

ΕΞΥΠΝΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΙΣ
ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΕΣ /
ΥΠΕΡΑΚΤΙΕΣ
ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ - ΤΟΜΕΑΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΑΘΗΝΑ 2021

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΤΖΕΛΕΠΗΣ (Α.Μ. 02118221)
ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ»

Μεταπτυχιακή εργασία

ΕΞΥΠΝΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΙΣ ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΕΣ / ΥΠΕΡΑΚΤΙΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΤΖΕΛΕΠΗΣ (Α.Μ. 02118221)

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2021

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι το αποτέλεσμα μιας σειράς αλληλεπιδράσεων με διάφορους ανθρώπους της επιστημονικής κοινότητας αλλά και της ναυτιλιακής και της βιομηχανίας πετρελαίου και φυσικού αερίου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κο. Δημήτριο Μανωλάκο, καθηγητή του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, ο οποίος μου εμπιστεύτηκε την παρούσα διπλωματική εργασία και που μέχρι και τη στιγμή της κατάθεσής της ήταν παρών για να με βοηθήσει.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη βοήθειά τους, τόσο ψυχολογική όσο και οικονομική και για την υποστήριξή τους στις επιλογές μου .

Πρόλογος

Ο όρος «έξυπνο» και «λειτουργικό» υλικό έχει αρχίσει να λαμβάνει θέση στο προσκήνιο της επιστημονικής κοινότητας σε μεγάλο βαθμό τα τελευταία χρόνια.

Αν και σαν είδη υλικών, η χρήση τους και η διερεύνησή τους διεξάγεται εδώ και πολλά χρόνια, οι τελευταίες εξελίξεις στον τομέα της περιβαλλοντικής προστασίας, της εξοικονόμησης ενέργειας και του περιορισμού των ρύπων έχουν οδηγήσει την επιστημονική κοινότητα να στραφεί σε καινοτόμες λύσεις ή ακόμα και σε επίπονες διεργασίες για να βρεθούν τρόποι με τους οποίους θα πληρούνται οι προδιαγραφές τις οποίες θέτει η νομοθετική κοινότητα για την εξέλιξη και χρήση των υλικών σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας.

Τα έξυπνα υλικά, αν και η χρήση τους είναι αρκετά διαδεδομένη σε πολλές βιομηχανικές μονάδες ή και παραγωγικές μονάδες, βρίσκουν περιορισμένο εύρος εφαρμογής στη ναυτιλία και στις υπεράκτιες κατασκευές παραγωγής και εξόρυξης πετρελαίου και φυσικού αερίου.

Η διπλωματική αυτή έχει ως σκοπό την αναγνώριση των υπάρχοντων έξυπνων υλικών, την ανάλυσή τους βασιζόμενη σε βιβλιογραφία διαφορετικών επιστημονικών τομέων και την επίσης αναγνώριση εφαρμογών είτε από την υπάρχουσα κατάσταση της βιομηχανίας είτε και την πρόταση εφαρμογών με βάση δημοσιεύσεις που έχουν λάβει χώρα ήδη από διάφορους ερευνητές.

Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της συγγραφής της διπλωματικής και της ανάλυσης των υπάρχοντων δεδομένων, καθίσταται εμφανές πως η εφαρμογή έξυπνων και προσαρμοστικών υλικών, ιδιαίτερα στον τομέα της ναυτιλίας, είναι σε εμβρυϊκό στάδιο. Πολλές από τις εφαρμογές είναι ακόμα σε ερευνητικό επίπεδο και η εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα καθυστερεί κυρίως λόγω της ηλικίας του υπάρχοντος στόλου ο οποίος διανύει τα παγκόσμια ύδατα και του περιορισμού εφαρμογής των νέων και πρωτοποριακών τεχνολογιών αυτών στην φάση της κατασκευής.

Είναι όμως απαραίτητο να αναγνωριστεί πως η εφαρμογή των έξυπνων υλικών στη ναυτιλία και στις υπεράκτιες κατασκευές θα είναι προσοδοφόρα σε βάθος χρόνου, κάτι το οποίο θα πρέπει να γίνει γνωστό στις ναυτιλιακές εταιρείες αλλά και στις εταιρείες υπεράκτιων κατασκευών. Η επικοινωνία με τα διάφορα ερευνητικά κέντρα και πανεπιστημιακά ιδρύματα καθίσταται απαραίτητη για τα βήματα αυτά. Ήδη στον τομέα των υπεράκτιων κατασκευών υπάρχει πληθώρα ευρεσιτεχνιών για την εφαρμογή έξυπνων υλικών.

Με τις πληροφορίες οι οποίες παρουσιάζονται στην διπλωματική αυτή, γίνεται ένα πρώτο βήμα στην αναγνώριση των πιθανών εφαρμογών, οι οποίες όμως χρειάζονται περαιτέρω ανάλυση και έρευνα λαμβάνοντας υπόψιν τις δύσκολες και επικίνδυνες συνθήκες λειτουργίας των κατασκευών αυτών, είτε αφορούν ποντοπόρα πλοία είτε υπεράκτιες κατασκευές, οι οποίες και υφίστανται το πλήρες φάσμα καταπόνησης από τα στοιχεία της φύσης, κυρίως του θαλάσσιου περιβάλλοντος, με ότι αυτό συνεπάγεται.

Περιεχόμενα

Λίστα εικόνων.....	6
Ευχαριστίες.....	2
Πρόλογος.....	3
1. Κράμα Νικελίου – Τιτανίου.....	9
1.1. Φαινόμενο Μνήμης – Σχήματος (Tsimourtos, 2015)	9
1.1.1. Μηχανισμός φαινομένου	9
1.1.2. Φαινόμενο Μνήμης Σχήματος Δύο Κατευθύνσεων	12
1.1.3. Φαινόμενο υστέρησης μαρτενσιτικού μετασχηματισμού.....	13
1.1.4. Υπερ-ελαστικότητα στο κράμα NiTi (super-elasticity).....	14
1.1.5. Η ενδιάμεση φάση R (the R-phase).....	15
1.1.6. Προγραμματισμός Μνήμης Σχήματος.....	15
1.1.7. Μέτρηση Θερμοκρασιών Μετασχηματισμού	16
1.2. Εφαρμογές.....	18
1.2.1. Υπεράκτια συστήματα πετρελαίου και φυσικού αερίου E&P	18
1.2.2. Επενεργητές	19
1.2.3. Δομική ενίσχυση	25
1.2.4. Εφαρμογές σύνδεσης / σφράγισης.....	26
2. Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο	33
2.1. Ιστορική αναδρομή.....	33
2.2. Διηλεκτρικά, Φερροηλεκτρικά και Πιεζοηλεκτρικά Υλικά	33
2.2.1. Ηλεκτρική Πόλωση.....	33
2.2.2. Διηλεκτρικά υλικά.....	34
2.2.3. Φερροηλεκτρικά υλικά.....	35
2.2.4. Πιεζοηλεκτρικά υλικά	35
2.2.5. Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο	35
2.2.6. Πιεζοηλεκτρικά υλικά – τύποι.....	38
2.2.7. Πιεζοκεραμικά PZT (lead zirconate titanate)	39
2.2.8. Πιεζοηλεκτρικά υλικά – Στατικές δράσεις.....	39
2.2.9. Εφαρμογές πιεζοηλεκτρικών υλικών	40
3. Έξυπνα παράθυρα με χρωμογόνα υλικά	55
3.1. Εισαγωγή.....	55
3.2. Θερμοχρωμικά υλικά αλλαγής φάσης.....	55
3.2.1. Εισαγωγή	55
3.2.2. Οπτικές επιδόσεις	58
3.2.3. Εμπορική χρήση θερμοχρωμικών παραθύρων	58
3.2.4. Χρήση θερμοχρωμικού VO ₂ σε παράθυρα πλοίων για εξοικονόμηση ενέργειας.....	59
3.2.5. Χρήση θερμοχρωμικού VO ₂ σε παράθυρα πλοίων για πυρασφάλεια	59
3.3. SPD (Suspended particle Devices) Παράθυρα.....	64

3.3.1.	Εισαγωγή.....	64
3.3.2.	Αρχή λειτουργίας.....	65
3.4.	Ηλεκτροχρωμικά παράθυρα	66
3.4.1.	Εισαγωγή.....	66
3.4.2.	Αρχή λειτουργίας.....	67
3.4.3.	Αξιολόγηση απόδοσης ηλεκτροχρωμικών παραθύρων	68
3.5.	Σύγκριση τεχνολογιών έξυπνων παραθύρων	72
3.5.1.	Suspended particle devices (SPD) and Polymer dispersed liquid crystal devices (PDLCD) ...	72
3.5.2.	Θερμοχρωμικές συσκευές	72
3.5.3.	Ηλεκτροχρωμικές συσκευές.....	72
3.5.4.	Αεριοχρωμικές συσκευές.....	73
3.6.	Εφαρμογή έξυπνων παραθύρων στη ναυτιλία	73
3.6.1.	Έξυπνα παράθυρα σε γιοτ	73
3.7.	Οικονομικοί παράγοντες.....	76
4.	Λειτουργικά και έξυπνα επιστρώματα για προστασία από την διάβρωση.....	78
4.1.	Εισαγωγή.....	78
4.2.	Εφαρμογές.....	79
4.3.	Ενθυλάκωση λειτουργικών ενεργών ειδών σε φορείς υποδοχής	81
4.3.1.	Αυτό-θεραπευόμενα επιστρώματα.....	81
4.3.2.	Αντιρρυπαντικά επιστρώματα	90
	Bibliography	93

Λίστα εικόνων

Εικόνα 1 Σχηματική αναπαράσταση ωστενίτη και μαρτενσίτη.....	10
Εικόνα 2 Σχηματική αναπαράσταση (α) ωστενίτη, (β) σχηματισμού μαρτενσίτη (twinned martensite) κατά την ψύξη και (γ) προσανατολισμένου μαρτενσίτη (de-twinned martensite) με εφαρμογή εξωτερικής μηχανικής τάσης.....	11
Εικόνα 3 Σχηματική επεξήγηση του μηχανισμού κίνησης στα όρια διδυμών κατά την παραμόρφωση του μαρτενσίτη και επαναφορά σε μονοκρυσταλλική ωστενιτική φάση με τη θέρμανση.	11
Εικόνα 4 Απλοποιημένη απεικόνιση φαινομένου μνήμης σχήματος (SME)	12
Εικόνα 5 Συμπεριφορά μνήμης σχήματος μίας και δύο κατευθύνσεων σε κοινό ποιοτικό διάγραμμα θερμοκρασίας – τάσης.....	13
Εικόνα 6 Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου υστέρησης σε κράμα NiTi σε διάγραμμα	14
Εικόνα 7 Διάγραμμα DSC (α) για ένα κράμα NiTi που δεν έχει υποστεί κατεργασία και (β) για ένα που έχει υποβληθεί σε θερμομηχανική κόπωση.	15
Εικόνα 8 Διάφορες μορφές τελικού προϊόντος για το κράμα NiTi.....	16
Εικόνα 9 Προσδιορισμός θερμοκρασιών ενεργοποίησης με τη μέθοδο DSC για ένα σύρμα NiTi διαμέτρου 0.3 mm.....	17
Εικόνα 10 Σχηματική αναπαράσταση ενός συστήματος BOP με ελατήρια SMA	20
Εικόνα 11 Σχηματική αναπαράσταση BOP με καλώδια SMA	21
Εικόνα 12 Απλή σχηματική αναπαράσταση ενός υδραυλικού συσσωρευτή που ενεργοποιείται από SMA	21
Εικόνα 13 Σχηματική αναπαράσταση της ενεργοποίησης του BOP.....	22
Εικόνα 14 Σχηματική αναπαράσταση του εργαλείου μέτρησης φρεατίου	23
Εικόνα 15 Σχηματική αναπαράσταση της βαλβίδας SMA.....	24
Εικόνα 16 Σχηματική αναπαράσταση της εναλλακτικής βαλβίδας SMA	24
Εικόνα 17 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού κεντροκοποίησης.....	26
Εικόνα 18 Σχηματική αναπαράσταση συνδέσμων SMA	27
Εικόνα 19 Εγκατάσταση και ανάπτυξη συσκευαστών SMP	28
Εικόνα 20 Ρουλεμάν με δακτύλιο κατασκευασμένο από SMA.....	29
Εικόνα 21 Εγκατάσταση και λειτουργία του GeoFORM	30
Εικόνα 22 Χρήση SMP για τη μεταφορά ρευστού.....	30
Εικόνα 23 Έλεγχος διάβρωσης με SMA	31
Εικόνα 24 Σχέση συχνότητας και μηχανισμών πόλωσης. Ο προσανατολισμός των διαφόρων μηχανισμών πόλωσης απεικονίζεται.....	34
Εικόνα 25 χρήση απλού μοριακού μοντέλου για την επεξήγηση του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου. (a) μόριο χωρίς διέγερση και χωρίς πιεζοηλεκτρική πόλωση (παρόλο που μπορεί να προϋπάρχει προηγούμενη ηλεκτρική πόλωση), (b) επιβολή εξωτερικής δύναμης (F_k) στο μόριο, με πρόκληση πόλωσης (P_k), (c) το πολωτικό φαινόμενο στην επιφάνεια όταν ένα πιεζοηλεκτρικό υλικό υφίσταται εξωτερική δύναμη.....	36
Εικόνα 26 Πιεζοηλεκτρισμός – ένας συνδυασμός ηλεκτρικών και ελαστικών φαινομένων.....	36
Εικόνα 27 Το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο: (a) η ροή ρεύματος όταν δύο ακροδέκτες πιεζοηλεκτρικών υλικών, που υφίστανται εξωτερικό μηχανικό φορτίο, βραχυκυκλώνονται, (b) η απουσία ρεύματος στο βραχυκύκλωμα σε κατάσταση μη διέγερσης.....	37
Εικόνα 28 Πιεζοηλεκτρικά υλικά σε αισθητήρες και επενεργητές. (a) Τυπική καμπύλη υστέρησης και διάγραμμα τάσης – ηλεκτρικού πεδίου ενός πιεζοηλεκτρικού υλικού. (b) το πιεζοηλεκτρικό υλικό πριν και μετά την πόλωση (με υπερβάλλουσες διαστάσεις) (c) διαστάσεις υλικού όταν η επιβαλλόμενη τάση έχει πολικότητα παρόμοια με αυτή της πόλωσης, (d) διαστάσεις υλικού όταν η επιβαλλόμενη τάση έχει πολικότητα αντίθετη με αυτή της πόλωσης, (e) η παραγόμενη τάση με πολικότητα παρόμοια με αυτή της πόλωσης όταν η δύναμη συμπίεσης επιβάλλεται στην κατεύθυνση πόλωσης, (f) η παραγόμενη τάση με πολικότητα αντίθετη με αυτή της πόλωσης όταν η δύναμη εφελκυσμού επιβάλλεται στην κατεύθυνση πόλωσης,.....	38
Εικόνα 29 Τομή ενός χωρητικού αισθητήρα πίεσης κατασκευασμένου με MEMS.....	40
Εικόνα 30 Αρχή λειτουργίας πιεζοηλεκτρικών αισθητήρων	41
Εικόνα 31 Τρόποι διάταξης πιεζοηλεκτρικών στοιχείων σε Wheatstone bridge	42
Εικόνα 32 Αισθητήρας κατασκευασμένος από την Kistler.....	42
Εικόνα 33 Παράδειγμα υδροδυναμικής εφαρμογής	43

Εικόνα 34 Υποβρύχιος Αισθητήρας Μέτρησης δύναμης	43
Εικόνα 35 Δείγμα αισθητήρα από την Kistler	44
Εικόνα 36 Ρύθμιση επιδόσεων μηχανής σε κλειστό κύκλο	45
Εικόνα 37 Εξισσορόπηση πιέσεων στους κυλίνδρους	46
Εικόνα 38 Ρύθμιση λειτουργίας στο σημείο σχεδιασμού	46
Εικόνα 39 Διάταξη αισθητήρα ροπής και δύναμης σε άξονα πλοίου	47
Εικόνα 40 Μέτρηση ροπής με strain gauges (Binsfeld Engineering, 2020)	48
Εικόνα 41 Σχηματική αναπαράσταση των πειραματικών μετρήσεων	49
Εικόνα 42 Διάταξη αισθητήρων σε συμπλέγματα	49
Εικόνα 43 Μοντέλο δεξαμενής σε κλίμακα 1:50	50
Εικόνα 44 Αισθητήρας IEPÉ	50
Εικόνα 45 Χρήσεις PZT	52
Εικόνα 46 Καμπύλη παραμόρφωσης πιεζοηλεκτρικού υλικού	52
Εικόνα 47 Ανορθωμένη πιεζοηλεκτρική καμπύλη	52
Εικόνα 48 Κύκλωμα ανόρθωσης	53
Εικόνα 49 Πρωτότυπο που χρησιμοποιήθηκε κατά τις μετρήσεις	53
Εικόνα 50 Παραγωγή ενέργειας στο πειραματικό μοντέλο	54
Εικόνα 51 Σχηματική αναπαράσταση για (a) τη διαμόρφωση πολύ-επίπεδων δομών κατασκευασμένων χρησιμοποιώντας οξειδία του βαναδίου, (b) μέτρηση αντίστασης των φιλμ χρησιμοποιώντας γραμμική διαμόρφωση τεσσάρων σημείων εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία, (c) ηλεκτροθερμικό χαρακτηρισμό των φιλμ και (d) μετρήσεις υπεριώδους / υπέρυθρης ακτινοβολίας των φιλμ εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία	56
Εικόνα 52 Μορφή διάθλασης ακτινών X σε VO _x (a) και σε VO ₂ (b) φιλμ	57
Εικόνα 53 Ηλεκτρικές ιδιότητες των φιλμ VO _x (a) και VO ₂ (b)	57
Εικόνα 54 Διαπερατότητα παραθύρου	60
Εικόνα 55 Σύγκριση διαπερατότητας επιστρωμένων παραθύρων BK7 με διοξείδιο του βαναδίου και απλού γυαλιού BK7	60
Εικόνα 56 Σχηματική αναπαράσταση κωνικού θερμοδομετρητή (NIST, 2021)	61
Εικόνα 57 Σχηματική αναπαράσταση του αισθητήρα ροής θερμότητας (Reix, 2005)	61
Εικόνα 58 Πειραματική διάταξη όπου (A): κώνος θερμοδομετρητή, (B): προστατευτικό, (Γ): δοκίμιο, (Δ): βάση δοκιμίου, (Ε): αισθητήρας	62
Εικόνα 59 Σύγκριση διαπερατότητας φωτός σε επιστρωμένα και μη δοκίμια με VO ₂ (Ochoterena & Försth, 2018)	62
Εικόνα 60 Ακτινοβολία συναρτήσει του χρόνου σε αέρα, επιστρωμένα και μη επιστρωμένα δοκίμια (Ochoterena & Försth, 2018)	63
Εικόνα 61 Γραφική αναπαράσταση των σωματιδίων σε ένα SPD (α) χωρίς εφαρμοζόμενη τάση και (β) με εφαρμοζόμενη τάση	65
Εικόνα 62 Απεικόνιση παραθύρων με αρχή λειτουργίας SPD	66
Εικόνα 63 Διάταξη υλικών ηλεκτροχρωμικού παραθύρου	67
Εικόνα 64 Τζάμι χαμηλής εκπομπής	70
Εικόνα 65 Ηλεκτροχρωμικά παράθυρα τύπου solid-state	71
Εικόνα 66 Ενδεικτική διάταξη του Saare 41AC	73
Εικόνα 67 Αποχρώσεις ηλεκτροχρωμικού παραθύρου	74
Εικόνα 68 Διατομή γυαλιού το οποίο χρησιμοποιήθηκε στα γιοτ τύπου Saare	74
Εικόνα 69 Παράθυρα στο Saare 46	75
Εικόνα 70 Απεικόνιση διάταξης του Saare 38	75
Εικόνα 71 Φεγγίτης που κατασκευάστηκε για το Saare 38	76
Εικόνα 72 Διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος με βάση την τεχνική SVET. Τα διαγράμματα βασίστηκαν σε μία τεχνητή ασυνέχεια που σχηματίστηκε σε μία επιφάνεια σιλάνης και οποία εκτέθηκε σε 0,05 M NaCl. Η τιμή 0 του οριζόντιου άξονα ανταποκρίνεται στο κέντρο της ασυνέχειας. Τα διαγράμματα παράχθηκαν σε γαλβανισμένο χάλυβα ως μέταλλο βάσης με προ-επεξεργασία σε διάλυμα σιλάνης bis-1,2-[triethoxysilylpropyl] tetrasulphide που περιείχε: (α) νανοσωματίδια διοξειδίου του δημητρίου και (β) νανοσωματίδια διοξειδίου του δημητρίου ενεργοποιημένα με ιόντα δημητρίου (III). Η επιφάνεια υπό εξέταση ήταν 0.2 x 0.2 εκατοστά. (M.G.S.Ferreira & M.F.Montemor, 2008)	84

Εικόνα 73 Τοπικές ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε επιστρωμένα δοκίμιο γαλβανισμένου χάλυβα στον οποίο μία ασυνέχεια FIB δημιουργήθηκε αρχικά. Τα αποτελέσματα συλλέχθηκαν μετά από μία μέρα εμβάπτισμού σε 0.05 M NaCl. (α) οπτική εικόνα κατά την εμβάπτιση, (β) σκανάρισμα με SVET, (c) χάρτης διασποράς του pH, (d) χάρτης πυκνότητας ρεύματος (M.Taryba, και συν., 2011)	85
Εικόνα 74 Μεταβολή του τοπικού pH σε μία μικρό ασυνέχεια που σχηματίστηκε σε ένα δεσμό αλουμινίου – χαλκού. Οι τιμές μετρήθηκαν με τη τεχνική επιλεκτικής σάρωσης ιόντων ηλεκτροδίου (SIET – Scanning Ion Selective Electrode Technique) κατά την εμβάπτιση σε 0.05 M NaCl (Snihirona, και συν., 2010)	86
Εικόνα 75 Απεικόνιση μήτρας sol-gel φορτωμένης με σωματίδιο υδροξυαπατίτης μέσω τεχνικής SEM: (α) άνω όψη της μήτρας λεπτού επιστρώματος, στην οποία φαίνονται τα διάσπαρτα μικροσωματίδια, (β) τομή FIB του ίδιου επιστρώματος τροποποιημένου με σωματίδια υδροξυαπατίτης φορτωμένα με έναν οργανικό αναστολέα διάβρωσης	86
Εικόνα 76 Πυκνότητες ρεύματος μετρημένες με SVET σε δοκίμια γαλβανισμένου χάλυβα επιστρωμένα με εποξική ρητίνη βασισμένη σε νερό και τροποποιημένη με πολυεπίπεδο διπλό υδροξείδιο (NC1), μολυβδαϊκό δημήτριο (NC2) φορτωμένο με 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλη και ένα μείγμα και των δύο (NC1 + NC2) (M.F.Montemor, R.Pinto, & M.G.S.Ferreira, 2009)	88
Εικόνα 77 Απεικόνιση με τεχνική SEM μικροσφαιριδίων φορτωμένων με ασήμι ως αντιρρυπαντική ένωση	91

1. Κράμα Νικελίου – Τιτανίου

Η ιδιότητα της μνήμης σχήματος αποδίδεται σε μία οικογένεια κραμάτων τα οποία παρουσιάζουν μαρτενσιτική μεταμόρφωση. Ακόμα και σε περίπτωση παραμόρφωσης στη φάση χαμηλής θερμοκρασίας, το αρχικό σχήμα δύναται να ανακτηθεί μέσω αντίστροφης μεταμόρφωσης με θέρμανση σε μία κρίσιμη θερμοκρασία, η οποία και ονομάζεται θερμοκρασία αντίστροφης μεταμόρφωσης. Το εν λόγω φαινόμενο παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1932 από τον A. O Lander και αφορούσε την ψευδοελαστική συμπεριφορά του κράματος AuCd. Μετά από την πάροδο 6 ετών, το 1938, η εμφάνιση της μαρτενσιτικής κρυσταλλικής δομής και η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία του κράματος παρατηρήθηκε από τους Greninger και Moograndian στο κράμα CuZn. Η βασική αιτία του φαινομένου αυτού αναλύθηκε διεξοδικά από τους Urjdumov και Khandros το 1949 καθώς επίσης και το 1951 από τους Chang και Read (Mihalcz, 2001) και χαρακτηρίστηκε ως θερμοελαστικός μαρτενσιτικός μετασχηματισμός. Λόγω της μειωμένης διαθεσιμότητας και χρήσης των κραμάτων μνήμης σχήματος σε εμπορικές εφαρμογές η επανάσταση στον τομέα αυτόν ήρθε αργότερα, το 1960, στο Εργαστήριο Ναυτικών Ερευνών των Η.Π.Α. από τον Buehler, με την παρατήρηση του ισοατομικού κράματος NiTi (Sun, Sun, Wu, & Wu, 2000). Το κράμα έλαβε την ονομασία Nitinol (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory) και επικράτησε λόγω των πολύ καλών ιδιοτήτων του σε σχέση με τα άλλα κράματα που ερευνηθήκαν.

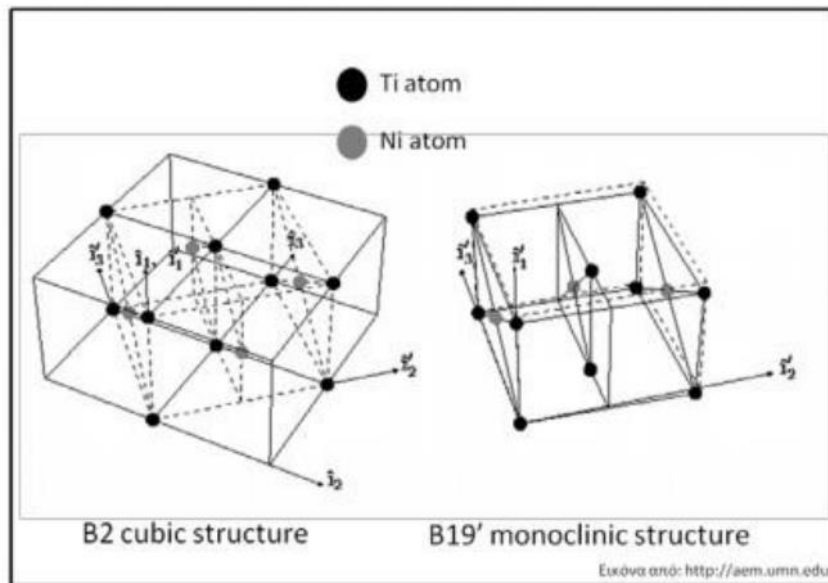
Η οικογένεια αυτών των κραμάτων παρουσιάζουν και την ιδιότητα της «υπερελαστικότητας» σε υψηλή θερμοκρασία, η οποία περιγράφεται με μία μεγάλη μη γραμμική ανακτήσιμη ελαστική παραμόρφωση κατά την μηχανική φόρτωση και εκφόρτωση του υλικού. Τα κράματα αυτά μπορούν και «θυμούνται» το σχήμα το οποίο λαμβάνουν αρχικά και αναλαμβάνουν την λειτουργία ενός επενεργητή σε διάφορες εφαρμογές όπως σύνδεσμοι σε σωλήνες, επενέργητες σε ηλεκτρικές συσκευές, εφαρμογές σε αυτοκίνητα, κεραίες σε κινητά τηλέφωνα, ιατρικά εμφυτεύματα κτλ. Επίσης μπορούν να λειτουργήσουν και ως αισθητήρες και κατά συνέπεια είναι κατάλληλα για χρήση σε μικροεπενεργητές σε μικρομηχανές και ρομπότ.

1.1. Φαινόμενο Μνήμης – Σχήματος (Tsimourtos, 2015)

Το κράμα Νικελίου – Τιτανίου υφίσταται θερμοελαστικό, στερεού τύπου μετασχηματισμό σε ένα προκαθορισμένο εύρος θερμοκρασιών. Οι δύο φάσεις μεταξύ των οποίων μετασχηματίζεται είναι η φάση υψηλής θερμοκρασίας του ωστενίτη και η φάση χαμηλότερης θερμοκρασίας του μαρτενσίτη. Κατά το μετασχηματισμό αυτό (που δεν λαμβάνει χώρα διάχυση), ρόλο παίζει μόνο η θερμοκρασία και το εξωτερικά επιβαλλόμενο τασικό πεδίο και όχι ο χρόνος (Johnagallada, Kline, & Sottos, 1997). Με τον ίδιο τρόπο γίνεται και η αλλαγή μεταξύ μαρτενσιτικής και ωστενιτικής φάσης κατά την ψύξη του ατσαλιού, όμως χωρίς να είναι δυνατή η αντιστροφή της διαδικασίας αυτής. Μαρτενσιτικός μετασχηματισμός αποκαλείται η μετάβαση από τη φάση υψηλής θερμοκρασίας στη φάση χαμηλής θερμοκρασίας. Ο αντίστροφος μαρτενσιτικός μετασχηματισμός διεξάγεται, εν αντιθέσει, κατά τη θέρμανση και είναι υπεύθυνος για την ικανότητα του κράματος Nitinol να παρουσιάζει το φαινόμενο μνήμης σχήματος (Gall, et al., 2001)

1.1.1. Μηχανισμός φαινομένου

Ο θερμοελαστικός μαρτενσιτικός μετασχηματισμός εκφράζεται από την τάση του κρυσταλλογραφικού πλέγματος να καταλάβει τις θέσεις που αντιστοιχούν σε χαμηλότερη δυναμική ενέργεια σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία (Zheng, Schrooten, Cui, & Humbeeck, 2003). Η ωστενιτική φάση έχει κυβική δομή Ce-Cl (Cesium – Chloride, δομή B2) ενώ η μαρτενσιτική φάση έχει λιγότερο συμπαγή μονοκλινή δομή (B19) (Johnagallada, Kline, & Sottos, 1997).

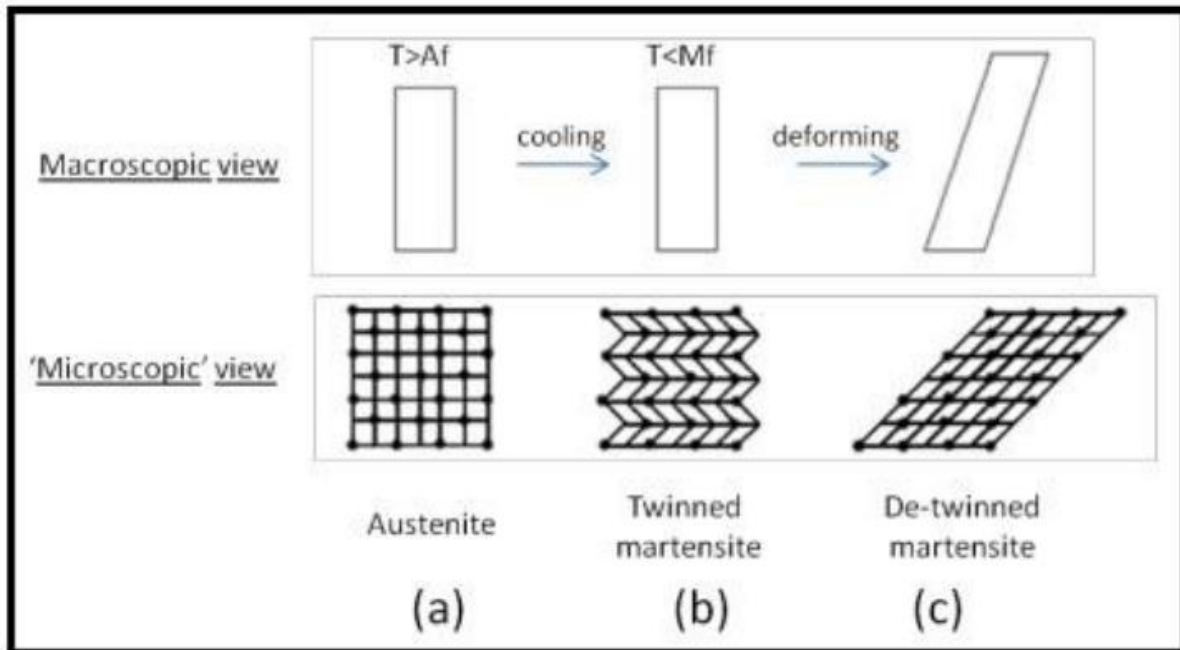


Εικόνα 1 Σχηματική αναπαράσταση ωστενίτη και μαρτενσίτη.

Το εύρος θερμοκρασιών μέσα στο οποίο πραγματοποιείται ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός, είναι αυστηρά καθορισμένο για κάθε κράμα NiTi και μπορεί να ρυθμιστεί σύμφωνα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής. Αυτό επιτυγχάνεται πραγματοποιώντας μικρές μεταβολές στη δομική σύσταση του υλικού. Η θερμοκρασία εκκίνησης της αλλαγής φάσης συμβολίζεται ως Ms (martensitic phase start temperature) και η αντίστοιχη θερμοκρασία ολοκλήρωσής της ως Mf (martensitic phase finish temperature). Κατά τον αντίστροφο μετασχηματισμό και κατά τη θέρμανση του υλικού καθορίζονται οι θερμοκρασίες εκκίνησης και ολοκλήρωσης της ωστενιτικής φάσης με αντίστοιχους συμβολισμούς As και Af.

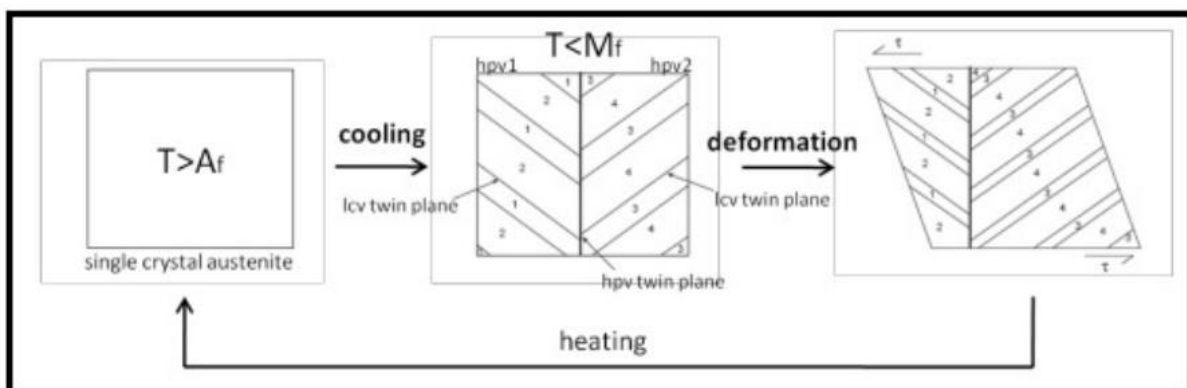
Υπό την προϋπόθεση ότι ένας μονοκρυστάλλος ωστενίτη (χωρίς να επιβάλλονται εξωτερικές τάσεις), ψύχεται σε θερμοκρασίας χαμηλότερη της Mf, τότε προκύπτει μαρτενσιτική δομή με 24, διαφορετικού προσανατολισμού, ισότιμα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Εν αντιθέσει, κατά τη θέρμανση, υπάρχει μοναδικός πιθανός προσανατολισμός της αυστηρά συμμετρικής ωστενιτικής φάσης, οπότε προκύπτει και η δομή B2 η οποία και απεικονίζεται (Mihalcz, 2001).

Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός πραγματοποιείται με δύο ταυτόχρονους μηχανισμούς. Στον πρώτο μηχανισμό λαμβάνουν χώρα μικρές αλλαγές στη διάταξη των ατόμων Ni και Ti, έτσι ώστε τα άτομα αυτά να προετοιμαστούν για την κατάληψη των νέων θέσεων τους στην κρυσταλλογραφική δομή του μαρτενσίτη. Ο μηχανισμός αυτός είναι γνωστός και ως "Bain Strain" (Bowles & Wayman, 1972). Ο δεύτερος μηχανισμός, ο οποίος είναι και σαφώς επικρατέστερος κατά την εκδήλωση αλλαγής φάσης, αφορά στην κίνηση των διεπιφανειών που χωρίζουν τα όρια των κρυστάλλων στο πλέγμα (Thamburaja, 2005). Κατά την ψύξη του ωστενίτη, χωρίς εφαρμογή εξωτερικού φορτίου, το υλικό μετασχηματίζεται στη μαρτενσιτική φάση και μέσω του μηχανισμού κίνησης σχηματίζονται δίδυμες συστοιχίες (twins). Η διαδικασία αυτή αποκαλείται twinning (Parthenios, Psarras, & Galiotis, 2001). Η ανάπτυξη αυτών των δομών προσομοιάζεται συχνά με ένα «ψαροκόκαλο» και δεν επιφέρει μακροσκοπική μεταβολή στις διαστάσεις του υλικού. Στη φάση αυτή, εάν εφαρμόσουμε εξωτερική μηχανική τάση, οι διδυμίες εξαφανίζονται και ο μαρτενσίτης προσανατολίζεται προς μία μόνο διεύθυνση. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται de-twinning (Johnagallada, Kline, & Sottos, 1997).



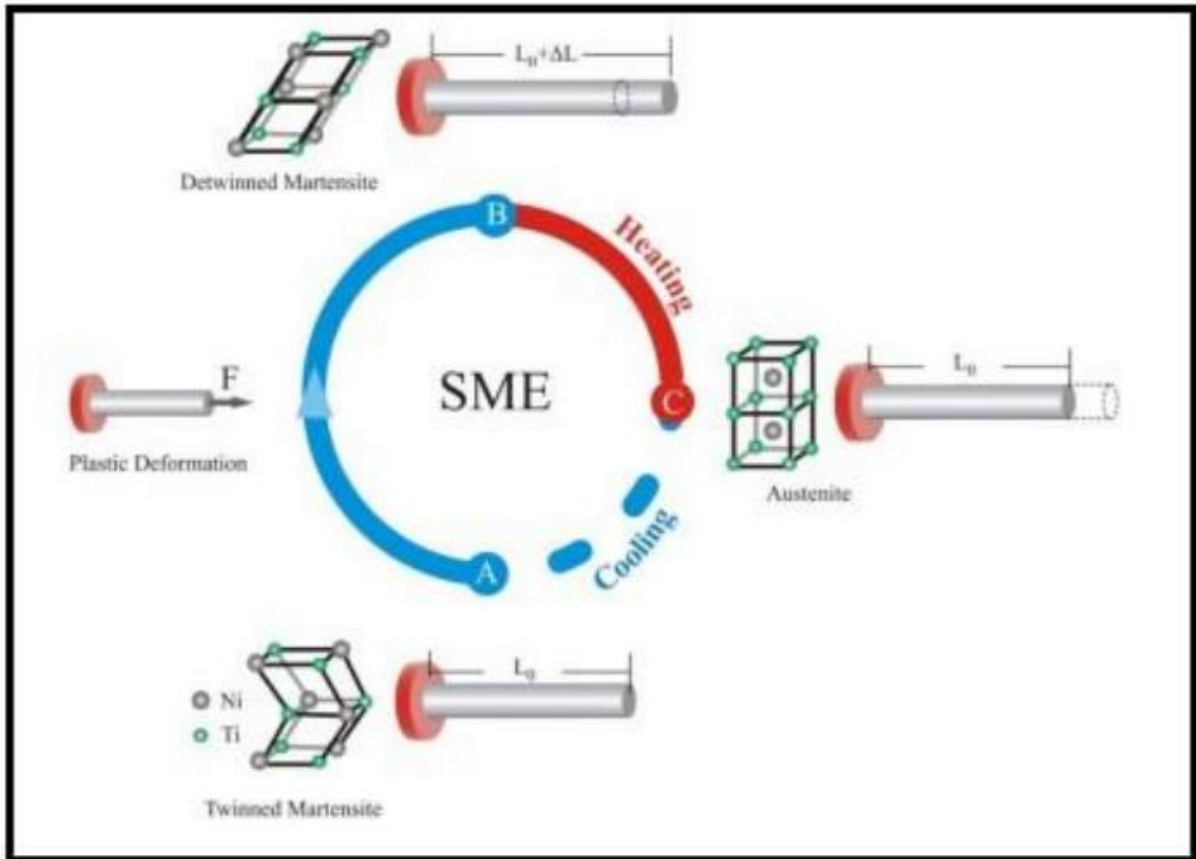
Εικόνα 2 Σχηματική αναπαράσταση (α) ωστενίτη, (β) σχηματισμού μαρτενσίτη (twinned martensite) κατά την ψύξη και (γ) προσανατολισμένου μαρτενσίτη (de-twinned martensite) με εφαρμογή εξωτερικής μηχανικής τάσης

Η εξέταση του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού έχοντας εστιάσει σε ένα μονοκρυστάλλο ωστενιτικής φάσης, μπορεί να μας προσφέρει περισσότερες πληροφορίες για τη φύση του μηχανισμού. Αρχικά το υλικό βρίσκεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της A_f , και κατά συνέπεια η μόνη φάση είναι ο μονοκρυσταλλικός ωστενίτης. Κατά την ψύξη και υπό την προϋπόθεση μη εφαρμογής εξωτερικών τάσεων, γίνεται η μεταβολή του ωστενίτη σε μαρτενσίτη. Με την αλλαγή φάσης, οι δομές που σχηματίζονται είναι μαρτενσιτικές της μορφής h_{pv} (habit plane variant) συμμετρικές ως προς το επίπεδο διδυμίας (h_{pv} twin plane). Μέσα στα planes αυτά σχηματίζονται ζεύγη (twins or l_{cv} or lattice correspondence variants) εκατέρωθεν ενός επιπέδου διδυμίας (l_{cv} twin plane) (Thamburaja, 2005). Με την εφαρμογή εξωτερικής τάσης γίνεται αναδιάταξη του κρυσταλλικού πλέγματος μέσω της κίνησης των διεπιφανειών ή επιπέδων διδυμίας (twin boundaries). Ο αναπροσανατολισμός αυτός και η αντίστοιχη κίνηση κατά μήκος της διεπιφάνειας των l_{cv} χαρακτηρίζεται ως από-διδυμοποίηση (de-twinning). Με ακόλουθη απομάκρυνση της εξωτερικής φόρτισης και θέρμανση του υλικού θα λάβει χώρα πλήρης μετατροπή στη μονοκρυσταλλική ωστενιτική φάση.



Εικόνα 3 Σχηματική επεξήγηση του μηχανισμού κίνησης στα όρια διδυμιών κατά την παραμόρφωση του μαρτενσίτη και επαναφορά σε μονοκρυσταλλική ωστενιτική φάση με τη θέρμανση.

Η ουσία της θερμοελαστικής αυτής συμπεριφοράς στην περίπτωση του κράματος NiTi είναι το φαινόμενο μνήμης σχήματος.

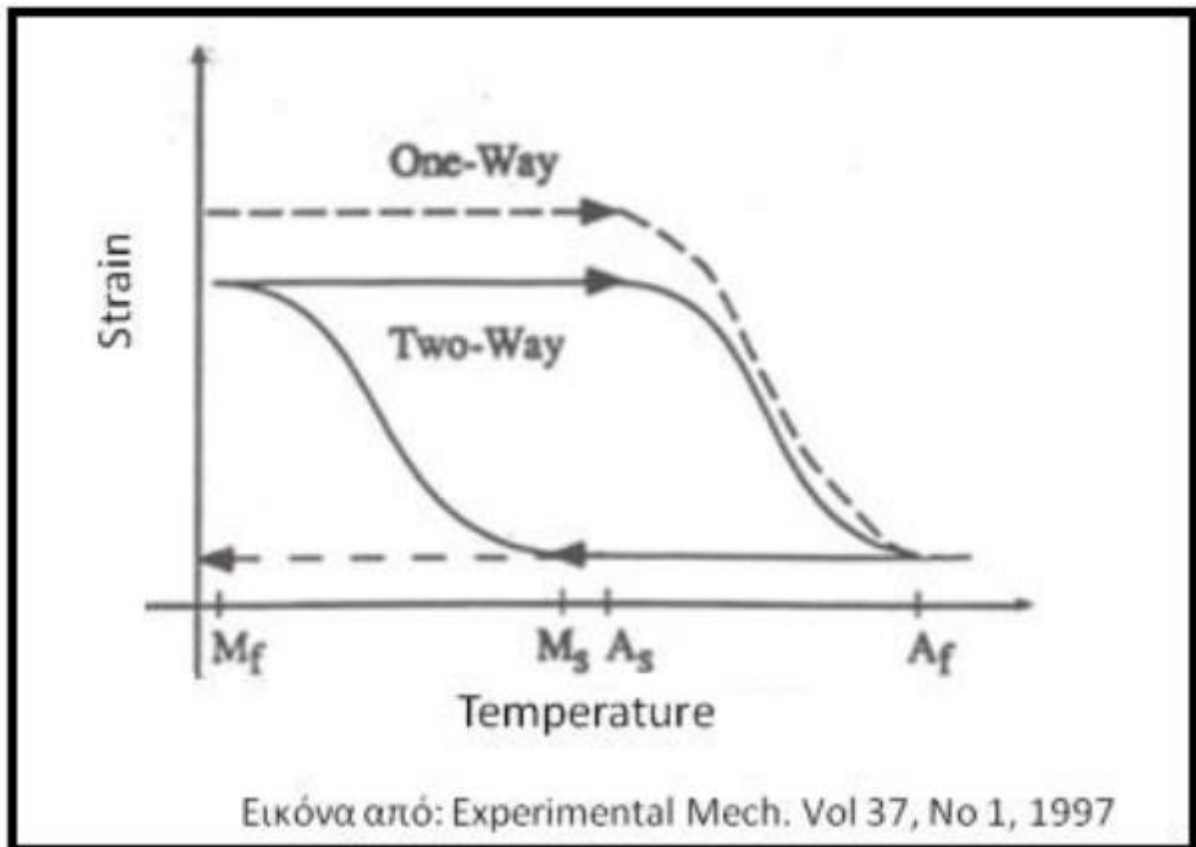


Εικόνα 4 Απλοποιημένη απεικόνιση φαινομένου μνήμης σχήματος (SME)

Στην ανωτέρω απεικόνιση στο σημείο A, το υλικό βρίσκεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη της M_f σε μαρτενσιτική δομή (twinned) με μήκος L_0 . Ασκώντας εξωτερική εφελκυστική δύναμη, μεταβαίνουμε στην κατάσταση B, όπου το υλικό έχει προσανατολισμένη (de-twinned) μαρτενσιτική δομή και επιμήκυνση ΔL . Με επακόλουθη θέρμανση, το υλικό οδηγείται στην ωστενιτική φάση, με το κρυσταλλικό πλέγμα να αναδιατάσσεται και να προκύπτει η ανάκτηση του αρχικού μήκους. Εν τέλει, με ψύξη, συμβαίνει νέα αλλαγή φάσης σε μαρτενσίτη χωρίς αλλαγή στις εξωτερικές διαστάσεις του υλικού. Εν τοιαύτη περίπτωση, επειδή γίνεται μόνο αλλαγή σχήματος κατά τον αντίστροφο μετασχηματισμό (θέρμανση) το φαινόμενο ονομάζεται Φαινόμενο Μνήμης Σχήματος Μίας Κατεύθυνσης (One Way Shape Memory Effect).

1.1.2. Φαινόμενο Μνήμης Σχήματος Δύο Κατευθύνσεων

Μέχρι στιγμής εξετάστηκε η ανάκτηση του αρχικού σχήματος ενός δοκιμίου όταν αυτό έχει παραμορφωθεί πλαστικά στη φάση χαμηλής θερμοκρασίας και στη συνέχεια έχει θερμανθεί. Η αλλαγή του σχήματος συμβαίνει κατά τον αντίστροφο μετασχηματισμό, ενώ κατά τον μαρτενσιτικό μετασχηματισμό δεν παρουσιάζεται καμία μεταβολή μακροσκοπικά. Το φαινόμενο μνήμης σχήματος δύο κατευθύνσεων, προϋποθέτει αλλαγή στις εξωτερικές διαστάσεις του υλικού, τόσο κατά τη φάση της θέρμανσης όσο και κατά τη φάση της ψύξης ελλείψει εξωτερικών τάσεων ή παραμορφώσεων (Wang Z. , Zu, Feng, & Dai, 2002). Η αλλαγή φάσης από ωστενίτη σε μαρτενσίτη πραγματοποιείται με την πτώση της θερμοκρασίας, αλλά περιορίζεται από μη-αντιστρεπτές καταστάσεις στο εσωτερικό του κράματος, όπως μετακινήσεις ατόμων ή κατακρημνίσεις (Wang Z. G., et al., 2003).

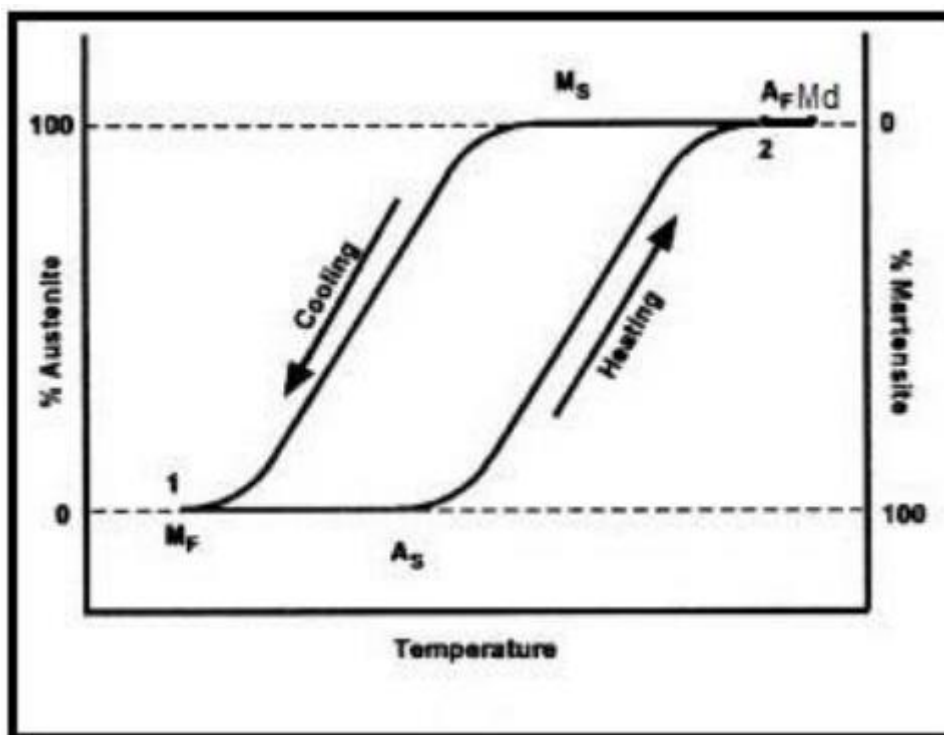


Εικόνα 5 Συμπεριφορά μνήμης σχήματος μίας και δύο κατευθύνσεων σε κοινό ποιοτικό διάγραμμα θερμοκρασίας - τάσης

Οι εμπορικές εφαρμογές των κραμάτων που εκδηλώνουν το φαινόμενο μνήμης σχήματος δύο κατευθύνσεων περιορίζονται κυρίως λόγω της μικρής διάρκειας ζωής τους σε σχέση με τα συμβατικά κράματα και της μικρής ανακτήσιμης παραμόρφωσης που αγγίζει μόλις το 1%.

1.1.3. Φαινόμενο υστέρησης μαρτενσιτικού μετασχηματισμού

Το φαινόμενο της υστέρησης (hysteresis) παρουσιάζεται σε όλα τα κράματα Nitinol από μικρότερο σε μεγαλύτερο βαθμό. Τα όρια του θερμοκρασιακού εύρους αλλαγής φάσης κατά τον αντίστροφο μετασχηματισμό ($A_s - A_f$), διαφέρουν από τα αντίστοιχα της αλλαγής φάσης που λαμβάνει χώρα κατά την ψύξη του υλικού ($M_s - M_f$). Ως υστέρηση, περιγράφεται η θερμοκρασιακή διαφορά μετασχηματισμού 50% σε ωστενίτη κατά τη θέρμανση και 50% σε μαρτενσίτη κατά την ψύξη. Μια συνήθης τιμή για τη διαφορά αυτή κυμαίνεται από 15°C έως 30°C (Mihalcz, 2001). Στην ακόλουθη εικόνα παρουσιάζεται η απεικόνιση του εν λόγω φαινομένου.



Εικόνα 6 Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου υστέρησης σε κράμα NiTi σε διάγραμμα

Η υστέρηση μπορεί να ρυθμιστεί κατά την παρασκευή του κράματος είτε αλλάζοντας στοιχειωδώς τη σύσταση του ενός εκ των δύο υλικών, είτε προσθέτοντας ποσότητες από κάποιο άλλο στοιχείο (όπως ο χαλκός). Η συμπεριφορά της υστέρησης εξαρτάται από τις εξωτερικές μηχανικές τάσεις οι οποίες και εφαρμόζονται στο υλικό κατά τη διάρκεια της λειτουργίας.

1.1.4. Υπερ-ελαστικότητα στο κράμα NiTi (super-elasticity)

Η εμφάνιση της υπερ-ελαστικότητας είναι ένας ακόμη λόγος, εκτός της ιδιότητας μνήμης σχήματος, που καθιστά το εν λόγω κράμα ως το πιο σημαντικό και επιτρέπει τη χρήση του σε μία πληθώρα εφαρμογών σε διάφορες βιομηχανίες. Αναφέρεται στην ικανότητα του υλικού να ανακτά το αρχικό του σχήμα, ακόμα και αν έχει υποστεί παραμόρφωση σε σημαντικό βαθμό, όταν απομακρυνθεί η επίδραση της εξωτερικά εφαρμοζόμενης μηχανικής τάσης (Johnagallada, Kline, & Sottos, 1997).

Η εφαρμογή ενός εξωτερικού φορτίου μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία μαρτενσιτικών περιοχών στο υλικό, με τη θερμοκρασία να βρίσκεται πολύ πάνω από το σημείο του Ms, με την ωστενιτική φάση να κυριαρχεί. Όταν το φορτίο αφαιρεθεί, το υλικό ανακτά το αρχικό του σχήμα και σχεδόν άμεσα μετασχηματίζονται όλες οι μαρτενσιτικές περιοχές σε ωστενίτη, με συμπεριφορά αντίστοιχη υλικών όπως το καουτσούκ. Η θερμοκρασία πάνω από την οποία δε γίνεται να σχηματιστεί μαρτενσίτης λόγω εξωτερικής φόρτισης, συμβολίζεται με Md και τοποθετείται αρκετά πάνω από την As. Το φαινόμενο της υπερ-ελαστικότητας εμφανίζεται στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ As και Md και η βέλτιστη ελαστική συμπεριφορά επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της As (Duerig, Melton, Stockel, & Wayman, 2013).

Υπερελαστικά σύρματα NiTi χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές. Τα σύρματα αυτά έχουν σύσταση τέτοια, ώστε σε θερμοκρασία δωματίου των περίπου 25°C βρίσκονται πάνω από τη θερμοκρασία Af, η οποία καταδεικνύει το ανώτατο όριο θερμοκρασίας όπου ο ωστενιτικός μετασχηματισμός από μαρτενσίτη είναι θερμικά δυνατός. Η σημαντική ιδιότητα των υπερελαστικών συρμάτων είναι πως μπορούν να υποστούν μεγάλες ανακτήσιμες παραμορφώσεις σε σχέση με τα κοινά μέταλλα. Ακόμα μια σημαντική ιδιότητα είναι πως ασκούν σταθερή τάση όταν βρίσκονται σε ψευδοελαστική παραμόρφωση (2% - 8%). Αυτή τους η ιδιότητα τα καθιστά κατάλληλα για ενσωμάτωση σε μήτρα πολυμερούς, ενώ υπόκεινται σε ψευδοελαστική παραμόρφωση, και τη μελέτη των ιδιοτήτων που προσδίδουν στο σύνθετο αυτό υλικό.

1.1.5. Η ενδιάμεση φάση R (the R-phase)

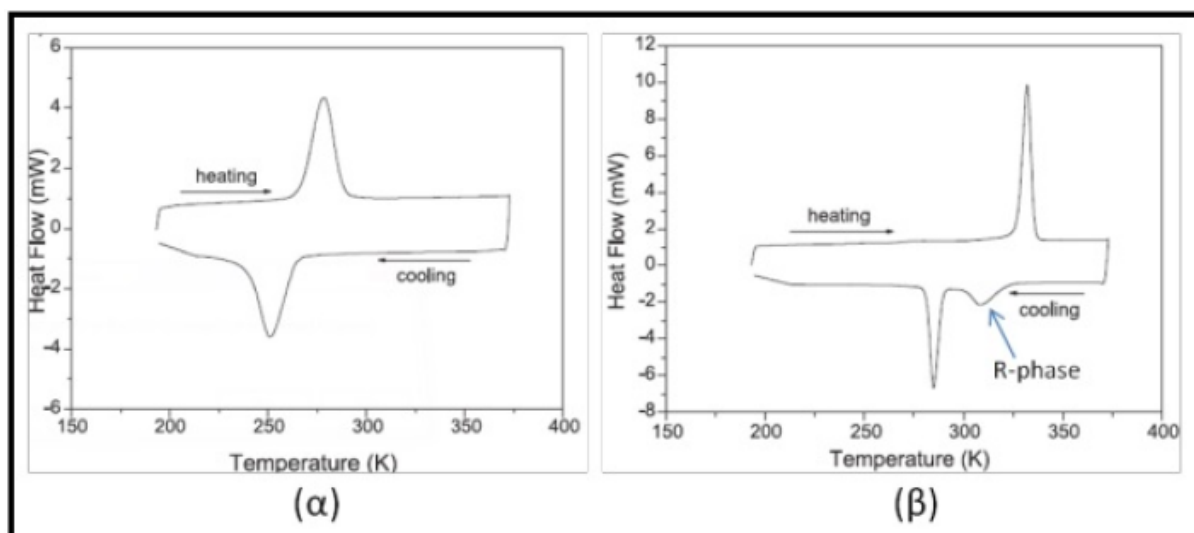
Ο θερμοελαστικός μαρτενσιτικός μετασχηματισμός για το κράμα NiTi, πραγματοποιείται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας μεταξύ των φάσεων του ωστενίτη (B2) και του μαρτενσίτη (B19). Υπάρχουν όμως περιπτώσεις που το κράμα διέρχεται από μία ακόμη ενδιάμεση φάση R (R-phase) (Kurita, Matsumoto, & Abe, 2004).

Ο μετασχηματισμός αυτός είναι δεύτερης τάξης, δεν περιλαμβάνει διάχυση και η κρυσταλλική δομή της φάσης R είναι ρομβοεδρική. Η νέα φάση αυτή μπορεί να εμφανιστεί μόνο κατά την ψύξη και όχι κατά τη διάρκεια του αντίστροφου μαρτενσιτικού μετασχηματισμού, υπό την προϋπόθεση ότι η θερμοκρασία Ms είναι αρκετά χαμηλή ώστε να αποφευχθεί η απευθείας μετατροπή από B2 σε B19. Εξάιρεση στον κανόνα αποτελεί η περίπτωση ατελούς ψύξης του υλικού σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της Ms, οπότε και η φάση R μπορεί να εμφανιστεί κατά τη θέρμανση (Paula, Canejo, Martins, & Fernandes, 2004). Έρευνες έχουν δείξει πως ακόμη και η φάση R σχηματίζεται μεταξύ δύο άλλων διαδοχικών μετασχηματισμών (Chrobak & Stróž, 2005).

Στο μετασχηματισμό R → B2 εκδηλώνεται το φαινόμενο μνήμης σχήματος, αλλά με ανακτήσιμη παραμόρφωση που μόλις αγγίζει το 0.2%, σε αντίθεση με το σχεδόν 8-10% του αντίστροφου μαρτενσιτικού μετασχηματισμού. Με το σκεπτικό αυτό, η εμφάνιση της φάσης R συνήθως δεν είναι επιθυμητή σε εμπορικές εφαρμογές του κράματος.

Η ενδιάμεση ρομβοεδρική φάση συναντάται σε περιπτώσεις κραμάτων που έχουν υποστεί θερμομηχανική κατεργασία, σε κράματα με αυξημένο ποσοστό Νικελίου ή σε κράματα NiTi στα οποία έχει προστεθεί κάποιο άλλο στοιχείο (όπως το αλουμίνιο) (Kurita, Matsumoto, & Abe, 2004). Κατεργασίες που θα μπορούσαν να οδηγήσουν στην εμφάνιση της φάσης R, είναι οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι θέρμανσης - ψύξης ή η ψυχρή διέλαση, που δημιουργεί εσωτερικές ατέλειες στη δομή του υλικού. Ένα είδος ατέλειας που θεωρείται υπεύθυνο για την δημιουργία της ενδιάμεσης φάσης είναι οι κατακρημνίσεις Ni₄Ti₃ στο εσωτερικό του κράματος που έχει ισοατομική σύνθεση (Khalil-Allafi, Schmahl, & Toebbens, 2006).

Η ανίχνευση της ύπαρξης της φάσης R γίνεται με τη μέθοδο DSC - Differential Scanning Calorimetry. Η τεχνική αυτή, ταυτόχρονα αποτελεί και έναν από τους τρόπους προσδιορισμού των θερμοκρασιών μετασχηματισμού του κράματος. Συνεπώς, στο διάγραμμα Ενέργειας - Θερμοκρασίας, για ένα πλήρη κύκλο θέρμανσης - ψύξης, πέρα από τις κορυφές που αντιστοιχούν στο μαρτενσιτικό μετασχηματισμό, έχουμε την εμφάνιση μιας νέας κορυφής πριν το σχηματισμό του μαρτενσίτη.



Εικόνα 7 Διάγραμμα DSC (α) για ένα κράμα NiTi που δεν έχει υποστεί κατεργασία και (β) για ένα που έχει υποβληθεί σε θερμομηχανική κόπωση.

1.1.6. Προγραμματισμός Μνήμης Σχήματος

Για να εξασφαλιστούν η ποιότητα, η καθαρότητα από προσμίξεις και οι καλές ιδιότητες του κράματος Νικελίου - Τιτανίου, η Παρασκευή του υλικού περιλαμβάνει διπλή τήξη υπό κενό (Mihalcz, 2001). Αρχικά

τα συστατικά του κράματος τήκονται σε συσκευή επαγωγικής θέρμανσης (induction melting) απουσία ατμοσφαιρικού αέρα και σε θερμοκρασία 1400°C. Σε αυτή τη φάση γίνεται η ρύθμιση τόσο της επιθυμητής υστέρησης του τελικού προϊόντος όσο και των επιθυμητών θερμοκρασιών αλλαγής φάσης (As, Af, Ms, Mf) με μικρομεταβολές στην ισοατομική σύνθεση ή προσθήκη στοιχείων όπως Cu ή Al.

Στη συνέχεια, ακολουθεί νέα τήξη υπό κενό με χρήση ηλεκτρικού τόξου (arc melting) έτσι ώστε να σταθεροποιηθεί η χημική σύνθεση του κράματος, να επιτευχθεί ομογενοποίησή του και σταθερότητα της εσωτερικής του δομής.

Το τελικό προϊόν, μπορεί να διαμορφωθεί στο επιθυμητό σχήμα και διαστάσεις, είτε με θερμή διέλαση στους 800°C, είτε με ψυχρή κατεργασία. Η διαδικασία της ανόπτησης (annealing) που συνήθως ακολουθεί, εξομαλύνει σε σημαντικό βαθμό τις ατέλειες στη δομή που έχουν σχηματιστεί κατά τη διάρκεια της παραγωγής. Εν συνεπεία, η συντριπτική πλειοψηφία των ισοατομικών κραμάτων NiTi, δεν παρουσιάζουν την ενδιάμεση φάση R κατά το μαρτενσιτικό μετασχηματισμό.



Εικόνα 8 Διάφορες μορφές τελικού προϊόντος για το κράμα NiTi

Μια ιδιαίτερη κατηγορία που διαφοροποιείται από τα συμπαγή NiTi, είναι αυτή των πορωδών κραμάτων. Τα εν λόγω κράματα σχηματίζονται με την τεχνική της πυροσυσσωμάτωσης (sintering) χωρίς ιδιαίτερες εφαρμογές προς το παρόν.

Η μνήμη σχήματος δύναται να προγραμματιστεί είτε μετά τη μορφοποίηση του υλικού, είτε οποιαδήποτε άλλη στιγμή κατά τη διάρκεια της ζωής του. Η διαδικασία αυτή προϋποθέτει τη συγκράτηση του κράματος στο επιθυμητό σχήμα και την εφαρμογή θερμικής κατεργασίας με βασικές παραμέτρους τη θερμοκρασία και το χρόνο (C. & A., 1992). Οι τιμές διαφέρουν ανάλογα με την ακριβή σύσταση του κράματος, αλλά μια τυπική κατεργασία απαιτεί θέρμανση περίπου στους 500°C και για χρόνο περίπου 5 λεπτών. Ο προγραμματισμός αυτός ολοκληρώνεται με ταχεία ψύξη σε λουτρό νερού.

1.1.7. Μέτρηση Θερμοκρασιών Μετασχηματισμού

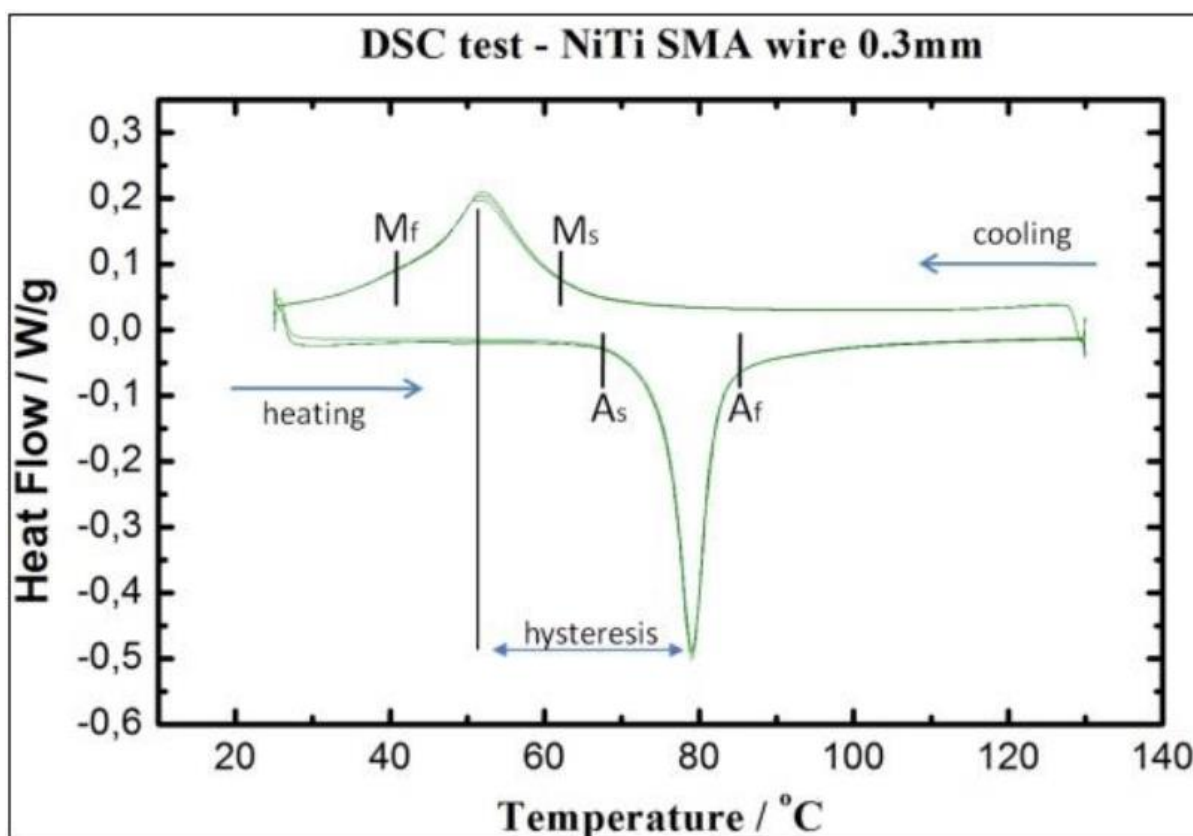
Οι κρίσιμες θερμοκρασίες μετασχηματισμού του κράματος και το εύρος της υστέρησης αποτελούν ίσως τις σημαντικότερες παραμέτρους που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά το σχεδιασμό ενός ευφυούς συστήματος. Το θερμοκρασιακά όρια αλλαγής φάσης για το κράμα NiTi είναι ευαίσθητα και μεταβάλλονται υπό την επίδραση διαφόρων παραγόντων. Οι παράγοντες αυτοί είναι οι κάτωθι:

Εξωτερικά εφαρμοζόμενες μηχανικές τάσεις: τόσο ο μαρτενσιτικός όσο και ο αντίστροφος μετασχηματισμός εκδηλώνονται με διαφορετικό τρόπο εάν στο υλικό ασκούνται εξωτερικές δυνάμεις. Σε σύρμα NiTi στο οποίο εφαρμόζεται εφελκυστική τάση της τάξης των 200MPa είναι δυνατόν οι θερμοκρασίες μετασχηματισμού να αυξηθούν κατά 20°C, με αντίστοιχη αύξηση του εύρους υστέρησης κατά 5°C. Εάν το υλικό υποβληθεί σε μηχανική κόπωση κάτω από την επίδραση μεταβαλλόμενων φορτίων, τότε ο μαρτενσιτικό μετασχηματισμός μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η θερμική γήρανση: σε περίπτωση που το υλικό υποστεί θερμικές τάσεις για ορισμένο χρονικό διάστημα, αυτό θα έχει επίπτωση τόσο στη μετατόπιση του θερμοκρασιακού εύρους μετασχηματισμού, όσο και στη φύση του. Για παράδειγμα, ένα κράμα NiTi που βρίσκεται στους 350°C για χρόνο 300sec, παρουσιάζει αύξηση της θερμοκρασίας εκκίνησης του αντίστροφου μετασχηματισμού κατά 15°C και παράλληλα κατά την ψύξη εμφανίζεται η ενδιάμεση φάση R πριν ολοκληρωθεί ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός (Liu, Yang, & Voigt, 2003).

Η σύσταση του κράματος: μικρές μεταβολές στη σύσταση του δυαδικού κράματος που εξετάζουμε, έχουν μεγάλη επίπτωση στις θερμοκρασίες ενεργοποίησης. Είναι χαρακτηριστικό ότι η θερμοκρασία αλλαγής σχήματος, μπορεί σε ανάλογες μικρές μεταβολές στη σύσταση να κυμανθεί από -100°C έως 100°C . Αύξηση του ποσοστού του νικελίου οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας ενεργοποίησης. Εάν το ποσοστό του νικελίου ξεπεράσει το 55.6% κ.β. τότε χάνονται όλες οι ιδιότητες μνήμης σχήματος του κράματος. Η συμπεριφορά του κράματος επηρεάζεται και με την πρόσθεση άλλων στοιχείων, όπως ο χαλκός που έχει την ιδιότητα να μειώνει το εύρος της υστέρησης ή το κοβάλτιο που μπορεί να χαμηλώσει τη θερμοκρασία μετασχηματισμού.

Είναι εμφανές ότι η αξιοποίηση μιας καλής τεχνικής για τον προσδιορισμό των θερμοκρασιών αλλαγής φάσης είναι απαραίτητη. Η ακρίβεια συστημάτων στα οποία τα κράματα μνήμης σχήματος χρησιμοποιούνται ως αισθητήρες και επενεργητές, εξαρτάται άμεσα από την ακριβή μέτρηση των θερμοκρασιακών ορίων μέσα στα οποία εκδηλώνεται το εν λόγω φαινόμενο. Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί τρεις κύριες μέθοδοι για το σκοπό αυτό: η θερμιδομέτρηση διαφορικής ανίχνευσης (DSC / Differential Scanning Calorimetry), η μέθοδος ηλεκτρικής αντίστασης και η μέθοδος σταθερού φορτίου (Abel, Luo, Pridham, & Slade, 2004). Η μέθοδος DSC βασίζεται στην μέτρηση του ποσού θερμικής ενέργειας που απορροφάται από το δείγμα ή απάγεται στο περιβάλλον κατά τη διάρκεια των δύο μετασχηματισμών: του αντίστροφου και του μαρτενιτικού μετασχηματισμού αντίστοιχα.



Εικόνα 9 Προσδιορισμός θερμοκρασιών ενεργοποίησης με τη μέθοδο DSC για ένα σύρμα NiTi διαμέτρου 0.3 mm

Η τεχνική αυτή απαιτεί μια πολύ μικρή ποσότητα υλικού που δεν ξεπερνάει τα 15 mg. Το δείγμα τοποθετείται σε ένα κελί από αλουμίνιο και σφραγίζεται αεροστεγώς, ενώ ένα άλλο κελί χρησιμοποιείται ως δείγμα αναφοράς. Τα δύο δείγματα θερμαίνονται με καθορισμένο και πλήρως ελεγχόμενο ρυθμό και το όργανο καταγράφει τη ροή ενέργειας από και προς το σύστημα συναρτήσεως της θερμοκρασίας κατά τη θέρμανση και κατά την ψύξη. Τα άνω και κάτω όρια ενός πλήρους κύκλου, θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να ολοκληρώνονται οι αλλαγές των φάσεων. Στη φάση της θέρμανσης ο μετασχηματισμός B19 \rightarrow B2 είναι ενδόθερμος, ενώ ο αντίστοιχος B2 \rightarrow B19 είναι εξώθερμος μετασχηματισμός. Και οι δύο διακρίνονται σε ένα διάγραμμα ροής θερμότητας - θερμοκρασίας ως δύο πολύ χαρακτηριστικές κορυφές (Wunderlich,

1990). Από τα δεδομένα αυτά, με υπολογιστικές μεθόδους εξάγονται οι θερμοκρασίες μετασχηματισμού και το εύρος της υστέρησης για το δείγμα.

Η μέθοδος της ηλεκτρικής αντίστασης εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι η κρυσταλλογραφική αναδιάταξη του υλικού που προκαλείται από την αλλαγή φάσης, μεταβάλλει και την τιμή της ωμικής του αντίστασης. Το δείγμα, στην περίπτωση αυτή, αποτελεί μέρος ενός ηλεκτρικού κυκλώματος στο οποίο διοχετεύεται ελεγχόμενο ρεύμα. Λόγω του φαινομένου Joule, το δείγμα θερμαίνεται και η αντίστασή του καταγράφεται. Μέσω της μεταβολής της αντίστασης υπολογίζονται οι θερμοκρασίες αλλαγής φάσης. Ψύχοντας, η μετάβαση από ωστενίτη σε μαρτενσίτη συνοδεύεται από πτώση της ωμικής αντίστασης. Το αντίθετο συμβαίνει κατά τη θέρμανση του δείγματος. Η μέθοδος αυτή είναι σχετικά απλή στην εφαρμογή της, αλλά η συσχέτιση της αλλαγής φάσης με την αντίστοιχη της αντίστασης δεν είναι πάντα επιτυχής (Hodgson, Wu, & Biermann, 1991).

Η μέθοδος του σταθερού φορτίου υπολογίζει έμμεσα τις ζητούμενες θερμοκρασίες αλλαγής φάσης μέσω των μεταβολών στη γεωμετρία του δείγματος. Η εφαρμογή ενός σταθερού φορτίου στο δείγμα, ενώ αυτό βρίσκεται σε μαρτενσιτική κατάσταση προκαλεί μετρήσιμη παραμόρφωση. Το φορτίο θα πρέπει να έχει μέγεθος τέτοιο ώστε η παραμόρφωση να μην ξεπερνάει τη μέγιστη ανακτήσιμη για το NiTi (~10%). Με τη θέρμανση, το δείγμα τείνει να επανέλθει στις αρχικές του διαστάσεις και μετακινεί το φορτίο προς την αντίθετη κατεύθυνση. Εάν ακολουθήσει ψύξη, το φορτίο θα επιμηκύνει εκ νέου το δείγμα, του οποίου η θερμοκρασία καταγράφεται συνεχώς. Οι θερμοκρασίες μετασχηματισμού και για τις δύο κατευθύνσεις, ταυτίζονται με την εκάστοτε θερμοκρασία που έχει το υλικό όταν ξεκινά ή σταματάει η κίνηση του εξωτερικού φορτίου (Prahlad & Chopra, 1999).

Εκ των τριών μεθόδων η DSC είναι η πιο ακριβής λόγω της μεγάλης ευαισθησίας που παρουσιάζει στην καταγραφή των θερμοκρασιών ενώ παράλληλα δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού επιπρόσθετων θερμοδυναμικών παραμέτρων (όπως η ενθαλπία του μετασχηματισμού). Όμως, εξαιτίας της απουσίας εφαρμογής εξωτερικού φορτίου στο δείγμα οι υπολογιζόμενες τιμές διαφέρουν από τις αντίστοιχες μιας πραγματικής εφαρμογής. Η μέθοδος της αντίστασης είναι απλή και συνίσταται κυρίως για τις περιπτώσεις που το δείγμα δεν εμφανίζει ενδιάμεση φάση R. Υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια ωστόσο τις θερμοκρασίες αλλαγής φάσης κατά την ψύξη και με λιγότερη ακρίβεια τις αντίστοιχες θερμοκρασίες κατά τη θέρμανση. Η μέθοδος του σταθερού φορτίου έχει απλή αρχή λειτουργίας και εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος της εφαρμοζόμενης δύναμης. Εφόσον η συμπεριφορά του μετασχηματισμού εξαρτάται από τις εφαρμοζόμενες εξωτερικές τάσεις, για να βεβαιωθεί ακρίβεια στις μετρήσεις το εφαρμοζόμενο φορτίο θα πρέπει να αντιστοιχεί με αυτό για την εφαρμογή στην οποία και το υλικό θα χρησιμοποιηθεί (Abel, Luo, Pridham, & Slade, 2004).

1.2. Εφαρμογές

1.2.1. Υπεράκτια συστήματα πετρελαίου και φυσικού αερίου E&P

Το E&P γνωστό και ως upstream είναι ένα τμήμα της βιομηχανίας πετρελαίου και φυσικού αερίου, που σχετίζεται με την εξερεύνηση, την αξιολόγηση και την παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου από το πεδίο στον τερματικό σταθμό. Στο E&P, τα πηγάδια διανοίγονται για εξερεύνηση και παραγωγή υδρογονανθράκων από τη γη. Η γεώτρηση επιτυγχάνεται με γιγαντιαία περιστροφικά τρυπάνια χρησιμοποιώντας γεωτρύπανα. Για να αυξηθεί η παραγωγή υδρογονανθράκων, τώρα πλέον πραγματοποιούνται οριζόντιες γεωτρήσεις και fracking για την απελευθέρωση παγιδευμένων υδρογονανθράκων σε διαφορετικά στρώματα πετρωμάτων. Το fracking πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας υγρά υψηλής πίεσης ή ρύθμιση ελεγχόμενων εκρήξεων με φορτία για θραύση του πετρώματος που μεταφέρει τον υδρογονάνθρακα. Κατά τη διάρκεια της E&P, υδραυλική ενεργοποίηση χρησιμοποιείται εκτενώς για τον έλεγχο των βαλβίδων και για την αξιόπιστη λειτουργία βασικών μηχανισμών που είναι ασφαλείς για αστοχίες, όπως οι BOP. Τα BOP είναι εμπλεκόμενα σε περίπτωση ανεξέλεγκτης απελευθέρωσης υδρογονανθράκων (επίσης γνωστό ως εμφύσηση) από ένα πηγάδι. Μόλις ενεργοποιηθεί το σύστημα BOP οι υδραυλικοί συσσωρευτές παρέχουν ρευστό υψηλής πίεσης σε BOP για κατάτμηση του σωλήνα τρυπανιού και κλείσιμο του φρεατίου. Συνήθως αρκετά συστήματα BOP είναι στοιβαγμένα μαζί πάνω από το φρεάτιο μαζί με το σύστημα σύνδεσης. Στην E&P, υδρογονάνθρακες που παράγονται από αρκετά φρεάτια μεταφέρονται στην κεντρική σύνδεση σωληνώσεων και στη συνέχεια μεταφέρθηκε στην τερματική σύνδεση. Αυτά τα υποσυστήματα σε πετρέλαιο και φυσικό αέριο E&P διασυνδέονται χρησιμοποιώντας αγωγούς και ελέγχονται με γραμμές ελέγχου. Η αξιόπιστη σύνδεση και

λειτουργία της E&P επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ευρέος φάσματος προστασίας. Η παρακολούθηση και η συντήρηση του συστήματος E&P είναι ζωτικής σημασίας για ασφάλεια και επιτυγχάνεται με ευκολία στην ξηρά. Ωστόσο, καθώς η βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου έχει μετακινηθεί για εξερεύνηση και αξιοποίηση υπεράκτιων αποθεμάτων πετρελαίου και φυσικού αερίου, τα E&P έργα απαιτούν εξειδικευμένη, χωρίς συντήρηση υποβρύχια συστήματα E&P για να επιβιώσουν στο σκληρό περιβάλλον βαθύων υδάτων. Τα υπεράκτια συστήματα είναι πολύπλοκα και αποτελούνται από ευρεία γκάμα ενεργοποιητών, βαλβίδων ελέγχου και παραγωγής, (υποθαλάσσιους) αγωγούς, υπεράκτιες κατασκευές (όπως εξέδρες, σκάφη), υποθαλάσσιες δομές, ηλεκτρικές γραμμές ελέγχου και άλλες εξειδικευμένες κατασκευές (όπως σύστημα διαχείρισης άμμου, συστήματα πρόσδεσης). Είναι ζωτικής σημασίας για όλα αυτά τα υποσυστήματα να διατηρούνται μακροχρόνια για ασφαλή και αποτελεσματική λειτουργία σε υπεράκτιο περιβάλλον. Το υπεράκτιο περιβάλλον παρουσιάζει μοναδικές προκλήσεις που συνοψίζονται ως εξής:

- Υδροστατική απώλεια πίεσης κεφαλής σε υδραυλικά συστήματα ενεργοποίησης λόγω εγκατάστασης στον βυθό,
- συνθήκες υψηλής πίεσης και υψηλής θερμοκρασίας στο πηγάδι, εισάγοντας υψηλές τάσεις στα μέταλλα και ως αποτέλεσμα βλάβες υπεράκτιων συστημάτων (όπως αγωγοί, συστήματα προστασίας)
- Χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται και παράγονται κατά τη διάρκεια της E&P επηρεάζουν αρνητικά τη διάρκεια ζωής του εξοπλισμού
- Η αλατότητα του θαλασσινού νερού προκαλεί διάβρωση, επηρεάζοντας αρνητικά την ακεραιότητα των υπεράκτιων συστημάτων όπως οι κεντρικές συνδέσεις των σωληνώσεων.

Εκτός από τις παραπάνω προκλήσεις, η παρακολούθηση και η συντήρηση των υπεράκτιων συστημάτων δεν μπορούν να γίνουν εύκολα, συχνά και οικονομικά, επομένως είναι συχνά υπερ-σχεδιασμένα για ασφάλεια και αξιοπιστία. Οι προβλεπόμενες ανησυχίες στην υπεράκτια E&P παρουσιάζουν ευκαιρίες για εφαρμογή SMA στη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου.

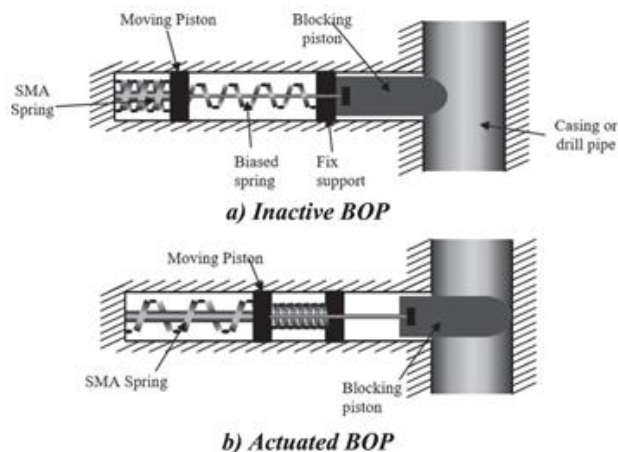
Η υπεράκτια βιομηχανία είναι τεράστια και γεμάτη με πιθανούς κινδύνους για όσους εργάζονται στον τομέα. Οι ακραίες τοποθεσίες και οι σκληρές συνθήκες που συνδέονται με τις υπεράκτιες επιχειρήσεις προσθέτουν στην πολυπλοκότητα και τους κινδύνους που είναι από τη φύση τους μέρος της αναζήτησης και ανάκτησης φυσικών πόρων. Οι προσαρμοστικές δυνατότητες των SMA τους καθιστούν ελκυστικούς υποψηφίους για την παροχή ασφαλέστερου και αποδοτικότερου εργασιακού περιβάλλοντος. Ένας αυξανόμενος αριθμός εφαρμογών και διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας που βασίζονται σε SMA στη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου επιβεβαιώνει αυτό το γεγονός. Υπάρχει επίσης ένας μεγάλος αριθμός συσκευών SMA που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (LeBlanc, 2002). Ανάλογα με την ιδιότητα που χρησιμοποιείται, οι εφαρμογές SMM μπορούν να ταξινομηθούν σε διαφορετικές κατηγορίες, όπως ενεργοποίηση, δομική ενίσχυση, εφαρμογές στεγανοποίησης/συσκευασίας, διαχείριση άμμου και μεταφορά υγρών.

1.2.2. Επενεργητές

Είναι απαραίτητο για έναν καλό επενεργητή να παρέχει καλούς χρόνους απόκρισης, υψηλή ισχύ εξόδου, μεγάλη μετατόπιση, καλή διατηρησιμότητα θέσης, επαναληψιμότητα και καλή απόδοση. Αυτές οι απαιτήσεις ενός καλού επενεργητή μπορούν να ικανοποιηθούν εύκολα με τη βοήθεια των SMM. Για παράδειγμα, εάν ένα SMA αντιμετωπίσει οποιαδήποτε αντίσταση κατά τη φάση ανάκτησης του φαινομένου μνήμης σχήματος, μπορεί να ασκήσει στιγμιαία ένα τεράστιο ποσό δύναμης. Η ποσότητα δύναμης που παράγεται από ένα στοιχείο SMA και η συχνότητά του μπορούν να ρυθμιστούν επιλέγοντας προσεκτικά το πάχος και το μήκος του. Για παράδειγμα, ένα φύλλο SMA λεπτής μεμβράνης έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη μιας συμπαγούς αντλίας υψηλής συχνότητας (για να δημιουργήσει δύναμη 90 N) ενώ τα καλώδια SMA 7 × 7 κλώνων έχουν χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία υδραυλικού συσσωρευτή χαμηλής συχνότητας (για να παράγει δύναμη 180 kN) (Patil & Song, Shape memory alloy actuated accumulator for ultra-deepwater oil and gas exploration, 2016). Αυτή η δύναμη μπορεί να είναι χρήσιμη για πολλές διαφορετικές καταστάσεις. Επιπλέον, πολλά στοιχεία SMA μπορούν να συνδυαστούν παράλληλα για να ασκήσουν μεγαλύτερες δυνάμεις. Παρακάτω περιγράφονται παραδείγματα συσκευών SMA που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και επίσης μερικές που βρίσκονται στην αιχμή της έρευνας.

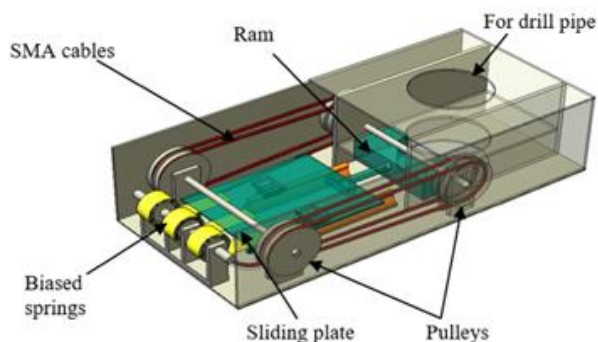
1.2.2.1. Σύστημα Προστασίας Έκρηξης

Τα BOP είναι ένα από τα πιο σημαντικά ασφαλή μέτρα σε περίπτωση αστοχίας που χρησιμοποιούνται από τη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου. Λειτουργούν δημιουργώντας υδραυλικό ρευστό υπό πίεση μέσω καθαρά υδραυλικών, ηλεκτροϋδραυλικών ή πολυπλεγμένων ηλεκτροϋδραυλικών μέσων. Τα παραδοσιακά καθαρά υδραυλικά BOP μπορεί να είναι αναξιόπιστα λόγω χρονικής καθυστέρησης, επιπλοκών βάθους και θερμοκρασίας, μηχανικών προβλημάτων ή ζημιών. Ενώ τα ηλεκτροϋδραυλικά συστήματα αφαιρούν το πρόβλημα χρονικής υστέρησης, εισάγουν ογκώδη και πολύπλοκα συστατικά στοιχεία μετάδοσης σήματος στο ήδη δυσκίνητο υπάρχον σύστημα (Song, et al., 2008). Η αποτελεσματική πίεση που δημιουργείται από τους κυλίνδρους BOP μειώνεται επίσης δραστικά ανάλογα με το υποβρύχιο βάθος του BOP λόγω της υδροστατικής πίεσης νερού. Αυτή η πτώση της πραγματικής ισχύος πίεσης αυξάνει έμμεσα τον απαιτούμενο αριθμό συσσωρευτών υψηλής πίεσης και αυξάνει την πίεση προφόρτισης του αερίου. Ως αποτέλεσμα, τα παραδοσιακά BOP είναι ακριβά, αναποτελεσματικά και ογκώδη συστήματα. Επιπλέον, η καθυστέρηση που εισάγεται από τη γραμμή υδραυλικού ελέγχου από την πλατφόρμα μπορεί να είναι μεγαλύτερη από αυτή που καθορίζεται από τα πρότυπα API. Το BOP μπορεί μερικές φορές να κολλήσει στην κλειστή θέση μετά την ενεργοποίηση (Song, και συν., 2008). Από την άλλη πλευρά, οι SMA μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή νέας γενιάς BOP, επιτρέποντας την ενσωμάτωση οικονομικά αποδοτικών, ταχύτερων και πιο συμπαγών εξαρτημάτων. Δύο μέθοδοι έχουν βρεθεί στη βιβλιογραφία διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας και έρευνας που περιέγραφαν BOP που οδηγούν SMA. Σε μια μέθοδο, τα ενεργοποιημένα ελατήρια συμπίεσης SMA δημιουργούν δυνάμεις που ωθούν ένα μπλοκαρισμένο έμβολο να κλείσει το φρεάτιο. Η δεύτερη μέθοδος, η οποία βρίσκεται ακόμη σε πρωτότυπο στάδιο, χρησιμοποιεί ένα καλώδιο SMA για να μετακινήσει το έμβολο στη θέση κλεισίματος για να αποτρέψει την έκρηξη. Και στις δύο περιπτώσεις, ο έλεγχος επιτυγχάνεται με τη ρύθμιση του ηλεκτρικού ρεύματος που παρέχεται στο SMA. Μετά την ψύξη του SMA (μετά την απενεργοποίηση), τα ελατήρια επανατοποθετούν το σύστημα στην αρχική του ανοικτή κατάσταση. Ένα απλό διάγραμμα που περιγράφει τον κύριο τρόπο λειτουργίας της πρώτης μεθόδου φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Το (α) δείχνει ότι όταν το BOP είναι ανενεργό, το ελατήριο SMA συμπιέζεται και το έμβολο μπλοκαρίσματος παραμένει ανοικτό από ένα προ-εντεταμένο ελατήριο. Όταν το BOP ενεργοποιηθεί ενεργοποιώντας το ελατήριο SMA, θα ξεπεράσει τη δύναμη που δημιουργείται από το προκατειλημμένο ελατήριο και θα μετακινήσει το έμβολο μπλοκαρίσματος προς τα δεξιά, κλείνοντας έτσι το φρεάτιο και αποτρέποντας μία έκρηξη.



Εικόνα 10 Σχηματική αναπαράσταση ενός συστήματος BOP με ελατήρια SMA

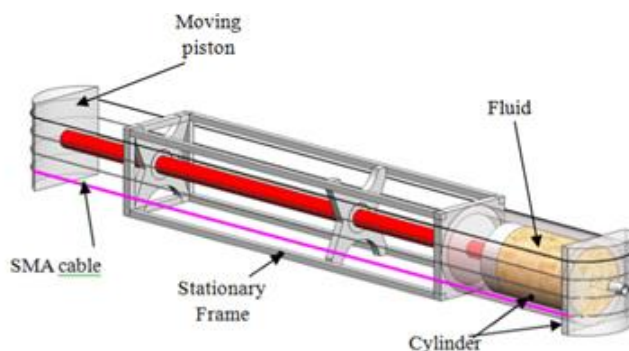
Η επόμενη εικόνα απεικονίζει τη χρήση καλωδίων SMA για τη δημιουργία τάσης για ενεργοποίηση BOP. Όταν τα καλώδια SMA είναι ενεργοποιημένα, υφίστανται παραμόρφωση (συρρίκνωση) και τραβούν την ολισθαίνουσα πλάκα προς τη θέση κλεισίματος. Καθώς το έμβολο συνδέεται με τη συρόμενη πλάκα, η κίνηση θα κλείσει το πηγάδι. Όταν το SMA αρχίσει να ψύχεται μετά την απενεργοποίηση, προ-εντεταμένα ελατήρια συνδεδεμένα με την ολισθαίνουσα πλάκα θα τραβήξουν την πλάκα προς τα πίσω, φέρνοντας έτσι το έμβολο στην ανοικτή θέση και τα καλώδια SMA σε παραμορφωμένη κατάσταση μαρτενσίτη. Με το σχεδιασμό ενός μεμονωμένου ελεγκτή για τον έλεγχο του ρεύματος που παρέχεται στο SMA, μπορεί να δημιουργηθεί ένα αυτόματο BOP (Song, και συν., 2008).



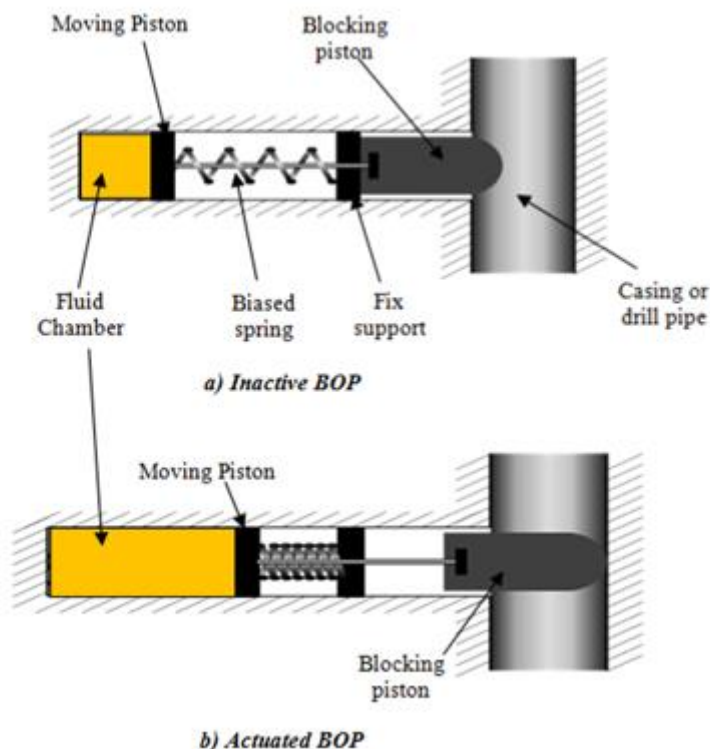
Εικόνα 11 Σχηματική αναπαράσταση BOP με καλώδια SMA

1.2.2.2. Υδραυλικός συσσωρευτής ενεργοποιούμενος από SMA

Το κύριο μειονέκτημα των προαναφερθέντων SMA BOP είναι ο κίνδυνος χρήσης καλωδίων SMA που μεταφέρουν ηλεκτρικό ρεύμα κοντά σε πηγάδια πετρελαίου. Επίσης, η χρήση μικρότερου αριθμού καλωδίων λόγω μη διαθεσιμότητας του χώρου περιορίζει το μέγεθος της δύναμης που δημιουργείται από αυτές τις μεθόδους. Για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα, οι Patil et al ανέπτυξαν ένα πρωτότυπο υδραυλικού συσσωρευτή ενεργοποιημένο από SMA, το οποίο μπορεί να βρίσκεται σε ασφαλή απόσταση από το πηγάδι λαδιού (USA Patent No. US 20120017583A1, 2012). Ένα απλό σχηματικό σχήμα της αναπτυγμένης συσκευής φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Όταν τα καλώδια SMA ενεργοποιηθούν με θέρμανση, θα συσπαστούν και θα τραβήξουν το έμβολο προς το στάσιμο πλαίσιο. Λόγω των κινήσεων της ράβδου του εμβόλου, το υγρό θα αποβάλλεται από τον κύλινδρο. Αυτό το υγρό θα γεμίσει τον θάλαμο ρευστού στο σύστημα BOP (φαίνεται στην επόμενη εικόνα) και θα σπρώξει το μπλοκαρισμένο έμβολο στο φρεάτιο για να κλείσει η εκτόξευση του φρεατίου. Ένα προ-εντεταμένο ελατήριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να τραβήξει το έμβολο ασφάλισης. Αυτό το πρωτότυπο μπορεί να είναι αυτόνομο και να τροφοδοτείται από μια τοπική τράπεζα τροφοδοσίας που αποτελείται από υπερ-πυκνωτές ή μπαταρίες (USA Patent No. US 20120019216A1, 2012). Το κύριο πλεονέκτημα αυτού του συστήματος είναι ότι σε αντίθεση με τα συμβατικά υδραυλικά ή ηλεκτροϋδραυλικά συσσωρευτικά συστήματα, ο υδραυλικός συσσωρευτής που ενεργοποιείται από SMA υπερνικά την απώλεια υδροστατικής πίεσης και διατηρεί την απόδοση και την παραγωγή υψηλής πίεσης ρευστού σε οποιοδήποτε βάθος νερού. Το ρευστό υψηλής πίεσης από τον υδραυλικό συσσωρευτή ενεργοποιημένο με SMA μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για άλλες εφαρμογές ελέγχου και ενεργοποίησης κοντά στο βυθό.



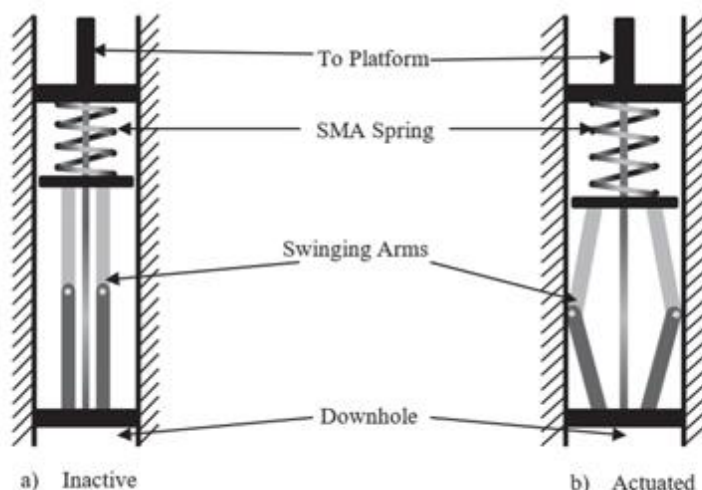
Εικόνα 12 Απλή σχηματική αναπαράσταση ενός υδραυλικού συσσωρευτή που ενεργοποιείται από SMA



Εικόνα 13 Σχηματική αναπαράσταση της ενεργοποίησης του BOP

1.2.2.3. Επενεργητής εργαλείων μέτρησης φρεατίων

Στη υπεράκτια βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου, τα εργαλεία φρεατίου (όπως η μέτρηση κατά τη γεώτρηση (MWD), η καταγραφή κατά τη γεώτρηση (LWD)) είναι ζωτικής σημασίας, καθώς εκτελούν σημαντικές λειτουργίες, όπως η μεταφορά αισθητήρα ή ο επενεργητής για τη συλλογή δεδομένων. Τα δεδομένα που συλλέγονται μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο του υπόγειου γεωλογικού σχηματισμού και των παρασυρόμενων υδρογονανθράκων. Παρόλο που στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτά τα εργαλεία μπορούν να συλλέγουν δεδομένα ενώ η χορδή τρυπήματος (εργαλείο) εξακολουθεί να περιστρέφεται, σε ορισμένες περιπτώσεις (όπως η συλλογή δειγμάτων γεωλογικού πυρήνα) για τη συλλογή των δεδομένων, λίγα από αυτά τα εργαλεία πρέπει να είναι σταθερά τοποθετημένα. Σε αυτές τις καταστάσεις, η σταθερότητα στο εργαλείο επιτυγχάνεται με τη χρήση κινητήρων για την κίνηση των βραχιόνων στήριξης προς τα τοιχώματα του πηγαδιού. Ωστόσο, η χρήση κινητήρων αυξάνει το βάρος του εργαλείου και ο κίνδυνος ολίσθησης/δυσλειτουργίας του κινητήρα είναι πάντα υπαρκτός. Ο Reinhardt πρότεινε μια μέθοδο για τη χρήση του SMA για να αντικαταστήσει τους παραδοσιακούς κινητήρες για τέτοιου είδους εργαλεία μέτρησης (USA Patent No. US6216779 B1, 2001). Για παράδειγμα, στο ακόλουθο το (α) απεικονίζει έναν επενεργητή μέτρησης σε φρεάτιο που βασίζεται σε SMA και βρίσκεται εντός των ορίων ενός πηγαδιού. Στο κατάλληλο βάθος, το ελατήριο SMA μέσα στον επενεργητή ενεργοποιείται με ηλεκτρική παροχή θερμότητας. Το ενεργοποιημένο ελατήριο σπρώχνει το εσωτερικό έμβολο προς τα κάτω και έτσι κινεί τους βραχίονες στήριξης προς τα έξω. Αυτοί οι βραχίονες ασκούν δύναμη στα πλευρικά τοιχώματα και συγκρατούν τη συσκευή στη θέση της, όπως φαίνεται στο (β). Ένα προ-εντεταμένο ελατήριο σπρώχνει το έμβολο (και συνεπώς τους βραχίονες) πίσω στην αρχική του θέση, όταν διακοπεί η τροφοδοσία στα ελατήρια SMA. Σε εναλλακτική διαμόρφωση, χρησιμοποιούνται δύο ελατήρια SMA. Το ένα ελατήριο σπρώχνει ενώ το άλλο δημιουργεί μια αντίθετη δύναμη για να κρατήσει τη θέση. Τα ελατήρια λειτουργούν ταυτόχρονα για να μετακινήσουν το έμβολο σε βήματα (USA Patent No. 6321845, 2001).



Εικόνα 14 Σχηματική αναπαράσταση του εργαλείου μέτρησης φρεατίου

Σε περιπτώσεις κατά τις οποίες τα εργαλεία MWD/LWD «σφηνώνουν» σε πηγάδια, είναι ζωτικής σημασίας να τα ανακτήσουμε χωρίς καμία περαιτέρω ζημιά στο εργαλείο λόγω του εξαιρετικά υψηλού κόστους τους. Κατά τη διάρκεια της ανάκτησης, οι χειριστές πρέπει να τροποποιήσουν το εργαλείο ανάκτησης για καλύτερη πρόσφυση στην ανώμαλη επιφάνεια του τοποθετημένου εργαλείου. Οι Guidry et al. πρότειναν τη χρήση του μπλοκ αποτύπωσης SMP για να συμμορφωθούν με το προφίλ επιφάνειας ενός κολλημένου εργαλείου (USA Patent No. 8,727,755, 2014). Στην προτεινόμενη μέθοδο, το SMP θα δημιουργούσε την αποτύπωση του κολλημένου εργαλείου μετά την ενεργοποίηση. Αυτή η αποτύπωση θα βοηθούσε τον χειριστή να δημιουργήσει τον κατάλληλο μηχανισμό εγκλωβισμού στο εργαλείο ανάκτησης για να βελτιώσει τις πιθανότητες ανάσυρσης του εργαλείου με ελάχιστη ζημιά στο εργαλείο.

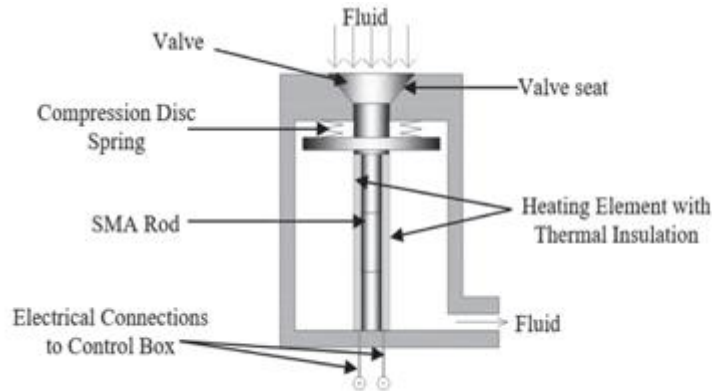
1.2.2.4. Οπλισμός και αφοπλισμός εκρηκτικών

Για πολύ καιρό, εκρηκτικά χρησιμοποιήθηκαν στη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου για να σπάσουν τα πετρώματα που περιέχουν υδρογονάνθρακες και να αυξήσουν την ποσότητα πετρελαίου που ανακτάται από ένα πηγάδι. Συμβατικά, τα εκρηκτικά είναι οπλισμένα πάνω ή κοντά στην εξέδρα και αποτελούν δυνητικό κίνδυνο για τους εργαζόμενους. Αυτή η κατάσταση δεν είναι ιδανική τόσο για τις ομάδες γεώτρησης όσο και για τις ομάδες ολοκλήρωσης και καθυστερεί μεγάλο μέρος της λειτουργίας στην εξέδρα κατά την εγκατάσταση εκρηκτικών, γεγονός που μειώνει την απόδοση και την ασφάλεια. Αυτό οδήγησε τους εφευρέτες να σχεδιάσουν έναν τρόπο χρήσης των SMA για να ενεργοποιήσουν αυτά τα εκρηκτικά μόλις φτάσουν σε ένα συγκεκριμένο βάθος στο πηγάδι. Ένας ασφαλέστερος τρόπος οπλισμού και αφοπλισμού αυτών των εκρηκτικών προτάθηκε από τους Carisell και Cook (USA Patent No. 5159145, 1992). Στην προτεινόμενη μέθοδο, ο πυροκροτητής συνδέεται με τον επενεργητή SMA και διαχωρίζεται από την κύρια εκρηκτική ύλη με ένα «εύκαμπτο κράμα μετάλλου» με την ικανότητα να μπλοκάρει κάθε σήμα που μπορεί να προκαλέσει ακούσια ενεργοποίηση των εκρηκτικών. Καθώς αυτή η κατασκευή βυθίζεται στην οπή του φρεατίου, η θερμοκρασία του φρεατίου αυξάνεται και ο επενεργητής SMA σπρώχνει τον πυροκροτητή στη θέση του με το κύριο εκρηκτικό. Καθώς το χρησιμοποιημένη κατασκευή ανασηκώνεται προς τα έξω, η θερμοκρασία περιβάλλοντος μειώνεται και ο επενεργητής SMA συστέλλεται, απομακρύνοντας τυχόν μη πυροδοτημένους πυροκροτητές από τα εκρηκτικά. Όταν τελειώσει, το μεταλλικό κράμα μεταμορφώνεται ξανά για να σφραγίσει το εκρηκτικό. Με την κατάλληλη προσοχή στην επιλογή του SMA και του κράματος φραγμού, μπορεί να κατασκευαστεί ένα πιο ασφαλές εκρηκτικό πηγάδι. Χρησιμοποιώντας παρόμοια ιδέα, ο Ross ανέπτυξε επίσης μια θερμοευαίσθητη ασφάλεια προστασίας για να αποφύγει την τυχαία ενεργοποίηση των εργαλείων κάτω από το έδαφος (USA Patent No. 5392860, 1995).

1.2.2.5. Βαλβίδα βάσης φρεατίου

Η πρώτη βαλβίδα ασφαλείας για πετρέλαιο και φυσικό αέριο με βάση SMM σχεδιάστηκε από τους Adnyana και Rogen (USA Patent No. 4840346, 1989) για υπόγεια εξερεύνηση πετρελαίου. Χρησιμοποιώντας το φαινόμενο μονής κατεύθυνσης μνήμης ενός SMM και ενός προ εντεταμένου ελατηρίου επιστροφής, το άνοιγμα και το κλείσιμο αυτής της βαλβίδας ελέγχθηκε σε συνθήκες χαμηλής

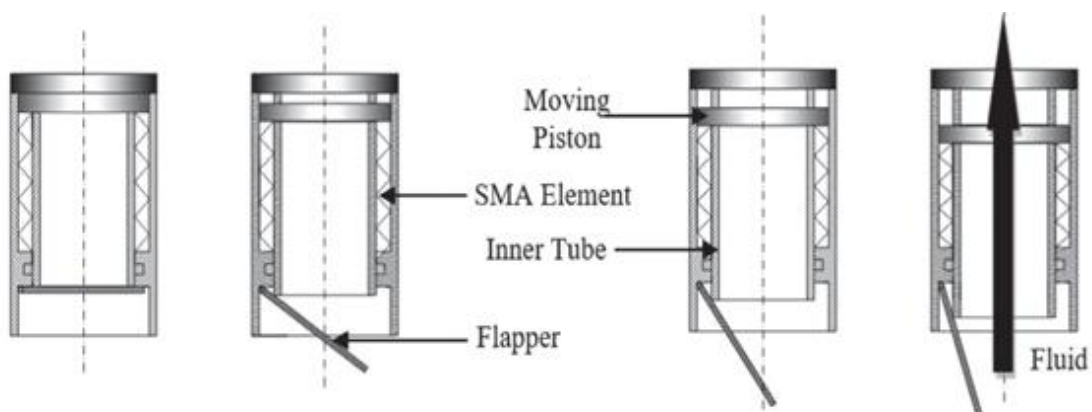
πίεσης. Με βάση την ίδια αρχή με τη χρήση νέων τεχνικών υλικών SMM και ηλεκτρικής θέρμανσης, αναπτύχθηκε και δοκιμάστηκε ένα νέο πρωτότυπο βαλβίδας ασφαλείας για εγκατάσταση στη βάση του φρεατίου που ενεργοποιήθηκε με SMA και δοκιμάστηκε από τους Gore et al (Gore, et al., 2008). Η αναπτυγμένη συσκευή αποτελείται από τρία κύρια εξαρτήματα: τον υδραυλικό θάλαμο ρευστού με ένα συγκρότημα βαλβίδων ολίσθησης, μια ράβδο SMA και ηλεκτρικά θερμαντικά στοιχεία με σύστημα ελέγχου. Το σχηματικό σχήμα του συστήματος απεικονίζεται παρακάτω.



Εικόνα 15 Σχηματική αναπαράσταση της βαλβίδας SMA

Όταν ενεργοποιείται, η ράβδος SMA παρέχει σημαντική ποσότητα διαδρομής και δύναμης για να ξεπεραστούν οι συνδυασμένες δυνάμεις του ελατηρίου και του ρευστού συμπίεσης και σηκώνει τη βαλβίδα από την έδρα της, γεγονός που δημιουργεί αρκετό χώρο για εισέλθει ρευστό στο θάλαμο υδραυλικού ρευστού. Η απόδοση της συσκευής βελτιώνεται με τη μόνωση της ράβδου SMA και των θερμαντικών στοιχείων με προστατευτική θερμομόνωση. Ο Joseph et al πρότειναν επίσης μια βαλβίδα SMA για να περιορίσει τη ροή του υγρού μέσω του αγωγού φρεατίου (USA Patent No. 2013/0146144A1, 2013). Η προτεινόμενη βαλβίδα αποτελείται από έδρα βαλβίδας SMA και/ή βαλβίδα SMA, όπου η βαλβίδα SMA μπορεί να έχει σχήμα σφαίρας.

Ένα άλλο σχέδιο βαλβίδων βασισμένο σε SMM κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τους Tanju και Worman (USA Patent No. US20090139727A1, 2009). Ένα απλοποιημένο σχήμα της βαλβίδας και ο τρόπος λειτουργίας της φαίνονται παρακάτω.



Εικόνα 16 Σχηματική αναπαράσταση της εναλλακτικής βαλβίδας SMA

Η βαλβίδα έχει ομόκεντρο εσωτερικό σωλήνα συνδεδεμένο με κινούμενο έμβολο. Το κινούμενο έμβολο και το περίβλημα της βαλβίδας συνδέονται μεταξύ τους μέσω στοιχείων SMA (όπως ελατήρια ή ράβδοι SMA). Η ενεργοποίηση του SMA θα προκαλέσει τη συστολή του στοιχείου SMA και έλξη προς τα κάτω του

εσωτερικού σωλήνα, ανοίγοντας έτσι το πτερύγιο της βαλβίδας. Ένα προ εντεταμένο ελατήριο χρησιμοποιείται για να κλείσει ή να αποφευχθεί το ακούσιο άνοιγμα της βαλβίδας. Η βαλβίδα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για υπόγεια επιφάνεια, καθώς και σε εφαρμογές ελέγχου φρεατίων και ροής.

1.2.3. Δομική ενίσχυση

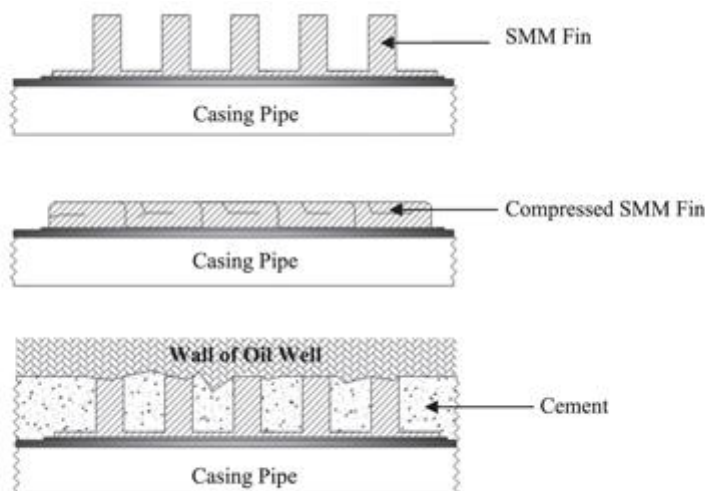
Είναι προφανές ότι οι υπεράκτιες κατασκευές πρέπει να αντέχουν φορτία που προκαλούνται από διαταραχές που προέρχονται από τη θάλασσα και τον άνεμο. Μελέτες που έγιναν από ερευνητές έδειξαν ότι οι αποσβεστήρες SMA μπορούν να είναι μια αποτελεσματική συσκευή ελέγχου για να αντέχουν τις δονήσεις που δημιουργούνται από παρόμοιες σεισμικές διαταραχές (Clark, Aiken, Kelly, Higashino, & Krumme, 1995) (Casciati, Faravelli, & Petrini, 1998) (Dolce, Cardone, & Marnetto, 2000). Οι αλλαγές εξοπλισμού και οι τροποποιήσεις της υπεράκτιας κατασκευής μπορεί επίσης μερικές φορές να προκαλέσουν επιπλέον φορτίο και κραδασμούς που σχετίζονται με αυτές τις τροποποιήσεις και να προκαλέσουν θραύσεις στη δομή. Αυτές οι καταστροφικές διαταραχές δημιουργούν την ανάγκη επιτόπιας ενίσχυσης της υπεράκτιας δομής. Συμβατικά, οι κατασκευές ενισχύονται με την προσθήκη επιπλέον δομικών μελών κατανομής φορτίου μέσω συγκόλλησης ή με άλλα μέσα. Κατά τη διάρκεια αυτών των τροποποιήσεων, είναι ζωτικής σημασίας να διασφαλιστεί ότι το φορτίο που επιβάλλεται στη δομή πρέπει να παραμένει εντός ενός ορισμένου ορίου ασφαλείας. Μια κοινή λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι να εξαλειφθεί όλο ή μέρος του φορτίου ενώ προστίθεται ενίσχυση και να συνεχιστεί το κανονικό φορτίο στη δομή μετά. Ωστόσο, κάθε εσοχή για προσθήκη και αφαίρεση αυτού του στοιχείου προσωρινής κατανομής φορτίου κατά τη διάρκεια της δραστηριότητας επισκευής μπορεί να κοστίσει εκατομμύρια.

Αυτό το πρόβλημα επιδεινώνεται περαιτέρω με τον περιορισμό της χρήσης τυχόν πηγών φωτιάς (όπως αυτές που παράγονται με συγκόλληση) εντός της πλατφόρμας για λόγους ασφαλείας. Μία λύση, που προτάθηκε από τους Cook et al, είναι η χρήση προθερμασμένων ή προ-ψυγμένων φύλλων SMA για τη σύνδεση πρόσθετων μελών ή υποδομών στην υπεράκτια δομή. Οι προσθήκες τοποθετούνται ανάμεσα σε τουλάχιστον δύο υποδομές ή ανάμεσα σε υπάρχοντα εξαρτήματα και νέα μέλη. Ένα πρόσθετο όφελος από αυτήν την τεχνική είναι η κατανομή των φορτίων μεταξύ των συνδεδεμένων μελών, η οποία οφείλεται στην επέκταση ή τη συστολή των προσθηκών SMA, επιτρέποντας έτσι την ενίσχυση των υπάρχοντων τμημάτων (USA Patent No. 3942238, 2003).

1.2.3.1. Κεντροποιητής του φρεατίου για σωληνωτό περίβλημα

Η τσιμεντοποίηση είναι μία από τις κρίσιμες διεργασίες στην εξόρυξη πετρελαίου και φυσικού αερίου από πηγάδια πετρελαίου και φυσικού αερίου. Παρέχει τη δομική ενίσχυση στο τρυπημένο πηγάδι συνδέοντας το περίβλημα στο τοίχωμα του πηγαδιού. Η τσιμεντοποίηση στην επιφάνεια και τα ενδιάμεσα περιβλήματα προστατεύουν το φρεάτιο από το να πλημμυρίσει/μολυνθεί από γλυκό νερό κοντά στην επιφάνεια, ενώ το τσιμέντωμα που γίνεται στο περίβλημα της παραγωγής ασφαλίσει μόνιμα το περίβλημα και εμποδίζει τη μετανάστευση υδρογονανθράκων από έναν σχηματισμό σε άλλο σχηματισμό κατά την παραγωγή. Επιπλέον, η τσιμεντοποίηση προστατεύει το περίβλημα από τις διαβρωτικές επιδράσεις των υγρών σχηματισμού. Οι κεντροποιητές είναι πολύ σημαντικοί κατά την τσιμεντοποίηση καθώς επιτρέπουν στο τσιμέντο να ρέει αδιάκοπα γύρω από το περίβλημα και δημιουργεί ομοιόμορφο πάχος τσιμέντου γύρω από το περίβλημα. Οι κεντροποιητές βελτιώνουν την ακεραιότητα και την ικανότητα στεγανοποίησης του σκυροδέματος. Οι περισσότεροι συμβατικοί κεντροποιητές που χρησιμοποιούνται σήμερα έχουν κινούμενα μηχανικά μέρη τα οποία πρέπει να λειτουργούν με καλώδια όταν τοποθετούνται στην επιθυμητή θέση. Οι περισσότεροι από αυτούς τους κεντροποιητές καταστρέφονται καθώς χτυπιούνται/γρατσουνίζονται από το τοίχωμα του πηγαδιού/περιβλήματος ενώ κατεβαίνουν στο πηγάδι. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, οι Barnard et al, πρότειναν τη χρήση ενός κεντροποιητή βασισμένου σε SMA (USA Patent No. US20120006533A1, 2012). Ο προτεινόμενος κεντροποιητής SMA μπορεί να έχει πτερύγια/ακτινικές λεπίδες όπως τα SMA στη φάση του ωστενίτη. Πριν από την ανάπτυξη στο πηγάδι, σε χαμηλή θερμοκρασία, τα πτερύγια SMA συμπίεζονται για να δημιουργήσουν ένα πιο συμπαγές σχήμα με μικρή περιφερειακή διάσταση. Μόλις χαμηλώσουν στην επιθυμητή θέση στο φρεάτιο, τα SMA ενεργοποιούνται με θέρμανση πάνω από τη θερμοκρασία μετάβασης ωστενίτη για να αναπτύξουν τα πτερύγια/λεπίδες SMA για να φέρουν το περίβλημα στην κεντρική του θέση. Παρακάτω φαίνεται η προοδευτική ανάπτυξη ενός τμήματος κεντροποιητή SMA από την πάνω πλευρά. Ο χώρος μεταξύ των πτερυγίων δημιουργεί χώρο ροής για στεγανοποίηση υλικού κατά την τσιμεντοποίηση. Χρησιμοποιώντας παρόμοια αρχή, οι Mathew et al πρότειναν μια συσκευή με βάση SMM για την πρόληψη ή ελαχιστοποίηση

της μετανάστευσης αερίου μέσω τσιμέντου στον χώρο μεταξύ του περιβλήματος και του τοιχώματος του πηγαδιού (USA Patent No. US20120000648A1, 2012).



Εικόνα 17 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού κεντροκοποίησης

1.2.4. Εφαρμογές σύνδεσης / σφράγισης

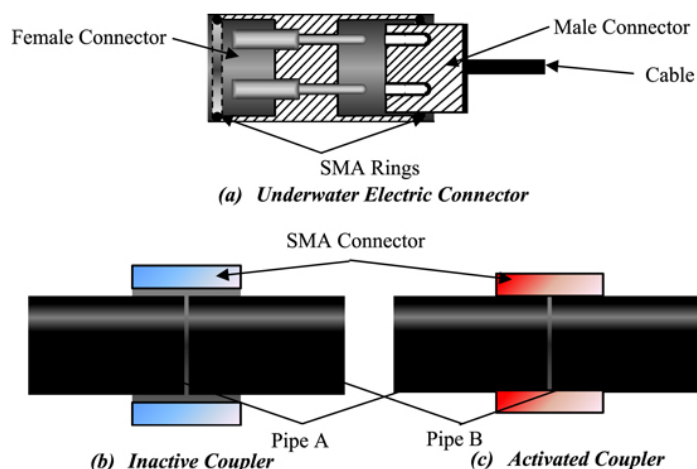
Πολλές εφαρμογές σύνδεσης και σφράγισης SMM που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία εξαρτώνται από το φαινόμενο μνήμης σχήματος των SMM. Ομοίως, στη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου, οι ερευνητές έχουν εξετάσει τη χρήση αυτού του φαινομένου αυτού στη δημιουργία συνδετήρων αυτόματης ροπής, υποβρύχιων συνδετικών δακτυλίων, συζευκτών ή ενσωματωμένων συνδέσμων κλπ. Για χρήση για τη στεγανοποίηση σωλήνων και ασφάλιση ζωνών κινδύνου.

1.2.4.1. Συνδετήρες αυτόματης ροπής

Σε βιομηχανίες που ασχολούνται με κατασκευές μεγάλης κλίμακας, όπως η βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου, οι συνδετήρες είναι πολύ σημαντικοί καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη συναρμολόγηση δομών, τη σύνδεση σωλήνων κλπ. Η ροπή είναι πολύ σημαντική στη διαδικασία σύνδεσης καθώς διατηρεί τις δομές συνδεδεμένες με την εφαρμογή συμπίεστικού φορτίου, καθώς και δημιουργία τριβής μεταξύ του σπειρώματος του συνδετήρα και του σπειρώματος της υποδοχής σύνδεσης. Τα φορτία και η τριβή αποτρέπουν το ξεβίδωμα του παξιμαδιού και του μπουλονιού λόγω της δόνησης της στερεωμένης δομής. Οι παραδοσιακές μέθοδοι για τη στερέωση παξιμαδιών και μπουλονιών μεταξύ τους είναι χρονοβόρες, δαπανηρές και απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή από τον εργαζόμενο ώστε κάθε σύνδεση να είναι τέλεια. Ακόμα και μετά από όλες αυτές τις ιδιαίτερες φροντίδες, έχει παρατηρηθεί ότι η ροπή που εφαρμόζουν οι εργαζόμενοι είναι πάντα ασυνεπής. Κατά συνέπεια, η δυσκολία προκύπτει όταν κάποιος επιχειρεί να αναβαθμίσει αυτές τις μεθόδους για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Μια πιθανή λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι ένας ειδικός τύπος συνδετήρα αυτόματης ροπής κατασκευασμένος από SMA (USA Patent No. 6,688,828 B1, 2004). Σε αυτήν τη συσκευή, ένα μπουλόνι SMA μεταφέρεται στη θέση, ψύχεται στην κατάσταση μαρτενσίτη και μετατρέπεται σε κατάσταση ωστενίτη μετά την εφαρμογή της θερμότητας. Το μπουλόνι SMA έχει Ms πολύ χαμηλότερη από τη θερμοκρασία λειτουργίας και μια ευρεία υστέρηση τάσης-παραμόρφωσης. Έτσι, το μπουλόνι παραμένει σε κατάσταση ωστενίτη ακόμη και μετά την ψύξη. Η διαδικασία στερέωσης δεν απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή από τους εργαζόμενους για την επίτευξη ταχύτερων σταθερών τιμών ροπής σε πολλαπλές συνδέσεις και επομένως μπορεί να εξοικονομήσει χρόνο. Η παραγωγή μεγάλης κλίμακας αυτών των συνδετήρων αυτο-ροπής μπορεί να βοηθήσει στην εξοικονόμηση χρόνου και χρήματος, καθώς και να προσφέρει βελτιωμένες συνδέσεις μεταξύ δομικών μελών.

1.2.4.2. Σύνδεσμοι/συσκευές σύζευξης για εγκατάσταση σε βαθιά ύδατα

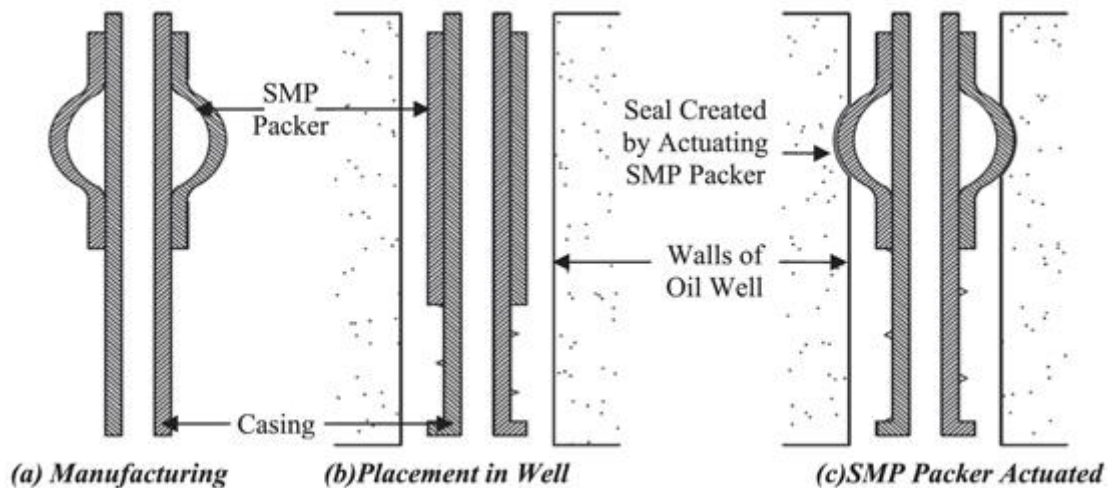
Οι υποβρύχιες συνδέσεις είναι ζωτικής σημασίας για την ασφαλή λειτουργία κατά την εξερεύνηση πετρελαίου και φυσικού αερίου. Βασικά χωρίζονται σε δύο τύπους ως υδραυλικοί συνδετήρες και ηλεκτρικοί συνδετήρες. Έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς στην υπεράκτια βιομηχανία. Κατά τη διάρκεια υπεράκτιας λειτουργίας, χρησιμοποιούνται πολυάριθμοι τύποι συνδετήρων για ηλεκτρικά και υδραυλικά συστήματα. Η σωστή και ασφαλής λειτουργία μιας πλατφόρμας και υποβρύχιου εξοπλισμού εξαρτάται από αυτούς τους συνδετήρες. Η πλειοψηφία των ηλεκτρικών συνδέσεων στην υποθαλάσσια ζώνη είναι είτε ξηρού είτε υγρού τύπου με ηλεκτρικά ή οπτικά στοιχεία σύζευξης ή συνδυασμός και των δύο. Καθώς αυτοί οι σύνδεσμοι μεταφέρουν κρίσιμα σήματα ελέγχου και αισθητήρων, δυσλειτουργίες των συνδέσμων κατά τη λειτουργία ενδέχεται να επηρεάσουν την απόδοση του συστήματος και να θέσουν σε κίνδυνο την ασφάλεια. Για ένα υδραυλικό σύστημα, μια διαρροή υδραυλικού συνδέσμου/ζεύξης σε υποβρύχιους σωλήνες όχι μόνο μειώνει την απόδοση και τον κίνδυνο βλάβης της γραμμής, αλλά μπορεί επίσης να μολύνει τη θάλασσα με επιβλαβείς ουσίες. Παρόλο που διατίθενται στην αγορά διάφοροι τύποι συνδετήρων/συζευκτών βαθέων υδάτων μη-SMA, οι σύνδεσμοι SMA για βαθιά ύδατα αρχίζουν να χρησιμοποιούνται ευρύτερα για τη μακροχρόνια, τέλεια στεγανοποίηση, τον γρήγορο χρόνο παράδοσης και τη συμπαγή κατασκευή τους. Σε κανονικούς συνδετήρες μη-SMA, η διάβρωση που προκαλείται από το αλμυρό θαλασσινό νερό είναι επίσης ένα σημαντικό πρόβλημα καθώς φθείρει τον δακτύλιο στεγανοποίησης και είναι επιβλαβής για τη στεγανότητα. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί χρησιμοποιώντας συνδετήρες κατασκευασμένους από SMA. Οι συνδετήρες SMA μπορούν επίσης να αντέξουν και να χρησιμοποιήσουν την υψηλή εξωτερική πίεση που υπάρχει στον πυθμένα του ωκεανού για να δημιουργήσουν μια τέλεια σφράγιση που διαρκεί για μακροχρόνια χρήση παρά την μεγάλη ποικιλία συνθηκών λειτουργίας. Η ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας θα επέτρεπε την αντικατάσταση των ογκωδών περιβλημάτων των συνδετήρων με μικρότερες και εύκολες στην εγκατάσταση συνδέσεις (USA Patent No. US20160146695A1, 2016). Οι συνδετήρες SMA παρέχουν επίσης ταχύτερο χρόνο σύνδεσης σε σύγκριση με την παραδοσιακή μέθοδο συγκόλλησης που χρησιμοποιείται για τη σύνδεση υπεράκτιων γραμμών ελέγχου πριν από την έναρξη λειτουργίας τους, εξοικονομώντας σημαντικό κόστος και χρόνο παράδοσης (Lewis & Vasquez, 2013). Απλά σχήματα που εξηγούν την αρχή του συνδέσμου SMA φαίνονται στο σχήμα 17. Στην επόμενη εικόνα το (α) παρουσιάζει την ιδέα που προτάθηκε από τους Seilhan και Perper για έναν ηλεκτρικό σύνδεσμο διαμέτρου μικρότερου από 0,75 ίντσες χρησιμοποιώντας έναν δακτύλιο συγκράτησης SMA (USA Patent No. 5,888,083, 1999). Η θηλυκή υποδοχή του κόμβου έχει μια αυλάκωση για την τοποθέτηση ενός δακτυλίου SMA. Η προσαρμογή παρεμβολής μεταξύ της αρσενικής υποδοχής και του δακτυλίου επιβάλλει αρκετή πίεση στο SMA για να δημιουργήσει μαρτενσίτη που προκαλείται από πίεση στον δακτύλιο συγκράτησης SMA, δημιουργώντας έτσι μια στεγανή σφράγιση. Τα (β) και (γ) απεικονίζουν τη χρήση των SMA ως συζεύκτη για τη σύνδεση σωλήνων μεταφοράς υγρών πριν από την έναρξη λειτουργίας. Τα δύο άκρα των σωλήνων που πρέπει να συνδεθούν καλύπτονται από κρυογονικά ψυγμένους δακτυλίους SMA. Όταν ο δακτύλιος SMA εκτίθεται στη λειτουργική θερμοκρασία ή θερμοκρασία δωματίου, ο δακτύλιος SMA επιστρέφει στη φάση του ωστενίτη και τυλίγεται σφιχτά γύρω από τα άκρα του σωλήνα.



Εικόνα 18 Σχηματική αναπαράσταση συνδέσμων SMA

1.2.4.3. Συσκευαστής SMM για εφαρμογή υπόγειας σφράγισης

Στη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου, η χρήση αξόνων διαστολής για τη σφράγιση ζημιών σε μικρές γεωτρήσεις (πηγάδι πετρελαίου) είναι ένα δύσκολο έργο. Απαιτείται μεγάλη προσπάθεια για να χρησιμοποιηθεί ο άξονας διαστολής για σφράγιση, καθώς απαιτεί πρώτα την εισαγωγή του άξονα σε μια γεώτρηση και στη συνέχεια την ενεργοποίηση του άξονα όταν φτάσει στην επιθυμητή θέση. Από την άλλη πλευρά, αυτή η διαδικασία μπορεί να γίνει ευκολότερη χρησιμοποιώντας ένα δακτύλιο SMA. Ένας δακτύλιος SMA μπορεί να κατασκευαστεί για εφαρμογή σε μικρούς χώρους ή σε περιοχές με ακανόνιστη διατομή. Το SMA μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση ζημιών σε γεωτρήσεις που προηγουμένως δεν μπορούσαν να επισκευαστούν με παραδοσιακά άξονες επέκτασης. Διάφορες άλλες τεχνικές που χρησιμοποιούν συσκευαστές SMM για την απομόνωση/σφράγιση τμημάτων ενός πηγαδιού πετρελαίου έχουν κατοχυρωθεί με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας τα τελευταία χρόνια. Το πρώτο σετ συσκευαστών SMM σχεδιάστηκε από τους Rogen και Adnyana το 1983 (USA Patent No. 4515213, 1985). Με βάση μια παρόμοια τεχνική, άλλα σχέδια, χρησιμοποιώντας ένα SMP στον συσκευαστή για να επισκευάσουν τις γεωτρήσεις ή να σφραγίσουν διαφορετικά τμήματα των γεωτρήσεων, κατοχυρώθηκαν με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τους O'Malley, Duan και Rosenblatt (USA Patent No. US7,743,825B2, 2010) (USA Patent No. 2012017845A1, 2012). Σε αυτά τα σχέδια, το υλικό SMM κατασκευάζεται στο σχήμα του διογκωμένου συσκευαστή με την περιφερειακή του διάσταση να είναι τουλάχιστον τόσο μεγάλη ή μεγαλύτερη από το τοίχωμα της γεώτρησης στο οποίο θα αναπτυχθεί. Μετά τη διαδικασία κατασκευής, ενώ το SMM βρίσκεται στη φάση του μαρτενσίτη, ο συσκευαστής τεντώνεται σε έναν άξονα για να διατηρήσει την εσωτερική διάμετρο και να μειώσει την εξωτερική διάμετρο. Μόλις ο συσκευαστής SMM διατηρήσει το νέο συμπαγές σχήμα, ασφαρίζεται στη σωληνωτή χορδή και αναπτύσσεται στην επιθυμητή θέση. Εκεί ενεργοποιείται χρησιμοποιώντας ελεγχόμενη θέρμανση ή χρησιμοποιώντας θερμό ρευστό του πηγαδιού και αφήνεται να ανακτήσει το αρχικό κατασκευασμένο σχήμα λόγω μετασχηματισμού στη φάση του ωστενίτη. Προαιρετικά, ασκούνται εξωτερικές δυνάμεις στη συσκευασία χρησιμοποιώντας εσωτερικά ή εξωτερικά ελατήρια ή ρευστό υψηλής πίεσης για τη βελτίωση της στεγανοποίησης. Παρακάτω φαίνονται τα διαφορετικά στάδια στη χρήση ενός συσκευαστή SMP για σφράγιση από τον Dunn. Ο O'Malley πρότεινε επίσης τη χρήση σωματιδίων SMM αναμεμιγμένων σε ρευστό για τη σφράγιση ορισμένων τμημάτων του πηγαδιού (USA Patent No. US20120247761A1, 2012).

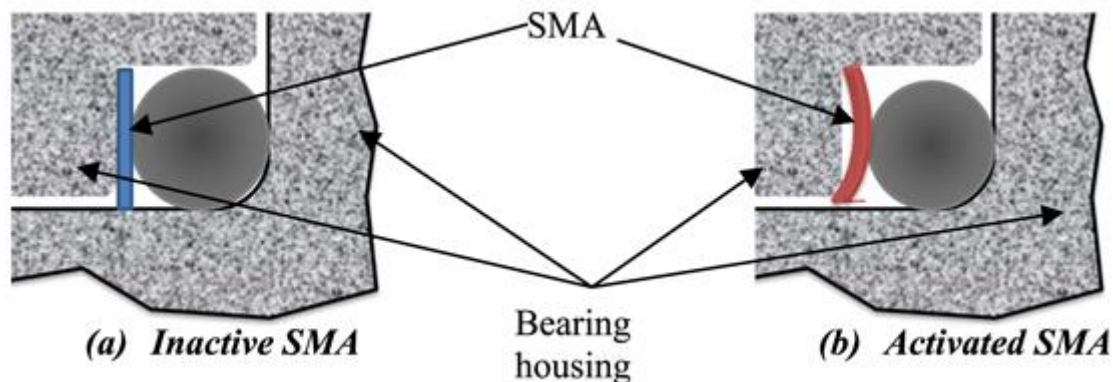


Εικόνα 19 Εγκατάσταση και ανάπτυξη συσκευαστών SMP

1.2.4.4. Χρήση SMA για εργαλεία που χρησιμοποιούνται εντός του φρεατίου

Το SMM μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση και τη διατήρηση της απόδοσης διάφορων εργαλείων που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία γεώτρησης, όπως ρουλεμάν, συστήματα στεγανοποιήσεων και συστήματα επισφράγισης φρεατίων. Διάφορα σχέδια που χρησιμοποιούν SMP για την ενίσχυση της στεγανοποίησης που παράγεται από τα συστήματα αυτά σε φρεάτιο προτάθηκαν από τους Ingram et al (USA Patent No. US20120055667A1, 2012). Προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση του ρουλεμάν σε περιστρεφόμενα μηχανήματα όπως το τρυπάνι, η χρήση ενός δακτυλίου SMA προτάθηκε από τους Nareshchandra και Rao (USA Patent No. 4,429,854, 1984). Ένας δακτύλιος από υλικό SMA τοποθετείται κατά μήκος του δακτυλίου σε ένα έδρανο όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Η σταδιακή

φθορά των ρουλεμάν αυξάνει την απώλεια τριβής, δημιουργώντας έτσι περισσότερη θερμότητα. Αυτή η παραγόμενη θερμότητα αλλάζει το σχήμα του δακτυλίου SMA όπως φαίνεται στο (β), αυξάνοντας έτσι τη δύναμη στον φθαρμένο δακτύλιο εντός του ρουλεμάν και στο τρυπάνι. Αυτή η αντιστάθμιση βοηθά στη διατήρηση της απόδοσης των εδράνων και της διάτρησης με το όφελος της παράτασης της διάρκειας ζωής των εδράνων.

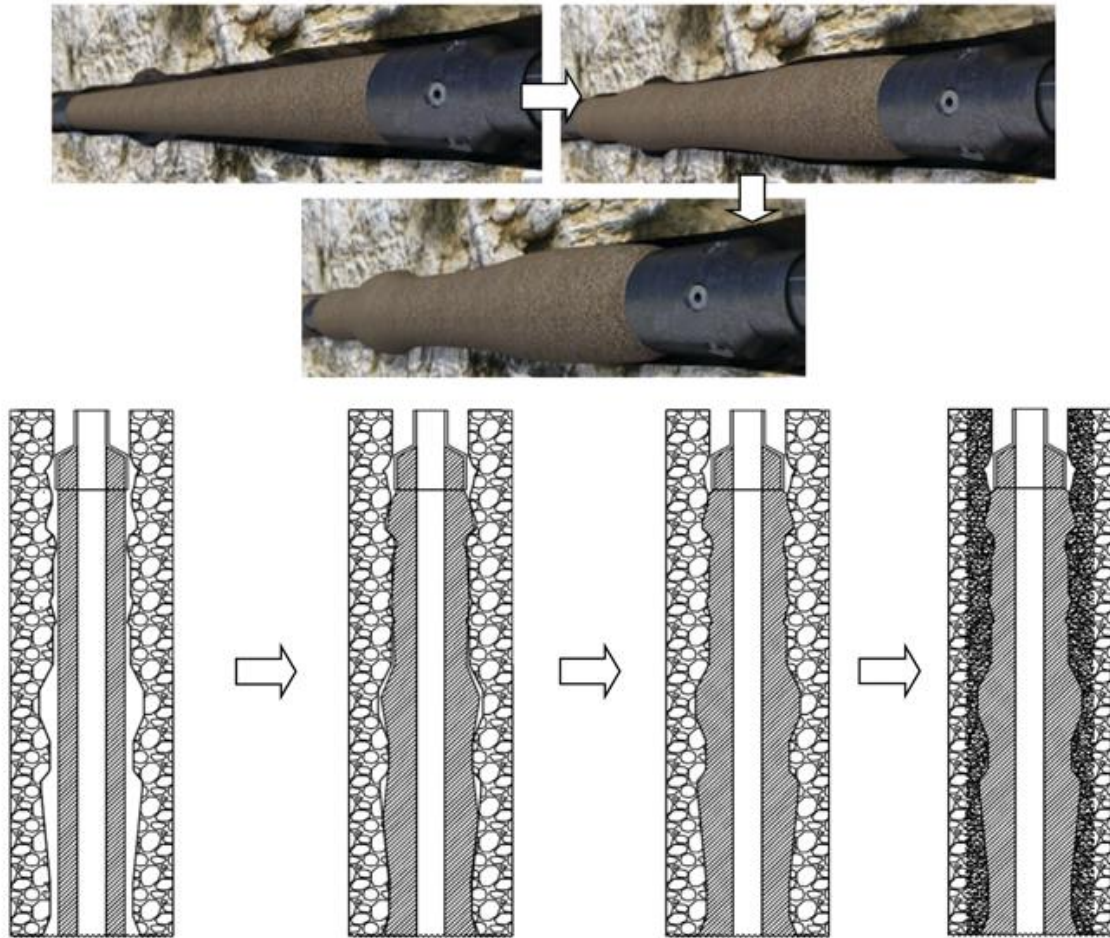


Εικόνα 20 Ρουλεμάν με δακτύλιο κατασκευασμένο από SMA

Μερικές φορές, το παραδοσιακό υλικό πάσχει από αλλαγή σχήματος και μείωση της μέγιστης καθορισμένης διαμέτρου όσο περνάει ο καιρός, αλλά τα SMA παραμένουν στη μέγιστη καθορισμένη διάμετρό τους μέχρι να εφαρμοστούν εξωτερικές τάσεις ή αλλαγές θερμοκρασίας.

1.2.4.5. Εφαρμογές στη διαχείριση άμμου

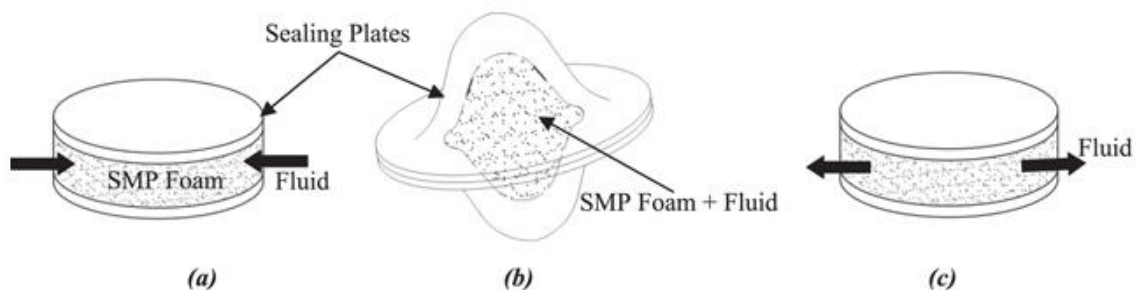
Η διαχείριση άμμου κατά την παραγωγή είναι ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα για τους εταιρείες εκμετάλλευσης κοιτασμάτων πετρελαίου καθώς η μετανάστευση άμμου μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς τις εργασίες γεώτρησης και παραγωγής καταστρέφοντας τον εξοπλισμό και εισβάλλοντας στα περιβλήματα παραγωγής. Η χρήση συσκευασιών χαλκιού για να γεμίσει το διάστημα μεταξύ ενός περιβλήματος παραγωγής και του τοιχώματος του πηγαδιού και για να δημιουργήσει ένα φίλτρο έχει εφαρμοστεί εδώ και δεκαετίες στη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου για τη διαχείριση της άμμου (Carrejo, Horner, & Johnso, 2011). Για την επίτευξη καλύτερου ελέγχου της άμμου και τον περιορισμό της λεπτής άμμου, χρησιμοποιείται πλέγμα λεπτού χαλκιού. Ωστόσο, οι μικρότεροι πόροι σε συσκευασίες με λεπτό χαλκί αυξάνουν την πίεση στο φρεάτιο και μειώνουν τους ρυθμούς παραγωγής. Για την καλύτερη διαχείριση της άμμου χωρίς συμβιβασμούς στους ρυθμούς παραγωγής, αναπτύχθηκε ένα φίλτρο αφρού με βάση τα SMP, που ονομάζεται GeoFORM στην Baker Hughes (Ren, Gerrard, & Goodson, Studying the effect of chemical aging on the properties of shape memory material, 2011) (Ozan, Zee, Brudy, & Vinson, 2011) (Ren, Gerrard, Duan, Vu, & Leung, 2012). Παρόμοια με τους συσκευαστές SMM για υπόγεια χρήση, το GeoFORM κατασκευάζεται με περιφερειακές διαστάσεις μεγαλύτερες από το φρεάτιο. Αναπτύσσεται στην ίδια ακολουθία με τους συσκευαστές SMM. Η κύρια διαφορά μεταξύ ενός συσκευαστή SMM και του GeoFORM είναι το πορώδες του SMP και το μήκος του SMP. Οι συσκευαστές SMM έχουν αναπτυχθεί για να δημιουργούν το φαινόμενο της σφράγισης μη επιτρέποντας τη διέλευση υγρών ενώ το GeoFORM επιτρέπει τη διέλευση πετρελαίου και αερίου ενώ εμποδίζει τα σωματίδια της άμμου. Επιπλέον, οι συσκευαστές SMM έχουν αρκετά πόδια μήκος, ενώ το GeoFORM καλύπτει τμήματα περιβλήματος παραγωγής μήκους 30-40 ποδιών. Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν από τους Carrejo et al στην Baker Hughes έδειξαν ότι το GeoFORM είναι πιο αποτελεσματικό στη σύλληψη μεγαλύτερου εύρους μεγεθών σωματιδίων άμμου σε σύγκριση με την παραδοσιακή εγκατάσταση χαλκιού, η οποία μπορεί να καταγράψει μόνο μια στενή κατανομή μεγέθους σωματιδίων. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται πώς το GeoFORM μεταμορφώνεται για να πάρει το σχήμα του πηγαδιού, δημιουργώντας ένα φίλτρο μεταξύ σχηματισμών πετρελαίου και περιβλήματος παραγωγής και σταματώντας την άμμο.



Εικόνα 21 Εγκατάσταση και λειτουργία του GeoFORM

1.2.4.6. Εφαρμογές στη μεταφορά ρευστών/χημικών

Διάφορες χημικές ουσίες και πρόσθετα χρησιμοποιούνται στην υπεράκτια εξερεύνηση πετρελαίου και φυσικού αερίου για τη βελτίωση της ροής του ρευστού σχηματισμού και τη μείωση της διάβρωσης των εργαλείων/εξαρτημάτων. Αυτά τα υγρά συνήθως μεταφέρονται στην επιθυμητή θέση με άντληση από την επιφάνεια. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος μπορεί να είναι επικίνδυνη και δύσκολη, ειδικά εάν το ρευστό είναι μια επικίνδυνη χημική ουσία (π.χ. όξινο υγρό επεξεργασίας). Μια συσκευή που αποτελείται από διαπερατό αφρό SMP προτάθηκε ως λύση σε αυτό το πρόβλημα από τους Barnard και Gabrysch (USA Patent No. US8,240,392B2, 2012). Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται τα διαγράμματα και η βασική αρχή λειτουργίας της προτεινόμενης συσκευής.

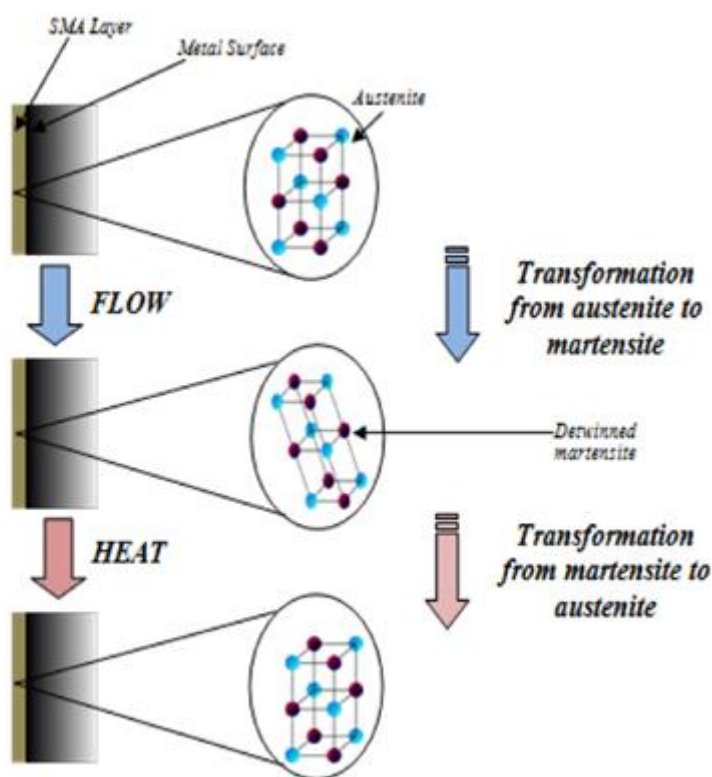


Εικόνα 22 Χρήση SMP για τη μεταφορά ρευστού

Η συσκευή αποτελείται από δύο κύρια μέρη, τα οποία περιλαμβάνουν ένα έως πολλά στρώματα εσωτερικού αφρού SMP για τη μεταφορά του ρευστού και των εξωτερικών μεταλλικών πλακών για τη σφραγίση του αφρού SMP. Το (α) δείχνει τη συσκευή στο στάδιο στεγνώματος. Κατά την προετοιμασία της συσκευής για μεταφορά υγρών, ο αφρός SMP σε στρώσεις σάντουιτς εμποτίζεται με το υγρό που πρέπει να μεταφερθεί. Στο δεύτερο στάδιο, ο αφρός SMP συμπιέζεται στη φάση μαρτενσίτη και σφραγίζεται μέσα στις εξωτερικές πλάκες. Το (β) δείχνει τη συσκευή που είναι έτοιμη για ανάπτυξη. Οι πλάκες στεγανοποίησης διατηρούν το υγρό που περιέχεται στο SMP και εμποδίζουν την έκθεσή του σε άλλες θέσεις φρεατίων καθώς η συσκευή μεταφέρεται προς τα κάτω. Μόλις η συσκευή φτάσει στην επιθυμητή θέση, ο αφρός SMP ενεργοποιείται με θέρμανση, προκαλώντας τον αφρό SMP να ανακτήσει το αρχικό του σχήμα και έτσι να απελευθερώσει το υγρό (γ).

1.2.4.7. Εφαρμογές σε διαβρωτικά περιβάλλοντα

Οι ακραίες συνθήκες που συναντώνται κατά τη διάρκεια των υπεράκτιων εργασιών γεώτρησης πετρελαίου και φυσικού αερίου είναι πολύ σκληρές για τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται στη διαδικασία. Το αλατούχο θαλασσίνο νερό και τα υγρά για το fracking (που περιέχουν οξέα) δημιουργούν διάβρωση στις εκτεθειμένες επιφάνειες αυτού του εξοπλισμού. Η μακροπρόθεσμη έκθεση των υγρών παραγωγής με άμμο προκαλεί την αποκόλληση και τη μεταφορά υγρών μικρών μεταλλικών σωματιδίων από την επιφάνεια των συσκευών και έχει ως αποτέλεσμα μεγάλες ζημιές διάβρωσης. Υγρά υψηλής πίεσης (πάνω από 1000 bar) και υψηλής θερμοκρασίας (πάνω από 150 ° C) που παράγονται από τη δεξαμενή πετρελαίου περιέχουν επίσης διοξείδιο του άνθρακα, οξέα και χλωρίδια, τα οποία είναι πολύ διαβρωτικά για τις μεταλλικές επιφάνειες (Alam, Aminul, & Farhat, 2015). Οι ζημιές που προκαλούνται από αυτά τα περιστατικά διάβρωσης απαιτούν δαπανηρές και χρονοβόρες εργασίες επισκευής. Από την άλλη πλευρά, τα SMA έχουν δείξει εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση (Lin, Wu, & Yeh, 2001). Επομένως, η χρήση SMA για την προστασία του εξοπλισμού στο βάθος του φρεατίου μπορεί να παρατείνει τη λειτουργική ζωή του εξοπλισμού και να μειώσει τη συχνότητα αντικατάστασης (USA Patent No. 20060048936, 2006). Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται πώς ο έλεγχος της διάβρωσης με ένα SMA μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε εξοπλισμό υπεράκτιας βιομηχανίας.



Εικόνα 23 Έλεγχος διάβρωσης με SMA

Οι διαβρωτικές τάσεις που αντιμετωπίζει ο εξοπλισμός του φρεατίου μετατρέπουν την ωστενιτική φάση του υλικού σε εύπλαστο μαρτενσίτη. Για τα κανονικά υλικά, αυτές οι δυνάμεις θα εισάγουν ελαττώματα επιφάνειας. Έτσι, η ενσωμάτωση ενός SMA στον εξοπλισμό μπορεί να ακυρώσει την επίδραση της διάβρωσης. Στο SMA μπορεί να δοθεί εντολή να μετατραπεί από μαρτενσίτη που προκαλείται από καταπόνηση σε άκαμπτο ωστενίτη, προκειμένου να προστατευθεί η επιφάνεια του εξοπλισμού.

2. Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο

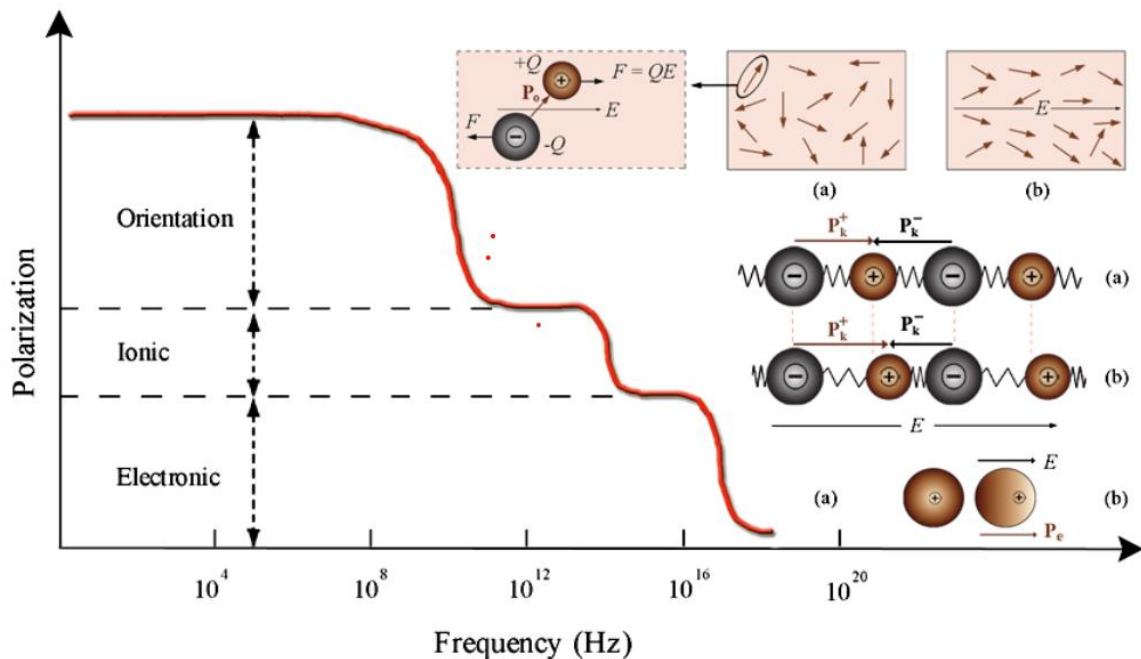
2.1. Ιστορική αναδρομή

Το όνομα του φαινομένου αυτού προέρχεται από την ελληνική λέξη «πιέζω», και περιγράφει την σύνδεση ηλεκτρικών και ελαστικών φαινομένων. Ανακαλύφθηκε από τους αδερφούς Curie (Curie & Curie, 1880) και αναπτύχθηκε ως ένα καινούριο πεδίο έρευνας στο τελευταίο τέταρτο το δέκατου ένατου αιώνα. Το 1880, οι δύο αδελφοί ανακάλυψαν πως σε ορισμένα υλικά όπως το τοπάζι, ο χαλαζίας και κάποιες ενώσεις ψευδαργύρου, η εφαρμογή μηχανικών τάσεων συνοδεύεται από μακροσκοπική πόλωση και κατά συνέπεια από παραγωγή ηλεκτρικών φορτίων στην επιφάνειά τους. Τον επόμενο χρόνο ο Lippmann (Lippmann, 1881), προέβλεψε το αντίστροφο φαινόμενο: η εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης παράγει μηχανική παραμόρφωση ή τάσεις στα υλικά αυτά. Το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο παρέμεινε απλά ως ένα αξιοπεριεργό φαινόμενο μέχρι και τις αρχές του 1920 οπότε και η παρουσία του στο χαλαζία χρησιμοποιήθηκε για να κατασκευαστούν κρυσταλλικοί αντηχητές (resonators) για την σταθεροποίηση ταλαντωτών, με συνέπεια τη δημιουργία του πεδίου του ελέγχου συχνοτήτων (Cady, 1946). Με την εισαγωγή του ελέγχου χαλαζία, η καταγραφή του χρόνου μεταπήδησε από την παρακολούθηση του ήλιου και των αστέρων σε μικρές, κατασκευασμένες από ανθρώπους συσκευές οι οποίες ξεπέρασαν σε σταθερότητα τα σημεία αναφοράς της αστρονομίας. Μετέπειτα τα πιεζοηλεκτρικά υλικά τα οποία κατασκευάστηκαν επέκτειναν το πεδίο εφαρμογών και συσκευών οι οποίες βασίζονται σε πιεζοηλεκτρικά φαινόμενα και χρησιμοποιούνται στα σόναρ, στα υδρόφωνα, στα μικρόφωνα, σε συστήματα ανάφλεξης με πιεζοηλεκτρικά φαινόμενα, σε επιταχυνσιόμετρα, και σε μορφοτροπίες υπερήχων. Η ανακάλυψη ισχυρού πιεζοηλεκτρικού φαινομένου στο πολυμερές polyvinylidene fluoride (PVDF) το 1969 (Kawai, 1969) επέκτεινε τις εφαρμογές σε ακόμα μεγαλύτερο βαθμό ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου ιδιότητες όπως η μηχανική ελαστικότητα είναι επιθυμητή. Σήμερα, οι πιεζοηλεκτρικές εφαρμογές περιλαμβάνουν υλικά για έλεγχο δονήσεων, εφαρμογές ελαστικών επιφανειών και δομών στην αεροδιαστημική και στην αστροναυτική, αισθητήρες σε εφαρμογές ρομποτικής και πρωτοποριακές εφαρμογές ελέγχου δόνησης σε αθλητικό εξοπλισμό (όπως ρακέτες του τένις). Πρόσφατα, οι πιο νέες και διαδιδόμενες εφαρμογές περιλαμβάνουν την χρήση τους ως μη πτητική μνήμη και την ενσωμάτωσή τους σε μηχανικούς επενεργητές και αισθητήρες ηλεκτρονικών μικροεπεξεργαστών (π.χ. POSFET).

2.2. Διηλεκτρικά, Φερροηλεκτρικά και Πιεζοηλεκτρικά Υλικά

2.2.1. Ηλεκτρική Πόλωση

Μία από τις βασικές έννοιες για την κατανόηση των υλικών είναι η αντίδρασή τους σε εξωτερικά εφαρμοζόμενα ηλεκτρικά πεδία. Όταν ένα στερεό τοποθετείται σε ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, το μέσο προσαρμόζεται σε αυτή την διέγερση αλλάζοντας δυναμικά τις θέσεις των πυρήνων και των ηλεκτρονίων. Σαν αποτέλεσμα, δημιουργούνται δίπολα και το υλικό υφίσταται πόλωση. Η διαδικασία της δημιουργίας δίπολων (ή της ευθυγράμμισης ήδη υπαρχόντων μόνιμων ή προκληθέντων ατομικών ή μοριακών δίπολων) υπό την επίρεια ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου με δύναμη E , καλείται πόλωση. Υπάρχουν τρεις βασικές πηγές πόλωσης: η ηλεκτρονική, η ιονική και η διπολική ή προσανατολισμού. Μία τέταρτη πηγή πόλωσης είναι το χωρικό φορτίο διεπιφανειών το οποίο εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια και σε ετερογένειες όπως τα όρια των κόκκων. Σε ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, ο βαθμός στον οποίο ο κάθε μηχανισμός συνεισφέρει στην γενική πόλωση του υλικού, εξαρτάται από την συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου.



Εικόνα 24 Σχέση συχνότητας και μηχανισμών πόλωσης. Ο προσανατολισμός των διαφόρων μηχανισμών πόλωσης απεικονίζεται

Κάθε μηχανισμός πόλωσης σταματάει να λειτουργεί όταν το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο ξεπεράσει την συχνότητα χαλάρωσής του.

Η ηλεκτρονική πόλωση μπορεί να προκληθεί μέχρι ενός βαθμού σε όλα τα άτομα. Προκαλείται από μία μετατόπιση του κέντρου του αρνητικά φορτισμένου ηλεκτρονιακού νέφους σε σχέση με τον θετικά φορτισμένο πυρήνα ενός ατόμου από το ηλεκτρικό πεδίο όπως είναι και εμφανές στην παραπάνω εικόνα. Αυτός ο τύπος πόλωσης απαντάται σε όλα τα διηλεκτρικά υλικά και υπάρχει μόνο κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Η ιονική πόλωση απαντάται μόνο σε υλικά που είναι ιονικά. Το εφαρμοζόμενο πεδίο μετακινεί τα κατιόντα στη μία κατεύθυνση και τα ανιόντα στην αντίθετη κατεύθυνση το οποίο προκαλεί μια διπολική ροπή. Το φαινόμενο αυτό φαίνεται επίσης στην παραπάνω εικόνα. Ο τρίτος τύπος πόλωσης, πόλωση κατεύθυνσης, συναντάται μόνο σε υλικά τα οποία έχουν μόνιμες διπολικές ροπές. Η πόλωση προκαλείται από μία περιστροφή των μόνιμων ροπών προς τη κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου, όπως φαίνεται στο άνω δεξιό κομμάτι της προηγούμενης εικόνας.

Η συνολική ηλεκτρική πόλωση μίας ουσίας είναι ίση με το άθροισμα των ηλεκτρονικών, ιονικών και των πολώσεων προσανατολισμού. Είναι δυνατόν ότι μία από τις διαφορετικές αυτές μορφές πόλωσης μπορεί να συνεισφέρει είτε σε πολύ μικρό βαθμό σε σχέση με τα άλλα είδη πόλωσης είτε να απουσιάζει τελείως από τη συνολική ηλεκτρική πόλωση. Για παράδειγμα, η ιονική πόλωση απουσιάζει από υλικά και ουσίες όπου δεν έχουμε παρουσία ιόντων. Η μέση πόλωση ανά μονάδα όγκου, \vec{P} , που παράγεται από N , ηλεκτρικά δίπολα (ηλεκτρικής διπολικής ροπής \vec{p}), τα οποία είναι προσανατολισμένα δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\vec{P} = \frac{1}{Volume} \sum_{k=0}^N \vec{P}_k$$

2.2.2. Διηλεκτρικά υλικά

Τα διηλεκτρικά υλικά είναι ηλεκτρικά μονωτικά (μη μεταλλικά υλικά) και επιδεικνύουν ή είναι δυνατόν να επιβληθεί να επιδείξουν μία δομή ηλεκτρικού διπόλου, δηλαδή, υπάρχει ένας διαχωρισμός θετικά και αρνητικά φορτισμένων δομών σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο. Τα διηλεκτρικά υλικά συνήθως επιδεικνύουν τουλάχιστον μία από τις μορφές πόλωσης οι οποίες παρουσιάστηκαν ήδη σε προηγούμενη παράγραφο - ανάλογα με το υλικό και τον τρόπο εφαρμογής του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Τα διηλεκτρικά υλικά χωρίζονται σε δύο ομάδες. Ο πρώτος τύπος είναι πολικά διηλεκτρικά, τα οποία είναι

διηλεκτρικά υλικά με μόνιμες διπολικές ροπές. Καθώς είναι ορατό και στην προηγούμενη φωτογραφία, ο προσανατολισμός των πολικών μορίων είναι τυχαίος κατά την απουσία εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Όταν ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται, μία ροπή δημιουργείται και εξαναγκάζει τα μόρια να προσανατολιστούν με το ηλεκτρικό πεδίο. Όμως, ο προσανατολισμός δεν ολοκληρώνεται εξαιτίας τυχαίων θερμικών κινήσεων. Ο δεύτερος τύπος διηλεκτρικών είναι τα μη-πολικά διηλεκτρικά, τα οποία και δεν έχουν μόνιμη διπολική ροπή. Οι ροπές αυτές μπορούν να δημιουργηθούν μεταφέροντας τα υλικά σε ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο και απεικονίζονται στην προηγούμενη εικόνα.

Τα διηλεκτρικά υλικά είναι ηλεκτρικοί μονωτές, όμως είναι ευαίσθητα στην πόλωση υπό την παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου. Το φαινόμενο της πόλωσης είναι υπεύθυνο για την ιδιότητα των δίπολων να αυξάνουν την αποθηκευτική ικανότητα των πυκνωτών, η αποδοτικότητα του οποίου εκφράζεται σε μονάδες διηλεκτρικής σταθεράς.

2.2.3. Φερροηλεκτρικά υλικά

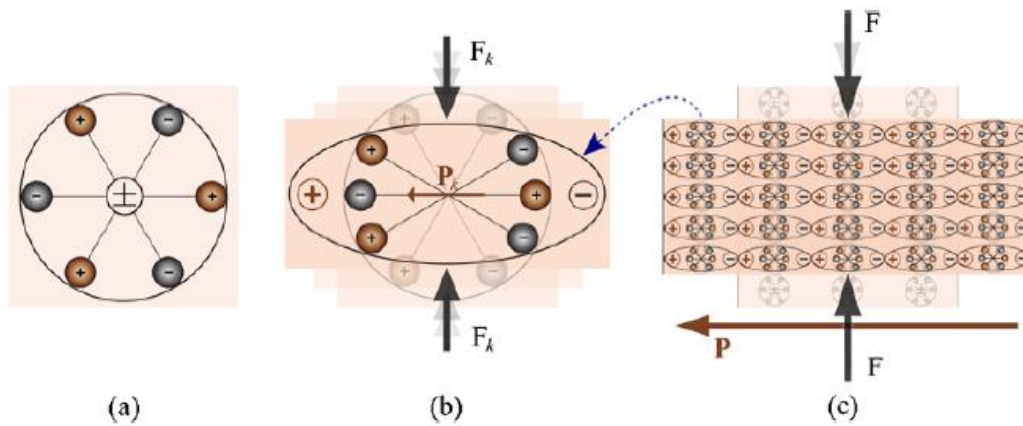
Τα υλικά αυτά είναι μία κατηγορία διηλεκτρικών υλικών που παρουσιάζουν αυθόρμητη πόλωση (πόλωση σχετική με μία αυθόρμητα δημιουργούμενη διπολική ροπή), δηλαδή πόλωση κατά την απουσία ηλεκτρικού πεδίου. Η αυθόρμητη πόλωση φερροηλεκτρικών υλικών μπορεί να αλλάξει εφαρμόζοντας ένα ηλεκτρικό πεδίο: η έκφραση του είναι μία τυπική υστέρηση P-E όπως φαίνεται και στην Εικόνα 28. Υφίστανται μία δομική αλλαγή φάσης από μία παραηλεκτρική φάση υψηλής θερμοκρασίας σε μία φερροηλεκτρική φάση χαμηλής θερμοκρασίας στο σημείο Curie (η θερμοκρασία πάνω από την οποία ορισμένα υλικά υφίστανται αλλαγή στις μαγνητικές τους ιδιότητες (McGlohon, Beck, Corbly, & Mihelic, 2012 / 2013)). Τα φερροηλεκτρικά υλικά είναι το διηλεκτρικό ανάλογο των φερρομαγνητικών υλικών, τα οποία επιδεικνύουν μόνιμη μαγνητική συμπεριφορά. Τα φερροηλεκτρικά υλικά είναι μία κλάση πολικών πιεζοηλεκτρικών και κατά συνέπεια είναι όλα πιεζοηλεκτρικά υλικά.

2.2.4. Πιεζοηλεκτρικά υλικά

Τα πιεζοηλεκτρικά υλικά είναι μία κλάση διηλεκτρικών υλικών που μπορεί να πολωθεί, επιπρόσθετα της εφαρμογής ενός ηλεκτρικού πεδίου, από την εφαρμογή μίας εξωτερικής μηχανικής τάσης (Εικόνα 26). Αυτή η ασυνήθιστη ιδιότητα η οποία παρουσιάζεται από μερικά διηλεκτρικά υλικά ονομάζεται πιεζοηλεκτρισμός, ή με την κυριολεκτική της έννοια, ηλεκτρισμός πίεσης. Τα υλικά αυτά μπορούν να χωριστούν σε δίπολα (τα οποία έχουν διπολική ροπή) και σε μη-πολικά πιεζοηλεκτρικά υλικά (των οποίων διπολικές ροπές αθροίζονται σε διαφορετικές κατευθύνσεις δίνοντας μία μηδενική συνολική διπολική ροπή).

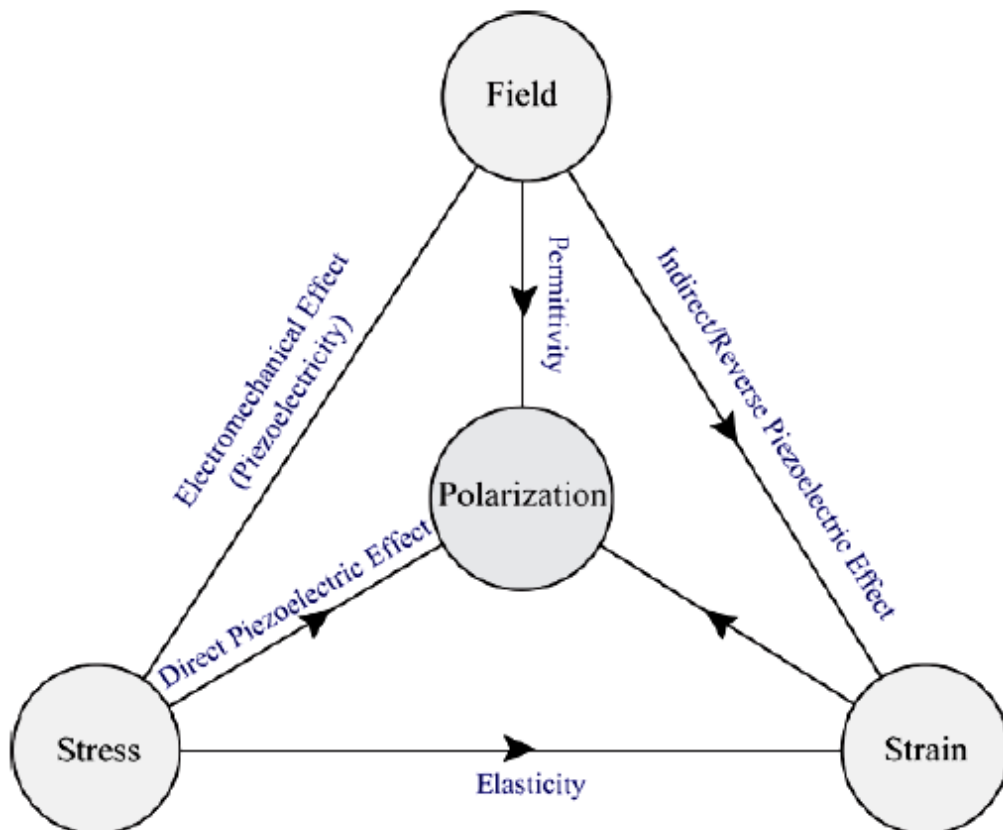
2.2.5. Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο

Το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο, που μπορεί να εξηγηθεί με ένα απλό μοντέλο το οποίο απεικονίζεται στην Εικόνα 25, είναι η παραγωγή ενός ηλεκτρικού φορτίου ως αποτέλεσμα μίας δύναμης η οποία εφαρμόζεται στο υλικό. Πριν την εφαρμογή της μηχανικής τάσης στο υλικό τα κέντρα του θετικού και του αρνητικού φορτίου του κάθε μορίου συμπίπτουν δημιουργώντας ένα ηλεκτρικά ουδέτερο μόριο όπως φαίνεται και στην Εικόνα 25 (a). Όμως κατά την εφαρμογή εξωτερικής τάσης το εσωτερικό δικτύωμα μπορεί να παραμορφωθεί, δημιουργώντας ένα διαχωρισμό των θετικών και αρνητικών κέντρων του μορίου και παράγοντας μικρά δίπολα όπως φαίνεται στην Εικόνα 25 (b). Σαν αποτέλεσμα, οι αντίθετα προσανατολισμένοι πόλοι μέσα στο υλικό ακυρώνουν ο ένας τον άλλο και σταθερά φορτία εμφανίζονται στην επιφάνεια.

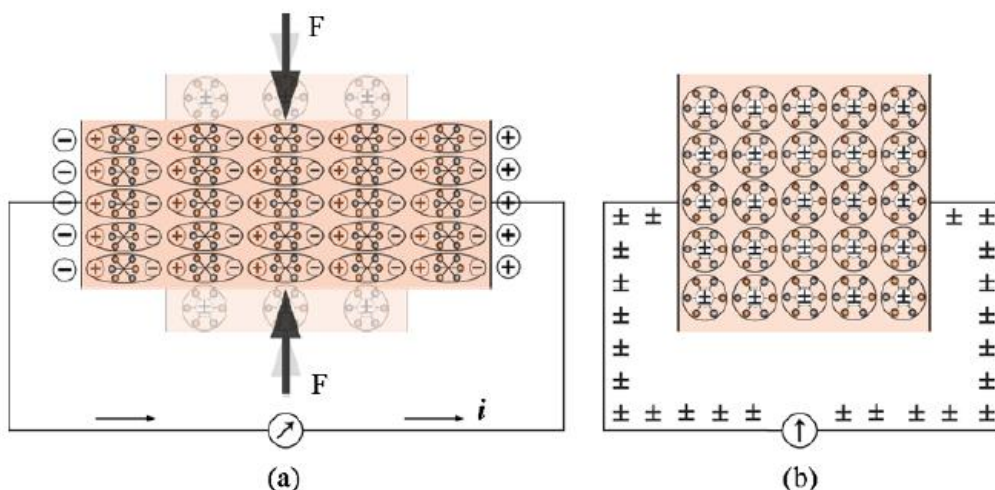


Εικόνα 25 χρήση απλού μοριακού μοντέλου για την επεξήγηση του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου. (a) μόριο χωρίς διέγερση και χωρίς πιεζοηλεκτρική πόλωση (παρόλο που μπορεί να προϋπάρχει προηγούμενη ηλεκτρική πόλωση), (b) επιβολή εξωτερικής δύναμης (F_k) στο μόριο, με πρόκληση πόλωσης (P_k), (c) το πολωτικό φαινόμενο στην επιφάνεια όταν ένα πιεζοηλεκτρικό υλικό υφίσταται εξωτερική δύναμη

Το φαινόμενο αυτό απεικονίζεται στην Εικόνα 25 (c). Στην ουσία το υλικό πολώνεται και το φαινόμενο καλείται άμεσο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο. Αυτή η πόλωση δημιουργεί ένα ηλεκτρικό πεδίο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μεταμορφώσει την μηχανική ενέργεια, η οποία χρησιμοποιείται για τη παραμόρφωση του υλικού, σε ηλεκτρική ενέργεια.



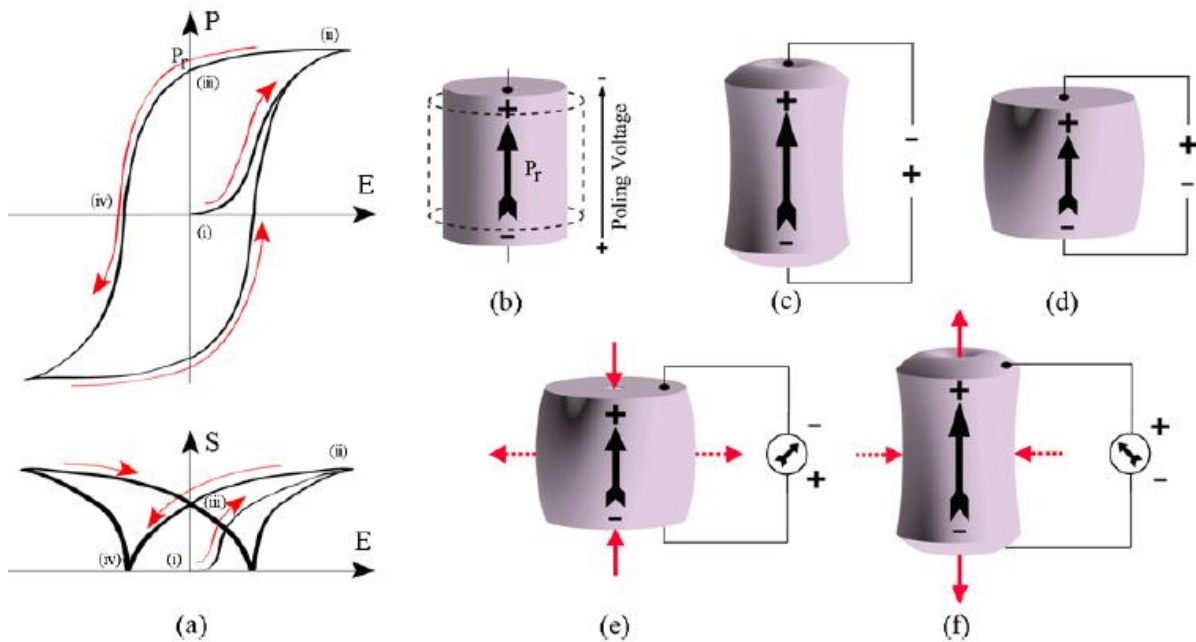
Εικόνα 26 Πιεζοηλεκτρισμός – ένας συνδυασμός ηλεκτρικών και ελαστικών φαινομένων



Εικόνα 27 Το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο: (a) η ροή ρεύματος όταν δύο ακροδέκτες πιεζοηλεκτρικών υλικών, που υφίστανται εξωτερικό μηχανικό φορτίο, βραχυκυκλώνονται, (b) η απουσία ρεύματος στο βραχυκύκλωμα σε κατάσταση μη διέγερσης

Η Εικόνα 27 (a) δείχνει ένα πιεζοηλεκτρικό υλικό με δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια τοποθετημένα σε αντίθετες επιφάνειες. Εάν τα ηλεκτρόδια βραχυκυκλωθούν εξωτερικά, με ένα γαλβανόμετρο συνδεδεμένο στο καλώδιο βραχυκύκλωσης, και δύναμη επιβληθεί στην επιφάνεια του πιεζοηλεκτρικού υλικού, ένα σταθερό φορτίο εμφανίζεται στην επιφάνεια του κρυστάλλου που είναι σε επαφή με τα ηλεκτρόδια. Αυτή η πόλωση δημιουργεί ένα ηλεκτρικό πεδίο που με τη σειρά του δημιουργεί τη ροή φορτίων που υπάρχουν ελεύθερα στον αγωγό. Ανάλογα με το πρόσημό τους, τα ελεύθερα φορτία θα κινηθούν προς τις άκρες όπου τα σταθερά φορτία προκαλούνται από την πόλωση είναι του αντίθετου πρόσημου. Αυτή η ροή ελεύθερων φορτίων συνεχίζει μέχρι τα ελεύθερα φορτία να εξουδετερώσουν το φαινόμενο πόλωσης όπως φαίνεται στην Εικόνα 27 (a). Αυτό υποδηλώνει πως σε σταθερή ή κατάσταση χωρίς διέγερση δεν έχουμε ροή φορτίου – ανεξάρτητα από την εφαρμογή εξωτερικής μηχανικής τάσης. Όταν η τάση αυτή απομακρύνεται από το υλικό, η πόλωση επίσης εξαφανίζεται, η ροή ελεύθερων φορτίων αντιστρέφεται και τελικά το υλικό επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση όπως φαίνεται στην Εικόνα 27 (b). Αυτή η διαδικασία απεικονίζεται στο γαλβανόμετρο με τη μορφή δύο ακραίων σημείων ρεύματος διαφορετικού πρόσημου. Εάν το καλώδιο βραχυκύκλωσης αντικατασταθεί με μία αντίσταση / φορτίο, το ρεύμα θα ρέει μέσα από αυτό και συνεπώς η μηχανική ενέργεια θα μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια. Αυτή η διαδικασία είναι θεμελιώδης σε διάφορες τεχνικές συγκομιδής ενέργειας (energy – harvesting) που εκμεταλλεύονται την μηχανική ενέργεια όπως οι δονήσεις (Pinna, Dahiya, Valle, & Bo, 2010) και τη μετατρέπουν σε ηλεκτρική ενέργεια.

Μερικά υλικά παρουσιάζουν επίσης και αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο, δηλαδή μία μηχανική τάση ή δύναμη εφαρμόζεται στο υλικό όταν μία τάση εφαρμόζεται στους ακροδέκτες του. Η τάση που παράγεται με αυτή τη μορφή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μετακινήσει ένα συνδεδεμένο μηχανικό φορτίο. Αυτό η ιδιότητα μετατροπής της ηλεκτρικής ενέργειας σε μηχανική είναι θεμελιώδης σε εφαρμογές όπως οι nano-positioning devices, στην ουσία συσκευές οι οποίες μπορούν να δίδουν κίνηση σε αποστάσεις ίσες του νανομέτρου.



Εικόνα 28 Πιεζοηλεκτρικά υλικά σε αισθητήρες και επενεργητές. (a) Τυπική καμπύλη υστέρησης και διάγραμμα τάσης – ηλεκτρικού πεδίου ενός πιεζοηλεκτρικού υλικού. (b) το πιεζοηλεκτρικό υλικό πριν και μετά την πόλωση (με υπερβάλλουσες διαστάσεις) (c) διαστάσεις υλικού όταν η επιβαλλόμενη τάση έχει πολικότητα παρόμοια με αυτή της πόλωσης, (d) διαστάσεις υλικού όταν η επιβαλλόμενη τάση έχει πολικότητα αντίθετη με αυτή της πόλωσης, (e) η παραγόμενη τάση με πολικότητα παρόμοια με αυτή της πόλωσης όταν η δύναμη συμπίεσης επιβάλλεται στην κατεύθυνση πόλωσης, (f) η παραγόμενη τάση με πολικότητα αντίθετη με αυτή της πόλωσης όταν η δύναμη εφελκυσμού επιβάλλεται στην κατεύθυνση πόλωσης,

2.2.6. Πιεζοηλεκτρικά υλικά – τύποι

Οι δύο κύριοι τύποι πιεζοηλεκτρικών υλικών είναι οι κρύσταλλοι και τα κεραμικά. Στους κρυστάλλους το πιο ευρέως διαδεδομένο είναι ο κρύσταλλος χαλαζία. Όσον αφορά στα κεραμικά, τα πιο γνωστά είναι κατασκευασμένα από PZT (lead zirconate titanate). Μερικά χαρακτηριστικά είναι αποκλειστικά στην κάθε ομάδα ξεχωριστά και γι' αυτό το λόγο ξεχωρίζουν.

Πλεονεκτήματα των κρυστάλλων σε σχέση με τα πιεζοκεραμικά (Freitas, 2012):

- Υψηλές θερμοκρασίες Curie
- Υψηλή θερμική σταθερότητα (αλλαγές στις ιδιότητες του πιεζοηλεκτρισμού σε σχέση με τη θερμοκρασία)
- Υψηλός δείκτης μηχανικής ποιότητας (Q-factor) (Green, 1955)

Όμως η παραγωγή κρυστάλλων υψηλής ποιότητας απαιτεί χρόνο και είναι υψηλού κόστους όπως οι μέθοδοι *Czochralski* και *Bridgman*. Επιπλέον αυτοί οι κρύσταλλοι είναι ανισοτροπικοί και απαιτούν κοπή σε ορισμένες διευθύνσεις μόνο ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σωστά.

Πλεονεκτήματα πιεζοκεραμικών σε σχέση με τους κρυστάλλους:

- Χαμηλού κόστος για την προμήθειά τους
- Πληθώρα χημικών συνθέσεων που επιτρέπει τον έλεγχο των φυσικών τους χαρακτηριστικών
- Μπορούν να παραχθούν σε διάφορες γεωμετρίες

Παρόλα αυτά, τα πιεζοκεραμικά έχουν μειονεκτήματα σε σχέση με τους κρυστάλλους οι οποίοι έχουν τις ίδιες ιδιότητες:

- Μεγαλύτερη εξάρτηση των ηλεκτρομηχανικών ιδιοτήτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία
- Γήρανση και απώλεια πιεζοηλεκτρικών ιδιοτήτων

2.2.7. Πιεζοκεραμικά PZT (lead zirconate titanate)

Το PZT αναπτύχθηκε από Ιάπωνες επιστήμονες το 1952 και εξελίχθηκε σε ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πιεζοηλεκτρικά υλικά κεραμικού τύπου στον κόσμο. Το PZT έχει την κρυσταλλική δομή του *περοβσκίτη* (*perovskite*) με κάθε μονάδα να περιέχει ένα μεταλλικό ιόν τεσσάρων σθενών σε ένα δίκτυο μεγάλων ιόντων ενός μετάλλου δύο σθενών. Το μέταλλο τεσσάρων σθενών είναι συνήθως τιτάνιο ή ζιρκόνιο. Το μεγάλο είναι συνήθως μόλυβδος.

Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, που αποδίδουν μία τετραγωνική ή ρομβοεδρική συμμετρία στους κρυστάλλους PZT, ο κάθε κρύσταλλος αναπτύσσει διπολική ροπή. Παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία και έχουν μεγαλύτερη θερμοκρασία λειτουργίας σε σύγκριση με παρόμοια υλικά, όπως το Barium Titanate (BaTiO_3).

2.2.8. Πιεζοηλεκτρικά υλικά – Στατικές δράσεις

Τα πιεζοηλεκτρικά υλικά είναι ανισοτροπικά στη φύση τους και κατά συνέπεια οι ηλεκτρικές, μηχανικές και ηλεκτρομηχανικές ιδιότητές τους διαφέρουν ανάλογα την διεύθυνση που οι ηλεκτρικές / μηχανικές διεγέρσεις εφαρμόζονται. Η χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές αισθητήρων και επενεργητών απαιτεί συστηματική καταγραφή των ιδιοτήτων τους – για το οποίο ένας τυποποιημένος τρόπος αναγνώρισης των διευσθύνσεων είναι αναγκαίος. Όταν ένα πιεζοηλεκτρικό υλικό έχει επιλεγεί για μία εφαρμογή είναι σημαντικό να επιλεγθούν οι μηχανικοί και ηλεκτρικοί άξονες λειτουργίας. Όποτε χρησιμοποιούνται κρύσταλλοι, οι ορθογώνιοι άξονες οι αρχικά επιλεγθέντες από κρυσταλλογράφους επιλέγονται γι' αυτό το σκοπό. Μια γενική πρακτική είναι να ανατεθούν στους άξονες νούμερα, όπως 1 για τον άξονα των x , 2 για τον άξονα των y και 3 για τον άξονα των z . Αυτοί οι άξονες διευκρινίζονται κατά τη διαδικασία της πόλωσης, η διαδικασία που προκαλεί πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες στα πιεζοηλεκτρικά υλικά. Η κατεύθυνση του DC πεδίου πόλωσης ορίζει και τον προσανατολισμό των μηχανικών και ηλεκτρικών αξόνων. Η κατεύθυνση του πεδίου πόλωσης αναγνωρίζεται γενικά σαν ένας από τους άξονες. Το πεδίο πόλωσης μπορεί να εφαρμοστεί ώστε το υλικό να εμφανίζει πιεζοηλεκτρικές αντιδράσεις προς διάφορες κατευθύνσεις ή συνδυασμό κατευθύνσεων. Η διαδικασία πόλωσης αλλάζει μόνιμα τις διαστάσεις του πιεζοηλεκτρικού υλικού όπως φαίνεται στην Εικόνα 28 (b). Η διάσταση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια πόλωσης αυξάνεται και οι διαστάσεις παράλληλα στα ηλεκτρόδια μειώνονται. Σε μερικά υλικά το βήμα πόλωσης είναι αναγκαίο επίσης για τη έναρξη του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου. Για παράδειγμα, σε παρθένα μορφή, τα πιεζοηλεκτρικά υλικά όπως PVDF, P(VDF-TrFE) και κεραμικά είναι ισοτροπικά και δεν είναι πιεζοηλεκτρικά πριν την πόλωση. Όταν πολωθούν όμως γίνονται ανισοτροπικά.

Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία πόλωσης, μία τάση χαμηλότερη από την τάση πόλωσης αλλάζει τις διαστάσεις του πιεζοηλεκτρικού υλικού για όσο χρόνο η τάση εφαρμόζεται. Μία τάση με την ίδια πολικότητα όπως η τάση πόλωσης προκαλεί επιπλέον διαστολή κατά τον άξονα πόλωσης και συστολή κάθετη στον άξονα πόλωσης όπως φαίνεται στην Εικόνα 28 (c). Αυτό φαίνεται επίσης και στα διαγράμματα P-E και S-E στην εικόνα Εικόνα 28 (a). Όταν ένα πεδίο πόλωσης, E , εφαρμόζεται σε ένα πιεζοηλεκτρικό υλικό, η πόλωση καθώς και οι καμπύλες μηχανικής τάσης ακολουθούν τη ροή (i) – (ii) στα διαγράμματα P-E και S-E αντίστοιχα. Όταν το πεδίο πόλωσης αφαιρείται, ακολουθείται η ροή (ii) – (iii) και το πιεζοηλεκτρικό υλικό διατηρεί ένα επίπεδο πόλωσης, που ονομάζεται εναπομένουσα πόλωση. P_r , και υφίσταται μία μόνιμη τάση ή μόνιμη παραμόρφωση στις διαστάσεις του. Από λειτουργικής άποψης, η διαδικασία πόλωσης μεταφέρει το σημείο λειτουργίας από το (i) στο (iii). Μετέπειτα, οποτεδήποτε μία τάση με την ίδια πολικότητα με το πεδίο πόλωσης εφαρμόζεται, τα διαγράμματα P-E και S-E θα ακολουθούν την καμπύλη (iii) – (ii) και κατά συνέπεια θα εμφανίζεται θετική μηχανική τάση, όπως φαίνεται στην Εικόνα 28 (a). Εν ολίγοις, θα παρατηρείται μία διαστολή στον άξονα πόλωσης όπως φαίνεται στην Εικόνα 28 (c). Ομοίως, όταν μία τάση με αντίθετη πολικότητα από την τάση πόλωσης εφαρμόζεται τα διαγράμματα P-E και S-E θα ακολουθούν την καμπύλη (iii) – (iv), με αποτέλεσμα την εμφάνιση αρνητικής τάσης. Ως αποτέλεσμα, θα υπάρχει συστολή κατά τον άξονα πόλωσης και διαστολή κάθετα στον άξονα πόλωσης όπως φαίνεται και στην Εικόνα 28 (d). Και στις δύο περιπτώσεις, το πιεζοηλεκτρικό υλικό επιστρέφει στις διαστάσεις πόλωσής του στα διαγράμματα όταν η τάση αφαιρεθεί από τα ηλεκτρόδια.

Εάν μετά την διαδικασία πόλωσης, μία δύναμη συμπίεσης και εφελκυσμού εφαρμοστεί στο πιεζοηλεκτρικό υλικό, μία ηλεκτρική τάση εμφανίζεται, όπως φαίνεται στην Εικόνα 28 (d) και (e). Με ένα επιχείρημα ίδιο με αυτό που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, μπορεί να αποδειχθεί ότι η

παραγόμενη τάση θα έχει την ίδια πολικότητα με το πεδίο πόλωσης όταν εφαρμόζεται μία δύναμη συμπίεσης κατά τον άξονα πόλωσης ή μία δύναμη εφελκυσμού κάθετη στον άξονα πόλωσης. Αυτό φαίνεται στην Εικόνα 28 (e). Ομοίως, όπως φαίνεται στην Εικόνα 28 (f), μία παραγόμενη τάση με αντίθετη πολικότητα θα εμφανιστεί όταν δύναμη εφελκυσμού εφαρμόζεται κατά τον άξονα πόλωσης, ενώ μία δύναμη συμπίεσης θα εμφανιστεί κάθετα στον άξονα πόλωσης.

Η αντίληψη και η γνώση των πολικότητων της τάσης βοηθάει πριν αποφασιστεί η τελική χρήση ενός πιεζοηλεκτρικού υλικού. Σε γενικές γραμμές δύο ή και περισσότερες από τις προαναφερθείσες λειτουργίες είναι παρούσες την ίδια χρονική στιγμή. Σε μερικές περιπτώσεις ένα είδος διαστολής συνοδεύεται από ένα είδος συστολής που αντισταθμίζουν η μία την άλλη με αποτέλεσμα να μην υπάρχει αλλαγή στον όγκο του υλικού. Για παράδειγμα, μία διαστολή στο μήκος του υλικού μπορεί να αντισταθμιστεί από μία ίση συστολή πλάτους ή πάχους. Σε μερικά υλικά όμως, τα αντισταθμιστικά φαινόμενα δεν είναι ίσης ισχύος με αποτέλεσμα να εμφανίζεται αλλαγή όγκου. Σε όλες τις περιπτώσεις, όμως, οι παραμορφώσεις είναι πολύ μικρές όταν δεν υπάρχει ενίσχυση από μηχανικά φαινόμενα. Οι μέγιστες μεταβολές είναι της τάξης μερικών μικρομέτρων.

2.2.9. Εφαρμογές πιεζοηλεκτρικών υλικών

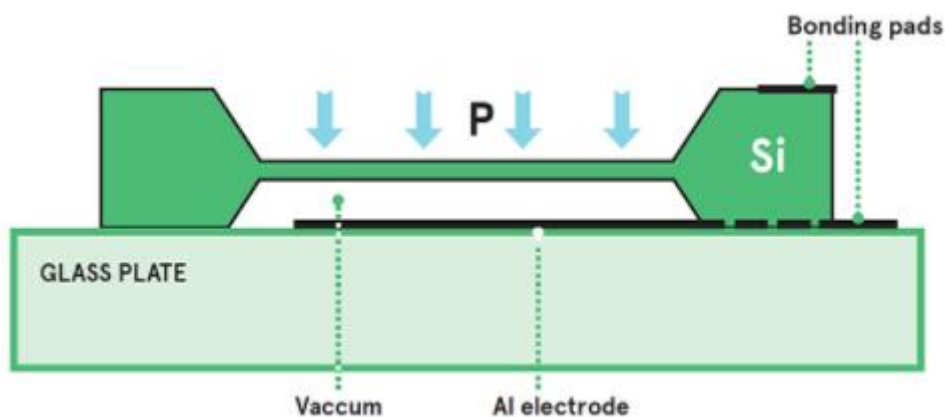
2.2.9.1. MEMS (Microelectromechanical systems)

Τα MEMS (Microelectromechanical systems) είναι συσκευές οι οποίες συνδυάζουν μηχανικά και ηλεκτρονικά μέρη σε ένα μικροσίπ σιλικόνης. Οι τεχνικές κατασκευής που εφαρμόζονται για τη δημιουργία τρανζίστορ, και που συνδέουν και άλλα μέρη σε ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή μηχανικών μερών όπως ελατήρια, μεμβράνες οι οποίες υφίστανται παραμόρφωση, δονούμενες δομές, βαλβίδες, γρανάζια αλλά και μοχλούς.

Αυτή η τεχνολογία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία πλήθους αισθητήρων συμπεριλαμβανόμενων και διαφόρων τύπων αισθητήρων πίεσης. Επιτρέπει το συνδυασμό αισθητήρων ακρίβειας, ισχυρής επεξεργαστικής ισχύος και ασύρματης επικοινωνίας σε ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα. Μεγάλος αριθμός συσκευών μπορούν να κατασκευαστούν συγχρόνως καθώς εκμεταλλεύονται τις ίδιες γραμμές παραγωγής και προσφέρουν την ίδια οικονομική αποδοτικότητα όπως και τα παραδοσιακά ολοκληρωμένα κυκλώματα.

Δύο βασικοί τύποι αισθητήρων μπορούν να κατασκευαστούν με τις τεχνικές αυτές: οι πιεζοηλεκτρικοί και οι χωρητικοί. Και στις δύο περιπτώσεις ένα εύκαμπτο στρώμα δημιουργείται που λειτουργεί σαν διάφραγμα το οποίο εκτρέπεται υπό την εφαρμογή δύναμης, αλλά διαφορετικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της μετατόπισης αυτής.

MEMS Χωρητικοί αισθητήρες πίεσης: αγωγικά επίπεδα τοποθετούνται σε ένα διάφραγμα και τη βάση μιας εσοχής για να δημιουργηθεί ένας πυκνωτής. Η χωρητικότητα είναι μερικά picofarad.



Εικόνα 29 Τομή ενός χωρητικού αισθητήρα πίεσης κατασκευασμένου με MEMS

Η παραμόρφωση του διαφράγματος αλλάζει την απόσταση μεταξύ των αγωγών και κατά συνέπεια αλλάζει τη χωρητικότητα του πυκνωτή. Αυτή η αλλαγή μπορεί να μετρηθεί με ένα προσαρμοσμένο κύκλωμα το οποίο θα αλλάζει συχνότητα με την αλλαγή πίεσης. Ο αισθητήρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ηλεκτρονικά μέρη σε ένα τσιπ για να δημιουργήσει έναν ταλαντωτή ο οποίος παράγει το σήμα εξόδου. Λόγω της δυσκολίας κατασκευής μεγάλων επαγωγών σε σιλικόνη, αυτό βασίζεται σε κύκλωμα RC.

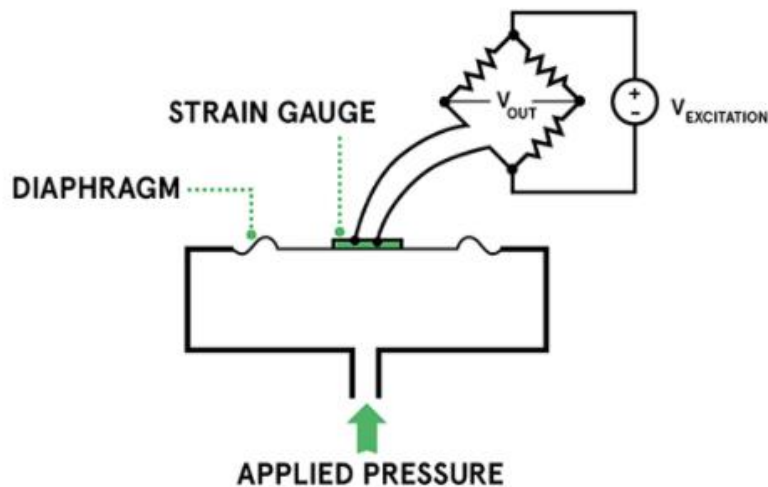
Αυτή η προσέγγιση είναι συνήθως κατάλληλη για ασύρματες μετρήσεις καθώς παράγει σήματα υψηλής συχνότητας τα οποία μπορούν να ανιχνευθούν από κατάλληλη εξωτερική κεραία. Εναλλακτικά, η χωρητικότητα μπορεί να μετρηθεί απευθείας μετρώντας το χρόνο που χρειάζεται ο πυκνωτής για να φορτιστεί από μία πηγή ρεύματος. Μετά από σύγκριση με ένα πυκνωτή αναφοράς μπορεί να γίνει και διόρθωση για τις κατασκευαστικές ανοχές και τις επιρροές λόγω θερμοκρασίας.

Και στις δύο περιπτώσεις η εγγύτητα των ηλεκτρονικών και του αισθητήρα μειώνει τις απώλειες από το θόρυβο.

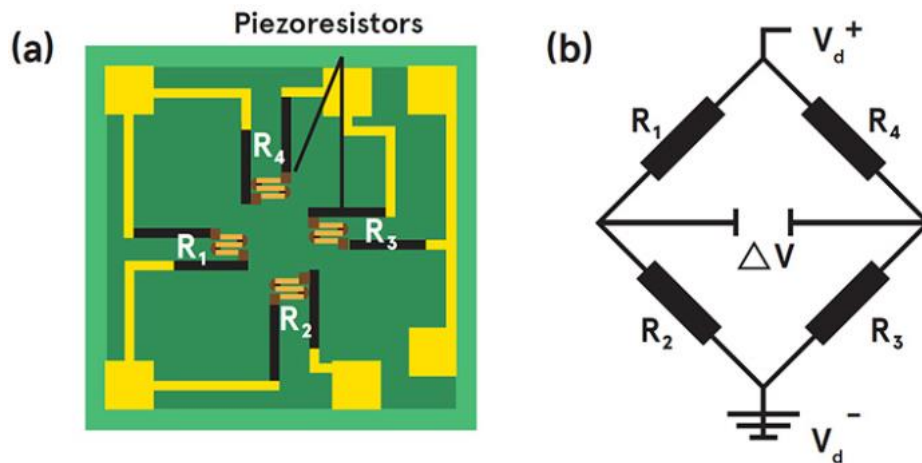
MEMS πιεζοηλεκτρικοί αισθητήρες: είναι οι πρώτοι αισθητήρες που κατασκευάστηκαν επιτυχώς με τη μέθοδο MEMS και χρησιμοποιούνται εκτενώς σε εφαρμογές όπως οι αυτοκινητοβιομηχανία, οι οικιακές συσκευές και οι ιατρικές συσκευές.

Αγώγιμα στοιχεία αισθητήρα κατασκευάζονται απευθείας πάνω στο διάφραγμα. Οι αλλαγές στην αντίσταση αυτών των αγωγών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση της εφαρμοζόμενης πίεσης. Η αλλαγή στην αντίσταση είναι ανάλογη της τάσης, η οποία είναι σχετική με την αλλαγή στις διαστάσεις του αγωγού.

Οι αντιστάσεις είναι συνδεδεμένες σε μορφή γέφυρας Wheatstone, το οποίο επιτρέπει πολύ ακριβή μέτρηση στις αλλαγές αντίστασης. Τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία μπορούν να διαρρυθμιστούν έτσι ώστε να υφίστανται την αντίθετη τάση (τα μισά διαστέλλονται ενώ τα άλλα μισά συστέλλονται) για να μεγιστοποιηθεί η έξοδος σήματος για μία δεδομένη πίεση.



Εικόνα 30 Αρχή λειτουργίας πιεζοηλεκτρικών αισθητήρων

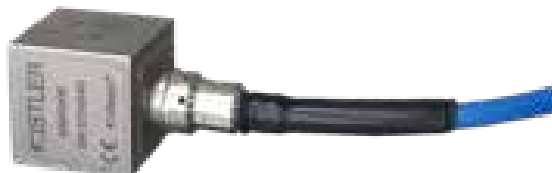


Εικόνα 31 Τρόποι διάταξης πιεζοηλεκτρικών στοιχείων σε Wheatstone bridge

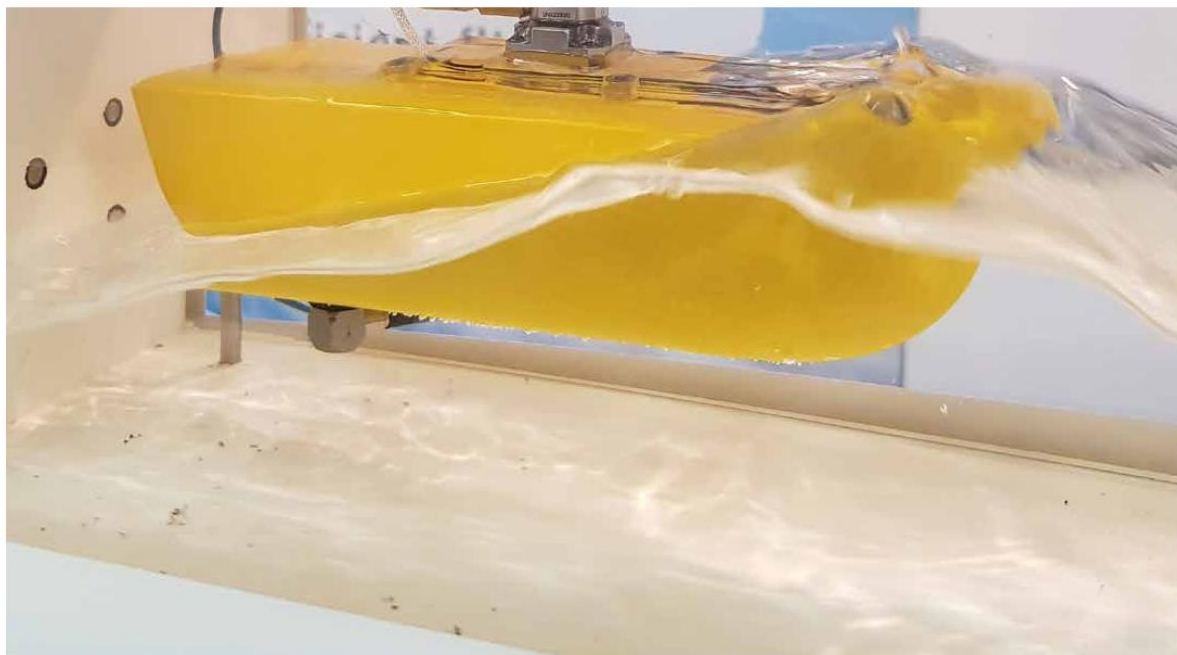
Μία τάση διέγερσης εφαρμόζεται και η τάση εξόδου θα είναι ανάλογη της αλλαγής στην αντίσταση: $V_o = \frac{\Delta R}{R} V_{ex}$

2.2.9.2. Υποβρύχιοι αισθητήρες μετρήσεις δονήσεων

Αισθητήρες οι οποίοι βασίζονται στην αρχή κατασκευής MEMS χρησιμοποιούνται για μετρήσεις δονήσεων σε υποβρύχια περιβάλλοντα. Υδροδυναμικές μετρήσεις όπως η προσθαλάσσωση και οι δονήσεις που προκαλούνται από ροή ρευστών απαιτούν αισθητήρες οι οποίοι μπορούν να εκτεθούν σε θαλάσσιο περιβάλλον και σε δυνάμεις από ρευστά. Οι αισθητήρες αυτοί πρέπει να μπορούν να αντέξουν πιέσεις έως και 10bar για περιόδους που διαρκούν έως και τρεις ημέρες. Τέτοιου είδους αισθητήρες απεικονίζονται παρακάτω στη τελική μορφή τους όπως παραδίδονται στον πελάτη από τον κατασκευαστή.



Εικόνα 32 Αισθητήρας κατασκευασμένος από την Kistler



Εικόνα 33 Παράδειγμα υδροδυναμικής εφαρμογής

2.2.9.3. Αδιάβροχοι αισθητήρες για μετρήσεις υποβρυχίων δυνάμεων

Υποβρύχιοι αισθητήρες μέτρησης δυνάμεων χρησιμοποιούνται συχνά σε δεξαμενές ρυμούλκησης και για διερεύνηση ωθήσεως ή κινήσεων διατοιχισμού. Οι πιεζοηλεκτρικοί αισθητήρες έχουν το προτέρημα του ότι προσφέρουν μεγάλο εύρος μέτρησης. Αυτό τους επιτρέπει να μετρούν μικρές μεταβολές στην εφαρμογή δύναμης με μία στατική προϋπάρχουσα φόρτωση. Για παράδειγμα, οι μεταβολές σε μία οπισθέλκουσα δύναμη που δημιουργείται από μικρούς στροβιλισμούς με ένα μοντέλο πλοίου σε μία δεξαμενή δοκιμών. Οι αισθητήρες αυτοί είναι συνήθως ερμητικά ασφαλισμένοι με κολλήσεις για να επιτευχθεί πλήρης αδιαβροχοποίηση. Τα καλώδια είναι συνδεδεμένα με λάστιχα τα οποία είναι ειδικά σχεδιασμένα για χρήση σε υποβρύχιο περιβάλλον.



Εικόνα 34 Υποβρύχιος Αισθητήρας Μέτρησης δύναμης

2.2.9.4. Αδιάβροχοι αισθητήρες για μετρήσεις πίεσης

Είναι αισθητήρες οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για υδροδυναμικές μετρήσεις και οι οποίοι υφίστανται κυματικές δυνάμεις. Εφαρμόζονται είτε με πείρους είτε με συγκόλληση και καλώδια τα οποία δεν επιτρέπουν στην υγρασία να εισχωρήσει κατασκευασμένα από λάστιχο FKM και με βουλκανισμένους συνδέσμους. Είναι κατάλληλοι για χρήση σε χαμηλής πίεσης περιβάλλοντα όταν πρόκειται για εφαρμογή με πείρους ενώ σε περιβάλλοντα υψηλής πίεσης προτιμώνται οι αισθητήρες με των οποίων το καλώδιο έχει ασφαλιστεί με συγκόλληση, όπως επίσης και σε περιπτώσεις που υπάρχει ο κίνδυνος απασφάλισης του συνδέσμου λόγω ισχυρών δονήσεων.



Εικόνα 35 Δείγμα αισθητήρα από την Kistler

2.2.9.5. Μέτρηση πίεσης κυρίας μηχανής

Με την εξέλιξη της κατασκευής των δίχρονων μηχανών που χρησιμοποιούνται σε πλοία μεγάλου μεγέθους, όπως τα κοντέινερ, έγινε αναγκαία και η βελτιστοποίηση λειτουργίας των κυρίων μηχανών με σκοπό την εξοικονόμηση πετρελαίου και την παράλληλη μείωση κατανάλωση κυλινδρελαίου που χρησιμοποιείται για τη λίπανση των ελατηρίων του κυλίνδρου αλλά και του χιτωνίου. Επίσης, με τις συνεχώς αυξανόμενες απαιτήσεις του IMO (Διεθνής Οργανισμός Ναυσιπλοΐας) όσον αφορά στον έλεγχο των παραγόμενων ρύπων από τα πλοία κρίθηκε απαραίτητη και η συλλογή δεδομένων που αφορά τη λειτουργία της μηχανής. Σαν αποτέλεσμα, οι κατασκευάστριες εταιρίες δίχρονων μηχανών, με πρωτοπόρα την MAN B&W, προέβησαν σε μια σειρά βελτιώσεων και εφαρμογής καινούριων αισθητήρων για την παρακολούθηση της λειτουργίας της μηχανής.

Κύριο ρόλο στην εφαρμογή αυτή έχουν οι αισθητήρες της εταιρίας Kistler οι οποίοι είναι πιεζοηλεκτρικοί αισθητήρες πίεσης και οι οποίοι χρησιμοποιούνται για τη συλλογή δεδομένων πίεσης της μηχανής. Το σύστημα αυτό ονομάζεται PMI Auto-tuning και είναι σχεδιασμένο για να προσφέρει στους μηχανικούς και τους τεχνικούς κατά τη διάρκεια λειτουργίας της μηχανής, είτε στο εργοστάσιο είτε και πάνω στο πλοίο, με ένα υπολογιστικό εργαλείο το οποίο συλλέγει δεδομένα που αφορούν στην πίεσεις του κυλίνδρου της μηχανής. Ο κύριος σκοπός είναι:

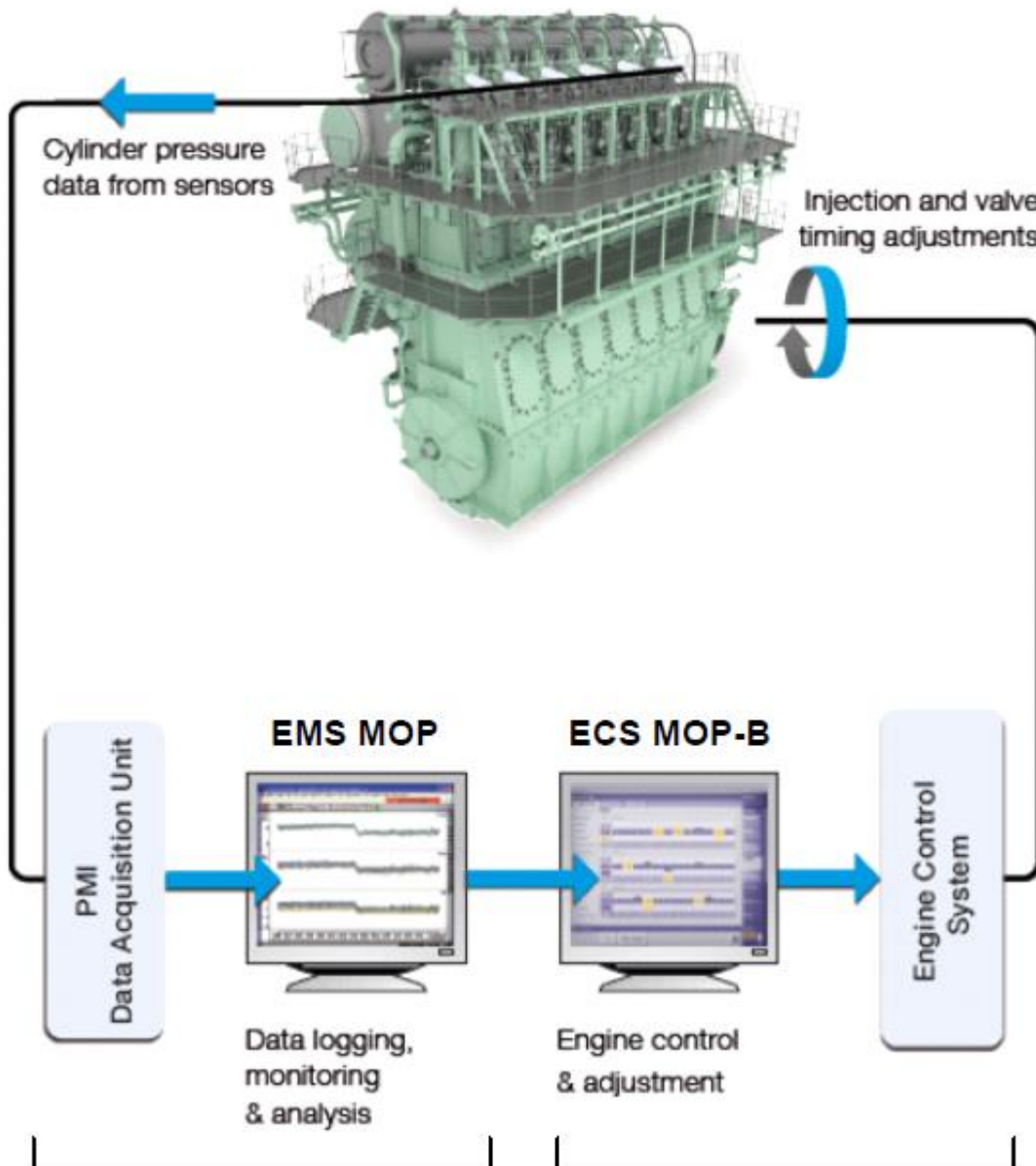
- 1) Η ρύθμιση της λειτουργίας της μηχανής – με βάση τις αλλαγές οι οποίες συμβαίνουν στις πιέσεις ανάφλεξης, συμπίεσης και στην ενδεικνύμενη πίεση.
- 2) Συνεχή παρακολούθηση της διαδικασίας ανάφλεξης και καύσης
- 3) Βελτιωμένη αναζήτηση και ανάλυση των προβλημάτων που προκύπτουν κατά τη διάρκεια λειτουργίας.
- 4) Μείωση κόστους της προετοιμασίας της μηχανής στο εργοστάσιο αλλά και κατά τη διάρκεια των δοκιμών θαλάσσης

Σε δευτερεύουσα φάση, το εργαλείο προσφέρει επίσης και μία εκτίμηση της αποδιδόμενης ισχύς στον άξονα, σε περίπτωση που δεν υπάρχει όργανο μέτρησης ισχύος απευθείας συνδεδεμένο στον άξονα ή για σύγκριση των δύο δεδομένων.

Η μονάδα συλλογής δεδομένων (DAU) συλλέγει τα δεδομένα από τον κύκλο καύσης της μηχανής από τους αισθητήρες οι οποίοι είναι εγκατεστημένοι στη μηχανή και προωθεί τα δεδομένα αυτά στα προγράμματα CoCoS-EDS και PMI Auto-tuning τα οποία είναι εγκατεστημένα σε δύο υπολογιστές στην κονσόλα ελέγχου της μηχανής όπου γίνεται ανάλυση και αναπαράσταση αυτών. Τα δεδομένα αυτά μεταφέρονται εν συνεχεία μέσω του δικτύου στις μονάδες ελέγχου της μηχανής.

Το σύστημα είναι χωρισμένο σε δύο μονάδες, η κάθε μία με το δικό της ξεχωριστό user interface.

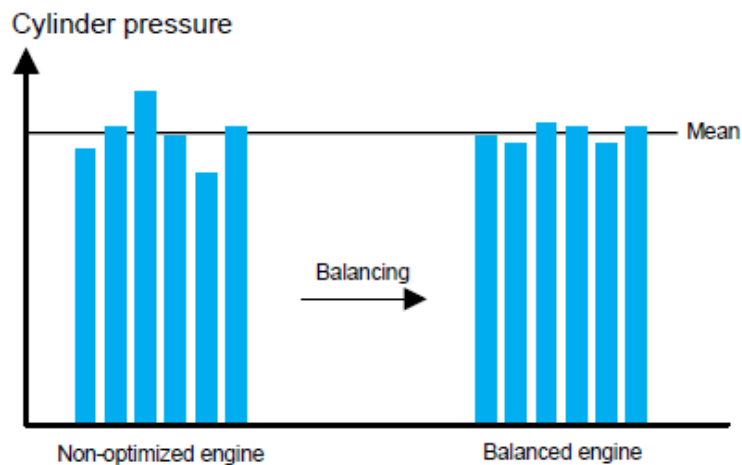
- 1) Το EMS MOP (Engine Monitoring System Main Operating Panel) το οποίο εμπεριέχει το PMI Auto-tuning και το CoCoS-EDS για καταχώρηση, παρακολούθηση και ανάλυση της διαδικασίας καύσης στο θάλαμο της μηχανής. Από αυτό το περιβάλλον χρήση, οι επιδόσεις της μηχανής μπορούν να μετρηθούν και να εξεταστούν. Τα δεδομένα αυτά περιλαμβάνουν τους κύκλους καύσης στο θάλαμο και τις διαφοροποιήσεις των πιέσεων οι οποίες μετρούνται από τους πιεζοηλεκτρικούς αισθητήρες.
- 2) Το ECS MOP-B (Engine Control System Main Operating Panel B) που περιέχει το περιβάλλον χρήσης ελέγχου της κυρίας μηχανής. Αυτό επιτρέπει τον έλεγχο και την αλλαγή της διαδικασίας καύσης. Μέσω αυτού του περιβάλλοντος χρήσης, οι επιδόσεις της μηχανής μπορούν να διαμορφωθούν ρυθμίζοντας το χρονισμό έκχυσης καυσίμου και το χρόνο κλεισίματος της βαλβίδας εξαγωγής.



Εικόνα 36 Ρύθμιση επιδόσεων μηχανής σε κλειστό κύκλο

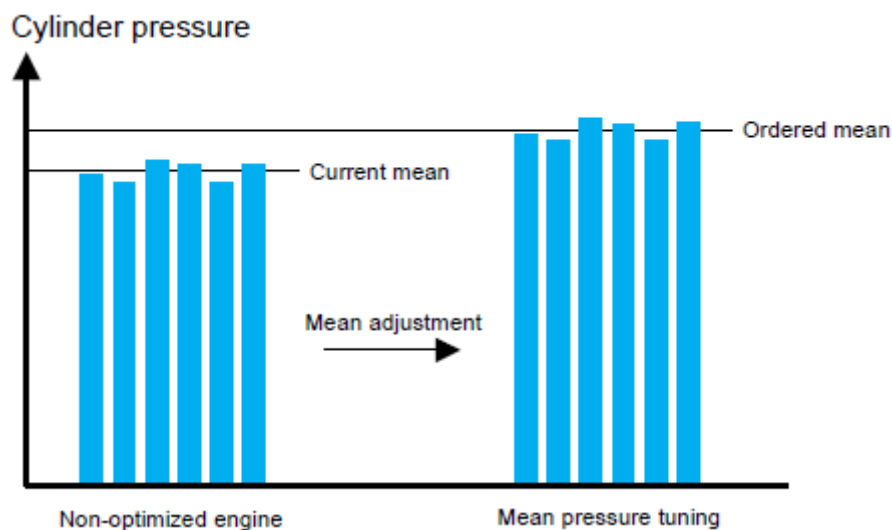
Η διαμόρφωση λειτουργίας της διαδικασίας καύσης στον κινητήρα επιτυγχάνεται με δύο τρόπους:

- Την εξισορρόπηση των πιέσεων των κυλίνδρων ώστε να μειωθεί στο μέγιστο δυνατό η απόκλιση από τη μέση τιμή πίεσης η οποία καταγράφεται από τον αισθητήρα



Εικόνα 37 Εξισορρόπηση πιέσεων στους κυλίνδρους

- Ρύθμιση μέσω πιέσεων κυλίνδρων για επίτευξη λειτουργίας στο σημείο σχεδιασμού



Εικόνα 38 Ρύθμιση λειτουργίας στο σημείο σχεδιασμού

Το προσφερόμενο σύστημα της MAN B&W προσφέρει τρεις τρόπους ρύθμισης της μηχανής:

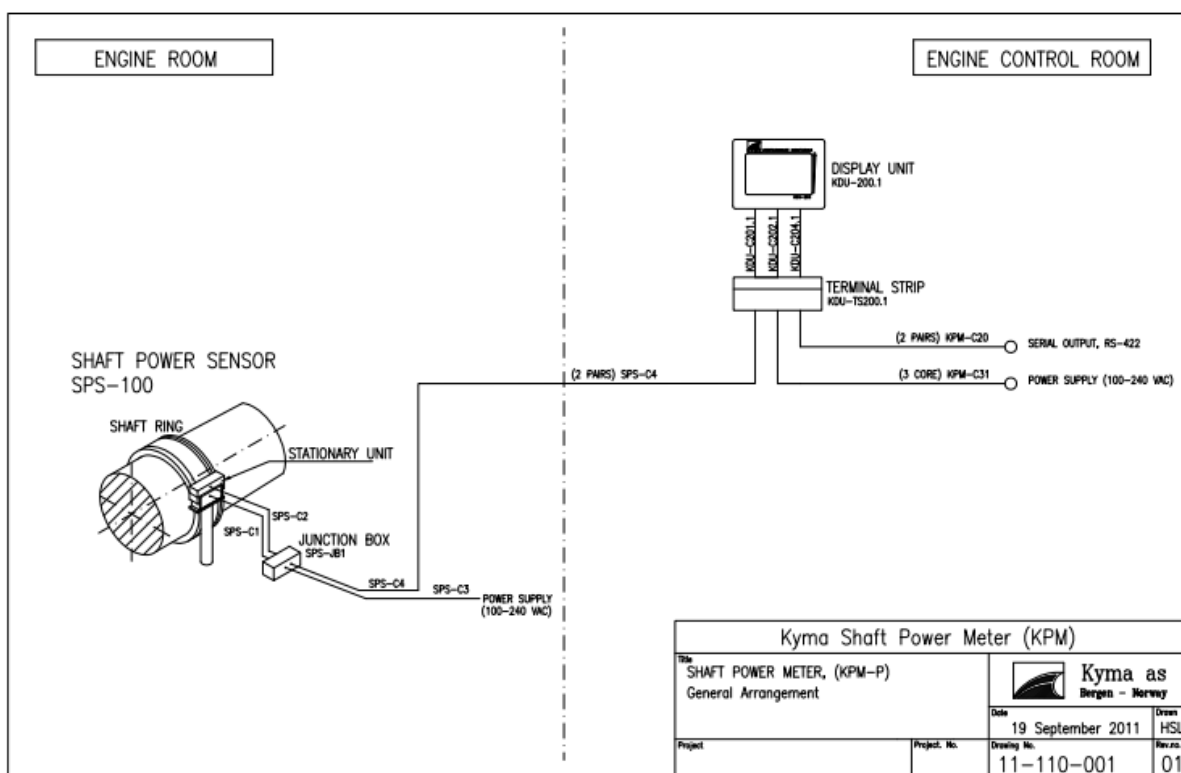
- Συνεχή αυτόματη ρύθμιση: οι πιέσεις των κυλίνδρων παρακολουθούνται συνεχώς και διορθώνονται από το σύστημα ελέγχου χωρίς την παρέμβαση του χρήστη. Προσφέρει συνεχή ρύθμιση της μέγιστης πίεσης και της πίεσης συμπίεσης για να παραμένει η λειτουργία της μηχανής και η πραγματική μέση πίεση κοντά στα σημεία σχεδιασμού. Οι αυτόματες ρυθμίσεις λαμβάνουν χώρα μόνο κατά τη σταθερή λειτουργία της μηχανής και μόνο σε ένα μικρό εύρος εν συγκρίσει με τους επόμενους τρόπους ρύθμισης.
- Αυτόματη ρύθμιση υπό τον έλεγχο χρήστη: οι πιέσεις ρυθμίζονται αυτόματα μόνο μία φορά, συγκεκριμένα όποτε ο χρήστης δώσει εντολή. Αυτός ο τρόπος ρύθμισης επιτρέπει μόνο τη ισορροπία πιέσεων ή το μέση πίεση και μόνο σε σταθερή κατάσταση λειτουργίας.
- Χειροκίνητη ρύθμιση: οι πιέσεις ρυθμίζονται σταδιακά και για κάθε κύλινδρο ξεχωριστά από το χρήστη. Χρησιμοποιείται συνήθως όταν το PMI Auto-tuning είναι απενεργοποιημένο.

Η MAN B&W δίνει επίσης τη δυνατότητα αποστολής των δεδομένων αυτών από το πλοίο στα γραφεία της για αξιολόγηση της κατάστασης της λειτουργίας της μηχανής και τεχνική υποστήριξη υπό το πρίσμα συντήρησης με βάση τα δεδομένα λειτουργίας.

2.2.9.6. Μέτρηση ροπής και ισχύος άξονα

Στην σημερινή ναυτιλιακή αγορά τα αξιόπιστα δεδομένα που αφορούν στην ροπή και την ισχύ του άξονα πρόωσης του πλοίου έχουν καταστεί απαραίτητα. Χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην επικοινωνία με ναυλωτές καθώς επίσης και στην παρακολούθηση της ταχύτητας και κίνησης του πλοίου από τρίτους για αξιολόγηση των επιδόσεων του πλοίου και ενδεχόμενη χρήση τους για διεκδικήσεις οικονομικών αποζημιώσεων σε περιπτώσεις που οι συμφωνημένοι χρόνοι παράδοσης του φορτίου δεν τηρηθούν.

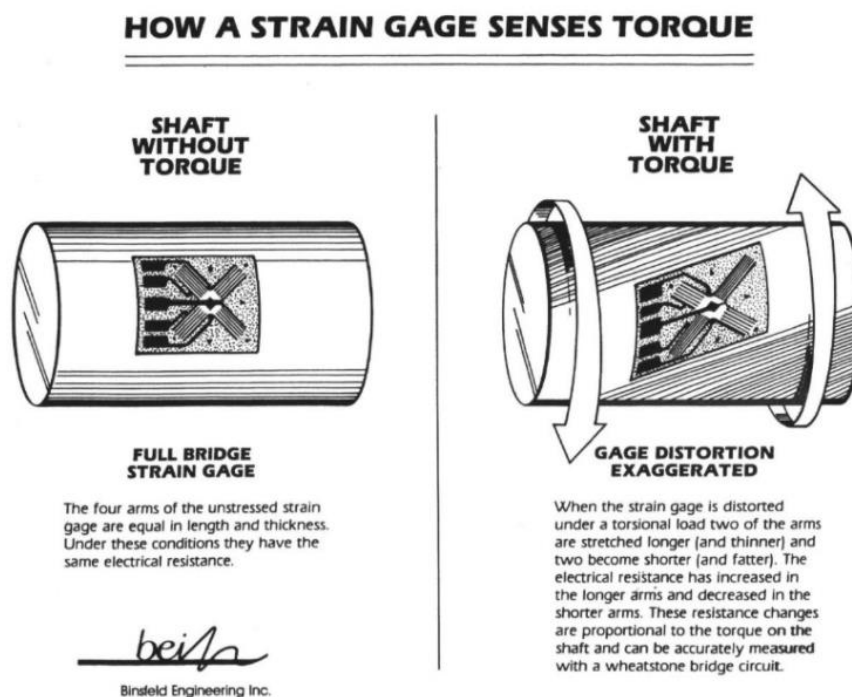
Πέραν αυτού τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιούνται επίσης και για την αξιολόγηση της κατάστασης της προπέλας και της γάστρας του πλοίου με σκοπό το σωστό προγραμματισμό καθαρισμού ώστε να επιτευχθεί και μείωση της κατανάλωσης του καυσίμου από τη μηχανή. Κατά συνέπεια, αναπτύχθηκαν όργανα μέτρησης της ροπής και της δύναμης του άξονα βασισμένα σε πιεζοηλεκτρικούς αισθητήρες οι οποίοι είναι διατεταγμένοι σε γέφυρα Wheatstone. Το όργανο μέτρησης περιλαμβάνει συνήθως ένα δακτύλιο κατασκευασμένο από αλουμίνιο ο οποίος εφαρμόζεται στον άξονα του πλοίου από τη μεριά του μηχανοστασίου, ένα τερματικό για τη σύνδεση παροχής ρεύματος και καλωδίων σήματος και μία μονάδα ελέγχου.



Εικόνα 39 Διάταξη αισθητήρα ροπής και δύναμης σε άξονα πλοίου

Στον άξονα εγκαθίστανται οι αισθητήρες strain gauge, οι οποίοι και κολλιούνται πάνω σε αυτόν. Ο δακτύλιος εξυπηρετεί για την προστασία των αισθητήρων αλλά και για την ενσωμάτωση ηλεκτρονικών μερών που μεταφέρουν το σήμα από τους αισθητήρες. Τα σήματα αυτά μεταφέρονται αφού υποστούν διαμόρφωση συχνότητας (frequency modulation) στην μονάδα ελέγχου με ανέπαφη μετάδοση. Όπως ήδη αναφέρθηκε, η διάταξη της γέφυρας Wheatstone ορίζει τη διάταξη των αισθητήρων σε 45 μοίρες με τον κεντρικό άξονα και οι αισθητήρες 1 και 3 είναι διαμετρικά αντίθετα τοποθετημένοι όπως και οι αισθητήρες 2 και 4. Κατά τον τρόπο αυτόν όταν ροπή επιβάλλεται στον άξονα, αυτός στρέφεται προς την κατεύθυνση της περιστροφής, παράγοντας τάση διάτμησης. Αυτό οδηγεί σε επιμήκυνση των αισθητήρων στις θέσεις 1 και 3 και συμπίεση των 2 και 4. Αυτές οι αλλαγές οδηγούν σε μία αύξηση στην αντίσταση του κυκλώματος λόγω εφελκυσμού ο οποίος παράγεται στο ένα ζεύγος και μείωση της αντίστασης λόγω της

θλίψης που παράγεται στο άλλο ζεύγος. Σαν αποτέλεσμα δημιουργείται μία «ανισόρροπη» γέφυρα που παράγει μία ηλεκτρική έξοδο αντίστοιχη στη εφαρμοζόμενη ροπή.



Εικόνα 40 Μέτρηση ροπής με strain gauges (Binsfeld Engineering, 2020)

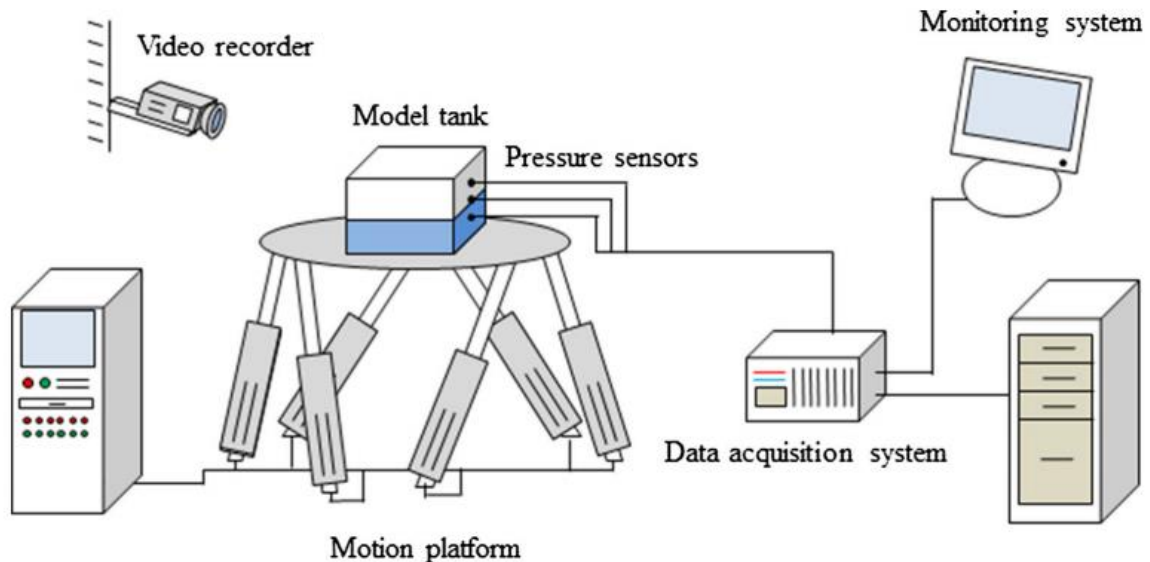
2.2.9.7. Μέτρηση κινήσεως sloshing ρευστού σε δεξαμενή

Το *sloshing* είναι ένας όρος ο οποίος χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη βίαιη (α)σύγχρονη κίνηση της ελεύθερης επιφάνειας ενός ρευστού φορτίου σε μία κινούμενη δεξαμενή, π.χ. ο κυματισμός ρευστού LNG σε μερικώς γεμάτη δεξαμενή. Το κινούμενο ρευστό θα ασκήσει δυνάμεις στα τοιχώματα της δεξαμενής αλλά και σε οποιαδήποτε εξαρτήματα είναι προσαρτημένα στο εσωτερικό αυτής. Αυτές οι δυνάμεις περιγράφονται συνήθως ως sloshing loads και πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψιν κατά τη διάρκεια σχεδιασμού του συστήματος αποθήκευσης φορτίου, της σωλήνας η οποία περιέχει τον άξονα της αντλίας εκφόρτωσης, της σωλήνας η οποία περιέχει τους αισθητήρες επιπέδου δεξαμενής καθώς επίσης και της κατασκευής της γάστρας η οποία υποστηρίζει και συγκρατεί τη δεξαμενή.

Οι βίαιες αυτές κινήσεις μπορούν να προκαλέσουν ισχυρούς κυματισμούς και υψηλές ταχύτητες στην επιφάνεια του ρευστού. Σε αυτή την περίπτωση το ρευστό μπορεί να ασκήσει κρουστικά φορτία στο σύστημα αποθήκευσης. Η ένταση των κρουστικών φορτίων μεταβάλλεται έντονα κατά περιόδους που το πλοίο είναι ακίνητο σε θαλάσσιο περιβάλλον κυματισμού. Τα πιο σοβαρά κρουστικά φορτία χαρακτηρίζονται από υψηλή πίεση με μικρή διάρκεια σε συγκεκριμένη περιοχή με ισχύ αντίστοιχη της υδροστατικής πίεσης σε στιγμιαία ανύψωση κυματισμού. Η διάρκεια κρουστικής φόρτισης είναι σχεδόν η ίδια με τη διάρκεια (α)σύγχρονου sloshing (DNV GL, 2016).

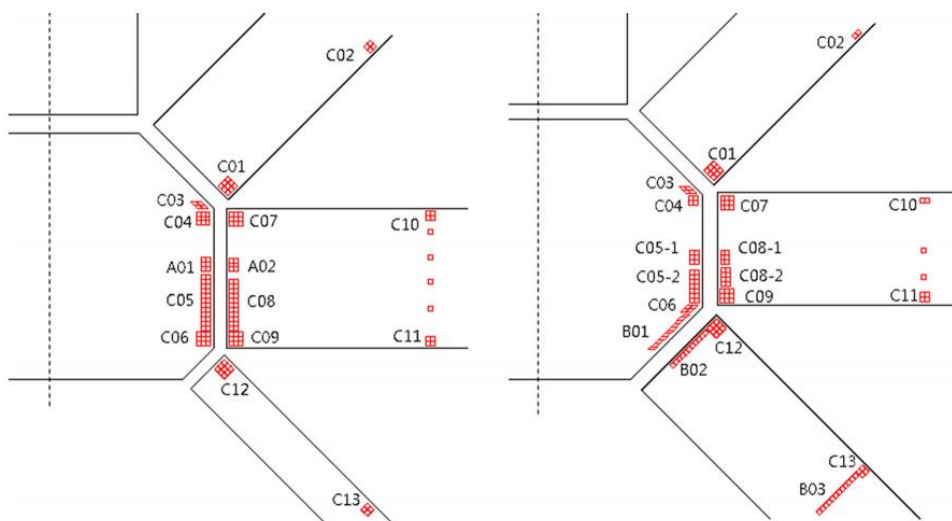
Το LNG έχει αποκτήσει σημαντική θέση τα τελευταία χρόνια ως πηγή ενέργειας. Εν συγκρίσει με το πετρέλαιο και το κάρβουνο έχει πολύ πιο μικρό αποτύπωμα διοξειδίου του άνθρακα και συνεισφέρει σε πολύ μικρότερο βαθμό στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Ο πιο οικονομικός τρόπος μεταφοράς του φορτίου αυτού είναι μέσω πλοίων. Η μεταφορά του είναι δυνατή μόνο σε υγρή μορφή και αφού το αέριο έχει ψυχθεί στους -162°C συμπιέζοντας τον όγκο του κατά 600 φορές ώστε να αποθηκευτεί σε δεξαμενόπλοια LNG. Ο άνεμος και τα κύματα μπορούν να προκαλέσουν κινήσεις σε μερικώς γεμάτες δεξαμενές με αποτέλεσμα να επηρεάζουν την ευστάθεια του πλοίου με πιθανές συνέπειες όπως ζημιά στις μονώσεις και στις μεμβράνες των δεξαμενών, διαρροές και μέχρι δημιουργία ρηγμάτων.

Σε αυτό το σημείο υπεισέρχεται ο ρόλος των πιεζοηλεκτρικών αισθητήρων. Πολλά εργαστήρια ανά τον κόσμο μελετούν τα προαναφερθέντα φορτία τα οποία ασκούνται στις δεξαμενές υγρού φυσικού αερίου. Δοκιμές με νερό ή άλλα ρευστά εφαρμόζονται σε δεξαμενές μικρής κλίμακας, και τα δεδομένα αξιολογούνται και μελετιούνται ώστε να προβλεφθεί η φόρτωση των δεξαμενών σε διαφορετικές καταστάσεις κυματισμού και πλήρωσης δεξαμενής.

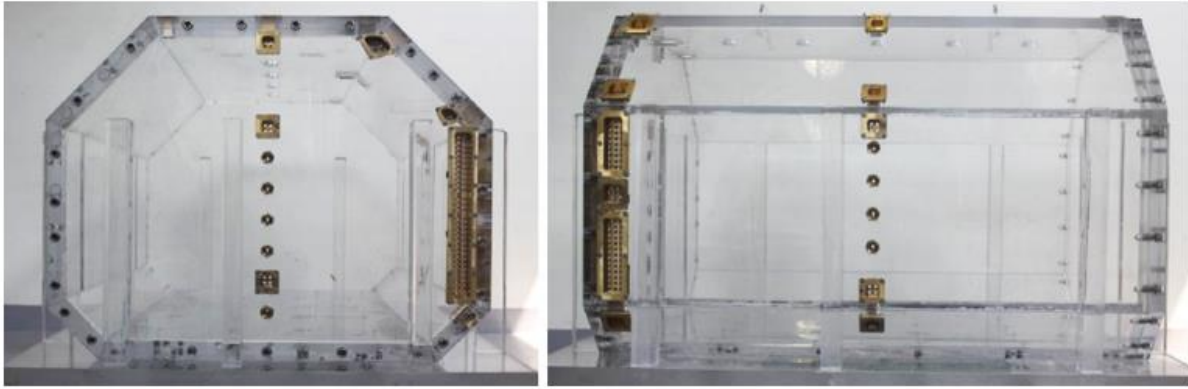


Εικόνα 41 Σχηματική αναπαράσταση των πειραματικών μετρήσεων

Τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών συγκρίνονται σε επόμενο στάδιο με υπάρχοντα υπολογιστικά μοντέλα για επιβεβαίωση. Τα υπολογιστικά μοντέλα αυτά επιτρέπουν τη γρήγορη ανάλυση ερευνών σε δεξαμενές διαφορετικής γεωμετρίας, κυματισμών και πλήρωσης. Για τη διεξαγωγή των δοκιμών χρησιμοποιείται μία δεξαμενή εδρασμένη σε ένα εξάποδο (Εικόνα 41) σε κλίμακες που κυμαίνονται μεταξύ 1:20 και 1:70. Οι αισθητήρες πίεσης εγκαθίστανται σε συμπλέγματα (Εικόνα 42) σε διάφορα σημεία των τοιχωμάτων της δεξαμενής όπου οι φορτώσεις είναι αναμενόμενο να εμφανιστούν. Τα συμπλέγματα αυτά αποτελούνται από αισθητήρες οι οποίοι είναι εγκατεστημένοι απευθείας πάνω σε μεταλλικά μπλοκ χωρίς προσαρμογείς βελτιστοποιώντας έτσι την ανάλυσή τους.



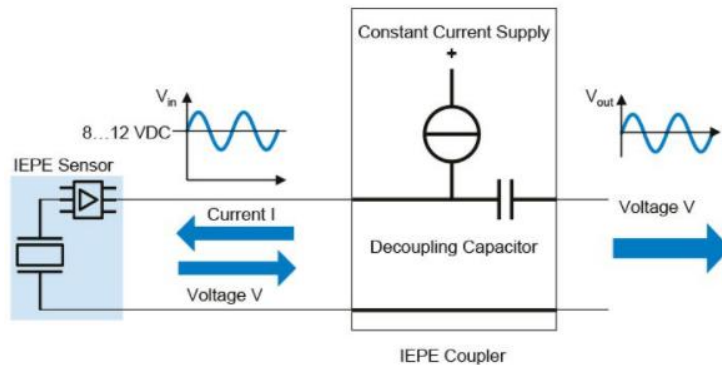
Εικόνα 42 Διάταξη αισθητήρων σε συμπλέγματα



Εικόνα 43 Μοντέλο δεξαμενής σε κλίμακα 1:50

Οι αισθητήρες που χρησιμοποιούνται χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένες ιδιότητες, που βοηθούν στις εφαρμογές αυτές και συγκεκριμένα:

- 1) Μικρές διαστάσεις: η μπροστινή διάμετρος τους πρέπει να είναι μικρή ώστε να επιτρέπεται η εγκατάστασή τους κοντά ο ένας στον άλλο και να βελτιώνεται η ανάλυσή τους κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.
- 2) Μικροί χρόνοι ανόρθωσης και υψηλές φυσικές συχνότητες: οι κρουστικές πιέσεις εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την προκαλούμενη κίνηση. Μεταβάλλονται από 50 mbar έως και 7 bar (0.7 – 100 psi), με χρόνους ανόρθωσης από 1 έως 10 ms. Αυτές οι παράμετροι απαιτούν και αισθητήρες αντίστοιχων χαρακτηριστικών.
- 3) IEPE (τάση) αισθητήρες πίεσης για οικονομικές λύσεις: αυτή η εφαρμογή απαιτεί μεγάλο αριθμό αισθητήρων οπότε το κόστος παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Χάρη στην τεχνολογία IEPE (Integrated Electronics Piezo-Electric), πιεζοηλεκτρικοί αισθητήρες με ενσωματωμένα ηλεκτρονικά συστήματα (Kistler Group, 2020), οι αισθητήρες μπορούν να συνδεθούν απευθείας με συστήματα DAQ (Data Acquisition systems) χωρίς την εγκατάσταση ξεχωριστών ενισχυτών (Εικόνα 44).



Εικόνα 44 Αισθητήρας IEPE

- 4) Αισθητήρες πίεσης με χαμηλή ευαισθησία σε θερμική μεταβολή: οι μετρούμενες πιέσεις κρούσης μπορεί να επηρεαστούν από τη συμπεριφορά ενός αισθητήρα σε απότομες εναλλαγές θερμοκρασίας οπότε είναι απαραίτητος ο σχεδιασμός των αισθητήρων ώστε να μπορούν να καταχωρούν μετρήσεις χωρίς αποκλίσεις οφειλόμενες σε θερμοκρασιακές συνθήκες.

2.2.9.8. Παραγωγή ενέργειας με χρήση πιεζοηλεκτρισμού σε πλοία μεταφοράς φορτίου

Το ενδιαφέρον και η αναζήτηση τεχνολογικών καινοτομιών και μια προοπτική μιας αλλαγής στο τι θα είναι το μέλλον των καυσίμων και της παραγωγής ενέργειας για τα διαφορετικά είδη υφιστάμενων μεταφορών, επιτρέπει νέες έρευνες να αναπτυχθούν. Όλο και περισσότερο, οι ερευνητικές ομάδες προσπαθούν να δημιουργήσουν πιο αποδοτικά και ανανεώσιμα συστήματα παραγωγής ενέργειας προκειμένου να περιοριστεί η ρύπανση που παράγεται από τις τωρινές πηγές ενέργειας. Έχοντας υπόψη αυτήν την έννοια της ενεργειακής καινοτομίας, ένα είδος μεταφοράς που εκπέμπει σημαντική ρύπανση είναι ο ναυτιλιακός τομέας.

Μία τέτοια πρωτοποριακή πρόταση εστιάζει στα πιεζοηλεκτρικά υλικά σαν μία λύση για την παραγωγή ενέργειας με σκοπό την αύξηση της λειτουργικής και ενεργειακής απόδοσης των πλοίων. Το εν λόγω πιεζοηλεκτρικό υλικό έχει τη δυνατότητα να παράγει ενέργεια λόγω των μηχανικών τάσεων που εφαρμόζονται. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιεί τις δονήσεις που παράγονται από την υδροδυναμική ροή του πλοίου και από τα μηχανήματα και εξοπλισμό που είναι εγκατεστημένα στο εσωτερικό του, όπως στο μηχανοστάσιο.

Οι δονήσεις λαμβάνουν χώρα όταν υπάρχουν δυναμικές επιδράσεις που ποικίλουν ανά το χρόνο και εφαρμόζονται στη γάστρα και στα παρελκόμενα του πλοίου. Η αντίδραση στη δόνηση ενός συγκεκριμένου συστήματος θα εξαρτάται από την ένταση των δυνάμεων διέγερσης και τα εσωτερικά χαρακτηριστικά του συστήματος, όπως η αδράνεια του, ο ρυθμός απόσβεσης και η ακαμψία του (IST, 2005). Οι πιο κοινές πηγές διέγερσης δονήσεων σε ένα πλοίο είναι οι ακόλουθες:

- 1) Δυνάμεις και εξωτερικές ροπές προκαλούμενες από την κίνηση της προπέλας και του άξονα
- 2) Επιφανειακές δυνάμεις που προκαλούνται στη γάστρα από την κίνηση της προπέλας
- 3) Εσωτερικές δυνάμεις και ροπές από ανισοροπίες προκαλούμενες από τα αέρια και τα περιστρεφόμενα εξαρτήματα της μηχανής και του βοηθητικού εξοπλισμού (έμβολα, στροφαλοφόροι άξονες, εκκεντροφόροι άξονες, κτλ.).
- 4) Φορτίσεις που προκαλούνται από τη δυναμική κίνηση των κυμάτων της θάλασσας

Η ενέργεια διέγερσης μεταδίδεται από τις πηγές αυτές στην κατασκευή (γάστρα και υπερκατασκευές) του πλοίου και οι αποκρίσεις των στοιχείων αυτών μπορούν να αναλυθούν είτε αποκλειστικά είτε σε συνέργεια το ένα με το άλλο, ανάλογα με το αν υπάρχει σύνδεση μεταξύ του συστήματος αυτού ή του εξοπλισμού και της γάστρας του πλοίου (Vogus, 1988).

Μία εφαρμογή PZT για χρήση παραγωγής ενέργειας εξετάστηκε με εφαρμογή ενός πλέγματος PZT το οποίο εγκαταστάθηκε σε λάστιχα αυτοκινήτου το οποίο κινείτο με ταχύτητα στα 100 χιλιόμετρα ανά ώρα. Στην εφαρμογή αυτή μετρήθηκε παραγωγή ισχύος στα 2.4 Watt ανά λάστιχο. Έχοντας υπόψιν ότι με την ταχύτητα αυτή το όχημα θα εκτελούσε 854 στροφές ανά λεπτό παραμορφώνοντας το πλέγμα PZT η ικανότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας καθίσταται εμφανής (Datta, 2016).

Το πιεζοηλεκτρικό υλικό στο οποίο οι Fernando Cunha Pimentel Ulhoa, Pedro Americo Almeida Magalhaes Junior, Rafael Augusto de Souza Floriano, και Vftor Nogueira Coutinho (2017) εστίασαν, ώστε να μπορεί να εξυπηρετήσει στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω παραμόρφωσης, ήταν το πιεζοκεραμικό υλικό με τα ακόλουθα σημαντικά χαρακτηριστικά:

- Καλές ιδιότητες κρυστάλλων μετά την ολοκλήρωση της πόλωσης
- Ποικίλες γεωμετρίες και διαστάσεις λόγω της διαδικασίας κατασκευής μέσω σύντηξης του κεραμικού το οποίο του δίνει μεγάλο βαθμό απόδοσης
- Είναι υλικά τα οποία αντέχουν σε πολύ υψηλά επίπεδα τάσεων και έχουν αρκετά μεγάλη μηχανική αντοχή με κάποιο βαθμό ολκιμότητας έτσι ώστε η απαραίτητη παραμόρφωση στο υλικό να παρατηρείται

Χάρη στα παραπάνω χαρακτηριστικά τα πιεζοκεραμικά είναι πιο προσιτά για χρήση στις εφαρμογές παραγωγής ενέργειας. Το καταλληλότερο από την οικογένεια αυτή των υλικών το οποίο απαντάται και σε πληθώρα εφαρμογών είναι το PZT (Εικόνα 45), το οποίο και παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ηλεκτρική απόδοση, η οποία είναι αναγκαία για την εφαρμογή αυτή. Είναι κατά μέσο όρο περίπου εκατό φορές πιο αποδοτικό από το χαλαζία, με ικανότητα μετατροπής της μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική έως και 80%,

με τη δυνατότητα να λειτουργεί σε θερμοκρασίες υπό το μηδέν, σε υποθαλάσσια περιβάλλοντα και σε πιέσεις έως και 250 mPa χωρίς να υφίσταται θραύση.

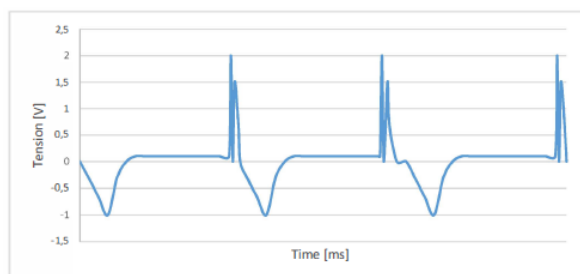
Λόγω της υψηλής αντίστασης, των ποικίλων γεωμετριών, της ευκολίας παραγωγής και της αποδοτικότητάς του σε σχέση με τους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους, τα υλικά αυτά θεωρούνται πιο κατάλληλα για τις εφαρμογές αυτές. Επιπλέον χαρακτηριστικά που υποστηρίζουν τη χρήση τους είναι:

- 1) Η υψηλή ηλεκτρική αντίσταση και
- 2) Η υψηλή αντίσταση στη διάβρωση

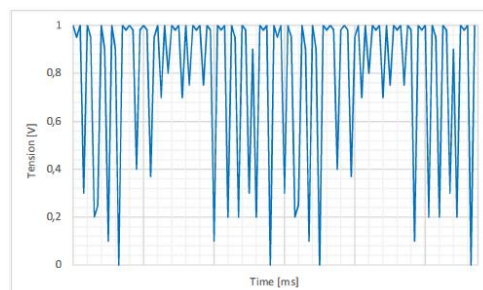
MECHANICAL EXCITATION - ELETRIC RESPONSE (DIRECT EFFECT)	
APPLICATION	MATERIAL
Pressure sensor	PZT
Hydrophones	PZT; PZT/Silicon rubber
Gas igniters	PZT
Bending elements: relays, strain gauges, accelerometers, microphones, phonograph, vibration sensors	PZT; BaTiO ₃
ELECTRIC EXCITATION - MECHANICAL RESPONSE (INVERSE EFFECT)	
APPLICATION	MATERIAL
Audio transducers	PZT
High intensity transducers (ultrasonic cleaning bath)	PZT
Sonar	PZT
Deformable surface mirrors / micromanipulators	PZT
Filters: Solid delay; Surface acoustic wave (SAW)	PZT; PbTiO ₃
Resonators	Quartz; PZT; AlPO ₄ ; LiNbO ₃
Transformers	PZT

Εικόνα 45 Χρήσεις PZT

Ο παραγόμενος ηλεκτρισμός προέρχεται από την παραμόρφωση του PZT η οποία προκαλείται από της συχνότητες δόνησης του μηχανοστασίου του πλοίου και από τις φυσικές συχνότητες δόνησης που παράγονται από τα κύματα του ωκεανού σε επαφή με την επιφάνεια του πλοίου. Μετά από δοκιμές ενός πρωτότυπου με χρήση πολύμετρου και παλμοσκόπου για την μέτρηση τάσης, το εύρος τάσης, τον τύπο και την συχνότητα των παραγόμενων κυμάτων παρατηρήθηκε ότι ήταν αναγκαία η ανόρθωση τάσης τόσο για την καλύτερη απόδοση του συστήματος αλλά και για την προστασία των ηλεκτρικών μερών του συστήματος.



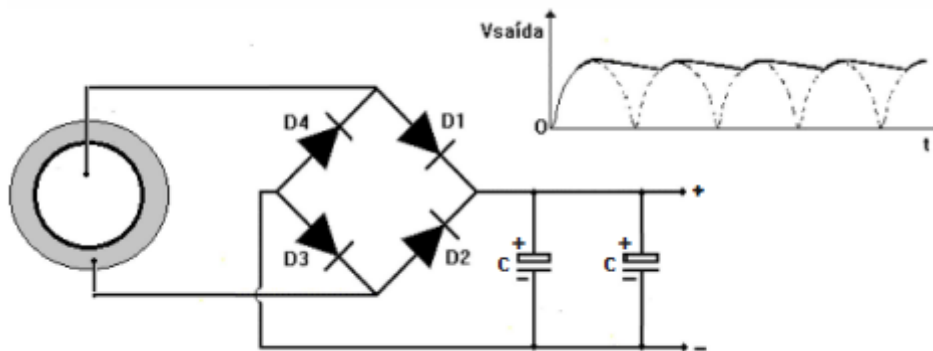
Εικόνα 46 Καμπύλη παραμόρφωσης πιεζοηλεκτρικού υλικού



Εικόνα 47 Ανορθωμένη πιεζοηλεκτρική καμπύλη

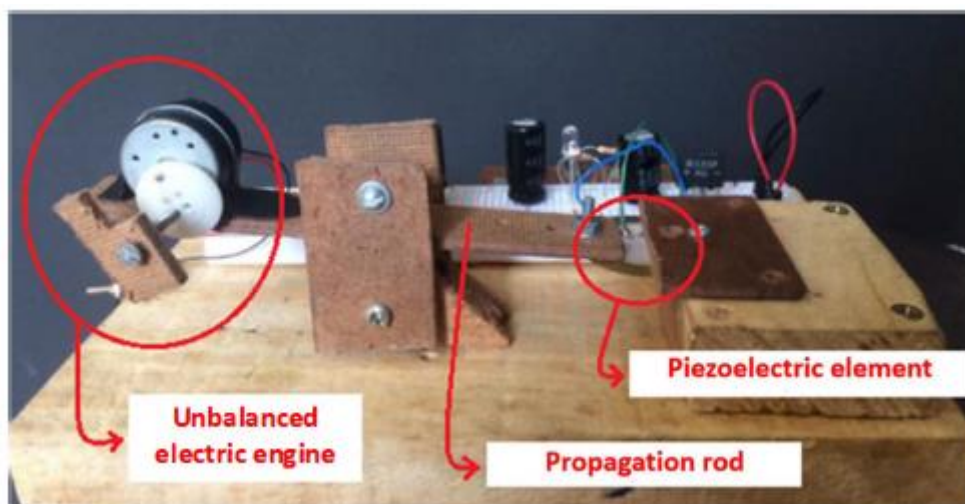
Η ανόρθωση επιτεύχθηκε με χρήση ενός ανορθωτή πλήρους κύματος (full wave rectifier) που αποτελείται από τέσσερις διόδους Schottky συνδεδεμένες σε μορφή γέφυρας (για μείωση απώλειας τάσης)

ακολουθούμενη από πυκνωτές, η οποία κατορθώνει την μετατροπή εναλλασσόμενου σε σταθερό ρεύμα (AC to DC transformation) αφαιρώντας το αρνητικό κομμάτι του κύματος και σταθεροποιώντας το.



Εικόνα 48 Κύκλωμα ανόρθωσης

Για το σκοπό του ελέγχου της μετατροπής από μηχανική σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω δονήσεων παραγόμενων σε ένα κλειστό χώρο, ένα πρωτότυπο κατασκευάστηκε ώστε να αποδείξει ότι η χρήση μηχανικών δυνάμεων με υψηλές συχνότητες δονήσεων στο πιεζοηλεκτρικό υλικό μπορούν να παράγουν τα κατάλληλα αποτελέσματα. Ο μηχανισμός αποτελείται από μία μικρή ηλεκτρική μηχανή συνδεδεμένη στο πιεζοηλεκτρικό υλικό με ένα ξύλινο μοχλό. Η δόνηση που παράγεται από την ανισόρροπη ηλεκτρική μηχανή μεταδίδεται στο πιεζοηλεκτρικό υλικό μέσω του μοχλού και με την παραμόρφωση του πιεζοηλεκτρικού υλικού λόγω μηχανικής τάσης παράγεται ηλεκτρική ενέργεια.



Εικόνα 49 Πρωτότυπο που χρησιμοποιήθηκε κατά τις μετρήσεις

Με την μεταβολή της ηλεκτρικής ενέργειας η οποία αποδίδεται στην μηχανή για τη λειτουργία της, παρατηρήθηκε μία αύξηση στο ρεύμα και την ηλεκτρική τάση που παράγεται από το πιεζοηλεκτρικό υλικό. Το πρωτότυπο ήταν σχεδιασμένο και κατασκευασμένο για τη χρήση 12V τάσης, καθώς μετά από το επίπεδο αυτό παρατηρείτο ζημία στην κατασκευή. Παρόλα αυτά, μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας από το υλικό με τα αποτελέσματα που φαίνονται παρακάτω.

Είναι σημαντικό να λάβουμε υπόψιν μας πως τα αποτελέσματα αυτά εστίασαν σε μία πολύ απλή κατασκευή με περιορισμούς και στην παραγωγή ενέργειας αλλά και στην τάση εισόδου. Τα πιεζοηλεκτρικά υλικά θα μπορούσαν να συνδεθούν σε μηχανήματα όπως η κύρια μηχανή που κυμαίνεται σε ισχύ παραγωγής από 2-3MW έως και 50-60MW και της οποίας η παραγωγή δονήσεων αποτελεί ξεχωριστό κομμάτι μελέτης εξ-ολοκλήρου και για την αξιολόγηση λειτουργίας της αλλά και για την προστασία του πληρώματος από τις αρνητικές επιδράσεις της διαμονής σε χώρο ο οποίος υφίσταται συνεχείς δονήσεις. Άλλες πηγές παραγωγής δονήσεων μπορούν να είναι τα ηλεκτροπαραγωγά ζεύγη του

πλοίου (diesel generators) καθώς επίσης και άλλα μηχανήματα όπως οι αεροσυμπιεστές και οι διαχωριστές.

Input Voltage [V]	Output Electric Current [mA]	Output Voltage [V]	Output Electrical Power [W]
5	4,01	13,17	0,0528117
6	4,1	13,87	0,0568670
7	4,15	14,99	0,0622085
8	4,23	16,09	0,0680607
9	4,33	17,19	0,0744327
10	4,48	18,05	0,0808640
11	4,55	18,63	0,0847665
12	4,66	19,74	0,0919884

Εικόνα 50 Παραγωγή ενέργειας στο πειραματικό μοντέλο

Είναι εμφανές ότι η παραγωγή ενέργειας από τα πλέγματα πιεζοκεραμικού υλικού δεν είναι πολύ υψηλή αλλά αυτό οφείλεται και σε περιορισμούς του υλικού αυτού καθαυτού. Η δυνατότητα όμως χρήσης της παραγόμενης ενέργειας είναι αδιαμφισβήτητη, ειδικά σε μηχανήματα που καταναλώνουν μικρές ποσότητες ενέργειας, όπως ο εξοπλισμός της γέφυρας (ραντάρ, ανεμόμετρα, ECDIS, GPS, BNWAS, κτλ.) καθώς επίσης και ως δευτερεύουσα πηγή ενέργειας, η οποία διέπτετε από διεθνείς κανονισμούς της ναυσιπλοΐας και κρίνεται απαραίτητη πάνω στα πλοία για λόγους διασφάλισης και προστασίας της ανθρώπινης ζωής.

Η κατασκευή και εξέλιξη των πιεζοηλεκτρικών υλικών, είτε κρυσταλλικού είτε κεραμικού τύπου, είναι συνεχής και με την πάροδο του χρόνου μπορεί να οδηγήσει σε υλικά που έχουν τη δυνατότητα να υποστηρίξουν τη παροχή ηλεκτρικής ενέργειας σε μεγαλύτερα και πιο περίπλοκα μηχανήματα σε πλοία, με παράλληλη μείωση του ενεργειακού αποτυπώματος των πλοίων στο περιβάλλον.

3. Έξυπνα παράθυρα με χρωμογόνα υλικά

3.1. Εισαγωγή

Τα παράθυρα αυτού του είδους ανήκουν σε μία κατηγορία έξυπνων υλικών γνωστών με το όνομα chromogenic materials (χρωμογόνα υλικά) τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές όπως σε τζαμαρίες μεγάλης επιφάνειας σε κτήρια, οθόνες οι οποίες δεν εκπέμπουν, καθρέφτες μεταβλητής ανακλαστικότητας, γυαλιά όρασης μεταβλητής διαπερατότητας, επιφάνειες μεταβλητής εκπομπής για σταθεροποίηση θερμοκρασίας σε οχήματα στο διάστημα και άλλες εφαρμογές (Azens, et al., 2005). Η βασική ιδιότητα των χρωμογόνων υλικών είναι η ικανότητάς τους να δείχνουν μία μεγάλη αλλαγή στις οπτικές τους ιδιότητες κατά την αλλαγή της έντασης του φωτός που τα διαπερνά ή την αλλαγή της φασματικής σύστασης, θερμοκρασίας, ηλεκτρικού πεδίου ή έντασης (Lampert C. M., Optical Switching technology for glazings, 1993). Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες χρωμογόνου τεχνολογίας οι οποίες αντιστοιχούν στον τρόπο ενεργοποίησης, η μη-ηλεκτρική και η ηλεκτρική. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα φωτοχρωμικά, θερμοχρωμικά και θερμοτροπικά υλικά. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα ηλεκτροχρωμικά υλικά, τα SPDs (suspended particle electrophoresis devices), τα PDLC (polymer dispersed liquid crystals), τα ηλεκτρικά θερμαινόμενα θερμοτροπικά υλικά και τα αεριοχρωμικά υλικά (Lampert C., 2004).

Οι οπτικές ιδιότητες των ηλεκτροχρωμικών υλικών μπορούν να αλλαχθούν υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου και μπορεί να γίνει επαναφορά τους με μία αντιστροφή του πεδίου (Lampert C. M., 1998). Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες ηλεκτροχρωμικών υλικών, με τη μία να βασίζεται σε μεταλλικά οξειδία μετάβασης συμπεριλαμβανομένων και των παρεμβαλλόμενων στοιχείων και η δεύτερη κατηγορία βασίζεται σε οργανικά στοιχεία, συμπεριλαμβανομένων και των πολυμερών. Η κλασική έρευνα σε ηλεκτροχρωμικά υλικά εστιάζεται κυρίως σε σταθερές συσκευές, στις οποίες το γυαλί είναι η διαμετρής επιφάνεια που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα. Μετέπειτα έρευνες εστιάζουν και σε πλαστικά υποστρώματα (Vergaz R., Pena, Barrios, & Vasquez, 2006) χάρη στην ελαστικότητα που προσφέρουν σαν υλικά (Mecerreyes, et al., 2004) και η οποία θα ωθήσει πιο εύκολα τη χρήση τους σε ελαστικές οθόνες και εναλλάξιμα οπτικά φίλτρα.

Τα συστήματα βασισμένα σε υγρούς κρυστάλλους (PDLC) είναι μία δεύτερη εναλλακτική επιλογή σε πολλές εναλλάξιμες οπτικές εφαρμογές. Τα συστήματα υγρών κρυστάλλων που βασίζονται στην διασπορά σε μήτρες πολυμερών αναφέρονται να επιδεικνύουν συμπεριφορά σαν έξυπνα παράθυρα με ενδιάμεσα επίπεδα διαπερατότητας, και ανταγωνίζονται ηλεκτροχρωμικά πάνελ μεγάλης επιφάνειας για εφαρμογές έξυπνων εναλλάξιμων τζαμαριών (Pena, Vazquez, Perez, Rodriguez, & Oton, 2002). Τα PDLC μπορούν να προετοιμαστούν σαν εύκαμπτα, λεπτά φιλμ μεγάλης επιφάνειας όπου τα μόρια των υγρών κρυστάλλων κολλάνε μεταξύ τους σε μικροσταγονίδια τα οποία μπορούν να διασκορπίζουν το ορατό φως σε μεγάλο βαθμό. Κατασκευάζονται με διάφανα ηλεκτρόδια στις εξωτερικές τους επιφάνειες. Τα μόρια των υγρών κρυστάλλων στρέφονται όταν ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται κάθετα στο φιλμ, αλλάζοντας τα οπτικά του χαρακτηριστικά. Αντίθετα με τις συσκευές που βασίζονται στα ηλεκτροχρωμικά υλικά, τα συστήματα αυτά δεν προσφέρουν ανοικτο-κυκλωμένη μνήμη σε συνθήκες λειτουργίας.

3.2. Θερμοχρωμικά υλικά αλλαγής φάσης

3.2.1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, το διοξείδιο του βαναδίου έχει τραβήξει την προσοχή διαφόρων εταιριών κατασκευής παραθύρων λόγω της πολλά υποσχόμενης ικανότητάς του να αλλάζει φάση από μεταλλικό αγωγό σε μονωτή (MIT – metal to insulator transition material) σε μία συγκεκριμένη κρίσιμη θερμοκρασία, 69°C (Morin F., 1959). Αυτή η αλλαγή φάσης η οποία προκαλείται από θερμοκρασιακή μετάβαση είναι αντιστρέψιμη και συνοδεύεται από μία σημαντική αλλαγή των οπτικών ιδιοτήτων του υλικού στην περιοχή κοντά στην υπέρυθη ακτινοβολία. Η αλλαγή αυτή γίνεται εμφανής με μεταβολή του υλικού από διαφανή κατάσταση σε μία κατάσταση κατά την οποία εμποδίζει την μετάβαση του φωτός με συνέπεια το υλικό αυτό να μπορεί να ελέγξει την ροή της ηλιακής θερμικής ακτινοβολίας αντιδρώντας στην αλλαγή της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, εν συγκρίσει με άλλα θερμοχρωμικά υλικά, το διοξείδιο του βαναδίου έχει τη δυνατότητα να προχωρεί σε αλλαγή φάσης με σχεδόν ανεπαίσθητη αλλαγή στις ιδιότητες του

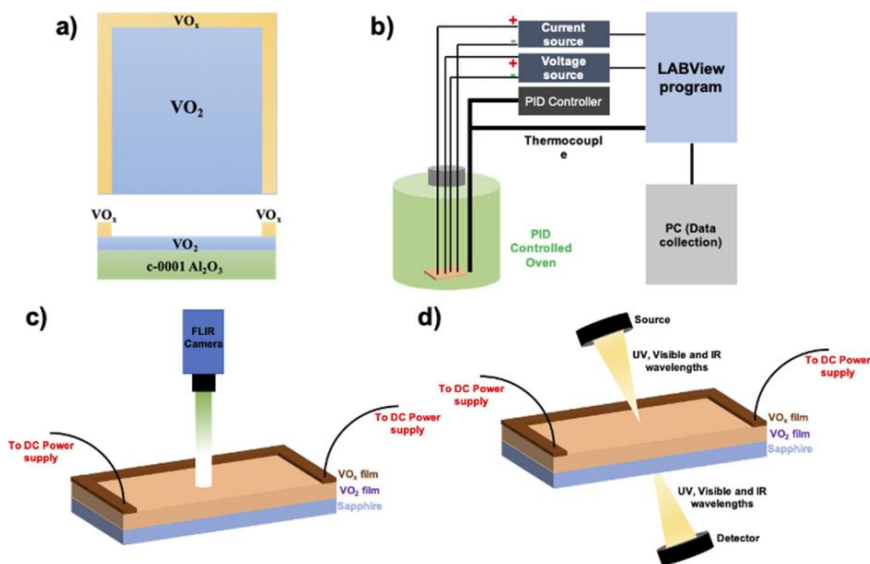
οπτικά (Ke, et al., 2018). Το συγκεκριμένο υλικό μελετάται επίσης σε εκτενή βαθμό στην φυσική χημεία και στη φυσική συμπεριστατών υλικών λόγω των χαρακτηριστικών αλλαγής φάσης που έχει.

Παρόλο που το VO_2 παρουσιάζει ένα MIT το οποίο επιδέχεται ρύθμιση, υπάρχουν κάποια μειονεκτήματα που συνοδεύουν τα λεπτά φιλμ VO_2 . Το πιο σημαντικό από αυτά είναι η μεταστατική του φύση. Το βανάδιο, ως μέταλλο μετάβασης, παρουσιάζει διάφορες καταστάσεις οξειδωσης και μέχρι και 16 διαφορετικά οξείδια με τα πιο διαδεδομένα να είναι τα VO , V_2O_3 , VO_2 , και V_2O_5 . Ανάμεσα τους το τελευταίο είναι και το πιο σταθερό. Κατά συνέπεια τα φιλμ VO_2 λαμβάνουν πιο πολύ οξυγόνο και δημιουργούν μία πιο σταθερή φάση V_2O_5 (Bian, et al., 2015). Η παλμική εναπόθεση με λέιζερ (PLD) έχει αποδειχθεί ως μία αποδοτική τεχνική εναπόθεσης με το σκοπό του ακριβούς ελέγχου της στοιχειομετρίας των φιλμ χρησιμοποιώντας το οξυγόνο σαν αέριο επεξεργασίας και επιδεικνύοντας εξαιρετικό έλεγχο στο ρυθμό ανάπτυξης των φιλμ (Zerov, et al., 1999). Ακόμη ένα μειονέκτημα που σχετίζεται με τα φιλμ VO_2 είναι η θερμοκρασία μετάβασης. Θεωρείται αρκετά υψηλή για της πιο πρακτικές εφαρμογές, αν και με τη χρήση της τεχνικής PLD, ερευνητές κατάφεραν να μειώσουν τη θερμοκρασία ώστε να είναι κοντά στη θερμοκρασία δωματίου, εις βάρος όμως σε παραμέτρους που αφορούν το MIT, όπως η ισχύς, η οξύτητα και η υστέρηση του MIT. Από πρακτικής άποψης, το ιδανικό έξυπνο παράθυρο θα έχει αρκετά μεγάλη ισχύ μετάβασης (για μέγιστο βαθμό αποκλεισμού της υπέρυθρης ακτινοβολίας), υψηλή οξύτητα (για γρήγορη εναλλαγή από την κατάσταση αποκλεισμού στην κατάσταση μετάδοσης της IR) και στενό εύρος υστέρησης (για σταθερή λειτουργία) (Fan, et al., 2014).

Για την διαχείριση των απαιτήσεων αυτών που αφορούν στα χαρακτηριστικά των φιλμ των παραθύρων, χρησιμοποιήθηκαν τρεις μέθοδοι, συγκεκριμένα:

- 1) Η εναπόθεση λεπτών φιλμ VO_2
- 2) Η εναπόθεση λεπτών φιλμ VO_x
- 3) Η εναπόθεση πολύ-επίπεδων φιλμ

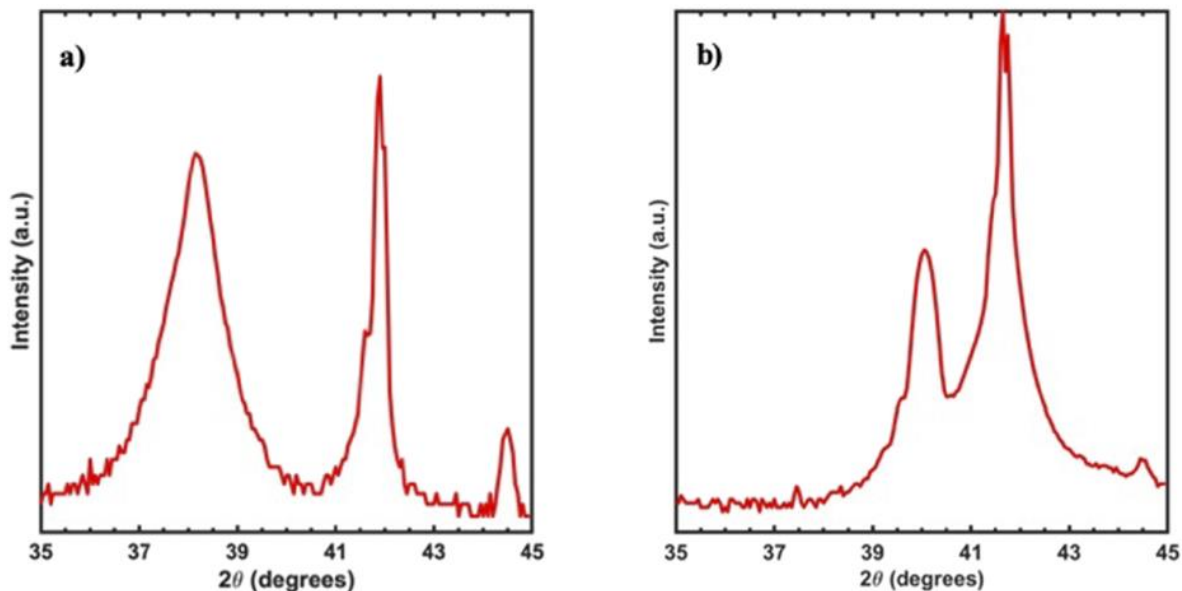
Όλες οι μέθοδοι ελέγχθηκαν για να διαπιστωθούν τα δομικά, ηλεκτρικά, ηλεκτροθερμικά και οπτικά χαρακτηριστικά τους.



Εικόνα 51 Σχηματική αναπαράσταση για (a) τη διαμόρφωση πολύ-επίπεδων δομών κατασκευασμένων χρησιμοποιώντας οξείδια του βαναδίου, (b) μέτρηση αντίστασης των φιλμ χρησιμοποιώντας γραμμική διαμόρφωση τεσσάρων σημείων εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία, (c) ηλεκτροθερμικό χαρακτηρισμό των φιλμ και (d) μετρήσεις υπεριώδους / υπέρυθρης ακτινοβολίας των φιλμ εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία

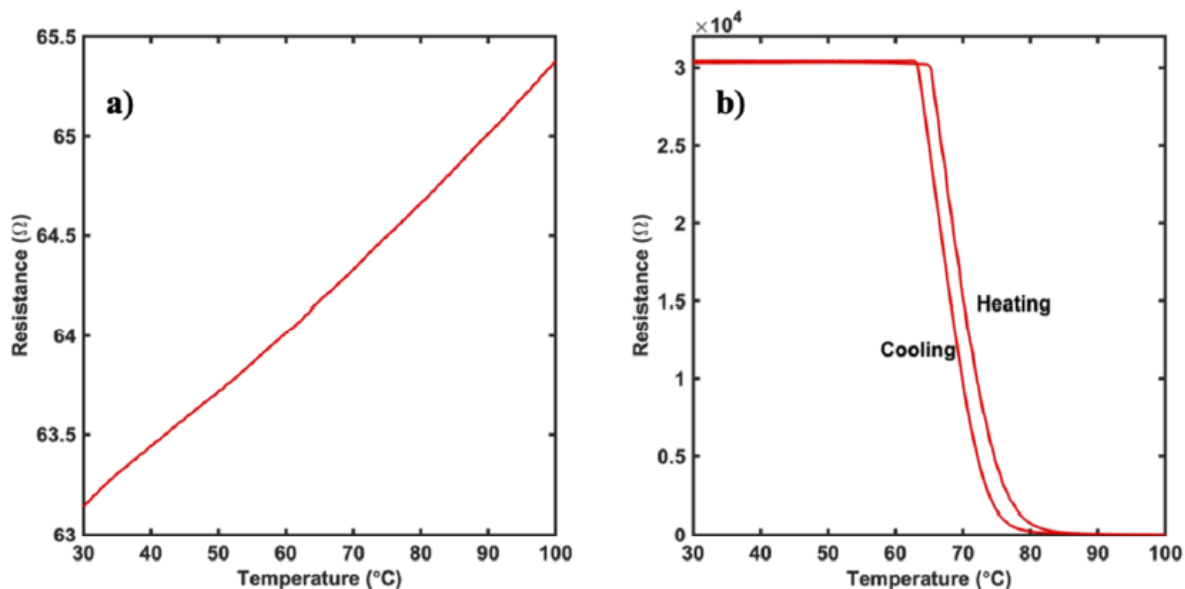
Στις εικόνες παρακάτω παρατίθενται οι μορφές διάθλασης των ακτινών X για τις περιπτώσεις λεπτών φιλμ VO_2 και VO_x . Όπως διαφαίνεται, παρόλο που χρησιμοποιείται ο ίδιος στόχος για την κατασκευή των φιλμ, αυτά έχουν διαφορετικές δομικές ιδιότητες, το οποίο είναι και αναμενόμενο καθώς η στοιχειομετρία τους είναι διαφορετική. Ο μεγαλύτερος ρυθμός επανάληψης και η χαμηλή μερική πίεση οξυγόνου

εναπόθεσης στην περίπτωση των VO_x οδηγούν σε παραγωγή φιλμ με έλλειψη οξυγόνου. Είναι ορατή μία μετατόπιση στην κορυφή για το φιλμ VO_2 σε χαμηλότερη γωνία 2θ στα φιλμ VO_x το οποίο αποκαλύπτει μία αύξηση στην έλλειψη οξυγόνου. Αυτό αποκαλύπτει μία ιδιότητα θέρμανσης στα φιλμ αυτά.



Εικόνα 52 Μορφή διάθλασης ακτίνων X σε VO_x (a) και σε VO_2 (b) φιλμ

Μετρήθηκαν επίσης και οι ηλεκτρικές ιδιότητες των φιλμ και τα αποτελέσματα φαίνονται στα ακόλουθα διαγράμματα.



Εικόνα 53 Ηλεκτρικές ιδιότητες των φιλμ VO_x (a) και VO_2 (b)

Τα φιλμ VO_x επιδεικνύουν μία μεταλλική ωμική συμπεριφορά, λόγω γραμμικής αύξησης της αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας (Morin F. J., 1958) το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην έλλειψη οξυγόνου. Τα φιλμ VO_2 δείχνουν συμπεριφορά MIT, λόγω της στοιχειομετρικής τους ποικιλία, με θερμοκρασία μετάβασης στους 60 βαθμούς Κελσίου και στενή περιοχή υστέρησης η οποία υποδεικνύει και τη σταθερή συμπεριφορά MIT (εύρος υστέρησης στους 4 βαθμούς Κελσίου).

Είναι σημαντικό να αξιολογηθεί και η μεταβολή της διαθλαστικότητας με την αλλαγή στην παρεχόμενη τάση.

3.2.2. Οπτικές επιδόσεις

Μεταξύ των θεμάτων που αφορούν θερμοχρωμικά παράθυρα βασισμένα σε διοξείδιο του βαναδίου, οι οπτικές επιδόσεις είναι το πιο σημαντικά καθώς καθορίζει άμεσα την αποδοτικότητα των παραθύρων όσον αφορά στη διατήρηση της ενέργειας. Μπορεί να χαρακτηριστεί κυρίως υπό το πρίσμα της μετάδοσης του φωτός (T_{lum}), της ικανότητας διαμόρφωσης ηλιακής ενέργειας (ΔT_{sol} , η διαφορά μετάδοσης ηλιακής ενέργειας πριν και μετά από την αλλαγή φάσης). Τα χαρακτηριστικά αυτά υπολογίζονται με τον ακόλουθο τρόπο:

$$T_i = \frac{\int \varphi_i T(\lambda) d\lambda}{\int \varphi_i(\lambda) d\lambda}$$

$$\Delta T_{sol} = T_{sol}(T < T_c) - T_{sol}(T > T_c)$$

Όπου το $T(\lambda)$ είναι η μετάδοση σε μήκος κύματος λ , το i αφορά φωτεινότητα, το $\varphi_{lum}(\lambda)$ είναι συνάρτηση της τυποποιημένη απόδοσης φωτός για την όραση και η $\varphi_{sol}(\lambda)$ είναι το φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας σε μάζα αέρα 1.5 (ASTM, 2012).

Είναι σημαντική η επίδραση υψηλών T_{lum} και ΔT_{sol} καθώς το πρώτο εξυπηρετεί στην εξοικονόμηση φωτός και το δεύτερο καθορίζει την αποδοτικότητα διατήρησης ενέργειας θερμοχρωμικών παραθύρων τα οποία βασίζονται σε VO_2 . Όμως, τα δύο αυτά μεγέθη συνοδεύονται από μία σχέση αντιστρόφως ανάλογη. Δηλαδή, είναι δύσκολο να βελτιωθούν παράλληλα σε μία αποδεκτή τιμή και κατά συνέπεια οι περισσότερες μελέτες που αφορούν σε συσκευές που εκμεταλλεύονται το θερμοχρωμικό φαινόμενο εστιάζουν σε αυτές τις προσπάθειες. Για ένα συνεχές λεπτό φιλμ VO_2 τα μεγέθη αυτά είναι περιορισμένα και μη ικανοποιητικά για πρακτικές εφαρμογές. Οι λύσεις οι οποίες έχουν αναφερθεί περιλαμβάνουν τρεις διαφορετικές μεθόδους: βελτιστοποίηση των οπτικών λεπτών φιλμ, το σχεδιασμό της μικροδομής των φιλμ και την κατασκευή νανοσυνθέτων.

3.2.3. Εμπορική χρήση θερμοχρωμικών παραθύρων

Οι βασικοί λόγοι που τα θερμοχρωμικά παράθυρα δεν χρησιμοποιούνται ευρέως στην αγορά είναι τρεις (Granqvist C., 2016).

Ο πρώτος βασικός λόγος είναι η υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης των 68 βαθμών κελσίου. Ο βασικός ρόλος αυτού του είδους των έξυπνων παραθύρων είναι να εμποδίσουν το φως το ήλιου από το να εισέλθει σε ένα κτήριο όταν η θερμοκρασία αυξηθεί πάρα πολύ και κατά συνέπεια η θερμοκρασία μετάβασης πρέπει να είναι αρκετά πιο χαμηλά από τους 68 βαθμούς ώστε το σύστημα να είναι κατάλληλο για να διατηρεί ένα περιβάλλον αποδεκτών συνθηκών για ανθρώπινη διαβίωση μέσα σε ένα χώρο. Όμως, αυτό το πρόβλημα έχει ήδη επιλυθεί διότι η κρίσιμη θερμοκρασία μπορεί να μειωθεί με «doping» του VO_2 με βολφράμιο (W).

Ο δεύτερος λόγος είναι ότι η διαπερατότητα στο ορατό μέρος του φάσματος είναι μεταξύ του 40% με 60% στην κρύο ημιαγώγιμη κατάστασή του. Κατά συνέπεια τα παράθυρα με επίστρωση θερμοχρωμικού βαναδίου είναι πολύ σκοτεινά. Όμως με πρόσφατες μεθόδους έχει επιτευχθεί η διαπερατότητα με «doping» με μαγνήσιο (Mg) (Mlyuka, Niklasson, & Granqvist, 2009), ψευδάργυρο (Zn) (Jiang & Cao, 2014) ή φθόριο (F) (Kiri, Warwick, Ridley, & Binions, 2011).

Ο τρίτος λόγος για την καθυστέρηση της εμπορευματοποίησης αναφέρεται στην σχετικά μικρή μείωση της διαπερατότητας καθώς η θερμοκρασία περνάει την κρίσιμη τιμή η οποία σχετίζεται με τον προαναφερθέντα λόγο και σχετίζεται και με την μικρή μεταδοτικότητα στο ορατό μέρος του φάσματος στην ψυχρή ημιαγώγιμη κατάσταση. Ποιοτικά, αυτό εκφράζεται ως την διαμόρφωση της μεταδοτικότητας από μία ψυχρή ημιαγώγιμη χαμηλής μετάδοσης κατάσταση σε μία χαμηλότερης μετάδοσης ζεστή αγώγιμη φάση. Η ιδανική κατάσταση θα περιλάμβανε τη διαμόρφωση από μία υψηλής μετάδοσης φάση σε μία χαμηλής μετάδοσης φάση.

3.2.4. Χρήση θερμοχρωμικού VO₂ σε παράθυρα πλοίων για εξοικονόμηση ενέργειας

Τα συστήματα ψύξης που εγκαθίστανται στα πλοία χρησιμοποιούν φρέον στον ψυκτικό τους κύκλο, το οποίο συμβάλλει αρνητικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Ήδη η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει εκδώσει έναν κανονισμό για τη μείωση των εκπομπών που οφείλονται στη χρήση των διαφορετικών τύπων φρέον στις ψυκτικές μηχανές, F-Gas Regulation. Μέσω του κανονισμού αυτού σκοπός είναι να:

- 1) Περιοριστεί το συνολικό ποσό των πιο διαδεδομένων F-Gases που πωλούνται στην Ευρώπη από το 2015 και έπειτα και η μείωση τους στο 1/5 των πωλήσεων του 2014 έως το 2030. Αυτή είναι και η κινητήρια δύναμη του κανονισμού αυτού με σκοπό τη δημιουργία καινοτόμων και πιο φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών
- 2) Η απαγόρευση της χρήσης των F-Gases σε καινούριους εξοπλισμούς όπου λιγότερο επικίνδυνες για το περιβάλλον εναλλακτικές είναι διαθέσιμες
- 3) Ο περιορισμός των εκπομπών των F-Gases από τον υπάρχοντα εξοπλισμό με συχνές επιθεωρήσεις, ορθή συντήρηση και συλλογή των αερίων στο τέλος της ζωής των μηχανημάτων.

(European Union, 2015)

Μία από της πρωτοπόρες λύσεις για την εξοικονόμηση ενέργειας είναι τα «έξυπνα» αυτά παράθυρα, ειδικά όταν ληφθούν υπόψιν οι απαιτήσεις σε θέρμανση, ψύξη και εξαερισμό σε χώρους όπου διαμένουν άνθρωποι και που είναι απαραίτητοι για τη ρύθμιση του περιβάλλοντος και της θερμοκρασίας διαμονής. Οι υπέρυθρες ακτίνες από τον ήλιο είναι υπεύθυνες για το 50% της θέρμανσης της επιφάνειας της γης. Κατά συνέπεια, η δυνατότητα να ελέγχονται μπορεί να δώσει τη δυνατότητα ελέγχου της θερμοκρασίας σε ένα χώρο. Αυτό το ρόλο αναλαμβάνουν τα έξυπνα παράθυρα. Αυτή η επιλεκτική μετάδοση της υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι μια απλή αλλά αποδοτική λύση για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας ενός χώρου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία που επικρατεί σε έναν εξωτερικό χώρο.

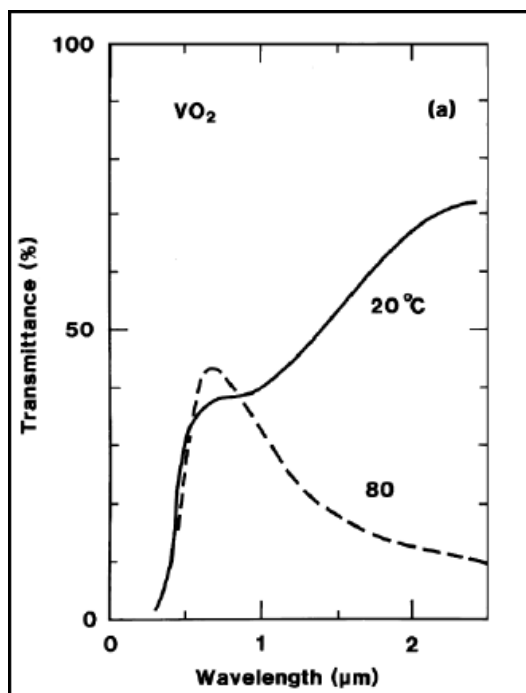
3.2.5. Χρήση θερμοχρωμικού VO₂ σε παράθυρα πλοίων για πυρασφάλεια

Σε συνέχεια του τρίτου λόγου ο οποίος αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο όσον αφορά την μείωση της διαπερατότητας, είναι σημαντικό να αξιολογηθεί πως έχουν εξελιχθεί οι τεχνολογίες για τη βελτίωση αυτών των επιστρώσεων. Μία προτεινόμενη λύση στο πρόβλημα που αναφέρθηκε ονομάζεται νανοθερμοχρωμισμός, όπου ένα στρώμα νανοσωματιδίων του διοξειδίου του βαναδίου επιστρώνεται αντί μία συνεχούς επίστρωσης διοξειδίου του βαναδίου (Li, Niklasson, & Granqvist, 2011). Αυτά τα νανοσωματίδια δρουν απορροφώντας αντί να διασπείρουν ή να αντανακλούν, ο οποίος είναι και ο κύριος μηχανισμός λειτουργίας των συνεχών επιστρώσεων διοξειδίου του βαναδίου. Η αξιολόγηση της μεθόδου αυτής οδηγεί στην κατανόηση πως οι επιστρώσεις αυτές θα μπορούσαν να επηρεάσουν και τις επιδόσεις ενάντια στην πυρκαγιά ή στη φωτιά σε παράθυρα πλοίων (ακόμα και σε εφαρμογές σε κτήρια) πέραν του κύριου ρόλου τους για την εξοικονόμηση ενέργειας.

Η ενέργεια που παράγεται από ένα καύσιμο υλικό λόγω φωτιάς μεταφέρεται εν μέρει από τα σωματίδια ανάφλεξης το οποία παράγονται από την πηγή της φωτιάς και εν μέρει από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που εκπέμπεται προς όλες τις κατευθύνσεις από τις ζεστές επιφάνειες και τα αέρια. Σε φωτιές, τα θερμά προϊόντα καύσης αποτελούν τα 2/3 της συνολικά μεταφερόμενης ενέργειας ενώ το υπόλοιπο μέρος της παραγόμενης ενέργειας μεταφέρεται από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Παρόλα αυτά, η μεταφορά θερμικής ενέργειας σε μεγάλες αποστάσεις είναι πιο αποτελεσματική μέσω ακτινοβολίας παρά μέσω μεταγωγής. Κατά συνέπεια, δεν είναι ασύνηθες για μία φωτιά να μεταδίδεται σε γειτονικές ζώνες ή κατασκευές εξαιτίας της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας που εκπέμπεται από αυτήν. Τα εσωτερικά και εξωτερικά παράθυρα που βρίσκονται σχεδόν σε όλες τις αστικές δομές είναι τουλάχιστον μερικώς διαφανή στην υπέρυθη ακτινοβολία. Μερικές εφαρμογές χρησιμοποιούν παράθυρα ή γυάλινες πόρτες ως εμπόδια έναντι στη φωτιά, όμως το απλό γυαλί δεν μπορεί να θεωρηθεί ως ένας αποτελεσματικός τρόπος αναχαίτισης της εκπομπής θερμότητας από τις φωτιές.

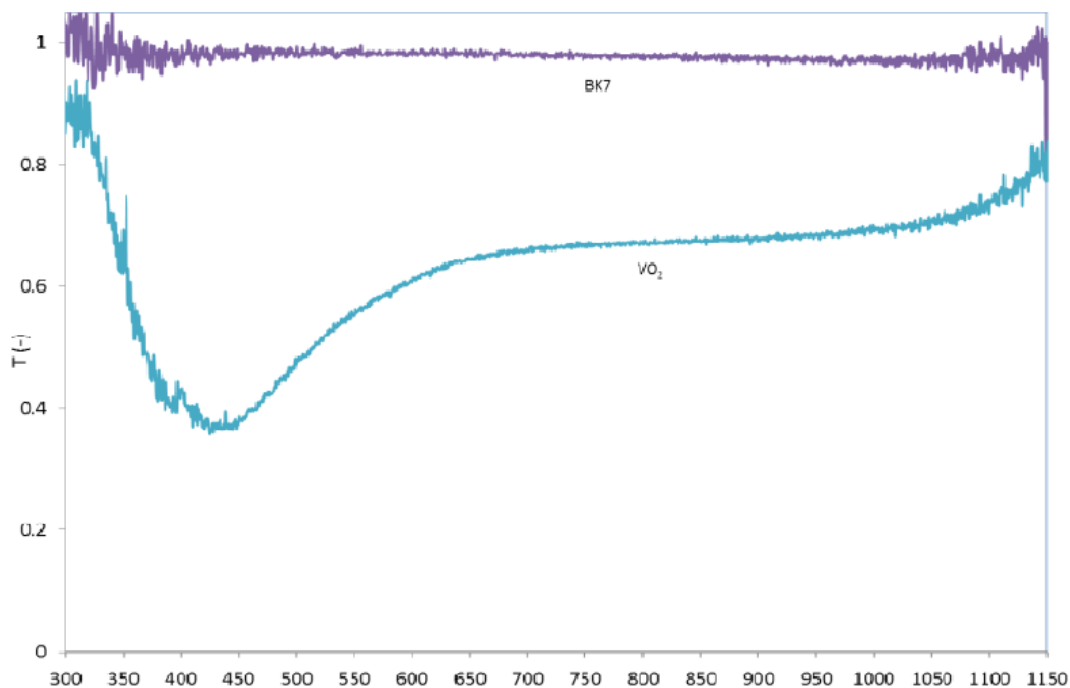
Η θερμοχρωμική επίστρωση VO₂ στην ασφάλεια έναντι πυρκαγιάς έχει ελεγχθεί σε διάφορες πειραματικές διατάξεις με επιπλέον μελέτες σε μεγαλύτερα μήκη κύματος στη μεσαία περιοχή υπέρυθρης ακτινοβολίας, η οποία και σχετίζεται με την ακτινοβολία από τη φωτιά. Μία τέτοια διάταξη εξέτασε πρωτότυπα τα οποία υποβλήθηκαν σε ακτινοβολία παραγόμενη από θερμότητα και η μετάδοση της ακτινοβολίας μέσα από τα δοκίμια μετρήθηκε συναρτήσει του χρόνου. Η διαπερατότητα του παραθύρου μειώνεται από 70% σε 10% για μήκη κύματος 2.5 μm και πάνω μόλις φτάσουν την κρίσιμη θερμοκρασία τους όπως φαίνεται και στην

Εικόνα 54. Η αντανακλαστική ιδιότητα του παραθύρου στην υπέρυθη ακτινοβολία μειώνει το θερμικό φορτίο στο παράθυρο και στην πιθανή αστοχία σε περίπτωση φωτιάς (ράγισμα / θραύση του κρυστάλλου).



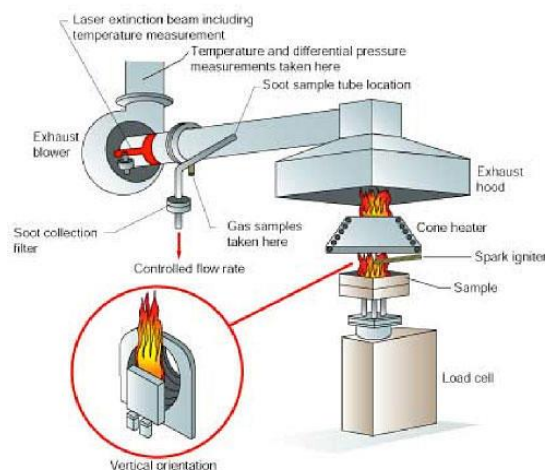
Εικόνα 54 Διαπερατότητα παραθύρου

Η καμπύλη διαπερατότητας ελέγχθηκε με σύγκριση επιστρωμένων και μη παραθύρων τύπου BK7. Στα αποτελέσματα ήταν διακριτό πως τα παράθυρα τα οποία υφίσταντο επίστρωση με VO_2 επιδεικνύουν χαμηλή διαπερατότητα σε μήκη κύματος υπεριώδους ακτινοβολίας και μπλε φωτός σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Το γεγονός αυτό τα καθιστά κατάλληλα για προστασία από την ηλιακή ακτινοβολία.



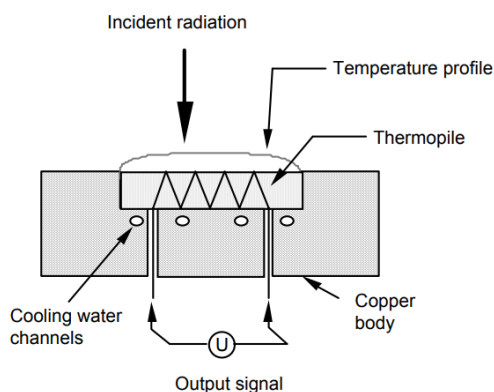
Εικόνα 55 Σύγκριση διαπερατότητας επιστρωμένων παραθύρων BK7 με διοξείδιο του βαναδίου και απλού γυαλιού BK7

Έγινε χρήση με γυαλί BK7 (Glass Dynamics LLC, 2021) του οποίου η χρήση είναι διαδεδομένη σε εμπορικές εφαρμογές. Τα παράθυρα που εξετάστηκαν κατασκευάστηκαν σε πάχος 2 χιλιοστών και έγινε επίστρωση με διοξείδιο του βαναδίου χωρίς «doping» μέσω ψεκασμού. Το πάχος επίστρωσης εκτιμάται στα 50 έως 100 nm. Τα μη επιστρωμένα παράθυρα χρησιμοποιήθηκαν σαν σημείο αναφοράς για τις επιδόσεις των επιστρωμένων παραθύρων. Η μέθοδος επίστρωσης και η διαμόρφωση της εξετάζονται σε άλλη βιβλιογραφία (Montero, Ji, Li, Niklasson, & Granqvist, 2015). Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε μία διαφοροποιημένη έκδοση του κωνικού θερμιδομετρητή. Ο εξοπλισμός αυτός χρησιμοποιείται συνήθως για την αξιολόγηση της αντίδρασης διαφόρων υλικών και προϊόντων στη φωτιά, ενώ παράλληλα εξετάζοντας το χρόνο που απαιτείται για την ανάφλεξής τους υπό ελεγχόμενες συνθήκες έκθεσης σε ακτινοβολούσα φωτιά (ISO, 2002). Τα δοκίμια τοποθετούνται σε μία βάση και εκτίθενται σε ακτινοβολούσα φωτιά από τη στιγμή που μία προστατευτική επιφάνεια η οποία διαχωρίζει το δοκίμιο από την πηγή φωτιάς αφαιρείται.

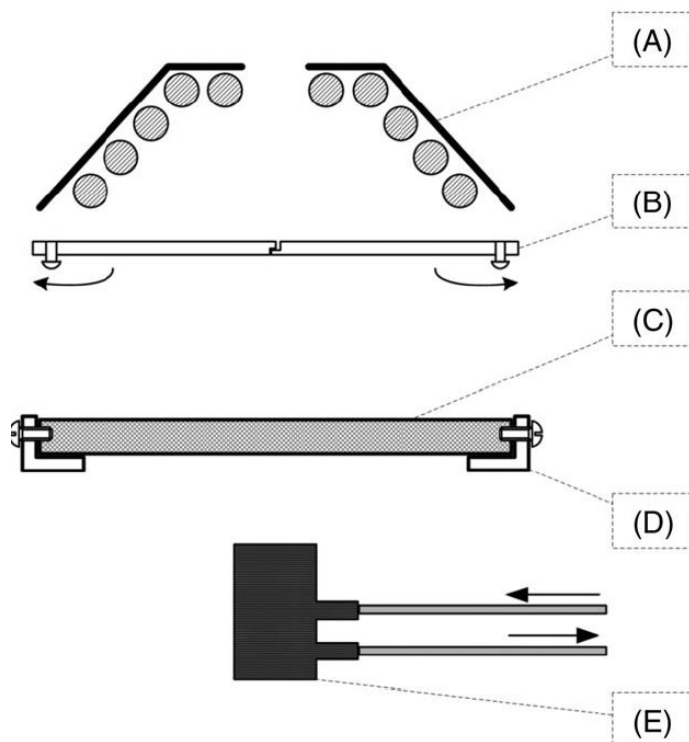


Εικόνα 56 Σχηματική αναπαράσταση κωνικού θερμιδομετρητή (NIST, 2021)

Στην περίπτωση που εξετάζεται, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν πρώτα σε μία διαμορφωμένη βάση κατάλληλη για τη στήριξή τους απευθείας κάτω από το προστατευτικό του θερμιδομετρητή και εν συνεχεία εκτέθηκαν στη φωτιά. Τα δοκίμια ήταν τοποθετημένα σε απόσταση 25 mm και η ένταση της φωτιάς ρυθμίστηκε στα 10kW/m^2 κρατώντας τη φωτιά στους 406°C . Η ένταση της ακτινοβολίας ήταν υπό συνεχή μέτρηση χρησιμοποιώντας έναν υδρόψυκτο αισθητήρα μέτρησης ροής θερμότητας τύπου Schmidt-Boelter. Μία ενδεικτική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης και του αισθητήρα ακολουθούν.



Εικόνα 57 Σχηματική αναπαράσταση του αισθητήρα ροής θερμότητας (Reix, 2005)



Εικόνα 58 Πειραματική διάταξη όπου (Α): κώνος θερμοδομητητή, (Β): προστατευτικό, (Γ): δοκίμιο, (Δ): βάση δοκιμίου, (Ε): αισθητήρας

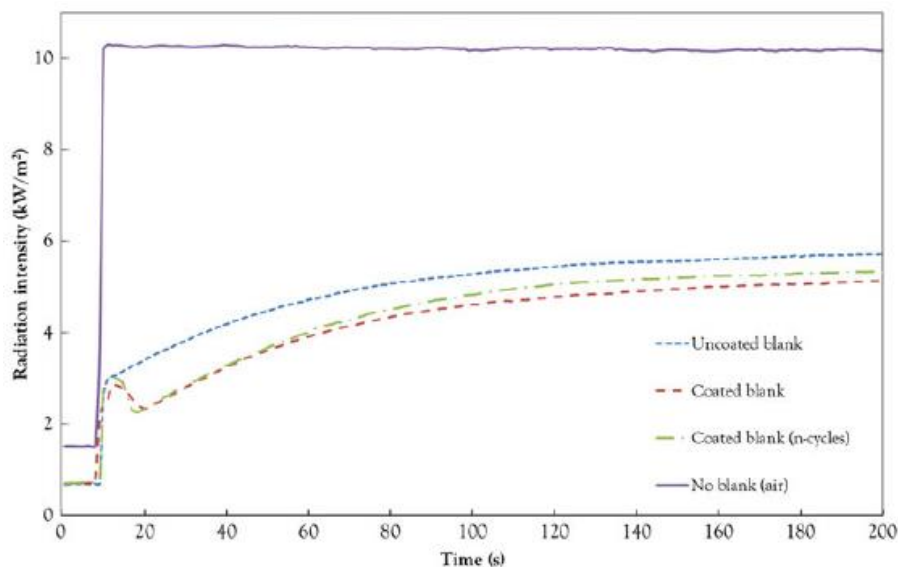
Στην επόμενη εικόνα φαίνεται η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για να εξεταστεί η διαπερατότητα του φωτός στην ορατή περιοχή του φάσματος. Για την ακρίβεια, απεικονίζεται ένα κείμενο όπως φαίνεται μέσω μίας μη επιστρωμένης επιφάνειας γυαλιού BK7 και μίας επιστρωμένης επιφάνειας. Στο δεξιό μέρος της εικόνας φαίνεται πως τα επιστρωμένα με διοξείδιο του βαναδίου δοκίμια απορροφούν το ορατό φως και κατά συνέπεια έχουν μία αισθητά χαμηλότερη διαπερατότητα σε σχέση με τα μη επιστρωμένα δοκίμια.



Εικόνα 59 Σύγκριση διαπερατότητας φωτός σε επιστρωμένα και μη δοκίμια με VO2 (Ochoterena & Försth, 2018)

Στο επόμενο διάγραμμα απεικονίζεται η ακτινοβολία που μετρήθηκε από τον αισθητήρα ροής θερμότητας συναρτήσει του χρόνου για επιστρωμένα και μη επιστρωμένα δοκίμια καθώς επίσης και για τον αέρα. Το

προστατευτικό το οποίο ανοίγει τη στιγμή $t=10s$ σε όλες τις δοκιμές δεν ψύχεται και συνεπώς η ροή θερμότητας είναι μεγαλύτερη του 0.



Εικόνα 60 Ακτινοβολία συναρτήσει του χρόνου σε αέρα, επιστρωμένα και μη επιστρωμένα δοκίμια (Ochoterena & Försth, 2018)

Η μετρηθείσα ένταση αυξάνει γρήγορα σε μία συνεχή μέγιστη τιμή όταν δεν υπάρχει δοκίμιο τοποθετημένο ανάμεσα στον αισθητήρα και στην πηγή ακτινοβολίας. Όταν ένα δοκίμιο BK7 υφίσταται δοκιμές, παρατηρείται ότι η μετρούμενη ροή θερμότητας αυξάνει συνεχώς μετά την απομάκρυνση του προστατευτικού. Αυτή η αύξηση είναι συνδυασμός της ακτινοβολίας η οποία μεταδίδεται από το υπόστρωμα του γυαλιού και της θερμότητας η οποία ακτινοβολείται από το ίδιο το παράθυρο, η οποία θερμαίνεται κατά τη διάρκεια της δοκιμής.

Για τα δοκίμια επικαλυμμένα με διοξείδιο του βαναδίου, η μετρούμενη ακτινοβολία αυξάνει απότομα μετά την εκκίνηση των δοκιμών ακολουθώντας την καμπύλη που αντιστοιχεί στα BK7 μη επιστρωμένα γυαλιά. Όμως, μία απότομη μείωση κατά περίπου ένα- τρίτο παρατηρείται στη μετρηθείσα ροή θερμότητας όταν τα επιστρωμένα δοκίμια υποστούν αλλαγή φάσης από την ημιαγώγιμη μονοκλινή κατάσταση στην αγώγιμη τετραγωνική φάση. Μετέπειτα, φαίνεται μία μονοτονική αύξηση στην μετρηθείσα ροή θερμότητας. Η πτώση στην ροή θερμότητας απορρέει από την αλλαγή φάσης του VO_2 , που βελτιώνει την αντανάκλαση στο υπέρυθρο φάσμα. Παρατηρείται επίσης πως το θερμοχρωμικό αποτέλεσμα στην αντανάκλαση της ακτινοβολίας μειώνεται ελαφρά όταν ένα επιστρωμένο υπόστρωμα γυαλιού εκτίθεται επανειλημμένα για έναν αριθμό κύκλων.

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραματισμών των Ochoterena και Försth καθίσταται εμφανές πως η αλλαγή φάσης των επιστρώσεων με διοξείδιο του βαναδίου σε τύπους υποστρώματος γυαλιού BK7 μειώνει την μετάδοση της ακτινοβολίας λόγω φωτιάς ή λόγω άλλων πηγών ακτινοβολίας εν συγκρίσει με μη επιστρωμένα παράθυρα. Οι εν λόγω επιστρώσεις μπορούν να μειώσουν την μετάδοση ακτινοβολούμενης θερμότητας από φωτιά, με συνέπεια την παράλληλη μείωση ή ακόμη και την πρόληψη της μετάδοσης της φωτιάς. Όμως, για την περίπτωση όπου τα υποστρώματα BK7 χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με ακτινοβολία φωτιάς, η επίδραση στην μεταδιδόμενη ακτινοβολία θεωρείται μέτρια (περίπου 30%). Αν και η διαπερατότητα τέτοιου είδους επιστρώσεων μειώνεται από το 80% στο 20% για μήκη κύματος πάνω από 2.5 μm μόλις επιτευχθεί η κρίσιμη θερμοκρασία (Granqvist C., 2016), οι μετρήσεις αποκαλύπτουν μια πιο συγκρατημένη μείωση στη διαπερατότητα. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τις οπτικές ιδιότητες των υποστρωμάτων τα οποία είναι αδιαφανή στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας ($\lambda < 350 nm$) και της υπέρυθρης ακτινοβολίας ($\lambda > 2.7 \mu m$). Σε αυτές τις περιοχές του φάσματος, η ακτινοβολία δεν μπορεί να μεταφερθεί από την πηγή θερμότητας στον αισθητήρα ροής θερμότητας ανεξάρτητα από την κατάσταση ή φάση στην οποία βρίσκεται η επιστρωση του διοξειδίου του βαναδίου.

Η αυξημένη ανακλαστικότητα του αγωγίμου VO_2 εν συγκρίσει με το ημιαγωγίμο VO_2 λαμβάνει χώρα για περίπου $\lambda > 1 \mu\text{m}$ και είναι σχετικά ανεξάρτητη του μήκους κύματος για τα μήκη κύματος που απαντώνται στις φωτιές (Granqvist C., 2016). Από το νόμο της ακτινοβολίας του Planck, μπορεί να αποδειχθεί πως για μία γκρι επιφάνεια θερμοκρασίας 406°C , όλη σχεδόν (100%) της ακτινοβολίας εκπέμπεται σε μήκη κύματος μεγαλύτερα του $1 \mu\text{m}$, ενώ η αντίστοιχη τιμή για μία γκρι επιφάνεια 1000°C κυμαίνεται στο 99,6%. Κατά συνέπεια, η μετάδοση της αγωγίμης επίστρωσης VO_2 είναι πολύ παρόμοια για πηγές 406°C και 1000°C , δηλαδή ένα παρόμοιο ποσοστό της εισερχόμενης ακτινοβολίας αντανακλάται. Η επίδραση όμως του υποστρώματος είναι διαφορετική ανάλογα με την πηγή ακτινοβολίας διότι ένα μεγαλύτερο ποσοστό ακτινοβολούσας ενέργειας θα μεταδοθεί από μία πηγή μεγαλύτερης θερμοκρασίας.

Για κοινές θερμοκρασίες που παρουσιάζονται σε φωτιές ($T < 1000^\circ\text{C}$) η αναλογία της ενέργειας σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των $2.7 \mu\text{m}$, τα οποία απορροφούνται από υλικό BK7 είναι μεγαλύτερη από την αναλογία σε μήκη μικρότερα των $2.7 \mu\text{m}$, όπου και αυτά μεταδίδονται.

Η τοποθεσία της επίστρωσης έχει μεγαλύτερη σημασία σε εφαρμογές πυρασφάλειας από ότι σε εφαρμογές εξοικονόμησης ενέργειας. Υπάρχουν δύο ιδιότητες που αφορούν την πυρασφάλεια και οι οποίες βελτιώνονται με τις επιστρώσεις VO_2 . Πρώτον η μετάδοση θερμότητας λόγω ακτινοβολίας από τη φωτιά σε γειτονικές επιφάνειες μειώνεται όπως φαίνεται και στην Εικόνα 60. Δεύτερον, ο χρόνος που χρειάζεται για τη θραύση του παραθύρου θα μειωθεί εάν το ποσοστό ακτινοβολίας που εισέρχεται στο γυαλί μειωθεί λόγω αυξημένης αντανακλαστικότητας. Όσον αφορά στη δεύτερη ιδιότητα, απαιτείται η επίστρωση να τοποθετηθεί στην επιφάνεια του παραθύρου η οποία θα έρχεται σε επαφή με την ακτινοβολία της φωτιάς. Εάν η επίστρωση τοποθετηθεί στην άλλη επιφάνεια του παραθύρου, η απορρόφηση μπορεί να αυξηθεί λόγω ακτινοβολίας η οποία αντανακλάται πίσω στο παράθυρο, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας και τη μείωση του χρόνου μέχρι τη θραύση. Κατά συνέπεια, διαφορετικές θέσεις στην εφαρμογή της επίστρωσης πρέπει να ληφθούν υπόψιν όταν απαιτείται εξοικονόμηση ενέργειας και μόνο.

Σε γενικές γραμμές διαπιστώθηκε πως η τεχνολογία επίστρωσης με διοξείδιο του βαναδίου είναι αρκετά ώριμη για χρήση σε παράθυρα. Ένα σημαντικό μειονέκτημα για τα παράθυρα είναι η μειωμένη διαπερατότητα στο ορατό φως σε θερμοκρασίες δωματίου. Επίσης πρέπει να σημειωθεί πως η εξοικονόμηση σε θέματα κόστους με θερμοχρωμικά επιστρώματα σε εξωτερικές επιφάνειες δεν έχει ερευνηθεί εις βάθος, αλλά είναι αναμενόμενο πως η μόνωση η οποία θα χρησιμοποιείται θα παίζει σημαντικό ρόλο και θα λειτουργεί σε συνέργεια με την επίστρωση.

Πρέπει επίσης να σημειωθεί πως το θέμα που προαναφέρθηκε όσον αφορά την υψηλή κρίσιμη τιμή θερμοκρασίας του διοξειδίου του βαναδίου είναι λιγότερο σημαντική σε εφαρμογές πυρασφάλειας σε σχέση με εφαρμογές εξοικονόμησης ενέργειας, με συνέπεια τη μείωση ανάγκης του “doping” με βολφράμιο. Παρόλα αυτά δε έχει γίνει ξεκάθαρο ακόμα εάν η πρωταρχικός ρόλος της χρήσης των παραθύρων με επίστρωση VO_2 θα είναι η πυρασφάλεια ή εάν θα είναι η εξοικονόμηση ενέργειας με θετικό επιπρόσθετο αποτέλεσμα τις εφαρμογές πυρασφάλειας.

3.3. SPD (Suspended particle Devices) Παράθυρα

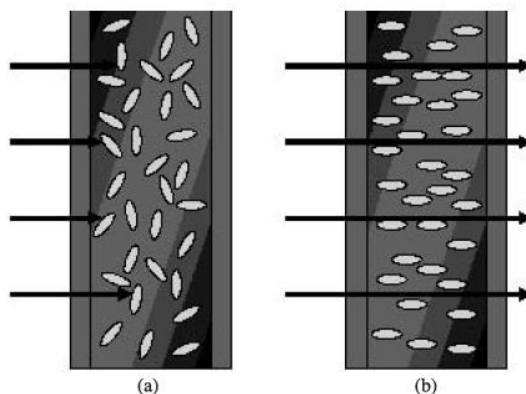
3.3.1. Εισαγωγή

Ως εναλλακτική στην τεχνολογία ηλεκτροχρωμικών υλικών είναι οι συσκευές αναρτημένων σωματιδίων (suspended particle devices). Η ανάπτυξη των συσκευών αυτών έχει προσελκύσει ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Οι συσκευές αυτές απαρτίζονται από 3-5 στρώματα. Το ενεργό στρώμα περιέχει σωματίδια υπό μορφή βελόνας τα οποία έχουν διασκορπιστεί σε ένα οργανικό ρευστό ή πήκτωμα. Αυτό το στρώμα είναι πλαστικοποιημένο ή τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο διάφανα ηλεκτρόδια. Το σετ των μικροσκοπικών σωματιδίων είναι διασκορπισμένο τυχαία όταν δεν εφαρμόζεται κάποια τάση, εμποδίζοντας την μετάδοση του φωτός λόγω διάθλασης (Εικόνα 61). Εάν εφαρμοστεί τάση, τα σωματίδια μετακινούν τα εσωτερικά τους φορτία στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας, περιστρέφοντας και προσανατολίζοντας προς μία κατεύθυνση όλα μαζί, επιτρέποντας την μετάδοση του φωτός μέσα από το φιλμ. Ένα σήμα διαφορετικής τάσης με διαφορετικά πλάτη μπορούν να προσανατολίσουν τα σωματίδια

με μεγαλύτερη ή μικρότερη αποδοτικότητα, αναλόγως της ενεργούς τάσης (rms) του εφαρμοζόμενου σήματος.

Η ηλεκτροπτική συμπεριφορά και ο έλεγχος μιας διάταξης SPD έχει εξεταστεί ήδη από τους Vergaz, Pena, Barrios, Perez και Torres (Vergaz R. , Pena, Barrios, Perez, & Torres, 2007).

Όπως και στην περίπτωση των θερμοχρωμικών υλικών, τα παράθυρα με λειτουργία SPD θεωρούνται μία κατηγορία έξυπνων παραθύρων των οποίων η ανάπτυξη έχει γνωρίσει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, ειδικά από εταιρίες όπως η Research Frontiers η οποία κατέχει περί τις 470 πατέντες σε παγκόσμιο επίπεδο και έχει συνεργασία με τεχνολογικούς κολοσσούς όπως η Polaroid και η GE.

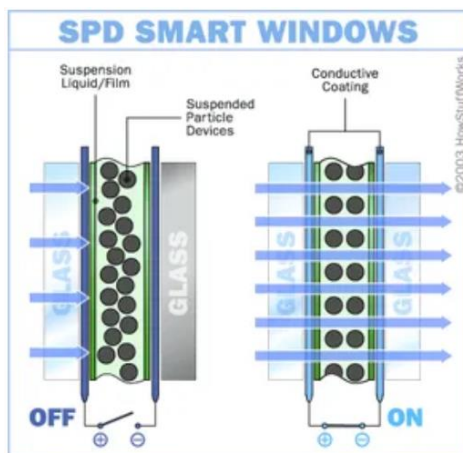


Εικόνα 61 Γραφική αναπαράσταση των σωματιδίων σε ένα SPD (α) χωρίς εφαρμοζόμενη τάση και (β) με εφαρμοζόμενη τάση

3.3.2. Αρχή λειτουργίας

Αυτού του τύπου οι βαλβίδες φωτός χρησιμοποιούνται εδώ και πάνω από εξήντα χρόνια για τη διαμόρφωση του φωτός. Στις εφαρμογές SPD η βαλβίδα φωτός είναι στην ουσία ένα κελί που αποτελείται από δύο τοιχώματα σε μικρή απόσταση μεταξύ τους, με τουλάχιστον το ένα τοίχωμα να είναι διαμπερές. Τα τοιχώματα είναι συνδεδεμένα με ηλεκτρόδια, συνήθως στη μορφή διάφανων, ηλεκτρικά αγωγίμων επιστρωμάτων. Το κελί περιέχει ένα στοιχείο το οποίο έχει τη δυνατότητα διαμόρφωσης του φωτός, το οποίο μπορεί να είναι είτε σωματίδια τα οποία είναι διάσπαρτα σε ένα ρευστό ή ένα πλαστικό φιλμ στο οποίο σταγόνες ενός ρευστού είναι διεσπαρμένες.

Το ρευστό διασποράς αποτελείται από μικρά, ανισοτροπικά διαμορφωμένα σωματίδια τα οποία είναι διεσπαρμένα σε ένα ρευστό μέσο. Κατά την απουσία εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου, τα σωματίδια αυτά υιοθετούν τυχαίες θέσεις λόγω κίνησης κατά Brown (Brownian motion) (MIT - Massachusetts Institute of Technology, 2021) και κατά συνέπεια μία ακτίνα φωτός η οποία περνάει στο κελί αντανακλάται, μεταδίδεται ή απορροφάται, ανάλογα της δομής του κελιού, τη φύση και συγκέντρωση των σωματιδίων και το ενεργειακό περιεχόμενο του φωτός. Οι βαλβίδες φωτός συνεπώς είναι σχετικά «σκοτεινές» όταν είναι στην μη ενεργή κατάσταση. Όμως, όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται μεταξύ των δύο στρωμάτων του κελιού, τα σωματίδια προσανατολίζονται και το φως μπορεί να περάσει μέσα από το κελί. Αυτές του τύπου οι βαλβίδες φωτός είναι γνωστές και ως SPD.



Εικόνα 62 Απεικόνιση παραθύρων με αρχή λειτουργίας SPD

Οι βαλβίδες φωτός αυτές έχουν προταθεί για χρήση σε διάφορες εφαρμογές όπως παράθυρα, ήλιο-οροφές, φεγγίτες, για να ελέγχεται το ποσό του φωτός που διαδίδεται ή αντανακλάται αναλόγως της εφαρμογής. Το φως σαν όρος αναφέρεται στην ορατή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει και την υπεριώδη ή και την υπέρυθη ακτινοβολία.

Τα SPD πλαστικοποιούνται ανάμεσα σε δύο κομμάτια γυαλιού ή πλαστικού και χρησιμοποιείται ως εσωτερικό στρώμα. Αυτός ο συνδυασμός αναφέρεται και ως SPD-φιλμ. Τέτοιου τύπου SPD μπορούν να εγκατασταθούν σε γυαλί έτσι ώστε το ποσό του φωτός που μεταδίδεται να ελέγχεται σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά του ρεύματος που χρησιμοποιείται. Ένας τρόπος ελέγχου έχει παρουσιαστεί από τον Malvino σε πατέντα που κατατέθηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής με αριθμό 6897997 / 6804040 και αναφέρονται ως Malvino patents, αλλά δεν είναι κατάλληλες για έξυπνο έλεγχο των συσκευών σε μεγάλη κλίμακα και σε δυναμικά μεταβαλλόμενα περιβάλλοντα όπως στην περίπτωση ενός πλοίου. Παρόλα αυτά δίνουν την βάση για τον έλεγχο των παραθύρων SPD με μεταβαλλόμενη τάση υπό σταθερή συχνότητα το οποίο θα δίνει τη δυνατότητα σε ένα γυαλί να αποκτάει καθαρό χρώμα ή πιο σκούρο χρώμα για να εμποδίζει τη μετάδοση του φωτός.

Ένας τρόπος για την αναβάθμιση και περαιτέρω ανάπτυξη του τρόπου ελέγχου σε παράθυρα για εφαρμογές σε ευρεία κλίμακα, κατατέθηκε ως ευρεσιτεχνία από τον Jay Moskowitz μέσω της SPD Control Systems Corporation με πατέντα EP 1 929 701 B1 στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Μέσω της πατέντας αυτής περιγράφεται η χρήση εξοπλισμού μέσω ασύρματου δικτύου για και σχετικό λογισμικό το οποίο θα επιτρέπει το δυναμικό έλεγχο σε μεγάλες επιφάνειες του μεταβαλλόμενου φιλμ των SPD κατά τη διάρκεια της ημέρας με σκοπό την αντανάκλαση του φωτός έτσι ώστε να μειώνεται η ενεργειακή κατανάλωση. Περαιτέρω πατέντες έχουν κατατεθεί από διάφορες εταιρίες για τον έλεγχο των παραθύρων αυτού του τύπου.

Η χρήση των παραθύρων αυτού του τύπου εξετάζεται και για εφαρμογές στη ναυτιλία **καθώς η λειτουργία τους απαιτεί πολύ μικρή κατανάλωση ενέργειας** και επιπλέον συνεισφέρουν στην εξοικονόμηση ενέργειας για τη διατήρηση της θερμοκρασίας στους εσωτερικούς χώρους ενδιαίτησης των αξιωματικών και του κατώτερου πληρώματος στα πλοία. Η εφαρμογή θα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε επιβατικά πλοία με μεγάλο αριθμό πληρώματος αλλά και επιβατών. Επιπλέον, οι χώροι ενδιαίτησης απαιτούν το συνεχή έλεγχο θερμοκρασίας ώστε να επιτρέπουν τη διαβίωση των ανθρώπων οι οποίοι διαμένουν αλλά και για την εξοικονόμηση ενέργειας που απαιτείται σε μεγάλο βαθμό για την διαχείριση του κλιματισμού.

3.4. Ηλεκτροχρωμικά παράθυρα

3.4.1. Εισαγωγή

Τα ηλεκτροχρωμικά συστήματα για έξυπνα παράθυρα δίνουν τη δυνατότητα βελτίωσης της ενεργειακής κατανάλωσης σε όλους τους κατασκευαστικούς τομείς. Η δυναμική διαμόρφωση των οπτικών ιδιοτήτων μιας τζαμαρίας, μεταξύ του ορατού και του υπεριώδους μήκους κύματος του φάσματος του φωτός, επιτρέπει την έξυπνη προσαρμογή των θερμικών και οπτικών ιδιοτήτων μιας τζαμαρίας, αναλόγως των μεταβλητών συνθηκών του εξωτερικού περιβάλλοντος. Αυτό επιτρέπει τον ιδανικό έλεγχο της διείσδυσης

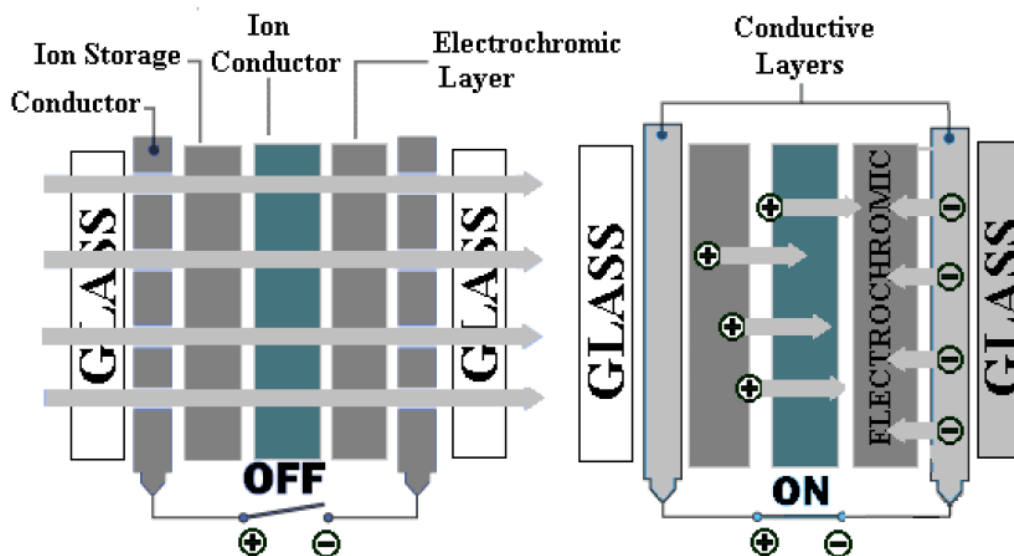
του φωτός σε εσωτερικούς χώρους. Τα συνεπαγόμενα πλεονεκτήματα είναι πολλαπλά και υπό συνεχή αξιολόγηση στην επιστημονική κοινότητα και βιβλιογραφία. Η μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης ειδικά σε περιόδους του καλοκαιριού (και του τεχνητού φωτισμού) καθίσταται σημαντική, ειδικά σε περιοχές όπου είναι απαραίτητη η συνεχής ή συχνή ψύξη του χώρου, οδηγώντας σε υψηλά ποσοστά εξοικονόμησης ενέργειας, εν συγκρίσει με συμβατικά διάφανα παράθυρα. Επιπλέον, η συνεχής προσαρμογή των οπτικών ιδιοτήτων του γυαλιού στις μεταβαλλόμενες εξωτερικές συνθήκες δίνει τη δυνατότητα δημιουργίας διαφόρων τρόπων διαχείρισης του έξυπνου παραθύρου, ακόμα και σε περιοχές που επικρατούν χαμηλότερες θερμοκρασίες, για να μειωθεί η αντηλιά που δημιουργείται και που μπορεί να προκαλεί δυσφορία στο ανθρώπινο δυναμικό που βρίσκεται στο χώρο αυτό.

3.4.2. Αρχή λειτουργίας

Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα κατασκευάζονται από υλικά τα οποία έχουν ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες (Granqvist C. , 1995). Στην ουσία, ο όρος αυτός περιγράφει υλικά τα οποία μπορούν και μεταβάλλουν το χρώμα τους υπό την επίδραση ηλεκτρικού ρεύματος. Οι ηλεκτροχρωμικές συσκευές έχουν τη δυνατότητα διαμόρφωσης της ηλιακής ενεργειακής ροής μέσα στο παράθυρο. Το γυαλί αυτό μπορεί να θεωρηθεί (υπό το πρίσμα αυστηρής ηλεκτροχημικής αναλογίας) ως μία ηλεκτρική μπαταρία κατασκευασμένη από λεπτά φιλμ συγκεκριμένων υλικών, της οποίας ο βαθμός φόρτισης είναι συσχετισμένος με το βαθμό οπτικής διαπερατότητας. Ο ηλεκτρισμός προκαλεί μία χημική αντίδραση στο υλικό αυτό η οποία και αλλάζει τις ιδιότητές του. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η χημική αντίδραση αλλάζει τον τρόπο με τον οποίο το υλικό αντανακλά και απορροφά το φως. Σε κάποιες συγκεκριμένες κατηγορίες ηλεκτροχρωμικών υλικών, η αλλαγή εντοπίζεται μεταξύ συγκεκριμένων χρωμάτων. Στα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα, το υλικό αλλάζει από έγχρωμα (αντανάκλαση του φωτός) σε διάφανο (όπου το χρώμα μεταδίδεται).

Στη βασική του μορφή, το παράθυρο αυτό για την κατασκευή του χρειάζεται το ηλεκτροχρωμικό υλικό αυτό και ένα σύστημα από ηλεκτρόδια για να μεταβάλλει τη χημική του κατάσταση από την έγχρωμη στη διάφανη μορφή και αντίστροφα.

Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα κατασκευάζονται με την εγκατάσταση των υλικών αυτών μεταξύ δύο επιφανειών γυαλιού. Στην επόμενη εικόνα απεικονίζεται μία τέτοια διάταξη.



Εικόνα 63 Διάταξη υλικών ηλεκτροχρωμικού παραθύρου

Στην Εικόνα 63 φαίνεται η διάταξη των υλικών σε ένα ηλεκτροχρωμικό παράθυρο από αριστερά προς δεξιά ως εξής: γυάλινο ή πλαστικό πάνελ, αγωγίμο οξειδίο, ηλεκτροχρωμικό επίστρωμα (όπως οξειδίο του βολφραμίου), ηλεκτρολύτης, αποθήκη ιόντων, ένα δεύτερο στρώμα αγωγίμου οξειδίου και ένα δεύτερο γυάλινο ή πλαστικό πάνελ. Στην αριστερή εικόνα φαίνεται το διάφανο παράθυρο ενώ δεν υφίσταται την επίδραση του ηλεκτρικού ρεύματος και στη δεξιά, υπό την επίδραση μίας χαμηλής τάσης η οποία επιφέρει

ροή ηλεκτρικού ρεύματος το παράθυρο αποκτάει μία έγχρωμη μορφή η οποία και εμποδίζει τη μετάδοση του φωτός.

Ένα σημαντικό συστατικό των ηλεκτροχρωμικών συσκευών είναι ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος μπορεί να άγει ιόντα αλλά και να μονώσει ηλεκτρόνια. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως σε ηλεκτροχρωμικά παράθυρα είναι σε υγρή μορφή, πήκτωμα ή στερεή μορφή. Οι υγροί ηλεκτρολύτες μπορεί όμως να υποστούν διαρροές ή εξάτμιση ένα περιέχουν διαλύτες. Τα ιόντα τα οποία κινούνται μέσα στον ηλεκτρολύτη, κατά την εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού πόλωσης, είναι συνήθως υδρογόνου και λιθίου, και σε μερικές περιπτώσεις ιόντα νατρίου. Τα ηλεκτροχρωμικά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως μεταλλικά οξειδία μετάβασης και οργανικά υλικά.

Στην πραγματικότητα η χημική αντίδραση η οποία λαμβάνει χώρα είναι μία αντίδραση οξειδωσης, μία αντίδραση στην οποία τα μόρια μία χημικής ένωσης χάνουν ένα ηλεκτρόνιο. Τα ιόντα τα οποία υπάρχουν στο ηλεκτροχρωμικό στρώμα μεταξύ των δύο πάνελ επιτρέπουν την αλλαγή από την ημιδιαφανή στη διάφανη κατάσταση. Τα ίδια ιόντα είναι που δίνουν την δυνατότητα απορρόφησης του φωτός. Μία πηγή τάσης είναι συνδεδεμένη στα δύο αγώγιμα στρώματα οξειδίων και η τάση που εφαρμόζεται οδηγεί τα ιόντα από το στρώμα αποθήκευσης ιόντων, μέσα από το αγώγιμο στρώμα οξειδίων στο ηλεκτροχρωμικό στρώμα. Αυτό επιτρέπει στο γυαλί να φαίνεται αδιαφανές. Με την απενεργοποίηση της πηγής τάσης, τα ιόντα απομακρύνονται από τα ηλεκτροχρωμικά στρώματα και πάλι στο στρώμα αποθήκευσης ιόντων και το παράθυρο ανακτά και πάλι την διάφανη μορφή του.

Οι εμπορικές ηλεκτροχρωμικές συσκευές χρησιμοποιούν υλικά που απορροφούν την ακτινοβολία (Jelle, 2015). Κατά συνέπεια, καθίσταται απαραίτητο να ληφθούν υπόψιν η διαμόρφωση των ηλεκτροχρωμικών φιλμ στις διάφανες επιφάνειες και η διαδρομή που ακολουθεί η ηλιακή ακτινοβολία σε διάφορες περιοχές. Είναι αναμενόμενο πως η αύξηση στη θερμοκρασία θα είναι σημαντική (μέχρι και 60 βαθμούς κελσίου) ένα το παράθυρο εγκατασταθεί σε οροφές ή στο ανώτατο κατάστρωμα ενός εμπορικού πλοίου. Εν αντιθέσει, τα θέματα που αφορούν υπερθέρμανση θα είναι λιγότερο σημαντικά σε περίπτωση τοποθέτησης στα πλαϊνά ενός πλοίου όπως είναι σε φινιστρίνια στα καταστρώματα (π.χ. χώροι εστίασης κατώτερου πληρώματος και αξιωματικών) και στα παράθυρα της γέφυρας, κυρίως εξαρτόμενα από τον προσανατολισμό και την τοποθεσία. Επιπλέον η τζαμαρία που κατασκευάζεται από ηλεκτροχρωμικά υλικά επηρεάζει το χρώμα των παραθύρων, μεταβάλλοντας την οπτική αλληλεπίδραση του χρήστη μεταξύ του εξωτερικού και εσωτερικού περιβάλλοντος. Αυτό το γεγονός είναι πολύ σημαντικό σε περίπτωση χρήσης των παραθύρων αυτών στις γέφυρες πλοήγησης των εμπορικών πλοίων καθώς η διαφάνειά τους και ο βαθμός που επιτρέπεται η αδιαφάνειά τους επίσης χαρακτηρίζεται από διεθνείς κανονισμούς που επιβάλλονται για την ασφαλή πλοήγηση των πλοίων και την αποφυγή συγκρούσεων στη θάλασσα. Κατά συνέπεια το είδος του ηλεκτροχρωμικού υλικού που θα επιλεγεί πρέπει να εξετασθεί εκτενώς, πριν επιλεγεί το έξυπνο παράθυρο. Ως παράδειγμα, μπορούμε να εξετάσουμε το τριοξείδιο του βολφραμίου (WO_3) το οποίο επιδεικνύει μια χρωματική μετάβαση από τη διαφανή κατάσταση σε μία απόχρωση του μπλε. Αλλά ηλεκτροχρωμικά υλικά μπορεί να δείχνουν μετάβαση σε χρώματα όπως το κόκκινο, το πράσινο, το καφέ, το βιολετί ή και το γκρι.

Με τη χρήση ενός ηλεκτροχρωμικού παραθύρου, το μόνο που χρειάζεται για την αλλαγή της αδιαφάνειας είναι η εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης. Για να διατηρηθεί ένα συγκεκριμένο επίπεδο σκιάς δε είναι απαραίτητη η συνεχής παροχή τάσης, αλλά επαρκεί η εφαρμογή τάσης για να επιτευχθεί η αλλαγή και, σε μετέπειτα στάδιο, αντίστοιχο επίπεδο τάσης για να αντιστραφεί η αδιαφάνεια.

3.4.3. Αξιολόγηση απόδοσης ηλεκτροχρωμικών παραθύρων

Όπως έχει προαναφερθεί και έχει διαπιστωθεί, τα παράθυρα σε διάφορες κατασκευές είναι υπεύθυνα για ένα αξιόλογο ποσοστό θερμικής απώλειας (Rezaei, Shannigrahi, & Ramakrishna, 2017). Γι' αυτό το λόγο η σωστή τοποθέτηση του ηλεκτροχρωμικού φιλμ μέσα σε τζαμαρίες διπλού ή και τριπλού τοιχώματος επηρεάζουν σημαντικά τις θερμικές ιδιότητες του παραθύρου. Σε τζαμαρίες διπλού τοιχώματος στις οποίες τα κενά περιέχουν αδρανές αέριο, το ηλεκτροχρωμικό επίστρωμα θα πρέπει να τοποθετηθεί στην εσωτερική επιφάνεια ώστε να μη προκληθούν δευτερεύουσες θερμικές συσσωρεύσεις το καλοκαίρι καθώς και υπερθέρμανση του γυαλιού. Επιπλέον, το διάφανο και αγώγιμο φιλμ, που χρησιμοποιείται συνήθως στα ηλεκτροχρωμικά επιστρώματα, επιδεικνύει συνήθως, συμπεριφορά χαμηλής εκπομπής που ευνοεί το έλεγχο θερμικών μεταφορών λόγω ακτινοβολίας. Με τον τρόπο αυτό, τα ηλεκτροχρωμικά φιλμ

είναι κατάλληλα και για στατικό επιλεκτικό αλλά και για δυναμικό έλεγχο της ηλιακής ακτινοβολίας την ίδια στιγμή. Σε διαφορετικές διατάξεις, τα ηλεκτροχρωμικά φιλμ μπορούν να τοποθετηθούν αναμέσα στα στρώματα γυαλιού ασφαλείας, χρησιμοποιώντας το PVB (polyvinyl butyral) ως στερεό ηλεκτρολύτη (Granqvist, Pehlivan, & Niklasson, 2018). Το γυαλί ασφαλείας μπορεί να λειτουργήσει ως ηλεκτροχρωμική διάταξη ή και για να βελτιώσει της δομικές ιδιότητες ενός εξωτερικού πάνελ, ανάλογα με τους κανονισμούς που απαιτούνται για μία συγκεκριμένη εφαρμογή.

Διάφορες ποσοτικές αναλύσεις της εξοικονόμησης ενέργειας που μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση έξυπνων παραθύρων έχουν διενεργηθεί στο παρελθόν (Azens & Granqvist, 2003). Λαμβάνοντας υπόψιν πως η πυκνότητα της ηλιακής ενέργειας που πέφτει σε ένα παράθυρο μπορεί να φτάσει και τα 1000KWh/(m²yr) με το μισό αυτής της πυκνότητας να είναι το ορατό φως. Το πόσο της ελεγχόμενης ενέργειας μπορεί, με διαμόρφωση από 7% έως 75%, να φτάσει και τα 340KWh/(m²yr), με περαιτέρω έλεγχο που αφορά το χρόνο που ένας χώρος είναι κατειλημμένος από ανθρώπους έως και 170KWh/(m²yr). Έχοντας υπόψιν πως οι χώροι ενδιαίτησης ενός πλοίου και η γέφυρα είναι κατειλημμένοι από ανθρώπους σε αρκετά μεγάλο ποσοστό για λόγους ασφαλείας, η εξοικονόμηση ενέργειας σε ένα πλοίο μπορεί να είναι (ποσοστιαία) μεγαλύτερη.

Η ενσωμάτωση έξυπνων παραθύρων έχει συσχετιστεί με αρκετά οφέλη (Piccolo A., 2010) όπως: η μείωση των αναγκών ψύξης το καλοκαίρι μειώνοντας το συντελεστή απόδοσης ηλιακής θερμότητας (SHGC – solar heat gain coefficient) σε τζαμαρίες, την λειτουργία σε καταστάσεις υψηλής μετάδοσης το χειμώνα με σκοπό τη μεγιστοποίηση παθητικής απόδοσης των ηλιακής θερμότητας, μείωση τεχνητού φωτισμού χάρη στην καλύτερη εκμετάλλευση του φυσικού φωτός, μείωση στην αντηλιά και στις συμβατικές συσκευές σκίασης, ανεμπόδιση θεώρηση του περιβάλλοντος χώρου, συνεχής ρύθμιση του SHGC ανάλογα με τις συνθήκες του καιρού. Τα πλεονεκτήματα αυτά καθίστανται σημαντικά ιδιαίτερα σε ποντοπόρα πλοία τα οποία ταξιδεύουν ανά τον κόσμο και σε συνεχώς μεταβλητές συνθήκες καιρού και φωτός.

Έχει διαπιστωθεί πως η εξοικονόμηση ενέργειας χάρη στη χρήση έξυπνων παραθύρων και η άνεση στους εσωτερικούς χώρους αντιπροσωπεύεται από μία στρατηγική ιδανικού ελέγχου των συσκευών αυτών (Jonsson & Roos, 2010). Με την υιοθέτηση διαφορετικών τιμών SHGC ως στόχο, όπως για παράδειγμα σε χρονικές περιόδους που κάποιοι χώροι δεν καταλαμβάνονται και ανάλογα με τις θερμικές απαιτήσεις της κάθε εποχής. Τέσσερις διαφορετικές στρατηγικές αναπτύχθηκαν με σκοπό την βελτιστοποίηση χρήσης ενέργειας, τη μείωση του τεχνητού φωτισμού, τη μείωση της αντηλιάς όταν ο ήλιος βρίσκεται χαμηλά στον ουρανό, η χρήση με διαφορετικά πρότυπα ελέγχου σε γραφεία και χώρους εργασίας (δηλαδή η βελτιστοποίηση χρήσης του φωτός της ημέρας κατά τη διάρκεια ωρών γραφείου και οι ώρες που τα γραφεία είναι άδεια όπως π.χ. το σαββατοκύριακο). Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα επέδειξαν την μεγαλύτερη εξοικονόμηση ενέργειας σε σχέση με άλλες τεχνολογίες, με τη βελτιστοποίηση κατά τις ώρες γραφείου να επιδεικνύει εξοικονόμηση έως και 200KWh/(m²yr) με κανονικοποίηση στην επιφάνεια της τζαμαρίας.

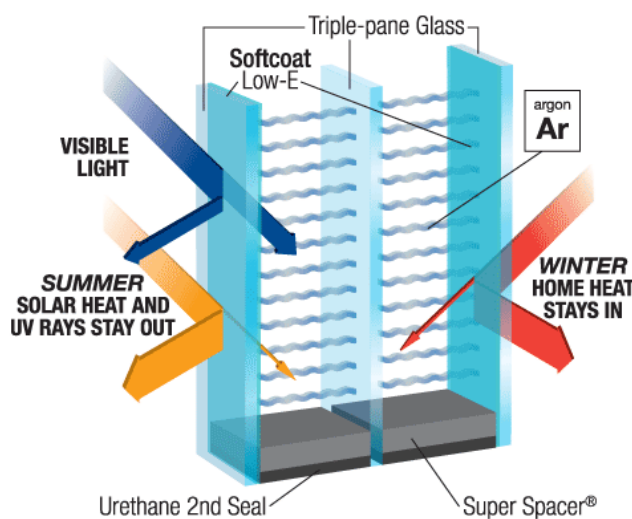
Το 2012, ένα κελί δοκιμών ελέγχθηκε χρησιμοποιώντας το EnergyPlus, γνωστή μηχανή δυναμικών προσομοιώσεων, για τη σύγκριση τζαμαρίας κατασκευασμένης από ηλεκτροχρωμικά υλικά (SHGC = 0.468 έως 0.163) με κοινό γυαλί (SHGC = 0.462) και ένα ακόμη δείγμα το οποίο χρησιμοποιεί εξωτερικό σύστημα σκίασης ή περσίδες (SHGC = 0.759 όταν είναι αναρτημένο προς τα πάνω) σε ένα κτήριο (Aste, Compostella, & Mazzon, 2012). Μία ελάχιστη τιμή φωτισμού τέθηκε ως όριο για τη δυνατότητα διεξαγωγής εργασίας (περίπου 500lx). Εκτός αυτού, το σύστημα ελέγχου είχε ως σκοπό την ενεργοποίηση των συστημάτων σκίασης σε περίπτωση που ο συντελεστής αντηλιάς ξεπερνούσε μία τιμή (περίπου 19) και όταν η ηλιακή ακτινοβολία που έφτανε στα παράθυρα ήταν ανώτερη των 200 W/m². Οι προσομοιώσεις που χρησιμοποιήθηκαν έδειξαν πως η χρήση ηλεκτροχρωμικής τζαμαρίας μείωνε τη χρήση ενέργειας κατά 39.5% εν συγκρίσει με κοινό γυαλί και κατά 26.2% εν συγκρίσει με το σύστημα περσίδων.

Η εξοικονόμηση ενέργειας με χρήση ηλεκτροχρωμικών παραθύρων ελέγχθηκε και σε διαφορετικές κλιματικές ζώνες και στην Αμερική σε τζαμαρίες που καταλάμβαναν επιφάνειες με αναλογία επιφάνειας παραθύρου προς επιφάνεια τοίχου περί το 60% (WWR = 60%). Με τη χρήση της λογισμικού προσομοίωσης eQuest, συγκρίθηκε η απόδοση ηλεκτροχρωμικών παραθύρων με δυνατότητα ρυθμιζόμενης σκίασης, με σύστημα ελέγχου που μεγιστοποιούσε τη χρήση του φωτός της ημέρας, με διάφορες τεχνολογίες στατικών παραθύρων (Sbar, Podbelski, Yang, & Pease, 2012). Σε όλες τις κλιματικές ζώνες, η εξοικονόμηση ενέργειας που επετεύχθη ήταν πάνω το 45% σε σύγκριση με τα συμβατικά

παράθυρα. Σημαντικές μειώσεις στις απαιτήσεις ενέργειας ειδικά σε περιόδους αιχμής παρατηρήθηκαν σε όλα τα κτήρια τα οποία ήταν εξοπλισμένα με ηλεκτροχρωμικά παράθυρα. Επιπλέον, η μείωση αυτή της μέγιστης απαιτούμενης ενέργειας οδήγησε και σε μείωση του εξοπλισμού κλιματισμού. Συνεπώς, η χρήση των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων, εκτός από την εξοικονόμηση ενέργειας και τη χρήση του ελέγχου του φωτός της ημέρας, επιτρέπει και τη μείωση των εγκαταστάσεων κλιματισμού και άλλων συστημάτων ελέγχου του περιβάλλοντος των εσωτερικών χώρων με συνεπαγόμενη μείωση των κεφαλαιουχικών δαπανών με μερικό επίσης συμψηφισμό των εξόδων για την εγκατάσταση ηλεκτροχρωμικών παραθύρων και των συστημάτων ελέγχου τους.

Επίσης, η χρήση των παραθύρων αυτών έχει ελεγχθεί και σε περιοχές της Μεσογείου, για την ανακαίνιση παλαιών κτηρίων. Οι προσομοιώσεις που διεξήχθησαν χρησιμοποίησαν διαφορετικές εγκαταστάσεις προσανατολισμού των παραθύρων και επιφάνειες με χρήση φασματικών δεδομένων τα οποία ήταν διαθέσιμα από χρήση ηλεκτροχρωμικών παραθύρων της εταιρείας Sage Glass (Tavares, Gaspar, Martins, & Frontini, 2014). Κατά της προσομοιώσεις διαπιστώθηκε εξοικονόμηση ενέργειας μεταξύ 20 και 37 KWh/(m²yr) με κανονικοποίηση στην επιφάνεια παραθύρου. Αν και οι τιμές αυτές φαίνονται χαμηλές σε σχέση με τις τιμές που διαπιστώθηκαν σε άλλες δοκιμές, ενδέχεται (σύμφωνα με τους συγγραφείς) οι άλλες μελέτες να χρησιμοποίησαν οπτικές ιδιότητες πρωτοποριακών τεχνολογιών ηλεκτροχρωμικών παραθύρων που είναι διαθέσιμες σε ερευνητικά κέντρα και όχι αποκλειστικά τεχνολογίες που εφαρμόζονται ήδη στην αγορά. Επιπλέον, υπάρχει η πιθανότητα ορισμένες έρευνες να μη λαμβάνουν υπόψιν τους τις εποχές κατά τις οποίες υπάρχει μεγάλη αύξηση θερμοκρασίας και το πως τα έξυπνα παράθυρα μπορούν να επηρεαστούν αρνητικά κατά τις περιόδους αυτές.

Μία ολοκληρωμένη αξιολόγηση όλων των διαθέσιμων τεχνολογιών ηλεκτροχρωμικών παραθύρων, σε εμπορικό αλλά και ερευνητικό στάδιο, παρουσιάστηκε το 2016 (Sibilio, και συν., 2016). Σύμφωνα με την αναφορά αυτή τα ηλεκτροχρωμικά στρώματα είναι τυπικά εγκατεστημένα σε γυαλί διπλού ή τριπλού τοιχώματος, συμπεριλαμβανομένου και ενός στρώματος γυαλιού χαμηλής εκπομπής (low-E (missivity) glass pane) (Εικόνα 64) για τη μεγιστοποίηση της θερμικής απόδοσης.



Εικόνα 64 Τζάμι χαμηλής εκπομπής

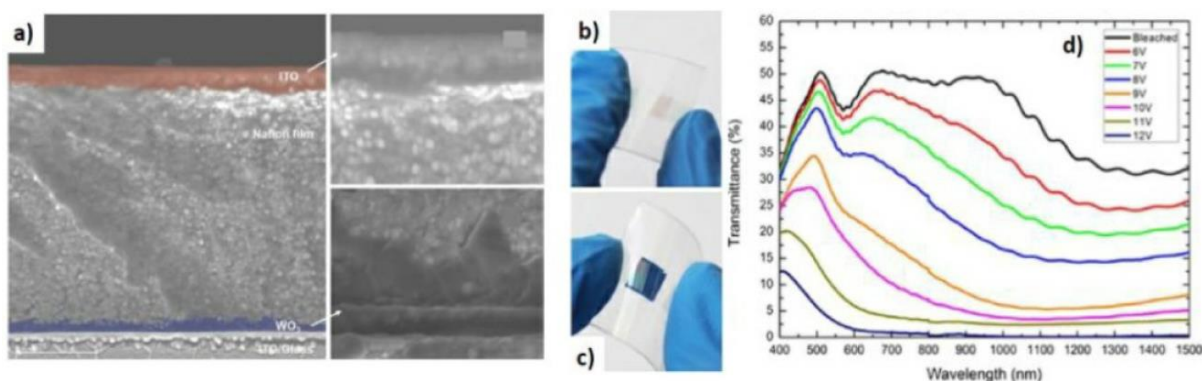
Οι ελάχιστες τιμές ορατής διαπερατότητας στην κατάσταση κατά την οποία το τζάμι είναι διαμπερές μεταβάλλονται από 0.4 έως 0.5, ενώ ο ελάχιστος SHGC που παρατηρήθηκε κυμαινόταν μεταξύ 0.29 και 0.32, στην ίδια οπτική κατάσταση. Οι μέγιστες τιμές διαπερατότητας στην κατάσταση που το τζάμι είναι σκιασμένο κυμαίνονταν μεταξύ 0.09 και 0.1, με το SHGC να μεταβάλλεται από 0.1 έως 0.13. Όλα τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα που ερευνήθηκαν είχαν κατασκευαστεί με χρήση συνεχούς ρεύματος και πολύ χαμηλές τάσης μεταξύ 1V και 5V. Ο χρόνος που απαιτείται για την εναλλαγή μεταξύ διαμπερούς κατάστασης και σκιασμένης κυμαίνεται από 7 έως και 20 λεπτά. Κατά την αξιολόγηση αυτή διαπιστώθηκε πως οι συσκευές ηλεκτροχρωμικής κατασκευής επιτρέπουν την εξοικονόμηση ενέργειας σε υψηλό βαθμό (από 39% έως και 59% σε ορισμένες περιπτώσεις) αλλά τα πλεονεκτήματά τους επηρεάζονται εκτενώς

από τον προσανατολισμό της εγκατάστασής τους, τις στρατηγικές ελέγχου της λειτουργίας τους, τις κλιματικές συνθήκες αλλά και την περιοχή στην οποία βρίσκεται η εγκατάσταση.

Σε πειραματικές και αριθμητικές προσομοιώσεις που διεξήχθησαν, χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια που τοποθετήθηκαν με νότιο και δυτικό προσανατολισμό, συλλέγοντας δεδομένα στη Μεσσίνα (Ιταλία) σε καθαρό ουρανό (Piccolo, Marino, Nucara, & Pietrafesa, 2018). Κατά την έρευνα αυτή η αποδοτικότητα των ηλεκτροχρωμικών συσκευών αξιολογήθηκε σε θέματα που αφορούν υπερθέρμανση του εσωτερικού τζαμιού σε ένα παράθυρο, εξετάζοντας τη διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στην εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια στις δύο καταστάσεις διαπερατότητας (διαμπερή και σκιασμένη). Όπως ήταν αναμενόμενο, στην σκιασμένη κατάσταση η διαφορά ήταν μεγαλύτερη. Αυτό το γεγονός εξηγείται από το ηλεκτροχρωμικό φαινόμενο, του οποίου η λειτουργία είναι κατά κύριο λόγο η απορρόφηση της ακτινοβολίας, όχι η αντανάκλαση και επιδεικνύει τη δυνατότητα του μεταβαλλόμενου γυαλιού να μειώνει τα θερμικά φορτία κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Με περαιτέρω ανάλυση των διαφορετικών συστατικών της θερμότητας που εισέρχονται σε εσωτερικούς χώρους, παρατηρήθηκε πως η άμεση ακτινοβολία μειώνεται κατά 83% ενώ μία αύξηση κατά 46% παρατηρήθηκε στη θερμική ακτινοβολία (αν και σε απόλυτες τιμές η θερμική ακτινοβολία είναι 7.5% της άμεσης ακτινοβολίας) και αύξηση κατά 14% στην θερμική μεταφορά εξ' απαγωγής, με μία παράλληλη καθαρή μείωση έως 64% δοκίμια με νότιο προσανατολισμό (70% για τα δοκίμια με δυτικό προσανατολισμό). Για περαιτέρω μείωση της μεταφοράς θερμότητας προτάθηκε η χρήση επιστρώσεων χαμηλής εκπομπής (low-E(missivity) glass pane) στην τρίτη επιφάνεια (για τζαμαρίες με γυαλί τριπλού τοιχώματος) το οποίο είναι ήδη υποχρεωτικό σύμφωνα με τα EU Directives, σε όλες τις κλιματικές ζώνες για να τηρούνται οι προαπαιτήσεις θερμικές διαπερατότητας.

Η πιθανή εξοικονόμηση ενέργειας ερευνήθηκε επίσης και στην Αμερική με δυναμικές προσομοιώσεις που αφορούν την ενσωμάτωση ηλεκτροχρωμικών συσκευών υπέρυθρης περιοχής σε όλες τις κλιματικές περιοχές. Κατά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των δυναμικών προσομοιώσεων διαπιστώθηκε πως μπορούσε να επιτευχθεί εξοικονόμηση ενέργειας έως και 50% (Deforest, και συν., 2013). Αυτού του τύπου τα παράθυρα, σε διαφοροποίηση των συμβατικών ηλεκτροχρωμικών παραθύρων, δύνανται να διαμορφώσουν την θερμική ακτινοβολία ενώ παραμένουν διάφανα στο ορατό φως, χωρίς να επηρεάζουν το φυσικό φωτισμό που προσφέρεται την ημέρα αλλά και χωρίς να έχουν οποιαδήποτε επίπτωση στην εξωτερική αισθητική ενός κτηρίου.

Το 2018, αξιολογούνται και τα αποτελέσματα της καινοτόμου τεχνολογίας solid-state (Εικόνα 65) για χρήση σε ηλεκτροχρωμικά παράθυρα κτηρίων, χρησιμοποιώντας ερευνητικά δεδομένα για να τροφοδοτηθούν υπολογιστικές προσομοιώσεις με το λογισμικό EnergyPlus (Cannavale, Martellotta, Cossari, Gigli, & Ayr, 2018).



Εικόνα 65 Ηλεκτροχρωμικά παράθυρα τύπου solid-state

Στην Εικόνα 65 απεικονίζονται: (α) μία εικόνα από τη μέση τομή ηλεκτροχρωμικής συσκευής που έχει παρθεί με τη μέθοδο της μικροσκοπικής σάρωσης ηλεκτρονίων, (b, c) φωτογραφίες που διευκρινίζουν την κατασκευή της συσκευής σε ελαστικά στρώματα ναφθαλικού πολυαιθυλενίου, σε διαμπερή και έγχρωμη

κατάσταση, (d) προσφερόμενη διαπερατότητα σε διάφορες συνθήκες διαμόρφωσης ανάλογα με την εφαρμοζόμενη εξωτερική τάση (Cossari, Cannavale, Gambino, & Gigli, 2016).

Η προαναφερθείσα τεχνολογία συγκρίθηκε με τα εμπορικά ηλεκτροχρωμικά παράθυρα, ένα συμβατικό παράθυρο και ένα παράθυρο κατασκευασμένο με επιλεκτικό γυαλί, σε τρεις διαφορετικές περιοχές: στο Λονδίνο, στη Ρώμη και στο Ασουάν. Το καινοτόμο προσαρμοστικό σύστημα ελεγχόταν με βάση μία στρατηγική βασισμένη στην φωτεινότητα και ήταν επίσης συμβατό με αναδιπλούμενα ρολά με σκοπό τη μεγιστοποίηση της αποθήκευσης θερμικών φορτίων κατά τη διάρκεια του χειμώνα, σε σύγκριση με το εμπορικό ηλεκτροχρωμικό παράθυρο και το παράθυρο με επιλεκτικό γυαλί. Οι πιο χαμηλές ενεργειακές καταναλώσεις διαπιστώθηκαν κατά τη διάρκεια χρήσης της καινοτόμου τεχνολογίας, με δυνατότητα μείωσης της απαιτούμενης ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας από 28.7kWh/(m²*yr) σε 20.7 kWh/(m²*yr), στο βέλτιστο σενάριο, που παρατηρήθηκε στη Ρώμη.

Πιο πρόσφατα διενεργήθηκαν αξιολογήσεις των προσαρμοστικών τεχνολογιών χρωμογόνων υλικών (που είναι ήδη εμπορικά διαθέσιμες) με υπολογιστικές προσομοιώσεις (Tällberg, Jelle, Loonen, Gao, & Hamdy, 2019). Έγινε σύγκριση των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων με φωτοχρωμικά και θερμοχρωμικά παράθυρα. Κατά τη σύγκριση, διαπιστώθηκε πως τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα με στρατηγικές ελέγχου διαφόρων παραμέτρων είχαν τη χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας. Οι τρεις βασικές μέθοδοι ελέγχου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: η θερμοκρασία λειτουργίας, η ακτινοβολία που προσέπιπτε στη εξωτερική επιφάνεια και η ένταση της φωτεινότητας στο επίπεδο εγκατάστασης των παραθύρων. Ο πρώτος τρόπος ελέγχου διαπιστώθηκε να έχει τα καλύτερα αποτελέσματα κατά τη διεξαγωγή των προσομοιώσεων των συγγραφέων. Παρατηρήθηκε επίσης σε σύγκριση με τις λοιπές τεχνολογίες, η ενδεχόμενη εξοικονόμηση ενέργειας των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων ήταν χαμηλότερη, πιθανώς λόγω του λόγου επιφάνειας παραθύρου προς επιφάνεια τοιχώματος (WWR – Window to wall ratio) που υιοθετήθηκε. Συγκεκριμένα, στη προσομοίωση η ανάλυση έγινε με τον περιορισμό χρήσης ενός δωματίου και μόνο όπου όλοι οι τοίχοι είχαν το ρόλο εξωτερικής επιφάνειας αντί ενός μοντέλου ολόκληρου κτηρίου με εφαρμογή διαφορετικών στρατηγικών ελέγχου ανά περίπτωση και περιοχή.

3.5. Σύγκριση τεχνολογιών έξυπνων παραθύρων

Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των διαφόρων τεχνολογιών έξυπνων παραθύρων για χρήση σε ναυτιλιακές εφαρμογές παρατίθενται στις επόμενες παραγράφους.

3.5.1. Suspended particle devices (SPD) and Polymer dispersed liquid crystal devices (PDLCD)

- Πλεονεκτήματα
 - Γρήγορη εναλλαγή μεταξύ σκιασμένης και διαφανής κατάστασης
- Μειονεκτήματα
 - Χρειάζεται ηλεκτρισμό για να παραμένει διάφανο
 - Ανάγκη διακόπτη για εναλλαγή μεταξύ διάφανης και σκιασμένης κατάστασης
 - Στη διάφανη κατάσταση η διαφάνεια είναι περιορισμένη

3.5.2. Θερμοχρωμικές συσκευές

- Πλεονεκτήματα
 - Δεν χρειάζονται καλώδια και πηγή τάσης,
 - Έχουν μηδενική κατανάλωση ενέργειας και εύκολη εγκατάσταση
 - Χαμηλότερη τιμή (60-80% της τιμής των ηλεκτροχρωμικών γυαλιών)
 - Μένουν διάφανα ακόμα και στην σκιασμένη κατάσταση
- Μειονεκτήματα
 - Δεν υπάρχει ομοιομορφία στο σκιασμό ανάλογα με τη άμεση πρόσπτωση του φωτός
 - Δεν είναι ενεργά μεταβαλλόμενα
 - Ο αριθμός των προμηθευτών είναι περιορισμένος

3.5.3. Ηλεκτροχρωμικές συσκευές

- Πλεονεκτήματα
 - Απεριόριστα και ενεργά διαμορφώσιμες
 - Μένουν διάφανα ακόμα και στην σκιασμένη κατάσταση

- Ο ηλεκτρισμός απαιτείται μόνο κατά την διάρκεια της μεταβολής κατάστασης
- Μειονεκτήματα
 - Η εναλλαγή μεταξύ της διάφανης κατάστασης και της πιο σκοτεινής απαιτεί χρόνο έως και 10 λεπτά.

3.5.4. Αεριοχρωμικές συσκευές

- Πλεονεκτήματα
 - Η μεταβολή κατάστασης χρειάζεται λιγότερο από 60 δευτερόλεπτα
- Μειονεκτήματα
 - Δεν υπάρχουν διαθέσιμα εμπορικά προϊόντα

3.6. Εφαρμογή έξυπνων παραθύρων στη ναυτιλία

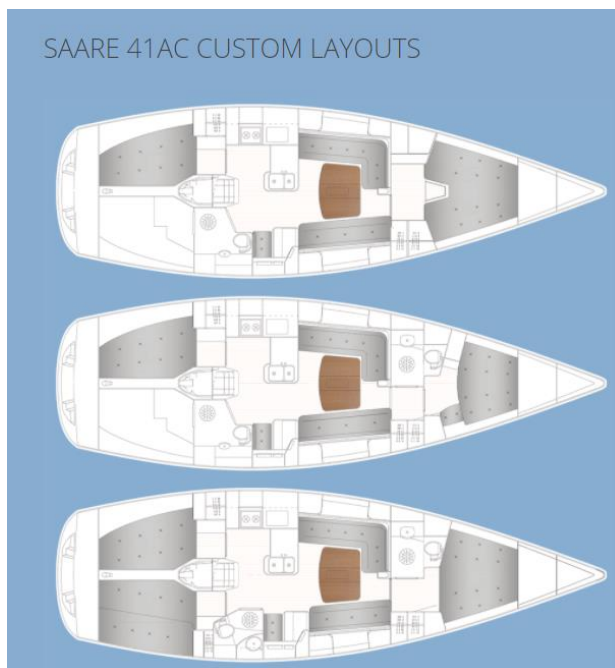
Τα έξυπνα παράθυρα εξετάστηκαν και για χρήση σε ναυτιλιακές εφαρμογές, αλλά σε πιο περιορισμένο βαθμό σε σχέση με τις έρευνες που έχουν διεξαχθεί για χρήση σε κτήρια.

Είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψιν οι παράγοντες που επηρεάζονται από τη λειτουργία των παραθύρων όταν αυτά εγκαθίστανται σε πλοία ή σε μικρά σκάφη. Είναι επίσης μείζονος σημασίας να εξεταστούν οι παράγοντες οι οποίοι διέπουν τη λειτουργία των πλοίων και την αλληλεπίδραση με το φως.

Τα ποντοπόρα πλοία διανύουν αποστάσεις οι οποίες καλύπτουν μεγάλα εύρη κλιματικών καταστάσεων αλλά και θερμοκρασιών. Στην περίοδο ενός ταξιδιού ένα πλοίο μπορεί να διανύσει τον ισημερινό και να περάσει από το βόρειο στο νότιο ημισφαίριο ή και αντίστροφα. Κατά τη διάρκεια του ταξιδιού, οι κλιματικές αλλαγές ενδέχεται να είναι δραστικές. Συνεπώς ένα έξυπνο παράθυρο θα πρέπει να μπορεί να ανταποκρίνεται στις αλλαγές αυτές και να μπορεί να μεταβάλλει το βαθμό αδιαφάνειάς του σε μεγάλο εύρος. Ακόμα και σε μικρά σκάφη, των οποίων τα ταξίδια είναι σε τοπικό επίπεδο, οι αλλαγές μπορούν να είναι δραστικές, αλλά πάντα περιορίζονται από το τοπικό κλίμα την εκάστοτε περίοδο.

3.6.1. Έξυπνα παράθυρα σε γιοτ

Με γνώμονα τους παραπάνω περιορισμούς, εξετάστηκε η εφαρμογή έξυπνων παραθύρων σε γιοτ της εταιρίας Saare. Τα γιοτ που χρησιμοποιήθηκαν για λόγους δοκιμής είναι τα Saare 41 / Saare 36. Μια ενδεικτική διάταξη των εν λόγω γιοτ φαίνεται στην Εικόνα 66. Το σκάφος είναι μήκους 12,5 μέτρων και μέγιστου πλάτους 3,92 μέτρων.



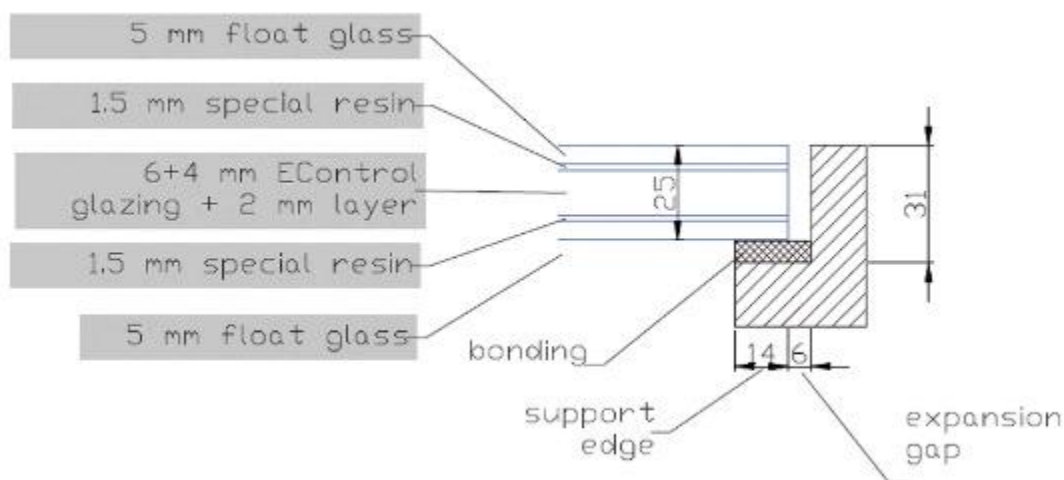
Εικόνα 66 Ενδεικτική διάταξη του Saare 41AC

Ο σκοπός επιλογής ενός τέτοιου σκάφους ήταν η αξιολόγηση της δυνατότητας ρύθμισης του εσωτερικού κλίματος της καμπίνας των γιοτ. Στην ουσία η μείωση της θέρμανσης εξαιτίας των παραθύρων, συμπεριλαμβανομένων και των περιοχών που είναι καλυμμένες με GRP, η μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης λόγω του συστήματος κλιματισμού, η αύξηση της άνεσης και η διασφάλιση της προστασίας του προσωπικού χώρου. Με βάση τις απαιτήσεις αυτές αναπτύχθηκε ένα πρωτότυπο βασισμένο στα ηλεκτροχρωμικά υλικά με γνώμονα την απαίτηση ηλεκτρισμού για την αλλαγή κατάστασης του παραθύρου και τον ενεργό έλεγχο σε διάφορες αποχρώσεις όπως φαίνεται και στην Εικόνα 67.



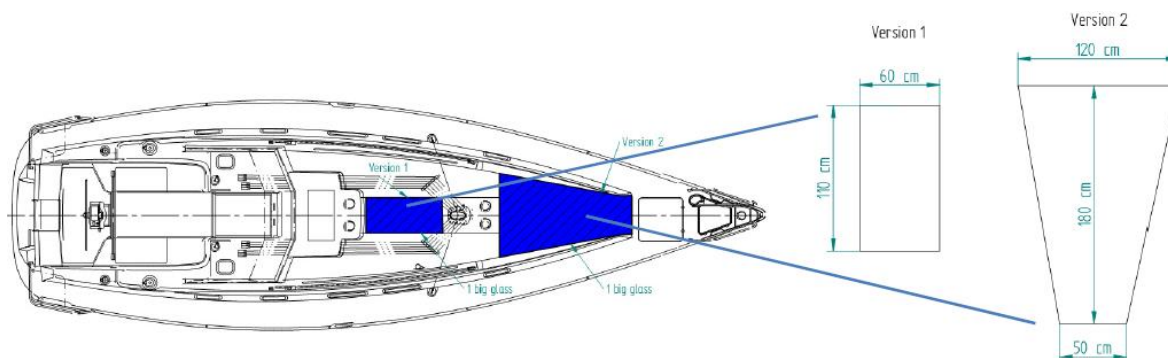
Εικόνα 67 Αποχρώσεις ηλεκτροχρωμικού παραθύρου

Οι δυσκολίες που αντιμετωπίστηκαν κατά τις δοκιμές (Lummer & Tabri, 2014) αφορούσαν στη διευκρίνιση των φορτίων σχεδιασμού, το σχεδιασμό των στρωμάτων του γυαλιού, το σχεδιασμό του πλαισίου στήριξης και η ενσωμάτωση του συστήματος ελέγχου στο σχεδιασμό του σκάφους. Εντέλει επιλέχθηκε η κατασκευή με: δυο στρώματα γυαλιού 5 χιλιοστών στην εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια, δύο στρώματα ειδικής ρητίνης στις εσωτερικές επιφάνειες των δυο γυαλιών αυτών, ένα στρώμα 6+4 χιλιοστών ηλεκτροχρωμικού γυαλιού και ακόμα ένα στρώμα 2 χιλιοστών όπως φαίνεται στην Εικόνα 68.



Εικόνα 68 Διατομή γυαλιού το οποίο χρησιμοποιήθηκε στα γιοτ τύπου Saare

Στο αρχικό σκάφος στο οποίο επιδιώχθηκε η ενσωμάτωση του ηλεκτροχρωμικού γυαλιού, διαπιστώθηκε πως η αρχιτεκτονική του θα απαιτούσε ένα βαθμό κυρτότητας λόγω της μορφής της γάστρας του σκάφους. Όμως, η αρχιτεκτονική και οι δυνατότητες κατασκευής των παραθύρων αυτών δεν επιτρέπουν την διαμόρφωσή τους με κυρτότητα με αποτέλεσμα να μη μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο σκάφος τύπου Saare 46. Στην επόμενη εικόνα, παρουσιάζεται η εξεταζόμενη τοποθέτηση του παραθύρου:

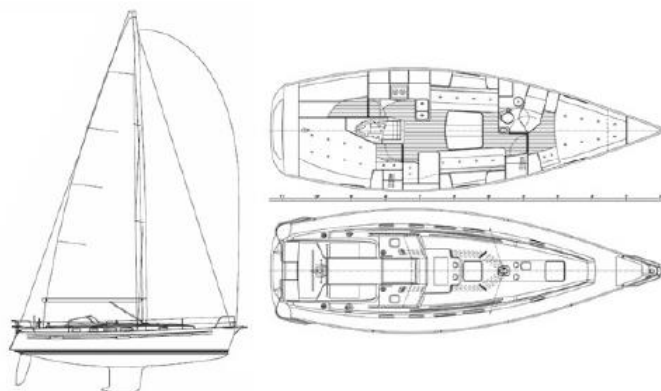


Εικόνα 69 Παράθυρα στο Saare 46

Κατά συνέπεια, επιλέχθηκε ένα καινούριο σκάφος για εξέταση της ενσωμάτωσης του ηλεκτροχρωμικού παραθύρου, το Saare 38 (Εικόνα 70). Το παράθυρο προς αντικατάσταση ήταν τοποθετημένο στην περιοχή της γάστρας που επικεντρώνεται στην πλώρη. Ήταν κατασκευασμένο σύμφωνα με τα πρότυπα της κατηγορίας A του προτύπου ISO 12216:2002 και επίπεδης διαμόρφωσης που επέτρεπε την αντικατάστασή του με ένα παράθυρο ηλεκτροχρωμικών υλικών.

Το μεταβαλλόμενο στρώμα το οποίο επιλέχθηκε προέρχεται από την εταιρία EControl-Glas (<http://www.econtrol-glas.de>) το οποίο επέτρεπε τη μεταβολή της διαπερατότητας του φωτός από 15-55% και προσέφερε ένα προσαρμοστικό στρώμα ανάμεσα 4+4 χιλιοστών ή 4+6 χιλιοστών. Λόγω της περιορισμένης διασποράς της τεχνολογίας αυτής, η συγκεκριμένη εταιρία δεν είχε δείγματα από εφαρμογές στη ναυτιλία σε προηγούμενες περιόδους.

Λόγω της εφαρμογής σε θαλάσσιο περιβάλλον καθίσταται απαραίτητη η περαιτέρω μελέτη της κατασκευής για να μπορεί το συγκεκριμένο παράθυρο να υφίσταται διάφορα μεταβαλλόμενα φορτία. Κατά συνέπεια, κρίθηκε απαραίτητη η κατασκευή γυαλιού ασφαλείας με σκοπό την επαρκή αντοχή στα φορτία του θαλάσσιου περιβάλλοντος, η επαρκής προστασία και στεγανοποίηση από την εισροή αλάτων, υγρασίας και σωματιδίων που μπορεί να παρουσιαστούν στη θάλασσα και η συμμόρφωση με τους κανονισμούς των αναγνωρισμένων οργανισμών για τις μπουκαπόρτες των γιοτ. Εν τέλει, κρίνεται αναγκαία και η κατασκευή συγκεκριμένου πλαισίου για τη στήριξη του παραθύρου αυτού.



Εικόνα 70 Απεικόνιση διάταξης του Saare 38

Κατά την κατασκευή του καινούριου παραθύρου, θεωρήθηκε απαραίτητο να είναι δυνατή η άμεση αντικατάσταση του υπάρχοντος φεγγίτη χωρίς περαιτέρω τροποποιήσεις στην υπάρχουσα κατασκευή, προς αποφυγήν επιπλέον κόστους και πολυπλοκότητας. Ο φεγγίτης ο οποίος κατασκευάστηκε φαίνεται στην Εικόνα 71.



Εικόνα 71 Φεγγίτης που κατασκευάστηκε για το Saare 38

Κατά τις δοκιμές με τα παράθυρα αυτού του τύπου στα εν λόγω σκάφη, διαπιστώθηκαν τα εξής θέματα που αφορούν την εφαρμογή των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων σε σκάφη:

- Το πάχος του γυαλιού που απαιτείται στις εφαρμογές σε θαλάσσιο περιβάλλον είναι μεγαλύτερο σε σχέση με τα συμβατικά γυαλιά ώστε να πληρούνται οι απαιτήσεις των διεθνών κανονισμών για την εξασφάλιση της στεγανότητας
- Το σύστημα ελέγχου του παραθύρου απαιτεί ανάλυση και περαιτέρω αξιολόγηση για την εφαρμογή του
- Η παραγωγή και αξιολόγηση της αποδοτικότητας του παραθύρου αυτού σε θαλάσσιο περιβάλλον απαιτεί μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών

Η εφαρμογή αυτή αξιολογήθηκε και χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση στα πλαίσια ανάπτυξης μια τεχνικής λύσης για έξυπνα παράθυρα. Όμως είναι αναγκαία η αξιολόγηση της αποδοτικότητας των παραθύρων αυτών σε ένα ευρύ πλαίσιο εφαρμογών και σε σκάφη διαφόρων μορφών αρχιτεκτονικής έτσι ώστε να είναι δυνατή η συλλογή δεδομένων που αφορά στην προσφορά τους σε εξοικονόμηση ενέργειας αλλά και στη διαμόρφωση και διατήρηση του εσωτερικού περιβάλλοντος ενδιαίτησης σκαφών και, σε μετέπειτα στάδιο, ποντοπόρων πλοίων.

3.7. Οικονομικοί παράγοντες

Τα ηλεκτροχρωμικά έξυπνα παράθυρα δεν έχουν εισχωρήσει ακόμα σε μεγάλο βαθμό στην αγορά, όπως θα ήταν αναμενόμενο εάν κάποιος αναλογιστεί τις εκτενείς έρευνες που έχουν διεξαχθεί και τα πλεονεκτήματα τα οποία έχουν αποδείξει πως προσφέρουν. Οι βασικοί λόγοι είναι κυρίως το μεγάλο κόστος αλλά και η τυπική επιφυλακτικότητα που επιδεικνύουν όλοι οι τομείς κατασκευών όσον αφορά την υιοθεσία νέων και πρωτοποριακών τεχνολογιών. Επιπλέον, δεν υπάρχει ακόμα εκτενής εμπειρία όσον αφορά την αξιολόγηση των πλεονεκτημάτων της τεχνολογίας αυτής με μακροπρόθεσμο ορίζοντα, παρά το αυξημένο αρχικό κόστος επένδυσης. Έχει παρατηρηθεί πως η χρήση των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων μπορεί να αποσβέσει το αρχικό κόστος επένδυσης αλλά και συντήρησης, πέραν της άνεσης που προσφέρουν στους χρήστες των χώρων ενδιαίτησης (Aldawoud, 2013). Παρόλα αυτά, συνέχει έρευνες λαμβάνουν χώρα με σκοπό την μείωση του κόστους κατασκευής, την αντικατάσταση των ακριβών υλικών που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη και την απλοποίηση της αρχιτεκτονικής κατασκευής των παραθύρων αυτών. Μερικές πρώτες ύλες έχουν υποστεί αυξήσεις στις τιμές τους λόγω της μειωμένης διαθεσιμότητάς τους στην αγορά, όπως το ινδίο, το οποίο χρησιμοποιείται στα διάφανα στρώματα αγωγίων οξειδίων (Ellmer, 2012). Η αντίσταση φύλλου (ή αντίσταση επιφάνειας) των υπαρχόντων αγωγίων οξειδίων λειτουργεί ως περιοριστικός παράγοντας για την εγκάρσια διάσταση των έξυπνων παραθύρων. Η αύξηση του μεγέθους θα οδηγήσει σε αύξηση του πάχους των αγωγίων φιλμ με περαιτέρω αύξηση του κόστους και της αδιαφάνειας του παραθύρου. Ένα κόστος ηλεκτροχρωμικών παραθύρων της τάξης των 500\$/m² θεωρείται ως το μέγιστο αποδεκτό για μία κατασκευή (Baetens, Jelle, & Gustavsen, 2010). Η διάδοση των τεχνολογιών αυτών θα μπορούσε να επηρεαστεί θετικά και από μειώσεις στη φορολογία των εταιρειών που αποφασίζουν να υιοθετήσουν την ενσωμάτωσή τους με συνεπαγόμενη μείωση του κόστους αρχικής επένδυσης. Επιπλέον, με τη διάδοση της τεχνολογίας IoT (Internet of Things)

θα είναι πιο εύκολος και πιο αποδοτικός ο έλεγχος των συσκευών αυτών, αν και προς το παρόν δεν έχει γίνει εκτενής έρευνα σε αυτό το κομμάτι και στη συνδυαστική χρήση διάφορων αισθητήρων για μεγαλύτερο και πιο «έξυπνο» έλεγχο.

4. Λειτουργικά και έξυπνα επιστρώματα για προστασία από την διάβρωση

4.1. Εισαγωγή

Πολλές συμβατικές αλλά και ανεπτυγμένες τεχνολογικές εφαρμογές απαιτούν υλικά με λεπτομερώς διαπιστωμένες επιφανειακές ιδιότητες, πληρώνοντας συγκεκριμένες προδιαγραφές, των οποίων ο στόχος είναι η αξιοποίηση του υλικού και η περαιτέρω ανάπτυξη της σχετικής τεχνολογίας. Με γνώμονα το σκοπό αυτό, η επιφανειακή λειτουργικότητα των μεταλλικών υλικών έχει γίνει μια από τις πιο ενεργές κατηγορίες έρευνας των τελευταίων χρόνων. Ο ορισμός της επιφανειακής λειτουργικότητας έχει πολλαπλές μεταβλητές, αλλά μπορεί να θεωρηθεί απλά ως μία διαδρομή της οποίας ο σκοπός είναι να ενσωματώσει καινούργιες ιδιότητες σε ένα συγκεκριμένο υλικό με σκοπό την εξυπηρέτηση συγκεκριμένων προδιαγραφών. Μία λειτουργική επιφάνεια αποτελείται από καινούργιες ή υπάρχουσες ή διαμορφωμένες χημικές ομάδες ή μορφολογικά χαρακτηριστικά τα οποία διαμορφώνουν την αλληλεπίδραση με το περιβάλλον αλλά και τη συμπεριφορά του υλικού του ιδίου.

Ο γνώμονας διαμόρφωσης των υλικών αυτών χρησιμοποιείται εδώ και πολλά χρόνια με σκοπό την ενσωμάτωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων σε υλικά για την αξιοποίησή τους σε εξειδικευμένες εφαρμογές ή με σκοπό τη βελτίωση της αντίδρασης του υλικού σε ανταπόκριση με τις συνθήκες του περιβάλλοντος λειτουργίας του. Τώρα πλέον, με τις συνεχείς βελτιώσεις της τεχνολογίας επιφανειών, της ναυτοτεχνολογίας και των ναυοϋλικών που επιτρέπουν τη διαμόρφωση των υλικών σε μοριακό επίπεδο, ανοίγει ο δρόμος για καινούρια λειτουργικά υλικά.

Οι επιφάνειες πολλών υλικών μπορούν να λειτουργικοποιηθούν εφαρμόζοντας επιστρώματα. Η προέλευση των λειτουργικών επιστρωμάτων ξεκίνησε ήδη από τα ιστορικά χρόνια με σκοπό την προστασία μεταλλικών εργαλείων και αντικειμένων με τη χρήση λίπους ζώων, φυτικών ελαίων ζελατίνης και άλλων υλικών. Το αποτέλεσμα ήταν η βελτίωση ιδιοτήτων όπως η υδροφοβικότητα, η προστασία από τη διάβρωση, η επέκταση της λειτουργικής ζωής, η λίπανση και άλλες ιδιότητες.

Τα λειτουργικά επιστρώματα (είτε οργανικά, είτε ανόργανα, είτε υβριδικά) είναι μια κατηγορία υλικών τα οποία μπορούν να διαμορφωθούν για πολλές εφαρμογές και στα οποίες θα μπορούν να διατελέσουν συγκεκριμένες λειτουργίες ανάλογα με τις ανάγκες. Υπάρχουν διάφορες εφαρμογές επιστρώσεων που διακρίνονται στην καθημερινότητά μας όπως έπιπλα σπιτιού, αυτοκίνητα, φορητοί υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα, φωτοβολταϊκά, ή και πιο ανεπτυγμένες εφαρμογές όπως ιατρικές συσκευές, ορθοπεδικά εμφυτεύματα, αόρατες μπογιές, ραντάρ, δορυφόροι. Τα λειτουργικά επιστρώματα είναι σχεδόν παντού. Ο όρος "έξυπνου" επιστρώματος χρησιμοποιήθηκε πιο πρόσφατα και αναφέρεται σε επιστρώματα τα οποία μπορούν να ανταποκριθούν σε ερεθίσματα από εσωτερικά ή εξωτερικά γεγονότα. Η ανάπτυξη των τελευταίων ετών στην ναυτοτεχνολογία και στα ναυοϋλικά έχει αυξήσει την παραγωγή νέων λειτουργικών επιστρωμάτων και αυτή η τάση αναμένεται να συνεχιστεί αλλά και να αυξηθεί περαιτέρω τα επόμενα χρόνια. Στην παρακάτω λίστα αναρτιούνται μερικές από τις πιο γνωστές ιδιότητες των λειτουργικών και έξυπνων επιστρωμάτων, στα οποία η επιφάνεια παίζει σημαντικό ρόλο.

Φυσικό-χημικές ιδιότητες

- Προστασία από τη διάβρωση
- Θερμική προστασία
- Υδροφοβικές και υδροφιλικές ιδιότητες
- Αυτό-καθαριζόμενα
- Αντιρρυπαντικό
- Αντί-μικροβιακό
- Προστασία από τη φωτιά

Μηχανικές ιδιότητες

- Φθορά
- Τριβή
- Σκληρότητα

- Λίπανση

Οπτικές ιδιότητες

- Φωτοφωταύγεια
- Φωτοκατάλυση
- Αντί-αντανάκλαση
- Φωτοχρωτισμός

Ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες

- Αγωγιμότητα
- Μόνωση
- Διηλεκτρισμός
- Ηλεκτρική θωράκιση
- Αντιστατικές ιδιότητες
- Ηλεκτρομαγνητισμός

4.2. Εφαρμογές

Πληθώρα εφαρμογών εξετάζονται για τη χρήση λειτουργικών και έξυπνων επιστρωμάτων, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που απαιτούν τη προστασία από τη διάβρωση.

Εξ' ορισμού, «η διάβρωση είναι η φυσική και χημική αλληλεπίδραση ανάμεσα σε ένα μέταλλο και το περιβάλλον του, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τις αλλαγές στις ιδιότητες του μετάλλου και που μπορεί συχνά να οδηγήσει στην χειροτέρευση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος, ή του τεχνικού συστήματος το οποία απαρτίζεται από αυτά» (International Organization for Standardization, 2015).

Όταν η ακεραιότητα του υλικού επηρεάζεται από εξωτερικούς παράγοντες του περιβάλλοντος μπορεί να γίνει απαραίτητο να προστατευτεί από αυτούς. Η εφαρμογή επιστρωμάτων είναι ο πιο κατάλληλος τρόπος για τη προστασία των μεταλλικών επιφανειών. Τα επιστρώματα τα οποία σχεδιάζονται για την προστασία από τη διάβρωση προσφέρουν μία αποτελεσματική ασπίδα προστασίας, εμποδίζοντας την πρόσβαση των επιθετικών ουσιών στην μεταλλική επιφάνεια. Παραδείγματα επιστρωμάτων στα οποία τα συστατικά που δρουν ως ασπίδα πρέπει να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά είναι αυτά που χρησιμοποιούνται για την προστασία κατασκευών υψηλού κόστους σε εχθρικά περιβάλλοντα, όπως οι υπεράκτιες κατασκευές και τα πλοία. Επιπροσθέτως, τα επιστρώματα αυτά πρέπει να έχουν τη δυνατότητα να αναστείλουν την διαβρωτική διεργασία σε περίπτωση που το στρώμα προστασίας διακοπεί. Κατά συνέπεια, η προστασία από τη διάβρωση απαιτεί αντι-διαβρωτικές χρωστικές ουσίες ή αναστολείς διάβρωσης που προστατεύουν το μεταλλικό υπόστρωμα. Το πάχος της επίστρωσης και ο αριθμός των στρωμάτων εξαρτάται από την τελική εφαρμογή του υλικού επίστρωσης και μπορεί να μεταβάλλεται από μερικά έως και εκατοντάδες μικρομέτρων. Γενικά, κάθε επίστρωμα έχει ως σκοπό την εξυπηρέτηση συγκεκριμένων λειτουργιών που αφορούν την πρόσφυση στο αρχικό «γυμνό» μέταλλο, την πρόσφυση μεταξύ στρώσεων, την αναστολή διάβρωσης, την απώθηση του νερού, την αντιρρυπαντικότητα και την αντίσταση στη φθορά.

Για πολλά χρόνια τα πιο αποτελεσματικά συστήματα ενάντια στη διάβρωση βασιζόνταν στη χρήση επιστρωμάτων πλούσια σε χρωμικά άλατα (chromates) ή/και σε χρώματα και αστάρια που βασίζονται σε χρωμικά άλατα. Όμως, η σύγχρονη νομοθεσία η οποία επιβάλλεται από το REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) εμποδίζει τη χρήση του εξασθενούς χρωμίου σε όλους τους τομείς εκτός από την διαστημική βιομηχανία. Αναμένεται πως στο μέλλον και αυτός ο τομέας θα υποστεί ανάλογες πιέσεις για τη μείωση της χρήσης του εν λόγω χημικού συστατικού. Οι αποφάσεις αυτές στάθηκαν εφαλτήριο για την έρευνα πιο ανεπτυγμένων επιστρωμάτων τα οποία δεν βασίζονται σε τοξικές ουσίες για την προστασία από τη διάβρωση. Πολλά εναλλακτικά έχουν ερευνηθεί, συμπεριλαμβανομένων «πράσινων» συστημάτων προστασίας και φυσικών αναστολέων διάβρωσης. Οι τελευταίες εξελίξεις προτείνουν επιστρώματα με συστατικά χαμηλής πτητικότητας (low volatile organic

compounds – VOCs), βασισμένα σε υδάτινα σκευάσματα και συστατικά που δεν περιέχουν ισοκυάνιο, καθώς επίσης και σε έξυπνα και αυτό-θεραπευόμενα πολυμερή.

Η γάστρα ενός πλοίου βυθίζεται πάντα στο θαλασσινό νερό και υπόκειται σε θαλάσσια ανάπτυξη. Η θαλάσσια ανάπτυξη, ή βιορρύπανση, αποτελείται από θαλάσσιους οργανισμούς, όπως σκουλήκια, μύδια, αμπελώνες και φύκια που υπάρχουν στο θαλάσσιο νερό. Η συσσώρευση αυτών των οργανισμών προσθέτει βάρος στο κύτος και αυξάνει την τριβή στο νερό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας του πλοίου, την ικανότητα ελιγμών και την αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου και το κόστος λειτουργίας του πλοίου. Η απομάκρυνση βιορρύπανσης απαιτείται με μηχανικά μέσα. Η ιδανική αντιρρυπαντική επίστρωση θα είναι φιλική προς το περιβάλλον, θα εμποδίζει τη θαλάσσια ανάπτυξη και θα έχει μεγάλη διάρκεια ζωής.

Σε γενικές γραμμές, το υποβρύχιο σύστημα επικάλυψης της γάστρας αποτελείται από μια αντιδιαβρωτική επίστρωση και μία ή περισσότερες αντιρρυπαντικές επικαλύψεις. Το αντιδιαβρωτικό συστατικό του συστήματος επικάλυψης προστατεύει το υπόστρωμα από το θαλασσινό νερό, ενώ το αντιρρυπαντικό χρώμα είναι απαραίτητο για την πρόληψη ή τη μείωση της βιορρύπανσης.

Η προδιαγραφή για την απόδοση του συστήματος που παρέχει και όλες τις απαιτήσεις για υποβρύχια συστήματα αντιδιαβρωτικών και αντιρρυπαντικών χρωμάτων είναι η MIL-PRF-24647 (Paint System, Anticorrosive and Antifouling, Ship Hull)

Τα υποβρύχια συστήματα επίστρωσης κύτους κατηγοριοποιούνται σε έναν από τους ακόλουθους τύπους επικάλυψης:

Τύπος I – Συστήματα βαφής που έχουν επίστρωση που περιέχουν βιοκτόνα, άλλα από το χαλκό, τα οποία αφαιρούνται ή αυτο-γυαλίζονται. Η περιεκτικότητα σε χαλκό πρέπει να είναι μικρότερη από τρεις τοις εκατό κατά βάρος.

Τύπος II – Συστήματα βαφής που έχουν επίστρωση που περιέχουν χαλκό ή άλλο βιοκτόνο που δεν αναφέρεται στον Τύπο I και που αφαιρούν ή αυτο-γυαλίζονται.

Τύπος III και Τύπος IIIa – Συστήματα βαφής με επίστρωση που είναι επικαλύψεις βρώμικης απελευθέρωσης και δεν περιέχουν βιοκτόνο.

Τύπος IV – Συστήματα βαφής που έχουν επίστρωση που περιέχουν οποιοδήποτε βιοκτόνο που δεν αφαιρείται ή δεν γυαλίζεται.

Οι αφαιρετικές ή αυτογυαλιστικές αντιρρυπαντικές επικαλύψεις εμποδίζουν τους θαλάσσιους οργανισμούς να προσκολληθούν επαρκώς στην επιφάνεια της επικάλυψης. Αυτός ο τύπος αντιρρυπαντικού χρώματος περιέχει βιοκτόνα. Καθώς διαλύεται το ανώτερο στρώμα, εκτίθεται ένα λείο, φρέσκο στρώμα βιοκτόνου. Ο ρυθμός εξάντλησης ελέγχεται, επιτρέποντας μια ομοιόμορφη μετάβαση μέσω κάθε στρώματος της επικάλυψης. Ο ρυθμός με τον οποίο διαλύονται αυτές οι επικαλύψεις επιτυγχάνεται με μια χημική αντίδραση μεταξύ του θαλάσσιου νερού και ενός χημικού συνδετικού που περιέχεται μέσα στη μήτρα επικάλυψης.

Οι αντιρρυπαντικές επικαλύψεις δεν περιέχουν βιοκτόνα που θα μπορούσαν να διαρρέυσουν στο θαλάσσιο περιβάλλον. Αυτός ο τύπος αντιρρυπαντικής επίστρωσης παρέχει μια λεία επιφάνεια που καθιστά δύσκολο για τους θαλάσσιους οργανισμούς να προσκολληθούν στο κύτος. Αυτοί οι οργανισμοί που είναι σε θέση να προσκολληθούν μπορούν εύκολα να αφαιρεθούν επειδή η ικανότητά τους να προσκολλώνται στο κύτος μειώνεται. Η βιορρύπανση απελευθερώνεται με την κίνηση του πλοίου μέσα στο νερό.

Τα υποβρύχια συστήματα επίστρωσης γάστρας πρέπει να συμμορφώνονται με διάφορους περιβαλλοντικούς κανονισμούς. Για όλα τα αντιρρυπαντικά χρώματα επίστρωσης που περιέχουν βιοκτόνο απαιτείται αριθμός μητρώου αντιρρυπαντικών χρωμάτων για τον οργανισμό προστασίας του περιβάλλοντος (EPA) (Federal, Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act – FIFRA). Απαιτείται επίσης αξιολόγηση τοξικότητας από το Ναυτικό και Θαλάσσιο Κέντρο Δημόσιας Υγείας. Σύμφωνα με το MIL-PRF-24647, ο βαθμός του συστήματος επικάλυψης καθορίζεται από το περιεχόμενο της πτητικής οργανικής ένωσης (VOC) στην κατάσταση που είναι έτοιμοι για εφαρμογή.

Η διάρκεια ζωής ενός υποβρύχιου συστήματος επίστρωσης γάστρας εξαρτάται από την ικανότητά του να προσκολλάται και να λειτουργεί χωρίς αποτυχία λόγω φουσκάλων, απολέπισης, εξάντλησης από υπερβολική κατάλυση ή απώλειας αντιρρυπαντικής ικανότητας. Η εφαρμογή του συστήματος υποβρύχιας επίστρωσης κύτους καθορίζεται από το αναμενόμενο διάστημα ζωής (3, 5, 7 ή 12 έτη, ή τουλάχιστον 2 έτη για σκάφη υψηλής ταχύτητας που φτάνουν τους 40 κόμβους και άνω).

Η εφαρμογή των λειτουργικών και έξυπνων επιστρωμάτων είναι μία από τις πιο υποσχόμενες λύσεις για την ανάπτυξη αντι-διαβρωτικών συστημάτων υψηλών επιδόσεων. Οι δύο βασικές στρατηγικές που έχουν χρησιμοποιηθεί για την εισαγωγή των απαιτούμενων λειτουργιών στα επιστρώματα είναι: η ενθυλάκωση λειτουργικών ενεργών ειδών σε φορείς υποδοχής ή ο χειρισμός της μήτρας σύνθεσης του επιστρώματος για την έγκλειση λειτουργικών ομάδων επιφανειακών χαρακτηριστικών.

4.3. Ενθυλάκωση λειτουργικών ενεργών ειδών σε φορείς υποδοχής

Οι φορείς ενεργών παραγόντων μπορούν να φορτωθούν με λειτουργικά είδη και να προστεθούν στην σύσταση του επιστρώματος, ώστε να γίνει διασπορά τους στη μήτρα του επιστρώματος. Αυτοί οι φορείς λειτουργούν σαν δεξαμενές, στις οποίες τα λειτουργικά είδη αποθηκεύονται έως ότου χρειαστεί. Κατάλληλοι φορείς περιλαμβάνουν πολυμερικές κάψουλες, πορώδη αλλά και κενά σωματίδια, νανοσωληνώσεις, άργιλους, και μία ποικιλία μεσο-πορώδων ανόργανων σωματιδίων. Όταν προστεθούν στο επίστρωμα είναι απαραίτητο να επιβεβαιωθεί η καλή συμβατότητα μεταξύ του φορέα και της μήτρας του επιστρώματος. Αυτό είναι αναγκαίο για να διατηρηθεί η αναμενόμενη αποδοτικότητα του επιστρώματος. Επιπλέον, οι φορείς πρέπει να είναι σταθεροί και να μπορούν να αποθηκεύσουν τον λειτουργικό παράγοντα για μεγάλες περιόδους, αποδεσμευόντάς τον μόνο όταν χρειαστεί. Αρκετές λειτουργίες μπορούν να προστεθούν στα επιστρώματα με τη μέθοδο αυτή. Ένα αρκετά γνωστό παράδειγμα είναι η ενθυλάκωση λειτουργικών παραγόντων για την ανάπτυξη των αυτό-θεραπευόμενων επιστρωμάτων. Αυτή η κατηγορία λειτουργικών επιστρωμάτων ερευνάται εδώ και 20 χρόνια, όμως μόνο συγκεκριμένες προσεγγίσεις δείχνουν δυνατότητα εφαρμογής σε διάφορες κλίμακες (Plawecka, και συν., 2014).

4.3.1. Αυτό-θεραπευόμενα επιστρώματα

Η ιδιότητα αυτή χρειάζεται για την ολική ή μερική επισκευή επιστρωμένων περιοχών οι οποίες υπέστησαν βλάβη λόγω γήρανσης ή λόγω αναπάντεχων επιθετικών ουσιών. Δύο βασικές στρατηγικές έχουν επιδιωχθεί μέχρι στιγμής: (α) η επισκευή των βλαβών που διακρίνονται στη μήτρα του πολυμερικού επιστρώματος με την πρόσθεση πολυμεριζόμενων ουσιών και (β) η αναστολή των περιοχών που υφίστανται διάβρωση λόγω της παρουσίας αναστολέων διάβρωσης. Οι πιο σημαντικές προσεγγίσεις που αφορούν τα είδη παραγόντων ίασης και τους τρόπους ενεργοποίησής τους είναι διαθέσιμες σε πρόσφατης βιβλιογραφία (Plawecka, και συν., 2014).

Η ενθυλάκωση των πολυμεριζόμενων ειδών σε κάψουλες ή νανοσωματίδια τα οποία είναι ευαίσθητα σε εξωτερικά ερεθίσματα μπορούν να θεωρηθούν ως οι πιο λογικοί και επιτεύξιμοι δίοδοι για την εισαγωγή λειτουργιών οι οποίες θεραπεύουν τη μήτρα. Η απόδειξη έχει ήδη λάβει χώρα με το συνδυασμό διαφόρων τεχνικών ηλεκτροχημικού και φυσικοχημικού χαρακτήρισμού.

Η ενσωμάτωση μικροκαψουλών ουρίας-φορμαλδεΰδης οι οποίες έχουν φορτωθεί με πολυμεριζόμενους παράγοντες ήταν μία από τις πρώτες στρατηγικές που προτάθηκαν για την ανάπτυξη αυτό-θεραπευόμενων επιστρωμάτων με λειτουργία επισκευής του πολυμερούς. Η στρατηγική αυτή είναι αρκετά γνωστή και εκπροσωπεί μία αλματώδη ανακάλυψη στην τεχνολογία αυτή (Brown, Kessler, Sottos, & White, 2003). Οι κάψουλες ήταν σχεδιασμένες να ενεργοποιηθούν από μηχανικά ερεθίσματα, όπως η επέκταση ρωγμών στη μήτρα του επιστρώματος. Η επέκταση των ρωγμών αναμένεται να διαταράξουν τη διάταξη των καψουλών και να απελευθερώσουν τους θεραπευτικούς παράγοντες, οι οποίοι με τη σειρά τους, ή στην παρουσία διεσπαρμένων καταλυτών, μπορούν να επισκευάσουν περιοχές της μήτρας πολυμερούς που έχουν υποστεί ζημιά. Η απόδειξη επετεύχθη χρησιμοποιώντας ενθυλακωμένες πολυσιλοξάνες ως θεραπευτικούς παράγοντες του πολυμερούς. Ενσωματώνοντας έναν καταλύτη, $\text{Si}[\text{OS}_n(\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)\text{2OOCCH}_3]_4$, για τον πολυμερισμό των πολυσιλοξάνων, μία αυτόνομη προστασία κατά της διάβρωσης παρατηρείται όταν δοκίμια τα οποία έχουν αμυχές εμβαπτιστούν για 120 ώρες σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου (Cho, White, & Braun, 2009). Αυτή η προσέγγιση αποτελεί μία από τις πιο επιτυχημένες μέχρι στιγμής, διότι η προστασία έναντι στη διάβρωση αξιολογήθηκε μακροπρόθεσμα

εκθέτοντας τα δείγματα σε επιθετικούς ηλεκτρολύτες. Μία παρόμοια μέθοδος η οποία ενθυλακώνει σιλυλεστέρα σε μικροκάψουλες ουρίας-φορμαλδεΐδης έχει επίσης εξεταστεί (García, et al., 2011). Η έξυπνη εφαρμογή εκμεταλλεύεται το γεγονός της μεταβολής ιδιοτήτων με το χρόνο όπως η διαβροχικότητα του επιστρώματος, η υδροφοβικότητα, η πρόσφυση, η αντιδραστικότητα με το νερό και η πυκνότητα. Η επιβεβαίωση της αυτό-θεραπευτικής ιδιότητας έγινε με ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης και τοπικής ηλεκτροχημείας σε μία δοκιμή μικρής διάρκειας. Στο σύστημα αυτό η αποδέσμευση του πολυμεριζόμενου παράγοντα προκαλείται από την παρουσία υγρασίας. Αυτό είναι πολύ επωφελές καθώς η υγρασία είναι πάντα παρούσα σε φθορές που προκαλούνται από διάβρωση. Επιπλέον, οι ενθυλακωμένοι σιλυλεστέρες δεν απαιτούν καταλύτες στο επίστρωμα, το οποίο του δίνει ένα χαρακτηριστικό όφελος στην διαμόρφωση του επιστρώματος.

Με τις επιτυχείς αναφορές για ενθυλακωμένους παράγοντες πολυμερούς με θεραπευτικές ιδιότητες, η έννοια της αυτό-θεραπείας βασισμένη στην ενθυλάκωση λειτουργικών πρόσθετων χημικών ουσιών επεκτάθηκε και στην ενθυλάκωση αναστολέων διάβρωσης. Σε πρόσφατη βιβλιογραφία αναφέρεται η ενθυλάκωση λειτουργικών προσθέτων με σκοπό την προστασία από τη διάβρωση επικαλούμενοι την αυτό-θεραπεία η οποία προκαλείται από εξωτερικούς ή εσωτερικούς παράγοντες (Plawicka, et al., 2014). Αυτοί περιλαμβάνουν τοπικές διαφορές στο pH, θραύση κάψουλας λόγω μηχανικού στρες, εναλλαγές ιόντων, εγκλωβισμός νερού, αλλαγές ηλεκτροχημικού δυναμικού, ακτινοβολία φωτός, θερμικές μεταβολές και άλλες διεργασίες, που σε μερικές περιπτώσεις οι μηχανισμοί της θεραπείας δεν είναι πλήρως κατανοητοί.

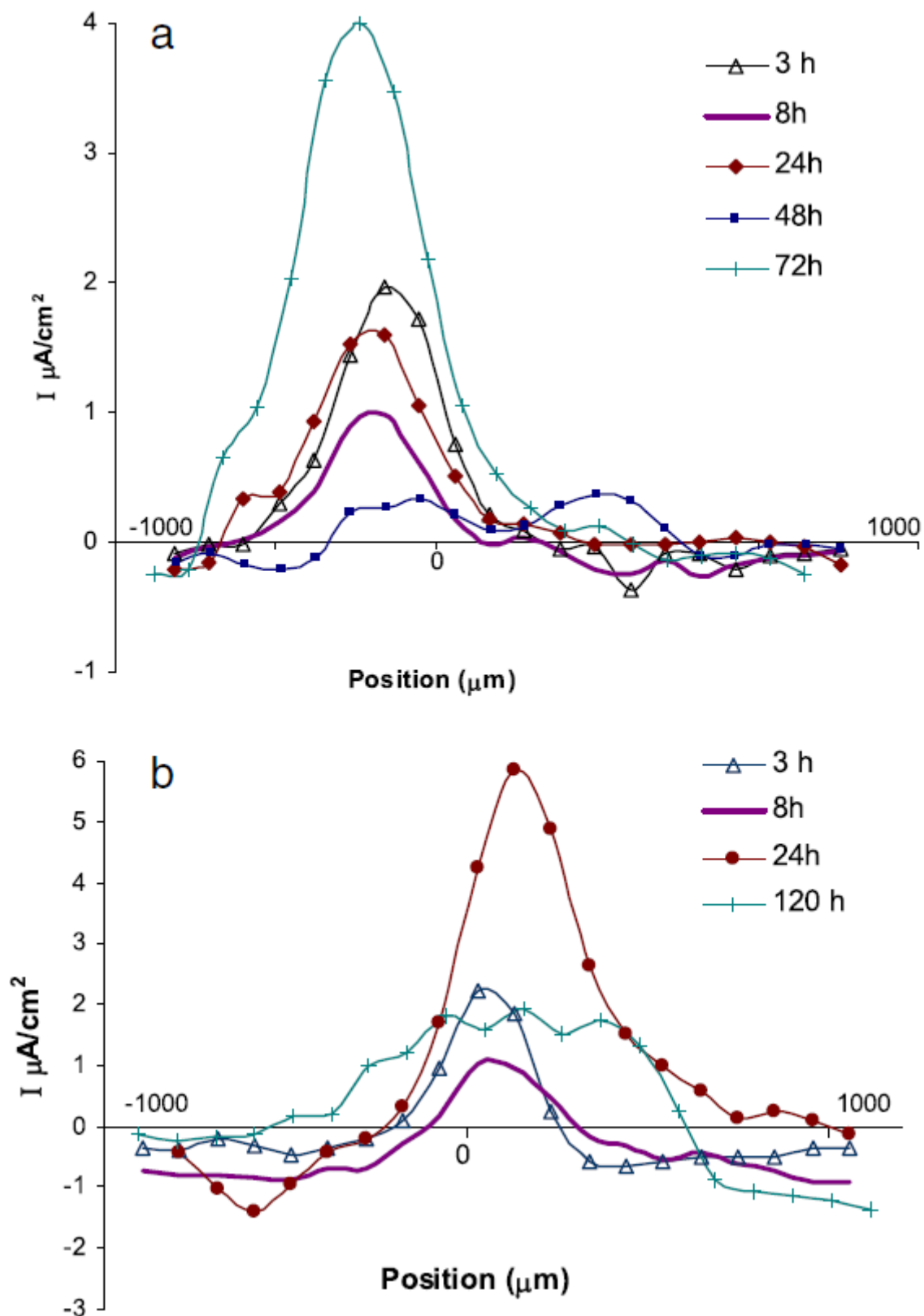
Η έννοια της αυτό-θεραπείας στην προστασία από τη διάβρωση έχει μελετηθεί σε διάφορα επίπεδα του επιστρώματος: στρώματα προ-επεξεργασίας, αστάρια και επιφανειακά στρώματα χρησιμοποιώντας διάφορες λειτουργίες και ενσωματώνοντας διαφορετικά είδη αναστολέων διάβρωσης, είτε με απευθείας πρόσθεση στο επίστρωμα είτε με αποθήκευση σε «δοχεία» ευαίσθητα σε συγκεκριμένα ερεθίσματα.

Όσον αφορά στη θεραπεία λεπτών στρωμάτων προ-επεξεργασίας, διάφοροι συγγραφείς έχουν δείξει πως λεπτά λειτουργικά στρώματα σιλάνης τα οποία έχουν διαμορφωθεί με ανασταλτικούς παράγοντες, όπως ιόντα δημητρίου, θα μπορούσαν να προσφέρουν ικανοποιητική θεραπεία σε γαλβανισμένο χάλυβα (Fedrizzi, 2010). Αποδείχθηκε χρησιμοποιώντας για πρώτη φορά με την τεχνική σάρωσης δόνησης ηλεκτροδίων (scanning vibrating electrode technique – SVET) ότι η παρουσία ιόντων δημητρίου τα οποία είχαν προστεθεί απευθείας σε λεπτά στρώματα σιλάνης μπορεί να προσδώσει ιδιότητες αυτό-θεραπείας. Αυτή η στρατηγική προστατεύει το γαλβανισμένο χάλυβα, το χάλυβα και τα κράματα αλουμινίου. Αν και τα ιόντα δημητρίου βρέθηκαν να είναι πολύ συμβατά με κάποια επιστρώματα βασισμένα σε σιλάνες, άλλα δείγματα βασισμένα σε πολυμερή και λεπτά στρώματα ζελατίνης επέδειξαν φτωχή συμβατότητα με τα ιόντα δημητρίου αλλά και άλλα οργανικά και ανόργανα είδη αναστολέων διάβρωσης. Ως αποτέλεσμα, οι ιδιότητες των επιστρωμάτων μπορούν να ζημιωθούν σημαντικά και η προστασία από τη διάβρωση να μειωθεί σε αρνητικό βαθμό. Κατά συνέπεια, η χρήση φορέων αναστολέων για την αποθήκευση αναστολέων διάβρωσης έχει επιλεγεί σαν μία από τις πιθανές λύσεις για να υπερνικηθούν οι επιβλαβείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ αναστολέων διάβρωσης και της μήτρας επιστρώματος. Η στρατηγική αυτή εφαρμόστηκε σε εποξικά επιστρώματα τα οποία διαμορφώθηκαν με ανόργανα σωματίδια τα οποία φορτώθηκαν με δημητριο ως αναστολέας διάβρωσης και με βάση τα αποτελέσματα των μελετών, διαπιστώθηκε βελτίωση στη προστασία έναντι στη διάβρωση (M.F.Montemor, Snihirova, & Lamaka, "SMART" protective ability of water based epoxy coatings loaded with CaCO₃ microbeads impregnated with corrosion inhibitors applied on AA2024 substrates, 2012).

Αποτελεσματική αναστολή διάβρωσης και ιδιότητες αυτό-θεραπείας παρατηρήθηκαν όταν νανοσωματίδια διοξειδίου του δημητρίου χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς ιόντων δημητρίου και προστέθηκαν σε λεπτά επιστρώματα σιλάνης (M.G.S.Ferreira & M.F.Montemor, 2008). Η επίπτωση αυτών των προσθέτων στο στρώμα σιλάνης μελετήθηκε μέσω φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής αντίστασης και η διαδικασία της θεραπείας παρατηρήθηκε μέσω της τεχνικής SVET. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας αποκάλυψαν πως τα επιστρώματα που είχαν τροποποιηθεί με διοξείδιο του δημητρίου αναπτύσσουν αυξημένες ιδιότητες φράγματος απέναντι στη διάβρωση, λόγω της καλής συμβατότητας ανάμεσα στα νανοσωματίδια αυτά με το πλούσιο σε διοξείδιο του πυριτίου δίκτυο του επιστρώματος σιλάνης. Οι χάρτες πυκνότητας ρεύματος που μετρήθηκαν μέσω της τεχνικής SVET σε τεχνητές ασυνέχειες δείχνουν πως η πυκνότητα του ανοδικού ρεύματος, στο στρώμα που έχει τροποποιηθεί με νανοσωματίδια

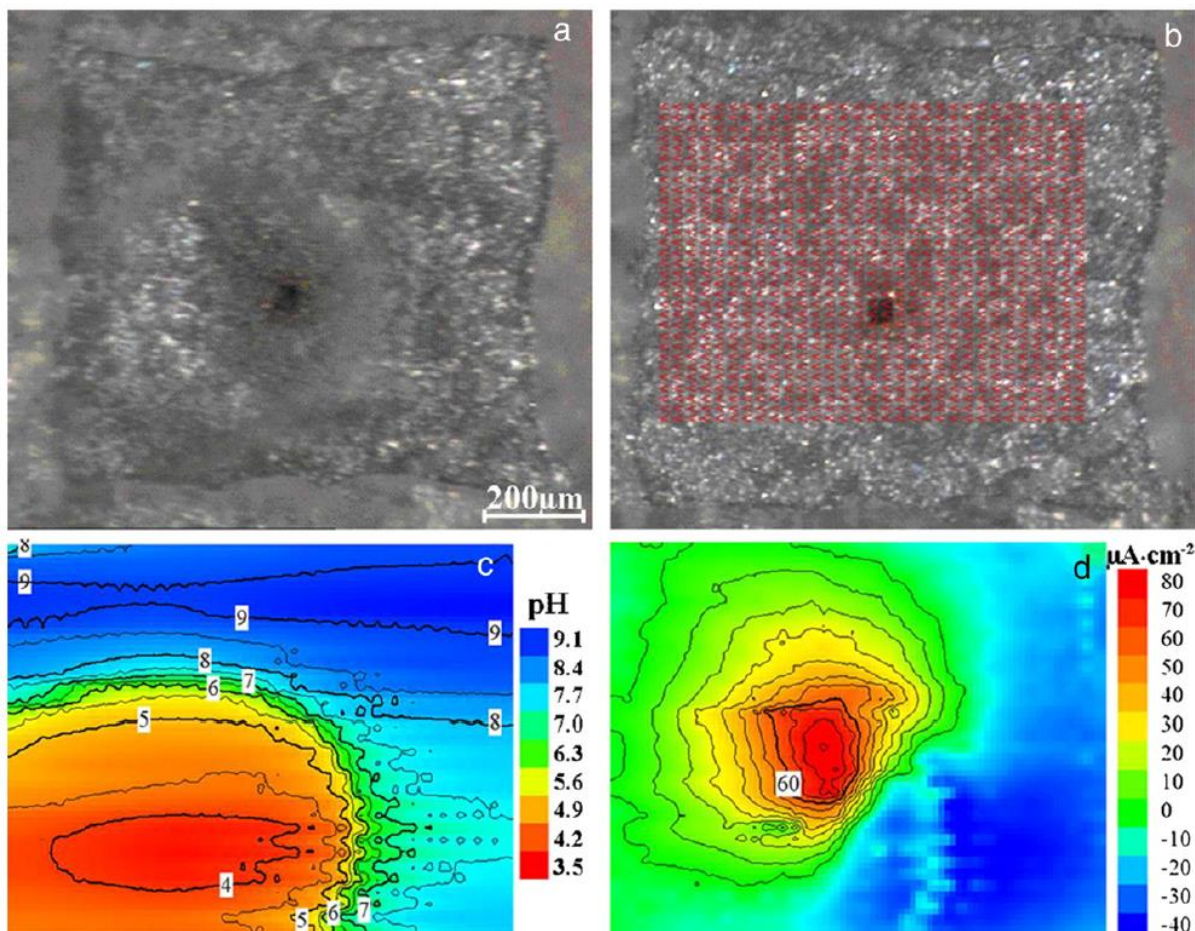
διοξειδίου του δημητρίου ή με διοξείδιο του δημητρίου φορτωμένο με ιόντα δημητρίου (III), είναι κατά προσέγγιση μία τάξη μεγέθους χαμηλότερη από τις τιμές που μετρήθηκαν σε ένα κενό επίστρωμα. Τα αποτελέσματα αυτά στοιχειοθετούν μία συνεχή μείωση της πυκνότητας του ρεύματος με το χρόνο λόγω του σχηματισμού των προστατευτικών ειδών πάνω από τις επιφάνειες όπου υπάρχει ασυνέχεια (Εικόνα 72). Δείχεται επίσης πως οι δεσμοί μεταξύ πυριτίου και δημητρίου σχηματίζονται, παγιδεύοντας τα σωματίδια του δημητρίου μέσω δεσμών Si-O-Ce εντός του σχηματιζόμενου επιστρώματος πλούσιου σε πυρίτιο. Το παραγόμενο λεπτό επίστρωμα που έχει τροποποιηθεί με διοξείδιο του δημητρίου δείχνει μειωμένη αγωγιμότητα και βελτιωμένες ιδιότητες φράγματος απέναντι στη διάβρωση. Όταν τα σωματίδια δημητρίου φορτωθούν με ιόντα δημητρίου (III) παρουσιάζονται κάποιες αλλαγές στη χημεία του διαλύματος σιλάνης, με το σχηματισμό αντιδραστικών ομάδων σιλανόλης όπως αποδεικνύεται από φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (nuclear magnetic resonance - NMR) (<https://www.britannica.com/science/nuclear-magnetic-resonance>). Αυτή η διαδικασία βοηθά το σχηματισμό πιο πυκνών επιστρωμάτων με καλύτερες ιδιότητες φραγμού έναντι στη διάβρωση (M.G.S.Ferreira & M.F.Montemor, 2008), καθώς φαίνεται και από τη φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής αντίστασης. Για το ίδιο επίστρωμα, με πόλωση συνεχούς ρεύματος τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η παρουσία νανοσωματιδίων του διοξειδίου του δημητρίου που έχουν ενεργοποιηθεί από το δημήτριο μεταθέτει το δυναμικό διάβρωσης σε πιο ευγενείς τιμές, μειώνει την πυκνότητα ανοδικού ρεύματος και αλλάζει τις κινητικές διεργασίες των ανοδικών διαδικασιών. Τα είδη δημητρίου βρέθηκαν σε περιοχές που υφίσταντο αναστολή (M.G.S.Ferreira & M.F.Montemor, 2008) και συνεισφέρουν στο σχηματισμό πιο σταθερών προστατευτικών ειδών. Παρατηρείται πως τα νανοσωματίδια διοξειδίου του δημητρίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση ιόντων δημητρίου, οδηγώντας σε αποτελεσματική αναστολή της διάβρωσης και, παράλληλα, βελτιωμένες ιδιότητες προστασίας στα επιστρώματα σιλάνης.

Η επιλογή, ο σχεδιασμός και η κατασκευή φορέων για την αποθήκευση των αναστολέων διάβρωσης απαιτεί αρκετές εκτιμήσεις όσον αφορά τη συμβατότητα με την μήτρα του στοιχείου ξενιστή, την ικανότητα αποθήκευσης του αναστολέα διάβρωσης, τα φαινόμενα τα οποία ενεργοποιούν την αποδέσμευση του αναστολέα και της κινητικές διεργασίες της αποδέσμευσης και αναστολής. Είναι επίσης απαραίτητο να επιβεβαιωθεί πως υπάρχει ένα επαρκές ποσό του αναστολέα που αποθηκεύεται και απελευθερώνεται ώστε να φτάσει στα σημεία της ενεργής διάβρωσης, εμποδίζοντας και αναστέλλοντας τη τοπική διαδικασία οξειδοαναγωγής.



Εικόνα 72 Διαγράμματα πυκνότητας ρεύματος με βάση την τεχνική SVET. Τα διαγράμματα βασίστηκαν σε μία τεχνητή ασυνέχεια που σχηματίστηκε σε μία επιφάνεια σιλάνης και οποία εκτέθηκε σε 0,05 M NaCl. Η τιμή 0 του οριζόντιου άξονα ανταποκρίνεται στο κέντρο της ασυνέχειας. Τα διαγράμματα παράχθηκαν σε γαλβανισμένο χάλυβα ως μέταλλο βάσης με προ-επεξεργασία σε διάλυμα σιλάνης bis-1,2-[triethoxysilylpropyl] tetrasulphide που περιείχε: (α) νανοσωματίδια διοξειδίου του δημητρίου και (β) νανοσωματίδια διοξειδίου του δημητρίου ενεργοποιημένα με ιόντα δημητρίου (III). Η επιφάνεια υπό εξέταση ήταν 0.2 x 0.2 εκατοστά. (M.G.S.Ferreira & M.F.Montemor, 2008)

Ένα από τα πιο διαδεδομένα ερεθίσματα για τον έλεγχο της παράδοσης των αναστολέων διάβρωσης είναι οι διαφορές στο pH, που είναι αποτέλεσμα της τοπικής αντίδρασης οξειδοαναγωγής. Αναλόγως της φύσης του μετάλλου βάσης και του μηχανισμού διάβρωσης, όξινες τιμές pH μπορούν να παρατηρηθούν σε περιοχές ανοδικής φύσης και πολύ υψηλές τιμές pH μπορούν να παρατηρηθούν σε περιοχές καθοδικής φύσης. Για παράδειγμα, σε ένα γαλβανισμένο χάλυβα που υφίσταται διάβρωση, όταν το σίδηρο ξεκινάει να διαλύεται, η διαφορά του pH μεταξύ ανοδικής και καθοδικής περιοχής μπορεί να είναι έως και 6 μονάδες όπως διαφαίνεται και στην Εικόνα 73.

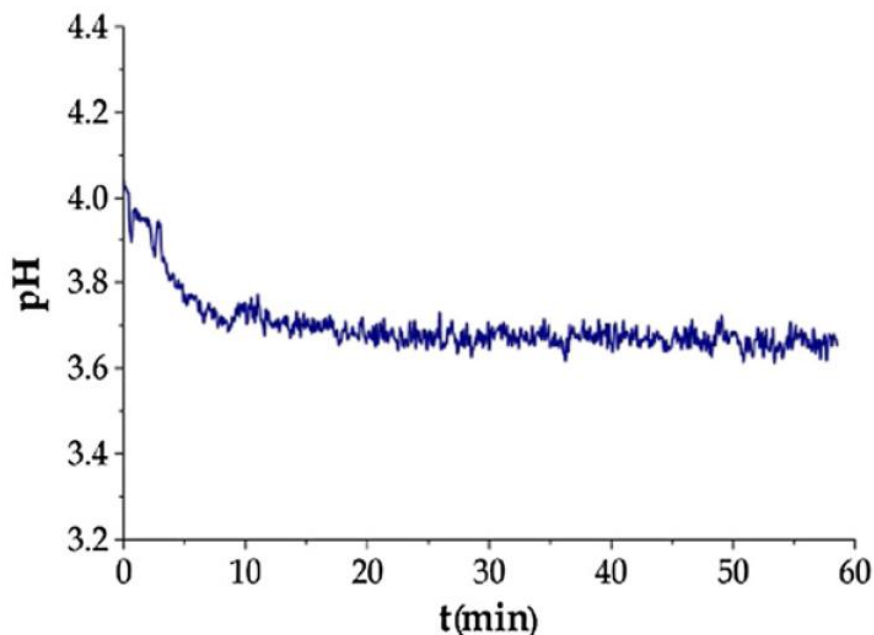


Εικόνα 73 Τοπικές ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε επιστρωμένο δοκίμιο γαλβανισμένου χάλυβα στον οποίο μία ασυνέχεια FIB δημιουργήθηκε αρχικά. Τα αποτελέσματα συλλέχθηκαν μετά από μία μέρα εμβάπτισμού σε 0.05 M NaCl. (α) οπτική εικόνα κατά την εμβάπτιση, (β) σκανάρισμα με SVET, (γ) χάρτης διασποράς του pH, (δ) χάρτης πυκνότητας ρεύματος (M.Taryba, και συν., 2011)

Στα 3(α) και 3(β) παρατίθενται εικόνες, που ελήφθησαν κατά την εμβάπτιση ενός δοκιμίου γαλβανισμένου χάλυβα το οποίο ήταν επιστρωμένο με εποξικό και το οποίο περιείχε μία ασυνέχεια και εκτέθηκε σε 0.05 M NaCl. Η εικόνα δείχνει την παρουσία ενός γκριζού δακτυλίου στην περιοχή της ασυνέχειας στην οποία έχουν ανατεθεί τα ιζήματα των προϊόντων διάβρωσης. Αυτός ο δακτύλιος ορίζει το σύνορο ανάμεσα στην όξινη (ανοδική) και την αλκαλική (καθοδική) περιοχή. Οι τοπικές μετρήσεις pH (3(c)) αποκαλύπτουν το σχεδόν ουδέτερο χαρακτήρα αυτού του συνόρου και δείχνουν διαφορές έως και 6 μονάδων ανάμεσα στην ασυνέχεια και την εξωτερική καθοδική περιοχή. Ο χάρτης πυκνότητας ρεύματος (3(d)) αποκαλύπτει έντονη ανοδική δραστηριότητα στην περιοχή της ασυνέχειας και μία σταδιακή μείωση της έντασης του ρεύματος γύρω από το σύνορο. Ο χαρακτηρισμός των διαφορών του pH που διακρίνεται στην ενεργή επιφάνεια είναι απαραίτητος για την αναγνώριση των χημικών ειδών που σχηματίζονται και για να επιλεγθούν και να σχεδιαστούν φορείς ευαίσθητοι στο pH.

Για την αυτό-θεραπεία διαδικασιών διάβρωσης, φορείς αναστολέων ευαίσθητοι στο pH πρέπει να σχεδιαστούν με τρόπο τέτοιο ώστε να διακρίνουν τις διαφορές του pH στις περιοχές που απαιτούν θεραπεία. Για παράδειγμα, μικροσφαιρίδια ανθρακικού ασβεστίου (M.F.Montemor, Snihirova, & Lamaka,

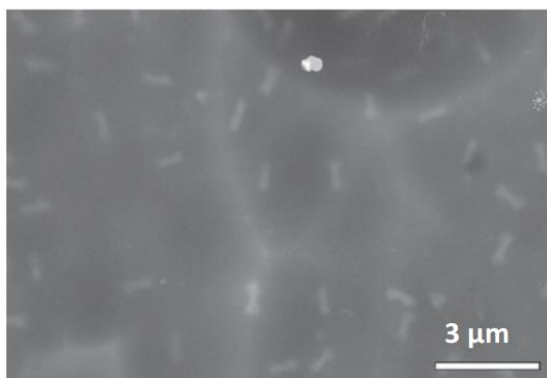
“SMART” protective ability of water based epoxy coatings loaded with CaCO₃ microbeads impregnated with corrosion inhibitors applied on AA2024 substrates, 2012) και σωματίδια υδροξυαπατίτης (Snihirona, και συν., 2010) αντιλαμβάνονται την οξείδωση του pH και ξεκινούν να διαλύονται σε τιμές του pH κοντά στο 4. Αφού αυτά τα σωματίδια είναι πολύ πορώδη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση οργανικών ή ανόργανων αναστολέων διάβρωσης. Τέτοια επίπεδα τιμών του pH απαντώνται συχνά σε περιορισμένες ασυνέχειες του κράματος αλουμινίου 2024 (AA2024) όπως φαίνεται και στην Εικόνα 74.



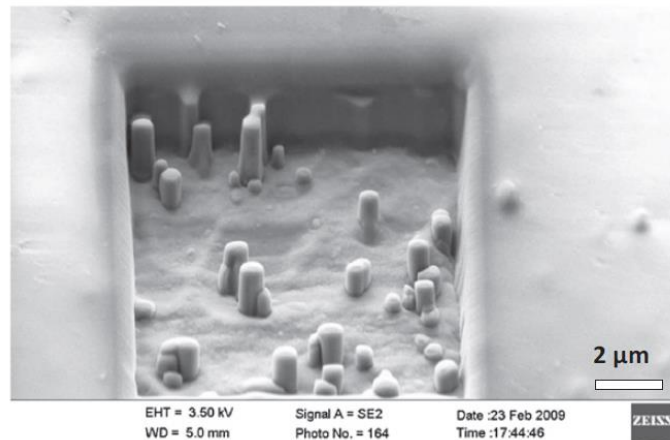
Εικόνα 74 Μεταβολή του τοπικού pH σε μία μικρή ασυνέχεια που σχηματίστηκε σε ένα δεσμό αλουμινίου – χαλκού. Οι τιμές μετρήθηκαν με τη τεχνική επιλεκτικής σάρωσης ιόντων ηλεκτροδίου (SIET – Scanning Ion Selective Electrode Technique) κατά την εμβάπτιση σε 0.05 M NaCl (Snihirona, και συν., 2010)

Οι τοπικές διαφορές του pH που μετρήθηκαν με την τεχνική SIET σε απόσταση 20μm πάνω από την τεχνητή ασυνέχεια, φτάνουν γρήγορα την τιμή 3.6 στην ενεργή ανοδική περιοχή. Κατά συνέπεια πορώδη μικροσφαιρίδια ανθρακικού ασβεστίου ή σωματίδια υδροξυαπατίτης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς ευαίσθητοι σε pH, αποδεσμεύοντας τον αναστολέα στις ηλεκτροχημικά ενεργές περιοχές.

a



b



Εικόνα 75 Απεικόνιση μήτρας sol-gel φορτωμένης με σωματίδιο υδροξυαπατίτης μέσω τεχνικής SEM: (α) άνω όψη της μήτρας λεπτού επιστρώματος, στην οποία φαίνονται τα διάσπαρτα μικροσωματίδια, (β) τομή FIB του ίδιου επιστρώματος τροποποιημένου με σωματίδια υδροξυαπατίτης φορτωμένα με έναν οργανικό αναστολέα διάβρωσης

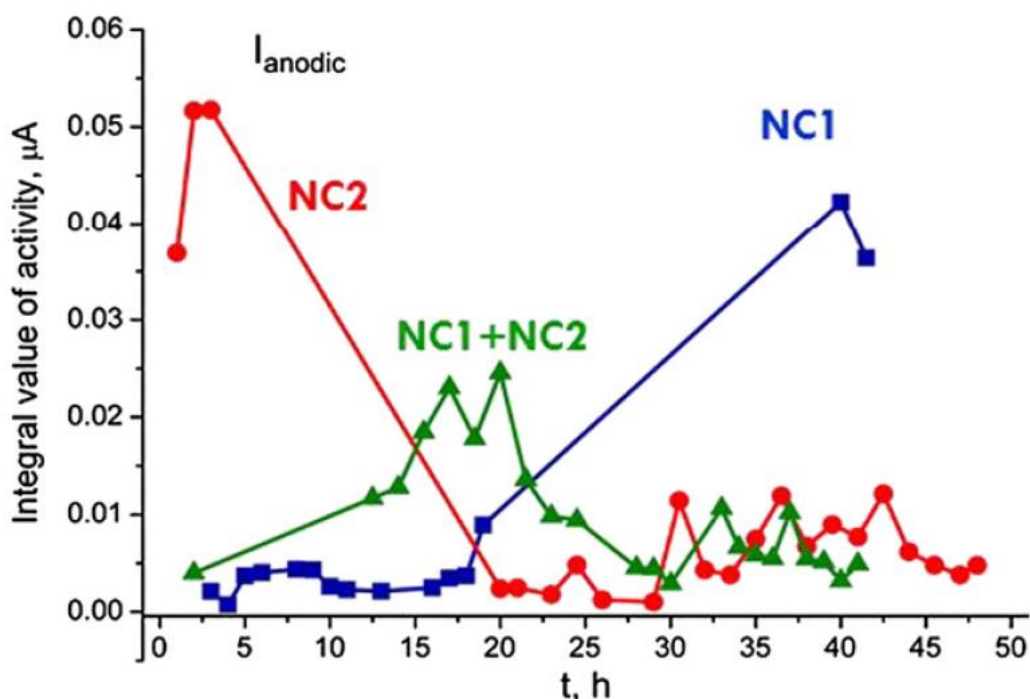
Η ιδέα αυτή αποδείχθηκε τροποποιώντας μία μήτρα sol-gel με σωματίδια υδροξυαπατίτης τα οποία και (<https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/sol-gel>) φορτώθηκαν με διάφορους αναστολείς διάβρωσης (Snihirona, και συν., 2010). Στην Εικόνα 75 φαίνονται φωτογραφίες μέσω τεχνικής SEM, συμπεριλαμβανομένης και μίας εικόνας με τεχνική FIB, που δείχνουν την παρουσία σωματιδίων υδροξυαπατίτης τα οποία είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένα στη μήτρα sol-gel. Αυτά τα σωματίδια είναι φορτωμένα με διαφορετικούς αναστολείς διάβρωσης (δημήτριο (III), λανθάνιο (III), σαλικυλαλδοξίμη, 8-υδροξυκινολίνη). Τα σωματίδια φορτωμένα με αναστολείς παρουσιάζουν χημική σταθερότητα, καλή συμβατότητα με την επίστρωση sol-gel, τη δυνατότητα να αποθηκεύουν τον αναστολέα και ευαισθησία στο μηχανισμό της διάβρωσης (τοπική οξείδωση). Ο τελικός μηχανισμός προστασίας ενάντια στη διάβρωση σχετίζεται με δύο βασικές διεργασίες: (i) την απελευθέρωση του αναστολέα διάβρωσης ως αποτέλεσμα οξειδωτικού pH και (ii) την τοπική ρύθμιση του pH που προκαλείται από τη διάλυση των σωματιδίων υδροξυαπατίτης (Zhang, και συν., 2014). Μετρήσεις που διεξήχθησαν με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM – Atomic force microscope) (Orji & Dixon, 2017) δείχνουν πως στο εύρος μεταξύ τιμών 3 και 4 του pH τα σωματίδια μπορούν να διαλυθούν και να ανασχηματιστούν. Κατά τη διαδικασία αυτή γίνεται αποδέσμευση του αναστολέα διάβρωσης. Κάτω από pH 3, η διάλυση είναι μη αναστρέψιμη και τα σωματίδια διαλύονται ολοκληρωτικά.

Διάφορες οικογένειες φορέων ευαίσθητων σε pH μπορούν να φορτωθούν με αναστολείς διάβρωσης και να προστεθούν σε διάφορες συστάσεις επιστρωμάτων. Αυτά περιλαμβάνουν πορώδη ή κενά σωματίδια, νανοσωλήνες μονού ή και πολλαπλού τοιχώματος, πολυεπίπεδους ή αργίλους ανταλλαγής ιόντων, κάψουλες και σωματίδια πολλαπλών επιπέδων συναρμολογημένων με κελύφη πολύ-ηλεκτρολυτών με διαπερατότητα ελεγχόμενη από pH, υβριδικούς νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος από πυρίτιο/πολυμερή, κυστικές δομές και νανοβαλβίδες (Shchukin & Möhwald, 2007). Πρόσφατες μελέτες αναφέρουν τη χρήση φορέων μειγμάτων με διαφορετικούς αναστολείς για αυτό-θεραπευόμενα συστήματα με διαφορετικές κινητικές για την απελευθέρωση του αναστολέα (M.F.Montemor, και συν., 2012).

Η ικανότητα προστασίας από τη διάβρωση έχει επικυρωθεί με διαφορετικά πειράματα διάβρωσης και προχωρημένους συνδυασμούς ηλεκτροχημικών εργαλείων. Οι πιο ισχυρές τεχνικές για την εξέταση του φαινομένου αυτό-θεραπείας είναι αυτές που εξαρτώνται από το χώρο. Παραδείγματα είναι η τεχνική επιλεκτικής σάρωσης ιόντων ηλεκτροδίου (SIET – Scanning Ion Selective Electrode Technique) και η φασματοσκοπία τοπικής αντίστασης (LEIS – Low-energy ion scattering). Αυτές οι τεχνικές προσφέρουν συμπληρωματικές πληροφορίες στα γεγονότα που λαμβάνουν χώρα στη μικρό-κλίμακα σε ασυνέχειες του επιστρώματος και που συνεισφέρουν στην κατανόηση των μηχανισμών αυτό-θεραπείας. (M.F.Montemor, R.Pinto, & M.G.S.Ferreira, 2009). Αυτές οι τεχνικές εφαρμόστηκαν για την διερεύνηση τις ικανότητας αναστολής διάβρωσης μίας καινούριας ιδέας για χρήση μειγμάτων φορέων, που ενεργοποιούνται από διαφορετικά ερεθίσματα, φορτωμένων με αναστολείς διάβρωσης (2-μερκαπτοβενζοθειαζόλη) και του φαινομένου συνέργειας που παρουσιάζει (M.F.Montemor, και συν., 2012). Η μελέτη διενεργήθηκε σε εποξικά επιστρώματα βασισμένα σε νερό τα οποία εφαρμόστηκαν γαλβανισμένο χάλυβα. Η Εικόνα 76 δείχνει τις πυκνότητες ρεύματος που μετρήθηκαν μέσω SVET σε μία περιοχή στην οποία μία τεχνητή ασυνέχεια δημιουργήθηκε. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως οι φορείς LDH (NC1) είναι πιο αποτελεσματικοί στα αρχικά στάδια της διαδικασίας διάβρωσης κατά πάσα πιθανότητα λόγω της έμφυτης ικανότητας γρήγορης εναλλαγής ιόντων, ενώ οι φορείς NC2 με μολυβδαϊμικό δημήτριο (CeMo) απαιτούν ενεργοποίηση με pH και κατά συνέπεια την διαδικασία τοπικής οξείδωσης πριν την απελευθέρωση του αναστολέα. Το μείγμα και των δύο (NC1 + NC2) επιδεικνύει ένα φαινόμενο συνέργειας. Η διάβρωση υφίσταται καθυστέρηση λόγω της ικανότητας ανταλλαγής ιόντων του LDH και η μακροπρόθεσμη διάβρωση αναστέλλεται λόγω των CeMo. Τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στην Εικόνα 76 δίνουν έμφαση πρώτον στην ικανότητα της τεχνικής SVET να διακρίνει τις κινητικές διεργασίες της θεραπείας διάβρωσης και δεύτερον την συνεργιστική ανταπόκριση των μειγμάτων φορέων οι οποίοι έχουν φορτωθεί με αναστολείς διάβρωσης και πως αυτοί ενεργοποιούνται από διαφορετικές διαδικασίες.

Ο συνεργιστικός συνδυασμός έξυπνων φορέων, με διακριτές κινητικές διεργασίες θεραπείας, είναι μια έξυπνη προσέγγιση για την ανάπτυξη νέων έξυπνων επιστρωμάτων τα οποία διακρίνονται για εν δυνάμει βελτιωμένες ικανότητες θεραπείας (M.F.Montemor, και συν., 2012). Η προσέγγιση μπορεί να επεκταθεί με τη μεταφορά διαφορετικών αναστολέων διάβρωσης με διαφορετικές αναλογίες απελευθέρωσης και διακριτές αντιδράσεις αναστολής ή/και μηχανισμούς (ανοδικούς, καθοδικούς, μείγμα αυτών) ή σε μείγματα φορέων τα οποία έχουν φορτωθεί με διαφορετικά έξυπνα πρόσθετα τα οποία μπορούν να

προβούν σε ενθυλάκωση νερού, ενθυλάκωση χλωριδίων, ουσίες πολυμερισμού και αναστολείς διάβρωσης (I.A.Kartsonakis, και συν., 2014). Εξετάστηκε επίσης η χρήση νανοδοχείων από μολυβδαιμικό δημήτριο φωτωμένων με 8-υδροξυκινολίνη και πρόσθεση αυτής σε ένα διάλυμα επιστρώματος από εποξική σιλάνη μαζί με ενθυλακωτές νερού βασισμένους σε πολυμερή και σωματίδια σιλάνης-πυριτίου που είχαν ως ρόλο την ενθυλάκωση χλωριδίων. Η ικανότητα του επιστρώματος στην προστασία κατά τη διάβρωση και η ικανότητά του για ενθυλάκωση νερού ερευνήθηκε μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής αντίστασης και η ικανότητα αυτό-θεραπείας μέσω της φασματοσκοπίας τοπικής αντίστασης. Με βάση τα αποτελέσματα το ποσό του νερού που διατηρήθηκε στο επίστρωμα αυξάνει στην παρουσία νανοενθυλακωτών και η παρουσία των αναστολέων διάβρωσης προσδίδει ικανότητα αυτό-θεραπείας των περιοχών που έχουν υποστεί ζημία. Αυτή η στρατηγική θεωρείται πολλά υποσχόμενη διότι δίνει τη δυνατότητα ανάπτυξης επιστρωμάτων για προστασία τα οποία λειτουργούν σε διαφορετικά επίπεδα, αναλόγως τη χρήση των έξυπνων προσθέτων και συγκεκριμένα: στη προστασία κατά της διάβρωσης, στην ενθυλάκωση νερού και στην ενθυλάκωση χλωριδίων.



Εικόνα 76 Πυκνότητες ρεύματος μετρημένες με SVET σε δοκίμια γαλβανισμένου χάλυβα επιστρωμένα με εποξική ρητίνη βασισμένη σε νερό και τροποποιημένη με πολυεπίπεδο διπλό υδροξείδιο (NC1), μολυβδαιμικό δημήτριο (NC2) φορτωμένο με 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλη και ένα μείγμα και των δύο (NC1 + NC2) (M.F.Montemor, R.Pinto, & M.G.S.Ferreira, 2009)

Τα δοχεία μολυβδαιμικού δημητρίου έχουν αναφερθεί ως αποτελεσματικοί φορείς για οργανικούς αναστολείς διάβρωσης (I.A.Kartsonakis, και συν., 2014), όμως έχει αποδειχθεί πως και ως αυτοτελή στοιχεία συνεισφέρουν στην αναστολή διάβρωσης. Ο μηχανισμός είναι ακόμα υπό διερεύνηση, αλλά κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στην διάλυση των δοχείων και το σχηματισμό ειδών αναστολής τα οποία περιέχουν δημήτριο και μολυβδαίνιο. Πρόσφατα μελετήθηκε η ιδιότητα αναστολής των νανοσυρμάτων μολυβδαιμικού δημητρίου σε στοιχεία κράματος αλουμινίου (AA2024) τα οποία είχαν εκτεθεί σε διαλύματα NaCl διαφόρων συγκεντρώσεων (Yasakau, και συν., 2013). Στη έρευνα αυτή αποδείχθηκε η ικανότητα αναστολής διάβρωσης και η αποδοτικότητα του μολυβδαιμικού δημητρίου στην παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων χλωριδίων σε υδαρούς ηλεκτρολύτες NaCl. Το φαινόμενο εξηγείται υποθέτοντας πως μία δομική μεταμόρφωση άμορφων νανοσυρμάτων μολυβδαιμικού δημητρίου σε κρυσταλλικό 0.5 MoO_4 (NaCe) λαμβάνει χώρα σε διαλύματα συγκεντρωμένου NaCl, με συνέπεια την ενεργοποίηση απελευθέρωσης Ce (III). Με μετρήσεις φασματοσκοπίας ακτίνων-X φωτοηλεκτρονίων (XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy) (<https://www.phii.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html>) διαφαίνεται και ο σχηματισμός ειδών Ce (III) και Ce (IV). Τα είδη αυτά φαίνεται να πολλαπλασιάζονται σε περιοχές που διαβρώνονται, κυρίως σε χαλκό και μαγνήσιο, τα οποία περιέχουν διαμεταλλικές φάσεις.

Αυτές οι φάσεις, γνωστές και ως S-phase, είναι πολύ ευαίσθητες στη διάβρωση. Σε διαλύματα NaCl, είναι αρχικά πιο αρνητικά από την περιβάλλουσα μήτρα και διαλύονται κατά προτίμηση. Η διαδικασία διάβρωσης περιλαμβάνει την αφαίρεση κράματος από τη διαμεταλλική φάση και τη διάλυση του αλουμινίου, του χαλκού και του μαγνησίου. Όμως, η διάλυση της S-phase είναι σημαντικά ανεσταλμένη στην παρουσία νανοσυρμάτων μολυβδαιμικού δημητρίου. Τα άλατα μόλυβδου παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στην καθυστέρηση της διάλυσης του αλουμινίου και του μαγνησίου από την S-phase (Yasakau, και συν., 2013).

Τα πολυεπίπεδα διπλά υδροξείδια και άλλοι εναλλαγείς κατιόντων, όπως οι φυσικού άργιλοι, οι ζεόλιθοι και οι μπεντονίτες έχουν χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση οργανικών αναστολέων διάβρωσης, απελευθερώνοντάς τους μέσω μηχανισμός ανταλλαγής ιόντων. Γνωστά παραδείγματα είναι η χρήση μπεντονιτών για την αποθήκευση ιόντων δημητρίου (Bohm, McMurray, Worsley, & Powell, 2001). Ερευνήθηκε η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων και η απελευθέρωση ενώσεων μπεντονίτη και η ικανότητά τους να καθυστερήσουν την καθοδική αποκόλληση σε δοκίμια γαλβανισμένου χάλυβα επιστρωμένου με πολυεστέρα. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα, οι άργιλοι που είχαν τροποποιηθεί με ιόντα Ce(III) επέδειξαν σημαντική ικανότητα αναστολής διάβρωσης και την ικανότητα να καθυστερήσουν την καθοδική αποκόλληση, με το φαινόμενο να είναι πιο ισχυρό από χρωμικό στρόντιο αλλά και από το εμπορικό Shieldex. Όμως το σύστημα αυτό δεν είναι ικανό να εμποδίσει τη φιλόμορφη διάβρωση σε κράματα αλουμινίου AA2024. Αυτή η απώλεια της αποδοτικότητας σχετίζεται με το πολύ όξινο pH που υπάρχει στις άκρες των νημάτων. Το pH σε αυτό το όξινο περιβάλλον είναι κατά συνέπεια ανεπαρκές για να προκαλέσει τον πολλαπλασιασμό των προστατευτικών υδροξειδίων σπάνιων γαιών. Πιο πρόσφατα, τα LDH έχουν κερδίσει ενδιαφέρον για την ανταλλαγή ανιόντων, και προσοχή έχει δοθεί στη σύστασή τους, την ικανότητά τους να αποθηκεύουν διαφορετικά λειτουργικά είδη και την επίπτωσή τους στις ιδιότητες προστασίας υβριδικών και οργανικών επιστρώσεων. Έγινε παρένθεση διάφορων ιόντων, όπως τα άλατα βαναδίου/οξυγόνου και οργανικοί αναστολείς, σε LDH, με αποτελεσματική ικανότητα αυτό-θεραπείας η οποία και μελετήθηκε εις βάθος (M.L.Zheludkevich, J.Tedim, & M.G.S.Ferreira, 2012).

Η ικανότητα αναστολής των φορέων LDH τα οποία είναι φορτωμένα με μερκαπτοβενζοθειαζόλη και που έχουν προστεθεί σε εποξικά επιστρώματα σε κράματα αλουμινίου ερευνήθηκε με φασματοσκοπία τοπικής αντίστασης. Η αποδοτικότητα σε αναστολή διάβρωσης εξετάστηκε σε τεχνητές ασυνέχειες που σχηματίστηκαν σε επιστρωμένα κράματα AA2024 και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με συμβατικά χρωστικά χρωμίου (Cr-reference) και με σωληνοειδείς αλοϋσίτες (HS) οι οποίοι είχαν φορτωθεί με 8-υδροξυκινολίνη. Με βάση τα δεδομένα οι φορείς LDH προσφέρουν αποδοτική αναστολή διάβρωσης στα αρχικά στάδια, ενώ οι σωληνοειδείς αλοϋσίτες φορτωμένοι με αναστολέα γίνονται πιο αποδοτικοί σε στάδια που εμφανίζονται μετά τα πρώτα βήματα της διαβρωτικής διεργασίας (Snihirova, Liphardt, Grundmeier, & Montemor, 2013).

Εξετάστηκαν τα πιο πρόσφατα βήματα με σκοπό την ενσωμάτωση έξυπνων αντιδιαβρωτικών λειτουργιών σε προστατευτικά επιστρώματα με τη χρήση φορέων αναστολέων διάβρωσης. Οι πιο πολλά υποσχόμενες μέθοδοι και αυτές οι οποίες έχουν την ικανότητα εφαρμογής σε διάφορες κλίμακες, είναι αυτές που βασίζονται σε φορείς που είναι ευαίσθητοι σε αλλαγές pH και σε αργίλους ανταλλαγής ιόντων. Οι διαφορές pH είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με τη διαδικασία διάβρωσης και τα σωματίδια ευαίσθητα σε pH είναι εύκολα στην κατασκευή τους, σταθερά, με καλή αντοχή και είναι συμβατά με διάφορες ενώσεις επιστρωμάτων, συμπεριλαμβανομένων και εποξικών επιστρωμάτων βασισμένων στο νερό. Τα LDH χρησιμοποιούνται για την ενθυλάκωση χλωριδίων και οι εναλλαγείς αναστολέων διάβρωσης προσφέρουν αποτελεσματική προστασία κατά της διάβρωσης. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η πρόσθεση νανοσωματιδίων μπορεί να συνεισφέρει στην βελτίωση άλλων ιδιοτήτων του επιστρώματος όπως η αντίσταση στη φθορά και στην τριβή (E.Roussi, A.Tsetsekou, A.Skarmoutsou, C.A.Charitidis, & A.Karantonis, 2013). Όμως είναι σημαντικό να αποφευχθεί ο σχηματισμός συσσωματωμάτων που μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά τις ιδιότητες προστασίας του επιστρώματος και πρέπει να εξασφαλιστεί η μακροπρόθεσμη σταθερότητά του.

4.3.2. Αντιρρυπαντικά επιστρώματα

Η αντιρρύπανση είναι εξίσου σημαντική για την προστασία από τη διάβρωση. Για πολλές δεκαετίες τα επιστρώματα που σχεδιάστηκαν γι' αυτό το ρόλο ήταν πυκνές οργανικές μήτρες, που περιείχαν βιοκτόνα όπως tributyltin και tributyltin oxides. Αυτά τα είδη είναι βιοκτόνα ευρέως φάσματος και μπορούν να ενσωματωθούν σε χρώματα που χρησιμοποιούνται στη ναυτιλία για την προστασία της γάστρας του πλοίου έως και πέντε χρόνια. Όμως, η συσσώρευση αυτών των χημικών στο θαλάσσιο περιβάλλον έχει προκαλέσει πολλές ανησυχίες και αυτά τα στοιχεία δε χρησιμοποιούνται πλέον. Το ίδιο συμβαίνει και με τα χρωστικά οξειδίων του χαλκού. Ως αποτέλεσμα των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των μολυσματικών αυτών στοιχείων, υπάρχει ανανεωμένο ενδιαφέρον για την ανακάλυψη πιο καλοηθών βιοκτόνων, καθώς και η ελεγχόμενη απελευθέρωση των βιοκτόνων από τα επιστρώματα στο θαλάσσιο περιβάλλον (Lejars, Margailan, & Bressy, 2012). Με αυτή την έννοια, η χρήση φορέων που έχουν φορτωθεί με βιοκτόνα είναι πολύ ελκυστική διότι η έξυπνη απελευθέρωσή τους μπορεί να επιτευχθεί. Αυτό εξασφαλίζει την ελεγχόμενη απελευθέρωση του λειτουργικού στοιχείου και πιο αποτελεσματική προστασία ενάντια στη ρύπανση, ενώ παράλληλα μειώνει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

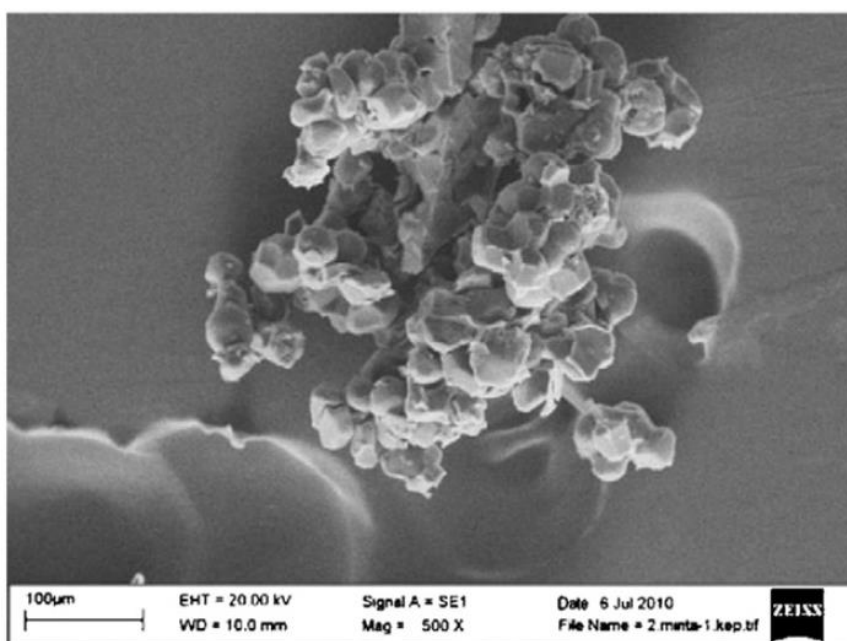
Αν και τα αντιρρυπαντικά επιστρώματα έχουν μελετηθεί εις βάθος, η εξέταση της λειτουργίας αντιρρύπανσης και προστασίας ενάντια στη διάβρωση συγχρόνως για επιστρώματα δεν έχει ερευνηθεί ιδιαίτερα. Έχουν ήδη γίνει βήματα για το συνδυασμό αναστολέων διάβρωσης και αντιρρυπαντικών ενώσεων. Συγκεκριμένα, ημιπορώδη νανοσωματίδια πυριτίου με μηχανισμό απελευθέρωσης ελεγχόμενο είτε από pH είτε από ιόντα σουλφιδίων χρησιμοποιήθηκαν για την ενθυλάκωση αναστολέων διάβρωσης και χλωριούχο βενζαλκόνιο (Zheng, et al., 2013). Αυτή η τελευταία ένωση προσδίδει την λειτουργικότητα της αντιρρύπανσης στα επιστρώματα πολυεστέρα. Οι φορείς ενεργοποιούνται από διαφορές στο pH και από την παρουσία ανιόντων σουλφιδίου. Αυτή η προσέγγιση, που συνδυάζει αντιρρυπαντική ικανότητα και προστασία από τη διάβρωση είναι αρκετά ενδιαφέρουσα σε εκτεθειμένα κομμάτια χάλυβα, για παράδειγμα σε περιβάλλοντα μολυσμένα με διοξείδιο του θείου.

Η ενθυλάκωση αντιρρυπαντικών ενώσεων σε σωματίδια ζελατίνης είναι μία ακόμη επιλογή για την ενσωμάτωση διαφόρων λειτουργιών σε επιστρώματα προστασίας από τη διάβρωση. Για παράδειγμα, η ενθυλάκωση πυριθεινής ψευδαργύρου προσφέρει αποτελεσματική αντιρρυπαντική ικανότητα και καθυστερεί την απελευθέρωση των ενεργών ενώσεων, σε σύγκριση με επιστρώματα όπου οι ίδιες ενώσεις είναι ελεύθερα διεσπαρμένες στο επίστρωμα (EvaWallström, T.Jespersen, & Schaumburg, 2011). Αυτές οι μογιές αναπτύχθηκαν για χρήση σε γιοτ. Τα σωματίδια ζελατίνης πυριτίου με το βιοκτόνο διεσπάρησαν στη μήτρα του επιστρώματος και μπορούν ενεργοποιηθούν από επιδράσεις που προκαλούν φθορά.

Οι κάψουλες πολυμερούς που διαλύονται από υγρασία, όπως poly(L-lactide) και poly(caprolactone) προτάθηκαν για την μακροπρόθεσμη παράδοση αντιρρυπαντικών ενώσεων. Αυτή η προσέγγιση παρουσιάστηκε με την ενθυλάκωση του αντιβακτηριακού μορίου (χλωρεξιδίνη) σε μικροσφαιρίδια poly(L-lactide) μέσω της μεθόδου γαλακτώματος – εξάτμισης. Η απελευθέρωση είναι μέχρι και 39% τις πρώτες 24 ώρες αλλά υπάρχουν περιορισμένα δεδομένα για την μακροπρόθεσμη απελευθέρωση και συμβατότητα με οργανικές μήτρες προστασίας από τη διάβρωση (Faÿ, Linossier, Legendre, & Vallée-Réhel, 2008).

Η ενθυλάκωση ενζύμων που παράγουν υπεροξείδιο του υδρογόνου σε σωματίδια πυριτίου σε πρότυπο πολυαιθυλενιμίνης με μεθόδους συν-πολλαπλασιασμού εξετάστηκε επίσης σε πρόσφατες μελέτες. Η δραστηριότητα των ενζύμων εξαρτάται από το pH, με μέγιστο κοντά στην περιοχή ουδέτερων και ελαφρώς όξιων τιμών. Η απελευθέρωση της ενεργής ένωσης από τα επιστρώματα που είναι γεμάτα με ένζυμα αποθηκευμένα σε κάψουλες μετρήθηκε για περισσότερους από τέσσερις μήνες. Σύμφωνα με τα δεδομένα, ο ρυθμός απελευθέρωσης της ενεργής ένωσης δείχνει μια συνεχώς μειούμενη τιμή. Τα συστήματα ενζύμων, που περιλαμβάνουν εξόζη οξειδάση, γλυκοαμυλάση και άμυλο που μπορούν να παράγουν υπεροξείδιο του υδρογόνου, ενθυλακώθηκαν σε σωματίδια πυριτίου και προστέθηκαν σε επίστρωμα που εφαρμόζεται στη ναυτιλία. Η αντιρρυπαντική ικανότητα αυτού του επιστρώματος παρατηρήθηκε με θετικά αποτελέσματα για περισσότερους από 3 μήνες. Η αποδοτικότητα αυτής της προσέγγισης εξαρτάται και από τον τύπο των μικροοργανισμών που είναι παρόντες στο θαλάσσιο περιβάλλον (Kristensen, et al., 2010).

Μικροσφαιρίδια ή σωματίδια πολυμερών φορτωμένα με ασήμι (Εικόνα 77) που λειτουργεί ως αντιρρυπαντικός παράγοντας, προστέθηκαν σε επιστρώματα προστασίας κατά της διάβρωσης. Η ενεργεί ένωση επηρεάζει την εξωτερική μεμβράνη των ζωντανών οργανισμών και αναστέλλει τα ένζυμα που είναι υπεύθυνα για την κυτταρική λειτουργία. Τα τροποποιημένα επιστρώματα προσφέρουν αναστολή της ρυπαντικής δράσης στα υποστρώματα χάλυβα, ενώ επιδεικνύουν μια αργή απελευθέρωση των ενεργών ειδών. Αυτό προσφέρει μακροπρόθεσμη αντιρρυπαντική ικανότητα εν συγκρίσει με περιπτώσεις που η ενεργή ένωση απελευθερώνεται στο επιστρώμα (Szabó, Molnár-Nagy, Bognár, Nyíkos, & Telegdi, 2011). Έχει επίσης αναφερθεί μία σύνθεση μικροσωματιδίων πολυμερούς αργής απελευθέρωσης, βασισμένα σε ζελατίνη, και η εφαρμογή τους σε ακρυλικές μογιές βασισμένες σε διαλυτικά μέσα, και τα οποία επέδειξαν θετικά αποτελέσματα σε εφαρμογές στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η αντιρρυπαντική ικανότητα του ασημιού αποδίδεται στην καταλυτική οξειδωτική αντιδραστικότητά του, στην διατάραξη της μεταφοράς ηλεκτρονίων και στα επιζήμια αποτελέσματα που έχει στο DNA των βιολογικών οργανισμών. Η αντιρρυπαντική ικανότητα εξετάστηκε για νανοσωματίδια Ag/SiO_2 που δείχνουν αισθητά μειωμένη διαβρωτική δράση σε σύγκριση με αντίστοιχα επιστρώματα που περιέχουν 40% κ.β. σωματίδια οξειδίου του χαλκού (Le, Hou, Wang, & Chen, 2010).



Εικόνα 77 Απεικόνιση με τεχνική SEM μικροσφαιριδίων φορτωμένων με ασήμι ως αντιρρυπαντική ένωση

Λεπτά επιστρώματα που επιδεικνύουν αντί-διαβρωτικές ιδιότητες μπορούν να προετοιμαστούν βασισμένα στην στρωματική (layer-by-layer) διαμόρφωση λαπωνιτών (φυσικοί άργιλοι) και πολυκατιονικών συμπολυμερών τα οποία περιλαμβάνουν ομάδες κατεχόλ και άλατα αμμωνίας (alkyl quaternary ammonium salts) (Zhou, Shen, Liu, & Liu, 2011). Αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης και για την εισαγωγή αντιρρυπαντικής ικανότητας. Για το σκοπό αυτό, μικκύλια που περιέχουν ασήμι προετοιμάστηκαν. Αποτελεσματική αναστολή διάβρωσης και αντιρρυπαντικής ικανότητας παρατηρήθηκαν για υποστρώματα γαλβανισμένου και ανοξειδωτού χάλυβα (Faupe, και συν., 2012).

Η ενθυλάκωση φυσικών και περιβαλλοντικά ασφαλών ειδών με αντιρρυπαντικές ικανότητες στα επιστρώματα που χρησιμοποιούνται για την προστασία από τη διάβρωση απαιτεί πολύ καιρό, αλλά είναι και ιδιαίτερα επίπονη εργασία διότι θέτει ως αναγκαία την σωστή επιλογή και το χειρισμό των αντιρρυπαντικών ενώσεων και την επιτυχή ενθυλάκωσή τους αλλά και ελεγχόμενη απελευθέρωσή τους στην επιφάνεια του επιστρώματος. Η ενθυλάκωση ανοίγει το δρόμο για την ακινητοποίηση αντιρρυπαντικών ενώσεων για παρατεταμένη δραστηριότητα και σταθερότητα, ενώ προσφέρει βελτιωμένη προστασία από τη διάβρωση. Διάφορα ερεθίσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απελευθέρωση, συμπεριλαμβανομένων και τη θραύση, τη διάλυση και την σταδιακή υποβάθμιση των φορέων, ή την διάχυση σε τοιχώματα καψουλών. Αν και πολλές στρατηγικές έχουν δημοσιευθεί και πολλοί τρόποι έχουν προταθεί, υπάρχει ακόμα έλλειψη σε μακροπρόθεσμες λύσεις βασισμένες στην ενθυλάκωση

αντιρρυπαντικών ενώσεων σε επιστρώματα προστασίας κατά της διάβρωσης και σαφείς ορισμός της διαδικασίας ενεργοποίησής τους. Για την ανάπτυξή τους απαιτείται ο συνδυασμός διαφορετικών επιστημονικών πεδίων όπως η βιολογία, η χημεία πολυμερών και η επιστήμη των υλικών. Επιτυχείς ιδέες για την ενθυλάκωση έχουν ήδη αποδειχθεί σε εργαστηριακή κλίμακα. Όμως η εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα δεν έχει αναπτυχθεί επαρκώς. Υπάρχουν αρκετές εταιρείες οι οποίες κάνουν πρωτοποριακά βήματα στην ανάπτυξη και εφαρμογή σε διάφορες κλίμακες των αποτελεσμάτων αυτών αλλά είναι απαραίτητη και η συνδρομή των ναυτιλιακών εταιρειών για την υιοθεσία και εφαρμογή των έξυπνων αυτών επιστρωμάτων με σκοπό τη συλλογή δεδομένων σε βάθος χρόνου και την περαιτέρω ανάπτυξη των μεθόδων για την ενθυλάκωση και απελευθέρωση των ενώσεων αυτών.

Bibliography

- Abel, E., Luo, H., Pridham, M., & Slade, A. (2004). Issues concerning the measurement of transformation temperatures of NiTi alloys. *Smart Mater. Struct.* 13, 1110–1117.
- Adnyana, D., & Rogen, N. (1989). *USA Patent No. 4840346*.
- Alam, T., Aminul, I. M., & Farhat, Z. N. (2015). Slurry erosion of pipeline steel: effect of velocity and microstructure. *ASME-J. Tribol* 138.
- Aldawoud, A. (2013). Conventional fixed shading devices in comparison to an electrochromic glazing system in hot, dry climate. *Energy and Buildings*, 59.
- Aste, N., Compostella, J., & Mazzon, M. (2012). Comparative energy and economic performance analysis of an electrochromic window and automated external venetian blind. *Energy Procedia*, 404-413.
- ASTM. (2012). Standard tables of reference solar spectral irradiances: Direct normal and hemispherical on a 37deg tilted surface. *Active standard ASTM G173*.
- Azens, A., & Granqvist, C. (2003). Electrochromic smart windows: energy efficiency and device aspects. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 64-68.
- Azens, A., Avendano, E., Backholm, J., Berggren, L., Gustavsson, G., Karmhag, R., . . . Grandqvist, C. (2005). Flexible foils with electrochromic coatings: science, technology and applications. *Material Science and Engineering B119*, 214-223.
- Baetens, R., Jelle, B. P., & Gustavsen, A. (2010). Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87-105.
- Barnard, J. J., & Gabrysch, A. D. (2012). *USA Patent No. US8,240,392B2*.
- Barnard, J. J., Horner, D. N., & Johnson, M. H. (2012). *USA Patent No. US20120006533A1*.
- Bian, J. M., Wang, M. H., Miao, L. H., Li, X., Luo, Y. M., Zhang, D., & Zhang, Y. Z. (2015). Growth and characterization of VO₂/p-GaN/sapphire heterostructure with phase transition properties. *Appl. Surf. Sci.* 357, pp. 282–286.
- Binsfeld Engineering. (2020). *Binsfeld Engineering*. Retrieved from What is a Strain Gage (Gauge) and How Does It Work?: <https://binsfeld.com/what-is-a-strain-gage-and-how-does-it-work/>
- Bohm, S., McMurray, H., Worsley, D., & Powell, S. M. (2001). Novel environment friendly corrosion inhibitor pigments based on naturally occurring clay minerals. *Materials and Corrosion volume 52*, 896-903.
- Bowles, J. S., & Wayman, C. M. (1972). The bain strain, lattice correspondences, and deformations related to martensitic transformations. *Metallurgical Transactions volume 3*, pages1113–1121.
- Brown, E. N., Kessler, M. R., Sottos, N. R., & White, S. R. (2003). In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. *Journal of Microencapsulation*, 719-730.
- C., L., & A., R. C. (1992). Design of Shape Memory Alloy Actuators. *Journal of Mechanical Design*, 114.
- Cady, W. G. (1946). *Piezoelectricity*. McGraw-Hill, New York.
- Cannavale, A., Martellotta, F., Cossari, P., Gigli, G., & Ayr, U. (2018). Energy savings due to building integration of innovative solid-state electrochromic devices. *Applied Energy*, 975-985.
- Carisell, J., & Cook, R. (1992). *USA Patent No. 5159145*.
- Carrejo, N., Horner, D. N., & Johnson, M. (2011). Shape memory polymer as a sand management alternative to gravel packing. *Canadian Unconventional Resources Conf.*, (pp. 7-15). Calgary, Alberta, Canada.

- Casciati, F., Faravelli, L., & Petrini, L. (1998). Energy dissipation in shape memory alloy devices. *Comput.-Aided Civil Infrastruct. Eng.* 13, 433-442.
- Cho, S. H., White, S. R., & Braun, P. V. (2009). Self-Healing Polymer Coatings. *Advanced Materials*, 645-649.
- Chrobak, D., & Stróż, D. (2005). Two-stage R phase transformation in a cold-rolled and annealed Ti-50.6 at.%Ni alloy. *Scripta Materialia, Volume 52, Issue 8*.
- Clark, P., Aiken, I., Kelly, J., Higashino, M., & Krumme, R. (1995). Experimental and analytical studies of shape memory alloy dampers for structural control. *Smart Struct. Mater.* 245, 241-251.
- Cook, J., & Chandrasekaran, L. (2003). *USA Patent No. 3942238*.
- Cossari, P., Cannavale, A., Gambino, S., & Gigli, G. (2016). Room temperature processing for solid-state electrochromic devices on single substrate: From glass to flexible plastic. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 411-420.
- Curie, P., & Curie, J. (1880). Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. *C. R. Acad. Sci.* 91, 294-295.
- Datta, S. (2016, December). Retrieved from Piezoelectric Materials: Crystal Orientation and Poling Direction: <https://br.comsol.com/blogs/piezoelectric-materials-crystal-orientationpoling-direction>
- Deaton, T. M. (2001). *USA Patent No. 6321845*.
- Deforest, N., Shehabi, A., Garcia, G., Greenblatt, J., Masanet, E., Lee, E. S., . . . Milliron, D. J. (2013). Regional performance targets for transparent near-infrared switching electrochromic window glazings. *Building and Environment*, 160-168.
- DNV GL. (2016, February). *DNVGL-CG-0158 - Sloshing analysis of LNG membrane tanks*. Retrieved from DNV GL Rules: <https://rules.dnv.com/docs/pdf/DNV/CG/2016-02/DNVGL-CG-0158.pdf>
- Dolce, M., Cardone, D., & Marnetto, R. (2000). Implementation and testing of passive control devices based on shape memory alloys. *Earthq. Eng. Struct. Dyn.* 29, 945-968.
- Duan, P., & Rosenblatt, S. (2012). *USA Patent No. 2012017845A1*.
- Duerig, T. W., Melton, K. N., Stockel, D., & Wayman, C. M. (2013). Engineering Aspects of Shape Memory Alloys.
- E.Roussi, A.Tsetsekou, A.Skarmoutsou, C.A.Charitidis, & A.Karantonis. (2013). Anticorrosion and nanomechanical performance of hybrid organo-silicate coatings integrating corrosion inhibitors. *Surface and Coatings Technology* 232, 131-141.
- Ellmer, K. (2012). Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes. *Nature Photonics*, 809-817.
- European Union. (2015). *EU legislation to control F-gases*. Retrieved from European Commission: https://ec.europa.eu/clima/policies/f-gas/legislation_en
- EvaWallström, T.Jespersen, H., & Schaumburg, K. (2011). A new concept for anti-fouling paint for Yachts. *Progress in Organic Coatings*, 109-114.
- Fan, L. L., Chen, S., Luo, Z. L., Liu, Q. H., Wu, Y. F., Song, L., . . . Zou, C. W. (2014). Strain dynamics of ultrathin VO₂ film grown on TiO₂ (001) and the associated phase transition modulation. *Nano Lett.* 14, pp. 4036-4043.
- Faure, E., Halusiak, E., Farina, F., Giambianco, N., Motte, C., Poelman, M., . . . Detrembleur, C. (2012). Clay and DOPA Containing Polyelectrolyte Multilayer Film for Imparting Anticorrosion Properties to Galvanized Steel. *Langmuir*, 2971-2978.

- Faÿ, F., Linossier, I., Legendre, G., & Vallée-Réhel, K. (2008). Micro-Encapsulation and Antifouling Coatings: Development of Poly(lactic acid) Microspheres Containing Bioactive Molecules. *Macromolecular Symposia*.
- Fedrizzi, L. (2010). *Self-Healing Properties of New Surface Treatments*.
- Freitas, R. L. (2012). *Manufacture Characterization and Applications of PZTIPVDF Composite*. Sao Paulo, Brazil: Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho.
- Fripp, M., Hamid, S., Schultz, R., Dagenais, P., Michael, R., & Skinner, N. (2006). *USA Patent No. 20060048936*.
- Gall, K., Sehitoglu, H., Anderson, R., Karaman, I., Chumlyakov, Y. I., & Kireeva, I. V. (2001). On the mechanical behavior of single crystal NiTi shape memory alloys and related polycrystalline phenomenon. *Materials Science and Engineering A, Volume 317*.
- García, S., Fischer, H., White, P., Mardel, J., González-García, Y., Mol, J., & Hughes, A. (2011). Self-healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: Synthesis and proof of concept. *Programmable organic coatings*, 142-149.
- Glass Dynamics LLC. (2021). *BK-7 OPTICAL GLASS*. Retrieved from Glass Dynamics LLC: <http://www.glassdynamicsllc.com/bk7.html>
- Gore, J., Bowles, A., Maylin, M., Chandrasekaran, L., Forsyth, D., & Buyers, M. (2008). High temperature shape memory alloy through mechanical treatment for an oil and gas down-hole valve. *Proc. SPIE 6930*.
- Granqvist, C. (1995). *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Amsterdam; New York: Elsevier Press.
- Granqvist, C. (2016). Recent progress in thermochromics and electrochromics: a brief survey. *Thin Solid Films*, 90-96.
- Granqvist, C. G., Pehlivan, I. B., & Niklasson, G. A. (2018). Electrochromics on a roll: Web-coating and lamination for smart windows. *Surface and Coatings Technology*, 133-138.
- Green, E. I. (1955, October). The Story of Q. *American Scientist*, pp. 584-594.
- Guidry, C. W., O'Mally, E., & Nordenstam, E. (2014). *USA Patent No. 8,727,755*.
- Hodgson, D. E., Wu, M. H., & Biermann, R. J. (1991). Metals. *ASM Handbook vol 2: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, Metals Park, OH: ASM International*, 897-902.
- I.A.Kartsonakis, E.Athanasopoulou, D.Snihirova, B.Martins, M.A.Koklioti, M.F.Montemor, . . . C.A.Charitidis. (2014). Multifunctional epoxy coatings combining a mixture of traps and inhibitor loaded nanocontainers for corrosion protection of AA2024-T3. *Corrosion Science 85*, 147-159.
- Ingram, G., Nguyen, M. T., Wilson, P., Johnson, C., Banta, D. L., Bramwell, J., . . . Gandikota, V. A. (2012). *USA Patent No. US20120055667A1*.
- International Organization for Standardization. (2015, 09). *International Organization for Standardization*. Retrieved from ISO 8044:2015 Corrosion of metals and alloys — Terms and definitions: <https://www.iso.org/standard/66233.html>
- ISO. (2002). *ISO 5660-1:2002 Reaction to fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: heat release rate (cone calorimeter method)*. International Standards Organisation.
- IST. (2005). *Practical Aspects of Ship Vibration. Seccao Autonoma de Engenharia Naval*. Lisbon.
- Jelle, B. (2015). Electrochromic Smart Windows for Dynamic Daylight and Solar Energy Control in Buildings. *In Electrochromic Materials and Devices*, 419-502.
- Jiang, M., & Cao, S. B. (2014). Improved luminous transmittance and diminished yellow color in VO₂ energy efficient smart thin films by Zn doping. *Ceram Int*, 6331-6334.

- Johnagallada, K., Kline, G., & Sottos, N. (1997). Local displacements and load transfer in shape memory alloy composites. *Experimental Mechanics, Volume 37*.
- Jonsson, A., & Roos, A. (2010). Evaluation of control strategies for different smart window combinations using computer simulations. *Solar Energy*, 1-9.
- Joseph, B. J., Mickey, C., & Porter, J. (2013). *USA Patent No. 2013/0146144A1*.
- Kabir, O. M. (2016). *USA Patent No. US20160146695A1*.
- Kawai, H. (1969). The piezoelectricity of PVDF. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 8, 975–976.
- Ke, Y., Zhou, C., Zhou, Y., Wang, S., Chan, S., & Long, Y. (2018). Emerging thermal responsive materials and integrated techniques targeting the energy efficient smart window application. *Advanced Functional Materials* 28.
- Khalil-Allafi, J., Schmahl, W. W., & Toebbens, D. (2006). Space group and crystal structure of the R-phase in binary NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia, Volume 54, Issue 12*.
- Kiri, P., Warwick, M., Ridley, I., & Binions, R. (2011). Fluorine doped vanadium dioxide thin films for smart windows. *Thin Solid Films*, 1363-1366.
- Kistler Group. (2020). *IEPE (Integrated Electronics Piezo-Electric)*. Retrieved from Kistler Group: <https://www.kistler.com/en/glossary/term/iepe-integrated-electronics-piezo-electric/>
- Kristensen, J. B., Meyer, R. L., Poulsen, C. H., Kragh, K. M., Besenbacher, F., & Laursen, B. S. (2010). Biomimetic silica encapsulation of enzymes for replacement of biocides in antifouling coatings. *Green Chemistry*.
- Kurita, T., Matsumoto, H., & Abe, H. (2004). Transformation behavior in rolled NiTi. *Journal of Alloys and Compounds, Volume 381, Issues 1-2*.
- Lagoudas, D. C. (2008). *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*. New York: Springer.
- Lampert, C. (2004). Chromogenic smart materials. *Materials today* 7, 6-13.
- Lampert, C. M. (1993). Optical Switching technology for glazings. *Thin Solid Films* 236, 6-13.
- Lampert, C. M. (1998). Smart switchable glazings for solar energy and daylight control. *Sol. En. Mat. Sol. Cells* 52, 207-221.
- Le, Y., Hou, P., Wang, J., & Chen, J.-F. (2010). Controlled release active antimicrobial corrosion coatings with Ag/SiO₂ core-shell nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 351-355.
- LeBlanc, L. (2002). *Smart metals providing actuation, sealing, and connection functions downhole*. Retrieved from Offshore Magazine: <http://offshore-mag.com/index/article-display/135129/articles/offshore/volume-62/issue-1/news/part-ii-smart-metals-providing-actuation-sealing-and-connection-functions-downhole.html>
- Lejars, M., Margailan, A., & Bressy, C. (2012). Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings. *Chem. Rev.*, 4347-4390.
- Lewis, P., & Vasquez, M. (2013). Shape memory alloy: low-cost manufacturing for the oil and gas industry. *Offshore Technology Conf.*
- Li, G. L., Zheng, Z., Möhwald, H., & Shchukin, D. G. (2013). Silica/Polymer Double-Walled Hybrid Nanotubes: Synthesis and Application as Stimuli-Responsive Nanocontainers in Self-Healing Coatings. *ACS Nano*, 2470–2478.
- Li, S.-Y., Niklasson, G., & Granqvist, C. (2011). Nanothermochromics with VO₂-based core-shell structures: catalyzed luminous and solar optical properties. *J Appl. phys.*, 109(11):113515.

- Lin, H. C., Wu, S. K., & Yeh, C. H. (2001). A comparison of slurry erosion characteristics of TiNi shape memory alloys and SUS304 stainless steel. *Wear* 249.
- Lippmann, G. (1881). Principe de conservation de l'électricité. *Ann. Chim. Phys.*24(5a), 145–178.
- Liu, Y., Yang, H., & Voigt, A. (2003). Thermal analysis of the effect of aging on the transformation behaviour of Ti–50.9at.% Ni. *Materials Science and Engineering A*.
- Lummer, K., & Tabri, K. (2014). Adaptive and Smart Outfitting Materials. *Glass Workshop*. Hamburg.
- M.F.Montemor, D.V.Snihirova, M.G.Taryba, S.V.Lamaka, I.A.Kartsonakis, A.C.Balaskas, . . . M.G.S.Ferreira. (2012). Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molibdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors. *Electrochimica Acta* 60, 31-40.
- M.F.Montemor, R.Pinto, & M.G.S.Ferreira. (2009). Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO₂ nanoparticles. *Electrochimica Acta* 54, 5179-5189.
- M.F.Montemor, Snihirova, D., & Lamaka, S. V. (2012). “SMART” protective ability of water based epoxy coatings loaded with CaCO₃ microbeads impregnated with corrosion inhibitors applied on AA2024 substrates. *Electrochimica Acta*, 439-447.
- M.G.S.Ferreira, & M.F.Montemor. (2008). Analytical characterization of silane films modified with cerium activated nanoparticles and its relation with the corrosion protection of galvanised steel substrates. *Progress in Organic Coatings*, 330-337.
- M.L.Zheludkevich, J.Tedim, & M.G.S.Ferreira. (2012). “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. *Electrochimica Acta* 82, 314-323.
- M.Taryba, S.V.Lamaka, D.Snihirova, M.G.S.Ferreira, M.F.Montemor, W.K.Wijting, . . . G.Grundmeier. (2011). The combined use of scanning vibrating electrode technique and micro-potentiometry to assess the self-repair processes in defects on “smart” coatings applied to galvanized steel. *Electrochimica Acta*, 4475-4488.
- Mathew, T., Johnson, M. H., & Rosenblatt, S. (2012). *USA Patent No. US20120000648A1*.
- McGlohon, N., Beck, N., Corbly, T., & Mihelic, R. (2012 / 2013). *Curie Temperature*. Retrieved from <https://www.nhn.ou.edu/~johnson/Education/Juniorlab/Magnetism/2013F-CuriePoint.pdf>
- Mecerreyes, D., Ochoteco, E., Marcilla, R., Pomposo, H., Grande, H., Vergaz, R., & Pena, H. (2004). A simplified all polymer flexible electrochromic device. *Electrochim. Acta* 49, 3555-3559.
- Mihalcz, I. (2001). Fundamental characteristics and design method for Nickel-Titanium. *Periodica Polytechnica Ser. Mech. Eng, Volume 45*.
- Miller, T. F., Gandhi, F. S., & Rufino, R. J. (2014). Morphing Hull concept for underwater vehicles. *Oceans*, 92-102.
- MIT - Massachusetts Institute of Technology. (2021, August). *Brownian motion and random walks*. Retrieved from Random surface growth: <http://web.mit.edu/8.334/www/grades/projects/projects17/OscarMickelin/brownian.html>
- Mlyuka, N., Niklasson, G., & Granqvist, C. (2009). Mg doping of thermochromic VO₂ films enhances the optical transmittance and decreases the metal-insulator transition temperature. *Appl Phys Lett*.
- Montero, j., Ji, Y., Li, S., Niklasson, G., & Granqvist, C. (2015). Sputter deposition of thermochromic VO₂ films on In₂O₃: Sn, SnO₂ and glass: structure and composition versus oxygen partial pressure. *J Vac Sci Technol B*, 33(3): 1-7.
- Morin, F. (1959). Oxides which show a metal to insulator transition at the Neel temperature. *Phys. Rev. Lett* 3, pp. 34-36.

- Morin, F. J. (1958). Oxides of 3d transition materials. *Bell Syst. Tech. J.* 37, p. 1047.
- Nareshchandra, K., & Rao, N. (1984). *USA Patent No. 4,429,854*.
- NIST. (2021). *Cone Calorimeter*. Retrieved from National Institution of Standards and Technology: <https://www.nist.gov/laboratories/tools-instruments/cone-calorimeter>
- O'Malley, E. (2012). *USA Patent No. US20120247761A1*.
- O'Malley, E., & Richard, B. M. (2010). *USA Patent No. US7,743,825B2*.
- Ochoterena, R., & Försth, M. (2018). The effect of thermochromic coatings of VO₂ on the fire performance of windows. *Fire and Materials*, 1-4.
- Orji, N. G., & Dixon, R. G. (2017). 3D-AFM Measurements for Semiconductor Structures and Devices. *Metrology and Diagnostic Techniques for Nanoelectronics*.
- Ozan, C., Zee, W. D., Brudy, M., & Vinson, J. (2011). Mechanical modeling of shape memory polyurethane foam for application as a sand management solution . *SPE Annual Technical Conf.* . Denver, Colorado, USA.
- Parthenios, J., Psarras, G. C., & Galiotis, C. (2001). Adaptive composites incorporating shape memory alloy wires. Part 2: development of internal recovery stresses as a function of activation temperature. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 32, Issue 12, Pages 1735-1747*.
- Patil, D., & Song, G. (2016). Shape memory alloy actuated accumulator for ultra-deepwater oil and gas exploration . *Smart Mater. Struct. J.*
- Patil, D., Song, G., & Lewis, G. (2012). *USA Patent No. US 20120017583A1*.
- Patil, D., Song, G., Olmi, C., & Lewis, G. (2012). *USA Patent No. US 20120019216A1*.
- Patoor, E., Lagoudas, D. C., Entchev, P. B., Brinson, L. C., & Gao, X. (2006). Shape memory alloys: I. General properties and modeling of single crystals. *Mech. Mater.*38, 391-429.
- Paula, A. S., Canejo, J. P., Martins, R. M., & Fernandes, F. M. (2004). Effect of thermal cycling on the transformation temperature ranges of a Ni-Ti shape memory alloy. *Materials Science and Engineering A, Volume 378, Issues 1-2*.
- Pena, J., Vazquez, C., Perez, I., Rodriguez, I., & Oton, J. (2002). Electrooptic system for online light transmission control of PDLC windows. *Opt. Eng.* 41, 1608-1611.
- Piccolo, A. (2010). Thermal performance of an electrochromic smart window tested in an environmental test cell. *Energy and Buildings*, 1409-1417.
- Piccolo, A., Marino, C., Nucara, A. F., & Pietrafesa, M. (2018). Energy performance of an electrochromic switchable glazing: Experimental and computational assessments. *Energy and Buildings*, 390-398.
- Pinna, L., Dahiya, R., Valle, M., & Bo, G. (2010). Analysis of self-powered vibration-based energy scavenging system. *ISIE 2010: The IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, (pp. 1-6). Bari, Italy.
- Plawecka, M., Snihirova, D., Martins, B., Szczepanowicz, K., Warszynski, P., & Montemor, M. (2014). Self healing ability of inhibitor-containing nanocapsules loaded in epoxy coatings applied on aluminium 5083 and galvaneal substrates. *Electrochimica Acta*, 282-293.
- Post, A. (2004). *USA Patent No. 6,688,828 B1*.
- Prahlad, H., & Chopra, I. (1999). Experimental characterization of Ni-Ti shape memory alloy wires under complex loading conditions. *Proc. SPIE 3668*, 604-16.
- Reinhardt, P. A. (2001). *USA Patent No. US6216779 B1*.

- Reix, W. (2005). *Digitala Vetenskapliga Arkivet*. Retrieved from Heat flux meter calibration: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:961325/FULLTEXT01.pdf>
- Ren, J., Gerrard, D., & Goodson, J. (2011). Studying the effect of chemical aging on the properties of shape memory material. *Offshore Technology Conf.* Houston, Texas, USA.
- Ren, J., Gerrard, D., Duan, P., Vu, C., & Leung, H. Y. (2012). Development and characterization of a modified polymeric material for HP/HT downhole sealing applications. *SPE Deepwater Drilling and Completion Conf.* Galveston, Texas, USA.
- Rezaei, S. D., Shannigrahi, S., & Ramakrishna, S. (2017). A review of conventional, advanced, and smart glazing technologies and materials for improving indoor environment. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 26-51.
- Rogen, N. E., & Adnyana, D. N. (1985). *USA Patent No. 4515213*.
- Ross, R. (1995). *USA Patent No. 5392860*.
- Sbar, N. L., Podbelski, L., Yang, H. M., & Pease, B. (2012). Electrochromic dynamic windows for office buildings. *International Journal of Sustainable Built Environment*, 125-139.
- Seilhan, D., & Pepper, D. (1999). *USA Patent No. 5,888,083*.
- Shchukin, D., & Möhwald, H. (2007). Surface-Engineered Nanocontainers for Entrapment of Corrosion Inhibitors. *Advanced Functional Materials*.
- Sibilio, S., Rosato, A., Scorpio, M., Iuliano, G., Ciampi, G., Vanoli, G. P., & Rossi, F. D. (2016). A Review of Electrochromic Windows for Residential Applications. *International Journal of Heat and Technology*, 481-488.
- Snihirova, D., Lamaka, S. V., Taryba, M., Salak, A. N., Kallip, S., Zheludkevich, M. L., . . . Montemor, M. F. (2010). Hydroxyapatite Microparticles as Feedback-Active Reservoirs of Corrosion Inhibitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3011-3022.
- Snihirova, D., Liphardt, L., Grundmeier, G., & Montemor, F. (2013). Electrochemical study of the corrosion inhibition ability of "smart" coatings applied on AA2024. *Journal of Solid State Electrochemistry volume 17*, 2183-2192.
- Song, G., Hu, Z., Sun, K., Ma, N., M J Economides, R. S., & Ehlig-Economides, C. A. (2008). An innovative ultradeepwater subsea blowout preventer control system using shape memory alloy actuators. *J. Energy Resour. Technol.*
- Sun, G., Sun, S., Wu, X., & Wu, J. (2000). A study on thermomechanical deformation of elastic beam with embedded shape memory alloy wires. *Materials & Design, Volume 21, Issue 6*.
- Szabó, T., Molnár-Nagy, L., Bognár, J., Nyikos, L., & Telegdi, J. (2011). Self-healing microcapsules and slow release microspheres in paints. *Progress in Organic Coatings*, 52-57.
- Tällberg, R., Jelle, B. P., Loonen, R., Gao, T., & Hamdy, M. (2019). Comparison of the energy saving potential of adaptive and controllable smart windows: A state-of-the-art review and simulation studies of thermochromic, photochromic and electrochromic technologies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200.
- Tanju, B. T., & Worman, P. J. (2009). *USA Patent No. US20090139727A1*.
- Tavares, P., Gaspar, A., Martins, A. G., & Frontini, F. (2014). Evaluation of electrochromic windows impact in the energy performance of buildings in Mediterranean climates. *Energy Policy*, 68-81.
- Thamburaja, P. (2005). Constitutive equations for martensitic reorientation and detwinning in shape-memory alloys. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*.

- Tsimourtos, D. (2015). *Smart Polymer Materials and structures*. Patras, Greece: University of Patras / Materials Technology Department.
- Vergaz, R., Pena, J., Barrios, D., & Vasquez, C. (2006). electrical analysis of new all-plastic electrochromic devices. *Optical Engineering* 45.
- Vergaz, R., Pena, J., Barrios, D., Perez, I., & Torres, J. (2007). Electrooptical behaviour and control of a suspended particle device. *Opto-electronics Review* 15, 154-158.
- Vorus, W. S. (1988). *Principals of Naval Architecture - Vibration*. New Jersey, USA.
- Wang, Z. G., Zu, X. T., Feng, X. D., Lin, L. B., Zhu, S., You, L. P., & Wang, L. M. (2003). Design of TiNi alloy two-way shape memory coil extension spring. *Materials Science and Engineering A, Volume 345, Issues 1-2*.
- Wang, Z., Zu, X., Feng, X., & Dai, J. (2002). Effect of thermomechanical treatment on the two-way shape memory effect of NiTi alloy spring. *Materials Letters, Volume 54, Issue 1*.
- Wunderlich, B. (1990). Thermal Analysis. *Academic, London*, 141-5.
- Yasakau, K. A., Tedim, J., Montemor, M. F., Salak, A. N., Zheludkevich, M. L., & Ferreira, M. G. (2013). Mechanisms of Localized Corrosion Inhibition of AA2024 by Cerium Molybdate Nanowires. *J. Phys. Chem. C*, 5811-5823.
- Zerov, V. Y., Kulikov, Y. V., Leonov, V. N., Malyarov, V. G., Khrebtov, I. A., & Shaganov, I. I. (1999). Features of the operation of a bolometer based on a vanadium dioxide film in a temperature interval that includes a phase transition. *J. Opt. Technol.* 66, pp. 387-390.
- Zhang, X., Lan, P., Lu†, Y., Li, J., Xu, H., Zhang, J., . . . Song, W. (2014). Multifunctional Antireflection Coatings Based on Novel Hollow Silica–Silica Nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 1415-1423.
- Zheng, Y., Schrooten, J., Cui, L., & Humbeeck, J. V. (2003). Constrained thermoelastic martensitic transformation studied by modulated DSC. *Acta Materialia, Volume 51, Issue 18*.
- Zheng, Z., Huang, X., Schenderlein, M., Borisova, D., Cao, R., Möhwald, H., & Shchukin, D. (2013). Self-Healing and Antifouling Multifunctional Coatings Based on pH and Sulfide Ion Sensitive Nanocontainers. *Advanced Functional Materials*.
- Zhou, C.-H., Shen, Z.-F., Liu, L.-H., & Liu, S.-M. (2011). Preparation and functionality of clay-containing films. *Journal of MAterials Chemistry*.