



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΝΑΝΤΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ
ΧΑΛΥΒΔΙΝΩΝ ΕΝΙΣΧΥΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΑΡΘΕΝΩΝΑ
1898-1930

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΥΡΙΤΣΗ-ΣΠΙΝΟΥΛΑ ΜΙΧΑΗΛ

Διπλωματούχου Συντηρητή Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Δ. Ε. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΝΑΝΤΙ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ
ΧΑΛΥΒΔΙΝΩΝ ΕΝΙΣΧΥΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΑΡΘΕΝΩΝΑ
1898-1930

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΥΡΙΤΣΗ-ΣΠΙΝΟΥΛΑ ΜΙΧΑΗΛ

Διπλωματούχου Συντηρητή Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Δ. Ε. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.,

Κ. ΚΟΛΛΙΑ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.,

Α. ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΣ, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2017

Αφιερωμένη στους γονείς μου,
Ελισάβετ και Παναγιώτη

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Μανωλάκο Δ., Καθηγητή της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π., επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση της παρούσας εργασίας, για την επιστημονική υποστήριξη και τον εργαστηριακό εξοπλισμό που μου παρείχε.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Βασιλείου Π., Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., για την παροχή των συνδετήριων στοιχείων αρχιτεκτονικών μελών από τον Παρθενώνα, για την επιστημονική υποστήριξη και τον εργαστηριακό εξοπλισμό που μου διέθεσε.

Επιπλέον θέλω να ευχαριστήσω τους Δελαγραμμάτικα Μ., Παπαδοπούλου Ο., και Κυριακοπούλου Ε. για την επιστημονική υποστήριξη κατά τη διεξαγωγή της παρούσας εργασίας. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τους φίλους μου που με στήριξαν σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κατά την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας μελετήθηκαν χαλύβδινες ενισχύσεις που είχαν χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση του Παρθενώνα από το 1898 έως το 1930. Για τον χαρακτηρισμό τους πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις, μεταλλογραφική εξέταση για έλεγχο μικροδομής (O.M. – S.E.M.), μελέτη των θραυσιγενών επιφανειών και μηχανικές δοκιμές. Επίσης έγινε αποτύπωση της κατάστασης διατήρησης των συνδέσμων μέσω φωτογράφισης και τρισδιάστατης αποτύπωσης.

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων των ενισχύσεων καθώς και της αντιδιαβρωτικής προστασίας μέσω εφαρμογής αντιστρεπτών πολυακρυλικών επικαλυπτικών με και χωρίς προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου. Αυτό επιτεύχθηκε με δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα από τρεις διαφορετικούς συνδέσμους με κωδικούς Σ.200, Σ.214 και Σ.245 και σύγκριση των αποτελεσμάτων με στοιχεία από προγενέστερες έρευνες πάνω στους αρχαίους συνδέσμους του Παρθενώνα. Οι σύνδεσμοι που μελετήθηκαν είχαν αφαιρεθεί πρόσφατα από το μνημείο του Παρθενώνα και προέρχονταν από το πρόγραμμα αποκατάστασης του Ν. Μπαλάνου.

Οι σύνδεσμοι αποκατάστασης εμφάνισαν διακυμάνσεις ως προς την μικροδομή τους και την μηχανική τους απόκριση. Αυτοί οι σύνδεσμοι χαρακτηρίζονται από διαφορετικές περιοχές μικροδομικής ομοιογένειας, οι οποίες συνεισφέρουν ως προς την ανάπτυξη ικανοποιητικής ολκιμότητας.

Τα παραπάνω αποτελέσματα σε συνδυασμό με βιβλιογραφική ανασκόπηση αποσκοπούν στη διερεύνηση των διαφόρων τεχνικών κατασκευής που χρησιμοποιούνταν κατά τη διάρκεια των εργασιών αποκατάστασης αυτής της περιόδου.

Λέξεις κλειδιά: Χαλύβδινοι Σύνδεσμοι Παρθενώνα, Πολιτιστική Κληρονομιά, ατμοσφαιρική διάβρωση, θραυστογραφία, μηχανικές ιδιότητες, αντιστρέψιμα αντιδιαβρωτικά επικαλυπτικά με νανοσωματίδια οξειδίου του αργιλίου, Paraloid (B-72, B-67) και τρισδιάστατη αποτύπωση.

ABSTRACT

The present thesis focuses on the study of steel clamps employed between 1898 and 1930 for the restoration of the Parthenon monument. They have been characterized by the aid of chemical analysis (O.E.S.), metallographic observation of the microstructure (O.M. – S.E.M.), fracture analysis and mechanical testing. Also, a detailed documentation of the clamps was performed using digital photography and 3D scanning.

This thesis aims to evaluate the mechanical properties of these restoration clamps and the resistance against corrosion attack of reversible polyacrylic coatings with and without aluminum oxide nanoparticles. This was achieved by testing samples of three different clamps coded S.200, S.214 and S.245 originating from the N. Balanos restoration project and recently removed from the Parthenon. The results were later compared to findings of a recent study on the ancient clamps of this monument.

The restoration clamps exhibit variations in microstructure and mechanical properties. These clamps are characterized by differentiated microstructural homogenized regions which promote a satisfactory ductility.

The aforementioned results combined with a literature review contribute to the investigation of different manufacturing processes employed during restoration works of this period.

Keywords: Parthenon steel clamps, Cultural Heritage, atmospheric corrosion, metallography, fractography, mechanical properties, reversible anti-corrosion polymeric coatings with aluminum oxide nanoparticles, Paraloid (B-72, B-67) and 3D scanning.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	12
1.1 ΑΡΧΑΙΑ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ	12
1.2 ΑΝΑΣΤΗΛΩΣΗ ΤΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ ΤΗΣ ΑΚΡΟΠΟΛΗΣ	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	19
2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ.....	19
2.2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	20
2.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	21
2.4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	23
2.5 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ	25
2.6 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΑΛΥΒΑ.....	34
2.6.1 ΓΕΝΙΚΑ	34
2.6.2 ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ.....	37
2.6.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΑΛΥΒΔΙΝΩΝ ΕΝΙΣΧΥΣΕΩΝ ΤΟΥ ΠΑΡΘΕΝΩΝΑ ΕΝΤΟΣ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ	39
2.6.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΙΣΧΥΣΕΩΝ ΣΤΑ ΜΑΡΜΑΡΙΝΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΟΥ ΠΑΡΘΕΝΩΝΑ.....	42
2.7 ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ	45
2.7.1 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΩΝ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ	45
2.7.2 ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΣΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ	47

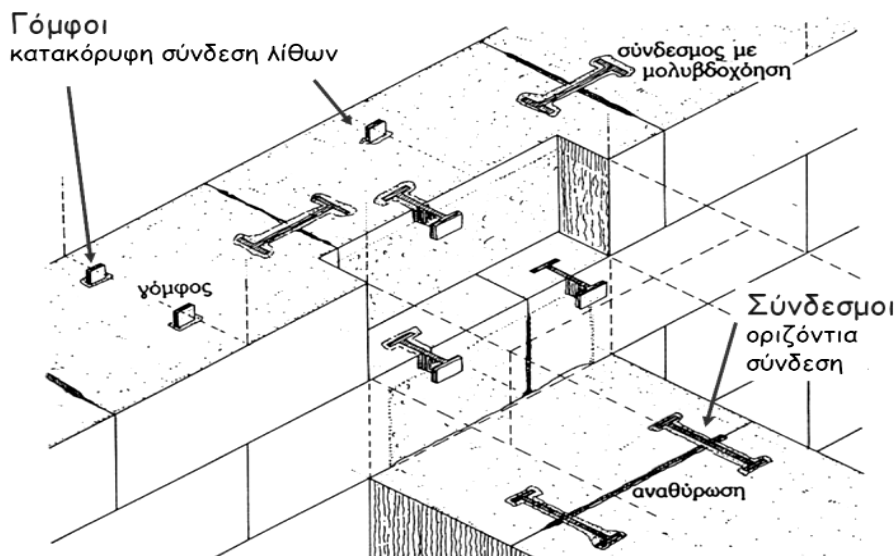
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ	49
3.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	49
3.1.1 ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΟΠΤΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ(ΟΕΣ)	49
3.1.2 ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ (ΟΜ)	49
3.1.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	51
3.2 ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ	56
3.3 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ	58
3.3.1 ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗ	58
3.3.2 ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΟΣ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ	59
3.4 ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΕ ΘΑΛΑΜΟ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	66
4.1 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ	66
4.2 ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ - 3D SCANNING.....	74
4.2.1 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ	74
4.2.2 NAVIGATION	75
4.3 ΣΤΕΡΕΟΣΚΟΠΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	77
4.4 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	80
4.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	83
4.5.1 ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΟΠΤΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ	83
4.5.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΣΕ ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ	85
4.5.3 ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ	91
4.6 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ	98
4.6.1 ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗ	98
4.6.2 ΔΟΚΙΜΗ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΟΥ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ	99
4.7 ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΘΡΑΥΣΙΓΕΝΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ	102
4.8 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΩΝ	107
4.8.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ	107
4.8.2 ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΕ ΘΑΛΑΜΟ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ.....	110
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	123
5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	123
5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ.....	125
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	126

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΑΡΧΑΙΑ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ

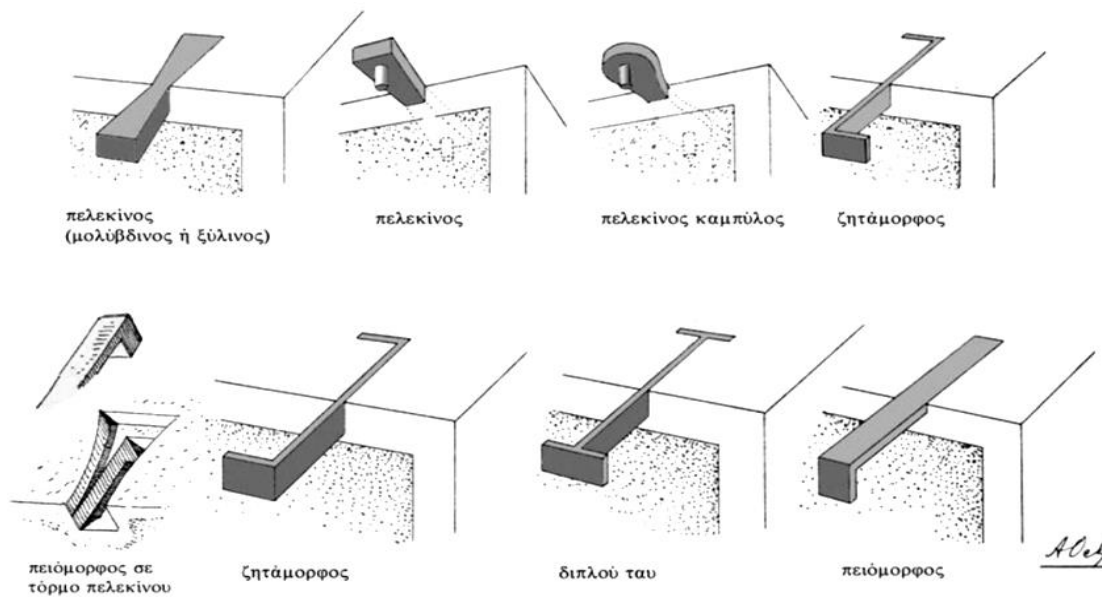
Οι πληροφορίες που αντλούμε για την αρχαία ελληνική αρχιτεκτονική και τα δομικά υλικά που χρησιμοποιούνταν σε αυτήν, προέρχονται από σωζόμενα μέλη των ίδιων των μνημείων, από εγχάρακτες οικοδομικές επιγραφές και κυρίως από το έργο μεταγενέστερων συγγραφέων, όπως ο Πλίνιος, ο Πausανίας και ο Βιτρούβιος. Η πιο χαρακτηριστική έκφραση της αρχαίας ελληνικής αρχιτεκτονικής είναι η ναοδομία. Η δόμηση των πρώτων ελληνικών ναών στηριζόταν στη χρήση υλικών διαθέσιμων στο φυσικό περιβάλλον, όπως το ξύλο και ο πηλός. Σταδιακά, τα φθαρτά υλικά (ξύλο, ωμόπλινθοι), έδωσαν τη θέση τους στον πωρόλιθο αρχικά, και στο μάρμαρο στη συνέχεια. Κατά την κλασική περίοδο, η χρήση του μαρμάρου αυξήθηκε σημαντικά, με αποτέλεσμα το υλικό αυτό να κυριαρχήσει τελικά στην αρχαία ελληνική ναοδομία. Η βασική αρχική σύλληψη των αρχαίων ελληνικών ναών ήταν μονολιθική. Η τάση όμως για αύξηση των διαστάσεων των ναών, ανάγκασε το αρχικό μονολιθικό μοντέλο να μετατραπεί σε πολυλιθικό. [40]

Εξαιτίας της υιοθέτησης του πολυλιθικού μοντέλου και καθώς η δόμηση των ναών γινόταν «εν ξηρώ», δηλαδή χωρίς τη χρήση συνδετικού κονιάματος μεταξύ των μελών, προέκυψε η ανάγκη για τη σύνδεση των δομικών λίθων μεταξύ τους. [36, 40]



Εικόνα 1.1.1: Κατακόρυφοι σύνδεσμοι (γόμφοι) και οριζόντιοι με μολυβδοχώση. [47]

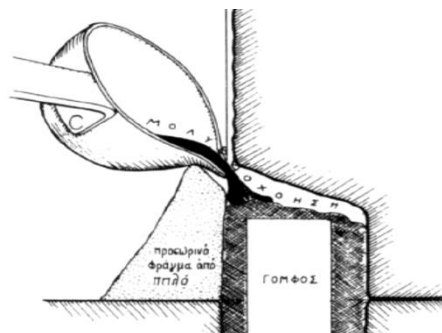
Η οριζόντια σύνδεση των λίθων επιτυγχάνονταν με σιδερένιους συνδέσμους διαφόρων διατομών, συνηθέστερα, όμως, με συνδέσμους διπλού ταυ. Αντίστοιχα, η κατακόρυφη σύνδεση των μελών, επιτυγχάνονταν με μικρούς ορθογώνιους συνδέσμους τους «γόμφους» (εικ. 1.1.1 και 1.1.2). Οι σύνδεσμοι και οι γόμφοι τοποθετούνταν σε λαξευμένες στο λίθο εγκοπές, τις εντορμίες, οι οποίες είχαν το σχήμα του αντίστοιχου συνδέσμου. [40]



Εικόνα 1.1.2: Τύποι συνδέσμων. [47]

Άξια παρατήρησης είναι η μέριμνα των αρχαίων τεχνιτών για τα ενσωματωμένα μέσα στα μάρμαρα, μεταλλικά στοιχεία. Φαίνεται ότι είχαν επίγνωση της σταδιακής διάβρωσης που υφίστατο ο σίδηρος και των επακόλουθων προβλημάτων που προξενούσε η αλλοίωση αυτή. Για το λόγο αυτό, οι λαξευμένες εντορμίες πάνω στους λίθους, είχαν σημαντικά μεγαλύτερες διαστάσεις από τους αντίστοιχους συνδέσμους, ώστε γύρω από το σύνδεσμο να απομένει ελεύθερος χώρος, για τη χύτευση τηγμένου μολύβδου – διαδικασία που λέγεται μολυβδοχόηση (εικ. 1.1.3). [36, 37, 48]

Ο μολύβδος παρουσίαζε χημικομηχανική προσάρτηση επί του περικλειόμενου σιδήρου και τον προστάτευε από το τοποχημικό φαινόμενο της οξειδωσης απομονώνοντάς τον από το περιβάλλον. Επίσης λόγω της χαρακτηριστικής ολκιμότητάς του παρουσίαζε ικανοποιητικό δυναμικό απορρόφησης των μηχανικών τάσεων που αναπτύσσονταν κατά τη διαστολή και συστολή του σιδήρου. Η τεχνική αυτή είχε εφαρμοστεί στον Παρθενώνα και το Ερέχθειο κατά την κατασκευή τους. [36]



Εικόνα 1.1.3: Η τεχνική της μολυβδοχόησης. [40]

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την κλασική εποχή, οι τεχνικές επεξεργασίας του σιδήρου είχαν τελειοποιηθεί σε τέτοιο βαθμό, ώστε θα μπορούσε, κάλλιστα, να ειπωθεί, ότι οι μεταλλουργοί εκείνης της εποχής παρήγαγαν ένα είδος χάλυβα. Πιο συγκεκριμένα, είχαν γνώση της διαδικασίας παραγωγής μαλακού καθαρού σιδήρου

και χωριστά σκληρού χάλυβα, δηλαδή σιδήρου με μικρές προσμίξεις άνθρακα, όπως ο σύγχρονος χάλυβας. [40] Παρήγαγαν πολλαπλά φύλλα από τις δύο αυτές ποιότητες, τα οποία συγκολλούσαν μεταξύ τους, χτυπώντας εντατικά στο σημείο συνένωσης με σφυρί και υπό θερμοκρασία περίπου 1.200 βαθμών Κελσίου, καθώς τα μέσα της εποχής δεν επέτρεπαν υψηλότερες θερμοκρασίες. Το αποτέλεσμα της επεξεργασίας ήταν πολλαπλά φύλλα χάλυβα, με βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τον κοινό σίδηρο και υψηλότερη αντοχή. [36, 40]

1.2 ΑΝΑΣΤΗΛΩΣΗ ΤΩΝ ΜΝΗΜΕΙΩΝ ΤΗΣ ΑΚΡΟΠΟΛΗΣ

Οι αναστηλωτικές εργασίες, που από το 1975 εκτελούνται στα μνημεία της Ακρόπολης, ακολουθούν μια μακρά παράδοση. Καθοριστική για την τύχη των μνημείων υπήρξε η ίδρυση του νεοελληνικού κράτους το 1830. Καθώς η ανάδειξη των αρχαιοελληνικών του καταβολών υπήρξε βασικό στοιχείο της διαμόρφωσης της εθνικής ταυτότητας του νεοσύστατου κράτους, η αναστήλωση των αρχαίων μνημείων προωθήθηκε αμέσως. Η αναστήλωση των μνημείων της Ακρόπολης, σύμβολο των υψηλότερων πνευματικών επιτευγμάτων της αρχαίας Ελλάδας, αλλά και κατεξοχήν σημείου αναγνώρισης της νέας Ελλάδας από την Ευρώπη, προσλαμβάνει εθνική σημασία. Η συντήρηση και αποκατάσταση της Ακρόπολης είναι συνεχής και ουδέποτε εγκαταλείπεται, ακόμη και στις πιο χαλεπές περιόδους του νεοελληνικού κράτους. Αντίθετα, σε ευτυχείς καιρούς, οι αναστηλωτικές εργασίες στην Ακρόπολη αντιπροσωπεύουν την αιχμή της επιστήμης και της τεχνογνωσίας της χώρας.



Εικόνα 1.2.1: Παρθενώνας.

Η περίοδος της βασιλείας του Όθωνα (1833-1863)

Η οθωνική περίοδος χαρακτηρίζεται από διάπυρο ενθουσιασμό και εθνικούς οραματισμούς για επέκταση των ορίων του νεοελληνικού βασιλείου. Στο πλαίσιο αυτό, επιτείνεται ο εθνικός χαρακτήρας των έργων στην Ακρόπολη, τα οποία επιπρόσθετα συνδέονται και με τις επιδιώξεις του νεαρού ηγεμόνα για προσπορισμό δόξας και φήμης. Ο Leo von Klenze, πεπειραμένος homme d'état της αυλής του Λουδοβίκου της Βαυαρίας, πατέρα του Όθωνα, θα διατυπώσει το πρόγραμμα των επεμβάσεων

στην Ακρόπολη: αποστρατιωτικοποίηση του βράχου και χρήση του αμιγώς ως αρχαιολογικού χώρου, απομάκρυνση όλων των καταλοίπων των μεταγενεστέρων - μετακλασικών - ιστορικών φάσεων από τον βράχο και τα μνημεία, αποκατάσταση της αρχαίας στάθμης του εδάφους και αναστήλωση των μνημείων με την ανατοποθέτηση των πεσμένων στο έδαφος μελών.

Πρόκειται για ένα πρόγραμμα, που αντανakλά τις κλασικιστικές αντιλήψεις για την αποκατάσταση των αρχαίων μνημείων, που επικρατούσαν τότε στην Ευρώπη, και το οποίο θα εφαρμοστεί αρχικά από την Εφορεία Αρχαιοτήτων, με εκπρόσωπο τον Ludwig Ross και στη συνέχεια από την εν Αθήναις Αρχαιολογική Εταιρεία, με εκπροσώπους τους Κυριάκο Πιπτάκη και Αλέξανδρο Ρίζο Ραγκαβή. Πραγματοποιήθηκαν συνεχείς εκκαθαρίσεις και απομακρύνσεις των μεσαιωνικών και μεταγενεστέρων κτισμάτων από τον βράχο και τα μνημεία (ανάμεσά τους απομακρύνονται τα κατάλοιπα του μεσαιωνικού παλατιού από τα Προπύλαια και το μικρό τζαμί από το εσωτερικό του Παρθενώνα), εκκαθαριστικού τύπου «ανασκαφές» της επιφάνειας του βράχου, πρώτες αναστηλώσεις των μνημείων, της Αθηνάς Νίκης (1835-36, 1844), του Ερεχθείου (1837-40, 1846-47), του Παρθενώνος (1841-44) και των Προπυλαίων (1850-54). Οι εργασίες εκτελούνται με τρόπο ερασιτεχνικό και εμπειρικό, ανάλογο προς τα διαθέσιμα οικονομικά και τεχνικά μέσα, αλλά και το επιστημονικό επίπεδο της εποχής. Οι αναστηλωτικές επεμβάσεις πάντως αναδεικνύουν σε μεγάλο βαθμό το σχήμα και τον όγκο των μνημείων, καθώς και τον αρχαιολογικό χαρακτήρα του χώρου της Ακρόπολης.

Από το τέλος της Οθωνικής περιόδου έως την Επανάσταση του 1909

Η περίοδος αυτή υποδιαιρείται σε δύο φάσεις: κατά την πρώτη (από το 1864 έως το 1884), που συμπίπτει και με τις δύο πρώτες δεκαετίες της βασιλείας του Γεωργίου Α', το πραγματιστικό πνεύμα που επικρατεί στη χώρα αντανakλάται και στις εργασίες στην Ακρόπολη. Οι φιλόδοξες αναστηλωτικές επεμβάσεις παραχωρούν τη θέση τους σε εργασίες μικρής κλίμακας, κυρίως εργασίες συντήρησης των μνημείων, που εκτελούνται από τη Γενική Εφορεία Αρχαιοτήτων, υπό τον Παναγιώτη Ευστρατιάδη και από την εν Αθήναις Αρχαιολογική Εταιρεία, υπό τον Στέφανο Κουμανούδη. Οι μόνες μεγάλες επεμβάσεις αυτών των χρόνων είναι η ανέγερση του Μουσείου της Ακρόπολης (1865-1874) στη νοτιοανατολική γωνία του βράχου και η κατεδάφιση του λεγόμενου Φράγκικου Πύργου των Προπυλαίων το 1875.

Η δεύτερη φάση, από το 1885 έως το 1909, συμπίπτει με την περίοδο της διαχείρισης των αρχαιολογικών πραγμάτων της χώρας από τον Παναγιώτη Καββαδία, Γενικό Έφορο Αρχαιοτήτων και Γραμματέα της εν Αθήναις Αρχαιολογικής Εταιρείας, ταυτόχρονα. Εκείνη την περίοδο διαμορφώνεται το υφιστάμενο έως σήμερα οργανωτικό και νομοθετικό πλαίσιο, αρχίζει η ανασκαφική διερεύνηση των περισσότερων αρχαιολογικών χώρων, ιδρύονται μουσεία σ' ολόκληρη την επικράτεια, εκτελούνται πολυάριθμες στερεωτικές και αναστηλωτικές επεμβάσεις σε ένα μεγάλο αριθμό μνημείων. Η Ακρόπολη ανασκάπτεται σε όλη της την έκταση, έως τον φυσικό βράχο (1885-1890), ενώ ταυτόχρονα αρχίζουν και αναστηλωτικές επεμβάσεις μεγάλης

κλίμακας: 1898-1902, Πρώτο Αναστηλωτικό Πρόγραμμα του Παρθενώνος (αναστήλωση δηλαδή του οπισθονάου και της δυτικής του όψης), 1902-1909, αναστήλωση του Ερεχθείου.

Το Πρώτο Αναστηλωτικό Πρόγραμμα του Παρθενώνος αντανακλά το νέο πνεύμα και τις νέες απαιτήσεις της περιόδου, όσον αφορά τις επεμβάσεις στα μνημεία: την επιδίωξη εκτέλεσής τους κατά τρόπο επιστημονικό και ποιοτικό, που εκδηλώνεται με τη σύσταση διεπιστημονικής επιτροπής για τον καθορισμό του προγράμματος και την επίβλεψη των εργασιών, τη σύνταξη προκαταρκτικών εκθέσεων για την επέμβαση, που συνοδεύονται και από σχεδιαστική τεκμηρίωση, τη χρήση του πλέον σύγχρονου μηχανολογικού εργοταξιακού εξοπλισμού και των πλέον ποιοτικών και αβλαβών για το μνημείο υλικών (που εισάγονται από το εξωτερικό) και την απασχόληση εξειδικευμένου προσωπικού. Το Πρόγραμμα σηματοδοτεί και την έναρξη της δράσης του νομομηχανικού Νικολάου Μπαλάνου στην Ακρόπολη, στον οποίο ανατίθεται η ευθύνη της εκτέλεσης του έργου, που πλέον θεωρείται σε μεγάλο βαθμό τεχνικό.

Κατά την αναστήλωση του Ερεχθείου, την πρώτη ολοκληρωμένη επέμβαση του Μπαλάνου σε μνημείο, εφαρμόζονται για πρώτη φορά οι τεχνικές που θα χαρακτηρίσουν το έργο του: η ενσωμάτωση στα αρχιτεκτονικά μέλη των μνημείων βαρέων ενισχυτικών μεταλλικών φορέων, με επακόλουθη λάξευση και απομάκρυνση μεγάλου ποσοστού μάζας των αρχαίων μελών και χρήση των διάσπαρτων στο έδαφος αρχαίων μελών και θραυσμάτων ως κοινού οικοδομικού υλικού για τη συμπλήρωση και την ανόρθωση των τμημάτων του μνημείου.

Από τον Πρώτο στον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο (1910-1939)

Πρόκειται για μια αντιφατική και ταραχώδη περίοδο νικηφόρων πολέμων και επέκτασης του νεοελληνικού κράτους στα σημερινά του όρια. Αυτά τα χρόνια οι μόνες αναστηλωτικές επεμβάσεις που εκτελούνται στην Ελλάδα είναι εκείνες, και μάλιστα μεγάλης κλίμακας, που πραγματοποιεί ο Μπαλάνος στην Ακρόπολη: 1909-1917, αναστήλωση των Προπυλαίων, 1921-1933, Δεύτερο Αναστηλωτικό Πρόγραμμα του Παρθενώνος (αναστήλωση δηλαδή του προνάου, του ανατολικού αετώματος, της δυτικής θύρας, της βόρειας και της νότιας κιονοστοιχίας), 1934-1935, στερέωση των βράχων της βόρειας κλιτύς της Ακρόπολης, 1935-1940, δεύτερη αναστήλωση του ναού της Αθηνάς Νίκης. [85]

Στα πλαίσια αυτών των προγραμμάτων αποκατάστασης, εφαρμόστηκαν στα μνημείο δοκοί, συνδετήρες, και σύνδεσμοι από κοινό χάλυβα, ο οποίος ενσωματώνονταν στα αρχαία μαρμάρινα μέλη, χωρίς καμία προστασία (π.χ. μολυβδοχόηση), με χρήση απλού τσιμεντοκονιάματος. [36, 40]



(α)



(β)

Εικόνα 1.2.2: (α) Σύνδεσμος από το Νότιο τμήμα του Παρθενώνα ο οποίος έχει διατηρηθεί σε καλή κατάσταση (β) Εντορμία στο Βόρειο τμήμα του Παρθενώνα από την οποία αφαιρέθηκε έντονα διαβρωμένος σύνδεσμος.



Εικόνα 1.2.3: Αρχαίος σύνδεσμος δίπλου ταυ από το Ερέχθειο, ο οποίος ήταν εκτεθειμένος στις περιβαλλοντικές συνθήκες επί 2500 χρόνια. Ο σύνδεσμος (σκούρο καφέ) και ο μόλυβδος που το περιέβαλλε (λευκό - γκρι) έχουν υποστεί ολική οξείδωση.

Από τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο έως τη Μεταπολίτευση του 1974

Κατά την μεταπολεμική περίοδο οι επεμβάσεις στην Ακρόπολη είναι περιορισμένες με σημαντικότερη την αναστήλωση, από το 1947 έως το 1957, της νοτιοδυτικής πτέρυγας των Προπυλαίων από τον Αναστάσιο Ορλάνδο, διευθυντή της Υπηρεσίας Αναστηλώσεως Αρχαίων και Ιστορικών Μνημείων και κυρίαρχη μορφή στο ελληνικό αναστηλωτικό στερέωμα αυτά τα χρόνια.

Εκείνο που κυρίως χαρακτηρίζει αυτή την περίοδο είναι η επισήμανση των βλαβερών συνεπειών που είχαν για τα μνημεία οι τεχνικές και οι τρόποι των επεμβάσεων του Μπαλάνου. Ήδη στη δεκαετία του '40, στα μέσα του πολέμου, αναφέρονται οι πρώτες οξειδώσεις των σιδερένιων οπλισμών που είχαν ενσωματωθεί στα μνημεία. Τα επόμενα χρόνια, με τη δραστική αλλαγή του περιβάλλοντος της

Ακρόπολης, λόγω του μετασχηματισμού της Αθήνας από μια πόλη μεσαίου μεγέθους στη μητρόπολη του νεοελληνικού κράτους, η κατάσταση επιδεινώνεται ραγδαία. Στο πρόβλημα της οξείδωσης και διόγκωσης των συνδέσμων και του επακόλουθου κατακερματισμού των μελών των μνημείων προστίθενται πλέον και η διάβρωση της επιφάνειάς τους από την ατμοσφαιρική ρύπανση και την όξινη βροχή. Όλα αυτά ωθούν την ελληνική πολιτεία στο να συστήσει, το 1975, μια διεπιστημονική επιτροπή ειδικών αδιαμφισβήτητου κύρους, την «Επιτροπή Συντηρήσεως Μνημείων Ακροπόλεως», για τη μελέτη των προβλημάτων και τη λήψη μέτρων αντιμετώπισής τους. [85]

Παρόμοια παραδείγματα σφαλμάτων παλαιότερων αποκαταστάσεων έχουμε και σε άλλα αρχαία μνημεία όπως το Κολοσσαίο και η αψίδα του Constantino στη Ρώμη. Στο πρώτο, τη δεκαετία του 1940, αφαιρέθηκαν οι ορατοί σιδερένιοι σύνδεσμοι που είχαν τοποθετηθεί κατά την αποκατάσταση του 19^{ου} αιώνα και αντικαταστάθηκαν με εσωτερικούς από ανοξείδωτο χάλυβα. Αιτία της αντικατάστασης: το κακό αισθητικό αποτέλεσμα των αρχικών σιδερένιων συνδέσμων και κυρίως τα προϊόντα διάβρωσής τους που προκάλεσαν φθορές στο αυθεντικό υλικό του μνημείου. [45]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ

Με τον όρο «διάβρωση» (corrosion) εννοούμε την καταστροφή, φθορά ή και λειτουργική αχρήστευση ενός υλικού εξαιτίας χημικής ή ηλεκτροχημικής ή μηχανικής αλληλεπίδρασης του υλικού με το περιβάλλον του. Ο όρος δεν είναι μονοσήμαντος και αναφέρεται τόσο στο φαινόμενο της δράσης όσο και στο αποτέλεσμα της. [67]

Έτσι αν και στον όρο διάβρωση δίνονται διάφοροι ορισμοί, γενικά “διάβρωση” α) σαν συναφής έκφραση της Επιστήμης της Διάβρωσης (Corrosion Science) θεωρείται η αντίδραση ενός στερεού με το περιβάλλον του και β) σαν συναφής έκφραση της Μηχανικής της Διάβρωσης (Corrosion Engineering) θεωρείται η φυσικοχημική αλληλεπίδραση ενός τεχνολογικού κατασκευαστικού υλικού με το περιβάλλον του, που συνεπάγεται τη χειροτέρευση των ιδιοτήτων του υλικού, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος μέρος του οποίου αποτελεί το υλικό (ISO 8044-1986). [49]

Ορισμός της διάβρωσης

Ο γενικός ορισμός της διάβρωσης των τεχνητών και φυσικών υλικών, όπως προκύπτει από το Διεθνές Συμβούλιο για τη Διάβρωση (International Corrosion Council), την Ευρωπαϊκή Ομοσπονδία Διάβρωσης (European Federation of Corrosion), των RILEM, ICOMOS, UNESCO, IPAC, COIPM και την διεθνή επιτροπή θαλάσσιας διάβρωσης και ρύπανσης υφάλων, είναι ο ακόλουθος:

«Διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη, ακόμη και εκβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής, μηχανικής, βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας [εξωτερικής και εσωτερικής (πόροι)] των υλικών, που οδηγεί σε απώλεια υλικού». [62, 64, 78]

Η λέξη «αυθόρμητη» σημαίνει ότι όλα σχεδόν τα μέταλλα έχουν τη τάση να διαβρώνονται. Η λέξη «εκβιασμένη» σημαίνει ότι τα μέταλλα μπορούν να διαβρωθούν με πιο γρήγορους ρυθμούς όταν βρεθούν σε έντονο τεχνητό διαβρωτικό περιβάλλον. Ο ορισμός λέει απώλεια υλικού. Η απώλεια υλικού δεν σημαίνει κατ' ανάγκη απώλεια μάζας ή βάρους, αλλά μετατροπή της αρχικής μορφής του μετάλλου σε άλλη μορφή. [78]

Διάβρωση εν γένει θεωρείται η καταστρεπτική προσβολή που υφίσταται ένα μέταλλο από το περιβάλλον του με ηλεκτροχημική ή χημική αντίδραση. Η υποβάθμιση του υλικού από φυσικά αίτια δεν ονομάζεται διάβρωση αλλά εκτριβή ή φθορά. Σε μερικές περιπτώσεις η χημική προσβολή συνοδεύεται και από φυσική υποβάθμιση. Παραδείγματα αυτής είναι η διάβρωση λόγω απόξεσης (Erosion Corrosion) και λόγω εκτριβής (tribocorrosion).

Η διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων είναι εντονότερη και ταχύτερη και έχει ως συνέπεια μεγαλύτερες οικονομικές επιπτώσεις από ότι η διάβρωση άλλων υλικών (όπως π.χ. κεραμικό, πολυμερές, κ.α.). Το γεγονός αυτό οφείλεται στις

διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες που έχουν τα μέταλλα και τα κράματα αυτών, οι οποίες οδηγούν σε μεγαλύτερη τάση για υποβάθμιση, δηλαδή διάβρωση.

Ο έλεγχος της διάβρωσης μπορεί να επιτευχθεί με την αναγνώριση και την κατανόηση των μηχανισμών του φαινομένου, με τη χρήση και το σχεδιασμό υλικών ανθεκτικών στη διάβρωση και με τη εφαρμογή συστημάτων και μεθόδων προστασίας. [42, 56, 64]

2.2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Τα μέταλλα με ελάχιστες εξαιρέσεις (χρυσός, λευκόχρυσος, υδράργυρος) δεν βρίσκονται στη φύση ως στοιχεία. Αντίθετα τα συναντάμε στα μεταλλεύματα υπό μορφή ενώσεων όπως, οξείδια, υδροξείδια και άλατα. Η εξαγωγή των μετάλλων από τα μεταλλεύματα τους πραγματοποιείται μέσω διαφόρων μεθόδων της Εξαγωγικής Μεταλλουργίας που πραγματοποιούνται είτε σε ξηρό περιβάλλον και σε υψηλές θερμοκρασίες (πυρομεταλλουργικές διεργασίες) είτε σε υγρό περιβάλλον και σε χαμηλές θερμοκρασίες (υδρομεταλλουργικές διεργασίες). Κατά τις διεργασίες αυτές, υπό κατανάλωση ενέργειας, τα μέταλλα μετατρέπονται από τη σταθερή τους μορφή στη μεταλλική, που είναι λιγότερο σταθερή στις περισσότερες συνθήκες. Γι' αυτό τα μέταλλα όταν εκτεθούν στο περιβάλλον έχουν την τάση ελευθερώνοντας ενέργεια να διαβρωθούν ώστε να επανέλθουν αυθόρμητα στη σταθερή κατάσταση, δηλαδή χημικών ενώσεων παρόμοιων με αυτές που βρίσκονται στα μεταλλεύματα. Για παράδειγμα, ο σίδηρος διαβρώνεται μετατρέπόμενος σε ενώσεις δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου, όπως οξείδια και υδροξείδια. Θερμοδυναμικά η αυθόρμητη μετατροπή από μία μορφή σε μία άλλη προαπαιτεί την απελευθέρωση ενέργειας κατά την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης δράσης ή ταυτόσημα όσον αφορά τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs, ΔG , (ή ελεύθερης ενθαλπίας) την ισχύ της σχέσης:

$$\Delta G_{ολ} < 0$$

Αν και για την εμφάνιση της διάβρωσης δεν είναι απαραίτητη προϋπόθεση η εφαρμογή ενός εξωτερικού ρεύματος, καθώς το φαινόμενο είναι θερμοδυναμικά αυθόρμητο, η διάλυση των μετάλλων λόγω διάβρωσης προχωρά με ταχύτητες συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες της ανοδικής διάλυσης σε βιομηχανικά κελιά ηλεκτρόλυσης. Κύρια χαρακτηριστικά του φαινομένου είναι η πολυπλοκότητά του και η συχνά μη προβλέψιμη φύση του, ο τοποχρονικός και τοποχημικός χαρακτήρας του, η ευαισθησία του στις διάφορες συνθήκες και στην εναλλαγή τους, η ποικιλία των μορφών του που, μαζί με την ποικιλία των μεθόδων προστασίας που υπάρχουν και με την ποικιλία των συνθηκών εφαρμογής τους καθιστούν κάθε περίπτωση διάβρωσης ιδιαίτερο πρόβλημα.

2.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Σε αντίθεση με τη θερμοδυναμική εξέταση του φαινομένου της διάβρωσης που διερευνά το φαινόμενο μακροσκοπικά, η κινητική της διάβρωσης μελετά τον μικροσκοπικό μηχανισμό της, δηλαδή την ταχύτητα και τις συνθήκες που επηρεάζουν τη δημιουργία και την εξέλιξη του φαινομένου. Με εξαίρεση τη σπηλαιώδη μηχανική διάβρωση και ορισμένες περιπτώσεις της ψαθυρής θραύσης από διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, όλα τα υπόλοιπα είδη διάβρωσης, ανεξάρτητα από το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος, των δράσεων που πραγματοποιούνται, της διάβρωσης και της κλίμακας, ανάγονται ποιοτικά σε δύο μηχανισμούς, τον ηλεκτροχημικό μηχανισμό του Wagner και τον χημικό μηχανισμό.

Μηχανισμός κατά Wagner

Μεταξύ όλων των μετάλλων ή των κραμάτων και οποιουδήποτε είδους διαβρωτικού περιβάλλοντος δημιουργείται δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με αρνητικό πόλο το μέταλλο ή το κράμα και θετικό πόλο το διαβρωτικό περιβάλλον. Η αποκατάσταση γαλβανικού στοιχείου, οδηγεί στην αρχή στην κάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου με λιγομοριακό στρώμα προϊόντος αντίδρασης.

Το παραπάνω γαλβανικό στοιχείο που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον είναι εσωτερικά βραχυκυκλωμένο στοιχείο και τα ιόντα του μετάλλου, ακολουθώντας τους νόμους των γαλβανικών στοιχείων, οδεύουν προς το διαβρωτικό περιβάλλον και σχηματίζονται προϊόντα διάβρωσης, από τη διεπιφάνεια μετάλλου-προϊόντος διάβρωσης προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Προς την ίδια κατεύθυνση οδεύει ισοδύναμος αριθμός ηλεκτρονίων. Επομένως, στο γαλβανικό αυτό στοιχείο μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος της ηλεκτρόλυσης του Faraday, σύμφωνα με τον οποίο το βάρος του οξειδίου που εναποτίθεται (παράγεται) δίνεται από τη σχέση:

$$B = \frac{I \cdot t \cdot M}{n_e \cdot F}$$

όπου, B: βάρος οξειδίου που παράγεται (g)
I: ένταση του ρεύματος (A)
t: χρόνος, (sec)
M: μοριακό βάρος του οξειδίου
n_e: αριθμός ηλεκτρονίων ανά γραμμοίον
F: σταθερά του Faraday ίση με 96500 Cb

Κατά το πρωταρχικό στάδιο, στην περίπτωση της ομοιόμορφης διάβρωσης, καλύπτεται αρχικά όλη η επιφάνεια από λιγομοριακό στρώμα προϊόντος διάβρωσης και μετά αρχίζει η αύξηση του πάχους του. Κατά το στάδιο αυτό και μέχρι πάχους 1000Å, η χρονική εξέλιξη του πάχους των προϊόντων της διάβρωσης δίνεται από τον τύπο:

$$y^3 = K \cdot t \text{ (για } y < 1000\text{Å)}$$

όπου, y το πάχος προϊόντος διάβρωσης, K η σταθερά της ταχύτητας και t ο χρόνος.

Στην συνέχεια, μετά το στάδιο αυτό, έχουμε την παραβολή εξάνθησης:

$$y^2 = K \cdot t \text{ (για } y > 1000\text{\AA)}$$

Η σχέση αυτή ισχύει στην περίπτωση που η συνοχή του υλικού είναι μικρή και η αραίωση του στο εσωτερικό, εξαιτίας της διάβρωσης, δημιουργεί αξονική τρύπα. Η δημιουργία αξονικής τρύπας είναι συνέπεια της αυτοδιάχυσης των ιόντων του μετάλλου και της διάχυσής τους μέσα από το οξείδιο προς το διαβρωτικό περιβάλλον με αποτέλεσμα την αραίωση του εσωτερικού του μετάλλου και τελικά τη δημιουργία αξονικής τρύπας. Στην περίπτωση που η συνοχή του μετάλλου ή κράματος είναι πολύ μεγάλη, τότε δεν σχηματίζεται αξονική τρύπα, αλλά χωρίς να αλλάζει ο μικροσκοπικός μηχανισμός του φαινομένου, η χρονική εξέλιξη του φαινομένου δίνεται από την πιο κάτω σχέση, την πρώτη εξίσωση διάχυσης του Fick και η οποία είναι σπανιότερη της παραβολής εξάνθησης:

$$y = K \cdot t$$

Η σταθερά της ταχύτητας K , στις πιο πάνω εξισώσεις, δίνεται από την σχέση:

$$K = 2 \cdot E_s \cdot \mu_+ \cdot \mu_e \cdot u \cdot V_m / n_e \cdot F'$$

και εξαρτάται, επομένως και η ταχύτητα της αντίδρασης, από :

1. Το δυναμικό διάβρωσης (E_s).
2. Τους αριθμούς μεταφοράς των ιόντων του μετάλλου (μ_+), και των ηλεκτρονίων (μ_e) στο προϊόν διάβρωσης.
3. Την ειδική αγωγιμότητα του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του προϊόντος διάβρωσης (u), επομένως και από την ένταση διάβρωσης.
4. Το μοριακό όγκο του προϊόντος διάβρωσης (V_m).
5. Το σθένος του μετάλλου (n_e).
6. Τη θερμοκρασία κατά το νόμο Arrhenius που δίνεται από τη σχέση:

$$\log K = - (q^*/(2.3 \cdot R \cdot T)) + \log A$$

όπου: $q^* = 18 \text{ Kcal/mol} = 76 \text{ KJ/mol}$, η ενέργεια ενεργοποίησης, T : απόλυτη θερμοκρασία, R : σταθερά των αερίων και A : σταθερά. Η K αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, υπάρχουν όμως και ορισμένες περιπτώσεις όπου παρατηρείται ελάττωση με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί, με την αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου στο διάλυμα και αυτό υπερκαλύπτει την αύξηση του αριθμού των άτακτων ιόντων και της ευκινησίας τους.

7. Την καθαρότητα και την πίεση (συγκέντρωση) του οξυγόνου ή άλλου διαβρωτικού αερίου. Στην περίπτωση όπου δεν έχουμε πίεση μιας ατμόσφαιρας, αντί του E_s στην σχέση που δίνει την σταθερά ταχύτητας, K , χρησιμοποιείται η σχέση:

$$E_s + (0,059/4) \cdot \log P_a$$

όπου P_a : η μερική πίεση αερίου, όταν είναι σε μίγμα (αέρας) ή η πίεση του αερίου, όταν είναι καθαρό.

8. Τον αριθμό και την ένταση των ενεργών κέντρων (αταξιών δομής).

Ο μηχανισμός Wagner είναι πολύ γενικής ισχύος και ισχύει για όλες τις ηλεκτροχημικές και ορισμένες περιπτώσεις ηλεκτροχημικής και χημικής φύσης διαβρώσεις.

Χημικός μηχανισμός

Ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται στην περίπτωση της ομοιόμορφης χημικής διαλυτικής προσβολής στερεών από υγρά. Στην εν λόγω περίπτωση, ισχύει ο γενικός μηχανισμός των διαλύσεων σε υγρά, όπου το βραδύτερο στάδιο είναι, είτε η διάχυση σε διάλυμα των ιόντων, ή των μορίων του διαβρωτικού μέσου προς την επιφάνεια του μετάλλου, οπότε ισχύει μια από τις εξισώσεις του Fick (ευθύγραμμη ή παραβολική), είτε η διάχυση σε διάλυμα των προϊόντων της διάβρωσης προς το εσωτερικό του διαβρωτικού περιβάλλοντος, οπότε ισχύει η σχέση $y = e^{kt}$. Η ενέργεια ενεργοποίησης και στις δύο περιπτώσεις είναι $Q = 6 \text{ kcal/mol}$ και η σταθερά της ταχύτητας K , είναι συνάρτηση του συντελεστή διάχυσης και της προηγούμενης στοιβάδας.

Στον μηχανισμό της χημικής διάλυσης, υπάρχει δυναμικό διάβρωσης του προσβαλλόμενου μετάλλου του κράματος. Κατά συνέπεια, συνυπάρχει σαν στάδιο η διάχυση των ιόντων του μετάλλου ή του κράματος σε στερεή κατάσταση, αλλά είναι ταχύτερη από την διάχυση των ιόντων στο διάλυμα, που είναι το βραδύτερο στάδιο της χημικής προσβολής. Επομένως στην περίπτωση αυτή, η τιμή του δυναμικού διάβρωσης δεν επηρεάζει το φαινόμενο με τον ίδιο τρόπο που το επηρεάζει σε μια ηλεκτροχημική διάβρωση, επηρεάζει όμως την διάχυση των ιόντων σε διάλυμα. Έτσι, η καθαρά χημική προσβολή επηρεάζεται ακόμα και από το ηλεκτρικό ρεύμα. Αν η διάχυση των ιόντων στο διάλυμα γίνει, σκόπιμα ή αυθόρμητα, τόσο γρήγορη, ώστε η όδευση των ιόντων του μετάλλου σε στερεή κατάσταση να γίνει το βραδύτερο στάδιο, τότε η διάβρωση από καθαρά χημικής φύσης μετατρέπεται σε ηλεκτροχημικής φύσης. Ο μηχανισμός χημικής διάλυσης ισχύει: για την ομοιόμορφη χημική προσβολή και για τη διάβρωση με βελονισμούς, όταν αυτή εξελίσσεται σε χημική. [82]

2.4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η διαβρωτική συμπεριφορά ενός μετάλλου είναι συνάρτηση των χαρακτηριστικών του ίδιου του μετάλλου και του περιβάλλοντός του. Οι διαφορές στο διαβρωτικό περιβάλλον οδηγούν σε ποσοτικές διαφορές από άποψη ταχύτητας διάβρωσης και σε ορισμένες περιπτώσεις σε αλλαγές μηχανισμού, είδους και αποτελεσμάτων διάβρωσης. [49]

Το υλικό και το περιβάλλον ή το διαβρωτικό μέσο αποτελούν ένα σύστημα διάβρωσης. Στη βιβλιογραφία υπάρχει πλήθος χαρακτηρισμών του διαβρωτικού συστήματος και κατά συνέπεια της διάβρωσης π.χ. με κριτήριο :

- το διαβρωτικό περιβάλλον (π.χ. ατμοσφαιρική διάβρωση, βιολογική διάβρωση).
- το υλικό (π.χ. διάβρωση σιδήρου, αλουμινίου, κ.α.).

- τη μορφολογία της προσβολής (π.χ. ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση, τοπική, με μορφή οπής, με βελονισμούς, σπηλαιώδης).
- τις ηλεκτροχημικές δράσεις μεταξύ υλικού και περιβάλλοντος (π.χ. διάβρωση με μηχανισμό οξυγόνου, διάβρωση με μηχανισμό υδρογόνου).
- την ύπαρξη μηχανικών τάσεων ή τη παρουσία εσωτερικών τάσεων στο υλικό που οδηγεί σε ρωγμές (π.χ. διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση).

Υπάρχει μεγάλη ποικιλία διαβρωτικού περιβάλλοντος και στις τρεις καταστάσεις της ύλης, όπως: σε αέρια μορφή με ή χωρίς παρουσία υγρασίας (ατμοσφαιρική διάβρωση, διάβρωση σε ξηρή ατμόσφαιρα, διάβρωση από καυσαέρια, κ.α.), σε υγρή μορφή (θαλασσινό, φυσικό, ύδρευσης, αποχέτευσης, βιομηχανικό νερό, χημικά υγρά, βιολογικά υγρά, κ.α.) και σε στερεά μορφή (έδαφος, σκυρόδεμα, κ.α.). Σε κάθε περίπτωση το διαβρωτικό σύστημα είναι ετερογενές και η διάβρωση εμφανίζεται στη διεπιφάνεια. Επομένως ο κατεξοχήν κρίσιμος παράγοντας στη εξέλιξη του φαινομένου από πλευράς υλικού είναι η επιφανειακή του κατάσταση. Παράμετροι που επηρεάζουν κατά περίπτωση τη διάβρωση είναι:

Με κριτήριο το υλικό:

- η χημική σύστασή του.
- η δομή του (π.χ. κρυσταλλογραφία, μέγεθος κόκκων - grain size)
- η μέθοδος και οι συνθήκες χύτευσης (π.χ. χρόνος απόψυξης, ανόπτηση - annealing, ανακρυστάλλωση - recrystallization)
- οι μηχανικές κατεργασίες (π.χ. σφυρηλάτηση - forging, εν ψυχρώ κατεργασία - cold working)
- η τελική επεξεργασία της επιφάνειας (π.χ. λείανση - grinding, στίλβωση - polishing).

Με κριτήριο το διαβρωτικό περιβάλλον:

Οι παράμετροι της διάβρωσης είναι πολλές, εκτός των καθαρά χημικών, φυσικών ή ηλεκτροχημικών όπως το pH (όξινο, ουδέτερο, αλκαλικό), το είδος των εν διαλύσει ιόντων (π.χ. Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NH_4^+), η αγωγιμότητα του διαβρωτικού μέσου, η παρουσία ή όχι διαλυμένου οξυγόνου και η θερμοκρασία. Η διάβρωση επηρεάζεται και από παραμέτρους όπως η ακινησία ή η ροή του διαβρωτικού μέσου, η μηχανική καταπόνηση μόνιμη ή περιοδική που επιβάλλεται στο υλικό από το περιβάλλον, η παρουσία ζωντανών οργανισμών (π.χ. μικρο-οργανισμοί στο θαλάσσιο περιβάλλον, βακτηρίδια στο έδαφος κ.α.). Συνήθως υπάρχει επαλληλία των προηγούμενων παραμέτρων στα συστήματα διάβρωσης. Μπορούν να συνυπάρχουν δύο ή και τρεις μηχανισμοί διάβρωσης που δρουν άμεσα ή έμμεσα με αποτέλεσμα η διάγνωση των αιτιών της διάβρωσης να είναι εξαιρετικά δύσκολη σε ορισμένες περιπτώσεις.

Κοινό χαρακτηριστικό όλων των μορφών διάβρωσης είναι η επιφανειακή αλλοίωση των υλικών με επιπτώσεις που η βαρύτητά τους εξαρτάται από τις απαιτήσεις λειτουργίας του υλικού. Η επιφανειακή αλλοίωση οφείλεται στα προϊόντα διάβρωσης που είναι το αποτέλεσμα χημικής ή ηλεκτροχημικής δράσης μεταξύ υλικού

και περιβάλλοντος. Τα προϊόντα της διάβρωσης είτε συσσωρεύονται στην επιφάνεια καλύπτοντάς την τοπικά ή σε όλη την έκταση της είτε διαφεύγουν προς το διαβρωτικό περιβάλλον ή και τα δύο.

Σε κάθε περίπτωση πάντως τα προϊόντα αυτά είναι χημικώς διάφορα από το μέταλλο ή το κράμα. Έτσι εξηγείται και ο ορισμός της διάβρωσης από πολλούς συγγραφείς ως «απώλεια υλικού». Σε μορφή χημικής δράσης η προηγούμενη μεταβολή απαιτεί απόσπαση ηλεκτρονίων: $Me^0 \rightarrow Me^{n+} + ne^-$ (όπου n ο αριθμός οξειδωσης του μετάλλου). Άρα η διάβρωση είναι χημικά μια οξειδωτική δράση (απόσπαση ηλεκτρονίων). Επειδή όμως μια οξειδωτική δράση δεν είναι αυθύπαρκτη, αλλά συνοδεύεται από αντίστοιχη αναγωγική δράση (πρόσληψη ηλεκτρονίων) όπως π.χ. η δράση $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ που συνήθως αποκαθίσταται από το διαβρωτικό περιβάλλον, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι στα διαβρωτικά συστήματα εξελίσσονται οξειδοαναγωγικές δράσεις.

Τα προϊόντα της διάβρωσης από χημική άποψη είναι οξείδια, υδροξείδια ή άλατα και εξαρτώνται από τη χημική σύσταση κυρίως του υλικού αλλά και του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Στα κράματα ιδίως λόγω των πολλών συστατικών τους απαιτείται συστηματική χημική ανάλυση για τη διευκρίνιση της σύστασής τους. Η οξείδωση των μετάλλων, δηλαδή η τάση τους να δώσουν ηλεκτρόνια είναι δράση αυθόρμητη, αλλά και συνυφασμένη με αντίστοιχη αναγωγική δράση. Επομένως η προστασία από τη διάβρωση στοχεύει στην ανάσχεση των οξειδοαναγωγικών αυτών δράσεων του διαβρωτικού συστήματος με την καταλληλότερη κατά περίπτωση μέθοδο. [67]

2.5 ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Η ταξινόμηση των ειδών και μορφών της διάβρωσης γίνεται με βάση τους παράγοντες που αναφέρονται ακολούθως. Η διάβρωση αρχικά ταξινομείται με βάση τη φύση του περιβάλλοντος στο οποίο λαμβάνει χώρα το φαινόμενο. Δηλαδή:

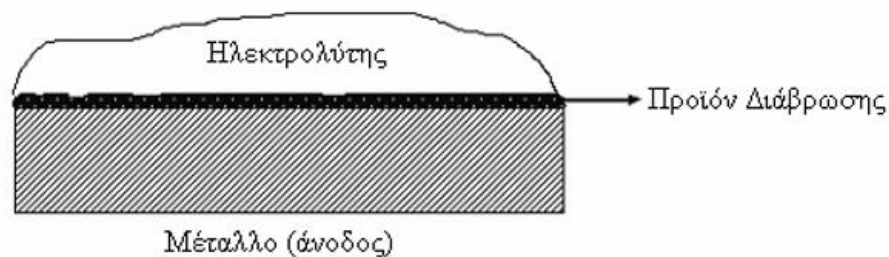
- Ηλεκτρολυτική ή υγρή διάβρωση, η οποία συμβαίνει συνήθως σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Οι αντιδράσεις αυτές είναι ηλεκτροχημικής φύσεως κυρίως και εξαρτώνται από την παρουσία ενός ηλεκτρολύτη όπως για παράδειγμα το θαλασσινό νερό.
- Υψηλής θερμοκρασίας ξηρή διάβρωση ή οξείδωση, η οποία αναφέρεται στη διάβρωση που λαμβάνει χώρα απουσία υγρού στοιχείου σε ξηρό αέριο περιβάλλον. Το συγκεκριμένο είδος προκαλείται από ατμούς και αέρια, συνήθως κάτω από υψηλές θερμοκρασίες. Αυτός ο τύπος είναι κυρίως χημικής φύσεως.

Μερικές φορές μπορεί να διαβρωθεί ένα μέταλλο σε υψηλή θερμοκρασία, αλλά η διάβρωση αυτή να είναι ηλεκτροχημικής φύσεως με την παρουσία ενός ηλεκτρολύτη. Αυτού του είδους η διάβρωση εντάσσεται στην υγρή διάβρωση. [80]

Μία ακόμα ταξινόμηση γίνεται με βάση το αίτιο που προκαλεί τη διάβρωση και χωρίζεται σε: ηλεκτροχημική, χημική, μηχανική και μικροβιολογική. Στο μεγαλύτερο μέρος της βιβλιογραφίας, η διάβρωση ταξινομείται με βάση τον μηχανισμό της, σε συνδυασμό με τη μορφή του διαβρωμένου μετάλλου. Αυτός ο τρόπος ακολουθείται παρακάτω:

1. Ομοιόμορφη ή Γενική Διάβρωση (Uniform or General Corrosion)

Παρατηρείται μία σχεδόν ομοιόμορφη διείδυση (ή μείωση του πάχους) καθ' όλη την εκτεθειμένη επιφάνεια του μετάλλου ή στο μεγαλύτερο μέρος αυτής. Η γενική διάβρωση επέρχεται από τοπική δράση διαβρωτικού κελιού, δηλαδή πολλαπλές άνοδοι και κάθοδοι λειτουργούν πάνω στη μεταλλική επιφάνεια. Η θέσεις των ανοδικών και των καθοδικών περιοχών μετακινούνται πάνω στην επιφάνεια, καταλήγοντας σε ομοιόμορφη διάβρωση.



Σχήμα 2.5.1: Ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση. [67]

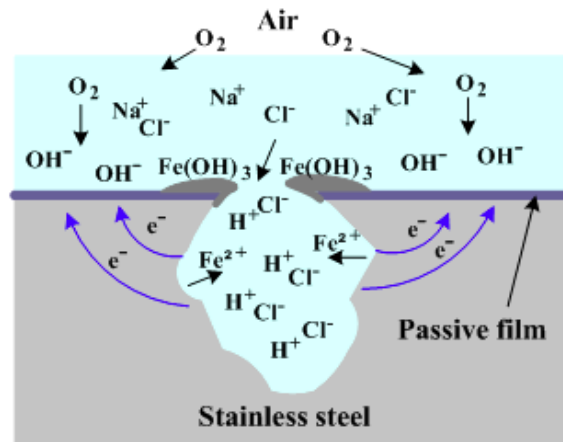
Η ομοιόμορφη διάβρωση αντιπροσωπεύει τη σοβαρότερη καταστροφή που μπορεί να υποστεί ένα μέταλλο. Αυτή η μορφή της διάβρωσης δεν είναι σοβαρή από την τεχνική οπτική, επειδή η ζωή του μεταλλικού στοιχείου μπορεί να εκτιμηθεί με σχετικά απλά πειράματα. Τα πειράματα αυτά επιτρέπουν την παρακολούθηση της απώλειας μάζας και μπορεί να υπολογιστεί η μείωση του πάχους ως συνάρτηση του χρόνου. Η μορφή αυτή της διάβρωσης συνήθως προκύπτει από την έκθεση στην ατμόσφαιρα (ειδικά σε επιβαρυμένα, με έντονη μόλυνση περιβάλλοντα), σε νερά γλυκά, στάσιμα και θαλασσινά ή σε απόβλητα.

Όλα τα μέταλλα επηρεάζονται από την ομοιόμορφη διάβρωση, αν και υλικά που παθητικοποιούνται όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας ή τα κράματα νικελίου - χρωμίου συνήθως υπόκεινται σε τοπικές μορφές διάβρωσης.

2. Διάβρωση με Βελονισμούς (Pitting Corrosion)

Αποτελεί ένα είδος τοπικής διάβρωσης, όπου ο ρυθμός της διάβρωσης είναι μεγαλύτερος σε κάποιες περιοχές από ότι σε άλλες. Εάν σημαντική προσβολή περιορίζεται σε μικρού μεγέθους περιοχή του μετάλλου, λειτουργώντας ως άνοδος, οι προκύπτουσες οπές θα είναι βαθιές. Εάν η περιοχή της προσβολής είναι σχετικά μεγαλύτερη και όχι τόσο βαθιά, οι οπές λέγονται ρηχές. Το βάθος των οπών μερικές

φορές εκφράζεται από τον λόγο της βαθύτερης διείσδυσης των ραγμών στο μέταλλο προς τη μέση διείσδυση όπως αυτή καθορίζεται από την απώλεια μάζας του δοκιμίου (pitting factor).

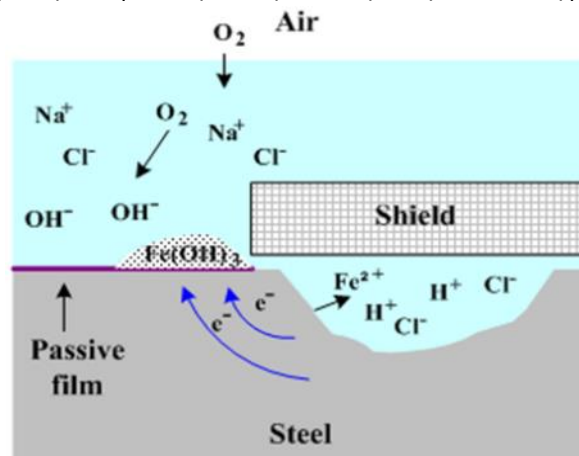


Σχήμα 2.5.2: Διάβρωση με Βελονισμούς. [76]

Μέταλλα τα οποία τοποθετούνται στο έδαφος διαβρώνονται σχηματίζοντας ρηχές οπές, ενώ οι ανοξείδωτοι χάλυβες βυθισμένοι στο θαλασσινό νερό διαβρώνονται χαρακτηριστικά με σχηματισμό βαθιών οπών.

3. Διάβρωση Χαραγής (Crevice Corrosion)

Η διάβρωση χαραγής αποτελεί και αυτή μία τοπική μορφή διάβρωσης, η οποία λαμβάνει χώρα σε σχισμές όπου το μέγεθος του κενού είναι αρκετά ευρύ ώστε να επιτρέπει στο υγρό να εισχωρεί αλλά και αρκετά στενό ώστε να είναι στάσιμο. Είναι αποτέλεσμα διαφοράς συγκεντρώσεων σε οξυγόνο, σε συνδέσεις, σε κοχλίες, εκεί γενικά που ευνοείται η συγκέντρωση και η στασιμότητα των υγρών.



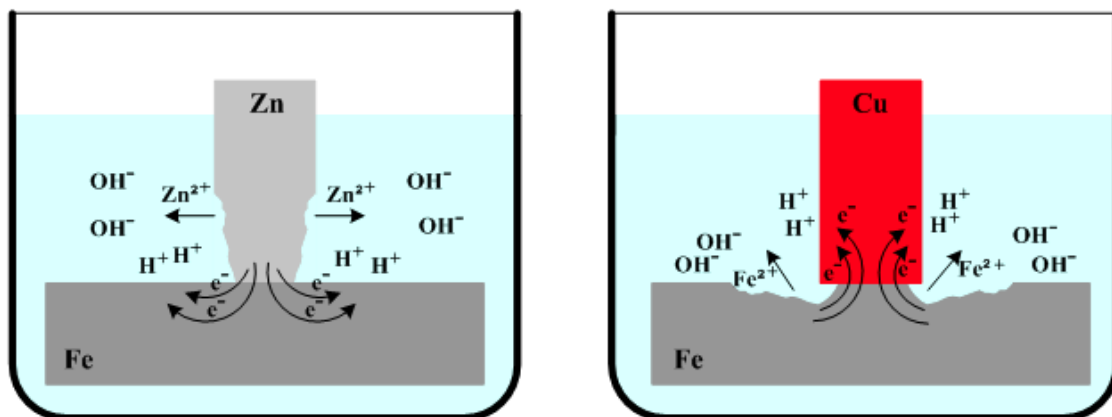
Σχήμα 2.5.3: Διάβρωση χαραγής. [76]

Η διάβρωση χαραγής μπορεί να εμφανιστεί σε κάθε περιβάλλον και μέταλλο. Ωστόσο, πλέον επιρρεπή σε αυτού του τύπου τη διάβρωση είναι τα μέταλλα που έχουν προπαθητικοποιηθεί ή που έχουν την τάση να παθητικοποιούνται (ανοξείδωτοι

χάλυβες, αλουμίνιο, μη κραματωμένος ή μικροκραματωμένος χάλυβας σε λιγότερο αλκαλικά περιβάλλοντα). Όταν αυτά εκτίθενται σε διαβρωτικά στοιχεία όπως το χλώριο, μπορεί δημιουργηθεί χαραγή στην παθητικοποιημένη επιφάνεια, με αποτέλεσμα να έρθει το μέταλλο σε επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον.

4. Γαλβανική Διάβρωση (Galvanic Corrosion)

Όταν υπάρχει επαφή μεταξύ διαφορετικών μετάλλων, με απαραίτητη προϋπόθεση την ύπαρξη ηλεκτρολύτη ώστε το κύκλωμα να είναι κλειστό, ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται στο λιγότερο ευγενές και μειώνεται στο περισσότερο ευγενές λόγω διαφοράς δυναμικού. Από τη γαλβανική σειρά των μετάλλων μπορεί να διαπιστωθεί στις περισσότερες περιπτώσεις πως θα είναι η ροή του ρεύματος μεταξύ των μετάλλων και ποιο από τα μέταλλα θα διαβρωθεί όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή μαζί με ηλεκτρολύτη.

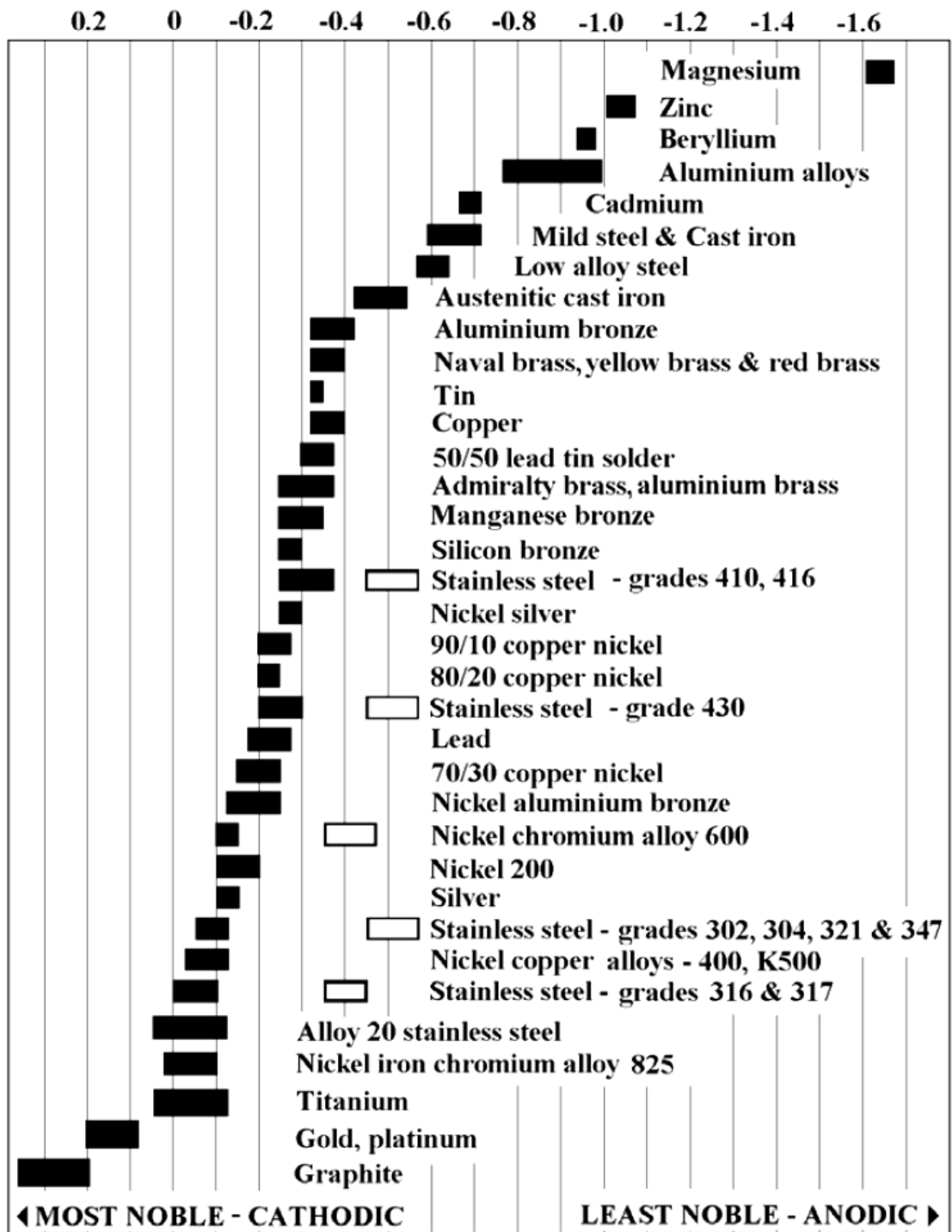


Σχήμα 2.5.4: Γαλβανική διάβρωση. [76]

Ο χρυσός και η πλατίνα παρουσιάζουν το υψηλότερο δυναμικό (περισσότερο ευγενή ή αλλιώς κάθοδοι), ενώ ο ψευδάργυρος και το μαγνήσιο είναι στην κορυφή του πίνακα, δηλαδή εμφανίζουν το χαμηλότερο δυναμικό (πιν. 5.2.1). Όταν πρέπει να συνδυαστούν διαφορετικά μέταλλα, η επιλογή τους πρέπει να γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε αυτά να βρίσκονται σε κοντινές θέσεις στον πίνακα των γαλβανικών σειρών, γιατί σε διαφορετική περίπτωση, ο ρυθμός της διάβρωσης θα είναι ιδιαίτερα αυξημένος στο λιγότερο ευγενές.

Ο ρυθμός της διάβρωσης επηρεάζεται ακόμα από τις σχετικές περιοχές που αποτελούν την άνοδο και την κάθοδο. Επειδή το ρεύμα ρέει από την άνοδο προς την κάθοδο, ο συνδυασμός μικρής ανοδικής περιοχής και μεγάλης καθόδου είναι ανεπιθύμητος καθώς θα διαβρωθεί πολύ γρήγορα η άνοδος. Στην ιδανική περίπτωση, θα πρέπει η ανοδική περιοχή να είναι μεγαλύτερη της καθοδικής.

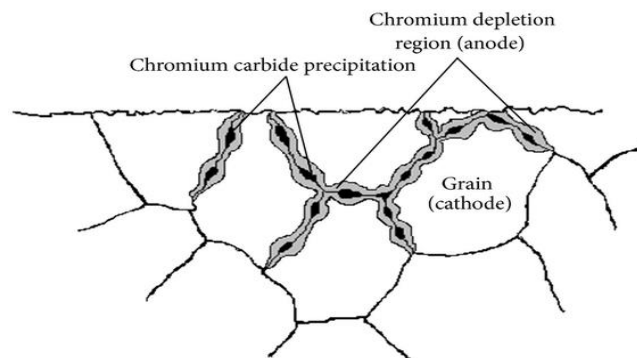
Πίνακας 5.2.1: Γαλβανική σειρά διαφόρων μετάλλων και κραμάτων [46]:



Τέλος, μικρογαλβανική διάβρωση (Micro-galvanic Corrosion), παρατηρείται σε περιπτώσεις πολυφασικών κραμάτων, η επιφάνεια των οποίων είναι σε επαφή με ηλεκτρολύτη και η μια φάση του κράματος είναι κατά πολύ δραστικότερη της άλλης.

5. Περικρυσταλλική Διάβρωση (Intergranular Corrosion)

Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι μία τοπική μορφή διάβρωσης. Είναι επιλεκτική μορφή προσβολής στα όρια των κόκκων ή στις παρακείμενες σε αυτά ζώνες. Αποτελεί επικίνδυνη μορφή διάβρωσης επειδή οι συνεκτικές δυνάμεις μεταξύ των κόκκων μπορεί να είναι πολύ μικρές για να ανθίστανται στις εφελκυστικές τάσεις, η σκληρότητα του υλικού ελαττώνεται απότομα σε μεγάλο βαθμό και μπορεί να συμβεί θραύση χωρίς να προϋπάρχει κανενός είδους προειδοποίηση. Μικρή ή και καθόλου προσβολή παρατηρείται στο κυρίως σώμα του κόκκου.



Σχήμα 2.5.5: Περικρυσταλλική Διάβρωση.

Ο μηχανισμός που οδηγεί σε αυτό το είδος διάβρωσης, είναι η δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων λόγω της διαφορετικής σύστασης της ζώνης που βρίσκεται ακριβώς στα όρια των κόκκων και της αμέσως παρακείμενης περιοχής, γεγονός που οδηγεί σε διαφορά δυναμικού ανάμεσα σε αυτές τις δύο περιοχές. Συμβάλλουν επίσης στη δημιουργία γαλβανικών στοιχείων, οι συγκεντρώσεις ακαθαρσιών ή διάφορων κραματικών στοιχείων στα όρια των κόκκων και στο εσωτερικό αυτών. Στις περισσότερες των περιπτώσεων υπάρχει μία ζώνη ενός λιγότερου ευγενούς υλικού στα όρια των κόκκων η οποία λειτουργεί ως άνοδος, ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία της επιφάνειας σχηματίζουν την κάθοδο. Ο λόγος των επιφανειών ανόδου - καθόδου είναι μεγάλος, επομένως η ένταση της διάβρωσης είναι επίσης υψηλή. Η θερμική κατεργασία είναι ένας παράγοντας που οδηγεί σε αυτού του είδους τη διάβρωση.

6. Εκλεκτική Προσβολή - Έκπλυση (Selective Attack, Leaching)

Η εκλεκτική προσβολή εμφανίζεται όταν δύο ή περισσότερα μέταλλα συνθέτουν στερεό διάλυμα και το ένα μέταλλο (συνήθως το κραματικό στοιχείο) απομακρύνεται από το διάλυμα αυτό, για αυτό και αναφέρεται και ως “αποκραματοποίηση” (Dealloying). Η αντοχή των κραμάτων σε αυτού του είδους τη διάβρωση εξαρτάται από τη σύνθεσή τους και αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του ευγενέστερου συστατικού, αν δε αυτή ξεπεράσει μία κρίσιμη τιμή, η αντίσταση του κράματος γίνεται περίπου ίση με αυτή του ευγενέστερου συστατικού στην καθαρή του μορφή.

7. Σπηλαιώδης Διάβρωση (Cavitation Corrosion)

Στην σπηλαιώδη διάβρωση δημιουργούνται βαθιές οπές κάθετα στην επιφάνεια, οι οπές αυτές συνήθως βρίσκονται σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους δημιουργώντας μία σπογγώδη επιφάνεια.

Η σπηλαιώδης διάβρωση εμφανίζεται σε ροές υψηλών ταχυτήτων και μεγάλες διαφορές πιέσεων, όπως συμβαίνει στις τουρμπίνες και τις προπέλες. Σχηματίζονται φυσαλίδες σε περιοχές χαμηλής πίεσης, οι οποίες σπάνε απότομα με αποτέλεσμα τη δημιουργία υψηλών πιέσεων στην εν λόγω περιοχή. Όταν αυτό το φαινόμενο λαμβάνει χώρα στη μεταλλική επιφάνεια, η κατάρρευση της φυσαλίδας προκαλεί στιγμιαία συγκεντρωμένη δύναμη στο μέταλλο μαζί με υψηλές τοπικές τάσεις και αφαιρούνται μέρη της επιφάνειας. Επαναλήψεις του φαινομένου μπορεί να οδηγήσουν σε μικροσκοπική κόπωση και σχηματισμό ρωγμών στη μεταλλική επιφάνεια. Κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας το υλικό καθίσταται ιδιαίτερα ενεργό, ειδικά στα σημεία όπου έχει συμβεί η προσβολή.

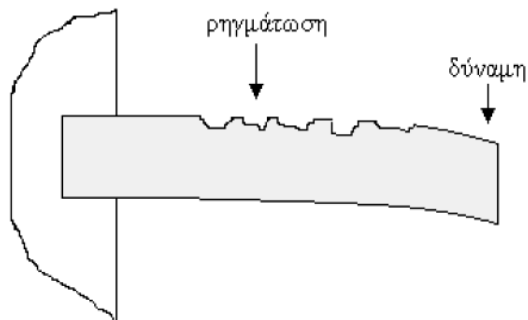
8. Διάβρωση με Απόξεση (Erosion Corrosion)

Όταν υπάρχει μία σχετική κίνηση του υγρού σε σχέση με ένα μεταλλικό υλικό βυθισμένο σε αυτό, η μεταλλική επιφάνεια σε πολλές περιπτώσεις υπόκειται μηχανική φθορά γεγονός που οδηγεί σε αυξημένη διάβρωση, τη λεγόμενη διάβρωση με απόξεση. Ο μηχανισμός αυτού του είδους σχετίζεται με το ότι παρεμποδίζεται ο σχηματισμός των εναποθέσεων των προϊόντων της διάβρωσης ή των κατακρημνίσεων των αλάτων από τη διαδικασία της διάβρωσης, με αποτέλεσμα η επιφάνεια του μετάλλου να καθίσταται καθαρή από οτιδήποτε άλλο και συνεπώς πιο ενεργή. Σε μερικές σπάνιες περιπτώσεις, η διάβρωση αυτή μπορεί να συνοδεύεται και από μηχανική φθορά (mechanical erosion), στην οποία στερεά μόρια που κυκλοφορούν μέσα στο εν λόγω υγρό παρασύρουν μόρια από την μεταλλική επιφάνεια και προκαλούν κατ' αυτόν τον τρόπο πλαστική παραμόρφωση, που καθιστά το μέταλλο ακόμη πιο ενεργό.

Τα αποτελέσματα αυτής της διάβρωσης είναι αυλάκια ή ρωγμές με προσανατολισμό, ο οποίος καθορίζεται από τη ροή του υγρού και τις τοπικές συνθήκες αυτής. Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα, ότι η διάβρωση με απόξεση είναι τυπική μορφή διάβρωσης σε μεγάλες ταχύτητες μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και του υγρού και είναι ιδιαίτερα έντονη σε περιπτώσεις ροής δύο φάσεων ή πολυφασικές (για παράδειγμα ροή υγρού - αερίου ή υγρού με στερεά μόρια μέσα στη ροή). [42, 60, 64, 68]

9. Εργοδιάβρωση - Ρωγμάτωση από Διάβρωση υπό Μηχανική Καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking)

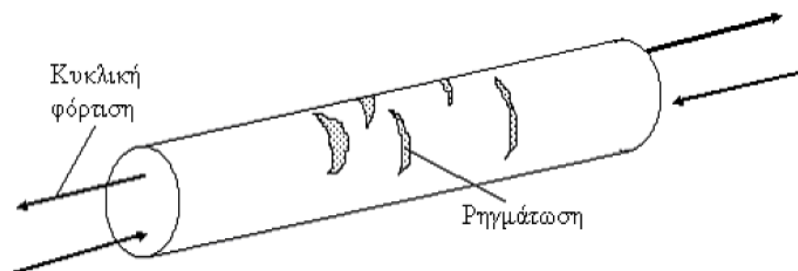
Η διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση προκύπτει από συνδυασμένη δράση χημικών ή ηλεκτροχημικών διαβρωτικών παραγόντων και μηχανικών τάσεων, που προϋπάρχουν στο υλικό ή επιβάλλονται εξωτερικά. Η έναρξη της διάβρωσης μπορεί να έχει αίτια είτε μηχανικά τα οποία στη συνέχεια προκαλούν την ηλεκτροχημική δράση είτε ηλεκτροχημικά που αρχικά επηρεάζουν τη μηχανική αντοχή του υλικού το οποίο στη συνέχεια διαβρώνεται υπό την επίδραση πρόσθετων μηχανικών τάσεων. Ασχέτως μηχανισμού εμφανίζονται τελικά στο υλικό ρηγματώσεις (cracks) που αναπτύσσονται καθέτως προς τη διεύθυνση των μηχανικών τάσεων (σχ. 2.5.6).



Σχήμα 2.5.6: Διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση. [67]

Ρηγματώσεις μπορούν να εμφανισθούν σε μεταλλικά υλικά από συνδυασμό εφελκυστικών τάσεων σε περιβάλλον με υδρόθειο και νερό. Οι ρηγματώσεις αυτές μπορεί να οδηγήσουν σε ψαθυρή θραύση του υλικού. Η μορφή αυτή διάβρωσης χαρακτηρίζεται ως διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση σε θειούχο περιβάλλον (sulfide stress cracking SSC).

Η διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση θεωρείται ιδιαίτερα επικίνδυνη, συχνά η ύπαρξή της δεν συνοδεύεται από εμφανή προϊόντα διάβρωσης. Ιδιαίτερη μορφή διάβρωσης υπό μηχανική καταπόνηση θεωρείται η διάβρωση κόπωσης (fatigue corrosion) όπου οι μηχανικές τάσεις επιβάλλονται κυκλικά (σχ. 2.5.7). [67, 75]



Σχήμα 2.5.7: Διάβρωση κόπωσης. [67]

Η χαμηλότερη τάση, κάτω από την οποία εμφανίζεται διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση (SCC) ονομάζεται τάση κατωφλίου και σε μερικά συστήματα μπορεί να είναι και μόλις το 10% της τάσης διαρροής. Η ύπαρξη της διάβρωσης από μόνη της δεν αποτελεί ικανή συνθήκη για να προκαλέσει (SCC).

Οι απαραίτητες συνθήκες για αυτού του είδους τη διάβρωση είναι:

- Κατάλληλο διαβρωτικό περιβάλλον.
- Τάσεις.
- Ευπαθές μέταλλο.
- Κατάλληλη θερμοκρασία και pH .

Συνήθως το μέταλλο ή το κράμα επιφανειακά φαίνονται να είναι ανεπηρέαστα από τη διάβρωση, όμως ρωγμές εισχωρούν στο εσωτερικό του σε εκείνα τα σημεία. Ανάλογα με το είδους του διαβρωτικού παράγοντα, η ρωγμάτωση μπορεί να είναι περικρυσταλλική (intergranular) ή ενδοκρυσταλλική (transgranular). [42, 60, 64, 68]

10. Ψαθυροποίηση από υδρογόνο (hydrogen embrittlement)

Το φαινόμενο της ψαθυροποίησης μεταλλικών υλικών οφείλεται στη διάχυση ατομικού υδρογόνου σε θέσεις παρεμβολής στο κρυσταλλικό πλέγμα, όπου και πολύ μικρές συγκεντρώσεις του είναι ικανές να οδηγήσουν σε σημαντική υποβάθμιση της ολκιμότητας του μετάλλου και να προκαλέσουν τη ρωγμάτωσή του. Πηγές ατομικού υδρογόνου είναι: τα διαλύματα χημικού καθαρισμού της επιφάνειας (pickling), τα διαλύματα ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης, ατμόσφαιρα υπέρθερμων ατμών, κ.α.

Η ψαθυροποίηση από υδρογόνο προσβάλλει ιδιαίτερα τους χάλυβες και το φαινόμενο είναι πιο έντονο όταν έχει προηγηθεί μηχανική κατεργασία του μετάλλου με εισαγωγή εσωτερικών τάσεων. Η πιθανότητα ψαθυροποίησης από υδρογόνο μειώνεται με θέρμανση του υλικού, καθώς το υδρογόνο απομακρύνεται διαμέσου της επιφάνειάς του. [69]

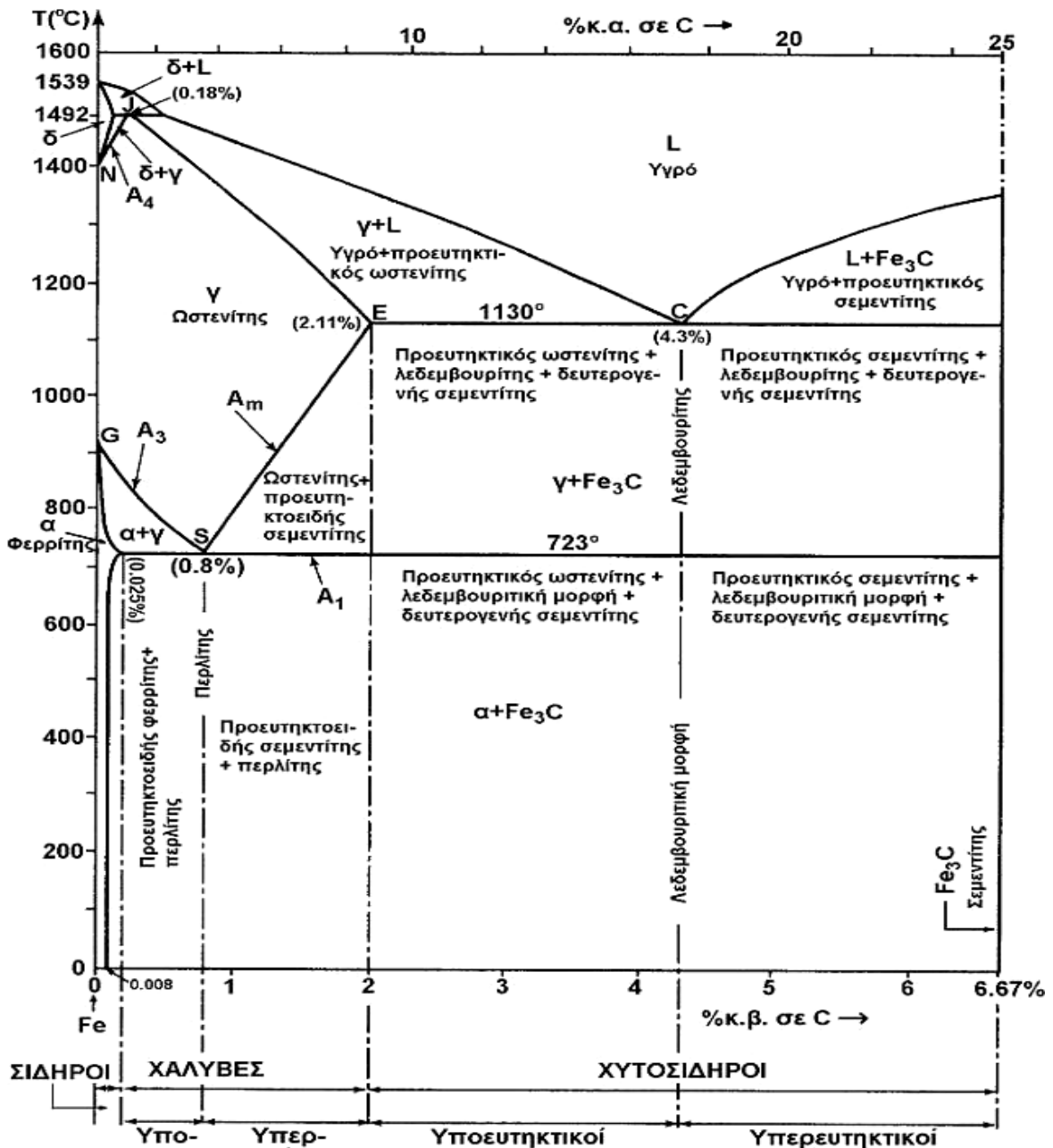
2.6 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΑΛΥΒΑ

2.6.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ο καθαρός σίδηρος παρουσιάζει δύο αλλοτροπικές μορφές, ανάλογα με την θερμοκρασία και την πίεση. Σε θερμοκρασίες κατώτερες των 910°C κρυσταλλώνεται στην χωροκεντρωμένη κυβική δομή (BCC) με πυκνότητα επιστοιβαξης ατόμων 68%. Αυτή η αλλοτροπική μορφή ονομάζεται σίδηρος-α. Σε θερμοκρασίες μεταξύ 910°C και 1390°C κρυσταλλώνεται σε εδροκεντρωμένη κυβική δομή (FCC) με μέγιστη πυκνότητα επιστοιβαξης ατόμων 74% και ονομάζεται σίδηρος-γ. Σε θερμοκρασίες άνω των 1390°C και μέχρι το σημείο τήξης του καθαρού σιδήρου στους 1535, ο σίδηρος επανέρχεται στην χωροκεντρωμένη κυβική δομή (BCC) και ονομάζεται σίδηρος-δ. Ο μετασχηματισμός από σίδηρο-α σε σίδηρο-γ στους 910°C συνοδεύεται από απότομη συστολή, ενώ ο μετασχηματισμός από σίδηρο-γ σε σίδηρο-δ που γίνεται στους 1390°C συνοδεύεται από απότομη διαστολή. [57]

Ο άνθρακας (C), είναι το φθηνότερο και αποτελεσματικότερο στοιχείο κραμάτωσης του σιδήρου προκειμένου να επιτύχουμε σκλήρυνσή του. Ο άνθρακας προστίθεται σε ποσοστά μέχρι 6.67% κ.β. περίπου και κατ' αυτόν τον τρόπο παράγονται οι χάλυβες που περιέχουν χαμηλό, μέσο και υψηλό ποσοστό σε άνθρακα και οι χυτοσίδηροι.

Ορίζονται τρεις περιοχές στο διάγραμμα (σχ. 2.6.1.1) ως προς το ποσοστό του άνθρακα (% κ.β. C). Ο Καθαρός σίδηρος του εμπορίου περιέχει λιγότερο από 0.008% κ.β. C και αποτελείται αποκλειστικά από τη φάση α (φερρίτης) στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα κράματα του σιδήρου με περιεκτικότητα σε άνθρακα μεταξύ 0.008% κ.β. 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 1.00% κ.β. Οι χυτοσίδηροι κατατάσσονται στην κατηγορία σιδηρούχων κραμάτων που περιέχουν από 2.00% έως 6.67% κ.β. C. Στο εμπόριο όμως οι χυτοσίδηροι σπάνια υπερβαίνουν το 4.5% κ.β. C. [68]



Σχήμα 2.6.1.1: Μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe - Fe₃C. [84]

Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες

Κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες καλούνται τα κράματα Fe-C, τα οποία εκτός από τις συνήθεις ακαθαρσίες (έως 0.04%P και 0.05%S), δεν περιέχουν άλλα στοιχεία κραμάτωσης εκτός από μικρά ποσοστά σε Mn (0.25-1%). Ανάλογα με το ποσοστό του περιεχόμενου άνθρακα οι κοινοί ανθρακούχοι χάλυβες διακρίνονται σε: □

- Υποευτηκτοειδείς, με ποσοστό άνθρακα μικρότερο από 0.80% κ.β. Όσοι περιέχουν άνθρακα σε ποσοστό από 0.10% έως 0.25% ονομάζονται μαλακοί χάλυβες, από 0.20% έως 0.50% χάλυβες μετρίου άνθρακα και, τέλος, για ποσοστά μεγαλύτερα από 0.50% ονομάζονται χάλυβες υψηλού άνθρακα. □

- Ευτηκτοειδείς, που περιέχουν άνθρακα σε ποσοστό 0.80% κ.β.
- Υπερευτηκτοειδείς, που περιέχουν άνθρακα σε ποσοστό 0.80-2.00%

Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα, η μηχανική αντοχή των χαλύβων αυξάνεται, ενώ η ολκιμότητά τους ελαττώνεται. Η υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας μετάβασης από την όλκιμη στην ψαθυρή συμπεριφορά και καθιστά το χάλυβα δύσκολα συγκολλησιμο. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος υπάρχουν χάλυβες με χαμηλό ποσοστό άνθρακα, που οφείλουν την αντοχή τους στην κραμάτωση.

Κραματωμένοι χάλυβες

Το ποσοστό του άνθρακα στους κραματωμένους χάλυβες δεν υπερβαίνει στην πράξη το 1% ενώ τα συνήθη στοιχεία προσθήκης είναι : Ni, Mn, Cr, Si και Mo (κύριες προσθήκες) και V, W, Cu, Ti, Al, B, Pb, Nb (δευτερεύουσες προσθήκες). Οι κραματωμένοι χάλυβες διακρίνονται σε:

- Ελαφρά κραματωμένους ή μικροκραματωμένους, όπου το ποσοστό των στοιχείων προσθήκης είναι μικρότερο του 2%.
- Μετρίως κραματωμένους, με ποσοστό στοιχείων προσθήκης από 2% έως 10%.
- Ισχυρά κραματωμένους, όπου το ποσοστό των στοιχείων προσθήκης είναι μεγαλύτερο του 10%.

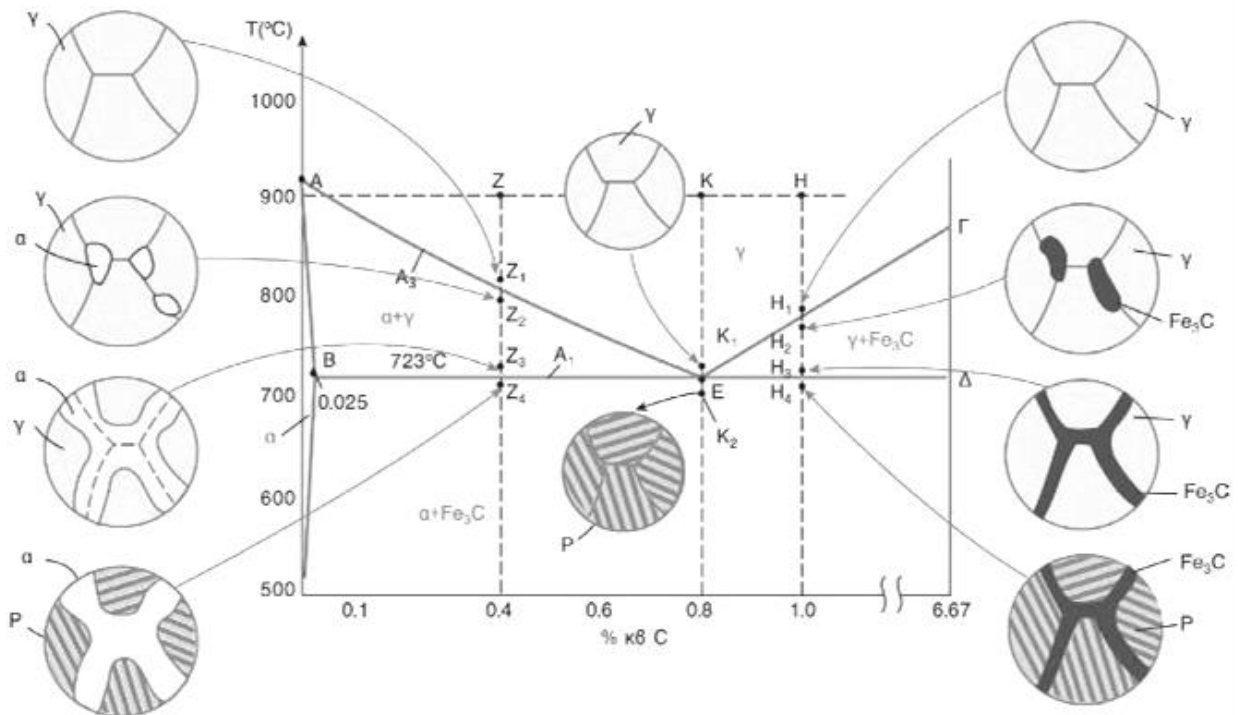
Γενικά οι κοινοί χάλυβες παρουσιάζουν μικρή αντοχή σε μηχανική φθορά, διάβρωση και ανεπαρκή δυσθραυστότητα, ιδιότητες που βελτιώνονται με προσθήκη στοιχείων. Ανάλογα με την προσθήκη στοιχείων μπορούμε να πάρουμε χάλυβες διαφόρων μικροδομών, όπως μαρτενσιτικούς χάλυβες οι οποίοι έχουν δομή μαρτενσίτη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος με κύρια χαρακτηριστικά την αυξημένη σκληρότητα και αντοχή και τη μειωμένη ολκιμότητα, ωστενιτικούς χάλυβες με μικροδομή ωστενίτη μετασταθούς κατάστασης, φερριτικούς χάλυβες, κλπ. [51, 54, 60, 68]

Κατεργασίες

Για την παραγωγή υλικού χωρίς περαιτέρω κατεργασία οι ράβδοι χάλυβα κόβονται και τοποθετούνται στην τράπεζα ψύξεως όπου και παραμένουν μέχρι η θερμοκρασία τους να φτάσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατά τη διεργασία αυτή πραγματοποιείται η μετατροπή της ωστενιτικής δομής στις φάσεις φερρίτη και περλίτη. Για την παραγωγή υλικού ψυχρής κατεργασίας, αφού οι ράβδοι αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος, ακολουθεί η εν ψυχρώ ολκή ή στρέψη των ράβδων.

Για την παραγωγή υλικού με τη μέθοδο Tempcore, μετά την εν θερμώ κατεργασία του υλικού οι ράβδοι εισέρχονται σε θάλαμο ψύξης, όπου ψύχονται με ψεκάσμο νερού. Λόγω της απότομης ψύξης δημιουργείται στην επιφάνεια του χάλυβα η σκληρή μαρτενσιτική δομή ενώ στο εσωτερικό του, λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας, διατηρείται ακόμη η ωστενιτική δομή. Στη συνέχεια οι ράβδοι

τοποθετούνται στην τράπεζα ψύξης, όπου λόγω της υψηλής θερμοκρασίας στο εσωτερικό τους πραγματοποιείται η ανόπτηση του μαρτενσίτη με παράλληλη μετατροπή της ωστενιτικής δομής σε φερριτο-περλιτική. [61]



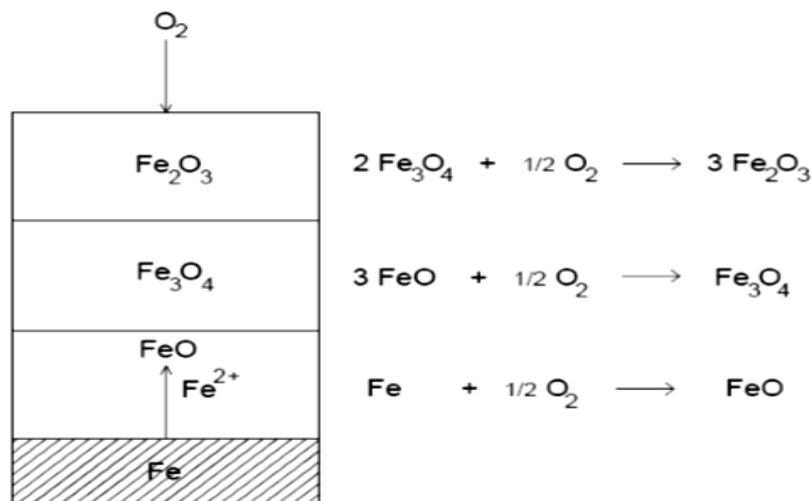
Σχήμα 2.6.2.3: Τμήμα του διαγράμματος φάσεων Fe-C με αντίστοιχες μικροδομές κατά την ψύξη ευθηκτοειδών, υποευθηκτοειδών και υπερευθηκτοειδών χαλύβων. [83]

2.6.2 ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Ο σίδηρος και ο χάλυβας που αποτελεί το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο μεταλλικό κράμα διαβρώνονται σε πολλές διαφορετικές συνθήκες. Η επιλογή για τη χρήση τους βασίζεται κυρίως σε ιδιότητες όπως η αντοχή, η ευκολία διαμόρφωσης, το κόστος και δευτερευόντως η αντοχή τους σε διάβρωση. Όλοι οι χάλυβες και οι χάλυβες χαμηλής κραμάτωσης διαβρώνονται σε συνθήκες υψηλής υγρασίας. Σε κάποιες περιπτώσεις η προσθήκη Cu σε ποσοστό περίπου 3% μπορεί να επιφέρει μείωση του ρυθμού διάβρωσης σε ποσοστό 25 ή και 50%. Στοιχεία όπως ο Cu, το Cr και το Ni έχει αποδειχτεί ότι βελτιώνουν την αντίσταση σε διάβρωση. Επίσης ο σχηματισμός συμπαγούς, στενά συνδεδεμένης σκουριάς, ως προϊόν της διάβρωσης, μειώνει το ρυθμό της διάβρωσης. Ο ρυθμός διάβρωσης είναι συνήθως υψηλότερος τον πρώτο χρόνο της έκθεσης στην ατμόσφαιρα σε σχέση με τα επόμενα χρόνια, ενώ αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της ρύπανσης και της υγρασίας. [4, 51, 54, 68]

Κατά τη διάβρωση του σιδήρου, πάνω στην επιφάνεια του σχηματίζεται πρώτα το οξείδιο με το χαμηλότερο ποσοστό σε οξυγόνο που είναι το οξείδιο του σιδήρου (FeO) ένα αντισιδηρομαγνητικό υλικό, ή αλλιώς Βουσίτης το οποίο κρυσταλλώνεται σε κυβικό ενδοκεντρωμένο κρυσταλλικό πλέγμα (FCC). Ακολουθεί το μεσαίο στρώμα

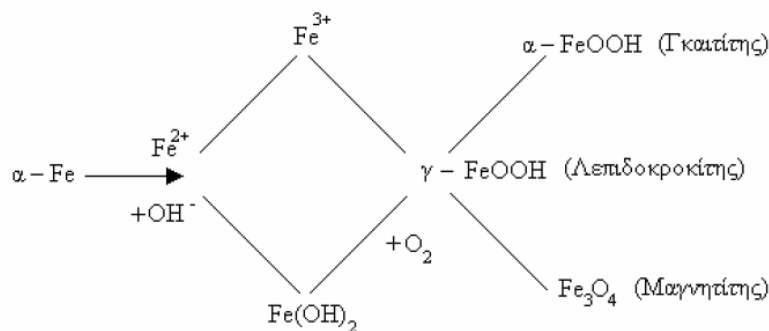
που είναι σιδηρημαγνητικό υλικό και ονομάζεται μαγνητίτης (Fe_3O_4), ο οποίος κρυσταλλώνεται σε κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα και είναι σταθερός από θερμοκρασίες περιβάλλοντος μέχρι το σημείο τήξης του σιδήρου. Τέλος, εξωτερικά σχηματίζεται αντίστοιχα το πλουσιότερο σε οξυγόνο οξείδιο που ονομάζεται αιματίτης (Fe_2O_3). Ο αιματίτης (Fe_2O_3), κρυσταλλώνεται σ' ένα ρομβοεδρικό σύστημα κρυσταλλικού πλέγματος και προκύπτει από το αποτέλεσμα της οξείδωσης του μαγνητίτη. Οι δομές των τριών αυτών οξειδίων (FeO , Fe_2O_3 και Fe_3O_4) παρουσιάζονται στο σχήμα 2.6.2.1.



Σχήμα 2.6.2.1: Δομή προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του σιδήρου.

Η ταχύτητα διάχυσης του σιδήρου δια μέσου των φάσεων που σχηματίζουν τη σκουριά είναι διαφορετική. Το στρώμα του οξειδίου του σιδήρου (FeO) ενεργεί με τη μικρότερη αντίσταση στη μεταφορά των ιόντων του σιδήρου, εξ' αιτίας των ατελειών που περιέχει το κρυσταλλικό πλέγμα. Αντιθέτως, στο στρώμα του Μαγνητίτη (Fe_3O_4), που η κρυσταλλική δομή του είναι τύπου σπινελίου, η διάχυση συναντά μεγαλύτερη αντίσταση. Συνεπώς, τα τρία αυτά οξείδια υπόκεινται σε μια συνεχή τροποποίηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο. Έχοντας υπ' όψη τη μεταφορά των ιόντων δια μέσου των τριών οξειδίων του σιδήρου (δηλαδή, η διάχυση των ιόντων Fe^{2+} στο FeO , των ιόντων του σιδήρου και του οξυγόνου στο Fe_3O_4 , και του οξυγόνου στο Fe_2O_3) μπορεί να προσεγγισθούν οι αντιδράσεις που διεξάγονται στις διεπιφάνειες, όπου συγκεντρώνονται οι δεδομένες στοιχειακές βαθμίδες. [43]

Στο σχήμα 2.6.2.2 δίνονται οι κύριες κρυσταλλικές μορφές των προϊόντων διάβρωσης του χάλυβα και του σιδήρου στην ατμόσφαιρα, δηλαδή της σκουριάς. Οι ίδιες ενώσεις ή συνδυασμοί τους βρίσκονται και σε άμορφη μορφή. Η αναλογία των μορφών αυτών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το περιβάλλον π.χ. στη περίπτωση των παρακτίων περιοχών έχει διαπιστωθεί μεγαλύτερη συμμετοχή του μαγνητίτη (γνωστή και ως μαύρη σκουριά). [67]



Σχήμα 2.6.2.2: Κύρια κρυσταλλικά συστατικά των προϊόντων διάβρωσης του σιδήρου (σκουριά). [67]

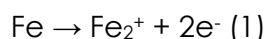
Σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να προκληθεί μικρογαλβανική διάβρωση χάλυβα. Η ενδοκρυσταλλική διάβρωση των κόκκων του περλίτη στο χάλυβα, οι οποίοι αποτελούνται από διαδοχικές στρώσεις φερρίτη και σεμεντίτη. Ο φερρίτης είναι δραστηρότερος και αποτελεί τη διαλυόμενη (διαβρωνόμενη) άνοδο, ενώ ο σεμεντίτης είναι παθητικότερος και αποτελεί την κάθοδο. [69]

2.6.3 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΑΛΥΒΔΙΝΩΝ ΕΝΙΣΧΥΣΕΩΝ ΤΟΥ ΠΑΡΘΕΝΩΝΑ ΕΝΤΟΣ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

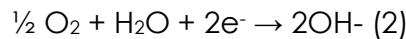
Στα προγράμματα αποκατάστασης του Παρθενώνα (1898 – 1930), ευθύνη των οποίων είχε ο Ν. Μπαλάνος εφαρμόστηκαν στο μνημείο δοκοί, συνδετήρες, και σύνδεσμοι από χάλυβα, όπου ενσωματώνονταν στα αρχαία μαρμάρινα μέλη, χωρίς καμία προστασία (π.χ. μολυβδοχόηση), και τα κενά ανάμεσα στους συνδέσμους και το μάρμαρο (εντορμίες) καλύπτονταν με τσιμέντο. [36]

Η πυκνή δομή του τσιμέντου αποτρέπει την επαφή του χάλυβα με δραστικά στοιχεία του περιβάλλοντος ενώ το αλκαλικό περιβάλλον του ($pH \geq 12.5$) λόγω παρουσίας ασβεστίου, κατά κύριο λόγο, και καλίου – νατρίου κατά δεύτερο, προσφέρει χημική προστασία από τη διάβρωση. Στο αλκαλικό αυτό περιβάλλον ο χάλυβας παθητικοποιείται λόγω της δημιουργίας ενός λεπτού προστατευτικού στρώματος οξειδίου. [26, 27]

Η διάβρωση του χάλυβα όταν αυτός βρίσκεται εντός των δομικών στοιχείων των κατασκευών από τσιμέντο είναι μια ηλεκτροχημική διεργασία, η οποία πολλές φορές συμβαίνει υπό την ταυτόχρονη επιβολή εφελκυστικών φορτίων. Η επιφάνεια του χάλυβα λειτουργεί ως ένα μείγμα ανόδων και καθόδων οι οποίες βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή μέσω του ίδιου του χάλυβα ενώ η υγρασία στους πόρους του τσιμέντου λειτουργεί ως ηλεκτρολύτης. Σε καλής ποιότητας τσιμέντο και απουσία χλωριόντων, όπου το pH βρίσκεται συνήθως στην περιοχή 12.5-13.5, η ανοδική αντίδραση οδηγεί σε δημιουργία κατιόντων σύμφωνα με την αντίδραση:



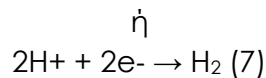
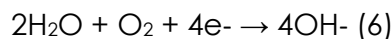
Η αντίδραση αυτή εξισορροπείται από την καθοδική αντίδραση του οξυγόνου η οποία παράγει ανιόντα υδροξυλίου σύμφωνα με την αντίδραση:



Ανάλογα με το pH του ηλεκτρολύτη στην διεπιφάνεια χάλυβα-τσιμέντου οι πιθανές ανοδικές αντιδράσεις που μπορεί να προκληθούν [28] πέραν από την (1) είναι:



Αντίστοιχα, οι πιθανές καθοδικές αντιδράσεις εξαρτώνται από τη διαθεσιμότητα οξυγόνου (O_2) και από το pH στην περιοχή της επιφάνειας του χάλυβα και είναι:



Τα προϊόντα των δύο αυτών αντιδράσεων (ανοδικής και καθοδικής) αλληλεπιδρούν και τελικά σχηματίζουν ένα προστατευτικό στρώμα γύρω από το χάλυβα το οποίο προστατεύει το υλικό από την περαιτέρω διάβρωση. Η χημική σύσταση του στρώματος αυτού έχει αναφερθεί να είναι Fe_3O_4 (μαγνητίτης) ή/και Fe_2O_3 (αιματίτης) [14, 21, 26, 27] ή $\gamma\text{-FeOOH}$. [18, 22, 38]

Σύμφωνα με άλλους ερευνητές, η παθητικοποίηση του χάλυβα εντός του τσιμέντου οφείλεται σε ένα παθητικό στρώμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$, το οποίο προσκολλάται στην επιφάνεια του χάλυβα και παρεμποδίζει την καθοδική αντίδραση. [13, 23] Η επικρατέστερη εξήγηση για την παθητικοποίηση του χάλυβα είναι ο συνδυασμός ενός στρώματος οξειδίου ή υδροξειδίου του σιδήρου στην επιφάνεια του χάλυβα με ένα περιβάλλον στρώμα μεγάλης περιεκτικότητας σε $\text{Ca}(\text{OH})_2$. [15, 20]

Το στρώμα αυτό προστατεύει το χάλυβα από την επαφή του με δραστικά ιόντα (π.χ. χλωριόντα) και αποτρέπει την μείωση του pH λόγω υδρόλυσης των προϊόντων της διάβρωσης. [23] Η έναρξη της διάβρωσης του παρατηρείται όταν το προστατευτικό αυτό στρώμα χάσει τη συνοχή ή την παθητικότητά του. Αυτό συμβαίνει όταν το pH του τσιμέντου που περιβάλλει το χάλυβα μειωθεί κάτω από 11. [5, 24]

Σημαντική επιτάχυνση στο ρυθμό αποσύνθεσης του προστατευτικού αυτού στρώματος λόγω διάβρωσης παρατηρείται για τιμές $\text{pH} < 9$. Η μείωση του pH του τσιμέντου μπορεί να προκληθεί είτε λόγω ενανθράκωσης του (δηλ. της χημικής αντίδραση του τσιμέντου με CO_2) είτε λόγω της εισροής νερού από ρωγμές στην επιφάνεια του. [1, 6, 9] Έρευνες έχουν δείξει ότι η ενανθράκωση του τσιμέντου ξεκινά

από την επιφάνεια του και προχωρεί προς το εσωτερικό του με ρυθμό περίπου 1mm ανά έτος (σε παράκτιες περιοχές). [11]

Αυτό σημαίνει ότι ακόμη και στην ιδανική περίπτωση όπου έχει τηρηθεί η προβλεπόμενη από τους κανονισμούς επικάλυψη των 20mm σε μια κατασκευή, της οποίας το τσιμέντο δεν παρουσιάζει καμία ατέλεια (ρωγμή) είτε κατά την κατασκευή είτε κατά τη διάρκεια ζωής της λόγω σεισμικών δονήσεων ή διαφορικών καθιζήσεων, μετά από περίπου 20 χρόνια αναμένεται η έναρξη της διάβρωσης του σιδηροπλισμού της. Λόγω ενανθράκωσης του τσιμέντου παρατηρείται συνήθως ομοιόμορφη διάβρωση του σιδηροπλισμού. [32]

Έναρξη της διάβρωσης παρατηρείται επίσης όταν η συγκέντρωση χλωριόντων στην διεπιφάνεια χάλυβα-τσιμέντου ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή. [3, 16, 35] Ο προσδιορισμός της κρίσιμης αυτής τιμής είναι αντικείμενο συνεχιζόμενης έρευνας η οποία έχει δείξει ότι η τιμή αυτή εξαρτάται από μεγάλο αριθμό παραγόντων όπως [20]:

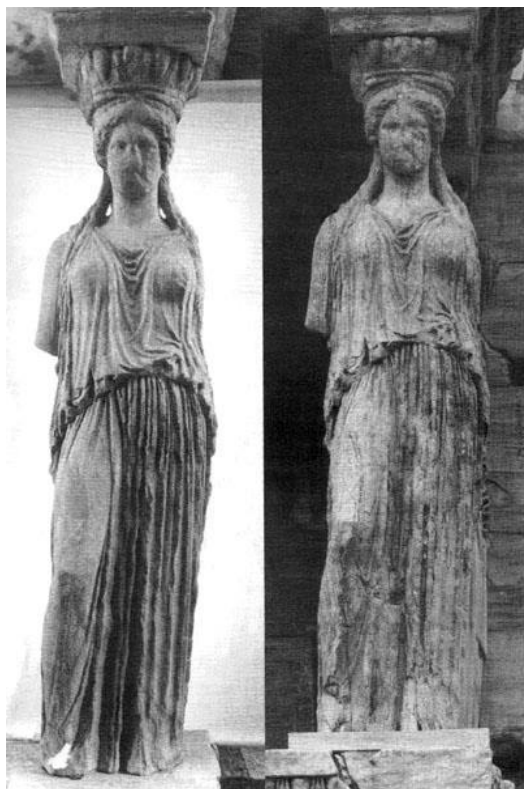
- η χημική σύσταση και το pH στην διεπιφάνεια χάλυβα-τσιμέντου,
- ο λόγος νερού προς τσιμέντο,
- η χημική σύσταση του τσιμέντου,
- η δομή και πυκνότητα των πόρων στο τσιμέντο
- ο χρόνος και η θερμοκρασία ξήρανσης του τσιμέντου.

Τυπικό χαρακτηριστικό της διάβρωσης χαλύβων οπλισμού υπό την επίδραση χλωριόντων είναι η πρόκληση τοπικής διάβρωσης ή διάβρωσης με βελονισμούς (localized or pitting corrosion). [32] Η μορφή αυτή διάβρωσης είναι δύσκολα ανιχνεύσιμη και η εκτίμηση του βαθμού τοπικής διάβρωσης μπορεί να γίνει μόνο με στατιστικά μοντέλα βασισμένα σε πειραματικές μετρήσεις. [28] Η διάβρωση του σιδηροπλισμού προκαλεί μείωση της φέρουσας διατομής του υλικού με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου του λόγω της δημιουργίας οξειδίων. Η παραγωγή των οξειδίων, λόγω του όγκου τους ο οποίος είναι μέχρι και 5 φορές μεγαλύτερος από τον όγκο του χάλυβα, προκαλεί εσωτερικές τάσεις στο τσιμέντο οι οποίες δημιουργούν αρχικά μικρορηγματώσεις και τελικά οδηγούν στην εκτίναξη του τσιμέντου επικάλυψης με αποτέλεσμα ο χάλυβας να μένει εκτεθειμένος στο περιβάλλον. [61]

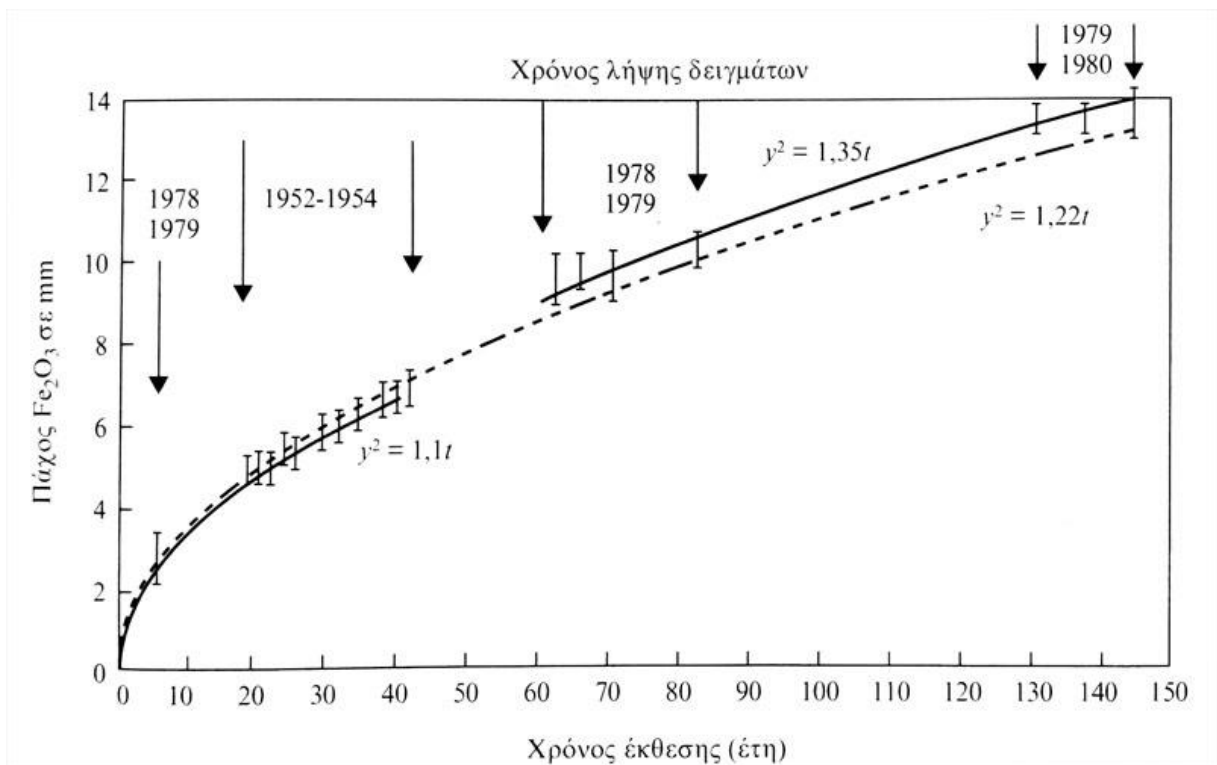
2.6.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΙΣΧΥΣΕΩΝ ΣΤΑ ΜΑΡΜΑΡΙΝΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΟΥ ΠΑΡΘΕΝΩΝΑ

Στην Ελλάδα, και κυρίως στην Αθήνα, η έντονη εκβιομηχάνιση, και επομένως η έντονη φθορά των υλικών, ανάγεται μεταξύ των ετών 1955-1965, γιατί καθυστέρησε εξαιτίας του εμφυλίου πολέμου. Αυτό αποδείχτηκε με τρεις τρόπους:

1. Με σύγκριση φωτογραφιών της ίδιας Καρυάτιδας, [30] που λήφθηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες φωτισμού και λήψης, σε διαφορετικές χρονικές στιγμές μεταξύ των ετών 1940-1975 (πρόκειται για φωτογραφίες του Γερμανικού Αρχαιολογικού Ινστιτούτου). Στη φωτογραφία 2.6.4.1 όπου φαίνεται η ίδια Καρυάτιδα το 1955 και το 1965, παρατηρείται απότομη αύξηση της φθοράς. [62]
2. Με σύγκριση αντιγράφων αγαλμάτων, [30] που κατασκευάστηκαν σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, μεταξύ των ετών 1870-1980
3. Με σύγκριση της διάβρωσης χαλύβδινων συνδέσμων οπλισμένου σκυροδέματος από κατεδαφισμένα κτίρια, που συλλέχθηκαν μεταξύ των ετών 1952-1954 και είχαν τοποθετηθεί μεταξύ των ετών 1914 και 1937, και συνδέσμων, που τοποθετήθηκαν κατά την αναστήλωση μνημείων της Ακρόπολης από τους Πιπτάκη (1837-1843) και Μπαλάνο (1902-1937) και συλλέχθηκαν με την ευκαιρία της αποξήλωσης του Ερεχθείου (1979), τα έτη 1979-1980 (Σχ. 2.6.4.1) παρατηρείται η απώλεια βάρους του χάλυβα εκφρασμένη σε πάχος στρώματος οξειδίου του σιδήρου καθώς οι αρχικές διαστάσεις τους ήταν γνωστές. [62]

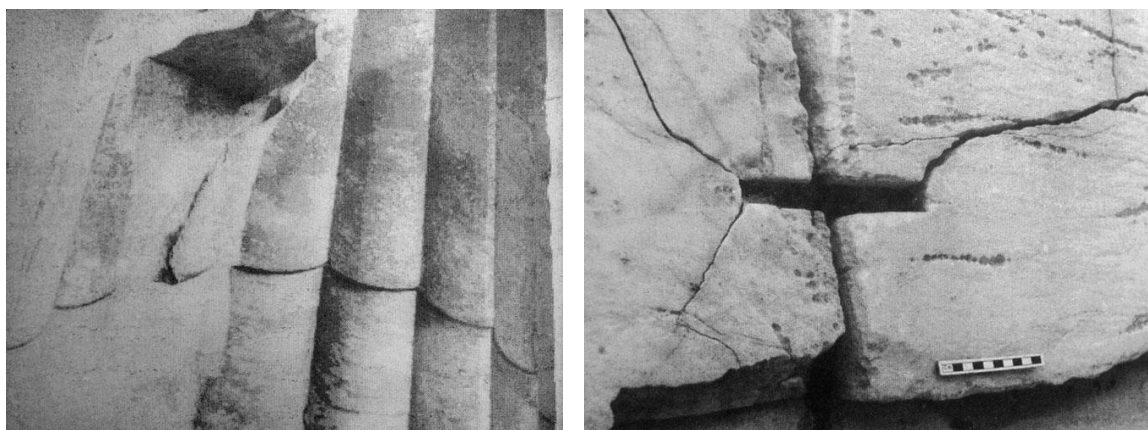


Εικόνα 2.6.4.1: Η ίδια Καρυάτιδα το 1955 (αριστερά) και το 1965 (δεξιά). [62]



Σχήμα 2.6.4.1: Απώλεια βάρους οπλισμού σκυροδέματος, εκφρασμένου σε πάχος τριοξειδίου του σιδήρου, ως προς το χρόνο έκθεσης. [62]

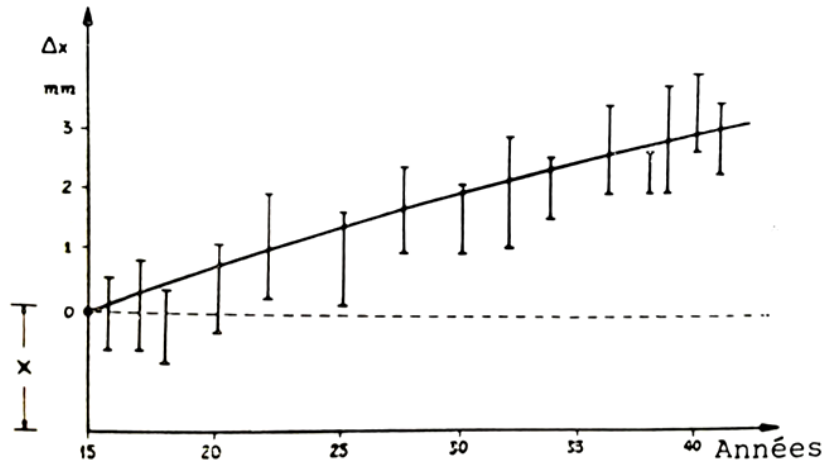
Οι μηχανικές τάσεις που ασκούνται στα μάρμαρα των μνημείων της ακρόπολης από τη διόγκωση των χαλύβδινων ενισχύσεων λόγω διάβρωσής τους, υπολογίστηκε ότι είναι εφικτό να προκαλέσουν θραύση του μαρμάρου 60 χρόνια μετά την τοποθέτησή τους, δηλαδή το 1974. Όμως λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των ατμοσφαιρικών ρύπων όπως CO , CO_2 , SO_2 και SO_3 , καθώς και τα σφάλματα των μετρήσεων, η διάβρωση επιταχύνθηκε και άρχισαν να εμφανίζονται ρωγμές το 1970, δηλαδή τέσσερα χρόνια νωρίτερα από το αναμενόμενο. [19, 33, 62, 63]



(α)

(β)

Εικόνα 2.6.4.2: (α) Αποκόλληση τεμαχίου μαρμάρου λόγω διάβρωσης του συνδέσμου διπλού του, που χρησιμοποιήθηκε για τη στερέωση ενός ρηγματωμένου σφονδύλου του Παρθενώνα, (β) ρηγμάτωση μαρμάρου εξαιτίας διάβρωσης συνδέσμου. [62]



Σχήμα 2.6.4.2: Παραβολική αύξηση, λόγω διάβρωσης, του πάχους των οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια του οπλισμού σκυροδέματος. [63]

Επίσης σε ένα θαλάσσιο κλίμα, όπως αυτό της Αθήνας, η παρουσία χλωριόντων εντείνει τη διάβρωση υπό μηχανική τάση (stress corrosion cracking) σε ανοξειδωτο χάλυβα. Συνεπώς η Επιτροπή Συντηρήσεως Μνημείων Ακροπόλεως αποφάσισε να χρησιμοποιηθεί κράμα τιτανίου με 4% Mn και 4% Al, το οποίο είναι πιο ανθεκτικό σε κάθε είδους διάβρωση για την αντικατάσταση των μεταλλικών συνδέσμων. [63]

2.7 ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Τα επικαλυπτικά συστήματα που χρησιμοποιούνταν μέχρι τα τέλη του 19^{ου} αιώνα ήταν φυσικά προϊόντα, όπως φυτικές γόμες και ρητίνες, άμυλο, κόλλες πρωτεϊνικής φύσεως, λίπη, φυσικά ή συνθετικά κεριά, είτε μόνα τους είτε αναμεμιγμένα με άλλα υλικά. Οι φυσικές ρητίνες όμως χάνουν γρήγορα τις αρχικές τους ιδιότητες, οξειδώνονται και κιτρινίζουν. Στις αρχές του 19^{ου} αιώνα προτάθηκε η χρησιμοποίηση του dammar ως βερνίκι πινάκων ζωγραφικής και στα τέλη του 19^{ου} αιώνα χρησιμοποιήθηκαν η παραφίνη και το φυσικό ελαστικό. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου αναπτύχθηκε το πρώτο τροποποιημένο φυσικό πολυμερές, η νιτρική κυτταρίνη, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη συντήρηση των αντικειμένων. Το 1920 χρησιμοποιήθηκαν και άλλα παράγωγα της κυτταρίνης καθώς και πυριτικές ενώσεις. Σήμερα έχουν παραχθεί και χρησιμοποιούνται, κυρίως, συνθετικά πολυμερή. [44]

Οι συνήθεις σύγχρονες επικαλύψεις, είναι μίγματα που αποτελούνται κυρίως από τρία συστατικά:

1. Συνδετικό μέσο (binder), το μη πτητικό μέρος του επικαλυπτικού, που σχηματίζει τον υμένα και συνδέει τα πιγμέντα.
2. Πιγμέντο (pigment), προστίθενται στο συνδετικό μέρος για πρόσδοση καλυπτικότητας ή και βελτίωση των αντιδιαβρωτικών (αναστολείς διάβρωσης), μηχανικών ή άλλων ιδιοτήτων.
3. Διαλύτης (solvent), πτητικό υλικό που περιέχεται σε ένα επικαλυπτικό και διαλύει το συνδετικό μέσο. Ο διαλύτης μετά τον σχηματισμό του υμένα πρέπει να έχει απομακρυνθεί πλήρως με εξάτμιση.

Η εφαρμογή επιφανειακών επιστρωμάτων είναι η πιο κοινή μέθοδος προστασίας από τη διάβρωση. Οι οργανικές επικαλύψεις δρουν ως φυσικά εμπόδια μεταξύ του μετάλλου και του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Επίσης μπορεί να δρουν και ως "δεξαμενές" αναστολέων διάβρωσης. [46]

Η προστατευτική δράση των διαφόρων τύπων επιστρωμάτων προέρχεται είτε από τον προκαλούμενο διαχωρισμό του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον και την αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης, είτε από την μεταβολή της ανοδικής ή/και καθοδικής πόλωσης. [49]

2.7.1 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΩΝ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ

Η καταλληλότητα ενός πολυμερικού υλικού προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σε αντικείμενο πολιτιστικής κληρονομιάς, καθορίζεται από τη φύση του αντικειμένου για το οποίο προορίζεται καθώς και ορισμένες απαιτήσεις τις οποίες πρέπει να καλύπτει:

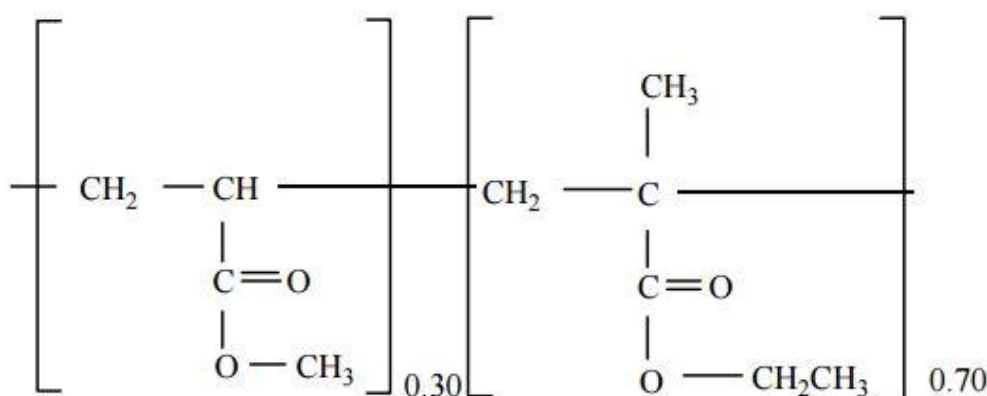
- Κατά την εφαρμογή του δεν πρέπει να μεταβάλλει τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του αντικειμένου.
- Για να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό ως επικαλυπτικό πρέπει να μπορεί να βρεθεί σε υγρή κατάσταση, διάλυμα ή τήγμα. Συνήθως χρησιμοποιείται διάλυμα του πολυμερούς σε ένα πτητικό και χημικά αδρανή για το αντικείμενο διαλύτη. Ορισμένα πολυμερή εφαρμόζονται με τη μορφή γαλακτώματος ή αιωρήματος συνήθως σε νερό και άλλα υλικά ως υγρά προ-πολυμερή, τα οποία με περαιτέρω χημική αντίδραση σχηματίζουν το πολυμερές. Κατά τη μετάβαση από την υγρή στη στερεή κατάσταση λαμβάνει χώρα συστολή του υλικού. Αυτή πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη για να μην προκαλέσει φυσική βλάβη στο αντικείμενο.
- Αντιστρεψιμότητα. Πρέπει το επικαλυπτικό να μπορεί να απομακρυνθεί πλήρως από το αντικείμενο οποιαδήποτε στιγμή χρειαστεί στο μέλλον, χωρίς να καταστραφεί το αντικείμενο (αντιστρέψιμη διαδικασία). Η απομάκρυνση ενός πολυμερικού υλικού συνήθως γίνεται με τη χρησιμοποίηση διαλυτών οι οποίοι διαλύουν ή διογκώνουν το πολυμερές. Οι διαλύτες διαλύουν τα γραμμικά πολυμερή και διογκώνουν τα διασταυρωμένα τα οποία είναι αδιάλυτα σε όλους τους διαλύτες. Σε ορισμένες περιπτώσεις η απομάκρυνση είναι πλήρης π.χ. στην περίπτωση λάκκας επιστρωμένης σε μεταλλική επιφάνεια. Όταν το πολυμερές εφαρμόζεται σε ένα πορώδες υλικό ή σε υλικό με το οποίο αντιδρά, τότε μπορεί να είναι δυνατή η απομάκρυνση μικρής μόνο ποσότητας του.
- Σταθερότητα. Τα πολυμερικά φιλμ παρουσιάζουν με το χρόνο πολλές αλλοιώσεις όπως π.χ. κιτρίνισμα, ευθραυστότητα, αδιαλυτότητα, συστολή ή διαστολή, ρευστότητα, ρηγματώσεις και απορρόφηση σκόνης. Από αυτές το κιτρίνισμα, η ευθραυστότητα και αδιαλυτότητα οφείλονται σε χημικές αντιδράσεις διάσπασης ή διασταύρωσης (cross-linking) των μακρομοριακών αλυσίδων του πολυμερούς και προκαλούνται από το φως (υπεριώδη ακτινοβολία) και τη θέρμανση, με οξειδοαναγωγικό μηχανισμό ελευθέρων ριζών οξυγόνου. Όλες οι άλλες αλλοιώσεις οφείλονται στη μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων του πολυμερούς (μέτρο ελαστικότητας, δείκτης διάθλασης, ειδικό βάρος, αντοχή στην κρούση κ.α.). Οι ιδιότητες αυτές μεταβάλλονται σημαντικά όταν το πολυμερές βρεθεί σε θερμοκρασία υψηλότερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass-transition temperature, T_g). Τη χαρακτηριστική αυτή θερμοκρασία παρουσιάζουν μόνο τα πολυμερή, ως μακρομοριακές ενώσεις, και όταν βρίσκονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη T_g συμπεριφέρονται σαν σκληρά στερεά, ενώ σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τη T_g σαν ελαστομερή. Τα πολυμερή που εφαρμόζονται στη συντήρηση των αντικειμένων έχουν T_g κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έτσι μπορούν να παρακολουθήσουν τις κινήσεις του αντικειμένου χωρίς να

ρηγματωθούν. Εάν χρησιμοποιηθεί πολυμερές με $T_g < T_{\text{περιβ}}$, τότε μπορεί να συμπεριφερθεί σαν ρευστό, ιδιαίτερα όταν βρεθεί υπό την επίδραση τάσης και επίσης θα απορροφά σκόνη. [25, 39]

2.7.2 ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΑ ΣΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ

Σήμερα ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα ακρυλικά πολυμερή στη συντήρηση έργων πολιτιστικής κληρονομιάς είναι το Acryloid B-72 (ή Paraloid B-72 στην Ευρώπη) της Rohm and Haas (Σχ. 2.7.2.1). [31]

Είναι το συμπολυμερές του ακρυλικού μεθυλεστέρα και του μεθακρυλικού αιθυλεστέρα 30/70(w/w), το οποίο χρησιμοποιείται από πολλούς συντηρητές σε αντικατάσταση του PVA. Έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g 40°C και δημιουργεί ένα μαλακό διαφανές φιλμ, με λιγότερη γυαλάδα από το PVA που δεν κιτρινίζει ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Έχει εξαιρετική αντοχή σε νερό, αλκοόλες, αλκάλια, οξέα, φυτικά έλαια και γράσο καθώς και εξαιρετική ευκαμψία. Είναι συμβατό και με άλλα στερεωτικά όπως PVA και νιτρική κυτταρίνη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με αυτά για την παραγωγή σταθερών, επιχρισμάτων με μια μεγάλη ποικιλία χαρακτηριστικών. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το Paraloid B-72 μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως συγκολλητικό. [44, 48, 88]



Σχήμα 2.7.2.1: Ακρυλικό πολυμερές Paraloid B-72

Ένα ακόμα ακρυλικό πολυμερές που χρησιμοποιείται είναι το Paraloid B67, πολυμεθακρυλικός ισοβουτυλεστέρας PiBMA, με θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g 50°C. Οι ιδιότητές του είναι παρόμοιες με αυτές του Paraloid B72 αλλά έχει αυξημένη σκληρότητα και είναι το πιο υδρόφοβο επικαλυπτικό Paraloid, παρέχοντας εξαιρετική προστασία από το νερό. Είναι διαλυτό στους λιγότερο πολικούς διαλύτες και συμβατό με αρκετά έλαια και βερνίκια. [87]

Επίσης, χρησιμοποιείται και το Paraloid B44, το οποίο είναι πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας και έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g 60°C. Είναι σκληρότερο από το Paraloid B67 και συνδυάζεται συχνά με άλλες ρητίνες Paraloid ως

ρυθμιστής των ιδιοτήτων του διαλύματος για ιδιαίτερες εφαρμογές. Παρέχει έναν εξαιρετικό συνδυασμό σκληρότητας, ελαστικότητας και προσκόλλησης σε διάφορα υποστρώματα. [86]

Υπάρχουν πολλά άλλα επικαλυπτικά που εφαρμόζονται στη συντήρηση έργων πολιτιστικής κληρονομιάς αναλόγως το υπό προστασία υλικό και τις περιβαλλοντικές συνθήκες έκθεσής του. Το τελευταίο που θα αναφερθεί εδώ καθώς έγινε και εφαρμογή του στο πειραματικό μέρος είναι το Incralac 600. Το Incralac 600 είναι ένα προστατευτικό βερνίκι για μεταλλικά αντικείμενα και κυρίως για τον χαλκό και τα κράματά του.

Η σύστασή του έχει προταθεί από το Διεθνές Ινστιτούτο Έρευνας για τον Χαλκό (INCRA: International Copper Research Association) και περιλαμβάνει εκτός από την ακρυλική του βάση (methyl methacrylate copolymer), αναστολείς διάβρωσης και απορροφητές υπεριώδους ακτινοβολίας οι οποίοι προλαμβάνουν την αποικοδόμηση του φιλμ στην έκθεσή του σε ηλιακό φως.

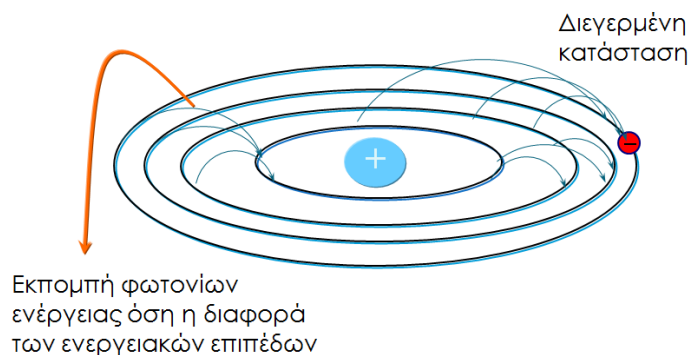
Αραιώνεται με τολουόλιο και σχηματίζει διαυγές, πολύ γυαλιστερό φιλμ με μεγάλη ελαστικότητα και ανθεκτικότητα στο κρακελάρισμα και την απολέπιση. [89]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

3.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

3.1.1 ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΟΠΤΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ (OES)

Η τεχνική που χρησιμοποιείται κατά κανόνα για τη χημική ανάλυση σε μελέτες μεταλλικών υλικών είναι η φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής (optical emission spectroscopy), λόγω της ταχύτητας και της αξιοπιστίας της. Η μέθοδος βασίζεται στην εκπομπή ακτινοβολίας από διεγερμένα άτομα ή ιόντα και στην αποτύπωση αυτής της ακτινοβολίας με την μορφή φασματικών γραμμών. Τα άτομα των στοιχείων του εξεταζόμενου υλικού διεγείρονται, συνήθως με τη δημιουργία πλάσματος, και στη φάση της αποδιέγερσής τους εκπέμπουν μια σειρά χαρακτηριστικών για κάθε στοιχείο ακτινοβολιών (σχ. 3.1.1.1).



Σχήμα 3.1.1.1: Εκπομπή ακτινοβολίας.

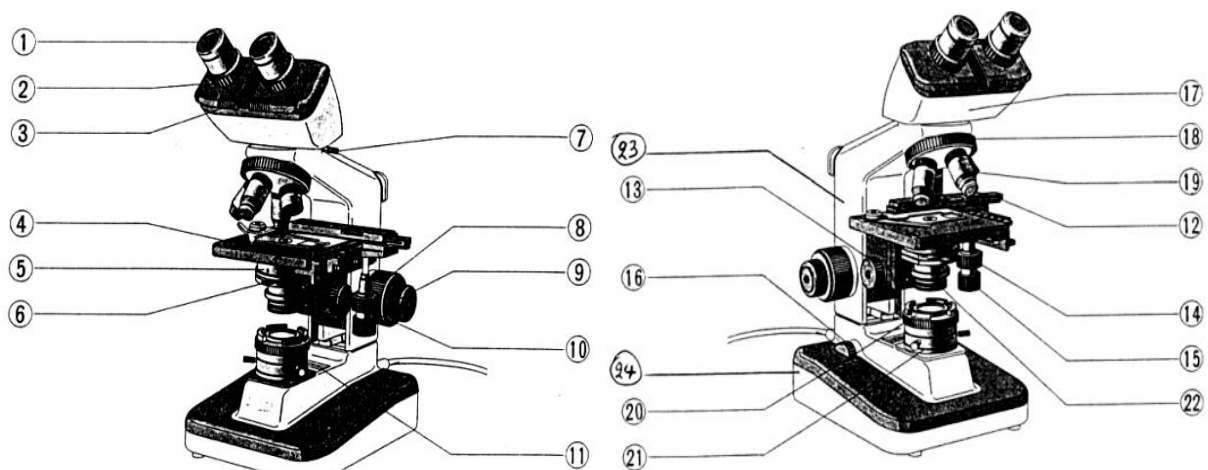
Η παρουσία του είδους των στοιχείων (ποιοτική ανάλυση) ταυτοποιείται με την ανίχνευση των κύριων φασματικών γραμμών, ενώ η περιεκτικότητα των στοιχείων στο δείγμα (ποσοτική ανάλυση) προσδιορίζεται μετά από κατάλληλη μέτρηση της έντασής τους με τη χρήση προτυποποιημένων δειγμάτων του αντίστοιχου στοιχείου. [69, 77]

3.1.2 ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ (ΟΜ)

Το οπτικό μικροσκόπιο (optical microscope) αποτελεί, εδώ και δεκαετίες, ένα πολύ σημαντικό όργανο για παρατήρηση και ερμηνεία της μικροδομής των υλικών, που αποτελεί και το βασικό αντικείμενο της μεταλλογραφίας. Η μεγεθυμένη εικόνα της μικροδομής λαμβάνεται με ανάκλαση δέσμης ακτινοβολίας στην περιοχή του ορατού. Η διακριτική ικανότητα των μικροσκοπίων αυτών είναι σχετικά περιορισμένη, επιτρέποντας την παρατήρηση σε κλίμακα ομάδας κόκκων ενός μεταλλικού υλικού.

Εκτός από τα παραπάνω, το οπτικό μικροσκόπιο είναι εφοδιασμένο με κατάλληλη διάταξη που να επιτρέπει τη στερέωση κάμερας. Το μικροσκόπιο διαθέτει δύο τύπους μεγεθυντικών φακών: τους αντικειμενικούς και τους προσοφθάλμιους. Οι πρώτοι είναι οι πιο σημαντικοί, γιατί συγκεντρώνουν το ανακλώμενο από το δοκίμιο φως και συνθέτουν την εικόνα. Συνήθως τοποθετούνται σε μία περιστρεφόμενη βάση, η οποία δέχεται μερικούς φακούς με διαφορετική μεγέθυνση ο καθένας. Οι

προσοφθάλμιοι φακοί έχουν σταθερή μεγέθυνση. Βρίσκονται στο σημείο από το οποίο παρατηρεί ο χρήστης του μικροσκοπίου και μεγεθύνουν την παραγόμενη από τον αντικειμενικό φακό εικόνα, δίνοντας το τελικό αποτέλεσμα. Η συνολική μεγέθυνση της παρατηρούμενης εικόνας είναι το γινόμενο της μεγέθυνσης των δύο αυτών φακών. Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται τα σημαντικότερα τμήματα του μικροσκοπίου. Πολλά από αυτά μπορούν να αντικατασταθούν ή να συμπληρωθούν με διαφορετικά εξαρτήματα. Η ποικιλία των αλλαγών και των συνδυασμών του βασικού ή προαιρετικού εξοπλισμού είναι δυνατή ανάλογα με τις απαιτήσεις του ερευνητή. [41, 69]



Εικόνα 3.1.2.1: Οπτικό μικροσκόπιο.

1. Προσοφθάλμιοι φακοί.
2. Δακτύλιος ρύθμισης προσοφθάλμιων φακών.
3. Βιδωτός σφιγκτήρας προσοφθάλμιων φακών.
4. Τράπεζα.
5. Πυκνωτής.
6. Μοχλός ανοίγματος του διαφράγματος του πυκνωτή.
7. Βιδωτός σφιγκτήρας του σωλήνα προσοφθάλμιων φακών.
8. Μακρομετρικός κοχλίας εστίασης.
9. Μικρομετρικός κοχλίας εστίασης.
10. Βιδωτός σφιγκτήρας πυκνωτή.
11. Σχισμές για αερισμό.
12. Μηχανική τράπεζα.

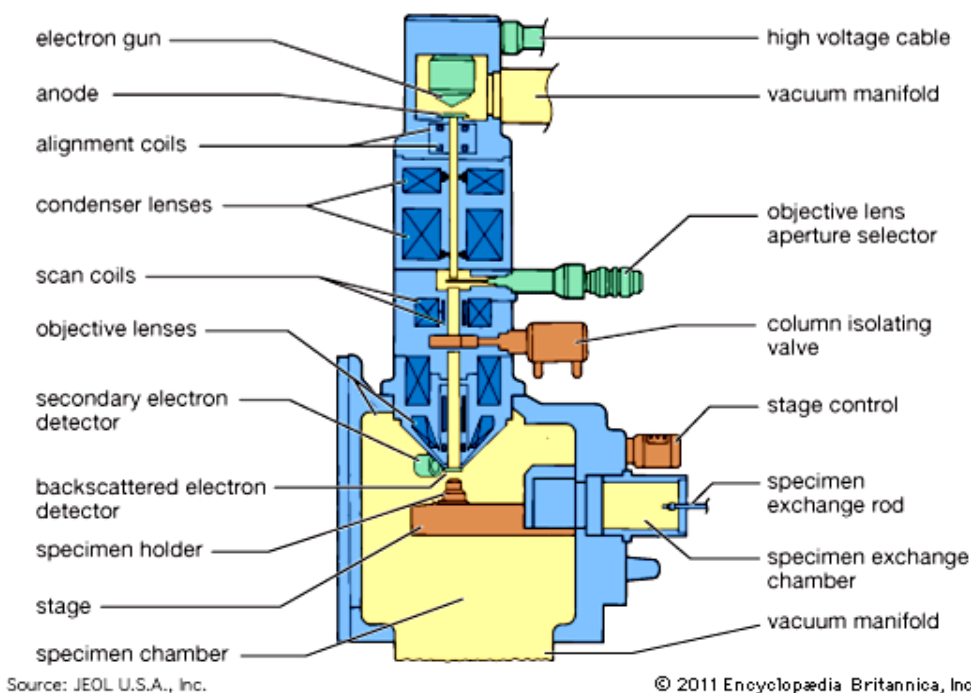
13. Κοχλίας εστίασης πυκνωτή.
14. Κοχλίας μετακίνησης της μηχανικής τράπεζας.
15. Κοχλίας μετακίνησης της μηχανικής τράπεζας.
16. Διακόπτης ρεύματος ή διακόπτης μαζί με τον ροοστάτη.
17. Διοφθάλμιος σωλήνας προσοφθάλμιων φακών.
18. Στρεπτή πλάκα αντικειμενικών φακών.
19. Αντικειμενικός φακός.
20. Θήκη φίλτρου φωτός.
21. Μονάδα φακών πεδίου.
22. Φίλτρο φωτός.
23. Βραχίονας.
24. Βάση.

3.1.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electron microscope) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών σε πολύ μεγαλύτερη μεγέθυνση και μεγαλύτερο βάθος πεδίου από ένα οπτικό μικροσκόπιο, καθώς σαρώνει μια ορθογώνια περιοχή της εξεταζόμενης επιφάνειας με δέσμη ηλεκτρονίων πολύ μικρής διαμέτρου. Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης δίνει τις εξής πληροφορίες:

- Μορφολογία και τοπογραφικό ανάγλυφο μέσω εικόνας δευτερογενών ηλεκτρονίων.
- Παρατήρηση διακριτών συμμετεχουσών φάσεων και ανάπτυξη μικροδομής, μέσω συμβολής της ανοιχτόχρωμης/σκουρόχρωμης αντίθεσης πεδίου σε εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.

Από τα παραπάνω μπορεί να εξαχθεί συνολική άποψη σχετικά με την ομοιογένεια κατανομής των φάσεων, το κλάσμα όγκου συμμετοχής τους και το μέσο μέγεθος ανάπτυξης των κόκκων. Η ανοιχτόχρωμη αντίθεση πεδίου συνδέεται με ύπαρξη στοιχείων μεγαλύτερου μέσου ατομικού αριθμού.



Σχήμα 3.1.3.1: Τα κύρια μέρη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. [72]

Τα κύρια μέρη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι:

- η στήλη (ή κολόνα) του μικροσκοπίου (electron column)
- ο θάλαμος του δοκιμίου (specimen chamber)
- το σύστημα δημιουργίας κενού (vacuum pumping system)
- το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου (electronic control)
- το σύστημα εικόνας (imaging system)

Σύστημα άντλησης-σύστημα κενού

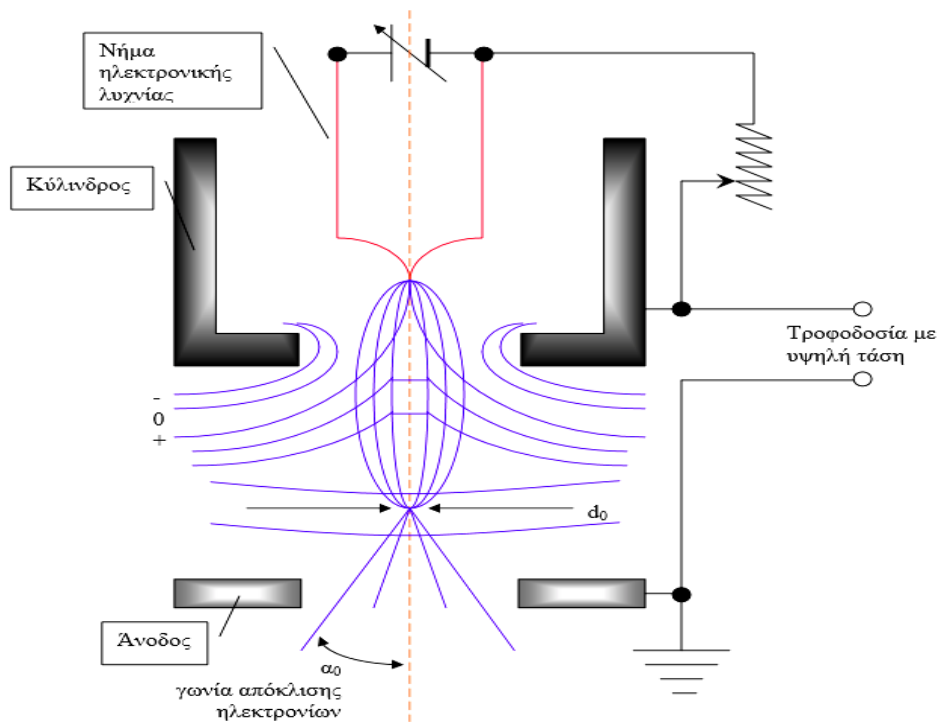
Για τη λειτουργία του μικροσκοπίου είναι απαραίτητο να υπάρχει υψηλό κενό μέσα στην κολόνα του μικροσκοπίου και μέσα στο θάλαμο δοκιμίων. Μία δέσμη ηλεκτρονίων δεν μπορεί να δημιουργηθεί και να κρατηθεί σταθερή μέσα σε αέριο περιβάλλον, διότι κατά τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα άτομα του αερίου θα συνέβαιναν ενεργειακές ανταλλαγές με αποτέλεσμα σπινθήρες, ιονισμό του αερίου και διάχυση των ηλεκτρονίων προς διάφορες κατευθύνσεις. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια εμποδίζονταν επίσης από μόρια που μπορούν να προέρχονται από την ίδια την κολόνα ή από το παρασκεύασμα. Τα ίδια τα μόρια θα μπορούσαν να αντιδράσουν σχηματίζοντας προϊόντα που θα συμπυκνώνονταν και επάνω στο παρασκεύασμα σκιάζοντας τις λεπτομέρειες του. Ακόμη το νήμα που παράγει τα ηλεκτρόνια θα καίγονταν αμέσως (λόγω οξειδωσης του μετάλλου), όπως θα συνέβαινε και σ' ένα συνηθισμένο λαμπτήρα πυρακτώσεως αν σπάζει.

Για όλους αυτούς τους λόγους μέσα στην κολόνα δημιουργείται υψηλό κενό πριν από την έναρξη της λειτουργίας και διατηρείται με συμπληρωματική άντληση στη διάρκεια της παρατήρησης. Είναι, πράγματι, δυνατόν το δοκίμιο να απελευθερώνει εγκλεισμένα αέρια λόγω του υψηλού κενού. Για τον ίδιο λόγο πρέπει να αποφεύγονται υλικά που παρουσιάζουν υψηλή τάση ατμών ή αποσυντίθενται από την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων.

Διάταξη εκπομπής ηλεκτρονίων

Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται και διαμορφώνεται από το ηλεκτρονιοβόλο (electron gun). Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα (filament) (σχ. 3.1.3.2), ανάλογο με αυτό που έχουν οι κοινοί λαμπτήρες πυρακτώσεως, αλλά πιο μικρό σε μήκος και με μία μόνο σπείρα που έχει καμφθεί απότομα στο κάτω μέρος. Κατασκευάζεται συνήθως από βολφράμιο και τοποθετείται μέσα σε μία μεταλλική θήκη (tungsten hair pin gun), όπου μπορεί να κεντρωθεί με μικρές βίδες. Μία μικρή τάση εφαρμόζεται στα δύο άκρα του, διαρρέεται από ένα μικρό ρεύμα και θερμαίνεται (φαινόμενο Joule) στους 2500°C. Τα ηλεκτρόνια "εξατμίζονται" (φαινόμενο της θερμιονικής εκπομπής) παράγοντας γύρω από το νήμα ένα ηλεκτρονικό νέφος. Το νήμα βρίσκεται στο άνω μέρος της στήλης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, μέσα στον οποίο επικρατεί υψηλό κενό και χρησιμεύει ως κάθοδος (είναι αρνητικά φορτισμένο στο σύνολό του). [58]

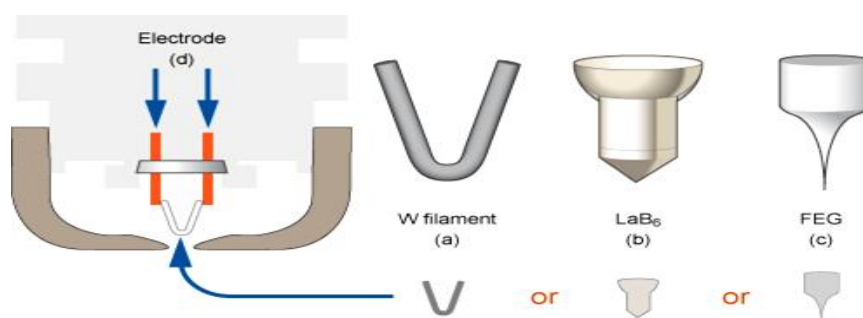
Η άνοδος (θετικά φορτισμένη σε σχέση με το νήμα με μία τάση 5-30 kV) βρίσκεται σε χαμηλότερη στάθμη της στήλης του μικροσκοπίου και έλκει πολύ ισχυρά τα ηλεκτρόνια που παράγονται από το νήμα. Αυτή η διαφορά δυναμικού έχει ως αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να επιταχύνονται προς την άνοδο και από κει να μετακινούνται ευθύγραμμα προς την επιφάνεια του δοκιμίου που βρίσκεται στο κάτω μέρος της στήλης.



Σχήμα 3.1.3.2: Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρονιοβόλου του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. [81]

Για την συμπύκνωση του ηλεκτρονικού νέφους σε δέσμη ηλεκτρονίων το νήμα περιβάλλεται από ένα κύλινδρο (Wehnelt cylinder) αρνητικά φορτισμένο ως προς αυτό, ο οποίος δρα ως πλέγμα και εστιάζει τα ηλεκτρόνια σε μία κηλίδα διαμέτρου d_0 , ακριβώς πάνω από την άνοδο που είναι μία μεταλλική πλάκα γυαλισμένη τέλεια με μία οπή στο κέντρο της για τη διέλευση της ηλεκτρονικής δέσμης.

Υπάρχουν και άλλοι τύποι νήματος, όπως αυτά που κατασκευάζονται από εξαβορίδιο του λανθανίου που εξασφαλίζει υψηλή τιμή φωτεινότητας ή τύπου field emission guns (Σχήμα 3.1.3.3).

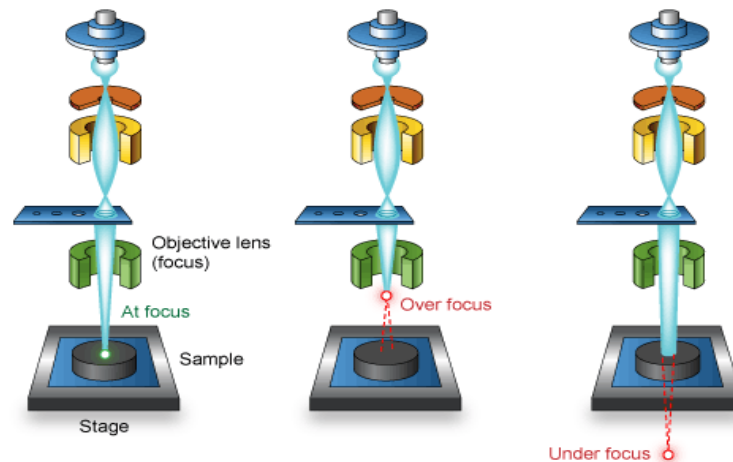


Σχήμα 3.1.3.3: Άλλοι τύποι νήματος για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. [70]

Μαγνητικοί φακοί - Μορφή κίνησης των ηλεκτρονίων

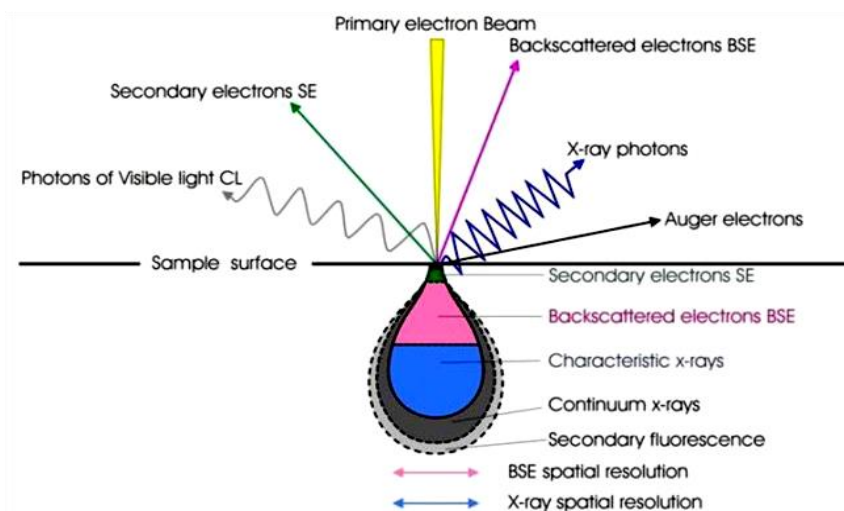
Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν φακοί από γυαλί για την εστίαση των ηλεκτρονίων, επειδή τα ηλεκτρόνια δεν διαθλώνται σε αυτό. Η διάθλαση των ηλεκτρονίων και η εστίαση προκαλούνται από μαγνητικά πεδία που παράγονται από “κυλινδρικούς μαγνητικούς φακούς” (cylindrical magnetic lenses),

δηλ. σωληνοειδή πηνία (Σχ. 3.1.3.4). Από τα ηλεκτρόνια που παράγονται στο νήμα μόνον εκείνα που τυχαίνει να κατευθύνονται εξ αρχής προς την άνοδο κινούνται ευθύγραμμα προς αυτήν. Τα άλλα, μη αξονικά ηλεκτρόνια, υφίστανται εκτός από την αξονική δύναμη προς την άνοδο και μία άλλη ακτινική δύναμη από το πεδίο του φακού, με αποτέλεσμα να κινούνται σπειροειδώς προς τα κάτω.



Σχήμα 3.1.3.4: Εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων με τη χρήση μαγνητικών φακών. [70]

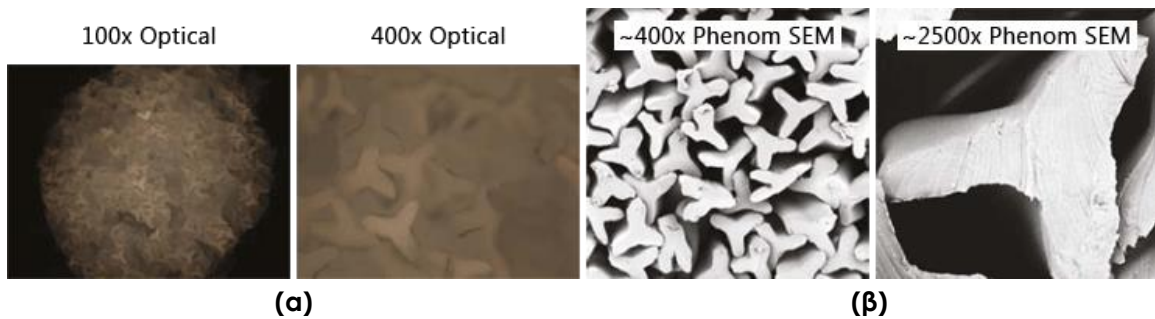
Η σάρωση γίνεται με τη βοήθεια πηνίων σάρωσης (scan coils), τα οποία ενεργοποιούνται από τη μεταβαλλόμενη τάση που παράγει η γεννήτρια σάρωσης (scan generator). Το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο μετακινεί τη δέσμη των ηλεκτρονίων, της οποίας το εστιασμένο σημείο σαρώνει σύμφωνα με ένα ορισμένο σχήμα την επιφάνεια που έχουμε επιλέξει. Η δέσμη ηλεκτρονίων χτυπάει το δοκίμιο και παράγει δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons), οπισθοδιασκομμένα (ή οπισθοσκεδαζόμενα) ηλεκτρόνια (backscattered electrons), κ.α. (σχ. 3.1.3.5). Αυτά συλλέγονται από δύο αντίστοιχους ανιχνευτές ηλεκτρονίων (secondary και backscatter detector) και μετατρέπονται σε τάση η οποία ενισχύεται σε ενισχυτή (amplifier).



Σχήμα 3.1.3.5: Η δέσμη των ηλεκτρονίων σαρώνει το δοκίμιο και παράγει δευτερογενή, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, κ.α. [79]

Προετοιμασία δειγμάτων

Επειδή το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για τον σχηματισμό της εικόνας, αυτά πρέπει να απομακρύνονται συνεχώς από την επιφάνεια του δοκιμίου, αλλιώς δημιουργούνται φθορισμοί που καθιστούν την εικόνα δυσδιάκριτη. Αυτό προϋποθέτει ότι το δοκίμιο είναι στο σύνολό του αγώγιμο (ή τουλάχιστον η επιφάνειά του) και ότι έχει προβλεφθεί γέφυρα του δοκιμίου προς τη γείωση για την συνεχή απομάκρυνση των ηλεκτρονίων. Τα μέταλλα και κράματα είναι αγώγιμα και δεν χρειάζονται ειδική προετοιμασία για να παρατηρηθούν. Για την παρατήρηση μη αγώγιμων υλικών (ορυκτών κεραμικών, πλαστικών) πρέπει η επιφάνειά τους να καλυφθεί με ένα στρώμα αγώγιμου υλικού. Αυτό το υλικό μπορεί να είναι γραφίτης ή χρυσός. Σήμερα έχουν αναπτυχθεί ηλεκτρονικά μικροσκόπια όπου μπορούν να παρατηρηθούν και μη αγώγιμα υλικά, ακόμη και δοκίμια σε υγρή μορφή. [58]



Εικόνα 3.1.3.1: Ίνες nylon σε οπτικό μικροσκόπιο (α) και SEM (β).

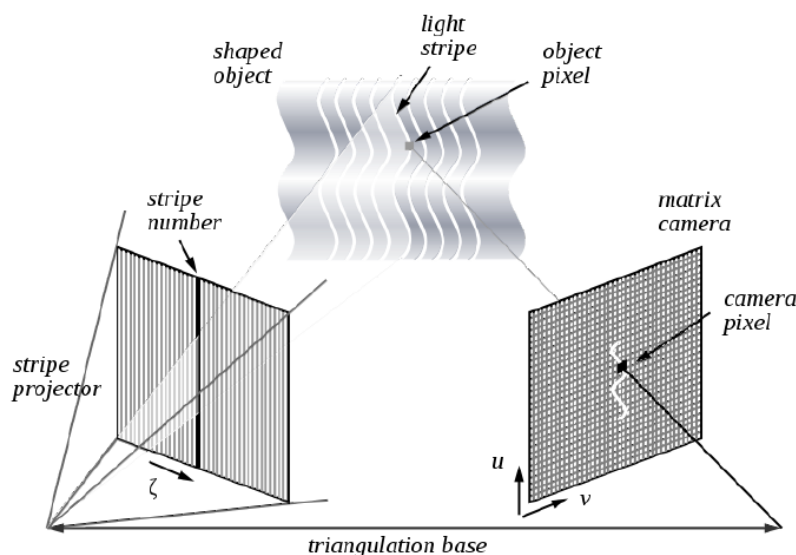
3.2 ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ

Περίληπτικά η όλη διαδικασία περιλαμβάνει την κατάλληλη «κωδικοποίηση» της επιφάνειας του αντικειμένου μέσω προβολής φωτεινού σχηματισμού (pattern), την απεικόνισή της από μια ή περισσότερες μηχανές και την 3D ανακατασκευή της επιφάνειας μέσω της αυτόματης αντιστοίχισης του προβαλλόμενου σχηματισμού με τις εικονοψηφίδες (pixel) των ψηφιακών εικόνων.

Χρησιμοποιώντας έναν προβολέα, προβάλλεται μια αλληλουχία εικόνων δομημένου φωτός (εικόνα με συγκεκριμένο δομημένο σχηματισμό όπως ασπρόμαυρες, γκρίζες ή έγχρωμες λωρίδες) πάνω στην επιφάνεια του αντικειμένου προς αποτύπωση, ενώ ταυτόχρονα καταγράφεται το αντικείμενο με δύο κάμερες από διαφορετική οπτική γωνία.

Οι σχηματισμοί που προβάλλονται, παρουσιάζονται από την οπτική γωνία των καμερών παραμορφωμένες ανάλογα με την επιφάνεια που καλύπτουν. Με συνδυασμό πολλών τέτοιων λήψεων σε πολλές διαφορετικές θέσεις εξάγονται οι τρισδιάστατες συντεταγμένες κάθε σημείου πάνω στο αντικείμενο αναφορικά πάντα με ένα σύστημα αναφοράς.

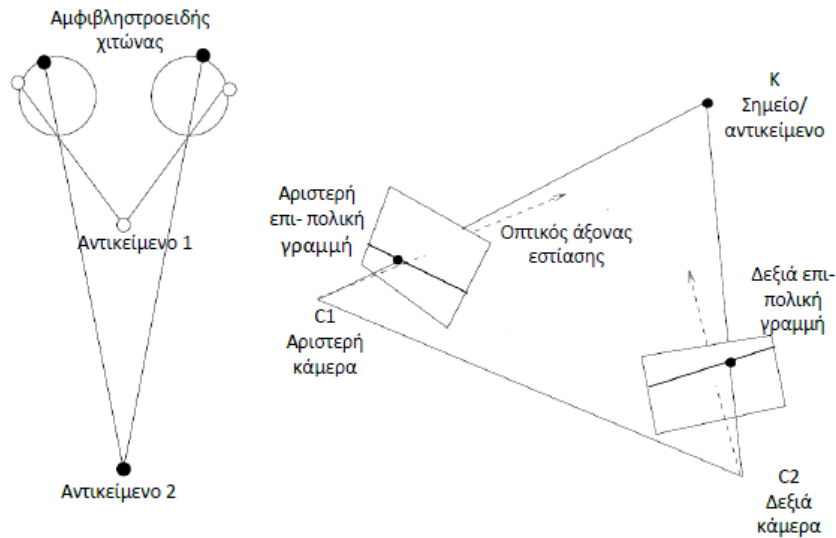
Η παραπάνω διαδικασία βασίζεται στην αρχή της τριγωνοποίησης (triangulation, Σχήμα 3.2.1) και χρησιμοποιείται σχεδόν από όλα τα συστήματα τρισδιάστατης σάρωσης. Είναι απαραίτητη η γνώση της εσωτερικής γεωμετρίας του προβολέα και της φωτογραφικής μηχανής καθώς και της σχετικής θέσης τους στον χώρο ώστε να ανακατασκευαστεί η επιφάνεια του αντικειμένου με τριγωνισμό των ομόλογων ακτινών. [59]



Σχήμα 3.2.1: Αρχή της τριγωνοποίησης. [59]

Για να μπορέσουν να εξαχθούν οι τρισδιάστατες συντεταγμένες, άρα και το βάθος πεδίου ενός αντικειμένου, πρέπει να γίνουν λήψεις από διαφορετικές γωνίες.

Στον άνθρωπο, ο διαφορετικός τρόπος προβολής των αντικειμένων που βρίσκονται σε διαφορετικές αποστάσεις στον αμφιβληστροειδή χιτώνα δίνει τη δυνατότητα αντίληψης σχετικών αποστάσεων, έτσι και εδώ χρειάζονται το λιγότερο δύο κάμερες ώστε να μπορεί να υπάρξει εποπτεία του βάθους. (Σχήμα 3.2.2). [71]



Σχήμα 3.2.2: Λειτουργία ματιών (αριστερά) και ανάλογη λειτουργία με κάμερες (δεξιά). [59]

Τα μοτίβα φωτός που προβάλλονται μπορούν να είναι πολλών ειδών, καθένα από τα οποία λειτουργεί με το δικό του τρόπο. Αναφορικά υπάρχουν τα binary coded patterns και Grey-code binary patterns, grey level patterns, phase shift, υβριδικές μέθοδοι που συνδυάζουν τα παραπάνω και τέλος μέθοδοι που χρησιμοποιούν χρώματα. Στο εργαστήριο του τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. διατίθενται τα μοντέλα V 70 και V 400 του συστήματος IScan M300 το οποίο χρησιμοποιεί τη μέθοδο phase shift. [59]

Πίνακας 3.2.1: Διακριτική ικανότητα και άλλα χαρακτηριστικά συστήματος IScan M300 [74]:

IScan M300	Measurement Volume	Standoff*	Point Spacing*	Noise*	Accuracy*
V70	70 × 55 mm	235 mm	0.055 mm	0.0025 mm	0.008 mm
V100	100 × 75 mm	235 mm	0.07 mm	0.003 mm	0.010 mm
V130	130 × 100 mm	235 mm	0.1 mm	0.005 mm	0.014 mm
V200	200 × 170 mm	350 mm	0.15 mm	0.008 mm	0.022 mm
V400	400 × 340 mm	750 mm	0.30 mm	0.0015 mm	0.043 mm

3.3 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

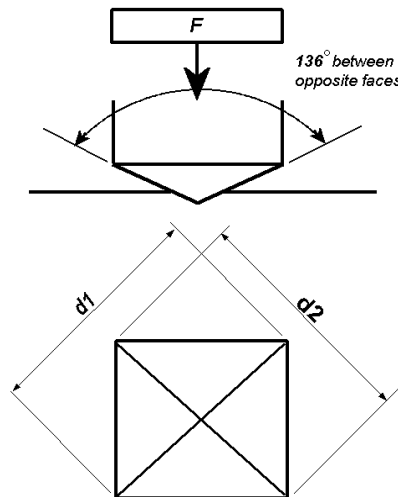
3.3.1 ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗ

Στη φυσική μεταλλουργία ως σκληρότητα ενός υλικού ορίζεται η αντίσταση που προβάλλει το υλικό αυτό, στην κάθετη διείσδυση ενός άλλου σώματος μεγαλύτερης σκληρότητας από αυτήν του εξεταζόμενου υλικού. Η σκληρότητα είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μικρότερη είναι η διείσδυση του σκληρού υλικού αναφοράς.

Συνήθως στις δοκιμές σκληρότητας εφαρμόζεται σταθερή δύναμη σε μια αιχμή για καθορισμένο χρόνο. Το πηλίκο της δύναμης που χρησιμοποιήθηκε προς την επιφάνεια του αποτυπώματος που προκλήθηκε, δίνει το μέτρο της σκληρότητας. Οι τιμές της σκληρότητας χρησιμοποιούνται ως κριτήριο για την σύγκριση των υλικών, το σχεδιασμό των μηχανικών και των θερμικών κατεργασιών τους, τον έλεγχο της ποιότητας και τις τιμές άλλων ιδιοτήτων τους. Για τη μέτρηση της σκληρότητας χρησιμοποιούνται διάφοροι μέθοδοι (Brinell, Vickers, Rockwell C και B), με διαφορετικό υλικό διεισδυτή, κλίμακα επιβαλλόμενων φορτίων και μετρούμενα μεγέθη. [52, 53, 65]

Σκληρότητα Vickers

Η μέθοδος σκληρομέτρησης κατά Vickers χρησιμοποιεί σαν εντυπωτή αδαμαντοπυραμίδα τετραγωνικής βάσης και γωνίας κορυφής 136° (σχ. 3.1.1.1).



Σχήμα 3.1.1.1: Αδαμαντοπυραμίδα Vickers και αποτύπωμα. [73]

Τα βάρη που χρησιμοποιούνται είναι από 1-120 kgf. Η εντύπωση κατά τη σκληρομέτρηση αυτή έχει σχήμα τετραγώνου και με κατάλληλο μικροσκόπιο μετρούνται οι διαγώνιοί του, υπολογίζεται η μέση τιμή του μήκους των διαγωνίων (d) και στη συνέχεια η σκληρότητα Vickers από τον τύπο:

$$HV = 1.8544 \frac{F}{d^2} \quad (\text{όπου } F \text{ το φορτίο σε kgf})$$

Κατά τη μέτρηση Vickers το πάχος του δοκιμίου πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να μην παρουσιάζεται εξόγκωμα από την πίσω πλευρά ύστερα από τη μέτρηση και οπωσδήποτε το πάχος δεν μπορεί να είναι μικρότερο από το 1.5 του μήκους της διαγωνίου της εντύπωσης.

Δοκιμή μικροσκληρότητας

Ο όρος μικροσκληρομέτρηση αναφέρεται στη μέτρηση της σκληρότητας με χρήση πολύ μικρών φορτίων δηλαδή 0.001 - 1 kgf και επιτρέπει την μελέτη της σκληρότητας σε μία πολύ μικρή περιοχή του υλικού. Δίνει δηλαδή την δυνατότητα του προσδιορισμού της σκληρότητας ενός κόκκου ή μίας πολύ λεπτής επιφάνειας. Ο χρησιμοποιούμενος εντυπωτής είναι η αδαμαντοπυραμίδα της μεθόδου Vickers (πυραμίδα από διαμάντι με τετραγωνική βάση) ή ο εντυπωτής KNOOP ο οποίος είναι ρομβοεδρική αδαμαντοπυραμίδα με βάση ρόμβο με λόγο διαγωνίων 7:1 και γωνίες κορυφής 172°, 30° και 130° αντίστοιχα. Οι διαστάσεις του αποτυπώματος που δημιουργείται επειδή το μέγεθός του είναι πολύ μικρό μετρούνται με μικροσκόπιο. Η μέθοδος χρησιμοποιείται όταν απαιτείται πολύ μικρό μέγεθος εντύπωσης, π.χ. σε επιφανειακά στρώματα, λεπτά υλικά, σκληρότητα μεταλλουργικών φάσεων, σκληρότητα κοντά στο άκρο κοπτικών εργαλείων. Η σκληρότητα στην κλίμακα Vickers (HVN) προκύπτει αν διαιρέσουμε το επιβαλλόμενο φορτίο P(Kp) με την επιφάνεια της κοιλότητας του αποτυπώματος $s(mm^2)$ διαγωνίου $d(mm)$. Έχουμε δηλαδή:

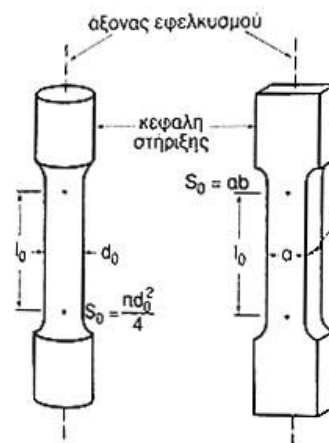
$$HV = \frac{F(kp)}{s(mm^2)} = \frac{2F \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1.8544 \frac{F}{d^2}$$

Όπου F το φορτίο σε klp, d η μέση τιμή μήκους των διαγωνίων σε mm και α η γωνία κορυφής (136°). [52, 53, 65, 68, 73] Στο εργαστήριο του τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. διατίθεται το μικροσκληρόμετρο Vickers: Instron Wolpert GmbH V-testor 4021.

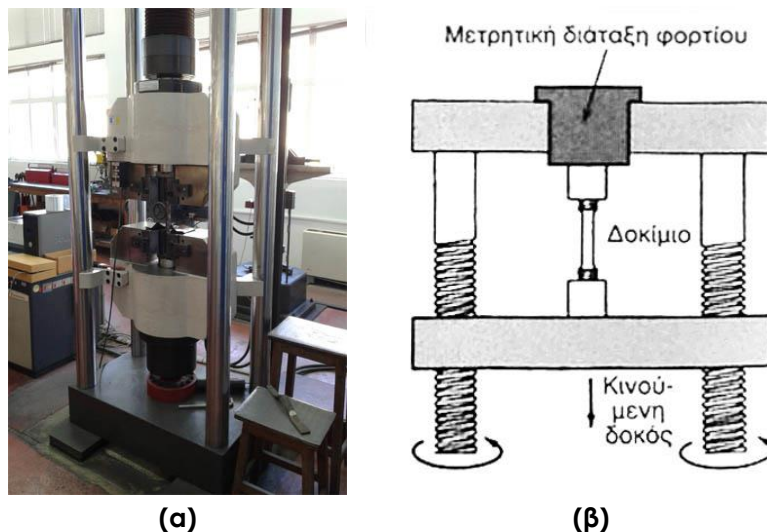
3.3.2 ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΟΣ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ

Από τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των μεταλλικών υλικών είναι η ικανότητα να αναλάβουν εφελκυστικά φορτία, αφού παραμορφωθούν αρχικά ελαστικά (αναστρέψιμα) και εν συνεχεία πλαστικά (μη αναστρέψιμα) ως την τελική τους θραύση. Η γνώση της συμπεριφοράς του υλικού υπό καθεστώς στατικής εφελκυστικής φόρτισης, αποτελεί βασικό στοιχείο που πρέπει να εκτιμηθεί κατά τη φάση του σχεδιασμού μιας μεταλλικής κατασκευής, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι πιθανότητες καταστροφικής αστοχίας. [69]

Η δοκιμή του εφελκυσμού είναι η συνηθέστερη μηχανική δοκιμή. Συνίσταται στην υποβολή δοκιμίου του προς χαρακτηρισμό υλικού, σε εφελκυστική καταπόνηση κατά τη διάρκεια της οποίας καταγράφεται η προκαλούμενη επιμήκυνση Δl . Τα δοκίμια εφελκυσμού είναι, συνήθως, ράβδοι κυκλικής διατομής ή ελάσματα τυποποιημένων διαστάσεων (σχήμα 3.3.2.1). Η επιμήκυνση μετράται στο κεντρικό τμήμα του δοκιμίου που έχει σταθερή διατομή, ανάμεσα σε δυο χαραγές αναφοράς, που καθορίζουν το ωφέλιμο μήκος του δοκιμίου (l_0). Τα άκρα του δοκιμίου, με τα οποία θα συγκρατηθεί στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού (σχήμα 3.3.2.2), έχουν ισχυρότερη διατομή. [68]



Σχήμα 3.3.2.1: Γεωμετρία των δοκιμίων που χρησιμοποιούνται στις δοκιμές εφελκυσμού. [68]

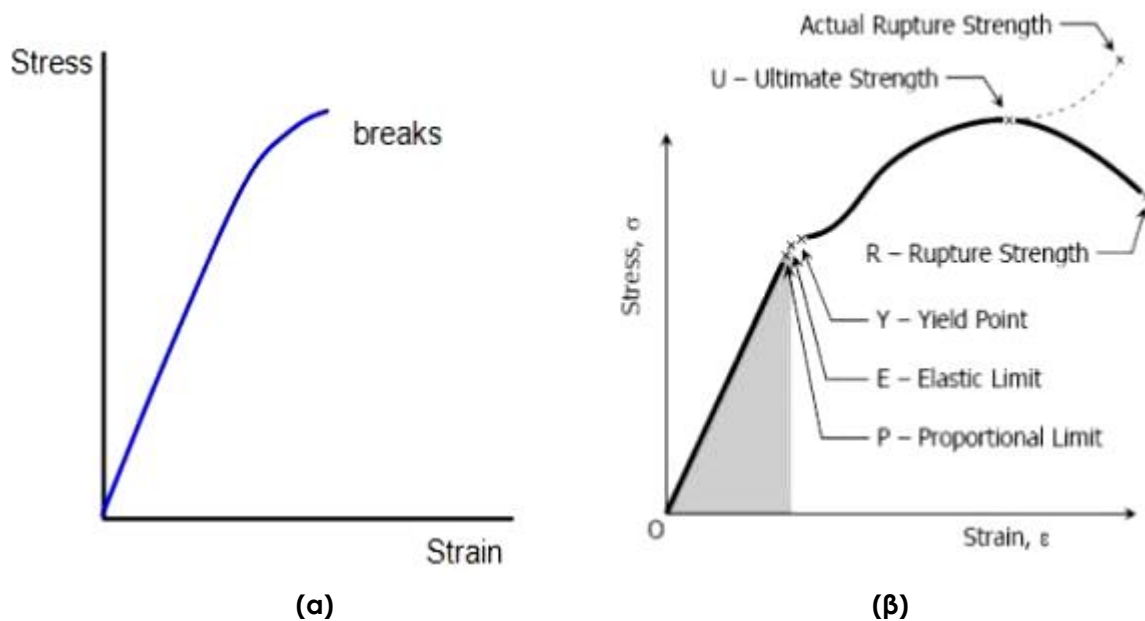


Σχήμα 3.3.2.2: (α) Διάταξη δοκιμών εφελκυσμού Zwick Roell Amsler UPN1000 του εργαστηρίου της ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗΣ Α.Ε., (β) σχηματική αναπαράσταση δοκιμής εφελκυσμού.

ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ

Η καταγραφή της καμπύλης $F = f(\Delta l)$ ή $\sigma = f(\epsilon)$ είναι χαρακτηριστική του μεταλλικού υλικού. Στο σχήμα 3.3.2.3 παρουσιάζονται δύο είδη καμπυλών εφελκυσμού που αντιστοιχούν στα δύο κύρια είδη δυνατής συμπεριφοράς των υλικών σε εφελκυσμό:

- Συμπεριφορά ψαθυρού υλικού. Δεν υπάρχει πλαστική περιοχή διότι η θραύση επέρχεται πριν την παραμόρφωση (σχήμα 3.3.2.3α). Παρατηρείται στον φαιό χυτοσίδηρο, σε χάλυβες μετά από βαφή και χωρίς ανόπτηση κλπ.
- Συμπεριφορά όλκιμου υλικού. Η μόνιμη παραμόρφωση που πραγματοποιείται, συνοδεύεται συνήθως από σκλήρυνση του υλικού (σχήμα 3.3.2.3β). Η συμπεριφορά αυτή χαρακτηρίζει την πλειονότητα μετάλλων και κραμάτων.



(α) **(β)**
Σχήμα 3.3.2.3: Χαρακτηριστική συμπεριφορά σε εφελκυσμό (α) Συμπεριφορά ψαθυρού υλικού. (β) Συμπεριφορά όλκιμου υλικού.

3.4 ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΕ ΘΑΛΑΜΟ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ

Η αλατονέφωση χρησιμοποιείται ως μέθοδος μελέτης της διάβρωσης εδώ και περίπου 80 χρόνια. Αρχικά βρήκε εφαρμογή (και συνεχίζει να βρίσκει εκτεταμένα) στην αξιολόγηση της ποιότητας οργανικών και ανόργανων αντιδιαβρωτικών επιστρώσεων σε μεταλλικά υποστρώματα. Για το λόγο αυτό η αλατονέφωση χρησιμοποιείται ευρύτατα σε βιομηχανίες που παράγουν βαμμένα μεταλλικά αντικείμενα όπως η αυτοκινητοβιομηχανία. Με αυτή τη μέθοδο διαπιστώνεται εύκολα αν κάποια παρτίδα είναι προβληματική, δεδομένου ότι διαβρώνεται γρηγορότερα, φαινόμενο που είναι ορατό με γυμνό μάτι. [34]

Σήμερα η τεχνική χρησιμοποιείται στην έρευνα για κάθε είδος μεταλλικού υποστρώματος είτε είναι επικαλυμμένο είτε όχι. Θεωρείται επίσης ότι συνιστά την πιο χρήσιμη μέθοδο αναπαραγωγής των διαβρωτικών συνθηκών που παρατηρούνται σε παραθαλάσσιες περιοχές. Για να επιτευχθεί μάλιστα η λήψη συγκρίσιμων αποτελεσμάτων έχουν συνταχθεί ορισμένα πρότυπα, για τα κυριότερα από τα οποία παρατίθενται κάποιες πληροφορίες στον Πίνακα 3.4.1. Πέρα όμως από αυτά υπάρχουν και διάφορες παραλλαγές τους που προβλέπουν τη χρήση συνθετικού θαλασσινού νερού (ASTM G85-Annex A3) ή SO₂ (ASTM G85-Annex A4), ενώ εκτός από την τυποποίηση κατά ASTM που είναι η σημαντικότερη, οι ίδιες δοκιμές έχουν τυποποιηθεί και από το πρότυπο ISO 9227. [7]

Πίνακας 3.4.1: Κυριότερα πρότυπα για τη λειτουργία του θαλάμου αλατονέφωσης

ΚΩΔΙΚΟΣ ΠΡΟΤΥΠΟΥ	ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ	ΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΜΕΣΟ	ΧΡΟΝΟΣ (ώρες)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΘΑΛΑΜΟΥ (°C)
ASTM B117	Έλεγχος οργανικών και ανόργανων επιστρώσεων σε μεταλλικά υποστρώματα	5% NaCl pH=6.5-7.2	8-3000	35 +1.1 ή -1.7
ASTM G85	Όπως παραπάνω, αλλά και για διακοσμητικές επικαλύψεις Ni-Cr, Cu-Ni-Cr και Cd	5% NaCl pH=3.1-3.3 με προσθήκη CH ₃ COOC	16-240	35 +1.1 ή -1.7
ASTM B368	Για διακοσμητικές επικαλύψεις Ni-Cr, Cu-Ni-Cr και ανοδιωμένο ή φωσφατωμένο Al	5% NaCl, 1g CuCl ₂ 2H ₂ O ανά 3.8 lt διαλύματος pH=3.1-3.3 με προσθήκη CH ₃ COOC	6-720	49 +1.1 ή -1.7

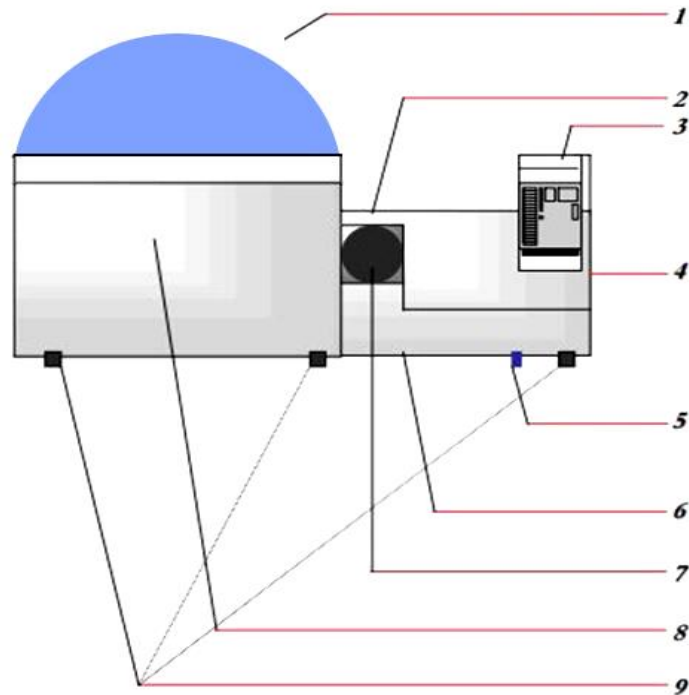
Η συσκευή αλατονέφωσης, δεν μετρά ένα συγκεκριμένο φυσικό μέγεθος που σχετίζεται με τη διάβρωση. Απλά δημιουργεί σε έναν κλειστό θάλαμο (θάλαμος πειραμάτων) κατάλληλες συνθήκες (εντονότερες από αυτές του περιβάλλοντος) που μπορούν να ρυθμιστούν σύμφωνα με την επιθυμία του χειριστή της, ώστε να επιταχυνθεί η διάβρωση συγκεκριμένων υλικών. Συνήθως επιδιώκεται οι συνθήκες αυτές να αναπαράγουν όσο το δυνατόν πιστότερα τις επιπτώσεις των πραγματικών συνθηκών εξασφαλίζοντας ταυτόχρονα και την αύξηση του ρυθμού της διάβρωσης. Αυτό βέβαια δεν είναι εύκολο γιατί η ενίσχυση των διαβρωτικών παραγόντων πάνω από ένα όριο μπορεί να τροποποιήσει το μηχανισμό του φαινομένου δίνοντας τελείως εσφαλμένα αποτελέσματα. Έτσι π.χ. η αύξηση της συγκέντρωσης ενός παράγοντα μπορεί να οδηγήσει σε γενικευμένη διάβρωση, ενώ οι συγκεντρώσεις του σε συνηθισμένες συνθήκες προκαλούν διάβρωση βελονισμών. Πάντως, η σωστή επιλογή των συνθηκών τα τελευταία χρόνια διευκολύνεται ιδιαίτερα από την τυποποίησή τους σύμφωνα με συγκεκριμένα πρότυπα.

Η δημιουργία των επιθυμητών συνθηκών επιτυγχάνεται με τη ρύθμιση της θερμοκρασίας μέσα στο θάλαμο πειραμάτων (συνήθως μπορεί να μεταβάλλεται από 15 έως 45°C) και τον ψεκασμό κατάλληλου διαβρωτικού μέσου (συνήθως πρόκειται για υδατικό διάλυμα NaCl, απ' όπου προέρχεται και η ονομασία "αλατονέφωση"). Ο χαρακτηρισμός των διαβρωμένων υλικών γίνεται με άλλες τεχνικές, όπως π.χ. οπτική μικροσκοπία, ηλεκτρονική μικροσκοπία, φασματοσκοπικές μέθοδοι κλπ., που χρησιμοποιούνται και στην περίπτωση που η διάβρωση οφείλεται σε έκθεση στο φυσικό περιβάλλον. Επομένως, ο θάλαμος αλατονέφωσης ουσιαστικά "προετοιμάζει" το προς εξέταση υλικό, ώστε να χαρακτηριστεί στη συνέχεια με κάποια άλλη τεχνική. Το όφελος που προσφέρει είναι η επιτάχυνση της διάβρωσης σε σχέση με τις πραγματικές συνθήκες.

Η συσκευή αλατονέφωσης αποτελείται από τρία βασικά τμήματα:

- 1) Το θάλαμο στον οποίο τοποθετούνται τα προς εξέταση υλικά (θάλαμος πειραμάτων).
- 2) Το σύστημα αποθήκευσης, τροφοδοσίας και εκνέφωσης του διαβρωτικού μέσου.
- 3) Το σύστημα ελέγχου και καταγραφής των συνθηκών μέσα στο θάλαμο πειραμάτων.

Τα συστήματα (2) και (3) αποτελούν τα συστήματα υποστήριξης του θαλάμου πειραμάτων.



Σχήμα 3.4.1: Σχηματική αναπαράσταση τυπικής διάταξης αλατονέφωσης (1. Κάλυμμα Θαλάμου πειραμάτων, 2. Συστήματα υποστήριξης, 3. Πίνακας ελέγχου, 4. Ηλεκτρικός εξοπλισμός (πίσω από το κάλυμμα), 5. Οπή αποχέτευσης της δεξαμενής του διαβρωτικού μέσου, 6. Δεξαμενή διαβρωτικού μέσου, 7. Οπή τροφοδοσίας διαβρωτικού μέσου, 8. Θάλαμος πειραμάτων, 9. Στηρίγματα)

Πλεονεκτήματα

- Η ταχύτητα με την οποία η μέθοδος δίνει τα επιθυμητά αποτελέσματα είναι πολύ μεγάλη, αν και αυτό εξαρτάται σημαντικά από το είδος του υποστρώματος.
- Η χρήση της μεθόδου είναι απλή. Ειδικά στις σύγχρονες διατάξεις που διαθέτουν δυνατότητα προγραμματισμού, η υλοποίηση συγκεκριμένων συνθηκών, ακόμα και πολύπλοκων ακολουθιών με διάφορες εναλλαγές θερμοκρασίας κλπ. είναι πολύ εύκολη.
- Το λειτουργικό κόστος της διάταξης είναι αρκετά χαμηλό, γιατί το διαβρωτικό μέσο που χρησιμοποιεί (υδατικό διάλυμα NaCl) είναι πολύ φτηνό και απλό στην παρασκευή.

Μειονεκτήματα

- Η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων που δίνει είναι σχετικά μικρή. [2] Αυτό βέβαια επηρεάζεται και από τον ίδιο το χαρακτήρα της διάβρωσης (τοπικότητα). Για την αποφυγή αυτού του προβλήματος συνίσταται η εκτέλεση κάθε δοκιμής με αρκετά μεγάλο πλήθος όμοιων δειγμάτων εκτεθειμένων στις ίδιες συνθήκες ή η επανεκτέλεσή της στις ίδιες συνθήκες (replicate tests [17]), ώστε να είναι δυνατή μια στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

-
- Πολλά ερωτήματα τίθενται όσον αφορά στην ταυτότητα των αποτελεσμάτων με αυτά που δίνει η έκθεση των ίδιων δειγμάτων σε πραγματικές συνθήκες. Σε τέτοιες βέβαια περιπτώσεις η αλατονέφωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί διαφοροποιώντας τον τρόπο έκθεσης, ώστε να προσεγγίζει καλύτερα την πραγματικότητα, όπως π.χ. η δοκιμή SAE J2334 η οποία περιλαμβάνει διαδοχική έκθεση σε υγρή ατμόσφαιρα (100% RH), διάλυμα αλάτων που περιέχει NaCl και ξηρή ατμόσφαιρα (50% RH) σε διάστημα μόλις 24 ωρών. Τα πράγματα όμως γίνονται αρκετά πιο πολύπλοκα όταν εξετάζονται καινούργια υλικά ή, φαινόμενο πολύ πιο συχνό, όταν οι συνθήκες ενός περιβάλλοντος δεν είναι γνωστές με ακρίβεια.
 - Δεν υπάρχει κάποια ασφαλής μέθοδος για την πρόβλεψη του πραγματικού χρόνου ζωής των δοκιμίων από το χρόνο παραμονής και τη ζημιά που υφίστανται στην αλατονέφωση. Για ορισμένα είδη χαλύβων έχουν αναπτυχθεί μοντέλα και έχουν προσδιοριστεί κάποιοι εμπειρικοί συντελεστές [64] με τους οποίους μπορούμε να προσδιορίσουμε τον αντίστοιχο χρόνο στην πράξη, αν η έκθεσή τους ακολουθήσει συγκεκριμένο πρόγραμμα. Η ακρίβεια όμως είναι μόλις ± 2 έτη για χρόνο πρόβλεψης μέχρι 5 έτη.

Για τους παραπάνω λόγους λοιπόν η αλατονέφωση χρησιμοποιείται συμπληρωματικά με την έρευνα πεδίου. Τα αποτελέσματά της από μόνα τους έχουν σημασία μόνο εφόσον αναφέρονται σε παρόμοια υλικά (π.χ. δύο ανοξειδωτους χάλυβες) που εξετέθησαν στις ίδιες συνθήκες. Στην περίπτωση αυτή η σύγκριση της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς είναι αρκετά αξιόπιστη σε σχέση όμως μόνο με τις συνθήκες του συγκεκριμένου πειράματος. Παρόλα αυτά τα συμπεράσματα που εξάγονται μπορούν να επεκταθούν με αρκετή ασφάλεια και σε άλλα περιβάλλοντα αν δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές από αυτό στο οποίο έγιναν οι δοκιμές. [55]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σε συνέχεια αιτήματος της κ. Π. Βασιλείου και απόφαση της Επιτροπής Συντήρησης Μνημείων Ακρόπολης στην 3^η/02.06.2016 συνεδρίαση, χορηγήθηκε άδεια δειγματοληψίας συνδετήριων στοιχείων αρχιτεκτονικών μελών από την επέμβαση Μπαλάνου στον Παρθενώνα (1898-1930) προκειμένου να μελετηθούν από την επιστημονική ομάδα της κ. Π. Βασιλείου στο Ε.Μ.Π. Η παράδοση πραγματοποιήθηκε την Παρασκευή 25 Ιουνίου 2016 με παρευρισκόμενους εκ μέρους του Ε.Μ.Π., την καθ. Π. Βασιλείου, τον καθ. Δ. Μανωλάκο και τον Π. Κωστάζο, εκ μέρους της ΥΣΜΑ, την προϊστάμενη του έργου Ρ. Χριστοδουλοπούλου, την αρχιτέκτονα Ν. Μανιδάκη και την αρχαιολόγο Ε. Καρακίτσου. Τα τμήματα των συνδέσμων αφορούν στα ακόλουθα μεταλλικά στοιχεία:

- Τον Σ245, ήμισυ σύνδεσμο από το μέλος Ο.ΔΖ.6. (λίθοι διαζώματος εσωτερικής όψεως ελεύθερου θριγκού Οπισθονάου).
- Τον Σ200, ήμισυ σύνδεσμο από μέλος της βόρειας πλευράς.
- Τον Σ214, ακέραιο σύνδεσμο από το μέλος Β.Γ.59. (γείσο στο δυτικό τμήμα της βόρειας πλευράς). [47]

4.1 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ

Αρχικά πραγματοποιήθηκε αποτύπωση της κατάστασης διατήρησης των συνδέσμων με μακροσκοπική φωτογράφιση και έγινε μέτρηση των διαστάσεών τους με ψηφιακό παχύμετρο.

ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ Σ.200



Εικόνα 4.1.1: Σύνδεσμος Σ.200 όψη Α'.



Εικόνα 4.1.2: Σύνδεσμος Σ.200 όψη Β'.



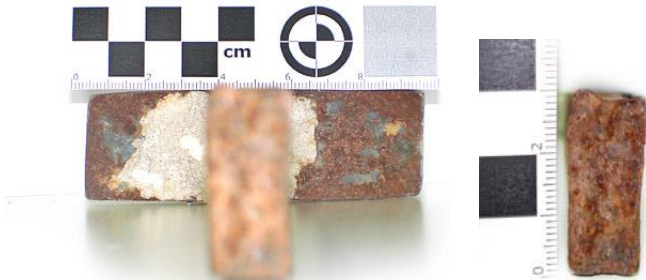
Εικόνα 4.1.3: Σύνδεσμος Σ.200 όψη Γ'.



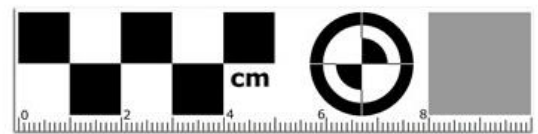
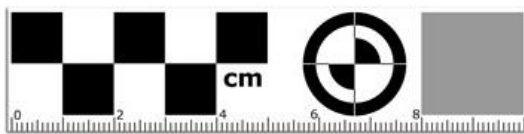
Εικόνα 4.1.4: Σύνδεσμος Σ.200 όψη Δ'.



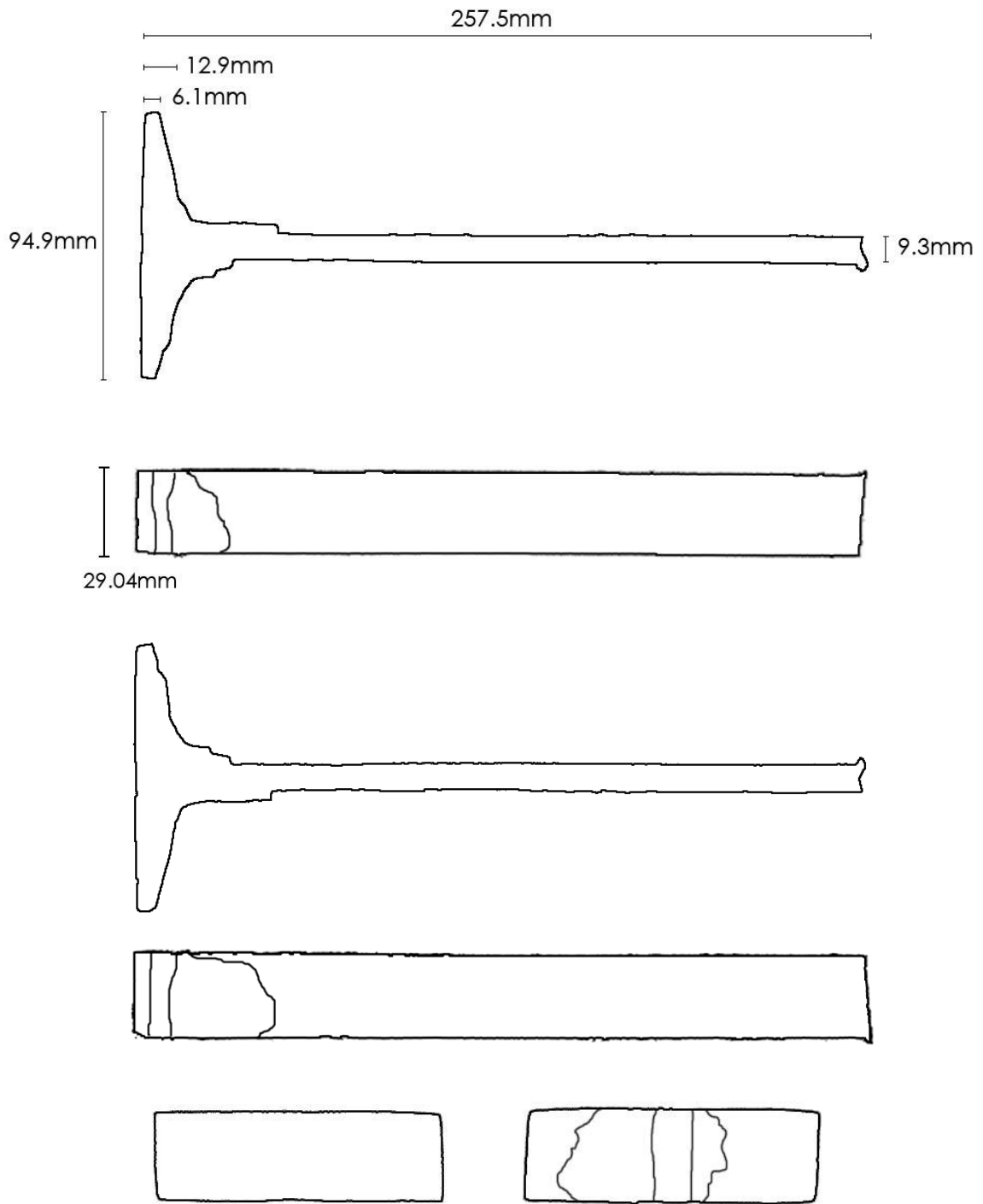
Εικόνα 4.1.5: Σύνδεσμος Σ.200 όψη Ε'.



Εικόνα 4.1.6: Σύνδεσμος Σ.200 όψη ΣΤ'.



Εικόνα 4.1.7: Σύνδεσμος Σ.200 λεπτομέρειες.



Σχήμα 4.1.1: Σύνδεσμος Σ.200, ορθογραφικές προβολές και διαστάσεις.



Εικόνα 4.1.8: Σύνδεσμος Σ.214 όψη Α'.



Εικόνα 4.1.9: Σύνδεσμος Σ.214 όψη Β'.



Εικόνα 4.1.10: Σύνδεσμος Σ.214 όψη Γ'.



Εικόνα 4.1.11: Σύνδεσμος Σ.214 όψη Δ'.



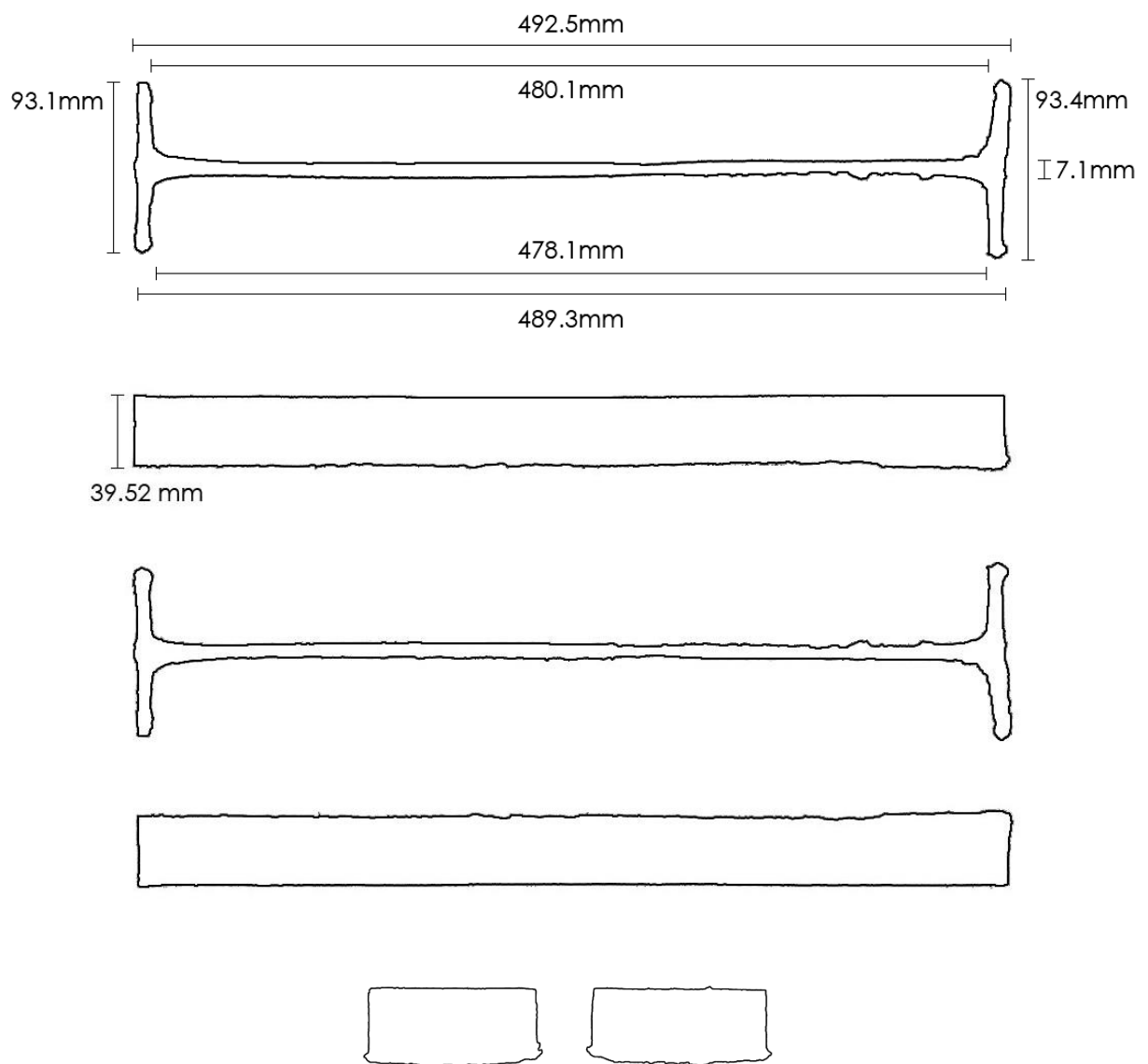
Εικόνα 4.1.12: Σύνδεσμος Σ.214 όψη Ε'.



Εικόνα 4.1.13: Σύνδεσμος Σ.214 όψη ΣΤ'.

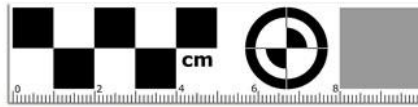


Εικόνα 4.1.14: Σύνδεσμος Σ.214, λεπτομέρειες.

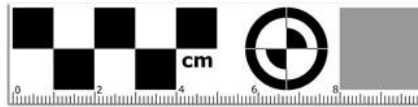


Σχήμα 4.1.2: Σύνδεσμος Σ.214, ορθογραφικές προβολές και διαστάσεις.

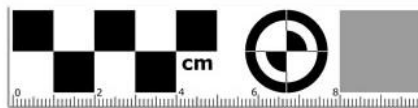
ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ Σ.245



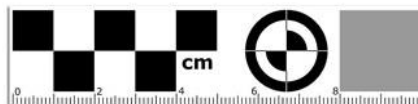
Εικόνα 4.1.15: Σύνδεσμος Σ.245 όψη Α'.



Εικόνα 4.1.16: Σύνδεσμος Σ.245 όψη Β'.



Εικόνα 4.1.17: Σύνδεσμος Σ.245 όψη Γ'.

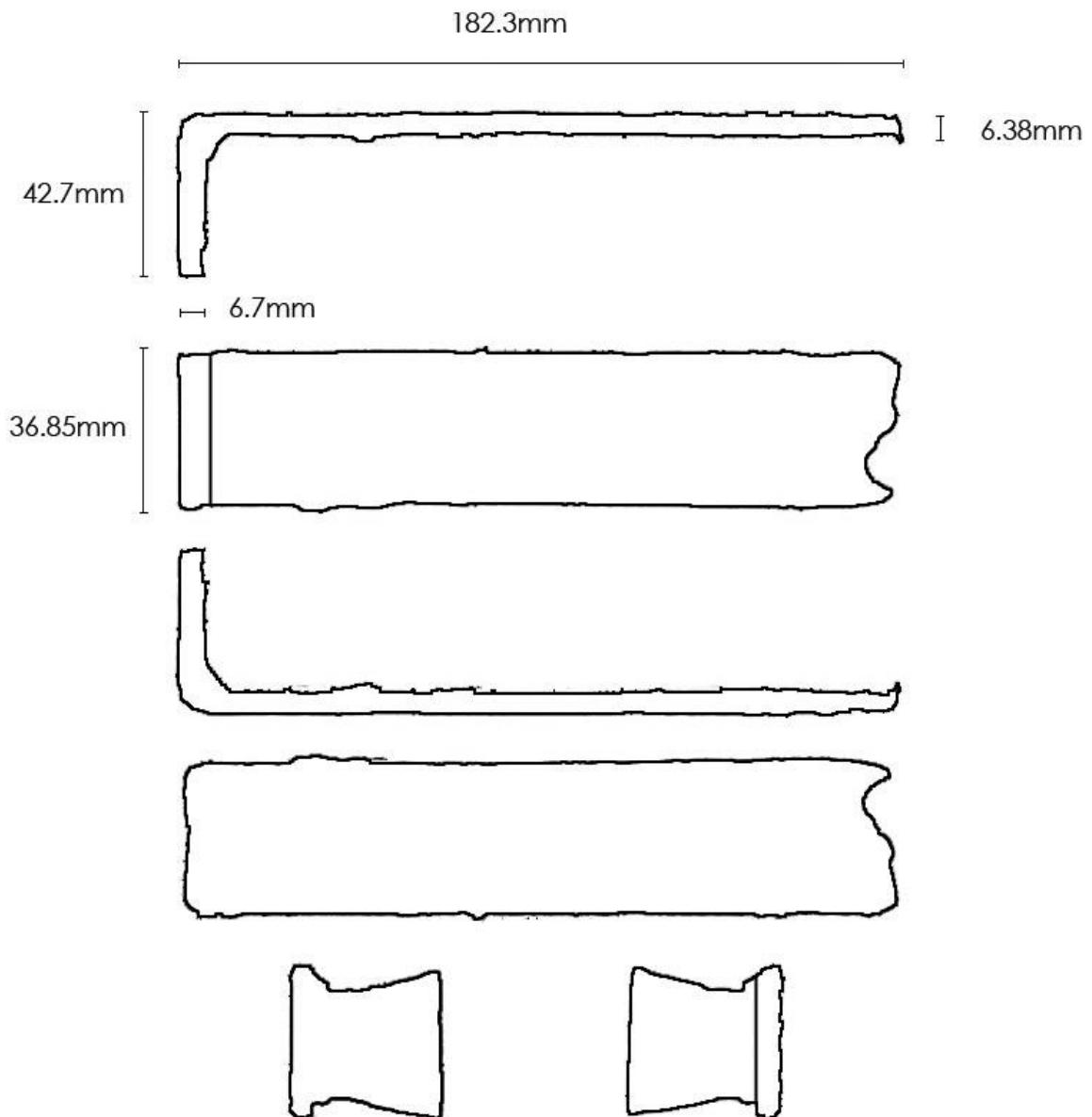


Εικόνα 4.1.18: Σύνδεσμος Σ.245 όψη Δ'.



Εικόνα 4.1.19: Σύνδεσμος Σ.245 όψη Ε'.

Εικόνα 4.1.20: Σύνδεσμος Σ.245 όψη ΣΤ'.



Σχήμα 4.1.3: Σύνδεσμος Σ.245, ορθογραφικές προβολές και διαστάσεις.

4.2 ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΑΠΟΤΥΠΩΣΗ - 3D SCANNING

Για την τρισδιάστατη αποτύπωση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή IScan M300 3D Scanner V400 (με διακριτική ικανότητα 43 μm [74]) της ελβετικής εταιρίας IMetric 3D GmbH (εικ. 4.2.1) όπου βρίσκεται στο εργαστήριο του τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π.

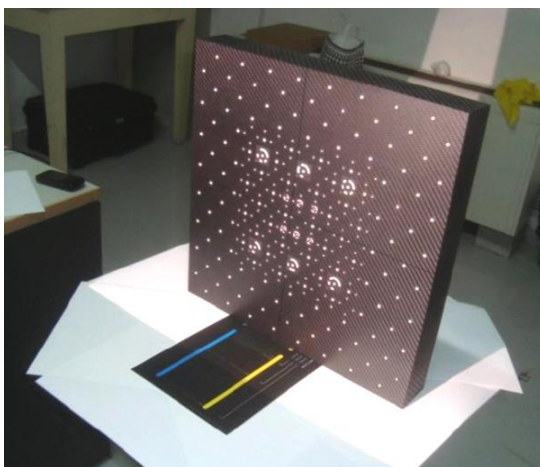


Εικόνα 4.2.1: IScan M300 3D Scanner (σχολή Μηχανολόγων Μηχ. Ε.Μ.Π.).

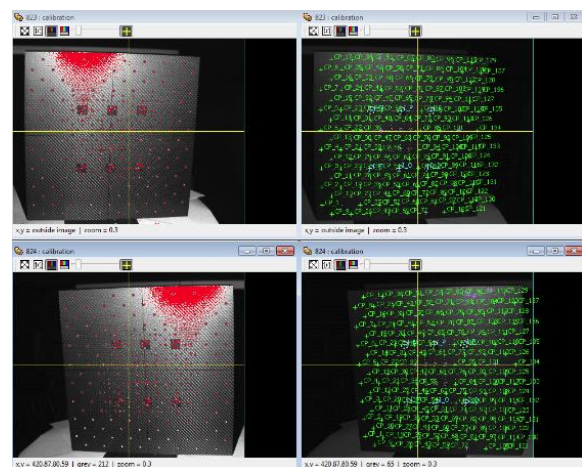
Ο εξοπλισμός του IScan M300 αποτελείται από τον προβολέα, τις κάμερες συγκεκριμένης γεωμετρίας (stereo), πλάκες αντιστάθμισης, καλώδια συνδεσμολογίας καθώς και το απαραίτητο λογισμικό. Χρησιμοποιείται σε εφαρμογές rapid prototyping, 3Dprinting, reverse engineering, κ.α.

4.2.1 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ

Αρχικά τοποθετήθηκε ειδική πλάκα αντιστάθμισης σε συγκεκριμένες αποστάσεις από τη συσκευή (εικ. 4.2.1.1). Οι συντεταγμένες των στόχων της πλάκας εντοπίζονται και καταχωρούνται στη μνήμη ώστε να γίνει η βαθμονόμηση του οργάνου. Κατά τη διαδικασία αυτή καλύφθηκε η επιφάνεια του δίσκου σάρωσης ούτως ώστε να μην ανιχνευτούν άλλοι στόχοι εκτός από αυτούς της πλάκας αντιστάθμισης.



(α)

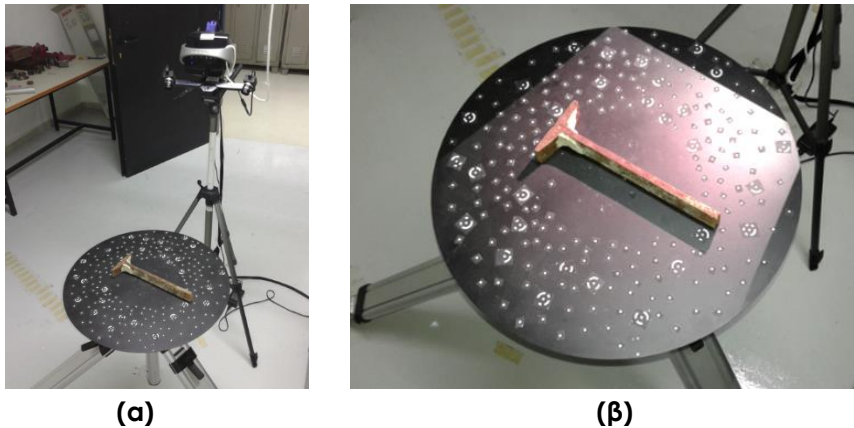


(β)

Εικόνα 4.2.1.1: Πλάκα αντιστάθμισης (α) - Βαθμονόμηση οργάνου (β).

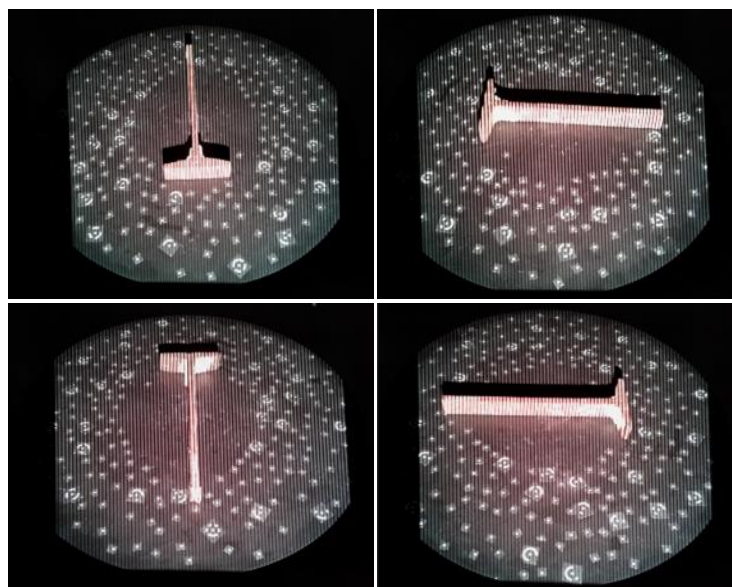
4.2.2 NAVIGATION

Ο όρος *navigation* αναφέρεται στην πλοήγηση – καθοδήγηση της δημιουργίας ενός 3D μοντέλου μέσω χρήσης σημείων αναφοράς. Αρχικά τοποθετήθηκε το αντικείμενο στον περιστρεφόμενο δίσκο σάρωσης εντός των ορίων που προβάλλονται από τη συσκευή και ρυθμίστηκε η απόσταση και η γωνία σάρωσης (εικ. 4.2.2.1). Αν το αντικείμενο έχει έντονα ανακλαστική επιφάνεια (π.χ. καθαρά μέταλλα) χρειάζεται να καλυφθεί επαρκώς με αντί-θαμβωτικό σπρέι (*anti-glare*). Η επιφάνεια των δειγμάτων κρίθηκε κατάλληλη για απευθείας σάρωση.



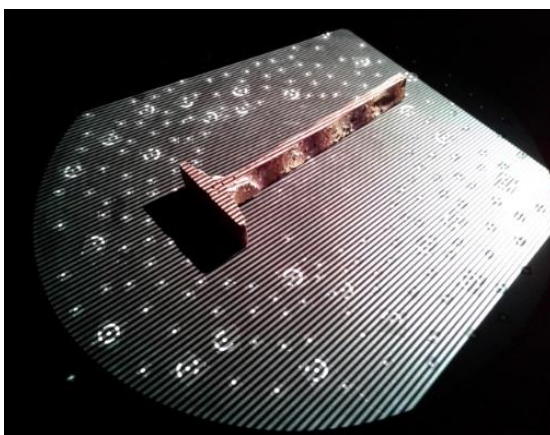
Εικόνα 4.2.2.1: Διάταξη συσκευής τρισδιάστατης αποτύπωσης (α) - τοποθέτηση αντικειμένου στον περιστρεφόμενο δίσκο σάρωσης (β).

Η σάρωση γίνεται σε τρεις φάσεις, στις δύο πρώτες το αντικείμενο πρέπει να παραμείνει ακίνητο ώστε να μην μεταβληθεί η απόσταση μεταξύ αυτού και των στόχων της επιφάνειας. Στην πρώτη φάση πραγματοποιούνται τέσσερις σαρώσεις με διαφορά 90° μεταξύ τους, ώστε να αποτυπωθεί η βασική γεωμετρία του αντικειμένου (εικ. 4.2.2.2). Για την ακριβή περιστροφή της επιφάνειας σάρωσης χρησιμοποιήθηκε μοιρογνώμονιο ενσωματωμένο στον άξονα περιστροφής. [59, 66]

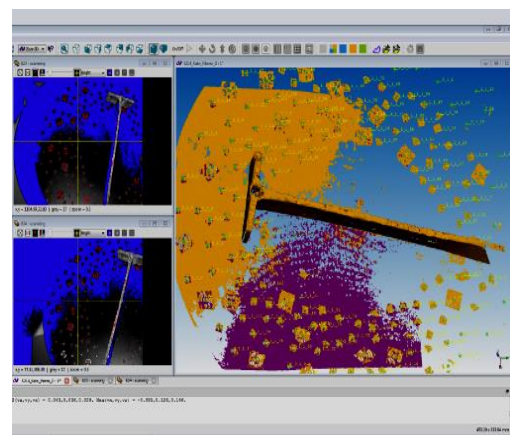


Εικόνα 4.2.2.2: Σάρωση βασικής γεωμετρίας αντικειμένου.

Για να μπορέσει το λογισμικό να αντιληφθεί αυτή την περιστροφή και να μην τοποθετήσει την νέα όψη πάνω στη προηγούμενη χρησιμοποιεί τους στόχους γύρω από το αντικείμενο. Επισημαίνεται πως αυτοί οι στόχοι πρέπει να είναι σε τυχαίες θέσεις, διαφορετικά μια συμμετρική τοποθέτηση θα οδηγούσε σε λανθασμένη αντιστοίχιση συντεταγμένων. Οι στόχοι αυτοί μεταφράζονται από το λογισμικό σε αριθμημένες συντεταγμένες τις οποίες όταν δει μετατοπισμένες αντιλαμβάνεται την ακριβή περιστροφή του αντικειμένου και προσθέτει τη νέα όψη στην προηγούμενη. Μεταβάλλοντας την τιμή Exposure Time στο παράθυρο διαλόγου του λογισμικού, η κάμερα εντοπίζει διαφορετικό αριθμό στόχων (εικ. 4.2.2.3). Μείωση του Exposure Time μειώνει τον αριθμό των εντοπισμένων στόχων, ενώ μεγάλη αύξησή της τιμής προκαλεί θαμβώσεις οι οποίες επηρεάζουν στο σαφή προσδιορισμό τους. Σε κάθε σάρωση οι κάμερες πρέπει να βλέπουν πάνω από 10 στόχους. [59]



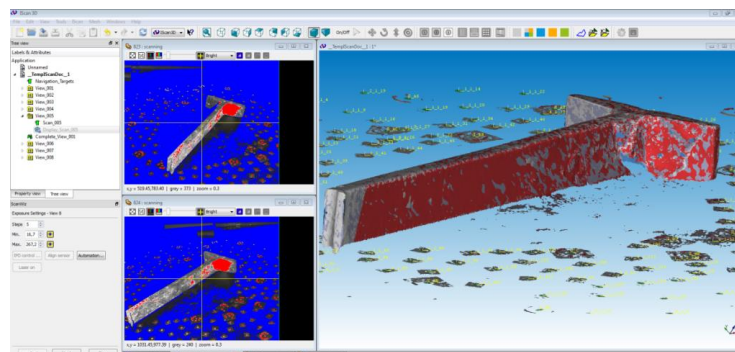
(α)



(β)

Εικόνα 4.2.2.3: Σάρωση αντικειμένου (α) - αναγνώριση στόχων (β).

Στην δεύτερη φάση το αντικείμενο τοποθετείται υπό γωνία κατάλληλη έτσι ώστε η συσκευή να εστιάσει σε κάθε σημείο το οποίο δεν αποτυπώθηκε ικανοποιητικά κατά την πρώτη φάση. Ο τρόπος λήψης των δύσκολων σημείων δεν διαφέρει από τον τρόπο λήψης της βασικής γεωμετρίας του αντικειμένου. Το σημείο που σαρώνεται πρέπει να είναι ορατό από τις δύο κάμερες της συσκευής ταυτόχρονα (εικ. 4.2.2.4). [66] Στην Τρίτη και τελευταία φάση, τοποθετείται το δείγμα ανάποδα ώστε να γίνει σάρωση της κάτω επιφάνειας και στη συνέχεια με χρήση κατάλληλου λογισμικού να προστεθεί στην τρισδιάστατη αποτύπωση του δείγματος.



Εικόνα 4.2.2.4: Τρισδιάστατη αποτύπωση του αντικειμένου κατά τη σάρωση.

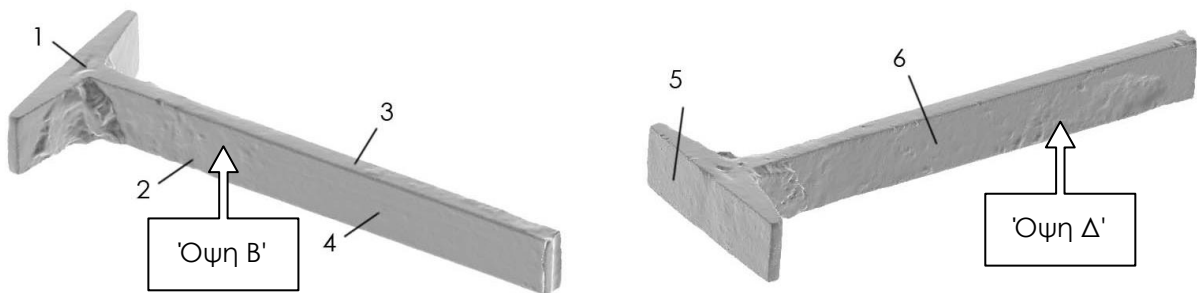
4.3 ΣΤΕΡΕΟΣΚΟΠΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Πραγματοποιήθηκε μελέτη του επιφανειακού τοπογραφικού ανάγλυφου και των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης μέσω στερεοσκοπικής ανάλυσης. Για την μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε το φορητό στερεοσκόπιο Dino-Lite AM3113T της AnMo Electronics Corp. του τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. (εικ. 4.2.1).



Εικόνα 4.3.1: Φορητό στερεοσκόπιο.

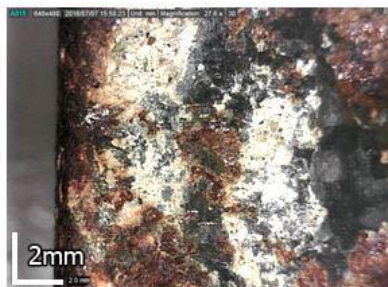
ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ Σ.214



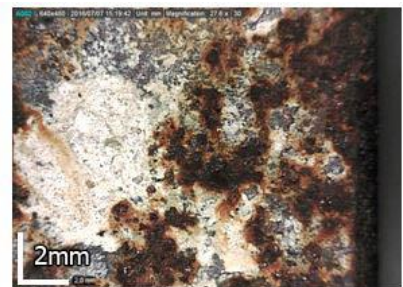
Εικόνα 4.3.2: Σύνδεσμος Σ.200 - Τρισδιάστατη αναπαράσταση.



Σημείο 1 (μεγέθυνση 30x)



Σημείο 2 (μεγέθυνση 30x)

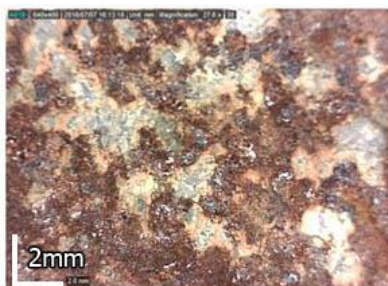


Σημείο 3 (μεγέθυνση 30x)

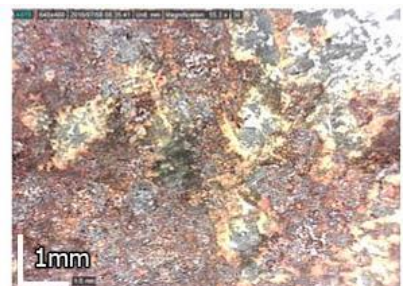
Αρχικά παρατηρήθηκε ανάπτυξη προϊόντων διάβρωσης του σιδήρου που αποτελούνται από οξειδία, υδροξειδία και υδροξυ-οξειδία. Παρατηρούνται νησίδες όπου έχει αποκαλυφθεί το υπόστρωμα καθαρού μετάλλου καθώς έχουν απολεπιστεί τα προϊόντα διάβρωσης (Σημεία 1, 2 και 3). Επίσης παρατηρείται έντονη ανάπτυξη τοπικής διάβρωσης (σημεία 2, 3, 5 και 6).



Σημείο 4 (μεγέθυνση 30x)

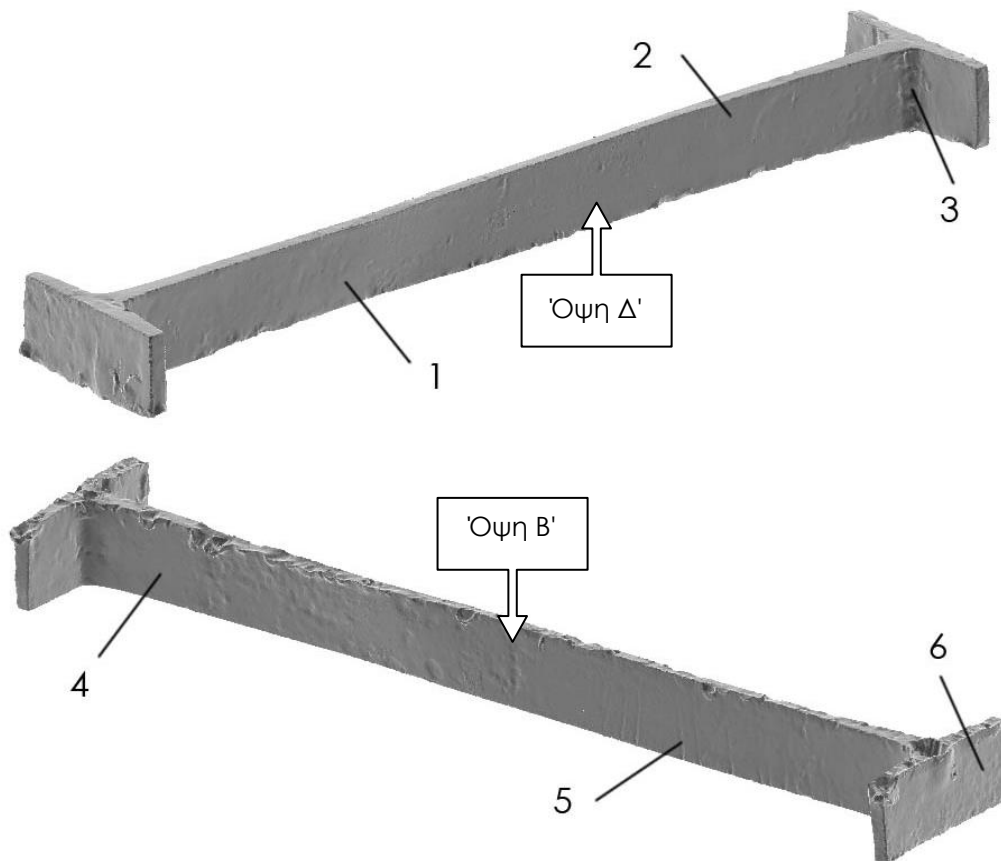


Σημείο 5 (μεγέθυνση 30x)

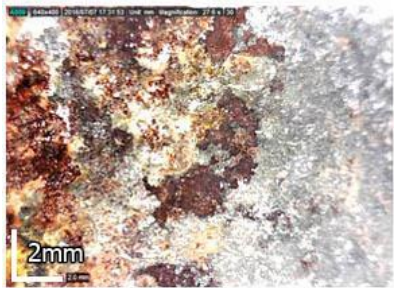


Σημείο 6 (μεγέθυνση 60x)

ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ Σ.214



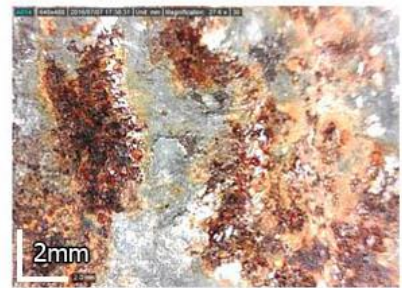
Εικόνα 4.3.3: Σύνδεσμος Σ.214 - Τρισδιάστατη αναπαράσταση.



Σημείο 1 (μεγέθυνση 30x)

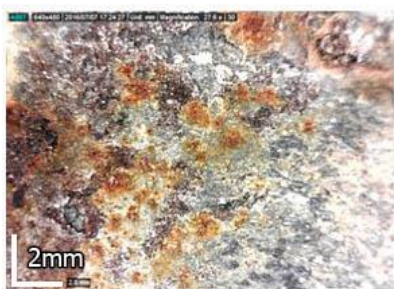


Σημείο 2 (μεγέθυνση 30x)

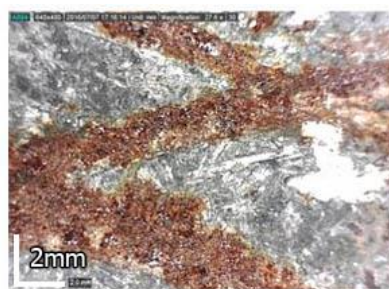


Σημείο 3 (μεγέθυνση 30x)

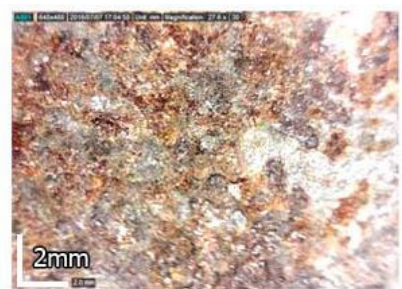
Περιοχές απογυμνωμένες από προϊόντα διάβρωσης (σημείο 1 δεξιά και σημείο 2 αριστερά). Παρατηρείται εντονότερη διάβρωση στις περιοχές όπου η επιφάνεια είναι ενεργειακά αναβαθμισμένη ύστερα από μηχανική καταπόνηση (σημείο 5).



Σημείο 4 (μεγέθυνση 30x)

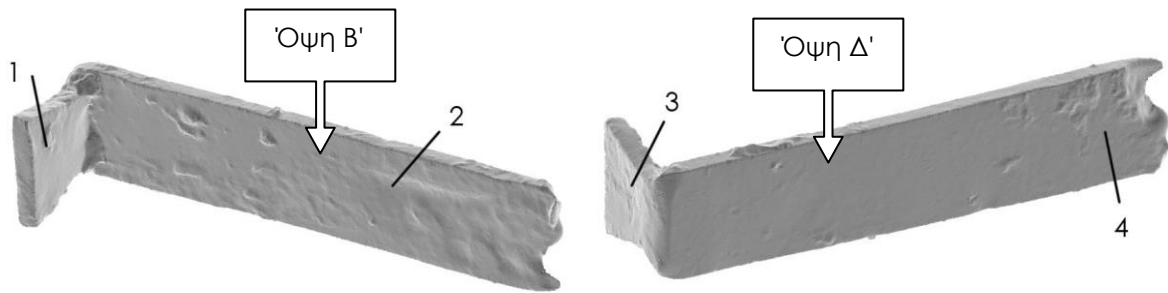


Σημείο 5 (μεγέθυνση 30x)

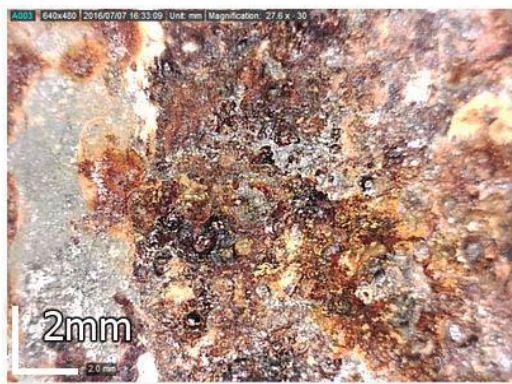


Σημείο 6 (μεγέθυνση 30x)

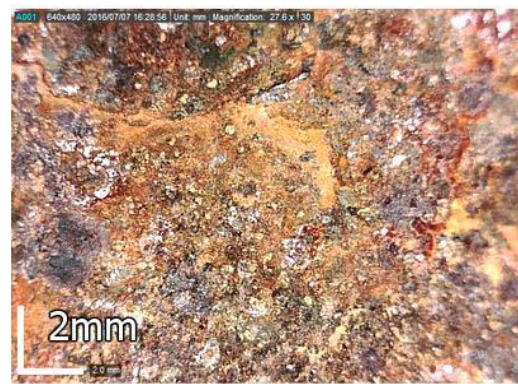
ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ Σ.245



Εικόνα 4.3.4: Σύνδεσμος Σ.245 - Τρισδιάστατη αναπαράσταση.



Σημείο 1 (μεγέθυνση 30x)

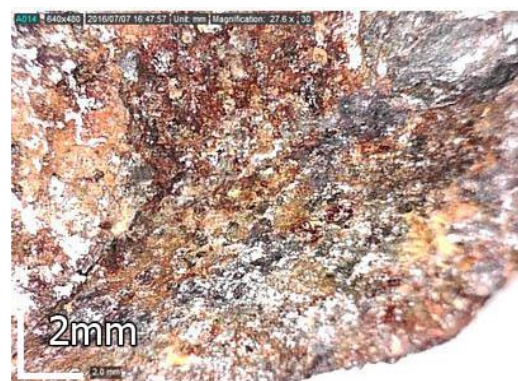


Σημείο 2 (μεγέθυνση 30x)

Στα σημεία 1 και 2 παρατηρείται βελονοειδής διάβρωση (pitting corrosion). Στο σημείο 3 τα προϊόντα διάβρωσης διαφοροποιούνται ανά περιοχή. Στο σημείο 4 παρατηρούνται σημειακή και γενικευμένη διάβρωση.



Σημείο 3 (μεγέθυνση 30x)

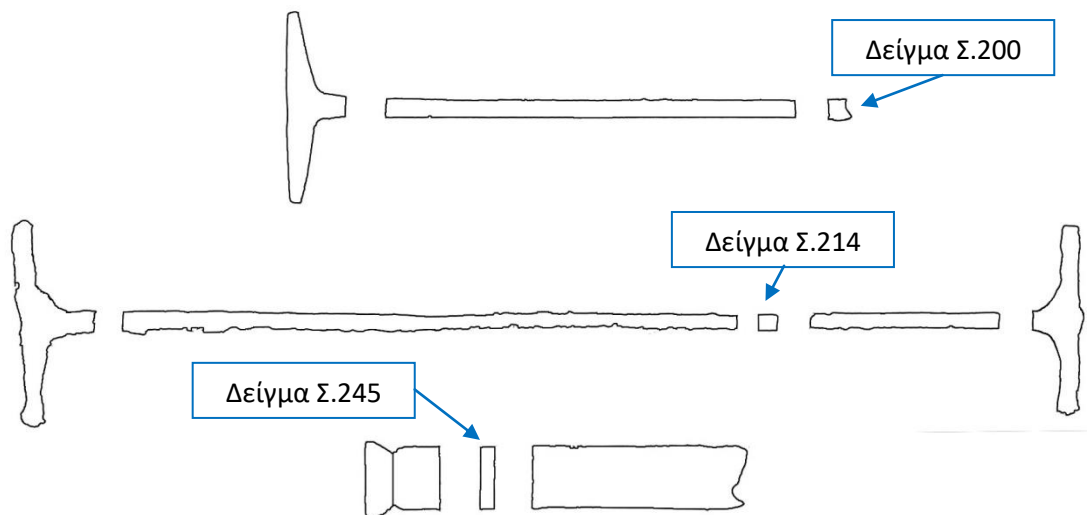


Σημείο 4 (μεγέθυνση 30x)

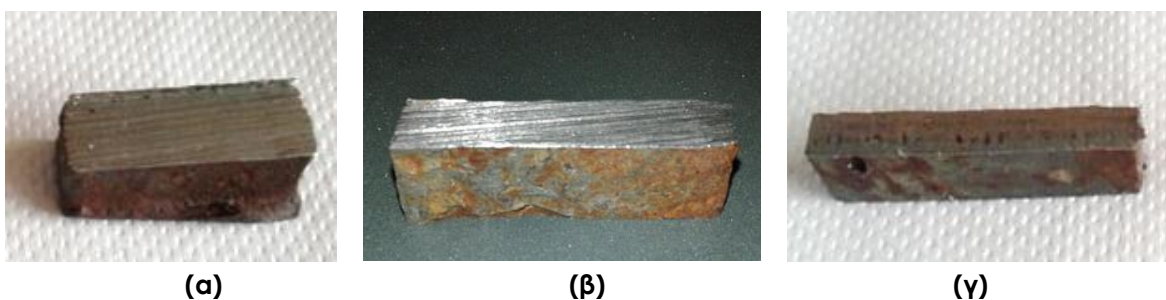
4.4 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η κοπή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο του τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. και η λείανσή τους στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας, του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Αρχικά έγινε κοπή των συνδέσμων σε δισκοτόμο Struers Discotom-2 (σχ. 4.4.1, εικ. 4.4.1), στη συνέχεια έγινε λείανση των δειγμάτων με χαρτιά P220, P500, P1000, P1200 και P2000 με καρβίδιο πυριτίου και τέλος στίλβωση με αιώρημα διαμαντόπαστας κοκκομετρίας 3μm και μετά 1μm με αλκοολούχο λιπαντικό DP-Lubricant Blue σε μηχανή λείανσης Struers DP-U3 (εικ. 4.4.2, 4.4.3 και 4.4.4). Όταν η στίλβωση ολοκληρώθηκε, οι μεταλλικές επιφάνειες είχαν αποκτήσει τη λαμπρότητα κατόπτρου.

Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων για 30 δευτερόλεπτα, βυθισμένα σε δοχείο με αιθανόλη, για την απομάκρυνση υπολειμμάτων και ακαθαρσιών από τις διαδικασίες λείανσης και στίλβωσής τους. Τέλος έγινε ξέπλυμα της επιφάνειας με αιθανόλη και στέγνωμα με κρύο αέρα.

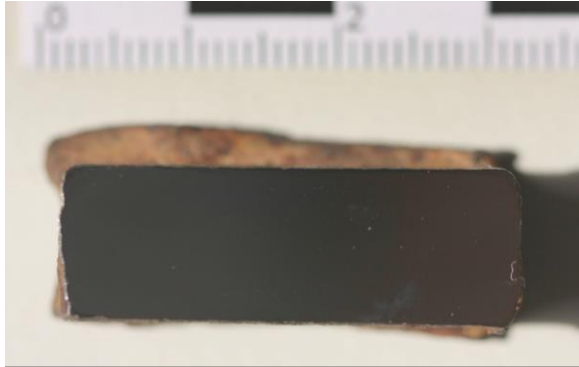


Σχήμα 4.4.1: Τομές συνδέσμων (από πάνω προς τα κάτω Σ.200, Σ.214 και Σ.245).

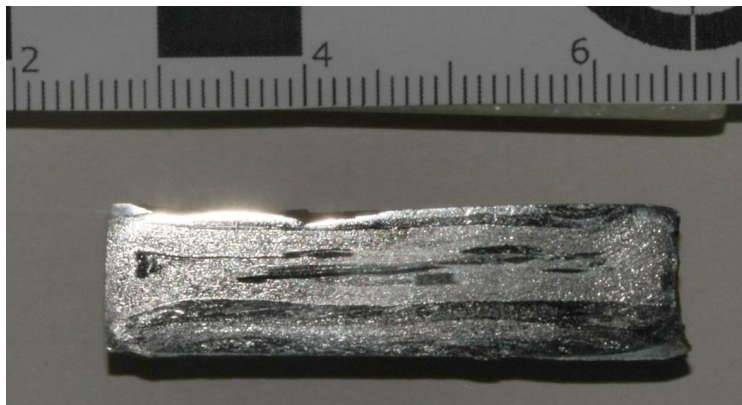


Εικόνα 4.4.1: Δείγματα εγκάρσιας τομής από τους συνδέσμους Σ.200 (α), Σ.214 (β) και Σ.245 (γ) ύστερα από την κοπή σε δισκοτόμο.

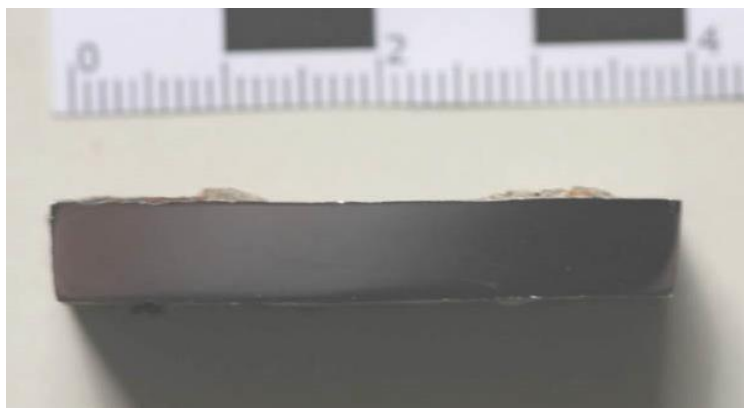
Κατά την μακροσκοπική παρατήρηση των εγκάρσιων τομών των συνδέσμων ύστερα από λείανση και στίλβωση, παρατηρήθηκε ομοιόμορφη δομή στο εσωτερικό των συνδέσμων Σ.200 και Σ.245 (εικ. 4.4.2 και 4.4.4). Στην εγκάρσια τομή του συνδέσμου Σ.214 παρατηρείται δομή πολυστρωματικού μετάλλου η οποία οφείλεται στη μέθοδο παρασκευής του με αναδίπλωση και συνένωση με κατεργασία εν θερμώ (σχ. 4.4.2), επίσης είναι μακροσκοπικά ορατές οι διακριτές ζώνες που συμμετέχουν κατά περιοχές.



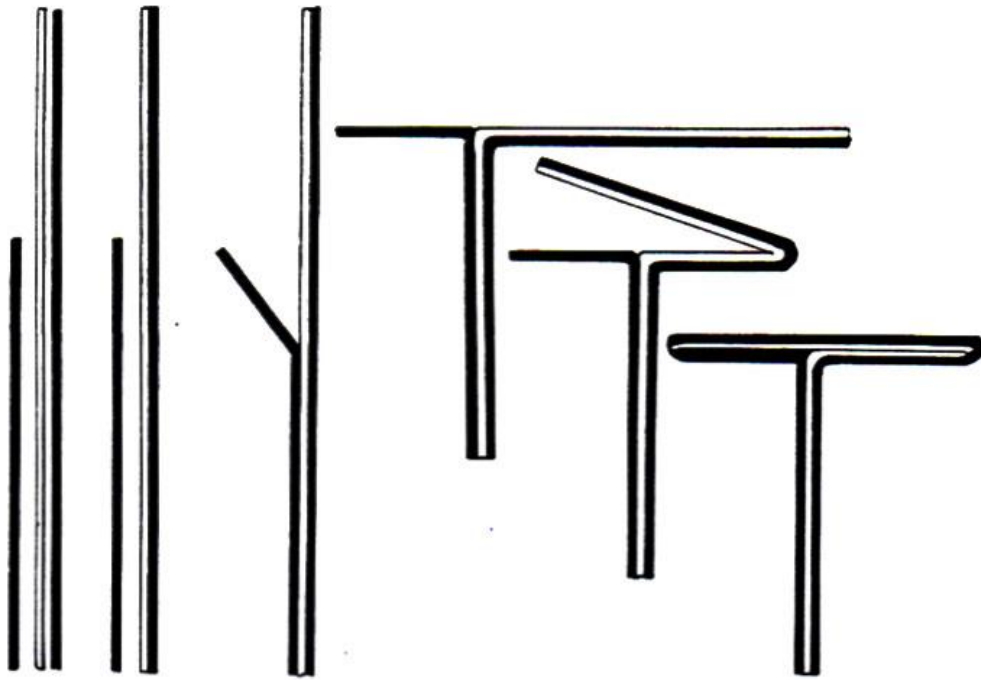
Εικόνα 4.4.2: Δείγμα από εγκάρσια τομή του συνδέσμου Σ.200 ύστερα από λείανση και στίλβωση.



Εικόνα 4.4.3: Δείγμα από εγκάρσια τομή του συνδέσμου Σ.214 ύστερα από λείανση και στίλβωση.



Εικόνα 4.4.4: Δείγμα από εγκάρσια τομή του συνδέσμου Σ.245 ύστερα από λείανση και στίλβωση.



Σχήμα 4.4.2: Στάδια κατασκευής συνδέσμου διπλού ταυ με αναδίπλωση και συνένωση με κατεργασία εν θερμώ (μαύρο τμήμα: χάλυβας, λευκό τμήμα: σίδηρος). [36]

4.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

4.5.1 ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΟΠΤΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

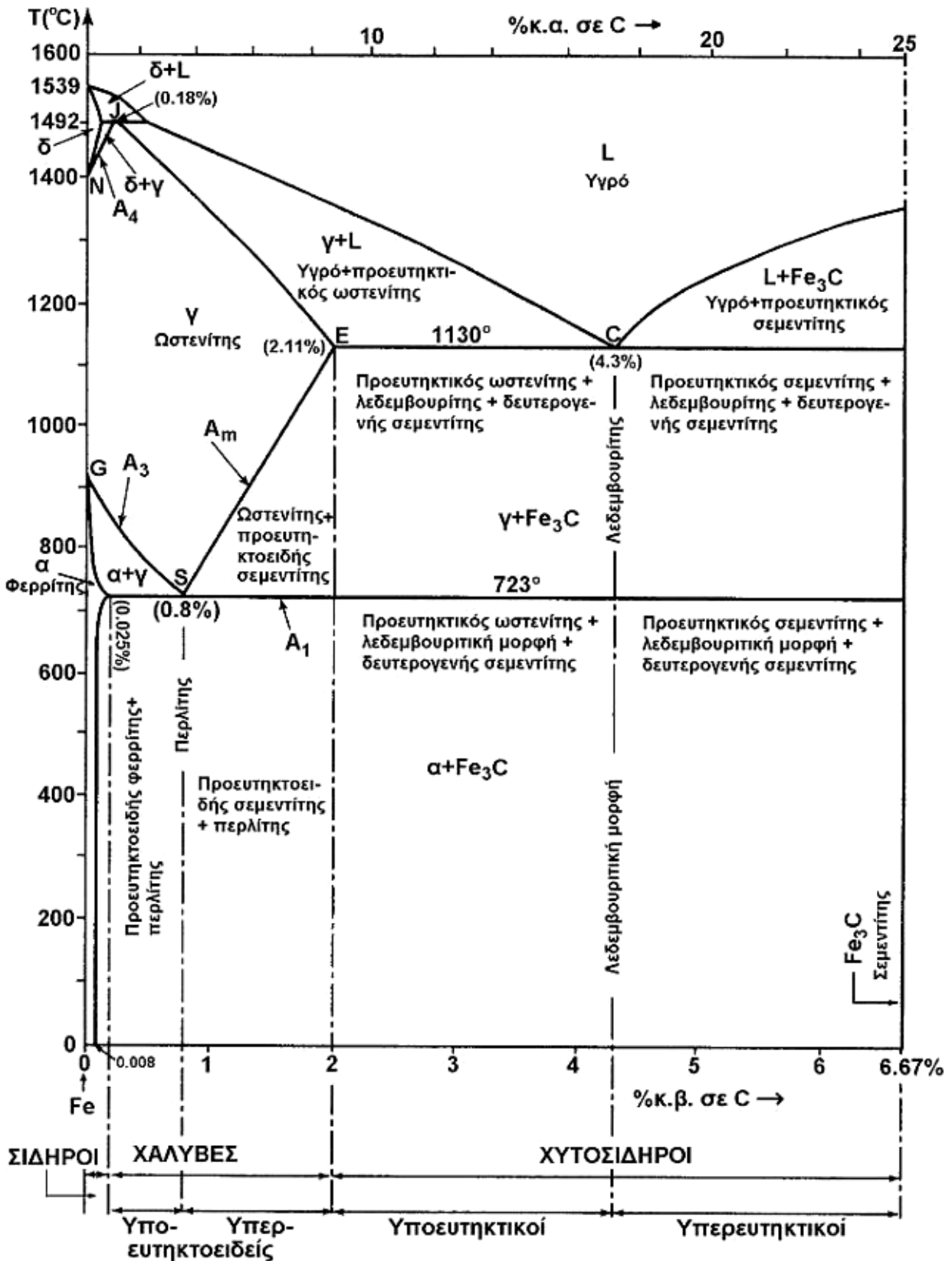
Η χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο της Χαλυουργικής Α.Ε. και χρησιμοποιήθηκε ο φασματογράφος οπτικής εκπομπής ARL 3460 automatic Optical Emission Spectrometer (OES) της Thermo Scientific. Από τη χημική ανάλυση προκύπτει ότι οι σύνδεσμοι που χρησιμοποιήθηκαν κατά την αποκατάσταση του Παρθενώνα από τον Μπαλάνο (1898-1930), έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα 0.008-0.085% και στην περίπτωση του Σ.245 χαμηλότερη από τους αρχαίους συνδέσμους (πιν. 45.5.1.1). [36, 77]

Πίνακας 4.5.1.1: Αποτελέσματα φασματογραφίας οπτικής εκπομπής, % κ.β. χημική σύσταση συνδέσμων του Παρθενώνα:

	Σ.200 Avg %	Σ.214 Avg %	Σ.245 Avg %	Αρχαίοι σύνδεσμοι διπλού ταυ από τον Παρθενώνα [36]
C	0.01937	0.08468	0.00815	0.017- 0.582
Mn	0.45358	0.03874	0.00672	0.001- 0.083
S	0.02222	0.00970	0.00324	0.006- 0.007
P	0.05052	0.06531	0.03322	0.004- 0.008
Si	0.00204	0.03025	0.00199	0.006- 0.056
Ni	0.03611	0.00445	0.00049	0.006- 0.019
Cr	0.02408	0.00318	0.00233	0.004- 0.017
Cu	0.00621	0.01091	0.00223	0.002- 0.005
Co	0.01522	0.00187	0.00395	0.002- 0.004
Al	0.00271	0.00301	0.00235	0.001- 0.014
Mo	0.00235	0.00344	0.00301	0.002- 0.003
As	0.03950	0.00745	0.00097	0.007- 0.127
Fe	99.2731	99.7009	99.8520	not measured
N	0.01125	0.00276	0.00389	not measured
Sn	0.00108	0.00517	0.02117	not measured
V	0.00114	0.00023	0.00017	not measured
Ca	0.00068	0.00594	0.00031	not measured
Pb	0.00042	0.00053	0.00206	not measured

Με τα δεδομένα της χημικής ανάλυσης τεκμηριώνεται σύμφωνα με το μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe-Fe₃C (σχ. 4.5.1.1) ότι το δείγμα Σ.200 αποτελείται από υποευθηκτοειδή κοινό ανθρακούχο χάλυβα μικροκραματωμένο σε μαγγάνιο, το δείγμα Σ.214 από υποευθηκτοειδή κοινό ανθρακούχο χάλυβα και το δείγμα Σ.245 από υποευθηκτοειδή κοινό ανθρακούχο χάλυβα κοντά στα όρια του καθαρού σιδήρου. [50, 51, 57, 68]

Επίσης παρατηρήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό ακαθαρσιών (S και P) στους σύγχρονους συνδέσμους σε αντίθεση με τους αρχαίους. Οι ακαθαρσίες αυτές προκαλούν ψαθυροποίηση, δυσχεράνουν την κατεργασιμότητα και αυξάνουν το ρυθμό διάβρωσης.



Σχήμα 4.5.1.1: Μετασταθές διάγραμμα ισορροπίας Fe-Fe₃C. [84]

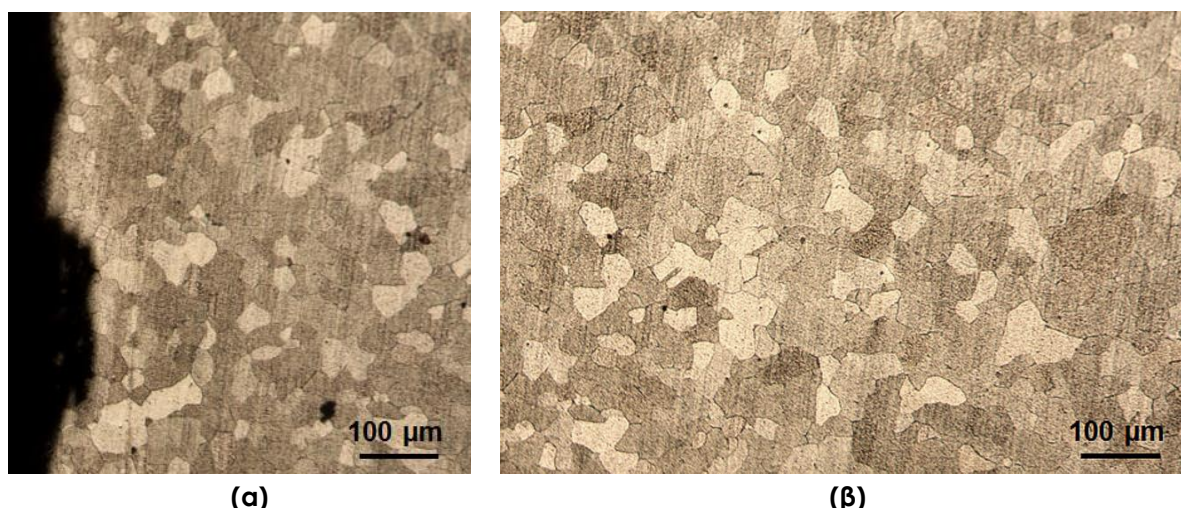
4.5.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΣΕ ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ

Πραγματοποιήθηκαν μεταλλογραφικές αναλύσεις σε μεγεθύνσεις x50 – x500. Η παρατήρηση έγινε στο οπτικό μικροσκόπιο Leitz Aristomet Optical Microscope (OM) του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας, του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Ο μεταλλογραφικός έλεγχος έγινε προκειμένου να μελετηθεί η μικροδομή του υγιούς μετάλλου και να προσδιοριστούν οι κατεργασίες παρασκευής του. Επίσης υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος κόκκου σε μεγέθυνση x100 με χρήση του λογισμικού Image Pro.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε χημική προσβολή μέρους της σπλιβωμένης επιφάνειας των δειγμάτων με αντιδραστήριο Nitral (2% HNO₃ σε αιθυλική αλκοόλη) και χρόνο προσβολής 1 λεπτό. Τα όρια των κόκκων είναι ζώνες ατόμων υψηλότερης ενέργειας σε σχέση με τα άτομα των γειτονικών κόκκων. Κατά την επίδραση κατάλληλου χημικού αντιδραστηρίου τα όρια των κόκκων υφίστανται επιλεκτική προσβολή. [68] Κατά την εξέταση των δειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο ύστερα από χημική προσβολή διαπιστώθηκαν τα εξής:

ΔΕΙΓΜΑ Σ.200

Το δείγμα Σ.200 χαρακτηρίζεται από ομοιογένεια τόσο στην εξωτερική επιφάνεια (εικ. 4.5.2.1α) όσο και στο εσωτερικό του (εικ. 4.5.2.1β), με μέσο μέγεθος των κόκκων της τάξης των 30μm. Δεν παρατηρείται παραμόρφωση των κόκκων προς συγκεκριμένη διεύθυνση.



Εικόνα 4.5.2.1: Δείγμα Σ.200 σε οπτικό μικροσκόπιο (100x), δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή του μέσου μεγέθους των κόκκων από το εσωτερικό (β) προς την επιφάνεια (α).



Εικόνα 4.5.2.2: Δείγμα Σ.200 σε οπτικό μικροσκόπιο (100x).

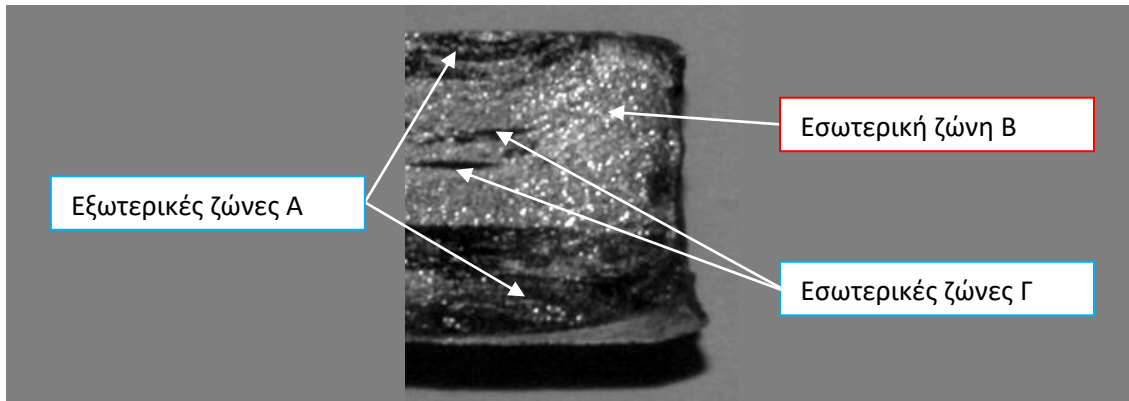
Στην κεντρική ζώνη του δείγματος Σ.200 παρατηρούνται περλιτικές περιοχές καθώς και σφαιροειδή εγκλείσματα σουλφιδίου του μαγγανίου εντός φερριτικής μήτρας (Εικ. 4.5.2.2, 4.5.2.3). Στη μεγέθυνση των 500x ο περλίτης (μαύρες περιοχές) σε ορισμένες περιπτώσεις δεν αναλύεται στη γνωστή πλακοειδή μορφή πιθανότατα γιατί μετά τη θερμή σφυρηλασία, ή την τελική αναθέρμανση, ο εξεταζόμενος χάλυβας υπέστη σχετικά γρήγορη ψύξη.



Εικόνα 4.5.2.3: Δείγμα Σ.200 σε οπτικό μικροσκόπιο (500x).

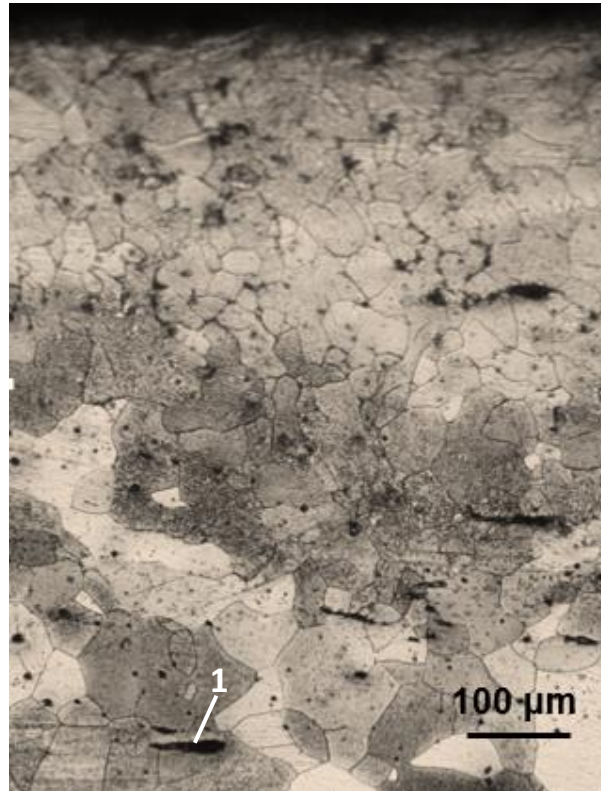
ΔΕΙΓΜΑ Σ.214

Το δείγμα Σ.214, όπως ήδη αναφέρθηκε, παρουσιάζει δομή πολυστρωματικού μετάλλου και είναι ορατές οι διακριτές ζώνες που συμμετέχουν κατά περιοχές.



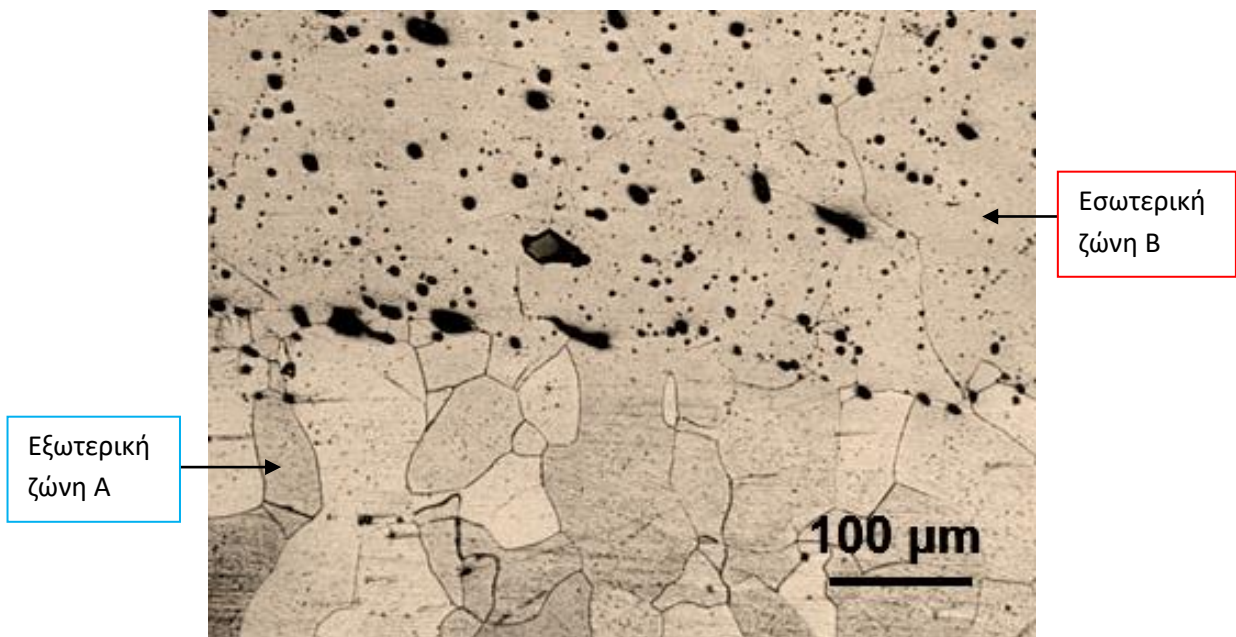
Εικόνα 4.5.2.4: Δείγμα Σ.214.

Στις εξωτερικές ζώνες (Α) (εικ. 4.5.2.4) παρατηρείται διακύμανση του μέσου μεγέθους ανάπτυξης των κόκκων με μείωσή του κοντά στην εξωτερική επιφάνεια, πιθανότατα λόγω επιφανειακής κατεργασίας. Επίσης ταυτοποιήθηκαν πυριτικά εγκλείσματα και σουλφίδια μαγγανίου επιμηκυμένα κατά τη φορά της παραμόρφωσης, παράλληλα ως προς την εξωτερική επιφάνεια (εικ. 4.5.2.5, σημείο 1).



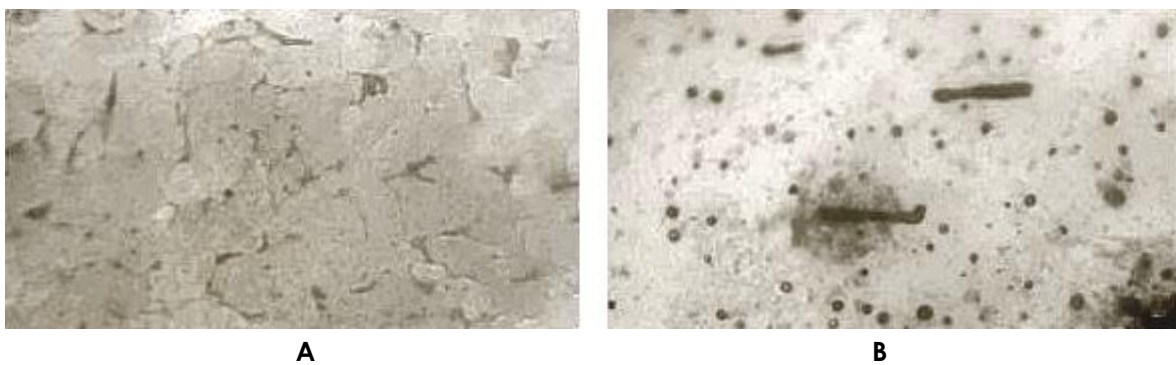
Εικόνα 4.5.2.5: Δείγμα Σ.214 σε οπτικό μικροσκόπιο (100x), διακύμανση μέσου μεγέθους ανάπτυξης των κόκκων μεταξύ εξωτερικής επιφάνειας και εσωτερικής περιοχής.

Στην εικόνα 4.5.2.6. είναι ορατή η διεπιφάνεια επαφής μεταξύ των δύο διαφορετικών ζωνών (κάτω η ζώνη Α, εξωτερικό τμήμα δείγματος και πάνω η ζώνη Β, εσωτερικό τμήμα δείγματος). Στην εσωτερική ζώνη Β παρατηρείται έντονη αύξηση του ποσοστού των εγκλεισμάτων. Κατά τη στερεοποίηση τήγματος μετάλλου, για θερμοδυναμικούς λόγους στα όρια των κόκκων συσσωρεύονται οι μικροακαθαρσίες οι οποίες εμποδίζουν τη διάχυση των ατόμων του μετάλλου μέσω του ορίου των κόκκων με αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των κόκκων. [68]



Εικόνα 4.5.2.6: Δείγμα Σ.214 σε οπτικό μικροσκόπιο (100x).

Η εξωτερική ζώνη Α (εικ. 4.5.2.7 Α) παρουσιάζει χαρακτηριστική μικροδομή υποευτηκτοειδούς χάλυβα με περιορισμένο κλάσμα όγκου συμμετοχής περλίτη εντός φερριτικής μήτρας (μεγέθυνση 50x). Στην εσωτερική ζώνη Β (εικ. 4.5.2.7 Β) παρατηρούνται σφαιροειδή εγκλείσματα σουλφιδίου του μαγγανίου καθώς και συνένωση και στοίχιση τους σε κοινή διεύθυνση λόγω εκτεταμένης παραμόρφωσης (πιθανότητα λόγω κατεργασίας διαμόρφωσης).



Εικόνα 4.5.2.7: Δείγμα Σ.214 σε Ο.Μ. (50x), εξωτερική ζώνη Α και εσωτερική ζώνη Β.

Στην εικόνα 4.5.2.8. παρατηρείται εντός του εσωτερικού τμήματος (εσωτερική ζώνη Β) εσωκλειόμενη περιοχή (εικ. 4.5.2.4 - Εσωτερική ζώνη Γ) η οποία προέκυψε από τη μέθοδο παρασκευής με αναδίπλωση και συνένωση με κατεργασία εν θερμώ, και έχει πολλές ομοιότητες με την εξωτερική (ζώνη Α) ως προς το ποσοστό εγκλεισμάτων καθώς και το μέσο μέγεθος των κόκκων.



Εικόνα 4.5.2.8: Δείγμα Σ.214 σε οπτικό μικροσκόπιο (100x), εσωτερική ζώνη Γ.

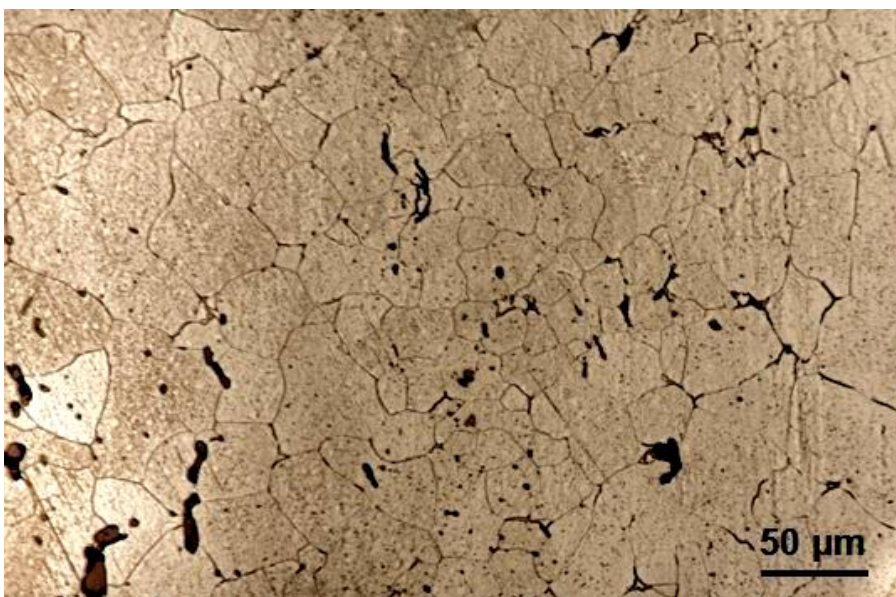
ΔΕΙΓΜΑ Σ.245

Στο δείγμα εμπεριέχονται φάσεις ελάχιστου ποσοστού περλίτη εντός φερριτικής μήτρας. Η παρουσία του περλίτη υποδηλώνει ότι πρόκειται για χάλυβα και όχι καθαρό σίδηρο.



Εικόνα 4.5.2.9: Δείγμα Σ.245 σε οπτικό μικροσκόπιο (100x), κεντρική περιοχή.

Στην κεντρική περιοχή του δείγματος Σ.245 παρατηρούνται κόκκοι φερρίτη με μέση διάμετρο 130 μm (εικ. 4.5.2.9). Κοντά στην εξωτερική επιφάνεια παρατηρούνται κόκκοι με μέση διάμετρο 50 μm πιθανότατα λόγω κατεργασίας σκλήρυνσης με μηχανική καταπόνηση (εικ. 4.5.2.10).



Εικόνα 4.5.2.10: Δείγμα Σ.245 σε Ο.Μ. (200x), περιοχή κοντά στην εξωτερική επιφάνεια.

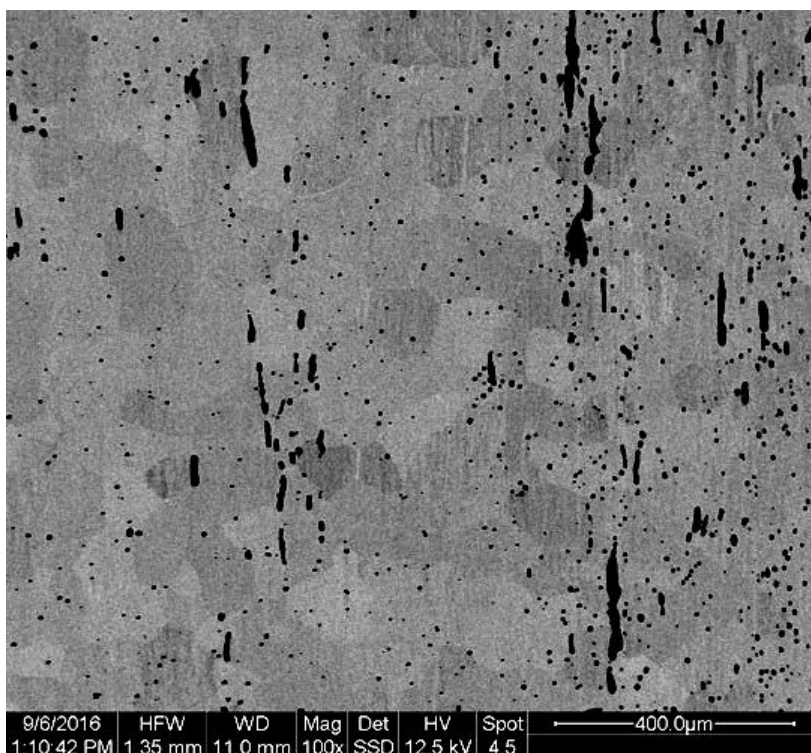
4.5.3 ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Quanta FEI 200 Scanning Electron Microscope (SEM), εξοπλισμένο με νήμα βολφραμίου, που βρίσκεται στο οριζόντιο εργαστήριο της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Το όργανο έχει ενσωματωμένο σύστημα στοιχειακής μικροανάλυσης EDAX Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

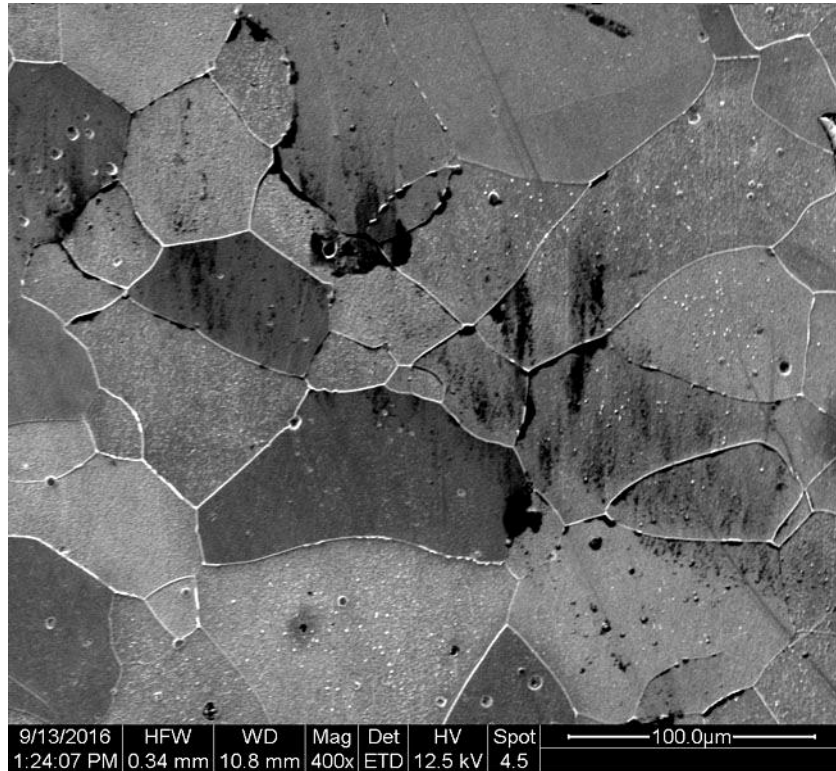


Εικόνα 3.5.3.1: S.E.M. FEI – QUANTA 200 Με σύστημα EDAX (σχολή Χημικών Μηχ. Ε.Μ.Π.).

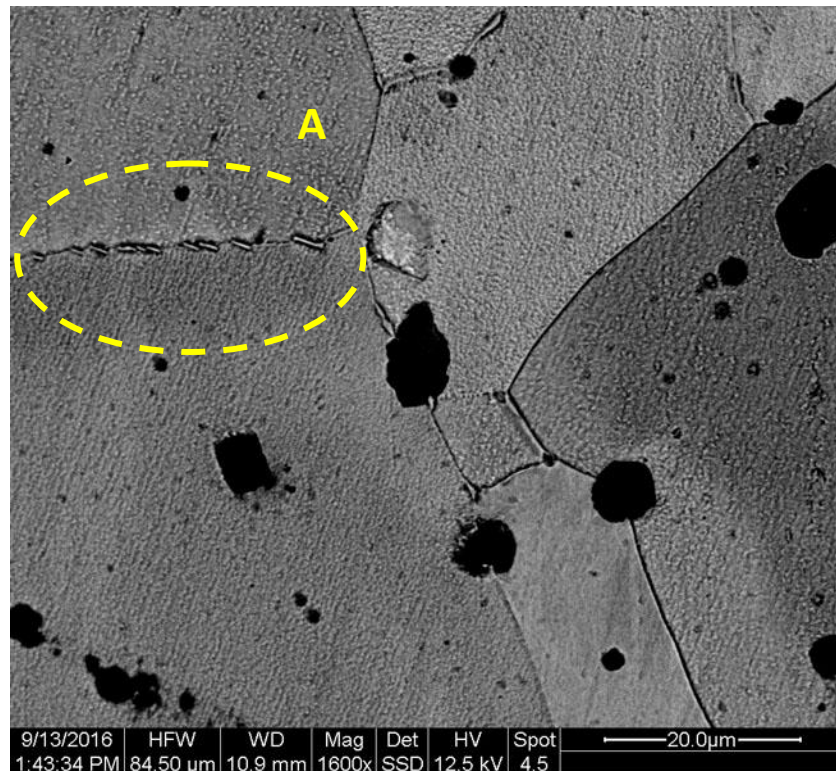
Ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε σε μεγεθύνσεις έως 5000x, επίσης έγιναν τοπικές χημικές αναλύσεις με EDAX προκειμένου να χαρακτηριστούν τα εγκλείσματα καθώς και η διαφοροποίηση της σύστασης σε διαφορετικές περιοχές. Η τάση επιτάχυνσης ηλεκτρονίων ρυθμίστηκε στα 25 kV.



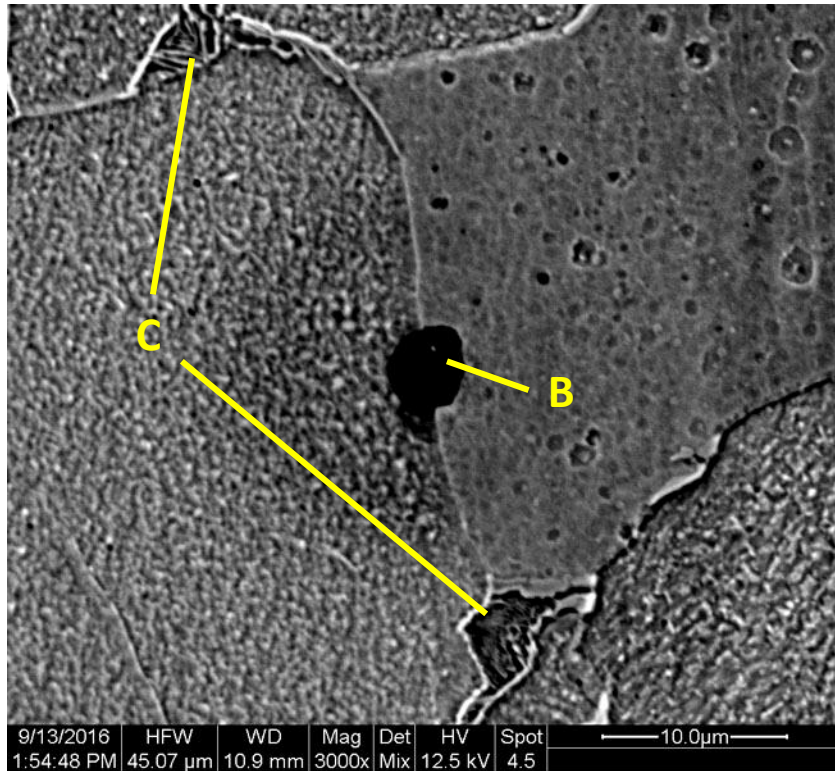
Εικόνα 3.5.3.2: S.E.M. – Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (100x). Μέσω της αντίθεσης πεδίου παρατηρούνται οι σχηματισμοί σουλφιδίων του μαγγανίου που αναπτύσσονται υπό μορφή λωρίδων.



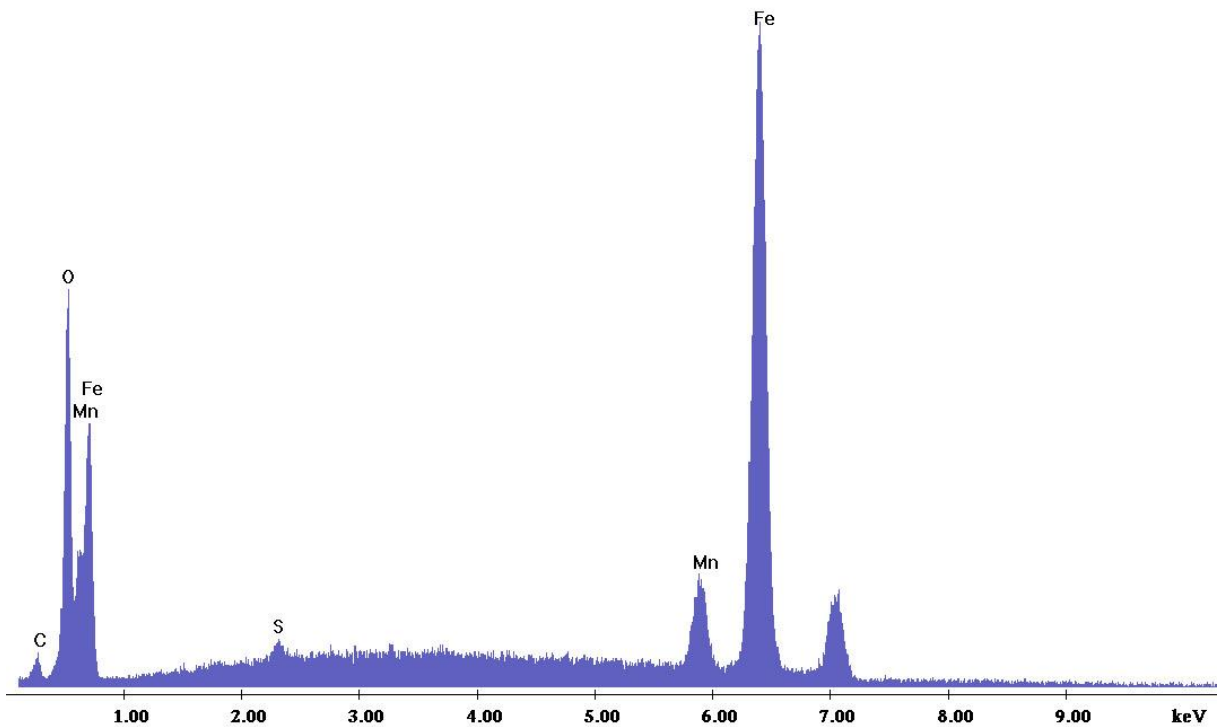
Εικόνα 3.5.3.3: S.E.M. – Εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων (400x). Μικρογραφικός ιστός πολυκρυσταλλικής φερριτικής μήτρας με περικρυσταλλική ανάπτυξη περλιτικών περιοχών.



Εικόνα 3.5.3.4: S.E.M. – Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (1600x). Περικρυσταλλικές περιοχές ανάπτυξης τριτογενούς σεμεντίτη (A).



Εικόνα 3.5.3.5: S.E.M. – Μικτή εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (3000x). Παρατηρείται σφαιροποιημένο σουλφίδιο μαγγανίου (B) και περικρυσταλλική ανάπτυξη περλιτικών περιοχών (C).



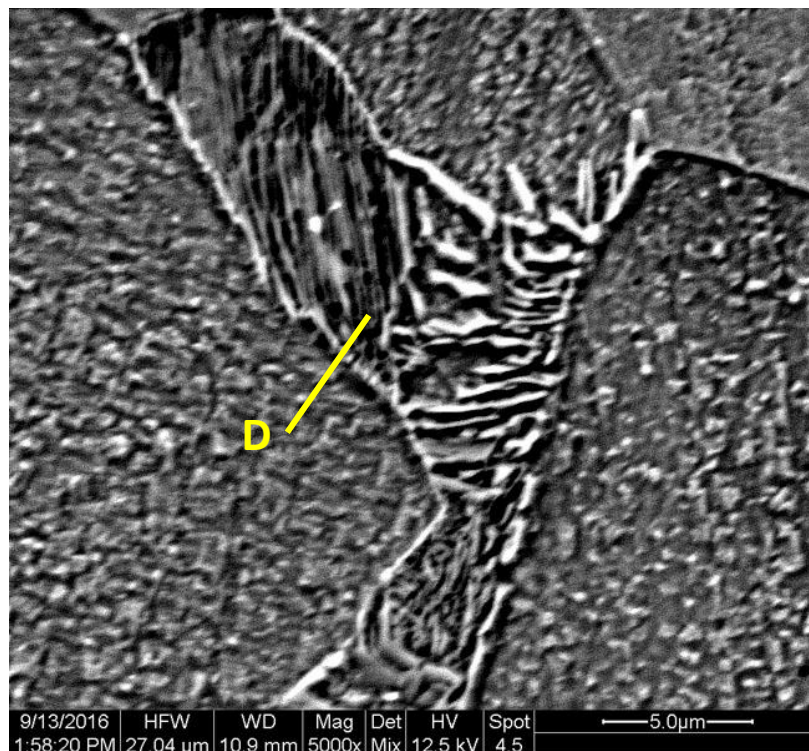
Γράφημα 3.5.3.1: Σημειακή στοιχειακή μικροανάλυση (EDS) – σουλφίδιο μαγγανίου (B).

Πίνακας 3.5.3.1: Σημειακή στοιχειακή μικροανάλυση (EDS) – σουλφίδιο μαγγανίου (B):

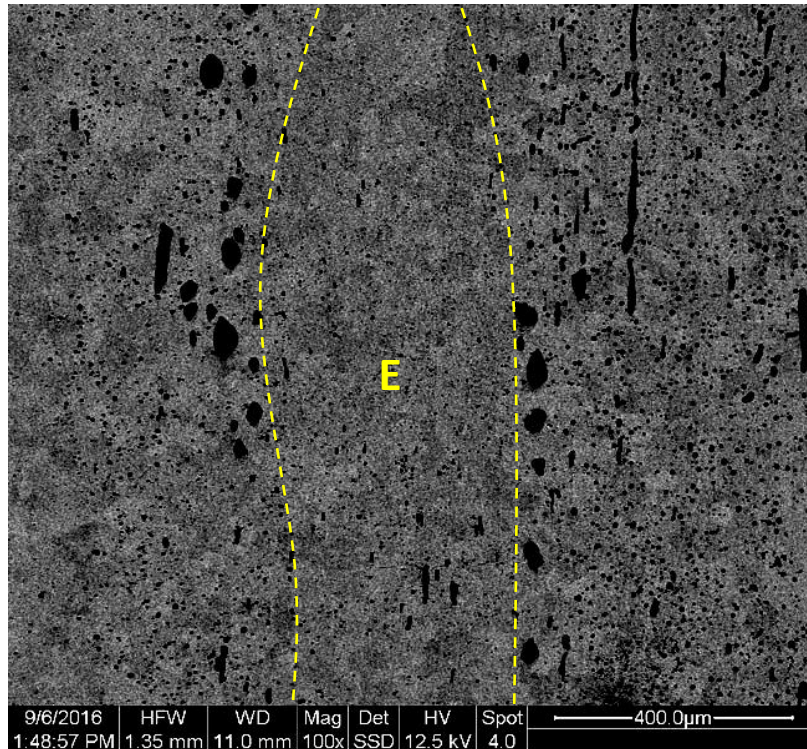
Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	0.23	1.00	0.0008	1.2417	0.3001	1.0004
O K	1.56	5.20	0.0129	1.2119	0.6762	1.0037
S K	0.15	0.25	0.0015	1.1321	0.8837	1.0014
MnK	8.81	8.53	0.0863	0.9800	0.9992	1.0000
FeK	89.25	85.01	0.8891	0.9961	1.0001	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Backgrd	Inte. Error	P/B
C K	2.69	0.90	6.29	2.99
O K	41.46	0.80	1.26	52.05
S K	3.30	5.51	9.17	0.60
MnK	23.86	4.64	1.93	5.14
FeK	159.91	3.44	0.64	46.55

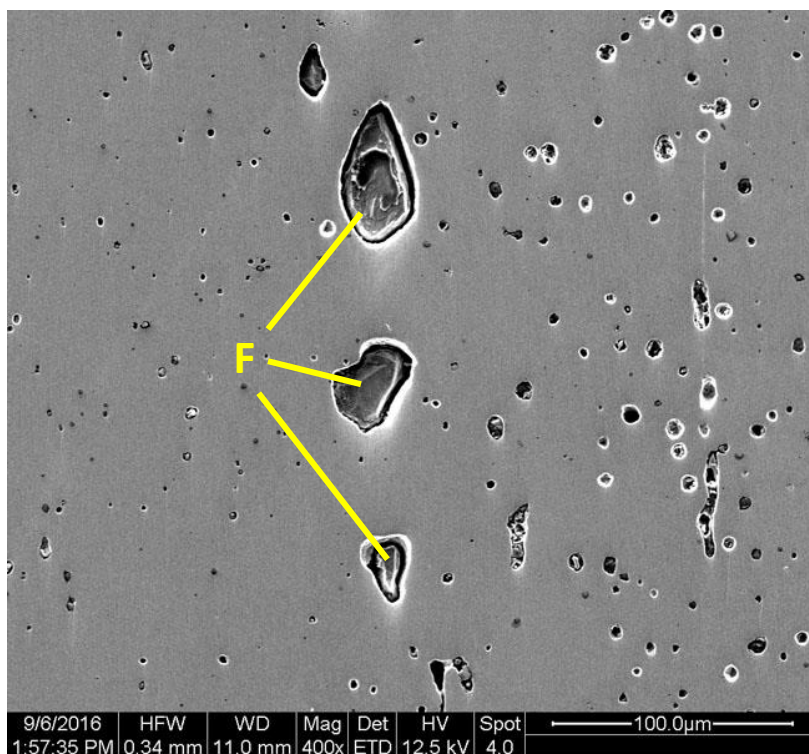
Acquisition Time : 14:04:52 Date : 6-Sep-2016



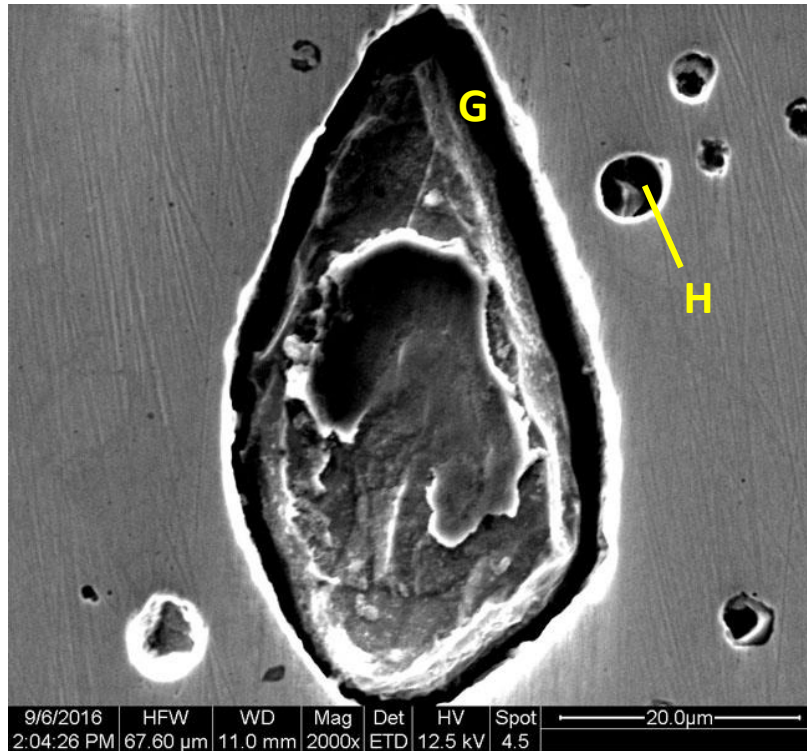
Εικόνα 3.5.3.6: S.E.M. – Μικτή εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων και δευτερογενών ηλεκτρονίων (5000x). Είναι διακριτή η εναλλακτική διάρθρωση πλακιδίων φερριτη και σεμεντίτη εντός περλιτικού σχηματισμού (D).



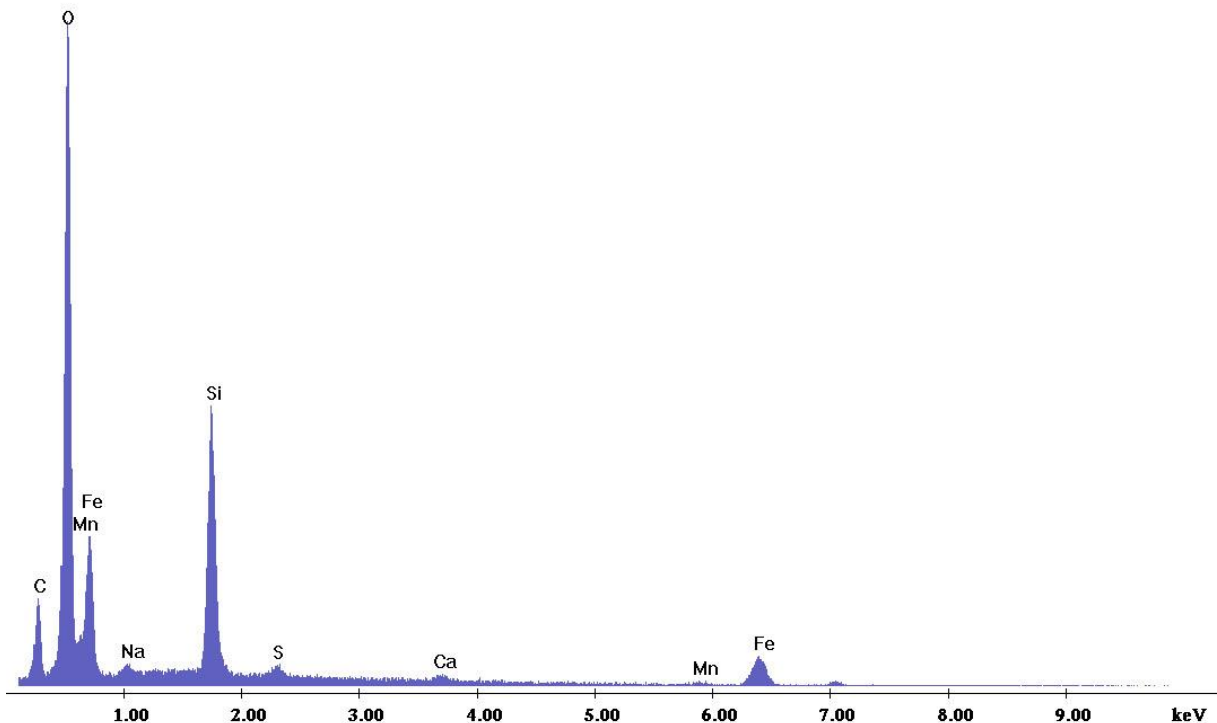
Εικόνα 3.5.3.7: S.E.M. – Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (100x). Δείγμα Σ.214 – εσωτερική ζώνη Γ εντός της εσωτερικής ζώνης Β (Ε). Παρατηρείται διακριτοποιημένη ανάπτυξη περιοχών με διακυμαινόμενο μέσο μέγεθος κόκκων.



Εικόνα 3.5.3.8: S.E.M. – Εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων (400x). Παρατηρείται στοιχισμένη ανάπτυξη σύνθετων σχηματισμών πυριτιούχου σιδήρου – σουλφιδίου του μαγγανίου (F) στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο ζωνών (Δείγμα Σ.214 – αριστερά η εξωτερική ζώνη Α και δεξιά η εσωτερική ζώνη Β).



Εικόνα 3.5.3.9: S.E.M. – Εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων (2000x). Πυριτιούχος σίδηρος ανεπτυγμένος πλευρικά του σουλφιδίου του μαγγανίου (G) και σφαιροποιημένο σουλφίδιο μαγγανίου (H).



Γράφημα 3.5.3.2: Στοιχειακή μικροανάλυση (EDS) – πυριτιούχος σίδηρος ανεπτυγμένος πλευρικά του σουλφιδίου του μαγγανίου (G).

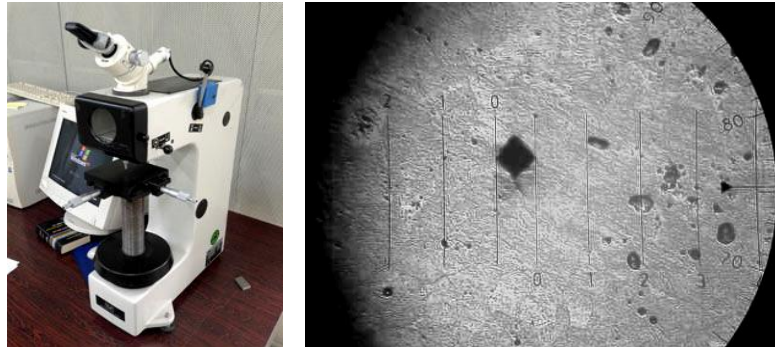
Πίνακας 3.5.3.2: Στοιχειακή μικροανάλυση (EDS) – πυριτίδιο σιδήρου ανεπτυγμένο πλευρικά του σουλφιδίου του μαγγανίου (G):

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	7.75	16.10	0.0259	1.1133	0.3007	1.0004
O K	31.58	49.29	0.2147	1.0877	0.6241	1.0012
NaK	0.57	0.62	0.0030	1.0145	0.5266	1.0007
SiK	14.99	13.32	0.1311	1.0272	0.8510	1.0004
S K	0.81	0.63	0.0074	1.0126	0.9063	1.0009
CaK	1.18	0.73	0.0115	0.9853	0.9842	1.0094
MnK	2.66	1.21	0.0231	0.8654	1.0004	1.0000
FeK	40.48	18.10	0.3553	0.8770	1.0010	1.0000
Total	100.00	100.00				
Element	Net Inte.	Backgrd	Inte. Error	P/B		
C K	40.36	3.86	2.18	10.45		
O K	338.25	4.12	0.70	82.10		
NaK	5.69	8.79	10.78	0.65		
SiK	185.88	13.85	1.00	13.42		
S K	7.90	9.29	8.28	0.85		
CaK	6.30	6.06	8.66	1.04		
MnK	3.12	2.39	11.46	1.30		
FeK	31.26	1.81	2.40	17.28		
Acquisition Time		: 14:09:58		Date		: 6-Sep-2016

4.6 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ

4.6.1 ΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗ

Οι σκληρομετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με μικροσκληρόμετρο Instron Wolpert GmbH V-testor 4021, του εργαστηρίου του τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. (Εικ. 4.6.1.1). Οι μετρήσεις έγιναν με σταθερό χρόνο φορτίου (30 s) και εφαρμόστηκε τάση 0.3 kgf.



Εικόνα 4.6.1.1: Instron Wolpert GmbH V-testor 4021 (σχολή Μηχανολόγων Μηχ. Ε.Μ.Π.).

Τα δείγματα Σ.200 και Σ.245 παρουσίασαν ελάχιστη απόκλιση μεταξύ των τιμών σε διαφορετικά σημεία σε όλη την επιφάνειά τους, είτε αυτά ήταν κοντά στην εξωτερική επιφάνεια, είτε κοντά στο κέντρο. Το δείγμα Σ.200, το οποίο είναι μικροκραματωμένο σε μαγγάνιο και χαρακτηρίστηκε ως το πιο λεπτόκοκκο από όλα τα δείγματα παρουσίασε τη μέγιστη σκληρότητα. Το δείγμα Σ.245 παρουσίασε τη μικρότερη σκληρότητα, καθώς είναι πολύ κοντά στα όρια του καθαρού σιδήρου με ποσοστό άνθρακα 0.008%.

Το δείγμα Σ.214 παρουσίασε μείωση της σκληρότητας στην κεντρική ζώνη σε σύγκριση με την εξωτερική ζώνη. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στην αύξηση του μέσου μεγέθους των κόκκων στην εσωτερική ζώνη, την αύξηση του ποσοστού του άνθρακα στην εξωτερική ζώνη και τις διαφορετικές κατεργασίες διαμόρφωσης που έχουν υποστεί οι ζώνες που το αποτελούν πριν την αναδίπλωση και συνένωσή τους με κατεργασία εν θερμώ.

Πίνακας 4.6.1.1: Σκληρότητα συνδέσμων κατά Vickers:

Κωδικός δείγματος	C (% κ.β.)	Σκληρότητα κατά Vickers (HV)	
Σ.200	0.01937	121.5	
Σ.214	0.08468	ΕΞΩΤΕΡΙΚΗ ΖΩΝΗ 117.75	ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΖΩΝΗ 110.5
Σ.245	0.00815	92.4	
Αρχαίοι σύνδεσμοι διπλού ταυ από τον Παρθενώνα [36]	0.002 - 0.12	107 (max)	

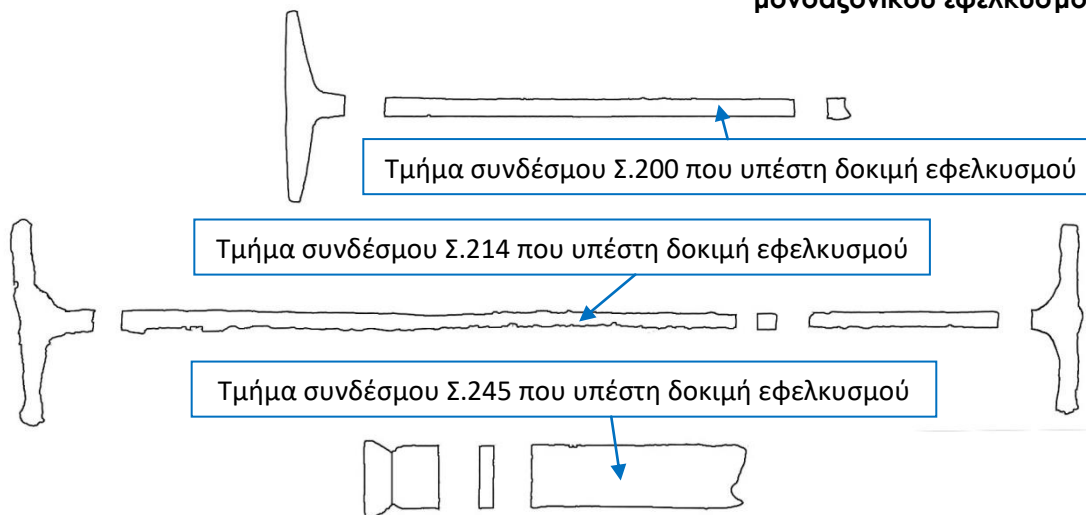
4.6.2 ΔΟΚΙΜΗ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΟΥ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ

Για την πειραματική διερεύνηση των μηχανικών ιδιοτήτων των δειγμάτων εφαρμόστηκε το πρότυπο ΕΛΟΤ: EN 10080 (2005).

Οι δοκιμές εφελκυσμού πραγματοποιήθηκαν σε μηχανή εφελκυσμού της εταιρείας Zwick (Roell Amsler UPN1000) στα ήδη διαβρωμένα τμήματα των συνδέσμων Σ.200, Σ.214 και Σ.245 που είχαν αποκοπεί. Η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος ήταν 25°C. Αρχικά έγινε εγχάραξη της επιφάνειας των συνδέσμων σε κατάλληλη μηχανή, με γνωστή απόσταση μεταξύ κάθε χαραγής ίση με 5 mm. Με αυτό τον τρόπο υπολογίστηκε μετά την δοκιμή εφελκυσμού η παραμόρφωση θραύσης, μετρώντας την νέα απόσταση μεταξύ των χαραγών.



Εικόνα 4.6.2.1: Διάταξη μονοαξονικού εφελκυσμού.



Σχήμα 4.6.2.1: Τομές συνδέσμων, τμήματα στα οποία έγινε δοκιμή εφελκυσμού.

Από τις μηχανικές δοκιμές εφελκυσμού που πραγματοποιήθηκαν αποτιμήθηκαν οι εξής μηχανικές ιδιότητες:

- Συμβατικό όριο διαρροής ($R_p 0.2$) για παραμένουσα παραμόρφωση 0.2%. Δεν υπολογίστηκε το όριο διαρροής (R_p), καθώς δεν υπήρχε πλατό διαρροής.
- Όριο μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό (R_m), η μέγιστη τιμή της τάσης που καταγράφεται από το διάγραμμα ονομαστικών τάσεων – ονομαστικών παραμορφώσεων.
- Μέτρο ελαστικότητας (E) το οποίο προσδιορίστηκε γραφικά.
- Παραμόρφωση θραύσης (ϵ). Η ομοιόμορφη παραμόρφωση των συνδέσμων μετά την αστοχία προσδιορίστηκε με μέτρηση της παραμόρφωσης τους σε ικανοποιητική απόσταση από το σημείο αστοχίας από τη διαφοροποίηση της απόστασης μεταξύ των χαραγών.

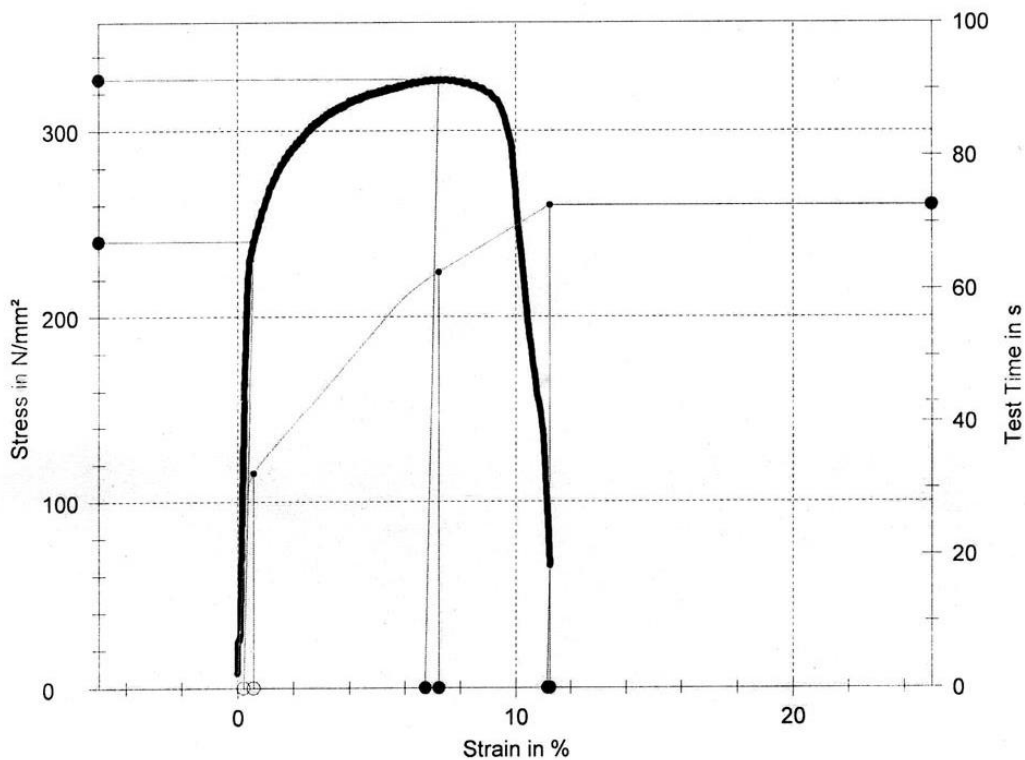
Πίνακας 4.6.2.1: Υπολογισμός παραμόρφωσης θραύσης (ε):

Κωδικός δείγματος	L ₀ Αρχικό μήκος (mm)	L Τελικό μήκος (mm)	Αρχική απόσταση μεταξύ 20 υποδιαιρέσεων (mm)	Τελική απόσταση μεταξύ 20 υποδιαιρέσεων (mm)	Παραμόρφωση θραύσης ε (%)
Σ.200	213	247	100	117.1	17.1
Σ.214	312	346	100	111.4	11.4
Σ.245	135	158	100	118.9	18.9

Πίνακας 4.6.2.2: Αποτελέσματα δοκιμής εφελκυσμού:

Δείγμα	Μέση τιμή πλάτους (mm)	Μέση τιμή πάχους (mm)	S ₀ Εμβαδόν εγκάρσιας διατομής (mm ²)	F _m Μέγιστη τάση (N)	R _p 0.2 Συμβατικό όριο διαρροής (N/mm ²)	R _m Όριο Μέγιστης Αντοχής σε Εφελκυσμό (N/mm ²)	E Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Παραμόρφ. θραύσης ε (%)
Σ.200	29.04	9.3	270	110654	*	410	*	17.1
Σ.214	39.52	7.1	280.6	91909	240	328	50	11.4
Σ.245	36.85	6.38	235.1	75573	248	322	40	18.9

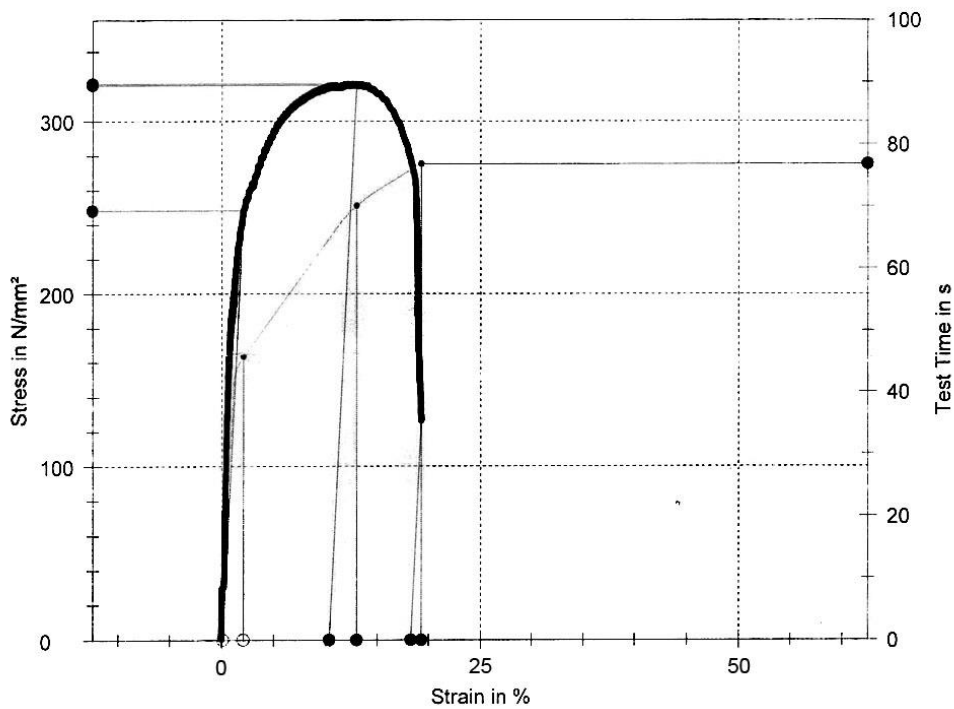
* δεν εμφανίστηκαν τιμές και αντίστοιχο διάγραμμα λόγω προβλήματος του μετρητή.



Διάγραμμα 4.6.2.1: Καμπύλη τάσης παραμόρφωσης του συνδέσμου Σ.214.

Η μορφή και το μέγεθος της καμπύλης τάσης – επιμήκυνσης ενός μετάλλου εξαρτάται από τη σύσταση του, τη θερμική του κατεργασία, την προηγούμενη ιστορία πλαστικής παραμόρφωσης, το ρυθμό επιμήκυνσης, και τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Οι μηχανικές ιδιότητες των συνδέσμων σχετίζονται άμεσα με τη μηχανική συμπεριφορά τους στην περίπτωση που καταπονείται σε εναλλασσόμενα φορτία κόπωσης, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση ενός σεισμού. [29, 61]

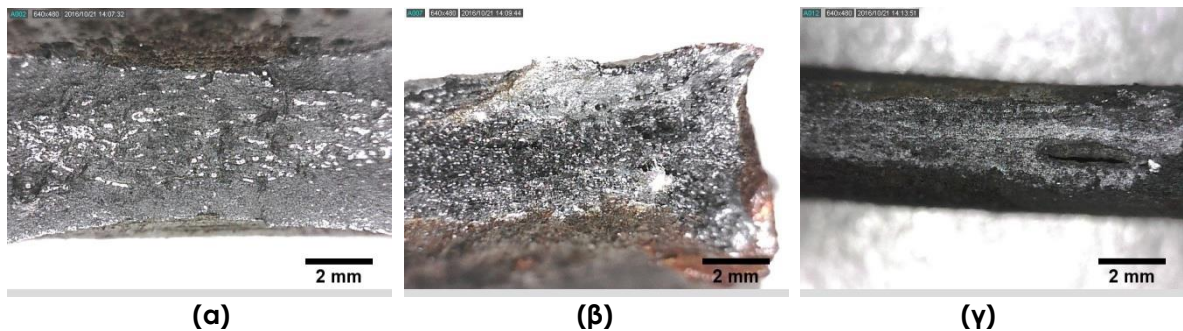


Διάγραμμα 4.6.2.2: Καμπύλη τάσης παραμόρφωσης του συνδέσμου Σ.245.

Με βάση τις παραπάνω μηχανικές δοκιμές προκύπτει το συμπέρασμα ότι η μηχανική συμπεριφορά των συνδέσμων που προέρχονται από την αναστηλωτική επέμβαση του Μπαλάνου στον Παρθενώνα (1898-1930), διακυμαίνεται κοντά σε αυτή των αρχαίων συνδέσμων με ποσοστό συγκέντρωσης άνθρακα που κυμαίνεται στα ίδια όρια. Οι αρχαίοι σύνδεσμοι διπλού ταυ από τον Παρθενώνα παρουσίασαν 380 MPa Rm (μέγιστο όριο αντοχής σε εφελκυσμό). [36] Ένας κοινός ανθρακούχος χάλυβας με σκληρότητα Vickers 116-121 HV έχει 386-407 MPa Rm [8], συνεπώς το μέγιστο όριο αντοχής σε εφελκυσμό του συνδέσμου Σ.200 (410 MPa) είναι ικανοποιητικό σε αντίθεση με τα χαμηλά όρια των συνδέσμων Σ.214 και Σ.245 (328 MPa και 322 MPa αντίστοιχα).

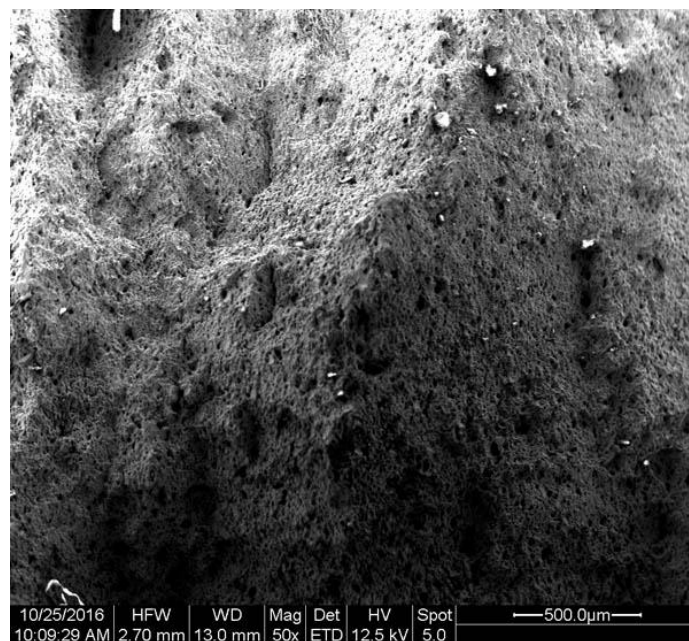
4.7 ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΘΡΑΥΣΙΓΕΝΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

Ανάλογα με το βαθμό πλαστικής παραμόρφωσης που προηγείται της θραύσης, η εφελκυστική θραύση χαμηλής θερμοκρασίας (ΕΘΧΘ) χωρίζεται σε δύο βασικά είδη: την ψαθυρή και την όλκιμη θραύση. [68] Κατά την παρατήρηση των θραυσιγενών επιφανειών των συνδέσμων ύστερα από δοκιμή εφελκυσμού σε στερεοσκόπιο προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: από την ινώδη μακροσκοπική μορφολογία των επιφανειών θραύσης και την ελάττωση της διατομής τους διαπιστώθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις πρόκειται για όλκιμη θραύση (εικ. 4.7.1) με λιγότερο όλκιμη συμπεριφορά αυτή του συνδέσμου Σ.214 (εικ. 4.7.1β).

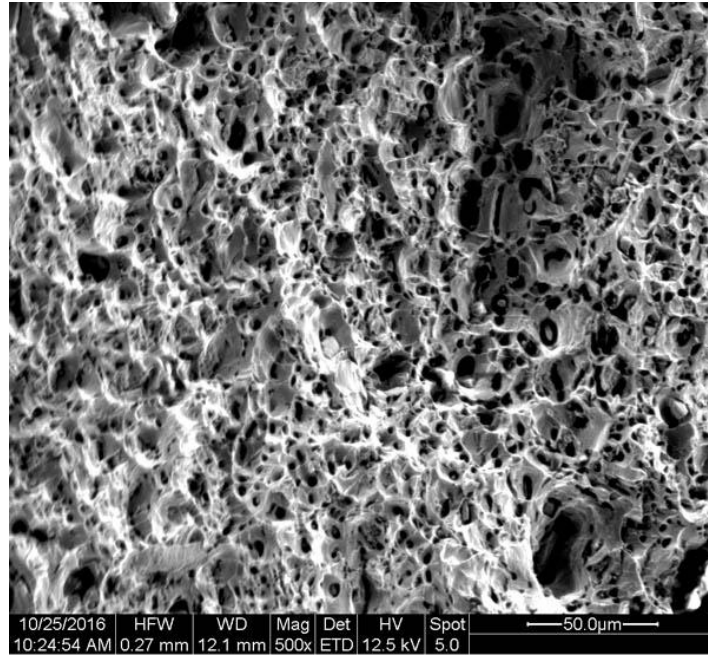


Εικόνα 4.7.1: Στερεοσκοπικό μικροσκόπιο – θραυσιγενείς επιφάνειες των συνδέσμων Σ.200 (α), Σ.214 (β) και Σ.245 (γ) ύστερα από δοκιμή εφελκυσμού.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι το μεγάλο βάθος πεδίου, το οποίο καθιστά δυνατή τη μελέτη θραυσιγενών επιφανειών. Η μελέτη των θραυσιγενών επιφανειών του συνδέσμου Σ.200, σε χαμηλή μεγέθυνση, όπου απεικονίζεται η ολική επιφάνεια θραύσης, χαρακτηρίζει το υλικό ομοιόμορφο, τόσο στο εσωτερικό του όσο και κοντά στην εξωτερική επιφάνεια (εικ. 4.7.2).

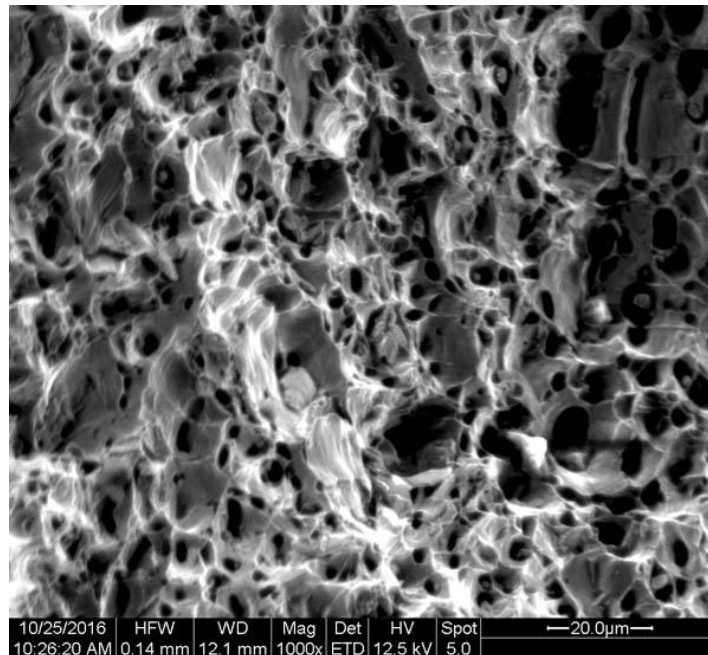


Εικόνα 4.7.2: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων (x50) θραυσιγενής επιφάνεια του συνδέσμου Σ.200.



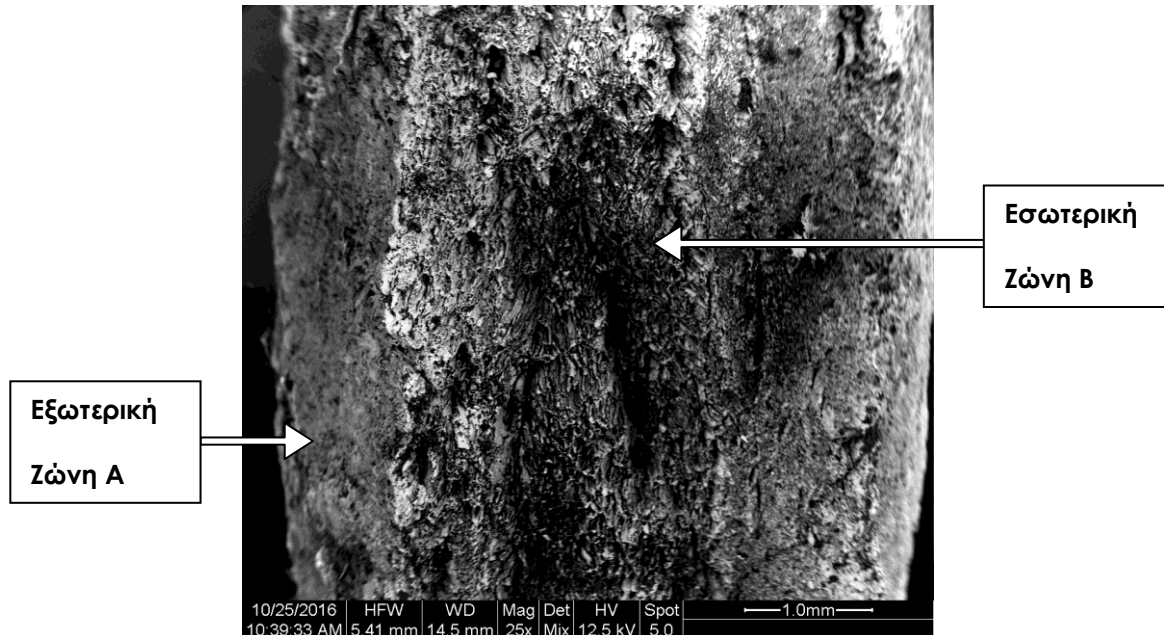
Εικόνα 4.7.3: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων (x500) θραυσιγενής επιφάνεια του συνδέσμου Σ.200.

Η θραυσιγενής επιφάνεια του συνδέσμου Σ.200 σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις από εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων, εμφανίζει χαρακτηριστική μορφολογία (κώνους – κρατήρες) η οποία υποδηλώνει όλκιμη θραύση (εικ. 4.7.3 και 4.7.4). Σε αυτή την περίπτωση προηγείται σημαντική πλαστική παραμόρφωση πλησίον της επιφάνειας θραύσης και η ρωγμάτωση ακολουθεί τον μηχανισμό συνένωσης μικροκενών.



Εικόνα 4.7.4: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων (x1000) θραυσιγενής επιφάνεια του συνδέσμου Σ.200.

Η μελέτη των θραυσιγενών επιφανειών του συνδέσμου Σ.214 ύστερα από δοκιμή εφελκυσμού το χαρακτηρίζει ως ένα σύνθετο υλικό με δύο διακριτές φάσεις. Σε χαμηλή μεγέθυνση όπου απεικονίζεται η ολική επιφάνεια θραύσης παρατηρείται η συνεισφορά δύο διαφορετικών υλικών λιγότερο και περισσότερο όλκιμου χαρακτήρα (εικ 4.7.5).

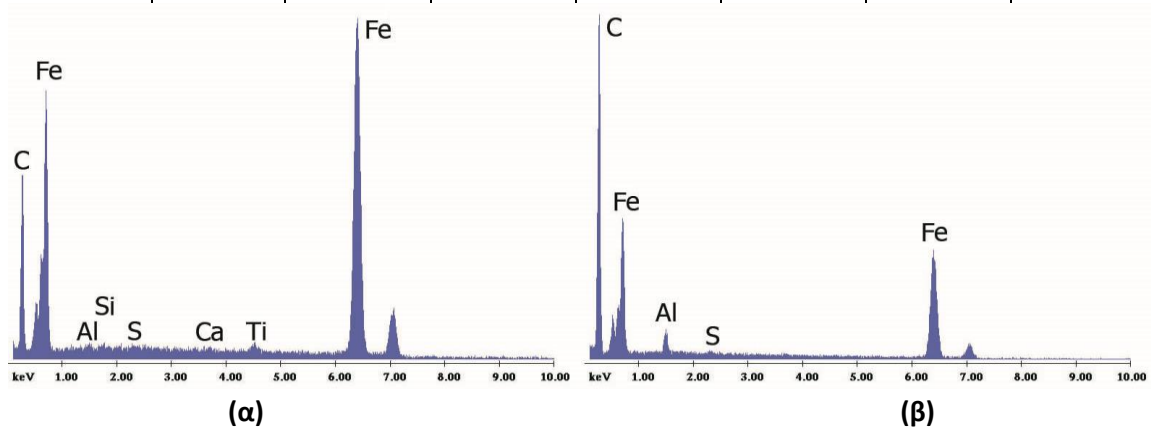


Εικόνα 4.7.5: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων (x25) θραυσιγενής επιφάνειας του συνδέσμου Σ.214.

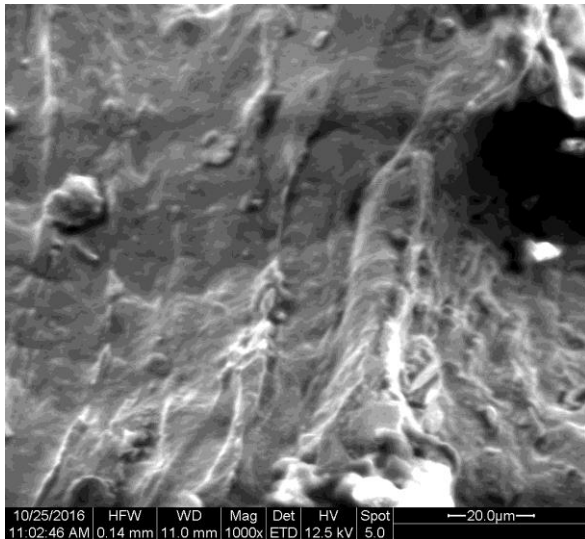
Η εξωτερική ζώνη η οποία έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε διαλυτοποιημένο άνθρακα (πιν. 4.7.1, γράφημα 4.7.1α) παρουσίασε ψαθυρή συμπεριφορά κατά τη θραύση (εικ. 4.7.6α) ενώ η εσωτερική ζώνη με μικρότερη περιεκτικότητα σε διαλυτοποιημένο άνθρακα παρουσίασε όλκιμη συμπεριφορά (εικ. 4.7.6β).

Πίνακας 4.7.1: Ανάλυση μέσω EDX συνδέσμου Σ.214:

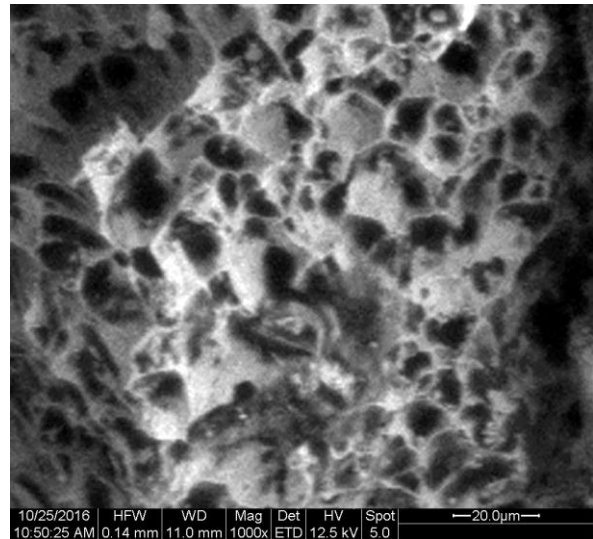
Εξωτερική ζώνη			Εσωτερική ζώνη		
Elem	Wt %	At %	Elem	Wt %	At %
C K	47.89	80.52	C K	17.64	49.65



Γράφημα 4.7.1: Διάγραμμα EDAX της επιφάνειας κρούσης του συνδέσμου Σ.214, εσωτερικής ζώνης (α) και εξωτερικής ζώνης (β).



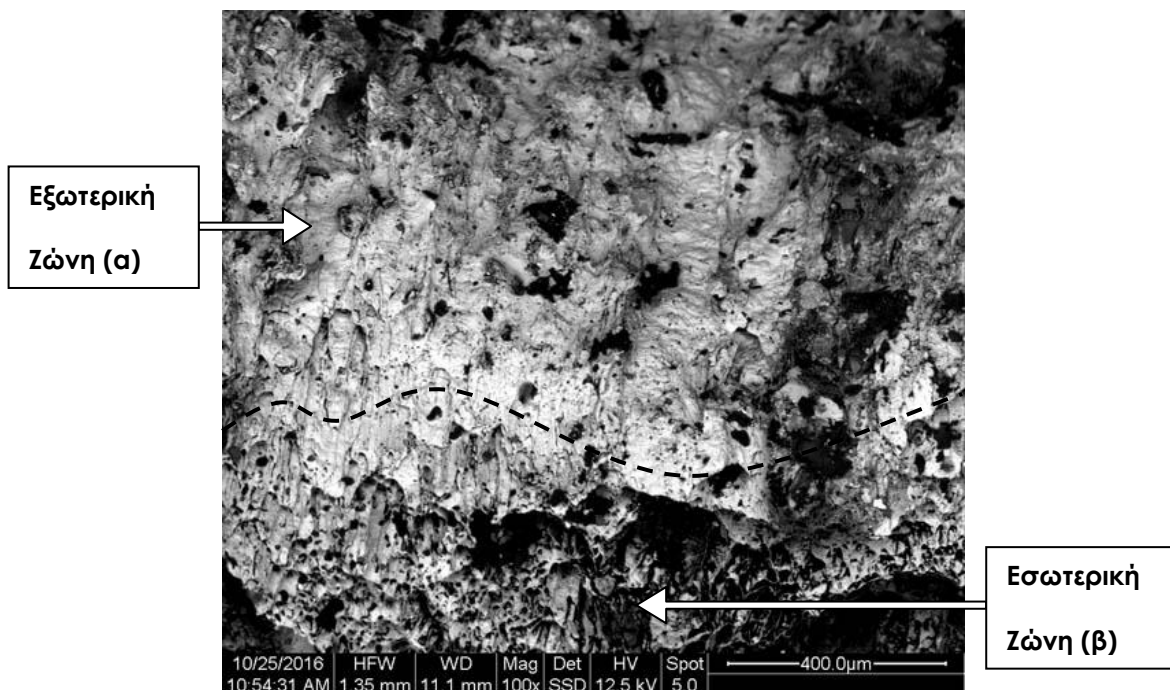
(α)



(β)

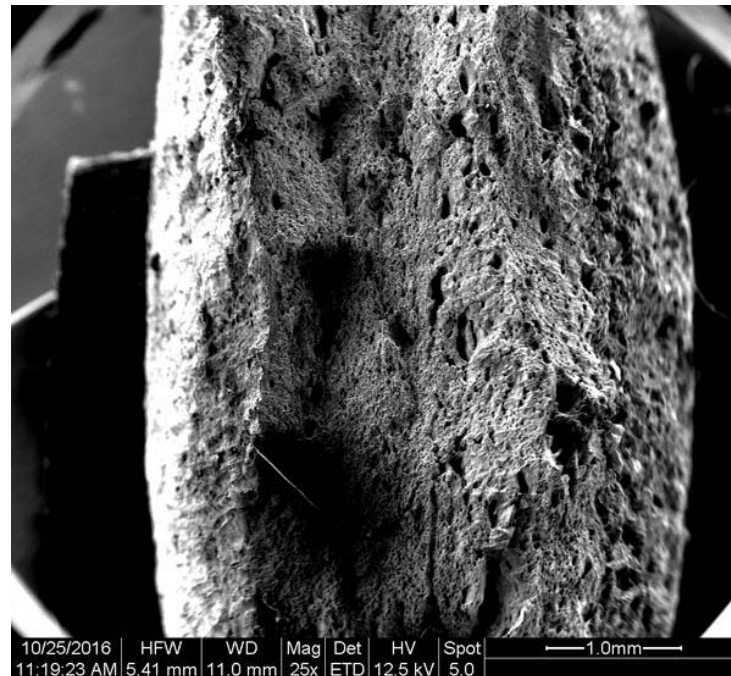
Εικόνα 4.7.6: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων (x1000), θραυσιγενής επιφάνεια του συνδέσμου Σ.214. Η μορφολογία της εξωτερικής ζώνης (α) παρουσιάζει ψαθυρό χαρακτήρα και απουσία ένδειξης συμμετοχής όλκιμης συμπεριφοράς (ολική απουσία κρατήρων). Η μορφολογία της εσωτερικής ζώνης (β) με μικρότερο ποσοστό διαλυτοποιημένου άνθρακα, παρουσιάζει όλκιμο χαρακτήρα μετά τη θραύση.

Παρακάτω απεικονίζεται η μεταβατική περιοχή μεταξύ διακεκριμένων υλικών συμμετοχής, με εμφάνιση απόκλισης συμπεριφοράς ως προς τη θραύση. Παρατηρείται στην άνω περιοχή (α) ψαθυρή συμπεριφορά ενώ το κάτω τμήμα (β) εμφανίζει χαρακτηριστικά όλκιμότητας (εικ. 4.7.7).



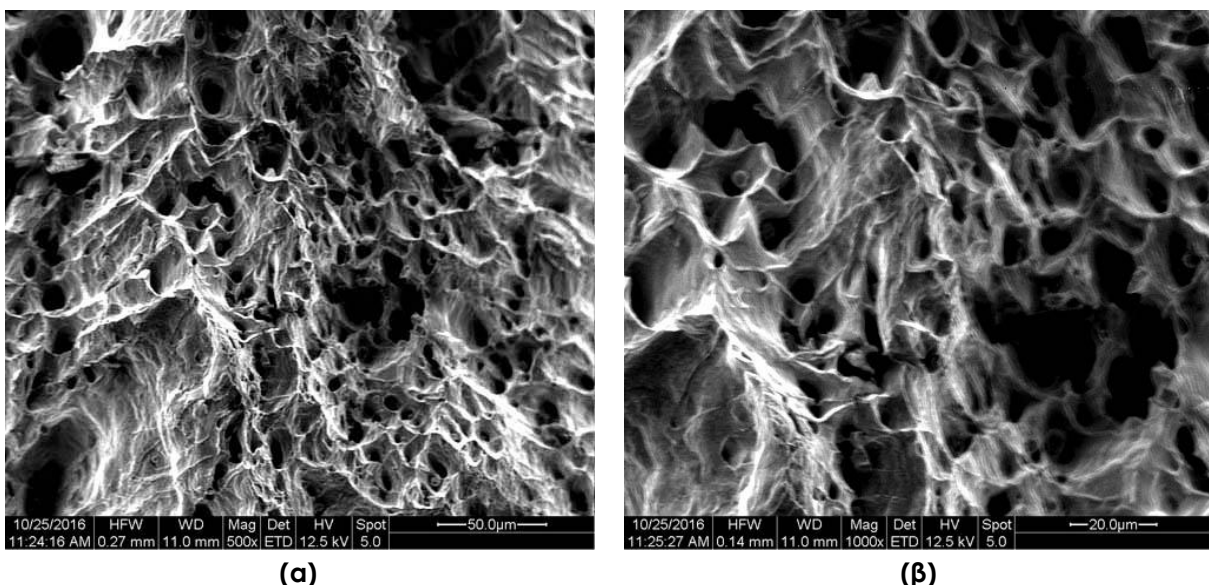
Εικόνα 4.7.7: Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων (x100), θραυσιγενής επιφάνεια του δείγματος Σ.214.

Η μελέτη των θραυσιγενών επιφανειών του συνδέσμου Σ.245 σε χαμηλή μεγέθυνση όπου απεικονίζεται η ολική επιφάνεια θραύσης, ύστερα από δοκιμή εφελκυσμού, χαρακτηρίζει το υλικό ομοιόμορφο, τόσο στο εσωτερικό του όσο και κοντά στην εξωτερική επιφάνεια (εικ. 4.7.8).



Εικόνα 4.7.8: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων (x25) θραυσιγενής επιφάνεια του συνδέσμου Σ.245.

Η θραυσιγενής επιφάνεια του συνδέσμου Σ.245 από εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων, σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, είναι χαρακτηριστική της όλκιμης θραύσης ενώ εμφανίζει μεγαλύτερο μέγεθος ανάπτυξης κρατήρων, δικαιολογώντας την μεγαλύτερη ολκιμότητά του σε σύγκριση με τον σύνδεσμο Σ.200 (εικ. 4.7.9).



Εικόνα 4.7.9: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων, θραυσιγενής επιφάνεια του συνδέσμου Σ.245 (α) x500 (β) x1000.

4.8 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΩΝ

4.8.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Σε συνέχεια των δοκιμών που έχουν διεξαχθεί στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας, του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. για τη μελέτη επικαλυπτικών συστημάτων ως προς την αντιδιαβρωτική τους δράση [48], παρασκευάστηκαν τα εξής επικαλυπτικά:

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ Α

Ανώτερη και κατώτερη στρώση

- Διαλύτης: Τολουόλιο
- Συνδετικό μέσο: Incalac 600 20% (w/v)

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ Β

Κατώτερη στρώση

- Διαλύτης: Ακετόνη
- Συνδετικό μέσο: Paraloid B72 10% (w/v)
- Πρόσθετο: νανοσωματίδια οξειδίου του αργιλίου Al_2O_3 2% (w/w)

Ανώτερη στρώση

- Διαλύτης: Επτάνιο
- Συνδετικό μέσο: Paraloid B67 10% (w/v)
- Πρόσθετο: νανοσωματίδια οξειδίου του αργιλίου Al_2O_3 2% (w/w)

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ Γ

Κατώτερη στρώση

- Διαλύτης: Ακετόνη
- Συνδετικό μέσο: Paraloid B67 10% (w/v)
- Πρόσθετο: νανοσωματίδια οξειδίου του αργιλίου Al_2O_3 2% (w/w)

Ανώτερη στρώση

- Διαλύτης: Επτάνιο
- Συνδετικό μέσο: Paraloid B67 10% (w/v)
- Πρόσθετο: νανοσωματίδια οξειδίου του αργιλίου Al_2O_3 2% (w/w)

Η ακετόνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν αναλυτικής καθαρότητας καθώς το νερό που περιέχεται στη βιομηχανική ακετόνη μπορεί να προκαλέσει θόλωση του πολυμερούς. Η περιεκτικότητα των διαλυμάτων είναι εκφρασμένη σε επί % ποσοστό μάζας στερεού πολυμερούς προς όγκο διαλύματος (% w/v). Το ποσοστό προσθήκης νανοσωματιδίων Al_2O_3 (Sigma Aldrich 544833, CAS Number 1344-28-1 με διάμετρο < 50 nm [90]) υπολογίστηκε ως επί % ποσοστό της μάζας του συνδετικού μέσου (πολυμερές). Η ανάμιξη των νανοσωματιδίων στο διάλυμα του πολυμερούς πραγματοποιήθηκε σε αναμεικτήρα υπερήχων χαμηλής συχνότητας (28 kHz) και θερμοκρασία 50°C, για να μη δημιουργηθούν συσσωματώματα. Τα συγκεκριμένα πολυμερή επιλέχθηκαν ως συνδετικά μέσα λόγω της αντιστρέψιμης συμπεριφοράς τους και τα νανοσωματίδια οξειδίου του αργιλίου ύστερα από επιτυχή συμπεριφορά τους ως αναστολείς διάβρωσης σε προηγούμενες μελέτες. [48]

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΩΝ

Αρχικά έγινε καθαρισμός των επιφανειών των συνδέσμων με μπατονέτα εμποτισμένη σε ακετόνη. Στη συνέχεια καλύφθηκαν με πολλαπλές στρώσεις ακρυλικού ελαστομερούς μονωτικού υλικού (λευκού χρώματος), τα σημεία στα οποία είχε αποκαλυφθεί το υγιές μέταλλο και οι επιφάνειες οι οποίες δεν κρίθηκαν κατάλληλες για την εφαρμογή των επικαλυπτικών συστημάτων που παρασκευάστηκαν ώστε να μην συμμετέχουν κατά την επιταχυνόμενη διάβρωση.



Εικόνα 4.8.1.1: Δείγμα συνδέσμου Σ.214, ύστερα από τον καθαρισμό με ακετόνη και την εφαρμογή μονωτικού υλικού.



Εικόνα 4.8.1.2: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Α), ύστερα από τον καθαρισμό με ακετόνη και την εφαρμογή μονωτικού υλικού.



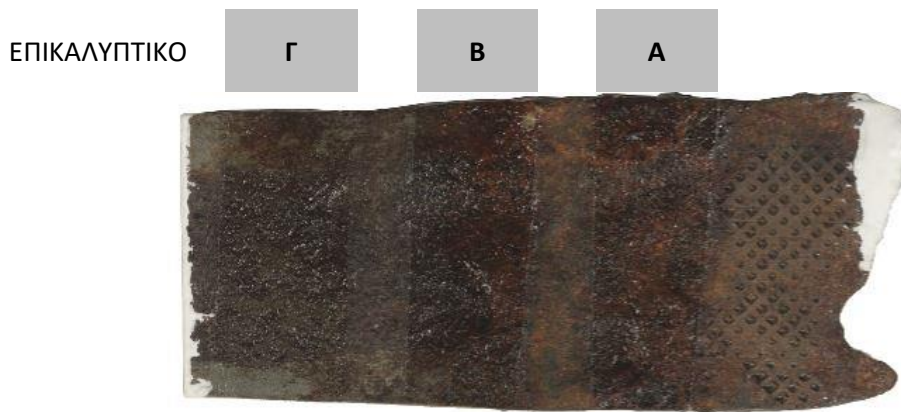
Εικόνα 4.8.1.3: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Β), ύστερα από τον καθαρισμό με ακετόνη και την εφαρμογή μονωτικού υλικού.

Στη συνέχεια διαχωρίστηκαν με μονωτική ταινία ζώνες και εφαρμόστηκαν σε αυτές με πινέλο οι δύο διαδοχικές στρώσεις, κατώτερη και ανώτερη, (με διαφορά 24 ωρών μεταξύ τους) από τα επικαλυπτικά που παρασκευάστηκαν παραπάνω. Οι ζώνες εναλλάσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε τα επικαλυπτικά να καλύπτουν διαδοχικά

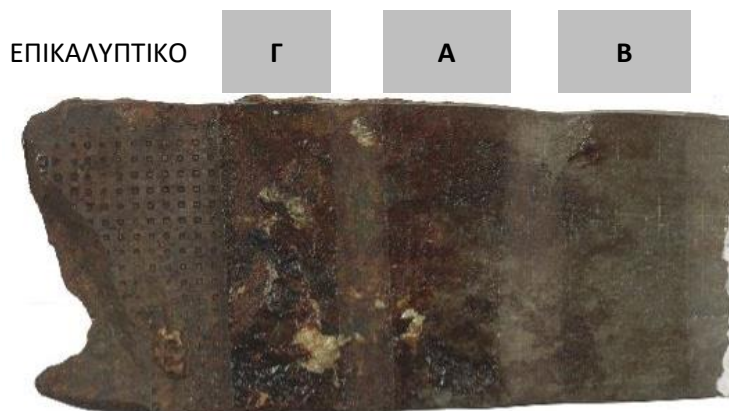
περιοχές που παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά ως προς τα προϊόντα διάβρωσης καθώς και την μέση τραχύτητά τους, με σκοπό την αποτελεσματικότερη σύγκριση της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς τους κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.



Εικόνα 4.8.1.4: Δείγμα συνδέσμου Σ.214, ύστερα από την εφαρμογή επικαλυπτικών.



Εικόνα 4.8.1.5: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Α), ύστερα από την εφαρμογή επικαλυπτικών

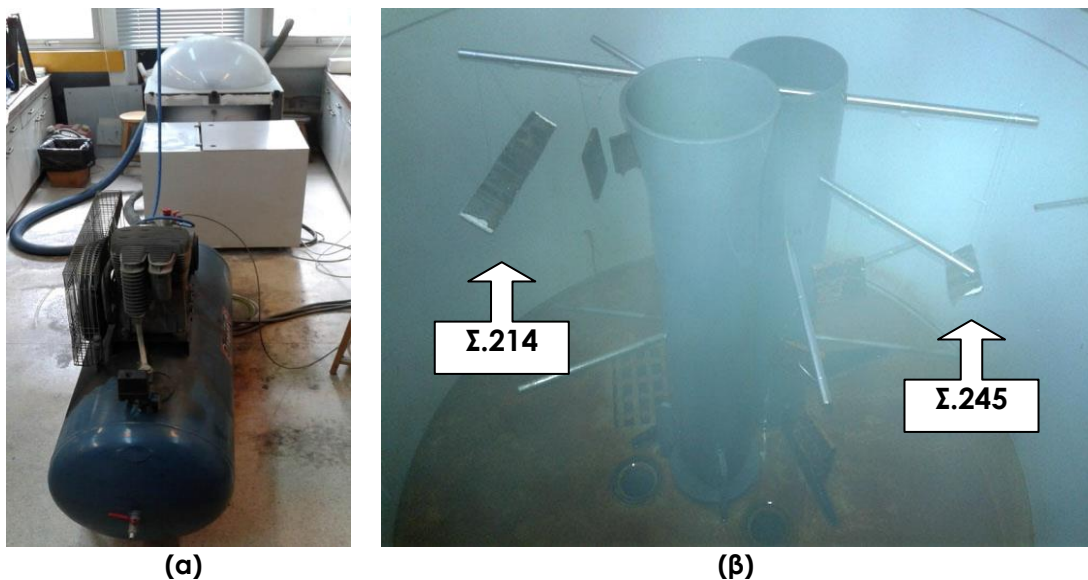


Εικόνα 4.8.1.6: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Β), ύστερα από την εφαρμογή επικαλυπτικών.

4.8.2 ΕΠΙΤΑΧΥΝΟΜΕΝΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΣΕ ΘΑΛΑΜΟ ΑΛΑΤΟΝΕΦΩΣΗΣ

Στην περίπτωση του χάλυβα σε περιοχές, στις οποίες εντοπίζεται σχετικά μεγάλη συγκέντρωση χλωριόντων στην ατμόσφαιρα όπως στην Αθήνα, η πλέον κατάλληλη μέθοδος προσομοίωσης της φυσικής διάβρωσης είναι η επιταχυνθείσα διάβρωση αλατονέφωσης. [10, 12, 61]

Η συσκευή αλατονέφωσης ήταν της εταιρίας Eichsen μοντέλο 606/400-I, μονού θαλάμου. Στην εικόνα 4.8.2.1.(α) απεικονίζεται η συγκεκριμένη διάταξη αλατονέφωσης, όπου διακρίνεται στο κάτω μέρος η αντλία ψεκασμού, ενώ στο πάνω μέρος ο θολωτός θάλαμος αλατονέφωσης. Η εικόνα 4.8.2.1.(β) απεικονίζει το εσωτερικό του θαλάμου αλατονέφωσης, όπου τοποθετήθηκαν τα δοκίμια. Στη δεξαμενή της συσκευής δεχόταν ανά περίπου 2 μέρες 20 λίτρα νερού περιεκτικότητας 5% κ.β. NaCl. Το διάλυμα διοχετεύονταν στον ψεκαστήρα και στη συνέχεια γίνονταν συνεχής ψεκασμός επάνω στα δείγματα όσο χρόνο παρέμεναν στο θάλαμο βάσει του προτύπου ASTM B117.



Εικόνα 4.8.2.1: Διάταξη συσκευής αλατονέφωσης (α), θάλαμος αλατονέφωσης (β).

Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε θάλαμο αλατονέφωσης υπό γωνία 45° και παρέμειναν εκεί 48 ώρες συνολικά. Η όψη Α του δείγματος Σ.245 και η επιφάνεια του δείγματος Σ.214 δεχόντουσαν απευθείας το διάλυμα από τον ψεκαστήρα ενώ η όψη Β του δείγματος Σ.245 ήταν προστατευμένη. Κατά την αφαίρεση των δειγμάτων στις 5 και στις 24 ώρες έγινε ελαφρύ πλύσιμο με νερό και στέγνωμα με κρύο αέρα και ύστερα από 24 ώρες πραγματοποιήθηκε ορθογραφική μακροφωτογράφιση τους πριν τοποθετηθούν ξανά στον θάλαμο.

ΖΩΝΗ	1			2			3		
ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ	Β	Γ	Α	Β	Γ	Α	Β	Γ	Α



Εικόνα 4.8.2.2: Δείγμα συνδέσμου Σ.214, ύστερα από την εφαρμογή επικαλυπτικών, πριν τοποθετηθεί σε θάλαμο αλατονέφωσης.

ΖΩΝΗ	1			2			3		
ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ	Β	Γ	Α	Β	Γ	Α	Β	Γ	Α

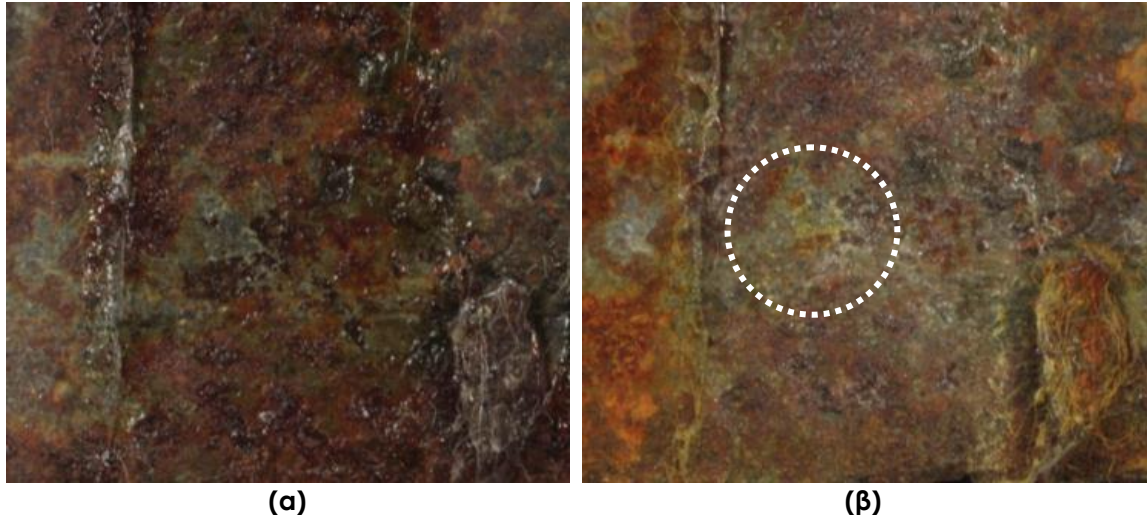


Εικόνα 4.8.2.3: Δείγμα συνδέσμου Σ.214, ύστερα από 5 ώρες σε θάλαμο αλατονέφωσης. Όλα τα επικαλυπτικά έχουν αποτελεσματική αντιδιαβρωτική συμπεριφορά ενώ διάβρωση παρατηρείται μόνο στις μη επικαλυμμένες περιοχές, κυρίως όπου η επιφάνεια είναι ενεργειακά αναβαθμισμένη λόγω μηχανικής καταπόνησης.

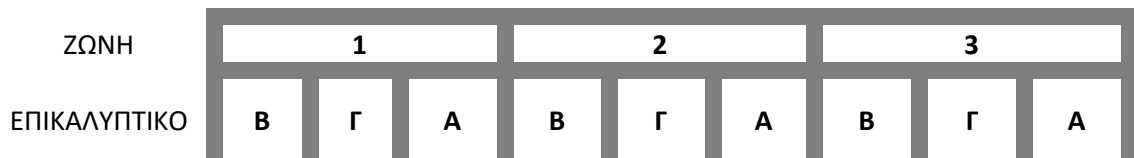
ΖΩΝΗ	1			2			3		
ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ	Β	Γ	Α	Β	Γ	Α	Β	Γ	Α



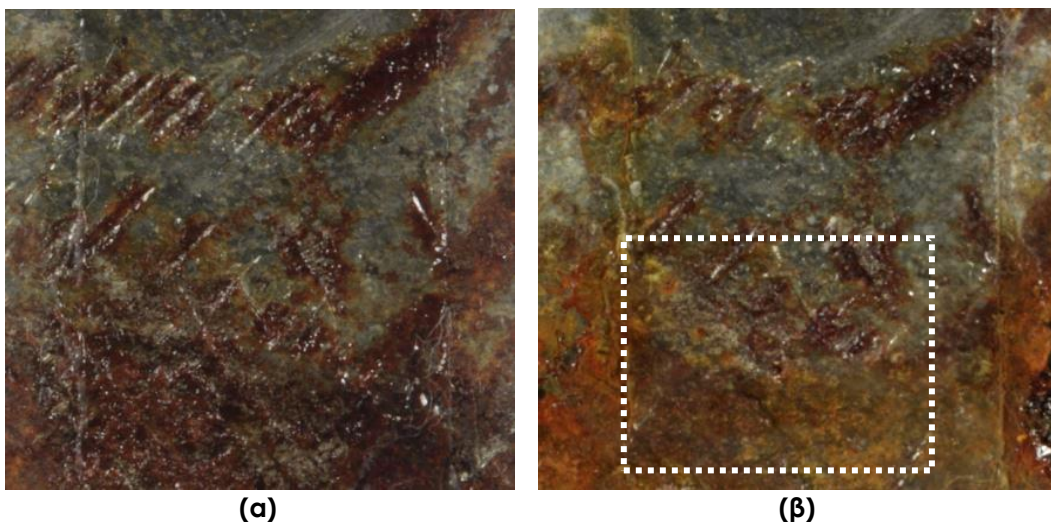
Εικόνα 4.8.2.4: Δείγμα συνδέσμου Σ.214, ύστερα από 24 ώρες σε θάλαμο αλατονέφωσης. Στην ζώνη 1 παρατηρήθηκαν ελάχιστα προϊόντα διάβρωσης μόνο στο επικαλυπτικό Α. Στις ζώνες 2 και 3 παρατηρούνται ελάχιστα προϊόντα διάβρωσης σε όλα τα επικαλυπτικά αλλά το Β παρουσιάζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε όλες τις περιπτώσεις.



Εικόνα 4.8.2.5: Δείγμα συνδέσμου Σ.214, ζώνη 1, επικαλυπτικό Α, (α) μετά την εφαρμογή του επικαλυπτικού, (β) ύστερα από 24 ώρες σε θάλαμο αλατονέφωσης.



Εικόνα 4.8.2.6: Δείγμα συνδέσμου Σ.214, ύστερα από 48 ώρες σε θάλαμο αλατονέφωσης. Ελάχιστα προϊόντα διάβρωσης αρχίζουν να εμφανίζονται στο επικαλυπτικό Γ της ζώνης 1.



Εικόνα 4.8.2.7: Δείγμα συνδέσμου Σ.214, ζώνη 1, επικαλυπτικό Γ, (α) μετά την εφαρμογή του επικαλυπτικού, (β) ύστερα από 48 ώρες σε θάλαμο αλατονέφωσης.

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ

Γ

Β

Α



Εικόνα 4.8.2.8: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Α), ύστερα από την εφαρμογή επικαλυπτικών, πριν τοποθετηθεί στο θάλαμο αλατονέφωσης.

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ

Γ

Β

Α



Εικόνα 4.8.2.9: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Α), ύστερα από 5 ώρες σε θάλαμο αλατονέφωσης. Όλα τα επικαλυπτικά έχουν αποτελεσματική αντιδιαβρωτική συμπεριφορά ενώ διάβρωση παρατηρείται μόνο στις μη επικαλυμμένες περιοχές, κυρίως όπου η επιφάνεια είναι ενεργειακά αναβαθμισμένη λόγω μηχανικής καταπόνησης.

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ

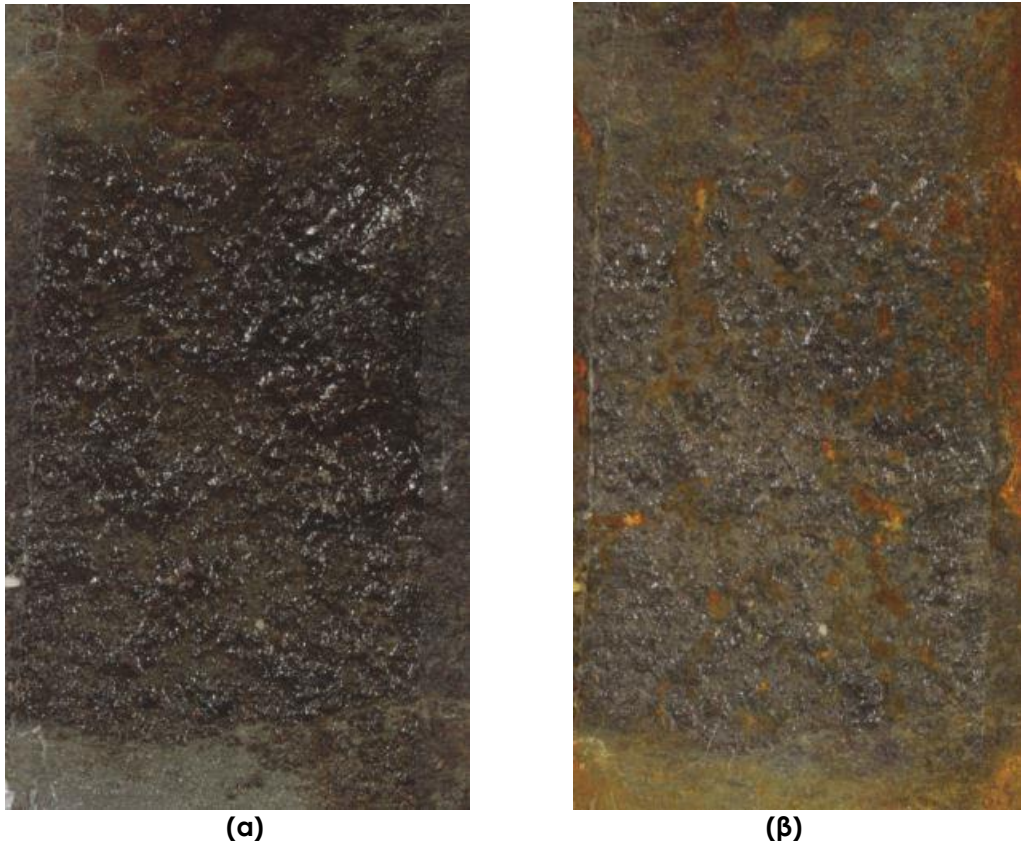
Γ

Β

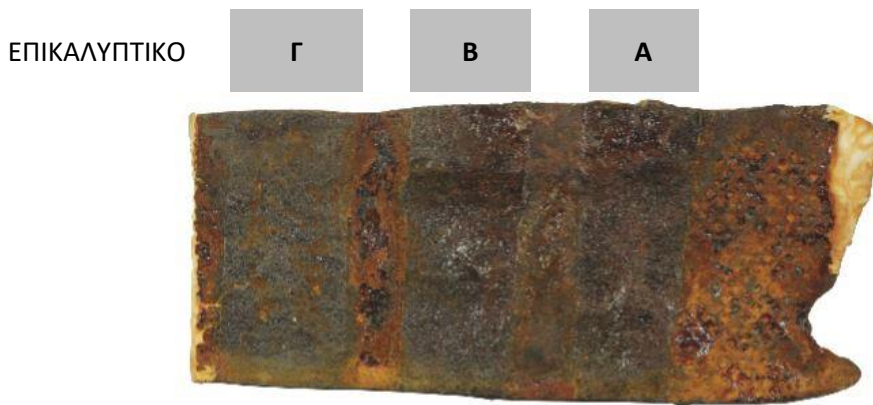
Α



Εικόνα 4.8.2.10: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Α), ύστερα από 24 ώρες σε θάλαμο αλατονέφωσης. Παρατηρούνται προϊόντα διάβρωσης σε όλα τα επικαλυπτικά στο κάτω μέρος αλλά στο επικαλυπτικό Γ είναι εντονότερα και καλύπτου όλη την επιφάνειά του.



(α) (β)
Εικόνα 4.8.2.11: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Α), επικαλυπτικό Γ, (α) μετά την εφαρμογή του επικαλυπτικού, (β) ύστερα από 24 ώρες σε θάλαμο αλατονέφωσης.



Εικόνα 4.8.2.12: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Α), ύστερα από 48 ώρες σε θάλαμο αλατονέφωσης. Έχουν εμφανιστεί προϊόντα διάβρωσης και στα υπόλοιπα επικαλυπτικά.

Στην επιφάνεια του συνδέσμου Σ.245 η οποία ήταν απευθείας εκτεθειμένη στον ψεκαστήρα (όψη Α), παρατηρήθηκαν προϊόντα διάβρωσης σε όλα τα επικαλυπτικά μετά από 48 ώρες αλλά καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά παρουσίασαν τα Β και Α.

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ

Γ

A

B



Εικόνα 4.8.2.13: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Β), ύστερα από την εφαρμογή επικαλυπτικών, πριν τοποθετηθεί στο θάλαμο αλατονέφωσης.

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ

Γ

A

B



Εικόνα 4.8.2.14: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Β), ύστερα από 5 ώρες σε θάλαμο αλατονέφωσης.

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ

Γ

A

B



Εικόνα 4.8.2.15: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Β), ύστερα από 24 ώρες σε θάλαμο αλατονέφωσης.



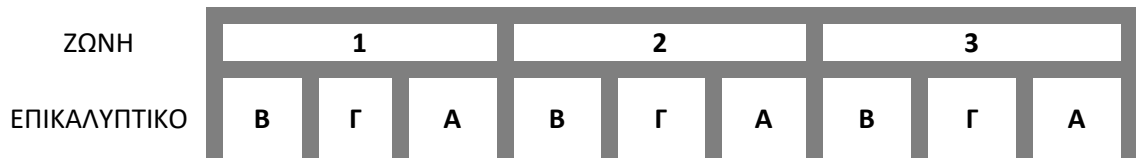
Εικόνα 4.8.2.16: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Β), ύστερα από 48 ώρες σε θάλαμο αλατονέφωσης.

Στην επιφάνεια του συνδέσμου Σ.245 η οποία δεν ήταν απευθείας εκτεθειμένη στον ψεκαστήρα (όψη Β), δεν παρατηρήθηκαν προϊόντα διάβρωσης σε κανένα από τα επικαλυπτικά.

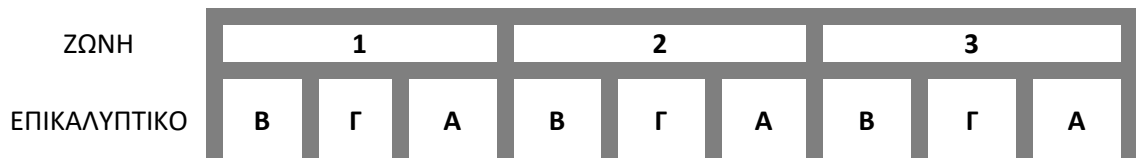
Στη συνέχεια, τα δείγματα ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκαν για 21 μέρες σε θάλαμο με σχετική υγρασία που τείνει στο 100%. Τα δείγματα αφαιρούνταν από τον θάλαμο για μία ώρα κάθε 7 μέρες, με σκοπό την παρατήρηση της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των επικαλυπτικών και τη μακροσκοπική φωτογράφησή τους.

Στον θάλαμο υπήρχε συσκευή που κατέγραφε θερμοκρασία και σχετική υγρασία (διάγραμμα 4.8.2.1). Οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας που παρατηρούνται στο διάγραμμα (όπου οφείλονται στον κλιματισμό και την έκθεση του θαλάμου σε ηλιακή ακτινοβολία) ήταν επιθυμητές ώστε να εκτιμηθεί η συμπεριφορά των επικαλυπτικών έναντι θερμοκρασιακών μεταβολών. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι απευθείας πτώσεις της σχετικής υγρασίας από το 100% στο 0% που παρατηρούνται στο διάγραμμα στις 4/1/2017, 10/1/2017 και 12/1/2017, παράλληλα με πτώση της θερμοκρασίας, οφείλονται στο σχηματισμό δρόσου πάνω στον αισθητήρα και διαρκούν έως ότου η δρόσος εξατμιστεί, επομένως για τα διαστήματα αυτά η σχετική υγρασία παραμένει στο 100%.

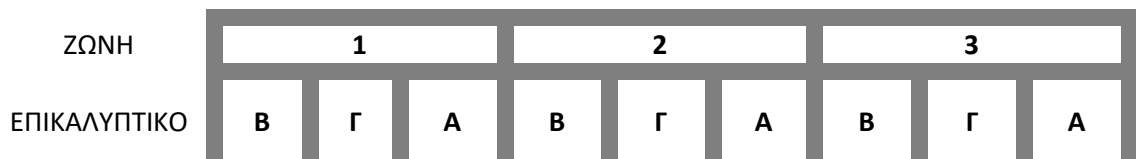
Την 21^η ημέρα απομακρύνθηκε από τα δείγματα το ελαστομερές μονωτικό με μηχανικό καθαρισμό και στη συνέχεια αφαιρέθηκαν τα επικαλυπτικά με εμβάπτιση σε ακετόνη για 24 ώρες και έκπλυση με ακετόνη. Κατά την απομάκρυνση των επικαλυπτικών ήταν αναπόφευκτη η αφαίρεση μέρος των προϊόντων διάβρωσης που είχαν δημιουργηθεί στις προστατευόμενες επιφάνειες.



Εικόνα 4.8.2.17: Δείγμα συνδέσμου Σ.214, ύστερα από 7 μέρες σε θάλαμο με υγρασία.



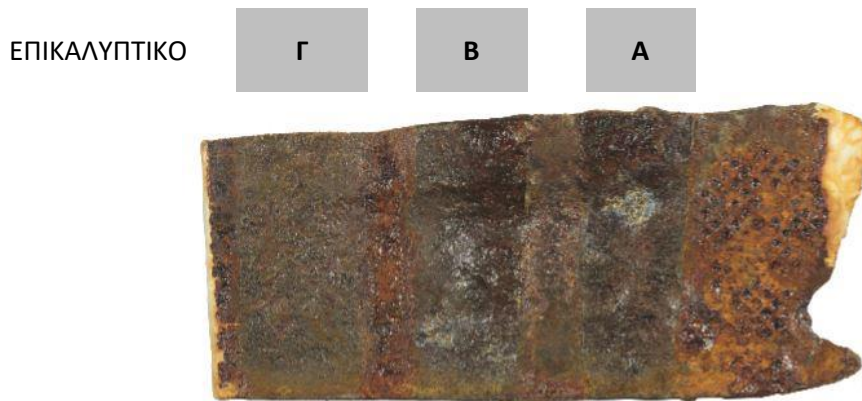
Εικόνα 4.8.2.18: Δείγμα συνδέσμου Σ.214, ύστερα από 14 μέρες σε θάλαμο με υγρασία.



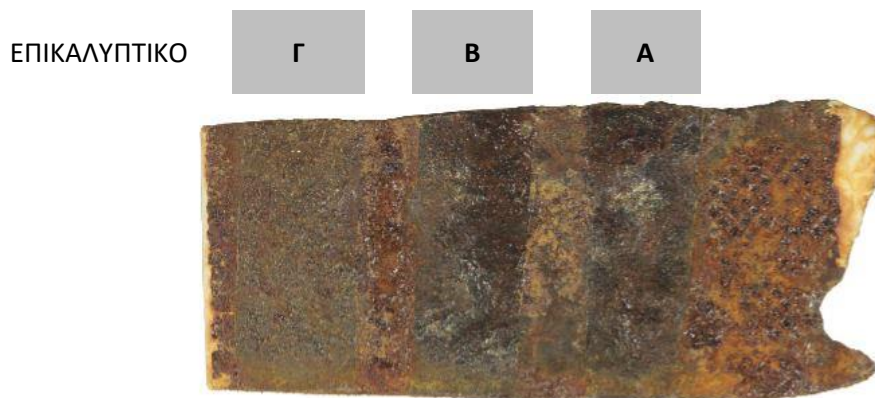
Εικόνα 4.8.2.19: Δείγμα συνδέσμου Σ.214, ύστερα από 21 μέρες σε θάλαμο με υγρασία.



Εικόνα 4.8.2.20: Δείγμα συνδέσμου Σ.214, μετά την αφαίρεση των επικαλυπτικών.



Εικόνα 4.8.2.21: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Α), ύστερα από 7 μέρες σε θάλαμο με υγρασία.



Εικόνα 4.8.2.22: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Α), ύστερα από 14 μέρες σε θάλαμο με υγρασία.

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ

Γ

Β

Α



Εικόνα 4.8.2.23: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Α), ύστερα από 21 μέρες σε θάλαμο με υγρασία.

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ

Γ

Β

Α



Εικόνα 4.8.2.24: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Α), μετά την αφαίρεση των επικαλυπτικών.

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ

Γ

Α

Β



Εικόνα 4.8.2.25: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Β), ύστερα από 7 μέρες σε θάλαμο με υγρασία.

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ

Γ

A

B



Εικόνα 4.8.2.26: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Β), ύστερα από 14 μέρες σε θάλαμο με υγρασία.

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ

Γ

A

B



Εικόνα 4.8.2.27: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Β), ύστερα από 21 μέρες σε θάλαμο με υγρασία.

ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ

Γ

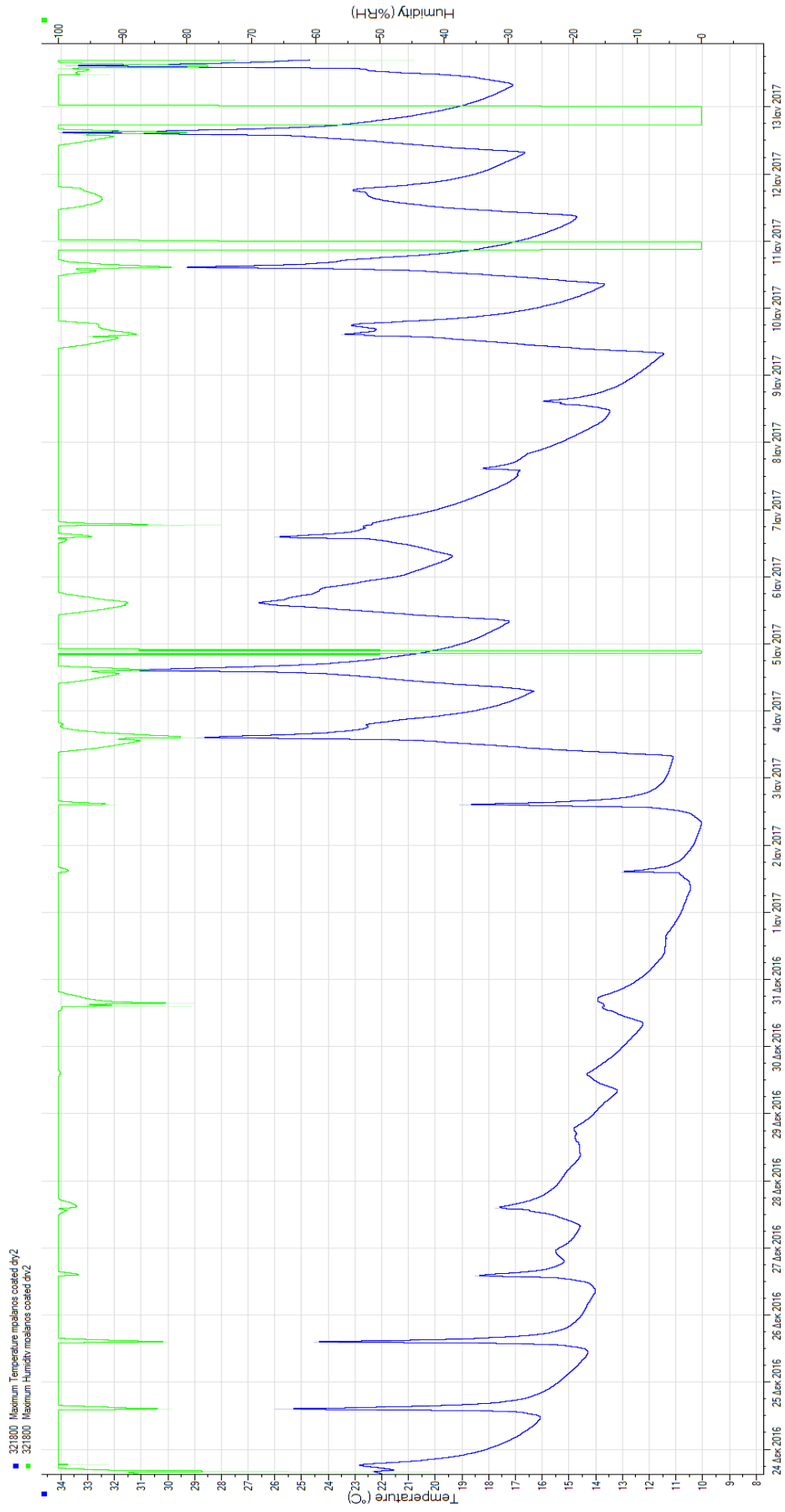
A

B



Εικόνα 4.8.2.28: Δείγμα συνδέσμου Σ.245 (όψη Β), μετά την αφαίρεση των επικαλυπτικών.

mpalinos coated diy2



Διάγραμμα 4.8.2.1: Καταγραφή της σχετικής υγρασίας (πράσινο) και θερμοκρασίας (μπλε) 21 ημερών.

ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Από τη σύγκριση των φωτογραφιών που λήφθηκαν μετά την αφαίρεση των επικαλυπτικών με τις αρχικές διαπιστώνονται τα εξής:

- Τα αντιδιαβρωτικά επικαλυπτικά συστήματα που μελετήθηκαν, εφαρμοζόμενα σε ήδη διαβρωμένη επιφάνεια χάλυβα, είχαν ως αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού διάβρωσης σε όλες τις περιπτώσεις. Παρατηρήθηκε έντονη επίδραση του υποστρώματος (προϊόντα διάβρωσης, πορώδες, ανοδικές / καθοδικές περιοχές) στην αποτελεσματικότητα των επικαλυπτικών.
- Το επικαλυπτικό Β παρουσίασε την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε διαφορετικά δείγματα και περιοχές.

Πίνακας 4.8.2.1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των επικαλυπτικών συστημάτων σε συνθήκες επιταχυνόμενης διάβρωσης.

5 ώρες σε θάλαμο αλατονέφωσης.	Σ.214, Σ.245 (όψεις Α και Β): Όλα τα επικαλυπτικά έχουν αποτελεσματική αντιδιαβρωτική συμπεριφορά ενώ διάβρωση παρατηρείται μόνο στις μη επικαλυμμένες περιοχές, κυρίως όπου η επιφάνεια είναι ενεργειακά αναβαθμισμένη λόγω μηχανικής καταπόνησης.
24 ώρες σε θάλαμο αλατονέφωσης.	Σ.214: Στην ζώνη 1 παρατηρήθηκαν ελάχιστα προϊόντα διάβρωσης μόνο στο επικαλυπτικό Α. Στις ζώνες 2 και 3 παρατηρούνται ελάχιστα προϊόντα διάβρωσης σε όλα τα επικαλυπτικά αλλά το Β παρουσιάζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε όλες τις περιπτώσεις. Σ.245 (όψη Α): Παρατηρούνται προϊόντα διάβρωσης σε όλα τα επικαλυπτικά στο κάτω μέρος αλλά στο επικαλυπτικό Γ είναι εντονότερα και καλύπτου όλη την επιφάνειά του. Σ.245 (όψη Β): Όλα τα επικαλυπτικά έχουν αποτελεσματική αντιδιαβρωτική συμπεριφορά
48 ώρες σε θάλαμο αλατονέφωσης.	Σ.214: Ελάχιστα προϊόντα διάβρωσης αρχίζουν να εμφανίζονται στο επικαλυπτικό Γ της ζώνης 1. Σ.245 (όψη Α): παρατηρήθηκαν προϊόντα διάβρωσης σε όλα τα επικαλυπτικά μετά από 48 ώρες αλλά καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά παρουσίασαν τα Β και Α. Σ.245 (όψη Β): Όλα τα επικαλυπτικά έχουν αποτελεσματική αντιδιαβρωτική συμπεριφορά

ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ

Ορθογραφική Μακροφωτογράφιση σε θάλαμο με σταθερό τεχνητό φωτισμό.

Συσκευή: CANON EOS 40D / ΦΑΚΟΣ Canon EF 100mm f/2.8 Macro.

Φωτομέτρηση/Ισορροπία Λευκού στη γκρι 18% και λευκή Novoflex Zebra XL.

Ρυθμίσεις: Απόσταση αντικειμένου - φωτοευαίσθητου αισθητήρα 39cm, διάφραγμα 32, ταχύτητα φωτοφράχτη 6s, ISO 100, χρωματικός χώρος jpeg αρχείου: neutral.

Ψηφιακή επεξεργασία εικόνας: Adobe Photoshop CS6, λειτουργία photomerge, επιλογή collage (μόνο μετακίνηση και περιστροφή).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Με τα δεδομένα της χημικής ανάλυσης τεκμηριώθηκε ότι τα σύγχρονα συνδετικά στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν κατά την αποκατάσταση του Παρθενώνα (1898 – 1930) αποτελούνται από υποευτηκτοιδή κοινό ανθρακούχο χάλυβα. Αναλυτικότερα, από τους τρεις συνδέσμους που μελετήθηκαν, ο σύνδεσμος Σ.200 (με άνθρακα 0.019%) αποτελείται από υποευτηκτοιδή κοινό ανθρακούχο χάλυβα μικροκραματωμένο σε μαγγάνιο, ο σύνδεσμος Σ.214 (με άνθρακα 0.085%) από υποευτηκτοιδή κοινό ανθρακούχο χάλυβα και ο σύνδεσμος Σ.245 (με άνθρακα 0.008%) από υποευτηκτοιδή κοινό ανθρακούχο χάλυβα κοντά στα όρια του καθαρού σιδήρου. Επίσης παρατηρήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό ακαθαρσιών (S και P) στους σύγχρονους συνδέσμους σε αντίθεση με τους αρχαίους.
- Κατά την μελέτη της μικροδομής των συνδέσμων σε οπτικό μικροσκόπιο και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: Ο σύνδεσμος Σ.200 χαρακτηρίστηκε από ομοιογένεια τόσο κοντά στην εξωτερική επιφάνεια όσο και στο εσωτερικό του, με μέσο μέγεθος των κόκκων της τάξης των 30μm και παρατηρήθηκαν περλιτικές περιοχές καθώς και σφαιροειδή εγκλείσματα σουλφιδίου του μαγγανίου εντός φερριτικής μήτρας. Ο σύνδεσμος Σ.214 διαφέρει από τους υπόλοιπους ως προς την κατεργασία διαμόρφωσής του. Χαρακτηρίστηκε ως ένα πολυστρωματικό υλικό το οποίο έχει διαμορφωθεί με αναδίπλωση και συνένωση μέσω κατεργασίας εν θερμώ. Οι διακριτές ζώνες που συμμετέχουν κατά περιοχές είναι μακροσκοπικά ορατές. Επίσης χαρακτηρίστηκε από διακύμανση του μέσου μεγέθους ανάπτυξης των κόκκων σε κάθε διακριτή ζώνη. Τέλος η εξωτερική ζώνη παρουσιάζει περιορισμένο κλάσμα όγκου συμμετοχής περλίτη εντός φερριτικής μήτρας ενώ στην εσωτερική ζώνη παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού εγκλεισμάτων σουλφιδίου του μαγγανίου και πυριπιούχου σιδήρου καθώς και συνένωση και στοίχιση τους σε κοινή διεύθυνση λόγω εκτεταμένης παραμόρφωσης. Στον σύνδεσμο Σ.245 εμπεριέχονται φάσεις ελάχιστου ποσοστού περλίτη εντός φερριτικής μήτρας. Η παρουσία του περλίτη υποδηλώνει ότι πρόκειται για χάλυβα και όχι καθαρό σίδηρο. Στην κεντρική περιοχή οι κόκκοι έχουν μέση διάμετρο 130 μm ενώ κοντά στην εξωτερική επιφάνεια 50 μm, πιθανότατα λόγω κατεργασίας σκλήρυνσης.
- Από τα αποτελέσματα των μηχανικών δοκιμών, διαπιστώθηκε ότι το μέγιστο όριο αντοχής σε εφελκυσμό του συνδέσμου Σ.200 (410 MPa) είναι ικανοποιητικό, σε αντίθεση με τα χαμηλά όρια των συνδέσμων Σ.214 και Σ.245 (328 MPa και 322 MPa αντίστοιχα), τα οποία είναι χαμηλότερα και από αυτά των αρχαίων συνδέσμων με μέγιστη τιμή 380 MPa. Το μέτρο ελαστικότητας του συνδέσμου Σ.214 είναι 50 GPa και του συνδέσμου Σ.245 40 GPa. Ο σύνδεσμος Σ.200 παρουσίασε τη μέγιστη σκληρότητα (121.5 HV). Ο σύνδεσμος Σ.245 παρουσίασε τη μικρότερη σκληρότητα (92.4 HV), που δικαιολογείται από το χαμηλό ποσοστό άνθρακα. Ο

σύνδεσμος Σ.214 παρουσίασε μείωση της σκληρότητας στην κεντρική ζώνη (110.5 HV) σε σύγκριση με την εξωτερική ζώνη (117.75 HV). Η διακύμανση αυτή οφείλεται στην αύξηση του μέσου μεγέθους των κόκκων και μείωση του ποσοστού του άνθρακα στην εσωτερική ζώνη καθώς και στις διαφορετικές κατεργασίες διαμόρφωσης που έχουν υποστεί οι ζώνες πριν και μετά την αναδίπλωση και συνένωσή τους.

- Από τη μελέτη των θραυσιγενών επιφανειών διαπιστώθηκε ότι οι σύνδεσμοι Σ.200 και Σ.245 παρουσίασαν όλκιμη συμπεριφορά κατά τη θραύση, ενώ ο σύνδεσμος Σ.214 παρουσίασε μεγαλύτερη ολκιμότητα στην εσωτερική ζώνη από την εξωτερική.
- Τα αντιδιαβρωτικά επικαλυπτικά συστήματα που μελετήθηκαν, εφαρμοζόμενα σε ήδη διαβρωμένες επιφάνειες των συνδέσμων Σ.214 και Σ.245, είχαν ως αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού διάβρωσης σε όλες τις περιπτώσεις. Παρατηρήθηκε έντονη επίδραση του υποστρώματος (προϊόντα διάβρωσης, πορώδες, ανοδικές / καθοδικές περιοχές) στην αποτελεσματικότητα των επικαλυπτικών.
- Το επικαλυπτικό που αποτελείται από διπλή στρώση με κατώτερο στρώμα Paraloid B72 10% (w/v) διαλυμένο σε ακετόνη με προσθήκη Al_2O_3 2% (w/w) και ανώτερο στρώμα Paraloid B67 10% (w/v) διαλυμένο σε επτάνιο με προσθήκη Al_2O_3 2% (w/w), παρουσίασε την καλύτερη συμπεριφορά έναντι διάβρωσης. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι το Paraloid B72 είναι αδιάλυτο στο επτάνιο, οπότε κατά την εφαρμογή του ανώτερου στρώματος δεν διαλυτοποιήθηκε μέρος του κατώτερου, με αποτέλεσμα την αύξηση της καλυπτικότητάς του.
- Τέλος, ο ρυθμός διάβρωσης είναι διαφορετικός για κάθε σύνδεσμο που μελετήθηκε, καθώς διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τα κραματικά στοιχεία, το ποσοστό ακαθαρσιών και τις κατεργασίες διαμόρφωσης που έχουν υποστεί. Ο σύνδεσμος Σ.245 παρουσίασε αυξημένο ρυθμό διάβρωσης σε σύγκριση με τον σύνδεσμο Σ.214 σε συνθήκες επιταχυνόμενης διάβρωσης.

5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

- Δοκιμή εργοδιάβρωσης σε χαλύβδινους συνδέσμους αποκατάστασης του Παρθενώνα (Stress Corrosion Cracking SCC) και προσομοίωση της συμπεριφοράς τους κατά τη διάβρωσή υπό μηχανική τάση σε περίπτωση μετακίνησης των αρχιτεκτονικών μελών από σεισμική δόνηση ή άλλα αίτια.
- Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των κραμάτων και των συστημάτων μέταλλο-προϊόντα διάβρωσης - επικαλυπτικά.
- Διερεύνηση της συμπεριφοράς των αντιδιαβρωτικών επικαλυπτικών συστημάτων που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία σε μακρόχρονη έκθεση στο πεδίο.
- Ψηφιακή επεξεργασία των φωτογραφιών των πειραμάτων επιταχυνόμενης διάβρωσης για ποσοτικοποίηση της προστατευτικής ικανότητας των επιστρώσεων.
- Μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλυπτικών συστημάτων που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία έναντι ακτινοβολίας UV σε εργαστηριακές συνθήκες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- [1] Alvarez MG, Galvele JR. (1984). "The mechanisms of pitting of high purity iron in Nacl solutions". Corrosion Science. p.24:27-48.
- [2] American Galvanizers Association (1998). "Salt Spray Testing vs. Atmospheric Corrosion Data". Galvanising Insights, Vol. III, No. 1, pp. 3. Bardal E. (2004). Corrosion and Protection. ch. 7. Spriger.
- [3] Bertolini L., Bolzoni F., Pastore T., Pedferri P. (1996). "British Corrosion Journal". 31(3):218-222.
- [4] Bramfitt B., Benschoter A. (2002). "Metallografer's guide, Practices and Procedures for Iron and Steel". ASM International.
- [5] Broomfield J.P. (1997). "Corrosion of Steel in Concrete". London: E & FN Spon. p.22.
- [6] Capozucca R. (1995). "Damage to reinforcement concrete due to reinforcement corrosion". Construction and Building Materials 9(5):295-303.
- [7] Dapkunas S. J. (2005). "Surface Engineering Measurement Standards for Inorganic Materials", Special Publication 960-9, NIST Recommended Practice Guide, Washington.
- [8] Davis R. J. (1998). "Metals Handbook Desk Edition" Second Edition. ASM International Handbook Committee p.83
- [9] Diamond, S.E. (1986). "Chloride Concentrations in Concrete Pore Solutions Resulting from Calcium and sodium chloride Admixtures". Cement, Concrete and Aggregates 8(2):97-102.
- [10] Fekete E., Lengyel B. (2005). "Accelerated testing of waterborne coatings. Progress in Organic Coatings" p.54:211-215.
- [11] Haque M.N., Al-Khaiat H. (1997). "Carbonation of concrete structures in hot dry coastal regions". Cement and concrete composites. p.19:123-129.
- [12] ISO 21207:2004. "Corrosion tests in artificial atmospheres - Accelerated corrosion tests involving alternate exposure to corrosion promoting gases, neutral salt-spray and drying".
- [13] Khalaf MN, Page CL. (1979) "Cement and Concrete Research" p.9:197.
- [14] Kruger J, Calvert JP. (1967). "Electrochemistry Society" p.114:43.
- [15] Leek DS, Poole AB. In: Page CL, Treadway KW, Bamforth PB, editors. (1990). "Proceedings of the Third International Symposium on Corrosion of Reinforcement in Concrete". London: Elsevier Applied Science. p.67.
- [16] Li L., Sagues A.A. (1999) "CORROSION/99", paper No. 567, NACE, Houston, TX.
- [17] Mattson E. (1995). "Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers", 2d Edition, IOM Communications, London.

-
- [18] Metha. In: Malhotra VM, editor. (1991). "Proceedings of the Second International Conference On Durability of Concrete", Montreal, Canada, vol. 1, SP126-1. p.1.
- [19] Modena C., Lourenco P.B., Roca P. EDS. (2005) "*Structural Analysis of Historic Construction*". London: Taylor and Francis Group.
- [20] Montemor M.F, Simoes A.M.P., Ferreira M.G.S. (2003). "Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques". *Cement and Concrete Composites* p.25:491-502.
- [21] Nagayama M., Cohen M. (1963). "Electrochemistry Society" p.110:670.
- [22] Oranowska H, Szklarska-Smialowska Z. (1981). "Corrosion Science" p.21:735.
- [23] Page CL, Treadaway KWJ. (1982). "Aspects of electrochemistry of steel in concrete". *Nature*. p.279:109–15.
- [24] Papadakis V. G. (1999). "Supplementary cementing materials in concrete – Activity, Durability and Planning". Danish Technological Institute concrete center.
- [25] Plenderleith H.J., Werner A.E.A. (1979). "The Conservation of Antiquities and Works of Art - Treatment, Repair and Restoration". Oxford University Press, Reprinted.
- [26] Pourbaix M. (1974). "Applications of electrochemistry in corrosion science and practice". *Corrosion Science* p.14:25-28.
- [27] Pourbaix M. (1966). "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions". New York: Pergamon Press.
- [28] Shamsad A. (2003). "Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction - a review". *Cement and Concrete Composites*. p.25:459-471.
- [29] Sih G.C., Chao C.K. (1984). "Failure initiation in unnotched specimens subjected to monotonic and loading". *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. p.2:67–73.
- [30] Skoulikidis Th., Papakonstantinou P., Charalambous D. (1976). "Atmospheric Attack (Marbles) and Measures to be Taken". 2nd International Symposium on the Deterioration of Building Stones. Athens. p327.
- [31] Spathis P., Karagiannidou E., Magoula E.A. (2003) "Influence of Titanium Dioxide Pigments on the Photodegradation of Paraloid Acrylic Resin". *Studies in Conservation*. Volume 48, Number 1.
- [32] Steward M.G. (2004). "Spatial variability of pitting corrosion and its influence on structural fragility and reliability of RC beams in flexure". *Structural safety*. p.26:453-470.
- [33] Toumbakari E. E. (2008). "The Athens Parthenon: Analysis and Interpretation of the structural failures in the orthostate of the northern wall". *Structural Analysis of Historic Construction – D' Ayala D. & Fodde E. (eds)*, London: Taylor and Francis Group. p.673-681.
- [34] Tipton, B., N. (2000). "Salt Spray Testing", ASM, Vol. 13-Corrosion, pp. 224-226.
- [35] Tritthart J. (1990). "Pore solution composition and other factors influencing the corrosion risk of reinforcement in concrete". in: Page CL, Treadawy RW,
-

- Bamforth PB, editors. Proc. Corrosion of reinforcement in concrete, Society of Chemical Industry. London: Elsevier.
- [36] Varoufakis G. J. (1992). "The iron clamps and dowels from the Parthenon and Erechthion". The Journal of the Historical Metallurgy Society: Volume 26.
- [37] Varoufakis G. J. (2012). "The rapid Development of Technology in making iron Clamps of three Ancient Temples in the Archaic and Classical Period". Chem. Eng. (6). pp.4-17, 1136-1141.
- [38] Zakroczymski T, Fan C-J, Szklarska-Smialowska Z. J. (1985). "Electrochemistry Society" p.132:2862.

Ελληνόγλωσση βιβλιογραφία

- [39] Αλεξοπούλου Α., Χρυσουλάκης Γ. (1993). "Θετικές επιστήμες & Έργα Τέχνης". Αθήνα: Εκδόσεις Γκόννη.
- [40] Γαλανίδου Β. (2014). "Μελέτη της Συμπεριφοράς του Ανοξειδωτού Χάλυβα σε Κονιάματα και Ενέματα βασισμένα στην Άσβεστο". Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Δ.Π.Μ.Σ. Προστασία Συντήρηση και Αποκατάσταση Αρχιτεκτονικών Μνημείων.
- [41] Γκομπούτσος Α. (2002). "Οπτικό Μικροσκόπιο - Οδηγίες Χρήσης". Πανεπιστήμιο Κρήτης. Τμήμα Βιολογίας.
- [42] Δημητρίου Β. (2013). "Μελέτη της Αστοχίας Σωληνώσεων Λόγω του Φαινομένου της Διάβρωσης υπό Μηχανική Καταπόνηση (SCC-SFC)". Μεταπτυχιακή Εργασία. Δ.Π.Μ.Σ. Συστήματα Αυτοματισμού. Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. Αθήνα.
- [43] Ιωακειμίδης Ε. Κ. (2013). "Σχέση μικροδομής, μηχανικών και μαγνητικών ιδιοτήτων σε χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (low carbon steels)". Διδακτορική Διατριβή. Ε.Μ.Π. Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών. Αθήνα.
- [44] Καραγιαννίδου Ε. (2000). "Εφαρμογή των Πολυμερών στη Συντήρηση και Αποκατάσταση Έργων Τέχνης και Αντικειμένων Ιστορικής Αξίας". Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Τμήμα Χημείας.
- [45] Καραδέδος Γ. (2009). "Ιστορία & Θεωρία της Αποκατάστασης". Θεσσαλονίκη.
- [46] Καραντώνης Α. (2014). "Ηλεκτροχημικές αρχές της διάβρωσης των μετάλλων". Σημειώσεις του Μαθήματος: Φθορά και Προστασία. Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- [47] Κορρές Μ., Μπούρας Χ. (1983). "Μελέτη Αποκαταστάσεως του Παρθενώνα". Υπουργείο Πολιτισμού και Επιστημών. Ε.Σ.Μ.Α. Αθήνα. p.229.
- [48] Κούρτη Μ., (2014). "Τροποποιημένες με νανοαλούμινα ακρυλικές επιστρώσεις για την προστασία αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς και αρχιτεκτονικού διακόσμου μνημείων". Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Αθήνα.

-
- [49] Κουλουμπή Ν. (2010). "Διάβρωση και Προστασία". Σημειώσεις του μαθήματος Φθορά και Προστασία Υλικών. Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- [50] Κονοφάγος Κ. (1965). "Μεταλλογνωσία Τόμος II Τα Κράματα". Αθήνα.
- [51] Κονοφάγος Κ. (1967). "Μεταλλογνωσία Τόμος III. Τα Βιομηχανικά Κράματα". 1η Έκδοση. Αθήνα.
- [52] Μαρκέτου Ε. Γ. (1998). "Τεχνική Μηχανική". Τόμος 2. Αθήνα: Εκδόσεις Συμμετρία.
- [53] Νικολόπουλος Π. (2005). "Σημειώσεις - Μηχανικές Ιδιότητες Υλικών". Τμήμα Χημικών Μηχανικών. Πάτρα: Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών.
- [54] Ντεμάγκου Α. (2010). "Μελέτη της τάσης για διάβρωση συγκολλήσεων χάλυβα υψηλής αντοχής ΑΗ36 με χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων". Διπλωματική Εργασία. Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. Αθήνα.
- [55] Πιστοφίδης Ν., Βουρλιάς Γ., Στεργιούδης Γ., Τσίπας Δ. (2006). Η χρήση του θαλάμου αλατονέφωσης ως μεθόδου μελέτης της διάβρωσης των μετάλλων. Τεχνικά Χρονικά. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- [56] Παντελής Δ.Ι., Τσιούρβα Θ. (2006). "Διάβρωση και Προστασία Ναυπηγικών Κατασκευών". Αθήνα.
- [57] Παπαδημητρίου Γ. Δ. (1993). "Γενική Μεταλλογνωσία II". Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- [58] Παπαδημητρίου Γ. Δ. (2015). "Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών - Εργαστηριακές Ασκήσεις Γενικής Μεταλλογνωσίας 2". Αθήνα: εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- [59] Παπαζέτης Γ. (2016). "Οδηγός Χρήσης IScan M300 3D Scanner". Ε.Μ.Π., Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών Τομέας Τεχνολογίας των Κατεργασιών.
- [60] Παπάζογλου Β. Ι. (1995). "Ναυπηγική Τεχνολογία".
- [61] Παπαδόπουλος Μ. (2007). "Μηχανική Συμπεριφορά Διαβρωμένων Χάλυβων Οπλισμού Σκυροδέματος". Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών, Πάτρα.
- [62] Σκουλικίδης Θ. Ν. (2000). "Διάβρωση και Συντήρηση των Δομικών Υλικών των Μνημείων", Ηράκλειο: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης. p.30 - 35, 52.
- [63] Σκουλικίδης Θ. Ν., κ.ά. (1976). "2ον διεθνές συμπόσιον επί της καταστροφής των λίθων εις κατασκευάς". Αθήνα. p.347 - 349.
- [64] Σκουλικίδης Θ. Ν., Βασιλείου Π. (1994). "Διάβρωση και Προστασία Υλικών". Αθήνα: Εκδόσεις Συμεών.
- [65] Τσαμασφύρος Γ. (1990). "Μηχανική Παραμορφωσίμων σωμάτων I". Αθήνα: Εκδόσεις Συμμετρία.
- [66] Τύρης Δ. (2015). "Σχεδιασμός Λήψεων στην Τρισδιάστατη Σάρωση Αντικειμένων με Χρήση Λευκού Φωτός". Μεταπτυχιακή εργασία, Δ.Π.Μ.Σ. Συστήματα Αυτοματισμού, Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- [67] Υφαντής Δ. (2016). "Σημειώσεις του Μαθήματος: Φθορά και Προστασία". Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- [68] Χρυσουλάκης Γ. Δ., Παντελής Δ. Ι. (2008). "Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών". 2η έκδοση. Αθήνα: Εκδόσεις Παπασωτηρίου. p.65, 66, 68, 139-152, 315-317
-

- [69] Ψυλλάκη Π. (2006). “Φυσικές, Μηχανικές και Χημικές Διεργασίες στα Υλικά, Διάβρωση και Μετασχηματισμοί Φάσεων”. Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Χημεία & Τεχνολογία Υλικών p.14-19, 44-47.

Ιστοσελίδες

- [70] Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility <www.ammrf.org.au/myscope/sem/practice/principles/gun.php>, τελευταία επίσκεψη: 17/10/2016 – 15:20
- [71] Computer Vision CITS4240, Stereo and Structured Light, School of Computer Science & Software Engineering, The University of Western Australia <<http://teaching.csse.uwa.edu.au/units/CITS4240>>, τελευταία επίσκεψη: 15/07/2016 – 17:10.
- [72] Encyclopedia Britannica <www.britannica.com/comptons/art-167800> τελευταία επίσκεψη: 17/10/2016 – 22:10
- [73] Gordon England <www.gordonengland.co.uk/hardness/vickers.htm>, τελευταία επίσκεψη: 3/1/2017 – 13:10.
- [74] Imetric 3D <www.imetric.com>, τελευταία επίσκεψη: 16/07/2016 – 12:30.
- [75] Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels in Chlorides Environments - Joint EFC NACE WORKSHOP September 10, 2007 Freiburg, Germany, Thierry Cassagne TOTAL E&P France <http://efcweb.org/efcweb_media/Attachment+1.pdf>, τελευταία επίσκεψη: 29/06/2016 – 15:30.
- [76] SubsTech <www.substech.com> τελευταία επίσκεψη: 14/01/2017 – 13:00
- [77] Thermo Fisher Scientific <www.tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/D13077~.pdf>, τελευταία επίσκεψη: 29/12/2016 – 19:40.
- [78] Todd B. (2016). “Copper alloys in desalination systems” <www.copper.org>, τελευταία επίσκεψη: 16/09/2016 – 17:30.
- [79] University of Glasgow : Glasgow, Scotland, UK <www.gla.ac.uk/schools/ges/research/researchfacilities/isaac/services/scanningelectronmicroscopy>, τελευταία επίσκεψη: 03/11/2016 – 22:30
- [80] <www.cda.org.uk>, τελευταία επίσκεψη: 16/09/2016 – 17:00
- [81] <www.dspace.lib.ntua.gr/dspace2/handle/123456789/4106>, τελευταία επίσκεψη: 3/1/2017 – 12:40
- [82] <www.maredu.gunet.gr/modules/document/file.php/MAK17/Χημεία/Αιτία%20και%20είδη%20διάβρωσης.pdf>, τελευταία επίσκεψη: 27/1/2017 – 20:30
- [83] Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών <www.mie.uth.gr/ekp_yliko/Κεφ_10_Χάλυβες.pdf> τελευταία επίσκεψη: 12/01/2017 – 23:00
- [84] Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. <www.courseware.mech.ntua.gr/ml26012/mathimata/FeC.pdf>, τελευταία επίσκεψη: 29/12/2016 – 21:30.
- [85] Υπηρεσία Συντήρησης Μνημείων Ακρόπολης (2016). <www.ysma.gr/αναστήλωση>, τελευταία επίσκεψη: 01/07/2016 – 16:40.

-
- [86] <http://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/paraloid_b/paraloid_b44/tds/paraloid_b-44_100_pct.pdf>, τελευταία επίσκεψη: 31/01/2017 – 18:20.
- [87] <http://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/paraloid_b/paraloid_b-67_45pct/tds/paraloid_b-67_45pct.pdf>τελευταία επίσκεψη: 31/01/2017 – 18:30.
- [88] <http://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/paraloid_b/paraloid_b-72_100_pct/tds/paraloid_b-72_100_pct.pdf>, τελευταία επίσκεψη: 31/01/2017 – 18:00.
- [89] <www.insituconservation.com/products/metal_varnishes/incralac_600>, τελευταία επίσκεψη: 31/01/2017 – 19:50.
- [90] <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=1344-28-1&interface=CAS%20No.&N=0+&mode=partialmax&lang=en®ion=GR&focus=product>> τελευταία επίσκεψη: 13/02/2017 – 08:00.