για κάθε έναν από τους αναστολείς διάβρωσης [(β)-(θ)] και το μη προστατευμένο διαβρωτικό περιβάλλον (α).

Στην εικόνα 11 παρουσιάζονται τα φάσματα FT-IR του υποστρώματος γαλβανισμένου χάλυβα μετά από 6 ώρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον παρουσίας αναστολέων διάβρωσης ή όχι. Το φάσμα δείγματος χωρίς αναστολέα διάβρωσης (εικόνα 11.α) εμφανίζει κορυφές στους κυματαριθμούς $350-600\text{ cm}^{-1}$ που αποδίδονται στο δεσμό Zn-O των οξειδίων του Zn. Οι κορυφές στα 1380 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 830 cm^{-1} , 672 cm^{-1} εμφανίζονται λόγω δονήσεων έκτασης των CO_3^{2-} στο μόριο του $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$. Τα φάσματα των δειγμάτων παρουσίας αναστολέων διάβρωσης παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές κάθε αναστολέα διάβρωσης σύμφωνα με την αποτελεσματική προσκόλληση του αναστολέα στην εκτεθειμένη περιοχή του μεταλλικού υποστρώματος [10].

Στην περίπτωση των $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ και NH_4CeNO_3 (εικόνα 11.β κα 11.δ) απεικονίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές μεταξύ 1350 cm^{-1} έως και 1410 cm^{-1} που οφείλονται στις ασύμμετρες ομάδες NO_3 και στις δονήσεις τάσης των ανόργανων νιτρικών αλάτων τους. Το συμπέρασμα που εξάγεται από αυτό το φάσμα είναι ο σχηματισμός ενός αποτελεσματικού ισχυρού συμπλόκου

ανάμεσα στο προστατευτικό μέσο (αναστολέας $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ και NH_4CeNO_3) και το μεταλλικό υπόστρωμα.

Στο φάσμα που λαμβάνεται από την επίδραση του CeO_2 (εικόνα 11.γ.), απεικονίζεται η καλή πρόσδεση του αναστολέα στην μεταλλική επιφάνεια λόγω της εμφάνισης των κορυγών στα 496, 525, 724, 828 cm^{-1} που οφείλονται στην ύπαρξη οξειδίων του δημητρίου [6,7].

Τα φάσματα στις περιπτώσεις των $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ και $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (εικόνες 11.στ και 11.ζ, αντίστοιχα) παρουσιάζουν ενδείξεις καλής πρόσδεσης των φωσφορικών ομάδων και αμυδρά στοιχεία επικαθήσεων ασβεστίου. Εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές που σχετίζονται με δονήσεις έκτασης του δεσμού P-O στην περιοχή από 1029 cm^{-1} έως 1095 cm^{-1} καθώς και απορρόφηση στα 963 cm^{-1} . Οι απορροφήσεις στα 470,565 cm^{-1} συνδέονται με δονήσεις του P-O-P σχηματισμού και τα παραπάνω μας επιτρέπουν να πούμε ασφαλώς πως έχουμε ισχυρή την παρουσία και επίδραση των φωσφορικών ομάδων στο υπόστρωμα μας. Κορυφές που σχετίζονται με τα οξείδια του ασβεστίου έχουν μικρές απορροφήσεις στα 454 cm^{-1} , 835 cm^{-1} , 878 cm^{-1} [8,9].

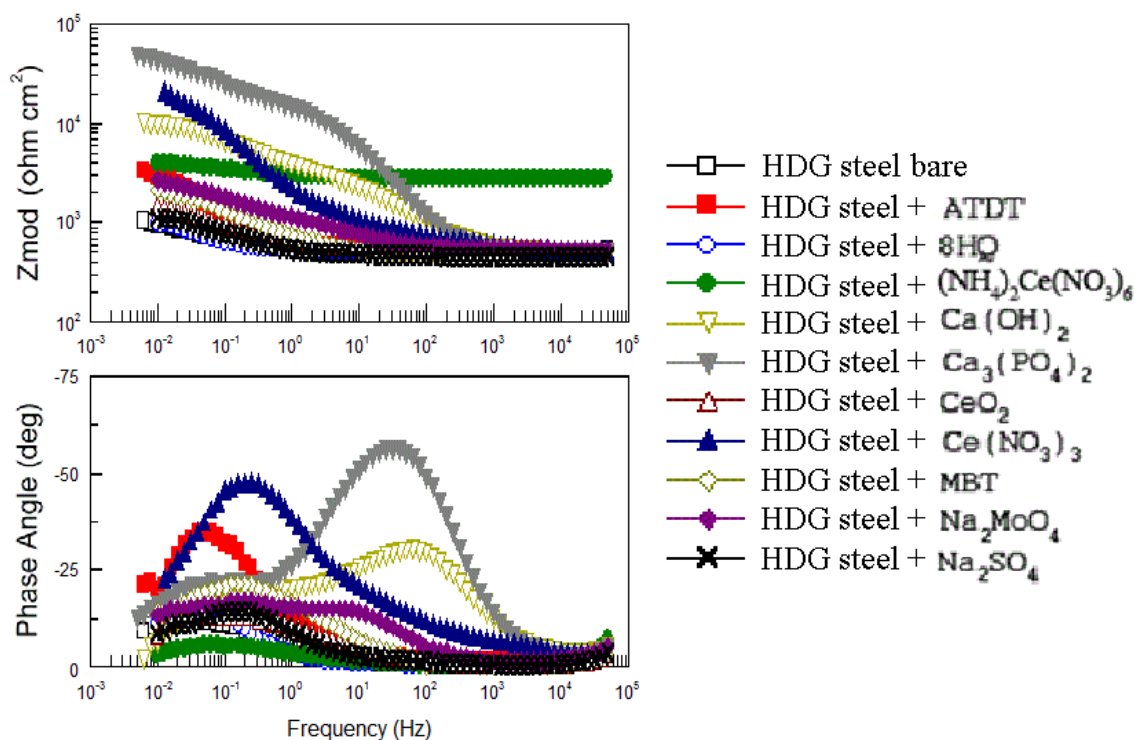
Στην περίπτωση των MBT μία κορυφή εμφανίζεται στο 1557 cm^{-1} εξαιτίας των προϊόντων διάβρωσης του ψευδαργύρου. Στα 1.388 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} δόνηση του δακτυλίου και η τριγωνική κάμψη δίνουν το συγκεκριμένο φάσμα. Ο δεσμός C-S δημιουργεί την κορυφή στα 710 cm^{-1} ενώ η κορυφή απορρόφησης στα 1218 cm^{-1} οφείλεται στην έκταση του δεσμού C-C του βενζολίου. Τέλος ο απομονωμένος αρωματικός δεσμός C-H εμφανίζει και μια κορυφή στα 873 cm^{-1} .

Τα φάσματα στο σχήμα 11.η. αναφέρονται σε 8-HQ. Ο αριθμός των κορυφών αποκαλύπτει σαφώς καθορισμένες ζώνες δονήσεων του δακτυλίου που εκτείνονται στις περιοχές (491, 785, 823, 1059, 1581 cm^{-1}) [5].

6.3.3. Φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης EIS

Η αντοχή στη διάβρωση μελετήθηκε για τους επικρατέστερους αναστολείς διάβρωσης με φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης (electrochemical impedance spectroscopy EIS). Η εικόνα 12 απεικονίζει τα διαγράμματα Bode των δειγμάτων HDG steel μετά από 7 ημέρες έκθεσης σε διαλύματα 0,05M NaCl παρουσία των ακόλουθων ανόργανων και οργανικών ενώσεων: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλιο, 8-υδροξυκινολίνη, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, 5-αμινο-1,3,4-θειαδιαζολο-2-θειόλη, Na_2SO_4 , $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, CeO_2 και Na_2MoO_4 . Επιπλέον, επιδεικνύεται και το διάγραμμα HDG steel μετά από 7 ημέρες έκθεσης σε διάλυμα 0,05M NaCl χωρίς την παρουσία αναστολέα διάβρωσης. Η σύνθεση των διαλυμάτων παρουσιάζεται σε λεπτομέρειες στον πίνακα 12. Χρήσιμες πληροφορίες για την εκτίμηση της έκτασης της διάβρωσης και της αποτελεσματικότητας των αναστολέων διάβρωσης λαμβάνονται από τις απόλυτες τιμές της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης.

Το διάγραμμα Bode του HDG steel στο διαβρωτικό περιβάλλον απουσία αναστολέα παρουσιάζει δύο χρονικές σταθερές. Η μείωση του ρυθμού αντίδρασης συνοδεύεται από το σχηματισμό ενός στρώματος των προϊόντων διάβρωσης ψευδαργύρου που καθιζάνουν πάνω στο χάλυβα[11]. Τα ιζήματα αυτά είναι λεύκα, έχουν ακανόνιστο στρογγυλεμένο σχήμα, χαλαρή δομή πιθανώς επειδή διαμορφώθηκαν σε διάλυμα πριν καθιζάνουν στην επιφάνεια του χάλυβα. Η χρονική σταθερά που οφείλεται στα παραπάνω, εμφανίζεται στο μεσαίο εύρος συχνοτήτων. Η δεύτερη σταθερά εμφανίζεται στο εύρος των χαμηλών συχνοτήτων αποδίδεται στις διεργασίες μεταφοράς φορτίου που πραγματοποιούνται λόγω της διάβρωσης.



Εικόνα 8. Διαγράμματα Bode μετά από 7 ημέρες έκθεσης του HDG steel σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0,05M (bare) και σε ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον παρουσίας αναστολέων διάβρωσης.

Η απόλυτη τιμή της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης του φάσματος στην περίπτωση του διαλύματος χωρίς αναστολέα (bare) εμφανίζει μία επιβάρυνση στην διαδικασία μεταφοράς φορτίου, με παράλληλη αντίσταση περίπου 400 Ohm/cm². Με το πέρασ λίγων ωρών παρατηρείται μια μικρή αναστολή διαβρώσεως που προκαλείται είτε από τη συσσώρευση των υδροξειδίων ψευδαργύρου πάνω στην επιφάνεια ή στην εξάντληση του οξυγόνου κοντά στην επιφάνεια, η οποία μειώνει τον ρυθμό της καθοδικής αντίδρασης [11].

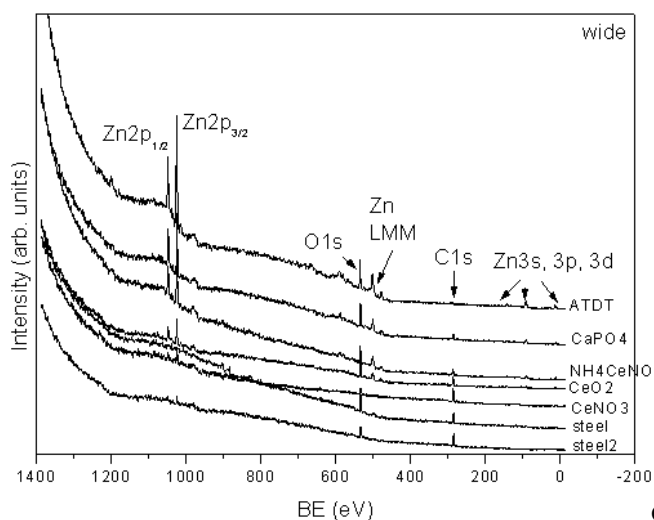
Η πλειονότητα των αναστολέων που εξετάστηκαν κατάφεραν να αυξήσουν την απόλυτη τιμή της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης, υψηλότερα από την ελάχιστη τιμή που λαμβάνουμε για το διάλυμα χωρίς αναστολέα. Αυτό αποδεικνύει ότι τα πρόσθετα ανασταλτικά διάβρωσης έχουν πράγματι επιτύχει ένα βαθμό προστασίας. Η έκταση στην οποία η αύξηση της σύνθετης αντίστασης επιτυγχάνεται, ποικίλει ανάλογα με την αποτελεσματικότητα του κάθε αναστολέα.

Ο συνδυασμός δύο ουσιών με εγγυημένη ανασταλτική δράση όπως τα ιόντα ασβεστίου και του φωσφορικού άλατος, συμβάλουν στην αύξηση σε μεγάλο βαθμό της σύνθετης αντίστασης στις χαμηλές συχνότητες, η οποία σχετίζεται με το μηχανισμό διάβρωσης. Ωστόσο, τα ιόντα ασβεστίου έχουν μεγάλη αποτελεσματικότητα, καθώς αυξάνουν την απόλυτη τιμή της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης περισσότερο από ότι οι υπόλοιποι ανταγωνιστικοί αναστολείς.

Το $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ και 5ATDT έχουν μια πολύ ικανοποιητική προστατευτική επίδραση καθώς έχουν αυξημένες τιμές σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων.

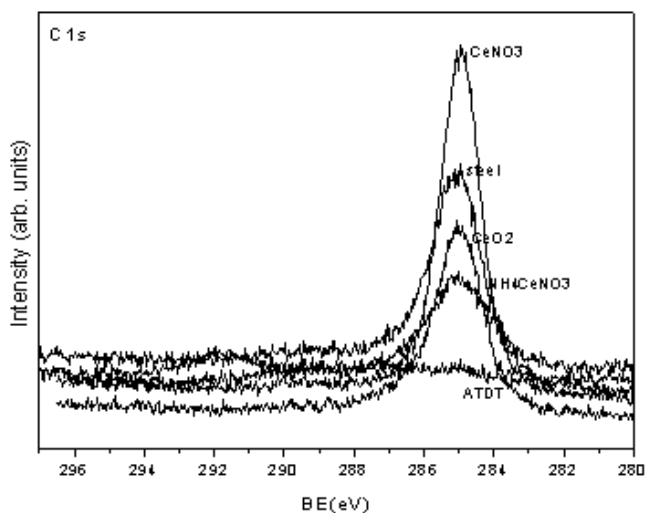
Στην περίπτωση της ένωσης $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ η προστασία φαίνεται να είναι αποτελεσματική και η τιμή σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων είναι δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερη σε σχέση με το διάλυμα χωρίς αναστολέα. Η προστατευτική αποτελεσματικότητα του CeO_2 , Na_2MoO_4 και MBT παρουσιάζουν παρόμοιες αποκρίσεις.

6.3.4 Μελέτη της αντιδιαβρωτικής προστασίας με φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS).



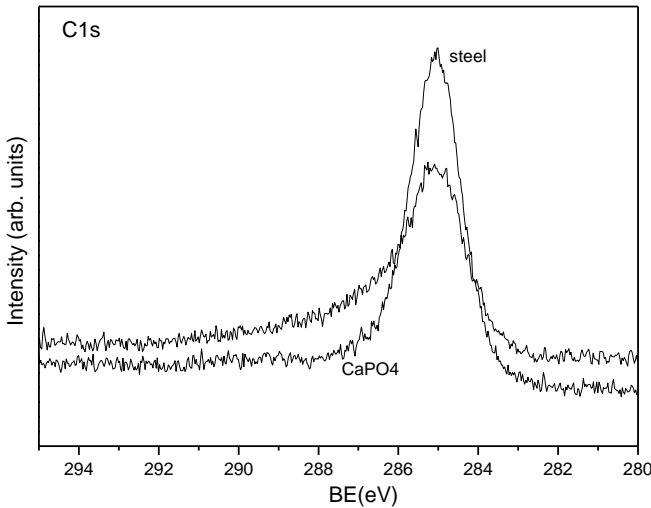
Στις σαρώσεις ευρέως φάσματος των επεξεργασμένων δειγμάτων, καθώς και στα δείγματα χάλυβα αναφοράς, έντονα κυριαρχούν οι κορυφές από Ζη, C και O.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι κορυφές Ζη στην περίπτωση των δειγμάτων χάλυβα αναφοράς, καθώς και στην περίπτωση του δείγματος $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ είναι πολύ λιγότερο έντονη.



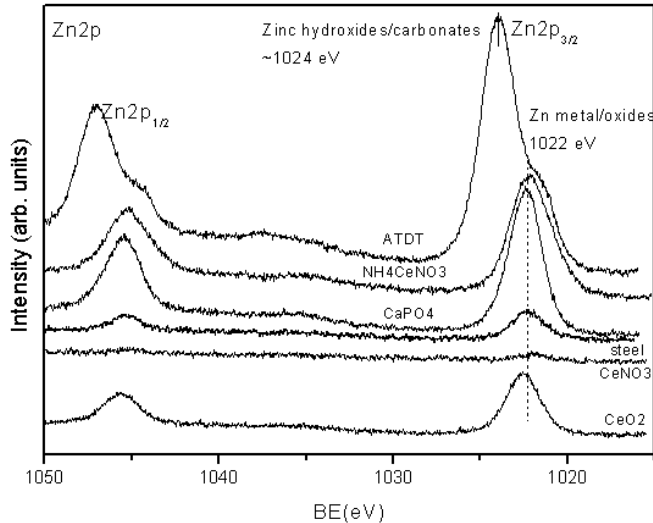
Ως κοινή πρακτική η κορυφή C1s διορθώθηκε σε 285 eV για την απαλοιφή τυχών κατάλοιπων άνθρακα από το περιβάλλον. Επίσης εφαρμόστηκαν και οι ακόλουθες διορθώσεις:

- Αναφορά χάλυβα: -0.8eV
- $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ δείγμα: -1.8 eV
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ δείγμα: -1.1 eV
- ATDT δείγμα: -1 eV
- CeO_2 δείγμα: -1.5 eV
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ δείγμα: -1.5 eV

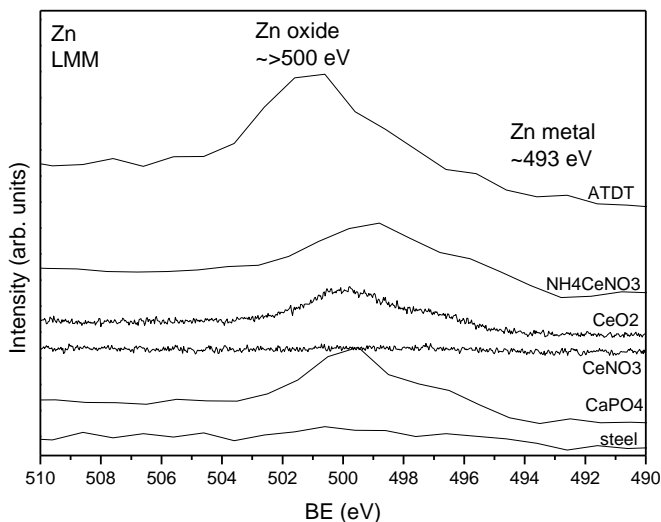


Δύο κορυφές είναι εμφανείς στην Zn 2p_{3/2} περιοχή των δειγμάτων.

Η κορυφή στα ~ 1022.1 eV έχει αποδοθεί σε Zn οξειδία. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο μεταλλικός Zn στα ~ 1,022 eV, είναι δύσκολο να διακριθεί από τα Zn-O είδη με κριτήριο την κορυφή Zn2p.



Επιπλέον, στην περίπτωση του δείγματος Ce(NO₃)₃ η κορυφή του Zn 2p είναι σχεδόν προφανής, υποδεικνύοντας στην περίπτωση αυτή υψηλή προστασία της επίστρωσης Zn του χάλυβα και κατά συνέπεια αποτελεσματική προστασία στην διάβρωση. Η σάρωση Auger LMM του Zn δίνει μία γραμμή που επισημαίνει το σχηματισμό οξειδίου του Zn αντί μεταλλικού Zn. Ωστόσο, η λεπτομερής Auger LMM σάρωση δεν καταγράφηκε για την πλειοψηφία των δειγμάτων (μικρότερα είναι βήμα), τα φάσματα που παρουσιάζονται εδώ είναι μια μεγέθυνση της ευρείας σαρώσεις.

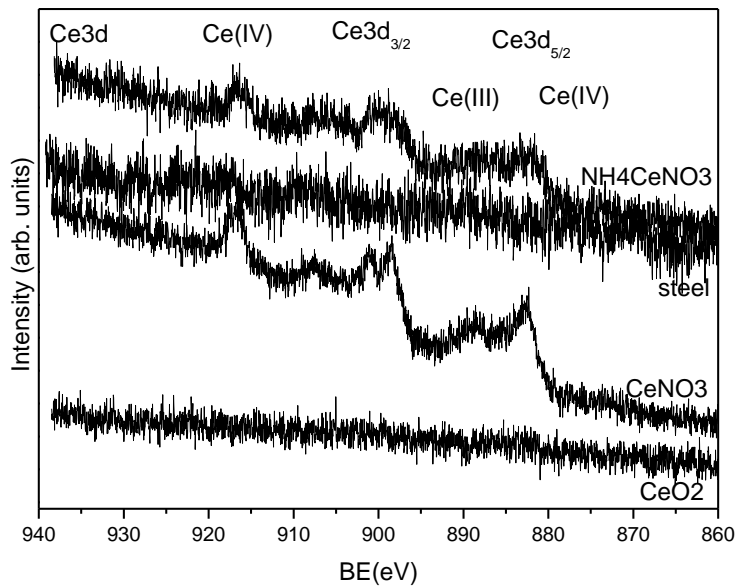


Στην περίπτωση του δείγματος CeO₂ η λεπτομερής κορυφή Auger στα ~ 500 eV συμφωνεί καλά με το σχηματισμό των ειδών οξειδίου. Δεν κορυφές Auger είναι εμφανής στην περίπτωση του δείγματος Ce(NO₃)₃, σε συμφωνία με την περιοχή Zn2p XPS.

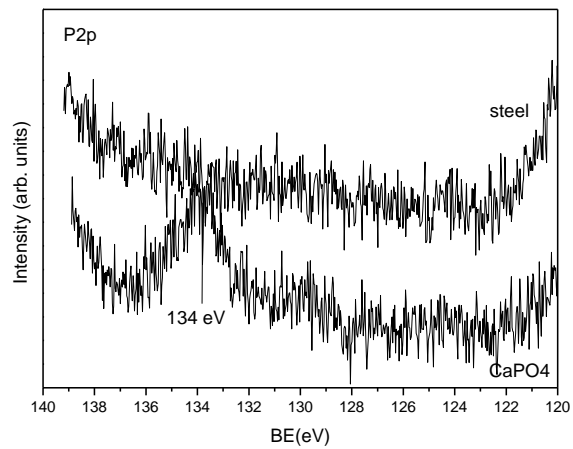
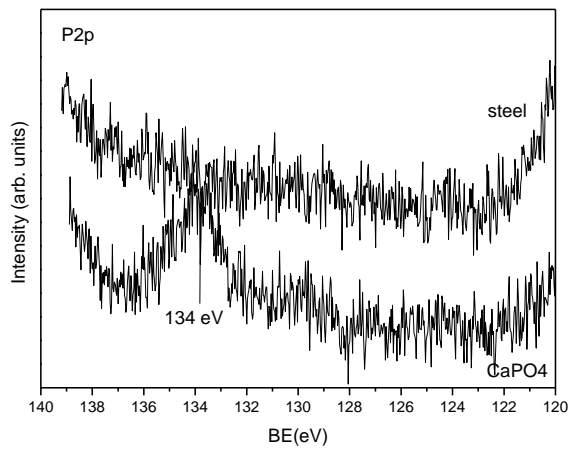
Η δεύτερη κορυφή (πιο εμφανής στον ATDT δείγμα) αποδίδεται σε υδροξείδιο Zn και / ή είδη ανθρακικού άλατος, ακόμη και αν η C1s κορυφή αυτού του δείγματος είναι σχετικά μικρή [1, 2].

Ce δείγματα:

Δεν υπάρχει προφανές Ce 3d σήμα για το CeO₂ δείγμα, ενώ για τα Ce(NO₃)₃ και Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ δείγματα οι Ce αποκρίσεις 3d είναι φανερές, αποκρίσεις που χαρακτηρίζονται από Ce⁴⁺ και Ce³⁺ εισφορές. Η κορυφή στα ~ 917 eV είναι χαρακτηριστική Ce⁴⁺ συνεισφορά δηλαδή αφορά στο δείγμα CeO₂. Η συνεισφορά Ce³⁺ είναι λιγότερο έντονη και στα δύο δείγματα[3].

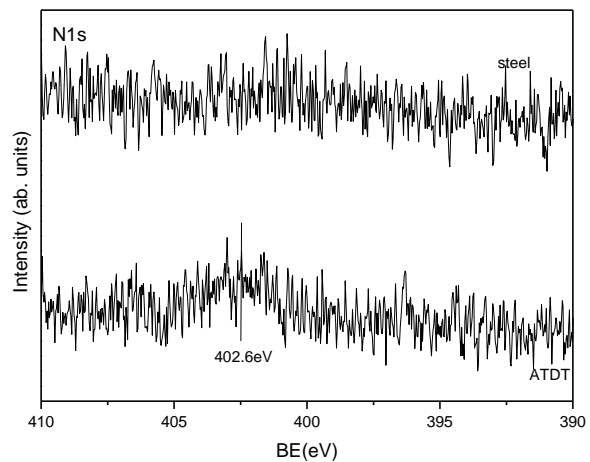
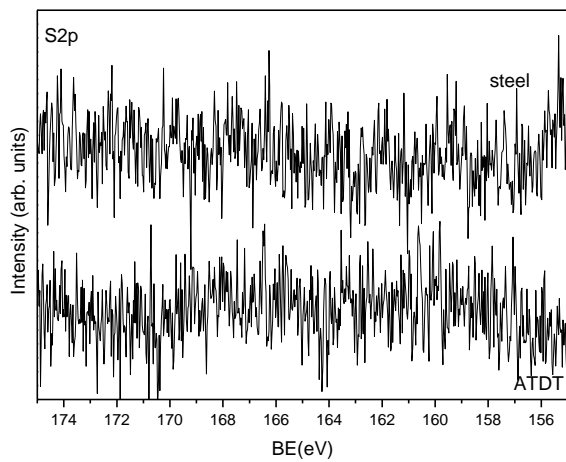


Ca₃(PO₄)₂ δείγμα



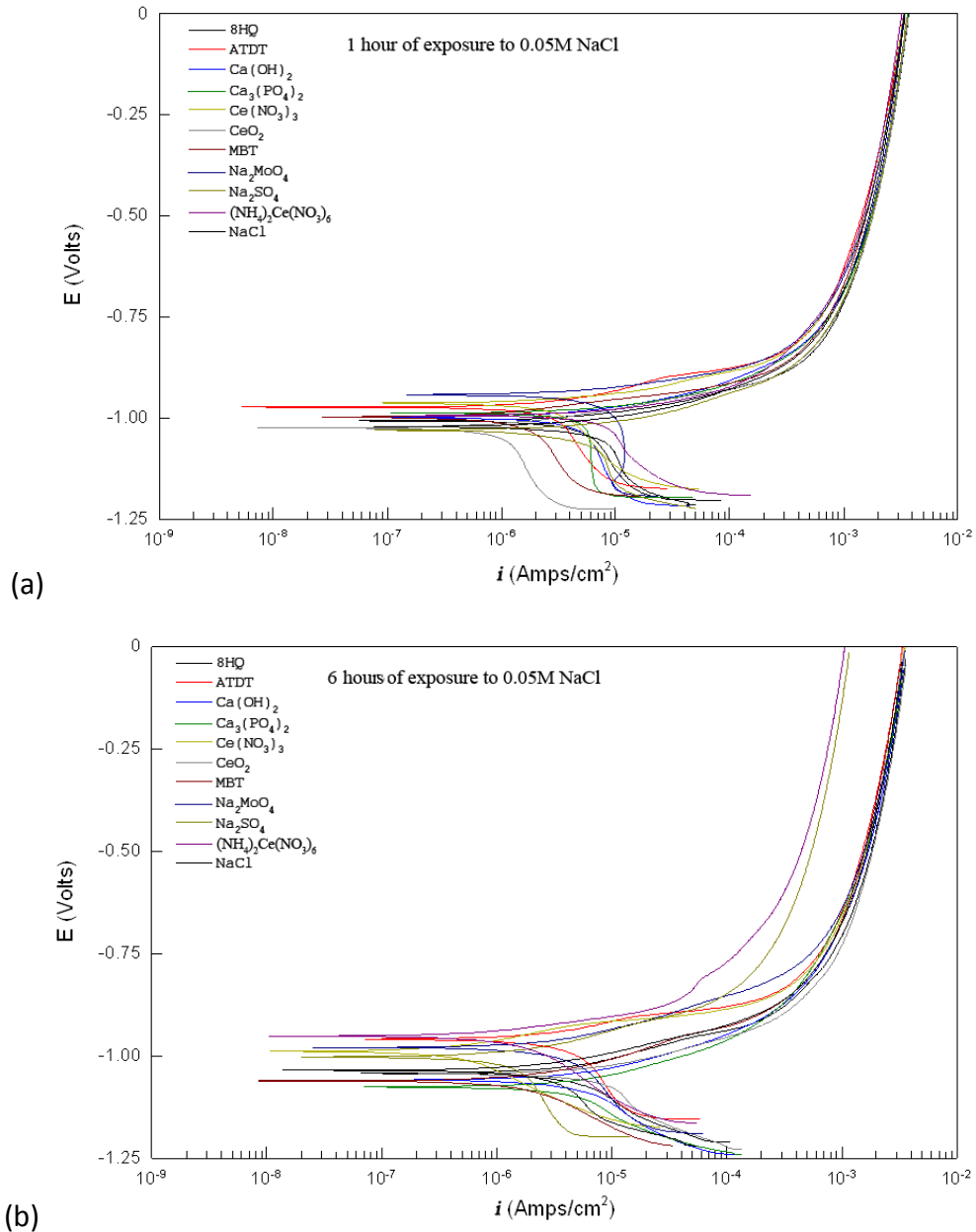
Καμία εμφανής 2p κορυφή Ca για το Ca₃(PO₄)₂ δείγμα. Εμφανίζεται όμως η 2p κορυφή του P στα ~ 134 eV που προσδιορίζει ύπαρξη ειδών φωσφορικού ασβεστίου[4].

ATDT δείγμα



Καμία εμφανής κορυφή 2p του S, και μόνο μία πολύ μικρή κορυφή 1s του N στα ~ 402.6 eV .

6.3.5. Μελέτη της ανασταλτικής δράσης των εξεταζόμενων ουσιών μέσω Κυκλικής Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης (Cyclic Potentiodynamic Polarization) και Δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit potential)



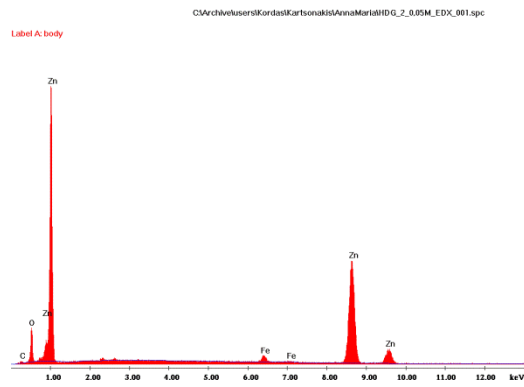
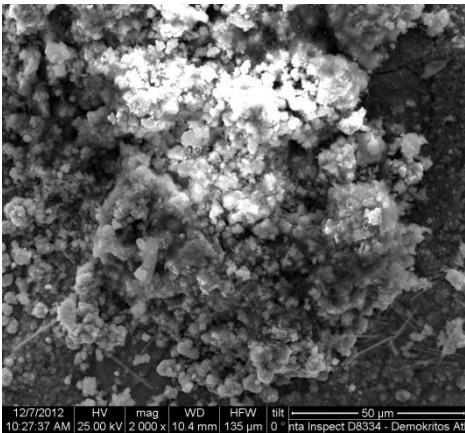
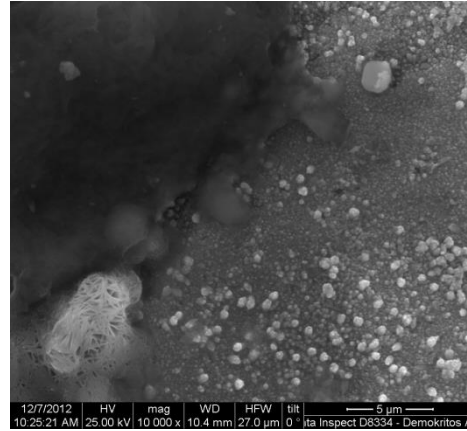
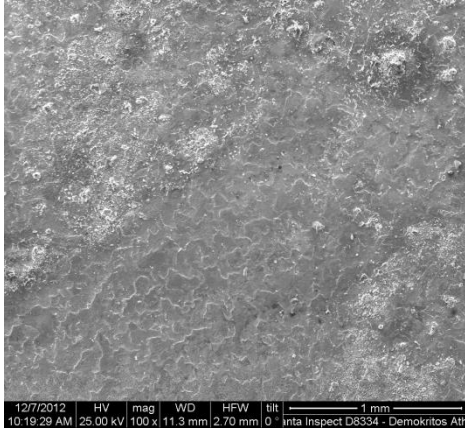
Γράφημα 1. Καμπύλες πόλωσης για το κράμα HDG steel μετά από έκθεση σε 0,05 M διάλυμα NaCl παρουσίας ή όχι αναστολέων διάβρωσης για (a) 1 ώρα και (b) 6 ώρες.

Ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις πόλωσης διεξήχθησαν σε δυναμικό εύρους -0,2V ως προς το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP), έως 0V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς (SCE) προκειμένου να χαρακτηρίσει την επίδραση των διαφόρων αναστολέων. Η τεχνική ελήφθη ως μία ποιοτική, συγκριτική μελέτη των διαφόρων αναστολέων για τις καθοδικές και ανοδικές διεργασίες, οπότε και τα δείγματα υπέστησαν τόσο ανοδικής όσο και καθοδικής κατεύθυνσης σάρωση. Οι καμπύλες πόλωσης παρουσιάζονται στο γράφημα 1 και καταγράφηκαν μετά από 1 ώρα (Γράφημα 1.(α)) και 6 ώρες (γράφημα1.(β)) έκθεσης των κραμάτων HDG steel σε διάλυμα 0,05M NaCl, παρουσία ή όχι αναστολέων διάβρωσης.

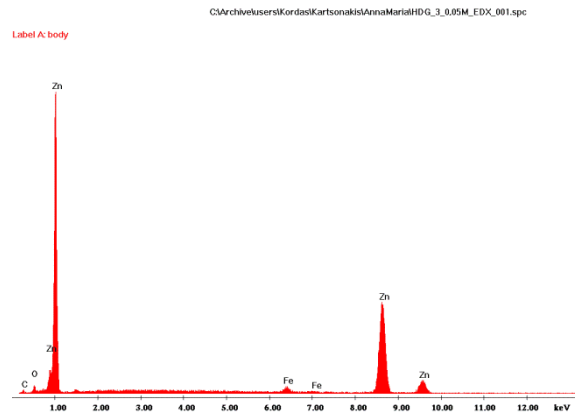
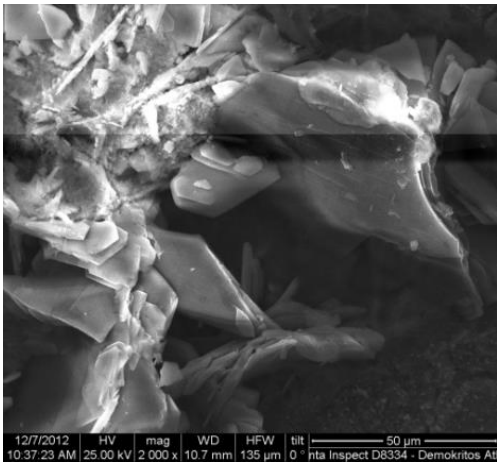
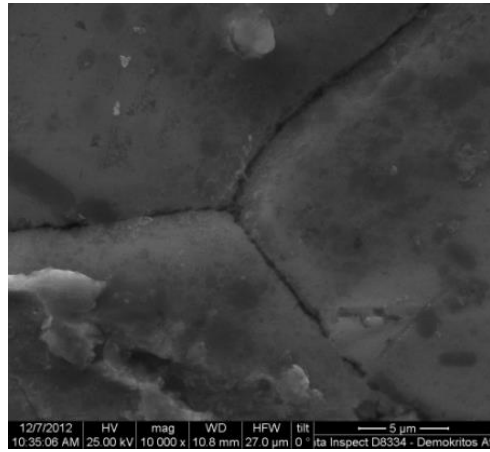
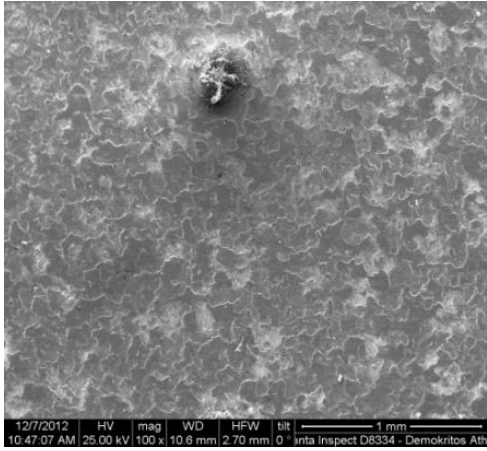
Παρατηρείται μία αξιοσημείωτη ελάττωση και των ανοδικών και των καθοδικών πυκνοτήτων ρεύματος του κράματος HDG steel στα διαλύματα που εμπεριέχονται οι αναστολείς διάβρωσης MBT και $Ce(NO_3)_3$. Αντιθέτως, η παρουσία στο διάλυμα των αντιδραστηρίων Na_2MoO_4 και $Ca_3(PO_4)_2$ επιταχύνει την διαβρωτική διεργασία. Τέλος, παρατηρείται ότι κάποιες ενώσεις όπως το CeO_2 και το ADTD αρχικά αναστέλουν την διαβρωτική διεργασία αλλά καθώς αυξάνεται ο χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, η ανασταλτική τους δράση μειώνεται. Η ελάττωση των ανοδικών και καθοδικών πυκνοτήτων ρεύματος μπορεί να εξηγηθεί από τη δημιουργία ενός προστατευτικού υμενίου από σύμπλεξη μεταξύ του αναστολέα διάβρωσης και του κράματος HDG steel.

6.3.5. Μελέτη με SEM/EDX ανάλυση

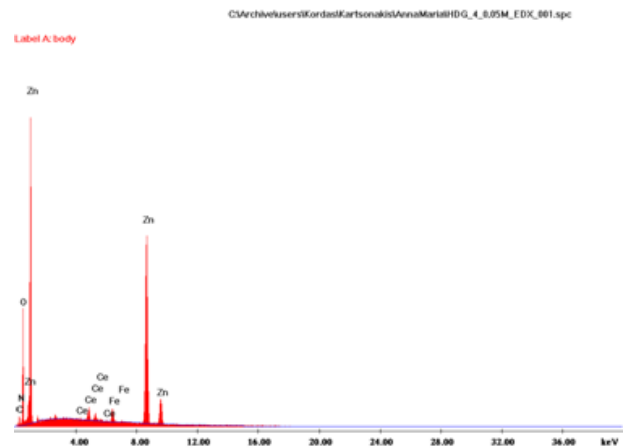
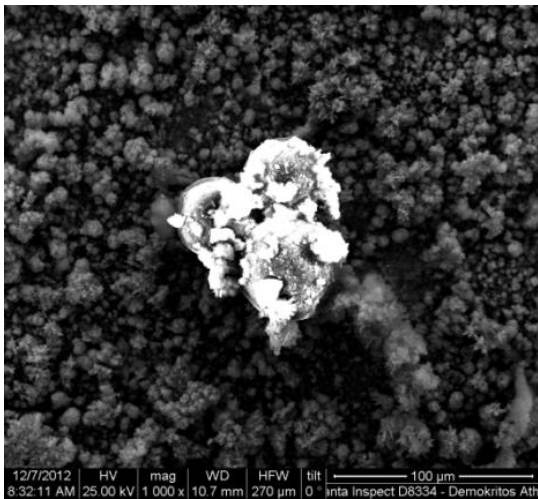
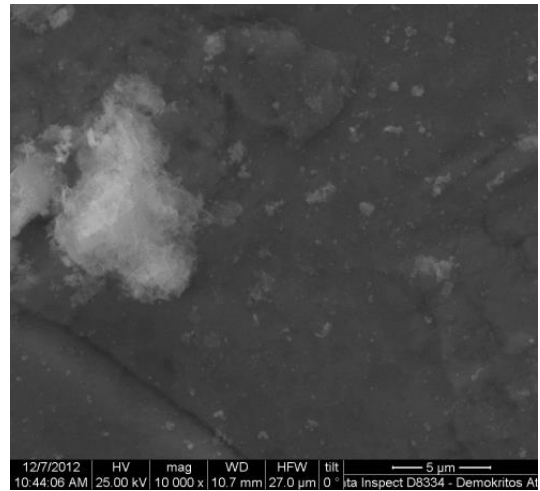
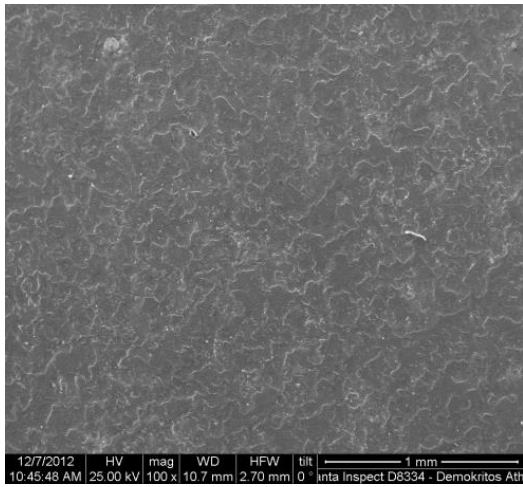
Στις εικόνες 14-19 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες από την SEM και την EDX ανάλυση, σχετικά με την μορφολογία των διαβρωμένων επιφανειών HDG steel παρουσία αναστολέων μετά από 6 ημέρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. (Το σύμβολο (i) αντιστοιχεί σε μεγέθυνση 50.000 και το σύμβολο (ii) αντιστοιχεί σε μεγέθυνση 5.000). Πιο αναλυτικά, η εικόνα 14 αφορά τον αναστολέα διάβρωσης 5ATDT, η εικόνα 15 αφορά το $Ca_3(PO_4)_2$, ενώ η εικόνα 16 αφορά το $Ce(NO_3)_3$ κ.ο.κ.



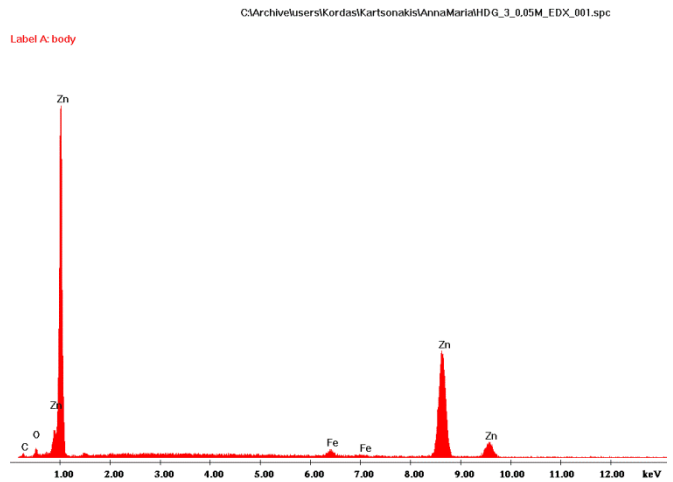
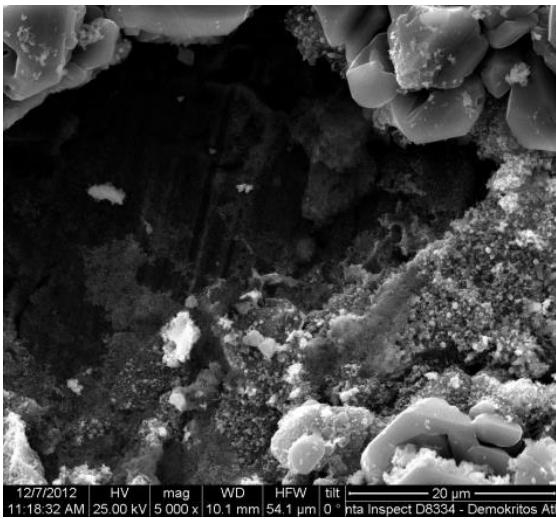
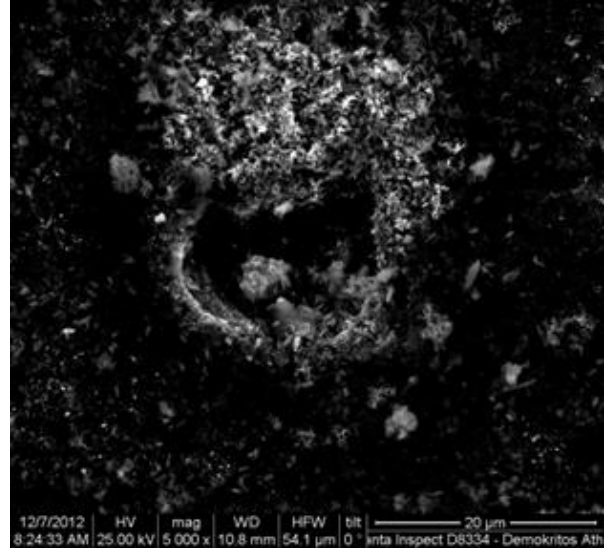
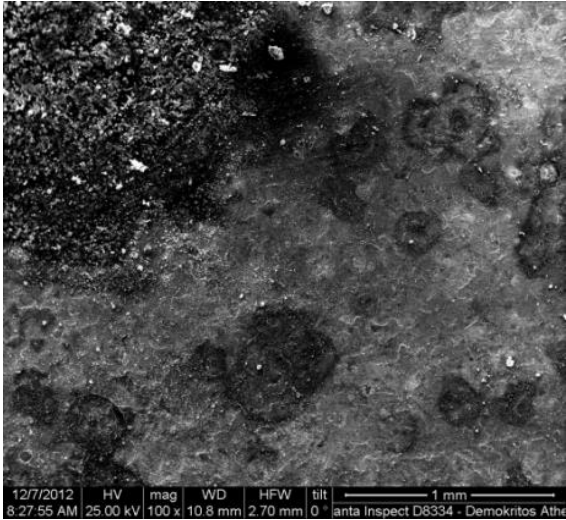
Εικόνα 9 . Φωτογραφίες SEM και ανάλυσης EDX από HDG steel παρουσία αναστολέα 5ATDT.



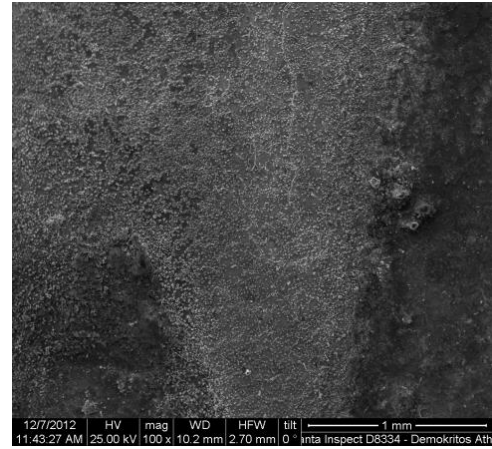
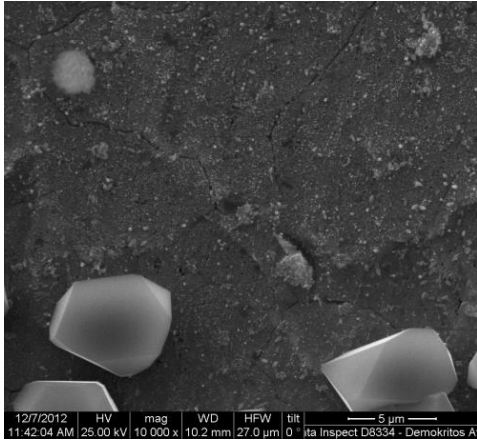
Εικόνα 10 .Φωτογραφίες SEM και ανάλυσης EDX από HDG steel παρουσία αναστολέα $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$



Εικόνα 11 .Φωτογραφίες SEM και ανάλυσης EDX από HDG steel παρουσία αναστολέα $Ce(NO_3)_3$

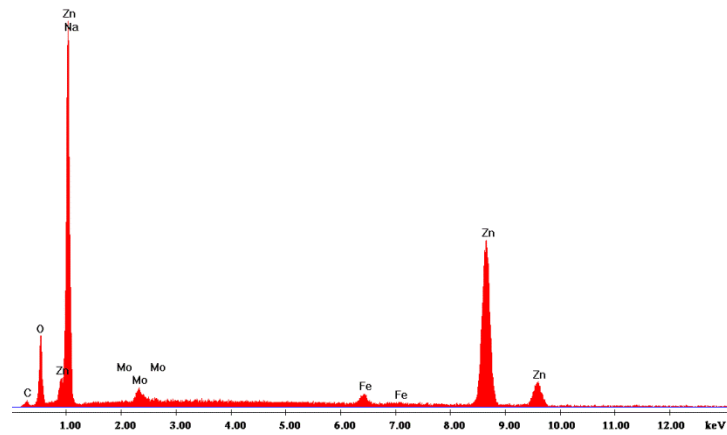


Εικόνα 12. Φωτογραφίες SEM και ανάλυση EDX από HDG steel παρουσία αναστολέα $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$

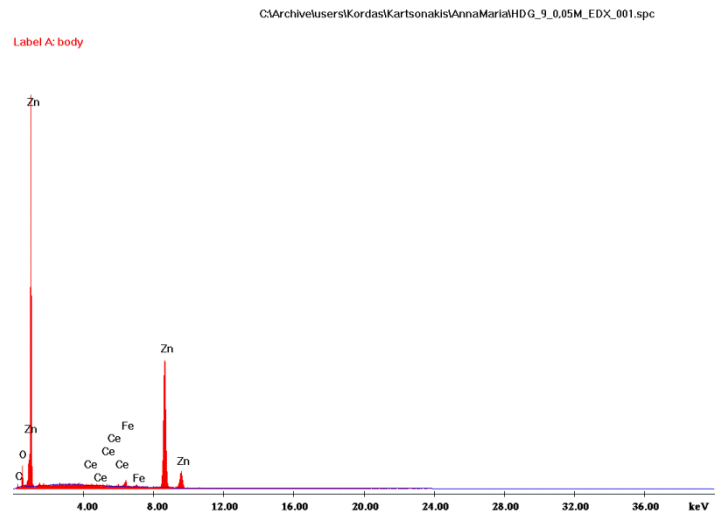
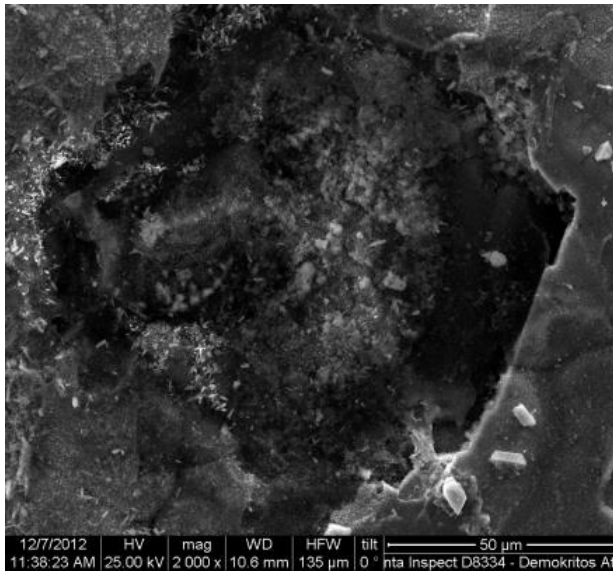
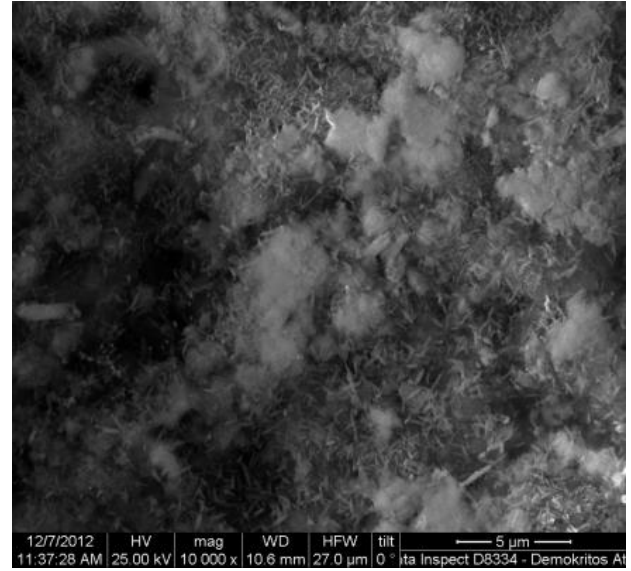
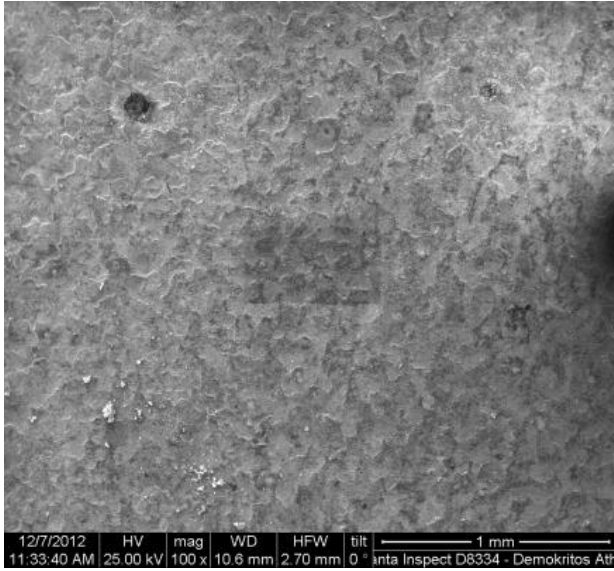


C:\Archiv\users\siKordas\Kartsonakis\AnnaMaria\HDG_8_0.05M_EDX_001.spc

Label A: body



Εικόνα 13. Φωτογραφίες SEM και ανάλυσης EDX από HDG steel παρουσία αναστολέα Na_2MoO_4



Εικόνα 14. Φωτογραφίες SEM και ανάλυσης EDX από HDG steel παρουσία αναστολέα CeO_2 .

Όπως γίνεται φανερό, όλες οι επιφάνειες έχουν υποστεί ένα βαθμό διάβρωσης μετά από 6 ημέρες έκθεσης στο επιθετικό περιβάλλον κάτι που εκφράζεται από ρωγμές, οπές και παρουσία προϊόντων διάβρωσης, που υποδηλώνουν την υποβάθμιση των αντιδιαβρωτικών τους ιδιοτήτων. Σημειώνεται ότι την μεγαλύτερη φθορά έχουν υποστεί τα κράματα παρουσία $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ και $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Στην εικόνα 15 παρουσία αναστολέα 5-ATDT εμφανίζεται ένα συσσωμάτωμα το οποίο αποδίδεται πιθανώς στην δημιουργία συμπλόκου της ουσίας με την επιφάνεια, κάτι που οδηγεί στην αποτελεσματικότερη προστασία και επιβεβαιώνεται από τη χαμηλή παρουσία οξυγόνου στην στοιχειακή ανάλυση. Αντίστοιχη περίπτωση έχουμε και στην εικόνα 16 όπου παρουσιάζεται η διάβρωση υπό την επίδραση του $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Παρουσία λευκής κηλίδας και υψηλή προστασία. Στην περίπτωση του $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ μπορούμε να διακρίνουμε σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης στο εσωτερικό στρώμα του κράματος, ενώ στην περίπτωση του $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ η διάβρωση του μεταλλικού υποστρώματος προκαλείται με σχηματισμό κρατήρων. Τέλος η εικόνα 19, στην οποία απεικονίζεται το αποτέλεσμα της ανασταλτικής δράσης του CeO_2 απεικονίζεται υψηλή προστασία, κάτι που επιβεβαιώνεται και από την υψηλή συγκέντρωση Ce στην EDX ανάλυση.

Βιβλιογραφία 6^{ου} Κεφαλαίου

1. Monitor et al, Progress in Organic Coatings 44 (2002) 111-120
2. M. Lebrini, διάβρωση Science 51 (2009) 1201-1206
3. M.F. Montemor et al. / Electrochimica Acta 54 (2009) 5179-5189
4. IM Zin et al, διάβρωση Science 45 (2003) 777-788
5. Ioannis Kartsonakis, Ioannis Daniilidis, George Kordas, “ Encapsulation of the corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline into ceria nanocontainers”, J Sol-Gel Sci Technol (2008) 48:24–31.
6. Evaggelos D. Mekeridis , Ioannis A. Kartsonakis ,George S. Pappas ,George C. Kordas, ” Release studies of corrosion inhibitors from cerium titanium oxide nanocontainers”, J Nanopart Res, Springer Science+Business Media B.V. 2010.
7. Ioannis A. Kartsonakis ,George Kordas, ” Synthesis and Characterization of Cerium Molybdate Nanocontainers and Their Inhibitor Complexes”, J. Am. Ceram. Soc., 93 [1] 65–73 (2010), The American Ceramic Society.
8. Liga Berzina-Cimdina ,Natalija Borodajenko, ” Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, Riga Technical University, Institute of General Chemical Engineering,Latvia.

9. Jiangling Li, "Structural characterization of apatite-like materials, College of Engineering and Physical Sciences, University of Birmingham, UK, 2009.
10. A. Nazarova*, M.-G. Olivier b, D. Thierrya, "SKP and FT-IR microscopy study of the paint corrosion de-adhesion from the surface of galvanized steel", *Progress in Organic Coatings* 74 (2012) 356–364.
11. A.M. Simões*, J. Torres, R. Picciochi, J.C.S. Fernandes, "Corrosion inhibition at galvanized steel cut edges by phosphate pigments", *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3857–3865
12. A. Maciaw, C. Andrade, "Galvanized steel behavior in Ca(OH)₂ saturated solutions containing SO₄ ions", Institute of construction and cement "Fduardo Torroja", Madrid, Spain.
13. I.M. Zin, S.B. Lyon, V.I. Pokhmurskii, "Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture", *Corrosion Science* 45 (2003) 777–788.
14. A.M. Simões, J. Torres, R. Picciochi, J.C.S. Fernandes, "Corrosion inhibition at galvanized steel cut edges by phosphate pigments", *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3857–3865.
15. Kun-hu Wu, Li-qun Zhu *, Wei-ping Li, Hui-cong Liu, "Effect of Ca²⁺ and Mg²⁺ on corrosion and scaling of galvanized steel pipe in simulated geothermal water", *Corrosion Science* 52 (2010) 2244–2249.
16. Bi-Lan Lin, Jin-Tang Lu , Gang Kong, "Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel", Elsevier, *Corrosion Science* 50 (2008) 962–967.
17. F. Defloriana*, M. Fedela, S. Rossia, P. Kamarchikb, "Evaluation of mechanically treated cerium (IV) oxides as corrosion inhibitors for galvanized steel", *Electrochimica Acta* 56 (2011) 7833–7844.
18. M.F. Montemora*, W. Trabelsi b, M. Zheludevich c, M.G.S. Ferreira, "Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates", *Progress in Organic Coatings* 57 (2006) 67–77.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ
ΕΒΔΟΜΟ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ
ΜΕΡΟΣ

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

7.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ

Νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας αρνητικά φορτισμένα εκμαγεία πολυστυρενίου, τα οποία συντέθηκαν με πολυμερισμό γαλακτώματος του στυρενίου και χρησιμοποιώντας υπερθευικό κάλιο (KPS) ως απαρχητή. Αυτό το αρνητικά φορτισμένο κολλοειδές διάλυμα σε νερό αναμίχθηκε με υδατικά διαλύματα ακετοοξεικού δημητρίου (III) [cerium (III) acetylacetonate $[Ce(acac)_3]$] παρουσία πολυβινυλπυρολιδόνης [poly(vinylpyrrolidone) (PVP)]. Στη συνέχεια, τα νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου αποκτήθηκαν με πυροσυσσώματωση (calcination) σε υψηλές θερμοκρασίες των επικαλυμένων εκμαγείων πολυστυρενίου παρουσία αέρα. Ο χαρακτηρισμός τους πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού κατά Fourier (FT-IR), θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA), διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και κρυσταλλογραφία ακτίνων X (XRD).

7.1.1 Αντιδραστήρια και υλικά.

Όλα τα χημικά ήταν αντιδραστήρια αναλυτικού βαθμού. Το ακετοοξεικό δημήτριο (III) ($Ce(acac)_3$, Aldrich), η πολυβινυλπυρολιδόνη (PVP, μέσο μοριακό βάρος: 55000, Aldrich), το υπερθευικό κάλιο (KPS, Aldrich), το δωδέκυλο θειικό νάτριο (sodium dodecyl sulphate, SDS, Aldrich), και το χλωριούχο νάτριο (sodium chloride, Riedel de Haen) χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Το στυρένιο (styrene, Aldrich), αποστάχθηκε διπλά υπό ελαττωμένη πίεση πριν τη χρησιμοποίησή του.

7.1.2 Δημιουργία νανοδοχείων.

Νανοδοχεία πολυστυρενίου. Η μέθοδος του πολυμερισμού γαλακτώματος χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή νανοσφαιρών πολυστυρενίου. Για αυτό το σκοπό, η αντίδραση επιτεύχθηκε σε ένα αντιδραστήρα 500-cm³ υπό τις συνθήκες που αναφέρονται στον πίνακα 13. Για να εξαλειφθεί το αποτέλεσμα της επίδρασης του οξυγόνου, το διάλυμα καθαρίστηκε με αέριο αργό πριν να ξεκινήσει η διεργασία του πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός διήρκεσε 12 ώρες. Το διάλυμα πολυμερούς φυγοκεντρήθηκε, το υπερκείμενο υγρό απορρίφθηκε και το ίζημα ξεπλύθηκε με αποσταγμένο νερό.

Επικάλυψη νανοσφαιρών πολυστυρενίου. Οι νανοσφαίρες πολυστυρενίου επικαλύφθηκαν μέσω της μεθόδου λύματος πηκτής για να σχηματιστεί ένα στρώμα οξειδίου δημητρίου. Οι επικαλύψεις λύματος πηκτής παρασκευάστηκαν με ελεγχόμενη υδρόλυση υδατικού διαλύματος $Ce(acac)_3$ παρουσία νανοσφαιρών πολυστυρενίου και PVP (πίνακας 14). Ακολούθησε γήρανση των διαλυμάτων, φυγοκέντριση και έκπλυση των επικαλυμμένων νανοσφαιρών με αποσταγμένο νερό.

Υλικό	Ποσότητα (g)
Στυρένιο	3,62
KPS	0,3
SDS	0,09
Νερό	250
Μέγεθος νανοσφαιρών (nm)	150 ± 10^a

Πίνακας 10 Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανοσφαιρών πολυστυρενίου στους 80 °C

^a Προσδιορισμένο με SEM Ανάλυση.

Υλικό	Ποσότητα (g)
Πολυστυρένιο	~0,280
PVP	0,4
$Ce(acac)_3$	0,667
Νερό	40
Μέγεθος νανοσφαιρών (nm)	180 ± 10^a

Πίνακας 11 Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή επικαλυμμένων νανοσφαιρών πολυστυρενίου

^a Προσδιορισμένο με SEM Ανάλυση.

Νανοδοχεία. Για την παραγωγή νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου, απομακρύνθηκαν οι πυρήνες πολυστυρενίου με πυροσυσσωμάτωση. Αρχικά, οι επικαλυμμένες νανοσφαίρες τοποθετήθηκαν σε ύαλο ωρολογίου και ξηράνθηκαν, πρώτα σε θερμοκρασία δωματίου και μετά στους 60 °C. Στη συνέχεια, το σύνθετο υλικό πυροσυσσωματώθηκε για 4 ώρες στους 600 °C (πίνακας 15). Η ταχύτητα θέρμανσης ήταν $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Νανοσφαίρες	Μέγεθος (nm)
Πολυστυρένιο	150 ± 10 ^a
Επικαλυμμένο Πολυστυρένιο	180 ± 10 ^a
Νανοδοχεία CeO ₂	206 ± 10 ^a
Νανοδοχεία CeO ₂	140 ± 10 ^b

Πίνακας 12 Μεγέθη νανοσφαιρών.

^a Προσδιορισμένο με SEM Ανάλυση.

^b Προσδιορισμένο με SEM Ανάλυση μετά από δεύτερη πυροσυσσωμάτωση.

7.1.3 Πολυμερισμός Γαλακτώματος.

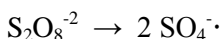
Για τη δημιουργία αρνητικά φορτισμένων νανοσφαιρών πολυστυρενίου χρησιμοποιήθηκε πολυμερισμός γαλακτώματος. Για αυτό το σκοπό, το υδατοδιαλυτό αντιδραστήριο KPS χρησιμοποιήθηκε ως απαρχητής με σκοπό να πολυμεριστούν τα μονομερή στυρενίου.

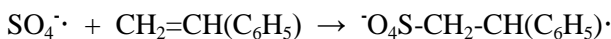
Ο γαλακτωματοποιητής SDS προστίθεται στο νερό με σκοπό τη δημιουργία μικκυλίων και στη συνέχεια, προστίθεται το μονομερές στυρένιο. Μία μικρή ποσότητα του μονομερούς διεισδύει μέσα στα μικκύλια και τα διογκώνει, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα μονομερούς σχηματίζει σφαιρίδια τα οποία σταθεροποιούνται στο διάλυμα από τα μόρια του γαλακτωματοποιητή. Ακολούθως, προστίθεται στο διάλυμα ο υδατοδιαλυτός απαρχητής (KPS).

Σε θερμοκρασία υψηλότερη από 80 °C, το KPS δίνει αρνητικά φορτισμένες ρίζες θεικών (SO₄^{-·}) οι οποίες δρουν ως απαρχητής πολυμερισμού. Αυτές οι ρίζες διεισδύουν στα μικκύλια (τα μικκύλια είναι 10⁶-10⁸ φορές μεγαλύτερα από τα σφαιρίδια των μονομερών) και η διαδικασία του πολυμερισμού ξεκινάει.

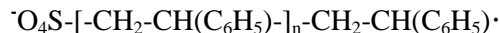
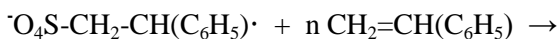
Το μονομερές στυρένιο επιλέχθηκε για τον πολυμερισμό γιατί αναπτύσει ρίζες πολυστυρενίου {⁻O₄S-[CH₂-CH(C₆H₅)]_n-CH₂-CH(C₆H₅)[·]} οι οποίες τερματίζουν με συνένωση. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού είναι οι παρακάτω:

- *Εναρξη Πολυμερισμού*

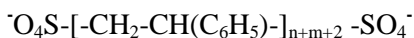
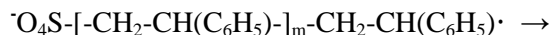
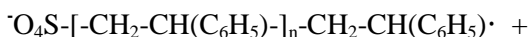




- *Διάδοση Πολυμερισμού*



- *Τερματισμός Πολυμερισμού*



7.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ

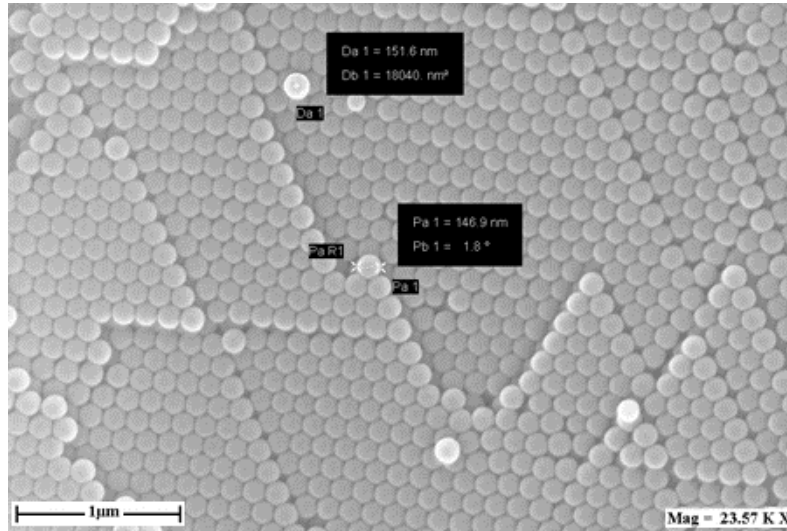
Ο μέσος όρος του μεγέθους των σωματιδίων προσδιορίστηκε με SEM χρησιμοποιώντας ένα ZEISS 35 VP μικροσκόπιο με πεδίο εκπομπής ηλεκτρονίων (ανάλυσης 1.7 nm) 30 KV, με SEM χρησιμοποιώντας ένα PHILIPS Quanta Inspect (FEI Company) μικροσκόπιο με W (tungsted) νήμα πυράκτωσης 25 KV. Τα επικαλυμμένα και κοίλα νανοσωματίδια χαρακτηρίστηκαν με FT-IR φασματοσκοπία χρησιμοποιώντας ένα BRUKER EQUINOX 55-S φασματοφωτόμετρο, με XRD χρησιμοποιώντας ένα Powder κρυσταλλογράφο (SIEMENS D-500 εφοδιασμένο με λάμπα CuK_α κυματαριθμού 1.5418 Å), με TGA και DTA χρησιμοποιώντας ένα Perkin Elmer (Pyris Diamand S II) αναλυτή με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min⁻¹ παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα.

7.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

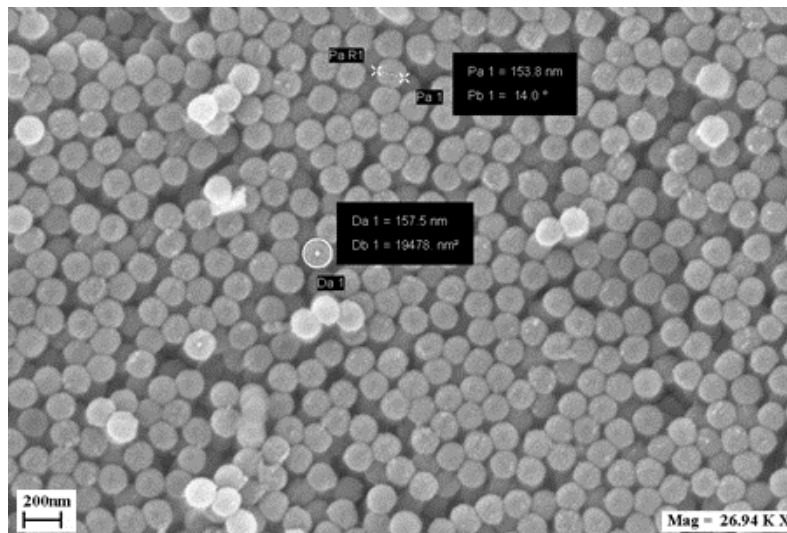
Όπως φαίνεται στο σχήμα 37, οι νανοσφαίρες πολυστυρενίου έχουν ομοιόμορφο σχήμα. Η διάμετρος είναι 150 ± 10 nm. Σημειώνεται ότι για να είναι οι νανοσφαίρες αγωγίμες για τις αναλύσεις SEM, επικαλύφθηκαν με επίστρωση χρυσού, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η διάμετρός τους περίπου 15 nm. Η επικάλυψη των νανοσφαιρών πολυστυρενίου με $\text{Ce}(\text{acac})_3$ επίσης δίνει νανοσφαίρες με διάμετρο 180 ± 10 nm (συμπεριλαμβανομένου της χρυσής επίστρωσης, σχήμα 38).

Μετά την πυρωσυσσώματωση των επικαλυμμένων νανοσφαιρών με διάμετρο 180 ± 10 nm, τα προκύψαντα νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου έχουν εξωτερική διάμετρο 206 ± 10 nm, και εσωτερική διάμετρο 107 ± 10 nm. Μετά τη δεύτερη πυρωσυσσώματωση, η εξωτερική διάμετρος

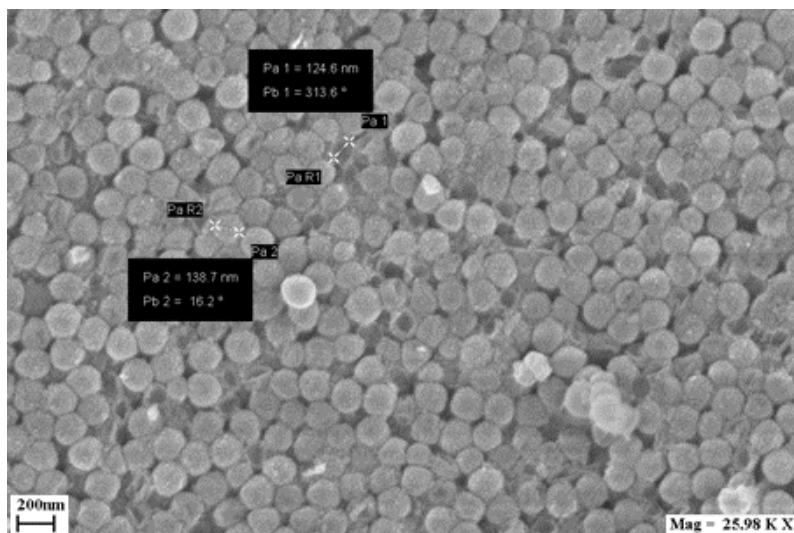
των νανοδοχείων ελαττώθηκε στα 130 ± 10 nm (σχήμα 39). Συμπεραίνεται ότι μετά την πυρωσυσσωμάτωση το διοξείδιο του δημητρίου συρρικνώνεται.



Σχήμα 28 Φωτογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης νανοσφαιρών πολυστυρενίου (πίνακας 13).



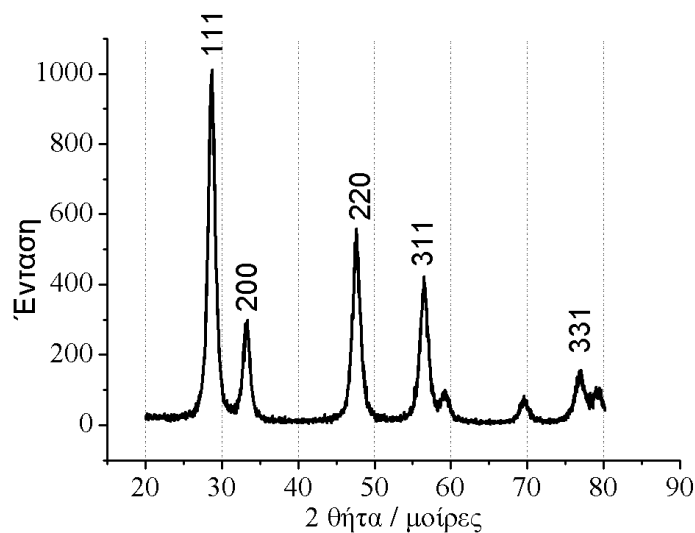
Σχήμα 29 Φωτογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης επικάλυψης με διοξείδιο δημητρίου νανοσφαιρών πολυστυρενίου (πίνακας 14).



Σχήμα 30 Φωτογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου μετά τη δεύτερη πυρωσυσσωμάτωση στους 600 °C (πίνακας 15).

7.2.2 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ

Ο σχηματισμός κρυσταλλικού cerianite CeO_2 (4-0593 cerianite) για τα νανοδοχεία επιβεβαιώθηκε με ανάλυση XRD (σχήμα 40, Library: JCPDS-ICDD 1997 International Center for Diffraction Data). Η θέση των κορυφών στο διάγραμμα, η έντασή τους και το γεγονός ότι είναι πολύ στενές, υποδηλώνει ότι κρυσταλλικός cerianite παράγεται με πυρωσυσσωμάτωση των επικαλυμμένων νανοσφαιρών στους 600 °C. Η μη εμφάνιση άλλων κορυφών υποδηλώνει ότι τα νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου είναι υψηλής καθαρότητας.



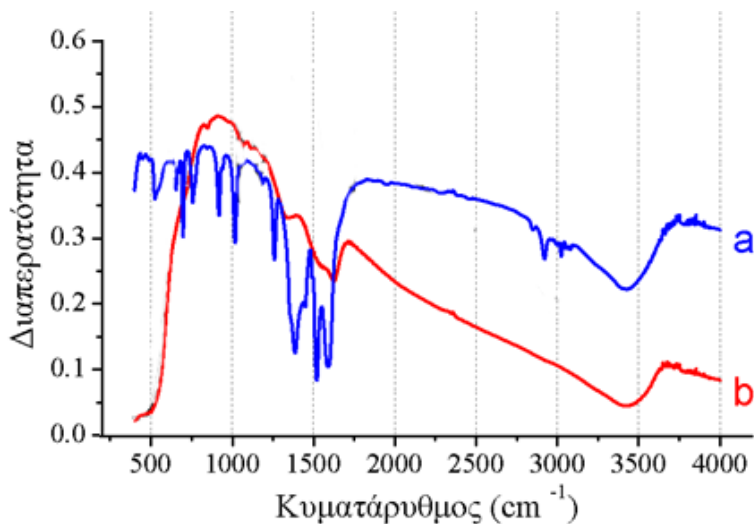
Σχήμα 31 XRD διάγραμμα νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου (μεθοδολογία I).

7.2.3 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού κατά Fourier

Το φάσμα FT-IR για τις νανοσφαίρες πριν και μετά την πυρωσυσσωμάτωση, παρουσιάζεται στο σχήμα 40. Αυτό το φάσμα επιβεβαιώνει το σχηματισμό ανόργανων κελύφων και την πλήρη απομάκρυνση των οργανικών συστατικών. Το φάσμα FT-IR στο σχήμα 41.(α) των νανοσφαιρών πριν από τη πυρωσυσσωμάτωση αποκαλύπτει καλά προσδιορισμένες ζώνες της ομάδας του φαινυλίου ($699, 764, 1520$ και 3031 cm^{-1}) του πολυστυρενίου. Η κορυφή στον 2918 cm^{-1} οφείλεται στην ομάδα CH_2 . Οι κορυφές στους $1586, 1382$ και 1260 cm^{-1} είναι χαρακτηριστικές ζώνες του PVP, υποδηλώνοντας ότι το PVP δεν έχει καλά απομακρυνθεί κατά την επεξεργασία των δειγμάτων.

Το φάσμα FT-IR στο σχήμα 41.(β) είναι αυτό μετά την πυρωσυσσωμάτωση. Οι χαρακτηριστικές ζώνες του πολυστυρενίου έχουν απαλειφθεί, υποδηλώνοντας ότι κατά την πυρωσυσσωμάτωση του υλικού πυρήνα/κέλυφος στους $600 \text{ }^\circ\text{C}$, το πολυστυρένιο απομακρύνεται. Η κορυφή στον 3400 cm^{-1} αντιστοιχεί στο φυσικά προσροφημένο νερό στο δείγμα.

Οι ευρείες κορυφές στην περιοχή $2800\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν στο φυσικά προσροφημένο νερό στο δείγμα. Όλα τα φάσματα FT-IR για τα όπως-παρασκευάστηκαν, πυρωσυσσωματωμένα και επικαλυμμένα δείγματα δείχνουν κορυφές απορρόφησης μεταξύ 425 to 523 cm^{-1} και αποκαλύπτουν ότι τα δείγματα δομικά αποτελούνται από CeO_2 .



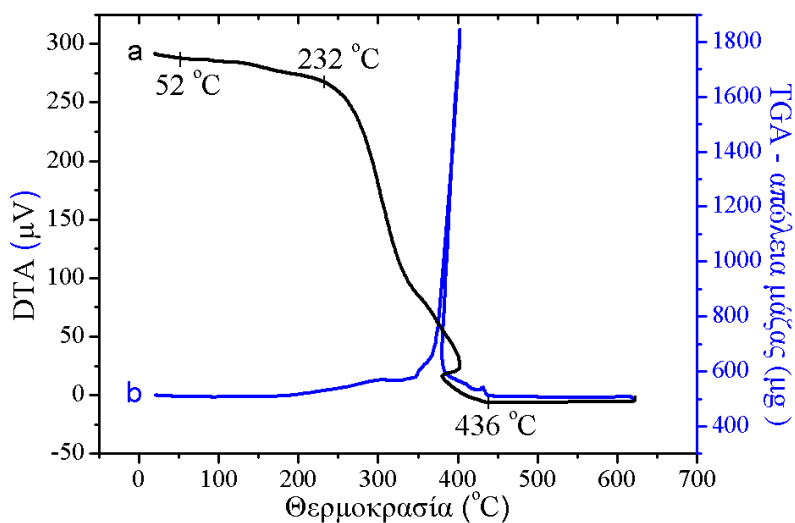
Σχήμα 32 FT-IR φάσμα των: (a) επικαλυμμένων νανοσφαιρών, (b) CeO_2 νανοδοχείων.

7.2.4. Θερμοβαρμετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) - Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA)

Το διάγραμμα TGA των CeO_2 επικαλυμμένων νανοσφαιρών σχήμα 42.(α) υποδηλώνει την πρώτη απώλεια βάρους στην περιοχή $52\text{--}232\text{ }^\circ\text{C}$ η οποία αποδίδεται στην εκρόφηση του φυσικά προσροφημένου νερού, η δεύτερη απότομη απώλεια βάρους αντιστοιχεί στην αποσύνθεση του πυρήνα πολυστυρενίου σωματιδίων στην περιοχή μεταξύ $260\text{--}436\text{ }^\circ\text{C}$. Έτσι, η πυρωσυσσώματωση στους $600\text{ }^\circ\text{C}$ στον ατμοσφαιρικό αέρα, απομακρύνει τα σωματίδια πυρήνων πολυστυρενίου.

Η καμπύλη DTA σχήμα 42.(b) παρουσιάζει εξώθερμες κορυφές στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ που αντιστοιχούν στη μετατροπή άμορφου CeO_2 σε κρυσταλλικό cerianite, όπως επιβεβαιώνεται από το XRD στο σχήμα 40.

Η απότομη ελάττωση της θερμοκρασίας στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ οφείλεται στην ακρίβεια του οργάνου και εξαρτάται από το ρυθμό θέρμανσης ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) και το οργανικό περιεχόμενο (PS) του δείγματος τα οποία και τα δύο είναι πολύ υψηλά. Με ρυθμό θέρμανσης $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ το διάγραμμα παρουσιάζει μικρότερο “bump”.

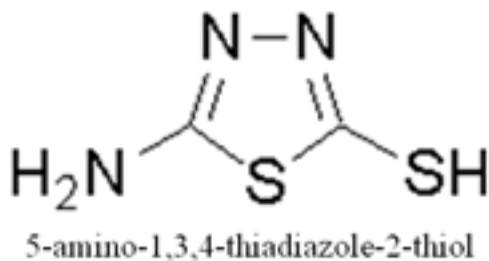


Σχήμα 33 (a) TGA και (b) DTA καμπύλες των επικαλυμμένων με CeO₂ νανοσφαιρών.

7.3. ΜΕΛΕΤΕΣ ΠΛΗΡΩΣΗΣ ΑΝΑΣΤΟΛΕΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΕ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ

Τα νανοδοχεία που παρασκευάστηκαν, στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για μελέτες πλήρωσης αναστολέα διάβρωσης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η ένωση 5-αμινο-1,3,4-θειοδιαζολ-2-θειόλη (5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol, 5-ATDT) (σχήμα 43).

Η πλήρωση των νανοδοχείων με αναστολέα διάβρωσης εκτιμήθηκε με θερμικές επεξεργασίες όπως θερμοβαρυστική ανάλυση χρησιμοποιώντας ένα αναλυτή Perkin Elmer (Pyris Diamand S II) και με υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού κατά Fourier χρησιμοποιώντας ένα BRUKER EQUINOX 55-S φασματοφωτόμετρο.



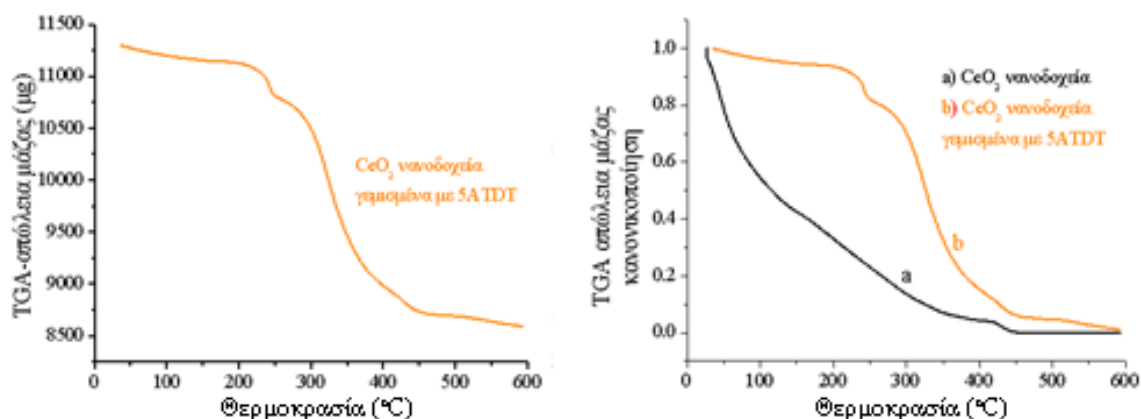
Σχήμα 34 Οι αναστολείς διάβρωσης που μελετήθηκαν.

Όλα τα χημικά ήταν αντιδραστήρια αναλυτικού βαθμού. Το αντιδραστήριο 5-αμινο-1,3,4-θειοδιαζολ-2-θειόλη (5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol, 5-ATDT) χρησιμοποιήθηκε χωρίς περεταίρω καθαρισμό.

Η διαδικασία πλήρωσης είναι η παρακάτω. Ο αναστολέας διάβρωσης διαλύθηκε σε διαλύτη ακετόνη με σκοπό να παραχθεί κορεσμένο διάλυμα. Ποσότητα νανοδοχείων τοποθετείται σε ένα σφραγισμένο δοχείο. Με ένα σύστημα κενού, αφαιρείται ο αέρας από το δοχείο και κατά συνέπεια από τα νανοδοχεία. Στη συνέχεια, το κορεσμένο διάλυμα με τον αναστολέα διάβρωσης εισέρχεται στο σφραγισμένο δοχείο και το όλο μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 12 ώρες. Τέλος, τα νανοδοχεία που τώρα είναι πληρωμένα με αναστολέα, συλλέγονται μέσω φυγοκέντρισης και ξηραίνονται σε κενό για 12 ώρες.

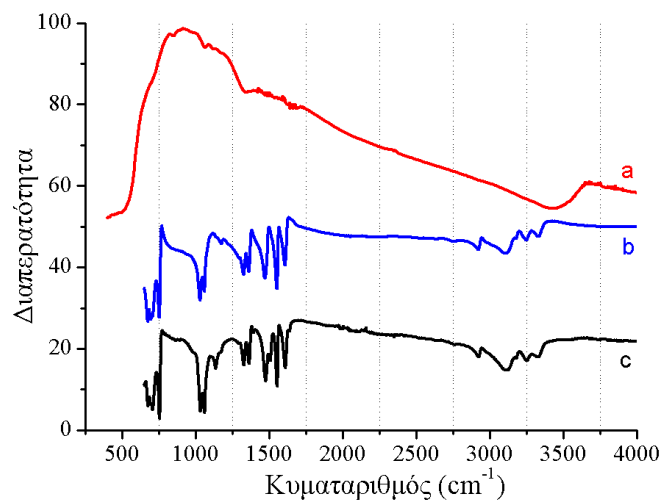
Το TGA διάγραμμα των νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου πληρωμένων με αναστολέα διάβρωσης παρουσιάζεται στο σχήμα 44. Επίσης, το ίδιο σχήμα παρουσιάζει το αντίστοιχο κανονικοποιημένο διάγραμμα των παραπάνω υλικών σε σύγκριση με κενά νανοδοχεία.

Σε αυτό το διάγραμμα παρουσιάζονται απότομες απώλειες βαρών που αντιστοιχούν στις οξειδωτικές αποικοδομήσεις του αναστολέα διάβρωσης. Συγκρίνοντας το κανονικοποιημένο διάγραμμα TGA, παρατηρείται ότι τα πληρωμένα με αναστολέα διάβρωσης νανοδοχεία παρουσιάζουν μεταβολή βάρους σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα κενά νανοδοχεία. Αυτή η καθυστέρηση της καύσης αποδίδεται στην πλήρωση των νανοδοχείων και ξεκάθαρα δηλώνει ότι η ένωση 5-ATDT έχει εγκλωβιστεί μέσα στα νανοδοχεία. Στα νανοδοχεία CeO_2 πληρωμένα με 5-ATDT, η επί τοις % απώλεια μάζας μεταξύ 200 °C και 550 °C είναι 21,91 % ή 2439 μg .



Σχήμα 35 . Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης ένωσης 5-ATDT και νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου πληρωμένων με 5-ATDT.

Τα σχήματα 45 παρουσιάζουν τα FT-IR φάσματα για τα νανοδοχεία CeO₂, γεμάτα ή όχι με τους αναστολείς διάβρωσης 5-ATDT. Τα σχήματα 45 (α), απεικονίζουν τα FT-IR διαγράμματα των νανοδοχείων CeO₂. Το διάγραμμα στο σχήμα 45(b) αναφέρεται στην καθαρή ένωση 5-ATDT. Σε αυτό το φάσμα διακρίνονται κορυφές στα 1065 έως 1090, 1609, 3168 3299 και 3340 cm⁻¹ που αναφέρονται στο δεσμό N-H. Επίσης, οι κορυφές στα 1540–1500 cm⁻¹ και 1509 cm⁻¹ οφείλονται σε δεσμούς έκτασης του C=N. Κορυφές μεταξύ 1300 και 1380 cm⁻¹ οφείλονται σε δεσμούς N=C-S [105, 106]. Τα FT-IR φάσματα για τα νανοδοχεία τα οποία είναι πληρωμένα με 5-ATDT (σχήμα45(c)) δείχνουν τα χαρακτηριστικά εύρη των CeO₂ και των αναστολέων. Αυτά τα φάσματα επιβεβαιώνουν την ενσωμάτωση των αναστολέων στα νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου.



Σχήμα 36 Διαγράμματα FT-IR: (a) νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου, (b) καθαρής ένωσης 5-ATDT και (c) νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου πληρωμένων με 5-ATDT.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΩΟ

ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΓΑΛΒΑΝΙΣΜΕΝΟΥ ΧΑΛΥΒΑ

Κεφάλαιο 8

ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΓΑΛΒΑΝΙΣΜΕΝΟΥ ΧΑΛΥΒΑ

Κράματα γαλβανισμένου χάλυβα (HDG steel) επικαλύφθηκαν με επίστρωση που αποτελείται από εποξειδική ρητίνη - ORMOSIL και νανοδοχεία πληρωμένα με 5-ATDT για προστασία από τη διάβρωση. Η αντιδιαβρωτική προστασία των σχηματισμένων επιστρώσεων μελετήθηκε ηλεκτροχημικά με σύνθετη ηλεκτροχημική (EIS). Στα ίδια δείγματα, η μορφολογία και η σύσταση εξετάστηκαν με διασπειρόμενη ενέργεια ακτινών X (EDX) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Τα αποτελέσματα έδειξαν οι επιστρώσεις με κεραμικά νανοδοχεία πληρωμένα με αναστολέα διάβρωσης παρουσίασαν καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία σε σχέση με αυτές χωρίς νανοδοχεία.

8.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

8.1.1. Αντιδραστήρια και υλικά.

Όλα τα χημικά ήταν αντιδραστήρια αναλυτικού βαθμού. Τα κράματα γαλβανισμένου χάλυβα με τη σύσταση του πίνακα 46 αποκτήθηκαν από την Chemetall. Η απόλυτη αιθανόλη (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), N-(2-αμινοαιθυλ)-3-(τριμεθοξυπυριτ)προπυλαμίνη [N-(2-Aminoethyl)-3-(trimethoxysilyl)propylamine, Z 6020, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA], η εποξειδική ρητίνη (epoxy resin “Araldite GY 257”, GY 257, Ciba-Geigy), η 2,2'-διαμινοδιαιθυλαμίνη (2,2'-Diaminodiethylamine, HY 943, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περεταίρω καθαρισμό.

Πίνακας 13 Οι συνθήκες για τη σύνθεση του επιστρώματος.

Υλικό	Ποσότητα (g)
N-(2-αμινοαιθυλ)-3-(τριμεθοξυπυριτ)προπυλαμίνη	3,6
Εποξειδική ρητίνη	41,68
2,2'-διαμινοδιαιθυλαμίνη	4,44
Απόλυτη αιθανόλη	120
Ακετόνη	90

8.1.2. Σύνθεση Επιστρωμάτων.

Η διεργασία για την παρασκευή της επίστρωσης που περιλαμβάνει ενσωματωμένα νανοδοχεία πληρωμένα με 5-ATDT περιλαμβάνει 5 βήματα (πίνακα 16). Πρώτα απ' όλα, η Z 6020 υδρολύεται σε απόλυτη αιθανόλη για 1 ώρα (διάλυμα A). Μετά, η ρητίνη GY 257 διαλύεται σε απόλυτη αιθανόλη διάλυμα B). Τα διαλύματα A και B αναμιγνύονται σχηματίζοντας το διάλυμα C. Στη συνέχεια, η HY 943 διαλύεται σε 25 ml ακετόνη (διάλυμα D). Τελικά, τα διαλύματα C και D αναμιγνύονται και αναδεύονται για 8 ώρες. Τα πληρωμένα νανοδοχεία προστίθενται στο παραπάνω διάλυμα, υπό ισχυρή ανάδευση, 1 ώρα πριν από την έναρξη της διεργασίας της εμβάπτισης και σε συγκέντρωση 1 %w/w.

8.1.3. Διεργασία Εμβάπτισης.

Τα πλαίσια γαλβανισμένου χάλυβα εμβαπτίζονται στο διάλυμα που περιέχει εποξειδική ρητίνη-ORMOSIL-νανοδοχεία για έξι φορές με ταχύτητα 32 cm/min. Τα πλαίσια παραμένουν στο διάλυμα για 1 min. Στη συνέχεια, τα επικαλυμμένα πλαίσια υφίστανται επεξεργασία γήρανσης σε θερμοκρασία 70 °C για 4 μέρες. Πριν από την εφαρμογή των επιστρώσεων, τα δοκίμια καθαρίζονται με σκοπό να απομακρυνθούν τα λίπη και γράσα που έχουν προέλθει από την βιομηχανική διαδικασία παραγωγής του κράματος καθώς και το παθητικό στρώμα οξειδίων.

Τα κουπόνια γαλβανισμένου χάλυβα έχουν απολιπανθεί σε ακετόνη για 10 min, στην συνέχεια έχουν σκουπιστεί με διηθητικό χαρτί και τέλος αφήνονται σε αλκαλικό διάλυμα NaOH pH=11 για 4-5 min στους 50 ° C. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με πλύσιμο με αποσταγμένο νερό και ξήρανση στον αέρα. Παρασκευάστηκαν τέσσερις διαφορετικές επιστρώσεις. Η επίστρωση χωρίς πρόσθετα (αναστολέα ή νανοδοχεία) ονομάστηκε Coat-Free, η επίστρωση που περιέχει αναστολέα διάβρωσης σε ελεύθερη μορφή ονομάστηκε Coat-inhibitor, η επίστρωση που περιέχει άδεια νανοδοχεία ονομάστηκε Coat-emptyCeO₂, και τέλος, η επίστρωση που περιέχει γεμάτα νανοδοχεία με αναστολέα διάβρωσης ονομάστηκε Coat-loadedCeO₂.

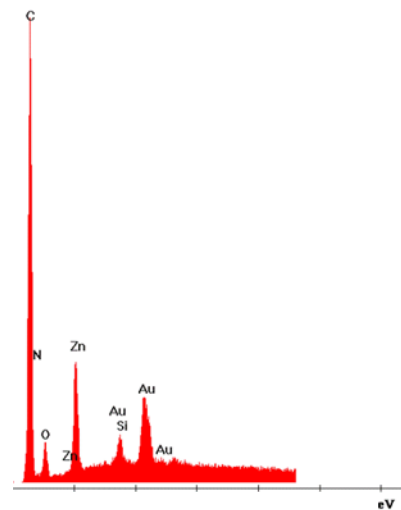
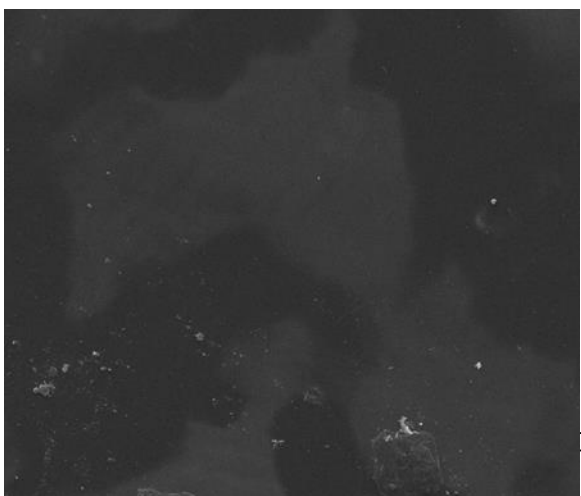
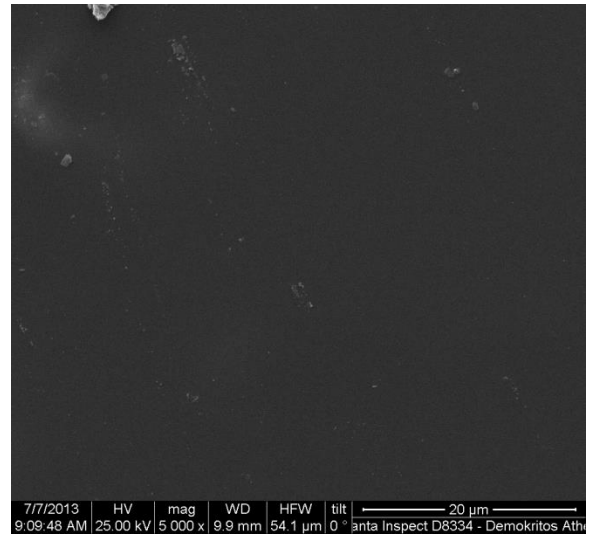
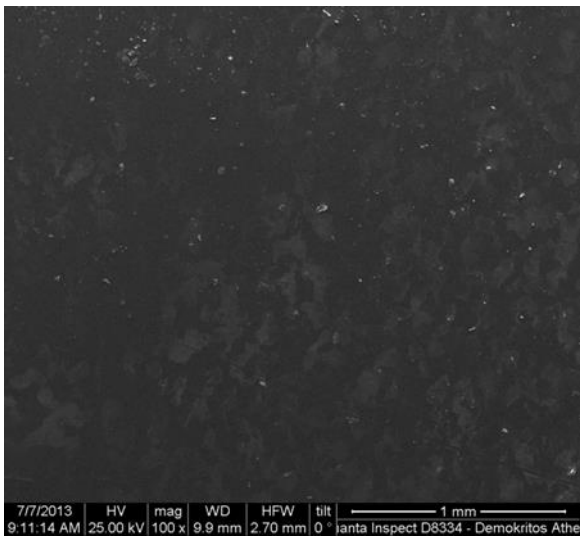
8.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Η μορφολογία των επιστρώσεων εξετάστηκε με SEM χρησιμοποιώντας PHILIPS Quanta Inspect (FEI Company) μικροσκόπιο με W (tungsten) νήμα 25 KV εξοπλισμένο με EDAX GENESIS (AMETEX PROCESS & ANALYTICAL INSTRUMENTS). Επιπλέον, μελετήθηκε η αντίσταση στη διάβρωση αυτών των επιστρωμάτων με τη χρησιμοποίηση ενός SI 1287 Solartron Electrochemical interface συνδεδεμένο με ένα SI 1260 Impedance/gain-phase αναλυτή.

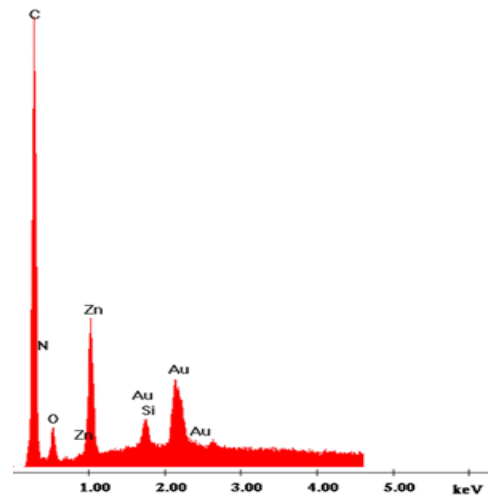
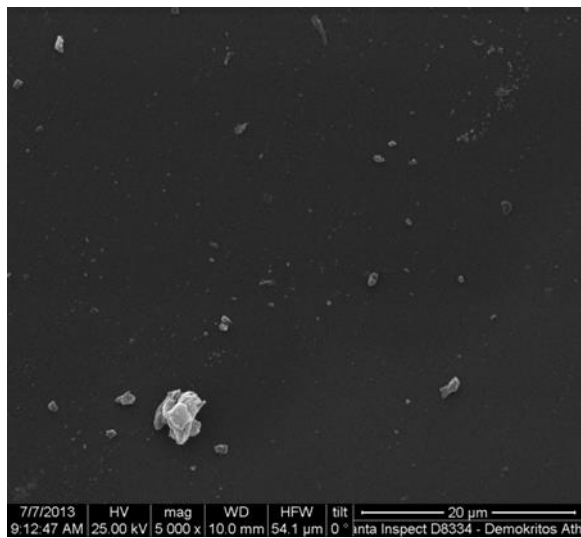
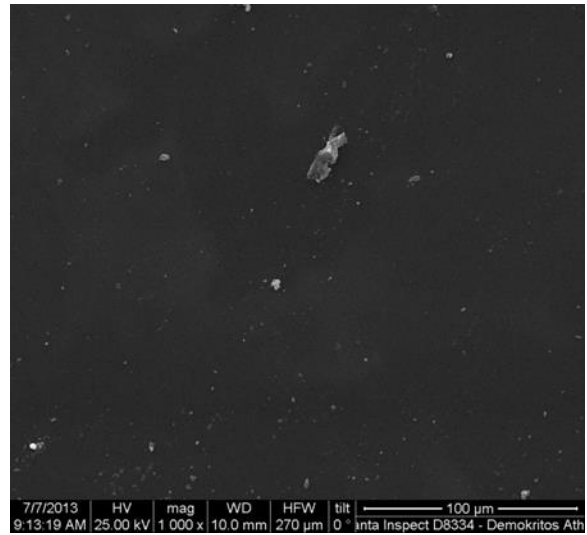
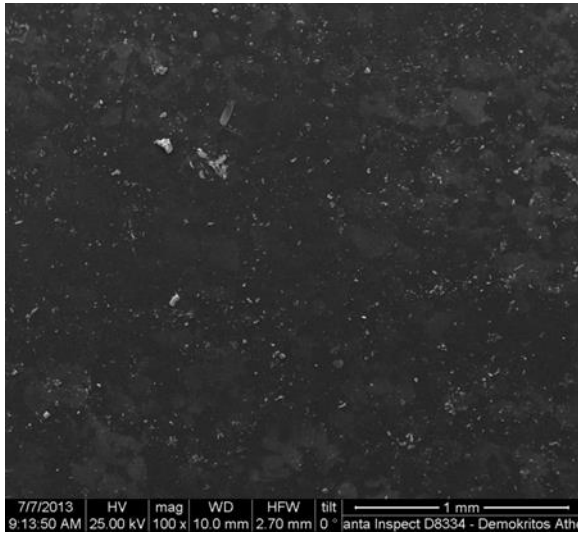
8.2.1. Μορφολογία Επιστρωμάτων.

Η μορφολογία των επιστρώσεων παρουσιάζεται στα σχήματα 20-23 όπου απεικονίζονται οι εικόνες SEM και οι αναλύσεις EDX. Το σύμβολο (i) αντιστοιχεί σε μεγέθυνση 50.000 και το σύμβολο (ii) αντιστοιχεί σε μεγέθυνση 5.000.

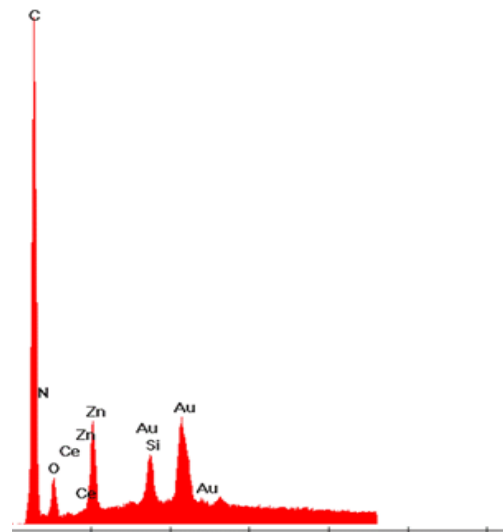
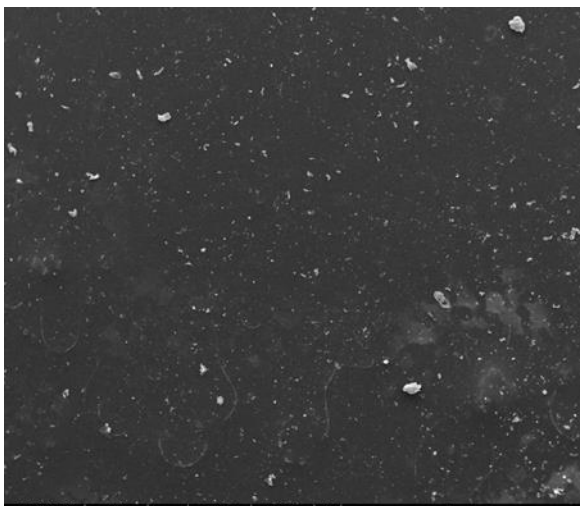
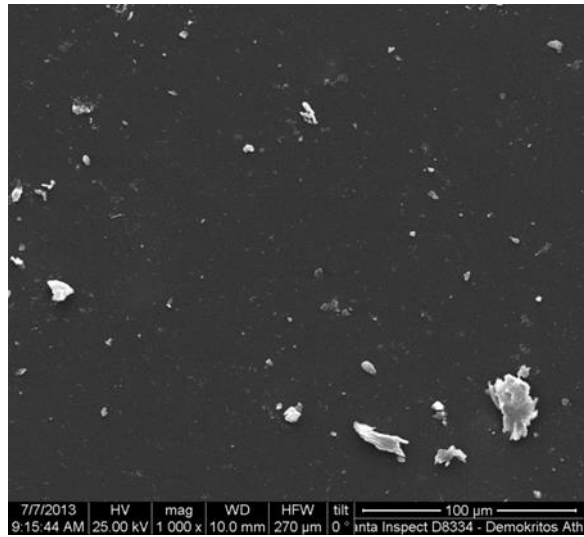
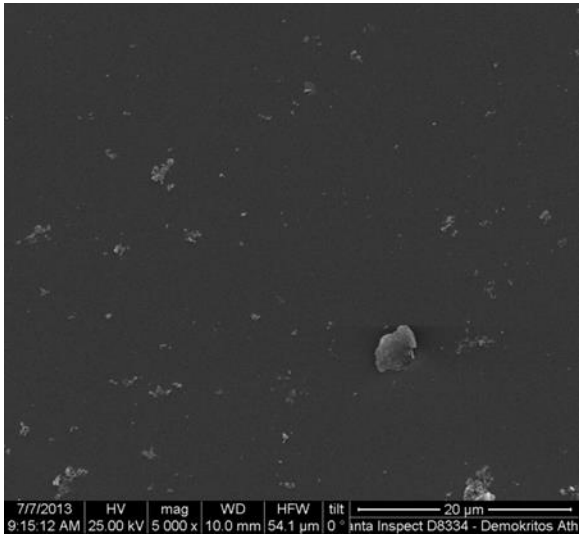
Παρατηρούνται μικρές λευκές κηλίδες από οξείδιο του πυριτίου. Η επιφάνεια είναι λιγότερο τραχιά σε σύγκριση με το γυμνό γαλβανισμένου χάλυβα.



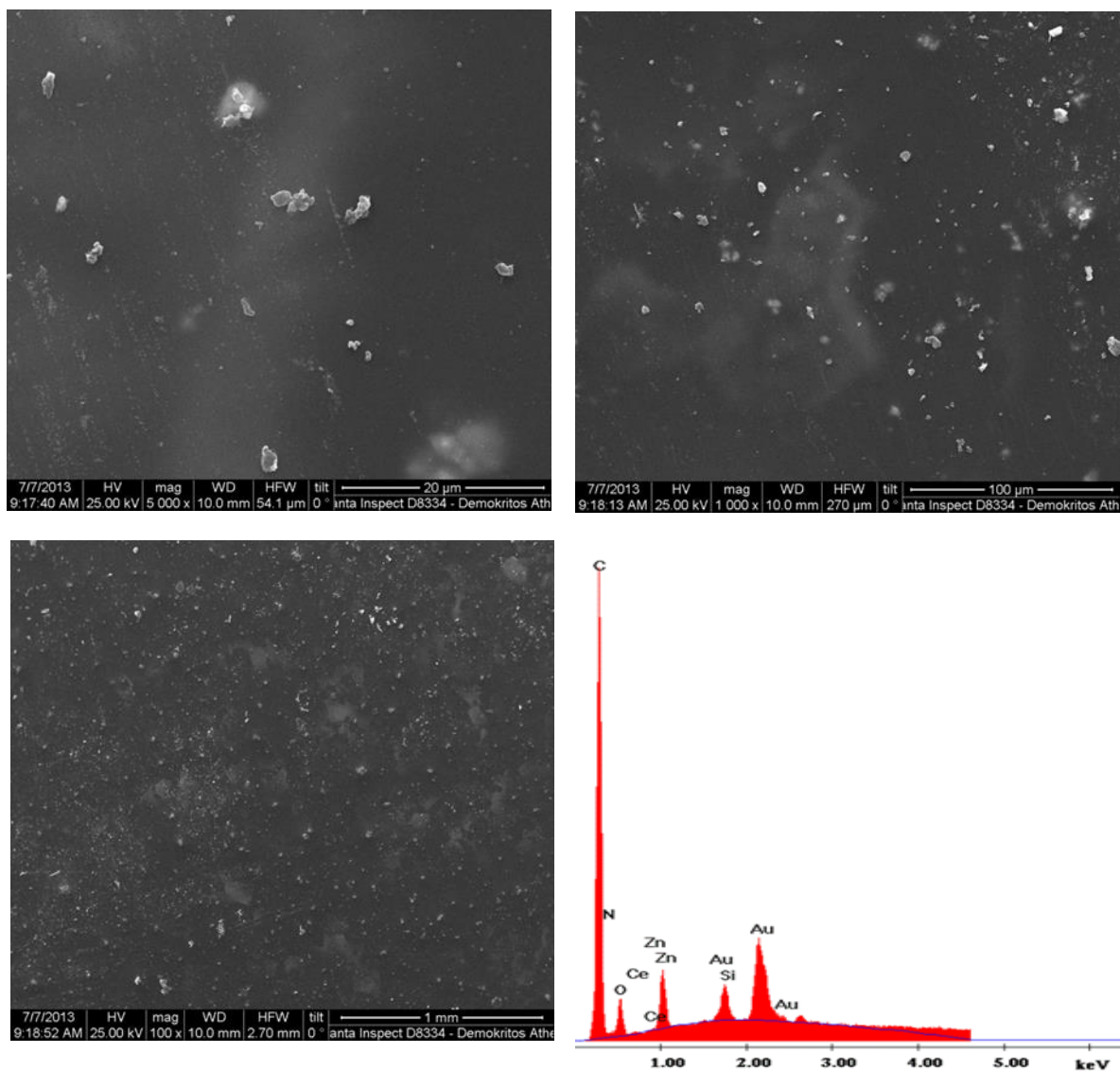
Εικόνα 15 Φωτογραφίες SEM και EDX από την επίστρωση Coat-Free.



Εικόνα 16 Φωτογραφίες SEM και ανάλυση EDX από την επίστρωση Coat-inhibitor.

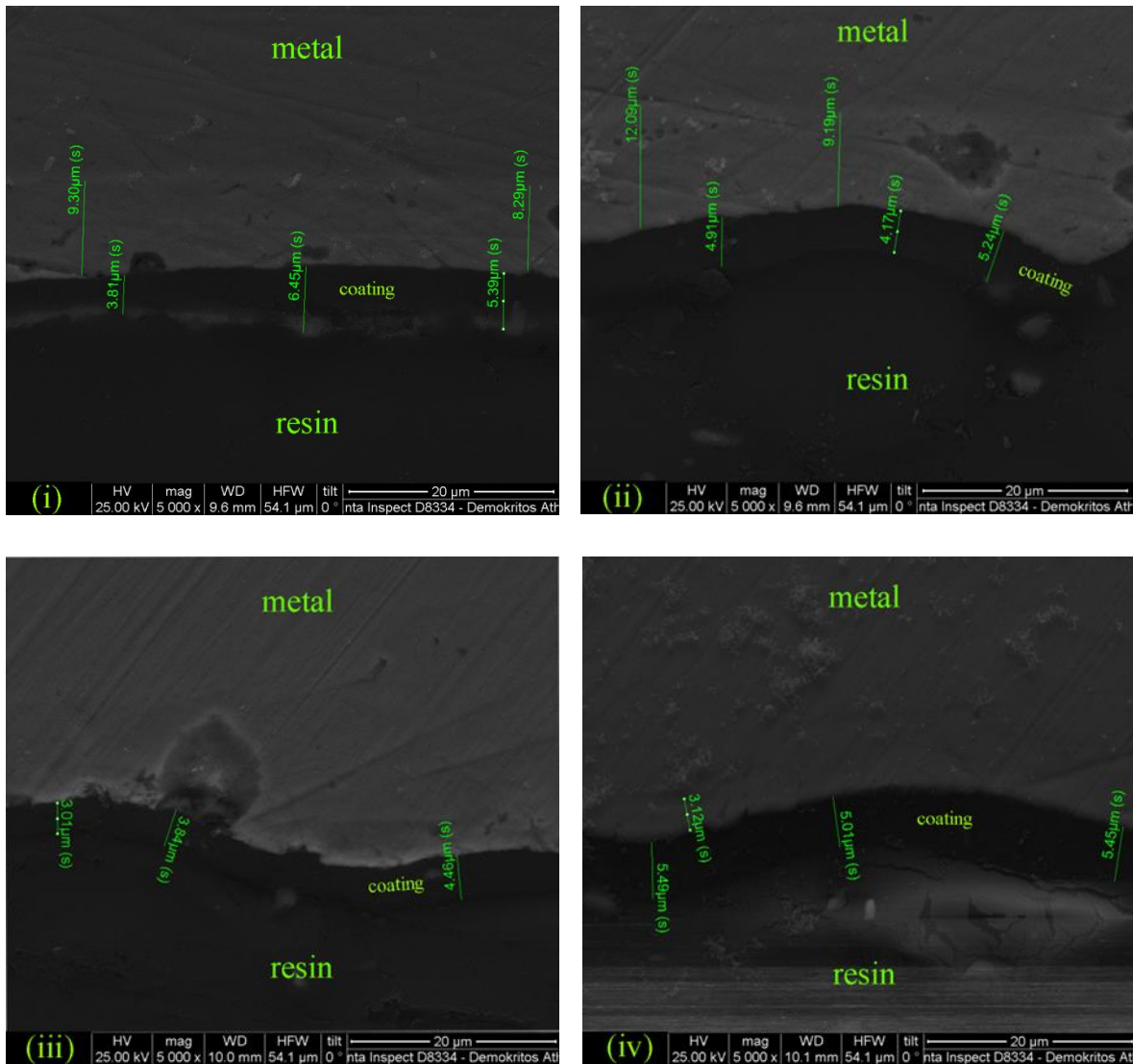


Εικόνα 17 Φωτογραφίες SEM και ανάλυσης EDX από την επίστρωση Coat-emptyCeO₂



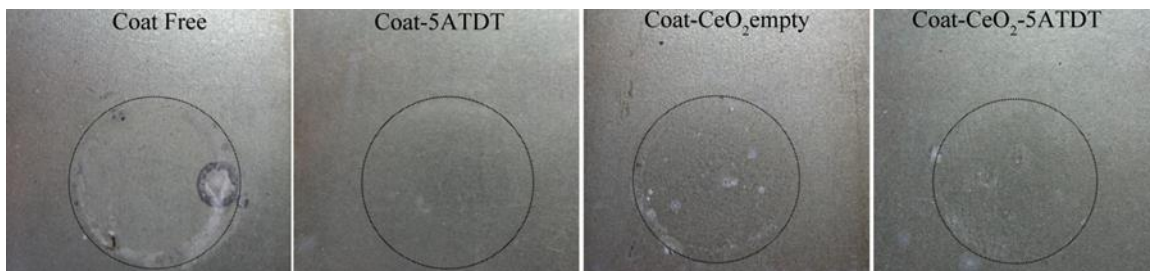
Εικόνα 18 Φωτογραφίες SEM και ανάλυσης EDX από την επίστρωση Coat-loadedCeO₂

Η εικόνα 24 απεικονίζει το πάχος των επιστρώσεων. Η επίστρωση Coat-Free έχει πάχος από 3,8 μm έως 6,5 μm, η επίστρωση Coat-inhibitor έχει πάχος από 4,1 μm έως 5,3 μm, η επίστρωση Coat-emptyCeO₂ έχει πάχος από 3,0 μm έως 4,5 μm, και η επίστρωση Coat-loadedCeO₂ έχει πάχος από 5,0 μm έως 5,5 μm. Επιπλέον, στις φωτογραφίες κάθετης τομής SEM των επιστρώσεων Coat-Free και Coat-inhibitor εμφανίζεται και το πάχος της επίστρωσης από ψευδάργυρο το οποίο είναι από 8,3 μm έως 12,1 μm και που οφείλεται στην επεξεργασία του χάλυβα με εν θερμώ γαλβανοποίηση.



Εικόνα 19 Φωτογραφίες κάθετης τομής SEM των επιστρώσεων (i) Coat-Free, (ii) Coat-inhibitor, (iii) Coat-emptyCeO₂, και (iv) Coat-loadedCeO₂.

Η εικόνα 25 απεικονίζονται οι οπτικές φωτογραφίες των επιστρώσεων. Όλα τα δείγματα έχουν υποστεί έκθεση σε διάλυμα 0,5M NaCl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 8 μέρες (εσωτερικά στον κύκλο). Η επιφάνεια της επίστρωσης που περιέχει αναστολέα διάβρωσης σε ελεύθερη μορφή (Coat-Free) παρουσιάζει την καλύτερη εμφάνιση. Δεν παρατηρούνται μακροσκοπικές ατέλειες όπως βελονοειδής τρύπες ή κρατήρες. Αντιθέτως, οι επιφάνειες των υπόλοιπων τριών επιστρώσεων (Coat-inhibitor, Coat-emptyCeO₂, Coat-loadedCeO₂) εμφανίζουν μακροσκοπικές ατέλειες όπως στίγματα, ουλές και κοιλώματα.



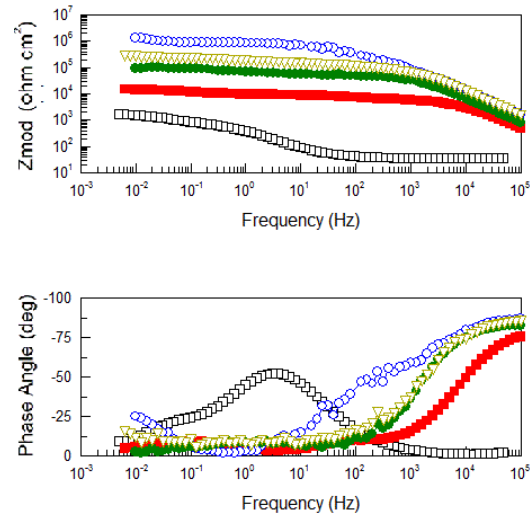
Εικόνα 20 Οπτικές φωτογραφίες των δειγμάτων μετά από έκθεση σε διάλυμα 0,5M NaCl για 8 μέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος: Coat-Free, Coat-inhibitor, Coat-emptyCeO₂, Coat-loadedCeO₂.

8.2.2. Αντιδιαβρωτική Δοκιμασία

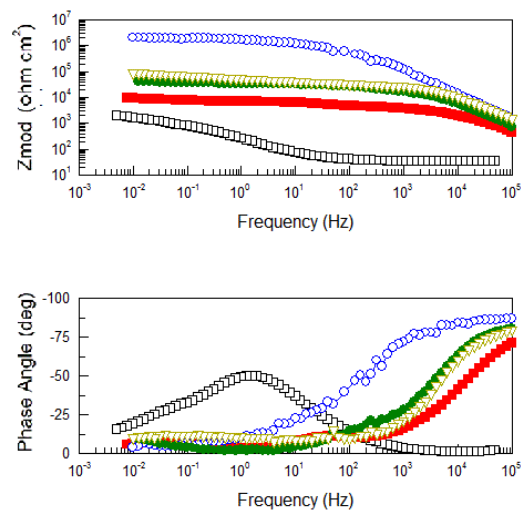
Η διαδικασία της αντιδιαβρωτικής δοκιμασίας περιλαμβάνει την έκθεση των επικαλυμμένων πλαισίων σε διάλυμα 0,5 M NaCl για 8 μέρες. Η εκτιθέμενη περιοχή ήταν 2 cm². Η EIS χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την εκτίμηση των προστατευτικών ικανοτήτων και του μηχανισμού της διάβρωσης των επικαλυμμένων δειγμάτων. Στα σχήματα 27 έως και 29 απεικονίζονται τα EIS bode διαγράμματα των επιστρώσεων Coat-Free, Coat-inhibitor, Coat-emptyCeO₂ και Coat-loadedCeO₂ μετά από έκθεση σε διάλυμα 0,5M NaCl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 31, 60, 85 και 192 ώρες, αντίστοιχα. Επιπλέον, EIS δεδομένα για τον μη επικαλυμμένο γαλβανισμένο χάλυβα (γυμνό HDG-steel) περιέχονται για λόγους σύγκρισης. Παρατηρείται ότι όλες οι επιστρώσεις προστατεύουν το κράμμα μετάλλου από τη διάβρωση. Οπωσδήποτε όμως, την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά παρουσίασε η επίστρωση που περιέχει τον αναστολέα διάβρωσης σε ελεύθερη μορφή (Coat-inhibitor), το δείγμα Coat-80-15-5ATDT γιατί εμφανίζει τις υψηλότερες απόλυτες τιμές σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης. Τα φάσματα της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης για όλες τις επιστρώσεις δείχνουν μία χρονική σταθερά στις υψηλές συχνότητες που οφείλεται στην χωρητικότητα της επίστρωσης και προσδίδει ιδιότητες φαινομένου φραγμού, μαζί με την αντίστοιχη απόκριση αντίστασης στις χαμηλές συχνότητες. Τα φάσματα για τον μη επικαλυμμένο γαλβανισμένο χάλυβα παρουσιάζουν μία χρονική σταθερά στις μεσαίες συχνότητες που οφείλεται στα οξείδια που σχηματίζονται πάνω στο κράμμα μετάλλου και επιπλέον μία χρονική σταθερά στις χαμηλές συχνότητες που αποδίδεται σε διαβρωτικές διαδικασίες.

Η αιτία που οι επιστρώσεις με ενσωματωμένα νανοδοχεία γεμάτα ή άδεια δεν παρουσίασαν τις υψηλότερες αντιδιαβρωτικές προστασίες πιθανόν να οφείλεται στην υποβάθμιση της συνεκτικότητας των επιστρώσεων λόγω της προσθήκης των νανοδοχείων. Οπωσδήποτε, στους μελλοντικούς στόχους είναι η μελέτη της συγκέντρωσης ενσωμάτωσης νανοδοχείων στις επιστρώσεις συναρτήσει της αντιδιαβρωτικής προστασίας, καθώς και η μελέτη

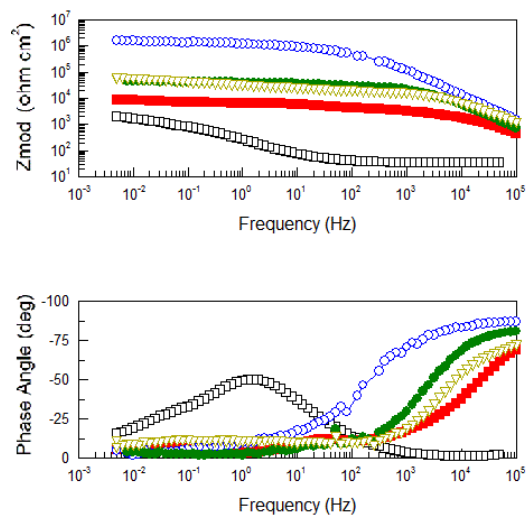
του μεγέθους των δοχείων και του βαθμού πληρότητάς τους με αναστολέα διάβρωσης συναρτήσει της αντιδιαβρωτικής προστασίας της επίστρωσης.



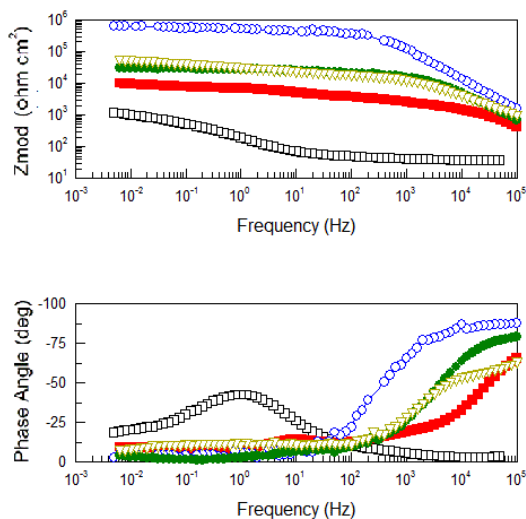
Εικόνα 21 EIS bode διαγράμματα των δειγμάτων: (●) μη επικαλυμμένος γαλβανισμένος χάλυβας, (■) Coat-Free, (■) Coat-inhibitor, (●)Coat-emptyCeO2 (Δ) Coat-loadedCeO2 μετά από έκθεση σε διάλυμα 0,5M NaCl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 31 ώρες.



Εικόνα 22 EIS bode διαγράμματα των δειγμάτων: (●) μη επικαλυμμένος γαλβανισμένος χάλυβας, (■) Coat-Free, (■) Coat-inhibitor, (●)Coat-emptyCeO2 (Δ) Coat-loadedCeO2 μετά από έκθεση σε διάλυμα 0,5M NaCl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 60 ώρες.



Εικόνα 23 EIS bode διαγράμματα των δειγμάτων: (●) μη επικαλυμμένος γαλβανισμένος χάλυβας, (■) Coat-Free, (⊞) Coat-inhibitor, (●)Coat-emptyCeO2 (Δ) Coat-loadedCeO2 μετά από έκθεση σε διάλυμα 0,5M NaCl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 85 ώρες.



Εικόνα 24 EIS bode διαγράμματα των δειγμάτων: (●) μη επικαλυμμένος γαλβανισμένος χάλυβας, (■) Coat-Free, (⊞) Coat-inhibitor, (●)Coat-emptyCeO2 (Δ) Coat-loadedCeO2 μετά από έκθεση σε διάλυμα 0,5M NaCl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 192 ώρες (8 μέρες).

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη συστημάτων προστασίας του κράματος του γαλβανισμένου χάλυβα. Πραγματοποιήθηκε εκτενής έρευνα για το προσδιορισμό του αποτελεσματικότερου αναστολέα διάβρωσης του κράματος, η οποία υπέδειξε τις ενώσεις δημητρίου και την ένωση 5-ATDT ως τις αποδοτικότερες. Στην συνέχεια μελετήθηκε η αντιδιαβρωτική ικανότητα υβριδικού οργανικού-ανόργανου συστήματος προστασίας βασιζόμενο σε μία εποξειδική ρητίνη, σε οργανικώς τροποποιημένες πυριτικές ενώσεις, καθώς και σε νανοδοχεία οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης 5-ATDT. Για λόγους σύγκρισης μελετήθηκαν ακόμη συστήματα επίστρωσης με ενσωμάτωση άδειων νανοδοχείων CeO_2 , με ενσωμάτωση αναστολέα διάβρωσης σε ελεύθερη μορφή, και τέλος, συστήματα επίστρωσης που δεν περιείχαν πρόσθετα (νανοδοχεία, αναστολέα διάβρωσης).

Τα νανοδοχεία οξειδίου του δημητρίου που συντέθηκαν με την μέθοδο μήτρας μέσω ριζικού πολυμερισμού και της τεχνικής *sol gel*, είναι ομοιόμορφα, κενά περιεχομένου και έχουν διάμετρο 300 +/-20 nm. Με την τεχνική πλήρωσης που ακολουθήθηκε, τα νανοδοχεία πληρώθηκαν σε πολύ ικανοποιητικό ποσοστό 21,1% με αναστολέα διάβρωσης.

Οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες όλων των επιστρώσεων μελετήθηκαν με φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης (EIS) χρησιμοποιώντας διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0,5M σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με βάση την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων προέκυψε ότι όλες οι επιστρώσεις, με ή χωρίς πρόσθετα, παρέχουν υψηλή αντιδιαβρωτική προστασία στο κράμα HDG steel. Επιπλέον, η επίστρωση που περιέχει αναστολέα διάβρωσης σε ελεύθερη μορφή (Coat-inhibitor) παρουσιάζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία στο υπόστρωμα ακόμη και μετά από 192 ώρες έκθεσης στο επιθετικό περιβάλλον, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες επιστρώσεις. Αντιθέτως, η επίστρωση με ενσωματωμένα άδεια νανοδοχεία επέδειξε την χειρότερη αντιδιαβρωτικές ιδιότητες.

Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η εναπόθεση των προαναφερθέντων επιστρώσεων πάνω σε κράμα HDG steel αυξάνει την προστασία από τη διάβρωση του κράματος λόγω εμφάνισης ιδιοτήτων φαινομένου φραγμού, όπως επιβεβαιώνεται από τον EIS χαρακτηρισισμό. Η παρουσία του αναστολέα διάβρωσης 5-ATDT σε ελεύθερη μορφή μέσα στις επιστρώσεις παρουσιάζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία γιατί ο αναστολέας μπορεί και σχηματίζει υμένα από σύμπλοκες ενώσεις με το υπόστρωμα λόγω της παρουσίας των ατόμων θείου και αζώτου. Τα υμένα αυτά, εμποδίζουν την περαιτέρω εισχώρηση και επαφή ηλεκτρολύτη με το υπόστρωμα. Η ενσωμάτωση νανοδοχείων άδειων ή πληρωμένων με αναστολέα διάβρωσης, μειώνει τις ιδιότητες φαινομένου φραγμού λόγω υποβάθμισης της συνεκτικότητας των επιστρώσεων.

10.ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ .

Η διαδικασία ανάπτυξης αντιδιαβρωτικών συστημάτων για τον γαλβανισμένο εν θερμώ χάλυβα μας επέτρεψε να καταλήξουμε σε μία σειρά συμπερασμάτων, παράλληλα όμως έφερε στο προσκήνιο και μια σειρά ερωτημάτων που καλούνται να απαντηθούν από μεταγενέστερες έρευνες. Κάποιοι προτεινόμενοι μελλοντικοί στόχοι, είναι σίγουρα:

- Η μελέτη της συγκέντρωσης ενσωμάτωσης νανοδοχείων στις επιστρώσεις συναρτήσει της αντιδιαβρωτικής προστασίας.
- Η μελέτη του μεγέθους των δοχείων καθώς και του ποσοστού πληρότητας με αναστολέα διάβρωσης συναρτήσει της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επιστρώσεων.
- Ο προσδιορισμός του βέλτιστου πάχους των επιστρώσεων για τον αποτελεσματικότερο συνδυασμό μηχανικών και αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων σε πρακτικές εφαρμογές.
- Η χρησιμοποίηση για την σύνθεση και εναπόθεση των επιστρώσεων στα κράματα μετάλλων διαλυτών φιλικότερων στο περιβάλλον.