



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας III: Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Ηλεκτροχημική εναπόθεση υδατοβασισόμενων εποξειδικών συστημάτων σε μεταλλικές επιφάνειες και μελέτη των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων.

Διπλωματική εργασία Χριστίνας – Πηνελόπη Πελέκη

Επιβλέπων καθηγητής: Κωνσταντίνος Α. Χαριτίδης

Σεπτέμβριος 2013

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια ολοκλήρωσης των σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Πρόκειται για μία μελέτη με θέμα την ηλεκτροχημική εναπόθεση υδατοβασισζόμενων εποξειδικών συστημάτων και μελέτη των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων.

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε σε συνεργασία της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Τομέας ΙΙΙ και του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος. Επιβλέπων καθηγητής ήταν ο Κ. Χαριτίδης, τον οποίο και ευχαριστώ ιδιαίτερα για την πολύτιμη ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ στην ομάδα του και να δουλέψω υπό την καθοδήγησή του.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Ι. Καρτσωνάκη, για τη συνεργασία, την πολύτιμη καθοδήγησή του, τις χρήσιμες συμβουλές του για την πειραματική εργασία, αλλά και την άμεση υποστήριξή του σε κάθε επίπεδο, συμβάλλοντας ιδιαιτέρως στην ομαλή εκπόνηση αυτής της εργασίας. Προσωπικές ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω στο λέκτορα κ. Α. Καραντώνη, για την ουσιαστική καθοδήγηση και βοήθεια που μου πρόσφερε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο του εργαστηρίου Sol- Gel στο ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» Ερευνητή κ. Γ. Κόρδα.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος αλλά και του εργαστηρίου επιστήμης και τεχνικής των υλικών του ΕΜΠ.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που με στήριξαν και με ενθάρρυναν κατά τη φοίτησή μου στη σχολή. Τους ευχαριστώ για τη συμπαράσταση που μου χάρισαν με κάθε δυνατό τρόπο.

Πελέκη Χριστίνα- Πηνελόπη
Αθήνα, Οκτώβριος 2013

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η προστασία κράματος αλουμινίου, με τη μέθοδο της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης χρησιμοποιώντας υδατοβασιζόμενο εποξειδικό σύστημα.

Το κράμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το AA 2024 - T3, λόγω της ευρείας εφαρμογής του στη βιομηχανία και συγκεκριμένα στον τομέα των μεταφορών.

Γενικά, οι επιστρώσεις που βασίζονται στα υδατοβασιζόμενα εποξειδικά συστήματα αποτελούν υποκατηγορία των οργανικών επιστρώσεων. Οι οργανικές επιστρώσεις μπορούν να εφαρμοστούν με ποικίλους τρόπους όπως με εμβάπτιση, ψεκασμό και ηλεκτροεναπόθεση. Εκτός από την υψηλή ποιότητα και ομοιομορφία των επιστρώσεων, η ηλεκτροεναπόθεση με χρήση υδατοβασιζόμενου εποξειδικού συστήματος, επιλέχθηκε ως ένας εναλλακτικός, πιο αποτελεσματικός και φιλικότερος ως προς το περιβάλλον τρόπος, από τις μέχρι πρόσφατα επικρατούσες τεχνικές προστασίας, όπως αυτή της χρωμίσωσης.

Ως ρητίνη χρησιμοποιήθηκε το συμπολυμερές GMA – co – NIPAAm το οποίο συντέθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Τροποποιήθηκε με δύο διαφορετικές αμινομάδες, την διαιθανολαμίνη και την διαιθυλενοτριαμίνη με σκοπό την φόρτισή του για την ηλεκτροεναπόθεση αλλά και την αποτελεσματική σκλήρυνση του μετά την επίστρωση. Επειδή το τροποποιημένο συμπολυμερές με διαιθυλενοτριαμίνη σχημάτισε gel σε υδατικό διάλυμα, στην διαδικασία ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης χρησιμοποιήθηκε μόνο το συμπολυμερές που τροποποιήθηκε με διαιθανολαμίνη.

Το συμπολυμερές που συντέθηκε, παρουσιάζει υδρόφιλο τμήμα, λόγω του μονομερούς NIPAAm, σε αντίθεση με τις συνήθεις εποξειδικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται για την ηλεκτροεναπόθεση. Οι τελευταίες δε διασπείρονται εύκολα στο νερό, ενώ το GMA – co – NIPAAm, δύναται να διασπαρθεί σχετικά ευκολότερα. Όμως η υδροφιλικότητα του συμπολυμερούς χάνεται στους 32°C, γεγονός που συντελεί στη σχετικά εύκολη κροκίδωση του κolloειδούς του εποξειδικού συστήματος.

Μετά την παρασκευή, τροποποίηση και διάλυση της ρητίνης στο υδατικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα, ακολούθησε η διαδικασία της ηλεκτροεναπόθεσης. Η ηλεκτροεναπόθεση δεν ήταν επιτυχής διότι το σύστημα κροκιδώθηκε. Η πιθανότερη αιτία είναι η ευαισθησία του μονομερούς NIPAAm στη θερμοκρασία.

Για την κατανόηση της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε ρητίνη του εμπορίου διεσπαρμένη σε υδατικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

ABSTRACT

The present thesis is focused on the protection of an aluminum alloy from corrosion, with electro deposition of water based epoxy systems.

Alluminum alloy AA 2024 – T3 was used as a substrate, due to its wide application in the industry and more specifically in the transportation field.

In general, waterborne epoxy systems belong to the category of organic coating systems. These systems are applied to metal surfaces through different kinds of processes, such as painting, spraying and E- coating (cathodic electro coating/electro deposition). Apart from high quality levels of performance and unsurpassed uniformity, the method of electro deposition with epoxy systems was selected as a more efficient and environmental friendly alternative to other methods, like chromate conversion coating.

The resin that was used was the copolymer GMA – co – NIPAAm and was synthesized during the present thesis. After the copolymer synthesis, it was modified with amine groups. The modification is important in order the polymer to be charged and thus to electrodeposit on the cathode. Moreover, the modification enables the crosslinking of the resin after the coating is obtained. Two different amines were utilized, diethanolamine and diehtylenetriamine. Diethylenetriamine, in the presence of water, transformed the copolymer to a gel. As a result, for the electrodeposition of the epoxy system, only the copolymer modified with diethanolamine was used.

GMA – co – NIPAAm presents a hydrophilic part, due to the monomer of NIPAAm, in contrast to the most popular epoxy resins that are used for electrodeposition. Thus, the popular resins, cannot be easily dispersed in water solutions, like GMA – co – NIPAAm. However, the hydrophylicity of the copolymer turns to hydrophobicity at about 32°C. This fact can easily lead to the aggregation of the colloid system.

The modified copolymer was electrodeposited. The coatings obtained from the electrodeposition process were not acceptable because the emulsion was aggregated. A possible reason for the aggregation is the sensitivity of the monomer NIPAAm to temperature.

Finally, electrodeposition process with waterbased epoxy systems was also tested using an industrial resin, for comparison reasons.

Πίνακας περιεχομένων

Πίνακας περιεχομένων	5
Κεφάλαιο 1 Διαβρωση	10
1.1 Εισαγωγή	10
1.2 Ορισμός τη διάβρωσης	10
1.3 Οικονομική σκοπιά της διάβρωσης	11
1.4 Ηλεκτροχημεία των φαινομένων διάβρωσης	13
1.5 Θερμοδυναμική της διάβρωσης	15
1.6 Είδη διάβρωσης	16
1.6.1 Ομοιόμορφη διάβρωση.....	17
1.6.2 Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular corrosion).....	17
1.6.3 Ψαθυρή θραύση με μηχανική καταπόνηση (Stress corrosion cracking).....	17
1.6.4 Γαλβανική διάβρωση (Galvanic corrosion).	17
1.6.5 Διάβρωση εσοχής (Crevice corrosion).....	18
1.6.6 Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting corrosion).....	18
1.6.7 Διάβρωση εξάνθησης ή στρωματοειδής διάβρωση (Exfoliation).....	19
1.6.8 Σπηλαιώδης διάβρωση (Cavitation).	19
1.6.9 Μηχανική Διάβρωση (erosion).....	19
1.6.10 Επιλεκτική απομύζηση (selective leaching).....	19
Κεφάλαιο 2 Βασική θεώρηση της ηλεκτροχημείας.....	20
2.1 Εισαγωγή	20
2.2 Βασικές αρχές.....	21
2.2.1 Γαλβανικό κελί.	21
2.2.2 Ηλεκτρολυτικό κελί.	23
2.3 Είδη ηλεκτροδίων.....	24
2.3.1 Ιδανικά πωλούμενα και μη πωλούμενα ηλεκτρόδια	24
2.3.2 Ηλεκτρόδια πρώτου είδους, δεύτερου είδους και οξειδοαναγωγικά.....	25

2.4	Κίνηση των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα	27
2.5	Ηλεκτροδιακή δράση	28
2.6	Ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια.....	29
Κεφάλαιο 3 Το αλουμίνιο και τα κράματα του		33
3.1	Το αλουμίνιο	33
3.2	Τα κράματα του αλουμινίου	34
3.3	Εφαρμογές του αλουμινίου και των κραμάτων του	37
3.4	Το κράμα 2024T3	37
3.5	Η διάβρωση στο αλουμίνιο και τα κράματά του.....	38
Κεφάλαιο 4 Προστασία απο τη διαβρωση		39
4.1	Εισαγωγή.....	39
4.2	Σχεδιασμός και επιλογή υλικών	40
4.3	Καθοδική προστασία	41
4.4	Ανοδική προστασία.....	41
4.5	Αναστολείς διάβρωσης.....	42
4.6	Επιστρώσεις	42
4.6.1	Μεταλλικές επιστρώσεις	43
4.6.2	Οργανικές επιστρώσεις	45
4.6.3	Ανόργανες επιστρώσεις.....	46
4.6.4	Επικαλύψεις διάχυσης (Conversion coatings).....	46
Κεφάλαιο 5 Μεθοδοι χαρακτηρισμου.....		47
1.	Εισαγωγή.....	47
5.1	Φασματοσκοπία υπερύθρου	47
5.1.1	Αρχή λειτουργίας.....	47
5.1.2	Δονήσεις πολυατομικών μορίων.....	48
5.2	Φασματοσκοπία πυρηνικού συντονισμού	49
5.3	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	51
5.4	Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγέθους (Gel Permeation Chromatography, GPC) ..	52

5.5	Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical impedance spectrometry- EIS).....	54
Κεφάλαιο 6	Ηλεκτρολυτική εναπόθεση υδατοβασιζόμενων οργανικών επιστρώσεων	56
6.1	Βασικές αρχές στα πολυμερή	56
6.1.1	Αντιδράσεις πολυμερισμού.....	56
6.1.2	Κατηγοριοποίηση των πολυμερών σε θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα και ελαστικά.	60
6.2	Εποξειδικά συστήματα.....	62
6.2.1	Εποξειδικές ομάδες	62
6.2.2	Εποξειδικά συστήματα	63
6.3	Εισαγωγικά στη θεωρία της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης υδατοβασιζόμενων συστημάτων	64
6.4	Πλεονεκτήματα των ηλεκτρολυτικών υδατοβασιζόμενων οργανικών εναποθέσεων .	66
Πειραματικό μέρος	67
Κεφάλαιο 7	Εισαγωγή πειραματικού μέρους	67
Κεφάλαιο 8	Παραγωγή, χαρακτηρισμός και Τροποποίηση της ρητίνης.....	67
8.1	Παρασκευή ρητίνης	67
8.1.1	Τα αντιδραστήρια	67
8.1.2	Πειραματικός εξοπλισμός.....	68
8.1.3	Πειραματική διαδικασία.....	68
8.2	Χαρακτηρισμός πολυμερούς	69
8.2.1	Φασματοσκοπία υπεριώθρου.....	70
8.2.2	Φασματοσκοπία πυρηνικού συντονισμού.....	71
8.2.3	Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους	71
8.3	Τροποποίηση συμπολυμερούς.....	72
8.3.1	Προεργασία για την αντίδραση τροποποίησης.	72
8.3.2	Πειραματική διαδικασία.....	72
8.3.3	Χαρακτηρισμός του τροποποιημένου συμπολυμερούς με διαιθανολαμίνη	74
Κεφάλαιο 9	Ηλεκτροχημική εναπόθεση.....	75
9.1	Παρασκευή ηλεκτρολυτικού διαλύματος και προετοιμασία ηλεκτροδίων.....	76

9.1.1	Παρασκευή ηλεκτρολυτικού διαλύματος	76
9.1.2	Καθαρισμός και ενεργοποίηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων.....	78
9.2	Ηλεκτρολυτική εναπόθεση	78
9.2.1	Μοντελοποίηση της καθοδικής εναπόθεσης:.....	78
9.2.2	Πειραματικός εξοπλισμός και διάταξη για την εναπόθεση.....	81
9.2.3	Πειραματική διαδικασία.....	82
9.2.4	Παρατηρήσεις.....	84
9.3	Σκλήρυνση.....	85
Κεφάλαιο 10	Αντιδιαβρωτική προστασία	87
10.1	Οπτική παρατήρηση και ανάλυση των αποτελεσμάτων.....	87
10.1.1	1η προσπάθεια ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης.....	87
10.1.2	2η προσπάθεια ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης.....	88
10.1.3	Ηλεκτροχημική εναπόθεση με εμπορικό προϊόν	89
10.2	Μελέτη των επιστρώσεων με SEM-EDX	90
10.3	Αποτελέσματα μετρήσεων αντιδιαβρωτικής προστασίας με τη μέθοδο EIS.	99
Κεφάλαιο 11	Συμπεράσματα και προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση	100
11.1	Συμπεράσματα.....	100
11.1.1	Λόγοι που οδήγησαν σε αστοχία των επιστρώσεων- επιλογή ρητίνης.....	100
11.1.2	Πιθανοί λόγοι για τα χειρότερα συγκριτικά αποτελέσματα της επίστρωσης 6 της πρώτης προσπάθειας ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης.	102
11.1.3	Συμπεράσματα από τις επιστρώσεις που προέκυψαν από τη χρήση ρητίνης του εμπορίου.	103
11.2	Προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση.....	103
11.2.1	Πρόταση σχετικά με τη ρητίνη	104
11.2.2	Προτάσεις σχετικά με την επιλογή κατάλληλης ένωσης για την τροποποίηση της ρητίνης	104
11.2.3	Προτάσεις για την παρασκευή ηλεκτρολυτικού διαλύματος με κατάλληλα πρόσθετα.....	104
11.2.4	. Πρόταση σχετικά με τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης.	105
Βιβλιογραφία	106

Ευρετήριο Εικονων	112
Ευρετήριο Πινάκων.....	115
Ευρετήριο Εξισώσεων.....	115

Κεφάλαιο 1 ΔΙΑΒΡΩΣΗ

1.1 Εισαγωγή

Τα περισσότερα υλικά υπόκεινται σε κάποιο ή σε ποικίλους τύπους αλληλεπίδρασης με το περιβάλλον. Συνήθως τέτοιες αλληλεπιδράσεις εξασθενίζουν τη χρησιμότητα ενός υλικού, όπως και την εμφάνιση του, ως αποτέλεσμα της φθοράς των μηχανικών του ιδιοτήτων. Οι μηχανισμοί φθοράς είναι διαφορετικοί ανάλογα με το είδος του υλικού.

Αποτέλεσμα της φθοράς των μετάλλων είναι είτε ο σχηματισμός οξειδίων στην επιφάνεια τους είτε η απώλεια υλικού. Τα κεραμικά υλικά είναι σχετικά ανθεκτικά, οπότε η φθορά τους συμβαίνει σε ακραίες συνθήκες περιβάλλοντος, όπως πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Η διεργασία που λαμβάνει χώρα κατά τη φθορά τόσο των μετάλλων όσο και των κεραμικών υλικών καλείται διάβρωση. Στην περίπτωση των πολυμερικών υλικών η υποβάθμιση είναι ο πλέον δόκιμος όρος αντί της διάβρωσης, αφού οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα είναι διαφορετικοί από τις δύο παραπάνω κατηγορίες υλικών. Τα πολυμερή μπορούν να διαλυθούν ή να υποστούν διόγκωση σε υγρό διαλύτη αλλά και να τροποποιηθούν ως προς τη μοριακή τους δομή με ηλεκτρομαγνητική και κυρίως υπεριώδη ακτινοβολία (1).

1.2 Ορισμός τη διάβρωσης

Ο κατά ISO 8044 του 1986 ορισμός της διάβρωσης, είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου, και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του. Ο όρος διάβρωση αφορά τη διεργασία και όχι το αποτέλεσμα, που είναι η βλάβη από διάβρωση, ή φθορά ή ζημιά (2). Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή ομοσπονδία διάβρωσης, διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, κατά επέκταση εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής, κατά επέκταση χημικής, κατά επέκταση μηχανικής, κατά επέκταση βιολογικής φύσης, αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων των κραμάτων που οδηγεί σε απώλεια υλικού (2).

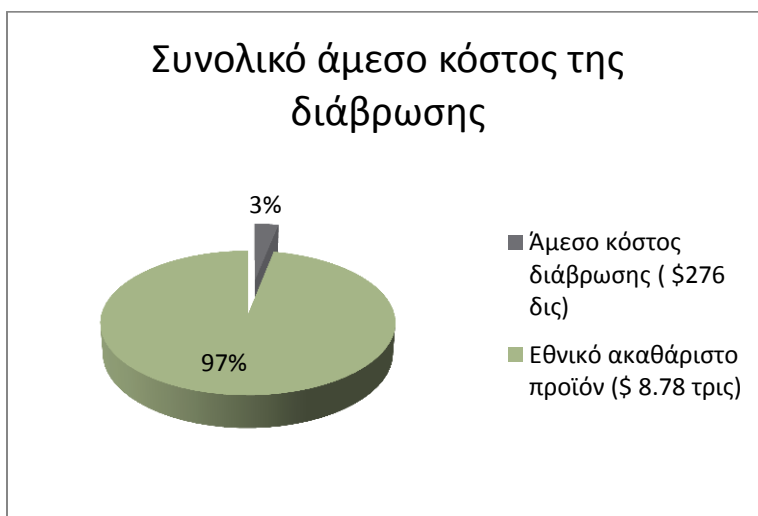


Εικόνα 1-1: Παράδειγμα διάβρωσης

1.3 Οικονομική σκοπιά της διάβρωσης

Το φαινόμενο της διάβρωσης μπορεί να επιφέρει ζημιογόνα αποτελέσματα τόσο για τις βιομηχανίες όσο και για τα κράτη. Η πρώτη εκτενής μελέτη για το κόστος της διάβρωσης έγινε στις ΗΠΑ το 1970 και επαναλήφθηκε το 1998 (3). Οι μελέτες αυτές δίνουν πιο ακριβή στοιχεία για το άμεσο κόστος παρά για το έμμεσο κόστος διάβρωσης. Το άμεσο κόστος αφορά τις δαπάνες που γίνονται για την επισκευή, την αντικατάσταση, τη συντήρηση και την προστασία των υλικών, ενώ το έμμεσο αφορά την απώλεια εσόδων που μπορεί να συμβεί λόγω κυρίως σπατάλης της πρώτης ύλης, απώλειας στην παραγωγή και πιθανών ατυχημάτων.

Το έτος 1998 στις ΗΠΑ, το άμεσο κόστος διάβρωσης υπολογίστηκε στο 3% του εθνικού ακαθάριστου προϊόντος. Το εθνικό ακαθάριστο προϊόν ήταν 8,78 τρισεκατομμύρια δολάρια ενώ το 2011 ήταν 14,99 τρισεκατομμύρια δολάρια. Το κόστος της διάβρωσης για το 2012 είναι σημαντικά μεγαλύτερο από ότι ήταν το 1998. Λόγω όμως της ραγδαίας εξέλιξης της τεχνολογίας, χρησιμοποιούνται υλικά όλο και πιο ανθεκτικά στη διάβρωση με αποτέλεσμα μία αναλογική προσέγγιση εθνικού ακαθάριστου προϊόντος- κόστους διάβρωσης να είναι λανθασμένη.



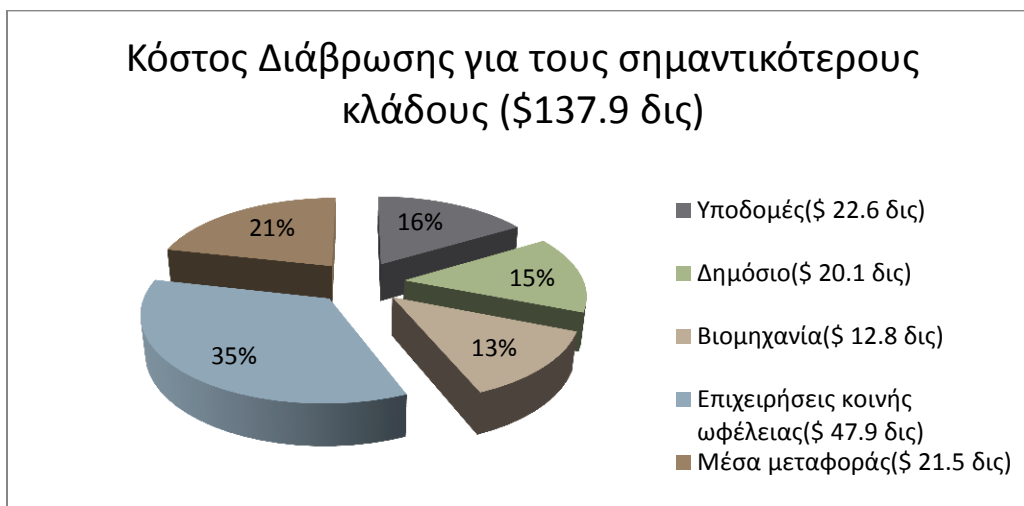
Εικόνα 1-2: Συνολικό άμεσο κόστος διάβρωσης στις ΗΠΑ για το 1998, σύμφωνα με τις μελέτες του οργανισμού NACE International

Το έτος 1975 σύμφωνα με εκτενής μελέτη που έγινε στις ΗΠΑ, οι δαπάνες στη βιομηχανία για τη διάβρωση αποτελούσαν το 40% του συνόλου, ενώ οι υπόλοιποι κλάδοι, όπως τα μέσα μεταφοράς, δεν αποτελούσαν περισσότερο από το 4% (3).

Η βιομηχανία όμως, έκανε τεράστια πρόοδο από το 1975 μέχρι σήμερα σχετικά με την βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας. Για το 1998 η κατανομή των δαπανών άλλαξε

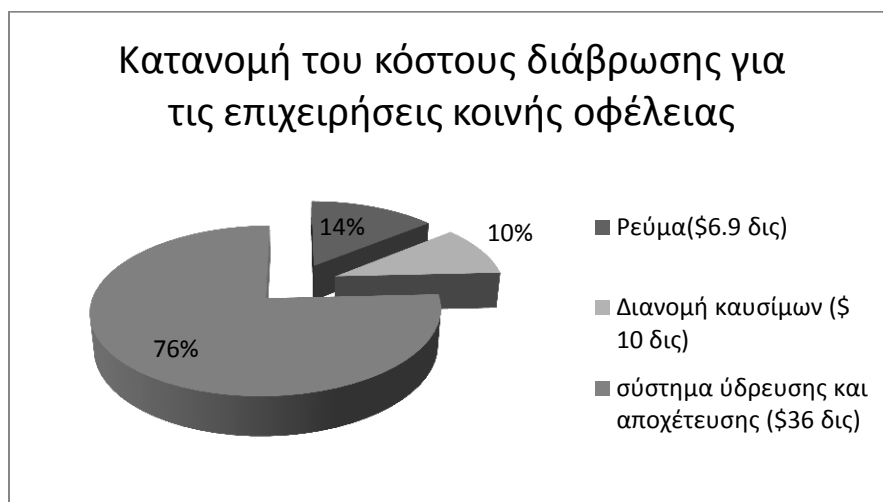
άρδην σε σχέση με το 1975 και πλέον η βιομηχανία αντιστοιχεί μόνο στο 13% των δαπανών που γίνονται για τη διάβρωση (4).

Κατά συνέπεια γίνεται φανερό ότι το κόστος της διάβρωσης μπορεί να μειωθεί σημαντικά με την επένδυση στην έρευνα και στην εφαρμογή της.



Εικόνα 1-3: Κόστος διάβρωσης ανά κλάδο στις ΗΠΑ για το 1998, σύμφωνα με τις μελέτες του οργανισμού NACE International.

Η κατανομή του κόστους για το κλάδο με τις περισσότερες ζημιές λόγω της διάβρωσης παρουσιάζεται σχηματικά ως εξής:



Εικόνα 1-4: Κόστος διάβρωσης για τις επιχειρήσεις κοινής ωφέλειας στις ΗΠΑ για το 1998, σύμφωνα με τις μελέτες του οργανισμού NACE International.

Η διάβρωση είναι ένα φαινόμενο έντονα συνυφασμένο με την οικονομία. Κατά συνέπεια η ανάλυση των αιτίων της διάβρωσης καθώς και οι τρόποι αντιμετώπισης του φαινομένου αυτού, αποτελούσε και συνεχίζει να αποτελεί αντικείμενο μελέτης.

1.4 Ηλεκτροχημεία των φαινομένων διάβρωσης

Η διεργασία της διάβρωσης στα μέταλλα είναι κατά βάση ηλεκτροχημική.

Όταν ένα έλασμα μετάλλου M βυθιστεί σε διάλυμα ιόντων του M^{z+} , τότε παρατηρείται ηλεκτροδιάλυση του μετάλλου ως εξής:



Εξίσωση 1: Ηλεκτροδιάλυση μετάλλου.

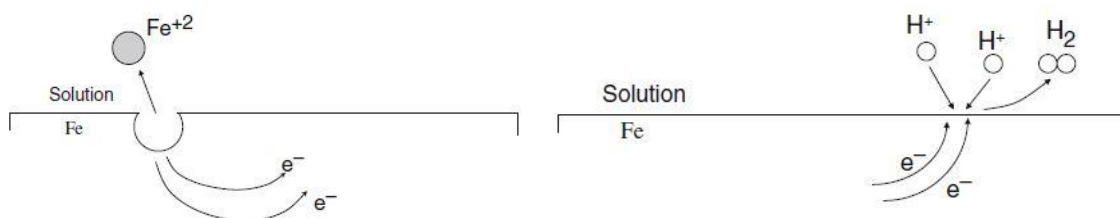
Αυτή η δράση παρατηρείται σε μικρό αλλά όχι αμελητέο βαθμό, με αποτέλεσμα να οδηγείται σε ισορροπία σχεδόν άμεσα. Αποτέλεσμα της δράσης αυτής είναι η δημιουργία ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας και εμφάνιση δυναμικού στη διεπιφάνεια μεταξύ μετάλλου και διαλύματος. Το ηλεκτροχημικό σύστημα που αποτελείται από δύο τουλάχιστο φάσεις, ανάμεσα στις οποίες μπορεί να λάβει χώρα μία δράση μεταφοράς ιόντων, καλείται ημιστοιχείο ή ηλεκτρόδιο (5). Ο συνδυασμός δύο διαφορετικών ημιστοιχείων συντελεί στο σχηματισμό ενός γαλβανικού στοιχείου. Η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων ονομάζεται ηλεκτρεγερτική δύναμη ΗΕΔ, υπό την προϋπόθεση ότι το κύκλωμα είναι ανοιχτό, δηλαδή δεν υπάρχει ηλεκτρική σύνδεση των δύο ηλεκτροδίων (6).

Βάσει των μετρήσεων των δυναμικών ημιστοιχείων σε πρότυπες συνθήκες (1M διάλυμα ιόντων ιόντων καθαρού μετάλλου, σε 25°C), , δημιουργήθηκαν οι πίνακες με τη σειρά ηλεκτρεγερτικής δύναμης (σειρά ΗΕΔ) οι οποίοι χρησιμοποιούνται βιβλιογραφικά, για την πρόβλεψη συμπεριφοράς μετάλλων κάτω από τις πρότυπες συνθήκες.

Εκτός από τους πίνακες με τη σειρά ΗΕΔ υπάρχουν και οι πίνακες με τη γαλβανική σειρά. Η γαλβανική σειρά αντιπροσωπεύει τις σχετικές δραστηριότητες ενός αριθμού μετάλλων και εμπορικών κραμάτων σε θαλασσινό νερό χωρίς να αναφέρονται δυναμικά. Η γαλβανική σειρά δε δημιουργήθηκε βάσει ιδανικών συνθηκών, όπως η σειρά ΗΕΔ, με αποτέλεσμα να είναι πιο πρακτική και ευρέως χρησιμοποιούμενη (1).

Ένα ακόμη «εργαλείο» για την πρόβλεψη της διάβρωσης ή παθητικοποίησης ενός μετάλλου αποτελούν τα διαγράμματα Pourbaix. Τα διαγράμματα Pourbaix είναι διαγράμματα δυναμικού- pH και καθιστούν δυνατή την εκτίμηση της θερμοδυναμικής σταθερότητας των ηλεκτροδίων σε υδατικά διαλύματα.

Αν κλείσει το κύκλωμα στο γαλβανικό κελί, τότε θα εξισωθεί η διαφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας των δύο ηλεκτροδίων. Με αυτό τον τρόπο το ηλεκτρόδιο που αποτελεί τον θετικό πόλο, θα συνεχίσει να τροφοδοτεί το κύκλωμα με νέα ηλεκτρόνια αφού η δράση ηλεκτροδιάλυσης θα σταματήσει να είναι σε ισορροπία. Συνδέοντας δηλαδή το θετικό με τον αρνητικό πόλο, με τη βοήθεια μεταλλικής σύνδεσης και κλείνοντας το κύκλωμα με ηλεκτρολυτικό διάλυμα, αρχίζει η διάβρωση του θετικού πόλου. Ο θετικός πόλος που οξειδώνεται καλείται άνοδος και ο αρνητικός πόλος που ανάγεται, κάθοδος. Επακόλουθο της οξείδωσης είναι είτε η διαλυτοποίηση του μετάλλου σε ιόντα που κυκλοφορούν στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, είτε ο σχηματισμός αδιάλυτης ένωσης με αμέταλλα στοιχεία (1). Η δράση στην κάθοδο μπορεί να μην επιφέρει απώλεια υλικού αλλά είναι εξίσου σημαντική για τα αποτελέσματα της διάβρωσης. Μείωση του ρυθμού της αναγωγικής δράσης σημαίνει, λόγω μη συσσώρευσης ηλεκτρονίων, και μείωση του ρυθμού της οξειδωτικής δράσης, γεγονός που περιορίζει τα καταστροφικά αποτελέσματα της ανοδικής δράσης. Ακόμη η καθοδική δράση μπορεί να επηρεάσει έμμεσα τη διάβρωση μέσω των προϊόντων της (5).



Εικόνα 1-5: Οξείδωση σιδήρου σε κατιόντα και αναγωγή ιόντων υδρογόνου σε μοριακό υδρογόνο.

Το κύκλωμα σε ένα γαλβανικό κελί μπορεί να κλείσει και άρα η διάβρωση της ανόδου μπορεί να ξεκινήσει, με διάφορους μηχανισμούς. Μία θεωρία που έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την επεξήγηση του μηχανισμού που ενεργοποιεί τη διάβρωση, είναι αυτή της ετερογενούς διάβρωσης (5).

Θεωρία ετερογενούς διάβρωσης (5). Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή μία επιφάνεια μετάλλου μπορεί να είναι ενεργειακά ετερογενής με αποτέλεσμα να υπάρχουν ενεργειακά υποβαθμισμένες και αναβαθμισμένες περιοχές. Στις υποβαθμισμένες περιοχές το μέταλλο οξειδώνεται ενώ στις αναβαθμισμένες, το μέταλλο ανάγεται. Αναγωγή μπορεί υποστεί μέταλλο που δεν αποτελεί πρόσμιξη αλλά και το αντίθετο. Και στις δύο περιπτώσεις δημιουργείται τοπικό γαλβανικό μικρο-στοιχείο. Το κύκλωμα είναι βραχυκυκλωμένο εσωτερικά, ενώ εξωτερικά η ηλεκτρική επαφή επιτυγχάνεται με τη βοήθεια της υγρής ατμόσφαιρας ή ενός κατάλληλου ηλεκτρολυτικού διαλύματος ή ακόμα και με στρώμα καθαρού νερού. Αν η πρόσμιξη έχει θετικότερο συμβατικό δυναμικό από το κυρίως μέταλλο, τότε θα οξειδωθεί το κυρίως μέταλλο και θα αναχθεί η πρόσμιξη. Σε αντίθετη περίπτωση,

όπου το κυρίως μέταλλο έχει θετικότερο συμβατικό δυναμικό από την πρόσμιξη, θα παρατηρηθεί οξειδωση της πρόσμιξης. Διάβρωση ενός μετάλλου που έχει αρνητικό συμβατικό δυναμικό, μπορεί να παρατηρηθεί ακόμα και αν δεν υπάρχει μεταλλική πρόσμιξη. Σε αυτήν την περίπτωση, στις ενεργειακά αναβαθμισμένες περιοχές, μπορεί να συμβούν άλλες αντιδράσεις ηλεκτρονίωσης, όπως έκλυση υδρογόνου.

1.5 Θερμοδυναμική της διάβρωσης

Ο κλάδος της θερμοδυναμικής δίνει την πληροφορία για τον αν μία χημική αντίδραση είναι δυνατό να συμβεί ή όχι και την έκταση της. Ασχολείται δηλαδή, μόνο με την αρχική και την τελική κατάσταση των αντιδράσεων και δεν παρέχει καμία πληροφορία σχετικά με το ρυθμό της αντίδρασης. Όταν βάσει της θερμοδυναμικής μία αντίδραση μπορεί θεωρητικά να συμβεί, είναι πιθανό να μην είναι πειραματικά ανιχνεύσιμη αφού ο ρυθμός της μπορεί να είναι πολύ μικρός. Σε αντίθεση με την «διφορούμενη» θετική εκτίμηση σχετικά με τη πραγματοποίηση μίας αντίδρασης, όταν η εκτίμηση είναι αρνητική δηλαδή όταν βάσει της θερμοδυναμικής μία αντίδραση δε μπορεί να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα, είναι κατηγορηματική. Μία αντίδραση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε αυθόρμητη ή μη αυθόρμητη μόνο με ταυτόχρονη αναφορά στις συνθήκες που ισχύουν (7).

Το κριτήριο για τον αυθορμητισμό μίας αντίδρασης σε εντροπική απεικόνιση ορίζεται από την ανισοεξίσωση (7):

$$dS_{\text{total}} = \partial S_{\text{system}} + \partial S_{\text{surrounding}} \geq 0$$

Εξίσωση 2: Κριτήριο για τον αυθορμητισμό αντίδρασης.

Δηλαδή η συνολική εντροπία που είναι το άθροισμα της εντροπίας και του συστήματος πρέπει συνεχώς να αυξάνεται για αναντίστροφη διαδικασία όπου υπάρχει αυθόρμητη μεταβολή ή να παραμένει σταθερή σε περίπτωση αντιστρεπτής διαδικασίας σε ισορροπία.

Το κριτήριο για την θερμοδυναμικά αποδεκτή αντίδραση μπορεί να είναι εκφρασμένο τόσο σε εντροπική απεικόνιση όσο και σε ενεργειακή απεικόνιση. Η πιο εύχρηστη «γλώσσα» για το θέμα αυτό είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, μιας και οι φυσιολογικές μεταβλητές της εξίσωσης αυτής είναι η θερμοκρασία και η πίεση, μεγέθη που μετρούνται εύκολα (7).

Το κριτήριο για το αυθόρμητο μίας αντίδρασης είναι το εξής:

$$(\partial G)_{P,T} < 0,$$

Εξίσωση 3: Κριτήριο για το αυθόρμητο αντίδρασης.

Έτσι μέσω της σχέσης:

$$(\Delta G)_{P,T} = -nFE$$

Εξίσωση 4: Σχέση ελεύθερης ενέργειας – διαφοράς δυναμικού

Όπου n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων
 F : η σταθερά του Faraday (Cb/mol)
 E : δυναμικό (V)
 ΔG : Joule/mol

μπορεί να γίνει αντιληπτό τότε μία αντίδραση είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή (8).

Τα μέταλλα όμως και τα κράματα, οσοδήποτε παθητικά ή ευγενή και αν είναι υφίστανται διάβρωση σε οποιοδήποτε περιβαλλοντικές συνθήκες. Κατά συνέπεια, το διαβρωτικό περιβάλλον δεν οδηγεί σε καμία ουσιαστική διαφορά από την άποψη του ορισμού της διάβρωσης, αφού το περιβάλλον δεν είναι ο παράγοντας που καθορίζει την πραγματοποίηση της διάβρωσης. Η διάβρωση με την έννοια της οξειδωσης πραγματοποιείται σε οποιοδήποτε περιβάλλον ακόμα και χωρίς άμεση επαφή των μετάλλων και των κραμάτων με οξυγόνο ή υγρασία (2).

Παρόλο που μία αντίδραση μπορεί να είναι αυθόρμητη, στην πράξη είναι δυνατό να μην παρατηρείται. Σύμφωνα με μία από τις θεωρίες της χημικής κινητικής, αυτή του ενεργοποιημένου συμπλόκου, σε απλοποιημένη μορφή, για να μπορέσει να γίνει μία αντίδραση πρέπει να σχηματιστούν ενδιάμεσες δομές. Οι δομές αυτές απαιτούν συγκεκριμένη ενέργεια E_{act} η οποία μπορεί να μη διατίθεται από το εκάστοτε σύστημα. Το ενεργειακό αυτό φράγμα μπορεί να ξεπεραστεί με κατάλληλη ρύθμιση των περιβαλλοντικών συνθηκών. Έτσι, η διαβρωτική συμπεριφορά ενός μετάλλου δεν μπορεί να εξεταστεί χωρίς τον καθορισμό των περιβαλλοντικών συνθηκών. Η διαβρωτική δηλαδή συμπεριφορά εξαρτάται τόσο από το ίδιο το υλικό όσο και από τα περιβάλλοντα (3).

1.6 Είδη διάβρωσης

Το υλικό και το περιβάλλον ή το διαβρωτικό μέσο αποτελούν ένα σύστημα διάβρωσης. Η κατηγοριοποίηση του διαβρωτικού συστήματος και άρα της διάβρωσης μπορεί να γίνει βάσει πληθώρας κριτηρίων. Τα παρακάτω κριτήρια αποτελούν τα συνηθέστερα (2):

- Τη μορφολογία της προσβολής (ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση, τοπική, με μορφή οπής, σπηλαιώδης)
- Το διαβρωτικό περιβάλλον (ατμοσφαιρική διάβρωση, βιολογική διάβρωση)
- Το υλικό (διάβρωση σιδήρου, αλουμινίου)
- Τις ηλεκτροχημικές δράσεις μεταξύ υλικού και περιβάλλοντος (διάβρωση με μηχανισμό οξυγόνου, διάβρωση με μηχανισμό υδρογόνου)
- Την επιπλέον ύπαρξη μηχανικών τάσεων στο σύστημα ή τη παρουσία εσωτερικών τάσεων στο υλικό που οδηγεί σε ρωγμές.

Βάσει της μορφολογίας της προσβολής, η διάβρωση διακρίνεται σε **ομοιόμορφη** και **τοπική**.

1.6.1 Ομοιόμορφη διάβρωση.

Ομοιόμορφη διάβρωση είναι μία μορφή ηλεκτροχημικής διάβρωσης κατά την οποία πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου ή κράματος δημιουργείται ένα ομοιόμορφο – περίπου ισόπαχο- στρώμα προϊόντος διάβρωσης ή μία περίπου ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας (2). Παράδειγμα ομοιόμορφης διάβρωσης είναι το αμαύρωμα των ασημικών.

Η τοπική διάβρωση διακρίνεται στην περικρυσταλλική, τη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, τη γαλβανική, τη χαραγή, τη διάβρωση με βελονισμούς, την εξάνθησης γνωστής και ως στρωματοειδή, τη σπηλαιώδη και την επιλεκτική απομύζηση (1) (2).

1.6.2 Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular corrosion).

Η περικρυσταλλική διάβρωση λαμβάνει χώρα επιλεκτικά στα όρια των κόκκων ορισμένων κραμάτων κάτω από συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες. Τελικά, παρατηρείται αποσύνθεση κατά μήκος των ορίων των κόκκων. Η περικρυσταλλική διάβρωση συναντάται συχνά σε ανοξείδωτους χάλυβες και αποτελεί εξαιρετικά σοβαρό πρόβλημα στη συγκόλληση με τήξη των ανοξείδωτων χαλύβων που συνήθως καλείται αποσύνθεση συγκόλλησης (1).

1.6.3 Ψαθυρή θραύση με μηχανική καταπόνηση (Stress corrosion cracking).

Ο τύπος αυτός διάβρωσης προκαλείται από το συνδυασμό ύπαρξης εφελκυστικής τάσης και διαβρωτικού διαλύματος. Αρχικά σχηματίζονται μικρές ρωγμές και μετά διαδίδονται σε μία διεύθυνση κάθετη στην τάση, με αποτέλεσμα να αυξάνεται συνεχώς η αστοχία. Τα περισσότερα κράματα είναι ευπαθή στη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση. Η εφελκυστική τάση μπορεί να εφαρμοστεί και εσωτερικά. Μπορεί επίσης να προκληθεί από απότομη αλλαγή στη θερμοκρασία, λόγω διαφορετικών συντελεστών διαστολής των μετάλλων (1).

1.6.4 Γαλβανική διάβρωση (Galvanic corrosion).

Γαλβανική διάβρωση συμβαίνει όταν δύο μέταλλα διαφορετικής σύστασης έλθουν σε ηλεκτρική επαφή με τη βοήθεια ηλεκτρολύτη. Σε αυτή την περίπτωση το ένα μέταλλο γίνεται η κάθοδος και το άλλο μέταλλο η άνοδος. Το λιγότερο ευγενές μέταλλο, άνοδος, θα υποστεί διάβρωση ενώ το ευγενέστερο μέταλλο, κάθοδος, θα προστατευτεί. Ο ρυθμός της γαλβανικής προσβολής εξαρτάται από το σχετικό μέγεθος των επιφανειών των ηλεκτροδίων, αφού μεγαλύτερη επιφάνεια ανόδου, σημαίνει για μία δεδομένη επιφάνεια καθόδου, μικρότερη πυκνότητα ρεύματος (1).

Μέτρα που μπορούν να ληφθούν για τη μείωση των ανεπιθύμητων συνεπειών της γαλβανικής διάβρωσης είναι (5):

- Ηλεκτροεπιμετάλλωση (electroplating). Κατά την ηλεκτροεπιμετάλλωση το μέταλλο που επιθυμείται να προστατευτεί καλύπτεται με παθητικό μέταλλο όπως χρώμιο και νικέλιο.

- Κάλυψη του προς προστασία μετάλλου με διάφορα χρώματα, πλαστικά ή κεραμικά υλικά.
- Καθοδική προστασία με τρίτο πιο ανοδικό μέταλλο. Η διάσταση της ανόδου επιθυμείται όσο το δυνατό μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή της καθόδου έτσι ώστε να ελαττώνεται η διαβρωτική επίδραση
- Καθοδική προστασία με εξωτερική ηλεκτρική τάση. Η προστασία αυτή επιτυγχάνεται με αύξηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας του προστατευόμενου μετάλλου από εξωτερική πηγή, καθιστώντας το κάθοδο με άνοδο ένα αδρανές ηλεκτρόδιο.

1.6.5 Διάβρωση εσοχής (Crevice corrosion).

Η διάβρωση αυτή οφείλεται σε ηλεκτροχημικούς παράγοντες και δημιουργείται λόγω της διαφορετικής συγκέντρωσης των ιόντων ή των διαλυτών αερίων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα που υπάρχει μεταξύ των δύο περιοχών του ίδιου μεταλλικού τεμαχίου. Διάβρωση πραγματοποιείται στο τμήμα με τη χαμηλότερη συγκέντρωση ιόντων. Το είδος αυτό συναντάται συνήθως σε εσοχές ή κάτω από εναποθέσεις ακαθαρσιών που υπάρχει τοπική μείωση διαλυμένου οξυγόνου (1).

1.6.6 Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting corrosion).

Σε αυτή τη περίπτωση διάβρωσης, το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός μικρών κοιλωμάτων ή οπών στην επιφάνεια του υλικού. Στις κοιλότητες όπως και στις οπές πραγματοποιείται οξείδωση, ενώ στην επιφάνεια, αναγωγή. Η διάβρωση με βελονισμούς, μπορεί να προχωρήσει σε μεγάλο βαθμό και να μην γίνει αντιληπτή (1).



Εικόνα 1-6: Παράδειγμα διάβρωσης με βελονισμούς

1.6.7 Διάβρωση εξάνθησης ή στρωματοειδής διάβρωση (Exfoliation).

Η στρωματοειδής διάβρωση συναντάται συχνά στα κράματα αλουμινίου σε θαλασσινό περιβάλλον και αναπτύσσεται κατά μήκος των ορίων των κόκκων.. Τα αποτελέσματα είναι απολέπιση ή και διόγκωση του μετάλλου (9).



Εικόνα 1-8: Παράδειγμα γαλβανικής διάβρωσης



Εικόνα 1-7: Παράδειγμα διάβρωσης εξάνθησης

1.6.8 Σπηλαιώδης διάβρωση (Cavitation).

Ο τύπος αυτός διάβρωσης μπορεί να αποδοθεί σε δύο διαφορετικούς μηχανισμούς (9). Κατά τον πρώτο μηχανισμό παρατηρείται υποπίεση και τελικά τοπική εξάχνωση του υλικού. Έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία σπηλαίων, κρατήρων και εσοχών στην επιφάνεια. Ο δεύτερος μηχανισμός έχει να κάνει με ύπαρξη ρέοντος νερού που λόγω αυξημένης ταχύτητας περιέχει φυσαλίδες στις οποίες υπάρχει οξυγόνο και υδρατμός σε πολύ χαμηλή πίεση. Η ρήξη των φυσαλίδων οδηγεί σε αποκόλληση του υλικού στην επιφάνεια.

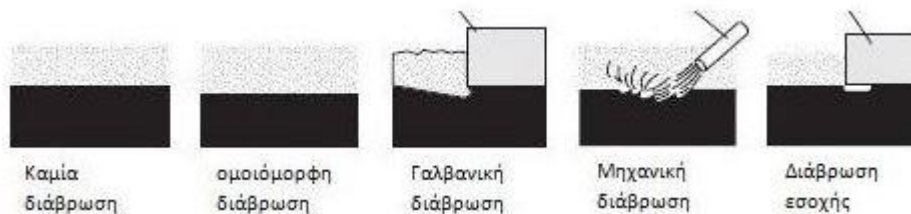
1.6.9 Μηχανική Διάβρωση (erosion).

Ένα μέταλλο μπορεί να φθαρεί αν υποστεί μηχανική καταπόνηση. Ταυτόχρονα όμως με τη μηχανική καταπόνηση ευνοείται και η επιτάχυνση του φαινομένου της διάβρωσης. Αυτό το είδος διάβρωσης ονομάζεται μηχανική φθορά και προκαλείται συνήθως από υδατικά ή αέρια διαβρωτικά που ρέουν ή προσπίπτουν πάνω στη μεταλλική επιφάνεια (8).

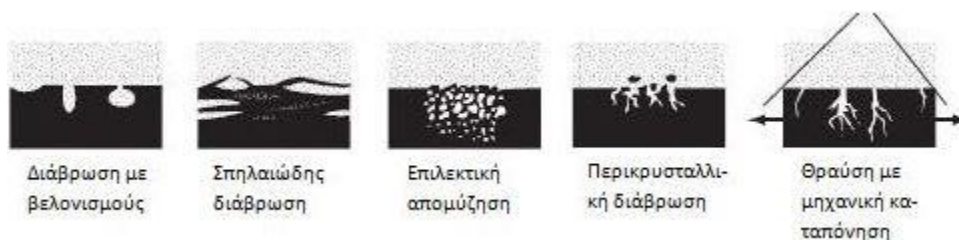
1.6.10 Επιλεκτική απομύζηση (selective leaching).

Κατά την επιλεκτική απομύζηση ένα στοιχείο ή συστατικό κράματος στερεού διαλύματος απομακρύνεται από αυτό. Ένα παράδειγμα αυτού του είδους διάβρωσης αποτελεί η αποψευδαργύρωση του ορείχαλκου. Οι μηχανικές ιδιότητες του κράματος εξασθενίζουν αφού στη θέση του υλικού που απομυζείται απομένουν μόνο πόροι. Λόγω έκπλυσης του μετάλλου, είναι πιθανόν να παρατηρηθεί και αλλαγή χρώματος του κράματος (1).

Σχηματικά φαίνονται ορισμένα από τα κυριότερα είδη διάβρωσης:



Εικόνα 1-9: Είδη διάβρωσης



Εικόνα 1-10: Είδη διάβρωσης

Κεφάλαιο 2 ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

2.1 Εισαγωγή

Η ηλεκτροχημεία είναι ο κλάδος που περιγράφει τη δημιουργία ουσιών με κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας και τη δημιουργία ρεύματος με την κατανάλωση υλικών (10).

Η ηλεκτροχημεία καλύπτει ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως η σύνθεση υλικών, παράδειγμα η παραγωγή αλουμινίου από την αλουμίνα, η προστασία από τη διάβρωση, οι επιμεταλλώσεις, η ηλεκτροανάλυση, ηλεκτροεναπόθεση κραμάτων και αγώγιμων πολυμερών. Οι εφαρμογές δεν αφορούν μόνο τη βιομηχανία και τις τεχνητές διαδικασίες, η φωτοσύνθεση και η λειτουργία του νευρικού συστήματος αποτελούν δύο από τα σημαντικότερα παραδείγματα που το αποδεικνύουν (11).

Σε πολλές περιπτώσεις τα φαινόμενα που υπάγονται στον κλάδο της ηλεκτροχημείας, μπορεί να έχουν και αρνητικά αποτελέσματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η γαλβανική διάβρωση.

Ακολουθεί μία σύντομη ανάλυση των βασικών σημείων της ηλεκτροχημείας.

2.2 Βασικές αρχές

Στην ηλεκτροχημεία υπάρχει κατανάλωση ή παραγωγή ρεύματος με ταυτόχρονη παρουσία αντίδρασης. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι οξειδοαναγωγικές και τα υλικά στα οποία συμβαίνει η οξείδωση ή η αναγωγή είναι συνήθως μεταλλικοί αγωγοί. Όμως για να συμβούν οι δράσεις αυτές είναι απαραίτητη η παρουσία ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Χωρίς ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι αδύνατο να μεταφερθεί φορτίο ιόντων. Για να κλείσει το κύκλωμα οι δύο μεταλλικοί αγωγοί συνδέονται με μεταλλικό σύρμα μεταξύ τους, στο οποίο κινούνται ηλεκτρόνια. Εκτός μεταλλικών αγωγών μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα υλικά για τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, ο συνδυασμός τους με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα καλείται ηλεκτρόδιο.

Οι διατάξεις όπου συμβαίνουν οι ηλεκτροχημικές οξειδοαναγωγικές δράσεις καλούνται κελία. Τα δύο σημαντικότερα είδη είναι το γαλβανικό κελί και το ηλεκτρολυτικό κελί.

2.2.1 Γαλβανικό κελί.

Όπως αναλύθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, ένα γαλβανικό κελί αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, μία μεταλλική σύνδεση μεταξύ ανόδου καθόδου και ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο συμβαίνει η οξείδωση. Η δράση που παρατηρείται είναι η διάλυση του μετάλλου. Για παράδειγμα, αν σε ένα γαλβανικό κελίο το μέταλλο που αποτελεί την άνοδο είναι ο ψευδάργυρος, τότε αυτός οξειδώνεται σε Zn^{2+} . Τα ηλεκτρόνια παραμένουν στο κύριο μέρος του μετάλλου και το Zn^{2+} εισχωρεί στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Μέσω της μεταλλικής σύνδεσης μεταξύ των ηλεκτροδίων, τα ηλεκτρόνια που έχουν προκύψει από την οξείδωση του ψευδαργύρου πηγαινούν προς την κάθοδο. Αν η κάθοδος είναι για παράδειγμα χαλκός, τότε στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα υπάρχει άλας χαλκού όπως θειικός χαλκός και άλας ψευδαργύρου όπως θειικός ψευδάργυρος. Ο χαλκός που βρίσκεται στο διάλυμα με την οξειδωμένη του μορφή, ανάγεται σε στοιχειακό χαλκό λαμβάνοντας δύο ηλεκτρόνια από την κάθοδο και επικάθεται σε αυτήν. Έτσι στο γαλβανικό κελί παρατηρείται παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.

Κατά τη διαδικασία αυτή παρατηρείται η ύπαρξη δυναμικού, η τιμή του οποίου μπορεί να μετρηθεί με τη χρήση βολτάμετρου. Διαφορετικά ζεύγη ηλεκτροδίων ή και χρήση διαφορετικού ηλεκτρολυτικού διαλύτη σημαίνει και μέτρηση διαφορετικού δυναμικού. Το δυναμικό μπορεί να θεωρηθεί η κινητήριος δύναμη της ηλεκτροχημικής αντίδρασης οξείδωσης αναγωγής.

Η ηλεκτρεγερτική δύναμη ενός γαλβανικού στοιχείου υπολογίζεται σύμφωνα με τη σύμβαση IUPAC από τη σχέση:

$$E = E_{\text{περισσότερο ηλεκτροθετικό ηλεκτρόδιο}} - E_{\text{λιγότερο ηλεκτροθετικό ηλεκτρόδιο}}$$

Εξίσωση 5: Ηλεκτρεγερτική δύναμη γαλβανικού στοιχείου.

Επειδή το απόλυτο δυναμικό ενός ηλεκτροδίου είναι αδύνατο να μετρηθεί πειραματικά, γίνεται μέτρηση του συμβατικού δυναμικού του, με τη βοήθεια πρότυπου ηλεκτροδίου. Σχηματίζεται δηλαδή γαλβανικό κελί, με το ηλεκτρόδιο του οποίου το δυναμικό επιθυμείται να προσδιοριστεί και με ένα πρότυπο ηλεκτρόδιο. Το δυναμικό του πρότυπου ηλεκτροδίου θεωρείται κατά σύμβαση ίσο με μηδέν. Κατά συνέπεια η διαφορά δυναμικού των δύο ημιστοιχείων που πειραματικά είναι δυνατό να προσδιοριστεί, συμβατικά θεωρείται ίση με την ζητούμενη διαφορά δυναμικού του ημιστοιχείου. Ο τρόπος καθορισμού αλλά και ο συμβολισμός των συμβατικών δυναμικών των ημιστοιχείων σύμφωνα με τη σύμβαση της IUPAC προϋποθέτει πάντα τη διεξαγωγή της αναγωγικής δράσης

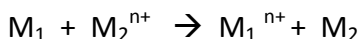


Εξίσωση 6: Αναγωγική δράση στο ημιστοιχείο.

Αν στο ημιστοιχείο που μελετάται δεν πραγματοποιείται αναγωγική αλλά οξειδωτική δράση, η τιμή του δυναμικού που υπολογίζεται λαμβάνει αντίθετο πρόσημο.

Οι πίνακες με τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής των ημιστοιχείων (HEΔ) δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοκρασία ή σε συγκέντρωση του διαλύματος, διαφορετική από την πρότυπη. Διαφορετικές συνθήκες μπορούν να αντιστρέψουν ακόμα και τη φορά της αντίδρασης. Στο πρόβλημα αυτό απαντά, μερικώς, η εξίσωση Nernst που δίνει την εξάρτηση της διαφοράς δυναμικού δύο καθαρών μετάλλων M_1 και M_2 από την απόλυτη θερμοκρασία T και τη μοριακή συγκέντρωση ιόντων $[M_1^{n+}]$ και $[M_2^{n+}]$.

Πιο αναλυτικά αν η οξειδοαναγωγική δράση είναι η παρακάτω (1):



Εξίσωση 7: Οξειδοαναγωγική δράση.

τότε η εξίσωση Nernst δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{M_1^{n+}}{M_2^{n+}}$$

Εξίσωση 8: Τύπος του Nernst.

Όπου R : σταθερά αερίων

n : αριθμός ηλεκτρονίων που συμμετέχουν σε οποιαδήποτε από τις αντιδράσεις ημιστοιχείων

F : σταθερά Faraday

Η θερμοδυναμική αντιστρεπτότητα των χημικών αντιδράσεων που διεξάγονται σε συνδυασμό με την ενέργεια που καταναλώνεται ή παράγεται δίνει τη δυνατότητα κατάταξης των γαλβανικών στοιχείων σε δύο κατηγορίες, τα αντιστρεπτά γαλβανικά στοιχεία και τα μη-αντιστρεπτά γαλβανικά στοιχεία.

Τα αντιστρεπτά γαλβανικά στοιχεία είναι αυτά στα οποία, αν γίνει αντιστροφή της φοράς του ρεύματος, αντιστρέφονται ποσοτικά και οι τελούμενες δράσεις.

Τα μη αντιστρεπτά γαλβανικά στοιχεία είναι αυτά στα οποία μία δράση μπορεί να είναι ανεξάρτητη από τη φορά του ρεύματος, παρόλο που μπορεί να σχετίζεται με αυτό (5). Το δυναμικό ενός αναντίστρεπτου γαλβανικού στοιχείου δεν μπορεί να υπολογιστεί με εφαρμογή του νόμου του Nernst, μπορεί όμως να μετρηθεί πειραματικά (6).

2.2.2 Ηλεκτρολυτικό κελί.

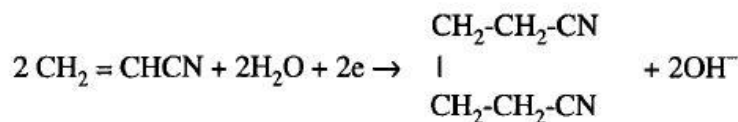
Στο ηλεκτρολυτικό κελί αντίθετα με το γαλβανικό το ρεύμα παρέχεται από εξωτερική πηγή. Τα ηλεκτρόδια μπορεί να είναι και τα δύο μεταλλικά ή το ένα από τα δύο. Η ενέργεια που καταναλώνεται είναι ίση με

$$P=EI$$

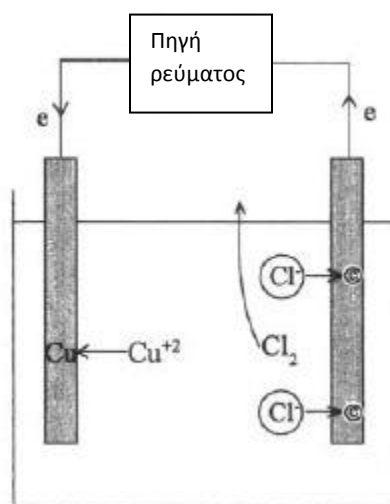
Εξίσωση 9: Ενέργεια που καταναλώνεται στο ηλεκτρολυτικό κελί.

και οι δράσεις στο κελίο είναι αντίθετες από αυτές που συμβαίνουν σε ένα γαλβανικό κελί, δηλαδή αντί να γίνεται διάλυση της ανόδου γίνεται σύνθεση ουσίας στην κάθοδο. Αυτό μπορεί να συμβεί αν το δυναμικό που εφαρμόζεται με την εξωτερική πηγή γίνει μεγαλύτερο από το δυναμικό που προκύπτει αν τα ίδια ηλεκτρόδια βρεθούν στο ίδιο ηλεκτρολυτικό διάλυμα αλλά με απουσία εξωτερικής πηγής. Ηλεκτρόλυση είναι η ηλεκτροχημική διαδικασία κατά την οποία η αναγωγική δράση δεν είναι αυθόρμητη αλλά γίνεται με την επιβολή συνεχούς ρεύματος. Μέσω των αγωγών το συνεχές ρεύμα μεταδίδεται λόγω ηλεκτρονίων, ενώ μέσω του ηλεκτρολυτικού διαλύματος λόγω ύπαρξης ιόντων (12).

Ένα παράδειγμα δράσης του ηλεκτρολυτικού κελίου είναι η σύνθεση του Nylon (εκ του New York London). Η παρακάτω χημική αντίδραση δίνει τον πολυμερισμό του ακρυλονιτριλίου:



Εξίσωση 10: Παράδειγμα σύνθεσης με ηλεκτρόλυση.



Εικόνα 2-1: Παράδειγμα ηλεκτρολυτικής δράσης.

Πίνακας 2-1: Σύγκριση γαλβανικού και ηλεκτρολυτικού κελίου

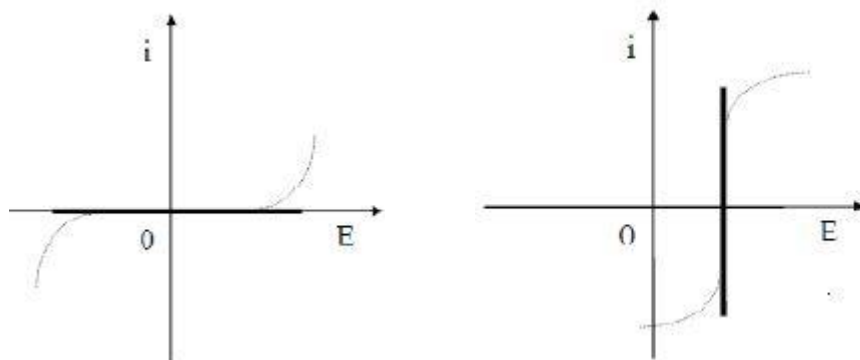
Γαλβανικό κελί	Ηλεκτρολυτικό κελί
Χημική \rightarrow ηλεκτρική ενέργεια	Ηλεκτρική \rightarrow χημική ενέργεια
Αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση	Εκβιασμένη οξειδοαναγωγική αντίδραση
Θετική κάθοδος	Αρνητική κάθοδος
Αρνητική άνοδος	Θετική άνοδος
Μπαταρίες	Ηλεκτροεναπόθεση, καθοδική προστασία

2.3 Είδη ηλεκτροδίων

2.3.1 Ιδανικά πωλούμενα και μη πωλούμενα ηλεκτρόδια

Τα ιδανικά ηλεκτρόδια μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα ιδανικά πωλούμενα ηλεκτρόδια και τα ιδανικά μη πωλούμενα. Ως ηλεκτρικό ισοδύναμο της διεπιφάνειας μετάλλου- ηλεκτρολυτικού διαλύματος μπορεί να θεωρηθεί το κύκλωμα ενός πυκνωτή χωρητικότητας C και μίας αντίστασης R , σε παράλληλη σύνδεση. Αν θεωρηθεί ότι η ωμική αντίσταση τείνει στην ακραία μηδενική τιμή, τότε με εφαρμογή δυναμικού από εξωτερική πηγή, τα ρεύματα που θα διαπερνούν την διπλοστοιβάδα θα είναι αυξημένα και άρα το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα είναι αναγκαστικά μηδανικό.

Δηλαδή το ηλεκτρικό ισοδύναμο της διπλοστοιβάδας, που είναι ο πυκνωτής, δεν μπορεί να φορτιστεί. Σε αυτήν την περίπτωση το ηλεκτρόδιο αυτό καλείται ιδανικά μη πωλούμενο ηλεκτρόδιο. Αν αντίθετα θεωρηθεί ότι η ωμική αντίσταση παίρνει ακραία



Εικόνα 2-2: Καμπύλες ρεύματος δυναμικού- Ιδανικά πωλούμενο και ιδανικά μη πωλούμενο ηλεκτρόδιο. Οι αχνές γραμμές της εικόνας δείχνουν τη συμπεριφορά πραγματικών ηλεκτροδίων που πλησιάζουν την ιδανική συμπεριφορά για οριακές περιοχές ρεύματος και δυναμικού.

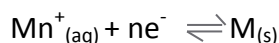
αυξημένη τιμή ($R \rightarrow \infty$), τότε με εφαρμογή δυναμικού η διαφορά δυναμικού στο πυκνωτή θα είναι ίση με αυτή που εφαρμόζεται από την εξωτερική πηγή. Αυτή η ακραία περίπτωση αποτελεί το μοντέλο του ιδανικά πωλούμενου ηλεκτροδίου.

2.3.2 Ηλεκτρόδια πρώτου είδους, δεύτερου είδους και οξειδοαναγωγικά

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται για την διαμόρφωση γαλβανικών στοιχείων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στα ηλεκτρόδια πρώτου είδους, δεύτερου είδους, τρίτου είδους και τα οξειδοαναγωγικά.

2.3.2.1 Ηλεκτρόδια πρώτου είδους.

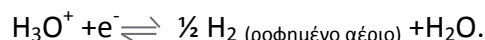
Σε αυτά τα ηλεκτρόδια ανήκουν τα κατιονικά ηλεκτρόδια μετάλλων, αμαγαλμάτων, και του αέριου υδρογόνου, στα οποία αποκαθίσταται ισορροπία ανάμεσα στα άτομα και στα κατιόντα τους στην ηλεκτρολυτική φάση του ηλεκτροδίου,



Εξίσωση 11: Ηλεκτροχημική δράση κατιονικών ηλεκτροδίων.

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και ανιονικά ηλεκτρόδια κυρίως αερίων κατάλληλα προσροφημένων σε αδρανές ηλεκτροδιακό υλικό. Τα κατιονικά ηλεκτρόδια μπορεί να είναι μεταλλοϊονικά ηλεκτρόδια ή ηλεκτρόδια μετάλλου – μεταλλικού ιόντος. Επίσης όπως προαναφέρθηκε μπορεί να είναι ηλεκτρόδια αμαλλάματος.

Σε αυτού του τύπου ηλεκτροδίων το μέταλλο που παίρνει μέρος στην ισορροπία μετάλλου-ιόντος έχει σχηματίσει αμάγαλμα με υδράργυρο. Άρα σε αυτήν την περίπτωση το δυναμικό του ηλεκτροδίου εξαρτάται όχι μόνο από την ενεργότητα του μεταλλικού ιόντος στο διάλυμα αλλά και από την ενεργότητα του μετάλλου στο αμάγαλμα. Το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου επίσης ανήκει στην κατηγορία ηλεκτροδίων πρώτου είδους και είναι το μοναδικό κατιονικό ηλεκτρόδιο αερίου. Η δράση που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο είναι



Εξίσωση 12: Δράση που τελείται στο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Τα ανιονικά ηλεκτρόδια είναι διαφορετικά από τα κατιονικά αφού εκτός από το γεγονός ότι σε αυτά υπάγονται τα ηλεκτρόδια αερίων κατά γενικό κανόνα, έχουν και διαφορετική ηλεκτροχημική δράση, η οποία είναι της συνήθους μορφής:



Εξίσωση 13: Ηλεκτροχημική δράση ανιονικών ηλεκτροδίων.

2.3.2.2 Ηλεκτρόδια δεύτερου είδους

Τα ηλεκτρόδια αυτά αποτελούνται από ένα μέταλλο καλυμμένο με ένωση του, συνήθως άλας ή υδροξείδιο, η οποία είναι σχεδόν αδιάλυτη (6). Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν τα κατιονικά ηλεκτρόδια και αποτελούνται από τρεις τουλάχιστο φάσεις. Ένα μέταλλο δηλαδή που βρίσκεται σε ισορροπία με τα ιόντα του, τα οποία προέρχονται από δυσδιάλυτο άλας του σε κορεσμένο διάλυμά του και η συγκέντρωσή τους καθορίζεται από τη συγκέντρωση άλλου, ευδιάλυτου αλάτος ή γενικά ηλεκτρολύτη με κοινό ανιόν. Δύο σημαντικά ηλεκτρόδια αναφοράς υπάγονται σε αυτό το είδος ηλεκτροδίων, αυτού του ηλεκτροδίου αργύρου-χλωριούχου αργύρου και του καλομέλανα (5).

2.3.2.3 Ηλεκτρόδια τρίτου είδους

Τα ηλεκτρόδια αυτά αποτελούνται από ένα μέταλλο που στην επιφάνειά του είναι εναποθετημένα δύο δυσδιάλυτα άλατα. Το ένα δυσδιάλυτο άλας περιέχει κατιόντα του μετάλλου και βυθίζεται σε κορεσμένο διάλυμα των αλάτων αυτών. Τα δύο άλατα είναι σε σειρά το ένα μετά το άλλο. Ένα τέτοιο ηλεκτρόδιο είναι το K^+ , $\text{Ca}_2^+/\text{K}_2\text{SiF}_6$, CaCO_4 , K .

2.3.2.4 Οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια

Αυτά αποτελούνται από ένα μέταλλο που είναι αδρανές, όπως για παράδειγμα το Pt, που βυθίζεται μέσα σε διάλυμα μίας ουσίας ιονικής και μη που βρίσκεται σε δύο διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης. Το φορτίο που κατανέμεται ανάμεσα στο μέταλλο και την ηλεκτρολυτική φάση είναι τα ηλεκτρόνια. Ένα ηλεκτρόδιο redox διαφέρει από τα υπόλοιπα

είδη λόγω του ότι τα προϊόντα της οξειδωσης παραμένουν στο διάλυμα και όχι στο ηλεκτρόδιο (6).

2.4 Κίνηση των ιόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα

Για να γίνει δυνατή η σύγκριση και η μελέτη της αγωγιμότητας των ιόντων εισάγεται η έννοια της ισοδύναμης αγωγιμότητας Λ και της γραμμομοριακής ισοδύναμης αγωγιμότητα Λ_m . Ορίζονται ως η αγωγιμότητα ενός στρώματος ηλεκτρολυτικού διαλύματος πάχους 1cm που βρίσκεται μεταξύ δύο ομοίων ηλεκτροδίων που έχουν τόση επιφάνεια ώστε ο όγκος του μεταξύ τους διαλύματος να περιέχει ένα γραμμοϊσοδύναμο ή ένα γραμμομόριο της διαλυμένης ουσίας (6).

$$\Lambda = \frac{k}{C_{eq}} \quad \Lambda_m = \frac{k}{C}$$

Εξίσωση 14: Ισοδύναμη αγωγιμότητα και γραμμομοριακή ισοδύναμη αγωγιμότητα.

Όπου k η ειδική αγωγιμότητα και $1/C_{eq}$ ο όγκος που περιέχει ένα γραμμοϊσοδύναμο ηλεκτρολύτη.

Σε υψηλές τιμές της ισοδύναμης αραιώσης V_{eq} η ισοδύναμη αγωγιμότητα συμβολίζεται Λ^∞ και ονομάζεται ισοδύναμη σε άπειρη αραιώση αγωγιμότητα.

Η αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη αποτελεί δηλαδή μέτρο του ρεύματος που μπορεί να άγει ο ηλεκτρολύτης και κατά συνέπεια μέτρο της ταχύτητας μεταφοράς φορτίου. Έτσι η αγωγιμότητα είναι συνάρτηση της ταχύτητας των ιόντων με την οποία άγουν το φορτίο τους μέσω του διαλύματος (6).

Τα διαλυτοποιμένα ιόντα κινούνται με διάφορες ταχύτητες ανάλογα με το μέγεθος και το φορτίο τους.

Υπάρχουν όμως παράγοντες όπως η τριβή λόγω ιξώδους του διαλύτη, το ηλεκτροφορητικό φαινόμενο και το φαινόμενο χαλάρωσης του του ιοντικού νέφους, που συντελούν στη μείωση της ταχύτητας των ιόντων. Οι ταχύτητες που αποκτούν τελικά τα ιόντα δίνουν πληροφορίες για τη δομή του διαλύματος. Διαφορετικές ταχύτητες ανιόντων και κατιόντων τείνουν να προκαλέσουν διαφορά δυναμικού με αποτέλεσμα να επηρεάζουν και τη συνολική διαφορά δυναμικού που υπάρχει στο εκάστοτε κελίο (13).

Γενικά, τα φαινόμενα μεταφοράς των ιόντων στο διάλυμα οφείλονται πέρα από τη θερμική και μηχανική ανάδευση, στα πιθανά φαινόμενα διάχυσης και στην επίδραση ηλεκτρικού πεδίου.

Η διάχυση οφείλεται στην παρουσία βαθμίδας συγκέντρωσης ενώ η ηλεκτρομεταφορά στην ύπαρξη ηλεκτρικού πεδίου E. Γι' αυτό το λόγο ενώ η διάχυση αφορά όλες τις πιθανές ενώσεις, η ηλεκτρομεταφορά εμφανίζεται μόνο σε αυτές που είναι φορτισμένες. Το φαινόμενο της διάχυσης περιγράφεται από το πρώτο νόμο του Fick:

$$j_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

Εξίσωση 15: Φαινόμενο διάχυσης- 1^{ος} νόμος του Fick.

Όπου j_i είναι η ροή δηλαδή η ποσότητα των χημικών ενώσεων i που ρέει κάθετα προς τη μοναδιαία επιφάνεια στη μονάδα του χρόνου, που έχει συγκέντρωση c_i και κατεύθυνση x , και βαθμίδα συγκέντρωσης $\frac{\partial c_i}{\partial x}$. Ο παράγοντας D ονομάζεται συντελεστής διάχυσης. Το αρνητικό πρόσημο προκύπτει γιατί η ροή γίνεται από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης σε περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης (13).

Για την περιγραφή της ροής τόσο λόγω διάχυσης όσο και ηλεκτρομεταφοράς χρησιμοποιείται η εξίσωση Nernst- Planck:

$$j_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - z_i c_i \frac{F}{RT} \mathbf{E} ,$$

Εξίσωση 16: Εξίσωση Nernst- Planck.

με το δεύτερο μέλος της δεξιάς πλευράς της εξίσωσης να αντιπροσωπεύει την ηλεκτρομεταφορά.

Μία ακόμα περίπτωση μεταφοράς σωματιδίων είναι η εξαναγκασμένη ροή ή συναγωγή. Στην περίπτωση αυτή η ροή είναι η εξής:

$$j_{conv,k} = c_k u_x ,$$

Εξίσωση 17: Εξαναγκασμένη ροή ή συναγωγή.

Έτσι προστίθεται ένας παραπάνω όρος στην εξίσωση Nernst- Planck.

2.5 Ηλεκτροδιακή δράση

Για το ηλεκτρικό ρεύμα, λόγω ροής των ηλεκτρονίων στο μεταλλικό αγωγό I_{el} και το ρεύμα ροής ηλεκτρονίων στο διάλυμα I_{ion} , ισχύει ο πρώτος νόμος Kirchhoff (11). Ισχύει δηλαδή

$$I_{el} = I_{ion} = I.$$

Εξίσωση 18: 1^{ος} νόμος Kirchhoff.

Πολλαπλασιάζοντας με το χρόνο που εμφανίζεται το ρεύμα αυτό, υπολογίζεται το φορτίο που μεταφέρεται. Ένα γραμμομόριο ηλεκτρονίων έχει φορτίο $N_A e_0$, δηλαδή το γινόμενο αριθμού Avogadro και στοιχειώδους φορτίου. Άρα το γινόμενο

$$I \cdot t = Q$$

Εξίσωση 19: Φορτίο μεταφοράς.

αντιστοιχεί σε,

$$\frac{I \cdot t}{N_A \cdot e_0}$$

Εξίσωση 20: Υπολογισμός γραμμομόριων ηλεκτρονίων.

γραμμομόρια ηλεκτρονίων. Τα γραμμομόρια ηλεκτρονίων δεν ταυτίζονται με τα γραμμομόρια των ουσιών που ανάγονται ή οξειδώνονται, λόγω του σθένους τους που μπορεί να είναι διαφορετικό της μονάδας. Έτσι τα γραμμομόρια της ουσίας, έστω χ_k , που αντιδρούν ή παράγονται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια είναι

$$\frac{s_k \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

Εξίσωση 21: Τα γραμμομόρια ουσίας, που αντιδρούν ή παράγονται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

όπου s_k είναι τα γραμμομόρια της ουσίας που θα παράγονταν ή θα αντιδρούσαν αν τα γραμμομόρια των ηλεκτρονίων της χημικής αντίδρασης ήταν z . Αν γίνει μετατροπή των γραμμομορίων σε μάζα τότε διαμορφώνεται ο νόμος Faraday που συνδέει το ηλεκτρικό ρεύμα με την ηλεκτροχημική δράση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

$$m_k = \frac{s_k M_k I t}{z F}$$

Εξίσωση 22: Εξίσωση Faraday.

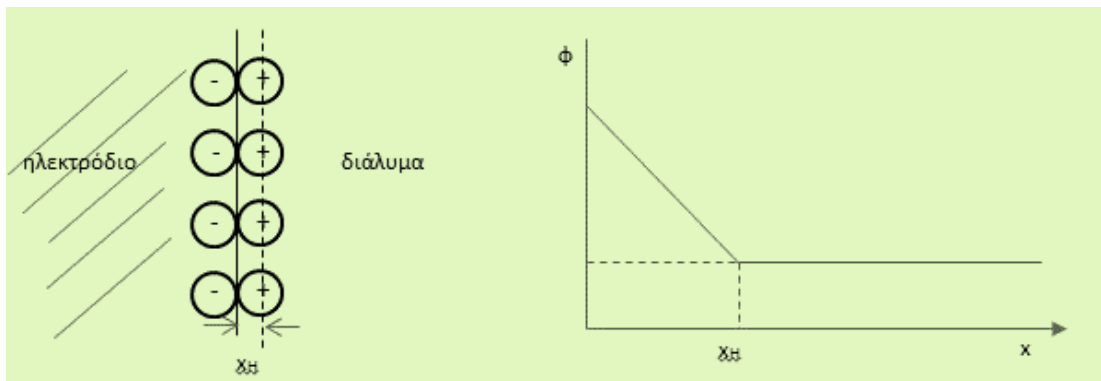
Η εξίσωση Faraday δηλώνει ότι η μάζα μίας ουσίας που αντιδρά ή παράγεται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια θα είναι ανάλογη του ρεύματος που ρέει στο σύστημα και του χρόνου για τον οποίο ρέει το ρεύμα (11).

2.6 Ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια.

Με τον όρο διεπιφάνεια εννοούμε την περιοχή η οποία δημιουργείται ανάμεσα σε δύο φάσεις, που έρχονται σε επαφή (αέρας- υγρό, μέταλλο- ηλεκτρολυτικό διάλυμα κ.α) και η έκτασή της δεν ξεπερνά τις διαστάσεις μιας μονομοριακής στιβάδας. Με τον όρο διαφασική περιοχή ορίζουμε μία περιοχή πολύ πιο εκτεταμένη ανάμεσα στις δύο εφαιπτόμενες φάσεις. Στην περίπτωση που ένα ηλεκτρόδιο, αγωγός ή ημιαγωγός, έλθει σε επαφή με έναν

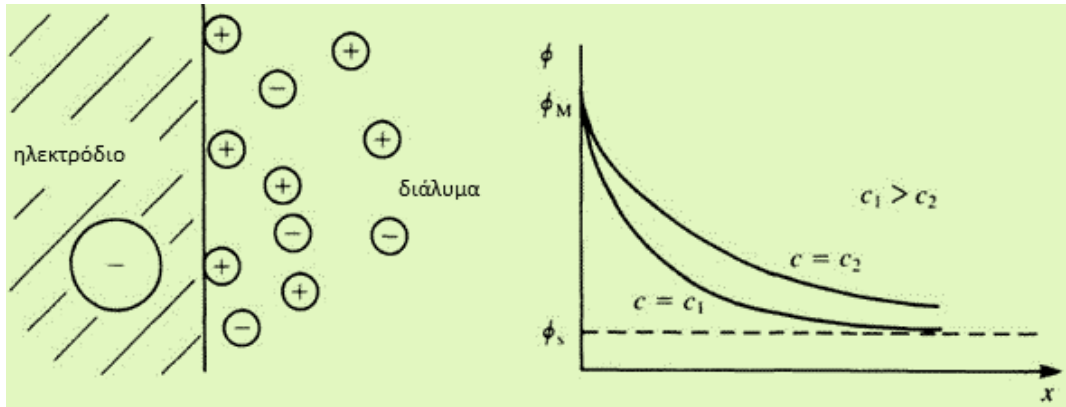
ηλεκτρολυτικό αγωγό, η συνολική διαφασική περιοχή, ονομάζεται ηλεκτρική ή ηλεκτρολυτική διπλοστοιβάδα. Οι δυνάμεις που ασκούνται στα ιόντα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος εξαρτώνται από τη θέση του ιόντος σε σχέση με τον ηλεκτρολυτικό αγωγό. Η ηλεκτροδιακή περιοχή στην ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια εμφανίζει διαφορετικές ιδιότητες από το κύριο μέρος του ηλεκτρολυτικού διαλύματος .

Το πρώτο μοντέλο που θεώρησε διπλοστοιβάδα για την περιγραφή της ηλεκτροδιακής διεπιφάνειας προτάθηκε από τον Helmholtz το έτος 1897. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό υπάρχει συγκεκριμένη διάταξη των θετικών και αρνητικών φορτίων στη διεπιφάνεια με τέτοιο τρόπο ώστε να διαμορφώνεται μία διπλή στοιβάδα η οποία δεν αλληλοεπηρεάζεται με το υπόλοιπο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Αυτή η διάταξη είναι παρόμοια με την κλασική διάταξη ενός πυκνωτή παράλληλων πλακών. Η μία πλάκα είναι ουσιαστικά η διεπιφάνεια μετάλλου-διαλύματος και η άλλη που έχει αντίθετο φορτίο περνά από το κέντρο των ιόντων που θεωρητικά την αποτελούν (13) (14).



Εικόνα 2-3: Το μοντέλο του Helmholtz και η μετατροπή του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης x από το ηλεκτρόδιο

Οι Gouy-Charman ανέπτυξαν ένα μοντέλο το οποίο συμφωνεί με το μοντέλο Helmholtz για την ύπαρξη διπλοστοιβάδας αλλά αντιτίθεται στο ότι το ηλεκτρολυτικό διάλυμα δεν επηρεάζει την διαμόρφωση αυτής. Συγκεκριμένα, οι δύο ερευνητές θεώρησαν ότι λόγω θερμικής κίνησης είναι αδύνατο τα ιόντα να παραμείνουν σχεδόν ακίνητα στη διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Έτσι συμπέραναν ότι υπάρχει μία διάχυτη στοιβάδα φορτίων η οποία εκτείνεται σε μερικές εκατοντάδες Angström και τελειώνει εκεί που πλέον το ηλεκτρόδιο δεν επηρεάζει σε τίποτα το ηλεκτρολυτικό διάλυμα το οποίο και παραμένει ουδέτερο.

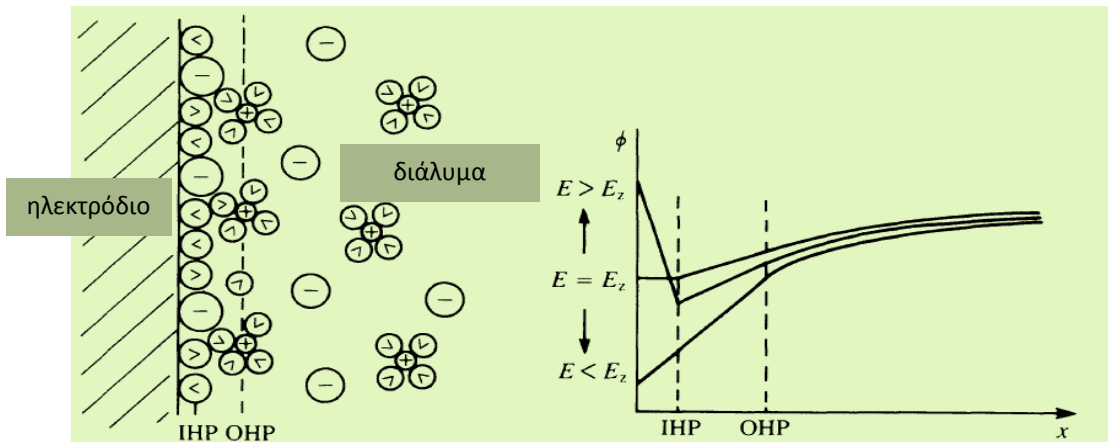


Εικόνα 2-4: Απεικόνιση του μοντέλου Gouy-Charman- εξάρτηση του δυναμικού ϕ συναρτήσει της απόστασης x από το ηλεκτρόδιο

Ο συνδυασμός των θεωριών του Helmholtz και του Gouy-Charman συντέλεσε στην δημιουργία και νέου προτύπου, του προτύπου Stern. Ο Stern διατύπωσε ότι υπάρχει και ακίνητη διπλοστοιβάδα όπως υποδικνύει ο Helmholtz, με τη διαφορά ότι υπάρχει μία απόσταση από το ηλεκτρόδιο και των ακινητοποιημένων φορτίων. Επίσης θεώρησε ότι υπάρχει και διάχυτη στοιβάδα. Έτσι η διαφασική περιοχή εκτείνεται σε απόσταση σε περίπου 300 Angström από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου (13) (14).

Σύμφωνα με πιο σύγχρονη θεώρηση της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας, η μερική στοιβάδα που βρίσκεται πιο κοντά στο ηλεκτρόδιο περιέχει κυρίως δίπολα διαλύτη όπως νερό. Τα δίπολα διαλύτη εμφανίζουν κυρίως τρεις προσανατολισμούς όταν έρθουν σε επαφή με αφόρτιστο αγωγό, δύο με τα δίπολα κάθετα στο ηλεκτρόδιο και ένας με τα δίπολα παράλληλα. Σε περίπτωση που γίνει φόρτιση του ηλεκτροδίου από εξωτερική πηγή, ο προσανατολισμός των διπλών του διαλύτη εξαρτάται από τις τιμές του φορτίου του ηλεκτροδίου. Αν δηλαδή ο αγωγός εμφανίζει αυξημένο θετικό φορτίο τότε τα δίπολα του διαλύτη θα διαταχθούν με τον αρνητικό τους πόλο προς το ηλεκτρόδιο και αν ο αγωγός δεν είναι ιδιαίτερα φορτισμένος συνυπάρχουν και οι τρεις προσανατολισμοί (14) (6).

Αν ο μεταλλικός αγωγός εισέλθει στο διάλυμα τότε στη διαφασική περιοχή εκτός από τα διπολικά μόρια διαλύτη, συγκεντρώνονται και επιδιαλυτωμένα ιόντα της ηλεκτρολυτικής ουσίας. Κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις τα ιόντα αυτά μπορούν να «απαλλαγούν» από τη στοιβάδα επιδιαλύτωσης και να συγκρατηθούν στο ηλεκτρόδιο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ειδική προσρόφηση. Τα προσροφημένα ουδέτερα είδη αναφέρονται ως επιφανειακά ενεργές ή τασιενεργές ουσίες. Ο γεωμετρικός τόπος των κέντρων των μορίων ή των ιόντων αυτών ονομάζεται εσωτερικό επίπεδο Helmholtz. Η επόμενη στοιβάδα από το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα καταλαμβάνεται από διαλυτοποιημένα ιόντα και ονομάζεται εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (6) (14).



Εικόνα 2-5:Απεικόνιση του προτύπου Bockris- ηλεκτροστατικό δυναμικό ϕ συναρτήσει της απόστασης x από το ηλεκτρόδιο

Ο λόγος που εμφανίζεται η διαφορά δυναμικού μεταξύ ηλεκτροδίου και διαλύματος στην περίπτωση που δεν έχει γίνει φόρτιση του πρώτου, είναι η ανταλλαγή φορτίου. Μεταφέρεται δηλαδή φορτίο μεταξύ των δύο φάσεων, με αποτέλεσμα να δημιουργείται περίσσεια φορτίου στη μία φάση και έλλειψη στην άλλη. Μέχρι οι ρυθμοί μεταφοράς φορτίου από τη μία στην άλλη φάση γίνουν ίσοι, η διαφορά δυναμικού θα αυξάνει και μόλις γίνουν ίσοι, το σύστημα επέρχεται σε ισορροπία (11).

Στην περίπτωση ημιαγωγού, η διαφασική περιοχή παρουσιάζει διαφορές που αφορούν μόνο τον ημιαγωγό. Ουσιαστικά υπάρχει εισχώρηση της διαφασικής περιοχής στον ημιαγωγό μέχρι ορισμένο βάθος που καθορίζεται από την έκταση της περιοχής φορτίων χώρου (14).

Για την ηλεκτρόλυση είναι σημαντικό να είναι καθαρή η επιφάνεια του ηλεκτροδίου που θα επικαλυφθεί με το επιθυμητό υλικό. Ο καθαρισμός ξεκινά με καθαρισμό της επιφάνειας από πιθανά λίπη (ανθρώπινα χέρια). Στη συνέχεια ακολουθούν και άλλες διεργασίες ανάλογα με τον τύπο του υλικού που θα χρησιμοποιηθεί. Για παράδειγμα υπάρχουν αρκετές ηλεκτροχημικές διαδικασίες για την «ενεργοποίηση» ή αφαίρεση οξειδίων από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Αν δεν είναι μόνο η επιφάνεια, αλλά και το μεγαλύτερο μέρος του υλικού που θα λάβει μέρος στην αντίδραση τότε οποιαδήποτε τάση του μετάλλου πρέπει να αφαιρεθεί. Για να επιτευχθεί αυτό γίνεται ανόπτηση του μετάλλου κατά την οποία το ηλεκτρόδιο τοποθετείται σε κενό σε κατάλληλη θερμοκρασία (10).

Κεφάλαιο 3 ΤΟ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΚΑΙ ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ

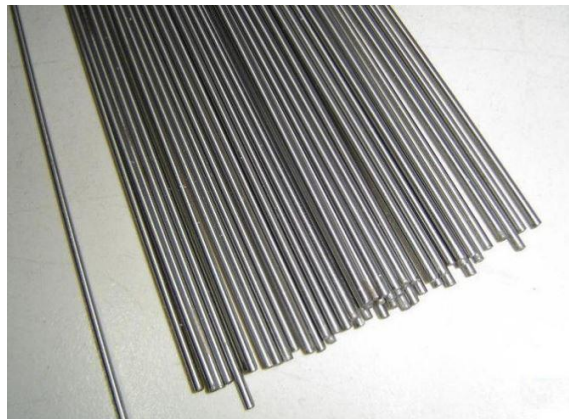
3.1 Το αλουμίνιο

Το αλουμίνιο είναι μέταλλο συμβολίζεται ως Al έχει ατομικό αριθμό 26,97, είναι ελαφρύ (πυκνότητα $2,7\text{g/cm}^3$) και πολύ όλκιμο. Οι μηχανικές ιδιότητές του εξαρτώνται τόσο από την καθαρότητα, όσο και από το ποσοστό της ενδοτράχυνσης που έχει υποστεί κατά τη μηχανική του επεξεργασία. Λόγω μικρής πυκνότητας, το αλουμίνιο παρόλο που έχει χαμηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από το χαλκό, θεωρείται καλύτερος αγωγός. Είναι το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της Γης και το πρώτο από τα μεταλλικά στοιχεία. Συνήθης πηγή αλουμινίου είναι ο βωξίτης. Τα τελευταία 50 χρόνια ήταν το 2^ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο μέταλλο στη βιομηχανία μετά το σίδηρο. Η φυσιολογική κατάσταση του αλουμινίου δεν είναι η στοιχειώδης και συναντάται στη φύση ενωμένο με οξυγόνο, πυρίτιο και άλλα μέταλλα.

Η ύπαρξη του δεν είχε ανακαλυφθεί μέχρι το 1808 όταν μία μη καθαρή μορφή του εντοπίστηκε στην Βρετανία. Μετά από δύο χρόνια περιγράφηκε η διαδικασία παραγωγής του αλουμινίου σε σκόνη με αντίδραση καλίου και άνυδρου χλωρίδιου του αλουμινίου. Η πρώτη προσπάθεια βιομηχανικής παραγωγής του αλουμινίου έγινε το 1854 σε μία προσπάθεια βελτίωσης της αρχικής διαδικασίας. Η παραγωγή του όμως ήταν πολύ ακριβή με αποτέλεσμα τα επόμενα 30-40 χρόνια να γίνει μεγάλη προσπάθεια για τη μείωση του κόστους. Το 1886 αναπτύχθηκε ο ηλεκτρολυτικός και πλέον οικονομικός τρόπος παραγωγής αλουμινίου (15) (16).

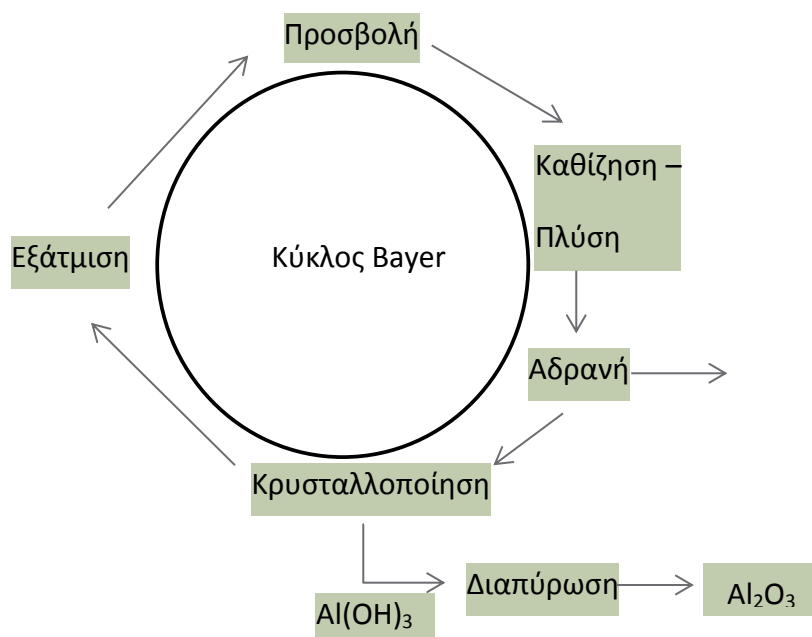


Εικόνα 3-1: Αλουμίνιο σε μασίφ ράβδους



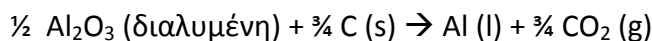
Εικόνα 3-2: Αλουμίνιο σε κούφιες ράβδους

Σήμερα στη βιομηχανία βάσει του κύκλου Bayer η αλουμίνα παράγεται από βωξίτη . Ο βωξίτης αποτελείται από 40-60% οξείδια αλουμινίου και από μικρότερες ποσότητες σιδήρου, πυριτίου τιτανίου και άλλων προσμίξεων. Ο βωξίτης προσβάλλεται από θερμό διάλυμα σόδας σε υψηλή συγκέντρωση και η διαλυμένη αλουμίνα συλλέγεται και διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα αδρανή συστατικά. Στη συνέχεια γίνεται κρυσταλλοποίηση της αλουμίνας και με διαπύρωση προκύπτει η άνυδρη αλουμίνα η οποία χρησιμοποιείται για την παραγωγή του αλουμινίου.



Εικόνα 3-3: Κύκλος Bayer.

Η αλουμίνα μετατρέπεται σε αλουμίνιο ηλεκτρολυτικά με τη μέθοδο Hall- Heroult. Η συνολική ηλεκτροχημική δράση που πραγματοποιείται είναι η αναγωγή της αλουμίνας σε αλουμίνιο και η οξειδωση του στοιχειακού άνθρακα σε αέριο διοξείδιο του άνθρακα.



Εξίσωση 23: Αναγωγή αλουμίνας σε αλουμίνιο.

3.2 Τα κράματα του αλουμινίου

Το ενδιαφέρον για τα κράματα του αλουμινίου εκδηλώθηκε πολύ πριν η παραγωγή του αλουμινίου γίνει σε βιομηχανική κλίμακα (15). Αυτό γιατί με μικρή προσθήκη διαφορετικών στοιχείων, σχηματίζονται κράματα αλουμινίου που εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να αποβαίνουν ιδιαίτερα χρήσιμα σε διαφορετικούς χώρους της

βιομηχανίας. Κοινό χαρακτηριστικό του αλουμινίου και των κραμάτων του αποτελεί η χαμηλή πυκνότητα, η πολύ καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και η υψηλή αντοχή σε διάβρωση.

Τα κράματα του αλουμινίου χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες βάσει του τρόπου κατασκευής τους. Η πρώτη κατηγορία είναι τα κράματα διαμόρφωσης (Wrought Aluminium). Ένα τυπικό παράδειγμα αυτού του είδους αποτελεί το κράμα σε σχήμα φύλλου ή πλάκας το οποίο διαμορφώνεται σε προϊόντα όπως υλικά για την κατασκευή αεροπλάνων, ή δομικά υλικά ή εξαρτήματα των νοικοκυριών. Η δεύτερη κατηγορία είναι τα κράματα χύτευσης (Cast Aluminium) τα οποία σε αντίθεση με την πρώτη κατηγορία έχουν καθορισμένη μορφή και δεν μπορούν να διαμορφωθούν πλέον. Παράγονται σε ποικίλα σχήματα και μεγέθη με διάφορους τρόπους όπως χύτευση σε άμμο, χύτευση σε μεταλλικό μέσο αλλά και χύτευση υπό πίεση. Η τρίτη κατηγορία βρίσκει εφαρμογή σε ένα πολύ μικρό μέρος της συνολικής βιομηχανίας του αλουμινίου και είναι τα κράματα από σκόνη (Powder Metallurgy) (17).

Σύμφωνα με την Aluminum Association η κωδικοποίηση των κραμάτων του αλουμινίου γίνεται με δύο ομάδες ψηφίων χωρισμένες μεταξύ τους με παύλα. Η πρώτη ομάδα αφορά τη κατηγοριοποίηση των κραμάτων σε διαμόρφωσης και χύτευσης. Το πρώτο από τα ψηφία είναι το ίδιο ανεξαρτήτου είδους κράματος και δηλώνει το κυριότερο κραματικό στοιχείο. Τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ο χαλκός (Cu), το μαγγάνιο (Mn), το πυρίτιο (Pt), το μαγνήσιο (Mg), το μαγνήσιο και το πυρίτιο μαζί και ο ψευδάργυρος (Zn). Έτσι το πρώτο μέρος της ονοματολογίας διαμορφώνεται ως εξής (18):

Πίνακας 3-1: Κράματα διαμόρφωσης

Κράματα διαμόρφωσης	
1xxx	Καθαρό Αλουμίνιο
2xxx	Χαλκός (Cu)
3xxx	Μαγγάνιο (Mn)
4xxx	Πυρίτιο (Si)
5xxx	Μαγνήσιο (Mg)
6xxx	Μαγνήσιο- Πυρίτιο (Mg – Si)
7xxx	Ψευδάργυρος (Zn)
8xxx	Άλλα στοιχεία (το χρώμιο (Cr), το τιτάνιο (Ti), το ζirkόνιο (Zr), ο μόλυβδος (Pb), το βισμούθιο (Bi) και το νικέλιο (Ni))
9xxx	Μη χρησιμοποιούμενη σειρά

Πίνακας 3-2: Κράματα χύτευσης.

Κράματα χύτευσης	
1xx.x	Καθαρό Αλουμίνιο
2xx.x	Χαλκός (Cu)
3xx.x	Πυρίτιο (Pt) και χαλκός (Cu) ή μαγνήσιο (Mn)
4xx.x	Πυρίτιο (Pt)
5xx.x	Μαγνήσιο (Mg)
6xx.x	Μη χρησιμοποιούμενη σειρά
7xx.x	Ψευδάργυρος (Zn)
8xx.x	Κασσίτερος (Zn)
9xx.x	Άλλα στοιχεία(το χρώμιο (Cr), το τιτάνιο (Ti), το ζιρκόνιο (Zr), ο μόλυβδος (Pb), το βισμούθιο (Bi) και το νικέλιο (Ni))

Για τα κράματα διαμόρφωσης, το δεύτερο ψηφίο χρησιμοποιείται για τη δήλωση των ορίων περιεκτικότητας των ακαθαρσιών. Τα δύο τελευταία ψηφία συγκεκριμενοποιούν το ποσοστό περιεκτικότητας άνω του 99% αν πρόκειται για καθαρό αλουμίνιο, ή στην περίπτωση κραμάτων άλλων σειρών προσδιορίζουν την ειδική υποκατηγορία στην οποία ανήκουν (18).

Για τα κράματα χύτευσης ο δεύτερος και τρίτος αριθμός δείχνουν την ειδική κατηγορία του κράματος και ο τέταρτος που χωρίζεται από τα υπόλοιπα τρία ψηφία, σχετίζεται με τη μορφολογία του προϊόντος χύτευσης, αν πρόκειται δηλαδή για μόνωμα με κατευθείαν χύτευση ή για πλίνθωμα (18).

Το δεύτερο κομμάτι της ονοματολογίας των κραμάτων δηλώνει την κατεργασία των κραμάτων θερμική ή μηχανική την οποία έχουν υποστεί.

Πίνακας 3-3: Κατεργασία κραμάτων και κωδικοποίηση

Κωδικοποίηση	Κατεργασία
F	Προϊόν χωρίς καμία μηχανική ή θερμική κατεργασία
O	Ανόπτηση
H	Ενδοτράχυνση, μόνο για κράματα διαμόρφωσης
T	Θερμική κατεργασία σκλήρυνσης με γήρανση
W	Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, χρησιμοποιείται μόνο για κράματα που έχουν υποστεί σκλήρυνση με γήρανση.

Τα κράματα διαμόρφωσης μπορούν να χωριστούν σε δύο επιμέρους κατηγορίες, σε αυτά που η θερμική τους επεξεργασία είναι αδύνατη και σε αυτά που είναι δυνατή. Η πρώτη κατηγορία αφορά τις σειρές 2xxx, 6xxx και 7xxx και οι μηχανικές τους ιδιότητες ρυθμίζονται με κατεργασίες σκλήρυνσης, με τη δημιουργία οριακών στερεών διαλυμάτων και με ενδοτράχυνση. Στα θερμικά επεξεργάσιμα κράματα ανήκει η σειρά 1xxx, 3xxx και 5xxx (18).

3.3 Εφαρμογές του αλουμινίου και των κραμάτων του

Οι εφαρμογές του αλουμινίου και των κραμάτων του δεν περιορίζονται σε συγκεκριμένους τομείς της βιομηχανίας. Έτσι εφαρμόζονται σε πολλούς τομείς της αγοράς όπως τα κατασκευαστικά, τις μεταφορές, τα διαρκή καταναλωτικά αγαθά, τους ηλεκτρικούς και μηχανικούς εξοπλισμούς, τα συσκευαστικά (17).

Σε εμπορικά μέσα μεταφοράς, η χρήση αλουμινίου οδηγεί σε 30-50% μείωση του βάρους. Από το 1930 όλα τα αεροπλάνα φτιάχνονται κυρίως από αλουμίνιο. Το αλουμίνιο και τα κράματα του παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο και στους σιδηροδρόμους, τόσο στα τραμ και στο μετρό όσο και στα μεγάλης ταχύτητας τρένα.

Από τις αρχές του 21^{ου} αιώνα ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί σε κράματα αλουμινίου με χαμηλής πυκνότητας άλλα μέταλλα όπως το μαγνήσιο και το τιτάνιο. Τα κράματα αυτά επειδή είναι ιδιαίτερα ελαφριά χρησιμοποιούνται ως υλικά για την κατασκευή μεταφορικών μέσων με σκοπό τη χαμηλή κατανάλωση καυσίμων. Ιδιαίτερο γνώρισμά τους αποτελεί η ειδική αντοχή τους (1).

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μία νέα γενιά κραμάτων όπου το κυριότερο συστατικό προσθήκης είναι το λίθιο. Μεταξύ των ιδιοτήτων που εμφανίζουν είναι η σχετικά χαμηλή πυκνότητα, υψηλή σταθερά ελαστικότητας, άριστη ιδιότητα κόπωσης αλλά και δυσθραυστότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το είδος αυτό βρίσκει εφαρμογή αποκλειστικά σε αεροναυτικές και αεροδιαστημικές βιομηχανίες (1).

3.4 Το κράμα 2024T3

Το κράμα 2024T3 ανήκει στη σειρά κραμάτων αλουμινίου 2000, όπου κύρια προσθήκη είναι ο χαλκός. Τα κράματα της σειράς αυτής μετά από βαφή και γήρανση έχουν μέτρια αντοχή στη διάβρωση και συγκολλούνται δύσκολα με αποτέλεσμα να μην εμφανίζουν ιδιαίτερα καλές μηχανικές ιδιότητες (18). Η σύσταση του κράματος 2024- T3 παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3-4: Σύσταση του κράματος 2024- T3

Συστατικό	Κατά βάρος σύσταση%
Αλουμίνιο	93,3-91,0
Πυρίτιο	0,5
Σίδηρος	0,5
Χαλκός	3,8-4,9
Μαγγάνιο	0,3-0,9
Μαγνήσιο	1,2-1,8
Χρώμιο	0,1
Ψευδάργυρος	0,25

Το μέτρο ελαστικότητας του 2024-T3 είναι τουλάχιστον 39000- 40000 psi (296-276 MPa). Έχει επιμήκυνση μεταξύ 10-15% και ειδικό βάρος $2,73\text{g/cm}^3$. Αφού εμβαπτιστεί σε θερμό διάλυμα, μορφοποιείται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι κόκκοι του έχουν μέγεθος από 59 έως 700 nm και τα διμεταλλικά του σωματίδια εμφανίζουν μέγεθος 30μm. Οι μηχανικές ιδιότητες του σε συνδυασμό με τη χαμηλή πυκνότητα του, το καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογές αεροναυπηγικής.

Είναι σημαντικό να διευκρινιστούν εν συντομία τα εξής:

Όταν ένα φορτίο είναι στατικό ή μεταβάλλεται αργά με το χρόνο και εφαρμόζεται σε επιφάνεια ομοιόμορφα, τότε μπορεί να χαρακτηριστεί το σώμα αυτό ως προς τη μηχανική του συμπεριφορά. Δηλαδή μία απλή δοκιμή τάσης- παραμόρφωσης μπορεί να είναι αποτελεσματική για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των μετάλλων.

Η αντοχή σε εφελκυσμό είναι η τάση που υπολογίζεται όταν εφαρμόζεται η μέγιστη τάση, στην καμπύλη τάσης- παραμόρφωσης, λόγω μηχανικής καταπόνησης.

Το μέτρο ελαστικότητας ή διαφορετικά μέτρο Young είναι η κλίση της καμπύλης τάσης- παραμόρφωσης στην ελαστική περιοχή. Η σχέση αυτή δύνεται από το νόμο του Hook, $E=\sigma/\epsilon$. Η ιδιότητα αυτή έχει να κάνει με τις δυνάμεις που εμφανίζονται κατά τη συγκράτηση των ατόμων μεταξύ τους. Συμπερασματικά όσο πιο μεγάλο είναι το σημείο τήξης ενός μετάλλου, τόσο πιο μεγάλες είναι οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων και άρα το μέτρο ελαστικότητας του είναι υψηλό (19).

3.5 Η διάβρωση στο αλουμίνιο και τα κράματά του

Το αλουμίνιο αμέσως μετά την παραγωγή του σχηματίζει στην επιφάνειά του οξείδιο του αλουμινίου Al_2O_3 . Το οξείδιο αυτό είναι σταθερό, έχει καλή πρόσφυση και παρουσιάζει αντοχή

τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και σε όξινο περιβάλλον. Σε αλκαλικό περιβάλλον όμως, τα οξείδια που προστατεύουν το μέταλλο διαλύονται, με αποτέλεσμα την εμφάνιση διάβρωσης. Για τα κράματα του αλουμινίου με χαλκό υπάρχει μικρή ανοχή σε αντιδιαβρωτικό περιβάλλον αφού δημιουργούνται μικρογαλβανικά στοιχεία, όπου το αλουμίνιο είναι η άνοδος και ο χαλκός η κάθοδος. Παρόλα αυτά παρουσιάζουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες.

Το τελευταίο μισό αιώνα τα μεγαλύτερα θέματα που απασχολούσαν τους επιστήμονες σχετικά με την αντιδιαβρωτική προστασία στο αλουμίνιο ήταν η εντοπισμένη διάβρωση των κραμάτων αλουμινίου με μαγνήσιο, η ψαθυρή θραύση με μηχανική καταπόνηση των κραμάτων στην αεροδιαστική, και η γαλβανική διάβρωση υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες στη αυτοκινητοβιομηχανία. Οι σημερινές προκλήσεις για την διατήρηση και βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των κραμάτων αλουμινίου συνίστανται στην εύρεση εναλλακτικών λύσεων αντί των χρωμικών ως αναστολέων διάβρωσης, στη δυνατότητα μεγαλύτερης ανοχής στην ποσότητα προσμίξεων λόγω ανακύκλωσης και στην ενσωμάτωση του λίθιου ως κραματικό στοιχείο (15).

Κεφάλαιο 4 ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

4.1 Εισαγωγή

Υπάρχουν πέντε αρχές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να παρεμποδιστεί η εμφάνιση του φαινομένου της διάβρωσης (20).

- 1) Επιλογή των κατάλληλων υλικών
- 2) Αλλαγή του περιβάλλοντος
- 3) Κατάλληλος σχεδιασμός
- 4) Ηλεκτροχημική προστασία, όπως καθοδική και ανοδική προστασία
- 5) Επικαλύψεις των επιφανειών που πρέπει να προστατευτούν

Ποιες από τις παραπάνω αρχές τελικά θα εφαρμοστούν, εξαρτάται συνήθως από οικονομικούς παράγοντες. Όμως, η εμφάνιση, το περιβάλλον και η ασφάλεια παραμένουν σημαντικά κριτήρια.

Γενικά στη βιομηχανία προτιμάται η χρήση υλικών που έχουν δοκιμαστεί σε παρόμοια ή ίδια περιβάλλοντα. Έτσι, παρόλο που επιστημονικά αυτή η πρακτική αποδοκιμάζεται, στην πράξη είναι μία τακτική που συνήθως λαμβάνεται υπόψη (20).

4.2 Σχεδιασμός και επιλογή υλικών

Για την αποφυγή της διάβρωσης πρέπει να γίνει πρόβλεψη ήδη από το αρχικό στάδιο, αυτό του σχεδιασμού, όπου γίνεται η ορθή επιλογή των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν.

Σύμφωνα με έρευνα σε χημικές βιομηχανίες, τα λάθη στο σχεδιασμό είναι η πιο συνήθης αιτία εμφάνισης βλάβης (58%). Περίπου ίδιο ποσοστό αναλογεί και στη λανθασμένη εφαρμογή αντιδιαβρωτικής προστασίας (55%). Ακολουθεί η έλλειψη γνώσης των συνθηκών παραγωγής (52%), η έλλειψη ελέγχου (35%) και επίγνωσης κινδύνου εμφάνισης του φαινομένου της διάβρωσης (25%) (21).

Για να περιοριστεί ή διάβρωση θα πρέπει κατά το σχεδιασμό να ληφθούν τα εξής μέτρα (2):

- i. Αποφυγή γεωμετρικών μακροσκοπικών και μικροσκοπικών επιφανειακών ανωμαλιών, πλαστικών παραμορφώσεων, αταξιών δομής, εσωτερικών μηχανικών τάσεων. Επίσης θα πρέπει να μη χρησιμοποιούνται χαραγές που μπορούν να κρατούν υγρά και υγρασία.
- ii. Αποφυγή επαφής δύο διαφορετικών μετάλλων ή κραμάτων.
Ο λόγος είναι ότι σε περίπτωση επαφής δύο διαφορετικών μετάλλων, είναι πολύ πιθανό να δημιουργηθεί γαλβανική διάβρωση. Συνήθως για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται φλάντζες ή λάστιχα, πλαστικά και βερνίκια.
- iii. Αποφυγή επιφανειακής ανομοιογένειας, όπως καταβύθιση λάσπης, σκόνη, ορυκτέλαιο και άλλα.
- iv. Αποφυγή τριεπιφανειών,
- v. Αποφυγή ελαστικών παραμορφώσεων λόγω της συμβολής τους στην ανοδικοποίηση των μετάλλων και των κραμάτων και στην προδιάθεση διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση.
- vi. Αποφυγή περιπατητικών ηλεκτρικών ρευμάτων.
Για να επιτευχθεί αυτό πρέπει οι εγκαταστάσεις και τα μηχανήματα να είναι σωστά γειωμένα.
- vii. Αποφυγή ψηλών θερμοκρασιών
- viii. Να λαμβάνεται υπόψη η διόγκωση κατά τη διάβρωση. Στην περίπτωση που γίνει διόγκωση εμφανίζονται ρηγματώσεις γύρω από τα μέταλλα ή κράματα των υλικών. Για την παρεμπόδιση της δημιουργίας ρηγμάτων χρησιμοποιούνται υλικά όπως ο μόλυβδος ή λάστιχα που περιορίζουν τις μηχανικές τάσεις από διόγκωση.

Για την επιλογή υλικών υπάρχουν διαθέσιμα λογισμικά όπως το CUR•SUR το οποίο δημιουργήθηκε από τη NACE International (πρώην εθνική ένωση μηχανικών διάβρωσης) σε

συνεργασία με το εθνικό ινστιτούτο για πρότυπα των μηχανικών διάβρωσης (NIST). Το λογισμικό αυτό δίνει τη δυνατότητα στο χρήστη να βρει δεδομένα σχετικά με τη συμπεριφορά μεταλλικών και μη μεταλλικών αναφορικά με τη διάβρωση. Τα δεδομένα είναι καταχωρημένα σε εύχρηστους πίνακες ή γραφήματα και μέσω αυτών αξιολογείται η συμπεριφορά των υλικών (ρυθμοί διάβρωσης) ανάλογα με την συγκέντρωση, την θερμοκρασία και το περιβάλλον (3).

4.3 Καθοδική προστασία

Αν η διάβρωση οφείλεται σε ηλεκτροχημικά φαινόμενα, τότε είναι βέβαιο ότι μπορεί να αντιμετωπιστεί με ηλεκτροχημικό τρόπο (14). Κατά την ηλεκτροχημική διάβρωση το μέταλλο που διαβρώνεται δρα ως άνοδος. Αυτό σημαίνει ότι στο κύκλωμα υπάρχει ένα άλλο υλικό καθοδικότερο για τις εκάστοτε συνθήκες το οποίο δε διαβρώνεται αλλά συντελεί στη διάβρωση της ανόδου. Για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου επιλέγεται μέταλλο ανοδικότερο του μετάλλου που επιθυμείται να προστατευτεί και έτσι γίνεται «αντιστροφή ρόλων». Δηλαδή το προστατευόμενο μέταλλο δρα ως κάθοδος και δε διαβρώνεται και το δεύτερο ανοδικότερο μέταλλο δρα ως άνοδος και διαβρώνεται. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή ως καθοδική προστασία με θυσιαζόμενη άνοδο (14).

Οι θυσιαζόμενες άνοδοι πρέπει να έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- ✓ Να είναι ανοδικές ως προς το προστατευόμενο υλικό για το συγκεκριμένο περιβάλλον στο οποίο θα γίνει χρήση του υλικού
- ✓ Να μην παθητικοποιούνται
- ✓ Να έχουν χαμηλό ρυθμό κατανάλωσης
- ✓ Να έχουν μεγάλο βαθμό απόδοσης

Καθοδική προστασία μπορεί να επιτευχθεί και αν γίνει αύξηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας του προστατευόμενου μετάλλου. Αυτό απαιτεί την ύπαρξη αδρανούς ηλεκτροδίου και εξωτερικής πηγής. Η αύξηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας έχει ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της ηλεκτροδιάλυσης του μετάλλου (14).

4.4 Ανοδική προστασία

Κατά τη μέθοδο αυτή, ενώνεται θετικός πόλος πηγής ρεύματος με το προς προστασία υλικό. Χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο αναφοράς, βοηθητικό ηλεκτρόδιο και δυναμοστάτης. Το δυναμικό που εφαρμόζεται στο υλικό ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς αλλάζει ανάλογα με τις διακυμάνσεις των ιδιοτήτων του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Το μέτρο της τάσης ρυθμίζεται έτσι ώστε να εμφανίζεται άμεσα, στην άνοδο, ένα προστατευτικό οξειδίου του μετάλλου. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε αγώγιμο διαβρωτικό περιβάλλον όπου γίνεται να κλείσει κύκλωμα. Ισχυρό μειονέκτημα της

μεθόδου είναι ότι αν γίνει λάθος στην τάση τότε είναι πολύ πιθανό να επιταχυνθεί το φαινόμενο της διάβρωσης με ανοδική διάλυση του οξειδίου αλλά και του μετάλλου (2).

4.5 Αναστολείς διάβρωσης

Η πρακτική που ακολουθείται για την παρεμπόδιση της διάβρωσης κατά την οποία προστίθενται ουσίες οι οποίες μπορούν να επιβραδύνουν το ρυθμό της διάβρωσης, καλείται αναστολή. Οι αναστολείς διάβρωσης χρησιμοποιούνται εσωτερικά σε σωλήνες από χάλυβα και σε πλοία σε μία πιο οικονομική λύση σε σχέση με το ασάλι και τις επιστρώσεις. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι μπορεί να προστεθούν αναστολείς στο περιβάλλον των μεταλλικών υλικών χωρίς να γίνει διακοπή κάποιας διαδικασίας. Συνήθως οι αναστολείς συμπλοκοποιούνται ή σχηματίζουν σταθερές ενώσεις στη επιφάνεια του μετάλλου ή κράματος δημιουργώντας ένα προστατευτικό στρώμα. Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι αναστολέων, οι ανοδικοί και οι καθοδικοί (22). Οι ανοδικοί αναστολείς είναι ουσίες που μειώνουν τον πραγματικό ρυθμό της διάλυσης του μετάλλου όταν αυτό είναι άνοδος. Οι καθοδικοί αναστολείς είναι ουσίες οι οποίες μειώνουν το ρυθμό των καθοδικών αντιδράσεων όπως την παραγωγή υδρογόνου και την αναγωγή του οξυγόνου. Εκτός των κύριων αυτών τύπων υπάρχουν και οι μικτοί αναστολείς που καθυστερούν τόσο την καθοδική όσο και την ανοδική διαδικασία της διάβρωσης (22). Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως αναστολείς μπορεί να είναι οργανικά και μη. Η μέθοδος αυτή αντιδιαβρωτικής προστασίας βρίσκει εφαρμογή σε πετρελαϊκές, χημικές βιομηχανίες, βιομηχανίες καυσίμων, μονάδες επεξεργασίας νερού και γενικά σε βαριές βιομηχανίες. Σύμφωνα με πηγή του 2005, η συνολική κατανάλωση αναστολέων στις ΗΠΑ κόστιζε περισσότερο από ένα δισεκατομμύριο δολάρια το χρόνο (23).

4.6 Επιστρώσεις

Η ειδοποιός διαφορά μεταξύ των επιστρώσεων μπορεί να είναι σχετική με την εμφάνιση τους, όπως καθαρή επιφάνεια, μεταλλική και κολλώδης, αλλά και με τη χρησιμότητα τους όπως προστασία από φθορά και διάβρωση. Οι επιστρώσεις χρησιμοποιούνται ακόμα και για διακοσμητικούς λόγους. Το 2003 η αγορά των επιστρώσεων υπολογίστηκε στα \$70 δις (24).

Οι σημαντικότεροι κλάδοι της αγοράς που χρησιμοποιούν τις επιστρώσεις ως μέτρο αντιδιαβρωτικής προστασίας είναι η αεροδιαστημική, τα εργοστάσια ρεύματος, η αεροπορία, οι πετρελαϊκές, οι μεταλλουργικές, οι αυτοκινητικές, βιομηχανίες. Επίσης για εξαρτήματα όπως σωλήνες, βαλβίδες, γεωτρήματα αλλά και για εξαρτήματα του κλάδου της βιοτεχνολογίας, της πληροφορικής, της ιατρικής χρησιμοποιείται και πάλι η τεχνολογία των επιστρώσεων. Η αγορά των επιστρώσεων είναι τόσο σημαντική που δεν μπορεί να οριοθετηθεί (23).

Παρακάτω παρουσιάζονται τα κυριότερα είδη επιστρώσεων:

4.6.1 Μεταλλικές επιστρώσεις

Οι μεταλλικές επιστρώσεις ή αλλιώς επιμεταλλώσεις είναι η εναπόθεση μετάλλου σε άλλο μέταλλο το οποίο επιθυμείται να προστατευτεί. Το εναποτιθέμενο μέταλλο εμφανίζει μικρότερο δυναμικό διάβρωσης, είναι δηλαδή παθητικότερο, και είναι αυτό που έρχεται σε επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον.

Ο σημαντικότερος τύπος επιμετάλλωσης είναι ο ηλεκτρολυτικός και αναλύεται παρακάτω. Ακολουθεί πίνακας με ονομαστική αναφορά των υπόλοιπων τρόπων εφαρμογής μεταλλικών επιστρώσεων.

Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση.

Για να γίνει ηλεκτρολυτική εναπόθεση μετάλλου σε μεταλλικό αντικείμενο πρέπει πρώτα να καθαριστεί. Έτσι αρχικά γίνεται προκατεργασία της επιφάνειας. Το στάδιο αυτό προηγείται κατά σειρά της πρώτης απολύπανσης, της ηλεκτρολυτικής λείανσης και της δεύτερης απολύπανσης. Κατά την προκατεργασία της επιφάνειας γίνεται απομάκρυνση των επιφανειακών οξειδίων των μετάλλων αλλά και ακαθαρσιών με μηχανικό τρόπο. Παρόλο που οι πιο δημοφιλείς μέθοδοι είναι η ψηγματοβολή με ψήγματα χάλυβα και η αμμοβολή, δεν είναι και οι πιο αποδοτικές αφού η επιφάνεια του υλικού γίνεται τραχεία με αποτέλεσμα να γίνεται επιρρεπής σε διάβρωση με βελονισμούς. Επίσης στην επιφάνεια του αντικειμένου μένουν υπολείμματα κόκκων άμμου με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ομοιογένεια ή στην περίπτωση ψηγματοβολής υπολείμματα που δημιουργούν τοπικά γαλβανικά στοιχεία με το προς το προστασία υλικό να είναι το ανοδικότερο. Πιο αποτελεσματικά μπορεί να επιλεγθεί προκατεργασία της επιφάνειας με σμυριδοτρόχους ή με αιώρημα αλουμίνιας. Το επόμενο στάδιο είναι αυτό της πρώτης απολίπανσης όπου και χρησιμοποιούνται διαλύματα μεγάλου pH για την σαπωνοποίηση των σαπωνοποιούμενων λιπών ή των διαλυτικών μέσω των άλλων κατηγοριών λιπών. Για καλύτερα αποτελέσματα χρησιμοποιείται η ηλεκτρολυτική απολίπανση κατά την οποία γίνεται εναλλαγή των πόλων και το προς απολίπανση υλικό αποτελεί εναλλάξ μία την κάθοδο και μία την άνοδο της διάταξης. Αυτό συμβαίνει διότι στην κάθοδο μπορεί οι ελεύθερες επιφάνειες του μετάλλου να απορροφήσουν υδροξόνια και υδρογόνο και να προκληθεί εύκολα ψαθυρή θραύση. Έτσι για να απομακρυνθεί το υδρογόνο αλλάζουν οι πόλοι και έτσι το υλικό που απολιπαίνεται «απαλλάσσεται» από το υδρογόνο. Η συχνότητα με την οποία γίνεται η εναλλαγή των πόλων είναι 20-30 φορές το λεπτό. Πολλές φορές για να γίνει έλεγχος του που έχει γίνει η απολίπανση χρησιμοποιούνται σύμπλοκα ενώσεων όπως για την περίπτωση απολίπανσης αλουμινίου, ο χαλκός. Έτσι στα σημεία που έχει γίνει πλήρης καθαρισμός, επικάθεται χαλκός και πλέον μπορεί να γίνει οπτικά ο έλεγχος καθαρισμού της επιφάνειας. Μετά την πρώτη απολίπανση ακολουθεί το στάδιο της ηλεκτρολυτικής λείανσης κατά την οποία τα αντικείμενα αποτελούν την άνοδο και κομμάτι γραφίτη ή ανοξειδωτού χάλυβα την κάθοδο. Η πυκνότητα ρεύματος είναι τέτοια που επιτρέπει όχι την επιτάχυνση δημιουργίας οξειδίων αλλά τη διάλυση τους. Σε μία πυκνότητα ρεύματος πάνω από 30 A/dm²

πραγματοποιείται λείανση. Στα ενεργά κέντρα δομής ή στις γεωμετρικές ανωμαλίες η πυκνότητα ρεύματος είναι μεγαλύτερη με αποτέλεσμα να γίνεται γρηγορότερα η διάλυση από ότι στα υπόλοιπα σημεία. Όταν επιτευχθεί λεία επιφάνεια για να μη συνεχίσει να υπάρχει ανομοιόμορφη διάλυση χρησιμοποιούνται μεγαλομοριακές ενώσεις που ροφούνται στα αρχικά ενεργά κέντρα και έτσι τα προστατεύουν από τη πολύ γρήγορη διάλυση. Η λείανση έχει ως στόχο την ελάττωση της πιθανότητας το υλικό που θα επιμεταλλωθεί να υποστεί διάβρωση με βελονισμούς ή ακόμα και να αποφλοιωθεί. Ακολουθεί η δεύτερη απολίπανση η οποία δε γίνεται ηλεκτρολυτικά προκειμένου να μη καταστραφεί η λείανση. Έτσι χρησιμοποιούνται διαλυτικά μέσα λιπών και αλκαλικά μέσα.

Μετά τη δεύτερη απολίπανση γίνεται η επιμετάλλωση. Στόχος είναι η επίτευξη μεγάλης συνάφειας και πρόσφυσης μεταξύ των δύο μετάλλων. Αυτό μπορεί να γίνει με τη δημιουργία μιξοκρυσταλλου. Απαραίτητο είναι οι ακτίνες των ιόντων να μη διαφέρουν πολύ. Αν η διαφορά είναι στο 15% τότε ο μιξοκρυσταλλος δημιουργείται με διείσδυση, ενώ αν η διαφορά είναι κάτω από 8%, ο μιξοκρυσταλλος δημιουργείται με αντικατάσταση. Στην περίπτωση που ο μιξοκρυσταλλος γίνει με αντικατάσταση, η επιμετάλλωση παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τη διείσδυση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αν γίνει διείσδυση τότε τα ιόντα του ενός μετάλλου καταλαμβάνουν παραπληγματικές θέσεις του άλλου μετάλλου με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγαλύτερη αστάθεια και άρα απαίτηση μικρότερης ενέργειας για την αποκόλληση τους (5).

Παρακάτω παρουσιάζονται ονομαστικά και οι υπόλοιποι τρόποι εφαρμογής των μεταλλικών επιστρώσεων.

Πίνακας 4-1: Τρόποι εφαρμογής μεταλλικών επιστρώσεων

✓ Ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις
✓ Επιμετάλλωση με πιστολισμό
✓ Επιμετάλλωση με καθοδική διασκόρπιση
✓ Επιμετάλλωση με διάχυση
✓ Ηλεκτροφορητική επιμετάλλωση
✓ Επιμετάλλωση χωρίς ρεύμα
✓ Επιμετάλλωση με έκρηξη
✓ Επιμετάλλωση με διασκόρπιση με φλόγα
✓ Επιμετάλλωση με σύντηξη
✓ Επιμετάλλωση από αέριο
✓ Επιμεταλλώσεις με συνέλαση
✓ Επιμετάλλωση με πλάσμα
✓ Επιμετάλλωση με εμβάπτιση σε τήγμα

Το πάχος της επίστρωσης διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος της επιμετάλλωσης, από λιγότερο από 1μm μέχρι 6mm στην περίπτωση της συνέλασης (3).

Οι περισσότερες περιπτώσεις προστασίας με μεταλλικές επικαλύψεις γίνονται για την προστασία κυρίως μη κραματοποιημένων μετάλλων.

4.6.2 Οργανικές επιστρώσεις

Οι οργανικές και οι ανόργανες επικαλύψεις εφαρμόζονται ευρέως λόγω της αποτελεσματικότητας τους και της εφαρμογής τους σε διαφορετικούς τομείς. Αποτελούνται από πολύπλοκα μίγματα ενώσεων και βάσει των ιδιοτήτων τους μπορούν να θεωρηθούν ως συνδεδεμένα υλικά, πτητικά, πηγμένα, πρόσθετα (24). Η εφαρμογή τους μπορεί να γίνει με ποικίλους τρόπους οι κυριότεροι από τους οποίους παρουσιάζονται εν συντομία ως εξής (25): Εφαρμογή με πινέλο. Αυτός ο τρόπος εφαρμογής των επιστρώσεων αποτέλεσε στο παρελθόν την κύρια μέθοδο και εμφανίζει τα εξής πλεονεκτήματα

- ✓ Η εφαρμογή είναι απλή και ανέξοδη
- ✓ Μπορεί να γίνει κάλυψη περίπλοκων μορφών και σχημάτων
- ✓ Με μία μόνο στρώση μπορεί να επιτευχθεί παχιά επίστρωση
- ✓ Προσφέρει ιδιαίτερα χρήσιμη προστασία έναντι στη σκουριά
- ✓ Το μειονέκτημα της μεθόδου συνίσταται στην ανομοιομορφία της επικάλυψης.

Ψεκασμός.

Υπάρχουν δύο τύποι αυτής της κατηγορίας, ο ψεκασμός με αέρα και ο ψεκασμός χωρίς αέρα. Ο κάθε ένας τύπος ψεκασμού μπορεί να γίνει με ή χωρίς αυξημένη θερμοκρασία.

Ο ψεκασμός με αέρα είναι μία μέθοδος κατά την οποία λεπτά σωματίδια επικαλύπτουν την επιθυμητή επιφάνεια με τη βοήθεια συμπιεσμένου αέρα. Η επιφάνεια που τελικά λαμβάνεται έχει το πλεονέκτημα ότι στεγνώνει πολύ γρήγορα αλλά και εμφανίζει ομοιόμορφα αποτελέσματα. Συνήθως αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου δεν μπορεί να εφαρμοστεί η παραπάνω μέθοδος, είτε όταν πρόκειται για μαζική παραγωγή είτε τέλος αν η εμφάνιση παίζει σημαντικό ρόλο.

Ο ψεκασμός χωρίς αέρα γίνεται συνήθως σε υψηλή θερμοκρασία και υπό πίεση με τη βοήθεια ειδικού πιστολιού. Αυτή η μέθοδος δίνει επικαλύψεις μεγαλύτερου πάχους και η μπογιά στεγνώνει πιο γρήγορα χωρίς να ρέει.

Επικαλύψεις με σκόνη.

Λόγω της έλλειψης οργανικών διαλυτών φιλικών προς το περιβάλλον, οι επικαλύψεις με σκόνη γίνονται όλο και πιο δημοφιλείς. Το πάχος της επικάλυψης είναι 25-250 μm. Το κύριο μέρος των αυτοκινήτων, ηλεκτρικά εξαρτήματα, οικιακές συσκευές, καλώδια και σύρματα είναι κάποιες από τις κατηγορίες υλικών που προστατεύονται με αυτό το είδος της επικάλυψης.

Ηλεκτροεναπόθεση.

Η ηλεκτροεναπόθεση είναι ιδιαίτερα δημοφιλής μέθοδος λόγω του ότι δεν απαιτεί αυξημένο αριθμό προσωπικού, είναι ενεργειακά οικονομική αλλά και φιλική προς το περιβάλλον. Η μέθοδος αυτή βρίσκει εφαρμογή τόσο σε βιομηχανίες όσο σε ηλεκτρικά και μηχανικά εξαρτήματα. Επίσης χρησιμεύει στον κλάδο της αρχιτεκτονικής.

Οι κύριες ενώσεις που χρησιμοποιούνται κατά την ηλεκτρολυτική εναπόθεση είναι ανιονικές ρητίνες με καρβοξυλικές ομάδες αλλά και κατιονικές ρητίνες. Παράδειγμα των τελευταίων είναι οι εποξειδικές ρητίνες ενωμένες με αμινομάδες. Επειδή οι καθοδικές ρητίνες είναι συνήθως εποξειδικές και επειδή οι εποξειδικές ρητίνες παρουσιάζουν καλή πρόσφυση αλλά και αντοχή σε αλκαλικό και υδάτινο περιβάλλον, η καθοδική ηλεκτροεναπόθεση θεωρείται ανώτερη σε σχέση με την ανοδική.

4.6.3 Ανόργανες επιστρώσεις

Βιομηχανικό σμάλτο

Το βιομηχανικό σμάλτο είναι ένα είδος γυαλιού αποτελούμενο από ορισμένο αριθμό οξειδίων. Παράγεται σε θερμοκρασία 1100-1300⁰C με σύντηξη όπως αστρίων, χαλαζία, βόρακα .Για να καταστεί αδιαφανής η μάζα συντήκεται με διοξείδιο του τιτανίου αν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για τελική κάλυψη, ή με οξειδίου του νικελίου και οξειδίου του κοβαλτίου αν προορίζεται για αστάρι. Το τηγμένο υλικό αποψύχεται ταχύτατα και δημιουργούνται μικρού μεγέθους θραύσματα, τα οποία καλούνται φριτ. Το φριτ χρησιμοποιείται ως κύριο υλικό για την επισμάλτωση (9).

Το σμάλτο παρουσιάζει αυξημένη σκληρότητα οπότε είναι ανθεκτικό στην τριβή και επίσης λόγω της δομής του είναι ανθεκτικό σε οξέα, αλκάλια, νερό, υδρατμούς και γενικά ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Χρησιμοποιείται σε πληθώρα κλάδων όπως οικιακές συσκευές, ηλεκτρικά σκεύη , θερμοσίφωνες, είδη υγιεινής, δοχεία αποθήκευσης, χημικά δοχεία ειδικής χρήσης, αρχιτεκτονικά πανό και άλλα.

4.6.4 Επικαλύψεις διάχυσης (Conversion coatings)

Οι κύριοι μέθοδοι προστασίας που ανήκουν σε αυτό το είδος επιστρώσεων είναι η φωσφάτωση, ενανθράκωση και εναζώτωση. Κατά την εφαρμογή των έμμεσων αυτών μεθόδων γίνεται επεξεργασία των επιφανειών των μετάλλων και των κραμάτων με σκοπό την «αντικατάστασή τους» από στρώματα παθητικότερα ή ευγενέστερα. Παρακάτω αναλύεται η περίπτωση της φωσφάτωσης.

Φωσφάτωση

Η φωσφάτωση είναι η διαδικασία παραγωγής λεπτών κρυσταλλικών στρωμάτων αλάτων μετάλλων όπως ψευδάργυρου, ψευδάργυρου- ασβέστιου, μαγγανίου και άλλων. Τα κύρια σημεία της φωσφάτωσης είναι η αρχική ύπαρξη άμορφων και στη συνέχεια κρυσταλλικών στοιβάδων φωσφάτωσης, η επικάλυψη των στοιβάδων φωσφάτωσης στη μεταλλική επιφάνεια, ο κορεσμός και η καταβύθιση του άλατος σε ένυδρη μορφή και τέλος η δράση πρόσθετων για την επιτάχυνση του φαινομένου.

Παρόλο που αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για την αντιδιαβρωτική προστασία μετάλλων, δεν είναι ικανή να προστατεύσει για μεγάλο χρονικό διάστημα και συνήθως ακολουθείται από επικάλυψη με χρώμα (9).

Κεφάλαιο 5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

1.Εισαγωγή

Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες.

Τις καταστροφικές μεθόδους (Destructive testing, DT), οι οποίες απαιτούν την απόσπαση δείγματος καθορισμένων διαστάσεων από το προς μελέτη υλικό και τις μη καταστροφικές μεθόδους (Non- destructive, NDT). Οι μη καταστροφικές μέθοδοι δεν επηρεάζουν την ακεραιότητα και λειτουργικότητα του εξεταζόμενου υλικού (18).

5.1 Φασματοσκοπία υπέρυθρου

5.1.1 Αρχή λειτουργίας

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου χρησιμοποιείται ευρέως. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία στηρίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία διερευνά τις μοριακές δονήσεις (τάσης και κάμψης), όχι τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις και μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη δομή της ουσίας. Απαραίτητη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής της δονούμενης ομάδας του μορίου για να μπορέσει να απορροφήσει ακτινοβολία.

Η περιοχή του υπέρυθρου διαιρείται σε τρεις περιοχές.

- 1.Εγγύς IR 0,7-2,5 μm ($14300-4000\text{ cm}^{-1}$)
- 2.Μέσο IR 2,5-25 μm ($4000-400\text{ cm}^{-1}$)
- 3.Άπω IR 25-1000 μm ($400-10\text{ cm}^{-1}$)

Η κύρια περιοχή ακτινοβολίας που απορροφάται για την μετάπτωση σε μεγαλύτερες στάθμες δόνησης είναι η μέσο υπέρυθρου ακτινοβολία από $4000-400\text{ cm}^{-1}$. (26)

5.1.2 Δονήσεις πολυατομικών μορίων

Δονήσεις τάσης ή εκτατικές δονήσεις: Η δόνηση δύο συνδεδεμένων ατόμων λαμβάνει χώρα κατά τη διεύθυνση του δεσμού και αλλάζει μόνο τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων. Υπάρχουν μεμονωμένες δονήσεις όπως ο δεσμός O-H είτε συζευγμένες όπως το μεθυλένιο, οι οποίες διακρίνονται σε συμμετρικές ή ασύμμετρες. Οι δονήσεις τάσης απαιτούν μεγαλύτερη ενέργεια από την επόμενη κατηγορία, τις δονήσεις κάμψης, και για μεγάλο αριθμό ατόμων εμφανίζονται από τα $4000-800\text{ cm}^{-1}$

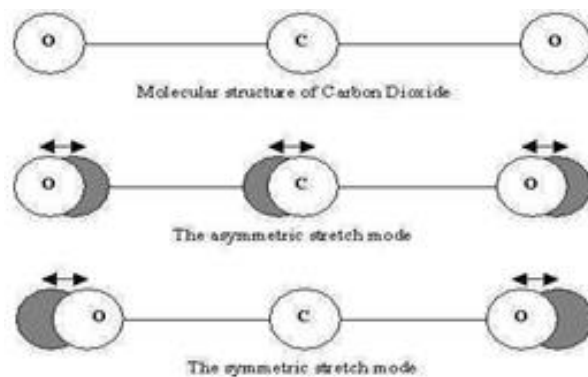


Figure 5-1: Δονήσεις τάσης (συμμετρικές και ασύμμετρες) μορίου διοξειδίου του άνθρακα

Δονήσεις κάμψης εμφανίζονται στην περιοχή $1700-400\text{ cm}^{-1}$. Σε αυτές αλλάζει η γωνία μεταξύ των ατόμων. Διακρίνονται πολλοί τρόποι δονήσεων κάμψης, όπως η ψαλιδοειδής, η παλλόμενη, η λικνιζόμενη και η συστρεφόμενη. Εκτός από τους παραπάνω θεμελιώδεις τρόπους δόνησης (μετάπτωση μίας στάθμης δόνησης) μπορούν να συμβούν και αρμονικοί (μετάπτωση σε δυο παραπάνω στάθμες δόνησης $\Delta n=2$) και συζευγμένοι (συνδυασμός). Τέλος στην περιοχή του άπω υπέρυθρου κυματηριθμού μικρότερου από 400 cm^{-1} πραγματοποιούνται δονήσεις σκελετού που δεν αναφέρονται σε ένα δεσμό αλλά στο σύνολο του μορίου και συμβαίνουν κυρίως σε αρωματικές ενώσεις (27).

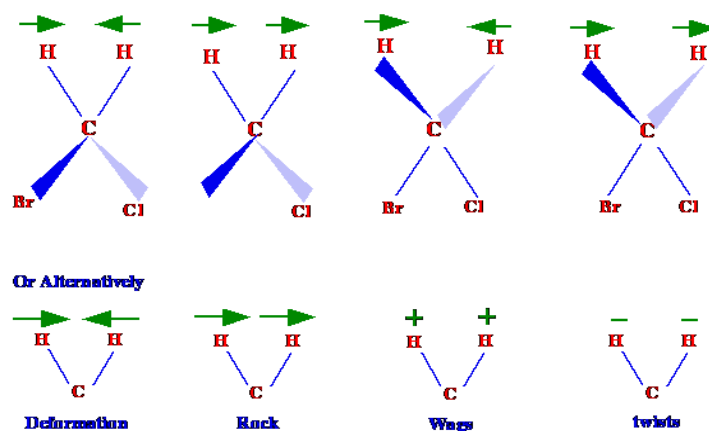


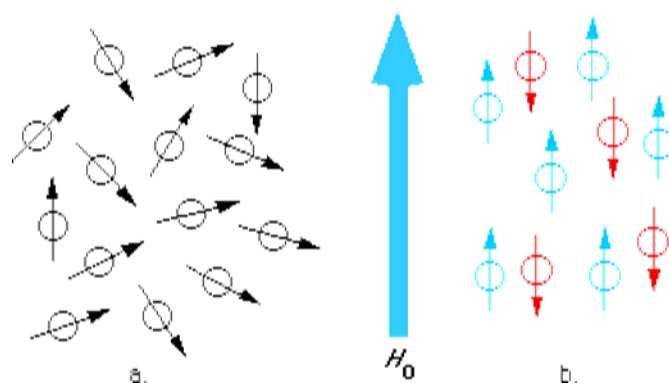
Figure 5-2: Δονήσεις κάμψης

5.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού συντονισμού

Η φασματοσκοπία πυρηνικού συντονισμού που βασίζεται στο φαινόμενο πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, NMR (Nuclear Magnetic Resonance) είναι μια οπτική μέθοδος ποιοτικού προσδιορισμού ουσιών.

Το φαινόμενο του μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού εμφανίζεται όταν πυρήνες που βρίσκονται σε στατικό μαγνητικό πεδίο, εκτίθενται σε δεύτερο μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο (27). Σε αυτές τις συνθήκες τα άτομα συζευγμένα ή ελεύθερα απορροφούν ενέργεια η οποία είναι χαρακτηριστική για το κάθε ένα με αποτέλεσμα η απορρόφηση ενέργειας να χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό του μορίου.

Όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων ή νετρονίων έχουν μη μηδενική στροφορμή λόγω ιδιοπεριστροφής. Επομένως, όταν σε αυτούς εφαρμοστεί ισχυρό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, το ασθενές μαγνητικό πεδίο των ιδίων, που οφείλεται στην κίνησή τους αφού πρόκειται για φορτισμένα σωματίδια, προσανατολίζεται παράλληλα ή αντιπαράλληλα σε συγκεκριμένο ποσοστό (14).



Εικόνα 5-1: Προσανατολισμός μαγνητικού πεδίου πυρήνων.

Όταν αυτοί οι πυρήνες βληθούν από quanta ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας κατάλληλης συχνότητας (της τάξης των ραδιοκυμάτων) τότε, με απορρόφηση των φωτονίων γίνεται αντιστροφή του spin των πυρήνων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται συντονισμός. Ένα ποσοστό των αντιπαράλληλα προσανατολισμένων πυρήνων μέσα σε χρόνο ενός χιλιοστού του δευτερολέπτου εκπέμποντας ένα φωτόνιο αποκτούν ξανά τον παράλληλο προσανατολισμό. Η ποσότητα της ακτινοβολίας που απορροφάται μετράται και καταγράφεται για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Όλοι οι πυρήνες δεν συντονίζονται στην ίδια συχνότητα. Πυρήνες των διαφορετικών στοιχείων απορροφούν σε διαφορετικές συχνότητες καθώς επίσης και μη ισοδύναμοι όμοιοι πυρήνες. Η μη ισοδυναμία των πυρήνων οφείλεται στην προστασία από τα περιβάλλοντα ηλεκτρόνια. Επειδή τα ηλεκτρόνια έχουν και αυτά φορτίο, για τους ίδιους λόγους όπως οι πυρήνες, με την εφαρμογή του πεδίου προσανατολίζονται έτσι ώστε το δικό τους πεδίο να δρα προστατευτικά από το εξωτερικό στους πυρήνες, με αποτέλεσμα το εφαρμοζόμενο στους πυρήνες πεδίο να είναι ελαφρώς μικρότερο από το εξωτερικό. Επειδή όμως το ηλεκτρονιακό περιβάλλον είναι λίγο διαφορετικό για κάθε χημικώς μη ισοδύναμο πυρήνα συνεπάγεται ότι απαιτείται διαφορετική συχνότητα κβάντου (ή ισοδύναμα διαφορετική ένταση πεδίου) για να συντονιστεί. Αυτή η διαφορά στη συχνότητα συντονισμού εκφράζεται με ένα μέγεθος ανεξάρτητο της συχνότητας λειτουργίας του οργάνου, τη χημική μετατόπιση δέλτα (δ). Το δ μετράται σε ppm, δηλαδή σε $10^{-6} \frac{Hz}{Hz}$. Συγκεκριμένα $\delta=1\text{ppm}$ σημαίνει (συχνότητα οργάνου / 1000000).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, για ένα ελάχιστο εύρος χημικής μετατόπισης, που έχει να κάνει με την ευαισθησία του οργάνου, σχηματίζεται για κάθε ομάδα ισοδύναμων πυρήνων μια κορυφή. Το εμβαδόν κάτω από αυτή την καμπύλη είναι ενδεικτικό του αριθμού των ισοδύναμων πυρήνων που την προκαλούν. Συγκρινόμενο αναλογικά με τα εμβαδά των υπολοίπων κορυφών δύναται να αναγνωριστεί ο αριθμός των ισοδύναμων πυρήνων που συντονίζονται στην συγκεκριμένη χημική μετατόπιση.

Από την παραπάνω ανάλυση φαίνεται ότι χημική μετατόπιση ενός πυρήνα θα μπορούσε να προκληθεί από οτιδήποτε δημιουργεί μαγνητικό πεδίο γύρω του προστατεύοντας ή αποπροστατεύοντας τον. Έτσι λοιπόν, γειτονικοί πυρήνες μπορούν να επηρεάσουν τις χημικές μετατοπίσεις άλλων πυρήνων ανάλογα με τον παράλληλο ή αντιπαράλληλο προσανατολισμό τους εξ' αιτίας του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Το πλήθος των δυνατών πεδίων που μπορούν να επηρεάσουν έναν πυρήνα εξαρτάται από τον αριθμό των γειτονικών πυρήνων. Ένα τέτοιο πεδίο προκύπτει με υπέρθεση των πεδίων (παράλληλων ή αντιπαράλληλων ως προς το εξωτερικό πεδίο) που προκαλεί κάθε ένας γειτονικός πυρήνας και είναι προφανώς μοναδικό για κάθε μόριο, αλλά για κάθε μόριο το κάθε πεδίο έχει

συγκεκριμένη πιθανότητα να υπάρξει. Επομένως προκαλείται μια σχάση της κορυφής σε μικρότερες για ισοδύναμους πυρήνες. Ωστόσο, ένα πρωτόνιο έχει περίπου 1000 φορές μικρότερο γυρομαγνητικό λόγο από το ηλεκτρόνιο, επομένως η επιρροή του είναι πολύ μικρή σε σχέση με την επιρροή του ηλεκτρονιακού νέφους και άρα η χημική μετατόπιση είναι πολύ μικρή. Τόσο μικρή που δεν μπορούμε να μιλάμε για πολλές κορυφές, αλλά για μία κορυφή που έχει υποστεί *σχάση spin-spin*. Για την H-NMR η πολλαπλότητα της κορυφής είναι $n+1$, όπου n ο αριθμός των γειτονικών μη ισοδύναμων πρωτονίων.

5.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μπορεί να παρομοιαστεί με ένα οπτικό μικροσκόπιο με τη διαφορά ότι για τη λειτουργία του χρησιμοποιούνται ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας αντί για το φως. Η εστίαση των ηλεκτρονίων μπορεί να γίνει σε πολύ μικρότερη επιφάνεια. Η αρχή της λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται μεταξύ του δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό ακτινοβολία. Οι βασικές διατάξεις που το απαρτίζουν είναι:

- ✓ Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων
- ✓ Σύστημα που κατευθύνει τη δέσμη των ηλεκτρονίων
- ✓ Σύστημα ανίχνευσης ηλεκτρονίων και μία μονάδα απεικόνισης
- ✓ Σύστημα κενού

Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων και των ατόμων του εξεταζόμενου υλικού είναι η εκπομπή δευτερογενών, αλλά και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και ακτινών Χ. Επειδή η ένταση των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από την επιφάνεια εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά της, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δίνει πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας (27).

Τα ηλεκτρόνια στη δέσμη, η διάμετρος της, η ταχύτητα των ηλεκτρονίων και το είδος του δείγματος ή και πιο συγκεκριμένα ο μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος είναι οι κυριότεροι παράμετροι που καθορίζουν κατά πόσο θα εισχωρήσει η δέσμη στο δείγμα.

Όταν προσπίπτει η δέσμη στο εξεταζόμενο υλικό μπορεί να συμβούν τα παρακάτω φαινόμενα:

- 1) Φόρτιση (charging). Γίνεται συσσώρευση του φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα. Αποφεύγεται αν χρησιμοποιηθεί αγωγίμο υλικό συνδεδεμένο με γείωση ή χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης.
- 2) Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια τα οποία σκεδάζονται ελαστικά δεν ανιχνεύονται. Υπάρχουν όμως και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία σκεδάζονται ελαστικά κατά 180° . Αυτά ανιχνεύονται από το σύστημα και μάλιστα το

ποσοστό τους εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του μελετώμενου υλικού. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι λόγω των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων γίνεται δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων για τη σύσταση του υλικού. Τα ηλεκτρόνια αυτά ανιχνεύονται από ημιαγωγό στερεάς κατάστασης (28).

3) Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν τα ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα.

Υπάρχουν όμως και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons SE) τα οποία προέρχονται ουσιαστικά από τα άτομα του υλικού τα οποία λόγω σύγκρουσης με τα ηλεκτρόνια της δέσμης που έχουν υψηλότερη ενέργεια. Η σύγκρουση αυτή μπορεί να γίνει είτε όταν εισχωρεί η δέσμη στο δείγμα είτε, πιο πιθανά, όταν η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια. Επειδή τα ηλεκτρόνια αυτά απορροφούνται όταν βρίσκονται στην κύρια μάζα του υλικού, βοηθούν στη μελέτη της επιφάνειας του δείγματος. Η ανίχνευση τους γίνεται με χρήση πλέγματος θετικού δυναμικού (28).

4) Θέρμανση του δείγματος.

Με εφαρμογή συστήματος ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια του υλικού από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιοσοτική ανάλυση (28) (29).

Έτσι με τη βοήθεια του SEM μελετάται η μικροδομή των στερεών υλικών. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ανάλυση που φτάνει μέχρι και 1-5nm και η αίσθηση τρισδιάστατης απεικόνισης. Η μεγέθυνση ορίζεται ως το εμβαδό της οθόνης προς το εμβαδό της περιοχής όπου σαρώνεται. Το όργανο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως για μελέτη δειγμάτων όπως τσιμέντο, μεμβράνες, ίνες, ρητίνες, μεταλλικές επιφάνειες. Επίσης βρίσκει εφαρμογή και στον τομέα της διάβρωσης και συγκεκριμένα στην μελέτη της αντιδιαβρωτικής προστασίας επικαλύψεων (28).

5.4 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγέθους (Gel Permeation Chromatography, GPC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους είναι μία από τις βασικότερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους των πολυμερών αλλά και την κατανομή μοριακών βαρών. Η διάταξη του χρησιμοποιούμενου οργάνου αποτελείται από μία στήλη με πληρωτικό υλικό και διαλύτη. Η αρχή της μεθόδου είναι η διαφορετικού βάρους διείδυση των μακρομορίων στο πληρωτικό υλικό λόγω του μεγέθους τους. Τα πολυμερή

μπαίνουν στη στήλη και τα μόρια που είναι μεγάλα σε όγκο, δε μπορούν να εισχωρήσουν στο πορώδες και μικρής διαμέτρου υλικό, με αποτέλεσμα να εκλύονται γρηγορότερα από όλα τα υπόλοιπα μόρια. Τα μικρότερα μόρια είναι αυτά που βγαίνουν από τη στήλη αφού απορροφώνται από τους πόρους του πληρωτικού υλικού (30) (31).

Μετά την έξοδο από τη στήλη τα μόρια οδηγούνται στον αναλυτή όπου και μετράται η συγκέντρωση του πολυμερούς σε συνάρτηση του χρόνου ή του όγκου έκλουσης. Για πολύ μεγάλα μόρια όπου δε γίνεται καμία εισχώρηση στο πληρωτικό υλικό ισχύει η εξίσωση:

$$V_e = V_0$$

Εξίσωση 24: Σχέση για πολύ μεγάλα μόρια όπου δε γίνεται καμία εισχώρηση σε πληρωτικό υλικό.

V_0 είναι ο συνολικός όγκος των διάκενων μεταξύ των σφαιρικών σωματιδίων.

Για τα μικρότερα μόρια, τα οποία εισέρχονται στους πόρους του υλικού της στήλης ισχύει η σχέση:

$$V_e = V_0 + k_{GPC} V_i$$

Εξίσωση 25: Σχέση για τα μικρότερα μόρια τα οποία εισέρχονται στους πόρους του υλικού της στήλης.

Όπου V_i είναι ο συνολικός όγκος των πόρων και k_{GPC} είναι ο συντελεστής κατανομής του δείγματος μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού των πόρων (32).

Συνήθως οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι ο ανιχνευτής υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) και το διαφορικό διαθλασίμετρο (DRI).

Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να υπολογιστούν τα εξής μεγέθη:

- ✓ Μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό
- ✓ Μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος
- ✓ Δείκτης πολυδιασποράς μοριακών βαρών

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots}{\sum N_1 + N_2 + \dots} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Εξίσωση 26: Μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό.

$$\bar{M}_w = \frac{w_1M_1 + w_2M_2 + \dots}{w_1 + w_2 + \dots} = \frac{\sum_i w_iM_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i N_iM_i^2}{\sum_i N_iM_i}$$

Εξίσωση 27: Μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος.

5.5 Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical impedance spectrometry- EIS)

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς μίας επίστρωσης και του μετάλλου σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, χρησιμοποιείται μία κατηγορία ηλεκτροχημικών μεθόδων που βασίζονται στην εφαρμογή εναλλασσόμενου ρεύματος. Μία τεχνική που ανήκει στην κατηγορία αυτή είναι η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

Η αρχή της μεθόδου EIS στηρίζεται στην εφαρμογή εναλλασσόμενου ρεύματος, σε διαφορετικές συχνότητες, σε ηλεκτροχημικό κελίο με δύο ή τρία ηλεκτρόδια όπου το προς εξέταση δείγμα αποτελεί την κάθοδο. Με τη φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης μελετάται η απόκριση του συστήματος στη διαταραχή που εφαρμόζεται.

Το σύστημα που μελετάται μπορεί να παρομοιαστεί με ηλεκτρικό κύκλωμα το οποίο αποτελείται από πυκνωτές και αντιστάσεις. Οι πυκνωτές και οι αντιστάσεις αποτελούν μία σύνθετη αντίσταση για ηλεκτρικό κύκλωμα. Η σύνθετη αυτή αντίσταση που ονομάζεται και εμπέδηση, είναι μιγαδικός αριθμός. Το φανταστικό του μέλος αντιπροσωπεύει τους πυκνωτές του συστήματος, ενώ το πραγματικό τις αντιστάσεις του.

$$Z(\omega) = |Z|(\cos\theta + j\sin\theta) = Z' + Z''j$$

Εξίσωση 28: Σύνθετη αντίσταση μελετώμενου ηλεκτρικού κυκλώματος. Το πραγματικό μέλος του μιγαδικού αριθμού συμβολίζεται ως Z' και το φανταστικό Z'' και $|Z|$, το μέτρο της σύνθετης αντίστασης.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις μετρήσεις με τη μέθοδο EIS παρουσιάζονται με διαγράμματα Nyquist και Bode. Στα διαγράμματα Nyquist αναπαρίσταται η μεταβολή του πραγματικού μέλους της σύνθετης αντίστασης ως προς το φανταστικό μέλος της. Στα διαγράμματα Bode προβάλλεται η μεταβολή τόσο του πραγματικού όσο και του φανταστικού σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη συχνότητα (33).

Η σύνθετη αντίσταση είναι εξ ορισμού μία σύνθετη ποσότητα και είναι πραγματική όταν $\theta=0$ και έτσι $Z(\omega) = Z'(\omega)$, και αυτό είναι συμπεριφορά καθαρής αντίστασης. Σε αυτή την περίπτωση η σύνθετη αντίσταση είναι απόλυτα ανεξάρτητη από τη συχνότητα (33).

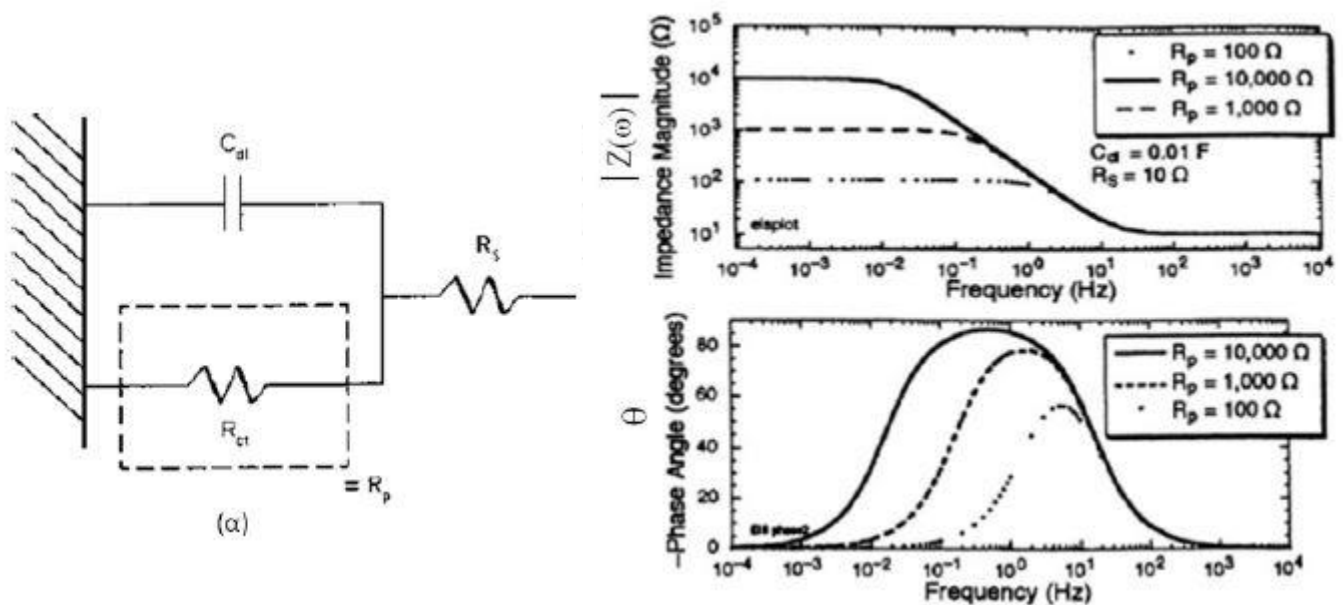
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συναρτήσεις μεταφοράς για αντιστάσεις, πυκνωτές, επαγωγικές αντιστάσεις και για το στοιχείο Warburg. Η αντίσταση R περιγράφει την αντίσταση του διαλύματος (R_s) και η αντίσταση μεταφοράς φορτίου ανάμεσα στην ανοδική και καθοδική περιοχή (R_p). Ο πυκνωτής (C) μπορεί να αναπαριστά τη χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας C_d . Το στοιχείο αυτεπαγωγής χρησιμοποιείται για την περιγραφή της δημιουργίας επιφανειακών στρωμάτων οξειδίων, όπως είναι το στρώμα παθητικού οξειδίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια μετάλλων. Το στοιχείο σταθερής φάσης, αναπαριστά την ύπαρξη μια ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, η οποία λειτουργεί ως μη ιδανικός πυκνωτής, χωρητικότητας Y_0 . Το στοιχείο W χρησιμοποιείται για να μοντελοποιήσει την ιδανική, ημίπειρη διάχυση (34) (12).

Πίνακας 5-1: Γραμμικά στοιχεία κυκλώματος που χρησιμοποιούνται συχνά στη σύνθετη ηλεκτροχημική αντίσταση.

Στοιχείο	Συμβολισμός- Μον. Μέτρησης	Εμπέδηση
Αντίσταση	R (Ohm)	R
Πυκνωτής	C (F)	$\frac{1}{jfC}$
Πηνίο	L (H)	jfL
Στοιχείο σταθερής φάσης	Q (1/Ohm)	$\frac{1}{Y_0(jf)^a}$
Στοιχείο Warburg	W (Ohm)	$\frac{1}{Y_0\sqrt{jf}}$

Μία επίστρωση μπορεί να θεωρηθεί ως ένα διηλεκτρικό υλικό με μία χωρητικότητα C_p . Το υλικό αυτό χαρακτηρίζεται από μία διηλεκτρική σταθερά η οποία είναι ανάλογη της χωρητικότητας της επίστρωσης. Έτσι αν παρατηρηθεί μέσω των μετρήσεων με EIS, αύξηση στην χωρητικότητα της επίστρωσης τότε σημαίνει ότι θα έχει αυξηθεί και η διηλεκτρική σταθερά της επίστρωσης. Η διηλεκτρική σταθερά για τις επιστρώσεις από πολυμερικά υλικά λαμβάνουν χαμηλές τιμές σχέση με τη διηλεκτρική σταθερά του νερού. Έτσι αν κατά τη μέτρηση με EIS αποχρήσει η επίστρωση, θα εισχωρήσει νερό στην επίστρωση και η διηλεκτρική σταθερά θα αυξηθεί.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα πρότυπο ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται συχνά για να αντιπροσωπεύσει μία ηλεκτροχημική μεσεπιφάνεια, όπου δεν υπάρχουν περιορισμοί στη μεταφορά μάζας. Για το κύκλωμα αυτό παρουσιάζεται και το υποθετικό διάγραμμα Bode.



Εικόνα 5-2: Ισοδύναμο κύκλωμα και υποθετικό διάγραμμα Bode

Κεφάλαιο 6 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΥΔΑΤΟΒΑΣΙΖΟΜΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ

6.1 Βασικές αρχές στα πολυμερή

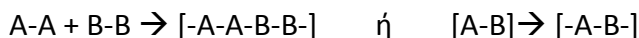
6.1.1 Αντιδράσεις πολυμερισμού

Τα πολυμερή παρασκευάζονται με επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση όπου γίνεται ένωση των μονομερών.

Οι αντιδράσεις πολυμερισμού ανάλογα με το μηχανισμό που ακολουθούν διαχωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τον αλυσωτό και τον σταδιακό πολυμερισμό.

6.1.1.1 Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού.

Στο σταδιακό πολυμερισμό γίνεται σταδιακή αντίδραση μεταξύ οποιονδήποτε μοριακών ειδών που υπάρχουν στο μίγμα. Υπάρχουν γενικά δύο δυνατότητες, ή γίνεται αντίδραση δύο μονομερών που φέρουν διαφορετική δραστική ομάδα, ή γίνεται αντίδραση μεταξύ ίδιων μονομερών που όμως εμφανίζουν παραπάνω από μία δραστικές ομάδες. Έτσι οι αντιδράσεις του σταδιακού πολυμερισμού μπορεί να είναι (35):



Εξίσωση 29: Πιθανές αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού.

Για τα αντίστοιχα προϊόντα των αντιδράσεων αυτών γίνεται η παραδοχή ότι αυτά έχουν την ίδια δραστικότητα.

Οι αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού διακρίνονται στις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης και στις αντιδράσεις προσθήκης. Η διαφορά μεταξύ των δύο κατηγοριών έγκειται στην απόσπαση ή μη μικρού μοριακού βάρους ένωσης, όπως νερό, κατά την αντίδραση του πολυμερισμού.

6.1.1.2 Αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού.

Στον αλυσωτό πολυμερισμό, ένα μονομερές αντιδρά με ένα δραστικό κέντρο, ελεύθερη ρίζα, ιόν, ή σύμπλοκο ένωση, και στη συνέχεια γίνεται ταχύτατη προσθήκη μονομερών στην άκρη της αναπτυσσόμενης αλυσίδας.

Τα στάδια από τα οποία αποτελείται ο αλυσωτός πολυμερισμός είναι η έναρξη, η διάδοση και ο τερματισμός.

Σε μία τυχαία στιγμή της αντίδρασης του αλυσωτού πολυμερισμού, τα βασικά συστατικά του μίγματος της αντίδρασης είναι (36):

- Πλήρως σχηματισμένες αλυσίδες πολυμερούς
- Μονομερή που δεν έχουν αντιδράσει
- Ένας σχετικά μικρός αριθμός αλυσίδων που αναπτύσσονται

Στην κατηγορία του αλυσωτού πολυμερισμού ανήκουν, ο ριζικός πολυμερισμός, ο κατιοντικός πολυμερισμός και ο ανιοντικός πολυμερισμός.

Στις αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, η έναρξη της αντίδρασης γίνεται με κατάλληλη διέγερση ουσίας για το σχηματισμό ελευθέρων ριζών. Υπάρχουν δύο τρόποι σχηματισμού των ριζών. Ο πρώτος τρόπος είναι η ομολυτική διάσπαση ατομικών δεσμών και ο δεύτερος, η μεταφορά ηλεκτρονίων από ιόντα ή άτομα σε ένα μόριο-δέκτη, ο δεσμός του οποίου διασπάται. Κατά την πρόοδο της αντίδρασης γίνεται προσθήκη μονομερών στο αρχικό μόριο με τη ρίζα. Η

αύξηση των αλυσίδων γίνεται για μερικά δευτερόλεπτα, και τα μόρια που έχουν προστεθεί είναι χιλιάδες. Ο τερματισμός της αντίδρασης γίνεται με δύο κυρίως μηχανισμούς, την αντίδραση συνδυασμού και την αντίδραση διαφοροποιήσεως. Ο μηχανισμός που θα επικρατήσει εξαρτάται από τη φύση του μονομερούς και τη θερμοκρασία (36).

Οι αντιδράσεις καταλυτικών πολυμερισμών κατηγοριοποιούνται περαιτέρω στις αντιδράσεις ομοιογενούς κατάλυσης και στις ετερογενούς κατάλυσης. Οι αντιδράσεις ομοιογενούς κατάλυσης είναι ιοντικού μηχανισμού και ανάλογα με το ιόν, διακρίνονται σε ανιοντικές και κατιοντικές. Στις ετερογενούς κατάλυσης αντιδράσεις, το ενεργό κέντρο είναι σύμπλοκος ένωση που προέρχεται από τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη και ο μηχανισμός που ακολουθείται είναι και πάλι ιοντικός (36).

6.1.1.3 Συμπολυμερισμός

Ο συμπολυμερισμός είναι μία αντίδραση πολυμερισμού. Η διαφορά μεταξύ του συμπολυμερισμού και του απλού πολυμερισμού εντοπίζεται στο ότι κατά το συμπολυμερισμό, πολυμερίζονται συγχρόνως δύο ή περισσότερα είδη μονομερών (37).

Το προϊόν του συμπολυμερισμού είναι το συμπολυμερές και αποτελείται από δομικές μονάδες όλων των ειδών των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν. Συμπολυμερισμός μπορεί να γίνει με το μηχανισμό των ελευθέρων ριζών, με ιοντικό μηχανισμό, με ετερογενή κατάλυση, με αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού, με χημικές αντιδράσεις επί ομοπολυμερών. Επίσης υπάρχει ο συμπολυμερισμός κυκλικών μονομερών, των αδρομερών και των ενοφθαλμισμένων (37).

Ανάλογα με τη διάταξη των διαφορετικών δομικών μονάδων στην μακροαλυσίδα του συμπολυμερούς, τα συμπολυμερή κατατάσσονται στις εξής ομάδες (36):

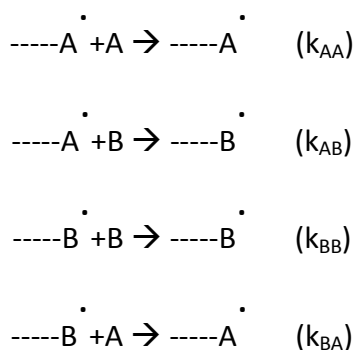
- Τυχαία ή στατιστικά συμπολυμερή. Σε αυτή την περίπτωση οι δομικές μονάδες είναι κατανομημένες στην αλυσίδα του συμπολυμερούς κατά τυχαίο τρόπο.
- Εναλλασσόμενα συμπολυμερή. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν τα συμπολυμερή των οποίων οι δομικές μονάδες εναλλάσσονται μία προς μία.
- Συσταδικά πολυμερή. Οι δομικές μονάδες των συμπολυμερών αυτών εισέρχονται στην μακροάλυσσο ως συστάδες.
- Ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή. Τα πολυμερή αυτά αποτελούνται από ένα βασικό κορμό ομοπολυμερούς πάνω στον οποίο «ενοφθαλίζονται» ως διακλαδώσεις, οι συστάδες ενός άλλου ομοπολυμερούς.

Η ονοματολογία των συμπολυμερών αποτελείται από την αρχική λέξη πολύ- και συνεχίζει με τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν. Μεταξύ των μονομερών χρησιμοποιείται το -β- εάν οι δομικές μονάδες είναι τοποθετημένες κατά συστάδες (AAAAAABBBBBB), -alt- εάν οι δομικές

μονάδες είναι εναλλασσόμενες (ABABABABAB) και -co- εάν οι δομικές μονάδες είναι τυχαία τοποθετημένες (ABBAAABAABBBAB).

Στο πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής θα πραγματοποιηθεί συμπολυμερισμός με ριζικό πολυμερισμό. Παρακάτω αναλύονται οι βασικές αρχές του είδους αυτού.

Τα στάδια από τα οποία αποτελείται ο συμπολυμερισμός με ριζικό πολυμερισμό είναι η έναρξη, η διάδοση και ο τερματισμός. Αν θεωρηθεί συμπολυμεριζόμενο ζεύγος μονομερών A και B τότε οι αντιδράσεις διάδοσης στο συμπολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες είναι οι ακόλουθες (36):



Εξίσωση 30: Αντιδράσεις προόδου στο συμπολυμερισμό με μηχανισμό ελευθέρων ριζών.

Όπου k_{AA} και k_{BB} , οι σταθερές των ταχυτήτων αυτοδιάδοσης

Όπου k_{AB} και k_{BA} , οι σταθερές των ταχυτήτων ετεροδιάδοσης

Θεωρητικά γίνονται οι εξής παραδοχές:

- Για μικρό χρονικό διάστημα μετά από την έναρξη της αντίδρασης δημιουργείται μία ψευδομόνιμη κατάσταση όπου ο ρυθμός παραγωγής του κάθε είδους ρίζας είναι ίσος με το ρυθμό κατανάλωσής της.
- Η δραστηριότητα της αυξανόμενης αλυσίδας, καθορίζεται μόνο από την τελευταία μονάδα του μονομερούς που προστέθηκε στην αλυσίδα και είναι ανεξάρτητη από το μήκος της αλυσίδας.
- Οι παραπάνω αντιδράσεις προόδου είναι οι κύριες αντιδράσεις όπου κυρίως καταναλώνονται τα μονομερή.

Το συμπολυμερές κατά τη διαδικασία της αντίδρασης σχηματισμού του, αλλάζει συνεχώς σύσταση. Η συνεχής αυτή μεταβολή, κατά την πρόοδο της αντίδρασης, οφείλεται στη διαφορετική ταχύτητα με την οποία τα μονομερή μπαίνουν στην αλυσίδα.

6.1.2 Κατηγοριοποίηση των πολυμερών σε θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα και ελαστικά.

Θερμοπλαστικά πολυμερή. Θερμοπλαστικά (thermoplastics) είναι τα πολυμερή που μπορούν να μορφοποιηθούν και να αποκτήσουν πλαστικότητα με την εφαρμογή θερμοκρασίας και πίεσης. Με μείωση της θερμοκρασίας η πλαστικότητα χάνεται, αλλά λόγω αντιστρεψιμότητας του φαινομένου, δεν εμφανίζεται καμία μεταβολή στη χημική σύσταση. Εκ νέου αύξηση της θερμοκρασίας προσδίδει στα πολυμερή και πάλι πλαστικότητα. Ακόμη, τα θερμοπλαστικά πολυμερή μπορούν να διαλυθούν από διαλύτες αφού διαποτιστούν και διογκωθούν. Τα μόρια τους μπορεί να είναι είτε γραμμικά είτε διακλαδισμένα.

6.1.2.1 Θερμοσκληρυνόμενα (thermosettings/thermosetting resins).

Τα πολυμερή που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία, στο τελευταίο στάδιο επεξεργασίας τους με τη βοήθεια σκληρυντή και υπό την επίδραση θερμοκρασίας (ή μη ανάλογα με τη ρητίνη) δημιουργούν πλέγμα δημιουργώντας διασταυρωμένες συνδέσεις μεταξύ τους. Το πλέγμα αυτό αποτελεί ένα αυτούσιο μόριο το οποίο πλέον δε μπορεί να αλλάξει κατάσταση, δηλαδή με μείωση θερμοκρασίας να επανέλθει στην αρχική. Το φαινόμενο της σκλήρυνσης είναι μη αναστρέψιμο. Τα πολυμερή που είναι θερμοσκληρυνόμενα παρουσιάζουν συνήθως αυξημένη σκληρότητα, ανθεκτικότητα στη θερμοκρασία, είναι αδιάλυτα και άτηκτα. Διαποτισμός από διαλύτες μπορεί να γίνει σε πολύ μικρό βαθμό (37).

6.1.2.2 Ελαστομερή ή ελαστικά (elastomers).

Τα πολυμερή που με εφελκυσμό παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκνωση με πλήρη και ταχεία επαναφορά, όταν δεν υφίσταται πλέον εφελκυσμός, ονομάζονται ελαστομερή. Τα ελαστομερή εμφανίζουν ένα περιορισμένο αριθμό διασταυρωμένων συνδέσεων. Οι συνδέσεις αυτές συγκρατούν τα μόρια μεταξύ τους με αποτέλεσμα όταν εναλλάσσεται η θερμοκρασία, τα μόρια να ολισθαίνουν και να εκτείνονται αλλά και να επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση. Τα ελαστομερή είναι αδιάλυτα, άτηκτα και διαποτίζονται από διαλύτες.

Κάθε συνθετικό συμπολυμερές μπορεί να υποστεί χημική τροποποίηση και να χρησιμοποιηθεί είτε ως θερμοπλαστικό είτε ως θερμοσκληρυνόμενο ή ελαστομερές. Όταν γίνεται λόγος για ρητίνη, συνήθως υπονοείται ότι το πολυμερές είναι θερμοσκληρυνόμενο, ενώ όταν το πολυμερές είναι θερμοπλαστικό, συνήθως γίνεται λόγος για καουτσούκ.

6.1.2.3 Μορφές διάθεσης πολυμερών για την παιρετέρω επεξεργασία τους

Υπάρχουν οκτώ γενικές κατηγορίες για τις μορφές υπό τις οποίες διατίθενται τα πολυμερή από την παραγωγή για την περαιτέρω επεξεργασία τους. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι κατηγορίες αυτές αλλά και κάποια αντιπροσωπευτικά πολυμερή που ανήκουν στην κάθε κατηγορία (37).

Πίνακας 6-1: Μορφή διάθεσης πολυμερών και παραδείγματα

Μορφή διάθεσης πολυμερών		Παραδείγματα πολυμερών
Θερμοπλαστική μάζα μορφώσεως		Πολυολεφίνες, πολυστυρένιο, πολυαμίδια
Σκληρυνόμενη μάζα μορφώσεως		Εποξειδικές ρητίνες, πολυεστερικές ρητίνες
Ίνες- νήματα		Πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυαμίδια
Σκληρυνόμενες τεχνικές ρητίνες	Θερμοσκληρυνόμενα	Ρητίνες φαινόλης/ουρίας, εποξειδικές ρητίνες
	Μονομερείς ρητίνες χυτεύσεως	Πολύ μεθακρυλικό μεθύλιο
Προϊόντα καουτσούκ		Πολυβουταδιένιο, πολυϊσοπρένιο
Φύλλα		Πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυστυρένιο, πολυαμίδια
Ρητίνες για βερνίκια, μέσα διαποτίσεως, κόλλες	Θερμοπλαστικά	Πολύ χλωριούχο βινύλιο, πολύ οξικό βινύλιο, πολύ βινυλική αλκοόλη
	Ρητίνες σκληρυνόμενες πλέγμα	Εποξειδικές ρητίνες, πολυουρεθάνη, ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες
αφρώδη		Πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυστυρένιο, πολυουρεθάνη, σιλικόνη

Οι συνθετικές ρητίνες εμφανίζουν χαμηλό μοριακό βάρος και επεξεργάζονται προκειμένου να εμφανίσουν τις επιθυμητές ιδιότητες που μπορεί να απαιτήσει μία συγκεκριμένη εφαρμογή. Συνήθως οι ρητίνες αυτές χρησιμοποιούνται ως βασικές ύλες για βερνίκια ή επιχρίσματα και κόλλες υπό τη μορφή διαλύματος ή γαλακτώματος. Οι συνθετικές τεχνικές ρητίνες από την άλλη μπορούν να αποτελέσουν συνδετικά μέσα για ξύλινες κατασκευές, αλλά και για άλλα υλικά όπως δέρματα, τεχνητούς λίθους. Η μάζα μορφώσεως είναι η πρώτη ύλη από την οποία παράγονται εμπορικά προϊόντα τα οποία έχουν υποστεί θέρμανση και πίεση. Η κατηγορία των σκληρυνόμενων τεχνικών ρητινών συμπεριλαμβάνει συχνά τα προπολυμερή. Τα προπολυμερή είναι πολυμερή που πολυμερίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό κατά την εφαρμογή.

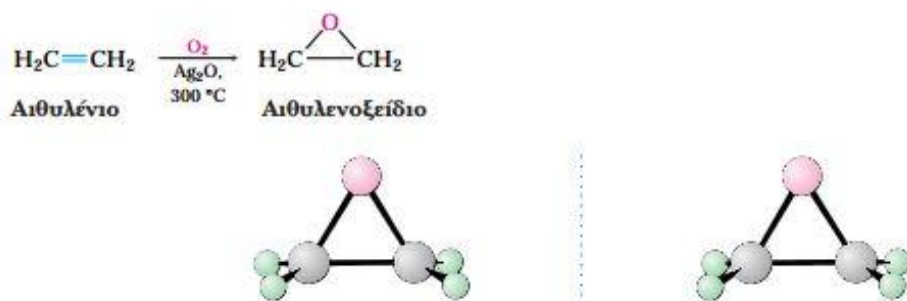
Μερικοί διαλύτες έχουν την ικανότητα να διασπούν πολυμερικά μόρια και να τα μετατρέπουν από στερεά σε υγρά. Πολλές φορές όμως συμβαίνει το αντίθετο, δηλαδή πολλά

πολυμερή σε διάλυμα έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν το διαλύτη από την υγρή φάση στη στερεά ή ημι-στερεά φάση. Αυτή η διαδικασία καλείται ζελατινοποίηση (gelation ή gelformation), κατά την οποία μικρές ποσότητες πολυμερούς συνδυάζονται και σχηματίζουν ένα συνεχές δίκτυο μέσα στο διάλυμα. Ένας υγρός ζελές (gel) είναι ένα τυχαίο δίκτυο πολυμερών μέσα στο οποίο είναι διεσπαρμένα μόρια νερού. Αυτοί οι ζελέδες σχηματίζονται από διαλύματα γραμμικών πολυμερικών μορίων. Διάφορες σημαντικές ιδιότητες των υγρών ζελέδων έχουν μελετηθεί από τον Tanaka, του οποίου το ερευνητικό έργο έχει δείξει σημαντικά φυσικοχημικά αποτελέσματα.

6.2 Εποξειδικά συστήματα

6.2.1 Εποξειδικές ομάδες

Τα εποξειδικά συστήματα χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη εποξειδικών ομάδων. Οι εποξειδικές ομάδες που ονομάζονται και εποξείδια ή αιθυλενοξείδια, είναι τριμελείς κυκλικοί αιθέρες. Σύμφωνα με τη IUPAC ονομάζονται οξιράνια.



Εικόνα 6-1: Εποξειδική ομάδα

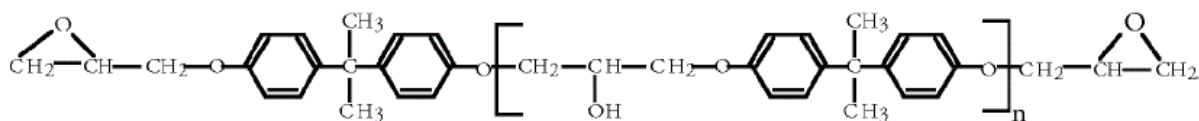
Τα εποξείδια είναι οι μόνοι κυκλικοί αιθέρες που συμπεριφέρονται διαφορετικά από τους αιθέρες ανοιχτής αλυσίδας. Το αιθυλενοξείδιο είναι το απλούστερο εποξείδιο και αποτελεί ενδιάμεσο στην παρασκευή πολυμερών πολυεστέρων, καθώς και της αιθυλενογλυκόλης, που χρησιμοποιείται ως αντιψυκτικό στα αυτοκίνητα. Στο εργαστήριο συνήθως τα εποξείδια παρασκευάζονται κατά την κατεργασία ενός αλκενίου με κάποιο υπεροξύ, RCO₃H.

Οι εποξειδικοί δακτύλιοι υφίστανται διάσπαση του δεσμού C-O κατά την κατεργασία τους με οξέα, ακριβώς όπως και οι άλλοι αιθέρες. Η κύρια διαφορά τους εντοπίζεται στην αντίδραση των εποξειδίων σε πιο ήπιες συνθήκες λόγω της ύπαρξης τάσης στο δακτύλιο. Σε αντίθεση με τους άλλους αιθέρες, τα εποξείδια μπορούν να υποστούν διάσπαση τόσο από βάσεις όσο και από οξέα.

6.2.2 Εποξειδικά συστήματα

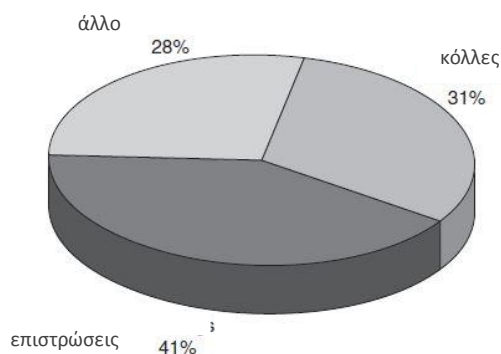
Οι εποξειδικές ρητίνες που ανήκουν στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων υλικών, αποτελούνται από δύο τουλάχιστον εποξειδικές ομάδες. Όσον αφορά την φυσική τους κατάσταση μπορεί να είναι είτε υγρές, είτε στερεές. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες εποξειδικές ρητίνες παρασκευάζονται από χλωρομεθυλικό οξιδράνιο, το οποίο είναι γνωστότερο με την ονομασία επιχλωρυδρίνη. Οι ρητίνες συνήθως περιέχουν γλυκιδυλ αιθέρες και εστέρες. (24)

Οι πρώτες βιομηχανικά κατασκευασμένες ρητίνες, οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως ακόμα και σήμερα, έχουν ως μονομερή τη δισφαινόλη και την επιχλωρυδρίνη. (38)



Εικόνα 6-2: Εποξειδική ρητίνη (diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA))

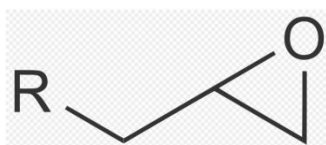
Οι εποξειδικές ρητίνες είναι εμπορικά διαθέσιμες για παραπάνω από τέσσερις δεκαετίες και βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς κλάδους της σημερινής αγοράς. Ανήκουν στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων υλικών. Αν και ο συμβολισμός των βιομηχανικών πολυμερών δεν είναι ταυτόσημος για τις διάφορες αναπτυγμένες βιομηχανικά χώρες, συνήθως οι εποξειδικές ρητίνες αναφέρονται ως “EP”. Από τη συνολική παγκόσμια παραγωγή υγρής εποξειδικής ρητίνης, το 31% χρησιμοποιείται για κόλλες, το 41% για επιστρώσεις και το υπόλοιπο 28% για άλλες εφαρμογές..



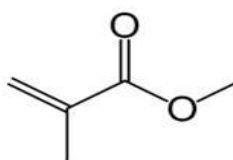
Εικόνα 6-3: Ζήτηση υγρής εποξειδικής ρητίνης που παράγεται σε παγκόσμιο επίπεδο.

Ορισμένα παραδείγματα εφαρμογών τους συναντώνται σε κλάδους όπως αυτούς της οικοδομικής, της κατασκευής μηχανών και συσκευών, της ηλεκτροτεχνίας, των μεταφορικών

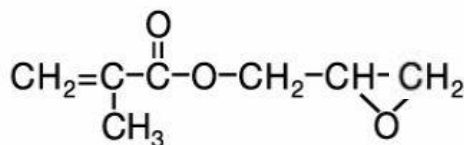
μέσων. Σημαντική θέση στον κλάδο των επιστρώσεων παίζουν και οι ακρυλικές εποξειδικές ρητίνες. Το μονομερές που επιλέγεται για την εισαγωγή της εποξειδικής ομάδας είναι το Glycidyl Methacrylate(GMA), αλλά και την ικανότητα του να μπορεί να πολυμεριστεί με ριζικό πολυμερισμό. Το κομμάτι γλυκιδυλ- της ονομασίας οφείλεται στην εποξειδική ομάδα, ενώ η ονομασία μεθακρυλικό-, οφείλεται στην εστερομάδα. Πιο αναλυτικά το GMA και οι συναφείς του ενώσεις φαίνεται παρακάτω (39):



Εικόνα 6-4: glycidyl- γλυκιδίλιο.



Εικόνα 6-5: Methylmethacrylate.



Εικόνα 6-6: GMA

Οι ρητίνες αυτές χρησιμοποιούνται λόγω της εξαιρετικής απόδοσής τους κάτω από διαφορετικές καιρικές συνθήκες. Έτσι αποτελούν λύση στον κλάδο της αυτοκινητοβιομηχανίας, της αρχιτεκτονικής αλλά και άλλων εφαρμογών εξωτερικού χώρου (38).

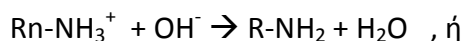
6.3 Εισαγωγικά στη θεωρία της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης υδατοβασισόμενων συστημάτων

Υδατοβασισόμενα είναι τα συστήματα τα οποία μπορούν είτε να διαλυθούν είτε να διασπαρθούν σε υδατικό διάλυμα. Οι υδατοβασισόμενες επιστρώσεις που εφαρμόζονται ηλεκτρολυτικά, βασίζονται στη χρήση υδατοβασισόμενων ηλεκτρολυτών που μπορούν να σχηματίσουν φιλμ στην άνοδο ή στην κάθοδο, με την εφαρμογή δυναμικού.

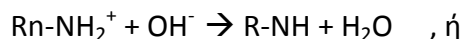
Η μεταφορά διεσπαρμένων σωματιδίων υπό τη μορφή κολλοειδών και υπό την επίδραση κατάλληλου ηλεκτρικού πεδίου καλείται ηλεκτροφόρηση.

Η κυρίαρχη ηλεκτρολυτική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η ηλεκτρόλυση του νερού. Το αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η περιοχή γύρω από την άνοδο να γίνει ιδιαίτερα όξινη και η περιοχή γύρω από την κάθοδο αλκαλική.

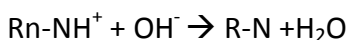
Στην περίπτωση της καθοδικής ηλεκτροεναπόθεσης, ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται εκτός από νερό, περιέχει πολυμερή, που έχουν τροποποιηθεί με αμινομάδες, αλλά και άλλα πρόσθετα πιθανώς, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες της επίστρωσης. Οι αμινομάδες των τροποποιημένων συμπολυμερών φορτίζονται με τη βοήθεια οξέων. Τα οξέα εκτός από τη φόρτιση των αμινομάδων βοηθούν και στη διασπορά των ρητινών στο νερό. Τα πιο σύνηθες χρησιμοποιούμενο οξύ, είναι το οξικό. Έτσι δημιουργούνται άλατα του τύπου RnX^+Z^- . Όπου X^+ η αμινομάδα που έχει φορτιστεί θετικά λόγω της παρουσίας του οξικού οξέος, Rn το συμπολυμερές και Z^- , το οξικό ανιόν που συντελεί στην εξουδετέρωση της φορτισμένης αμίνης. Αφού γίνει διάλυση, οι θετικά φορτισμένες αμινομάδες, που είναι ήδη ενωμένες με πολυμερή, οδηγούνται στην κάθοδο. Στην κάθοδο οι αμινομάδες αντιδρούν με τα υδροξύλια που έχουν προκύψει από την ηλεκτρόλυση του νερού. Η αντίδραση αυτή γίνεται τόσο κοντά στην κάθοδο που λόγω ισχυρών ηλεκτροστατικών πεδίων, τελικά η ρητίνη, επικάθεται στο ηλεκτρόδιο ως εξής (40):



Εξίσωση 31: Αντίδραση ηλεκτροεναπόθεσης ρητίνης της οποίας η αμινομάδα είναι πρωτοταγής.



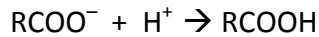
Εξίσωση 32: Αντίδραση ηλεκτροεναπόθεσης ρητίνης της οποίας η αμινομάδα είναι δευτεροταγής.



Εξίσωση 33: Αντίδραση ηλεκτροεναπόθεσης ρητίνης της οποίας η αμινομάδα είναι τριτοταγής.

Οι δράσεις που παρουσιάζονται στις παραπάνω εξισώσεις αφορούν τις αντιδράσεις ηλεκτροεναπόθεσης ρητινών των οποίων οι αμινομάδες είναι πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή και τριτοταγείς.

Στην ανοδική ηλεκτροεναπόθεση, το ηλεκτρολυτικό διάλυμα αποτελείται από πολυμερή, τα οποία είναι τροποποιημένα με καρβοξυλικές ομάδες, αλλά και από άλλες πρόσθετες ενώσεις που μπορεί να είναι επιθυμητές για την εξασφάλιση επιστρώσεων με συγκεκριμένες ιδιότητες. Η διασπορά του τροποποιημένου πολυμερούς στο υδατικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα γίνεται με τη βοήθεια βασικών ενώσεων, όπως οι αμίνες. Η ομάδα COO^- είναι υπεύθυνη για την εναπόθεση στην άνοδο (41).



Εξίσωση 34: Αντίδραση ανοδικής ηλεκτροεναπόθεσης

Το φιλμ που σχηματίζεται στην άνοδο αποτελείται από πολυοξέα. Στην περιοχή της ανόδου παρατηρούνται άλατα από ιόντα πολυοξέων και ιόντα που προέρχονται από το ίδιο το ηλεκτρόδιο της ανόδου. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι παρατηρείται διάλυση της ανόδου, όπως άλλωστε παρατηρείται στις περιπτώσεις εμβάπτισης ηλεκτροδίου που παίζει το ρόλο της ανόδου σε ηλεκτρολυτικό κελί. Παρατηρούνται ακόμη παράλληλες αντιδράσεις όπως οξείδωση του σχηματιζόμενου φιλμ.

Και στην ανοδική αλλά και στην καθοδική εναπόθεση το πολυμερές, δημιουργεί μαζί με το νερό κολλοειδές διάλυμα.

6.4 Πλεονεκτήματα των ηλεκτρολυτικών υδατοβασιζόμενων οργανικών εναποθέσεων

Η ηλεκτροεναπόθεση οργανικών επιστρώσεων είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος η οποία προσφέρει αυξημένα επίπεδα απόδοσης όσον αφορά την αντιδιάβρωση, σε ένα ευρύ φάσμα από μεταλλικά υλικά για παραπάνω από 40 χρόνια. Η εξέλιξή της είναι ιδιαίτερα σημαντική από το 1960, όπου και έγινε η πρώτη εμπορευματοποίηση της ως αστάρι για το κύριο μέρος των αυτοκινήτων. Σήμερα για την παραγωγή του 98% των αυτοκινήτων που παράγονται παγκόσμια χρησιμοποιείται η τεχνολογία της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης (42). Σε αγγλικούς όρους η μέθοδος αυτή μπορεί να ονομαστεί ως E-coat, electrocoat, electropaint, ED, ELPO.

Τα πλεονεκτήματα της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης οργανικών υλικών για αντιδιαβρωτική προστασία, είναι κυρίως η χαμηλή απαίτηση σε εργατικό δυναμικό, η δυνατότητα ταυτόχρονης χρήσης μπογιάς και η ικανότητα επικάλυψης εσοχών της επιφάνειας που επιθυμείται να προστατευτεί.

Οι υδατοβασιζόμενες επιστρώσεις γίνονται ολοένα και σημαντικότερες στο τομέα τους λόγω της περιβαλλοντικής τους αποδοχής. Η υδατική σύνθεση έχει το πλεονέκτημα ότι μόνο μία μικρή ποσότητα από πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), ελευθερώνεται στο περιβάλλον κατά την εφαρμογή της επίστρωσης. Παράλληλα, τα υδατοβασιζόμενα συστήματα συντελούν σε μείωση κινδύνων έκρηξης και πυρκαγιάς .

Οι VOCs είναι ουσίες οι οποίες περιέχουν άνθρακα και εξατμίζονται πολύ εύκολα. Το 40% των εκπομπών αυτών των οργανικών ενώσεων στην Ευρώπη προέρχονται από φυσικές πηγές, όπως από τη γεωργία και τα δάση. Οι επιστήμονες εκτιμούν ότι στον κόσμο, οι συνολικές πτητικές ενώσεις που προέρχονται από τη φύση φτάνουν το 90%. Υπάρχει όμως και κίνδυνος

να μολυνθεί το περιβάλλον από τις ενώσεις αυτές και αυτό εξαρτάται από το είδος τους, από την τοπική συσσώρευσή τους αλλά και από το συνδυασμό τους με άλλης μορφής μολύνσεων. Οι παραπάνω συνθήκες δε μπορούν να διαμορφωθούν με φυσικό τρόπο, γι' αυτό και η αρνητική δράση των VOCs οφείλεται στον ανθρώπινο παράγοντα. Το διοξείδιο του άνθρακα, τα οξείδια του αζώτου και τα οξείδια του θείου δεν ανήκουν στην κατηγορία των VOC αλλά και τα τέσσερα αυτά είδη υποβοηθούν την μόλυνση του περιβάλλοντος και ειδικά την τρύπα του όζοντος, το νέφος, το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την όξινη βροχή αλλά και την βλάβη στην υγεία των ανθρώπων και των ζώων (43).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 7 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

Σκοπός των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η προστασία κραμάτων μέσω καθοδικής ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης υδατοβασισμένων συστημάτων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το κράμα αλουμινίου 2024-T3 και εποξειδικό σύστημα το οποίο συντέθηκε στη διάρκεια του κύκλου των πειραμάτων.

Για περαιτέρω σύγκριση των αποτελεσμάτων και διεξαγωγή συμπερασμάτων έγινε χρήση και ρητίνης του εμπορίου που εναποτέθηκε στις ίδιες συνθήκες.

Κεφάλαιο 8 ΠΑΡΑΓΩΓΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ

8.1 Παρασκευή ρητίνης

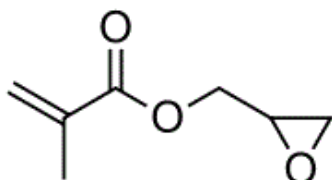
8.1.1 Τα αντιδραστήρια

Για την παρασκευή της ρητίνης επιλέχθηκε να γίνει συμπολυμερισμός δύο διαφορετικών μονομερών με ριζικό πολυμερισμό. Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο (N-Isopropylacrylamide-NIPAAm) και το GMA(Glycidyl MethAcrylate).

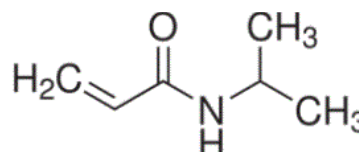
Το NIPAAm σε συνθήκες περιβάλλοντος, είναι κρυσταλλικό στερεό. Χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του συμπολυμερούς λόγω της καλής διαλυτότητας του στο νερό, σε χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι και τους 32°C. Μετά τους 32°C, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το πολυμερές του N-ισοπροπυλακρυλαμίδιου λόγω της θερμοευαισθησίας του συρρικνώνεται, γίνεται δηλαδή υδρόφοβο (44).

Το μονομερές glycidyl metacrylate ή εν συντομία GMA, σε αντίθεση με το NIPAAm παρουσιάζει μικρή υδατοδιαλυτότητα. Είναι άχρωμο υγρό, ιδιαίτερα εύφλεκτο και επιπλέει στο νερό (45). Εμφανίζει διπλή λειτουργικότητα αφού έχει και μεθακρυλική και εποξειδική ομάδα και οι ιδιότητες του οφείλονται και στις δύο αυτές ομάδες, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με ένα μεγάλο εύρος μονομερών (39).

Για την παρασκευή του συμπολυμερούς PGMA-co-PNIPAM χρησιμοποιήθηκε ως απαρχυτής AIBN (2,2- Azobisisoboutyronitrile) και ως διαλύτης, τετραϋδροφουράνιο (THF). Η διεργασία του πολυμερισμού έγινε δύο φορές. Τη πρώτη φορά η μοριακή αναλογία των μονομερών NIPAAm προς GMA, ήταν 6(NIPAAm): 2(GMA). Τη δεύτερη φορά χρησιμοποιήθηκε διαφορετική μοριακή αναλογία των δύο μονομερών, 6(NIPAAm):1(GMA) και το προς αντίδραση μίγμα παρασκευάστηκε με μικρότερη συγκέντρωση μονομερών. Οι τροποποιήσεις αυτές έγιναν με σκοπό την καλύτερη διασπορά του παραγόμενου συμπολυμερούς στο νερό.



Εικόνα 8-2: Μονομερές GMA



Εικόνα 8-1: Μονομερές NIPAAm

8.1.2 Πειραματικός εξοπλισμός

Τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση ήταν, μία τρίστομη φιάλη του 1L, ένα θερμόμετρο και ένας ψυκτήρας. Η διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας έγινε με τη βοήθεια ελαιόλουτρου και η ανάδευση με τη βοήθεια μαγνήτη. Η απαέρωση έγινε με τη βοήθεια ροής αδρανούς αερίου (αζώτου), ώστε να απομακρυνθούν ίχνη διαλυμένου οξυγόνου τα οποία θα τερμάτιζαν τις αναπτυσσόμενες πολυμερικές ρίζες.

8.1.3 Πειραματική διαδικασία

Παρακάτω αναλύεται η διαδικασία παραγωγής τους συμπολυμερούς με αναλογία μονομερών (NIPAAm):(GMA), 6:1 (46).

600 ml διαλύτη THF προστέθηκαν στη σφαιρική τρίστομη φιάλη που χρησιμοποιήθηκε ως αντιδραστήρας. Στο μεσαίο από τα τρία στόμια της φιάλης τοποθετήθηκε ψυκτήρας, και στο πλαϊνό στόμιο τοποθετήθηκε η προσθήκη αδρανούς αερίου (αζώτου) για την εκδίωξη του διαλυμένου οξυγόνου που δρα ως αναστολέας ριζικού πολυμερισμού. Αρχικά και υπό τη ροή αζώτου, προστέθηκαν 10 g από το μονομερές GMA και 60g από το μονομερές NIPAAm υπό ανάδευση. Μετά από ανάδευση διάρκειας 20' αυξήθηκε η θερμοκρασία στους 70°C. Η προσθήκη του απαρχυτή έγινε μόλις το διάλυμα έφτασε στους 70°C. Η ποσότητα του AIBN ήταν 6gr και προστέθηκε ως διάλυμα σε 20 ml ακετονιτρίλιο. Μετά το πέρας δύο ωρών η θερμοκρασία ρυθμίστηκε ώστε να επανέλθει στην αρχική θερμοκρασία δωματίου. Ακόμη η απαέρωση σταμάτησε αλλά η ανάδευση συνεχίστηκε για 12 h. Μετά το τέλος του συμπολυμερισμού το διάλυμα θερμάνθηκε ελάχιστα με ανοιχτά τα πώματα της τρίστομης φιάλης, έτσι ώστε να εξατμιστεί μερική ποσότητα από το διαλύτη THF. Στη συνέχεια έγινε καταβύθιση του συμπολυμερούς σε αιθέρα και συλλέχθηκε με τη βοήθεια σπάτουλας. Η ξήρανση έγινε υπό κενό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (47).

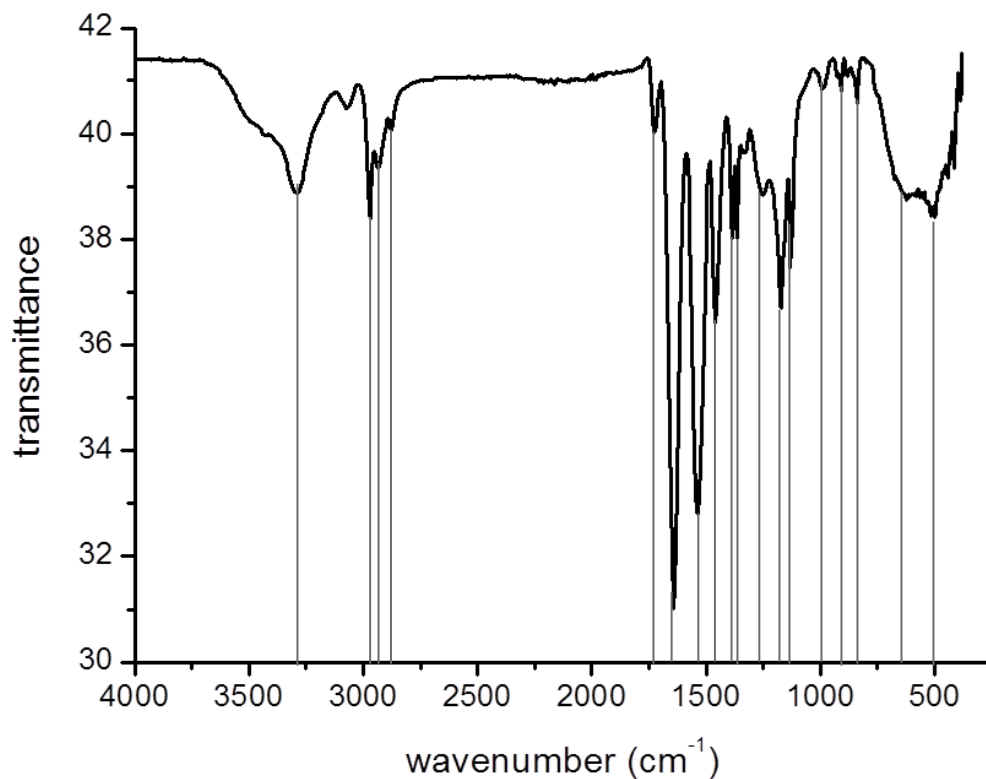
Όπως αναμενόταν, το συμπολυμερές που παρασκευάστηκε με την αναλογία μοριακής συγκέντρωσης μονομερών 6(NIPAAm):1(GMA) σημείωσε καλή διασπορά στο νερό σε αντίθεση με το συμπολυμερές αναλογίας 6g(NIPAAm):2g(GMA). Έτσι στη συνέχεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε το συμπολυμερές αναλογίας (NIPAAm):(GMA), 6:1.

Πρέπει να τονιστεί ότι λόγω της φύσης του ριζικού πολυμερισμού η αρχική αναλογία μοριακής συγκέντρωσης μονομερών δε συνεπάγεται και αντίστοιχη αναλογία δομικών μονάδων . Η αναλογία των δομικών μονάδων από την κάθε ένωση θα υπολογιστεί με φασματοσκοπία πυρηνικού συντονισμού.

8.2 Χαρακτηρισμός πολυμερούς

Ο χαρακτηρισμός του συμπολυμερούς έγινε με τις μεθόδους FT-IR και ¹H, ¹³C NMR. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τη μέθοδο FT-IR ονομάζεται Perkin Elmer Precisely Sprettrum 100 Spectrometer. Για το χαρακτηρισμό βάσει του 1H και 13C NMR χρησιμοποιήθηκε η διάταξη Bruker 500 MHz με διαλύτη CDCl₃ και ουσία αναφοράς, TMS.

8.2.1 Φασματοσκοπία υπερόθρου

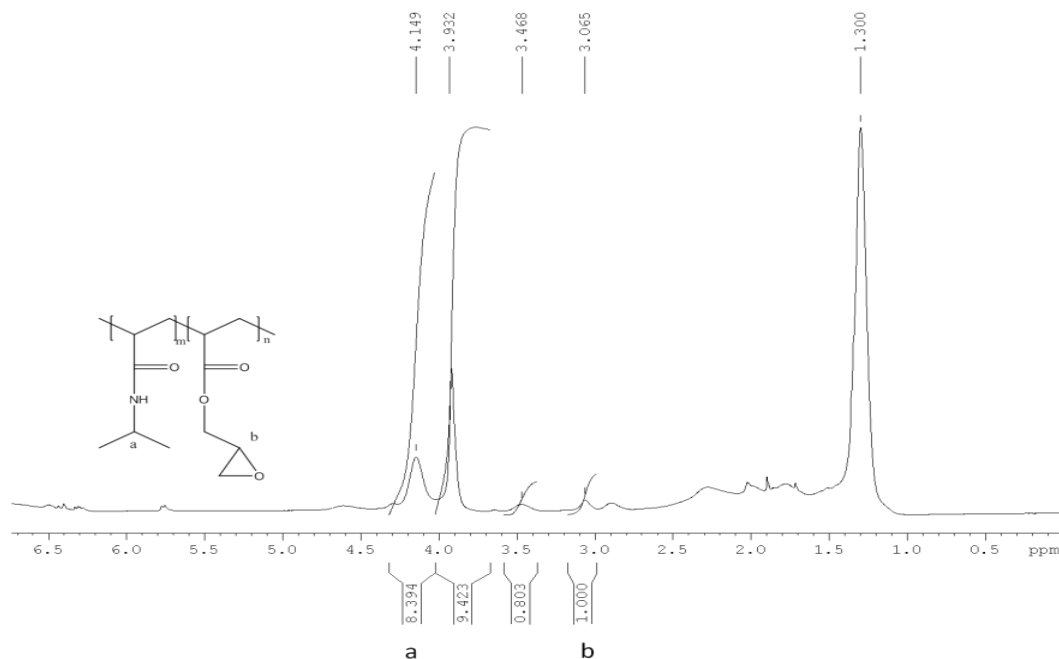


Εικόνα 8-3:Φάσμα FT-IR του συμπολυμερούς P(NIPAAm-co-GMA)

Στο φάσμα FT-IR του συμπολυμερούς παρατηρείται κορυφή στα 3340 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στην ομάδα N-H του PNIPAAm. Οι κορυφές των συμμετρικών και ασύμμετρων δονήσεων τάσης των μεθυλίου και μεθυλενίου φαίνονται στα 2976 cm^{-1} , 2939 cm^{-1} και 2683 cm^{-1} (48). Οι κορυφές στα 1725 cm^{-1} και στα 1638 cm^{-1} οφείλονται στο καρβονύλιο του εστέρα του GMA και στη τάση του καρβονυλίου του αμιδίου του NIPAAm. Δονήσεις κάμψης εμφανίζονται στα 1534 και στα 1467 cm^{-1} και οφείλονται στις μεθυλο- ομάδες (49). Στα 1370 cm^{-1} και 1350 cm^{-1} εμφανίζονται 2 κορυφές που οφείλονται στην ομάδα C-N (50). Οι συμμετρικές δονήσεις τάσης των εποξειδικών ομάδων φαίνονται στα 1255 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 950 cm^{-1} και 830 cm^{-1} . Η δόνηση τάσης του C-O παρατηρείται στα 1167 cm^{-1} (48) (51).

Για τον καθορισμό της μοριακής αναλογίας NIPAAm και GMA στο συμπολυμερές έγινε ^1H φασματοσκοπία πηληνικού συντονισμού (NMR).

8.2.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού συντονισμού



Εικόνα 8-4: Φάσμα ¹H NMR του συμπολυμερούς P(NIPAAm-co-GMA)

Όσον αφορά το φάσμα ¹H NMR, τα σήματα συντονισμού στα 6,35ppm οφείλονται στα πρωτόνια N-H του NIPAAm. Το φάσμα δείχνει δύο σήματα στα 4,15 (κορυφή α) και στα 3,06 ppm (κορυφή β), τα οποία οφείλονται στους πυρήνες υδρογόνου μεθυλιδενίων συνδεδεμένα με τις αμινομάδες του NIPAAm και στα πρωτόνια των μεθυλιδενίων των οξιρανικών δακτύλιων αντίστοιχα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Τα πρωτόνια των μεθυλενίων των εποξειδικών ομάδων εμφανίζονται στα 3,468 και 3,932 ppm. Στην κύρια πολυμερική ανθρακική αλυσίδα τα υδρογόνα των μεθυλενίων δίνουν σήμα στα 1,54-2,51 ppm. Με βάση τη βιβλιογραφία σήματα λαμβάνονται και στα 1,8 και 1,3 ppm που οφείλονται στα α- μέθυλο πρωτόνια και των δύο μονομερών (48). Με ολοκλήρωση των κορυφών α και β που αντιστοιχούν στους πυρήνες υδρογόνου μεθυλιδενίων συνδεδεμένων με το NIPAAm και στους πυρήνες μεθυλιδενίων των οξιρανικών δακτύλιων, υπολογίζεται η αναλογία δομικών μονάδων NIPAAm και GMA, η οποία είναι 8(NIPAAm):1(GMA).

8.2.3 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους

Το μοριακό βάρος του συμπολυμερούς μετρήθηκε με τη μέθοδο της Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγέθους (Gel Permeation Chromatography, GPC).

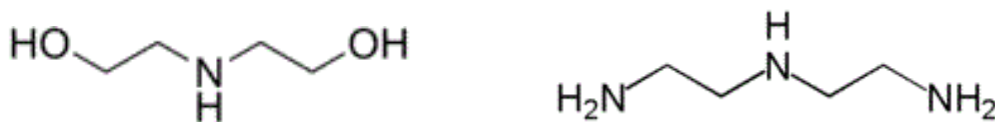
Το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό μετρήθηκε ίσο με $\overline{M}_n = 2378$ και το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος $\overline{M}_w = 4355$.

8.3 Τροποποίηση συμπολυμερούς

8.3.1 Προεργασία για την αντίδραση τροποποίησης.

Το συμπολυμερές παρασκευάστηκε για να επιστρωθεί πάνω στην επιφάνεια του κράματος που πρέπει να προστατευτεί. Για να γίνει όμως η εναπόθεση ηλεκτρολυτικά, το συμπολυμερές πρέπει να φορτιστεί. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω τροποποίησης του συμπολυμερούς με αμινομάδες και στη συνέχεια φόρτισης των αμινομάδων αυτών με προσθήκη οξικού οξέος.

Παρόλο που το ίδιο το συμπολυμερές περιείχε αμινομάδες, λόγω του ότι το ένα μονομερές από τα οποία παράχθηκε ήταν το NIPAAm, προτιμήθηκε να γίνει προσθήκη επιπρόσθετης αμινικής ένωσης με στόχο την εξασφάλιση της φόρτισης του συμπολυμερούς και αποφυγής προβλημάτων λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης. Για την τροποποίηση έγιναν αρχικά δύο ξεχωριστές αντιδράσεις και χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές αμινικές ενώσεις σε κάθε περίπτωση. Οι ενώσεις αυτές των οποίων οι δομές φαίνονται παρακάτω είναι διαιθανολαμίνη (DetoA- DiethanolAmine) και η διαιθυλενοτριαμίνη (DETA- Diethylenetriamine).



Εικόνα 8-5: Δομές της διαιθανολαμίνης και διαιθυλενοτριαμίνης

Από το NMR του συμπολυμερούς βρέθηκε ότι η αναλογία NIPAAm:GMA στο μακρομόριο είναι 8:1. Το μοριακό βάρος του μονομερούς GMA είναι 128, ενώ του NIPAAm είναι 113. Επειδή το συνολικό βάρος κατά αριθμό του συμπολυμερούς είναι $\overline{M}_n = 2378$, υπολογίζεται ότι το κάθε μακρομόριο αποτελείται από 2,3, κατά μέσο όρο, επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες.

Από τη βιβλιογραφία για την τροποποίηση του πολυμερούς σε κάθε μία αμινομάδα αντιστοιχίζονται 2,4 εποξειδικές ομάδες του συμπολυμερούς (52). Έτσι αφού οι εποξειδικές ομάδες ανά μακρομόριο είναι 2,3, στην περίπτωση ένωσης με μία αμινομάδα ανά μόριο αντιστοιχούν 0,96 αμινομάδες. Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω αναλογίες υπολογίστηκε ότι για την τροποποίηση 5 gr συμπολυμερούς απαιτούνται 0,21g ή 0,19ml διαιθανολαμίνης (DetoA) και για την περίπτωση της διαιθυλενοτριαμίνης (DETA), 0,2g ή 0,22ml.

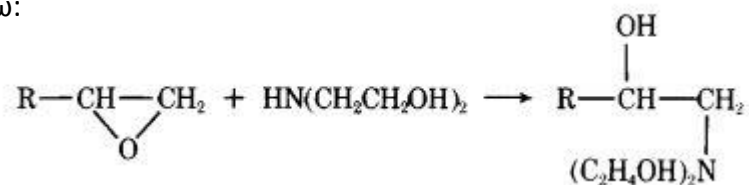
8.3.2 Πειραματική διαδικασία

Η αντίδραση τροποποίησης έγινε, σε σφαιρική υάλινη φιάλη με τρία στόμια των 100 ml, εξοπλισμένη με μηχανικό αναδευτήρα, θερμόμετρο, και συμπυκνωτή. Χρησιμοποιήθηκε επίσης ελαιόλουτρο για διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας.

Τοποθετήθηκε αρχικά αποσταγμένο νερό 10 gr στη σφαιρική φιάλη και στη συνέχεια προστέθηκε το συμπολυμερές (50% w/w) υπό ανάδευση (52). Η ανάδευση συνεχίστηκε μέχρι το συμπολυμερές να διασπαρθεί στο νερό. Στη συνέχεια προστέθηκε σταδιακά με σταγόνες η αμινική ένωση λόγω του εξώθερμου της αντίδρασης και η αντίδραση συνεχίστηκε για 12h στους 28 °C.

Κατά την αντίδραση πραγματοποιήθηκε διάνοιξη του εποξειδικού δακτυλίου από την αμινική ένωση. Η αντίδραση ακολούθησε τυπικό μηχανισμό S_N2 και η προσβολή του πυρηνόφιλου έλαβε χώρα στο λιγότερο παρεμποδισμένο άνθρακα του εποξειδίου.

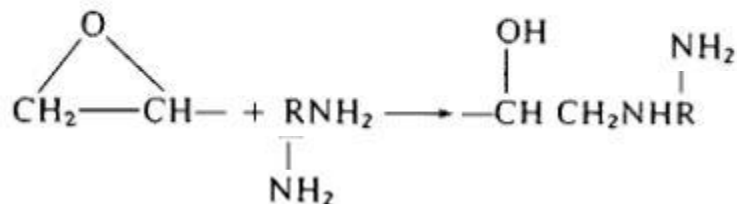
Στην περίπτωση της διεθανολαμίνης η αντίδραση διάνοιξης του εποξειδικού δακτυλίου φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 8-6: Σχηματιζόμενοι δεσμοί κατά την τροποποίηση του συμπολυμερούς με διαιθανολαμίνη

Δημιουργείται δηλαδή με την τροποποίηση του συμπολυμερούς με διαιθανολαμίνη, μία ρητίνη με μία τριτοταγή αμινομάδα (53) (54) (55).

Στη περίπτωση της διεθυλεντριαμίνης η αντίδραση διάνοιξης του εποξειδικού δακτυλίου έγινε ως εξής:

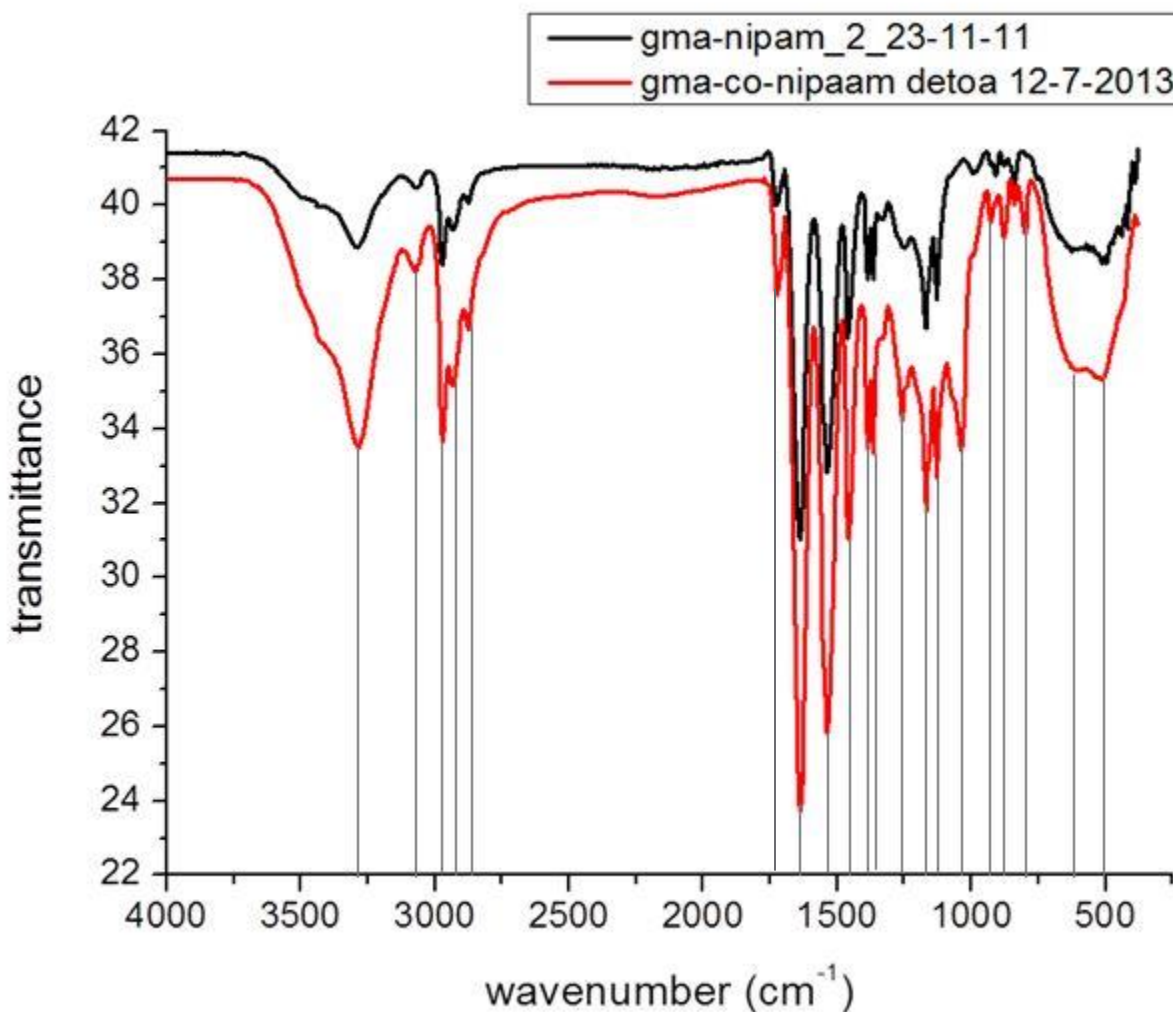


Εικόνα 8-7: Αντίδραση τροποποίησης με DETA.

Μετά το τέλος της αντίδρασης το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσης όπου το τροποποιημένο συμπολυμερές καταβυθίστηκε σε παγωμένο αιθέρα. Το υπερκείμενο υγρό αποχύθηκε και το ίζημα συλλέχθηκε με τη βοήθεια σπάτουλας και ξηράνθηκε υπό κενό. Στην περίπτωση τροποποίησης με διαιθανολαμίνη, μαζί με το τροποποιημένο συμπολυμερές καταβυθίστηκε και η διαιθανολαμίνη λόγω του ότι σε θερμοκρασίες κάτω των 28°C, είναι στερεό και γενικά αδιάλυτο στον παγωμένο αιθέρα (56). Το προκύπτον τροποποιημένο συμπολυμερές χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή ηλεκτρολυτικού διαλύματος με σκοπό τη δημιουργία αντιδιαβρωτικής επίστρωσης.

Μετά το τέλος της εναπόθεσης η διαδικασία τροποποίησης επαναλήφθηκε, αλλά μόνο με χρήση της διαιθανολαμίνης. Τη δεύτερη φορά ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το THF και όχι το νερό. Αυτή η επιλογή βασίστηκε στο ότι το PNIPAAm-co-PGMA διαλύεται καλύτερα σε αυτόν το διαλύτη και άρα η αντίδραση τροποποίησης είναι πιθανό να σημειώσει μεγαλύτερη απόδοση. Η ποσότητα THF, λόγω πειραματικών δυσκολιών, που χρησιμοποιήθηκε ήταν τέτοια που σχημάτισε ένα ελαφρώς αραιότερο διάλυμα από την πρώτη αντίδραση τροποποίησης με διαιθανολαμίνη. Οι υπόλοιπες ποσότητες των αντιδραστηρίων, οι διατάξεις, και η διαδικασία παρέμειναν οι ίδιες όπως περιγράφηκαν στην πρώτη κατά σειρά τροποποίηση.

8.3.3 Χαρακτηρισμός του τροποποιημένου συμπολυμερούς με διαιθανολαμίνη



Εικόνα 8-8: Συγκριτικό διάγραμμα ft-ir πριν και μετά την τροποποίηση του συμπολυμερούς.

Η παραπάνω εικόνα δείχνει την σύγκριση των φασμάτων FT-IR που ελήφθησαν πριν και μετά την τροποποίηση του συμπολυμερούς. Επειδή η τροποποίηση του πολυμερούς δεν έγινε με 100% απόδοση αλλά ούτε και μοριακή αναλογία των αντιδρώντων ήταν τέτοια που να επιτρέπει την πλήρη αντίδραση των εποξειδικών δακτυλίων, στο φάσμα του τροποποιημένου συμπολυμερούς, εμφανίζονται και κορυφές λόγω του συμπολυμερούς που δεν αντέδρασε. Συνεχίζουν δηλαδή να υπάρχουν κορυφές στο φάσμα οι οποίες οφείλονται στους εποξειδικούς δακτυλίους. Επίσης, επειδή η διαιθανολαμίνη δεν είναι διαλυτή στον αιθέρα (57), εκτός του μη τροποποιημένου και του τροποποιημένου συμπολυμερούς, στο τέλος της αντίδρασης παρέμεινε και διαιθανολαμίνη. Οι κορυφές της διαιθανολαμίνης οφείλονται στις ομάδες $-OH$, $-NH$ $-CH_2$, που είναι κοινές με αυτές του τροποποιημένου συμπολυμερούς.

Στο φάσμα FT-IR του τροποποιημένου συμπολυμερούς παρατηρείται καινούργια κορυφή στα 1030cm^{-1} η οποία αποδίδεται στην ομάδα C-N, που προέκυψε από την αντίδραση τροποποίησης του συμπολυμερούς με τη διαιθανολαμίνη (49). Οι κορυφές των ομάδων $-OH$ του τροποποιημένου συμπολυμερούς εμφανίζονται στα 3200cm^{-1} με 3600cm^{-1} . Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει επικάλυψη κορυφών, αφού και η ομάδα N-H, εμφανίζει κορυφές για παρόμοιους κυματάρθμους (48) (49) (51).

Κεφάλαιο 9 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

Το τροποποιημένο συμπολυμερές που συντέθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, σύμφωνα με την ήδη υπάρχουσα βιβλιογραφία, δεν έχει ξαναχρησιμοποιηθεί για την ηλεκτρολυτική επίστρωση μεταλλικής επιφάνειας. Κατά συνέπεια, τα πειράματα εναπόθεσης έγιναν με κυριότερο στόχο την παρατήρηση ή μη του φαινομένου της επικάλυψης και όχι τη μελέτη της αντιδιαβρωτικής προστασίας της επίστρωσης σε διαφορετικές συνθήκες. Γι'αυτό το λόγο έγιναν αλλαγές αρκετών παραμέτρων έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί το φαινόμενο της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης. Επίσης για τον αποκλεισμό του παράγοντα της διάταξης του ηλεκτρολυτικού κελίου ως πιθανή αιτία για την αποτυχία εναπόθεσης, έγινε χρήση εμπορικού ηλεκτρολυτικού διαλύματος και μελετήθηκε η ποιότητα της επίστρωσης. Με αυτόν τον τρόπο εκτός της ορθότητας της πειραματικής διάταξης, επιβεβαιώθηκε και πειραματικά η δυνατότητα εναπόθεσης υδατοβασισζόμενων εποξειδικών συστημάτων σε σχετικά χαμηλά δυναμικά χωρίς η ηλεκτρόλυση του νερού να αποτελεί πρόβλημα.

9.1 Παρασκευή ηλεκτρολυτικού διαλύματος και προετοιμασία ηλεκτροδίων

9.1.1 Παρασκευή ηλεκτρολυτικού διαλύματος

9.1.1.1 Διασπορά τροποποιημένου συμπολυμερούς σε υδατικό διάλυμα

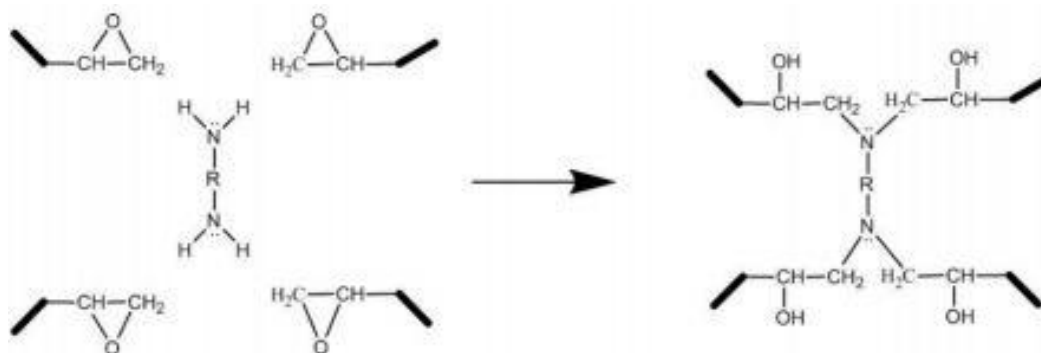
Οι τροποποιημένες ρητίνες PGMA-co-PNIPAAm- DetoA και, PGMA-co-PNIPAAm- DETA διασπείρονται στο νερό με απλή ανάδευση. Η καλή διασπορά του τροποποιημένου συμπολυμερούς της παρούσας διπλωματικής, οφείλεται στις υδατοδιαλυτές δομικές μονάδες NIPAAm, που αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των πολυμερικών αλυσίδων. Το τροποποιημένο συμπολυμερές σχηματίζει κolloειδές στο υδατικό διάλυμα (58) (5).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, συνήθως η συγκέντρωση της ρητίνης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα δεν πρέπει να ξεπερνά το 20% αλλά ούτε και είναι λιγότερη από 8-10% (23). Ο λόγος της σχετικά χαμηλής συγκέντρωσης έχει να κάνει με τρεις διαφορετικούς παράγοντες. Ο πρώτος παράγοντας σχετίζεται με το ότι το αντικείμενο όταν απομακρυνθεί από το κελίο παρασέρνει και ποσότητα από το ηλεκτρολυτικό υγρό. Το υγρό αυτό ξεπλένεται με τη βοήθεια υδροβολέα. Το ξέπλυμα είναι ευκολότερο και οι απώλειες από το ηλεκτρολυτικά εναποτιθέμενο στρώμα λιγότερες, αν το ηλεκτρολυτικό υγρό που έχει παρασυρθεί περιέχει μικρό σχετικά ποσοστό στερεών. Ο δεύτερος παράγοντας έχει να κάνει με τη διευκόλυνση της υπερδιήθησης. Ο τελευταίος παράγοντας είναι οικονομικός. Συγκεκριμένα επειδή σε βιομηχανική κλίμακα τα κελία που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι και δεξαμενές με όγκο περίπου $5 \cdot 10^5$ L, η βελτιστοποίηση κόστους για μη διακοπτόμενα γεμάτη δεξαμενή, εμφανίζεται όταν η συγκέντρωση του διαλύματος σε στερεά δεν ξεπερνά το 20%(w/w)(24).

Επίσης σχετικά με τη συγκέντρωση της ρητίνης, σύμφωνα με το μοντέλο Miscovic Stankovic (40), για συγκέντρωση της ρητίνης μέχρι 15% κατά βάρος, εμφανίζεται έντονη αύξηση της αντίστασης των πόρων R_p . Μετά το 15% η αντίσταση των πόρων δεν αυξάνει σημαντικά. Έτσι συμφέρει οικονομικά να είναι η συγκέντρωση ίση ή και μικρότερη από το 15%. Επίσης όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της ρητίνης τόσο πιο χαμηλά είναι τα δυναμικά στα οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η ρήξη του φιλμ. Κατά συνέπεια η συγκέντρωση της ρητίνης είναι θεωρητικά βέλτιστη όταν αποτελεί το 10-15% κ.β του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

9.1.1.2 Συμπεριφορά του τροποποιημένου συμπολυμερούς στο υδατικό διάλυμα

Όπως προαναφέρθηκε, για την αντίδραση τροποποίησης χρησιμοποιήθηκε διαιθυλενο τριαμίνη και διαιθανολαμίνη. Το τροποποιημένο συμπολυμερές με διαιθυλενοτριαμίνη μετά την εισαγωγή του σε υδατικό διάλυμα, σχημάτισε τζελ. Οι δεσμοί που σχηματίστηκαν φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



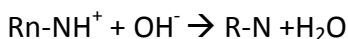
Εικόνα 9-1: Σχηματιζόμενοι δεσμοί κατά την αντίδραση του συμπολυμερούς με την διαιθυλενοτριαμίνη.

Στην περίπτωση κατά την οποία η αντίδραση τροποποίησης έγινε με διαιθανολαμίνη (σε υδατικό διάλυμα αλλά και σε THF), η διασπορά του συμπολυμερούς στο νερό επιτεύχθηκε μετά από 2 μέρες ανάδευσης χωρίς το σχηματισμό τζελ.

Έτσι το τροποποιημένο συμπολυμερές με διαιθυλενοτριαμίνη απορρίφθηκε με αποτέλεσμα την παρασκευή δύο διαφορετικών υδατικών διαλυμάτων συμπολυμερούς τροποποιημένου με διαιθανολαμίνη. Η διαφορά των δύο διαλυμάτων οφείλεται στο ότι οι αντιδράσεις τροποποίησης των συμπολυμερών έγιναν με διαφορετικό τρόπο. Ο κάθε ένας τρόπος έχει αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο.

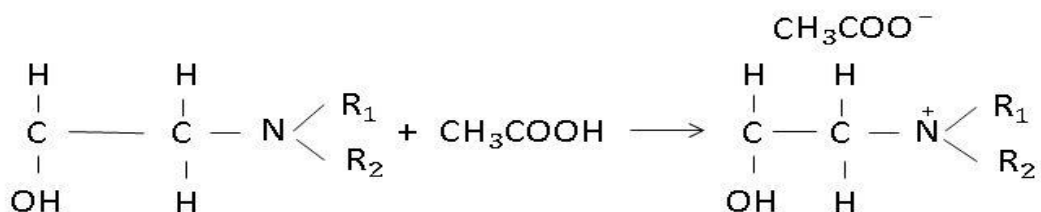
9.1.1.3 Προσθήκη οξικού οξέος.

Το τροποποιημένο συμπολυμερές είναι διεσπαρμένο στο διάλυμα υπό τη μορφή κολλοειδούς (58). Η προσθήκη οξικού οξέος φορτίζει τις αμινικές ομάδες του τροποποιημένου συμπολυμερούς. Η φόρτιση του τροποποιημένου συμπολυμερούς συντελεί στο να γίνει δυνατή η ηλεκτροεναπόθεση σύμφωνα με την αντίδραση:



Εξίσωση 35: Αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την ηλεκτροεναπόθεση.:

Ακόμη η φόρτιση των τροποποιημένων συμπολυμερών συντελεί στην μεταξύ τους απώθηση και άρα στην καλύτερη διασπορά τους στο κολλοειδές διάλυμα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (53), οι δεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ του οξικού οξέος και της τροποποιημένης ρητίνης, φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 9-2: Φόρτιση της αμινομάδας με προσθήκη οξικού οξέος

Η συνεχής προσθήκη οξικού οξέος συντελεί στη δημιουργία ηλεκτρολυτικού διαλύματος ουδέτερου pH και στη συνέχεια όξινου. Βάσει βιβλιογραφίας (52), το pH δεν πρέπει να πάρει τιμή μικρότερη από 4, διότι τότε θα αυξηθεί πολύ η αγωγιμότητα λόγω των πρωτονίων του υδρογόνου, με αποτέλεσμα την έντονη παραγωγή υδρογόνου στην κάθοδο και την καταστροφή ή την παρεμπόδιση σχηματισμού επίστρωσης.

Για την σκλήρυνση του φιλμ δε χρειάζεται η χρήση επιπλέον σκληρυντή γιατί μπορεί να γίνει σκλήρυνση με τις ήδη υπάρχουσες ενώσεις. Πιθανοί μηχανισμοί σκλήρυνσης αναφέρονται σε παρακάτω παράγραφο.

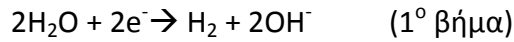
9.1.2 Καθαρισμός και ενεργοποίηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων

Στην παρούσα εργασία ως κάθοδος χρησιμοποιείται το κράμα αλουμινίου 2024-T3. Τη διαδικασία της ηλεκτροεναπόθεσης προηγείται ο καθαρισμός του ηλεκτροδίου. Αναλυτικά καθαρισμός των πλαισίων περιλαμβάνει την εισαγωγή αυτών σε υδατικό διάλυμα 2% w/w NaOH για 3 λεπτά στους 40°C. Στη συνέχεια, τα πλαίσια εκπλένονται με αποσταγμένο νερό και εμβαπτίζονται σε υδατικό διάλυμα 4,33M HNO₃ για 30 δευτερόλεπτα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τελικά το πλαίσιο εκπλένεται με αποσταγμένο νερό.

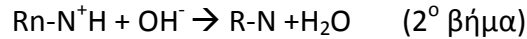
9.2 Ηλεκτρολυτική εναπόθεση

9.2.1 Μοντελοποίηση της καθοδικής εναπόθεσης:

Σύμφωνα με το μοντέλο των Misković Maksimović η εναπόθεση της οργανικής επίστρωσης γίνεται σε τρία βασικά βήματα. Το πρώτο βήμα είναι η ηλεκτρόλυση του νερού και το δεύτερο βήμα είναι η αντίδραση της φορτισμένης ρητίνης με τις υδροξυλικές ομάδες όπου γίνεται ουσιαστικά μετατροπή των υδατοδιαλυτών, αμμωνιακού τύπου ιόντων, σε αδιάλυτα πολυμερή. Η ηλεκτροεναπόθεση συμβαίνει όταν η συγκέντρωση των υδροξυλίων αποκτήσει μία κρίσιμη τιμή, έτσι αναλυτικά γίνονται οι εξής δράσεις:



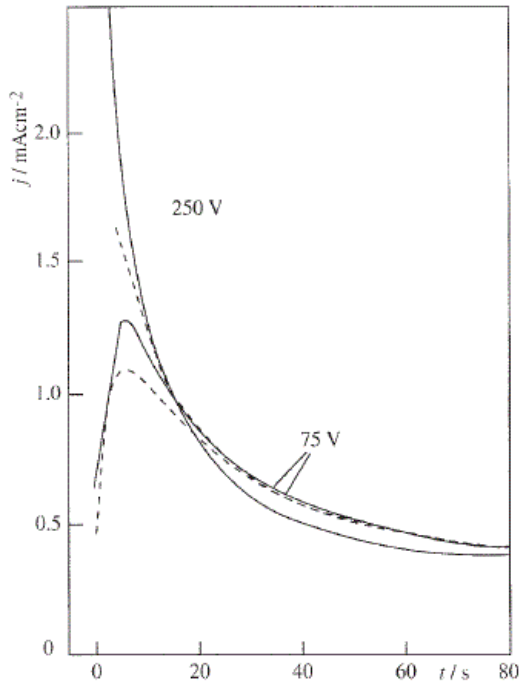
Εξίσωση 36: Ηλεκτρόλυση νερού.



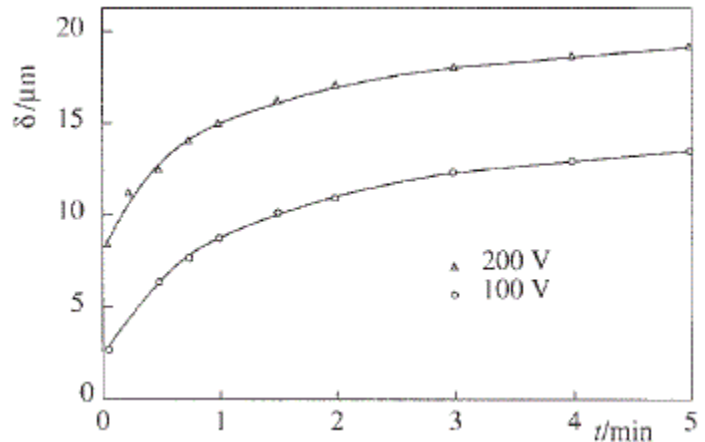
Εξίσωση 37: Εξουδετέρωση του φορτίου της αμινομάδας και εναπόθεση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Στο τρίτο βήμα γίνεται ηλεκτροεναπόθεση διαμέσου του ήδη σχηματισμένου από το δεύτερο βήμα πορώδους φιλμ. Η επικάλυψη συνεχίζεται και σύμφωνα με το μοντέλο λαμβάνεται μία ομοιόμορφη επίστρωση.

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται τα διαγράμματα πυκνότητα ρεύματος – χρόνου και αύξηση πάχους φιλμ- χρόνου. Τα δύο διαγράμματα αναφέρονται σε δυναμικά 75 και 250 V στην πρώτη περίπτωση ενώ στη δεύτερη σε 100 και 200 V.



Εικόνα 9-3: Πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου σε σταθερά εφαρμοζόμενο δυναμικό 75V και 250V σύμφωνα με το μοντέλο Misković Maksimović



Εικόνα 9-4 : Αύξηση του πάχους του φιλμ συναρτήσει του χρόνου t σε σταθερά εφαρμοζόμενο δυναμικό 100V και 200V σύμφωνα με το μοντέλο Misković Maksimović

Η επικάλυψη των αντικειμένων γίνεται πρώτα στις άκρες διότι εκεί υπάρχει υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος (24). Καθώς αυξάνεται το πάχος της επικάλυψης εμφανίζεται ολοένα και πιο έντονα ηλεκτρική αντίσταση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ταχύτητας με την οποία γίνεται η ηλεκτρόλυση. Σύμφωνα με το μοντέλο Misković- Maksimović δεν παρουσιάζεται όριο στο πάχος του φιλμ. Έτσι συνεχίζεται να εναποτίθεται υλικό ακόμη και

μετά από τα 5' αλλά με πολύ μικρή πλέον ταχύτητα (40). Μόλις καλυφθούν οι άκρες του αντικείμενου τότε η υπόλοιπη επιφάνεια του αντικείμενου ξεκινά να καλύπτεται και στη συνέχεια γίνεται επικάλυψη των δύσκολα «προσβάσιμων» περιοχών όπως οι εσοχές ή έγκλειστες περιοχές. (24)

Όσο μεγαλύτερη είναι η εφαρμογή δυναμικού, τόσο περισσότερο αυξάνεται ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται η εναπόθεση αφού, υψηλό δυναμικό σημαίνει μέγιστη πυκνότητα ρεύματος σε όσο το δυνατό λιγότερο χρόνο (40). Το υψηλό δυναμικό που βιομηχανικά εφαρμόζεται δεν είναι απαραίτητο για την ηλεκτρόλυση του νερού. Υψηλό δυναμικό εφαρμόζεται για να γίνει αποτελεσματικά η επικάλυψη σε εσοχές, περιοχές δηλαδή του ηλεκτροδίου που δεν είναι εύκολο να καλυφθούν. Η δυνατότητα ομοιομορφίας και διείσδυσης του φιλμ μέσα σε εσοχές, καλείται «throwing power». Ακόμη σύμφωνα με μελέτη για την επίδραση των παραμέτρων κατά την ηλεκτροεναπόθεση εποξειδικών συστημάτων στην αποτελεσματικότητά τους ως προς την αντιδιαβρωτική προστασία, (40), η διηλεκτρική σταθερά ϵ_r των εποξειδικών επιστρώσεων αλλά και η χωρητικότητά C_c τους εμφανίζουν μικρότερες τιμές όταν η ηλεκτροεναπόθεση γίνεται σε υψηλά δυναμικά. Αυτή η συμπεριφορά εξηγείται από το γεγονός ότι το πάχος του φιλμ καθώς και η αποτελεσματική επικάλυψη εσοχών καθορίζουν την αντίσταση στη διάβρωση και εξαρτώνται άμεσα από το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Επίσης οι μεταβολές της αντίστασης των πόρων, της χωρητικότητας και της διηλεκτρικής σταθεράς στο χρόνο, δεν είναι μεγάλες, για επιστρώσεις που έχουν γίνει σε υψηλά δυναμικά, γεγονός που δείχνει τις καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητές τους.

Βάσει της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης φαίνεται ότι αν γίνει εφαρμογή πολύ υψηλού δυναμικού, τότε τόσο η διηλεκτρική σταθερά όσο και η χωρητικότητα των επιστρώσεων, δε θα εμφανίσουν ιδιαίτερα έντονες αλλαγές σε σχέση με την εφαρμογή απλά υψηλού δυναμικού. Η αύξηση του δυναμικού πάνω από 200V δεν επιφέρει καμία ουσιαστική διαφορά στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά της επίστρωσης (40). Είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι η εφαρμογή πολύ υψηλού δυναμικού μπορεί να προκαλέσει θραύση του φιλμ (film rupture) (53).

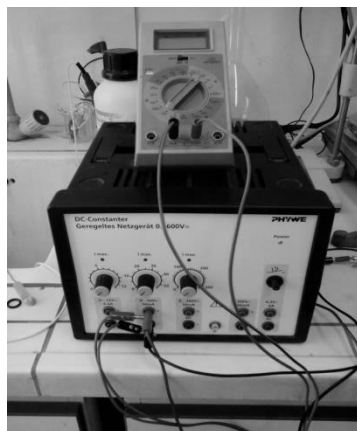
Όσον αφορά την θερμοκρασία κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης, θεωρείται ότι τα εποξειδικά συστήματα που εναποτίθενται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (27 °C) δίνουν επιστρώσεις που εμφανίζουν μεγαλύτερη αντίσταση στους πόρους R_p και μικρότερες τιμές στην διηλεκτρική σταθερά ϵ_r και στη χωρητικότητά τους C_c . Επίσης από αποτελέσματα μελέτης επιστρώσεων εποξειδικών συστημάτων με φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (40), είναι κατανοητό ότι η τιμή της αντίστασης στους πόρους R_p , της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_r και της χωρητικότητας C_c της επίστρωσης δεν εμφανίζουν μεγάλες αλλαγές σε σχέση με το χρόνο. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των επιστρώσεων. Η αύξηση της θερμοκρασίας παραπάνω από 27°C-28 °C δεν επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες

του φιλμ, αντίθετα όμως μπορεί να επηρεάσει τη σταθερότητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Ένας πιθανός λόγος που μπορεί να οφείλεται η βελτιωμένη επίστρωση σε υψηλές θερμοκρασίες, είναι, ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες το υδρογόνο που παράγεται στην κάθοδο μπορεί και απομακρύνεται πολύ ευκολότερα με αποτέλεσμα να μην προκαλεί τη δημιουργία πορώδους φιλμ. Επίσης το προς εναπόθεση υλικό σε χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει χαμηλή κινητικότητα προκαλώντας μείωση της συγκέντρωσης κοντά στην κάθοδο με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη παραγωγή αερίου υδρογόνου (59). Το συμπολυμερές που παράχθηκε στην παρούσα διπλωματική περιέχει σε μεγάλο βαθμό NIPAAm που είναι αδιάλυτο στο νερό σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 32°C (60). Έτσι, θεωρήθηκε σκόπιμο να γίνει ελαφρά ή και μηδενική θέρμανση του δείγματος και να γίνει ηλεκτρόλυση σε θερμοκρασία έως 29°C.

Επειδή στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα η προς εναπόθεση ρητίνη είναι διεσπαρμένη σε σωματίδια, συνήθως δεν είναι καθοριστικός παράγοντας για την ποιότητα της ηλεκτροεναπόθεσης, το μοριακό βάρος. Παρόλα αυτά ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται η εναπόθεση επηρεάζεται από το ισοδύναμο βάρος του υλικού. Όσο μεγαλύτερο το ισοδύναμο βάρος, τόσο πιο μεγάλη η ποσότητα του υλικού που κατακρημνίζεται και επικάθεται στην επιφάνεια. Επίσης το βάρος της ρητίνης πρέπει να είναι σχετικά μεγάλο ώστε να μπορεί να επικάθεται στην επιφάνεια και να μην παρεμποδίζεται από το υδρογόνο που παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού. Όμως είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι χρειάζεται ένα σχετικά χαμηλό μοριακό βάρος έτσι ώστε το διάλυμα να παραμένει διεσπαρμένο σωστά. (24) Το συμπολυμερές που κατασκευάσαμε συμμορφώνεται με αυτόν το κανόνα αφού το μοριακό του βάρος κατά αριθμό υπολογίστηκε στα $\overline{M}_n = 2378$ και το ισοδύναμο βάρος είναι 1033.

9.2.2 Πειραματικός εξοπλισμός και διάταξη για την εναπόθεση

Για την ηλεκτροεναπόθεση χρησιμοποιήθηκε ως κυψελίδα ένα ποτήρι ζέσεως στα 50 ml, ένα τροφοδοτικό, ένα pHμετρο και ένα βολτόμετρο. Επίσης χρησιμοποιήθηκε αδρανές αέριο για την ανάδευση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Το τροφοδοτικό και το βολτόμετρο που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 9-5: Διάταξη για εφαρμογή δυναμικού κατά την ηλεκτρολυτική εναπόθεση.

Ως άνοδος χρησιμοποιήθηκε πλατίνα σε πλεγματική ρομβική μορφή.

Η θέση της ανόδου ήταν τέτοια, που η επιφάνεια που εμβαπτίζόταν στο διάλυμα ήταν περίπου 1cm ύψος*2,5 cm πλάτος. Η μικρή αυτή επιφάνεια απαιτήθηκε λόγω χαμηλού ανωτάτου ορίου του τροφοδοτικού ως προς την πυκνότητα ρεύματος. Έτσι για να γίνει δυνατή η ρύθμιση του δυναμικού σε σχετικά υψηλές τιμές ήταν απαραίτητο η επιφάνεια να παραμείνει μικρή. Η αναλογία των επιφανειών ανόδου- καθόδου ήταν περίπου 1:4.

9.2.3 Πειραματική διαδικασία

9.2.3.1 1^η προσπάθεια ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης

Παρακάτω παρουσιάζονται οι συνθήκες εναπόθεσης της πρώτης προσπάθειας:

Πίνακας 9-1: Παράμετροι ηλεκτροεναπόθεσης, 3^η προσπάθεια.

δείγμα	1 ^ο	2 ^ο	3 ^ο	4 ^ο	5 ^ο	6 ^ο
pH	7,4	7,4	6,8	6,8	6,8	6,8
θερμοκρασία C (δωματίου)	28-30	28-30	28-30	28-30	28-30	28-30
δυναμικό (V)	80	88	65	65	65	0
χρόνος (min) (περίπου 3')	3	4	4	4	4	3
ξέπλυμα	ναι	ναι	όχι	Ναι, με εμβάπτιση σε απεσταγμένο νερό	Ναι, με εμβάπτιση σε απεσταγμένο νερό	όχι

Η ρητίνη η οποία χρησιμοποιήθηκε για την πρώτη ηλεκτρολυτική εναπόθεση ήταν αυτή που τροποποιήθηκε με διαιθανολαμίνη σε υδατικό διάλυμα.

Η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε ήταν σε όλες τις περιπτώσεις 28-30°C. Δηλαδή το ηλεκτρολυτικό διάλυμα θερμάνθηκε ελαφρά. Ο λόγος που η θερμοκρασία δεν παρέμεινε σταθερά στους 28 °C, είναι ότι λόγω της ηλεκτρόλυσης η θερμοκρασία του υδατικού ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι δυνατό να παρουσιάσει μικρή αύξηση. Ο χρόνος εναπόθεσης επιλέχθηκε να είναι μεταξύ τριών και τεσσάρων λεπτών, σύμφωνα με το μοντέλο που αναλύθηκε παραπάνω. Στο πρώτο δείγμα έγινε ξέπλυμα με υδροβολέα, με αποτέλεσμα να απομακρυνθεί η ρητίνη που είχε επικαθήσει. Στο δεύτερο δείγμα αυξήθηκε η τάση και

ακολούθησε ξέπλυμα του δείγματος με υδροβολέα και τα αποτελέσματα ήταν τα ίδια. Στο τρίτο δείγμα μειώθηκε το pH με σκοπό να γίνει περαιτέρω φόρτιση των αμινομάδων και δεν έγινε ξέπλυμα μετά το τέλος της εναπόθεσης. Στο τέταρτο δείγμα δεν άλλαξε κάτι στις συνθήκες εναπόθεσης, αλλά ακολούθησε εμβάπτιση σε απεσταγμένο νερό. Η εμβάπτιση προτιμήθηκε σε σχέση με τον υδροβολέα αφού το νερό από τον υδροβολέα πέφτει με πίεση και συντελεί στην απομάκρυνση της ρητίνης. Στο τελευταίο δείγμα δεν έγινε εφαρμογή ρεύματος, ούτως ώστε να διαπιστωθεί η δυνατότητα εναπόθεσης και χωρίς ρεύμα. Σε επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παραπάνω προσπάθεια ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης.

9.2.3.2 2^η προσπάθεια ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης:

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι παράμετροι εναπόθεσης της 2^{ης} προσπάθειας:

Πίνακας 9-2: Παράμετροι ηλεκτροεναπόθεσης της 2^{ης} προσπάθειας.

	1 ^ο	4 ^ο	5 ^ο	6 ^ο	10 ^ο
pH	7,85	7,85	5,8	5,8	5,8
θερμοκρασία °C (δωματίου)	26-28	26-28	26-28	26-28	26-28
δυναμικό (V) (περίπου 40 V)	30	40	13	30 V πρώτα εμβάπτιση για 2 λεπτά και μετά εναπόθεση για 2'	30V
χρόνος (min) (περίπου 3')	2	2	2'	2'	3'

Η ρητίνη η οποία χρησιμοποιήθηκε για δεύτερη προσπάθεια ηλεκτροχημικής εναπόθεσης, ήταν αυτή που τροποποιήθηκε με διαιθανολαμίνη στον οργανικό διαλύτη THF. Όπως φαίνεται από τον πίνακα των πειραματικών μετρήσεων, το pH αρχικά επιλέχθηκε να είναι βασικό, 7,85, ενώ στη συνέχεια μειώθηκε στα 5,8 για να αυξηθεί η φόρτιση των αμινομάδων και κατ'επέκταση να βελτιωθεί η αγωγιμότητα της ρητίνης. Στη δεύτερη περίπτωση το διάλυμα δε θερμάνθηκε και έτσι η θερμοκρασία ήταν 26-28°C και το δυναμικό ρυθμίστηκε όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα. Στη τελευταία σειρά του πίνακα παρουσιάζεται επίσης και ο χρόνος που διήρκεσε η ηλεκτροεναπόθεση. Η δεύτερη προσπάθεια δεν απέδωσε αφού το πολυμερικό υλικό δεν κατάφερε να επικαθήσει στην επιφάνεια του μετάλλου.

9.2.3.3 Ηλεκτροεναπόθεση με έτοιμη ρητίνη του εμπορίου

Πίνακας 9-3: Παράμετροι ηλεκτροεναπόθεσης με έτοιμη ρητίνη του εμπορίου.

	7°	8°	9°	3°	2°
pH	4,64	4,64	4,64	4,64	4,64
θερμοκρασία °C (δωματίου)	26-28	26-28	26-28	26-28	26-28
δυναμικό (V) (περίπου 40 V)	40	40	40	40	40
χρόνος (min) (περίπου 3')	1' χωρίς εφαρμογή ρεύματος και 1' με εφαρμογή ρεύματος	2' χωρίς εφαρμογή ρεύματος και 2' με εφαρμογή ρεύματος	1' χωρίς εφαρμογή ρεύματος και 1' με εφαρμογή ρεύματος	1' χωρίς εφαρμογή ρεύματος και 1' με εφαρμογή ρεύματος	1' χωρίς εφαρμογή ρεύματος και 1' με εφαρμογή ρεύματος

Στον παραπάνω πίνακα, τα δείγματα παρουσιάζονται με χρονική σειρά από αριστερά προς τα δεξιά. Δηλαδή οι αριθμοί τους δεν αντιπροσωπεύουν και την σειρά με την οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά την ηλεκτροεναπόθεση. Έτσι το 2° δείγμα ήταν το τελευταίο δείγμα που χρησιμοποιήθηκε κατά την εναπόθεση με την εμπορική εποξειδική ρητίνη. Στο δείγμα αυτό λόγω του ότι είναι πολύ πιθανό το κελίο να είχε χαμηλή συγκέντρωση εποξειδικής ρητίνης μετά από 4 ηλεκτροεναποθέσεις, χρησιμοποιήθηκε καινούργιο διάλυμα.

Η θερμοκρασία ήταν 26-28°C και το PH 4,64.

9.2.4 Παρατηρήσεις

- Και στις δύο προσπάθειες ηλεκτροεναπόθεσης, μέρος του ηλεκτρολυτικού διαλύματος μετατράπηκε σε «λευκό νεφέλωμα». Και στις δύο προσπάθειες ηλεκτροεναπόθεσης, μέρος του ηλεκτρολυτικού διαλύματος μετατράπηκε σε «λευκό νεφέλωμα». Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι κολλοειδείς ηλεκτρολύτες σε υδατικό σύστημα μικρής συγκέντρωσης και σε χαμηλότερη από μία ορισμένη θερμοκρασία δίστανται κανονικά στα απλά ιόντα τους (5). Πάνω από κάποιες θερμοκρασίες τα ιόντα αυτά μπορούν να συσσωματωθούν σε σωματίδια κολλοειδών διαστάσεων. Τα κολλοειδή όμως είναι συστήματα ασταθή και ο βαθμός συσσωμάτωσης μεγαλώνει όσο το μοριακό βάρος του συμπολυμερούς και ο λόγος του αδιάλυτου προς το διαλυτό μέρος αυξάνονται (61). Δηλαδή τα σωματίδια που είναι διεσπαρμένα στο νερό συσσωματώνονται και τείνουν να διαχωριστούν από το υπόλοιπο διάλυμα και να καθιζάνουν. Έτσι στην παρούσα

περίπτωση, το κolloειδές ξεκίνησε να κροκιδώνεται με αποτέλεσμα να γίνει διαχωρισμός των δύο φάσεων, συμπολυμερούς- υδατικού διαλύματος. Τα ογκώδη πλέον συσσωματώματα λόγω δυσκινησίας μειώνουν κατά πολύ την αγωγιμότητα του συνόλου του ηλεκτρολύτη. Δηλαδή «αδυνατίζει» πρακτικά το κελίο ως προς τη συγκέντρωση του προς εναπόθεση υλικού. Επειδή οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του διαλύματος ήταν οριακές σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (10%), η μείωση συγκέντρωσης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα μπορεί να αποβεί καταστρεπτική για την επίτευξη ηλεκτροεναπόθεσης του υλικού.

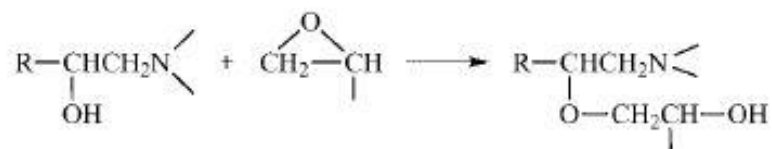
- Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροεναπόθεσης/ ηλεκτροφόρησης, δημιουργήθηκε αφρός στην επιφάνεια του διαλύματος. Ο σχηματισμός αφρού μπορεί να αποδοθεί και πάλι στην ενεργοποίηση της διαδικασίας της συσσωμάτωσης των σωματιδίων κolloειδών διαστάσεων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα.
- Το τροφοδοτικό μηχάνημα που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν ικανό να παρέχει υψηλές τάσεις με ταυτόχρονα μεγάλη πυκνότητα ρεύματος. Έτσι όταν η πυκνότητα ρεύματος ήταν αυξημένη, υποχρεωτικά, για να μην καταστραφεί το μηχάνημα, έπρεπε να γίνει μείωση της τάσης. Παρατηρείται από τους δύο πίνακες των παραμέτρων των ηλεκτρολυτικών εναποθέσεων ότι στην πρώτη περίπτωση η τάση ήταν αρκετά πιο αυξημένη συγκριτικά με τη δεύτερη περίπτωση. Αυτό σημαίνει ότι η πυκνότητα ρεύματος ήταν χαμηλότερη στην πρώτη περίπτωση. Η χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος εξηγείται βάσει του μοντέλου ηλεκτρόλυσης που αναπτύχθηκε. Η πυκνότητα ρεύματος για ελάχιστα δευτερόλεπτα είναι μεγάλη αλλά πέφτει απότομα μετά την επικάλυψη της ρητίνης αφού η ρητίνη είναι μονωτικό υλικό. Στη δεύτερη περίπτωση όπου δεν επικάλυψε κάτι στην επιφάνεια του μετάλλου, η πυκνότητα ρεύματος ήταν πολύ μεγαλύτερη αφού συνεχιζόταν σε όλη τη διάρκεια του πειράματος η έντονη ηλεκτρόλυση του νερού. Ακριβώς για αυτό το λόγο στη δεύτερη περίπτωση τα δυναμικά ήταν μικρότερα αφού δεν υπήρξε καμία επικάλυψη ρητίνης στα πρώτα δευτερόλεπτα έτσι ώστε να μονώσει την επιφάνεια και να περιορίσει την πυκνότητα ρεύματος.

9.3 Σκλήρυνση

Για να αποκτήσουν οι επιστρώσεις σκληρότητα και την απαιτούμενη ανθεκτικότητα στα διαφορετικά περιβάλλοντα, θα πρέπει να υποστούν τη διαδικασία της σκλήρυνσης. Δηλαδή θα πρέπει να γίνει διασταύρωση των ρητινών που έχουν επικαθήσει στην επιφάνεια και να δημιουργηθεί πλέγμα.

Η σκλήρυνση έγινε για όλα τα δείγματα στους 180°C. Το χρονικό διάστημα παραμονής στο φούρνο ήταν 20'.

Ένας πιθανός μηχανισμός που ακολουθήθηκε κατά τη σκλήρυνση, εμφανίζεται παρακάτω (62) (63):

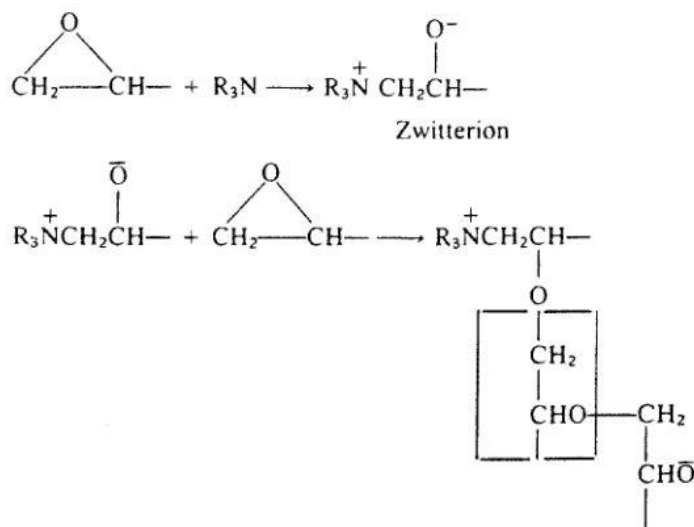


Εικόνα 9-6: Πιθανός μηχανισμός αντίδρασης σκλήρυνσης

Σε αυτήν την περίπτωση το υδροξύλιο αντιδρά με την ομάδα του εποξειδίου και η τριτοταγής αμινομάδα δρα σαν καταλύτης της αντίδρασης.

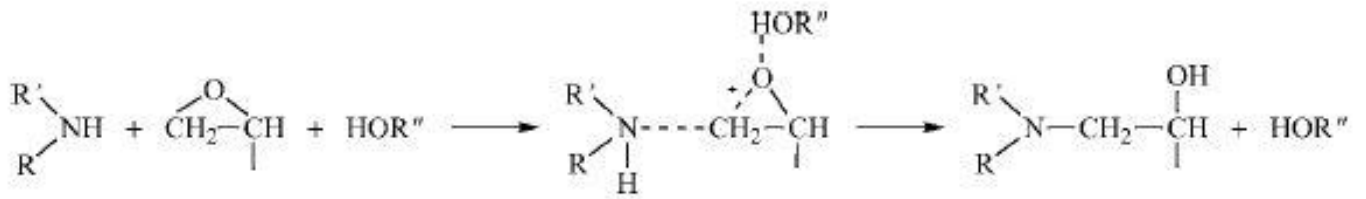
Όπου N στην παραπάνω αντίδραση είναι η τριτοταγής αμίνη που έχει προκύψει από την αντίδραση τροποποίησης του συμπολυμερούς, -OH είναι το υδροξύλιο που έχει προκύψει από το άνοιγμα του δακτυλίου κατά την αντίδραση τροποποίησης και R είναι το υπόλοιπο της τροποποιημένης ένωσης. Ο εποξειδικός δακτύλιος αποτελεί ομάδα του τροποποιημένου συμπολυμερούς.

Ένας ακόμη πιθανός μηχανισμός φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 9-7: Πιθανός μηχανισμός αντίδρασης σκλήρυνσης

Σε αυτήν περίπτωση δε συμμετέχει και πάλι η αμινομάδα στην αντίδραση. Όπου N στην παραπάνω αντίδραση είναι η τριτοταγής αμίνη που έχει προκύψει από την αντίδραση τροποποίησης του συμπολυμερούς. Ο εποξειδικός δακτύλιος αποτελεί ομάδα του τροποποιημένου συμπολυμερούς.



Εικόνα 9-8: Πιθανός μηχανισμός αντίδρασης σκλήρυνσης.

Στην παραπάνω αντίδραση, όπου R',R είναι το τροποποιημένο συμπολυμερές και N-H είναι η αμινομάδα του μονομερούς NIPAAm ή μέρος της διαιθανολαμίνης. Ο εποξειδικός δακτύλιος αποτελεί ομάδα τροποποιημένου συμπολυμερούς. Η ένωση HOR'' τρίτο μόριο τροποποιημένου συμπολυμερούς ή ομάδα διαιθανολαμίνης (62). Η ύπαρξη υδροξυλομάδας επιταχύνει την αντίδραση σκλήρυνσης

Κεφάλαιο 10 ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ

10.1 Οπτική παρατήρηση και ανάλυση των αποτελεσμάτων

Παρακάτω παρουσιάζονται και αναλύονται τα πιο αντιπροσωπευτικά δείγματα των προσπαθειών ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης της ρητίνης PNIPAAm-co- PGMA.

10.1.1 1η προσπάθεια ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται οι επιστρώσεις της 1^{ης} προσπάθειας ηλεκτροχημικής εναπόθεσης.



Εικόνα 10-1: Οπτική εικόνα 1ου δείγματος- 1η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης



Εικόνα 10-2: Οπτική εικόνα 2ου δείγματος - 1η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης



Εικόνα 10-3: Οπτική εικόνα 3ου δείγματος- 1η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης



Εικόνα 10-4: Οπτική εικόνα 4^{ου} δείγματος – 1^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης



Εικόνα 10-5: Οπτική εικόνα 5^{ου} δείγματος – 1^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης



Εικόνα 10-6: Οπτική εικόνα 6ου δείγματος – 1η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης

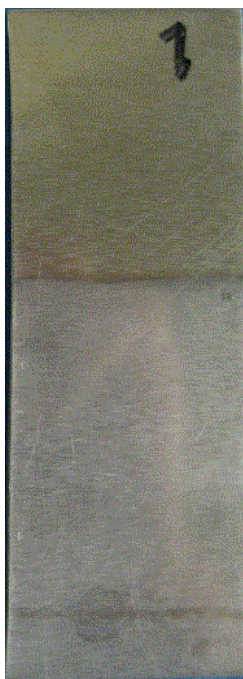
Από τις δύο πρώτες εικόνες φαίνεται ότι δεν έχει πραγματοποιηθεί καμία εναπόθεση. Αυτό συνέβη γιατί αμέσως μετά την εναπόθεση η επίστρωση ξεπλύθηκε με υδροβολέα. Το ξέπλυμα έγινε για να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες από την επίστρωση. Όμως φαίνεται ότι τελικά οι δεσμοί που είχαν δημιουργηθεί μεταξύ μετάλλου και ρητίνης, δεν ήταν τόσο ισχυροί ούτως ώστε να διατηρηθεί η ρητίνη στην επιφάνεια του μετάλλου και μετά το ξέπλυμα.

Η επίστρωση 3 όπως φαίνεται οπτικά, δεν είναι ομοιόμορφη και έχει τη μορφή αφρού. Αυτό οφείλεται στο ότι στο διάλυμα είχε δημιουργηθεί αφρός και απομακρύνοντας το δείγμα ο αφρός παρέμεινε πάνω στην επιφάνεια. Η επιφάνεια δε ξεπλύθηκε, με αποτέλεσμα να μην απομακρυνθεί ο αφρός.

Στο δείγμα 4, η επιφάνεια ξεπλύθηκε κατά το ήμισυ με εμβάπτιση σε αποσταγμένο νερό, ενώ στο 5^ο δείγμα ξεπλύθηκε ολόκληρη η επιφάνεια. Σε αυτές τις περιπτώσεις που η επιφάνεια ξεπλύθηκε με εμβάπτιση και όχι με υδροβολέα, φαίνεται να έχει μείνει επίστρωση ρητίνης. Η επίστρωση αυτή όμως δεν είναι ομοιόμορφη σε όλη την επιφάνεια.

10.1.2 2η προσπάθεια ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης

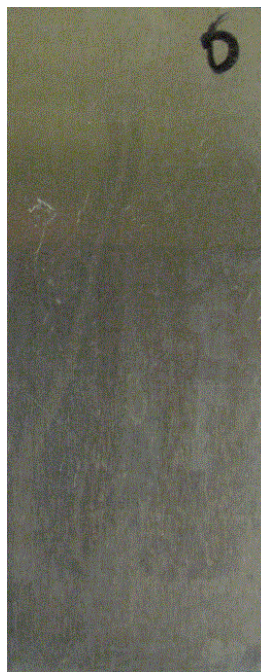
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της 2^{ης} προσπάθειας ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης.



Εικόνα 10-7:Οπτική
εικόνα 1^{ου} δείγματος – 2^η
προσπάθεια
ηλεκτροεναπόθεσης



Εικόνα 10-8: Οπτική εικόνα
5ου δείγματος – 2^η
προσπάθεια
ηλεκτροεναπόθεσης



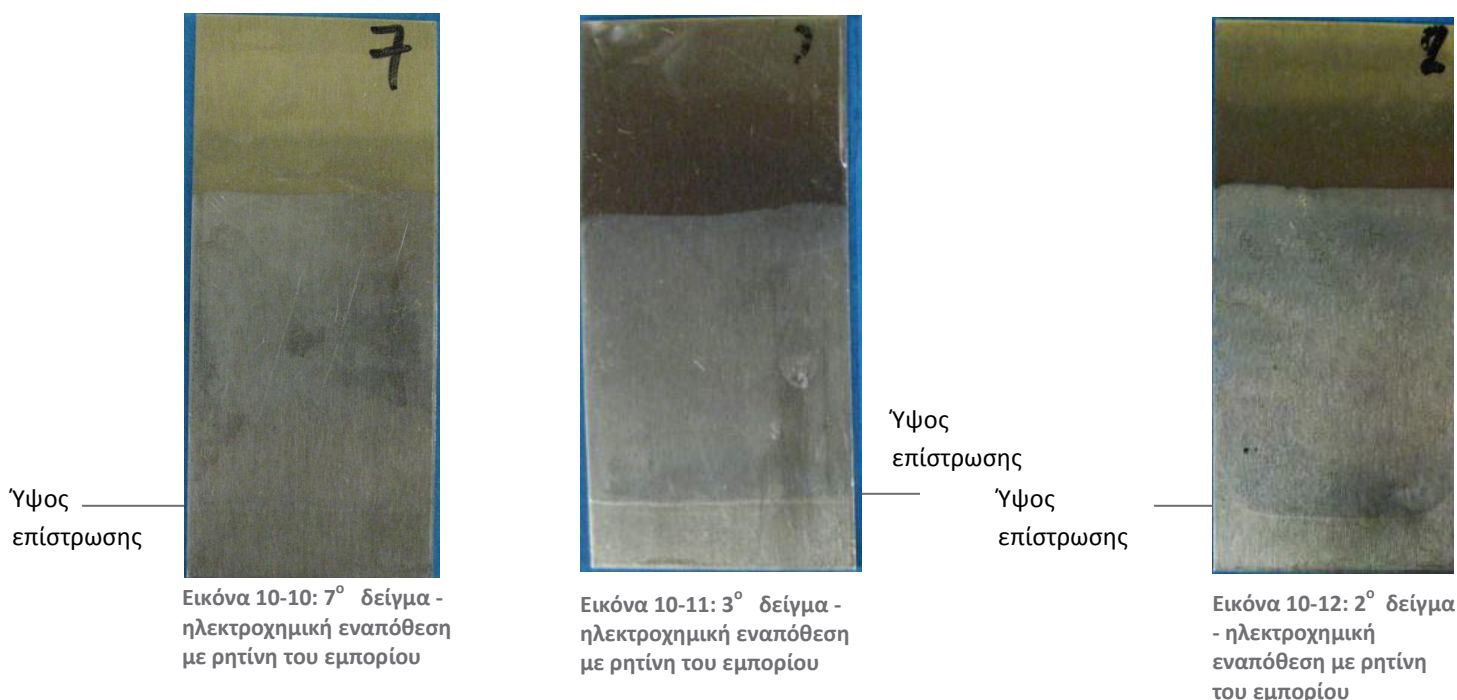
Εικόνα 10-9:Οπτική
εικόνα 6^{ου} δείγματος –
2^η προσπάθεια
ηλεκτροεναπόθεσης

Η δεύτερη προσπάθεια ήταν αποτυχημένη αφού δεν έγινε εναπόθεση. Γι'αυτό το λόγο δεν παρουσιάζονται οπτικά όλες οι προσπάθειες της ηλεκτροεναπόθεσης που έγιναν.

Η μόνη αλλαγή μεταξύ των δύο προσπαθειών εντοπίζεται στην τροποποίηση της ρητίνης. Αυτό εξηγείται γιατί το ηλεκτρολυτικό διάλυμα παρασκευάστηκε με τον ίδιο ακριβώς τρόπο εκτός από τη χρησιμοποίηση διαφορετικής ρητίνης. Στη δεύτερη περίπτωση όπως αναφέρθηκε και παραπάνω χρησιμοποιήθηκε η ρητίνη που τροποποιήθηκε σε διαλύτη THF και όχι σε νερό. Έτσι το συμπέρασμα που μπορεί να προκύψει είναι ότι η απόδοση της αντίδρασης κατά τη δεύτερη τροποποίηση, δεν ήταν ικανοποιητική έτσι ώστε να προκύψουν επαρκείς αμινομάδες για την εναπόθεσή των ρητινών.

10.1.3 Ηλεκτροχημική εναπόθεση με εμπορικό προϊόν

Παρακάτω παρουσιάζονται οπτικά τα αποτελέσματα ηλεκτροεναπόθεσης με εμπορικό προϊόν.



Όλες οι εναποθέσεις ήταν ομοιόμορφες και δεν υπήρχαν οπτικές διαφορές. Γι'αυτό το λόγο παραπάνω παρουσιάζονται τρία από τα πέντε δείγματα στα οποία έγινε ηλεκτροεναπόθεση με τη ρητίνη του εμπορίου.

Η διεξαγωγή συμπερασμάτων για τις παραπάνω επιστρώσεις μόνο από την οπτική παρατήρηση είναι ελλιπής. Για το λόγο αυτό ακολούθησε μελέτη των επιφανειών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και EDX.

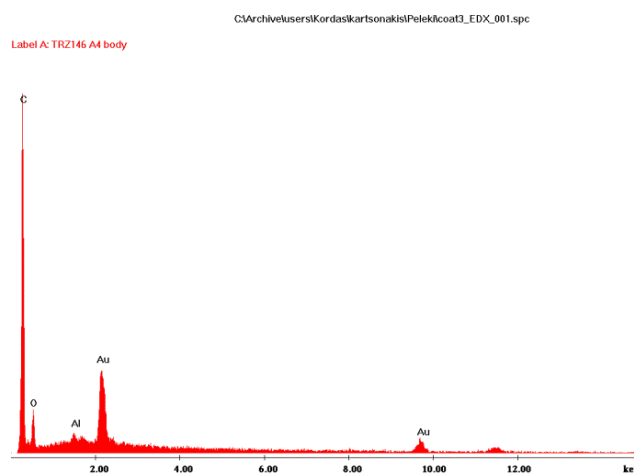
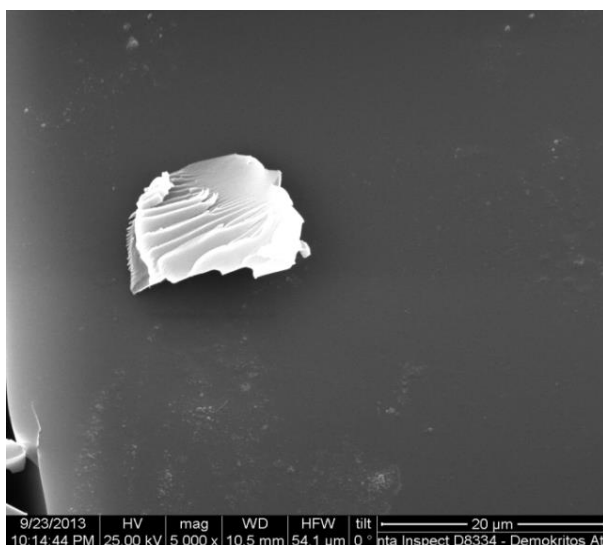
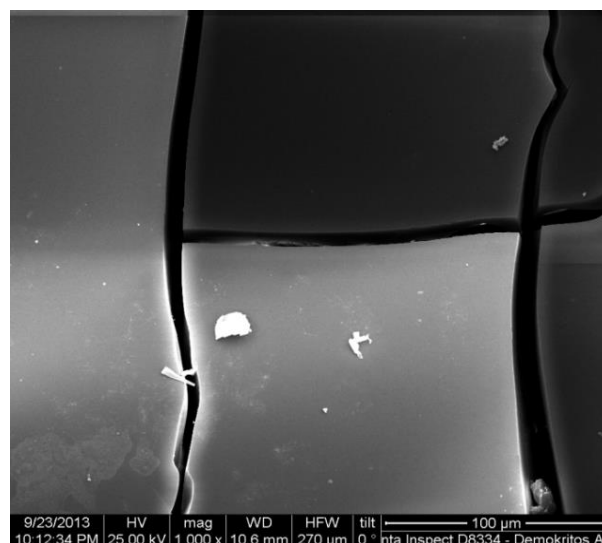
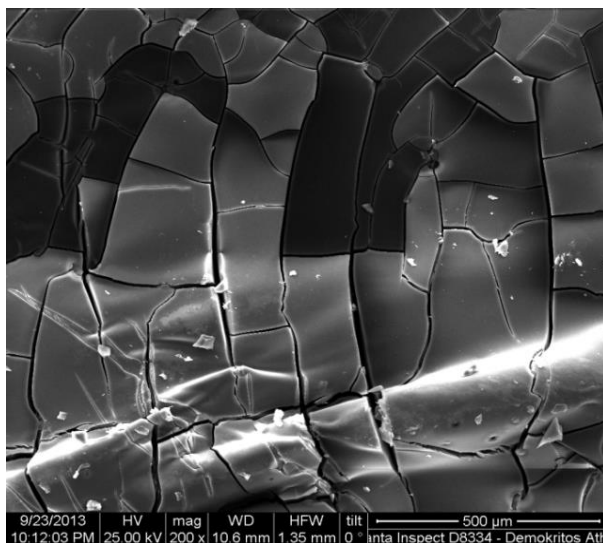
10.2 Μελέτη των επιστρώσεων με SEM-EDX

Παρακάτω φαίνονται οι αναλύσεις SEM για τις πιο αντιπροσωπευτικές επιστρώσεις, που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τη διεξαγωγή συμπερασμάτων.

Συγκεκριμένα, για την 1^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης παρουσιάζονται τα δείγματα 3,4,5 και 6. Παραλείπονται το πρώτο και το δεύτερο δείγμα διότι δεν διατηρήθηκε η επίστρωση τους, λόγω ξεπλύματός τους με υδροβολέα. Στη 2^η προσπάθεια, κατά την οποία δε διαπιστώθηκε επιτυχημένη επικάλυψη επιφάνειας παρουσιάζονται ενδεικτικά τα δείγματα 5 και 6.

Η ομοιομορφία των επιστρώσεων που λήφθηκαν με χρήση της ρητίνης του εμπορίου, διαπιστώθηκε και οπτικά αλλά και με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Επειδή τα αποτελέσματα είναι σχεδόν πανομοιότυπα, στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται τα δείγματα 2 και 8.

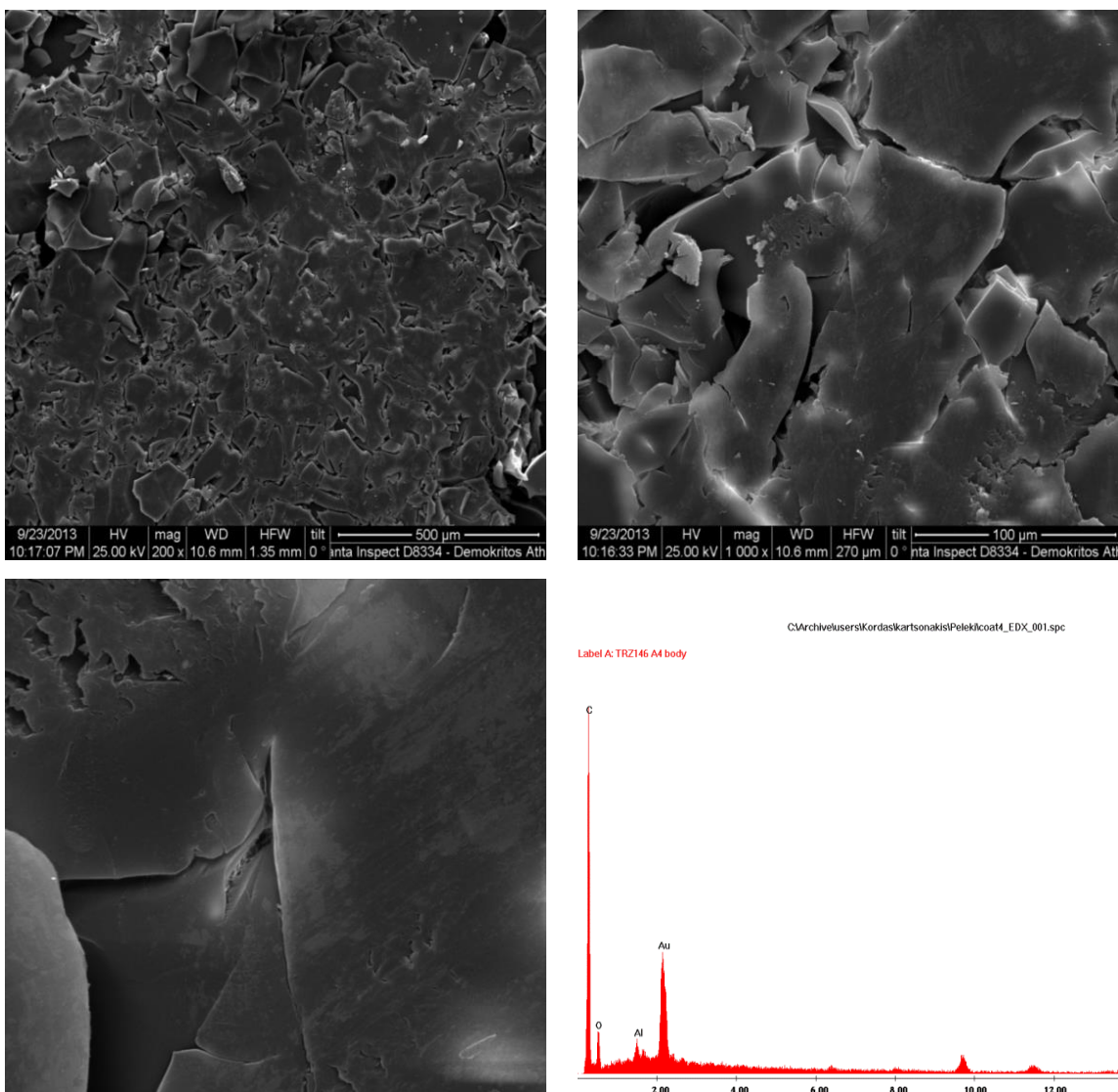
10.2.1.1 3^ο δείγμα- 1^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης



Εικόνα 10-13:3ο δείγμα- 1η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης (Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *200, μεγένθυση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *2000)

Η επίστρωση του παρόντος δείγματος παρουσιάζει ρωγμές, εσοχές είναι ανομοιόμορφη και δεν έχει συνοχή. Όμως παρ' όλα αυτά η ανάλυση edx παρουσιάζει σχετικά καλά αποτελέσματα επικάλυψης της επιφάνειας του αλουμινίου. Το άσπρο στοιχείο που φαίνεται στις εικόνες sem είναι κομμάτι ρητίνης που έχει προκύψει κατά την προετοιμασία του δείγματος για τη μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

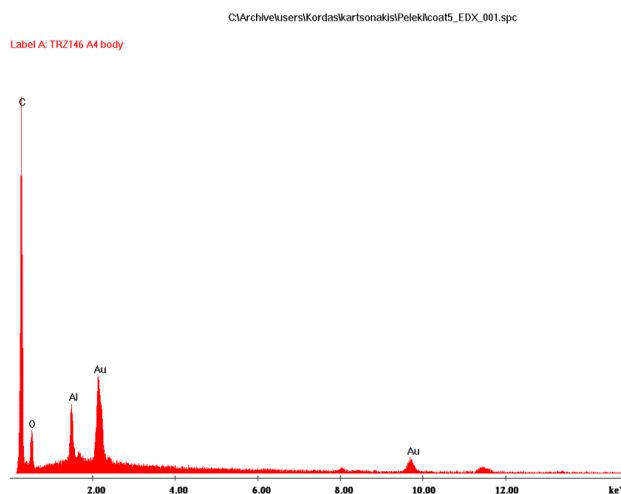
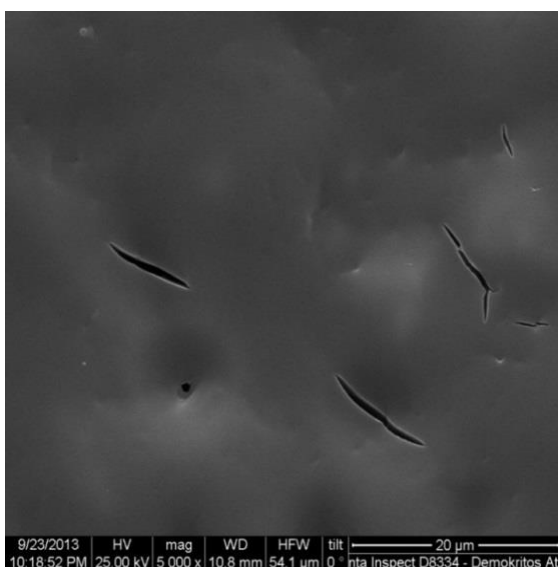
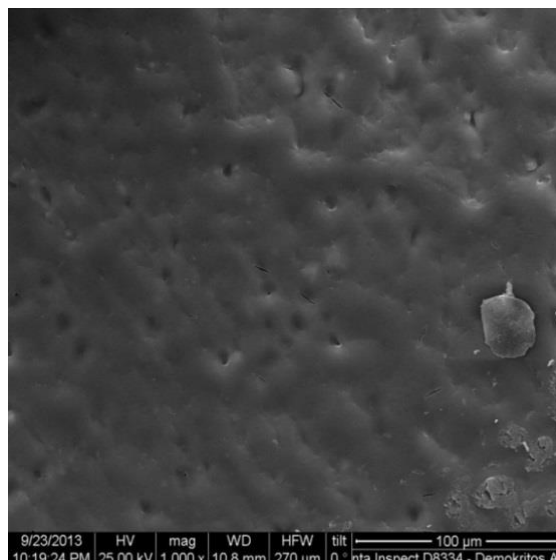
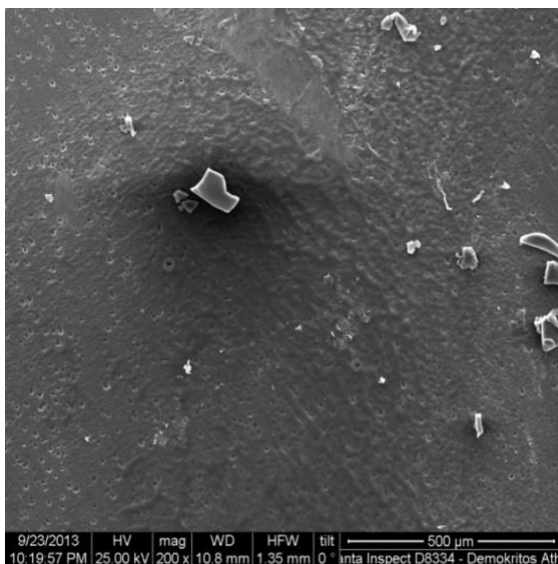
10.2.1.2 4^ο δείγμα- 1^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης



Εικόνα 10-14: 4ο δείγμα- 1η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης (Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *200, μεγέθυνση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγέθυνση *2000)

Η μελέτη της επίστρωσης με sem και ανάλυση edx δείχνει ότι η ρητίνη επικάθησε στο υλικό, όπως παρατηρήθηκε και οπτικά, αλλά όχι με ομοιόμορφο τρόπο. Υπάρχουν εσοχές και κρατήρες, παρ'όλα αυτά όμως από την ανάλυση edx, φαίνεται ότι η ρητίνη έχει επικαλύψει σε μεγάλο βαθμό την επιφάνεια του υλικού αφού η κορυφή του άνθρακα είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή του αλουμινίου.

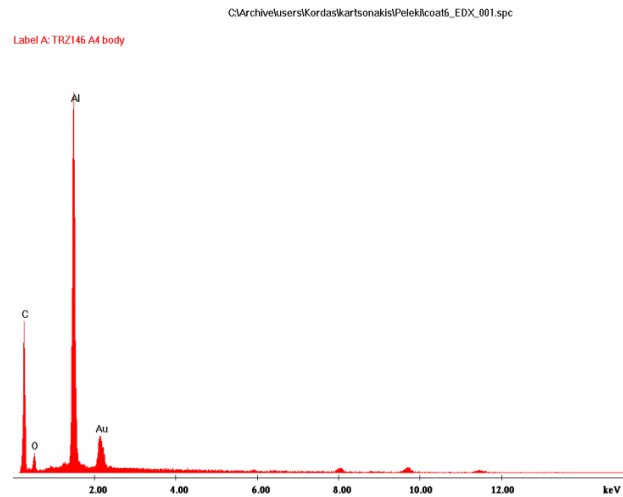
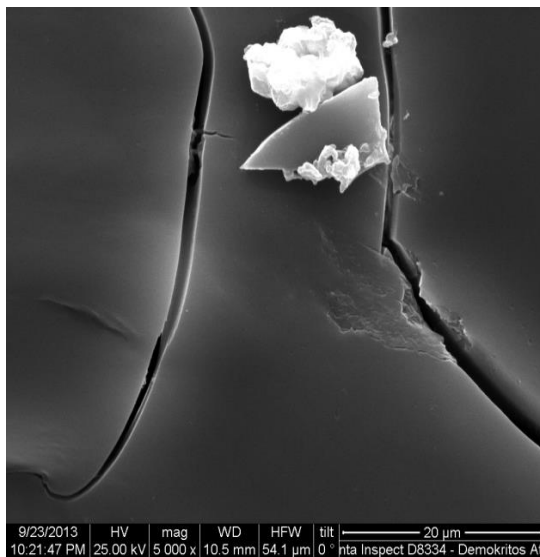
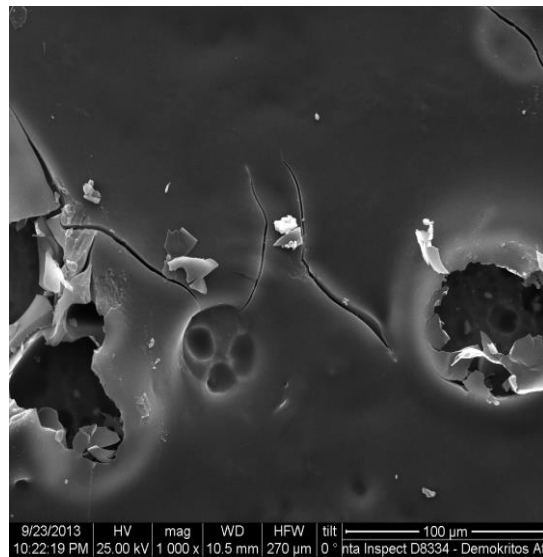
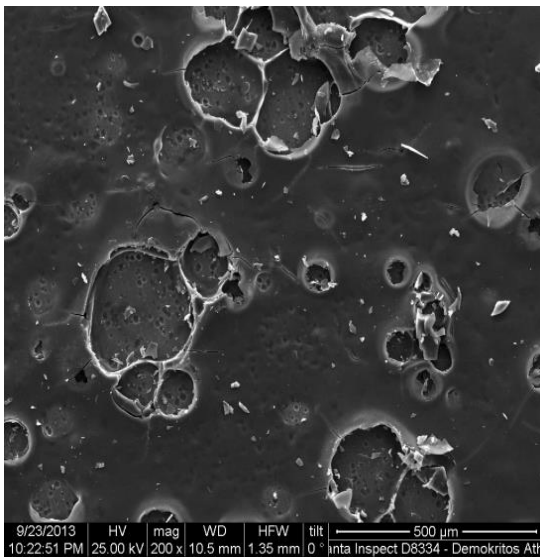
10.2.1.3 5^ο δείγμα- 1^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης



Εικόνες 10-15:5^ο δείγμα- 1^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης (Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *200, μεγέθυνση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *2000)

Η επιφάνεια παρουσιάζει βελτιώσεις ως προς την ομοιομορφία της σε σχέση με τα δείγματα 3,4. Η διαφορά εντοπίζεται στο ότι το δείγμα 5 αμέσως μετά την ηλεκτρόλυση εμβαπτίστηκε σε απιονισμένο νερό. Έτσι απ'ότι φαίνεται απομακρύνθηκε ο αφρός που υπήρχε στην επιφάνεια και παρέμεινε το στρώμα της ρητίνης.

10.2.1.4 6^ο δείγμα- 1^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης



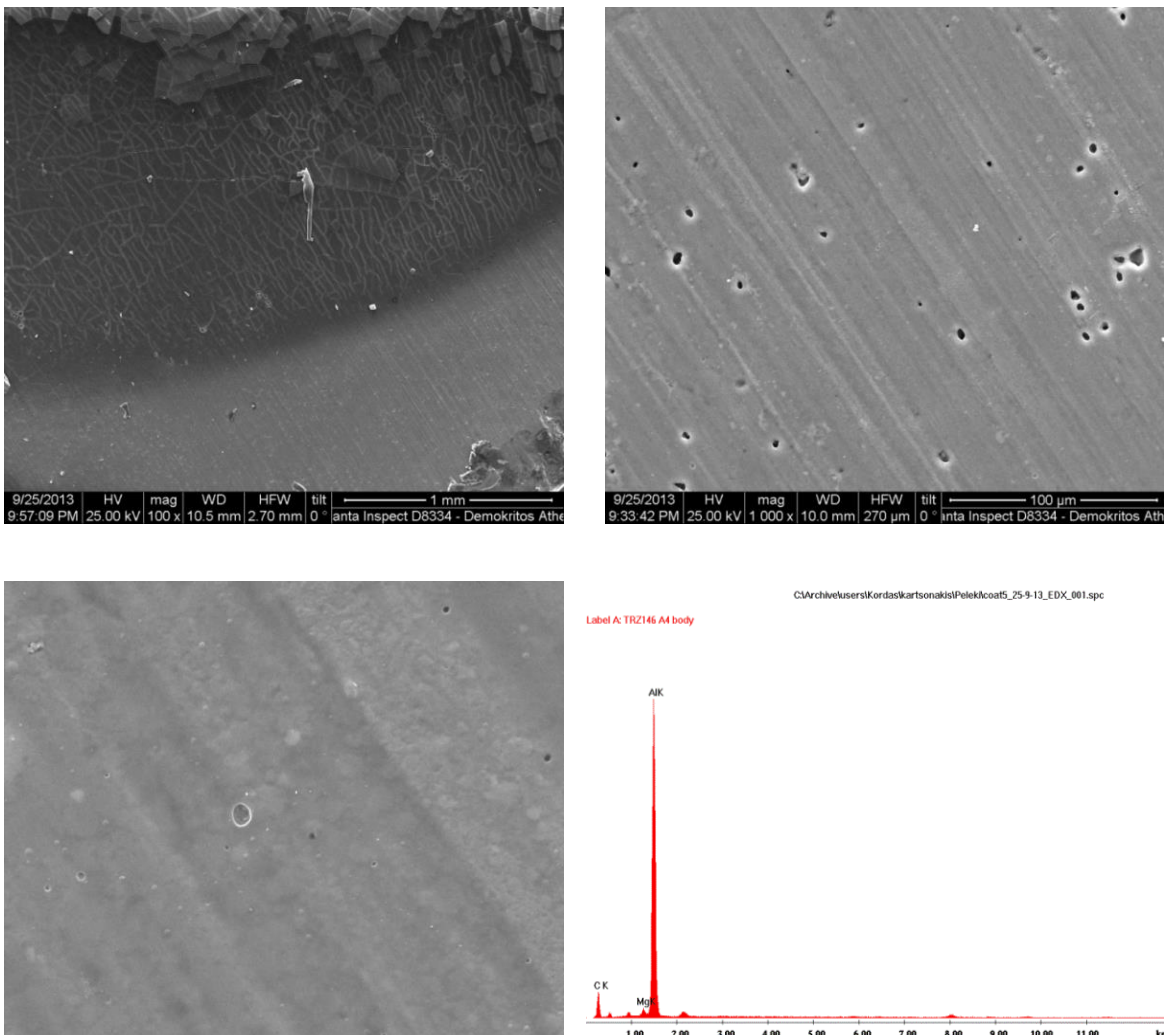
Εικόνα 10-16: 6^ο δείγμα -1^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης(Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *200, μεγένθυση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *2000)

Παρόλο που όλες οι παραπάνω επιστρώσεις δεν ήταν ομοιόμορφες και αποδεκτές για βιομηχανική χρήση, η επίστρωση χωρίς την εφαρμογή ρεύματος είχε τα χειρότερα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, από τη μελέτη της επιφάνειας με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο φαίνεται έντονα η μορφή αφρού. Από την ανάλυση EDX φαίνεται ότι η κορυφή του άνθρακα

είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με την κορυφή του αλουμινίου που έρχεται σε αντίθεση με τις αναλύσεις EDX του τρίτου τέταρτου και πέμπτου δείγματος.

Στο δείγμα 6, που δημιουργήθηκε επίστρωση χωρίς την εφαρμογή ρεύματος, η ποιότητα είναι συγκριτικά χαμηλότερη από τις επιστρώσεις που δημιουργήθηκαν με εφαρμογή ρεύματος. Αυτή η διαφοροποίηση ως προς την ποιότητα των επιστρώσεων μας μπορεί να οφείλεται στο ότι οι ρητίνες στις περιπτώσεις των δειγμάτων 3,4,5 επικάθησαν λόγω εφαρμογής ρεύματος και όχι λόγω απλής εμβάπτισης όπως στην περίπτωση του 6^{ου} δείγματος. Μία άλλη εξήγηση της συγκριτικά χειρότερης επίστρωσης του δείγματος 6, είναι η μειωμένη συγκέντρωση ρητίνης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η μειωμένη συγκέντρωση οφείλεται στο γεγονός ότι το 6^ο δείγμα ήταν το τελευταίο που χρησιμοποιήθηκε στην πρώτη προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης.

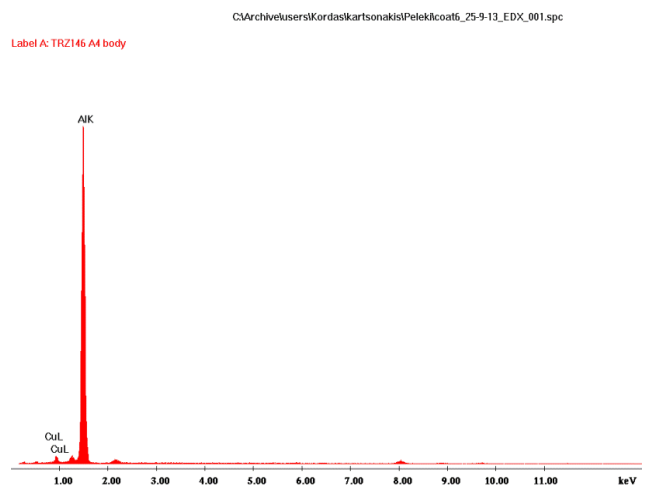
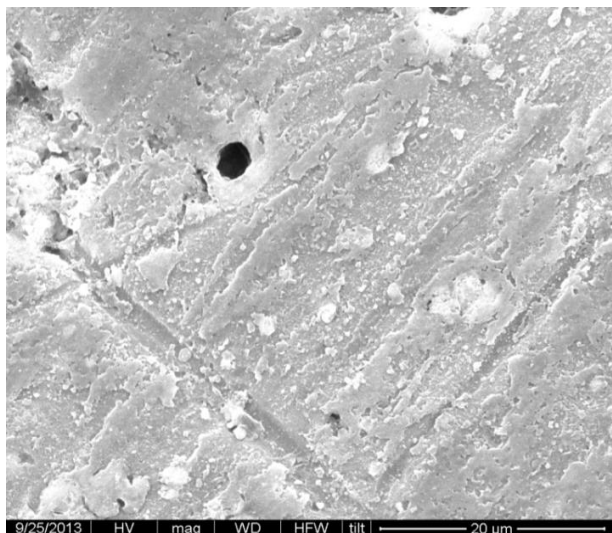
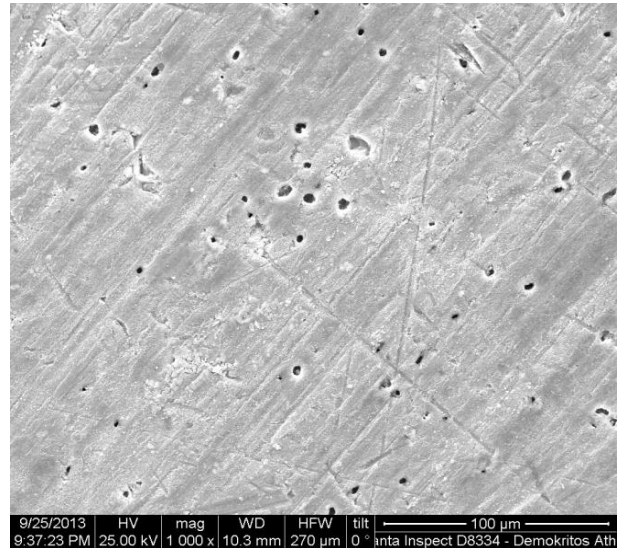
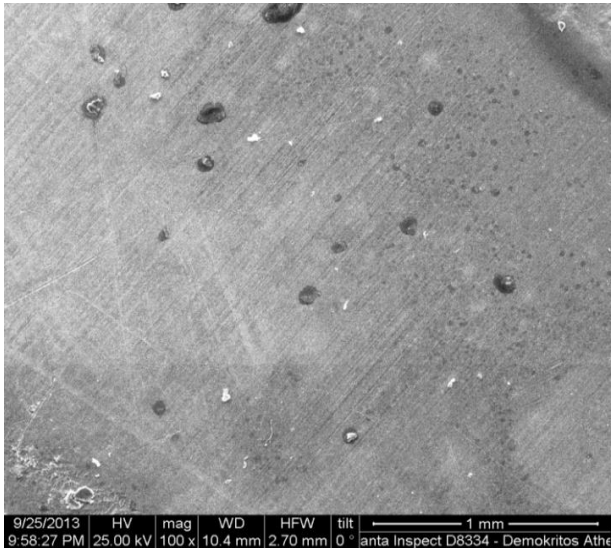
10.2.1.5 5^ο δείγμα- 2^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης



Εικόνα 10-17: 5^ο δείγμα- 2^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης (Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *200, μεγένθυση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *2000)

Από τις εικόνες SEM φαίνεται ότι δεν έχει γίνει επίστρωση του μετάλλου. Τόσο στη μεγέθυνση *100, *1000 και *5000 δεν παρατηρείται ένδειξη επίστρωσης. Το αποτέλεσμα αυτό φαίνεται και από την ανάλυση EDX, αφού το στοιχείο που ανιχνεύεται είναι το αλουμίνιο και όχι ο άνθρακας, που θα έπρεπε να ανιχνευθεί αν το μέταλλο είχε επικαλυφθεί με ρητίνη.

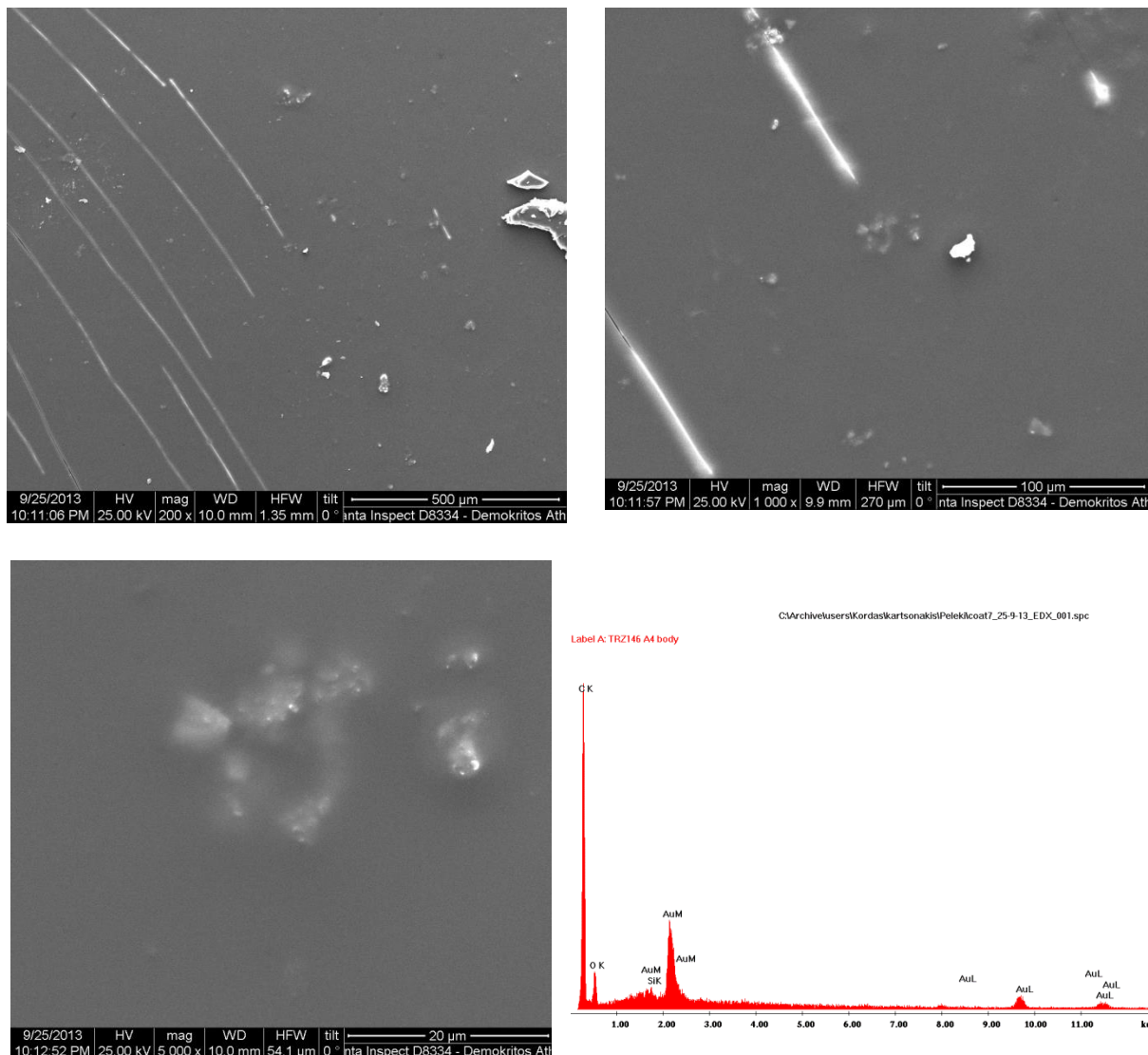
10.2.1.6 6ο δείγμα- 2η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης



Εικόνα 10-18: 6ο δείγμα- 2η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης (Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγέθυνση *200, μεγέθυνση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγέθυνση *2000)

Και σε αυτήν την περίπτωση η προσπάθεια για ηλεκτρολυτική εναπόθεση ρητίνης ήταν αποτυχημένη. Στις εικόνες που προέκυψαν από την μελέτη του δείγματος με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο φαίνεται ότι δεν έχει γίνει επικάλυψη και το μέταλλο είναι πλήρως εκτεθειμένο στο περιβάλλον. Τα ίδια αποτελέσματα προκύπτουν και από την EDX ανάλυση.

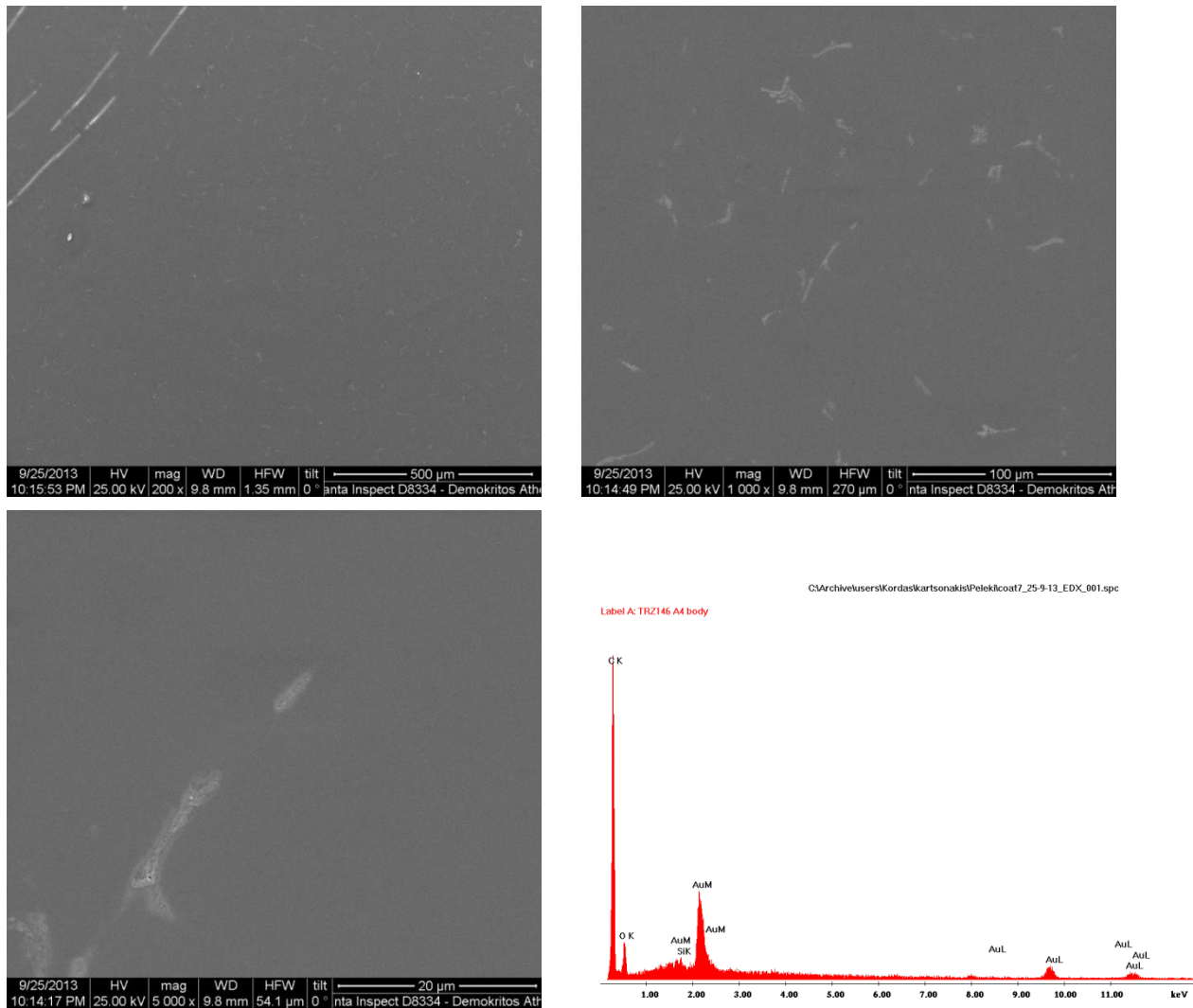
10.2.1.7 7^ο δείγμα- ηλεκτροεναπόθεση με ρητίνη του εμπορίου



Εικόνα 10-19: 7^ο δείγμα- ηλεκτροεναπόθεση με ρητίνη του εμπορίου (Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *200, μεγένθυση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *2000)

Σε αυτή την περίπτωση όπου έγινε χρήση έτοιμης βιομηχανικής ρητίνης, η μελέτη της επιφάνειας με ηλεκτρονικό μικρόσπιο έδειξε την πλήρη και ομοιόμορφη επικάλυψη του μετάλλου από την υδατοβασιζόμενη ρητίνη. Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώνεται και από τη μέτρηση EDX, όπου η κορυφή του άνθρακα εμφανίζεται να είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή του αλουμινίου. Τα κομμάτια και οι χαραγές που φαίνονται στις παραπάνω εικόνες προέκυψαν από το κόψιμο του δείγματος κατά την προετοιμασία του για τη μελέτη του στο sem.

10.2.1.8 3^ο δείγμα Ηλεκτροεναπόθεση με ρητίνη του εμπορίου.



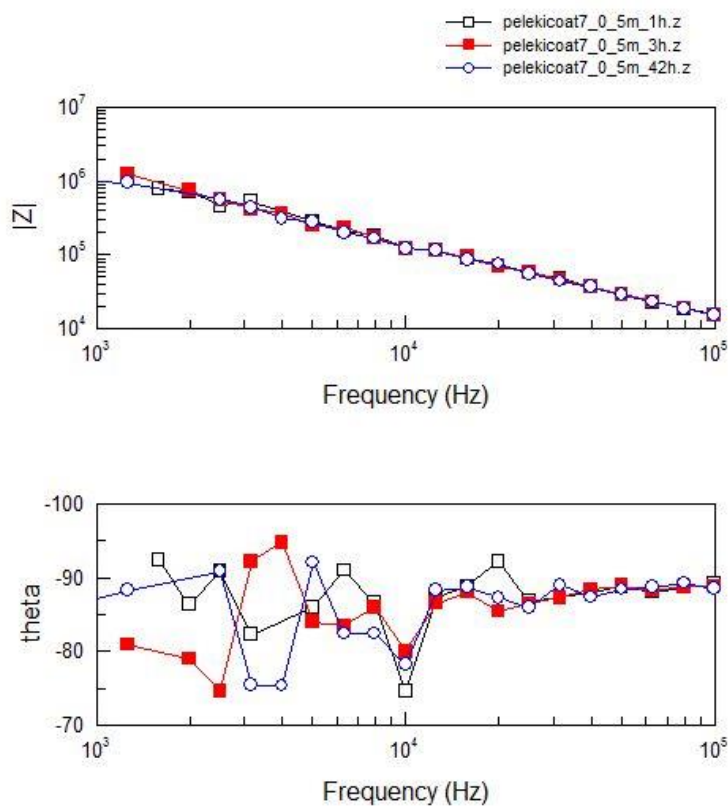
Εικόνα 10-20: 3^ο δείγμα- ηλεκτροεναπόθεση με ρητίνη του εμπορίου (Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *200, μεγένθυση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *2000)

Και πάλι φαίνεται ότι η ηλεκτροεναπόθεση υδατοβασισόμενων εποξειδικών συστημάτων είναι δυνατή χωρίς να εμποδίζεται από την ηλεκτρόλυση του νερού, ακριβώς έτσι όπως προτείνεται από το μοντέλο που αναλύθηκε σε προηγούμενο υποκεφάλαιο. Όπως και στο δείγμα 7, η επιφάνεια είναι ομοιόμορφη και επικαλύπτει πλήρως την επιφάνεια του μετάλλου, γεγονός που επαληθεύεται από την ανάλυση edx.

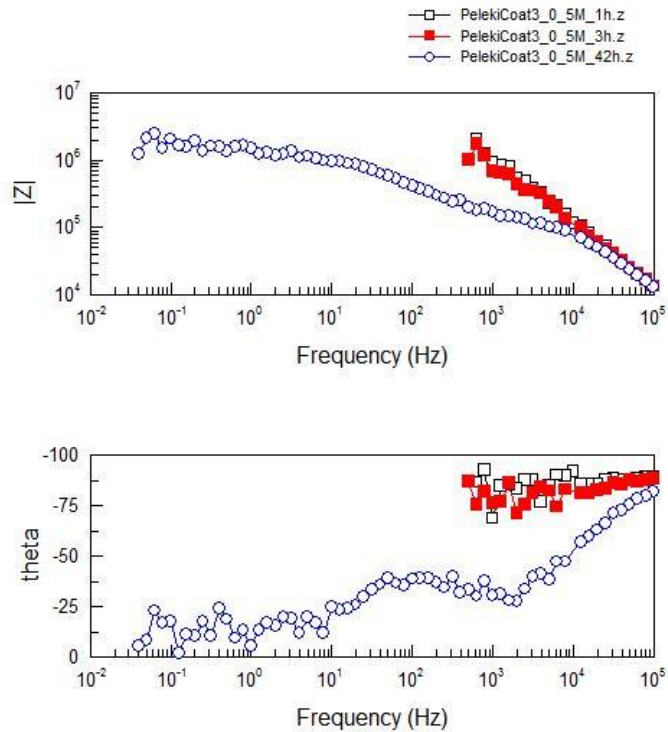
10.3 Αποτελέσματα μετρήσεων αντιδιαβρωτικής προστασίας με τη μέθοδο EIS.

Η διαδικασία της αντιδιαβρωτικής δοκιμασίας περιλαμβάνει την έκθεση των επικαλυμμένων πλαισίων σε διάλυμα 0,5 M NaCl για 42 ώρες. Η εκτιθέμενη περιοχή ήταν 2 cm².

Η EIS χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την εκτίμηση των προστατευτικών ικανοτήτων και του μηχανισμού της διάβρωσης των επικαλυμμένων δειγμάτων. Στα σχήματα 10-21 και 10-22, απεικονίζονται τα διαγράμματα Bode των επιστρώσεων 7 και 3 αντίστοιχα, μετά από έκθεση σε διάλυμα 0,5 NaCl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1,3 και 42 ώρες. Παρατηρείται ότι όλες οι επιστρώσεις προστατεύουν το κράμα μετάλλου από τη διάβρωση. Επιπλέον, η 7^η επιστρώση παρουσιάζει συμπεριφορά καθαρού πυκνωτή ακόμη και μετά από 42 ώρες έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον.



Εικόνα 10-21: Διαγράμματα Bode για την 7η επιστρώση με ρητίνη του εμπορίου



Εικόνα 10-22: Διαγράμματα Bode για την 3^η επίστρωση με ρητίνη του εμπορίου

Τα φάσματα της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης δείχνουν μία χρονική σταθερά στις υψηλές συχνότητες που οφείλεται στην χωρητικότητα της επίστρωσης και προσδίδει ιδιότητες φαινομένου φραγμού, μαζί με την αντίστοιχη απόκριση αντίστασης στις χαμηλές συχνότητες.

Κεφάλαιο 11 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ

11.1 Συμπεράσματα

11.1.1 Λόγοι που οδήγησαν σε αστοχία των επιστρώσεων- επιλογή ρητίνης

Από τις οπτικές εικόνες, τη μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αλλά και την ανάλυση με edx, φαίνεται ότι κατά γενική ομολογία οι επιστρώσεις τόσο της πρώτης όσο και της δεύτερης προσπάθειας ηλεκτροχημικής εναπόθεσης εποξειδικών συστημάτων, είναι μη αποδεκτές.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την εφαρμογή ρεύματος το κolloειδές ηλεκτρολυτικό διάλυμα, κροκιδώθηκε. Γι'αυτό το λόγο δεν ακολούθησε περαιτέρω μελέτη των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των επιστρώσεων που σχηματίστηκαν με χρήση του τροποποιημένου συμπολυμερούς GMA – co – NIPAAm

11.1.1.1 Κροκίδωση κolloειδούς ηλεκτρολυτικού διαλύματος

Και στις δύο προσπάθειες ηλεκτροεναπόθεσης, μέρος του ηλεκτρολυτικού διαλύματος μετατράπηκε σε «λευκό νεφέλωμα». Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι κolloειδείς ηλεκτρολύτες σε υδατικό σύστημα μικρής συγκέντρωσης και σε χαμηλότερη από μία ορισμένη θερμοκρασία δίστανται κανονικά στα απλά ιόντα τους (5). Πάνω από κάποιες θερμοκρασίες τα ιόντα αυτά μπορούν να συσσωματωθούν σε σωματίδια κolloειδών διαστάσεων. Τα κolloειδή όμως είναι συστήματα ασταθή και ο βαθμός συσσωμάτωσης μεγαλώνει όσο το μοριακό βάρος του συμπολυμερούς και ο λόγος του αδιάλυτου προς το διαλυτό μέρος αυξάνονται (61). Δηλαδή τα σωματίδια που είναι διεσπαρμένα στο νερό συσσωματώνονται και τείνουν να διαχωριστούν από το υπόλοιπο διάλυμα και να καθιζάνουν. Έτσι στην παρούσα περίπτωση, το κolloειδές ξεκίνησε να κροκιδώνεται με αποτέλεσμα να γίνει διαχωρισμός των δύο φάσεων, συμπολυμερούς- υδατικού διαλύματος. Τα ογκώδη πλέον συσσωματώματα λόγω δυσκινησίας μειώνουν κατά πολύ την αγωγιμότητα του συνόλου του ηλεκτρολύτη. Δηλαδή «αδυνατίζει» πρακτικά το κελίο ως προς τη συγκέντρωση του προς εναπόθεση υλικού. Επειδή οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του διαλύματος ήταν οριακές σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (10%), η μείωση συγκέντρωσης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα μπορεί να αποβεί καταστρεπτική για την επίτευξη ηλεκτροεναπόθεσης του υλικού.

Το NIPAAm είναι γνωστό ότι πάνω από τους 32°C γίνεται υδρόφοβο. Έτσι το πιο πιθανό αίτιο κροκίδωσης είναι η μετατροπή του NIPAAm από υδρόφιλο σε υδρόφοβο. Η μετατροπή αυτή πιθανώς συνέβη γιατί η θερμοκρασία των κελίων κυμάνθηκε από 26-30°C που είναι κοντά στη θερμοκρασία μετατροπής του NIPAAm από υδρόφιλο σε υδρόφοβο.

Παρόλο που δηλαδή η πιο κοινή θερμοκρασία που αναφέρεται στη βιβλιογραφία για τη μετατροπή της υδροφιλικότητας του NIPAAm, είναι οι 32°C, φαίνεται ότι η τιμή αυτή δεν είναι απόλυτη. Από περαιτέρω έρευνα στη βιβλιογραφία, βρέθηκε ότι η θερμοκρασία αυτή παίρνει τιμές από 28-32°C.

Το εύρος θερμοκρασιών που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκε για δύο λόγους. Ο πρώτος λόγος είναι ότι προκειμένου οι επιστρώσεις να είναι καλής ποιότητας, η ηλεκτρόλυση απαιτεί θερμοκρασία περίπου 27°C. Ο δεύτερος λόγος έχει να κάνει με οικονομικό παράγοντα. Σκοπός της έρευνας στην παρούσα εργασία, είναι η παρασκευή εποξειδικής ρητίνης έτσι ώστε να εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα. Το να

χρησιμοποιηθεί λουτρό ψύξης, προκειμένου να επιτευχθεί αυστηρά σταθερή θερμοκρασία στο ηλεκτρολυτικό κελίο απαιτεί μεγάλο κόστος. Μία λύση είναι η χρησιμοποίηση ρητίνης που να μην απαιτεί σταθερή θερμοκρασία στο κολλοειδές διάλυμα που σχηματίζει.

Δεν είναι όμως απόλυτα σίγουρο ότι η ευαισθησία του NIPAAm είναι αυτή που καθόρισε τα ανεπιτυχή αποτελέσματα των πειραμάτων. Από τη βιβλιογραφία, μπορεί να θεωρηθεί πιθανό ότι δεν έγινε καλή διασπορά του συμπολυμερούς στο υδατικό διάλυμα, λόγω απλής ανάδευσης. Άρα μπορεί το κολλοειδές να ήταν ασταθές και εύκολα να κροκιδώθηκε κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Είναι πιθανό δηλαδή να απετείται μικρή ποσότητα οργανικού διαλύτη ή τασιενεργού για την καλύτερη διασπορά του συμπολυμερούς στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

11.1.1.1 Δημιουργία αφρού στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα

Μία ερμηνεία δημιουργίας του αφρού είναι η δράση του οξικού οξέος αλλά και του τροποποιημένου συμπολυμερούς σε τασιενεργές ουσίες. Δηλαδή, επειδή το NIPAAm σταδιακά έχασε την υδροφιλικότητα του, δημιουργήθηκαν μικκύλια μεγάλου μεγέθους με μεγάλο υδρόφοβο τμήμα. Έτσι το υδρόφιλο κομμάτι του μικκυλίου αποτελούμενο από (H⁺) μαζί με τις φορτισμένες αμινομάδες, ήλθε σε επαφή με το νερό, ενώ το υδρόφοβο κομμάτι δηλαδή το υπόλοιπο συμπολυμερές διατάχθηκε έτσι ώστε να μειώσει την αλληλεπίδραση με το νερό, μειώνοντας την επιφανειακή τάση και δημιουργώντας αφρό (61).

11.1.1.2 Απόδοση αντίδρασης τροποποίησης συμπολυμερούς

Ενώ στην πρώτη προσπάθεια ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης σχηματίστηκε κάποιου είδους επίστρωση στα δείγματα, στη δεύτερη προσπάθεια δε σχηματίστηκε καμία επίστρωση. Η μόνη διαφορά μεταξύ των δύο προσπαθειών, εντοπίζεται στη διαδικασία της αντίδρασης τροποποίησης. Δηλαδή η τροποποίηση του συμπολυμερούς που χρησιμοποιήθηκε για την 2^η προσπάθεια ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης, δεν ήταν επιτυχημένη. Αυτό μάλλον οφείλεται στο ότι η συγκέντρωση του συμπολυμερούς στο διάλυμα ήταν μικρότερη, σε σχέση με την αντίδραση τροποποίησης της οποίας το προϊόν χρησιμοποιήθηκε στην 1^η προσπάθεια ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης.

11.1.2 Πιθανοί λόγοι για τα χειρότερα συγκριτικά αποτελέσματα της επίστρωσης 6 της πρώτης προσπάθειας ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης.

Ο λόγος που το 6^ο δείγμα εμφανίζεται να είναι το χειρότερο ποιοτικά από τα υπόλοιπα δείγματα μπορεί να εξηγηθεί με τρεις διαφορετικές θεωρίες.

- Η πρώτη προτάσσει το επιχείρημα ότι το τελευταίο δείγμα για την πραγματοποίηση εναπόθεσης. Έτσι η εναπόθεση ήταν χειρότερης ποιότητας επειδή η συγκέντρωση του

συμπολυμερούς ήταν πλέον αμελητέα στο διάλυμα. Δηλαδή η χαμηλή ποιότητα του δείγματος 6, δεν οφείλεται στη μη εφαρμογή ρεύματος, αλλά στη χαμηλότερη συγκέντρωση ρητίνης στο διάλυμα

- Η δεύτερη θεωρία θα μπορούσε να είναι ότι η 6^η επίστρωση είναι η χειρότερη γιατί δεν έγινε εφαρμογή δυναμικού και η επίστρωση ήταν αποτέλεσμα απλής εμβάπτισης, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες επιστρώσεις.
- Η Τρίτη θεωρία περιλαμβάνει το συνδυασμό των παραπάνω.

Αν η 1^η θεωρία είναι σωστή τότε σημαίνει ότι δεν πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημική εναπόθεση αλλά η επιστρώσεις έγιναν με απλή εμβάπτιση.

Το συμπέρασμα που προκύπτει από τη δεύτερη θεωρία, ότι δηλαδή δεν έγινε ηλεκτροεναπόθεση αλλά εναπόθεση με απλή εμβάπτιση μπορεί να υποστηριχτεί και από το γεγονός ότι σε περίπτωση που γινόταν ηλεκτροχημική εναπόθεση, τότε τα δείγματα τουλάχιστον στις άκρες της επιφάνειας θα εμφάνιζαν ομοιόμορφη επίστρωση. Η αναφορά στις άκρες της επιφάνειας του ηλεκτροδίου γίνεται διότι η περιοχή αυτή είναι και η πρώτη που επικαλύπτεται και το δυναμικό που απαιτείται σύμφωνα με το μοντέλο Miskovic, είναι πολύ μικρό.

11.1.3 Συμπεράσματα από τις επιστρώσεις που προέκυψαν από τη χρήση ρητίνης του εμπορίου.

Με τη χρήση της βιομηχανικής ρητίνης αποκλείστηκε η διάταξη του ηλεκτρολυτικού κελίου ως πιθανή αιτία αποτυχίας των πειραμάτων ηλεκτροεναπόθεσης με το τροποποιημένο συμπολυμερές GMA-co-NIPAAm.

Επίσης επιβεβαιώθηκε και πειραματικά η δυνατότητα εναπόθεσης υδατοβασισμένων εποξειδικών συστημάτων χωρίς η ηλεκτρόλυση του νερού να αποτελεί πρόβλημα.

Τέλος από τη βιβλιογραφία, γίνεται κατανοητό ότι οι εποξειδικές ρητίνες εναποτίθενται ηλεκτρολυτικά με αποτελεσματικό και ομοιόμορφο τρόπο σε υψηλά δυναμικά. Από τα αποτελέσματα της ποιότητας των επιστρώσεων με τη ρητίνη εμπορίου φαίνεται ότι η παραπάνω πρόταση δεν έχει καθολική ισχύ και οι εποξειδικές ρητίνες μπορούν να εναποτεθούν αποτελεσματικά σε σχετικά χαμηλά δυναμικά.

11.2 Προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση

Περαιτέρω προτάσεις μπορούν να γίνουν για τα εξής σημεία:

- Επιλογή ρητίνης

- Επιλογή κατάλληλης ένωσης για την τροποποίηση της ρητίνης
- Παρασκευή ηλεκτρολυτικού διαλύματος με κατάλληλα πρόσθετα
- Ηλεκτρολυτική εναπόθεση

Για κάθε ένα από τα παραπάνω στάδια μπορεί να γίνει ξεχωριστή μελέτη με σκοπό την βελτίωση της ποιότητας της τελικής επίστρωσης

11.2.1 Πρόταση σχετικά με τη ρητίνη

Για την κατανόηση των σφαλμάτων κατά τη διάρκεια των πειραμάτων είναι βασικό να:

- Γίνει ηλεκτροεναπόθεση σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 26°C προκειμένου να διαπιστωθεί αν όντως είναι η υπεύθυνη η θερμοευαισθησία του NIPAAm για την κροκίδωση του κολλοειδούς διαλύματος.
- Μελετηθεί μία συνήθης χρησιμοποιούμενη εποξειδική ρητίνη που περιέχει υδρόφιλα μονομερή με σκοπό τον αποκλεισμό περίπτωσης σφάλματος λόγω της τροποποίησης της ρητίνης αλλά και του τρόπου παρασκευής του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

11.2.2 Προτάσεις σχετικά με την επιλογή κατάλληλης ένωσης για την τροποποίηση της ρητίνης

Για την επιλογή της κατάλληλης αμινομάδας προτείνεται να ληφθεί υπόψη όχι μόνο η συμβολή της στη σταθερότητα του κολλοειδούς αλλά και στην δυνατότητα να συντελέσει στην αποτελεσματική σκλήρυνση της επίστρωσης.

Επίσης επειδή οι αμινομάδες είναι σχετικά ακριβές και συμπεριλαμβάνονται στα VOCs Προτείνεται έρευνα για την αντικατάστασή τους.

11.2.3 Προτάσεις για την παρασκευή ηλεκτρολυτικού διαλύματος με κατάλληλα πρόσθετα

Μία πρόταση που θα μπορούσε να γίνει είναι η χρησιμοποίηση της κλασικής εποξειδικής ρητίνης, η οποία παράγεται από επιχλωρυδρίνη και δισφαινόλη. Αυτή η ρητίνη έχει δοκιμαστεί σε πληθώρα πειραμάτων, που στόχος είναι η ηλεκτρολυτική εναπόθεση. Έτσι θα είναι εγγυημένα τα αποτελέσματα εναπόθεσης αλλά και το κόστος θα είναι σχετικά χαμηλό. Επειδή λοιπόν λύνεται το πρόβλημα της ρητίνης που πρέπει να χρησιμοποιηθεί, η μελέτη μετατοπίζεται στο τι πρόσθετα πρέπει να χρησιμοποιηθούν για την βελτίωση της ποιότητας των επιστρώσεων. Αυτή η μελέτη, η εύρεση ενός ή συνδυασμού πρόσθετων που θα προσδώσουν στην επίστρωση ενισχυμένη προστασία από την διάβρωση, και στη συνέχεια η αντικατάστασή της

κλασικής εποξειδικής ρητίνης μπορεί να επιφέρει υψηλής ποιότητας επιστρώσεις με καινοτόμα χαρακτηριστικά.

- Επίσης θα μπορούσε να γίνει μελέτη για την διεξαγωγή χρωματιστών επιστρώσεων.

11.2.4. Πρόταση σχετικά με τη διαδικασία της ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης.

Για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης προτείνεται μηχανήμα που μπορεί να τροφοδοτήσει το κελίο με διαφορές δυναμικού ακόμα και 150 V, χωρίς να υπάρχουν περιορισμοί στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Ακόμη είναι επιθυμητό να υπάρχει ηλεκτρόδιο αναφοράς προκειμένου να είναι δυνατός ο προσδιορισμός του συμβατικού δυναμικού στην κάθοδο και όχι η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου- καθόδου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Callister, W.D.Jr.** *Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*. [μεταφρ.] Κωνσταντίνος Γαλιώτης, Σταμάτης Μπογιατζής και Ευστάθιος Μελέτης. 5. Αθήνα : Τζιόλα, 2004.
2. **Σκουλικίδης, Θ. και Βασιλείου, Π.** *Διάβρωση και προστασία υλικών*. Αθήνα : Συμεών, 2007.
3. **International, Asm.** *Corrosion Understanding the basics*. [επιμ.] Davis& Associates J.R. Davis. Ohio : ASM International, 2000.
4. **www.nace.org**. [Ηλεκτρονικό] <http://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf>.
5. **Μουμτζής Ι.Α, Σαζού Δ.Π.** *ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ*. Θεσσαλονικη : ΖΗΤΗ, 1997.
6. **Κουλουμπή, Ν.** *Ηλεκτροχημεία*. Αθήνα : Εκδόσεις Σημεών, 2005.
7. **Μασαβέτας, Κ. ΑΘ.** *Εισαγωγή στη Χημική Θερμοδυναμική με παραδείγματα, ασκήσεις, προβλήματα*. Αθήνα : Εκδόσεις ΕΜΠ, 2005.
8. **Schweitzer, P.A.** *Fundamentals of corrosion, mechanisms, causes, and preventative methods*. New York : CRC Press, 2010.
9. **Υφατλής, Δ.** Φθορά και προστασία υλικών. [Ηλεκτρονικό] http://www.chemeng.ntua.gr/dpms_ylika/%CE%92%CE%B9%CE%B2%CE%BB%CE%AF%CE%BF%20%CE%94.%20%CE%A5%CF%86%CE%B1%CE%BD%CF%84%CE%AE.pdf.
10. **Bocris, J. O'M.** *Modern Electrochemistry 2A*. second. New York : Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2000.
11. **Καραντώνης, Α.** *Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας Ιοντικά Διαλύματα& Ηλεκτροχημική Κινητική*. Αθήνα : ΕΜΠ, 2012.

12. **Perez, N.** *Electrochemistry and corrosion science*. Boston : Kluwer Academic Publishers, 2004.
13. **Brett, C., Brett A.** *Electrochemistry principles, methods, applications*. Portugal : Oxford University Press, 1993.
14. **Αναστόπουλος-Τζαμαλής, Α.Γ., Νικήτας, Π.Ι.** *Κεφάλαια φυσικής ηλεκτροχημείας*. Θεσσαλονίκη : Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2000.
15. **Lumley, Roger, [επιμ.]**. *Fundamentals of aluminium metallurgy Production, processing and applications*. Cambridge : Woodhead Publishing, 2011.
16. **Revie, W.R., [επιμ.]**. *Uhlig's Corrosion Handbook* . second. Ottawa : John Wiley & Sons, Inc., 2000.
17. **Davis, J.R., [επιμ.]**. *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*. s.l. : ASM International, 1999.
18. **Χρυσουλάκης, Δ.Γ.** *Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*. Αθήνα : Παπασωτηρίου, 1996.
19. **Μοροπούλου, Α., Βασιλείου Π., Σμιτζής Ι., Ζουμπουλάκης Λ.** *Επιστήμη και τεχνική υλικών*. Αθήνα : Εκδόσεις ΕΜΠ, 2010.
20. **Bardal, E.** *Corrosion and Protection*. London : Springer, 2004.
21. *Mater. Energy Syst.* **Koch, G. H., Thomson, N. G.** 1986, Τόμ. 8, σ. 197.
22. **Couper, E. R. J., [επιμ.]**. *Corrosion Chemistry*. Salem : WILEY, 2011.
23. **Ahmad, Z.** *Principles of corrosion Engineering and Corrosion Control*. s.l. : Elsevier Science & Technology Books, 2006.
24. **Zeno, W.W.Jr.** *Organic Coatings Science and Technology*. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2007.
25. **Schweitzer, P., A.** *Corrosion of Linings and coatings*. second. USA : Taylor & Francis Group, 2007.
26. **Βασιλείου, Π.** *Σημειώσεις Ασκήσεων Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών*. Αθήνα : ΕΜΠ, 2010.

27. **Μοροπούλου, Α.** Χαρακτηρισμός, έλεγχος ποιότητας, διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών μεθοδολογία ενοργάνων και μη καταστρεπτικών μεθόδων. 2010 : s.n., Αθήνα.
28. **Κουή, Μ., Λυμπεροπούλου, Θ.** Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματοόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ.
29. **Kellner, R., Mermet J. M.** *Analytical Chemistry*. s.l. : Wiley- VCH, 1997.
30. **Cowie, J. M. G.** *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*. second. UK : Stanley Thornes, 1998.
31. **Ratna, D.** *Handbook of Thermoset Resins*. Shropshire : Smithers, 2009.
32. **P., Hiemenz.** *Polymer Chemistry; The Basic concepts*. New York : Marcel Dekker, 1984.
33. **Kelly, R.G.** *Electrochemical Techniques in corrosion science and engineering*. New York : Marcel Dekker, Inc, 2003.
34. **Baroukov, E., Macdonald, J.R.** *Impedance Spectroscopy Theory, experiment, and applications*. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc.
35. **Χατζηχρηστίδης, Ε.** Εισαγωγή στην επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών. Αθήνα : s.n., 1998.
36. **Ταραντίλη, Π., Α.** Σημειώσεις του μαθήματος "Μηχανική των πολυμερών". Αθήνα : Εκδόσεις ΕΜΠ, 2006.
37. **Σιμιτζής, Ι.Χ.** Επιστήμη και τεχνική πολυμερών και σύνθετων υλικών. Αθήνα : Εκδόσεις ΕΜΠ, 2012.
38. **Pascault, J.P., Williams J.J., [επιμ.].** *Epoxy polymers New materials and Innovations*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
39. Product Information: Glycidyl methacrylate (GMA). s.l. : Dow Company.
40. **Miskovic-Stankovic, V. B.** The mechanism of cathodic electrodeposition of epoxy coatings and the corrosion behaviour of the electrodeposited coatings. *J.Serb.Chem.Soc.* 2002, σσ. 305-324.
41. **Tracton, A. A., [επιμ.].** *Coatings technology handbook*. third. Boca Raton : Taylor & Francis Groups, LLC, 2006.
42. *Universal Metal finishing Guidebook*. s.l. : Elsevier, 2012/13.

43. **Marrion, A.R.** *The chemistry and physics of coatings*. second. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 2004.
44. <http://www.sigmaaldrich.com/>. [Ηλεκτρονικό]
45. www.chemicalbook.com. [Ηλεκτρονικό]
46. *Thermoresponsive hydrogel of poly(glycidyl methacrylate-co-N-isopropylacrylamide) as nanoreactor of gold nanoparticles*. **Jiang, X.** Tianjin : Wiley InterScience, 2007.
47. *Thermoresponsive Hydrogel of Poly(glycidyl methacrylate- co- N- isopropylacrylamide) as a Nanoreactor of Gold Nanoparticles*. **Jiang, X., Xiong, D., AN, Y., Zheng,P., Shi,L.** 13, s.l. : Wiley Periodicals, 2007, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Τόμ. 45, σσ. 2812-2819.
48. <http://www.science-and-fun.de/tools/>. [Ηλεκτρονικό] <http://www.science-and-fun.de/tools/>. <http://www.science-and-fun.de/tools/>.
49. Characteristic IR Absorption Frequencies of Organic Functional Groups. <http://www.pugetsound.edu/>. [Ηλεκτρονικό] <http://www.pugetsound.edu/>. <http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/IR/IRfrequencies.html>.
50. <http://orgchem.colorado.edu/>. [Ηλεκτρονικό] <http://orgchem.colorado.edu/>. <http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/irtutor/aminesir.html>.
51. **Tamura, T., Tanabe, K., Kinugasa, S.** Database of organic compounds. [Ηλεκτρονικό] http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.
52. *Cathodic electro- deposition of low- temperature curable water- soluble polyepoxide coatings*. **Kumar, P., Trivedi, M.K.** 40, Mombay : Elsevier, 2000, Progress in organic coatings.
53. *Electrodeposition Properties of self- crosslinking epoxy- amine cationic resins modified by polycaprolactone diol*. **CHIN- PING, Y., CHIH- YANG, T.** 5, Taipei : John Wiley & Sons, Inc., 1992, Journal of applied polymer science, Τόμ. 46.
54. *Syntheses and properties of cationic amine- epoxy adducts and their use in electrodeposition*. **CHIN- PING Y., YAHN-HUAR C.** 4, Taipei : John Wiley & Sons, Inc, 1991, Journal of applied polymer science, Τόμ. 42.
55. *The effect of Molecular weight of epoxy resin on the deposition behaviour of waterborne epoxy- amine adducts*. **Ranjbar, Z., Moradian, S.** 13, Tehran : Iranian Polymer Journal, 2004, Τόμ. 1.

56. **COMPANY, DOW.** Product Safety Assessment DOW Diethanolamine. [Ηλεκτρονικό] http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0436/0901b80380436ac1.pdf?f ilepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00266.pdf&fromPage=GetDoc.
57. Diethanolamine properties. [Ηλεκτρονικό] <http://scorecard.goodguide.com/chemical-profiles/html/diethanolamine.html>.
58. *Characteristics and deposition behavior of epoxy- amine adducts in cathodic electrodeposition as a function of the degree of neutralization.* **Ranjbar, Z., Moradian, S.** 219, Tehran : Elsevier, 2003, Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.
59. **Χανιωτάκης, Ν. Α.** *Αναλυτική Χημεία 1.* Ηράκλειο : Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης, 1997.
60. **Fink, J.K.** *Handbook of engineering and specialty thermoplastics- Water soluble polymers.* Salem : Wiley & Scrivener, 2011.
61. **Μούλτος, Ο.Α.** *Μοριακή Προσομοίωση Διαλυμάτων Συμπολυμερών και Τριπολυμερών με ποικίλη αρχιτεκτονική.* Ιωάννινα : s.n., 2013.
62. **Mark, H.F.** *Encyclopedia of polymer science and technology.* 3d.
63. **Dow.** Curchem. *NEO Chemical seminar: Crosslinking.* [Ηλεκτρονικό] 2007. https://www.google.gr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0CC0QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.neochemical.ru%2Ffile%2Fcurchem.ppt&ei=nAyeUqn1D4bXtAa t-YCgDQ&usq=AFQjCNFqbg02NtnJ-4M94OwRM81yV_rnXA&sig2=6jsFI-ReyZTJfW-MqeGZeQ.
64. **McCafferty.** *Introduction to Corrosion Science.* New York : Springer, 2010.
65. *Nanomaterials Handbook.* Yury Gogotsi. New York : Taylor and Francis, 2006.
66. **Sastri, V., S., Ghali, E., Mimoun, E.** *Corrosion Prevention and Protection.* West Sussex : John Wiley& Sons, Ltd, 2007.
67. **Brechignac, C., Houdy P., Lahamni.** *Nanomaterials and Nanochemistry.* France : Springer, 2006.
68. **Revie, W. R., Uhlig, H.** *Corrosion and Corrosion Control; An introduction to Corrosion Science and Engineering.* New Jersey : Wiley, 2007.
69. **Όξενκιουν, Μ.** *Φασματομετρικές Μέθοδοι.* Αθήνα : Συμμετρία, 2006.

70. **Χαρατίδης, Κ. Α.** *Νανοδομές και Νανοϋλικά: Σύνθεση Ιδιότητες και Εφαρμογές.* Αθήνα : ΕΜΠ, 2007.
71. **Χαριτίδης, Κ. Α.** *Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός νανοδομών.* Αθήνα : s.n., 2007.
72. **Χατζιχριστίδης, Ν.** *ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.* ΑΘΗΝΑ : Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1998.
73. **Δ.Γ, Χρυσουλάκης.** *Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών.* Αθήνα : Παπασωτηρίου, 1996.
74. **Bocris J., O'M.** *Modern Electrochemistry 2A.* second. New York : Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2000.
75. **Brett C., Brett A.** *Electrochemistry principles, methods, applications.* Portugal : Oxford University Press, 1993.
76. **Ν., Κουλουμπή.** *Ηλεκτροχημεία.* Αθήνα : Εκδόσεις Σημεών, 2005.
77. **Μ., Όξενκιουν.** *Φασματομετρικές Μέθοδοι.* Αθήνα : Συμμετρία, 2006.
78. **Α.Μοροπούλου.** *Χαρακτηρισμός, έλεγχος ποιότητας, διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών μεθοδολογία ενοργάνων και μη καταστρεπτικών μεθόδων.* 2010 : s.n., Αθήνα.
79. **Χαντζιχριστίδης, Ν.** *ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.* ΑΘΗΝΑ : Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1998.
80. **Kellner R., Mermet J., M.** *Analytical Chemistry.* s.l. : Wiley- VCH, 1997.
81. **Χαριτίδης Κ., Α.** *Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός νανοδομών.* Αθήνα : s.n., 2007.
82. **Χαρατίδης, Κ., Α.** *Νανοδομές και Νανοϋλικά: Σύνθεση Ιδιότητες και Εφαρμογές.* Αθήνα : ΕΜΠ, 2007.
83. **Brechignac C., Houdy P., Lahamni.** *Nanomaterials and Nanochemistry.* France : Springer, 2006.
84. **Couper, E., R., J., [επιμ.].** *Corrosion Chemistry.* Salem : WILEY, 2011.
85. *Mater. Energy Syst.* **Koch, G., H., Thomson, N., G.** 1986, Τόμ. 8, σ. 197.
86. **Schweitzer P., A.** *Corrosion of Linings and coatings.* second. USA : Taylor & Francis Group, 2007.

87. **Revie W, .R, Uhlig H., H.** *Corrosion and Corrosion Control; An introduction to Corrosion Science and Engineering*. New Jersey : Wiley, 2007.
88. **Cowie J., M., G.** *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*. second. UK : Stanley Thornes, 1998.
89. **P., Hiemenz.** *Polymer Chemistry; The Basic concepts*. New York : Marcel Dekker , 1984.
90. **Pascault J.P, Williams J.J, [επιμ.]**. *Epoxy polymers New materials and Innovations*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
91. *The effect of Molecular weight of epoxy resin on the deposition behaviour of waterborne epoxy- amine adducts*. **Ranjbar Z., Moradian S.** 13, Tehran : Iranian Polymer Journal , 2004, Τόμ. 1.
92. *Electrodeposition Properties of self- crosslinking epoxy- amine cationic resins modified by polycaprolactone diol*. **CHIN- PING Y., CHIH- YANG T.** 5, Taipei : John Wiley & Sons, Inc., 1992, Journal of applied polymer science, Τόμ. 46.
93. *Characteristics and deposition behavior of epoxy- amine adducts in cathodic electrodeposition as a function of the degree of neutralization*. **Ranjbar Z., Moradian S.** 219, Tehran : Elsevier, 2003, Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1-1: Παράδειγμα διάβρωσης.....	10
Εικόνα 1-2: Συνολικό άμεσο κόστος διάβρωσης στις ΗΠΑ για το 1998, σύμφωνα με τις μελέτες του οργανισμού NACE International	11
Εικόνα 1-3: Κόστος διάβρωσης ανά κλάδο στις ΗΠΑ για το 1998, σύμφωνα με τις μελέτες του οργανισμού NACE International.....	12
Εικόνα 1-4: Κόστος διάβρωσης για τις επιχειρήσεις κοινής ωφέλειας στις ΗΠΑ για το 1998, σύμφωνα με τις μελέτες του οργανισμού NACE International.....	12
Εικόνα 1-5: Οξείδωση σιδήρου σε κατιόντα και αναγωγή ιόντων υδρογόνου σε μοριακό υδρογόνο.	14
Εικόνα 1-6: Παράδειγμα διάβρωσης με βελονισμούς.....	18
Εικόνα 1-7: Παράδειγμα διάβρωσης εξάνθησης	19
Εικόνα 1-8: Παράδειγμα γαλβανικής διάβρωσης	19

Εικόνα 1-9: Είδη διάβρωσης.....	20
Εικόνα 1-10: Είδη διάβρωσης.....	20
Εικόνα 2-1: Παράδειγμα ηλεκτρολυτικής δράσης.	24
Εικόνα 2-2: Καμπύλες ρεύματος δυναμικού- Ιδανικά πολούμενο και ιδανικά μη πολούμενο ηλεκτρόδιο. Οι αχνές γραμμές της εικόνας δείχνουν τη συμποεριφορά πραγματικών ηλεκτροδίων που πλησιάζουν την ιδανική συμποεριφορά για οριακές περιοχές ρεύματος και δυναμικού.....	25
Εικόνα 2-3: Το μοντέλο του Helmholtz και η μετατροπή του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης x από το ηλεκτρόδιο.....	30
Εικόνα 2-4: Απεικόνιση του μοντέλου Gouy- Charman- εξάρτηση του δυναμικού ϕ συναρτήσει της απόστασης x από το ηλεκτρόδιο.....	31
Εικόνα 2-5:Απεικόνιση του προτύπου Bockris- ηλεκτροστατικό δυναμικό ϕ συναρτήσει της απόστασης x από το ηλεκτρόδιο.....	32
Εικόνα 3-1: Αλουμίνιο σε μασίφ ράβδους.....	33
Εικόνα 3-2: Αλουμίνιο σε κούφιε ράβδους.....	33
Εικόνα 3-3: Κύκλος Bayer.	34
Εικόνα 5-1:Προσανατολισμός μαγνητικού πεδίου πυρήνων.	49
Εικόνα 5-2: Ισοδύναμο κύκλωμα και υποθετικό διάγραμμα Bode.....	56
Εικόνα 6-1: Εποξειδική ομάδα.....	62
Εικόνα 6-2: Εποξειδική ρητίνη (diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)).....	63
Εικόνα 6-3: Ζήτηση υγρής εποξειδικής ρητίνης που παράγεται σε παγκόσμιο επίπεδο.....	63
Εικόνα 6-4: glycidyl- γλυκιδίλιο.	64
Εικόνα 6-5: Methylmethacrylate.....	64
Εικόνα 6-6: GMA.....	64
Εικόνα 8-1: Μονομερές NIPAAm.....	68
Εικόνα 8-2:Μονομερές GMA.....	68
Εικόνα 8-3:Φάσμα FT-IR του συμπολυμερούς P(NIPAAm-co-GMA).....	70
Εικόνα 8-4:Φάσμα ^1H NMR του συμπολυμερούς P(NIPAAm-co-GMA).....	71
Εικόνα 8-5: Δομές της διαιθανολαμίνης και διαιθυλενοτριαμίνης.....	72
Εικόνα 8-6: Σχηματιζόμενοι δεσμοί κατά την τροποποίηση του συμπολυμερούς με διαιθανολαμίνη.....	73
Εικόνα 8-7: Αντίδραση τροποποίησης με DETA.....	73
Εικόνα 8-8: Συγκριτικό διάγραμμα ft-ir πριν και μετά την τροποποίηση του συμπολυμερούς.	74
Εικόνα 9-1: Σχηματιζόμενοι δεσμοί κατά την αντίδραση του συμπολυμερούς με την διαιθυλενοτριαμίνη.....	77
Εικόνα 9-3: Φόρτιση της αμινομάδας με προσθήκη οξικού οξέος.....	78

Εικόνα 9-4: Πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου σε σταθερά εφαρμοζόμενο δυναμικό 75V και 250V σύμφωνα με το μοντέλο Miskonic Maksimonic	79
Εικόνα 9-5 : Αύξηση του πάχους του φιλμ συναρτήσει του χρόνου u σε σταθερά εφαρμοζόμενο δυναμικό 100V και 200V σύμφωνα με το μοντέλο Miskonic Maksimonic	79
Εικόνα 9-6: Διάταξη για εφαρμογή δυναμικού κατά την ηλεκτρολυτική εναπόθεση.	81
Εικόνα 9-7: Πιθανός μηχανισμός αντίδρασης σκλήρυνσης.....	86
Εικόνα 9-7: Πιθανός μηχανισμός αντίδρασης σκλήρυνσης.....	86
Εικόνα 9-9: Πιθανός μηχανισμός αντίδρασης σκλήρυνσης.....	87
Εικόνα 10-1: Οπτική εικόνα 1ου δείγματος- 1η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης.....	87
Εικόνα 10-2:Οπτική εικόνα 2ου δείγματος - 1η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης.....	87
Εικόνα 10-3:Οπτική εικόνα 3ου δείγματος- 1η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης	87
Εικόνα 10-4: Οπτική εικόνα 4 ^{ου} δείγματος – 1 ^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης.....	88
Εικόνα 10-5:Οπτική εικόνα 5 ^{ου} δείγματος – 1 ^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης.....	88
Εικόνα 10-6:Οπτική εικόνα 6ου δείγματος – 1η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης.....	88
Εικόνα 10-7:Οπτική εικόνα 1 ^{ου} δείγματος – 2 ^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης.....	89
Εικόνα 10-8: Οπτική εικόνα 5ου δείγματος – 2 ^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης.....	89
Εικόνα 10-9:Οπτική εικόνα 6 ^{ου} δείγματος – 2 ^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης.....	89
Εικόνα 10-10: 7 ^ο δείγμα - ηλεκτροχημική εναπόθεση με ρητίνη του εμπορίου	90
Εικόνα 10-11: 3 ^ο δείγμα - ηλεκτροχημική εναπόθεση με ρητίνη του εμπορίου	90
Εικόνα 10-12: 2 ^ο δείγμα - ηλεκτροχημική εναπόθεση με ρητίνη του εμπορίου	90
Εικόνα 10-13:3ο δείγμα- 1η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης (Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *200, μεγέθυνση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγέθυνση *2000).....	91
Εικόνα 10-14: 4ο δείγμα- 1η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης (Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *200, μεγέθυνση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγέθυνση *2000).....	92
Εικόνα 10-15:5 ^ο δείγμα- 1 ^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης (Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *200, μεγέθυνση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγέθυνση *2000).....	93
Εικόνα 10-16: 6 ^ο δείγμα -1 ^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης(Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *200, μεγέθυνση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγέθυνση *2000).....	94
Εικόνα 10-17: 5 ^ο δείγμα- 2 ^η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης (Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *200, μεγέθυνση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγέθυνση *2000).....	95

Εικόνα 10-18: 6ο δείγμα- 2η προσπάθεια ηλεκτροεναπόθεσης (Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *200, μεγέθυνση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγέθυνση *2000).....	96
Εικόνα 10-19: 7 ^ο δείγμα- ηλεκτροεναπόθεση με ρητίνη του εμπορίου (Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *200, μεγέθυνση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγέθυνση *2000).....	97
Εικόνα 10-20: 3 ^ο δείγμα- ηλεκτροεναπόθεση με ρητίνη του εμπορίου (Από αριστερά πάνω και δεξιόστροφα: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγένθυση *200, μεγέθυνση *1000, μελέτη edx, ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μεγέθυνση *2000).....	98
Εικόνα 10-21: Διαγράμματα Bode για την 7η επίστρωση με ρητίνη του εμπορίου	99
Εικόνα 10-22: Διαγράμματα Bode για την 3 ^η επίστρωση με ρητίνη του εμπορίου	100

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2-1: Σύγκριση γαλβανικού και ηλεκτρολυτικού κελίου	24
Πίνακας 3-1: Κράματα διαμόρφωσης	35
Πίνακας 3-2: Κράματα χύτευσης	36
Πίνακας 3-3: Κατεργασία κραμάτων και κωδικοποίηση	36
Πίνακας 3-4: Σύσταση του κράματος 2024- T3	38
Πίνακας 4-1: Τρόποι εφαρμογής μεταλλικών επιστρώσεων	44
Πίνακας 5-1: Γραμμικά στοιχεία κυκλώματος που χρησιμοποιούνται συχνά στη σύνθετη ηλεκτροχημική αντίσταση.	55
Πίνακας 6-1: Μορφή διάθεση πολυμερών και παραδείγματα	61
Πίνακας 9-1: Παράμετροι ηλεκτροεναπόθεσης, 3η προσπάθεια.	82
Πίνακας 9-2: Παράμετροι ηλεκτροεναπόθεσης της 2 ^{ης} προσπάθειας.	83
Πίνακας 9-3: Παράμετροι ηλεκτροεναπόθεσης με έτοιμη ρητίνη του εμπορίου.	84

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

Εξίσωση 1: Ηλεκτροδιάλυση μετάλλου.....	13
Εξίσωση 2: Κριτήριο για τον αυθορμητισμό αντίδρασης.	15
Εξίσωση 3: Κριτήριο για το αυθόρμητο αντίδρασης.	15
Εξίσωση 4: Σχέση ελεύθερης ενέργειας – διαφοράς δυναμικού	15
Εξίσωση 5: Ηλεκτρεγερτική δύναμη γαλβανικού στοιχείου.....	22

Εξίσωση 6: Αναγωγική δράση στο ημιστοιχείο.....	22
Εξίσωση 7: Οξειδοαναγωγική δράση.	22
Εξίσωση 8: Τύπος του Nernst.	22
Εξίσωση 9: Ενέργεια που καταναλώνεται στο ηλεκτρολυτικό κελί.	23
Εξίσωση 10: Παράδειγμα σύνθεσης με ηλεκτρόλυση.	23
Εξίσωση 11: Ηλεκτροχημική δράση κατιονικών ηλεκτροδίων.	25
Εξίσωση 12: Δράση που τελείται στο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.	26
Εξίσωση 13: Ηλεκτροχημική δράση ανιονικών ηλεκτροδίων.	26
Εξίσωση 14: Ισοδύναμη αγωγιμότητα και γραμμομοριακή ισοδύναμη αγωγιμότητα.	27
Εξίσωση 15: Φαινόμενο διάχυσης- 1 ^{ος} νόμος του Fick.	28
Εξίσωση 16: Εξίσωση Nernst- Planck.....	28
Εξίσωση 17: Εξαναγκασμένη ροή ή συναγωγή.	28
Εξίσωση 18: 1 ^{ος} νόμος Kirchhoff.....	28
Εξίσωση 19: Φορτίο μεταφοράς.	29
Εξίσωση 20: Υπολογισμός γραμμομόριων ηλεκτρονίων.	29
Εξίσωση 21: Τα γραμμομόρια ουσίας, που αντιδρούν ή παράγονται στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια.....	29
Εξίσωση 22: Εξίσωση Faraday.	29
Εξίσωση 23: Αναγωγή αλουμίνιας σε αλουμίνιο.	34
Εξίσωση 24: Σχέση για πολύ μεγάλα μόρια όπου δε γίνεται καμία εισχώρηση σε πληρωτικό υλικό.	53
Εξίσωση 25: Σχέση για τα μικρότερα μόρια τα οποία εισέρχονται στους πόρους του υλικού της στήλης.	53
Εξίσωση 26: Μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό.	53
Εξίσωση 27: Μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος.	54
Εξίσωση 28: Σύνθετη αντίσταση μελετώμενου ηλεκτρικού κυκλώματος. Το πραγματικό μέλος του μιγαδικού αριθμού συμβολίζεται ως Z' και το φανταστικό Z'' και Z , το μέτρο της σύνθετης αντίστασης.	54
Εξίσωση 29: Πιθανές αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού.	57
Εξίσωση 30: Αντιδράσεις προόδου στο συμπολυμερισμό με μηχανισμό ελευθέρων ριζών.....	59
Εξίσωση 31: Αντίδραση ηλεκτροεναπόθεσης ρητίνης της οποίας η αμινομάδα είναι πρωτοταγής.	65
Εξίσωση 32: Αντίδραση ηλεκτροεναπόθεσης ρητίνης της οποίας η αμινομάδα είναι δευτεροταγής.....	65
Εξίσωση 33: Αντίδραση ηλεκτροεναπόθεσης ρητίνης της οποίας η αμινομάδα είναι τριτοταγής.	65
Εξίσωση 34: Αντίδραση ανοδικής ηλεκτροεναπόθεσης	66

Εξίσωση 35: Αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την ηλεκτροεναπόθεση.:	77
Εξίσωση 36: Ηλεκτρόλυση νερού.	79
Εξίσωση 37: Εξουδετέρωση του φορτίου της αμινομάδας και εναπόθεση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.	79