

ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΠΙΓΜΕΝΤΩΝ ΣΕ ΑΝΤΙΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ

Νίκη Κουλουμπή

Καθηγήτρια.. Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Παρασκευή Πανταζοπούλου

Χημικός Μηχανικός. Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Ειρήνη Πεφάνη

Φυσικός. Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Λέξεις κλειδιά: αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις, φωσφορικά πιγμέντα, τροποποιημένα φωσφορικά, EIS

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Τα τελευταία χρόνια εμφανίζεται μια τάση αντικατάστασης των χρησιμοποιούμενων χρωμικών αντιδιαβρωτικών πιγμένων από άλλες κατηγορίες λιγότερο περιβαλλοντικά βλαπτικές. Σημαντικοί εκπρόσωποι αυτής της κατηγορίας είναι τα απλά και τροποποιημένα πιγμέντα $Zn_3(PO_4)_2$. Από τη μελέτη αυτή, με ηλεκτροχημικές μετρήσεις και έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης προέκυψε ότι τόσο τα απλά όσο και τα τροποποιημένα με Al και ZnO πιγμέντα $Zn_3(PO_4)_2$ παρουσιάζουν ικανοποιητικά χαρακτηριστικά αναστολέα της διάβρωσης και ότι οι επικαλύψεις με τροποποιημένο με αλουμίνιο $Zn_3(PO_4)_2$ εμφανίζουν την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, εφάμιλλη αυτής των επικαλύψεων με χρωμικά πιγμέντα.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εφαρμογή οργανικών επικαλύψεων είναι η μέθοδος με τα περισσότερα τεχνικά και οικονομικά πλεονεκτήματα για την προστασία των μεταλλικών κατασκευών από τη διάβρωση (Guenbour και Συνεργάτες 1999). Υπολογίζεται ότι επικαλύπτεται περίπου το 85% των μεταλλικών κατασκευών που εκτίθενται σε διάφορα διαβρωτικά μέσα (Bethencourt και Συνεργάτες 2003). Οι κανονισμοί όμως για την προστασία του περιβάλλοντος απαγορεύουν τη χρήση των πιο δραστικών πιγμένων, όπως τα οξειδία του μολύβδου και τα χρωμικά (Cr^{6+}) ως τοξικών (Blustein και Συνεργάτες 2005).

Ο φωσφορικός ψευδάργυρος ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 - 4 H_2O$) ήταν το πρώτο και σημαντικότερο εναλλακτικό «πράσινο» φωσφορικό πιγμέντο που χρησιμοποιήθηκε (Mahdavian & Attar 2005, Kalenda και Συνεργάτες 2006). Με κατάλληλες τροποποιήσεις αναπτύχθηκε μια δεύτερη γενιά φωσφορικών πιγμένων και σχεδιάστηκαν πιγμένα για εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας με αλλαγή του ορθοφωσφορικού ανιόντος με το τριπολυφωσφορικό (Blustein και Συνεργάτες 2005). Οι έρευνες συνεχίζονται για βελτίωση τόσο της αποδοτικότητάς του, με συνδυασμό διαφόρων φωσφορικών ενώσεων ή με προσθήκη άλλων ενώσεων όπως το οξειδίο του ψευδαργύρου ή ο βορικός ψευδάργυρος, όσο και της δραστηότητάς του – π.χ. με μείωση του μεγέθους των κόκκων σε επίπεδο μερικών μm (micronised) (Brock και Συνεργάτες 2000, Krieg 1996). Τα φωσφορικά πιγμένα παρουσιάζουν καλή συμβατότητα με διάφορους οργανικούς διαλύτες και διαλυτότητα μεγαλύτερη σε όξινα μέσα με συνέπεια να θεωρούνται πιο δραστικά σε χαμηλά pH (Bastos και Συνεργάτες 2006).

Σύμφωνα με ορισμένους ερευνητές η προστατευτική δράση του φωσφορικού ψευδαργύρου είναι αποτέλεσμα συνδυασμού φωσφάτωσης του μεταλλικού υποστρώματος και σχηματισμού σύμπλοκων ενώσεων με τα συστατικά του συνδετικού μέσου (Beiro και Συνεργάτες 2003), ενώ κατά άλλους ερευνητές, η αντιδιαβρωτική του ικανότητα οφείλεται σε ένα προστατευτικό στρώμα συμπλόκου $Fe_3(PO_4)_2-Zn$, που σχηματίζεται από υδρόλυση, όταν υγρασία διεισδύει στο στρώμα της επικάλυψης. Πιο πρόσφατες μελέτες επιβεβαίωσαν την παρουσία ενός στρώματος οξυυδροξειδίου στην επιφάνεια του χάλυβα (Zubielewicz & Gnot 2004).

Στον ποιοτικό έλεγχο των φωσφορικών επικαλύψεων υπάρχει ανάγκη για μια γρήγορη μέτρηση που να μπορεί να χαρακτηρίσει σωστά και αντικειμενικά την αντιδιαβρωτική τους δράση, όπως οι ηλεκτροχημικές τεχνικές που προσδιορίζουν το ρεύμα ή την σύνθετη αντίσταση και συνεπώς τον ρυθμό της διάλυσης του μετάλλου (Lendvay-Gyorik 2002).

Στην εργασία αυτή εκτιμήθηκε η αποτελεσματικότητα της προστασίας που προσφέρουν σε χαλύβδινα δοκίμια αλκυδικές επικαλύψεις που περιέχουν απλά και τροποποιημένα πιγμένα φωσφορικού ψευδαργύρου και συγκρίθηκε με αυτήν των χρωμικών. Επικαλυμμένα προκατεργασμένα χαλύβδινα δοκίμια εκτέθηκαν είτε σε διαλύματα 3.5% ή 5% NaCl είτε σε υγρή ατμόσφαιρα. Η απόδοση των επικαλύψεων ελέγχθηκε με Φασματοσκοπία Σύνθετης Αντίστασης (EIS), με παρακολούθηση της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσης, με ποτενσιοδυναμικές μετρήσεις, καθώς και με οπτικές παρατηρήσεις μετά από έκθεση των επικαλυμμένων δοκιμίων σε θάλαμο αλατονέφωσης και σε υγρή ατμόσφαιρα.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Υλικά – Προετοιμασία δειγμάτων

Τα δοκίμια ήταν πλάκες τετραγωνικού σχήματος 10x10 cm, κομμένα από χαλύβδινα φύλλα, που είχαν την ακόλουθη % κ.β. σύσταση: Fe:99.69, C:0.063, Mn:0.22, P:0.009, S:0.011, Si:0.007. Μελετήθηκαν τέσσερα συστήματα επικαλύψεων, ένα με χρωμικό ψευδάργυρο, ένα με απλό φωσφορικό ψευδάργυρο και δύο με τροποποιημένα πιγμέντα φωσφορικού ψευδαργύρου, με συγκεντρώσεις πιγμέντου 6.7, 10 και 14% κ.β. (τύπος 1, 2 και 3 αντίστοιχα) (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Αντιδιαβρωτικά πιγμέντα

Κωδικός Πιγμέντο	
ZC	Zinc Potassium Chromate, $3\text{ZnCrO}_4, \text{K}_2\text{CrO}_4, \text{Zn}(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$
ZP	Tetrahydrate Zinc Phosphate, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$
ZAP	Zinc Aluminium Phosphate Hydrate, $\text{Zn}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2, 4-8 \text{H}_2\text{O}$
BZP	Basic Tetrahydrate Zinc Phosphate, $2[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}], \text{ZnO}$

Το μεταλλικό υπόστρωμα καθαρίστηκε με αλκαλικό διάλυμα σάπωνα, πλύθηκε με νερό, στιλβώθηκε με γυαλόχαρτο (μέχρι 000 grit), απολιπνίστηκε για 10 λεπτά σε ξυλόλη εν βρασμό και αποθηκεύτηκε πριν την επικάλυψή του σε ξηραντήρα που περιείχε silica gel για αποφυγή οποιασδήποτε προσβολής από την υγρασία του περιβάλλοντος. Η μία πλευρά κάθε δοκιμίου καλύφθηκε με ένα από τα προαναφερθέντα συστήματα με πιστόλι ψεκασμού και παρέμεινε επί 7 ημέρες στο περιβάλλον για ξήρανση. Το πάχος ξηρού υμένα ήταν $120 \mu\text{m} \pm 12\%$.

2.2 Μέθοδοι μέτρησης

Το δυναμικό διάβρωσης επικαλυμμένων δοκιμίων εμβαπτισμένων σε 3.5% κ.β. διάλυμα NaCl καταγράφηκε σύμφωνα με το ASTM C876 – 87, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο αναφοράς το ηλεκτρόδιο καλομέλανα.

Το ηλεκτροχημικό κελί για τον προσδιορισμό της ταχύτητας διάβρωσης μέσω της χάραξης ποτενσιοδυναμικών καμπυλών πόλωσης και τις EIS μετρήσεις ήταν το Flat Cell της EG&G. Ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν το επικαλυμμένο δοκίμιο, με επιφάνεια έκθεσης ίση με 1 cm^2 , ηλεκτρόδιο αναφοράς ένα ηλεκτρόδιο καλομέλανα και βοηθητικό ηλεκτρόδιο ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες

περιβάλλοντος με τον ηλεκτρολύτη σε επαφή με την ατμόσφαιρα. Πραγματοποιήθηκε σάρωση του δυναμικού μέσω του 262A Potentiostat / Galvanostat της EG&G, με ταχύτητα 0.2 mV/s σε εύρος ± 250 mV από το Ecor (τεχνική προεκβολής του Tafel). Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα 352 SoftCorr III. Οι μετρήσεις EIS πραγματοποιήθηκαν με την επιβολή ημιτονοειδούς διέγερσης μικρού πλάτους (10 mV) μέσω του 1260 Impedance Gain-Phase Analyzer της Solartron, σε εύρος συχνοτήτων από 1 MHz έως 1 mHz και καταγραφή του μέτρου της σύνθετης αντίστασης και της διαφοράς φάσης.

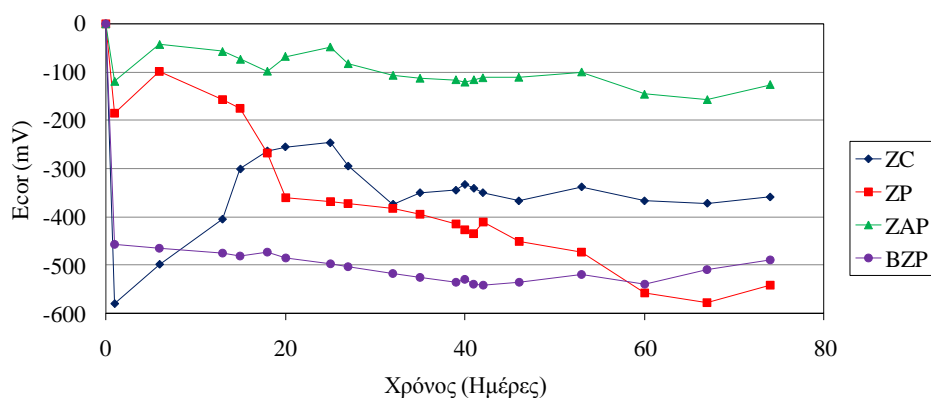
Επικαλυμμένα δοκίμια, χαραγμένα και μη, εκτέθηκαν σε 5% κ.β. διάλυμα χλωριούχου νατρίου στους $32^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}$ στον θάλαμο αλατονέφωσης, Erichsen Model 606, σύμφωνα με το ASTM B117-90. Στα επικαλυμμένα δοκίμια έγιναν δύο κάθετες χαραγές, με το Model 426 Scratching Tool της Erichsen, έτσι ώστε να εκτεθεί το υποκείμενο μέταλλο στο διαβρωτικό περιβάλλον. Στα δοκίμια έγινε εκτίμηση του βαθμού σκουριάς (ASTM D610-85) και ταξινόμηση φυσαλίδων (ASTM D714-87) με οπτική παρατήρηση μετά από συγκεκριμένους χρόνους έκθεσης.

Για την εξομοίωση του υγρού περιβάλλοντος ένας υγρός δίσκος από βαμβάκι τοποθετήθηκε στην επιφάνεια των επικαλυμμένων δοκιμίων και σκεπάστηκε με γυάλινο δοχείο. Με οπτική παρατήρηση προσδιορίστηκε ο χρόνος έναρξης της διάβρωσης και εκτιμήθηκε η ανάπτυξη σκουριάς και φυσαλίδων, σύμφωνα με τα προαναφερθέντα πρότυπα. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, ο δίσκος από βαμβάκι έμενε πάντοτε υγρός με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας νερού βρύσης.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η εξέλιξη της τάσης για διάβρωση των επικαλυμμένων δοκιμίων εμβάπτισμένων σε διάλυμα 3.5% κ.β. NaCl εκτιμήθηκε με την παρακολούθηση της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού διάβρωσής τους, όπως φαίνεται στο αντιπροσωπευτικό σχήμα 1 για συγκέντρωση πιγμέντου 10% κ.β. Σε όλη τη διάρκεια της εμβάπτισης, οι τιμές δυναμικού κυμαίνονται μεταξύ -100 και -580 mV, παραμένοντας διαρκώς ηλεκτροθετικότερες του δυναμικού διάβρωσης του γυμνού χάλυβα στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον, που έχει βρεθεί περίπου ίσο με -700 mV (Kouloumbi & Συνεργάτες 1995). Αμέσως μετά την εμβάπτιση στο διάλυμα χλωριούχου νατρίου, τα δοκίμια ZC παρουσιάζουν τιμές δυναμικού διάβρωσης περίπου ίσες προς -580 mV. Στη συνέχεια παρατηρείται μια πορεία προς ηλεκτροθετικότερες τιμές και μετά από περίπου τριάντα ημέρες έκθεσης φθάνουν σε σταθερή τιμή περίπου ίση προς -350 mV, που εξηγείται από τον ισχύοντα μηχανισμό παθητικοποίησης που προσφέρουν

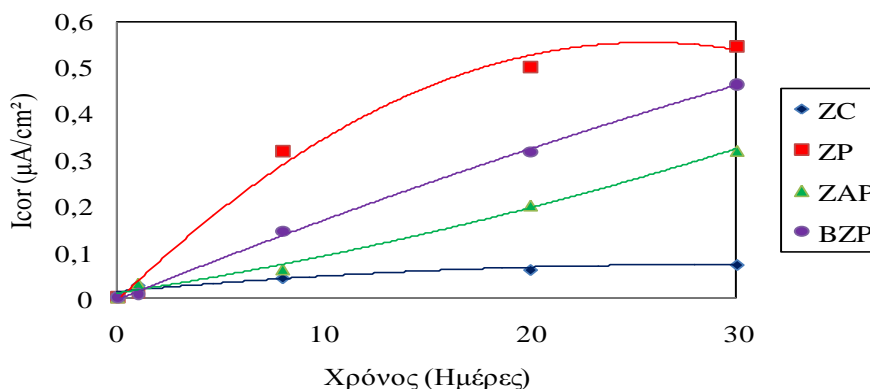
τα χρωμικά πιγμέντα (Sinko 2001). Οι τιμές δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων ZAP είναι ηλεκτροθετικότερες όλων σε όλη τη διάρκεια έκθεσης. Στα δοκίμια αυτά παρατηρείται μια σχεδόν μόνιμη κατάσταση με μικρές μόνο διακυμάνσεις με τιμές δυναμικών διάβρωσης περίπου ίσες προς -100 mV. Αυτό το επίπεδο τιμών μπορεί να θεωρηθεί ως ένδειξη καλής προστατευτικής ικανότητας της επικάλυψης αυτής. Τα δοκίμια ZP παρουσιάζουν μια μάλλον κλιμακωτή πτώση εκτεταμένης διάρκειας, που θα μπορούσε να αποδοθεί σε μια ευαίσθητη προστατευτική συμπεριφορά, αφού μια πορεία προς ηλεκτραρνητική κατεύθυνση ακολουθείται από περίοδο τάσης για σταθεροποίηση του επιπέδου της διάβρωσης κ.ο.κ. Αυτή η πτώση γενικά υποδηλώνει μια αύξηση της ηλεκτροχημικής ενεργότητας του συστήματος. Το φαινόμενο αυτό αναμένεται να είναι πιο έντονο για τα δοκίμια BZP, τα οποία εμφανίζουν γρήγορη σχεδόν σταθεροποίηση σε πολύ ηλεκτραρνητικό δυναμικό. Λαμβάνοντας υπόψη το επίπεδο των τιμών του δυναμικού διάβρωσης και την εμφάνιση ή όχι αστάθειας στο σύστημα, θα μπορούσε να γίνει η ποιοτική εκτίμηση (Forsen & Συνεργάτες 1991) που επιτρέπει η μέθοδος αυτή σύμφωνα με την οποία τα δοκίμια ZAP αναμένεται να παρουσιάσουν την καλύτερη συμπεριφορά.



Σχήμα 1. Δυναμικά διάβρωσης ως προς χρόνο έκθεσης σε NaCl 3.5% κ.β. για όλες τις κατηγορίες επικαλυμμένων δοκιμίων με συγκέντρωση πιγμέντου 10% κ.β.

Η επίδραση των διαφόρων πιγμένων στην αντιδιαβρωτική ικανότητα των επικαλύψεων εκτιμήθηκε με προσδιορισμό της χρονικής εξέλιξης της ταχύτητας διάβρωσης μέσω χάραξης των καμπυλών πόλωσης (μέθοδος Tafel). Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η ταχύτητα διάβρωσης, εκφρασμένη ως πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, για όλες τις κατηγορίες επικαλυμμένων δοκιμίων με περιεκτικότητα 10% κ.β. σε πιγμένο σε συγκεκριμένους χρόνους έκθεσης. Όπως είναι γνωστό (Sinko 2001) τα χρωμικά ιόντα του πιγμένου ZC απομακρύνονται από το πιγμένο παρέχοντας αναστολή της

διάβρωσης μέσω του σχηματισμού ενός παθητικού προστατευτικού στρώματος από $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CrOOH}$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διατήρηση πολύ χαμηλών πυκνοτήτων ρεύματος διάβρωσης σε όλη τη διάρκεια της έκθεσης στο NaCl (0.071 $\mu\text{A}/\text{m}^2$ στις 30 ημέρες έκθεσης). Οι αντίστοιχες τιμές των δοκιμίων με επικαλύψεις που περιέχουν τα πιγμέντα ZAP (0.319 $\mu\text{A}/\text{m}^2$) και BZP (0.473 $\mu\text{A}/\text{m}^2$) παραμένουν ιδιαίτερα χαμηλές, αποδεικνύοντας ότι τα τροποποιημένα φωσφορικά πιγμέντα παρουσιάζουν ιδιότητες αναστολέα της διάβρωσης σχεδόν τόσο αξιοσημείωτες όσο και του πιγμέντου χρωμικού ψευδαργύρου.

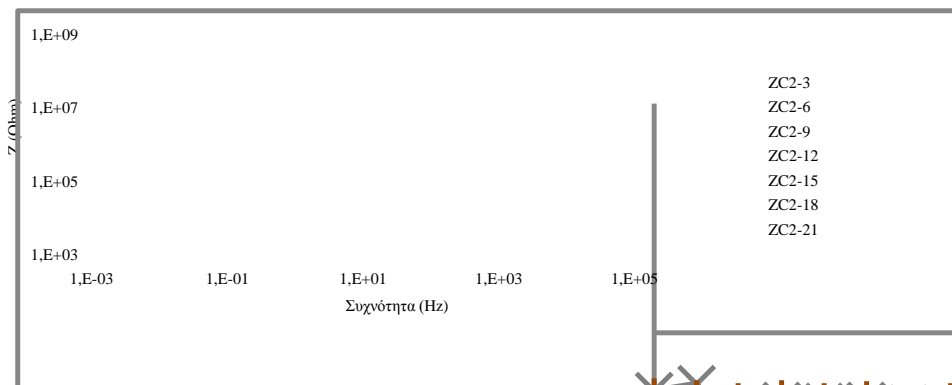


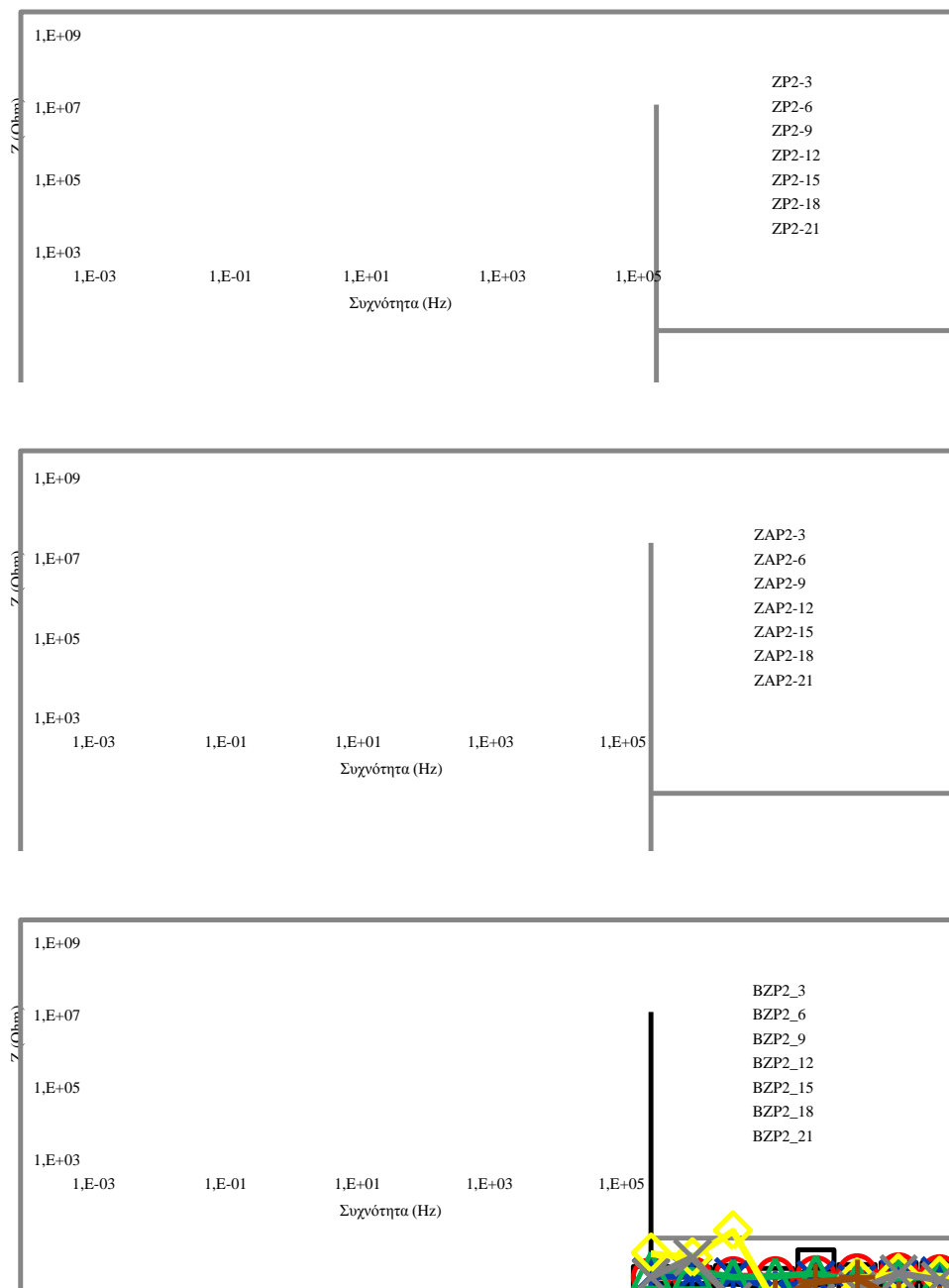
Σχήμα 2. Πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης ως προς χρόνο έκθεσης σε NaCl 3.5% κ.β. για όλες τις κατηγορίες επικαλυμμένων δοκιμίων με συγκέντρωση πιγμέντου 10% κ.β.

Ο προαναφερθείς σχηματισμός των προστατευτικών στρωμάτων στις ανοδικές περιοχές λόγω της παρουσίας φωσφορικού ψευδαργύρου (ZP) απαιτεί την παρουσία κάποιας υγρασίας (είτε ως υγρασία από το περιβάλλον είτε ως νερό κρυσταλλοποίησης) για τη διάλυση των ιοντικών ειδών από το πιγμέντο και τη διεύθυνσή τους μέχρι τη μεταλλική επιφάνεια. Έτσι, η αντιδιαβρωτική τους δράση μπορεί να βελτιωθεί μετά από κάποια περίοδο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, που είναι απαραίτητη για την πλήρη ανάπτυξη ενός κινητικού μηχανισμού παρεμπόδισης της διάβρωσης. Αυτό θα μπορούσε να εξηγήσει το σχήμα της καμπύλης για τα δοκίμια με επικαλύψεις που περιέχουν πιγμέντο ZP. Σε αυτήν τη περίπτωση εμφανίζεται μετά από 20 ημέρες αυξημένη προστατευτική ικανότητα, οπότε οι τιμές του ρεύματος διάβρωσης παραμένουν σχεδόν σταθερές και ίσες προς 0.546 $\mu\text{A}/\text{m}^2$, κατάσταση παρόμοια με αυτήν των επικαλύψεων που περιέχουν χρωμικό ψευδάργυρο.

Η απόκριση σύνθετης αντίστασης επικαλυμμένων δοκιμίων χάλυβα καταγράφηκε μέσω διαδοχικών μετρήσεων ανά 3 ώρες, αρχής γενομένης 3

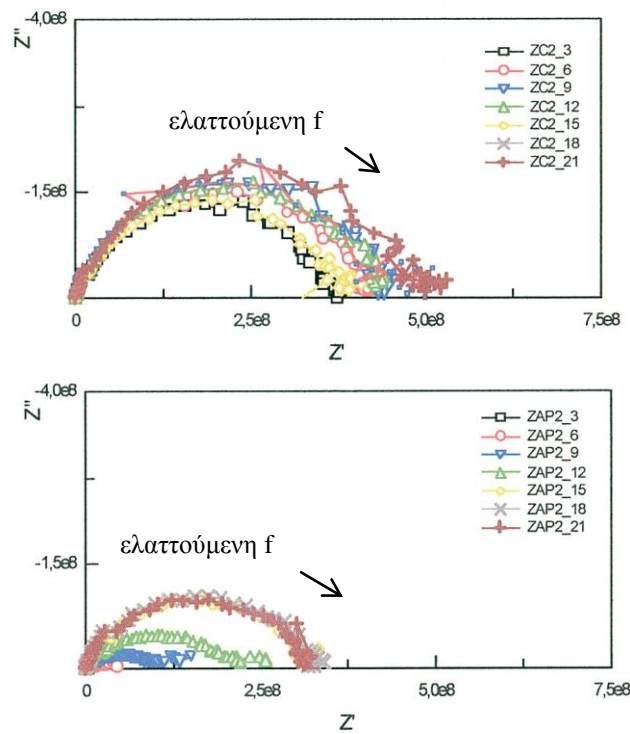
ώρες μετά τη βύθιση των δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον, χρόνος απαραίτητος για την αποκατάσταση ισορροπίας στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια επικαλυμμένου μετάλλου – διαλύματος και μέχρι τη συμπλήρωση ενός εικοσιτετραώρου. Ενδεικτικά διαγράμματα Bode, $\log|Z|$ ως προς $\log f$, όλων των επικαλύψεων για κάθε κατηγορία πιγμέντου σε ποσοστό 10% κ.β. δίνονται στο σχήμα 3. Η επιλογή παρουσίασης των επικαλύψεων με συγκέντρωση πιγμέντου 10% αυτή βασίστηκε στο γεγονός ότι αυτές παρουσιάζουν την καλύτερη συμπεριφορά έναντι των άλλων δύο συγκεντρώσεων πιγμέντου σε όλα τα είδη μετρήσεων. Οι αποκρίσεις Bode είναι σχεδόν ίδιες, ανεξάρτητα από τον τύπο της επικάλυψης, αφού χαρακτηρίζονται από μία σταθερά χρόνου στο σύνολο του φάσματος συχνοτήτων, $\tau = R_f C_f$. Το αποτέλεσμα αυτό αντιστοιχεί σε χωρητική συμπεριφορά και των τεσσάρων κατηγοριών επικαλύψεων και είναι ενδεικτικό προστατευτικών επιστρωμάτων χωρίς παρουσία αγώγιμων δρόμων. Στην περίπτωση των επικαλύψεων με τα πιγμέντα ZC και ZAP, η συμπεριφορά αυτή παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη με το χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Αντίθετα στην περίπτωση των επικαλύψεων με τα πιγμέντα ZP και BZP, παρουσιάζεται εξάρτηση των χαρακτηριστικών τους από το χρόνο έκθεσης. Ειδικότερα το επίστρωμα με πιγμένο BZP εμφανίζει μια μικρή αρχική αύξηση τιμών της σύνθετης αντίστασης, η οποία ακολουθείται από μικρή πτώση και σχεδόν σταθεροποίηση, ενδεικτικό μη σταθερότητας της προσφερόμενης προστασίας. Η απόκριση σύνθετης αντίστασης του επιστρώματος με πιγμένο ZP είναι η λιγότερο ευνοϊκή, δεδομένου ότι οι μεταβολές της, αρχικά αύξηση και στη συνέχεια μείωση μέχρι περίπου την αρχική τιμή, υποδεικνύουν επίστρωμα λιγότερο ικανοποιητικό από τα υπόλοιπα.





Σχήμα 3. Διαγράμματα Bode, $\log|Z_i|$ vs. $\log f$, για όλες τις κατηγορίες επικαλυμμένων δοκιμίων με συγκέντρωση πιγμέντου 10% κ.β.

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται το διάγραμμα Nyquist των επικαλύψεων με πιγμέντα ZC2 και ZAP2. Όπως προκύπτει από το σχήμα αυτό, το πραγματικό μέρος της σύνθετης αντίστασης στις χαμηλές συχνότητες αυξάνει συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Δεδομένου ότι στις συχνότητες αυτές αντικατοπτρίζεται το άθροισμα της αντίστασης της επικάλυψης και της αντίστασης του ηλεκτρολύτη (NaCl), η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της αντίστασης της αντίστοιχης επικάλυψης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης. Κατά συνέπεια μπορεί να θεωρηθεί ότι οι επικαλύψεις με πιγμέντα ZAP εμφανίζουν προστατευτικό μηχανισμό ανάλογο με αυτόν των επικαλύψεων με πιγμέντα ZC. Αντίθετα στα αντίστοιχα διαγράμματα Nyquist για τις επικαλύψεις με πιγμέντα ZP και BZP, στις χαμηλές συχνότητες παρουσιάζεται μείωση του πραγματικού μέρους της σύνθετης αντίστασης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης, γεγονός που υποδηλώνει υποβάθμιση των προστατευτικών χαρακτηριστικών των επικαλύψεων αυτών. Κατά συνέπεια τα αποτελέσματα της Φασματοσκοπίας Σύνθετης Αντίστασης επιβεβαιώνουν τα αντίστοιχα της μέτρησης της ταχύτητας διάβρωσης.



Σχήμα 4. Διαγράμματα Nyquist, Z'' vs. Z' , για τις κατηγορίες επικαλυμμένων δοκιμών ZC και ZAP με συγκέντρωση πιγμέντου 10% κ.β.

Μετά από 1000 h έκθεσης στο θάλαμο αλατονέφωσης κανένα από τα επικαλυμμένα δοκίμια δεν παρουσίασε σκουριά ή φυσαλίδες μέχρι το τέλος της δοκιμής στη μη χαραγμένη περιοχή της επιφάνειάς τους. Γι' αυτό η αντιδιαβρωτική τους προστασία εκτιμήθηκε από την εμφάνισή τους στην περιοχή των χαραγών. Χαρακτηριστικό της καλής συμπεριφοράς γενικά όλων των επικαλύψεων είναι ότι σε όλες τις περιπτώσεις δεν παρουσιάστηκε αποφλοιώση δίπλα στη γραμμή της χαραγής. Η σκουριά που σχηματίστηκε στις χαραγές εξαπλώθηκε στη γειτονική προς αυτές επιφάνεια της επικάλυψης. Η οπτική παρατήρηση δείχνει ότι τα δοκίμια ZAP παρουσιάζουν τη μικρότερη προσβολή, ακολουθούμενα από τα δοκίμια ZC, ενώ στα δοκίμια BZP και ZP η έκταση της σκουριάς στη γραμμή της χαραγής είναι μεγαλύτερη των δύο προηγούμενων κατηγοριών επικαλύψεων. Αυτή η κατάταξη συμφωνεί γενικά με τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων παρουσιάζοντας μόνο αντιστροφή μεταξύ των επικαλύψεων ZC και ZAP. Η αντιστροφή αυτή θα μπορούσε εν μέρει να επιβεβαιώσει την άποψη ότι οι επιταχυνόμενες δοκιμές, και ειδικά η αλατονέφωση, δεν αντικατοπτρίζουν την απόδοση των φωσφορικών πιγμένων σε πραγματικές συνθήκες (Koleske 1995).

Η απόδοση των επικαλύψεων μέσω της οπτικής παρατήρησης σε δοκίμια εκθειμένα σε υγρό περιβάλλον παρουσιάζεται στον Πίνακα 2. Η βαθμολόγηση προέκυψε ως άθροισμα της επιμέρους βαθμολόγησης της εμφανιζόμενης σκουριάς (ASTM D610-85) και των φυσαλίδων ((ASTM D174-87) (Kouloumbi και Συνεργάτες 2002). Όπως παρατηρούμε μετά από 44 ημέρες σε υγρό περιβάλλον, η σχετική σειρά της προστατευτικής ικανότητας των επικαλύψεων συμφωνεί με αυτή που προέκυψε από τις μετρήσεις πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης.

Πίνακας 2. Συνολική βαθμολογία επικαλύψεων σε υγρό περιβάλλον

Κωδικός	Ημέρες έκθεσης		
	19	33	44
ZC	100	95	95
ZP	92	85	80
ZAP	100	88	88
BZP	100	100	80

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σε αυτήν την πειραματική εργασία έγινε μια προσπάθεια εκτίμησης της αποτελεσματικότητας της προσφερόμενης προστασίας σε δοκίμια χάλυβα από επικαλύψεις που περιέχουν απλά και τροποποιημένα πιγμένα

φωσφορικού ψευδαργύρου («πράσινα» πιγμέντα) και σύγκρισής τους με εκείνη που προσφέρουν τα χρωμικά πιγμέντα, τα οποία έχουν χαρακτηριστεί ως τοξικά. Τόσο τα απλά όσο και τα τροποποιημένα με Al και ZnO πιγμέντα φωσφορικού ψευδαργύρου εμφάνισαν χαρακτηριστικά αναστολέα της διάβρωσης, όπως αποδείχτηκε από την πολύ χαμηλή πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης σε όλη τη διάρκεια έκθεσής τους σε διάλυμα NaCl, από τη χωρητική συμπεριφορά τους στο σύνολο των μετρήσεων της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης, καθώς και από την οπτική παρατήρηση μετά από έκθεσή τους σε υγρό περιβάλλον. Η τάση αυτή προέκυψε επίσης και από την χρονική εξέλιξη των δυναμικών διάβρωσης. Οι επικαλύψεις με τροποποιημένο με Al πιγμέντο φωσφορικού ψευδαργύρου (ZAP) παρουσιάζουν την καλύτερη συμπεριφορά, πολύ κοντά σε αυτήν των επικαλύψεων με πιγμέντο χρωμικού ψευδαργύρου (ZC), ενώ εκείνες με απλό φωσφορικό ψευδάργυρο (ZP) τη χειρότερη, παρά το γεγονός ότι εξακολουθούν να είναι προστατευτικές. Οι επικαλύψεις με τροποποιημένο με ZnO φωσφορικό ψευδάργυρο (BZP) παρουσιάζουν πάντοτε αντιδιαβρωτικά χαρακτηριστικά ανώτερα του απλού φωσφορικού ψευδαργύρου, αλλά σχετικά κατώτερα του με Al τροποποιημένου φωσφορικού πιγμέντου.

5. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Bastos, A.C., Ferreira, M.G. & Simoes, A.M., “Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET”, *Corrosion Science*, Vol. 48 (2006) 1500-1512

Beiro, M., Collazo, A., Izquierdo, M., Novoa, X.R. & Perez, C., “Characterisation of barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness”, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 46 (2003) 97-106

Bethencourt, M., Botana, F.J., Marcos, M., Osuna, R.M. & Sanchez-Amaya, J.M. “Inhibitor properties of “green” pigments for paints”, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 46 (2003) 280-287

Blustein, G., Deya, M.C., Romagnoli, R. & del Amo, B., “Three generations of inorganic phosphates in solvent and water-borne paints: a synergism case”, *Applied Surface Science*, Vol. 252 (2005) 1386-1397

Brock, T., Groteklaes, M. & Mische P., “European Coatings Handbook”, Ulrich Zorll, Hannover (2000)

Forsén, O., Turkia, M., Aromaa, J., “Comparative Study on the Corrosion Resistance of PVD and CVD Titanium Nitride Coatings”, in *Proceedings of*

Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion, J.M.Costa & A.D.Mercer, The Institute of Materials, Vol.1 (1991) 165-173

Guenbour, A., Benbachir, A. & Kacemi, A., "Evaluation of the corrosion performance of zinc-phosphate-painted carbon steel", Surface and Coatings Technology, Vol. 113 (1999) 36-43

Kalenda, P., Kalendova, A. & Vesely, D., "Properties of anticorrosion pigments depending on their chemical composition and PVC value", Pigment & Resin Technology, Vol. 35, No 4 (2006) 188-199

Koleske, J.V., "Paint and Coating Testing Manual", ASTM, Philadelphia (1995)

Kouloumbi, N., Pantazopoulou, P., Pefani, E. & Marcheva, J., "Effectiveness of various non-toxic anticorrosive pigments versus zinc chromates", in Proceedings of *EUROCOAT 2002* (Barcelona June 4-6 2002) 253-271

Kouloumbi, N., Tsangaris, G.M., Skordos, A., Karkanas, P. & Kyriopoulou, I., "Performance of Polymeric Particulate Composites as Corrosion Protective Coatings at Steel Surfaces", Materials Science Forum, Vols. 192-194 (1995) 813-824

Krieg S., "Lead and Chromate free anticorrosive pigments based on phosphates", Paints and Varnishes, Vol. 12 (1996) 18-23

Lendvay-Gyorik, G., Meszaros, G. & Lengyel, B., "A simple testing method for quality control of phosphate coatings based on impedance measurements", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 32 (2002) 891-896

Mahdavian, M. & Attar, M.M., "Investigation of zinc phosphate effectiveness at different pigment volume concentrations via electrochemical impedance spectroscopy", Electrochimica Acta, Vol. 50 (2005) 4645-4648

Sinco, J., "Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings", Progress in Organic Coatings, Vol. 42 (2001) 267-282

Zubielewicz, M. & Gnot, W., "Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings", Progress in Organic Coatings, Vol. 49 (2004) 358-371