



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΓΙΑ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ
ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΕΛΑΦΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

της

Ελένης Ρούσση

Διπλωματούχου Μηχ. Ορυκτών Πόρων, MSc

ΑΘΗΝΑ 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΓΙΑ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΕΛΑΦΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

Ελένη Ρούσση

Επιβλέπων Καθηγητής: Αθηνά Τσετσέκου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Επταμελής εξεταστική επιτροπή:

Δρ. Α. Τσετσέκου, Αν. Καθηγήτρια

Δρ. Χ.Ν Παναγόπουλος, Καθηγητής

Δρ. Κ. Χαριτίδης, Καθηγητής

Δρ. Η. Χαλικιά, Καθηγήτρια

Δρ. Β. Χριστοφόρου, Καθηγητής

Δρ. Σ. Αγαθόπουλος, Αν. Καθηγητής

Δρ. Α. Καραντώνης, Επ. Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ 2014

(Υπογραφή)

.....

Ελένη Ρούσση

Διδάκτωρ Μηχανικός ΕΜΠ

© 2014 – All Rights Reserved

*Αφιερωμένο στο γιο μου
Κωνσταντίνο Γαβριήλ*

Πρόλογος

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του ΕΜΠ, κατά το χρονικό διάστημα 2008-2014.

Αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην υλοποίηση και ολοκλήρωση της παρούσας Διατριβής. Ιδιαίτερα, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου:

- Στην επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κα. Αθηνά Τσετσέκου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Την ευχαριστώ θερμά, για την ανάθεση του θέματος, την επιστημονική καθοδήγηση και τη βοήθεια που μου πρόσφερε όλα αυτά τα χρόνια. Το σημαντικότερο, όμως, για το οποίο θα ήθελα να την ευχαριστήσω είναι η εμπιστοσύνη που μου έδειξε και η άψογη συνεργασία που είχαμε σε επιστημονικό και προσωπικό επίπεδο.
- Στον κύριο Χ. Ν. Παναγόπουλο, Καθηγητή Ε.Μ.Π., που δέχτηκε να με τιμήσει με την παρουσία του στην τριμελή εξεταστική επιτροπή αξιολόγησης της Διατριβής μου. Τον ευχαριστώ επίσης για την άψογη συνεργασία και τη βοήθεια, που ανά πάσα στιγμή μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια.
- Στον κύριο Κ. Χαριτίδη, Καθηγητή Ε.Μ.Π., που δέχτηκε να με τιμήσει με την παρουσία του στην τριμελή εξεταστική επιτροπή αξιολόγησης της Διατριβής μου. Τον ευχαριστώ επίσης για την άψογη συνεργασία και την επιστημονική γνώση που μου προσέφερε σε πολλά επιστημονικά πεδία της Διδακτορικής μου Διατριβής.
- Στην κα. Η. Χαλικιά, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π., μέλους της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής που δέχτηκε να με τιμήσει με την παρουσία της στην αξιολόγηση της Διατριβής μου. Την ευχαριστώ επίσης, για τις υποδείξεις και τις συμβουλές της στη διαμόρφωση του τελικού κειμένου.
- Στον κύριο Β. Χριστοφόρου, Καθηγητή Ε.Μ.Π., μέλους της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής που δέχτηκε να με τιμήσει με την παρουσία του στην αξιολόγηση της Διατριβής μου. Τον ευχαριστώ επίσης, για τις υποδείξεις και τις συμβουλές του στη διαμόρφωση του τελικού κειμένου.
- Στον κύριο Σ. Αγαθόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, μέλους της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής που δέχτηκε να με τιμήσει με την παρουσία του στην

αξιολόγηση της Διατριβής μου. Τον ευχαριστώ επίσης, για τις υποδείξεις και τις συμβουλές του στη διαμόρφωση του τελικού κειμένου.

- Στον κύριο Α. Καραντώνη, Επίκουρο Καθηγητή Ε.Μ.Π., υπεύθυνο του Εργαστηρίου Ηλεκτροχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. και μέλους της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, που μου επέτρεψε τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, χωρίς την πραγματοποίηση των οποίων θα ήταν αδύνατη η ολοκλήρωση της Διατριβής μου. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την επιστημονική βοήθεια του και για τον πολύτιμο χρόνο του, που ανά πάσα στιγμή μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια.
- Στους Διδάκτορες Α. Παπαβασιλείου, Δ. Σιούλα και τις υποψήφιες Διδάκτορες Δ. Μπρασινίκα, Ι. Κίτσου και Φ. Πετρακλή για τη συνεργασία, την υποστήριξη αλλά και τη βοήθεια που μου προσέφεραν στην αντιμετώπιση των όποιων δυσκολιών κατά τη διεξαγωγή της Διδακτορικής μου διατριβής.
- Στον κύριο Π. Τσακίριδη, ΕΙΔΠ, για τη βοήθειά του και τις επιστημονικές συμβουλές που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια.
- Στον κύριο Γ. Χαρλαμπίτα, ΕΤΕΠ, για την πολύτιμη βοήθειά και υποστήριξη του στην επίλυση των προβλημάτων που πρόεκυπταν στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας.
- Στον κύριο Δ. Τσιούρβα, Ερευνητή Α του ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΥ, για τη βοήθειά του και τις επιστημονικές συμβουλές που μου προσέφερε κατά την εκπόνηση της Διδακτορικής μου Διατριβής.
- Σε όλο το προσωπικό και τους Υ.Δ. του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας για το ευχάριστο περιβάλλον και το κλίμα συνεργασίας που συνάντησα καθώς και την πρακτική βοήθειά τους στην αντιμετώπιση μιας σειράς δυσκολιών καθ' όλη τη διάρκεια της Διδακτορικής μου εργασίας.
- Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και το Μάνθο για την ηθική, οικονομική και έμπρακτη συμπαράσταση τους όλα αυτά τα χρόνια.

Περίληψη

Στην παρούσα Διδακτορική διατριβή, διερευνήθηκε η ανάπτυξη υβριδικών ανόργανων-οργανικών sol-gel επικαλύψεων με στόχο την αντιδιαβρωτική προστασία του κράματος αλουμινίου AA2024-T3. Το εν λόγω κράμα αλουμινίου παρουσιάζει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και χρησιμοποιείται σε προηγμένες εφαρμογές στην αεροναυπηγική και στην αυτοκινητοβιομηχανία. Για την αντιδιαβρωτική προστασία του κράματος AA2024-T3 οι επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται ως σήμερα, βασίζονται στην παρουσία του εξασθενούς χρωμίου. Ωστόσο, λόγω της ισχυρά καρκινογόνου δράσης του, σήμερα κρίνεται επιβεβλημένη η αντικατάστασή του στα συστήματα αντιδιαβρωτικής προστασίας.

Οι επικαλύψεις που αναπτύχθηκαν αποτελούν μια προστατευτική πρώτη επίστρωση στο σύστημα της αντιδιαβρωτικής προστασίας και παρουσιάζουν πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα, πολύ καλές ιδιότητες φραγμού και ιδιότητες αυτο-ίασης. Οι επικαλύψεις αυτές, αναπτύσσονται με μια καινοτόμο και πολλά υποσχόμενη τεχνική, η οποία καταφέρνει να συνδυάσει ικανοποιητικές αποδόσεις με μια φιλικότερη στο περιβάλλον συμπεριφορά.

Η ανάπτυξη των επικαλύψεων προέκυψε με τη μεθοδολογία κατά την οποία, οργανοπυριτικά νανοσωματίδια με περιφερειακές έποξυ ομάδες δημιουργούνται με την τεχνική sol-gel μέσω της υδρόλυσης και συμπύκνωσης των σιλανίων, τα οποία στη συνέχεια αυτο-διευθετούνται κατά την εφαρμογή της επικάλυψης στο υπόστρωμα. Οι επικαλύψεις σχηματίζουν ένα εκτενές δίκτυο σιλανίων διασυνδεδεμένων με τη βοήθεια υπερδιακλαδισμένων πολυμερών στα οποία είναι δυνατόν να ενθυλακωθούν επιπλέον ανόργανοι ή οργανικοί αναστολείς διάβρωσης. Η όλη διεργασία διεξάγεται σε υδατικά διαλύματα αποφεύγοντας τη χρήση οργανικών διαλυτών.

Αρχικά, μελετήθηκε ο ρόλος του διασυνδεδετικού μέσου στην ανάπτυξη επικαλύψεων με καλές ιδιότητες φραγμού και ταυτόχρονα η εισαγωγή οργανικών αναστολέων διάβρωσης στο δίκτυο της επικάλυψης ώστε να αναπτυχθούν ιδιότητες αυτο-ίασης. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση του πάχους των επικαλύψεων, στις νανομηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Επιπλέον, αναπτύχθηκαν συνθέσεις στις οποίες εισάγονται στο σύστημα της επικάλυψης ανόργανα άλατα του δημητρίου ως αναστολείς διάβρωσης αλλά και συνθέσεις που συνδυάζουν την παρουσία οργανικών και ανόργανων αναστολέων διάβρωσης. Τέλος, αναπτύχθηκαν συνθέσεις οι οποίες ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια CeO_2 και νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης και μελετήθηκαν οι ιδιότητες φραγμού των sol-gel επικαλύψεων καθώς και η ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης.

Ο χαρακτηρισμός των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα, πραγματοποιήθηκε με τον έλεγχο της αντοχής τους στη διάβρωση με τη μέθοδο της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS) και της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS). Παράλληλα, η ποιότητα, η μορφολογία και η τοπογραφία των επικαλυμμένων δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) και του Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης (AFM). Η χημική δομή των επικαλύψεων μελετήθηκε με τη Φασματοσκοπία Υπερύθρων (FT-IR) και παράλληλα η μελέτη των νανοσωματιδίων που αναπτύχθηκαν πραγματοποιήθηκε με τη Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD) και τη Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM). Τέλος, πραγματοποιήθηκε η μελέτη των νανομηχανικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων μέσω δοκιμών νανοσκληρομέτρησης.

Οι παραχθείσες επικαλύψεις είναι πάχους μερικών μm, είναι αρκετά ομοιογενείς και παρουσιάζουν πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα. Επιπρόσθετα, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις συνθέσεις, όχι μόνο δρουν ως διασυνδετικό μέσο για τη διασταύρωση του πυριτικού δικτύου, αλλά ενθυλακώνουν στο δίκτυο της επικάλυψης τους αναστολείς διάβρωσης. Με τη βοήθεια της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS), επιβεβαιώθηκε η ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης στο σύστημα της επικάλυψης που παρατηρείται κατά την αργή απελευθέρωση των αναστολέων διάβρωσης από το δίκτυο της επίστρωσης, όταν τα επικαλυμμένα δοκίμια βρεθούν σε διαβρωτικές συνθήκες. Αυτή η παρατεταμένη απελευθέρωση των αναστολέων παρέχει προστασία από τη διάβρωση του κράματος αλουμινίου AA2024-T3 που διαρκεί για αρκετές εβδομάδες ή και μήνες. Εν κατακλείδι, τα sol-gel επιστρώματα που αναπτύχθηκαν στην παρούσα Διατριβή είναι νανοδομημένα υβριδικά οργανικά/ανόργανα επιστρώματα τα οποία επιδεικνύουν πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα αλουμινίου, αντοχή στη διάβρωση και ιδιότητες αυτό-ίασης ενώ ταυτόχρονα είναι φιλικά προς το περιβάλλον.

Abstract

The present work investigates the development of sol-gel hybrid organic-inorganic coatings for anti-corrosion protection of the aluminum alloy AA2024-T3. This alloy has excellent mechanical properties and is used in advanced applications of the aerospace and automotive industry. To date, corrosion protection for aluminum alloys has relied on hexavalent chromium. Because of its strong carcinogenic properties, the replacement of the corrosion protection systems is nowadays imperative. The coatings that have been developed function as protective first layers on the corrosion prevention system. They demonstrate very good adhesion to the substrate and excellent barrier properties. These coatings are based on a novel and promising method that manages to combine good performance with environmental-friendly properties.

In this process, organo-silicate nano-particles with peripheral epoxy functional groups are pre-formed by hydrolysis and condensation of appropriate organo-silanes and then assembled and cross-linked upon application to the substrate surface. The coatings form an extensive silane cross-linked network by hyperbranched polymers in which additional inorganic or organic corrosion inhibitors may be incorporated. This process is conducted in aqueous solutions by avoiding the use of organic solvents.

Initially, we studied the role of crosslinking agents to develop coatings with good barrier properties and we also studied the incorporation of organic corrosion inhibitors in the silica network to induce self-healing properties. Then, the coating thickness effects on nanomechanical and anticorrosion properties were investigated. Cerium (III) nitrate was selected as corrosion inhibitor and also in combination with organic inhibitors in order to enhance the corrosion inhibition of the sol-gel coating. In this respect, the corrosion resistance and the self-healing capabilities of the inhibitor-doped silane films on AA2024-T3 were examined. Finally, sol-gel coatings integrating nanoparticles CeO_2 and $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, which were developed by coprecipitation process, were investigated. The corrosion resistance and the self-healing abilities of the inhibitor-doped silane films were also examined.

The corrosion performance of the coated aluminum samples was studied. Also, the coating quality together with the corrosion behavior was explored by Potentiodynamic scan (PDS) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements. Furthermore, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) analyses were employed aiming at evaluating the morphology and the topography as well as the quality of the coatings surfaces. In addition, the chemical structure of the coatings was investigated by Infrared studies (FT-IR). Finally,

the CeO_2 and $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

The developed coatings are several μm thick and demonstrate good adhesion to the substrate. In addition, the hyperbranched polymers used in all syntheses can react with epoxides acting as a cross-linking agent for hybrid film formation due to their chemical structure, and also can encapsulate corrosion inhibitors in their interior. The slow release of such corrosion inhibitors under corrosion conditions induces self-healing properties in the coating system. This has been confirmed in our system using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). In fact, this extensive release of corrosion inhibitors provides anti-corrosion protection to the aluminum substrate for weeks or even months. To summarize, the coatings produced by this method are nanostructured organic/inorganic hybrids that exhibit excellent adhesion and corrosion resistance and self-healing properties on aluminum alloys, being environmental friendly at the same time.

Πίνακας περιεχομένων

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	9
«Αλουμίνιο και Διάβρωση».....	9
1.1 Γενικές ιδιότητες του αλουμινίου και των κραμάτων του.....	11
1.2 Παθητικοποίηση του αλουμινίου.....	12
1.3 Το πρόβλημα της διάβρωσης στην αεροπορική βιομηχανία.....	15
1.4 Κράμα αλουμινίου AA2024-T3.....	16
1.5 Διάβρωση του κράματος AA 2024-T3.....	16
1.Βιβλιογραφία.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	21
«Αντιδιαβρωτική προστασία των κραμάτων αλουμινίου».....	21
2.1 Εισαγωγή.....	23
2.2 Επικαλύψεις sol-gel σε αλουμίνιο.....	25
2.3 Χημεία sol-gel.....	26
2.4 Ανόργανες επικαλύψεις sol-gel.....	27
2.5 Οργανικά τροποποιημένες επικαλύψεις.....	29
2.6 Αναστολείς διάβρωσης.....	34
2.7 Ανάπτυξη υβριδικών ανόργανων-οργανικών sol-gel επικαλύψεων με αναστολείς διάβρωσης.....	36
2.8 Δενδριμερή και υπερδιακλαδισμένα πολυμερή.....	37
2.9 Πολυαιθυλενιμίνη (PEI).....	37
2.Βιβλιογραφία.....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	43
«Μεθοδολογία Μετρήσεων».....	43
3.1 Χαρακτηρισμός επικαλύψεων-νανοκόνων.....	45
3.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	45
3.1.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων - TEM.....	47
3.1.3 Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy-AFM).....	48
3.1.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου.....	49
3.1.5 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD).....	52
3.2 Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι Διάβρωσης.....	53
3.2.1 Ποτενσιοδυναμική Πόλωση.....	53
3.2.2 Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS).....	58
3.3 Νανομηχανικές Ιδιότητες.....	64
3.3.1 Νανοσκληρομέτρηση.....	64
3.3.2 Καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης.....	65
3.3.3 Σύνθετο μέτρο ελαστικότητας E_T και σκληρότητα H	66
3.Βιβλιογραφία.....	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	69
«Ανάπτυξη υβριδικών οργανικών-ανόργανων επικαλύψεων βασισμένες σε υπεδιακλαδισμένα πολυμερή, ενισχυμένες με.....	69
οργανικούς αναστολείς διάβρωσης».....	69
4.1 Εισαγωγή.....	71
4.2 Προετοιμασία του υποστρώματος.....	73
4.3 Ανάπτυξη υβριδικών επικαλύψεων.....	74
4.4 Διερεύνηση της ποσότητας του διασυνδεδετικού μορίου της πολυαιθυλενιμίνης (PEI, M.B.=25.000) στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επικαλύψεων.....	76
4.4.1 Ανάπτυξη των επικαλύψεων.....	76

4.4.2 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS).....	76
4.4.2.1 Συνθέσεις επικαλύψεων χωρίς αναστολές διάβρωσης.	77
4.4.2.2 Συνθέσεις επικαλύψεων με αναστολέα διάβρωσης MBI.	79
4.4.2.3 Συνθέσεις επικαλύψεων με αναστολέα διάβρωσης MBT.	80
4.5 Μεταλλογραφικός έλεγχος με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	82
4.6 Συγκριτική μελέτη υβριδικών sol-gel επικαλύψεων.....	89
4.6.1 Ανάπτυξη των επικαλύψεων.....	89
4.6.2 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS).....	90
4.6.3 Ηλεκτροχημικός έλεγχος - Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS).	96
4.6.4 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).	111
4.6.5 Μεταλλογραφικός έλεγχος των επικαλύψεων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	116
4.7 Συμπεράσματα.	120
4.Βιβλιογραφία	123
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	125
«Επίδραση του πάχους των επικαλύψεων στις αντιδιαβρωτικές και νανομηχανικές ιδιότητες»	125
5.1 Εισαγωγή.	127
5.2 Ανάπτυξη επικαλύψεων.....	129
5.3 Μεταλλογραφικός έλεγχος των επικαλύψεων.	130
5.4 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS).	135
5.5 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS).	138
5.6 Δοκιμές Νανοσκληρομέτρησης.	143
5.7 Συμπεράσματα.	153
5.Βιβλιογραφία	155
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	157
«Ανάπτυξη υβριδικών sol-gel επικαλύψεων ενισχυμένων με ανόργανους αναστολές διάβρωσης ή με το συνδυασμό ανόργανων και οργανικών αναστολέων διάβρωσης»	157
6.1 Εισαγωγή.	159
6.2 Προετοιμασία του υποστρώματος.	161
6.3 Ανάπτυξη επικαλύψεων.....	161
6.4 Συνθέσεις με ανόργανο αναστολέα διάβρωσης.....	162
6.4.1 Πειραματική διαδικασία.	162
6.4.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων.	164
6.4.2.1 Μεταλλογραφικός έλεγχος των επικαλύψεων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	164
6.4.2.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία FT-IR.....	169
6.4.2.3 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS).	170
6.4.2.4 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός-Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS). ...	173
6.5 Συνθέσεις με οργανικούς και ανόργανους αναστολές διάβρωσης.	190
6.5.1 Πειραματική διαδικασία.	190
6.5.2 Συζήτηση Αποτελεσμάτων.	191
6.5.2.1 Μεταλλογραφικός έλεγχος των επικαλύψεων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	191
6.5.2.2 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS).	192
6.5.2.3 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός-Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS). ...	194
6.6 Συμπεράσματα.	198
6.Βιβλιογραφία	200
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	203
«Ανάπτυξη υβριδικών sol-gel επικαλύψεων ενισχυμένων με νανοσωματίδια CeO ₂ και νανοσωματίδια στερεού διαλύματος Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ »	203

7.1 Εισαγωγή.	205
7.2 Προετοιμασία του υποστρώματος.	207
7.3 Ανάπτυξη επικαλύψεων.	208
7.4 Παρασκευή νανοκόνων CeO_2 και στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	209
7.5 Πειραματική διαδικασία σύνθεσης επικαλύψεων.	209
7.5.1 Συνθέσεις A,B,C: $\text{CeO}_2/\text{Si}= 1/99, 5/95$ και $10/90$	209
7.5.2 Συνθέσεις D,E,F: $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}=1/99, 5/95$ και $10/90$	210
7.6 Συζήτηση Αποτελεσμάτων.	211
7.6.1 Χαρακτηρισμός νανοκόνων-Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης δέσμης (TEM).	211
7.6.2 Χαρακτηρισμός νανοκόνων-Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).	212
7.7 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS).	213
7.8 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS).	219
7.8.1 Συνθέσεις A,B,C: $\text{CeO}_2/\text{Si}=1/99, 5/95$ και $10/90$	219
7.8.2 Συνθέσεις D,E,F: $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}=1/99, 5/95$ και $10/90$	226
7.9 Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).	233
7.10 Μεταλλογραφικός έλεγχος των επικαλύψεων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).	236
7.11 Συμπεράσματα.	246
7. Βιβλιογραφία.	252
ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.	255
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8	259
«Προτάσεις για μελλοντική έρευνα».....	259

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια κρίνεται επιτακτική η ανάγκη αντικατάστασης της υπάρχουσας τεχνολογίας επικαλύψεων για αντιδιαβρωτική προστασία των κραμάτων αλουμινίου που βασίζονται στο εξασθενές χρώμιο, με καινούργιες μεθόδους που χρησιμοποιούν υλικά φιλικά προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Το κράμα AA2024-T3 χρησιμοποιείται σε προηγμένες τεχνολογικά εφαρμογές, όπου απαιτείται η υψηλή αντοχή σε συνδυασμό με το χαμηλό βάρος όπως για παράδειγμα η αεροναυπηγική. Εντούτοις, λόγω των κραματικών στοιχείων που περιέχει, παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία στη διάβρωση και η ανάγκη για την ανάπτυξη προστατευτικών επιστρώσεων φιλικών προς το περιβάλλον είναι επιβεβλημένη. Τα τελευταία χρόνια, παρουσιάζεται στη βιβλιογραφία πλήθος ερευνών για την αντικατάσταση των χρωμικών επικαλύψεων. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι κατεργασίες που βασίζονται στις οργανοπυριτικές επικαλύψεις, καθώς παρέχουν το σχηματισμό ενός πολύ λεπτού οργανικού-ανόργανου φιλμ που προσδίδει λειτουργικότητα στην επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος. Οι οργανοπυριτικές επικαλύψεις λειτουργούν ως ενισχυτικά πρόσφυσης τόσο με το υπόστρωμα όσο και με τα επιπλέον στρώματα βαφής. Η αντίσταση του συστήματος στη διάβρωση ελέγχεται κυρίως από τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του συστήματος βαφής, η οποία περιλαμβάνει την οργανοπυριτική επικάλυψη. Ουσιαστικά, το πρώτο στρώμα κατεργασίας παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην αντιδιαβρωτική προστασία. Δεδομένου ότι είναι σε άμεση επαφή με το μέταλλο πρέπει να έχει πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα, καλές ιδιότητες φραγμού, και, αν είναι δυνατόν, ικανότητα αναστολής της διάβρωσης. Ωστόσο, δεν έχει αναπτυχθεί ακόμη κάποια τεχνολογία πλήρως αποδεκτή και συγκρίσιμη με την υπάρχουσα τεχνολογία των χρωμικών επικαλύψεων.

Στόχος της διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη καινοτόμων υβριδικών επικαλύψεων φιλικών προς το περιβάλλον με μικρό πάχος για την αντιδιαβρωτική προστασία του κράματος AA 2024-T3. Οι επικαλύψεις που αναπτύσσονται αποτελούν το πρώτο στρώμα αντιδιαβρωτικής κατεργασίας των αεροπορικών κραμάτων αλουμινίου. Συγκεκριμένα, μελετάται η χρήση του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς πολυεθυλενιμίνη (PEI) ως διασυνδεδετικό μόριο στην ανάπτυξη των πυριτικών επικαλύψεων αλλά και ως φορέας ενώσεων όπως είναι οι αναστολείς διάβρωσης. Γίνεται εκτενής μελέτη της ενσωμάτωσης οργανικών και ανόργανων αναστολέων διάβρωσης στο πυριτικό δίκτυο με στόχο την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης. Επιπρόσθετα, η βελτιστοποίηση και η μελέτη της σύνθεσης των πυριτικών επικαλύψεων αποτελεί μεγάλο μέρος της έρευνας. Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή αποτελούν μια ιδιαίτερος καινοτομική και ελπιδοφόρα επιλογή καθώς δεν έχουν ξαναχρησιμοποιηθεί σε επιστρώματα τέτοιων εφαρμογών.

Η διδακτορική διατριβή δομείται από δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό:

Αρχικά, στο θεωρητικό μέρος παρουσιάζονται οι ιδιότητες του αλουμινίου και των κραμάτων του και περιγράφεται το φαινόμενο της διάβρωσης για το κράμα AA2024-T3. Ακολουθεί μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση στην ανάπτυξη αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων με την τεχνική sol-gel και παράλληλα δίνονται πληροφορίες σχετικά με τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή και τους αναστολείς διάβρωσης. Τελειώνοντας, στο θεωρητικό μέρος παρουσιάζονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των επικαλυμμένων δοκιμίων. Συγκεκριμένα, ο χαρακτηρισμός των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης (PDS), της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS), της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), της Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (AFM), της Φασματοσκοπίας Υπερύθρων (FT-IR), της Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD), της Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (TEM) και της νανοσκληρομέτρησης.

Το πειραματικό μέρος μπορεί να διακριθεί σε τέσσερις ενότητες:

Η πρώτη ενότητα (κεφάλαιο 4), περιλαμβάνει την ανάπτυξη υβριδικών ανόργανων-οργανικών επικαλύψεων βασισμένων σε υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, ενισχυμένων με οργανικούς αναστολείς διάβρωσης. Η ανάπτυξη των επικαλύψεων πραγματοποιείται με μια καινοτόμο μεθοδολογία η οποία βασίζεται στη χρήση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών που φέρουν αμινοομάδες και χρησιμοποιούνται για τη διασύνδεση του πυριτικού δικτύου. Μελετάται ο ρόλος του διασυνδεδετικού μέσου και παράλληλα δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην ανάπτυξη και βελτίωση των ιδιοτήτων αυτο-ίασης με την ενθυλάκωση στο σκελετό του πυριτικού δικτύου δύο οργανικών αναστολέων διάβρωσης. Τέλος, μελετάται η μορφολογία και η δομή των επικαλύψεων καθώς επίσης η ενσωμάτωση και η απελευθέρωση των αναστολέων διάβρωσης.

Στη δεύτερη ενότητα, (κεφάλαιο 5) διερευνάται η επίδραση του πάχους των επικαλύψεων στις αντιδιαβρωτικές και νανομηχανικές ιδιότητες. Μελετάται, η επίδραση του χρόνου εμβάπτισης του μεταλλικού υποστρώματος στο πυριτικό sol-gel αιώρημα, στην επίτευξη του τελικού πάχους του εναποτιθέμενου επιστρώματος. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η σύγκριση των επικαλυμμένων δοκιμίων ως προς τις αντιδιαβρωτικές και νανομηχανικές τους ιδιότητες.

Στην τρίτη ενότητα (κεφάλαιο 6), γίνεται η ανάπτυξη υβριδικών sol-gel επικαλύψεων ενισχυμένων με ανόργανους αναστολείς διάβρωσης ή με το συνδυασμό ανόργανων και οργανικών αναστολέων διάβρωσης. Μελετάται, η ενσωμάτωση των αλάτων του δημητρίου στην πυριτική μήτρα με σκοπό τη δράση τους ως καθοδικός αναστολέας διάβρωσης για την περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού των επικαλύψεων. Επίσης, διερευνάται η επίδραση του τρόπου εισαγωγής των αλάτων του δημητρίου στο πυριτικό δίκτυο στην τελική ποιότητα των επικαλύψεων. Επιπλέον,

αναπτύχθηκαν συνθέσεις οι οποίες συνδυάζουν την παρουσία οργανικών κι ανόργανων αναστολέων διάβρωσης με σκοπό την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης.

Τέλος, στην τέταρτη ενότητα (κεφάλαιο 7), πραγματοποιείται η ανάπτυξη υβριδικών sol-gel επικαλύψεων ενισχυμένων με νανοσωματίδια CeO_2 και νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$. Η έρευνα ξεκινάει με την ανάπτυξη νανοσωματιδίων δημητρίας (CeO_2) και νανοσωματιδίων στερεού διαλύματος δημητρίας-ζirkονίας $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Στη συνέχεια, μελετάται ο τρόπος ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων στην πυριτική μήτρα με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού και την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης. Τέλος, αναλύεται ο μηχανισμός και η δράση των νανοσωματιδίων ως αναστολείς διάβρωσης.

Συνολικά, οι επιστρώσεις που αναπτύχθηκαν χαρακτηρίζονται υψηλής ποιότητας με μικρό πάχος (1-4 μm), μεγάλη ομοιομορφία και πολύ καλές ιδιότητες φραγμού. Η επιτυχής ενσωμάτωση των αναστολέων διάβρωσης στο πυριτικό δίκτυο της επικάλυψης και η ελεγχόμενη απελευθέρωση τους οδηγεί στην επίτευξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

«Αλουμίνιο και Διάβρωση»

1.1 Γενικές ιδιότητες του αλουμινίου και των κραμάτων του.

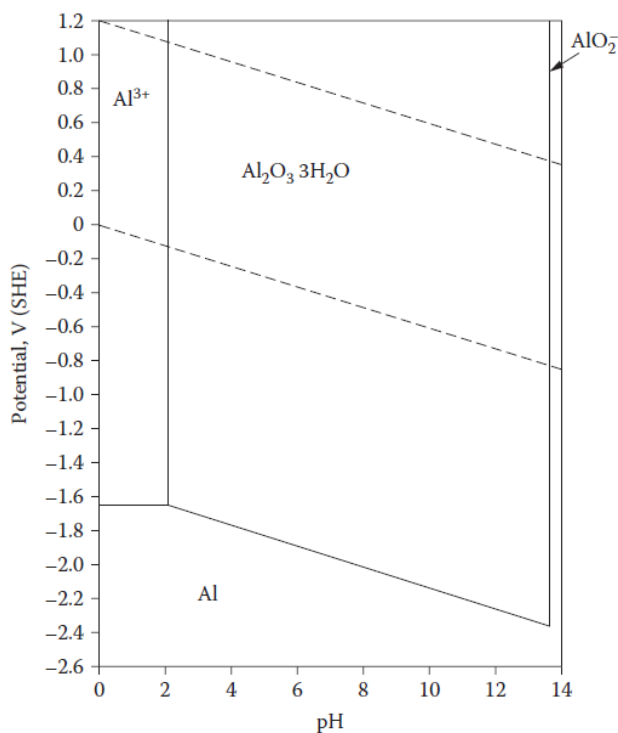
Το καθαρό αλουμίνιο είναι μέταλλο ελαφρύ και πολύ όλκιμο. Οι μηχανικές του ιδιότητες δεν εξαρτώνται μόνο από την καθαρότητά του, αλλά και από το ποσοστό της ενδοτράχυνσης που έχει υποστεί, κατά τη διάρκεια των μηχανικών του κατεργασιών. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του αλουμινίου ισούται με 75% αυτής του χαλκού, λαμβανομένης, όμως, υπόψιν της χαμηλής του πυκνότητας, το αλουμίνιο χαρακτηρίζεται ως καλύτερος αγωγός. Έχει μεγάλη χημική συγγένεια με το οξυγόνο και αν αφεθεί στον αέρα οξειδώνεται ταχέως, δίνοντας ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα Al_2O_3 , το οποίο είναι αδιαπέραστο από το οξυγόνο και προσφέρει στο μέταλλο αντιοξειδωτική προστασία. Το αλουμίνιο ως υλικό συσκευασίας είναι ανακυκλώσιμο, είναι αδιαπέραστο από υγρά και αέρια και εξασφαλίζει την υγιεινή των τροφίμων όταν και όπου χρησιμοποιείται για την συσκευασία τους. Στην οικοδομή αποτελεί ένα από τα βασικά υλικά. Είναι αδιάβρωτο από καιρικούς παράγοντες και δίνει μοναδικές λύσεις στην κατασκευή μοντέρνων κτιρίων, στην ανακατασκευή, την ανακαίνιση ή συντήρηση παλαιών κτιρίων με ιστορική και αρχιτεκτονική αξία. Όπως και το καθαρό αλουμίνιο έτσι και τα κράματά του έχουν χαμηλή πυκνότητα, καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και έχουν υψηλή αντοχή σε διάβρωση. Οι κύριες προσθήκες των κραμάτων αλουμινίου είναι ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το μαγνήσιο, το πυρίτιο και ο ψευδάργυρος.

Τα κράματα του αλουμινίου διακρίνονται σε κράματα διαμόρφωσης και σε κράματα χύτευσης. Τα κράματα των δύο αυτών κατηγοριών υποδιαιρούνται σε κράματα που μπορούν να υποστούν θερμική επεξεργασία και σε κράματα των οποίων η θερμική κατεργασία είναι αδύνατη. Οι ιδιότητες των πρώτων εξαρτώνται από την ακολουθούμενη θερμική κατεργασία, ενώ οι ιδιότητες των δεύτερων εξαρτώνται από το ποσοστό ενδοτράχυνσης που έχουν υποστεί. Η σύσταση και στους δύο τύπους δηλώνεται με έναν τετραψήφιο αριθμό ο οποίος υποδηλώνει τις κύριες προσμίξεις, και σε ορισμένες περιπτώσεις το βαθμό καθαρότητας. Για χυτά κράματα τα δύο τελευταία ψηφία χωρίζονται με τελεία. Μετά από αυτά τα ψηφία ακολουθεί μια παύλα και ο προσδιορισμός της βασικής κατεργασίας – ένα γράμμα και πιθανόν ένας μονοψήφιος έως τριψήφιος αριθμός, με τον οποίο προσδιορίζεται η μηχανική ή/και η θερμική κατεργασία που έχει υποστεί το κράμα-. Για παράδειγμα, F, H και O αναπαριστούν αντιστοίχως καταστάσεις των κραμάτων μόλις έχουν παρασκευαστεί, ενδοτράχυνσης και ανόπτησης. T3 για παράδειγμα σημαίνει ότι το κράμα έχει υποστεί κατεργασία διαλύματος, έχει ψυξηλατηθεί και στη συνέχεια έχει υποστεί φυσική γήρανση (σκλήρυνση μέσω γήρανσης). Μια θερμική κατεργασία διαλύματος ακολουθούμενη από τεχνητή γήρανση υποδηλώνεται με T6 [1].

1.2 Παθητικοποίηση του αλουμινίου.

Το αλουμίνιο σχηματίζει στην επιφάνεια του ένα λεπτό, συνεκτικό και καλά προσκολλημένο στην επιφάνεια του οξειδίου, περιορίζοντας έτσι την περαιτέρω διάβρωσή του. Αυτό το επιφανειακό υμένιο, όταν σχηματίζεται στον αέρα, έχει πάχος περίπου 10 έως 20 nm. Ενώ όταν σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες με την παρουσία υδρατμού ή νερού, το πάχος του είναι αρκετά μεγαλύτερο. Το υμένιο του οξειδίου είναι σταθερό για τιμές pH από 4 έως 9, ένα εύρος το οποίο περιλαμβάνει πολλά ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα. Σε χαμηλότερες ή υψηλότερες τιμές pH πλην ορισμένων εξαιρέσεων, το υμένιο καταστρέφεται. Τέτοιες εξαιρέσεις αποτελούν το πυκνό διάλυμα νιτρικού οξέος (pH 1) και το πυκνό διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου (pH 13) όπου και στις δύο περιπτώσεις, το υμένιο του οξειδίου παραμένει σταθερό. Το στρώμα του οξειδίου δεν είναι ομοιογενές με αποτέλεσμα να υπάρχουν αδύναμα σημεία. Η καταστροφή του υμενίου σε αυτά τα αδύναμα σημεία οδηγεί σε τοπική διάβρωση αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε κραματικά στοιχεία με αποτέλεσμα το υμένιο του οξειδίου να γίνεται ανομοιογενές.

Τα διαγράμματα Pourbaix (δυναμικού-pH) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη των περιοχών σταθερότητας του οξειδίου και τη μορφή διάβρωσης σε διαφορετικά ατμοσφαιρικά περιβάλλοντα, όπως φαίνεται στο **σχήμα 1.1**. Αξίζει να σημειωθεί ότι το αλουμίνιο είναι θερμοδυναμικά σταθερό μόνο σε χαμηλά δυναμικά.

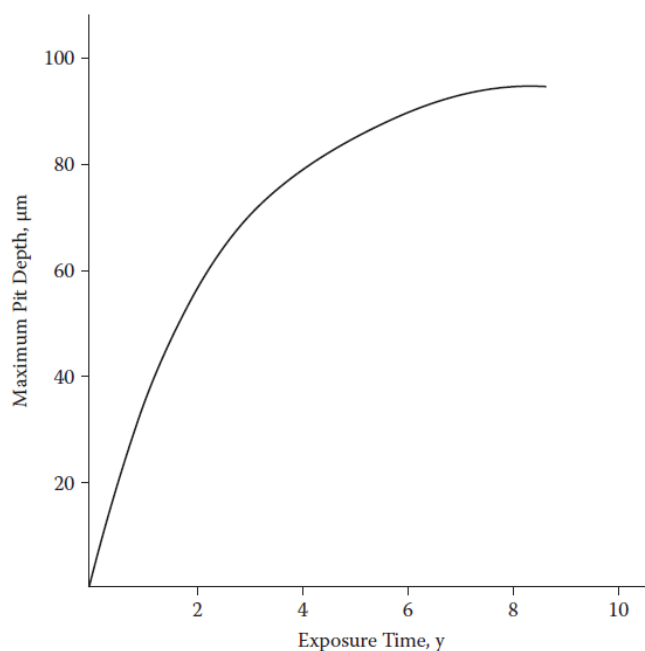


Σχήμα 1.1 Διάγραμμα δυναμικού-pH, Al-H₂O.

Το αλουμίνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υδατικό περιβάλλον λόγω της ιδιότητάς του να αναπτύσσει ένα προστατευτικό στρώμα αλούμινας. Τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διάβρωσης του αλουμινίου σε εξωτερικούς χώρους είναι τα άμορφα υδροξύλια του αργιλίου ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (bayerite)) και η γ -αλούμινα ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Όταν η επιφάνεια του αλουμινίου εκτίθεται σε ξηρό αέρα, σχηματίζεται μία προστατευτική επίστρωση άμορφου οξειδίου. Σε υγρό περιβάλλον, το επίστρωμα του οξειδίου γίνεται πιο παχύ. Η επίστρωση αποτελείται από ένα πυκνό, προστατευτικό στρώμα φραγμού (barrier layer) το οποίο βρίσκεται από την πλευρά του μετάλλου και ένα πιο διαπερατό στρώμα (bulk layer) στην εξωτερική πλευρά. Όταν εναποτίθενται ανιόντα (π.χ. SO_4^{2-} και Cl^-) στην επιφάνεια του οξειδίου και αντιδρούν με το υμένιο του οξειδίου τότε μπορεί να σχηματιστούν υδατοδιαλυτά άλατα, όπως $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Τα ανιόντα μπορούν επίσης να ενσωματωθούν στο πλέγμα και να σχηματίσουν βασικά άλατα και άλλα σύμπλοκα. Σε συνθήκες αστικών περιοχών, το επίστρωμα του οξειδίου προστατεύει το μέταλλο από τη ρύπανση του SO_2 καθώς η υγρασία που αναπτύσσεται στην επιφάνειά του έχει σχετικά χαμηλές τιμές. Αν η συγκέντρωση του SO_2 και η ρύπανση είναι αυξημένη τότε μία πολύ χαμηλή τιμή pH οδηγεί στην διάλυση του προστατευτικού υμενίου.

Στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιείται η έναρξη του βελονισμού με την παρουσία ιόντων χλωρίου δημιουργώντας μικρές οπές (pits). Τα ιόντα χλωρίου προσβάλλουν το στρώμα οξειδίου αυξάνοντας την απελευθέρωση ιόντων Al^{3+} . Κατά την ανάπτυξη της διάβρωσης, το αλουμίνιο διαλύεται ανοδικά σε ιόντα Al^{3+} εντός των μικροσκοπικών οπών (pits). Ταυτόχρονα μια καθοδική αντίδραση (αναγωγή του οξυγόνου ή ιόντων H^+) λαμβάνει χώρα είτε μέσα στην οπή, είτε κοντά στο στόμιο αυτής, ή έξωθεν της οπής. Το παθητικοποιημένο στρώμα οξειδίου έχει χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ωστόσο η καθοδική αντίδραση μπορεί να καταστρέψει σε τοπικό επίπεδο το προστατευτικό στρώμα του οξειδίου λόγω του αλκαλικού περιβάλλοντος. Το γεγονός αυτό μειώνει το δυναμικό του ηλεκτροδίου και καθίσταται δυνατή η απελευθέρωση υδρογόνου. Με την υδρόλυση των ιόντων Al^{3+} δημιουργούνται όξινες συνθήκες εντός της οπής με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μία επίστρωση $\text{Al}(\text{OH})_3$ και Al_2O_3 επάνω στο στόμιό της. Έτσι τα προϊόντα διάβρωσης μπλοκάρουν τελικά την διαβρωτική δραστηριότητα στις οπές (pits).

Το αλουμίνιο διατηρεί την λαμπερή εμφάνισή του για αρκετά χρόνια σε μη διαβρωτικό περιβάλλον. Σε διαβρωτικό περιβάλλον αναπτύσσονται μικροσκοπικές οπές (pit corrosion), οι οποίες είναι μόλις ορατές με γυμνό μάτι. Αυτές οι οπές καλύπτονται από μία στιβάδα αποτελούμενη από οξείδια του αργιλίου και υδροοξείδια του αργιλίου. Κατά τα πρώτα χρόνια της έκθεσης, ο ρυθμός ανάπτυξης της οπής είναι ραγδαίος και μειώνεται σταδιακά, έτσι ώστε η μέγιστη ακτίνα της οπής να αποκτήσει μία σχεδόν σταθερή τιμή (σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2 Μέγιστη ακτίνα οπής σε σχέση με τον χρόνο έκθεσης για κράμα Al-Mn σε αστικό περιβάλλον.

Η αντίσταση στη διάβρωση του αλουμινίου μειώνεται από την παρουσία των περισσότερων κραματικών στοιχείων σε καθαρά ή ελαφρώς διαβρωτικά περιβάλλοντα. Αστικά ή βιομηχανικά περιβάλλοντα περιέχουν σε υψηλή συγκέντρωση CO, CO₂, θειικά, θειώδη άλατα και ενδεχομένως διάφορα αέρια N_xO. Η ταχύτητα διάβρωσης είναι σε μεγάλο βαθμό η ίδια τόσο για το μη κραματωμένο αλουμίνιο όσο και για τα περισσότερα συμβατικά κράματα αλουμινίου (κράματα με ψευδάργυρο, μαγνήσιο, πυρίτιο, ή μαγγάνιο). Τα κράματα αλουμινίου με χαλκό παρουσιάζουν 4 έως 20 φορές υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης. Όταν η συγκέντρωση SO₂ είναι μικρότερη από 0,01% κ.ο., ο βαθμός ατμοσφαιρικής διάβρωσης ακόμη και σε σχετική υγρασία 98% επηρεάζεται ελάχιστα από τη παρουσία του SO₂. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη χαμηλή τάση προσρόφησης του SO₂ στην επιφάνεια του αλουμινίου. Όταν η συγκέντρωση του SO₂ υπερβαίνει το 0,01% κ.ο. η διάβρωση είναι εντονότερη.

Σε ορισμένες αστικές περιοχές το ατμοσφαιρικό περιβάλλον προκαλεί αποφλοίωση του υλικού, ενώ σε άλλες περιοχές η υψηλή συγκέντρωση σε αέρια N_xO είναι ικανή να προκαλέσει αυξημένη ευαισθησία σε εργοδιάβρωση (stress corrosion). Ωστόσο, γενικά στις περισσότερες αστικές και βιομηχανικές περιοχές δεν παρατηρείται αποφλοίωση και η ανάγκη για προστασία αφορά την:

1. Διατήρηση αισθητικής εμφάνισης.
2. Αποτροπή βελονοειδών σχηματισμών.
3. Αποφυγή αστοχίας από εργοδιάβρωση.

Οι πιο καταστροφικές φυσικές συνθήκες για το αλουμίνιο αναπτύσσονται κοντά στην θάλασσα, με τα πιο έντονα φαινόμενα διάβρωσης να παρατηρούνται σε απόσταση 0,8 χλμ. από την ακτογραμμή. Η διαβρωτική δράση μειώνεται σημαντικά σε αποστάσεις από 3 έως 8 χλμ. από την ακτή. Για να διατηρηθεί η γυαλιστερή μεταλλική επιφάνεια του αλουμινίου σε ένα παραθαλάσσιο περιβάλλον, το καθαρό αλουμίνιο καθώς και ορισμένα από τα κράματα αλουμινίου πρέπει να προστατεύονται με ένα στρώμα λάκας ή με μία ανοδιωμένη επίστρωση.

Τα κράματα των κατηγοριών 2XXX και 7XXX έχουν την τάση να είναι ευαίσθητα σε περικρυσταλλική διάβρωση, αποφλοίωση, ή εργοδιάβρωση και δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται σε παραθαλάσσια περιβάλλοντα. Για τα κράματα τα οποία είναι ανθεκτικά στην αποφλοίωση και εργοδιάβρωση η ανάγκη για την προστασία τους εξαρτάται από δύο παράγοντες:

1. Τη διατήρηση μιας επιθυμητής εμφάνισης.
2. Εάν η εφαρμογή απαιτεί αντοχή σε κόπωση καθώς το βάθος της βελονοειδούς διάβρωσης μπορεί να προκαλέσει επαρκή τάση για να ξεκινήσει μια ρωγμή [2].

1.3 Το πρόβλημα της διάβρωσης στην αεροπορική βιομηχανία.

Τα κράματα αλουμινίου που χρησιμοποιούνται συνήθως σε αεροπορικές κατασκευές είναι τα AA2024-T3 και AA7075-T6, τα οποία έχουν σχεδιαστεί να έχουν υψηλή αντοχή σε κρούση και χαμηλό βάρος, αλλά είναι συχνά επιδεκτικά σε τοπική γαλβανική διάβρωση [3,4] και βρίσκονται ανάμεσα στα κράματα αλουμινίου που είναι πιο δύσκολο να προστατευτούν [5]. Η επιδεκτικότητα αυτών των κραμάτων σε διάβρωση οπών είναι στενά συνδεδεμένη με τις ενδομεταλλικές ενώσεις που περιέχουν [6]. Η ανομοιογενής διασπορά της φάσης του χαλκού (Cu), στη μικροδομή των κραμάτων της σειράς 2xxx, έχει αναφερθεί ότι είναι ο κύριος λόγος για την χαμηλή αντίσταση που παρουσιάζουν σε διάβρωση οπών και εργοδιάβρωση [4-10]. Η συμπεριφορά αυτή των κραμάτων αλουμινίου σε διάβρωση έχει αποδοθεί στη διαδικασία της οξείδωσης.

1.4 Κράμα αλουμινίου AA2024-T3.

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιείται το κράμα αλουμινίου AA2024-T3 το οποίο βρίσκεται εφαρμογή κυρίως στην αεροναυπηγική και η σύστασή του παρατίθεται στον **Πίνακα 1.1**. Στο συγκεκριμένο κράμα πραγματοποιείται θερμική κατεργασία στερεής διαλυτοποίησης στους 495°C, βαφή στους 0°C, κατεργασία (έλαση) εν ψυχρώ και τέλος φυσική γήρανση στους 25 °C για 2 ημέρες [11].

Πίνακας 1.1 Χημική σύσταση (κ.β.%) του κράματος αλουμινίου AA 2024-T3 [12].

Χημική Σύσταση AA2024-T3 (κ.β %)	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti	Άλλο	Al
	3.8-4.9	1.2-1.8	0.50	0.50	0.3-0.9	0.10	0.25	0.15	0.15	υπόλοιπο

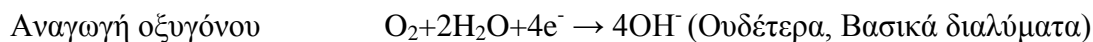
Υλικό	Θερμοκρασία διαλυτοποίησης	Ψύξη	Ψυχρή έλαση	Θερμοκρασία καθίζησης	Θερμική κατεργασία
2024	495°C	0°C	Ναι	25°C (2μέρες)	T3

Οι κόκκοι του κράματος AA2024-T3 έχουν μέγεθος από 50 έως 700μm, με μεγαλύτερο μήκος προς τη διεύθυνση εξέλασης και τα ενδομεταλλικά σωματίδια εμφανίζουν μέγεθος 30μm [13]. Εμφανίζει αντοχή σε εφελκυσμό 84 MPa, μέτρο ελαστικότητας (yield strength) 269-276 MPa και ειδικό βάρος 2,73 g/cm³. Οι μηχανικές του ιδιότητες σε συνδυασμό με τη χαμηλή του πυκνότητα το καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογές αεροναυπηγικής. Τα κύρια σωματίδια που περιέχονται στο κράμα AA2024-T3, αποτελούν ενώσεις των κύριων κραματικών στοιχείων Al-Cu-Mn-Fe των οποίων η χημική σύσταση κυμαίνεται από Al₇Cu₂Fe έως Al₂₀Cu₃Mn. Τα σωματίδια της φάσης θ (Al₂Cu) και της φάσης S (Al₂CuMg) μπορεί επίσης να είναι παρόντα στο κράμα του αλουμινίου από τη διαδικασία της γήρανσης. Η φάση θ τείνει να είναι η πιο κυρίαρχη από τις δύο φάσεις σε κράματα με υψηλότερο ποσοστό Cu/Mg, ενώ η φάση S κυριαρχεί σε χαμηλότερο ποσοστό Cu/Mg [14].

1.5 Διάβρωση του κράματος AA 2024-T3.

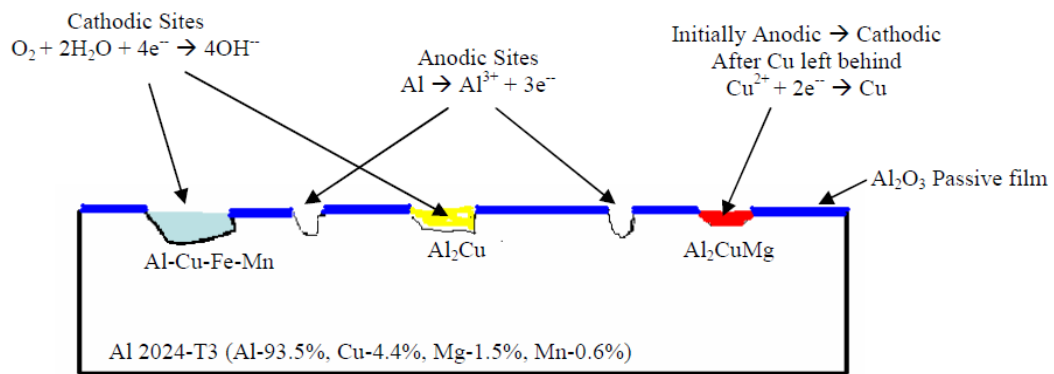
Η διάβρωση τις περισσότερες φορές είναι αποτέλεσμα μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, δηλαδή μιας αντίδρασης που περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα αντιδρόν στο άλλο. Η ανταλλαγή ηλεκτρονίων γίνεται μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής (redox), όπου ένα άτομο ή ιόν

χάνει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια (οξειδωση) και ένα άλλο άτομο ή ιόν λαμβάνει αυτά τα ηλεκτρόνια (αναγωγή) [15].



Η ευκολία των αντιδράσεων της οξειδωσης και της αναγωγής για το κράμα του μετάλλου και η ανάπτυξη γαλβανικού στοιχείου, αυξάνει σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό της διάβρωσης για το αλουμίνιο. Η επαφή του κράματος με το νερό και με το διαλυμένο οξυγόνο ή υδρογόνο ολοκληρώνει την ανάπτυξη γαλβανικού στοιχείου, έτσι ώστε η οξειδωση του μετάλλου να λαμβάνει χώρα. Δεδομένου ότι το κράμα έχει τόσο ανοδικές όσο και καθοδικές περιοχές σε συνεχή ηλεκτρική επαφή, πρέπει να επαλειφθεί η επαφή με τον ηλεκτρολύτη ώστε να ανασταλεί η διάβρωση.

Στο κράμα AA2024-T3, η διάβρωση με οπές ξεκινά στις περιοχές όπου υπερिशύουν οι ενδομεταλλικές ενώσεις, οι οποίες καλύπτουν το 3% της γεωμετρικής επιφάνειας του αλουμινίου. Αυτές οι ενδομεταλλικές ενώσεις, και συγκεκριμένα η φάση S (S-phase) παρουσιάζει το 60% των ενδομεταλλικών εγκλεισμάτων, συνίστανται από Al_2CuMg και εμφανίζει ένα καθοδικό δυναμικό σε σχέση με τη μήτρα του κράματος Al. Η χημική και ηλεκτροχημική διάλυση του μαγνησίου και του αλουμινίου από τα σωματίδια Al_2CuMg , λαμβάνει χώρα κατά τα αρχικά στάδια της διάβρωσης οδηγώντας στην αποκρυστατοποίηση των ενδομεταλλικών ζωνών εμπλουτίζοντας τις με χαλκό. Το ενδομεταλλικό ίζημα παίζει το ρόλο της ενεργής ανόδου και της καθόδου ταυτόχρονα προκαλώντας περαιτέρω διάβρωση. Η επαναναπόθεση του χαλκού είναι σημαντική για την εξέλιξη της τοπικής διάβρωσης εξαιτίας της αύξησης της ενεργής επιφάνειας των καθοδικών περιοχών, συνιστώντας καταλυτικό ρόλο στη διάβρωση με οπές. Έτσι η καταστολή της αποκρυστατοποίησης της φάσης S και της επαναναπόθεσης του χαλκού είναι μία καλή στρατηγική για την αναστολή της τοπικής διάβρωσης για το κράμα AA2024-T3. Οργανικές ενώσεις οι οποίες είναι ικανές να σχηματίσουν αδιάλυτα σύμπλοκα ενώσεων με τα συστατικά της φάσης S είναι πιθανό να λειτουργούν ως αναστολείς διάβρωσης [16]. Στο **σχήμα 1.3** απεικονίζεται ο μηχανισμός διάβρωσης του κράματος AA2024-T3.



Σχήμα 1.3 Μηχανισμός της διάβρωσης του κράματος AA2024-T3.

1.Βιβλιογραφία

- [1] William D. Callister, Επιστήμη και τεχνολογία υλικών, 2004.
- [2] Philip A. Schweitzer, Fundamentals of corrosion: Mechanisms, Causes and Preventative Methods, CRC Press (2010).
- [3] R.G. Buchheit. J. Electroch.Society. 142(11) (1995) 3994.
- [4] R.G. Buchheit, R.P. Grant, P.F. Hlava, B. McKenzie, G.L. Zender, J. Electroch.Society. 144(8) (1997) 2621.
- [5] L.B. Reynolds, R. Twite, M. Khobaib, M.S. Donley, G.P. Bierwagen. Progress in Organic Coatings. 32(1-4) (1997) 31.
- [6] R.T. Foley. Corrosion. 42(5) (1986) 277.
- [7] A.Garner, Corrosion. 35(3) (1979) 108.
- [8] I.L. Muller, J.R. Galvele, Corrosion Science, 17(3)(1977) 179.
- [9] R. Bakish, W.D. Robertson. J Electrochem Soc. 103 (1956) 320.
- [10] K. Urushino, K. Sugimoto. Corrosion Science. 19(4) (1979) 225.
- [11] J. R. Davis, editor. ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1993.
- [12] I. Charit, R.S. Mishra, Materials and Engineering A, 359 (2003) 290.
- [13] J.R. Gavele, S.M. de Micheli, Corrosion science, 10(1970) 795.
- [14] M. W. Kendig, R. G. Buchheit, Corrosion, 59(5) (2003) 379.
- [16] Α. Λεκάτου, «Εισαγωγή στη Διάβρωση και στην Προστασία Μετάλλων», Εκδόσεις Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2005, ISBN-960-233-160-7.
- [16] S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, Electrochimica Acta, 52 (2007) 7231.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

«Αντιδιαβρωτική προστασία των κραμάτων αλουμινίου»

2.1 Εισαγωγή.

Στην παρούσα έρευνα μελετάται η ανάπτυξη συστημάτων αντιδιαβρωτικής προστασίας κραμάτων αλουμινίου AA2024-T3. Τα κράματα του αλουμινίου κατέχουν μια ιδιαίτερη βιομηχανική και οικονομική σημασία εξαιτίας του χαμηλού κόστους τους, του μικρού βάρους τους, της υψηλής θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους, της εύκολης κατεργασιμότητάς τους, της ανακυκλωσιμότητάς τους, καθώς και της μεγάλης τους αντοχής και διάρκειας λόγω του φαινομένου της παθητικοποίησης. Εντούτοις, όταν εκτεθούν σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον, π.χ. ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον ή θαλάσσιο περιβάλλον, υφίστανται έντονη διάβρωση καθώς το στρώμα της παθητικοποίησης υποβαθμίζεται σε αυτές τις συνθήκες επιτρέποντας διάβρωση οπών [1]. Προς τούτο, για την αντιδιαβρωτική προστασία του αλουμινίου και των κραμάτων του έχουν εφαρμοστεί διάφορες μέθοδοι, όπως μεταξύ άλλων η ηλεκτροχημική προστασία, η εφαρμογή προστατευτικών επικαλύψεων με ταυτόχρονη εισαγωγή αναστολέων κ.α.

Η πιο αποτελεσματική προστασία έναντι της διάβρωσης μέχρι σήμερα βασίζεται σε επιστρώσεις ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου (Cr^{6+}) λόγω των μοναδικών χημικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων της εξασθενούς οξοανιονικής μορφής του: σχηματισμός σταθερών συμπλόκων με το νερό, εύκολη διάχυση και απορρόφηση από οξειδωμένες επιφάνειες [2]. Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου εισάγονται στις επιστρώσεις με τρεις διαφορετικούς τρόπους: με την απόθεση μιας χρωμικής επικάλυψης μετατροπής (chromate conversion coating) από υδατικά διαλύματα, ως προσθετικά στα λουτρά ανοδίωσης (σε λουτρά χρωμικού οξέος) και ως χρωστικές ενώσεις όπως το χρωμικό στρόντιο (SrCrO_4) ή ο χρωμικός ψευδάργυρος (ZnCrO_4) σε εγχυτήρες βαφής [3]. Η αντιδιαβρωτική προστασία λαμβάνει χώρα μέσω μεταφοράς του εξασθενούς χρωμίου το οποίο υπείσέρχεται στα σημεία ατελειών σχηματίζοντας πυκνά, αδιάλυτα τρισθενή χρωμικά προϊόντα ακόμη και καθόλη τη διάρκεια λειτουργίας της επικάλυψης. Αυτή η διεργασία, γνωστή και ως αυτο-ίαση (self-healing), είναι ο βασικός λόγος της μεγάλης επιτυχίας των χρωμικών επικαλύψεων μετατροπής (CCCs) [4]. Επιπρόσθετα, αυτές οι επικαλύψεις παρέχουν καλή πρόσφυση τόσο στα μέταλλα όσο και στις οργανικές επιστρώσεις και είναι ανθεκτικές σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Επίσης παρουσιάζουν ήπια αντίσταση στην τριβή και αντίσταση στην επιμόλυνση.

Όμως, το εξασθενές χρώμιο έχει αναγνωρισθεί σήμερα ως εξαιρετικά τοξικό και ισχυρά καρκινογόνο [5], (κατηγορία 2, Council Directive 67/548/EEC -Annex 6-) και γι' αυτό το λόγο μια σειρά κανονισμών, τόσο στην Αμερική όσο και στην Ευρώπη (End of Life Vehicle –ELVD-Directive -2000/53/EC-, Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals –REACH-

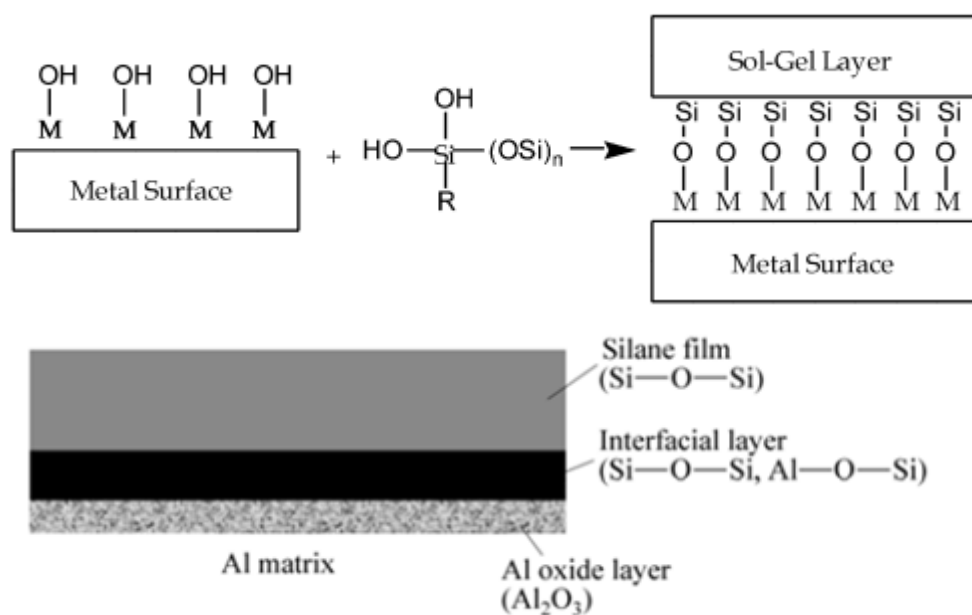
Directive -COM(03)644(01)-, US EPA mandate) επιβάλλουν την πλήρη αντικατάσταση του Cr^{6+} στη βιομηχανία σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, μέχρι σήμερα δεν έχει γίνει πλήρως αποδεκτή μια εναλλακτική ελεύθερη εξασθενούς χρωμίου κατεργασία η οποία να έχει εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα, παρά το ότι έχουν ήδη κυκλοφορήσει στο εμπόριο ορισμένες τέτοιες εναλλακτικές τεχνικές οι οποίες βασίζονται σε οργανικές επικαλύψεις. Ο χρόνος ζωής όμως μιας τέτοιας επικάλυψης είναι μικρός και στη συνέχεια απαιτείται η αφαίρεσή της και η επαναβαφή του υποστρώματος. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι τόσο η αύξηση του κόστους για την προστασία των μετάλλων όσο επίσης και του όγκου των επικίνδυνων αποβλήτων.

Αλλά και σε εφαρμογές που επιβάλλεται μόνο η ανοδίωση για την προστασία του αλουμινίου (αυτοκινητοβιομηχανία, panels αλουμινίου στην οικοδομική), υπάρχει ανάγκη περαιτέρω ενίσχυσης του στρώματος παθητικοποίησης και ένα επιπρόσθετο στρώμα (για παράδειγμα, επίστρωμα που αναπτύχθηκε με τη sol-gel τεχνική) που θα πρόσφερε επιπλέον προστασία τόσο από τη διάβρωση όσο και από τη φθορά, είναι ιδιαίτερα επιθυμητό και αναγκαίο. Για παράδειγμα η βαφή των αυτοκινήτων δεν αντέχει τις ισχυρά αλκαλικές συνθήκες που υπάρχουν στα πλυντήρια αυτοκινήτων (που μπορεί να φθάνουν μέχρι και pH 13,5). Έντονα αλκαλικές συνθήκες υπάρχουν όμως και στα ανοδιωμένα φύλλα (panels) αλουμινίου του οικοδομικού τομέα τα οποία υφίστανται διάβρωση και λόγω της επαφής με το φρέσκο τσιμέντο ή όταν βρεθούν κοντά σε θαλάσσιο περιβάλλον. Ούτως ή άλλως η ανοδίωση από μόνη της είναι μια πολύ ενεργοβόρα κατεργασία (κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας $6,7 \text{ MJ/cm}^2$). Μείωση του πάχους του ανοδιωμένου στρώματος με εναπόθεση μιας επίστρωσης μέσω μιας φιλικά περιβαλλοντικής και λιγότερο ενεργοβόρας διεργασίας sol-gel θα ήταν ιδιαίτερα επιθυμητή αφού θα βελτίωνε τόσο την επίστρωση όσο και θα μείωνε την καταναλισκόμενη ενέργεια εναπόθεσης.

Οι έρευνες για την εύρεση μιας αξιόπιστης και ικανοποιητικής λύσης για την αντιδιαβρωτική προστασία των κραμάτων αλουμινίου είναι ιδιαίτερα εντατικές διεθνώς. Η τεχνική sol-gel, αν και δεν διαθέτει τις δυνατότητες αυτο-ίαςσης των επιστρώσεων χρωμίου, προτάθηκε αρκετά νωρίς ως η κύρια προστατευτική επικάλυψη της επιφάνειας [6,7]. Με τη μέθοδο αυτή επιδιώκεται η δημιουργία ενός νανοδομημένου ανόργανου-οργανικού υμενίου με ενισχυμένη αντίσταση στην οξείδωση, στη διάβρωση και στη φθορά συγκριτικά με αυτή των μετάλλων και με επιπλέον επιθυμητές θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Είναι μια πολλή ευέλικτη τεχνική που παρέχει τη δυνατότητα συνεχούς βελτίωσης των ιδιοτήτων της επίστρωσης (πρόσφυση, σκληρότητα, υδροφοβική και χημική αντίσταση) με την απλή διαφοροποίηση των προδρόμων που διαμορφώνουν το προς επικάλυψη δίκτυο.

2.2 Επικαλύψεις sol-gel σε αλουμίνιο.

Τα τελευταία χρόνια, η μέθοδος sol-gel έχει αναδειχθεί ως μία ευέλικτη μέθοδος για τη δημιουργία οξειδίων [8]. Τα υλικά που παράγονται με την τεχνική sol-gel είναι κατάλληλα για χρήση σε εφαρμογές προστατευτικών επικαλύψεων, καθώς είναι δυνατό να σχηματίσουν ισχυρά προσφύμενα και χημικά αδρανή υμένια σε μεταλλικά υποστρώματα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος.



Σχήμα 2.1 Η εξέλιξη ενός ομοιοπολικού δεσμού που αναπτύσσεται μεταξύ του λεπτού υμενίου sol-gel και της επιφάνειας του αλουμινίου ή του χάλυβα [11,12].

Στο **σχήμα 2.1** παρουσιάζεται σχηματικά η εξέλιξη ενός ομοιοπολικού δεσμού που αναπτύσσεται μεταξύ του λεπτού υμενίου sol-gel και της επιφάνειας του αλουμινίου ή του χάλυβα. Σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες εναπόθεσης, η σύνθεση λεπτών sol-gel υμενίων έχει πολλά πλεονεκτήματα. Πριν από τη ζελατινοποίηση το sol-gel αιώρημα είναι ιδανικό για την προετοιμασία λεπτών υμενίων με κοινές διεργασίες όπως η εμβάπτιση, η επικάλυψη με περιστροφή (spin coating) [9] ή ο ψεκασμός [10].

Με τη sol-gel τεχνική είναι δυνατόν να παραχθούν λεπτές επικαλύψεις πάχους μερικών μm. Η παρασκευή παχύτερων επικαλύψεων είναι δυνατή με την εφαρμογή πολλαπλών στρώσεων [13] ή με τη διακύμανση στην ταχύτητα απομάκρυνσης ή την ταχύτητα περιστροφής στις περιπτώσεις των τεχνικών dip-coating και spin coating [9] αντίστοιχα. Η μεγάλη ποικιλία πρόδρομων

αλκοξειδίων που διατίθενται στο εμπόριο επιτρέπει την παρασκευή πολλών οξειδίων υψηλής καθαρότητας. Η υγρή φύση του sol-gel επιτρέπει την ενσωμάτωση ιόντων πρόσμιξης (dopant) που είναι ευδιάλυτα σε νερό ή αλκοόλη, προσδίδοντας πολυμορφικότητα στην τεχνική sol-gel με τη διαμόρφωση πυκνών επιστρώσεων. Τα sol-gel υμένια λειτουργούν ως εμπόδια στα αίτια της διάβρωσης, ελαττώνοντας έτσι ο ρυθμός οξείδωσης στην επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος.

Η τεχνική sol-gel αποτελεί μια ελπιδοφόρο προσέγγιση στην ανάπτυξη επιστρώσεων για αντιδιαβρωτική προστασία τόσο από τον τρόπο προετοιμασίας της όσο και από χημικής πλευράς καθώς περιλαμβάνει:

- σύνθεση σε θερμοκρασία δωματίου
- χημική αδράνεια
- προστασία φραγμού

2.3 Χημεία sol-gel.

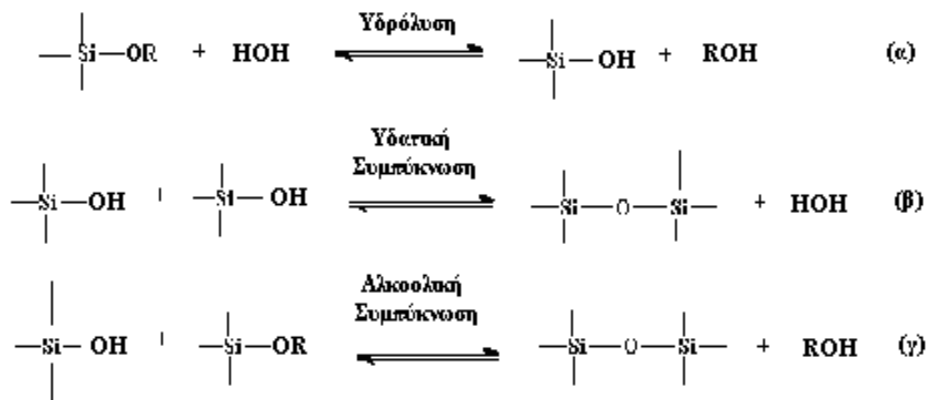
Η sol-gel διαδικασία περιλαμβάνει την ανάπτυξη ανόργανων δικτύων μέσω του σχηματισμού ενός κολλοειδούς αιωρήματος και του σχηματισμού πηκτώματος διαμορφώνοντας ένα δίκτυο σε μια συνεχή υγρή φάση (πήκτωμα) [14]. Τα πρόδρομα αντιδραστήρια για τη σύνθεση αυτών των κολλοειδών αποτελούνται από ένα στοιχείο μετάλλου ή μεταλλοειδούς που περιβάλλεται από διάφορους υποκαταστάτες (ligands). Τα αλκοξειδία των μετάλλων είναι δημοφιλέστερα επειδή αντιδρούν εύκολα με το νερό, με πιο ευρύτητα χρησιμοποιούμενα στην περίπτωση του αλουμινίου τα αλκοξυσιλάνια όπως είναι η τετραμεθοξυσιλάνη (tetramethoxysilane-TMOS) και η τετρααιθοξυσιλάνη (tetraethoxysilane -TEOS).

Η διαδικασία sol-gel περιγράφεται γενικά από τρεις αντιδράσεις (**σχήμα 2.2**):

- υδρόλυση
- υδατική συμπύκνωση
- αλκοολική συμπύκνωση

Ωστόσο, τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες ενός ιδιαίτερου ανόργανου δικτύου sol-gel συσχετίζονται με διάφορους παράγοντες που έχουν επιπτώσεις στον βαθμό της υδρόλυσης και των αντιδράσεων συμπύκνωσης όπως είναι το pH, η θερμοκρασία, ο χρόνος της αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων, η φύση και η συγκέντρωση του καταλύτη (πχ. αμμωνία) που απαιτείται ώστε να ολοκληρωθούν ταχύτερα οι αντιδράσεις συμπύκνωσης-πολυμερισμού, η μοριακή

αναλογία H_2O/Si , η θερμοκρασία, ο χρόνος γήρανσης και η ξήρανση [15-16]. Έτσι ελέγχοντας αυτούς τους παράγοντες μπορούν να παραχθούν δίκτυα διαφορετικής δομής και ιδιοτήτων.



Σχήμα 2.2 (α)Υδρόλυση, (β)Υδατική Συμπύκνωση, (γ)Αλκοολική Συμπύκνωση.

Στην αντίδραση υδρόλυσης (α), μέσω της προσθήκης του νερού, οι ομάδες υδροξυλίων (OH) αντικαθιστούν τις ομάδες των αλκοξειδίων (OR). Στις αντιδράσεις συμπύκνωσης (β) και (γ) οι σιλανόλες (Si-OH) αντιδρούν και παράγουν δεσμούς σιλοξανίων (Si-O-Si) και νερό ή αλκοόλη ως υποπροϊόντα. Στις περισσότερες περιπτώσεις η συμπύκνωση ξεκινάει πριν να ολοκληρωθεί η υδρόλυση. Ωστόσο, συνθήκες όπως το pH, η μοριακή αναλογία H_2O/Si , και ο καταλύτης μπορεί να επιταχύνουν την ολοκλήρωση της υδρόλυσης προτού ξεκινήσει η συμπύκνωση [17]. Καθώς ο αριθμός των δεσμών σιλοξανίων αυξάνεται, τα μεμονωμένα μόρια γεφυρώνονται, σχηματίζουν ένα κολλοειδές αιώρημα και διαμορφώνουν ένα πήκτωμα (gel). Κατά την ξήρανση, οι παγιδευμένες πτητικές ουσίες (νερό, αλκοόλη κ.λ.π.) αποβάλλονται από το δίκτυο καθώς αυτό συρρικνώνεται.

2.4 Ανόργανες επικαλύψεις sol-gel.

Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των λεπτών sol-gel υμενίων εναποτιθέμενων σε κράμα αλουμινίου μελετάται πολύ τα τελευταία χρόνια. Έχει καταγραφεί βιβλιογραφικά ότι οι λεπτές επικαλύψεις SiO_2 ενισχύουν την αντοχή στην διάβρωση των κραμάτων αλουμινίου. Συγκεκριμένα, ο Kato και οι συνεργάτες του [18] απέδειξαν ότι η αντίσταση στη διάβρωση των λεπτών υμενίων πυριτίας εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους επεξεργασίας συμπεριλαμβανομένων της σύνθεσης sol-gel, της συγκέντρωσης του νερού που χρησιμοποιείται για την υδρόλυση, του πάχους του υμενίου, της φύσης του καταλύτη που χρησιμοποιείται, καθώς και της θερμοκρασίας της θερμικής γήρανσης.

Η παρουσία ιόντων Cl⁻, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται καταλύτης υποβαθμίζει την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των επικαλύψεων, ακόμη και σε πολύ μικρές ποσότητες. Επίσης, έχει παρατηρηθεί πως η αντίσταση στη διάβρωση των υμενίων SiO₂ αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας γήρανσης από 250 έως 400 °C [19].

Τα υμένια που παράγονται με την τεχνική sol-gel, χαρακτηρίζονται ως μία πολλά υποσχόμενη επιλογή για περιβαλλοντικά συμβατές επιφανειακές κατεργασίες μεταλλικών επιφανειών. Τα υμένια πάχους μερικών μm αναστέλλουν τη διάβρωση παρέχοντας ένα χημικά αδρανές φράγμα στη διάχυση των διαβρωτικών παραγόντων. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι τα παραγόμενα λεπτά υμένια με την sol-gel τεχνική παρουσιάζουν ισχυρή πρόσφυση σε μεταλλικές επιφάνειες. Ένα επίσης μεγάλο πλεονέκτημα της sol-gel τεχνικής, είναι η δυνατότητα εισαγωγής αναστολέων διάβρωσης, ικανών να αντικαταστήσουν τις τοξικές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου που χρησιμοποιούνται σήμερα στις διεργασίες παθητικοποίησης των επιφανειών. Πολλές μελέτες που έχουν ήδη διεξαχθεί, βασιζόμενες στην τεχνική sol-gel, έχουν θέσει τις βάσεις για την υλοποίηση περιβαλλοντικά συμβατών κατεργασιών σε επιφάνειες, ικανές να παρέχουν πολύ καλή αντιδιαβρωτική προστασία [20].

Η sol-gel διεργασία περιλαμβάνει την ανάπτυξη ανόργανων δικτύων μέσω του σχηματισμού ενός κολλοειδούς αιωρήματος (sol) και πήξη του sol για τον σχηματισμό ενός συνεχούς δικτύου μιας υγρής φάσης (gel). Αυτή η μέθοδος παρέχει μια χαμηλής θερμοκρασίας διεργασία για την παρασκευή λεπτών επικαλύψεων, οι οποίες ευθύς αμέσως εναποτίθενται σε μεταλλικά υποστρώματα. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των κολλοειδών αποτελούνται από ένα μεταλλικό ή μεταλλοειδές στοιχείο περικυκλωμένο από διάφορους υποκαταστάτες (reactive ligands) [21]. Τα μεταλλικά αλκοξειδία συναντώνται ευρέως λόγω της άμεσης αντίδρασής τους με το νερό [22]. Τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα αλκοξειδία στις αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις είναι οι αλκοξυσιλάνες όπως το tetramethylorthosilicate-(TMOS) και το tetraethylortosilicate-(TEOS). Παρόλα αυτά, και άλλα αλκοξειδία όπως αυτά του αλουμινίου [23], τιτανίου [24], ζirkονίου [25] και του βορίου [26] χρησιμοποιούνται συνήθως στην sol-gel διεργασία, συχνά αναμιγνύόμενα με το TEOS.

Η τεχνική αυτή συνιστά μια υποσχόμενη τεχνική αντιδιαβρωτικής επιφανειακής κατεργασίας προσφέροντας τη δυνατότητα χρησιμοποίησης εξειδικευμένων χημικών ενώσεων για την εμφάνιση αντιδιαβρωτικής προστασίας μέσω της χρήσης δομικά τροποποιημένων αντιδραστηρίων (structurally modified reactants). Στη βιβλιογραφία αναφέρεται μια σειρά διαφορετικών επικαλύψεων αντιδιαβρωτικής προστασίας που περιλαμβάνει SiO₂ [27], TiO₂ [28], SiO₂-TiO₂[29], Al₂O₃[30], ZrO₂[31], Y-doped ZrO₂[32], F-doped ZrO₂ [33], CeO₂ [34], CeO₂-ZrO₂ [35], B₂O₃-SiO₂

[36] και MgO-SiO₂ [37]. Παρόλα αυτά, οι προστατευτικές ιδιότητες αυτών των επικαλύψεων περιορίζεται από τον σχηματισμό ρωγματώσεων κατά τη διάρκεια της θερμικής πύκνωσης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 600 °C, όταν το πάχος των επιστρώσεων δεν ξεπερνά τα 100 nm. Για την αποφυγή αυτής της βασικής αδυναμίας και την παρασκευή χημικά διασυνδεδεμένων συνθέσεων χρησιμοποιούνται τεχνικές χημικής διασύνδεσης.

2.5 Οργανικά τροποποιημένες επικαλύψεις.

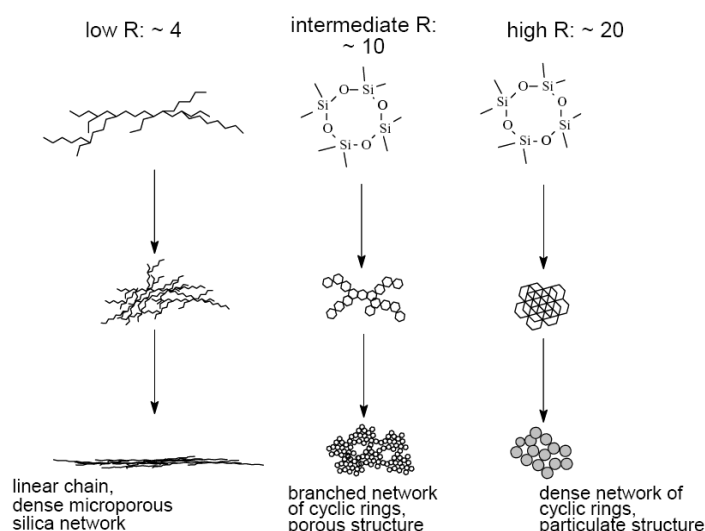
Τα οργανικά τροποποιημένα κεραμικά (ormocils) είναι υβριδικά οργανικά-ανόργανα υλικά που αποτελούνται από μίκτα πολυμερή συστήματα [8]. Τα υβριδικά αυτά υλικά δημιουργούνται μέσω της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης των οργανικά τροποποιημένων πυριτικών αλάτων με πρόδρομα αντιδραστήρια αλκοξειδίων. Τα οργανικά τροποποιημένα κεραμικά υμένια (ormocils) παρουσιάζουν ενδιαφέρον καθώς συνδυάζουν τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των δικτύων από τα οποία αποτελούνται. Τα ανόργανα στοιχεία προσδίδουν στο υλικό μεγαλύτερη αντοχή, μηχανική αντίσταση, και βελτιωμένη πρόσφυση στα μεταλλικά υποστρώματα, ενώ τα οργανικά στοιχεία συμβάλουν στην αύξηση της ελαστικότητας, στην πυκνότητα, και τη λειτουργική συμβατότητα με τα οργανικά πολυμερικά συστήματα των χρωμάτων. Τα υβριδικά υμένια μπορούν να προσαρμοστούν έτσι ώστε να έχουν εξαιρετική αντοχή και πρόσφυση, παρέχοντας παράλληλα ένα πυκνό και ευέλικτο εμπόδιο στους διάφορους παράγοντες διάβρωσης. Τα παραγόμενα με τη sol-gel διαδικασία υβριδικά υμένια είναι δυνατόν να αντιστοιχούν σε συνθέσεις με σχεδόν τελείως ανόργανα ή σε συνθέσεις με σχεδόν τελείως οργανικά χαρακτηριστικά. Αυτά τα οργανικά τροποποιημένα κεραμικά υμένια βρίσκουν χρήση σε ποικίλες εφαρμογές ως υλικά με βελτιωμένες θερμικές, μηχανικές, οπτικές, και ηλεκτρικές ιδιότητες [38].

Οι επιφανειακές επεξεργασίες, κατά τις οποίες δημιουργείται ισχυρός ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ της διεπιφάνειας του μεταλλικού οξειδίου και της οργανικής επικάλυψης, βελτιώνουν εντυπωσιακά την υδρολυτική σταθερότητα και τη μεγάλη διάρκεια ζωής των επικαλύψεων. Μια προσέγγιση ενός τέτοιου ισχυρού δεσμού διεπιφανειών μπορεί να γίνει μέσω της εφαρμογής των υβριδικών sol-gel επικαλύψεων. Οι υβριδικές sol-gel επικαλύψεις παρέχουν τη δυνατότητα σύνδεσης στο μεταλλικό υπόστρωμα (λόγω της ανόργανης φύσης τους) και ταυτόχρονα τη δυνατότητα αλληλεπίδρασης με τα επόμενα πολυμερή στρώματα (λόγω της οργανικής φύσης τους) [8, 49-42].

Το πάχος των υμενίων που παράγονται με την sol-gel τεχνική ποικίλλει, αλλά χαρακτηριστικά είναι της τάξεως των 0,5-5 μm [40]. Λόγω των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης, οι

επικαλύψεις αυτές παρουσιάζουν πορώδες, γεγονός που μπορεί να υποβαθμίσει τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του συστήματος της επικάλυψης.

Οι περισσότερες μελέτες αντιδιαβρωτικών sol-gel επικαλύψεων βασίζονται στις πρόδρομες ενώσεις του πυριτίου λόγω της αλληλεπίδρασής τους με το υπόστρωμα, της ευκολίας στον χειρισμό τους, καθώς επίσης και της διαθεσιμότητάς τους [8]. Η sol-gel τεχνική περιλαμβάνει πρωτίστως την υδρόλυση και τις αντιδράσεις συμπύκνωσης των προδρόμων αλκοξυσιλανών που διαμορφώνουν τα νανοπορώδη πηκτώματα (gels) καθώς εξελίσσονται οι αντιδράσεις. Κατά την υδρόλυση και τις αντιδράσεις συμπύκνωσης παράγεται ένα υποπροϊόν χαμηλού μοριακού βάρους. Ωστόσο, η αναλογία της περιεκτικότητας σε νερό προς την περιεκτικότητα υδροδιαλυτού σιλανίου καθορίζει τη συμπύκνωση και το μηχανισμό ανάπτυξης της μήτρας του sol-gel που βασίζεται στη θεωρία των Brinker και Scherer [8]. Στα κολλοειδή αιωρήματα που έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό, η γραμμική συμπύκνωση των αλυσίδων και ο μηχανισμός ανάπτυξης διαμορφώνουν ένα πυκνό, μικροπορώδες δίκτυο πυριτίου, όπως παρουσιάζεται στο **σχήμα 2.3**. Ο Parkhill χρησιμοποίησε την τεχνική NMR για να μελετήσει το σχηματισμό του δικτύου σιλανίων στην ξηρογέλη (xerogel). Σε sols υψηλού περιεχόμενου σε νερό, η κυκλικής μορφής συμπύκνωση παράγει μια σωματιδιακή πυριτική δομή. Για ενδιάμεσες συγκεντρώσεις νερού, ο μηχανισμός ανάπτυξης της συμπύκνωσης είναι πιο πολύπλοκος όπως φαίνεται στο **σχήμα 2.3**. Η διαδικασία κατεργασίας και ξήρανσης του sol-gel προϋποθέτει την αποβολή της αλκοόλης και του νερού καθώς το πήκτωμα (gel) σκληραίνει και στερεοποιείται. Αυτή η διαδικασία εξάτμισης καταλήγει πολλές φορές σε κενά και πόρους στην επιφάνεια της επικάλυψης με αποτέλεσμα να υποβαθμίζονται οι ιδιότητες φραγμού της [43].



Σχήμα 2.3 Πορεία συμπύκνωσης του sol και η μικροδομή του gel ως παράγοντας της αναλογίας του υδατικού περιεχομένου στην υδρόλυση των σιλανών [43].

Πρόσφατα, υβριδικές οργανικές-ανόργανες επικαλύψεις μελετήθηκαν ως αντιδιαβρωτικά προστατευτικά συστήματα έναντι της φθοράς των κραμάτων αλουμινίου και μαγνησίου. Παρασκευάστηκαν ομοιόμορφες πυκνές και χωρίς ατέλειες υβριδικές επικαλύψεις επιδεικνύοντας εξαιρετική πρόσφυση και ελαστικότητα εξαιτίας του σχηματισμού χημικής σύνδεσης στη διεπιφάνεια υποστρώματος και επικάλυψης. Συγκεκριμένα, αλκυλ-τροποποιημένες αλκοξυσιλάνες (methyltriethoxysilane ή 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane) υδρολύθηκαν και αναμείχθηκαν με διάφορα μεταλλικά αλκοξειδία και μετά την ολοκλήρωση των αντιδράσεων συμπύκνωσης, σχηματίστηκε ένα οργανικό-ανόργανο δίκτυο. Μια άλλη περίπτωση είναι η τροποποίηση ενός αντιδραστήριου του ζirkονίου με πολυμεθυλμεθακρύλιο (polymethylmethacrylate, PMMA). Με τον τρόπο αυτό λαμβάνονται πυκνές επικαλύψεις χωρίς να χρειάζεται να ακολουθήσει έμφυση σε υψηλές θερμοκρασίες, παρά μόνο ξήρανση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επιτεύχθηκαν επικαλύψεις πάχους της τάξης του 1 μm χωρίς ρωγματώσεις με αποτέλεσμα τη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας του μετάλλου [11,40,44-49]. Η sol-gel τεχνική όμως συχνά αποτυγχάνει σε πάχη επικαλύψεων μεγαλύτερα των 10 μm εξαιτίας των καταστροφικών θλιπτικών τάσεων κατά την διάρκεια της ξήρανσης και πύκνωση του ξεροζέλ [48].

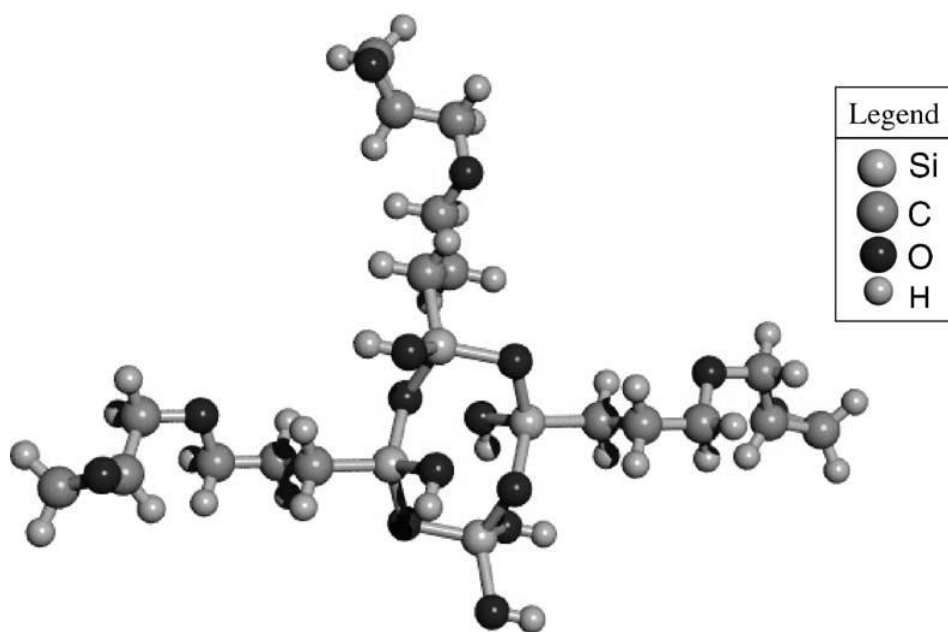
Επιπρόσθετα, η εντατική έρευνα από την αεροπορική βιομηχανία των ΗΠΑ [50] οδήγησε στην επιλογή ενός συστήματος εποξικών σιλανών/ζirkονίου με αυξημένη αποτελεσματικότητα και ιδιαίτερα στην αντίσταση σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον. Η Boeing κατανόησε τις προοπτικές των υλικών αυτών και πατένταρε ένα σχετικό σύστημα με το όνομα BoeGel®, το οποίο όμως δεν μπόρεσε να αποδώσει καλύτερα από τα κλασικά συστήματα επικαλύψεων που βασίζονται στο χρώμιο [51] κυρίως λόγω της απουσίας αυτο-ίασης. Τελικά οι ερευνητές κατέληξαν στην αναγκαιότητα εισαγωγής αναστολέων διάβρωσης (οργανικών ή ανόργανων ενώσεων που οδηγούν στην αναστολή της διάβρωσης) στην επικάλυψη οι οποίοι είτε θα παγιδεύονται (προσροφώνται) φυσικά, είτε θα ενσωματώνονται χημικά με απώτερο στόχο την εισαγωγή “ενεργών” αναστολέων που θα απελευθερώνονται με ελεγχόμενο τρόπο κατά την πραγματοποίηση συγκεκριμένων γεγονότων [52-57].

Από τα μέσα περίπου της προηγούμενης δεκαετίας, στην Ευρώπη, η ομάδα του Mario Ferreira επικεντρώνεται και αυτή στο σύστημα σιλανών/ζirkονίου που αναφέρθηκε παραπάνω προσθέτοντας επιπλέον διάφορους αναστολείς διάβρωσης βασισμένους στα άλατα του δημητρίου [58], σε αζόλες (azole) [59] και σε νανοσωματίδια ZrO_2 ενισχυμένα με άλατα του δημητρίου [60].

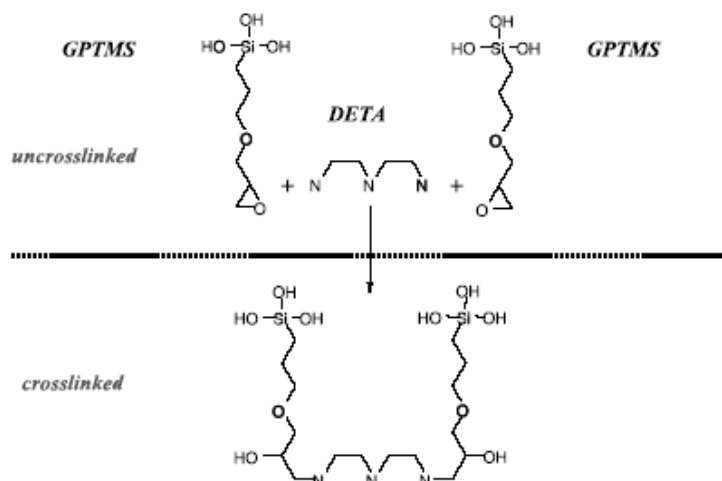
Παράλληλα, εμφανίζεται επιπλέον η αναγκαιότητα για μια πιο φιλική τεχνολογία προς το περιβάλλον. Σε μια προσπάθεια η οποία λαμβάνει υπόψη της και τις οδηγίες για τον περιορισμό των εκπομπών από οργανικούς διαλύτες (Solvent Emission Directive –SED- -1999/13/EC-),

πραγματοποιήθηκε η αντικατάσταση των οργανικών διαλυτών της μεθόδου sol-gel και η δημιουργία μιας μεθόδου που βασίζεται αποκλειστικά σε υδατικά διαλύματα. Η προσπάθεια ξεκινάει και πάλι από την ομάδα του Donley [52-57] με την εναπόθεση sol-gel επικαλύψεων από πολύ αραιά υδατικά διαλύματα, το δίκτυο των οποίων διασταυρώνεται ελάχιστα πριν την εφαρμογή με την προσθήκη ενός διασυνδετικού μορίου διαιθυλεν-τριαμίνης (diethylenetriamine (DETA)) [53].

Η μέθοδος αυτή [self-assembled nanophase particle (SNAP)], περιλαμβάνει τρία διακριτά στάδια: (1) τη sol-gel διεργασία, (2) τη διασύνδεση των πυριτικών oligομερών και (3) την εφαρμογή των επικαλύψεων στο μεταλλικό υπόστρωμα με τη μέθοδο της εμβάπτισης. Το στάδιο της sol-gel διεργασίας περιλαμβάνει αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης οι οποίες είναι ελεγχόμενες από το pH του αιωρήματος και τη συγκέντρωση του νερού σε αυτό, καθώς η μοριακή αναλογία του νερού προς τα υδρολυόμενα πυρίτια αποτελεί σημείο κλειδί. Αν και η υδρόλυση των χρησιμοποιούμενων πυριτικών αντιδραστηρίων (3-glycidoxypopyl methyl diethoxysilane-GPTMS και tetramethylorthosilicate-TMOS, **σχήμα 2.4**) θεωρείται πως λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα, διάφοροι παράγοντες της κινητικής της συμπύκνωσης των πυριτικών αιωρημάτων, όπως η ζελατινοποίηση, δεν εξελίσσεται ακόμη και μετά από πολλούς μήνες. Κατά τη διάρκεια της εφαρμογής της επικάλυψης στο υπόστρωμα, το διασυνδετικό μόριο (αμίνες) συνδέει χημικά, σχεδόν ακαριαία το σιλοξανικό νανοολιγομερές σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο την οργανική επικάλυψη (**σχήμα 2.5**) [55].



Σχήμα 2.4 Χημική δομή του πυριτικού oligομερούς: 3 GPTMS/1 TMOS.



Σχήμα 2.5 Σχηματικό διάγραμμα της διασύνδεσης των πυριτικών ολιγομερών.

Για την κατανόηση της χημείας του παραπάνω συστήματος έχουν πραγματοποιηθεί μοριακές προσομοιώσεις σε διάφορα μακρομόρια σιλοξανικών ολιγομερών με διάφορες πλευρικές αλυσίδες ώστε να μελετηθεί η σταθερότητα τους. Μελετήθηκε ο σχηματισμός και η σταθερότητα αλυσίδων τριών, τεσσάρων, πέντε, και έξι μονάδων Si-O από τις ενώσεις των προδρόμων αντιδραστηρίων GPTMS και TMOS. Τα νανομεγέθη μακρομόρια σιλανίων που προσχηματίζονται στο αιώρημα διασυνδέονται κατά την εφαρμογή της επικάλυψης. Συγκεκριμένα, όταν διαμορφωθούν τα νανοολιγομερή στο αιώρημα, προστίθενται οι διασυνδεδετικοί παράγοντες για να τα διασταυρώσουν χημικά, με αποτέλεσμα να διαμορφώνεται η οργανική επικάλυψη [55].

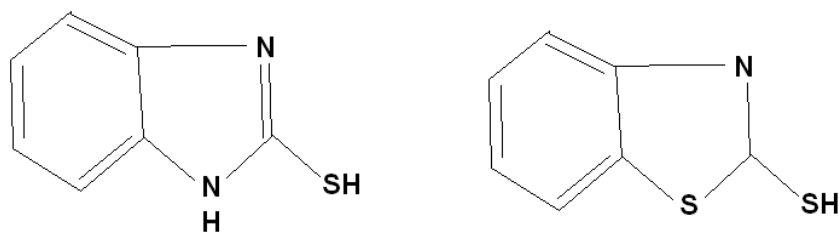
Διάφοροι μελετητές έχουν επικεντρωθεί στην έρευνα των πυριτικών επικαλύσεων σε κράμα AA2024-T3 καθώς και στο μηχανισμό της διάβρωσης [50]. Οι Zhu και van Ooij μελέτησαν τον μηχανισμό διάβρωσης του κράματος AA2024-T3. Διαπίστωσαν ότι η διάβρωση αυτού του κράματος αρχίζει από την ανοδική αποκρυσταλλοποίηση των ενδομεταλλικών ενώσεων Al_2CuMg , ακολουθούμενη από τη διάλυση της περιβάλλουσας μήτρας Al εξαιτίας της τοπικής αλκαλοποίησης. Η διάβρωση στο κράμα AA2024-T3 μπορεί να ανασταλεί αρκετά αποτελεσματικά από τα σιλάνια. Οι πυριτικές επικαλύψεις διαμορφώνουν ένα αποκαλούμενο ενδιάμεσο στρώμα επάνω στα κράματα του αλουμινίου, το οποίο περιορίζει σημαντικά την αύξηση των οπών στο υπόστρωμα λόγω της καθυστέρησης της μεταφοράς των προϊόντων διάβρωσης [61]. Ωστόσο, η διεργασία της αυτο-ίασης (self-healing), για την οποία παρουσιάζουν μεγάλη επιτυχία οι χρωμικές επικαλύψεις, δεν επιτυγχάνονται χωρίς την εισαγωγή των κατάλληλων αναστολέων διάβρωσης.

2.6 Αναστολείς διάβρωσης.

Τα sol-gel υμένια όπως αναφέρθηκε έχουν πολύ καλή πρόσφυση σε μεταλλικά υποστρώματα αλλά και στις οργανικές επικαλύψεις (top coats). Η καλή πρόσφυση των sol-gel υμενίων στα μέταλλα οφείλεται στο σχηματισμό ισχυρού ομοιοπολικού δεσμού Si-O-Me. Εντούτοις, τα παραγόμενα ανόργανα sol-gel υμένια πολλές φορές δεν παρέχουν τις επαρκείς ιδιότητες φραγμού για να αποτρέψουν την έναρξη της διάβρωσης στην επιφάνεια των μετάλλων, λόγω των πόρων και των ρωγμών που παρουσιάζονται στο υμένιο μετά από τη διαδικασία της ξήρανσης ή των ασυνεχειών του πυριτικού δικτύου. Οι sol-gel επικαλύψεις παρουσιάζουν καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, στερούνται όμως τη δυνατότητα αυτο-ίασης (self-healing) ώστε να μπορούν να ελαχιστοποιήσουν τη διάβρωση των μη προστατευμένων περιοχών του υποστρώματος όπως συμβαίνει στην περίπτωση των χρωμικών αλάτων. Ένας τρόπος να βελτιωθούν οι ιδιότητες αυτο-ίασης ενός τέτοιου νανοσύνθετου επιστρώματος είναι η προσθήκη αναστολέων διάβρωσης, οι οποίοι μπορεί να καταστείλουν τη διάβρωση που αρχίζει στις ατέλειες του επιστρώματος [7].

Τα τελευταία χρόνια, ως υποκατάστατα των χρωμικών αλάτων μελετώνται τα sol-gel υμένια που περιέχουν είτε ανόργανους, είτε οργανικούς αναστολείς διάβρωσης [7,44,56,62-64]. Μεταξύ των ανόργανων αναστολέων, την υψηλότερη ενεργότητα παρουσιάζουν οι sol-gel επικαλύψεις που περιέχουν ως αναστολέα διάβρωσης ενώσεις του δημητρίου. Βιβλιογραφικά έχουν μελετηθεί και προσδίδουν στις sol-gel επικαλύψεις πολύ καλές ιδιότητες φραγμού, τα τρισθενή άλατα του δημητρίου όπως είναι τα (CeCl_3) [65-69], $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)$ [70-72], $(\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3)$ [73], cerium dibutyl phosphate-Ce(dbp)₃ [74] κ.α. Συγκεκριμένα, οι ενώσεις του δημητρίου φαίνεται να πληρούν τις βασικές απαιτήσεις ως εναλλακτική λύση στους αναστολείς διάβρωσης, καθώς τα ιόντα του δημητρίου σχηματίζουν αδιάλυτα υδροξείδια τα οποία φράσσουν τις αγωγίμες οδούς. Σε πολλές ερευνητικές εργασίες [62,63] αναφέρεται ότι σε ενεργώς καθοδικές περιοχές όταν το οξυγόνο ανάγεται παράγονται ομάδες υδροξυλίων (OH^-), το pH αυξάνεται στην περιοχή αυτών των σημείων προκαλώντας την κατακρήμνιση $\text{Ce}(\text{OH})_3$. Τα υδροξείδια του δημητρίου λειτουργούν σαν εμπόδιο στην παροχή οξυγόνου στο μέταλλο ή στην παροχή ηλεκτρονίων από αυτό με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η εξέλιξη της διάβρωσης.

Όσον αφορά στους οργανικούς αναστολείς διάβρωσης, η 8-υδροξυκινολίνη (8-hydroxyquinoline, 8-HQ), η μερκαπτοβενζιμιδαζόλη [2-mercaptobenzimidazole, MBI, Σχήμα 2.6 (a)], η μερκαπτοβενζοθειαζόλη [2-mercaprobenzothiazole, MBT, Σχήμα 2.6 (b)] κ.α. ανήκουν στην κατηγορία των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων οργανικών αναστολέων διάβρωσης.



Σχήμα 2.6 Χημική δομή των οργανικών αναστολέων, (a) MBI και (b) MBT.

Ωστόσο, οι αναστολείς διάβρωσης συχνά δημιουργούν ατέλειες στην επικάλυψη κατά την εισαγωγή τους στο πυριτικό δίκτυο οι οποίες επιδρούν αρνητικά στις ιδιότητες του υμενίου, μειώνοντας τη σταθερότητά του και συνεπώς τις ιδιότητες φραγμού [52]. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται σε πολλούς τύπους αναστολέων για παράδειγμα: μια υψηλότερη συγκέντρωση σε δημήτριο οδηγεί στο σχηματισμό μικροπόρων στο υμένιο [62]. Επιπλέον, η απελευθέρωση των αναστολέων από τις επικαλύψεις πολλές φορές δεν είναι ελεγχόμενη, καθώς είναι σχετικά γρήγορη και ανεξέλεγκτη.

Λόγω αυτής της συμπεριφοράς των αναστολέων διάβρωσης, κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη κατάλληλων νανοϋποδοχέων οι οποίοι θα απομονώνουν τον αναστολέα στο εσωτερικό τους ώστε να αποτρέπεται η άμεση αλληλεπίδρασή του με τη sol-gel μήτρα. Οι νανοϋποδοχείς πρέπει να διανέμονται ομοιογενώς στη μήτρα του υμενίου και να παρέχουν μία ελεγχόμενη απελευθέρωση των αναστολέων. Με την επίτευξη της ελεγχόμενης απελευθέρωσης, οι αναστολείς διάβρωσης είναι διαθέσιμοι και ενεργοί να δράσουν όταν βρεθούν σε διαβρωτικό περιβάλλον και να επιδιορθώσουν τις ατέλειες που προκαλούνται από τη διάβρωση.

Για παράδειγμα, σύμφωνα με το Zheludkevich [60], η προσθήκη νιτρικού δημητρίου ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) ως αναστολέα διάβρωσης μέσα σε νανοσωματίδια ζirkονίας παρείχε καλύτερη προστασία, από αυτήν του νιτρικού δημητρίου απευθείας στην επίστρωση. Επίσης, αναφέρονται μελέτες επικαλύψεων [28,75] όπου νανοδοχεία τιτανίου πληρωμένα με οργανικό αναστολέα διάβρωσης παρουσίασαν ενισχυμένη προστασία στη διάβρωση ενώ ανέπτυξαν παράλληλα και ιδιότητες αυτο-ίασης (self healing).

Ακόμη, έχουν μελετηθεί μικτά οξειδία νανοσωματιδίων (π.χ. $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$), σύμπλοκα οργανικών αναστολέων και β-κυκλοδεξτρίνης [56,57], κοίλες ίνες πολυπροπυλενίου [76], ως πιθανοί υποδοχείς αναστολέων διάβρωσης. Ο μηχανισμός της δράσης του νανοϋποδοχέα βασίζεται στην αργή απελευθέρωση του αναστολέα καθώς ξεκινά η διαδικασία του φαινομένου της διάβρωσης. Παρά τις πολυάριθμες μελέτες που έχουν δημοσιευθεί τα τελευταία χρόνια, δεν έχει επιτευχθεί με μεγάλη επιτυχία το σύστημα το οποίο θα αντικαταστήσει πλήρως τα χρωμικά άλατα.

2.7 Ανάπτυξη υβριδικών ανόργανων-οργανικών sol-gel επικαλύψεων με αναστολείς διάβρωσης.

Στην παρούσα μελέτη, πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη καινοτόμων υβριδικών ανόργανων-οργανικών sol-gel επικαλύψεων βασισμένων στα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην ανάπτυξη και βελτίωση των τεχνικών αυτο-ίασης. Συγκεκριμένα, οι επικαλύψεις περιέχουν ένα εύρος από νέα «έξυπνα» είδη αναστολέων ικανά να ξεκινήσουν την διαδικασία της αυτο-ίασης (καταστολή ηλεκτροχημικών φαινομένων). Οι ουσίες που επιτρέπουν την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίαση (αναστολείς διάβρωσης) ενθυλακώνονται μέσα σε ειδικούς νανοϋποδοχείς (nanocapsule, nanocontainers) και στη συνέχεια ενσωματώνονται στον σκελετό του sol-gel. Οι προτεινόμενες ουσίες για την ενσωμάτωση των αναστολέων είναι τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή ενώ μεταξύ των αναστολέων διάβρωσης συμπεριλαμβάνονται τα ανόργανα άλατα του δημητρίου, τα νανοσωματίδια CeO_2 , τα νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, καθώς και οι οργανικές ενώσεις όπως είναι η μερκαπτοβενζιμιδαζόλη [MBI] και η μερκαπτοβενζοθειαζόλη [MBT].

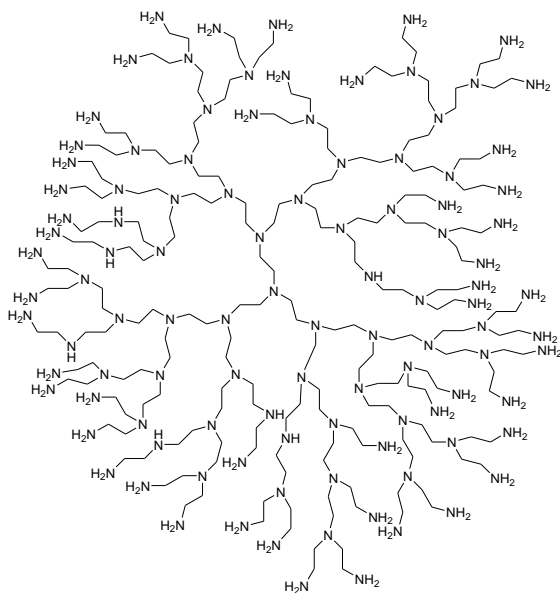
Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή αποτελούν μια ιδιαίτερος καινοτομική επιλογή αφού δεν έχουν ξαναχρησιμοποιηθεί στην παρασκευή αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων. Τα πολυμερή αυτά μπορούν να εγκλείουν στο εσωτερικό τους διάφορα μικρού μοριακού βάρους μόρια με αποτέλεσμα να μπορούν να δράσουν ως φορείς ενώσεων, κυρίως μη υδατοδιαλυτών, κατ' αντιστοιχία με τις κυκλοδεξτρίνες. Λόγω της δομής τους, συνδυάζουν μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού δραστικών ομάδων στις άκρες του μορίου, ένα σε κάθε άκρη μιας διακλάδωσης, τα υλικά αυτά παρουσιάζονται εξαιρετικά λειτουργικά αφού μπορούν επιπλέον να αντιδράσουν και να ενσωματώσουν ανόργανα ιόντα όπως το δημήτριο που έχει καταγραφεί ως ένας πολύ καλός ανόργανος αναστολέας. Η πολυλειτουργικότητα αυτών των πολυμερών και η πολυμερική τους φύση βελτιώνει τόσο την ποιότητα των επικαλύψεων όσο και την αντιδιαβρωτική τους απόδοση παρέχοντας τη δυνατότητα συνδυασμού αναστολέων που θα αποδίδονται ελεγχόμενα. Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η λειτουργία της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI) ως διασυνδετικό μόριο για τη διασταύρωση του πυριτικού δικτύου των αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων αλλά ταυτόχρονα μελετήθηκε και ως πολυ-λειτουργικό μόριο που μπορεί να ενσωματώσει οργανικούς και ανόργανους αναστολείς διάβρωσης.

2.8 Δενδριμερή και υπερδιακλαδισμένα πολυμερή.

Τα δενδριτικά πολυμερή (δενδριμερή και υπερ-διακλαδισμένα πολυμερή) είναι μακρομόρια μεγέθους νανοδιαστάσεων και υψηλού βαθμού διακλαδώσεως. Τα δενδριμερή έχουν συγκεκριμένο μοριακό βάρος και απόλυτα συμμετρική αρχιτεκτονική ενώ τα υπερ-διακλαδισμένα πολυμερή είναι παρόμοιας δομής αλλά είναι ασύμμετρα και εμφανίζουν πολυδιασπορά. Αμφότερα τα πολυμερή συνίστανται από τρία διακριτά τμήματα, δηλαδή από το κεντρικό πυρήνα, τις επαναλαμβανόμενες μονάδες που συνιστούν τους κλάδους της δενδριτικής δομής και τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες. Ο πυρήνας μαζί με τις εσωτερικές μονάδες καθορίζουν το περιβάλλον του εσωτερικού του πολυμερούς και με τη σειρά τους τις ιδιότητες διαλυτοποίησης/αλληλεπίδρασης με μικρά μόρια, ενώ η φύση και ο αριθμός των εξωτερικών ομάδων χαρακτηρίζουν τη διαλυτότητα τους, τη χημική αλλά και τη βιολογική τους συμπεριφορά. Η αρχιτεκτονική αυτή δίνει την δυνατότητα σχεδιασμού και ανάπτυξης δενδριτικών πολυμερικών συστημάτων ώστε να επιδεικνύουν συγκεκριμένη συμπεριφορά και λειτουργικότητα. Ωστόσο, η σύνθεση τέλεια διακλαδισμένων πολυμερών (δενδριμερή) βρίσκει μικρή εμπορική αξιοποίηση, κυρίως λόγω της απαιτητικής και πολλαπλών σταδίων μεθοδολογίας σύνθεσής τους που καθιστά το κόστος αυτών των υλικών απαγορευτικό για τις περισσότερες εφαρμογές. Απεναντίας, τα ονομαζόμενα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή έχουν ομοίως ένα μεγάλο αριθμό διακλαδώσεων αλλά παρουσιάζουν ατέλειες στην δομή τους αφού οι διακλαδώσεις δεν αναπτύσσονται συμμετρικά όπως στα δενδριμερή. Σε αντίθεση όμως με τα δενδριμερη, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή μπορούν να παρασκευαστούν εύκολα με μια συνθετική πορεία ενός μόνο σταδίου. Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) είναι ένα τέτοιο εμπορικά διαθέσιμο πολυμερές. Τα δενδριτικά πολυμερή λοιπόν παρουσιάζουν μοναδική φυσική και χημική συμπεριφορά ικανή να τα ξεχωρίσει από τα λοιπά είδη πολυμερών [77-80].

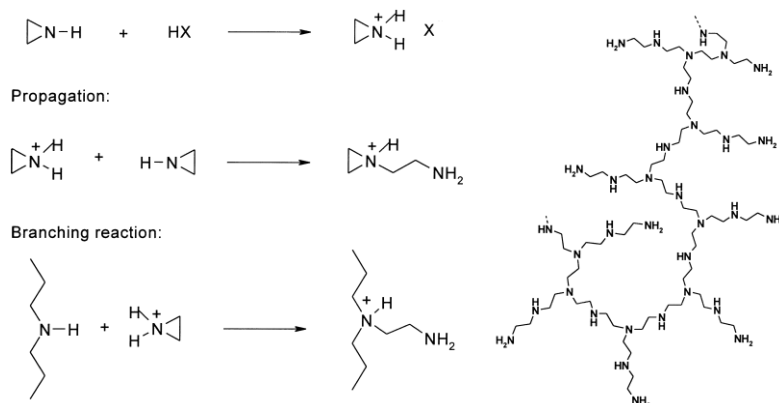
2.9 Πολυαιθυλενιμίνη (PEI).

Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) αποτελεί ένα τυπικό παράδειγμα μιας γενικότερης κατηγορίας των δενδριτικών πολυμερών. Το συγκεκριμένο πολυμερές είναι μια αλειφατική πολυαμίνη με πολλές λειτουργικές ομάδες στην περιφέρεια μιας, κατά προσέγγιση, σφαιροειδούς δομής (σχήμα 2.7). Η πολυαιθυλενιμίνη (PEI) είναι ένα κατιονικό πολυμερές που παρουσιάζει τη μέγιστη πυκνότητα θετικού φορτίου όταν πρωτονιωθεί σε υδατικό διάλυμα. Έχει βαθμό διακλάδωσης 65% και μια σχετικώς στενή πολυδιασπορά (polydispersity) της τάξης του 1,3 για το PEI με MB=5.000 και του 2,5 για το PEI με MB=25.000.



Σχήμα 2.7 Χημική δομή της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI).

Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) λαμβάνεται από τον κατιονικό πολυμερισμό της αζιριδίνης, είτε σε υδατικό ή αλκοολικό διάλυμα με θέρμανση, είτε απουσία διαλυτών σε χαμηλή θερμοκρασία, ακολουθώντας την πορεία αντιδράσεων έναρξης, προόδου και δημιουργίας διακλαδώσεων όπως απεικονίζονται στο **σχήμα 2.8**.



Σχήμα 2.8 Πορεία αντιδράσεων για το σχηματισμό της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI).

Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού δραστικών ομάδων στις άκρες του μορίου (end groups), ένα σε κάθε άκρη μιας διακλάδωσης, τα υλικά αυτά παρουσιάζονται εξαιρετικά λειτουργικά (functional). Τα υλικά αυτά είναι διαλυτά σε ένα μεγάλο αριθμό οργανικών διαλυτών. Ο υψηλός βαθμός διακλαδώσεων εμποδίζει την κρυστάλλωσή τους και επιπρόσθετα το μικρό μήκος των

διακλαδώσεων καθιστά σχεδόν αδύνατη την σύμπλεξη των μακρομορίων μεταξύ τους με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανάπτυξης υλικών χαμηλού σημείου υαλώδους μετάπτωσης και αντίστοιχων διαλυμάτων χαμηλού ιξώδους. Είναι δυνατόν να εγκλεισθούν στο εσωτερικό τους συγκεκριμένης χημικής δομής ενώσεις, όπως μικρού μοριακού βάρους μόρια ή ιόντα με αποτέλεσμα να μπορούν να δράσουν ως φορείς ενώσεων, κυρίως μη υδατοδιαλυτών, κατ' αντιστοιχία με τις κυκλοδεξτρίνες. Επιπλέον, οι επιφανειακές ομάδες μπορεί να τροποποιηθούν κατάλληλα ώστε να αποτελέσουν τη μήτρα (template) για επιλεκτική αλληλεπίδραση με μόρια ή ιόντα του άμεσου περιβάλλοντός τους. Αυτές οι ιδιότητες είναι χρήσιμες σε μια σειρά βιομηχανικών εφαρμογών όπως επί παραδείγματι στη βιομηχανία χάρτου για την κροκίδωση αρνητικά φορτισμένων ινών ή ως προσθετικό στην παραγωγή χαρτιού εκτυπωτών. Οι χηλικές ιδιότητές της την καθιστούν χρήσιμη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και την αφαίρεση από εκεί μεταλλικών ιόντων [81].

2.Βιβλιογραφία

- [1] L.F. Mondolfo, Aluminum alloys: structure and properties, Butterworths, 1976.
- [2] M.W. Kendig, R. G. Buchheit, Corrosion 59 (2003) 379.
- [3] R.L. Twite, G.P. Bierwagen, Prog. Org. Coat.33 (1998) 91.
- [4] G.S. Frankel, Final Report, Contract no. F49620-96-1-0479 (Columbus, OH: Ohio State University, 2001)
- [5] IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic Risk to Humans. Volume 49. International Agency for research on Cancer, Lyon 1990
- [6]N.N. Voevodin, N.T. Grebasch,W.S. Soto,F.E. Arnold, M.S. Donley, Surf. Coat. Tech. 140 (2001) 24.
- [7] L.S. Kasten, J.T. Grant, N. Grebasch, N. Voevodin, F.E. Arnold, M.S. Donley, Surf. Coat. Tech. 140 (2001) 11.
- [8] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, San Diego, CA, 1990.
- [9] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye, A.S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids 147/148 (1992) 424.
- [10] J. Zhao, G. Frankel, R.L. McCreery, J. Electrochem. Soc. 45 (1998) 2258.
- [11]T. L. Metroke, R.L. Parkhill, E. T. Knobbe, Prog. Org. Coat.41 (2001) 233.
- [12] D. Zhu, W. J. van Ooij. Electrochimica Acta, 49 (2004) 1113.
- [13] C. Mc Donagh, F. Sheridan, T. Butler, B.D. Mac Craith, J. Non-Cryst. Solids 147/148 (1992)72.
- [14] O. Lev, M. Tsionsky, L. Rabinovich, V. Glezer, S. Sampath, I. Pankratov,J. Gun, Analytical Chemistry. 67 (1) (1995) 22A.
- [15] M. Prassas, L.L. Hench, in: Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites; eds. L.L Hench and D.R. Ulrich, (John Wiley & Sons: New York, 1984) p. 100-125.
- [16] C.J. Brinker, J. Non-Crystalline Solids. 100 (1988) 31.
- [17] K.D. Keefer, in: Silicon Based Polymer Science: A Comprehensive Resource; eds. J.M. Zeigler and F.W.G. Fearon, ACS Advances in Chemistry Ser. No. 224, (American Chemical Society: Washington, DC, 1990) p. 227-240.
- [18] K. Kato, J. Mater. Sci. 27 (1992) 1445.
- [19] K. Kato, J. Mater. Sci. 28 (1993) 4033.
- [20] T. L. Metroke, R. L. Parkhill, E. T. Knobbe. Prog. Org. Coat. 41 (2001) 233.
- [23] G. Carbajal, A. Martinez-Villafane, J.G. Gonzalez-Rodriguez, V.M. Castano, Anti-Corrosion Methods and Materials, 48 (2001) 241.
- [24] R.L. Ballard, J.P. Williams, J.M. Njus, B.R. Kiland, M.D. Soucek, Eur. Polym. J. 37 (2001) 381.
- [25] N.N. Voevodin, N.T. Grebasch,W.S. Soto, L.S. Kasten, J.T. Grant, F.E. Arnold, M.S.Donley, Prog. Org. Coat. 41 (2001) 287.
- [26] M.A. Villegas , M. Aparicio, A. Durfin, J. Non-Cryst. Sol. 218 (1997) 146.
- [27] S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi, S. Hirano, J. Sol-Gel Sci. Technol. 29 (2004) 147.
- [28]S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, R. Serra,S.K. Poznyak , M.G.S. Ferreira, Prog. Org. Coat. 58 (2007) 127.
- [29] M. Atik, P. Neto, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, Ceram. Int. 21 (1995) 403.
- [30] Y. Chen, L. Jin, Y. Xie, J. Sol-Gel Sci. Technol. 13 (1998) 735.
- [31] F. Perdomo, P.D. Lima, M.A. Aegerter, L.A. Avaca, J. Sol-Gel Sci. Technol. 15 (1999) 87.
- [32] W. Liu, Y. Chen, C. Ye, P. Zhang, Ceramics International, 28 (2002) 349.
- [33] K. Izumi, H. Tanaka, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, N. Tohge, and T. Minami, J. Non-Cryst. Solids, 121(1990) 344.
- [34] A. Nazeri, P.P. Trzaskoma, D. Bauer, J. Sol-Gel Sci. Technol. 10 (1997) 317.
- [35] A. R. Phani, F. J. Gammel, T. Hack, H. Haefke, Materials and Corrosion, 56 (2005) 77.

- [36] M. Mennig, C. Schelle, A. Duran, J.J. Dambronea, M. Guglielmi, G. Brusatin, *PI: J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13(1998)717.
- [37] M. Maliavski, O.V. Dushkin, E.V. Tchekounova, J.V. Markina, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 8 (1997) 571.
- [38] C.L. Jackson, B.J. Bauer, A.I. Nakatani, J.D. Barnes, *Chem. Mater.* 8 (1996) 727.
- [39] T. Metroke, R. Parkhill, E. Knobbe, *Proceedings of MRS Technical Conference*, vol. 576, 1999, p. 293.
- [40] N. Voevodin, N. Grebasch, W. Soto, L. Kasten, J. Grant, F. Arnold, M. Donley, *Prog. Org. Coat.* 41 (2001) 287.
- [41] M.S. Donley, V.N. Balbyshev, N.N. Voevodin, *Progress in Organic Coatings* 52 (2005) 34.
- [42] N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, M.S. Donley, *Progress in Organic Coatings* 52 (2005) 28.
- [43] R.L. Parkhill, *Investigation of water-based silica and organically modified silicate sol-gel systems*, Ph.D. Thesis, Oklahoma State University, Stillwater, OK, August 1999.
- [44] M. L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado, M. G. S. Ferreira, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 5099.
- [45] M. Guglielmi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1997) 443.
- [46] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3559.
- [47] Sanchez, Romero (Eds), *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN-13: 978-3-527-30484-4
- [48] J. Kron, K.J. Deichmann, G. Schottner, *Jahrbuch Oberflächentechnik* 57 (2001) 243.
- [49] M. Khobaib, L.B. Reynolds, M.S. Donley, *Surf. and Coat. Technol.* 140 (2001) 16.
- [50] W. J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, *Tsinghua Science and Technology*, 10 (2005) 639.
- [51] Boeing Patents: US5869141, US5939197, US6077885.
- [52] N. Voevodin, N. Grebasch, W. Soto, F. Arnold, M. Donley, *Surf. Coat. Technol.* 140 (2001) 24.
- [53] A.N. Khramov, V.N. Balbyshev, N.N. Voevodin, M.S. Donley, *Progress in Organic Coatings* 47 (2003) 207.
- [54] L.S. Kasten, V.N. Balbyshev, M.S. Donley, *Progress in Organic Coatings* 47 (2003) 214.
- [55] M. S. Donley, R. A. Mantz, A. N. Khramov, V. N. Balbyshev, L. S. Kasten, D. J. Gaspar, *Prog. Org. Coat.* 401 (2003) 47.
- [56] A.N. Khramov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, M.S. Donley, *Thin Solid Films* 447/448 (2004) 549.
- [57] A.N. Khramov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, R.A. Mantz, *Thin Solid Films*, 483 (2005) 191.
- [58] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 836.
- [59] M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira *Corr. Sci.* 47 (2005) 3368.
- [60] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 208.
- [61] D. Zhu, W. van Ooij, *J. Corros. Sci.* 45 (10) (2003) 2163.
- [62] M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J. C. Galvan, S. Radzki, M. A. Villegas, *J. Alloys Compd.* 2004, 380, 219.
- [63] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, S.V. Lamaka, M.G.S. Ferreira, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 5515.
- [64] V. Palanivel, Y. Huang, W.J. van Ooij, *Prog. Org. Coat.* 53(2005)153.
- [65] M.A. Arenas, M. Bethencourt, F.J. Botana, J. de Damborenea, M. Marcos, *Corros. Sci.* 43 (2001) 157.
- [66] S. Kozhukharov, V. Kozhukharov, M. Wittmar, M. Schem, M. Aslan, H. Caparrotti, M. Veith, *Prog. Org. Coat.* 71 (2011) 198.

- [67] S.J. Garcia, T.H. Muster, Ö. Özkanat, N. Sherman, A.E. Hughes, H. Terryn, J.H.W. de Wit, J.M.C. Mol, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 2457.
- [68] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, *J. Electrochem. Soc.* C169 (2008)155.
- [69] B. Davó, J.J. de Damborenea, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4957.
- [70] N.C. Rosero-Navarro, M. Curioni, R. Bingham, A. Duran, M. Aparicio, R.A. Cottis, G.E. Thompson, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3356.
- [71] P.A. White, A.E. Hughes, S.A. Furman, N. Sherman, P.A. Corrigan, M.A. Glenn, D. Lau, S.G. Hardin, T.G. Harvey, J. Mardel, T.H. Muster, S.J. Garcia, C. Kwakernaak, J.M.C. Mol, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2279.
- [72] A. Decroly, J.P. Petitjean, *Surf. Coat. Technol.* 194 (2005) 1.
- [73] S. Kozhukharova, V. Kozhukharov, M. Schem, M. Aslan, M. Wittmar, A. Wittmar, M. Veith, *Prog. Org. Coat.* 73 (2012) 95.
- [74] J. Mardel, S.J. Garcia, P.A. Corrigan, T. Markley, A.E. Hughes, T.H. Muster, D. Lau, T.G. Harvey, A.M. Glenn, P.A. White, S.G. Hardin, C. Luo, X. Zhou, G.E. Thompson, J.M.C. Mol, *Prog. Org. Coat.* 70 (2011) 91.
- [75] S. V. Lamaka, M. L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, M. F. Montemor, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira *Electrochemistry Communications*, 8 (2006) 421.
- [76] C.M. Dry, M.J.T. Corsaw, *Cem. Concr. Res.* 28 (1998) 1133.
- [77] M. Arkas, D. Tsiourvas, C. M. Paleos, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3439.
- [78] M. Arkas, R. Allabashi, D. Tsiourvas, E. M. Mattausch, R. Perfler, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2771.
- [79] L.A. Tziveleka, A.M. G. Psarra, D. Tsiourvas, C. M. Paleos, *Journal of Controlled Release* 117 (2007)137.
- [80] G. Oye, W. R. Glomm, T. Vralstad, S. Volden, H. Magnusson, M. Stöcker, J. Sjöblom, *Advances in Colloid and Interface Science* 123/126 (2006) 17.
- [81] A. von Harpe, H. Petersen, Y. Li, T. Kissel, *J. Contr. Release*, 69 (2000) 309.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

«Μεθοδολογία Μετρήσεων»

3.1 Χαρακτηρισμός επικαλύψεων-νανοκόνεων.

3.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

Με τη βοήθεια Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) μελετήθηκαν, οι επιφάνειες των επικαλυμμένων δοκιμίων πριν και μετά τη δοκιμή διάβρωσης. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope-SEM) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας. Μια ηλεκτρονική δέσμη μικρής διαμέτρου σαρώνει μια ορθογώνια περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου. Συγχρόνως και σε απόλυτο συγχρονισμό σαρώνεται μια αντίστοιχη επιφάνεια φθορίζουσας οθόνης που βρίσκεται στο άκρο ενός καθοδικού σωλήνα, ακριβώς όπως συμβαίνει και στην οθόνη της τηλεόρασης.

Καθώς τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στην επιφάνεια του δοκιμίου διεγείρουν μια μικρή μάζα γύρω από το σημείο της σύγκρουσης και προκαλούν τη δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας. Η ένταση (δηλαδή ο αριθμός ανά μονάδα χρόνου) των δευτερογενών ηλεκτρονίων που εκπέμπονται σχετίζεται κυρίως με την κλίση της επιφάνειας του δοκιμίου ως προς τον άξονα της προσπίπτουσας δέσμης. Τα ηλεκτρόνια αυτά συλλέγονται από τον ανιχνευτή και η παραγόμενη τάση ενισχύεται και διοχετεύεται στον καθοδικό σωλήνα. Η ένταση της δέσμης που προσπίπτει πάνω στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα μεταβάλλεται ηλεκτρονικά ανάλογα με την ένταση της δέσμης των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Έτσι επάνω στη φθορίζουσα οθόνη σχηματίζεται ανάγλυφη η εικόνα της επιφάνειας που σαρώνεται πάνω στο δοκίμιο.

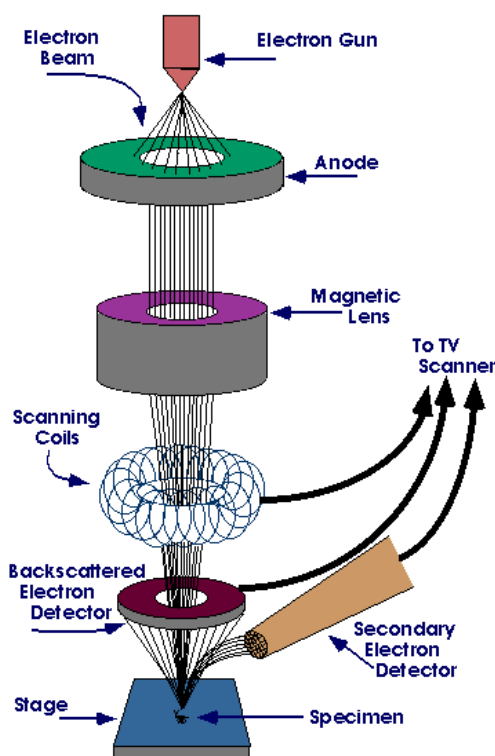
Τα κύρια μέρη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι :

- Η στήλη του μικροσκοπίου
- Ο θάλαμος του δοκιμίου
- Το σύστημα δημιουργίας κενού
- Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου
- Το σύστημα εικόνας

Για τη λειτουργία του μικροσκοπίου είναι απαραίτητο να υπάρχει υψηλό κενό μέσα στην κολώνα του μικροσκοπίου και μέσα στο θάλαμο δοκιμών. Αυτό γίνεται για τρεις λόγους. Πρώτον, γιατί μια δέσμη ηλεκτρονίων δεν μπορεί να δημιουργηθεί και να κρατηθεί σταθερή μέσα σε αέριο περιβάλλον διότι κατά τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα άτομα του αερίου θα συνέβαιναν ενεργειακές ανταλλαγές με αποτέλεσμα σπινθήρες, ιονισμό του αερίου και διάχυση των

ηλεκτρονίων προς διάφορες κατευθύνσεις. Δεύτερον, η κίνηση των ηλεκτρονίων θα εμποδίζονταν επίσης από μόρια που μπορούν να προέρχονται από την ίδια την κολώνα ή το παρασκεύασμα. Τα ίδια τα μόρια θα μπορούσαν να αντιδράσουν σχηματίζοντας προϊόντα που θα συμπυκνώνονταν και επάνω στο παρασκεύασμα σκιάζοντας τις λεπτομέρειες του. Τρίτον, το νήμα που παράγει τα ηλεκτρόνια θα καιγόταν αμέσως, όπως συμβαίνει και σε ένα συνηθισμένο λαμπτήρα πυρακτώσεως αν σπάσει.

Για όλους αυτούς τους λόγους μέσα στην κολώνα δημιουργείται υψηλό κενό πριν από την έναρξη της λειτουργίας και διατηρείται με συμπληρωματική άντληση στη διάρκεια της παρατήρησης.



Σχήμα 3.1 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης [1].

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν φακοί από γυαλί για την εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων, επειδή τα ηλεκτρόνια δεν διαθλώνται σε αυτό. Η διάθλαση των ηλεκτρονίων και η εστίασή τους, που είναι απαραίτητη για να λειτουργήσει το μικροσκόπιο προκαλείται από μαγνητικά πεδία που παράγονται από σωληνοειδή πηνία. Οι μαγνητικοί φακοί έχουν το πρόσθετο πλεονέκτημα, έναντι των συνηθών οπτικών, ότι έχουν ρυθμιζόμενη εστιακή απόσταση f , ανάλογα με το ρεύμα που διαρρέει το πηνίο και την τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων

στη στήλη του μικροσκοπίου. Η δέσμη ηλεκτρονίων χτυπάει το δοκίμιο και παράγει δευτερογενή ηλεκτρόνια και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Αυτά συλλέγονται από δύο αντίστοιχους ανιχνευτές ηλεκτρονίων και μετατρέπονται σε τάση η οποία ενισχύεται σε ενισχυτή. Η ενισχυμένη τάση εφαρμόζεται στο πλέγμα του καθοδικού σωλήνα και έχει ως αποτέλεσμα την αυξομείωση της έντασης του ρεύματος του καθοδικού σωλήνα και κατά συνέπεια την ένταση της φωτεινής κηλίδας στην οθόνη. Η εικόνα που σχηματίζεται στην οθόνη αποτελείται από χιλιάδες κηλίδες διαφορετικής έντασης που διαδέχονται η μια την άλλη με πολύ ταχύ ρυθμό και αναπαράγουν την τοπογραφία του δοκιμίου [2].

Η παρατήρηση και η αξιολόγηση της ποιότητας των επικαλυμμένων δοκιμίων, πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης JEOL JSM 6380-LV.

3.1.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων - TEM.

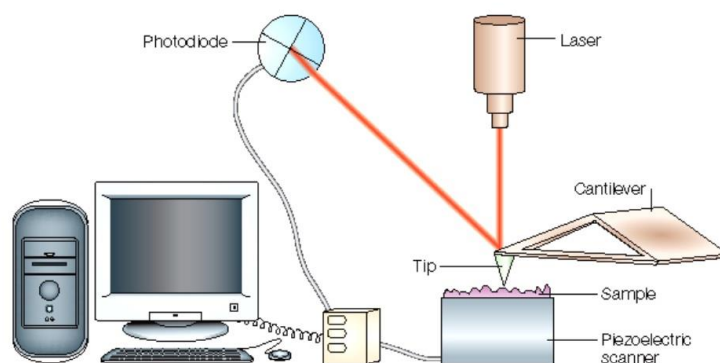
Τα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν για την ενίσχυση των sol-gel επικαλύψεων, χαρακτηρίστηκαν δομικά με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (TEM). Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης δέσμης αποτελεί βασική μέθοδο δομικού χαρακτηρισμού των υλικών, χάρη στην υψηλή διακριτική ικανότητα που προσφέρει, η οποία σε κάποιες περιπτώσεις ξεπερνάει τα 0,2 nm, καθώς και στη δυνατότητα λήψης τόσο τοπογραφικής εικόνας όσο και εικόνας περίθλασης ηλεκτρονίων που δίνει πληροφορίες για τη δομή των υλικών. Για την παρατήρησή τους με αυτό το είδος μικροσκοπίας, τα δείγματα τοποθετούνται σε κενό και βομβαρδίζονται με μία ισχυρά εστιασμένη, μονοενεργειακή, δέσμη ηλεκτρονίων. Η εν λόγω δέσμη είναι αρκετά ισχυρή ώστε να διαπερνά ολόκληρο το δείγμα, το οποίο άλλωστε για αυτόν τον σκοπό έχει υποστεί κατάλληλη επεξεργασία ώστε στην περιοχή της παρατήρησης να μειωθεί το πάχος του σε λιγότερο από 200 nm. Μια σειρά από ηλεκτρομαγνητικούς φακούς στη συνέχεια μεγεθύνουν το σήμα από τα διερχόμενα ηλεκτρόνια. Η μεγέθυνση αυτή μπορεί να κυμαίνεται από 50 φορές έως και 1.000.000 φορές. Από τα διερχόμενα ηλεκτρόνια, λόγω αλληλεπίδρασής τους με το προς εξέταση υλικό, λαμβάνεται τελικά εικόνα μιας περιοχής του δείγματος μόλις μερικών δεκάδων τετραγωνικών νανομέτρων, η οποία παρέχει πληροφορίες για τη δομή του υλικού καθώς και για την ύπαρξη δομικών ατελειών. Μπορεί επίσης να σχηματιστεί η εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων, η οποία δίνει πληροφορίες για την κρυσταλλογραφική δομή του δείγματος.

Στα υπό μελέτη δείγματα, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή FEI CM20 TEM που είναι εξοπλισμένη με ανιχνευτή φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων-X (EDAX) που φέρει αναλυτή με υπέρλεπτο παράθυρο και ενεργειακό φίλτρο Gatan GIF 200 για στοιχειακή χαρτογράφηση. Το εύρος

της περιοχής που καλύπτει η σημειακή ανάλυση κυμαίνονταν μεταξύ 20-50 nm. Η προετοιμασία των δειγμάτων για την ανάκτηση των εικόνων TEM περιλαμβάνει την προσθήκη ελάχιστης ποσότητας σκόνης σε περίπου 5 mL αιθανόλης και στη συνέχεια χρήση λουτρού υπερήχων για την καλύτερη διασπορά της. Μία σταγόνα του διαλύματος αποτίθεται σε ειδικό δειγματοφορέα αποτελούμενο από πλέγμα χαλκού με επίστρωση άνθρακα

3.1.3 Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy-AFM).

Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscope-AFM) αναπτύχθηκε από τους *Binnig et al.* το 1985 για τη μελέτη επιφανειών σε ατομική κλίμακα. Το AFM στηρίζεται σε μια τεχνική σάρωσης για να παράγει τρισδιάστατες εικόνες των επιφανειών πολύ υψηλής ανάλυσης. Μετρά πολύ μικρές δυνάμεις (<1 nN) μεταξύ της επιφάνειας της ακίδας του AFM που βρίσκεται τοποθετημένη σε ένα εύκαμπτο βραχίονα (cantilever) και της μελετούμενης επιφάνειας δείγματος (σχήμα 3.2).



Schematic representation of the components of an atomic force microscope (AFM).

Σχήμα 3.2 Αρχή λειτουργίας AFM [3].

Αυτές οι μικρές δυνάμεις καθορίζονται με τη μέτρηση της κίνησης ενός πολύ εύκαμπτου βραχίονα με εξαιρετικά-μικρή μάζα, με διάφορες τεχνικές μέτρησης, όπως οπτική εκτροπή και φαινόμενο σύραγγας. Η εκτροπή μπορεί να μετρηθεί για 0,02 nm, έτσι για έναν βραχίονα με σταθερά ελατηρίου 10Nm^{-1} , μπορεί να ανιχνευθεί δύναμη 0,2 nN. Στη διαδικασία μέτρησης με AFM, το δείγμα μελετάται με τέτοιο τρόπο ώστε οποιαδήποτε μετακίνηση του βραχίονα να μην προκαλεί δονήσεις. Με AFM μπορούν να μελετηθούν μεγάλων διαστάσεων δείγματα, με την ακίδα να ανιχνεύει το δείγμα ενώ αυτό είναι ακίνητο. Για να επιτευχθεί ατομική ανάλυση με το AFM, το σταθερό

ελατήριο του βραχίονα πρέπει να είναι πιο μαλακό από το 'ισοδύναμο ελατήριο' μεταξύ των ατόμων (δεσμοί ατόμων), δηλαδή απαιτείται ένας βραχίονας με ελατήριο σταθεράς $\leq 1\text{Nm}^{-1}$. Για υψηλή ανάλυση, οι άκρες των ακίδων πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο αιχμηρές, γι'αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται ακίδες με ακτίνα καμπυλότητας του άκρου τους 10-100nm [4].

Η τριών διαστάσεων τοπογραφία και η τραχύτητα των επικαλυμμένων δοκιμίων μελετήθηκε με τη βοήθεια ενός μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων AFM, DME Dualscope DS95.

3.1.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου.

Γενικά

Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος περιλαμβάνει ακτινοβολία με κυματαριθμούς από 12800 cm^{-1} μέχρι 10 cm^{-1} ή μήκη κύματος από 0,78 έως 1000 μm . Το φάσμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας υποδιαιρείται σε τρεις περιοχές: την εγγύς, μέση και άπω περιοχή. Οι περισσότερες εφαρμογές περιορίζονται σε ένα τμήμα της μέσης περιοχής από 4000 cm^{-1} έως τα 400 cm^{-1} ή από τα 2,5 μm έως 25 μm . Η υπέρυθρη φασματοσκοπία παρέχει πληροφορίες για τις δονήσεις ενός μορίου. Δεδομένου ότι οι δονήσεις αντικατοπτρίζουν τα χημικά χαρακτηριστικά ενός μορίου, όπως για παράδειγμα τη διεύθυνση των πυρήνων και τους χημικούς δεσμούς εντός του μορίου, η υπέρυθρη φασματοσκοπία συνεισφέρει σημαντικά όχι μόνο στην ταυτοποίηση ενός μορίου αλλά και στην κατανόηση της μοριακής δομής. Επίσης, η υπέρυθρη φασματοσκοπία βοηθά στη μελέτη των αλλαγών στις μοριακές δονήσεις που προκαλούνται από αλληλεπίδραση με το περιβάλλον.

Περιγραμματα τα χαρακτηριστικά της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι τα εξής:

1. Χρησιμοποιεί ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία χαμηλής ενέργειας, η οποία δεν προκαλεί αλλοιώσεις ή καταστροφή του δείγματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται για μη καταστρεπτική ανάλυση διαφόρων δειγμάτων.
2. Μπορεί να εφαρμοστεί για την ανάλυση δειγμάτων σε πολλές διαφορετικές καταστάσεις όπως για παράδειγμα υγρά, στερεά, κρυσταλλικά υλικά, υμένα, ίνες, διαλύματα και αέρια. Η μελέτη ενός δείγματος τόσο στην υγρή όσο και στη στερεά φάση καθιστά δυνατή την παρατήρηση και την εξαγωγή συμπερασμάτων για τις διαφορές που προκύπτουν στη δομή στις διαφορετικές αυτές φάσεις.
3. Βασίζεται κυρίως στην υπέρυθρη απορρόφηση, αλλά μπορεί να αξιοποιήσει και άλλες τεχνικές όπως η υπέρυθρη ανάκλαση, εκπομπή και η φωτοακουστική φασματοσκοπία.
4. Τέλος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί συμπληρωματικά με οπτικό μικροσκόπιο, υγρό ή αέριο χρωματογράφο ή άλλο όργανο παρέχοντας τη δυνατότητα μιας πιο σύνθετης ανάλυσης.

Αρχές της υπέρυθρης φασματοσκοπίας

Το ηλεκτρικό πεδίο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας επάγει δονήσεις στους μοριακούς δεσμούς μίας ένωσης. Κάθε μόριο έχει μια ομάδα χαρακτηριστικών δονήσεων. Οι δονήσεις ενός απλού διατομικού μορίου μπορούν να περιγραφούν με το μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή. Σύμφωνα με την προσέγγιση του απλού αρμονικού ταλαντωτή, η δύναμη επαναφοράς ενός πυρήνα, που έχει μετατοπιστεί από τη θέση ισορροπίας του, περιγράφεται από τον Νόμο του Hooke. Στην πραγματικότητα, οι δονήσεις των μορίων είναι πολύπλοκες αλλά μπορούν να εκφραστούν σαν άθροισμα των απλών δονήσεων, οι οποίες ονομάζονται θεμελιώδεις δονήσεις. Οι θεμελιώδεις κινήσεις αφορούν τις δονήσεις των δεσμών μέσα στο μόριο, όχι όμως τις κινήσεις μεταφοράς (κίνηση του μορίου στο χώρο) και τις κινήσεις περιστροφής του μορίου γύρω από το κέντρο βάρους του. Στις θεμελιώδεις κινήσεις, όλα τα άτομα δονούνται με την ίδια συχνότητα, που ονομάζεται θεμελιώδης συχνότητα, και διέρχονται από τη θέση ισορροπίας τους ταυτόχρονα. Ένα μόριο που αποτελείται από N άτομα έχει $3N-6$ θεμελιώδεις δονήσεις. Στην περίπτωση που το μόριο είναι γραμμικό οι θεμελιώδεις κινήσεις περιορίζονται στις $3N-5$. Το πλήθος των θεμελιωδών κινήσεων καθορίζεται από τη δομή του μορίου, το ατομικό του βάρος και τη σταθερά της δύναμης. Συνήθως συναντώνται δύο τύποι δονήσεων: τάσης (*stretching*) και κάμψης (*bending*).

A. Δόνηση τάσης

Μια δόνηση τάσης μεταξύ δύο ατόμων περιλαμβάνει τη συνεχή αλλαγή της απόστασης μεταξύ τους και κατά μήκος του άξονα που τα συνδέει. Οι δονήσεις αυτές μπορεί να είναι μεμονωμένες, όπως συμβαίνει στο δεσμό O-H, είτε συζευγμένες, όπως για παράδειγμα η ομάδα του μεθυλενίου. Οι συζευγμένες δονήσεις διακρίνονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες.

B. Δόνηση κάμψης

Οι δονήσεις κάμψης χαρακτηρίζονται από αλλαγή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών. Οι δονήσεις αυτές διακρίνονται σε τέσσερις τύπους: ψαλιδίου ή παραμόρφωσης (*scissoring or deformation*), αιώρησης (*rocking*), σείσης (*wagging*) και συστροφής (*twisting*).

- Οι δονήσεις ψαλιδίου ή παραμόρφωσης παράγονται όταν δύο μη συνδεόμενα άτομα κινούνται μπρος και πίσω από τη μεταξύ τους διεύθυνση.
- Οι δονήσεις αιώρησης συμβαίνουν όταν μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας.

- Οι **δονήσεις σείσης** παράγονται όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εκτός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.
- Οι **δονήσεις συστροφής** συμβαίνουν όταν μια γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων περιστρέφεται γύρω από το δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου [5].

Φασματοφωτόμετρο Υπερύθρου Μετασηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR).

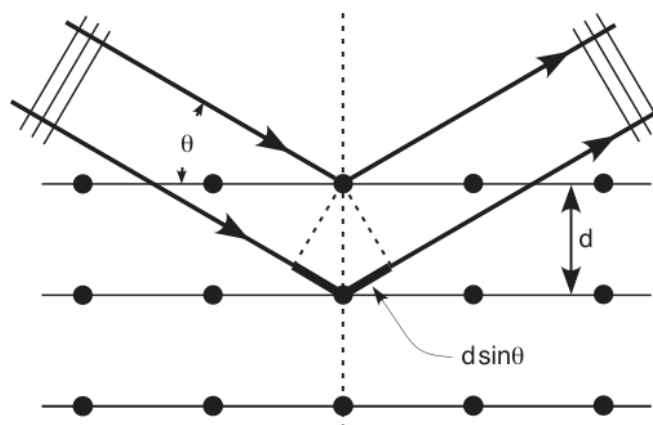
Μια παραλλαγή του φασματοφωτόμετρου FT-IR αφορά στην προσθήκη εξαρτήματος μελέτης των δειγμάτων με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance, ATR), σύμφωνα με την οποία η δέσμη της ακτινοβολίας, μέσω κρυστάλλων, προσπίπτει στο δείγμα. Η υπέρυθη ακτινοβολία διαπερνά το δείγμα με γωνία 45° και μετά από πολλαπλές διαδοχικές ολικές ανακλάσεις διατρέχει το δείγμα. Αποτέλεσμα των πολλαπλών ανακλάσεων είναι η αύξηση του λόγου του σήματος προς το θόρυβο και επομένως η αύξηση της έντασης των ταινιών του φάσματος ακόμα και για πολύ μικρές συγκεντρώσεις [6].

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπέρυθρου προκειμένου να διαπιστωθεί η χημική δομή των επικαλύψεων πριν και μετά τις δοκιμές διάβρωσης. Για αυτό το λόγο υποβλήθηκαν στην τεχνική αυτή τα επικαλυμμένα δοκίμια, προκειμένου να γίνει σύγκριση των φασμάτων τους και κατ' επέκταση της χημικής δομής τους. Η ATR φασματοσκοπία είναι μία μέθοδος ανάκλασης που χρησιμοποιείται κυρίως για επιφανειακές αναλύσεις και για την ανάλυση αδιαφανών υλικών ή μεγάλου πάχους καθώς και διαλυμάτων που δεν μπορεί να αναλυθούν με τη συνήθη υπέρυθη φασματοσκοπία. Πρόκειται για μία μέθοδο, στην οποία χρησιμοποιείται ένας υπέρυθρα διαφανής κρύσταλλος με μεγάλο δείκτη διάθλασης πάνω στον οποίο τοποθετείται το δείγμα. Το υπέρυθρο φως εισάγεται στον κρύσταλλο κατά τέτοιο τρόπο, ώστε το φως να ανακλάται τελείως στη διεπιφάνεια μεταξύ του κρυστάλλου και του δείγματος λόγω της διαφοράς στο δείκτη διάθλασης. Η δειγματοληψία με την τεχνική ATR πραγματοποιείται μετρώντας τις αλλαγές στην απορρόφηση των ειδικών συχνοτήτων της υπέρυθρης δέσμης που ανακλάται εσωτερικά μετά την επαφή της δέσμης με το δείγμα. Η δέσμη συλλέγεται από τον ανιχνευτή καθώς εξέρχεται από τον κρύσταλλο και τα αποτελέσματα μπορούν να παρουσιάζονται ως IR φάσματα. Τα υπέρυθρα φάσματα των δειγμάτων καταγράφηκαν με τη βοήθεια ενός Nicolet 6700 FT-IR φασματομέτρου, το οποίο ήταν εφοδιασμένο με έναν εξάρτημα (ATR) κρυστάλλων διαμαντιού (Smart Orbit™, Thermo Electron Corporation). Το επικαλυμμένο δείγμα του αλουμινίου πιέζεται σταθερά από το διαμάντι και τα φάσματα καταγράφονται. Για τη λήψη κάθε φάσματος πραγματοποιήθηκαν 64 σαρώσεις,

ενώ η διακριτική ικανότητα του οργάνου είναι 4 cm^{-1} . Μετά την λήψη των φασμάτων, τα δεδομένα από το όργανο επεξεργάζονται μέσω του προγράμματος Omnic.

3.1.5 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων X (XRD).

Οι ακτίνες-X έχουν πολύ μικρό μήκος κύματος και για το λόγο αυτό μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα άτομα της δομής ενός στερεού και να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο διάταξης τους στο χώρο (κρυσταλλογραφικό σύστημα), τις ενδοατομικές τους αποστάσεις και τη χημική σύσταση της στερεής φάσης. Η φασματοσκοπία XRD χρησιμοποιείται επίσης για την παρακολούθηση της κινητικής κρυσταλλικών μετατροπών και τον υπολογισμό του μεγέθους στερεών κρυστάλλων [7]. Ως περίθλαση ακτίνων-X ορίζεται η ανελαστική σκέδαση φωτονίων (ακτίνες-X) από τα άτομα ενός κρυσταλλικού πλέγματος [8]. Οι σκεδαζόμενες μονοχρωματικές ακτίνες-X αλληλεπιδρούν προσθετικά. Το **σχήμα 3.3** εξηγεί τον τρόπο με τον οποίο η περίθλαση ακτίνων-X από ένα κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό της απόστασης μεταξύ δύο κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω της εξίσωσης Bragg (Εξ.1): $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$, $n = 1, 2, \dots$ όπου, λ : το μήκος κύματος των ακτίνων-X (nm), d : η απόσταση μεταξύ δύο ατομικών επιπέδων στο στερεό (nm), θ : η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτίνων-X και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση ($^\circ$), και n : η τάξη ανάκλασης (ακέραιος αριθμός).



Σχήμα 3.3 Ανάκλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα [9].

Με τη μέτρηση των γωνιών 2θ , κάτω από τις όποιες εξέρχονται από τον κρύσταλλο οι ακτίνες που αλληλεπιδρούν προσθετικά, μπορεί να υπολογισθούν μέσω της Εξ. 1 οι αντίστοιχες ενδοατομικές αποστάσεις, d , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε στερεό. Το φάσμα XRD ενός στερεού (σε μορφή σκόνης) λαμβάνεται με τη χρήση μιας σταθερής πηγής ακτίνων-X (συνήθως $\text{CuK}\alpha$) και ενός κινητού ανιχνευτή ο οποίος σαρώνει την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε

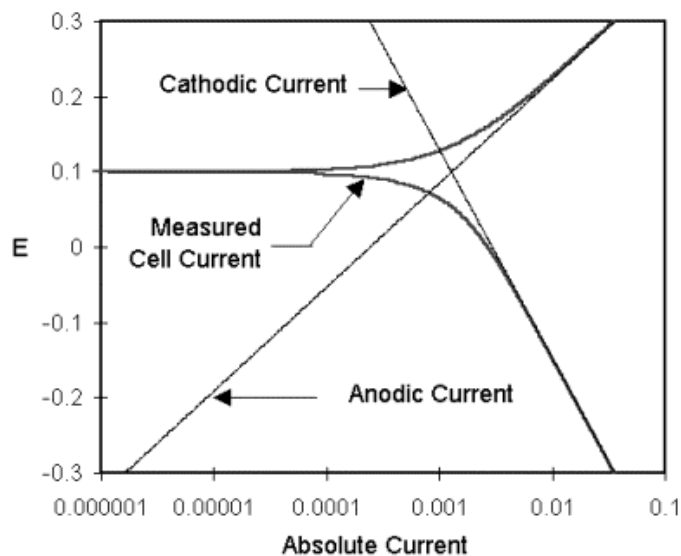
σχέση με τη γωνία 2θ μεταξύ εισερχόμενων και περιθλώμενων ακτίνων [8]. Στην περίπτωση δείγματος σκόνης, η λήψη φάσματος XRD είναι δυνατή γιατί έστω και ένα μικρό κλάσμα σωματιδίων σκόνης θα προσανατολιστεί με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε τα ατομικά επίπεδα του στερεού να βρίσκονται στην κατάλληλη γωνία θ , σε σχέση με την εισερχόμενη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να δώσουν φάσμα προσθετικής αλληλεπίδρασης. Σε ό,τι αφορά στις νανοκόνεις που αναπτύχθηκαν στην εργασία, τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων που τις χαρακτηρίζουν.

3.2 Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι Διάβρωσης.

3.2.1 Ποτενσιοδυναμική Πόλωση.

Η διάβρωση στα περισσότερα μέταλλα γίνεται μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια του μετάλλου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η διάβρωση γίνεται με ρυθμό ο οποίος καθορίζεται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις αυτές είναι η ανοδική δράση, κατά την οποία το μέταλλο οξειδώνεται και απελευθερώνει ηλεκτρόνια και η καθοδική δράση, κατά την οποία τα ιόντα του διαλύματος προσλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια του μετάλλου. Όταν οι δύο αυτές δράσεις γίνονται με τον ίδιο ρυθμό, η ροή ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο αντιδράσεων εξισορροπείται. Οι δύο αυτές δράσεις μπορεί να λάβουν χώρα στην επιφάνεια του μετάλλου ή μεταξύ δύο μετάλλων τα οποία είναι σε επαφή.

Στο **σχήμα 3.4** απεικονίζεται ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα Tafel Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Στον άξονα Y καταγράφεται το δυναμικό και στον άξονα X ο λογάριθμος της απόλυτης τιμής του ρεύματος.



Σχήμα 3.4 Διάγραμμα Tafel-Ανοδική και καθοδική δράση.

Η θεωρητική τιμή του ρεύματος για την ανοδική και την καθοδική περιοχή είναι οι ευθείες γραμμές. Η καμπύλη γραμμή είναι το συνολικό ρεύμα, δηλαδή το άθροισμα του ανοδικού και του καθοδικού ρεύματος το οποίο μετράται όταν γίνεται η σάρωση του δυναμικού με τον ποτενσιοστάτη. Στο σημείο στο οποίο η αντίδραση περνάει από την καθοδική στην ανοδική περιοχή (ή αντίστροφα) δημιουργείται μια «κορυφή» στην καμπύλη λόγω του λογαριθμικού άξονα του ρεύματος. Η λογαρίθμηση του άξονα είναι απαραίτητη εξαιτίας του μεγάλου εύρους στις τιμές του ρεύματος που μετράται κατά τη διάρκεια του πειράματος της διάβρωσης και της γραμμικής εξάρτησης που αναμένεται μεταξύ του δυναμικού και του $\log I$. Εξαιτίας του φαινομένου της παθητικοποίησης είναι δυνατόν να έχουμε διαφορά 6 τάξεων στην τιμή του ρεύματος. Το δυναμικό του μετάλλου είναι ο λόγος που η ανοδική και η καθοδική δράση γίνονται με τον ίδιο ρυθμό. Αν η ανοδική δράση απελευθερώσει πολλά ηλεκτρόνια στο μέταλλο, η περίσσεια ηλεκτρονίων θα μετατοπίσει το δυναμικό του μετάλλου σε ηλεκτραρνητικότερες τιμές, κάτι που θα επιβραδύνει την ανοδική δράση και επιταχύνει την καθοδική. Έτσι θα αντισταθμιστεί η αρχική αναταραχή του συστήματος.

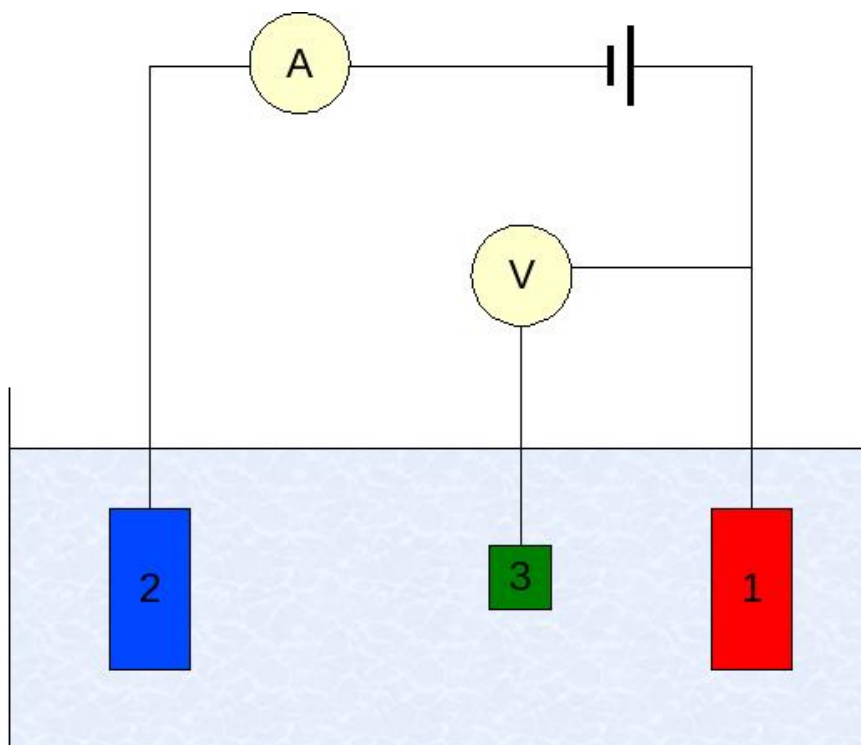
Εάν το μέταλλο αφηθεί να ισορροπήσει στον ηλεκτρολύτη χωρίς να γίνει καμία σύνδεση με τον ποτενσιοστάτη, θα αποκτήσει μια σταθερή τιμή δυναμικού, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit Potential, OCP). Η τιμή του OCP αρχικά μεταβάλλεται συναρτήσει το χρόνου, όταν το δοκίμιο βυθιστεί στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι χρειάζεται ορισμένο χρόνο προκειμένου να μεταβληθεί το προστατευτικό στρώμα του δοκιμίου που είχε σχηματιστεί στις ατμοσφαιρικές συνθήκες και να σχηματιστεί καινούργιο, που να ανταποκρίνεται

στις καινούργιες απαιτήσεις. Το πρώτο λοιπόν μέλημα σε κάθε πείραμα ηλεκτροχημικής διάβρωσης είναι η μέτρηση του OCP.

Η τομή του ανοδικού με του καθοδικού ρεύματος αποτελεί την πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ενώ το δυναμικό σε αυτό το σημείο αποτελεί το E_{corr} και συνήθως ταυτίζεται με το OCP. Εάν μπορούσαμε να μετρήσουμε το i_{corr} θα ήταν δυνατόν να υπολογίσουμε το ρυθμό διάβρωσης του μετάλλου. Δυστυχώς, δε γίνεται να μετρηθεί απευθείας αλλά είναι δυνατό να υπολογιστεί. Σε όλα τα συστήματα διάβρωσης το i_{corr} και ο ρυθμός διάβρωσης είναι συνάρτηση πολλών μεταβλητών του συστήματος όπως το είδος του μετάλλου, η σύνθεση του διαλύματος, η θερμοκρασία, η επιφάνεια του μετάλλου κ.α.

Το προστατευτικό στρώμα που δημιουργείται στην επιφάνεια του αλουμινίου παρεμποδίζει την περαιτέρω διάβρωση, επομένως παρατηρείται παθητικοποίηση του μετάλλου. Όμως σε ορισμένες περιπτώσεις το στρώμα οξειδίου καταστρέφεται, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται τοπικά γαλβανικά στοιχεία και να πραγματοποιείται ισχυρή τοπική διάβρωση. Αυτό το είδος διάβρωσης ονομάζεται διάβρωση οπών (pitting corrosion).

Ιδανική για τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης είναι η ηλεκτροχημική τεχνική της Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, ένα μικρό μέρος της επιφάνειας του μετάλλου αφήνεται να έρθει σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα το οποίο προσομοιάζει το περιβάλλον της εφαρμογής που μελετάται. Αφού τοποθετηθούν και τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια στο διάλυμα, συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη ο οποίος επιβάλλει αρχικά ένα δυναμικό και στη συνέχεια μεταβάλλει το δυναμικό με σταθερό ρυθμό και καταγράφει την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα. Η σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του κελιού τριών ηλεκτροδίων, στο οποίο πραγματοποιείται η Ποτενσιοδυναμική δοκιμή παρουσιάζεται στο **σχήμα 3.5**.



Σχήμα 3.5 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του κελιού τριών ηλεκτροδίων: όπου 1) ηλεκτρόδιο εργασίας, 2) ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου και 3) ηλεκτρόδιο αναφοράς [10].

Η μετατόπιση του δυναμικού σε ανοδικότερες τιμές με τη βοήθεια του ποτενσιοστάτη (κινούμεστε δηλαδή προς το δυναμικό ισορροπίας (OCP)- κορυφή της καμπύλης στο **σχήμα 3.4.**), έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ανοδικής δράσης (ηλεκτροδιάλυση) και αντίστοιχα τη μείωση της καθοδικής δράσης. Αφού λοιπόν η ανοδική και η καθοδική δράση παύουν πλέον να έχουν τον ίδιο ρυθμό, θα αναπτυχθεί ροή ρεύματος από το ηλεκτρικό κύκλωμα στο μεταλλικό δείγμα. Για τιμές δυναμικού υψηλότερες σε σχέση με το δυναμικό ισορροπίας OCP, τότε το ρεύμα που αντιστοιχεί στην καθοδική δράση θα είναι πολύ μικρό και το ρεύμα που μετράται ουσιαστικά θα είναι αυτό που αντιστοιχεί στην ανοδική δράση. Αντίστοιχα σε ισχυρά αρνητικά δυναμικά το ρεύμα που κυριαρχεί είναι της καθοδικής δράσης.

Σε ορισμένες περιπτώσεις καθώς μεταβάλλεται το δυναμικό, το μέταλλο διαβρώνεται με βελονισμό και στη συνέχεια παθητικοποιείται. Με τις πειραματικές δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης μπορεί να προσδιοριστεί το ρεύμα διάβρωσης i_{corr} , το εύρος του δυναμικού στο οποίο πραγματοποιείται η διάβρωση με βελονισμό καθώς και η τάση του μετάλλου για παθητικοποίηση.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως το i_{corr} δεν μπορεί να καταγραφεί απευθείας, ωστόσο μεταβάλλοντας το δυναμικό και μετρώντας παράλληλα το ρεύμα είναι δυνατόν να υπολογιστεί. Η τιμή του δυναμικού ισορροπίας OCP πρέπει να βρίσκεται στο μέσο του εύρους των δυναμικών που θα σαρωθούν. Στη συνέχεια πρέπει να χρησιμοποιηθεί το θεωρητικό μοντέλο για τον υπολογισμό

του i_{corr} . Στο μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε γίνεται η παραδοχή ότι και η ανοδική αλλά και η καθοδική διαδικασία ελέγχονται από την κινητική των αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του μετάλλου κατά τη διάβρωση. Αυτό συμβαίνει στις περισσότερες περιπτώσεις διάβρωσης. Η ηλεκτροχημική αντίδραση υπακούει στην εξίσωση Tafel :

$$i = i_0 \exp [2.303(E-E_0)/\beta] \quad \text{Εξ. (1)}$$

Όπου i είναι το ρεύμα ως αποτέλεσμα της αντίδρασης, i_0 είναι μια σταθερά που εξαρτάται από την αντίδραση, E το δυναμικό του ηλεκτροδίου, E_0 το δυναμικό ισορροπίας και το β η σταθερά Tafel. Η εξίσωση Tafel περιγράφει τη συμπεριφορά είτε της ανοδικής είτε της καθοδικής δράσης. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις Tafel για τις δύο αυτές δράσεις καταλήγουμε στην εξίσωση Butler-Volmer :

$$i = i_{corr} \{ \exp [2.303(E-E_{corr})/\beta_a] - \exp [-2.303(E-E_{corr})/\beta_c] \} \quad \text{Εξ. (2)}$$

i είναι το μετρούμενο ρεύμα του κελιού, i_{corr} το ρεύμα διάβρωσης, E το δυναμικό του ηλεκτροδίου, E_{corr} το δυναμικό διάβρωσης και β_a και β_c η ανοδική και η καθοδική σταθερά Tafel αντίστοιχα. Σύμφωνα με την εξίσωση Butler-Volmer όταν το δυναμικό φτάσει την τιμή E_{corr} οι εκθετικοί παράγοντες παίρνουν τιμή 1 και κατά συνέπεια όπως αναμένεται μηδενίζεται το ρεύμα που διαρρέει το σύστημα. Σε τιμές κοντά στο E_{corr} και οι δύο παράγοντες συνεισφέρουν στο συνολικό ρεύμα, ενώ όταν το δυναμικό οδηγείται από τον ποτενσιοστάτη σε τιμές μακριά από το E_{corr} , συνεισφέρει περισσότερο ο ένας εκθετικός παράγοντας ενώ ο άλλος μπορεί να παραληφθεί. Όταν συμβαίνει αυτό στο διάγραμμα $E-\log i$, η καμπύλη διάβρωσης γίνεται ευθεία γραμμή. Η καμπύλη στο **σχήμα 3.4** ονομάζεται καμπύλη Tafel και έχει προκύψει από την εξίσωση Butler-Volmer. Μπορούμε να παρατηρήσουμε για τιμές μακριά από το E_{corr} τα γραμμικά τμήματα της καμπύλης που αναφέραμε παραπάνω. Τα ευθύγραμμα αυτά τμήματα αποτελούν ένδειξη ότι το σύστημα υπακούει στην εξίσωση 2. Στην πράξη όμως συνήθως παρατηρούνται αποκλίσεις από την εξίσωση οι οποίες οφείλονται :

1. Στη δημιουργία επιφανειακού στρώματος οξειδίου το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε παθητικοποίηση του μετάλλου με αποτέλεσμα να αλλάξει η επιφάνεια του δοκιμίου. Η αρχική επιφάνεια έχει διαφορετικές τιμές στις σταθερές της εξίσωσης 2 σε σχέση με τη νέα επιφάνεια.
2. Στην επιλεκτική διάλυση ενός κραματικού στοιχείου του μετάλλου στο διάλυμα, με αποτέλεσμα να αλλάξει η σύσταση της επιφάνειας.
3. Στη διαφορετική ταχύτητα που γίνεται η αντίδραση σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας. Η ταχύτητα της αντίδρασης ελέγχεται από το ρυθμό που καταφθάνουν στην επιφάνεια του

μετάλλου τα αντιδρώντα. Συχνά κατά την καθοδική δράση, η διάχυση των ιόντων δε γίνεται με τον ίδιο ρυθμό στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Οι περιπτώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, έχουν ως αποτέλεσμα αποκλίσεις στα γραμμικά τμήματα της καμπύλης Tafel. Για τον υπολογισμό του ρεύματος διάβρωσης πρέπει να γίνει προέκταση των δύο γραμμικών τμημάτων της καμπύλης και το σημείο τομής τους αντιστοιχεί στο E_{corr} και $\log i_{\text{corr}}$ όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.4**. Δυστυχώς όμως σπάνια είναι τα γραμμικά τμήματα στην καμπύλη Tafel ευδιάκριτα (λόγω των αποκλίσεων που προαναφέρθηκαν). Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούνται μοντέλα υπολογισμού τα οποία προσαρμόζουν τις τιμές E_{corr} , i_{corr} , β_a , και β_c στην εξίσωση Butler-Volmer όπου δεν απαιτούνται μεγάλα γραμμικά τμήματα των καμπυλών Tafel [11].

Η διαβρωτική συμπεριφορά των επικαλυμμένων δοκιμίων αλουμινίου μελετήθηκε με μετρήσεις Ποτενσιοδυναμικής Σάρωσης (PDS) οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα Harrison (0,35 κ.β.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και 0,05 κ.β.% NaCl) με τη βοήθεια ενός Potentiostat/Galvanostat Model 263A (EG&G, Princeton Applied Research, ακρίβεια οργάνου ± 5 nA).

Το διάλυμα Harrison προσομοιάζει τις ατμοσφαιρικές συνθήκες στις οποίες συνήθως ένα αεροσκάφος εκτίθεται με μεγάλη ακρίβεια [12]. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις εκτελέστηκαν με τη βοήθεια ενός κελιού, τριών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl (3M), ενώ το αντίθετο αντιστοιχεί σε ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με ρυθμό σάρωσης 0,3 mV/s και η εκτιθέμενη στο διάλυμα επιφάνεια του δείγματος αντιστοιχεί σε 1 cm². Πριν την Ποτενσιοδυναμική εφαρμογή, τα δείγματα παρέμειναν σε επαφή με το διαβρωτικό διάλυμα για χρονικό διάστημα 1,5 h, ενώ το μη επικαλυμμένο κράμα αλουμινίου 30 min. Τα διαγράμματα Tafel εκτιμήθηκαν στατιστικά στο πρότυπο Stearn-Geary για ένα σύστημα διάβρωσης, χρησιμοποιώντας το λογισμικό Power Corr.

3.2.2 Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS).

Η Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS) αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως μια από τις πιο κατάλληλες τεχνικές για τη μελέτη και τη διερεύνηση της συμπεριφοράς των sol-gel επικαλύψεων στη διάβρωση. Με τη σωστή ερμηνεία των EIS φασμάτων είναι δυνατόν να αντληθούν πληροφορίες σχετικά με την αντιδιαβρωτική ικανότητα των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα [13-16]. Η Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης συνίσταται στη

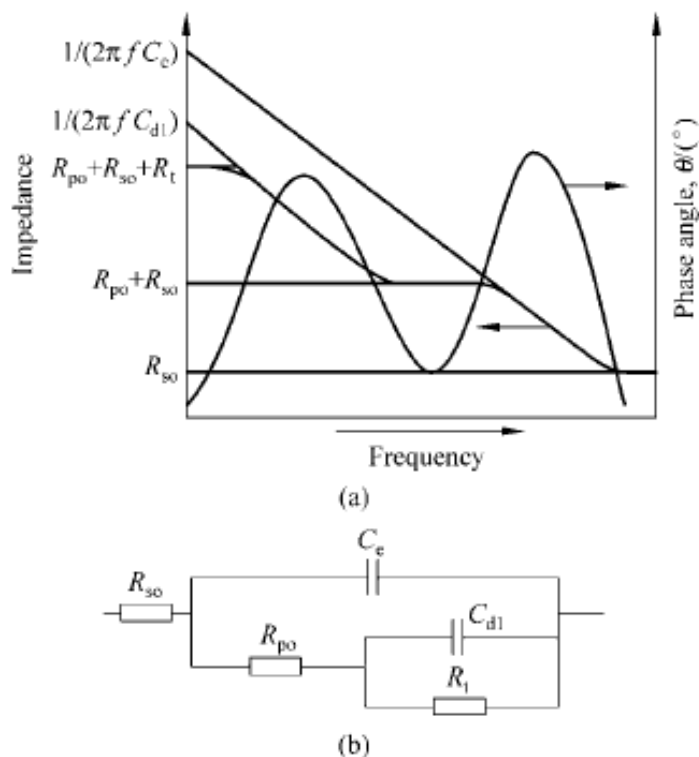
διαταραχή ενός συστήματος που βρίσκεται σε ισορροπία ή στατική κατάσταση με την εφαρμογή ενός ημιτονικού σήματος και στην ταυτόχρονη παρακολούθηση της χρονικής ή συχνοτικής απόκρισης του συστήματος ως προς το αίτιο της διαταραχής.

Συγκεκριμένα, σε μετρήσεις Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS), παρατηρείται η σύνθετη αντίσταση (εμπέδηση) συναρτήσει της συχνότητας, $Z(f)$, κατά την εφαρμογή ενός εναλλασσόμενου ημιτονοειδούς σήματος που εφαρμόζεται σε ένα επικαλυμμένο μεταλλικό υπόστρωμα σε ένα εύρος συχνοτήτων. Το $Z(f)$ εκφράζεται με τη σχέση:

$$Z(f) = V(t) / I(t) \quad (1)$$

Όπου f είναι η συχνότητα, t ο χρόνος, $V(t)$ είναι η στιγμιαία τιμή της εναλλασσόμενης τάσης και ισούται με $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$ και $I(t)$ είναι η στιγμιαία τιμή του εναλλασσόμενου ρεύματος και ισούται με $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$, όπου $\omega = 2\pi f$ η γωνιακή ταχύτητα (η συχνότητα σε hertz) και θ , η μεταβολή της γωνίας φάσης (phase angle) σε rad μεταξύ $V(t)$ και $I(t)$. Συγκεκριμένα, για την πραγματοποίηση των EIS μετρήσεων, το υπό εξέταση επικαλυμμένο δοκίμιο τοποθετείται σε ηλεκτροχημικό κελί το οποίο περιέχει ένα καλομέλανα και ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου εμβαπτισμένα σε υδατικό ηλεκτρολύτη (π.χ. NaCl). Στο κελί εφαρμόζεται μια μικρού πλάτους ημιτονοειδής τάση $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$ και καταγράφεται η απόκριση του συστήματος $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$, ίδιας συχνότητας με το σήμα διέγερσης αλλά διαφορετικού πλάτους και φάσης.

Στο **σχήμα 3.6**, φαίνεται μια χαρακτηριστική EIS καμπύλη ενός πολυμερικού επικαλυμμένου μεταλλικού δοκιμίου (Bode plot). Στην καμπύλη Bode, η εμπέδηση παρίσταται συναρτήσει του δεκαδικού λογάριθμου της συχνότητας στον άξονα X και ταυτόχρονα η απόλυτη τιμή της εμπέδησης $|Z|$ και η φάση θ στον άξονα Y .



Σχήμα 3.6 Διαγράμματα Bode μιας πολυμερικής επικάλυψης σε μεταλλικό υπόστρωμα (a) και αντίστοιχα (b) το ισοδύναμο κύκλωμα που περιγράφει το σύστημα της επικάλυψης-υποστρώματος.

Στην καμπύλη της εμπέδησης είναι δυνατόν να παρατηρηθούν 2 διακριτά βήματα ή χρονικές σταθερές (time constants) και ταυτόχρονα 2 μέγιστα στην καμπύλη της φάσης θ . Η χρονική σταθερά στις υψηλές τιμές συχνότητας δίνει πληροφορίες σχετικά με την επικάλυψη ενώ η χρονική σταθερά στις πολύ χαμηλές συχνότητες δίνει πληροφορίες σχετικά με τη διάβρωση που πιθανότατα ξεκινά στο μέταλλο κάτω από την επικάλυψη. Οι παράμετροι που υπολογίζονται στο EIS διάγραμμα συνήθως χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τις ιδιότητες της επικάλυψης αλλά και την κινητική της διάβρωσης στην επιφάνεια του μετάλλου. Οι παράμετροι αυτοί είναι δυνατόν να υπολογιστούν είτε γραφικά από τα διαγράμματα είτε με τη βοήθεια του κατάλληλου λογισμικού που συλλέγονται τα δεδομένα. Επίσης, με την βοήθεια κατάλληλου λογισμικού είναι δυνατή η ανάλυση της καμπύλης σε ισοδύναμο κύκλωμα **σχήμα 3.6b**. Δύο παράμετροι που μπορεί να παρατηρηθούν στο **σχήμα 3.6b** και σχετίζονται με τις ιδιότητες της επικάλυψης όταν εκτεθεί σε κάποιο ηλεκτρολύτη, είναι η χωρητικότητα της επικάλυψης (C_c) και η αντίσταση των πόρων της επικάλυψης (R_{po}). Η χωρητικότητα της επικάλυψης C_c σε μονάδες Farad για επικάλυψη χωρίς ατέλειες δίνεται από την εξίσωση:

$$C_c = \epsilon_0 \cdot \epsilon (A/d) \quad (2)$$

ϵ_0 είναι η διαπερατότητα του κενού ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m), ϵ είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα του υλικού της επικάλυψης, A είναι η επιφάνεια που εκτίθεται στον ηλεκτρολύτη (m^2) και τέλος όπου d είναι το πάχος της επικάλυψης (m). Μια τυπική τιμή για τη διηλεκτρική σταθερά ϵ , των πολυμερών είναι 3-4, του οξειδίου του μετάλλου 8,5 και του νερού 80. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διηλεκτρική σταθερά ϵ του νερού είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με μια πολυμερική επικάλυψη. Γι αυτό το λόγο, όταν το νερό διεισδύσει στο πολυμερές, η ϵ του πολυμερούς αλλάζει θεαματικά. Για μια επικάλυψη, οι μεταβολές που μπορεί να παρατηρηθούν στη χωρητικότητα C_c , λαμβάνονται συχνά ως μέτρο της πρόσληψης νερού στην επικάλυψη [14-17]. Εάν η ειδική αγωγιμότητα μιας πολυμερικής επικάλυψης είναι αμελητέα σε σχέση με εκείνη του ηλεκτρολύτη, τότε η αντίσταση R_{po} που μπορεί να αντιστοιχεί σε κυλινδρικούς πόρους ή ατέλειες με το ίδιο μήκος και περιγράφεται από την εξίσωση:

$$R_{po} = \rho(d/A_p) \quad (3)$$

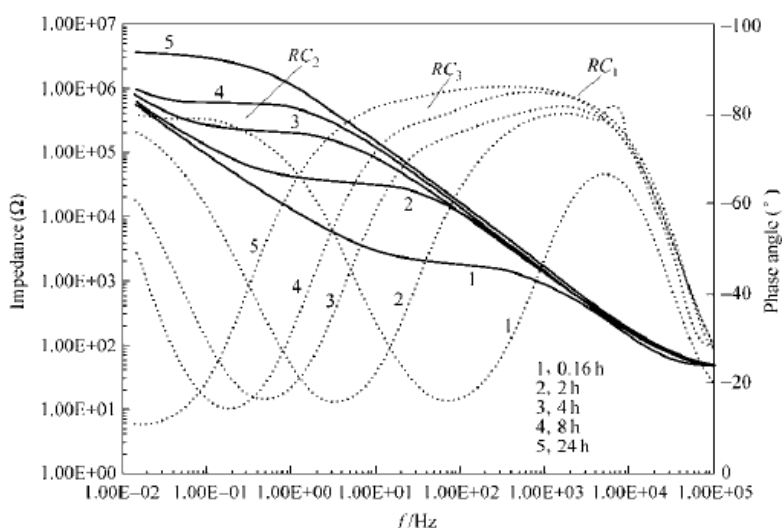
ρ η ειδική αντίσταση του ηλεκτρολύτη στους πόρους ($\Omega \cdot m$) η οποία είναι σταθερή για έναν ηλεκτρολύτη, d είναι το πάχος της επικάλυψης (m) και A_p είναι η επιφάνεια των πόρων (m^2). Βάσει των παραπάνω, η αντίσταση των πόρων R_{po} είναι αντιστρόφως ανάλογη της επιφάνειας των πόρων A_p . Κατά συνέπεια, μόλις ο ηλεκτρολύτης (νερό και ιόντα) εισχωρήσει μέσα στην επικάλυψη, μέσω των πόρων ή των ατελειών της, αναπτύσσονται σημεία επαφής μεταξύ του μετάλλου και του ηλεκτρολύτη, κάτι το οποίο επιδρά στις τιμές της αντίστασης R_{po} , μειώνοντάς τες. Σύμφωνα με τα παραπάνω γίνεται κατανοητό πως η αντίσταση R_{po} είναι μια παράμετρος που λαμβάνεται σοβαρά υπόψη στην αξιολόγηση της συμπεριφοράς των επικαλύψεων σε υδατικό περιβάλλον.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η χρονική σταθερά (time constant) που αναφέρθηκε παραπάνω είναι προϊόν της αντίστασης και της χωρητικότητας. Η χρονική σταθερά σε μια πολυμερική επικάλυψη γι' αυτό το λόγο δίνεται από της σχέση $R_{po} \cdot C_c$. Για παράδειγμα, κατά τη διάρκεια της διασταύρωσης ενός πυριτικού φιλμ η πλειοψηφία των πόρων μπορεί να εγκλωβιστεί στο φιλμ, ενώ το νερό σαν προϊόν συμύκνωσης να αποβληθεί. Αυτός ο “εγκλωβισμός των πόρων” μπορεί να μειώσει το συνολικό εμβαδό των πόρων (A_p), το οποίο θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης R_{po} . Απ' την άλλη πλευρά, η “απομάκρυνση του νερού” θα μπορούσε να έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της χωρητικότητας C_c .

Άλλες παράμετροι, οι οποίες παρουσιάζονται στο **σχήμα 3.6a** είναι: η R_{so} (Ω), η οποία αναφέρεται στην αντίσταση του διαλύματος του ηλεκτρολύτη και οι τιμές της οποίας είναι αρκετά χαμηλές (της τάξης των μερικών δεκάδων Ω). Επί της ουσίας, η αντίσταση του διαλύματος του

ηλεκτρολύτη δεν παρουσιάζει καμία επίδραση στο σύστημα της επικάλυψης. Επιπρόσθετα, η R_t (Ω) αντιστοιχεί στην αντίσταση από τη μεταφορά του φορτίου πολικότητας και η C_{dl} (F) αντιστοιχεί στη χωρητικότητα της διεπιφάνειας που σχηματίζεται μεταξύ της διεπαφής μετάλλου/ηλεκτρολύτη. Οι δύο τελευταίες παράμετροι παρατηρούνται συχνότερα κατά την έναρξη της διάβρωσης του υποστρώματος κάτω από την επικάλυψη.

Πρέπει να σημειωθεί, ότι οι διάφορες αλλαγές που μπορεί να συμβαίνουν κατά τη διαδικασία του φαινομένου της διάβρωσης (πιθανές αλλαγές στη δομή της επικάλυψης), είναι δυνατόν να παρατηρηθούν με μεγαλύτερη ευκολία στο διάγραμμα της φάσης θ συναρτήσεως της συχνότητας. Σε πολλές μελέτες πυριτικών επικαλύψεων, χρησιμοποιείται ως μέθοδος παρατήρησης και χαρακτηρισμού του φαινομένου της διάβρωσης η Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS). Σε αυτές τις μελέτες είναι χαρακτηριστική η επιλογή της EIS για τον χαρακτηρισμό των πυριτικών επικαλύψεων και τη διάρκεια ζωής των επικαλύψεων αυτών (αλλαγές στη δομή των επικαλύψεων κατά την προσβολή τους σε διαβρωτικό μέσο).



Σχήμα 3.7 Διαγράμματα Bode πυριτικών επικαλύψεων (bis-sulfur silane) συναρτήσεως του χρόνου προσβολής σε διαβρωτικό διάλυμα $0.5 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$ [18].

Για παράδειγμα, στο **σχήμα 3.7** παρουσιάζονται τα γραφήματα Bode για πυριτικές επικαλύψεις (bis-sulfur silane με 0,16 h γήρανση στους 80°C) συναρτήσεως του χρόνου προσβολής σε διαβρωτικό διάλυμα $0,5 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$ [18]. Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα, η ολική εμπέδηση του συστήματος αυξάνεται σε σχέση με το χρόνο προσβολής στο διαβρωτικό διάλυμα. Παρόλα αυτά, παρατηρώντας το διάγραμμα της φάσης θ , η καμπύλη που αντιστοιχεί σε 4h προσβολής στο διαβρωτικό διάλυμα, εμφανίζει μια επιπλέον χρονική σταθερά (time constant). Σε αντίθεση, στα αρχικά στάδια της προσβολής στο διαβρωτικό μέσο (0,16-2h), παρατηρούνται μόνο 2 χρονικές

σταθερές, η πρώτη (RC_1) παρουσιάζεται στις υψηλές συχνότητες ($\sim 10^4$ Hz) και η δεύτερη (RC_2) παρουσιάζεται στις χαμηλές συχνότητες ($\sim 10^{-1}$ Hz). Οι δυο αυτές σταθερές μπορεί να συσχετιστούν με την πυριτική επικάλυψη (RC_1) και με το λεπτό στρώμα του οξειδίου του αλουμινίου (RC_2) αντίστοιχα. Από το διάγραμμα 1 παρατηρείται επίσης, η αύξηση της τιμής της εμπέδησης της πυριτικής επικάλυψης ενώ ταυτόχρονα η χρονική σταθερά (RC_1) μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες, καθώς αυξάνεται ο χρόνος προσβολής στο διαβρωτικό διάλυμα (μετά τις 4h). Είναι σημαντικό να σημειωθεί, η παρουσία μιας επιπλέον χρονικής σταθεράς (RC_3) στις ενδιάμεσες συχνότητες μεταξύ (RC_1) και (RC_2). Επιπλέον, στις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται αύξηση της εμπέδησης μετά από 24h προσβολής στο διαβρωτικό διάλυμα (καμπύλη 5), παρόλα αυτά μόνο 2 χρονικές σταθερές είναι διακριτές πιθανότατα λόγω της αλληλοεπικάλυψης των χρονικών σταθερών (RC_1) και (RC_3).

Με τη βοήθεια του FT-IR είναι δυνατόν να ερμηνευτούν οι αλλαγές στο διάγραμμα Bode. Η αύξηση της συνολικής εμπέδησης αποδίδεται σε δύο λόγους:

1) στο σχηματισμό της πυριτικής δομής $-Si-O-Si-$ η οποία αναπτύσσεται στις πυριτικές επικαλύψεις από τη συμπύκνωση του $Si-OH$ που δημιουργείται κατά την υδρόλυση των εναπομεινάντων εστερικών ομάδων $-Si-O-C_2H_5$.

2) στον σχηματισμό και την ανάπτυξη της διεπιφάνειας μεταξύ της πυριτικής επικάλυψης και του στρώματος του οξειδίου του αλουμινίου.

Για τη μελέτη των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης με τη χρήση ενός αναλυτή εμπέδησης Solarton SI 1260. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ένα κελί τριών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ένα ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (SCE), ενώ η κάθοδος ήταν ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου. Η εκτεθειμένη στο διάλυμα επιφάνεια του δείγματος αντιστοιχεί σε 1 cm^2 και οι μετρήσεις της συχνότητας κυμαίνονταν από 10^5 Hz έως 10^{-2} Hz, ενώ η εφαρμοζόμενη τάση ήταν 10 mV. Τα EIS φάσματα επεξεργάστηκαν με το λογισμικό $Z_{\text{plot}}/Z_{\text{-view}}$ (Scribner Assoc. Inc.).

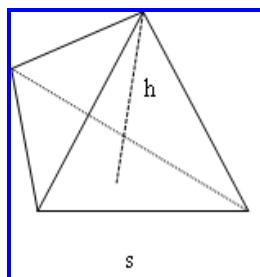
3.3 Νανομηχανικές Ιδιότητες.

3.3.1 Νανοσκληρομέτρηση.

Η σκληρομέτρηση (indentation) αποτελεί την πλέον εύχρηστη τεχνική προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Η σκληρότητα ενός υλικού ορίζεται ως η αντίσταση που προβάλλει το υλικό αυτό σε κάθετη τοπική πλαστική παραμόρφωση της επιφάνειάς του από ένα άλλο σώμα. Η σκληρότητα ενός υλικού υπολογίζεται μετρώντας την αντίσταση που προβάλλει στη διείσδυση ενός σώματος το οποίο πιέζεται με κατάλληλη δύναμη κάθετα στην επιφάνεια του υλικού. Το σώμα αυτό ονομάζεται διεισδυτής.

Υπάρχουν δύο τρόποι κατάταξης των μεθόδων σκληρομέτρησης. Ο πρώτος έχει να κάνει με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της τιμής της σκληρότητας. Τέτοιες μέθοδοι όπως η Brinell, Vickers, Knoop χρησιμοποιούν τη μέτρηση της επιφάνειας του ίχνους του διεισδυτή πάνω στο δοκίμιο. Ο δεύτερος τρόπος κατάταξης έχει να κάνει με το μέγεθος του επιβαλλόμενου φορτίου. Με βάση αυτό οι μέθοδοι κατατάσσονται ως μέθοδοι μέτρησης μακροσκληρότητας, μικροσκληρότητας και νανοσκληρότητας.

Ο Brinell πραγματοποίησε τα πρώτα πειράματα σκληρομέτρησης στις αρχές του προηγούμενου αιώνα. Σαν διεισδυτές χρησιμοποιήθηκαν λείες σφαίρες από ρουλεμάν και μέσω οπτικής παρατήρησης του αποτυπώματος του εγχαράκτη στο υλικό υπολογίζονταν οι μηχανικές ιδιότητες. Η οπτική παρατήρηση του αποτυπώματος για τον προσδιορισμό της σκληρότητας του υλικού θέτει ένα κατώτερο όριο στο προσδιορισμό του βάθους διείσδυσης. Τις δύο τελευταίες δεκαετίες η ανάπτυξη τεχνολογίας καταγραφής φορτίων και μετατοπίσεων καθ' όλη τη διάρκεια της διείσδυσης οδήγησε στη χρήση πειραμάτων διείσδυσης στη νανοκλίμακα. Συγκεκριμένα στις μέρες μας έχει επιτευχθεί χρήση φορτίων nN και ανίχνευση μετατοπίσεων του διεισδυτή περίπου 0,1 nm, καθιστώντας τη νανοσκληρομέτρηση κυρίαρχη μέθοδο προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων υλικών, όπως λεπτά υμένα και επικαλύψεις καθώς και διατάξεων με πάχος μερικές δεκάδες nm. Με τη χρήση νανοσκληρομέτρων είναι δυνατός, μέσω των λαμβανόμενων καμπυλών φόρτισης-εκφόρτισης (φόρτισης-μετατόπισης), ο προσδιορισμός της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας των υλικών. Ο διεισδυτής είναι μία στήλη τοποθετημένη στο σώμα της διάταξης. Η ακίδα διείσδυσης βρίσκεται στο κάτω ελεύθερο άκρο του διεισδυτή. Η ακίδα (**σχήμα 3.8**) είναι ένα διαμάντι με γεωμετρία Berkovich (πυραμίδα τριών επιπέδων). Τα γεωμετρικά της χαρακτηριστικά είναι : $S/h = 7,5315$, γωνία κεντρικού άξονα = $65,3^\circ$, ισοδύναμη κωνική γωνία= $70,32^\circ$. Τα πειράματα νανοσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκαν με τη διάταξη Hysitron (**σχήμα 3.9**).



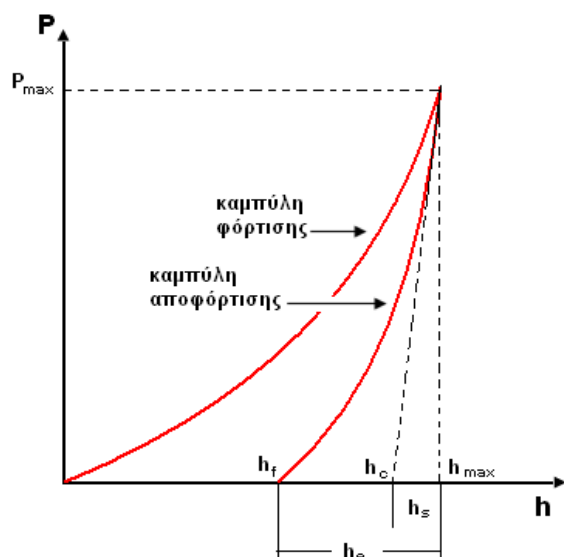
Σχήμα 3.8 Ακίδα εγχαρακτή γεωμετρίας Berkovich.



Σχήμα 3.9 Διάταξη νανοσκληρομέτρησης.

3.3.2 Καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης.

Κατά την εκτέλεση της σκληρομέτρησης λαμβάνουμε καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης συναρτήσει του βάθους διείσδυσης της ακίδας του διεισδυτή στο δοκίμιο. Μια τυπική καμπύλη φόρτισης-εκφόρτισης φαίνεται στο **σχήμα 3.10**.



Σχήμα 3.10 Καμπύλη φόρτισης-εκφόρτισης κατά τη νανοσκληρομέτρηση.

Στις καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης διακρίνουμε τα ακόλουθα κρίσιμα μεγέθη:

h_{max} : Μέγιστο βάθος διείσδυσης της ακίδας του εγχαράκτη

P_{max} : Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο

h_f : Τελικό παραμένον βάθος διείσδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση

h_c : Βάθος επαφής υλικού και ακίδας εγχάραξης μετά την αποφόρτιση

h_e : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος κατά την αποφόρτιση

h_s : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος δίχως επαφή με την ακίδα

Από τη γραμμική περιοχή της καμπύλης εκφόρτισης όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.10** υπολογίζεται η ακαμψία (stiffness) σύμφωνα με τη σχέση:

$$S = \frac{dP}{dh}$$

Μέσω της ακαμψίας υπολογίζεται τόσο το μέτρο ελαστικότητας E_r όσο και την σκληρότητα H των υλικών [19].

3.3.3 Σύνθετο μέτρο ελαστικότητας E_r και σκληρότητα H .

Το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας δίνεται από τη σχέση [20]:

$$S = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot \sqrt{A} \cdot E_r,$$

S είναι η ακαμψία (stiffness), A είναι η επιφάνεια επαφής η οποία είναι συνάρτηση του h_c που είναι το βάθος διείσδυσης. Η σχέση αυτή προέκυψε από θεώρηση κυλινδρικής ακίδας και εφαρμόζεται σε περιπτώσεις που το αρχικό τμήμα (10%) της αποφόρτισης είναι γραμμικό. Το βάθος διείσδυσης h_c υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$h_c = h_{max} - h_s$$

h_s η ελαστική μετατόπιση του δείγματος χωρίς να είναι σε επαφή το υλικό με την ακίδα του διεισδυτή. Η σκληρότητα H ενός λεπτού υμενίου υπολογίζεται από την σχέση:

$$H = \frac{P_{max}}{A}$$

όπου P_{max} είναι το μέγιστο φορτίο που εφαρμόζεται στην ακίδα εγχάραξης και A είναι η προκύπτουσα επιφάνεια επαφής.

Για τον έλεγχο των νανομηχανικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκε η νανοσκληρομέτρηση (nanoindentation) μέσω της διάταξης Hysitron TriboLab® Nanomechanical Test Instrument. Η διάταξη επιτρέπει τη χρήση φορτίων από 1 έως 10000 μN και την καταγραφή του βάθους διείσδυσης ακίδας διαμαντιού (τύπου Berkovich) στο ελεγχόμενο δείγμα σαν συνάρτηση του εφαρμοζόμενου φορτίου, με ανάλυση φορτίου 1 nN και βάθος διείσδυσης (μετατόπιση) 0,04 nm. Οι μετρήσεις έγιναν σε βάθος από την επιφάνεια του δείγματος, τέτοιο ώστε να μην υπερβούν το όριο του 10% του πάχους της επικάλυψης και επηρεαστούν οι τιμές σκληρότητας H και του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας E_r από το υπόστρωμα. Επιπρόσθετα, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και σχετική υγρασία ~45%. Σε όλους τους ελέγχους πραγματοποιήθηκαν 10 μετρήσεις στην επιφάνεια των επικαλύψεων για λόγους στατιστικής και σε απόσταση 50 μm . Από τις καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης υπολογίστηκε η σκληρότητα και το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας της επικάλυψης.

3.Βιβλιογραφία

- [1] <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>
- [2] Γ.Δ Παπαδημητρίου, σημειώσεις μαθήματος «Μέθοδοι ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και μικροανάλυσης», Αθήνα 1999.
- [3] http://www.geobacter.org/images/jpg/AFM_diagram.jpg
- [4] Κ. Χαριτίδης, Σημειώσεις μαθήματος ειδίκευσης-επιλογής «Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός νανοδομών», Αθήνα 2007.
- [5] R. L. Pecsok, L. D. Shields, T. Cairns, I. G. McWilliam, Modern Methods of Chemical Analysis, Απόδοση στα Ελληνικά Σ.Βολιώτης, Γ. Α. Πνευματικός, Αθήνα, 1980, 2η Έκδοση.
- [6] M. W. Urban, Attenuated Total Reflectance Spectroscopy of Polymers: Theory and Theory, American Chemical Society, Washington, 1996.
- [7] C. Kittel, «Elementary Solid State Physics: A Short Course», Wiley Editions, New York (1962).
- [8] B.D. Cullity, «Elements of X-Ray Diffraction», Addison-Wiley Editions, Reading (1978).
- [9] DA. Skoog, F.J.Holler, T.A. Nieman, Αρχές της ενόργανης ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκη 2002.
- [10]<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/2f/Three electrode setup.png/220px-Three electrode setup.png>
- [11]http://www.gamry.com/App_Notes/DC_Corrosion/GettingStartedWithEchemCorrMeasurements.htm#Review of the Electrochemical Basis of Corrosion
- [12] R. Twite, S. Balbyshev, G. Bierwagen, Proc. Symp. Environ. Accept. Inh. Coat, Special Publication of the Electrochemical Society, 1997. 202.
- [13] M. Kendig, J. Scully, Corrosion, 46 (1990) 23.
- [14] W. S.Tait, An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists. Wisconsin, Racine: PairODacs, Publications, 1994.
- [15] M. D. G. Destrieri, J. Vogelsang, L. Fedrizzi, F. Deflorian, Prog. Org. Coat. 37 (1999) 69.
- [16] J. R. MacDonald, ed. Impedance Spectroscopy. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- [17] S. F. Mertens, C. Xhoffer, B. C. Cooman, E. Temmerman, Corrosion, 53 (1993) 381.
- [18] W. J. van Ooij, D. Zhu. Corrosion, 157(5) (2001) 413.
- [19] G.M. Pharr, W.C. Oliver, MRSBull. XVII (1992) 28.
- [20] G.M. Pharr, W.C. Oliver, F.R. Brontzen, J. Mater. Res. 7 (1992) 613.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

«Ανάπτυξη υβριδικών οργανικών-ανόργανων επικαλύψεων βασισμένες σε υπεδιακλαδισμένα πολυμερή, ενισχυμένες με οργανικούς αναστολείς διάβρωσης»

4.1 Εισαγωγή.

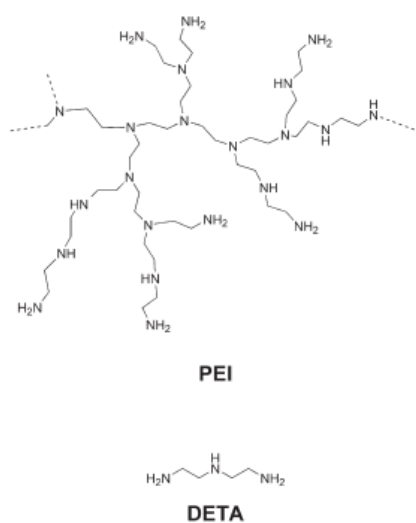
Στο κεφάλαιο αυτό, μελετάται η ανάπτυξη συστημάτων αντιδιαβρωτικής προστασίας κραμάτων αλουμινίου AA2024-T3 βασισμένες σε υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, φιλικές προς το περιβάλλον χωρίς τη χρήση οργανικών διαλυτών.

Οι έρευνες για την εύρεση μιας αξιόπιστης και ικανοποιητικής λύσης εναλλακτικής του χρωμίου για την αντιδιαβρωτική προστασία των κραμάτων του αλουμινίου είναι ιδιαίτερα εντατικές διεθνώς. Η τεχνική sol-gel, αν και δεν διαθέτει τις ιδιότητες αυτο-ίασης των επιστρώσεων χρωμίου, προτάθηκε αρκετά νωρίς ως η κύρια προστατευτική επικάλυψη της μεταλλικής επιφάνειας [1]. Με τη μέθοδο αυτή επιδιώκεται η δημιουργία ενός νανοδομημένου ανόργανου-οργανικού υμενίου με ενισχυμένη αντίσταση στην οξείδωση, στη διάβρωση και στη φθορά, συγκριτικά με αυτή των μετάλλων και με επιπλέον καλές θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Ωστόσο, οι sol-gel επικαλύψεις από μόνες τους δεν είναι ικανές να παρέχουν μακροχρόνια αποτελεσματική προστασία απέναντι στη διάβρωση. Τα γεγονόσ αυτό οφείλεται στο ότι οι επικαλύψεις αυτές χαρακτηρίζονται από μικροπόρους, ρωγμές και περιοχές χαμηλής πυκνότητας διασταύρωσης του δικτύου της επικάλυψης. Τα χαρακτηριστικά αυτά με τη σειρά τους παρέχουν μονοπάτια εισαγωγής των διαβρωτικών παραγόντων στην διεπιφάνεια επιστρώματος/μετάλλου [2]. Ως εκ τούτου, κρίνεται αναγκαία η εισαγωγή αναστολέων διάβρωσης στο δίκτυο της επικάλυψης. Οι αναστολείς διάβρωσης είτε παγιδεύονται (προσοφώνται) φυσικά, είτε ενσωματώνονται χημικά και απελευθερώνονται με ελεγχόμενο τρόπο κατά την πραγματοποίηση συγκεκριμένων γεγονότων, καταστέλλοντας το φαινόμενο της διάβρωσης [3-6].

Συγκεκριμένα το κεφάλαιο αυτό, περιλαμβάνει την ανάπτυξη υβριδικών ανόργανων-οργανικών επικαλύψεων με τη μέθοδο sol-gel και παράλληλα δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην ανάπτυξη και βελτίωση των ιδιοτήτων αυτο-ίασης. Συγκεκριμένα, οι επικαλύψεις περιέχουν ένα εύρος από νέα έξυπνα είδη αναστολέων ικανά να επιτύχουν τη διαδικασία της αυτο-ίασης (για παράδειγμα καταστολή ηλεκτροχημικών φαινομένων). Οι ουσίες που οδηγούν στην αυτο-ίαση (αναστολείς διάβρωσης) ενθυλακώνονται μέσα σε ειδικούς νανοϋποδοχείς (nanocapsule, nanocontainers) και στη συνέχεια ενσωματώνονται στο σκελετό του sol-gel. Οι προτεινόμενες ουσίες για την ενσωμάτωση των αναστολέων είναι τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, ενώ οι αναστολείς διάβρωσης ανήκουν στην κατηγορία των αζολών. Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή αποτελούν μια ιδιαίτερος καινοτομική επιλογή αφού δεν έχουν ξαναχρησιμοποιηθεί στην παρασκευή αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων. Τα πολυμερή αυτά μπορούν να εγκλείουν στο

εσωτερικό τους διάφορα μικρού μοριακού βάρους μόρια, με αποτέλεσμα να μπορούν να δράσουν ως φορείς ενώσεων, κυρίως μη υδατοδιαλυτών, κατ' αντιστοιχία με τις κυκλοδεξτρίνες [7]. Λόγω της δομής τους, συνδυάζουν μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού δραστικών ομάδων στις άκρες του μορίου, ένα σε κάθε άκρη μιας διακλάδωσης, τα υλικά αυτά παρουσιάζονται εξαιρετικά λειτουργικά. Η πολυλειτουργικότητα αυτών των πολυμερών και η πολυμερική τους φύση βελτιώνει τόσο την ποιότητα των επικαλύψεων όσο και την αντιδιαβρωτική τους απόδοση παρέχοντας τη δυνατότητα συνδυασμού αναστολέων που θα αποδίδονται ελεγχόμενα [8].

Επιπλέον, δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στη μελέτη και ανάπτυξη των συνθηκών παρασκευής των sol-gel επικαλύψεων. Η κατάλληλη επιλογή των αντιδραστηρίων μπορεί να παίξει κρίσιμο ρόλο στις τελικές ιδιότητες οργάνωσης αυτών των νέων υλικών. Η μοριακή δομή, ο βαθμός οργάνωσης και οι ιδιότητες που μπορούν να ληφθούν από τα sol-gel υλικά εξαρτώνται από τις χημικές ιδιότητες των συστατικών τους καθώς επίσης και από το βαθμό συνεργασίας αυτών των συστατικών. Η παρασκευή τους πραγματοποιήθηκε με τη χρήση μιας σειράς αλκοξυσιλανών οι οποίες αναμιγνύονται με διάφορα μεταλλικά αλκοξειδία. Παράλληλα, μελετάται η ενσωμάτωση των δενδριτικών μορίων όπως η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) η οποία είναι αλειφατική πολυαμίνη με βαθμό διακλάδωσης 65% (**σχήμα 4.1**), και έχει επιλεγεί έτσι ώστε να παρέχει αφενός τη δυνατότητα αντίδρασης με το δίκτυο του sol διασταυρώνοντάς το σε ένα συνεχές δίκτυο με στόχο τη δημιουργία μιας καλής ποιότητας επίστρωσης και αφετέρου να μπορεί να δρα ως νανοϋποδοχέας των αναστολέων [9-11]. Ταυτόχρονα, η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) συγκρίνεται με το απλό μόριο της διαιθυλεν-τριαμίνης (DETA) (**σχήμα 4.1**). Το μοριακό βάρος και κατά συνέπεια οι ακραίες λειτουργικές ομάδες είναι παράμετροι που μελετώνται ως προς την επίδραση τους στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επικαλύψεων.



Σχήμα 4.1 Χημική δομή της πολυαιθυλενιμίνης (PEI) και της διαιθυλεν-τριαμίνης

(DETA).

Στόχος της μελέτης αυτής είναι η παρασκευή ομοιόμορφων, πυκνών, δίχως ατέλειες, επικαλύψεων με μικρό πάχος (μικρότερο των 5μm), ικανές να επιδεικνύουν πολύ καλή πρόσφυση και ελαστικότητα. Θέλοντας να ελέγξουμε την αντιδιαβρωτική προστασία των παρασκευασθέντων επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε μια σειρά δοκιμών σε διαβρωτικό περιβάλλον που προσομοιάζει τις διαβρωτικές συνθήκες, στις οποίες τα επικαλυμμένα δοκίμια αλουμινίου συνήθως εκτίθενται (Harrison's solution). Τα επικαλυμμένα δοκίμια με sol-gel επιστρώματα υποβλήθηκαν σε ελεύθερη διάβρωση ώστε να μελετηθεί η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά με τη βοήθεια της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS) και επίσης σε δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS).

Για την παροχή πληροφοριών σχετικά με τη χημική δομή των συνθέσεων των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR). Τέλος, το πάχος και η μορφολογία των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα πριν και μετά τις δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης μελετήθηκε με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

4.2 Προετοιμασία του υποστρώματος.

Οι επικαλύψεις αναπτύχθηκαν σε μεταλλικά δοκίμια κράματος αλουμινίου AA 2024-T3. Οι διαστάσεις των μεταλλικών δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν 60 mm x 20 mm x 2,5 mm. Η χημική σύσταση του χρησιμοποιούμενου μεταλλικού υποστρώματος AA-2024-T3 παρουσιάζεται στον **Πίνακα 4.1**.

Πίνακας 4.1 Χημική σύσταση του κράματος AA2024-T3.

Element	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti	Other	Al
Concentration (wt%)	3,8-4,9	1,2-1,8	0,50	0,50	0,3-0,9	0,10	0,25	0,15	0,15	Balance

Για την ανάπτυξη επικαλύψεων οι οποίες θα έχουν καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα απαιτείται η επιφανειακή κατεργασία του υποστρώματος. Η κατεργασία του υποστρώματος που πραγματοποιήθηκε είναι βασισμένη στη διαδικασία που χρησιμοποιείται σήμερα βιομηχανικά. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε καθαρισμός των επιφανειών των δοκιμίων με τη χρήση αλκαλικού διαλύματος καθαρισμού TURCO TM 4215 (TURCO S.A. SPAIN) 50 g/L H₂O στους 60 °C για 15

λεπτά, ώστε να απομακρυνθούν από την επιφάνεια τυχόν ακαθαρσίες. Ακολούθησε καλό ξέπλυμα των δοκιμίων με απιονισμένο νερό και στέγνωμα. Στη συνέχεια, οι επιφάνειες των δοκιμίων εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα νιτρικού οξέος (HNO_3) περιεκτικότητας 20% κ.ο. σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 15 λεπτά και ακολούθησε καλό ξέπλυμα και στέγνωμα. Αυτή η διαδικασία εφαρμόζεται βιομηχανικώς για το κράμα AA2024-T3 και επιτρέπει τη μερική διάλυση των ενδομεταλλικών ενώσεων που βρίσκονται επιφανειακά στο μεταλλικό υπόστρωμα [12].

4.3 Ανάπτυξη υβριδικών επικαλύψεων.

Οι επικαλύψεις παρασκευάστηκαν με βάση την υδατική sol-gel τεχνική, κατά την οποία αρχικά, δημιουργούνται πυριτικά νανο-σωματίδια από την υδρόλυση των σιλανίων. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η διασύνδεση των πυριτικών νανο-σωματιδίων μέσω ενός διασυνδεδετικού μέσου με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ομοιογενούς και πυκνού προστατευτικού πυριτικού στρώματος πάνω στην επιφάνεια του κράματος του αλουμινίου.

Αρχικά, πραγματοποιείται η υδρόλυση των σιλανίων. Συγκεκριμένα, η υδρόλυση του (GPTMS) 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (97%, Merck) και του (TEOS) tetraethylortosilicate (99%, Alfa Aesar) πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη τους σε μοριακή αναλογία 3:1, στάγδην σε υδατικό διάλυμα οξικού οξέος συγκέντρωσης 0,05 M, υπό συνεχή ανάδευση. Αφού ολοκληρώθηκε η ανάμειξη των πυριτικών πρόδρομων, στο αιώρημα πραγματοποιήθηκε γήρανση 3 ημερών υπό συνεχή ανάδευση. Η διασύνδεση των πυριτικών νανο-ολιγομερών πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια ενός υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς, της πολυαιθυλενιμίνης (PEI) (Aldrich) με μέσο μοριακό βάρος M.B.=25.000. Αρχικά, διερευνήθηκε η επίδραση της ποσότητας του διασυνδεδετικού μορίου (0,5 ή 0,7 ή 0,9 g) στην επίτευξη επικαλύψεων με καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Επιπρόσθετα, για λόγους σύγκρισης πραγματοποιήθηκε η διασύνδεση των πυριτικών νανο-ολιγομερών με τη βοήθεια ενός απλού πολυμερούς της διαιθυλεν-τριαμίνης (DETA) της εταιρίας Merck αλλά και της πολυαιθυλενιμίνης (PEI) με μέσο μοριακό βάρος M.B.=5.000 της εταιρίας Aldrich. Η πολυαιθυλενιμίνη (PEI) (0,5 ή 0,7 ή 0,9 g) και αντίστοιχα η διαιθυλεν-τριαμίνη (DETA) (0,5g) διαλύθηκαν σε 10 mL απιονισμένου νερού και στη συνέχεια προστέθηκε ως διασπορέας το πολυμεθακρυλικό άλας του αμμωνίου 0,2 mL (Darvan-C), της εταιρίας Vanderbilt-USA. Με σκοπό τη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων αλλά και την εισαγωγή αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων αυτο-ίασης (self-healing), επιλέχθηκαν δύο οργανικοί αναστολείς διάβρωσης. Οι οργανικοί αναστολείς που μελετήθηκαν είναι η μερκαπτοβενζιμιδαζόλη (mercaptobenzimidazole) 0,021 g (MBI) (Alfa Aesar) και η μερκαπτοβενζοθειαζόλη

(mercaptobenzothiazole) 0,023 g (MBT) (Alfa Aesar). Οι οργανικοί αναστολείς προστίθενται στο διάλυμα του διασυνδετικού μορίου μαζί με το διασπορέα υπό συνεχή ανάδευση για 3 ώρες με σκοπό την ενθυλάκωση τους στο διασυνδετικό μόριο.

Στη συνέχεια σε 20 mL του αρχικού αιωρήματος των υδρολυμένων σιλανίων προστέθηκαν 30mL απιονισμένου νερού. Ακολούθως, στο αραιωμένο αιώρημα των σιλανίων προστίθεται το διασυνδετικό μόριο της πολυαιθυλενιμίνης υπό συνεχή ανάδευση, είτε με τους αναστολείς διάβρωσης είτε χωρίς. Η παρασκευή των επικαλύψεων έγινε με την μέθοδο της εναπόθεσης μέσω εμφάνισης (dip-coating) των μεταλλικών δοκιμίων του κράματος AA2024-T3. Τα μεταλλικά δοκίμια βυθίστηκαν στο πυριτικό αιώρημα της επικάλυψης για 300 s και στη συνέχεια αποσύρθηκαν με αργό και σταθερό ρυθμό. Μετά την εφαρμογή της επικάλυψης, τα δείγματα ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες.

Για λόγους σύγκρισης, πραγματοποιήθηκε και η ανάπτυξη υβριδικών sol-gel επικαλύψεων Si/Zr. Η σύνθεση των υβριδικών sol-gel επικαλύψεων Si/Zr πραγματοποιήθηκε με την ανάμιξη ενός οργανοπυριτικού sol και ενός sol που περιέχει το οργανικό πρόδρομο του ζirkονίου. Συγκεκριμένα, το οργανοπυριτικό sol παρασκευάζεται με την προσθήκη του 3-γλυκιδοξυπροπυλτριμεθοξικού πυριτικού άλατος (3-glycidoxypopyltrimethoxysilane (GPTMS)(97%,Merck)) και του τετρααιθυλο-ορθο-πυριτικού άλατος (tetraethylortosilicate (TEOS)(99%, Alfa Aesar)) σε n-προπανόλη με αναλογία όγκων 1:4:5. Στη συνέχεια, το παρασκευασθέν sol αναδεύτηκε για 30min σε θερμοκρασία δωματίου. Το δεύτερο sol παρασκευάζεται με την προσθήκη του τετρα(n)προπ-οξικού άλατος του ζirkονίου, (tetra-n-propoxyzirconium (TPOZ) 70% σε n-προπανόλη, Alfa Aesar), με την προσθήκη αιθυλοακετόνης (ethylacetate, Alfa Aesar), σε αναλογία 1:1.5. Το sol αναδεύτηκε στους 60°C για 3 ώρες.

Στη συνέχεια, τα δύο sol αναμείχθηκαν σε αναλογία Zr/Si=1:4. Μετά την ανάμιξη των δύο sol, ακολουθεί ανάδευση και γήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για 60min. Η παρασκευή των sol-gel επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της εμφάνισης (dip-coating). Τα μεταλλικά υποστρώματα εμβαπτίζονται στο αιώρημα της επικάλυψης για χρονική διάρκεια 300 s και στη συνέχεια αποσύρονται με αργό και σταθερό ρυθμό. Μετά την εφαρμογή της επικάλυψης, πραγματοποιήθηκε ξήρανση των δοκιμίων στους 100 °C για 60min.

Συνοπτικά στο κεφάλαιο αυτό, μελετήθηκε η επίδραση του διασυνδετικού μέσου στην ανάπτυξη επικαλύψεων με καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες ενώ μελετήθηκε και η ενίσχυση των επικαλύψεων με ιδιότητες αυτο-ίασης, με τη χρήση οργανικών αναστολέων διάβρωσης. Συγκριτικά, αναπτύχθηκαν και επικαλύψεις Si/Zr με την κλασική sol-gel τεχνική.

4.4 Διερεύνηση της ποσότητας του διασυνδετικού μορίου της πολυαιθυλενιμίνης (PEI, M.B.=25.000) στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επικαλύψεων.

4.4.1 Ανάπτυξη των επικαλύψεων.

Στην ενότητα αυτή, μελετήθηκε η επίδραση τριών διαφορετικών ποσοτήτων του διασυνδετικού μορίου της πολυαιθυλενιμίνης PEI 25000 (0,5, 0,7 και 0,9 g) στην ανάπτυξη επικαλύψεων με καλές ιδιότητες φραγμού. Αναπτύχθηκαν, επικαλύψεις τόσο χωρίς αναστολείς διάβρωσης, όσο και με την εισαγωγή των οργανικών αναστολέων MBI και MBT στο πυριτικό δίκτυο της επικάλυψης. Στον **Πίνακα 4.2** παρουσιάζονται συνοπτικά όλες οι συνθέσεις των επικαλύψεων που αναπτύχθηκαν στην ενότητα 4.4. Για τον έλεγχο των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα, πραγματοποιήθηκε μια σειρά Ποτενσιοδυναμικών δοκιμών σε διαβρωτικό περιβάλλον που προσομοιάζει τις διαβρωτικές συνθήκες, στις οποίες τα επικαλυμμένα δοκίμια αλουμινίου συνήθως εκτίθενται (Harrison's solution). Παράλληλα, το πάχος και η μορφολογία των επικαλύψεων πριν και μετά τις δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης μελετήθηκε με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

Πίνακας 4.2 Συνθέσεις των επικαλύψεων.

Κωδικός Σύνθεσης	Ποσότητα διασυνδετικού μορίου PEI 25.000
P25_0,5	0,5 g
P25_MBI_0,5	0,5 g
P25_MBT_0,5	0,5 g
P25_0,7	0,7 g
P25_MBI_0,7	0,7 g
P25_MBT_0,7	0,7 g
P25_0,9	0,9 g
P25_MBI_0,9	0,9 g
P25_MBT_0,9	0,9 g

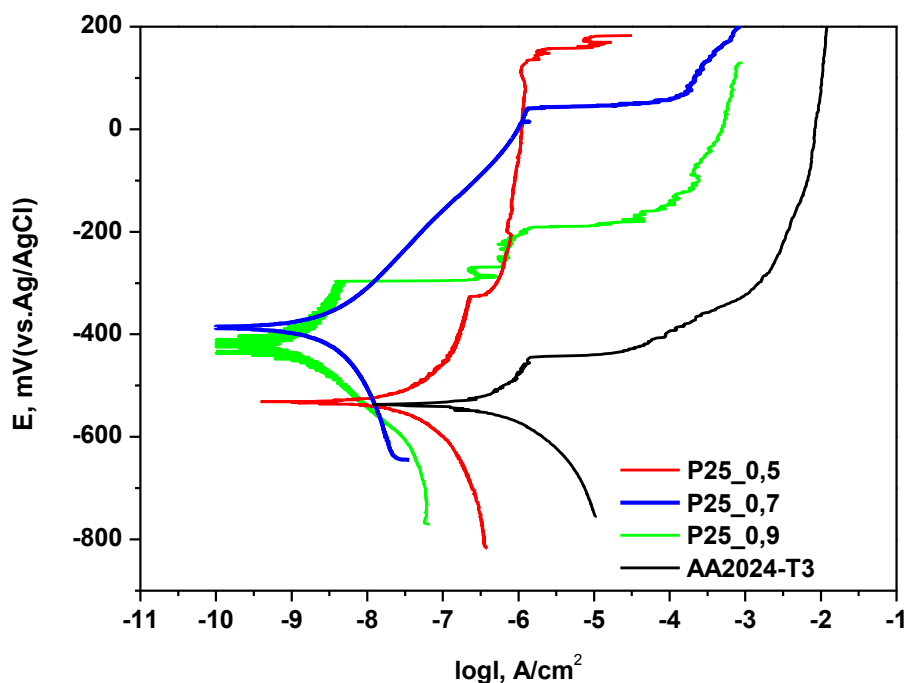
4.4.2 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS).

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλυμμένων δοκιμίων με

sol-gel επιστρώματα που αναπτύχθηκαν, σε διαβρωτικές συνθήκες. Από τις πειραματικές δοκιμές σε διαβρωτικό περιβάλλον εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα όσον αφορά στην αντιδιαβρωτική προστασία που παρέχουν στο υπόστρωμα οι συγκεκριμένες επικαλύψεις. Για τον έλεγχο της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε όξινο διάλυμα (pH=5,5) 0,35 κ.β. % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και 0,05 κ.β.% NaCl (Harrison's solution), για χρόνο έκθεσης 1,5h για τα επικαλυμμένα δοκίμια και 0,5h για το μη επικαλυμμένο κράμα AA2024-T3. Το διάλυμα αυτό προσομοιάζει τις διαβρωτικές συνθήκες, στις οποίες τα επικαλυμμένα δοκίμια αλουμινίου συνήθως εκτίθενται [13]. Από τα διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (καμπύλη Tafel) υπολογίζεται τόσο το ρεύμα διάβρωσης i_{corr} , όσο και το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} . Μικρότερες τιμές ρεύματος διάβρωσης σε συνδυασμό με θετικότερα δυναμικά διάβρωσης, υποδηλώνουν και καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία.

4.4.2.1 Συνθέσεις επικαλύψεων χωρίς αναστολείς διάβρωσης.

Στο **σχήμα 4.2** παρουσιάζονται τα διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των



Σχήμα 4.2 Διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων χωρίς αναστολέα διάβρωσης και του μη επικαλυμμένου δοκιμίου AA 2024-T3, σε διάλυμα Harrison.

των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων με τρία διαφορετικά ποσοστά διασυνδετικού μορίου PEI χωρίς την προσθήκη αναστολέων διάβρωσης καθώς και του μη επικαλυμμένου δοκιμίου AA 2024-T3. Επίσης, στον **Πίνακα 4.3** καταγράφονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που αφορούν στο ρεύμα διάβρωσης i_{corr} και στο δυναμικό διάβρωσης E_{corr} , όπως προέκυψαν από την ανάλυση των καμπυλών Tafel με τη βοήθεια του λογισμικού Power Suit. Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά και των τριών επικαλυμμένων δοκιμίων υπερέχει εμφανώς έναντι αυτής του μη επικαλυμμένου δοκιμίου. Συγκεκριμένα, οι περιπτώσεις των επικαλυμμένων δοκιμίων των συνθέσεων με 0,7 g και 0,9 g διασυνδετικού μορίου PEI παρουσιάζουν τα μικρότερα ρεύματα διάβρωσης (6 nA/cm^2 και 5 nA/cm^2) και τα θετικότερα δυναμικά διάβρωσης αντίστοιχα. Καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, εμφανίζει το επικαλυμμένο δοκίμιο που αντιστοιχεί στη σύνθεση με 0,7 g διασυνδετικού μορίου PEI, καθώς τόσο το ρεύμα διάβρωσης, όσο και το δυναμικό διάβρωσης παρουσιάζουν τις καλύτερες τιμές.

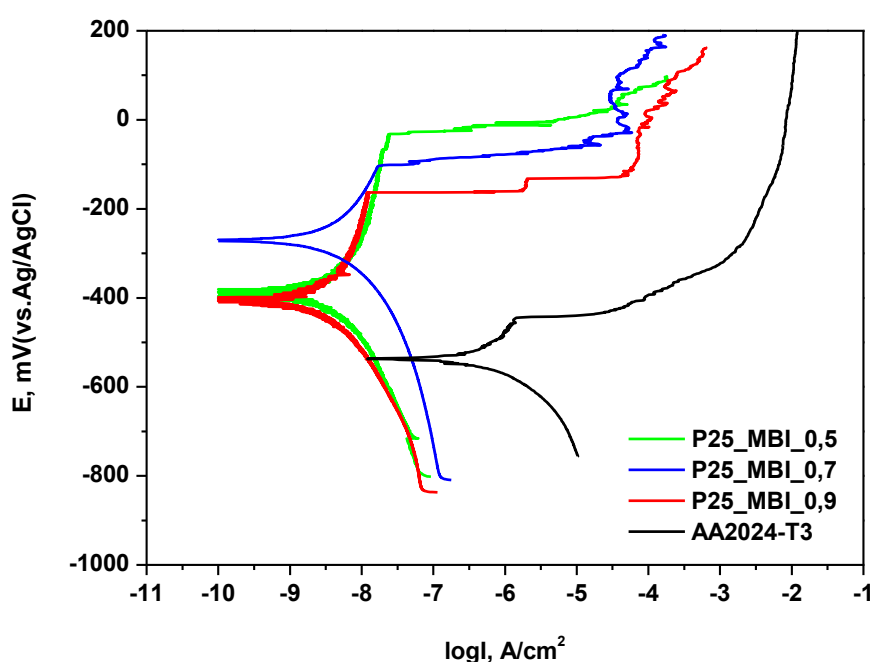
Πίνακας 4.3 Ηλεκτροχημικά μεγέθη Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

Κωδικός Σύνθεσης	E_{corr} (mV)	i_{corr} (nA/cm ²)
PEI 25_0,5	-531	35
PEI 25_0,7	-380	6
PEI 25_0,9	-428	5
AA2024-T3	-537	270

Επιπρόσθετα, από την καμπύλη Tafel φαίνεται το σημείο στο οποίο πιθανότατα αρχίζει η μικρορωγμάτωση της επικάλυψης (δυναμικό διάσπασης, breakdown potential), να παρουσιάζεται σε πολύ θετικότερα δυναμικά σε σχέση με τις δύο άλλες περιπτώσεις γεγονός που αποδεικνύει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα. Η περίπτωση του επικαλυμμένου δοκιμίου με 0,5 g PEI παρουσιάζει τη χειρότερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε σχέση με τις άλλες δύο περιπτώσεις. Πιθανότατα λόγω της μικρής ποσότητας του διασυνδετικού μορίου δεν αναπτύχθηκε ένα αρκετά συνεχές και πυκνό δίκτυο επικάλυψης, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται περισσότερες ασυνέχειες-ατέλειες, ενώ ταυτόχρονα η ενδεχόμενη ανάπτυξη πορώδους οδηγεί στην ευκολότερη διείσδυση του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα.

4.4.2.2 Συνθέσεις επικαλύψεων με αναστολέα διάβρωσης MBI.

Για τη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων και ενδεχομένως την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης, πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή οργανικών αναστολέων διάβρωσης στο πυριτικό δίκτυο της επικάλυψης. Οι οργανικοί αναστολείς, απελευθερώνονται πιθανότατα, κατά το στάδιο δημιουργίας των πρώτων ατελειών λόγω του φαινομένου της διάβρωσης. Με την απελευθέρωσή τους από το δίκτυο της επικάλυψης, είναι δυνατόν να επικάθονται σαν μικρές νησίδες στην εκάστοτε περιοχή, εμποδίζοντας την περαιτέρω δράση των επιθετικών ιόντων.



Σχήμα 4.3 Διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης με αναστολέα διάβρωσης MBI και του μη επικαλυμμένου δοκιμίου AA 2024-T3, σε διάλυμα Harrison.

Στο **σχήμα 4.3** παρουσιάζονται τα διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων με τρία διαφορετικά ποσοστά διασυνδεδετικού μορίου PEI και την προσθήκη του αναστολέα διάβρωσης MBI καθώς και του μη επικαλυμμένου δοκιμίου AA 2024-T3. Επίσης, στον **Πίνακα 4.4** καταγράφονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που αφορούν στο ρεύμα διάβρωσης i_{corr} και στο δυναμικό διάβρωσης E_{corr} .

Όπως παρατηρείται στα διαγράμματα του **σχήματος 4.3**, το επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης με 0,7 g διασυνδεδετικού μορίου PEI υπερέχει έναντι αυτών με 0,5 g PEI και 0,9 g PEI καθώς παρουσιάζει και το μικρότερο ρεύμα διάβρωσης. Συγκεκριμένα, το ρεύμα διάβρωσης

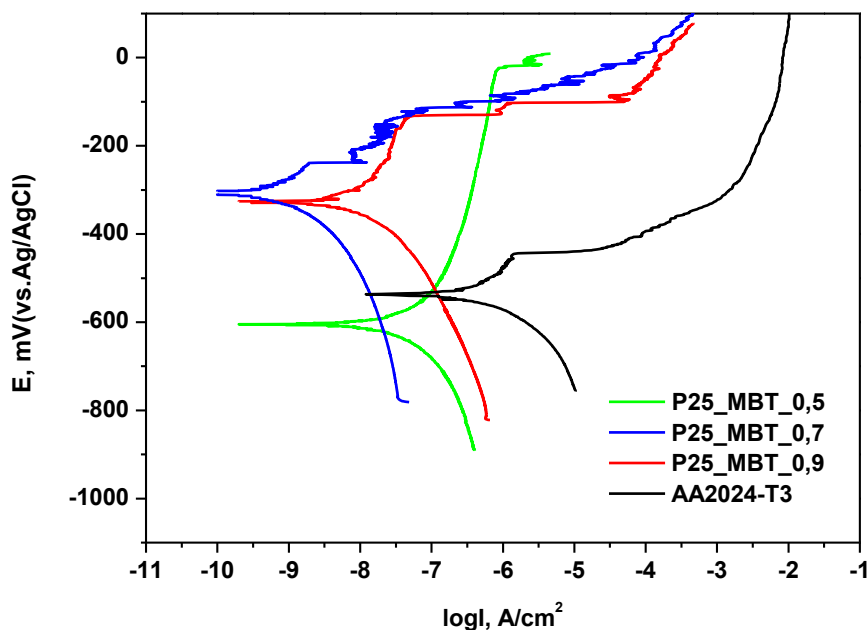
αντιστοιχεί σε 8 nA/cm^2 , ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει αρκετά θετικότερο δυναμικό διάβρωσης που αντιστοιχεί σε -271 mV και υπερέρχει σε σχέση με τις άλλες δύο συνθέσεις επικαλύψεων. Συγκρίνοντας, τις περιπτώσεις των δοκιμίων χωρίς αναστολέα διάβρωσης με τα δοκίμια με αναστολέα διάβρωσης MBI, παρατηρούμε ότι η βέλτιστη ποσότητα του διασυνδετικού μορίου PEI αντιστοιχεί σε $0,7 \text{ g}$. Η προσθήκη του αναστολέα MBI, βελτίωσε κατά πολύ την ανθεκτικότητα του συστήματος στη διάβρωση, καθώς η καμπύλη Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης είναι μετατοπισμένη σε πολύ θετικότερα δυναμικά. Το ρεύμα διάβρωσης ωστόσο, παρουσιάζει περίπου την ίδια χαμηλή τιμή με την περίπτωση του δοκιμίου της σύνθεσης χωρίς αναστολέα διάβρωσης.

Πίνακας 4.4 Ηλεκτροχημικά μεγέθη Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

Κωδικός Σύνθεσης	E_{corr} (mV)	i_{corr} (nA/cm ²)
PEI 25_MBI_0,5	-390	12
PEI 25_MBI_0,7	-271	8
PEI 25_MBI_0,9	-410	16
AA2024-T3	-537	270

4.4.2.3 Συνθέσεις επικαλύψεων με αναστολέα διάβρωσης MBT.

Στο **σχήμα 4.4** παρουσιάζονται τα διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με συνθέσεις επικαλύψεων που αντιστοιχούν σε τρία διαφορετικά ποσοστά διασυνδετικού μορίου PEI με την προσθήκη του αναστολέα διάβρωσης MBT καθώς και του μη επικαλυμμένου δοκιμίου AA 2024-T3. Επίσης, στον **Πίνακα 4.5** απεικονίζονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που αφορούν στο ρεύμα διάβρωσης i_{corr} και στο δυναμικό διάβρωσης E_{corr} .



Σχήμα 4.4 Διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης με αναστολέα διάβρωσης MBI και του μη επικαλυμμένου δοκιμίου AA2024-T3, σε διάλυμα Harrison.

Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται, ότι το επικαλυμμένο δοκίμιο που αντιστοιχεί στην περίπτωση της επικάλυψης με 0,7 g διασυνδεδετικού μορίου PEI παρουσιάζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Η παραδοχή αυτή επιβεβαιώνεται από τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.5**, καθώς τόσο το δυναμικό διάβρωσης (-297 mV) όσο και το ρεύμα διάβρωσης (1 nA/cm^2) είναι εμφανώς καλύτερα από τις δύο άλλες περιπτώσεις.

Πίνακας 4.5 Ηλεκτροχημικά μεγέθη Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

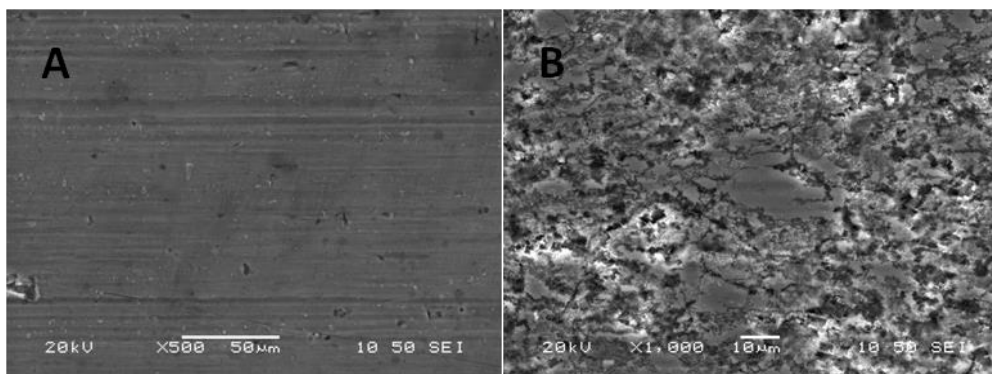
Κωδικός Σύνθεσης	E_{corr} (mV)	i_{corr} (nA/cm ²)
PEI 25_MBI_0,5	-515	7
PEI 25_MBI_0,7	-297	1
PEI 25_MBI_0,9	-326	36
AA2024-T3	-537	270

Συνοψίζοντας, όλα τα αποτελέσματα της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής παρατηρούμε ότι τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα της σύνθεσης με 0,7 g διασυνδεδετικό μόριο PEI υπερτερούν

όσον αφορά στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες έναντι των υπόλοιπων επικαλυμμένων δοκιμίων τόσο χωρίς, όσο και με την εισαγωγή οργανικών αναστολέων διάβρωσης στο πυριτικό δίκτυο της επικάλυψης. Πιθανότατα, η ποσότητα των 0,7 g διασυνδετικού μορίου παρέχει ικανοποιητικό αριθμό ελεύθερων αμινο-ομάδων για την επαρκή διασύνδεση των σιλοξανικών νανο-ολιγομερών προς τη δημιουργία ενός πυκνού πυριτικού δικτύου επικάλυψης. Κατά συνέπεια πραγματοποιείται η ανάπτυξη ενός πυριτικού δικτύου χωρίς ατέλειες και μεγάλο πορώδες, ικανού να προστατεύει το μεταλλικό υπόστρωμα από τα επιθετικά ιόντα του ηλεκτρολύτη. Συγκρίνοντας, τους δύο αναστολείς διάβρωσης παρατηρείται μια υπεροχή του αναστολέα MBT χωρίς ωστόσο να είναι ιδιαίτερα σημαντική. Συνολικά, η επίδραση των αναστολέων διάβρωσης στη βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού των επικαλυμμένων δοκιμίων είναι θετική.

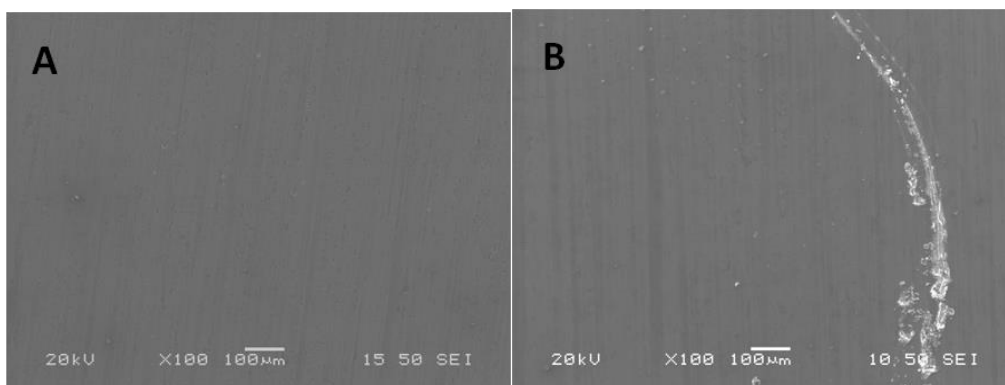
4.5 Μεταλλογραφικός έλεγχος με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

Με τη χρήση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης μελετάται η μορφολογία των παρασκευασθέντων επικαλύψεων και η παρατήρηση πιθανών ρωγμών, οπών και άλλων ατελειών της επιφάνειας των επικαλύψεων. Οι εικόνες των διαβρωμένων επιφανειών των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα, αναφέρονται στο τέλος των δοκιμών Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε όξινο διάλυμα [0,35 κ.β.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και 0,05 κ.β.% NaCl]. Στη συνέχεια, ακολουθούν οι εικόνες των επιφανειών όλων των συνθέσεων των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα πριν και μετά την ποτενσιοδυναμική πόλωση. Στο **σχήμα 4.5** παρατηρείται η επιφάνεια του κράματος αλουμινίου AA2024-T3 πριν και μετά την ποτενσιοδυναμική πόλωσης. Στο **σχήμα 4.5B**, παρατηρείται η διαβρωμένη επιφάνεια του κράματος αλουμινίου στην οποία, η διάβρωση έχει προχωρήσει σε βάθος ενώ παράλληλα είναι εμφανής και η απώλεια υλικού.



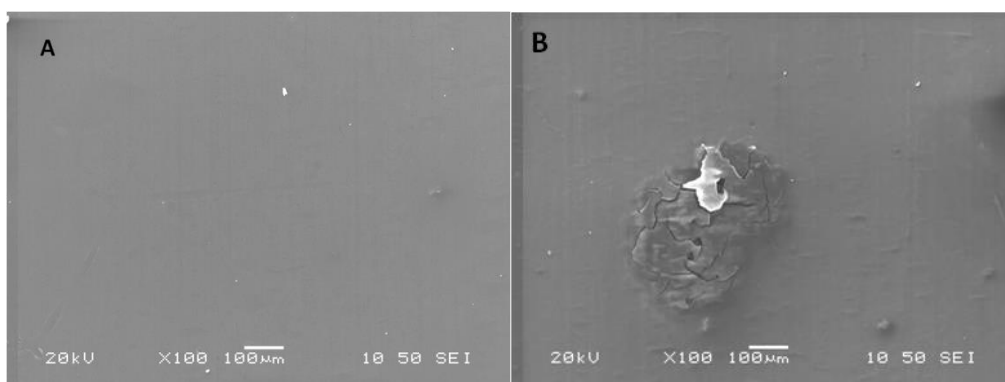
Σχήμα 4.5 Εικόνες SEM της επιφάνειας του αλουμινίου πριν (A) και μετά την Ποτενσιοδυναμική δοκιμή (B).

Ακολουθούν, οι εικόνες της επιφάνειας της επικάλυψης P25_0,5 πριν και μετά την Ποτενσιοδυναμική δοκιμή (**σχήμα 4.6**). Η επιφάνεια της επικάλυψης πριν αυτή υποστεί διάβρωση, δεν παρουσιάζει ατέλειες, οπές ή ρωγμές. Μετά το πέρας της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, παρατηρούνται επιμήκειες ρωγμές με μια μικρή απώλεια υλικού στην επιφάνεια της επικάλυψης, χωρίς ωστόσο να παρατηρείται μεγάλη καταστροφή στη συνολική επιφάνεια της. Αντιθέτως, η επικάλυψη συνεχίζει να προσφύεται στο υπόστρωμα στο σύνολο της.



Σχήμα 4.6 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων AA2024-T3 με επιστρώματα της σύνθεσης P25_0,5, πριν (A) και μετά την Ποτενσιοδυναμική δοκιμή (B).

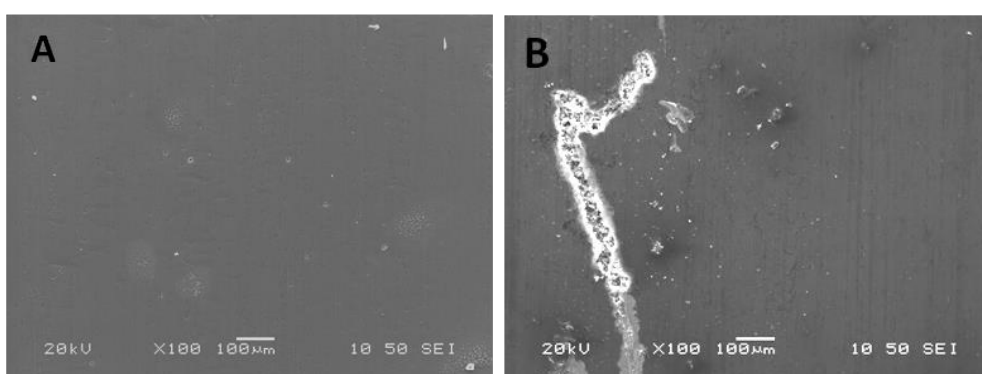
Στο **σχήμα 4.7 A** παρουσιάζεται η επιφάνεια της επικάλυψης P25_0,7 χωρίς να έχει υποστεί κάποιου είδους διάβρωση. Η εικόνα της επικάλυψης, εμφανίζεται χωρίς κάποιας μορφής ατέλεια, ασυνέχεια ή ρωγμή. Το δίκτυο της επικάλυψης φαίνεται να είναι συνεχές και ομοιόμορφο. Μετά την ολοκλήρωση της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (**σχήμα 4.7 B**) η επικάλυψη φαίνεται να έχει υποστεί μια κυκλικής μορφής ρωγμή.



Σχήμα 4.7 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων AA2024-T3 με επιστρώματα της σύνθεσης P25_0,7, πριν (A) και μετά την Ποτενσιοδυναμική δοκιμή (B).

Όπως φαίνεται παρά τη ρωγμή, η επικάλυψη δεν έχει καταστραφεί εντελώς, ενώ ταυτόχρονα η διάβρωση δεν έχει προχωρήσει προς το μέταλλο. Η καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά της συγκεκριμένης επικάλυψης συσχετίζεται άμεσα με την πολύ καλή εικόνα της μετά την ποτενσιοδυναμική πόλωση.

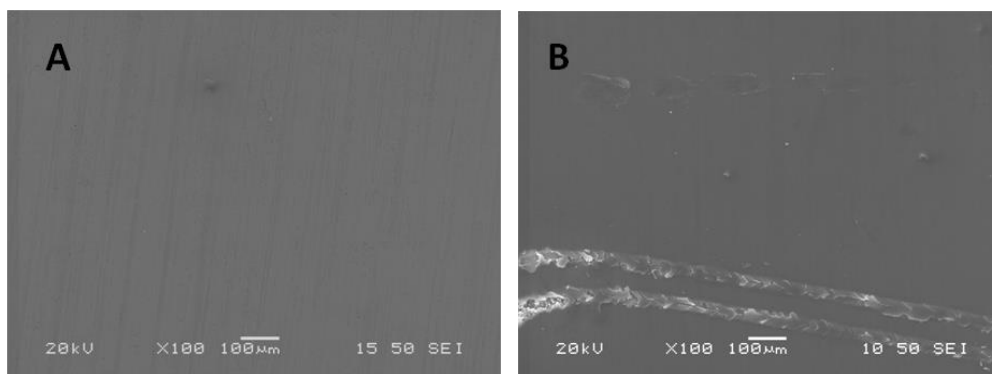
Αντιθέτως, η επιφάνεια της επικάλυψης του επικαλυμμένου δοκιμίου της σύνθεσης με τη μεγαλύτερη αναλογία (0,9 g) διασυνδεδετικού μορίου (**σχήμα 4.8 A**) πριν τη διάβρωση, παρουσιάζει κάποιες μικρές ατέλειες-οπές. Οι ατέλειες αυτές στη συνέχεια αποτελούν εστίες σημειακής καταστροφής όπως παρατηρείται στο **σχήμα 4.8 B**. Συγκεκριμένα, η ρωγμή που εμφανίζει το επικαλυμμένο δοκίμιο είναι της ίδιας μορφής με τις ρωγμές που παρουσιάζει το δοκίμιο της σύνθεσης P25_0,5. Η ρωγμή είναι τέτοιας έντασης ώστε να παρατηρείται η απώλεια υλικού και ταυτόχρονα η καταστροφή του υποστρώματος. Τα αποτελέσματα της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης συμβαδίζουν με τα αποτελέσματα της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής, ως εκ τούτου μπορούμε να πούμε χωρίς αμφιβολία ότι η κατάλληλη ποσότητα του διασυνδεδετικού μορίου έχει άμεσα αντίκτυπο στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επικαλυμμένων δοκιμίων. Όπως μπορεί να σημειωθεί από τις παραπάνω παρατηρήσεις, τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα που αντιστοιχούν στη σύνθεση με 0,7 g διασυνδεδετικού μορίου παρουσιάζουν τη μικρότερη καταστροφή. Κατά συνέπεια το υπόστρωμα προστατεύεται σε μεγάλη έκταση από το διαβρωτικό περιβάλλον του ηλεκτρολύτη. Πιθανότα, η καλή διασύνδεση των πυριτικών νανο-ολιγομερών έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός πυκνού πυριτικού δικτύου χωρίς μεγάλο πορώδες και ασυνέχειες, με πολύ καλές ιδιότητες φραγμού.



Σχήμα 4.8 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων AA2024-T3 με επιστρώματα της σύνθεσης P25_0,9, πριν (A) και μετά την ποτενσιοδυναμική δοκιμή (B).

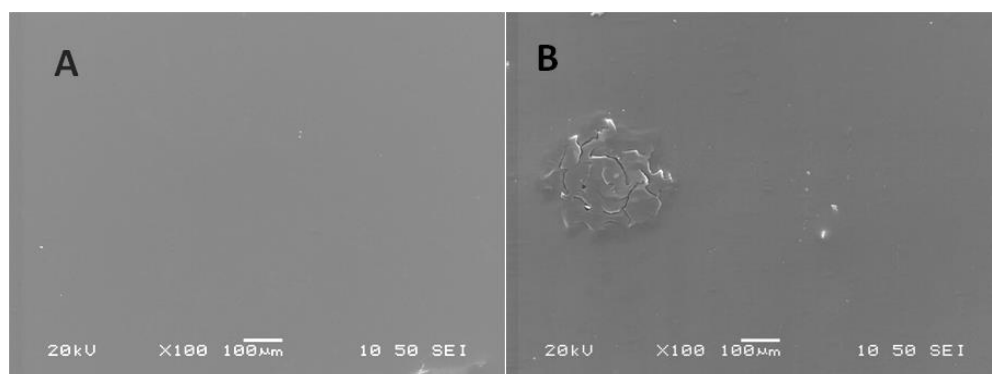
Στη συνέχεια, ακολουθούν οι συνθέσεις των επικαλυμμένων δοκιμίων που ενισχύθηκαν με τον οργανικό αναστολέα MBI. Στο **σχήμα 4.9A** απεικονίζεται η επιφάνεια της επικάλυψης της σύνθεσης

με 0,5 g διασυνδετικού μορίου πριν τη δοκιμή διάβρωσης. Η επικάλυψη είναι ομοιογενής και δεν παρουσιάζει πορώδες ή άλλου είδους ατέλειες. Μετά την ολοκλήρωση της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής, παρατηρούνται στην επιφάνεια της επικάλυψης δύο μεγάλες επιμήκειες ρωγμές. Αξίζει να σημειωθεί ότι η εικόνα της επικάλυψης μετά τη δοκιμή διάβρωσης παρουσιάζει την ίδια καταστροφή με την αντίστοιχη επικάλυψη χωρίς αναστολέα διάβρωσης. Η διάβρωση και σε αυτή την περίπτωση προκάλεσε την ανάπτυξη επιμήκη ρωγμών με ταυτόχρονη αποκάλυψη ενός τμήματος του υποστρώματος, όπως ακριβώς συνέβη και στην περίπτωση των επικαλύψεων με 0,9 και 0,5 g PEI 25000.



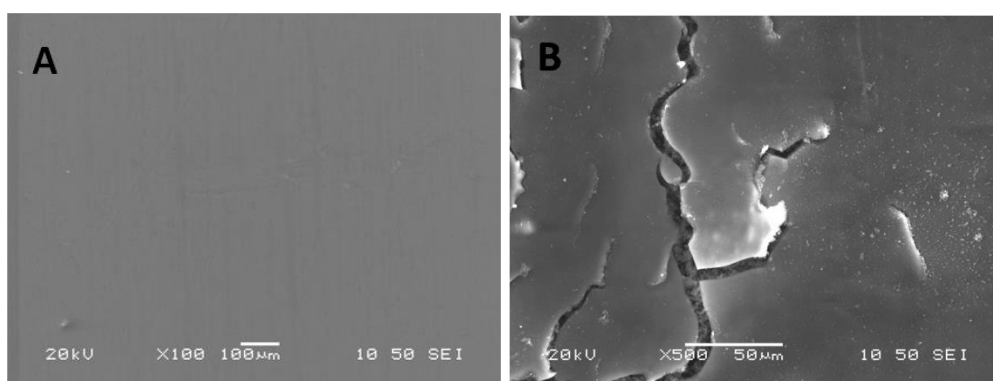
Σχήμα 4.9 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων AA2024-T3 με επιστρώματα της σύνθεσης P25_0,5_MBI, πριν (A) και μετά την ποτενσιοδυναμική δοκιμή (B).

Στο **σχήμα 4.10A** απεικονίζεται η επιφάνεια της επικάλυψης της σύνθεσης με 0,7 g διασυνδετικού μορίου πριν τη δοκιμή διάβρωσης. Και σε αυτή την περίπτωση η επικάλυψη δεν παρουσιάζει ατέλειες ή ρωγμές. Αντιθέτως, στο **σχήμα 4.10 B** παρατηρείται το διαβρωμένο επικαλυμμένο δοκίμιο σε πολύ καλή κατάσταση.



Σχήμα 4.10 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων AA2024-T3 με επιστρώματα της σύνθεσης P25_0,7_MBI, πριν (A) και μετά την ποτενσιοδυναμική δοκιμή (B).

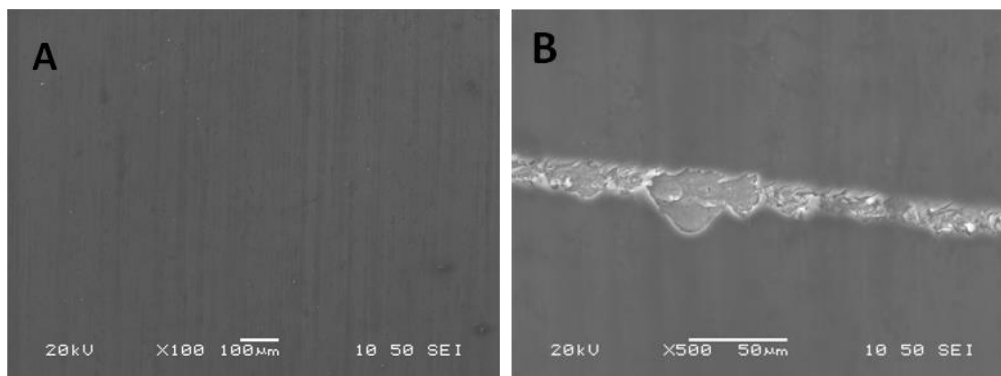
Εμφανίζει μια μικρή ρωγμή κυκλικής μορφής, χωρίς να αποκαλύπτεται το υπόστρωμα, γεγονός που επιβεβαιώνει την καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά που επέδειξε η συγκεκριμένη επικάλυψη στη δοκιμή διάβρωσης. Πιθανότατα, η δράση του αναστολέα διάβρωσης βελτίωσε την αστοχία της επικάλυψης με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η αντιδιαβρωτική της συμπεριφορά. Παρατηρώντας, τα αποτελέσματα της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης του προηγούμενου κεφαλαίου, η καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με την καλή εικόνα της διαβρωμένης επιφάνειας του επικαλυμμένου δοκιμίου.



Σχήμα 4.11 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων AA2024-T3 με επιστρώματα της σύνθεσης P25_0,9_MBI, πριν (A) και μετά την ποτενσιοδυναμική δοκιμή (B).

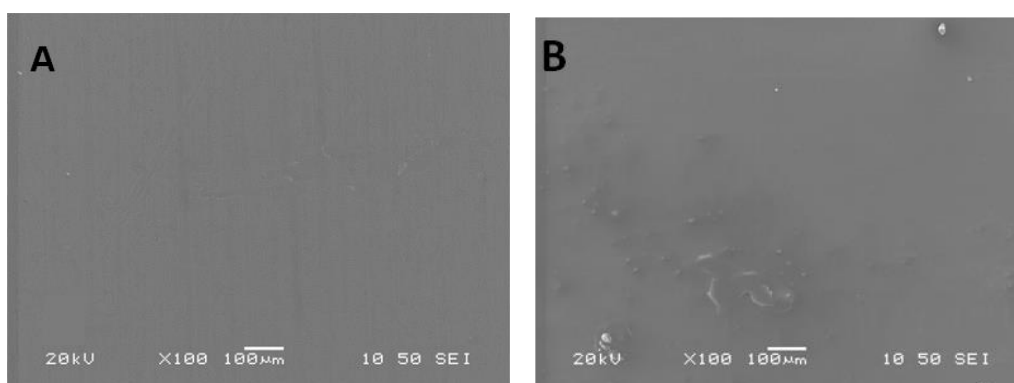
Για τη σύνθεση P25_MBI_0,9, η μορφολογία των επικαλυμμένων δοκιμίων πριν και μετά τη διάβρωση, φαίνεται στο **σχήμα 4.11**. Στη μη διαβρωμένη επιφάνεια, δεν παρατηρούνται ατέλειες ή ρωγμές. Αντίθετα στη διαβρωμένη επιφάνεια του δοκιμίου, παρατηρούνται τοπικά ρωγμές της επικάλυψης που όπως μπορεί να διακριθεί φαίνεται και το υπόστρωμα. Η αύξηση της ποσότητας του διασυνδετικού μορίου δεν επέφερε τα επιθυμητά αποτελέσματα ως προς τη διάβρωση καθώς η επιπλέον ποσότητα του διασυνδετικού μορίου επιδρά αρνητικά στην επίτευξη ενός συνεχούς και πυκνού πυριτικού δικτύου.

Στη συνέχεια, ακολουθούν οι συνθέσεις που ενισχύθηκαν με τον οργανικό αναστολέα MBT. Η χαρακτηριστική ομοιομορφία που παρουσιάζουν όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα πριν τη διάβρωση παρατηρείται και στο **σχήμα 4.12A**.



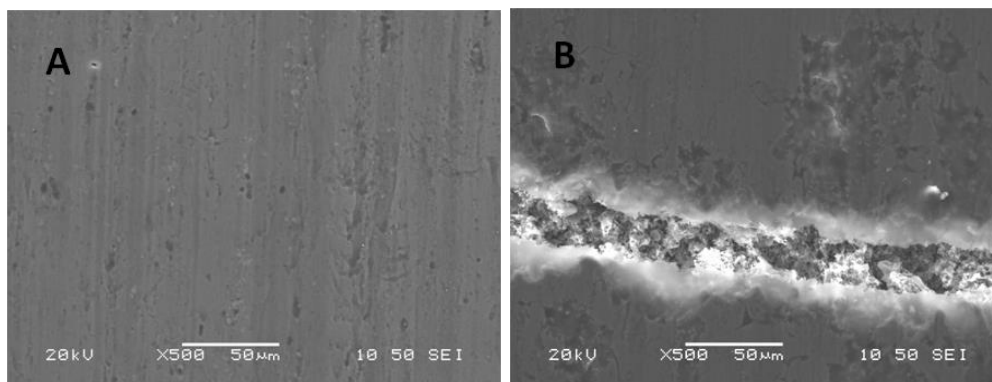
Σχήμα 4.12 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων AA2024-T3 με επιστρώματα της σύνθεσης P25_0,5_MBT, πριν (A) και μετά την ποτενσιοδυναμική δοκιμή (B).

Στη διαβρωμένη επιφάνεια του **σχήματος 4.12B** παρατηρείται μια αρκετά μεγάλη ρωγμή η οποία οδηγεί στην αποκόλληση κάποιων τμημάτων κατά μήκος της, ως εκ τούτου η διάβρωση φαίνεται να έχει προχωρήσει και στο υπόστρωμα. Αντιθέτως, στην περίπτωση της σύνθεσης P25_MBT_0,7, η επιφάνεια της επικάλυψης παρατηρείται σχεδόν ανέπαφη μετά τη διάβρωση (**σχήμα 4.13.B**). Η άθικτη επιφάνεια της επικάλυψης μετά τη διάβρωση, επιβεβαιώνει τις άριστες ιδιότητες φραγμού που παρουσίασαν τα επικαλυμμένα δοκίμια της συγκεκριμένης σύνθεσης σε σύγκριση με τα δοκίμια των άλλων συνθέσεων όπως αναφέρθηκε στα αντίστοιχα διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Όσον αφορά στην επιφάνεια της επικάλυψης πριν τη διάβρωση, δεν παρατηρείται καμιά ατέλεια αντιθέτως χαρακτηρίζεται από μεγάλη ομοιομορφία.



Σχήμα 4.13 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων AA2024-T3 με επιστρώματα της σύνθεσης P25_0,7_MBT, πριν (A) και μετά την ποτενσιοδυναμική δοκιμή (B).

Ακολούθως, παρουσιάζονται οι εικόνες των επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης P25_0,9_MBT πριν και μετά την ποτενσιοδυναμική δοκιμή (**σχήμα 4.14**).



Σχήμα 4.14 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων AA2024-T3 με επιστρώματα της σύνθεσης P25_0,9_MBT, πριν (A) και μετά την ποτενσιοδυναμική δοκιμή (B).

Η επιφάνεια της επικάλυψης πριν τη διάβρωση δεν παρουσιάζει ασυνέχειες ή ρωγμές αντιθέτως, μετά την ολοκλήρωση της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής η επιφάνεια της επικάλυψης παρουσιάζει επιμήκη ρωγή που αποκαλύπτει το υπόστρωμα. Όπως φαίνεται από την διαβρωμένη επιφάνεια η ρωγή είναι αρκετά έντονη με αποτέλεσμα η διάβρωση να έχει προχωρήσει εντός του υποστρώματος.

Συνοπτικά, από τα αποτελέσματα της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής αλλά και της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης συμπεραίνεται ότι η ποσότητα των 0,7 g διασυνδεδετικού μορίου κρίνεται ικανοποιητική για τη διαμόρφωση ενός πυριτικού δικτύου με πολύ καλές ιδιότητες φραγμού. Η μορφολογία των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων με 0,5 g και 0,9 g διασυνδεδετικού μορίου μετά τη δοκιμή της διάβρωσης παρουσιάζει τα ίδιας μορφής σημάδια καταστροφής. Ως εκ τούτου γίνεται αντιληπτό ότι τα επικαλυμμένα δοκίμια των δύο αυτών συνθέσεων παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση. Συγκεκριμένα, και στις δύο περιπτώσεις η καταστροφή των επικαλύψεων δεν είναι σημειακή όπως συμβαίνει στην περίπτωση των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης με 0,7 g διασυνδεδετικού μορίου. Αντιθέτως, οι ρωγμές που αναπτύσσονται στην επιφάνεια των επικαλύψεων είναι επιμήκεις και έντονες. Επομένως, η ποσότητα του διασυνδεδετικού μορίου φαίνεται να παίζει καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη και τη διαμόρφωση ενός πυριτικού δικτύου ανθεκτικού στα επιθετικά ιόντα του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

4.6 Συγκριτική μελέτη υβριδικών sol-gel επικαλύψεων.

4.6.1 Ανάπτυξη των επικαλύψεων.

Στην ενότητα αυτή, μελετήθηκε η επίδραση του διασυνδετικού μορίου στην ανάπτυξη επικαλύψεων με καλές ιδιότητες φραγμού. Αναπτύχθηκαν επικαλύψεις όπου η διασύνδεση των πυριτικών νανο-ολιγομερών πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός απλού πολυμερούς της διαιθυλεν-τριαμίνης (DETA, 0,5 g) αλλά και της πολυαιθυλενιμίνης (PEI, 0,7 g) με μέσο μοριακό βάρος $MB=25.000$ και $MB=5.000$ σε ποσοστό που μελετήθηκε στην προηγούμενη ενότητα και παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα. Με σκοπό τη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων αλλά και την εισαγωγή αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων αυτό-ίασης (self-healing), ενσωματώνονται στο πυριτικό δίκτυο οι οργανικοί αναστολείς διάβρωσης MBI και MBT. Επιπρόσθετα, για λόγους σύγκρισης πραγματοποιήθηκε και η ανάπτυξη υβριδικών sol-gel επικαλύψεων ζirkονίου-πυριτίου. Η σύνθεση των υβριδικών sol-gel επικαλύψεων ζirkονίου-πυριτίου πραγματοποιήθηκε με την ανάμιξη ενός οργανοπυριτικού sol και ενός sol που περιέχει το οργανικό πρόδρομο του ζirkονίου.

Για τον έλεγχο της αντιδιαβρωτικής προστασίας των παρασκευασθέντων επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε μια σειρά δοκιμών σε διαβρωτικό περιβάλλον που προσομοιάζει τις διαβρωτικές συνθήκες, στις οποίες τα επικαλυμμένα δοκίμια αλουμινίου συνήθως εκτίθενται (Harrison's solution). Τα επικαλυμμένα δοκίμια με sol-gel επιστρώματα υποβλήθηκαν σε δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS) και επίσης σε ελεύθερη διάβρωση ώστε να μελετηθεί η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά και η διερεύνηση των ιδιοτήτων αυτο-ίασης με τη βοήθεια της Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS).

Για την παροχή πληροφοριών σχετικά με τη χημική δομή των συνθέσεων των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR). Τέλος, η μελέτη του πάχους και της μορφολογίας των επικαλύψεων πριν και μετά τις δοκιμές διάβρωσης μελετήθηκε με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Στον **Πίνακα 4.6** παρουσιάζονται συνοπτικά όλες οι συνθέσεις των επικαλύψεων που αναπτύχθηκαν στην **ενότητα 4**.

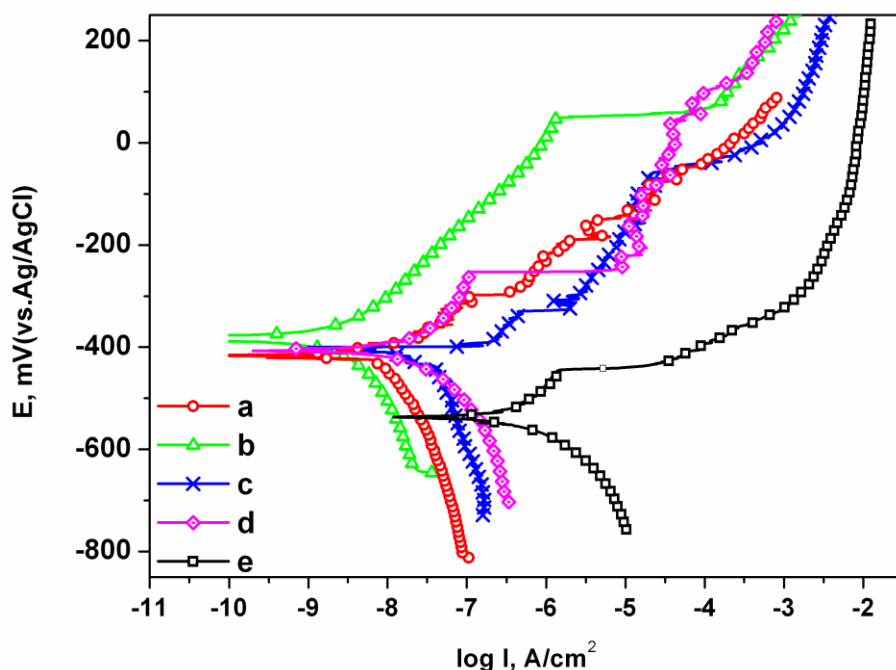
Πίνακας 4.6 Συνθέσεις των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα.

Κωδικός σύνθεσης	Διασυνδετικό μόριο	Οργανικός αναστολέας
Sol-gel	-	-
DETA	DETA	-
PEI5000	PEI 5000	-
PEI25000	PEI 25000	-
DETA-MBI	DETA	MBI
PEI5000-MBI	PEI 5000	MBI
PEI25000-MBI	PEI 25000	MBI
DETA-MBT	DETA	MBT
PEI5000-MBT	PEI 5000	MBT
PEI25000-MBT	PEI 25000	MBT

4.6.2 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS).

Για τον έλεγχο της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα πραγματοποιήθηκε δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε όξινο διάλυμα 0,35 κ.β.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και 0,05 κ.β.% NaCl (Harrison's solution). Από τα διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης Tafel είναι δυνατόν να συγκριθεί η απόδοση των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα και να ερμηνευθεί η αντιδιαβρωτική τους συμπεριφορά. Επίσης, εξάγονται πληροφορίες σχετικά με τα ηλεκτροχημικά μεγέθη της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) και του δυναμικού διάβρωσης (E_{corr}).

Στο **σχήμα 4.15** συγκρίνονται οι καμπύλες πόλωσης των συνθέσεων των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα χωρίς ενίσχυση οργανικών αναστολέων διάβρωσης και του μη επικαλυμμένου κράματος AA 2024-T3 για χρόνους έκθεσης στο διάλυμα Harrison 1,5 h και 0,5 h αντίστοιχα. Επίσης, στον **Πίνακα 4.7** συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών.



Σχήμα 4.15 Διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα των συνθέσεων: a) PEI5000, b) PEI25000, c) DETA, d) Si/Zr sol-gel, και e) του μη επικαλυμμένου κράματος AA2024-T3.

Αναλυτικότερα, οι καμπύλες πόλωσης όλων των επικαλυμμένων δοκιμίων, είναι μετατοπισμένες σε θετικότερες τιμές δυναμικών και σε μικρότερες τιμές ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με το μη επικαλυμμένο δοκίμιο, γεγονός που αποδεικνύει σε πρώτη φάση ότι οι επικαλύψεις παρέχουν επιπλέον αντιδιαβρωτική προστασία στο υπόστρωμα. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται συγκρίνοντας τα ηλεκτροχημικά μεγέθη των καμπυλών των επικαλυμμένων δοκιμίων σε σχέση με το ακατέργαστο κράμα αλουμινίου στον **Πίνακα 4.7**. Πράγματι, τα δυναμικά διάβρωσης E_{corr} των επικαλυμμένων δοκιμίων εμφανίζουν θετικότερες τιμές, ενώ αντίστοιχα και τα ρεύματα διάβρωσης i_{corr} παρουσιάζουν τιμές περίπου δύο τάξεων μεγέθους μικρότερες (μερικών δεκάδων nA/cm^2) από τις τιμές του μη επικαλυμμένου κράματος. Συγκρίνοντας, τα ηλεκτροχημικά μεγέθη των επικαλυμμένων δοκιμίων του **Πίνακα 4.7**, είναι εμφανής η υπεροχή των επικαλυμμένων δοκιμίων με διασυνδεδετικό μόριο την πολυαιθυλενιμίνη PEI και για τα δύο διαφορετικά μοριακά βάρη.

Πίνακας 4.7 Ηλεκτροχημικά μεγέθη Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

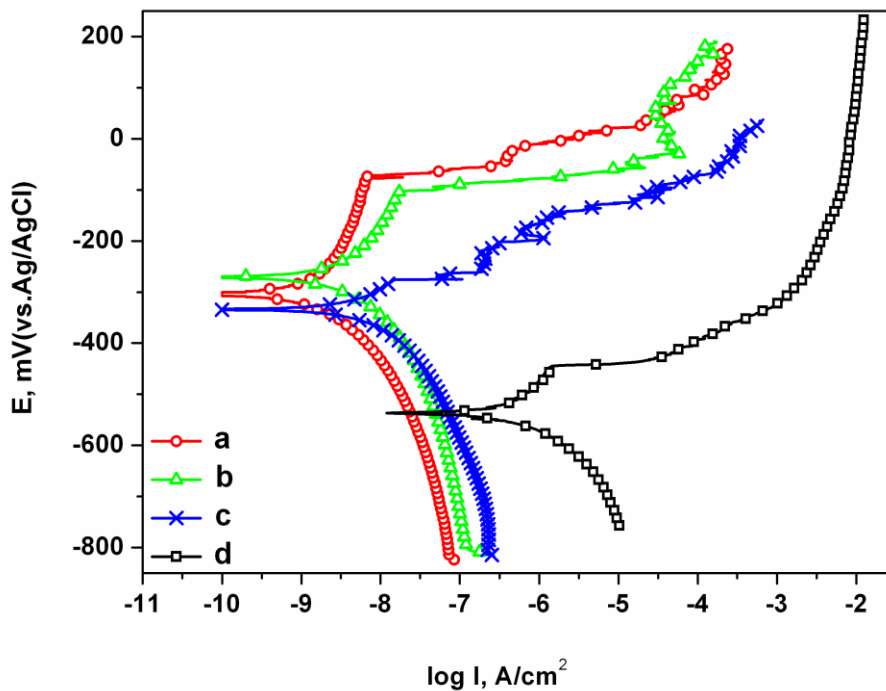
Κωδικός σύνθεσης	i_{corr} (nA/cm ²)	E_{corr} (mV)
AA2024-T3	486	-537
Si/Zr Sol-gel	36	-406
DETA	92	-409
PEI5000	15	-413
PEI25000	6	-380
DETA-MBI	18	-334
PEI5000-MBI	1	-298
PEI25000-MBI	8	-271
DETA-MBT	20	-384
PEI5000-MBT	10	-341
PEI25000-MBT	1	-297

Συγκεκριμένα, τη μικρότερη τιμή ρεύματος διάβρωσης ($i_{\text{corr}} = 6 \text{ nA/cm}^2$) παρουσιάζει το επικαλυμμένο δοκίμιο με το διασυνδεδετικό μόριο PEI25000 και ακολουθεί το επικαλυμμένο δοκίμιο με το διασυνδεδετικό μόριο PEI5000 ($i_{\text{corr}} = 15 \text{ nA/cm}^2$). Στα ίδια περίπου επίπεδα τιμών ρεύματος διάβρωσης κυμαίνεται και το επικαλυμμένο δοκίμιο που αντιστοιχεί στην sol-gel σύνθεση Zr/Si ($i_{\text{corr}} = 36 \text{ nA/cm}^2$) ενώ τη χειρότερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, παρουσιάζει το επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης με διασυνδεδετικό μόριο τη διαιθυλεν-τριαμίνη DETA. Η ανωτερότητα του δοκιμίου με επικάλυψη της σύνθεσης με διασυνδεδετικό μόριο PEI25000 έγκειται, εκτός, από το μικρό ρεύμα διάβρωσης ($i_{\text{corr}} = 6 \text{ nA/cm}^2$) και στο γεγονός ότι σχηματικά η καμπύλη της επικάλυψης βρίσκεται μετατοπισμένη προς τα αριστερά σε σχέση με τις καμπύλες των άλλων επικαλύψεων, δηλαδή αντιστοιχεί σε μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος στο μεγαλύτερο μέρος της. Παράλληλα, το σημείο στο οποίο πιθανότατα πραγματοποιείται η μικρορωγμάτωση της επικάλυψης (δυναμικό διάσπασης, breakdown potential) παρουσιάζεται σε πολύ θετικές τιμές δυναμικών, γεγονός που επιβεβαιώνει τις πολύ καλές ιδιότητες φραγμού του επικαλυμμένου δοκιμίου. Συμπερασματικά, γίνεται εύκολα κατανοητή η επίδραση του διασυνδεδετικού μέσου στην

ανάπτυξη ενός ιδιαίτερα πυκνού πυριτικού δικτύου, απαλλαγμένου από ασυνέχειες και τυχόν ανεπιθύμητους πόρους. Πράγματι, όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των ποτενσιοδυναμικών δοκιμών, η διασύνδεση του πυριτικού δικτύου με τη βοήθεια ενός διασυνδεδετικού μορίου πολύπλοκης δομής έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη επικαλυμμένων δοκιμίων με καλύτερες ιδιότητες φραγμού.

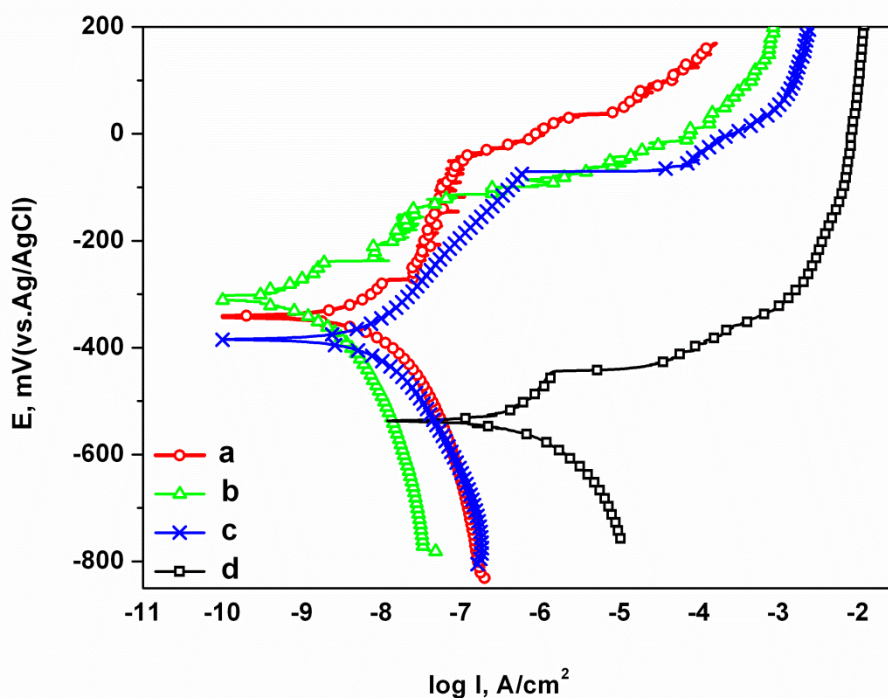
Ακολουθούν, οι καμπύλες πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων που ενισχύθηκαν με τον οργανικό αναστολέα διάβρωσης MBI καθώς και του μη επικαλυμμένου δοκιμίου του κράματος αλουμινίου (**σχήμα 4.16**). Οι καμπύλες πόλωσης είναι εμφανώς μετατοπισμένες σε θετικότερες τιμές δυναμικών καθώς και σε μικρότερες τιμές ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με τις επικαλύψεις που δεν ενισχύθηκαν με οργανικό αναστολέα διάβρωσης. Είναι εμφανής η δράση του οργανικού αναστολέα διάβρωσης στη βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού όλων των συνθέσεων των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα καθώς τα ηλεκτροχημικά μεγέθη της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) και του δυναμικού διάβρωσης (E_{corr}) είναι κατά πολύ βελτιωμένα.

Τα επικαλυμμένα δοκίμια με sol-gel επιστρώματα των συνθέσεων με διασυνδεδετικό μόριο την πολυαιθυλενιμίνη PEI ανεξαρτήτως M.B. και οργανικό αναστολέα MBI παρουσιάζουν πολύ καλή αντιδιαβρωτική προστασία σε σχέση με το μη επικαλυμμένο δοκίμιο. Συγκεκριμένα, η περίπτωση του επικαλυμμένου δοκιμίου της σύνθεσης PEI 5000-MBI παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή ρεύματος διάβρωσης ($i_{\text{corr}} = 1 \text{ nA/cm}^2$). Ωστόσο, τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων με διασυνδεδετικό μόριο την πολυαιθυλενιμίνη PEI διαφορετικού M.B. και οργανικό αναστολέα MBI, παρουσιάζουν το ίδιο σχεδόν εύρος ενεργούς διάβρωσης. Επιπρόσθετα, και οι δύο καμπύλες που αντιστοιχούν στις εν λόγω συνθέσεις, παρουσιάζουν το σημείο στο οποίο πιθανότατα αρχίζει η μικρορωγμάτωση της επικάλυψης (δυναμικό διάσπασης, breakdown potential) σχεδόν στην ίδια τιμή δυναμικού. Ακολούθως, όπως φαίνεται και αναλυτικότερα από τα ηλεκτροχημικά μεγέθη του **Πίνακα 4.7**, βελτιώθηκαν ιδιαίτερα και οι ιδιότητες φραγμού των επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης με διασυνδεδετικό μόριο τη διαιθυλεν-τριαμίνη DETA καθώς η εισαγωγή του οργανικού αναστολέα βελτίωσε την τιμή του ρεύματος διάβρωσης σε $i_{\text{corr}} = 18 \text{ nA/cm}^2$. Συμπερασματικά, είναι εμφανής η επίδραση του οργανικού αναστολέα διάβρωσης στη βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων όλων των συνθέσεων των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα ανεξαρτήτως του τύπου του διασυνδεδετικού μέσου.



Σχήμα 4.16 Διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων: a) PEI5000-MBI, b) PEI25000-MBI, c) DETA-MBI και d) του μη επικαλυμμένου κράματος AA2024-T3.

Στη συνέχεια, ακολουθούν οι καμπύλες πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα τα οποία ενισχύθηκαν με τον οργανικό αναστολέα διάβρωσης MBT (σχήμα 4.17). Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα και των τριών συνθέσεων δεν παρουσιάζεται διαφοροποιημένη σε σχέση με συνθέσεις που ενισχύθηκαν με τον οργανικό αναστολέα MBI. Καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, εμφανίζει το επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης με διασυνδετικό μόριο την πολυαιθυλενιμίνη PEI25000, καθώς τόσο το ρεύμα διάβρωσης ($i_{\text{corr}} = 1 \text{ nA/cm}^2$), όσο και το δυναμικό διάβρωσης ($E_{\text{corr}} = -297 \text{ mV}$) παρουσιάζουν τις καλύτερες τιμές. Επιπρόσθετα, και σε αυτή την περίπτωση του αναστολέα διάβρωσης MBT, τα δοκίμια των συνθέσεων με διασυνδετικό μόριο την πολυαιθυλενιμίνη ανεξαρτήτως M.B. εμφανίζουν πολύ θετικότερα δυναμικά σε σχέση με τα δοκίμια των συνθέσεων που χρησιμοποιήθηκε ως διασυνδετικό μόριο η διαιθυλεν-τριαμίνη.



Σχήμα 4.17 Διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων: a) PEI5000-MBT, b) PEI25000-MBT, c) DETA-MBT και d) του μη επικαλυμμένου κράματος AA2024-T3.

Συνοπτικά, αποδεικνύεται ότι τα επικαλυμμένα δοκίμια των συνθέσεων με διασυνδεδετικό μόριο την πολυαιθυλενιμίνη ανεξαρτήτως M.B παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα ως προς τη διάβρωση και καλύτερες ιδιότητες φραγμού. Η βελτιωμένη συμπεριφορά αυτών των επικαλυμμένων δοκιμίων μπορεί να αποδοθεί στην αποτελεσματική ενθυλάκωση του αναστολέα διάβρωσης (MBT ή MBI) μέσα στο δίκτυο της επικάλυψης [14] και μπορεί να εξηγηθεί με βάση τις ιδιότητες διαλυτοποίησης της πολυαιθυλενιμίνης (PEI). Πράγματι, λόγω του γεγονότος ότι οι οργανικοί αναστολείς MBT και MBI είναι πρακτικά αδιάλυτοι στο νερό (<0,1 mg/mL και <0,2 mg/mL για το MBT και MBI, αντίστοιχα), οι διαλυτότητές τους σε διάλυμα πολυαιθυλενιμίνης PEI που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη (0,07 g/mL) έχει αυξηθεί σημαντικά. Συγκεκριμένα, η διαλυτότητα του αναστολέα MBT είναι 31,5 mg/mL και 32,9 mg/mL σε διάλυμα PEI5000 και PEI25000 αντίστοιχα, ενώ η διαλυτότητα του αναστολέα MBI είναι 4,1 mg/mL και 6,5 mg/mL σε διάλυμα PEI5000 και PEI25000 αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα με διασυνδεδετικό μόριο τη διαιθυλεν-τριαμίνη DETA εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης, ενώ τα αντίστοιχα μεγέθη των επικαλυμμένων δοκιμίων που ενισχύθηκαν με αναστολείς διάβρωσης MBI και MBT, παραμένουν υψηλότερα από τα

ηλεκτροχημικά μεγέθη των επικαλυμμένων δοκιμίων με διασυνδεδετικό μόριο την πολυαιθυλενιμίνη PEI5000 και PEI25000. Η παρατήρηση αυτή, υποδηλώνει παρόμοιες ή και χειρότερες ιδιότητες φραγμού σε σύγκριση με τα επικαλυμμένα δοκίμια χωρίς αναστολέα διάβρωσης και διασυνδεδετικό μόριο την πολυαιθυλενιμίνη PEI. Ωστόσο, τα δυναμικά διάβρωσης όλων των επικαλυμμένων δοκιμίων, παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερες τιμές σε σχέση με το μη επικαλυμμένο κράμα AA2024-T3, αποδεικνύοντας την ικανότητα των επικαλύψεων να αναστέλλουν την ανοδική διαδικασία και να ενεργούν ως εμπόδια στην επαφή του ηλεκτρολύτη με την επιφάνεια του μετάλλου.

4.6.3 Ηλεκτροχημικός έλεγχος - Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS).

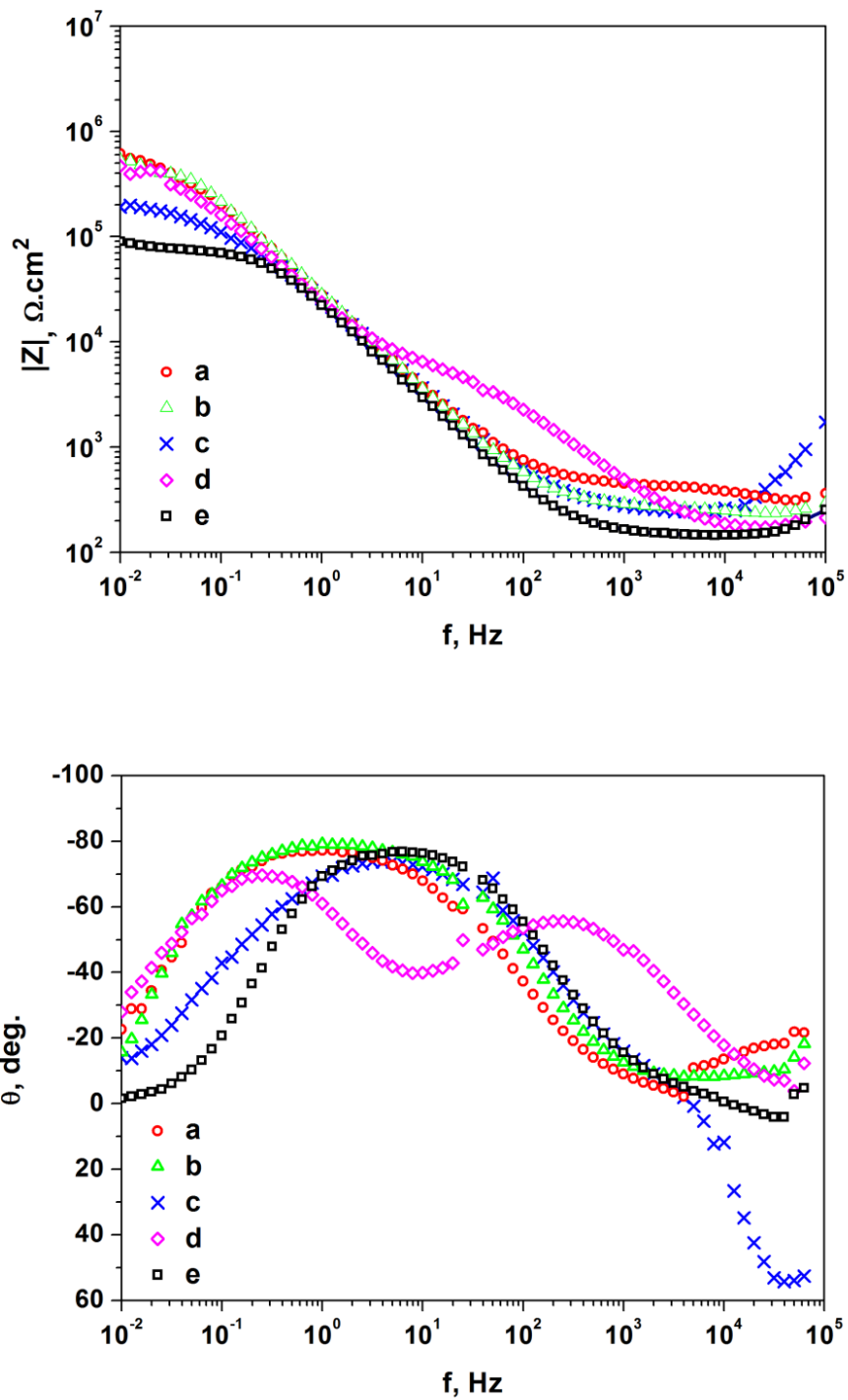
Η Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS) είναι μία από τις καταλληλότερες τεχνικές για την αξιολόγηση της απόδοσης των sol-gel επικαλύψεων στη διάβρωση. Η ερμηνεία των φασμάτων EIS, δίνει πληροφορίες σχετικά με την αντιδιαβρωτική ικανότητα προστασίας της επικάλυψης, επίσης δίνει τη δυνατότητα να καθοριστεί ο ρυθμός διάβρωσης και να αξιολογηθούν οι παράμετροι που ελέγχουν τους μηχανισμούς εξέλιξης της διάβρωσης. Τα φάσματα EIS που λαμβάνονται για ένα επικαλυμμένο μεταλλικό υπόστρωμα που προσβάλλεται από κάποιο διαβρωτικό μέσο, συνήθως θα υποστούν αρκετές αλλαγές κατά τη διάρκεια του φαινομένου της διάβρωσης. Στα φάσματα αυτά (Bode plots), αντανακλώνται οι αλλαγές που σημειώνονται είτε στην επικάλυψη είτε στην διεπιφάνεια μετάλλου/επικάλυψης.

Παρά το γεγονός ότι οι επικαλύψεις παρουσιάζουν ιδιότητες προστασίας από τη διάβρωση, πάντα στην επιφάνειά τους παρουσιάζονται κάποιοι μικροί πόροι ή ατέλειες που αποτελούν δίοδο προσέγγισης του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα. Επομένως, το φάσμα της εμπέδησης θα ανιχνεύσει αυτό το νέο περιβάλλον και θα αλλάξει το σχήμα του. Σαν συνέπεια αυτού του γεγονότος είναι η εμφάνιση ενός νέου πλατό χαλάρωσης στο εύρος των χαμηλών συχνοτήτων. Ταυτόχρονα, στη γωνία φάσης εμφανίζεται ένα μέγιστο (χρονική σταθερά). Η συμπεριφορά του συστήματος τώρα εξομοιώνεται με την προσθήκη μιας νέας αντίστασης (R_{po}), η οποία αποδίδεται στην αντίσταση των πόρων της sol-gel επικάλυψης. Οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες της επικάλυψης, χαρακτηρίζονται από την αντίσταση της επικάλυψης και τη χωρητικότητα (R, C), αντίστοιχα. Όταν αυξάνεται η χωρητικότητα τότε μειώνεται η αντίσταση και οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες ελαττώνονται με συνέπεια να μειώνεται συνολικά και η προστασία της επικάλυψης. Όσον αφορά στις τιμές της χωρητικότητας, αρχικά μειώνονται κατά τα πρώτα στάδια του εμποτισμού και στη συνέχεια σταθεροποιούνται.

Ουσιαστικά για την ερμηνεία των δεδομένων της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS), θεωρούμε ότι το σύστημα αποτελείται από τρεις διεπαφές με διαφορετικές αντιστάσεις και χωρητικότητες, οι οποίες εμφανίζονται χαρακτηριστικά: α) καθώς ο ηλεκτρολύτης διεισδύει στην επικάλυψη μέσω των πόρων της, και αντιστοιχεί στην αντίσταση των πόρων, β) η δεύτερη αποδίδεται στο φυσικό στρώμα οξειδίων του αλουμινίου και γ) η τρίτη αποδίδεται στις διεργασίες διάβρωσης που εξελίσσονται στην επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος. Επομένως, λόγω της ύπαρξης των τριών διαφορετικών διεπαφών, στο διάγραμμα της φάσης θ σε σχέση με τη συχνότητα, αναμένεται να παρατηρηθούν τρεις διαφορετικές χρονικές σταθερές (time constant). Καταρχήν, στις πολύ υψηλές τιμές συχνότητας, παρατηρείται η αντίσταση του ηλεκτρολύτη και η χωρητικότητα της επικάλυψης. Στις ενδιάμεσες συχνότητες παρατηρείται η αντίσταση των πόρων της επικάλυψης και η χωρητικότητα της διεπιφάνειας επικάλυψης/οξειδίου. Τέλος, στις πολύ μικρές τιμές συχνότητας παρατηρείται η αντίσταση πόλωσης λόγω της διάβρωσης του υποστρώματος και η χωρητικότητα της διεπιφάνειας οξειδίου/μετάλλου [15].

Αυτή η εξέλιξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παράδειγμα για την εκτίμηση της ποσότητας του ηλεκτρολύτη που εισχωρεί στην επικάλυψη. Η συνολική εμπέδηση στις χαμηλές συχνότητες εξαρτάται από το χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο αλλά ταυτόχρονα και από τις ιδιότητες φραγμού της επικάλυψης. Επομένως, η εμπέδηση στις χαμηλές συχνότητες (0,01 Hz), αντιστοιχεί στην αντίσταση πόλωσης της επικάλυψης και αποτελεί ένδειξη για τον υπολογισμό της προστασίας από τη διάβρωση. Μεγαλύτερες τιμές εμπέδησης αντιστοιχούν σε επικαλύψεις με καλύτερες ιδιότητες φραγμού.

Στο **σχήμα 4.18** παρουσιάζονται τα διαγράμματα Bode που εξάγονται κατά την εφαρμογή της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS) των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων που δεν ενισχύθηκαν με οργανικούς αναστολείς διάβρωσης.

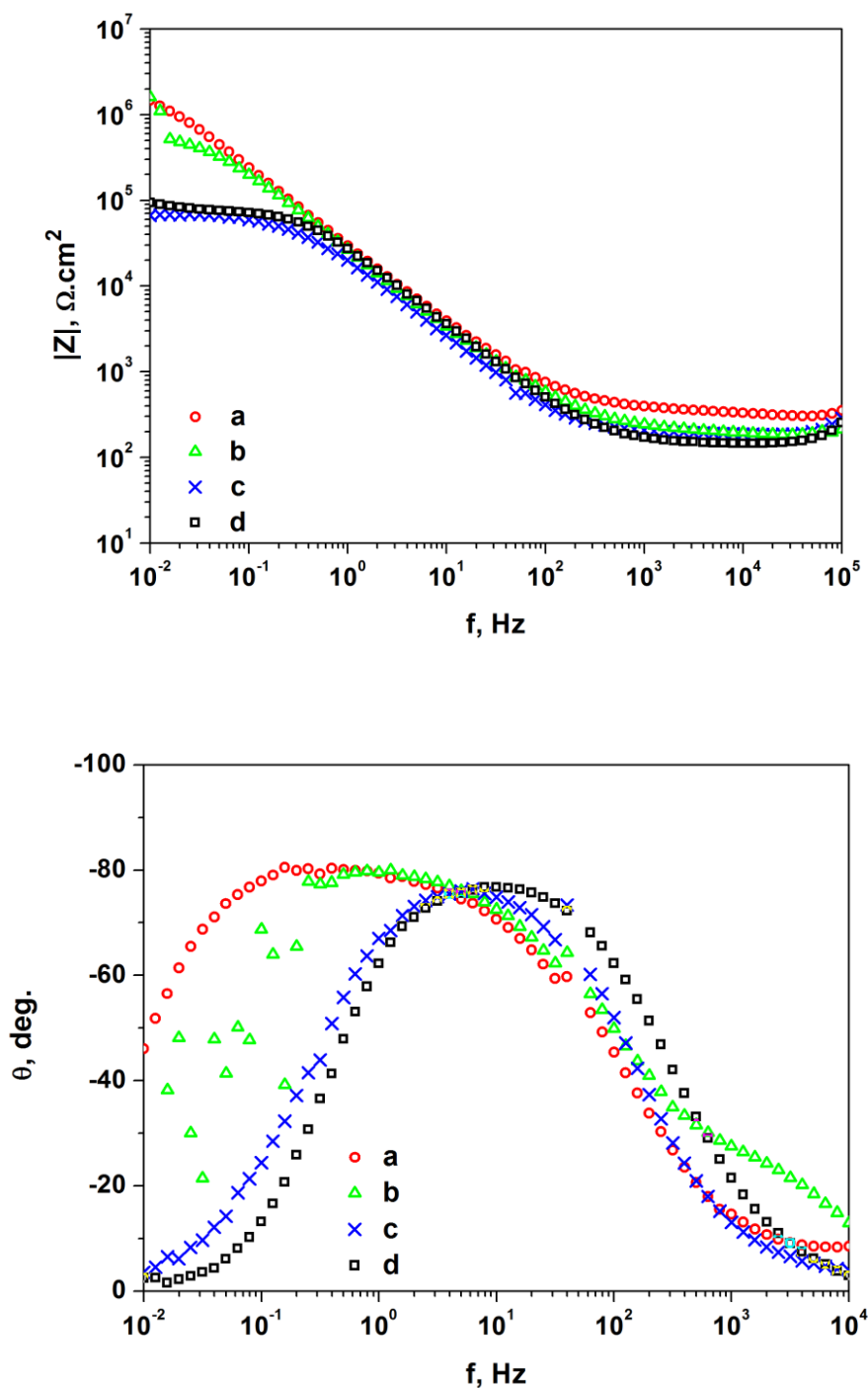


Σχήμα 4.18 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμών με επιστρώματα των συνθέσεων: a) PEI5000, b) PEI25000, c) DETA, d) Si/Zr sol-gel για 72 h έκθεσης τους στο διάλυμα Harrison, και e) του μη επικαλυμμένου κράματος AA2024-T3 για 0,5 h έκθεσης του στο διάλυμα Harrison.

Οι δοκιμές διάβρωσης αρχικά περιλαμβάνουν, έκθεση των επικαλυμμένων δειγμάτων σε διάλυμα Harrison συνολικά για 72 h, ενώ για το μη επικαλυμμένο κράμα αλουμινίου AA2024-T3

για 0,5 h. Αρχικά, στις πολύ χαμηλές τιμές συχνότητας (10^{-2} Hz), οι τιμές της εμπέδησης είναι υψηλότερες σε σχέση με του μη επικαλυμμένου κράματος αλουμινίου σε όλες τις περιπτώσεις των επικαλύψεων, γεγονός που αποδεικνύει την αντιδιαβρωτική προστασία που παρέχεται έναντι της διάβρωσης. Συγκεκριμένα, η υψηλότερη τιμή εμπέδησης ($\sim 7 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) στις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται στην περίπτωση των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων όπου σαν διασυνδετικό μόριο χρησιμοποιήθηκε η πολυαιθυλενιμίνη PEI ανεξαρτήτως M.B. Όπως φαίνεται και από τα φάσματα της εμπέδησης γίνεται αντιληπτή η υπεροχή του διασυνδετικού μορίου της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης PEI σε σχέση με το απλό μόριο της διαιθυλεν-τριαμίνης DETA στην ανάπτυξη επικαλύψεων με πυκνότερο πυριτικό δίκτυο. Αναλύοντας τα φάσματα της εμπέδησης σε σχέση με τη συχνότητα, είναι παρατηρήσιμο ένα πλατό χαλάρωσης (resistive plateau) μεταξύ των συχνοτήτων 10^2 Hz έως 10^4 Hz για όλες τις περιπτώσεις των επικαλύψεων εκτός από την περίπτωση της sol-gel επικάλυψης Si/Zr. Το πλατό χαλάρωσης σε αυτή την περίπτωση μπορεί να αποδοθεί στην αντίσταση των πόρων της επικάλυψης. Ωστόσο, η τιμή της αντίστασης των πόρων για την επικάλυψη της σύνθεσης PEI 5000 είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τις τιμές της αντίστασης των πόρων των δύο άλλων επικαλύψεων, επιδεικνύοντας μειωμένη τιμή πορώδους [14]. Επιπρόσθετα, στις χαμηλές συχνότητες, παρατηρείται μια μικτή απόκριση, πιθανότατα λόγω της έναρξης του φαινομένου της διάβρωσης και της μικρής υποβάθμισης του οξειδίου. Στο φάσμα της φάσης θ και στις τρεις περιπτώσεις όπου ως διασυνδετικό μέσο χρησιμοποιήθηκαν πολυμερή διαφορετικών M.B. είναι δυνατή η εμφάνιση μιας χρονικής σταθεράς (time constant) και αποδίδεται στη χωρητικότητα της διεπιφάνειας επικάλυψης/μετάλλου καθώς ο ηλεκτρολύτης μέσω των πόρων της επικάλυψης φθάνει στο υπόστρωμα. Αντίθετα, στην περίπτωση της Si/Zr sol-gel επικάλυψης παρατηρούνται δύο χρονικές σταθερές (time constants), καθώς πιθανότατα λόγω της διαφορετικής δομής και του μικρότερου πάχους της επικάλυψης, όπως φαίνεται από τις εικόνες SEM στη συνέχεια, ο ηλεκτρολύτης φθάνει ευκολότερα στο υπόστρωμα και οι διεργασίες διάβρωσης επιταχύνονται.

Στη συνέχεια, στο **σχήμα 4.19** απεικονίζονται τα φάσματα της εμπέδησης και της φάσης συναρτήσει της συχνότητας (διαγράμματα Bode), που λαμβάνονται για τα επικαλυμμένα δοκίμια που ενισχύθηκαν με οργανικό αναστολέα MBI, για 72 h χρόνο έκθεσης σε διάλυμα Harrison. Αρχικά, ξεκινώντας την ανάλυση της απόκρισης των φασμάτων στην επίδραση του ηλεκτρολύτη, είναι δυνατόν να παρατηρηθεί μια πολύ καλή τιμή συνολικής εμπέδησης για τις 72 h έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο των επικαλύψεων με διασυνδετικό μόριο την υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη PEI, της τάξης των $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

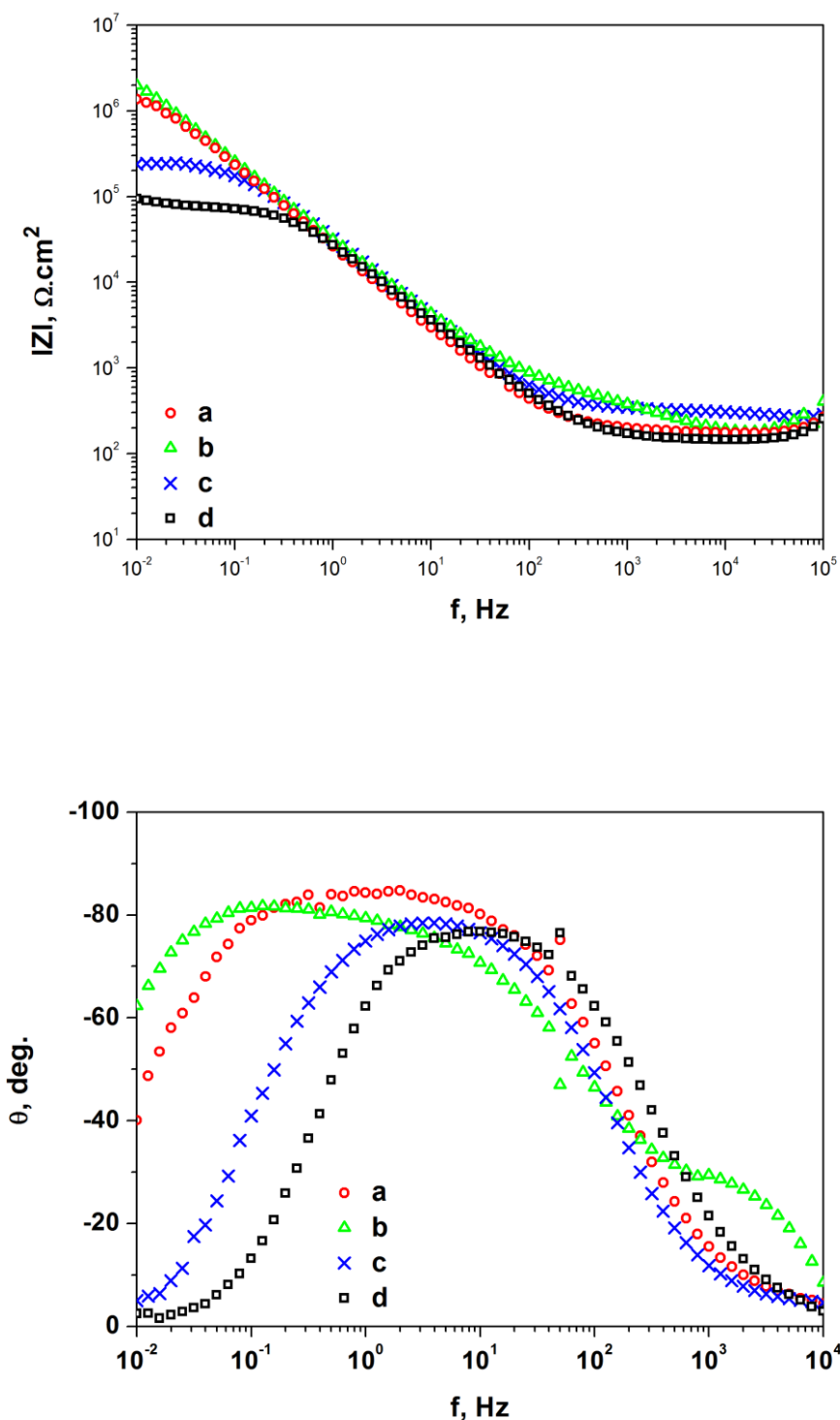


Σχήμα 4.19 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων: a) PEI5000-MBI, b) PEI25000-MBI, c) DETA-MBI, για 72 h έκθεσης τους στο διάλυμα Harrison, και d) του μη επικαλυμμένου κράματος AA2024-T3 για 0,5 h έκθεσης του στο διάλυμα Harrison.

Όπως παρατηρείται, η συνολική τιμή της εμπέδησης των επικαλύψεων PEI5000-MBI και PEI25000-MBI βελτιώθηκε κατά πολύ με την ενθυλάκωση του οργανικού αναστολέα MBI στο πυριτικό δίκτυο, με αποτέλεσμα να βελτιωθούν οι ιδιότητες φραγμού των επικαλυμμένων δοκιμίων. Ωστόσο, δε συνέβη το ίδιο για την περίπτωση του επικαλυμμένου δοκιμίου της σύνθεσης με διασυνδετικό μόριο τη διαιθυλεν-τριαμίνη DETA. Συγκεκριμένα, η συνολική εμπέδηση στις πολύ χαμηλές τιμές συχνότητας σχεδόν ταυτίζεται με τις τιμές του φάσματος του μη επικαλυμμένου κράματος AA2024-T3. Πιθανότατα, δεν είναι δυνατή η ενθυλάκωση του οργανικού αναστολέα διάβρωσης στο μόριο της διαιθυλεν-τριαμίνης DETA λόγω της απλής δομής της και κατά συνέπεια να μην είναι εφικτός ο εγκλωβισμός του στο δίκτυο της επικάλυψης. Γι' αυτό το λόγο οι ιδιότητες φραγμού του επικαλυμμένου δοκιμίου της σύνθεσης με διασυνδετικό μόριο τη διαιθυλεν-τριαμίνη DETA δεν βελτιώθηκαν κατά την εισαγωγή του οργανικού αναστολέα αντιθέτως υποβιάστηκαν.

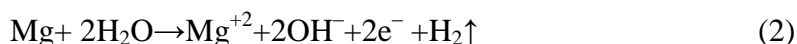
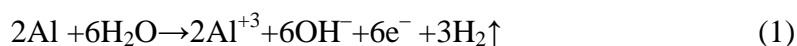
Η ίδια εικόνα (**σχήμα 4.20**) επαναλαμβάνεται και στα φάσματα της εμπέδησης και της φάσης θ συναρτήσει της συχνότητας (διαγράμματα Bode), που λαμβάνονται για το επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης που ενισχύθηκε με τον οργανικό αναστολέα MBT, για 72 h χρόνο έκθεσης σε διάλυμα Harrison. Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται η βελτίωση των φασμάτων της εμπέδησης κατά την έκθεση των 72 h στο διαβρωτικό μέσο των επικαλύψεων με διασυνδετικό μόριο την υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη PEI. Συγκεκριμένα, η συνολική εμπέδηση στις πολύ χαμηλές συχνότητες αντιστοιχεί σε $\sim 2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, γεγονός που αποδεικνύει τη βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων καθώς πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή του αναστολέα διάβρωσης στο πυριτικό δίκτυο της επικάλυψης. Αντιθέτως, η εισαγωγή του αναστολέα διάβρωσης στο πυριτικό δίκτυο της επικάλυψης με διασυνδετικό μόριο τη διαιθυλεν-τριαμίνη DETA δεν επέφερε καμιά απολύτως βελτίωση στην απόδοση της.

Σύμφωνα με τον Khramon [16], οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες βελτιώνονται σημαντικά όταν ένας αναστολέας διάβρωσης ενσωματώνεται στη μήτρα της επικάλυψης. Η βελτίωση που παρατηρήθηκε στην περίπτωση της επικάλυψης με διασυνδετικό μόριο την πολυαιθυλενιμίνη PEI, πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη μπορεί να διαλυτοποιεί-ενθυλακώνει τους αναστολείς διάβρωσης (MBI και MBT). Αποτέλεσμα αυτής της ενθυλάκωσης είναι ο σχηματισμός ενός όργανο-πυριτικού δικτύου επικάλυψης, το οποίο παρουσιάζει ταυτόχρονα πολύ καλές ιδιότητες φραγμού και πολύ καλή πρόσφυση στην επιφάνεια του υποστρώματος (βλέπε ανάλυση FTIR). Από την άλλη πλευρά, ένα απλό μόριο όπως είναι η διαιθυλεν-τριαμίνη DETA, δεν παρουσιάζει τις ιδιότητες αυτές και κατά συνέπεια δεν προσφέρει σημαντική βελτίωση κατά την εισαγωγή αναστολέων διάβρωσης.



Σχήμα 4.20 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων: a) PEI5000-MBT, b) PEI25000-MBT, c) DETA-MBT, για 72 h έκθεσης τους στο διάλυμα Harrison, και d) του μη επικαλυμμένου κράματος AA2024-T3 για 0,5 h έκθεσης του στο διάλυμα Harrison.

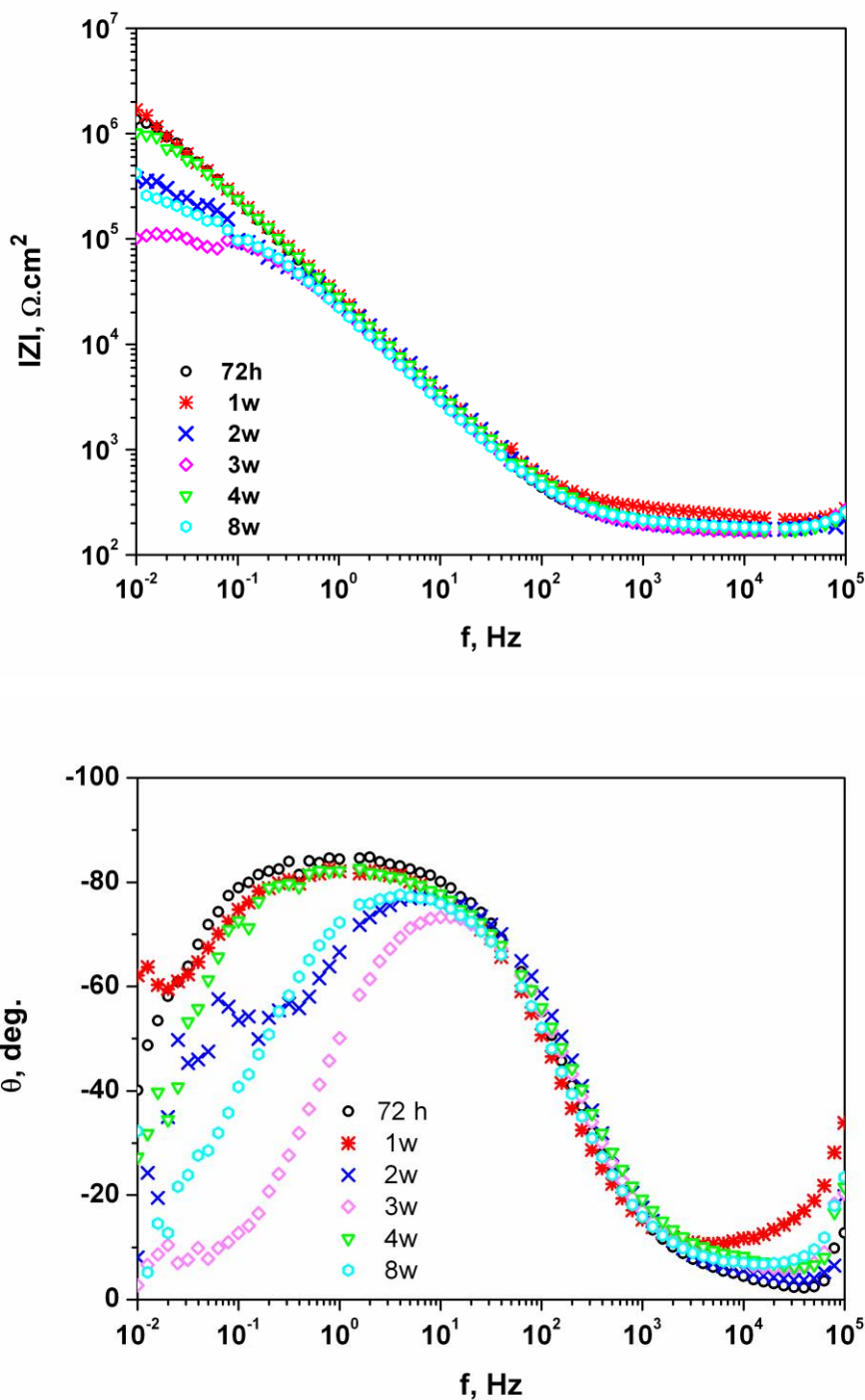
Οι Zhu και Van Ooij [17] μελέτησαν το μηχανισμό διάβρωσης του κράματος AA2024-T3, και διαπίστωσαν ότι η διάβρωση αυτού του κράματος αρχίζει από την ανοδική αποκρυσταλλοποίηση των ενδομεταλλικών ενώσεων (Al_2CuMg) που περιέχουν Al-Cu-Mg, η οποία ακολουθείται από την καθοδική διάλυση της μήτρας Al, λόγω της τοπικής αλκαλοποίησης γύρω από τις ενδομεταλλικές ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα, όταν ο ηλεκτρολύτης έρθει σε επαφή με την επιφάνεια των ενδομεταλλικών ενώσεων, η υδρόλυση του Al και Mg οδηγεί στην ηλεκτροχημική έκλυση του υδρογόνου, (1) - (3), που συνοδεύεται από την αναγωγή του οξυγόνου, Εξ. (4) [14].



Οι αντιδράσεις της έκλυσης υδρογόνου και της αναγωγής του οξυγόνου, έχουν ως αποτέλεσμα την τοπική αύξηση του pH [12,14]. Για τις πυριτικές επικαλύψεις, αυτή η αλκαλοποίηση ($\text{pH} > 9-10$) οδηγεί στην υποβάθμιση του πυριτικού δικτύου, το οποίο διαστέλλεται και μπορεί να απελευθερώσει τους οργανικούς αναστολείς MBT ή MBI στο σημείο που δημιουργείται η ατέλεια. Με τον τρόπο αυτό, ένα λεπτό στρώμα οργανικού αναστολέα προσροφάται στην κατεστραμμένη μεταλλική επιφάνεια με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η επέκταση του φαινομένου της διάβρωσης [14].

Για τη μελέτη και την κατανόηση των ιδιοτήτων φραγμού των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα που ενισχύθηκαν με οργανικούς αναστολείς διάβρωσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις EIS που αντιστοιχούν στην έκθεση των δοκιμίων στο διαβρωτικό μέσο για 72 h, 1, 2, 3, 4 και 8 εβδομάδες. Στο **σχήμα 4.21** απεικονίζονται τα φάσματα της εμπέδησης και της φάσης θ συναρτήσεως της συχνότητας (διαγράμματα Bode), που λαμβάνονται για το επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης PEI5000-MBT, για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης στο διάλυμα Harrison. Αρχικά, ξεκινώντας την ανάλυση της απόκρισης των φασμάτων στην επίδραση του ηλεκτρολύτη, είναι δυνατόν να παρατηρηθεί μια υψηλή τιμή συνολικής εμπέδησης για τις 72 h έκθεσης, της τάξης των $\sim 1,5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ η οποία εξακολουθεί να διατηρείται και μετά το τέλος της 1^{ης} εβδομάδας έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο. Οι πολύ καλές ιδιότητες φραγμού του επικαλυμμένου δοκιμίου, αρχικά επιβεβαιώνονται από τις υψηλές τιμές της συνολικής εμπέδησης στις πολύ χαμηλές τιμές συχνοτήτων. Παράλληλα στο διάγραμμα της φάσης θ συναρτήσεως της συχνότητας παρατηρείται μια χρονική σταθερά φάσης (time constant) η οποία μπορεί να συσχετιστεί με την απόκριση του

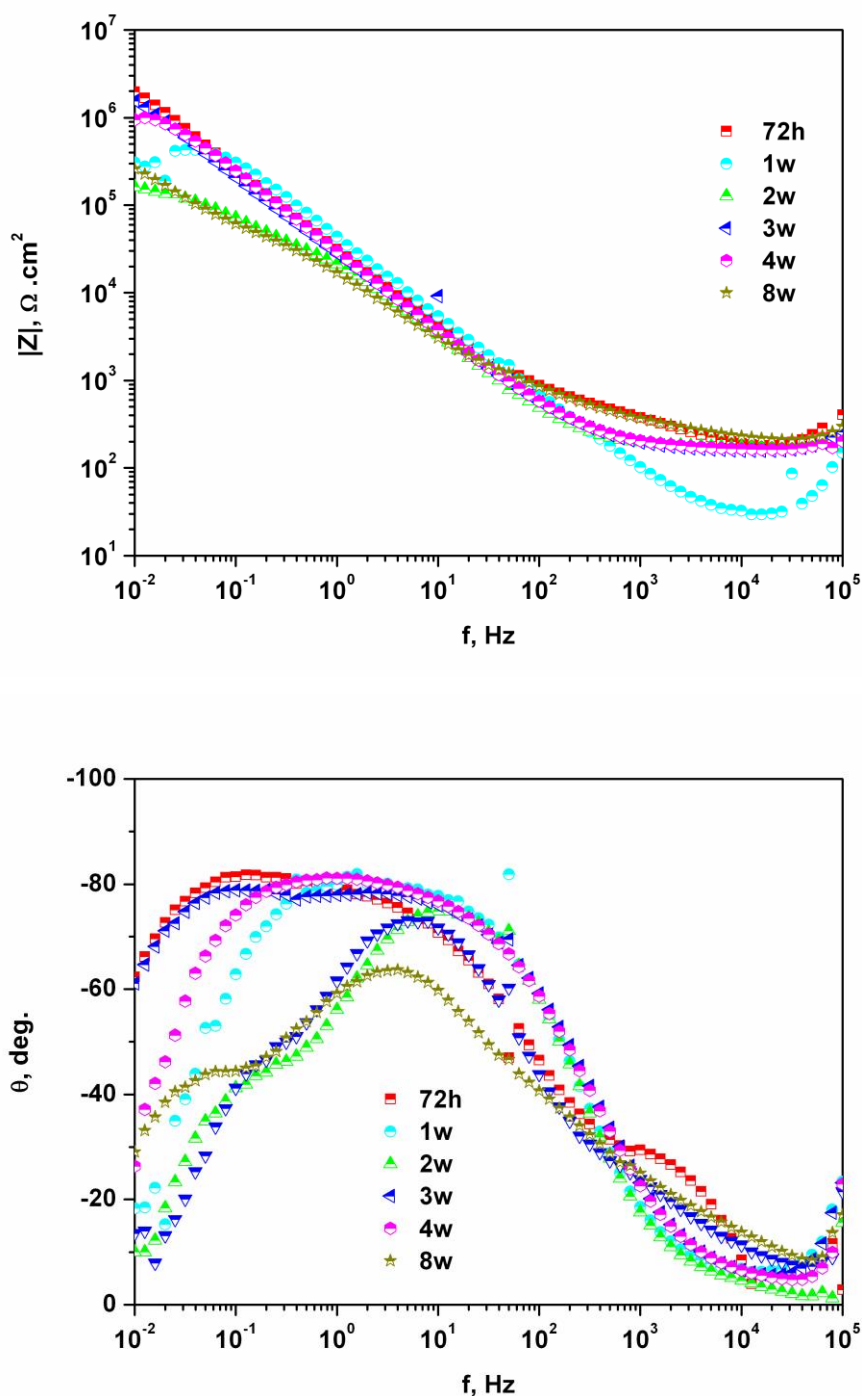
στρώματος οξειδίων κάτω από την επίστρωση. Κατά συνέπεια, παρατηρείται η εισροή του ηλεκτρολύτη μέσω των μικρών πόρων και ατελειών της επικάλυψης στο υπόστρωμα και εμφανίζεται η χωριτικότητα της διεπιφάνειας επικάλυψης/μετάλλου. Επιπλέον, στο διάγραμμα της εμπέδησης είναι δυνατόν να παρατηρηθεί ένα πλατό χαλάρωσης (resistive plateau), μεταξύ των



Σχήμα 4.21 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης PEI5000-MBT για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 72 h, 1, 2, 3, 4 και 8 εβδομάδες.

συχνοτήτων 10^2 - 10^4 Hz το οποίο αντιστοιχεί στην αντίσταση των πόρων της επικάλυψης. Καθώς περνά ο χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο, η συνολική εμπέδηση του συστήματος πέφτει σταδιακά μέχρι το τέλος της 3^{ης} εβδομάδας όπου και παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή της ($10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$), ενώ στο τέλος της 4^{ης} εβδομάδας παρατηρείται θεαματική αύξηση της εμπέδησης στο επίπεδο τιμών των 72 h έκθεσης στον ηλεκτρολύτη γεγονός που αποδεικνύει πως η επικάλυψη ξεκινά να βελτιώνεται. Στην πραγματικότητα, εισάγονται στο σύστημα ιδιότητες αυτό-ίασης, καθώς μετά από 4 εβδομάδες ο ηλεκτρολύτης έχει φτάσει και δρα στο υπόστρωμα μέσα από τους πόρους και τις πιθανές ατέλειες της επικάλυψης, ως εκ τούτου η διάβρωση έχει αρχίσει να εμφανίζεται τοπικά. Ως εκ τούτου πραγματοποιείται η αποσταθεροποίηση του πυριτικού δικτύου και κατά συνέπεια η απελευθέρωση του οργανικού αναστολέα διάβρωσης, ο οποίος μαζί με την πιθανή συσσώρευση των προϊόντων διάβρωσης εμποδίζει τους ενεργούς πόρους μπλοκάροντας την πρόσβαση του ηλεκτρολύτη και του οξυγόνου. Στο τέλος της 8^{ης} εβδομάδας, παρατηρείται μείωση της συνολικής εμπέδησης στο επίπεδο τιμών των 2 εβδομάδων έκθεσης στον ηλεκτρολύτη. Αυτή η υποβάθμιση είναι αναμενόμενη καθώς με την πάροδο του χρόνου, εμφανίζονται νέες δίοδοι, η συσσώρευση των επιθετικών ιόντων επάγει τις διεργασίες διάβρωσης και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, η καταστροφή της επικάλυψης αναμένεται να είναι ολοκληρωτική μετά από πολλές εβδομάδες έκθεσης στον ηλεκτρολύτη καθώς το φαινόμενο της αυτο-ίασης εξελίσσεται με την πάροδο του χρόνου.

Στη συνέχεια, ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του επικαλυμμένου δοκιμίου της σύνθεσης PEI25000-MBT με τη βοήθεια των φασμάτων των διαγραμμάτων Bode που παρουσιάζονται στο **σχήμα 4.22** (αλλαγές στη δομή των επικαλύψεων κατά την προσβολή τους σε διαβρωτικό μέσο για 72 h, 1, 2, 3, 4 και 8 εβδομάδες). Η συμπεριφορά του επικαλυμμένου δοκιμίου της σύνθεσης με διασυνδετικό μόριο την πολυαιθυλενιμίνη PEI με M.B. 25.000 δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διαφορές στα φάσματα της εμπέδησης και της φάσης θ συναρτήσει της συχνότητας σε σχέση με τον χρόνο προσβολής στο διαβρωτικό μέσο. Ξεκινώντας από την έκθεση του επικαλυμμένου δοκιμίου στο διαβρωτικό μέσο για 72 h διαπιστώνεται μια υψηλή τιμή συνολικής εμπέδησης του συστήματος που ανέρχεται στην τιμή των $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Στο διάγραμμα της φάσης θ παρουσιάζονται πιθανότατα δύο χρονικές σταθερές (η πρώτη δεν είναι ξεκάθαρη), οι οποίες αντιστοιχούν στις ιδιότητες φραγμού (3×10^4 Hz) της επικάλυψης και στη διεπιφάνεια επικάλυψης/μετάλλου (10^{-1} Hz). Επιπλέον, και σε αυτή την περίπτωση στο διάγραμμα της εμπέδησης είναι δυνατόν να παρατηρηθεί ένα πλατό χαλάρωσης (resistive plateau), μεταξύ των συχνοτήτων 10^2 - 10^5 Hz το οποίο αντιστοιχεί στην αντίσταση των πόρων. Καθώς περνά ο χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο, η συνολική εμπέδηση του συστήματος πέφτει σταδιακά μέχρι το τέλος της 2^{ης} εβδομάδας όπου και παρουσιάζει τη



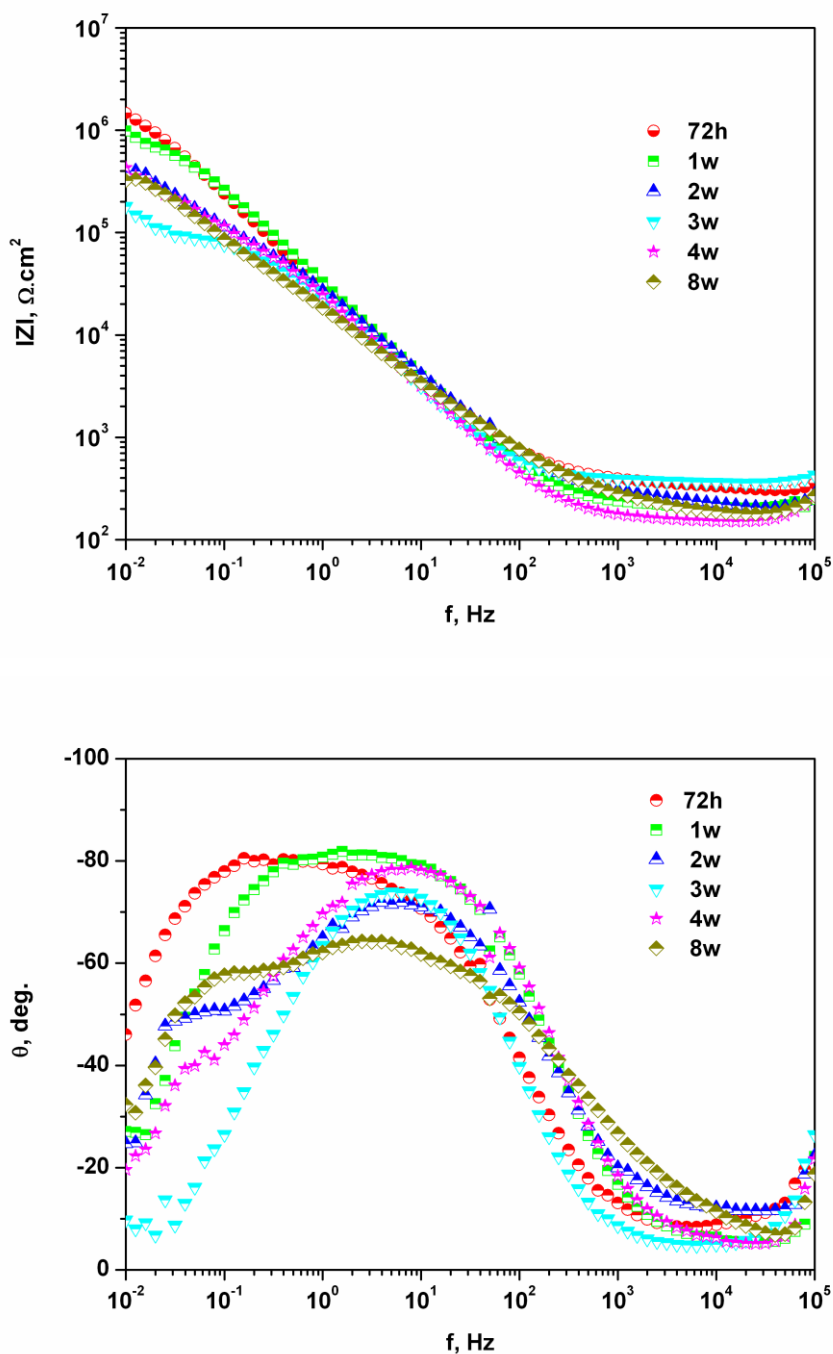
Σχήμα 4.22 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης PEI25000-MBT για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 72 h, 1, 2, 3, 4 και 8 εβδομάδες.

χαμηλότερη τιμή της ($1,8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$), ενώ στο τέλος της 3^{ης} εβδομάδας παρατηρείται θεαματική αύξηση της εμπέδησης στο επίπεδο τιμών των 72 h έκθεσης στον ηλεκτρολύτη, φαινόμενο που

αποδεικνύει πως η επικάλυψη βελτιώνεται. Ουσιαστικά, εισάγονται στο σύστημα ιδιότητες αυτο-ίασης, καθώς μετά από 3 εβδομάδες ο ηλεκτρολύτης εισχωρεί στο υπόστρωμα μέσα από τους πόρους και τις πιθανές ατέλειες της επικάλυψης. Η διάβρωση ξεκινά να εμφανίζεται τοπικά, με αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση του πυριτικού δικτύου (γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη μείωση της αντίστασης των πόρων) η οποία επιτρέπει την αργή απελευθέρωση του οργανικού αναστολέα διάβρωσης MBT.

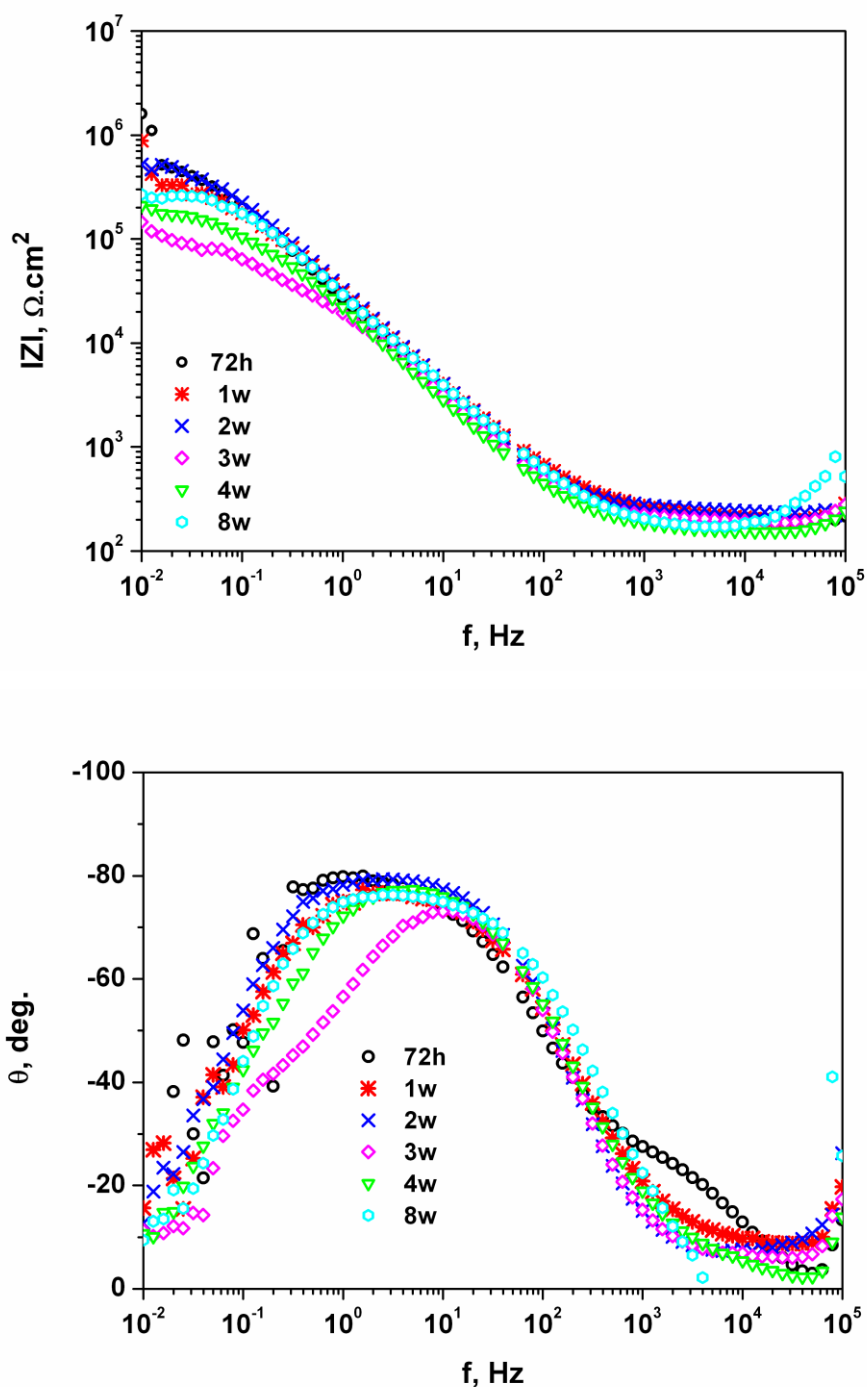
Στο τέλος της 8ης εβδομάδας, παρατηρείται μείωση της συνολικής εμπέδησης του συστήματος στο επίπεδο τιμών της 2^{ης} εβδομάδας έκθεσης στον ηλεκτρολύτη καθώς με την πάροδο του χρόνου, εμφανίζονται νέες δίοδοι, ωστόσο, η αντίσταση των πόρων αυξάνεται καθώς η απελευθέρωση του οργανικού αναστολέα διάβρωσης φράσει τις ατέλειες της επικάλυψης. Παρόλα αυτά δεν είναι δυνατόν να ανασταλούν πλήρως οι διεργασίες διάβρωσης καθώς εμφανίζονται νέες δίοδοι όπου η συσσώρευση των επιθετικών ιόντων ευνοεί τις διεργασίες διάβρωσης και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Συγκρίνοντας, τα επικαλυμμένα δοκίμια των συνθέσεων με διασυνδεδετικό μόριο την πολυαιθυλενιμίνη διαφορετικών M.B. δεν μπορεί να παρατηρηθούν ιδιαίτερα σημαντικές διαφορές ως προς τη διάβρωση. Συνολικά, η περίπτωση του επικαλυμμένου δοκιμίου της σύνθεσης με διασυνδεδετικό μόριο την πολυαιθυλενιμίνη PEI 25000 παρουσιάζει λίγο καλύτερες τιμές συνολικής εμπέδησης σε όλη τη διάρκεια της προσβολής στο διαβρωτικό περιβάλλον. Αυτή η ελαφρώς βελτιωμένη συμπεριφορά πιθανότατα να μπορεί να αποδοθεί στην ανάπτυξη ενός πυκνότερου πυριτικού δικτύου το οποίο οφείλεται στη λίγο πολυπλοκότερη δομή του PEI 25000 λόγω του αυξημένου M.B.

Ακολουθούν, τα φασμάτων των διαγραμμάτων Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης PEI5000-MBI για χρόνους έκθεσης στο διάλυμα Harrison 72 h, 1, 2, 3, 4 και 8 εβδομάδες (**σχήμα 4.23**). Και στην περίπτωση του αναστολέα MBI παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά ως προς την απόκριση των φασμάτων της εμπέδησης και της φάσης θ σε σχέση με τη συχνότητα. Αρχικά, για την έκθεση των 72h του επικαλυμμένου δοκιμίου στο διαβρωτικό μέσο η συνολική εμπέδηση του συστήματος αντιστοιχεί σε τιμή $1,8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Στο διάγραμμα της φάσης θ παρουσιάζεται μία χρονική σταθερά η οποία αντιστοιχεί στη διεπιφάνεια επικάλυψης/οξειδίου ($5 \times 10^0 \text{ Hz}$). Καθώς ο χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο αυξάνεται παρατηρείται η εμφάνιση μιας επιπλέον χρονικής σταθεράς στο τέλος της 2^{ης} εβδομάδας (στις χαμηλές συχνότητες) η οποία μπορεί να αποδοθεί στις διεργασίες διάβρωσης οι οποίες τότε ξεκινούν. Στη συνέχεια, μετά το τέλος της 3^{ης} εβδομάδας, η δεύτερη χρονική σταθερά εξαφανίζεται γεγονός που επιβεβαιώνει την έναρξη της δράσης του αναστολέα, ενώ ταυτόχρονα η αντίσταση των πόρων της επικάλυψης (resistive plateau) μεταξύ των συχνοτήτων 10^2 - 10^4 Hz αυξάνεται. Με την απελευθέρωση του αναστολέα διάβρωσης



Σχήμα 4.23 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης PEI5000-MBI για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 72 h, 1, 2, 3, 4 και 8 εβδομάδες.

φράσουν οι πόροι και οι ατέλειες της επικάλυψης με αποτέλεσμα να αυξάνεται η αντίσταση των πόρων της επικάλυψης ενώ ταυτόχρονα εισάγονται στο σύστημα ιδιότητες αυτο-ίασης. Πράγματι, η συνολική εμπέδηση του συστήματος πέφτει σταδιακά μέχρι το τέλος της 3^{ης} εβδομάδας όπου και παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή της ($2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$), ενώ στο τέλος της 4^{ης} εβδομάδας παρατηρείται



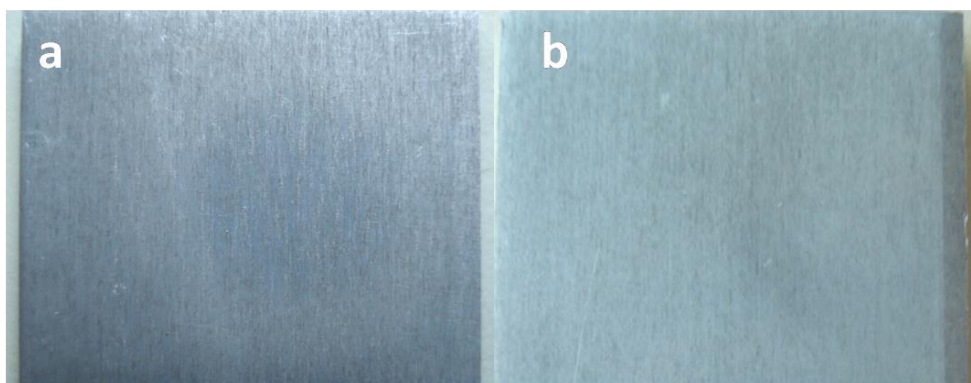
Σχήμα 4.24 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης PEI25000-MBI για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 72 h, 1, 2, 3, 4 και 8 εβδομάδες.

αύξηση της εμπέδησης όπου και παραμένει μέχρι το τέλος της 8^{ης} εβδομάδας. Συγκρίνοντας, τις συνθέσεις με διασυνδετικό μόριο την πολυαιθυλενιμίνη PEI5000 και διαφορετικούς οργανικούς αναστολείς διάβρωσης δεν μπορεί να παρατηρηθούν ιδιαίτερα σημαντικές διαφορές ως προς την εξέλιξη του φαινομένου της διάβρωσης. Και οι δύο οργανικοί αναστολείς διάβρωσης φαίνεται να

απελευθερώνονται από το πυριτικό δίκτυο κατά την εξέλιξη του φαινομένου της διάβρωσης, εισάγοντας στο σύστημα ιδιότητες αυτο-ίασης οι οποίες επιτρέπουν την αύξηση του χρόνου ζωής των επικαλύψεων.

Στη συνέχεια, στο **σχήμα 4.24** απεικονίζονται τα φάσματα της εμπέδησης και της φάσης θ συναρτήσει της συχνότητας (διαγράμματα Bode), που λαμβάνονται για τα επικαλυμμένα δοκίμια της σύνθεσης PEI25000-MBI, για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης 72 h, 1, 2, 3, 4 και 8 εβδομάδες σε διάλυμα Harrison. Αρχικά, για τις πρώτες 72h έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο η τιμή της συνολικής εμπέδησης του συστήματος παρατηρείται αρκετά υψηλή όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Καθώς περνά ο χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο, η συνολική εμπέδηση του συστήματος πέφτει σταδιακά μέχρι το τέλος της 3^{ης} εβδομάδας ($1,8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$), ενώ στο τέλος της 4^{ης} εβδομάδας παρατηρείται μικρή αύξηση της εμπέδησης η οποία βελτιώνεται περαιτέρω μετά την ολοκλήρωση των 8 εβδομάδων. Συνολικά, η βελτίωση της επικάλυψης δεν παρουσιάζεται τόσο θεαματική όσο στην περίπτωση του αναστολέα διάβρωσης MBT, ωστόσο οι ενεργοί και αγωγάιμοι οδοί φράζονται, οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες βελτιώνονται, ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται και λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της αυτο-ίασης.

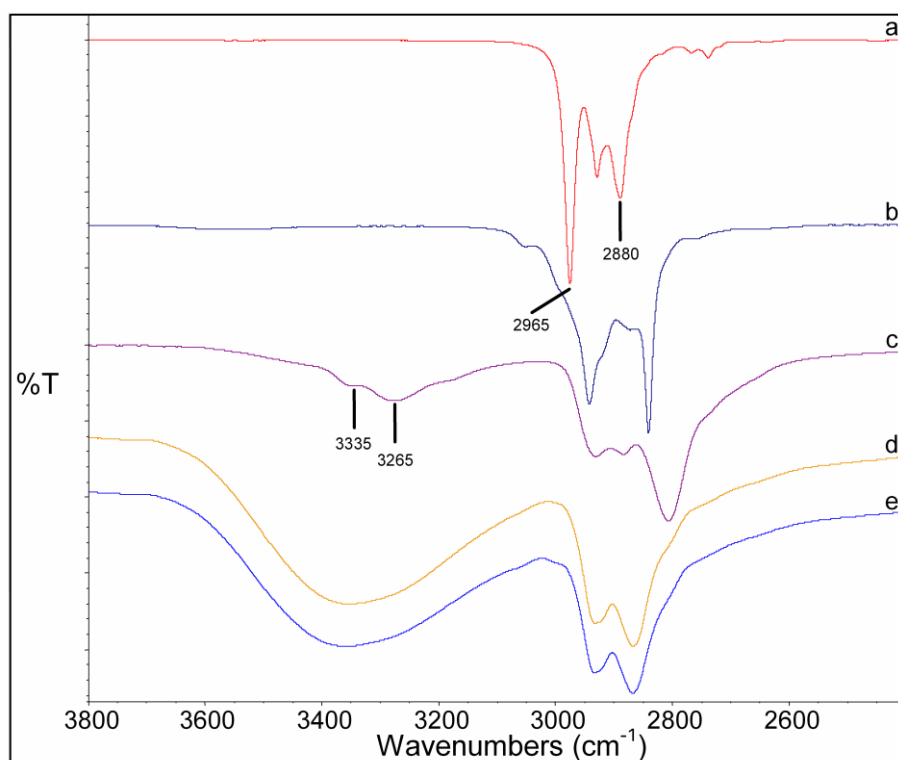
Επιπρόσθετα, σε αρμονία με τα αποτελέσματα της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης-EIS παρουσιάζονται και οι οπτικές εικόνες των επικαλυμμένων δοκιμίων μετά την έκθεση τους στο διαβρωτικό μέσο για 8 εβδομάδες. Πράγματι, η εικόνα του επικαλυμμένου δοκιμίου της σύνθεσης PEI25000-MBI αμέσως μετά την εφαρμογή της επικάλυψης (**σχήμα 4.25a**) δε διαφέρει σημαντικά σε σχέση με το διαβρωμένο για 8 εβδομάδες επικαλυμμένο δοκίμιο της ίδιας σύνθεσης (**σχήμα 4.25b**). Δεν παρουσιάζονται σημάδια διάβρωσης οπών σε κανένα σημείο της επιφάνειας του δείγματος πράγμα που επιβεβαιώνει τις πολύ καλές ιδιότητες φραγμού των επικαλυμμένων δοκιμίων.



Σχήμα 4.25 Οπτικές εικόνες του επικαλυμμένου δοκιμίου της σύνθεσης PEI25000-MBI a) αμέσως μετά την εφαρμογή της επικάλυψης και b) μετά από έκθεση 8 εβδομάδων στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison.

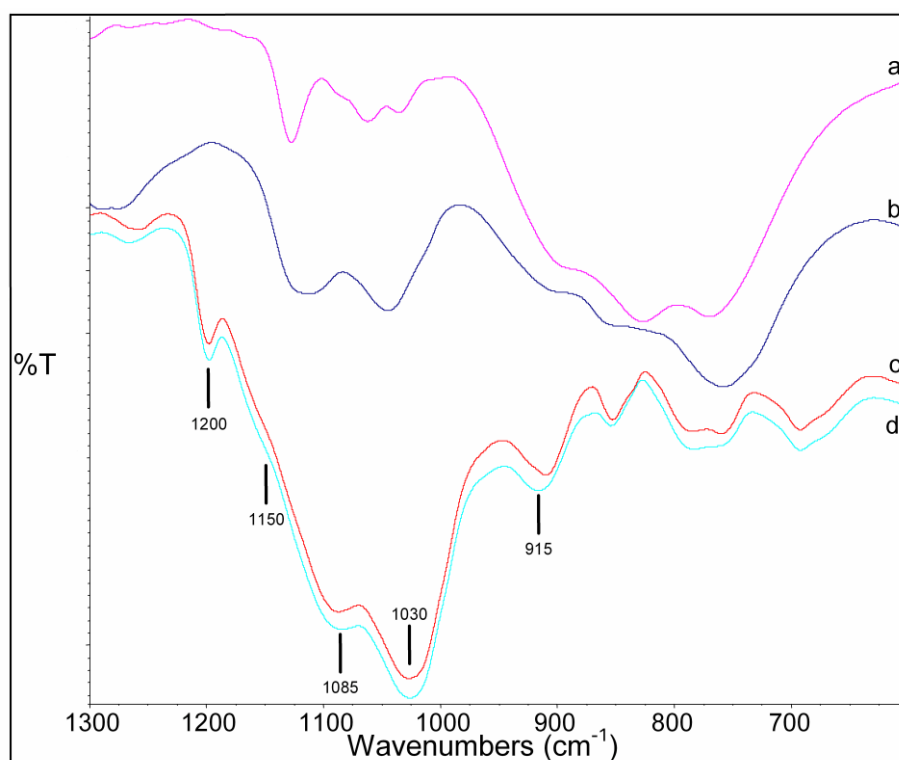
4.6.4 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).

Η Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), είναι μία μέθοδος που βοηθά στην εύκολη και γρήγορη ταυτοποίηση της ύπαρξης χαρακτηριστικών ομάδων και δεσμών των πυριτικών επικαλύψεων σε υπόστρωμα κράματος αλουμινίου. Στην πραγματικότητα, η φασματοσκοπία υπερύθρου βοηθά στη μελέτη της υδρόλυσης και των αντιδράσεων συμπύκνωσης των GPTMS και TEOS καθώς και των αντιδράσεων μεταξύ των εποξειδικών ομάδων των γλυκιδυλαιθέρων με τις αμινο-ομάδες των DETA και PEI που δρουν ως διασυνδετικά μόρια. Είναι γνωστό ότι η υδρόλυση και η συμπύκνωση των σιλανίων πραγματοποιούνται σχεδόν ταυτόχρονα κάτω από όξινες συνθήκες [18]. Επιπρόσθετα, κατά την διαδικασία της ανάπτυξης των επικαλύψεων, το άνοιγμα του δακτυλίου της εποξειδικής ομάδας του GPTMS προκαλεί την εμφάνιση πρωτοταγών ή δευτεροταγών αλκοολικών ομάδων (υδρόλυση) ή την αντίδραση με τις πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αμινο-ομάδες των διασυνδετικών μορίων που προστίθενται για να πραγματοποιηθεί η διασύνδεση των πυριτικών νανολοιγομερών.



Σχήμα 4.26 Φάσματα FT-IR: a) του πυριτικού πρόδρομου TEOS, b) του πυριτικού πρόδρομου GPTMS, c) της πολυαιθυλενιμίνης PEI5000, d) της επικάλυψης DETA σε υπόστρωμα AA2024-T3 και e) της επικάλυψης PEI25000 σε υπόστρωμα AA2024-T3.

Μια ευρεία φασματική ταινία δόνησης που εμφανίζεται στα $3700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, τόσο στην επικάλυψη με διασυνδετικό μόριο το DETA όσο και σε αυτή με διασυνδετικό μόριο το PEI25000, σχετίζεται με την παρουσία ομάδων OH των σιλανολών που προκύπτουν από τη υδρόλυση των μέθοξυ και αίθοξυ σιλανίων, επίσης με την παρουσία των πρωτοταγών ή δευτεροταγών αλκοολών που προκύπτουν από την υδρόλυση των εποξειδικών ομάδων καθώς και από την ταυτόχρονη παρουσία προσροφημένου νερού. Ως αποτέλεσμα, οι δεσμοί έκτασης των πρωτοταγών αμινοομάδων στα $\sim 3335\text{ cm}^{-1}$ και στα $\sim 3265\text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχούν τόσο στο DETA ή στο PEI καλύπτονται από τη ζώνη του OH (σχήμα 4.26). Το γεγονός αυτό μειώνει τη χρησιμότητα της περιοχής αυτής ώστε να κατανοηθεί η κινητική των αντιδράσεων, ειδικά μεταξύ των αμινών και των εποξειδικών ομάδων. Ωστόσο, στο σχήμα 4.26 είναι δυνατόν να παρατηρηθεί η απουσία των ασύμμετρων ($\sim 2965\text{ cm}^{-1}$) και συμμετρικών ($\sim 2880\text{ cm}^{-1}$) CH_3 δεσμών έκτασης στην περιοχή $\sim 3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, παρέχοντας στοιχεία για την υδρόλυση των μεθοξυσιλανικών (methoxysilane) και αιθοξυσιλανικών (ethoxysilane) ομάδων [19].



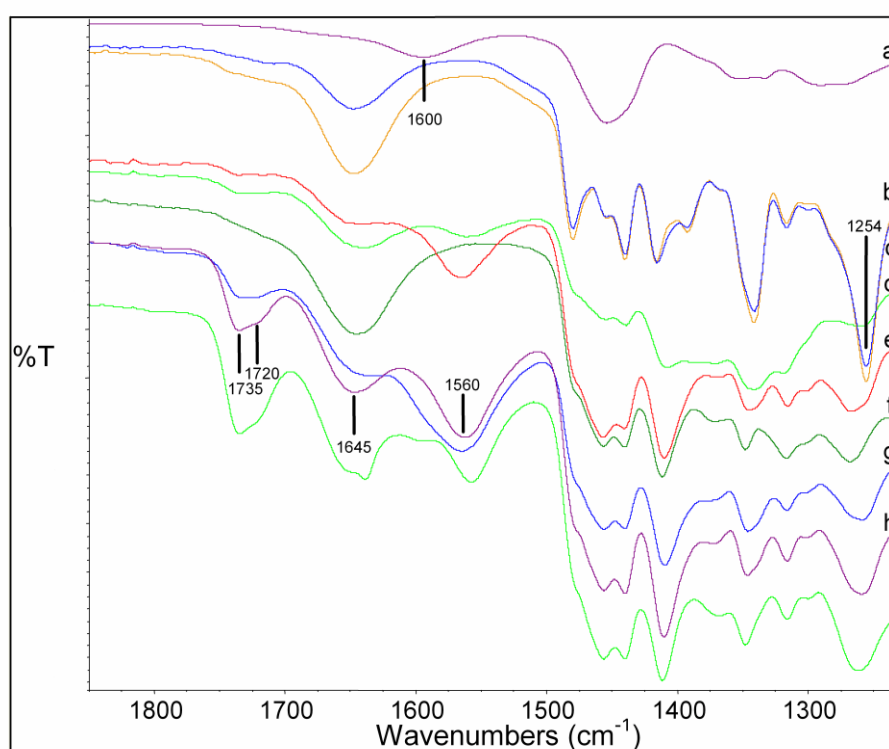
Σχήμα 4.27 Φάσματα FT-IR: a) της διαιθυλεν-τριαμίνης DETA, b) της πολυαιθυλενιμίνης PEI25000, c) της επικάλυψης PEI25000 σε υπόστρωμα AA2024-T3 και d) της επικάλυψης DETA σε υπόστρωμα AA2024-T3.

Οι χαρακτηριστικές κορυφές των ταινιών δόνησης [18] που αφορούν στη δόνηση των δεσμών Si-O-Si εκτείνονται στην περιοχή $\sim 1200-900\text{ cm}^{-1}$ (σχήμα 4.27). Συγκεκριμένα, οι κορυφές στα $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν στο διαμήκη οπτικό τρόπο δόνησης (Longitudinal Optic-LO) των δεσμών Si-O-Si και θα μπορούσε να αποδοθεί στη διασύνδεση των πυριτικών νανοολιγομερών κατά την ανάπτυξη του δικτύου της επικάλυψης. Η κορυφή στα $\sim 1085\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στον εγκάρσιο οπτικό τρόπο δόνησης (Transverse Optic-TO) των δεσμών Si-O-Si. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε κυκλικές πυριτικές δομές ή στο πυκνό πυριτικό δίκτυο αλλά και στην παρουσία μικρότερων πυριτικών δακτυλίων με μεγαλύτερη γωνία δεσμού Si-O-Si και μήκος δεσμού Si-O- που περιέχονται στο sol. Παρά το γεγονός ότι αυτές οι κορυφές των ταινιών δόνησης υπόκεινται σε παρεμβολές από την ταινία δόνησης του δεσμού C-O-C που παρουσιάζεται στα $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ λόγω του GPTMS και τις κορυφές των ταινιών δόνησης του OH των πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκοολών λόγω της υδρόλυσης των εποξειδικών ομάδων που παρουσιάζονται στα $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$, είναι δυνατόν να γίνει διάκριση των κορυφών (Longitudinal Optic-LO) που σχετίζονται με την πορώδη δομή της μήτρας και των κορυφών (Transverse Optic-TO) που σχετίζονται με την αντίδραση συμπύκνωσης των σιλανίων. Τελικά, ενώ η κορυφή της ταινίας δόνησης που αντιστοιχεί στα $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ και οφείλεται στη δόνηση του δεσμού Si-OH δεν είναι εμφανής στα φάσματα, η κορυφή στα $\sim 915\text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί στη δόνηση του δεσμού Si-O- είναι σαφώς ανιχνεύσιμη.

Η αντίδραση των εποξειδικών ομάδων με τις αμίνες μετά από 3 ημέρες γήρανσης του αιωρήματος GPTMS-TEOS, επαληθεύεται από το γεγονός ότι οι εποξειδικές ομάδες είναι ακόμη παρούσες στο αιώρημα. Ταυτόχρονα, είναι γνωστό ότι οι όξινες συνθήκες επισπεύδουν την διαδικασία του ανοίγματος του εποξειδικού δακτυλίου [20]. Πράγματι, ο εποξειδικός δακτύλιος C-O παρουσιάζει δονήσεις έκτασης στα $\sim 1254\text{ cm}^{-1}$ και εμφανίζεται στο FT-IR φάσμα του αιωρήματος των σιλανίων των 3 ημερών και είναι συγκρίσιμο με την ταινία δόνησης του ίδιου αιωρήματος που λαμβάνεται αμέσως μετά την προετοιμασία. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί, ότι μετά την εφαρμογή της επικάλυψης των δοκιμίων του κράματος με αυτό το αιώρημα και χωρίς την προσθήκη αμίνης, η επικάλυψη μετά την ξήρανση δεν παρουσίασε αυτή την ταινία δόνησης στο φάσμα της (σχήμα 4.28). Προφανώς το άνοιγμα του εποξειδικού δακτυλίου καταλύεται από τις όξινες κατά Lewis επιφανειακά ενεργές ομάδες του υποστρώματος του Al. Είναι ξεκάθαρο ότι οι εποξειδικές ομάδες είναι διαθέσιμες για αντίδραση με τις αμινο-ομάδες του διαλύματος αλλά ωστόσο η αντίδραση αυτή καταλύεται και ολοκληρώνεται στην επιφάνεια του Al.

Η αντίδραση αυτή, επιπρόσθετα ακολουθείται από τη φασματική μεταβολή στην περιοχή $\sim 1750-1500\text{ cm}^{-1}$ που περιέχει τις κορυφές των ταινιών δόνησης που προέρχονται από τις αμινο-

ομάδες των διασυνδεδετικών μορίων. Μία επιπλέον κορυφή στα $\sim 1645 \text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των μορίων του H_2O που προσροφώνται στο πυριτικό δίκτυο [21]. Ο τρόπος παραμόρφωσης των ομάδων NH_2 των πρωτοταγών αμινών τόσο του DETA όσο και του PEI στα $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ (σχήμα 4.28), δεν είναι ανιχνεύσιμη στα φάσματα των οργανοπυριτικών υβριδικών επικαλύψεων που πλέον εμφανίζουν κορυφές στα $\sim 1735 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$. Η απουσία της κορυφής στα $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, αποδεικνύει έμμεσα την αντίδραση των πρωτοταγών αμινο-ομάδων με τον εποξειδικό δακτύλιο προκαλώντας τη δημιουργία δευτεροταγών αμινών. Ο αντίστοιχος τρόπος παραμόρφωσης των δευτεροταγών αμινών είναι εξαιρετικά αδύναμος και σχεδόν μη ανιχνεύσιμος στο IR φάσμα [22]. Η νέα κορυφή που παρατηρείται στα $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ μπορεί να αποδοθεί στον τρόπο παραμόρφωσης των αμινο-ομάδων NH ή των ομάδων Si-OH όπως συμβαίνει στην περίπτωση των αμινών που προσροφώνται στην πυριτία ή σε γυαλί [23,24], ή ακόμη και στην αντίδραση με τις όξινες κατά Lewis επιφανειακά ενεργές ομάδες της αλούμινας όπως περιγράφεται για τη βουτυλαμίνη που προσροφάται στην αλούμινα [25].



Σχήμα 4.28 Φάσματα FT-IR: a) της πολυαιθυλενιμίνης, b) του πυριτικού sol των GPTMS και TEOS μετά τη γήρανση των 3ημερών, c) του πυριτικού sol των GPTMS και TEOS χωρίς γήρανση, d) του πυριτικού sol των GPTMS και TEOS μετά τη διασταύρωση με την πολυαιθυλενιμίνη PEI και e) της επικάλυψης PEI25000 σε υπόστρωμα Ti, f) του πυριτικού sol των GPTMS και TEOS επικαλυμμένο σε AA2024-T3, g) της επικάλυψης PEI25000 σε υπόστρωμα AA2024-T3 με

κατεργασία HNO_3 , h) της επικάλυψης PEI25000 σε υπόστρωμα AA2024-T3 χωρίς κατεργασία HNO_3 , i) της επικάλυψης PEI25000 σε υπόστρωμα AA2024-T3 μετά την ολοκλήρωση της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

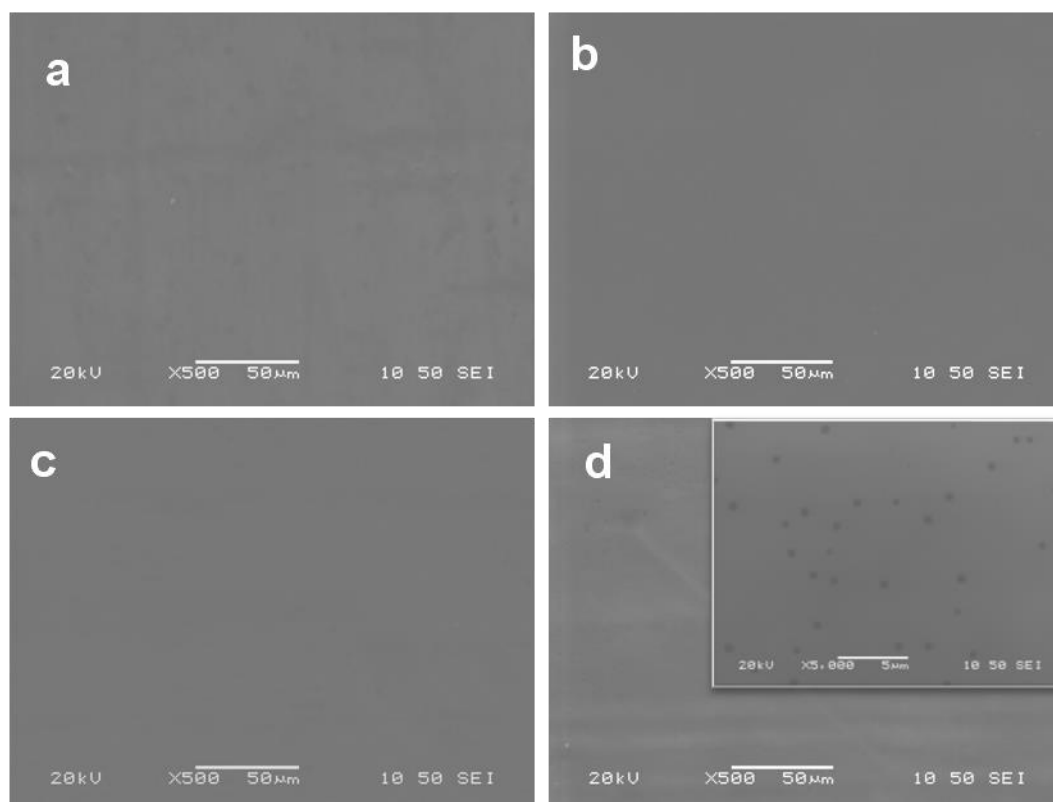
Και οι δύο περιπτώσεις μπορεί να ισχύουν στην περίπτωση αυτή καθώς: α) η κορυφή αυτή είναι πολύ στενότερη στην περίπτωση της κατεργασίας του κράματος αλουμινίου με HNO_3 (**σχήμα 4.28g**) και β) η κορυφή αυτή είναι εμφανής, αλλά σε μικρότερη ένταση στην περίπτωση της επικάλυψης με διασυνδετικό μόριο το PEI σε υπόστρωμα Ti, όπου οι αμινο-ομάδες μπορεί να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου μόνο με τις ομάδες του Si-OH (**σχήμα 4.28e**). Συνεπώς, η επικάλυψη παρουσιάζεται πολύ καλά διασυνδεμένη (cross-linked) και σταθερά προσκολλημένη στο υπόστρωμα του κράματος αλουμινίου τόσο μέσω ομοιοπολικών δεσμών αλλά και μη ομοιοπολικών δεσμών αλλά εξίσου ισχυρών δεσμών. Τέτοιοι δεσμοί είναι για παράδειγμα, η αλληλεπίδραση των αμινο-ομάδων με το πυριτικό δίκτυο αλλά και με τις επιφανειακά ενεργές ομάδες της αλούμινας.

Στη συνέχεια, οι κορυφές των ταινιών δόνησης στα $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1735 \text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις όξυ και εστέρο-ομάδες της οξείδωσης των προϊόντων του PEI. Είναι πρόσφατα αποδεδειγμένο ότι οι υπερδιακλαδισμένες αμίνες οξειδώνονται στον ατμοσφαιρικό αέρα ή μετά από τη γήρανση τους σε υδατικό διάλυμα με $\text{pH} < 8$ [26]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [27], κάτω από αυτές τις συνθήκες σχηματίζονται καρβοξύλ-ομάδες ως αποτέλεσμα της οξείδωσης των πρωτοταγών αμινών αλλά και της διάσπασης της αλυσίδας. Ως εκ τούτου, παρατηρείται η οξείδωση του διασυνδετικού PEI δεδομένου ότι συνδέεται άμεσα με την αντιδιαβρωτική ικανότητα της επικάλυψης. Όπως παρατηρείται στο φάσμα IR της επικάλυψης (**σχήμα 4.28d**), το PEI δεν οξειδώνεται κατά την υδρόλυση-συμπύκνωση αλλά ούτε και κατά τη διαδικασία της διασταύρωσης. Η οξείδωση του PEI ευνοείται σε χαμηλές τιμές pH [26] και επιπλέον το γεγονός ότι η διαδικασία της διασταύρωσης του πυριτικού δικτύου είναι σχεδόν ακαριαία γι αυτό το λόγο, είναι δύσκολο να παρατηρηθούν φαινόμενα οξείδωσης κατά την ανάπτυξη της επικάλυψης. Επιπρόσθετα, στην οργανοπυριτική επικάλυψη που αναπτύχθηκε σε υπόστρωμα Ti (**σχήμα 4.28e**), οι κορυφές στα $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1735 \text{ cm}^{-1}$ που αναφέρονται στην οξείδωση, εμφανίζονται με μικρότερη ένταση σε σύγκριση με την ίδια επικάλυψη σε αλουμινόχαρτο (το φάσμα δεν παρουσιάζεται) ή σε υπόστρωμα κράματος AA2024-T3 (**σχήμα 4.28h**). Αντιθέτως, στο διαβρωμένο με ποτενσιοδυναμική πόλωση επικαλυμμένο δοκίμιο, οι κορυφές αυτές παρουσιάζουν αυξημένη ένταση (**σχήμα 4.28i**). Είναι φανερό λοιπόν, ότι το PEI που εναποτέθηκε σε υπόστρωμα αλουμινίου είναι μερικώς οξειδωμένο και ότι η οξείδωση συνεχίζεται κάτω από οξειδωτικές καταστάσεις. Συνεπώς, το PEI δεν ενεργεί μόνο ως διασυνδετικό μέσο αλλά και ως αναστολέας διάβρωσης από μόνο του συμβάλλοντας στη

βελτίωση των ιδιοτήτων του φιλμ. Σ' αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι στη βιβλιογραφία αναφέρεται η αποτελεσματικότητα του PEI ως αναστολέας διάβρωσης στην περίπτωση του χάλυβα και επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα του κεφαλαίου αυτού [28]. Από την άλλη πλευρά η οξειδωτική φθορά οδηγεί σε υποβάθμιση του PEI με αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση της επικάλυψης και κατά συνέπεια του υποστρώματος.

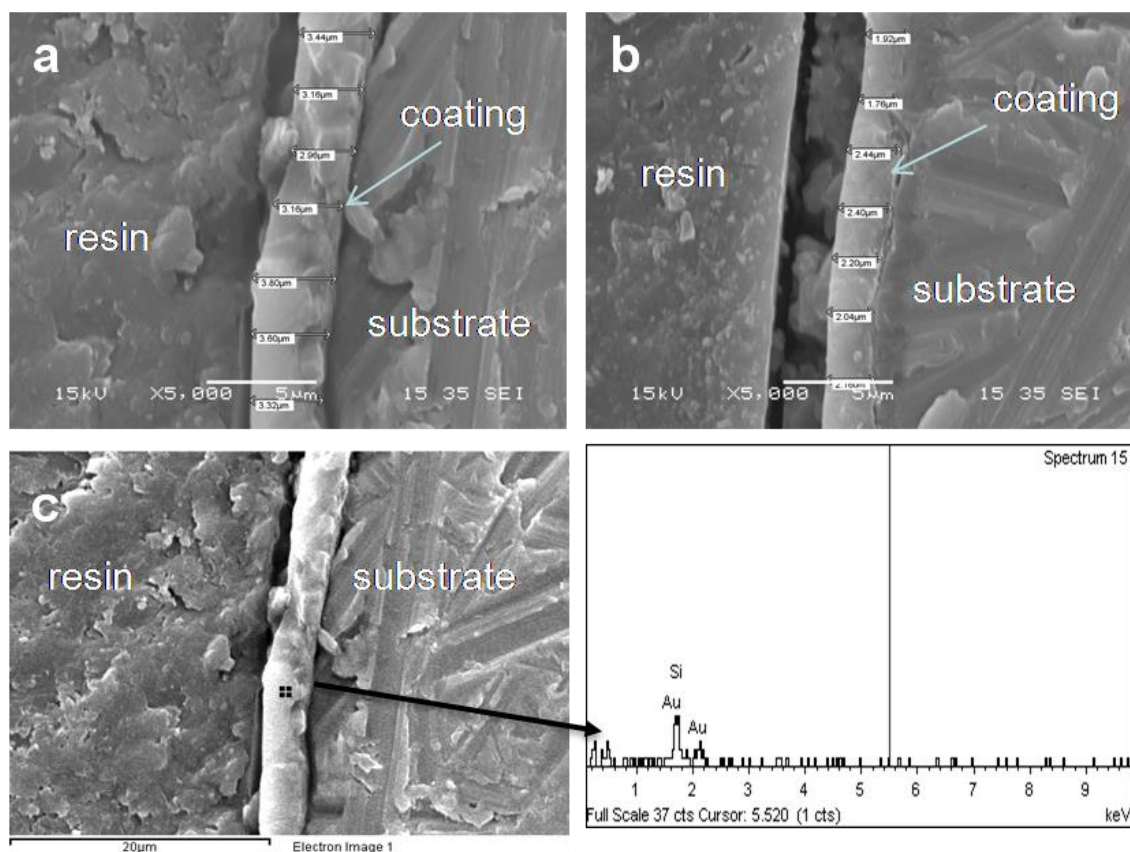
4.6.5 Μεταλλογραφικός έλεγχος των επικαλύψεων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

Με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) μελετήθηκε η μορφολογία των επικαλύψεων. Η εμφάνιση πιθανών ρωγμών, οπών καθώς και άλλων ατελειών στην επιφάνεια των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα, επιδρά δραστικά στις ιδιότητες φραγμού. Οι εικόνες που παρουσιάζονται έχουν ληφθεί με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης πριν και μετά τη δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των δοκιμίων.



Σχήμα 4.29 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων AA2024-T3 των συνθέσεων: a) PEI25000, b) PEI25000-MBT, c) PEI5000-MBI και d) DETA.

Αρχικά, στο **σχήμα 4.29** παρουσιάζονται οι επιφάνειες των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων a) PEI25000, b) PEI25000-MBT, c) PEI5000-MBI και d) DETA. Όπως παρατηρείται, οι επικαλύψεις όλων των συνθέσεων παρουσιάζουν ομοιομορφία χωρίς εμφανή σημάδια ατελειών. Συγκεκριμένα, δεν παρουσιάζουν ρωγμές ή ατέλειες, αντιθέτως η μορφολογία τους παρουσιάζεται αρκετά ομοιογενής. Ωστόσο, στην περίπτωση της σύνθεσης DETA μπορεί να παρατηρηθεί η ύπαρξη μικροσκοπικού πορώδους το οποίο κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στη χαλαρή διασύνδεση των πυριτικών νανο-ολιγομερών με το απλής δομής μόριο της διαιθυλεν-τριαμίνης. Πράγματι, η ανάπτυξη του μικροσκοπικού πορώδους οδηγεί στην ευκολότερη αποσταθεροποίηση του πυριτικού δικτύου κατά την έκθεση του στο διαβρωτικό μέσο, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στη συζήτηση των ηλεκτροχημικών δοκιμών.

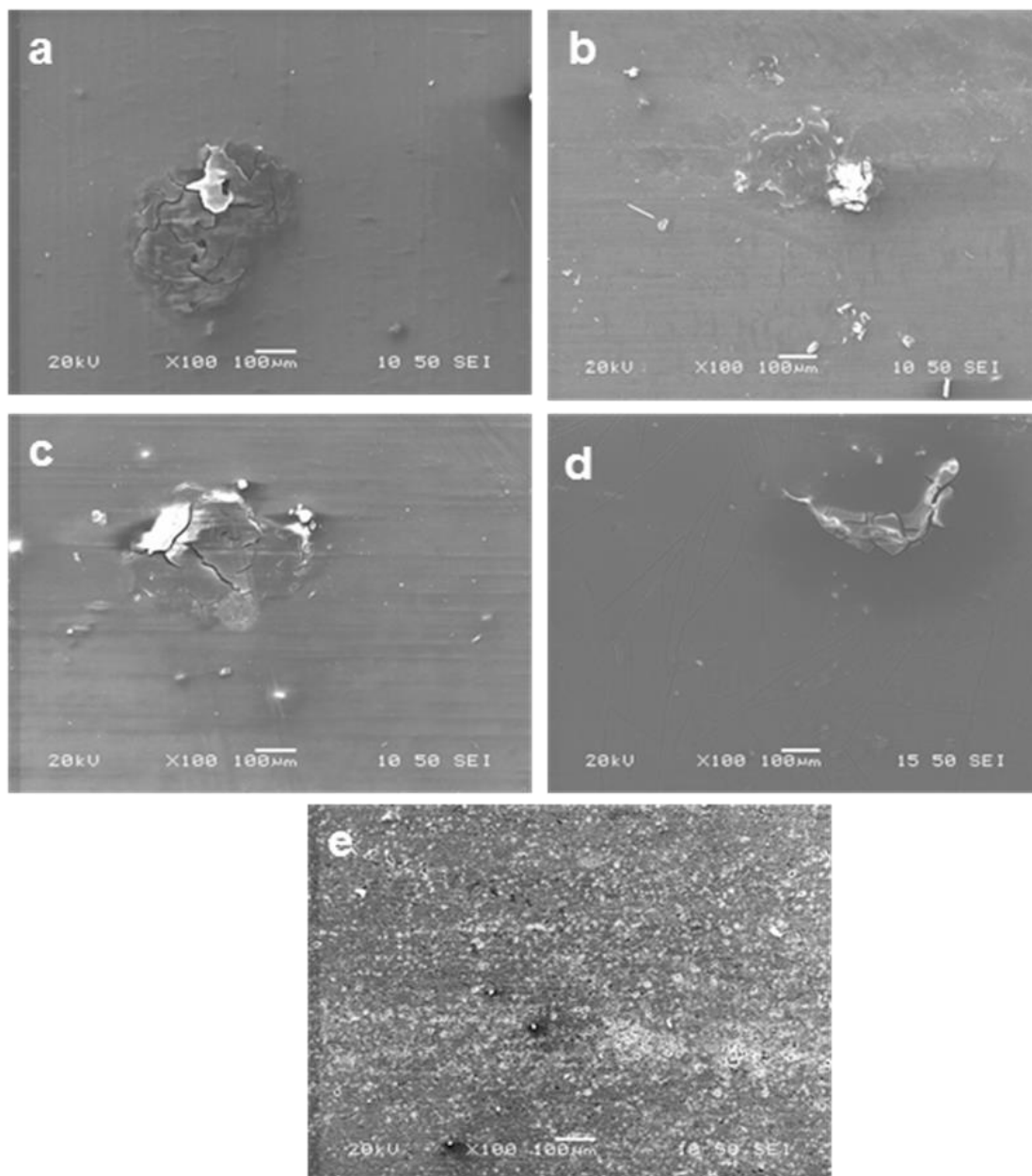


Σχήμα 4.30 Εικόνες SEM και σημειακή ανάλυση EDS της επιφάνειας σε κάθετη τομή των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα: a) PEI25000-MBT, b) sol-gel Si/Zr και c) DETA.

Στο **σχήμα 4.30** παρουσιάζεται το πάχος των επικαλύψεων από την κάθετη τομή της επιφάνειας των επικαλύψεων. Συγκεκριμένα, το πάχος της επικάλυψης PEI25000-MBT αντιστοιχεί σε 3-3,5 μm ενώ το πάχος της επικάλυψης sol-gel Si/Zr παρουσιάζεται λίγο μικρότερο της τάξης των 2-2,5 μm και τέλος το πάχος της επικάλυψης της σύνθεσης DETA αντιστοιχεί σε ~3 μm. Η

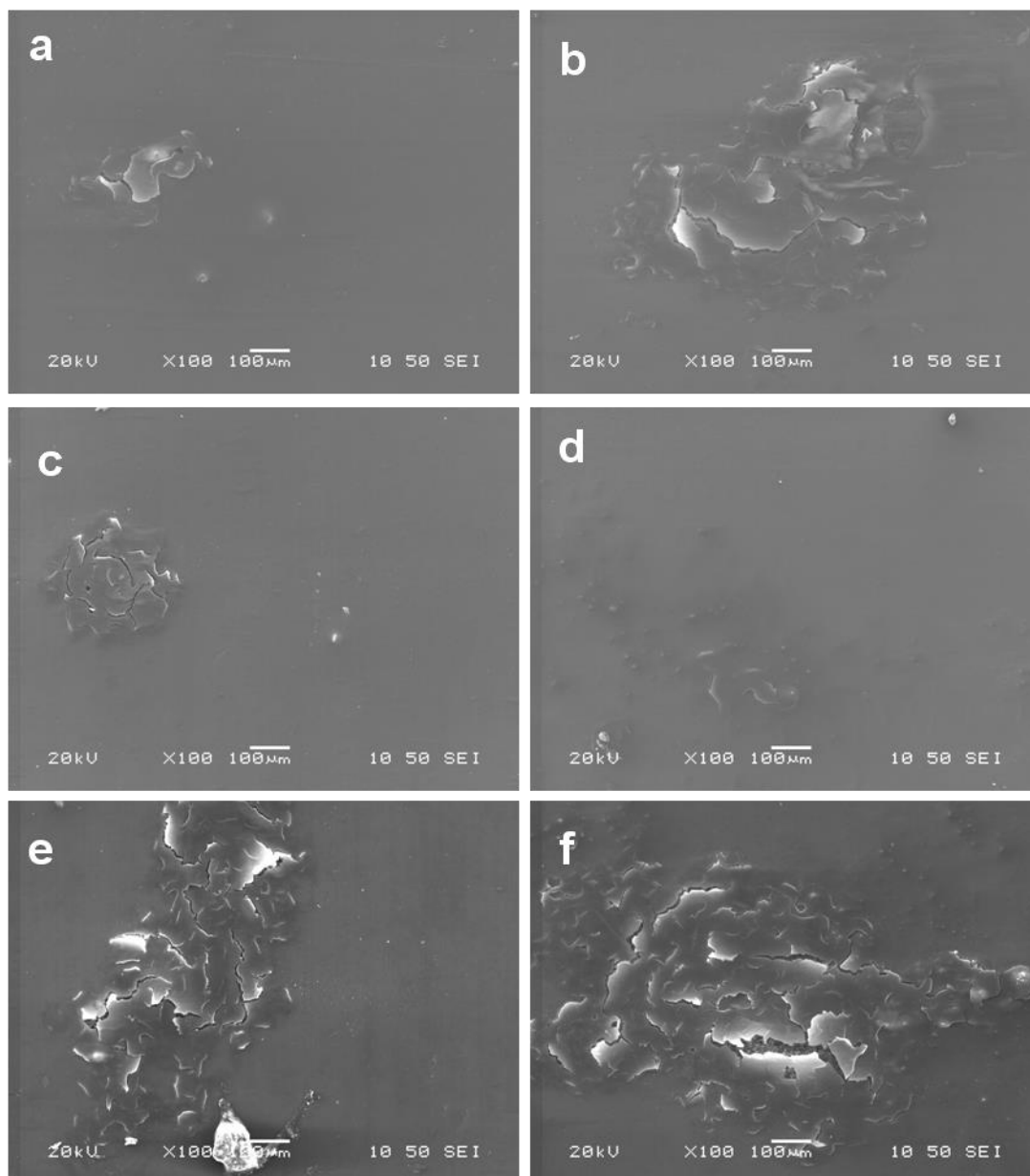
επιβεβαίωση της ύπαρξης της επικάλυψης στο συγκεκριμένο σημείο της εικόνας πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της χρήσης της σημειακής ανάλυσης EDS.

Στη συνέχεια, ακολουθεί η παρουσίαση των διαβρωμένων επιφανειών των επικαλύψεων χωρίς αναστολές διάβρωσης, μετά το τέλος της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής (**σχήμα 4.31**).



Σχήμα 4.31. Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων AA2024-T3 με επιστρώματα των συνθέσεων: a) PEI5000, b) PEI25000, c) DETA d) sol-gel Si/Zr και e) του μη επικαλυμμένου κράματος AA2024-T3 μετά τη δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

Ωστόσο, δεν παρατηρείται η πλήρης καταστροφή των επικαλύψεων, γεγονός που ταυτίζεται με τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και της εμπέδησης. Τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα όλων των συνθέσεων παρέχουν αρκετά καλή αντιδιαβρωτική προστασία στο υπόστρωμα καθώς παρουσιάζουν ρωγμές οι οποίες δεν αποκαλύπτουν το υπόστρωμα. Η μικρότερη καταστροφή φαίνεται να παρουσιάζεται στα δοκίμια της σύνθεσης PEI25000 και βρίσκεται σε πλήρη αντιστοιχία με τα αποτελέσματα της διάβρωσης. Πιθανότατα, το διασυνδεδετικό



Σχήμα 4.32 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων AA2024-T3 με επιστρώματα των συνθέσεων: a) PEI5000-MBI, b) PEI5000-MBT, c) PEI25000-MBI, d) PEI25000-MBT, e) DETA-MBI και f) DETA-MBT μετά τη δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

μόριο PEI 25000 λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους και της πολύπλοκης δομής του, επιδρά στην ανάπτυξη ενός πυκνού πυριτικού δικτύου με πολύ καλές ιδιότητες φραγμού παρά το γεγονός ότι δεν περιέχει αναστολές διάβρωσης. Αντιθέτως, η επιφάνεια του μη επικαλυμμένου δοκιμίου AA2024-T3 παρουσιάζεται έντονα διαβρωμένη σε όλη την έκταση της (**σχήμα 4.31e**) γεγονός που επιβεβαιώνει την αντιδιαβρωτική προστασία που παρέχουν οι πυριτικές επικαλύψεις όλων των συνθέσεων.

Στο **σχήμα 4.32a** παρουσιάζονται τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα που περιέχουν οργανικούς αναστολές διάβρωσης, μετά την ολοκλήρωση της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής. Στην περίπτωση της σύνθεσης με διασυνδετικό μόριο την πολυαιθυλενιμίνη PEI5000, ο οργανικός αναστολέας MBI (**σχήμα 4.32a**) παρουσιάζει καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία έναντι του οργανικού αναστολέα MBT καθώς η επικάλυψη έχει υποστεί ένα πολύ μικρό τοπικό σπάσιμο το οποίο απ' ό,τι φαίνεται δεν έχει επιτρέψει τη διάβρωση του υποστρώματος. Επιπρόσθετα, η σύνθεση με διασυνδετικό μόριο την πολυαιθυλενιμίνη PEI25000, παρουσιάζει μικρότερα σημάδια καταστροφής της επικάλυψης κατά την ολοκλήρωση της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης στην περίπτωση του οργανικού αναστολέα MBT. Αυτό το γεγονός επιβεβαιώθηκε και από τα αποτελέσματα της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και της εμπέδησης.

Αντιθέτως, η περίπτωση των επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης με διασυνδετικό μόριο τη διαιθυλεν-τριαμίνη DETA (**σχήμα 4.32e,f**) παρουσιάζει χειρότερη εικόνα όταν πραγματοποιείται η εισαγωγή των οργανικών αναστολέων διάβρωσης σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια της σύνθεσης χωρίς αναστολές διάβρωσης. Ως εκ τούτου γίνεται κατανοητό ότι το απλό μόριο της διαιθυλεν-τριαμίνης DETA δεν είναι κατάλληλο για την εισαγωγή-ενθυλάκωση διάφορων οργανικών ενώσεων στο δίκτυο της επικάλυψης, ώστε να επιτευχθεί η βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού της επικάλυψης. Σε αντίθεση η πολυαιθυλενιμίνη PEI είναι δυνατόν να ενθυλακώσει τους οργανικούς αναστολές διάβρωσης το δίκτυο της επικάλυψης με επιτυχία, εισάγοντας στο σύστημα ιδιότητες αυτο-ίασης οι οποίες βελτιώνουν τη διάρκεια ζωής της επικάλυψης.

4.7 Συμπεράσματα.

Στο κεφάλαιο αυτό, πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη υβριδικών ανόργανων-οργανικών sol-gel επικαλύψεων με τη χρήση της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης PEI με M.B. 25000 ή με M.B. 5000 και συγκριτικά, αναπτύχθηκαν επικαλύψεις όπου η διασύνδεση των πυριτικών νανο-ολιγομερών πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια ενός απλού πολυμερούς της διαιθυλεν-τριαμίνης (DETA). Αρχικά μελετήθηκε ο ρόλος του διασυνδετικού μορίου (ποσότητα, μοριακό βάρος και βαθμός διακλάδωσης) στην ανάπτυξη επικαλύψεων με καλές ιδιότητες φραγμού. Με σκοπό τη

βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων αλλά και την εισαγωγή αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων αυτο-ίασης (self-healing), ενσωματώθηκαν στο πυριτικό δίκτυο οι οργανικοί αναστολείς διάβρωσης. Επιπρόσθετα, για λόγους σύγκρισης πραγματοποιήθηκε και η ανάπτυξη υβριδικών sol-gel επικαλύψεων Si/Zr. Η σύνθεση των υβριδικών sol-gel επικαλύψεων Si/Zr πραγματοποιήθηκε με την ανάμιξη ενός οργανοπυριτικού sol και ενός sol που περιέχει το οργανικό πρόδρομο του ζirkονίου.

Ο έλεγχος της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS) και της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS). Η χημική δομή των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων μελετήθηκε με τη μέθοδο της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR). Τέλος, η μελέτη του πάχους και της μορφολογίας των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα πριν και μετά τις δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης μελετήθηκε με την βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

Τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από το κεφάλαιο αυτό συνοψίζονται ακολούθως:

1. Με βάση τα αποτελέσματα της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, η πιο επιτυχημένη διασταύρωση του πυριτικού δικτύου ως προς τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, επιτυγχάνεται με 0,7g διασυνδεδετικού μορίου PEI.
2. Το πάχος της επικάλυψης PEI25000-MBT αντιστοιχεί σε 3-3,5 μm ενώ το πάχος της επικάλυψης sol-gel Si/Zr παρουσιάζεται λίγο μικρότερο της τάξης των 2-2,5 μm και τέλος το πάχος της επικάλυψης της σύνθεσης DETA αντιστοιχεί σε ~3 μm.
3. Η απόδοση του αντιδιαβρωτικού συστήματος, αυξάνεται παρουσιάζοντας εξαιρετική συμπεριφορά, όταν πραγματοποιείται η εισαγωγή στο δίκτυο της επικάλυψης των οργανικών αναστολέων διάβρωσης MBI και MBT. Οι οργανικοί αναστολείς διάβρωσης επιτυγχάνουν την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης μόνο στην περίπτωση που ενθυλακώνονται μέσα στο σκελετό της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης PEI, ανεξαρτήτως μοριακού βάρους. Δε συμβαίνει το ίδιο όμως, στην περίπτωση του απλού πολυμερούς της διαιθυλεν-τριαμίνης DETA. Στην περίπτωση αυτή, οι οργανικοί αναστολείς δεν ενθυλακώνονται στο μόριο του πολυμερούς με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται η σωστή εισαγωγή τους στο πυριτικό δίκτυο της επικάλυψης και κατά συνέπεια να μην επιτυγχάνονται ιδιότητες αυτο-ίασης.
4. Τα επικαλυμμένα δοκίμια των συνθέσεων στις οποίες το πυριτικό δίκτυο διασταυρώθηκε με την υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη PEI ακόμη και χωρίς την ενσωμάτωση

αναστολέων διάβρωσης, παρουσιάζουν καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες συγκριτικά με τα επικαλυμμένα δοκίμια των συνθέσεων στις οποίες το πυριτικό δίκτυο διασταυρώθηκε με το απλό μόριο της διαιθυλεν-τριαμίνης DETA αλλά και με τα επικαλυμμένα δοκίμια της σύνθεσης Si/Zr που αναπτύχθηκαν με την κλασική sol-gel τεχνική.

5. Η ανάλυση FT-IR αποδεικνύει ότι οι επικαλύψεις που διασταυρώθηκαν με PEI είναι πολύ καλά διασυνδεδεμένες (cross-linked) και σταθερά προσκολλημένες στο υπόστρωμα του κράματος αλουμινίου τόσο μέσω ομοιοπολικών δεσμών αλλά και μη ομοιοπολικών δεσμών αλλά εξίσου ισχυρών δεσμών όπως είναι για παράδειγμα, η αλληλεπίδραση των αμινοομάδων με το πυριτικό δίκτυο αλλά και με τις επιφανειακά ενεργές ομάδες της αλούμινας.
6. Από την ανάλυση FT-IR συμπεραίνεται, ότι το PEI που εναποτέθηκε σε υπόστρωμα αλουμινίου είναι μερικώς οξειδωμένο και ότι η οξείδωση συνεχίζεται κάτω από οξειδωτικές καταστάσεις. Με αυτό τον τρόπο, το PEI δεν ενεργεί μόνο ως διασυνδεδετικό μέσο αλλά και ως αναστολέας διάβρωσης από μόνο του συμβάλλοντας στη βελτίωση των ιδιοτήτων της επικάλυψης.

*Μέρος των αποτελεσμάτων του κεφαλαίου αυτού έχουν δημοσιευτεί στο επιστημονικό περιοδικό Surface & Coatings Technology.

« **E. Roussi**, A. Tsetsekou, D. Tsiourvas, A. Karantonis (2011): “*Novel hybrid organo-silicate corrosion resistant coatings based on hyperbranched polymers*”. Surface & Coatings Technology 205 (10), pp. 3235-3244, Elsevier».

4.Βιβλιογραφία

- [1] T.Metroke, R. Parkhill, E. Knobbe, *Progress in Organic Coatings*, 41 (2001) 233.
- [2] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, *Electrochimica Acta*, 51(2005) 208.
- [3] M.S. Donley, R.A. Mantz, A.N. Khramov, V.N. Balbyshev, L.S. Kasten, D.J. Gaspar, *Prog. Org. Coat.* 47 (2003) 401.
- [4] M. Quinet, B. Neveua, V. Moutarlier, P. Audebert, L. Ricq, *Progress in Organic Coatings* 58 (2007) 46.
- [5] J. Carneiro, J. Tedim, S. C. M. Fernandes, C. S. R. Freire, A. Gandini, M.G. S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, *Electr. Letters*, 2 (2013) 19.
- [6] E. D. Mekeridis, I. A. Kartsonakis, G. C. Kordas, *Prog. Org. Coat.* 73 (2012) 142.
- [7] A.N. Khramov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, R.A. Mantz, *Thin Solid Films* 483 (2005) 191.
- [8] A. von Harpe, H. Petersen, Y. Li, T. Kissel, *Journal of Controlled Release* 69 (2000) 309.
- [9] C.R. Dick, G.E. Ham, *J. Macromol. Sci. Chem. A*, 4 (1970) 1301.
- [10] B.E. Rivas, K.E. Geckeler, *Adv. Polym. Sci.* 102 (1992) 171.
- [11] M. Arkas, L. Eleades, C.M. Paleos, D. Tsiourvas, *J. Appl. Polym. Sci.* 97 (2005) 2299.
- [12] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, I.M. Salvado, M.G.S. Ferreira, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 3084.
- [13] R. Twite, S. Balbyshev, G. Bierwagen, *Proc. Symp. Environ. Accept. Inh. Coat*, Special Publication of the Electrochemical Society, 1997, p. 202.
- [14] D.G. Shchukin, M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Lamaka, M.G.S. Ferreira, H. Möhwald, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1672.
- [15] M. L. Zheludkevich K. A. Yasakau, *Electrochemistry communications*, 9 (2007) 2622.
- [16] A.N. Khramov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, M.S. Donley, *Thin Solid Films* 447 (448) (2004) 549.
- [17] D. Zhu, W.J. van Ooij, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2163.
- [18] N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, Y. Castro, M. Aparicio, A. Durán, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1897.
- [19] M. Arkas, D. Tsiourvas, C.M. Paleos, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3439.
- [20] J. Gorzynski Smith, *Synthesis*, 8 (1984) 629.
- [21] G.D. Chukin, A.I. Apretova, *J. Appl. Spectrosc.* 50 (1989) 418.
- [22] L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3rd Ed. Chapman and Hall, London, 1975.
- [23] C.H. Chiang, H. Ishida, J.L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.* 74 (1980) 396.
- [24] I. Shimizu, H. Okabayashi, K. Taga, E. Nishio, C.J. O'Connor, *Vibr. Spectrosc.* 14 (1997) 113.
- [25] T. Moritomo, J. Imai, M. Nagao, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 704.
- [26] D. Wang, T. Imae, M. Miki, *J. Colloid Interface Sci.* 306 (2007) 222.
- [27] H.C. Haas, N.W. Schuler, R.L. Macdonald, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 10 (1972) 3143.
- [28] M. Finsgar, S. Fassbender, Nicolini, I. Milosev, *Corros. Sci.* 51 (2009) 525.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

«Επίδραση του πάχους των επικαλύψεων στις αντιδιαβρωτικές και νανομηχανικές ιδιότητες»

5.1 Εισαγωγή.

Σε αντίθεση με το καθαρό αλουμίνιο, τα κράματα που περιέχουν ως κύρια κραματικά στοιχεία χαλκό, μαγνήσιο και πυρίτιο, παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία στην ατμοσφαιρική διάβρωση. Κάποια κράματα αλουμινίου, όπως είναι το AA2024-T3 παρουσιάζουν διάβρωση οπών σε όξινες ή αλκαλικές συνθήκες έκθεσης. Οι sol-gel υβριδικές οργανικές-ανόργανες πυριτικές επικαλύψεις έχουν επιδείξει μεγάλη επιτυχία σε πολλούς τομείς, όπως είναι η βελτίωση της πρόσφυσης [1,2] και η αντιδιαβρωτική προστασία [3].

Οι πολύ καλές ιδιότητες πρόσφυσης των sol-gel επικαλύψεων σε μεταλλικά υποστρώματα οφείλεται στο γεγονός ότι αναπτύσσονται ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί Si-O-Me [4,5]. Οι οργανο-πυριτικές sol-gel επικαλύψεις, παρουσιάζουν πολύ καλή πρόσφυση καθώς και υψηλή δομική αντοχή που αποδίδεται στο σχηματισμό ενός πολύ καλά διασυνδεδεμένου δικτύου. Σε γενικές γραμμές όμως, οι sol-gel επικαλύψεις δεν παρουσιάζουν εκτεταμένες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και μπορεί να αποτυγχάνουν στην προστασία του μεταλλικού υποστρώματος λόγω των τυχόν ελαττωμάτων, όπως είναι οι ρωγμές ή μικροπόροι που αναπτύσσονται κατά τη διαδικασία της ξήρανσης [6,7]. Για τη βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων, μελετάται τελευταία, η ενίσχυση των sol-gel επικαλύψεων με διάφορους αναστολείς διάβρωσης [8-10]. Η εισαγωγή αναστολέων διάβρωσης στο δίκτυο της επικάλυψης, επιδρά στη μείωση του ρυθμού της διάβρωσης και επίσης είναι δυνατόν να αναπτυχθούν ιδιότητες "αυτο-ίασης" [11]. Ωστόσο, το πόσο σημαντικό παράγοντα αποτελεί η ενσωμάτωση του αναστολέα διάβρωσης στο δίκτυο της επικάλυψης δεν είναι σαφώς διευκρινισμένο. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι οι αναστολείς διάβρωσης μπορεί επίσης να έχουν αρνητικές επιπτώσεις στη σταθερότητα των επικαλύψεων και κατά συνέπεια στις ιδιότητες φραγμού [12], ενώ ταυτόχρονα η απελευθέρωσή τους από το δίκτυο της επικάλυψης είναι συχνά γρήγορη και δεν μπορεί να ελεγχθεί.

Πρόσφατες έρευνες επικεντρώνονται στον τρόπο εγκλεισμού και ενθυλάκωσης των αναστολέων σε κατάλληλα νανοδοχεία, προκειμένου να αποφευχθεί η άμεση αλληλεπίδραση με το sol-gel δίκτυο και να επιτευχθεί επίσης η αργή απελευθέρωσή τους. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο στόχος έχουν αναφερθεί διάφορες μελέτες, όπου πραγματοποιείται η ενσωμάτωση ενός αναστολέα σε νανοσωματίδια [13,14], η ενθυλάκωση του αναστολέα χρησιμοποιώντας την τεχνική layer by layer [15] ή η συμπλοκοποίηση του αναστολέα με άλλα μόρια, όπως είναι η β-κυκλοδεξτρίνη [16,17], και η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) [18]. Η πολυαιθυλενιμίνη PEI είναι ένα υπερδιακλαδισμένο κατιονικό πολυμερές στα άκρα του οποίου περιέχονται δευτεροταγείς και πρωτοταγείς αμινομάδες [19]. Λόγω της χημικής του δομής μπορεί να αντιδράσει

με τις έποξυ ομάδες, ενεργώντας ως παράγοντας διασύνδεσης για το σχηματισμό υβριδικών επικαλύψεων, ενώ, λόγω της πολυμερικής του φύσης, έχει επίσης καλή δυνατότητα ανάπτυξης επικαλύψεων. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι διαθέτει αντιδιαβρωτικές ιδιότητες [20] και, τέλος, ως υπερδιακλαδισμένο πολυμερές, μπορεί να ενσωματώσει στο εσωτερικό του μη υδατοδιαλυτά οργανικά μόρια [21,22]. Ως αποτέλεσμα, οι υβριδικές επικαλύψεις που διασταυρώνονται με αμίνες παρουσιάζουν υψηλή σκληρότητα, καλή πρόσφυση στα υποστρώματα των κραμάτων αλουμινίου, καλές ιδιότητες φραγμού, και πολύ καλή συμβατότητα με τα οργανικά συστήματα βαφής [23].

Στο κεφάλαιο αυτό, πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη υβριδικών ανόργανων-οργανικών sol-gel επικαλύψεων με τη χρήση της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης PEI με M.W. 25000. Αναπτύχθηκαν συνθέσεις επικαλύψεων οι οποίες ενσωματώνουν στο πυριτικό δίκτυο, οργανικούς αναστολείς διάβρωσης αλλά και συνθέσεις επικαλύψεων οι οποίες δεν περιέχουν οργανικούς αναστολείς διάβρωσης. Παράλληλα, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου εμβάπτισης του μεταλλικού υποστρώματος στο τελικό πυριτικό sol-gel αιώρημα, στην επίτευξη του τελικού πάχους του εναποτιθέμενου επιστρώματος. Ο έλεγχος της αντιδιαβρωτικής προστασίας των παρασκευασθέντων επικαλυμμένων δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με μια σειρά δοκιμών σε διαβρωτικό περιβάλλον που προσομοιάζει τις διαβρωτικές συνθήκες στις οποίες τα επικαλυμμένα δοκίμια αλουμινίου συνήθως εκτίθενται (Harrison's solution). Τα επικαλυμμένα δοκίμια υποβλήθηκαν σε ελεύθερη διάβρωση ώστε να μελετηθεί η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά με τη βοήθεια της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS) και επίσης σε δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS). Επιπλέον, μελετήθηκαν οι νανομηχανικές ιδιότητες των παρασκευασθέντων επικαλυμμένων δοκιμίων με διάταξη νανοσκληρομέτρησης που επιτρέπει τη χρήση πολύ μικρών φορτίων. Το γεγονός αυτό καθιστά τη συγκεκριμένη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε, ως κυρίαρχη μέθοδο προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων υλικών, όπως είναι τα λεπτά υμένια και οι επικαλύψεις με πάχος μερικών δεκάδων nm.

Με τη βοήθεια της Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM), μελετήθηκε η τοπογραφία των επικαλυμμένων δοκιμίων. Τέλος, το πάχος και η μορφολογία των επικαλύψεων πριν και μετά τις δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης μελετήθηκαν με την βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

5.2 Ανάπτυξη επικαλύψεων.

Οι επικαλύψεις αναπτύχθηκαν σε μεταλλικά δοκίμια κράματος αλουμινίου AA 2024-T3. Οι διαστάσεις των μεταλλικών δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν 60 mm x 20 mm x 2,5 mm. Η κατεργασία του υποστρώματος που πραγματοποιήθηκε είναι βασισμένη στη διαδικασία που χρησιμοποιείται σήμερα βιομηχανικά για το κράμα AA2024-T3 και επιτρέπει τη μερική διάλυση των ενδομεταλλικών ενώσεων που βρίσκονται επιφανειακά στο μεταλλικό υπόστρωμα [24]. Η διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Οι επικαλύψεις παρασκευάστηκαν με βάση την υδατική sol-gel διεργασία, κατά την οποία αρχικά δημιουργούνται πυριτικά νανο-σωματίδια από την υδρόλυση των σιλανίων. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η διασύνδεση των πυριτικών νανο-σωματιδίων μέσω ενός διασυνδεδετικού μέσου με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ομοιογενούς και πυκνού προστατευτικού πυριτικού στρώματος πάνω στην επιφάνεια του κράματος του αλουμινίου.

Αρχικά, πραγματοποιείται η υδρόλυση των σιλανίων. Συγκεκριμένα, η υδρόλυση του 3-glycidoxypopyltrimethoxysilane (GPTMS) (97%, Merck) και του tetraethylortosilicate (TEOS) (99%, Alfa Aesar) πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη τους σε μοριακή αναλογία 3:1, στάγδην σε υδατικό διάλυμα οξικού οξέος συγκέντρωσης 0,05 M, υπό συνεχή ανάδευση. Αφού ολοκληρώθηκε η ανάμειξη των πυριτικών προδρομών, στο αιώρημα πραγματοποιήθηκε γήρανση 3 ημερών υπό συνεχή ανάδευση. Η διασύνδεση των πυριτικών νανο-ολιγομερών πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς, της πολυαιθυλενιμίνης (PEI) (0,7 g) με μέσο μοριακό βάρος $M_B = 25.000$ της εταιρίας Aldrich. Η πολυαιθυλενιμίνη (PEI) διαλύθηκε σε 10 mL απιονισμένου νερού και στη συνέχεια προστέθηκε ως διασπορέας το πολυμεθακρυλικό άλας του αμμωνίου 0,2 mL (Darvan-C), της εταιρίας Vanderbilt-USA. Με σκοπό τη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων αλλά και την εισαγωγή αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων αυτό-ίασης (self-healing), προστίθενται οι οργανικοί αναστολείς μερκαπτοβενζιμιδαζόλη (mercaptobenzimidazole) (0,021g) (MBI) (Alfa Aesar) και μερκαπτοβενζοθειαζόλη (mercaptobenzothiazole) (0,023 g) (MBT)(Alfa Aesar). Οι οργανικοί αναστολείς προστίθενται στο διάλυμα του διασυνδεδετικού μορίου μαζί με τον διασπορέα υπό συνεχή ανάδευση για 3 ώρες με σκοπό την ενθυλάκωσή τους στο διασυνδεδετικό μόριο.

Στη συνέχεια, σε 20 mL του αρχικού διαλύματος των υδρολυμένων σιλανίων προστέθηκαν 30 mL απιονισμένου νερού. Ακολούθως, στο αραιωμένο αιώρημα των σιλανίων προστίθεται το διασυνδεδετικό μόριο της πολυαιθυλενιμίνης υπό συνεχή ανάδευση, είτε με τους αναστολείς διάβρωσης, είτε χωρίς. Η παρασκευή των επικαλύψεων έγινε με την μέθοδο της εναπόθεσης μέσω

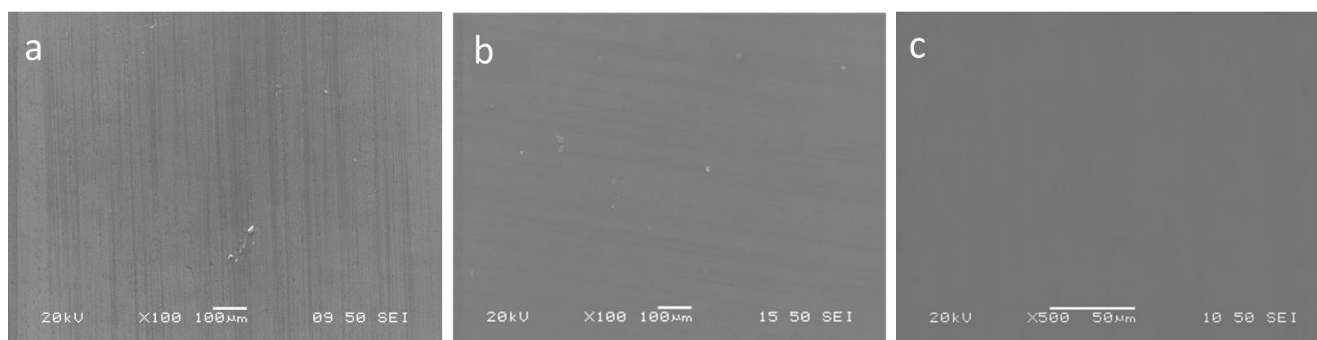
εμβάπτισης (dip-coating) των μεταλλικών δοκιμίων κράματος AA2024-T3. Τα μεταλλικά δοκίμια εμβάπτιστηκαν στο πυριτικό αιώρημα της επικάλυψης για 100 s και 300 s αντίστοιχα, ώστε να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου εμβάπτισης στο τελικό πάχος της επικάλυψης. Στη συνέχεια τα μεταλλικά δοκίμια αποσύρθηκαν με αργό και σταθερό ρυθμό. Μετά την εφαρμογή της επικάλυψης, τα δείγματα ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Οι συνθέσεις των επικαλύψεων που αναπτύχθηκαν παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.1**.

Πίνακας 5.1 Συνθέσεις επικαλύψεων.

Κωδικός σύνθεσης	Αναστολέας διάβρωσης	Χρόνος εμβάπτισης
PEI25000-100	-	100 s
PEI25000-MBI-100	MBI	100 s
PEI25000-MBT-100	MBT	100 s
PEI25000-300	-	300 s
PEI25000-MBI-300	MBI	300 s
PEI25000-MBT-300	MBT	300 s

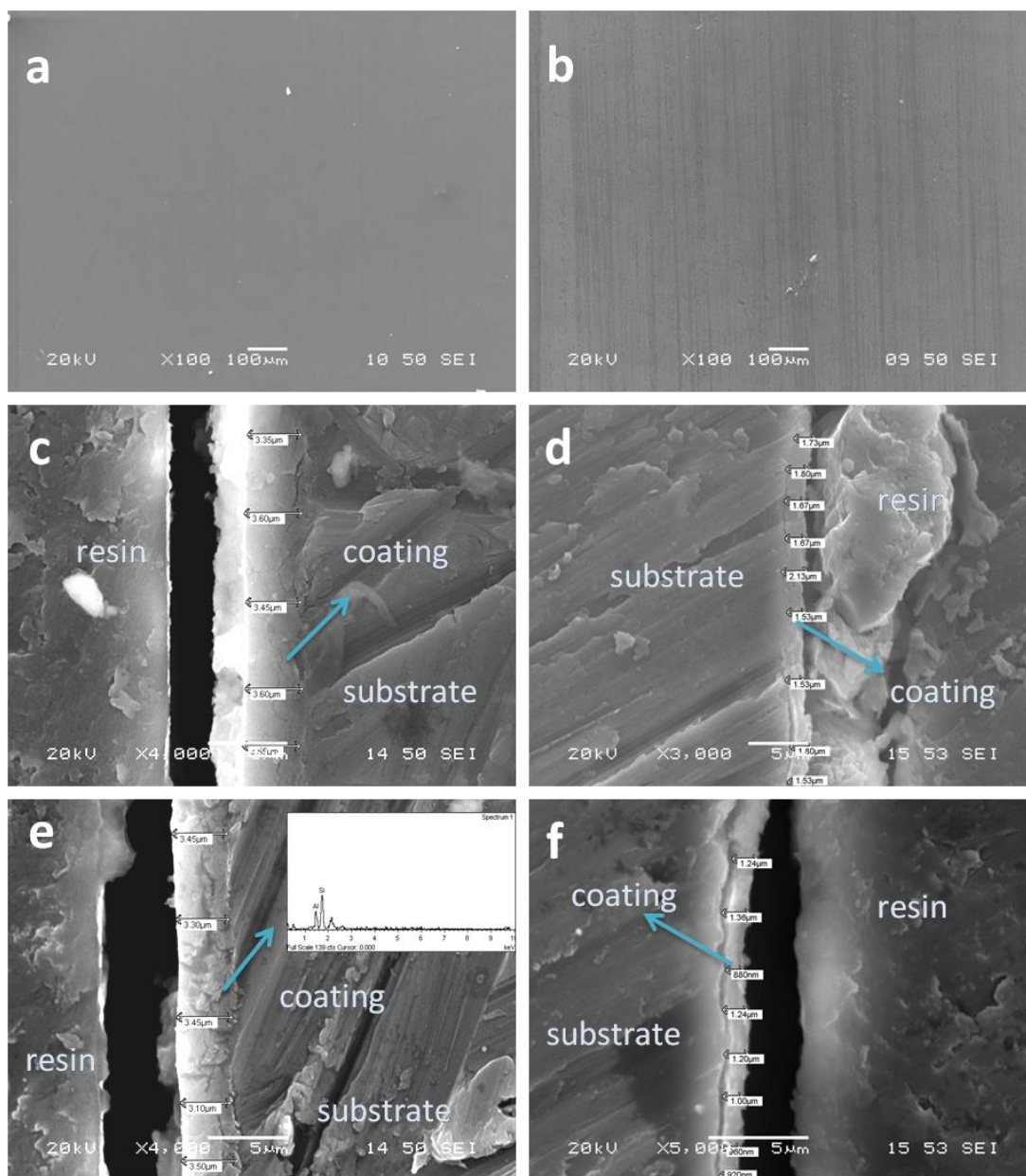
5.3 Μεταλλογραφικός έλεγχος των επικαλύψεων.

Με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης μελετήθηκε η μορφολογία των επικαλύψεων, ως προς την εμφάνιση πιθανών ρωγμών, οπών και άλλων ατελειών. Οι εικόνες που παρουσιάζονται έχουν ληφθεί με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης πριν και μετά τις δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων. Επιπρόσθετα, μελετήθηκε το πάχος των επικαλύψεων σε κάθετη τομή ενώ η επιβεβαίωση της επικάλυψης πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της στοιχειακής ανάλυσης EDS. Αρχικά, στο **σχήμα 5.1** παρουσιάζονται τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων πριν την ποτενσιοδυναμική δοκιμή. Τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα παρουσιάζονται, ομοιόμορφα χωρίς ρωγμές, πορώδες ή ιδιαίτερα εμφανείς ατέλειες. Η υψηλή ποιότητα των επικαλύψεων είναι αποτέλεσμα της παρουσίας της οργανικής φύσης των συστατικών που αποτελούν το sol, τα οποία καθιστούν το πυριτικό δίκτυο πιο ευέλικτο και λιγότερο επιρρεπές σε μικρορωγμές [25].



Σχήμα 5.1 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων: a) PEI25000-100, b) PEI25000-MBI-100 και c) PEI25000-MBT-100 πριν τη δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

Στη συνέχεια, συγκρίνονται οι επιφάνειες των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα χωρίς αναστολές διάβρωσης PEI25000-300 και PEI25000-100 (**σχήμα 5.2 a,b**). Παρατηρώντας, τις επιφάνειες των δύο επικαλυμμένων δοκιμίων συμπεραίνουμε ότι η επικάλυψη της σύνθεσης PEI25000-100 παρουσιάζει μικρότερο πάχος καθώς διακρίνεται η τραχύτητα του υποστρώματος. Ωστόσο, η επικάλυψη παρουσιάζει καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα χωρίς την ανάπτυξη ατελειών κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και από τις εικόνες του **σχήματος 5.2 d**. Ομοίως, οι εικόνες SEM των κάθετων τομών των επικαλυμμένων δοκιμίων (**σχήμα 5.2 c-f**), αποκαλύπτουν την υψηλή ποιότητα των επικαλύψεων και την πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα, ανεξάρτητα από το χρόνο εμβάπτισης στο πυριτικό αιώρημα. Συγκεκριμένα, τα επικαλυμμένα δοκίμια που αντιστοιχούν σε χρόνο εμβάπτισης στο πυριτικό αιώρημα 100 s παρουσιάζουν πάχος επικάλυψης 1-1,5 μm, ενώ για 300 s χρόνο εμβάπτισης στο πυριτικό αιώρημα παρουσιάζουν πάχος επικάλυψης 3-3,5 μm. Το γεγονός της αύξησης του πάχους της επικάλυψης, υποδηλώνει μια εξάρτηση του πάχους με το χρόνο εμβάπτισης στο πυριτικό αιώρημα. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στη διαδικασία διασύνδεσης των πυριτικών νανο-ολιγομερών που συνεχίζεται κατά τη διάρκεια της περιόδου εμβάπτισης, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο το πάχος των επιστρωμάτων που σχηματίζονται. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ανεξάρτητο από την παρουσία ή την απουσία του αναστολέα διάβρωσης στο αιώρημα καθώς το πάχος της επίστρωσης δεν επηρεάζεται. Η πολύ καλή πρόσφυση των επικαλύψεων στο υπόστρωμα ανεξαρτήτως πάχους, μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το δίκτυο της επικάλυψης είναι πυκνά διασυνδεδεμένο και σταθερά συνδεδεμένο στην επιφάνεια του AI τόσο

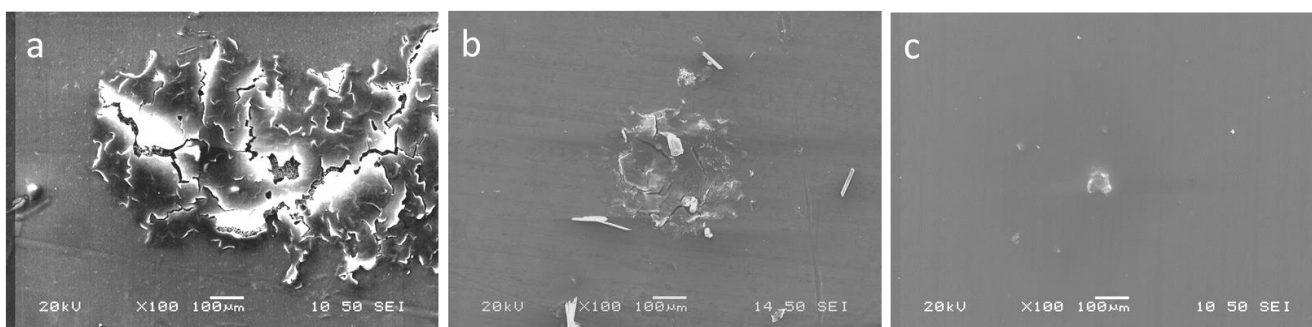


Σχήμα 5.2 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα, του πάχους των επικαλύψεων σε κάθετη τομή και στοιχειακή ανάλυση EDS των συνθέσεων: a) PEI25000-300, b) PEI25000-100, c) PEI25000-300, d) PEI25000-100, e) PEI25000-MBI-300 και f) PEI25000-MBT-100.

μέσω ομοιοπολικών όσο και μη ομοιοπολικών δεσμών, αλλά εξίσου ισχυρών δεσμών, όπως είναι οι αλληλεπιδράσεις των αμινο-ομάδων με το πυριτικά oligομερή και την αλουμίνα [5-26] του παθητικού στρώματος του αλουμινίου, δημιουργώντας έτσι ένα αδιάλυτο προστατευτικό, και ισχυρά προσφύμενο επίστρωμα επί του μεταλλικού υποστρώματος. Ο χαρακτηρισμός των δεσμών αλληλεπίδρασης των ομάδων Si\OH του στρώματος της επικάλυψης με τις όξινες κατά Lewis επιφανειακές ομάδες της αλούμινας του μεταλλικού υποστρώματος, επιβεβαιώθηκε με την FT-IR

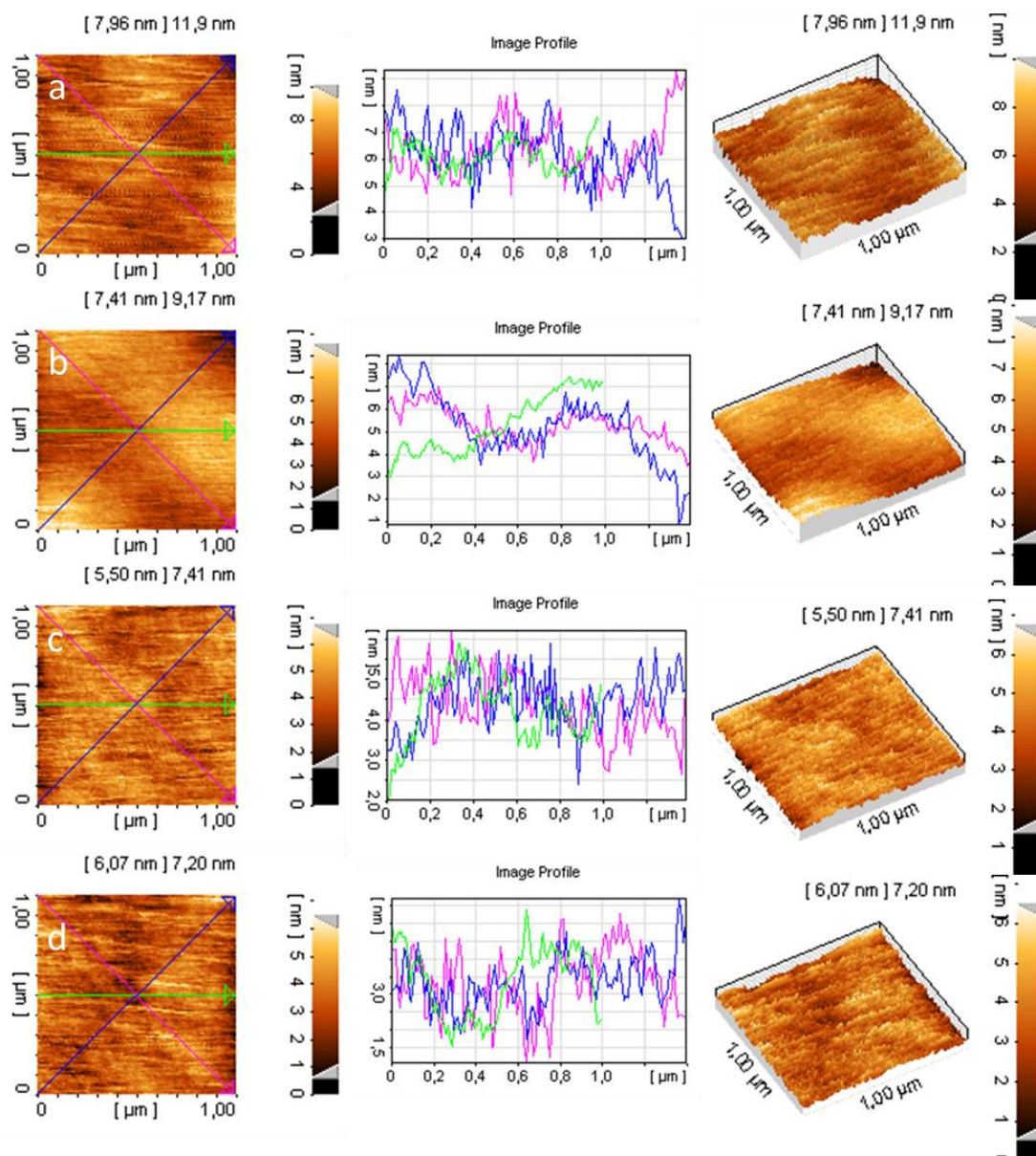
ανάλυση του προηγούμενου κεφαλαίου και εξετάζεται επίσης διεξοδικά σε πολλές μελέτες [5-26]. Επιπρόσθετα, οι αναστολείς που αποτελούνται από δραστικές ομάδες (όπως NH_2 , OH , SH , COOH και SO_3H) [27], δημιουργούν σταθερούς χηλικούς δακτυλίους πέντε ή έξι ατόμων [28], οι οποίοι ενισχύουν τη χημική προσρόφηση της επίστρωσης. Ακόμη, η διαθεσιμότητα μονήρων ζευγών και p- ηλεκτρονίων που μπορεί να παρουσιάζονται σε τέτοιου είδους μόρια αναστολέων, διευκολύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τον αναστολέα στο μεταλλικό υπόστρωμα. Επομένως είναι δυνατόν να σχηματιστεί ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ των ηλεκτρονίων του αναστολέα και της μεταλλικής επιφάνειας. Η ένταση του δεσμού της χημικής προσρόφησης εξαρτάται από την πυκνότητα ηλεκτρονίων του ατόμου δότη της λειτουργικής ομάδας, καθώς επίσης και από την πολικότητα της ομάδας [29].

Ακολουθούν, οι εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλύψεων μετά το τέλος της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης στο **σχήμα 5.3**. Η εμφάνιση και των δύο επικαλυμμένων δοκιμίων με επίστρωση των συνθέσεων που περιέχουν οργανικούς αναστολείς διάβρωσης (**5.3b** και **5.3c**) δεν παρουσιάζει μεγάλη καταστροφή.



Σχήμα 5.3 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων με επίστρωση των συνθέσεων: a) PEI25000-100, b) PEI25000-MBI-100 και c) PEI25000-MBT-100 μετά τη δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

Αντιθέτως, οι επικαλύψεις εξακολουθούν να προσφύονται στο υπόστρωμα σε μεγάλο βαθμό, ενώ η καταστροφή τους είναι σημειακή. Απ' την άλλη πλευρά, στην περίπτωση της σύνθεσης χωρίς την παρουσία οργανικού αναστολέα διάβρωσης παρατηρείται μια αρκετά έντονη μικρορωγμή της επικάλυψης η οποία όμως δεν φαίνεται να έχει επηρεάσει σημαντικά το υπόστρωμα. Η παρουσία λοιπόν των αναστολέων διάβρωσης βελτιώνει τις ιδιότητες φραγμού της επικάλυψης, οι οποίες αντικατοπτρίζονται στις εικόνες των επικαλύψεων μετά την ολοκλήρωση της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.



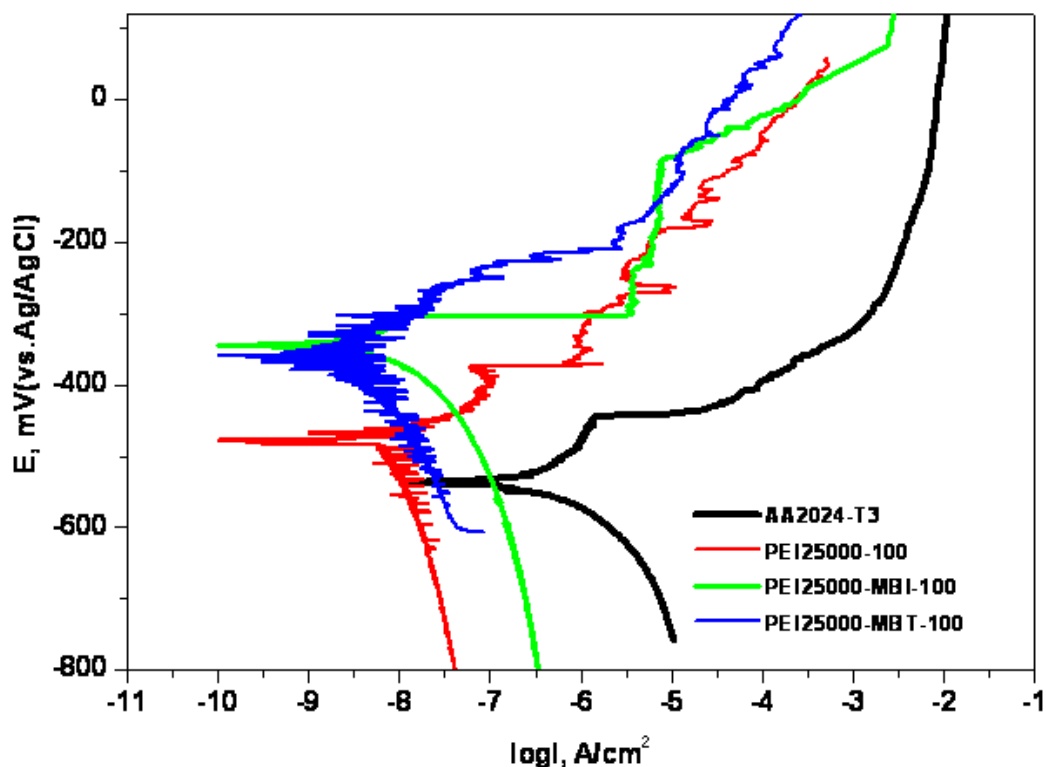
Σχήμα 5.4 Δισδιάστατη εικόνα AFM και τοπογραφική απεικόνιση των επικαλυμμένων δοκιμών με επίστρωση σε κάναβο διαστάσεων 1x1μm των συνθέσεων: a) PEI25000-100, b) PEI25000-300, c) PEI25000-MBI-100 και d) PEI25000-MBI-300.

Επιπρόσθετα, στο **σχήμα 5.4** παρουσιάζονται οι μικρογραφίες AFM της τοπογραφίας της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμών με επιστρώματα των συνθέσεων με διασυνδεδετικό μόριο PEI χωρίς αναστολείς διάβρωσης και παράλληλα με διασυνδεδετικό μόριο PEI με αναστολέα διάβρωσης PEI-MBI για χρόνο εμφάνισης στο πυριτικό αιώρημα 100 s (πάχος επικάλυψης 1-1,5 μm) ή 300 s (πάχος επικάλυψης 3-3,5 μm), σε κάναβο 1x1 μm (Σε κάθε δείγμα σαρώθηκαν 5 περιοχές ώστε να εκτιμηθεί η τραχύτητα). Και στις δύο περιπτώσεις επικαλύψεων, δεν

παρουσιάζονται οπές και ατέλειες και το ανάγλυφο είναι έντονο αλλά ομοιογενές. Η τραχύτητα παρουσιάζεται ομαλή σε όλες τις περιπτώσεις και είναι της τάξης μερικών nm. Παρόλα αυτά όπως φαίνεται από τις μικρογραφίες, η τραχύτητα των επικαλύψεων που περιέχουν οργανικό αναστολέα MBI παρουσιάζεται ελαφρώς ομαλότερη με μέση τραχύτητα 5,5-6 nm, ενώ αντίστοιχα οι τιμές τραχύτητας των επικαλύψεων χωρίς αναστολείς διάβρωσης, αντιστοιχεί σε 7,5-8 nm. Αντιθέτως, το τελικό πάχος των επικαλύψεων δεν φαίνεται να επιδρά σημαντικά στην τραχύτητα.

5.4 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS).

Για τον έλεγχο της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα πραγματοποιήθηκε δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε όξινο διάλυμα 0,35 κ.β.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και 0,05 κ.β.% NaCl (Harrison's solution). Το διάλυμα αυτό προσομοιάζει τις διαβρωτικές συνθήκες, στις οποίες τα επικαλυμμένα δοκίμια αλουμινίου συνήθως εκτίθενται [30].



Σχήμα 5.5 Διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων σε σύγκριση με το μη επικαλυμμένο κράμα AA2024-T3.

Στο **σχήμα 5.5** παρουσιάζονται οι καμπύλες πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα για χρόνο εμβάπτισης στο πυριτικό διάλυμα 100 s, καθώς και του μη επικαλυμμένου κράματος AA2024-T3 για χρόνους έκθεσης στο διάλυμα Harrison 1,5 h και 0,5 h αντίστοιχα. Επίσης, στον **Πίνακα 5.2** συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών. Βάσει των ηλεκτροχημικών μεγεθών του **Πίνακα 5.2**, μπορεί εύκολα να γίνει αντιληπτό ότι όλες οι συνθέσεις των επικαλυμμένων δοκιμίων υπερτερούν σε σχέση με το μη επικαλυμμένο δοκίμιο AA2024-T3, καθώς τόσο το ρεύμα διάβρωσης i_{corr} όσο και το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} του υποστρώματος παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερες τιμές. Πράγματι, παρατηρώντας και τα διαγράμματα πόλωσης, οι καμπύλες που αντιστοιχούν στα επικαλυμμένα δοκίμια είναι μετατοπισμένες σε σχέση με το καθαρό κράμα AA2024-T3 σε θετικότερες τιμές

Πίνακας 5.2 Ηλεκτροχημικά μεγέθη Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

Κωδικός σύνθεσης	E_{corr} (mV)	i_{corr} (nA/cm ²)
AA2024-T3	-537	486
PEI25000-100	-512	51
PEI25000-MBI-100	-344	16
PEI25000-MBT-100	-357	10
PEI25000-300 *	-380	6
PEI25000-MBI-300 *	-271	8
PEI25000-MBT-300 *	-297	1

*Τα ηλεκτροχημικά μεγέθη των συνθέσεων για χρόνο εμβάπτισης 300 s παρουσιάζονται στο προηγούμενο κεφάλαιο και παρατίθενται για λόγους σύγκρισης.

δυναμικού και παράλληλα σε χαμηλότερες τιμές ρεύματος. Αναλυτικότερα, τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων που ενσωματώνουν οργανικούς αναστολείς διάβρωσης, παρουσιάζουν πολύ καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων που δεν περιέχουν αναστολέα διάβρωσης. Το χαμηλότερο ρεύμα διάβρωσης i_{corr} (10 nA/cm²) παρουσιάζει το επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης PEI25000-MBT-100, χωρίς ωστόσο να παρουσιάζει ιδιαίτερες διαφορές με το επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης PEI25000-MBI-100. Η εισαγωγή των αναστολέων διάβρωσης στο σύστημα της επικάλυψης,

βελτιώνει τις ιδιότητες φραγμού των επικαλύψεων γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του προηγούμενου κεφαλαίου για τις παχύτερες επικαλύψεις. Η παρουσία των αναστολέων MBI και MBT παρουσιάζει σημαντική αναστολή της διάβρωσης μειώνοντας το ρεύμα διάβρωσης τοπικά [31]. Συγκεκριμένα, η ανασταλτική δράση των μορίων αυτών μπορεί να αποδοθεί στα άτομα O, S και N που υπάρχουν στον οργανικό δακτύλιο των συγκεκριμένων αναστολέων, τα οποία μπορεί να συνδεθούν με το υπόστρωμα του αλουμινίου με αποτέλεσμα να μπλοκάρεται η διάβρωση των ενεργών περιοχών [32]. Τα άτομα O, N και S, λόγω της σχετικά υψηλής βασικότητας καθώς και της πυκνότητας των ηλεκτρονίων, αποτελούν τα ενεργά κέντρα για τη διαδικασία της προσρόφησης του μορίου του αναστολέα στην επιφάνεια του μετάλλου. Η χρήση των οργανικών ενώσεων που περιέχουν οξυγόνο, θείο και άζωτο έχει μελετηθεί λεπτομερώς για την αναστολή της διάβρωσης στο χάλυβα. Τα δεδομένα που εξάγονται από σχετικές μελέτες αποδεικνύουν ότι οι περισσότεροι οργανικοί αναστολείς προσροφώνται στην επιφάνεια του μετάλλου εκτοπίζοντας τα μόρια του νερού. Σχηματίζουν με αυτό τον τρόπο ένα φράγμα που μπορεί να περιλαμβάνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από τον αναστολέα στην επιφάνεια του μετάλλου λόγω της βασικότητας των λειτουργικών ομάδων του αναστολέα [29].

Συγκρίνοντας, τα προηγούμενα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μεγεθών με τα αποτελέσματα των αντίστοιχων συνθέσεων των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα που αναφέρονται σε χρόνο εμβάπτισης 300 s, παρατηρείται μια προοδευτική βελτίωση των αντιδιαβρωτικών τους ιδιοτήτων. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η αύξηση του χρόνου εμβάπτισης στο πυριτικό αιώρημα οδηγεί αυτόματα στην αύξηση του τελικού πάχους των επικαλυμμένων δοκιμίων. Η αύξηση αυτή οφείλεται πιθανότατα στο «χτίσιμο» του δικτύου της επικάλυψης καθώς η διασταύρωση των πυριτικών νανο-ολιγομερών εξακολουθεί να πραγματοποιείται με το πέρας του χρόνου εμβάπτισης. Ως εκ τούτου, η αύξηση του πάχους της επικάλυψης παρουσίασε θετική επίδραση στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επικαλύψεων, καθώς η ανάπτυξη πυκνότερου πυριτικού δικτύου είναι δυνατόν να ευνοεί τη φραγή οποιωνδήποτε μικροπόρων ενώ παράλληλα με την αύξηση του μήκους της διαδρομής διάχυσης στην επιφάνεια του κράματος αποτρέπεται η εύκολη εισαγωγή του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα. Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ότι για τα δύο πάχη των επικαλύψεων που περιέχουν αναστολέα διάβρωσης, παρατηρείται η ίδια τάση ως προς την αντιδιαβρωτική προστασία. Γενικά πάντως, από τους δύο διαφορετικούς αναστολείς διάβρωσης, ο MBT παρουσιάζει σχετικά καλύτερες επιδόσεις αντιδιαβρωτικής αναστολής σε σύγκριση με τον MBI.

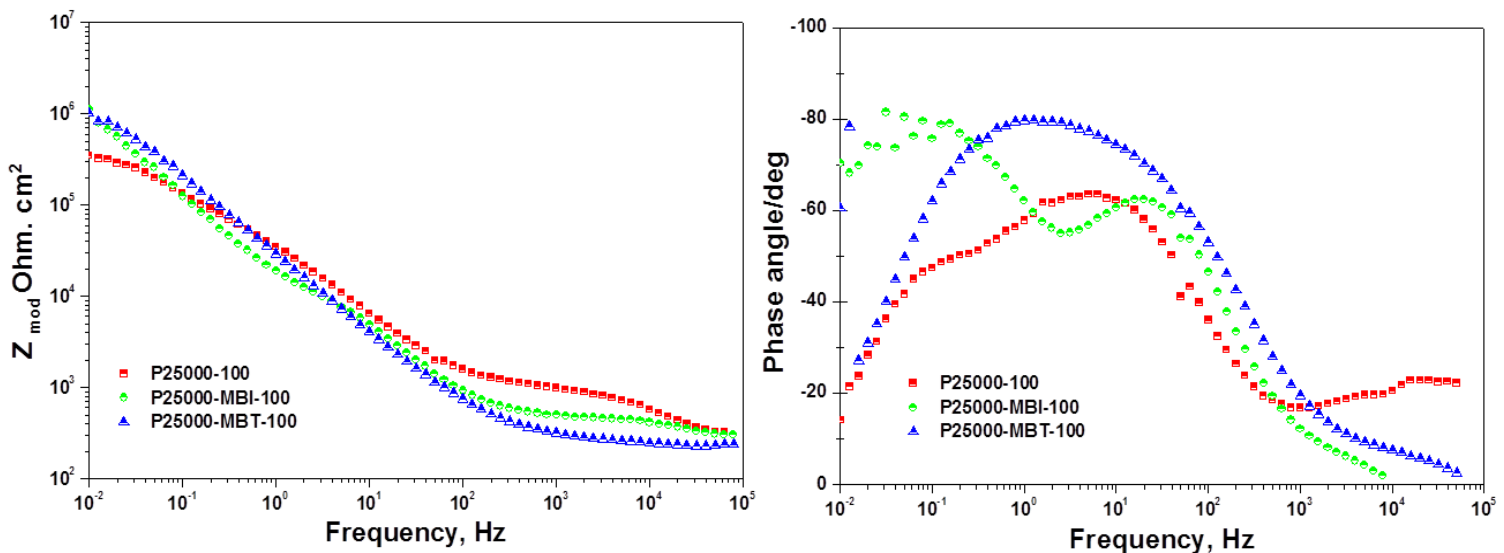
5.5 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS).

Η Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS) είναι μία από τις καταλληλότερες τεχνικές για την αξιολόγηση της απόδοσης των sol-gel επικαλύψεων στη διάβρωση. Η ερμηνεία των EIS φασμάτων είναι δυνατόν να δώσει πληροφορίες σχετικά με την ικανότητα προστασίας της επικάλυψης στη διάβρωση, να καθοριστεί ο ρυθμός διάβρωσης και να αξιολογηθούν οι παράμετροι που ελέγχουν τους μηχανισμούς εξέλιξης της διάβρωσης. Τα EIS φάσματα που λαμβάνονται για ένα επικαλυμμένο μεταλλικό υπόστρωμα που υποβάλλεται σε διάβρωση μέσα σε κάποιο διαβρωτικό μέσο, συνήθως θα υποστούν αρκετές αλλαγές κατά τη διάρκεια του φαινομένου της διάβρωσης. Στα φάσματα αυτά (Bode plots), αντανακλώνονται οι αλλαγές που σημειώνονται είτε στην επικάλυψη είτε στην διεπιφάνεια μετάλλου/επικάλυψης. Το φάσμα της εμπέδησης εξαρτάται ουσιαστικά τουλάχιστον από τρεις παράγοντες: την αγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, τις ηλεκτρικές ιδιότητες της sol-gel επικάλυψης και τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες της διεπαφής μετάλλου / διαλύματος στο κάτω μέρος της επικάλυψης. Ένας επιπλέον παράγοντας, μπορεί να είναι η ύπαρξη ενός στρώματος επί του μεταλλικού υποστρώματος, το οποίο οφείλεται στο σχηματισμό του παθητικού στρώματος της αλούμινας ή της αλληλεπίδρασης των υδροξειλικών ομάδων με τις πυριτικές ομάδες που υπάρχουν στο πυριτικό sol [33].

Για τη μελέτη της διάβρωσης των μετάλλων χρησιμοποιούνται συχνότερα τα διαγράμματα Bode. Στις υψηλές συχνότητες εμφανίζεται η αντίσταση και η χωρητικότητα των sol-gel επικαλύψεων (R_{coat} και C_{coat} αντίστοιχα). Σε συχνότητες μεταξύ 1-10 Hz εμφανίζεται η αντίσταση και η χωρητικότητα του στρώματος οξειδίων (R_{oxide} και C_{oxide} αντίστοιχα) που αντιστοιχεί στην αλούμινα του παθητικού στρώματος που σχηματίζεται στο υπόστρωμα. Μία τρίτη σταθερά μεταξύ 0,1-0,01 Hz αποδίδεται στην έναρξη της διάβρωσης και οφείλεται στην ύπαρξη της διπλοστοιβάδας στο ενδιάμεσο στρώμα μετάλλου-ηλεκτρολύτη και στην αντίσταση πόλωσης R_{pol} . Η συνολική εμπέδηση στις χαμηλές συχνότητες εξαρτάται από το χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο αλλά ταυτόχρονα και από τις ιδιότητες φραγμού της επικάλυψης. Επομένως, η εμπέδηση στις χαμηλές συχνότητες (0,01 Hz) αντιστοιχεί στην αντίσταση πόλωσης της επικάλυψης και αποτελεί ένδειξη για τον υπολογισμό της προστασίας από τη διάβρωση. Μεγαλύτερες τιμές εμπέδησης αντιστοιχούν σε επικαλύψεις με καλύτερες ιδιότητες φραγμού.

Στο **σχήμα 5.6** παρουσιάζονται τα διαγράμματα Bode που εξάγονται κατά την εφαρμογή της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS). Οι δοκιμές διάβρωσης αρχικά περιλαμβάνουν, έκθεση των επικαλυμμένων δειγμάτων σε διάλυμα Harrison συνολικά για 72h. Στις χαμηλές συχνότητες, η τιμή της εμπέδησης αποτελεί ένδειξη για τον υπολογισμό της προστασίας από τη

διάβρωση. Τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώσεις των συνθέσεων που περιέχουν οργανικούς αναστολείς διάβρωσης, παρουσιάζουν τιμές εμπέδησης υψηλότερες σε σχέση με το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση της σύνθεσης που δεν περιέχει αναστολείς διάβρωσης και άρα παρέχουν καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία. Συγκεκριμένα, η υψηλότερη τιμή εμπέδησης ($10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) στις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται και στις δύο περιπτώσεις με επιστρώσεις των συνθέσεων που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης. Η περίπτωση του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωση της σύνθεσης χωρίς αναστολείς διάβρωσης επιδεικνύει μία σχετικά υψηλότερη αντίσταση επικάλυψης αλλά ωστόσο η αντίσταση πόλωσης της επικάλυψης είναι μικρότερη σε σύγκριση με τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα που περιέχουν MBI (πράσινη καμπύλη) ή MBT (μπλε καμπύλη) (παρουσιάζει τη χαμηλότερη αντίσταση πόρων σε σχέση με τις άλλες επικαλύψεις). Παρατηρώντας, το διάγραμμα της φάσης θ σε σχέση με τη συχνότητα, είναι εύκολο να διακριθούν δύο χρονικές σταθερές τόσο για την περίπτωση του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωση της σύνθεσης PEI25000-100 όσο και για το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση της σύνθεσης PEI25000-MBI-100. Η πρώτη χρονική σταθερά στις ενδιάμεσες συχνότητες, αποδίδεται στη διεπιφάνεια μετάλλου/επικάλυψης και η δεύτερη στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη γεγονός που αποδεικνύει την εισαγωγή του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα.

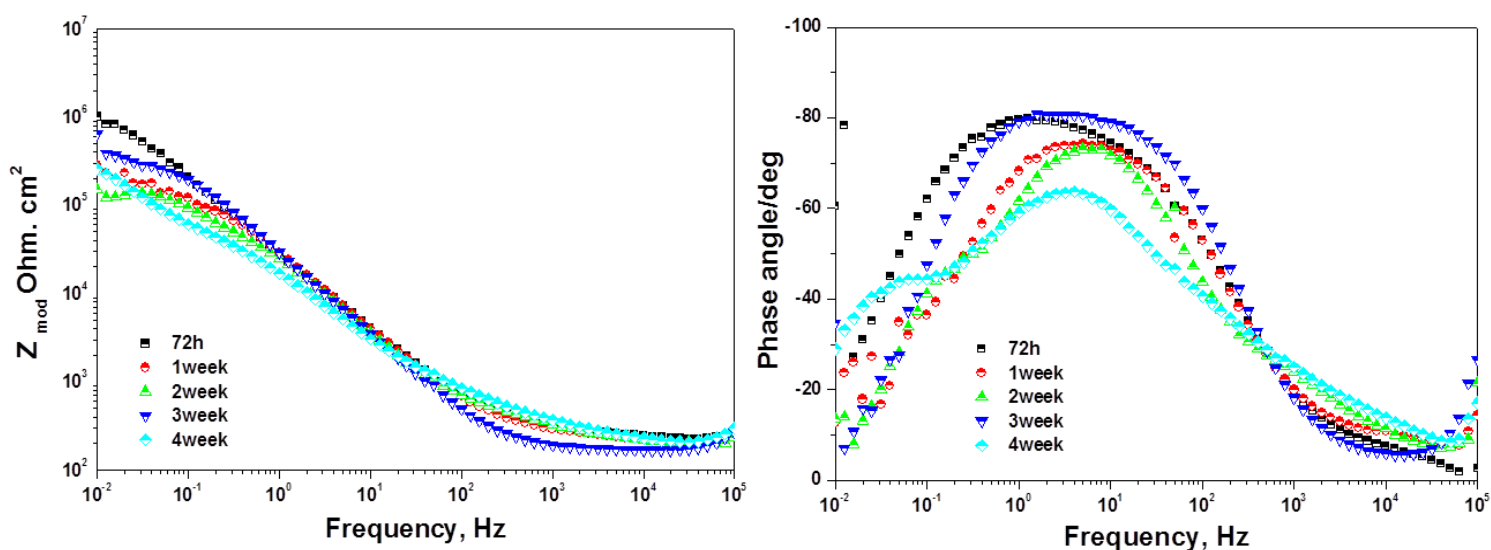


Σχήμα 5.6 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων AA2024-T3 για 72h χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison.

Ωστόσο, ο διαχωρισμός των σταθερών χρόνου δεν είναι εμφανής στο επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση που περιέχει αναστολέα διάβρωσης MBT (μπλε καμπύλη), υποδεικνύοντας ότι ο ηλεκτρολύτης δεν εισχωρεί στο μεταλλικό υπόστρωμα τις 72 πρώτες ώρες έκθεσης στο διαβρωτικό

μέσο. Συγκρίνοντας, τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων με πάχος 3-3,5 μm και των συνθέσεων με πάχος 1-1,5 μm μπορεί να παρατηρηθεί η ανάπτυξη μιας δεύτερης χρονικής σταθεράς (time constant) στις λεπτότερες επικαλύψεις εκτός βέβαια της περίπτωσης με τον αναστολέα διάβρωσης MBT που αναφέρθηκε παραπάνω. Πιθανότατα, το μικρότερο πάχος των επικαλύψεων επιτρέπει την ευκολότερη διόδο του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα. Το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση της σύνθεσης PEI25000-MBT-100, σύμφωνα με τα παραπάνω παρουσιάζει τις καλύτερες ιδιότητες φραγμού, γεγονός που βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής και της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.

Στο **σχήμα 5.7** απεικονίζονται τα φάσματα της εμπέδησης και της φάσης θ συναρτήσει της συχνότητας (διαγράμματα Bode), που λαμβάνονται για τα επικαλυμμένα δοκίμια με επίστρωση της σύνθεσης PEI25000-MBT-100, για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης στο διάλυμα Harrison ώστε να μελετηθεί η ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης λόγω της εισαγωγής του αναστολέα διάβρωσης. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις που αντιστοιχούν στην έκθεση των δοκιμίων στο διαβρωτικό μέσο για 72 h, 1, 2, 3 και 4 εβδομάδες.



Σχήμα 5.7 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης PEI 25000-MBT-100 για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison.

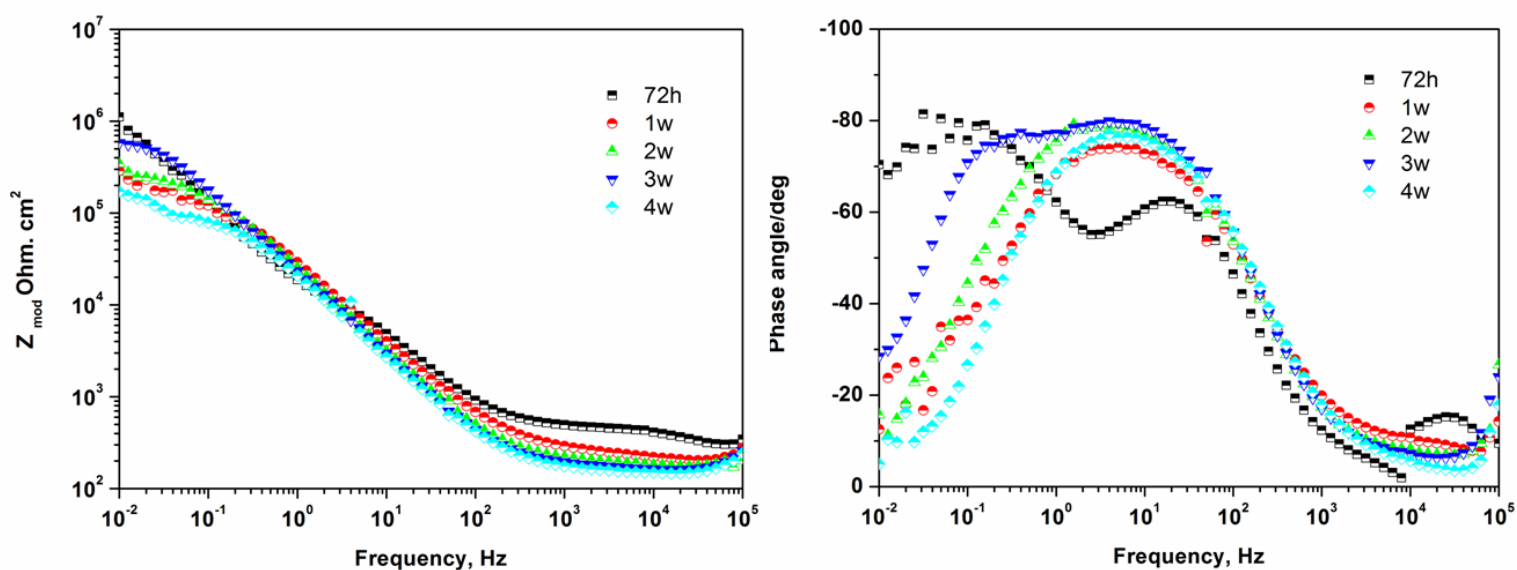
Αρχικά, ξεκινώντας την ανάλυση της απόκρισης των φασμάτων στην επίδραση του ηλεκτρολύτη, παρατηρείται μια υψηλή τιμή συνολικής εμπέδησης για τις 72h έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα, της τάξης των $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Η συνολική τιμή της εμπέδησης του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωση της σύνθεσης PEI25000-MBT-100, αντιστοιχεί σε πολύ καλές ιδιότητες

φραγμού. Στο διάγραμμα της εμπέδησης είναι δυνατόν να παρατηρηθεί ένα πλατό χαλάρωσης (resistive plateau), μεταξύ 10^2 - 10^4 Hz το οποίο αντιστοιχεί στην αντίσταση των πόρων της επικάλυψης. Καθώς περνά ο χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο, η συνολική εμπέδηση του συστήματος πέφτει σταδιακά μέχρι το τέλος της 2^{ης} εβδομάδας, στη συνέχεια τέλος της 3^{ης} εβδομάδας παρατηρείται αύξηση της εμπέδησης, ενώ στο τέλος της 4^{ης} εβδομάδας παρατηρείται μικρή πτώση της εμπέδησης στο επίπεδο τιμών της 1^{ης} εβδομάδας έκθεσης στον ηλεκτρολύτη γεγονός που αποδεικνύει πως η επικάλυψη σταδιακά βελτιώθηκε. Στην πραγματικότητα, εισάγονται στο σύστημα ιδιότητες αυτο-ίασης, καθώς μετά από 1 εβδομάδα ο ηλεκτρολύτης έχει φτάσει και δρα στο υπόστρωμα μέσα από τους πόρους και τις πιθανές ατέλειες της επικάλυψης, ως εκ τούτου η διάβρωση έχει αρχίσει να εμφανίζεται τοπικά. Η ανοδική αντίδραση συνιστά τη διάλυση του μετάλλου και συνοδεύεται πάντα από μία καθοδική αντίδραση, που μπορεί να είναι η αναγωγή του οξυγόνου. Αυτή η αντίδραση παράγει υδροξυλιόντα (OH⁻) με αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής του pH πάνω από τις καθοδικές περιοχές. Για τις πυριτικές επικαλύψεις, αυτή η αλκαλοποίηση (pH > 9–10) οδηγεί στην υποβάθμιση του πυριτικού δικτύου και κατά συνέπεια στην αλλοίωση της επικάλυψης. Το διεσταλμένο πυριτικό δίκτυο που έχει απορροφήσει νερό επιταχύνει την αποκόλληση της επικάλυψης εξαιτίας της δημιουργίας εσωτερικών τάσεων [34].

Σ' αυτό το σημείο η απελευθέρωση του αναστολέα διάβρωσης εμποδίζει αυτούς τους ενεργούς πόρους μπλοκάροντας την πρόσβαση του ηλεκτρολύτη και του οξυγόνου. Κατά συνέπεια, οι ενεργοί και αγώγιμοι οδοί φράζονται, οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες βελτιώνονται, ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται και το φαινόμενο της αυτο-ίασης λαμβάνει χώρα. Πράγματι, αν παρατηρηθεί το διάγραμμα της εμπέδησης, η αντίσταση των πόρων της επικάλυψης πέφτει σταδιακά ως την 3^η εβδομάδα έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο και αυξάνεται μετά το τέλος της 4^{ης} εβδομάδας έκθεσης, γεγονός που αποδεικνύει ότι οι ενεργοί και αγώγιμοι οδοί φράζονται με αποτέλεσμα να βελτιώνονται οι ιδιότητες φραγμού της επικάλυψης.

Ακολούθως, στο **σχήμα 5.8** απεικονίζονται τα φάσματα της εμπέδησης και της φάσης θ συναρτήσεως της συχνότητας (διαγράμματα Bode), που λαμβάνονται για τα επικαλυμμένα δοκίμια με επίστρωση της σύνθεσης PEI25000-MBI-100, για χρόνους έκθεσης 72 h, 1, 2, 3 και 4 εβδομάδες στο διάλυμα Harrison. Περίπου, η ίδια εικόνα σε σχέση με την προηγούμενη σύνθεση παρουσιάζεται στα φάσματα της εμπέδησης και της φάσης θ συναρτήσεως της συχνότητας. Ξεκινώντας από την έκθεση του επικαλυμμένου δοκιμίου στο διαβρωτικό μέσο για 72 h διαπιστώνεται μια εξίσου υψηλή τιμή συνολικής εμπέδησης του συστήματος που ανέρχεται στην τιμή των $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Αρχικά, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω στο διάγραμμα της φάσης θ παρουσιάζονται δύο χρονικές σταθερές, οι οποίες αποδίδονται στη διεπιφάνεια επικάλυψης/οξειδίου

και αντίστοιχα στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη. Καθώς ο χρόνος έκθεσης στον ηλεκτρολύτη αυξάνεται, η δεύτερη χρονική σταθερά εξαφανίζεται γεγονός που αποδίδεται στη δράση του αναστολέα διάβρωσης. Συγκεκριμένα, η συνολική εμπέδηση πέφτει σταδιακά μέχρι το τέλος της 2^{ης} εβδομάδας και στη συνέχεια στο τέλος της 3^{ης} εβδομάδας αυξάνεται για να ξανά μειωθεί τελικά στο τέλος της 4^{ης} εβδομάδας. Όπως αναφέρεται αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο, κατά τη διάρκεια της επαφής του ηλεκτρολύτη με την επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος και συγκεκριμένα με τις ενδομεταλλικές ενώσεις, η υδρόλυση του Al και του Mg οδηγεί στην ηλεκτροχημική έκλυση H₂ με ταυτόχρονη αναγωγή O₂, που έχουν ως αποτέλεσμα την τοπική αύξηση του pH [15-20], η οποία μπορεί να προκαλέσει την απελευθέρωση του αναστολέα στο σημείο δημιουργίας της ατέλειας [15]. Έτσι, δημιουργείται ένα λεπτό οργανικό στρώμα στο σημείο της κατεστραμμένης μεταλλικής επιφάνειας, που εμποδίζει την επέκταση των φαινομένων της διάβρωσης [15]. Επομένως και σε αυτή την περίπτωση, εισάγονται στο σύστημα ιδιότητες αυτο-ίασης, καθώς μετά από 72 h ο ηλεκτρολύτης φτάνει μέσα από τους πόρους στο υπόστρωμα αλλά με την πιθανή απελευθέρωση του αναστολέα MBI οι ιδιότητες της επικάλυψης βελτιώνονται καθώς οι ενεργοί και αγώγιμοι οδοί φράζονται.



Σχήμα 5.8 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης PEI 25000-MBI-100, για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison.

Η επίδραση του αναστολέα είναι εμφανής μετά από την 3^η εβδομάδα εμβάπτισης (μπλε καμπύλη) καθώς η τιμή της εμπέδησης που αντιστοιχεί στην αντίσταση πόλωσης παραμένει υψηλή ακόμη και αν τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά της

επικάλυσης είναι φτωχότερα (δηλαδή χαμηλότερη αντίσταση πόρων και μεγαλύτερη χωρητικότητα επικάλυψης).

5.6 Δοκιμές Νανοσκληρομέτρησης.

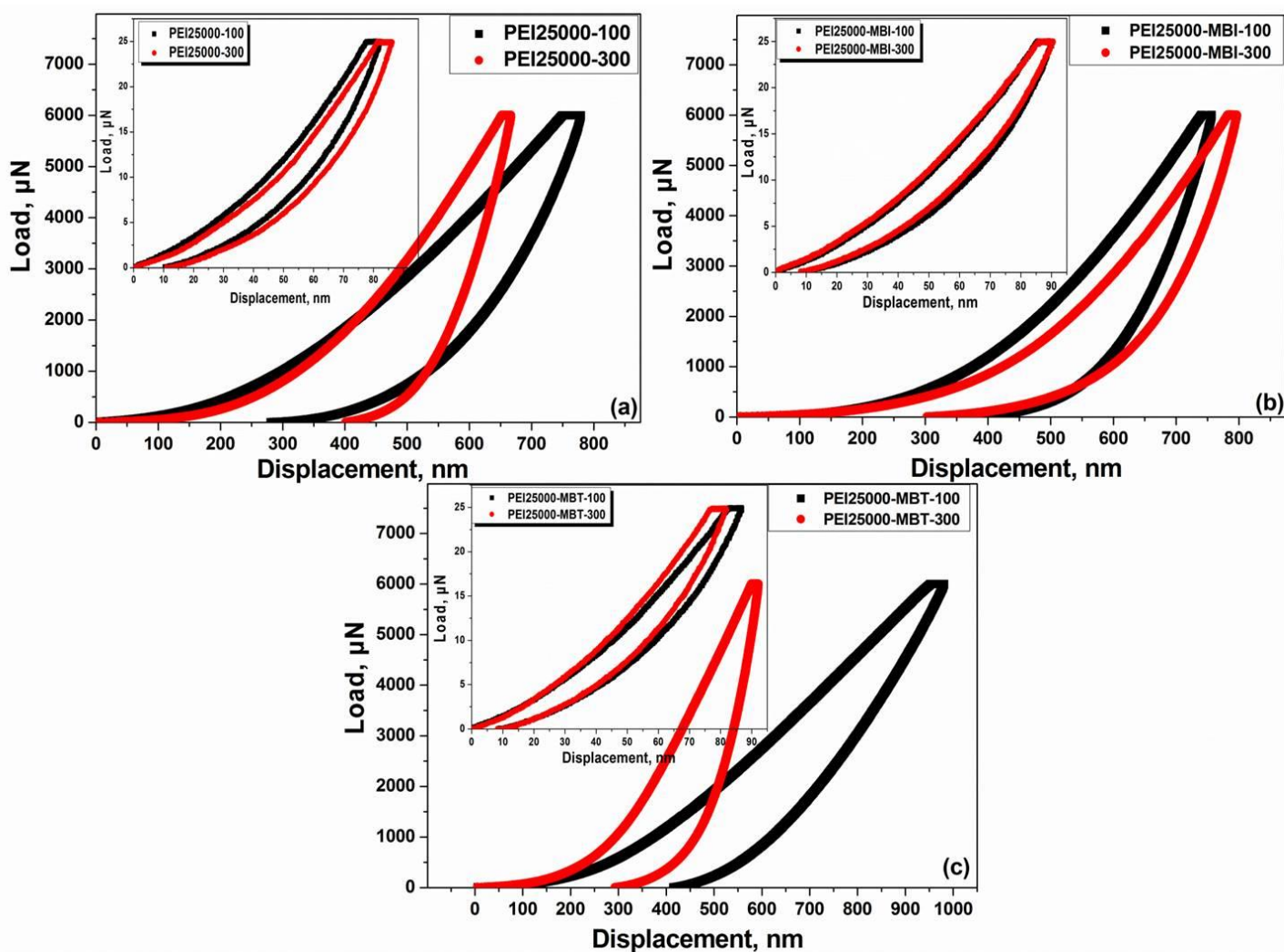
Η ανάλυση των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ένα Hysitron TriboLab® Nanomechanical Test Instrument το οποίο είναι κατάλληλο για τον προσδιορισμό της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας των επικαλύψεων. Ο εξοπλισμός επιτρέπει την εφαρμογή φορτίων από 1 έως 10000 μN καθώς και την καταγραφή του βάθους διείσδυσης σε συνάρτηση με τα εφαρμοζόμενα φορτία με υψηλή ανάλυση. Ένα βαθμονομημένο διαμάντι Berkovich, με ακτίνα 120 nm (η οποία υπολογίζεται μέσω της διαδικασίας βαθμονόμησης) χρησιμοποιήθηκε σε φορτία που κυμαίνονται μεταξύ 25 και 6000 μN , σε θερμοκρασία δωματίου. Σε χαμηλά εφαρμοζόμενα φορτία ο ρυθμός φόρτωσης-εκφόρτισης καθορίστηκε σε 2,5 $\mu\text{N/s}$, αν και για μεγαλύτερα φορτία ($P > 100 \mu\text{N}$) ο ρυθμός φόρτισης-εκφόρτισης καθορίστηκε σε 30 $\mu\text{N/s}$.

Το TriboLab® Nanomechanical Test Instrument που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη αυτή είναι εξοπλισμένο με ένα μικροσκόπιο σάρωσης με ακίδα (SPM), στο οποίο μια αιχμηρή άκρη σαρώνει όλη την επιφάνεια του δείγματος με χρήση τριών αξόνων. Κατά την εκτέλεση της σκληρομέτρησης λαμβάνουμε καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης συναρτήσει του βάθους διείσδυσης της ακίδας του διεισδυτή στο δοκίμιο. Από τις καμπύλες αυτές υπολογίζεται μέσω του μοντέλου Oliver Pharr [35] το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα της επικάλυψης.

Παρόλο που η σκληρότητα θεωρείται ότι αποτελεί την ιδιότητα του υλικού που καθορίζει την αντοχή του στη φθορά, οι A. Leyland και A. Matthews [36] επισήμαναν ότι και το μέτρο ελαστικότητας των υλικών μπορεί επίσης να επηρεάσει σημαντικά την αντοχή του υλικού. Τέτοια παραδείγματα είναι υλικά που παρουσιάζουν χαμηλή τιμή σκληρότητας και υψηλό μέτρο ελαστικότητας (π.χ. πολυμερικά υλικά). Μηχανικές μελέτες σε άμορφο άνθρακα αποδεικνύουν ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση μεταξύ H και E που προκύπτει από τον λόγο H/E [37]. Πρέπει να σημειωθεί ότι χαμηλή τιμή σκληρότητας δεν αποτελεί απαραίτητα μειονέκτημα για μια προστατευτική επικάλυψη. Έχει αποδειχθεί ότι πολύ σημαντική παράμετρος για ικανοποιητική αντίσταση στη φθορά είναι ο λόγος H^3/E^2 , ο οποίος συνδέεται με την πλαστικότητα της επικάλυψης. Ο λόγος H^3/E^2 αποτελεί ένδειξη της ανθεκτικότητας στην πλαστική παραμόρφωση (resistance to plastic deformation). Ο λόγος ανθεκτικότητας στην πλαστική παραμόρφωση είναι ένδειξη της αντίστασης στη φθορά της επικάλυψης γεγονός που υποδεικνύει ότι για επικαλύψεις υψηλής

αντοχής στη φθορά, πρέπει να συνδυάζεται η υψηλή σκληρότητα με το μεγάλο μέτρο ελαστικότητας. Το ποσοστό ελαστικότητας (%R) που υπολογίζεται από το εμβαδόν που περικλείουν οι καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης, φανερώνει την ελαστοπλαστική συμπεριφορά των επικαλύψεων.

Πραγματοποιήθηκε, έλεγχος των νανομηχανικών ιδιοτήτων με τη βοήθεια της νανοσκληρομέτρησης, ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά των επικαλύψεων στην πλαστική παραμόρφωση. Οι επικαλύψεις που μελετήθηκαν αντιστοιχούν στις συνθέσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Βάσει των δοκιμών νανοσκληρομέτρησης, παρατηρείται η ελαστοπλαστική συμπεριφορά όλων των επικαλύψεων σε χαμηλά εφαρμοζόμενα φορτία. Καθώς το φορτίο αυξάνεται, οι επικαλύψεις αρχίζουν να εμφανίζουν μία πλαστική συμπεριφορά. Στο **σχήμα 5.9** παρουσιάζονται οι τυπικές καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης ($P = 25$ & $6000 \mu\text{N}$) που προέκυψαν από τις δοκιμές νανοσκληρομέτρησης για όλες τις επικαλύψεις που μελετήθηκαν.



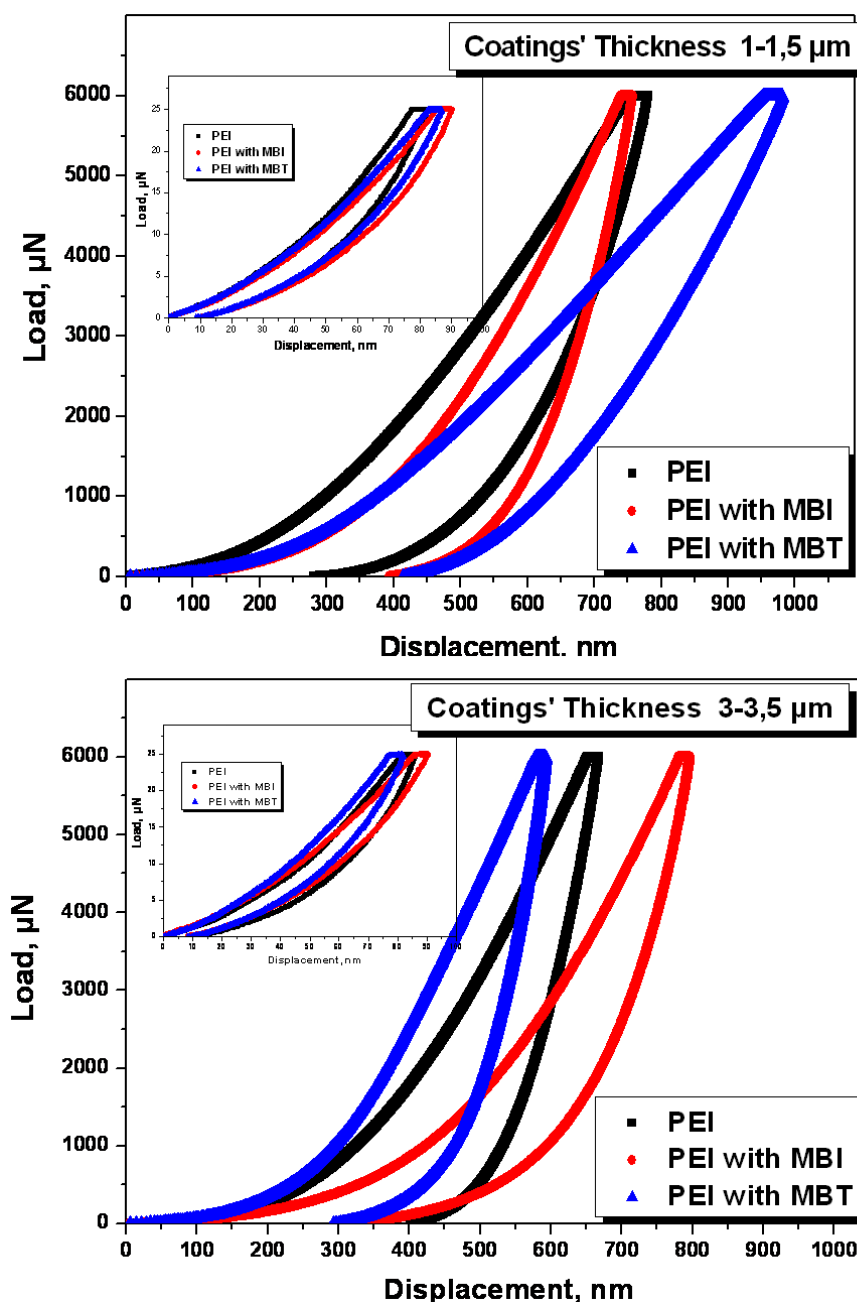
Σχήμα 5.9 Τυπικές καμπύλη φόρτισης-εκφόρτισης για εφαρμοζόμενα φορτία $P=25$ & $6000 \mu\text{N}$.

Από τις καμπύλες αυτές, είναι δυνατόν να εξαχθούν αρκετές πληροφορίες σχετικά με τη συμπεριφορά των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα. Τυχόν ασυνέχειες, είτε αλλαγές στην κλίση των καμπυλών αυτών, μπορούν να εξηγήσουν τις αλλαγές που συμβαίνουν στη δομή του υπό δοκιμή υλικού, καθώς και τη μετάβαση από ελαστική σε πλαστική παραμόρφωση. Τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σε σχέση με την πλαστικότητα κατά τη διάρκεια της νανοσκληρομέτρησης [38]. Στα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα που μελετήθηκαν και για τα φορτία νανοσκληρομέτρησης που χρησιμοποιήθηκαν δεν παρατηρήθηκε η εμφάνιση σχισμού ή ένδειξη δημιουργίας του (π.χ. pop ins) στις καμπύλες φόρτισης, ή άλλος τύπος αστοχίας της επικάλυψης (**σχήμα 5.9**).

Αυτό επιβεβαιώνει την καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα που παρουσιάζουν οι επικαλύψεις, ωστόσο αυξάνοντας το φορτίο παρατηρήθηκε μια μικρή αλλαγή κλίσης. Από το **σχήμα 5.9** προκύπτει ότι όλες οι επικαλύψεις του πάχους 3-3,5 μm παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή σε οποιαδήποτε εφαρμογή φορτίου (η ακίδα διεισδύει σε χαμηλότερα βάθη εσοχής) με εξαίρεση τη σύνθεση PEI με MBI όπου δεν εμφανίζει ιδιαίτερες διαφορές σε σχέση με τις λεπτότερες επικαλύψεις. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι τα επικαλυμμένα δοκίμια και των δύο περιπτώσεων πάχους, εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά, καθώς για μικρά βάθη διείσδυσης (<10% του πάχους της επικάλυψης) οι επιδράσεις του υποστρώματος είναι αμελητέες επιτρέποντας τη σαφή αξιολόγηση των νανομηχανικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων [39].

Το **σχήμα 5.10** απεικονίζει συγκριτικά τις καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης για πάχη επικαλύψεων 1-1,5 μm και 3-3,5 μm για εφαρμοζόμενο φορτίο 25 μN (ένθετα γραφήματα του **σχήματος 5.10**) και 6000 μN. Παρατηρείται, ότι όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν (και για τα δύο διαφορετικά πάχη) παρουσιάζουν την ίδια ελαστοπλαστική συμπεριφορά και ο διεισδυτής φτάνει περίπου τα ίδια βάθη διείσδυσης (ένθετα γραφήματα του **σχήματος 5.10** για εφαρμοζόμενο φορτίο 25 μN). Για εφαρμοζόμενο φορτίο 6000 μN, η επικάλυψη PEI 25000 πάχους 1-1,5 μm και η επικάλυψη PEI 25000 με αναστολέα διάβρωσης MBI παρουσιάζουν σχεδόν την ίδια συμπεριφορά. Ωστόσο, το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση PEI 25000 με αναστολέα διάβρωσης MBT παρουσίασε χαμηλότερη αντίσταση στα εφαρμοζόμενα φορτία. Αντίθετα, τα επικαλυμμένα δοκίμια με επίστρωση πάχους 3-3,5 μm παρουσίασαν υψηλότερη αντίσταση στη διείσδυση της ακίδας συγκριτικά με τα δοκίμια που είχαν πάχος επικάλυψης 1-1,5 μm, και αυτό οφείλεται στο ότι η μηχανική συμπεριφορά των επικαλύψεων δεν είχε επηρεαστεί από το υπόστρωμα του αλουμινίου. Επίσης, παρατηρείται ότι τα επικαλυμμένα δοκίμια με επίστρωση PEI 25000 πάχους 3-3,5 μm και αναστολέα διάβρωσης MBT παρουσιάζουν μεγαλύτερη πλαστικότητα στα υψηλά εφαρμοζόμενα φορτία συγκριτικά με τα επικαλυμμένα δοκίμια με επίστρωση PEI 25000 πάχους 3-3,5 μm χωρίς

αναστολέα διάβρωσης MBT. Την πιο ήπια συμπεριφορά στα υψηλά εφαρμοζόμενα φορτία παρουσιάζουν τα επικαλυμμένα δοκίμια με επίστρωση PEI 25000 με αναστολέα διάβρωσης MBI.

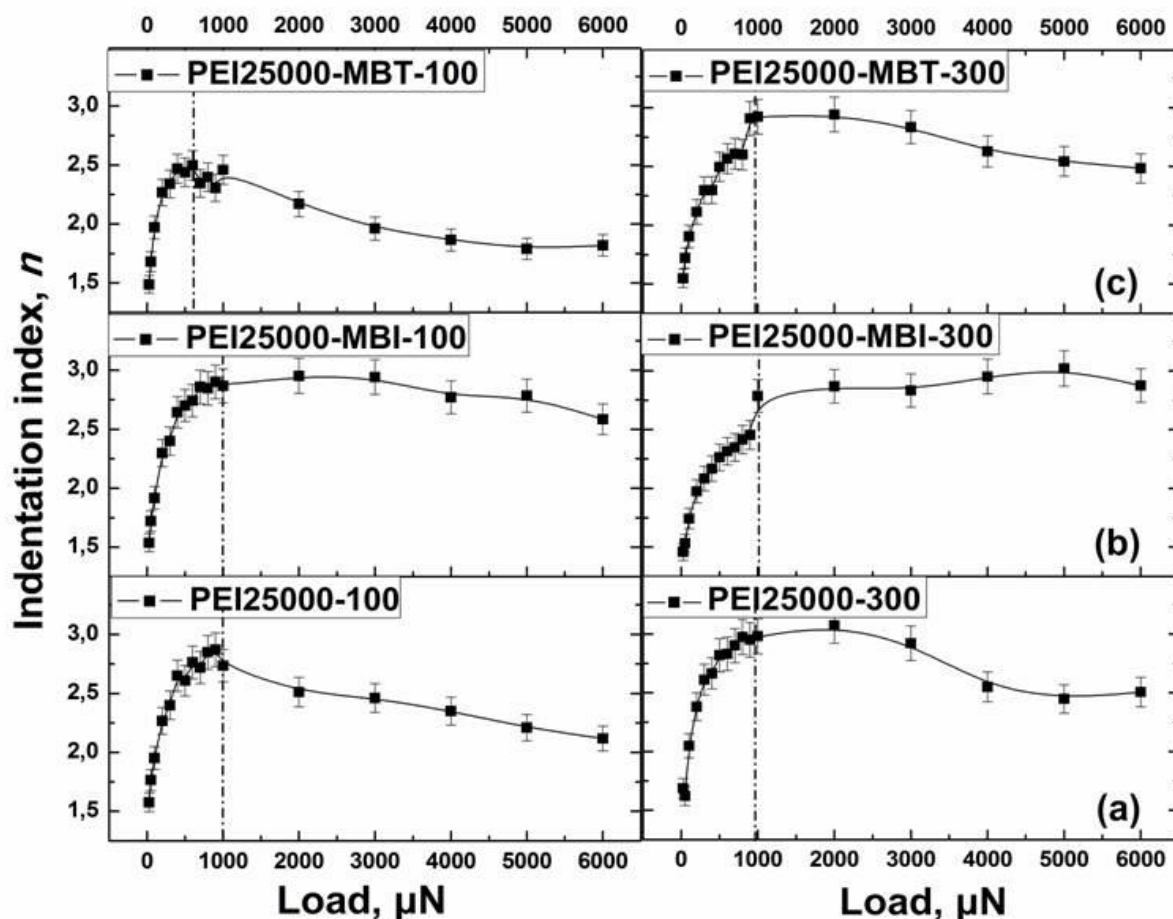


Σχήμα 5.10 Συγκριτικές καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης.

Για να ορίσουμε την αλλαγή της κλίσης χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω σχέση που αναφέρεται στη γενική σχέση μεταξύ του εφαρμοζόμενου φορτίου (P) και του βάθους διείσδυσης (h) [40].

$$P = ah^n \quad (1)$$

οι σταθερές a και h είναι η γεωμετρική παράμετρος και η παράμετρος του υλικού, αντίστοιχα. Ο συντελεστής n είναι ένα μέτρο της αντίστασης του υλικού στην παραμόρφωση και ονομάζεται «δείκτης διείδυσης».



Σχήμα 5.11 Δείκτης διείδυσης n σε σχέση με το εφαρμοζόμενο φορτίο.

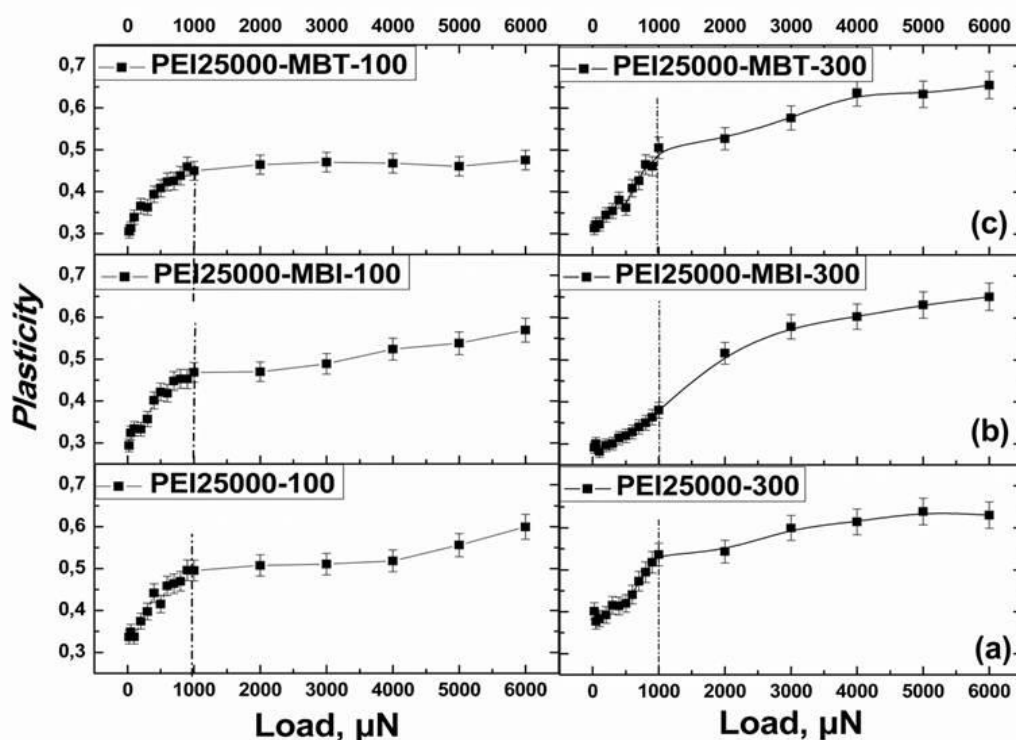
Σε όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα παρατηρείται, ότι αυξάνοντας το εφαρμοζόμενο φορτίο, αυξάνεται ταυτόχρονα και ο συντελεστής διείδυσης n , φθάνοντας σε μία μέγιστη τιμή που αντιστοιχεί σε φορτίο της τάξης των 1000 μN (σχήμα 5.11). Παρατηρείται επίσης, ότι ο συντελεστής n παραμένει σταθερός για όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα, με αποτέλεσμα να αποδεικνύεται ότι ο συντελεστής n εξαρτάται μόνο από τα εφαρμοζόμενα φορτία. Το εφαρμοζόμενο φορτίο 1000 μN , υποδεικνύει τη θεωρητική μετάβαση των υπό μελέτη δοκιμίων από την ελαστική στην πλαστική συμπεριφορά. Ο δείκτης διείδυσης n για όλες τις επικαλύψεις των δοκιμίων αντιστοιχεί περίπου σε τιμή 1,5 για μηδενικό εφαρμοζόμενο φορτίο. Καθώς το εφαρμοζόμενο φορτίο αυξάνεται, αυξάνεται και ο συντελεστής n με τιμή που κυμαίνεται περίπου σε 2,5- 3,0 για όλες τις επικαλύψεις των δοκιμίων, αποκαλύπτοντας ιξωδοελαστική συμπεριφορά

(viscous). Η χαμηλότερη τιμή παρουσιάζεται στη σύνθεση της επικάλυψης PEI 25000-MBT-100 όπου ο συντελεστής n αντιστοιχεί σε μέγιστη τιμή περίπου 2,5, εμφανίζοντας χαμηλότερη αντίσταση στα εφαρμοζόμενα φορτία. Περαιτέρω αύξηση του εφαρμοζόμενου φορτίου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των τιμών του συντελεστή n , η οποία είναι πιο έντονη για τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα για χρόνο εμβάπτισης 100 s (πάχος 1-1,5 μm), λόγω της επίδρασης του μεταλλικού υποστρώματος AA2024-T3. Σε γενικές γραμμές, τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα για χρόνο εμβάπτισης 300 s (πάχος 3-3,5 μm) παρουσιάζουν ελαφρώς υψηλότερες τιμές του συντελεστή n , και κατά συνέπεια πιο ιξωδοελαστική συμπεριφορά (viscous), η οποία αποδίδεται στην πυκνότερη δομή των υβριδικών οργανο-πυριτικών επικαλύψεων, σε σύγκριση με τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα για χρόνο εμβάπτισης 100 s (πάχος 1-1,5 μm). Μεταξύ αυτών τα επικαλυμμένα δοκίμια με επίστρωση της σύνθεσης PEI25000-MBT-100 εμφανίζουν τις χαμηλότερες τιμές του συντελεστή n , γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη επίδραση του μεταλλικού υποστρώματος, πιθανότατα λόγω της καλύτερης πρόσφυσης της επικάλυψης στο υπόστρωμα [41].

Η περαιτέρω ανάλυση των λαμβανόμενων καμπυλών φόρτισης-εκφόρτισης δίνει πληροφορίες σχετικά με τη θεωρητική αντοχή στη διάτμηση των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα. Η θεωρητική αντοχή στη διάτμηση αναφέρεται στο όριο της δύναμη επαναφοράς (πλαστικότητα), δηλαδή στο όριο όπου δεν παρατηρείται περαιτέρω αύξηση με την ταυτόχρονη αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου (ή της μετατόπισης) [42]. Η πλαστικότητα των επικαλύψεων σε διάφορα εφαρμοζόμενα φορτία υπολογίζεται από το εμβαδόν που περικλείουν οι καμπύλες φόρτισης (A_{Total}) και οι καμπύλες εκφόρτισης ($A_{\text{unloading}}$) (εξ. 2)

$$Plasticity = \frac{A_{total} - A_{unloading}}{A_{total}} \quad (2)$$

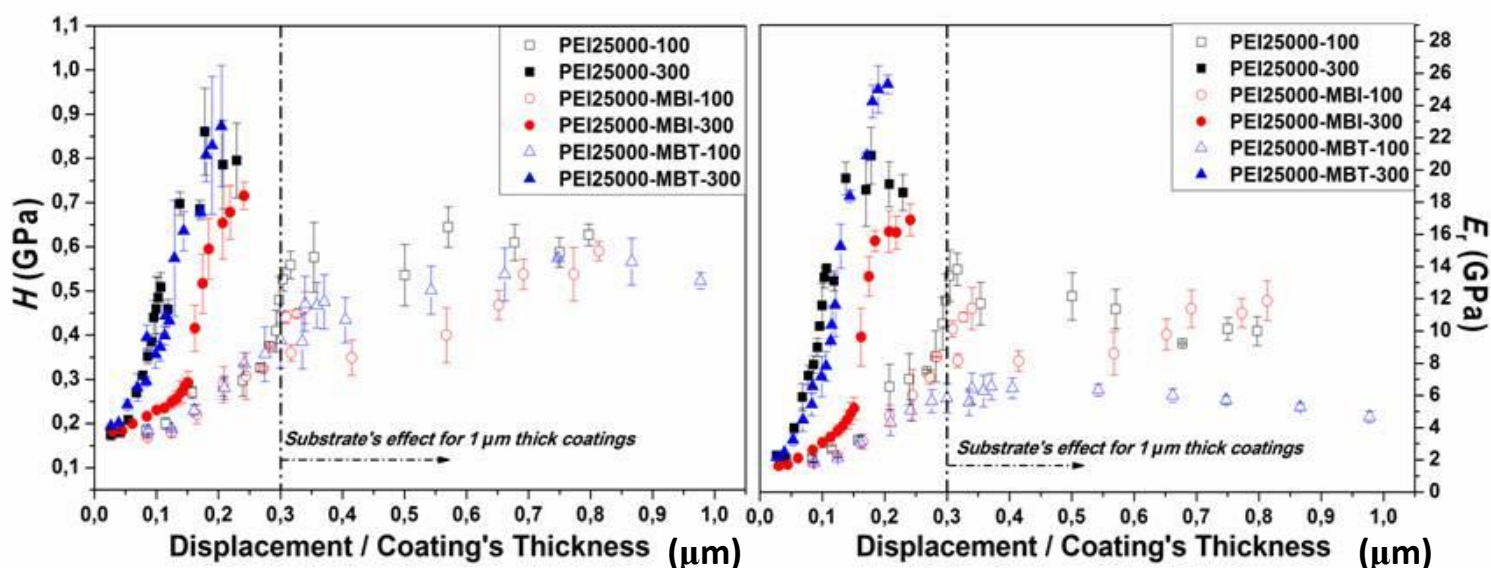
Στο **σχήμα 5.12** παρουσιάζονται οι υπολογιζόμενες τιμές της πλαστικότητας σε σχέση με το εφαρμοζόμενο φορτίο. Γενικά, ισχύει ότι οι μικρές μετατοπίσεις αντιστοιχούν σε γραμμική ελαστική απόκριση, ενώ οι μεγαλύτερες μετατοπίσεις αντιστοιχούν σε μη γραμμική ελαστική απόκριση.



Σχήμα 5.12 Πλαστικότητα σε σχέση με το εφαρμοζόμενο φορτίο.

Συνεπώς, όπως απεικονίζεται στο **σχήμα 5.12**, η θεωρητική μετάβαση από ελαστική σε πλαστική παραμόρφωση για όλα τα δείγματα, παρατηρείται για εφαρμοζόμενο φορτίο 1000 μN , όπως ακριβώς παρουσιάστηκε προηγουμένως και για τις τιμές του δείκτη διεύθυνσης n (**σχήμα 5.11**). Συγκεκριμένα, στο **σχήμα 5.12** παρατηρείται ότι σε χαμηλά εφαρμοζόμενα φορτία, οι επικαλύψεις παρουσιάζουν ελαστοπλαστική συμπεριφορά, ενώ ταυτόχρονα η αύξηση του εφαρμοζόμενου φορτίου αυξάνει τις τιμές πλαστικότητας. Η αύξηση αυτή είναι μικρότερη για τα επικαλυμμένα δοκίμια των 100 s χρόνου εμβάπτισης (πάχος 1-1,5 μm), λόγω της επίδραση του μεταλλικού υποστρώματος AA2024-T3.

Το **σχήμα 5.13**, απεικονίζει τις τιμές της σκληρότητας (H) και του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας (E_r) για όλες τις επικαλύψεις των δοκιμίων που μελετήθηκαν. Τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα πάχους 3-3,5 μm παρουσιάζουν αυξημένη σκληρότητα και σύνθετο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα πάχους 1-1,5 μm . Επιπλέον, τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα πάχους 3-3,5 μm παρουσιάζουν μια συνεχώς αυξανόμενη τάση στις τιμές της σκληρότητας H και του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας E_r , επειδή η επίδραση του υποστρώματος θεωρείται αμελητέα. Η επίδραση του υποστρώματος δεν μπορεί να μελετηθεί για τις παχύτερες επικαλύψεις, δεδομένου ότι οι δοκιμές περιορίζονται σε βάθος ύψους $\sim 1 \mu\text{m}$.



Σχήμα 5.13 Διαγράμματα σκληρότητας H και σύνθετου μέτρου ελαστικότητας E_r σε σχέση με την μετατόπιση.

Ακολούθως, τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα πάχους 1-1,5 μm παρουσιάζουν την ίδια τάση στις τιμές του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας E_r και της σκληρότητας περίπου μέχρι τα 300nm, ενώ η περαιτέρω διείδυση της ακίδας στις επικαλύψεις οδηγεί σε διαφορετικές διακυμάνσεις των τιμών της σκληρότητας και του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας (H και E_r αντίστοιχα), δείχνοντας έτσι την επίδραση του υποστρώματος στις νανομηχανικές ιδιότητες των επικαλύψεων. Ωστόσο, χαμηλότερες τιμές σκληρότητας και σύνθετου μέτρου ελαστικότητας (H και E_r αντίστοιχα) παρουσιάζουν τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα με σύνθεση PEI 25000 και αναστολέα διάβρωσης MBI, πάχους 3-3,5 μm . Επίσης, οι χαμηλότερες τιμές σκληρότητας H παρατηρούνται για τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα της σύνθεσης PEI 25000 με αναστολέα διάβρωσης MBI πάχους 1-1,5 μm και 3-3,5 μm . Τέλος, παρατηρείται ότι η προσθήκη αναστολέων διάβρωσης τόσο για τα επικαλυμμένα δοκίμια με χρόνο εμφάνισης 100 s όσο και 300 s, οδηγεί σε σχετικά μικρή μείωση των τιμών της μετρούμενης σκληρότητας H και του μέτρου ελαστικότητας E_r , γεγονός που υποδηλώνει τη βελτίωση της ελαστικότητας του πυριτικού δικτύου. Στους Πίνακες 5.3 και 5.4 παρουσιάζονται οι τιμές της σκληρότητας H και του μέτρου ελαστικότητας E_r για όλες τις συνθέσεις των επικαλυμμένων δοκιμίων. Σε όλους τους ελέγχους πραγματοποιήθηκαν 10 μετρήσεις στην επιφάνεια των επικαλύψεων για λόγους στατιστικής και σε απόσταση 50 μm . Επίσης, δοκιμές διείδυσης που πραγματοποιήθηκαν σε μη επικαλυμμένο

κράμα AA2024-T3 είχαν ως αποτέλεσμα τον υπολογισμό των τιμών της σκληρότητας H και του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας E_r , οι οποίες αντιστοιχούν σε 3 GPa και 50 GPa [43].

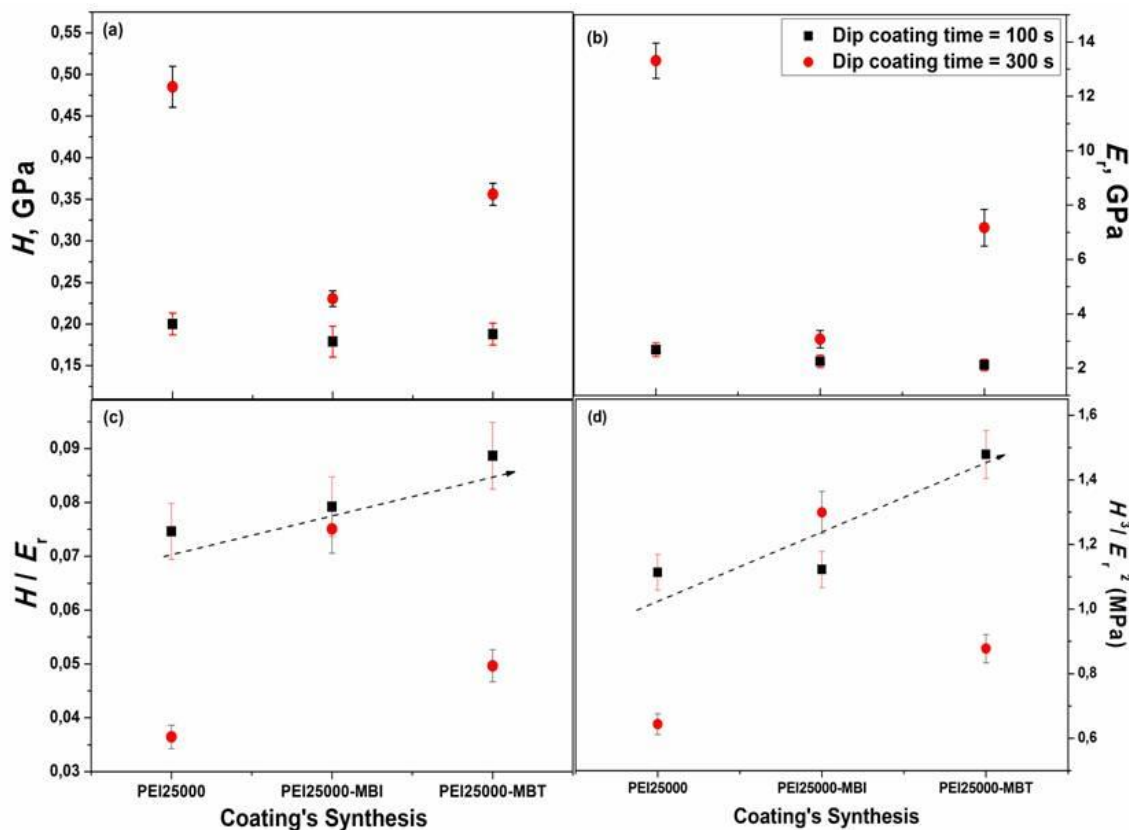
Πίνακας 5.3 Τιμές της σκληρότητας (H) των επικαλύψεων.

Συνθέσεις επικαλύψεων	Επικαλύψεις πάχους 1-1,5 μm (GPa)	Επικαλύψεις πάχους 3-3,5 μm (GPa)
PEI 25000	0,2 \pm 0,013	0,485 \pm 0,02466
PEI 25000 MBI	0,179 \pm 0,0185	0,2305 \pm 0,00945
PEI 25000 MBT	0,188 \pm 0,0132	0,356 \pm 0,0131

Πίνακας 5.4 Τιμές του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας (E_r) των επικαλύψεων.

Συνθέσεις επικαλύψεων	Επικαλύψεις πάχους 1-1,5 μm (GPa)	Επικαλύψεις πάχους 3-3,5 μm (GPa)
PEI 25000	2,68 \pm 0,256	13,31 \pm 0,65
PEI 25000 MBI	2,26 \pm 0,2356	3,07 \pm 0,32
PEI 25000 MBT	2,12 \pm 0,209	7,17 \pm 0,6729

Το **σχήμα 5.14a,b** απεικονίζει τις τιμές σκληρότητας H και του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας E_r των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα που μελετήθηκαν, για βάθος διείσδυσης που αντιστοιχεί στο 10% του πάχους των επικαλύψεων, προκειμένου να εξαλειφθεί τυχόν επίδραση του υποστρώματος [39]. Από τα διαγράμματα του **σχήματος 5.14a και 5.14b**, είναι εμφανές ότι τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα για χρόνο εμβάπτισης 300 s εμφανίζουν υψηλότερες τιμές H και E_r από ό,τι τα επικαλυμμένα δοκίμια για χρόνο εμβάπτισης 100 s, ωστόσο, η διαφορά αυτή μειώνεται με την προσθήκη των οργανικών αναστολέων. Συγκεκριμένα, στις λεπτότερες επικαλύψεις, παρατηρείται ότι η προσθήκη των αναστολέων διάβρωσης MBI και MBT μειώνει ελαφρώς τις τιμές της σκληρότητας και του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας. Αντίθετα, στις παχύτερες επικαλύψεις παρατηρείται ότι οι τιμές της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας μειώνονται εντονότερα με την προσθήκη των αναστολέων διάβρωσης MBI και MBT. Ο Chen και η ομάδα του [44], σε προηγούμενη μελέτη τους παρατήρησαν, ότι στην περίπτωση των οργανο-πυριτικών επικαλύψεων οι τιμές H και E_r ενισχύονται, όταν ο βαθμός διασταύρωσης του πολυσιλοξανικού ολιγομερούς αυξάνεται. Ενδεχομένως, η εισαγωγή των οργανικών αναστολέων διάβρωσης στο σύστημα της επικάλυψης, θα μπορούσε να επηρεάζει το ρυθμό συμπύκνωσης καθώς



Σχήμα 5.14 Διαγράμματα a) της σκληρότητας H, b) του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας E_r , c) του λόγου H/E_r και d) του λόγου H^3/E_r^2 αντίστοιχα για όλες τις συνθέσεις των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα που μελετήθηκαν στο 10% του πάχους της επικάλυψης.

και το βαθμό διασταύρωσης του πυριτικού δικτύου με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός περισσότερο εύκαμπτου φιλμ. Ωστόσο, η υπόθεση αυτή χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση.

Οι τιμές του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας (E_r) και της σκληρότητας (H) υπολογίζονται από τα πειραματικά δεδομένα του εφαρμοζόμενου φορτίου σε συνάρτηση με το βάθος της διείσδυσης βάσει του μοντέλου Oliver-Pharr [36]. Παλαιότερα, οι υψηλές τιμές σκληρότητας αποτελούσαν ένδειξη υψηλής αντίστασης στη φθορά. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια διαπιστώθηκε ότι η σκληρότητα (H) δεν είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας για την αντοχή στη φθορά. Αρκετοί μελετητές ταξινομούν τα υλικά ανάλογα με τις τιμές του δείκτη H/E, τα οποία μπορεί να παρουσιάζουν εξαιρετικά όμοιες τιμές H/E και να βρίσκονται πολύ κοντά στην κατάταξή τους όσον αφορά στην αντοχή στη φθορά [45]. Μελετητές όπως ο Lancaster [46], οι Spurr και Newcombe [47], αναφέρουν ότι η αντίσταση στη φθορά αυξάνεται καθώς αυξάνεται και το μέτρο ελαστικότητας. Η θεωρία αυτή συμβαδίζει με τη συμπεριφορά των επικαλύψεων που μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία, δεδομένου ότι τα υλικά με υψηλό μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζουν

υψηλή τιμή σκληρότητας. Προκειμένου να αυξηθεί η αντοχή στη φθορά, η ελαστικότητα πρέπει να είναι ενισχυμένη (δηλαδή να μειωθεί ο δείκτης E).

Στο **σχήμα 5.14c,d** παρουσιάζονται οι λόγοι H/E_r και H^3/E_r^2 των συνθέσεων που μελετήθηκαν για βάθος διείδυσης που αντιστοιχεί στο 10% του πάχους των επικαλύψεων. Ο λόγος H/E_r έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την ταξινόμηση των υλικών ως προς την αντοχή τους στη φθορά [48,49,50], ενώ ο λόγος H^3/E_r^2 εκφράζει το ποσό της ελαστικότητας που χαρακτηρίζει μια επικάλυψη. Ως εκ τούτου, υψηλές τιμές του λόγου H^3/E_r^2 χαρακτηρίζουν την συμπεριφορά της επικάλυψης ως ελαστική ενώ αντίστοιχα χαμηλές τιμές χαρακτηρίζουν την συμπεριφορά της επικάλυψης ως πλαστική [48-52]. Όσον αφορά στις τιμές του λόγου H/E_r που απεικονίζονται στο **σχήμα 5.14c**, παρατηρείται ότι τα επικαλυμμένα δοκίμια για χρόνο εμφάνισης 100 s, παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στη φθορά, σε σύγκριση με τα επικαλυμμένα δοκίμια για χρόνο εμφάνισης 300 s. Επίσης και στις δύο περιπτώσεις, η προσθήκη των αναστολέων διάβρωσης βελτιώνει αυτή την ιδιότητα. Επιπλέον, οι τιμές του λόγου H^3/E_r^2 (**σχήμα 5.14 d**) παρουσιάζουν παρόμοια τάση: συγκεκριμένα οι λεπτότερες επικαλύψεις παρουσιάζουν γενικά μια πιο ελαστική συμπεριφορά σε σύγκριση με τις παχύτερες επικαλύψεις, ενώ κατά την προσθήκη των αναστολέων MBI και MBT, αυτή η ιδιότητα βελτιώνεται.

5.7 Συμπεράσματα.

Στο κεφάλαιο αυτό, αναπτύχθηκαν υβριδικές οργανο-πυριτικές αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις, με βάση την υδατική sol-gel διεργασία, κατά την οποία αρχικά δημιουργούνται πυριτικά νανο-σωματίδια από την υδρόλυση των σιλανίων. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η διασύνδεση των πυριτικών νανο-σωματιδίων μέσω ενός διασυνδετικού μέσου, της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης η οποία επιπλέον ενθυλακώνει στο εσωτερικό της τους οργανικούς αναστολείς διάβρωσης. Μέσω της παραπάνω διεργασίας, προκύπτει η ανάπτυξη ενός ομοιογενούς και πυκνού προστατευτικού πυριτικού στρώματος πάνω στην επιφάνεια του κράματος του αλουμινίου. Με τη μεταβολή του χρόνου εμφάνισης (100 s και 300 s) των μεταλλικών δοκιμίων στο πυριτικό αιώρημα, παρήχθησαν επικαλύψεις με δύο διαφορετικά πάχη (1-1,5 και 3-3,5 μm , αντιστοίχως).

Τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από το κεφάλαιο αυτό συνοψίζονται ακολούθως:

1. Όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα που αναπτύχθηκαν, χαρακτηρίζονται υψηλής ποιότητας με μεγάλη ομοιομορφία και πολύ καλές ιδιότητες φραγμού. Επιπρόσθετα, η

ενσωμάτωση των οργανικών αναστολέων διάβρωσης στο δίκτυο της επικάλυψης, εισάγει στο σύστημα ιδιότητες αυτο-ίασης.

2. Όσον αφορά στο πάχος της επικάλυψης, παρατηρείται ότι είναι μια παράμετρος που επηρεάζει την αντιδιαβρωτική απόδοση των επικαλυμμένων δοκιμίων, δεδομένου ότι οι λεπτότερες επικαλύψεις πάχους 1-1,5 μm επιδεικνύουν ελαφρώς κατώτερη συμπεριφορά. Θα πρέπει να τονιστεί, ωστόσο, ότι οι λεπτότερες επικαλύψεις παρουσιάζουν ικανοποιητικές ιδιότητες αυτο-ίασης, όταν ενθυλακώνεται ένας οργανικός αναστολέας διάβρωσης στο πυριτικό δίκτυο.
3. Η ανάλυση των νανομηχανικών ιδιοτήτων, έδειξε ότι οι επικαλύψεις είναι αρκετά ελαστικές με ιξωδοελαστική συμπεριφορά που αποδίδεται στο οργανικό τους μέρος. Σε όλες τις επικαλύψεις παρατηρείται, ότι αυξάνοντας το εφαρμοζόμενο φορτίο, αυξάνεται ταυτόχρονα και ο συντελεστής n (δείκτης διείδυσης), φθάνοντας σε μία μέγιστη τιμή που αντιστοιχεί σε φορτίο της τάξης των 1000 μN . Πράγματι, το εφαρμοζόμενο φορτίο των 1000 μN , υποδεικνύει τη θεωρητική μετάβαση των υπό μελέτη δοκιμίων από την ελαστική στην πλαστική συμπεριφορά. Καθώς το εφαρμοζόμενο φορτίο αυξάνεται, αυξάνεται και ο συντελεστής n με τιμή που κυμαίνεται περίπου σε 2,5-3,0 για όλες τις επικαλύψεις των δοκιμίων, γεγονός που υποδηλώνει ιξωδοελαστική συμπεριφορά.
4. Επιπρόσθετα, οι τιμές της σκληρότητας και του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας των επικαλύψεων επιδεικνύουν μια ελαφρώς ανώτερη συμπεριφορά για τις λεπτότερες επικαλύψεις σε σύγκριση με τις παχύτερες επικαλύψεις, δεδομένου ότι σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν μια πιο ελαστική συμπεριφορά. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η ανάλυση της νανοσκληρομέτρησης, έδειξε ότι η ενσωμάτωση των οργανικών αναστολέων MBI ή MBT στο δίκτυο της επικάλυψης, οδηγεί σε επικαλύψεις με παρόμοια ή ακόμη και βελτιωμένη απόδοση των νανομηχανικών ιδιοτήτων.

*Μέρος των αποτελεσμάτων του κεφαλαίου αυτού έχουν δημοσιευτεί στο επιστημονικό περιοδικό Surface & Coatings Technology.

1. **E. Roussi**, A. Tsetsekou, A. Skarmoutsou, C.A. Charitidis, A. Karantonis (2013), «*Anticorrosion and nanomechanical performance of hybrid organo-silicate coatings integrating corrosion inhibitors*». Surface & Coatings Technology 232, p.p.131–141, Elsevier.

5.Βιβλιογραφία

- [1] E.P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, 1982.
- [2] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, San Diego, CA, 1990.
- [3] Y. Liu, D. Sun, H. You, J.S. Chung, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 82.
- [4] A. Atkinson, D.L. Segal, *J. Sol–Gel. Sci. Technol.* 13 (1998) 133.
- [5] V. Palanivel, Y. Huangb, W.J. van Ooij, *Prog. Org. Coat.* 53 (2005) 153.
- [6] M.L. Zheludkevich, I.M. Salvado, M.G.S. Ferreira, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 5099.
- [7] M.S. Donley, R.A. Mantz, A.N. Khramov, V.N. Balbyshev, L.S. Kasten, D.J. Gaspar, *Prog. Org. Coat.* 47 (2003) 401.
- [8] S.K. Poznyak, L.M. Tedim, A.N. Rodrigues, M.L. Salak, L.F.P. Zheludkevich, M.G.S. Dick, Ferreira *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 2353.
- [9] A. Wittmar, M. Wittmar, A. Ulrich, H. Caparrotti, M. Veith, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 61 (2012) 600.
- [10] M. Kendig, M. Hon, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) B10.
- [11] A. Yabuki, H. Yamagami, K. Noishiki, *Mater. Corros.* 58 (2007) 497.
- [12] N.N. Voevodin, N.T. Grebasch, W.S. Soto, F.E. Arnold, M.S. Donley, *Surf. Coat. Technol.* 140 (2001) 24.
- [13] S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, M.F. Montemor, P. Cecílio, M.G.S. Ferreira, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 421.
- [14] E.V. Skorb, D. Fix, D.V. Andreeva, H. Möhwald, D.G. Shchukin, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2373.
- [15] D.G. Shchukin, M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Lamaka, M.G.S. Ferreira, H. Möhwald, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1672.
- [16] A.N. Khramov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, R.A. Mantz, *Thin Solid Films* 483 (2005) 191.
- [17] A.N. Khramov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, M.S. Donley, *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 549.
- [18] E. Roussi, A. Tsetsekou, D. Tsiourvas, A. Karantonis, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 3235.
- [19] B.E. Rivas, K.E. Geckeler, *Adv. Polym. Sci.* 102 (1992) 171.
- [20] M. Finsgar, S. Fassbender, Nicolini, I. Milosev, *Corros. Sci.* 51 (2009) 525.
- [21] M. Arkas, L. Eleades, C.M. Paleos, D. Tsiourvas, *J. Appl. Polym. Sci.* 97 (2005) 2299.
- [22] M. Arkas, D. Tsiourvas, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 35.
- [23] T.L. Metroke, E.T. Knobbe, *Materials Research Society Symposium-Proceedings, Organic/Inorganic Hybrid Materials*, San Francisco, 628 (2000) p. CC11.4.1.
- [24] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 3084.
- [25] J.S. Park, J.D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 2669.
- [26] C.K. Nmai, *Cem. Concr. Compos.* 26 (2004) 199.
- [27] A. Luttringaus, *Angew. Chem.* 64 (1952) 661.
- [28] D.C. Zecher, *Mater. Perform.* 15 (1976) 33.
- [29] B.E. Amitha Rani, Bharathi Bai J. Basu, *Intl. J. Corros.* 10 (1155) (2012) 380217.
- [30] R. Twite, S. Balbyshev, G. Bierwagen, *Proc. Symp. Environ. Accept. Inh. Coat, Special*

Publication of the Electrochemical Society, (1997) p. 202.

[31] S.X. Zhneg, J.H. Li, J. Sol-Gel Sci. Technol. 54 (2010) 174.

[32] B. Sanyal, Prog. Org. Coat. 9 (1981) 165.

[33] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, Electrochim. Acta 51(2005) 208.

[34] M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, Electrochimica Acta 52 (2007) 6976.

[35] W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564

[36] A. Matthews, Proc. 1st Conf. Mater. Eng. (1984) p. 175

[37] C. Rebholz, A. Leyland, J.M. Schneider, A.A. Voevodin, A. Matthews, Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 412.

[38] E.T. Lilleodden, W.D. Nix, Mater. Acta, 54(2006) 1583

[39] R. Saha, W.D. Nix, Acta Mater. 50 (2002) 23.

[40] Q. Ma, D.R. Clarke, J. Mater. Res. 104 (1995) 853.

[41] B. Sanyal, Prog. Org. Coat. 9 (1981) 165.

[42] U.F. Kocks, C.N. Tome, H.R. Weng, Texture and Anisotropy, Cambridge University Press, 1998.

[43] E.P. Koumoulos, D.A. Dragatogiannis, C.A. Charitidis, Nanomechanical Analysis of High Performance Materials Dr. Atul Tiwari, Springer, 2012.

[44] X. Chen, S. Zhou, B. You, L. Wu, J. Sol-Gel Sci. Technol. 58 (2011) 490.

[45] R.C.D. Richardson, Wear, 11 (1968) 245.

[46] J.K. Lancaster, Br. J. Appl. Phys. 14(1963) 497.

[47] R.T. Spurr, T.P. Newcombe, Proc. Conf. Lubr. Wear Inst. Mech. Eng. London (1957) p. 269.

[48] L. Oberle, J. Met. 3 (1951) 438.

[49] J. Halling, Tribol. 1 (1982) 15.

[50] A. Leyland, A. Matthews, Wear, 246 (2000) 1.

[51] C. Charitidis, S. Logothetidis, P. Douka, Diamond Relat. Mater. 8 (1999) 558.

[50] E. Le.Bourhis, Vacuum, 82 (2008) 1353.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

«Ανάπτυξη υβριδικών sol-gel επικαλύψεων ενισχυμένων με ανόργανους αναστολείς διάβρωσης ή με το συνδυασμό ανόργανων και οργανικών αναστολέων διάβρωσης»

6.1 Εισαγωγή.

Οι sol-gel επικαλύψεις χωρίς την ενίσχυση κάποιου αναστολέα, δεν είναι δυνατόν να παρέχουν αποτελεσματική και μεγάλης διάρκειας προστασία απέναντι στη διάβρωση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι οι επικαλύψεις αυτές παρουσιάζουν μικροσκοπικούς πόρους, ρωγμές και περιοχές χαμηλής πυκνότητας διασταύρωσης του πυριτικού δικτύου. Οι ατέλειες αυτές παρέχουν μονοπάτια εισροής των διαβρωτικών παραγόντων στη διεπιφάνεια επικάλυψης/μετάλλου με αποτέλεσμα οι διεργασίες διάβρωσης να ξεκινούν σε αυτές τις περιοχές σχετικά γρήγορα. Η εμφάνιση ρωγμών και πορώδους μπορούν να μειωθούν με την ενσωμάτωση διάφορων νανοσωματιδίων στην υβριδική μήτρα. Ακόμα και σε αυτή την περίπτωση όμως, οι επικαλύψεις δεν είναι αρκετά αποτελεσματικές λόγω του ότι στερούνται της ικανότητας αυτο-ίασης κατά το σχηματισμό ρωγμών. Επομένως, είναι συχνά απαραίτητο να ενσωματώνονται ανόργανοι ή οργανικοί ανασταλτικοί παράγοντες (αναστολείς διάβρωσης) στο υβριδικό δίκτυο της επικάλυψης για περαιτέρω προστασία από τη διάβρωση [1].

Είναι γνωστό ότι τα ιόντα των σπάνιων γαιών σχηματίζουν αδιάλυτα υδροξείδια [2], τα οποία λειτουργούν ως αναστολείς καθοδικής προστασίας. Οι σπάνιες γαίες έχουν χαμηλή τοξικότητα και δεν θεωρούνται επιβλαβής για την υγεία [3], ενώ οι τοξικές τους επιδράσεις είναι παρόμοιες με εκείνες του χλωριούχου νατρίου [4]. Επιπλέον μπορεί να θεωρηθούν ως οικονομικώς ανταγωνιστικά προϊόντα [5]. Λαμβάνοντας υπόψη όλα αυτά τα δεδομένα, είναι λογικό να εξετάζεται η ανάπτυξη των μεθόδων προστασίας κατά της διάβρωσης χρησιμοποιώντας ενώσεις από αυτή την οικογένεια στοιχείων.

Αρχικά οι σπάνιες γαίες και κυρίως το δημήτριο, χρησιμοποιήθηκαν στην προστασία κατά της διάβρωσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους ενσωμάτωσης, το δημήτριο, και σε μικρότερο βαθμό άλλες σπάνιες γαίες έχουν χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της πρόσφυσης των υμενίων οξειδίων που αναπτύσσονται κατά τη διαδικασία οξείδωσης διαφόρων μεταλλικών κραμάτων [6,7]. Η φύση των υμενίων η οποία μπορεί να προστατεύσει το μεταλλικό υπόστρωμα από τη διάβρωση σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον, επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό απώλειας του μετάλλου. Οι πρώτες εφαρμογές των σπάνιων γαιών ως αναστολείς διάβρωσης προέκυψαν από την ανάγκη αντικατάστασης των χρωμικών αλάτων όπως επιβάλλεται από τα νέα διεθνή περιβαλλοντικά πρότυπα. Υπάρχουν πολλά άρθρα στη βιβλιογραφία που ασχολούνται με τη χρήση σπάνιων γαιών για την αντιδιαβρωτική προστασία αρκετών μετάλλων και κραμάτων [8,9]. Κυρίως η χρήση επικαλύψεων που περιέχουν δημήτριο παρέχει μία περιβαλλοντικά αποδεκτή προσέγγιση σε σχέση με την παραδοσιακή επικάλυψη χρωμίου η

οποία γίνεται απαγορευτική. Ωστόσο, η ανάπτυξη συμπαγών υμενίων που παράγονται από τις επικαλύψεις του δημητρίου αποτελεί θέμα έρευνας και μελέτης τα τελευταία χρόνια [10-12].

Επιπρόσθετα, τα άλατα του δημητρίου αναφέρονται βιβλιογραφικά ως ο καλύτερος τύπος ανόργανων αναστολέων διάβρωσης σε σύγκριση με τα άλατα άλλων σπάνιων γαιών [13-17]. Συγκεκριμένα, τα τρισθενή άλατα του δημητρίου, όπως είναι το χλωριούχο δημήτριο ($CeCl_3$) [16-22], το νιτρικό δημήτριο ($Ce(NO_3)_3$) [23-27], το θεικό δημήτριο ($Ce_2(SO_4)_3$) [27,28], θεωρούνται αξιόπιστοι αναστολείς διάβρωσης για τα κράματα του αλουμινίου. Αξίζει επίσης, να σημειωθεί ότι ακόμη και η απλή ενσωμάτωση ιόντων του δημητρίου σε πυριτικές υβριδικές sol-gel επικαλύψεις διασφαλίζει πολύ καλή αντιδιαβρωτική προστασία [29-30].

Η ευρέως αποδεκτή λύση το δημήτριο οφείλεται στο γεγονός ότι το δημήτριο, χαρακτηρίζεται χημικά από την ύπαρξη δύο σταθερών καταστάσεων σθένους Ce^{4+} (ceric) και Ce^{3+} (cerous) και αυτή η ιδιότητά του, αποτελεί τη βάση πολλών τεχνολογικών χρήσεων. Το τετρασθενές δημήτριο είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό ιόν αλλά όταν ενώνεται με το οξυγόνο, σχηματίζεται το διοξείδιο του δημητρίου CeO_2 το οποίο παρουσιάζει μία απολύτως σταθεροποιημένη δομή. Το διοξείδιο του δημητρίου ή αλλιώς δημητρία είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μορφή του δημητρίου σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Επίσης, οι ενώσεις του δημητρίου φαίνεται να πληρούν τις βασικές απαιτήσεις ως εναλλακτική λύση στους αναστολείς διάβρωσης καθώς τα ιόντα του δημητρίου σχηματίζουν αδιάλυτα υδροξείδια τα οποία αναστέλλουν τις διεργασίες διάβρωσης στις καθοδικές περιοχές. Συγκεκριμένα, σε πολλές ερευνητικές εργασίες [31-33], αναφέρεται ότι στις ενεργά καθοδικές περιοχές όταν το οξυγόνο ανάγεται παράγοντας ομάδες υδροξυλίων (OH^-), το pH αυξάνεται τοπικά προκαλώντας την κατακρήμνιση $Ce(OH)_3$. Η κατακρήμνιση των εν λόγω υδροξειδίων δρα ανασταλτικά και πολύ αποτελεσματικά στη φραγή των αγώγιμων οδών με αποτέλεσμα οι επικαλύψεις να αναπτύσσουν ιδιότητες αυτο-ίασης. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα για τη χρήση των αλάτων του δημητρίου αποτελεί επίσης η χαμηλή τοξικότητά τους και η σχετικά χαμηλή τιμή τους [34-36].

Απ' την άλλη πλευρά, μια υπό εξέλιξη εναλλακτική μέθοδος για τη δημιουργία προστατευτικής επιφάνειας, στηρίζεται στην εμφάνιση του αλουμινίου σε διαλύματα αλάτων δημητρίου. Μια προτεινόμενη προσέγγιση είναι η εμφάνιση του αλουμινίου διαδοχικά σε νιτρικό δημήτριο και στη συνέχεια σε διαλύματα χλωριούχου δημητρίου ενώ ακολουθεί η ανοδική πόλωση σε μολυβδαινικό διάλυμα. Αυτή η διαδικασία παράγει επιφάνειες με εξαιρετική αντοχή τόσο στην ομοιόμορφη όσο και στην τοπική διάβρωση [37].

Στο κεφάλαιο αυτό, μελετήθηκε η προσθήκη των αλάτων του δημητρίου στην υβριδική πυριτική μήτρα με σκοπό να δράσουν ως ανόργανος αναστολέας διάβρωσης για την περαιτέρω βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων. Επιπλέον, αναπτύχθηκαν συνθέσεις οι

οποίες συνδυάζουν την παρουσία οργανικών κι ανόργανων αναστολέων διάβρωσης και ταυτόχρονα μελετήθηκε η τελική ποιότητα της επικάλυψης. Ο έλεγχος της αντιδιαβρωτικής προστασίας των παρασκευασθέντων επικαλυμμένων δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με μια σειρά δοκιμών σε διαβρωτικό περιβάλλον που προσομοιάζει τις διαβρωτικές συνθήκες, στις οποίες τα επικαλυμμένα δοκίμια αλουμινίου συνήθως εκτίθενται (Harrison's solution). Τα επικαλυμμένα δοκίμια επίσης υποβλήθηκαν σε ελεύθερη διάβρωση ώστε να μελετηθεί η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά με τη βοήθεια της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS) και ταυτόχρονα σε δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS).

Για την παροχή πληροφοριών σχετικά με τη χημική δομή των συνθέσεων των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR). Τέλος, η μελέτη του πάχους και της μορφολογίας των επικαλύψεων πριν και μετά τις δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης μελετήθηκε με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

6.2 Προετοιμασία του υποστρώματος.

Οι επικαλύψεις αναπτύχθηκαν σε μεταλλικά δοκίμια κράματος αλουμινίου AA 2024-T3. Οι διαστάσεις των μεταλλικών δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν 60 mm x 20 mm x 2,5 mm. Η κατεργασία του υποστρώματος που πραγματοποιήθηκε είναι βασισμένη στη διαδικασία που χρησιμοποιείται σήμερα βιομηχανικά για το κράμα AA2024-T3 και επιτρέπει τη μερική διάλυση των ενδομεταλλικών ενώσεων που βρίσκονται επιφανειακά στο μεταλλικό υπόστρωμα [38]. Η διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 4.

6.3 Ανάπτυξη επικαλύψεων.

Η ανάπτυξη των επικαλύψεων προέκυψε βάση της τεχνικής κατά την οποία, οργανοπυριτικά νανοσωματίδια με περιφερειακές έποξυ ομάδες, δημιουργούνται με τη sol-gel τεχνική μέσω της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης των κατάλληλων σιλανίων. Για την ανάπτυξη των επικαλύψεων που αναφέρονται αναλυτικά παρακάτω αρχικά, πραγματοποιείται ο σχηματισμός των πυριτικών νανοσωματιδίων από την υδρόλυση του οργανοπυριτικού tetraethylortosilicate (TEOS) και του οργανοπυριτικού 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) σε υδατικό διάλυμα οξικού οξέος. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η διασύνδεση των νανοσωματιδίων με τη βοήθεια ενός

υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς, της πολυαιθυλενιμίνης (PEI), προς το σχηματισμό ενός λεπτού, πυκνού προστατευτικού επιστρώματος.

Αναλυτικά, οι επικαλύψεις αναπτύχθηκαν με τη δημιουργία ενός sol διαλύματος που προέκυψε με την προσθήκη στάγδην 42,8 mL 3-γλυκιδοξυπροπυλ-τριμεθοξικού πυριτικού άλατος [3-glycidoxypopyltrimethoxysilane (GPTMS), 97%, Merck] και 13,29 mL τετρααιθυλ-ορθο-πυριτικού άλατος [tetraethylortosilicate (TEOS), 99%, Alfa Aesar] (με μοριακή αναλογία 3:1) σε 64,8 mL διαλύματος αραιού οξικού οξέος 0,05M. Η προσθήκη των σιλανίων στο διάλυμα του οξικού οξέος πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολούθησε γήρανση 3 ημερών υπό συνεχή ανάδευση. Μετά την ολοκλήρωση της γήρανσης των 3 ημερών ακολουθεί η χημική διασύνδεση των νανοολιγομερών. Για τη χημική διασύνδεση των σιλοξανικών νανοολιγομερών και κατά επέκταση τη διαμόρφωση του δικτύου της επικάλυψης, χρησιμοποιήθηκε ως διασυνδεδετικό μέσο, το μόριο της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης [polyethilenimine (PEI) M.B.25000 Sigma-Aldrich]. Τέλος, ως διασπορέας στις συνθέσεις που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιήθηκε το αμμωνιακό άλας του πολυμεθακρυλικού οξέος [(Darvan-C) Vanderbilt-USA].

Για περαιτέρω βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων αλλά και τη δημιουργία ιδιοτήτων αυτο-ίασης (self-healing) προστέθηκαν ανόργανοι αναστολείς διάβρωσης ή και συνδυασμός ανόργανων και οργανικών αναστολέων. Το ένυδρο νιτρικό άλας του δημητρίου [Ce(NO₃)₃.6H₂O, 99,5%, Alfa Aesar] προστέθηκε στο αιώρημα των επικαλύψεων ως φορέας Ce (III). Ο ρόλος του δημητρίου είναι να παρεμποδίζει τη δράση των καθοδικών περιοχών στο κράμα του αλουμινίου και συνεπώς να επιδρά στη μείωση του συνολικού ποσοστού διάβρωσης του υλικού [39]. Ο οργανικός αναστολέας διάβρωσης που επιλέχθηκε συνδυαστικά με τον ανόργανο αναστολέα είναι η 2-mercaptobenzothiazole (MBT, Alfa Aesar).

Κάθε ενότητα πειραμάτων που παρουσιάζεται παρακάτω, περιγράφει αναλυτικά τον τρόπο εισαγωγής των αλάτων του δημητρίου στο δίκτυο της επικάλυψης ή την ταυτόχρονη εισαγωγή των αλάτων του δημητρίου και του οργανικού αναστολέα MBT.

6.4 Συνθέσεις με ανόργανο αναστολέα διάβρωσης.

6.4.1 Πειραματική διαδικασία.

- **Σύνθεση A-5/95Ce/Si ή A-10/90 Ce/Si : η προσθήκη του Ce(NO₃)₃.6H₂O μετά τη γήρανση των 3 ημερών με την ταυτόχρονη παρουσία διασπορέα.**

Η επικάλυψη της σύνθεσης A-5/95Ce/Si ή A-10/90 Ce/Si αναπτύχθηκε αρχικά, με την εισαγωγή 0,95 g ή 1,97 g άλατος Ce(NO₃)₃.6H₂O σε 20 mL διαλύματος υδρολυμένων σιλανίων

αμέσως μετά τη γήρανση των 3 ημερών έτσι ώστε η μοριακή αναλογία Ce/Si να είναι 5/95 ή 10/90 αντίστοιχα. Ακολούθησε ανάδευση για 1 ώρα και στη συνέχεια προστέθηκαν 0,2 mL διασπορέα Darvan-C και 30 mL απιονισμένο νερό. Με την εισαγωγή του διασπορέα, αυξήθηκε το pH του αιωρήματος με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ίζημα υδροξειδίου του δημητρίου. Η ανάδευση του αιωρήματος συνεχίστηκε για 1 επιπλέον ώρα έως ότου το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων ελαχιστοποιήθηκε. Τέλος, η διασύνδεση των σιλοξανικών νανοολιγομερών πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη 0,715 g ή 0,731g ανάλογα στην περίπτωση, πολυαιθυλενιμίνης (PEI) διαλυμένης σε 10 mL απιονισμένου νερού.

- **Σύνθεση B-5/95 Ce/Si ή B-10/90 Ce/Si : η προσθήκη του $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ πριν τη γήρανση των 3 ημερών με την ταυτόχρονη παρουσία διασπορέα.**

Η επικάλυψη της σύνθεσης B-5/95 Ce/Si ή B-10/90 Ce/Si αναπτύχθηκε αρχικά, με την εισαγωγή 0,95 g ή 1,97g άλατος $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε 20 mL διαλύματος υδρολυμένων σιλανίων αμέσως πριν τη γήρανση των 3 ημερών έτσι ώστε η μοριακή αναλογία Ce/Si να είναι 5/95 ή 10/90 αντίστοιχα. Ακολούθησε γήρανση του διαλύματος και συνεχής ανάδευση για 3 ημέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στο πυριτικό αιώρημα με την παρουσία του δημητρίου που προέκυψε, προστέθηκαν 0,2 mL διασπορέα Darvan-C και αραιώθηκε με 30 mL απιονισμένου νερού. Με την εισαγωγή του διασπορέα, αυξήθηκε το pH του αιωρήματος με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ίζημα υδροξειδίου του δημητρίου. Η ανάδευση του διαλύματος συνεχίστηκε για 1 επιπλέον ώρα έως ότου το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων ελαχιστοποιήθηκε. Τέλος η διασύνδεση των σιλοξανικών νανοολιγομερών έγινε με την προσθήκη 0,715 g ή 0,731g πολυαιθυλενιμίνης (PEI) διαλυμένης σε 10 mL απιονισμένου νερού. Κατά την παρασκευή της σύνθεσης παρουσιάστηκε κολλώδες ίζημα το οποίο εν συνεχεία καταβυθίστηκε.

- **Σύνθεση C-5/95 Ce/Si ή C-10/90 Ce/Si: η προσθήκη του $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ πριν τη γήρανση των 3 ημερών χωρίς την παρουσία διασπορέα.**

Η επικάλυψη της σύνθεσης C-5/95 Ce/Si ή C-10/90 Ce/Si αναπτύχθηκε αρχικά, με την εισαγωγή 0,95g ή 1,97g άλατος $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε 20 mL διαλύματος υδρολυμένων σιλανίων αμέσως πριν τη γήρανση των 3 ημερών έτσι ώστε η μοριακή αναλογία Ce/Si να είναι 5/95 ή 10/90 αντίστοιχα. Ακολούθησε γήρανση του διαλύματος και συνεχής ανάδευση για 3 ημέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολούθως αραιώθηκε με 30 mL απιονισμένο νερό. Τέλος, η

διασύνδεση των σιλοξανικών νανοολιγομερών-δημητρίου έγινε με την προσθήκη 0,715 g ή 0,731g πολυαιθυλενιμίνης (PEI) διαλυμένης σε 10 mL απιονισμένου νερού. Κατά την παρασκευή της σύνθεσης παρουσιάστηκε κολλώδες ίζημα το οποίο εν συνεχεία καταβυθίστηκε.

Οι επικαλύψεις όλων των παραπάνω συνθέσεων, αναπτύχθηκαν σε δοκίμια κράματος αλουμινίου AA 2024-T3 με την τεχνική της εμφάπτισης. Η εμφάπτιση πραγματοποιείται με αργό και σταθερό ρυθμό, ενώ ο χρόνος παραμονής στο τελικό πυριτικό αιώρημα αντιστοιχεί σε 300 s. Μετά την εφαρμογή των επικαλύψεων τα δοκίμια υπέστησαν ξήρανση σε θερμοκρασία 90 °C για 24 ώρες στο πυριαντήριο. Η κωδικοποίηση των συνθέσεων των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα που αναπτύχθηκαν παρουσιάζεται στον **Πίνακα 6.1**.

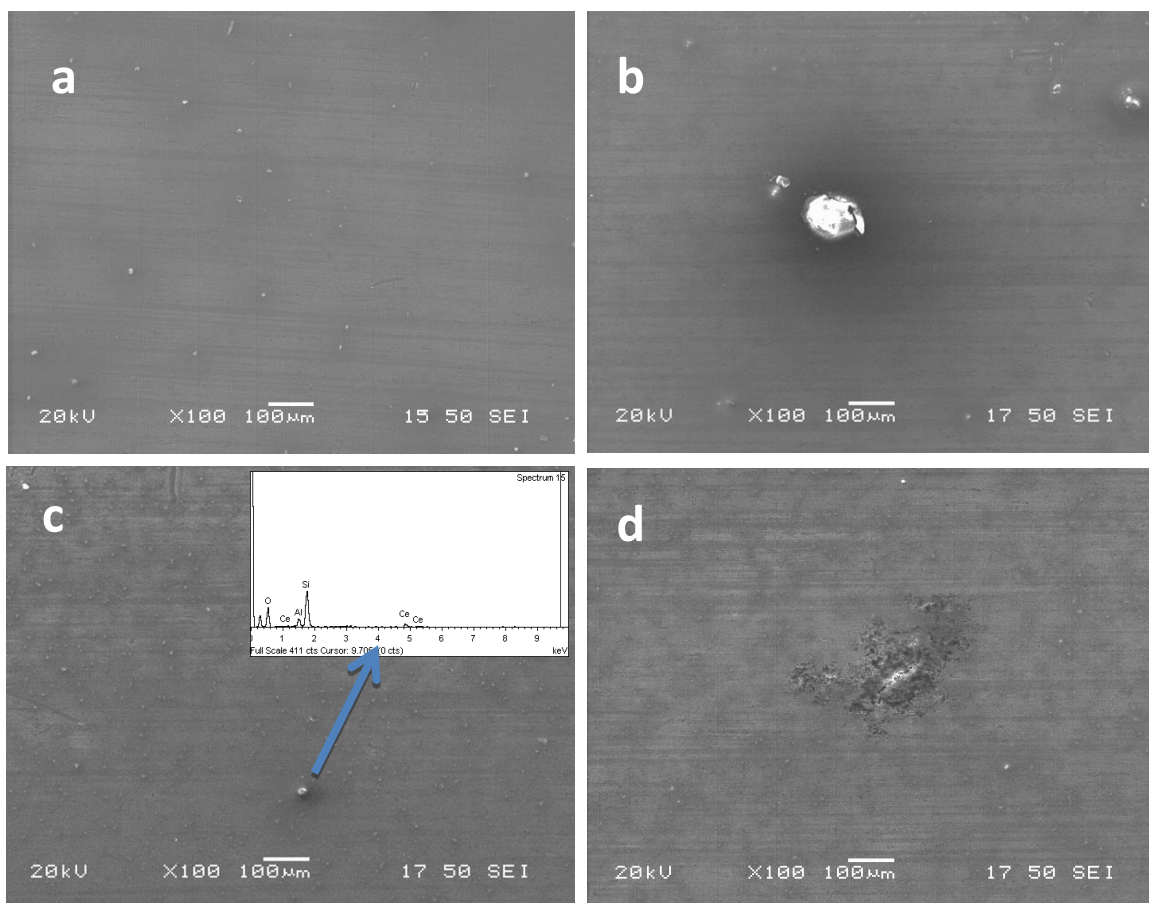
Πίνακας 6.1 Συνθέσεις των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα.

Κωδικός σύνθεσης	Προσθήκη Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Διασπορέας	Ce/Si
	πριν /μετά τη γήρανση των 3 ημερών		
A-5/95 Ce/Si	μετά	darvan-C	5/95
A-10/90 Ce/Si	μετά	darvan-C	10/90
B-5/95 Ce/Si	πριν	darvan-C	5/95
B-10/90 Ce/Si	πριν	darvan-C	10/90
C-5/95 Ce/Si	πριν	-	5/95
C-10/90 Ce/Si	πριν	-	10/90

6.4.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων.

6.4.2.1 Μεταλλογραφικός έλεγχος των επικαλύψεων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

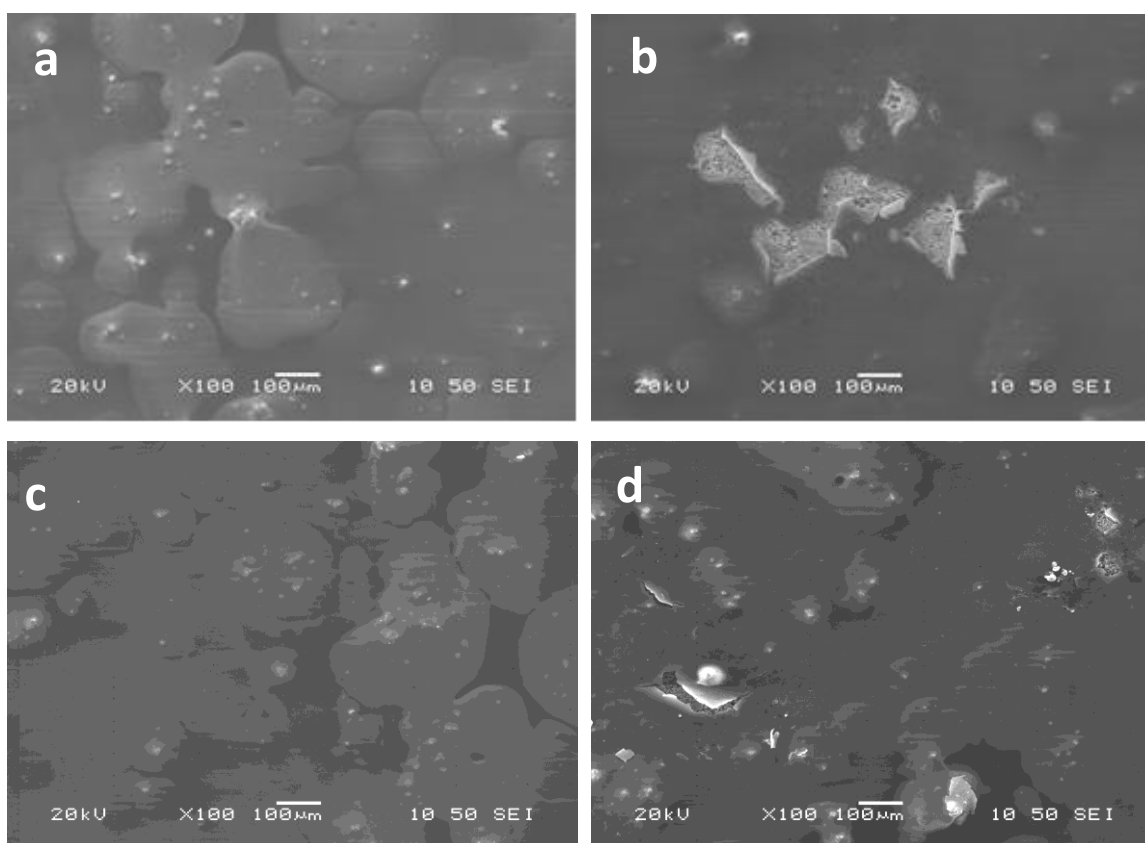
Με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) μελετήθηκε η μορφολογία των επικαλύψεων. Η εμφάνιση πιθανών ρωγμών και οπών καθώς και άλλων ατελειών στην επιφάνεια των επικαλύψεων, επιδρά δραστικά στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες τους. Οι εικόνες που παρουσιάζονται έχουν ληφθεί με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης πριν και μετά τη δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων.



Σχήμα 6.1 Εικόνες SEM και στοιχειακή ανάλυση EDS των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων A-5/95Ce/Si (a,b) και A-10/90 Ce/Si (c,d) πριν και μετά τη δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης αντίστοιχα.

Στο **σχήμα 6.1** παρουσιάζονται οι επικαλύψεις των συνθέσεων A-5/95Ce/Si (a,b) και A-10/90 Ce/Si (c,d) οι οποίες αναπτύχθηκαν με την προσθήκη των αλάτων $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ μετά τη γήρανση των 3 ημερών των πυριτικών ολιγομερών, με ταυτόχρονη παρουσία διασπορέα. Στις εικόνες του σχήματος **6.1a** και **6.1c** παρουσιάζονται οι επικαλύψεις των δύο συνθέσεων πριν την ποτενσιοδυναμική δοκιμή. Παρατηρείται, ομοιομορφία των επικαλύψεων καθώς δεν παρουσιάζονται ρωγμές, πορώδες ή εμφανείς ατέλειες. Όπως φαίνεται και από τη στοιχειακή ανάλυση EDS, τα συσσωματώματα που παρουσιάζονται στις επικαλύψεις και των δύο συνθέσεων είναι πλούσια σε δημήτριο και πιθανόν πρόκειται για υδροξείδια που σχηματίζονται κατά την ανάπτυξη της επικάλυψης. Οι επικαλύψεις με διαφορετικό λόγο Ce/Si, δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς την μορφολογία τους, ωστόσο η ανάπτυξη των συσσωματωμάτων που αναφέρθηκαν προηγουμένως, αυξάνονται σε αριθμό καθώς ο λόγος Ce/Si αυξάνεται. Μετά το τέλος της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, η εμφάνιση των επικαλύψεων και των

δύο συνθέσεων (**6.1b** και **6.1d**) είναι πολύ ικονοποιητική καθώς οι επικαλύψεις εξακολουθούν να προσφύονται στο υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του επικαλυμμένου δοκιμίου της σύνθεσης A-5/95 Ce/Si, παρατηρείται μια πολύ μικρή ρωγμή στην επιφάνεια της επικάλυψης η οποία όμως είναι εντοπισμένη σημειακά και δε φαίνεται να έχει επηρεάσει το υπόστρωμα. Στην περίπτωση του επικαλυμμένου δοκιμίου της σύνθεσης A-10/90 Ce/Si όμως, παρατηρείται μικρή διάβρωση του υποστρώματος ακριβώς στο σημείο που εμφανίζεται η ρωγμή της επικάλυψης, κάτι το οποίο αναμένεται να έχει αντίκτυπο στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες.

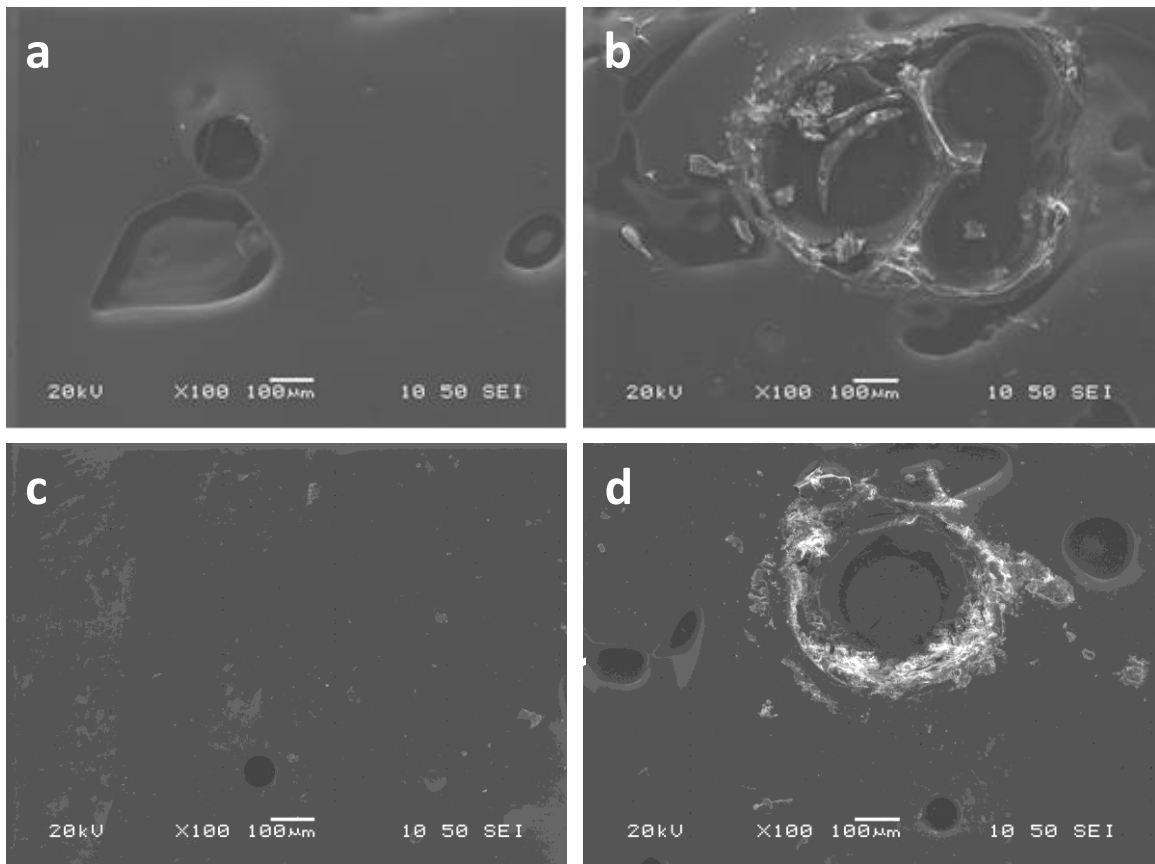


Σχήμα 6.2 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων B-5/95Ce/Si (a,b) και B-10/90 Ce/Si (c,d) πριν και μετά τη δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

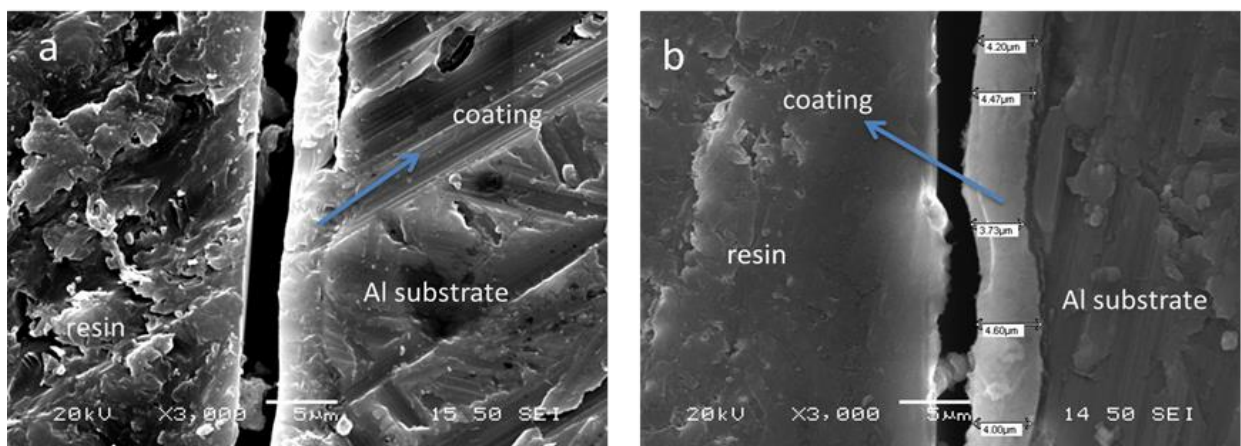
Σε αντίθεση, τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα της σύνθεσης που προέκυψαν από την προσθήκη του άλατος $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ στο αιώρημα των σιλανίων πριν τη γήρανση των 3 ημερών των πυριτικών ολιγομερών με ταυτόχρονη παρουσία διασπορέα Darvan-C, παρουσιάζουν μεγάλη ανομοιομορφία στην επιφάνεια τους (**6.2a** και **6.2c**). Η επιφάνεια τους παρουσιάζεται να εμφανίζει ανομοιογενώς έντονο ανάγλυφο. Η Montemor και η ομάδα της παρατήρησαν την ανάπτυξη του δεσμού Si-O-Ce κατά την εισαγωγή νανοσωματιδίων CeO_2 στο πυριτικό δίκτυο των επικαλύψεων

που εναποτέθηκαν σε μεταλλικό υπόστρωμα χάλυβα [40]. Πιθανότατα, η προσθήκη των αλάτων $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ πριν τη γήρανση των 3 ημερών, επιδρά αρνητικά στη διεργασία του πολυμερισμού των σιλανίων με αποτέλεσμα τη δημιουργία κολλοειδών κατακρημνισμάτων κατά τη διαδικασία διασταύρωσης των πυριτικών νανοολιγομερών με το διασυνδεδετικό μόριο PEI. Όπως φαίνεται η γήρανση των 3 ημερών ευνοεί την εμφάνιση του δεσμού Si-O-Ce όλο και περισσότερο με αποτέλεσμα να μην επιτρέπεται η καλή διασταύρωση των πυριτικών νανοολιγομερών προς την ανάπτυξη ενός πυκνού και ομοιόμορφου δικτύου επικάλυψης. Η δημιουργία αυτών των κατακρημνισμάτων οδήγησε σε μη ομοιογενή ανάπτυξη των επικαλύψεων, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από τις εικόνες SEM. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι επικαλύψεις της συγκεκριμένης σύνθεσης παρουσιάζουν κατεστραμένη επιφάνεια μετά την ολοκλήρωση της διάβρωσης. Ακολούθως, στις εικόνες του σχήματος **6.2b** και **6.2d** παρουσιάζονται τα επικαλυμμένα δοκίμια μετά τη δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Οι επικαλύψεις εμφανίζουν ρωγμές και σημάδια διάβρωσης στα σημεία ακριβώς που εμφανίζονταν αρχικά οι ατέλειες, γεγονός το οποίο μεταφράζεται σε πολύ φτωχές ιδιότητες φραγμού. Όσον αφορά στη σύνθεση των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα που προέκυψαν από την προσθήκη του άλατος $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ στο αιώρημα των σιλανίων πριν τη γήρανση των 3 ημερών χωρίς την παρουσία διασπορέα Darvan-C, η εικόνα της μορφολογίας τους δεν παρουσιάζεται ομοιογενής.

Στις εικόνες του **σχήματος 6.3a** και **6.3c**, οι επιφάνειες των επικαλύψεων παρουσιάζουν μεγάλη ανομοιομορφία με μεγάλους πόρους, οι οποίοι στη συνέχεια αποτελούν εστίες διάβρωσης. Πράγματι, μετά τη δοκιμή της διάβρωσης οι επικαλύψεις παρουσιάζονται εμφανώς κατεστραμμένες. Έντονες ρωγμές παρατηρούνται στα όρια των ατελειών-πόρων καθώς η επίδραση του διαβρωτικού μέσου στις ανομοιογενείς περιοχές της επικάλυψης είναι σαρωτική. Πιθανότατα, η απουσία του διασπορέα είχε μεγάλη επίδραση στην ανάπτυξη μεγάλων πόρων-ατελειών στην επιφάνεια των επικαλύψεων σε σχέση με τις επικαλύψεις της σύνθεσης B, με αποτέλεσμα οι επικαλύψεις αυτές να είναι περισσότερο επιρρεπείς στην επίδραση του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 6.3 Εικόνες SEM της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων C-5/95Ce/Si (a,b) και C-10/90 Ce/Si (c,d) πριν και μετά τη δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.



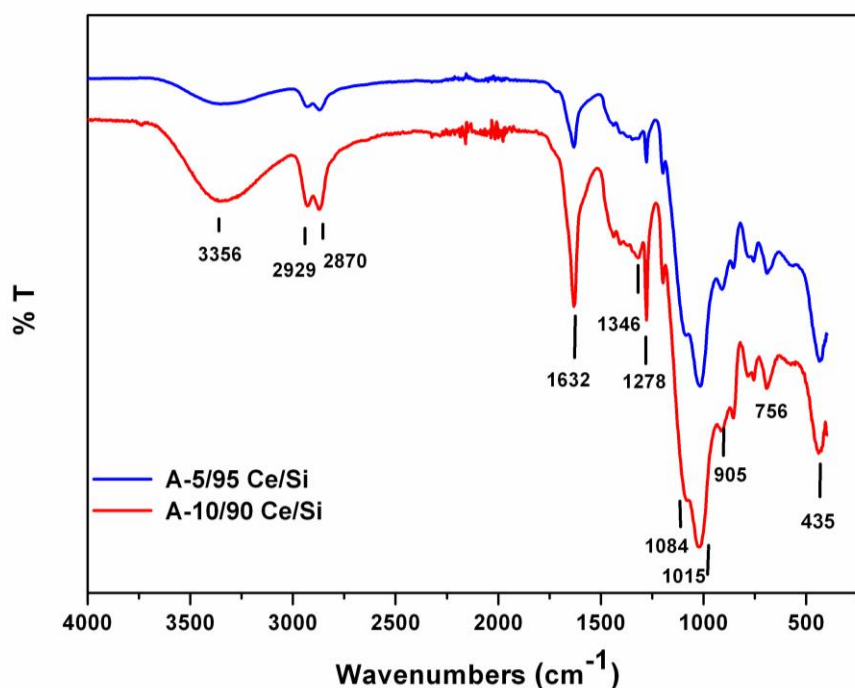
Σχήμα 6.4 Εικόνες SEM σε κάθετη τομή της επιφάνειας των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων: α) A-5/95Ce/Si και β) A-10/90Ce/Si.

Όπως φαίνεται στην εικόνα των επικαλυμμένων δοκιμίων σε κάθετη τομή (σχήμα 6.4), το πάχος των καλύτερων και πιο ομοιόμορφων επιστρωμάτων των συνθέσεων A-5/95 Ce/Si και A-10/90

Ce/Si ανέρχεται σε 3,5-4,5 μm . Οι επικαλύψεις παρουσιάζουν πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα, ενώ ταυτόχρονα το πάχος τους είναι σχετικά ομοιόμορφο γεγονός που επιβεβαιώνει την καλή ποιότητα των επικαλύψεων.

6.4.2.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία FT-IR.

Η δομή-σύστασης των επικαλύψεων καθώς και των χημικών δεσμών που αναπτύσσονται κατά την εφαρμογή τους στο υπόστρωμα, μελετήθηκε με τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, FT-IR. Στο **σχήμα 6.5** παρουσιάζονται τα φάσματα FT-IR των επικαλυμμένων δοκιμίων των συνθέσεων που παρουσίασαν τη μεγαλύτερη ομοιομορφία.



Σχήμα 6.5 Φάσματα FT-IR των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων: A-5/95Ce/Si και A-10/90Ce/Si.

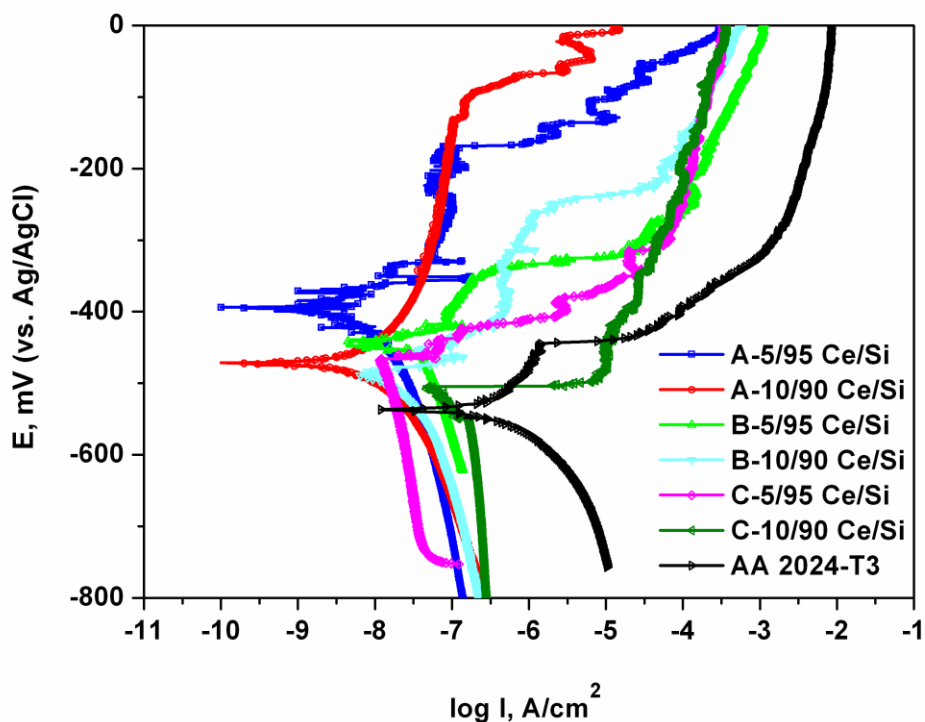
Από τη μελέτη των φασμάτων υπερύθρου προκύπτουν οι ταινίες δόνησεων των χαρακτηριστικών κορυφών των ενώσεων. Η κορυφή που αντιστοιχεί στα $\sim 3356 \text{ cm}^{-1}$ μπορεί να σχετιστεί με την παρουσία υδροξυλικών ομάδων των σιλανολών Si-OH που προκύπτουν από την υδρόλυση των μέθοξυ και αίθοξυ σιλανών των έποξυ ομάδων καθώς και με την παρουσία ομάδων N-H [41]. Η περιοχή των ταινιών δόνησης στα $\sim 2870 \text{ cm}^{-1}$ και στα $\sim 2929 \text{ cm}^{-1}$, οφείλεται στη συμμετρική και στην ασύμμετρη δόνηση των ομάδων -CH, -CH₂ και -CH₃ [42-44]. Επίσης, σε όλα τα φάσματα του

σχήματος 6.4, παρατηρούνται ισχυρές ταινίες δόνησης που αφορούν στον εγκάρσιο οπτικό τρόπο δόνησης (Transverse Optic-TO) των δεσμών Si-O-Si ($\sim 1015\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1084\text{ cm}^{-1}$) [45] και των δεσμών Si-O- στα $\sim (909\text{ cm}^{-1})$ [45], οι οποίοι σχετίζονται με την αντίδραση του GPTMS και του TEOS. Η κορυφή που παρατηρείται στα 1278 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική του δεσμού Si-O-R [43], ενώ στα $\sim 1632\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των μορίων του νερού που προσροφώνται στο πυριτικό τζελ [47]. Η ύπαρξη του δεσμού Al-O- παρατηρείται με μια οξεία κορυφή στα $\sim 756\text{ cm}^{-1}$ [43] και παράλληλα ο δεσμός Al-O-Si στα $\sim 810\text{ cm}^{-1}$ [48] επιβεβαιώνει την καλή πρόσφυση της επικάλυψης στο υπόστρωμα. Τέλος, η κορυφή στα 435 cm^{-1} συσχετίζεται με την ανάπτυξη του δεσμού Ce-O λόγω της ενίσχυσης της επικάλυψης με άλατα του δημητρίου όπως επιβεβαιώθηκε και από τη στοιχειακή ανάλυση EDS των εικόνων SEM [49].

6.4.2.3 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS).

Για τον έλεγχο της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα, πραγματοποιήθηκε δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε όξινο διάλυμα 0,35 κ.β.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και 0,05 κ.β.% NaCl (Harrison's solution). Το διάλυμα αυτό προσομοιάζει τις διαβρωτικές συνθήκες, στις οποίες οι επικαλύψεις αυτές συνήθως εκτίθενται [50].

Στο **σχήμα 6.6** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων που προέκυψαν με την προσθήκη του άλατος $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε ποσοστό 5/95 Ce/Si ή 10/90 Ce/Si καθώς και του μη επικαλυμμένου δοκιμίου AA 2024-T3, για χρόνους έκθεσης στο διάλυμα Harrison 1,5 h και 0,5 h αντίστοιχα. Επίσης, στον **Πίνακα 6.2** καταγράφονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που αφορούν στο ρεύμα διάβρωσης i_{corr} και στο δυναμικό διάβρωσης E_{corr} , όπως προέκυψαν από την ανάλυση των καμπυλών Tafel με τη βοήθεια του λογισμικού Power Suit. Από την παρατήρηση των καμπυλών, προκύπτει ότι τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα της σύνθεσης A και για τα δύο ποσοστά Ce/Si, παρουσιάζουν την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά (μικρότερο i_{corr}) σε σύγκριση με τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων B και C. Σύμφωνα με τα ηλεκτροχημικά μεγέθη της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6.2**, τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα της σύνθεσης A τα οποία αναπτύχθηκαν με την προσθήκη των νιτρικών αλάτων δημητρίου μετά τη γήρανση των πυριτικών ολιγομερών με την ταυτόχρονη παρουσία διασπορέα, παρουσιάζουν τις μικρότερες τιμές ρεύματος διάβρωσης ενώ ταυτόχρονα εμφανίζουν και έντονα παθητικές περιοχές. Πιο συγκεκριμένα, το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση της σύνθεσης A-5/95Ce/Si παρουσιάζει παθητική περιοχή μεταξύ των δυναμικών -350 mV και



Σχήμα 6.6 Διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα και του μη επικαλυμμένου δοκιμίου AA 2024-T3, σε διάλυμα Harrison.

-170 mV, και αντίστοιχα τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα της σύνθεσης A-10/90Ce/Si μεταξύ των δυναμικών -420 mV και -60 mV. Αυτές οι παθητικές περιοχές συνεπάγονται την πολύ καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα και των δύο συνθέσεων, καθώς οι επικαλύψεις παρουσιάζονται περισσότερο ανθεκτικές στην επίδραση του διαβρωτικού μέσου. Η επιβεβαίωση της πολύ καλής αντιδιαβρωτικής προστασίας που παρουσιάζουν οι εν λόγω επικαλύψεις είναι σε πλήρη αντιστοιχία με τις εικόνες SEM που παρουσιάστηκαν προηγουμένως.

Όσον αφορά στα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων B και C, όπως ήταν αναμενόμενο με βάση και τη μορφολογία τους από τις εικόνες SEM πριν και μετά τη δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, παρουσίασαν αρκετά φτωχή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα της σύνθεσης A. Τόσο οι τιμές του ρεύματος διάβρωσης όσο και η εικόνα των καμπυλών παρουσιάζει σχεδόν παραπλήσια συμπεριφορά σε σχέση με το καθαρό κράμα αλουμινίου AA2024-T3, υποδηλώνοντας ότι οι επικαλύψεις αυτές παρουσιάζουν μια ελαφρώς μικρή αντιδιαβρωτική προστασία. Ωστόσο, συγκρίνοντας τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων B και C, τα δοκίμια της σύνθεσης B έχουν ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά (μικρότερα ρεύματα διάβρωσης), πιθανότατα λόγω της παρουσίας του διασπορέα ο

οποίος επιδρά θετικά στην ανάπτυξη λιγότερων ατελειών. Πράγματι, η παρουσία του διασπορέα βοήθησε στη διαμόρφωση ενός πυκνού πυριτικού δικτύου χωρίς ατέλειες σε σχέση με την περίπτωση της σύνθεσης C (χωρίς διασπορέα), γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις εικόνες SEM.

Επιπρόσθετα, μια σημαντική παρατήρηση που μπορεί να εξαχθεί από τις τιμές των ηλεκτροχημικών μεγεθών του **Πίνακα 6.2**, είναι ότι η αύξηση του λόγου Ce/Si έχει αρνητικό αντίκτυπο στις ιδιότητες φραγμού των επικαλυμμένων δοκιμίων. Συγκεκριμένα, μια πρώτη ένδειξη που λαμβάνεται από τις τιμές των ηλεκτροχημικών μεγεθών, είναι ότι όσο αυξάνεται η μοριακή αναλογία Ce/Si από 5/95 σε 10/90, τόσο φτωχότερη γίνεται η αντιδιαβρωτική προστασία των επικαλυμμένων δοκιμίων. Και στις τρεις περιπτώσεις των επικαλυμμένων δοκιμίων των συνθέσεων που αναφέρονται παραπάνω, η αύξηση του λόγου Ce/Si έχει επίδραση τόσο στην αύξηση του ρεύματος διάβρωσης όσο και στη μετατόπιση του δυναμικού διάβρωσης σε αρνητικότερες τιμές δυναμικού. Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία [51,52], η αύξηση της συγκέντρωσης του δημητρίου είναι δυνατόν να δημιουργεί έναν αριθμό ατελειών στο δίκτυο της sol-gel επικάλυψης. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται στην ενθυλάκωση περισσότερων κατιόντων δημητρίου μέσα στο υβριδικό δίκτυο της επικάλυψης προκαλώντας έτσι τη μερική αποσταθεροποίηση του συστήματος (για μεγάλες συγκεντρώσεις δημητρίου), με αποτέλεσμα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων φραγμού της επικάλυψης.

Πίνακας 6.2 Ηλεκτροχημικά μεγέθη Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

Κωδικός Σύνθεσης	E_{corr} (mV)	i_{corr} (nA/cm ²)
AA 2024-T3	-537	486
A-5/95 Ce/Si	-393	5
A-10/90 Ce/Si	-473	11
B-5/95 Ce/Si	-437	28
B-10/90 Ce/Si	-489	25
C-5/95 Ce/Si	-467	30
C-10/90 Ce/Si	-493	260

6.4.2.4 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός-Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS).

Η Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης είναι μία από τις καταλληλότερες τεχνικές για την αξιολόγηση της απόδοσης των sol-gel επικαλύψεων στη διάβρωση. Η ερμηνεία των EIS φασμάτων είναι δυνατόν να δώσει πληροφορίες σχετικά με την ικανότητα προστασίας της επικάλυψης στη διάβρωση, να καθοριστεί ο ρυθμός διάβρωσης και να αξιολογηθούν οι παράμετροι που ελέγχουν τους μηχανισμούς εξέλιξης της διάβρωσης. Τα EIS φάσματα που λαμβάνονται για ένα επικαλυμμένο μεταλλικό υπόστρωμα που υποβάλετε σε διάβρωση μέσα σε κάποιο διαβρωτικό μέσο, συνήθως θα υποστούν αρκετές αλλαγές κατά τη διάρκεια του φαινομένου της διάβρωσης. Στα φάσματα αυτά (Bode plots), αντανακλώνται οι αλλαγές που σημειώνονται είτε στην επικάλυψη είτε στην διεπιφάνεια μετάλλου/επικάλυψης.

Αναλυτικότερα, όταν ένα μεταλλικό υπόστρωμα που καλύπτεται από μια οργανική επικάλυψη, βυθιστεί σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα (διαβρωτικό μέσο), συμπεριφέρεται ως ιδανικός πυκνωτής, όπου η επικάλυψη θεωρείται ως το διηλεκτρικό. Σε αυτή την περίπτωση, ο συντελεστής της σύνθετης αντίστασης του συστήματος δίνεται από τη σχέση,

$$|Z|=1/\omega C_c \quad (1)$$

η φάση θ παραμένει σταθερή $\theta = -\pi/2$, C_c είναι η χωρητικότητα και $\omega = 2\pi f$ η γωνιακή ταχύτητα. Η εξίσωση (1) μπορεί να γραφτεί και ως,

$$\log |Z| = -\log C_c - \log \omega \quad (2)$$

Στην περίπτωση μιας ιδανικής επικάλυψης, το φάσμα της εμπέδησης $|Z|$ σε λογαριθμική κλίμακα είναι μια ευθεία γραμμή με κλίση -1. Η χωρητικότητα της επικάλυψης μπορεί να προσδιοριστεί από την τιμή $\log |Z|$ όταν $\log \omega = 0$, το οποίο συμβαίνει όταν $\omega = 1 \text{ Hz}$. Η χωρητικότητα της επικάλυψης C_c για επικάλυψη χωρίς ατέλειες δίνεται από τη σχέση:

$$C_c = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A / d \quad (3)$$

ϵ_0 είναι η διαπερατότητα του κενού ($8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$), ϵ_r είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα του υλικού της επικάλυψης, A είναι η επιφάνεια που εκτίθεται στον ηλεκτρολύτη (m^2) και τέλος d είναι το πάχος της επικάλυψης (m). Μια τυπική τιμή για τη σταθερά ϵ_r των πολυμερών είναι 2-10, του οξειδίου του μετάλλου 8,5 και του νερού 80. Επομένως, μια πιθανή τιμή ειδικής χωρητικότητας για μια επικάλυψη πάχους $10 \mu\text{m}$ μπορεί να κυμαίνεται από 1,77 ως $8,85 \text{ nF/cm}^2$. Σε πολλές περιπτώσεις, η γραμμικότητα που εκφράζεται από την Εξ. (2) ισχύει, αλλά η κλίση είναι διαφορετική από -1. Έτσι, η σχέση γράφεται,

$$\log |Z| = -n \log C_c - n \log \omega \quad (4)$$

ο συντελεστής n χρησιμοποιείται ως μέτρο της απόκλισης του εξεταζόμενου συστήματος από την ιδανική χωρητική συμπεριφορά και σε πραγματικά ηλεκτροχημικά στοιχεία το n κυμαίνεται μεταξύ $0 < n < 1$. Στην παραπάνω περίπτωση, το σύστημα συμπεριφέρεται ως ένα στοιχείο με σταθερή φάση [Constant phase elements (CPE)] $\theta \neq -\pi/2$ που πλησιάζει τη συμπεριφορά ενός ιδανικού πυκνωτή όταν το $n \rightarrow 1$. Με την εμβάπτιση του επικαλυμμένου δοκιμίου στον ηλεκτρολύτη, ο ηλεκτρολύτης διαπερνά την οργανική επίστρωση. Δεδομένου ότι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του νερού είναι περίπου 80, η σχετική διηλεκτρική σταθερά της οργανικής επικάλυψης αυξάνεται, με αποτέλεσμα να αυξάνεται έτσι και η χωρητικότητα της. Όταν η επικάλυψη είναι κορεσμένη από τον ηλεκτρολύτη, η χωρητικότητα φθάνει σε μια σταθερή τιμή. Παρόλα αυτά, σε πολλές περιπτώσεις, μια περαιτέρω αύξηση της χωρητικότητας της επικάλυψης μπορεί να παρατηρηθεί σε μεταγενέστερους χρόνους εμβάπτισης, πιθανότατα λόγω της απώλειας της πρόσφυσης και της συσσώρευση του νερού μεταξύ της επικάλυψης και του μεταλλικού υποστρώματος.

Η αύξηση της χωρητικότητας της επικάλυψης ακολουθείται από την ανάπτυξη πόρων, οι οποίοι συμπληρώνονται από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Στο στάδιο αυτό, το σύστημα αποτελείται από έναν πυκνωτή σε διαρροή, επομένως, έτσι η σύνθετη αντίσταση γράφεται,

$$Z = R_p / (1 + j\omega R_p C_c) \quad (5)$$

όπου R_p ή R_{coat} είναι η ωμική αντίσταση των πόρων της επικάλυψης. Σε αυτή την περίπτωση το φάσμα της εμπέδησης αλλάζει, δεδομένου ότι για $\omega \rightarrow 0$ η αντίσταση συμπίπτει με την αντίσταση των πόρων R_p , ενώ για $\omega \rightarrow \infty$ η εμπέδηση συμπίπτει με την αντίσταση του πυκνωτή $1/j\omega C_c$. Έτσι, για χαμηλές τιμές συχνότητας η σχέση μεταξύ του $\log |Z|$ και $\log \omega$ θα είναι μια ευθεία γραμμή με κλίση 0, ενώ για υψηλές τιμές συχνότητας θα είναι μία ευθεία γραμμή με κλίση (σχεδόν) -1. Σε αυτή την περίπτωση, η χωρητικότητα μπορεί να καθορίζεται από την τιμή του $\log |Z|$ στην προέκταση αυτού του τμήματος του φάσματος όταν $\log \omega = 0$. Η τιμή της αντίστασης R_p εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον αριθμό και το μέγεθος των πόρων καθώς και από την ειδική αγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και μπορεί να κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες έως αρκετές χιλιάδες ohm. Ενώ η διαδικασία συνεχίζεται, ο αριθμός των πόρων αυξάνεται με αποτέλεσμα η αντίσταση των πόρων R_p να μειώνεται. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται ως μία μείωση της τιμής της εμπέδησης $|Z|$ στις χαμηλές συχνότητες. Ωστόσο, με την πάροδο του χρόνου μπορεί να παρατηρηθεί μια αύξηση του R_p , είτε λόγω των ιδιοτήτων της επικάλυψης (δράση αναστολέων

διάβρωσης– φαινόμενο αυτο-ίασης) ή λόγω της απόφραξης των πόρων από τα προϊόντα διάβρωσης. Καθώς ο χρόνος της έκθεσης του επικαλυμμένου δοκιμίου στο διαβρωτικό μέσο αυξάνεται, το μεταλλικό υπόστρωμα έρχεται σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη, είτε μέσω των πόρων της επικάλυψης ή λόγω της απώλειας της πρόσφυσης της επικάλυψης στο υπόστρωμα. Στην ουσία αναπτύσσεται μια ηλεκτροχημική διεπιφάνεια με ειδική χωρητικότητα που κυμαίνεται μεταξύ 10 έως 40μF/cm². Προφανώς, η τιμή της μετρούμενης χωρητικότητας της διεπιφάνειας, εξαρτάται από την επιφάνεια του υποστρώματος που εκτίθενται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Για παράδειγμα, αν το 1% μιας συνολικής επιφάνειας 1 cm² εκτίθενται στο διαβρωτικό διάλυμα, η τιμή της ειδική χωρητικότητας της διεπιφάνειας μετάλλου/ηλεκτρολύτη C_{dl} θα είναι 40 μF/cm². Προφανώς, η τιμή της χωρητικότητας της διεπιφάνειας C_{dl} αυξάνεται καθώς αυξάνεται η εκτεθειμένη περιοχή στο διαβρωτικό μέσο. Μια μείωση της χωρητικότητας της διεπιφάνειας μπορεί να παρατηρηθεί λόγω της φραγής της διεπαφής από τη δράση ενός αναστολέα διάβρωσης ή λόγω των προϊόντων διάβρωσης.

Δεδομένου ότι αυτή τη στιγμή το μεταλλικό υπόστρωμα είναι σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη, η διάβρωση ξεκινά και ο ρυθμός της είναι αντιστρόφως ανάλογος με την αντίσταση του μεταφερόμενου φορτίου (R_{ct} ή R_{cor}). Το ρεύμα που καταναλώνεται μέσω του συστήματος είναι για: (α) τη φόρτιση του πυκνωτή, όπου η επικάλυψη ενεργεί ως διηλεκτρικό, (β) τη φόρτιση της διεπιφάνειας επικάλυψης/μετάλλου και (γ) για τη διαδικασία της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου (διάβρωση του μετάλλου). Έτσι, ο πυκνωτής της διεπιφάνειας και η αντίσταση μεταφοράς φορτίου μπορεί να θεωρηθεί πως συνδέονται παράλληλα. Συνολικά, η σύνθετη αντίσταση του συστήματος (αγνοώντας την αντίσταση του ηλεκτρολύτη) θα πρέπει να δίνεται από την αντίδραση,

$$1/Z = j\omega C_c + 1/Z_{el} \quad (6)$$

$$\text{Όπου} \quad Z_{el} = R_p + R_{ct}/(1 + j\omega C_{dl} \cdot R_{ct}) \quad (7)$$

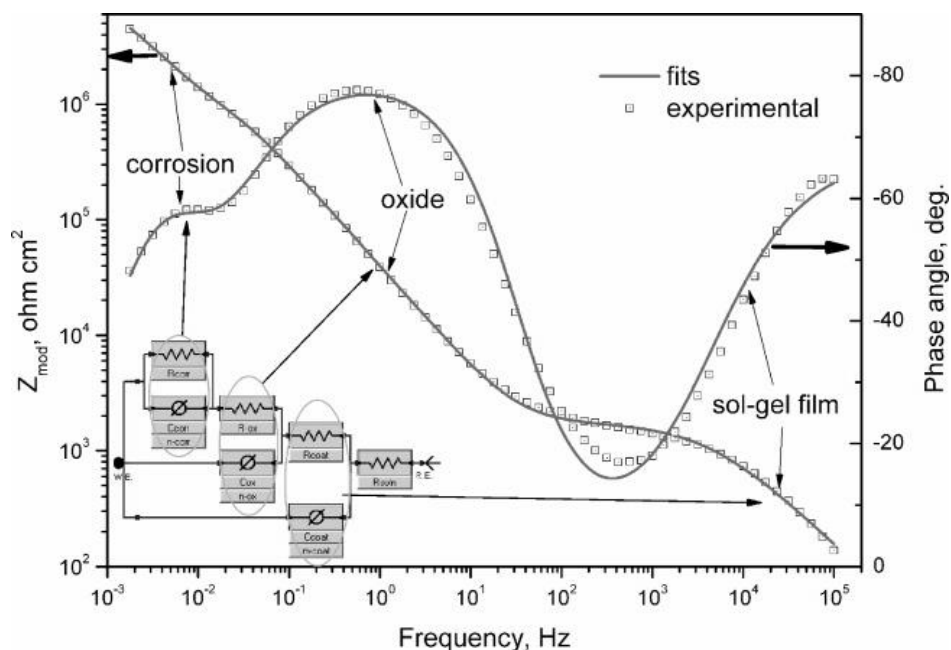
Προφανώς, για $\omega \rightarrow 0$, $Z = R_p + R_{ct}$. Ως εκ τούτου, η τιμή της αντίστασης R_{ct} ή R_{cor} (δηλ. της εκτίμηση του ρυθμού διάβρωσης) μπορεί να εκτιμηθεί από την τιμή της εμπέδησης $|Z|$ σε πολύ χαμηλές συχνότητες [53,54].

Παρά το γεγονός ότι οι επικαλύψεις παρουσιάζουν ιδιότητες προστασίας από τη διάβρωση, πάντα στην επιφάνεια τους παρουσιάζονται κάποιοι μικροί πόροι ή ατέλειες που αποτελούν δίοδο προτίμησης του ηλεκτρολύτη προς το υπόστρωμα. Επομένως, το φάσμα της εμπέδησης θα ανιχνεύσει αυτό το νέο περιβάλλον και θα αλλάξει το σχήμα του. Σαν συνέπεια αυτού του γεγονότος είναι η εμφάνιση ενός νέου πλατό στο εύρος των χαμηλών συχνοτήτων. Ταυτόχρονα, στη γωνία φάσης εμφανίζεται ένα μέγιστο (time constant). Η συμπεριφορά του συστήματος τώρα εξομοιώνεται

με την προσθήκη μιας νέας αντίστασης (R_p ή R_{coat}), η οποία αποδίδεται στην αντίσταση των πόρων της sol-gel επικάλυψης. Οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες της θα χαρακτηρίζονται από την αντίσταση της επικάλυψης και την χωρητικότητα (R , C), αντίστοιχα. Όταν αυξάνεται η χωρητικότητα τότε μειώνεται η αντίσταση και οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες ελαττώνονται με συνέπεια να μειώνεται συνολικά και η προστασία της επικάλυψης. Όσον αφορά στις τιμές της χωρητικότητας, αρχικά μειώνονται κατά τα πρώτα στάδια του εμποτισμού και στη συνέχεια σταθεροποιείται.

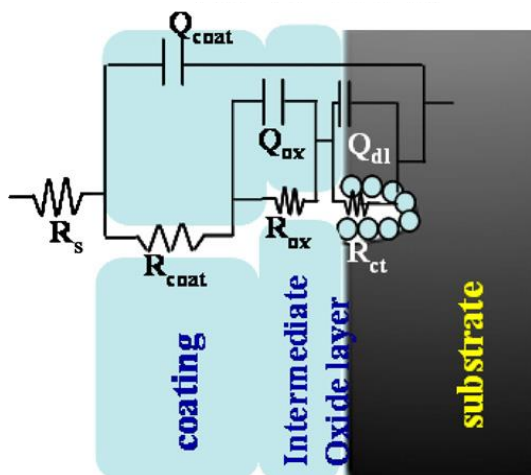
Αυτή η εξέλιξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παράδειγμα για την εκτίμηση της ποσότητας του ηλεκτρολύτη που εισχωρεί στην επικάλυψη. Η συνολική εμπέδηση στις χαμηλές συχνότητες εξαρτάται από τον χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο αλλά ταυτόχρονα και από τις ιδιότητες φραγμού της επικάλυψης. Επομένως, η εμπέδηση στις χαμηλές συχνότητες (0,01 Hz) αντιστοιχεί στην αντίσταση πόλωσης της επικάλυψης και αποτελεί ένδειξη για τον υπολογισμό της προστασίας από τη διάβρωση. Μεγαλύτερες τιμές εμπέδησης αντιστοιχούν σε επικαλύψεις με καλύτερες ιδιότητες φραγμού.

Συγκεκριμένα, το σύστημα της επικάλυψης-υποστρώματος θεωρείται ότι αποτελείται από τρεις διεπαφές με διαφορετικά χαρακτηριστικά αντιστάσεων και χωρητικότητας. Η πρώτη διεπαφή παρουσιάζεται μεταξύ της sol-gel επικάλυψης και του ηλεκτρολύτη. Η δεύτερη διεπαφή οφείλεται στο οξείδιο που σχηματίζεται στην επιφάνεια του υποστρώματος μεταξύ της αλληλεπίδραση των ομάδων Al-OH του υποστρώματος με τις Si-OH ομάδες του πυριτικού sol με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ομοιοπολικοί δεσμοί Al-O-Si και τέλος η τρίτη διεπαφή αντιστοιχεί στη διαβρωτική δραστηριότητα που ξεκινά λόγω της εισαγωγής του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα [55].



Σχήμα 6.7 Διαγράμματα Bode μιας sol-gel επικάλυψης σε μεταλλικό υπόστρωμα [56].

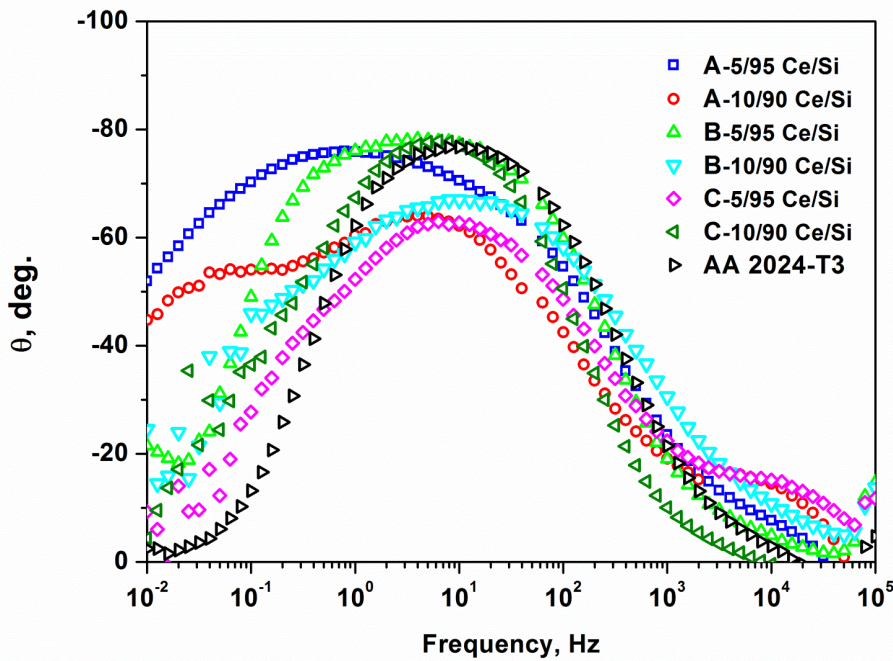
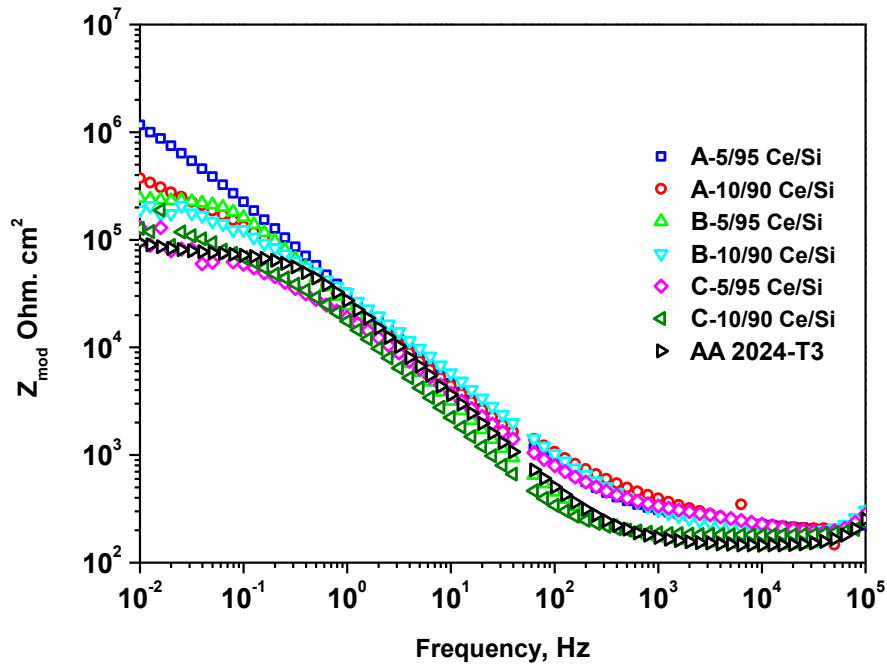
Στο **σχήμα 6.7** παρουσιάζονται τα διαγράμματα Bode μιας sol-gel επικάλυψης σε μεταλλικό υπόστρωμα στο οποίο φαίνονται χαρακτηριστικά οι τρεις διεπαφές από τις οποίες αποτελείται το σύστημα της επικάλυψης-υποστρώματος, ενώ το ηλεκτρικό κύκλωμα που περιγράφει το σύστημα ενός επικαλυμμένου δοκιμίου AA2024-T3 παρουσιάζεται στο **σχήμα 6.8** όπως έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά [55].



Σχήμα 6.8 Ηλεκτρικό κύκλωμα που περιγράφει το σύστημα ενός επικαλυμμένου δοκιμίου AA2024-T3 [55].

Στο **σχήμα 6.9** παρουσιάζονται τα διαγράμματα Bode που εξάγονται κατά την εφαρμογή της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS). Οι δοκιμές διάβρωσης αρχικά περιλαμβάνουν, έκθεση των επικαλυμμένων δειγμάτων σε διάλυμα Harrison συνολικά για 72 h ενώ για το μη επικαλυμμένο κράμα αλουμινίου AA 2024-T3 για 0,5 h. Στις χαμηλές συχνότητες, σε όλες τις περιπτώσεις των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα, οι τιμές της εμπέδησης είναι υψηλότερες σε σχέση με το μη επικαλυμμένο κράμα αλουμινίου και άρα παρέχουν αντιδιαβρωτική προστασία έναντι αυτού. Αναλυτικότερα, η υψηλότερη τιμή εμπέδησης ($10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) στις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται στην περίπτωση των επικαλυμμένων δοκιμίων με επίστρωμα της σύνθεσης A-5/95Ce/Si, ενώ ακολουθούν τα επικαλυμμένα δοκίμια της σύνθεσης A-10/90Ce/Si με τιμή εμπέδησης που αντιστοιχεί σε $4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Τα επικαλυμμένα δοκίμια της σύνθεσης A-5/95Ce/Si, σύμφωνα με τα παραπάνω παρουσιάζουν τις καλύτερες ιδιότητες φραγμού, γεγονός που βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Σε όλες σχεδόν τις συνθέσεις των επικαλυμμένων δοκιμίων, στο διάγραμμα της φάσης θ συναρτήσει της συχνότητας, παρατηρείται μια χρονική σταθερά (time constant) στις ενδιάμεσες συχνότητες η οποία σχετίζεται με την απόκριση του στρώματος οξειδίων κάτω από την επίστρωση. Στην περίπτωση των επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης A-10/90Ce/Si παρατηρείται όμως μια δεύτερη χρονική σταθερά, στις μικρότερες συχνότητες που

αποδίδεται στη έναρξη της διάβρωσης και οφείλεται στην ύπαρξη της διπλοστοιβάδας στο ενδιάμεσο στρώμα μετάλλου/ηλεκτρολύτη.

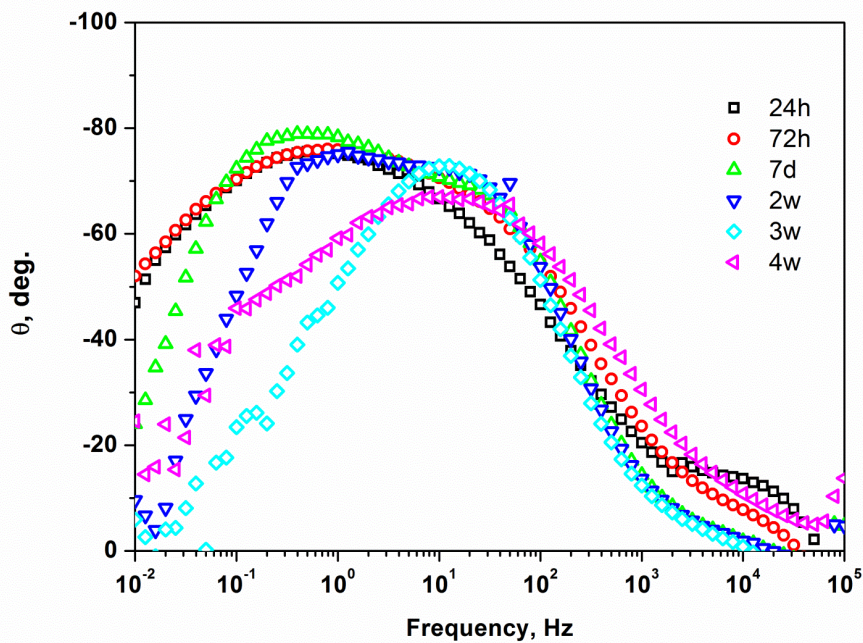
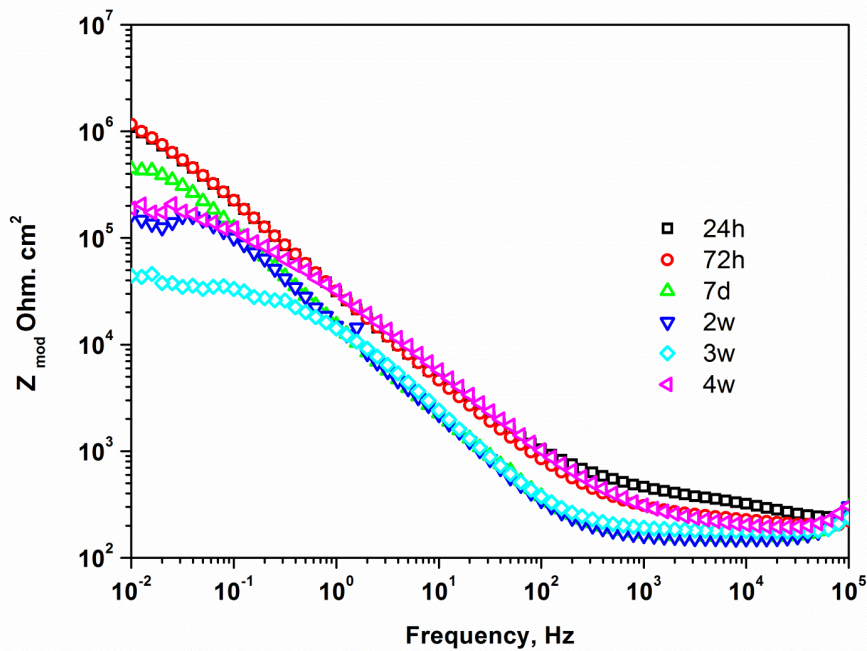


Σχήμα 6.9 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων κράματος 2024-T3 για 72 h έκθεση σε διαβρωτικό διάλυμα Harrison.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων όλων των συνθέσεων, το διάγραμμα της φάσης θ της σύνθεσης A-5/95Ce/Si παρουσιάζει μόνο μια χρονική σταθερά σε αρκετά μικρότερες τιμές συχνότητας, γεγονός που αντικατοπτρίζει τις πολύ καλές ιδιότητες φραγμού που παρουσιάζει το επικαλυμμένο δοκίμιο, καθώς ο ηλεκτρολύτης αργεί να εισχωρήσει και να δράσει στο υπόστρωμα. Όσον αφορά στην επίδραση της συγκέντρωσης του Ce στο δίκτυο της sol-gel επικάλυψης, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα Bode, με την αύξηση του λόγου Ce/Si υποβαθμίζεται και η αντιδιαβρωτική προστασία που παρέχεται στο σύστημα των επικαλύψεων. Πιθανότατα, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, με την αύξηση του λόγου αυτού μειώνεται ελαφρώς η ποιότητα και η ομοιογένεια της επικάλυψης λόγω των μικρών ατελειών-ασυνχειών που μπορεί να δημιουργούνται στο πυριτικό δίκτυο λόγω της παρουσίας περισσότερων ιόντων Ce [52].

Επιπρόσθετα, τα επικαλυμμένα δοκίμια των συνθέσεων B και C παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλότερες τιμές εμπέδησης. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι οι επικαλύψεις των συνθέσεων B και C παρέχουν μικρή αντιδιαβρωτική προστασία στο υπόστρωμα και η παραδοχή αυτή επιβεβαιώθηκε και από την Ποτενσιοδυναμική Πόλωση καθώς και από τον μεταλλογραφικό έλεγχο. Από τα αποτελέσματα της Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS) που συζητήθηκαν παραπάνω καταλήγουμε στο γεγονός ότι τα επικαλυμμένα δοκίμια της σύνθεσης A παρουσίασαν τις καλύτερες ιδιότητες φραγμού έναντι των επικαλυμμένων δοκιμίων των συνθέσεων B και C. Ωστόσο, κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω μελέτη των επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης A ώστε να επιβεβαιωθεί η ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης που επιθυμούμε να επιτευχθεί λόγω της εισαγωγής των αλάτων του Ce στο δίκτυο των επικαλύψεων. Βιβλιογραφικά [39] είναι γνωστό ότι το δημήτριο εισάγει ιδιότητες αυτο-ίασης στο σύστημα της επικάλυψης-υποστρώματος όταν ξεκινούν τα πρώτα σημάδια διάβρωσης. Με σκοπό την κατανόηση και την εξήγηση της απόκρισης των καλύτερων επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης A στο φαινόμενο της διάβρωσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης σε σχέση με το χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις που αντιστοιχούν στην έκθεση των επικαλυμμένων δοκιμίων στο διαβρωτικό μέσο για 24 h, 72 h, 1, 2, 3, 4 εβδομάδες και παρουσιάζονται στα **σχήματα 6.10** και **6.11** για τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων A-5/95Ce/Si και A-10/90Ce/Si αντίστοιχα.

Αρχικά, στο **σχήμα 6.10** όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα Bode, με την πάροδο του χρόνου μειώνεται η αντίσταση των πόρων των επικαλύψεων εξαιτίας του σχηματισμού νέων πόρων και ατελειών κατά την έκθεση των επικαλυμμένων δοκιμίων στον ηλεκτρολύτη. Μετά το πέρας των 4 εβδομάδων όμως, παρατηρείται αύξηση της αντίστασης των πόρων της επικάλυψης γεγονός που μπορεί να θεωρηθεί ως μια πρώτη ένδειξη της παρουσίας του αναστολέα διάβρωσης που πιθανότατα επιδρά στη μείωση των ατελειών της επικάλυψης. Κατά συνέπεια, οι ενεργοί και αγωγίμοι οδοί

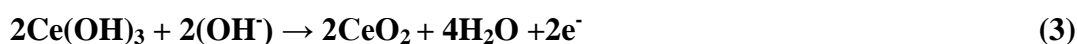


Σχήμα 6.10 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης A-5/95 Ce/Si για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 24 h, 72 h, 1, 2, 3 και 4 εβδομάδες.

φράζονται, οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες βελτιώνονται, ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται και το φαινόμενο της αυτο-ίασης λαμβάνει χώρα. Πράγματι, η συνολική τιμή του μέτρου της εμπέδησης

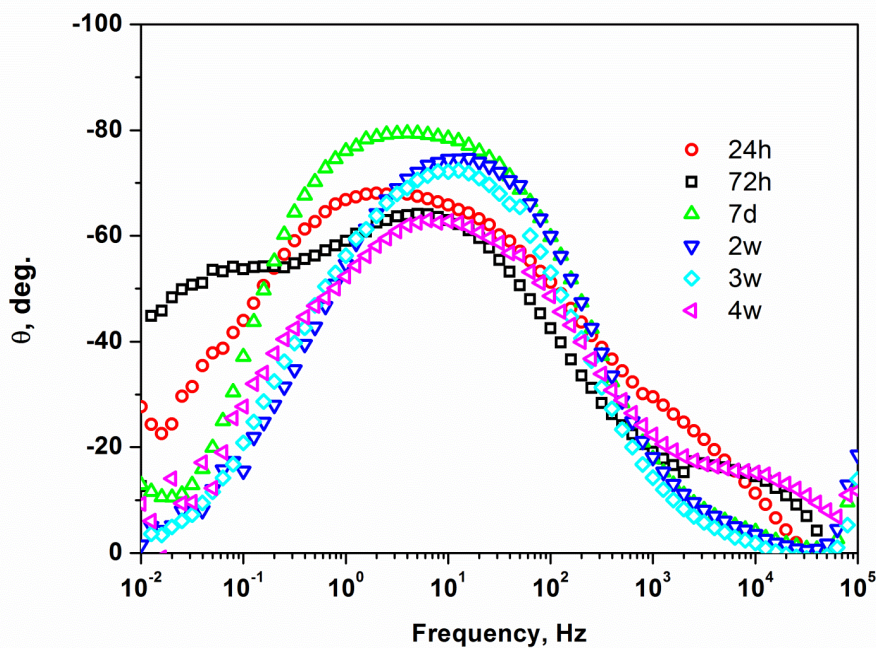
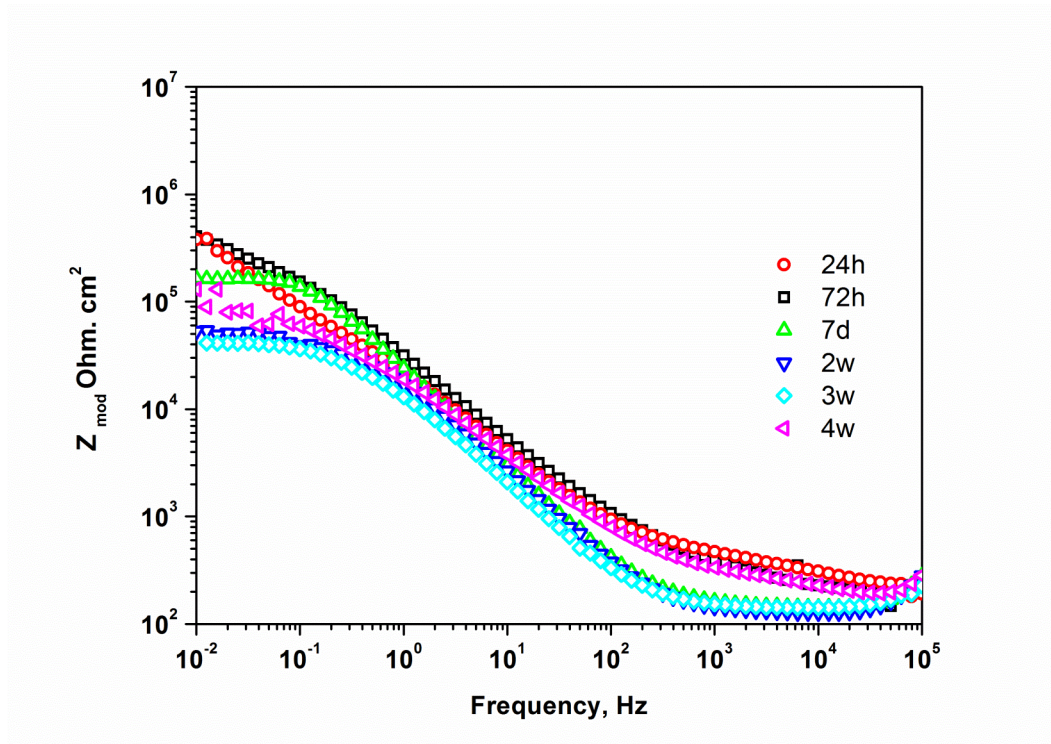
στις πολύ χαμηλές τιμές συχνοτήτων, αρχίζει να μειώνεται σταδιακά μετά τις 72 h έκθεσης στον ηλεκτρολύτη με τη μικρότερη τιμή ($4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$) να εμφανίζεται στο τέλος της 3^{ης} εβδομάδας. Μετά από 1 εβδομάδα έκθεσης στον ηλεκτρολύτη, παρατηρείται αύξηση της τιμής του μέτρου της εμπέδησης ($2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) στο τέλος της 4^{ης} εβδομάδας, γεγονός που αποδεικνύει την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης στο σύστημα της επικάλυψης. Αυτό είναι δυνατόν να επιβεβαιωθεί και από τις χρονικές σταθερές που παρουσιάζονται κατά την έκθεση του επικαλυμμένου δοκιμίου στον ηλεκτρολύτη. Αρχικά, για χρόνους έκθεσης στον ηλεκτρολύτη 24 h και 72 h παρατηρείται μία χρονική σταθερά σε σχετικά χαμηλές συχνότητες που σχετίζεται με τη διεπαφή επικάλυψης/μετάλλου. Στη συνέχεια με την πάροδο του χρόνου, από την 1^η εβδομάδα κιόλας αρχίζει να εμφανίζεται μια επιπλέον χρονική σταθερά (μικρότερης ευκρίνειας) η οποία διατηρείται και μετά το πέρας της 2^{ης} εβδομάδας και αποδίδεται στην επίδραση της διάβρωσης λόγω του μεγαλύτερου χρόνου παραμονής του δείγματος στον ηλεκτρολύτη. Κατά τη 3^η και 4^η εβδομάδα η χρονική αυτή σταθερά εξαφανίζεται γεγονός που επιβεβαιώνει την παρουσία του αναστολέα διάβρωσης.

Η δράση του δημητρίου για την αναστολή της διάβρωσης μπορεί να εξηγηθεί με τον παρακάτω μηχανισμό. Η συνεχής έκθεση των επικαλυμμένων δοκιμίων στον ηλεκτρολύτη οδηγεί στο σχηματισμό ενεργών ανόδων και καθόδων. Η ανοδική αντίδραση συνίσταται στη διάλυση του μετάλλου και συνοδεύεται πάντα από μία καθοδική αντίδραση, όπως είναι η αναγωγή του οξυγόνου. Σε πολλές ερευνητικές εργασίες [34,35,36] αναφέρεται η αναγωγή του οξυγόνου στις καθοδικές περιοχές και κατά συνέπεια η παραγωγή υδροξυλικών ομάδων (OH^-), με συνέπεια την αύξηση του pH τοπικά και την επακόλουθη κατακρήμνιση $\text{Ce}(\text{OH})_3$. Η κατακρήμνιση και η συσσώρευση των προϊόντων αυτών φράσει τους πόρους ή τις ατέλειες, εμποδίζοντας την πρόσβαση του ηλεκτρολύτη και του οξυγόνου. Ως αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής, είναι να μπλοκάρονται οι αγώγιμοι οδοί και να αναπτύσσονται ιδιότητες αυτο-ίασης καθώς ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται. Οι αντιδράσεις που συνιστούν την παραπάνω διαδικασία της κατακρήμνισης του $\text{Ce}(\text{OH})_3$ περιγράφονται παρακάτω [57-60]:



Ο Trabelsi και η ομάδα του [39] αναφέρουν, πως ο σχηματισμός των υδροξειδίων ή οξειδίων του δημητρίου στις καθοδικές περιοχές λόγω της τοπικής αύξησης του pH εντός των κατεστραμμένων

περιοχών, ακολουθείται από τον σχηματισμό νέων καθόδων οι οποίες αναστέλλουν κάθε ανοδική δράση.

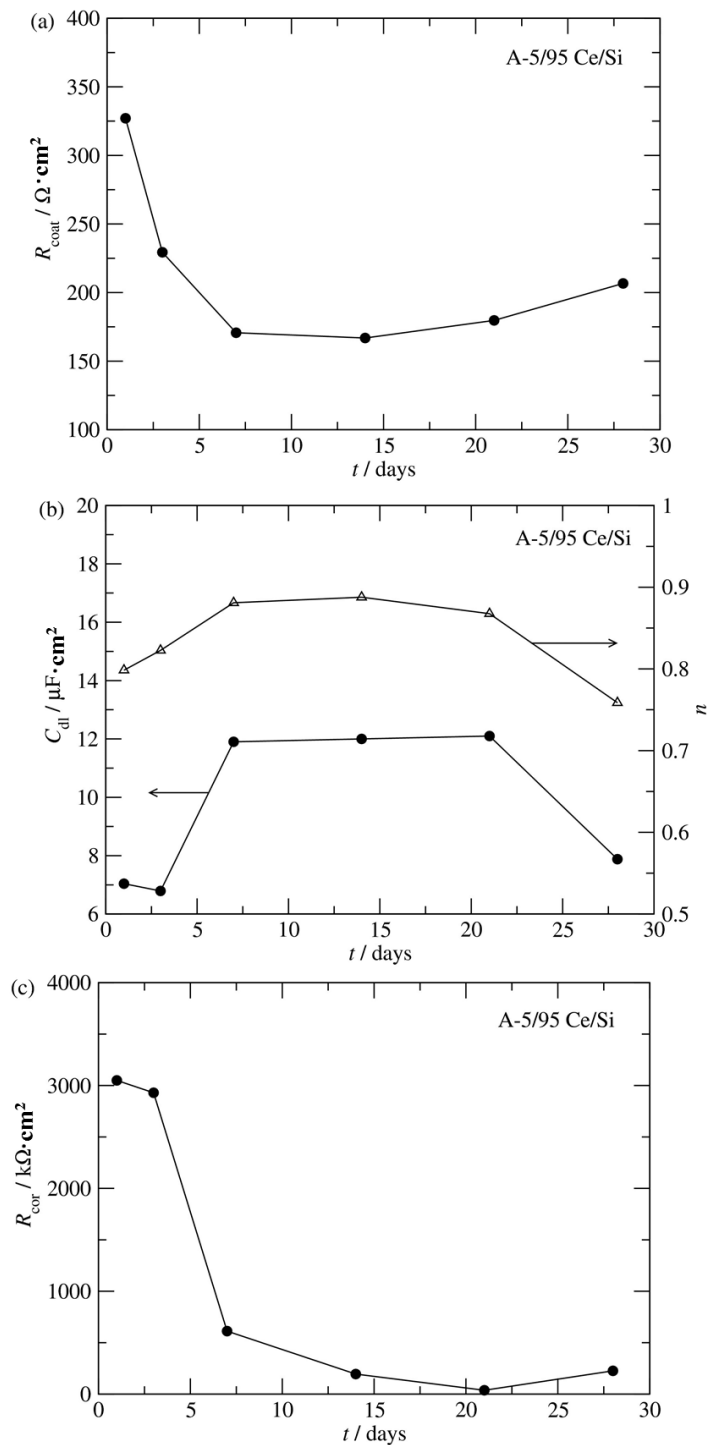


Σχήμα 6.11 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης A-10/90Ce/Si για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 24 h, 72 h, 1, 2, 3 και 4 εβδομάδες.

Στο **σχήμα 6.11** παρουσιάζονται επίσης, τα διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης A-10/90Ce/Si για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 24 h, 72 h, 1, 2, 3 και 4 εβδομάδες. Τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα της σύνθεσης αυτής παρουσιάζουν σχεδόν παρόμοια αλλά ελαφρώς χειρότερη συμπεριφορά σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια της σύνθεσης A-5/95Ce/Si. Καθώς ο χρόνος έκθεσης των επικαλυμμένων δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον αυξάνεται, προκαλείται ταυτόχρονα μείωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων, οι οποίες βελτιώνονται επιπρόσθετα μετά το τέλος της 4^{ης} εβδομάδας. Συγκεκριμένα, από τα διαγράμματα Bode η ολική τιμή του μέτρου της εμπέδησης ξεκινά από τιμή της τάξης των $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ κατά τις πρώτες 72 h έκθεση στο διαβρωτικό μέσο και συνεχώς μειώνεται μέχρι την 3^η εβδομάδα όπου η τιμή της κατέρχεται σε $4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Στη συνέχεια, μετά το τέλος της 4^{ης} εβδομάδας η τιμή του μέτρου της εμπέδησης ανέρχεται σε $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ και ως εκ τούτου αποδεικνύεται η δράση του αναστολέα διάβρωσης. Επιπρόσθετα, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης A-5/95Ce/Si, η αντίσταση των πόρων της επικάλυψης συνεχώς μειώνεται μέχρι το τέλος της 3^{ης} εβδομάδας, ενώ στο τέλος της 4^{ης} εβδομάδας παρατηρείται αύξηση της τιμής της, στα επίπεδα τιμών της έκθεσης των 72h. Το φαινόμενο της αυτο-ίασης και σε αυτή την περίπτωση είναι εμφανές καθώς όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα, το δημήτριο είτε με την μορφή οξειδίων ή υδροξειδίων φράσει τους διεσταλμένους πόρους της επικάλυψης βελτιώνοντας τις ιδιότητες φραγμού. Συνολικά, όμως τα επικαλυμμένα δοκίμια της σύνθεσης A-10/90Ce/Si παρουσιάζουν ελαφρώς υποδεέστερη συμπεριφορά, επιβεβαιώνοντας το γεγονός ότι η αύξηση του λόγου Ce/Si δημιουργεί μεγαλύτερα ποσοστά ατελειών στο πυριτικό δίκτυο.

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται γραφικά η εξέλιξη στο χρόνο κάποιων παραμέτρων (αντιστάσεις, χωρητικότητες) για τα επικαλυμμένα δοκίμια, που υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού Zplot, ώστε να ερμηνευτεί η εξέλιξη του φαινομένου της αυτο-ίασης (**σχήμα 6.12** και **σχήμα 6.13**). Αρχικά, στο **σχήμα 6.12 (a)** απεικονίζεται η εξέλιξη στο χρόνο της παραμέτρου της αντίστασης των πόρων της επικάλυψης της σύνθεσης A-5/95Ce/Si. Παρατηρείται μια πτωτική πορεία των τιμών της αντίστασης για τις 14 πρώτες μέρες έκθεσης στον ηλεκτρολύτη. Συγκεκριμένα, κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου, η τιμή της αντίστασης των πόρων της επικάλυψης R_{coat} πέφτει από $327 \Omega \cdot \text{cm}^2$ σε $167 \Omega \cdot \text{cm}^2$ στο τέλος των 15 ημερών έκθεσης γεγονός που σημαίνει ότι το μέγεθος ή ο αριθμός των πόρων αυξάνεται. Στη συνέχεια όμως καθώς αυξάνεται ο χρόνος έκθεσης των δοκιμίων στον ηλεκτρολύτη, η αντίσταση R_{coat} συνεχώς αυξάνει μέχρι τις 28 μέρες έκθεσης στον ηλεκτρολύτη όπου και φτάνει στην τιμή $207 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Η αύξηση της αντίστασης R_{coat} επιβεβαιώνει την εξέλιξη του φαινομένου της αυτο-ίασης με την πιθανή φραγή των πόρων από τη δράση του αναστολέα διάβρωσης. Στη συνέχεια, στο **σχήμα 6.12 (b)** παρουσιάζεται η χωρητικότητα της διεπιφάνειας C_{dl} (η οποία εκφράζεται ως στοιχείο

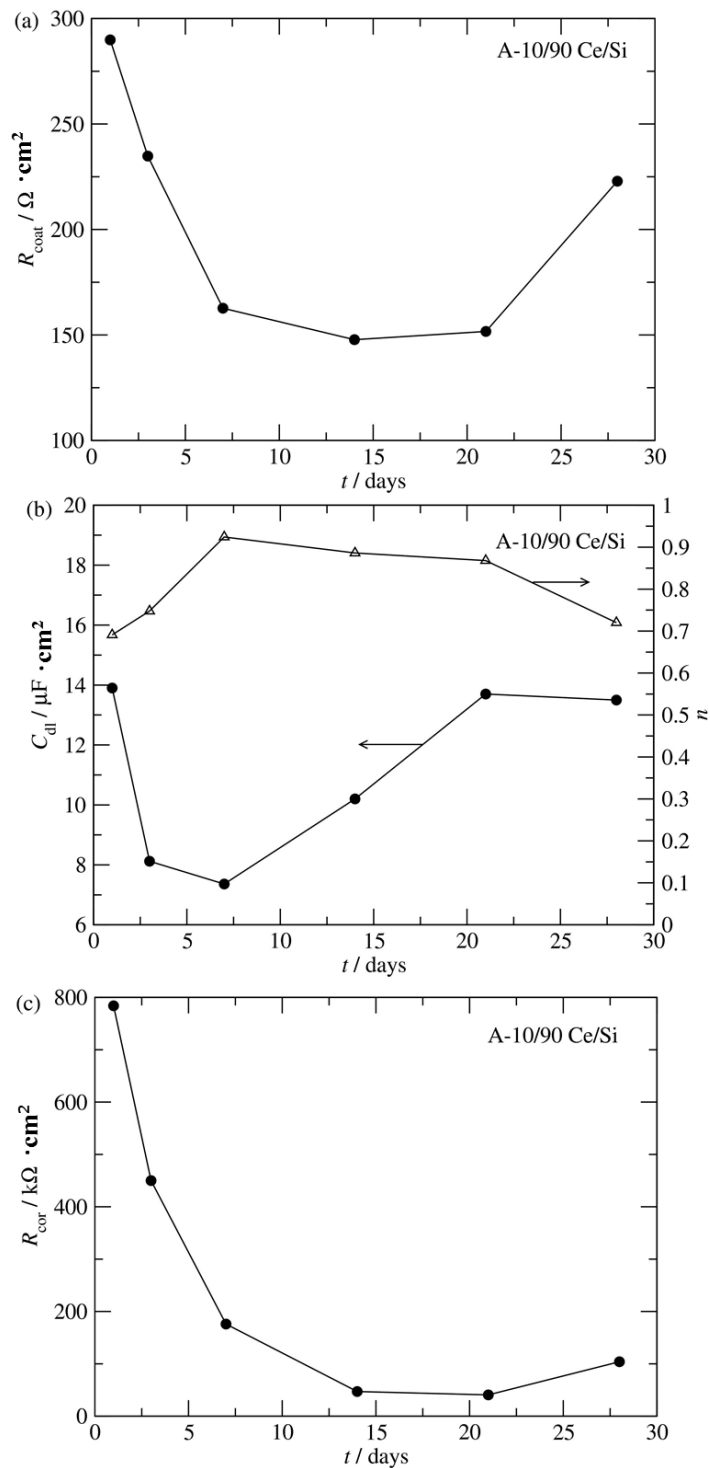
σταθερής φάσης, CPE) μαζί με το δείκτη n . Την πρώτη ημέρα έκθεσης των δοκιμίων στον ηλεκτρολύτη η χωρητικότητα της διεπιφάνειας C_{dl} έχει τιμή $7,4 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$, τιμή η οποία μετά από 7 ημέρες



Σχήμα 6.12 Εξέλιξη των παραμέτρων σε σχέση με το χρόνο έκθεσης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα: (a) της αντίστασης των πόρων της επικάλυψης R_{coat} , (b) της χωρητικότητας της διεπιφάνειας C_{dl} και του δείκτη n (σταθερής φάσης στοιχείου) και (c) της αντίστασης πόλωσης R_{cor} .

αυξάνεται σε $12 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$. Αυτή η αύξηση της χωρητικότητας της διεπιφάνειας μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της περιοχής της επιφάνειας του μετάλλου το οποίο εκτίθεται στο διαβρωτικό μέσο, καθώς αυτό έχει εισχωρήσει στο υπόστρωμα μέσω των πόρων της επικάλυψης. Στη συνέχεια, για αρκετές ημέρες μέχρι και την 21^η ημέρα η χωρητικότητα της διεπιφάνειας C_{dl} σταθεροποιείται ενώ στο τέλος των 28 ημερών έκθεσης παίρνει την τιμή $7,9 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$, τιμή η οποία είναι πολύ κοντά στην τιμή που παρουσίασε κατά την πρώτη ημέρα έκθεσης στον ηλεκτρολύτη. Η αύξηση αυτή της τιμής της χωρητικότητας αποδίδεται στην μείωση της εκτιθέμενης επιφάνειας του υποστρώματος στον ηλεκτρολύτη. Πιθανότατα, πραγματοποιείται η φραγή των πόρων της επικάλυψης από τον αναστολέα διάβρωσης καθώς το φαινόμενο της αυτο-ίασης λαμβάνει χώρα. Επιπρόσθετα, ο δείκτης σταθερού στοιχείου φάσης n παραμένει σχετικά σταθερός με τιμές που κυμαίνονται από 0,76 ως 0,9. Στο διάγραμμα του **σχήματος 6.12 (c)** απεικονίζεται η αντίσταση πόλωσης R_{cor} . Όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα, αρχικά η αντίσταση R_{cor} έχει αρκετά υψηλή τιμή που φτάνει τα $3000 \text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$, στη συνέχεια όμως ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται εξ' αιτίας της εισροής του ηλεκτρολύτη μέσω των πόρων της επικάλυψης στο υπόστρωμα. Με τη συνεχή αύξηση της περιοχής της επιφάνειας του μετάλλου το οποίο εκτίθεται στο διαβρωτικό μέσο, η αντίσταση πόλωσης R_{cor} πέφτει σταδιακά ως και την 21^η ημέρα έκθεσης στον ηλεκτρολύτη σε $37 \text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Στο τέλος των 28 ημερών έκθεσης η τιμή της R_{cor} αυξάνεται σε $230 \text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ γεγονός που αποδεικνύει ότι οι ιδιότητες φραγμού της επικάλυψης βελτιώθηκαν. Συνολικά, η μεταβολή αυτών των τριών μεγεθών επιβεβαιώνει ότι το φαινόμενο της αυτο-ίασης λαμβάνει χώρα μετά από 28 ημέρες εμφάνισης στο διαβρωτικό μέσο με αποτέλεσμα τη βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού της επικάλυψης και επιπλέον την προστασία του μεταλλικού υποστρώματος.

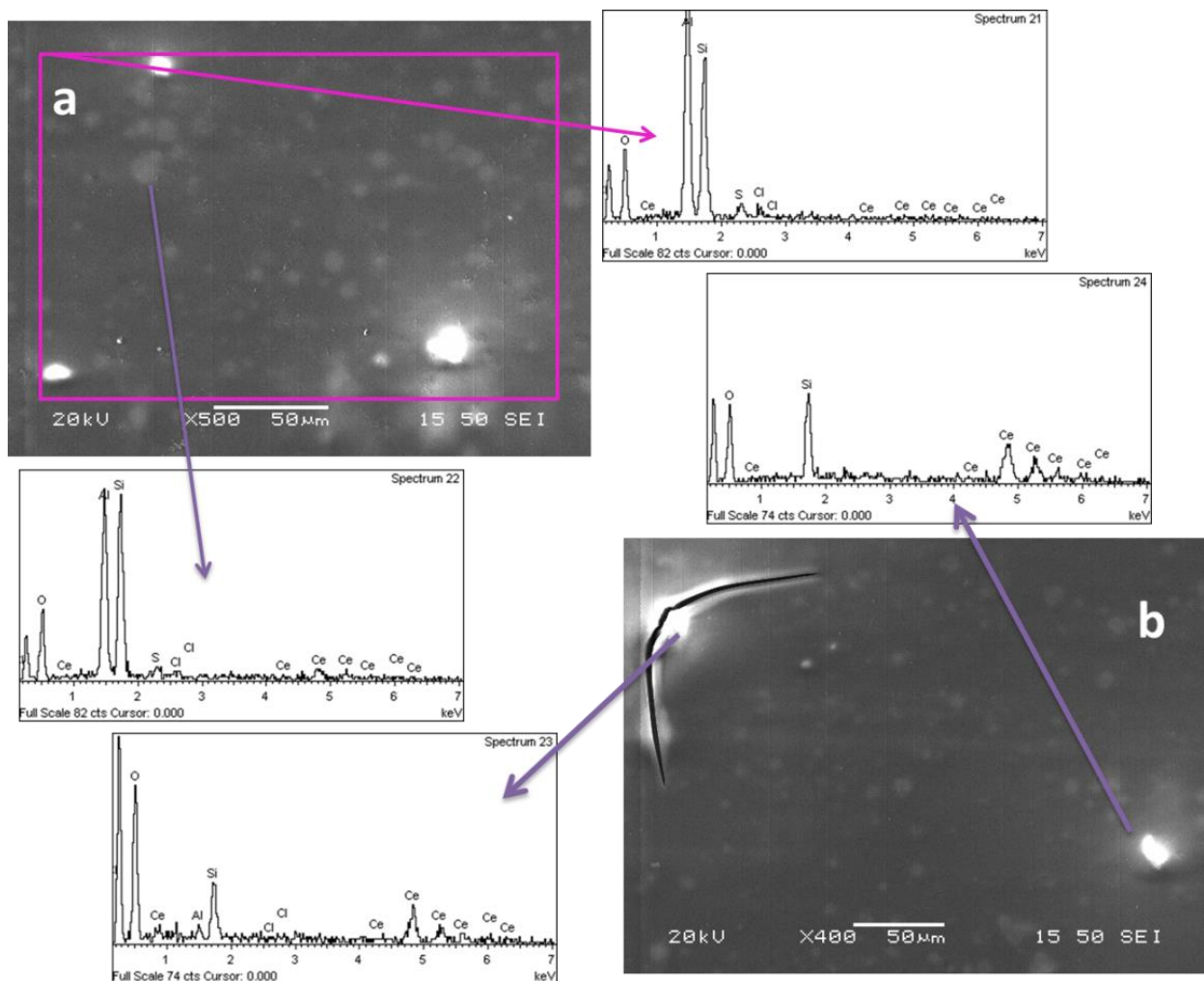
Στην περίπτωση των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης A-10/90Ce/Si δεν παρατηρούνται πολύ σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια της σύνθεσης A-5/95Ce/Si όσον αφορά στην εξέλιξη των παραμέτρων αντίστασης και χωρητικότητας στο χρόνο. Πιο συγκεκριμένα η αντίσταση των πόρων της επικάλυψης R_{coat} (**σχήμα 6.13 (a)**) παρουσιάζει πτωτική πορεία καθώς η τιμή της από $290 \Omega\cdot\text{cm}^2$ την 1^η ημέρα έκθεσης φτάνει στην τιμή $148 \Omega\cdot\text{cm}^2$ την 14^η ημέρα έκθεσης στον ηλεκτρολύτη. Προφανώς η παραμονή των δοκιμίων στο διαβρωτικό διάλυμα αυξάνει το μέγεθος ή τον αριθμό των πόρων της επικάλυψης καθώς το πυριτικό δίκτυο αποσταθεροποιείται. Στη συνέχεια όμως καθώς αυξάνεται ο χρόνος έκθεσης των δοκιμίων στον ηλεκτρολύτη, η αντίσταση R_{coat} αρχίζει να αυξάνει μέχρι τις 28 μέρες έκθεσης στον ηλεκτρολύτη όπου και φτάνει στην τιμή $223 \Omega\cdot\text{cm}^2$. Η αύξηση της αντίστασης R_{coat} επιβεβαιώνει την εξέλιξη του φαινομένου της αυτο-ίασης με την πιθανή φραγή των πόρων από τη δράση του αναστολέα διάβρωσης. Παράλληλα, η χωρητικότητα της διεπιφάνειας C_{dl} την 1^η ημέρα έκθεσης (**σχήμα 6.13 (b)**) παρουσιάζει μια εντυπωσιακά υψηλή τιμή (σχεδόν $12 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$), τιμή η οποία μετά από 3 ημέρες



Σχήμα 6.13 Εξέλιξη των παραμέτρων σε σχέση με το χρόνο έκθεσης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα: (a) της αντίστασης των πόρων της επικάλυψης R_{coat} , (b) της χωρητικότητας της διεπιφάνειας C_{dl} και του δείκτη n (σταθερής φάσης στοιχείου) και (c) της αντίστασης πόλωσης R_{cor} .

μειώνεται σε 8 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ ενώ στη συνέχεια αυξάνεται ως την 21^η ημέρα εμβάπτισης σε 13,5 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ και συνεχίζει να παραμένει σε αυτό το επίπεδο τιμών μέχρι τις 28 ημέρες έκθεσης στον ηλεκτρολύτη. Η

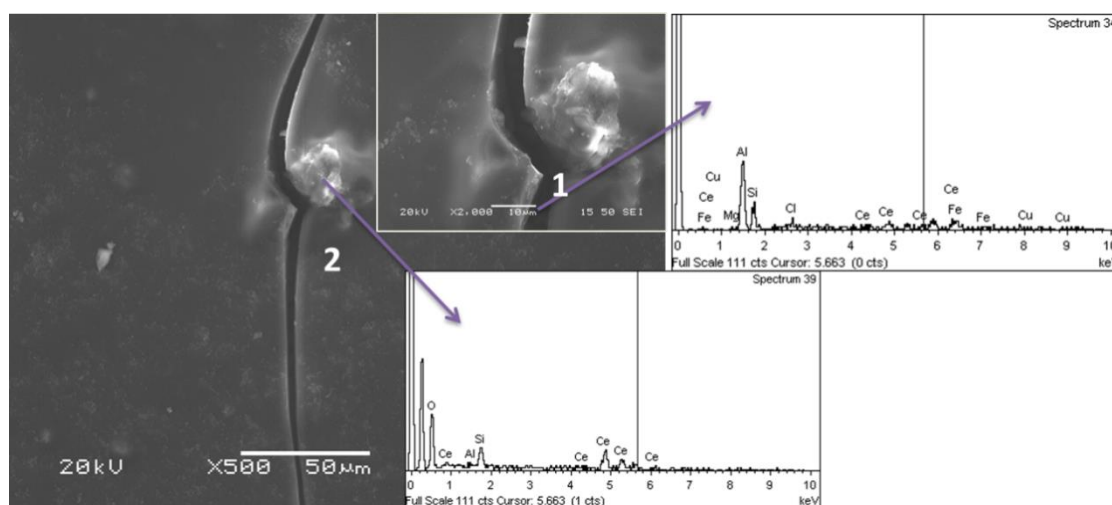
αύξηση αυτή της τιμής της χωριτικότητας καθώς ο χρόνος προσβολής στο διαβρωτικό περιβάλλον αυξάνεται, αποδίδεται στη αύξηση της εκτιθέμενης επιφάνειας του υποστρώματος στον ηλεκτρολύτη. Όσον αφορά στο δείκτη σταθερού στοιχείου φάσης n, παραμένει σχετικά σταθερός με τιμές που κυμαίνονται από 0,7 ως 0,9 όπως και στην περίπτωση της σύνθεσης με τον μικρότερο λόγο Ce/Si. Τέλος, η τιμή της αντίστασης πόλωσης R_{cor} (σχήμα 6.13 (c)) ξεκινά από υψηλή τιμή που φτάνει τα $800 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$, ωστόσο εξ' αιτίας της εισροής του ηλεκτρολύτη μέσω των πόρων της επικάλυψης στο υπόστρωμα ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται με αποτέλεσμα η αντίσταση πόλωσης R_{cor} να πέφτει σταδιακά ως και την 21^η ημέρα έκθεσης στον ηλεκτρολύτη σε $40 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Στο τέλος των 28 ημερών έκθεσης στον ηλεκτρολύτη η τιμή της R_{cor} αυξάνεται σε $104 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ γεγονός που αποδεικνύει ότι οι ιδιότητες φραγμού της επικάλυψης βελτιώθηκαν καθώς το φαινόμενο της αυτο-ίασης λαμβάνει χώρα μετά από 28 ημέρες εμβάπτισης στο διαβρωτικό μέσο.



Σχήμα 6.14 Εικόνες SEM και EDS ανάλυση των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης A- 5/95Ce/Si για 2 εβδομάδες χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, σε δύο διαφορετικές περιοχές (a και b).

Τα αποτελέσματα της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS) που παρουσιάστηκαν για τα δοκίμια της σύνθεσης A-5/95Ce/Si βρίσκονται σε πλήρη αντιστοιχία με τις εικόνες SEM του **σχήματος 6.14** για χρόνο έκθεσης 2 εβδομάδες στο διαβρωτικό διάλυμα. Όπως φαίνεται από τις εικόνες και στις δύο περιοχές (a και b), είναι ευδιάκριτος ένας μεγάλος αριθμός λευκών καταβυθισμένων σωματιδίων. Στη χημική ανάλυση EDS παρατηρούνται αρκετά αυξημένα τα ποσοστά του Ce και του O, ειδικά στα μεγαλύτερα σωματίδια, γεγονός που επιβεβαιώνει την ανάπτυξη οξειδίων-υδροξειδίων του Ce στις περιοχές της δημιουργίας των πρώτων ατελειών λόγω του φαινομένου της διάβρωσης.

Όπως μπορεί να διακριθεί στο **σχήμα 6.14 b**, ένα αρκετά μεγάλο κατακρήμνισμα οξειδίων-υδροξειδίων του Ce φράζει το σημείο της επικάλυψης που έχει υποστεί ρωγμή. Πιθανότατα, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη συζήτηση πραγματοποιήθηκε η μετανάστευση των ιόντων Ce από το πυριτικό δίκτυο της επικάλυψης στις ενεργά καθοδικές περιοχές. Αυτό το φαινόμενο δημιουργεί μια θετική επίδραση στη εισαγωγή ιδιοτήτων αυτο-ίασης στην εν λόγω σύνθεση των επικαλυμμένων δοκιμίων, καθώς τα καταβυθισμένα σωματίδια του Ce δρουν σαν εμπόδιο στην επιθετικότητα των ιόντων του διαβρωτικού μέσου στις καθοδικές περιοχές [61].



Σχήμα 6.15 Εικόνες SEM και EDS ανάλυση της επικάλυψης της σύνθεσης A-10/90Ce/Si για 4 εβδομάδες χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, σε δύο διαφορετικές περιοχές (1 και 2).

Πράγματι, όπως παρατηρείται στις εικόνες του **σχήματος 6.15** (περιοχή 2), μετά από έκθεση των επικαλυμμένων δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον για 4 εβδομάδες, έχει δημιουργηθεί μια αρκετά μεγάλη ρωγμή, η οποία καλύπτεται από ένα μεγάλο σωματίδιο οξειδίων-υδροξειδίων του Ce σύμφωνα με την χημική ανάλυση EDS. Όπως φαίνεται και από την χημική ανάλυση στην περιοχή 1 εντός της ρωγμής είναι εμφανή τα στοιχεία του Cu, του Mg και του Al γεγονός που

επιβεβαιώνει την δημιουργία μικρογαλβανικών κελιών μεταξύ των πλούσιων ενδομεταλλικών ενώσεων σε Cu (Al_2CuMg) και της μήτρας του Al. Η τοπική αύξηση του pH λόγω της καθοδικής δράσης προκαλεί την καταβύθιση των οξειδίων-υδροξειδίων Ce που δρουν τελικά ως καθοδικοί αναστολείς διάβρωσης, βελτιώνοντας τελικώς τις ιδιότητες φραγμού των επικαλυμμένων δοκιμίων [62].

Τέλος, στο **σχήμα 6.16** απεικονίζονται τα επικαλυμμένα δοκίμια της σύνθεσης A-5/95 Ce/Si και A-10/90 Ce/Si, μετά την ολοκλήρωση της έκθεσης τους στο διαβρωτικό μέσο για 4 εβδομάδες. Από την οπτική παρατήρηση, είναι δυνατόν να διακριθούν κίτρινης-υποκίτρινης απόχρωσης συσσωματώματα (οξείδια/υδροξείδια δημητρίου), τα οποία αποτελούν ένδειξη για τον ανασταλτικό ρόλο των ιόντων του δημητρίου. Επιπρόσθετα, δεν είναι εμφανή σημάδια ενεργούς και καταστροφικής διάβρωσης οπών για το μεταλλικό υπόστρωμα αντιθέτως οι επικαλύψεις παραμένουν στο υπόστρωμα.



Σχήμα 6.16 Οπτικές εικόνες των επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης A-5/95 Ce/Si και A-10/90 αντίστοιχα, μετά την ολοκλήρωση της έκθεσης τους στο διαβρωτικό μέσο για 4 εβδομάδες.

6.5 Σύνθεσεις με οργανικούς και ανόργανους αναστολείς διάβρωσης.

6.5.1 Πειραματική διαδικασία.

- **Σύνθεση A-5/95 Ce/Si-MBT, η προσθήκη των αλάτων $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ μετά τη γήρανση των 3 ημερών με ταυτόχρονη παρουσία διασπορέα και ενθυλάκωση του αναστολέα MBT στο μόριο του PEI.**

Η επικάλυψη της σύνθεσης A-5/95 Ce/Si-MBT αναπτύχθηκε αρχικά, με την εισαγωγή 0,95g άλατος $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ σε 20mL αιωρήματος υδρολυμένων σιλανίων αμέσως μετά τη γήρανση των 3 ημερών έτσι ώστε η μοριακή αναλογία Ce/Si να είναι 5/95. Στο πυριτικό αιώρημα που προέκυψε παρουσίας του δημητρίου, προστέθηκαν 0,2 mL διασπορέα Darvan-C και τέλος αραιώθηκε με 30 mL απιονισμένου νερού. Ακολουθεί ανάδευση του αιωρήματος για 3 ώρες. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή (ενθυλάκωση) 0,023 g οργανικού αναστολέα (MBT, 2-mercaptobenzothiazole) στο διάλυμα του διασυνδετικού μορίου της πολυαιθυλενιμίνης (0,7 g PEI σε 10 mL απιονισμένου νερού) και ακολούθησε ανάδευση για 3 h. Το τελικό αιώρημα της επικάλυψης, παρασκευάστηκε με την ανάμιξη του διαλύματος PEI-MBT με το αιώρημα των Si-Ce. Η επικάλυψη αναπτύχθηκε σε δοκίμιο κράματος αλουμινίου AA 2024-T3 με την τεχνική εμβάπτισης dip-coating. Μετά την εφαρμογή της επικάλυψης το δοκίμιο υπέστη ξήρανση σε θερμοκρασία 90 °C για 24 ώρες στο πυριαντήριο.

- **Σύνθεση A-10/90 Ce/Si-MBT, η προσθήκη των αλάτων $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ μετά τη γήρανση των 3 ημερών με ταυτόχρονη παρουσία διασπορέα και ενθυλάκωση του αναστολέα MBT στο μόριο του PEI.**

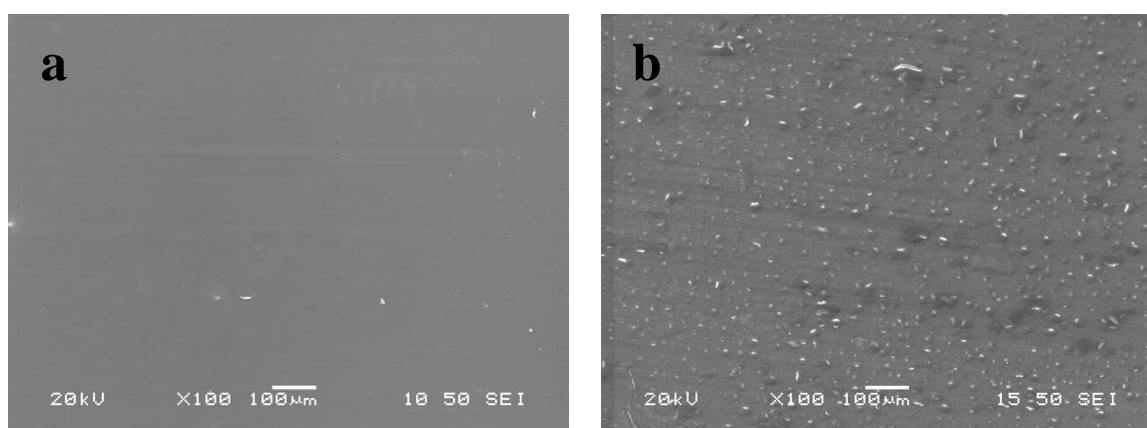
Η επικάλυψη της σύνθεσης A-10/90 Ce/Si-MBT αναπτύχθηκε αρχικά, με την εισαγωγή 1,97 g άλατος $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ σε 20 mL αιωρήματος υδρολυμένων σιλανίων αμέσως μετά τη γήρανση των 3 ημερών έτσι ώστε η μοριακή αναλογία Ce/Si να είναι 10/90. Στο πυριτικό αιώρημα που προέκυψε, προστέθηκαν 0,2 mL διασπορέα Darvan-C και τέλος αραιώθηκε με 30 mL απιονισμένου νερού. Ακολουθεί ανάδευση του αιωρήματος για 3 ώρες. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή (ενθυλάκωση) 0,023 g οργανικού αναστολέα (MBT, 2-mercaptobenzothiazole) στο διάλυμα του διασυνδετικού μορίου της πολυαιθυλενιμίνης (0,7 g PEI σε 10 mL απιονισμένου νερού) και ακολούθησε ανάδευση για 3h. Το τελικό αιώρημα της επικάλυψης, παρασκευάστηκε με την ανάμιξη του διαλύματος PEI-MBT με το αιώρημα των Si-Ce. Η επικάλυψη αναπτύχθηκε σε δοκίμιο κράματος αλουμινίου AA2024-T3 με την τεχνική εναπόθεσης dip-coating. Μετά την

εφαρμογή της επικάλυψης το δοκίμιο υπέστη ξήρανση σε θερμοκρασία 90 °C για 24 ώρες στο πυριαντήριο.

6.5.2 Συζήτηση Αποτελεσμάτων.

6.5.2.1 Μεταλλογραφικός έλεγχος των επικαλύψεων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

Με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) μελετήθηκε η μορφολογία των επικαλύψεων. Οι εικόνες που παρουσιάζονται έχουν ληφθεί με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης πριν και μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμική πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων.

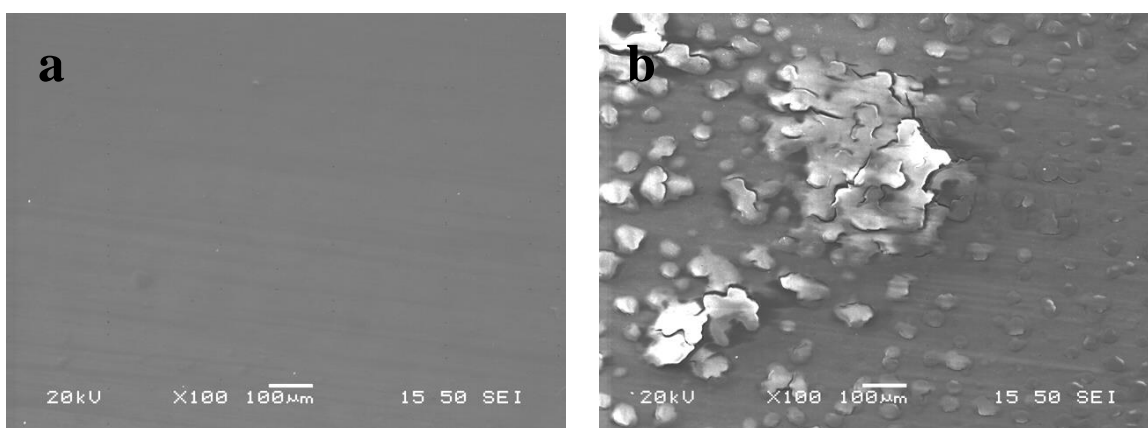


Σχήμα 6.17 Εικόνες SEM του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωμα της σύνθεσης A-5/95Ce/Si-MBT, (a) πριν και (b) μετά τη δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

Στο **σχήμα 6.17** παρουσιάζεται το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωμα της σύνθεσης A-5/95Ce/Si-MBT πριν και μετά τη δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Αρχικά, πριν τη δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, η επικάλυψη παρουσιάζεται ομοιόμορφη χωρίς ρωγμές, πορώδες ή εμφανείς ατέλειες. Ωστόσο, μετά το τέλος της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής, η εικόνα της επιφάνειας της επικάλυψης παρουσιάζεται αρκετά επηρεασμένη. Συγκεκριμένα, σε όλη την επιφάνεια της επικάλυψης παρουσιάζονται μικρά ξεφλουδίσματα τα οποία πιθανότατα επιτρέπουν την εύκολη εισαγωγή του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα και κατά συνέπεια την μείωση των ιδιοτήτων φραγμού της επικάλυψης. Ωστόσο, η επικάλυψη εξακολουθεί να προσφύεται στο υπόστρωμα γεγονός που αποδεικνύει την πολύ καλή πρόσφυση της επικάλυψης στο υπόστρωμα.

Επιπρόσθετα, η εικόνα της επικάλυψης της σύνθεσης A-10/90 Ce/Si-MBT πριν την Ποτενσιοδυναμική δοκιμή (**σχήμα 6.18 a**) δεν παρουσιάζει καμιά διαφορά σε σχέση με την επικάλυψη της σύνθεσης A-5/95Ce/Si-MBT. Και σε αυτή την περίπτωση η επικάλυψη

παρουσιάζεται χωρίς ατέλειες, πόρους ή ρωγμές όμως, μετά τη δοκιμή της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης παρατηρούνται έντονα σπασίματα-ξεφλουδίσματα στη μεγαλύτερη επιφάνεια της επικάλυψης γεγονός, το οποίο αναμένεται να έχει αντίκτυπο στις ιδιότητες φραγμού. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως και στη συζήτηση των αποτελεσμάτων των συνθέσεων που ενισχύθηκαν με τα άλατα του δημητρίου, η αύξηση της μοριακής αναλογίας Ce/Si έχει αρνητική επίδραση στην ανάπτυξη των ιδιοτήτων φραγμού της επικάλυψης. Πράγματι, όπως φαίνεται και στην περίπτωση των συνθέσεων που ενισχύθηκαν ταυτόχρονα με οργανικό και ανόργανο αναστολέα διάβρωσης, τα μέχρι στιγμής στοιχεία αποκαλύπτουν ότι η αύξηση του λόγου Ce/Si επιδρά αρνητικά στην επίτευξη βελτιωμένων ιδιοτήτων φραγμού.



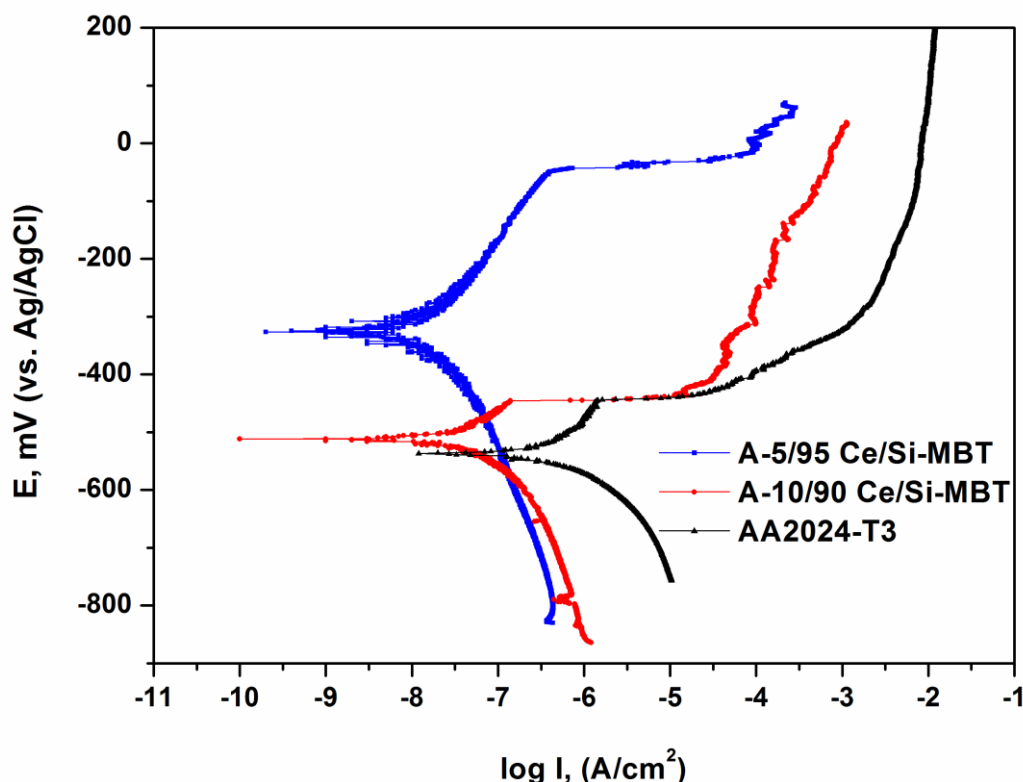
Σχήμα 6.18 Εικόνες SEM του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωμα της σύνθεσης A-10/90 Ce/Si-MBT, (a) πριν και (b) μετά τη δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

6.5.2.2 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS).

Για τον έλεγχο της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλυμμένων δοκιμίων πραγματοποιήθηκε δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε όξινο διάλυμα 0,35 κ.β.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και 0,05 κ.β.% NaCl (Harrison's solution). Το διάλυμα αυτό προσομοιάζει τις διαβρωτικές συνθήκες, στις οποίες τα επικαλυμμένα δοκίμια αλουμινίου συνήθως εκτίθενται [50].

Στο **σχήμα 6.18** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων των συνθέσεων που προέκυψαν με την εισαγωγή του άλατος $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε ποσοστό 5/95 Ce/Si ή 10/90 Ce/Si και του οργανικού αναστολέα MBT καθώς και του μη επικαλυμμένου δοκιμίου AA2024-T3, για χρόνους έκθεσης στο διάλυμα Harrison 1,5 h και 0,5 h αντίστοιχα. Επίσης, στον **Πίνακα 6.3** καταγράφονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που αφορούν στο ρεύμα διάβρωσης i_{corr} και στο δυναμικό διάβρωσης E_{corr} , όπως προέκυψαν από την

ανάλυση των καμπυλών Tafel με τη βοήθεια του λογισμικού Power Suit. Από την παρατήρηση των καμπυλών, προκύπτει ότι το επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης A-5/95Ce/Si-MBT παρουσιάζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά (μικρότερο i_{corr}) σε σύγκριση με το επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης A-10/90 Ce/Si-MBT.



Σχήμα 6.19 Διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα και του μη επικαλυμμένου δοκιμίου AA 2024-T3, σε διάλυμα Harrison.

Σύμφωνα με τα ηλεκτροχημικά μεγέθη της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6.3**, το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση της σύνθεσης με το μικρότερο λόγο Ce/Si παρουσιάζει σχετικά μικρό ρεύμα διάβρωσης ($i_{corr} = 18 \text{ nA/cm}^2$), ενώ ταυτόχρονα εμφανίζει αρκετά μεγάλη περιοχή ενεργούς διάβρωσης. Το σημείο στο οποίο πιθανόν πραγματοποιείται η ρωγμάτωση της επικάλυψης (δυναμικό διάσπασης, breakdown potential) παρουσιάζεται σε τιμή δυναμικού $\sim -30 \text{ mV}$. Αντιθέτως, το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση της σύνθεσης με το μεγαλύτερο λόγο Ce/Si παρουσιάζει αρκετά μεγάλο ρεύμα διάβρωσης ($i_{corr} = 270 \text{ nA/cm}^2$) και η καμπύλη είναι μετατοπισμένη σε πολύ αρνητικές τιμές δυναμικού σε σχέση με τη σύνθεση A-5/95Ce/Si-MBT. Τα αποτελέσματα της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης επιβεβαιώνουν την αρνητική

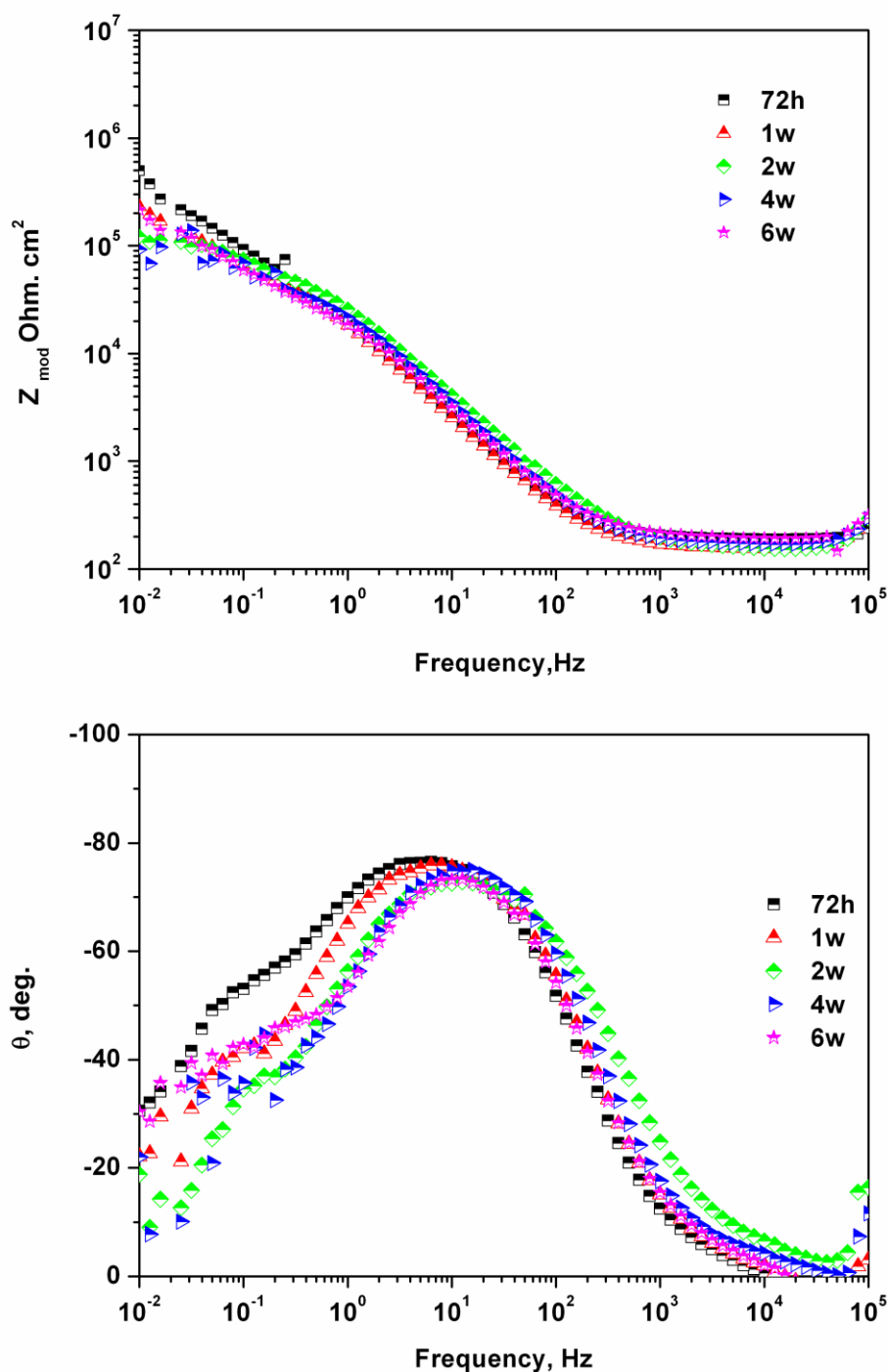
επίδραση της αύξησης του λόγου Ce/Si στην αντιδιαβρωτική προστασία που παρουσιάζουν οι εν λόγω επικαλύψεις και είναι σε πλήρη αντιστοιχία με τις εικόνες SEM που παρουσιάστηκαν προηγουμένως. Ωστόσο, συγκρίνοντας τις συνθέσεις οι οποίες ενισχύθηκαν ταυτόχρονα με οργανικούς και ανόργανους αναστολείς διάβρωσης με τις συνθέσεις οι οποίες ενισχύθηκαν μόνο με ανόργανους αναστολείς διάβρωσης, οι πρώτες δε φαίνεται να βελτιώνονται επιπρόσθετα ως προς τις ιδιότητες φραγμού. Πιθανότατα, στις υβριδικές sol-gel επικαλύψεις που ενισχύονται με το συνδυασμός οργανικού και ανόργανου αναστολέα να μην επιτυγχάνεται η επιτυχής απελευθέρωση των αναστολέων όταν αυτό κρίνεται απαραίτητο, με αποτέλεσμα να υποβαθμίζονται οι ιδιότητες φραγμού του συστήματος επικάλυψης-υποστρώματος.

Πίνακας 6.3 Ηλεκτροχημικά μεγέθη Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

Κωδικός Σύνθεσης	E_{corr} (mV)	i_{corr} (nA/cm ²)
AA 2024-T3	-537	486
A-5/95 Ce/Si-MBT	-328	18
A-10/90 Ce/Si-MBT	-512	270

6.5.2.3 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός-Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS).

Για την ηλεκτροχημική μελέτη των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης σε σχέση με τον χρόνο έκθεσης τους στο διαβρωτικό περιβάλλον. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις EIS για χρόνους έκθεσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων A-5/95 Ce/Si-MBT και A-10/90 Ce/Si-MBT στο διαβρωτικό μέσο για 72 h, 1, 2, 4 και 6 εβδομάδες και παρουσιάζονται στα **σχήματα 6.20** και **6.21** αντίστοιχα.

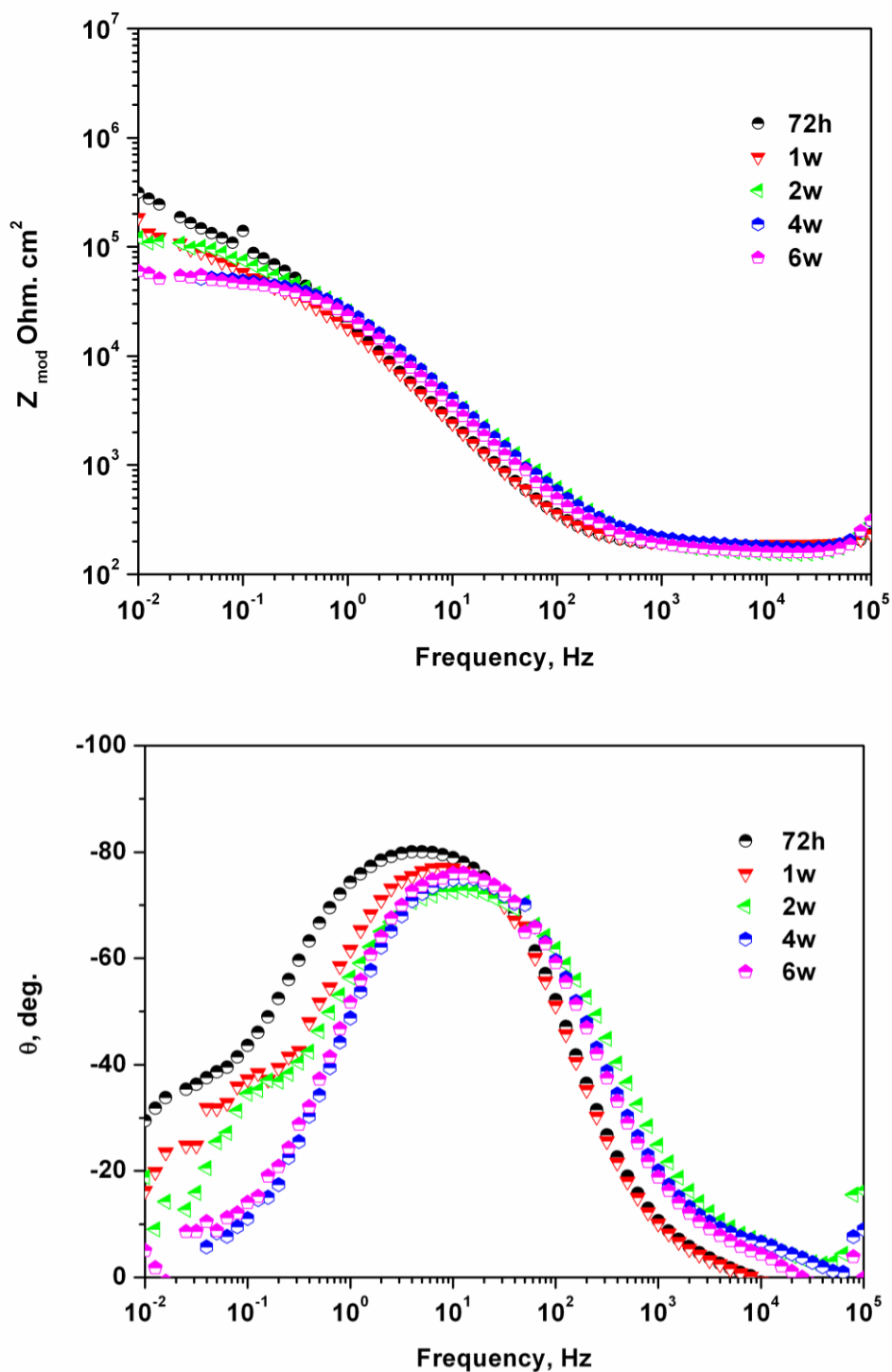


Σχήμα 6.20 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης A-5/95 Ce/Si-MBT για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 72 h, 1, 2, 4 και 6 εβδομάδες.

Στην περίπτωση της σύνθεσης A-5/95 Ce/Si-MBT, η μεγαλύτερη τιμή του μέτρου της εμπέδησης στις πολύ χαμηλές τιμές συχνοτήτων ($5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$), παρουσιάζεται για τις 72 h έκθεσης στον ηλεκτρολύτη και μειώνεται σταδιακά μέχρι το τέλος της 4^{ης} εβδομάδας όπου και παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή της ($10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Στη συνέχεια, στο τέλος της 6^{ης} εβδομάδας παρατηρείται

αύξηση της τιμής του μέτρου της εμπέδησης ($2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) στα επίπεδα τιμών της 1^{ης} εβδομάδας, γεγονός που αποδεικνύει την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης στο σύστημα επικάλυψης-υποστρώματος. Όσον αφορά στα διαγράμματα της φάσης θ σε σχέση με τη συχνότητα, δύο είναι οι χρονικές σταθερές που παρουσιάζονται κατά την έκθεση της επικάλυψης στον ηλεκτρολύτη και είναι παρατηρήσιμες όλους τους χρόνους έκθεσης. Η χρονική σταθερά που παρατηρείται στις ενδιάμεσες συχνότητες σχετίζεται με τη διεπαφή επικάλυψης/μετάλλου ενώ η δεύτερη χρονική σταθερά (μικρότερης ευκρίνειας) που παρατηρείται στις χαμηλές τιμές αποδίδεται στη διεπαφή μετάλλου/ηλεκτρολύτη και χαρακτηρίζει την έναρξη της διάβρωσης. Παρά την αύξηση του μέτρου της εμπέδησης στις πολύ χαμηλές τιμές συχνοτήτων μετά το τέλος της 6^{ης} εβδομάδα, δεν παρατηρείται κάποια σημαντική αλλαγή στο φάσμα της φάσης θ, γεγονός που σημαίνει ότι οι αναστολές διάβρωσης (οργανικοί και ανόργανοι) δρουν αλλά ωστόσο δεν δρουν συνδυαστικά ώστε να επιτευχθεί καλύτερο αποτέλεσμα σε σχέση με τις συνθέσεις όπου χρησιμοποιήθηκαν τα άλατα του δημητρίου ως αναστολέας διάβρωσης. Πιθανότατα, ο συνδυασμός και των δύο αναστολέων δεν επιτυγχάνει την ανάπτυξη ενός πυριτικού δικτύου το οποίο θα είναι δυνατόν να απελευθερώσει του δύο αναστολές διάβρωσης την κατάλληλη στιγμή με αποτέλεσμα οι ιδιότητες φραγμού να μην βελτιώνονται θεαματικά. Επιπρόσθετα, ο εγκλωβισμός των δύο αναστολέων στο πυριτικό δίκτυο της επικάλυψης είναι πιθανόν να δημιουργεί την ανάπτυξη ασυνεχειών οι οποίες επιδρούν αρνητικά στην απόδοση του συστήματος επικάλυψης-υποστρώματος στη διάβρωση.

Στη συνέχεια, ακολουθεί η ανάλυση των διαγραμμάτων Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης A-10/90 Ce/Si-MBT για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 72 h, 1, 2, 4 και 6 εβδομάδες (**σχήμα 6.21**). Αρχικά, η συνολική τιμή του μέτρου της εμπέδησης στις πολύ χαμηλές τιμές συχνοτήτων για τις 72 h έκθεσης στον ηλεκτρολύτη, παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή ($3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$), η οποία είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με την τιμή που παρουσίασε το επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης με μικρότερο ποσοστό Ce/Si ($5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Με την αύξηση του χρόνου έκθεσης στον ηλεκτρολύτη, μειώνεται σταδιακά η τιμή της συνολικής εμπέδησης μέχρι το τέλος της 6^{ης} εβδομάδας όπου και παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή της ($6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$) χωρίς να παρουσιάζει κάποια βελτίωση. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει την εισροή του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα καθώς και τη σταδιακή αποσταθεροποίηση της επικάλυψης.



Σχήμα 6.21 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης A-10/90 Ce/Si-MBT για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 72 h, 1, 2, 4 και 6 εβδομάδες.

Εν αντιθέσει με τη σύνθεση A-5/95 Ce/Si-MBT δεν παρατηρείται αύξηση της τιμής του μέτρου της εμπέδησης στα επίπεδα τιμών της 1^{ης} εβδομάδας, γεγονός που αποδεικνύει ότι δεν

αναπτύσσονται ιδιότητες αυτο-ίασης στο σύστημα της επικάλυψης-υποστρώματος. Η αύξηση του λόγου Ce/Si καθώς και ο συνδυασμός των δύο αναστολέων δεν επιτυγχάνει την ανάπτυξη ενός πυριτικού δικτύου το οποίο είναι ικανό να αναπτύσσει ιδιότητες αυτο-ίασης. Ταυτόχρονα, η αύξηση της συγκέντρωσης του δημητρίου έχει αρνητική επίδραση στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες όπως ακριβώς παρατηρήθηκε και στις περιπτώσεις των συνθέσεων της προηγούμενης ενότητας.

Εν κατακλείδι, ο συνδυασμός των δύο αναστολέων διάβρωσης δεν επέφερε τα επιθυμητά αποτελέσματα καθώς οι ιδιότητες φραγμού και των δύο συνθέσεων με διαφορετικούς λόγους Ce/Si δεν βελτιώθηκαν με την προσθήκη ενός επιπλέον οργανικού αναστολέα διάβρωσης αλλά αντιθέτως υποβαθμίστηκαν.

6.6 Συμπεράσματα.

Στο κεφάλαιο αυτό, αναπτύχθηκαν επικαλύψεις που προέκυψαν με βάση την τεχνική κατά την οποία, οργανοπυριτικά νανοσωματίδια με περιφερειακές έποξυ ομάδες δημιουργούνται με τη sol-gel μέθοδο μέσω της υδρόλυσης και συμπύκνωσης των κατάλληλων σιλανίων. Στη συνέχεια, τα οργανοπυριτικά νανοσωματίδια με τις περιφερειακές έποξυ ομάδες αυτο-διευθετούνται κατά την εφαρμογή της επικάλυψης στο υπόστρωμα. Για περαιτέρω βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων αλλά και τη δημιουργία ιδιοτήτων αυτο-ίασης (self-healing) προστέθηκαν ανόργανοι και οργανικοί αναστολείς. Ο ανόργανος αναστολέας που ενσωματώθηκε στις επικαλύψεις είναι το ένυδρο νιτρικό άλας του δημητρίου $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ενώ ο οργανικός αναστολέας διάβρωσης που συνδυαστικά ενσωματώθηκε στις επικαλύψεις είναι ο 2-mercaptobenzothiazole (MBT). Οι αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις αναπτύχθηκαν σε δοκίμια κράματος αλουμινίου AA2024-T3. Ο έλεγχος των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των παρασκευασθέντων επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε με μια σειρά δοκιμών σε διαβρωτικό περιβάλλον που προσομοιάζει τις συνθήκες εφαρμογής των επικαλυμμένων δοκιμίων με τη βοήθεια της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS), ενώ ταυτόχρονα η επιβεβαίωση της ανάπτυξης ιδιοτήτων αυτο-ίασης πραγματοποιήθηκε με την Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS). Παράλληλα, μελετήθηκε η μορφολογία των επικαλύψεων με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), ενώ ο προσδιορισμός της χημικής δομής των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε με την Υπέρυθρη Φασματοσκοπία FT-IR.

Συνοψίζοντας τις παρατηρήσεις του κεφαλαίου, συμπεραίνεται ότι:

1. Συγκρίνοντας, όλες τις συνθέσεις των επικαλύψεων, εκείνες που αναπτύχθηκαν με την εισαγωγή του άλατος του δημητρίου σε ποσοστό 5/95 Ce/Si μετά την γήρανση των σιλανίων, με ταυτόχρονη παρουσία διασπορέα και χωρίς την εισαγωγή επιπλέον οργανικού αναστολέα διάβρωσης, παρουσίασαν τις καλύτερες ιδιότητες φραγμού ενώ παράλληλα ανέπτυξαν πολύ καλές ιδιότητες αυτο-ίασης.
2. Η απουσία του διασπορέα κατά την ανάπτυξη της επικάλυψης δημιουργεί μεγάλους πόρους και ατέλειες, με αποτέλεσμα τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων αυτών να είναι επιδεικτικότερα στη διάβρωση.
3. Τα επικαλυμμένα δοκίμια των συνθέσεων στις οποίες το άλας του δημητρίου προστέθηκε μετά την γήρανση των σιλανίων, παρουσιάζουν μεγαλύτερη ομοιομορφία σε σχέση με δοκίμια των συνθέσεων στις οποίες το άλας προστέθηκε πριν τη γήρανση των σιλανίων. Φαίνεται ότι η επιλογή του χρόνου εισαγωγής των αλάτων του δημητρίου στο πυριτικό δίκτυο επιδρά σημαντικά στη διαδικασία πολυμερισμού.
4. Η αύξηση του λόγου Ce/Si, παρουσιάζει αρνητική επίδραση στις ιδιότητες φραγμού των επικαλύψεων, γεγονός που επιβεβαιώθηκε ανεξαιρέτως σε όλες τις συνθέσεις τόσο από τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες διάβρωσης, όσο και από τις εικόνες SEM μετά τη διάβρωση (μεγαλύτερη καταστροφή των επικαλύψεων). Η αύξηση της συγκέντρωσης του δημητρίου στο πυριτικό δίκτυο ευνοεί την ανάπτυξη ατελειών οι οποίες έχουν αντίκτυπο στην απόδοση των επικαλύψεων.
5. Μελετώντας την ταυτόχρονη εισαγωγή ανόργανου και οργανικού αναστολέα, οι επικαλύψεις με οργανικό και ανόργανο αναστολέα διάβρωσης παρουσίασαν πιο υποβαθμισμένες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες σε σύγκριση με τις επικαλύψεις που αναπτύχθηκαν μόνο με την εισαγωγή των αλάτων του δημητρίου. Πιθανότατα, η ταυτόχρονη εισαγωγή του οργανικού και του ανόργανου αναστολέα διάβρωσης, δημιουργεί ατέλειες-κενά στην πυριτική δομή της επικάλυψης γεγονός που επιδρά αρνητικά στη σωστή και ελεγχόμενη απελευθέρωση τους.

6.Βιβλιογραφία

- [1] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 208.
- [2] N.N.Greenwood, A.Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, Oxford, England, 1984, p. 1437.
- [3] T.J. Haley, *Jour. Pharm. Sci.*54 (1965) 633.
- [4] DHHS-NIOSH, *Reg. of Toxic Effects of Chemical Substances*, Vol. 86. DHHS-NIOSH Pub., (1986) p.103.
- [5] P.J. Falconnet, *Jour. Alloys and Comp.*192 (1993)114.
- [6] H. Nagai, U. Osaka, *Eng. Trans. JIM*, 30 (1979) 299.
- [7] T. Amano, *Corr. Eng.* 29 (1980) 27.
- [8] B.R.W. Hinton, in *Proc. 19th RERC*, Kentucky, 1991.
- [9] S.J. Li, *Mat. Prot.* 26 (1993) 6.
- [10] M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J.Calvino, M.M. Marcos, A.Rodríguez-Chacón, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 1803.
- [11] T.X.T. Sayle, S.C. Parker, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 51.
- [12] F.Maria, M. F.Craig, W. Kerry, B. Tom, B. D. Glen, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2651.
- [13] H. Shi, E.H. Han, F. Liu, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2374.
- [14] D. Ho, N. Brack, J. Scully, T. Markley, M. Forsyth, B. Hinton, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B392.
- [15] H. Shi, F. Liu, E. Han, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 291.
- [16] H. Allachi, F. Chaouket, K. Draoui, *J. Alloys Compd.* 491 (2010) 223.
- [17] A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, *J. Alloys Compd.* 323-324 (2001) 855.
- [18] M.A. Arenas, M. Bethencourt, F.J. Botana, J. de Damborenea, M. Marcos, *Corros. Sci.* 43 (2001) 157.
- [19] S. Kozhukharov, V. Kozhukharov, M. Wittmar, M. Schem, M. Aslan, H. Caparrotti, M. Veith, *Prog. Org. Coat.* 71 (2011) 198.
- [20] S.J. Garcia, T.H. Muster, Ö. Özkanat, N. Sherman, A.E. Hughes, H. Terry, J.H.W. de Wit, J.M.C. Mol, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2457.
- [21] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) C169.
- [22] B. Davó, J.J. de Damborenea, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4957.
- [23] N.C. Rosero-Navarro, M. Curioni, R. Bingham, A. Duran, M. Aparicio, R.A. Cottis, G.E. Thompson, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3356.
- [24] P.A. White, A.E. Hughes, S.A. Furman, N. Sherman, P.A. Corrigan, M.A. Glenn, D. Lau, S.G. Hardin, T.G. Harvey, J. Mardel, T.H. Muster, S.J. Garcia, C. Kwakernaak, J.M.C. Mol, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2279.
- [25] L.S. Kasten, J.T. Grant, N. Grebasch, N. Voevodin, F.E. Arnold, M.S. Donley, *Surf. Coat. Technol.* 140 (2001) 11.
- [26] N.N. Voevodin, N.T. Grebasch, W.S. Soto, F.E. Arnold, M.S. Donley, *Surf. Coat. Tech.* 140 (2001) 24.
- [27] A. Decroly, J.P. Petitjean, *Surf. Coat. Technol.* 194 (2005) 1.
- [28] A.K. Bhattamishra, M.K. Banerjee, *Zeitschrift fur metallkunde*, 84 (1993) 734.
- [29] M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J.C. Galvan, S. Radzki, M.A. Villegas, *J. Alloys Compd.* 380(1-2) (2004) 219.
- [30] A. Pepe, M. Aparicio, S. Cere, A. Duran, *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 162.

- [31] M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A. Rodriguez- Chacon *Corros. Sci.* 40 (1998) 1803.
- [32] M.A. Arenas, M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Damborenea, M. Marcos, *Corros. Sci.* 43(2001)157.
- [33] M.A. Arenas, A. Conde, J.J. Damborenea, *Corros. Sci.* 44 (2002) 511.
- [34] A.R.W. Hinton, *J. Alloys Compd.* 180 (1992) 15.
- [35] M.A. Arenas, J.J. Damborenea, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3693.
- [36] A.J. Aldykiewicz Jr., A.J. Davenport, H.S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996)147.
- [37] F.Mansfeld, V. Wang, H. Shih , *J. Electrochem.Soc.* 12 (1991) 138.
- [38] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 3084.
- [39] W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, *Prog.Org. Coat.* 54 (2005) 276.
- [40] M.F. Montemor, R. Pinto, M.G.S. Ferreira, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 5179.
- [41] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M.A. Morelli, V. Gotardi, M. Guglielmi, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 117.
- [42] W.A. Daoud, J.H. Xin, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5368.
- [43] J. Mauricio, A. Caiut, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 4795.
- [44] A. Baraldi, *J. Non-Cryst. Solids* 317 (2003) 231.
- [45] N. Viart, J.L. Rehspringer, *J. Non-Cryst. Solids* 195 (1996) 223.
- [46] A. Chmel, E.K. Mazurina, V.S. Shashkin, *J. Non-Cryst. Solids* 122 (1990) 285.
- [47] G.D. Chukin, A.I. Apretova, *J. Appl. Spectrosc.* 50 (1989) 418.
- [48] R.W. Parker, R.L. Frost. *Clays Clay Mins*, 44 (1996) 32.
- [49] L. Truffault, M.T. Ta, T. Devers, K. Konstantinov, V. Harel, C. Simmonard, C.Andreazza, I.P. Nevirkovest, A. Pineau, O. Veron, J.P. Blondeau, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 527.
- [50] R. Twite, S. Balbyshev, G. Bierwagen, *Proc. Symp. Environ. Accept. Inh. Coat*, Special Publication of the Electrochemical Society, 1997, p. 202.
- [51] M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J.C. Galvan, S. Radzki, M.A Villegas, *J. Alloys Compd.* 380(1-2) (2004) 219.
- [52] J. B. Cambon , J. Esteban, F. Ansart, J.P. Bonino , V. Turq, S.H. Santagneli, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli , *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 3170.
- [53] M. Kendig, J. Scully, *Corrosion* 46 (1990) 22.
- [54] E.P.M. van Westling, G.M. Ferrari, J.H.W. De Wit, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 899.
- [55] R.V. Lakshmi, G. Yoganandan, K.T. Kavya, Bharathibai , J. Basu, *Progress in Organic Coatings*, 76 (2013) 367.
- [56]M. L. Zheludkevich, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Mohwald, M. G. S. Ferreira, *Chem. Mater.*19/3 (2007) 405.
- [57]M.A. Arenas, J.J. Damborenea, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3693.
- [58]A.J. Aldykiewicz , A.J. Davenport, H.S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 147.
- [59]M.F. Montemor, A.M.P. Simoes, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 44/1 (2002) 79.
- [60]H. Wang, R. Akid, *Corros. Sci.* 49 (2007) 4491.
- [61]M. Kendig, R.G. Buchheit, *Corrosion (Houston)*, 59(2003) 379.
- [62]K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, S.V. Lamaka, M.G.S. Ferreira, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5515.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

**«Ανάπτυξη υβριδικών sol-gel επικαλύψεων ενισχυμένων με
νανοσωματίδια CeO_2 και νανοσωματίδια στερεού διαλύματος
 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ »**

7.1 Εισαγωγή.

Το κυριότερο μειονέκτημα των οργανοπυριτικών επικαλύψεων, αποτελεί ο σχετικά αδρανής χαρακτήρα τους σχετικά με τις διαδικασίες διάβρωσης. Οι επικαλύψεις αυτές, δεν παρέχουν καμία "ενεργό" προστασία, όταν επιθετικά ιόντα φθάνουν στην μεταλλική επιφάνεια και ξεκινήσει η διαβρωτική δραστηριότητα. Πρόσφατες ερευνητικές προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στην τροποποίηση των οργανοπυριτικών επικαλύψεων με την προσθήκη "ενεργών" αντιδιαβρωτικών χημικών ενώσεων, προκειμένου να βελτιωθούν περαιτέρω οι ιδιότητες φραγμού ή να αναπτυχθούν ιδιότητες αυτο-ίασης στο σύστημα της επικάλυψης. Ως δραστικά πρόσθετα αναφέρονται στη βιβλιογραφία, αναστολείς διάβρωσης όπως η πολυτριαζόλη [1], η βενζοτριαζόλη [1], το φαινυλφωσφορικό οξύ [2], τα άλατα του δημητρίου [3-6], του ζirkονίου [5], και του λανθανίου [6] κ.α. Τόσο οι οργανικοί αναστολείς διάβρωσης όσο και τα άλατα του δημητρίου που προστίθενται στις οργανοπυριτικές επικαλύψεις βελτιώνουν την αντίσταση στη διάβρωση, καθώς και την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης [1,4,6]. Επίσης, νανοσωματίδια διαφόρων οξειδίων έχουν αναφερθεί βιβλιογραφικά ως πολύ ελπιδοφόρα υλικά για την ενίσχυση των οργανοπυριτικών αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων. Σε γενικές γραμμές, τα νανοσωματίδια οξειδίων παρέχουν βελτιωμένη αντίσταση στην οξείδωση, τη διάβρωση και τη φθορά. Συγκεκριμένα, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την ενίσχυση της αντίστασης στη διάβρωση του μεταλλικού υποστρώματος με τη χρήση νανοσωματιδίων ZrO_2 [7,8], CeO_2 [9,10], SiO_2 [11,12], Al_2O_3 [13] καθώς και άλλων μικτών οξειδίων. Μεταξύ αυτών, τα νανοσωματίδια CeO_2 και ZrO_2 , αποτελούν πολύ ενδιαφέρουσα επιλογή λόγω της αντοχής τους σε υψηλές θερμοκρασίες οξείδωσης, στη διάβρωση, στη μηχανική τριβή και τη φθορά [9,10,14].

Τα νανοσωματίδια δημητρίου είναι ένα πολυ-λειτουργικό υλικό, το οποίο βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς διαφορετικούς τομείς, μεταξύ αυτών είναι η κατάλυση [15], τα κεραμικά [16,17] οι κυψέλες καυσίμου [16-18], οι αισθητήρες [19,20], τα βιοϋλικά [21,22], τα καλλυντικά [23] και οι επικαλύψεις [24,25]. Στον τομέα των επικαλύψεων, τα νανοσωματίδια δημητρίου, έχει αναφερθεί ότι βελτιώνουν την αντοχή στη φθορά και τη διάβρωση σε όξινο περιβάλλον [26]. Αναφέρεται επίσης ότι οι επικαλύψεις σε σύνθετα NiAl που ενισχύονται με CeO_2 , εμφανίζουν υψηλότερες τιμές σκληρότητας, βελτιωμένο μέτρο ελαστικότητας, λιγότερες ατέλειες και μειωμένο πορώδες [27]. Επικαλύψεις αποτελούμενες από δημητρία (Ce_2O_3 ή CeO_2) παρέχουν έντονα σταθεροποιητικό αποτέλεσμα στην παθητική κατάσταση του χάλυβα και μεγάλη αντοχή στη διάβρωση σε όξινο θειικό διαβρωτικό μέσο. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων τα επικαλυμμένα δοκίμια χάλυβα, χρησιμοποιούνται ως υλικά για την κατασκευή αντιδραστήρων εξουδετέρωσης εκπομπών θειικού οξέος [28]. Επίσης, αναφέρεται βιβλιογραφικά ότι τα νανοσωματίδια CeO_2 και SiO_2 αυξάνουν τη

θερμική σταθερότητα των επικαλύψεων σε κράματα Ni-W-P σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά και τη μικρο-σκληρότητα [29]. Οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επικαλύψεων που περιέχουν δημητριο ή οξειδία/υδροξειδία του δημητρίου, έχουν γίνει πολλές φορές αντικείμενο μελέτης σε διάφορα υλικά. Γενικά, στη βιβλιογραφία αναφέρεται η βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων με την παρουσία οξειδίων/υδροξειδίων του δημητρίου [30-35] και έχουν δοθεί πολλές ερμηνείες, ώστε να εξηγηθεί ο μηχανισμός κατά τον οποίο βελτιώνεται η αντοχή στη διάβρωση. Η ευεργετική επίδραση των οξειδίων/υδροξειδίων του δημητρίου αποδίδεται μεταξύ άλλων, στις βελτιωμένες ιδιότητες φραγμού, στην επίδραση τους στην καθοδική και ανοδική πόλωση καθώς και στην ενίσχυση της παθητικής συμπεριφοράς. Παρ' όλα αυτά, ο μηχανισμός δράσης δεν είναι πλήρως κατανοητός, όπως αποδεικνύεται και από τον αυξανόμενο αριθμό των μελετών που δημοσιεύονται για το θέμα αυτό κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών. Τελευταία έχουν δημοσιευθεί πολλές τεχνικές για την παρασκευή επικαλύψεων αποτελεσματικών στη διάβρωση που ενισχύονται με οξειδία του δημητρίου. Οι πιο παραδοσιακές εξ αυτών βασίζονται στη διαμόρφωση επικαλύψεων μετατροπής (conversion coatings) σε διαλύματα νιτρικού δημητρίου [31,32] ή χλωριούχου δημητρίου ενώ οι πιο πρόσφατες μελέτες βασίζονται στην τεχνική sol-gel [30,34,35]. Η τεχνική sol-gel, είναι ιδιαίτερα ελκυστική δεδομένου ότι η χρήση των λειτουργικών μορίων επιτρέπει την παρασκευή προσαρμοσμένων επιφανειών, με συγκεκριμένες ιδιότητες.

Επιπρόσθετα, τα οξειδία/υδροξειδία του δημητρίου αναφέρονται επίσης ως καθοδικοί αναστολείς διάβρωσης [36-38] και προτάσσονται επιτυχώς στην προστασία των μετάλλων από τη διάβρωση. Από την άλλη πλευρά, τα οξειδία του ζirkονίου παρουσιάζουν επίσης πολύ καλές ιδιότητες, όπως είναι η βελτιωμένη αντοχή στη φθορά και τη διάβρωση, η βιοσυμβατότητα, η θερμική αντοχή και η πολύ καλή πρόσφυση με διάφορα μεταλλικά υποστρώματα [39-50]. Τεχνικές όπως είναι η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) [43], η ηλεκτροαπόθεση [44] και η sol-gel εναπόθεση με τη διαδικασία της εμβάπτισης [42,45,51] χρησιμοποιούνται πολύ συχνά για την ανάπτυξη επικαλύψεων που περιέχουν ZrO_2 με σκοπό τη βελτίωση των αντιδιαβρωτικών και των μηχανικών τους ιδιοτήτων [46-50]. Επίσης, έχει αναφερθεί η ενίσχυση οργανοπυριτικών επικαλύψεων με νανοσωματίδια SiO_2 [52-56] ή CeO_2 [56] που είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη σύνθετων συστημάτων με βελτιωμένες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Ο συνδυασμός των οξειδίων ZrO_2-CeO_2 στην ανάπτυξη sol-gel επικαλύψεων, παρουσιάζει πολύ καλή συμπεριφορά στη διάβρωση, η οποία [57] αποδίδεται στη μειωμένη ροή των επιθετικών ιόντων στο δίκτυο της επικάλυψης. Το ποσοστό της βελτίωσης των ιδιοτήτων φραγμού της επικάλυψης είχε άμεση εξάρτηση από τη θερμική επεξεργασία του δείγματος καθώς και από το πάχος της επικάλυψης [58]. Τελευταία, έχει αναφερθεί μελέτη στην οποία, sol-gel επικαλύψεις που περιέχουν νανοσωματίδια ZrO_2 ενισχυμένα με ιόντα δημητρίου, παρουσιάζουν πολύ βελτιωμένη αντιδιαβρωτική προστασία, καθώς τα

νανοσωματίδια του ZrO_2 παίζουν το ρόλο των νανοδοχείων για την αποθήκευση και την ελεγχόμενη απελευθέρωση του αναστολέα [59]. Παρά το μεγάλο αριθμό των μελετών που έχουν δημοσιευθεί στη βιβλιογραφία σχετικά με τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων CeO_2 και ZrO_2 , πολύ λίγες μελέτες έχουν δημοσιευτεί χρησιμοποιώντας το συνδυασμό και των δύο και σχεδόν ελάχιστες με νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$.

Στο κεφάλαιο, αυτό πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη sol-gel οργανοπυριτικών επικαλύψεων σε υπόστρωμα κράματος AA2024-T3, οι οποίες ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια δημητριάς (CeO_2) και νανοσωματίδια στερεού διαλύματος δημητριάς-ζirkονίας $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Οι επικαλύψεις προκύπτουν με βάση την τεχνική κατά την οποία, οργανοπυριτικά νανοσωματίδια με περιφερειακές έποξυ ομάδες δημιουργούνται με τη sol-gel μέθοδο μέσω της υδρόλυσης και συμπύκνωσης των κατάλληλων σιλανίων, τα οποία στη συνέχεια αυτο-διευθετούνται με τη βοήθεια ενός υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς, της πολυαιθυλενιμίνης (PEI), για το σχηματισμό ενός λεπτού, πυκνού προστατευτικού επιστρώματος. Ο έλεγχος της αντιδιαβρωτικής προστασίας των παρασκευασθέντων επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε με μια σειρά δοκιμών σε διαβρωτικό περιβάλλον που προσομοιάζει τις διαβρωτικές συνθήκες, στις οποίες τα επικαλυμμένα δοκίμια αλουμινίου συνήθως εκτίθενται (Harrison's solution). Τα επικαλυμμένα δοκίμια με sol-gel επιστρώματα υποβλήθηκαν σε ελεύθερη διάβρωση ώστε να μελετηθεί η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά με τη βοήθεια της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS) και επίσης σε δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (Potensiodynamic test (PDS)).

Για την παροχή πληροφοριών σχετικά με τη χημική δομή των συνθέσεων των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier-FT-IR (Fourier Transform Infrared) Spectroscopy. Το πάχος και η μορφολογία των επικαλυμμένων δοκιμίων πριν και μετά τις δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης μελετήθηκε με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Τέλος, ο χαρακτηρισμός των νανοκόνων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης δέσμης (TEM) και της Φασματοσκοπίας Περίθλασης ακτίνων X (XRD).

7.2 Προετοιμασία του υποστρώματος.

Οι επικαλύψεις αναπτύχθηκαν σε μεταλλικά δοκίμια κράματος αλουμινίου AA 2024-T3. Οι διαστάσεις των μεταλλικών δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν 60 mm x 20 mm x 2,5 mm. Η κατεργασία του υποστρώματος που πραγματοποιήθηκε είναι

βασισμένη στη διαδικασία που χρησιμοποιείται σήμερα βιομηχανικά για το κράμα AA2024-T3 και περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 4.

7.3 Ανάπτυξη επικαλύψεων.

Η ανάπτυξη των επικαλύψεων προέκυψε με βάση την τεχνική κατά την οποία, οργανοπυριτικά νανοσωματίδια με περιφερειακές έποξυ ομάδες δημιουργούνται με τη sol-gel μέθοδο, μέσω της υδρόλυσης και συμπύκνωσης των κατάλληλων σιλανίων, τα οποία στη συνέχεια αυτο-διευθετούνται κατά την εφαρμογή της επικάλυψης στο υπόστρωμα. Σε όλες τις συνθέσεις των επικαλύψεων που αναφέρονται αναλυτικά παρακάτω αρχικά, πραγματοποιείται ο σχηματισμός των πυριτικών νανοσωματιδίων από την υδρόλυση του τετρααιθυλ-ορθο-πυριτικού άλατος (TEOS) και του 3-γλυκιδόξυπροπυλτριμεθοξικού πυριτικού άλατος (GPTMS), σε υδατικό διάλυμα οξικού οξέος και στη συνέχεια πραγματοποιείται η διασύνδεση των νανοσωματιδίων με τη βοήθεια ενός υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς, της πολυαιθυλενιμίνης (PEI), για το σχηματισμό ενός λεπτού, πυκνού προστατευτικού επιστρώματος.

Συγκεκριμένα, όλες οι επικαλύψεις αναπτύχθηκαν με την δημιουργία ενός sol αιωρήματος που προέκυψε από την υδρόλυση που έγινε με την προσθήκη στάγδην 42,8 mL 3-γλυκιδόξυπροπυλτριμεθοξικού πυριτικού άλατος [3-glycidoxypopyltrimethoxysilane (GPTMS)], καθαρότητας 97%, της εταιρίας Merck και 13,29 mL τετρααιθυλ-ορθο-πυριτικού άλατος [tetraethylortosilicate (TEOS)], καθαρότητας 99%, της εταιρίας Alfa Aesar (με μοριακή αναλογία 3:1) σε 64,8 mL διαλύματος αραιού οξικού οξέος 0,05M. Η προσθήκη των σιλανίων στο διάλυμα του οξικού οξέος πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ακολούθησε γήρανση 3 ημερών υπό συνεχή ανάδευση. Η ανάπτυξη του παραπάνω sol αποτελεί το αιώρημα των σιλανίων και χρησιμοποιείται σε κάθε μια από τις συνθέσεις που ακολουθούν.

Για τη χημική διασύνδεση των σιλοξανικών νανοολιγομερών και κατ' επέκταση τη διαμόρφωση του δικτύου της επικάλυψης, χρησιμοποιήθηκε ως διασυνδετικό μόριο, η πολυαιθυλενιμίνη (PEI) μοριακού βάρους 25.000 της εταιρίας Sigma-Aldrich. Ως διασπορέας χρησιμοποιήθηκε το αμμωνιακό άλας του πολυμεθακρυλικού οξέος (Darvan-C), της εταιρίας Vanderbilt-USA.

Για περαιτέρω βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων αλλά και την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης (self-healing), οι επικαλύψεις ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια οξειδίων. Τα νανοσωματίδια που ενίσχυσαν τις επικαλύψεις, είναι νανοκόνεις δημητρίας (CeO₂) και

νανοκόνεις στερεού διαλύματος δημητρίας-ζιρκονίας [$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$] οι οποίες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης.

7.4 Παρασκευή νανοκόνεων CeO_2 και στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$.

Με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης παρασκευάστηκαν νανοκόνεις δημητρίας (CeO_2) και στερεού διαλύματος δημητρίας-ζιρκονίας $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Ως πρόδρομα αντιδραστήρια στη μέθοδο της συγκαταβύθισης, χρησιμοποιήθηκαν νιτρικά άλατα των μετάλλων $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, διαλυμένα σε απιονισμένο νερό. Οι ποσότητες των αλάτων είναι τέτοιες ώστε για 12,61 g ένυδρου νιτρικού δημητρίου να λαμβάνουμε τελικό προϊόν 5g CeO_2 στη μία περίπτωση και στη δεύτερη περίπτωση 7,35 g ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και 3,95 g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ για τη λήψη προϊόντος 5 g επιτυγχάνοντας παράλληλα και την επιθυμητή μοριακή αναλογία $\text{Ce}:\text{Zr} = 0,5:0,5$ του στερεού διαλύματος. Μετά την πλήρη διάλυση των νιτρικών αλάτων στο νερό, ακολουθεί ανάμειξή τους (στην περίπτωση του στερεού διαλύματος) και ως μέσο εξουδετέρωσης χρησιμοποιείται το υδροξείδιο του αμμωνίου NH_4OH (13,4 M), το οποίο προστίθεται υπό ισχυρή ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μέχρις ότου σταθεροποιηθεί το pH του αιωρήματος στην τιμή 10. Η ανάδευση συνεχίζεται για περίπου 6h μέχρι να σταθεροποιηθεί η τιμή του pH του αιωρήματος στην τιμή 10. Στο σχηματιζόμενο ίζημα πραγματοποιούνται δύο φυγοκεντρίσεις (10000 rpm) διάρκειας 20 λεπτών και κάθε φορά το ίζημα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθούν εναπομείναντα νιτρίδια του Ce και του Zr που πιθανόν να μην έχουν ιζηματοποιηθεί. Τέλος, πραγματοποιείται ξήρανση του ιζήματος στους 110 °C για 24 h και ακολουθεί θερμική κατεργασία στους 600 °C με ρυθμό 2 °C/min για 2h με την οποία λαμβάνονται και τα επιθυμητά οξείδια.

7.5 Πειραματική διαδικασία σύνθεσης επικαλύψεων.

7.5.1 Συνθέσεις A,B,C: $\text{CeO}_2/\text{Si} = 1/99, 5/95$ και $10/90$.

Οι συνθέσεις A, B και C προέκυψαν αντίστοιχα από τη δημιουργία τριών αιωρημάτων αποτελούμενων από 0,071 g, 0,37 g και 0,7 g κόνεως CeO_2 σε 10 mL απιονισμένου νερού έτσι ώστε οι μοριακές αναλογίες CeO_2/Si των συνθέσεων A, B και C να αντιστοιχούν σε μοριακές αναλογίες 1/99, 5/95 και 10/90. Για τη διατήρηση της σταθερότητας των αιωρημάτων, προστέθηκαν 0,3 mL διασπορέα Darvan-C και ακολούθησε ανάδευση για 24 h. Το κάθε αιώρημα προστέθηκε σε 20 mL του αιωρήματος των σιλανίων και ακολούθησε ανάδευση για 1 h. Τέλος, η διασύνδεση των

νανοολιγομερών έγινε με την προσθήκη 0,7 g πολυαιθυλενιμίνης (PEI) διαλυμένης σε 10 mL απιονισμένου νερού.

Οι επικαλύψεις αναπτύχθηκαν σε δοκίμια κράματος αλουμινίου AA2024-T3 με την τεχνική της εναπόθεσης μέσω εμβάπτισης (dip-coating). Μετά την εφαρμογή της επικάλυψης τα δοκίμια υπέστησαν ξήρανση σε θερμοκρασία 90 °C για 24 ώρες στο πυριαντήριο.

7.5.2 Συνθέσεις D,E,F: $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si=1/99, 5/95$ και $10/90$.

Οι συνθέσεις D, E και F προέκυψαν αντίστοιχα από τη δημιουργία τριών αιωρημάτων αποτελούμενων από 0,061 g, 0,31 g και 0,67 g κόνεως $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ σε 10 mL απιονισμένου νερού έτσι ώστε οι μοριακές αναλογίες $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$ των συνθέσεων D, E και F να είναι αντίστοιχα 1/99, 5/95 και 10/90. Για τη διατήρηση της σταθερότητας των αιωρημάτων, προστέθηκε 0,3 mL διασπορέας Darvan-C και ακολούθησε ανάδευση για 24 h. Το κάθε αιώρημα προστέθηκε σε 20 mL του πυριτικού αιωρήματος και ακολούθησε ανάδευση για 1h. Τέλος, η διασύνδεση των νανοολιγομερών έγινε με την προσθήκη 0,7 g πολυαιθυλενιμίνης (PEI) διαλυμένη σε 10 mL απιονισμένου νερού.

Οι επικαλύψεις αναπτύχθηκαν σε δοκίμια κράματος αλουμινίου AA2024-T3 με την τεχνική της εναπόθεσης μέσω εμβάπτισης (dip-coating). Μετά την εφαρμογή της επικάλυψης τα δοκίμια υπέστησαν ξήρανση σε θερμοκρασία 90 °C για 24 ώρες στο πυριαντήριο.

Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται συνολικά οι συνθέσεις των επικαλύψεων που αναπτύχθηκαν.

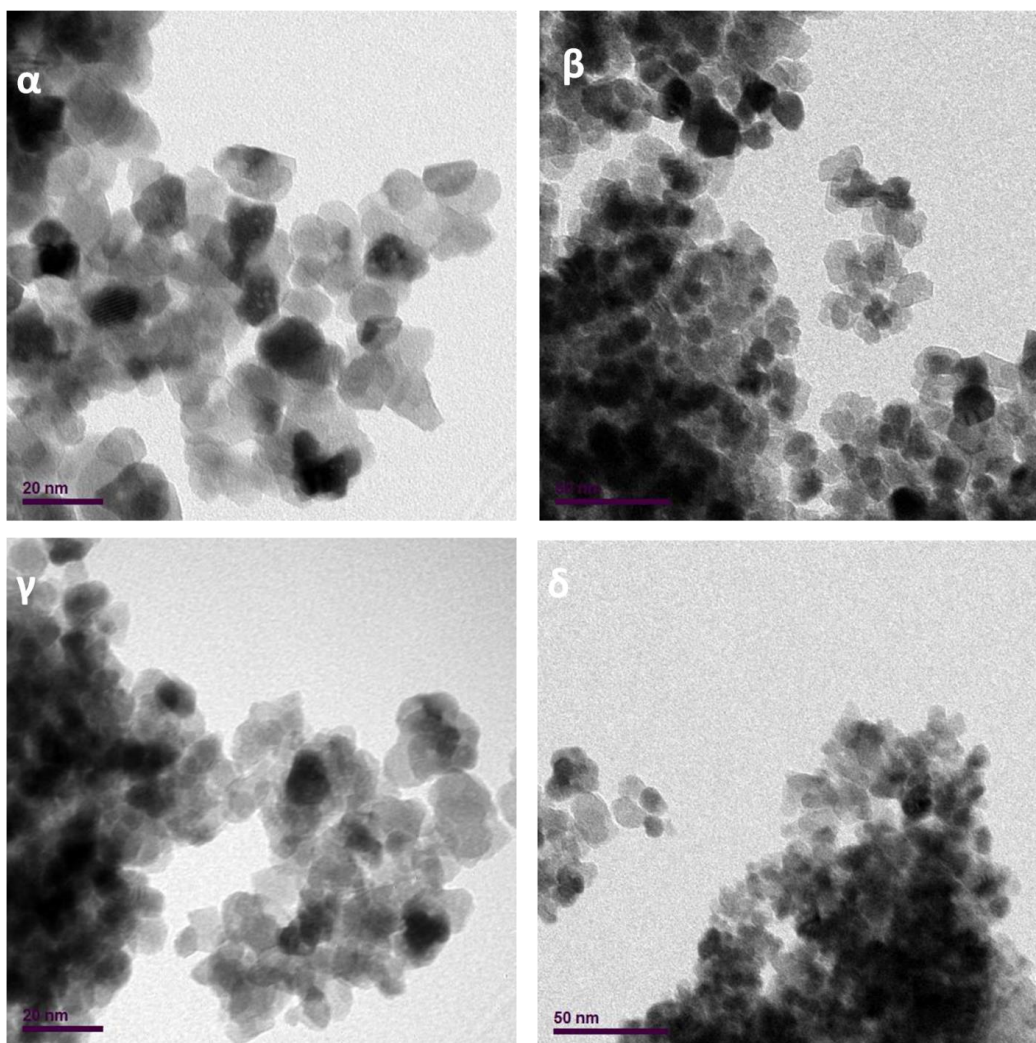
Πίνακας 7.1 Συνθέσεις επικαλύψεων.

Κωδικός Σύνθεσης	CeO_2/Si	$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$
A-1/99 CeO_2/Si	1/99	-
B-5/95 CeO_2/Si	5/95	-
C-10/90 CeO_2/Si	10/90	-
D-1/99 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$	-	1/99
E-5/95 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$	-	5/95
F-10/90 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$	-	10/90

7.6 Συζήτηση Αποτελεσμάτων.

7.6.1 Χαρακτηρισμός νανοκόνεων-Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης δέσμης (TEM).

Η εξέταση της κοκκομετρίας, της μορφολογίας και της ομοιογένειας της παραχθείσας νανοκόνης πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (TEM). Το υλικό που παράχθηκε από τη διαδικασία της συγκαταβύθισης παρουσιάζεται στις εικόνες που λάβαμε μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης δέσμης, TEM. Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή FEI CM20 TEM που είναι εξοπλισμένη με ανιχνευτή φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων – X (EDAX) που φέρει αναλυτή με υπέρλεπτο παράθυρο και ενεργειακό φίλτρο Gatan GIF 200 για στοιχειακή χαρτογράφηση. Το εύρος της περιοχής που καλύπτει η σημειακή ανάλυση κυμαίνονταν μεταξύ 20-50 nm. Η προετοιμασία των δειγμάτων για την ανάκτηση των εικόνων TEM περιλαμβάνει την προσθήκη ελάχιστης ποσότητας σκόνης σε περίπου 5 mL

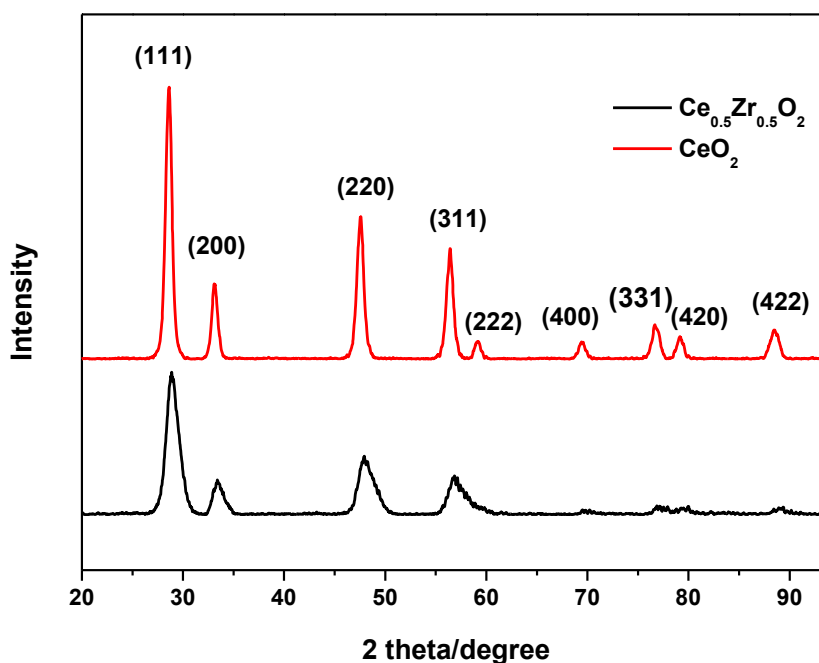


Σχήμα 7.1 Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης δέσμης TEM των κόνεων CeO_2 (α, β) και $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (γ, δ).

αιθανόλης και στη συνέχεια χρήση λουτρού υπερήχων για την καλύτερη διασπορά της. Μία σταγόνα του διαλύματος αποτίθεται σε ειδικό δειγματοφορέα αποτελούμενο από πλέγμα χαλκού με επίστρωση άνθρακα. Όπως προκύπτει από τις μικρογραφίες TEM, το υλικό αποτελείται από ομοιόμορφους κόκκους σφαιρικού σχήματος. Η μέτρηση του μέσου μεγέθους κόκκων υπολογίστηκε γύρω στα 6-12 nm για τη νανοκόνη του CeO_2 (σχήμα 7.1 α,β) και 5-8 nm για τη νανοκόνη του $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (γ,δ). Τελικά, η μέθοδος της συγκαταβύθισης οδηγεί στην παρασκευή ιδιαίτερα ομοιογενούς λεπτοκρυσταλλικού υλικού και όπως φαίνεται τελικά η ανάπτυξη του στερεού διαλύματος περιορίζει την ανάπτυξη του μεγέθους της κοκομετρίας του υλικού.

7.6.2 Χαρακτηρισμός νανοκόνεων-Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).

Η ανάλυση XRD στο σχήμα 7.2 απεικονίζει τις δομές των νανοκόνεων CeO_2 και των νανοκόνεων στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ που σχηματίζονται στους 600 °C.



Σχήμα 7.2 XRD διαγράμματα κόνεων CeO_2 και $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$.

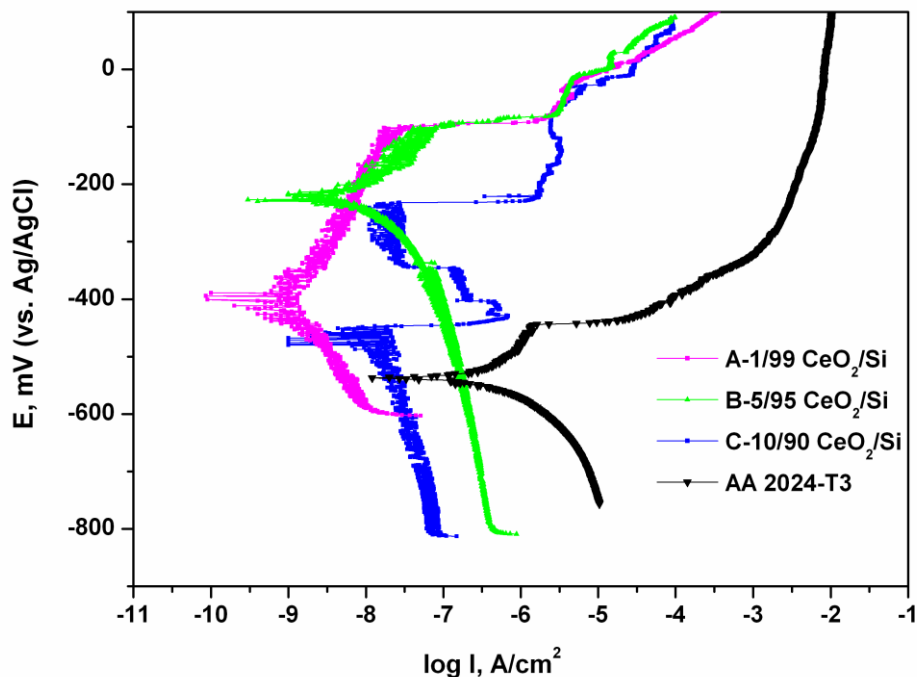
Οι κορυφές, για το φάσμα του θερμικά κατεργασμένου υλικού, που αντιστοιχούν στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (111), (200), (220), (311) (400) (331) και (420), αποτελούν

χαρακτηριστικές κορυφές του φθορίτη CeO_2 (JCPDS No. 34-0394). Στην περίπτωση της νανοκόνης του στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ δεν παρατηρείται η εμφάνιση κρυσταλλογραφικών επιπέδων που να αποτελούν χαρακτηριστικές κορυφές του ZrO_2 γεγονός που επιβεβαιώνει την επίτευξη του στερεού διαλύματος. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα της διηρησίας CeO_2 , η κρυσταλλικότητα της είναι έντονη καθώς οι κορυφές του φάσματος είναι πολύ οξείες. Το εύρος των κορυφών του φάσματος που αναφέρεται στο στερεό διάλυμα $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ είναι μεγαλύτερο από το εύρος των αντίστοιχων κορυφών της διηρησίας CeO_2 γεγονός που χαρακτηρίζει το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Πράγματι, όπως επιβεβαιώθηκε και από τις εικόνες TEM, το μέγεθος των νανοσωματιδίων του στερεού διαλύματος παρουσιάζεται μικρότερο σε σχέση με τα νανοσωματίδια του CeO_2 .

7.7 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS).

Για τον έλεγχο της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα πραγματοποιήθηκε δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε όξινο διάλυμα 0,35 κ.β.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και 0,05 κ.β.% NaCl (Harrison's solution). Το διάλυμα αυτό προσομοιάζει τις διαβρωτικές συνθήκες, στις οποίες τα επικαλυμμένα δοκίμια αλουμινίου συνήθως εκτίθενται [60]. Από τα διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης Tafel είναι δυνατόν να συγκριθεί η απόδοση των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα και να ερμηνευθεί η αντιδιαβρωτική τους συμπεριφορά. Επίσης, εξάγονται πληροφορίες σχετικά με τα ηλεκτροχημικά μεγέθη της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) και του δυναμικού διάβρωσης (E_{corr}).

Στο **σχήμα 7.3** συγκρίνονται οι καμπύλες πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα τα οποία ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια CeO_2 και του μη επικαλυμμένου δοκιμίου AA2024-T3 για χρόνους έκθεσης στο διάλυμα Harrison 1,5 h και 0,5 h αντίστοιχα. Επίσης, στον **Πίνακα 7.2** παρουσιάζονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών. Συγκρίνοντας τα ηλεκτροχημικά μεγέθη, το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση της σύνθεσης A-1/99 CeO_2/Si με το χαμηλότερο ποσοστό ενίσχυσης νανοσωματιδίων CeO_2 υπερτερεί σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα με μεγαλύτερο ποσοστό ενίσχυσης νανοσωματιδίων CeO_2 . Η ανωτερότητα του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωση της σύνθεσης με το χαμηλότερο ποσοστό ενίσχυσης νανοσωματιδίων CeO_2 έγκειται, κυρίως, στο πολύ μικρό ρεύμα διάβρωσης ($i_{\text{corr}} = 3 \text{ nA/cm}^2$), ενώ και σχηματικά η καμπύλη των επικαλυμμένων δοκιμίων (μοβ χρώμα) βρίσκεται μετατοπισμένη προς τα αριστερά σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια των δύο άλλων συνθέσεων, δηλαδή αντιστοιχεί σε μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος



Σχήμα 7.3 Διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια CeO_2 σε σύγκριση με το μη επικαλυμμένο κράμα AA2024-T3.

στο μεγαλύτερο εύρος της. Η μεγάλη διαφορά στις τιμές του ρεύματος διάβρωσης παρουσιάζεται σε σχέση με το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση της σύνθεσης C-10/90 CeO_2/Si με το υψηλότερο ποσοστό ενίσχυσης νανοσωματιδίων CeO_2 ($i_{\text{corr}} = 60 \text{ nA/cm}^2$). Αναλυτικότερα, όσον αφορά στο επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης A-1/99 CeO_2/Si , παρατηρώντας την καμπύλη πόλωσης διακρίνεται μεγαλύτερο το εύρος της περιοχής ενεργούς διάβρωσης σε σχέση με το επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης B-5/95 CeO_2/Si , ωστόσο και οι δύο καμπύλες παρουσιάζουν το σημείο στο οποίο πιθανότατα αρχίζει η μικρορωγμάτωση της επικάλυψης (δυναμικό διάσπασης, breakdown potential) σχεδόν στην ίδια τιμή δυναμικού. Ως εκ τούτου, το επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης A-1/99 CeO_2/Si παρουσιάζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, καθώς καθυστερεί περισσότερο να επέλθει η καταστροφή της επικάλυψης. Για το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση της σύνθεσης C-10/90 CeO_2/Si , η ηλεκτροχημική της συμπεριφορά παρουσιάζεται λίγο διαφοροποιημένη σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των δύο άλλων συνθέσεων καθώς είναι εμφανής η κατάρρευση και η επαναπαθητικοποίηση της επικάλυψης. Συγκεκριμένα, σε τιμές δυναμικού λίγο μεγαλύτερες από τις τιμές του ανοιχτού δυναμικού ισορροπίας (Open Circuit Potential) παρατηρείται η ακαριαία αύξηση της τιμής του ρεύματος, η οποία πιθανόν να συνδέεται

με την ανάπτυξη οπών οι οποίες στη συνέχεια παθητικοποιούνται και γι' αυτό το λόγο παρατηρείται η σταθεροποίηση του ρεύματος για το εύρος των δυναμικών -380 mV έως -220 mV. Όπως φαίνεται, παρά το γεγονός της εύκολης σχετικά αποσταθεροποίησης της επικάλυψης, η εμφάνιση παθητικής περιοχής συνιστά ότι τα νανοσωματίδια CeO_2 πράγματι δρουν ανασταλτικά στη διάβρωση με αποτέλεσμα την επιπλέον προστασία του υποστρώματος.

Βιβλιογραφικά, έχει αναφερθεί η αύξηση του πορώδους των επικαλύψεων καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του Ce σε σχέση με το Si (μεγαλύτερο από 5% mol). Η αύξηση του πορώδους έχει αρνητικό αποτέλεσμα στην επίδραση των ιδιοτήτων φραγμού των επικαλύψεων καθώς καταγράφεται ταχεία διείσδυση του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα. Ως εκ τούτου, η κινητική της διάβρωσης είναι πολύ γρήγορη και η περιεκτικότητα σε αναστολέα δεν είναι αρκετή ώστε να θεραπευτούν οι πληγείσες περιοχές (ρωγμές και ατέλειες) [61].

Πίνακας 7.2 Ηλεκτροχημικά μεγέθη Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης .

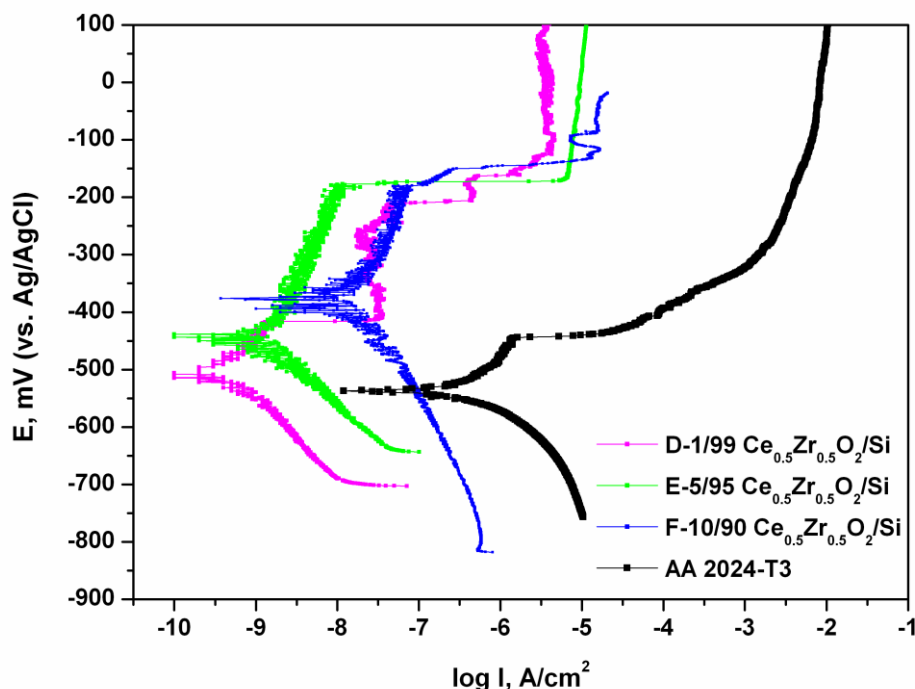
Κωδικός Σύνθεσης	CeO_2/Si	E_{corr} (mV)	i_{corr} (nA/cm ²)
A-1/99 CeO_2/Si	1/99	-402	3
B-5/95 CeO_2/Si	5/95	-223	10
C-10/90 CeO_2/Si	10/90	-471	60
AA 2024-T3		-537	486

Παρά το γεγονός ότι τα αποτελέσματα της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής για το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση της σύνθεσης C-10/90 CeO_2/Si επιβεβαιώνουν την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης, ωστόσο η αύξηση των νανοσωματιδίων CeO_2 περιορίζει δραστικά τις ιδιότητες φραγμού του συστήματος της επικάλυψης. Πιθανότητα, η ανάπτυξη περισσότερων συσσωματωμάτων CeO_2 δημιουργεί την ανάπτυξη ατελειών στο πυριτικό δίκτυο προωθώντας παράλληλα και την αύξηση του πορώδους της επικάλυψης. Παρά τη δυσμενή επίδραση της αύξησης της ποσότητας των νανοσωματιδίων CeO_2 στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επικαλυμμένων δοκιμίων, αναμένεται μια κρίσιμη τιμή περιεκτικότητας νανοσωματιδίων CeO_2 κατά την οποία είναι δυνατόν να αναπτυχθούν πολύ καλές ιδιότητες φραγμού. Πράγματι, το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση της σύνθεσης A-1/99 CeO_2/Si παρουσιάζει πολύ καλές ιδιότητες φραγμού επιβεβαιώνοντας τις μέχρι σήμερα βιβλιογραφικές αναφορές. Αντιθέτως, η μεγάλη περιεκτικότητα σε νανοσωματίδια CeO_2 των

επικαλυμμένων δοκιμίων, δημιουργεί ατέλειες στην επιφάνεια της επικάλυψης οι οποίες έχουν αρνητική επίδραση στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του συστήματος.

Ο ρόλος των νανοσωματιδίων CeO_2 ως καθοδικός αναστολέας διάβρωσης μπορεί να εξηγηθεί επιπλέον και λόγω της διαλυτότητας της επιφάνειάς τους. Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι τα νανοσωματίδια διαστάσεων ~ 5 nm, παρουσιάζουν αυξημένη διαλυτότητα της επιφάνειάς τους σε σύγκριση με τις συμβατικές κόνεις CeO_2 . Η παραδοχή αυτή στηρίζεται στην εξίσωση των Ostwald-Freundlich, η οποία περιγράφει τη σχέση μεταξύ του μεγέθους των σωματιδίων και της διαλυτότητας της επιφάνειάς τους [62,63]. Επίσης, τα σωματίδια με μια επαναλαμβανόμενη επιφανειακή τραχύτητα (fractal surface roughness) μπορεί να εμφανίζουν ακόμη περαιτέρω αυξημένη διαλυτότητα της επιφάνειάς τους [64]. Συνεπώς, τα κατιόντα δημητρίου μπορεί εύκολα να απελευθερωθούν από τα νανοσωματίδια CeO_2 και να διαχυθούν στην επιφάνεια του μετάλλου σχηματίζοντας αδιάλυτα υδροξείδια που μπλοκάρουν τις καθοδικές περιοχές [65].

Στο **σχήμα 7.4** παρουσιάζονται οι καμπύλες πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ καθώς και του μη επικαλυμμένου κράματος AA2024-T3 για χρόνους έκθεσης στο διάλυμα Harrison 1,5 h και 0,5 h αντίστοιχα.



Σχήμα 7.4 Διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώσεις που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, σε σύγκριση με το μη επικαλυμμένο κράμα AA2024-T3.

Επίσης, στον **Πίνακα 7.3** συγκρίνονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από τη μελέτη των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών. Με βάση τα ηλεκτροχημικά μεγέθη του **Πίνακα 7.3**, μπορεί εύκολα να γίνει αντιληπτό ότι το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση της σύνθεσης D-1/99 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$ υπερτερεί σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των δύο άλλων συνθέσεων και ειδικά με το επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης F-10/90 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$ που αντιστοιχεί σε δεκαπλάσιο ποσοστό ενίσχυσης νανοσωματιδίων στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ στο πυριτικό δίκτυο. Πράγματι, το επικαλυμμένο δοκίμιο με τη χαμηλότερη τιμή νανοσωματιδίων στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, παρουσιάζει εξαιρετικά μικρό ρεύμα διάβρωσης ($i_{\text{corr}} = 1 \text{ nA/cm}^2$), γεγονός που επιβεβαιώνει την επίτευξη πολύ καλής αντιδιαβρωτικής προστασίας.

Επιπρόσθετα, από την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των εν λόγω δοκιμίων είναι δυνατόν να παρατηρηθεί η ανάπτυξη πιθανών ατελειών οι οποίες επιτρέπουν την απότομη αύξηση του ρεύματος που διαπερνά το υλικό (-405 mV). Ωστόσο, μετά από λίγο είναι εμφανής η επαναπαθητικοποίηση του συστήματος για το εύρος των δυναμικών από -405 mV ως -220 mV, αποδεικνύοντας ότι η δράση του αναστολέα επιδρά θετικά στην ανάπτυξη ιδιοτήτων φραγμού. Επίσης, η καμπύλη του επικαλυμμένου δοκιμίου της σύνθεσης E-5/95 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$, βρίσκεται μετατοπισμένη προς τα αριστερά σε σχέση με τις δύο καμπύλες, δηλαδή αντιστοιχεί σε μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος στο μεγαλύτερο εύρος της, επιδεικνύοντας πολύ καλή αντιδιαβρωτική προστασία. Ενώ αντίθετα, το επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης με τη μεγαλύτερη τιμή νανοσωματιδίων παρουσιάζει τη χειρότερη αντιδιαβρωτική προστασία σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια των δύο άλλων συνθέσεων. Πιθανότατα, λόγω των περισσότερων συσσωματωμάτων του στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ που αναπόφευκτα εγκλωβίζονται στο πυριτικό δίκτυο, αναπτύσσεται μεγαλύτερο πορώδες ή ατέλειες με αποτέλεσμα να επιτρέπεται η ευκολότερη διείσδυση του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα και ως εκ τούτου πραγματοποιείται ευκολότερα η υποβάθμιση της αντιδιαβρωτικής ικανότητας του επικαλυμμένου δοκιμίου.

Πίνακας 7.3 Ηλεκτροχημικά μεγέθη Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

Κωδικός Σύνθεσης	$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$	E_{corr} (mV)	i_{corr} (nA/cm ²)
D-1/99 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$	1/99	-505	1
E-5/95 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$	5/95	-447	4
F-10/90 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$	10/90	-377	50
AA2024-T3		-537	486

Συγκρίνοντας ωστόσο, γενικά τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώσεις των συνθέσεων που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια CeO_2 ή νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, θα μπορούσαμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι ως προς την ποτενσιοδυναμική πόλωσης τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώσεις των συνθέσεων που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, παρουσιάζουν ελαφρώς καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως βιβλιογραφικά, το γεγονός ότι τα νανοσωματίδια διαστάσεων ~ 5 nm, παρουσιάζουν αυξημένη διαλυτότητα της επιφάνειάς τους σε σύγκριση με τις συμβατικές κόνεις, έρχεται να δώσει απάντηση όσον αφορά στην καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά που ανέπτυξαν τα επικαλυμμένα δοκίμια που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Συγκεκριμένα, τα νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ σύμφωνα με τις εικόνες του TEM, παρουσιάζουν μικρότερο μέγεθος σε σχέση με τα νανοσωματίδια CeO_2 , με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν πιθανόν μεγαλύτερη διαλυτότητα της επιφάνειάς τους. Η αυξημένη διαλυτότητα της επιφάνειάς των νανοσωματιδίων στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ επιτρέπει την ευκολότερη απελευθέρωση των κατιόντων δημητρίου, τα οποία μπορεί να διαχυθούν ευκολότερα στην επιφάνεια του μετάλλου σχηματίζοντας αδιάλυτα υδροξείδια που μπλοκάρουν τις καθοδικές περιοχές εισάγοντας ιδιότητες αυτο-ίασης στο σύστημα επικάλυψης-υποστρώματος. Ουσιαστικά, τα νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ παίζουν το ρόλο των νανοδοχείων που μπορεί να περιέχουν και να απελευθερώνουν ελεγχόμενα τον αναστολέα διάβρωσης [59]. Επιπρόσθετα, αναφέρεται βιβλιογραφικά ότι το στερεό διάλυμα που προκύπτει από την ενσωμάτωση του Zr^{4+} , στην κρυσταλλική δομή του CeO_2 παρουσιάζει ανώτερες ιδιότητες από αυτές του καθαρού οξειδίου του δημητρίου όπως βελτιωμένη οξειδοαναγωγική συμπεριφορά [66].

Χαρακτηριστικά, η θετική επίδραση της ενσωμάτωσης του μικρότερης ιοντικής ακτίνας Zr^{4+} στο πλέγμα του CeO_2 στην αναγωγή του Ce^{4+} , αποδίδεται στον περιορισμό των τάσεων που δημιουργούνται κατά τη μετάβαση $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. Με την αναγωγή του Ce^{4+} προκαλείται διόγκωση του πλέγματος δεδομένης της διαφοράς των ιοντικών ακτίνων των Ce^{4+} (0,97Å) και Ce^{3+} (1,14Å). Ως αποτέλεσμα των τάσεων που αναπτύσσονται είναι ο περιορισμός του βαθμού αναγωγής. Η παρουσία των κατιόντων Zr^{4+} προκαλεί μείωση του όγκου του πλέγματος εξουδετερώνοντας με αυτό τον τρόπο τις τάσεις που προκαλούνται από τη δημιουργία των ιόντων Ce^{3+} . Ως εκ τούτου η ευκολότερη μετάβαση του $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ στην περίπτωση του στερεού διαλύματος εξηγεί την ανασταλτική δράση στο φαινόμενο της διάβρωσης που παρέχουν τα νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ στα επικαλυμμένα δοκίμια. Στη συνέχεια, ακολουθεί περισσότερη συζήτηση σχετικά με τη σύγκριση των δύο διαφορετικών νανοσωματιδίων ως αναστολέων διάβρωσης [67].

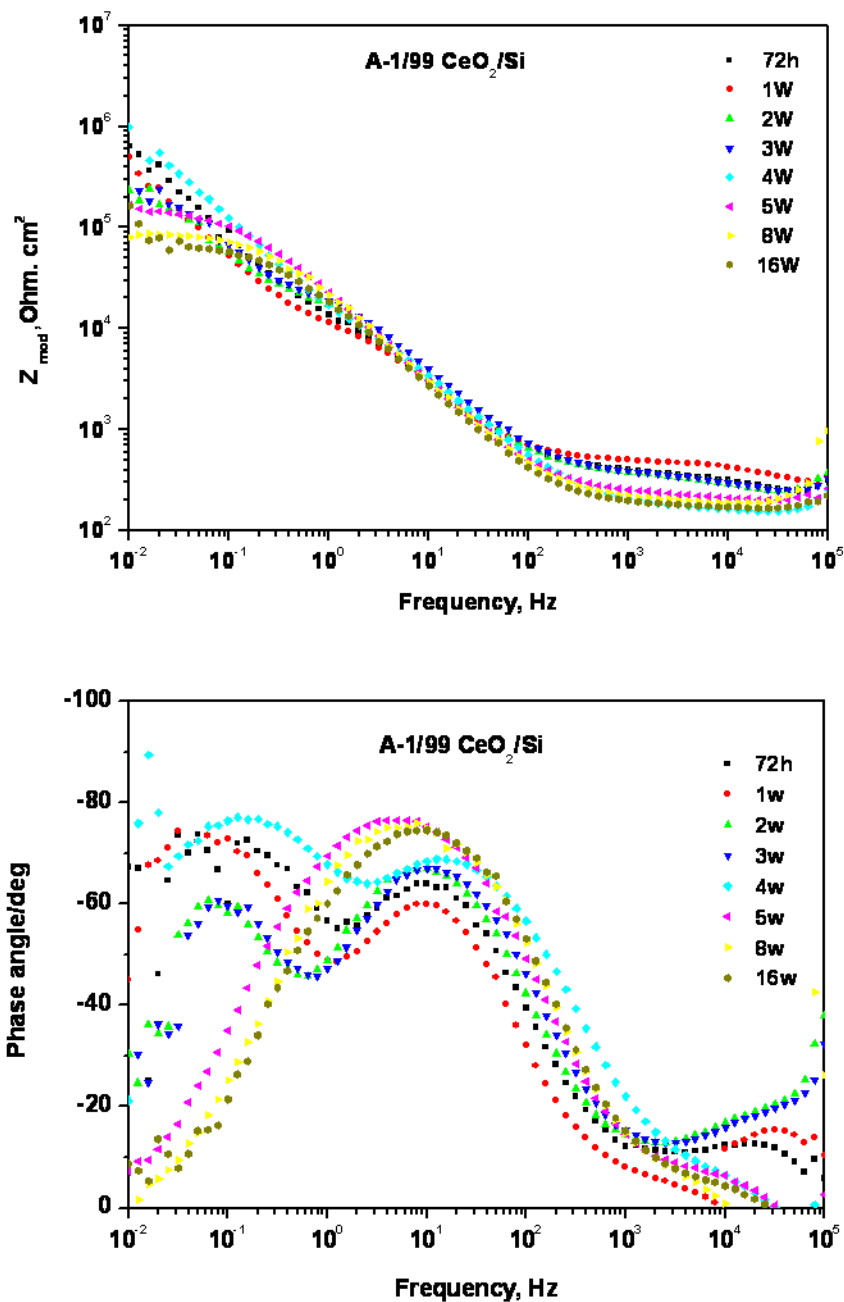
7.8 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS).

Σε πολλές μελέτες δοκιμίων επικαλυμμένων με πυριτικές επικαλύψεις χρησιμοποιείται ως μέθοδος παρατήρησης και χαρακτηρισμού του φαινομένου της διάβρωσης, η Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS). Σε αυτές τις μελέτες είναι χαρακτηριστική η επιλογή της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπία Εμπέδησης (EIS) τόσο για τον χαρακτηρισμό των πυριτικών επικαλύψεων και όσο και για τη διάρκεια ζωής των επικαλύψεων αυτών (αλλαγές στη δομή των επικαλύψεων κατά την προσβολή τους σε διαβρωτικό μέσο). Οι διάφορες αλλαγές που μπορεί να συμβαίνουν κατά τη διαδικασία του φαινομένου της διάβρωσης (πιθανές αλλαγές στη δομή της επικάλυψης), είναι δυνατόν να παρατηρηθούν με μεγαλύτερη ευκολία στο διάγραμμα της φάσης θ συναρτήσει της συχνότητας. Συγκεκριμένα, τα διαγράμματα Bode δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τη μελέτη της διάβρωσης των μετάλλων και χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στη βιβλιογραφία τα τελευταία χρόνια [50,68].

7.8.1 Συνθέσεις A,B,C: CeO₂/Si=1/99, 5/95 και 10/90.

Στο **σχήμα 7.6** απεικονίζονται τα φάσματα της εμπέδησης και της φάσης θ συναρτήσει της συχνότητας (διαγράμματα Bode), που λαμβάνονται για τα επικαλυμμένα δοκίμια της σύνθεσης A-1/99 CeO₂/Si, για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης στο διάλυμα Harrison. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις που αντιστοιχούν στην έκθεση των δοκιμίων στο διαβρωτικό μέσο για 72 h, 1, 2, 3, 4, 5, 8 και 16 εβδομάδες.

Αρχικά, ξεκινώντας την ανάλυση της απόκρισης των φασμάτων στην επίδραση του ηλεκτρολύτη, η τιμή της συνολικής εμπέδησης του συστήματος για τις 72h έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα είναι της τάξης των $7 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Η συνολική τιμή της εμπέδησης του επικαλυμμένου δοκιμίου της σύνθεσης A-1/99 CeO₂/Si, αντιστοιχεί σε πολύ καλές ιδιότητες φραγμού. Ωστόσο, στο διάγραμμα της φάσης συναρτήσει της συχνότητας παρατηρούνται συνολικά 2 χρονικές σταθερές φάσης (time constants). Η πρώτη χρονική σταθερά (time constant), παρουσιάζεται στις ενδιάμεσες συχνότητες και μπορεί να συσχετιστεί με την απόκριση του στρώματος οξειδίων κάτω από την επίστρωση, ενώ η δεύτερη παρουσιάζεται στις μικρότερες συχνότητες και αποδίδεται στη έναρξη της διάβρωσης και οφείλεται στην ύπαρξη της διπλοστοιβάδας στο ενδιάμεσο στρώμα μετάλλου-ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 7.6 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώσεις της σύνθεσης A-1/99 CeO₂/Si για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 72 h, 1, 2, 3, 4, 5, 8 και 16 εβδομάδες.

Κατά συνέπεια, από τις πρώτες 72 h έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο παρατηρείται η εισροή του ηλεκτρολύτη μέσω των μικρών πόρων και ατελειών της επικάλυψης στο υπόστρωμα. Πιθανότατα, λόγω του εγκλωβισμού των νανοσωματιδίων CeO₂ στο πυριτικό δίκτυο της επικάλυψης, αυξάνεται το πορώδες με αποτέλεσμα την σχετικά εύκολη εισροή του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα.

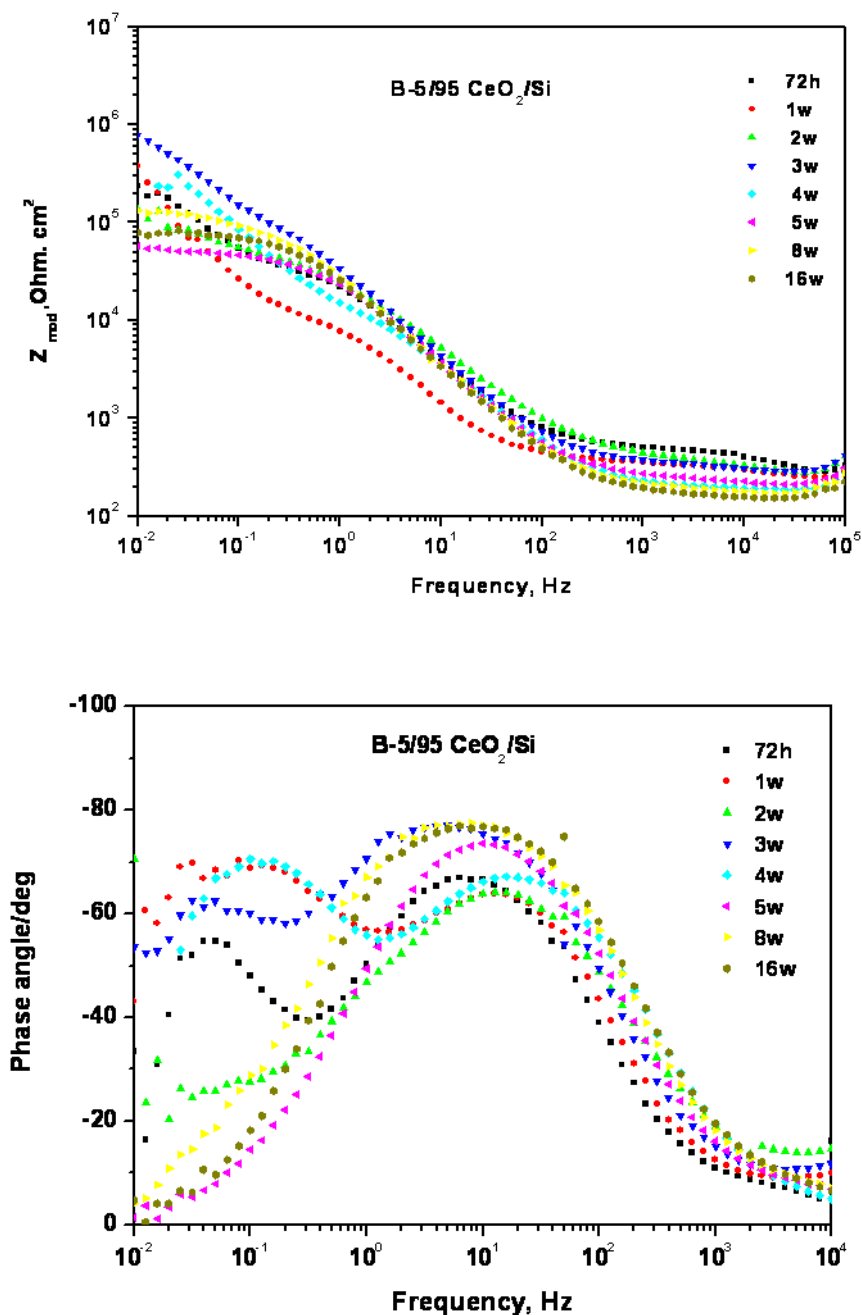
Επιπλέον, στο διάγραμμα της εμπέδησης είναι δυνατόν να παρατηρηθούν δύο πλατό χαλάρωσης (resistive plateau), το πρώτο μεταξύ 10^2 - 10^4 Hz το οποίο αντιστοιχεί στην αντίσταση των πόρων και το δεύτερο λιγότερο ευκρινές μεταξύ 10^{-1} - 10^1 Hz το οποίο αντιστοιχεί στην αντίσταση της διεπιφάνειας επικάλυψης/μετάλλου. Καθώς περνά ο χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο, η συνολική εμπέδηση του συστήματος πέφτει σταδιακά μέχρι το τέλος της 3^{ης} εβδομάδας, ενώ στο τέλος της 4^{ης} εβδομάδας παρατηρείται αύξηση της εμπέδησης στο επίπεδο τιμών λίγο μεγαλύτερο των 72 h έκθεσης στον ηλεκτρολύτη γεγονός που αποδεικνύει την αναστολή της διάβρωσης και την έναρξη του φαινομένου της αυτο-ίασης. Παρά την αύξηση της συνολικής εμπέδησης, στο φάσμα της φάσης θ σε σχέση με τη συχνότητα εξακολουθούν να εμφανίζονται 2 χρονικές σταθερές φάσης (time constants) καθώς ο ηλεκτρολύτης εξακολουθεί να βρίσκεται σε επαφή με το υπόστρωμα σε κάποια σημεία. Στην πραγματικότητα όμως, εισάγονται στο σύστημα ιδιότητες αυτο-ίασης, καθώς μετά από 4 εβδομάδες ο ηλεκτρολύτης έχει φτάσει και δρα στο υπόστρωμα μέσα από τους πόρους και τις πιθανές ατέλειες της επικάλυψης, ως εκ τούτου η διάβρωση έχει αρχίσει να εμφανίζεται τοπικά, με αποτέλεσμα η πιθανή κατακρήμνιση οξειδίων/υδροξειδίων του δημητρίου αλλά και η συσσώρευση των προϊόντων διάβρωσης να εμποδίζει αυτούς τους ενεργούς πόρους μπλοκάροντας την πρόσβαση του ηλεκτρολύτη και του οξυγόνου. Στο τέλος της 5^{ης} εβδομάδας, η εμφάνιση του φάσματος της φάσης θ συναρτήσει της συχνότητας αλλάζει μορφή και εξαφανίζεται η δεύτερη χρονική σταθερά που αντιστοιχεί στην διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για την έκθεση στο διαβρωτικό μέσο για 8 και 16 εβδομάδες. Κατά συνέπεια, οι ενεργοί και αγωγάμοι οδοί φράζονται, οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες βελτιώνονται, ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται και το φαινόμενο της αυτο-ίασης λαμβάνει χώρα. Με την πάροδο του χρόνου ωστόσο, εμφανίζονται νέες δίοδοι, η συσσώρευση των επιθετικών ιόντων επάγει τις διεργασίες διάβρωσης και η διαδικασία επαναλαμβάνεται συνεχώς μειώνοντας τη συνολική απόδοση της επικάλυψης. Σύμφωνα με την ανάλυση των φασμάτων της εμπέδησης παρατηρείται η σταδιακή βελτίωση του συστήματος της επικάλυψης η οποία έγκειται στη δράση των νανοσωματιδίων CeO_2 ως καθοδικού αναστολέα διάβρωσης. Συγκεκριμένα, η ανοδική αντίδραση συνιστά τη διάλυση του μετάλλου και συνοδεύεται πάντα από μία καθοδική αντίδραση, που μπορεί να είναι η αναγωγή του οξυγόνου. Αυτή η αντίδραση παράγει υδροξυλιόντα (OH^-) με αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής του pH πάνω από τις καθοδικές περιοχές. Για τις πυριτικές επικαλύψεις, αυτή η αλκαλοποίηση ($pH > 9-10$) οδηγεί στην υποβάθμιση του πυριτικού δικτύου και κατά συνέπεια στην αλλοίωση της επικάλυψης. Το διεσταλμένο πυριτικό δίκτυο που έχει απορροφήσει νερό επιταχύνει την αποκόλληση της επικάλυψης εξαιτίας της δημιουργίας εσωτερικών τάσεων [56,69]. Σ' αυτό το σημείο δρουν τα

νανοσωματίδια CeO_2 , καθώς όπως αναφέρεται παραπάνω, η ανοδική δραστηριότητα παρεμποδίζεται έντονα με την παρουσία των νανοσωματιδίων CeO_2 .

Το CeO_2 κρυσταλλώνεται στη δομή του φθορίτη, ενώ η μοναδιαία κυψελίδα του έχει εδροκεντρωμένη κυβική δομή (FCC) με 8 συνδιατεταγμένα κατιόντα και 4 συνδιατεταγμένα ανιόντα. Η δομή αυτή μπορεί να ληφθεί και ως μία κυβική παράταξη στην οποία τα κατιόντα δημητρίου βρίσκονται σε εδροκεντρωμένη κυβική διάταξη ενώ τα ανιόντα οξυγόνου καταλαμβάνουν τις τετραεδρικές θέσεις. Επίσης, αυτή η δομή παρουσιάζει μεγάλα ενδοπλεγματικά κενά, γεγονός που επιτρέπει την εύκολη ιοντική μετακίνηση. Λόγω της διαφοράς στην ιοντική ακτίνα, η διάχυση των ιόντων οξυγόνου είναι κατά πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνη των κατιόντων. Επιπλέον, σε κάποιες μελέτες έχει αναφερθεί ότι τα νανοσωματίδια CeO_2 μπορεί εύκολα να ενσωματώσουν άλλα ιόντα (π.χ. ιόντα δημητρίου που προέρχονται από την προσθήκη αλάτων του δημητρίου), με αποτέλεσμα να ενισχύεται σημαντικά η ιοντική αγωγιμότητα των υλικών καθώς δημιουργούνται κενές ενδοπλεγματικές θέσεις ιόντων οξυγόνου [70,71]. Ως εκ τούτου, τα ενισχυόμενα νανοσωματίδια CeO_2 με ιόντα δημητρίου είναι δυνατόν να αναστέλλουν τις διεργασίες διάβρωσης συμβάλλοντας στη σταθεροποίηση της επικάλυψης. Τέλος, τα ενισχυόμενα νανοσωματίδια CeO_2 με ιόντα δημητρίου, είναι πολύ σταθερά σε ένα ευρύ φάσμα pH, από ασθενές όξινο έως εξαιρετικά αλκαλικό.

Τα νανοσωματίδια CeO_2 αναφέρονται σε πολλές μελέτες ως καθοδικοί αναστολείς διάβρωσης [68,72-74]. Συγκεκριμένα, η μετανάστευση ιόντων Ce^{+3} και Ce^{+4} από το δίκτυο της επικάλυψης στην περιοχή της βλάβης οδηγεί στη δημιουργία υδροξειδίων, τα οποία μπλοκάρουν τις καθοδικές περιοχές με αποτέλεσμα τον περιορισμό της διάβρωσης [59,74]. Κατά συνέπεια, η σταδιακή βελτίωση της επικάλυψης και η μεγάλη χρονική διάρκεια ζωής της, επιβεβαιώνει το φαινόμενο της αυτο-ίασης και τις πολύ καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του συστήματος.

Στη συνέχεια, ακολουθεί ο χαρακτηρισμός των επικαλυμμένων δοκιμίων με επίστρωση της σύνθεσης B-5/95 CeO_2/Si με τη βοήθεια των φασμάτων των διαγραμμάτων Bode που παρουσιάζονται στο **σχήμα 7.7** (αλλαγές στη δομή των επικαλύψεων κατά την προσβολή τους σε διαβρωτικό μέσο για 72 h, 1, 2, 3, 4, 5, 8 και 16 εβδομάδες). Ακριβώς η ίδια εικόνα, σε σχέση με την προηγούμενη σύνθεση παρουσιάζεται στα φάσματα της εμπέδησης και της φάσης θ συναρτήσει της συχνότητας. Ξεκινώντας από την έκθεση του επικαλυμμένου δοκιμίου στο διαβρωτικό μέσο για 72 h παρατηρείται μια αρκετά υψηλή τιμή συνολικής εμπέδησης του συστήματος που ανέρχεται στην τιμή των $9 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Στο διάγραμμα της φάσης θ παρουσιάζονται δύο χρονικές σταθερές, η πρώτη σταθερά παρουσιάζεται στις ενδιάμεσες συχνότητες και μπορεί να συσχετιστεί με την απόκριση του στρώματος οξειδίων κάτω από την επίστρωση, ενώ η δεύτερη παρουσιάζεται στις μικρότερες συχνότητες και αποδίδεται στη έναρξη της διάβρωσης και οφείλεται στην ύπαρξη της



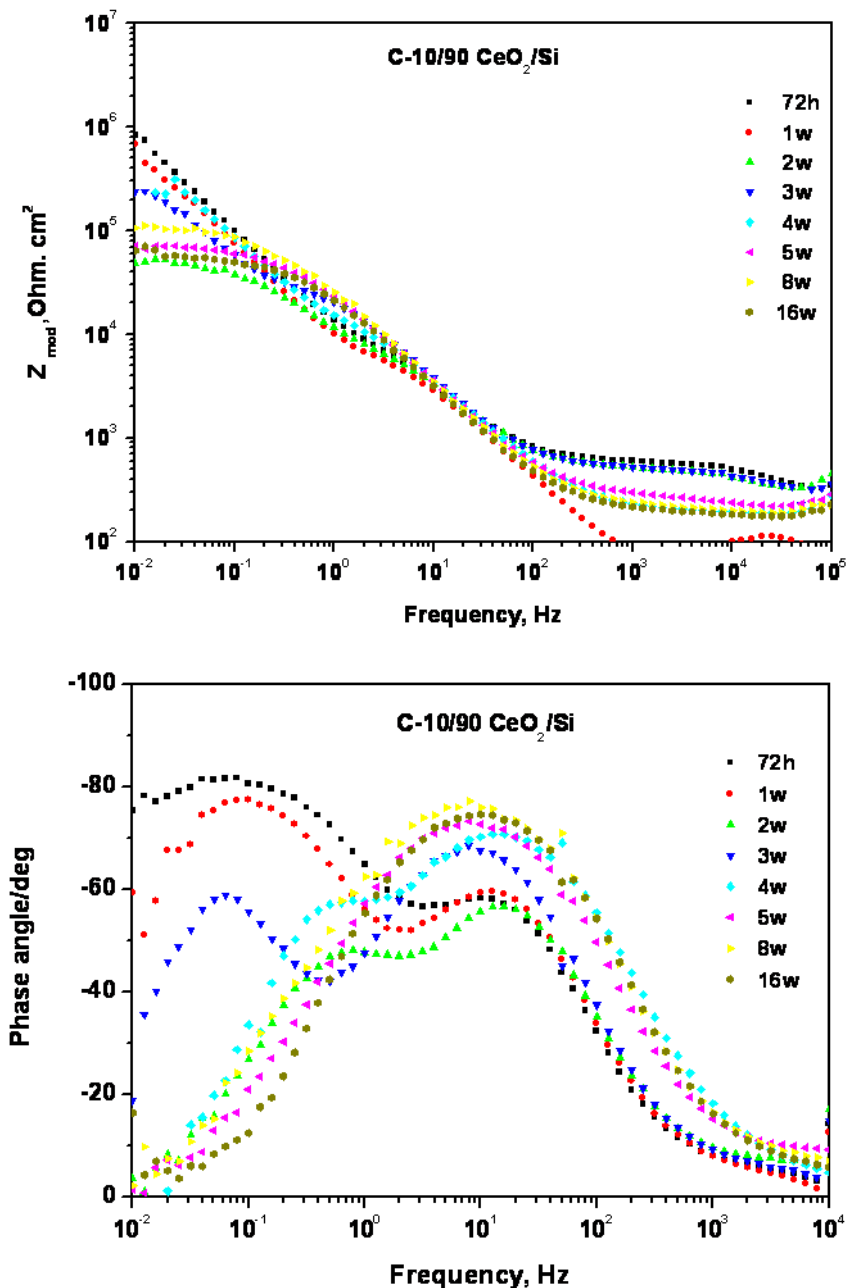
Σχήμα 7.7 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώσεις της σύνθεσης B-5/95 CeO₂/Si για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 72 h, 1, 2, 3, 4, 5, 8 και 16 εβδομάδες.

διπλοστοιβάδας στο ενδιάμεσο στρώμα μέταλλου-ηλεκτρολύτη. Γεγονός που και σε αυτή τη σύνθεση επιβεβαιώνει την ύπαρξη πορώδους το οποίο επιτρέπει την είσοδο του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα και την έναρξη της διεργασίας της διάβρωσης από τις πρώτες 72 h έκθεσης. Καθώς ο

χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο αυξάνει, μειώνεται και η αντίσταση των πόρων της επικάλυψης (1° πλατό χαλάρωσης 10^2 - 10^4 Hz), με αποτέλεσμα οι ιδιότητες φραγμού της επικάλυψης να μειώνονται. Αυτό συμβαίνει γιατί οι επικαλύψεις χάνουν την συνεκτικότητά τους, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το πορώδες τους και συνεπώς ο ηλεκτρολύτης να φτάνει όλο και περισσότερο στο μεταλλικό υπόστρωμα. Στο τέλος της 2^{ns} εβδομάδας η συνολική εμπέδηση παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή της ($5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$), ωστόσο η αντίσταση των πόρων της επικάλυψης αυξάνεται, γεγονός που επιβεβαιώνει την δράση του αναστολέα. Πράγματι, κατά την 3^{ra} και 4^{th} εβδομάδα η συνολική εμπέδηση του συστήματος αυξάνεται, ενώ παράλληλα η αντίσταση των πόρων της επικάλυψης ξανά επανέρχεται στα επίπεδα τιμών των 72 h. Η πιθανή κατακρήμνιση οξειδίων/υδροξειδίων του δημητρίου στις καθοδικές περιοχές λόγω της αύξησης του pH τοπικά, έχει ως αποτέλεσμα τη φραγή των αγώγιμων οδών, παρεμποδίζοντας την πρόσβαση του ηλεκτρολύτη και του οξυγόνου στους ενεργούς πόρους γεγονός που οδηγεί στην καταστολή του φαινομένου της διάβρωσης. Στο τέλος της 5^{th} εβδομάδας παρεμποδίζεται το φαινόμενο της διάβρωσης καθώς εξαφανίζεται η χρονική σταθερά που αντιστοιχεί στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη, ενώ η ίδια εικόνα εξακολουθεί να παρουσιάζεται κατά την 8^{th} και 16^{th} εβδομάδα έκθεσης στον ηλεκτρολύτη.

Τέλος, παρουσιάζονται τα διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης C-10/90 CeO_2/Si για χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο αντίστοιχα, 72 h, 1, 2, 3, 4, 5, 8 και 16 εβδομάδες (**σχήμα 7.8**). Το διάγραμμα της φάσης συναρτήσει της συχνότητας των επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης C-10/90 CeO_2/Si για χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο 72h, παρουσιάζει δύο χρονικές σταθερές φάσης (time constants). Η πρώτη χρονική σταθερά εμφανίζεται στο μεσαίο εύρος συχνοτήτων και συσχετίζεται με την απόκριση του στρώματος των οξειδίων του αλουμινίου που σχηματίζονται στην διεπιφάνεια της sol-gel επικάλυψης και του υποστρώματος, ενώ η δεύτερη παρουσιάζεται στις χαμηλές συχνότητες και αποδίδεται στην έναρξη της διάβρωσης και οφείλεται στην ύπαρξη της διπλοστοιβάδας στο ενδιάμεσο στρώμα μετάλλου-ηλεκτρολύτη. Η ύπαρξη των δύο αυτών σταθερών επιβεβαιώνει την είσοδο του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα από τις πρώτες 72h έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, λόγω του αυξημένου πορώδους που παρουσιάζεται στο δίκτυο της επικάλυψης με αποτέλεσμα την έναρξη των διεργασιών διάβρωσης. Η συνολική τιμή της εμπέδησης του συστήματος της σύνθεσης C-10/90 CeO_2/Si , αντιστοιχεί σε $3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ και είναι εμφανώς χειρότερη από τη συνολική εμπέδηση των συνθέσεων A-1/99 CeO_2/Si και B-5/95 CeO_2/Si στον αντίστοιχο χρόνο έκθεσης στον ηλεκτρολύτη. Πιθανότατα, η αύξηση του λόγου CeO_2/Si δημιούργησε περισσότερα συσσωματώματα νανοσωματιδίων CeO_2 , τα οποία κατά την ενσωμάτωσή τους στο πυριτικό δίκτυο, δημιούργησαν περισσότερες ατέλειες και οδήγησαν στην αύξηση του πορώδους. Παρόλα αυτά όμως, τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα της σύνθεσης C-10/90 CeO_2/Si παρουσιάζουν την ίδια

ικανότητα αυτο-ίασης που παρουσιάζουν τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων με μικρότερα ποσοστά CeO_2/Si , κατά την έκθεση τους στον ηλεκτρολύτη.

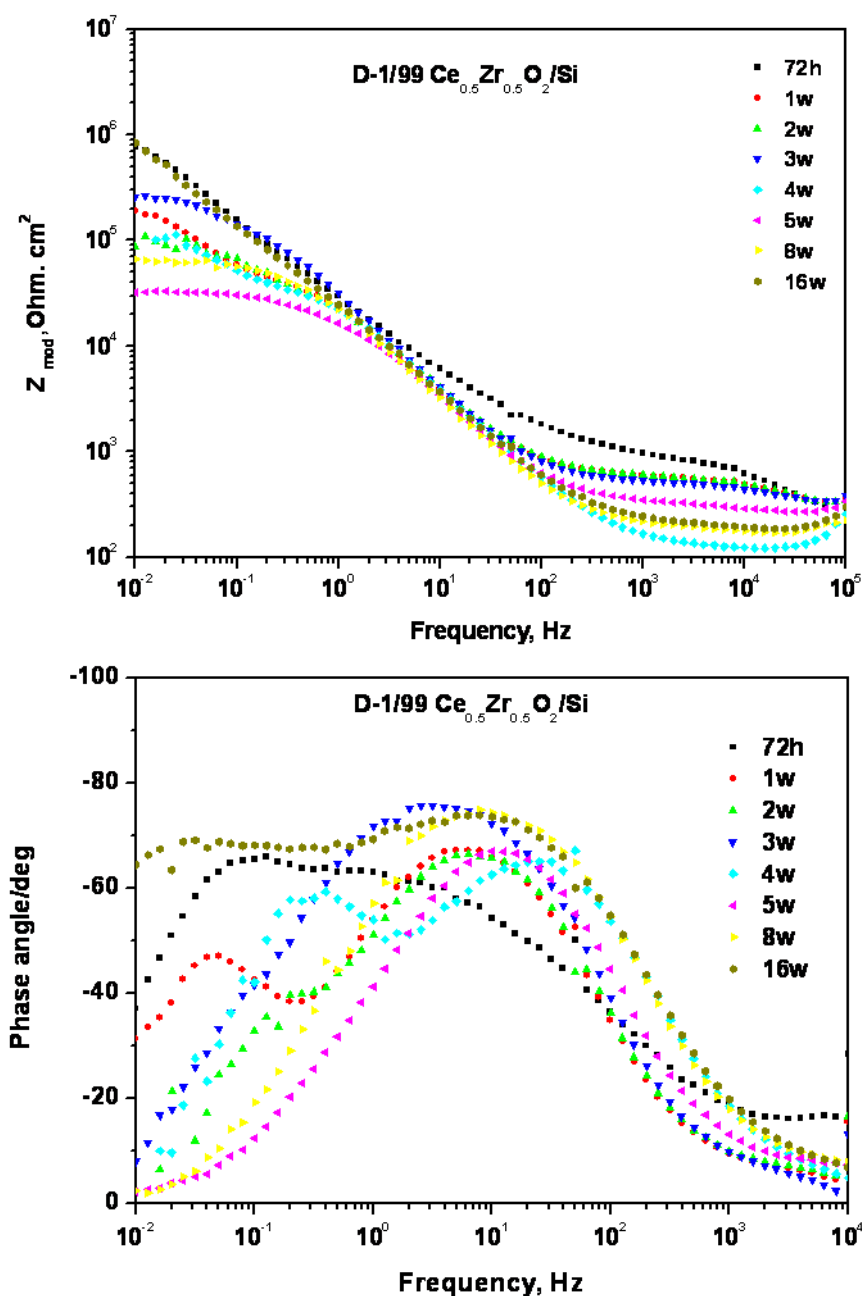


Σχήμα 7.8 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώσεις της σύνθεσης C-10/90 CeO_2/Si για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 72 h, 1, 2, 3, 4, 5, 8 και 16 εβδομάδες.

Συγκεκριμένα, η συνολική εμπέδηση του συστήματος στις πολύ μικρές συχνότητες (10^{-2} Hz) όπως φαίνεται στο διάγραμμα της εμπέδησης του **σχήματος 7.8**, την 1^η εβδομάδα έκθεσης αυξάνεται ελάχιστα ενώ οι περιοχές χαλάρωσης (resistive plateau) είναι πιο ευδιάκριτες. Η συνολική εμπέδηση του συστήματος την 2^η εβδομάδα έκθεσης μειώνεται σε σχέση με τις 72 h και στο φάσμα της φάσης θ τείνει να εξαφανιστεί η δεύτερη χρονική σταθερά. Στο σημείο αυτό φαίνεται να πραγματοποιείται η έναρξη της επίδρασης των νανοσωματιδίων CeO₂, καθώς εμφανίζονται αλλαγές στην απόκριση του φάσματος της εμπέδησης, οι οποίες συνηγορούν στην αναστολή των διεργασιών διάβρωσης. Αυτή η παραδοχή γίνεται αμέσως κατανοητή αν παρατηρηθεί το φάσμα του μέτρου της συνολικής εμπέδησης στο τέλος της 3^{ης} εβδομάδας. Η συνολική εμπέδηση του συστήματος στο σημείο αυτό παρουσιάζει την καλύτερη τιμή $9 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ σε σχέση με τους υπόλοιπους χρόνους έκθεσης. Το γεγονός αυτό, επιβεβαιώνει την ενίσχυση των ιδιοτήτων της επικάλυψης λόγω της ύπαρξης των ιόντων δημητρίου στο πυριτικό δίκτυο, τα οποία εξελίσσονται σε υδροξείδια/οξείδια στην περιοχή της βλάβης, με αποτέλεσμα να μπλοκάρουν τις καθοδικές περιοχές επιδρώντας τελικά στον περιορισμό της διάβρωσης. Στη συνέχεια, την 4^η εβδομάδα έκθεσης στον ηλεκτρολύτη, η συνολική εμπέδηση του συστήματος παρουσιάζει πτωτική πορεία, με τη χαμηλότερη τιμή να παρουσιάζεται στο τέλος της 5^{ης} εβδομάδας. Ακολούθως, κατά την 8^η εβδομάδα η συνολική εμπέδηση του συστήματος ξανά αυξάνεται σχεδόν λίγο πιο πάνω από τα επίπεδα της 2^{ης} εβδομάδας και στο τέλος της 16^{ης} εβδομάδας ξανά επανέρχεται στις τιμές της 2^{ης} εβδομάδας. Με την παρατήρηση του διαγράμματος της φάσης θ επιβεβαιώνεται το φαινόμενο της αυτο-ίασης, καθώς η ύπαρξη του πορώδους επιτρέπει την εμφάνιση δύο χρονικών σταθερών, οι οποίες με την αύξηση του χρόνου έκθεσης στον ηλεκτρολύτη, μετατρέπονται σε μία χρονική σταθερά (χωρητικότητα που αντιστοιχεί στη διεπιφάνεια επικάλυψης/μετάλλου). Ουσιαστικά, παρά το γεγονός της υποβάθμισης των ιδιοτήτων της επικάλυψης, το υπόστρωμα εξακολουθεί να προστατεύεται ακόμη και για πολύ μεγάλους χρόνους έκθεσης στον ηλεκτρολύτη λόγω της φραγής των καθοδικών περιοχών.

7.8.2 Συνθέσεις D,E,F: Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Si=1/99, 5/95 και 10/90.

Αρχικά, στο **σχήμα 7.9** παρουσιάζονται τα διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώσεις της σύνθεσης D-1/99Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Si για χρόνο προσβολή τους στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison 72h, 1, 2, 3, 4, 5, 8 και 16 εβδομάδες. Το φάσμα της φάσης θ συναρτήσεως της συχνότητας για τις 72h πρώτες ώρες στο διαβρωτικό μέσο, παρουσιάζει δύο χρονικές σταθερές φάσης (time constant) που σχεδόν αλληλεπικαλύπτονται. Αν θεωρήσουμε δύο χρονικές σταθερές τότε, η πρώτη χρονική σταθερά σχετίζεται με την απόκριση του στρώματος οξειδίου που σχηματίζεται στην



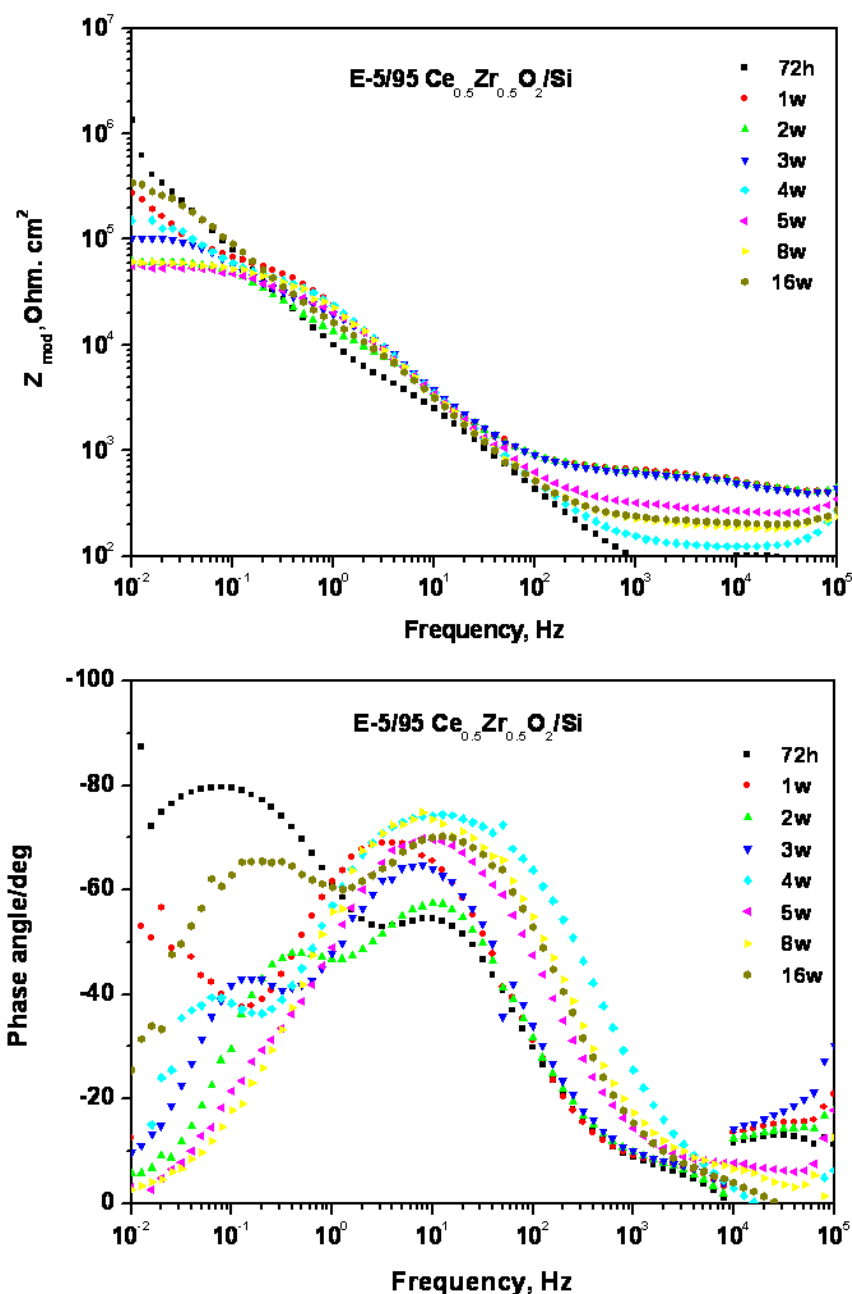
Σχήμα 7.9 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώσεις της σύνθεσης D-1/99 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Si για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 72h, 1, 2, 3, 4, 5, 8 και 16 εβδομάδες.

διεπιφάνεια επικάλυψης/μετάλλου, ενώ η δεύτερη αποδίδεται στη έναρξη της διάβρωσης και οφείλεται στην ύπαρξη της διπλοστοιβάδας στο ενδιάμεσο στρώμα μετάλλου/ηλεκτρολύτη. Το γεγονός ότι δεν είναι ξεκάθαρη η εμφάνιση δύο σταθερών μπορεί να ερμηνευτεί θεωρώντας ότι η

είσοδος του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα δεν έχει επιτρέψει την έντονη έναρξη των διεργασιών διάβρωσης στο μεταλλικό υπόστρωμα από τις πρώτες 72 h έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Αυτό, σημαίνει ότι τα επικαλυμμένα δοκίμια της σύνθεσης αυτής δεν παρουσιάζουν μεγάλο πορώδες ή αντίστοιχα μεγάλες ατέλειες στο πυριτικό δίκτυο της επικάλυψης σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώσεις των συνθέσεων που περιέχουν νανοσωματίδια CeO_2 όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Πράγματι, η συνολική τιμή της εμπέδησης του συστήματος του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωση της σύνθεσης $\text{D-1/99Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$, αντιστοιχεί σε $9 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ενώ το φάσμα της εμπέδησης παρουσιάζει ένα μοναδικό πλατό χαλάρωση (resistive plateau) μεταξύ 10^2Hz και 10^3Hz το οποίο αντιστοιχεί στην αντίσταση των πόρων της επικάλυψης. Με την αύξηση του χρόνου προσβολή στον ηλεκτρολύτη, η συνολική εμπέδηση του συστήματος στις πολύ μικρές συχνότητες (10^{-2}Hz) όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα του μέτρου της εμπέδησης σε σχέση με τη συχνότητα του **σχήματος 7.9**, μειώνεται. Συγκεκριμένα, την 1^η εβδομάδα έκθεσης, η συνολική εμπέδηση του συστήματος μειώνεται αρκετά ($2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) ενώ ταυτόχρονα στο φάσμα της φάσης θ εμφανίζονται δύο ξεκάθαρες χρονικές σταθερές και ως εκ τούτου οι διεργασίες της διάβρωσης έχουν ξεκινήσει. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την εισροή του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα μέσω των πόρων της επικάλυψης. Στο τέλος της 2^{ης} εβδομάδα έκθεσης, η συνολική εμπέδηση του συστήματος εξακολουθεί να μειώνεται, ωστόσο στο φάσμα της φάσης θ τείνει να εξαφανιστεί η δεύτερη χρονική σταθερά. Στο σημείο αυτό φαίνεται να ξεκινά η απελευθέρωση των ιόντων του δημητρίου από το δίκτυο της επικάλυψης στις περιοχές που ξεκινά η διάβρωση δηλαδή μεταξύ των πλούσιων σε Cu ενδομεταλλικών ενώσεων S και του καθαρού αλουμινίου. Η καταβύθιση οξειδίων/υδροξειδίων δημητρίου φράσει τις καθοδικές περιοχές και αναστέλλεται το φαινόμενο της τοπικής διάβρωσης. Η αναστολή του φαινομένου της διάβρωσης επιβεβαιώνεται και από το γεγονός ότι η δεύτερη χρονική σταθερά που αντιστοιχεί στη διεπιφάνεια επικάλυψης/ηλεκτρολύτη τείνει να εξαφανιστεί. Στην 3^η πλέον εβδομάδα παρατηρείται το φαινόμενο της αυτο-ίασης καθώς εξαφανίζεται εντελώς η δεύτερη χρονική σταθερά και αυξάνεται η συνολική εμπέδηση του συστήματος. Στην 4^η εβδομάδα η απόδοση του συστήματος πέφτει ξανά καθώς ο ηλεκτρολύτης φτάνει ξανά στο υπόστρωμα από νέες οδούς. Ακολουθεί η πτώση της συνολικής εμπέδησης του συστήματος στη χαμηλότερη τιμή ($3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$) κατά το τέλος της 5^{ης} εβδομάδας αλλά ξανανεβαίνει στο τέλος της 8^{ης} εβδομάδας. Τελικά, στο τέλος της 16^{ης} εβδομάδας παρατηρείται μια εντυπωσιακή άνοδος της συνολικής εμπέδησης του συστήματος στα επίπεδα έκθεσης στον ηλεκτρολύτη των 72h. Πράγματι, οι ιδιότητες της επικάλυψης βελτιώνονται σε εξαιρετικά σημαντικό βαθμό καθώς στο διάγραμμα της φάσης είναι εμφανής μόνο η χωρητικότητα της διεπιφάνειας επικάλυψης/μετάλλου. Επιβεβαιώνεται, πλήρως το φαινόμενο της αυτο-ίασης λόγω της μετακίνησης των ιόντων Ce^{+3} ή Ce^{+4} στο δίκτυο της επικάλυψης, τα οποία επικάθονται τελικά με τη μορφή υδροξειδίων/οξειδίων στις περιοχές που παρουσιάζουν βλάβη. Αυτή

η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα τη φραγή των καθοδικών περιοχών επιδρώντας τελικά στον περιορισμό των διεργασιών διάβρωσης.

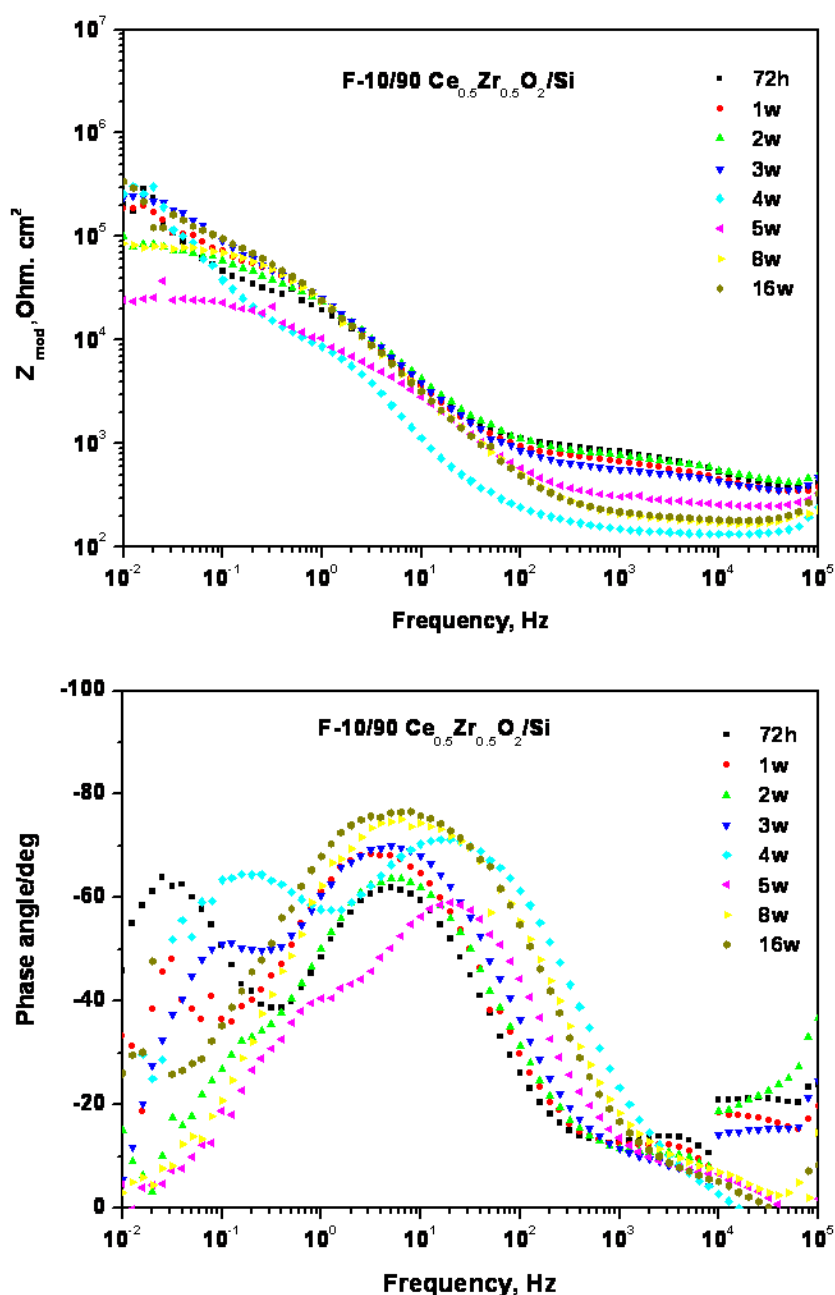
Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η συζήτηση των φασμάτων των διαγραμμάτων Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώσεις της σύνθεσης E-5/95 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Si (σχήμα 7.10).



Σχήμα 7.10 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώσεις της σύνθεσης E-5/95 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Si για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 72 h, 1, 2, 3, 4, 5, 8 και 16 εβδομάδες.

Αρχικά, η συνολική εμπέδηση του συστήματος παρουσιάζει πολύ υψηλή τιμή της τάξης των $1,5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, τιμή που μεταφράζεται σε μια πολύ καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, ωστόσο η εμφάνιση δύο χρονικών σταθερών επιβεβαιώνει την παρουσία του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα. Πιθανότατα, η αύξηση του ποσοστού των νανοσωματιδίων του στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού του πορώδους ή των ατελειών στο πυριτικό δίκτυο της επικάλυψης. Ακολουθώντας, με την αύξηση του χρόνου παραμονής στο διαβρωτικό μέσο μειώνεται και η απόδοση της επικάλυψης και κατά συνέπεια η συνολική τιμή της εμπέδησης του συστήματος. Συγκεκριμένα, η συνολική τιμή της εμπέδησης του συστήματος πέφτει σταδιακά μέχρι το τέλος της 3^{ης} εβδομάδας και φτάνει στην κατώτερη τιμή της ($6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Στην 4^η εβδομάδα ξεκινά η επιδιόρθωση της επικάλυψης καθώς στο διάγραμμα της φάσης ξεκινά η απαλοιφή της δεύτερης χρονικής σταθεράς που αντιστοιχεί στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη. Πράγματι, η συνολική εμπέδηση του συστήματος στο τέλος της 5^{ης} εβδομάδας και 8^η εβδομάδας έχει πέσει σε πολύ χαμηλές τιμές γεγονός που επιβεβαιώνει την υποβάθμιση των ιδιοτήτων της επικάλυψης ωστόσο, η χρονική σταθερά που αντιστοιχεί στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη έχει εξαφανιστεί πλήρως. Οι βλάβες που πιθανότατα έχουν εμφανιστεί στην επιφάνεια της επικάλυψης καλύφθηκαν από την παρουσία υδροξειδίων/οξειδίων του δημητρίου με αποτέλεσμα η συνολική εμπέδηση του συστήματος να επανέρχεται σε αρκετά υψηλές τιμές επιβεβαιώνοντας την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώσεις της σύνθεσης E-5/95 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$. Συγκρίνοντας, τη γενική εικόνα των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώσεις της σύνθεσης E-5/95 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$ και της σύνθεσης D-1/99 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$, δεν θα μπορούσαν να αναφερθούν σημαντικές διαφορές καθώς και στις δύο περιπτώσεις αναπτύσσονται ιδιότητες αυτο-ίασης κατά την αύξηση του χρόνου προσβολής στο διαβρωτικό μέσο. Παρόλα αυτά τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώσεις της σύνθεσης με μικρότερο ποσοστό νανοσωματιδίων του στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ παρουσιάζει ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά, πιθανότατα λόγω της ανάπτυξης πυκνότερου πυριτικού δικτύου με μικρότερο πορώδες όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.

Τέλος, όσον αφορά στα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώσεις της σύνθεσης F-10/90 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$, τα φάσματα των διαγραμμάτων Bode παρουσιάζονται στο **σχήμα 7.11**. Συγκρίνοντας, την εικόνα των φασμάτων της εμπέδησης συναρτήσει της συχνότητας των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώσεις και των τριών συνθέσεων, παρατηρείται η υποβάθμιση της αντιδιαβρωτικής προστασίας καθώς ο λόγος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$ αυξάνεται. Πράγματι, ξεκινώντας την ανάλυση των φασμάτων της εμπέδησης, η συνολική εμπέδηση του συστήματος για τις πρώτες 72 h αντιστοιχεί σε τιμή $3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, τιμή αρκετά μικρότερη σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται στα φάσματα των δύο άλλων συνθέσεων. Εν τούτοις, η συνολική συμπεριφορά του συστήματος της επικάλυψης κατά την προσβολή της στο διαβρωτικό μέσο δε διαφέρει αρκετά.



Σχήμα 7.11 Διαγράμματα Bode των επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης F-10/90 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Si για χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, 72 h, 1, 2, 3, 4, 5, 8 και 16 εβδομάδες.

Αρχικά, η συνολική εμπέδηση του συστήματος πέφτει κατά την 1^η και 2^η εβδομάδα έκθεσης στον ηλεκτρολύτη, ενώ αυξάνεται στα επίπεδα τιμών των 72 h κατά το τέλος της 3^{ης} και 4^{ης} εβδομάδα. Στη συνέχεια, την 5^η εβδομάδα συνεχίζεται η πτωτική πορεία της συνολικής εμπέδησης, ενώ κατά την 8^η εβδομάδα ξανά αυξάνεται στα επίπεδα τιμών της 2^{ης} εβδομάδας. Στο τέλος της 16^{ης} εβδομάδας

πλέον το σύστημα της επικάλυψης επιδιορθώνεται και παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά που παρουσίαζε κατά την έκθεση των 72h στον ηλεκτρολύτη. Αν παρατηρήσουμε το διάγραμμα της φάσης θ της 16^{th} εβδομάδας επιβεβαιώνεται το φαινόμενο της αυτο-ίασης, καθώς η απουσία της δεύτερης χρονικής σταθεράς επιβεβαιώνει την επιδιόρθωση της επικάλυψης λόγω της παρουσίας των ιόντων Ce^{+3} ή Ce^{+4} στο δίκτυο της επικάλυψης, τα οποία καταβυθίζονται με τη μορφή υδροξειδίων/οξειδίων στην περιοχή της βλάβης και φράζουν τις διαβρωμένες περιοχές του υποστρώματος. Ωστόσο, η αύξηση του ποσοστού των νανοσωματιδίων $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ στο πυριτικό δίκτυο εισάγει ατέλειες και αυξάνει το πορώδες με αποτέλεσμα να υποβαθμίζονται οι ιδιότητες φραγμού των επικαλυμμένων δοκιμίων.

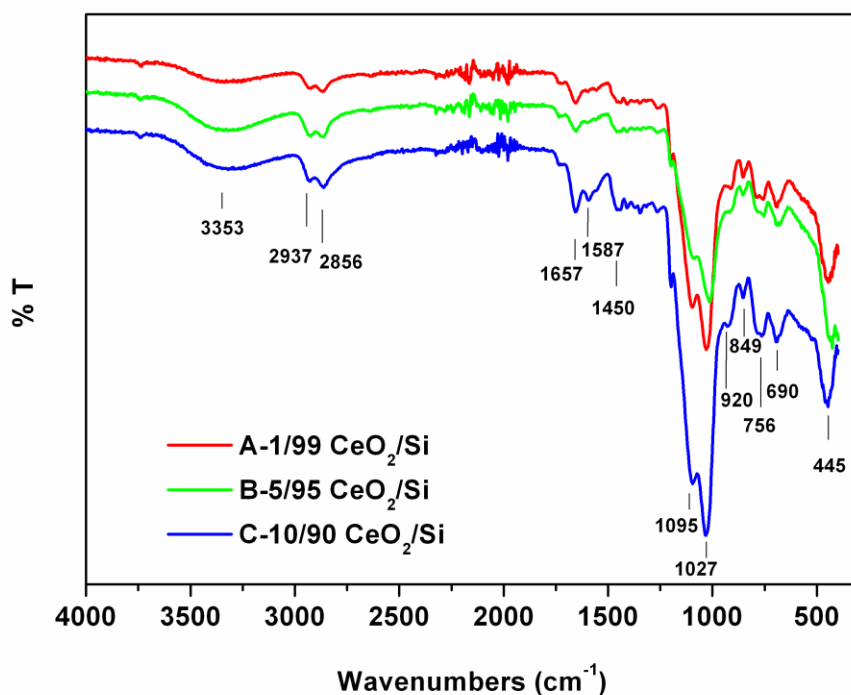
Η ικανότητα αντίδρασης ενός επικαλυμμένου δοκιμίου με επιστρώματα, στις διάφορες διαβρωτικές διαταραχές είναι μια επιθυμητή ιδιότητα σε ένα σύστημα επικάλυψης-μετάλλου με αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Ο τρόπος με τον οποίο η δυνατότητα αυτή ενεργοποιείται, πιθανώς σχετίζεται με την είσοδο του ηλεκτρολύτη στη διεπαφή μετάλλου/επικάλυψης μέσω των πόρων ή μικρών ρωγμών της επικάλυψης, με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται ταυτόχρονα ιόντα του δημητρίου από τα νανοσωματίδια της επικάλυψης. Ο συνδυασμός των οξειδίων CeO_2 - ZrO_2 έχει προταθεί [74] ως ένας πολύ καλός συνδυασμός φυσικών και χημικών επιδράσεων στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των επικαλύψεων. Συγκεκριμένα, η προσθήκη του στερεού διαλύματος νανοσωματιδίων CeO_2 - ZrO_2 σε πυριτικές επικαλύψεις σε υπόστρωμα ψευδαργύρου παρουσίασε πολύ βελτιωμένες ιδιότητες φραγμού σε σχέση με τις επικαλύψεις που περιείχαν νανοσωματίδια CeO_2 . Επίσης, αναφέρεται βιβλιογραφικά ότι η ενίσχυση των ιδιοτήτων φραγμού μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση του ανόργανου τμήματος της επικάλυψης και πιθανόν στη μείωση του πορώδους αλλά και της αγωγιμότητας [75]. Η χαμηλή περιεκτικότητα νανοσωματιδίων CeO_2 και ZrO_2 παρουσιάζει θετική επίδραση στον περιορισμό της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων στο δίκτυο της επικάλυψης κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και της συμπύκνωσης του υβριδικού πυριτικού δικτύου [79][76]. Πράγματι, όσον αφορά στην περίπτωση των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ και ειδικά στην περίπτωση με το μικρότερο ποσοστό νανοσωματιδίων της παρούσας μελέτης, οι επικαλύψεις παρουσιάζονται με μικρότερο πορώδες καθώς η παρουσία δεύτερης χρονικής σταθεράς στο διάγραμμα της φάσης των 72 h έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον δεν είναι ευκρινής. Ως εκ τούτου, ο ηλεκτρολύτης καθυστερεί να εισχωρήσει στο υπόστρωμα με αποτέλεσμα οι ιδιότητες φραγμού της εν λόγω επικάλυψης να παρουσιάζονται βελτιωμένες.

Επίσης, η ίδια παραδοχή σε σύγκριση με τη μελέτη [75] είναι δυνατόν να εξαχθεί και από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας (EIS) για τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια CeO_2 και νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$. Πιο

συγκεκριμένα τα επικαλυμμένα δοκίμια με πυριτικά επιστρώματα που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια CeO_2 παρουσίασαν χειρότερες ιδιότητες φραγμού σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, ωστόσο και οι δύο περιπτώσεις παρουσίασαν πολύ καλές ιδιότητες αυτο-ίασης. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως το στερεό διάλυμα που προκύπτει από την ενσωμάτωση του Zr^{4+} , στην κρυσταλλική δομή του CeO_2 παρουσιάζει ανώτερες ιδιότητες από αυτές του καθαρού οξειδίου του δημητρίου όπως βελτιωμένη οξειδοαναγωγική συμπεριφορά. Το γεγονός αυτό εξηγεί την καλύτερη ανασταλτική δράση στο φαινόμενο της διάβρωσης που παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια του στερεού διαλύματος σε σχέση με τα νανοσωματίδια του CeO_2 .

7.9 Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).

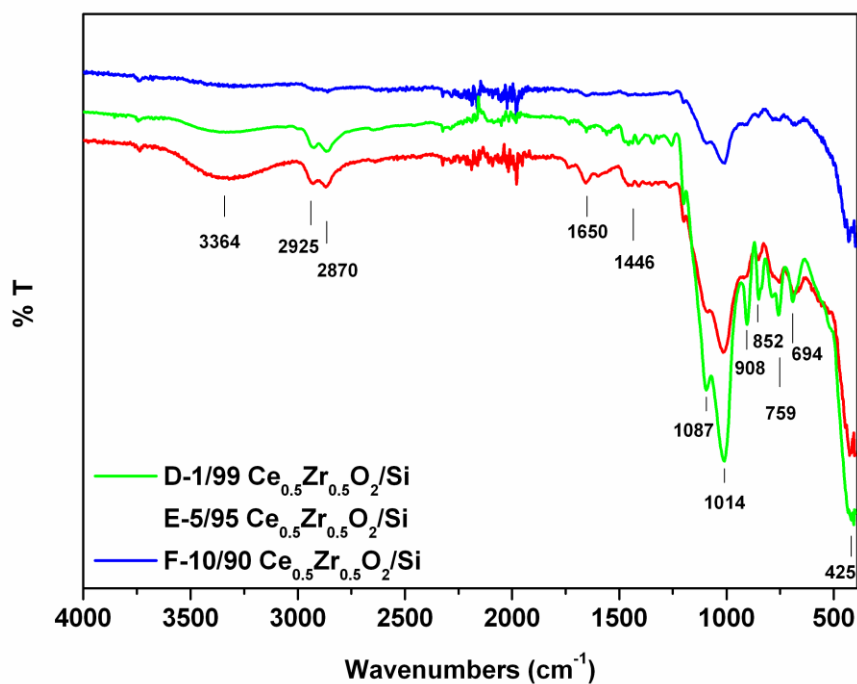
Η σύσταση των επικαλύψεων μελετήθηκε επίσης με τη φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier, FT-IR. Στα **σχήματα 7.12** και **7.13** παρουσιάζονται τα φάσματα FT-IR για τις συνθέσεις που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια CeO_2 και νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ αντίστοιχα.



Σχήμα 7.12 Φάσματα FT-IR των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια CeO_2 .

Με τη φασματοσκοπία υπερύθρου μελετήθηκε και χαρακτηρίστηκε η δομή-σύσταση των επικαλύψεων καθώς και των χημικών δεσμών που αναπτύσσονται κατά την εφαρμογή τους στο υπόστρωμα. Στο **σχήμα 7.12** ($4000-350\text{ cm}^{-1}$) παρουσιάζονται τα φάσματα των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια CeO_2 . Από τη μελέτη των φασμάτων υπερύθρου προκύπτουν οι ταινίες δονήσεων των χαρακτηριστικών κορυφών των ενώσεων. Η κορυφή στα $\sim 3353\text{ cm}^{-1}$ μπορεί να σχετιστεί με την παρουσία υδροξυλικών ομάδων των σιλανολών Si-OH που προκύπτουν από την υδρόλυση των μέθοξυ και αίθοξυ σιλανολών των εποξειδικών ομάδων καθώς και με την παρουσία δεσμών N-H [77]. Η περιοχή των $\sim 2937\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 2856\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στη συμμετρική και ασύμμετρη δόνηση των αλκυλομάδων $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ και $-\text{CH}_3$ [78-80]. Επίσης, σε όλα τα φάσματα του **σχήματος 7.12**, παρατηρούνται ισχυρές ταινίες που αφορούν στον εγκάρσιο οπτικό τρόπο δόνησης (Transverse Optic-TO) των δεσμών Si-O-Si ($\sim 1027\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1095\text{ cm}^{-1}$) [81] και των δεσμών Si-O- ($\sim 920\text{ cm}^{-1}$) [82], οι οποίοι σχετίζονται με την αντίδραση του GPTMS και του TEOS. Η παρουσία των δεσμών Si-O-Si επιβεβαιώνει τη δημιουργία του ανόργανου σιλοξανικού δικτύου. Η ταινία δονήσεων που παρατηρείται στα $\sim 1657-1450\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί στους δεσμούς C-O , C-C και C-H οι οποίοι οφείλονται στον εποξειδικό δακτύλιο και στις αλκυλομάδες του οργανικού δικτύου [83]. Η οξεία κορυφή στα $\sim 756\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται σε δονήσεις της ομάδας Al-O- [79] και στα $\sim 849\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται σε δονήσεις της ομάδας Si-O-Al γεγονός που επιβεβαιώνει το σχηματισμό δεσμού μεταξύ της επιφάνειας του μετάλλου και της επικάλυψης [84]. Τέλος, η κορυφή στα $\sim 425\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί στο δεσμό Ce-O λόγω της ενίσχυσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με νανοσωματίδια CeO_2 [85].

Ακολουθούν τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (**σχήμα 7.13**). Αρχικά, επιβεβαιώνεται η δημιουργία του ανόργανου σιλοξανικού δικτύου καθώς παρατηρούνται ισχυρές ταινίες που αφορούν στον εγκάρσιο οπτικό τρόπο δόνησης (Transverse Optic-TO) των δεσμών Si-O-Si ($\sim 1014\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1087\text{ cm}^{-1}$) [79] και των δεσμών Si-O ($\sim 908\text{ cm}^{-1}$) [82], σε όλα τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση που ενισχύθηκε με το μικρότερο ποσοστό νανοσωματιδίων παρουσιάζει φάσμα μικρότερης έντασης σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια των συνθέσεων που αντιστοιχούν σε μεγαλύτερα ποσοστά ενίσχυσης γεγονός που οφείλεται στο μικρό πάχος της επικάλυψης. Όσον αφορά στο οργανικό δίκτυο, έχει και αυτό σχηματιστεί καθώς οι ταινίες δονήσεων που παρατηρούνται στα ~ 1650 και $\sim 1446\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν στους δεσμούς C-O , C-C και C-H και οφείλονται στον εποξειδικό δακτύλιο και στις αλκυλομάδες του οργανικού δικτύου [83].



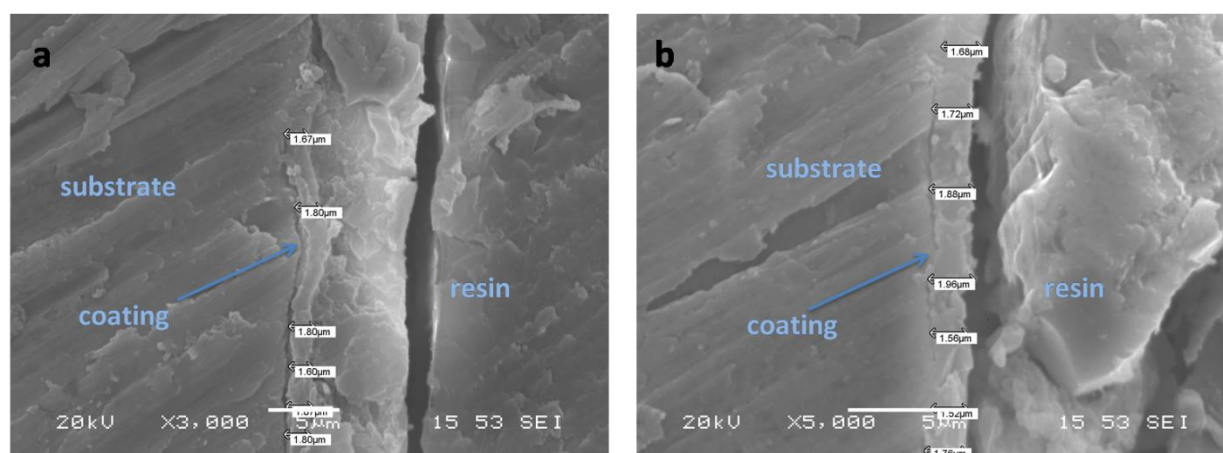
Σχήμα 7.13 Φάσματα FT - IR των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$.

Επίσης, η περιοχή των $\sim 2937\text{cm}^{-1}$ και $\sim 2856\text{cm}^{-1}$ οφείλεται στη συμμετρική και στην ασύμμετρη δόνηση των κορυφών των ομάδων $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ και $-\text{CH}_3$ [78-80]. Επίσης, η κορυφή στα $\sim 3353\text{cm}^{-1}$ μπορεί να συσχετιστεί με την παρουσία υδροξυλικών ομάδων των σιλανολών Si-OH που προκύπτουν από την υδρόλυση των μέθοξυ και αίθοξυ σιλανολών των εποξειδικών ομάδων καθώς και με την παρουσία δεσμών N-H [77]. Σε όλες τις επικαλύψεις εμφανίζονται ταινίες δόνησης στα $\sim 759\text{cm}^{-1}$ οι οποίες αποδίδονται σε δονήσεις των ομάδων Al-O- [79] και στα $\sim 852\text{cm}^{-1}$ οι οποίες αποδίδονται σε δονήσεις των ομάδων Si-O-Al γεγονός που επιβεβαιώνει το σχηματισμό δεσμού μεταξύ της επιφάνειας του μετάλλου και της επικάλυψης [84]. Τέλος, η ταινία δονήσεων στα $\sim 445\text{cm}^{-1}$ αντιστοιχεί στο δεσμό Ce-O λόγω της ενίσχυσης της επικάλυψης με νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ [85].

7.10 Μεταλλογραφικός έλεγχος των επικαλύψεων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

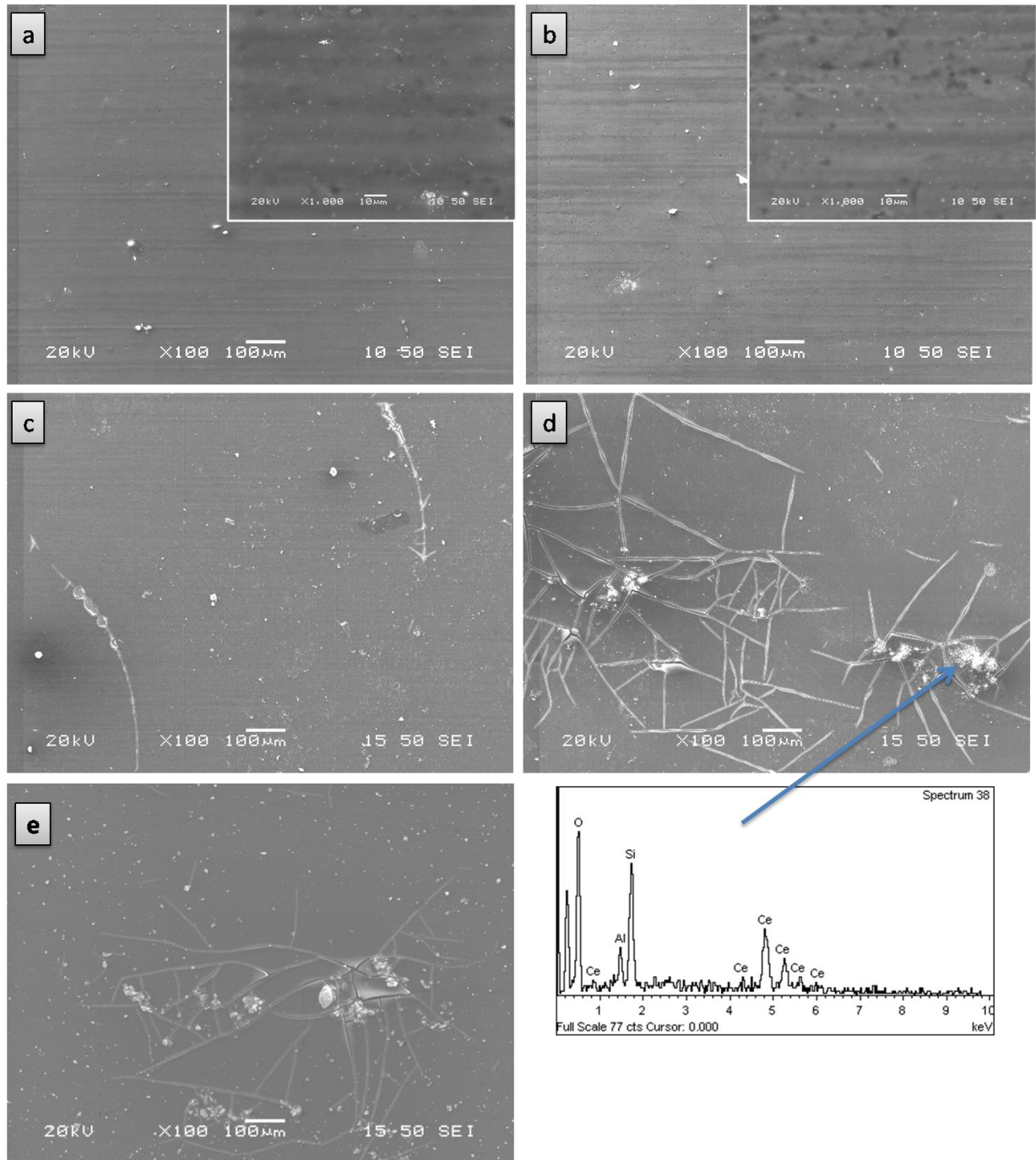
Με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης μελετήθηκε η μορφολογία των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα, ως προς την εμφάνιση πιθανών ρωγμών, οπών και άλλων ατελειών καθώς επίσης μελετήθηκε και το πάχος των επικαλύψεων. Οι εικόνες που παρουσιάζονται έχουν ληφθεί με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης πριν και μετά τη διάβρωση των επικαλυμμένων δοκιμίων.

Οι εικόνες SEM των κάθετων τομών των επικαλυμμένων δοκιμίων (σχήμα 7.14 a,b), παρουσιάζουν την καλή ποιότητα των επικαλύψεων και την πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση που αντιστοιχεί στη σύνθεση με ποσοστό ενίσχυσης νανοσωματίδιων 1/99 CeO_2/Si παρουσιάζει πάχος επικάλυψης $\sim 1,6\text{-}2\ \mu\text{m}$ παρομοίως αντίστοιχα το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση που αντιστοιχεί στη σύνθεση με ποσοστό ενίσχυσης νανοσωματίδιων 5/95 CeO_2/Si παρουσιάζει πάχος επικάλυψης $\sim 1,6\text{-}2\ \mu\text{m}$.



Σχήμα 7.14 Εικόνες SEM σε κάθετη τομή των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων: a) A-1/99 CeO_2/Si και b) B-5/95 CeO_2/Si .

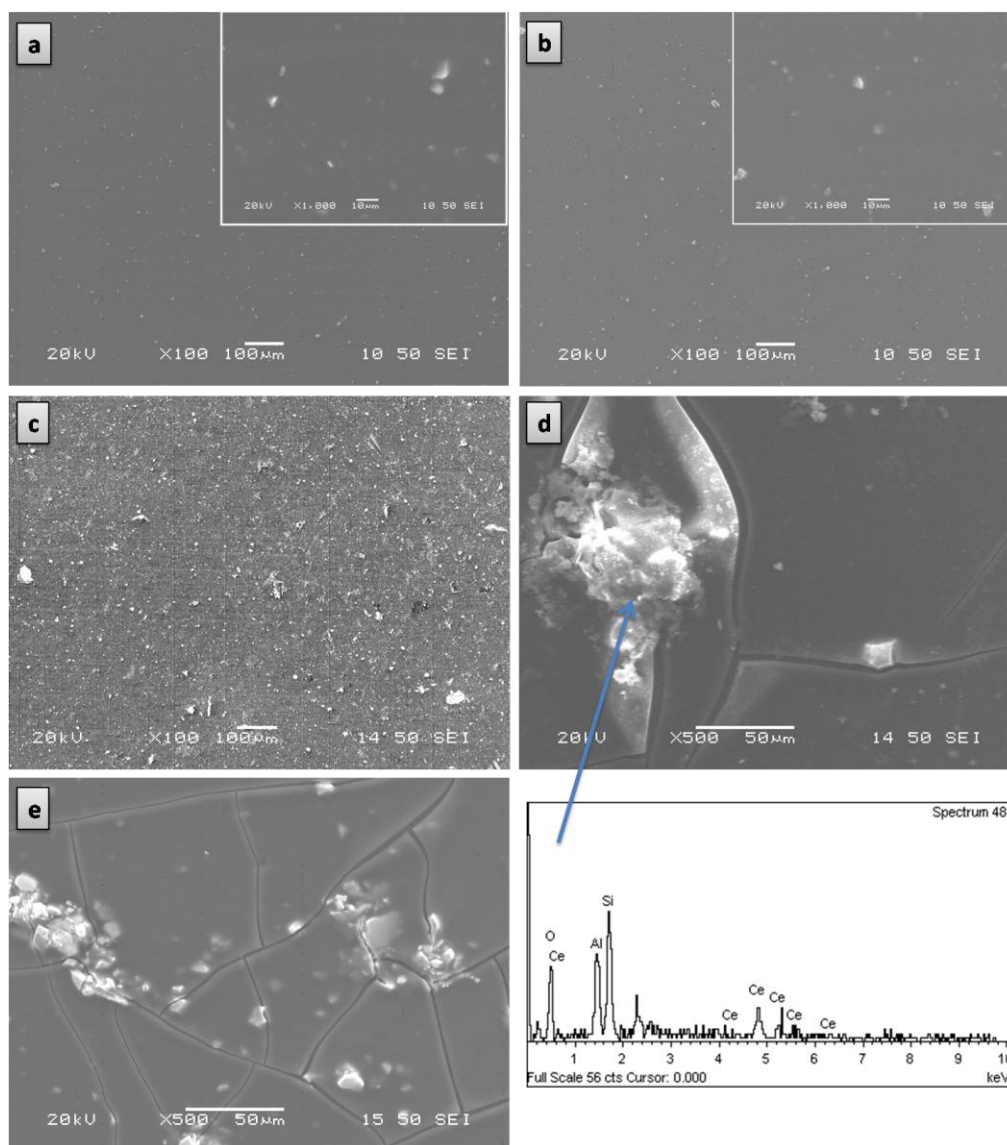
Στο **σχήμα 7.15a**, παρουσιάζεται η μη διαβρωμένη επιφάνεια του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωση της σύνθεσης A-1/99 CeO_2/Si . Η επικάλυψη παρουσιάζει αρκετά ομοιογενή εμφάνιση χωρίς ατέλειες και πόρους. Αν παρατηρήσει κανείς καλύτερα στο **σχήμα 7.15a**, είναι εμφανής η παρουσία διάσπαρτων σωματιδίων πιθανών συσσωματωμάτων νανοσωματίδιων CeO_2 εγκλωβισμένων στο πυριτικό δίκτυο. Τα συσσωματώματα αυτά δεν φαίνεται να παρουσιάζουν κάποιου είδους ατέλεια ή ασυνέχεια στο δίκτυο της επικάλυψης. Ωστόσο, στηριζόμενοι και στα αποτελέσματα της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης (EIS), η αύξηση του ποσοστού



Σχήμα 7.15 Εικόνες SEM και στοιχειακή ανάλυση EDS των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης A-1/99 CeO₂/Si: a) χωρίς διάβρωση, b) για 2 εβδομάδες, c,d,) για 16 εβδομάδες χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison και e) μετά το τέλος της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής.

αυτού πιθανότατα δημιουργεί την ανάπτυξη πορωδών ατελειών στο δίκτυο της επικάλυψης που ωστόσο δεν είναι ιδιαίτερα εμφανή. Στη συνέχεια, μετά το πέρας 2 εβδομάδων έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, η εικόνα της επικάλυψης (7.15b) δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες

αλλοιώσεις. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να φτάνει στο υπόστρωμα λόγω του πορώδους της επικάλυψης ωστόσο σύμφωνα με τα αποτελέσματα της EIS, δεν επιδρά στην αποικοδόμηση του δικτύου της επικάλυψης το οποίο παραμένει ανεπηρέαστο. Μετά την ολοκλήρωση του διαβρωτικού κύκλου των 16 εβδομάδων εμφανίζονται σημάδια καταστροφής της επικάλυψης (**7.15c και 7.15d**) χωρίς όμως να παρατηρούνται έντονες ρωγματώσεις οι οποίες αφήνουν ακάλυπτο το υπόστρωμα.



Σχήμα 7.16 Εικόνες SEM και στοιχειακή ανάλυση EDS των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης B-5/95 CeO₂/Si: a) χωρίς διάβρωση, b) για 2 εβδομάδες, c,d,) για 16 εβδομάδες χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison και e) μετά το τέλος της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής.

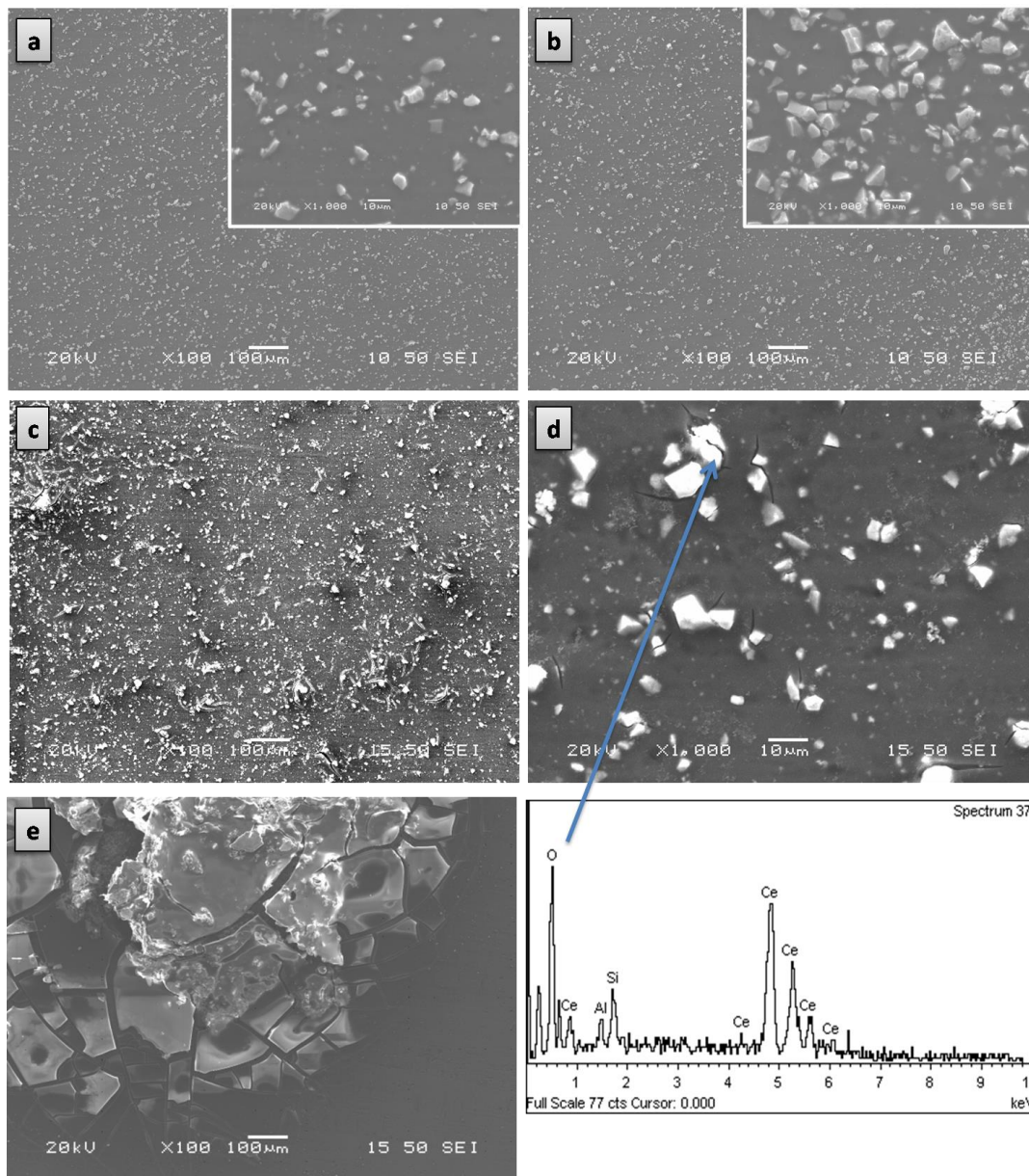
Επιπρόσθετα, από τη σημειακή ανάλυση EDS επιβεβαιώνεται η ανάπτυξη οξειδίων/υδροξειδίων του Ce (μεγάλη ένταση της κορυφής του Ce και του O) στις πιθανώς πληγείσες καθοδικές περιοχές. Ως

εκ τούτου γίνεται κατανοητή η επίδραση των ιόντων Ce στην αναστολή της διαβρωτικής διαδικασίας η οποία επιβεβαιώθηκε από τις δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης. Η ίδια περίπου απεικόνιση της διαβρωμένης επικάλυψης παρουσιάζεται και μετά το τέλος της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης στο **σχήμα 7.15e**.

Στη συνέχεια, στο **σχήμα 7.16a** είναι εμφανή τα συσσωματώματα των νανοσωματιδίων CeO₂ καθώς το ποσοστό τους στο πυριτικό δίκτυο αυξήθηκε σε σχέση με την προηγούμενη σύνθεση. Μετά την προσβολή του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωση στο διαβρωτικό μέσο για 2 εβδομάδες, δεν παρουσιάζονται ίχνη εμφανούς διάβρωσης γεγονός που επιβεβαιώνει την καλή φύση της επικάλυψης. Στη συνέχεια, μετά την ολοκλήρωση της έκθεσης στον ηλεκτρολύτη για 16 εβδομάδες είναι εμφανή τα σημάδια της διάβρωσης (**σχήμα 7.16 c**) σε όλη την επιφάνεια της επικάλυψης. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (**σχήμα 7.16 d**) της επιφάνειας είναι δυνατόν να παρατηρηθεί η ανάπτυξη ρωγμών πάνω στις οποίες επικάθονται μεγάλα συσσωματώματα υδροξειδίων/οξειδίων Ce όπως επιβεβαιώνεται και από τη στοιχειακή ανάλυση EDS. Η ίδια περίπου απεικόνιση της διαβρωμένης επικάλυψης παρουσιάζεται και μετά το τέλος της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης στο **σχήμα 7.16e** όπου εμφανίζονται μεγάλα συσσωματώματα οξειδίων/υδροξειδίων Ce πιθανόν στα σημεία των καθοδικών περιοχών.

Ακολουθούν, οι εικόνες SEM των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης C-10/90 CeO₂/Si με το μεγαλύτερο ποσοστό ενίσχυσης με νανοσωματίδια CeO₂. Η εικόνα του **σχήματος 7.17a**, παρουσιάζει τη μη διαβρωμένη επιφάνεια της επικάλυψης, στην οποία είναι ιδιαίτερος εμφανή πολυάριθμα συσσωματώματα νανοσωματιδίων CeO₂ σε όλη την επιφάνεια της επικάλυψης. Παρά το γεγονός του εγκλωβισμού των συσσωματωμάτων CeO₂ στο πυριτικό δίκτυο δεν παρουσιάζονται εμφανείς ατέλειες στην επιφάνεια της επικάλυψης. Μετά την έκθεση του επικαλυμμένου δοκιμίου στον ηλεκτρολύτη για 2 εβδομάδες, δεν παρουσιάζεται κανένα ίχνος διάβρωσης παρά την παρουσία πολύ μεγάλων συσσωματωμάτων CeO₂. Στη συνέχεια, μετά την ολοκλήρωση της έκθεσης στον ηλεκτρολύτη για 16 εβδομάδες είναι εμφανή τα σημάδια της διάβρωσης (**σχήμα 7.17 c**) σε όλη την επιφάνεια της επικάλυψης σε αρκετά μεγάλο βαθμό. Πράγματι, λόγω των μεγάλων συσσωματωμάτων μετά από την παρατεταμένη έκθεση στον ηλεκτρολύτη, αναπτύχθηκαν τάσεις κατά την αποσταθεροποίηση του πυριτικού δικτύου γεγονός που επέδρασε αρνητικά σε όλη την επιφάνεια της επικάλυψης. Το αποτέλεσμα της έκθεσης στον ηλεκτρολύτη για 16 εβδομάδες είναι σε πλήρη αντιστοιχία με τα αποτελέσματα της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης EIS καθώς η απόδοση του επικαλυμμένου δοκιμίου της συγκεκριμένης σύνθεσης σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια των δύο άλλων συνθέσεων παρουσιάζει τη χειρότερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Επιβεβαιώνεται επίσης, πως η αύξηση του ποσοστού των νανοσωματιδίων έχει αρνητική επίδραση στην ανάπτυξη ενός πυριτικού δικτύου απαλλαγμένου από

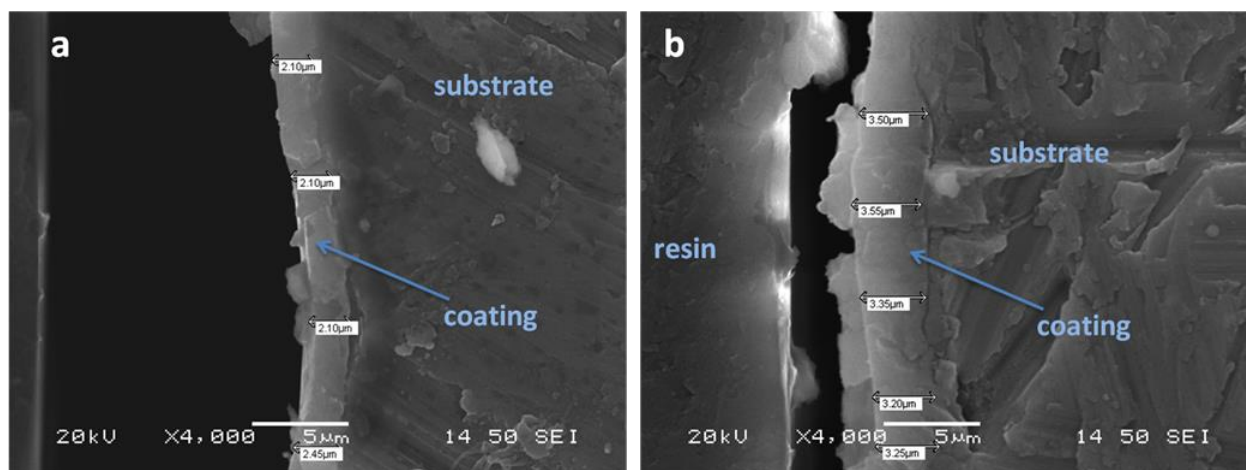
ασυνέχειες και πορώδες. Τέλος, μετά την ολοκλήρωση της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, είναι εμφανής η τοπική καταστροφή της επικάλυψης σε μεγάλο βαθμό.



Σχήμα 7.17 Εικόνες SEM και στοιχειακή ανάλυση EDS των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης C-10/90 CeO_2/Si : a) χωρίς διάβρωση, b) για 2 εβδομάδες, c,d,) για 16 εβδομάδες χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison και e) μετά το τέλος της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

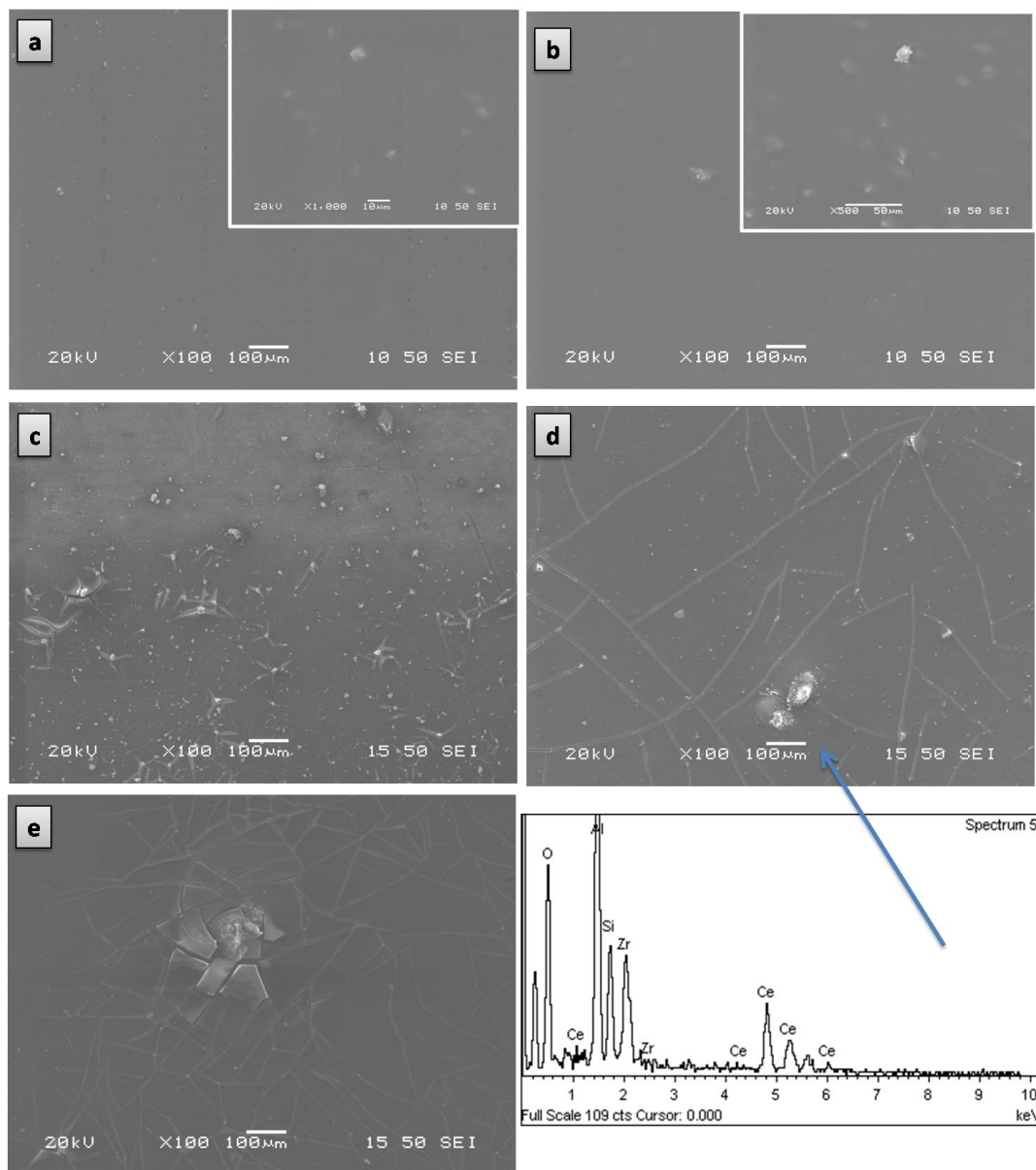
Ακολουθούν, εικόνες SEM των κάθετων τομών των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα (σχήμα 7.18 a,b) που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Οι επικαλύψεις παρουσιάζουν καλή ποιότητα και πολύ καλή πρόσφυση στο

υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, τα επικαλυμμένα δοκίμια που αντιστοιχούν στη σύνθεση με ποσοστό ενίσχυσης νανοσωματιδίων 1/99 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$ παρουσιάζουν πάχος επικάλυψης $\sim 2 \mu\text{m}$ και αντίστοιχα τα επικαλυμμένα δοκίμια που αντιστοιχούν στη σύνθεση με ποσοστό ενίσχυσης νανοσωματιδίων 10/90 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$ παρουσιάζουν πάχος επικάλυψης $\sim 3 \mu\text{m}$. Όπως φαίνεται και από τις εικόνες SEM, η αύξηση του ποσοστού των νανοσωματιδίων στο πυριτικό δίκτυο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του πάχους της επικάλυψης.



Σχήμα 7.18 Εικόνες SEM σε κάθετη τομή των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων: a) D-1/99 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$ και b) F-10/90 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$.

Στη συνέχεια, στο **σχήμα 7.19a**, παρουσιάζεται η μη διαβρωμένη επιφάνεια του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωση της σύνθεσης D-1/99 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$. Η εικόνα της επικάλυψης εμφανίζεται αρκετά ομοιόμορφη χωρίς την παρουσία ατελειών, ρωγμών ή πόρων. Διάσπαρτα σωματίδια συσσωματωμάτων στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ παρουσιάζονται και σε αυτή την περίπτωση (**σχήμα 7.19a**) χωρίς ωστόσο να εμφανίζονται ασυνέχειες στο πυριτικό δίκτυο της επικάλυψης γεγονός που επιβεβαιώνει την καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του συστήματος επικάλυψης-μετάλλου όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης EIS και την Ποτενσιοδυναμική πόλωση. Μετά την έκθεση 2 εβδομάδων του επικαλυμμένου δοκιμίου στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, η εικόνα της επικάλυψης (**7.19b**) δεν παρουσιάζει εμφανή σημάδια διάβρωσης. Μετά το πέρας του διαβρωτικού κύκλου των 16 εβδομάδων εμφανίζονται ρωγματώσεις (**7.19c** και **7.19d**) χωρίς όμως να παρατηρείται πολύ μεγάλη καταστροφή καθώς η επικάλυψη εξακολουθεί να προστατεύει το υπόστρωμα. Ακόμη, επιβεβαιώνεται η ανάπτυξη οξειδίων/υδροξειδίων του Ce από τη σημειακή ανάλυση EDS αλλά και η παρουσία ιόντων ζirkονίου (μεγάλη ένταση της κορυφής του Ce, Zr και του O) στις καθοδικές περιοχές από όπου πιθανότατα ξεκινά η διάβρωση.



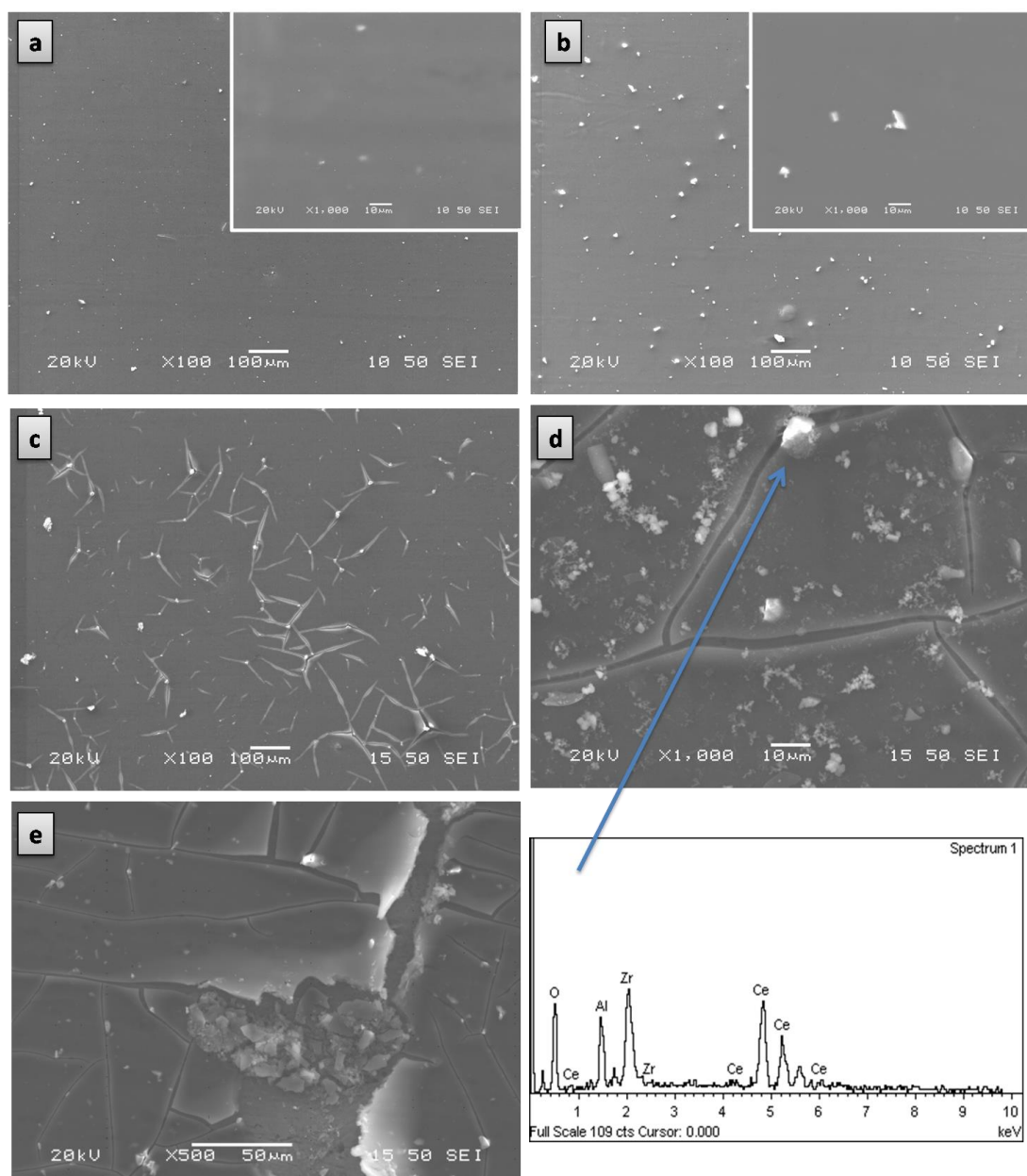
Σχήμα 7.19 Εικόνες SEM και στοιχειακή ανάλυση EDS των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης D-1/99 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$: a) χωρίς διάβρωση, b) για 2 εβδομάδες, c,d,) για 16 εβδομάδες χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison και e) μετά το τέλος της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής.

Η δράση των ιόντων Ce στην αναστολή της διαβρωτικής διαδικασίας γίνεται και σε αυτή την περίπτωση κατανοητή καθώς είναι εμφανή τα μεγάλα συσσωματώματα οξειδίων/υδροξειδίων του Ce στην επιφάνεια της διαβρωμένης επικάλυψης. Η παρουσία μεγάλων συσσωματωμάτων οξειδίων/υδροξειδίων του Ce απεικονίζεται και στη διαβρωμένη επικάλυψη μετά το τέλος της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης στο **σχήμα 7.19e** ακριβώς στο σημείο που εμφανίζεται η μεγαλύτερη

καταστροφή της επικάλυψης. Και σε αυτή την περίπτωση, η δράση του αναστολέα διάβρωσης επιβεβαιώνει τις ιδιότητες αυτο-ίασης της σύνθεσης D-1/99 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, που παρατηρήθηκε με μεγάλη ακρίβεια στη συζήτηση των αποτελεσμάτων της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης EIS.

Ακολουθεί, η παρουσίαση των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης E-5/95 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$ στο **σχήμα 7.20**. Αρχικά, η μη διαβρωμένη επιφάνεια της επικάλυψης (**σχήμα 7.20a**) και σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζεται με μεγάλη ομοιομορφία ενώ ταυτόχρονα παρατηρούνται και μικρά διάσπαρτα συσσωματώματα στερεού διαλύματος $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ χωρίς την παραμικρή ένδειξη ανάπτυξης ατελειών. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η χαμηλή περιεκτικότητα νανοσωματιδίων σε σχέση με την περιεκτικότητα της επικάλυψης σε πυρίτιο, παρουσιάζει θετική επίδραση στον περιορισμό της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων στην επικάλυψη κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και της συμπύκνωσης των υβριδικού πυριτικού δικτύου. Μετά την έκθεση 2 εβδομάδων των επικαλυμμένων δοκιμίων στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison, η εικόνα της επικάλυψης (**7.20b**) δεν παρουσιάζει εμφανή σημάδια διάβρωσης ενώ τα συσσωματώματα των νανοσωματιδίων έχουν πιο ευδιάκριτη παρουσία. Πιθανότατα, λόγω της εισαγωγής του ηλεκτρολύτη στο πυριτικό δίκτυο πραγματοποιήθηκε η μετακίνηση των συσσωματωμάτων αυτών σε περιοχές που αναπτύσσονται τα πρώτα δείγματα διάβρωσης, καθώς το πυριτικό δίκτυο χαλάρωσε λόγω της εισαγωγής του νερού στο εσωτερικό του.

Μετά το πέρας του διαβρωτικού κύκλου των 16 εβδομάδων εμφανίζονται τοπικά μικρά σπασίματα της επικάλυψης (**7.20c και 7.20d**) όπως ακριβώς παρουσιάστηκαν και στην περίπτωση με το μικρότερο ποσοστό νανοσωματιδίων. Από την σημειακή ανάλυση EDS, επιβεβαιώνεται η ανάπτυξη οξειδίων/υδροξειδίων του Ce αλλά και η παρουσία ιόντων ζirkονίου (μεγάλη ένταση της κορυφής του Ce, Zr και του O) στις καθοδικές περιοχές που πιθανότατα ξεκινά η διάβρωση. Πράγματι, οι ιδιότητες αυτο-ίασης των επικαλυμμένων δοκιμίων της σύνθεσης αυτής σύμφωνα με τα αποτελέσματα της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης EIS είναι εξαιρετικές καθώς πρέπει να σημειωθεί ότι η αντιδιαβρωτική ικανότητα του συστήματος της επικάλυψης επανήλθε στα επίπεδα τιμών των 72 h έκθεσης στον ηλεκτρολύτη.

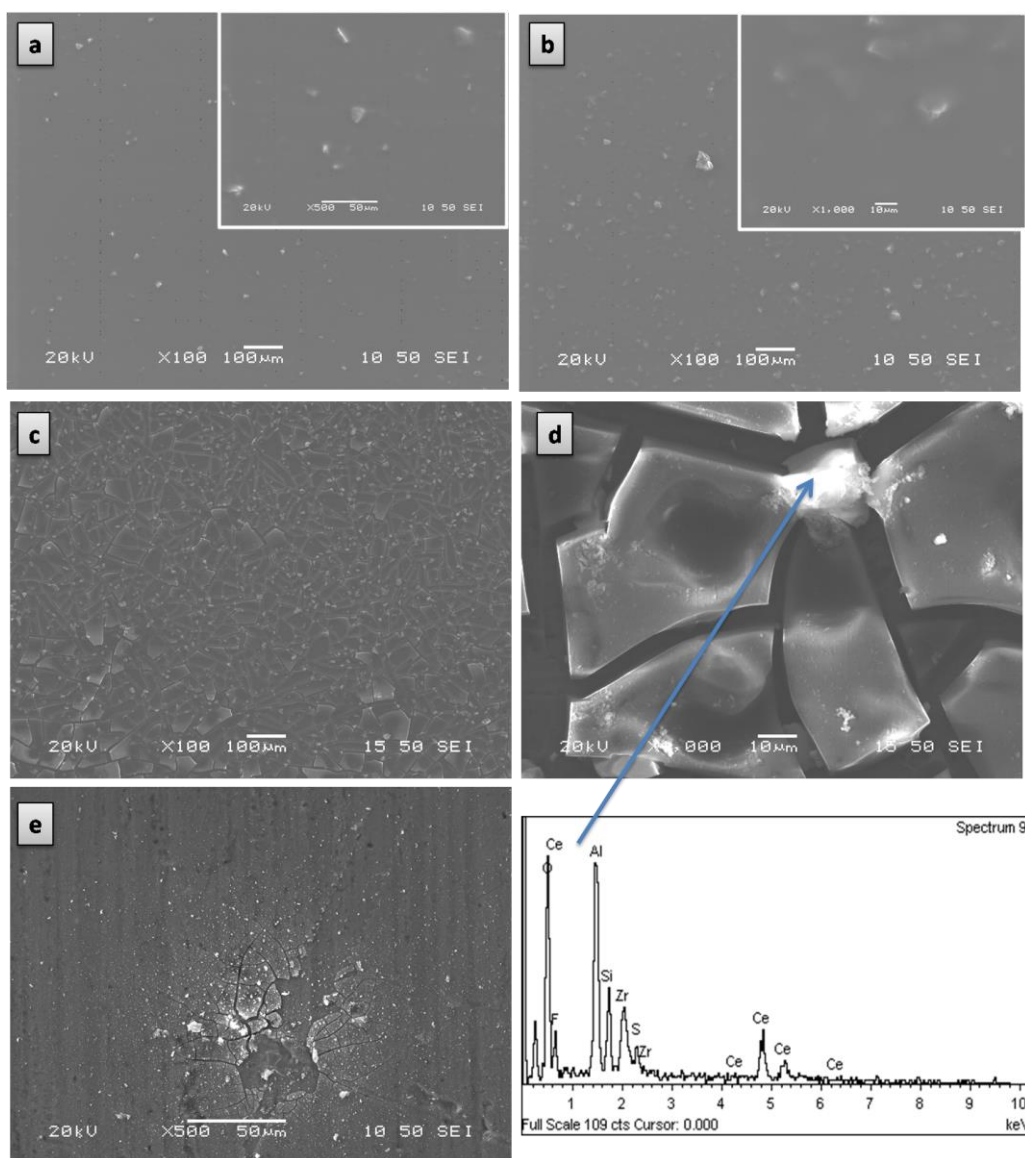


Σχήμα 7.20 Εικόνες SEM και στοιχειακή ανάλυση EDS των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης E-5/95 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$: a) χωρίς διάβρωση, b) για 2 εβδομάδες, c,d,) για 16 εβδομάδες χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison και e) μετά το τέλος της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής.

Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην εύκολη μετακίνηση των ιόντων Ce λόγω της αυξημένης διαλυτότητας της επιφάνειας των νανοσωματιδίων του στερεού διαλύματος $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ εξ' αιτίας του πολύ μικρού μεγέθους τους. Η αναστολή της διαβρωτικής διαδικασίας γίνεται και σε αυτή την περίπτωση κατανοητή καθώς είναι εμφανή τα μεγάλα συσσωματώματα οξειδίων/υδροξειδίων του Ce στην επιφάνεια της διαβρωμένης επικάλυψης. Στην περίπτωση ωστόσο της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής, η επιφάνεια της επικάλυψης απεικονίζεται αρκετά διαβρωμένη, ωστόσο μπορεί να

θεωρηθεί τοπική καταστροφή καθώς τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που εξάγονται από την εν λόγω τεχνική οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα συγκεκριμένα δοκίμια παρουσιάζουν πολύ καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια των υπόλοιπων συνθέσεις.

Τέλος ακολουθούν, οι εικόνες SEM των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης F-10/90 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$ με το μεγαλύτερο ποσοστό ενίσχυσης με νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (σχήμα 7.21).



Σχήμα 7.21 Εικόνες SEM και στοιχειακή ανάλυση EDS των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα της σύνθεσης F-10/90 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$: a) χωρίς διάβρωση, b) για 2 εβδομάδες, c,d,) για 16 εβδομάδες χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα Harrison και e) μετά το τέλος της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής.

Η εικόνα του **σχήματος 7.21a**, παρουσιάζει τη μη διαβρωμένη επιφάνεια της επικάλυψης, στην οποία είναι εμφανή μεγαλύτερος αριθμός από συσσωματώματα νανοσωματιδίων σε όλη την επιφάνεια της επικάλυψης σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων με χαμηλότερα ποσοστά νανοσωματιδίων. Η εμφάνιση πολυάριθμων συσσωματωμάτων στο πυριτικό δίκτυο είναι ευδιάκριτη, ωστόσο, δεν παρουσιάζονται εμφανείς ατέλειες στην επιφάνεια της επικάλυψης. Μετά την έκθεση των δοκιμίων στον ηλεκτρολύτη για 2 εβδομάδες, δεν παρουσιάζεται κανένα ίχνος διάβρωσης που να επιβεβαιώνει την καταστροφή της επικάλυψης. Ωστόσο, μετά την έκθεση στον ηλεκτρολύτη φαίνεται εντονότερη η παρουσία των εν λόγω συσσωματωμάτων. Πιθανότατα, και σε αυτή την περίπτωση λόγω της εισαγωγής του ηλεκτρολύτη στο πυριτικό δίκτυο πραγματοποιήθηκε η μετακίνηση των συσσωματωμάτων αυτών σε περιοχές που αναπτύσσονται τα πρώτα δείγματα διάβρωσης. Στη συνέχεια, μετά την ολοκλήρωση της διάβρωσης των 16 εβδομάδων, είναι εμφανή τα σημάδια της διάβρωσης (**σχήμα 7.21 c**) σε όλη την επιφάνεια της επικάλυψης σε αρκετά μεγάλο βαθμό καθώς η επικάλυψη έχει σχεδόν θρυμματιστεί. Λόγω των μεγάλων συσσωματωμάτων μετά από την παρατεταμένη έκθεση στο διαβρωτικό μέσο, αναπτύχθηκαν τάσεις κατά την αποσταθεροποίηση του πυριτικού δικτύου γεγονός που επέδρασε αρνητικά σε όλη την επιφάνεια της επικάλυψης προκαλώντας έντονες ρωγμές. Το αποτέλεσμα της έκθεσης στον ηλεκτρολύτη για 16 εβδομάδες είναι σε πλήρη αντιστοιχία με τα αποτελέσματα της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης EIS καθώς η απόδοση των επικαλυμμένων δοκιμίων σε σχέση με τα δοκίμια των δύο άλλων συνθέσεων παρουσιάζει τη χειρότερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Αποδεικνύεται λοιπόν, πως η αύξηση του ποσοστού των νανοσωματιδίων έχει αρνητική επίδραση στις ιδιότητες φραγμού της επικάλυψης. Τέλος, μετά την ολοκλήρωση της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής, είναι εμφανής η τοπική καταστροφή της επικάλυψης.

7.11 Συμπεράσματα.

Στο κεφάλαιο αυτό, αναπτύχθηκαν επικαλύψεις που προέκυψαν με βάση την τεχνική κατά την οποία, οργανοπυριτικά νανοσωματίδια με περιφερειακές έποξυ ομάδες δημιουργούνται με τη sol-gel μέθοδο μέσω της υδρόλυσης και συμπύκνωσης των κατάλληλων σιλανίων. Στη συνέχεια τα οργανοπυριτικά νανοσωματίδια με τις περιφερειακές έποξυ ομάδες αυτο-διευθετούνται με τη βοήθεια ενός υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς, της πολυαιθυλενιμίνης (PEI), για το σχηματισμό ενός λεπτού, πυκνού προστατευτικού επιστρώματος. Για περαιτέρω βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα αλλά και τη δημιουργία ιδιοτήτων αυτο-ίασης (self-healing), οι επιστρώσεις των επικαλυμμένων δοκιμίων ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια

δημητριάς (CeO_2) και νανοσωματίδια στερεού διαλύματος δημητριάς-ζιρκονίας $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Ο έλεγχος της αντιδιαβρωτικής προστασία των παρασκευασθέντων επικαλυμμένων δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με μια σειρά δοκιμών σε διαβρωτικό περιβάλλον που προσομοιάζει τις διαβρωτικές συνθήκες, στις οποίες τα δοκίμια αυτά συνήθως εκτίθενται (Harrison's solution). Τα επικαλυμμένα δοκίμια με sol-gel επικαλύψεις υποβλήθηκαν σε ελεύθερη διάβρωση ώστε να μελετηθεί η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά με τη βοήθεια της Ηλεκτροχημικής Φασματοσκοπίας Εμπέδησης και επίσης σε δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

Για την παροχή πληροφοριών σχετικά με τη χημική δομή των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας με Μετασχηματισμό Fourier-FT-IR. Η μελέτη του πάχους και της μορφολογίας των επικαλύψεων πριν και μετά τις δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης μελετήθηκε με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Τέλος, ο χαρακτηρισμός των νανοκόνων πραγματοποιήθηκε με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM) και τη Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων X (XRD).

Συνοψίζοντας τις παρατηρήσεις του κεφαλαίου, συμπεραίνεται ότι:

1. Με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης παρασκευάστηκαν ομοιογενείς λεπτοκρυσταλλικές νανοκόνες CeO_2 και στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Το μέσο μέγεθος των κόκκων για τη νανοκόνη του CeO_2 αντιστοιχεί περίπου στα 6-10 nm ενώ για τη νανοκόνη του $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, το μέσο μέγεθος των κόκκων είναι μικρότερο και αντιστοιχεί περίπου στα 3-6 nm, όπως υπολογίστηκε από τις εικόνες TEM.
2. Η αύξηση του ποσοστού CeO_2/Si έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη περισσότερων συσσωματωμάτων CeO_2 που ως εκ τούτου οδηγούν στην ανάπτυξη ατελειών στο πυριτικό δίκτυο προωθώντας παράλληλα και την αύξηση του πορώδους της επικάλυψης. Η αύξηση του πορώδους έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων φραγμού των επικαλυμμένων δοκιμίων. Συγκρίνοντας, τα ηλεκτροχημικά μεγέθη της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα της σύνθεσης A-1/99 CeO_2/Si που ενισχύθηκαν με το χαμηλότερο ποσοστό νανοσωματιδίων CeO_2 υπερτερεί κατά πολύ σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα της σύνθεσης που ενισχύθηκαν με το μεγαλύτερο ποσοστό C-10/90 CeO_2/Si . Συγκεκριμένα, η μεγάλη διαφορά στις τιμές του ρεύματος διάβρωσης παρατηρείται μεταξύ των επικαλυμμένων δοκιμίων που ενισχύθηκαν με το χαμηλότερο ποσοστό νανοσωματιδίων CeO_2 ($i_{\text{corr}} = 3 \text{ nA/cm}^2$) και των επικαλυμμένων δοκιμίων με το υψηλότερο ποσοστό νανοσωματιδίων CeO_2 ($i_{\text{corr}} = 60 \text{ nA/cm}^2$).

3. Η ίδια συμπεριφορά χαρακτηρίζει και τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$. Με βάση τα ηλεκτροχημικά μεγέθη, μπορεί εύκολα να γίνει αντιληπτό ότι τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα της σύνθεσης D-1/99 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$ υπερτερεί σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια των άλλων συνθέσεων και ειδικά με τα δοκίμια της σύνθεσης F-10/90 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$ που αντιστοιχεί σε δεκαπλάσιο ποσοστό ενίσχυσης νανοσωματιδίων στερεού διαλύματος $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ στο πυριτικό δίκτυο. Πράγματι, το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση της σύνθεσης με το χαμηλότερο ποσοστό νανοσωματιδίων στερεού διαλύματος $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, παρουσιάζει εξαιρετικά μικρό ρεύμα διάβρωσης ($i_{corr} = 1 \text{ nA/cm}^2$), γεγονός που επιβεβαιώνει την επίτευξη πολύ καλής αντιδιαβρωτικής προστασίας.
4. Όσον αφορά στα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια CeO_2 , σύμφωνα με την ανάλυση των φασμάτων της εμπέδησης παρατηρείται η σταδιακή βελτίωση της επικάλυψης η οποία έγκειται στη δράση των νανοσωματιδίων CeO_2 ως καθοδικού αναστολέα διάβρωσης. Κατά συνέπεια, η σταδιακή βελτίωση της επικάλυψης και η μεγάλη χρονική διάρκεια ζωής της, επιβεβαιώνει έντονα το φαινόμενο της αυτο-ίασης και τις πολύ καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του συστήματος. Τις καλύτερες ιδιότητες φραγμού παρουσίασαν οι συνθέσεις με τα χαμηλότερα ποσοστά νανοσωματιδίων CeO_2/Si γεγονός που συμβαδίζει και με τα αποτελέσματα της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.
5. Όσον αφορά στα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, και αντιστοιχούν στη σύνθεση των χαμηλότερων ποσοστών νανοσωματιδίων/Si παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες αυτο-ίασης. Ειδικά τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα της σύνθεσης D-1/99 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Si$, μετά την ολοκλήρωση των 16 εβδομάδων έκθεσης στον ηλεκτρολύτη, δεν παρουσιάζουν σημάδια έντονης καταστροφής, αντιθέτως παρατηρούνται σημάδια επιδιόρθωσης. Η συνολική εμπέδηση του συστήματος επιστρέφει στις ίδιες τιμές εμπέδησης με τις τιμές που παρουσίασε κατά την έκθεση των δοκιμίων για 72 h στον ηλεκτρολύτη. Το φαινόμενο της αυτο-ίασης λαμβάνει χώρα επιβεβαιώνοντας την πολύ καλή δράση των νανοσωματιδίων του στερεού διαλύματος $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ως αναστολέων διάβρωσης, καθώς οδηγούν στη φραγή των καθοδικών περιοχών επιδρώντας τελικά στον περιορισμό της διάβρωσης.
6. Συγκρίνοντας, τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια CeO_2 και νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$, τα δεύτερα παρουσίασαν εντονότερα το φαινόμενο της αυτο-ίασης. Πιθανότατα, το μικρότερο μέγεθος των νανοσωματιδίων (αυξημένη διαλυτότητα της επιφάνειάς τους), η μείωση του πορώδους

των επικαλυμμένων δοκιμίων αλλά και η φύση του στερεού διαλύματος (μεγαλύτερη οξειδοαναγωγική ικανότητα) ενίσχυσαν τις ιδιότητες φραγμού. Επίσης η χαμηλή περιεκτικότητα νανοσωματιδίων $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ παρουσιάζει θετική επίδραση στον περιορισμό της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων στην επικάλυψη κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και της συμπύκνωσης του υβριδικού πυριτικού δικτύου.

7. Τέλος, τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια CeO_2 παρουσιάζουν πάχος επικάλυψης $\sim 1,6\text{-}2\mu\text{m}$, ενώ τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ παρουσιάζουν λίγο μεγαλύτερο πάχος επικάλυψης $\sim 3\mu\text{m}$, γεγονός που επιδρά θετικά στην ανάπτυξη καλύτερων αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων.

7. Βιβλιογραφία

- [1] V. Palanivel, Y. Huang, W.J. van Ooij, *Prog. Org. Coat.* 53 (2005) 153.
- [2] M. Sheffer, A. Groysman, D. Starosvetsky, N. Savchenko, D. Mandler, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2975.
- [3] A. Pepe, M. Aparicio, S. Cere, A. Duran, *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 162.
- [4] A.M. Cabral, W. Trabelsi, R. Serra, M.F. Montemor, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3740.
- [5] W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhouibi, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, M.F. Montemor, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 4240.
- [6] M.F. Montemor, W. Trabelsi, M. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 57 (2006) 67.
- [7] W. Liu, Y. Chen, C. Ye, P. Zhang, *Ceram. Int.* 28 (2002) 349.
- [8] A. Balamurugan, S. Kannan, S. Rajeswari, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4202.
- [9] P. Muhamed Ashraf, S.M.A. Shibli, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 443.
- [10] W. Xiao, Q. Guo, E.G. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 368 (2003) 527.
- [11] D.C.L. Vasconcelos, J.A.N. Carvalho, M. Mantel, W.L. Vasconcelos, *J. Non-Cryst. Solids* 273 (2000) 135.
- [12] J. Gallardo, A. Duran, J.J. de Damborenea, *Corros. Sci.* 46 (2004) 795.
- [13] H.M. Hawthorne, A. Neville, T. Troczynski, X. Hu, M. Thammachart, Y. Xie, J. Fu, Q. Yang, *Surf. Coat. Technol.* 176 (2004) 243.
- [14] Y. Wang, R. Kovacevic, J. Liu, *Wear* 221 (1997) 47.
- [15] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, C. Cuocci, B. Aresta, S. Cometa, E. De Giglio, *Catal. Today* 137 (2008) 125.
- [16] E.V. Tsipis, V.V. Kharton, *J. Sol. State Electrochem.* 12 (2008) 1367.
- [17] M. Dudek, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (5) (2008) 965.
- [18] T. Mori, R. Buchanan, D.R. Ou, F. Ye, T. Kobayashi, J.D. Kim, J. Zou, J. Drennan, *J. Sol. State Electrochem.* 12 (2008) 841.
- [19] A. Trinchi, Y.X. Li, W. Wlodarski, S. Kaciulis, L. Pandolfi, S. Viticoli, E. Comini, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators B: Chem.* 95 (2003) 145.
- [20] N. Izu, T. Itoh, W. Shin, I. Matsubara, N. Murayama, *Sens. Actuators B: Chem.* 123 (2007) 407.
- [21] Y. Yang, J.L. Ong, J. Tian, *Biomaterials* 24 (2003) 619.
- [22] M. Nawa, K. Yamada, G. Pezzotti, *Key Eng. Mater.* 361 (2008) 813.
- [23] T. Masui, M. Yamamoto, T. Sakata, H. Mori, G.-Y. Adachi, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 353.
- [24] S.M.A. Shibli, F. Chacko, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 4971.
- [25] S. Zhang, M. Li, J.H. Yoon, T.Y. Cho, C.G. Lee, Y. He, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7446.
- [26] Y. Wang, Z. Wang, Y. Yang, W. Chen, *Intermetallics* 16 (2008) 682.
- [27] D. Nickolova, E. Stoyanova, D. Stoychev, I. Avramova, P. Stefanov, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 1876.
- [28] R. Xu, J. Wang, L. He, Z. Guo, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 1574.
- [29] A.S. Hamdy, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2633.
- [30] M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira, M.J. Carmezim, *Appl. Surf. Sci.* 254

(2008) 1806.

- [31] M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 274.
- [32] X. Zhong, Q. Li, J. Hu, Y. Lu, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2304.
- [33] H. Hasannejad, T. Shahrabi, A.S. Rouhaghdam, M. Aliofkhazraei, E. Saebnoori, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5683.
- [34] A.S. Hamdy, D.P. Butt, A.A. Ismail, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3310.
- [35] A. Nazeri, P.P. Trzaskoma-Paulette, D. Bauer, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 10 (1997) 317.
- [36] Y.C. Lu, M.B. Ives, *Corros. Sci.* 34 (1993) 1773.
- [37] M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A. Rodriguez-Chacon, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1803.
- [38] Y.C. Lu, M.B. Ives, *Corros. Sci.* 37 (1995) 145.
- [39] S.K. Yen, M.J. Guo, H.Z. Zan, *Biomaterials* 22 (2001) 125.
- [40] I. Zhitomirsky, A. Petric, *Mater. Lett.* 46 (2000) 1.
- [41] A. Balamurugan, S. Kanan, S. Rajeshwari, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4202.
- [42] J.F. Quinson, C. Chino, A.M. Debecdelievre, C. Guizard, M. Brunel, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 5179.
- [43] K.L. Choy, *Prog. Mater. Sci.* 48 (2003) 57.
- [44] B. Ferrari, R. Moreno, *J. Electrochem. Soc.* 147 (8) (2000) 2987.
- [45] F. Andreatta, P. Aldighieri, L. Paussa, R. Di Maggio, S. Rossi, L. Fedrizzi, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7545.
- [46] J.H. Ouyang, S. Sasaki, *Ceram. Int.* 27 (2001) 251.
- [47] S.C. Moulzolf, R.J. Lad, P.J. Blau, *Thin Solid Films*, 347 (1999) 220.
- [48] J. Wang, S. Yang, X. Liu, S. Ren, F. Guan, M. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 221 (2004) 272.
- [49] H.B. Li, K.M. Liang, L.F. Mei, S.R. Gu, S.X. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 1081.
- [50] J.H. Sui, W. Cai, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 251 (2006) 402.
- [51] T.L. Metroke, R.L. Parkhill, E.T. Knobbe, *Prog. Org. Coat.* 41 (2001) 233.
- [52] L. Liu, J.M. Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 538.
- [53] Y. Castro, B. Ferrari, R. Moreno, A. Duran, *Surf. Coat. Technol.* 191 (2005) 228.
- [54] M.F. Montemor, A.M. Cabral, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 2875.
- [55] V. Palanivel, D. Zhu, W.J. van Ooij, *Prog. Org. Coat.* 47 (2003) 384.
- [56] M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6976.
- [57] R. Di Maggio, S. Rossi, L. Fedrizzi, P. Scardi, *Surf. Coat. Technol.* 89 (1997) 292.
- [58] R. Di Maggio, L. Fedrizzi, S. Rossi, P. Scardi, *Thin Solid Films* 286 (1996) 127.
- [59] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 208.
- [60] R. Twite, S. Balbyshev, G. Bierwagen, *Proc. Symp. Environ. Accept. Inh. Coat, Special Publication of the Electrochemical Society*, (1997) p. 202.
- [61] N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, A. Duran, M. Aparicio, *Corrosion Science* 50 (2008) 1283.
- [62] W. Ostwald, *Zeit. Phys. Chem.* 34 (1900) 495.
- [63] H. Freundlich, *Kolloidchemie*, Akademischer Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1909.
- [64] A. Mihranyan, M. Stromme, *Surf. Sci.* 601(2007) 315.

- [65] M. Schem , T. Schmidt , J. Gerwann , M. Wittmar , M. Veith , G.E. Thompson, I.S. Molchan, T. Hashimoto, P. Skeldon, A.R. Phani, S. Santucci, M.L. Zheludkevich, *Corrosion Science*. 51 (2009) 2304.
- [66] J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Katalysis Today*, 50 (1999) 285.
- [67] M. Sugiura, *Catalysis Surveys from Asia*, 7 (2003) 77.
- [68] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 3084.
- [69] M.F. Montemor, R. Pinto, M.G.S. Ferreira, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 5179.
- [70] B. Cabot, A. Foissy, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 3945.
- [71] R. Li, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, S. Yin, T. Sato, *Solid State Ionics* 151 (2002) 235.
- [72] M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7486.
- [73] M.L. Zheludkevich, D.G. Shchukin, K.A. Yasakau, H. Mohwald, M.G.S. Ferreira, *Chem. Mater.* 19 (2007) 402.
- [74] M.F. Montemor, W. Trabelsi, S.V. Lamaka, K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, C. Bastos, M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5913.
- [75] M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 63 (2008) 330.
- [76] E. Gonzalez, J. Pavez, I. Azocar, J.H. Zagal, X. Zhou, F. Melo, G.E. Thompson, M.A. Páez, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 7586.
- [77] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M.A. Morelli, V. Gotardi, M. Guglielmi, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 117.
- [78] W.A. Daoud, J.H. Xin, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5368.
- [79] J. Mauricio, A. Caiut, *J. Non-Cryst. Solids*, 354 (2008) 4795.
- [80] A. Baraldi, *J. Non-Cryst. Solids* 317 (2003) 231.
- [81] N. Viart, J.L. Rehspringer, *J. Non-Cryst. Solids* 195 (1996) 223.
- [82] A. Chmel, E.K. Mazurina, V.S. Shashkin, *J. Non-Cryst. Solids* 122 (1990) 285.
- [83] K.H. Wu, T.C. Chang, C.C. Yang, G.P. Wang, *Thin Solid Films* 513 (2006) 84.
- [84] R.W. Parker, R.L. Frost, *Clays Clay Mins*, 44 (1996) 32.
- [85] L. Truffault, M.T. Ta, T. Devers, K. Konstantinov, V. Harel, C. Simmonard, C. Andreatza, I.P. Nevirkovest, A. Pineau, O. Veron, J.P. Blondeau, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 527.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι επιστρώσεις που αναπτύχθηκαν χαρακτηρίζονται υψηλής ποιότητας με μεγάλη ομοιομορφία και πολύ καλές ιδιότητες φραγμού. Επιπρόσθετα, η ενσωμάτωση των αναστολέων διάβρωσης στο δίκτυο της επικάλυψης, επιτυγχάνει την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης.

Επικαλύψεις με οργανικούς αναστολείς διάβρωσης

- ✓ Με βάση τα αποτελέσματα των SEM, PDS και EIS, οι καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επικαλυμμένων δοκιμίων, επιτυγχάνονται με το διασυνδεδετικό μόριο PEI ανεξαρτήτως Μ.Β.
- ✓ Τα επικαλυμμένα δοκίμια των συνθέσεων στις οποίες το πυριτικό δίκτυο διασταυρώθηκε με το PEI ακόμη και χωρίς την ενσωμάτωση αναστολέων διάβρωσης, παρουσιάζουν καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες συγκριτικά με τα επικαλυμμένα δοκίμια των συνθέσεων στις οποίες το πυριτικό δίκτυο διασταυρώθηκε με το απλό μόριο DETA αλλά και με τα επικαλυμμένα δοκίμια της σύνθεσης Si/Zr που αναπτύχθηκαν με την κλασική sol-gel τεχνική.
- ✓ Η εισαγωγή των οργανικών αναστολέων διάβρωσης MBI και MBT στο δίκτυο της επικάλυψης βελτιώνει τις ιδιότητες φραγμού των επικαλυμμένων δοκιμίων. Οι οργανικοί αναστολείς διάβρωσης επιτυγχάνουν την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης μόνο στην περίπτωση που ενθυλακώνονται μέσα στο σκελετό του PEI.
- ✓ Η ανάλυση FT-IR επιβεβαιώνει, ότι οι επικαλύψεις που διασταυρώθηκαν με PEI είναι πολύ καλά διασυνδεδεμένες (cross-linked) και σταθερά προσκολλημένες στο υπόστρωμα του κράματος αλουμινίου.
- ✓ Το πάχος των επικαλύψεων, παρατηρείται ότι είναι μια παράμετρος που επηρεάζει την αντιδιαβρωτική απόδοση των επικαλυμμένων δοκιμίων, δεδομένου ότι οι λεπτότερες επικαλύψεις πάχους 1-1,5 μm επιδεικνύουν ελαφρώς κατώτερη συμπεριφορά. Ωστόσο, οι λεπτότερες επικαλύψεις παρουσιάζουν ικανοποιητικές ιδιότητες αυτο-ίασης, όταν ενθυλακώνεται ένας οργανικός αναστολέας διάβρωσης στο πυριτικό δίκτυο.
- ✓ Η ανάλυση των νανομηχανικών ιδιοτήτων, έδειξε ότι οι επικαλύψεις είναι αρκετά ελαστικές με ιξωδοελαστική συμπεριφορά που αποδίδεται στην οργανική τους φύση.

- ✓ Σε όλες τις επικαλύψεις παρατηρείται, ότι αυξάνοντας το εφαρμοζόμενο φορτίο, αυξάνεται ταυτόχρονα και ο δείκτης διεύθυνσης n (2,5-3,0), γεγονός που υποδηλώνει ιξωδοελαστική συμπεριφορά.
- ✓ Οι τιμές της σκληρότητας και του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας των επικαλύψεων επιδεικνύουν μια ελαφρώς ανώτερη συμπεριφορά για τις λεπτότερες επικαλύψεις σε σύγκριση με τις παχύτερες επικαλύψεις, δεδομένου ότι σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν μια πιο ελαστική συμπεριφορά.
- ✓ Η ανάλυση της ναοσκληρομέτρησης, έδειξε ότι η ενσωμάτωση των οργανικών αναστολέων MBI ή MBT στο δίκτυο της επικάλυψης, οδηγεί σε επικαλύψεις με παρόμοια ή ακόμη και βελτιωμένη απόδοση των ναομηχανικών ιδιοτήτων.

Επικαλύψεις με ανόργανους και οργανικούς αναστολείς διάβρωσης

- ✓ Η επιλογή του χρόνου εισαγωγής των αλάτων του δημητρίου στο πυριτικό δίκτυο επιδρά σημαντικά στη διαδικασία πολυμερισμού.
- ✓ Τα επικαλυμμένα δοκίμια που αναπτύχθηκαν με την εισαγωγή των αλάτων του δημητρίου σε ποσοστό 5/95 Ce/Si μετά την γήρανση του αιωρήματος των σιλανίων, με ταυτόχρονη παρουσία διασπορέα και χωρίς την εισαγωγή επιπλέον οργανικού αναστολέα διάβρωσης, παρουσίασαν τις καλύτερες ιδιότητες φραγμού ενώ παράλληλα ανέπτυξαν πολύ καλές ιδιότητες αυτο-ίασης.
- ✓ Η απουσία του διασπορέα κατά την ανάπτυξη της επικάλυψης δημιουργεί μεγάλους πόρους και ατέλειες, με αποτέλεσμα τα επικαλυμμένα δοκίμια να είναι επιδεκτικότερα στη διάβρωση.
- ✓ Η αύξηση του λόγου Ce/Si, παρουσιάζει αρνητική επίδραση στις ιδιότητες φραγμού των επικαλύψεων. Η αύξηση της συγκέντρωσης του δημητρίου στο πυριτικό δίκτυο ευνοεί την ανάπτυξη ατελειών οι οποίες έχουν αντίκτυπο στην απόδοση των επικαλύψεων.
- ✓ Μελετώντας την ταυτόχρονη εισαγωγή ανόργανου και οργανικού αναστολέα, τα αντίστοιχα δοκίμια με έφεραν και τους δύο αναστολείς παρουσίασαν πιο υποβαθμισμένες

αντιδιαβρωτικές ιδιότητες σε σύγκριση με τις επικαλύψεις που αναπτύχθηκαν μόνο με την εισαγωγή των αλάτων του δημητρίου.

Επικαλύψεις με νανοσωματίδια CeO_2 και $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

- ✓ Με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης παρασκευάστηκαν ομοιογενή λεπτοκρυσταλλικά νανοσωματίδια CeO_2 και στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$.
- ✓ Η αύξηση του ποσοστού CeO_2/Si έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη περισσότερων συσσωματωμάτων CeO_2 που ως εκ τούτου οδηγούν στην ανάπτυξη ατελειών στο πυριτικό δίκτυο προωθώντας παράλληλα και την αύξηση του πορώδους της επικάλυψης.
- ✓ Η ίδια συμπεριφορά χαρακτηρίζει και τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα των συνθέσεων που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$.
- ✓ Συγκρίνοντας, τα επικαλυμμένα δοκίμια των συνθέσεων που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια CeO_2 και νανοσωματίδια $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, τα δεύτερα παρουσίασαν εντονότερα το φαινόμενο της αυτο-ίασης.
- ✓ Τα επικαλυμμένα δοκίμια της σύνθεσης D-1/99 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Si}$, μετά την ολοκλήρωση των 16 εβδομάδων έκθεσης στον ηλεκτρολύτη παρουσιάζουν τις καλύτερες ιδιότητες αυτο-ίασης. Η εμπέδηση του συστήματος επιστρέφει στις ίδιες τιμές εμπέδησης με τις τιμές που παρουσίασε κατά την έκθεση των δοκιμίων για 72 h στον ηλεκτρολύτη.
- ✓ Τα νανοσωματίδια CeO_2 και στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ δρουν ως αποτελεσματικοί αναστολείς διάβρωσης, επιτυγχάνοντας την ανάπτυξη ιδιοτήτων αυτο-ίασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

«Προτάσεις για μελλοντική έρευνα»

8.1 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

- ✓ Μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα σε άλλα διαβρωτικά περιβάλλοντα ώστε να μελετηθεί το συγκεκριμένο σύστημα και σε άλλες εφαρμογές.
- ✓ Μελέτη των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα σε άλλα μεταλλικά υποστρώματα, όπως σε χάλυβα ή σε κράματα του μαγνησίου.
- ✓ Μελέτη της συμβατότητας του συστήματος των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα με τα οργανικά πιγμέντα των υπολοίπων στρωμάτων αντιδιαβρωτικής προστασίας.
- ✓ Σύνθεση νανοσωματιδίων CeO_2 με πολύ καλή διασπορά, χρησιμοποιώντας ως μήτρα (template) τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή. Τελευταία έχουν αναφερθεί μελέτες οι οποίες έδειξαν ότι τα φυσικά πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα για την παραγωγή νανοσωματιδίων CeO_2 . Ειδικότερα, ο κατιονικός πολυ-ηλεκτρολύτης χιτοζάνη, χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία σε συνθήκες παρόμοιες με εκείνη των κατιονικών τασιενεργών για την ανάπτυξη νανοσωματιδίων CeO_2 . Με την ίδια λογική θα μπορούσε να μελετηθεί η ανάπτυξη πολύ σταθερών αιωρημάτων νανοσωματιδίων CeO_2 με τη βοήθεια των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών. Στη συνέχεια, προτείνεται να μελετηθεί η ενσωμάτωση-ενθυλάκωση τους στο πυριτικό δίκτυο των επικαλύψεων. Όπως αναφέρθηκε στην παρούσα μελέτη οι αναστολές διάβρωσης συχνά δημιουργούν ατέλειες στην επικάλυψη κατά την εισαγωγή τους στο πυριτικό δίκτυο. Ως εκ τούτου, η ανάπτυξη πολύ σταθερών αιωρημάτων με νανοσωματίδια CeO_2 αναμένεται να επιδρά θετικά στις ιδιότητες του υμενίου, βελτιώνοντας τη σταθερότητά του και συνεπώς τις ιδιότητες φραγμού.
- ✓ Μελέτη της ενθυλάκωσης στο πυριτικό δίκτυο της επικάλυψης "πράσινων" αναστολέων διάβρωσης όπως π.χ. τα εκχυλίσματα διάφορων φυτών (green corrosion inhibitors), ώστε να γίνει η σύνθεση των επιστρωμάτων φιλικότερη προς το περιβάλλον.

