



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ
ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αλέξανδρος-Ιωάννης Κονταράτος

Επιβλέπουσα: Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2021

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ
ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αλέξανδρος-Ιωάννης Κονταράτος

Επιβλέπουσα: Αθηνά Τσετσέκου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή:

.....
Α. Τσετσέκου
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

.....
Η. Χαλικιά
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

.....
Δ. Πάνιας
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2021

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

.....

Αλέξανδρος-Ιωάννης Κονταράτος

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων - Μεταλλουργών ΕΜΠ

Copyright © Αλέξανδρος-Ιωάννης Κονταράτος, 2021
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία είχε ως στόχο τη μελέτη υβριδικών οργανικών-ανόργανων επικαλύψεων σε μεταλλικά υποστρώματα, με τη μέθοδο της επικάλυψης μέσω βύθισης. Για το σκοπό αυτό εξετάστηκαν δύο ευρέως χρησιμοποιούμενα μέταλλα, ο ανοξείδωτος χάλυβας Sanmac 4541 και το αλουμίνιο AA2024, ενώ ως υλικά επικάλυψης επιλέχθηκαν υδρογέλες πυριτίας-υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης. Για τις ανάγκες της εργασίας χρησιμοποιήθηκε αυτοσχέδια συσκευή βύθισης η οποία επιτρέπει τη ρύθμιση της ταχύτητας από τον χειριστή με τη χρήση ελεύθερου λογισμικού. Στα πλαίσια της μελέτης αυτής, επιλέχθηκαν δύο διαφορετικές σταθερές ταχύτητες βύθισης και απομάκρυνσης 1cm/min και 3 cm/min.

Πέραν της παραμέτρου της ταχύτητας βύθισης και απομάκρυνσης, εξετάστηκε η επίδραση της σύστασης των υδρογελών, του χρόνου παραμονής, του αριθμού επαναλήψεων, ο τύπος υποστρώματος αλλά και η προεργασία αυτού στην τελική δομή. Οι διαφοροποιήσεις αυτές μελετήθηκαν με τις τεχνικές χαρακτηρισμού Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Ακόμη, εξετάστηκε η δυνατότητα προσθήκης διαλύματος νιτρικού αργύρου στις επικαλύψεις και επιχειρήθηκε η βιομιμητική αναγωγή του σε στοιχειακό λόγω της παρουσίας υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης, η οποία λειτουργεί ως αναγωγικό.

Συμπερασματικά, η μεταβολή της ταχύτητας απομάκρυνσης οδήγησε σε ορισμένα χρήσιμα συμπεράσματα ως προς την ποιότητα της σχηματιζόμενης επικάλυψης με καλύτερα αποτελέσματα για χαμηλές ταχύτητες ως προς την τελική ποιότητα της επικάλυψης και πιο συγκεκριμένα ως προς την εμφάνιση ρωγμών. Επιπλέον η αύξηση του πάχους της επικάλυψης μέσω διαδοχικών εναποθέσεων οδήγησε σε βελτίωση της ποιότητας της επικάλυψης. Ακόμη, η τεχνογνωσία που αναπτύχθηκε επιτρέπει τη ρύθμιση ταχυτήτων βύθισης με ικανοποιητική ακρίβεια και επιτρέπει τη διεξαγωγή νέων σειρών πειραμάτων μέσω πρωτότυπου και οικονομικού εξοπλισμού αυτοματοποιώντας τη διαδικασία. Παρόλα αυτά, οι επικαλύψεις που προέκυψαν χρήζουν περαιτέρω βελτίωσης ως προς το βαθμό ομοιογένειας. Πιο συγκεκριμένα, πρέπει να τροποποιηθεί τόσο η συνθετική πορεία των υδρογελών όσο και η προτεινόμενη μέθοδος ξήρανσης. Ακόμη μένει να εξεταστεί το επίπεδο πρόσφυσης της επικάλυψης στο υπόστρωμα μέσω ποιοτικού ελέγχου και καταστροφικών ή μη μεθόδων.

ABSTRACT

The objective of the present thesis was the study of hybrid inorganic – organic coatings on metal substrates, involving the submersion (dip coating) deposition technique. For this purpose two widely used metals were used as substrates and examined, the stainless steel Sanmac 4541 and the aluminum alloy AA2024, while hydrogels of hyper branched polyethyleneimine – silica were selected as the coating material. For the needs of the project, an improvised immersion device was used, which allowed the operator to adjust the moving speed by using open-source software. In this study, two different constant immersion and removal velocities were chosen, one of 1cm/min and one of 3 cm/min.

In addition to the immersion and removal rate parameter, the effect of the composition of the hydrogels, the immersion time, the number of repetitions, the type of substrate and its pretreatment in the final structure were investigated. In order to check the quality and the morphology of the coatings a Scanning Electron Microscope (SEM) was used. Furthermore, the possibility of adding silver nitrate solution to the coatings was examined and its biomimetic reduction to elemental was attempted due to the presence of hyper branched polyethylenimine, which acts as a reducing agent.

In conclusion, the change in removal speed led to some useful conclusions as to the quality of the formed coating with better results for low velocities in terms of the final quality of the coating and in the appearance of cracks. In addition, increasing the thickness of the coating through successive deposits led to an improvement in the quality of the coating. Furthermore, the expertise that developed allows the adjustment of immersion speeds with satisfactory accuracy and allows new series of experiments to be carried out through original and economical equipment, automating the process. However, the resulting coatings need to be further improved in terms of the degree of homogeneity. Both the synthetic course of the hydrogels and the proposed drying method must be modified. It remains to be examined the level of adhesion of the coating to the substrate through quality control and destructive or non-destructive methods.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα Αθηνά Τσετσέκου, για την ανάθεση του θέματος, την καθοδήγηση, για την εκπαίδευση που έλαβα στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας και καθ' όλη τη διάρκεια φοίτησής μου, καθώς και για την εμπιστοσύνη που έδειξε σε εμένα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια κα. Ηλιάννα Χαλικιά και τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Πάνια που δέχθηκαν να συμμετάσχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφια διδάκτορα Παπαγεωργίου Μιχαέλα για τη συνεργασία, τη βοήθεια και τις πολύτιμες συμβουλές της καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας, καθώς και όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την άριστη συνεργασία.

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

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	6
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	7
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	8
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	12
I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	13
1. Εισαγωγή	14
1.1 Εισαγωγικά Στοιχεία	14
1.2 Μέθοδοι Επικάλυψης	14
2. Μέθοδος Επικάλυψης Μέσω Βύθισης - Dip Coating	17
2.1 Γενικά	17
2.2 Περιγραφή Μεθόδου – Στάδια	18
3. Η μέθοδος Sol-Gel	20
3.1 Γενικά στοιχεία	20
3.2 Εμβάθυνση στη μέθοδο Sol-Gel	21
3.3 Σύνθεση Υβριδικών Οργανικών Ανόργανων υλικών	27
II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	30
4. Τεχνικές Χαρακτηρισμών	31
4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	31
5. Πειραματική Διαδικασία	34
5.1 Συνοπτική Περιγραφή Πειραματικού Μέρους	34
5.2 Αντιδραστήρια - Εργαστηριακές Συσκευές	34
5.3 Πρώτη Σειρά Πειραμάτων	34
5.4 Δεύτερη Σειρά Πειραμάτων	39
5.5 Τρίτη Σειρά Πειραμάτων	42
5.6 Τέταρτη Σειρά Πειραμάτων	44
5.7 Βαθμονόμηση Συσκευής Dip Coater	49
6. Συσκευή Dip Coater	52
6.1 Δομή Συσκευής – Εξαρτήματα	52
6.2 Συνδεσμολογία	59
III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	60
7. Χαρακτηρισμός Δειγμάτων- Συζήτηση Αποτελεσμάτων	61
7.1 Πρώτη Σειρά Πειραμάτων	61
7.2 Δεύτερη Σειρά Πειραμάτων	68
7.3 Τρίτη Σειρά Πειραμάτων	71
7.4 Τέταρτη Σειρά Πειραμάτων	77

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	83
ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	84
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	85

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

<i>Εικόνα 1: Δημοσιεύσεις που περιλαμβάνουν τους όρους «dip coating» την τελευταία δεκαετία (2010-2020).....</i>	<i>17</i>
<i>Εικόνα 2: Τα στάδια που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία της εμβάπτισης, (α) βύθιση, (β) εκκίνηση (γ) εναπόθεση, (δ) στράγγιση. (ε) εξάτμιση. [23]</i>	<i>18</i>
<i>Εικόνα 3: Πορεία Υδρόλυσης-Συμπύκνωσης - Πολυμερισμού Αλκοξυσιλανίου.....</i>	<i>23</i>
<i>Εικόνα 4: Πορεία Υδρόλυσης (α) Πολυμερισμού (b) TEOS. [38]</i>	<i>23</i>
<i>Εικόνα 5: Επίδραση του pH στην τελική μικροδομή των υδρογελών. [39].....</i>	<i>25</i>
<i>Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση των βημάτων και των διαδικασιών που χρησιμοποιούνται για την απόκτηση επικαλύψεων sol-gel. [39]</i>	<i>26</i>
<i>Εικόνα 7: Η Υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη. [41]</i>	<i>28</i>
<i>Εικόνα 8: Η απεικόνιση ενός πολυμερούς δικτύου που λειτουργεί ως πρότυπο για τα νανοσωματίδια αργύρου. [43].....</i>	<i>29</i>
<i>Εικόνα 9: Διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM). [24]</i>	<i>31</i>
<i>Εικόνα 10: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. [47]</i>	<i>32</i>
<i>Εικόνα 11: Ρύθμιση ταχύτητας στα 3cm/min</i>	<i>36</i>
<i>Εικόνα 12: Ρύθμιση ταχύτητας στα 1cm/min.</i>	<i>37</i>
<i>Εικόνα 13: Πειραματική διάταξη συστήματος βύθισης με ελεγχόμενη ταχύτητα.</i>	<i>38</i>
<i>Εικόνα 14: Δείγματα προερχόμενα από τη ρύθμιση της ταχύτητας βύθισης και απομάκρυνσης στα 3cm/min και 1cm/min.....</i>	<i>38</i>
<i>Εικόνα 15: Ζύγιση TURCO TM 4215. [24]</i>	<i>40</i>
<i>Εικόνα 16: Τοποθέτηση μεταλλικών δοκιμών σε αλκαλικό διάλυμα TURCO TM 4215. [24]</i>	<i>40</i>
<i>Εικόνα 17: Τοποθέτηση μεταλλικών δοκιμών σε διάλυμα νιτρικού. [24].....</i>	<i>41</i>
<i>Εικόνα 18: Μεταλλικά δοκίμια AA-2024 για διάστημα παραμονής 3 λεπτών (KA3) δεξιά και 10 λεπτών (KA4) αριστερά.</i>	<i>42</i>
<i>Εικόνα 19: Μεταλλικά δοκίμια AA-2024 (KA5) και Sanpac 4541 (KA6).....</i>	<i>43</i>
<i>Εικόνα 20: Διάστημα αναγωγής t=1h από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.....</i>	<i>45</i>
<i>Εικόνα 21: Διάστημα αναγωγής t=2h από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.....</i>	<i>45</i>
<i>Εικόνα 22: Διάστημα αναγωγής t=3h από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.....</i>	<i>45</i>
<i>Εικόνα 23: Διάστημα αναγωγής t=4h από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.....</i>	<i>46</i>
<i>Εικόνα 24: Διάστημα αναγωγής t=24h από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.....</i>	<i>46</i>
<i>Εικόνα 25: Διάστημα αναγωγής t=24h από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.....</i>	<i>47</i>
<i>Εικόνα 26: Διάστημα αναγωγής t=48h από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.....</i>	<i>47</i>
<i>Εικόνα 27: Διάστημα αναγωγής t=72h από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.....</i>	<i>48</i>
<i>Εικόνα 28: Διάστημα αναγωγής t=96h από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.....</i>	<i>48</i>
<i>Εικόνα 29: Πειραματική Διάταξη επικάλυψης δοκιμών χάλυβα και αλουμινίου.</i>	<i>49</i>
<i>Εικόνα 30: Συσκευή Dip Coater, μπροστινή όψη.</i>	<i>52</i>
<i>Εικόνα 31: Συσκευή Dip Coater, πλάγια όψη.....</i>	<i>53</i>

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

Εικόνα 32: 28BYJ-48 Stepper Motor 5 volt. [50].....	54
Εικόνα 33: Εσωτερικά γρανάζια του 28BYJ-48 Stepper Motor Internal Gears. [50].....	55
Εικόνα 34: Οδηγός Κινητήρα ULN2003.[50].....	56
Εικόνα 35: Διάταξη Κινητήρα – Stepper Motor. [51].....	56
Εικόνα 36: Arduino Uno WiFi Rev2. [52]	57
Εικόνα 37: Γρανάζι κεφαλής από ορείχαλκο 32P-16T. [53]	58
Εικόνα 38: Πλαστική οδοντωτή ράγα 32P-118T. [54]	58
Εικόνα 39: Διάταξη Συστήματος. [55]	59
Εικόνα 40: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanpac 4541, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου.	61
Εικόνα 41: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanpac 4541, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου.	62
Εικόνα 42: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanpac 4541, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου.	62
Εικόνα 43: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanpac 4541, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου.	63
Εικόνα 44: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης για το δοκίμιο KA1.....	64
Εικόνα 45: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanpac 4541, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου.	65
Εικόνα 46: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanpac 4541, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου.	65
Εικόνα 47: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanpac 4541, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου.	66
Εικόνα 48: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanpac 4541, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου.	66
Εικόνα 49: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης για το δοκίμιο KA2.....	67
Εικόνα 50: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), αλουμινίου AA-2024, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C.....	68
Εικόνα 51: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), αλουμινίου AA-2024, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C.....	69
Εικόνα 52: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης για το δοκίμιο KA4.....	70
Εικόνα 53: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanpac 4541, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C.	71

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

<i>Εικόνα 54: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξειδωτού χάλυβα Sanyas 4541, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης-τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C.</i>	<i>72</i>
<i>Εικόνα 55: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξειδωτού χάλυβα Sanyas 4541, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης-τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C.</i>	<i>72</i>
<i>Εικόνα 56: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξειδωτού χάλυβα Sanyas 4541, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης-τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C.</i>	<i>73</i>
<i>Εικόνα 57: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξειδωτού χάλυβα Sanyas 4541, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης-τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C.</i>	<i>73</i>
<i>Εικόνα 58: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξειδωτού χάλυβα Sanyas 4541, εμβαπτισμένο σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης-τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C.</i>	<i>74</i>
<i>Εικόνα 59: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης για το δοκίμιο KA6.</i>	<i>75</i>
<i>Εικόνα 60: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης για το δοκίμιο KA6.</i>	<i>76</i>
<i>Εικόνα 61: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη PEI-TEOS-Ag για το δοκίμιο KA7.</i>	<i>77</i>
<i>Εικόνα 62: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), αλουμινίου AA-2024, εμβαπτισμένο σε διάλυμα PEI-TEOS-Ag συγκεντρώσεως 50 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C.</i>	<i>78</i>
<i>Εικόνα 63: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), αλουμινίου AA-2024, εμβαπτισμένο σε διάλυμα PEI-TEOS-Ag συγκεντρώσεως 50 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C.</i>	<i>79</i>
<i>Εικόνα 64: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), αλουμινίου AA-2024, εμβαπτισμένο σε διάλυμα PEI-TEOS-Ag συγκεντρώσεως 50 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C.</i>	<i>79</i>
<i>Εικόνα 65: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), αλουμινίου AA-2024, εμβαπτισμένο σε διάλυμα PEI-TEOS-Ag συγκεντρώσεως 50 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C.</i>	<i>80</i>
<i>Εικόνα 66: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), αλουμινίου AA-2024, εμβαπτισμένο σε διάλυμα PEI-TEOS-Ag συγκεντρώσεως 50 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C.</i>	<i>80</i>
<i>Εικόνα 67: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη PEI-TEOS-Ag για το δοκίμιο KA8.</i>	<i>81</i>
<i>Εικόνα 68: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη PEI-TEOS-Ag για το δοκίμιο KA8.</i>	<i>82</i>

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<i>Πίνακας 1: Συνομογραφία, χημική ονομασία και τύπος των δημοφιλέστερων αλκοξυσιλανίων που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ουσίες για τη σύνθεση των υβριδικών υλικών.....</i>	<i>22</i>
<i>Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης.</i>	<i>35</i>
<i>Πίνακας 3: Σύσταση δοκιμίων αλουμινίου AA-2024. [49]</i>	<i>39</i>
<i>Πίνακας 4: Δοκιμή σε set speed 40, με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, 600 μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας. 49</i>	
<i>Πίνακας 5: Δοκιμή σε set speed 35, με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, 600 μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας. 49</i>	
<i>Πίνακας 6: Πίνακας 5.7.3 Δοκιμή σε set speed 30, με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας.</i>	<i>50</i>
<i>Πίνακας 7: Δοκιμή σε set speed 50, με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, 600, 700 μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας.</i>	<i>50</i>
<i>Πίνακας 8: Δοκιμή σε set speed 23, με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, 600 μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας. 50</i>	
<i>Πίνακας 9: Δοκιμή σε set speed 9, με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, 600, 700 μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας.</i>	<i>50</i>
<i>Πίνακας 10: Δοκιμή σε set speed 16 (1cm/min), με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, 600, 700 μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας.....</i>	<i>51</i>
<i>Πίνακας 11: Δοκιμή σε set speed 48 (3cm/min), με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, 600, 700 μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας.....</i>	<i>51</i>

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγικά Στοιχεία

Η χρήση υβριδικών κεραμικών επικαλύψεων σε μεταλλικά υποστρώματα καλύπτει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Η δυνατότητα τροποποίησης των ιδιοτήτων μεταλλικών επιφανειών χωρίς να απαιτείται παρέμβαση στο κυρίως υλικό αποτελεί ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο στον τομέα των υλικών. Με τον τρόπο αυτό διατηρούνται οι μηχανικές ιδιότητες των μετάλλων ενώ σε αυτές προστίθενται οι ιδιότητες της επικάλυψης οι οποίες προσδίδουν την απαραίτητη ευελιξία ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή (αντιμικροβιακή δράση, συμβατότητα με το περιβάλλον μέσο, αντιδιαβρωτική δράση, υδροφιλικότητα/υδροφοβικότητα, ελεγχόμενη αποδέσμευση δραστικών ουσιών κ.α.). Ο συνδυασμός αυτός αποτελεί και το κυριότερο πλεονέκτημα της εφαρμογής υβριδικών κεραμικών επικαλύψεων σε μεταλλικά υποστρώματα καθώς με αυτόν τον τρόπο τα ψαθυρά κεραμικά υλικά αξιοποιούν τη μηχανική αντοχή του μεταλλικού τους υποστρώματος. Ταυτόχρονα, τα μεταλλικά υποστρώματα αποκτούν ένα ευρύτερο πεδίο εφαρμογών καλύπτοντας ολοένα και περισσότερες απαιτήσεις. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, προκύπτει η ανάγκη εξεύρεσης της βέλτιστης μεθόδου επικάλυψης η οποία βέβαια διαφοροποιείται ανάλογα με τις απαιτήσεις τις εκάστοτε εφαρμογής.

1.2 Μέθοδοι Επικάλυψης

Οι τεχνικές επικαλύψεων τροποποιημένων υποστρωμάτων διακρίνονται σε υγρές και αέριες χημικές μεθόδους επικάλυψης. Ακολουθεί μια συνοπτική περιγραφή για τις μεθόδους αυτές, ενώ αναλύονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεθόδων αυτών.

1.2.1 Φυσική Εναπόθεση Ατμών (PVD)

Η μέθοδος αυτή προσδίδει αντοχή και προστασία έναντι της διάβρωσης του υποστρώματος μέσω της εναπόθεσης λεπτού υμενίου, όταν αυτό βρίσκεται σε επαφή με διαβρωτικό περιβάλλον. Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής έγκειται στη δυνατότητα παραγωγής υμενίου προσαρμοσμένο κατάλληλα ανά εφαρμογή. Εν γένει, η φυσική εναπόθεση ατμών λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον υψηλού κενού όπου η στερεή / υγρή ύλη μεταπίπτει στην αέρια ακολουθούμενη από συμπύκνωση με αποτέλεσμα τη δημιουργία του συμπαγούς λεπτού υμενίου. Οι συνηθέστερες τεχνικές δημιουργίας λεπτών υμενίων με τη μέθοδο αυτή είναι δια ψεκασμού και συμπυκνώσεως. Λαμβάνοντας υπόψη τις διαστάσεις του σχηματιζόμενου λεπτού υμενίου όπως αυτό προκύπτει με τη συγκεκριμένη μέθοδο, είναι απαραίτητη η επανάληψη της εναπόθεσης με στόχο την αύξηση του πάχους. Η διαδικασία αυτή οδηγεί συχνά σε αστοχία και απαιτεί προσεκτικό σχεδιασμό και επιλογή των χρησιμοποιούμενων υλικών. ([1],[2])

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής συγκαταλέγεται η ευελιξία χρήσης οργανικών και ανόργανων υλικών ως υλικά επίστρωσης καθώς και η τελική σκληρότητα και αντοχή στη διάβρωση του σχηματιζόμενου υμενίου. Παρόλα αυτά, η χρήση πολυμερικών υλικών για την τεχνική αυτή αποτελεί πρόκληση καθώς συχνά οδηγεί σε χαμηλή ποιότητα πολυμερικού υμενίου. Βιβλιογραφικά έχει αναφερθεί η χρήση πολυαιθυλενίου (PE), φθοριούχου πολυβινυλιδενίου (PVDF), και αγώγιμων π-συζευγμένων πολυμερών όπως το πολύ (2,5 θιενυλένιο) (PTh), και πολύ (πυρρολιδινύλιο). Συνεπώς παρά τις δυνατότητες της μεθόδου, οι οποίες αξιοποιούνται σε τομείς όπως η αεροδιαστημική, οι αυτοματισμοί και η βιοϊατρική, αποτελεί μία ιδιαίτερα δαπανηρή τεχνική και αυξημένων σχεδιαστικών απαιτήσεων. ([3],[4],[5])

1.2.2 Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD)

Η επικάλυψη μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών βρίσκει εφαρμογή σε περιπτώσεις όπου απαιτείται η δημιουργία υμενίου υψηλής ποιότητας και αντοχής έναντι της διάβρωσης και χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή ημιαγωγών, βιοϊατρικών μοσχευμάτων, κυκλωμάτων κ.α. Στην περίπτωση αυτή, η επικάλυψη δημιουργείται ως αποτέλεσμα χημικών αντιδράσεων πρόδρομων ουσιών. Διακρίνεται σε χημική εναπόθεση ατμών ατμοσφαιρικής πίεσης, χαμηλής πίεσης και υψηλού κενού. Η μέθοδος απαιτεί θέρμανση σε ψηλές θερμοκρασίες κάτι που την καθιστά ακατάλληλη για θερμοευαίσθητα υλικά ενώ ενέχει τον κίνδυνο επιμόλυνσης από παραπροϊόντα των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Αντιθέτως, επιτρέπει καλό έλεγχο και εξοικονόμηση της ποσότητας των χρησιμοποιούμενων υλικών και ακρίβεια εφαρμογής της επικάλυψης. ([6],[7],[8],[9],[10],[11],[12])

1.2.3 Οξειδωση Μικρό-Τόξου

Η μικροοξειδωση τόξου (MAO) είναι ικανή να σχηματίσει ένα παχύ και συμπαγές υμένιο οξειδίου στο μεταλλικό υπόστρωμα και στηρίζεται στην στιγμιαία υψηλή θερμοκρασία που δημιουργείται από την εκκένωση τόξου στον ηλεκτρολύτη. Τόσο η σύνθεση όσο και η απόδοση του φιλμ, επηρεάζονται από τη χημική σύνθεση του ηλεκτρολύτη. Η μέθοδος επιτρέπει τον έλεγχο του πάχους, του μεγέθους των πόρων και της τραχύτητα του οξειδίου που παράγεται. Απαντάται ευρέως σε περιπτώσεις όπου χρησιμοποιούνται το αλουμίνιο, το μαγνήσιο, το τιτάνιο και κράματα αυτών. Τα υμένια που σχηματίζονται με τη μέθοδο αυτή, εμφανίζουν υψηλή αντοχή στη διάβρωση ενώ το υπάρχον πορώδες διευκολύνει την οστεοσύνθεση σε περιπτώσεις όπου το υλικό καλείται να λειτουργήσει ως εμφυτεύσιμο βιοϊατρικό. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η περιορισμένη γκάμα υλικών στα οποία εφαρμόζεται (Al, Mg, Ti, Zr, Nb, and Ta). ([13],[14])

1.2.4 Επικάλυψη μέσω Ηλεκτροαπόθεσης

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τη δημιουργία προστατευτικών επικαλύψεων έναντι της διάβρωσης και βασίζεται στην εναπόθεση μεταλλικών ιόντων στο υπό μελέτη υπόστρωμα. Έχει διαπιστωθεί πως η τεχνική αυτή παράγει επιτυχώς υπερυδροφώβες πολυμερικές επικαλύψεις. Διακρίνεται σε ηλεκτρολυτική εναπόθεση (ELD) και σε Ηλεκτροφορητική εναπόθεση (EPD). [15]

1.2.5 Επικάλυψη μέσω Θερμικού Ψεκασμού

Ο θερμικός ψεκασμός αποτελεί μία κατηγορία τεχνικών η οποία περιλαμβάνει τον ψεκασμό με φλόγα, τον ψεκασμό με ηλεκτρικό τόξο και τον ψεκασμό με τόξο πλάσματος. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τη σύνθεση υμενίων πάχους από 20 μm έως την κλίμακα των mm, σαφώς μεγαλύτερα από αυτά που προκύπτουν από τις μεθόδους φυσικής και χημικής εναπόθεσης ατμών. Επιπλέον, καλύπτουν μεγάλο εύρος υλικών επικάλυψης συμπεριλαμβανομένων μεταλλικών, κεραμικών και υβριδικών υλικών. [16]

1.2.6 Επικάλυψη μέσω βύθισης (*dip coating*) αξιοποιώντας την τεχνική λύματος-πηκτής (*sol-gel*)

Κλείνοντας το κεφάλαιο αυτό, γίνεται μία συνοπτική αναφορά στη μέθοδο sol-gel η οποία αναλύεται στο κεφάλαιο 3, καθώς αποτελεί την τεχνική που επιλέγεται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ευρέως στη σύνθεση επικαλύψεων μιας και επιτρέπει τη χρήση υποστρωμάτων απλής και σύνθετης γεωμετρίας, ανεξαρτήτως υλικού, ενώ η ικανότητά της να παράγει υμένα υψηλής καθαρότητας απουσία υψηλών θερμοκρασιών σε συνδυασμό με την απλή συνθετική πορεία την καθιστά εξαιρετική επιλογή σε περιπτώσεις όπου επιλέγονται θερμοευαίσθητες ενώσεις. Η κυριότερη δυσκολία της μεθόδου αυτής, η οποία αποτελεί και μία από τις σημαντικότερες σχεδιαστικές παραμέτρους της συνθετικής πορείας, είναι η συχνή παρουσία ρωγμών κατά το στάδιο της ξήρανσης. Η τεχνική αυτή, συνδυάζεται με τη μέθοδο επικάλυψης μέσω περιστρεφόμενης ή μη βύθισης. Η τελευταία αναλύεται στο αμέσως επόμενο κεφάλαιο και αποτελεί τη μέθοδο που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία. Ο συνδυασμός αυτός, αποτελεί μία σχετικά απλή και οικονομική λύση, όμως το πάχος της επικάλυψης είναι περιορισμένο ανά επικάλυψη και συνεπώς απαιτεί πολλαπλές εφαρμογές εάν απαιτείται αύξηση του πάχους. Ακόμη, οι μεγάλες διαφορές στους συντελεστές θερμικής διαστολής των επικαλύψεων που προκύπτουν από τη μέθοδο αυτή και των μεταλλικών υποστρωμάτων, όταν αυτά επιλέγονται, ενισχύει την εμφάνιση ρωγμών κατά την επεξεργασία του τελικού προϊόντος. ([17],[18])

2. Μέθοδος Επικάλυψης Μέσω Βύθισης - Dip Coating

2.1 Γενικά

Όπως προκύπτει από την αμέσως προηγούμενη ενότητα, υπάρχουν αρκετές τεχνικές οι οποίες αξιοποιούνται για τη δημιουργία επικαλύψεων. Η μέθοδος επικάλυψης μέσω βύθισης (dip coating) αποτελεί μια από τις σημαντικότερες εξ αυτών. Στα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής συγκαταλέγονται η δυνατότητα καθορισμού του πάχους του σχηματιζόμενου υμενίου, η δημιουργία ομοιόμορφων πολλαπλών στρώσεων και η ευελιξία ως προς τη χρήση υποστρωμάτων ανεξαρτήτως υλικού, μεγέθους και γεωμετρίας. Ακόμη, η μη απαίτηση υψηλών θερμοκρασιών διευρύνει τη γκάμα χρησιμοποιούμενων υλικών συμπεριλαμβανομένων θερμοευαίσθητων ενώσεων. Πρόκειται για μία τεχνική η οποία πέρα από βιομηχανικό παρουσιάζει και έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον είτε από άποψη βελτιστοποίησης της τεχνικής είτε από άποψη διεύρυνσης των κλάδων στα οποία βρίσκει εφαρμογή. Μία σύντομη ανασκόπηση τον Ιανουάριο του 2021 στις δημοσιεύσεις οι οποίες περιλαμβάνουν τους όρους “dip coating” στη μηχανή αναζήτησης Google Scholar για την τελευταία δεκαετία, αναδεικνύει τη διαρκώς αυξανόμενη ενασχόληση με το συγκεκριμένο αντικείμενο. Η τάση αυτή αποτυπώνεται στην Εικόνα 1. Για όλους τους παραπάνω λόγους επιλέγεται για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. [19]



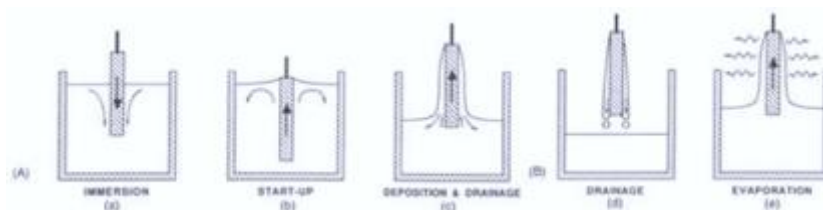
Εικόνα 1: Δημοσιεύσεις που περιλαμβάνουν τους όρους «dip coating» την τελευταία δεκαετία (2010-2020).

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την κατακόρυφη συνήθως βύθιση υποστρωμάτων στο μέσο επικάλυψης και την απομάκρυνση τους από αυτό με σταθερή ταχύτητα V_0 . Κατά την ανοδική κίνηση απομάκρυνσης του υποστρώματος, πραγματοποιείται ο σχηματισμός του υμενίου. Πιο συγκεκριμένα, η κίνηση απομάκρυνσης του υποστρώματος, συνοδεύεται από φαινόμενα βαρυτικής αποστράγγισης και εξάτμισης του διαλύτη του αιωρήματος, σε συνδυασμό με αντιδράσεις συμπύκνωσης, που έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό στερεάς επικάλυψης στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στη συνέχεια ακολουθεί το προαιρετικό στάδιο της θερμικής κατεργασίας. ([20],[21])

2.2 Περιγραφή Μεθόδου – Στάδια

Η επικάλυψη μέσω βύθισης αποτελεί μία απλή, γρήγορη και σχετικά οικονομική τεχνική ως προς την εκτέλεση. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζονται σχηματικά τα στάδια της διεργασίας. Το πρώτο στάδιο είναι η εμβάπτιση (immersion) κατά την οποία το υπόστρωμα βυθίζεται έως ότου συναντήσει το μέσο επικάλυψης και καλυφθεί από αυτό. Στη συνέχεια παραμένει στη θέση αυτή για ορισμένο χρόνο (διάστημα διαβροχής) και ξεκινάει το δεύτερο στάδιο, αυτό της εκκίνησης (start-up), κατά το οποίο το υπόστρωμα ανασύρεται προς την αρχική του θέση από το μέσο με σταθερό ρυθμό. Κατά την κίνησή του, το υπόστρωμα συμπαρασύρει μέρος του διαλύματος/αιωρήματος. Το επόμενο στάδιο είναι αυτό της απόθεσης (deposition). Σε αυτό το στάδιο το υπόστρωμα απομακρύνεται από το διάλυμα/αιώρημα ενώ παραμένει μέρος του διαλύματος/αιωρήματος πάνω σε αυτό. Ταυτόχρονα συντελείται ελεύθερη στράγγιση ενώ το μέρος του διαλύματος επιστρέφει στο δοχείο που προϋπήρχε. Έπειτα η στράγγιση (drainage) συνεχίζεται έως ότου το υπόστρωμα έχει απομακρυνθεί εντελώς από το δοχείο. Τέλος, ακολουθεί το στάδιο της εξάτμισης (evaporation) όπου ο διαλύτης απομακρύνεται μέσω εξάτμισης. ([22],[23],[24])



Εικόνα 2: Τα στάδια που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία της εμβάπτισης, (α) βύθιση, (β) εκκίνηση (γ) επαπόθεση, (δ) στράγγιση. (ε) εξάτμιση. [23]

Παρόλα αυτά, κατά την απομάκρυνση του υποστρώματος από το μέσο επικάλυψης λαμβάνουν χώρα σύνθετα φαινόμενα μεταφοράς καθιστώντας την πρόβλεψη του σχηματιζόμενου πάχους του υμενίου μία εξαιρετικά περίπλοκη διαδικασία. Στην αμέσως επόμενη ενότητα παρουσιάζονται συνοπτικά οι προσπάθειες που έχουν αναφερθεί σχετικά με την περιγραφή της διαδικασίας σχηματισμού του υμενίου. Οι κυριότερες παράμετροι που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά του σχηματιζόμενου πάχους είναι η ταχύτητα απομάκρυνσης, η γωνία ανύψωσης, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του μέσου

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

επικάλυψης (ιξώδες, πυκνότητα, συγκέντρωση αντιδρώντων, πτητικότητα διαλύτη, pH) και ο χρόνος παραμονής του υποστρώματος στο μέσο επικάλυψης. [25]

Ενδεικτικά, η τάση ατμών του διαλύτη είναι μια κρίσιμη παράμετρος καθώς επιδρά τόσο στο πάχος του υμενίου όσο και στην τελική ακαμψία του. Οι διαλύτες βραχείας αλυσίδας οδηγούν εν γένει σε λεπτότερα υμένια, ενώ οι διαλύτες μακράς αλυσίδας σχηματίζουν φιλμ μεγαλύτερου πάχους. Ακόμη, οι αλκοόλες βραχείας αλυσίδας απομακρύνονται μέσω εξάτμισης ταχύτερα λόγω της υψηλότερης πίεσης ατμών. Η υψηλότερη τάση ατμών και η παρουσία τριχοειδών φαινομένων, επιτρέπουν και ευνοούν τη διασταύρωση μεταξύ των προδρόμων μεταλλικών οξειδίων. Αυτή η διασταύρωση οδηγεί σε ακαμψία του υμενίου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ρωγμών. Παρόλα αυτά η αιθανόλη υπερτερεί έναντι της μεθανόλης σε όρους τοξικότητας και για αυτό προτιμάται στη συγκεκριμένη εργασία. [26]

Όσον αφορά το pH του διαλύματος, αυτό επιδρά σημαντικά στο ρυθμό της αντίδρασης συμπύκνωσης. Η αύξηση της αναλογίας νερού/σιλανίου επιβραδύνει τη διαδικασία συμπύκνωσης, ενώ η πυκνότητα του υμενίου ενισχύεται με την παρουσία του νερού. Το ιξώδες και η συγκέντρωση του διαλύματος είναι οι άλλες μεταβλητές που επιδρούν στον έλεγχο του πάχους και στην έναρξη των ρωγμών σε όλο το υμένιο. Εν γένει, υψηλότερη συγκέντρωση του διαλύματος οδηγεί σε παχύτερα υμένια αλλά και σε ανάπτυξη ρωγμών. [27]

Τέλος, ένα ιδιαίτερα κρίσιμο σημείο το οποίο έχει άμεση επίπτωση στα χαρακτηριστικά του υμενίου αφορά την προεργασία του υποστρώματος προτού ξεκινήσει η διαδικασία της εναπόθεσης. Το δείγμα υπόκειται σε χημική προσβολή/μηχανική τροποποίηση ενώ ακολουθεί ενδεδειγμένος καθαρισμός του.

Καταλήγοντας, ο βέλτιστος σχεδιασμός της τεχνικής dip coating προϋποθέτει πλήρη κατανόηση της ρεολογικής συμπεριφοράς του συστήματος. Η ιδιαίτερη φύση του μέσου επικάλυψης, καθώς και οι χρονοχωρομεταβαλλόμενες ιδιότητες του, δυσχεραίνουν την πρόβλεψη του πάχους του σχηματιζόμενου υμενίου. Προκειμένου να απλοποιηθεί το πρόβλημα αυτό έχουν προταθεί διάφορες εργασίες από ερευνητικές ομάδες, συμπεριλαμβανομένων των Jeffreys, [28], Landau and Levich, [29], Derjaguin, [30], και White and Tallmadge, [31], οι οποίοι εργάστηκαν πάνω σε Νευτώνεια ρευστά και πρότειναν σχέσεις υπολογισμού του πάχους υμενίου. Αντίστοιχες εργασίες έχουν δημοσιευτεί για Γενικευμένα Νευτώνεια Ρευστά προσφέροντας ανάλογα μοντέλα όπως τα μοντέλα Casson, [32], Bingham, [33], Herschel – Bulkley, [34] και Ostwald – de Waele, [35]. Ακόμα οι Ofoli et al., πρότειναν μία γενίκευση της εξίσωσης Herschel – Bulkley [36].

3. Η μέθοδος Sol-Gel

3.1 Γενικά στοιχεία

Το παρόν κεφάλαιο εστιάζει στην τεχνική λύματος-πηκτής, η οποία στο εξής θα αναφέρεται με τη διεθνή της ονομασία “Sol- Gel”. Ο πρώτος όρος, “sol”, περιγράφει τα σταθερά αιωρήματα κolloειδών σωματιδίων (νανοσωματιδίων) τα οποία βρίσκονται διεσπαρμένα σε μία υγρή φάση. Ο δεύτερος όρος “gel” μεταφράζεται σε πορώδη τρισδιάστατα στερεά πλέγματα τα οποία περικλείουν μία υγρή φάση. Συνεπώς, τα υλικά που προκύπτουν από τη διεργασία Sol-Gel, αποτελούν μετασταθή στερεά τα οποία είναι αποτέλεσμα κινητικά ελεγχόμενων αντιδράσεων πρόδρομων ενώσεων. Οι τελευταίες αποτελούν τα δομικά στοιχεία των υλικών αυτών και ως αποτέλεσμα οι ιδιότητες τους αλλά και οι παράμετροι των μεταξύ τους αντιδράσεων είναι καθοριστικής σημασίας για την τελική δομή και τις ιδιότητες του παραγόμενου υλικού.

Η μέθοδος Sol-Gel διαθέτει πολλά πλεονεκτήματα. Τα κυριότερα από αυτά είναι τα εξής:

- Η παραγωγή υλικών από κεραμικές κόνεις με μεγάλη ειδική επιφάνεια.
- Μπορεί να δημιουργηθεί μεγάλο εύρος υλικών σε μορφή ινών, κόνεων και επικαλύψεων, με σχετική ευκολία.
- Χρειάζεται απλός εργαστηριακός εξοπλισμός και προετοιμασία σε χαμηλή θερμοκρασία για την εφαρμογή της.
- Η μεγάλη χημική ομογένεια
- Η υψηλή χημική καθαρότητα που μπορεί να επιτευχθεί χωρίς να αυξηθεί σημαντικά το κόστος της μεθόδου
- Η δυνατότητα ελέγχου των χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος κατά την διαδικασία

Η μέθοδος Sol-Gel έχει όμως και ορισμένα μειονεκτήματα που σχετίζονται με το υψηλό κόστος των πρόδρομων υλικών, τη μεγάλη συρρίκνωση των υλικών κατά την έψηση και την τάση των σωματιδίων να συσσωματώνονται, γεγονός που καθιστά την μέθοδο αυτή εύθραυστη.

Κατά βάση, οι ξηρογέλες και οι αερογέλες αποτελούν ψαθυρά και δύσκαμπτα υλικά. Ειδικά σε περιπτώσεις όπου η ξήρανση έχει οδηγήσει στο σχηματισμό ρωγμών στο υλικό, η αντοχή του σε καταπόνηση είναι καταστροφική. Προκειμένου να ενισχυθεί η αντοχή των υλικών αυτών προτείνεται η χρήση τους ως επικάλυψη σε υποστρώματα τα οποία είτε παρέχουν προστασία από καταπόνηση είτε τους προσδίδουν την επιθυμητή ελαστικότητα.

Η ευκολία με την οποία τα σωματίδια όντας διεσπαρμένα στην υγρή φάση συσσωματώνονται, έχοντας ως αποτέλεσμα την κατάρρευση του κolloειδούς συστήματος, οφείλεται στις ελκτικές δυνάμεις van der Waals. Προκειμένου να αποφευχθεί αυτό και με στόχο τη δημιουργία σταθερών αιωρημάτων απαιτείται η παρουσία απωστικών δυνάμεων

της ίδιας τάξεως κατά τη διαδικασία ζελατινοποίησης. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με την προσθήκη οργανικής φάσης είτε δημιουργώντας τις απαραίτητες ηλεκτροστατικές απώσεις. Στο σημείο αυτό διαφαίνεται και η αξία των οργανικών πρόσθετων στην τεχνική sol-gel και ιδιαίτερα αυτών με ιονικό χαρακτήρα (ανιονικό/κατιονικό). Ακόμη σημειώνεται πως η έναρξη της ζελατινοποίησης δύναται να λάβει χώρα λόγω της ταχείας εξάτμισης του διαλύτη και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στο στάδιο αυτό ειδικά σε περιπτώσεις σύνθεσης λεπτών υμενίων.

Τέλος ένα ιδιαίτερα κρίσιμο βήμα κατά τη δημιουργία γελών είναι αυτό της ξήρανσης. Κατά την ξήρανση των γελών ο διαλύτης απομακρύνεται διαμέσω των πόρων οδηγώντας σε συρρίκνωση του στερεού δικτύου. Λόγω των μικρών πόρων αναπτύσσονται τάσεις οι οποίες οδηγούν σε μερική κατάρρευση του στερεού δικτύου, που γίνεται εμφανής με την παρουσία ρωγμών, ή ακόμη και ολική όπου το τελικό υλικό έχει τη μορφή κόνεως. Οι υδρογέλες αυτές, οι οποίες υπόκεινται σε ήπιες μεθόδους ξήρανσης μετατρέπονται σε ξηρογέλες. Αντίθετα η διατήρηση της αρχικής δομής της υδρογέλης μετά την ξήρανση απαιτεί υπερκρίσιμες συνθήκες ξήρανσης και τα προϊόντα που προκύπτουν ονομάζονται αερογέλες. Οι αερογέλες απαιτούν εξαιρετικά αργή απομάκρυνση του διαλύτη από το στερεό δίκτυο ενώ η διαδικασία σύνθεσης τους είναι ιδιαίτερα απαιτητική από άποψη κόστους και χρόνου. Συνεπώς, μέχρι σήμερα οι αερογέλες βρίσκουν εφαρμογή σε πλέον εξειδικευμένες εφαρμογές ενώ η χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα είναι σε πρώιμο στάδιο. Ακολουθεί το στάδιο της έψησης. Η επιλογή της βαθμίδας θερμοκρασίας και ο χρόνος παραμονής των υλικών στη θερμοκρασία αυτή ολοκληρώνει το σχεδιασμό παραγωγής των κεραμικών υλικών. [37]

3.2 Εμβάθυνση στη μέθοδο Sol-Gel

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, κρίθηκε σκόπιμο να ακολουθήσει μία σύντομη αναφορά στις αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά τη σύνθεση των υδρογελών με πρόδρομες ενώσεις αλκοξείδια του πυριτίου. Οι πιο διαδεδομένες εξ αυτών είναι το τετραμεθοξυσιλάνιο (TMOS) και το τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS) με το τελευταίο να αποτελεί την ένωση η οποία επιλέχθηκε για τις συνθέσεις της παρούσας διπλωματικής. Τα αλκοξυσιλάνια αποτελούν ομάδα μονομερών μορίων, τα οποία όταν έρχονται σε επαφή με το νερό υδρολύονται, με αποτέλεσμα οι αιθοξυ-ομάδες (περίπτωση τετρα-αιθοξυσιλάνιου) να αντικαθίστανται από ομάδες υδροξυλίου. Στη συνέχεια, τα μόρια υπόκεινται σε αντιδράσεις συμπύκνωσης, καθώς οι ομάδες υδροξυλίου διαφορετικών μορίων αλληλεπιδρούν με το σιλάνιο, με τελικό αποτέλεσμα τον σχηματισμό δεσμών σιλοξάνης (-Si-O-Si-). Παρά τη διαδοχική παράθεση της συνθετικής αυτής πορείας, τονίζεται πως στην πραγματικότητα οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης δεν διαδέχονται η μία την άλλη αλλά λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με ανταγωνιστικό χαρακτήρα. Σε κάθε περίπτωση, η παρουσία όσο το δυνατόν περισσότερων δεσμών σιλοξάνης (-Si-O-Si-) οδηγεί σε σταθερότερες γέλες. Τα πιο διαδεδομένα αλκοξυσιλάνια παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

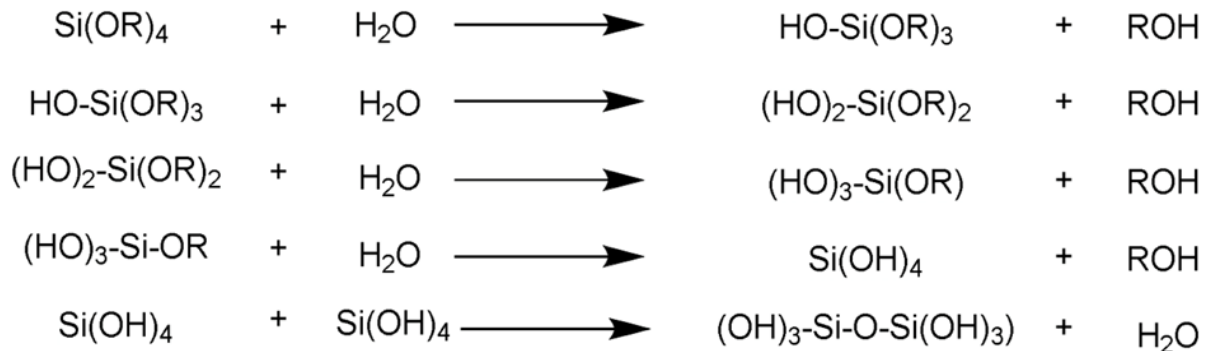
**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

Chemical Name	Abbreviation	Chemical Formula
Tetraethoxysilane	TEOS	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si
Tetramethylorthosilicate	TMOS	C ₄ H ₁₂ O ₄ Si
Methyltriethoxysilane	MTES	C ₇ H ₁₈ O ₃ Si
Methyltrimethoxysilane	MTMS	C ₄ H ₁₂ O ₃ Si
Vinyltrimethoxysilane	VTMS	C ₅ H ₁₂ O ₃ Si
Phenyltrimethoxysilane	PTMS	C ₉ H ₁₄ O ₃ Si
3-Aminopropyltrimethoxysilane	APTMS	C ₆ H ₁₇ NO ₃ Si
Aminopropyltriethoxysilane	APTES	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si
N-(2-Aminoethyl) 3-aminopropyltrimethoxysilane	AEAPS	C ₈ H ₂₂ N ₂ O ₃ Si
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane	GPTMS	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si
3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane	MAPTS	C ₁₀ H ₂₂ O ₄ Si

Πίνακας 1: Συνομογραφία, χημική ονομασία και τύπος των δημοφιλέστερων αλκοξυσιλανίων που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ουσίες για τη σύνθεση των υβριδικών υλικών.

Οι αντιδράσεις σχηματισμού της πυριτικής υδρογέλης επιτυγχάνονται με τη μέθοδο λύματος-πηκτής βασιζόμενη στην όξινη υδρόλυση ενός αλκοξυσιλανίου ακολουθούμενη από τον πολυμερισμό του ορθοπυριτικού οξέος σε ουδέτερο pH ως ακολούθως (Εικόνα 3):

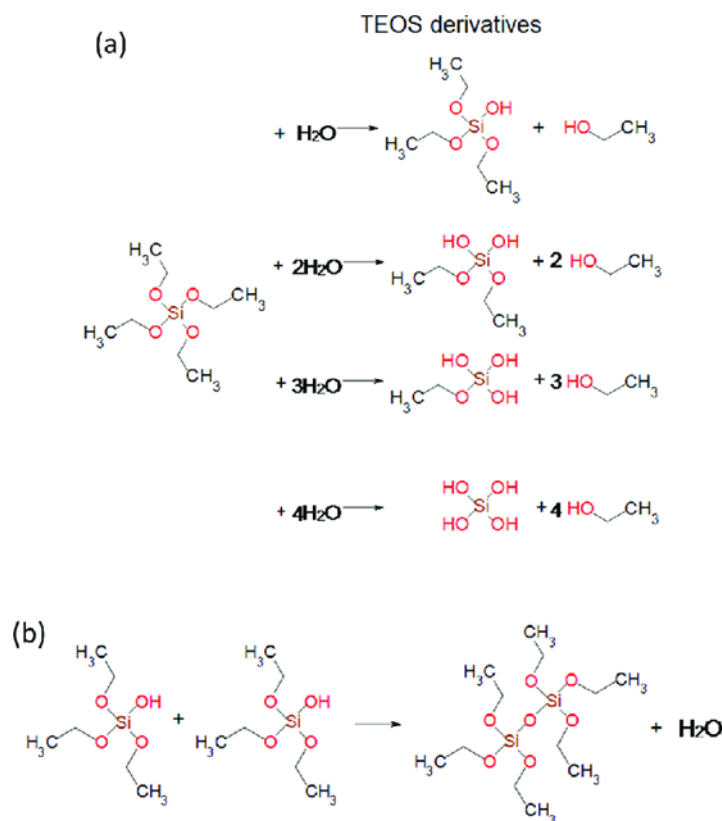
**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



Εικόνα 3: Πορεία Υδρόλυσης-Συμπύκνωσης - Πολυμερισμού Αλκοξυσιλανίου

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι η υδρόλυση μπορεί να είναι πλήρης ή μερική, ενώ η κατάλυση των αντιδράσεων αυτών λαμβάνει χώρα παρουσία οξέων (όξινη κατάλυση) ή βάσεων (βασική κατάλυση). Η επίδραση της διαφοροποίησης αυτής εξετάζεται στο αμέσως επόμενο εδάφιο.

Στην περίπτωση της παρούσας εργασίας, το χρησιμοποιούμενο αλκοξυσιλάνιο είναι το τετρα-αιθοξυσιλάνιο (TEOS) και οι αντιδράσεις Υδρόλυσης – Συμπύκνωσης – Πολυμερισμού του παρουσιάζονται στην Εικόνα 4 για μερική και πλήρη υδρόλυση.



Εικόνα 4: Πορεία Υδρόλυσης (α) Πολυμερισμού (β) TEOS. [38]

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

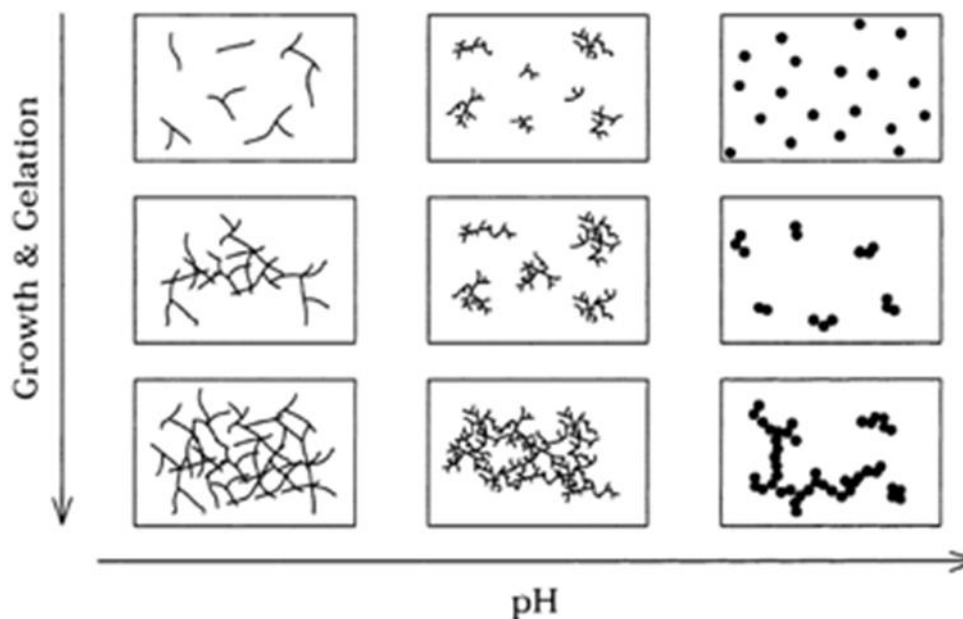
Οι κυριότερες παράμετροι οι οποίες επιδρούν στις αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης είναι οι εξής:

1. Το είδος των πρόδρομων ενώσεων
2. Το pH (όξινη η βασική κατάλυση των αντιδράσεων)
3. Η αναλογία αλκοξυομάδων/νερού (R/W)
4. Η παρουσία ηλεκτρολυτών
5. Η θερμοκρασία
6. Οι συγκεντρώσεις πρόσθετων ενώσεων στα πρόδρομα διαλύματα

Όσον αφορά το είδος των πρόδρομων ενώσεων, αναφέρθηκε παραπάνω πως οι δύο κυριότερες ενώσεις αλκοξειδίων του πυριτίου είναι το τετραμεθοξυσιλάνιο και το τετρααιθοξυσιλάνιο. Η πρώτη προσφέρει ταχύτερους ρυθμούς υδρόλυσης έναντι της δεύτερης καθώς ο βαθμός διακλάδωσης της πρόδρομης ένωσης αλλά και η αύξηση του μήκους της οργανικής αλυσίδας οδηγεί σε μείωση του ρυθμού υδρόλυσης. Παρόλα αυτά, στην εργασία αυτή επιλέχθηκε η χρήση τετρααιθοξυσιλάνιου με παραπροϊόν την αιθανόλη έναντι της μεθανόλης καθώς στόχος ήταν η χρήση όσο το δυνατόν λιγότερο τοξικών διαλυτών.

Η δεύτερη παράμετρος, το pH, είναι ιδιαίτερα κρίσιμη για το σχηματισμό των γελών. Προκειμένου να ξεκινήσει η υδρόλυση το ελάχιστο pH είναι 7 ενώ για την αντίδραση της συμπύκνωσης περίπου 4.5. Σε τιμές pH χαμηλότερες του 5, η αντίδραση της υδρόλυσης ευνοείται ενώ η συμπύκνωση αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα. Αυτό οδηγεί στην εμφάνιση περισσότερων ομάδων Si-OH. Αντίθετα για μεγαλύτερες τιμές pH το ρυθμορυθμιστικό βήμα είναι αυτό της υδρόλυσης. Περνώντας στην αναλογία αλκοξυομάδων/νερού (R/W), η αύξηση της ποσότητας νερού εν γένει ευνοεί τη δημιουργία σιλανολών έναντι δεσμών σιλοξάνης. Η παρουσία διαλύτη και η φύση αυτού επιδρά στην τελική δομή των υδρογελών. Οι πολικοί διαλύτες, συμπεριλαμβανομένου του νερού σταθεροποιούν πολικές ενώσεις όπως οι $[Si(OR)_x(OH)_y]_n$ μέσω δεσμών υδρογόνου. Τέλος, η παρουσία ηλεκτρολυτών επιδρά στη σταθερότητα των κolloειδών ενισχύοντας τις απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων αλλά επηρεάζει ταυτόχρονα και τη συμπεριφορά των γελών κατά το στάδιο της ζελατινοποίησης. Στην Εικόνα 5 παρουσιάζεται η επίδραση της όξινης/βασικής κατάλυσης στη μορφολογία των νανοσωματιδίων.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



Εικόνα 5: Επίδραση του pH στην τελική μικροδομή των υδρογελών. [39]

Ενδεικτικά για την όξινη κατάλυση αναφέρονται αυτά του υδροχλωρικού, του θειικού, του νιτρικού, του οξαλικού, του φορμικού κ.α. Υπό όξινες συνθήκες η υδρόλυση ευνοείται και προχωράει με ταχύ ρυθμό. Ως εκ τούτου η αντίδραση της συμπύκνωσης είναι το ρυθμορυθμιστικό βήμα. Οι βασικοί καταλύτες οδηγούν στο σχηματισμό συμπαγών υψηλής διακλάδωσης πυριτικών δικτύων σε σχέση με τις αντιδράσεις υδρόλυσης-συμπύκνωσης παρουσία οξέων-καταλυτών όπου παράγονται αρχικά γραμμικά ή τυχαία διακλαδισμένα πολυμερή. Καθώς, λοιπόν, ο αριθμός των δεσμών σιλοξανίων αυξάνεται, οι μεμονωμένες αλυσίδες γεφυρώνονται, σχηματίζουν ένα κολλοειδές αιώρημα και διαμορφώνουν ένα πήκτωμα (gel). Τέλος, είναι δυνατόν να υπάρξει συνδυασμός όξινων και βασικών καταλυτών. ([38], [39])

Στο τρίτο στάδιο διεξάγεται η γήρανση του gel. Αξίζει να αναφερθεί πως οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης θα εξακολουθούν να λαμβάνουν χώρα ακόμα και μετά τη δημιουργία της γέλης λόγω της παρουσίας διαλύτη ο οποίος δεν πρόλαβε να εξατμιστεί, με αποτέλεσμα τη δημιουργία σταυροδεσμών. Το πήκτωμα σε αρχικό στάδιο διατηρεί την ευκαμψία του.

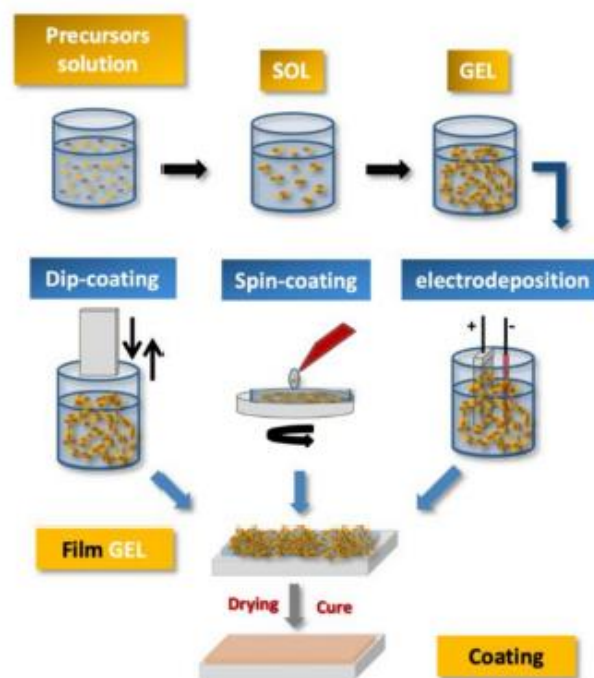
Μετά τη γήρανση ακολουθεί η ξήρανση, κατά την οποία οι παγιδευμένες πτητικές ουσίες (νερό, αλκοόλη κ.λπ.) αποβάλλονται από το δίκτυο καθώς αυτό συρρικνώνεται. Στο στάδιο αυτό δηλαδή γίνεται η απομάκρυνση του υγρού διαλύτη από το δίκτυο. Η μέθοδος η οποία επιλέγεται καθορίζει και το τελικό προϊόν. Ανάλογα με τον μέθοδο ξήρανσης, το προϊόν που προκύπτει ονομάζεται ξηρογέλη, αερογέλη ή κρουογέλη. Οι κλασσικές μέθοδοι ξήρανσης επιφέρουν συρρίκνωση του στερεού δικτύου ενώ σε περιπτώσεις βίαιης απομάκρυνσης του διαλύτη παρατηρούνται ρωγμές. Τα xerogel δημιουργούνται όταν η ξήρανση του πηκτώματος γίνεται ήπια με αποτέλεσμα το δίκτυο των πόρων που έχει σχηματιστεί να καταρρέει, λόγω τριχοειδών φαινομένων. Όταν όμως η ξήρανση του πηκτώματος λαμβάνει

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

χώρα σε υπερκρίσιμες συνθήκες, έχουμε την δημιουργία aerogel, το οποίο χαρακτηρίζεται από χαμηλή πυκνότητα και υψηλό πορώδες. [37]

Ακολουθεί το στάδιο της έψησης. Η επιλογή της βαθμίδας θερμοκρασίας και ο χρόνος παραμονής των υλικών στη θερμοκρασία αυτή ολοκληρώνει τον σχεδιασμό παραγωγής των κεραμικών υλικών.

Τα παραπάνω στάδια, τα οποία αφορούν στη συνθετική πορεία για τη δημιουργία υλικών με τη μέθοδο sol-gel παρουσιάζονται σχηματικά στην Εικόνα 6 που ακολουθεί:



Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση των βημάτων και των διαδικασιών που χρησιμοποιούνται για την απόκτηση επικαλύψεων sol-gel. [39]

Κλείνοντας την ενότητα αυτή, αξίζει να αναφερθεί πως παρά την ευρεία χρήση των αλκοξυσιλανίων για τη δημιουργία πυριτικών γελών, η συνθετική αυτή οδός συναντάει ορισμένες δυσκολίες. Τα προϊόντα που προκύπτουν μετά την ξήρανση, οι ξηρογέλες, αποτελούν ψαθυρά υλικά τα οποία στερούνται ευκαμψίας. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το εμπόδιο, προτείνεται η σύνθεση υβριδικών οργανικών-ανόργανων υλικών.

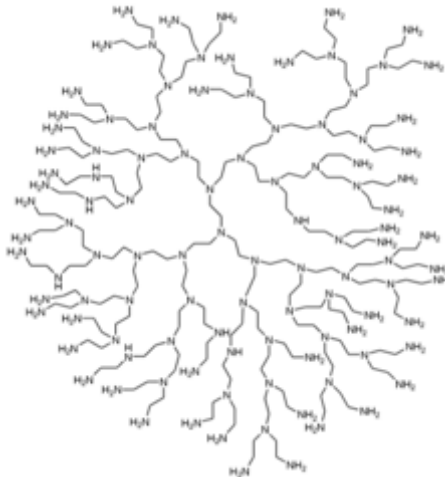
3.3 Σύνθεση Υβριδικών Οργανικών Ανόργανων υλικών

Η σύνθεση υβριδικών οργανικών - ανόργανων υλικών αποτελεί μία από τις κυριότερες περιπτώσεις στις οποίες η μέθοδος sol-gel υπερτερεί έναντι όλων των διαθέσιμων συνθετικών οδών εξαιτίας των ήπιων συνθηκών κατά τις οποίες διεξάγεται. Προκειμένου να σχεδιαστούν με τον βέλτιστο δυνατό τρόπο τα υλικά αυτά και με σκοπό τη δημιουργία γελών με τις επιθυμητές ιδιότητες πρέπει να ληφθούν υπόψη πολλές παράμετροι όπως για παράδειγμα η χημική σύσταση οργανικών/ανόργανων ενώσεων, η αναλογία αυτών, ο βαθμός αλληλεπίδρασής τους και άλλα. Στα συστήματα αυτά, το οργανικό τμήμα οδηγεί σε ευκαμψία, ενώ το ανόργανο τμήμα βελτιώνει μηχανικές ιδιότητες, όπως αντοχή στην τριβή, οπτικές ιδιότητες και θερμική αντοχή. Οι τελικές ιδιότητες των υβριδικών συστημάτων δεν επηρεάζονται μόνο από την αναλογία οργανικών/ανόργανων συστατικών, αλλά και από άλλες παραμέτρους, όπως τη μορφολογία, το μέγεθος και την κατανομή μεγέθους των ανόργανων σωματιδίων, την ομοιογένεια του ανόργανου με το οργανικό μέρος, το ποσό διαχωρισμού φάσης, τη μορφολογία του υβριδικού συστήματος, το μοριακό βάρος του οργανικού πολυμερούς και τη διαλυτότητα του στο διάλυμα sol-gel, και άλλα. ([19], [40])

Η ενσωμάτωση των οργανικών ενώσεων στις υδρογέλες δύναται να λάβει χώρα με δύο τρόπους είτε μέσω χημικής σύνδεσης είτε απουσία αυτής. Στις περιπτώσεις κατά τις οποίες δεν πραγματοποιείται χημική σύνδεση, η ενσωμάτωση της οργανικής ουσίας πραγματοποιείται σε πρώτο στάδιο όπου αναμιγνύεται με τις πρόδρομες ενώσεις. Η δημιουργία του στερεού πυριτικού δικτύου οδηγεί σε εγκλωβισμό της οργανικής ένωσης στο πλέγμα ενώ η αλληλεπίδρασή της με το ανόργανο τμήμα είναι ασθενής. Η τεχνική αυτή εξυπηρετεί περιπτώσεις πολυμερικών ενώσεων και μετάλλων.

Στην παρούσα εργασία το πολυμερές το οποίο προστίθεται στην πυριτική γέλη είναι η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (ΗΒΡΕΙ). Το συγκεκριμένο πολυμερές έχει κατιονικό χαρακτήρα και ανήκει στη οικογένεια των δενδριτικών πολυμερών. Τα δενδριτικά πολυμερή είναι διακλαδισμένα πολυμερή μακρομόρια στα οποία ο πολυμερισμός δεν προχωράει γραμμικώς όπως συμβαίνει στα συμβατικά γραμμικά και διακλαδισμένα πολυμερή αλλά ακτινωτά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να έχουν σχήμα που προσομοιάζει τα κλαδιά ενός δέντρου [41]. Τα συμμετρικά δενδριτικά πολυμερή (δενδριμερή) παρουσιάζουν υψηλό ερευνητικό ενδιαφέρον αλλά μικρές δυνατότητες πρακτικής εφαρμογής λόγω της δυσκολίας σύνθεσης και καθαρισμού τους που οδηγούν σε χαμηλές αποδόσεις και ως εκ τούτου υψηλό κόστος. Για τους λόγους αυτούς έχει αναπτυχθεί ως εναλλακτική η παραγωγή των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών [42]. Οι ενώσεις αυτές είναι πολυμερή πολυδιασποράς με μη συμμετρικό σχήμα, και παρασκευάζονται με μικρό κόστος. Και στις δυο κατηγορίες δενδριτικών πολυμερών προκύπτει ότι με διαφοροποιήσεις των χαρακτηριστικών του κεντρικού πυρήνα, των επαναλαμβανόμενων μονάδων-κλαδιών και των ακραίων-τερματικών επιφανειακών ομάδων προκύπτουν πολυμερή με ιδιότητες προσαρμοσμένες ανάλογα με τις απαιτήσεις της κάθε περίπτωσης.

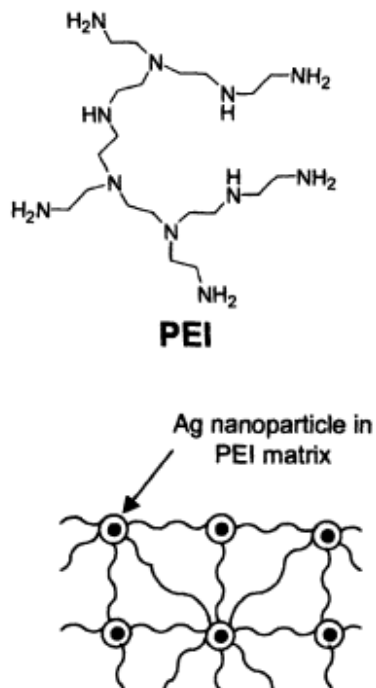
**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



Εικόνα 7: Η Υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη. [41]

Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη στην παρούσα εργασία αξιοποιείται τόσο ως προς την ικανότητά της να λειτουργήσει ως σταθεροποιητής της πυριτικής γέλης όσο και ως αναγωγικό μέσο. Οι κοιλότητες τις οποίες διαθέτει επιτρέπουν την ενσωμάτωση μικρών μορίων συμπεριλαμβανομένων καταλυτών, δραστικών φαρμακευτικών ενώσεων και οργανικών ρύπων. Η παρουσία πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών αμινομάδων της επιτρέπουν να λειτουργήσει ως ένα ήπιο αναγωγικό μέσο για μέταλλα χαμηλού δυναμικού αναγωγής. Στην κατεύθυνση αυτή, επιχειρήθηκε η προσθήκη νιτρικού αργύρου στις πυριτικές υδρογέλες με στόχο την αναγωγή τους σε στοιχειακό άργυρο όπως φαίνεται σχηματικά στην Εικόνα 8 [43]. Η χρήση υβριδικών επικαλύψεων sol-gel σε μεταλλικά υποστρώματα συμπεριλαμβανομένου του αλουμινίου, οι οποίες είναι σε θέση να ενσωματώνουν νανοσωματίδια αργύρου έχει δείξει ιδιαίτερα ενδιαφέροντα αποτελέσματα και για αυτό το λόγο στα πλαίσια αυτής της εργασίας θα διερευνηθεί. [42]

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ



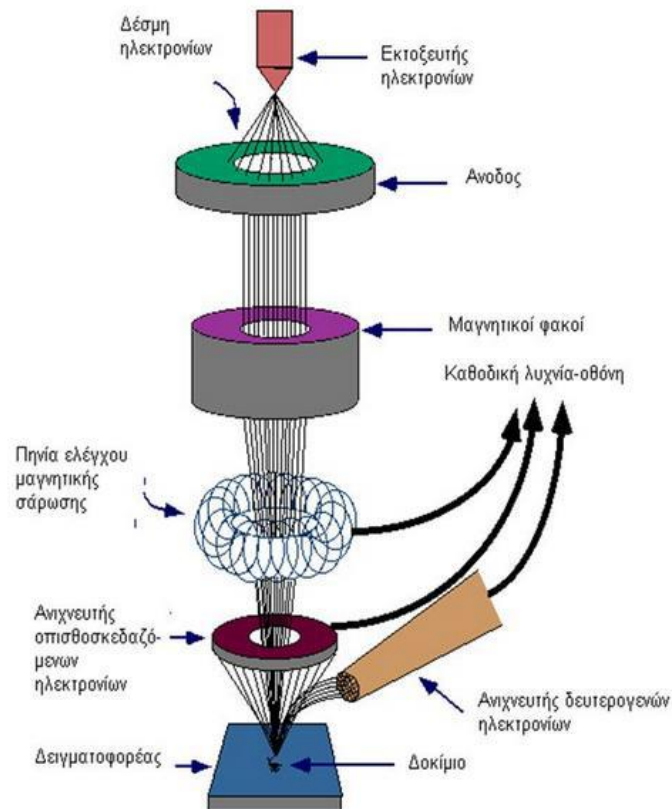
Εικόνα 8: Η απεικόνιση ενός πολυμερούς δικτύου που λειτουργεί ως πρότυπο για τα νανοσωματίδια αργύρου.
[43]

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. Τεχνικές Χαρακτηρισμών

4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) αποτελεί μια σύγχρονη και ευέλικτη μέθοδο ανάλυσης, σχεδιασμένη για απευθείας παρατήρηση επιφανειών στερεών αντικειμένων. Οι απεικονίσεις αντλούνται σαρώνοντας ακτινοβολία. Η λειτουργία του βασίζεται στη χρήση δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φωτόνια (οπτικό μικροσκόπιο) για να ακτινοβοληθεί η μελετώμενη επιφάνεια. Λόγω της κυματικής φύσης των ηλεκτρονίων αυτών, ο χειρισμός τους επεκτείνεται και στην εστίαση σε πολύ μικρό εμβαδόν επιφάνειας. Έτσι επιτυγχάνεται η σάρωση. Ακολούθως ηλεκτρόνια και αντικείμενο αλληλεπιδρούν. Αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης αυτής είναι η εναπόθεση ενέργειας σε συγκεκριμένη περιοχή (όγκος αλληλεπίδρασης) και η παραγωγή μορφών δευτερεύουσας ακτινοβολίας. Εκπέμπονται δηλ. ηλεκτρόνια κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered)) καθώς και ακτίνες Χ. Ανιχνεύοντας τώρα τα ηλεκτρόνια αυτά, προκύπτουν πληροφορίες για τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν την εν λόγω επιφάνεια του αντικειμένου. Αυτές οι πληροφορίες μεταφράζονται τελικά σε πληροφορίες μορφολογίας και σύστασης. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων προφανώς επηρεάζεται και από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας παράλληλα ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να προκύψει η ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση της επιφανείας του αντικειμένου. [44]



Εικόνα 9: Διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM). [24]

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

Τα πλεονεκτήματα έναντι των παραδοσιακών μικροσκοπίων είναι το μεγάλο βάθος πεδίου και η υψηλότερη ανάλυση που δίνει την δυνατότητα μεγέθυνσης σε πολύ υψηλά επίπεδα. Άλλο πλεονέκτημα είναι η χρήση ηλεκτρομαγνητών αντί για φακούς οι οποίοι παρέχουν πολύ καλύτερο έλεγχο ως προς το βαθμό μεγέθυνσης.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται κυρίως από:

- i. το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων,
- ii. το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης,
- iii. το θάλαμο που τοποθετείται το δείγμα,
- iv. την αντλία κενού και
- v. το σύστημα ανιχνευτών και παρουσίασης.

Επίσης, για τη λειτουργία του μικροσκοπίου είναι απαραίτητο να υπάρχει υψηλό κενό μέσα στην κολώνα του μικροσκοπίου και μέσα στο θάλαμο δοκιμών. ([45], [46])



Εικόνα 10: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης. [47]

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων είναι:

1. Ο σχηματισμός της δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το αντικείμενο μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.
2. Η σάρωση της επιφανείας, χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη.
3. Η καταγραφή της αλληλεπίδρασης από τους ανιχνευτές και μετατροπή σε εικόνα. [44]

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 συνήθων 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. [48]

5. Πειραματική Διαδικασία

5.1 Συνοπτική Περιγραφή Πειραματικού Μέρους

Το τμήμα αυτό έχει ως στόχο την παράθεση της συνθετικής πορείας που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση υβριδικών οργανικών-ανόργανων επικαλύψεων σε μεταλλικά υποστρώματα. Τα μέταλλα τα οποία εξετάζονται είναι ο χάλυβας τύπου Sanmac 4541 ο οποίος έχει υποστεί αμβολή δημιουργώντας μία σχετική επιφανειακή τραχύτητα και το αλουμίνιο AA2024. Η επιλογή των υποστρωμάτων αυτών είχε ως στόχο να αναδείξει την επίδραση της τραχύτητας στη διαδικασία της επικάλυψης για δύο ευρέως χρησιμοποιούμενα μέταλλα.

Ακόμη εξετάστηκε η επίδραση της ταχύτητας στη μέθοδο επικάλυψης μέσω βύθισης μελετώντας ταχύτητες απομάκρυνσης δοκιμίου 1cm/min και 3cm/min. Τέλος εξετάστηκε η σύνθεση πολλαπλών επιστρώσεων μέσω διαδοχικών εμβαπτίσεων μιας και η δυνατότητα εναπόθεσης πολλαπλών ομοιόμορφων στρώσεων αποτελεί ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου.

Τα παραπάνω μελετήθηκαν ως προς την ποιότητα της τελικής επικάλυψης όπως αυτή προέκυψε από την ανάλυση μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Ως υλικά επιστρώσεως χρησιμοποιήθηκαν υδρογέλες πυριτίας – υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης, η σύνθεση των οποίων θα αναλυθεί σε ακόλουθο εδάφιο. Η τεχνική επικάλυψης μέσω βύθισης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αυτοσχέδιας συσκευής ελεγχόμενης ταχύτητας βύθισης και απομάκρυνσης με τη χρήση ελεύθερου λογισμικού. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά της συσκευής παρατίθενται στην Ενότητα 6 της παρούσας εργασίας ενώ η ενότητα αυτή καλύπτει τη διαδικασία βαθμονόμησης του οργάνου.

5.2 Αντιδραστήρια - Εργαστηριακές Συσκευές

Τα αντιδραστήρια και οι εργαστηριακές συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι τα ακόλουθα:

Τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS) της εταιρείας Aldrich
Υδροχλωρικό Οξύ της εταιρείας Carolina
Νιτρικό Οξύ της εταιρείας Merck
Νιτρικός Άργυρος της εταιρείας Merck
Henkel Turco 5948
Υπερδιακλαδισμένη Πολυαιθυλενιμίνη M.B 25000 της εταιρείας Lupasol
Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Jeol JSM 6380-LV
Συσκευή Dip Coater
Μαγνητικός Αναδευτήρας
Ζυγός Ακριβείας
Πυριαντήριο της σειράς J.P. Selecta

5.3 Πρώτη Σειρά Πειραμάτων

Η πρώτη σειρά πειραμάτων αφορούσε υποστρώματα τύπου Sanmac 4541 διαστάσεων 6x2 cm τα οποία είχαν υποστεί αμβολή. Στόχος της συγκεκριμένης σειράς ήταν ο προσδιορισμός της βέλτιστης ταχύτητας βύθισης και απομάκρυνσης του δοκιμίου. Για το σκοπό αυτό εξετάστηκαν δύο εξαιρετικά χαμηλές ταχύτητες, 1cm/min και 3cm/min ενώ στα

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

δείγματα δεν έγινε οποιαδήποτε προεργασία πριν την επικάλυψη τους. Το δείγμα στο οποίο έγινε η επικάλυψη με ταχύτητα βύθισης 3cm/min θα αναφέρεται ως δείγμα KA1 ενώ το δείγμα με ταχύτητα βύθισης 1cm/min ως KA2.

Η σύνθεση της υβριδικής επικάλυψης πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη υδρολυμένου τετρααιθοξυσιλανίου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης συγκεντρώσεως 40 mM σε πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμινο-ομάδες σε αναλογία 1/4. Για τη δημιουργία της πολυμερικής-πυριτικής υδρογέλης το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 7 με τη χρήση Trizma base, ενός κοινού ρυθμιστικού μέσου. Για τους υπολογισμούς της συγκέντρωσης της πολυαιθυλενιμίνης αξιοποιήθηκαν τα δεδομένα του προμηθευτή όπως αυτά συνοψίζονται στον Πίνακα 2.

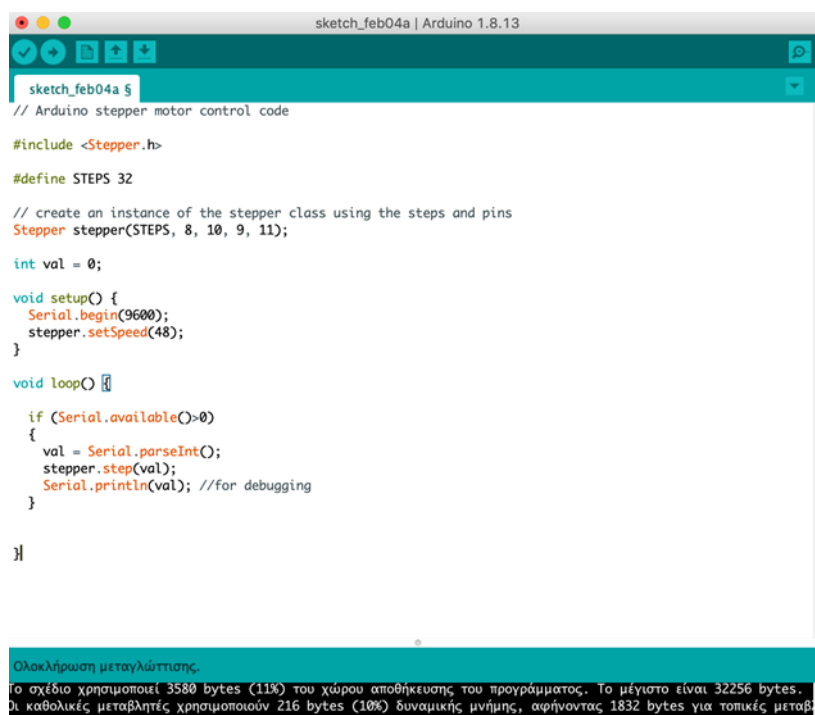
Από τον πίνακα προέκυψε η αναλογία του πολυμερούς σε πρωτοταγείς/δευτεροταγείς/τριτοταγείς αμινο-ομάδες αλλά και η καθαρότητά του. Η υδρόλυση του τετρααιθοξυσιλανίου προέκυψε από την όξινη υδρόλυση τετρα-αιθοξυ-σιλανίου συγκέντρωσης 1M παρουσία αραιού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 5mM.

Lupasol		WF
Average Molar Mass (GPC, BASF method)	[g/mol]	25000
Viscosity (ISO 2555, Brookfield)	[mPa·s]	>200000
Concentration (ISO 3251)	[%]	99
Water Content (DIN 53715, K. Fischer)	[%]	1
Refractive index (DIN 51423, 20°C)		1.530
pH (DIN 19266, 1% dry substance in dist. H ₂ O)		11
pH (as supplied)		13
Density (DIN 51757, 20°C)	[g/cm ³]	1.10
Charge density (cationic)	[meq/g-TS]	17
Monomers Ethylenimin (BASF-Methode)	[ppm]	<1
Pour point (ISO 3016)	[°C]	-3
Ratio of prim./sec./tert. Amine (BASF method, °C NMR)		1/1.1/0.7

Πίνακας 2: Χαρακτηριστικά υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης.

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

Αμέσως μετά τη σύνθεση της υδρογέλης, το μεταλλικό υπόστρωμα KA1 τοποθετήθηκε στη συσκευή βύθισης. Η ταχύτητα ορίστηκε στον κώδικα μέσω του “set speed” το οποίο έλαβε την τιμή 48 και η οποία αντιστοιχεί σε 3cm/min και επιλέχθηκε μέσω της σειριακής πλατφόρμας η κάθοδος του δοκιμίου προκειμένου να ξεκινήσει η διαδικασία της επικάλυψης (Εικόνα 11). Το δείγμα παρέμεινε βυθισμένο για διάστημα 3 λεπτών οπότε και ξεκίνησε να απομακρύνεται από το μέσο επικάλυψης με ταχύτητα 3cm/min μέσω εντολής της σειριακής πλατφόρμας. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για το δεύτερο δείγμα KA2 με τη διαφορά πως αυτή τη φορά η ταχύτητα ρυθμίστηκε σε 1cm/min ορίζοντας το “set speed” στην τιμή 16 (Εικόνα 12).



```
sketch_feb04a | Arduino 1.8.13
sketch_feb04a
// Arduino stepper motor control code

#include <Stepper.h>

#define STEPS 32

// create an instance of the stepper class using the steps and pins
Stepper stepper(STEPS, 8, 10, 9, 11);

int val = 0;

void setup() {
  Serial.begin(9600);
  stepper.setSpeed(48);
}

void loop() {

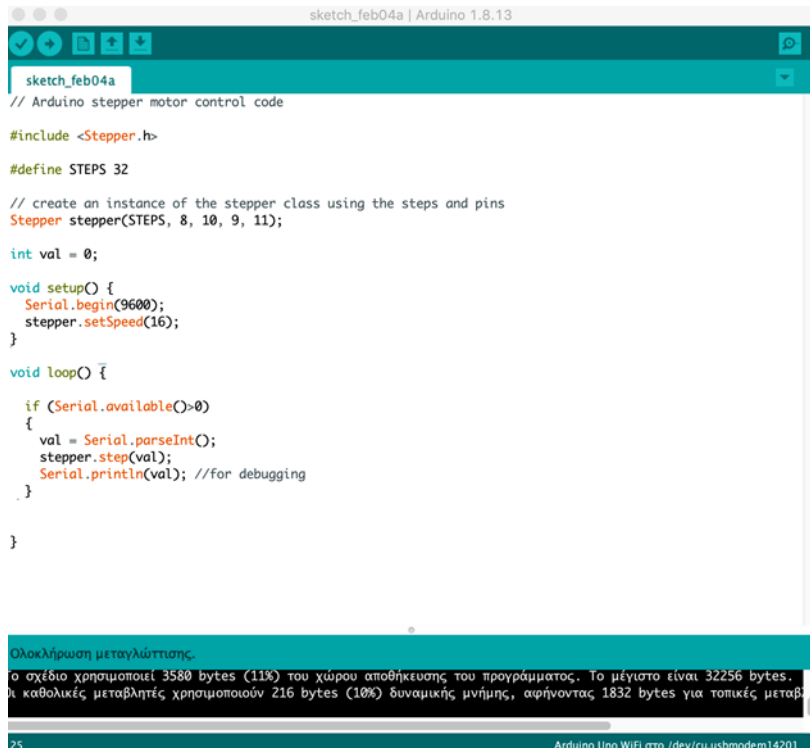
  if (Serial.available() > 0)
  {
    val = Serial.parseInt();
    stepper.step(val);
    Serial.println(val); //for debugging
  }

}
```

Ολοκλήρωση μεταγλώττισης.
Το σχέδιο χρησιμοποιεί 3580 bytes (11%) του χώρου αποθήκευσης του προγράμματος. Το μέγιστο είναι 32256 bytes.
Οι καθολικές μεταβλητές χρησιμοποιούν 216 bytes (10%) δυναμικής μνήμης, αφήνοντας 1832 bytes για τοπικές μεταβ.

Εικόνα 11: Ρύθμιση ταχύτητας στα 3cm/min

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ



```
sketch_feb04a | Arduino 1.8.13
sketch_feb04a
// Arduino stepper motor control code

#include <Stepper.h>

#define STEPS 32

// create an instance of the stepper class using the steps and pins
Stepper stepper(STEPS, 8, 10, 9, 11);

int val = 0;

void setup() {
  Serial.begin(9600);
  stepper.setSpeed(16);
}

void loop() {
  if (Serial.available() > 0)
  {
    val = Serial.parseInt();
    stepper.step(val);
    Serial.println(val); //for debugging
  }
}
```

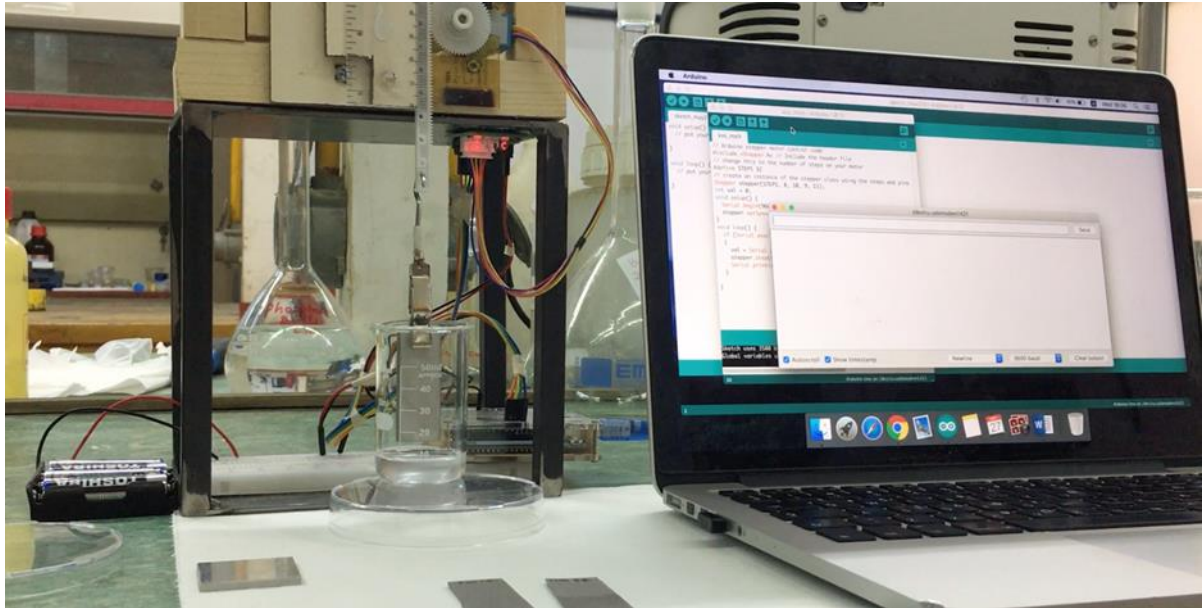
Ολοκλήρωση μεταγλώττισης.
ο σχέδιο χρησιμοποιεί 3580 bytes (11%) του χώρου αποθήκευσης του προγράμματος. Το μέγιστο είναι 32256 bytes.
η καθολικές μεταβλητές χρησιμοποιούν 216 bytes (10%) δυναμικής μνήμης, αφήνοντας 1832 bytes για τοπικές μεταβ.

Arduino Uno WiFi Core (dev) (usbmodem1420)

Εικόνα 12: Ρύθμιση ταχύτητας στα 1cm/min.

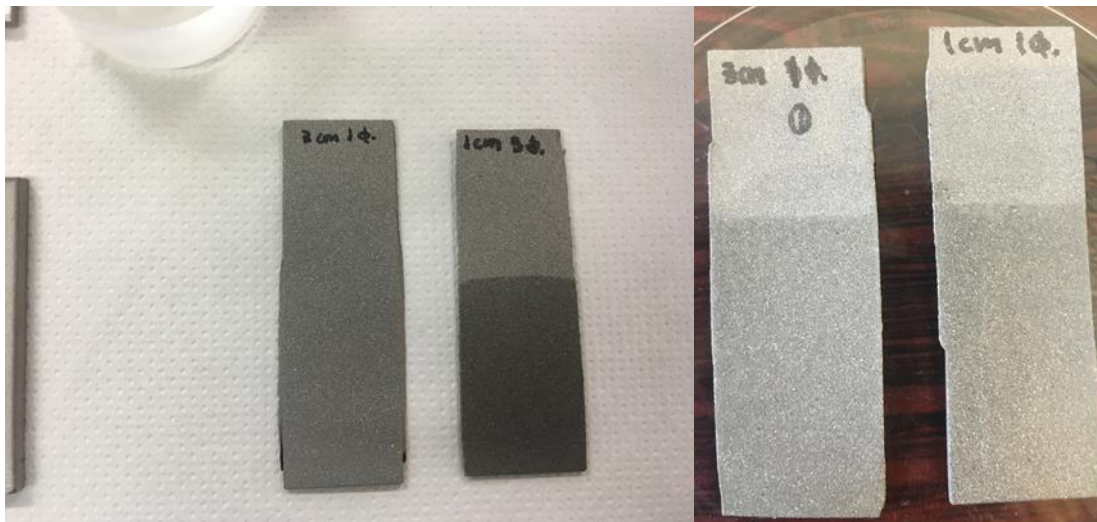
Η διάταξη παρουσιάζεται στην Εικόνα 13 που ακολουθεί και περιλαμβάνει τη σύνδεση της συσκευής βύθισης με ηλεκτρονικό υπολογιστή από όπου καθίσταται δυνατός ο έλεγχος και η αυξομείωση της ταχύτητας βύθισης/απομάκρυνσης αλλά και η διαδρομή κίνησης του δοκιμίου.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



Εικόνα 13: Πειραματική διάταξη συστήματος βύθισης με ελεγχόμενη ταχύτητα.

Ακολούθησε η τοποθέτηση των δειγμάτων στο πυριαντήριο για διάστημα 24 ωρών με ρύθμιση θερμοκρασίας στους 30°C οπότε και αποθηκεύτηκαν έως τον χαρακτηρισμό τους (Εικόνα 14).



Εικόνα 14: Δείγματα προερχόμενα από τη ρύθμιση της ταχύτητας βύθισης και απομάκρυνσης στα 3cm/min και 1cm/min.

5.4 Δεύτερη Σειρά Πειραμάτων

Το τμήμα αυτό ακολουθεί την ίδια συνθετική πορεία που εφαρμόστηκε στην πρώτη σειρά για τη δημιουργία των υδρογελών. Διαφοροποιείται όμως ως προς το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα καθώς τα μεταλλικά δοκίμια τα οποία εμβαπτίστηκαν ήταν αλουμίνιο AA-2024. Η σύσταση του τύπου αυτού συνοψίζεται στον Πίνακα 3. Τα υποστρώματα αυτής της σειράς εξετάστηκαν για χρόνους παραμονής στο μέσο επικάλυψης για διάστημα 3 λεπτών (KA3) και 10 λεπτών (KA4).

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ti+Zr
AA2024	0.10	0.11	4.40	0.47	1.50	0.01	0.14	0.04	0.05
AA6061	0.74	0.40	0.22	0.14	0.90	0.18	0.09	0.05	-
AA7075	0.05	0.10	1.60	0.05	2.70	0.19	5.80	0.05	0.01

Πίνακας 3: Σύσταση δοκιμών αλουμινίου AA-2024. [49]

Σε αντίθεση με την περίπτωση του ανοξείδωτου χάλυβα, όπου δεν πραγματοποιήθηκε καμία προεργασία πριν την εμβάπτιση, στην περίπτωση του αλουμινίου προηγήθηκε ενδελεχής καθαρισμός. Πιο συγκεκριμένα, με οδηγό αντίστοιχες μελέτες του εργαστηρίου ([24], [48]) έγινε προεργασία που αναλύεται παρακάτω.

Αρχικά, 700ml απιονισμένου νερού τοποθετούνται σε δοχείο ζέσεως και η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 60°C με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας της εταιρείας Stuart. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται με τη χρήση θερμομέτρου, επιβεβαιώνοντας έτσι την ένδειξη θερμοκρασίας της συσκευής ανάδευσης. Όταν η ένδειξη της θερμοκρασίας σταθεροποιείται στους 60°C γίνεται προσθήκη 42g σκόνης TURCO TM 4215 (TURCO S.A. SPAIN) (Εικόνα 15), παρασκευάζοντας έτσι ένα αλκαλικό διάλυμα καθαρισμού περιεκτικότητας 60g αλκαλικής σκόνης ανά λίτρο απιονισμένου νερού.

Έπειτα, με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα πραγματοποιείται η διάλυση της σκόνης του TURCO εντός του νερού σε θερμοκρασία 60°C και μέχρι πλήρους διαλυτοποίησης.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



Εικόνα 15: Ζύγιση TURCO TM 4215. [24]

Το αλκαλικό διάλυμα αυτό επιτρέπει την απομάκρυνση τυχόν ακαθαρσιών και επικαθίσεων από την επιφάνεια των δοκιμών. Μετά την πλήρη διαλυτοποίηση της σκόνης, το δείγμα απομακρύνεται από τη συσκευή ανάδευσης και ακολουθεί η προσεκτική τοποθέτηση των μεταλλικών υποστρωμάτων σε αυτό, για διάστημα 15 λεπτών (Εικόνα 16).



Εικόνα 16: Τοποθέτηση μεταλλικών δοκιμών σε αλκαλικό διάλυμα TURCO TM 4215. [24]

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

Η διαδικασία αυτή ακολουθείται από έκπλυση των δοκιμίων με απιονισμένο νερό και ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετούνται σε διάλυμα νιτρικού οξέος 65% v/v (Εικόνα 17), για 15 λεπτά χωρίς παράλληλη θέρμανση.



Εικόνα 17: Τοποθέτηση μεταλλικών δοκιμίων σε διάλυμα νιτρικού. [24]

Τέλος, γίνεται έκπλυση των υποστρωμάτων με απιονισμένο νερό και ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου προτού ξεκινήσει η διαδικασία της επικάλυψης. ([24], [48])

Περνώντας στη σύνθεση της υδρογέλης, αυτή πραγματοποιείται με την προσθήκη υδρολυμένου τετρααιθοξυσιλανίου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης συγκεντρώσεως 40 mM σε πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμινο-ομάδες σε αναλογία 1/4. Για τη δημιουργία της πολυμερικής-πυριτικής υδρογέλης το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 7 με τη χρήση Trizma base.

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου παραμονής των δοκιμίων στην τελική ποιότητα της επικάλυψης εξετάζονται δύο χρόνοι παραμονής 3 λεπτών (KA3) και 10 λεπτών (KA4). Συνεπώς τα δείγματα αριθμούνται κατάλληλα και τοποθετούνται στη συσκευή βύθισης. Η ταχύτητα ρυθμίζεται στα 1cm/min ορίζοντας την τιμή set speed=16. Τα δείγματα παραμένουν στο μέσο επικάλυψης και στη συνέχεια ανασύρονται με την ίδια ταχύτητα ενώ στη συνέχεια οδηγούνται στο πυριαντήριο για διάστημα 24 ωρών με ρύθμιση θερμοκρασίας 30°C οπότε και αποθηκεύονται έως τον χαρακτηρισμό τους (Εικόνα 18).

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



Εικόνα 18: Μεταλλικά δοκίμια AA-2024 για διάστημα παραμονής 3 λεπτών (KA3) δεξιά και 10 λεπτών (KA4) αριστερά.

5.5 Τρίτη Σειρά Πειραμάτων

Η σειρά αυτή επιτρέπει την εξέταση της ποιότητας της τελικής επικάλυψης όταν επιχειρείται η εναπόθεση πολλαπλών στρώσεων υλικού επικάλυψης με στόχο την αύξηση του πάχους. Για τον σκοπό αυτό εξετάστηκαν και οι δύο τύποι υποστρώματος, ο χάλυβας Sanmac 4541 και το αλουμίνιο AA2024. Η προεργασία των δύο υλικών διαφέρει καθώς το αλουμίνιο υπέστη καθαρισμό όπως αυτός αναλύθηκε στη δεύτερη σειρά πειραμάτων ενώ ο χάλυβας δεν υπέστη καμία εργασία. Η ταχύτητα διατηρήθηκε σταθερή στην τιμή 1cm/min ορίζοντας την τιμή set speed=16. Διενεργήθηκαν 3 επαναλήψεις ανά υπόστρωμα κάθε μία ακολουθούμενη από το ενδιάμεσο στάδιο ξήρανσης στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 30°C για διάστημα μίας ώρας. Το δοκίμιο αλουμινίου αποτελεί το δείγμα (KA5) και ο χάλυβας το δείγμα (KA6).

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνονται τα δείγματα μετά το πέρας και των τριών επικαλύψεων προτού τοποθετηθούν στο πυριαντήριο.



Εικόνα 19: Μεταλλικά δοκίμια AA-2024 (KA5) και Sanpac 4541 (KA6).

5.6 Τέταρτη Σειρά Πειραμάτων

Η τέταρτη και τελευταία σειρά πειραμάτων εξετάζει ξανά και τα δύο υποστρώματα, το αλουμίνιο και τον ανοξείδωτο χάλυβα. Επιλέγεται ως ταχύτητα βύθισης και απομάκρυνσης η τιμή 1cm/min. Αυτό που αλλάζει σε σχέση με τις προηγούμενες σειρές είναι το μέσο επικάλυψης. Ως μέσο επικάλυψης επιλέγεται κολλοειδές πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης - αργύρου. Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή της συνθετικής πορείας του κολλοειδούς και των σταδίων επικάλυψης των δοκιμίων.

Σύνθεση Νανοσωματιδίων Αργύρου

Ως πρόδρομη ένωση επιλέγεται το άλας νιτρικού αργύρου ενώ ως αναγωγικό μέσο επιλέγεται διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης το οποίο θα οδηγήσει στην αναγωγή των ιόντων αργύρου σε στοιχειακό άργυρο. Η αντίδραση αναγωγής μελετάται για διάστημα 5 ημερών. Από τα δεδομένα του Πίνακα 2 παρασκευάζονται 50 ml υδατικού διαλύματος υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης συγκέντρωσης 40 mM σε πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμινοομάδες. Πιο συγκεκριμένα γίνεται ζύγιση 0.11 g πολυμερούς σε δοχείο ζέσεως και προσθήκη 50 ml νερού. Το διάλυμα τοποθετείται σε συσκευή ανάδευσης έως την πλήρη διαλυτοποίηση με ταυτόχρονη ρύθμιση της θερμοκρασίας στους 40°C.

Στη συνέχεια ακολουθεί η προσθήκη του νιτρικού αργύρου υπό έντονη ανάδευση με τελική συγκέντρωση αυτού στο δείγμα τα 10mM. Κατά την προσθήκη του νιτρικού αργύρου η θερμοκρασία παραμένει σταθερή στους 40°C.

Στη συνέχεια ακολουθεί η προσθήκη του νιτρικού αργύρου υπό έντονη ανάδευση με τελική συγκέντρωση αυτού στο δείγμα τα 10mM. Κατά την προσθήκη του νιτρικού αργύρου η θερμοκρασία παραμένει σταθερή στους 40°C. Η ταυτόχρονη παροχή θερμότητας στο δείγμα αποτελεί προσπάθεια επιτάχυνσης της αναγωγής υποβοηθώντας την αναγωγική δράση των αμινο-ομάδων της πολυαιθυλενιμίνης. Προκειμένου να επιτευχθεί ομοιομορφία ως προς το μέγεθος και το σχήμα των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων αργύρου επιλέγονται υψηλές στροφές ανάδευσης. Η παροχή θερμότητας διατηρείται για τις πρώτες δύο ώρες ενώ στη συνέχεια το δείγμα παραμένει υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Οι εικόνες που ακολουθούν είναι ενδεικτικές και περιγράφουν την πορεία της αναγωγής για το διάστημα 3 ημερών. Ως αρχικός χρόνος $t=0$ ορίζεται η προσθήκη του νιτρικού αργύρου στο διάλυμα του πολυμερούς.

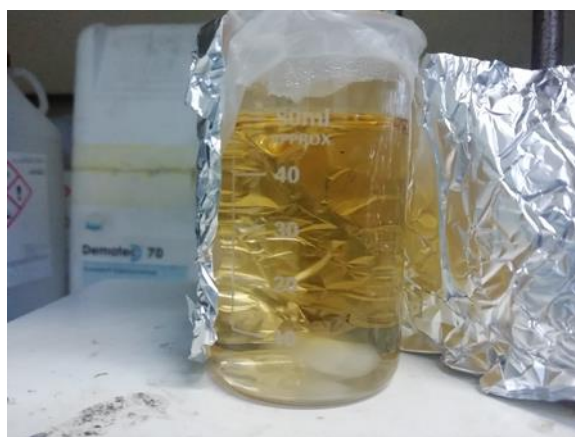
**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



Εικόνα 20: Διάστημα αναγωγής $t=1h$ από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.

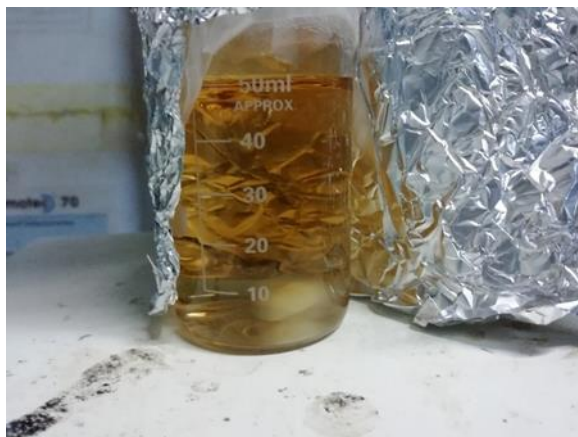


Εικόνα 21: Διάστημα αναγωγής $t=2h$ από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.

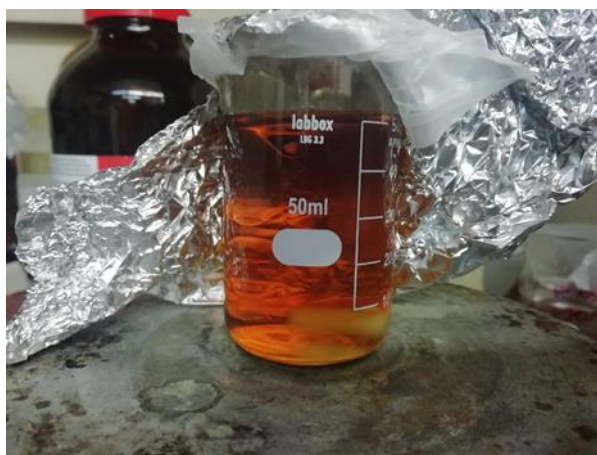


Εικόνα 22: Διάστημα αναγωγής $t=3h$ από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



Εικόνα 23: Διάστημα αναγωγής $t=4h$ από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.



Εικόνα 24: Διάστημα αναγωγής $t=24h$ από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.

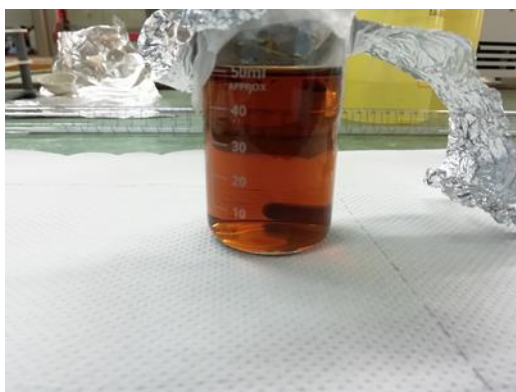
Η αλλαγή του χρώματος από διαυγές σε υποκίτρινο και στη συνέχεια σε πορφυρό αποτελεί ισχυρή ένδειξη για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων αργύρου. Ερμηνεύοντας την οπτική παρατήρηση της μεταβολής του χρώματος, προκύπτει πως η πολυαιθυλενιμίνη λειτουργεί ως αναγωγικό επιτρέποντας τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με μέγεθος εξαρτώμενο από τον χρόνο της αντίδρασης. Ο χρόνος αυτός ρυθμίζεται έτσι ώστε να υπάρχει η επιθυμητή αύξηση του μεγέθους των μεταλλικών σωματιδίων χωρίς να παρατηρείται καθίζηση. Οι συγκεντρώσεις λοιπόν του πολυμερούς στα 40 mM και του νιτρικού αργύρου στα 10mM επιτρέπουν στο πολυμερές να δράσει ταυτόχρονα ως σταθεροποιητής ρυθμίζοντας το μέγεθος των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων τα οποία συγκρατούνται στην πολυμερική μήτρα ενώ παράλληλα επηρεάζει τον βαθμό συσσωμάτωσης εξαιτίας του θετικού φορτίου των φερουσών αμινοομάδων.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

Στο χρονικό σημείο αυτό ($t=24h$) επιχειρείται η σύνθεση του πυριτικού κελύφους. Για το σκοπό αυτό προστίθενται 5 ml υδρολυμένου ορθοπυριτικού οξέος, προερχόμενου από την όξινη υδρόλυση τετρα-αιθοξυσιλανίου συγκέντρωσης 1M παρουσία υδροχλωρικού οξέος 1mM. Η σχεδόν άμεσα παρατηρούμενη θολότητα των δειγμάτων μετά την προσθήκη του υδρολυμένου τετρααιθοξυσιλανίου αποτελεί μία ένδειξη για τον σχηματισμό του πυριτικού κελύφους. Η απουσία ιζήματος και σε αυτή την περίπτωση αποτελεί ένα θετικό στοιχείο για την σταθερότητα του αιωρήματος και τη σύνδεση του πυριτικού κελύφους με τα νανοσωματίδια μετάλλου τα οποία περιβάλλονται από πολυαιθυλενιμίνη. Το δείγμα μελετάται για επιπλέον διάστημα 3 ημερών (Εικόνες 25-28) οπότε και χρησιμοποιείται πλέον ως υλικό επικάλυψης των δοκιμίων.



Εικόνα 25: Διάστημα αναγωγής $t=24h$ από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.



Εικόνα 26: Διάστημα αναγωγής $t=48h$ από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



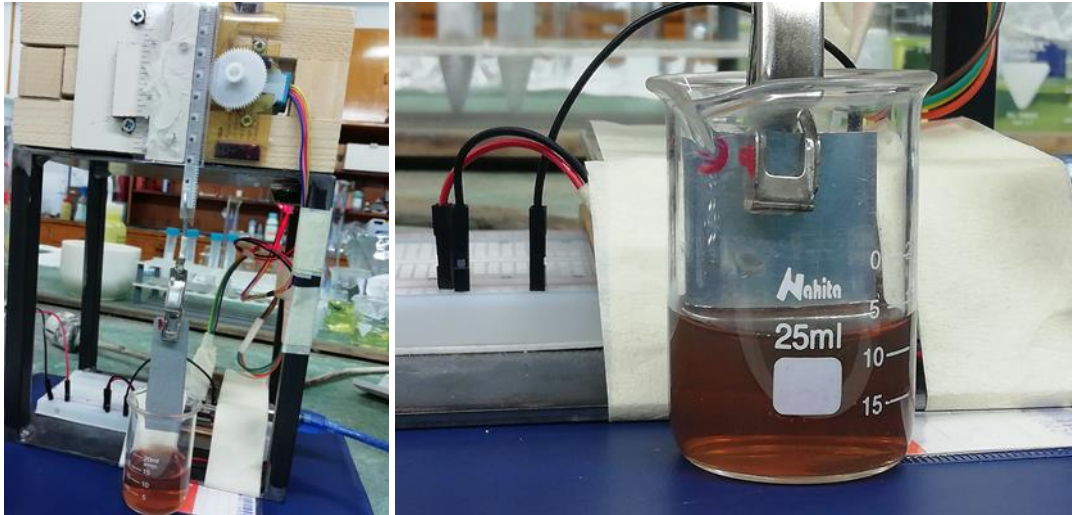
Εικόνα 27: Διάστημα αναγωγής $t=72h$ από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.



Εικόνα 28: Διάστημα αναγωγής $t=96h$ από την προσθήκη νιτρικού αργύρου.

Το βήμα που ακολούθησε ήταν η επικάλυψη μέσω βύθισης με σταθερή ταχύτητα 1 cm/min των δοκιμίων ανοξειδωτου χάλυβα και του αλουμινίου με το παραπάνω κolloειδές. Η διάταξη της τεχνικής αυτής παρουσιάζεται στην Εικόνα 29 που ακολουθεί.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



Εικόνα 29: Πειραματική Διάταξη επικάλυψης δοκιμίων χάλυβα και αλουμινίου.

5.7 Βαθμονόμηση Συσσκευής Dip Coater

Προκειμένου να βαθμονομηθεί η συσκευή βύθισης, πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα συσχέτισης της ταχύτητας όπως αυτή υπολογίστηκε βάσει χαρακτηριστικών των εξαρτημάτων του dip coater, με την πραγματική ταχύτητα κίνησης του δοκιμίου. Οι υπολογισμοί έγιναν για διάφορες ταχύτητες λειτουργίας όπως παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες.

	Με δοκίμιο	
Περιστροφή	Χρόνος (sec)	Απομάκρυνση (cm)
200	9.54	0.9
400	18.19	1.9
600	24.75	2.4

Πίνακας 4: Δοκιμή σε set speed 40, με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, 600 μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας.

	Με δοκίμιο	
Περιστροφή	Χρόνος (sec)	Απομάκρυνση (cm)
200	10.99	0.8
400	22.33	1.6
600	33.05	2.5

Πίνακας 5: Δοκιμή σε set speed 35, με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, 600 μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

	Με δοκίμιο	
Περιστροφή	Χρόνος (sec)	Απομάκρυνση (cm)
200	8.43	0.7
400	25.89	1.6

Πίνακας 6: Πίνακας 5.7.3 Δοκιμή σε set speed 30, με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας.

	Με δοκίμιο	
Περιστροφή	Χρόνος (sec)	Απομάκρυνση (cm)
200	6.86	0.6
400	16.09	1.7
600	23.08	2.3
700	25.04	2.5

Πίνακας 7: Δοκιμή σε set speed 50, με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, 600, 700 μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας.

	Με δοκίμιο	
Περιστροφή	Χρόνος (sec)	Απομάκρυνση (cm)
200	16.68	0.4
400	31.13	1.8
600	49.19	2.5

Πίνακας 8: Δοκιμή σε set speed 23, με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, 600 μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας.

	Με δοκίμιο	
Περιστροφή	Χρόνος (sec)	Απομάκρυνση (cm)
200	41.95	0.8
400	83.59	1.6
600	125.09	2.3
700	145.50	2.3

Πίνακας 9: Δοκιμή σε set speed 9, με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, 600, 700 μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

Από τα παραπάνω προέκυψε η ανάγκη βελτίωσης της πειραματικής διάταξης καθώς διαπιστώθηκε απουσία γραμμικότητας μεταξύ ταχύτητας και απομάκρυνσης. Για τον λόγο αυτό έγινε αντικατάσταση τόσο της οδοντωτής ράγας η οποία επιτρέπει την κίνηση αλλά και του γραναζιού προκειμένου να υπάρχει βέλτιστη επαφή μεταξύ των στοιχείων που έρχονται σε επαφή. Στο κεφάλαιο 6 που ακολουθεί αναφέρονται τα εξαρτήματα μετά την αναβάθμιση της συσκευής. Οι Πίνακες 10 και 11 που ακολουθούν συνοψίζουν τη συσχέτιση χρόνου απομάκρυνσης για κίνηση δοκιμίου με ταχύτητες 1cm/min και 3cm/min.

	Με δοκίμιο	
Περιστροφή	Χρόνος (sec)	Απομάκρυνση (cm)
200	23.44	0.4
400	46.87	0.75
600	70.31	1.15
700	82.02	1.35

Πίνακας 10: Δοκιμή σε set speed 16 (1cm/min), με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, 600, 700 μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας.

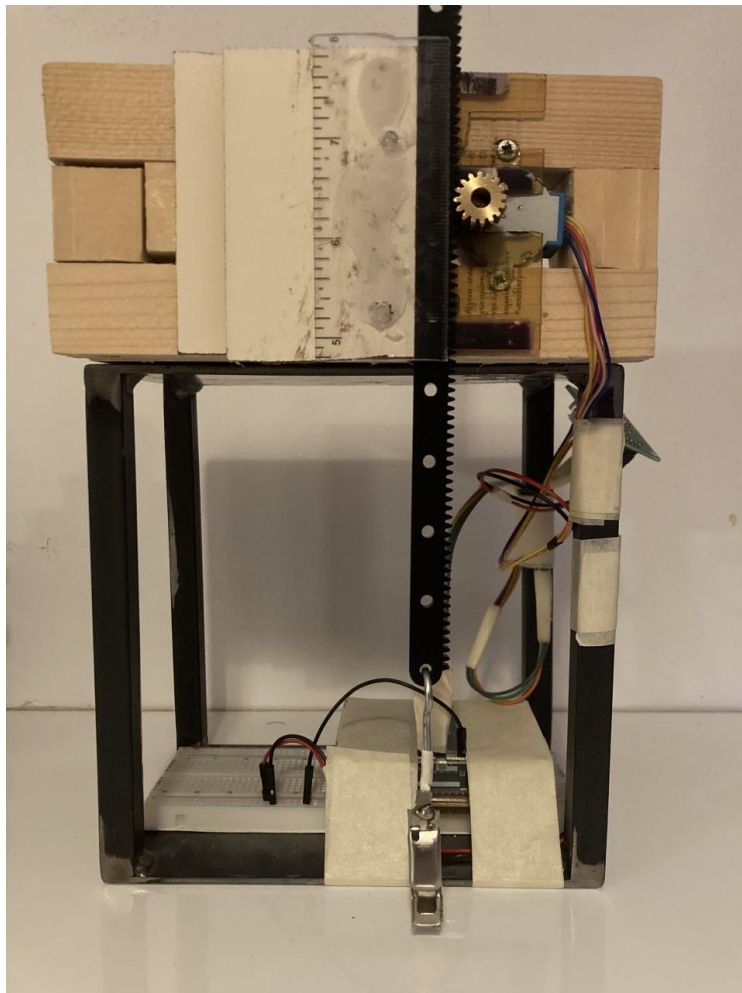
	Με δοκίμιο	
Περιστροφή	Χρόνος (sec)	Απομάκρυνση (cm)
200	7.81	0.4
400	15.62	0.75
600	23.44	1.15
700	27.34	1.35

Πίνακας 11: Δοκιμή σε set speed 48 (3cm/min), με το δοκίμιο στην άκρη της μπάρας. Για δεδομένες περιστροφές 200, 400, 600, 700 μέτρηση χρόνου περιστροφής και απομάκρυνσης της μπάρας.

6. Συσκευή Dip Coater

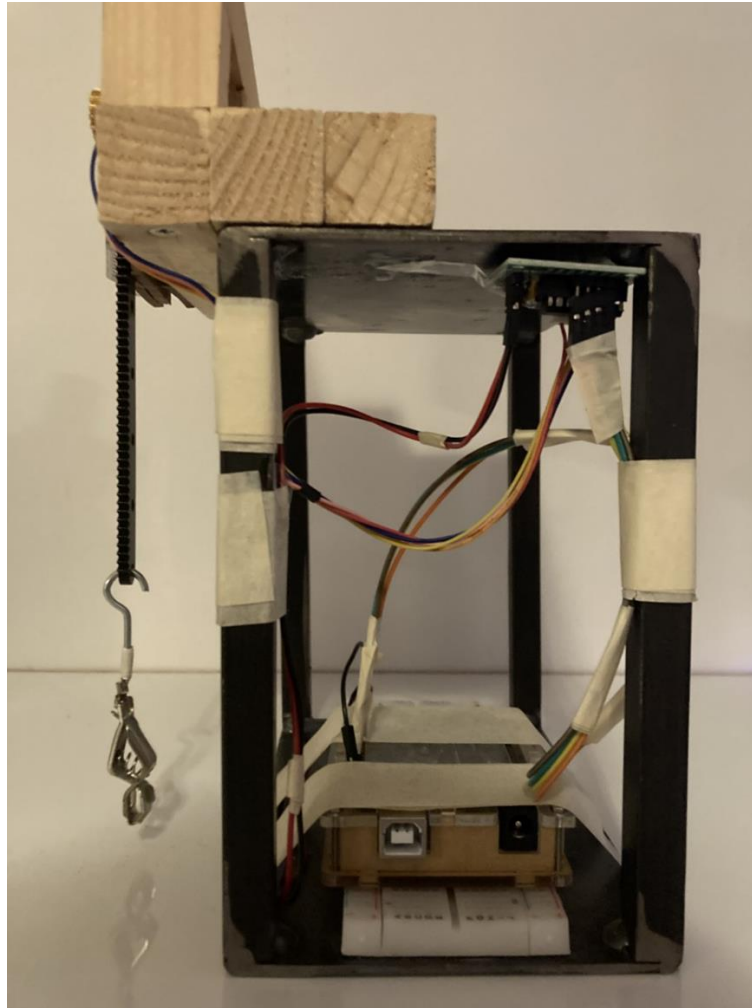
6.1 Δομή Συσκευής – Εξαρτήματα

Προκειμένου να επιτευχθεί μεγαλύτερος έλεγχος των ταχυτήτων βύθισης και απομάκρυνσης των δοκιμίων, κατασκευάστηκε αυτοσχέδια συσκευή Dip Coater, η οποία προσφέρει στον χειριστή τη δυνατότητα προσαρμογής της ταχύτητας με ακρίβεια, μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή (Εικόνα 30 , Εικόνα 31).



Εικόνα 30: Συσκευή Dip Coater, μπροστινή όψη.

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ



Εικόνα 31: Συσκευή Dip Coater, πλάγια όψη.

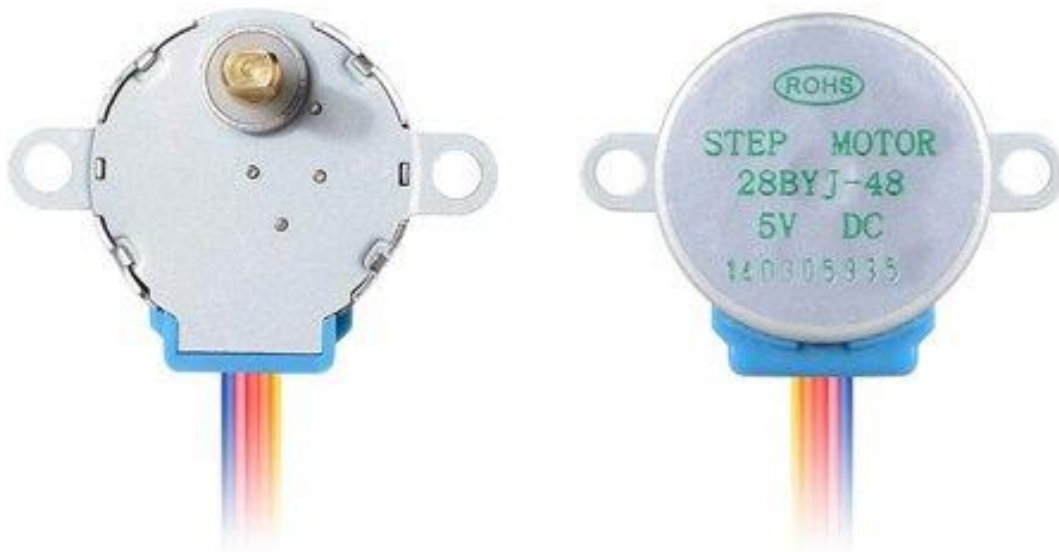
Η συσκευή, πυρήνας της οποίας αποτελεί ένας μικρό-ελεγκτής μονής πλακέτας Arduino, χρησιμοποιεί λογισμικό που διανέμεται ελεύθερα στο διαδίκτυο και αποτελείται από τα ακόλουθα εξαρτήματα:

- I. **Μπαταρία:** Μια μπαταριοθήκη τεσσάρων μπαταριών AA σε σειρά με συνολικό δυναμικό 6V.
- II. **Πλακέτα:** Μια πλακέτα (breadboard) 830, που αποτελείται από 630 οπές κατανεμημένες σε 10 στήλες και 200 οπές τροφοδοσίας κατανεμημένες σε 4 στήλες.
- III. **28BYJ-48 Stepper Motor:** Το 28BYJ-48 Stepper Motor είναι ένας από τους πιο διαδεδομένους και σχετικά απλούς βηματικούς κινητήρες (stepper motor). Οι

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

βηματικοί κινητήρες, σε αντίθεση με τους κοινούς DC κινητήρες, κινούνται σε διακριτά βήματα (steps), με ιδιαίτερη ακρίβεια και παρουσιάζουν υψηλές ροπές σε χαμηλές ταχύτητες. Διαθέτουν πηνία τοποθετημένα περιμετρικά ενός οδοντωτού τροχού, τα οποία ενεργοποιούνται διαδοχικά μέσω ηλεκτρικών παλμών, δημιουργώντας μαγνητικά πεδία με αποτέλεσμα να περιστρέφουν τον τροχό. Η ακολουθία των παλμών καθορίζει την κατεύθυνση περιστροφής του κινητήρα, ενώ η συχνότητα των παλμών καθορίζει την ταχύτητά του. Οι βηματικοί κινητήρες αποτελούν ιδανικές λύσεις για διεργασίες που απαιτούν έλεγχο της κίνησης και της ταχύτητας.

Το stepper motor 28BYJ-48, συγκεκριμένα, είναι ένας μονοπολικός κινητήρας πέντε καλωδίων και διαθέτει τέσσερα πηνία τα οποία λειτουργούν σε τάση 5 volt. Ο άξονας του κινητήρα είναι πεπλατυσμένος, έχει διάμετρο 5mm και μήκος 10mm. Η μεγάλη ροπή που παρουσιάζει σε χαμηλές ταχύτητες τον καθιστούν ιδανική επιλογή για εφαρμογές που απαιτούν χαμηλή ταχύτητα με μεγάλη ακρίβεια.

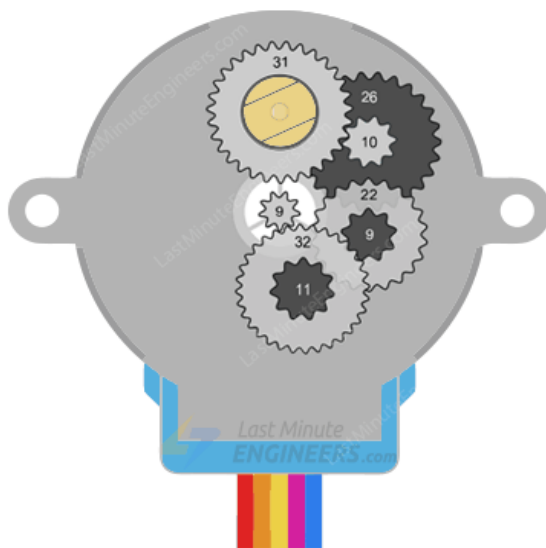


Εικόνα 32: 28BYJ-48 Stepper Motor 5 volt. [50]

Γενικά τα stepper motors μπορούν να λειτουργήσουν σε διαφορετικά modes και το καθένα έχει συγκεκριμένο βηματισμό. Σε αυτή τη περίπτωση οδηγούμε τον βηματικό κινητήρα σε full step mode, δηλαδή σε μια αλληλουχία 4 βημάτων. Σύμφωνα με τις τεχνικές πληροφορίες αυτού του μοντέλου διαθέτει Stride Angle: $5.625^\circ/64$. Αυτό σημαίνει ότι όταν ο κινητήρας λειτουργεί σε αλληλουχία 8 βημάτων θα κινηθεί 5.625° για κάθε βήμα και όταν πραγματοποιήσει 64 θα έχει κάνει μια πλήρη περιστροφή ($5.625 \cdot 64 = 360$). Εσωτερικά, υπάρχει διατεταγμένο σύστημα γραναζιών, το οποίο μειώνει περεταίρω την περιστροφή του άξονα κατά 64 φορές. Στη δικιά μας

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

περίπτωση εφόσον χρησιμοποιούμε τον κινητήρα σε μια αλληλουχία 4 βημάτων (full step mode), το κάθε βήμα θα αντιστοιχεί σε μια περιστροφή των $11,25^\circ$, συνεπώς πραγματοποιούνται $32 \times 64 = 2048$ βήματα ανά περιστροφή του άξονα. Ο ακριβής υπολογισμός των βημάτων περιστροφής του stepper motor είναι ιδιαίτερα σημαντικός διότι έχει άμεση επίδραση τόσο στην τελική διάταξη, όσο και στον κώδικα του Arduino μας.



Gear Ratios:

- $32 / 9$
- $22 / 11$
- $26 / 9$
- $31 / 10$

Multiplying the gear ratios:

$$\frac{32}{9} \times \frac{22}{11} \times \frac{26}{9} \times \frac{31}{10} = 63.68395$$

Round 63.68395 up: 64

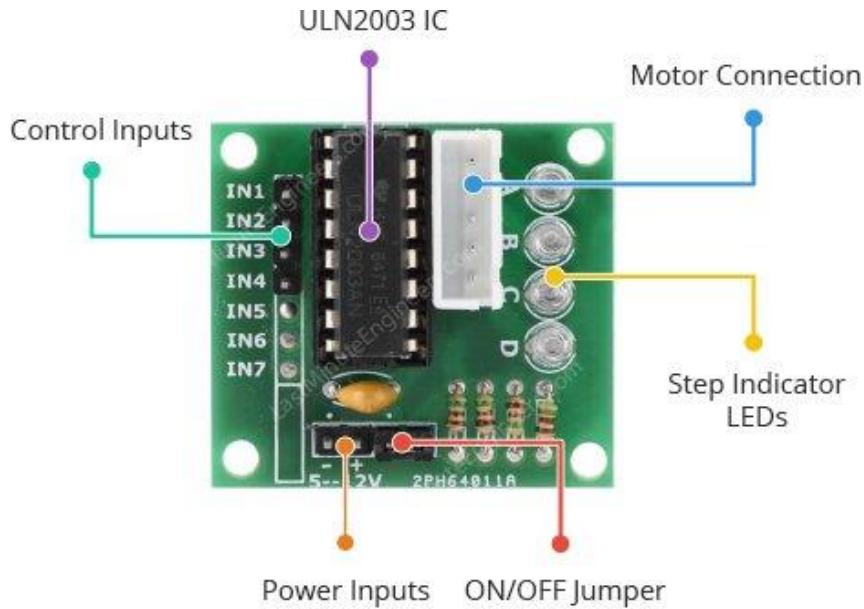
This gives us a 64:1 gear ratio over all

Εικόνα 33: Εσωτερικά γρανάζια του 28BYJ-48 Stepper Motor Internal Gears. [50]

- IV. **Οδηγός Κινητήρα (Driver Board) ULN2003:** Το ULN2003 αποτελεί ένα από τα πιο συνηθισμένα ολοκληρωμένα κυκλώματα οδηγού κινητήρα για το stepper motor 28BYZ-48. Οι οδηγοί κινητήρων είναι συσκευές που διευκολύνουν τη λειτουργία ενός κινητήρα καθορίζοντας την τάση και την πολικότητα του ρεύματος που διέρχεται από τον κινητήρα. Βασικά εξαρτήματα τους αποτελούν, συνήθως, οι γέφυρες τύπου H (H-bridge), οι οποίες επιτρέπουν την εναλλαγή της διεύθυνσης ροής του ηλεκτρικού ρεύματος που περνάει από τον κινητήρα, και τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, ημιαγωγίμες συσκευές οι οποίες ελέγχουν τη ροή του ρεύματος με τη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου. Το Driver Board ULN2003 δεν διαθέτει διάταξη γέφυρας H, καθώς η εναλλαγή της διεύθυνσης του ρεύματος πραγματοποιείται μέσω των εντολών που παρέχονται από το πρόγραμμα Arduino. Η λειτουργία του, συνεπώς, συνοψίζεται στην ενίσχυση της τάσης ρεύματος που παρέχεται ώστε να λειτουργήσει ο κινητήρας. Το ULN2003 αποτελείται από μια σειρά από επτά ζεύγη τρανζίστορ Darlington, καθένα από τα οποία είναι ικανό να ασκήσει φορτία έως 500mA και 50V, δύο συνδέσεις τροφοδοσίας, συνδέσεις για τέσσερις θύρες εισόδου

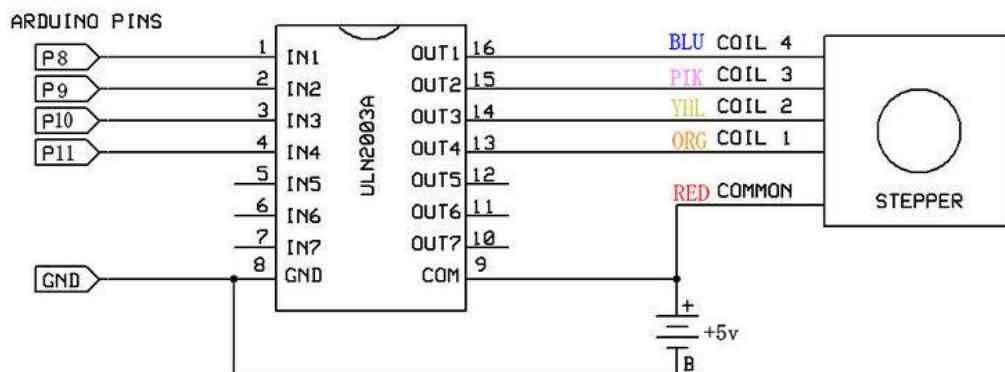
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

συνδεδεμένες με λυχνίες LED που υποδεικνύουν τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος, ενώ διαθέτει και ένα βραχυκυκλωτήρα ON / OFF, ώστε να προστατεύει το κινητήρα.



Εικόνα 34: Οδηγός Κινητήρα ULN2003.[50]

Συνεπώς, λόγω της υψηλής κατανάλωσης ηλεκτρικού ρεύματος από τον κινητήρα και της χαμηλής τάσης του ηλεκτρικού σήματος που παρέχει το Arduino (5V), η χρήση ενός οδηγού κινητήρα όπως το ULN2003 κρίνεται απαραίτητη για την εύρυθμη λειτουργία του stepper motor.



Εικόνα 35: Διάταξη Κινητήρα – Stepper Motor. [51]

- V. **Arduino Uno WiFi Rev2:** Το Arduino είναι ένας μικρό-ελεγκτής μονής πλακέτας, ουσιαστικά μια απλή μητρική πλακέτα ανοικτού κώδικα που αποτελείται από έναν μικροεπεξεργαστή (ATmega) και μονάδες εισόδου / εξόδου, οι οποίες χωρίζονται σε Ψηφιακές και Αναλογικές. Αναλυτικά η πλακέτα διαθέτει 14 ψηφιακές εισόδους ή εξόδους (6 από αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν PWM εξόδους), 6 αναλογικές εισόδους, 1 θύρα USB για τον προγραμματισμό και την τροφοδοσία της πλακέτας, 1 είσοδο τροφοδοσίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τροφοδοτικό πρίζας ή από απλή μπαταρία, 1 υποδοχή ICSP και τέλος κουμπί για το reset της πλακέτας. Επίσης, η πλακέτα περιλαμβάνει έναν γραμμικό ρυθμιστή τάσης 5V και ένα κρυσταλλικό ταλαντωτή 16MHz. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιείται για τον προγραμματισμό του Arduino IDE είναι μία παραλλαγή της γλώσσας C/C++ (Wiring) αλλά υποστηρίζει όλες τις βασικές εντολές και συναρτήσεις της γλώσσας C/C++. Περιλαμβάνει ένα πρόγραμμα επεξεργασίας κώδικα με χαρακτηριστικά όπως είναι η επισήμανση σύνταξης και ο συνδυασμός αγκύλων. Το Arduino μπορεί να προγραμματιστεί από υπολογιστή μέσω της σειριακή θύρας που υποστηρίζει ο μικροεπεξεργαστής του και μέσω της θύρας USB του υπολογιστή, επιτρέποντας τη μεταφορά προγραμμάτων από τον υπολογιστή στη πλακέτα του Arduino καθώς και τη μεταφορά δεδομένων από το Arduino στον υπολογιστή. Παράλληλα, η πλατφόρμα του Arduino στον υπολογιστή διαθέτει αρκετές εκτενείς βιβλιοθήκες έτοιμων βασικών προγραμμάτων, όπως προγράμματα λειτουργίας stepper motor, διευκολύνοντας σημαντικά τον χρήστη στον προγραμματισμό της πλακέτας. Το Arduino χρησιμοποιείται ευρέως σε μια πληθώρα συσκευών, όπως αισθητήρες θερμοκρασίας, υγρασίας, πίεσης, δύναμης, απόστασης και γυροσκοπία.



Εικόνα 36: Arduino Uno WiFi Rev2. [52]

- VI. **Γρανάζι κεφαλής άξονα κινητήρα 32P–16T:** Κατασκευασμένο από ορείχαλκο, με διάμετρο σπής 5mm, εξωτερική διάμετρο 14.3mm διαθέτει 16 δόντια και ενσωματωμένη βίδα για σταθερή σύνδεσή του στον άξονα του κινητήρα.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



Εικόνα 37: Γρανάζι κεφαλής από ορείχαλκο 32P-16T. [53]

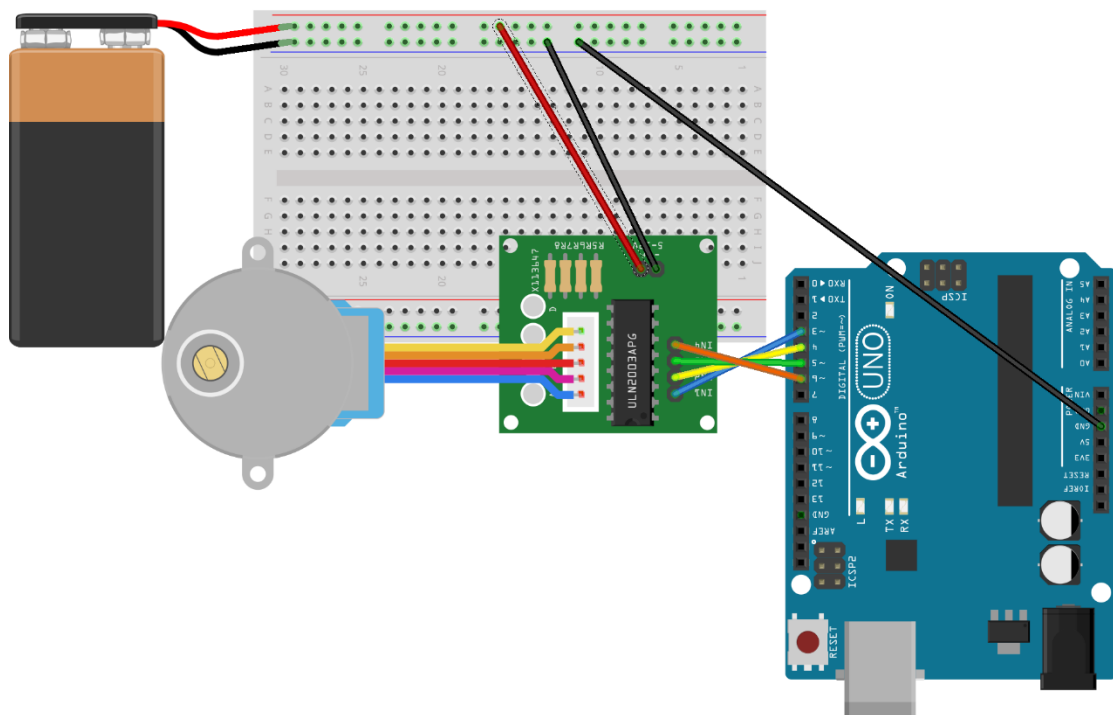
- VII. Οδοντωτή πλαστική ράγα 32P-118T:** Η ράγα μήκους 30cm διαθέτει 118 δόντια και, σε συνδιασμό με το κυκλικό γρανάζι, ολοκληρώνει το σύστημα παραγωγής γραμμικής κίνησης (linear actuator), από περιστρεφόμενο κινητήρα. Διαθέτει, επίσης, οπές από τις οποίες διέρχεται το κροκοδειλάκι που συγκρατεί τα μεταλλικά υποστρώματα.



Εικόνα 38: Πλαστική οδοντωτή ράγα 32P-118T. [54]

6.2 Συνδεσμολογία

Η διάταξη που επιλέχθηκε στηρίζεται στην χρήση πλακέτας (breadboard) για τη διασύνδεση των επιμέρους εξαρτημάτων της συσκευής. Η παροχή ηλεκτρικού ρεύματος στο Arduino πραγματοποιείται μέσω της σύνδεσής του στον υπολογιστή, ενώ το Driver Board τροφοδοτείται μέσω μπαταρίας. Αξίζει να σημειωθεί πως, αν και το Arduino έχει τη δυνατότητα να τροφοδοτήσει άμεσα το stepper motor, μία μικρή αύξηση της κατανάλωσης ρεύματος θα μπορούσε να του δημιουργήσει μόνιμη βλάβη. Η σύνδεση του driver board στο Arduino γίνεται μέσω των θυρών 11, 10, 9, 8 και IN1, IN2, IN3, IN4 με διάταξη IN1 - 11, IN2 - 10, IN3 - 9, IN4 - 8. Τέλος, οι θύρες τροφοδοσίας του Driver Board συνδέονται μέσω της πλακέτας (breadboard) με την παροχή ενέργειας (σύστημα μπαταριών) και με τη θύρα γείωσης (GND) του Arduino, ώστε να επιτευχθεί η ίδια τάση αναφοράς. Η διάταξη που προκύπτει απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα.



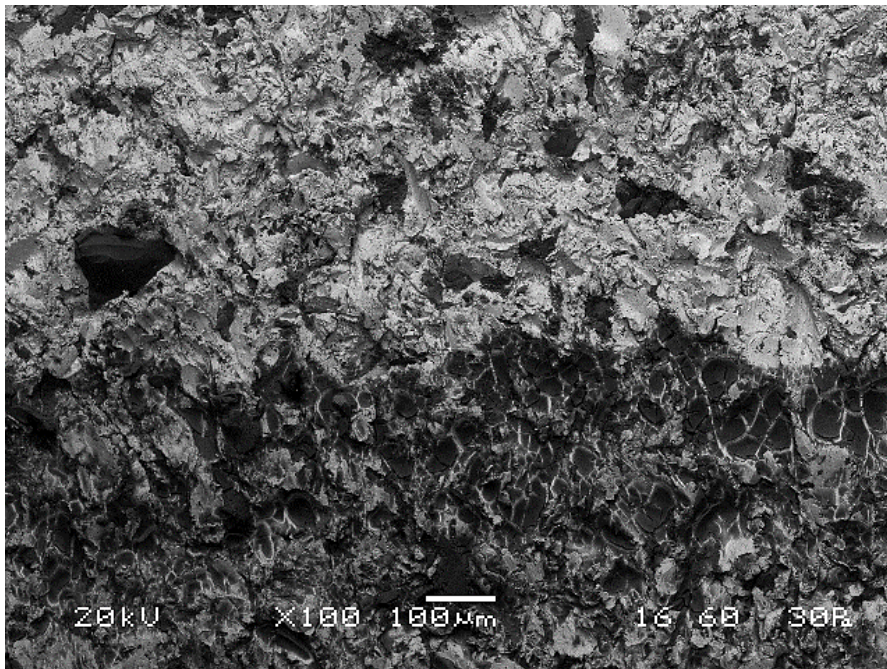
Εικόνα 39: Διάταξη Συστήματος. [55]

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7. Χαρακτηρισμός Δειγμάτων- Συζήτηση Αποτελεσμάτων

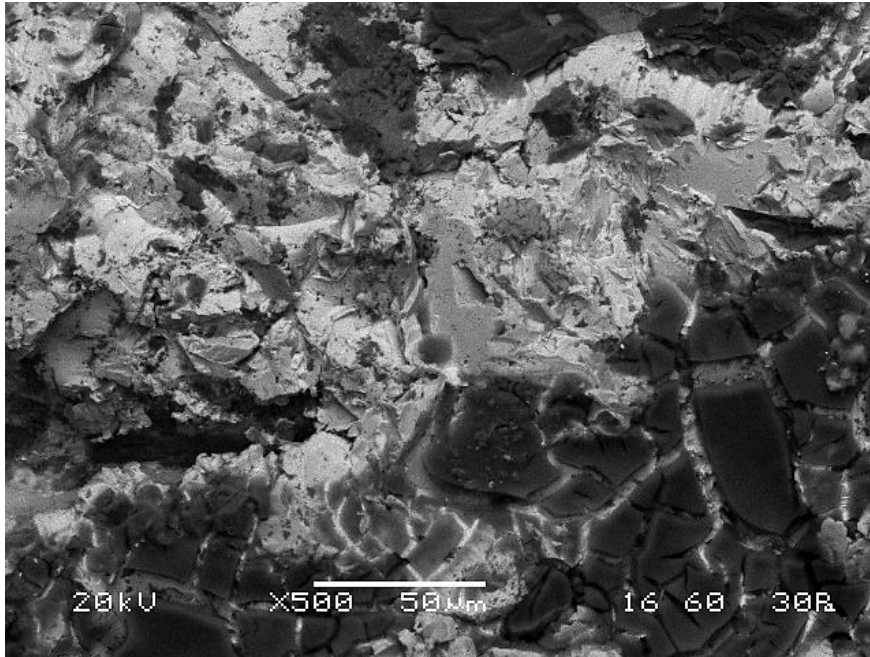
7.1 Πρώτη Σειρά Πειραμάτων

Η πρώτη σειρά πειραμάτων είχε ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης της ταχύτητας βύθισης και απομάκρυνσης στην ποιότητα της επικάλυψης. Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκαν δοκίμια ανοξείδωτου χάλυβα Sanmac 4541 με ταχύτητες βύθισης και απομάκρυνσης 3cm/min και 1cm/min. Παρακάτω παρατίθενται οι εικόνες με τις επικαλυμμένες επιφάνειες του δοκιμίου KA1, καθώς και οι αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις μέσω της χρήσης EDS. Ακολουθούν στη συνέχεια οι αντίστοιχες εικόνες του δοκιμίου KA2.

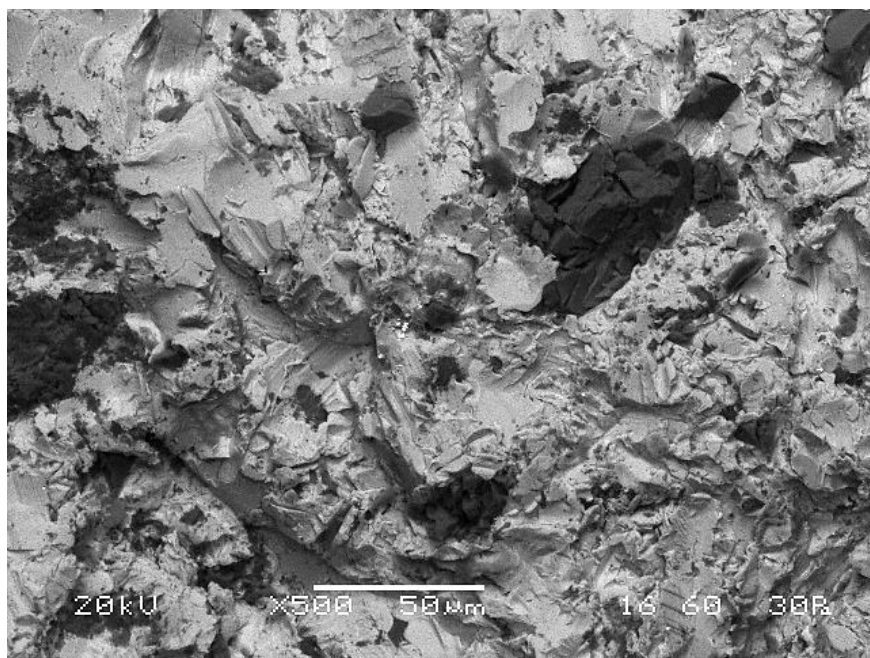


Εικόνα 40: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanmac 4541, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου (δοκίμιο KA1).

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

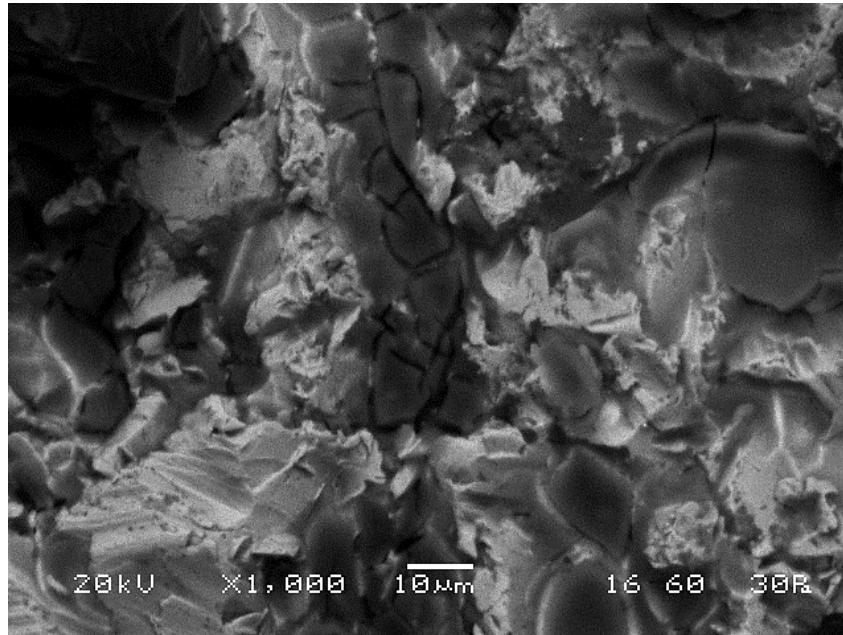


Εικόνα 41: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanpac 4541, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου (δοκίμιο KA1).



Εικόνα 42: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanpac 4541, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου (δοκίμιο KA1).

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

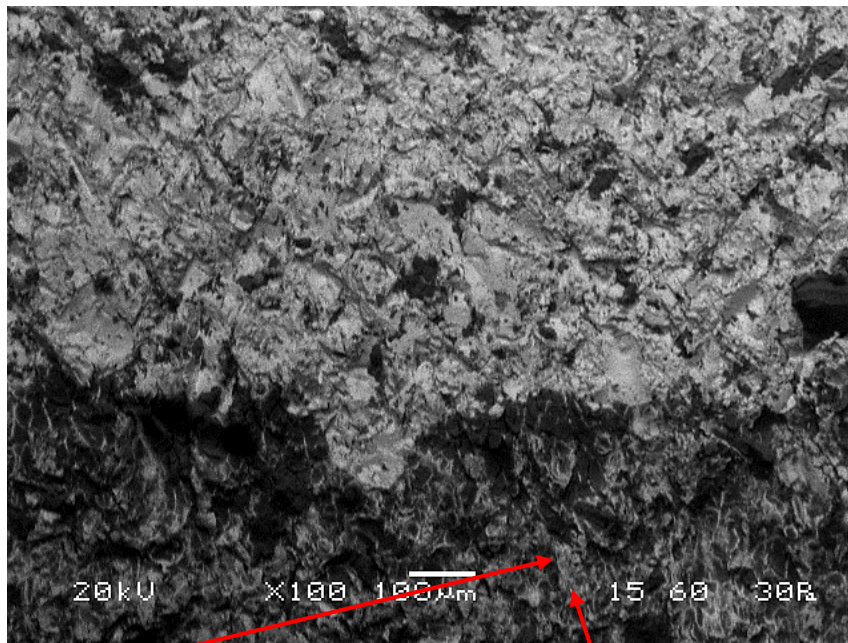


Εικόνα 43: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanmac 4541, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου (δοκίμιο KA1).

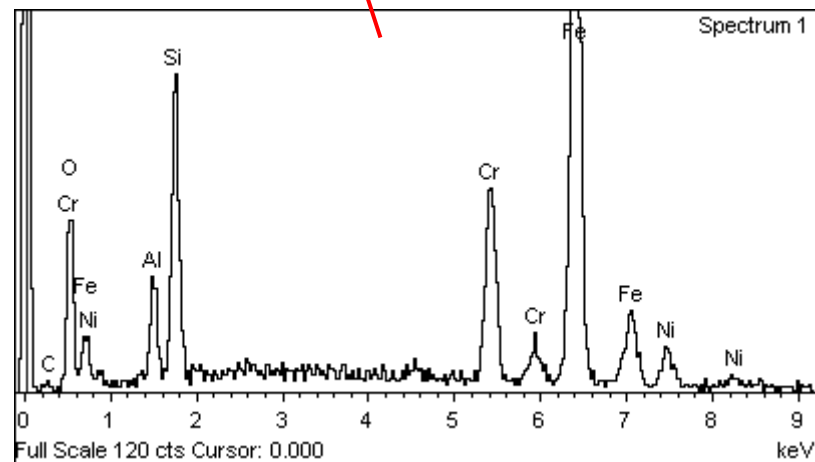
Λαμβάνοντας υπόψη τις μικρογραφίες SEM του δοκιμίου KA1, παρατηρούμε ότι το στρώμα της επικάλυψης παρουσιάζει σημαντικές ατέλειες καθώς εμφανίζονται ρωγμές και μία γενικότερη ανομοιογένεια ως προς την τοπολογία της επιφάνειας, με αποτέλεσμα οι επικαλύψεις αυτές να αξιολογούνται ως μη επιτυχημένες. Οι ατέλειες αυτές παρατηρούνται σε όλες τις εικόνες οι οποίες καλύπτουν μεγάλο μέρος της επιφάνειας του δοκιμίου. Η αστοχία αυτή ενδεχομένως οφείλεται στις συνθήκες ξήρανσης.

Συμπερασματικά, παρά το γεγονός πως η επιφάνεια του δοκιμίου υπέστη κάποια προεργασία (αμμοβολή με οξείδιο του αλουμινίου), δεν αποδείχτηκε επαρκής για να εξασφαλίσει την κατάλληλη τραχύτητα, προκειμένου να προκύψει η επιθυμητή πρόσφυση.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



Element	Weight%
C K	0.54
Al K	2.72
Si K	7.23
Cr K	11.27
Fe K	42.91
Ni K	4.51
O	30.81
Totals	100.00



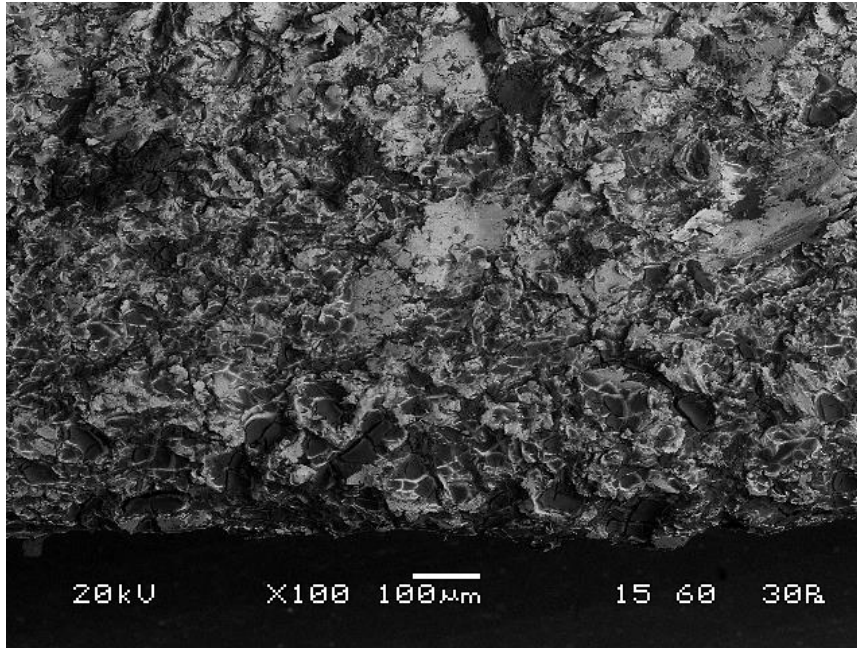
Εικόνα 44: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης για το δοκίμιο KA1.

Παραπάνω παρατίθεται και το αντίστοιχο διάγραμμα σημειακής ανάλυσης EDS που δίνει πληροφορία για την τοπική (στο σημείο που διακρίνεται η ατέλεια) χημική ανάλυση.

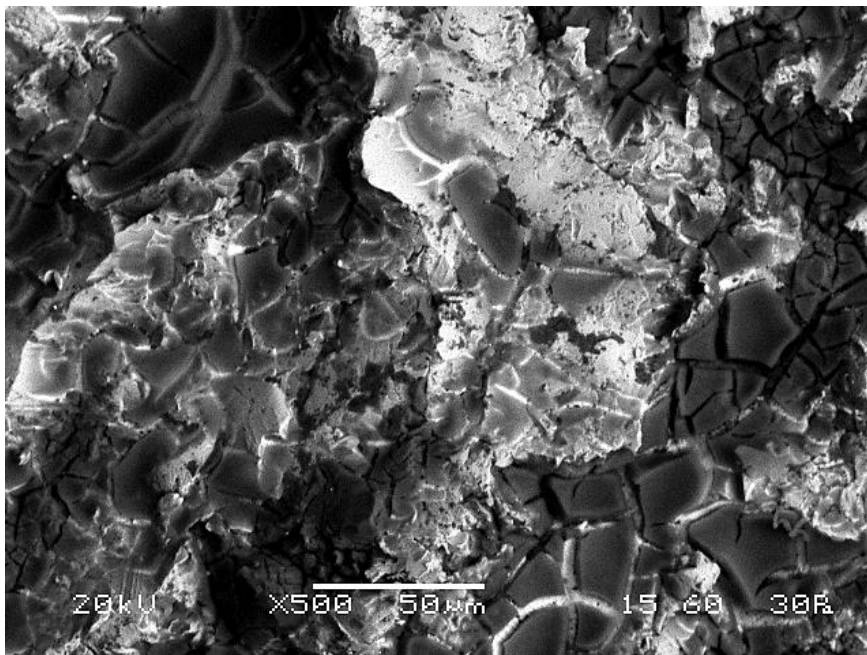
Διακρίνεται με βάση τον παραπάνω πίνακα η ύπαρξη οξειδίου του αλουμινίου, που αποδίδεται σε εναπομείναντα σωματίδια από την αμμοβολή ενισχύοντας το συμπέρασμα ότι η επικάλυψη παρουσιάζει σοβαρή ανομοιογένεια.

Ακολουθούν οι εικόνες με τις επικαλυμμένες επιφάνειες του δοκιμίου KA2, όπου η ταχύτητα βύθισης και απομάκρυνσης είναι ρυθμισμένη στα 1cm/min με τις αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις μέσω EDS.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

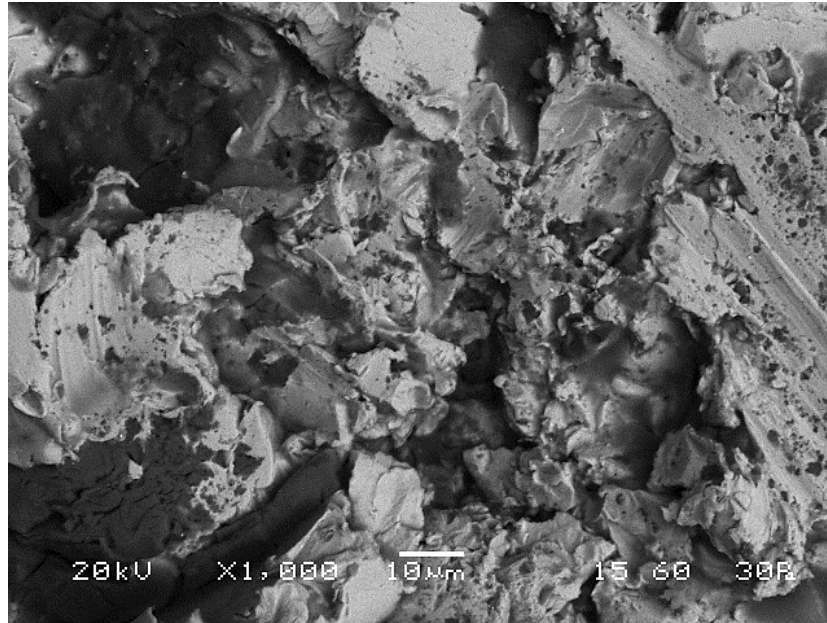


Εικόνα 45: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanmac 4541, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου (δοκίμιο KA2).

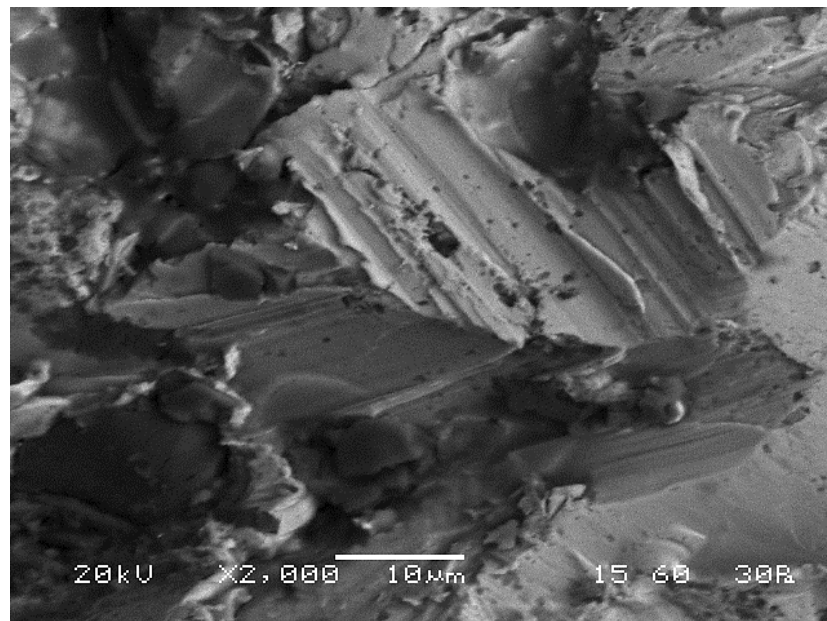


Εικόνα 46: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanmac 4541, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου (δοκίμιο KA2).

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



Εικόνα 47: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanmac 4541, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου (δοκίμιο KA2).

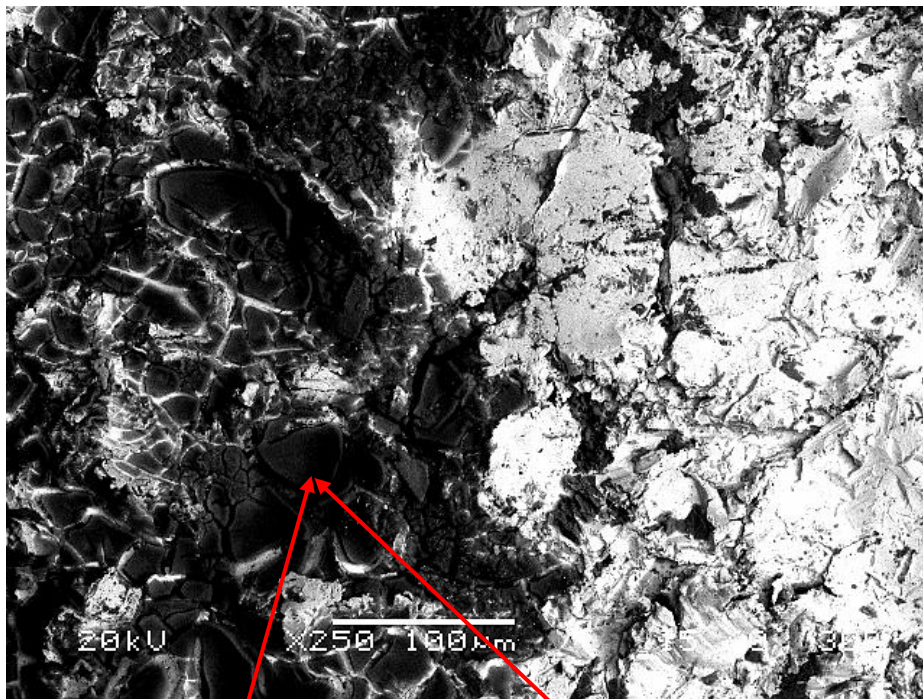


Εικόνα 48: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanmac 4541, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία δωματίου (δοκίμιο KA2).

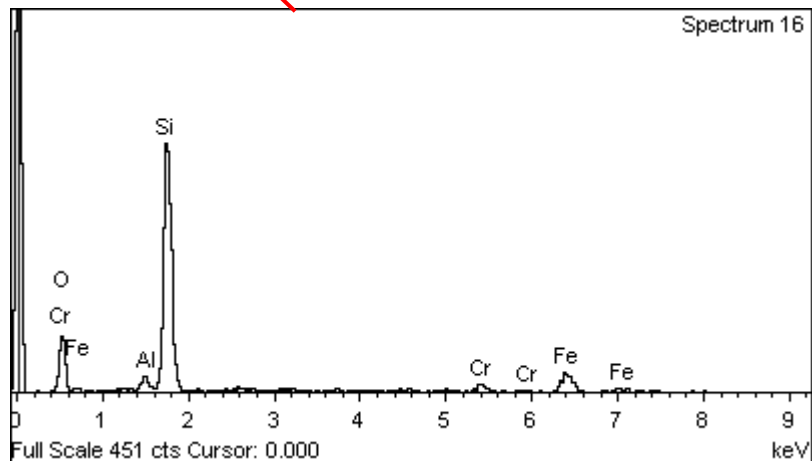
**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

Λαμβάνοντας υπόψη τις μικρογραφίες SEM του δοκιμίου KA2, διαφαίνεται η αστοχία σύνθεσης ομοιόμορφης επικάλυψης παρά τις χαμηλές ταχύτητες. Το δοκίμιο KA1 εμφανίζει επίσης ρωγμές ενώ παρατηρούνται αυξημένες τοπικές συγκεντρώσεις υλικού σε αντίθεση με περιοχές όπου το υπόστρωμα δεν εμφανίζει την επιθυμητή κάλυψη.

Η επιφάνεια του δοκιμίου KA2 είχε υποστεί την ίδια προεργασία αμμοβολής με το KA1, αλλά και πάλι δεν παρείχε την επιθυμητή τραχύτητα ώστε να υπάρξει καλύτερη πρόσφυση.



Element	Weight%
Al K	1.72
Si K	36.41
Cr K	2.92
Fe K	11.35
O	47.60
Totals	100.00



Εικόνα 49: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης για το δοκίμιο KA2.

Παραπάνω παρατίθεται και το αντίστοιχο διάγραμμα σημειακής ανάλυσης EDS που δίνει πληροφορία για την τοπική (στο σημείο που διακρίνεται η ατέλεια) χημική ανάλυση.

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ

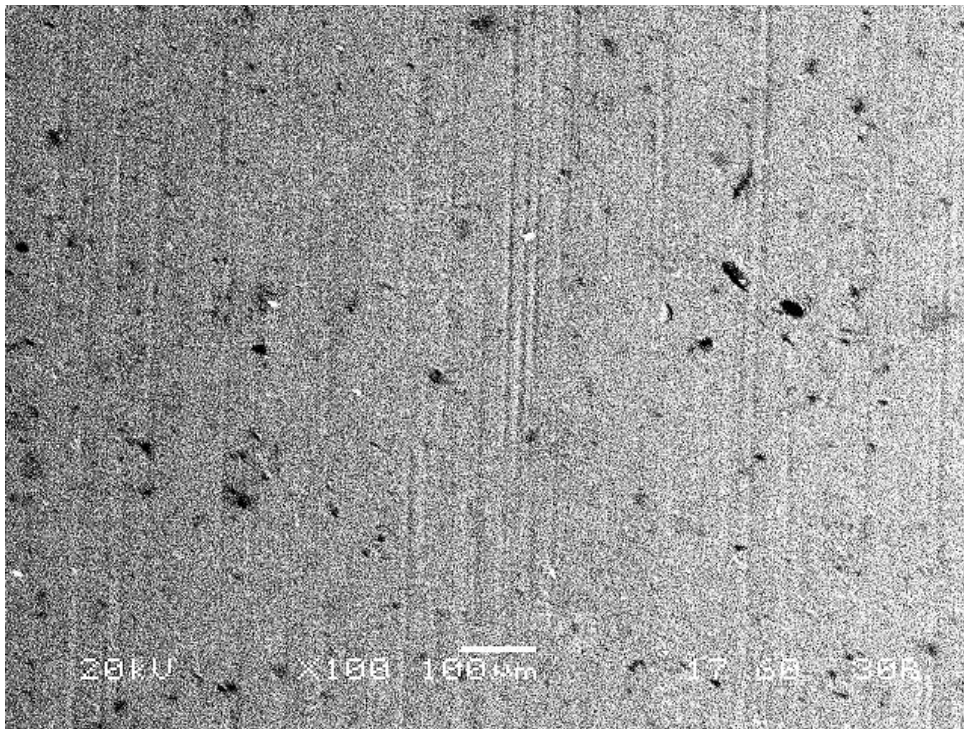
Διακρίνεται με βάση τον παραπάνω πίνακα η ύπαρξη οξειδίου του αλουμινίου, που όπως αναφέρθηκε προηγουμένως προέρχεται από την αμμοβολή που το δοκίμιο είχε υποστεί.

Η υψηλή τιμή του πυριτίου δείχνει ότι η μείωση της ταχύτητας βύθισης και απομάκρυνσης εξασφαλίζει μεγαλύτερο ποσοστό εναπόθεσης υλικού στο υπόστρωμα.

7.2 Δεύτερη Σειρά Πειραμάτων

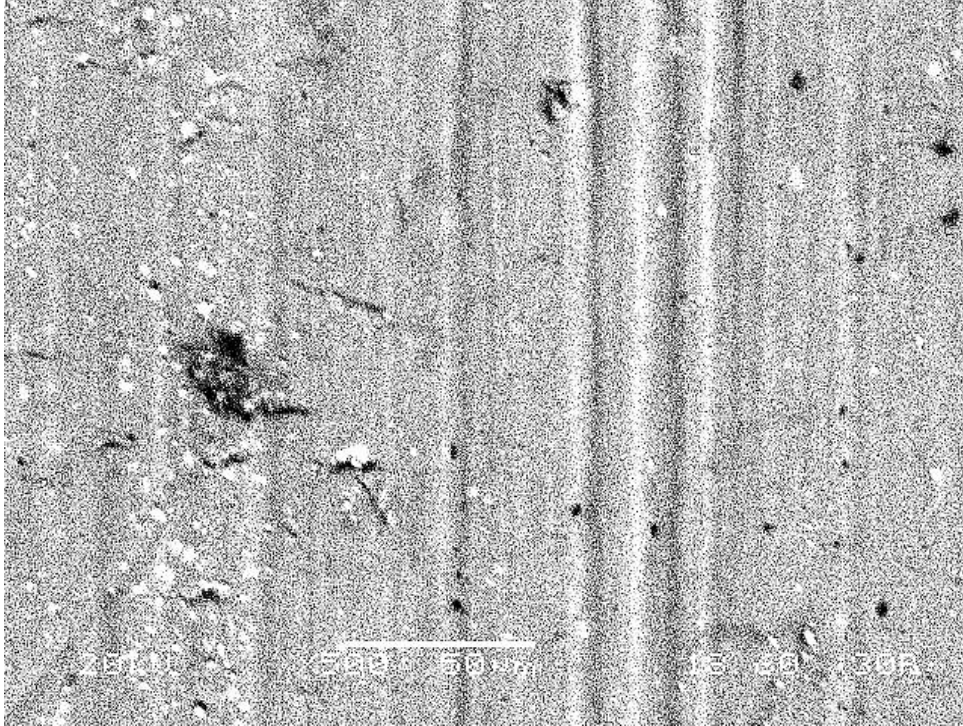
Παρακάτω παρατίθενται οι εικόνες με τις επικαλυμμένες επιφάνειες του δοκιμίου KA4 με υπόστρωμα αλουμίνιο, καθώς και οι αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση μέσω της χρήσης EDS.

Ως προς την ποιότητα της επικάλυψης, δεν παρατηρούνται σημαντικές ρωγμές στο δείγμα όμως παρά τη διεργασία καθαρισμού που προηγήθηκε της επικάλυψης, το υπόστρωμα παρουσιάζει καταπονήσεις. Συνεπώς σε σχέση με το υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά για ταχύτητα βύθισης και απομάκρυνσης 1cm/min. Παρόλα αυτά θα έπρεπε να είχε προηγηθεί ενδελεχής καθαρισμός των υποστρωμάτων προτού ξεκινήσει η διαδικασία της επικάλυψης.



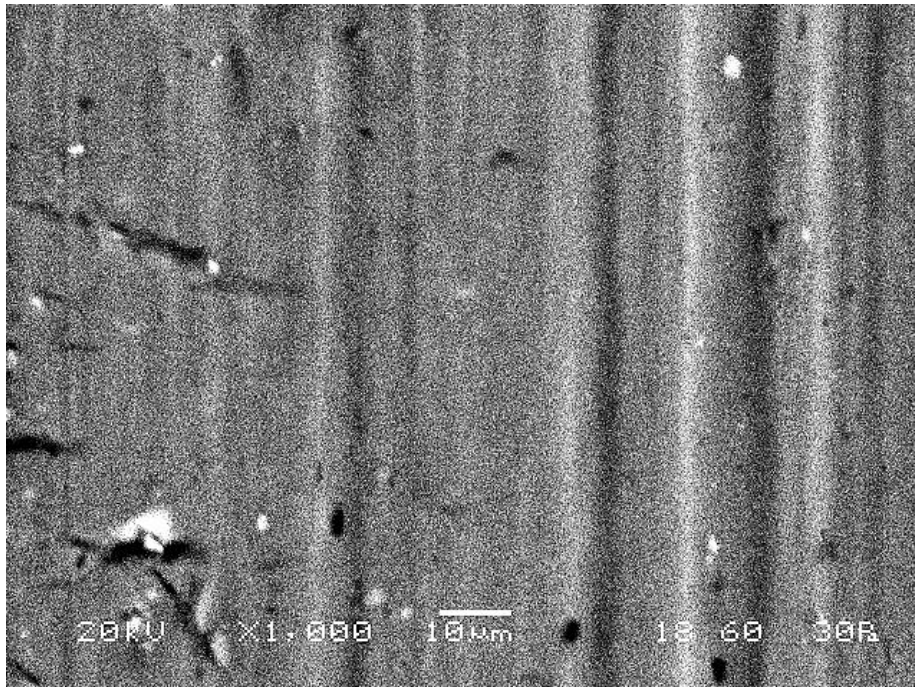
Εικόνα 50: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), αλουμινίου AA-2024, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C (δοκίμιο KA4).

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

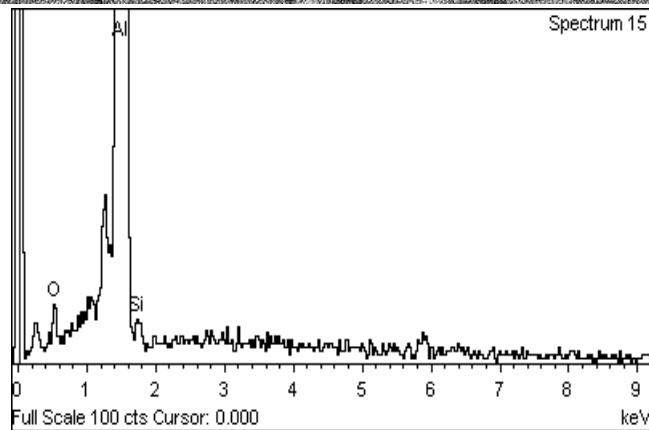


Εικόνα 51: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), αλουμινίου AA-2024, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C (δοκίμιο KA4).

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



Element	Weight%
Al K	52.58
Si K	0.31
O K	47.11
Totals	100.00

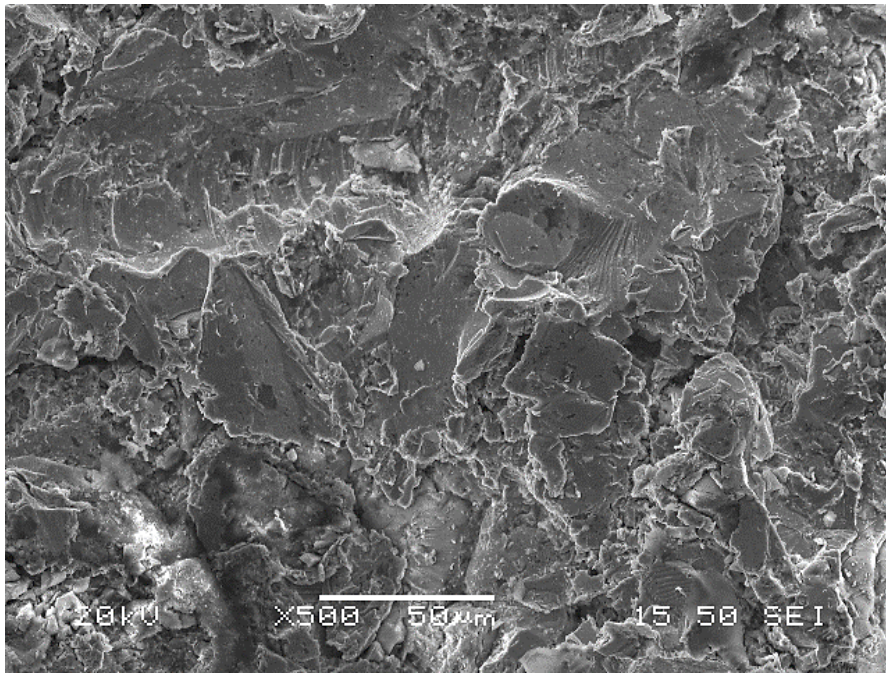


Εικόνα 52: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης για το δοκίμιο KA4.

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης προκύπτει η παρουσία πυριτίας στο δείγμα, σαφώς αυξημένης σε σχέση με το ποσοστό πυριτίου που έχει εγγενώς το υπόστρωμα. Συνεπώς υπάρχει ένδειξη πως το υλικό έχει εναποτεθεί στο υπόστρωμα καθώς παρατηρείται μια αύξηση της τιμής πυριτίας.

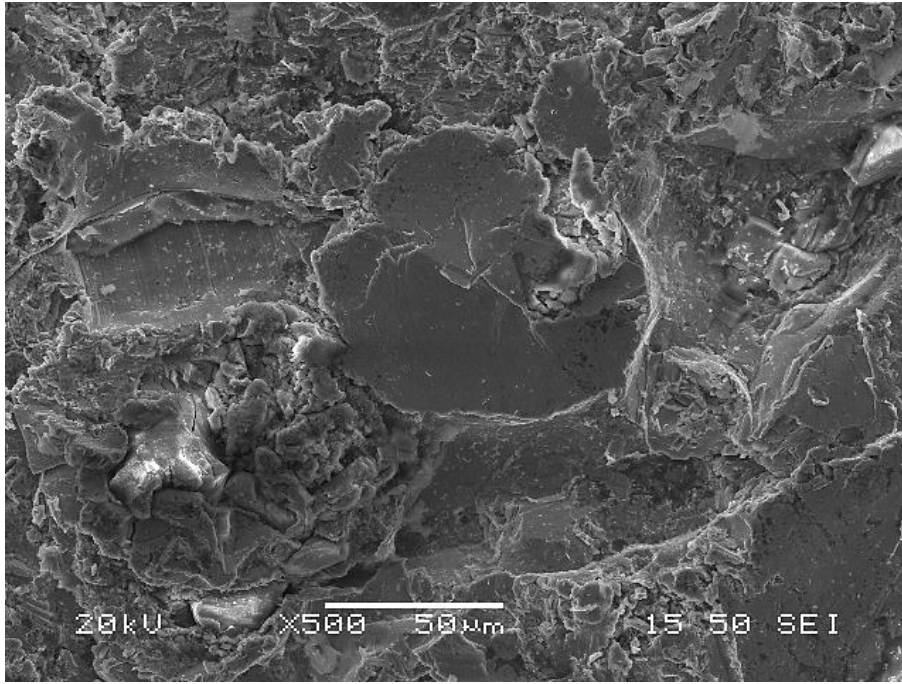
7.3 Τρίτη Σειρά Πειραμάτων

Παρακάτω παρατίθενται οι εικόνες με τις επικαλυμμένες επιφάνειες του δοκιμίου KA6, καθώς και οι αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις μέσω της χρήσης EDS.

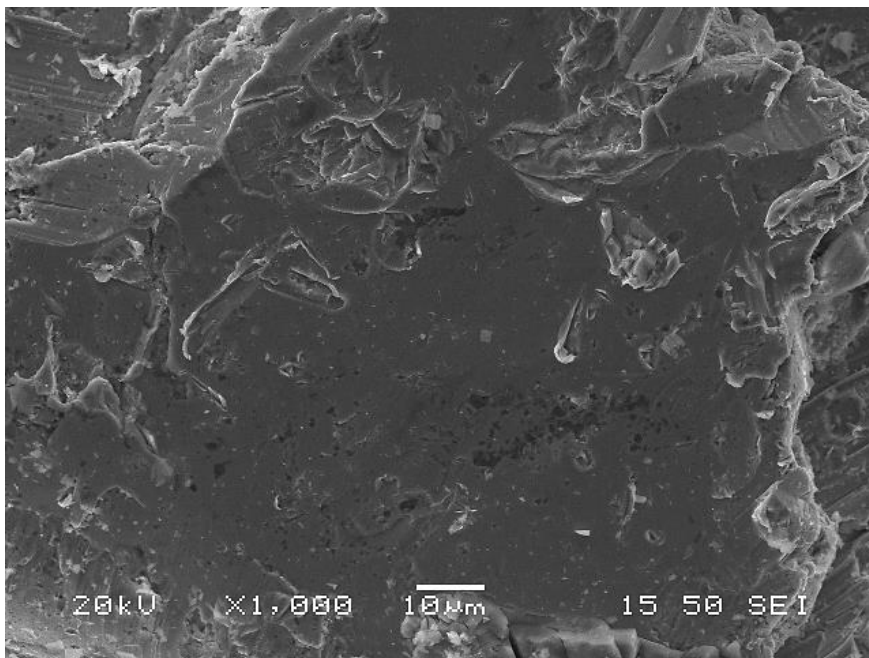


Εικόνα 53: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanmac 4541, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C (δοκίμιο KA6).

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

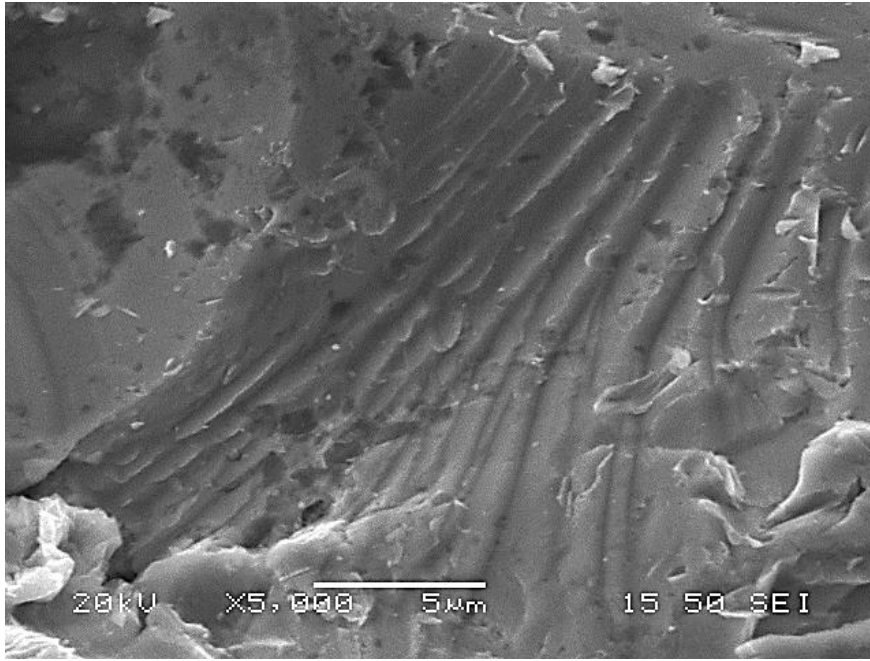


Εικόνα 54: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanpac 4541, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C (δοκίμιο KA6).

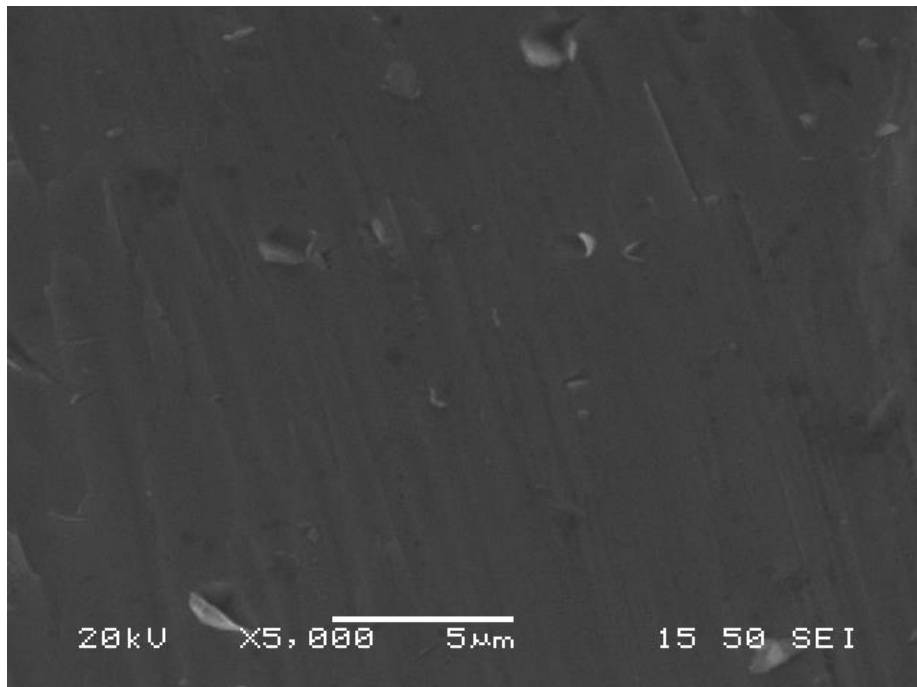


Εικόνα 55: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanpac 4541, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C (δοκίμιο KA6).

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

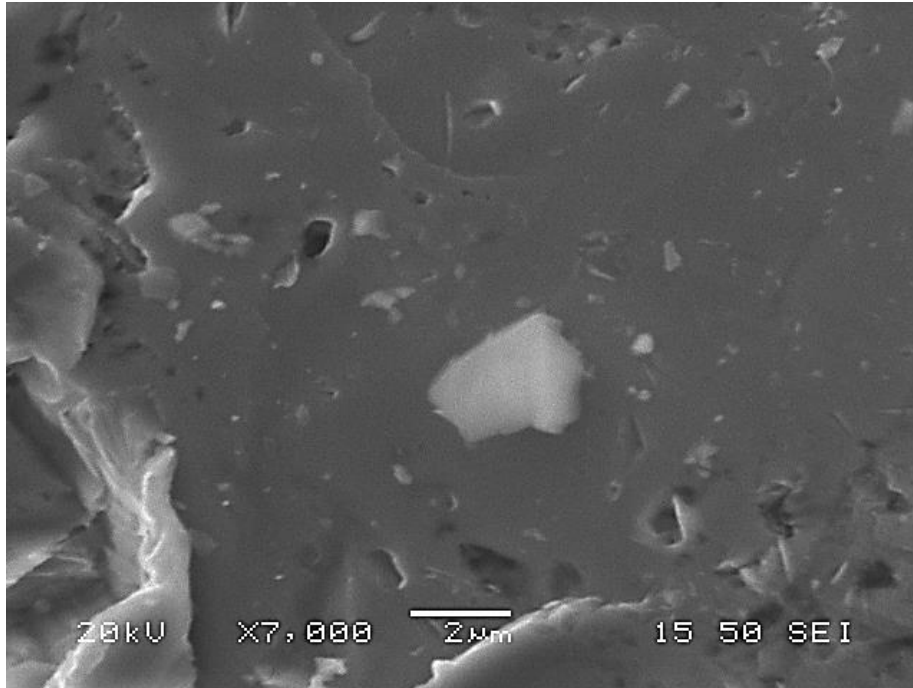


Εικόνα 56: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanmac 4541, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσουλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C (δοκίμιο KA6).



Εικόνα 57: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanmac 4541, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσουλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C (δοκίμιο KA6).

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

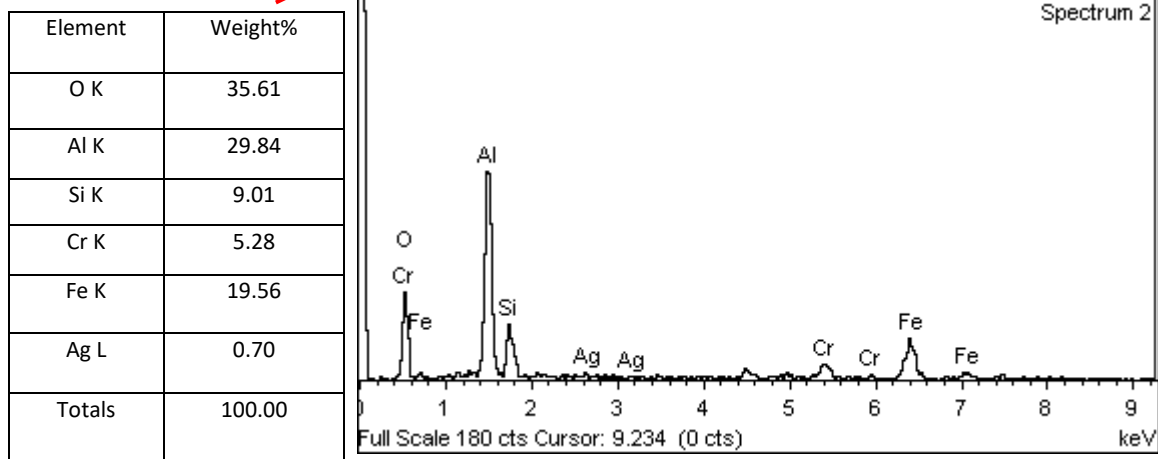
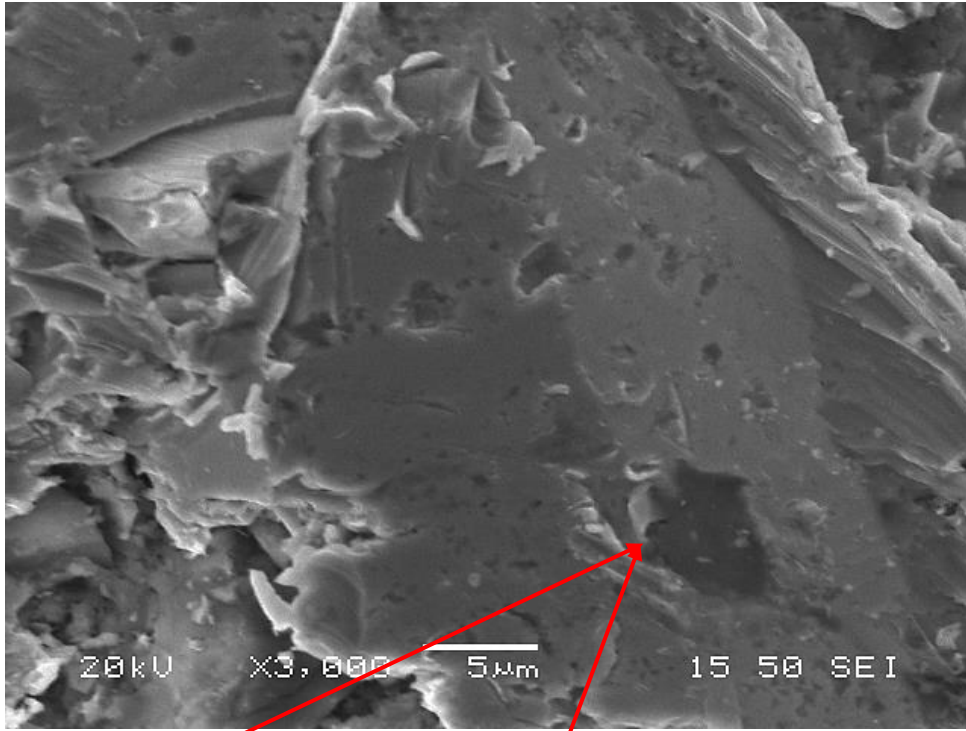


Εικόνα 58: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), ανοξείδωτου χάλυβα Sanpac 4541, εμβαπτισμένου σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης- τετρααιθοξυσιλανίου συγκεντρώσεως 40 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C (δοκίμιο KA6).

Το δοκίμιο KA6 αποτελείται από το υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα, το οποίο υπέστη επικάλυψη με την υδρογέλη πυριτίας – πολυαιθυλενιμίνης. Η ταχύτητα επικάλυψης ορίστηκε σε 1cm/min και πραγματοποιήθηκαν 3 διαδοχικές επαναλήψεις.

Λαμβάνοντας υπόψη τις μικρογραφίες SEM, παρατηρούμε αμέσως ότι δεν διαθέτει την ίδια ανομοιογένεια και έντονη ρωγμάτωση που είδαμε προηγουμένως. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν αυτήν την έκβαση αλλά καθώς διατηρήθηκαν οι κυριότερες παράμετροι σταθερές, όπως η σύνθεση του μέσου επικάλυψης, η ταχύτητα και η θερμοκρασία μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ο αριθμός των επαναλήψεων, η μόνη αλλαγή σε σχέση με τις προηγούμενες πειραματικές σειρές, ευθύνεται για τη σχετική ομοιογένεια της επικάλυψης στο μέταλλο.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



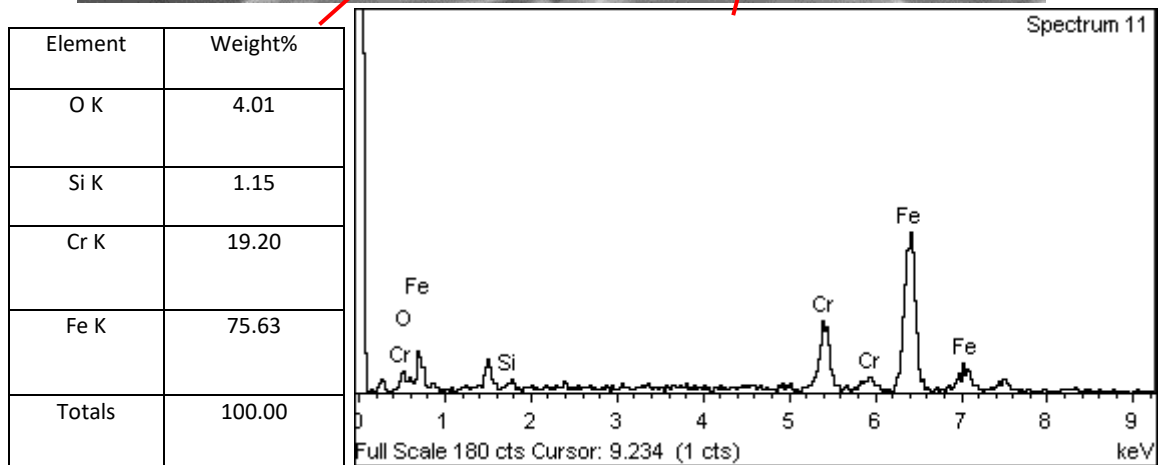
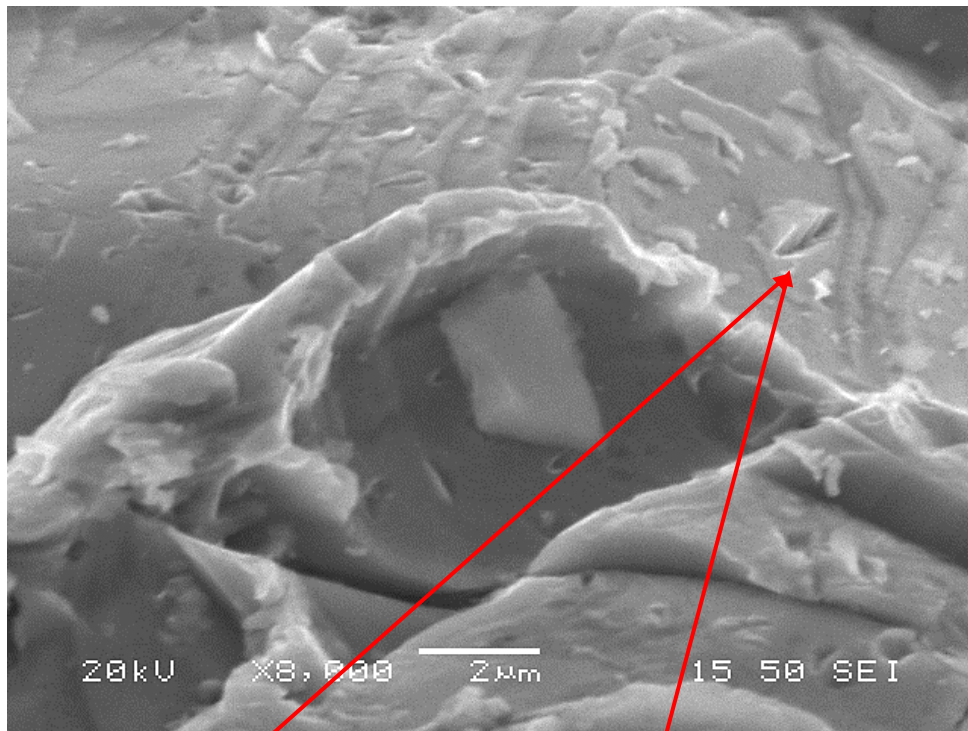
Εικόνα 59: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης για το δοκίμιο KA6.

Παραπάνω εμφανίζεται και το αντίστοιχο διάγραμμα σημειακής ανάλυσης EDS που δίνει πληροφορία για την τοπική (στο σημείο που διακρίνεται η ατέλεια) χημική ανάλυση.

Διακρίνεται με βάση τον παραπάνω πίνακα η ύπαρξη οξειδίου του αλουμινίου, που όπως αναφέρθηκε προηγουμένως προέρχεται από την αμμοβολή που το δοκίμιο είχε υποστεί.

Επίσης, στο σημείο της μέτρησης, λόγω του υψηλού ποσοστού σε χρώμιο και σίδηρο συμπεραίνεται ότι το υπόστρωμα έχει αποκαλυφθεί και επομένως η επικάλυψη παρουσιάζει σοβαρή ανομοιογένεια.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

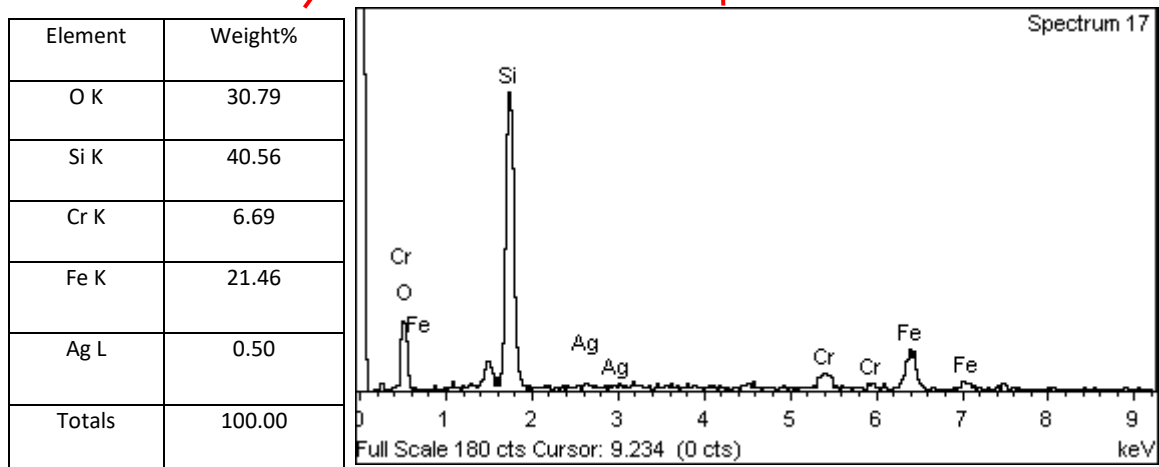
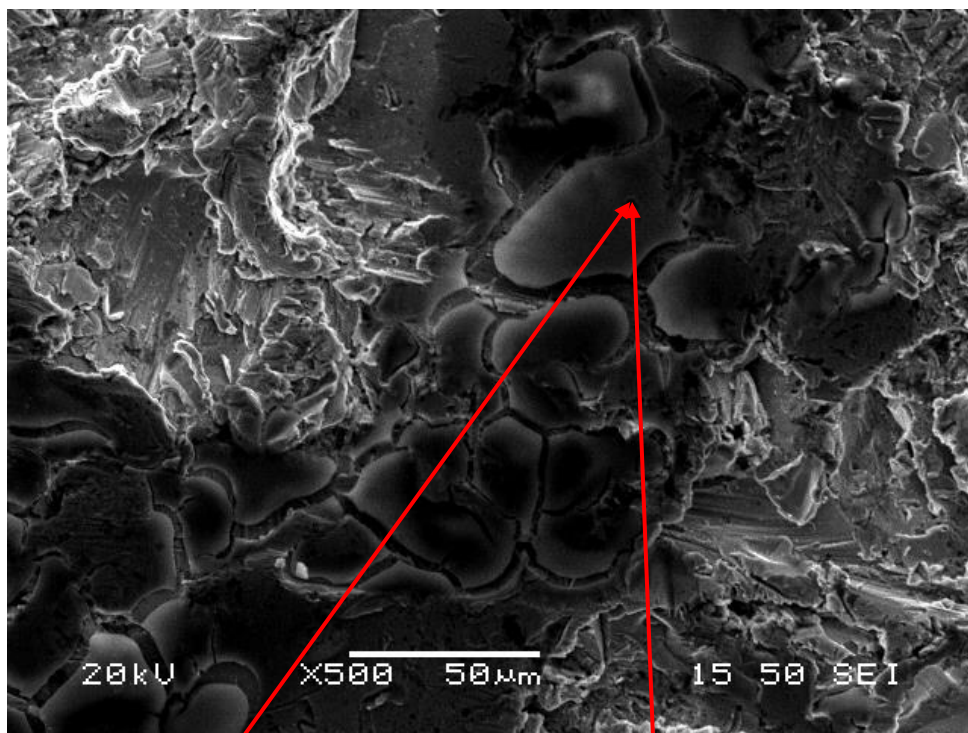


Εικόνα 60: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης για το δοκίμιο KA6.

Εστιάζοντας σε μία διαφορετική περιοχή του δοκιμίου, διακρίνεται με βάση τον παραπάνω πίνακα η ύπαρξη οξειδίου του αλουμινίου, που όπως αναφέρθηκε προηγουμένως προέρχεται από την αμμοβολή που το δοκίμιο είχε υποστεί.

7.4 Τέταρτη Σειρά Πειραμάτων

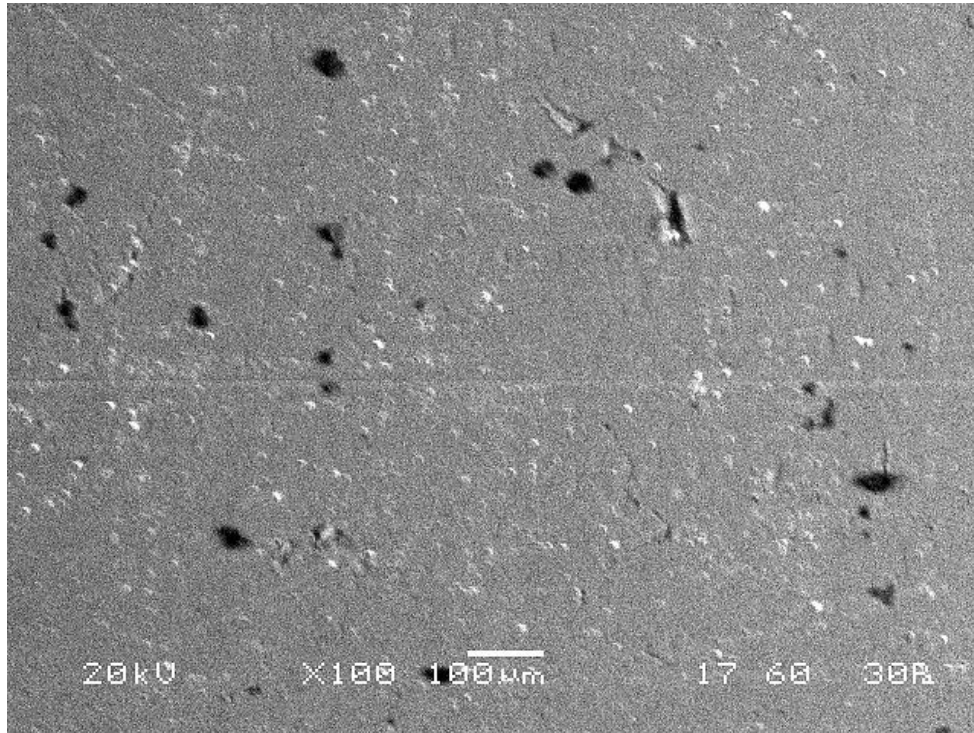
Ακολουθεί η ανάλυση της τέταρτης σειράς πειραμάτων μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το δοκίμιο του ανοξείδωτου χάλυβα Sanmac 4541. Η υψηλή τιμή του πυριτίου επαληθεύει το συμπέρασμα της πρώτης σειράς πειραμάτων πως χαμηλές ταχύτητες οδηγούν σε μεγαλύτερο ποσοστό εναπόθεσης. Παρόλα αυτά η επικάλυψη εμφανίζει ρωγμές λόγω της μεθόδου ξήρανσης που επιλέχθηκε. Επίσης ανιχνεύεται η παρουσία αργύρου στο δείγμα, επιβεβαιώνοντας την ενθυλάλωσή του με τη βοήθεια της πολυαιθυλενιμίνης.



Εικόνα 61: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη PEI-TEOS-Ag για το δοκίμιο KA7.

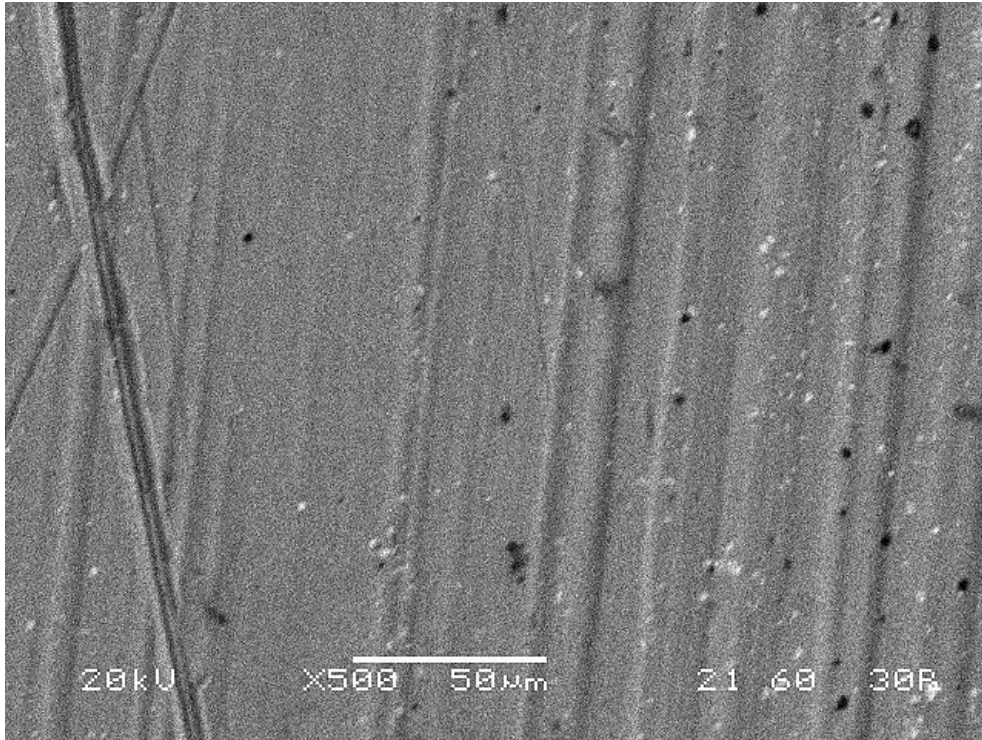
**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

Ακολουθεί η ανάλυση των δειγμάτων αλουμινίου AA-2024. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε οδήγησε στο σχηματισμό ήπιων ρωγμών στο δείγμα σε αντίθεση με την επικάλυψη που επιχειρήθηκε στη δεύτερη πειραματική σειρά.

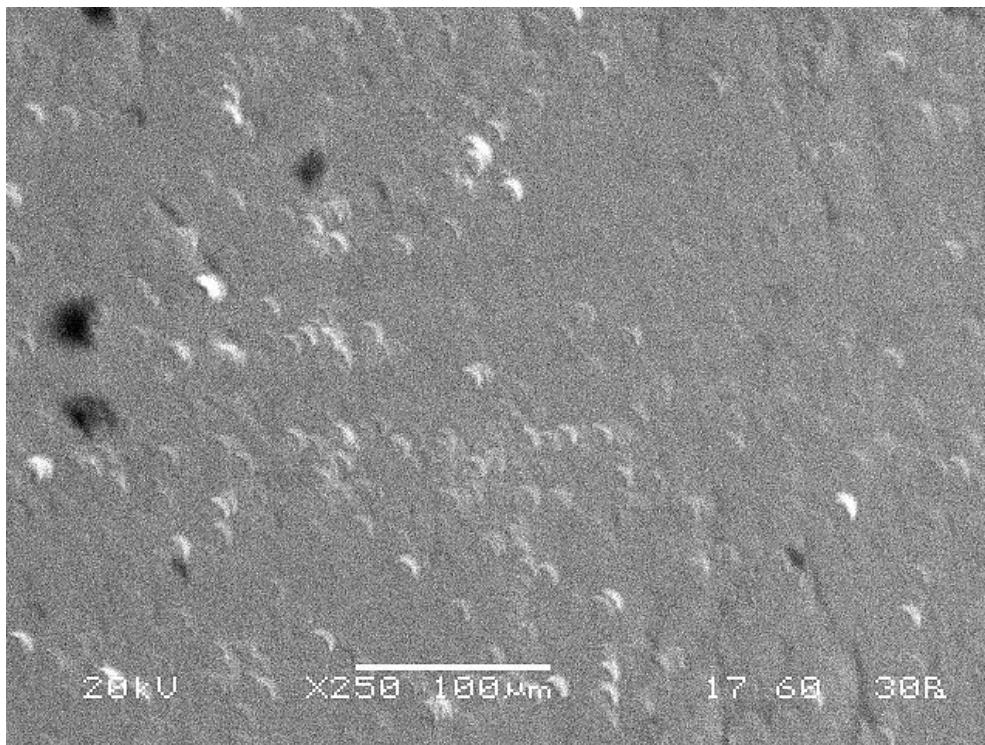


Εικόνα 62: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), αλουμινίου AA-2024, εμβαπτισμένου σε διάλυμα PEI-TEOS-Ag συγκεντρώσεως 50 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C (δοκίμιο KA8).

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

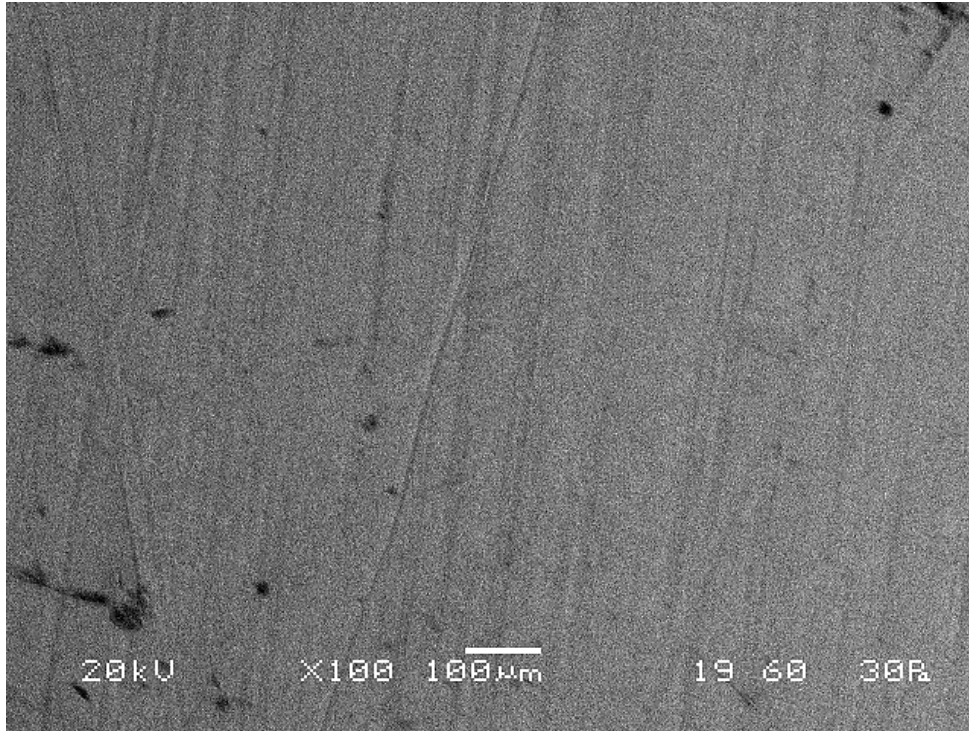


Εικόνα 63: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), αλουμινίου AA-2024, εμβαπτισμένου σε διάλυμα PEI-TEOS-Ag συγκέντρωσης 50 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C (δοκίμιο KA8).

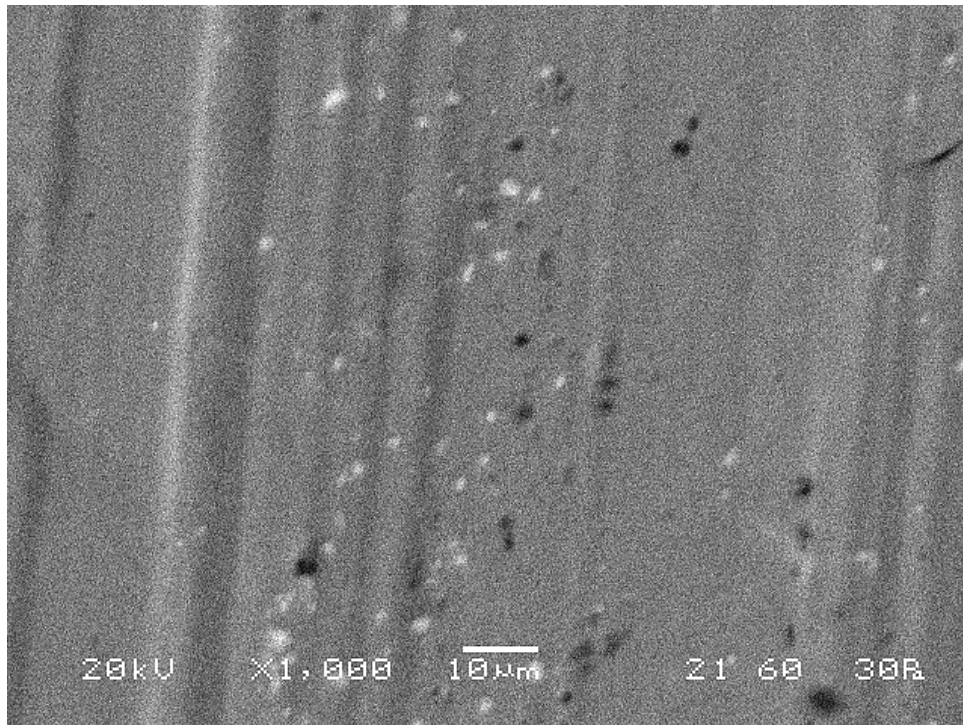


Εικόνα 64: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), αλουμινίου AA-2024, εμβαπτισμένου σε διάλυμα PEI-TEOS-Ag συγκέντρωσης 50 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C (δοκίμιο KA8).

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

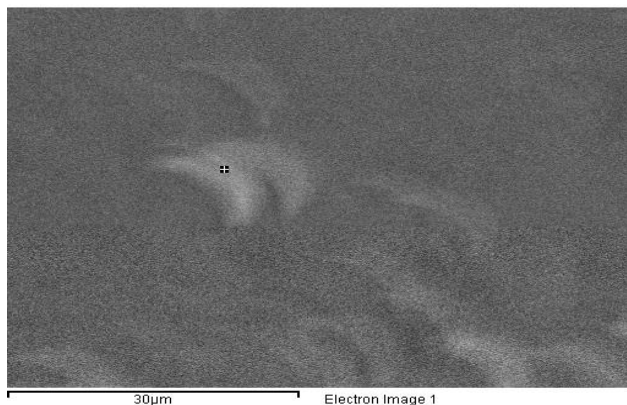


Εικόνα 65: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), αλουμινίου AA-2024, εμβαπτισμένου σε διάλυμα PEI-TEOS-Ag συγκεντρώσεως 50 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C (δοκίμιο KA8).

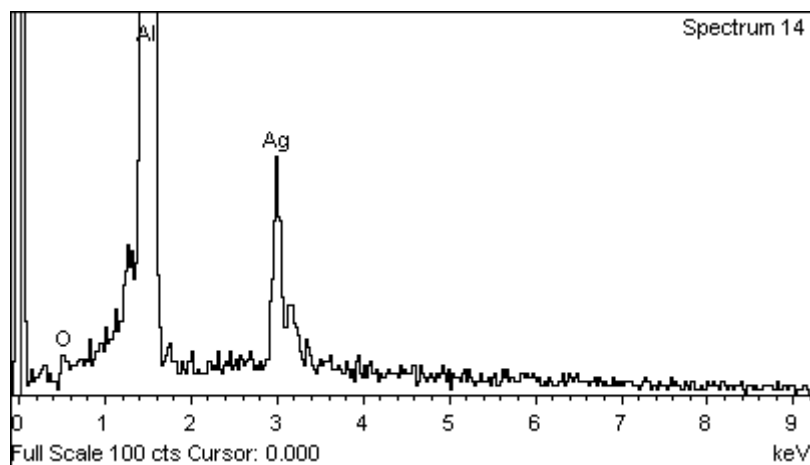


Εικόνα 66: Μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), αλουμινίου AA-2024, εμβαπτισμένου σε διάλυμα PEI-TEOS-Ag συγκεντρώσεως 50 mM, pH 7 και θερμοκρασία 30°C (δοκίμιο KA8).

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

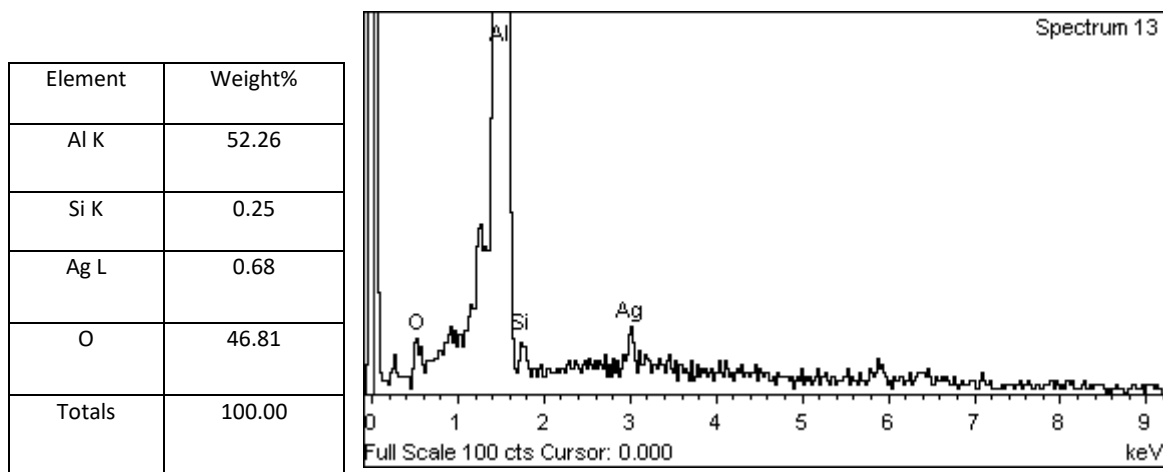
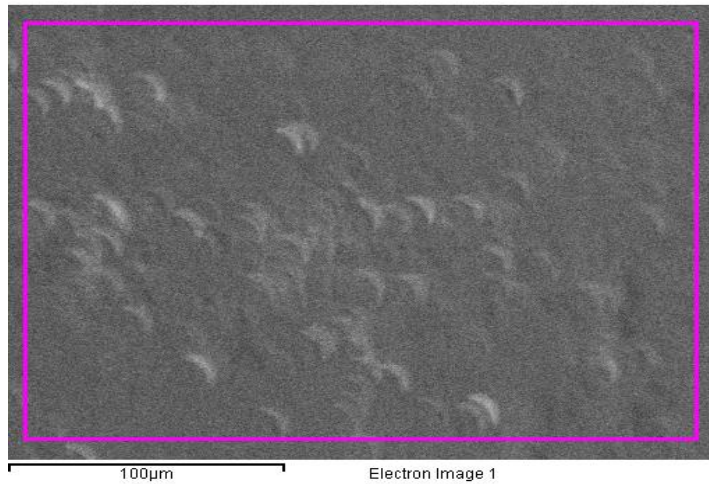


Element	Weight%
Al K	50.62
Ag L	4.05
O	45.32
Totals	100.00



Εικόνα 67: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη PEI-TEOS-Ag για το δοκίμιο KA8.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**



Εικόνα 68: Σημειακή Ανάλυση EDS στην επικάλυψη PEI-TEOS-Ag για το δοκίμιο KA8.

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης προκύπτει η παρουσία πυριτίας στο δείγμα. Επίσης επιβεβαιώνεται και η παρουσία αργύρου στο υπόστρωμα και μάλιστα επιτυγχάνεται μία σχετική ομοιομορφία. Παρόλα αυτά ο άργυρος εμφανίζεται με τη μορφή μεγάλων σωματιδίων ή συσσωματωμάτων τα οποία ξεφεύγουν των επιθυμητών ορίων. Συνεπώς απαιτείται διόρθωση της αρχικής σύστασης της υδρογέλης με στόχο όχι μόνο την αναγωγή των ιόντων αργύρου σε στοιχειακό άργυρο αλλά επίσης και τη συγκράτηση της αύξησης του μεγέθους αυτών ή τη μείωση της συσσωμάτωσης του και την πιο ομοιόμορφη διασπορά.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Οι ταχύτητες των 1cm/min και 3cm/min που χρησιμοποιήθηκαν στην πρώτη σειρά πειραμάτων δεν έπαιξαν καταλυτικό ρόλο στην βελτίωση της επικάλυψης, καθώς και στις δύο περιπτώσεις παρατηρήθηκαν παρόμοια φαινόμενα ανομοιογένειας (το μεταλλικό υπόστρωμα αποκαλύπτεται) ως προς την τοπολογία της επιφάνειας. Η εμφάνιση ρωγμών οφείλεται στη μέθοδο ξήρανσης η οποία επιλέχθηκε.
- Η μείωση της ταχύτητας βύθισης και απομάκρυνσης από 3cm/min σε 1cm/min οδήγησε σε μείωση του πάχους της επικάλυψης και ως αποτέλεσμα το τελικό δοκίμιο εμφάνισε λιγότερες ρωγμές.
- Οι έντονες ατέλειες (ρωγματώσεις) που παρατηρήθηκαν στο στρώμα της επικάλυψης οφείλονται στη διαδικασία ξήρανσης και τη βίαιη απομάκρυνση του διαλύτη η οποία οδήγησε σε καταστροφή του στερεού πλέγματος.
- Με βάση τις μικρογραφίες SEM, προκύπτει πως η αύξηση του πάχους μέσω διαδοχικών επαναλήψεων ανά υπόστρωμα είχε καθοριστικό ρόλο στη βελτίωση της ομοιογένειας της επικάλυψης στο υπόστρωμα.
- Η ενσωμάτωση του αργύρου στην επικάλυψη με τη βοήθεια της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης επιτεύχθηκε όπως παρατηρήθηκε οπτικά και επιβεβαιώθηκε μέσω στοιχειακής ανάλυσης.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας γεννάται η ανάγκη για περαιτέρω διερεύνηση των μεθόδων επικάλυψης μεταλλικών υποστρωμάτων τόσο σε επίπεδο σύνθεσης όσο και χαρακτηρισμού. Πιο συγκεκριμένα, ιδιαίτερα χρήσιμος για την αξιολόγηση των συντιθέμενων επικαλύψεων θα ήταν ένας ολοκληρωμένος χαρακτηρισμός των δειγμάτων που προέκυψαν από την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης εργασίας. Ο χαρακτηρισμός αυτός περιλαμβάνει μεταξύ άλλων τη μελέτη μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου προκειμένου να διαπιστωθεί η αλληλεπίδραση υποστρώματος-επικάλυψης. Αναφορικά με το κομμάτι της σύνθεσης, οι παράμετροι οι οποίες θα μπορούσαν να εξεταστούν είναι η χρήση εναλλακτικού πολυμερούς, η βελτιστοποίηση των συνθηκών ξήρανσης προς μείωση των σχηματιζόμενων ρωγμών, η μελέτη διαφορετικών χρόνων επαφής υποστρώματος - μέσου επικάλυψης, ο αριθμός στοιβάδων επικάλυψης. Ακόμη, με σκοπό τη βελτίωση της ποιότητας επικάλυψης θα μπορούσε να προηγηθεί καταγραφή των ρεολογικών χαρακτηριστικών του υλικού επικάλυψης για διαφορετικές συγκεντρώσεις αντιδρώντων και αναλογία αλκοξυσιλανίου/νερού. Τέλος, οι επικαλύψεις αυτές μπορούν να μελετηθούν ως φορείς ελεγχόμενης αποδέσμευσης ουσιών με παρακολούθηση του ρυθμού δέσμευσης και απελευθέρωσης αυτών αλλά και ως προς τη συμπεριφορά τους σε διαβρωτικό περιβάλλον.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] H. G. Prengel, W. R. Pfouts, and A. T. Santhanam, "State of the art in Hard Coatings for Carbide Cutting Tools," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 102, no. 3, pp. 183–190, 1998, doi: 10.1016/S0257-8972(96)03061-7.
- [2] J. De Damborenea, C. Navas, J. García, M. Arenas, and A. Conde, "Corrosion–erosion of TiN-PVD Coatings in Collagen and Cellulose Meat Casing," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 12, pp. 5751–5757, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.10.009.
- [3] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, 1st ed. William Andrew, 2010.
- [4] P. P. Luff and M. White, "The structure and properties of evaporated polyethylene thin films," *Thin Solid Films*, vol. 6, no. 3, pp. 175–195, Sep. 1970, doi: 10.1016/0040-6090(70)90038-6.
- [5] A. Takeno, N. Okui, T. Kitoh, M. Muraoka, S. Umemoto, and T. Sakai, "Preparation and piezoelectricity of β form poly(vinylidene fluoride) thin film by vapour deposition," *Thin Solid Films*, vol. 202, no. 2, pp. 205–211, Jul. 1991, doi: 10.1016/0040-6090(91)90090-K.
- [6] H. Sojoudi *et al.*, "Stable Wettability Control of Nanoporous Microstructures by iCVD Coating of Carbon Nanotubes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 49, pp. 43287–43299, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b13713.
- [7] T. Maruyama and S. Arai, "Electrochromic Properties of Niobium Oxide Thin Films Prepared by Radio-Frequency Magnetron Sputtering Method," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, pp. 869–870, 1993.
- [8] R. F. Foster, H. E. Rebenne, R. E. LeBlanc, C. . White, and R. Arora, "Rotating Susceptor Semiconductor Wafer Processing Cluster Tool Module Useful for Tungsten CVD. U.S. Patent 5,370,739," 1994.
- [9] K. K. Gleason, "Overview of Chemically Vapor Deposited (CVD) Polymers," *Cvd Polym. Fabr. Org. Surf. Devices*, pp. 1–11, 2015.
- [10] B. S. Meyerson, "UHV/CVD Growth of Si and Si: Ge alloys: Chemistry, Physics, and Device Applications," *Proc. IEEE*, vol. 80, no. 10, pp. 1592–1608, 1992.
- [11] B. Fotovvati, S. F. Wayne, G. Lewis, and E. Asadi, "A Review on Melt-Pool Characteristics in Laser Welding of Metals," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2018, p. 18, 2018, doi: 10.1155/2018/4920718.
- [12] B. Fotovvati, N. Namdari, and A. Dehghanhadikolaei, "Laser-Assisted Coating Techniques and Surface Modifications: A Short Review," *Part. Sci. Technol*, 2019.
- [13] X. Nie, A. Leyland, and A. Matthews, "Deposition of Layered Bioceramic Hydroxyapatite/TiO₂ Coatings on Titanium Alloys Using a Hybrid Technique of Micro-arc Oxidation and Electrophoresis," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 125, no. 1, pp. 407–414, 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00612-X.
- [14] Y. Pan, D. Wang, and C. Chen, "Effect of Negative Voltage on the Microstructure, Degradability and In Vitro Bioactivity of Microarc Oxidized Coatings on ZK60 Magnesium Alloy," *Mater. Lett.*, vol. 119, pp. 127–130, 2014, doi:

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

- 10.1016/j.matlet.2013.12.103.
- [15] T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, and F. Guittard, "Hydrocarbon versus Fluorocarbon in the Electrodeposition of Superhydrophobic Polymer Films," *Langmuir*, vol. 26, no. 22, pp. 17596–17602, Sep. 2010, doi: 10.1021/la103310m.
- [16] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2008.
- [17] J. Krzak, A. Szczurek, B. Babiarczuk, J. Gasiorek, and B. Borak, "Sol gel surface functionalization regardless of form and type of substrate," in *Handbook of Nanomaterials for Manufacturing Applications*, Elsevier, 2020, p. pp 111-140.
- [18] P. C. Innocenzi, M. Guglielmi, M. Gobbin, and P. Colombo, "Coating of metals by the sol-gel dip-coating method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 10, no. 6, pp. 431–436, Jan. 1992, doi: 10.1016/0955-2219(92)90018-9.
- [19] D. Levy and M. Zayat, *The Sol-Gel Handbook*, vol. 1–3. Wiley Blackwell, 2015.
- [20] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, and C. S. Ashley, "Review of sol-gel thin film formation," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 147–148, no. C, pp. 424–436, Jan. 1992, doi: 10.1016/S0022-3093(05)80653-2.
- [21] M. A. Aegerter and M. Mennig, *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, 1st ed. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [22] Ε. Μεκερίδης, "Βελτίωση των Αντιδιαβρωτικών Ιδιοτήτων ORMOSIL Επιστρώσεων σε Κράμα Αλουμινίου 2024-T3 με τη χρήση Νανοδοχείων Ce-Ti εμπλουτισμένων με Αναστολείς Διάβρωσης," ΠΑΤΡΑ, 2010.
- [23] Δ. Κ. Περιβολιώτης, "ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΟ ΚΡΑΜΑ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ 2024- T3 (Διπλωματική Εργασία)," ΑΘΗΝΑ, 2012.
- [24] Γ. Ι. Οικονόμου, "ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ- ΥΔΡΟΦΟΒΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΠΥΡΙΤΙΑΣ- ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ (Διπλωματική Εργασία)," ΑΘΗΝΑ, 2016.
- [25] J. E. ten Elshof, "Chemical solution deposition techniques for epitaxial growth of complex oxides," in *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*, Elsevier, 2015, pp. 69–93.
- [26] D. E. Haas, D. P. Birnie, M. J. Zecchino, and J. T. Figueroa, "The effect of radial position and spin speed on striation spacing in spin on glass coatings," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 20, no. 19, pp. 1763–1766, 2001.
- [27] P. M. Glaser and C. G. Pantano, "Effect of the H₂O/TEOS ratio upon the preparation and nitridation of silica sol/gel films," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 63, no. 1–2, pp. 209–221, Feb. 1984, doi: 10.1016/0022-3093(84)90400-9.
- [28] H. Jeffreys, "The Draining of a Vertical Plate," *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, vol. 26, p. 204, 1930.
- [29] L. Landau and B. Levich, "Dragging of a Liquid by a Moving Plate," *Acta Physicochim. USSR*, vol. 17, p. 42, 1942.
- [30] B. V. Derjaguin, "On the Thickness of a Layer of Liquid Remaining on the Walls of

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

- Vessels after Their Emptying, and the Theory of the Application of Photoemulsion after Coating on the Cine Film," *Acta Physicochim. USSR*, vol. 20, p. 349, 1943.
- [31] D. A. White and J. A. Tallmadge, "Theory of Drag out of Liquids on Flat Plates," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 20, no. 1, pp. 33–37, Jan. 1965, doi: 10.1016/0009-2509(65)80041-0.
- [32] N. A. Casson, "A Flow Equation for Pigment–Oil Suspensions of the Printing Ink Type," *Mill, C.C., Ed., Rheol. Disperse Syst.*, pp. 84–104, 1959.
- [33] E. C. Bingham, *Fluidity and Plasticity*. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1922.
- [34] V. H. Herschel and R. Bulkley, "R. Konsistenzmessungen von Gummi–Benzollösungen," *Kolloid–Z*, vol. 39, p. 291, 1926.
- [35] W. Ostwald, "Ueber Die Geschwindigkeitsfunktion Der Viskosität Disperser Systeme I," *Kolloid–Z*, vol. 36, p. 99, 1925.
- [36] R. Y. Ofoli, R. G. Morgan, and J. F. Steffe, "A generalized rheological model for inelastic fluid foods," *J. Texture Stud.*, vol. 18, no. 3, pp. 213–230, 2007, doi: 10.1111/j.1745-4603.1987.tb00899.x.
- [37] L. L. Hench and J. K. West, "The Sol-Gel Process," *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, Jan. 1990, doi: 10.1021/cr00099a003.
- [38] J. Luis Montaño-Priede, J. Paulo Coelho, A. Guerrero-Martínez, O. Peña-Rodríguez, and U. Pal, "Fabrication of Monodispersed Au@SiO₂ Nanoparticles with Highly Stable Silica Layers by Ultrasound-Assisted Stöber Method," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 17, pp. 9543–9551, Apr. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b00933.
- [39] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, and C. J. O'Connor, "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 9, pp. 3893–3946, Aug. 2004, doi: 10.1021/cr030027b.
- [40] Σ. Σ. ΣΑΡΑΓΚ ΕΛΑΝΤΙΝ, "ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΜΑΡΜΑΡΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ." 2016.
- [41] R. R. Naik, S. J. Stringer, G. Agarwal, S. E. Jones, and M. O. Stone, "Biomimetic Synthesis and Patterning of Silver Nanoparticles," *Nat. Mater.*, no. 1, p. pp 169-172, 2002, doi: <https://doi.org/10.1038/nmat758>.
- [42] E. A. González *et al.*, "Sol-gel coatings doped with encapsulated silver nanoparticles: Inhibition of biocorrosion on 2024-T3 aluminum alloy promoted by *Pseudomonas aeruginosa*," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 1809–1818, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.12.011.
- [43] J. C. Tiller, "Silver-Based Antimicrobial Coatings," *ACS Symp. Ser. Vol 924*, p. Chapter 14, pp 215–231, 2006, doi: 10.1021/bk-2006-0924.ch014.
- [44] Π. Σχοινιάς, "ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ SCANNING ELECTRON MICROSCOPE ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROMETER (SEM-EDAX)," ΑΘΗΝΑ, 2009.
- [45] Π. Λ. Μανδραπούλιας, "ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΕ ΣΥΓΚΟΛΛΗΜΕΝΑ ΥΠΕΡΚΡΑΜΑΤΑ Ni (Διπλωματική Εργασία)," ΑΘΗΝΑ, 2015.

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΦΥΟΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ**

- [46] Ά.-Μ. Α. Ρούτση, “ΥΒΡΙΔΙΚΕΣ ΑΝΟΡΓΑΝΕΣ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ΜΕ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΑ ΣΤΑ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (Διπλωματική Εργασία),” ΑΘΗΝΑ, 2013.
- [47] “<https://www.google.com/search?q=ηλεκτρονικό+μικροσκόπιο+σάρωσης&tbm=isch&hl=el&hl=el&ved=2ahUKewjviOXg5MjpAhUDt6QKHRGIB0oQrNwCKAF6BAgBEDE&biw=1519&bih=722#imgrc=cpo-PqDVns9zvM>.”
“<https://www.google.com/search?q=ηλεκτρονικό+μικροσκόπιο+σάρωσης&tbm=isch&hl=el&hl=el&ved=2ahUKewjviOXg5MjpAhUDt6QKHRGIB0oQrNwCKAF6BAgBEDE&biw=1519&bih=722#imgrc=cpo-PqDVns9zvM>.”
- [48] Ε. Ρούσση, “ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΓΙΑ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΕΛΑΦΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ (Διδακτορική Διατριβή),” ΑΘΗΝΑ, 2014.
- [49] A. Bosneag, M. Constantin, E. Nițu, and M. Iordache, “Friction Stir Welding of three dissimilar aluminium alloy used in aeronautics industry.,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 252, 2017, doi: 10.1088/1757-899X/252/1/012041.
- [50] “<https://lastminuteengineers.com/28byj48-stepper-motor-arduino-tutorial/>.” .
- [51] “<https://microcontrollerslab.com/28byj-48-5-volt-stepper-motor-guide/>.” .
- [52] “<https://store.arduino.cc/arduino-uno-wifi-rev2>.” .
- [53] “<https://grobotronics.com/pinion-gear-32p-16t-1-8bore.html>.” .
- [54] “<https://grobotronics.com/beam-gear-rack-32-pitch-acetyl.html?sl=en>.” .
- [55] “<https://images.app.goo.gl/S9AtWxHt45PebhiM6>.” .