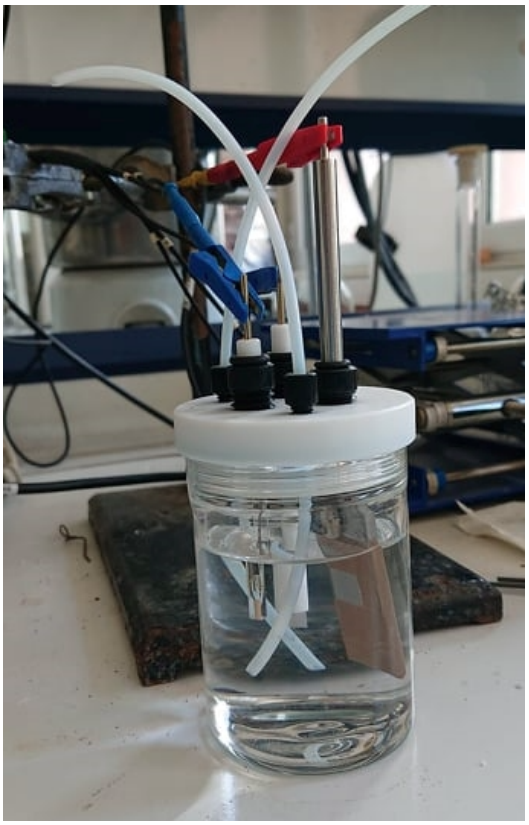
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

Υβριδικές επικαλύψεις με αναστολείς διάβρωσης για αντιδιαβρωτική προστασία ανοξείδωτου χάλυβα



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Νικόλας Εξυλζές

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

Αθήνα, Φλεβάρης 2022

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

Υβριδικές επικαλύψεις με αναστολείς διάβρωσης για αντιδιαβρωτική προστασία ανοξείδωτου χάλυβα

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Νικόλας Εξυλζές

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

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή:

……	……	……
Α. Τσετσέκου	Η. Χαλικιά	Σ. Παπαευθυμίου
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.	Καθηγήτρια Ε.Μ.Π	Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Φλεβάρης 2022

……..

Νικόλας Εξυλζές

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων - Μεταλλουργών

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών-Μεταλλείων Μεταλλουργών του ΕΜΠ.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα όλους όσους με οποιονδήποτε τρόπο με βοήθησαν σε όλη τη διάρκεια διεκπεραίωσης της διπλωματικής μου εργασίας. Αρχικά να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια κα. Αθηνά Τσετσέκου που μου ανέθεσε το εν λόγω θέμα διπλωματικής, καθώς και για την επιστημονική καθοδήγηση της σε όλο το διάστημα εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Διδάκτορα κα. Ελένη Ρούσση για την επίλυση οποιασδήποτε απορίας και την καθοδήγησή της σχετικά με την εκτέλεση της παρούσας διπλωματικής. Σημαντικό ρόλο στην πραγματοποίηση της διπλωματικής είχαν οι υποψήφιες Διδάκτορες κα. Παρασκευή Γκομόζα και κα. Μιχαέλα Παπαγεωργίου, που εκτός από τη βοήθειά τους κατά τη διάρκεια χρήσης του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM), μου παρείχαν χρήσιμες πληροφορίες για να κατανοήσω καλύτερα το θέμα που ανέλαβα. Ευχαριστώ επίσης θερμά και τη Διδάκτορα κα. Ιωάννα Κίτσου που μου παρείχε βοήθεια κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής. Ευχαριστήσω ακόμα και τον κ. Ηλία Γεωργιόπουλο που μου έδωσε τη δυνατότητα να πραγματοποιήσω τις δοκιμές εγχάραξης (scratch test), παρέχοντάς μου την απαραίτητη βοήθεια, τον κατάλληλο χώρο και εξοπλισμό στις εγκαταστάσεις της εταιρείας ΕΒΕΤΑΜ Α.Ε. του παραρτήματος Θηβών. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω επιπλέον όλο το προσωπικό του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας καθώς και του εργαστηρίου Ηλεκτροχημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών για την βοήθειά τους, το ευχάριστο περιβάλλον και το άριστο κλίμα συνεργασίας που παρείχαν σε όλο αυτό το διάστημα.

Περίληψη

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη υβριδικών ανόργανων-οργανικών sol-gel επικαλύψεων με την προσθήκη αναστολέων διάβρωσης με σκοπό την ενίσχυση της αντιδιαβρωτικής ικανότητας του ανοξείδωτου χάλυβα, ο οποίος αποτελεί προϊόν ευρείας κατανάλωσης, όπως στον τομέα της αεροναυπηγικής-αυτοκινητιστικής βιομηχανίας και των μαγειρικών σκευών.

Οι περισσότερες αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται σήμερα για την αντιδιαβρωτική προστασία των μεταλλικών υποστρωμάτων βασίζονται στην παρουσία ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου, το οποίο έχει αξιολογηθεί ως εξαιρετικά τοξικό με ισχυρή καρκινογόνο δράση. Για τον λόγο αυτό επιβάλλεται η αντικατάσταση των χρωμικών επικαλύψεων με εναλλακτικές που θα είναι φιλικότερες προς το περιβάλλον. Οι sol- gel επικαλύψεις αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη λύση στο πρόβλημα αυτό, εφόσον συνδυάζουν ικανοποιητικές αποδόσεις με μία φιλικότερη προς το περιβάλλον συμπεριφορά. Αποτελούν την προστατευτική πρώτη επίστρωση στο σύστημα της αντιδιάβρωσης με πολύ καλές ιδιότητες φραγμού. Για να εξασφαλιστεί επιπλέον ενίσχυση της αντιδιαβρωτικής αυτής προστασίας, χρησιμοποιήθηκε η ενσωμάτωση αναστολέων διάβρωσης, οι οποίοι έχουν την ιδιότητα αυτο-ίασης σε περίπτωση αποκόλλησης μέρους της επικάλυψης από οποιαδήποτε λόγο. Με αυτόν τον τρόπο αποτρέπεται η εισχώρηση του διαβρωτικού μέσου στην μεταλλική επιφάνεια, παρέχοντας της έτσι προστασία.

Σε επόμενο στάδιο, μέσω της μεθόδου sol- gel, επιδιώκεται η παρασκευή ενός υβριδικού ανόργανου- οργανικού υμενίου, όπου οργανοπυριτικά νανοσωματίδια με περιφερειακές εποξυ-ομάδες δημιουργούνται μέσω των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης των σιλανίων. Στη συνέχεια μέσω της τεχνικής εναπόθεσης με εμβάπτιση (dip- coating), τα σιλάνια του διαλύματος αυτοδιευθετούνται στο μέταλλο.

Προκειμένου να ελεγχθεί η ποιότητα και η μορφολογία των επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκε το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). Για να εξεταστεί παράλληλα η αντοχή των επικαλυμμένων δοκιμίων στη διάβρωση πραγματοποιήθηκαν δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης (PDS). Τέλος για να ελεγχθεί η αντοχή των επικαλυμμένων επιφανειών στις χαραγές, διεξάχθηκαν δοκιμές εγχάραξης (scratch test), όπου με την συνδυαστική χρήση προφιλόμετρου εκτιμήθηκε το βάθος των παραγόμενων αποτυπωμάτων.

Συμπερασματικά, όλες οι παραχθείσες υβριδικές ανόργανες-οργανικές επικαλύψεις έδωσαν πολύ καλύτερα αποτελέσματα στις συνθήκες διαβρωτικού περιβάλλοντος της δοκιμής PDS σε σχέση με την ακάλυπτη επιφάνεια του ανοξείδωτου χάλυβα.

Abstract

This dissertation involves the research and development of hybrid inorganic and organic sol-gel coatings with the addition of corrosion inhibitors, aiming to enhance the anticorrosive properties of stainless steel, a product widely used in automotive-aeronautics industry and kitchenware.

Most anticorrosive coatings currently used to protect metal substrates are based on the presence of hexavalent chromium compounds. These have been proved to be exceptionally toxic with potent cancer-causing effects. It is necessary therefore, to replace chromic coatings with environmentally friendly alternatives. Sol-gel coatings constitute a highly promising solution to this problem, providing they can combine satisfactory anticorrosive performance with the necessary environmentally friendly performance. Sol- gel coatings constitute a protective first coating in an anti-corrosion system incorporating excellent barrier properties. In order to further enhance this corrosion protection, the incorporation of corrosion inhibitors was used, which have the property of self-healing in case of detachment of part of the coating for any reason. This prevents the corrosive agent from penetrating the metal surface, thus providing protection.

The next stage involved preparation of a hybrid inorganic organic film, via the sol- gel method, where organosilicon nanoparticles with peripheral epoxy functional groups are created through hydrolysis and silanes condensation reactions. Following the above, utilising submersion (dip-coating) deposition technique the solution silanes self adjust on the metal.

In the next step, through the sol-gel method, the preparation of a hybrid inorganic-organic film is sought, where organosilicate nanoparticles with peripheral epoxy groups are created through the hydrolysis and concentration reactions of the silanes. Then, by means of the dip-coating technique, the silanes of the solution are self-adjusting to the metal.

The Scanning Electron Microscope (SEM) was used to check the quality and morphology of the coatings. Potentiodynamic Polarization (PDS) tests were performed to test the corrosion resistance of coated specimens. Finally, in order to check the resistance of the coated surfaces to the scratches, engraving tests were performed, where the depth of the produced impressions was estimated with the combined use of a profilometer.

In conclusion, all the produced hybrid inorganic-organic coatings gave much better results in the corrosive environment conditions of the PDS test compared to the uncovered surface of the stainless steel.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή……..11

Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ……..….11

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ταξινόμηση χαλύβων - Χαρακτηριστικά του χάλυβα - Τυποποίηση χαλύβων……....11

1.1 Ταξινόμηση χαλύβων…….....11

1.1.1 Γενικά……..…..11

1.1.2 Ταξινόμηση χαλύβων βάσει χημικής σύστασης……...…..15

1.1.3 Ταξινόμηση χαλύβων βάσει χρήσης……..…..21

1.2 Χαρακτηριστικά του χάλυβα…….....30

1.3 Τυποποίηση χαλύβων……..….…33

1.3.1 Γενικά……...33

1.3.2 Τυποποίηση κατά DIN……33

1.3.3 Τυποποποίηση κατά AISI-SAE...……34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Το φαινόμενο της διάβρωσης - Είδη διάβρωσης……..…37

2.1.1 Ορισμός της διάβρωσης……37

2.1.2 Γενικά για τη διάβρωση……...…..37

2.1.3 Λεπτή στρώση οξειδίου κάποιων μετάλλων……..40

2.1.4 Αρχή του φαινόμενου διάβρωσης……..…….41

2.1.5 Ρυθμός διάβρωσης……...….45

2.1.6 Πόλωση……...….48

2.1.7 Κελιά διάβρωσης - ηλεκτροχημικά κελιά……50

2.1.8 Γαλβανική διάβρωση…….....51

2.1.9 Συμπεριφορά ενός μετάλλου σε περιβάλλον διάβρωσης……...….54

2.1.10 Προληπτικά μέτρα για τη γαλβανική διάβρωση……...…55

2.1.11 Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την μεταλλική διάβρωση στο θαλασσινό νερό……...……56

2.2 Είδη διάβρωσης……..59

2.2.1 Ομοιόμορφη διάβρωση (Uniform corrosion).....59

2.2.2 Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting corrosion).....60

2.2.3 Διάβρωση σχισμής (Crevice corrosion).....62

2.2.4 Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular corrosion).....63

2.2.5 Εκλεκτική διάβρωση (Selective dealloying).....64

2.2.6 Διάβρωση από τριβή (Fretting corrosion).....65

2.2.7 Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress corrosion cracking).....66

2.2.8 Βιολογική διάβρωση (Biological corrosion).....68

2.2.9 Διάβρωση μετάλλων στην ατμόσφαιρα……...69

2.2.10 Θερμογαλβανική διάβρωση……69

2.2.11 Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση (Cavitation erosion).....69

2.2.12 Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής (Stray current corrosion).....70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αντιδιαβρωτική προστασία του ανοξείδωτου χάλυβα……..72

3.1. Γενικά για τις επικαλύψεις……..……..72

3.1.1 Ιστορία του sol-gel…….……73

3.1.2 Γενικά για την τεχνική sol-gel……74

3.2 Ανόργανες επικαλύψεις……75

3.2.1 Οργανικές επικαλύψεις……..76

3.2.2 Ανοδικά φιλμς……..79

3.2.3 Εναλλακτικές λύσεις για τις χρωμικές ενώσεις……...80

3.2.4 Υβριδικά υλικά……80

3.3 Ορισμός και συμπεριφορά του sol-gel……82

3.3.1 Στάδια σχηματισμού sol-gel……...82

3.3.2 Ρόλος - ιδιότητες των sol-gel υλικών……88

3.3.3 Παρασκευή - εφαρμογές - εναπόθεση του sol-gel……90

3.3.4 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες του sol-gel……92

3.3.5 Πλεονεκτήματα sol-gel……...92

3.3.6 Μειονεκτήματα sol-gel……93

3.4 Αναστολείς διάβρωσης - Μηχανισμοί αυτο-ίασης……94

3.4.1 Ορισμός και φύση των αναστολέων διάβρωσης - τεχνικές εναποθέσεις……..94

3.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των αναστολέων διάβρωσης……..95

3.4.3 Νανοδοχεία με ενσωματωμένους αναστολείς διάβρωσης……...98

3.4.4 Αξιολόγηση ρυθμού διάβρωσης μιας αυτο-ίασης επικάλυψης……100

3.4.5 Μειονεκτήματα συμβατικών επικαλύψεων με την άμεση ενσωμάτωση αναστολέων διάβρωσης……....101

3.5.1 Αναστολέας διάβρωσης δημητρίου Ce…….....101

3.5.2 Επικαλύψεις sol-gel με SiO_2 ……..102

3.5.3 Επικαλύψεις sol-gel με ZrO_2……...105

3.5.4 Επικαλύψεις sol-gel με AlO_3……...…105

3.5.5 Επικαλύψεις sol-gel με TiO_2 και CeO_2……...…..106

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ……..…107

4.1 Γενικά……107

4.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....107

4.1.2 Ποτενσιοδυναμική Πόλωση……....110

4.1.3 Δοκιμή εγχάραξης……....115

4.1.4 Περιγραφή της δοκιμής εγχάραξης……116

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Προετοιμασία δοκιμίων - Συζήτηση αποτελεσμάτων μεθοδολογιών μετρήσεων……..…120

5.1 Γενικά……...…120

5.1.1 Προετοιμασία του υποστρώματος……121

5.1.2 Πολυαιθυλενιμίνη PEI…….....122

5.1.3 Παρασκευή αρχικού αιωρήματος σιλανίων……..…124

5.2 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός - Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης……..…133

5.2.1 Συνθέσεις επικαλύψεων με οργανικούς αναστολείς διάβρωσης MBI -MBT…135

5.2.2 Σύνθεση επικαλύψεων με Ce/Si 1/99 και Ce/Si 5/95……..137

5.3 Μεταλλογραφικός έλεγχος με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης επικαλυμμένων δοκιμίων με αναστολείς διάβρωσης ή χωρίς……..…140

5.4 Δομικές εγχάραξης (scratch test).....152

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ……154

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ……157

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ……..158

Εισαγωγή

Ως διάβρωση θεωρείται το αυθόρμητο φαινόμενο το οποίο προκαλεί χημική αλλοίωση στην επιφάνεια των υλικών και αυτό με τη σειρά του επιφέρει στην πορεία απώλεια υλικού. Είναι ηλεκτροχημικής, χημικής, μηχανικής και βιολογικής φύσης και ο όρος 'διάβρωση' αναφέρεται στη διεργασία και όχι στο αποτέλεσμα. Συγχέεται με την ταχύτητα της διαβρωτικής δράσης ενώ το αποτέλεσμα, αυτό που παρατηρείται στην επιφάνεια του μετάλλου δηλαδή, ονομάζεται 'βλάβη από τη διάβρωση'.

Γενικά η λογική στην οποία βασίζεται το φαινόμενο της διάβρωσης είναι η ύπαρξη του συστήματος ανόδου-καθόδου και του ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης είναι το περιβάλλον στο οποίο λαμβάνει χώρα το σύστημα αυτό και στην περιοχή που συμβαίνει η άνοδος υφίσταται διάβρωση. Το σύστημα ανόδου-καθόδου αποτελεί ένα κύκλωμα στο οποίο λαμβάνουν χώρα ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις. Η περιοχή του μετάλλου που βρίσκεται εκτεθειμένη στο περιβάλλον του ηλεκτρολύτη καταστρέφεται με την απώλεια των ηλεκτρονίων του (άνοδος), τα οποία δεσμεύονται από τις αντίστοιχες καθοδικές αντιδράσεις (αναγωγή οξυγόνου και υδρογόνου). Παράλληλα, τα κατιόντα του μετάλλου ελευθερώνονται στο διαλυμα του ηλεκτρολυτη. Η ροή αυτή των ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ρευμάτων ανοδικής και καθοδικής αντίδρασης.

Η διάβρωση έχει ως συνέπεια την υποβάθμιση των ιδιοτήτων των μετάλλων. Το μεγαλύτερο μέρος όμως των έργων γύρω μας (γέφυρες, αγωγοί, αεροπλάνα, πλοία κλπ.) είναι κατασκευασμένα από μέταλλα ή κράματα μετάλλων και το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται είναι διαβρωτικό. Υπάρχουν και ορισμένοι παράγοντες που ευνοούν και επιταχύνουν το φαινόμενο της διάβρωσης, όπως είναι η υγρασία, η θερμοκρασία, το pH, οι μηχανικές τάσεις κ.α.

Για την καταπολέμηση λοιπόν του προβλήματος της διάβρωσης, κρίνεται αναγκαίο να χρησιμοποιηθούν προστατευτικές επικαλύψεις. Παρόλα αυτά η πλειοψηφία των επικαλύψεων που χρησιμοποιούνταν στο παρελθόν, βασίζονταν στο εξασθενές χρώμιο Cr, το οποίο είναι τοξικό και καρκινογόνο.

Επομένως είναι απαραίτητη η αποφυγή του και η αντικατάσταση του από άλλου είδους επικαλύψεις, φιλικότερες ως προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Η απάντηση βρίσκεται στις επικαλύψεις που παράγονται μέσω της τεχνικής sol-gel. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιεί πρόδρομα υλικά (οργανικά ή ανόργανα) που περιβάλλονται από δραστικές λειτουργικές ομάδες και περιέχουν μέταλλα ή αμέταλλα. Στην προκειμένη εργασία χρησιμοποιούνται ως πρόδρομα υλικά τα αλκοξείδια του πυριτίου Si, τα οποία διαλύονται μέσα σε υδατικό διάλυμα, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις της υδρόλυσης.

Με αυτή τη τεχνική οι ομάδες των αλκοξειδίων (-OR) αντικαθίστανται με τις υδροξυλο-ομάδες του νερού, με αποτέλεσμα την παραγωγή σιλανολών της μορφής Si-OH. Στη συνέχεια λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις συμπύκνωσης, όπου τα υδροξύλια των σιλανολών αντιδρούν μεταξύ τους και σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των σιλανολών προς τη δημιουργία των σιλαξονών (-Si-O-Si-). Ως ανόργανο συστατικό διαλύματος σιλανίων, χρησιμοποιείται το TEOS (tetraethoxysilane) που συνεισφέρει στην πρόσφυση της επίστρωσης με την μεταλλική επιφάνεια, στην αύξηση της αντίστασης στην τριβή και γενικότερα της αντοχής, καθώς και βελτίωση της συνοχής. Ως οργανικό συστατικό από την άλλη χρησιμοποιείται το τροποποιημένο αλκοξείδιο GPTMS (3-glycidoxypropylmethyldiethoxysilane), το οποίο αυξάνει την πυκνότητα και την ελαστικότητα. Επιπλέον, για την ανάπτυξη ενός πυκνού δικτύου επικάλυψης, χρησιμοποιείται ως διασυνδετικό μόριο η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI). Η πολυαιθυλενιμίνη διαθέτει στις άκρες της αμινο-ομάδες που αντιδρούν με τις εποξυ-ομάδες των νανο-ολιγομερών και βοηθά να διασταυρωθεί το δίκτυο της επίστρωσης. Οι παραγόμενες επικαλύψεις εφαρμόζονται στα δοκίμια ανοξείδωτου χάλυβα μέσω της τεχνικής εναπόθεσης με εμβάπτιση (dip-coating).

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η παραγωγή διαφορετικών συνθέσεων υβριδικών επικαλύψεων μέσω της μεθόδου sol-gel, οι οποίες εναποτίθενται μέσω της εμβάπτισης των δοκιμίων στα παραγόμενα αιωρήματα. Μελετάται, η χρήση του διασυνδετικού μορίου PEI (υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη) και η χρήση διαφορετικών αναστολέων διάβρωσης τόσο οργανικών (MBI και MBT) όσο και ανόργανων (άλατα του δημητρίου). Σε όλες τις περιπτώσεις η διασταύρωση του πυριτικού δικτύου γίνεται με τη χρήση του διασυνδετικού μορίου PEI. Ο καθαρισμός της μεταλλικής επιφάνειας του χάλυβα έγινε με καυστικό νάτριο NaOH με σκοπό να προετοιμάσει την επιφάνεια για την προσκόλληση της επίστρωσης.

Όλες οι παραγόμενες επικαλύψεις εξετάσθηκαν στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) για να μελετηθεί η μορφολογία και η ποιότητα του προστατευτικού φιλμ. Στη συνέχεια, οι επικαλύψεις ελέγχθηκαν για την αντιδιαβρωτική τους αντοχή σε διαβρωτικό περιβάλλον με τη μέθοδο της Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης (PDS). Τέλος πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εγχάραξης για να εξετασθεί η αντοχή των επικαλυμμένων επιφανειών.

Κεφάλαιο 1: Ταξινόμηση χαλύβων - Χαρακτηριστικά του χάλυβα - Τυποποίηση χαλύβων

1.1 Ταξινόμηση χαλύβων

1.1.1 Γενικά

Ο χάλυβας είναι ένα κράμα σιδήρου-άνθρακα (Fe-C) που το κύριο μέρος του αποτελείται από σίδηρο Fe και κάποιες μικροπροσθήκες άλλων στοιχείων. Τέτοια στοιχεία είναι ο άνθρακας, λιγότερο από 2% C, το μαγγάνιο Mn λιγότερο από 1% και πολύ μικρά ποσοστά πυριτίου Si, φωσφόρου P, θείου S και οξυγόνου O. Αναλόγως όμως την κατηγορία του χάλυβα, όπως είναι οι ανοξείδωτοι χάλυβες, περιέχουν μεγαλύτερα ποσοστά άλλων μετάλλων (μέχρι περίπου 11% Cr). Αυτές οι κατηγορίες όμως θα αναπτυχθούν παρακάτω.

Αρχικά για να παραχθεί ο χάλυβας, χρειάζεται να εξορυχθεί σιδηρομετάλλευμα. Ο σίδηρος παραλαμβάνεται από το σιδηρομετάλλευμα, αφαιρώντας το οξυγόνο και άλλες ακαθαρσίες. Έπειτα αφού συνδυαστεί με άνθρακα, ανακυκλωμένο χάλυβα και κάποιες μικρο-ποσότητες άλλων στοιχείων, δημιουργείται ο χάλυβας.

Ο χάλυβας είναι το πιο σημαντικό μέταλλο παγκοσμίως για τα μηχανικά-κατασκευαστικά μέρη των έργων και μπορεί να ανακυκλώνεται συνεχώς χωρίς να χάνονται οι ιδιότητες του. Υπάρχουν πάνω από 3.500 διαφορετικοί χάλυβες με μεγάλη ποικιλία στις φυσικές, μηχανικές και περιβαλλοντικές ιδιότητες, όπου το 75% αυτών δημιουργήθηκαν τα τελευταία 20 χρόνια.

Εκτός από το ότι ο χάλυβας είναι πλήρως ανακυκλώσιμος όπως αναφέρθηκε, είναι και περιβαλλοντικά πιο φιλικός σε σχέση με άλλα μέταλλα και απαιτείται λιγότερη ενέργεια για να παραχθεί. Πλέον για να παραχθεί ένας τόνος χάλυβα, χρειάζεται μόλις 40% λιγότερη ενέργεια από ότι χρειαζόταν το 1960, ενώ οι εκπομπές αερίων έχουν μειωθεί ακόμα περισσότερο.

Όσον αφορά στην εφεύρεση του χάλυβα, αποδίδεται σε έναν Βρετανό, τον Henry Bessemer που βρήκε την πρώτη τεχνική μαζικής παραγωγής του χάλυβα στα μέσα του

1850. Ο χάλυβας εξακολουθεί να παράγεται, βασιζόμενος στη διαδικασία του Bessemer.

1.1.2 Ταξινόμηση χαλύβων βάσει χημικής σύστασης

Σύμφωνα με το αμερικάνικο ινστιτούτο σιδήρου – χάλυβα (AISI), ο χάλυβας μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τέσσερις βασικές ομάδες με βάσει τη χημική τους σύσταση:

1. Κοινός - Ανθρακούχος Χάλυβας

2. Κραματωμένος Χάλυβας

Οι ιδιότητες κάθε βαθμού χάλυβα εξαρτάται από τη ποσότητα του άνθρακα και των κραμάτων που περιέχει.

Κοινός – Ανθρακούχος Χάλυβας

Οι **κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες ή ανθρακοχάλυβες (plain carbon steels)** χαρακτηρίζονται από το ποσοστό άνθρακα C και περιέχουν ίχνη ποσότητας κραμάτων και αποτελούν το 90% της συνολικής παραγωγής χαλύβων. Είναι εξαιρετικοί σε εφαρμογές όπου η εφελκυστική αντοχή δεν αποτελεί βασικό πρόβλημα. Υποδιαιρούνται σε χάλυβες με περιεκτικότητα 0,025 – 0,8%C (υποευτηκτοειδείς), με 0,8%C (ευτηκτοειδείς) και με 0,8 - 2,1%C (υπερευτηκτοειδείς).

Οι ανθρακούχοι χάλυβες μπορούν περαιτέρω να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις ομάδες, αναλόγως το ποσοστό άνθρακα C που περιέχουν.

- **Low carbon steels/ mild steels** που περιέχουν μέχρι 0,3% C.

<u>Μικροδομή</u>: κυρίως φερρίτης α-Fe και μικρές ποσότητες περλίτη Fe_3C.

<u>Ιδιότητες</u>: εξαιρετική ολκιμότητα και σκληρότητα, υψηλή κατεργασιμότητα και συγκολλησιμότητα, χαμηλή ανθεκτικότητα.

<u>Πλεονεκτήματα</u>: Το λιγότερο ακριβό να παραχθεί.

<u>Μειονεκτήματα</u>: Ο μαρτενσίτης είναι δύσκολο να παραχθεί λόγω του χαμηλού ποσοστού άνθρακα C.

Παραδείγματα: αυτοκινητοβιομηχανικά εξαρτήματα, χειρουργικά εξαρτήματα, δομικά μέρη, σωλήνες, καλώδια.

- **Medium carbon steels** όπου περιέχουν 0,3 – 0,6% C.

Μικροδομή: φερρίτης α και περλίτης, περιέχουν ακόμα και 0,31 – 1,6% Mg.

Ιδιότητες: Ισχυρότερο από την προηγούμενη κατηγορία και μέτρια ανθεκτικό.

Πλεονεκτήματα: καλύτερο εύρος για προσθήκη στοιχείων.

Μειονεκτήματα: μέτρια ολκιμότητα και χαμηλή σκληρότητα, κάνοντας τους έτσι δύσκολους στην κατεργασιμότητα και τη συγκολλησιμότητα. Μέτρια ανθεκτικότητα.

Εφαρμογές: σιδηροδρομικοί τροχοί και σιδηρόδρομοι, γρανάζια, στρόφαλοι.

- **High carbon steels** που περιέχουν παραπάνω από 0,6% (μέχρι 2,1%).

Μικροδομή: περλίτης (όταν C > 0,8%), φερρίτης α και περλίτης (όταν C < 0,8%).

Ιδιότητες: χαμηλή σκληρότητα και ολκιμότητα που αυτό οδηγεί σε μειωμένη κατεργασιμότητα και συγκολλησιμότητα. Υψηλή αντοχή, ανθεκτικότητα.

Πλεονεκτήματα: για την παραγωγή χαλύβδινων εργαλειών.

Εφαρμογές: μαχαίρια, πριόνια, σφυριά, τρυπάνια, καλούπια, μπάρες.

Στους κοινούς – ανθρακούχους χάλυβες παρατηρούνται και διάφορα άλλα στοιχεία. Αυτά είναι:

- Το Mn και το Si. Αυτά είναι στοίχεια που χρησιμοποιήθηκαν για την αποξείδωση του χάλυβα και παρέμεινε σε αυτόν ένα μικρό ποσοστό. Δεν επιφέρει κάποιο πρόβλημα αυτό, παρά μόνο βελτιώνει τον χάλυβα όσο αφορά τις μηχανικές του ιδιότητες. Συνήθως το Mn δεν υπερβαίνει το 0,6% και το Si να υπερβεί το 0,3%.

- Το S και το P. Αυτά από την άλλη είναι επιβλαβείς στοιχεία, ακαθαρσίες, που προέρχονται από τις πρώτες ύλες παραγωγής σιδήρου – χάλυβα και δεν είναι δυνατή η ολοκληρωτική απομάκρυνση τους. Ενεργούν αρνητικά στον χάλυβα, καθώς ενισχύουν τη θερμοψαθυρότητα του χάλυβα και αύξανουν την κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης από την όλκιμη στην ψαθύρη θραύση. Αυτές οι ακαθαρσίες βρίσκονται σε ποσοστό χαμηλότερο από 0,040% η καθεμία και κάτω από 0,025% για καλής ποιότητας κοινούς χάλυβες.

- Λοιπές ακαθαρσίες, όπως Cr, Ni, Cu, Sn κλπ που προέρχονται από την ανακύκλωση του χάλυβα. Η ανακύκλωση του χάλυβα αποδείχτηκε όλο και περισσότερο σημαντική και αναγκαία, καθώς εξοικονομεί ενέργεια και προστατεύει το περιβάλλον. Έτσι όμως οι υπολειμματικές ακαθαρσίες συσσωρεύονται στον χάλυβα και έχουν τη τάση να αυξάνονται συνεχώς. Αυτό οδηγεί στο αποτέλεσμα μερικές από αυτές που ειναι ευγενέστερες με το σίδηρο Fe, να μην απομακρύνονται κατά τη χαλυβοποίηση και να έχουν φτάσει να βρίσκονται σε σημαντικό ποσοστό στο χάλυβα. Έτσι προκαλούνται δυσκολίες και προβλήματα, όπως κατά τη συγκόλληση ή τη θερμική διεργασία.

Κραματωμένοι Χάλυβες

Οι **κραματωμένοι χάλυβες** δημιουργήθηκαν για να βελτιωθούν οι ιδιότητες του χάλυβα συνδυάζοντας το σίδηρο-άνθρακα με άλλα κράματα. Τα κραματικά στοιχεία αυτά επηρεάζουν άμεσα το ωστενίτη γ ή το φερρίτη α σταθεροποιώντας ή επεκτείνοντας τον και χαρακτηρίζονται αντιστοίχως ως γ-φερρογόνα ή α-φερρογόνα. Η επίδραση αυτή όμως επηρεάζει τη θερμοκρασία και τις περιεκτικότητες των μετασχηματισμών του διαγράμματος ισορροπίας Fe-C. Οι κραματωμένοι χάλυβες ανάλογα με το ποσοστό προσμείξεων διακρίνονται σε:

- Ελαφρά κραματωμένους (εως 2% προσμείξεις).
- Μέτρια κραματωμένους (2-10% προσμείξεις)
- Ισχυρά κραματωμένους (>10% προσμείξεις)

Στοιχείο	Σταθεροποιείτο(ν)	Μηχανισμός αύξησης σκληρότητας	τάση να σχηματιστούν σκληρά καρβίδια	Επίδραση στη λειτουργικότητα
Mn	ωστενίτη γ	μέτρια αύξηση, ισχυρό ενισχυτικό μεσο	μέτρια	1. Αναλαμβάνει το S. 2. Κάνει ειδικούς χάλυβες. σε υψηλές συγκεντρωσεις 3. Φτηνή λύση για αύξηση σκληρότητας.
Al	φερρίτη α	σκλήρυνση μικρού μεγέθους κόκκων	όχι καρβίδια αλλά νιτρίδια	1. Αποξείδωση του υγρού χάλυβα. 2. Βελτιώνει την αντίσταση στην οξείδωση.
Cr	φερρίτη α	μέτρια αύξηση σκλήρυνσης κατακρήμνισης	υψηλή	1. αντίσταση στη διάβρωση. 2. αντάσταση στην οξείδωση σε υψηλές Τ. 3. Αντίσταση στη τριβή (χρειάζεται και υψηλό ποσοστό C επίσης).

Ti	φερρίτη α	υψηλή σκλήρυνση: σκλήρυνση κατά κατακρήμνιση, σκλήρυνση μεγεθών κόκκων	πολύ υψηλή	1. Αναλαμβάνει O, N, S. Σχηματίζει σκληρά καρβίδια και αποτρέπει την ανάπτυξη κόκκων. 2. Προλαμβάνει την τοπική εξάντληση του C στους ανοξείδωτους χάλυβες λόγω του σχηματισμού Cr καρβιδίου.
V	φερρίτη α	πολύ υψηλή αύξηση, σκλήρυνση κατά κατακρήμνιση, σκλήρυνση μεγέθους κόκκου	πολύ υψηλή	1. Περιορίζει την ανάπτυξη κόκκων του ωστενίτη 2. Αυξάνει την σκληρότητα. 3. Καθυστερεί το μαλάκωμα κατά τη σκλήρυνση
Si	φερρίτη α	σκληραίνει αλλά μειώνει την ολκιμότητα	καμία	1. Αποξείδωση του υγρού χάλυβα. 2. Αύξηση ηλεκτρικής αντίστασης. 3. Βελτιώνει την αντίσταση στην οξείδωση.
Ni	ωστενίτη γ	μέτρια	καμία	1. Ενεργοποιεί τους ωστενιτικούς χάλυβες.

Mo	ωστενίτη γ	υψηλή αύξηση, σκλήρυνση κατά κατακρήμνιση, σκλήρυνση μεγέθους κόκκων	πολύ υψηλή	1. Βελτιώνει την αντίσταση στη διάβρωση. 2. Προλαμβάνει τη ψαθυροποίηση κάποιων συγκεκριμένων Ni/Cr χαλύβων. 3. Διατηρεί την αντοχή σε υψηλότερες Τ. 4. Παρέχει υψηλή αντίσταση κατά τη τριβή.
B	Μεγάλες αλλαγές σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις	υψηλή αύξηση, σκλήρυνση κατά κατακρήμνιση, σκλήρυνση μεγέθους κόκκων	πολύ υψηλή	1. Υψηλής αντοχής χάλυβες 2. Αναλαμβάνει το Ν. 3. Αντικατάσταση ακριβών στοιχείων χωρίς να επηρεάζει τις ιδιότητες.

1.1.3 Ταξινόμηση χαλύβων βάσει χρήσης

Οι χάλυβες διακρίνονται με βάση την χρήση τους στις εξής κατηγορίες:

- Ανοιξείδωτοι χάλυβες.
- Χάλυβες εργαλείων.
- Χάλυβες κατασκευών.
- Χάλυβες ηλεκτρομαγνητικών εφαρμογών.

Ανοξείδωτοι Χάλυβες

Οι **ανοξείδωτοι χαλυβες** χαρακτηρίζονται από το ποσοστό Cr, το οποίο το ελάχιστο είναι 10,5%. Με ποσοστό πάνω από 11% σε Cr οι ανοξείδωτοι χάλυβες φέρνουν 200 φορές περίπου περισσότερη αντίσταση στη διάβρωση από τους κοινούς χάλυβες.

Αυτοί οι χάλυβες μπορούν να ταξινομηθούν σε 5 κατηγορίες, βάσει της κρυσταλλικής τους δομής:

- Ωστενιτικοί
- Φερριτικοί
- Μαρτενσιτικοί
- Διπλοί ανοξείδωτοι χάλυβες
- Σκλήρυνσης με κατακρήμνιση

Οι **ωστενιτικοί** είναι οι πιο κοινότυποι ανοξείδωτοι χάλυβες στην αγορά. Το 70% των παραγόμενων ανοιξείδωτων χαλύβων είναι οι ωστενιτικοί. Οι ωστενιτικοί προκύπτουν προσθέτοντας ικανοποιητική ποσότητα Ni. Γενικά αποτελούνται από 18% Cr, 8% Ni και λιγότερο από 0.8% C. Κάποια χαρακτηριστικά τους είναι:

- Εξαιρετική αντιδιαβρωτική προστασία.
- Γρήγορη σκλήρυνση με ψυχρή διεργασία.
- Καμία σκλήρυνση με θερμή διεργασία.
- Όλκιμοι και εύκολα διαμορφώσιμοι.
- Εξαιρετική συγκολλησιμότητα.
- Καλή απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Εξαιρετικές επιδόσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Δεν είναι μαγνητικοί, εκτός απο τη σειρά 300 όταν υπόκεινται σε ψυχρή διεργασία.

Οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες χωρίζονται σε 2 υποκατηγορίες:

- Τη σειρά των 300. Εδώ η ωστενιτική δομή δημιουργείται με την προσθήκη Ni.
- Τη σειρά των 200. Εδώ η ωστενιτική δομή δημιουργείται με την προσθήκη Mn και N.

Κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών των χαλύβων είναι:

- Ο 304, ο οποίος είναι ο πιο κοινός ανοξείδωτος χάλυβας με 18% Cr και 8% Ni και για αυτό ονομάζεται και 18/8. Χρησιμοποιείται για είδη μαχαιριών και δομικά μέρη αυτοκινητοβιομηχανίας.
- Ο 316, ο δεύτερος πιο κοινός ανοξείδωτος χάλυβας και χρησιμοποιείται για εξοπλισμό προετοιμασίας φαγητού, εξαρτήματα σκαφών, χειρουργικό εξοπλισμό.
- Ο 317, ο οποίος είναι χαμηλά ανθρακούχος χάλυβας με αυξημένη περιεκτικότητα Cr, Ni και Mo για καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση. Χρησιμοποιείται για χημικούς και πετροχημικούς εξοπλισμούς.

Φερριτικοί Χάλυβες

Όσον αφορά στους **φερριτικούς**, η έλλειψη άλλων κραματικών στοιχείων δηλώνει ότι οι φερριτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες είναι γνωστοί και ως κοινοί χάλυβες χρωμίου Cr. Αύτοι έχουν περιεκτικότητα μεταξύ 12 - 18%. Ο περιεχόμενος C ακόμα σε αυτούς τους χάλυβες είναι πολύ χαμηλός, το οποίο τους οδηγεί στο να έχουν χαμηλή αντοχή και περιέχουν λίγο έως καθόλου Ni.

Κάποια κύρια χαρακτηριστικά αυτών είναι:

- Μέτρια αντίσταση στη διάβρωση.
- Υψηλή αντίσταση κατά τη διάβρωση μηχανικής καταπόνησης.
- Είναι μαγνητικοί.
- Δεν μπορούν να σκληρυνθούν μέσω θερμής διεργασίας.
- Πάντα χρησιμοποιούνται σε κατάσταση ανόπτησης.
- Χαμηλή συγκολλησιμότητα στις περισσότερες σειρές αυτών των χαλύβων.

Κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών των χαλύβων είναι:

- Ο 430, που χρησιμοποιείται για επενδύσεις πλυντηρίων πιάτων, πάνελ ψυγείων και επενδύσεις καλωδίων.
- Ο 409 που είναι ο φτηνότερος όλων των ανοξείδωτων χαλύβων. Χρησιμοποιείται στις εξατμίσεις των αυτοκινήτων, καθώς συνδυάζει χαμηλό κόστος, αντίσταση στη διάβρωση και εξαιρετική διαμορφωσιμότητα.

Μαρτενσιτικοί Χάλυβες

Στη συνέχεια, οι **μαρτενσιτικοί** χάλυβες αρχικά χρησιμοποιούνται στα είδη μαχαιριών. Σε σύγκριση με άλλους ανοξείδωτους χάλυβες, αυτοί έχουν σχετικά υψηλή περιεκτικότητα C (0,1 – 1,2%). Όπως και οι φερριτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες, είναι και αυτοί κοινοί χάλυβες χρωμίου Cr με περιεκτικότητα 12 – 18%. Περιέχουν ακόμα μικρά ποσοστά Mo 0,2 – 1% και δεν περιέχουν Ni.

Κάποια κύρια χαρακτηριστικά αυτών είναι:

- Μέτρια αντίσταση στη διάβρωση.
- Επεξεργάζονται με θερμική διεργασία, λόγω της παρουσίας του C.
- Μαγνητικοί.
- Αδυναμία επεξεργασίας με ψυχρή διεργασία.
- Χαμηλή συγκολλησιμότητα.

Κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών των χαλύβων είναι:

- ο 420, που χρησιμοποιείται για είδη μαχαιριών, ψαλίδια και εργαλεία χειρός.
- ο 440, ο οποίος είναι ο πιο σκληρός και παρέχει την καλύτερη αντίσταση κατά τη τριβή από οποιοδήποτε άλλο χάλυβα.
- Ο 403, που χρησιμοποιείται για μέρη τουρμπίνας.
- Ο 416, ο οποίος έχει την υψηλότερη κατεργασιμότητα από κάθε άλλο ανοξείδωτο χάλυβα και χρησιμοποιείται για ηλεκτρικά μοτέρ, βαλβίδες και αυτόματα μηχανικά μέρη και γρανάζια.

Διπλοί Ανοξείδωτοι Χάλυβες

Ακολουθούν οι **διπλοί ανοξείδωτοι χάλυβες** και ονομάζονται έτσι καθώς περιέχουν και φερρίτη και ωστενίτη. Έχουν σχετικά υψηλά ποσοστά Cr μεταξύ 18 - 28%. Το Ni από την άλλη περιέχει ποσοστά μεταξύ 4,5 - 8% και επειδή αυτή η περιεκτικότητα είναι πολλή χαμηλή, για αυτό το λόγο δεν μπορεί να παραχθεί μια πλήρης ωστενιτική δομή και εμφανίζεται και η φερριτή. Αυτοί οι χάλυβες ακάμα περιέχουν 2,5 - 4% Mo. Το κύριο πλεονέκτημα που προσφέρουν αυτοί οι χάλυβες είναι ο συνδυασμός των ιδιοτήτων τόσο του ωστενίτη όσο και του φερρίτη.

Κάποια κύρια χαρακτηριστικά αυτών είναι:

- Εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση.
- Αυξημένη αντίσταση απέναντι στα χλωριούχα.
- Καλή αντίσταση απέναντι στη διάβρωση μηχανικής καταπόνησης (SCC).
- Αντοχή εφελκυσμού και απόδοσης υψηλότερη από τον ωστενίτη ή το φερρίτη ξεχωριστά.
- Καλή συγκολλησιμότητα.
- Καλή διαμορφωσιμότητα.

Κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών των χαλύβων που συνδυάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες με καλή αντίσταση στη διάβρωση είναι:

- Ο 2205. Χρησιμοποιείται σε εξοπλισμούς πετρελαίου και φυσικού αερίου, σε περιβάλλον με υψηλά χλωριόντα, δεξαμενές φορτίου για πλοία και φορτηγά.
- Ο 2304. Χρησιμοποιείται σε συγκολλημένα συστήματα σωλήνων, δοχεία πίεσης και καυστικά διαλύματα.
- Ο 2507. Χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες εξοπλισμού πετρελαίου και φυσικού αερίου, βιομηχανίες χημικών διεργασιών, μονάδες αφαλάτωσης.

Χάλυβες Σκλήρυνσης με κατακρήμνιση

Τέλος είναι οι **χάλυβες σκλήρυνσης με κατακρήμνιση** και μπορεί να είναι μαρτενσιτικοί, μερικώς ή πλήρως ωστενιτικοί. Προσφέρουν τις συνδυασμένες ιδιότητες της αντίστασης της διάβρωσης από τον ωστενίτη και της δυνατότητας θερμικής διεργασίας από το μαρτενσίτη.

Κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών των χαλύβων είναι:

- Μέτρια έως καλή προστασία από τη διάβρωση.
- Καλή συγκολλησιμότητα.
- Πολύ υψηλή αντοχή.
- Μαγνητικοί.

Κραματικά στοιχεία ανοξείδωτων χαλύβων

Οι ανοξείδωτοι χάλυβες περιέχουν αρκετά κραματικά στοιχεία, καθένα από τα οποία προσφέρει σημαντικές ιδιότητες που παρουσιάζονται παρακάτω.

- **Χαλκός Cu**: Εμφανίζεται ως υπολειπόμενο στοιχείο. Δημιουργεί χαρακτηριστικά σκλήρυνσης κατά κατακρήμνισης ή βελτιώνει την αντίσταση στη διάβρωση.
- **Τιτάνιο Ti**: Συγχώνευση με τον άνθρακα C για να σχηματίσει καρβίδια Ti, τα οποία είναι σχετικά σταθερά και δεν μπορούν να διαλυθούν στον χάλυβα. Συχνή χρήση για σταθεροποίηση καρβιδίων, ιδιαίτερα όταν το υλικό προορίζεται για συγκόλληση. Τα καρβίδια Ti μπορεί όμως να δώσουν την πιθανότητα μείωσης της εμφάνισης της περικρυσταλλικής διάβρωσης.
- **Φώσφορος P**: Προστίθεται συχνά με το θείο S. Βελτιώνει την κατεργασιμότητα και παρέχει ενίσχυση αντοχής στους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες. Παρουσιάζει επίδραση στην αντίσταση της διάβρωσης και αυξάνεται η τάση για θραύση κατά τη συγκόλληση.
- **Θείο S**: Βελτιώνει την κατεργασιμότητα όταν προστεθεί σε μικρές ποσότητες. Ίδιες αρνητικές επιδράσεις όπως του φωσφόρου P όσο αφορά στην αντίσταση στη διάβρωση και τη συγκόλληση.

- **Νιόβιο Nb**: Συγχώνευση με τον άνθρακα C για να σχηματίσει καρβίδια Nb. Παρόμοια λειτουργία με το Ti. Σταθεροποίηση του άνθρακα C. Ενισχύει τους χάλυβες σε διεργασίες με υψηλές θερμοκρασίες.
- **Πυρίτιο Si**: Μικρή ποσότητα Si χρησιμοποιείται στους περισσότερους χάλυβες. Προστίθεται ως μέσο αποξείδωσης στη διαδικασία τήξης του χάλυβα.
- **Ασβέστιο Ca**: Προστίθεται σε μικρές ποσότητες. Ενισχύεται η κατεργασιμότητα χωρίς να υπάρξει κάποια επιβλαβής επίδραση σε άλλες ιδιότητες του χάλυβα (όπως ισχύει στο S και P).
- **Μαγγάνιο Mn**: Όπως και το Ni, το Mn είναι στοιχείο σχηματισμού του ωστενίτη. Βελτιώνει τις ιδιότητες θερμής διεργασίας και ενισχύει την σκληρότητα και την αντοχή.
- **Χρώμιο Cr**: Συνδυάζεται με τον χάλυβα. Βελτίωση της αντίστασης του από τη διάβρωση. Όσο μεγαλύτερη η προσθήκη Cr τόσο μεγαλύτερη η αντίσταση αυτή.
- **Νικέλιο Ni**: Προστίθεται στους ανοξείδωτους χάλυβες με υψηλά ποσοστά χρωμίου Cr. Παράγονται έτσι οι πιο σημαντικές κατηγορίες χαλύβων, αυτοί που αντιστέκονται και στις υψηλές θερμοκρασίες και στη διάβρωση.
- **Μολυβδαίνιο Mo**: Προστίθεται στους χρωμιο-νικελιούχους ανοξείδωτους χάλυβες. Ενισχύει την αντίσταση στη διάβρωση σχισμής και διάβρωσης με βελονισμούς, ιδιαίτερα σε περιβάλλοντα που περιέχουν θείο S και χλώριο Cl.
- **Άζωτο N**: Στοιχείο σχηματισμού του ωστενίτη. Αυξάνει τη σταθερότητα του ωστενίτη στον ανοξείδωτο χάλυβα,το όριο διαρροής του και την αντίσταση στη διάβρωση με βελονισμούς.

Χάλυβες εργαλείων

Οι χάλυβες εργαλείων είναι ένας τύπος χάλυβα από κράμα άνθρακα και άλλων κραματικών προσθηκών που προορίζονται για την κατασκευή εργαλείων. Τυπικά χρησιμοποιούνται συνήθως σε κατάσταση θερμικής επεξεργασίας που τους παρέχει αυξημένη σκληρότητα, για να σχηματίσουν ή να κόψουν μέταλλα.

Οι βασικές ιδιότητες αυτών των χαλύβων είναι:

- Η σκληρότητα του.
- Η αντίσταση στη τριβή.
- Η ικανότητα του να διατηρεί το σχήμα του σε αυξημένες θερμοκρασίες.

Διάφορες βαθμίδες των χαλύβων εργαλείων περιέχουν διαφορετικά κραματικά στοιχεία για να ενισχυθούν κάποιες ιδιότητές τους. Κάποια από αυτά είναι τα παρακάτω:

- Βανάδιο V, Χρώμιο Cr: δίνει πρόσθετη αντίσταση στη διάβρωση.
- Κοβάλτιο Co, Νικέλιο Ni: βελτιώνει την απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι χάλυβες εργαλείων μπορούν να ταξινομηθούν σε 3 βασικές κατηγορίες:

- Χάλυβες εργαλείων ψυχρής εργασίας.
- Χάλυβες εργαλείων θερμής εργασίας.
- Χάλυβες εργαλείων υψηλής ταχύτητας.

Οι χάλυβες εργαλείων ψυχρής εργασίας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν περαιτέρω σε:

- Χάλυβες με σκλήρυνση μέσω βαφής στον αέρα.
- Χάλυβες μέτριας κραμάτωσης.
- Χάλυβες υψηλά ανθρακούχοι, υψηλά χρωμιούχοι.
- Χάλυβες σκλήρυνσης με λάδι.

Οι χάλυβες εργαλείων θερμής εργασίας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν περαιτέρω σε:

- Χρωμιούχους.
- Βολφραμιούχους.
- Μέτριους χάλυβες υψηλής ταχύτητας.

Άλλοι τύποι των χαλύβων εργαλειών είναι:

- **Χάλυβες σκλήρυνσης με νερό. (W - Grades)**

Αυτοί οι χάλυβες είναι υψηλά ανθρακούχοι. Γενικά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών, αλλά έχουν χαμηλό κόστος. Η βαφή σε νερό είναι απαραίτητη, η οποία μπορεί να προκαλέσει στρεβλώσεις και σπασίματα.

Χρησιμοποιούνται ως εργαλεία κοπής και γενικά ως είδη μαχαιριών.

- **Χάλυβες ανθεκτικοί στους κραδασμούς. (S – Grades)**

Αυτοί οι χάλυβες σχεδιάστηκαν για να είναι ανθεκτικοί στους κραδασμούς σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες. Είναι χαμηλά ανθρακούχοι χάλυβες, το οποίο βοηθά να αποκτήσουν την απαραίτητη σκληρότητα. Έχουν υψηλή αντοχή στην κρούση, αλλά χαμηλή στην αντίσταση κατά της τριβής.

- **Χάλυβες τύπου D. (D – Grades)**

Αυτοί είναι υψηλά ανθρακούχοι και χρωμιούχοι χάλυβες και σχεδιάστηκαν ώστε να συνδυάζουν και αντίσταση στη τριβή και χαρακτηριστικά σκλήρυνσης με βαφή στον αέρα.

Κοινές εφαρμογές για αυτούς τους χάλυβες είναι οι μήτρες σφυρηλάτησης και μπλοκ χύτευσης.

- **Χάλυβες με χαμηλό άνθρακα.**

- **Χάλυβες ειδικού σκοπού.**

Η επιλογή του εργαλείου χάλυβα κάθε φορά βασίζεται σε κάποιους παράγοντες, όπως:

- Είναι η κοφτερή κοπή απαραίτητη;
- Χρειάζεται το εργαλείο να αντέξει φορτίο κρούσης;
- Είναι η αντίσταση στη τριβή σημαντική;
- Τι τύπος θερμικής επεξεργασίας χρειάζεται;

Χάλυβες κατασκευών

Αυτοί οι χάλυβες διαθέτουν μικρά σχετικά ποσοστά κραματικών στοιχείων (συνήθως Mn, Cr) και χρησιμοποιούνται σε πλήθος κατασκευών και σε στοιχεία μηχανών (άξονες, βαλβίδες, ελατήρια κλπ).

Χάλυβες ηλεκτρομαγνητικών εφαρμογών

Αυτοί οι χάλυβες χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ηλεκτρομαγνητών, ηλεκτρικών κινητήρων, μετασχηματιστές, μόνιμους μαγνήτες και άλλες διάφορες ηλεκτρομαγνητικές εφαρμογές. Διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

1) Μαγνητικά μαλακοί χάλυβες (μεγάλο ποσοστό Si περιεκτικότητας 4-5%, μεγάλη μαγνητική διαπερατότητα). Χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πυρήνων μετασχηματισμών για ηλεκτρικές γεννήτριες και κινητήρες.

2) Μαγνητικά σκληροί χάλυβες (περιέχουν περίπου 0,8 – 1,0% C, περίπου 0,6 - 9,0% Cr, έως 6,0% W).

Άλλα μαγνητικά υλικά με βάση το σίδηρο Fe είναι τα κράματα Fe-Ni, Fe-Co και Fe-Ni-Co. Ακόμα τα τελευταία χρόνια έχουν βελτιωθεί οι ιδιότητες τους με προσθήκες Al, Cu και Ti και χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως μόνιμοι μαγνήτες.

1.2 Τα χαρακτηριστικά του χάλυβα

Όπως κάθε μέταλλο, έτσι και ο χάλυβας έχει τα χαρακτηριστικά του τα οποία ποικίλλουν κατά πολύ καθώς έχει αναφερθεί ήδη ότι υπάρχουν πάρα πολλοί αναλόγως την περίσταση. Για αυτό το λόγο άλλωστε υπάρχουν τόσες παραλλαγές του χάλυβα γιατί συνεχώς προέκυπτε η ανάγκη δημιουργίας νέου τύπου με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και μηχανικές ιδιότητες. Αυτό οδηγεί σε νέες ή διαφορετικής αναλογίας προσμείξεις στοιχείων για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Κάποια σημαντικά χαρακτηριστικά του χάλυβα είναι:

- **Συγκολλησιμότητα**

Η συγκολλησιμότητα δηλώνει πόσο εύκολα μπορεί ένα υλικό να συγκολληθεί και ενημερώνει αν είναι κατάλληλο να χρησιμοποιηθεί σε κατασκευές. Χαμηλή συγκολλησιμότητα οδηγεί στη θραύση του σημείου συγκόλλησης, λόγω τοπικών πιέσεων που προκαλούνται από την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών. Η ικανότητα συγκόλλησης γενικά σχετίζεται αντιστρόφως με την σκληρότητα ενός υλικού. Αν ένα υλικό δηλαδή έχει τη δυνατότητα να σκληρυνθεί, αυτό θα έχει τη τάση να κάνει κατά τη συγκόλληση, το οποίο θα αυξήσει την ευθραυστότητα του και θα οδηγηθεί στη θραύση εξαιτίας της τοπικής θερμικής πίεσης. Όσο αφορά όμως στο χάλυβα, υπάρχει θερμική διεργασία η οποία θα αυξήσει την ολκιμότητα του κατά τη συγκόλληση, κάνοντας την θραύση λιγότερο πιθανή να εμφανιστεί.

- **Σκληρότητα**

Η σκληρότητα δηλώνει πόσο εύκολα ένα υλικό μπορεί να σκληρυνθεί μέσω θερμικής διεργασίας. Καθώς η σκληρότητα και η ολκιμότητα συγχέονται, ελέγχοντας την σκληρότητα δίνεται η δυνατότητα βελτιστοποίησης των ιδιοτήτων του υλικού. Η σκληρότητα χρειάζεται να ληφθεί υπόψιν όταν απαιτείται κοπή ή σημαντική αντοχή στη φθορά.

- **Κατεργασιμότητα**

Η κατεργασιμότητα δηλώνει πόσο εύκολα μπορεί να κοπή ή να αφαιρεθεί ένα υλικό από ένα μέρος του συνολικού υλικού. Από τη μία αν ένα υλικό είναι πολύ σκληρό, θα μειωθεί ο χρόνος ζωής του κοπτικού εργαλείου και αυτό θα επιφέρει γρήγορη ανάγκη ανταλλακτικών, αυξάνοντας έτσι τα έξοδα. Από την άλλη αν ένα υλικό είναι πολύ όλκιμο, μπορεί να αναπηδήσει μετά την κοπή και η επανένωση του να είναι δύσκολη. Τα μέταλλα με την μεγαλύτερη κατεργασιμότητα είναι αυτά με μικρή σκληρότητα και μέτρια ολκιμότητα. Για να αποφευχθεί η γρήγορη φθορά των εργαλείων, τα περισσότερα μέταλλα υποβάλλονται σε θερμική επεξεργασία για να επιτευχθεί η επιθυμητή σκληρότητα.

- **Εργασιμότητα**

Η εργασιμότητα δηλώνει πόσο εύκολα μπορεί να γίνει η κοπή ενός κομματιού χάλυβα ή γενικά να λάβει ένα σχήμα. Η εργασιμότητα αφορά κυρίως λαμαρίνες ή και χαλύβδινες πλάκες που χρειάζονται να μορφοποιηθούν, όπως είναι τα πάνελ αυτοκινήτων ή οι χαλύβδινοι σωλήνες. Η σκληρότητα και η ολκιμότητα είναι δύο μηχανικές ιδιότητες που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την εργασιμότητα. Η χαμηλή ολκιμότητα απαιτεί περισσότερη ενέργεια για την κάμψη του μετάλλου και είναι επιρρεπείς στη θραύση. Για αυτό υπάρχει η καμπύλη τάσης των υλικών που ενημερώνει πότε το υλικό θα αποτύχει κατά τη κάμψη. Μετά το σχηματισμό του υλικού εμφανίζονται κάποιες υπολλειπόμενες τάσεις και η ολκιμότητα είναι μειωμένη. Αυτό μπορεί να λυθεί, εξαλείφοντας τις υπολειπόμενες καταπονήσεις με την ανόπτηση του μετάλλου. Με την ανόπτηση (θερμική επεξεργασία) αυξάνεται η ολκιμότητα και μειώνεται η σκληρότητα του υλικού. Αυτή η μεταβολή είναι αποτέλεσμα της μείωσης των διαταραχών στην κρυσταλλική δομή του υλικού. Έτσι αποφεύγεται η εύθραυστη βλάβη που μπορεί να παρουσιάσει και το καθιστά περισσότερο διαμορφώσιμο. Η

ανόπτηση προορίζεται για διαμόρφωση μετάλλων υψηλής αντοχής που τυπικά με την επεξεργασία τους εν ψυχρώ θα επερχόταν θραύση.

- **Αντίσταση στη φθορά**

Η αντίσταση στη φθορά δηλώνει πόσο εύκολα αποκολλάται υλικό από την επιφάνεια τους, λόγω κάποιας μορφής μηχανικής δράσης όπως είναι η τριβή. Υλικά όπως το διαμάντι για παράδειγμα τα καθιστά ιδανικά για χρήση σε απαιτητικά εργαλεία κοπής. Όποιο υλικό έχει υψηλή σκληρότητα μπορεί να φθείρει άλλα υλικά χαμηλότερης σκληρότητας, χωρίς να υποστούν ζημιά. Η αντίσταση στη φθορά καθορίζεται από τη γεωμετρία του πλέγματος που σχηματίζουν τα άτομα. Αν γίνει μετακίνηση ατόμων μέσα σε αυτό το πλέγμα λόγω κάποιας δύναμης, τότε η σκληρότητα και συνεπώς η αντίσταση στη φθορά του είναι χαμηλότερη από το υλικό που το προκάλεσε. Στη περίπτωση του χάλυβα, για να αυξηθεί η σκληρότητα του, υποβάλλεται σε θερμική επεξεργασία ώστε να αναδιαταχθεί το πλέγμα για να σχηματιστεί ο μαρτενσίτης που είναι λιγότερο επιρρεπής στην ολίσθηση της δομής του πλέγματος.

1.3 Τυποποίηση χαλύβων

1.3.1 Γενικά

Οι χάλυβες λόγω της εκτενούς χρήσης τους πλέον στη βιομηχανική εφαρμογή με πληθώρα χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων αναλόγως τις απαιτήσεις της οποιασδήποτε εφαρμογής, χρειάζεται να έχουν μια ταυτότητα ώστε να αναγνωρίζονται οι ιδιότητες του κάθε χάλυβα. Έτσι η τυποποίηση του χάλυβα ήταν απαραίτητη για να μπορούν εύκολα να διακριθούν τα τόσα είδη χάλυβα. Η Ελλάδα όμως με περιορισμένη παραγωγή και χρήση χαλύβων, χρησιμοποιούσε τυποποιήσεις είτε κατά DIN, είτε κατά κάποιο αμερικάνικο σύστημα, είτε αργότερα κατά ISO (όταν ιδρύθηκε ο Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης). Αργότερα τα ευρωπαϊκά πρότυπα συντάσσονταν από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Τυποποίησης CEN. Το CEN ιδρύθηκε το 1961 και συμμετέχουν όλοι οι εθνικοί οργανισμοί τυποποίησης των κράτων-μελών της Ευρωπαϊκής Ενώσης, συμπεριλαμβανομένης της Ελλάδας. Επειδή ακόμη οι περισσότεροι μηχανικοί αναγνωρίζουν τους χάλυβες με σύμβολα και τυποποίηση κατά DIN και κατά το αμερικανικό AISI- SAE, θα παρουσιαστεί ο χαρακτηρισμός με σύμβολα κατά DIN, αλλά και η ονοματολογία χαλύβων κατά το σύνηθες σύστημα AISI- SAE.

1.3.2 Τυποποίηση κατά DIN

Η ονομασία των χαλύβων αναλόγως την περιεκτικότητα σε άνθρακα C ή σε κραματωμένα στοιχεία ορίζεται ως εξής:

1. Οι κοινοί ανθρακούχοι χάλυβες, ξεκινούν με St (από το γερμανικό Stahl που σημαίνει χάλυβας) και ακολουθεί ένας αριθμός, που δηλώνει την αντοχή του χάλυβα σε εφελκυσμό μετρούμενη σε kp/mm^2.

2. Οι ανθρακούχοι χάλυβες καλύτερης ποιότητας συμβολίζονται με το γράμμα C (που δηλώνει τον άνθρακα) και ακολουθεί η εκατοστιαία περιεκτικότητα σε άνθρακα πολλαπλασιασμένη με το 100. Στην περίπτωση των υπερκαθαρών χαλύβων (με χαμηλά ποσοστά S,P), μεταξύ του γράμματος C και της περιεκτικότητας παρεμβάλλεται το γράμμα K. Σε άλλες περιπτώσεις που ο χάλυβας έχει υποστεί κάποια θερμική κατεργασία, χρησιμοποιούνται άλλα

γράμματα. Για παράδειγμα το E δηλώνει ενανθράκωση, το G ανόπτηση, το N εξομάλυνση και το V επιβελτίωση.

3. Οι κραματωμένοι χάλυβες ξεκινούν με την περιεκτικότητα του άνθρακα πολλαπλασιασμένη με το 100 και έπεται ο χημικός συμβολισμός για τα στοιχεία προσθήκης με τις περιεκτικότητες πολλαπλασιασμένες με κάποιο αριθμό:

Cr, Co, Mn, Ni, Si, W	*4
Al,Cu, Mo, Ti, V	*10
P,S,N,C	*10

Πίνακας 1.2: Πολλαπλασιαστής με την περιεκτικότητα της στοιχειακής προσθήκης στο χάλυβα.

1.3.3 Τυποποίηση κατά AISI – SAE

Σε αυτές τις τυποποιήσεις το σύστημα ταξινόμησης βασίζεται σε 4 κωδικά ψηφία. Σε συγκεκριμένους κραματωμένους χάλυβες υπάρχουν και 5 κωδικά ψηφία.

Εάν το πρώτο ψηφίο είναι το 1, αυτό δείχνει ανθρακούχο χάλυβα. Οι ανθρακούχοι χάλυβες διακρίνονται σε 4 κατηγορίες αναλόγως τις ιδιότητες τους:

1. Ο απλός χάλυβας εμπεριέχεται στη σειρά 10XX (περιεχοντας 1,00% Mn μεγιστο).
2. Ο αποθειωμένος χάλυβας συμβολίζεται με 11XX.
3. Ο αποθειωμένος και αποφοσφωριομένος χάλυβας συμβολίζεται με 12XX.
4. Ο ανθρακούχος χάλυβας με υψηλό ποσοστό Mn (μέχρι 1,65%) που δεν έχει υποστεί αποθείωση, συμβολίζεται με 15XX.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι κωδικοποιήσεις των διαφόρων ειδών χαλύβων καθώς και οι ιδιότητες τους.

Κύρια σειρά	Είδος χάλυβα	Ιδιότητες
2000	Νικελιούχος	Αντοχή σε κόπωση και διάβρωση.
3000	Νικελιοχρωμιούχος	Καλή εμβαπτότητα και αντοχή σε διάβρωση.
4000	Μολυβδαινιούχος	Καλή εμβαπτότητα, σκληρότητα και αντίσταση στη φθορά.
5000	Χρωμιούχος	Καλή εμβαπτότητα.
6000	Χρωμοβαναδιούχος	Πολλή καλή εμβαπτότητα. Αύξηση της αντοχής σε φθορά-τριβή.
7000	Βολφραμιοχρωμιούχος	Πολύ καλή εμβαπτότητα. Μεγάλη σκληρότητα και αντοχή σε φθορά-τριβή.
8000	Νικελιοχρωμιομολυβδαινιούχος	Πολύ καλή εμβαπτότητα.
9000	Πυριτιούχος	Μεγάλη μαγνητική διαπερατότητα.

Πίνακας 1.3: Κωδικοποίηση του χάλυβα και οι ιδιότητες του.

Κεφάλαιο 2: Το φαινόμενο της διάβρωσης – Είδη διάβρωσης

2.1 Το φαινόμενο της διάβρωσης

2.1.1 Ορισμός της διάβρωσης

Η διάβρωση είναι ένα αυθόρμητο φαινόμενο - ηλεκτροχημικής, χημικής, μηχανικής και βιολογικής φύσης - το οποίο προκαλεί χημική αλλοίωση στην επιφάνεια των υλικών που επιφέρει στην πορεία απώλεια υλικού.

Σημαντική σημείωση είναι ότι ο όρος “διάβρωση” αναφέρεται στη διεργασία και όχι στο αποτέλεσμα και συγχέεται με τη ταχύτητα της διαβρωτικής δράσης. Το αποτέλεσμα από την άλλη, αυτό δηλαδή που παρατηρείται στην επιφάνεια ενός μετάλλου ονομάζεται “βλάβη από διάβρωση”.

Δύο σημαντικές διευκρινίσεις που αξίζουν να σημειωθούν είναι οι εξής:

1. Σημεία που συμβαίνουν τα φαινόμενα διάβρωσης είναι μόνο η επιφάνεια και όχι όλη η μάζα του σώματος.
2. Η απώλεια υλικού που προκαλείται από τη διάβρωση δεν σημαίνει πάντα ότι ελαττώνεται το βάρος του σώματος. Ως απώλεια υλικού ορίζεται η απώλεια ως προς την αρχική του μορφή.

2.1.2 Γενικά για τη διάβρωση

Για αρχή χρειάζεται να αναφερθεί η διαφορά της χημικής με την ηλεκτρολυτική διάβρωση. Η χημική διάβρωση εμφανίζεται ως οξείδωση και συμβαίνει από τις δράσεις ξηρών αερίων, συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ηλεκτροχημική διάβρωση από την άλλη γίνεται με αντιδράσεις ηλεκτροδίων, συχνά σε περιβάλλοντα με υγρασία.

Η διάβρωση συμβαίνει όταν η επιφάνεια ενός υλικού αλληλεπιδράσει με το περιβάλλον και έχει ως συνέπεια την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του. Τέτοια υλικά βρίσκονται καθημερινά γύρω μας και τα χρησιμοποιούμε για να βελτιώσουμε, το βιοτικό μας επίπεδο και κατ’ επέκταση την κάλυψη αναγκών – υποχρεώσεων (γέφυρες, αγωγοί,

αεροπλάνα, πλοία κλπ). Όλα αυτά τα υλικά αγαθά όμως μπορούν να διαβρωθούν και να επιφέρουν μεγάλες οικονομικές δαπάνες στις βιομηχανίες. Σύμφωνα με στατιστικά, το 1/3 της ετήσιας παραγωγής scrap στο κόσμο, αποδίδεται στη διάβρωση μεταλλικών υλικών. Η άμεση οικονομική απώλεια ισούται με 2 - 4% της κάθε χώρας του ΑΕΠ. Αυτή η απώλεια είναι 6 φορές του ποσού που χάθηκε από φυσικές καταστροφές. Ακόμα το 2007 είχε αναφερθεί ότι το 1/5 της παγκόσμιας ενέργειας χάνεται από θέματα διάβρωσης και το κόστος που επιφέρει η επίδραση της διάβρωσης μόνο στα Ηνωμένα Έθνη είναι το τρομακτικό ποσό των 100 δισεκατομμυρίων. Αυτό το κόστος περιλαμβάνει τον έλεγχο, την εφαρμογή αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων και την επισκευή τους. Εκτός από τις οικονομικές απώλειες ακόμα πιο σοβαρό και αυτή τη φορά αναντικατάστατο είναι η ανθρώπινη απώλεια, σε περίπτωση που η διάβρωση επιφέρει σημαντική καταστροφή. Τέτοιο παράδειγμα η γέφυρα στη δυτική Βιρτζίνια που κατέρρευσε και απεβίωσαν 46 άνθρωποι. Ο λόγος της καταστροφής της ήταν stress corrosion cracking.

Στην περίπτωση των μεταλλικών υλικών η διάβρωση πραγματοποιείται ηλεκτροχημικά. Η κινητήρια δύναμη για όλες τις διαβρώσεις είναι η τάση για μείωση της ελεύθερης ενέργειας ΔG τους. Αυτό συμβαίνει επειδή σχεδόν η πλειοψηφία της παραγωγής όλων των μετάλλων, γίνεται προσδίδοντας ενέργεια στο σύστημα. Αυτή η αύξηση της θερμοδυναμικής του συστήματος δίνει το κίνητρο στο μέταλλο να επιστρέψει πάλι στα φυσιολογικά του πλαίσια, δηλαδή στη κατάσταση οξειδίου χαμηλής ενέργειας. Αυτή η επιστροφή είναι η λεγόμενη διάβρωση.

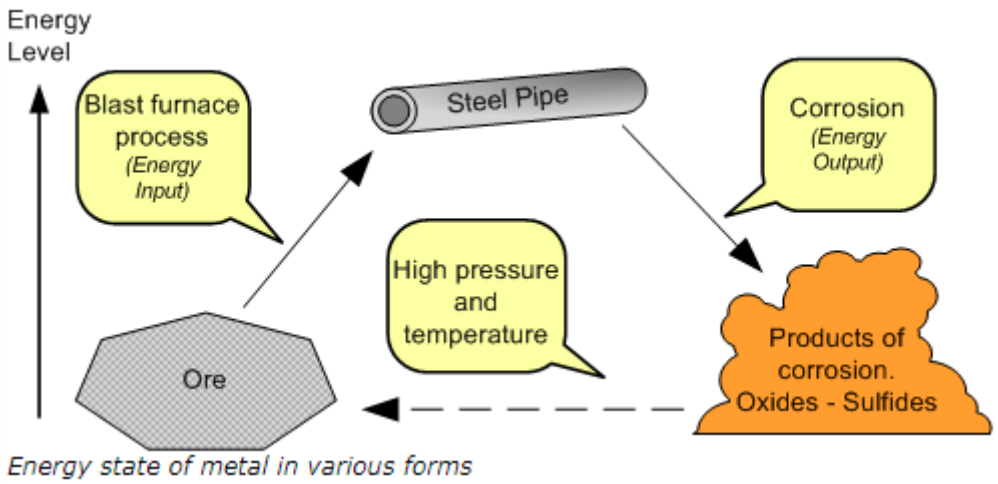
Με άλλα λόγια τα μέταλλα εκτός από το χρυσό, την πλατίνα και κάποια λίγα ακόμα δεν βρίσκονται στη φύση σε αγνή ατόφια μορφή. Κανονικά είναι συνδεδεμένα χημικά με άλλες ουσίες σε μεταλλεύματα, όπως είναι τα σουλφίδια, τα οξείδια κλπ. Για αυτό λοιπόν χρειάζεται ενέργεια να δαπανηθεί ώστε να εξαχθούν τα μέταλλα από αυτά τα μεταλλεύματα, ώστε να ληφθεί η καθαρή τους μορφή. Τα καθαρά μέταλλα περιέχουν περισσότερη ενέργεια στο δεσμό τους, κατέχοντας έτσι μεγαλύτερο ενεργειακό επίπεδο από όταν βρέθηκαν στη φύση σε σουλφίδια ή οξείδια.

Αυτό οδηγεί στο παραπάνω συμπέρασμα, ότι τα μέταλλα προσπαθούν να γυρίσουν στην αρχική χαμηλή τους ενεργειακή στάθμη. Ένας από τους τρόπους που το μέταλλο μπορεί να το κάνει αυτό είναι η διάβρωση. Τα προϊόντα της διάβρωσης συνήθως είναι

σουλφίδια ή οξείδια. Η αυξομείωση αυτή του θερμοδυναμικού συστήματος μπορεί να παρατηρηθεί στην παρακάτω εικόνα. Έτσι, η ανάγκη προστασίας των μετάλλων από τη διάβρωση, είναι απαραίτητη. Για να βρεθούν τα αίτια τυχόν διάβρωσης απαιτείται λοιπόν:

- η πρόβλεψη του είδους της διάβρωσης που πρόκειται να εμφανιστεί
- η επιλογή κατάλληλης μεθόδου προστασίας.
- ο έλεγχος της αποτελεσματικότητας της.

Εικόνα 2.1: Πορεία μετάλλου από την εξόρυξη μέχρι την εφαρμογή του σαν τελικό προϊόν [4].



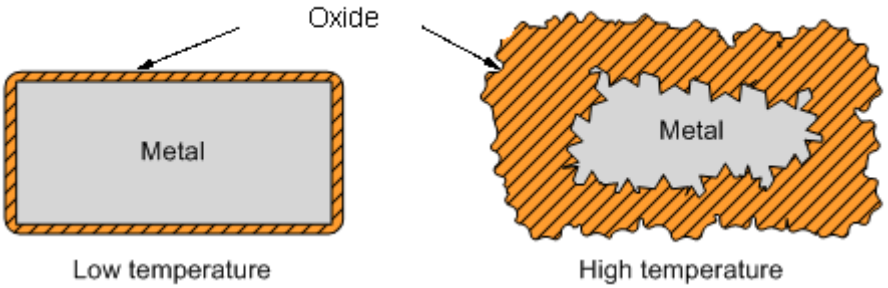
Εικόνα 2.2: Αυξομείωση του θερμοδυναμικού συστήματος ενός μετάλλου [6].

2.1.3 Λεπτή στρώση οξειδίου κάποιων μετάλλων

Όλα τα μέταλλα στον ξηρό αέρα καλύπτονται από μια πολύ λεπτή στρώση οξειδίου (10^{-2} μm). Αυτό το στρώμα δημιουργείται από τη χημική διάβρωση με το οξυγόνο του αέρα. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, η αντίδραση με το οξυγόνο του αέρα συνεχίζεται χωρίς περιορισμό και το μέταλλο μεταμορφώνεται σε οξείδιο. Σε θερμοκρασίες δωματίου όμως η αντίδραση σταματά όταν σχηματιστεί αυτό το λεπτό στρώμα. Αυτά τα στρώματα προστατεύουν το μέταλλο από συνεχόμενες επιθέσεις, π.χ. όταν βρίσκεται μέσα σε νερό. Λειτουργούν δηλαδή σαν εμπόδια και προστατεύουν μέταλλα, όπως είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας, από την ομοιόμορφη διάβρωση. Όμως αυτά τα λεπτά φιλμ μπορούν να διαλυθούν τοπικά και να δημιουργήσουν για παράδειγμα στην περίπτωση του ανοξείδωτου χάλυβα διάβρωση με ρωγμές (crevice corrosion).

Ο πραγματικός σκοπός αυτού του στρώματος οξειδίου και/ή τα προϊόντα της διάβρωσης που σχηματίζονται στην επιφάνεια, προστατεύουν το μέταλλο από περαιτέρω επιθέσεις. Έτσι αποτρέπεται η περαιτέρω διάβρωση. Αυτά τα στρώματα οξειδίων όμως μπορεί να είναι άλλοτε πιο ανθεκτικά και άλλοτε λιγότερο.

Αυτή η διάκριση γίνεται ανάλογα με τη σύνθεση και τη διαπερατότητα του οξειδίου στρώματος. Τέτοια συμπεριφορά εμφανίζεται σε κάποια μέταλλα όπως στο σίδηρο Fe, το αλουμίνιο Al, το τιτάνιο Ti, το χρώμιο Cr και τα κράματα τους.



Εικόνα 2.3: Εμφάνιση στρώματος οξειδίου σε χαμηλή και υψηλή θερμοκρασία [6].

2.1.4 Αρχή του φαινομένου διάβρωσης

Αρχικά η διάβρωση προϋποθέτει μια αλληλεπίδραση μεταξύ μιας μεταλλικής επιφάνειας και του περιβάλλοντος της, ή μεταξύ δύο ανόμοιων μετάλλων όπου υπάρχει ηλεκτρική σύνδεση.

Το φαινόμενο της διάβρωσης και συγκεκριμένα της γαλβανικής διάβρωσης, κυρίως βασίζεται:

- στην ύπαρξη ανόδου. Το μέταλλο δηλαδή στο οποίο συμβαίνει η οξείδωση (απελευθέρωση e^-). Η άνοδος έχει πιο αρνητικό δυναμικό σε σχέση με την κάθοδο.
- στην ύπαρξη καθόδου. Το μέταλλο δηλαδή στο οποίο συμβαίνει αναγωγή (πρόσληψη e^-). Η κάθοδος έχει πιο θετικό δυναμικό σε σχέση με την άνοδο.
- στην άμεση ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ ανόδου και καθόδου (ανοδικής και καθοδικής αντίδρασης).
- στην ύπαρξη ηλεκτρολύτη με οξειδωτικά στοιχεία. Αυτό είναι το ηλεκτρικά αγώγιμο μέσο όπου η άνοδος και η κάθοδος λαμβάνουν χώρα.
- Στην ύπαρξη διαφοράς δυναμικού. Είναι απαραίτητο να υπάρξει διαφορά τάσης μεταξύ της ανόδου και της καθόδου.

Μια ηλεκτροχημική δράση λοιπόν, η οποία εξελίσσεται από μια κατάσταση Α προς μια κατάσταση Β, είναι θερμοδυναμικά δυνατή μόνο όταν η μετάβαση από την κατάσταση Α στην κατάσταση Β συνοδεύεται από μείωση της ελεύθερης ενέργειας (ΔG) του συστήματος.

Στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών δράσεων, υπάρχει ένα εργαλείο που μπορεί να προβλέψει αν μια αντίδραση διάβρωσης είναι θερμοδυναμικά δυνατή, έτσι ισχύει:

$$\Delta G = -nFE$$

Όπου:

n: ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται κατά την οξείδωση.

F: η σταθερά Faraday ίση με 96.500 C/mol.

E: το δυναμικό ισορροπίας μεταξύ των καταστάσεων Α και Β. $\mathbf{E = E_{ox}^{o} + E_{red}^{o}}$ (Volts).

E_{ox}^{o}: πρότυπο δυναμικό για κάθοδο.

E_{red}^{o}: πρότυπο δυναμικό για άνοδο.

Η μετάβαση από το Α στο Β δεν είναι δυνατή παρά μόνο όταν η διαφορά των δυναμικών ισορροπίας μεταξύ των καταστάσεων Β και Α είναι αρνητική, δηλαδή όταν $E_A > E_B$. Η παραπάνω συνθήκη αν και αναγκαία, δεν είναι ικανή για την πραγματοποίηση της δράσης Α → Β. Πρέπει, επιπλέον η ταχύτητα της δράσης να μην είναι αμελητέα.

Για μεταλλικά υλικά, η διεργασία διάβρωσης είναι συνήθως ηλεκτροχημική, δηλαδή μια χημική αντίδραση στην οποία υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα χημικό συστατικό σε ένα άλλο. Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα των ατόμων μετάλλων είναι να χάνουν ή να δίνουν ηλεκτρόνια κατά τη διάρκεια μιας διαδικασίας που καλείται οξείδωση.

Για παράδειγμα ένα υποθετικό μέταλλο Μ που έχει σθένος n (ή n ηλεκτρόνια σθένους) μπορεί να οξειδωθεί σύμφωνα με την αντίδραση:

$$\mathbf{Me \rightarrow Me^{n+} + ne^{-}}$$

Σε αυτήν το Μ γίνεται ένα n θετικά φορτισμένο ιόν και στην πορεία χάνει τα n ηλεκτρόνια σθένους. Ως e^- συμβολίζεται ένα ηλεκτρόνιο.

Τα κατιόντα μετάλλου που δημιουργούνται, εξακολουθούν να βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου ή διαλύονται στον ηλεκτρολύτη και είναι έτοιμα να γίνουν προϊόντα διάβρωσης. Τα ηλεκτρόνια από την άλλη έχουν απελευθερωθεί και ταξιδεύουν μέσω του μετάλλου στην κάθοδο, από όπου και καταναλώνονται από καθοδικές αντιδράσεις όπως οι ακόλουθες:

$$\mathbf{O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}}$$

Αυτή η αντίδραση είναι παράδειγμα της περίπτωσης διαλυμένου οξυγόνου στο νερό σε ουδέτερο pH, όπου το νερό και το οξυγόνο έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του μετάλλου.

Έτσι μια διαβρωμένη επιφάνεια μπορεί να παρομοιαστεί σα μια βραχυκυκλωμένη μπαταρία. Η αντίδραση διαλυτοποίησης στην άνοδο παρέχει ηλεκτρόνια για την αντίδραση αναγωγής στην κάθοδο.

Η θέση όπου λαμβάνει χώρα η οξείδωση λέγεται **άνοδος**, η οξείδωση μερικές φορές λέγεται ανοδική αντίδραση. Ηλεκτρόνια ανέρχονται από το διάλυμα προς το μέταλλο και από εκεί στο εξωτερικό κύκλωμα. Το ανοδικό ρεύμα θεωρείται κατά συμφωνία θετικό (I>0). Από την άλλη η θέση στην οποία συμβαίνει η αναγωγή λέγεται **κάθοδος.** Ηλεκτρόνια κατέρχονται από το εξωτερικό κύκλωμα προς το μέταλλο και από εκεί προς το διάλυμα**.** Το καθοδικό ρεύμα θεωρείται κατά συμφωνία αρνητικό (I<0). Μια συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση πρέπει να αποτελείται από μία τουλάχιστον αντίδραση οξείδωσης και μία αναγωγής, των οποίων θα αποτελεί το άθροισμα. Αλλιώς αν συμβαίνει η μία αντίδραση ή η άλλη μεμονωμένα τότε καλούνται ημιαντιδράσεις.

Όσο αφορά στο συνολικό αριθμό οξείδωσης, αυτός πρέπει να είναι ίσος με το συνολικό αριθμό αναγωγής, ή όλα τα ηλεκτρόνια που δημιουργήθηκαν διαμέσου της οξείδωσης πρέπει να καταναλωθούν από την αναγωγή.

Στην Ηλεκτροχημεία αντί του ρεύματος I (A), χρησιμοποιείται συνήθως η πυκνότητα ρεύματος, i. Η ανοδική πυκνότητα ρεύματος ορίζεται και πάλι ως θετική ενώ η καθοδική αρνητική.

Ένα άλλο χρήσιμο εργαλείο εκτός από το αν είναι εφικτή να γίνει η αντίδραση, είναι η πρόβλεψη της ταχύτητας της αντίδρασης με την εξίσωση της ηλεκτροχημικής κινητικής διάβρωσης. Στη θεωρία, ο νόμος του Faraday μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αυτό. Έτσι έχουμε:

$$m = Izt$$

όπου: **m:** μάζα του μετάλλου που έχει χαθεί (g).

I: ρεύμα διάβρωσης (A).

z: ηλεκτροχημική ισορροπία = **α / nF** (g/A – s).

a: ατομικό βάρος του διαβρωμένου μετάλλου (g).

n: ηλεκτρόνια που μεταφέρονται στην αντίδραση οξείδωσης (mol).

F: Faradays σταθερά.

t: χρόνος αντίδρασης (s).

Το πρώτο μαθηματικό μοντέλο που προτάθηκε για να περιγράψει την ανάπτυξη της ομοιόμορφης διάβρωσης βασίστηκε πάνω στη ατμοσφαιρική διάβρωση του χαλκού από τον Tammann το 1923. Αυτό το μοντέλο έγινε γνωστό ως το μοντέλο “νόμος της εξουσίας”.

Περιγράφει την απώλεια διάβρωσης c(t) (συνήθως εκφράζεται ως ισοδύναμη απώλεια μετάλλου, σε mm ή μm και κάποιες φορές ως απώλεια μάζας ανά μονάδα εμβαδού), συναρτήσει της περιόδου έκθεσης t (τυπικά σε χρόνια):

$$\mathbf{c(t) = At^B + C}$$

όπου τα A,B και C είναι εμπειρικές σταθερές (στην αρχή η σταθερά C δεν υπήρχε). Βασίζεται στην αντίληψη ότι ο ρυθμός διάβρωσης ενός μετάλλου (κράμα) ελέγχεται από το ρυθμό διάχυσης του οξυγόνου μέσω των στρώσεων σκουριάς που συσσωρεύονται στη διαβρωτική επιφάνεια. Αυτός ο ρυθμός μειώνεται καθώς τα στρώματα σκουριάς συσσωρεύονται με αυξανόμενη διάβρωση. Υποθέτουμε ότι οι στρώσεις σκουριάς και η διάβρωση είναι ομοιόμορφες.

Το μαθηματικό μοντέλο αυτό όμως δεν ήταν πλήρες, οπότε βελτιώθηκε στην πορεία από τον Booth καθώς ανέφερε ότι αυτή η μαθηματική σχέση προέβλεπε έναν άπειρο (στιγμιαίο) ρυθμό διάβρωσης όταν t=0. Από φυσικής και ηλεκτροχημικής πλευρά αυτό δεν ήταν σωστό. Έτσι θα πρέπει αυτό το μοντέλο να είναι πιο μεταβλητό όσο αφορά το ρυθμό συσσώρευσης του προϊόντος διάβρωσης και το ρυθμό απώλειας. Ακόμα

αποδείχτηκε ότι είναι μια πολύ ευαίσθητη μαθηματική σχέση, καθώς με ελάχιστη αλλαγή των σταθερών το αποτέλεσμα εμφανίζει μεγάλες διαφορές.

Μια βελτιωμένη και πιο εύστοχη μαθηματική σχέση βασίζεται στην αντίληψη ότι το ποσό της απώλειας υλικού από τη διάβρωση c(t) συναρτήσει του χρόνου t, διέπεται από την περιοχή του χάλυβα που δεν καλύπτεται ακόμα από προϊόντα διάβρωσης. Έτσι έχουμε:

$$\mathbf{c(t) = A(1 - e^{BKot}) + K't}$$

όπου: A και B είναι εμπειρικές σταθερές.

Ko: είναι ο εμπειρικός αρχικός ρυθμός διάβρωσης.

K΄t: είναι η ασυμπτωτική μακροπρόθεσμη γραμμική συνάρτηση.

2.1.5 Ρυθμός διάβρωσης

Ο ρυθμός διάβρωσης καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου και την αντίσταση του κελιού διάβρωσης. Το ρεύμα διάβρωσης με αυτό το τρόπο υπολογίζεται ως εξής:

$$\mathbf{I = V / R}$$

Η **αντίσταση** του κελιού μπορεί να είναι αποτέλεσμα ηλεκτρικής αντίστασης ή πόλωσης ηλεκτροδίου. Όσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση, τόσο χαμηλότερο είναι το ρεύμα διάβρωσης και από το νόμο του Faraday, τόσο λιγότερη η απώλεια μάζας του υλικού. Η αντίσταση μπορεί να είναι αποτέλεσμα ενός ή περισσοτέρων από τα παρακάτω:

- Αντίσταση στην ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ ανόδου και καθόδου.
- Αντίσταση του ηλεκτροδίου.
- Υψηλή συγκέντρωση των ανοδικών μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα.
- Συσσώρευση αντιδραστηρίου στην κάθοδο.
- Έλλειψη αντιδραστηρίου στην κάθοδο.

Το **δυναμικό** ενός μετάλλου από την άλλη καθορίζεται από το περιβάλλον του. Οι συγκεντρώσεις του ανοδικού και καθοδικού αντιδραστηρίου αλλάζουν την ισορροπία μεταξύ οξειδωτικής και αναγωγικής αντίδρασης.

Η εξίσωση του Nerst μας επιτρέπει να υπολογίσουμε τα δυναμικά ενός μετάλλου υπό διαφορετικά μεταλλικά ιόντα ή καταστάσεις οξείδωσης/αναγωγής. Η εξίσωση Nerst είναι η εξής:

$$\mathbf{E_{cell} = E^o + 2,3\ RT/nF * \log \{[ox.] / [red.]\}}$$

όπου: $\mathbf{E_{cell}}$ **=** δυναμικό κελιού κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος (volts)

Eº = πρότυπο δυναμικό αναγωγής 25ºC (volts)

R = παγκόσμια σταθερά αερίων (8,3143 J/mol ºK)

T = απόλυτη θερμοκρασία (K)

n = ηλεκτρόνια που μεταφέρονται κατά την αντίδραση (mol)

F = σταθερά Faraday (96,500 C/mol)

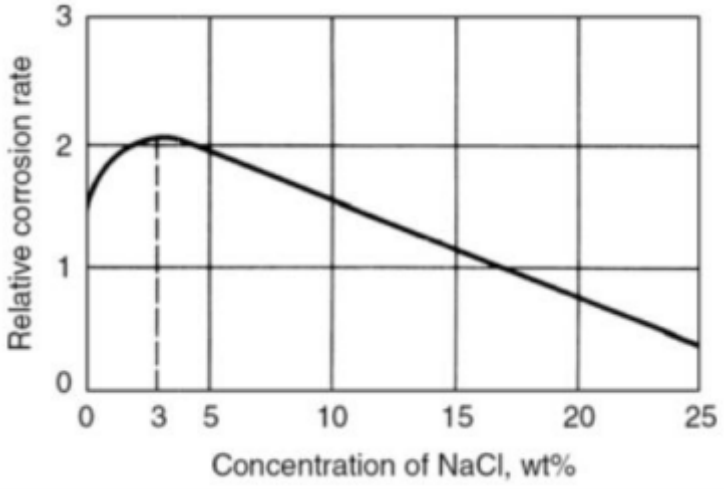
[ox.] = δραστηριότητα οξειδωμένων στοιχείων (M)

[red.] = δραστηριότητα αναγωγικών στοιχείων (M)

Έχοντας ορίσει και επεξηγήσει τους όρους του ρυθμού διάβρωσης, σημαντικό είναι να αναφερθεί και ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται. Αυτό συμβαίνει όταν στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα υπάρχουν ορισμένα ανιόντα. Τα κυριότερα που προκαλούν μεγαλύτερες διαβρώσεις είναι τα χλωριόντα (Cl^-) και τα θειιόντα (S^{2-}) αλλά και το Br^-, I^-, HS^-, SCN^-, NO_3^-. Αυτά είναι τα “μαλακά” ανιόντα. Τα “σκληρά” ανιόντα είναι αυτά που έχουν χαμηλή διαβρωσιμότητα και αυτά είναι: OH^-, F^-, ClO_4^-, SO_4^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}.

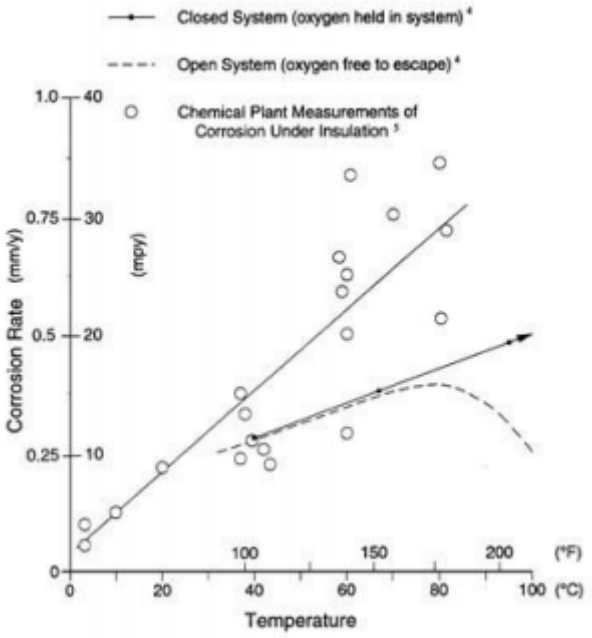
Εκτός όμως από τα παραπάνω ανιόντα, σημαντικό ρόλο παίζει η παρουσία και η διάχυση του οξυγόνου στον ηλεκτρολύτη. Ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται όσο αυξάνεται και η διάχυση. Η διάχυση όμως μπορεί να επηρεαστεί από την περιεκτικότητα των ιόντων στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη αλλά και από τη θερμοκρασία

του. Χαρακτηριστικό παράδειγμα όσο αφορά την περιεκτικότητα των ιόντων, αποτελεί η συγκέντρωση NaCl στο νερό από το οποίο προέρχονται τα ανιόντα χλωρίου. Σύμφωνα με την παρακάτω εικόνα, η σχετική τιμή διάβρωσης έχει ανοδική πορεία μέχρι τα 3% συγκέντρωσης άλατος. Σε υψηλότερες περιεκτικότητες η σχετική τιμή διάβρωσης μειώνεται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι από τη μία αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ιόντα οπότε αυξάνεται και η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και συνεπώς και ο ρυθμός διάβρωσης, αλλά από την άλλη μειώνεται ταυτόχρονα η διάχυση του οξυγόνου. Έτσι η βέλτιστη διάβρωση επιτυγχάνεται στο 3% κ.β.



Εικόνα 2.4: Συγκέντρωση NaCl στο νερό και σχετική τιμή διάβρωσης [1].

Η θερμοκρασία όπως αναφέρθηκε είναι άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει το ρυθμό διάβρωσης. Η θερμοκρασία του νερού μπορεί να επιδράσει καταλυτικά στη διάβρωση εφόσον υπάρχει ανοιχτό κύκλωμα με την ατμόσφαιρα και μπορεί να μειωθεί η συγκέντρωση του νερού. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται μέχρι τους 80 ^{o}C, αυξάνεται και η διάβρωση. Αυτό συμβαίνει λόγω της πτώσης του ιξώδους όσο αυξάνεται η θερμοκρασία από αυτή του περιβάλλοντος και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του συντελεστή διάχυσης του οξυγόνου. Για θερμοκρασίες όμως μεγαλύτερες από 80°C, η διάβρωση μειώνεται καθώς και η διαλυτότητα του οξυγόνου πλέον μειώνεται. Αυτό σχηματικά παρουσιάζεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Εικόνα 2.5: Θερμοκρασία στο νερό και τιμή διάβρωσης [3]

2.1.6 Πόλωση

Η διαφορά ανάμεσα στο δυναμικό ηλεκτροδίου όταν περνάει ρεύμα (**e_i**) και όταν δεν περνάει (**e_o**) δηλαδή όταν υπάρχει δυναμική ισορροπία, καλείται πόλωση (**n**)

$$n = e_i + e_o$$

Ο βαθμός πόλωσης καθορίζεται από την αντίσταση του κελιού διάβρωσης. Όσο υψηλότερη είναι η αντίσταση των κελιών, τόσο υψηλότερη είναι και η μετατόπιση του δυναμικού.

$$V = IR$$

Υπάρχουν τρεις τύποι πόλωσης που μπορεί να συναντηθούν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου:

- **Πόλωση ενεργοποίησης:** Αυτή είναι η ενέργεια που χρειάζεται για να υπερβεί την ανταλλαγή πυκνότητας ρεύματος ώστε να επιτρέψει στην αντίδραση

ηλεκτροδίου να συνεχιστεί. Η ανταλλαγή πυκνότητας ρεύματος είναι η πυκνότητα του ανοδικού και καθοδικού ρεύματος που συμβαίνει από την ανταλλαγή ιόντων κατά την αποκατάσταση δυναμικής ισορροπίας (ανταλλαγή ιόντων από και προς το διάλυμα). Η συγκεκριμένη πόλωση εξαρτάται πολύ από τη σύσταση του διαλύματος των ιόντων. Αν γίνει προσρόφηση ανιόντων με ισχυρή μοριακή πόλωση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου,
δημιουργείται η τάση προώθησης ανταλλαγής ιόντων και επομένως η προώθηση και η κατάλυση ηλεκτροδιακών αντιδράσεων. Αυτά τα ιόντα ελαττώνουν την πόλωση επιταχύνοντας τις αντιδράσεις διάβρωσης. Τέτοια ιόντα είναι τα χλωριόντα ή τα θειιόντα και ονομάζονται “soft”. Με την παρουσία όμως ισχυρών οξέων ($HClO_4$, H_2SO_4, HCl), που απελευθερώνουν τα λεγόμενα “hard” ιόντα, στην περίπτωση του χάλυβα αυτό οδηγεί σε αυξημένη πόλωση και άρα σημαντική παρεμπόδιση της έναρξης της διάβρωσης. Τέτοιο παράδειγμα είναι οι αναστολείς διάβρωσης όταν προσροφώνται και εμποδίζουν με αυτόν το τρόπο την έναρξη της διάβρωσης. Ακόμα, εφόσον αυτό το είδος της πόλωσης δεν εξαρτάται από τη διάχυση δεν επηρεάζεται από την ανάδευση. Μειώνεται όμως με την αύξηση της θερμοκρασίας γιατί αυξάνονται.

- **Πόλωση λόγω συγκέντρωσης:** Αυτή είναι η μετατόπιση που οφείλεται στις αλλαγές συγκέντρωσης ιόντων σε ένα περιβάλλον δίπλα σε μια επιφάνεια ηλεκτροδίου. Όταν ο ρυθμός αντίδρασης είναι χαμηλός ή/και η συγκέντρωση ιόντων είναι υψηλή, υπάρχει πάντα μια επαρκής παροχή ιόντων διαθέσιμων στο διάλυμα στην περιοχή κοντά στη διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου.

  Αυτό έχει ως συνέπεια, σε υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης ή/και χαμηλές συγκεντρώσεις ιόντων, μια ζώνη εξάντλησης να σχηματιστεί στην άμεση περιοχή της διεπιφάνειας, εφόσον τα ιόντα δεν αναπληρώνονται με έναν ρυθμό επαρκή ώστε να διατηρούν την αντίδραση. Επομένως, η διάχυση των ιόντων στη διεπιφάνεια είναι ο ρυθμιστής του ρυθμού αντίδρασης και το σύστημα λέγεται ότι είναι πολωμένο λόγω συγκέντρωσης. Ελαττώνεται λίγο με την αύξηση της θερμοκρασίας και με την ανάδευση, γιατί και στις δύο περιπτώσεις

διευκολύνεται η διάχυση. Διαρκεί μόλις λίγα δευτερόλεπτα καθώς με το χρόνο εξομαλύνονται οι διάφορες συγκεντρώσεις.

- **Πόλωση λόγω αντίστασης:** Αυτή η πόλωση οφείλεται στην ωμική αντίσταση ενός λεπτού υμενίου, κυρίως από οξείδιο που σχηματίζεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό αν έχει μια αντίσταση R επιβάλλει μια πόλωση n=RI. Όπου R= η αντίσταση ανά μονάδα επιφάνειας και I= η πυκνότητα του ρεύματος. Αυτή η πόλωση εξαφανίζεται σε λίγα δευτερόλεπτα μόλις το κύκλωμα ανοίξει και το ρεύμα σταματήσει.

2.1.7 Κελιά διάβρωσης - ηλεκτροχημικά κελιά

Τα ηλεκτροχημικά κελιά προκαλούνται από τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου. Αυτό προκαλεί το ρεύμα να ρέει, το μέγεθος του οποίου θα καθοριστεί από την αντίσταση του ηλεκτροχημικού κυκλώματος (νόμο του Ohm). Οι τρεις κύριες κατηγορίες των ηλεκτροχημικών κελιών είναι:

1. Κελιά συγκέντρωσης: Εδώ η άνοδος και η κάθοδος είναι το ίδιο μέταλλο, αλλά οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων και συνεπώς το δυναμικό είναι διαφορετικό στα ηλεκτρόδια. Αυτά μπορεί να είναι η συγκέντρωση του οξυγόνου.
2. Διμεταλλικά κελιά: όπου η άνοδος και η κάθοδος είναι διαφορετικά μέταλλα.
3. Θερμογαλβανικά κελιά: όπου η άνοδος και η κάθοδος είναι από το ίδιο μέταλλο και η σύνθεση του ηλεκτρολύτη είναι ίδια αλλά η θερμοκρασία των ηλεκτροδίων είναι διαφορετική.

Όταν ένα μέταλλο βυθίζεται σε ένα υγρό περιβάλλον, παρατηρείται οξείδωση και αναγωγή μέχρι κάποια ισορροπία να επιτευχθεί. Αυτές οι αντιδράσεις τείνουν να δημιουργούν ένα ηλεκτρικό διπλό στρώμα στην επιφάνεια που γίνεται το ηλεκτρικό δυναμικό. Τα πιο θετικά μέταλλα λέγονται ότι είναι πιο ευγενή και λιγότερο αντιδραστικά, ενώ τα πιο αρνητικά μέταλλα ονομάζονται βασικά και είναι πολύ πιο αντιδραστικά. Το πραγματικό δυναμικό όμως κάθε μετάλλου εξαρτάται κυρίως από το περιβάλλον του.

2.1.8 Γαλβανική διάβρωση

Έστω ότι έχουμε έναν χάλυβα και έναν χαλκό μέσα σε υγρό διάλυμα (ηλεκτρολύτης) με ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ τους.

Ο ηλεκτρολύτης περιέχει άλατα και διαλυμένο οξυγόνο από τον αέρα. Ο χάλυβας είναι το θετικό ηλεκτρόδιο και ο χαλκός το αρνητικό ηλεκτρόδιο. Η κινητήρια δύναμη του ρεύματος είναι η διαφορά του ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ του χαλκού και του χάλυβα.

Για να μετρηθεί η διαφορά δυναμικού στο συγκεκριμένο παράδειγμα, η διαφορά δυναμικού του χαλκού και του χάλυβα δηλαδή, χρειάζεται να υπάρξει ένα μέτρο σύγκρισης στο οποίο έχουμε δώσει μια τιμή. Το μέτρο σύγκρισης λοιπόν είναι το κανονικό δυναμικό του υδρογόνου που έχει λάβει αυθαίρετη τιμή ίση με το 0. Αυτή η τιμή λαμβάνεται όταν ένα ηλεκτρόδιο υδρογόνου βυθιστεί σε ένα διάλυμα ιόντων H^+ με:

1. ιοντική ενεργότητα 1.
2. pH=0.
3. Θερμοκρασία 25°C.

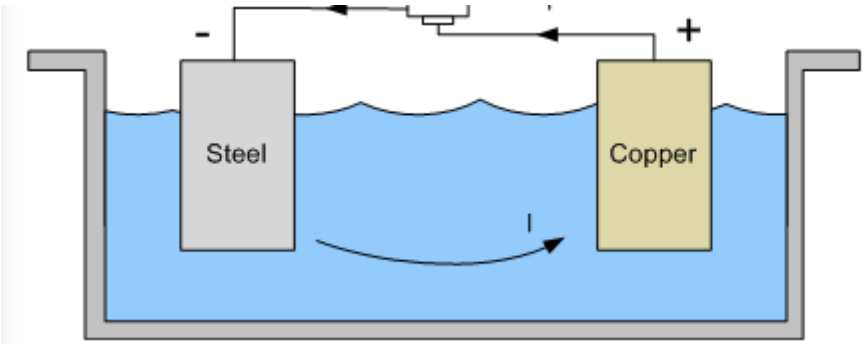
Επίσης, με την έννοια του κανονικού δυναμικού εννοείται το δυναμικό κάτω από κανονικές συνθήκες (ηλεκτρόδιο από καθαρό μέταλλο, καθαρό αέριο πίεσης 0,1 Mpa κλπ.).

Το κύκλωμα πρέπει να είναι κλειστό και το ρεύμα συνεχώς να ρέει στο υγρό από το χάλυβα στο χαλκό. Η ροή του ρεύματος ξεκινά από τα θετικά φορτισμένα άτομα Fe που φεύγουν από το χάλυβα και ο χάλυβας διαβρώνεται. Ο διαβρωμένος χάλυβας λέγεται άνοδος και ο χαλκός λέγεται κάθοδος. Με αυτό το παράδειγμα προκύπτουν οι ορισμοί των παρακάτω εννοιών.

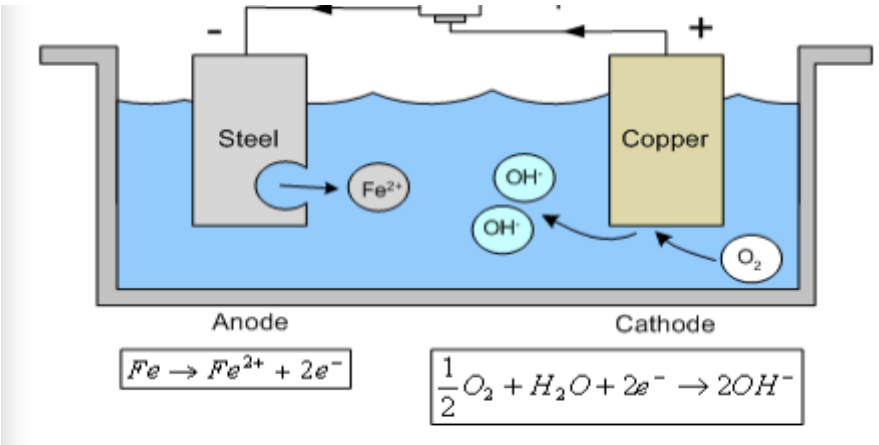
Άνοδος: Το ηλεκτρόδιο από το οποίο θετικό ρεύμα ρέει σε έναν ηλεκτρολύτη.

Κάθοδος: Το ηλεκτρόδιο μέσω του οποίου θετικό ηλεκτρικό ρεύμα φεύγει από τον ηλεκτρολύτη.

Οξυγόνο και νερό καταναλώνονται στην επιφάνεια του χαλκού και σχηματίζονται υδροξείλια (OH^-). Τα υδροξείλια που είναι αρνητικά φορτισμένα εξουδετερώνουν τα θετικά φορτισμένα άτομα Fe. Ο Fe και τα OH σχηματίζουν υδροξείδιο του Fe (σκουριά).



Εικόνα 2.6: Πορεία του ρεύματος μεταξύ χάλυβα – χαλκού [6].



Εικόνα 2.7: Αντιδράσεις μεταξύ ανόδου και καθόδου [6].

Ο χάλυβας όταν εκτίθεται στην ατμόσφαιρα, αντιδρά και δημιουργεί σκουριά η οποία κατά προσέγγιση έχει χημική σύσταση $Fe_2O_3.H_2O$. Η σκουριά έχει χαλαρή προσκόλληση και δεν δημιουργεί προστατευτικό εμπόδιο ώστε να απομονώσει το μέταλλο από το περιβάλλον. Εκτός από αυτό, η αντίδραση συνεχίζεται σχετικά με γραμμικό ρυθμό μέχρι το μέταλλο να καταναλωθεί πλήρως. (παράδειγμα 1)

Οι κύριοι παράγοντες που εμπλέκονται στο φαινόμενο της διάβρωσης είναι:

1. Για το μέταλλο: σύνθεση, λεπτομερής ατομική δομή, εφελκυστική τάση.
2. Για το περιβάλλον: χημική φύση, αντιδραστικά είδη και επιβλαβείς ακαθαρσίες, πίεση, θερμοκρασία κλπ.
3. Για τη διεπαφή μετάλλου/ατμόσφαιρας: κινητικές της οξείδωσης των μετάλλων, φύση και θέση των προϊόντων διάβρωσης.

Σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα είναι προτιμότερο για θέματα απλότητας να παραβλέπεται η λεπτομερής δομή του μετάλλου και η διάβρωση να θεωρηθεί σα μια ετερογενή χημική αντίδραση που προκύπτει μεταξύ της μεταλλικής και μη μεταλλικής διεπαφής που εμπλέκεται το ίδιο το μέταλλο ως ένα από τα αντιδραστήρια. Έτσι, η διάβρωση μπορεί να εκφραστεί με την παρακάτω χημική αντίδραση:

$$\alpha A + bB = cC + dD \quad (A)$$

όπου: Το A είναι ένα μέταλλο.

Το B είναι ένα μη μεταλλικό αντιδραστήριο.

Και τα C και D είναι προϊόντα της αντίδρασης.

Τα μη μεταλλικά αντιδραστήρια συχνά αναφέρονται στο περιβάλλον αν και πρέπει να παρατηρηθεί ότι σε ένα πολύπλοκο περιβάλλον η πλειοψηφία των συστατικών μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο στην αντίδραση. Έτσι, η διάβρωση που επιφέρει η ατμόσφαιρα στο χάλυβα αν και το 75% των συστατικών της ατμόσφαιρας αποτελείται από N, η επίδραση του συγκρινόμενη με αυτή της υγρασίας, του οξυγόνου, διοξείδιο του θείου κ.α. μπορεί να παραληφθεί. Στις υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης όμως του τιτανίου για παράδειγμα με την ατμόσφαιρα, το N είναι σημαντικός παράγοντας.

Έτσι η αντίδραση μπορεί να πάρει μια πιο απλή μορφή:

$$\alpha A + bB = cC$$

όπως για παράδειγμα: **$4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3$**

Αντιδράσεις τέτοιου τύπου που δεν εμπλέκουν νερό ή άλλα υγρά διαλύματα αναφέρονται ως ξηρές αντιδράσεις διάβρωσης. Οι αντιδράσεις που γίνονται σε υγρό διάλυμα αναφέρονται ως υγρές αντιδράσεις διάβρωσης και η ολοκληρωμένη αντίδραση που συμβαίνει αναγράφεται παρακάτω:

$$4Fe + 2H_2O + 3O_2 = 2Fe_2O_3 \cdot H_2O$$

Έτσι, σε όλες τις αντιδράσεις διάβρωσης ένα (ή περισσότερα) προϊόντα αντιδράσεων θα είναι στην οξειδωμένη μορφή του μετάλλου, σε υδατικά κατιόντα, σε υδατικά ανιόντα, ή σε στερεές ενώσεις.

2.1.9 Συμπεριφορά ενός μετάλλου σε ένα περιβάλλον διάβρωσης

Αναλόγως σε ποιο περιβάλλον βρεθεί ένα μέταλλο, αυτό συμπεριφέρεται με τους εξής τρόπους:

- Αδρανής συμπεριφορά: εμφανίζεται στα ευγενή μέταλλα.Όπως έχει αναφερθεί η διάβρωση είναι μια αυθόρμητη αντίδραση, αλλά στην περίπτωση των ευγενών μετάλλων που χαρακτηρίζονται από θερμοδυναμική σταθερότητα, δεν γίνεται αυθόρμητα.
- Ενεργή συμπεριφορά: εμφανίζεται όταν το μέταλλο διαβρωθεί μέσα σε ένα διάλυμα και τα προϊόντα της διάβρωσης δεν λειτουργούν ως προστατευτικά. Έτσι, δεν υπάρχει κάποιο εμπόδιο στην πορεία της διάβρωσης, οπότε συνεχίζεται. Τέτοια συμπεριφορά παρουσιάζει το παράδειγμα 1.
- Παθητική συμπεριφορά: εμφανίζεται πάλι όταν το μέταλλο διαβρώνεται μέσα σε ένα διάλυμα, αλλά αυτή τη φορά ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης είναι ένα αδιάλυτο προϊόν και δρα ως ένα λεπτό προστατευτικό φιλμ. Αυτό βοηθά στην επιβράδυνση της αντίδρασης της διάβρωσης. Τέτοια συμπεριφορά εμφανίζουν τα μέταλλα που αναφέρθηκαν παραπάνω (Fe, Al, Ti, Cr) τα οποία σχηματίζουν ένα λεπτό στρώμα οξειδίου.

2.1.10 Προληπτικά μέτρα για τη γαλβανική διάβρωση

Θεωρητικά, η αποφυγή της γαλβανικής διάβρωσης μπορεί να γίνει με μονωτικά υλικά ή με απομόνωση των επιφανειών τους με μια επικάλυψη, διαχωρίζοντας τα έτσι ηλεκτρικά. Ωστόσο, η πλήρης πρόληψη δεν είναι συνήθως πρακτική, καθώς πολλά ανόμοια μέταλλα χρειάζονται να είναι άμεσα συνδεδεμένα και καμιά επικάλυψη δεν είναι πλήρως άθικτη από το περιβάλλον.

Για αυτό το λόγο, κάποια μέτρα χρειάζεται να ληφθούν για να περιοριστεί η πιθανότητα γαλβανικής διάβρωσης. Αυτά είναι τα εξής:

1. Αποφυγή συνδυασμού ανόμοιων μετάλλων που απέχουν αρκετά στη γαλβανική σειρά.
2. Αποφυγή συνθηκών με μικρές ανόδους και μεγάλες καθόδους.
3. Απομόνωση του ζεύγους μετάλλων από το περιβάλλον.
4. Μείωση της επιθετικότητας του περιβάλλοντος προσθέτοντας αναστολείς διάβρωσης.
5. Χρησιμοποίηση καθοδικής προστασίας του μεταλλικού ζεύγους με θυσιαζόμενη άνοδο.
6. Αύξηση μήκους διαδρομής διαλύματος μεταξύ δύο μετάλλων. Αυτή η μέθοδος είναι ωφέλιμη μόνο μέσα σε ηλεκτρολύτες χαμηλής αγωγιμότητας, όπως το γλυκό νερό. Αυτό ισχύει γιατί η ισχυρή γαλβανική δράση μπορεί να προκληθεί και σε αρκετά μέτρα μακριά, μέσα σε υψηλής αγωγιμότητας μέσο, όπως είναι το θαλασσινό νερό.

Οι κύριες συμπεριφορές της διάβρωσης στο θαλασσινό νερό αναγράφονται παρακάτω και βασίζονται στα χαρακτηριστικά του θαλασσινού νερού και το νόμο διάβρωσης των μετάλλων.

1. Σε ανόμοια επαφή μετάλλων, το μέταλλο ανόδου μπορεί να προκαλέσει σημαντική γαλβανική διάβρωση, η οποία αποδίδεται στο θαλασσινό νερό που έχει καλή αγωγιμότητα και μικρή αντοχή στη διάβρωση.

2. Το θαλασσινό νερό περιλαμβάνει μεγάλες ποσότητες χλωρίου και για αυτό το λόγο τα παθητικά μέταλλα είναι επιρρεπή στην τοπική διάβρωση όταν βρίσκονται μέσα στο νερό (pitting, crecive, stress corrosion) και πάσχουν από το φαινόμενο της διάβρωσης σε υψηλές ταχύτητες θαλασσινού νερού.
3. Όσο αφορά στο τρόπο επαφής του μετάλλου με το θαλασσινό νερό, η θάλασσα μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε 5 ζώνες:

I) την ατμοσφαιρική ζώνη.

II) τη ζώνη των πιτσιλιών.

III) τη ζώνη παλίρροιας.

IV) τη ζώνη βύθισης.

V) την περιοχή της θάλασσας.

2.1.11 Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταλλική διάβρωση στο θαλασσινό νερό

Αλμυρότητα

Το περιεχόμενο αλάτι όπως είναι γνωστό εμπειρικά είναι περισσότερο στο θαλασσινό νερό από ότι στο πόσιμο. Το περιεχόμενο αλάτι στο νερό επηρεάζει την αγωγιμότητα και τη ποσότητα του περιεχομένου οξυγόνου και με την αύξηση του περιεχομένου άλατος στο νερό, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του αυξάνεται αλλά το περιεχόμενο οξυγόνο μειώνεται.

Η αλμυρότητα του θαλασσινού νερού δεν είναι σταθερή με τη συμπεριφορά του NaCl, η οποία οφείλεται από τα ιόντα Ca και Mg που περιέχονται ως κατακρημνίσματα στην μεταλλική επιφάνεια ως ανθρακικό Ca και υδροξείδιο του Mg. Στην περιοχή εκβολής για παράδειγμα, η αλμυρότητα του θαλασσινού νερού είναι λιγότερη από ότι στη θάλασσα, το περιεχόμενο Ca και Mg είναι λίγο ο ρυθμός διάβρωσης του μετάλλου αυξάνεται.

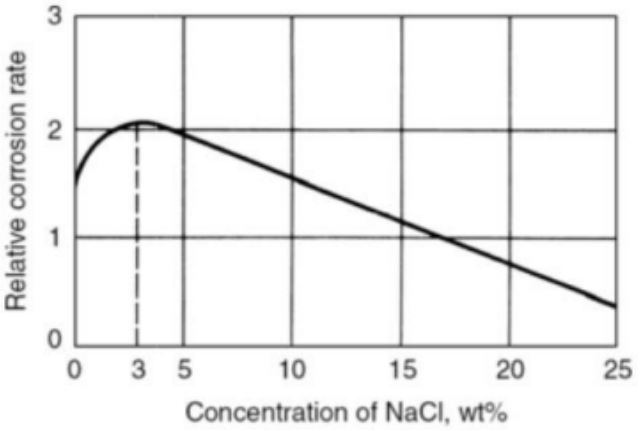
Το Cl στο θαλασσινό νερό μπορεί να καταστρέψει το στρώμα οξειδίου που υπάρχει στην μεταλλική επιφάνεια και μπορεί να σχηματίσει μια πολύπλοκη με μεταλλικά ιόντα στρώση, που παράγει ιόντα Η κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης, έτσι ώστε η οξύτητα του θαλασσινού νερού να αυξηθεί και η τοπική διάβρωση του μετάλλου ενισχύεται.

Αγωγιμότητα

Το θαλασσινό νερό δεν έχει μόνο υψηλή περιεκτικότητα σε αλάτι, αλλά έχει σχεδόν το μεγαλύτερο ποσοστό του άλατος είναι σε μορφή ιονισμού, το οποίο κάνει το θαλασσινό νερό να είναι καλός αγωγός του ηλεκτρολύτη. Αποτελέσματα έχουν δείξει ότι με την αύξηση της αγωγιμότητας, η μικροκρυσταλλική και μακροσκοπική διάβρωση επιταχύνεται **(10)**.

Διαλυμένο οξυγόνο

Όσο περισσότερο διαλυμένο οξυγόνο περιέχει η θάλασσα, τόσο υψηλότερο είναι το δυναμικό του ηλεκτροδίου του μετάλλου στη θάλασσα και τόσο επιταχύνεται η διάβρωση. Η ποσότητα αυτή του διαλυμένου οξυγόνου, δηλαδή το πόση έχει διαχυθεί, μπορεί να επηρεαστεί από την περιεκτικότητα των ιόντων στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη αλλά και από τη θερμοκρασία που αυτός θα έχει. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η συγκέντρωση του NaCl στο νερό, από το οποίο προέρχονται τα ανιόντα χλωρίου. Σύμφωνα με τη συγκέντρωση του NaCl, μέχρι 3% κατά βάρος υπάρχει αύξηση του ρυθμού της διάβρωσης, όμως για μεγαλύτερες τιμές παρατηρείται μείωση. Αυτό συμβαίνει καθώς από τη μια υπάρχει αύξηση της περιεκτικότητας των ιόντων, άρα αυξάνεται και η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, αλλά από την άλλη πλευρά η διάχυση του οξυγόνου μειώνεται. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί και στο παρακάτω διάγραμμα, όπου η βέλτιστη διάβρωση επιτυγχάνεται στο 3% κ.β.



Εικόνα 2.5: Σχετικός ρυθμός διάβρωσης σε σχέση με την συγκέντρωση του NaCl [1].

pH

Γενικα, το pH του θαλασσινού νερού συμβάλλει στην αναστολή της διάβρωσης του χάλυβα. Ωστόσο, το pH του θαλασσινού νερού απέχει πολύ ώστε να επιφέρει κάποιο θετικό αποτέλεσμα έναντι της διάβρωσης, σε σχέση με το αντίστοιχο που επιφέρει η επίδραση της περιεκτικότητας του οξυγόνο στη διάβρωση. Αν και το pH της επιφάνειας είναι μεγαλύτερο από ότι στο βυθό, η διάβρωση στην επιφάνεια του θαλασσινού νερού είναι πολύ υψηλότερη λόγω της φωτοσύνθεσης του νερού.

Φυσικοί παράγοντες

Το διαλυμένο οξυγόνο διαχέεται γρηγορότερα κατά τη κάθοδο, αυξάνοντας το ρυθμό διάβρωσης του μετάλλου. Όταν η σχετική ταχύτητα της θάλασσας αυξηθεί ομαλά προς το μέταλλο και λαμβάνει χώρα στην ατμόσφαιρα κοντά στη θάλασσα, υπάρχει πολύ νερό, αλάτι και επαρκές οξυγόνο για να διαβρωθεί το μέταλλο. Από την άλλη όσο αφορά την θερμοκρασία, όσο αυτή αυξάνεται, η διαλυτότητα του οξυγόνου στο θαλασσινό νερό μειώνεται και αυτό οδηγεί στη μείωση της διάβρωσης.

2.2 Είδη διάβρωσης

Τα διάφορα είδη διάβρωσης κατηγοριοποιούνται με βάση τις μορφές με τις οποίες εκδηλώνονται. Κάθε μορφή μπορεί να προσδιοριστεί τις περισσότερες φορές μακροσκοπικά, αλλά υπάρχουν φορές που η μεγέθυνση είναι χρήσιμη ή απαραίτητη.

2.2.1 Ομοιόμορφη διάβρωση (Uniform Corrosion)

Η ομοιόμορφη διάβρωση θεωρείται ως μια ομοιόμορφη επίθεση στην επιφάνεια ενός υλικού και είναι το πιο κοινό είδος διάβρωσης. Η έκτασή της εύκολα μπορεί να παρατηρηθεί και χαρακτηρίζεται από χημική ή ηλεκτροχημική δράση που προχωρά ομοιόμορφα στο σύνολο ή στο μεγαλύτερο μέρος της εκτεθειμένης επιφάνειας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ομοιόμορφου και περίπου ισόπαχους στρώματος διάβρωσης. Η επίδραση της διάβρωσης στην απόδοση ενός υλικού αξιολογείται χωρίς δυσκολίες, καθώς έχει την ικανότητα να αναπαράγεται.

Αυτό καθιστά την συγκεκριμένη διάβρωση όχι τόσο σοβαρή καθώς όπως αναφέρθηκε μπορεί να αξιολογηθεί, δηλαδή μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια ο χρόνος ζωής του μετάλλου που έχει μέχρι να διαβρωθεί. Αυτός ο τύπος διάβρωσης συμβαίνει σε σχετικά μεγάλες περιοχές της επιφάνειας του υλικού.

Χαρακτηρίζεται από χημική ή ηλεκτροχημική αντίδραση που αναπτύσσεται ομοιόμορφα σε ολόκληρη την εκτεθειμένη περιοχή. Το μέταλλο γίνεται λεπτότερο και στο τέλος αποτυγχάνει.

Εικόνα 2.6: Σχηματική απεικόνιση της ομοιόμορφης διάβρωσης [11,12].

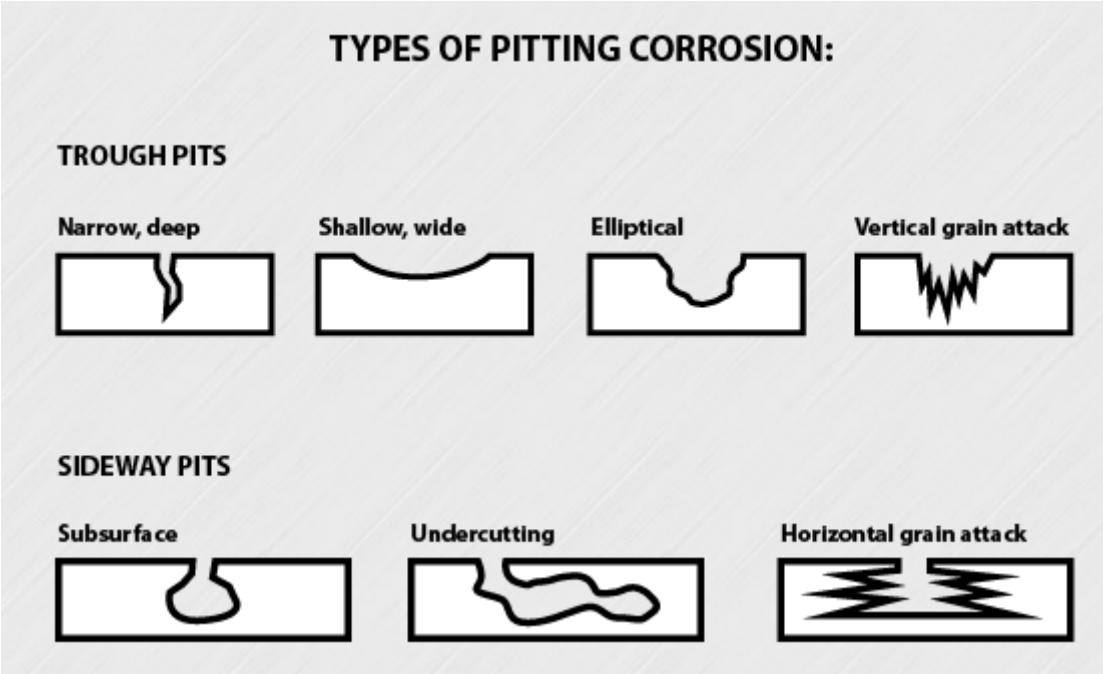
2.2.2 Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting corrosion)

Πρόκειται για μακροσκοπική τοπική διάβρωση και είναι ένας από τους πιο καταστροφικούς τύπους διάβρωσης καθώς είναι δύσκολο να προβλεφθεί και να προσδιοριστεί. Εδώ, εμφανίζεται ένα τοπικό ανοδικό σημείο ή κυρίως ένα καθοδικό σημείο, που σχηματίζει μια μικρή διάβρωση γύρω από την άθικτη επιφάνεια. Όταν δημιουργηθεί, ένας βελονισμός διάβρωσης αυτός μεγαλώνει σε μορφής τρύπας ή κοιλότητας, παίρνοντας διάφορους σχηματισμούς. Οι βελονισμοί διάβρωσης συνήθως εισχωρούν από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του μετάλλου σε μια κάθετη πορεία. Αυτός είναι ο λόγος που χαρακτηρίζεται αυτό το είδος διάβρωσης επικίνδυνο.

Οι βελονισμοί μπορούν να προκληθούν από:

- Διάβρωση ρωγμής που προκύπτει από μικροσκοπικές εναποθέσεις στην επιφάνεια.
- Τοπικό σπάσιμο ή χτύπημα-ελάττωμα του προστατευτικού φιλμ ή της επικάλυψης.
- Χημική αντίδραση, όπως είναι ο χλωριούχος σίδηρος στον ανοξείδωτο χάλυβα.

Ακόμα μπορεί να προκληθεί από ανομοιομορφίες της μεταλλικής δομής. Ο βελονισμός διάβρωσης είναι επικίνδυνος επειδή μπορεί να είναι η αίτια αποτυχίας μιας μεταλλικής δομής με σχετικά χαμηλή απώλεια μετάλλου, ενώ είναι δύσκολη η πρόβλεψη του από εργαστηριακές δοκιμές. Εμφανίζονται μετά από αρκετούς μήνες ή πάνω στο χρόνο.



Εικόνα 2.7: Διάφορες μορφές που λαμβάνει η διάβρωση με βελονισμούς [11].

Εικόνα 2.8 Παράδειγμα διάβρωσης με βελονισμούς σε επιφάνεια μετάλλου[12].

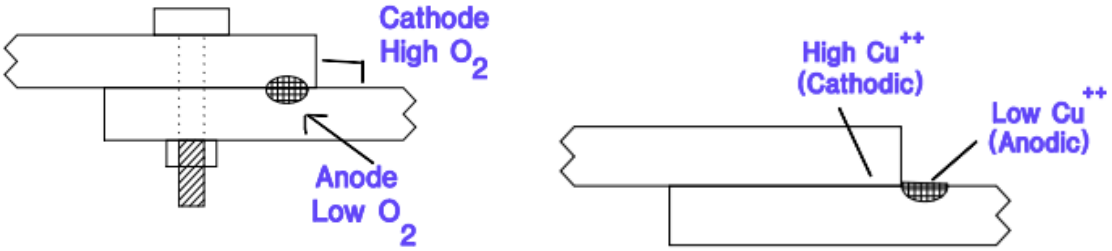
2.2.3 Διάβρωση σχισμής (Crevice corrosion)

Η διάβρωση σχισμής είναι και αυτή μια τοπικά σχηματιζόμενη διάβρωση και συνήθως δημιουργείται, στα σημεία όπου υπάρχει διαφορά στις συγκεντρώσεις των ιόντων μεταξύ δύο περιοχών του μετάλλου. Η κινητήρια δύναμη αυτού του τύπου διάβρωσης είναι το κελί οξυγόνου και η ανάπτυξη της ενισχύεται από τη συσσώρευση των όξινων υδρολυμένων αλάτων εντός της σχισμής.

Συμβαίνει σε θωρακισμένες περιοχές όπως αυτές κάτω από ροδέλες, κεφαλές μπουλονιών κ.α. όπου το οξυγόνο είναι περιορισμένο. Αυτές οι μικρές περιοχές επιτρέπουν την είσοδο του διαβρωτικού μέσου αλλά δεν επιτρέπουν την μεγάλη κυκλοφορία στην περιοχή. Έτσι περιορίζεται το οξυγόνο και μειώνεται η περιεκτικότητα του. Δημιουργείται με αυτόν το τρόπο ένα στάσιμο διάλυμα, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα το pH του να μετατοπίζεται μακριά από το ουδέτερο. Αυτή η αναπτυσσόμενη ανισορροπία του οξυγόνου μεταξύ σχισμής και εξωτερικής επιφάνειας συνεισφέρει στην άνοδο (στην περιοχή με χαμηλό οξυγόνο), στην κάθοδο (στην περιοχή με πλούσιο οξυγόνο) αλλά και σε υψηλότερους ρυθμούς διάβρωσης. Συχνά η διάβρωση σχισμής συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι η διάβρωση βελονισμού. Κατάλληλη σχεδιαστικά ένωση (π.χ. στην ένωση των μπουλονιών) βοηθά στη μείωση της διάβρωσης σχισμής. Κράματα, όπως ο 18-8 ανοξείδωτος χάλυβας είναι ευάλωτος σε τέτοιου είδους διάβρωση.

Κελιά μεταλλικών ιόντων διαβρώνονται με αυτόν τον τρόπο όταν οι σχετικές ταχύτητες ενός ηλεκτρολύτη σε μια μεταλλική επιφάνεια είναι υψηλότερες σε ένα σημείο από ότι σε ένα άλλο. Κινητήρια δύναμη σε αυτή την περίπτωση είναι το κελί μεταλλικών ιόντων. Ένα παράδειγμα για να επεξηγηθεί αυτό είναι ένας δίσκος ενός μετάλλου που περιστρέφεται σε μεγάλη ταχύτητα μέσα στη θάλασσα. Η διάβρωση συμβαίνει κοντά στην άκρη του δίσκου όπου η γραμμική ταχύτητα ($v=\omega r$) είναι η μεγαλύτερη από οποιαδήποτε άλλο σημείο του δίσκου προκαλώντας έτσι τη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων στο κέντρο του δίσκου να είναι χαμηλότερη, αφού τα ιόντα παρασύρονται επανειλημμένα. Δημιουργείται λοιπόν μια ανοδική περιοχή κοντά στην άκρη του κύκλου και στο κέντρο του (όπου οι ταχύτητες είναι χαμηλότερες) το μέταλλο λειτουργεί ως κάθοδος και προστατεύεται.

Όμως δεν πρέπει να συγχέονται οι περιοχές διάβρωσης των κελιών οξυγόνου με αυτών των μεταλλικών ιόντων. Το κελί οξυγόνου προκαλεί διάβρωση κάτω από την προστατευόμενη περιοχή ενώ αυτή των μεταλλικών ιόντων προκαλεί διάβρωση έξω από αυτή την περιοχή, όπως ακολουθεί το παράδειγμα με το Cu.

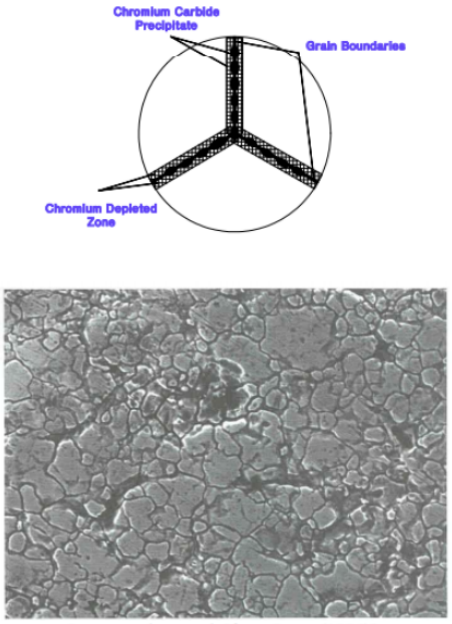


Εικόνα 2.9: Σχηματική αναπαράσταση της διάβρωσης από κελί οξυγόνου και αντίστοιχα από τα μεταλλικά ιόντα [12].

2.2.4 Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular corrosion)

Ένα μέταλλο αν διαβρωθεί, εμφανίζει ομοιόμορφη διάβρωση, καθώς τα όρια των κόκκων είναι συνήθως λιγότερο αντιδραστικά από τη μήτρα. Κάτω όμως από συγκεκριμένες συνθήκες, τα όρια είναι πολύ αντιδραστικά και αυτό έχει ως συνέπεια το σχηματισμό περικρυσταλλικής διάβρωσης. Τέτοιες συνθήκες είναι η θερμική διεργασία ή η συγκόλληση. Αυτή η διάβρωση μπορεί να δημιουργηθεί από ακαθαρσίες που εμπεριέχονται στα όρια των κόκκων του μετάλλου ή από την εξάντληση ή εμπλούτιση κάποιου στοιχείου κράματος στα όρια αυτά. Αυτό μπορεί να επηρεάσει κατά πολύ τις μηχανικές ιδιότητες ενός μετάλλου ενώ το μεγαλύτερο μέρος του να παραμένει άθικτο.

Τέτοιο παράδειγμα συμβαίνει κατά τη θερμική διεργασία ή τη συγκόλληση του ανοξείδωτου χάλυβα, όπου ο άνθρακας καταναλώνει το χρώμιο. Έτσι σχηματίζονται καρβίδια και αναγκάζεται το ποσοστό του χρωμίου να πέσει κάτω από 11%, το οποίο είναι υπεύθυνο για το προστατευτικό στρώμα. Ένα παράδειγμα καταπολέμησης αυτού του φαινομένου είναι οι χάλυβες 304L και 316L που είναι ενισχυμένοι σε σχέση με τους αντίστοιχους 304 και 316, περιέχοντας λιγότερο άνθρακα συνεισφέροντας καλύτερη αντίσταση κατά της διάβρωσης.



Εικόνα 2.10: Παράδειγμα περικρυσταλλικής διάβρωσης στον ανοξείδωτο χάλυβα [12].

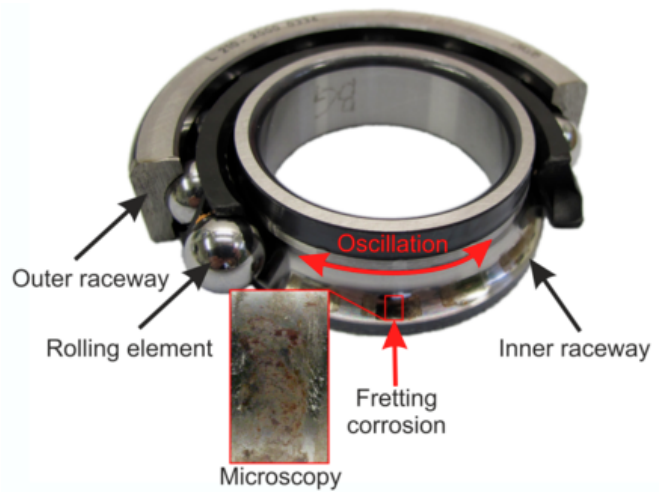
2.2.5 Εκλεκτική διάβρωση (selective dealloying)

Η εκλεκτική διάβρωση είναι μια ασυνήθιστη μορφή διάβρωσης όπου εμφανίζεται σε συγκεκριμένα κράματα μετάλλων, όπως είναι τα κράματα του χαλκού. Η συγκεκριμένη διάβρωση είναι το αποτέλεσμα των γειτονικών περιοχών μιας μεταλλικής επιφάνειας που διαφέρει μεταλλουργικά. Όταν συμβαίνει εκλεκτική διάβρωση, το κράμα του μετάλλου χάνει το πιο αντιδραστικό στοιχείο του και διατηρεί σε πορώδης κατάσταση το στοιχείο με την πιο σταθερή αντίσταση στη διάβρωση. Τέτοιο παράδειγμα αποτελεί ο ορείχαλκος που αποτελείται από ένα κράμα Cu και Zn σε στερεή κατάσταση. Ο ορείχαλκος μπορεί να διαβρωθεί, απομακρύνοντας επιλεκτικά τον Zn (πιο αντιδραστικό από τον Cu) από το κράμα, αφήνοντας έτσι πίσω του τον Cu σε πορώδης κατάσταση. Εμφανίζοντας με αυτόν το τρόπο το κράμα πορώδες, διακινδυνεύουν οι μηχανικές του ιδιότητες. Ο μηχανισμός της εκλεκτικής διάβρωσης μπορεί να εξηγηθεί με την βοήθεια της γαλβανικής σειράς των μετάλλων. Ένα κραματικό στοιχείο δηλαδή μπορεί να συμπεριφερθεί ως άνοδος και με την παρουσία ενός ηλεκτρολύτη να ξεκινήσει η ηλεκτροχημική αντίδραση. Στην περίπτωση της εκλεκτικής διάβρωσης είναι βοηθητικό να προστίθεται λίγος Sn για να προληφθεί αυτή η διάβρωση.

Εικόνα 2.11: Παραδείγματα εκλεκτικής διάβρωσης [20].

2.2.6 Διάβρωση από τριβή (Fretting Corrosion)

Μια τοπική διάβρωση που εμφανίζεται σε ζεύγος επιφανειών υπό φορτίο, όταν επιτραπεί να εμφανίσει επανειλημμένα μικρή ποσότητα ολίσθησης. Συχνά παρατηρείται σε ρουλεμάν, άξονες και γρανάζια τοποθετημένα σε δονούμενα μηχανήματα. Με τη τριβή αυτή δηλαδή, αφαιρείται το προστατευτικό φιλμ του μετάλλου, αφήνοντας την μεταλλική επιφάνεια εκτεθειμένη στο διαβρωτικό περιβάλλον, επιταχύνοντας με αυτόν τον τρόπο το ρυθμό διάβρωσης. Στην παρακάτω Εικόνα 2.12 φαίνεται το εσωτερικό του ρουλεμάν όπου το στοιχείο που ολισθαίνει (rolling element) δημιουργεί διάβρωση λόγω της τριβής του στην εσωτερική ράγα.



Εικόνα 2.12: Διάβρωση από τριβή που δημιουργείται από την ολίσθηση του εικονιζόμενου στοιχείου [19].

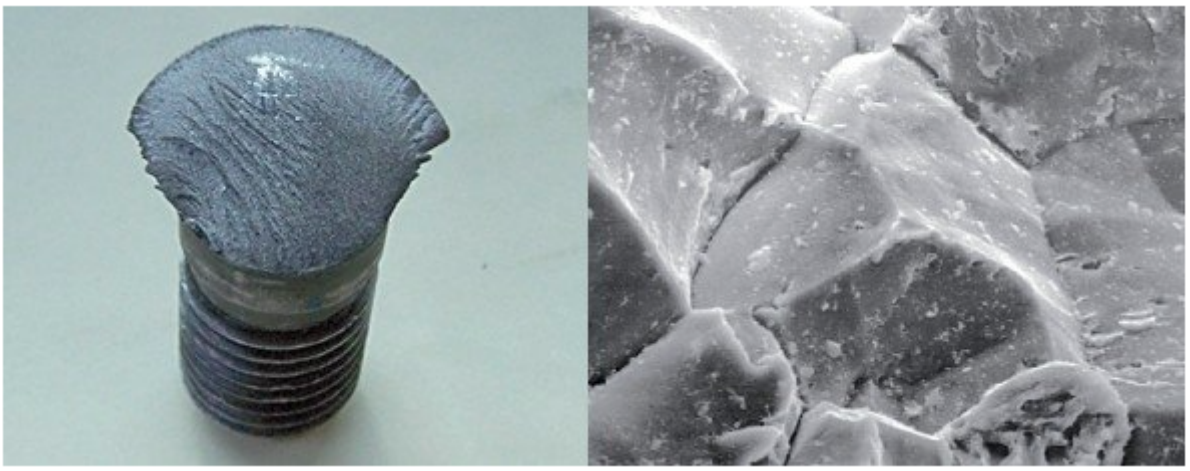
2.2.7 Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion Cracking)

Αυτό το είδος διάβρωσης είναι αποτέλεσμα ενός συνδυασμού εφελκυσμού και διαβρωτικού περιβάλλοντος, συχνά σε υψηλές θερμοκρασίες. Μπορεί ακόμα να είναι και αποτέλεσμα κάποιας διαδικασίας επεξεργασίας, όπως είναι η ψυχρή διαμόρφωση, η συγκόλληση, η λείανση κλπ. Το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του μετάλλου μένει άθικτο, παρόλα αυτά εμφανίζονται λεπτά κρακς στην μικροδομή, κάνοντας έτσι την διάβρωση δύσκολη να ανιχνευθεί. Οι ρωγμές έχουν συνήθως μια εύθραυστη εμφάνιση και βρίσκονται κάθετα στη θέση που ασκήθηκε πίεση. Πιστεύεται ότι η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση έχει την τάση να εμφανίζεται σε χτυπημένα σημεία και αναπτύσσεται περισσότερο κάτω από εφελκυστικές τάσεις [15]. Σε κάθε χτύπημα που έχει δημιουργηθεί, ο συνδυασμός εφελκυστικής τάσης και των ιόντων του διαβρωτικού μέσου προκαλούν συνεχή διάδοση των ρωγμών.

Τέτοια παραδείγματα διάβρωσης είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας σε διάλυμα χλωριόντων και των κραμάτων χαλκού σε διάλυμα αμμωνίας. Στην περίπτωση του ανοξείδωτου χάλυβα, ο ωστενιτικός (με 8-10% Ni) έχει τις περισσότερες πιθανότητες να εμφανίσει αυτού του είδους τη διάβρωση σε σύγκριση με τους φερριτικούς και μαρτενσιτικούς χάλυβες με χαμηλό ποσοστό νικελίου Ni. Από την άλλη οι διπλοί ανοξείδωτοι χάλυβες έχουν καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση με μηχανική καταπόνηση, καθώς αναστέλλουν την ανάπτυξη των κρακς. Η μέγιστη αντίσταση επιτυγχάνεται από τους χάλυβες που έχουν 50/50 ωστενιτική – φερριτική δομή.

Σε αυτό το τύπο διάβρωσης συμπεριλαμβάνεται και η επίδραση του υδρογόνου (hydrogen embrittlement). Εδώ υπάρχει απώλεια ολκιμότητας ενός μετάλλου λόγω της εισχώρησης του ατομικού υδρογόνου στα όρια των κόκκων. Η εισχώρηση αυτή εμφανίζεται συνήθως στη διαδικασία επιμετάλλωσης ή όταν χρειάζεται να απομακρυνθούν τα οξείδια από την επιφάνεια του μετάλλου. Υπάρχει και η περίπτωση να γίνει επιδείνωση της επίδρασης του υδρογόνου από την πίεση και την ύπαρξη ενώσεων, όπως το υδρόθειο.

Εικόνα 2.13: Παράδειγμα διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση [18].



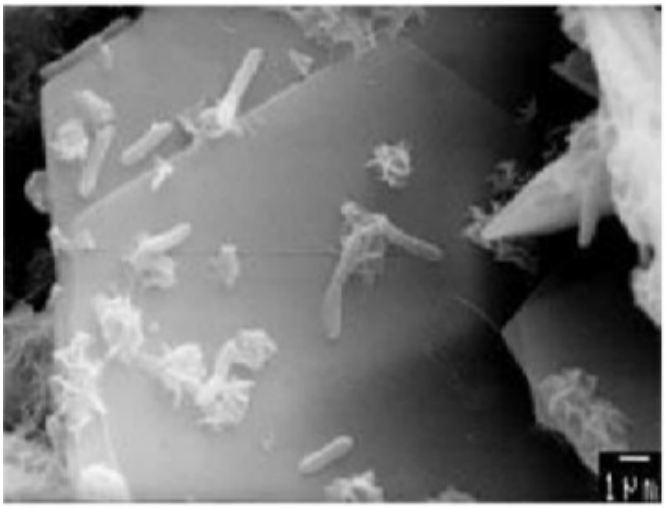
Εικόνα 2.14: Επιψευδαργυρωμένη χαλύβδινη βίδα που έχει σπάσει λόγω της επίδρασης του υδρογόνου. (Αριστερή εικόνα) Μικροδομή της βίδας με τη βοήθεια του SEM όπου φαίνεται η μεταλλική ψαθυροποίηση της επιφάνειας κάθε κόκκου προκαλώντας περικρυσταλλικό σπάσιμο (Δεξία εικόνα) [17].

2.2.8 Βιολογική διάβρωση (Biological corrosion)

Η παρουσία μικροοργανισμών παίζει σημαντικό ρόλο στη διάβρωση του μετάλλου. Μπορεί να χωριστεί σε δύο κύριες κατηγορίες:

1. **Την μικροβιακά επαγόμενη διάβρωση**. Αερόβια και αναερόβια βακτήρια και άλλοι μικροοργανισμοί περιέχουν ένζυμα που επιταχύνουν τη διάβρωση.

2. **Την επίδραση Macrofouling**. Καραβίδες, στρείδια και άλλα παράγουν ουσίες που συχνά είναι όξινες και μπορούν να επιταχύνουν τη διάβρωση. Επιδρούν κατευθείαν στις ανοδικές-καθοδικές αντιδράσεις και έχουν την ικανότητα προσβολής των επιστρωμάτων ή των αναστολέων διάβρωσης. Αυτοί οι οργανισμοί δημιουργούν ακόμα σχισμές στα σημεία επαφής των μετάλλων και αυτό μπορεί να οδηγήσει στη διάβρωση σχισμής.



Εικόνα 2.15: Βακτηριακή διάβρωση στην επιφάνεια χάλυβα που βρίσκεται εκτεθειμένος σε θαλάσσιο περιβάλλον [16].

2.2.9 Διάβρωση μετάλλων στην ατμόσφαιρα

Συνηθισμένη μορφή διάβρωσης κατά την οποία το υλικό, επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση μέσω μιας ηλεκτροχημικής δράσης η οποία προκαλείται από την αντίδραση του υλικού αυτού με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται. Είναι μια φυσική δράση και κάποιοι συγκεκριμένοι ατμοσφαιρικοί παράγοντες στους οποίους το υλικό εκτίθεται, μπορούν να επιταχύνουν με έντονους ρυθμούς τη διαδικασία της διάβρωσης.

2.2.10 Θερμογαλβανική διάβρωση

Εμφανίζεται από διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δύο τμημάτων της ίδιας κατασκευής, η οποία δημιουργεί ανοδικές και καθοδικές περιοχές και προκαλεί τοπική προσβολή του θερμότερου τμήματος.

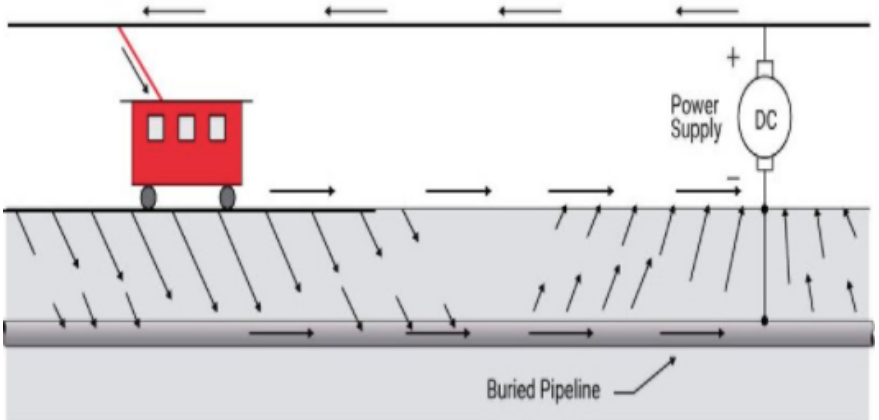
2.2.11 Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση (Cavitation Erosion)

Σε αυτού του είδους τη διάβρωση δημιουργούνται εσοχές, σπήλαια ή κρατήρες από τοπική εξάχνωση υλικού, εξαιτίας της δημιουργίας υποπίεσης. Τέτοια παραδείγματα συνθηκών εμφανίζονται σε περιστρεφόμενα πτερύγια αντλιών, έλικες μηχανών πλοίων και αεροπλάνων, όπου δημιουργείται υποπίεση στα σημεία που φαίνονται παρακάτω στην Εικόνα 2.16.

Εικόνα 2.16: Σημείο που συμβαίνει η σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση σε μια προπέλα [21], [22].

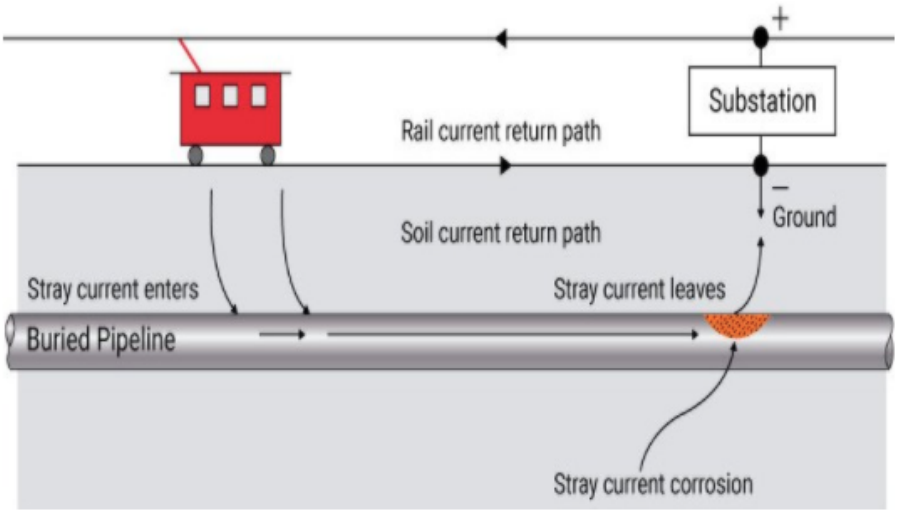
2.2.12 Διάβρωση από ρεύματα διαφυγής (Stray Current Corrosion)

Αυτή η διάβρωση λέγεται έτσι, καθώς προκαλείται όταν συνεχείς ρεύματα ακολουθούν άλλο δρόμο από τον προβλεπόμενο. Συμβαίνει στα ηλεκτρικά συστήματα όταν υπάρχει DC τάση, όπως είναι στις σιδηροδρομικές γραμμές, στα ηλιακά συστήματα ή στα συστήματα με μπαταρίες. Σε αυτές τις περιπτώσεις η διάβρωση μπορεί να προκαλέσει μεγάλο πρόβλημα στην αποτελεσματικότητα των συστημάτων γείωσης ή ακόμα να προκαλέσει ρύπανση του περιβάλλοντος από τη διαρροή υπόγειων αγωγών. Τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η παρακάτω **Εικόνα 2.15**, όπου το ηλεκτρικό ρεύμα που έχει ταξιδέψει από την πηγή ρεύματος στο τρένο μέσω των καλωδίων, αντί να γυρίσει πάλι στην πηγή μέσω των σιδηροδρομικών ραγών, επιστρέφει μέσω ενός θαμμένου σωλήνα.



Εικόνα 2.17: Παράδειγμα αλλαγής πορείας του ρεύματος κατά την επιστροφή του στην πηγή [14].

Η διάβρωση που προκαλείται με τον παραπάνω τρόπο συμβαίνει στα σημεία όπου το ρεύμα αφήνει τον αγωγό ρεύματος και μεταβιβάζεται σε άλλο μέσο. Επειδή όμως η διάβρωση από ρεύματα διαφυγής είναι μια ηλεκτρολυτική διαδικασία, το μέσο που θα ταξιδέψει το ρεύμα για να πάει από το ένα σημείο στο άλλο χρειάζεται έναν ηλεκτρολύτη ο οποίος στην προκειμένη περίπτωση είναι το έδαφος (χώμα, νερό κλπ). Στο παρακάτω παράδειγμα της **Εικόνας 2.16** δηλαδή, αυτό θα συμβεί στο σημείο που το ρεύμα φεύγει από τον σωλήνα και επιστρέφει στον υποσταθμό.



Εικόνα 2.18: Σημείο που θα συμβεί η διάβρωση [14].

Για να περιοριστεί αυτή η πιθανότητα της διάβρωσης, από τη μια μπορεί να θεωρηθούν ποια είναι τα πιθανά σημεία διαρροής του ρεύματος και να απομονωθούν καλύτερα από τα περιβάλλοντα μέταλλα και από την άλλη να επιλεχθεί ένας δρόμος επιστροφής του ρεύματος που να είναι απομακρυσμένος από αγωγούς ρεύματος. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις όπου αυτές οι λύσεις δεν είναι εφικτές και τότε τη λύση έρχεται να δώσει η καθοδική προστασία.

Κεφάλαιο 3 - Αντιδιαβρωτική προστασία του ανοξείδωτου χάλυβα

3.1 Γενικά για τις επικαλύψεις

Οι επικαλύψεις μεταλλικών επιφανειών αποτελούν την επικρατέστερη λύση για την προστασία του μετάλλου από τη διάβρωση. Υπάρχουν διαφόρων ειδών επικαλύψεις που μπορούν να εφαρμοστούν στο μεταλλικό υπόστρωμα, όπως είναι οι ανόργανες, οι μεταλλικές και οι οργανικές. Ο ρόλος τους είναι σημαντικός και χρησιμοποιούνται σε μια ευρεία γκάμα εφαρμογών, από την αεροναυπηγική και τα ηλεκτρονικά μέχρι το φαγητό και τα ποτά. Μια επικάλυψη που προστατεύει το μέταλλο από τη διάβρωση μπορεί να αποτελείται από ένα αυτόνομο στρώμα ή από ένα συνδυασμό διαφόρων στρωμάτων δημιουργώντας ένα σύστημα επικαλύψεων. Μια επικάλυψη δηλαδή μπορεί να αποτελείται από μια αρχική ανόργανη επικάλυψη, μαζί με μια οργανική επικάλυψη για πρόσθετη προστασία και βελτίωση της προσκόλλησης, μαζί με άλλη μια επικάλυψη για την παροχή αισθητικής και δράσης φραγμού.

Η δημιουργία μιας επιτυχημένης επικάλυψης, εκτός από την επιλογή του είδους της, χρειάζεται να εξεταστούν και άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της. Τέτοιοι είναι η προετοιμασία της επιφάνειας, το υλικό της επικάλυψης, οι μέθοδοι εφαρμογής και τα τεστ που θα διεξαχθούν για το χαρακτηρισμό της επικάλυψης.

Οι επικαλύψεις παρέχουν ένα φράγμα μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και του περιβάλλοντος του, συνήθως νερού ή αέρα, που αποτρέπουν την είσοδο διαβρωτικών ουσιών. Αυτό είναι το νόημα της ύπαρξης της επικάλυψης, αλλά ένα κοινό και συχνό πρόβλημα είναι το πορώδες ή οι ελαττωματικές περιοχές που εμφανίζονται καθ'όλη την έκταση της. Μια πρώτη παρατήρηση για να υπάρξει μια αντίληψη της προστασίας που παρέχει η επικάλυψη από τη διάβρωση έγινε από τον Bacon και άλλους το 1948. Η μέτρηση της αποδοτικότητας της επικάλυψης έγινε μέσω της αντίστασης συνεχούς ρεύματος και βρέθηκε ότι αν η αντίσταση του φιλμ είναι $1*10^8 \Omega cm^2$ τότε τυπικά παρέχεται μια καλή προστασία έναντι της διάβρωσης, ενώ τα φιλμ που εμφάνισαν αντίσταση κάτω από $1*10^6 \Omega cm^2$ εμφάνιζαν προβλήματα. Τα φιλμ που είχαν ενδιάμεσες τιμές σε αυτά τα δύο νούμερα εμφάνισαν διάφορα αποτελέσματα όσον αφορά στη διάβρωση.

Το πρώτο βήμα όμως πριν ληφθεί οποιαδήποτε ενέργεια για την εναπόθεση της επικάλυψης είναι η προετοιμασία της μεταλλικής επιφάνειας (Chalk 1994). Πριν εφαρμοστεί κάποια καθαριστική μέθοδος χρειάζεται να ληφθούν υπόψη κάποιοι σημαντικοί παράγοντες:

- Η φύση της ακαθαρσίας που πρέπει να αφαιρεθεί.
- Η σύνθεση του υποστρώματος.
- Ο βαθμό καθαρότητας που χρειάζεται.
- Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της διαδικασίας του καθαρισμού.
- Το κόστος.

Ο βαθμός και ο τρόπος καθαρισμού που χρειάζεται μια μεταλλική επιφάνεια διαφέρει ανάλογα με την επικάλυψη που θα εναποτεθεί καθώς και από το είδος της ακαθαρσίας. Υπάρχει ένα μεγάλο εύρος μεθόδων αλλά και βαθμών καθαρισμού. Ο χαμηλότερος βαθμός καθαριότητας είναι οι λειαντικές και καθαριστικές μέθοδοι, αλλά παρόλα αυτά προσδίδουν ένα από τα πιο επιτυχημένα προφίλ επιφάνειας για την εναπόθεση οργανικών στρωμάτων. Ο βαθμός καθαρότητας αυξάνεται προοδευτικά με καθαριστικά διαλυτών, εμποτισμό γαλακτώματος, αλκαλική εμβάπτιση, αλκαλικό ηλεκτροκαθαρισμό, καθαρισμό με υπερήχους και άλλα. Μεγάλη προσοχή απαιτείται στην ολική απομάκρυνση των ακαθαρσιών, γιατί αλλιώς μπορεί να δράσουν ως φράγμα στα αντιδραστήρια αλλά και να επηρεάσουν την προσκόλληση της επικάλυψης στο υπόστρωμα.

3.1.1 Ιστορία Sol – Gel

Η διαδικασία sol-gel είναι μια χημική μέθοδος σύνθεσης που αρχικά χρησιμοποιούνταν για την προετοιμασία ανόργανων υλικών όπως το γυαλί και τα κεραμικά. Αυτή η διαδικασία αναφέρεται για πρώτη φορά το 1842, όταν ο Γάλλος χημικός J.J Ebelmen ανέφερε τη σύνθεση του οξειδίου του ουρανίου με θέρμανση του υδροξειδίου. Στην πορεία όμως εμφανίστηκε ένα σημαντικό χρονοβόρο πρόβλημα κατά τη διαδικασία γήρανσης και ξήρανσης, η οποία διαρκούσε σχεδόν ένα χρόνο για να αποφευχθούν οι

ρωγμές. Αυτό λοιπόν καθιστούσε δύσκολη την εφαρμογή αυτής της μεθόδου και για κάποιο χρονικό διάστημα το ενδιαφέρον είχε χαθεί.

Λίγο αργότερα η προσοχή εστιάστηκε στην έρευνα πάνω στο aerogel πυριτιού. Το ουσιαστικό ενδιαφέρον όμως εμφανίστηκε στις αρχές του 1870 όταν μονολιθικά ανόργανα πηκτώματα (gels) διαμορφώθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες και μετατράπηκαν σε κρύσταλλα χωρίς να χρειαστεί η διαδικασία τήξης σε υψηλή θερμοκρασία. Έτσι με αυτή τη διαδικασία μπορούν να παραχθούν ομοιογενή ανόργανα υλικά οξειδίων με διάφορες επιθυμητές ιδιότητες. Μελέτες είχαν δείξει ότι η υδρόλυση του TEOS (ορθοπυριτικό τετρααιθυλεστέρα) με τη χημική φόρμουλα του $Si(OC_2H_5)_4$ κάτω από όξινες συνθήκες συνεισφέρει στην παραγωγή του SiO_2. Όμως και πάλι για να προληφθεί το κρακ των gels, ήταν αναγκαίοι μεγάλοι χρόνοι για να ξηραθούν τα gel, οι οποίοι διαρκούσαν μέχρι ένα χρόνο ή παραπάνω και αυτό οδήγησε για μια ακόμη φορά στο να μη δοθεί περαιτέρω προσοχή. Εκτενείς έρευνες μέχρι το 1920 αναφέρονται στο πρόβλημα της εναπόθεσης και ανάπτυξης των κρυστάλλων από το gel. Τελικά ο R.Roy άλλαξε την παραδοσιακή διαδικασία του sol-gel σε μια νέα σύνθεση κεραμικών οξειδίων και έκανε τις sol-gel πυριτικές σκόνες διάσημες στην αγορά. Κατάφερε έτσι μια πολύ καλή χημική ομοιογένεια στα κολλοειδή gel και η sol-gel μέθοδος χρησιμοποιήθηκε το 1950 και 1960 για τη σύνθεση πολλών νέων συνθετικών, των οποίων η προετοιμασία δεν ήταν δυνατή με συμβατικές μεθόδους. Το 1971 η διαδικασία παραγωγής του λεγόμενου χαμηλής πυκνότητας πυριτίου μπλέχθηκε με την υδρόλυση του TEOS με την παρουσία κατιονικών επιφανειοδραστικών. Έπειτα στα μέσα του 1980, πολύ επιστήμονες που εκπροσωπούνταν από τον H. Schmidt και G.L Wilkes, άρχισαν να συνθέτουν οργανικά – ανόργανα υβριδικά υλικά με τη διαδικασία του sol-gel και δημοσιεύτηκαν αρκετά ερευνητικά άρθρα πάνω σε αυτό.

3.1.2 Γενικά για την τεχνική Sol – Gel

Η τεχνική sol-gel είναι μια μέθοδος χημικής σύνθεσης όπου τυπικά χρησιμοποιούνται ανόργανα άλατα μετάλλων ή μεταλλικές οργανικές ενώσεις αλκοξειδίων με γενικό τύπο $M(OR)_n$ μέσα σε ένα υγρό μέσο. Αυτές είναι οι λεγόμενες πρόδρομες ενώσεις και χρησιμοποιούνται ως μέσο για την έναρξη της σύνθεσης του σχηματισμού του sol. Οι πρόδρομες ενώσεις υποβάλλονται σε μια σειρά από αντιδράσεις υδρόλυσης και

συμπύκνωσης μαζί με όξινους ή βασικούς καταλύτες, σχηματίζοντας τελικά ένα κολλοειδές αιώρημα, το γνωστό sol.

Περαιτέρω συμπύκνωση του sol οδηγεί στη δημιουργία ενός υγρού gel. Η κύρια βάση στη χημεία του sol-gel είναι το **οργανοσιλάνιο (SiH_4)** και οι μεταλλικές οργανικές ενώσεις του. Οργανικά και ανόργανα υλικά με επιθυμητές ιδιότητες μπορούν να αποκτηθούν συνδυάζοντας διάφορα πρόδρομα. Με άλλα λόγια είναι μια εξέλιξη ανόργανων ή οργανικών δικτύων μέσω του σχηματισμού ενός κολλοειδούς διαλύματος (sol) και της γελοποίησης του, έτσι ώστε να διαμορφωθεί ένα δίκτυο σε μια συνεχή υγρή φάση (gel). Οι sol-gel επικαλύψεις εγγενείς δεν παρέχουν την καλύτερη προστασία από τη διάβρωση λόγω παρουσίας φυσικών ελαττωμάτων, αλλά παρέχουν εξαιρετική προσκόλληση στο υπόστρωμα. Με αυτό το τρόπο αυξάνεται και η προσκόλληση των επακόλουθων οργανικών στιβάδων και μειώνεται το επίπεδο απελευθέρωσης των πτητικών ουσιών, λόγω επεξεργασίας σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιούταν αρχικά για την προετοιμασία ανόργανων υλικών, όπως το γυαλί και τα κεραμικά. Υπάρχουν δύο μέθοδοι για να προετοιμαστούν οι sol-gel επικαλύψεις, η ανόργανη και η οργανική.

3.2 Ανόργανες επικαλύψεις

Αρχικά, όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο της διάβρωσης όλα τα μέταλλα και τα κράματα τους (εκτός του χρυσού Au) δημιουργούν από τη φύση τους ένα λεπτό ανόργανο στρώμα οξειδίου. Αυτό όμως το στρώμα δεν είναι αρκετά ισχυρό και μπορεί να σπάσει είτε με μηχανικό τρόπο, είτε χημικό τρόπο με την παρουσία ανιόντων όπως είναι τα χλωριούχα.

Στις ανόργανες επικαλύψεις συμβαίνει ανάπτυξη δικτύων μέσω του σχηματισμού ενός κολλοειδούς εναιωρήματος και ζελατινοποίησης ενός sol (κολλοειδές εναιώρημα πολύ μικρών σωματιδίων (1-100nm) για να σχηματιστεί ένα δίκτυο από συνεχή ρευστή φάση. Οι ανόργανες επικαλύψεις οξειδίων παρέχουν καλή προστασία στις μεταλλικές επιφάνειες από τη διάβρωση.

Όμως εμφανίζουν κάποια προβλήματα τα οποία δεν επιτρέπουν τις ανόργανες αυτές επικαλύψεις από μόνες τους να προστατέψουν ικανοποιητικά την μεταλλική επιφάνεια. Αυτά είναι:

- Τα φιλμ οξειδίου είναι εύθραυστες και λεπτές επικαλύψεις (>1μm) και είναι δύσκολο να δημιουργηθούν χωρίς να εμφανίσουν σπασίματα.
- Απαιτούνται συχνά σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (400°C – 800°C) για να επιτευχθούν καλές ιδιότητες.

Για να λυθούν αυτά τα προβλήματα των ανόργανων επικαλύψεων, χρειάζεται να ενσωματωθούν οργανικά συστατικά μέσα στο ανόργανο sol-gel δίκτυο ώστε να σχηματιστεί η υβριδική οργανική – ανόργανη sol-gel επικάλυψη.

3.2.1 Οργανικές επικαλύψεις

Οι οργανικές επικαλύψεις είναι πολύ διαδεδομένες και η διαδικασία ξεκινά με ένα διάλυμα μονομερούς μετάλλου ή πρόδρομων μεταλλοειδών αλκοξειδίων $M(OR)_n$ μέσα σε μια αλκοόλη ή κάποιο άλλο μικρομοριακό οργανικό διαλυτικό μέσο. Το M αναπαριστά το στοιχείο του σχηματιζόμενου δικτύου όπως το Si, Ti, Zr, Al, Fe, B και άλλα. Το R είναι τυπικά μια αλκυλομάδα (C_xH_{2x+1}). Το πιο σύνηθες μέταλλο όμως και αυτό που χρησιμοποιείται κυρίως στις έρευνες βασίζεται στα πυριτικά πρόδρομα λόγω της ισορροπίας τους ως προς την αντιδραστικότητα, του εύκολου χειρισμού αλλά και της μεγάλης διαθεσιμότητάς τους. Τα μεταλλικά αλκοξείδια γενικά προτιμώνται, καθώς αντιδρούν σχετικά εύκολα με το νερό. Υπάρχει ακόμα η δυνατότητα ανάπτυξης υβριδικού οργανικού-ανόργανου μετάλλου που συνδυάζει τη συμπεριφορά του οργανικού στοιχειού (πολυμερές) με την άκαμπτη αλυσίδα του ανόργανου αλκοξειδίου.

Οι οργανικές επικαλύψεις εφαρμόζονται καθώς συνδυάζουν προστασία και αισθητική εμφάνιση χωρίς παράλληλα να ρυπαίνουν το περιβάλλον.

Αυτές μπορούν να χωριστούν σε 4 κατηγορίες με βάση τον Census Bureau (1997):

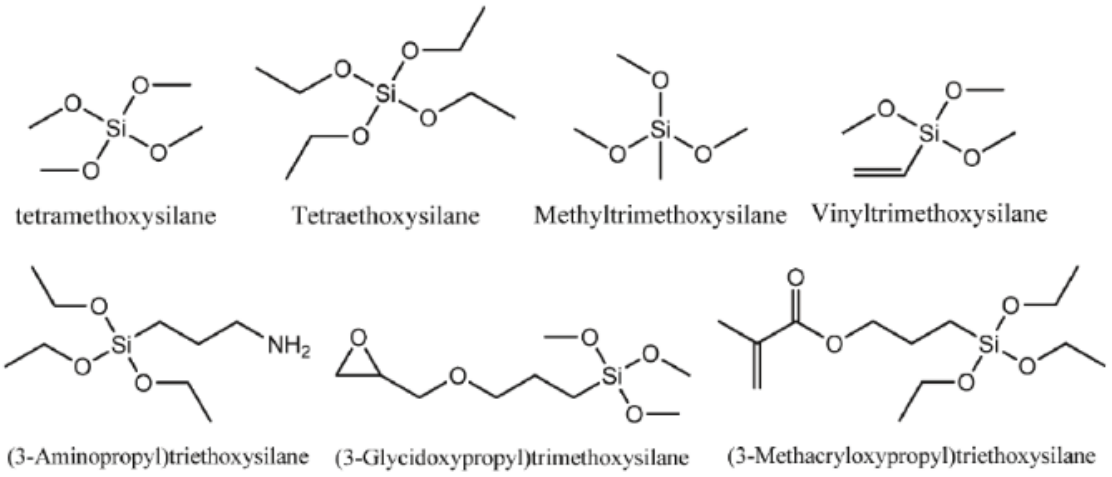
1. Επιστρώσεις αρχιτεκτονικής. Αυτές είναι χρώματα και βερνίκια που χρησιμοποιούνται σε σπίτια και κτίρια. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της κατηγορίας αφορά επικαλύψεις με βάση το λάτεξ.
2. Επιστρώσεις προϊόντων που πωλούνται σε κατασκευαστικές εταιρίες (αυτοκίνητα, συσκευές, έπιπλα κλπ).
3. Επιστρώσεις ειδικού σκοπού (αεροσκάφη, επικαλύψεις γεφυρών, χημικά εργοστάσια, δεξαμενές αποθήκευσης κλπ.)
4. Υπόλοιπα.

Η μέθοδος όμως εφαρμογής των οργανικών επικαλύψεων δεν είναι μια απλή υπόθεση και χρειάζεται να επιλεχθεί προσεκτικά, καθώς η μέθοδος μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα και την αποδοτικότητα της μειώνοντας έτσι το χρόνο ζωής της. Χρειάζεται να ληφθούν αρκετοί παράμετροι υπόψιν, όπως είναι ο τύπος της επικάλυψης (με βάση διαλύτη, με σκόνη κλπ), το επιθυμητό τελικό αποτέλεσμα (π.χ. λεπτή ή παχιά επικάλυψη), το μέγεθος του υποστρώματος που θα γίνει η επικάλυψη, το περιβάλλον εφαρμογής της επικάλυψης (εξωτερικός ή εσωτερικός χώρος, με υγρασία κλπ) και άλλα (Levinson 1988).

Οι μέθοδοι εφαρμογής της επικάλυψης μπορούν να χωριστούν σε κυκλικές και μη κυκλικές διεργασίες. Οι κυκλικές έχουν την ιδιότητα να επιστρέφουν το υπόλοιπο υλικό που δεν εναποτέθηκε στην μεταλλική επιφάνεια, όπως είναι η μέθοδος της εμβάπτισης και της ηλεκτροεναπόθεσης. Οι μη κυκλικές διεργασίες από την άλλη είναι για παράδειγμα η μέθοδος ψεκασμού με σπρέι, αν και τελευταία στις αυτοκινητοβιομηχανίες, το σπρέι που κατά τον ψεκασμό αστοχεί στην επιφάνεια και διασπείρεται γύρω της, ανακυκλώνεται και αυτό πλέον.

Για να ξεκινήσει αυτή η σύνθεση των κολλοειδών είναι απαραίτητα τα μόρια-εκκινητές, τα λεγόμενα πρόδρομα, που αποτελούνται από ένα στοιχείο μετάλλου που περιβάλλεται από διάφορους περιφερειακούς υποκαταστάτες που περιέχουν μέταλλα ή αμέταλλα και αντιδρούν εύκολα με το νερό. Τα κυριότερα πρόδρομα αλκοξυσιλάνων

που χρησιμοποιούνται για τις προστατευτικές επικαλύψεις με τη μέθοδο του sol-gel παρουσιάζονται στην παρακάτω **Εικόνα 3.1.**



Εικόνα 3.1: Τα κυριότερα πρόδρομα αλκοξυσιλανών [2].

Όσο αφορά την μορφολογία του προδρόμου TEOS, αυτή γίνεται πιο επίπεδη, όταν εφαρμοστεί υψηλή περιεκτικότητα σε TEOS (Ορθοπυριτικό τετρααιθύλιο), ανεξαρτήτως θερμοκρασίας της τελικής διεργασίας. Όσο υψηλότερη η συγκέντρωση του TEOS τόσο καλύτερη η αντίσταση στη διάβρωση θεωρητικά. Όμως αποδείχτηκε ότι οι επικαλύψεις SiO_2 που αποκτήθηκαν από 0,5M TEOS εμφάνισαν τις καλύτερες ιδιότητες, ενώ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εμφάνισαν κρακς. Αυτό οφείλεται στο ότι η δομή και η πυκνότητα των SiO_2 φιλμ βασίζονται στις παραμέτρους σύνθεσης του sol, ειδικά στην συγκέντρωση του προδρόμου πυριτίου. Η συγκέντρωση είναι υπεύθυνη και επηρεάζει την πυκνότητα, την τοπογραφία της επιφάνειας (τραχύτητα), καθώς και τις μηχανικές ιδιότητες της επικάλυψης όπως είναι η προσκόλληση, η σκληρότητα κλπ.

Μετά την εναπόθεση της επικάλυψης όμως είναι αρκετά πιθανό να εμφανιστούν μεγάλες ποσότητες εξατμισμένων διαλυτών και νερού, καθώς και οργανικών υπολλειμάτων που προκαλούν σημαντικές εσωτερικές τάσεις στις επικαλύψεις. Αυτός λογικά είναι και ο λόγος εμφάνισης των κρακς. Σε κάποιες περιπτώσεις δηλαδή, η υδρόλυση παράγει μεγάλες ποσότητες νερού και ενδιαμέσων προϊόντων που πιθανώς να εξατμίζονται κατά τη διαδικασία ξήρανσης της υψηλής συγκέντρωσης διαλύματος TEOS. Αυτή η διαδικασία δημιουργεί σχηματισμούς ελαττωμάτων (πόρους, κρακς) στην επιφάνεια και υποβαθμίζει την πυκνότητα και τις μηχανικές του ιδιότητες. Τέτοιος

συνδυασμός χαρακτηριστικών επιφάνειας και μηχανικών ιδιοτήτων αυτών των επικαλύψεων μαρτυρά, ότι είναι ο λόγος μείωσης της αντίστασης κατά της διάβρωσης. Άρα η συγκέντρωση του TEOS και η θερμική κατεργασία παίζουν σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση ελαττωμάτων στην επιφάνεια της επικάλυψης.

3.2.2 Ανοδικά φιλμς

Το φυσικό στρώμα οξειδίου που έχουν τα μέταλλα όπως αναφέρθηκε, μπορεί να αυξήσει το πάχος του με την πρόσδοση ενέργειας, παρέχοντας του ενίσχυση σε κάποιες του ιδιότητες όπως την σκληρότητα, την αντίσταση στη διάβρωση και άλλα. Ένας τρόπος να εναποτεθεί η ανόργανη επικάλυψη σε κάποια μέταλλα είναι μέσω ανοδικής οξείδωσης, γνωστή ως ανοδίωση. Τέτοια μέταλλα που μπορούν να σχηματίσουν τέτοιο στρώμα είναι τα Al, Mg, Ta, Ti, V, Zr. Όμως μόνο το Al και τα κράματα του και το Mg ανοδιώνονται σε εμπορική κλίμακα όσο αφορά την προστασία.

Η ποιότητα και η φύση των ανοδικών φιλμ εξαρτώνται από τη σύνθεση του υποστρώματος αλλά και από διάφορους άλλους ηλεκτροχημικούς παράγοντες. Για παράδειγμα, η εφαρμογή ανοδίωσης στο Mg δεν παρέχει ένα ικανοποιητικό αντιδιαβρωτικό φιλμ και τυπικά χρειάζεται και μια οργανική επικάλυψη για να επιτευχθεί μια καλή προστασία έναντι της διάβρωσης. Από την άλλη πλευρά, το ανοδιωμένο αλουμίνιο Al αναπτύσσει ένα σκληρό και ισχυρό προσκολλημένο φιλμ οξειδίου που προσφέρει σημαντική αντιδιαβρωτική προστασία (Brace and Sheasby 1979).

Ένα άλλο πλεονέκτημα της ανοδίωσης είναι οι διακοσμητικές δυνατότητες του φιλμ οξειδίου, το οποίο μπορεί να είναι εντελώς διαφανές σε αλουμίνιο υψηλής καθαρότητας (99,99%). Σε χαμηλότερη καθαρότητα των κραμάτων αλουμινίου και άλλων μετάλλων, το στρώμα οξειδίου είναι ελαφρώς γαλακτώδες ή έχουν άλλο χρώμα.

3.2.3 Εναλλακτικές λύσεις για τις χρωμικές επικαλύψεις

Οι ενώσεις χρωμίου Cr είναι γνωστό ότι επιφέρουν τοξικότητα και καρκινογένεση και έχουν πραγματοποιηθεί πολλές προσπάθειες για την αντικατάσταση του, διατηρώντας όσο γίνεται την αποτελεσματικότητά του στην αντιδιαβρωτική προστασία που παρέχει. Τέτοιες προσπάθειες έγιναν από τον Nathan το 1973 με οργανικές επικαλύψεις που εναποτέθηκαν από υδατικό διάλυμα. Κάποιες αρχικές σκέψεις ήταν να αντικατασταθεί το χρώμιο Cr από ενώσεις μολυβδαινίου Mo και βολφραμίου W, καθώς αυτά τα στοιχεία βρίσκονται στο περιοδικό πίνακα κάτω από το χρώμιο Cr και ανήκουν στην ίδια ομάδα (Hinton 1991).

3.2.4 Υβριδικά υλικά

Τα υβριδικά υλικά είναι ο συνδυασμός οργανικών-ανόργανων υλικών που προετοιμάζονται για την διαδικασία του sol-gel και έκαναν την εμφάνισή τους στα μέσα του 1980. Γενικά αυτές οι επικαλύψεις αποτελούν μια από τις πιο ενδιαφέρουσες και ελκυστικές εναλλακτικές για την αντιδιαβρωτική προστασία ενός μεταλλικού υποστρώματος. Αυτό ισχύει καθώς από την μία αυτές οι επικαλύψεις είναι μια οικολογική εναλλακτική, σε αντίθεση από αυτές τις τοξικές που βασίζονται στο χρώμιο Cr και από την άλλη λειτουργούν ως ισχυρό φράγμα μεταξύ του μετάλλου και του περιβάλλοντος.

Επιπρόσθετα, οι υβριδικές sol-gel επικαλύψεις πλεονεκτούν καθώς:

- Μπορούν εύκολα να σχηματίσουν μια λεπτή επικάλυψη σε κλίμακα του μικρόμετρου, χωρίς κρακς και με πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία σκλήρυνσης (συνήθως <100°C) από αυτή που χρειάζονται οι επιστρώσεις οξειδίου για να συντηχθούν (400-800°C).
- Έχουν πολύ περισσότερη ευελιξία στην προσαρμογή των αντιδιαβρωτικών πρόσθετων, όπως είναι οι αναστολείς διάβρωσης.

Με αυτά τα πλεονεκτήματα λοιπόν ενισχύεται η αντιδιαβρωτική προστασία ενώ παράλληλα διαθέτει και φιλικό προς το περιβάλλον χαρακτήρα.

Η πρώτη προσπάθεια ταξινόμησης των υβριδικών μετάλλων που αποκτήθηκαν από τη διαδικασία sol-gel έγινε με δύο κατηγορίες, την I και την II. Η κατηγοριοποίηση έγινε με βάση την αλληλεπίδραση μεταξύ οργανικών και ανόργανων συστατικών και η πρώτη λεπτομερής αναφορά σε αυτό έγινε το 1994.

Η κατηγορία I υβριδικών που πρόσφεραν προστασία από τη διάβρωση, ήταν με δεσμούς Van der Waals μεταξύ οργανικών και ανόργανων συστατικών. Ο Messadeq απέδειξε ότι η αντίσταση στη διάβρωση στον ανοξείδωτο χάλυβα αυξήθηκε κατά 30% χρησιμοποιώντας την κατηγορία I των υβριδικών που προετοιμάστηκαν από τη διασπορά του πολυ (μεθακρυλικού μεθυλίου) μέσα σε sol ζιρκονίας. Παρόλα αυτά, ο διαχωρισμός φάσης και η μεταγενέστερη πλαστικοποίηση προκάλεσε αποτυχία στη δημιουργία του φιλμ. Η κατηγορία II των υβριδικών από την άλλη, των οποίων τα οργανικά και ανόργανα συστατικά ενώνονταν με ομοιοπολικό δεσμό, μπορούσε να μειώσει τη φάση διαχωρισμού και την πλαστικοποίηση αυξάνοντας παράλληλα και την αντίσταση.

Οι συνθετικές μέθοδοι που ενώνουν χημικά τις οργανικές και ανόργανες φάσεις κατατάσσονται σε 3 μεγάλες κατηγορίες:

1. Απλή-απευθείας ανάμειξη του οργανικού συστατικού στο ανόργανο σύστημα sol-gel, χωρίς να υπάρξει κάποιος χημικός δεσμός μεταξύ οργανικών και ανόργανων συστατικών.
2. Χρησιμοποίηση ήδη υπαρχουσών λειτουργικών ομάδων εντός του πολυμερούς/ολιγομερούς είδους, για να αντιδράσει με την υδρολυμένη ανόργανη πρόδρομη ουσία ώστε να ενωθούν χημικά μεταξύ τους.
3. Χρησιμοποίηση αλκοξυσιλανίων R΄n $Si(OR)_{4-n}$ ως sol ή ενός προδρόμου της διαδικασίας sol-gel με το R΄ να είναι στο δεύτερο στάδιο πολυμεριζόμενης οργανικής ομάδας που συχνά φέρεται εις πέρας με φωτοχημική ή με θερμική κατεργασία μετά την αντίδραση sol-gel.

Το 2013, έγινε η αναφορά της ιδιότητας της αυτοίασης στις sol-gel επικαλύψεις από τον Abdolah και το 2014 η Figueira αναφέρθηκε στα επιτεύγματα της ανάπτυξης των υβριδικών επικαλύψεων sol-gel για τη μείωση οξείδωσης των μεταλλικών υποστρωμάτων.

3.3 Ορισμός και συμπεριφορά του sol-gel

Πιο συγκεκριμένα με τον όρο γέλη (gel) ορίζεται ένα δίκτυο στερεής φάσης τριών διαστάσεων, το οποίο είναι στενά συνδεδεμένο με μια ακίνητη συνεχή υγρή φάση που βρίσκεται εγκλωβισμένη μέσα στη στερεά. Το gel περιέχει πόρους αλλά είναι μικρότεροι της τάξης μεγέθους του μm. Κατά τη διασπορά, τα κολλοειδή σωματίδια συμπεριφέρονται με την κίνηση Brown. Όταν συναντάται το ένα με το άλλο και δεν υπάρχει κάποιο δυναμικό φράγμα μεταξύ τους, τότε εξαιτίας των απωστικών και ελκτικών δυνάμεων των σωματιδίων θα προσελκυστούν και θα συσσωματωθούν. Αν όμως υπάρχει ισορροπία μεταξύ των ελκτικών και απωστικών δυνάμεων, δηλαδή αν οι απωθητικές δυνάμεις είναι επαρκείς για να ισορροπήσουν τις ελκτικές των Van der Waals, τότε το κολλοειδές αιώρημα θεωρείται σταθερό και η διασπορά είναι σταθερή. Η διαδικασία της αναστρέψιμης συσσωμάτωσης ονομάζεται κροκύδωση.

3.3.1 στάδια σχηματισμού sol-gel

Τα στάδια της παρασκευής sol-gel είναι:

1. υδρόλυση.
2. πολυσυμπύκνωση.
3. ζελατινοποίηση.
4. γήρανση.
5. ξήρανση.
6. συμπύκνωση.
7. κρυστάλλωση.

Το **πρώτο βήμα** για να υλοποιηθεί η σύνθεση μέσω της διαδικασίας του sol-gel είναι η επιλογή των χημικών ενώσεων, τα “πρόδρομα” όπως έχει αναφερθεί που συνθέτουν το σχηματισμό του sol. Αυτός ο όρος δηλώνει ένα σταθερό εναιώρημα κολλοειδών σωματιδίων εντός ενός υγρού. Αρχικά αυτά τα συστατικά απαιτούνται για τη δημιουργία του sol-gel και αναμιγνύονται σε νερό ή/και αλκοόλη με σκοπό τη δημιουργία αιωρημάτων και μάλιστα σε τέτοιο pH ώστε να παρεμποδιστεί η ανάπτυξη συσσωματωμάτων. Το πρώτο βήμα λοιπόν, είναι μια τυπική χημική μεταμόρφωση που

στοχεύει το σχηματισμό ενός sol από κολλοειδείς σωματίδια ή ένα διάλυμα από μικρά πολυμερή. Καθώς το sol είναι ρευστό, μπορεί να χυτευτεί σε ένα καλούπι ή να εφαρμοστεί πάνω σε μια επιφάνεια χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές σχηματισμού σχήματος. Ακόμα επειδή το sol είναι ένα σταθερό διάλυμα, μπορεί και να αποθηκευτεί για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα πριν τη χύτευση ή για οτιδήποτε άλλο. Όσο αφορά στην εφαρμογή του, μπορεί να χρησιμοποιηθούν σπρέι και ηλεκτροαποθετικές διαδικασίες.

Στη συνέχεια, στο **δεύτερο βήμα** ακολουθεί το στάδιο αντίδρασης της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης, που στην πραγματικότητα συμβαίνουν την ίδια στιγμή όταν η αντίδραση υδρόλυσης ξεκινήσει. Και οι δύο αυτές αντιδράσεις βασίζονται στο βαθμό του pH. Η υδρόλυση αναλόγως την ποσότητα του νερού και την παρουσία καταλύτη, μπορεί να είναι πλήρης (δηλαδή όλη η ομάδα των -OR αντικαθίσταται από το OH^-) ή μερική, δηλαδή να σταματήσει όταν το μεταλλικό στοιχείο έχει καταναλωθεί πλήρως. Μόρια που υδρολύθηκαν μερικώς μπορούν να ενωθούν μεταξύ τους με αντιδράσεις συμπύκνωσης. Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης από την άλλη πραγματοποιούνται είτε μεταξύ δύο ομάδων υδροξυλίων (-OH) ή μιας ομάδας υδροξυλίου και μιας ομάδας αλκοξειδίου (-OR). Σε αυτές τις αντιδράσεις δημιουργούνται δεσμοί M-O-M και παράγουν νερό ή αλκοόλη αντίστοιχα. Αυτές οι δύο αντιδράσεις παράγουν υποπροϊόντα χαμηλού μοριακού βάρους όπως είναι η αλκοόλη και το νερό.

Ακόμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί η προσθήκη τυπικών καταλυτών (HNO_3, HCl, CH_3COOH) που αυξάνει το βαθμό υδρόλυσης. Ο τύπος των καταλυτών δηλώνει το pH των sols και. Ο βαθμός του pH του μίγματος αντίδρασης, που εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο καταλύτη, επηρεάζει το σχηματισμό των υλικών των sol-gel καθώς επηρεάζει την υδρόλυση και την αντίδραση συμπύκνωσης αλλά και το σχηματισμό και τη δομή των αποκτούμενων υλικών.

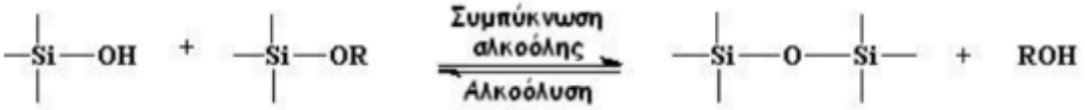
Η αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την υδρόλυση αναγράφεται παρακάτω. Ο μηχανισμός αυτής της εξίσωσης αφορά την πυρηνόφιλη επίθεση του αρνητικά φορτισμένου υδροξυλίου $OH^{\delta-}$ με το θετικά φορτισμένο μεταλλικό άτομο $M^{\delta+}$. Τα υδροξύλια παράγονται από τη μεταφορά ενός πρωτονίου H^+ και διαλύοντας ένα δεσμό του M-OR, σχηματίζοντας την αλκοόλη R-OH. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι όλα τα αλκοξείδια να αντικατασταθούν.

$$M(OR)_Z + H_2O \rightarrow M(OH)(OR)_{Z-1} + R(OH)$$

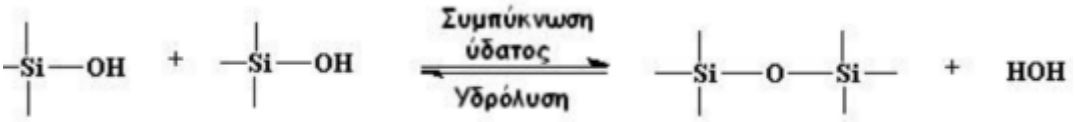
Η παραπάνω αντίδραση όμως αποτελεί την πλήρη υδρόλυση του αλκοξειδίου και δεν συμβαίνει κάθε φορά. **Σε λειτουργικό επίπεδο, τρεις αντιδράσεις χρησιμοποιούνται** γενικά για να περιγραφεί η διαδικασία του sol-gel και ως παράδειγμα μετάλλου M χρησιμοποιείται το Si.

Κατά την υδρόλυση:

Κατά την αλκοολική συμπύκνωση:



Κατά την υδατική συμπύκνωση:



Γενικά κατά την υδρόλυση όπως αναφέρθηκε, μέσω της προσθήκης νερού αντικαθίσταται μια ομάδα του αλκοξειδίου (OR) με μια ομάδα υδροξειλίου (OH). Μετά ακολουθούν οι υπόλοιπες δύο αντιδράσεις συμπύκνωσης (αλκοολική και υδατική) που περιλαμβάνουν τις ομάδες από όπου παράγονται οι δεσμοί Si-O-Si και τα υποπροϊόντα νερού ή αλκοόλης.

Ακολουθεί στο **τρίτο βήμα** η ζελανιτοποίηση, η χημική μεταμόρφωση του sol σε gel δηλαδή, όπου για να επιτευχθεί αυτό πρέπει να είναι δυνατή να προχωρήσει μέχρι να σχηματιστεί ένα μονό και διασυνδεδεμένο δικτύου.

Τέταρτο βήμα στη διαδικασία του sol-gel είναι η γήρανση. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας μετατροπής του sol σε gel, η δομή και οι ιδιότητες του gel συνεχίζουν να μεταβάλλονται. Αυτό συμβαίνει καθώς τα μόρια του διαλύτη και του νερού έχουν παραμείνει στους πόρους του υλικού και δεν κατάφεραν να ξεφύγουν. Η παρουσία τους είναι υπεύθυνη για περαιτέρω αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης με αποτέλεσμα τη συνεχή δημιουργία δεσμών. Ο σχηματισμός αυτών των νέων δεσμών οδηγεί στη δημιουργία μιας νέας δομής, στην οποία η διάμετρος των πόρων μειώνεται και αυτό έχει ως συνέπεια το υλικό να συρρικνώνεται. Καμιά φορά η συρρίκνωση αυτή μπορεί να γίνει σε μεγάλο βαθμό και να φτάσει ακόμα και στο 1/8 του αρχικού του όγκου.

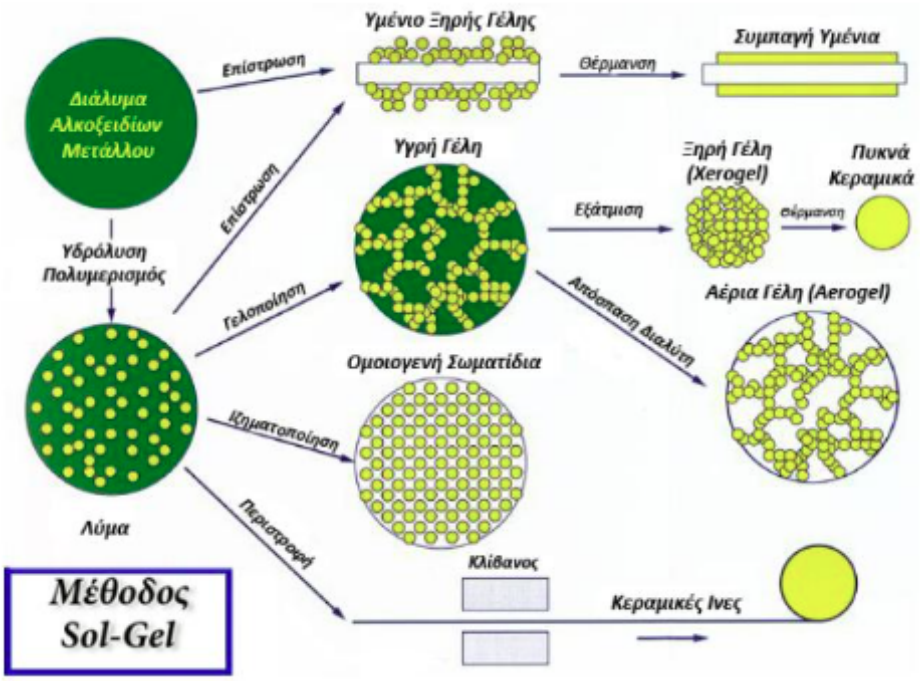
Πέμπτο βήμα στη διαδικασία του sol-gel είναι η ξήρανση, το οποίο είναι πολύ κρίσιμο. Εδώ οι παγιδευμένες πτητικές ουσίες (νερό, αλκοόλη κλπ.) διώχνονται με την εξάτμιση μέσω των πόρων του δικτύου του πηκτώματος (gel) και το δίκτυο αυτό συρρικνώνεται όσο η συμπύκνωση συμβαίνει. Όμως το πορώδες αυτό της επικάλυψης, μπορεί να αποτελέσει πρόβλημα στον επιθυμητό φραγμό διαφόρων διαβρωτικών στοιχείων και να εισχωρήσουν στο υπόστρωμα του μετάλλου. Σε πολλές περιπτώσεις ένα ξηρό gel χρειάζεται περαιτέρω θερμική κατεργασία για να συμπυκνωθεί. Αυτή η διαδικασία της ξήρανσης είναι θεμελιώδης και επηρεάζεται από τις συνθήκες που ξεκινά η αντίδραση, όπως είναι η θερμοκρασία, το pH, η σύνθεση του διαλυτικού μέσου και άλλα. Για αυτό, τα κρακς είναι εύκολα να σχηματιστούν αν οι συνθήκες όπου θα δημιουργηθεί το φιλμ δεν ελεγχθούν προσεκτικά. Πρέπει να υπογραμμιστεί ακόμα ότι η προσθήκη κάποιων διαλυτών και άλλων παραγόντων που επηρεάζουν την αντίδραση μπορεί να προωθήσει τις αντιδράσεις εστεροποίησης και αποπολυμερισμού σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις.

Η ξήρανση γενικά μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια:

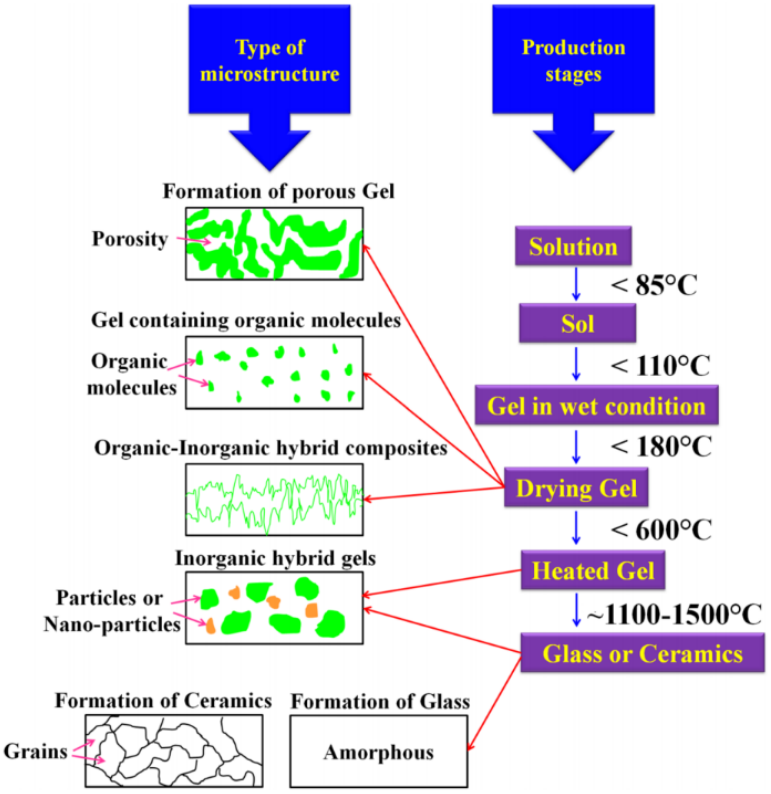
1. **Πρώτο στάδιο – Περίοδος σταθερού ρυθμού**: Αρχικά επέρχεται η συρρίκνωση της γέλης κατά ποσό ίσο με αυτό του υγρού που εξατμίστηκε. Το πρώτο στάδιο λέγεται και περίοδος σταθερού ρυθμού, διότι ο ρυθμός εξάτμισης ανά μονάδα επιφάνειας που ξηραίνεται είναι ανεξάρτητος του χρόνου. Η εξάτμιση προκαλεί ψύξη του υγρού σώματος της γέλης. Κατά το Simpkins και άλλους, η θερμοκρασία της επιφάνειας αυξάνεται μόνο όταν ο ρυθμός της εξάτμισης μειωθεί. Σύμφωνα με τον Sherwood για τα gels που προέρχονται από αλκοξείδια, η τάση ατμών πρέπει να διατηρηθεί υψηλή ώστε να αποφευχθεί η απότομη ξήρανση. Κατά την ξήρανση, υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ υγρών και στερεών συστατικών της γέλης. Όμως επειδή το υγρό δεν μπορεί να διαπεραστεί μέσα από το στερεό, το υγρό ρέει στο εσωτερικό αναπληρώνοντας το υλικό που έχει εξατμιστεί. Αυτό συνεχίζεται μέχρι ο όγκος να μειωθεί τόσο ώστε η τάση του υγρού να μη μπορεί να ξεπεράσει την ακαμπτότητα του δικτύου, αφήνοντας έτσι πόρους γεμάτους αέρα.

Όσο συνεχίζεται η ξήρανση το δίκτυο γίνεται ολοένα και πιο άκαμπτο λόγω της συνεχούς αύξησης του πορώδους.

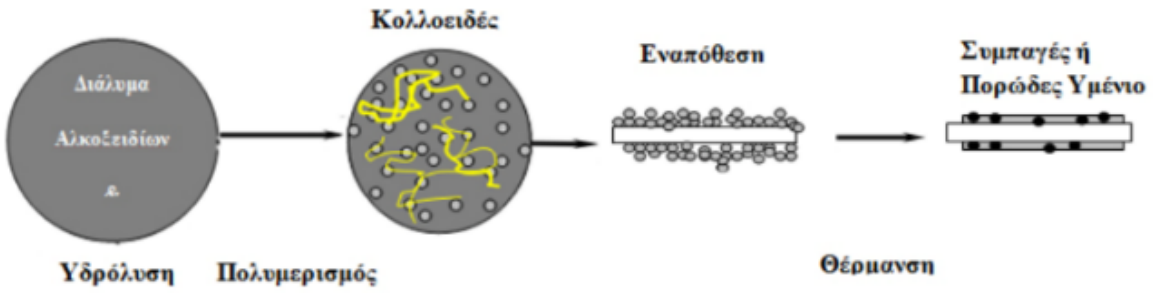
2. **Δεύτερο στάδιο – Πρώτη περίοδος πτώσης ρυθμού**: Στο δεύτερο στάδιο η ροή του υγρού συνεχίζεται να μειώνεται, με συνέπεια το σώμα του gel να γίνει τόσο αργό ώστε το υγρό που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια να απομονώνεται μέσα σε θύλακες. Το υγρό αφαιρείται από τους πόρους μόνο με την εξάτμιση του από το σώμα και με τη διάχυση των ατμών του προς τα έξω.
3. **Τρίτο στάδιο**: Η εξάτμιση συνεχίζεται μέσα από το σώμα. Η θερμοκρασία της επιφάνειας πλησιάζει την θερμοκρασία του περιβάλλοντος και ο βαθμός εξάτμισης γίνεται λιγότερο ευαίσθητος στις εξωτερικές συνθήκες (θερμοκρασία κλπ.). Τέλος το τρίτο στάδιο χαρακτηρίζεται από μια σημαντική πτώση του βαθμού ξήρανσης.



Εικόνα 3.2: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου sol-gel που ξεκινά από το διάλυμα αλκοξειδίων μετάλλου [3].



Εικόνα 3.3: Μορφή μικροδομής sol-gel για κάθε στάδιο [4].



Εικόνα 3.4: Διαδικασία παραγωγής ενός υμενίου μέσω της διεργασίας λύματος-πήκτης (sol-gel) [5].

3.3.2 Ρόλος – ιδιότητες των sol-gel υλικών

Ο κύριος ρόλος των υβριδικών sol-gel υλικών, είναι να βελτιώσει την προσκόλληση του μεταλλικού υποστρώματος με την υβριδική οργανική επικάλυψη. Η προσκόλληση του μεταλλικού υποστρώματος διευκολύνεται σημαντικά από την χημική διεπαφή μεταξύ μεταλλικών μορίων και της βαφής ή οποιασδήποτε άλλης επίστρωσης. Οι επιστρώσεις αυτές δηλαδή πρέπει να συμπεριφέρονται σαν μοριακές γέφυρες που θα εξασφαλίζουν ισχυρό και σταθερό χημικό δεσμό με το μεταλλικό υπόστρωμα. Για να επιτευχθεί αυτός ο ρόλος, οι σημαντικές ιδιότητες που πρέπει να κατέχουν οι υβριδικές επιστρώσεις είναι:

•Ομοιόμορφο πάχος.

•Έλλειψη ατελειών.

•Χαμηλές θερμοκρασίες επεξεργασίας.

•Χημική σταθερότητα.

•Θερμική σταθερότητα.

•Ευκολία στη μορφοποίηση.

•Άχρωμο ή ομοιομορφία στο χρώμα.

•Ανταγωνιστικές τιμές.

Η αποτελεσματικότητα δηλαδή των επιστρώσεων βασίζεται ουσιαστικά στις πολύ καλές ιδιότητες των επιστρώσεων με ρόλο φράγματος, καταστέλλοντας την καθοδική αντίδραση και περιορίζοντας τη διάχυση του ηλεκτρολύτη, του οξυγόνου και του ύδατος στο υπόστρωμα αλλά και την μεταφορά των ηλεκτρονίων του μετάλλου.

Ακόμα μεγαλύτερη σημαντική βελτίωση σε σύγκριση με τα sol-gel υλικά είναι τα οργανικά συστήματα χρωμάτων. Η ενίσχυση της προσκόλλησης αποδίδεται στην παρουσία λειτουργικών ομάδων στην sol-gel επικάλυψη, που μπορούν να αντιδράσουν ηλεκτροχημικά με τις λειτουργικές ομάδες διαλυτών των οργανικών χρωμάτων και με αυτό το τρόπο να ενισχυθεί η προσκόλληση μεταξύ των δύο συστημάτων.

Εκτός όμως από τις σημαντικές ιδιότητες που προσφέρει **η sol-gel επικάλυψη, δεν μπορεί να παρέχει ενεργή προστασία έναντι στη διάβρωση από μόνη της**. Για παράδειγμα δεν μπορεί να μειώσει το ρυθμό διάβρωσης. Έτσι αν υπάρξει κάποιο εξωτερικό χτύπημα, γρατζουνιά ή οτιδήποτε μπορεί να καταστρέψει έστω και κάποιο μικρό μέρος της επικάλυψης, τότε αυτό το σημείο είναι εκτεθειμένο στο διαβρωτικό περιβάλλον και η επικάλυψη δεν μπορεί να παρέχει πλέον προστασία.

Ακόμα και η παρουσία μικροπόρων, κρακς και άλλων ελαττωμάτων της επικάλυψης σημαίνει ότι το νερό και άλλες διαβρωτικές ουσίες μπορούν να εισχωρήσουν στην διεπαφή επικάλυψης/μετάλλου και να ξεκινήσει μια τοπική διάβρωση. Για αυτό το λόγο λοιπόν, είναι αναγκαίο να παρέχεται στο μέταλλο μια ενεργή προστασία από τη διάβρωση σε περίπτωση που συμβούν κάποιες από τις παραπάνω περιπτώσεις. Τέτοια προστασία πραγματοποιείται με τους λεγόμενους αναστολείς διάβρωσης, οι οποίοι αποδεικνύονται αναγκαίοι και αναλύονται παρακάτω.

3.3.3 Παρασκευή – εφαρμογές – εναπόθεση του sol-gel

Η τεχνική sol-gel λοιπόν είναι μια χημική οδός για τη σύνθεση νανοδομημένων υλικών, κρυσταλλικών ή άμορφων. Μέσω αυτής της τεχνικής μπορούν να παρασκευαστούν διάφορα υλικά όπως:

- Κεραμικά.
- Γυαλιά.
- Μεταλλικά οξειδία.
- Υβριδικές επιστρώσεις (που αποτελούνται από οργανικό και ανόργανο συστατικό).
- Νανοσύνθετα υλικά.

Και χρησιμοποιούνται ως:

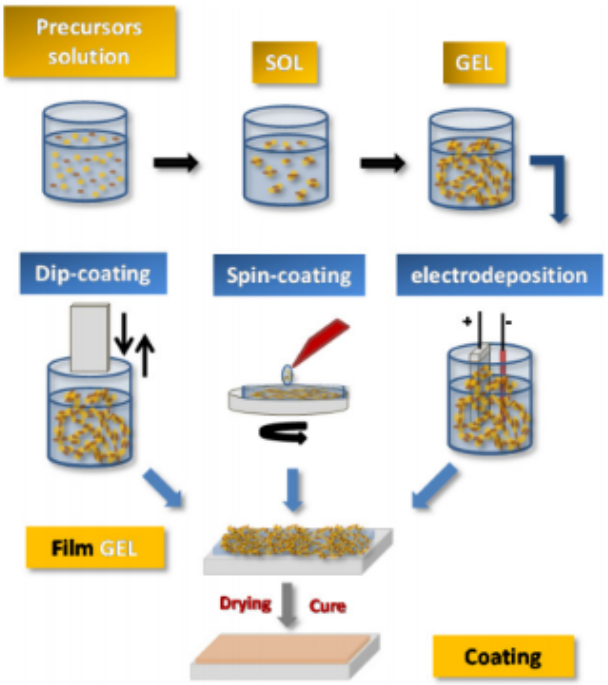
- Προστατευτικές επικαλύψεις.
- Οπτικές επικαλύψεις.
- Αντιμικροβιακές επικαλύψεις.
- Αισθητήρες.
- Υμένια υψηλής και χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς.
- Επικαλύψεις ημιαγαγωγών και υπεραγωγών.

Ακόμα είναι μια ευέλικτη τεχνική. Αυτό αποδεικνύεται από την ικανότητα μεταβολής της αναλογίας των αντιδραστηρίων, της φύσης του μετάλλου στο μόριο του αλκοξειδίου και άλλες παραμέτρους όπως είναι το pH, η θερμοκρασία και ο χρόνος εμβύθισης. Με αυτές τις παραλλαγές επιτυγχάνεται ένα μεγάλο εύρος νανοδομημένων άμορφων ή κρυσταλλικών υλικών. Οι επικαλύψεις sol-gel εφαρμόζονται πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες χρησιμοποιώντας κυρίως τις παρακάτω τεχνικές:

1. Βύθισης.
2. Περιστροφής.
3. Ψεκασμού.

4. Ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης.

Παρόλα αυτά, κάθε τεχνική, λόγω του ότι υπάρχει μεγάλη εξάτμιση των διαλυτικών μέσων και του νερού μετά την εναπόθεση της επικάλυψης, εμφανίζεται συστολή του όγκου και συσσώρευση σημαντικών εσωτερικών τάσεων. Η σύνθεση και θερμική διεργασία είναι δύο πολύ διαφορετικοί παράγοντες στις sol-gel επικαλύψεις και χρειάζονται να είναι υψηλής ποιότητας που εξαρτώνται από τις διάφορες μικροδομές. Παρακάτω αναπαρίστανται κάποιες από τις βασικές τεχνικές επικάλυψης.



Εικόνα 3.5: Παραδείγματα των μεθόδων εφαρμογής των επικαλύψεων sol-gel [6].

3.3.4 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες ενός sol-gel

Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες ενός sol-gel επηρεάζονται από το ποσοστό υδρόλυσης και συμπύκνωσης, όπως:

- Τη θερμοκρασία η οποία συσχετίζεται με τις σταθερές των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης.
- Το pH στο οποίο πραγματοποιούνται αυτές οι αντιδράσεις.
- Ο τύπος του διαλύτη που χρησιμοποιείται.
- Ο λόγος νερού/μεταλλικού αλκοξειδίου, ο οποίος με την αύξηση του οδηγεί σε αύξηση της σταθερής υδρολυσης.
- Ο τύπος του αλκοξείδιου. Όσο πιο συμπαγές και πολύπλοκο είναι το μόριο του τόσο πιο αργή η σταθερά της υδρόλυσης.
- Η φύση και η συγκέντρωση των καταλυτών.
- Η θερμοκρασία, ο χρόνος γήρανσης και η ξήρανση.

Όσο αφορά τις τιμές του λόγου νερου/αλκοξειδιου που διακυμαίνονται από 0,5 – 1, δείχνουν ένα γραμμικό ή ελαφρά διακλαδισμένο μόριο ή αλυσίδα. Ακόμα οι τιμές από 0,1 – 0,5 αντιστοιχούν σε σφαιρικά ή σε μορφή δίσκου σωματίδια. Περαιτέρω με υδρόλυση υπό βασικές συνθήκες και με τιμές από 7 – 25, μπορούν να παραχθούν σφαιρικά μόρια.

3.3.5 Πλεονεκτήματα sol-gel

Η διαδικασία sol-gel έχει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως το ότι:

1. Χρησιμοποιεί ενώσεις που δεν επιτρέπουν την εισαγωγή ακαθαρσιών στο τελικό προϊόν. Χρησιμοποιώντας προδρόμους με 99% καθαρότητα και επίσης έχοντας την πιθανότητα να ελεγχθεί η αναλογία βάρους των ακατέργαστων υλικών, ελαττώνεται ο σχηματισμός των ακαθαρσιών και ατελειών στις επικαλύψεις που δημιουργούνται.

2. Δεν αφήνει απόβλητα εκτός από το στάδιο του καθαρισμού. Η τεχνική sol-gel ανήκει στις φιλικές προς το περιβάλλον τεχνικές, καθώς δεν αφήνουν ακαθαρσίες στο τελικό προϊόν.
3. Η διαδικασία γίνεται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία κοντά σε αυτή του δωματίου. Αυτές οι χαμηλές θερμοκρασίες σύνθεσης ελαχιστοποιούν τη θερμική πτητικοποίηση και την αποικοδόμηση των παγιδευμένων ειδών, όπως είναι οι οργανικοί αναστολείς. Ακόμα η εξάτμιση αναστολέων έχει ελάχιστες πιθανότητες και δεν υπάρχει περιορισμός στη σύνθεση της υβριδικής επικάλυψης από τη μέθοδο του sol-gel.
4. Καθώς η μέθοδος sol-gel χρειάζεται υγρό πρόδρομο για να παραχθούν οι διάφορες επικαλύψεις, είναι εφικτό να συνθεθούν με μια ευρεία γκάμα λεπτών φιλμ με πολύπλοκα σχήματα, ώστε να παρέχουν έξτρα προστασία σε διάφορους τομείς.
5. Υλικά με συγκεκριμένο υψηλό πορώδες και συγκεκριμένη περιοχή επιφάνειας μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν σε αυτά η μέθοδος sol-gel.
6. Επιτρέπει ακόμα την ενσωμάτωση πρόσθετων ενώσεων που ευνοεί το μέταλλο με συμπληρωματικές λειτουργικότητες, όπως προστασία από UV, αντι-ρυπαντικό, αντι-αντανακλαστικό, αντίσταση στην υγρασία και διάβρωση, παράλληλα με τις βελτιώσεις των μηχανικών, θερμικών και οπτικών ιδιοτήτων.

Άλλα πρόσθετα όπως Ce(III), Ce(IV) ή Cr(III) μπορούν εύκολα να ενσωματωθούν στο σύστημα του sol-gel και να αυξήσουν την αντίσταση στη διάβρωση του μεταλλικού υποστρώματος Καθώς τα πρόδρομα αντιδραστήρια-είναι κυρίως σε υγρή μορφή, είναι εφικτό να χυτευτούν επικαλύψεις σε περίπλοκα σχήματα όπως έχει αναφερθεί και να παραχθούν λεπτές επιφάνειες χωρίς την ανάγκη λιωσίματος ή χρήσης μηχανήματος.

3.3.6 Μειονεκτήματα Sol-Gel

Οι επικαλύψεις οξειδίων sol-gel έχουν και αρκετά μειονεκτήματα. Είναι πολύ πορώδες με χαμηλή μηχανική ακεραιότητα, για αυτό απαιτείται η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες για να επιτευχθεί μια πυκνή μικροδομή. Αυτή η διαδικασία όμως μπορεί να προκαλέσει κρακς και/ή πλαστικοποίηση στη sol-gel επικάλυψη λόγω του συντελεστή θερμικης διαστολης και των πιθανών χημικών αντιδράσεων.

Οι υψηλές θερμοκρασίες επίσης περιορίζουν την εφαρμογή της sol-gel επικάλυψης σε ευαίσθητα στη θερμοκρασία υποστρώματα και συσκευές.

Παρόλα αυτά, όταν εφαρμοστούν οι κατάλληλες συνθήκες διαδικασίας παράλληλα με τις χημικές συνθέσεις είναι δυνατόν να αναπτυχθούν πυκνές και χωρίς πορώδες υβριδικές επικαλύψεις. Αυτά τα υλικά μπορούν να συνδυάσουν την πυκνότητα, την ευελιξία, τη σκληρότητα και την εύκολη διαδικασία του οργανικού συστατικού με την αντοχή στα καιρικά φαινόμενα και τις χημικές αντιδράσεις του ανόργανου υλικού, παρουσιάζοντας έτσι πολυλειτουργική συμπεριφορά.

3.4 Αναστολείς Διάβρωσης – Μηχανισμοί αυτο-ίασης

3.4.1 Ορισμός και φύση των αναστολέων διάβρωσης – τεχνικές εναπόθεσης

Οι αναστολείς διάβρωσης είναι ενώσεις που μπορεί εύκολα να ενσωματωθούν στην επικάλυψη και όταν χρειαστεί απελευθερώνονται στο μέταλλο για να παρέχουν ενεργή προστασία από τη διάβρωση. Είναι μια οικονομικά αποδοτική σύνθεση και η εφαρμογή της γίνεται εύκολα. Η αποδοτικότητα αυτών των αναστολέων βασίζεται στο γεγονός ότι γενικά περιέχουν αρκετά ετεροάτομα με τη μορφή πολικών λειτουργικών ομάδων όπως OH, NO_2, OCH_3, COOH, NH_2, $COOC_2H_5$, που δεν συνδέονται μεταξύ τους και αποτελούνται από δεσμούς π-ηλεκτρονίων (ομοιοπολικός δεσμός) με τη μορφή εκτεταμένης σύζευξης.

Αυτές οι πολικές ομάδες δρουν ως κέντρα προσρόφησης κατά την αλληλεπίδραση μετάλλου-αναστολέα. Οι μεμβράνες αναστολής που δημιουργούνται από τους αναστολείς διάβρωσης μονώνουν τα μεταλλικά υλικά από το διαβρωτικό περιβάλλον και τα προστατεύουν από την οξείδωση. Οι οργανικοί αναστολείς μπορούν να προσροφηθούν στην μεταλλική επιφάνεια με 3 τρόπους:

1. Με φυσική απορρόφηση, μέσω της αλληλεπίδρασης του θετικά φορτισμένου αναστολέα και της μεταλλικής επιφάνειας μέσω της ηλεκτροστατικής δύναμης των αλληλεπιδράσεων.
2. Με χημική απορρόφηση, μέσω διαμοιρασμού των μη δεσμευτικών και π-ηλεκτρονίων μεταξύ του αναστολέα και του μεταλλικού d-τροχιακού.

3. Με το συνδυασμό της φυσικής και της χημικής απορρόφησης.

Η επικάλυψη παίζει σημαντικό ρόλο στην ενσωμάτωση και στην μεταφορά των αναστολέων. Από την άλλη πλευρά, ακατάλληλη επιλογή αναστολέα ή μήτρας sol-gel μπορεί να προκαλέσει λειτουργικά προβλήματα όπως προσκρούσεις που οφείλονται στην υψηλή οσμωτική πίεση που δημιουργείται από τους διαλυτούς αναστολείς. Με άλλα λόγια να προκληθεί το φαινόμενο της απελευθέρωσης περισσότερων μορίων αναστολέα από ότι θα έπρεπε. Άλλο σημαντικό ζήτημα είναι η χημική διεπαφή μεταξύ αναστολέα και μήτρα sol-gel, όπου μπορεί να αποσυνθέσει τη μήτρα και να επηρεάσει το βαθμό πολυμερισμού κλπ.

Υπάρχουν δύο τύποι διεπαφής που παίζουν σημαντικό ρόλο στην προστασία μετάλλων από τη διάβρωση:

1. Η διεπαφή του μετάλλου και της επικάλυψης.

2. Η διεπαφή της επικάλυψης με το περιβάλλον.

Για αυτό ο έλεγχος της αντίδρασης της διεπαφής κατά τη διάρκεια που γίνεται σε μοριακό επίπεδο, έχει μεγάλη επίδραση στην προστασία κατά της διάβρωσης που προκλήθηκε από την επικάλυψη. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές εναποθέσεις της επικάλυψης πάνω στην μεταλλική επιφάνεια, συμπεριλαμβανομένου:

- της φυσικής εναπόθεσης ατμών (PVD).
- της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης (CVD).
- του ψεκασμού πλάσματου.
- της διαδικασίας sol-gel.

3.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των αναστολέων διάβρωσης

Οι ιδιότητες των αναστολέων διάβρωσης εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως είναι η φύση του διαβρωτικού περιβάλλοντος, η θερμοκρασία του διαλύματος, η ηλεκτρονιακή δομή των αναστολέων κ.α. Γενικά, ένας αναστολέας με ομάδα απελευθέρωσης ηλεκτρονίων όπως είναι το μέθοξυ (OCH_3), το υδροξύλιο (OH^-), οι αμινοομάδες (NH_2) κλπ. με επίπεδη γεωμετρία έδειξαν καλύτερη αποτελεσματικότητα του αναστολέα σε σύγκριση με τους αναστολείς που έχουν ομάδες απόσυρσης

ηλεκτρονίων, όπως είναι οι νιτρομάδες (NO_2), το κυάνιο (CN^-), οι εστέρες ($COOC_2H_5$) κλπ. και δεν εμφανίζουν επίπεδη γεωμετρία.

Οι βασικές απαιτήσεις για τη χρήση αναστολέων είναι:

1. Σχηματισμός ενός αδιαπέρατου και κατάλληλου συμπαγούς φιλμ.
2. Προσιτό κόστος.
3. Μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.
4. Συμβατό με τη μήτρα επικάλυψης.
5. Ελάχιστες επιπτώσεις στην επίδραση της αυτο-ίασης.

Οι αναστολείς διάβρωσης διακρίνονται σε:

1. Οργανικούς: Αυτοί είναι και οι πιο κοινοί αναστολείς που χρησιμοποιούνται λόγω ευκολίας και ευελιξίας στη σύνθεση τους, την υψηλή προστασία που παρέχουν και την ευκολία της εφαρμογής τους στις επιφάνειες.

2. Ανόργανους: Αυτοί μπορεί να είναι:

   1. Ανοδικού ή παθητικού τύπου οι οποίοι κατακρημνίζονται στην ανοδική περιοχή μέσω του σχηματισμού επιφανειακών οξειδίων.
   2. Άλλος τύπος είναι τα οξειδωτικά ανιόντα που σχηματίζουν οξειδωτικό στρώμα όταν υπάρξει απουσία του ατμοσφαιρικού οξυγόνου (χρωμικά, νιτρικά).
   3. Ανοδικοί αναστολείς διάβρωσης μη οξειδωτικών ανιόντων που μπορούν να παθητικοποιήσουν την μεταλλική επιφάνεια μόνο υπό την παρουσία του ατμοσφαιρικού οξυγόνου (μολυβδαίνιο, βολφράμιο, φωσφορικό άλας).
   4. Οι καθοδικοί αναστολείς που γενικά κατακρημνίζονται σε καθοδικές περιοχές και/ή επιβραδύνουν το καθοδικό ρυθμό ανάπτυξης του υδρογόνου, καθυστερώντας τελικά τη διάβρωση (αρσενικό και αντιμόνιο συνδέονται με τα άτομα του υδρογόνου).

3. Πράσινους από φυτικές πηγές.

Με αυτά τα θετικά χαρακτηριστικά που προσφέρουν οι αναστολείς διάβρωσης, οι υβριδικές επικαλύψεις sol-gel ενισχύονται με αυτούς ώστε να αναπτυχθεί η ικανότητα αυτοϊάσης, αντικαθιστώντας το τοξικό Cr(IV).

Κάποιους από τους πιο αποτελεσματικούς και φιλικούς προς το περιβάλλον αναστολείς αντλούνται από:

- Τα άλατα του δημητρίου Ce.
- Το πολυφωσφορικό αλουμίνιο, το οποίο δείχνει και αυτό καλά αποτελέσματα.
- Τους οργανικούς αναστολείς που αντλούνται από τη θειαζόλη και έχουν επίσης καλή αποδοτικότητα.

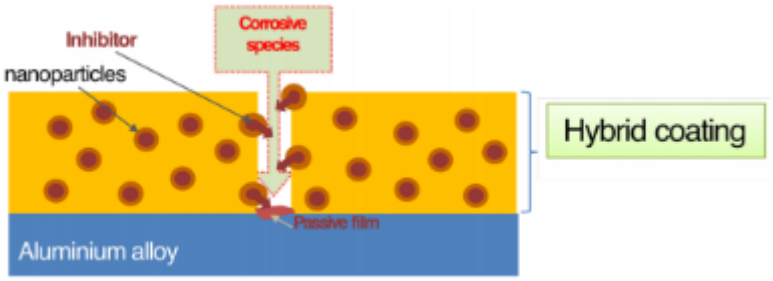
Η ενεργή προστασία απέναντι στη διάβρωση τείνει να μειώσει το ρυθμό διάβρωσης όταν το κύριο διαβρωτικό εμπόδιο (κύρια μήτρα επικάλυψης) είναι χτυπημένο και τα διαβρωτικά στοιχεία είναι σε επαφή με το υπόστρωμα. Αυτές οι επικαλύψεις στόχο έχουν να απελευθερώσουν το ενεργό και αυτοϊασο μέσο αμέσως μόλις η επικάλυψη αποσυντεθεί. Διάφοροι τρόποι υπάρχουν για να παγιδευτούν οι αναστολείς στην επικάλυψη sol-gel και αυτοί είναι:

1. Να προστεθεί ο αναστολέας στη sol-gel επικάλυψη με τέτοιο τρόπο ώστε να μην υπάρχει χημική αντιδράση μεταξύ τους. Η απελευθέρωση του αναστολέα εδώ συμβαίνει μέσω διάχυσης όταν το νερό εισχωρήσει μέσα στη sol-gel μήτρα.
2. Να ενσωματωθεί ο αναστολέας και η μήτρα sol-gel μέσω χημικών δεσμών με οργανικές και ανόργανες λειτουργικές ομάδες. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην ακινητοποίηση του αναστολέα στο sol-gel δίκτυο. Είναι πιθανό από τη μία να διεγερθεί η απελευθέρωση του αναστολέα από τη μήτρα sol-gel με εξωτερικούς παράγοντες. Όμως από την άλλη ένας ισχυρός δεσμός μεταξύ αναστολέα και μήτρας sol-gel μπορεί να οδηγήσει στην αναποτελεσματικότητα της απελευθέρωσης του αναστολέα και έτσι να μην υπάρχει καλή προστασία από τη διάβρωση.
3. Τα σωματίδια του αναστολέα να μην είναι χημικά δεσμευμένα με τη μήτρα του sol-gel. Η σύνδεσή τους εδώ μπορεί να γίνει με λειτουργικές ομάδες στο σύστημα του sol-gel.

3.4.3 Νανοδοχεία με ενσωματωμένους αναστολείς διάβρωσης

Τα Νανοδοχεία με ενσωματωμένους αναστολείς διάβρωσης είναι δυνατόν να περιορίσουν τις ανεπιθύμητες ενεργοποιήσεις των αναστολέων διάβρωσης. Ωστόσο, δεν ελέγχουν σε σημαντικό βαθμό την απελευθέρωση του αναστολέα στη sol-gel μεμβράνη. Καμιά φορά είναι δύσκολο να ελεγχθεί αυτή η απελευθέρωση, γεγονός το οποίο οδηγεί σε ταχύτερη κατανάλωση των ενσωματωμένων αναστολέων. Έχει αναφερθεί επίσης ότι η άναρχη διασπορά των αναστολέων διάβρωσης μέσα στη υβριδική μήτρα πάνω από ένα συγκεκριμένο όριο, έχει επιβλαβή επίδραση στη μεταγενέστερη χημική σταθερότητα και στις ιδιότητες φραγμού των επικαλύψεων. Σε κάποιες περιπτώσεις ακόμα, η ποσότητα αναστολέων που προστίθεται περιορίζεται από τη διαλυτότητα, τη διασπορά στη μήτρα ή από τη συμβατότητα με την επικάλυψη.

Σε αυτό το σημείο λύση έρχονται να δώσουν τα νανοδοχεία, καθώς χωρίς αυτά η ενσωμάτωση των αναστολέων διάβρωσης στις sol-gel επιστρώσεις δεν είναι αποτελεσματική. Αρκετές προσπάθειες έχουν γίνει στην ανάπτυξη μικρό και νανοδοχείων, συμβατών με τις υβριδικές sol-gel επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται για ελεγχόμενη αποθήκευση και απελευθέρωση του αναστολέα διάβρωσης. Παράδειγμα απεικόνισης υβριδικής επικάλυψης που να περιέχει αναστολείς διάβρωσης μέσα σε νανοδοχεία παρατίθεται παρακάτω στην εικόνα 3.6.



Εικόνα 3.6: Υβριδική επικάλυψη που περιέχει αναστολείς διάβρωσης μέσα σε νανοδοχεία [7].

Υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις ενθυλάκωσης όπως είναι:

- Τα μεσοπορώδη ανόργανα υλικά.
- Τα δοχεία πολυμερούς.
- Οι νανοσωλήνες.
- Τα νανοδοχεία με κελύφη πολυηλεκτρολυτών.
- Τα νανοσωματίδια οξειδίου με διαφορετικά σχήματα, μεγέθη, χημική φύση και δομές.

Η απελευθέρωση του ενθυλακωμένου αναστολέα ελέγχεται από περιβαλλοντικούς παράγοντες που όλοι αυτοί οδηγούν στα κρακς της επικάλυψης. όπως είναι:

- Η παρουσία υγρασίας.
- Οι αλλαγές στο τοπικό pH.
- Η ιοντική ισχύς.
- Η θερμοκρασία.
- Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.
- Η μηχανική αντίσταση.

Άλλα ‘έξυπνα δοχεία’ για τους αναστολείς διάβρωσης είναι αυτά που βασίζονται στη ανταλλαγή ιόντος, όπως είναι η διπλής στρώσης υδροξείδια (LDH). Αυτά αποτελούνται από στοίβες αναμειγμένων μεταλλικών υδροξειδίων, θετικά φορτισμένων, σταθεροποιημένα από ανιόντα και μόρια διαλύτη τοποθετημένα ανάμεσα από τα θετικά στρώματα.

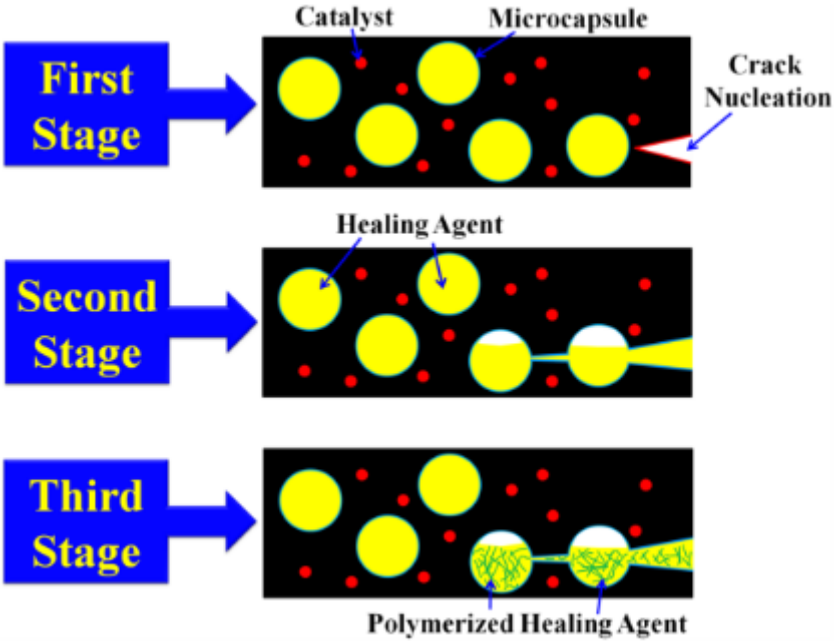
Από πλευράς προστασίας από τη διάβρωση τα LDH έχουν διπλό ρόλο:

1. Απελευθερώνουν ανιοντικούς αναστολείς διάβρωσης.

2. Παγίδευση επιθετικών ανιόντων όπως είναι τα χλωρίδια.

Η απελευθέρωση των αναστολέων μπορεί ακόμα να γίνει έμμεσα και με την αλλαγή του pH. Σε πολύ υψηλά pH οι αναστολείς μπορούν να ανταλλαχθούν με υδροξυλιόντα, ενώ στα πολύ χαμηλά pH οι LDH διαλύονται ελευθερώνοντας εγκλωβισμένους αναστολείς.

Παρακάτω παρουσιάζεται η δράση των αναστολέων διάβρωσης και το πετυχημένο σφράγισμα ενός τυχαίου κρακ.



Εικόνα 3.5: Παράδειγμα σφραγίσματος τυχαίου κρακ στην μεταλλική επιφάνεια [4].

3.4.4 Αξιολόγηση ρυθμού διάβρωσης μιας αυτο-ίασης επικάλυψης

Για να αξιολογηθεί ο ρυθμός διάβρωσης μιας επικάλυψης με αυτο-ίαση σημαντικό ρόλο παίζει:

1. Το μέγεθος της μικροκάψουλας.
2. Το κλάσμα βάρους της μικροκάψουλας στην επικάλυψη.
3. Το πάχος της επικάλυψης.

Γενικά όσες περισσότερες και μεγαλύτερες είναι οι μικροκάψουλες και όσο λεπτότερες είναι οι επικαλύψεις, τόση καλύτερη προστασία παρέχουν από τη διάβρωση. Η αποτελεσματικότητα της αυτο-ίασης, σχετίζεται με την διαθέσιμη ποσότητα του αυτο-ίασου μέσου για τη μεταφορά του σε κάθε τμήμα σχισμένης περιοχής.

3.4.5 Μειονεκτήματα συμβατικών επικαλύψεων με την άμεση ενσωμάτωση αναστολέα διάβρωσης

Στις συμβατικές επικαλύψεις, οι αναστολείς διάβρωσης προστίθενται απευθείας και απελευθερώνονται αυθόρμητα ώστε να παρέχουν ενεργή προστασία από τη διάβρωση. Αν και η άμεση ενσωμάτωση των αναστολέων διάβρωσης μπορεί να παρέχει μια ενεργή προστασία, υπάρχει πιθανότητα να πραγματοποιηθεί η ανεξέλεγκτη απελευθέρωση τους. Αυτή η ανεξέλεγκτη απελευθέρωση έχει σαν αποτέλεσμα την απώλεια της ικανότητας αναστολής σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα. Επίσης, η απευθείας προσθήκη χημικών ενώσεων μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών και της επικάλυψης προκαλώντας πολλά μειονεκτήματα όπως έχει αναφερθεί.

3.5 Παραδείγματα επικαλύψεων και αναστολέων διάβρωσης

3.5.1 Αναστολέας διάβρωσης δημητρίου Ce

Το δημήτριο Ce θεωρείται ένας από τους πιο σημαντικούς αναστολείς διάβρωσης. Η δράση του ξεκινά με την καθοδική αντίδραση κατά την οποία τα ιόντα Ce (3^+) που βρίσκονται στο φιλμ της επικάλυψης, οξειδώνονται σε Ce (4^+) που είναι πιο διαλυτό και τότε μπορεί να απελευθερωθεί από την επικάλυψη και να σχηματιστεί το οξειδωτικό στρώμα που θα προστατεύσει την μεταλλική επιφάνεια.

Η ανασταλτική δράση του δημητρίου Ce βασίζεσαι στο σχηματισμό αδιάλυτων υδροξειδίων στις καθοδικές ζώνες σε περίπτωση που η διάβρωση μπλοκάρει την καθοδική αντίδραση. Αυτοί οι αναστολείς Ce μπορούν άμεσα να ενσωματωθούν σε sol-gel επικαλύψεις ή έμμεσα με την ενσωμάτωση τους σε νανοδοχεία για πιο αποτελεσματική προστασία όπως έχει αναφερθεί.

Ο Montemor έδειξε ότι αυτοί οι αναστολείς μπορούν να μειώσουν το πορώδες του φιλμ επικάλυψης και πιθανώς να μπλοκάρουν ελαττώματα και κρας του.

Ακόμα οι ενώσεις Ce μπορούν να συνεισφέρουν στην καλή συμπύκνωση λόγω του σχηματισμού Si-O-Ce, συνορεύοντας στο δίκτυο της επικάλυψης χωρίς να αυξηθεί το πάχος του sol-gel στρωματος.

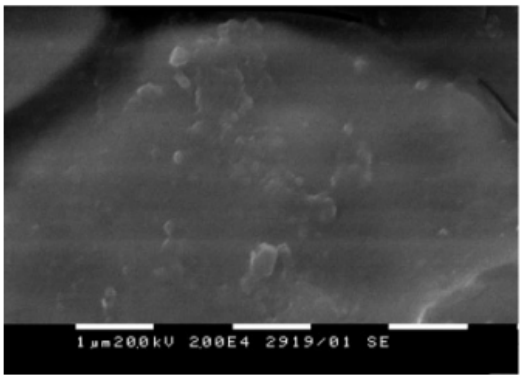
Όμως η υψηλή συγκέντρωση Ce (1000ppm) μπορεί να μειώσει την αντίσταση του φιλμ και να επιδεινώσει το στρώμα της επικάλυψης. Ενδεικτικά μια τιμή των 500ppm είναι ικανή για να βελτιώσει την αντίσταση στη διάβρωση.

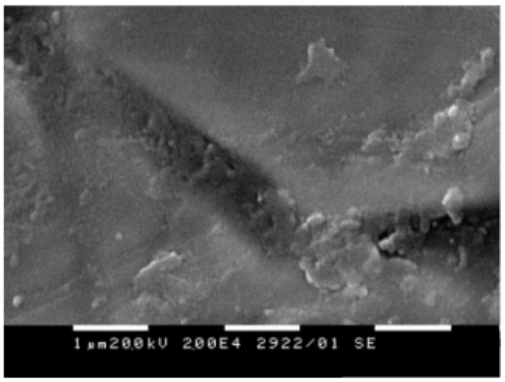
Τα νανοσωματίδια δημητρίας είναι ένα πολυ-λειτουργικό υλικό, το οποίο βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς διαφορετικούς τομείς, όπως είναι η κατάλυση, τα κεραμικά, οι αισθητήρες, τα βιοϋλικά, οι επικαλύψεις και άλλα.

3.5.2 Επικαλύψεις sol-gel με SiO_2

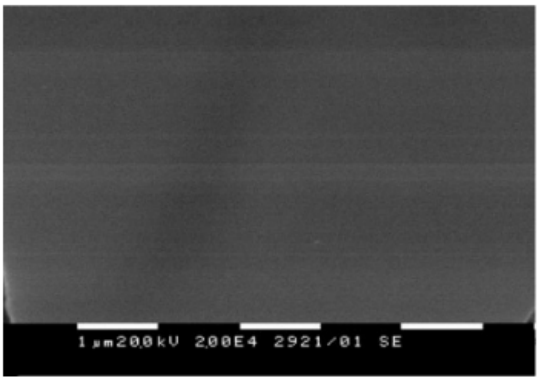
Ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει την οξείδωση του μεταλλικού υποστρώματος είναι η θερμοκρασία διεργασίας. Ο Vasconcelos απέδειξε ότι η διεργασία στους 200°C έφερε καλύτερα αποτελέσματα στην αντίσταση διάβρωσης των φιλμ SiO_2 από ότι η θερμοκρασια των 80°C λόγω της χαμηλότερης συγκέντρωσης υδροξυλίων. Όμως ο Duran απέδειξε ότι η επικάλυψη SiO_2 που εναποτέθηκε σε ανοξείδωτο και γαλβανισμένο χάλυβα, κατεργασμένο στους 550°C, παρουσίασε περισσότερα κρας λόγω της εξάλειψης των οργανικών λειτουργικών ομάδων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, γεγονός που μείωσε την πλαστικότητα της επικάλυψης. Επομένως, ο βέλτιστος συνδυασμός μεταξύ συγκέντρωσης του sol προδρόμου και της θερμοκρασίας της διαδικασίας είναι το κλειδί για να αποκτηθούν SiO_2 επικαλύψεις με καλές προστατευτικές ιδιότητες.

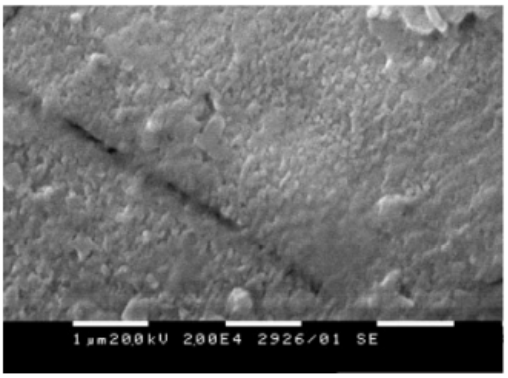
Παράδειγμα των παραπάνω συμπερασμάτων αποτελεί η παρακάτω παρατήρηση. Παρουσιάζονται δύο επικαλύψεις SiO_2 που δημιουργήθηκαν με διαλύματα sol-gel, με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις TEOS μια χαμηλής συγκέντρωσης (0,5M) και μια υψηλής (2,0M). Καλύτερη αποδείχθηκε η επικάλυψη με τη χαμηλότερη συγκέντρωση σε TEOS, η οποία θερμάνθηκε στους 300°C. Η επικάλυψη η οποία αναπτύχθηκε με 2,0M TEOS εμφάνιζε αρκετά κρακς και κάποιες τοπικές διαβρώσεις, σε όποια θερμοκρασία και αν θερμαίνοταν. Από την άλλη όμως η επικάλυψη που αναπτύχθηκε με 0,5M TEOS και θερμάνθηκε στους 300 ^{0}C, δεν εμφάνισε σχεδόν καμία διαφορά με το πως ήταν η επικάλυψη πριν διαβρωθεί. Παρακάτω φαίνονται οι διαφορές των επικαλύψεων πριν και μετά τη διάβρωση με τη βοήθεια του SEM.





Εικόνα 3.6: Επικάλυψη SiO_2 με διάλυμα sol-gel περιεκτικότητας TEOS 0,5M και βαθμούς επεξεργασίας 300^0C. Αριστερά φαίνεται η επικάλυψη πριν τη διάβρωση και δεξιά μετά τη διάβρωση [1].





Εικόνα 3.7: Επικάλυψη SiO_2 με διάλυμα sol-gel περιεκτικότητας TEOS 2,0M και βαθμούς επεξεργασίας 500^0C. Αριστερά φαίνεται η επικάλυψη πριν τη διάβρωση και δεξιά μετά τη διάβρωση [1].

3.5.3 Επικαλύψεις sol-gel με ZrO_2

Το οξείδιο του ZrO_2 έχει υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής και αυτό το καθιστά επιθυμητό για σκληρές και προστατευτικές επικαλύψεις, μειώνοντας παράλληλα το σχηματισμό των κρακς κατά τη διαδικασία σκλήρυνσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι επικαλύψεις του βρίσκονται σε διάφορες εφαρμογές όπως εργαλεία κοπής, αντιδραστήρες πυρηνικής ενέργειας και άλλα. Δείχνει ακόμα καλή χημική σταθερότητα και υψηλή σκληρότητα, το οποίο καθιστά αυτές τις επικαλύψεις καλές από πλευρά προστασίας. Η ζιρκονία εμφανίζεται σε τρεις κρυσταλλικές δομές αναλόγως τη θερμοκρασίας θέρμανσης οι οποίες είναι:

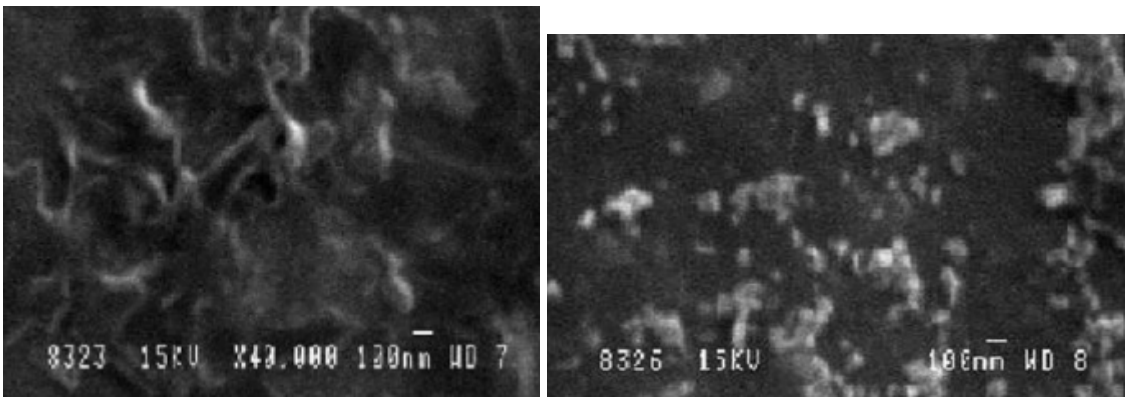
1. Μονοκλινής (μέχρι τους 1100°C).
2. Τετραγωνική (1100 – 2370°C).
3. Κυβική (πάνω από 2370°C).

Από αυτές τις τρεις έχει αναφερθεί ότι η σταθεροποιημένη τετραγωνική δομή είναι η επιθυμητή για χρήση ως προστατευτική επικάλυψη στον χάλυβα. Δοκιμή αποτελεσματικότητας της επικάλυψης του ZrO_2 πάνω σε ανοξείδωτο χάλυβα 304 πραγματοποίησε ο Perdomo, με τη μέθοδο του sol-gel και χρησιμοποιώντας ως πρόδρομο το προποξείδιο του ζιρκονίου ($C_{12}H_{28}O_4Zr$). Αφέθηκε στη συνέχεια στον αέρα, σε ατμόσφαιρα χωρίς οξυγόνο (ατμόσφαιρα αργού ή αζώτου). Το αποτέλεσμα μετά τη δοκιμή σε πολύ επιθετικό περιβάλλον παράτεινε τη ζωή του υλικού σχεδόν 8 φορές περισσότερο σε σχέση με το αν δεν είχε καθόλου προστατευτική επικάλυψη. Άλλη δοκιμή έγινε από το Li πάνω σε κοινό χάλυβα αυτή τη φορά και ανέφερε ότι με θερμική κατεργασία στους 400°C και στους 800°C υπήρξε αντίσταση στη διάβρωση 6,3 και 2,3 φορές περισσότερο αντίστοιχα. Οι επικαλύψεις ήταν ομοιογενείς και χωρίς κρακς.

3.5.4 Επικαλύψεις sol-gel με Al_2O_3

Το οξείδιο του αλουμινίου είναι γνωστό για τις μονωτικές του ιδιότητες και έχει πολύ χαμηλή αγωγιμότητα όσο αφορά την μετάδοση των ηλεκτρονίων, η οποία είναι σημαντική ιδιότητα για τις προστατευτικές επικαλύψεις. Παρά αυτό το σημαντικό πλεονέκτημα, υπάρχει όμως και ένα μειονέκτημα το οποίο είναι η χαμηλή προσκόλληση της επικάλυψης στην επιφάνεια του χάλυβα (συγκεκριμένα στον SS316L). Αυτό μπορεί να οφείλεται στην μεγάλη αναντιστοιχία του συντελεστή θερμικής διαστολής της επιφάνειας του χάλυβα με το οξείδιο του αλουμινίου. Αυτό μπορεί να λυθεί με μια ενδιάμεση συνδετική επικάλυψη μεταξύ της επιφάνειας του χάλυβα και του οξειδίου του αλουμινίου, όταν ως μέθοδο εναπόθεσης της επικάλυψης χρησιμοποιείται το θερμικό πλάσμα. Στην περίπτωση εναπόθεσης της επικάλυψης με τη μέθοδο sol-gel, το ίδιο πρόβλημα μπορεί να λυθεί με προσθήκη ενώσεων πυριτίου.

Στην περίπτωση της μεθόδου sol-gel ο Masalski, πέτυχε άμορφο φιλμ Al_2O_3 πάνω στον ανοξείδωτο χάλυβα 316L (AISI), αλλά τα ποτενσιοδυναμικά αποτελέσματα έδειξαν σοβαρές διακυμάνσεις στο ρεύμα καθιστώντας την επικάλυψη μη σταθερή και λιγότερο προστατευτική σε υψηλά ηλεκτροχημικά δυναμικά. Παρατηρήθηκε όμως ότι το Al_2O_3 μαζί με ενώσεις πυριτίου έχει πολλή χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια και το συμπέρασμα που αντλήθηκε από αυτό ήταν ότι η διεπαφή αυτών των δύο, πιθανόν να είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερή έναντι της διάβρωσης. Αυτό αποδεικνύεται από τη μορφολογία της επικάλυψης που φαίνεται παρακάτω στην **Εικόνα 3.8**, όπου επιβεβαιώνει την επικάλυψη ως ομοιογενής και χωρίς κρακς. Ακόμα, με την αύξηση της θερμοκρασίας δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή στην επικάλυψη, καθώς δεν υπάρχει κάποια υποβάθμιση της.



Εικόνα 3.8: Τοπογραφία επικάλυψης SiO_2/Al_2O_3 πάνω σε χάλύβα 316L AISI. Αριστερά έχει υποστεί θέρμανση στους 500°C και δεξιά στους 700°C [8].

3.5.5 Επικαλύψεις με TiO_2 και CeO_2

Οι επικαλύψεις με TiO_2 έχουν εξαιρετική χημική σταθερότητα, θερμική αντίσταση και χαμηλή αγωγιμότητα ηλεκτρονίων καθιστώντας και αυτές μια πολύ καλή επιλογή για την αντιδιαβρωτική προστασία. Αλλά επικαλύψεις μόνο από TiO_2 φιλμ χρησιμοποιούνται κυρίως στην καταλυτική χημεία και πολύ λίγες από αυτές τις επικαλύψεις έχουν αποδειχτεί ως προστατευτικές για τον χάλυβα. Οι επικαλύψεις με CeO_2 αποτελούν μια παρόμοια περίπτωση. Το δημήτριο Ce όμως είναι πολύ δημοφιλές στις υβριδικές sol-gel επικαλύψεις ως αναστολέα διάβρωσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί.

Κεφάλαιο 4 – Μεθοδολογία μετρήσεων

4.1 Γενικά

Με την ολοκλήρωση της εναπόθεσης των διαφόρων επικαλύψεων στις μεταλλικές επιφάνειες, είναι δυνατό στη συνέχεια να αξιολογηθούν αυτές, με αρκετές τεχνικές χαρακτηρισμού που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα διαφορετικών λειτουργιών. Από αυτές, στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν, η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), η Ποτενσιοδυναμική Πόλωση και η δοκιμή εγχάραξης.

4.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

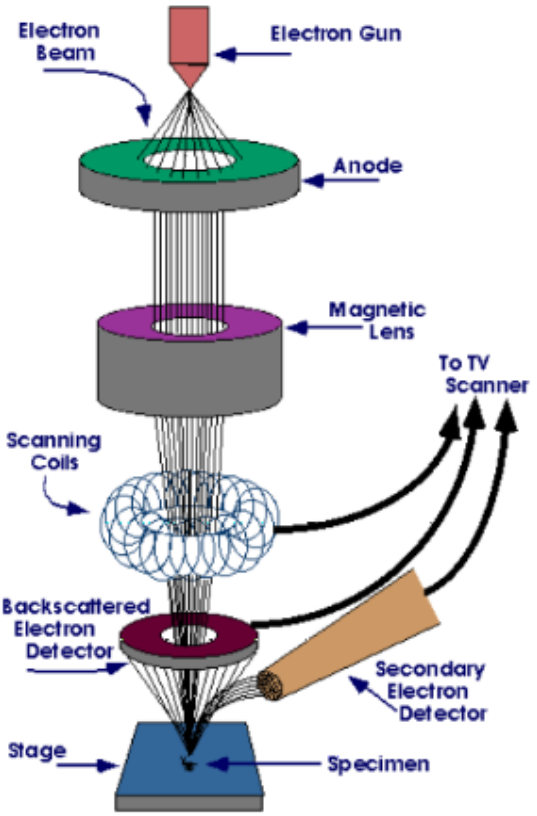
Με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (Scanning Electron Microscope- SEM) έγινε η μελέτη των επιφανειών των μεταλλικών δοκιμίων. Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας. Λειτουργεί με ανάλογο τρόπο του οπτικού μικροσκοπίου με τη διαφορά ότι χρησιμοποιεί μια ηλεκτρονιακή δέσμη υψηλής ενέργειας και μικρής διαμέτρου αντί το φως που έχει ως στόχο την εξέταση αντικειμένων σε λεπτομερή κλίμακα. Αυτό συμβαίνει, γιατί τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης όπως και τα φωτεινά κύματα μπορούν να εστιαστούν, αλλά έχουν τη δυνατότητα εστίασης σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (πχ. κόκκος υλικού). Έτσι, μια ηλεκτρονιακή δέσμη μικρής διαμέτρου σαρώνει μια ορθογώνια περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου. Συγχρόνως και σε απόλυτο συγχρονισμό σαρώνεται μια αντίστοιχη επιφάνεια φθορίζουσας οθόνης που βρίσκεται στο άκρο ενός καθοδικού σωλήνα, ακριβώς όπως συμβαίνει και στην οθόνη της τηλεόρασης. Με αυτό το τρόπο εξάγονται πληροφορίες σχετικά με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό.

Ξεκινώντας τη λειτουργία του το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στην επιφάνεια του δοκιμίου και διεγείρουν μια μικρή μάζα γύρω από το σημείο της σύγκρουσης, προκαλώντας δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας. Η ένταση αυτή, δηλαδή ο αριθμός ανά μονάδα χρόνου των δευτερογενών ηλεκτρονίων, σχετίζεται κυρίως με την κλίση της επιφάνειας του δοκιμίου ως προς τον άξονα της προσπίπτουσας δέσμης. Ως δευτερογενή ηλεκτρόνια ονομάζουμε τα ηλεκτρόνια που διαφεύγουν από την πλευρά εισόδου της δέσμης και έχουν ενέργεια μικρότερη από 50 eV. Ενδεχομένως αφορά ηλεκτρόνια που στο τέλος της τροχιάς τους φθάνουν στην επιφάνεια με ενέργεια μερικών eV. Όμως είναι πιθανότερο να είναι ηλεκτρόνια του δείγματος στα οποία έχει μεταφερθεί μία μικρή ενέργεια μέσω ενός μηχανισμού ανελαστικής σκέδασης- σύγκρουσης με την επιφάνεια του δοκιμίου. Πρόκειται για ηλεκτρόνια της στιβάδας αγωγιμότητας (στα μέταλλα) ή του σθένους (σε ημιαγωγούς και μονωτές), δηλαδή ηλεκτρόνια χαλαρά συνδεδεμένα με τα άτομα του δοκιμίου. Λόγω μικρής ενέργειας είναι δυνατόν να διαφύγουν από το δείγμα μόνο εάν βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια. Τα ηλεκτρόνια αυτά συλλέγονται από τον ανιχνευτή και η παραγόμενη τάση ενισχύεται και διοχετεύεται στον καθοδικό σωλήνα. Η ένταση της δέσμης που προσπίπτει πάνω στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα μεταβάλλεται ηλεκτρονικά αναλόγως της έντασης της δέσμης των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Κατά αυτόν τον τρόπο επάνω στη φθορίζουσα οθόνη σχηματίζεται ανάγλυφη η εικόνα της επιφάνειας που σαρώνεται πάνω στο δοκίμιο. Τα κύρια μέρη που απαρτίζουν το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι:

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

Για την ορθή λειτουργία του μικροσκοπίου, είναι απαραίτητο να υπάρχει υψηλό κενό μέσα στην κολώνα του μικροσκοπίου και μέσα στο θάλαμο δοκιμών πριν την έναρξη της λειτουργίας αλλά και να διατηρείται συμπληρωματική άντληση. Αυτό χρειάζεται για τρεις λόγους:

1. Μια δέσμη ηλεκτρονίων δεν μπορεί να δημιουργηθεί και να κρατηθεί σταθερή μέσα σε αέριο περιβάλλον διότι κατά τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα άτομα του αερίου θα προκαλούσε σπινθήρες (ενεργειακές ανταλλαγές), ιονισμό του αερίου και διάχυση των ηλεκτρονίων.
2. Η κίνηση των ηλεκτρονίων θα εμποδιζόταν από μόρια που μπορούν να προέρχονται από την ίδια την κολώνα ή το παρασκεύασμα. Τα ίδια μόρια ακόμα θα μπορούσαν να αντιδράσουν σχηματίζοντας προϊόντα που θα συσσωρεύονταν επάνω στο παρασκεύασμα, σκιάζοντας τις λεπτομέρειες του.
3. Το νήμα που παράγει τα ηλεκτρόνια τα καιγόταν αμέσως.



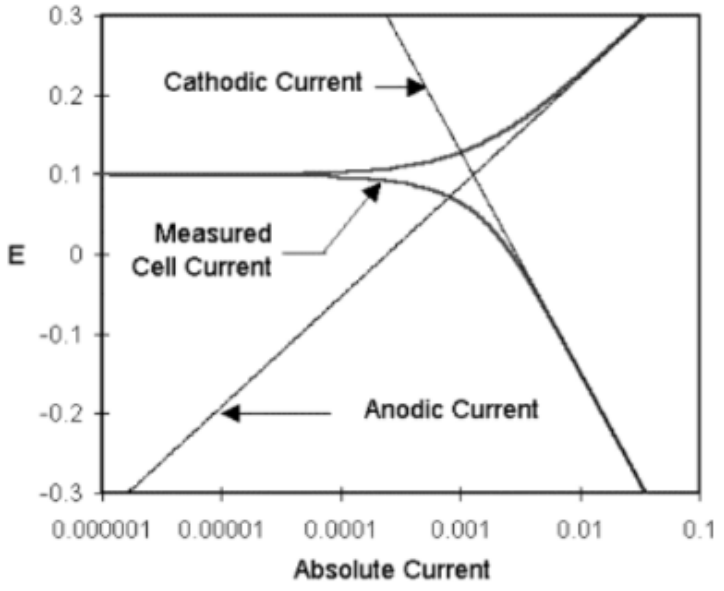
Εικόνα 4.1: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης [1]

Η διάθλαση των ηλεκτρονίων δεν μπορεί να επιτευχθεί με φακούς από γυαλί για την εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων, καθώς τα ηλεκτρόνια δεν διαθλώνται σε αυτό. Η διάθλαση και εστίαση τους μπορεί να πραγματοποιηθεί με μαγνητικά πεδία που παράγονται από σωληνοειδή πηνία. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα των μαγνητικών φακών από τους συμβατικούς, είναι η ρυθμιζόμενη εστιακή απόσταση f, αναλόγως με το ρεύμα που διαρέει το πηνίο και την τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων στη στήλη του μικροσκοπίου. Η δέσμη ηλεκτρονίων χτυπάει το δοκίμιο και παράγει δευτερογενή ηλεκτρόνια και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Με αυτό το τρόπο συλλέγονται από δύο αντίστοιχους ανιχνευτές ηλεκτρονίων και μετατρέπονται σε τάση η οποία ενισχύεται σε ενισχυτή. Αυτή η τάση εφαρμόζεται στο πλέγμα του καθοδικού σωλήνα και προκαλεί την αυξομείωση της έντασης του ρεύματος του καθοδικού σωλήνα και κατά συνέπεια την ένταση της φωτεινής κηλίδας στην οθόνη. Χιλιάδες κηλίδες διαφορετικής έντασης σχηματίζουν την εικόνα, διαδέχοντας η μία την άλλη με πολύ ταχύ ρυθμό και τελικά εμφανίζεται η τοπογραφία του δοκιμίου.

4.1.2 Ποτενσιοδυναμική Πόλωση

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

Παρακάτω στην **Εικόνα 4.2** απεικονίζεται ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα Tafel Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Στον άξονα Χ καταγράφεται ο λογάριθμος της απόλυτης τιμής του ρεύματος και στον άξονα Υ το δυναμικό.



Εικόνα 4.2: Διάγραμμα Tafel – Ανοδική και καθοδική δράση.

Οι ευθείες γραμμές είναι οι θεωρητικές τιμές του ρεύματος για την ανοδική και την καθοδική περιοχή. Το άθροισμα του ανοδικού και του καθοδικού ρεύματος είναι η καμπύλη γραμμή, το οποίο άθροισμα μετράται όταν γίνεται η σάρωση του δυναμικού με τον ποτενσιοστάτη. Η "κορυφή" που δημιουργείται στην καμπύλη είναι το σημείο όπου η αντίδραση περνάει από την καθοδική στην ανοδική περιοχή ή αντίστροφα, λόγω του λογάριθμου άξονα του ρεύματος. Κατά τη διάρκεια του πειράματος της διάβρωσης και της γραμμικής εξάρτησης που αναμένεται μεταξύ του δυναμικού και του logI, η λογαρίθμηση του άξονα είναι αναγκαία εξαιτίας του μεγάλου εύρους στις τιμές του ρεύματος. Αυτό συμβαίνει, λόγω ύπαρξης του φαινομένου της παθητικοποίησης που είναι δυνατόν να εμφανιστούν διαφορά 6 τάξεων στη τιμή του ρεύματος.

Εάν το μέταλλο αφεθεί να ισορροπήσει στον ηλεκτρολύτη χωρίς να γίνει καμία σύνδεση με τον ποτενσιοστάτη, θα αποκτήσει μια σταθερή τιμή δυναμικού, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit Potential, OCP). Το δυναμικό αυτό OCP ή αλλιώς δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) θεωρείται το δυναμικό που δημιουργείται στην διεπιφάνεια μετάλλου – διαλύματος από το σύνολο των ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων.

Δυναμικό OCP έχουμε στην περίπτωση που υπάρχει ισορροπία μεταξύ των ανοδικών και των καθοδικών αντιδράσεων, όταν δηλαδή οι δύο αυτές δράσεις γίνονται με τον ίδιο

ρυθμό και η ροή ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο αντιδράσεων εξισορροπείται. Με άλλα λόγια στο δυναμικό διάβρωσης E_{corr} το ρεύμα αναγωγής i_{red} το οποίο θεωρείται αρνητικό, ισούται κατά απόλυτο τιμή με το ρεύμα οξείδωσης i_{ox}, το οποίο είναι κατά σύμβαση θετικό. Επομένως το συνολικό ρεύμα του συστήματος ισούται με το μηδέν.

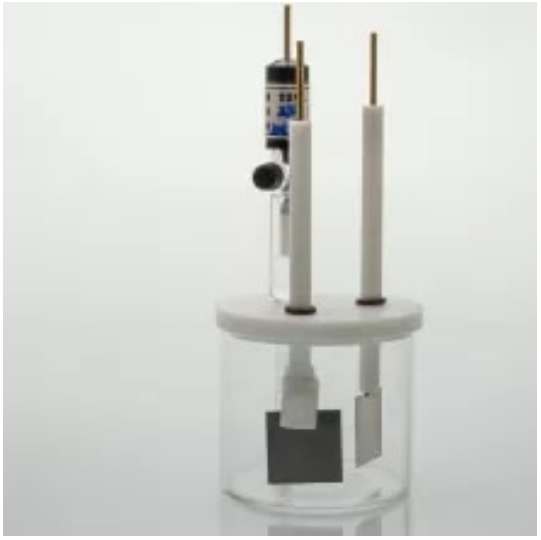
Το δυναμικό του μετάλλου έτσι είναι ο λόγος που η ανοδική και η καθοδική δράση γίνονται με τον ίδιο ρυθμό. Στην περίπτωση που η ανοδική δράση απελευθερώσει πολλά ηλεκτρόνια στο μέταλλο, η περίσσεια ηλεκτρονίων θα μετατοπίσει το δυναμικό του μετάλλου σε ηλεκτραρνητικότερες τιμές, κάτι που θα επιβραδύνει την ανοδική δράση και θα επιταχύνει την καθοδική. Έτσι θα αντισταθμιστεί η αρχική αναταραχή του συστήματος. Όσο αφορά όμως στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, αρχικά η τιμή του OCP μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου, όταν το δοκίμιο βυθιστεί στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι χρειάζεται ορισμένο χρόνο προκειμένου να προσαρμοστεί το προστατευτικό στρώμα του δοκιμίου που είχε σχηματιστεί στις ατμοσφαιρικές συνθήκες και να σχηματιστεί καινούριο, που να ανταποκρίνεται στις νέες απαιτήσεις.

Η τομή του ανοδικού με του καθοδικού ρεύματος αποτελεί την πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης i_{corr} ενώ το δυναμικό σε αυτό το σημείο αποτελεί το E_{corr} και συνήθως ταυτίζεται με το OCP. Σε όλα τα συστήματα διάβρωσης το i_{corr} και ο ρυθμός διάβρωσης είναι συνάρτηση πολλών μεταβλητών του συστήματος όπως το είδος του μετάλλου, η σύνθεση του διαλύματος, η θερμοκρασία, η επιφάνεια του μετάλλου κ.α.

Ιδανική για τη μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης είναι η ηλεκτροχημική τεχνική της Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, ένα μικρό μέρος της επιφάνειας του μετάλλου (με διαστάσεις 1*1*1) έρχεται σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα (3% κ.β. διαλύματος NaCl) το οποίο προσομοιάζει το περιβάλλον της εφαρμογής που μελετάται.

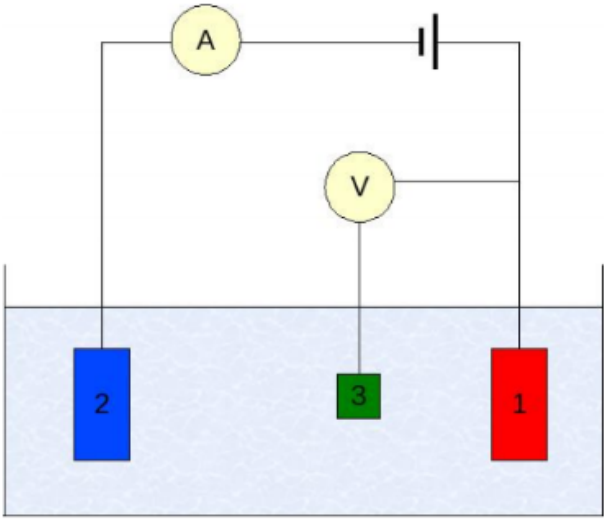
Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρολυτικό κελί, η διάταξη του οποίου φαίνεται στην **Εικόνα 4.3**, το οποίο περιλαμβάνει τα παρακάτω στοιχεία:

- Το ηλεκτρόδιο εργασίας, δηλαδή το δοκίμιο του χάλυβα που θα υποστεί διάβρωση.
- Το ηλεκτρόδιο αναφοράς το οποίο ήταν ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl.
- Το ηλεκτρόδιο μέτρησης το οποίο ήταν ένα ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου.



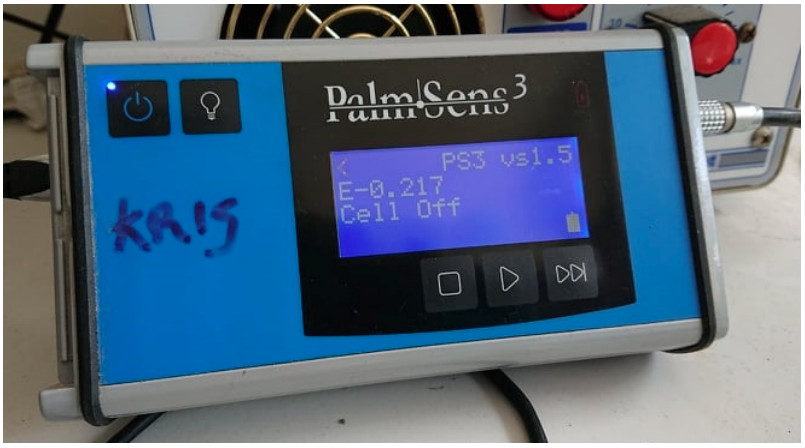
Εικόνα 4.3: Διάταξη του ηλεκτρολυτικού κελιού.

Τα ηλεκτρόδια αυτά συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη ο οποίος επιβάλει αρχικά ένα δυναμικό και στη συνέχεια μεταβάλει το δυναμικό με σταθερό ρυθμό και καταγράφει την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα. Η σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του κελιού τριών ηλεκτροδίων, στο οποίο πραγματοποιείται η Ποτενσιοδυναμική δοκιμή παρουσιάζεται στην **Εικόνα 4.4.**.



Εικόνα 4.4: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του κελιού τριών ηλεκτροδίων: όπου 1) ηλεκτρόδιο εργασίας, 2) ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου και 3) ηλεκτρόδιο αναφοράς [3].

Στο πλαίσιο της διπλωματικής χρησιμοποιήθηκε ο ποτενσιοστάτης όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4.5** που ελέγχει τη διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς, και παράλληλα μετράει το συνολικό ρεύμα I_{total} μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου μέτρησης. Οι τιμές του ολικού ρεύματος (υπό την μορφή του λογαρίθμου της απόλυτης τιμής του ρεύματος) και του δυναμικού που επιβλήθηκε καταγράφθηκαν στον υπολογιστή υπό τη μορφή διαγράμματος (διάγραμμα Tafel).



Εικόνα 4.5: Ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής Πόλωσης.

Αρχικά, ορίστηκε στον ποτενσιοστάτη το εύρος των τιμών δυναμικού που θα ασκηθεί καθώς και το βήμα (mV/sec) άσκησης. Από τα διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (καμπύλη Tafel) υπολογίζεται τόσο το ρεύμα διάβρωσης i_{corr}, όσο και το δυναμικό διάβρωσης E_{corr}.

4.1.3 Δοκιμή εγχάραξης

Η αποτελεσματική εναπόθεση της επικάλυψη πάνω στην μεταλλική επιφάνεια έχει ως κύριο στόχο την προστασία του μετάλλου, ενισχύοντας με αυτό το τρόπο την ανθεκτικότητα του. Όμως διάφορες δραστηριότητες που συμβαίνουν πάνω στην επιφάνεια μπορεί να οδηγήσει στη χαραγή της. Για αυτό η αντοχή κατά των χαραγών είναι κρίσιμη και πρέπει να ενισχυθεί διατηρώντας τις βασικές λειτουργίες της συγκεκριμένης επίστρωσης [**3**].

Οι επικαλύψεις που παρήχθησαν στη διπλωματική εργασία είναι μικρού πάχους, το οποίο σημαίνει ότι η αντοχή της προσκόλλησης τους έχουν κρίσιμη σημασία. Αν δεν έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην προσκόλλησης της επικάλυψης πάνω στην μεταλλική επιφάνεια, τότε η αποκόλληση κάποιου μέρους της είναι πολύ πιθανή. Παράλληλα η χαμηλή συνοχή της μπορεί να προκαλέσει θραύση. Έτσι με την εμφάνιση αυτών των προβλημάτων, καθίσταται αναγκαία η αξιολόγηση της προσκόλλησης της επίστρωσης στο υλικό. Αυτό μπορεί να γίνει με διάφορες τεχνικές συμπεριλαμβάνοντας ωστόσο αρκετούς περιορισμούς. Σε αυτές τις τεχνικές αναφέρεται και η δοκιμή εγχάραξης που προτάθηκε από τους Heavens και Benjamin και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για την αξιολόγηση των επιφανειακών φιλμ. Σαν τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως από το 1950 ενώ παράλληλα παρέχει πληροφορία για την σκληρότητα του υλικού. Διεξάγει επιτυχώς αποτελέσματα και για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται σαν εργαλείο ποιότητας στη γραμμή παραγωγής ([**4**], [**5**]).

Γενικά, η αντοχή στην χάραξη αναφέρεται στους όρους τριβής, προσκόλλησης και διάβρωσης αξιολογώντας με αυτό το τρόπο το προϊόν ως προς το βαθμό παραμόρφωσης του. Όμως οι αιτίες χαραγών του παραμένουν περίπλοκες για να ερμηνευθούν και να επεξηγηθεί η σχέση μεταξύ ιδιοτήτων επικάλυψης με τη δομή της και την αντοχή της σε συνθήκες εγχάραξης.

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται σε δοκίμια για τους εξής λόγους:

- Αξιολόγηση αντίστασης ενός συγκεκριμένου υλικού στη χάραξη.
- Ταξινόμηση αντίστασης του εξεταζόμενου υλικού συγκριτικά με τα υπόλοιπα υλικά.
- Προσδιορισμός συντελεστή χάραξης του υλικού [**6**].

4.1.4 Περιγραφή της δοκιμής εγχάραξης

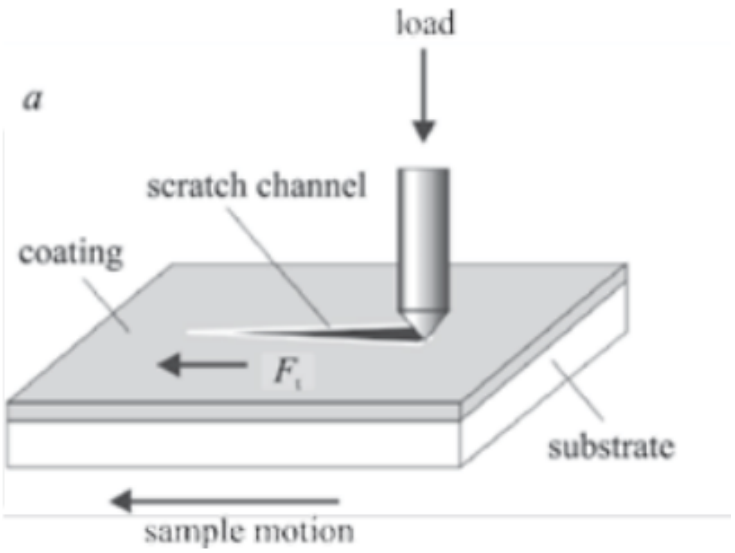
Στη δοκιμή αυτή μία κινητή αδαμάντινη ακίδα καθορισμένης γεωμετρίας σύρεται κατά μήκος της επιφάνειας ενός επικαλυμμένου δείγματος υπό σταθερή ταχύτητα καθορισμένης δύναμης σε μία καθορισμένη απόσταση. Η δύναμη αυτή μπορεί:

- Να είναι σταθερή.
- Να αυξάνεται προοδευτικά.
- Να αυξάνεται σταδιακά.

Η αδαμάντινη ακίδα έχει τυπικά γεωμετρία Rockwell C με γωνία 120^0 και μία σφαιρική κορυφή ακτίνας 200 μm. Η αλλαγή της ακτίνας κορυφής χρησιμεύει στην αλλαγή της ασκούμενης πίεσης κατά την επαφή της ακίδας με το δοκίμιο. Κατά την δοκιμή η ακίδα συντελεί στην πρόκληση πλαστικής παραμόρφωσης του μεταλλικού υποστρώματος και αυτή η παραμόρφωση δημιουργεί μία διατμηματική δύναμη στην διεπιφάνεια επίστρωσης/μετάλλου περιφερειακά του αποτυπώματος που παράγεται στο συγκεκριμένο σημείο. Η εφαπτόμενη δύναμη, το βάθος διείσδυσης και τα εκπεμπόμενα ακουστικά σήματα καταγράφονται ως δευτερεύοντα δεδομένα δοκιμής μαζί με την κανονική δύναμη.

Μετά την ολοκλήρωση της δοκιμής, το αποτύπωμα της ακίδας αναλύεται μικροσκοπικά για συγκεκριμένες αστοχίες όπως είναι οι ρωγματώσεις, η παραμόρφωση, η κάμψη ή ακόμα και η αποκόλληση της επικάλυψης. Το κρίσιμο φορτίο L_c ορίζεται ως το φορτίο που συσχετίζεται με την αστοχία που έχει προκληθεί. Το φορτίο αυτό συνδέεται με την πρόσφυση και την αντοχή στη φθορά του συστήματος επικάλυψης/ υποστρώματος.

Εξαρτάται από τις παραμέτρους της δοκιμής (γεωμετρία της κινητής ακίδας, ταχύτητα, ρυθμό του επιβαλλόμενου φορτίου) καθώς και από τις ιδιότητες του επικαλυμμένου δείγματος (πάχος επικάλυψης, επιφανειακή τραχύτητα και μικροδομή, σκληρότητα, συντελεστή ελαστικότητας, δύναμη θραύσης). Παρακάτω η **Εικόνα 4.6** απεικονίζει τη δοκιμή.



Εικόνα 4.6: Σχηματική απεικόνιση δοκιμής εγχάραξης [7].

Κάποιες αρχές της δοκιμής εγχάραξης σημειώνονται παρακάτω:

- Όταν στο δοκίμιο επιβάλλεται σταθερό φορτίο, η δύναμη ασκείται σταθερά και διατηρείται κατά τη διάρκεια εγχάραξης. Σε περίπτωση που αυξηθεί το φορτίο, κατά τη διάρκεια διαδρομής της ακίδας μπορεί να δημιουργηθεί μια αστοχία του επικαλυμμένου δοκιμίου, η οποία προσδιορίζει το κρίσιμο φορτίο.

- Όταν η επιβολή του φορτίου αυξάνεται προοδευτικά, η κορυφή της ακίδας μετακινείται πάνω στο δοκίμιο αυξάνοντας γραμμικά την δύναμη της μέχρι να φτάσει στην μέγιστη προκαθορισμένη. Στο σημείο που συμβεί η ζημιά του δοκιμίου καταγράφεται το κρίσιμο φορτίο.

- Αν ο χώρος του δοκιμίου είναι περιορισμένος, η αύξηση σταδιακώς του φορτίου καθ'όλη τη διάρκεια εγχάραξης του δοκιμίου μπορεί να δώσει σημαντικά συμπεράσματα.

Οι δοκιμές στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής πραγματοποιήθηκαν με την χρήση του μηχανήματος CSEM Revetest® Scratch Tester στο εργαστήριο της ΕΒΕΤΑΜ Α.Ε. στο παράρτημα των Θηβών, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4.7**.

Εικόνα 4.7: CSEM Revetest® Scratch Tester.

Εικόνα 4.8: Μονάδα ελέγχου της επιβαλλόμενης δύναμης.

Κεφάλαιο 5: Τεχνική Sol-Gel - Προετοιμασία δοκιμίων

5.1 Γενικά

Στο κεφάλαιο αυτό, μελετάται ο τρόπος ανάπτυξης επικαλύψεων αντιδιαβρωτικής προστασίας σε μεταλλικές επιφάνειες κραμάτων κοινού ανθρακούχου χάλυβα. Οι επικαλύψεις αυτές είναι φιλικές προς το περιβάλλον και βασίζονται σε υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, με ή χωρίς τη χρήση αναστολέων διάβρωσης. Οι αναστολείς διάβρωσης χρησιμοποιούνται καθώς προσφέρουν στις sol-gel επικαλύψεις την ιδιότητα της αυτο-ίασης όπως έχει αναφερθεί, κάτι το οποίο οι sol-gel επικαλύψεις από μόνες τους δεν έχουν αυτή τη δυνατότητα. Για αυτό το λόγο οι sol-gel επικαλύψεις χωρίς την προσθήκη των αναστολέων διάβρωσης δεν μπορούν να παρέχουν μακροχρόνια προστασία, καθώς εμφανίζουν μικροπόρους, ρωγμές και περιοχές χαμηλής πυκνότητας διασταύρωσης του δικτύου της επικάλυψης. Η προσθήκη αυτή των αναστολέων στο σκελετό του sol-gel γίνεται με την ενθυλάκωση τους μέσα σε ειδικά νανοδοχεία.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρήχθησαν υβριδικές, δηλαδή ανόργανες-οργανικές επικαλύψεις, οι οποίες εναποτέθηκαν μέσω της μεθόδου εμβάπτισης (dip coating) πάνω σε δοκίμια ανοξείδωτου χάλυβα Συγκεκριμένα αναπτύχθηκαν πέντε διαφορετικές συνθέσεις επικαλύψεων. Στις δύο από αυτές έγινε προσθήκη διαφορετικών αναστολέων διάβρωσης (MBI, MBT), στις άλλες δύο έγινε προσθήκη αλάτων δημητρίου Ce με διαφορετική αναλογία (1/99 Ce/Si, 5/95 Ce/Si) και στην τελευταία με προσθήκη διασυνδετικών μορίων υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI). Πέραν του διαλύματος sol-gel, χρειάζεται η προετοιμασία της επιφάνειας όλων των δοκιμίων που θα επικαλυφθούν, ώστε να επιτευχθεί καλή πρόσφυση μεταξύ της επικάλυψης και του υποστρώματος του χάλυβα. Αυτή η προετοιμασία της επιφάνειας, μαζί με την ανάλυση των πειραματικών διαδικασιών που διεξήχθησαν για τη δημιουργία των πέντε διαφορετικών συνθέσεων που αναφέρθηκαν, επισημαίνονται παρακάτω.

5.1.1 Προετοιμασία του υποστρώματος

Οι επικαλύψεις αναπτύχθηκαν σε μεταλλικά δοκίμια κράματος ανοξείδωτου χάλυβα. Οι διαστάσεις των μεταλλικών δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν 5 cm x 1,9 cm x 0,3 cm.

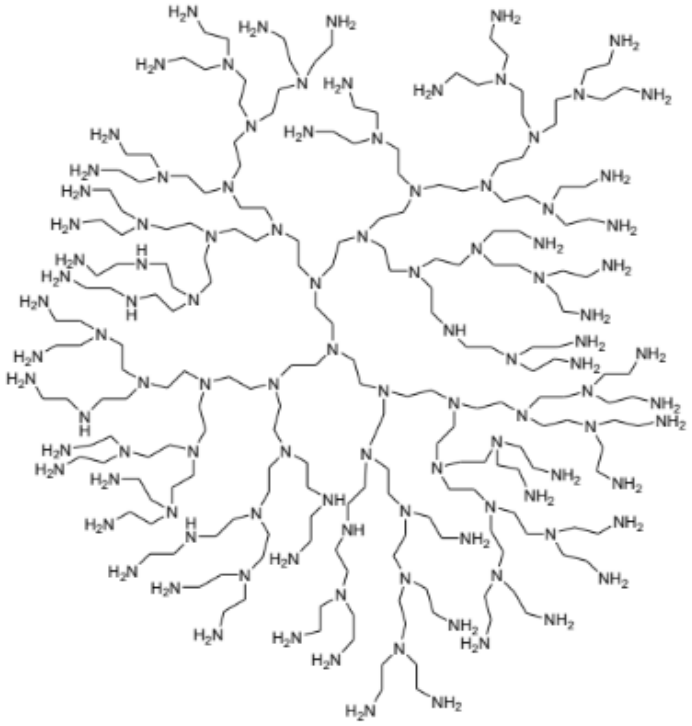
Πριν την εναπόθεση οποιασδήποτε επικάλυψης σε κάποιο δοκίμιο απαιτείται η επιφανειακή κατεργασία του υποστρώματος. Αρχικά πλένονται τα δοκίμια με αλκαλικό σαπούνι, ξεπλένονται με νερό της βρύσης και μετά βρέχονται με απιονισμένο νερό. Παράλληλα φτιάχνεται διάλυμα σε ποτήρι ζέσεως που αποτελείται από 400ml H_2O και 8g NaOH και θερμαίνεται στους 55^oC για 10 λεπτά. Μόλις στεγνώσουν τα δοκίμια, τοποθετούνται σε αυτό το διάλυμα και αφήνονται για 7 λεπτά να καθαριστούν. Όταν περάσει ο απαιτούμενος χρόνος, αφαιρούνται από το διάλυμα και αφήνονται να στεγνώσουν.

Εικόνα 5.1: Δοκίμια ανοξείδωτου χάλυβα μετά τον καθαρισμό της επιφάνειας.

Οι επικαλύψεις παρασκευάστηκαν με βάση την υδατική sol-gel τεχνική, κατά την οποία σε πρώτη φάση δημιουργούνται πυριτικά νανο-σωματίδια από την υδρόλυση των σιλανίων. Στη συνέχεια, σε δεύτερη φάση πραγματοποιείται η διασύνδεση των πυριτικών νανο-σωματιδίων μέσω ενός διασυνδετικού μέσου της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI) με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ομοιογενούς και πυκνού προστατευτικού στρώματος πάνω στην επιφάνεια του χάλυβα.

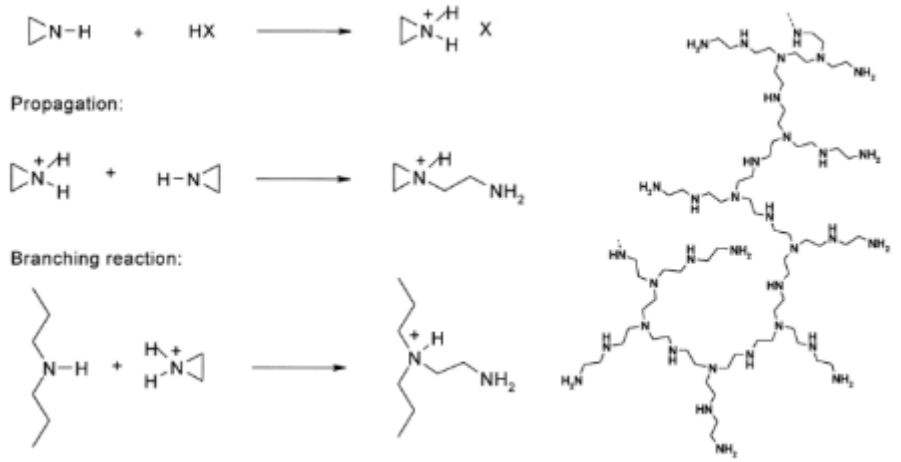
5.1.2 Πολυαιθυλενιμίνη PEI

Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) αποτελεί ένα τυπικό παράδειγμα μιας γενικότερης κατηγορίας των δενδριτικών πολυμερών. Το συγκεκριμένο πολυμερές είναι μια αλειφατική πολυαμίνη με πολλές λειτουργικές ομάδες στην περιφέρεια μιας, κατά προσέγγιση, σφαιροειδούς δομής (**Εικόνα 5.2**).



Εικόνα 5.2: Χημική δομή της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI).

Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) λαμβάνεται από τον κατιονικό πολυμερισμό της αζιριδίνης, είτε σε υδατικό ή αλκοολικό διάλυμα με θέρμανση, είτε απουσία διαλυτών σε χαμηλή θερμοκρασία, ακολουθώντας την πορεία αντιδράσεων έναρξης, προόδου και δημιουργίας διακλαδώσεων όπως απεικονίζονται στην **Εικόνα 5.3.**



Εικόνα 5.3: Πορεία αντιδράσεων για το σχηματισμό της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI).

Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού δραστικών ομάδων στις άκρες του μορίου, ένα σε κάθε άκρη μιας διακλάδωσης, τα υλικά αυτά παρουσιάζονται εξαιρετικά λειτουργικά. Τα υλικά αυτά είναι διαλυτά σε ένα μεγάλο αριθμό οργανικών διαλυτών. Είναι δυνατόν να εγκλεισθούν στο εσωτερικό τους συγκεκριμένης χημικής δομής ενώσεις, όπως μικρού μοριακού βάρους μόρια ή ιόντα με αποτέλεσμα να μπορούν να δράσουν ως φορείς ενώσεων, κυρίως μη υδατοδιαλυτών, κατ΄ αντιστοιχία με τις κυκλοδεξτρίνες. Ακόμα, οι επιφανειακές ομάδες μπορεί να τροποποιηθούν κατάλληλα ώστε να αποτελέσουν τη μήτρα για επιλεκτική αλληλεπίδραση με μόρια ή ιόντα του άμεσου περιβάλλοντός τους. Αυτές οι ιδιότητες είναι χρήσιμες σε μια σειρά βιομηχανικών εφαρμογών όπως στη βιομηχανία χάρτου για την κροκίδωση αρνητικά φορτισμένων ινών ή ως προσθετικό στην παραγωγή χαρτιού εκτυπωτών. Οι χηλικές ιδιότητές της την καθιστούν χρήσιμη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και την αφαίρεση από εκεί μεταλλικών ιόντων **[13]**.

5.1.3 Παρασκευή αρχικού αιωρήματος σιλανίων

Για την παρασκευή του αιωρήματος sol-gel αρχικά χρειάζεται ένα δοχείο ζέσεως μέσα στο οποίο θα προστεθούν 64,6 ml απιονισμένου νερού με τη χρήση ογκομετρικού σωλήνα. Αφού προστεθούν, προστίθενται ακόμα στο ίδιο δοχείο, μέσω μίας πιπέτας, 0,19 mL άνυδρου οξικού οξέος (CH_3COOH) συγκέντρωσης 0,05M της εταιρείας Merck Millipore και μάρκας EMSURE®. Στη συνέχεια τοποθετείται αμέσως ένας μαγνήτης ανάδευσης και ξεκινά η ανάδευση του διαλύματος που αποτελείται από απιονισμένο νερό και άνυδρο οξικό οξύ (**[1], [2]**). Το οξικό οξύ χρησιμοποιείται για την επιτάχυνση των αντιδράσεων (υδρόλυσης – συμπύκνωσης) που λαμβάνουν χώρα όταν προστεθούν τα αλκοξυσιλάνια στο νερό. Για αυτόν το λόγο χρησιμοποιούνται γενικότερα στη διαδικασία παραγωγής σιλανίων οι καταλύτες, αλλά χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή αν θα χρησιμοποιηθούν όξινοι ή βασικοί. Αυτό συμβαίνει γιατί το pH του μίγματος αντίδρασης που εξαρτάται από τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη, επηρεάζει το σχηματισμό και τη δομή των υλικών των sol-gel ο οποίος ασκεί επίδραση στις αντιδράσεις υδρόλυσης – συμπύκνωσης **[4]**.

Το παραπάνω αιώρημα αναδεύεται για χρονικό διάστημα περίπου πέντε λεπτών σε θερμοκρασία δωματίου κάτω από απαγωγό αερίων. Στη συνέχεια προστίθενται σταγόνα-σταγόνα υπό ανάδευση 42,8ml 3-γλυκιδοπροπυλτριμεθοξικό πυριτικό άλας (GPTMS) με χημικό τύπο $C_9H_{20}O_5Si$ της εταιρείας Alfa Aesar, μέσω ενός ογκομετρικού σωλήνα. Με αυτό το τρόπο διευκολύνεται η υδρόλυση του προδρόμου αντιδραστηρίου οργανοαλκοξυσιλανίων GPTMS στο διάλυμα. Αφού ολοκληρωθεί η προσθήκη του GPTMS, προστίθεται στη συνέχεια πάλι με την χρήση ογκομετρικού σωλήνα 13,29ml τετρααίθυλορθο-πυριτικού άλατος (TEOS) με χημικό τύπο $C_8H_{20}O_4Si$ της εταιρείας Aldrich Chemistry, το οποίο υδρολύεται επίσης στο νερό. Παρακάτω στην **Εικόνα 5.4** επισυνάπτονται τα αντιδραστήρια GPTMS και TEOS που χρησιμοποιήθηκαν.

Εικόνα 5.4: Τετρααίθυλορθο-πυριτικό άλας- TEOS, >99%, Aldrich Chemistry (αριστερά) και 3- γλυκιδοξυπροπυλτριμεθοξικό πυριτικό άλας- GPTMS, 97%, Alfa Aesar (δεξιά).

Στο διάλυμα αυτό πραγματοποιούνται αρχικά οι αντιδράσεις **υδρόλυσης** των αλκοξειδίων του πυριτίου ($Si\text{-}OCH_3CH_2 + H_2O \rightarrow SiOH + CH_3CH_2OH$) που προέρχονται από το TEOS και των οργανοαλκοξυσιλανίων ($Si\text{-}OCH_3 + H_2O \rightarrow SiOH + CH_3OH$) που προέρχονται από το GPTMS, καθώς και οι αντιδράσεις συμπύκνωσης μεταξύ των σιλανολών (SiH_3OH) που προέρχονται από την υδρόλυση των TEOS και GPTMS. Στην υδρόλυση των TEOS και GPTMS δηλαδή, οι ομάδες Si-OR αντιδρούν με το νερό για να σχηματιστούν οι ομάδες Si-OH. Στην περίπτωση των αντιδράσεων **συμπύκνωσης των σιλανολών** παράγονται από κοινού δεσμοί Si-O-Si και επιπλέον CH_3CH_2OH όταν το πρόδρομο είναι το TEOS και CH_3OH όταν το πρόδομο είναι το GPTMS. Αν συμβεί **συμπύκνωση ύδατος** τότε και στις δύο περιπτώσεις του TEOS και GPTMS παράγονται πάλι οι δεσμοί Si-O-Si και H_2O.

Στη φάση της συμπύκνωσης δηλαδή, οι ομάδες Si-OH, OH-Si ή Si-OR, OH-Si συνενώνονται δημιουργώντας δεσμούς Si-O-Si. Τα παραγόμενα αυτά προϊόντα είναι σιλοξάνες και έχουν ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 3.

Με αυτό το τρόπο δημιουργείται το πυριτικό δίκτυο νανοσωματιδίων. Αυτό το δίκτυο αποτελείται από ενώσεις με δεσμούς Si-O-Si οι οποίες λειτουργούν σαν εμπόδια στη διείσδυση υλικών στο μεταλλικό υπόστρωμα. Το τελικό αιώρημα υπόκειται σε γήρανση τριών ημερών υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 5.5**. Με την πάροδο αυτών των 3 ημερών, δίνεται στο διάλυμα ο απαραίτητος χρόνος για να παραχθούν τα πυριτικά νανο-ολιγομερή, ύστερα από την συμπύκνωση των σιλανολών (**[1], [2]**).

Εικόνα 5.5: Γήρανση τελικού διαλύματος sol-gel για 3 μέρες.

Το διάλυμα που δημιουργείται μετά το πέρας των τριών ημερών καλείται εν συντομία **SNAP** (Self-assembled nanophase particle) και αποτελεί τη βάση για όλες τις επικαλύψεις που θα δημιουργηθούν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Αφού λοιπόν παρασκευαστεί το διάλυμα του sol-gel για τη σύνδεση των νανο-ολιγομερών, στη συνέχεια διαλύονται 0,7g του διασυνδετικού μορίου υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI) με MB = 25.000 σε 10ml απιονισμένου νερού και προστίθενται 0,2g πολυμεθακρυλικού άλατος του αμμωνίου (διασπορέας με την εμπορική ονομασία Darvan- C της εταιρείας Vanderbilt-USA) και αναδεύεται όπως φαίνεται στην **Εικόνα 5.6**. Αυτός ο διασπορέας έχει ως σκοπό την άμβλυνση του προβλήματος της δημιουργίας συσσωματώσεων, αναπτύσσοντας έτσι μια πιο ομοιόμορφη επικάλυψη, ενώ το διασυνδετικό μόριο αποτελείται από αμινο-ομάδες στις άκρες των διακλαδώσεών τους. Ο λόγος που προστίθενται συγκεκριμένα 0,7g PEI βασίζεται σε αποτελέσματα στοιχειομετρικών υπολογισμών του αριθμού των αμινομάδων που απαιτούνται για τη διασταύρωση του πυριτικού δικτύου. Πράγματι μελέτες έχουν δείξει ότι αυτή η ποσότητα παρέχει καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Αυτό ισχύει καθώς τόσο το ρεύμα διάβρωσης όσο και το δυναμικό διάβρωσης παρουσίασαν τις καλύτερες τιμές σε σχέση με μικρότερες ή μεγαλύτερες ποσότητες από 0,7g PEI **[1]**. Με ανάδευση αυτού του αιωρήματος για 10 λεπτά, οι αμινο-ομάδες του PEI συνδέονται χημικά με τις εποξυ-ομάδες των νανο-ολιγομερών. Το όφελος από τη χρήση της πολυαιθυλενιμίνης είναι η διασταύρωση του δικτύου, με αποτέλεσμα να γίνει πιο πυκνό συρρικνώνοντας έτσι το πορώδες. Επομένως με αυτό το τρόπο οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των παραγόμενων επικαλύψεων αυξάνονται (**[1], [3]**).

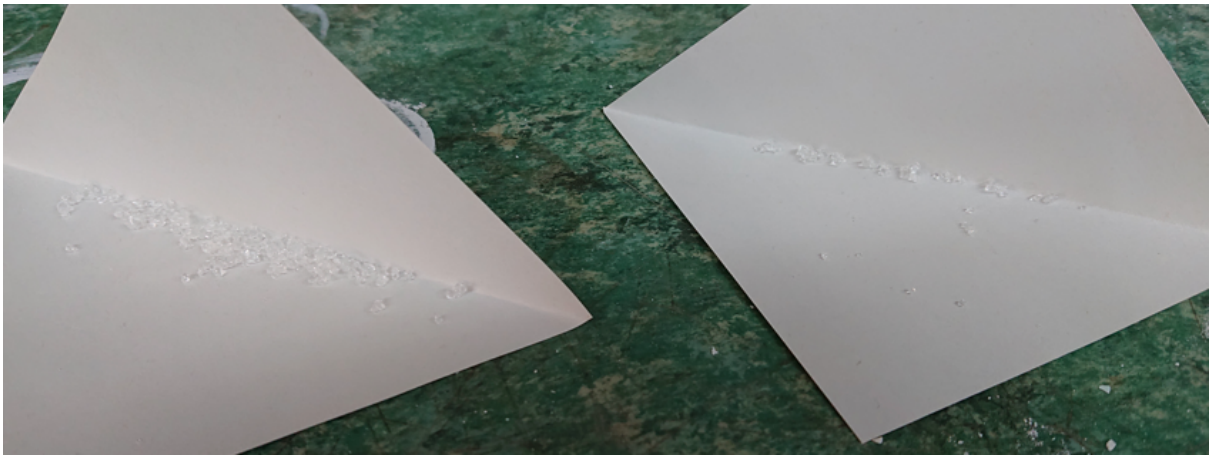
Εικόνα 5.6: Ενσωμάτωση των αναστολέων διάβρωσης στην πολυαιθυλενιμίνη (PEI).

Έπειτα σειρά έχουν οι οργανικοί και ανόργανοι αναστολείς διάβρωσης όπου προστίθενται στο διάλυμα του διασυνδετικού μορίου μαζί με το διασπορέα υπό συνεχή ανάδευση για 3 ώρες με σκοπό την ενθυλάκωση τους στο διασυνδετικό μόριο. Αυτοί οι αναστολείς διάβρωσης είναι είτε το δημήτριο Ce που προέρχεται από το νιτρικό δημήτριο $Ce(NO_3)$, είτε η μερκαπτοβενζιμιδαζόλη (MBI), είτε η μερκαπτοβενζοθειαζόλη (MBT). Οι ποσότητες αυτών είναι οι εξής:

- 0,179g $Ce(NO_3)$ ώστε η μοριακή αναλογία Ce/Si στο δίκτυο να είναι 1/99.
- 0,930g $Ce(NO_3)$ ώστε η μοριακή αναλογία Ce/Si στο δίκτυο να είναι 5/95.
- 0,021g μερκαπτοβενζιμιδαζόλη (MBI).
- 0,023g μερκαπτοβενζοθειαζόλη (MBT).

Αφού ζυγιστούν αυτές οι ποσότητες, ακολουθεί η προσθήκη 20ml του αρχικού αιωρήματος των υδρολυμένων σιλανίων σε 30ml απιονισμένου νερού. Μετά γίνεται προσθήκη σε αυτό το αιώρημα του διασυνδετικού μορίου της πολυαιθυλενιμίνης υπό συνεχή ανάδευση, είτε με τους αναστολείς διάβρωσης είτε χωρίς και το αποτέλεσμα φαίνεται στην **Εικόνα 5.7**.

Εικόνα 5.7: Τελικό διάλυμα sol-gel με ή χωρίς τους αναστολείς διάβρωσης μετά από την ανάδευση.



Εικόνα 5.8: Νιτρικό δημήτριο $Ce(NO_3)_3$ σε δύο διαφορετικές ποσότητες με αναλογίες στο δίκτυο 1/99 Ce/Si και 5/95 Ce/Si.

Εικόνα 5.9: Διασπορέας Darvan-C.

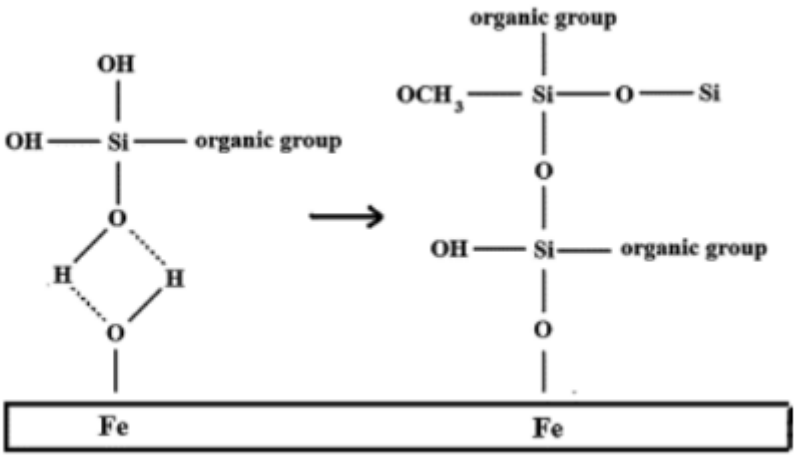
Από τις επικαλύψεις που θα εναποτεθούν, μόνο σε μία δεν θα χρησιμοποιηθεί κανένας αναστολέας διάβρωσης και θα παραμείνει το αιώρημα ως έχει, δηλαδή μόνο με το διασυνδετικό μόριο της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI). Μόλις ετοιμαστούν όλα τα αιωρήματα με ή χωρίς τους αναστολείς διάβρωσης, βυθίζονται κάθετα τα μη επικαλυμμένα μεταλλικά δοκίμια στο πυριτικό αυτό αιώρημα της επικάλυψης για 300s όπως φαίνεται στην **Εικόνα 5.10** και στη συνέχεια αποσύρονται με αργό και σταθερό ρυθμό.

Μετά την εφαρμογή της επικάλυψης, τα δείγματα ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Αφού στεγνώσουν τοποθετούνται στο πυραντήριο για ξήρανση στους 40°C για 3 μέρες.

Εικόνα 5.10: Βύθιση των δοκιμίων στο πυριτικό αιώρημα της επικάλυψης.

Κατά την εφαρμογή της επικάλυψης στο μεταλλικό υπόστρωμα οι σιλανόλες που έχουν προκύψει από την υδρόλυση των σιλανίων αντιδρούν μεταξύ τους αλλά αντιδρούν και με τις ομάδες υδροξυλίων που εμφανίζονται στην επιφάνεια του μετάλλου (στη συγκεκριμένη περίπτωση επιθυμείται η ύπαρξη δεσμών Fe-OH στην επιφάνεια των δοκιμίων). Επομένως είναι απαραίτητο να υπάρχουν επαρκείς ομάδες υδροξυλίων στο μεταλλικό υπόστρωμα, καθώς έχουν καθοριστικό ρόλο στην επιτυχή πρόσφυση του προστατευτικού φιλμ στο μεταλλικό υπόστρωμα. Σε επόμενο στάδιο που γίνεται το στέγνωμα των δοκιμίων ή η τοποθέτηση τους στο πυραντήριο, το περιεχόμενο νερό της επικάλυψης εξατμίζεται και δημιουργούνται ισχυροί ομοιοπολικοί (δεσμοί μεταλλοσιλοξανών, Me-O-Si) μεταξύ της επίστρωσης και του μεταλλικού υποστρώματος (**[6], [7], [8], [9]**).

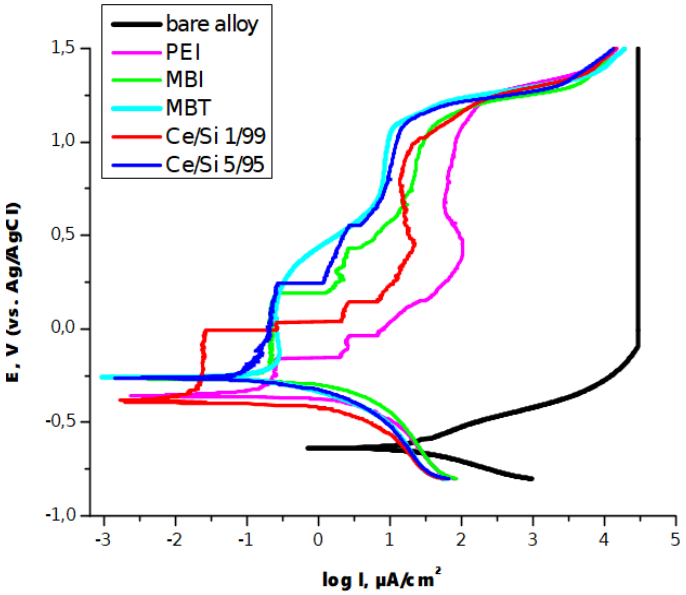
Εικόνα 5.11: Επικαλυμμένα δοκίμια χάλυβα που έχουν εμβαπτιστεί στο διάλυμα sol-gel.



Εικόνα 5.12: Σχηματική αναπαράσταση των δεσμών που δημιουργούνται μεταξύ υποστρώματος χάλυβα και επικάλυψης [6].

5.2 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός – Δοκιμή Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS)

Οι αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις που αναπτύχθηκαν χρειάζεται με κάποιο τρόπο να αξιολογηθούν, ώστε να παρατηρηθεί η συμπεριφορά της κάθε ξεχωριστής σύνθεσης. Με πειραματικές δοκιμές σε διαβρωτικό περιβάλλον, είναι εφικτό να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα όσον αφορά στην αντιδιαβρωτική προστασία που παρέχουν στο μεταλλικό υπόστρωμα οι συγκεκριμένες επικαλύψεις. Ο έλεγχος της προστασίας των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα έναντι στη διάβρωση, πραγματοποιήθηκε με δοκιμές Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε διάλυμα 3,5% NaCl για χρόνο έκθεσης 1h. Από τα διαγράμματα της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (καμπύλη Tafel) γίνεται η αξιολόγηση της παρεχόμενης αντιδιαβρωτικής προστασίας, με τον υπολογισμό τόσο του ρεύματος διάβρωσης i_{corr}, όσο και του δυναμικού διάβρωσης E_{corr}. Μικρότερες τιμές ρεύματος διάβρωσης σε συνδυασμό με θετικότερα δυναμικά διάβρωσης, υποδηλώνουν και καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία. Έτσι, μια πρώτη παρατήρηση είναι ότι οι καμπύλες πόλωσης όλων των επικαλυμμένων δοκιμίων είναι μετατοπισμένες σε θετικότερες τιμές δυναμικών και σε μικρότερες τιμές ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με το μη επικαλυμμένο δοκίμιο. Άρα, ένα πρώτο συμπέρασμα είναι ότι όλες οι επικαλύψεις παρέχουν επιπλέον αντιδιαβρωτική προστασία στο υπόστρωμα. Στο παρακάτω **Σχήμα 5.1** παρουσιάζονται τα διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.



Σχήμα 5.1: Διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα καθώς και του μη επικαλυμμένου μεταλλικού δοκιμίου.

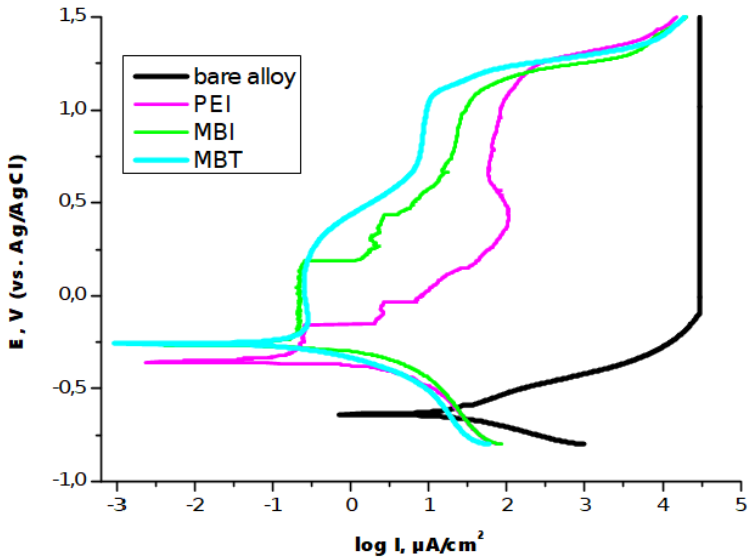
Η παρατήρηση ότι όλες οι επικαλύψεις παρέχουν καλύτερη προστασία από τη διάβρωση επιβεβαιώνεται και από τον παρακάτω **Πίνακα 5.1**. Εκεί καταγράφονται τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που αφορούν στο ρεύμα διάβρωσης i_{corr} και στο δυναμικό διάβρωσης E_{corr}, όπως προέκυψαν από την ανάλυση των καμπύλων Tafel με τη βοήθεια του λογισμικού Power Suit. Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά και των πέντε επικαλυμμένων δοκιμίων υπερέχει εμφανώς έναντι αυτής του μη επικαλυμμένου δοκιμίου. Συγκεκριμένα, οι περιπτώσεις των επικαλυμμένων δοκιμίων των συνθέσεων Ce 1/99, Ce 5/95 και MBT παρουσιάζουν τα μικρότερα ρεύματα διάβρωσης (16 nA/cm^2, 128 nA/cm^2 και 141 nA/cm^2 αντίστοιχα), ενώ οι Ce 1/95 και MBT παρουσιάζουν επίσης τα θετικότερα δυναμικά διάβρωσης (-262mV και -258mV αντίστοιχα).

Κωδικός σύνθεσης	i_{corr}	E_{corr} (mV)
BARE ALLOY	91(μA/cm²)	-638
PEI	186 (nA/cm²)	-358
MBI	213(nA/cm²)	-269
MBT	141(nA/cm²)	-258
Ce/Si 1/99	16(nA/cm²)	-379
Ce/Si 5/95	128(nA/cm²)	-262

Πίνακας 5.1: Ηλεκτροχημικά μεγέθη Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης.

5.2.1 Συνθέσεις επικαλύψεων με οργανικούς αναστολείς διάβρωσης MBI-MBT

Η προσθήκη των αναστολέων διάβρωσης MBI και MBT στο πυριτικό δίκτυο της επικάλυψης έγινε με στόχο τη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των φιλμ. Η δράση των αναστολέων διάβρωσης λαμβάνει χώρα πιθανότατα, κατά το στάδιο δημιουργίας των πρώτων ατελειών που προκαλούνται από το φαινόμενο της διάβρωσης. Απελευθερώνονται από το δίκτυο της επικάλυψης με την αλλαγή pH λόγω της διάβρωσης και δημιουργούν επικαθίσεις που δρουν σαν μικρά εμπόδια στην συγκεκριμένη προβληματική περιοχή, εμποδίζοντας την περαιτέρω δράση των επιθετικών ιόντων.



Σχήμα 5.2: Διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων είτε με την προσθήκη αναστολέων διάβρωσης MBI ή MBT είτε χωρίς.

Στο **Σχήμα 5.2** παρουσιάζονται τα διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα των συνθέσεων με ή χωρίς την προσθήκη του αναστολέα διάβρωσης MBI ή MBT, καθώς και του μη επικαλυμμένου δοκιμίου.

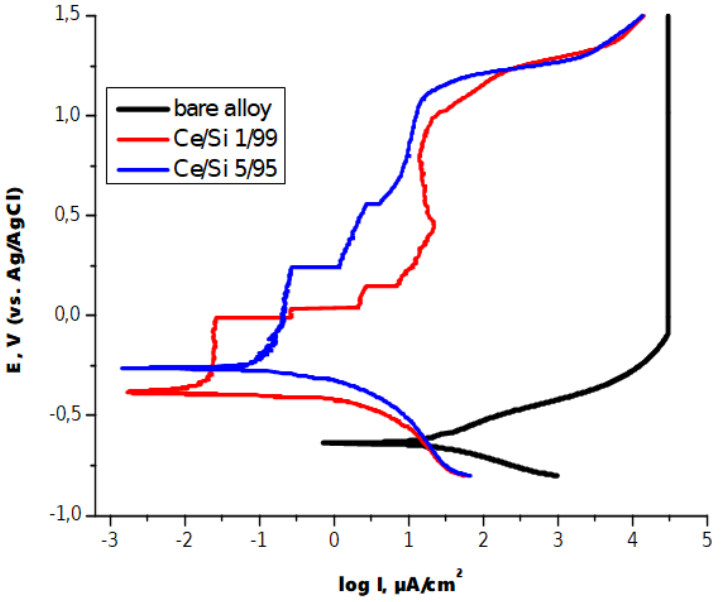
Όπως παρατηρείται στα διαγράμματα του **Σχήματος 5.2**, το επικαλυμμένο δοκίμιο με την προσθήκη του MBT αναστολέα διάβρωσης υπερέχει έναντι αυτού με τον MBI αναστολέα διάβρωσης και αυτού χωρίς αναστολέα, καθώς παρουσιάζει και το μικρότερο ρεύμα διάβρωσης. Συγκεκριμένα, το ρεύμα διάβρωσης αντιστοιχεί σε 141 nA/cm^2, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει αρκετά θετικότερο δυναμικό διάβρωσης που αντιστοιχεί σε -258mV και υπερέχει σε σχέση με τις άλλες δύο συνθέσεις επικαλύψεων. Συγκρίνοντας τις καμπύλες όλων των συνθέσεων των επικαλύψεων, σαν πρώτη παρατήρηση έχουμε το γεγονός ότι αυτές οι καμπύλες είναι μετατοπισμένες αρκετά πιο αριστερά σε σχέση με το γυμνό μέταλλο. Με άλλα λόγια αυτό σημαίνει όπως αναφέρθηκε ότι όσο μικρότερη τιμή ρεύματος διάβρωσης σε συνδυασμό με θετικότερα δυναμικά διάβρωσης έχουμε, τόσο πιο αποτελεσματική είναι η αντίσταση στη διάβρωση.

Άρα οι συγκεκριμένες επικαλύψεις αποδεικνύονται επιτυχημένες ως προς την αντιδιαβρωτική προστασία σε σχέση με το γυμνό μέταλλο. Έτσι συμπεραίνουμε από τα παραπάνω διαγράμματα ότι η καμπύλη της επικάλυψης με την προσθήκη του αναστολέα διάβρωσης MBT που τείνει να βρίσκεται πιο αριστερά, παρουσιάζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Αντιστοιχεί δηλαδή σε μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος στο μεγαλύτερο μέρος της. Η ανωτερότητα αυτής της σύνθεσης της επικάλυψης με τη προσθήκη MBT έγκειται και στην εμφάνιση του μικρότερου ρεύματος διάβρωσης (141 nA/cm^2) σε σχέση με τις άλλες δύο επικαλύψεις. Επομένως εμφανίζει την πιο έντονη παθητικοποίηση. Η καμπύλη της επικάλυψης με προσθήκη MBI κινείται σε παραπλήσια επίπεδα με την καμπύλη της επικάλυψης MBT, εμφανίζοντας και αυτή καλή παθητικοποίηση εμφανίζοντας αυτό το φαινόμενο σε πολλές περιοχές. Από την άλλη η καμπύλη της επικάλυψης με PEI φαίνεται αρκετά απομακρυσμένη από τις άλλες δύο κάνοντας την έτσι την πιο αδύναμη στην προστασία της μεταλλικής επιφάνειας από το διαβρωτικό περιβάλλον.

Γενικά, η παρουσία των αναστολέων MBI και MBT παρουσιάζει σημαντική αναστολή της διάβρωσης μειώνοντας το ρεύμα διάβρωσης τοπικά. Η ανασταλτική δράση των μορίων του MBI και του MBT μπορεί να αποδοθεί στα άτομα O, S, N, που υπάρχουν στον οργανικό δακτύλιο των συγκεκριμένων αναστολέων **[10]**. Αυτά τα άτομα μπορούν να συνδεθούν με το υπόστρωμα του χάλυβα, με αποτέλεσμα να μπλοκάρεται η διάβρωση των ενεργών περιοχών. Τα άτομα O, N, S λόγω της σχετικά υψηλής βασικότητας καθώς και της πυκνότητας των e^-, αποτελούν τα ενεργά κέντρα για τη διαδικασία της προσρόφησης του μορίου του αναστολέα στην επιφάνεια του μετάλλου. Τα δεδομένα που εξάγονται από σχετικές μελέτες αποδεικνύουν ότι οι περισσότεροι οργανικοί αναστολείς προσροφώνται στην επιφάνεια του μετάλλου εντοπίζοντας τα μόρια του νερού. Αυτό έχει προκύψει ως συμπέρασμα μετά από την εκτενή μελέτη των οργανικών ενώσεων που περιέχουν τα στοιχεία O, N, S για την αντιδιαβρωτική τους λειτουργία στον χάλυβα. Σχηματίζουν έτσι ένα φράγμα που μπορεί να περιλαμβάνει τη μεταφορά των e^- από τον αναστολέα στην επιφάνεια του μετάλλου, λόγω της βασικότητας των λειτουργικών ομάδων του αναστολέα **[11]**.

5.2.2 Σύνθεση επικαλύψεων με Ce/Si 1/99 και Ce/Si 5/95

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι καμπύλες Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με την προσθήκη του νιτρικού δημητρίου Ce με αναλογία 1/99 Ce/Si και με αναλογία 5/95 Ce/Si. Από τις καμπύλες Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης Tafel είναι δυνατόν να συγκριθεί η απόδοση των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα και να ερμηνευθεί η αντιδιαβρωτική τους συμπεριφορά. Επίσης, εξάγονται πληροφορίες σχετικά με τα ηλεκτροχημικά μεγέθη της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) και του δυναμικού διάβρωσης (E_{corr}) από τον επισυναπτόμενο **Πίνακα 5.1** παραπάνω.



Σχήμα 5.3: Διαγράμματα Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με την προσθήκη νιτρικού Ce σε διαφορετικές αναλογίες.

Στο παραπάνω **Σχήμα 5.3** συγκρίνονται οι καμπύλες πόλωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα τα οποία ενισχύθηκαν με άλατα νιτρικού δημητρίου για χρόνο έκθεσης τους 1h στο διαβρωτικό διάλυμα. Συγκρίνοντας τα ηλεκτροχημικά μεγέθη, το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση με το χαμηλότερο ποσοστό ενίσχυσης νανοσωματιδίων 1/99 Ce/Si, υπερτερεί σε σχέση με τα επικαλυμμένα δοκίμια με επιστρώματα με μεγαλύτερο ποσοστό 5/95 Ce/Si. Η ανωτερότητα του επικαλυμμένου δοκιμίου με επίστρωση της σύνθεσης με το χαμηλότερο ποσοστό ενίσχυσης νιτρικού δημητρίου συμπεραίνεται κυρίως από το πολύ μικρό ρεύμα διάβρωσης (i_{corr} = 16 nA/cm^2) από τον **Πίνακα 5.1**. Σχηματικά όμως η καμπύλη του επικαλυμμένου δοκιμίου (κόκκινο χρώμα) δεν βρίσκεται στο μεγαλύτερο της μέρος πιο αριστερά σε σχέση με το επικαλυμμένο δοκίμιο της άλλης σύνθεσης (μπλε χρώμα), ώστε να αντιστοιχεί σε μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος.

Δημιουργεί όμως περισσότερες βαθμίδες η καμπύλη του 1/99 Ce/Si σε σχέση με την καμπύλη του 5/95 Ce/Si, συμπεραίνοντας έτσι ότι παθητικοποιείται περισσότερες φορές και για μεγαλύτερα διαστήματα μεταξύ των τιμών του ρεύματος.

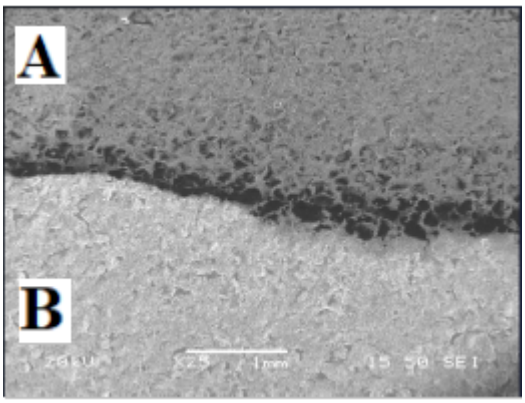
Αναλυτικότερα, όσον αφορά στο επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης 1/99 Ce/Si σε σχέση με το 5/95 Ce/Si, μπορεί να παρατηρείται μεγαλύτερο το εύρος της περιοχής ενεργούς διάβρωσης, αλλά καθυστερεί περισσότερο να επέλθει η καταστροφή της επικάλυψης. Αυτό φαίνεται από τις βαθμίδες που παρουσιάζει η καμπύλη όπως αναφέρθηκε, δηλαδή το να διατηρείται το δυναμικό διάβρωσης σε σταθερό σημείο ακόμα και όταν αυξάνεται το ρεύμα διάβρωσης. Επίσης άλλη μια παρατήρηση της καμπύλης Ce 1/99 Ce/Si είναι ότι στο σημείο που το ρεύμα διάβρωσης είναι περίπου 1,5 log I, μA/cm^2 δεν παθητικοποιείται απλά, αλλά μειώνεται και το ρεύμα διάβρωσης για ένα συγκεκριμένο εύρος δυναμικού διάβρωσης (περίπου μεταξύ 0,5–1,0 E). Με αυτές τις παρατηρήσεις αποδεικνύεται ότι η επικάλυψη με σύνθεση 1/99 Ce/Si έχει καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά από την επικάλυψη με σύνθεση 5/95 Ce/Si, καθώς φαίνεται ότι οδηγεί σε καθυστέρηση της καταστροφής της επικάλυψης.

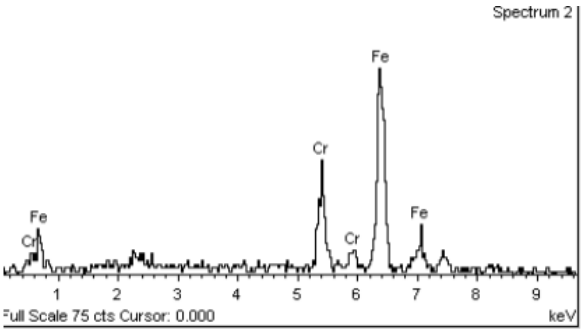
Βιβλιογραφικά, έχει αναφερθεί αύξηση ατελειών και δημιουργία πορώδους στις επικαλύψεις καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του Ce σε σχέση με το Si (μεγαλύτερο από 5% mol). Η αύξηση του πορώδους προωθεί παραιτέρω και την ανάπτυξη ατελειών στο πυριτικό δίκτυο. Η αύξηση του πορώδους έχει αρνητικό αποτέλεσμα στην επίδραση των ιδιοτήτων φραγμού των επικαλύψεων καθώς καταγράφεται ταχεία διείσδυση του ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα. Ως εκ τούτου, η κινητική της διάβρωσης είναι ταχύτερη και η περιεκτικότητα σε αναστολέα δεν είναι αρκετή ώστε να θεραπευτούν οι περιοχές που έχουν προσβληθεί (ρωγμές και ατέλειες) **[12]**. Άρα υπάρχει μια κρίσιμη τιμή περιεκτικότητας του νιτρικού δημητρίου, κατά την οποία είναι δυνατόν να αναπτυχθούν πολύ καλές ιδιότητες φραγμού. Πράγματι, το επικαλυμμένο δοκίμιο με επίστρωση της σύνθεσης 1/99 Ce/Si παρουσιάζει πολύ καλές ιδιότητες φραγμού επιβεβαιώνοντας τις μέχρι σήμερα βιβλιογραφικές αναφορές. Αντιθέτως, η μεγάλη περιεκτικότητα σε νιτρικό δημήτριο των επικαλυμμένων δοκιμίων, δημιουργεί ατέλειες στην επιφάνεια της επικάλυψης οι οποίες έχουν αρνητική επίδραση στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του συστήματος.

Αυτό μπορεί να οφείλεται στην ενθυλάκωση περισσότερων κατιόντων Ce μέσα στο υβριδικό δίκτυο της επικάλυψης, προκαλώντας έτσι μερική αποσταθεροποίηση του συστήματος με αποτέλεσμα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων φραγμού της επικάλυψης.

5.3 Μεταλλογραφικός έλεγχος με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) επικαλυμμένων δοκιμίων με αναστολείς διάβρωσης ή χωρίς

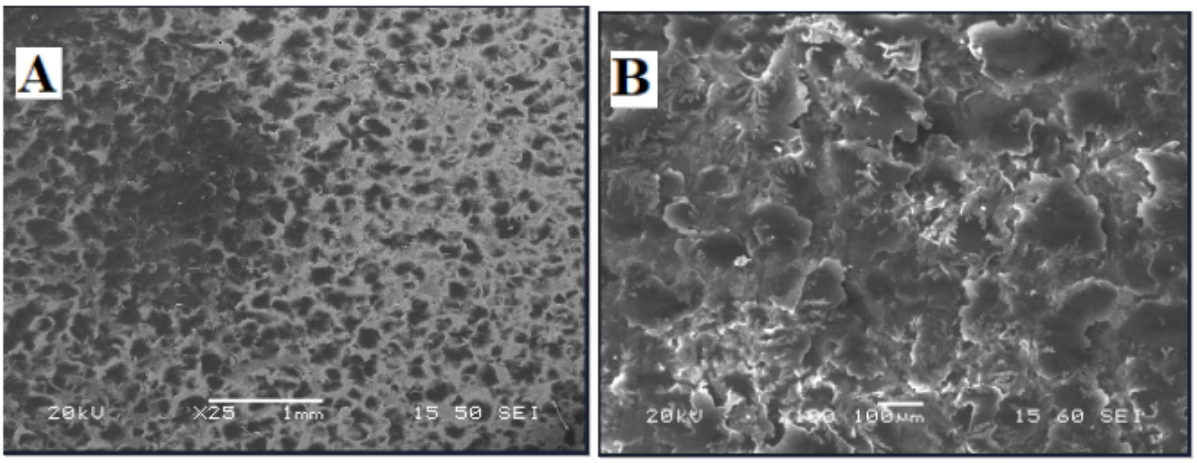
Με την χρήση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης δίνεται η δυνατότητα μελέτης της μορφολογίας των παρασκευασθέντων επικαλύψεων και η παρατήρηση πιθανών ρωγμών, οπών και άλλων ατελειών της επιφάνειας των επικαλύψεων. Οι εικόνες των διαβρωμένων επιφανειών των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα παρουσιάζουν τις επιφάνειες τους μετά το πέρας των δοκιμών Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (3,5% NaCl). Παρακάτω επισυνάπτονται οι εικόνες των επιφανειών όλων των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα πριν και μετά την ποτενσιοδυναμική πόλωση. Στο **Σχήμα 5.4α** παρατηρείται ο διαχωρισμός της επιφάνειας της σύνθεσης sol-gel με την προσθήκη αναστολέα διάβρωσης MBI (πάνω) με την ακάλυπτη μεταλλική επιφάνεια (κάτω). Στο **Σχήμα 5.4β** φαίνονται τα στοιχεία που εντόπισε το EDS σε μια περιοχή της ακάλυπτης επιφάνειας στην περιοχή **B**. Σε αυτή την περιοχή τα στοιχεία που εντοπίσθηκαν είναι μόνο ο σίδηρος Fe και το χρώμιο Cr.





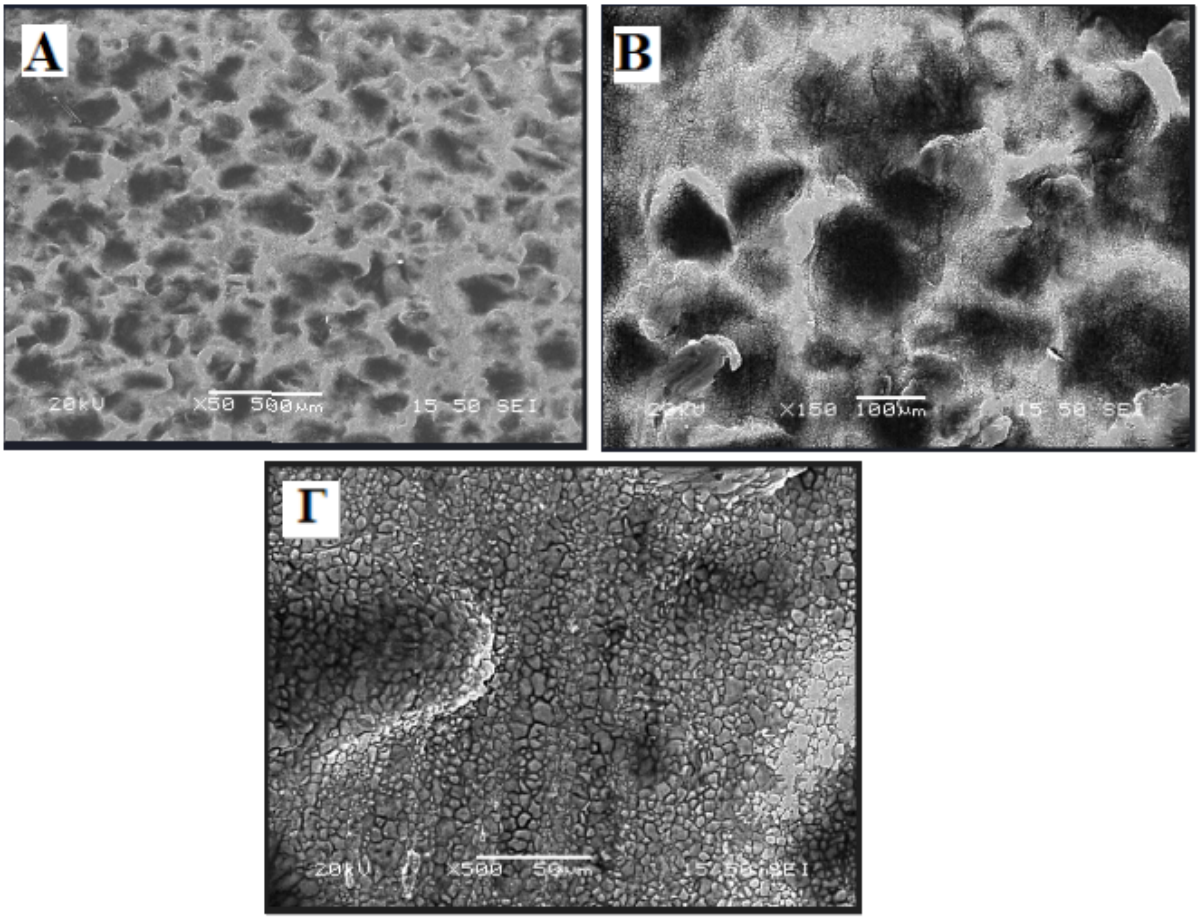
Σχήμα 5.4: Διαφορά μεταξύ επικαλυμμένης επιφάνειας A (με MBI) και μη του χάλυβα B (αριστερά). EDS ανάλυση στην ακάλυπτη περιοχή του χάλυβα (δεξιά).

Παρακάτω στο **Σχήμα 5.5** παρουσιάζεται η επιφάνεια της σύνθεσης sol-gel με την προσθήκη MBI αναστολέα διάβρωσης πριν και μετά την ποτενσιοδυναμική πόλωση. Στο **Σχήμα 5.5β** παρατηρείται η διαβρωμένη επιφάνεια της επικάλυψης στην οποία η διάβρωση έχει οδηγήσει σε μερική απώλεια του υλικού της επικάλυψης. Οι διάφορες διαβαθμίσεις της επικάλυψης είναι φανερές, καθώς σε κάποια σημεία (αρκετά σκούρα) φαίνεται να μην έχει επηρεαστεί η επικάλυψη αλλά σε κάποια άλλα (πιο φωτεινά) να έχει υποχωρήσει.



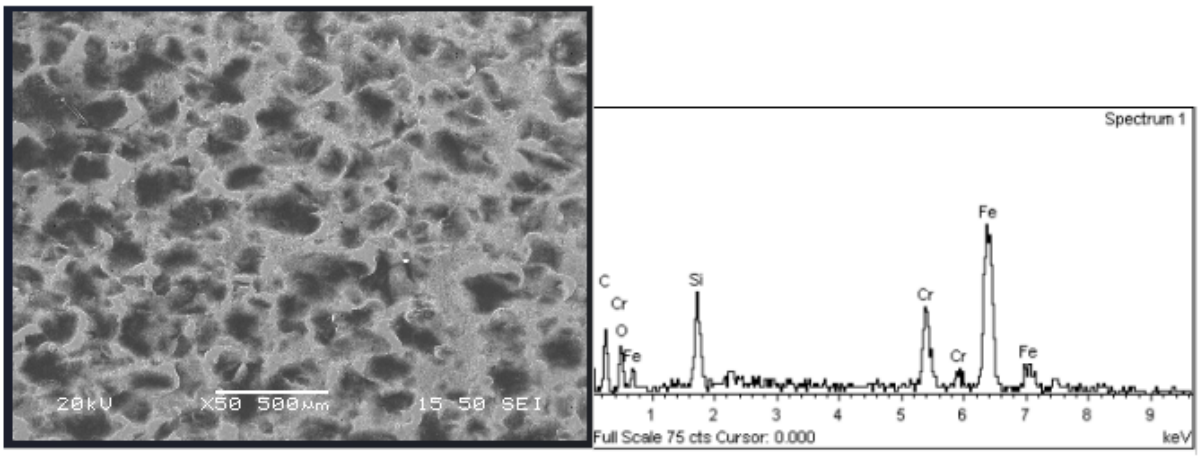
Σχήμα 5.5: Εικόνες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης sol-gel με MBI πριν (A) και μετά την Ποτενσιοδυναμική πόλωση (B).

Η επιφάνεια της επικάλυψης πριν υποστεί διάβρωση δεν παρουσιάζει οπές ή ρωγμές στο **Σχήμα 5.6**. Εμφανίζει όμως ανομοιογένεια καθώς υπάρχουν κηλίδες σε κάποιες περιοχές, στις οποίες η επικάλυψη είναι πιο πυκνή και έντονη σε αντίθεση με άλλες. Αυξάνοντας τη μεγέθυνση (**Σχήμα 5.6β και Σχήμα 5.6γ**), οι λιγότερο έντονα επικαλυμμένες περιοχές φαίνεται ότι ακολουθούν το ανάγλυφο της επιφάνειας του μετάλλου, υποδηλώνοντας ότι εκεί το πάχος είναι μικρότερο. Πιθανόν αυτό το πρόβλημα δεν θα υπήρχε αν η επικάλυψη γινόταν σε λειασμένη επιφάνεια του μετάλλου.

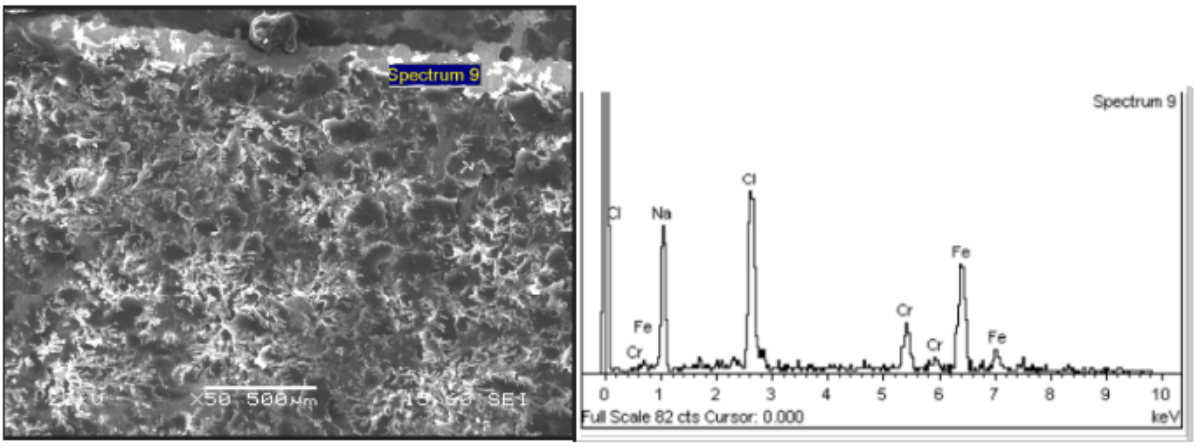


Σχήμα 5.6: Εικόνες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης sol-gel με MBI σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις.

Η επιτυχημένη εναπόθεση της επικάλυψης επιβεβαιώνεται και από την παρακάτω στοιχειακή ανάλυση στο **Σχήμα 5.7** πριν την Ποτενσιοδυναμική πόλωση, καθώς εμφανίζεται το στοιχείο του πυριτίου Si. Η ανάλυση έγινε σε όλη την έκταση της επικάλυψης. Μετά την Ποτενσιοδυναμική πόλωση παρατηρούνται περιοχές της επικάλυψης που έχουν υποχωρήσει, με αποτέλεσμα η μεταλλική επιφάνεια να είναι εκτεθειμένη στο διαβρωτικό περιβάλλον και να διαβρωθεί. Αυτό φαίνεται και από τα παρακάτω αποτελέσματα του EDS στο **Σχήμα 5.8**, όπου ανιχνεύονται ιόντα Cl^- και Na^+ στο φωτεινό σημείο της εικόνας SEM, ενώ δεν παρατηρείται καθόλου το στοιχείο του πυριτίου Si το οποίο σημαίνει ότι η επικάλυψη έχει αποκολληθεί τελείως σε αυτά τα σημεία.

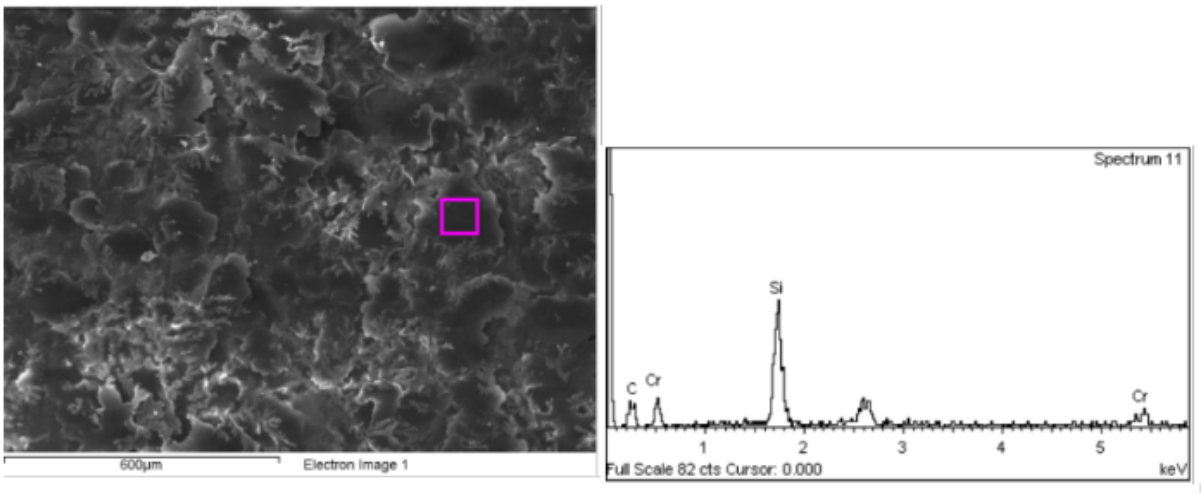


Σχήμα 5.7: Στοιχειακή ανάλυση όλης της προβαλλόμενης επικαλυμμένης επιφάνειας με την προσθήκη MBI πριν τη διάβρωση με τη βοήθεια του EDS.



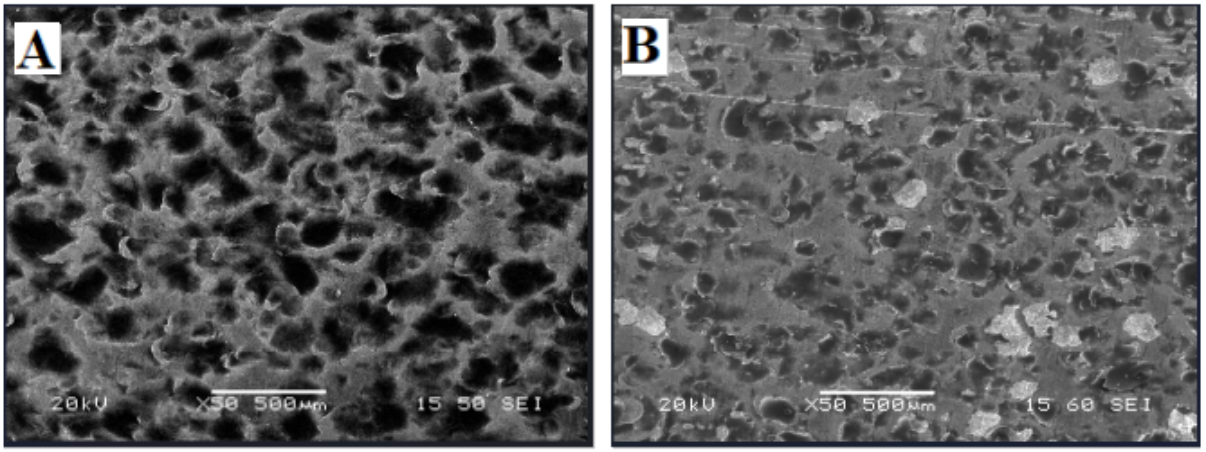
Σχήμα 5.8: Στοιχειακή ανάλυση με τη βοήθεια του EDS σε σημείο της επιφάνειας δοκιμίου επικαλυμμένου με επίστρωση που περιέχει τον αναστολέα MBI, μετά τη διάβρωση. Στο συγκεκριμένο σημείο έχει αποκαλυφθεί το μέταλλο.

Ακόμα οι περιπτώσεις των έντονα σκοτεινών περιοχών που υποδηλώνουν την ύπαρξη πυκνής ή πιο παχιάς επικάλυψης, αποδεικνύονται ως αδιάτρητες από τα προϊόντα διάβρωσης. Αυτό συμπεραίνεται από την παρακάτω στοιχειακή ανάλυση ενός τέτοιου πυκνού σημείου, στο **Σχήμα 5.9**, κατά την οποία ανιχνεύεται μόνο το βασικό στοιχείο της επικάλυψης το οποίο είναι το πυρίτιο Si.



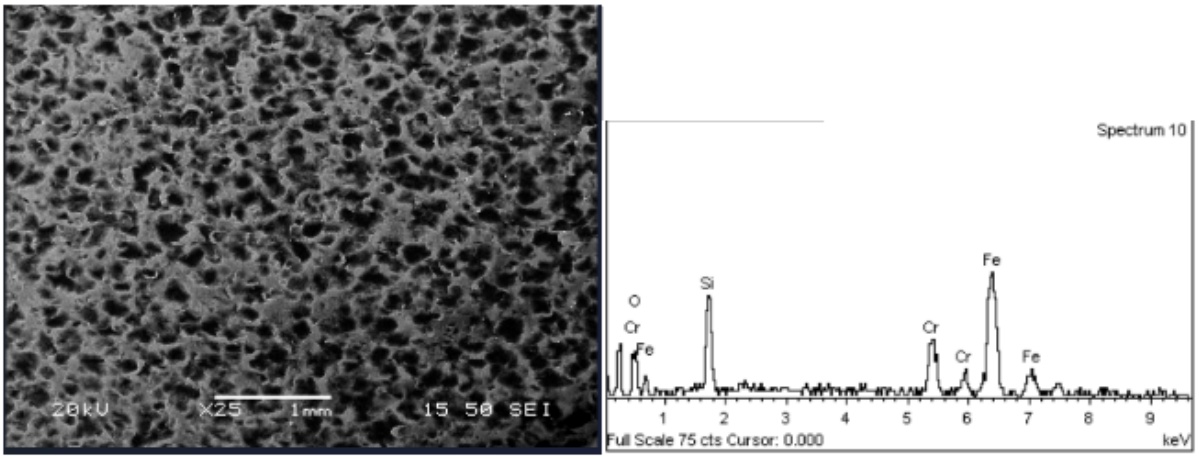
Σχήμα 5.9: Στοιχειακή ανάλυση με τη βοήθεια του EDS της μαρκαρισμένης επικαλυμμένης επιφάνειας (με παρουσία MBI) μετά τη διάβρωση.

Στη συνέχεια, ακολουθούν οι συνθέσεις των επικαλυμμένων δοκιμίων που ενισχύθηκαν με τον οργανικό αναστολέα MBT. Στο παρακάτω **Σχήμα 5.10α** παρουσιάζεται η επικάλυψη πριν υποστεί διάβρωση, η οποία είναι αρκετά πυκνή σε πολλά σημεία της και δεν εμφανίζει πορώδες ή κάποιου άλλου είδους ατέλειες. Μετά την ολοκλήρωση της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής (**Σχήμα 10β**), η επιφάνεια της επικάλυψης φαίνεται σχετικά ανεπηρέαστη από το διαβρωτικό περιβάλλον με μόνη εξαίρεση κάποιες περιοχές όπου παρατηρούνται διάφορες αποκολλήσεις της επικάλυψης οι οποίες θα αναλυθούν παρακάτω.

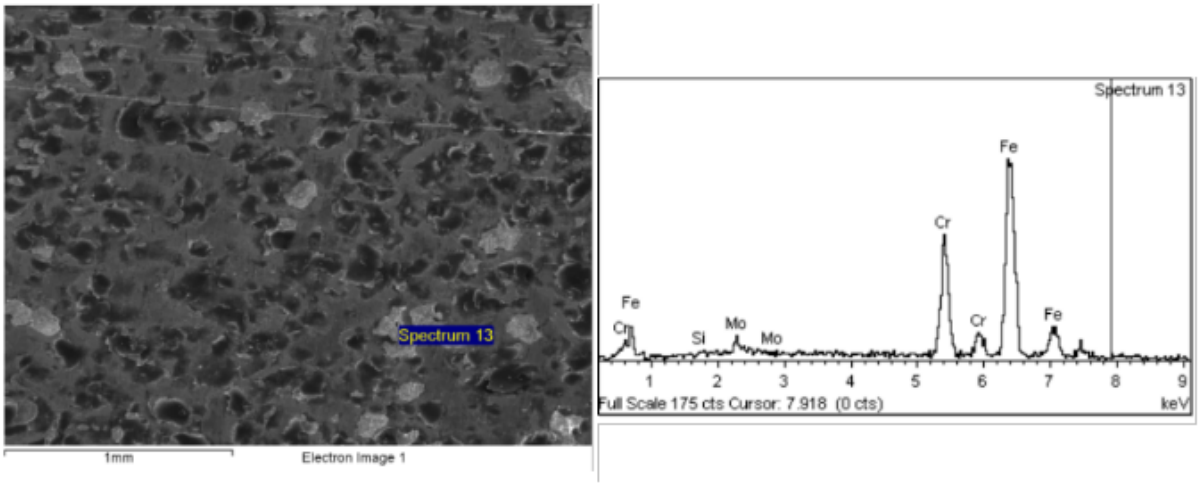


Σχήμα 5.10: Εικόνες SEM της επιφάνειας επικάλυψης (MBT) πριν (A) και μετά την Ποτενσιοδυναμική δοκιμή (B).

Παρακάτω παρατίθενται οι στοιχειακές αναλύσεις της επικάλυψης sol-gel με αναστολέα διάβρωσης MBT πριν και μετά την Ποτενσιοδυναμική πόλωση. Η επιφάνεια της επικάλυψης πριν τη διάβρωση παρουσιάζεται χωρίς ατέλειες και πορώδες και φαίνεται να ακολουθεί το υπόστρωμα. Η ανάλυση έγινε σε όλη την έκταση της επικάλυψης (**Σχήμα 5.11**). Μετά τη διάβρωση δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια σημαντική διαφορά στην επιφάνεια της σε σχέση με πριν, αλλά εμφανίζονται κάποια τμήματα της επικάλυψης ως αποκολλημένα. Σε αυτές τις αποκολλημένες περιοχές όμως, δεν ανιχνεύονται προϊόντα διάβρωσης με τη βοήθεια της στοιχειακής ανάλυσης (**Σχήμα 5.12** και **Σχήμα 5.13**).

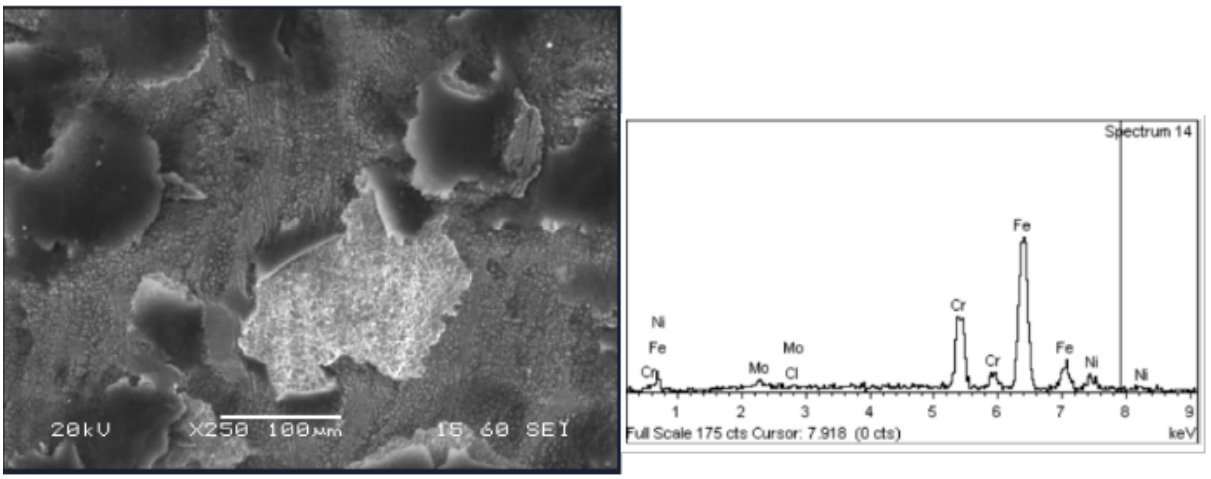


Σχήμα 5.11: Στοιχειακή ανάλυση όλης της προβαλλόμενης επικαλυμμένης επιφάνειας πριν τη διάβρωση με τη βοήθεια του EDS.



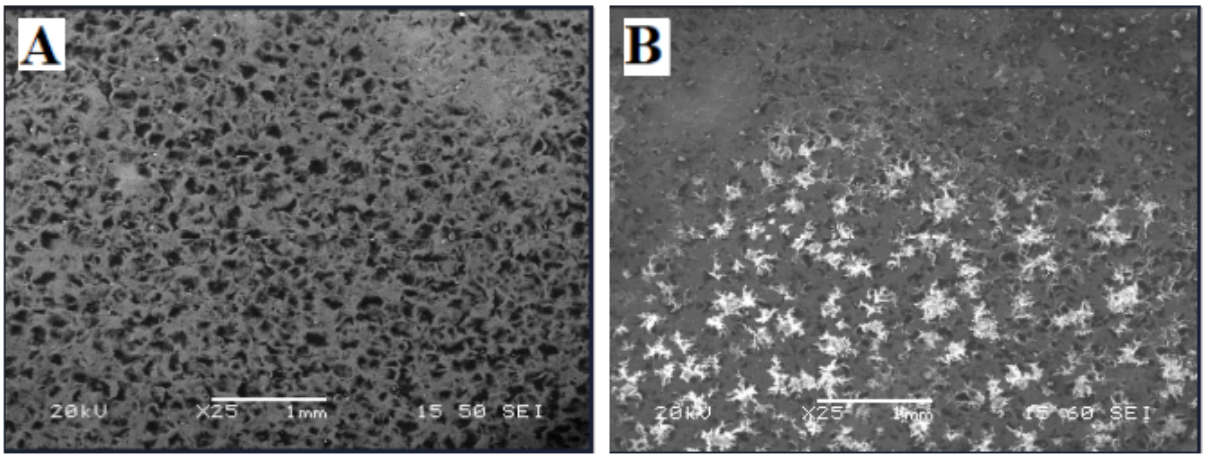
Σχήμα 5.12: Στοιχειακή ανάλυση με τη βοήθεια του EDS σε σημείο της επιφάνειας δοκιμίου επικαλυμμένου με επίστρωση που περιέχει τον αναστολέα MBT, μετά τη διάβρωση. Στο συγκεκριμένο σημείο έχει αποκαλυφθεί το μέταλλο.

.



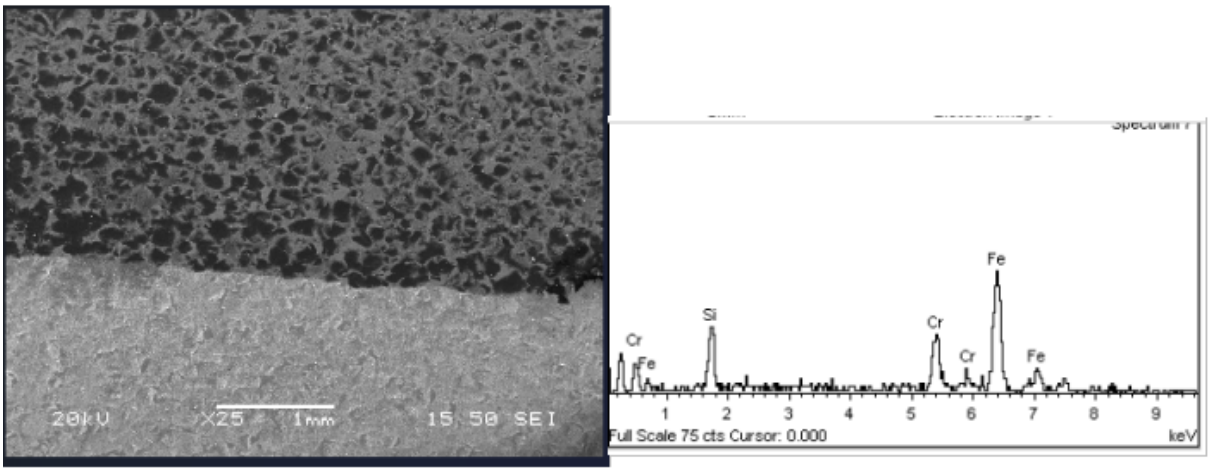
Σχήμα 5.13: Στοιχειακή ανάλυση της αποκολλημένης περιοχής της επικάλυψης μετά τη διάβρωση με τη βοήθεια του EDS.

Ακολουθεί η μελέτη της σύνθεσης με τα άλατα δημητρίου Ce με αναλογία 1/99 Ce/Si με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (**Σχήμα 5.14**). Η επικάλυψη δεν φαίνεται προβληματική με ρωγμές, οπές ή ατέλειες. Μετά όμως από την ολοκλήρωση της Ποτενσιοδυναμικής δοκιμής, παρατηρούνται στην επιφάνεια της επικάλυψης διάφορες αποκολλημένες περιοχές σαν χτυπήματα στις οποίες η μεταλλική επιφάνεια του χάλυβα είναι εκτεθειμένη.

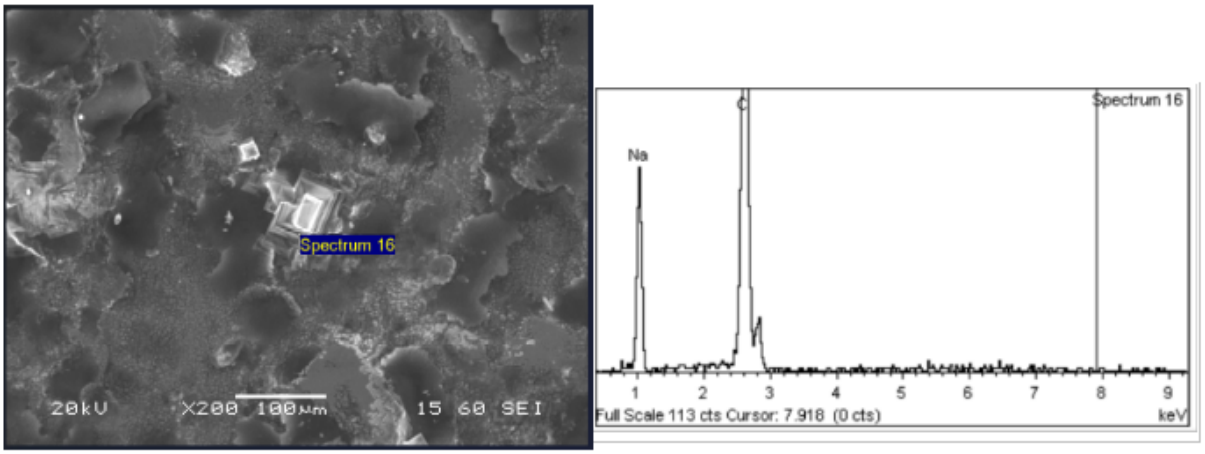


Σχήμα 5.14: Εικόνες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης πριν τη διάβρωση (A) και μετά την Ποτενσιοδυναμική δοκιμή (B).

Ακολουθούν, οι στοιχειακές αναλύσεις της επικάλυψης ενισχυμένης με δημήτριο Ce ως αναστολέα διάβρωσης. Στο **Σχήμα 5.15** η ελεγχόμενη περιοχή στην οποία χρησιμοποιήθηκε το EDS είναι το επικαλυμμένο τμήμα της, δηλαδή το πάνω μέρος του δείγματος. Σε όλη την έκταση αυτής της περιοχής υπάρχει προσκολλημένη η επικάλυψη, το οποίο επιβεβαιώνεται από την ανίχνευση του στοιχείου Si. Όσον αφορά όμως στη συμπεριφορά της επικάλυψης μετά την έκθεση της στο διαβρωτικό περιβάλλον, παρατηρήθηκαν κρύσταλλοι αλατιού ως προϊόν διάβρωσης, όπως φαίνεται στο παρακάτω **Σχήμα 5.16**. Τα προϊόντα διάβρωσης επιβεβαιώνονται από το EDS που εντοπίζει τα στοιχεία Na^+ και Cl^-.

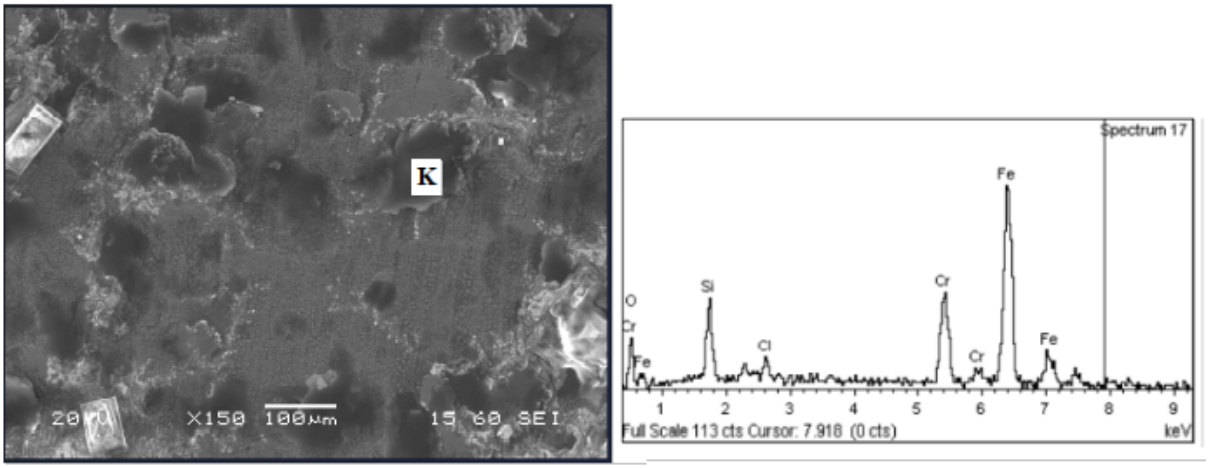


Σχήμα 5.15: Στοιχειακή ανάλυση της επικαλυμμένης επιφάνειας (πάνω μέρος) πριν τη διάβρωση με τη βοήθεια του EDS.

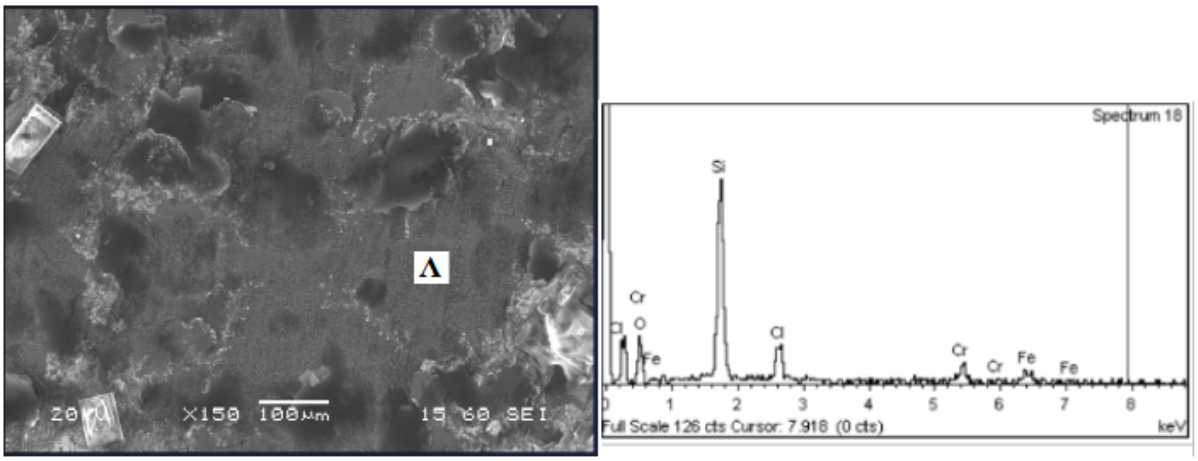


Σχήμα 5.16: Στοιχειακή ανάλυση της μαρκαρισμένης επικαλυμμένης επιφάνειας μετά τη διάβρωση με τη βοήθεια του EDS.

Τα επόμενα δύο σχήματα (**Σχήμα 5.17 και Σχήμα 5.18**) δείχνουν την διαφορά στην πυκνότητα της επικάλυψης από θέμα στοιχειακής ανάλυσης. Για αυτό το λόγο οι εικόνες SEM είναι οι ίδιες ώστε να γίνει ο έλεγχος των στοιχείων σε διαφορετικές περιοχές. Στο **Σχήμα 5.17** το σημείο **Κ** είναι λιγότερο έντονο από το σημείο **Λ** στο **Σχήμα 5.18**. Πιθανόν αυτό να οφείλεται σε μειωμένο πάχος επικάλυψης στο Κ. Για αυτό το λόγο η ανάλυση EDS του σημείου **Κ** έχει σε μικρότερη ποσότητα το στοιχείο Si από ό,τι στο σημείο ανάλυσης του σημείου **Λ**. Επίσης παρατηρούνται στο **Σχήμα 5.18** κρύσταλλοι NaCl που οφείλονται σε εναποθέσεις λόγω διάβρωσης.

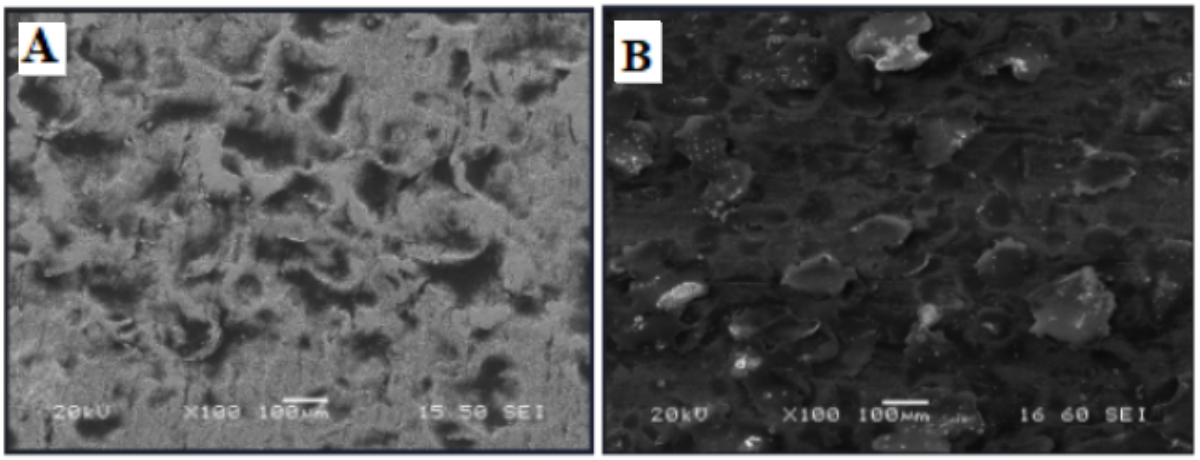


Σχήμα 5.17: Στοιχειακή ανάλυση της μαρκαρισμένης επικαλυμμένης επιφάνειας Κ μετά τη διάβρωση με τη βοήθεια του EDS.



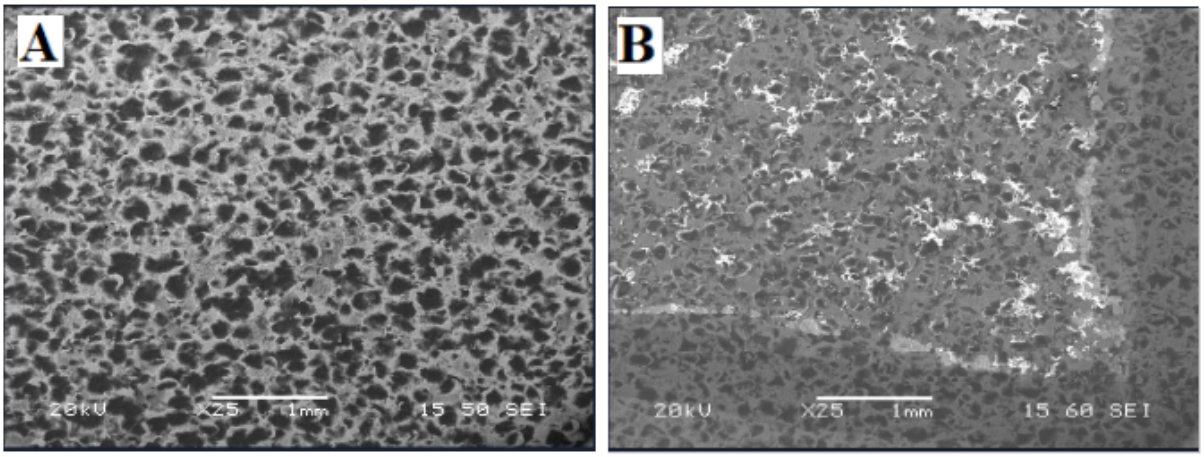
Σχήμα 5.18: Στοιχειακή ανάλυση της μαρκαρισμένης επικαλυμμένης επιφάνειας Λ μετά τη διάβρωση με τη βοήθεια του EDS.

Στη συνέχεια επισυνάπτεται η σύνθεση με τα άλατα δημητρίου Ce το με διαφορετικό ποσοστό αναλογίας 5/95 Ce/Si. Η επικάλυψη πριν υποστεί ποτενσιοδυναμική πόλωση δεν εμφανίζει ατέλειες ή ρωγμές αλλά εμφανίζεται όμως σε λίγες περιοχές πυκνή. Μετά τη διάβρωση παρατηρούνται κάποιες περιοχές της επικάλυψης να είναι αποκολλημένες και γενικά εμφανίζονται διαβαθμίσεις της επικάλυψης, όπου κάποιες περιοχές είναι περισσότερο ή λιγότερο επηρεασμένες από το διαβρωτικό περιβάλλον.



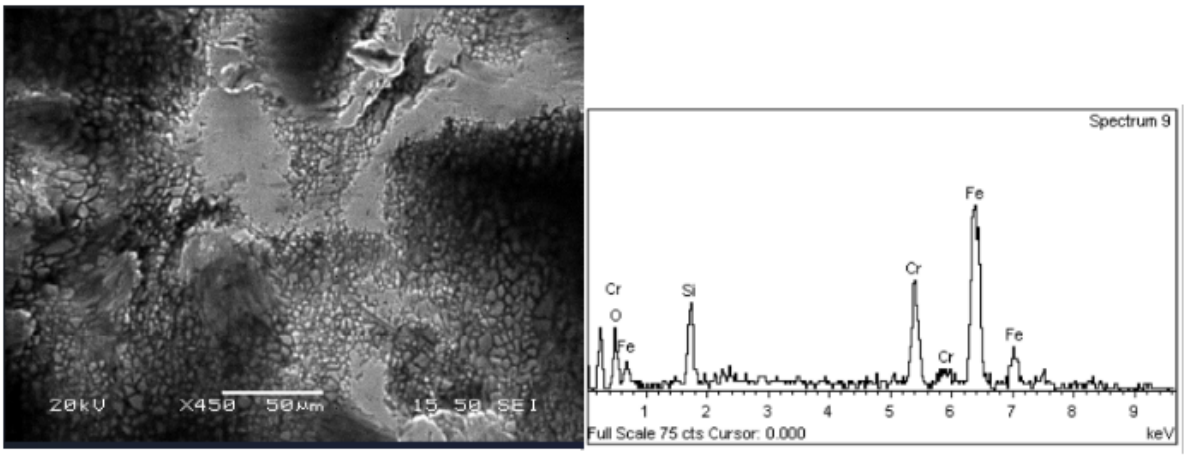
Σχήμα 5.19: Εικόνες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης πριν τη διάβρωση (Α) και μετά την Ποτενσιοδυναμική δοκιμή (Β).

Στη συνέχεια του μεταλλογραφικού ελέγχου των επικαλύψεων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης ακολουθεί η επικάλυψη PEI. Δεν εμφανίζονται ατέλειες ή οπές και ακολουθεί το ανάγλυφο του δοκιμίου όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.19**. Μετά όμως από τη διάβρωση όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.19β**, η επικάλυψη έχει αποσυντεθεί σε αρκετά σημεία αφήνοντας το μεταλλικό υπόστρωμα απροστάτευτο, ώστε να εισχωρούν έτσι σε αυτό τα διαβρωτικά προϊόντα.

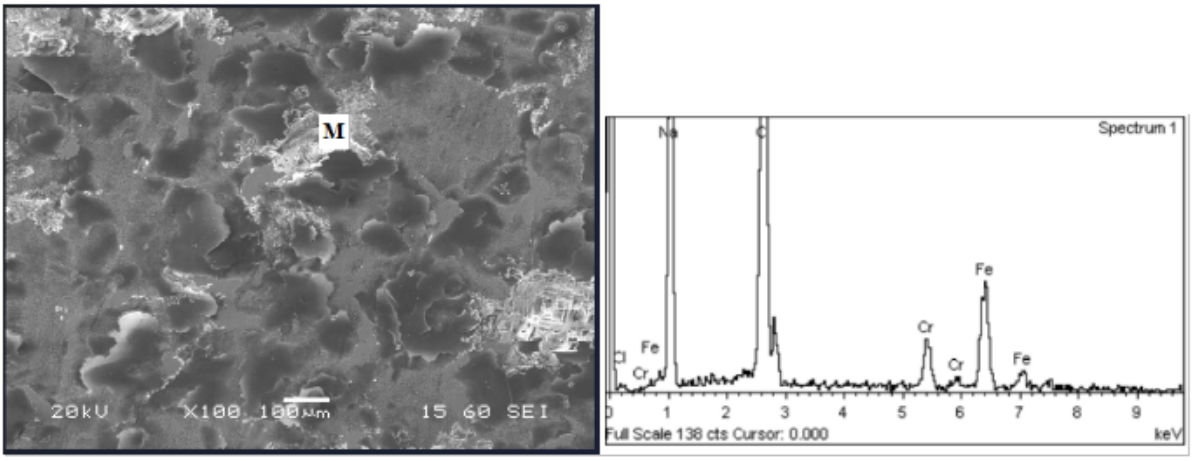


Σχήμα 5.20: Εικόνες SEM της επιφάνειας της επικάλυψης πριν (Α) και μετά την Ποτενσιοδυναμική δοκιμή (Β).

Από την στοιχειακή ανάλυση της επικάλυψης σε μια συγκεκριμένη περιοχή με τη βοήθεια του EDS πριν την Ποτενσιοδυναμική πόλωση, φαίνεται ότι η επικάλυψη δεν είναι ομοιόμορφη και σχηματίζει διαβαθμίσεις, ακολουθώντας όμως το ανάγλυφο του χάλυβα (**Σχήμα 5.20**). Όσο αφορά στην στοιχειακή ανάλυση μετά τη διάβρωση, η επικάλυψη έχει αποσυντεθεί σε αρκετά σημεία και η μεταλλική επιφάνεια έχει άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον. Αυτό αποδεικνύεται και από τις υψηλές ποσότητες Na^+ και Cl^- στην ανάλυση EDS του **Σχήματος 5.22** στο σημείο **M** όπου εμφανίζεται το ξεφλούδισμα.



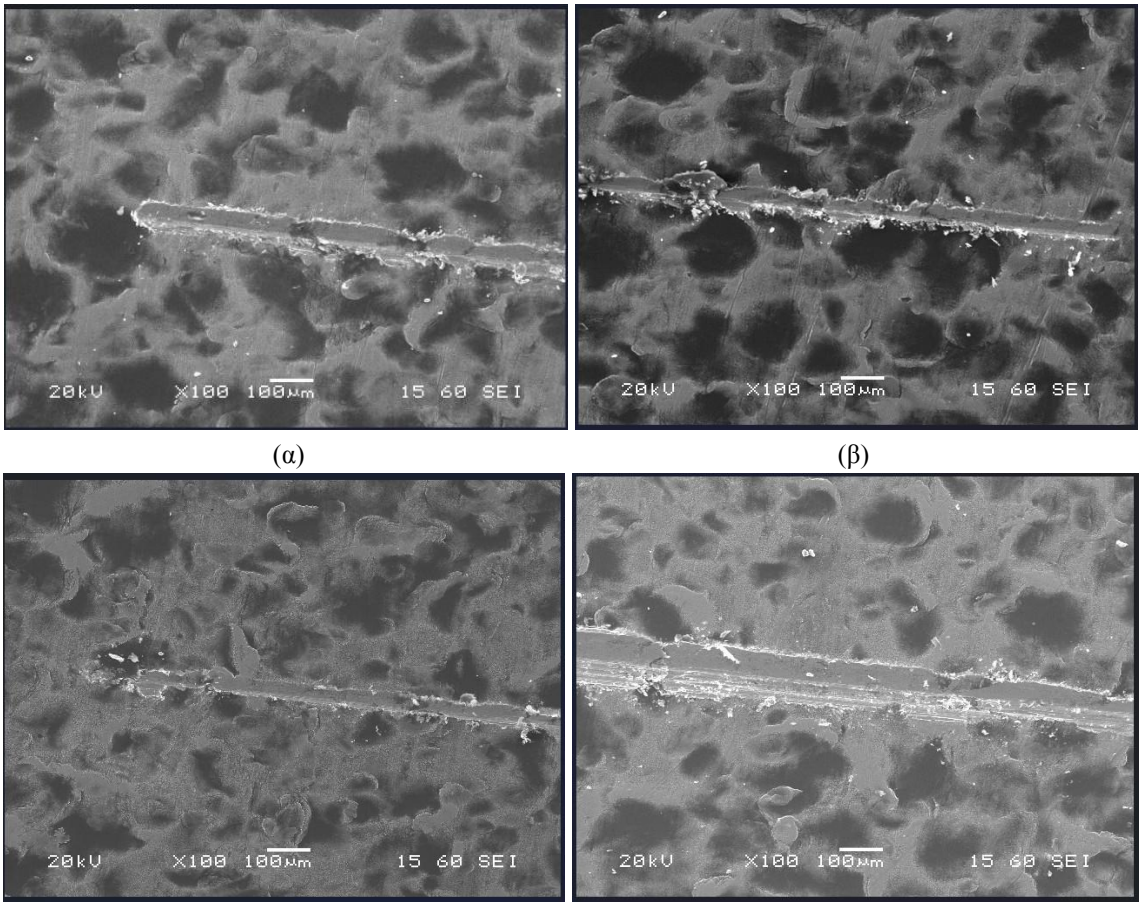
Σχήμα 5.21: Στοιχειακή ανάλυση όλης της προβαλλόμενης επικαλυμμένης επιφάνειας πριν τη διάβρωση με τη βοήθεια του EDS.



Σχήμα 5.22: Στοιχειακή ανάλυση του σημείου M μετά τη διάβρωση με τη βοήθεια του EDS.

5.4 Δοκιμή εγχάραξης (scratch test)

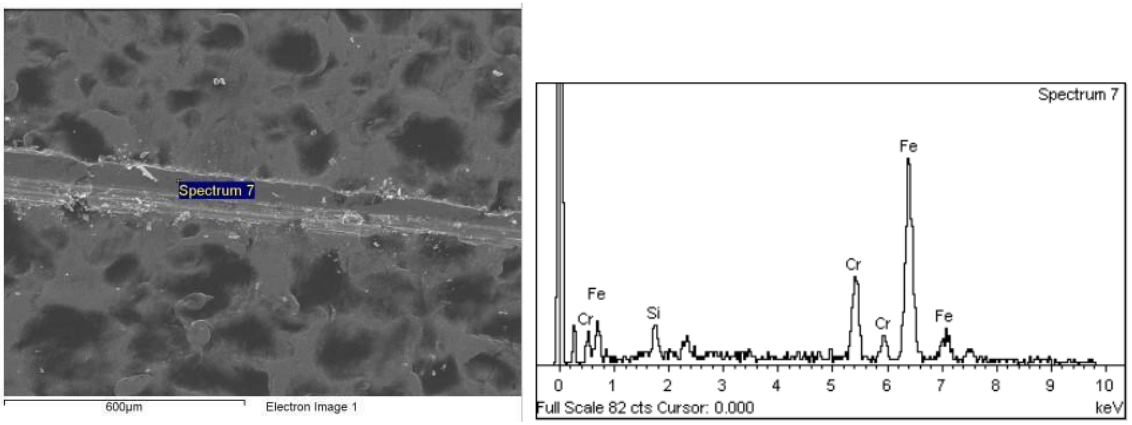
Οι δοκιμές εγχάραξης στα επικαλυμμένα μεταλλικά δοκίμια πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της αντοχής πρόσφυσης των παραγόμενων επικαλύψεων στην επιφάνεια του χαλύβδινου υποστρώματος. Μετά την ολοκλήρωση του scratch test, οι επικαλυμμένες περιοχές των δοκιμίων που υποβλήθηκαν σε αυτό το πείραμα, εξετάστηκαν μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης για να εκτιμηθεί ποιοτικά η μορφή της επιφάνειας. Οι δοκιμές εγχάραξης έγιναν, όπως ήδη έχει αναφερθεί, με την χρήση του μηχανήματος CSEM Revetest® Scratch Tester στο εργαστήριο της ΕΒΕΤΑΜ Α.Ε. στο παράρτημα των Θηβών. Η ταχύτητα κίνησης της αδαμάντινης ακίδας είναι 10 mm/min. Η εφαρμοζόμενη, από την ακίδα, δύναμη ρυθμίζεται, για κάθε δοκιμή, σε μία σταθερή τιμή (3, 5, 7 ή 10 N) η οποία στη συνέχεια μεταβάλλεται (± 5 N) είτε λόγω σφάλματος του οργάνου είτε λόγω αντίστασης στην επιφάνεια της επικάλυψης. Η δύναμη της αδαμάντινης ακίδας ρυθμίστηκε ίδια για κάθε δομική εγχάραξης. Παρακάτω ακολουθούν οι εικόνες του SEM στις οποίες διακρίνονται οι χαραγμένες επιφάνειες των δειγμάτων χάλυβα.



(α) (β) (γ) (δ)

Σχήμα 5.23: Εικόνες SEM των δοκιμίων μετά την εγχάραξη: (α) επικάλυψη στην οποία έχει ενσωματωθεί ο αναστολέας διάβρωσης MBI, (β) επικάλυψη στην οποία έχει ενσωματωθεί ο αναστολέας διάβρωσης MBT, (γ) επικάλυψη στην οποία έχει ενσωματωθεί Ce σε αναλογία Ce/Si 1/99 και (δ) επικάλυψη χωρίς αναστολέα.

Παρατηρώντας τις εικόνες από το SEM (Σχήμα 5.23 (α), (β), (γ) (δ)) προκύπτει το ότι η χάραξη δεν οδηγεί σε πλήρη αποκόλληση της επικάλυψης λόγω πιθανόν της ιξωδοελαστικής της συμπεριφοράς (όπως έχει φανεί σε προϋπάρχουσες μελέτες του εργαστηρίου για τον συγκεκριμένο τύπο επικαλύψεων) και της καλής πρόσφυσης. Συγκρίνοντας τα ίχνη από τις δοκιμές παρατηρείται ότι η χάραξη του δοκιμίου που δεν φέρει αναστολέα επηρεάζεται περισσότερο αφού αφήνει μεγαλύτερου εύρους ίχνος, σε αντίθεση με τις επικαλύψεις που περιέχουν είτε το Ce, είτε το MBT που παρουσιάζουν την πιο στενή χάραξη. Το ότι η επικάλυψη δεν αποκολλάται πλήρως επαληθεύεται με τη χρήση του EDS και τη στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας στο σημείο που πραγματοποιήθηκε η εγχάραξη. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.24β** που παρουσιάζει το αποτέλεσμα της τοπικής στοιχειακής ανάλυσης στο επικαλυμμένο δοκίμιο που δεν φέρει αναστολέα στο σημείο που σημειώνεται στο **Σχήμα 5.24α,** ανιχνεύεται η παρουσία Si στο σημείο επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη της επικάλυψης. Παρόμοια αποτελέσματα EDS προέκυψαν για το κάθε εξεταζόμενο δοκίμιο.



(α) **(β)**

Σχήμα 5.24: Παράδειγμα ανάλυσης EDS (εικόνα (β)) σε σημείο που πραγματοποιήθηκε η δοκιμή εγχάραξης (εικόνα (α)) σε επικάλυψη που δεν έχει ενσωματωμένο κάποιο αναστολέα διάβρωσης.

Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό, πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη υβριδικών ανόργανων-οργανικών sol-gel επικαλύψεων με τη χρήση της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης PEI με M.B.=25000 και με την ενσωμάτωση ή χωρίς των οργανικών (MBI, MBT) – ανόργανων (νιτρικό δημήτριο) αναστολέων διάβρωσης στο πυριτικό δίκτυο. Αρχικά μελετήθηκε ο ρόλος των αναστολέων διάβρωσης στην ανάπτυξη επικαλύψεων με καλές ιδιότητες φραγμού, με σκοπό τη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας τους και την εκμετάλλευση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων αυτο-ίασης που παρέχουν.

Ο έλεγχος της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλυμμένων δοκιμίων με sol-gel επιστρώματα πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (PDS). Η μελέτη πριν και μετά των δοκιμών Ποτενσιοδυναμικής πόλωσης της μορφολογίας των επικαλυμμένων δοκιμίων με επιστρώματα, έγινε με τη βοήθεια της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από το κεφάλαιο αυτό συνοψίζονται παρακάτω:

1. **Οι επικαλύψεις που παρασκευάσθηκαν παρουσίασαν πολύ καλές ιδιότητες, παρέχοντας ικανοποιητική προστασία του υποστρώματος από τη διάβρωση.**

2. Οι επικαλύψεις με τους **οργανικούς ή ανόργανους αναστολείς διάβρωσης** εμφάνισαν καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με αυτές που έχουν μόνο το διασυνδετικό μόριο PEI.

3. Οι επικαλύψεις που περιέχουν Ce σε αναλογία 1/99 παρουσίασαν το μικρότερο ρεύμα διάβρωσης από όλες τις υπόλοιπες επικαλύψεις.

4. **Την πιο επιτυχημένη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των sol-gel επικαλύψεων με τους οργανικούς αναστολείς διάβρωσης παρουσιάζει η επικάλυψη με την ενσωμάτωση του οργανικού αναστολέα διάβρωσης MBT.**

5. Η επικάλυψη MBT παρουσιάζει το θετικότερο δυναμικό διάβρωσης και ταυτόχρονα το μικρότερο ρεύμα διάβρωσης.

6. Η επικάλυψη MBT παρουσιάζει πιο έντονη παθητικοποίηση σε σχέση με την επικάλυψη με MBI καθώς και την επικάλυψη χωρίς αναστολέα διάβρωσης.

7. Η επικάλυψη χωρίς την ενσωμάτωση κάποιου αναστολέα διάβρωσης (PEI) ενώ φαίνεται ομοιόμορφη και αρκετά πυκνή, κατά τη διάρκεια της διάβρωσης μέρος της υποχώρησε αφήνοντας έτσι τον χάλυβα να διαβρωθεί τοπικά. Αυτή η περιορισμένη αποτελεσματικότητα της επικάλυψης PEI να προστατέψει το μέταλλο από τη διάβρωση φαίνεται και από το ρεύμα διάβρωσης και καταδεικνύει ότι η προσθήκη κάποιου αναστολέα διάβρωσης σε αυτές τις επικαλύψεις είναι απαραίτητη.

8. Όσον αφορά στο επικαλυμμένο δοκίμιο Ce 1/99, παρατηρώντας την καμπύλη πόλωσης διακρίνεται μεγαλύτερο το εύρος της περιοχής ενεργούς διάβρωσης σε σχέση με το επικαλυμμένο δοκίμιο της σύνθεσης Ce 5/95. Ωστόσο και οι δύο καμπύλες παρουσιάζουν το σημείο στο οποίο πιθανότατα αρχίζει η μικρορωγμάτωση της επικάλυψης (δυναμικό διάσπασης). Έτσι, το επικαλυμμένο δοκίμιο Ce 1/99 παρουσιάζει καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε σύγκριση με το Ce 5/99, καθώς καθυστερεί περισσότερο να επέλθει η καταστροφή της επικάλυψης, παθητικοποιείται δηλαδή πιο αποτελεσματικά.

   Άρα το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας Ce (ανόργανου αναστολέα) σε μορφή άλατος δεν βελτιώνει την αντιδιαβρωτική προστασία των δοκιμίων, γεγονός που αποδεικνύεται τόσο από τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες, όσο και από τις εικόνες SEM μετά τη διάβρωση (μεγαλύτερη καταστροφή της επικάλυψης).

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

1. Εφαρμογή των επικαλύψεων στην επιφάνεια των μεταλλικών υποστρωμάτων με μη χειροκίνητο τρόπο, προκειμένου να αποφευχθεί η ανομοιογένεια στην επιφάνεια και να επιτευχθεί μία ελεγχόμενη και σταθερή ταχύτητα απομάκρυνσης δοκιμίων από το διάλυμα.
2. Εξέταση της συμπεριφοράς των επικαλυμμένων δοκιμίων κατόπιν μεγαλύτερου χρόνου παραμονής στο διαβρωτικό περιβάλλον .
3. Έλεγχος της διαδικασίας ξήρανσης των επικαλυμμένων δοκιμίων για να μην υπάρχει υπολειπόμενο νερό στο δίκτυο sol-gel της επικάλυψης και για να εμποδίζεται ο σχηματισμός οπών στην επιφάνεια.
4. Διερεύνηση διαφορετικών μεθόδων προκατεργασίας (αλκαλικά ή όξινα διαλύματα, λείανση της επιφάνειας, αμμοβολή, κτλ.) της επιφάνειας του ανοξείδωτου χάλυβα προτού εφαρμοστεί η επικάλυψη στο μέταλλο.
5. Εφαρμογή της αντιδιαβρωτικής επικάλυψης και μελέτη των ιδιοτήτων της σε διαφορετικό μεταλλικό υπόστρωμα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κεφάλαιο 1

[1] mechanicalenotes.com/types-of-steel-and-their-properties

[2] www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_9/illustr/i9_2_1.html

[3] www.azom.com/article.aspx?ArticleID=13089

[4] www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2874

[5] www.metalsupermarkets.com/tool-steel-applications-grades

[6] www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6138

[7] www.worldsteel.org/about-steel.html

[8] asrengineering.com/2019/09/10/properties-of-steel

[9] www.britannica.com/technology/steel/Electric-arc-steelmaking

[10[www.nationalmaterial.com/steel-breakdown-types-classifications-and-numbering-systems

[11] staubmfg.com/blog/ultimate-guide-types-of-steel

Κεφάλαιο 2

[1] Οικονόμου Γεώργιος Ι. (2016). ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ- ΥΔΡΟΦΟΒΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΠΥΡΙΤΙΑΣ- ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ (Διπλωματική Εργασία), Μηχ. Μεταλλείων- Μεταλλουργών, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ

[2] Ιωσηφίδου Αθηνά. (2009). ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΧΑΛΥΒΩΝ ΣΕ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΜΕ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΟ ΕΠΙΚΑΛΥΠΤΙΚΟ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ ΠΙΓΜΕΝΤΟ ΑΠΟ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟ ΧΑΛΥΒΑ (Διπλωματική Εργασία), Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα

[3] http://www.hi-tempcoatings.com/Corrosion-Under-Insulation

[4] What is Corrosion? by Barbara A. Shaw and Robert G. Kelly

[5]www.usna.edu/NAOE/_files/documents/Courses/EN380/Course_Notes/Corrosion%20Basics.pdf

[6] xapps.xyleminc.com/Crest.Grindex/help/grindex/contents/Metals.htm

[7]books.google.gr/bookshl=el&lr=&id=FBHBAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=what+is+metal+corrosion&ots

[8] www.proca.gr/arthra/diavrwsh

[9]www.azoresuperyachtservices.pt/images/downloads/MAINTENANCE/GALVANIC%20CORROSION/Galvanic%20Corrosion%20-%20X.G.%20Zhang.pdf

[10] iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/108/2/022037

[11] www.gibsonstainless.com/types-of-corrosion.html

[12]www.usna.edu/NAOE/_files/documents/Courses/EN380/Course_Notes/Ch05_Corrosion_Types.pdf

[13]www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics/group-1/eight-forms-of-corrosion

[14] blog.nvent.com/the-basics-of-stray-current-control

[15] www.azom.com/article.aspx?ArticleID=102

[16] Νταφλού Ελένη. (2012). ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΝΑΣΤΟΛΕΙΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ (Διδακτορική Διατριβή), Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα

[17] www.imetllc.com/hydrogen-embrittlement-steel

[18] Stress Corrosion Cracking - Metallic Corrosion (azom.com)

[19] en.wikipedia.org/wiki/Fretting

[20] www.amteccorrosion.co.uk/copperandalloysguide.html

[21]www.researchgate.net/figure/Erosion-caused-by-cavitation-on-an-arbitrary-propeller-6_fig3_281278681

[22]www.researchgate.net/figure/Cavitation-erosion-on-the-pressure-side-of-the-tip-of-a-propeller-blade_fig3_341131919

[23]Ianina Santana, Andres Pepe, Emilio Jimenez- Pique, Sergio Pellice, Silvia Cere, Silica-based hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel. Part I: Effect of pretreatment with phosphoric acid, Surface and Coatings Technology (2013) 236 pp 476- 484

[24]www.corrosionpedia.com/definition/360/dealloying

Κεφάλαιο 3

[1]www.matec-conferences.org/articles/matecconf/pdf/2018/04/matecconf_nctam2018_05011.pdf

[2]www.researchgate.net/publication/295105069_Nanocomposite_organomineral_hybrid_materials_Part_I

[3]docplayer.gr/47125233-Paragogi-yperydrofovon-ydatoapothitikon-prostateytikon-ymenion-me-ti-methodo-lymatos-piktis-sol-gel-kai-theoritiki-meleti-diavrohis-epifaneion.html

[4]www.researchgate.net/publication/334666187_Deposition_of_self-healing_thin_films_by_the_sol-gel_method_a_review_of_layer-deposition_mechanisms_and_activation_of_self-healing_mechanisms

[5]ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ - PDF Free Download (docplayer.gr)

[6]eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/CHEM212/Mitsopoulou/Sol-gel_Efthimiadou.pdf

[7]www.mdpi.com/2079-6412/6/1/12/htm

[8]Development and characterization of sol–gel silica–alumina composite

[9]coatings on AISI 316L for implant applications, S.K. Tiwari *, T. Mishra, M.K. Gunjan, A.S. Bhattacharyya, T.B. Singh, R. Singh

Κεφάλαιο 4

[1] www.quora.com/How-does-scanning-electron-microscopy-work

[2] Ρούσση, Ελένη. (2014). ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΓΙΑ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΕΛΑΦΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ (Διδακτορική Διατριβή), Μηχ. Μεταλλείων- Μεταλλουργών, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ

[3] Rosa Taurino, Elena Fabbri, Doris Pospiech, Alla Synytska, Massimo Messori, Preparation of scratch resistant superhydrophobic hybrid coatings by sol–gel process, Progress in Organic Coatings (2014) 77 pp 1635- 1641.

[4] M. Laugier, The development of the scratch test technique for the determination of the adhesion of coatings, Thin Solid Films (1981), 76 (3), pp 289- 294.

[5] http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a219331.pdf

[6] www.astm.org/Standards/D7027.htm

[7]www.researchgate.net/publication 258913218_Influence_of_the_surface_roughness_on_adhesion_of_chrome_coatings_on_alloy_tool_steel_x165crmov12

Κεφάλαιο 5

[1] Ρούσση, Ελένη. (2014). ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΓΙΑ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΕΛΑΦΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ (Διδακτορική Διατριβή), Μηχ. Μεταλλείων- Μεταλλουργών, ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ.

[2] E. Roussi, A. Tsetsekou, D. Tsiourvas, A. Karantonis, Novel hybrid organo silicate corrosion resistant coatings based on hyperbranched polymers, Surface & Coatings Technology (2011) 205 (10), pp. 3235- 3244

[3] Οικονόμου Γεώργιος Ι. (2016). ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΩΝ- ΥΔΡΟΦΟΒΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΠΥΡΙΤΙΑΣ- ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

[4] E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst, Journal of Non- Crystalline Solids (1986) 87 (1- 2) pp 185- 198.

[5]Κρητικός, Σαράντος Ν. (2011). ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΦΟΡΕΑ ΜΕ ΥΓΡΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ-ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΡΟΣΦΥΣΗ ΣΤΟ ΚΕΡΑΜΙΚΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ (Διπλωματική Εργασία), Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών, ΕΜΠ.

[6] Sebahattin Kirtay, Preparation of hybrid silica sol–gel coatings on mild steel surfaces and evaluation of their corrosion resistance, Progress in Organic Coatings (2014) 77 pp 1861- 1866.

[7] Seyed Siamak Rouzmeh, Reza Naderi, Mohammad Mahdavian, A sulfuric acid surface treatment of mild steel for enhancing the protective properties of an organosilane coating, Progress in Organic Coatings (2017) 103 pp 156- 164

[8] Seyed Siamak Rouzmeh, Reza Naderi, Mohammad Mahdavian, Steel surface treatment with three different acid solutions and its effect on the protective properties of the subsequent silane coating, Progress in Organic Coatings (2017) 112 pp 133- 140.

[9] Nafise Parhizkar, Bahram Ramezanzadeh, Taghi Shahrabi, Corrosion protection and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrate pretreated by a sol- gel based silane coating filled with amino and isocyanate silane functionalized graphene oxide nanosheets, Applied Surface Science (2018) 439 pp 45- 59

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

[11] B.E. Amitha Rani, Bharathi Bai J. Basu, Intl. J. Corros. 10 (1155) (2012) 380217

[12] N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, A. Duran, M. Aparicio, Corrosion Science 50 (2008) 1283

[13] A. von Harpe, H. Petersen, Y. Li, T. Kissel, J. Contr. Release, 69 (2000) 309.