



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ
ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗΣ
ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ
ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΦΙΛΙΚΩΝ ΠΡΟΣ
ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΔΕΠΟΥΝΤΗ ΧΑΡ. ΣΠΥΡΙΔΩΝΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΠΘ

ΑΘΗΝΑ 2012

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δ. Υφαντής, Καθηγητής ΕΜΠ

Γ. Μπατής, Καθηγητής ΕΜΠ

Μ. Κουή, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δ. Υφαντής, Καθηγητής ΕΜΠ

Γ. Μπατής, Καθηγητής ΕΜΠ

Μ. Κουή, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Ι. Αναστασοπούλου, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Δ. Μανωλάκος, Καθηγητής ΕΜΠ

Στ.-Χ. Καραγιάννη, Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Σ. Πολυμένης, Επ. Καθηγητής ΕΜΠ

Η έγκριση της διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ.
Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα

(Ν. 5343/1932, άρθρο 202)

Αφιερώνεται στην οικογένειά μου, ως ελάχιστο δείγμα ευγνωμοσύνης για την αμέριστη συμπαράσταση και υποστήριξη που πρόσφερα, καθώς και για την υπομονή που επέδειξα κατά την απουσία μου από πολλές δραστηριότητες της καθημερινής τους ζωής, καθόλη την διάρκεια υλοποίησης της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στα εργαστήρια του τομέα ΙΙΙ, Επιστήμης & Τεχνικής των Υλικών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το χρονικό διάστημα Ιούλιος 2005 – Δεκέμβριος 2011.

Αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν με οποιοδήποτε τρόπο στην υλοποίηση και ολοκλήρωση της παρούσας Διατριβής.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους:

- Δ. Κ. Υφαντή, Dr.rer.nat. Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π για την ανάθεση του θέματος της Διατριβής, για τις σωστές υποδείξεις του κατά την επίβλεψη αυτής, καθώς και για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε για την ολοκλήρωσή της. Τον ευχαριστώ κυρίως για το ειλικρινές ενδιαφέρον και την προσφορά των πολύτιμων γνώσεων και εμπειριών του που είχα κατά την διάρκεια της εκπόνησης.

- Γ. Μπατή, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής για την βοήθειά του, τις παρατηρήσεις του και τις υποδείξεις του κατά τη διάρκεια της Διατριβής

- Μ. Κουή, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής για την βοήθειά της, τις παρατηρήσεις της και τις υποδείξεις της κατά τη διάρκεια της Διατριβής

- Ι. Αναστασοπούλου, Καθηγήτρια ΕΜΠ, μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για τη βοήθειά της στην εξήγηση φασμάτων FT-IR και για τις υποδείξεις της στην τελική διαμόρφωση του κειμένου.

- Δ. Μανωλάκο, Καθηγητή ΕΜΠ, μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για τις υποδείξεις του στην τελική διαμόρφωση του κειμένου.

- Στ.-Χ. Καραγιάννη, μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ, για τις υποδείξεις της στην τελική διαμόρφωση του κειμένου.

- Σ. Πολυμένη, Επ. Καθηγητή ΕΜΠ, μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για τις υποδείξεις του στην τελική διαμόρφωση του κειμένου.

- Σ. Λαμπρακόπουλο, πτυχιούχο Χημικό του Α.Π.Θ. και διδάκτορα του ΕΜΠ για την πολύτιμη προσφορά του στην ολοκλήρωση της Διατριβής.

- Ν. Βούρδα, Διπλωματούχο Χημικό Μηχανικό ΕΜΠ και διδάκτορα του ΕΜΠ για την πολύτιμη προσφορά του στην ολοκλήρωση της Διατριβής.
- Κ. Δ. Υφαντή, Οδοντίατρο και διδάκτορα του ΕΜΠ για την πολύτιμη προσφορά του στην ολοκλήρωση της Διατριβής.
- Ν. Δ. Υφαντή, Χημικό Μηχανικό και διδάκτορα του ΕΜΠ για την πολύτιμη προσφορά του στην ολοκλήρωση της Διατριβής.
- Β. Σταθόπουλο, Επ. Καθηγητή ΤΕΙ Χαλκίδας, για την ενεργό συμμετοχή τους στη λήψη των εικόνων SEM.
- Τους υποψήφιους διδάκτορες και ΙΔΑΧ του ΕΜΠ, Π. Παπανδρέοπουλο, Βασιλακόπουλο Δημήτριο καθώς και τον Παναγιώτου Νικόλαο ΕΕΔΙΠ για τη συμμετοχή τους στη λήψη φασμάτων υπερύθρου, εικόνων SEM, XRD και XRF αντίστοιχα.
- Την εταιρεία Degussa για την προμήθεια πρώτων υλών (σιλανίων).
- Την εταιρεία Profilco για την συμμετοχή του εξοπλισμού της στη διεξαγωγή πειραμάτων και ποιοτικού ελέγχου των επικαλύψεων.
- Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπ. Διδάκτορα Σ. Κάκο για την δημιουργική συνεργασία και το όμορφο περιβάλλον εντός των εργαστηρίων. Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ, για την άψογη συνεργασία που είχα με όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές του Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» και ειδικότερα με τον Μεταπτυχιακό φοιτητή Θ. Ζήκα, καθώς και τους επί πτυχίω φοιτητές της Σχολής Χημικών Μηχανικών, οι οποίοι πραγματοποίησαν τις Μεταπτυχιακές και τις Διπλωματικές τους εργασίες στο εργαστήριό μας.

Σπυρίδων Χαρ. Δεπούνης

Αθήνα 2012

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσης διατριβής είναι η ανάπτυξη νέων μεθόδων αντιδιαβρωτικής προστασίας κραμάτων αλουμινίου φιλικών προς το περιβάλλον και η εφαρμογή τους σε κράματα Αλουμινίου, τα οποία χρησιμοποιούνται σε διάφορες τεχνικές κατασκευές (κυρίως αρχιτεκτονικό προφίλ Al) και ως υλικά συσκευασίας.

Ως γνωστόν το αλουμίνιο είναι ένα μέταλλο με πολύ καλές ιδιότητες όπως: μικρή πυκνότητα (ελαφρύ μέταλλο), υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, ελατό και όλκιμο. Εξαιτίας αυτών των ιδιοτήτων, το αλουμίνιο είναι ένα υλικό με πολλαπλές τεχνολογικές εφαρμογές. Τα κράματα αλουμινίου χαρακτηρίζονται ως κράματα του 21^{ου} αιώνα με κορυφαίο τεχνολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Οι σημαντικότερες χρήσεις του αλουμινίου και των κραμάτων του αναφέρονται στην οικοδόμηση των κτηρίων, στη διαστημική τεχνολογία, στη βιομηχανία κατασκευής μεταφορικών μέσων (αυτοκίνητα, τρένα, αεροπλάνα), σε εμπορευματοκιβώτια και συσκευασίες γενικά.

Βασικό πλεονέκτημα των κραμάτων αυτών αποτελεί η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά τους, εξαιτίας κυρίως της φύσης του οξειδίου του αλουμινίου, το οποίο παθητικοποιεί την επιφάνεια και μειώνει τον ρυθμό διάβρωσης. Η αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρει το φυσικό οξείδιο, όμως, δεν είναι επαρκής για τεχνολογικές εφαρμογές, οι οποίες εκτίθενται σε έντονα διαβρωτικές συνθήκες. Με στόχο την επαρκή αντιδιαβρωτική επεξεργασία των εν λόγω κραμάτων καθώς και την επίτευξη επαρκούς πρόσφυσης με τα υπερκείμενα στρώματα οργανικών επικαλύψεων, εφαρμόζονται τεχνικές επιφανειακής επεξεργασίας, οι οποίες κάνουν χρήση τοξικών και καρκινογόνων χημικών συστατικών. Ειδικότερα, η χρωμικοποίηση, η οποία πραγματοποιείται κατά κόρον στην κοινή βιομηχανική πρακτική, προσδίδει την απαιτούμενη πρόσφυση με το υπόστρωμα των υπερκειμένων στρωμάτων και επιτυγχάνει αξεπέραστη αντιδιαβρωτική προστασία κάνοντας χρήση, όμως, διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου, τα οποία έχουν αποδεδειγμένη καρκινογόνο δράση.

Τα τελευταία χρόνια, η απαίτηση για την αντικατάσταση μεθοδολογιών, που χρησιμοποιούν τοξικές και καρκινογόνες ουσίες και που παράγουν επικίνδυνα απόβλητα για το περιβάλλον, όπως π.χ. η χρωμικοποίηση, γίνεται όλο και εντονότερη. Ήδη, κοινοτικές οδηγίες και κρατικές νομοθεσίες θέτουν αυστηρές προδιαγραφές για την χρήση αυτών των χημικών και

καθορίζουν συγκεκριμένα, πλέον, χρονικά περιθώρια για την εφαρμογή εναλλακτικών μεθοδολογιών.

Στα πλαίσια αυτών των περιορισμών, η επιστημονική έρευνα για την ανάπτυξη νέων μεθόδων εναλλακτικών του χρωμίου για την αντιδιαβρωτική προστασία κραμάτων αλουμινίου εντείνεται όλο και περισσότερο. Από τα αποτελέσματα των ερευνών αυτών έχουν προκύψει μια σειρά από μεθοδολογίες, για την μελέτη και συμπεριφορά των οποίων δημοσιεύονται πάρα πολλές επιστημονικές εργασίες. Κάθε μια από τις νέες αυτές τεχνικές παρουσιάζει αντίστοιχα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, ενώ σε κάθε περίπτωση, τα αποτελέσματα της σύγκρισης με την χρωμικοποίηση αποτελούν κύριο παράγοντα αξιολόγησης.

Για την εφαρμογή αυτών των μεθόδων, σε βιομηχανική κλίμακα, είναι απαραίτητη η επιστημονικά εμπειριστατωμένη μελέτη της διεργασίας σχηματισμού, της δομής και της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς αυτών των επικαλύψεων.

Η παρούσα διατριβή έχει ως στόχο την ενδελεχή μελέτη αυτών των επικαλύψεων, αλλά και της αλληλεπίδρασής τους με τη τελική επικάλυψη με την τεχνική πούδρας (powder coating). Για το σκοπό αυτό αναπτύξαμε καινοτόμες συνθέσεις, φιλικές προς το περιβάλλον, οι οποίες έχουν ως βάση: 1) τα αγώγια πολυμερή του πυρρολίου (κοινώς πυρρόλης), 2) τα σιλάνια, 3) ενώσεις του Ζιρκονίου και 4) με συνδυασμό ενώσεων του Ζιρκονίου και Τιτανίου. Τις συνθέσεις αυτές εφαρμόσαμε σε δοκίμια Al-5005 με: 1) τεχνική sol-gel, 2) τεχνική εμβάπτισης ή ψεκασμού που οδηγούν σε αντιδράσεις μετατροπής της επιφάνειας και τα ελέγξαμε ως προς την αντιδιαβρωτική τους συμπεριφορά. Τέλος τα δοκίμια βάψαμε ηλεκτροστατικά και διαπιστώσαμε τη συμβατότητα των κατεργασμένων με τις συνθέσεις μας δοκιμίων με τα υπερκείμενα στρώματα της βαφής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή στο Al και τα κράματά του	12
1.1 Ιστορική αναδρομή για το Αλουμίνιο	13
1.2 Εξέλιξη παραγωγής	14
1.3 Οι σπουδαιότερες ιδιότητες και πλεονεκτήματα του Al	15
1.4 Το αλουμίνιο στη σύγχρονη εποχή.	16
1.5 Κράματα Αλουμινίου	18
1.6 Η ανάγκη προστασίας του αλουμινίου και των κραμάτων του	20
2. Διάβρωση των μετάλλων	26
2.1 Γενικά περί διάβρωσης	26
2.2 Διάβρωση του αλουμινίου και των κραμάτων του	28
2.2.1 Μορφολογία-χαρακτηριστικά και μηχανισμοί της διάβρωσης	30
2.2.1.1 Σημειακή διάβρωση ή διάβρωση με οπές (Pitting Corrosion)	30
2.2.1.1.1 Νηματοειδής διάβρωση (Filiform Corrosion)	32
2.2.1.1.1.1 Αντιμετώπιση της νηματοειδούς διάβρωσης	34
2.2.1.3 Περικρυσταλλική διάβρωση (Intercrystalline Corrosion)	35
2.2.1.4 Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion)	36
2.2.1.5 Διάβρωση του προστατευτικού φιλμ (Layer Corrosion)	38
2.2.1.6 Διάβρωση σε σχισμές (Crevice Corrosion).	38
2.2.1.7 Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση (Bimetallic Corrosion)	39
2.2.2 Κράματα Αλουμινίου και περιβάλλον διάβρωσης	40
2.2.2.1 Διάβρωση του αλουμινίου και των κραμάτων του σε φυσικό περιβάλλον (Natural Environments).	40
2.2.2.1.1 Ατμοσφαιρική διάβρωση (Atmospheric).	40
2.2.2.1.2 Φυσικά νερά (Natural Waters).	41
2.2.2.1.3 Υπόγεια διάβρωση (Corrosion by Soils)	41
2.2.2.2 Συμπεριφορά διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του σε υδάτινα περιβάλλοντα	42
2.2.2.3 Διάβρωση του αλουμινίου σε χημικό περιβάλλον (Corrosion in Chemical Environments).	43
2.2.2.3.1 Αλκάλια (Alkalis).	43
2.2.2.3.2 Ανόργανα άλατα (Inorganic Salts)	44
2.2.2.3.3 Οργανικές ενώσεις (Organic Compounds)	44
2.2.2.4 Διάβρωση του αλουμινίου και των κραμάτων του σε υψηλές θερμοκρασίες (High temperature Corrosion)	45
2.2.2.4.1 Ξηρές ατμόσφαιρες (Dry Atmospheres)	45
2.2.2.4.2 Υδάτινα συστήματα υψηλής θερμοκρασίας (High-temperature Aqueous Systems)	45
2.2.2.4.3 Τηγμένα άλατα και μέταλλα (Molten Salts and Metals)	46
2.2.2.5 Το αλουμίνιο σε επαφή με άλλα υλικά	46

3. Μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση	49
3.1 Ανοδίωση	51
3.2 Χρωμικοποίηση	56
3.2.1 Χημική προεργασία της χρωμικοποίησης	60
3.2.1.1 Απολίπανση	60
3.2.1.2 Αλκαλική προσβολή	61
3.2.1.3 Αποξείδωση	61
3.2.1.4 Ενδιάμεσες - τελική έκπλυση με νερό	61
3.3 Φωσφάτωση	63
3.4 Ηλεκτροφορητική βαφή	65
3.5 Ηλεκτροστατική βαφή	66
3.6 Επικαλύψεις πολυπυρρόλης	70
3.7 Με διαδικασίες sol-gel	71
3.7.1 Η Χημεία του πυριτίου.	72
3.7.2 Προετοιμασία επιφανειών για επεξεργασία με ενώσεις πυριτίου	74
3.7.3 Ιδιότητες προϊόντων μετά την sol-gel τεχνική και εφαρμογές	75
3.7.4 Μηχανισμοί αντιδράσεων	76
3.7.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις	78
3.7.5.1 pH [1]	78
3.7.5.2 Φύση και συγκέντρωση του καταλύτη	80
3.7.5.3 Μοριακή αναλογία (R) H ₂ O / Si	82
3.7.5.4 Η θερμοκρασία πύρωσης	84
3.7.6 Σιλάνια σε αεροπορικά κράματα Al	86
3.7.7 Αλληλεπίδραση σιλανίων με την επιφάνεια Al	87
4. Μεθοδολογία μετρήσεων	90
4.1 Μελέτη επιφανειακών επικαλύψεων	90
4.1.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR φασματοσκοπία)	90
4.1.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) & Μικροανάλυση με Διάκριση Ενέργειας (EDS)	103
4.1.2.1 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης - SEM	103
4.1.2.2 Μικροανάλυση με Διάκριση της Ενέργειας – EDS	107
4.1.3 Περίθλαση ακτίνων - X (XRD)	108
4.1.4 Φασματοσκοπία XRF (Φθορισμός ακτίνων - X)	111
4.1.5 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων - X (XPS)	114
4.1.5.1 Αρχή της μεθόδου	114
4.1.5.2 Διαδικασία Φωτοεκπομπής	115
4.1.5.3 Διάταξη Φασματοφωτομέτρου Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων - X	116
4.1.5.4 Εφαρμογές Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων - X	118
4.1.6 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)	119
4.1.6.1 Η αρχή της μεθόδου	119
4.1.6.2 Η μεθοδολογία της AAS	119

4.2 Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι πρόβλεψης και μέτρησης της ταχύτητας διάβρωσης	122
4.2.1 Γενικά	122
4.2.2 Μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης (E _{Corr}) συναρτήσει του χρόνου	123
4.2.3 Μέθοδοι πόλωσης - Καμπύλες πόλωσης	124
4.2.3.1 Τεχνική γραμμικής πόλωσης	127
4.2.3.2 Τεχνική προεκβολής του Tafel	128
4.2.4 Θάλαμος αλατονέφωσης	131
4.3. Μέθοδοι ελέγχου επικαλύψεων μετά από ηλεκτροστατική βαφή - Μηχανικοί έλεγχοι	132
4.3.1 Μέτρηση πάχους βαφής (Coating thickness)	132
4.3.2 Μέτρηση στιλπνότητας (Gloss)	133
4.3.3 Δοκιμή αντοχής στην κοίλανση (Cupping Test)	134
4.3.4 Δοκιμή πρόσφυσης (Adhesion)	135
4.3.5 Δοκιμή αντοχής σε απότομη παραμόρφωση (Impact Test)	135
4.3.6 Δοκιμή ευκαμψίας σε κυλινδρικό άξονα (Bend Test)	136
4.3.7 Δοκιμή σκληρότητας με αυλάκωση κατά Buchholz (Indentation)	137
5. Πειραματικό Μέρος	138
5.1 Συνθέσεις αντιδιαβρωτικών επιφανειακών κατεργασιών PPY	139
5.1.1 Αντιδιαβρωτική επικάλυψη με PPY ως αντιδιαβρωτικό πιγμέντο	139
5.1.2 Η PPY ως αντιδιαβρωτική επικάλυψη μετατροπής	144
5.1.2.1 Μέθοδος παρασκευής των επικαλύψεων μετατροπής	145
5.1.2.2 Έλεγχος αντοχής στη διάβρωση με ηλεκτροχημικές μεθόδους	146
5.1.2.3 Μελέτη των επιφανειών με Φασματοσκοπία FT-IR	148
5.1.2.4 Μελέτη των επιφανειών με Φασματοσκοπία XPS	150
5.2 Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις Al με βάση τα σιλάνια	159
5.2.1 Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις Al με βάση τα σιλάνια: Dynasil A και Dynasytan Aneo	159
5.2.1.1 Σύνθεση-4	165
5.2.2 Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις Al με βάση τα σιλάνια: Dynasytan SIVO 110, Dynasytan SIVO 111, Dynasytan SIVO 113	171
5.2.2.1 Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	176
5.2.2.2 Μετρήσεις φθορισμού ακτίνων-X (XRF)	181
5.2.2.3 Φάσματα FT-IR	182
5.2.2.4 Καμπύλες πόλωσης (Τεχνική προεκβολής του Tafel)	184
5.2.3 Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις Al με βάση τα σιλάνια: Dynasytan SIVO 110 και Dynasytan SIVO 112	187
5.2.3.1 Μετρήσεις της γωνίας επαφής επικαλυμμένων δοκιμίων	189
5.2.3.2 Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	193
5.2.3.3. Καμπύλες πόλωσης (Τεχνική προεκβολής του Tafel)	197
5.2.3.4 Ηλεκτροστατική βαφή σε προκατεργασμένα με σιλάνια δοκίμια Al-	
5005	202

5.3 Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις αλουμινίου που έχουν ως βάση ενώσεις του Ζιρκονίου	205
5.3.1.Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)	208
5.3.1.1 Πάχος επίστρωσης	215
5.3.2 Μετρήσεις φθορισμού ακτίνων-X (XRF)	216
5.3.3 Φάσματα FT-IR	217
5.3.4 Καμπύλες πόλωσης (Τεχνική προεκβολής του Tafel)	219
5.4 Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις Al με συνδυασμό ενώσεων του Zr και Ti	224
5.4.1 Υπολογισμός του βαθμού προσβολής σε κάθετη γραμμή	225
5.4.2 Παραγωγική διαδικασία	226
5.4.2.1 Χημική προεργασία	226
5.4.2.2 Στέγνωμα	227
5.4.2.3 Βαφή	228
5.4.2.4 Φούρνος πολυμερισμού	228
5.4.2.5 Κωδικοποίηση δοκιμίων επεξεργασίας	228
5.4.3 Εικόνες SEM - Μικροαναλύσεις EDAX - Φάσματα XRD	230
5.4.4 Ηλεκτροχημικοί και χημικοί έλεγχοι	235
5.4.4.1 Μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου	235
5.4.4.2 Καμπύλες πόλωσης (Τεχνική προεκβολής του Tafel)	237
5.4.4.3 Κατάταξη φυσαλίδων και βαθμού διάβρωσης μετά από έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης	239
5.4.4.3.1 Θάλαμος αλατονέφωσης	239
5.4.4.3.2 Κατάταξη φυσαλίδων και βαθμός διάβρωσης	240
5.4.4.3.3 Το πρότυπο ASTM:D 714-87	240
5.4.4.3.4 Αποτελέσματα μετρήσεων	240
5.4.5 Μέθοδοι ελέγχου επικαλύψεων μετά από ηλεκτροστατική βαφή - Μηχανικοί έλεγχοι	245
5.4.5.1 Μέτρηση πάχους βαφής	245
5.4.5.2 Μέτρηση στιλπνότητας	246
5.4.5.3 Δοκιμή αντοχής στην κοίλανση	247
5.4.5.4 Δοκιμή πρόσφυσης	248
5.4.5.5 Δοκιμή αντοχής σε απότομη παραμόρφωση	249
5.4.5.6 Δοκιμή ευκαμψίας σε κυλινδρικό άξονα	250
5.4.5.7 Δοκιμή σκληρότητας με αυλάκωση κατά Buchholz	251
5. Συμπεράσματα	252
6. Περίληψη	261
7. Summary	265
8. Βιβλιογραφία	268

1. Εισαγωγή στο Al και τα κράματά του

Τα κράματα αλουμινίου χαρακτηρίζονται ως κράματα του 21^{ου} αιώνα, εξαιτίας των πολλών εφαρμογών τους σε τομείς με κορυφαίο τεχνολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Βασικό πλεονέκτημα των κραμάτων αυτών αποτελεί η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά τους, εξαιτίας κυρίως της φύσης του οξειδίου του αλουμινίου, το οποίο παθητικοποιεί την επιφάνεια και μειώνει τον ρυθμό διάβρωσης. Η αντιδιαβρωτική προστασία που προσφέρει το φυσικό οξύδιο, όμως, δεν είναι επαρκής για τεχνολογικές εφαρμογές υψηλής επικινδυνότητας, όταν τα κράματα του αλουμινίου προορίζονται για χρήση σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον.

Με στόχο την επαρκή αντιδιαβρωτική επεξεργασία των εν λόγω κραμάτων καθώς και την επίτευξη επαρκούς πρόσφυσης με τα υπερκείμενα στρώματα οργανικών επικαλύψεων, εφαρμόζονται τεχνικές επιφανειακής επεξεργασίας, οι οποίες κάνουν χρήση τοξικών και καρκινογόνων χημικών συστατικών. Ειδικότερα, η χρωμικοποίηση, που πραγματοποιείται κατά κόρον στην κοινή βιομηχανική πρακτική, προσδίδει την απαιτούμενη πρόσφυση με το υπόστρωμα και τα υπερκείμενα στρώματα και επιτυγχάνει αξεπέραστη αντιδιαβρωτική προστασία κάνοντας χρήση όμως διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου, τα οποία έχουν αποδεδειγμένη καρκινογόνο δράση.

Τα τελευταία χρόνια, η απαίτηση για την αντικατάσταση μεθοδολογιών, οι οποίες χρησιμοποιούν τοξικές και καρκινογόνες ουσίες και οι οποίες παράγουν επικίνδυνα απόβλητα για το περιβάλλον, όπως π.χ. η χρωμικοποίηση, γίνεται όλο και εντονότερη. Ήδη, κοινοτικές οδηγίες και κρατικές νομοθεσίες θέτουν αυστηρές προδιαγραφές για την χρήση αυτών των χημικών και καθορίζουν συγκεκριμένα, πλέον, χρονικά περιθώρια για την εφαρμογή εναλλακτικών μεθοδολογιών.

Στα πλαίσια αυτών των περιορισμών, η επιστημονική έρευνα για την ανάπτυξη νέων μεθόδων εναλλακτικών του χρωμίου για την αντιδιαβρωτική προστασία κραμάτων αλουμινίου εντείνεται όλο και περισσότερο. Από τα αποτελέσματα των ερευνών αυτών έχουν προκύψει μια σειρά από μεθοδολογίες, για την μελέτη και συμπεριφορά των οποίων δημοσιεύονται πάρα πολλές επιστημονικές εργασίες. Κάθε μια από τις νέες αυτές τεχνικές παρουσιάζει αντίστοιχα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, ενώ σε κάθε περίπτωση, τα αποτελέσματα της σύγκρισης με την χρωμικοποίηση αποτελούν κύριο παράγοντα αξιολόγησης. Ανάμεσα στις άλλες

καινοτομικές τεχνικές αντιδιαβρωτικής προστασίας κραμάτων αλουμινίου (αλλά και άλλων κραμάτων) οι μέθοδοι που βασίζονται στις επικαλύψεις μετατροπής με βάση αγώγιμα πολυμερή έχουν προσελκύσει έντονα το ενδιαφέρον της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών και των πολλών πλεονεκτημάτων.

Για την εφαρμογή αυτών των μεθόδων, σε βιομηχανική κλίμακα, είναι απαραίτητη η επιστημονικά εμπειριστατωμένη μελέτη της διεργασίας σχηματισμού, της δομής και της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς αυτών των επικαλύψεων. Η παρούσα διατριβή αποτελεί την συνέχεια μιας ερευνητικής προσπάθειας που γίνεται στο Ε.Μ.Π. τα έξι τελευταία χρόνια με στόχο την ενδελεχή μελέτη αυτών των επικαλύψεων, αλλά και της αλληλεπίδρασής τους με τη τελική επικάλυψη με την τεχνική πούδρας (powder coating).

1.1 Ιστορική αναδρομή για το Αλουμίνιο

Τα μέταλλα χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο από το 5000 π.Χ περίπου, ενώ το Αλουμίνιο ανακαλύφθηκε μόλις τα τελευταία 200 χρόνια της βιομηχανικής επανάστασης και άρχισε να παράγεται βιομηχανικά εδώ και 100 χρόνια περίπου, μετά την ανακάλυψη και ευρεία χρήση του ηλεκτρισμού. Η ονομασία του Αλουμινίου προέρχεται από το Λατινικό *alumen* (-*minis*) που αναφέρεται στο θειικό άλας καλίου – αργιλίου (στυπτηρία) [1]

Σε αντίθεση με τον χαλκό, τον χρυσό και τον σίδηρο, **το αλουμίνιο** δεν υπάρχει αυτοφυές ή σε απλές χημικές ενώσεις εύκολα διασπάσιμες, για αυτό η απομόνωσή του και η παραγωγή του καθυστέρησε ιδιαίτερα.

Αν και το αλουμίνιο δεν έγινε γνωστό παρά μόνο στις αρχές του 19ου αιώνα, παρόλα αυτά χρησιμοποιήθηκε από την αρχαιότητα με την μορφή της αργίλου σαν πρώτη ύλη για την κατασκευή αγγείων και με τη μορφή αλάτων που περιέχουν αλουμίνιο για βαφές και φαρμακευτικά παρασκευάσματα. Οι αρχαίοι Κινέζοι, οι Αιγύπτιοι, οι Έλληνες και οι Ρωμαίοι, χρησιμοποίησαν το αλουμίνιο στις φυσικές του ενώσεις χωρίς κατά πάσα πιθανότητα να έχουν πλήρη γνώση της ύπαρξης ενός μετάλλου που έδινε τις ειδικές αυτές ιδιότητες στις δημιουργίες τους. Στον μεσαίωνα οι επιστήμονες – αλχημιστές της εποχής, υποπτεύθηκαν την ύπαρξη ενός μετάλλου στη κοινή και τόση φτηνή άργιλο, που θα τους έδινε την πολυπόθητη λύση δημιουργίας χρυσού με την μετάλλαξή του.

Ο Hans Christian Oersted ήταν ο πρώτος επιστήμονας που παρήγαγε καθαρό αλουμίνιο το 1825, με την χρήση χλωριούχου αργιλίου ($AlCl_3$) και μίγμα υδροξειδίου του καλίου (ποτάσας) με ψευδάργυρο. Ο Oersted ανεβάζοντας την θερμοκρασία του μίγματος, σε κατάσταση χαμηλής

πίεσης πέτυχε την απομάκρυνση του ψευδαργύρου, το εναπομένον δε υλικό ήταν το αλουμίνιο. Έτσι γεννήθηκε το μέταλλο που άλλαξε την ιστορία και οδήγησε αεροδιαστημική τεχνολογία.

1.2 Εξέλιξη παραγωγής

Η εξέλιξη της παραγωγής του αλουμινίου από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα συνοπτικά έχει ως εξής:

1808: Ο Βρετανός Davy ανακαλύπτει την ύπαρξη του μετάλλου

1821: Ο P. Berthier ανακαλύπτει κοντά στο χωριό Les Baux στην Γαλλία μια σκληρή, κοκκινωπή ουσία που περιέχει 52 % αλουμίνιο και την ονομάζει Βωξίτη.

1825: Ο Δανός Hans Christian Oersted παράγει μια μικρή ποσότητα αλουμινίου χρησιμοποιώντας διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (ποτάσας).

1827: Ο Γερμανός Friedrich Wohler ανακοινώνει την ανακάλυψή του για την παραγωγή αλουμινίου μέσω της αντίδρασης ποτάσας με άνυδρο χλωρίδιο του αλουμινίου.

1845: Ο Woehler ανακάλυψε και κατέγραψε την πυκνότητα του αλουμινίου και μία από τις βασικές του ιδιότητες, την ελαφρότητα.

1854: Ο Γάλλος Henri Saite-Claire Deville βελτιώνει την μέθοδο του Wohler και παράγει βιομηχανικά αλουμίνιο, για πρώτη φορά στην ιστορία. Η τιμή του μετάλλου ξεπερνά αυτή του χρυσού και της πλατίνας.

1855: Μία ράβδος αλουμινίου εκτίθεται στην Διεθνή Έκθεση των Παρισίων μαζί με άλλα πολύτιμα μέταλλα.

1886: Δύο νέοι και άγνωστοι επιστήμονες, ο Γάλλος Paul Louis Toussaint Heroult και ο Αμερικάνος Charles Martin Hall, εφευρίσκουν την μέθοδο παραγωγής αλουμινίου μέσω της ηλεκτρόλυσης διαλύματος αλουμίνας. Οι δύο επιστήμονες εργάστηκαν ξεχωριστά, χωρίς να ξέρουν ο ένας την εργασία του άλλου.

1888: Οι πρώτες εταιρίες παραγωγής αλουμινίου γεννήθηκαν στην Γαλλία, την Ελβετία και τις ΗΠΑ.

1889: Ο Αυστριακός Friedrich Bayer, γιος του ιδρυτή της περίφημης εταιρίας χημικών ουσιών, εφευρίσκει την μέθοδο παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων αλουμίνας από τον βωξίτη.

1900: Η ετήσια παραγωγή αλουμινίου σπάει κάθε ρεκόρ, φτάνοντας τους 8 τόνους σε ετήσια βάση.

1.3 Οι σπουδαιότερες ιδιότητες και πλεονεκτήματα του Al

Χαμηλό ειδικό βάρος. Μόλις το 1/3 εκείνου του σιδήρου.

Διαμορφώνεται, ελάσσεται, εξελάσσεται, διελάσσεται, συγκολλάται, συνεπώς αποτελεί ιδανικό μέταλλο κατασκευών. Το μέτρο ελαστικότητας του (70.000 MPa) είναι 3 φορές χαμηλότερο από εκείνο του σιδήρου. Σε δεδομένη κατάσταση φόρτισης, μία κατασκευή από αλουμίνιο παρουσιάζει 3 φορές μεγαλύτερη ελαστική επιμήκυνση απ' ό τι μία σιδερένια [34].

Το αλουμίνιο και τα περισσότερα κράματά του είναι ανθεκτικά έως πολύ ανθεκτικά σε πολλές μορφές διάβρωσης. Λόγω της μεγάλης χημικής συνάφειας με το οξυγόνο, η φυσική επιφάνεια του μετάλλου είναι μόνιμα καλυμμένη με στρώμα οξειδίου του αργιλίου, που αποτελεί ένα πολύ αποτελεσματικό εμπόδιο εξάπλωσης της διάβρωσης. Αυτή η ιδιότητα, το κάνει τόσο δημοφιλές στη Δόμηση, στη Ναυπηγική, στη γενικότερη βιομηχανία κατασκευής μεταφορικών μέσων (Αυτοκίνητα, Τραίνα, Αεροπλάνα). Το μειωμένο έως μηδενικό κόστος συντήρησης σε συνδυασμό με το χαμηλό ειδικό βάρος επηρεάζουν θετικά την επιλογή του αλουμινίου.

Το αλουμίνιο είναι πολύ καλός αγωγός του ηλεκτρισμού.

Δεν μαγνητίζεται και δεν καίγεται, ιδιότητες που θεωρούνται πολύ ουσιώδεις για ειδικές εφαρμογές, όπως Τεχνολογία Ηλεκτρονικών και κατασκευές θαλάσσης (πλατφόρμες άντλησης πετρελαίου) [35]

Πίνακας 1.1: ιδιότητες καθαρού αλουμινίου[98]

Ατομικό βάρος	26,98
Πυκνότητα (20 °C)	2,6898 gr/cm ³
Σημείο Τήξης	660,2 °C
Γραμμική διαστολή (0– 100 °C)	23,5x10 ⁻⁶ (mm)/°C
Ειδική Ηλεκτρική Αντίσταση (20 °C)	2,69 μΩcm
Μέτρο Ελαστικότητας (E)	68,3 GPa
Μέτρο Στρέψης (G)	25,5 GPa
Συντελεστής Poisson	0,34

Δεν είναι τοξικό, είναι αδιαπέραστο για διάφορα περιβάλλοντα μέσα, ιδιότητες που το καθιέρωσαν βασική πρώτη ύλη για τις συσκευασίες γενικά, αλλά και τις εύκαμπτες συσκευασίες τροφίμων.

Υψηλή ανακλαστικότητα, πολύ καλή θερμική αγωγιμότητα (σχεδόν διπλάσια του σιδήρου). Ιδιότητες πολύ χρήσιμες για τη δόμηση, τις μονώσεις, τη βιομηχανία παραγωγής θερμικών εναλλακτών γενικά [36].

1.4 Το αλουμίνιο στη σύγχρονη εποχή.

Το αλουμίνιο ή αργίλιο είναι το τρίτο κατά σειρά στοιχείο μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο που συναντάται στον φλοιό της γης. Το αλουμίνιο προέρχεται από το ορυκτό βωξίτης (Εικ. 1.1) που μετά από την εξόρυξη μετατρέπεται σε αλουμίνα και στην συνέχεια με ηλεκτρόλυση μετατρέπεται σε μέταλλο αλουμίνιο.

Το Al και τα κράματά του λόγω του χαμηλού βάρους, της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, των υψηλών μηχανικών αντοχών τους και της συμπεριφοράς τους στη διάβρωση χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε κρίσιμους τομείς της τεχνολογίας (κατασκευαστικός τομέας, αυτοκινητοβιομηχανία, βιομηχανία οικιακών συσκευών, βιομηχανία ηλεκτρολογική και μικροηλεκτρονική βιομηχανία).



Εικόνα 1.1: Βωξίτης

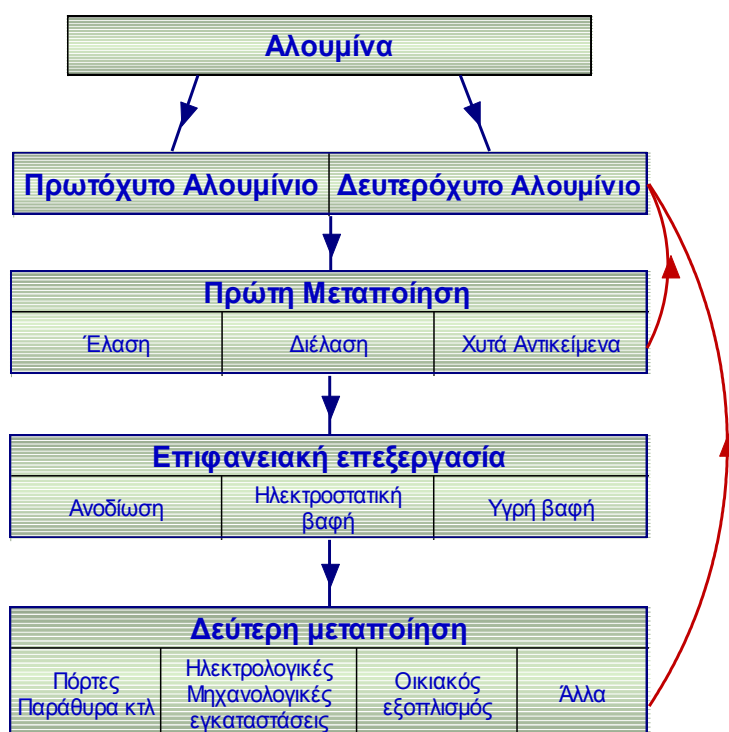
Η δυνατότητά του να είναι πρακτικά αδιάβρωτο από τους καιρικούς παράγοντες καθιστούν το αλουμίνιο το κατάλληλο υλικό για την κατασκευή θυρών, παραθύρων, υαλοπετασμάτων, ψευδοοροφών, κάγκελων κλπ.

Πιο συγκεκριμένα, στην Ελλάδα, το αλουμίνιο αποτελεί ένα από τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα μέταλλα, εξαιτίας της ύπαρξης σημαντικών κοιτασμάτων βωξίτη, ορυκτό από το οποίο (μέσω υδροχημικής κατεργασίας – απόληψη αλούμινας – Al_2O_3 και ηλεκτρόλυσης τήγματος αλούμινας) προκύπτουν τελικά τα κράματα αλουμινίου. Ιδιαίτερα σήμερα, που η προσπάθεια εξοικονόμησης πλουτοπαραγωγικών πόρων και η προστασία του περιβάλλοντος αποτελούν τον κύριο στόχο της σύγχρονης κοινωνίας, πρέπει ιδιαίτερα να τονιστεί η δυνατότητα ανακύκλωσης του αλουμινίου.

Το αλουμίνιο, όπου και σε όποια μορφή και αν ευρίσκεται, μετά την χρήση των προϊόντων συλλέγεται και επαναχυτεύεται για την δημιουργία μετάλλου με ιδιότητες εφάμιλλες αυτών του πρωτόχυτου.

Με την ανακύκλωση του ΑΙ επιτυγχάνεται:

- α) προστασία του περιβάλλοντος
- β) εξοικονόμηση ενέργειας
- γ) περιορισμός σπατάλης πρώτων υλών.



Διάγραμμα 1-1: Κατεργασία Αλουμινίου

1.5 Κράματα Αλουμινίου

Το αλουμίνιο διατίθεται σε μεγάλη ποικιλία κραμάτων. Η επιλογή του κατάλληλου κράματος γίνεται ανάλογα με την χρήση του τελικού προϊόντος και τις ιδιαίτερες απαιτήσεις, καθώς και από την μέθοδο της παραγωγικής επεξεργασίας. Η δυνατότητα που έχει το αλουμίνιο, να επιτυγχάνει διαφορετικές ιδιότητες προκειμένου να καλύψει τις ειδικές απαιτήσεις κάθε προϊόντος, οφείλεται στο γεγονός της εύκολης δημιουργίας κραμάτων του. Με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων χημικών στοιχείων (π.χ. χαλκός, μαγνήσιο, πυρίτιο, μαγγάνιο, ψευδάργυρος κλπ), μπορούμε να επιτύχουμε πρώτη ύλη αλουμινίου με τις επιθυμητές και κατάλληλες ιδιότητες για κάθε τύπο προϊόντος, και άμεσα την αντοχή του κράματος στη διάβρωση[37],[38].

Τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των τυπικών βιομηχανικών κραμάτων αλουμινίου και οι χαρακτηριστικές ιδιότητες που τους προσδίδουν δίνονται στον Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2: χαρακτηριστικές ιδιότητες διαφόρων κραμάτων αλουμινίου [98]

Κράματα αλουμινίου	Χαρακτηριστικά – ιδιότητες
Χαλκός (Cu)	Βελτίωση κατεργασίας - μηχανικής αντοχής,
Σίδηρος (Fe)	Βελτίωση σκληρότητας - αντοχής, μείωση θερμικής ρωγμάτωσης κατά την χύτευση
Μαγγάνιο (Mn)	Κράμα περισσότερο όλκιμο και μαζί με σίδηρο έχουμε βελτίωση ικανότητας χύτευσης
Πυρίτιο (Si)	Αντοχή σε διάβρωση - βελτίωση χύτευσης
Μαγνήσιο (Mg)	Αύξηση μηχανικής αντοχής και αντιδιαβρωτικής ικανότητας, σε ποσοστό 6% επέρχεται σκλήρυνση
Ψευδάργυρος (Zn)	Μείωση ικανότητας χύτευσης

Το παραγόμενο διεθνώς αλουμίνιο, χωρίζεται σε 2 μεγάλες κατηγορίες:

A. Το **κατεργασμένο αλουμίνιο (wrought)** που έχει υποστεί έλαση ή διέλαση ή και άλλη μηχανική κατεργασία οδηγεί σε τελικά προϊόντα. Ο κύριος ρόλος των προσθηκών είναι η ενίσχυση της σκληρότητας (αντοχής σε θραύση).

B. Το **χυτό αλουμίνιο (cast)**, που χρησιμοποιείται για την κατευθείαν παραγωγή τεμαχίων τελικών προϊόντων (χυτόπρεσες). Η κατηγορία αυτή χρησιμοποιεί μεγαλύτερο ποσοστό προσθηκών από την προηγούμενη με βασικότερο στόχο την ευκολότερη χύτευση της τελικής μορφής.

Τα κράματα αλουμινίου που αφορούν στο κατεργασμένο αλουμίνιο (wrought aluminium) τυποποιούνται διεθνώς, ανάλογα με τα βασικά στοιχεία κραματοποίησης, στις παρακάτω σειρές.

Σειρά 1000: Κράματα με περιεκτικότητα σε αλουμίνιο πάνω από 99%. Χαρακτηρίζεται από την υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και εύκολη μορφοποίηση. Οι μηχανικές αντοχές είναι σχετικά χαμηλές.

Σειρά 2000: Κράματα αλουμινίου – χαλκού. Έχουν αυξημένη τη μηχανική αντοχή (σκληρότητα) και για αυτό προτιμάται στις κατασκευές. Η ευαισθησία όμως των κραμάτων αυτών στη διάβρωση είναι σημαντική και γι αυτό απαιτείται ιδιαίτερη προστασία, όταν χρησιμοποιείται σε επιθετικό περιβάλλον.

Σειρά 3000: Κράματα αλουμινίου – μαγγανίου. Τα χαρακτηριστικά των κραμάτων της σειράς αυτής είναι η εύκολη μορφοποίηση, η καλή αντοχή στην ατμοσφαιρική διάβρωση, η ευκολία συγκόλλησης.

Σειρά 4000: Κράματα αλουμινίου – πυριτίου. Η παρουσία του πυριτίου ελαττώνει το σημείο τήξης των κραμάτων της κατηγορίας αυτής. Το γεγονός αυτό, καθιστά τα κράματα αυτά κατάλληλα για χρήση ως ηλεκτρόδια πλήρωσης σε εργασίες συγκόλλησης κομματιών αλουμινίου.

Σειρά 5000: Κράματα αλουμινίου – μαγνησίου. Τα χαρακτηριστικά των κραμάτων αυτών είναι η πολύ καλή συγκολλησιμότητα, η καλή συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες, η πολύ καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά στο θαλάσσιο περιβάλλον και οι μέσες μηχανικές αντοχές.

Σειρά 6000: Κράματα αλουμινίου - μαγνησίου – πυριτίου. Αποτελούν τα κράματα που κατά βάση χρησιμοποιούνται στην διέλαση για την παραγωγή των προφίλ αλουμινίου. Τα κράματα χυτεύσεως, γενικά θεωρούνται ότι αντέχουν σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Σειρά 7000: Κράματα αλουμινίου - ψευδαργύρου – μαγνησίου. Ο ψευδάργυρος και το μαγνήσιο είναι τα κύρια κραματοποιά στοιχεία. Τα κράματα αυτά επιτυγχάνουν τις υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες από όλα τα κράματα αλουμινίου .

Σειρά 8000: Διάφορα κράματα αλουμινίου (λιθίου, σιδηρούχα, κ.ά.)

1.6 Η ανάγκη προστασίας του αλουμινίου και των κραμάτων του

Απαραίτητη προϋπόθεση για την χρησιμοποίηση των κραμάτων αλουμινίου είναι η προστασία τους από τη διάβρωση, αφού είναι ευάλωτα στη σημειακή προσβολή (pitting corrosion) σε διαβρωτικό περιβάλλον, ιδιαίτερα με περιεκτικότητα χλωριόντων [1]. Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, σε χαμηλό βαθμό βέβαια, οφείλεται στη δημιουργία φυσικού οξειδίου του αλουμινίου στην επιφάνειά τους, με αποτέλεσμα να παθητικοποιούνται και να μειώνεται έτσι ο ρυθμός διάβρωσής τους. Η προστασία όμως, που προσφέρει το φυσικό οξείδιο, δεν είναι επαρκής για τεχνολογικές εφαρμογές υψηλής επικινδυνότητας, όταν τα κράματα του αλουμινίου προορίζονται για χρήση σε έντονο διαβρωτικό περιβάλλον.

Με στόχο την επαρκή αντιδιαβρωτική επεξεργασία των εν λόγω κραμάτων καθώς και την επίτευξη επαρκούς πρόσφυσης με τα υπερκείμενα στρώματα οργανικών επικαλύψεων, εφαρμόζονται τεχνικές επιφανειακής κατεργασίας, όπως η ανοδίωση (anodizing), η χρωμικοποίηση (chromating), σε συνδυασμό με ηλεκτροστατική βαφή με σκόνη πολυμερών (electrostatic powder coating). Η ανοδίωση είναι ηλεκτροχημική μέθοδος απομίμησης του φυσικού οξειδίου του αλουμινίου με ελεγχόμενο πάχος, ενώ η χρωμικοποίηση είναι μέθοδος με την οποία δημιουργείται λεπτότατη στοιβάδα οξειδίων του χρωμίου (που παράγεται από αντίδραση χρωμικών ενώσεων με την επιφάνεια του αλουμινίου (επικάλυψη μετατροπής)[3].

Η χρωμικοποίηση χρησιμοποιείται ευρέως, ως προεπικάλυψη (αστάρι, primer) για την εφαρμογή των οργανικών επικαλύψεων (τελική επίστρωση, top coat) σε μεταλλικές επιφάνειες κραμάτων Al, Mg, Sn,κ.α. Η προστασία της επιφάνειας οφείλεται αφ' ενός στην δράση του χρωμίου, ως αναστολέα και αφ' ετέρου στην αύξηση της πρόσφυσης με το υπερκείμενο στρώμα (αγκύρωση), με τη χρήση όμως διαλυμάτων εξασθενούς χρωμίου.

Τα οξείδια του χρωμίου, τα οποία σχηματίζονται στην επιφάνεια του αλουμινίου είναι σταθερά σε ισχυρώς αλκαλικά περιβάλλοντα με pH έως και 14, ενώ έχουν ευρεία περιοχή παθητικοποίησης. Σημαντικό είναι και το γεγονός, ότι με την χρωμικοποίηση παθητικοποιούνται όχι μόνο η κυρίως φάση του κράματος του αλουμινίου, αλλά και τα ενδομεταλλικά σωματίδια (intermetallic particles). Επιπλέον, το νερό δεν διαβρέχει τα

οξειδία του χρωμίου (υδροφόβα – μεγάλη γωνία επαφής) και ως εκ τούτου τα επιστρώματα αυτά δρουν ως φυσικό φράγμα στο νερό και συνεπώς και στους διαβρωτικούς παράγοντες, που είναι διαλυμένοι σε αυτό.

Τέλος η χρωμικοποίηση έχει το εξαιρετικό πλεονέκτημα της αυτό-επούλωσης (self healing effect/capability), στην περίπτωση κατά την οποία κάποιο προϊόν προσβληθεί ή υποστεί κάκωση, αφού το εξασθενές χρώμιο (Cr^{6+}), που είναι παρόν, μπορεί να αντιδράσει στις περιοχές αυτές (π.χ. εκδορά)*.

Τα τελευταία χρόνια καταβάλλονται προσπάθειες σε διεθνές επίπεδο με στόχο την σταδιακή απομάκρυνση του χρωμίου VI της χρωμικοποίησης που αποδεδειγμένα έχει τοξική και καρκινογόνο δράση και την προώθηση νέων τεχνολογιών ελεύθερων χρωμίου (chromefree) [4]. Η χρήση των αλάτων του εξασθενούς χρωμίου και των αποβλήτων τους διέπονται από περισσότερο αυστηρή περιβαλλοντική νομοθεσία, η οποία σταδιακά εγκαταλείπεται.

Ενδεικτικά αναφέρεται η οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης 2000/53/EC – End-of life vehicle** Η οδηγία αυτή αφορά την διαχείριση των αποβλήτων που προκύπτουν από τα αυτοκίνητα, τα οποία αποσύρονται. Με δεδομένο το γεγονός της δημιουργίας 8 – 9 εκατομμυρίων τόνων αποβλήτων ετησίως από την εν λόγω κατηγορία αυτοκινήτων, γίνεται προσπάθεια ανάπτυξης μεθόδων διαχείρισης των αποβλήτων για προφανείς περιβαλλοντικούς λόγους. Ανάμεσα στα άλλα σημεία της οδηγίας είναι η ενθάρρυνση της ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης των υλικών και η μείωση των επικίνδυνων συστατικών που περιέχονται σε αυτά. Σε ότι αφορά το τελευταίο αυτό σημείο δόθηκε ως καταληκτική ημερομηνία η 1^η Ιουλίου 2003, μετά από την οποία τα αυτοκίνητα, που κυκλοφόρησαν στην αγορά δεν περιέχουν μόλυβδο, υδράργυρο, κάδμιο και εξασθενές χρώμιο. Γίνεται λοιπόν φανερή η ανάγκη για εξεύρεση, ανάπτυξη και εφαρμογή νέων μεθοδολογιών για την αντιδιαβρωτική προστασία των κραμάτων αλουμινίου, οι οποίες δεν θα χρησιμοποιούν χρώμιο.

Η πρώτη προϋπόθεση περιλαμβάνει, βέβαια, την απαίτηση για την αποφυγή χρήσης χρωμίου, το οποίο είναι ιδιαίτερα τοξικό, καρκινογόνο, μη φιλικό προς το περιβάλλον και δύσκολα διαχειριζόμενο απόβλητο. Η δεύτερη αφορά την προσπάθεια για μείωση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας υδατικών πόρων. Η έλλειψη υδατικών πόρων αποτελεί πλέον

* Για περισσότερα για το self healing effect βλ. M.W. Kendig, A.J. Davenport, H.S. Isaacs, Corr. Sci., Vol. 34, 41, 1993.

** Υπάρχουν και αντίστοιχες εθνικές οδηγίες, όπως π.χ. στην Νορβηγία, όπου το χρώμιο έχει τοποθετηθεί στην Β-λίστα των επικίνδυνων συστατικών, με στόχο την σημαντική μείωση στην χρήση του έως και το 2010.

ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα. Εκτός αυτού, η χρήση μεγάλων ποσοτήτων νερού οδηγεί στην παραγωγή αντίστοιχα υψηλών ποσοτήτων υγρών αποβλήτων επιβαρύνοντας με τον τρόπο αυτό το περιβάλλον και αυξάνοντας το κόστος παραγωγής (το κονδύλι για την διαχείριση των αποβλήτων).

Στοιχεία τα οποία θα πρέπει να ικανοποιούνται για την εφαρμογή μιας νέας τεχνικής, εναλλακτικής του χρωμίου θα πρέπει να περιλαμβάνουν, αν μη τι άλλο:

Ισοδύναμη αντιδιαβρωτική

Ικανοποιητικά επίπεδα πρόσφυσης

Συμβατότητα με τα υπερκείμενα οργανικά επιστρώματα

Μικρή απαίτηση νερού

Εύκολη διαχείριση των αποβλήτων

Εύκολη και σύντομη παραγωγική διαδικασία

Χαμηλές οικονομικές απαιτήσεις

Στον παρακάτω πίνακα [1.3] κατηγοριοποιούνται οι πιο σημαντικές τεχνικές αντιδιαβρωτικής προστασίας κραμάτων αλουμινίου, που δεν χρησιμοποιούν εξασθενές χρώμιο.

Πίνακας 1.3: Κατάταξη των μεθόδων που δεν χρησιμοποιούν εξασθενές χρώμιο με βάση τον μηχανισμό ανάπτυξης της επικάλυψης μετατροπής.

Οξειδοαναγωγικές δράσεις και καταβύθιση	Απόθεση με έλεγχο από το pH	Αλληλεπίδραση μεταξύ του Al_2O_3 και ενός συνδετικού	Ενίσχυση του οξειδίου
<ul style="list-style-type: none"> • Διεργασία με Mo • Διεργασία με Mn 	<ul style="list-style-type: none"> • Φωσφάτωση • Διεργασία με Ti/Zr • Διεργασία με Ce • Διεργασία με Cr^{3+} 	<ul style="list-style-type: none"> • Διεργασία με σιλάνια (Silanization) • Αυτό – οργανούμενα (Self Assembled Molecules – SAM) 	<ul style="list-style-type: none"> • Ανοδίωση AC και DC

Στις μεθόδους που περιλαμβάνουν καταβυθίσεις με οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις περιλαμβάνεται η μέθοδος με Μολυβδαίνιο (Mo) και η μέθοδος με Μαγγάνιο (Mn). Η βασική αρχή αυτών των μεθόδων είναι η ίδια, όπως και στην χρωμικοποίηση. Τα στοιχεία των ομάδων 6 (VI_B) και 7 (VII_B) του Περιοδικού Πίνακα, όταν βρίσκονται στην ανώτερη

οξειδωτική εμπλέκονται σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις κατά τις οποίες ανάγονται και δημιουργούν αδιάλυτα οξείδια, ενώ το αλουμίνιο οξειδώνεται. Το αδιάλυτο οξείδιο του μετάλλου καταβυθίζεται (precipitate) σχηματίζοντας με τον τρόπο αυτό το προστατευτικό επίστρωμα. Έτσι, το Mo^{6+} αντιδρά με το Al και δημιουργείται Mo^{n+} , το οποίο καταβυθίζεται ως οξείδιο στην επιφάνεια του Al, ενώ το Mn^{7+} ανάγεται προς Mn^{4+} , το οποίο καταβυθίζεται ως MnO_2 στην επιφάνεια του αλουμινίου. Με τις δυο αυτές τεχνικές δημιουργείται επικάλυψη μετατροπής, η οποία παθητικοποιεί την επιφάνεια.

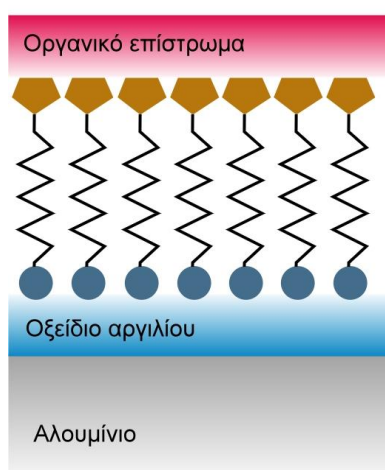
Οι επικαλύψεις Μολυβδαινίου εμφανίζουν μέτρια αντιδιαβρωτική συμπεριφορά και χαμηλά επίπεδα πρόσφυσης με το υπόστρωμα. Οι επικαλύψεις με το Μαγγάνιο παρουσιάζουν καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα και είναι έγχρωμες, αλλά είναι σαφώς πιο υδροφιλικές από την χρωμικοποίηση, δηλαδή δεν δρουν αποτελεσματικά σαν φράγματα (barrier films).

Οι τεχνικές της φωσφάτωσης, οι μεθοδολογίες με Τιτάνιο / Ζιρκόνιο (αλλά και Άφνιο) και η μεθοδολογία με Δημήτριο (και άλλες σπάνιες γαίες) ελέγχονται από το pH. Η βασική αρχή των μεθόδων αυτών στηρίζεται στη αύξηση του pH, που συμβαίνει εξαιτίας της έκλυσης υδρογόνου σε καθοδικές περιοχές του κράματος (ενδομεταλλικά σωματίδια – intermetallic particles). Όταν αυξάνεται το pH μειώνεται και η διαλυτότητα των οξειδίων, τα οποία καταβυθίζονται, ως την επιφάνεια του αλουμινίου και κυρίως στα σημεία όπου βρίσκονται τα ενδομεταλλικά σωματίδια.

Για να σχηματισθεί επίστρωμα Ti/Zr το κράμα του αλουμινίου εκτίθεται σε διάλυμα H_2TiF_6 και H_2ZrF_6 από τα οποία σχηματίζεται υδροφθορικό οξύ. Το HF απομακρύνει το οξείδιο του αλουμινίου από την επιφάνεια του κράματος και στις περιοχές των ενδομεταλλικών σωματιδίων, όπου το pH είναι σχετικά υψηλότερο, αποτίθεται – καταβυθίζεται TiO_2 και ZrO_2 . Σημειώνεται ότι, ο αριθμός οξείδωσης των Ti/Zr είναι +4 πριν και μετά την διαδικασία (μη οξειδοαναγωγική δράση). Τα επιστρώματα Ti/Zr σχηματίζονται γρήγορα και παρουσιάζουν εν γένει αυξημένη αντιδιαβρωτική προστασία (τα οξείδια αυτά είναι σταθερά σε pH μεταξύ 3 και 12). Η πρόσφυση με το υπόστρωμα είναι άριστη, αλλά η επικάλυψη δεν είναι εύκολα διακριτή με γυμνό μάτι. Τα επιστρώματα αυτά έχουν πάχος ~10 nm, και επιφανειακό βάρος ~10 mg/m² και για αυξημένη προστασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και πολυμερές.

Για τον σχηματισμό επικάλυψης μετατροπής με βάση το Δημήτριο, το κράμα του αλουμινίου εισάγεται σε διάλυμα που περιέχει τρισθενές Δημήτριο (Ce^{3+}) και υπεροξείδιο

του υδρογόνου (H_2O_2). Αρχικά, το υπεροξείδιο του υδρογόνου οξειδώνει το τρισθενές Δημήτριο ($2Ce^{3+} + H_2O_2 \rightarrow 2Ce^{4+}$). Κατόπιν το τετρασθενές Δημήτριο (Ce^{4+}) καταβυθίζεται στις καθοδικές περιοχές, όπου το pH είναι σχετικά υψηλό εξαιτίας της καθοδικής δράσης $H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH$, ενώ στις υπόλοιπες περιοχές λαμβάνει χώρα διάλυση του οξειδίου του αλουμινίου. Με την ίδια διαδικασία όπως και στο Ti/Zr το οξείδιο του Ce^{4+} καταβυθίζεται, αρχικά στις καθοδικές περιοχές και κατόπιν σχηματίζεται μια συνεχής επικάλυψη σε όλη την επιφάνεια. Η επικάλυψη αυτή είναι έγχρωμη και έχει πάχος $\sim 1 \mu m$ στις καθοδικές περιοχές και $\sim 100-200 \text{ nm}$ στις υπόλοιπες περιοχές και παρουσιάζει σχετικά καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Ο χρόνος, όμως, σχηματισμού της είναι μεγάλος και η όλη διαδικασία περιλαμβάνει πολλά στάδια.



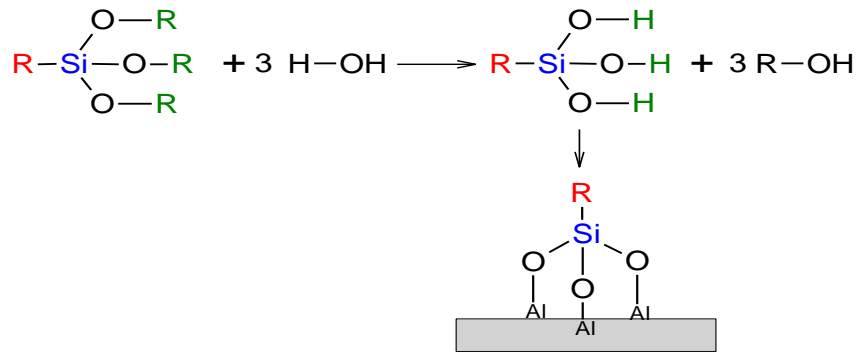
Εικόνα 1.2: Δομή οργανικού επιστρώματος

Η βασική αρχή των μεθόδων αλληλεπίδρασης του οξειδίου του αλουμινίου και ενός συνδετικού στηρίζεται στη χρήση ενός οργανικού μορίου με δυο ενεργές ομάδες (bifunctional group). Η μια από αυτές τις ομάδες ενώνεται με το οξείδιο του αλουμινίου, ενώ η άλλη με τον οργανικό υπερκείμενο υμένα. [Εικόνα 1.2]. Οι μέθοδοι αυτές είναι σχετικά νέες και δεν έχουν μελετηθεί ακόμη σε βάθος. Από τα μέχρι τώρα αποτελέσματα προκύπτει λίγο μικρότερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των επιστρωμάτων Ti/Zr, σε σχέση με τη χρωμικοποίηση και επίσης ισχυρή εξάρτηση των τελικών ιδιοτήτων από την

προεργασία της επιφάνειας του κράματος[99].

Ο πιο χαρακτηριστικός, ίσως, εκπρόσωπος αυτών των μεθοδολογιών είναι η διεργασία με σιλάνια (silanization). Με τον τρόπο αυτό σχηματίζεται ένα λεπτό ($\sim 50-100 \text{ nm}$), ομοιογενές επίστρωμα με πάρα πολύ καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι η μειωμένη αντιδιαβρωτική προστασία έναντι της χρωμικοποίησης καθώς, επίσης και η παραγωγή αλκοόλης (ROH) ως παραπροϊόντος, η οποία θα πρέπει να υποστεί επεξεργασία υγρού αποβλήτου.

Χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι η δημιουργία σταυροδεσμών (διασταυρώσεων πλέγματος – cross links) της μορφής $Si-O-Si$, με τους οποίους αναπτύσσεται τελικά ένα πυκνό πλέγμα τριών διαστάσεων, το οποίο έχει αυξημένες ιδιότητες φράγματος (barrier film).

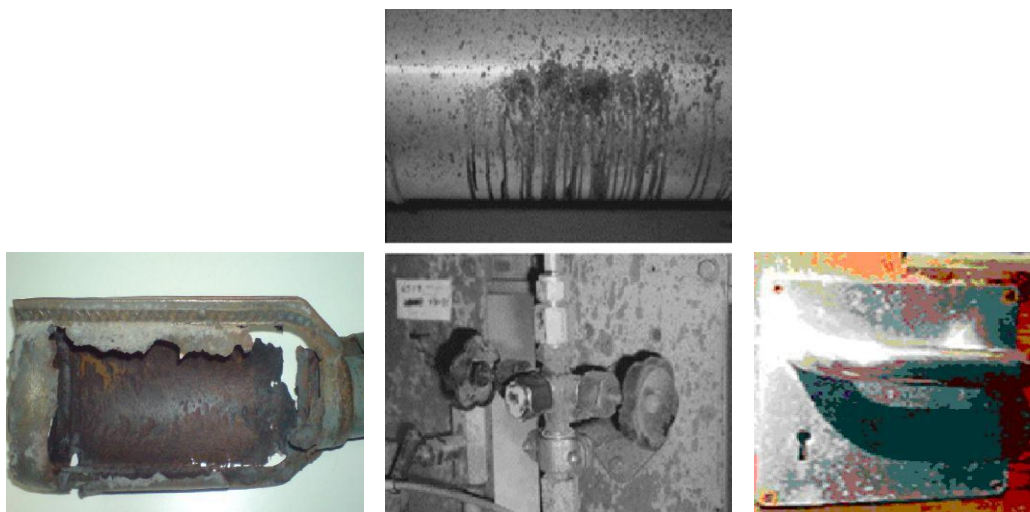


2. Διάβρωση των μετάλλων

2.1 Γενικά περί διάβρωσης

Τα μέταλλα στη φύση σπάνια συναντώνται στη στοιχειακή τους κατάσταση (μόνο ο χρυσός, ο υδράργυρος και σπάνια ο χαλκός βρίσκονται με τη στοιχειακή τους μορφή). Τα περισσότερα βρίσκονται με τη μορφή οξειδίων, σουλφιδίων ή των αλάτων τους, ενώ για την παραλαβή του καθαρού μετάλλου απαιτείται κατάλληλη μεταλλουργική διαδικασία και βασίζεται κυρίως στην αναγωγή του μετάλλου μέσω μιας σειράς χημικών αντιδράσεων. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι τα μέταλλα στη στοιχειακή τους μορφή βρίσκονται σε ενεργειακά αναβαθμισμένη κατάσταση και σύμφωνα με το 2^ο Θερμοδυναμικό Νόμο τείνουν να επιστρέψουν στην αρχική τους οξειδωμένη μορφή μετατρέπόμενα σε οξείδια[5],[26].

Η φυσική αυτή προδιάθεση των μετάλλων αποτελεί την αιτία της διάβρωσης, η οποία είναι και η βασική αιτία καταστροφής των μεταλλικών κατασκευών (Εικ.2.1).



Εικ.2.1: Διάβρωση: α) εξάτμισης μικρού οχήματος (αριστερά), β) σωλήνων παροχής νερού (κέντρο) και γ) κλειδαριάς (δεξιά).

Το φαινόμενο της μερικής ή ολικής καταστροφής των μεταλλικών κατασκευών κατά την έκθεσή τους στο φυσικό περιβάλλον, χαρακτηρίζεται με τον όρο “διάβρωση”. Ο πρόσφατος και ολοκληρωμένος ορισμός της διάβρωσης προέκυψε στα πλαίσια Διεθνών συνεδρίων και συζητήσεων. Έτσι, ο ορισμός της διάβρωσης, όπως αναφέρεται από την Ευρωπαϊκή Ομοσπονδία Διάβρωσης και την Διεθνή Επιτροπή Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων είναι:[5].

«Διάβρωση καλείται κάθε αυθόρμητη ή και εκβιασμένη ηλεκτροχημική, χημική ή κατ'επέκταση μηχανική αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων, που οδηγεί σε απώλεια υλικού».

Η αυθόρμητη αλλοίωση έχει τη θερμοδυναμική έννοια αυθόρμητου φαινομένου, ακόμη και σε συνηθισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Επίσης περιέχει και την έννοια της πραγματοποίησης σε φυσικό διαβρωτικό περιβάλλον (στον αέρα στο γλυκό ή θαλασσινό νερό, στο έδαφος) σε αντιδιαστολή με την εκβιασμένη αλλοίωση[5].

Η εκβιασμένη αλλοίωση δεν σημαίνει πραγματοποίηση θερμοδυναμικά μη αυθόρμητου φαινομένου, αλλά επιτάχυνση του φαινομένου, εξαιτίας έντονου τεχνητού διαβρωτικού περιβάλλοντος (χημικές ουσίες, υψηλή θερμοκρασία ραδιενέργεια, ανοδική ηλεκτρική φόρτιση κ.τ.λ.).

Σχετικά με τη διάκριση μεταξύ ηλεκτροχημικής, χημικής και μηχανικής αλλοίωσης: Ως μηχανικής φύσης αλλοίωση ορίζεται κάθε επιφανειακή μηχανική κάκωση, η οποία οφείλεται σε τριβή, κρούση, επιδράσεις από τη ροή ρευστών (ροή ποταμών, κυματισμός θάλασσας), μηχανική καταπόνηση, εξάχνωση από τη δημιουργία υποπίεσης κ.α. Η διάκριση μεταξύ ηλεκτροχημικής και χημικής αλλοίωσης είναι δυσκολότερο να γίνει, εφόσον και στις δύο λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίου (μετατόπιση ηλεκτρονίων) (Σχ.2.1, 2.2). Οι διαφορές τους μπορούν να συνοψιστούν στις παρακάτω:

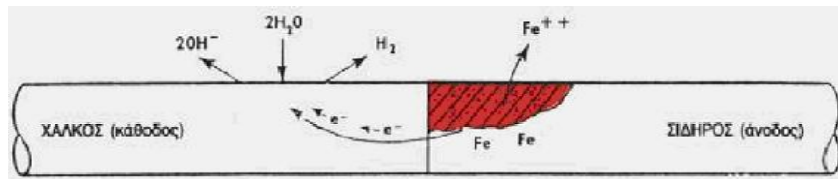
- Κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις απομακρύνονται ηλεκτρόνια με τη βοήθεια των ηλεκτροδίων έξω από το σύστημα και επιστρέφουν σ' αυτό (γαλβανικό στοιχείο) ή έρχονται από έξω και απομακρύνονται (ηλεκτρόλυση). Κατά τις χημικές δράσεις η ανταλλαγή ηλεκτρονίων γίνεται άμεσα, ανάμεσα σε ένα συστατικό του συστήματος και σε ένα άλλο (χωρίς απόμάκρυνση ή είσοδο ηλεκτρονίων έξω από το σύστημα).

- Κατά τις ηλεκτροχημικές δράσεις πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρικού έργου, ενώ κατά τις χημικές ανταλλαγή θερμότητας.

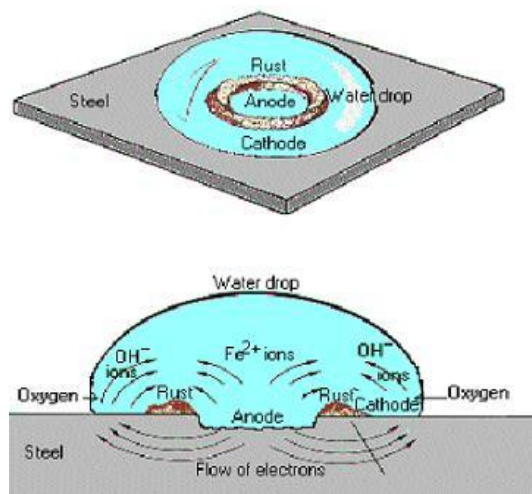
- Οι ηλεκτροχημικές δράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν και κάτω από την θερμοδυναμικά επιτρεπτή θερμοκρασία έναρξης μιας αντίδρασης (ακόμη και σε συνηθισμένη θερμοκρασία).

- Η χημική απόδοση των ηλεκτροχημικών δράσεων είναι πολύ μεγαλύτερη.

Για την πραγματοποίηση της ηλεκτροχημικής διάβρωσης απαιτείται μια άνοδος, μια κάθοδος και ένας ηλεκτρολύτης, ενωμένα με εξωτερικό κύκλωμα. Αυτό λέγεται και «τρίγωνο της διάβρωσης»[5].



Σχ.2.1: Γενικό μοντέλο ηλεκτροχημικής διάβρωσης χαλκού-σιδήρου



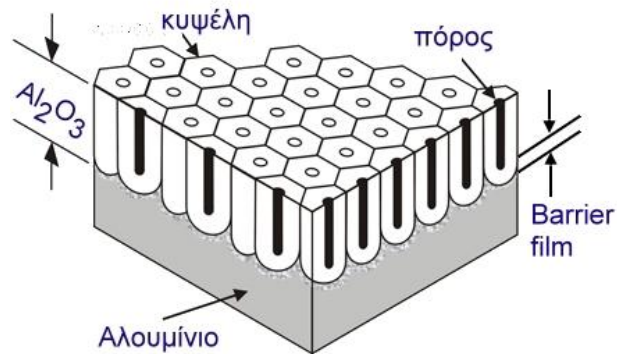
Σχ.2.2: Διάβρωση από μια σταγόνα νερού σε χάλυβα

2.2 Διάβρωση του αλουμινίου και των κραμάτων του

Το αλουμίνιο από θερμοδυναμικής απόψεως είναι ένα ισχυρά ανοδικό μέταλλο, πιο ενεργό ακόμα και από τον σίδηρο. Εν τούτοις, στην επιφάνεια του αλουμινίου αναπτύσσεται ένα φυσικό οξειδίο, όταν αυτό βρίσκεται στον αέρα ή και σε υδατικά διαλύματα με pH από 4 έως και 8,5, το οποίο αποτελεί ένα ισχυρά προστατευτικό στρώμα και δεν επιτρέπει την περαιτέρω διάβρωση του υποκείμενου μετάλλου (φυσική παθητικοποίηση των κραμάτων αλουμινίου).

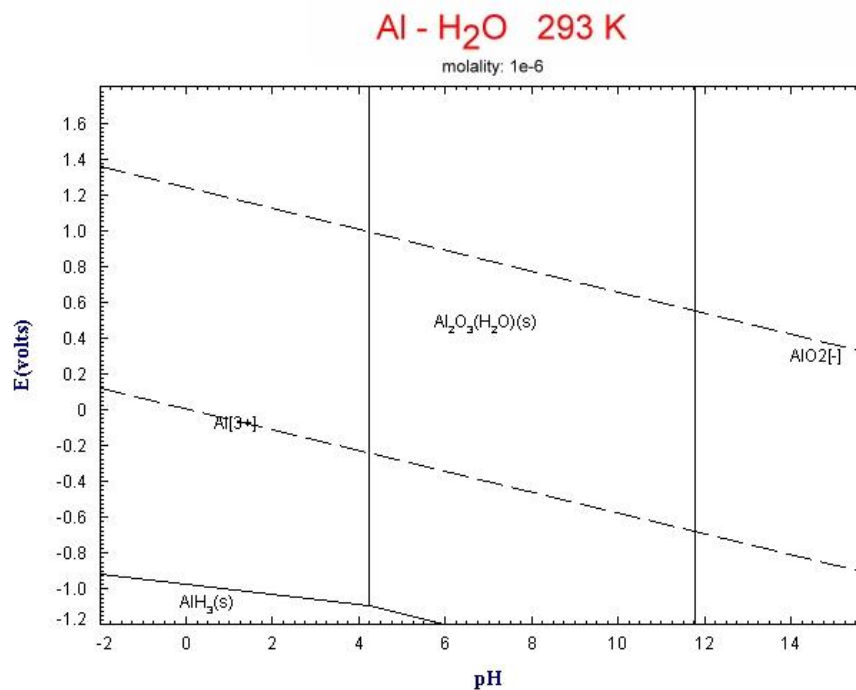
Το οξειδίο του αλουμινίου, το οποίο σχηματίζεται σε συνθήκες περιβάλλοντος έχει πάχος $0,005\mu\text{m} - 0,01\mu\text{m}$, είναι διαφανές και διατηρεί εν μέρει την μεταλλική λάμψη και στιλπνότητα του υποκείμενου μετάλλου. Αποτελείται από ένα πολύ λεπτό συνεκτικό και πυκνής δομής στρώμα οξειδίου, το οποίο εφάπτεται του κυρίως μετάλλου (barrier-film επίστρωμα φραγής, φράγμα) και από ένα ένυδρο στρώμα οξειδίου, το οποίο υπέρκειται του συνεκτικού στρώματος. Το ανώτερο στρώμα είναι ιδιαίτερα πορώδες επιτρέποντας έτσι, την

μεταφορά διαβρωτικών παραγόντων και ως εκ τούτου δεν προσφέρει καμία ουσιαστική αντιδιαβρωτική προστασία στο κυρίως μέταλλο.



Εικόνα 2.3: Δομή φυσικό οξειδίου του Al.

Εξάλλου, αν και το καθαρό οξείδιο του αλουμινίου είναι μονωτής του ηλεκτρικού ρεύματος, τα κραματικά στοιχεία του αλουμινίου, τα οποία είναι επίσης παρόντα και στο οξείδιο (π.χ. εγκλείσεις σιδήρου), αυξάνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα του οξειδίου. Με τον τρόπο αυτό λοιπόν μπορεί να εμφανιστεί γαλβανική διάβρωση, ακόμη και στην περίπτωση, που το οξείδιο έχει μεγάλο πάχος και πυκνή δομή, όπως στην ανοδίωση.



Διάγραμμα 1.2: Διάγραμμα Pourbaix για το αλουμίνιο.

Η αντοχή στην διάβρωση των κράματων αλουμινίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα υπόλοιπα στοιχεία του κράματος. Τα περισσότερα στοιχεία που συνθέτουν τα κράματα

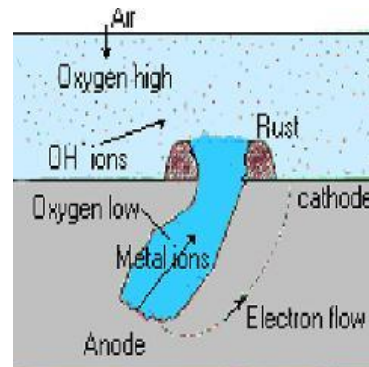
του αλουμινίου, υποβαθμίζουν την αντιδιαβρωτική ικανότητα και προστίθενται για να βελτιώσουν τις μηχανικές ιδιότητες, μέσω ενίσχυσης του στερεού διαλύματος (solid-solution strengthening), είτε μέσω της σκλήρυνσης με γήρανση (age hardening). Αξίζει, όμως, να σημειωθεί ότι η παρουσία πυριτίου, γενικά, βελτιώνει την αντοχή σε διάβρωση.

Επίσης, η διαβρωτική συμπεριφορά των κραμάτων αλουμινίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό και από το είδος του διαλύματος (διαβρωτικό περιβάλλον), στο οποίο βρίσκονται.

2.2.1. Μορφολογία-χαρακτηριστικά και μηχανισμοί της διάβρωσης

2.2.1.1 Σημειακή διάβρωση ή διάβρωση με οπές (Pitting Corrosion)

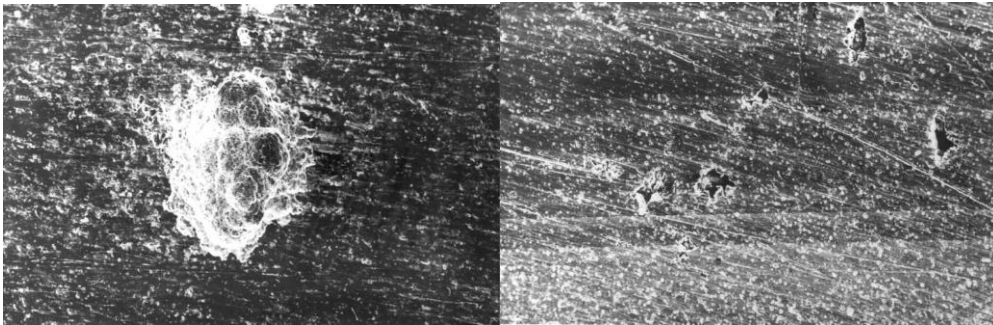
Ο συνηθέστερος τύπος διάβρωσης ενός κράματος αλουμινίου είναι η σημειακή διάβρωση (pitting corrosion),(Εικ. 2.4). Οι διαφορετικές περιοχές του μετάλλου έχουν διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες. Αυτό μπορεί να εμφανιστεί λόγω παραλλαγών στις μεταλλουργικές ιδιότητες μετάλλων ή λόγω των παραλλαγών στο στρώμα οξειδίων επιφάνειας, όπως ένα σπάσιμο, μια εκλέπτυνση, ένας ρύπος, κ.λ.π.



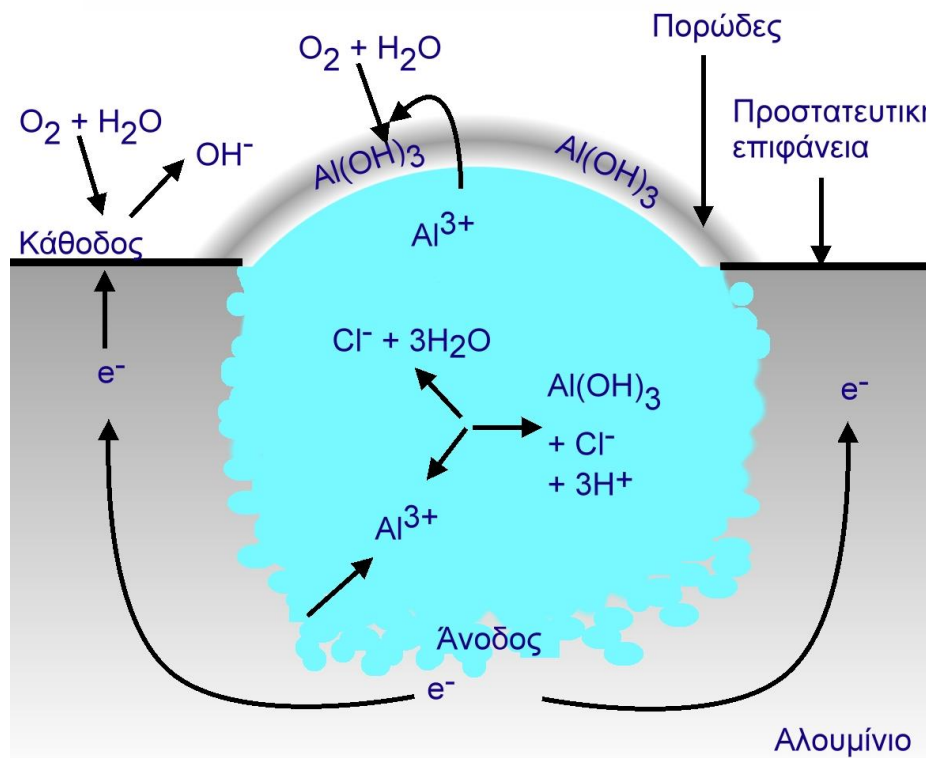
Εικ.2.4: Διάβρωση με οπές (γемάτες σκουριά) Εικ.2.5: Έναρξη κοιλότητας διάβρωσης

Στο σημείο στο οποίο συμβαίνει η διάβρωση, αναπτύσσεται ένα μικρογαλβανικό στοιχείο (microgalvanic cell). Το μέταλλο στην κορυφή του κοιλώματος έχει επαφή με το οξυγόνο του αέρα και γίνεται η κάθοδος. Στο κατώτατο σημείο του κοιλώματος το οξυγόνο μειώνεται και το μέταλλο γίνεται η άνοδος (Εικ. 2.5). Όσο βαθύτερο είναι το κοίλωμα τόσο λιγότερο διαθέσιμο οξυγόνο υπάρχει στο κατώτατο σημείο και έτσι αυξάνεται το ποσοστό της διάβρωσης.

Η διάλυση – οξείδωση (διάβρωση) του μετάλλου συμβαίνει στον κρατήρα της περιοχής διάβρωσης (άνοδος), ενώ οι αναγωγές λαμβάνουν χώρα στην περιφέρεια της περιοχής διάβρωσης (κάθοδος), (Εικ.2.6).



Εικ.2.6: Δείγμα διάβρωσης (αριστερά) με οπές σε AA5086 και (δεξιά) σε 2024-T3



Εικόνα 2.7: Απλοποιημένος μηχανισμός σχηματισμού και διάδοσης σημειακής διάβρωσης αλουμινίου σε θαλάσσιο περιβάλλον

Τα στάδια ανάπτυξης της σημειακής διάβρωσης αποτελούνται από το αρχικό σπάσιμο του οξειδίου παθητικοποίησης, την ανάπτυξη ενός μετασταθούς στίγματος (pit) (του οποίου οι διαστάσεις φθάνουν το μm και έπειτα επαναπαθητικοποιείται) και τέλος την ανάπτυξη ενός μεγάλου στίγματος (pit), (Εικ.2.7)[100].

Η σημειακή διάβρωση αποτελεί έναν από τους πιο επικίνδυνους και καταστροφικούς τύπους διάβρωσης εξαιτίας του γεγονότος, ότι στις περισσότερες των περιπτώσεων δεν διακρίνεται, είτε λόγω του μικρού μεγέθους, είτε λόγω της κάλυψης από τα προϊόντα διάβρωσης. Επιπροσθέτως, η σημειακή διάβρωση είναι αυτοκαταλυόμενη, δηλαδή συνεχίζεται και μετά την απομάκρυνση του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον.

2.1.1.1 Νηματοειδής διάβρωση (Filiform Corrosion)

Η νηματοειδής διάβρωση είναι μια μορφή διάβρωσης που εμφανίζεται κάτω από τα οργανικά επιστρώματα. Το σημείο έναρξης είναι συνήθως μια ατέλεια ή μια μηχανική γρατσουνιά στο επίστρωμα.

Η νηματοειδής διάβρωση (filiform corrosion – FFC) απαντάται στα κράματα αλουμινίου (και σε κράματα άλλων μετάλλων), στα οποία έχει εφαρμοστεί κάποιο οργανικό επίστρωμα και συνίσταται στην ανάπτυξη λεπτών ($0,05\text{--}3\text{ mm}$), επιμηκών και μη τεμνόμενων γραμμών (νημάτων).



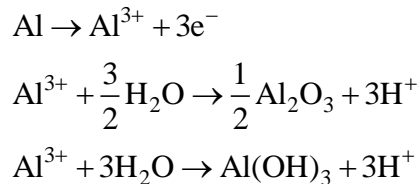
Εικ.2.8: Νηματοειδής διάβρωση Al

Οι γραμμές αρχίζουν να αναπτύσσονται από ελαττωματικά σημεία της επικάλυψης, οδηγούν στην απώλεια πρόσφυσης επιστρώματος – μετάλλου, και ως εκ τούτου στην καταστροφή της οργανικού φιλμ (Εικ. 2.8). Το βάθος διείσδυσης της νηματοειδούς διάβρωσης στο μέταλλο είναι πολύ μικρό ($5\text{--}15\mu\text{m}$), γι' αυτό δεν προκαλεί από μόνη της, σημαντική μεταβολή στις μηχανικές ιδιότητες.

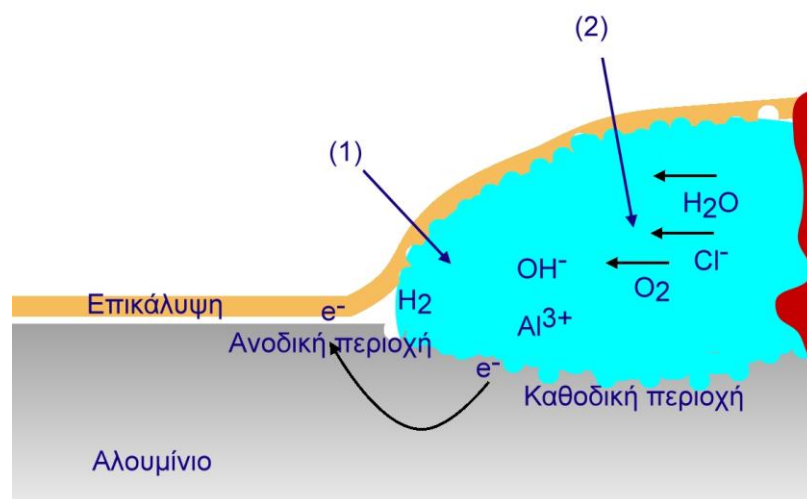
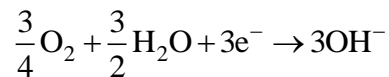
Το εν λόγω είδος διάβρωσης παρουσιάζεται σε περιπτώσεις κατά τις οποίες το οργανικό επίστρωμα έχει πάχος μικρότερο από $100\ \mu\text{m}$ και σε περιβάλλον με αυξημένη

υγρασία (70–95%), σε θερμοκρασίες μεταξύ 20 ° και 40 °C. Σε περιβάλλον κορεσμένο σε υγρασία είναι πιο πιθανή η εμφάνιση φλυκταινών (φουσκαλών, blisters). Κρίσιμες παράμετροι για την έναρξη και την πρόοδο της νηματοειδούς διάβρωσης είναι εκτός της σχετικής υγρασίας και της θερμοκρασίας, η διαπερατότητα του οργανικού επιστρώματος, η παρουσία και η συγκέντρωση διαβρωτικών συστατικών, η σύσταση του αλουμινίου καθώς και οι συνθήκες της μηχανικής κατεργασίας, που προηγήθηκε [48].

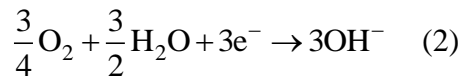
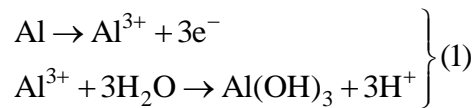
Ο μηχανισμός στηρίζεται στην διάβρωση με διαφορικό αερισμό και σε μια πρώτη προσέγγιση οι αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα, περιλαμβάνουν, αρχικά, την οξείδωση του αλουμινίου στα σημεία, που εκτίθεται στο περιβάλλον (ελαττώματα), προς Al_2O_3 ή και $\text{Al}(\text{OH})_3$, με παράλληλη παραγωγή κατιόντων υδρογόνου.



Στην περιοχή του ελαττώματος, δημιουργείται μια πολύ στενή εσοχή μεταξύ μεταλλικού υποστρώματος και επιστρώματος, όπου και συνεχίζεται η παραγωγή Al^{3+} , H^+ . Η αναγωγή του οξυγόνου γίνεται στην περιοχή όπου η διέλευση του οξυγόνου είναι ευκολότερη.



Εικόνα 2.9: Μηχανισμός ανάπτυξης νηματοειδούς διάβρωσης:



Με τον τρόπο αυτό και καθ' ότι οι δύο αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε διαφορετικές περιοχές διακρίνονται δύο περιοχές (κεφαλή–head– και ουρά–tail–) στην αναπτυσσόμενη γραμμή (νήμα). Στην κεφαλή το pH είναι πολύ χαμηλό, λόγω των αντιδράσεων παραγωγής H^+ , ενώ η συγκέντρωση οξυγόνου είναι χαμηλή, εξαιτίας της δυσκολίας προσέγγισης. Στην ουρά το pH είναι υψηλότερο, λόγω παραγωγής OH^- και η συγκέντρωση O_2 είναι επίσης υψηλότερη. Με τη διαφορά στο pH και στην συγκέντρωση O_2 αναπτύσσεται μια διαφορά δυναμικού μεταξύ κεφαλής και ουράς και ως εκ τούτου ένα γαλβανικό στοιχείο συγκέντρωσης, εξαιτίας του οποίου διαβρώνεται ανοδικά η κεφαλή (διάβρωση του αλουμινίου).

Η σύσταση των προϊόντων που παράγονται κατά την διάβρωση δεν είναι ακόμη πλήρως αποσαφηνισμένη. Στα προϊόντα αυτά περιέχεται και χλώριο υπό την μορφή $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Εικ.2.10: Δείγμα νηματοειδούς διάβρωσης σε κράμα Al-6060

2.2.1.2.1 Αντιμετώπιση της νηματοειδούς διάβρωσης

Η νηματοειδής διάβρωση είναι από τα βασικότερα προβλήματα, που εμφανίζονται στην περίπτωση των κραμάτων αλουμινίου, τα οποία έχουν υποστεί ηλεκτροστατική βαφή με κόνεις πολυμερών. Δεδομένου του γεγονότος, ότι παράγεται σημαντική ποσότητα H^+ , το pH μειώνεται σε σημαντικό βαθμό και σε αυτό το όξινο περιβάλλον το χρώμιο διαλύεται, ως Cr^{3+} . Ως εκ τούτου η χρωμικοποίηση δεν αποτελεί επαρκή προστασία.

Η συμβατική πρακτική που ακολουθείται για την αντιμετώπιση της νηματοειδούς διάβρωσης συνίσταται στην χρησιμοποίηση κατάλληλων πιγμένων (μολυβδαινικά, φωσφορικά κ.ά.) στο οργανικό επίστρωμα, τα οποία να παθητικοποιούν την επιφάνεια του αλουμινίου στις δεδομένες συνθήκες χαμηλού pH. Πολύ σημαντικό παράγοντα στην έκταση της νηματοειδούς διάβρωσης αποτελεί και το είδος του κράματος του αλουμινίου.

Σημαντική, φαίνεται να είναι η επίδραση της μηχανικής προεργασίας των κραμάτων στην έκταση της νηματοειδούς διάβρωσης. Πιο συγκεκριμένα, η λείανση κραμάτων αλουμινίου πριν από την χρωμικοποίηση και την ηλεκτροστατική βαφή, αποτρέπει την εμφάνιση νηματοειδούς διάβρωσης σε ορισμένους τύπους κραμάτων. Οι συμβατικές τεχνικές για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος μπορούν να περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων:

Αμμοβολή με σφαιρίδια από ανοξείδωτο χάλυβα ή οξείδιο του αργιλίου

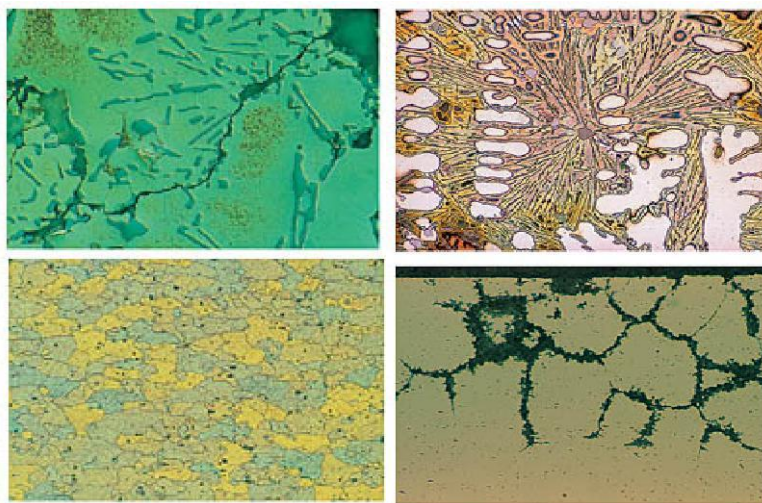
Λείανση με σμυριδοταινία

Λείανση με ηλεκτροκίνητη περιστροφική βούρτσα

Λείανση σε αλκαλικό διάλυμα, κ.τ.λ.

2.2.1.3 Περικρυσταλλική διάβρωση (Intercrystalline Corrosion)

Το είδος αυτό της διάβρωσης εξελίσσεται στα όρια των κρυστάλλων του μεταλλικού πλέγματος. Η μικροδομή του αλουμινίου αλλά και των κραμάτων του αποτελείται από κρυστάλλους που διαχωρίζονται μεταξύ τους μέσω των ορίων των κρυστάλλων (Εικ.2.11).



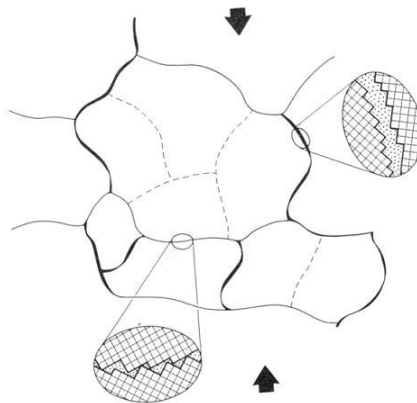
Εικ.2.11: Περικρυσταλλική διάβρωση αλουμινίου

Η περικρυσταλλική διάβρωση αναφέρεται σε τοπική διάβρωση κατά μήκος των ορίων των κρυστάλλων ή ακριβώς δίπλα στα όρια τους, ενώ οι κρύσταλλοι που αποτελούν το κυρίως σώμα του μετάλλου παραμένουν ανεπηρέαστοι. Η διαλυτοποίηση αυτή, σε έντονα διαβρωτικές συνθήκες, μπορεί να οδηγήσει ακόμη και σε απόσπαση κρυστάλλων. Σε κάθε περίπτωση οι μηχανικές ιδιότητες της δομής επηρεάζονται σοβαρά. Η μορφή αυτή μπορεί να είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη, γιατί δημιουργούνται ρωγμές στο εσωτερικό του μετάλλου, ενώ δεν υπάρχουν σοβαρά σημάδια διάβρωσης.

Η ευαισθησία στην περικρυσταλλική διάβρωση εξαρτάται κυρίως από:

- ✓ Την σύσταση του κράματος και
- ✓ Την θερμική κατεργασία.

Όσον αφορά την σύσταση του κράματος, σε ορισμένες περιπτώσεις τα υλικά, στα κρυστάλλινα όρια ορισμένων κραμάτων, είναι λιγότερο ανθεκτικά στο διαβρωτικό μέσο από ότι είναι οι ίδιοι οι κρύσταλλοι. Έτσι η διείσδυση του διαβρωτικού μέσου ακολουθεί τα όρια των κρυστάλλων και καταστρέφει τους δεσμούς μεταξύ τους (Εικ.2.12).



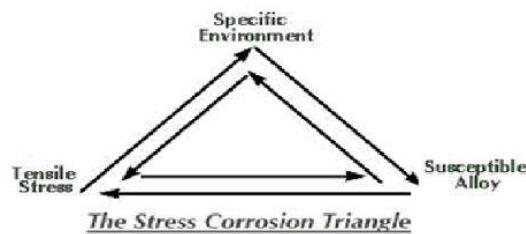
Εικ.2.12: Απεικόνιση καταστροφής δεσμών μεταξύ των κρυστάλλων

Κατά την θερμική κατεργασία σε ορισμένα κράματα διαλυτοποιούνται τα στοιχεία του. Καθώς το μέταλλο ψύχεται τα στοιχεία μπορεί να ενωθούν για να σχηματίσουν διαφορετικές ενώσεις. Αυτές οι ενώσεις διαφέρουν ηλεκτροχημικά από το μέταλλο που βρίσκεται δίπλα στα όρια. Τα συστατικά που έχουν δημιουργηθεί μπορεί να είναι, είτε καθοδικά, είτε ανοδικά σε σχέση με τις γειτονικές περιοχές, κάτι που εξαρτάται από την σύστασή τους. Η παρουσία ενός ηλεκτρολύτη οδηγεί σε προσβολή της ανοδικής περιοχής.

2.2.1.4 Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress Corrosion)

Αυτού του είδους η διάβρωση επιδρά μόνο σε μερικά κράματα του αλουμινίου. Τέτοια είναι τα κράματα που παρουσιάζουν υψηλή αντοχή όπως τα Al-Zn-Mg-Cu και μερικά από τα Al-Mg [6]. Αυτή η διάβρωση συμβαίνει κυρίως, όταν τα κράματα αυτά εκτίθενται σε χαμηλές θερμοκρασίες[7].

Η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση προκαλείται από την συνδυασμένη επίδραση μηχανικής τάσης και διαβρωτικού περιβάλλοντος, όπως φαίνεται και από το τρίγωνο στο παρακάτω σχήμα[8]:



Αν μια από τις πλευρές του τριγώνου σπάσει, όπως για παράδειγμα η εφαρμογή τάσης, δεν λαμβάνει χώρα διάβρωση της μορφής αυτής. Η SCC θεωρείται, ως η πιο περίπλοκη μορφή διάβρωσης και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως είναι:

Το μέγεθος της τάσης,

Η σύσταση του κράμματος,

Η μικροδομή του μετάλλου,

Η συγκέντρωση των διαβρωτικών ειδών του περιβάλλοντος,

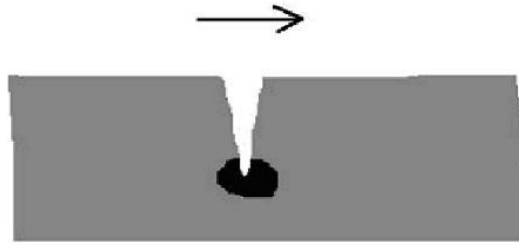
Οι επιδράσεις του μικρο-περιβάλλοντος της επιφάνειας,

Η θερμοκρασία,

Το ηλεκτροχημικό δυναμικό κ.α.

Πιστεύεται, ότι η διάβρωση αυτή εμφανίζεται αρχικά σε θέσεις που έχουν προσβληθεί από οπές και αναπτύσσεται υπό την επίδραση τοπικής εφαρμογής πίεσης σαν διακλαδωμένο δίκτυο λεπτών ρωγμών (Σχ.2.13). Σε κάθε ρωγμή η συνδυασμένη δράση πίεσης και συγκεκριμένων συνθηκών του διαβρωτικού περιβάλλοντος προκαλεί συνεχή αναπαραγωγή ρωγμών με λίγες ορατές αποδείξεις αποσύνθεσης. Και στην περίπτωση αυτή δημιουργείται ηλεκτροχημική κυψέλη μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού περιβάλλοντος μιας ρωγμής (παρόμοια με αυτό που περιγράφηκε για την περίπτωση της τοπικής διάβρωσης). Ένας άλλος παράγοντας για την δημιουργία διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση είναι η

καταστροφή του παθητικού στρώματος της μεταλλικής επιφάνειας, που γενικά αποδίδεται σε μηχανικά αίτια (η εφαρμογή τάσεων καταστρέφει το παθητικό στρώμα της μεταλλικής επιφάνειας), όμως πολλοί προτείνουν ότι σημαντικό ρόλο παίζει και η ηλεκτροχημεία που ελέγχει το ρυθμό με τον οποίο επαναδημιουργείται [8].



Σχ.2.13: Μοντέλο διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση.

Συνήθως, η επιφάνεια παραμένει ανέπαφη, αλλά λεπτές ρωγμές διεισδύουν στο εσωτερικό του υλικού. Παρόλο που το μέταλλο είναι εύπλαστο, μακροσκοπικά φαίνεται εύθρυπτο. Η SCC ταξινομείται στις καταστροφικές μορφές διάβρωσης, καθώς είναι δύσκολη η ανίχνευση τόσο μικρών ρωγμών και η ζημιά δεν μπορεί εύκολα να προβλεφθεί. Ξαφνικά μπορεί να συμβεί σημαντική καταστροφή με ελάχιστη συνολική απώλεια υλικού. Γενικά η διάβρωση με μηχανική καταπόνηση μπορεί να οδηγήσει σε θραύση της μεταλλικής κατασκευής, ενώ γενικότερα οι συνέπειες από την εμφάνιση της είναι εξαιρετικά επικίνδυνες, δύσκολα γίνονται αντιληπτές και ελέγχονται.

2.2.1.5 Διάβρωση του προστατευτικού φιλμ (Layer Corrosion)

Αυτό συνήθως οφείλεται σε περιστροφή του υλικού ή εξώθηση του. Το προστατευτικό φιλμ διαλύεται σε κομμάτια δημιουργώντας κενά στην επιφάνεια του αλουμινίου[7]. Πολλοί κατατάσσουν αυτό το είδος της διάβρωσης στην μηχανική διάβρωση. Επίσης είναι πολύ σπάνιο στα κράματα του αλουμινίου και παρουσιάζεται μόνο στα κράματα Al-Cu [9].

2.2.1.6 Διάβρωση σε σχισμές (Crevice Corrosion).

Σε μεταλλική επιφάνεια που είναι εκτεθειμένη σε διαβρωτικό περιβάλλον με τη μορφή ρωγμών ή εσοχών συχνά λαμβάνουν χώρα έντονα φαινόμενα τοπικής διάβρωσης (Εικ.2.14). Για να υπάρξει διάβρωση με ρωγμές πρέπει να τηρούνται δύο προϋποθέσεις [7][8]:

- ✓ Να υπάρχει μια φυσική ρωγμή μεταξύ δύο επιφανειών.
- ✓ Να δημιουργείται κυψέλη συγκέντρωσης.

Πιο συγκεκριμένα, ο όρος ρωγμή μπορεί να περιλαμβάνει τις εξής περιπτώσεις:

- ✓ Το κενό μεταξύ ελασμάτων που συνδέονται μαζί.
- ✓ Το χώρο μεταξύ μιας φλάτζας και του μετάλλου.
- ✓ Το χώρο κάτω από μία κολλητική ταινία ή μια κολλώδη ετικέτα.

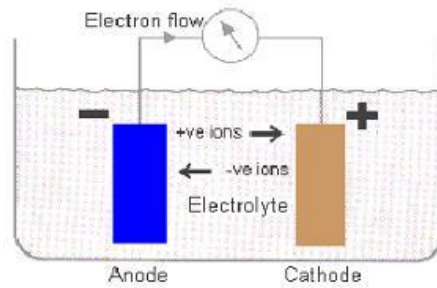


Εικ.2.14: Δείγμα διάβρωσης σε σχισμές

2.2.1.7 Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση (Bimetallic Corrosion)

Η γαλβανική διάβρωση λαμβάνει χώρα, όταν ανόμοια μέταλλα έρχονται σε επαφή παρουσία ενός ηλεκτρολύτη, οπότε διαβρώνεται σχεδόν αποκλειστικά το αγενέστερο μέταλλο.

Η ανάπτυξη ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ των δύο διαφορετικών μετάλλων, όταν αυτά βρεθούν στο ίδιο αγώγιμο διάλυμα, προκαλεί τη δημιουργία ρεύματος και γενικά την εμφάνιση του φαινομένου της διάβρωσης (Σχ.2.15). Η διάβρωση του μετάλλου της ανόδου είναι αποτέλεσμα της ροής ρεύματος από την άνοδο, στο λιγότερο δραστικό μέταλλο την κάθοδο, μέσω του ηλεκτρολύτη [8].



Σχ.2.15: Γενικό πειραματικό μοντέλο γαλβανικής διάβρωσης

2.2.2 Κράματα Αλουμινίου και περιβάλλον διάβρωσης

2.2.2.1 Διάβρωση του αλουμινίου και των κραμάτων του σε φυσικό περιβάλλον (Natural Environments).

2.2.2.1.1 Ατμοσφαιρική διάβρωση (Atmospheric).

Τα κράματα του αλουμινίου τα συναντάμε συνήθως σε γκρι χρώμα στις κατοικημένες ζώνες, ενώ στις βιομηχανικές περισσότερο σε μαύρο. Σε μερικά κράματα, όπως τα Al-Cu και Al-Zn-Mg χρειάζεται επιπλέον προστασία π.χ. βάνιμο για να αποφύγουμε κάθε πιθανότητα για περικρυσταλλική διάβρωση [7].

Αέρια, όπως το υδρόθειο και το διοξείδιο του άνθρακα δεν αυξάνουν τη διάβρωση του αλουμινίου [10]. Έρευνα διάρκειας 70 ετών που περιλαμβάνει τα ακόλουθα παραδείγματα όπως τα Eros, Piccadilly, Circus, London, το θόλο του San Gioacchino στην Ρώμη, ο οποίος έχει φύλλο αλουμινίου πάχους 25 mm σήμερα έχει υποστεί μείωση έως και 13 mm. Πειράματα διάρκειας 20 ετών σε βιομηχανίες στις ΗΠΑ δείχνουν, ότι η περισσότερη ζημιά λόγω ατμοσφαιρικής διάβρωσης γίνεται τα πρώτα 1-2 χρόνια, ενώ για τα επόμενα γίνεται με πολύ αργό ρυθμό[11].

Ατμόσφαιρα, η οποία βρίσκεται πάνω από βιομηχανικές ζώνες και περιέχει διάφορα όξινα αέρια, όπως το διοξείδιο του θείου, μπορεί να είναι ευεργετική η βροχή, η οποία την καθαρίζει, αλλά μπορεί να είναι ευεργετική και για το αλουμίνιο.

Στους εσωτερικούς χώρους αντίθετα, το αλουμίνιο διατηρεί την καλή του εμφάνιση και ακόμα μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα και μόνο στα κράματα Al-Mg εμφανίζεται θαμπάδα [10]. Σε ορισμένες περιπτώσεις και μόνο κάτω από έκθεση σε ατμό μπορεί να εμφανίσει μόνιμους λεκέδες[7].

2.2.2.1.2 Φυσικά νερά (Natural Waters).

Το αλουμίνιο και τα κράματα του έχουν άριστη αντίσταση στο αποσταγμένο ή καθαρό συμπτυκνωμένο νερό και χρησιμοποιούνται στην κατασκευή κιβωτίων μεταφοράς αποσταγμένου και απιονισμένου νερού [12].

Από όλα τα κράματα του αλουμινίου μόνο αυτά που περιέχουν χαλκό σε μεγαλύτερο ποσοστό έχουν πιθανότητα να υποστούν διάβρωση από καθαρό νερό της θάλασσας. Το μολυσμένο νερό της θάλασσας μπορεί να προκαλέσει σε ορισμένα σημεία ακόμα και διάβρωση με οπές [7].

Τα κράματα Al-Mg που περιέχουν περίπου 4-5% μαγνήσιο προσφέρουν καλό συνδυασμό αντίστασης και αντοχής στη διάβρωση. Ορισμένες φορές τα κράματα, τα οποία βρίσκονται μέσα στο νερό μαζεύουν μούχλα (fouling), η οποία επιταχύνει το ρυθμό της διάβρωσης. Γι' αυτό είναι επιβεβλημένο να γίνει μια προκατεργασία με ειδικό χρώμα, το οποίο πρέπει να περιέχει οξείδιο μονοσθενούς χαλκού και στη συνέχεια να περαστεί με βαφή χρωμίου. Σε καμιά περίπτωση δεν πρέπει να γίνεται προκατεργασία με χρώμα που περιέχει υδράργυρο, γιατί θα επιταχυνθεί ο ρυθμός της διάβρωσης [7].

Σε νερά όλων των τύπων το βάθος των κοιλοτήτων αυξάνεται ταχύτατα με την πάροδο του χρόνου. Η κίνηση του νερού (με ταχύτητα 0-3m/s) θα μειώσει το ρυθμό αύξησης της κοιλότητας ή θα σταματήσει την περαιτέρω διάβρωση. Η αύξηση της θερμοκρασίας τείνει να αυξήσει το ρυθμό διάβρωσης των κοιλοτήτων. Αλλά και ακόμη σε θερμοκρασίες άνω των 50 °C το φιλμ οξειδίου παρέχει επαρκή προστασία από τη διάβρωση. Στην περίπτωση χαμηλών θερμοκρασιών προτιμούνται τα κράματα Al-Mn και Al-Zn [7].

2.2.2.1.3 Υπόγεια διάβρωση (Corrosion by Soils)

Στην περίπτωση αυτή, όπως και στην περίπτωση των φυσικών νερών το διαβρωτικό περιβάλλον παίζει σημαντικότερο ρόλο ανάλογα με το κράμα (Εικ.2.16) [13][14]. Σωλήνες αλουμινίου που βρίσκονται στο υπέδαφος προστατεύονται από τη διάβρωση με ταινίες πίσσας ή χρωμίου (Εικ.2.17). Ενώ για τα καλώδια πλήρης πλαστική επικάλυψη παρέχει προστασία από ηλεκτρισμό και διάβρωση[15].



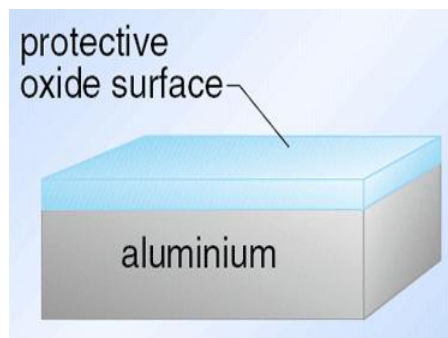
Εικ.2.16: Δείγμα υπόγειας διάβρωσης σε υπόγειο σωλήνα αλουμινίου



Εικ.2.17: Προστασία σωλήνων από τη διάβρωση με ταινίες πίσσας.

2.2.2.2 Συμπεριφορά διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του σε υδάτινα περιβάλλοντα

Το αλουμίνιο είναι ένα πολύ δραστικό μέταλλο, το οποίο συνδέεται άμεσα με το οξυγόνο. Στα χαρακτηριστικά του περιλαμβάνεται η υψηλή αντοχή του στην ατμόσφαιρα αλλά και σε άλλους χημικούς παράγοντες. Η αντοχή του αυτή οφείλεται στο προστατευτικό φιλμ οξειδίου που υπάρχει στην επιφάνεια του (Εικ.2.18). Η διάβρωση του αλουμινίου αυξάνεται πολύ αργά σε σχέση με τον χρόνο και μόνο σε ειδικές περιπτώσεις, όπως π.χ. με καυστική σόδα ή με υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες μπορεί να επιταχυνθεί [7].



Εικ.2.18: Προστατευτικό φιλμ οξειδίου των αλουμινίων

Η αντίσταση διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του οφείλεται κατά ένα μεγάλο μέρος στο προστατευτικό φιλμ οξειδίου που εντός δευτερολέπτων επιτυγχάνει ένα πάχος περίπου 10 \AA στο πρόσφατα εκτεθειμένο μέταλλο και στη συνέχεια επηρεάζεται εμφανώς από το περιβάλλον, που επιταχύνεται από την αυξανόμενη θερμοκρασία και την υγρασία. Η συμπεριφορά του οξειδίου μπορεί να τροποποιηθεί από τις ακαθαρσίες ή τις προσθήκες μετάλλων για τη δημιουργία κραμάτων. Στα κράματα αλουμινίου-μαγνησίου η παρουσία του μαγνησίου δημιουργεί στην προστατευτική ταινία οξειδίου μια επιπλέον προστασία κάτω από συνθήκες υγρασίας [7].

2.2.2.3 Διάβρωση του αλουμινίου σε χημικό περιβάλλον (Corrosion in Chemical Environments).

Τα περισσότερα οξέα δρουν διαβρωτικά στο αλουμίνιο και στα κράματά του. Η οξειδωτική δράση του νιτρικού οξέος σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 80% προκαλεί παθητικότητα στην αντοχή του αλουμινίου. Θεικό οξύ με μεγάλη αλλά και μικρότερη συγκέντρωση διαλύει το αλουμίνιο με αργό ρυθμό. Το βορικό οξύ προκαλεί μικρή επίδραση στο αλουμίνιο, ενώ μείγμα χρωμίου και φωσφορικού οξέος μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ποσοτική αφαίρεση της διάβρωσης χωρίς να επηρεάζει το μέταλλο [7].

Τα οργανικά οξέα συνήθως δεν επηρεάζουν το αλουμίνιο εκτός μερικών εξαιρέσεων, όπως το φορμικό οξύ, το οξαλικό οξύ και μερικά οξέα που περιέχουν χλώριο, όπως το τριχλωροοξικό οξύ.

2.2.2.3.1 Αλκάλια (Alkalis).

Τα αλκάλια γενικά είναι διαβρωτικά στο αλουμίνιο. Η καυστική σόδα χρησιμοποιείται για την άλεση του αλουμινίου. Το 99% του αλουμινίου παρουσιάζει αντίσταση στο υδροξείδιο της αμμωνίας ακόμα και σε $\text{pH}=13$, ενώ η επίδραση σε πιο αραιά καυστικά αλκάλια εμποδίζονται με τη χρήση πυριτικού άλατος. Ήπιες μορφές αλκαλίων, όπως το ανθρακικό νάτριο είναι ισχυρά διαβρωτικά και δεν συνιστώνται στο καθάρισμα του αλουμινίου. Προστατευτικά, όπως το πυρίτιο μπορούν να εμποδίσουν τα περισσότερα διαβρωτικά [7].

Κράματα αλουμινίου-μαγνησίου (Al-Mg) ή μαγνησίου-πυριτίου (Al-Si) γενικώς παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση στα αλκάλια, από άλλα κράματα. Το ποσοστό διάβρωσης ποτάσας και υδροξείδιου του νατρίου ελαττώνεται με αντίστοιχη αύξηση της καθαρότητας του μετάλλου, αλλά με το υδροξείδιο αμμωνίας επιτυγχάνεται η αντίστροφη διαδικασία.

2.2.2.3.2 Ανόργανα άλατα (Inorganic Salts)

Οι πιο απλές μορφές ανόργανων αλάτων δεν επηρεάζουν το αλουμίνιο και τα κράματα του, εκτός εάν περιέχουν τις αναγκαίες ποσότητες που θα επιδράσουν στη δημιουργία διάβρωσης με οπές ή με υδρόλυση μίγματος που περιέχει οξύ ή αλκαλικές αντιδράσεις, όπως τα χλωρίδια φερρίτη και ψευδάργυρου. Τα άλατα βαρέων μετάλλων, όπως είναι ο χαλκός, το ασήμι και ο χρυσός προκαλούν στο αλουμίνιο σοβαρή διάβρωση [7].

Μερικά άλατα, όπως είναι τα χρωμικά, τα διχρωμικά, τα πυριτικά, τα βορικά κ.α. εμποδίζουν τη διάβρωση και χρησιμοποιούνται κυρίως σε συστήματα νερού κλειστού κυκλώματος (Εικ. 2.19). Τα παραπάνω άλατα δεν εμποδίζουν τη διάβρωση, όταν υπάρχουν μείγματα δραστικού οξέος [7].



Εικ.2.19:Επικάθηση αλάτων σε αλουμινένιο εξάρτημα

2.2.2.3.3 Οργανικές ενώσεις (Organic Compounds)

Σε πολλές οργανικές ενώσεις το αλουμίνιο παρέχει υψηλή αντίσταση στη διάβρωση με την παρουσία νερού ή όχι. Οι αλκοόλες και οι φαινόλες είναι διαβρωτικές, όταν δεν συνδυάζονται με την παρουσία νερού. Οι αμίνες γενικά προκαλούν ελάχιστη διάβρωση στο αλουμίνιο εκτός εάν περιέχουν αλκάλια [7]. Για την παραγωγή και αποθήκευση πολλών χημικών, όπως είναι τα: ακεταλδεΰδη, φορμαλδεΰδη, nylon, άλας μεθυλακρυλικού, τετραχλωράνθρακας, γλυκερίνη, προπιονικό οξύ, οξικό οξύ, χρησιμοποιούνται κράματα του αλουμινίου, λόγω της μεγάλης αντίστασης που παρουσιάζουν στη διάβρωση.

Στα ψυκτικά συστήματα τα παράγωγα του αλογόνου σε στεγνό περιβάλλον δεν επηρεάζουν το αλουμίνιο και τα κράματα του. Όμως σε υγρό περιβάλλον μπορούν να προκαλέσουν υδρόλυση, η οποία μπορεί να επηρεάσει το αλουμίνιο [7].

Το αλουμίνιο παρουσιάζει καλή αντίσταση στα προϊόντα του πετρελαίου. Το κράμα Al-Mg χρησιμοποιείται για την προστασία των καλοριφέρ που υπάρχουν στις δεξαμενές των

πλοίων που μεταφέρουν μαζούτ και άλλα συναφή φορτία. Επίσης, χρησιμοποιείται στα διυλιστήρια πετρελαίου για ντύσιμο σωληνώσεων και στην κατασκευή δεξαμενών καυσίμων. Ορισμένες βιομηχανίες χρησιμοποιούν το αλουμίνιο για τη μεταφορά θερμότητας και ντυμένα κράματα χρησιμοποιούνται, όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την αποφυγή διάβρωσης με οπές.

Το αλουμίνιο δεν είναι εύθραυστο στις χαμηλές θερμοκρασίες και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ευρέως στη μεταφορά και αποθήκευση του υγροποιημένου μεθανίου.

2.2.2.4 Διάβρωση του αλουμινίου και των κραμάτων του σε υψηλές θερμοκρασίες (High temperature Corrosion)

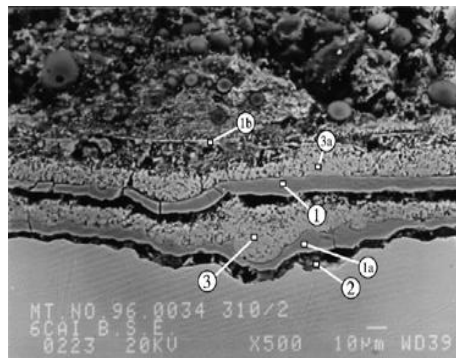


Figure 7. SEM image of SS310 after 3 high temperature/down-time corrosion cycles.

Εικ.2.20: Δείγμα διάβρωσης από υψηλή θερμοκρασία

2.2.2.4.1 Ξηρές ατμόσφαιρες (Dry Atmospheres)

Όταν το αλουμίνιο εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες σε συνδιασμό με ξηρή ατμόσφαιρα παρουσιάζει εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση.

2.2.2.4.2 Υδάτινα συστήματα υψηλής θερμοκρασίας (High-temperature Aqueous Systems)

Όταν το αλουμίνιο εκτίθεται σε θερμοκρασία κάτω των 90 °C σε υδάτινα συστήματα παρουσιάζει διάβρωση με οπές. Σε θερμοκρασίες μεταξύ 90 °C και 250 °C παρουσιάζει ομοιόμορφη διάβρωση. Σε θερμοκρασίες άνω των 250 °C υφίσταται περικρυσταλλική διάβρωση [7]. Για τις ανάγκες ατομικής ενέργειας η χρήση των κραμάτων αλουμινίου δεν είναι ευρέως αποδεκτή. Τα κράματα που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση αυτή είναι τα: 2Ni-0.5Fe³³ και 1-2Ni-1-8Fe³⁴ [16],[17].

Σε θερμοκρασίες άνω των 250 °C ο ατμός σχηματίζει ένα προστατευτικό λευκό φιλμ. Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία ο ατμός αντιδρά με το αλουμίνιο και σχηματίζει οξείδιο του αλουμινίου και υδρογόνο. Συμπυκνωμένη σκόνη αλουμινίου (S.A.P.) έχει σχετικά καλή αντίσταση στον ατμό άνω των 500 °C, αλλά σε θερμοκρασία περίπου 300 °C χρειάζεται η προσθήκη 1 % νικελίου για να αποφευχθεί η αποσύνθεση.

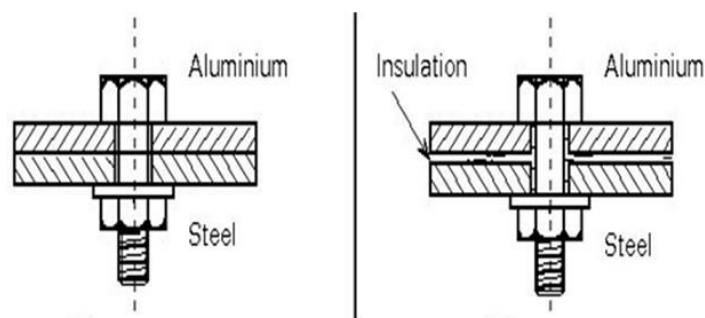
2.2.2.4.3 Τηγμένα άλατα και μέταλλα (Molten Salts and Metals)

Τα κράματα του αλουμινίου παρουσιάζουν αντίσταση στα τηγμένα άλατα. Τηγμένο νιτρικό νάτριο και νιτρική ποτάσα χρησιμεύουν στη θερμική προκατεργασία μερικών κραμάτων του αλουμινίου.

Γενικά, τα τηγμένα μέταλλα επηρεάζουν τα κράματα του αλουμινίου. Ο ψευδάργυρος και ο κασσίτερος σχηματίζουν κράματα, τα οποία διαλύουν το αλουμίνιο, το οποίο όμως δε τήκεται. Ο λιωμένος μόλυβδος είναι αδρανής στο αλουμίνιο και τα τηγμένα λουτρά μολύβδου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη θέρμανση των κραμάτων αλουμινίου. Ο υδράργυρος, τηγμένος, στη θερμοκρασία δωματίου, συγχωνεύεται εύκολα με τα κράματα αλουμινίου και οι φυσικά διαμορφωμένες ταινίες οξειδίων τους αφαιρούνται προσωρινά με ξύσιμο και εμφανίζεται γρήγορη διάβρωση στην επόμενη έκθεση σε υγρό αέρα ή σε νερό [7].

2.2.2.5 Το αλουμίνιο σε επαφή με άλλα υλικά

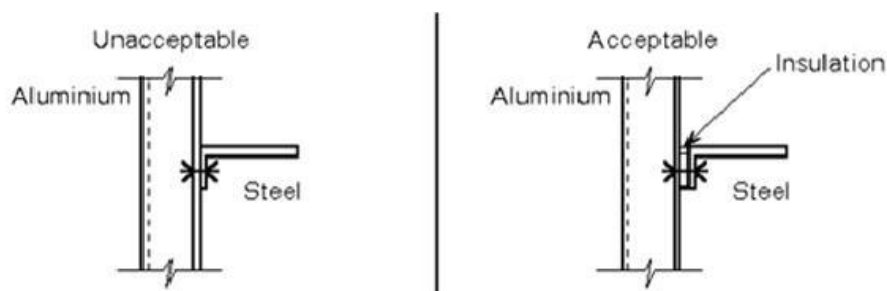
Τα κράματα αλουμινίου που συστήνονται για οικοδομικούς σκοπούς έχουν την καλή αντίσταση στα ακόλουθα: στα κονιάματα, στα ασβεστοκονιάματα και στα προϊόντα τσιμέντου αμιάντων. Όταν αναμιγνύονται με μερικά από αυτά τα υλικά απελευθερώνουν ίχνη αλκαλικών προϊόντων που μπορούν να είναι αρκετά για να λεκιάσουν το αλουμίνιο ή για να το χαράξουν ελαφρώς. Μόλις το μίγμα τίθεται, η επίθεση παύει και ακόμα και μετά από πέρασμα πολλών ετών, η επίδραση στο ενσωματωμένο αλουμίνιο είναι αμελητέα (Σχ.2.21, 2.22, 2.23) [18],[19].



Σχ.2.21: Αλουμίνιο σε επαφή με το ασάλι

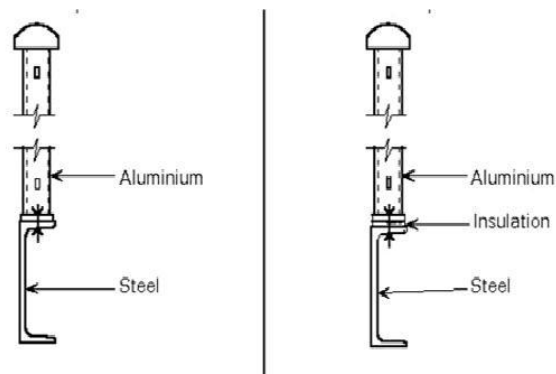
Με το τσιμέντο και το σκυρόδεμα υπό υγρή κατάσταση μπορεί να υπάρξει κάποια επίδραση στην επιφάνεια. Αυτό μειώνεται γρήγορα με το χρόνο και η αντοχή των συστατικών δεν επηρεάζεται σημαντικά. Υπό τους όρους ενσωμάτωσης, η προστασία με πίσσα είναι ενδεδειγμένη για να αποφευχθεί ο κίνδυνος του ραγίσματος του σκυροδέματος που οφείλεται εξ' αιτίας του όγκου των προϊόντων διάβρωσης. Τα ασβεστοκονιάματα είναι γενικά επιθετικότερα από το τσιμέντο του Πόρτλαντ. Σε υγρό περιβάλλον, κάποια διάβρωση του αλουμινίου μπορεί να προκύψει σε επαφή με τις κοκκώδεις πέτρες κτηρίου και την πλινθοδομή, αλλά οι σκληρές πέτρες, όπως ο γρανίτης, είναι αδρανείς. Με την πέτρα κτηρίου και την πλινθοδομή, όπως και με τα χρώματα, μπορούν να καθορίσουν, εάν το αλουμίνιο διαβρώνεται. Το μη προστατευμένο αλουμίνιο, υπό μορφή καρφιών παραδείγματος χάριν, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ικανοποιητικά σε επαφή με τους φραγμούς προκατασκευασμένου σκυροδέματος, οι οποίοι είναι συνήθως αδιαβρωτικοί στο αλουμίνιο. Οι συνθέσεις οξυ-χλωριδίων μαγνησίου (που χρησιμοποιούνται για το δάπεδο), αφ' ετέρου, επιταχύνουν τη διάβρωση του αλουμινίου στο υγρό περιβάλλον, όπως πολλά υλικά μόνωσης βασισμένα στα πυριτικά άλατα μαγνησίου και ασβεστίου [7].

Τα πλαστικά δεν παρουσιάζουν καμία επίδραση στο αλουμίνιο και χρησιμοποιούνται ευρέως για να παρέχουν μόνωση μεταξύ άλλων μετάλλων και αλουμινίου, ενώ η χρήση του αλουμινίου ή των πλαστικών φύλλων αυξάνεται. Το λάστιχο δεν έχει καμία επίδραση επάνω στο αλουμίνιο.



Σχ.2.22: Αλουμίνιο σε επαφή με χάλυβα μέσω μόνωση (insulation)

Μερικά όξινα ξύλα, όπως η βελανιδιά, το κάστανο και ο δυτικός κόκκινος κέδρος, επιταχύνουν τη διάβρωση της επιφάνειας του αλουμινίου, αλλά δεν προκαλούν συνήθως σοβαρή επίδραση [20]. Συντηρητικά ξυλείας που περιέχουν τις διαλυτές ενώσεις χαλκού πρέπει να αποφευχθούν. Το κρεόσωτο και ο ναφθενικός ψευδάργυρος είναι ικανοποιητικά συντηρητικά για το ξύλο, όταν έρχεται σε επαφή με το αλουμίνιο. Τα κοινά υλικά συσκευασίας είναι μια πιθανή πηγή δραστικής ουσίας και η προσεκτική επιλογή συστήνεται, για να αποφευχθεί η επιδείνωση της επιφάνειας.



Σχ.2.23: Αλουμίνιο σε επαφή με χάλυβα μέσω μόνωσης (insulation)

Όταν το χαρτί έλθει σε επαφή με το αλουμίνιο, η περιεκτικότητα σε χλωρίδιο πρέπει να είναι κάτω από 0.05%, η περιεκτικότητα σε θειικό άλας κάτω από 0.25 %, η περιεκτικότητα σε χαλκό κάτω από 0.01% και το pH των υδάτινων αποσπασμάτων μεταξύ 5.5-7.5, προκειμένου να αποφευχθεί η διάβρωση σε υγρό περιβάλλον.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές κτηρίων πρέπει επίσης να προσαρμοστούν σε αυτές τις προδιαγραφές ως ελάχιστη απαίτηση για να είναι της υψηλότερης ποιότητας, δεδομένου, ότι ο μεταλλικός χαλκός που βρίσκεται στα υλικά κατώτερης προέλευσης μπορεί να οδηγήσει στην αυστηρή τοπική γαλβανική διάβρωση του αλουμινίου [21].

Οι μουσαμάδες αντιμετωπίζονται μερικές φορές με συντηρητικά που περιέχουν χαλκό και το νερό, το οποίο διαφεύγει από αυτά έχει βρεθεί για να προκαλεί τη διάβρωση των φύλλων αλουμινίου [7].

Η μόνωση φιμπεργκλάς που παράγεται από το γυαλί σόδας μπορεί να προκαλέσει τη διάβρωση, όπου η διαφυγή του αλκαλίου εμφανίζεται, π.χ. από τη συμπύκνωση: η χρήση του φιμπεργκλάς που παράγεται από Pyrexglass επομένως προτιμάται. Οι θερμικές κόλλες και οι θερμοπλαστικές κόλλες (όπως η παραφίνη και τα μικροκρυσταλλικά κεριά, ή η πίσσα) είναι αδιαβρωτικές στο αλουμίνιο. Γενικά, οι κόλλες που εφαρμόζονται στο αλουμίνιο δεν πρέπει να περιέχουν χλωρίδια παραπάνω από 0,05% (όπως NaCl) του στερεού περιεχομένου και πρέπει να είναι απαλλαγμένες από το χαλκό - ή τον υδράργυρο - περιέχοντας τα αντιμυκητοκτόνα. Η παρουσία πυριτικού άλατος βόρακα ή νατρίου στην κόλλα είναι ευεργετική, όταν είναι ένα από τα συγκολλητικά συστατικά όξινου χαρακτήρα [7].

3. Μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση

Το αλουμίνιο που προορίζεται για αρχιτεκτονικές εφαρμογές υφίσταται επιφανειακές επεξεργασίες προκειμένου να βελτιωθεί η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του και να επιτευχθεί ο κατάλληλος χρωματισμός του, ικανοποιώντας έτσι, τις διακοσμητικές απαιτήσεις των αρχιτεκτονικών εφαρμογών και κατασκευών.

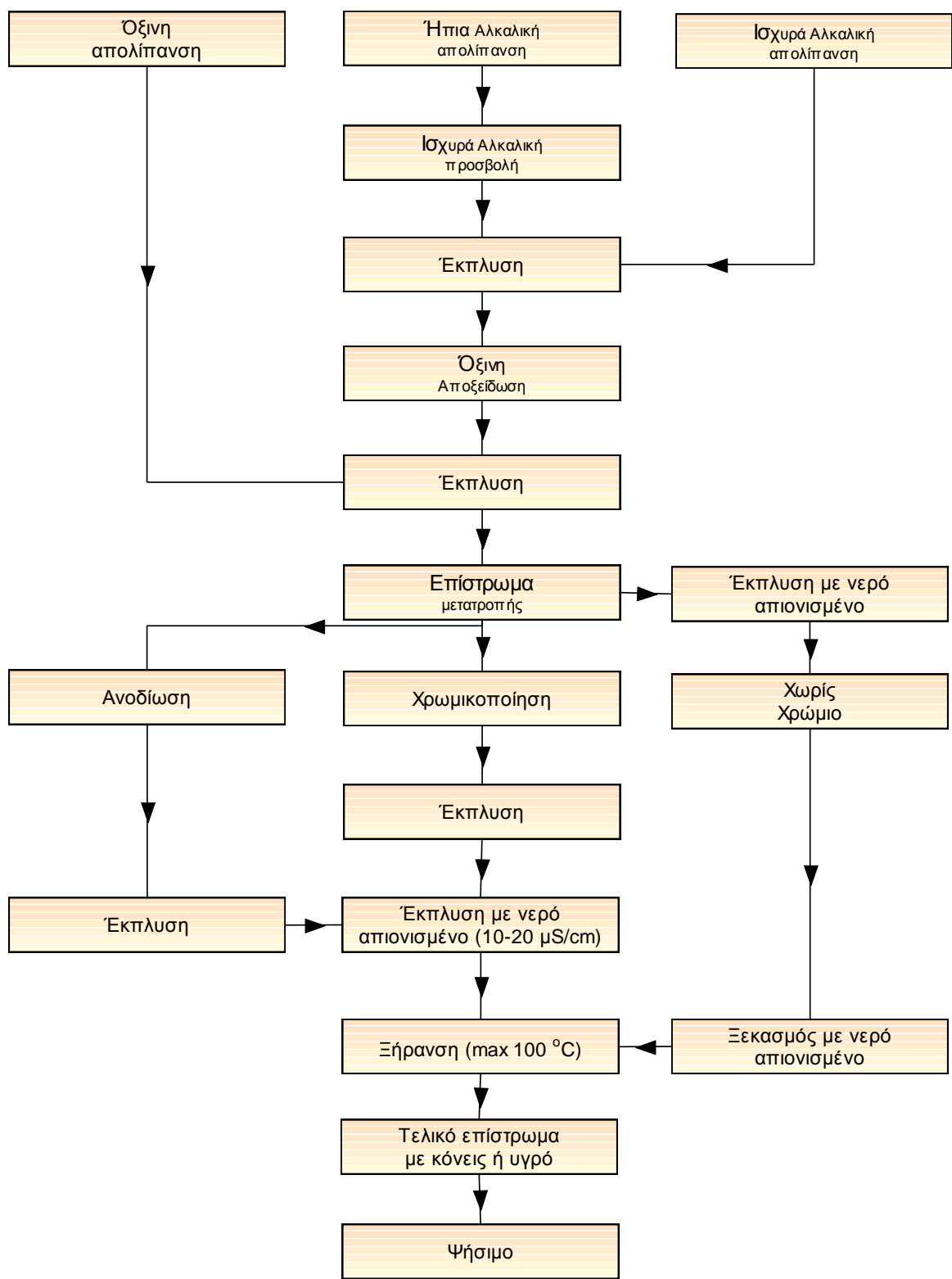
Στόχος των αντιδιαβρωτικών επιφανειακών επεξεργασιών είναι να καλυφθεί ή να αντικατασταθεί η επιφάνεια του αλουμινίου με ένα σταθερό στρώμα, το οποίο να το προστατεύει από το διαβρωτικό περιβάλλον.

Οι πιο σημαντικές από τις μεθόδους προστασίας των κραμάτων αλουμινίου, οι οποίες τυγχάνουν μεγαλύτερης βιομηχανικής εφαρμογής αναλύονται σε μεγαλύτερο βαθμό. Η κυριότερη μέθοδος που χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα είναι η χρωμικοποίηση, η οποία παρέχει καλή αντιδιαβρωτική προστασία. Στόχος μας είναι η εξεύρεση εναλλακτικής μεθόδου της χρωμικοποίησης, η οποία θα έχει τα ίδια αποτελέσματα προστασίας, αλλά να είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον, αφού το χρησιμοποιούμενο εξασθενές χρώμιο είναι τοξικό και καρκινογόνο.

Οι μέθοδοι αυτές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν, επίσης, ανάλογα με το αν αποτελούν το πρώτο ή το τελευταίο στάδιο της αντιδιαβρωτικής προστασίας του αλουμινίου.

Με την χρωμικοποίηση, τη φωσφάτωση, την ηλεκτροφορητική βαφή δημιουργείται ένα πρώτο επίστρωμα (primer), μετά από το οποίο, συνήθως, ακολουθούν και άλλα επιστρώματα για περαιτέρω αντιδιαβρωτική προστασία ή και για διακοσμητικούς λόγους. Αντίθετα, η ηλεκτροστατική βαφή εφαρμόζεται πάντα σαν τελική διαδικασία χρωματισμού και προστασίας (τελικό στάδιο). Υπάρχουν, όμως και τεχνικές, οι οποίες μπορούν να αποτελέσουν το μοναδικό στάδιο επεξεργασίας σε μια βιομηχανική διαδικασία, π.χ. η ανοδίωση, με την οποία επιτυγχάνεται αντιδιαβρωτική προστασία και χρωματισμός. Βεβαίως, ανάλογα με την τεχνολογία, η ανοδίωση μπορεί να ακολουθείται από ηλεκτροστατική βαφή.

Στο σχήμα 3.1 δίνεται ένα γενικό τυπικό διάγραμμα ροής μιας βιομηχανίας επεξεργασίας αλουμινίου.



Σχήμα 3.1: Γενικό τυπικό διάγραμμα ροής για την επεξεργασία αλουμινίου.

3.1 Ανοδίωση

Με την **ανοδίωση**, μετασχηματίζεται η επιφάνεια του αλουμινίου και δημιουργείται, τεχνητά, ένα στρώμα οξειδίου του αλουμινίου. Επειδή η διαδικασία γίνεται σε απόλυτα ελεγχόμενες συνθήκες, αυτό το στρώμα οξειδίου γίνεται πολύ συνεκτικό και σκληρό. Το στρώμα αυτό, όταν εκτίθεται στην ατμόσφαιρα δεν επιτρέπει τη διάβρωση του Al σε βάθος και έτσι το προστατεύει. Το ανοδικό επίστρωμα είναι διαφανές και η δομή του φέρει πόρους, οι οποίοι επιτρέπουν την ενσωμάτωση χρωστικών υλών και έτσι χρωματίζουν την επιφάνειά του.

Μερικά από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της ανοδίωσης είναι:

Το στρώμα ανοδίωσης δημιουργείται από το ίδιο το μέταλλο, είναι πλήρως ενσωματωμένο σ' αυτό και έτσι δεν υπάρχουν προβλήματα πρόσφυσης.

Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά της ανοδίωσης είναι πάρα πολύ καλή, αφού τηρηθούν όλοι οι κανόνες παραγωγικής διαδικασίας, εφαρμογής και χρήσης.

Τα ανοδιωμένα προϊόντα αλουμινίου έχουν μεταλλική εμφάνιση.

Υπάρχει περιορισμός χρωμάτων.

Η ανοδίωση (anodizing) είναι μια ηλεκτροχημική διεργασία, η οποία στοχεύει στην κατασκευή τεχνητού στρώματος πυκνής δομής οξειδίου, το οποίο είναι από 200 έως 2500 φορές πιο παχύ από το φυσικό οξείδιο. Το πάχος του εν λόγω οξειδίου κυμαίνεται πρακτικά από 20μm έως και 25μm (για μέγιστη αντιδιαβρωτική προστασία).

Η ανοδίωση πραγματοποιείται θέτοντας το δοκίμιο του αλουμινίου ως άνοδο σε ηλεκτρολυτικό κελί (ανοδική πόλωση του δοκιμίου) με ηλεκτρολύτη 1,5 M θειικό οξύ (συνήθως) και με κάθοδο από μόλυβδο ή από αλουμίνιο (counter electrode). Καθώς εφαρμόζεται σταθερή πυκνότητα ρεύματος στο κελί, το κομμάτι του αλουμινίου υπόκειται σε οξείδωση, αντιδρά με το νερό και δημιουργείται οξείδιο του αλουμινίου, ενώ στην κάθοδο δημιουργείται αέριο υδρογόνο, όπως φαίνεται και στις παρακάτω απλοποιημένες χημικές εξισώσεις:

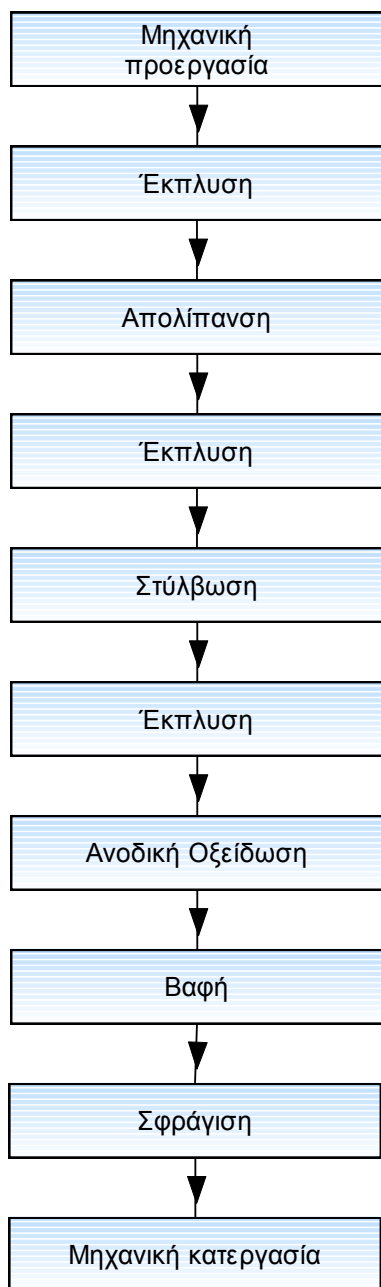
Άνοδος	$2\text{Al}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
Κάθοδος	$6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_{2(g)}$

Αρχικά αναπτύσσεται ένα ανθεκτικό και πυκνό φιλμ οξειδίου, το οποίο όμως είναι ιδιαίτερα πορώδες στην εξωτερική του πλευρά. Το πορώδες δημιουργείται εξαιτίας του ηλεκτρολύτη, ο οποίος έχει την τάση να επαναδιαλύει μερικώς το οξείδιο του αλουμινίου. Το εξωτερικό αυτό οξείδιο είναι κατά 99% πορώδες, ενώ η απόσταση των πόρων από την επιφάνεια του καθαρού ανοξειδωτού μετάλλου πλησιάζει τα 20 nm. Το πορώδες αυτό οξείδιο «σφραγίζεται» (sealing) με εμβάπτιση σε θερμό νερό ή διάλυμα NaOH. Κατ' άλλους η μορφή ($\text{Al}(\text{OH})_3$) χαρακτηρίζεται ως βοημιτική δομή (boehmite structure), αλλά κατά πολλούς είναι ορθότερη η άποψη της δημιουργίας μονοϋδρίτη του οξειδίου του αλουμινίου ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ή $\gamma\text{-AlOOH}$.

Το πάχος του οξειδίου εξαρτάται από την επιβαλλόμενη πυκνότητα ρεύματος, την διαφορά δυναμικού στο κελί καθώς επίσης και από τον χρόνο της ηλεκτροχημικής αυτής διεργασίας.

Οι ιδιότητες και η ποιότητα του προστατευτικού στρώματος εξαρτώνται από την σύσταση και το είδος του ηλεκτρολύτη, από τις συνθήκες της οξείδωσης (θερμοκρασία, πυκνότητα ρεύματος, χρόνος διεργασίας) καθώς και από τον τύπο του κράματος. Πάντως, το ηλεκτροχημικά παραχθέν αυτό στρώμα οξειδίου παρέχει εξαιρετική αντιδιαβρωτική προστασία, μειώνοντας κατά πολλές τάξεις μεγέθους την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}).

Με την ανοδίωση μπορούν να παραχθούν διαφανείς, γκρι, καφεκίτρινες (bronze) ή και μαύρες επιφάνειες, ανάλογα με τα είδος του αλουμινίου, την σύσταση του ηλεκτρολύτη καθώς και τις συνθήκες την ανοδίωσης. Τα δοκίμια, που μόλις έχουν υποστεί ανοδίωση χωρίς σφράγιση, είναι ιδιαίτερα απορροφητικά εξαιτίας του μεγάλου πορώδους και ως εκ τούτου μπορούν εύκολα να χρωματιστούν, ακόμη και να υποστούν ηλεκτροστατική βαφή (powder coating). Από την στιγμή, όμως, κατά την οποία σφραγιστεί το οξείδιο δεν είναι δυνατή καμία μετατροπή του χρώματός του, καθώς επίσης καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολη η δυνατότητα επιτυχούς πρόσφυσης οργανικών επικαλυπτικών.



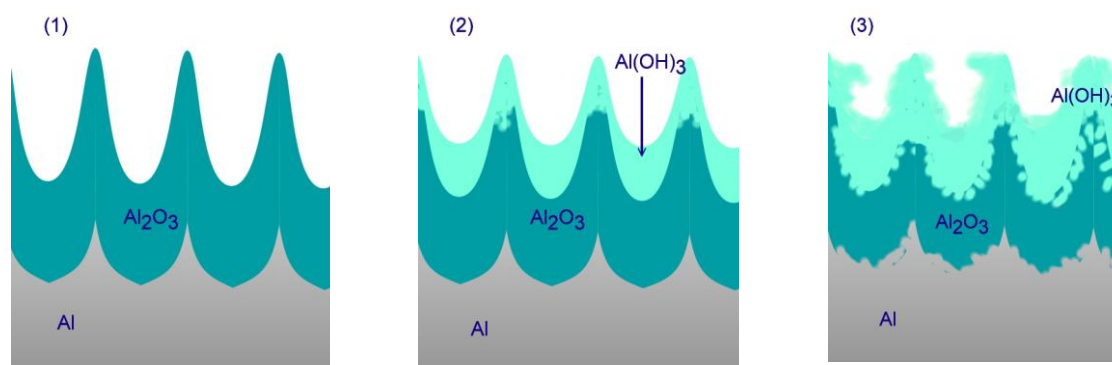
Σχήμα 3.2: Διάγραμμα ροής βιομηχανικής ανοδίωσης.

Στην βιομηχανική πρακτική, (Σχήμα 3.2) για την διεργασία της ανοδίωσης του αλουμινίου, αρχικά γίνεται μηχανική προεργασία της επιφάνειας με στόχο την βελτίωσή της, με τη βοήθεια λειαντικών ταινιών, τροχών, αμμοβολής κ.ά. Στην συνέχεια απομακρύνονται από την επιφάνεια λίπη ή/ και άλλες ακαθαρσίες σε όξινα ή αλκαλικά λουτρά (χημική προεργασία). Ακολουθεί η στίλβωση της επιφάνειας, η οποία μπορεί να γίνει με χημικό ή με ηλεκτροχημικό τρόπο, ο οποίος δίνει και καλύτερα αποτελέσματα. Με την στίλβωση απομακρύνεται εκλεκτικά ένα μέρος του μετάλλου (στις γεωμετρικές προεξοχές), μειώνοντας έτσι, την τραχύτητα της επιφάνειας και κατά συνέπεια αυξάνοντας την στιλπνότητα (ανακλαστικότητα). Η αναγκαιότητα της στίλβωσης προκύπτει από το γεγονός, ότι η ανοδική οξείδωση οδηγεί σε μείωση της στιλπνότητας. Γενικά, απαιτείται να έχει γίνει καλή μηχανική λείανση και απολίπανση της επιφάνειας, ενώ οι συνθήκες της τόσο για την χημική, όσο και για την ηλεκτροχημική στίλβωση εξαρτώνται από πολλές παραμέτρους.

Η ανοδική οξείδωση αποτελεί το κυρίως στάδιο της όλης διεργασίας της ανοδίωσης και μπορεί να γίνει σε διάλυμα θειικού, χρωμικού, φωσφορικού ή οξαλικού οξέος. Οι συνθήκες ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο του λουτρού και ανάλογα με τις επιδιωκόμενες ιδιότητες (σκληρότητα, πάχος, χρώμα κ.ά.).

Για την βαφή, η οποία πρέπει να γίνεται ευθύς αμέσως μετά την ανοδική οξείδωση (πριν από την σφράγιση), υπάρχουν αρκετές διαθέσιμες τεχνολογίες με πολλές παραλλαγές. Η απλή εμβάπτιση (dipping) σε διάλυμα χρωστικής αποτελεί την πιο απλή και λιγότερο απαιτητική σε μηχανολογικό εξοπλισμό. Επίσης, είναι δυνατή η χρήση ηλεκτροστατικής βαφής.

Πάντως, η επιφάνεια του αλουμινίου μπορεί να χρωματισθεί και κατά την διάρκεια της ανοδικής οξείδωσης, αν προστεθούν στο λουτρό κατάλληλα χρωμοφόρα αντιδραστήρια.



Εικόνα 3.1: (1) Οξείδιο του αλουμινίου μετά την ανοδίωση, (2) Σχηματισμός $\text{Al}(\text{OH})_3$ με την εμφάνιση σε θερμό νερό ή διάλυμα NaOH , (3) Σφράγισμα των πόρων λόγω μεγαλύτερου μοριακού όγκου του $\text{Al}(\text{OH})_3$. Η σφράγιση της πορώδους ταινίας εντούτοις μειώνει την σκληρότητα ταινιών και την αντίσταση στην τριβή.

Όπως προαναφέρθηκε, με το «σφράγισμα» επέρχεται κλείσιμο των πόρων του οξειδίου, μέσω της ενυδάτωσής του σε μόριο με μεγαλύτερο μοριακό όγκο. Επιπλέον, στην περίπτωση, που έχει προηγηθεί η διαδικασία του ηλεκτρολυτικού χρωματισμού, οι χρωστικές ύλες εγκλωβίζονται μέσα στους πόρους και εξασφαλίζεται έτσι, η σταθερότητα του χρώματος στον χρόνο*. Η «σφράγιση» επιτυγχάνεται με δυο τρόπους:

Ζεστό σφράγισμα γίνεται με απιονισμένο νερό (ή με ατμό) κοντά στο σημείο ζέσεώς του, για 2min για κάθε μικρό ανοδίωσης [Πίνακας 3.1].

Κρύο σφράγισμα γίνεται με εμφάνιση σε λουτρό θερμοκρασίας 25 – 30 °C, το οποίο περιέχει άλατα φθοριούχου νικελίου κάτω από αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες συγκεντρώσεων των συστατικών, του pH, της θερμοκρασίας κ.τ.λ. Η ολοκλήρωση του σφραγίσματος επιτυγχάνεται με την παραμονή των τεμαχίων σε λουτρό θεικού νικελίου 60 °C και για χρόνο 0,8-1,2 min για κάθε μικρό ανοδίωσης.

Συνήθως χρησιμοποιούνται και διαλύματα αλάτων, τα οποία βελτιώνουν τις ιδιότητες της σφράγισης (άλατα νικελίου μόνα τους ή σε συνδυασμό με άλατα κοβαλτίου και διχρωμικά άλατα).

* Οι χρωστικές ουσίες είναι ορατές γιατί, το ανοδικό επίστρωμα είναι διαφανές σαν γυαλί.

Πίνακας 3.1: Ανάλογα με την περιοχή στην οποία πρόκειται να τοποθετηθούν τα αλουμίνια εφαρμόζεται διαφορετικό πάχος ανοδίωσης. Ελάχιστο πάχος ανοδίωσης [47].

Κατηγορία	Πάχος
Εσωτερικοί χώροι	10 μm
Εξωτερικοί χώροι σε κοινό αστικό περιβάλλον	15 μm
Εξωτερικοί χώροι σε διαβρωτικό περιβάλλον (θαλάσσιο, βιομηχανικό)	20 μm

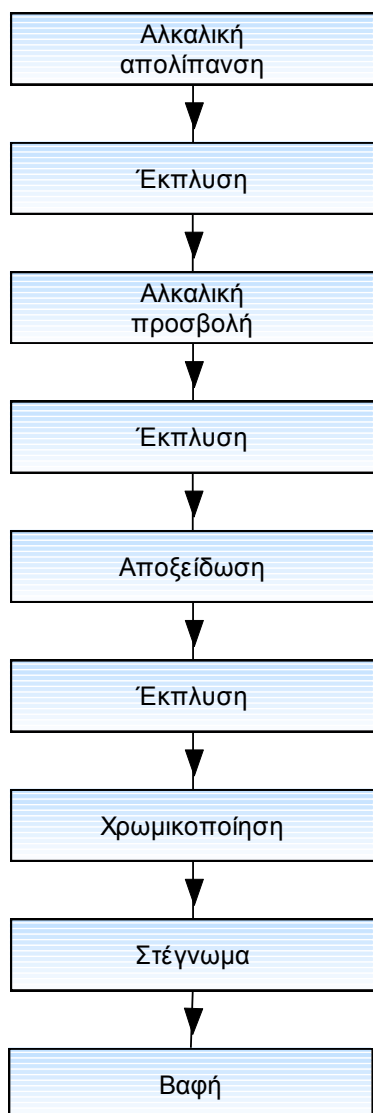
Η διαδικασία της σφράγισης είναι ιδιαίτερα κρίσιμη καθ' ότι με τυχόν ανεπαρκή σφράγιση δεν μπορεί να προστατευθεί το αλουμίνιο από οξειδωση. Αυτό συμβαίνει, διότι οι διαβρωτικοί παράγοντες θα εισέρχονται μέσω των πόρων του οξειδίου του αλουμινίου και θα προσβάλλουν το υπόστρωμα, δεδομένου, ότι στο στρώμα φραγής είναι πολύ μικρό. Επιπλέον, στα έγχρωμα ανοδικά επιστρώματα, οι χρωστικές ουσίες εγκλωβίζονται στο εσωτερικό των πόρων και έτσι εξασφαλίζεται μακροχρόνια σταθερότητα χρωματισμού.

Πίνακας 3.1: Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα ανοδίωσης.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Αντιδιαβρωτική ικανότητα παρόμοια με την χρωμικοποίηση	Απαιτούνται ειδικές διατάξεις (πηγή ρεύματος)
Δυνατότητα πλήρους ελέγχου και ρύθμισης της διεργασίας και της τελικής ποιότητας	Δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί με ψεκασμό
AC: Λιγότερα στάδια	Η πρόσφυση είναι σαφώς χαμηλότερη από του στρώματος με χρωμικοποίηση

Εκτός από την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος υπάρχει και η τεχνολογία της ανοδίωσης με εναλλασσόμενο ρεύμα (AC anodizing). Με αυτήν την διεργασία, το δοκίμιο του αλουμινίου καθίσταται περιοδικά άνοδος και κάθοδος. Όταν αποτελεί την άνοδο του κελιού αναπτύσσεται το προστατευτικό οξείδιο, όπως και κατά την συμβατική τεχνολογία (DC anodizing). Όταν όμως το δοκίμιο καθίσταται κάθοδος του κελιού, τότε επί της επιφανείας δημιουργείται αέριο υδρογόνο, το οποίο απολιπαίνει την επιφάνεια. Ως εκ τούτου, με την εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας δεν απαιτείται να προηγηθεί στάδιο απολίπανσης. Μειονέκτημα της εν λόγω μεθόδου είναι η απαίτηση για υψηλότερη θερμοκρασία κατά την διεργασία (80 °C).

3.2 Χρωμικοποίηση



Σχήμα 3.3: Τυπικό διάγραμμα ροής βιομηχανίας για τη διεργασία της χρωμικοποίησης και για τα στάδια που προηγούνται της βαφής.

Με τον όρο χρωμικοποίηση ή χρωμάτωση (chromate conversion coating) χαρακτηρίζεται μια επίστρωση σε επιφάνεια μετάλλου, η οποία αποτελείται κυρίως από ενώσεις χρωμίου (Cr). Η επίστρωση αυτή δημιουργείται μέσω χημικής επεξεργασίας με διαλύματα ενώσεων εξασθενούς χρωμίου (Cr^{+6}) – κυρίως – και έχει σκοπό την προστασία από την διάβρωση του μετάλλου, το οποίο επικαλύπτει. Δηλαδή, η χρωμικοποίηση αποτελεί μια χημική μέθοδο παθητικής προστασίας. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης χρωμίου για την αντιδιαβρωτική προστασία των κραμάτων αλουμινίου είναι πολλά, γεγονός το οποίο έχει οδηγήσει στην ευρύτατη εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα, σε συνάρτηση με την απουσία μιας αξιόπιστης εναλλακτικής μεθόδου, που δεν χρησιμοποιεί χρώμιο [63].

Η χρωμικοποίηση γίνεται συνήθως με απλή εμβάπτιση του αντικειμένου στο λουτρό που περιέχει το διάλυμα του χρωμίου, αν και υπάρχουν και άλλες μεθοδολογίες, όπως π.χ. με ψεκασμό (spraying), βούρτσισμα (brushing), επάλειψη (swabbing) κ.ά.

Σε βιομηχανική κλίμακα προηγούνται και άλλες διεργασίες πριν από το στάδιο της χρωμικοποίησης με στόχο την απομάκρυνση των οργανικών ακαθαρσιών και του οξειδίου, που υπάρχουν στην επιφάνεια του αλουμινίου (Σχήμα 3.3).

Τα στάδια πριν από το στάδιο της χρωμικοποίησης καλούνται χημική προεργασία (chemical pretreatment) της χρωμικοποίησης και βοηθούν στην επίτευξη επιστρώματος με βάση το χρώμιο, το οποίο έχει πολύ καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα και με το στρώμα του

χρώματος, που θα αποτεθεί, ενώ παράλληλα προσφέρει και επαρκή αντιδιαβρωτική προστασία.

Γενικά, υπάρχουν διάφοροι τύποι χρωμικοποιήσεων (η κίτρινη, η πράσινη χρωμοφωσφάτωση, η διαφανής, η αλκαλική κ.ά.) ανάλογα με την σύσταση του λουτρού και την ακολουθούμενη διαδικασία. Ενδεικτικά αναφέρεται, ότι η κίτρινη χρωμικοποίηση, η οποία είναι και η πιο συνήθης, γίνεται σε λουτρό με pH από 1,5 έως και 2,2, το οποίο περιέχει εξασθενές χρώμιο, φθοριούχα άλατα (πχ. NaF) ο και κατάλληλο επιταχυντή (σιδηροκυανιούχα ανιόντα) [1]. Με την κίτρινη χρωμικοποίηση παράγεται φιλμ το οποίο έχει την ακόλουθη σύσταση (τυπικές τιμές):

$\text{Cr}(\text{OH})_2\text{HCrO}_4$	48 – 70%
---------------------------------------	----------

$\text{CrFe}(\text{CN})_6$	14 – 18%
----------------------------	----------

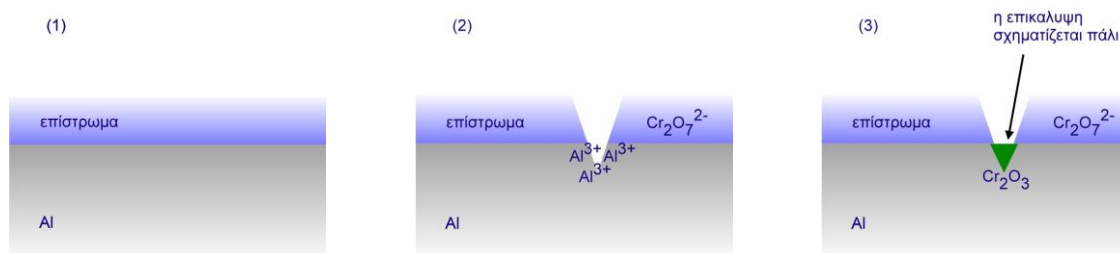
$\text{AlO}(\text{OH})$	16 – 30%
-------------------------	----------

Η πράσινη χρωμικοποίηση ή χρωμοφωσφάτωση παράγεται σε λουτρά που περιέχουν εξασθενές χρώμιο, φθοριούχα άλατα και φωσφορικό οξύ και το φιλμ που παράγεται έχει την ακόλουθη σύσταση (τυπικές τιμές):

$\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	76 – 88%
---	----------

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12 – 23%
---	----------

Βεβαίως, ο κάθε τύπος χρωμικοποίησης παρουσιάζει αντίστοιχα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Η κίτρινη χρωμικοποίηση δημιουργεί φιλμ, τα οποία περιέχουν εξασθενές χρώμιο και παρουσιάζουν την καλύτερη συμπεριφορά. Ως γνωστό, η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο φιλμ εξασφαλίζει την διόρθωση, τυχόν καταστροφών της χρωμικοποίησης κατά την διάρκεια ζωής της (self healing effect) [Εικόνα 3.2]. Αντιθέτως, το φιλμ της χρωμοφωσφάτωσης δεν περιέχει εξασθενές χρώμιο, γεγονός το οποίο σημαίνει, ότι περιορίζεται το φαινόμενο του self healing, αλλά από την άλλη είναι κατάλληλο για περιπτώσεις κραμάτων αλουμινίου, που προορίζονται για συσκευασίες τροφίμων.



Εικόνα 3.2: (2) Καταστροφή του επιστρώματος εξασθενούς χρωμίου, (3) Διόρθωση της καταστροφής με δημιουργία τρισθενούς χρωμίου.

Στο λουτρό, που γίνεται η χρωμικοποίηση περιέχεται εξασθενές χρώμιο υπό μορφή χρωμικών ή διχρωμικών ιόντων, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία:



Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η μετατροπή των ποσότητας χρωμικών σε διχρωμικά σε όξινο διάλυμα και αντίστροφα η μετατροπή ποσότητας διχρωμικών σε χρωμικά σε αλκαλικά διαλύματα (ρυθμιστικό διάλυμα). Τα χρωμικά ιόντα είναι κίτρινα, ενώ τα διχρωμικά έχουν χρώμα πορτοκαλί. Ο χημισμός της χρωμικοποίησης περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

Ιόντα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ αντιδρούν με το μέταλλο το οποίο διαλύουν μερικώς, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζεται το φιλμ.

Μέρος των $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ανάγονται σε τρισθενές χρώμιο Cr^{3+} σύμφωνα με την αντίδραση:
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{Al} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$

Ποσοστό των παραγόμενων οξειδίων του Cr^{3+} επικάθεται επίσης στο μέταλλο, ως συστατικό του σχηματιζόμενου φιλμ.

Η αντίδραση ισορροπίας του συστήματος $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ μετατοπίζεται προς τα αριστερά, ώστε να διατηρηθεί η ισορροπία.

Στο διάλυμα προστίθενται και άλλες ενώσεις (ενεργοποιητές – activators) με σκοπό την αρχική προσβολή του μετάλλου, καθώς και την ρύθμιση άλλων παραμέτρων της διεργασίας. Τέτοιες ενώσεις περιέχουν οξικά, μυρμηκικά, θειώδη, θειικά, χλωρικά, φθοριούχα φωσφορικά, νιτρικά και κυανιούχα ιόντα. Η παρουσία τους είναι πολύ σημαντική και η επίδρασή τους στην τελική ποιότητα του φιλμ είναι ιδιαίτερα καθοριστική.

Σε τυπικά βιομηχανικά λουτρά χρωμικοποίησης, όπως το γνωστό Alodine, προστίθεται ανάμεσα στα άλλα και ποσότητα υδροφθορικού οξέος (HF). Το HF δίσταται και βρίσκεται υπό την μορφή F^- , HF_2^- και $(HF)_2$. Τα συστατικά αυτά χαράσσουν την επιφάνεια του αλουμινίου αυξάνοντας έτσι, την επιφάνεια του αλουμινίου με αποτέλεσμα να μπορεί να αναχθεί μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου και ως εκ τούτου να αναπτύσσονται πιο παχιά και πιο επαρκή επιστρώματα μετατροπής. Συγκεκριμένα προσβάλλουν την επιφάνεια του αλουμινίου διαλυτοποιώντας το οξειδίο του αλουμινίου:



Η επίδραση της περιεκτικότητας του HF στο διάλυμα είναι σημαντική για τις τελικές ιδιότητες της επικάλυψης μετατροπής. Πιο συγκεκριμένα αύξηση της περιεκτικότητας του HF οδηγεί σε πιο μεγάλα πάχη χρωμικοποίησης, αλλά υπερβολικά μεγάλη περιεκτικότητα (της τάξης του 0,1M) προκαλεί πολύ έντονη προσβολή (etching). Από την άλλη, οι ρυθμοί διάστασης και επανασχηματισμού των H_2CrO_4 και H_3PO_4 δεν επηρεάζονται από την συγκέντρωση του HF.

Η παραγόμενη στιβάδα, αμέσως, μετά από την εξαγωγή από το λουτρό της χρωμικοποίησης είναι υδρόφιλη, μαλακή και ζελατινώδης. Μετά την ξήρανση – στέγνωμα καθίσταται δυσδιάλυτη, υδρόφοβη και ανθεκτική στην τριβή. Το επιφανειακό βάρος της χρωμικοποίησης κυμαίνεται στα $\sim 1000 \text{ mg/m}^2$, ενώ το πάχος της κυμαίνεται από 0,5 μm έως και 1,5 μm . Η επιφανειακή στιβάδα ενός «φρέσκου» επιστρώματος περιέχει μόνο Cr, O, H (σε μορφή H_2O), καθώς επίσης και Fe και CN^- , τα οποία περιέχονται στο διάλυμα Alodine. Στην στιβάδα αυτή δεν εμφανίζεται καθόλου Al, ενώ το χρώμιο βρίσκεται ως Cr^{6+} σε ποσοστό $\sim 23\%$.

Από ανάλυση της επιφάνειας του δοκιμίου μετά από τεστ διάβρωσης, προκύπτει ότι στο εναπομένον επίστρωμα ένα μεγάλο μέρος του Cr^{6+} έχει αναχθεί προς Cr^{3+} , γεγονός το οποίο αποτελεί ένδειξη της καταστροφής της επικάλυψης της χρωμικοποίησης. Σε ορισμένες περιπτώσεις το Cr^{6+} έφθασε σε πολύ χαμηλά ποσοστά $\sim 7\%$. Στην επιφάνεια του διαβρωμένου δοκιμίου εμπεριέχονται, πλέον, και μικρές ποσότητες των στοιχείων από το κράμα (Al, Mn, Cu κ.ά.).

3.2.1 Χημική προεργασία της χρωμικοποίησης

Για την μορφοποίηση των μεταλλικών αντικειμένων χρησιμοποιούνται μηχανικές κατεργασίες, οι οποίες στην περίπτωση του αλουμινίου περιλαμβάνουν διέλαση, έλαση κ.ά. ανάλογα με την εφαρμογή. Κατά την διάρκεια των μηχανικών αυτών κατεργασιών είναι απαραίτητη η ανύψωση της θερμοκρασίας του αντικειμένου σε θερμοκρασίες της τάξης των 400 – 500 °C. Η υψηλή αυτή θερμοκρασία επιτείνει τον σχηματισμό επιφανειακού οξειδίου, ενώ επίσης κατευθύνει τα κύρια στοιχεία του κράματος, π.χ. Si, Mg, προς την επιφάνεια, όπου κατά την επαφή τους με τον ατμοσφαιρικό αέρα δημιουργούν οξείδια, τα οποία αφαιρούνται σχετικά δύσκολα. Από την άλλη, κατά την διάρκεια των μηχανικών κατεργασιών οι επιφάνειες λιπαίνονται με ειδικά λιπαντικά με στόχο την μείωση των τριβών και την εξοικονόμηση ενέργειας [63].

Όλες αυτές οι ουσίες, που βρίσκονται στην επιφάνεια δεν επιτρέπουν την πλήρη και ομοιόμορφη επικάλυψη του αντικειμένου με το φιλμ της χρωμικοποίησης και στην συνέχεια με το στρώμα του χρώματος. Εκτός της ανομοιομορφίας οι ακαθαρσίες αυτές οδηγούν και σε πολύ χαμηλά επίπεδα πρόσφυσης των υπερκείμενων στρωμάτων με το υπόστρωμα. Ως εκ τούτου η απομάκρυνσή τους καθίσταται αναγκαία. Για τον σκοπό αυτό, πριν από την χρωμικοποίηση διενεργείται μια σειρά από χημικές διεργασίες, οι οποίες αναλύονται στις παρακάτω παραγράφους.

3.2.1.1 Απολίπανση

Ο καθαρισμός της επιφάνειας από κάθε είδους λιπαντικής – οργανικής ουσίας χαρακτηρίζεται ως απολίπανση. Οι οργανικές ουσίες χρησιμοποιούνται για την λίπανση κατά την διάρκεια των διαφόρων μηχανικών κατεργασιών αποτίθενται επί της επιφάνειας του αλουμινίου και δεν επιτρέπουν την άμεση επαφή του διαλύματος της χρωμικοποίησης με το μέταλλο βάσης.

Συνήθως η απολίπανση γίνεται σε αλκαλικό περιβάλλον, γι' αυτό καλείται και αλκαλική απολίπανση. Μια τυπική σύσταση διαλύματος γι' αυτόν τον σκοπό είναι: [NaOH 5 g/L, NaF 2 g/L, Na₃PO₄ 5 g/L, Na₂CO₃ 10 g/L].

Το pH του διαλύματος πρέπει να είναι ~9, ενώ προστίθενται και άλλες ουσίες για βελτιωμένα αποτελέσματα (τασιενεργά, αντιαφριστικά, ενώσεις B κ.ά.). Η θερμοκρασία του διαλύματος πρέπει να διατηρείται στους ~70 °C και το αντικείμενο παραμένει στο λουτρό για 8'-10' περίπου. Απαραίτητα ακολουθεί ξέπλυμα του αντικειμένου ούτως, ώστε να απομακρύνονται και να εξουδετερώνονται τα αλκαλικά κατάλοιπα [63].

3.2.1.2 Αλκαλική προσβολή

Με την αλκαλική προσβολή απομακρύνεται το στρώμα οξειδίων του αλουμινίου ως αποτέλεσμα μιας έντονα εξώθερμης χημικής αντίδρασης. Το οξείδιο απομακρύνεται από την επιφάνεια ως $Al(OH)_3$, το οποίο είτε κατακάθεται ως ίζημα, είτε παραμένει εν διαλύσει με τη βοήθεια κατάλληλων συμπλόκων, που υπάρχουν στο λουτρό ($pH=14$). Η θερμοκρασία του λουτρού διατηρείται στους $45\text{ }^\circ\text{C}$ περίπου, με την βοήθεια εναλλάκτη θερμότητας, ο οποίος απαγάγει την θερμότητα που εκλύεται από την αντίδραση απομάκρυνσης του οξειδίου του αλουμινίου. Η όλη διαδικασία διαρκεί 3'– 4'. Το λουτρό αποτελείται από $NaOH$ και διάφορα σύμπλοκα, τα οποία βελτιώνουν το τελικό αποτέλεσμα της διαδικασίας, διατηρούν εν διαλύσει το $Al(OH)_3$ για να μην υπάρχουν προβλήματα καθαρισμού της δεξαμενής[63].

3.2.1.3 Αποξείδωση

Οι ακαθαρσίες και τα οξείδια, που δεν διαλύθηκαν από τα προηγούμενα στάδια, απομακρύνονται στο στάδιο της αποξείδωσης. Σε έντονα όξινο περιβάλλον ($pH=1,5$) επιτυγχάνεται η απομάκρυνση όλων εκείνων των παραγόντων, που για διάφορους λόγους έχουν μείνει ακόμη στην επιφάνεια του αλουμινίου. Επίσης, στο στάδιο αυτό αφαιρούνται ενδεχόμενες ατέλειες της θερμικής επεξεργασίας που έχει προηγηθεί. Η τυπική σύσταση του λουτρού αποξείδωσης περιλαμβάνει περίπου [1% κ.ό. HF , 25% κ.ό. HNO_3 καθώς και άλλα οξέα όπως π.χ. H_3PO_4 και H_2SO_4][1].

Μετά και από αυτό το στάδιο η επιφάνεια του αλουμινίου ενεργοποιείται ως αποτέλεσμα της πολύ υψηλής καθαρότητας. Επίσης, η ενεργοποίηση της επιφάνειας οφείλεται και στην αύξηση της ενεργής επιφάνειας του μετάλλου καθώς οι κρύσταλλοι της μεταλλικής δομής προσβάλλονται εντονότερα στα όριά τους.

3.2.1.4 Ενδιάμεσες - τελική έκπλυση με νερό

Μετά από κάθε στάδιο της χημικής προεργασίας γίνονται διαδοχικές πλύσεις – ξεπλύματα (rinsing) του προς χρωμικοποίηση αντικειμένου με στόχο την απομάκρυνση των υπολειμμάτων του διαλύματος του σταδίου που προηγήθηκε. Τα υπολείμματα αυτά πρέπει να αφαιρούνται, διότι αφενός είναι επιβλαβή για το στάδιο που ακολουθεί κάθε φορά (μολύνσεις) και αφετέρου η παραμονή τους στην επιφάνεια ενδεχομένως να καθίσταται επιβλαβής για αυτήν καθ' αυτήν την επιφάνεια του αλουμινίου. Έτσι, αυξάνεται ο χρόνος ζωής των λουτρών της προεργασίας, αφού τα διαλύματα δεν μολύνονται από ξένες ουσίες και επίσης η επιφάνεια του αλουμινίου καθίσταται περισσότερο καθαρή.

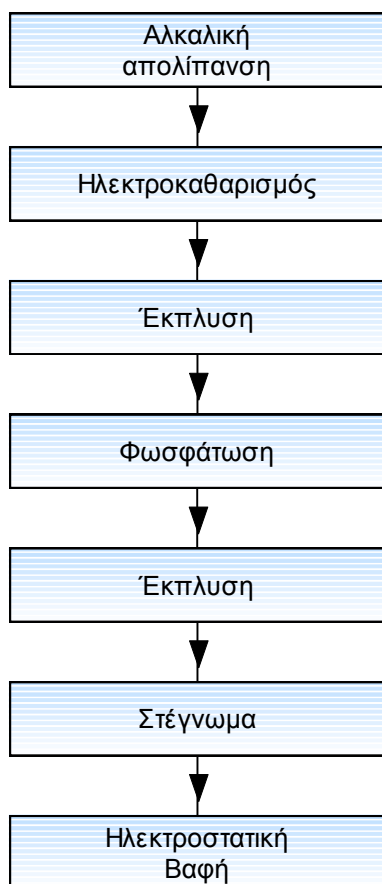
Ιδιαίτερα καλό ξέπλυμα πρέπει να γίνεται στο τελικό στάδιο της χημικής προεργασίας πριν το στάδιο της χρωμικοποίησης ούτως, ώστε το φιλμ της χρωμικοποίησης να είναι απαλλαγμένο από κάθε είδους ξένες προσμίξεις.

Η επιβάρυνση του λουτρού ξεπλύματος πρέπει να παρακολουθείται συνεχώς και να ρυθμίζεται ανάλογα. Πιο συγκεκριμένα η επιβάρυνση του λουτρού ελέγχεται συνήθως μέσω της μεταβολής της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς του και ρυθμίζεται συνεχώς ή ασυνεχώς με την απομάκρυνση μέρους του περιεχομένου και αντικατάστασή του με νέο πολύ χαμηλής αγωγιμότητας.

Σημαντικό παράγοντα αποτελεί, επίσης, και ο χρόνος εμβάπτισης και στράγγισης των αντικειμένων μεταξύ δυο διαδοχικών λουτρών. Κατά το ξέπλυμα των αντικειμένων μετά από το στάδιο της αποξείδωσης και πριν από την χρωμικοποίηση δεν θα πρέπει σε καμία περίπτωση να στεγνώνουν στον αέρα, διότι υπάρχει ο κίνδυνος επαναπροσβολής τους από το οξυγόνο και ανάπτυξης επιφανειακών οξειδίων που δεν θα επιτρέπουν την χρωμικοποίησή τους. Μικρός, επίσης, πρέπει να είναι και ο χρόνος μεταξύ του λουτρού αποξείδωσης και του πρώτου ξεπλύματος, διότι τυχόν υπολείμματα του διαλύματος αποξείδωσης, που παραμένουν σε περιοχές της επιφάνειας του αλουμινίου, συνεχίζουν να προκαλούν τοπική προσβολή και να δημιουργούν επιφανειακά σφάλματα [63].

Όσο αφορά τον χρόνο παραμονής στο λουτρό ξεπλύματος αμέσως μετά την χρωμικοποίηση πρέπει να είναι τόσοσ, ώστε να ολοκληρωθεί η αρχική σκλήρυνση του φιλμ, η οποία πραγματοποιείται στο στάδιο αυτό. Επίσης, το τελευταίο από τα ξεπλύματα μετά την χρωμικοποίηση πρέπει να γίνεται με απιονισμένο νερό (πολύ υψηλής καθαρότητας) πολύ μικρής αγωγιμότητας. Η αναγκαιότητα της πολύ υψηλής καθαρότητας του νερού σε αυτό το τελευταίο ξέπλυμα, αμφισβητείται έντονα, όταν ακολουθεί ηλεκτροστατική βαφή.

3.3 Φωσφάτωση

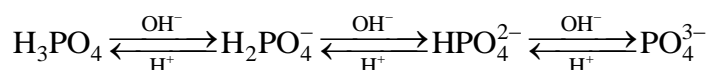


Σχήμα 3.4: Τυπικό διάγραμμα ροής για την διεργασία της φωσφάτωσης σε βιομηχανικό επίπεδο.

Η φωσφάτωση (phosphating) ήταν από τις πρώτες μεθόδους, που δεν χρησιμοποιούσαν χρώμιο και αναπτύχθηκε αρχικά για κράματα χάλυβα και ψευδαργύρου. Ίσως, αποτελεί την ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδο προστασίας κραμάτων αλουμινίου, χωρίς την χρήση χρωμίου. Τα επιστρώματα, που αναπτύσσονται, δεν παρουσιάζουν τοξικότητα και επιτυγχάνουν ικανοποιητική προστασία από τη διάβρωση. Το pH στα λουτρά μέσα στα οποία γίνεται η φωσφάτωση είναι μεταξύ 2 και 4, ενώ περιέχουν φωσφορικό οξύ, φθόριο και έναν επιταχυντή (συνήθως νιτρώδη άλατα), (Σχήμα 3.4).

Τα φωσφορικά άλατα δημιουργούν το προστατευτικό στρώμα πάνω στην καθαρή επιφάνεια του αλουμινίου, το οποίο με αυτήν την διαδικασία χάνει την μεταλλική του όψη. Το φιλμ αυτό μπορεί να αναπτυχθεί μόνο αν ιόντα αλουμινίου (Al^{3+}), που δημιουργούνται με χάραξη με το οξύ, σχηματίσουν σύμπλοκο με τα ανιόντα φθορίου (AlF_6^{3-}), τα οποία είναι απαραίτητο να είναι παρόντα στο λουτρό.

Ο μηχανισμός της δημιουργίας της επικάλυψης μετατροπής στην φωσφάτωση δεν έχει πλήρως αποσαφηνιστεί. Σε κάθε περίπτωση το φωσφορικό οξύ στο υδατικό διάλυμα δίσταται σύμφωνα με την εξίσωση:

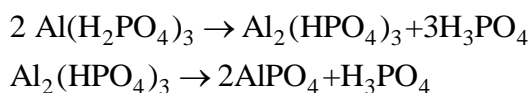


Την ίδια στιγμή στις καθοδικές περιοχές της επιφάνειας του κράματος το pH αυξάνεται εξαιτίας της κατανάλωσης των H^+ και σχηματισμού αέριου υδρογόνου: $2 H^+ + 2 e \rightarrow H_2$.

Με την αύξηση του pH τα ιόντα PO_4^{3-} αντιδρούν με το αλουμίνιο και τα άλλα μεταλλικά ιόντα, που είναι παρόντα και καθιζάνουν (precipitate) στην επιφάνεια δημιουργώντας, έτσι, την επικάλυψη μετατροπής.

Σύμφωνα με άλλον μηχανισμό το αλουμίνιο του κράματος διαλύεται στις ανοδικές περιοχές σύμφωνα με την εξίσωση: $\text{Al} + 3 \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$

Παράλληλα λαμβάνουν χώρα και δευτερεύουσες αντιδράσεις όπως:



Με τον τρόπο αυτό αναπτύσσονται τα φωσφορικά άλατα, που παθητικοποιούν την επιφάνεια.

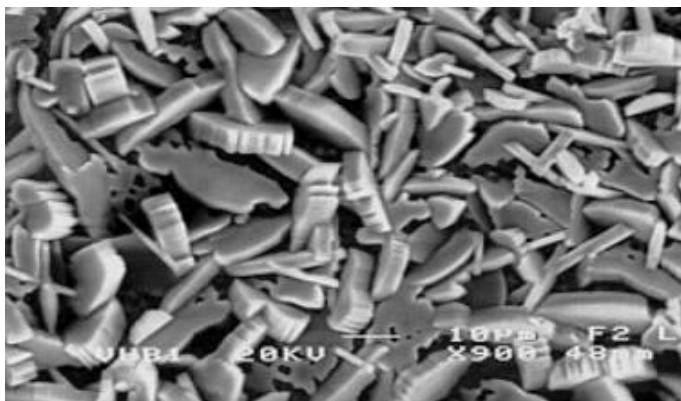
Η παρουσία συστατικών στο λουτρό, τα οποία επηρεάζουν την δημιουργία του στρώματος (κατιόντα όπως Mn^{2+} ή Ni^{2+} , H^+ , και οξειδωτικοί καταλύτες) πρέπει να ελέγχονται και να ρυθμίζονται επακριβώς έτσι, ώστε να εξασφαλίζεται η επιδιωκόμενη ποιότητα. Ακριβώς αυτή η απαίτηση αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά μειονεκτήματα, το οποίο μαζί με την χαμηλή αντιδιαβρωτική προστασία σε σχέση με την χρωμικοποίηση καθώς και με το σχετικά υψηλό κόστος, έχουν περιορίσει την χρήση της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα [67].

Πίνακας 3.2: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φωσφάτωσης.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<ul style="list-style-type: none"> → Πολύ καλή πρόσφυση → Ρυθμός δημιουργίας του επιστρώματος παρόμοιος με της χρωμικοποίησης → Η διαδικασία είναι η ίδια για τα κράματα αλουμινίου, ψευδαργύρου και για τους χάλυβες 	<ul style="list-style-type: none"> → Μικρότερη αντιδιαβρωτική ικανότητα σε σχέση με την χρωμικοποίηση → Στην περίπτωση των κραμάτων αλουμινίου η επικάλυψη είναι άχρωμη και αόρατη με το μάτι

Γενικά, εμπειρία στην φωσφάτωση υπάρχει βασικά στις αυτοκινητοβιομηχανίες, όπου και πραγματοποιείται η μέθοδος για την αντιδιαβρωτική προστασία κραμάτων αλουμινίου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι, η διεργασία της φωσφάτωσης για τα κράματα του αλουμινίου είναι παρόμοια και για κράματα ψευδαργύρου καθώς επίσης και για τους χάλυβες (Εικόνα 3.3).

Το πλεονέκτημα αυτής της δυνατότητας είναι προφανές, και συνίσταται στην ευχέρεια επεξεργασίας διαφόρων κραμάτων (Al, Fe, Zn) σε μια γραμμή παραγωγής.



Εικόνα 3.3:Εικόνα SEM του φωσφατωμένου κράματος Al.

Αυτό είναι σημαντικό για τα μικτά αυτοκίνητα χάλυβα / αλουμινίου, τα οποία παράγονται σχεδόν από όλους τους κατασκευαστές αυτοκινήτων. Σε αυτό το πλαίσιο η επίστρωση του φωσφορικού άλατος είναι απαραίτητη για να εξασφαλίσει μια ομαλή εμφάνιση χρωμάτων και στα

δύο μέταλλα. Το αυτοκίνητο κατασκευασμένο εξ ολοκλήρου από αλουμίνιο είναι επίσης μια επιλογή, αλλά παραμένει αρκετά ακριβό.

3.4 Ηλεκτροφορητική βαφή

Η ηλεκτροφορητική βαφή (electrophoretic painting, electrocoating, Elektrotauchlackierung) εφαρμόζεται με μεγάλη επιτυχία, ήδη, από την δεκαετία του '60 στην αυτοκινητοβιομηχανία και αποτελεί μια από τις περισσότερο φιλικές προς το περιβάλλον τεχνικές επικάλυψης μεταλλικών επιφανειών μεταξύ των οποίων και του αλουμινίου [44]. Τα αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η χρήση υδατικών διαλυμάτων και όχι των εύφλεκτων οργανικών διασπορών, η δυνατότητα πλήρους αυτοματοποίησης και αξιόπιστης ρύθμισης, η ομοιομορφία της βαφής ακόμη και σε σημεία, που δεν μπορούν να βαφτούν με άλλες τεχνικές (γωνίες, κοιλότητες κ.ά.), η ελαχιστοποίηση των απωλειών χρώματος κατά την βαφή καθώς επίσης και η έλλειψη ελαττωμάτων, όπως σταγόνες, τρεξίματα κ.τ.λ. [45],[46]. Τα επιστρώματα, που αποτίθενται με αυτήν την τεχνολογία, παρουσιάζουν υψηλή συνεκτικότητα και πολύ καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα. Αδιαμφισβήτητο μειονέκτημα είναι το υψηλό κόστος, εξαιτίας των ειδικών χρωμάτων, της πολυπλοκότητας του απαιτούμενου μηχανολογικού εξοπλισμού και την απαίτηση για απιονισμένο νερό για την διάλυση των χρωμάτων. Συνήθως, πριν από την ηλεκτροφορητική βαφή προηγούνται άλλες διεργασίες προστασίας (προκατεργασία) ανάλογα με την εφαρμογή (φωσφάτωση [3.3], χρωμικοποίηση [3.2], κ.ά.)

Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στην διασπορά και διάσταση μέσα σε νερό των συστατικών του χρώματος. Δημιουργούνται σωματίδια, τα οποία έχουν ένα πυρήνα από πιγμέντο καλυμμένο από στρώμα ρητίνης. Με την διάσταση τα τεμάχια αυτά φορτίζονται και κατόπιν υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου οδεύουν προς το δοκίμιο, που πρόκειται

να επικαλύψουν. Αν τα τεμάχια φορτίζονται αρνητικά τότε με την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου οδεύουν προς τον θετικό πόλο και η ηλεκτροφορητική βαφή καλείται αναφόρηση (anaphoretic paint), ενώ αν φορτίζονται θετικά οδεύουν προς τον αρνητικό πόλο και τότε καλείται καταφόρηση (cataphoretic paint). Η αναφόρηση δεν χρησιμοποιείται εξαιτίας της έκλυσης οξυγόνου πάνω στο προς βαφή αντικείμενο, οδηγώντας έτσι, στον σχηματισμό οξειδίων και κατά συνέπεια σε μειωμένη αντιδιαβρωτική ικανότητα.

Στην περίπτωση της καταφόρησης το συνδεδεμένο μέσο πρέπει να φορτιστεί θετικά κατά την διασπορά, γεγονός το οποίο επιτυγχάνεται με την παρουσία στο μόριο χαρακτηριστικών ομάδων αμίνης. Η διαλυτότητα στο νερό εξασφαλίζεται με την χρήση οργανικών οξέων, τα οποία φορτίζουν την ομάδα της αμίνης. Το διάλυμα αυτό τοποθετείται σε λουτρό και το προς επικάλυψη αντικείμενο συνδέεται αγωγίμα με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής ρεύματος, ενώ ως άνοδος χρησιμοποιείται συνήθως πλάκα ανοξειδωτού χάλυβα. Το θετικό ηλεκτρόδιο βρίσκεται μέσα στον ανοδικό χώρο, ο οποίος επικοινωνεί με τον καθοδικό χώρο με ιοντοεναλλακτική μεμβράνη. Η διάταξη αυτή είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα της καταφόρησης. Κατά την καταφόρηση το προς επικάλυψη αντικείμενο προστατεύεται καθοδικά, ενώ είναι απαραίτητη και η χρήση απιονισμένου νερού, διότι τα διάφορα είδη ιόντων επηρεάζουν την ισορροπία διάστασης των ιόντων του συνδεδεμένου μέσου του χρώματος (ρητίνη).

Το πάχος της επικάλυψης εξαρτάται από τον χρόνο της διεργασίας, αλλά όταν το πάχος αυξηθεί τόσο, ώστε να μην επιτρέπει την αγωγή ρεύματος, τότε δεν λαμβάνει χώρα περαιτέρω απόθεση ρητίνης. Ακολουθεί θερμική ξήρανση του χρώματος, με την οποία απομακρύνεται η ποσότητα νερού από τη επικάλυψη και έτσι λαμβάνεται συμπαγές ομοιόμορφο στρώμα.

3.5 Ηλεκτροστατική βαφή

Ηλεκτροστατική βαφή (powder coating) είναι η επικάλυψη του αλουμινίου με ειδικές ρητίνες, με σκοπό αφ' ενός την προστασία από την διάβρωση και αφ' ετέρου την επίτευξη του επιθυμητού χρωματισμού και εμφάνισης. Οι πούδρες, που χρησιμοποιούνται, χαρακτηρίζονται από την μεγάλη αντοχή στις εξωτερικές συνθήκες[47].

Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτροστατικής βαφής στηρίζεται στην φόρτιση της χρωστικής ύλης, η οποία είναι σε μορφή πούδρας, με ηλεκτροστατικό φορτίο (70–100kV)[47]. Η φορτισμένη πούδρα εκτοξεύεται με πεπιεσμένο αέρα από τα πιστόλια βαφής, πάνω στα κομμάτια αλουμινίου, τα οποία είναι γειωμένα και με τον τρόπο αυτό επικαλύπτει

την επιφάνειά τους. Τα σωματίδια υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και με την βοήθεια του πνευματικού συστήματος μεταφοράς οδηγούνται στο προς βαφή αντικείμενο.

Η διαφορά ηλεκτροστατικού δυναμικού έχει σαν αποτέλεσμα τη συγκράτηση των κόκκων της χρωστικής ύλης πάνω στην επιφάνεια του αλουμινίου. Η οριστική πρόσφυση της χρωστικής ουσίας επιτυγχάνεται σε επόμενο στάδιο, κατά το οποίο το υλικό της πούδρας υπόκειται σε σκλήρυνση, σε κατάλληλους φούρνους. Στους φούρνους γίνεται πολυμερισμός της ρητίνης σε θερμοκρασίες 180–200°C (ανάλογα με την ρητίνη), αναπτύσσονται διασταυρώσεις πλέγματος (σταυροδεσμοί) και επομένως δημιουργείται ένα σταθερό προστατευτικό επίστρωμα βαφής.

Η πούδρα αποτελείται κυρίως από την ρητίνη (resin), η εκλογή της οποίας αποτελεί βασικό παράγοντα της τελικής ποιότητας του επιστρώματος [Πίνακας 3.3] [48],[49]. Το είδος του πολυμερούς είναι αυτό, το οποίο χαρακτηρίζει, τελικά, και την πούδρα σαν προϊόν (πολυεστερική, ακρυλική, εποξειδική κ.τ.λ.).

Πίνακας 3.4: Ιδιότητες επιστρωμάτων διαφόρων κόνεων πολυμερών

Ιδιότητα	Εποξεικές	Ακρυλικές	Πολυεστερικ ές	Υβριδικές	Πολυουρεθάνης
Αντίσταση στις εναλλασσόμενες καιρικές συνθήκες	Χαμηλή	Εξαιρετική	Εξαιρετική	Μέτρια - Χαμηλή	Καλή
Αντίσταση στην διάβρωση	Εξαιρετική	Καλή	Πολύ καλή	Εξαιρετική - Πολύ καλή	Πολύ καλή
Αντίσταση σε χημική προσβολή	Εξαιρετική	Πολύ καλή	Πολύ καλή Καλή	Πολύ καλή	Πολύ καλή
Αντίσταση στην θερμότητα	Πολύ καλή	Καλή	Καλή	Πολύ καλή Καλή	Πολύ καλή
Αντίσταση σε κρουστικά φορτία	Εξαιρετική - Πολύ καλή	Καλή - Μέτρια	Καλή	Πολύ καλή	Πολύ καλή
Σκληρότητα	HB – 5H	HB – 4H	HB – 4H	HB – 2H	HB – 3H
Ευκαμψία	Εξαιρετική - Πολύ καλή	Καλή - Μέτρια	Πολύ καλή	Πολύ καλή	Πολύ καλή
Πρόσφυση	Εξαιρετική	Καλή - Μέτρια	Εξαιρετική	Εξαιρετική	Πολύ καλή

Επιπλέον, στην πούδρα υπάρχει το μέσο σκλήρυνσης – σκληρυντής (curing agent – hardener), το οποίο αναπτύσσει σταυροδεσμούς (διασταυρώσεις πλέγματος) στην ρητίνη σε

συγκεκριμένη θερμοκρασία, αυξάνοντας, έτσι, την μηχανική και αντιδιαβρωτική αντοχή της. Μικρή ποσότητα σκληρυντή μειώνει τις αντοχές της τελικής βαφής, ενώ αντιστρόφως μεγάλη ποσότητα τις βελτιώνει. Η τιμή του σκληρυντή, όμως, είναι 4-5 φορές υψηλότερη από την τιμή της ρητίνης, γι' αυτό θα πρέπει η ποσότητά της να είναι η ελάχιστη δυνατή, αλλά και τόση, ώστε να επιτευχθεί πλήρης σκλήρυνση χωρίς προβλήματα. Το μέσο σκλήρυνσης πρέπει να είναι αδρανές στην θερμοκρασία περιβάλλοντος και να αντιδρά πλήρως σε θερμοκρασίες μεταξύ 100 – 180 °C. Η αντίδραση σκλήρυνσης πρέπει να είναι τόσο γρήγορη, ώστε να αποτρέπεται η ροή της ρητίνης στις υψηλές θερμοκρασίες της έψησης. Ως μέσα σκλήρυνσης χρησιμοποιούνται συνήθως διάφορες αμίνες, ανυδρίτες κ.ά. Επιπροσθέτως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και επιταχυντής ούτως, ώστε να επιταχυνθεί η διαδικασία της σκλήρυνσης .

Στην πούδρα προστίθενται επίσης και **πιγμέντα** (pigments)[48],[49]. Η παρουσία τους έχει στόχο την επίτευξη επιμέρους ποιοτικών χαρακτηριστικών (χρώμα, υφή κ.τ.λ.). Για παράδειγμα, το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) χρησιμοποιείται για λευκές, παστέλ και γενικότερα ανοιχτές αποχρώσεις*, το carbon black για μαύρες και γκρι, η φθαλοκυανίνη για μπλε και πράσινες, ενώ η παρουσία σκόνης αλουμινίου χρησιμοποιείται στα μεταλλικά χρώματα. Τα οργανικά πιγμέντα πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή, διότι ενδέχεται να αντιδρούν κατά την έψηση και να μεταβάλλουν κάποια ποιοτικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας.

Τα διάφορα πληρωτικά συστατικά (extenders), τα οποία πρέπει να είναι χημικώς αδρανή και θερμικά ανθεκτικά, χρησιμοποιούνται για την μείωση του κόστους της πούδρας. Πρόκειται περί συγκεκριμένων ανόργανων ενώσεων, τα οποία πρέπει, βεβαίως, να έχουν υψηλό ειδικό βάρος και χαμηλό κόστος ούτως, ώστε να μειώνεται το κόστος της πούδρας (θειούχος ψευδάργυρος, θειικό βάριο, ανθρακικό ασβέστιο κ.ά.) Η ποσότητα και ποιότητα των πληρωτικών μέσων πρέπει να είναι τέτοια, ώστε να μειώνουν κατά το δυνατόν λιγότερο την ποιότητα της βαφής [63],[67].

Τέλος, στην πούδρα προστίθενται διάφορα πρόσθετα (additives) για να ρυθμίσουν ακριβώς κάποιες παραμέτρους της όπως π.χ. θιξοτροπικά υλικά (flow – agents, για έλεγχο της ροής κατά την έψηση κατά συνέπεια για την επιπεδότητα της επικάλυψης μετά τη έψηση), σταθεροποιητές UV (για την βελτίωση της ανθεκτικότητας της βαφής που θα

* Το οξείδιο του τιτανίου έχει πολύ μεγάλο δείκτη διάθλασης και λόγω ολικής ανάκλασης το σύνολο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ανακλάται δίνοντας, έτσι, το λευκό χρώμα. Το TiO_2 προστίθεται επίσης και για την αύξηση της αντοχής της πούδρας στις καιρικές συνθήκες.[101].

εκτίθεται στον ήλιο). Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθούν πρόσθετα, τα οποία μειώνουν την απαιτούμενη θερμοκρασία έψησης, πρόσθετα για την βελτίωση των ηλεκτρικών παραμέτρων της πούδρας (αγωγιμότητα, βελτίωση ηλεκτροστατικής – electrostatic attraction), για την αύξηση της επιφανειακής σκληρότητας, την βελτίωση της τραχύτητας κ.ά.

Πολύ κρίσιμο ποιοτικό χαρακτηριστικό της πούδρας αποτελεί το σχήμα και η κατανομή της διαμέτρου των κόκκων της (κοκκομετρία). Οι περισσότερες εμπορικές πούδρες έχουν μέγεθος κόκκων μεταξύ 10 – 100 μm. Το μέγεθος της κοκκομετρίας είναι ιδιαίτερα σημαντικό, όχι μόνο για την ποιότητα της βαφής, αλλά επίσης και για την απόδοση της διεργασίας (ποσοστό ανακύκλωσης), τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στην μονάδα ηλεκτροστατικής βαφής, την διαδικασία της φόρτισης κ.ά.

Για την επίτευξη μιας λείας, χωρίς πόρους επικάλυψης θα πρέπει η πούδρα κατά την ηλεκτροστατική απόθεση να δημιουργήσει ένα όσο το δυνατόν πιο πυκνά στοιβαγμένο (densely packed) φιλμ. Αυτό είναι ένα από τα βασικά στοιχεία, το οποίο θα αποτρέψει ή τουλάχιστον θα περιορίσει την δημιουργία πτυχώσεων/ συρρικνώσεων (shrinkage), κενών (voids), στιγμάτων (pinholes) και όψης φλοιού πορτοκαλιού (orange peel) [βλ. ΕΛΟΤ 854.5 (1986), ΕΛΟΤ 854.6 (1986)].

Σήμερα, η βαφή των προφίλ αλουμινίου με κόνεις πολυμερών με την μέθοδο της ηλεκτροστατικής βαφής έχει κυριαρχήσει έναντι άλλων ανταγωνιστικών μεθόδων (π.χ. ανοδίωση) και το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στα εξής σημεία:

Φιλικότητα προς το περιβάλλον. Δεν χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες, ή άλλα πτητικά συστατικά και επικίνδυνα χημικά

Δυνατότητα επίτευξης όλου του φάσματος των αποχρώσεων, ακόμη και απομίμησης άλλων κατασκευαστικών υλικών όπως π.χ. του ξύλου

Πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, π.χ. επιφανειακή σκληρότητα, αντίσταση στην φθορά, ελαστικότητα, αντοχή σε κρουστικά φορτία κ.ά.

Τα επικαλυμμένα μέρη μπορούν να επεξεργαστούν σε μηχανές, χωρίς ιδιαίτερες αρνητικές επιπτώσεις (τρύπημα, κάμψη, λυγισμός, απολέπιση)

Δυνατότητα επίτευξης διαφορετικών επιφανειακών μορφών (στιλπνή, σατέν-χρώμα μεταξιού, θαμπή – ματ, μεταλλική κ.ά.)

Οικονομική μέθοδος, ο βαθμός απόδοσης ξεπερνάει το 98%

Δυνατότητα πλήρους αυτοματοποίησης, οι ανάγκες για προσωπικό είναι πολύ χαμηλές
Τα επιστρώματα εμφανίζουν πολύ καλή αντίσταση στις καιρικές συνθήκες*.

Δεν παράγονται υγρά ή / και στερεά απόβλητα

Μικρή φύρα

Τα προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν αμέσως μετά την βαφή και την έγηση

3.6 Επικαλύψεις πολυπυρρόλης

Η έρευνα για την χρήση αγώγιμων πολυμερών με στόχο την αντιδιαβρωτική προστασία μετάλλων με ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον, όπως ο χάλυβας, το αλουμίνιο, το μαγνήσιο κ.ά. ξεκίνησε από την εργασία του DeBerry*, στην οποία παρατηρήθηκε παθητικοποίηση της επιφάνειας χάλυβα από ένα στρώμα πολυανιλίνης (αγώγιμο πολυμερές). Τα τελευταία χρόνια πάρα πολλές ερευνητικές ομάδες μελετούν εκτενώς την αντιδιαβρωτική ικανότητα των ενδογενώς ηλεκτρικά αγώγιμων πολυμερών και κυρίως της πολυανιλίνης και της πολυπυρρόλης.

Γενικά, η αντιδιαβρωτική ικανότητα ενός οργανικού πολυμερούς εξαρτάται κυρίως από την πρόσφυσή του με την επιφάνεια του μετάλλου. Το ιδανικό αντιδιαβρωτικό πολυμερικό επίστρωμα πρέπει να μην έχει ελεύθερα ιόντα, νερό ή οξυγόνο στην μάζα του. Επιπλέον, η ευκινησία και ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων οξυγόνου και νερού πρέπει να είναι σχεδόν μηδενική. Όταν πληρούνται αυτές οι προϋποθέσεις, τότε το οργανικό επίστρωμα αποτελεί φιλμ φραγής των διαβρωτικών παραγόντων προσφέροντας αυξημένη αντιδιαβρωτική ικανότητα [83],[84].

Ο ρόλος όμως των επιστρωμάτων με βάση τα αγώγιμα πολυμερή και ειδικότερα την πυρρόλη δεν περιορίζεται στην δημιουργία ενός φράγματος στα διαβρωτικά στοιχεία. Τα πολυμερή αυτά αναπτύσσουν χημικούς δεσμούς με το υπόστρωμα του μετάλλου, γεγονός το οποίο αποδεικνύεται και από μετρήσεις XPS. Αναπτύσσονται αλληλεπιδράσεις μεταξύ του ζεύγους ηλεκτρονίων (lone pair) του αζώτου (N) και του οξειδίου του αλουμινίου. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορεί να είναι:

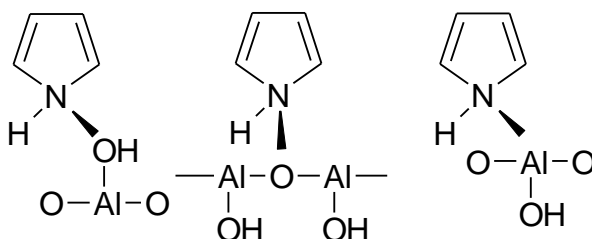
* Στις εν λόγω εφαρμογές, ο όρος υψηλή αντίσταση στις καιρικές συνθήκες (weather stability) περιλαμβάνει ποιοτικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας, όπως η στιλπνότητα, το χρώμα, η εμφάνιση ρωγμών, η εμφάνιση κιμωλίωσης (chalking) κ.ά., υπό την επίδραση των εναλλασσόμενων καιρικών συνθηκών (θερμοκρασία, υγρασία, UV ακτινοβολία, διαβρωτικοί παράγοντες κ.ά.).

* (Για ιστορικούς λόγους) N.D.W. DeBerry, J. Electrochem. Soc., 132, (1985), 1022

Μεταξύ του ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου και του υδροξυλίου του ενυδατωμένου οξειδίου του αλουμινίου, μέσω δεσμού υδρογόνου

Απευθείας μεταξύ του ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου και του οξυγόνου

Απευθείας μεταξύ του ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου και του μετάλλου.



Σχήμα 3.5: Πιθανοί δεσμοί μεταξύ του ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου της πυρρόλης και του οξειδίου του αλουμινίου [2].

Επικαλύψεις μετατροπής με βάση την πυρρόλη μπορούν να σχηματισθούν, είτε με χημικό, είτε με ηλεκτροχημικό τρόπο. Σε κάθε περίπτωση, βασικό στοιχείο για την επίτευξη ισχυρής πρόσφυσης μεταξύ του πολυμερούς και του υποστρώματος είναι το οξείδιο του αλουμινίου. Στην περίπτωση κατά την οποία το μέταλλο θα διαλύεται κατά την διεργασία της απόθεσης της PPy, τότε η προσρόφηση του τελικού επιστρώματος δεν είναι επαρκής και η αντιδιαβρωτική προστασία θα είναι χαμηλή. Για τον λόγο αυτό λοιπόν θα πρέπει να παθητικοποιείται η επιφάνεια του αλουμινίου έτσι, ώστε να μην συμβαίνουν μεταβολές στο επιφανειακό στρώμα του μετάλλου, να διευκολύνεται η προσρόφηση της πυρρόλης και κατά συνέπεια να βελτιώνεται η τελική πρόσφυση του επιστρώματος [50].

Από πρόσφατες μελέτες έχει βρεθεί, ότι επικαλύψεις μετατροπής με βάση αγώγιμα πολυμερή μπορεί να έχουν πολύ μικρή έως και εξαιρετική αντιδιαβρωτική ικανότητα για τα κοινά κατασκευαστικά μέταλλα, όπως ο σίδηρος και το αλουμίνιο [51]. Επομένως, η περιοχή των αντιδιαβρωτικών οργανικών επικαλύψεων λόγω και των τεράστιων όγκων παραγωγής (ως αγορά) προσφέρεται για την ανάπτυξη των αγώγιμων πολυμερών.

3.7 Με διαδικασίες sol-gel

3.7.1 Η Χημεία του πυριτίου.

Ενώσεις πυριτίου, και ειδικότερα η χημεία των οργανοπυριτικών ενώσεων, έχουν αποτελέσει αντικείμενο εκτενούς ανάπτυξης για περισσότερο από πενήντα έτη, κυρίως για την παραγωγή εμπορικών προόδων στα πολυμερή και σύνθετα υλικά, τα οποία έχουν τροφοδοτήσει τη βιομηχανία αυτοκινήτων, αεροδιαστημικής και ηλεκτρονικής. Μια βασική αναθεώρηση των σχετικών χημικών χαρακτηριστικών εύκολα αποκαλύπτει το κίνητρο για τέτοιο πειραματισμό.

Το πυρίτιο έχει αριθμό οξείδωσης ίδιο με του άνθρακα, αλλά είναι περισσότερο ηλεκτροθετικό, με συνέπεια η ισχύς των δεσμών, οι γωνίες δεσμών, και τα μήκη των δεσμών να είναι αρκετά διαφορετικά από τις περισσότερες οργανικές ενώσεις, ειδικά εκείνες που περιλαμβάνουν ηλεκτροαρνητικά στοιχεία, όπως το οξυγόνο, το φθόριο, και το χλώριο [26],[27].

Τέτοιες "ανόργανες" ενώσεις συχνά ενισχύουν τις ιδιότητες συμπεριλαμβανομένης της θερμικής αντοχής, χημικής αδράνειας στην υγρασία, αυξημένης μηχανικής αντοχής και ηλεκτρικής απόδοσης πάνω σε υλικά με απόλυτα οργανικές ιδιότητες.

Μια γενική κατηγορία μονομερών και ολιγομερών με μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ομάδων, τα αλκόξυ-σιλάνια, προσδιορίστηκαν αρχικά από τους ερευνητές, ως άριστα αντιδραστήρια σύζευξης, δηλαδή υλικά που βοηθούν στη δημιουργία δεσμών μεταξύ ανόμοιων επιφανειών, προσδίδοντας καλύτερη δομή και ιδιότητες στην επιφάνεια [26],[28].

Τα τριαλκόξυ-σιλάνια και παρόμοιες ενώσεις πυριτίου αποτελούν αυτήν την περίοδο αντικείμενο εντατικής έρευνας που οφείλεται σε σημαντικό μέρος στην ανάγκη για τη "πράσινη" τεχνολογία στο φινίρισμα των μετάλλων και στις βιομηχανίες πρόσφυσης. Χρωμικά άλατα και ενώσεις εξασθενούς χρωμίου έχουν αναφερθεί, ότι είναι τοξικές και καρκινογόνες, και έτσι η χρήση και τα απόβλητά τους ρυθμίζονται με αυστηρή περιβαλλοντική νομοθεσία [29]. Πτητικός οργανικός άνθρακας (VOC) στα επιστρώματα και άλλες πηγές έχουν συνδεθεί με το σχηματισμό αιθαλομίχλης [30]. Τα προτεινόμενα χαμηλά επίπεδα εκπομπής ρύπων έχουν αναγκάσει πολλές επιχειρήσεις να αναζητούν λύσεις βασισμένες στο νερό για τις ανάγκες πρόληψης της διάβρωσης.

Ο γενικός σύνθετος τύπος σιλανίου, τον οποίο ο Plueddemann πρώτος εξερεύνησε, καθώς τα αντιδραστήρια σύζευξης [28] έχουν κερδίσει ήδη τη βιομηχανική εφαρμογή στον

τομέα της πρόσφυσης συμβάλλοντας στην επεξεργασία επιφάνειας για τα μέταλλα [31]. Ενώσεις αυτού του είδους, αποκαλούμενα “μονο-σιλάνια”, έχουν γενικό τύπο $X_3Si(CH_2)_nY$, όπου το X αντιπροσωπεύει έναν εστέρα σιλανίου που μπορεί να μετασχηματιστεί με τη χρησιμοποίηση μιας αντίδρασης υδρόλυσης σε μια ομάδα σιλανόλης (=κάθε οργανοπυριτική ένωση με την ομάδα Si–OH), το Y αντιπροσωπεύει μια λειτουργική ομάδα όπως το χλώριο, πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αμίνες, ή βινύλιο. Χαρακτηριστικά, η τιμή του n είναι περίπου 3, αλλά μεμονωμένα τμήματα μπορεί να ποικίλουν. Ο τύπος της Y ομάδας και η τιμή του n μαζί, έχουν μια ισχυρή επιρροή, εάν ένα μονομερές είναι υδατοδιαλυτό, (γενικά τα περισσότερα από αυτά είναι). Η τυποποιημένη μέθοδος εφαρμογής τους είναι η απόθεση μέσω διαλύματος, που ακολουθείται από μια άμεση αντίδραση συμπύκνωσης με ξήρανση. Οι ομάδες υδροξυλίου που υπάρχουν στα ανόργανα υποστρώματα ή στην επιφάνεια των μετάλλων σχηματίζουν σταθερούς "σιλανικούς" δεσμούς (Si–OH).

Οι μελέτες έχουν δείξει, ότι τα αποκαλούμενα "δισιλάνια" παρουσιάζουν την μέγιστη προστασία στις επιφάνειες μετάλλων, ειδικά όταν χρησιμοποιούνται από κοινού με μονο-σιλάνια σε οργανικά στρώματα [27]. Αυτές οι ενώσεις έχουν τις δομές $X_3Si(CH_2)_nY(CH_2)_mSiX_3$ ή μπορούν να υπάρξουν χωρίς τη λειτουργική ομάδα με την ακόλουθη δομή $X_3Si(CH_2)_mSiX_3$. Ενισχύουν την απόδοση με την προσθήκη ενός ισχυρού υδροφοβικού επιστρώματος πολυσιλοξανίου με δεσμούς Si–O–Si κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης. Κατά συνέπεια, μίγματα σιλανίων συνήθως αποδίδουν καλύτερα από αυτοτελείς υμένες σιλανίων.

Δυστυχώς, πολλά από τα δισιλάνια δεν είναι υδατοδιαλυτά, πράγμα που περιορίζει την άμεση βιομηχανική τους χρήση σε σχέση με εκείνα που περιέχουν υδροσταθεροποιητικές λειτουργικές ομάδες, όπως οι αμίνες. Άσχετα από αυτό, έχουν παρασκευαστεί ορισμένα ικανοποιητικά μίγματα, τα υμένα των οποίων παρουσιάζουν καλή αντιδιαβρωτική προστασία ακόμη και ως μοναδική επεξεργασία χωρίς να έχει γίνει χρωμικοποίηση του μετάλλου [26],[32].

Ένα σημαντικό μειονέκτημα στη διαδεδομένη χρήση των υμενίων σιλανίου, ως επεξεργασία παθητικοποίησης, είναι, ότι παρά τον υδρόφοβο χαρακτήρα τους, τελικά η υγρασία φθάνει στην διεπιφάνεια μετάλλου-σιλανίου. Η αντίδραση υδρόλυσης που επιτρέπει το σχηματισμό δεσμών Si–O–Me είναι αντιστρέψιμη, ειδικά εάν το υδροξείδιο των υποστρωμάτων των μετάλλων είναι κάπως διαλυτό. Αυτό ενεργοποιεί έναν μηχανισμό, από τον οποίο μπορεί να ελαττωθεί η αντιδιαβρωτική απόδοση του επιστρώματος.

Στο μέλλον πρέπει να απαιτηθεί η δημιουργία ενός πιο αποδοτικότερου επιστρώματος, όμως τα παχύτερα υμένια σιλανίου είναι συνήθως πάρα πολύ εύθραυστα και η σταθερότητα των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται για να αποθέσουν τέτοια στρώματα είναι μικρή.

Διάφορες εναλλακτικές μέθοδοι έχουν επιχειρηθεί, αρχίζοντας με την χρησιμοποίηση πρόσθετων ουσιών στο υμένιο σιλανίου, όπως πληρωτικά και οργανικοί αναστολείς [26]. Η έρευνα έχει προχωρήσει επίσης στην μελέτη της τροποποίησης της τεχνολογίας σιλανίου με τη συμβατική μεθοδολογία επιστρώματος χρωμάτων. Αυτό έχει ολοκληρωθεί μέσω της προσθήκης ρητίνης ή/και χρωστικών ουσιών στις sol-gel διαδικασίες ή άμεσος σχηματισμός δικτύων με οργανικές ενώσεις σιλανίου χρησιμοποιώντας την προσθήκη πρόδρομων ενώσεων σιλανίου στα διαλύματα χρωμάτων. Αναμένεται, ότι ο υδροφοβικός χαρακτήρας των ενσωματωμένων οργανικών ενώσεων πυριτίου θα προσφέρει ανώτερη αντιδιαβρωτική προστασία, καθώς επίσης, ότι θα προσφέρει ενδιαφέρουσες εναλλακτικές λύσεις στις υπάρχουσες μεθόδους διασύνδεσης και επούλωσης του υποστρώματος.

3.7.2 Προετοιμασία επιφανειών για επεξεργασία με ενώσεις πυριτίου

Μια σημαντική πτυχή στην αλληλεπίδραση των ενώσεων πυριτίου με τις επιφάνειες των μετάλλων είναι η φύση και η προετοιμασία της επιφάνειας του υποστρώματος. Ο καθαρισμός του μεταλλικού υποστρώματος πριν από την απόθεση υμένων είναι ένα κρίσιμο βήμα στη διαδικασία της σύνδεσης, ώστε οι ενώσεις πυριτίου να γίνουν αποτελεσματικές.

Ο αλκαλικός καθαρισμός φαίνεται να είναι η καλύτερη προεπεξεργασία πριν από την εφαρμογή. Επιπλέον, από τη "θεωρία χημικής σύνδεσης" του Plueddemann [28] μπορεί να συμπεράνουμε, ότι οι επιφάνειες οξειδίων με μια υψηλή πυκνότητα των ομάδων υδροξυλίου πλεονεκτούν. Οι Child και van Ooij έχουν αναφέρει, ότι λιγότεροι επιθυμητοί είναι οι όξινοι ή ουδέτεροι καθαρισμοί, έναντι των αλκαλικών καθαρισμών, λόγω του χαμηλότερης συγκέντρωσης σε ομάδες υδροξυλίου. Οι Franquet et al. [33] επίσης μελέτησαν την επίδραση της προκατεργασίας στην επιφάνεια του αλουμινίου. Συμπέραναν, ότι η συγκέντρωση ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια αλουμινίου, προερχόμενες από διαφορετικές προκατεργασίες επηρέαζαν έντονα την εισαγωγή και το σχηματισμό των μη λειτουργικών σιλανικών υμένων.

Συμπερασματικά, η αλληλεπίδραση των αντιδραστηρίων σύζευξης σιλανίου με τα μέταλλα φαίνεται να εξαρτάται από την κατάσταση της μεταλλικής επιφάνειας. Τα υποστρώματα καθαρίζονται από το λίπος συνήθως με υπερηχητικά κύματα σε διάφορους διαλύτες όπως εξάνιο, αιθανόλη και ακετόνη για 3–5 min και έπειτα καθαρίζονται σε έναν

αραιωμένο αλκαλικό καθαριστή (AC1055®, provided by Brent P L C, Lakebluff, I L, USA) στους 60–70°C για 3–5 min, και τέλος ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και ξηραίνονται. Οι καθαρισμένες επιφάνειες πρέπει να είναι εντελώς ξηρές, χωρίς ίχνος υγρασίας.

3.7.3 Ιδιότητες προϊόντων μετά την sol-gel τεχνική και εφαρμογές

Με την sol-gel διαδικασία παράγονται ανόργανα δίκτυα από μονομερή αλκοξειδία του πυριτίου. Στις αρχές του 1970 διαμορφώθηκαν ανόργανα μονομερή πηκτώματα σε χαμηλές θερμοκρασίες και μετατράπηκαν σε γυαλιά χωρίς μια διαδικασία της τήξης σε υψηλές θερμοκρασίας. Μέσω της διαδικασίας αυτής, (σε αντιδιαστολή με τις πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες τήξης που απαιτούνται στην παραγωγή των συμβατικών ανόργανων γυαλιών) μπορούν να παραχθούν σε θερμοκρασίες δωματίου υλικά ομοιογενή από ανόργανα οξειδία, με επιθυμητές ιδιότητες:

- Σκληρότητας
- Οπτικής διαφάνειας
- Χημικής αντοχής
- Προσαρμοσμένο πορώδες και
- Θερμική αντίσταση

Υπάρχουν πολλές συγκεκριμένες εφαρμογές που περιλαμβάνουν την οπτική, τις προστατευτικές και πορώδεις ταινίες, τα οπτικά επιστρώματα, τους μονωτές παραθύρων, τα διηλεκτρικά και ηλεκτρονικά επιστρώματα, τους υπεραγωγούς υψηλής θερμοκρασίας, τις ίνες ενίσχυσης, τα υλικά πλήρωσης, που απαιτούν τις παραπάνω ιδιότητες, ή συνδυασμό αυτών.

Η διαδικασία sol-gel, όπως υπονοεί και το όνομα, περιλαμβάνει τον σχηματισμό πηκτής κolloειδούς διαλύματος και τελικά την διαμόρφωση ενός υγρού επιστρώματος. Οι αρχικές ουσίες για τη σύνθεση αυτών των υδατολυμάτων, αποτελούνται από ένα μέταλλο ή μεταλλοειδές που περιβάλλεται από τα διάφορους δραστικούς υποκαταστάτες. Οι πιο δημοφιλείς υποκαταστάτες είναι αλκοξειδία μετάλλων, επειδή αντιδρούν εύκολα με το νερό. Αλκοξειδία μετάλλων που χρησιμοποιούνται ευρύτατα είναι τα αλκοξυ σιλάνια (alkoxysilanes), όπως το τετραμεθόξυ σιλάνιο (tetramethoxysilane TMOS) και το τετρααιθοξυ σιλάνιο (tetraethoxysilane TEOS). Συνήθως στη sol-gel διαδικασία χρησιμοποιούνται αναμεμιγμένα με TEOS αλκοξειδία και άλλων μετάλλων όπως αλουμινίου, τιτανίου, ζirkονίου και βορίου.

3.7.4 Μηχανισμοί αντιδράσεων

Πριν από την εφαρμογή σε οποιοδήποτε υπόστρωμα τα σιλάνια πρέπει να υδρολυθούν, έτσι, ώστε να έχουν ικανοποιητικό αριθμό σιλανόλης (ομάδες Si-OH) για να αλληλεπιδράσουν με το μεταλλικό υπόστρωμα. Συνήθως, τα σιλάνια εφαρμόζονται σε αραιά υδατικά διαλύματα επάνω στην επιφάνεια των μετάλλων.

Μετά από την υδρόλυση, οι υδρολυμένες ομάδες σιλανόλης μπορούν να υποστούν αντιδράσεις συμπύκνωσης, συνέπεια του αργού πολυμερισμού και της ενδεχόμενης ιζηματοποίησης. Επειδή και η υδρόλυση και οι αντιδράσεις συμπύκνωσης καταλύονται ή όξινα ή βασικά, το pH του διαλύματος είναι ο σημαντικότερος παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει τη σταθερότητα των σιλανίων στα υδατικά διαλύματα [26].

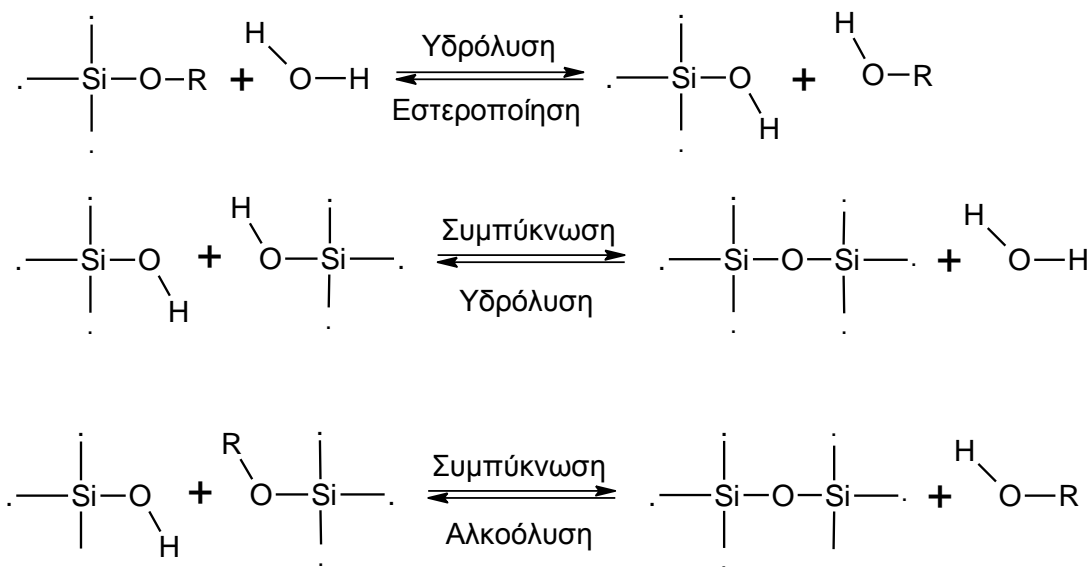
Στο λειτουργικό επίπεδο τρεις αντιδράσεις χρησιμοποιούνται γενικά για να περιγράψουν τη sol-gel διαδικασία:

Υδρόλυση σιλανίου

Συμπύκνωση σιλανόλης

Συμπύκνωση σιλανόλης και σιλανίου

Ο μηχανισμός των παραπάνω αντιδράσεων είναι:



Η προσθήκη νερού (αντίδραση 1) αντικαθιστά τις ομάδες αλκοξειδίων (-OR) με τις ομάδες υδροξυλίου (-OH). Στις επόμενες αντιδράσεις συμπύκνωσης (2 και 3)

σχηματίζονται δεσμοί Si–O–Si με παραπροϊόντα νερό (αντίδραση 2) ή αλκοόλη (αντίδραση 3).

Στις περισσότερες περιπτώσεις η συμπύκνωση (αντιδράσεις 2 και 3) αρχίζει προτού ολοκληρωθεί η υδρόλυση (αντίδραση 1).

Παράγοντες όπως, το pH, η μοριακή αναλογία H₂O/Si και ο καταλύτης μπορούν να οδηγήσουν στην ολοκλήρωση της υδρόλυσης προτού να αρχίσει η συμπύκνωση.

Επειδή τα αλκοξείδια είναι υδρόφοβες ομάδες, χρησιμοποιείται μια αλκοόλη ως κοινός διαλύτης, οπότε διευκολύνεται η υδρόλυση.

Δεδομένου, ότι ο αριθμός δεσμών σιλοξανίων (siloxane Si–O–Si) αυξάνεται, τα μεμονωμένα μόρια γεφυρώνονται και δημιουργείται τελικά ένα κολλοειδές διάλυμα. Τελικά τα μόρια του κολλοειδούς διαλύματος "πλέκουν" ένα δίκτυο, και διαμορφώνεται ένα πήκτωμα. Κατά την ξήρανση οι παγιδευμένες πτητικές ενώσεις (νερό, αλκοόλη, κ.λπ.) απομακρύνονται, το δίκτυο συρρικνώνεται και μπορεί να εμφανιστεί περαιτέρω συμπύκνωση.

Πρέπει να υπογραμμιστεί, εν τούτοις, ότι η προσθήκη των διαλυτών και αλλαγή των συνθηκών μπορούν να ευνοήσουν την εστεροποίηση (esterification) και αποπολυμερισμό λόγω της αμφίδρομης δράσης των χημικών εξισώσεων.

Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες ενός επιστρώματος sol-gel εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες που έχουν επιπτώσεις στο ποσοστό υδρόλυσης και στο ποσοστό των αντιδράσεων συμπύκνωσης. Αυτοί οι παράγοντες είναι:

το pH

η θερμοκρασία

οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων

η φύση και συγκέντρωση των καταλυτών

η αναλογία H₂O / αλκοξειδίων

η θερμοκρασία πύρωσης

Κατά συνέπεια, με τον έλεγχο αυτών των παραγόντων, είναι δυνατό να διαφοροποιηθεί η δομή και οι ιδιότητες του επιστρώματος sol – gel.

Παρακάτω θα αναπτυχθούν ορισμένοι παράγοντες που επηρεάζουν την υδρόλυση και τις αντιδράσεις συμπύκνωσης της διαδικασίας sol-gel, όπως το pH, η φύση και η συγκέντρωση του καταλύτη, η μοριακή αναλογία (R) H_2O/Si και η θερμοκρασία πύρωσης.

3.7.5 Παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις

3.7.5.1 pH [1]

Το διάγραμμα 3.1 Διάγραμμα 3. επεξηγεί την εξάρτηση του pH των αντιδράσεων της υδρόλυσης και συμπύκνωσης ενός χαρακτηριστικού σιλανίου. Από αυτό μπορεί να φανεί ότι υπό όξινες ή βασικές συνθήκες, ο ρυθμός των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης είναι υψηλός, ενώ κοντά στο ουδέτερο pH είναι αργός.

Αν και τα οξέα και οι βάσεις είναι καταλύτες για την υδρόλυση και για τη συμπύκνωση των αλκοξυ-σιλανίων, αυτές οι δύο διαδικασίες έχουν διαφορετικές εξαρτήσεις από το pH.

Όταν οι αντιδράσεις είναι βασικά (OH^-) καταλυόμενες, ευνοείται ένα υψηλό ποσοστό συμπύκνωσης με γρήγορο σχηματισμό πηκτής. Αντίθετα, όταν οι αντιδράσεις είναι όξινα (H^+) καταλυόμενες, ευνοείται ένα υψηλό ποσοστό υδρόλυσης με αργό σχηματισμό πηκτής.

Η υδρόλυση και η συμπύκνωση θα προχωρούν ταυτόχρονα, εκτός αν μια από αυτές περιοριστεί κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Για παράδειγμα, η παρεμπόδιση ιζηματοποίησης ή σχηματισμού πηκτώματος με τη χρησιμοποίηση των κατάλληλων διαλυτών μπορεί να επιβραδύνει ή ακόμα και να σταματήσει τη συμπύκνωση [26].

Πειραματικές μελέτες έχουν δείξει, ότι η υδρόλυση των αλκόξυ ομάδων προχωρεί κατά τρόπο σταδιακό. Η πρώτη αλκόξυ ομάδα υδρολύεται αργά, λόγω των στερητικών φαινομένων, ακολουθούμενη από τις γρήγορες διαδοχικές υδρολύσεις των άλλων αλκόξυ ομάδων. Οι Osterholtz και Pohl έχουν επεξεργαστεί την κινητική της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης των οργανολειτουργικών αλκόξυ-σιλανίων. Έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα, ότι ο πιο αργός ρυθμός υδρόλυσης βρίσκεται περίπου σε $pH = 7$ (ουδέτερο) και ότι μια αλλαγή του pH κατά μια μονάδα, είτε προς την όξινη, είτε προς τη βασική κατεύθυνση έχει ως αποτέλεσμα μια επιτάχυνση του ρυθμού υδρόλυσης.

Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η συμπύκνωση, πρέπει να χρησιμοποιηθούν συγκεντρώσεις σιλανίων κάτω από 1% w/w.

Επιπλέον, οι Arkles et al. έχουν δείξει ότι ο ρυθμός υδρόλυσης μειώνεται, όταν η αλυσίδα άνθρακα των αλκόξυ ομάδων γίνεται μακρύτερη. Επιπλέον, έχουν αναφέρει, ότι ο ρυθμός υδρόλυσης ενισχύεται από μια αύξηση στο ποσό οργανικής αντικατάστασης.

Γενικά, τα πολυλειτουργικά (πολυσύνθετα) σιλάνια, όπως το δι-τριαιοξοσιλυλο-αιθάνιο [bis-(triethoxysilyl)ethane] (BTSE) έχουν πολύ περιορισμένη σταθερότητα στο νερό λόγω της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης. Επομένως, ένα υψηλό ποσό οργανικών διαλυτών απαιτείται κατά την προετοιμασία των διαλυμάτων των πολυσύνθετων σιλανίων. Οι κινητικές της σταθερότητας, της υδρόλυσης, και της συμπύκνωσης ενός χαρακτηριστικού δισιλανίου BTSE μέσα σε διάλυμα νερού-αιθανόλης-σιλανίου έχει ερευνηθεί από τους Pu et al. χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία υπέρυθρων ακτίνων (FT-IR) και έδειξαν, ότι σε pH περίπου 4,5, το διάλυμα BTSE είχε την καλύτερη σταθερότητα, ένα υψηλό ρυθμό υδρόλυσης και ένα χαμηλό ρυθμό συμπύκνωσης.

Τα διαλύματα σιλανίου προετοιμάζονται συνήθως με την προσθήκη σιλανίου σε ένα μίγμα αποσταγμένου νερού και διαλύτη. Διάλυμα περιεκτικότητας 5 % v/v σε δισιλάνιο, για παράδειγμα, προετοιμάστηκε με την προσθήκη 5 mL σιλανίου σε ένα μίγμα 5 mL αποσταγμένο νερό και 90 mL αιθανόλη. Προκειμένου να μελετηθεί η υδρόλυση ανάλογα με το σιλάνιο, οξικό οξύ ή υδροξείδιο του καλίου χρησιμοποιείται για να μειώσει ή να αυξήσει το pH του διαλύματος σιλανίου, αντίστοιχα. Ο χρόνος υδρόλυσης είναι εξαιρετικά σημαντικός. Ένα σιλάνιο βασισμένο στο νερό όπως το bis-UPS υδρολύεται πολύ γρήγορα από 15min σε 1h. Σιλάνια βασισμένα σε διαλύτη, όπως το bis-sulfur θέλουν από 18 h μέχρι 48 h για την υδρόλυση. Αν και η πλήρης υδρόλυση δεν είναι απαραίτητη, ένας ικανοποιητικός αριθμός ενεργών Si-OH ομάδων πρέπει να παραχθούν στο διάλυμα. Κατ' αυτό τον τρόπο, μια στερεή ταινία σιλανίου διαμορφώνεται στα υποστρώματα μετάλλων.

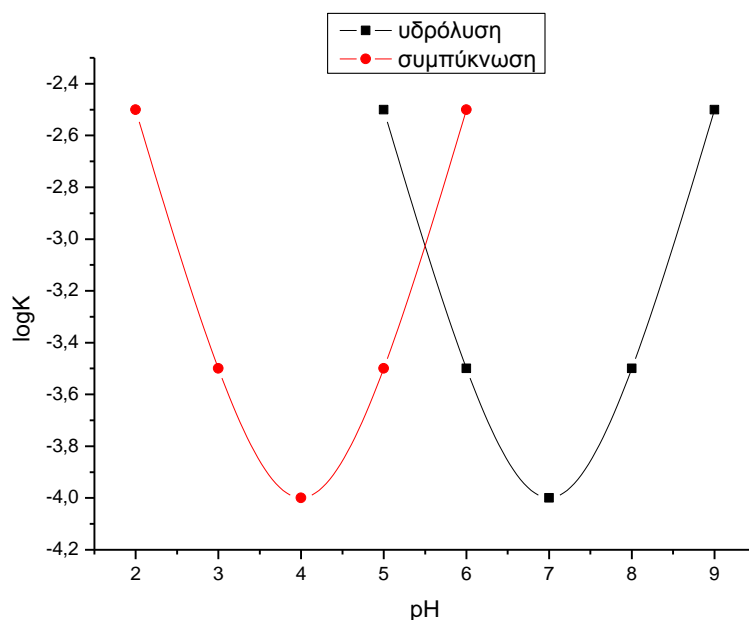
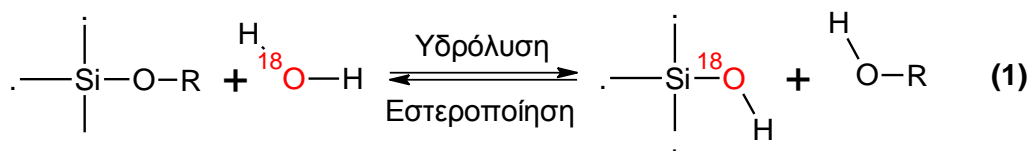
Για την διαδικασία πολυμερισμού η κλίμακα pH διαιρείται σε τρεις περιοχές:

$\text{pH} < 2$

$2 < \text{pH} < 7$ και

$\text{pH} > 7$.

Ανεξάρτητα από την τιμή pH, η υδρόλυση εμφανίζεται από τη πυρηνόφιλη προσβολή του οξυγόνου του νερού στο άτομο πυριτίου, όπως αποδεικνύεται από την αντίδραση του ισοτοπικά επισημασμένου νερού με TEOS:



Διάγραμμα 3.1: Εξάρτηση του $\log K_{\text{υδρόλυσης}}$ και του pH στο υδατικό διάλυμα. Οι Tesoro και Wu έδειξαν ότι για σιλάνια όπως τα γ -APS, γ -MPS και γ -GPS ο ρυθμός υδρόλυσης φθάνει σε ένα ελάχιστο στο pH 7 ενώ ο ρυθμός συμπύκνωσης παρουσιάζει ένα ελάχιστο για pH 4.3. Οι Premachandra et al. παρατήρησαν παρόμοια αποτελέσματα για γ -UPS σε σύστημα νερού-μεθανόλης.

3.7.5.2 Φύση και συγκέντρωση του καταλύτη

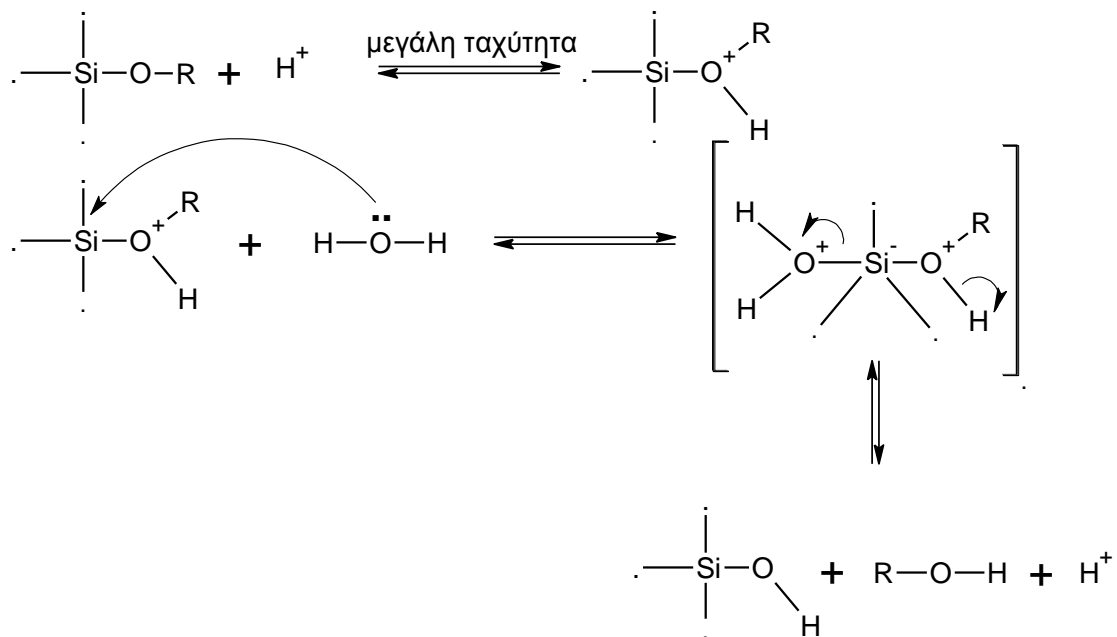
Η υδρόλυση γίνεται και χωρίς την προσθήκη ενός καταλύτη, όταν χρησιμοποιείται όμως καταλύτης γίνεται ταχύτερη και πλήρης. Γενικότερα, ως καταλύτες χρησιμοποιούνται το υδροχλωρικό οξύ (HCl) και η αμμωνία (NH₃). Άλλοι καταλύτες είναι το αιθανικό οξύ (CH₃COOH), υδροξείδιο του καλίου (KOH), αμίνες, φθοριούχο κάλιο (KF), και υδροφθόριο (HF). Έχει παρατηρηθεί, ότι το ποσοστό και η έκταση της αντίδρασης υδρόλυσης είναι επηρεασμένα από τη φύση και τη συγκέντρωση του καταλύτη [24].

Ο Aelion και η ομάδα του διαπίστωσε, ότι όλα τα ισχυρά οξέα συμπεριφέρονται ομοίως, ενώ τα ασθενέστερα οξέα απαιτούν περισσότερο χρόνο για να επιτευχθεί η ίδια έκταση αντίδρασης. Βρέθηκε, ότι ο $\log K_{\text{όξινης υδρόλυσης}}$ είναι ανάλογος της συγκέντρωσης οξέος. Επίσης η αντίδραση υδρόλυσης βρέθηκε, ότι είναι είναι πρώτης τάξεως, ως προς τη

συγκέντρωση των βάσεων. Εντούτοις, καθώς η συγκέντρωση TEOS αυξήθηκε η αντίδραση παρέκκλινε από απλή πρώτη τάξεως σε μια πιο πολύπλοκη αντίδραση δεύτερης τάξης. Με ασθενείς βάσεις, όπως η αμμωνία και οι αμίνες, μετρήσιμες ταχύτητες της αντίδρασης έγιναν με μεγάλες συγκεντρώσεις. Επομένως, έναντι των όξινων καταλυτών, η κινητική της βασικής υδρόλυσης επηρεάζεται εντονότερα από τη φύση του διαλύτη.

Όξινη κατάλυση – μηχανισμός.

Σε όξινο περιβάλλον είναι πιθανό μια ομάδα αλκοξειδίων να αντιδρά ταχύτερα σε πρώτη φάση. Η ηλεκτρονική πυκνότητα του ατόμου του πυριτίου εξασθενεί, καθιστώντας το πιο ηλεκτρονιόφιλο και έτσι πιο ευαίσθητο στην αντίδρασή του με το νερό. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό ενός μεταβατικού σταδίου με το άτομο του πυριτίου να εμφανίζεται με πέντε δεσμούς (μηχανισμός S_N2). Με σχηματισμό ενός μορίου αλκοόλης το πυρίτιο μεταπίπτει σε τετρασθενές, όπως φαίνεται παρακάτω:



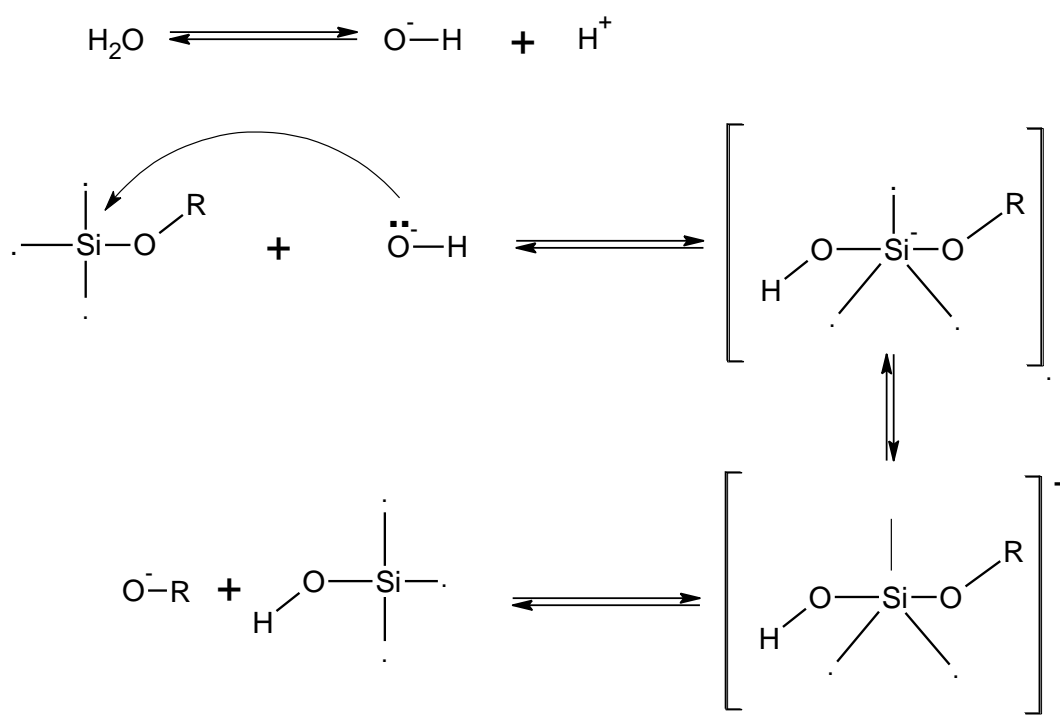
Βασική κατάλυση – μηχανισμός.

Με ισοδύναμη συγκέντρωση καταλυτών η βασική κατάλυση στην υδρόλυση των αλκοξειδίων του πυριτίου προχωρά με μικρότερη ταχύτητα από την όξινη.

Τα άτομα οξυγόνου των αλκοξειδίων τείνουν να αποκρούουν τη πυρινόφιλη ομάδα του υδροξυλίου ($-\text{OH}$). Μόλις όμως εμφανιστεί ένα αρχικό ποσοστό υδρόλυσης, η αντίδραση συνεχίζεται με μεγαλύτερη ταχύτητα και κάθε επόμενη ομάδα αλκοξειδίων αποσπάται ευκολότερα από το μονομερές από την προηγούμενη. Άρα οι σιλικόνες που έχουν υδρολυθεί

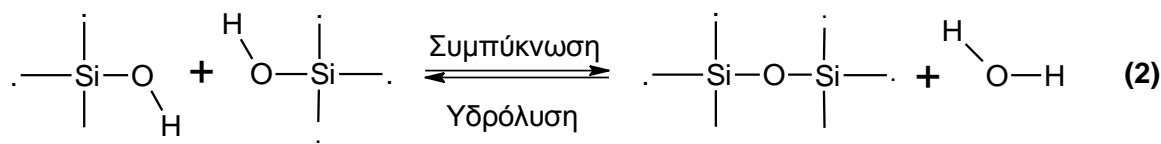
είναι περισσότερο δραστικές, παρόλο που η υδρόλυση του πολυμερούς εμποδίζεται στερεοχημικά σε σχέση με την υδρόλυση του μονομερούς. Τελικά η υδρόλυση σε αλκαλικό περιβάλλον είναι αργή, όμως τείνει να είναι πλήρης και αμετάκλητη.

Κατά τη βασική υδρόλυση τα μόρια του νερού παράγουν ανιόντα υδροξυλίου σε πρώτη φάση με μεγάλη ταχύτητα. Το ανιόν υδροξυλίου προσβάλλει στη συνέχεια το άτομο του πυριτίου. Πάλι έχει προταθεί ένας μηχανισμός τύπου S_N2 :



3.7.5.3 Μοριακή αναλογία (R) $\text{H}_2\text{O} / \text{Si}$

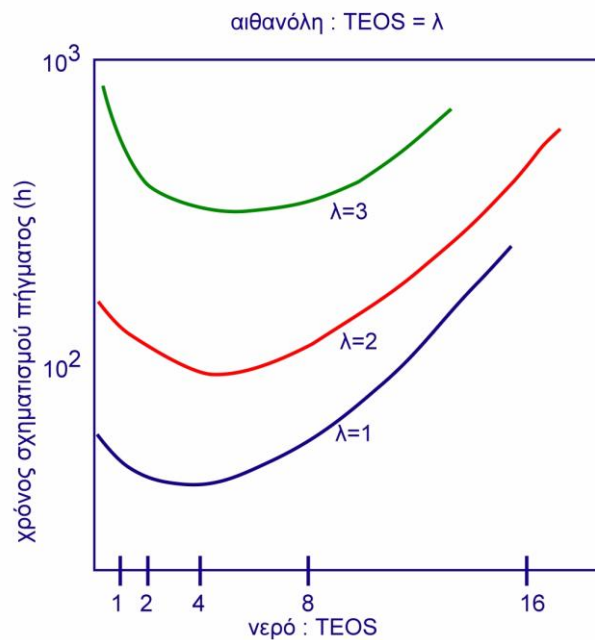
Η αντίδραση υδρόλυσης (2) γίνεται σε μια μεγάλη περιοχή τιμών μοριακής αναλογίας και ανάλογα σχηματίζεται το επιθυμητό πολυμερές προϊόν.



Από την χημική εξίσωση 2, μια αυξανόμενη τιμή R αναμένεται να ευνοήσει την αντίδραση υδρόλυσης. Η όξινη υδρόλυση με TEOS (tetraethoxysilane) φαίνεται να είναι πρώτης τάξεως, ως προς την συγκέντρωση νερού, εν τούτοις βρέθηκε, ότι δεν εξαρτάται από αυτή [24].

Υψηλότερες τιμές της μοριακής αναλογίας R προκαλούν την πλήρη υδρόλυση των μονομερών πριν ακόμη εμφανιστεί σημαντική συμπύκνωση. Η διαφορετική έκταση της υδρόλυσης μονομερών έχει επιπτώσεις στα σχετικά ποσοστά παραγωγής της αλκοόλης ή του νερού στις αντιδράσεις συμπύκνωσης. Γενικά με $R \ll 2$, η αντίδραση συμπύκνωσης προς σχηματισμό αλκοόλης ευνοείται, ενώ, η αντίδραση συμπύκνωσης με σχηματισμό νερού ευνοείται όταν $R \approx 2,28$.

Σε μεγάλες τιμές του R διατηρώντας συγχρόνως σταθερή μοριακή αναλογία διαλύτη / πυριτικών, μειώνεται η συγκέντρωση των πυριτικών. Αυτό μειώνει στη συνέχεια τα ποσοστά υδρόλυσης και συμπύκνωσης, με συνέπεια μεγαλύτερους χρόνους σχηματισμού των πηκτωμάτων. Αυτή η επίδραση είναι εμφανής στο διάγραμμα 3.2 που παρουσιάζει χρόνους πηκτωμάτων για τα όξινα καταλυόμενα συστήματα TEOS σε συνάρτηση του λόγου R και της μοριακής αναλογίας αλκοόλης / TEOS [25].



Διάγραμμα 3.2: Χρόνοι πηκτωμάτων για τα όξινα καταλυόμενα συστήματα TEOS σε συνάρτηση του λόγου R και της μοριακής αναλογίας αλκοόλης / TEOS.

Διάφορες μελέτες έχουν δείξει, ότι το πάχος των υμένων σιλανίου στα μέταλλα αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των διαλυμάτων σιλανίου. Η σχέση μεταξύ του πάχους υμένων σιλανίου και της συγκέντρωσης του διαλύματος είναι σχεδόν γραμμική [26],[39].

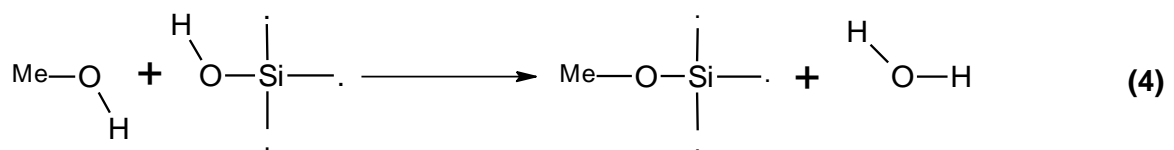
Πρέπει επίσης να αναφερθεί, ότι σε σύγκριση με τα συμβατικά στρώματα χρωμικών αλάτων (πάχους περίπου 3 μm), τα χαρακτηριστικά χρησιμοποιημένα υμένα σιλανίου, όπως τα υμένα που αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις 5% v/v και 2% v/v, είναι πολύ λεπτότερα. Για παράδειγμα, ένας υμένας σιλανίου με διάμινο / VTAS που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 5% v/v έχει πάχος λιγότερο από 250 nm, ενώ ένα για διάλυμα 2% v/v είναι περίπου 50 nm. Επομένως, είναι ασφαλές να ειπωθεί, ότι οι υμένες σιλανίου ξεπερνούν τα συμβατικά χρωμικά άλατα σε σχέση με το βάρος [39].

3.7.5.4 Η θερμοκρασία πύρωσης

Μετά από την υδρόλυση, τα αντιδραστήρια σύζευξης σιλανόλης κατατίθενται γενικά άμεσα επάνω στις ανόργανες μεταλλικές επιφάνειες με τη βοήθεια διαφορετικών τεχνικών. Αυτές οι μέθοδοι απόθεσης περιλαμβάνουν την απόθεση από διάλυμα, ατμό, πλάσμα και τη μέθοδο ηλεκτροεναπόθεσης. Πρόσφατα, οι Gandhi και van Ooij έχουν αποδείξει, ότι η τεχνική ηλεκτροεναπόθεσης πλεονεκτεί και οδηγεί σε σχηματισμό ομοιόμορφου υμένα και σε ένα ισχυρό ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ του σιλανίου και μεταλλικού υποστρώματος.

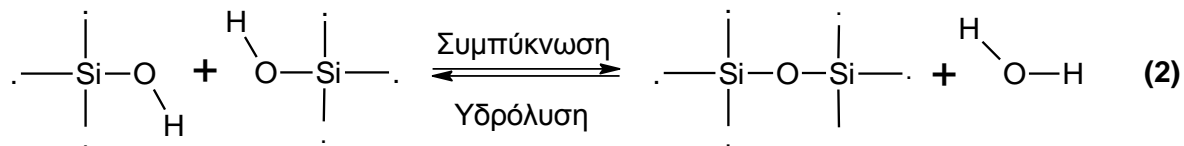
Μεταξύ αυτών των διάφορων διαδικασιών, η απόθεση μέσω διαλύματος είναι η ευρύτερα χρησιμοποιημένη μέθοδος δεδομένου, ότι είναι η απλούστερη και η φτηνότερη. Η απόθεση με διάλυμα είναι πολύ γρήγορη και το πάχος του υμένα παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητο, ακόμα κι αν ποικίλει ο χρόνος εμβάπτισης μεταξύ 30 sec και 30 min.

Όταν το μέταλλο εμβαπτίζεται σε ένα αραιό διάλυμα σιλανίου 2% – 5% v/v για μερικά δευτερόλεπτα, οι ομάδες σιλανόλης προσροφώνται στιγμιαία στην επιφάνεια των μετάλλων μέσω των δεσμών υδρογόνου [39]:



Κατά την ξήρανση ή την επούλωση, οι ομάδες Si–OH, Me–OH συμπυκνώνονται περισσότερο για να διαμορφώσουν την ένωση μέταλλο – σιλοξάνιο (Me–O–Si), ενώ το νερό εξατμίζεται κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας:

Ταυτόχρονα με την αντίδραση (4) οι ομάδες σιλανόλης (Si–OH) αντιδρούν μεταξύ τους και συμβάλουν στο σχηματισμό ενός δικτύου Si–O–Si, σύμφωνα με την αντίδραση συμπύκνωσης:



Είναι γνωστό, ότι οι υμένες σιλανίου στα μέταλλα εμποδίζουν τη διάβρωση πρώτιστα με τη λειτουργία τους ως υδροφοβικά επιστρώματα παρεμποδίζοντας τη μεταφορά του νερού και των ιόντων στη διεπαφή μετάλλου και επιστρώματος. Πολυάριθμες πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει, ότι η διασύνδεση του υμένα των οργανικών ενώσεων σιλανίου μπορεί να επιταχυνθεί με την αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου επούλωσης.

Η επούλωση του υμένα σιλανίου οδηγεί επίσης στη μείωση του πάχους του υμένα, επειδή κατά την επούλωση λαμβάνεται πυκνότερος υμένας. Η επούλωση ή και η γήρανση των υμένων σιλανίου έχουν ερευνηθεί σε μια περιοχή θερμοκρασιών από 0 – 250°C και επούλωση σε χρόνο από 0 – 180 min. Ο van Ooij και άλλοι συνήθως χρησιμοποιούν μια θερμοκρασία επούλωσης 100 °C και ένα χρόνο επούλωσης περίπου 20 – 30 min.

Πρόσφατα, οι Van Schaftighen et al. χρησιμοποίησαν μια μέθοδο ξήρανσης, έτσι ώστε τα δείγματα που μεταχειρίστηκαν με σιλάνια ξηράθηκαν με τη μέθοδο περιστροφής. Με αυτήν την μέθοδο ξήρανσης μπορεί να ληφθεί στην επιφάνεια μετάλλων ένα πολύ ομοιογενές και αναπαραγόμενο επιστρώμα σιλανίου. Τα αποτελέσματά τους επίσης έδειξαν ότι οι υμένες διαμινών και γ-APS είναι "πλήρως" επουλωμένες κατόπιν 20 min παραμονής στους 100°C, ενώ η ταινία BTSE είναι "πλήρως" επουλωμένη μετά από 40 min παραμονής στους 200 °C.

Πολύ πρόσφατα, η ομάδα του van Ooij έχει διαπιστώσει, ότι μερικά από τα πιο ελπιδοφόρα διαλύματα σιλανίου για την αντιδιαβρωτική προστασία των μετάλλων είναι ασταθή, που σημαίνει, ότι μόλις διαμορφωθούν οι ομάδες σιλανίου, θα εμφανιστεί η συμπύκνωση των οργανικών ενώσεων του σιλανίου. Σε τέτοια διαλύματα, το συνολικό ποσό ομάδων υδροξυλίου αλλάζει με το χρόνο. Κατά την υδρόλυση, ο αριθμός των ομάδων –OH φθάνει σε ένα μέγιστο και κάτω από περαιτέρω συμπύκνωση, η περιεκτικότητα σε υδροξύλιο μειώνεται. Αυτή η συμπεριφορά του διαλύματος έχει επιπτώσεις στη δομή σύνδεσης της οργανικής ένωσης σιλανίου στο μέταλλο. Στη μέγιστη υδρόλυση, διαμορφώνεται ένας καλά δομημένος υμένας. Με τη γήρανση του διαλύματος, η απόδοση του επιστρώματος σιλανίου υποβιβάζεται, λόγω μικρού αριθμού ομάδων Si–OH στο διάλυμα. Η αλληλεπίδραση σιλανίου και μετάλλου μειώνεται με συνέπεια μικρότερη

συνδεσιμότητα μέσω των δεσμών Al–O–Si, οδηγώντας τελικά σε μικρότερη αντιδιαβρωτική προστασία [26].

Τελικά:

Γενικά, με τις διαδικασίες sol-gel αποτίθενται λεπτά στρώματα οξειδίων πάνω σε υποστρώματα, σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από εκείνες, που απαιτούνται σε άλλες διεργασίες με κεραμικά. Κατά την διάρκεια μιας sol-gel διεργασίας το επίστρωμα υπόκειται σε υδρόλυση και συμπύκνωση και τελικά αναπτύσσεται ένα συνεχές φιλμ οξειδίου, τριών διαστάσεων. Το οξείδιο αυτό δρα ουσιαστικά ως αδρανές, υδρόφοβο επικαλυπτικό επίστρωμα φράγματος (barrier film). Για τον σκοπό αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια σειρά από αλκοξείδια, άλατα ή νιτρίδια, σε συνδυασμό με ειδικά πρόσθετα, τα οποία ρυθμίζουν το πάχος και την δομή του επιστρώματος.

Η χρήση σιλανίων, ως υποστηρικτές πρόσφυσης και για την προστασία διάβρωσης στα μέταλλα ερευνάται ευρέως. Στα οικοδομικά υλικά χρησιμοποιείται ήδη, αλλά τώρα εξετάζουν τα πλεονεκτήματά της και άλλα είδη βιομηχανιών.

Το πάχος του επιστρώματος είναι καθοριστικός παράγοντας για την επιτυγχανόμενη αντιδιαβρωτική προστασία, υπό την έννοια, ότι μεγαλύτερο πάχος παρεμποδίζει περισσότερο την δίοδο διαβρωτικών παραγόντων. Βεβαίως, υπάρχει ένα όριο (της τάξης του 1 μm), πάνω από το οποίο τα επιστρώματα αυτά εμφανίζουν ρωγμές.

3.7.6 Σιλάνια σε αεροπορικά κράματα Al

Πολυάριθμες μελέτες έχουν δείξει, ότι διάφορα κράματα αλουμινίου μπορούν να προστατευθούν από τα επιστρώματα σιλανίου. Το ευρύ φάσμα των διαθέσιμων κραμάτων αλουμινίου έχει προκύψει από την ανάγκη για υψηλή δύναμη, ελαφριά υλικά στις αεροδιαστημικές και αυτοκινητικές βιομηχανίες. Εν τούτοις, οι θερμικές επεξεργασίες αυτών των κραμάτων αλουμινίου έχουν αποτέλεσμα στη διασπορά των ιζημάτων και των δευτέρων φάσεων, τα οποία δίνουν την υψηλή τιμή και μηχανικές ιδιότητες. Δεδομένου, ότι αυτά τα ιζήματα είναι καθοδικά ή ανοδικά αμετάβλητα σχετικά με την περιβάλλουσα μήτρα, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε τοπικό συνδυασμό διάβρωσης στις φάσεις διεπαφής. Οι δομές αυτών των κραμάτων τα καθιστούν έτσι, ελαφρώς τρωτά για την τοπική διάβρωση στα όρια φάσης (διεπαφή).

Η ομάδα του van Ooij έχει μελετήσει τις επεξεργασίες σιλανίου εκτενώς επάνω στο AA2024-T3, το οποίο γίνεται το καλύτερα γνωστό και ευρύτατα χρησιμοποιημένο αεροδιαστημικό κράμα αλουμινίου, λόγω των άριστων μηχανικών ιδιοτήτων του.

Το AA2024-T3, εν τούτοις, δεν έχει καλή αντίσταση διάβρωσης, όπως τα περισσότερα άλλα κράματα αλουμινίου και υφίσταται διαφορετικές μορφές διάβρωσης λόγω των εγγενών ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του. Ο χαλκός (Cu) είναι ένα σημαντικό στοιχείο ανάμιξης μέσα στο AA2024-T3 (3,8 % w/w – 4,9 % w/w), ο οποίος το καθιστά ευαίσθητο στη διάβρωση. Γενικά, το AA2024-T3 υφίσταται διάβρωση, όπως ανάπτυξη κοιλωμάτων και διάβρωση πίεσης.

Οι Zhu και van Ooij μελέτησαν το μηχανισμό διάβρωσης γυμνού AA2024-T3. Διαπίστωσαν, ότι η διάβρωση αυτού του κράματος αρχίζει από την ανοδική αποκρυσταλλοποίηση των μορίων Al_2CuMg , ακολουθούμενη από την αυστηρή καθοδική διάλυση της περιβάλλουσας μήτρας Al εξαιτίας της τοπικής αλκαλοποίησης που διαμορφώνεται γύρω από τα μόρια. Τέτοια διάβρωση στο AA2024-T3 μπορεί, να εμποδιστεί αποτελεσματικά από σιλάνια. Οι υμένες σιλανίου διαμορφώνουν ένα αποκαλούμενο ενδιάμεσο στρώμα επάνω στα κράματα αλουμινίου. Έχει διαπιστωθεί, ότι αυτό το ενδιάμεσο στρώμα περιορίζει βαριά την αύξηση κοιλωμάτων κάτω από τους υμένες σιλανίου μέσω καθυστέρησης της μεταφοράς των προϊόντων διάβρωσης, καθώς επίσης εμποδίζει αποτελεσματικά διάφορες καθοδικές περιοχές διαθέσιμες για καθοδικές αντιδράσεις[26].

3.7.7 Αλληλεπίδραση σιλανίων με την επιφάνεια Al

Διάφορες μελέτες έχουν δείξει, ότι η επεξεργασία του αλουμινίου με σιλάνια είναι ευκολότερη από την επεξεργασία άλλων μετάλλων με σιλάνια, όπως ο HDG χάλυβας. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε πολλούς παράγοντες όπως:

Το περιθώριο του pH επεξεργασίας για το αλουμίνιο είναι ευρύτερο απ' ό,τι για τον ψευδάργυρο.

Ο ομοιοπολικός δεσμός Al-O-Si διαμορφώνεται εύκολα μεταξύ ενός υδρολυμένου σιλανίου και αλουμινίου και ο δεσμός που διαμορφώνεται είναι λιγότερο ιοντικός, από τον αντίστοιχο δεσμό Zn-O-Si .

Το Al είναι τρισθενές και μπορεί να συνδέσει ένα δεσμό Si-O-Si με παρεμβολή του σε αυτό. Το ZnO είναι δισθενές και είναι ανίκανο να κάνει το ίδιο πράγμα, για παράδειγμα,

σιλανικά άλατα αλουμινίου (π.χ., ζεολίτης) υπάρχουν σε όλα τα είδη αναλογιών και μορφών, αλλά δεν υπάρχει κανένα σιλανικό άλας ψευδαργύρου.

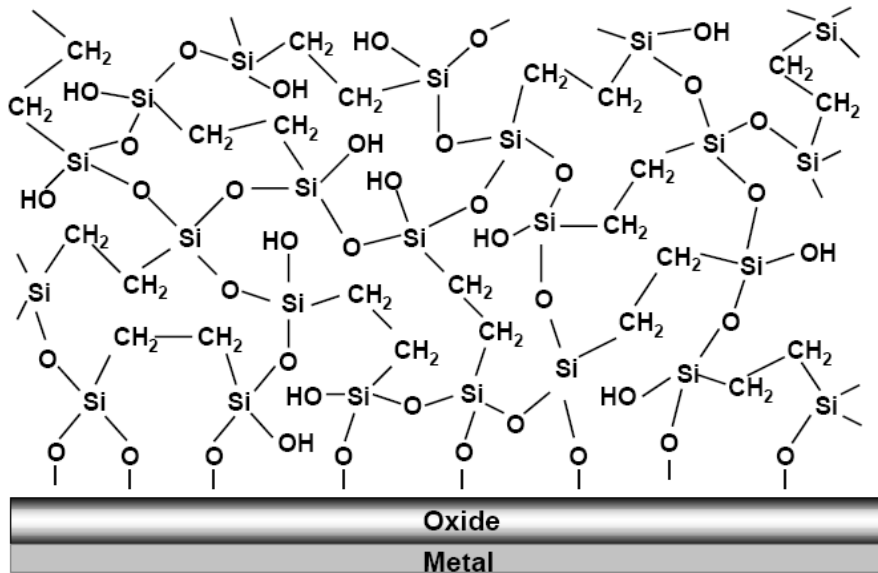
Το Al_2O_3 έχει συγγένεια με το σιλανικό άλας. Το μήκος δεσμού του υδροξυλίου με το αλουμίνιο ταιριάζει με το μήκος των δεσμών στους ολιγομερείς παράγοντες σύζευξης σιλανίου [40].

Μερικές μελέτες παρέχουν πρόσφατα, νέα στοιχεία για την ύπαρξη δεσμών $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ στη διεπαφή υμενίων σιλανίου / αργιλίου. Μελετήθηκαν η ηλεκτραπόθεση και η απόθεση μη-λειτουργικών υμενίων σιλανίου με εμβάπτιση. Ένας BTSE υμένας αποτέθηκε με εμβάπτιση, ξεπλύθηκε αμέσως με αιθανόλη και η ύπαρξη στιγμιαίου διαμορφωμένου μονού στρώματος $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ αναλύθηκε με XPS και TOF-SIMS. Η τελευταία εργασία παρείχε άμεσα στοιχεία για την παρουσία ομάδων $\text{O}_2\text{Al}(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ και $\text{OAl}(\text{O}-\text{Si}-\text{O})_2$, στη διεπαφή σιλανίου/ οξειδίων αλουμινίου του με ηλεκτροαποθεση υμένα. Διάφοροι δεσμοί έχουν προταθεί, αλλά έχουν παραμείνει κατά ένα μεγάλο μέρος αόριστοι κατά τη διάρκεια του χρόνου.

Η ύπαρξη δεσμών $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ στη διεπαφή υμενίων σιλανίου / αλουμινίου, εν τούτοις, δεν εγγυάται αυτόματα και την προστασία κατά της διάβρωσης του μετάλλου. Αν και η παρεμπόδιση διάβρωσης του μετάλλου συσχετίζεται στενά με το σχηματισμό δεσμού $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$, ο ίδιος ο δεσμός δεν είναι σταθερός παρουσία νερού [40]. Όταν εκτίθεται σε ένα μεγάλο ποσό υγρασίας, ο δεσμός $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ υδρολύεται και δημιουργούνται οι υδροφιλικές ομάδες $\text{Al}-\text{OH}$ και $\text{Si}-\text{OH}$. Αυτό προφανώς καταστρέφει τις υδροφοβικές ιδιότητες της επιφάνειας των μετάλλων. Επομένως, η παρεμπόδιση εισόδου ύδατος σε έναν υμένα σιλανίου είναι ζωτικής σημασίας από άποψη διατήρησης μιας καλής πρόσφυσης μεταξύ του υμένα σιλανίου και του υποστρώματος. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί ή με το να γίνει ο υμένας πυκνότερος ή με το να ενισχυθεί ουσιαστικά η υδροφοβικότητα του υμένα [26].

Οι Zhu και van Ooij έχουν δείξει, ότι ο υμένας που σχηματίζεται από διάλυμα bis-sulfur σιλανίου στο αλουμίνιο στην πραγματικότητα αποτελείται από τρεις διαφορετικές περιοχές, το οποίο παρουσιάζει τη δομή του στρώματος από το εξωτερικό στο εσωτερικό: ένας εξωτερικός διασυνδεδεμένος υμένας bis-sulfur σιλανίου εμπλουτισμένος με δεσμούς $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, ένα εκτενώς διασυνδεδεμένο ή πυκνό ενδιάμεσο στρώμα bis-sulfur κυρίαρχο με δεσμούς $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ και $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ το εσωτερικό στρώμα οξειδίων στο υπόστρωμα κραμάτων (Σχήμα 3.6). Η πυκνή δομή υμένων σιλανίου που περιγράφεται διαμορφώνεται,

όταν επουλώνεται ο υμένας σιλανίου σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 100 °C λόγω της εκτενούς διασύνδεσης των ομάδων Si–OH. Το πάχος του ενδιάμεσου στρώματος έχει υπολογισθεί, ότι είναι της τάξεως περίπου των 5 nm. Οι Franquet et al. έχουν μελετήσει επίσης τα στρώματα σιλανίου στο αλουμίνιο και έχουν επιβεβαιώσει αυτό το αποτέλεσμα με τη μελέτη των υμένων με αναλυτικές, οπτικές, και ηλεκτροχημικές μεθόδους της επιφάνειας [26].



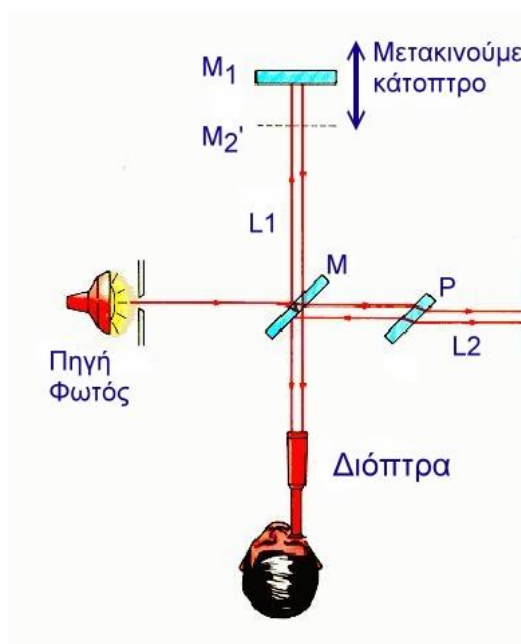
Σχήμα 3.6: Δομή σιλανικών υμενίων

4. Μεθοδολογία μετρήσεων

4.1 Μελέτη επιφανειακών επικαλύψεων

4.1.1 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR φασματοσκοπία)

Κατά την διάρκεια του 1953, έκανε την εμφάνιση του ένα εμπορικό υπέρυθρο μικροσκόπιο με υπέρυθρο φασματόμετρο, το οποίο αναπτύχθηκε για χρήση. Ωστόσο ο τομέας της υπέρυθρης μικροφασματοσκοπίας δεν ήταν ευρέως διαδεδομένος για περίπου 25 χρόνια. Το αίτιο εντοπίζεται σε έναν από τους κλασικούς περιορισμούς της υπέρυθρης φασματοσκοπίας - την χαμηλή διαθέσιμη ενέργεια. Η υπέρυθρη μικροφασματοσκοπία απαιτούσε λεπτομερή οπτική ευθυγράμμιση και πολύ μεγάλους χρόνους καταγραφής (πολύ αργούς ρυθμούς σάρωσης). Στη δεκαετία του '70, έγιναν δυο επιστημονικά επιτεύγματα μεγάλης σημασίας στην υπέρυθρη φασματοσκοπία. Αυτά τα δύο επιτεύγματα, όταν εφαρμόστηκαν στην υπέρυθρη φασματοσκοπία, οδήγησαν σε ταχεία ανάπτυξη του τομέα στις δεκαετίες του '80 και του '90.



Εικόνα 4.1: Συμβολόμετρο του Michelson

Το πρώτο επίτευγμα ήταν η σύνδεση ενός μοντέρνου ψηφιακού ηλεκτρονικού υπολογιστή σε μια παλιά οπτική τεχνική, τη συμβολομετρία. Το συμβολόμετρο του Michelson (Εικόνα) αναπτύχθηκε στην δεκαετία του '20 και εκμεταλλεύτηκε τη διαθέσιμη ενέργεια πολύ αποτελεσματικά. Η έξοδος του οργάνου ήταν ένα συμβολόγραμμα. Στην ουσία, μετρά την διαφορά ενέργειας στην έξοδο της πηγής, όπως διαμορφώνεται από κάθε υλικό μεταξύ της πηγής και του ανιχνευτή. Ωστόσο αυτό, φυσικά, είναι το ίδιο είδος μέτρησης όπως εκείνο που εξασφαλίζεται από το φασματόμετρο. Υπάρχει μια σημαντική διάφορα, το προϊόν της συμβολομετρικής μέτρησης είναι ένα συμβολόγραμμα, όχι ένα φάσμα. Το συμβολόγραμμα μπορεί, να μετατραπεί σε ένα φάσμα με τη βοήθεια μιας

μαθηματικής τεχνικής που καλείται μετασχηματισμός Fourier. Αναπτυγμένη στις αρχές του 19^ο αιώνα, από Γάλλο μαθηματικό, η τεχνική επέτρεπε την μετατροπή αλλά με μεγάλο κόστος σε υπολογιστικό χρόνο. Η τεχνική επομένως δεν ήταν πρακτική, στο να λαμβάνει φάσματα υπέρυθρου έως την εμφάνιση γρήγορων ψηφιακών ηλεκτρονικών υπολογιστών. Ο συνδυασμός του συμβολόμετρου με τον υπολογιστή προκάλεσε την ανάπτυξη του FTIR, όπως κοινά καλείται σήμερα. Επειδή το όργανο αξιοποιεί την ενέργεια πολύ πιο αποτελεσματικά από ότι τα παλιότερα συστήματα διασποράς, εξασφαλίζει ένα μέσο για τη λήψη υπέρυθρων φασμάτων μέσω ενός μικροσκοπίου πιο αποδοτικά από ότι, ήταν προηγουμένως δυνατόν. Ο κλασικός ανιχνευτής θερμοζεύγους δεν είναι αρκετά γρήγορος να χρησιμοποιηθεί με ένα FTIR, και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής θεϊκής τριγλυκίνης (TGS).

Το δεύτερο επίτευγμα ήταν η εμπορική διάθεση ενός υπέρυθρου ανιχνευτή υδραργύρου – καδμίου – τελουρίου (MCT), με γρήγορη απόκριση, υψηλή ευαισθησία, ψυχόμενος από υγρό άζωτο, ο οποίος είναι περίπου 15 φορές πιο ευαίσθητος από τον ανιχνευτή TGS. Για καλύτερα αποτελέσματα η επιφάνεια του ανιχνευτή πρέπει να είναι περίπου ίδια, όπως αυτή του υπό ανάλυση δείγματος. Αυτό οδηγεί στην καλύτερη αναλογία σήματος/ θορύβου του φάσματος.

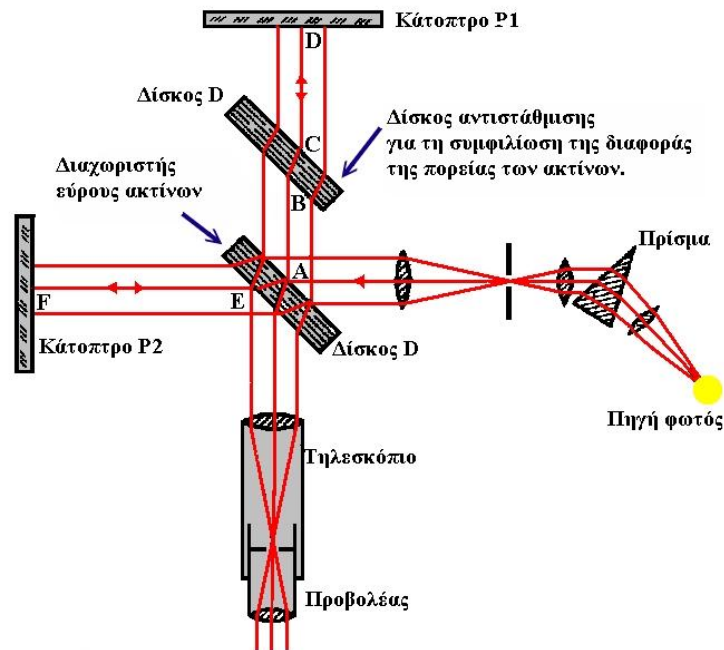
Αυτές οι εξελίξεις έχουν κάνει το υπέρυθρο μικρό-φασματοσκόπιο μια πολύ πρακτική τεχνική για χημική ανάλυση, η οποία δίνει πολύ καλό φάσμα σε χρονικό διάστημα 3-5 λεπτών ανά δείγμα. Στην πραγματικότητα, πολλά εργαστήρια σήμερα χρησιμοποιούν το μικροσκόπιο για λήψη υπέρυθρου φάσματος ακόμα και όταν το υπό μελέτη δείγμα είναι επαρκές για μακροσκοπικές μεθόδους [52].

Σύζευξη ενός μικροσκοπίου με ένα FTIR

Η περιοχή μηκών κύματος του υπέρυθρου φάσματος, η οποία είναι από τις πιο ενδιαφέρουσες είναι η περιοχή 2 – 25 μm ή 5000 – 400 cm^{-1} (στην υπέρυθρη φασματοσκοπία συνήθως χρησιμοποιούνται κυματαριθμοί). Αυτό οδηγεί σε περιορισμούς στα οπτικά εξαρτήματα. Τα τυπικά συστήματα διάθλασης που χρησιμοποιήθηκαν στην οπτική μικροσκοπία, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν μιας και το γυαλί δεν είναι διαφανές στην περιοχή μηκών κύματος που μας ενδιαφέρει. Άρα το υπέρυθρο μικροσκόπιο πρέπει επομένως να χρησιμοποιεί συστήματα ανάκλασης. Η ιστορία της ανάπτυξης της ανακλαστικής οπτικής χρονολογείται από το 1672, όταν ο Newton πρώτος εφεύρε ένα μικροσκόπιο με ανακλαστικό αντικειμενικό φακό. Τα πρώτα συστήματα υπέφεραν

σημαντικά από οπτικές διαταραχές και περιορίστηκαν σε συστήματα με χαμηλά διαφράγματα φακών. Οι οπτικές διαταραχές περιορίστηκαν από το Burch (1947) με χρήση μη σφαιρικών επιφανειών σε μία τυπική Cassegrain διάταξη. Όλα τα εμπορικά υπέρυθρα μικροσκόπια, που χρησιμοποιούνται στην υπέρυθρη μικροφασματοσκοπία, διαθέτουν τέτοιο φακό για αντικειμενικό και επίσης πιο πολύ τον χρησιμοποιούν ως συγκεντρωτικό φακό. Παραβολοειδείς ή ελλειψοειδείς καθρέφτες μπορούν να αντικαταστήσουν αυτούς τους φακούς για συγκεκριμένες λειτουργίες στο μικροσκόπιο, αλλά αυτοί συχνά περιορίζουν την ευελιξία και/ή την απόδοση του συστήματος.

Υπάρχει η απαίτηση το μικροσκόπιο να λειτουργεί και σαν οπτικό μικροσκόπιο και επίσης η ορατή ακτινοβολία να είναι ισοεστιακή και συγγραμμική με την υπέρυθρη ακτινοβολία. Αυτό είναι αναγκαίο, για να ευθυγραμμιστεί το υπό εξέταση δείγμα με την υπέρυθρη ακτινοβολία και να εξασφαλίσει, όσο το δυνατό το, ότι η υπέρυθρη ακτινοβολία που φτάνει στον ανιχνευτή θα είναι μόνο αυτή που μεταβιβάζεται από το δείγμα που μελετάται. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται με την τοποθέτηση δυο αντίστροφων καθρεφτών ή κινητών κλείστρων στην οπτική διαδρομή. Μια θέση επιτρέπει να επιλεγεί η υπέρυθρη ή ορατή ακτινοβολία που θα περάσει κατά μήκος του οπτικού δρόμου δια μέσου του δείγματος και μια δεύτερη επιτρέπει στην μεταβιβασμένη(transmitted) ακτινοβολία να κατευθυνθεί, είτε στον υπέρυθρο ανιχνευτή, είτε στα μάτια του ερευνητή [53].



Εικόνα 4.2: Οπτικό διάγραμμα ενός υπέρυθρου μικροσκοπίου που χρησιμοποιείται για υπέρυθρο microspectroscopy

Μια τυπική επιφάνεια διατομής ενός δείγματος που μελετάται με υπέρυθη μικροφασματομετρία είναι περίπου $10 - 100 \mu\text{m}^2$. Επομένως, η περιοχή επίπεδης εστίασης πρέπει να είναι το πολύ $100 \mu\text{m}^2$. Ο ανιχνευτής τότε θα ανταποκρίνεται σε όλη την ακτινοβολία που μεταβιβάζεται δια μέσου αυτής της περιοχής. Αν το δείγμα έχει ένα εμβαδόν μόνο $20 \mu\text{m}^2$, ο ανιχνευτής θα λαμβάνει ένα μεγάλο ποσό ακτινοβολίας, το οποίο δεν έχει διαμορφωθεί από το δείγμα. Αν και το ανθρώπινο μάτι μπορεί να διακρίνει σωματίδιο των $20 \mu\text{m}^2$ μέσω διαφοράς οπτικής αντίθεσης ακόμη και σε αυτή την περίπτωση είναι προτιμητέα μια οπτική παρατήρηση. Παρόλα αυτά, ο υπέρυθρος ανιχνευτής ανταποκρίνεται μόνο στο σύνολο της ακτινοβολίας που λαμβάνει. Το επιθυμητό σήμα είναι έτσι έντονα εξασθενημένο μιας και η διαφορά ανάμεσα στην συνολική ακτινοβολία που φθάνει στον ανιχνευτή, όταν δεν είναι παρόν το δείγμα και σε αυτή που το δείγμα είναι παρόν, είναι μικρή. Αυτή η κατάσταση μπορεί να αντιμετωπιστεί τοποθετώντας έναν μεταβαλλόμενου μεγέθους παρεμποδιστή πεδίου στο συζυγές επίπεδο του ειδώλου του ενός ή και των δύο φακών.

Από τότε που το FTIR είναι μια μονής δέσμης φασματομετρική μέθοδος, πρέπει πάντα να λαμβάνεται ένα φάσμα του υπόβαθρου (background). Το φάσμα του δείγματος τότε καθορίζεται από το υπόβαθρο. Αυτό που είναι επομένως σημαντικό είναι το μέγεθος του ανοίγματος να είναι ίδιο για το φάσμα τόσο του δείγματος όσο και του υπόβαθρου.

Μια σημαντική παράμετρος σε όλες τις ηλεκτρονικές μετρήσεις είναι ο λόγος σήματος-θορύβου (Signal to Noise Ratio SNR). Στο FTIR, η μεγαλύτερη πηγή θορύβου είναι ο ανιχνευτής και ο θόρυβος είναι ευθέως ανάλογος του εμβαδού του ανιχνευτή. Αφού το μέγεθος του σήματος είναι επίσης ευθέως ανάλογο του εμβαδού του ανιχνευτή που λαμβάνει το σήμα, είναι καλό η εικόνα του δείγματος στον ανιχνευτή να ταιριάζει με το φυσικό μέγεθος του ανιχνευτή. Αν το υποθετικό δείγμα είναι μικρότερο από την περιοχή του ανιχνευτή, ο θόρυβος είναι μεγαλύτερος από το ιδανικό. Αν το υποθετικό δείγμα είναι μεγαλύτερο από την περιοχή του ανιχνευτή το σήμα χάνεται. Και οι δυο καταστάσεις οδηγούν σε μικρότερο SNR από το βέλτιστο. Ο τυπικός MCT ανιχνευτής που χρησιμοποιείται σε υπέρυθρα μικροφασματοσκόπια είναι $250\mu\text{m} \times 259\mu\text{m}$, αλλά συνήθως είναι διαθέσιμα και άλλα μεγέθη.

Τελικά, για καλύτερα αποτελέσματα είναι απαραίτητο το όλο σύστημα να βρίσκεται μέσα σε ξηρό άζωτο (κατά προτίμηση) ή ξηρό αέρα (μερικές φορές μαζί με μία συσκευή καθαρισμού CO_2). Υδρατμοί και CO_2 δίνουν σημαντικό υπόβαθρο απορρόφησης στην

υπέρυθρη ακτινοβολία και επομένως πρέπει να απομακρυνθούν. Το CO₂ απορροφά σε σχετικά ασυνήθιστα τμήματα του φάσματος για αυτό συνήθως χρησιμοποιείται υγρός αέρας.

Τεχνικές μέτρησης φασμάτων υπερόθρου

Η πλέον κατάλληλη τεχνική δειγματοληψίας και μέτρησης του φάσματος στο υπέρυθρο εξαρτάται από την φυσική κατάσταση του δείγματος – η οποία και καθορίζει τον τρόπο αλληλεπίδρασης της δέσμης υπερόθρου με το δείγμα – ή την ανάγκη για μη καταστροφικό έλεγχο του δείγματος. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται περιληπτικά οι βασικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση φασμάτων στο υπέρυθρο. Όλες αυτές οι τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί στην μικροφασματοσκοπία με τροποποίηση τυποποιημένων μεθόδων ή κατασκευών κατάλληλων εξαρτημάτων για το μικροσκόπιο [54].

Τεχνική Διαπερατότητας

Η πλέον διαδεδομένη και εύχρηστη τεχνική στο υπέρυθρο είναι η τεχνική της διαπερατότητας, η οποία χρησιμοποιείται όταν το δείγμα μπορεί να παρασκευαστεί υπό μορφή λεπτού φιλμ (π.χ. πολυμερή υλικά), ή να διασπαρθεί υπό μορφή σκόνης σε ένα αδρανές μέσο. Στην φασματική περιοχή του μέσου υπερόθρου (400 έως 5000 cm⁻¹) κατάλληλα υλικά διασποράς είναι τα αλογονούχα άλατα των αλκαλίων (π.χ. KBr, NaCl, CsI), τα οποία δεν απορροφούν στην περιοχή αυτή, είναι σχετικά αδρανή και παρουσιάζουν μικρή απορρόφηση υγρασίας.

Εάν I₀ είναι η ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα και I η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το δείγμα, τότε η διαπερατότητα, T, του δείγματος υπολογίζεται από την σχέση:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{[-\alpha(\nu)t]} \quad \text{Εξίσωση 4-1}$$

όπου α(ν) είναι ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού σε συχνότητα ν και t το πάχος του δείγματος.

Δεδομένου ότι η απορρόφηση του δείγματος ορίζεται ως A = -log T προκύπτει ότι:

$$A = \frac{\alpha(\nu)t}{2.303} \quad \text{Εξίσωση 4-2}$$

Η μέτρηση της απορρόφησης επιτρέπει την χρήση της φασματοσκοπίας διαπερατότητας στο υπέρυθρο για ποσοτικές μετρήσεις, λόγω ισχύος του γνωστού νόμου Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon(\nu) t c$$

Εξίσωση 4-3

όπου c η συγκέντρωση του υλικού, t το πάχος του δείγματος και $\varepsilon(\nu)$ ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας του υλικού σε συχνότητα ν .

Από τον συνδυασμό των παραπάνω σχέσεων προκύπτει, ότι ο συντελεστής απορρόφησης συνδέεται με τον συντελεστή μοριακής απορροφητικότητας μέσω της σχέσης:

$$a(\nu) = 2.303\varepsilon(\nu)c.$$

Εξίσωση 4-4

Ο συντελεστής απορρόφησης ενός υλικού μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια από την μέτρηση και ανάλυση του φάσματος κατοπτρικής ανακλαστικότητας του υλικού.

Σε μετρήσεις φασμάτων διαπερατότητας με την τεχνική της διασποράς επιδιώκεται η παρασκευή δισκίου, π.χ. KBr, με κατάλληλο πάχος και συγκέντρωση του υπό μελέτη υλικού, ώστε η μετρούμενη απορρόφηση να πλησιάζει την μονάδα. Και τούτο διότι όταν $A=1$ η αντίστοιχη διαπερατότητα είναι $T=10\%$, ενώ για $A=2$ προκύπτει $T=1\%$.

Για τιμές απορρόφησης μεγαλύτερες του 2 υπεισέρχονται σημαντικά σφάλματα στην μέτρηση του φάσματος υπέρυθρου, δεδομένης της πολύ χαμηλής εντάσεως της ακτινοβολίας που διαπερνά το δείγμα και ανιχνεύεται. Στην περίπτωση αυτή οι πλέον έντονες ταινίες απορρόφησης του υλικού παρουσιάζουν φαινόμενα κορεσμού (saturation effects). Έτσι απαιτείται μεγάλη αραιώση του υλικού στο KBr (περίπου 0,1 % w/w) ώστε να καταστεί δυνατή η καταγραφή των ισχυρών ταινιών απορρόφησης χωρίς να παρουσιάζονται φαινόμενα κορεσμού.

Η χρήση της φασματοσκοπίας υπέρυθρου επιτρέπει τον υπολογισμό του πάχους ενός υμενίου μέσω της ανάπτυξης κροσσών συμβολής στο φάσμα, λόγω πολλαπλών εσωτερικών ανακλάσεων όταν οι επιφάνειες του υμενίου είναι παράλληλες. Το πάχος του υμενίου μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση:

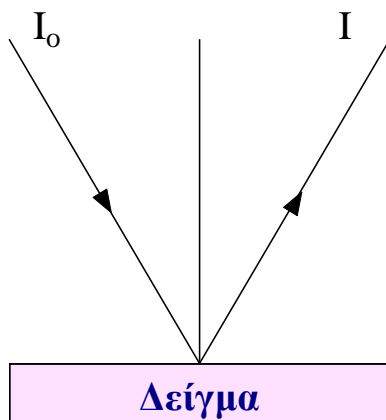
$$t = \frac{N}{[2n(\nu_1 - \nu_2)]}$$

Εξίσωση 4-5

όπου N είναι ο αριθμός των κροσσών ανάμεσα σε δυο ακρότατα (μέγιστα ή ελάχιστα) συχνότητας ν_1 και ν_2 και n είναι ο δείκτης διάθλασης του υλικού σε φασματική περιοχή που δεν υπάρχουν ταινίες απορρόφησης.

Τεχνική Κατοπτρικής Ανακλαστικότητας (Specular Reflectance)

Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται όταν το δείγμα παρουσιάζει λεία επιφάνεια καλής ποιότητας, στην οποία η προσπίπτουσα ακτινοβολία υφίσταται κατοπτρική ανάκλαση (δηλαδή η γωνία πρόσπτωσης ισούται με την γωνία ανακλάσεως, Εικόνα). Το μετρούμενο μέγεθος είναι η ανακλαστικότητα του δείγματος που ορίζεται ως ο λόγος $R = \frac{I}{I_0}$ όπου I_0 , I είναι οι εντάσεις της προσπίπτουσας και ανακλώμενης δέσμης.



Εικόνα 4.3: Σχηματική παράσταση της τεχνικής κατοπτρικής ανακλαστικότητας.

Η φασματοσκοπία κατοπτρικής ανακλαστικότητας προσφέρει πλουσιότερες πληροφορίες σχετικά με τις οπτικές και τις διηλεκτρικές ιδιότητες του δείγματος μετά από κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων ανακλαστικότητας, $R(\nu)$. Η επεξεργασία αυτή γίνεται με την τεχνική Kramers – Kroning. Το πρώτο βήμα αποτελεί ο υπολογισμός της διαφοράς φάσεως, $\beta(\nu)$, μεταξύ προσπίπτουσας και ανακλώμενης ακτινοβολίας, μέσω του ολοκληρώματος,

$$\beta(\nu) = \frac{2\nu}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{[\ln r(\nu_i) - \ln r(\nu)] d\nu_i}{(\nu^2 - \nu_i^2)}$$

όπου $R(\nu)$ είναι η μετρούμενη ανακλαστικότητα σαν συνάρτηση της συχνότητας και $r(\nu) = [R(\nu)]^{1/2}$.

Στην συνέχεια υπολογίζονται οι οπτικές σταθερές του υλικού, δηλαδή ο δείκτης διάθλασης, $n(\nu)$, και ο συντελεστής απορροφητικότητας, $k(\nu)$, μέσω των σχέσεων Fresnel:

$$n(\nu) = \frac{1 - R(\nu)}{1 + R(\nu) - 2R^{1/2}(\nu) \cos \beta(\nu)} \quad \text{Εξίσωση 4-6}$$

$$k(\nu) = \frac{2R^{1/2}(\nu) \sin \beta(\nu)}{1 + R(\nu) - 2R^{1/2}(\nu) \cos \beta(\nu)} \quad \text{Εξίσωση 4-7}$$

Το πραγματικό, $\epsilon'(\nu)$ και το φανταστικό $\epsilon''(\nu)$, μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του δείγματος δίδονται από τις σχέσεις:

$$\varepsilon'(\nu) = n^2(\nu) - k^2(\nu)$$

Εξίσωση 4-8

$$\varepsilon''(\nu) = 2 n(\nu) k(\nu)$$

Εξίσωση 4-9

Τέλος, ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού υπολογίζεται ως εξής:

$$\alpha(\nu) = 4\pi\nu k(\nu) = \frac{2\pi\nu \varepsilon''(\nu)}{n(\nu)}$$

Εξίσωση 4-10

όπου ν η συχνότητα της ακτινοβολίας υπερύθρου σε cm^{-1}

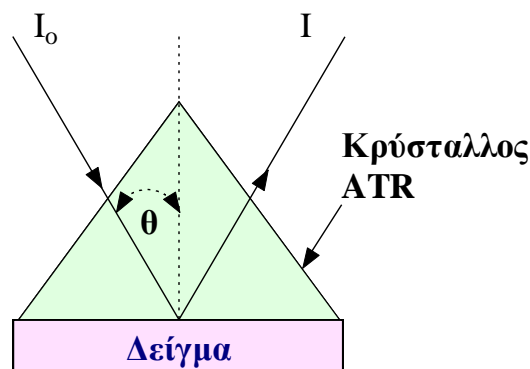
Από τον συντελεστή απορρόφησης προκύπτει άμεσα ο συντελεστής μοριακής

απορροφητικότητας: $\varepsilon(\nu) = \frac{\alpha(\nu)}{2.303c}$, όπου c είναι η συγκέντρωση του υλικού.

Η λήψη του φάσματος προϋποθέτει την εγκατάσταση του εξαρτήματος κατοπτρικής ανακλαστικότητας στο φωτόμετρο, την ευθυγράμμισή του, και την συλλογή του φάσματος αναφοράς από καθρέφτη αλουμινίου.

Τεχνική Εσωτερικής Ανακλαστικότητας (Attenuated Total Reflectance- ATR)

Κατ' αυτήν το δείγμα (δείκτης διάθλασης n_2) βρίσκεται σε επαφή με κρύσταλλο υψηλού δείκτη διάθλασης ($n_1 > n_2$) ο οποίος είναι διαπερατός στο υπέρυθρο. Η προσπίπτουσα δέσμη κινείται εντός του κρυστάλλου και έρχεται σε επαφή με το δείγμα στην μέσο – επιφάνεια κρυστάλλου - δείγματος.



Εικόνα 4.4: Τεχνική εσωτερικής ανακλαστικότητας (ATR)

Η εφαρμογή της τεχνικής ATR απαιτεί καλή επαφή κρυστάλλου – δείγματος η οποία συνήθως εξασφαλίζεται με εφαρμογή πίεσης (Εικόνα 4.4). Η προσπίπτουσα δέσμη ανακλάται ολικά στην μέσο – επιφάνεια, δηλαδή η γωνία πρόσπτωσης είναι μεγαλύτερη από την χαρακτηριστική γωνία θ_c (critical angle), για την οποία ισχύει:

$$\sin \theta_c = \sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1}$$

Το βάθος διείσδυσης (penetration depth), d_p , ορίζεται ως εκείνο στο οποίο η ένταση της ακτινοβολίας υπερύθρου ελαττώνεται στο $\frac{I_0}{e}$ (όπου I_0 είναι η ένταση της ακτινοβολίας στην μέσο – επιφάνεια κρυστάλλου/ δείγματος και e είναι η βάση των νεπέρειων λογαρίθμων). Το βάθος διείσδυσης συναρτήσει των δεικτών διάθλασης n_1 και n_2 , της γωνίας πρόσπτωσης θ και του μήκους κύματος της ακτινοβολίας στον αέρα λ_0 , δίδεται από τη σχέση:

$$d_p = d_p = \frac{\lambda_0}{2\pi n_1 \left[\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad \text{Εξίσωση 4-11}$$

Η παραπάνω εξίσωση αναδεικνύει τα κυριότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής ATR που είναι:

Η δυνατότητα μη καταστροφικής ανάλυσης υμενίων με σχετικά μεγάλο πάχος, ή πολύ υψηλούς συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας.

Η δυνατότητα ανάλυσης πολυστρωματικών δειγμάτων.

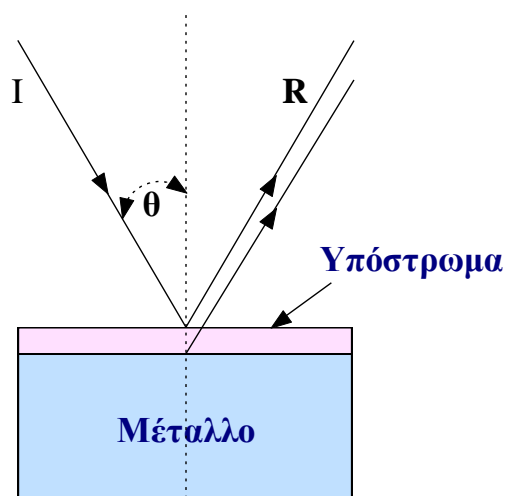
Τα χαρακτηριστικά τυπικών κρυστάλλων ATR και τα αντίστοιχα βάθη διείσδυσης για τρεις διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης δίδονται στον ακόλουθο Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά κρυστάλλων ATR στο υπέρυθρο

	N_1^*	$\theta_c(^{\circ})^{**}$	$d_p (\mu\text{m})^*$		
			$\theta=30^{\circ}$	$\theta=45^{\circ}$	$\theta=60^{\circ}$
ZnSe	2.4	38.7	-	2.00	1.11
Si	3.4	26.2	2.00	0.85	0.63
Ge	4.0	22.0	1.20	0.66	0.51

* Οι δείκτες διάθλασης και το βάθος διείσδυσης αναφέρονται τυπικά στους 1000cm^{-1} , ($\lambda_0=10 \mu\text{m}$), ** $n_2=1.5$

Τα βάθη διείσδυσης του Πίνακα 4.1 αναφέρονται σε απλή εσωτερική ανάκλαση. Στην



πράξη, η ευαισθησία της τεχνικής ATR αυξάνει σημαντικά με αύξηση του αριθμού εσωτερικών ανακλάσεων, $N > 1$. Τούτο επιτυγχάνεται με χρήση μεγαλύτερου κρυστάλλου με σχήμα τραπεζίου ή παραλληλεπίπεδου. Στην περίπτωση αυτή το φαινόμενο βάθος διείσδυσης (effective penetration depth) ισούται με Nd_p και η ποιότητα του σήματος ενισχύεται σημαντικά. Η

Εικόνα 4.5: Σχηματική παράσταση της παραλλαγή της απλής ανάκλασης τεχνικής ανακλαστικότητας – απορρόφησης εφαρμόζεται μέσω φακοειδών

κρυστάλλων σε μικρά δείγματα ή σε αυτά με πορώδεις ή ανώμαλες επιφάνειες, τα οποία δεν θα εφάπτονται αποτελεσματικά στους συνηθισμένους πρισματικούς κρυστάλλους.

Η επιλογή του κρυστάλλου ATR (για δεδομένη γωνία $\theta = 45^\circ$) γίνεται με τρία κριτήρια:

Μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης εξασφαλίζεται από το ZnSe

Το κατώφλι συχνοτήτων κάτω από το οποίο ο κρύσταλλος δεν είναι διαπερατός (ZnSe: 450 cm^{-1} , Ge: 650 cm^{-1} , Si: 1000 cm^{-1}).

Το Ge εξασφαλίζει ανεκτό βάθος διείσδυσης (ευαισθησία), και ικανοποιητικό κατώφλι συχνοτήτων, αλλά υπερτερεί ως προς την αντοχή σε μηχανική καταπόνηση υπό πίεση.

Το φάσμα αναφοράς συλλέγεται με την κυψελίδα ATR πλήρη, αλλά χωρίς το φύλλο. Κατόπιν συλλέγονται τα φάσματα και των δυο πλευρών του φύλλου.

Τεχνική Ανάκλασης – Απορρόφησης (Reflection-Absorption)

Η τεχνική της ανάκλασης – απορρόφησης αποτελεί παραλλαγή της κατοπτρικής ανακλαστικότητας, όπου το δείγμα εναποτίθεται υπό μορφή λεπτού υμενίου σε μεταλλική επιφάνεια καλής ανακλαστικότητας. Η ακτινοβολία προσπίπτει (σχεδόν) κάθετα στο δείγμα, το διαπερνά, ανακλάται στην μεταλλική επιφάνεια και επιστρέφοντας μετράται κατά την κατεύθυνση πρόσπτωσης (Εικόνα 4.5).

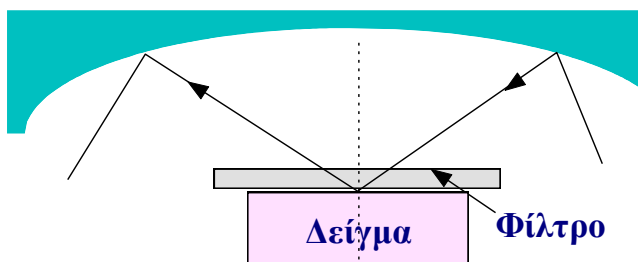
Το τελικό φάσμα προσομοιάζει αυτό της διαπερατότητας, αλλά αντιστοιχεί σε φαινομενικά διπλάσιο πάχος υλικού. Η ανακλώμενη δέσμη περιέχει συνεισφορά από την

κατοπτρική ανακλαστικότητα της μέσο – επιφάνειας αέρα – υλικού , αλλά αυτή γίνεται σημαντική μόνο όταν το οπτικό πάχος του υλικού δεν επιτρέπει την ανάκλαση της προσπίπτουσας στην μεταλλική επιφάνεια.

Στην τελευταία αυτή περίπτωση το φάσμα είναι ταυτόσημο με αυτό της κατοπτρικής ανακλαστικότητας και αναλύεται με τον μετασχηματισμό Kramers –Kronig.

Τεχνική Ανάκλασης ελεγχόμενη από τη διάχυση (Diffuse Reflectance Spectroscopy)

Υλικά που παρουσιάζουν μικρό συντελεστή απορρόφησης, αλλά ικανότητα ισχυρής



σκέδασης της ακτινοβολίας υπερύθρου λόγω πολλαπλών ανακλάσεων στην επιφάνεια τους, μελετώνται με χρήση της φασματοσκοπίας ανακλάσεως με διάχυση (Diffuse Reflectance Spectroscopy). Όταν η τεχνική εφαρμόζεται στο υπέρυθρο είναι γνωστή και με τα αρχικά DRIFT

Εικόνα 4.6: Διάταξη φασματοσκοπίας ανακλάσεως με διάχυση

(Diffuse Reflectance Infrared Fourier Trans-form). Η προσπίπτουσα δέσμη κατευθύνεται με ελλειψοειδές κάτοπτρο στο δείγμα υπό ευρεία στερεά γωνία, ανακλάται από την πορώδη ή κοκκώδη επιφάνεια του υλικού, τυχόν κατοπτρική συνεισφορά αποκόπτεται, και η διαχεόμενη ακτινοβολία συλλέγεται επίσης από ελλειψοειδές κάτοπτρο και αναλύεται. (Εικόνα 4.6).

Πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι η ευκολία συλλογής δεδομένων από δείγματα σε μορφή σκόνης, ή με ανώμαλη εξωτερική επιφάνεια, καθώς και η υψηλή ευαισθησία σε ασθενή σήματα (δυνατότητα ανίχνευσης ακόμα και μερικών ppm). Το μετρούμενο σήμα σχετίζεται με τον συντελεστή μοριακής απορρόφησης του υλικού, ϵ , και τον συντελεστή σκέδασης, s , μέσω της συνάρτησης Kubelka – Munk, $f(R_\infty)$:

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty} = \frac{\epsilon}{s} \quad \text{Εξίσωση 4-12}$$

όπου R_∞ είναι η ανακλαστικότητα για "άπειρο" πάχος υλικού (πρακτικά 2 – 3 mm)

Στην πράξη το R_{∞} αντικαθίσταται από το κλάσμα $\frac{R(\text{sample})}{R(\text{standard})}$, όπου $R(\text{sample})$,

$R(\text{standard})$ είναι τα φάσματα ανακλάσεως με σκέδαση του δείγματος και του υλικού αναφοράς, αντίστοιχα. Ως αναφορά επιλέγεται υλικό που δεν απορροφά στο IR (π.χ. KBr).

Τονίζεται ότι ο συντελεστής σκέδασης s του υλικού εξαρτάται από το μέγεθος και την κατανομή των κόκκων του, όπως και από τη φύση του μέσου διασποράς. Συνεπώς, ποσοτικές συγκρίσεις μεταξύ φασμάτων ανακλάσεων με σκέδαση (π.χ. εφαρμογές του νόμου Beer-Lambert) είναι δυνατές μόνον εάν αυτά αντιστοιχούν σε δείγματα παρόμοιας φύσης και κοκκομετρίας, ώστε ο συντελεστής s να μπορεί να θεωρηθεί σταθερός.

Δυνατότητες και πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας FT-IR

Κατά την διάρκεια των τελευταίων δυο δεκαετιών έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι φασματοφωτομέτρων FT-IR, τα οποία παρουσιάζουν διαφορές ως προς το είδος του συμβολομέτρου που χρησιμοποιούν, το είδος του διαχωριστή δέσμης, την σχεδίαση της οπτικής διαδρομής, το είδος των ανιχνευτών κ.λπ.

Η χρήση των υπολογιστών στην φασματοσκοπία FT-IR προσφέρει δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού του μέσου όρου τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων κ.λπ. Τούτο οδηγεί στην μέτρηση φασμάτων υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων (difference spectroscopy) και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο στην μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στην φυσική κατάσταση του δείγματος [65],[66].

Η ύπαρξη «βιβλιοθήκης» φασμάτων υπερύθρου παρέχει την δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών σε αυτά των επί μέρους συστατικών και επομένως την δυνατότητα ποσοτικής ανάλυσης του μείγματος. Τέλος, είναι δυνατή η μελέτη μοριακών αλλαγών και αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα, δεσμοί υδρογόνου και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις προκαλούν συνήθως, είτε μετατοπίσεις στην συχνότητα απορρόφησης, είτε αλλαγή στο συντελεστή μοριακής απορρόφησης. Και οι δυο αυτές φασματικές διαφορές μπορούν να μελετηθούν λεπτομερώς με την τεχνική των φασμάτων διαφοράς.

Τονίζεται, ότι η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει την φασματοσκοπία FT-IR μπορεί να μετατραπεί σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτομέτρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί ή αντικατασταθεί με άζωτο. Τότε, το φάσμα υπερύθρου παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις-περιστροφές των υδρατμών (1650 και 3750 cm^{-1}) και του διοξειδίου του άνθρακα (670 και 2350 cm^{-1}) που έχουν

παραμένει στο χώρο του φωτόμετρου. Το σοβαρότερο όμως μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FT-IR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου και κυρίως του συμβολομέτρου. Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα, τα οποία όταν δεν είναι καλώς ρυθμισμένα δίνουν κακής ποιότητας αλλά χρησιμοποιήσιμα φάσματα, τα φωτόμετρα FT-IR δεν παρέχουν καμία πληροφορία όταν δεν έχουν καλή οπτική ρύθμιση.

Ειδικότερα η υπέρυθη μικροφασματοσκοπία έχει μια πολύ ευρεία αποδοχή στην κοινότητα της αναλυτικής χημείας σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα. Υπάρχουν πολλές χημικές εφαρμογές οι οποίες είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν τώρα, ενώ προηγουμένως ήταν είτε αδύνατες είτε μη πρακτικές. Νέες εφαρμογές συνεχίζουν να εμφανίζονται. Στην ουσία, ο συνδυασμός του μικροσκοπίου και της υπέρυθρης φασματοσκοπίας έχει δημιουργήσει μια νέα περιοχή και για την έρευνα και για την εφαρμογή στο χαρακτηρισμό και την ανάλυση υλικών [65].

Ένας χειριστής με σχετική εμπειρία μπορεί να λάβει καλά φάσματα από πολλά υλικά σε σύντομο χρονικό διάστημα. Οι περισσότεροι χειριστές προέρχονται από τον χώρο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας και είναι σημαντικό για αυτούς να συνειδητοποιήσουν, ότι μπορούν να κερδίσουν πολλά με την σύζευξη μικροσκοπίου με φασματόμετρο. Οι δύο τομείς έχουν μια σχέση συνεργασίας που ενισχύουν πολύ τη δυνατότητα των φαρμακοποιών ή των επιστημόνων υλικών να λύσουν προβλήματα που αντιμετωπίζουν στα καθημερινά καθήκοντα εργασίας τους.

Οι συσκευές τις οποίες χρησιμοποιήσαμε φαίνονται στην εικόνα 4.7



Εικόνα 4.7: Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR φασματοσκοπία)

4.1.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) & Μικροανάλυση με Διάκριση Ενέργειας (EDS)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης (π.χ. EDS, WDS) για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας (Εικόνα 4.8).



Εικόνα 4.8: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

4.1.2.1 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης - SEM

Η αρχή της μεθόδου του SEM (Scanning Electron Microscope) στηρίζεται στα εξής: Μια ηλεκτρονική δέσμη μικρής διαμέτρου σαρώνει μια ορθογώνια περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου. Συγχρόνως και σε απόλυτο συγχρονισμό σαρώνεται μια αντίστοιχη επιφάνεια φθορίζουσας οθόνης που βρίσκεται στο άκρο ενός καθοδικού σωλήνα (cathode ray tube – CRT), ακριβώς όπως συμβαίνει και στην οθόνη της τηλεόρασης.

Η δέσμη των ηλεκτρονίων χτυπάει το δοκίμιο και παράγει δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons) και οπισθοδιαχεόμενα (ή οπισθοσκεδαζόμενα) ηλεκτρόνια (backscattered electrons). Αυτά συλλέγονται από δύο αντίστοιχους ανιχνευτές ηλεκτρονίων (secondary και backscattered detectors) και μετατρέπονται σε τάση, η οποία ενισχύεται σε ενισχυτή (amplifier). Η ένταση της δέσμης που προσπίπτει πάνω στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα μεταβάλλεται ηλεκτρονικά ανάλογα με την ένταση της δέσμης των δευτερογενών

ηλεκτρονίων. Έτσι, επάνω στη φθορίζουσα οθόνη σχηματίζεται ανάγλυφη η εικόνα της επιφάνειας που σαρώνεται πάνω στο δοκίμιο. Η εικόνα αυτή μπορεί να φωτογραφηθεί και για να γίνει αυτό πρέπει η σάρωση να είναι αρκετά αργή, ώστε η δέσμη να προσβάλει το φιλμ, αυτό βέβαια σε συνάρτηση με την ευαισθησία του.

Τα **κύρια μέρη** του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης είναι (Εικόνα 4.9):

Η στήλη (ή κολόνα) του μικροσκοπίου (Electron Column)

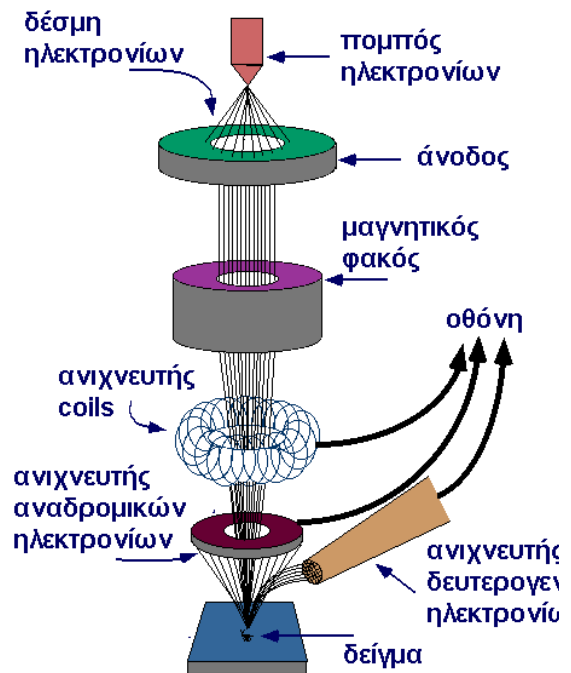
Ο θάλαμος του δοκιμίου (Specimen Chamber)

Το σύστημα δημιουργίας κενού (Vacuum Pumping System)

Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου (Electronic Control)

Το σύστημα εικόνας (Imaging System)

Καθώς η εξερχόμενη από το **πομπό** δέσμη ηλεκτρονίων δεν είναι παράλληλη ένα μαγνητικό πεδίο αναλαμβάνει να εστιάσει τη δέσμη αυτή ακριβώς πάνω στο τελικό διάφραγμα. Το μαγνητικό πεδίο χαρακτηρίζεται από κυλινδρική συμμετρία και δημιουργείται από δύο κατάλληλα διατεταγμένα ζεύγη μαγνητικών πόλων.



Εικόνα 4.9: Σχεδιάγραμμα του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)

Τότε έχουμε έναν φακό συμπύκνωσης (condensation lens). Καθώς τα ηλεκτρόνια της δέσμης διέρχονται από το μαγνητικό φακό αναγκάζονται να διαγράψουν ελικοειδή τροχιά. Η σύγκλιση, θα πρέπει ωστόσο να τονιστεί εδώ, ότι δεν είναι τέλεια καθώς τέτοιου είδους φακοί ηλεκτρονίων χαρακτηρίζονται από σφάλματα, όπως εξάλλου και οι οπτικοί φακοί. Διασπορά της ενέργειας των ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα και διαφορετικό σημείο εστίασης αυτών των ηλεκτρονίων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται χρωματική εκτροπή (chromatic aberration). Επιπλέον, καθώς το μαγνητικό πεδίο είναι ισχυρότερο σε μεγάλες αποστάσεις από τον κεντρικό άξονα τα ηλεκτρόνια δέχονται μεγαλύτερη δύναμη από αυτό

με αποτέλεσμα να εστιάζονται σε μικρότερες αποστάσεις. Τότε έχουμε σφάλμα σφαιρικής εκτροπής (spherical aberration)

Το **Σύστημα κενού** είναι απαραίτητο προκειμένου να παραχθούν, ανιχνευτούν και να μετρηθούν τα ηλεκτρόνια. Τυπικές τιμές για το κενό είναι τα 10^{-6} mmHg.

Η **μονάδα ανίχνευσης** μετράει τον αριθμό των ηλεκτρονίων, τα οποία προσπίπτουν σε αυτή και έχει τέτοια θέση έτσι ώστε μόνο ηλεκτρόνια από το δείγμα να ανιχνεύονται. Επιπλέον, η ποιότητα της τελικής εικόνας εξαρτάται και από τον ανιχνευτή κατά τους εξής τρόπους:

Την ευαισθησία του (υψηλότερη τόσο το καλύτερο)

Το επίπεδο θορύβου του (είναι επιθυμητό να βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα)

Η σάρωση του δείγματος και η σάρωση της οθόνης γίνονται συγχρονισμένα, καθώς χρησιμοποιούν το ίδιο σήμα, σήμα το οποίο παράγεται από κοινή πηγή, τη γεννήτρια σάρωσης (scan generator).

Δύο ζεύγη πλακών δημιουργούν δύο μεταβαλλόμενα κάθετα μεταξύ τους και παράλληλα στην επιφάνεια ηλεκτρικά πεδία, με τρόπο που ορίζει η γεννήτρια σάρωσης. Κατά αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η εστίαση της δέσμης σε κάθε σημείο του δείγματος. Κατά τη διάρκεια της ο ανιχνευτής αναλαμβάνει τη μετάδοση του σε καθοδικού σωλήνα, όπου εκεί τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από τη διαφορά δυναμικού, η οποία επικρατεί μεταξύ καθόδου και ανόδου και διεγείρουν κάθε σημείο της φθορίζουσας οθόνης, τόσο περισσότερο, όσο περισσότερα είναι στον αριθμό. Καθώς το δείγμα δεν είναι ανάγκη να βρίσκεται κοντά στο τελικό διάφραγμα μπορούμε να επιτύχουμε ευρύ βάθος εστίασης (depth of focus) αν η μεταξύ τους απόσταση είναι μεγάλη. Όπως είδαμε καθώς η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα ένα πλήθος διαφορετικής φύσης αλληλεπιδράσεων λαμβάνει χώρα.

Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια, όπου παράγονται είναι σχετικά λίγα σε αριθμό κι επομένως χρειάζεται ενίσχυση του ανάλογου σήματος. Επιπλέον, επειδή οι διευθύνσεις όπου παράγονται είναι τυχαίες πρέπει με κάποιο τρόπο να συλλεχθούν. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιείται μια πλάκα (η πλάκα p του σχήματος αριστερά) υψηλού θετικού δυναμικού όπου έλκει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια. Κατά την πρόσπτωση τους σε αυτή επιπλέον παράγονται φωτόνια. Τα φωτόνια αυτά προσπίπτουν στην πλάκα E του σχήματος και παράγονται ηλεκτρόνια. Με διαδοχικά τέτοια βήματα επιτυγχάνεται ενίσχυση του σήματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά παραγόμενα από ένα μικρό βάθος της επιφάνειας του δείγματος, το

πολύ 10 nm , φέρουν πληροφορίες για αυτήν αλλά χάνουν την πληροφορία της κατεύθυνσης από όπου προήλθαν καθώς συλλέγονται από διάφορες κατευθύνσεις και οδεύουν προς μία.

Λιγότερα είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, τα οποία έχουν ενέργεια όση αυτή της αρχικής δέσμης. Σε αντίθεση με τα δευτερεύοντα μπορούν να δώσουν πληροφορία για τη δομή της επιφάνειας καθώς περιέχουν την πληροφορία της διεύθυνσης από όπου προήλθαν. Επίσης δεν υπάρχει ανάγκη για ενίσχυση του ήδη ισχυρού σήματος, ενώ πριν από την πλάκα βρίσκεται πλέγμα αρνητικού δυναμικού, το οποίο εμποδίζει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια να εισέλθουν στον ανιχνευτή [2].

Επειδή το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για το σχηματισμό της εικόνας, αυτά πρέπει να απομακρύνονται από την επιφάνεια του δοκιμίου, αλλιώς δημιουργούνται φθορισμοί που καθιστούν την εικόνα δυσδιάκριτη. Αυτό προϋποθέτει, ότι το δοκίμιο είναι τουλάχιστον στην επιφάνειά του αγωγίμο κι ότι έχει προβλεφθεί γέφυρα προς τη γείωση για τη συνεχή απομάκρυνση των ηλεκτρονίων. Τα μέταλλα και τα κράματα είναι αγωγίμα και δεν χρειάζονται ειδική προετοιμασία. Για την παρατήρηση μη αγωγίμων υλικών (π.χ. ορυκτά κεραμικών, πλαστικά κ.α.), όπως συμβαίνει και στα οργανικά φιλμ κόνεων πολυμερών, επιβάλλεται η **προετοιμασία δείγματος** ώστε η επιφάνεια τους να επικαλυφθεί με στρώμα αγωγίμου υλικού, όπως ο γραφίτης ή ο χρυσός.

Στην περίπτωση του χρυσού, η οποία και εφαρμόστηκε, χρησιμοποιείται συσκευή ατομικής διασκόρπισης (sputter coater). Η συσκευή αυτή χρησιμοποιεί αργό και ένα ηλεκτρικό πεδίο μικρή έντασης. Το δοκίμιο τοποθετείται μέσα σε θάλαμο κενού, στον οποίο εισάγεται στη συνέχεια το αργόν. Ένα ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί απόσπαση ηλεκτρονίων από τα άτομα του αργού, τα οποία ως θετικά ιόντα πλέον επιταχύνονται και προσκρούουν σε ένα φύλλο χρυσού αρνητικά φορτισμένο. Τα άτομα του αργού αποσπών άτομα χρυσού, τα οποία εκτινάσσονται και κάθονται στην επιφάνεια του δοκιμίου, δημιουργώντας ένα πολύ λεπτό στρώμα χρυσού.

Με το SEM υπάρχει η δυνατότητα ικανοποιητικής παρατήρησης επιφανειών με μεγεθύνσεις από 10 έως 40.000 φορές. Η καλύτερη διακριτική του ικανότητα είναι 10 nm όταν το μικροσκόπιο είναι καλής ποιότητας και με άριστες συνθήκες λειτουργίας. Το κυριότερο όμως πλεονέκτημα είναι το μεγάλο βάθος πεδίου, που δίνει τη δυνατότητα να εξετάζονται επιφάνειες ανώμαλες .

4.1.2.2 Μικροανάλυση με Διάκριση της Ενέργειας – EDS

Η αρχή της μικροανάλυσης είναι η εξής: Δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, ισχυρά εστιασμένη, πέφτει στην επιφάνεια του δοκιμίου και προκαλεί εκπομπή ακτίνων X (ιονισμός), των οποίων το μήκος κύματος είναι χαρακτηριστικό των στοιχείων του δείγματος. Ηλεκτρόνια από τις εσωτερικές στοιβάδες του ατόμου εκτινάσσονται έξω από τα άτομα, αφήνοντας κενή θέση, την οποία καταλαμβάνουν ηλεκτρόνια από εξωτερικές στοιβάδες. Στη διάρκεια της μετάπτωσης εκπέμπονται φωτόνια ορισμένης συχνότητας ("χαρακτηριστική ακτινοβολία"). Η ποιοτική ανάλυση προκύπτει από τη μέτρηση του μήκους κύματος των ακτίνων X και η ποσοτική από την ένταση της ακτινοβολίας τους[23].

Βασικό όργανο της μικροανάλυσης είναι ο ανιχνευτής και αναλυτής των ακτίνων X που εκπέμπονται από το δοκίμιο, δηλαδή το φασματόμετρο. Υπάρχουν δύο τύποι ανιχνευτών: με διάκριση (κατανομή) της ενέργειας (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) και με διάκριση του μήκους κύματος (Wavelength Dispersive Spectrometer, WDS).



Εικόνα 4.10: Εσωτερικό του θαλάμου του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM)

Με τις τεχνικές EDS και WDS μπορεί να γίνει μικροανάλυση σημείο προς σημείο, κατά μήκος μιας γραμμής καθώς και αναπαράσταση τόσο της τοπογραφίας, όσο και της χημικής σύνθεσης σε επιλεγμένο τμήμα της επιφάνειας του δοκιμίου.

Κατά την **τεχνική EDS**, τα φωτόνια μετατρέπονται με τη βοήθεια του φωτοηλεκτρικού φαινομένου σε ηλεκτρικό σήμα (Εικόνα 4.10). Στο φασματόμετρο EDS, ο ανιχνευτής περιλαμβάνει ένα κρύσταλλο πυριτίου με προσμίξεις λιθίου (ημιαγωγός), στον οποίο οι ακτίνες X μετατρέπονται σε ηλεκτρικό φορτίο που συλλέγεται από κατάλληλα ηλεκτρόδια κι από κει οδηγείται σε ενισχυτή. Ο κρύσταλλος διατηρείται στη θερμοκρασία του υγρού αζώτου και διαχωρίζεται από τον κενό χώρο του μικροσκοπίου με παράθυρο βηρυλλίου. Το σήμα αφού ενισχυθεί διοχετεύεται σε πολυκάναλο αναλυτή που αποθηκεύει σε διαδοχικά κανάλια (μνήμες) τα σήματα που αντιστοιχούν σε φωτόνια αύξουσας ενέργειας. Έτσι,

αναπαράγεται ένα φάσμα φωτονίων που έχει στον οριζόντιο άξονα την ενέργεια των φωτονίων και στον κατακόρυφο την ένταση της ακτινοβολίας σε "κτύπους" ή "παλμούς". Με τη βοήθεια H/Y εξοπλισμένου με το κατάλληλο λογισμικό αντιστοιχούνται οι γραμμές του φάσματος στα στοιχεία (ποιοτική ανάλυση) και από το εμβαδόν που περικλείεται κάτω από τις γραμμές του φάσματος προσδιορίζεται η σχετική συχνότητα του κάθε στοιχείου (ποσοτική ανάλυση).

4.1.3 Περίθλαση ακτίνων - X (XRD)

Οι ακτίνες X ή Roentgen είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα με πολύ μικρά μήκη κύματος ($\sim 10^2 - 0,1 \text{ \AA}$). Ανιχνεύονται από τα αποτελέσματά τους καθ' ότι έχουν ισχυρή φωτοχημική δράση που μαυρίζει τις φωτογραφικές πλάκες, προκαλούν ισχυρό φωσφορισμό, ιονίζουν τα αέρια και έχουν έντονη βιολογική δράση. Μπορεί να προκαλέσουν εγκαύματα και οι σκληρές ακτινοβολίες (πολύ μικρού μήκους κύματος) μπορούν να προκαλέσουν μεταβολές στις κληρονομικές ιδιότητες (μεταλλάξεις) προσβάλλοντας τα χρωμοσώματα του πυρήνα των κυττάρων[42],[43].

Ακτίνες Roentgen ή X, παράγονται όταν ηλεκτρόνια που κινούνται με μεγάλες ταχύτητες, επιβραδυνθούν από κάποιο υλικό, οπότε η κινητική τους ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

Οι σύγχρονες συσκευές παραγωγής των ακτίνων X ή Roentgen είναι λυχνίες με υψηλό κενό ($\sim 10^{-7} \text{ mmHg}$), οι οποίες περιέχουν μια ηλεκτρικά θερμαινόμενη κάθοδο, μια άνοδο από κατάλληλο υλικό, ενώ μεταξύ ανόδου – καθόδου συνδέεται πηγή υψηλής τάσεως. Ο χώρος ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια είναι υψηλού κενού προς αποφυγή συγκρούσεων των ηλεκτρονίων με τα μόρια του υλικού που υπάρχουν στο χώρο (π.χ. μόρια αέρα), οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα την επιβράδυνσή τους. Στην συνέχεια τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια προσκρούουν στην άνοδο, μετατρέποντας με την επιβράδυνσή τους όλη σχεδόν την κινητική τους ενέργεια σε ηλεκτρομαγνητική. Συνεπώς, η άνοδος αποτελεί την πηγή των ακτίνων X που διαδίδονται προς όλες τις κατευθύνσεις του χώρου. Η άνοδος ψύχεται με κυκλοφορία νερού για να μην καταστρέφεται από την θερμότητα που αναπτύσσεται από τις κρούσεις των ηλεκτρονίων.

Προτού η ακτινοβολία X καταλήξει στο δείγμα διέρχεται μέσα από φίλτρο, το οποίο απορροφά το μεγαλύτερο μέρος του φάσματός της και επιτρέπει την διέλευση ενός μικρού μέρους. Με την διαδικασία αυτή προκύπτει μονοχρωματική ακτινοβολία απαραίτητη για την παρατήρηση του φαινομένου της περίθλασης στην συνέχεια της μεθόδου[42],[43].

Το φάσμα των ακτίνων X, δηλαδή η καμπύλη που δίνει την κατανομή της εντάσεως σε συνάρτηση με το μήκος κύματος, είναι σύνθετο και αποτελείται από μερικές γραμμές μεγάλης εντάσεως, που επικάθονται σε ένα συνεχές φάσμα.

Οι ακτίνες που δίνουν το συνεχές φάσμα ακτίνων X παράγονται, όταν ηλεκτρόνια που επιταχύνονται, χτυπήσουν ένα υλικό και χάσουν την κινητική τους ενέργεια περνώντας από το ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο που περιβάλλει τους πυρήνες των ατόμων του υλικού. Η ισχυρή πέδηση των ηλεκτρονίων προκαλεί εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με συνεχή φασματική κατανομή.

Το γραμμικό φάσμα των ακτίνων X είναι χαρακτηριστικό του στοιχείου που το παράγει ανεξάρτητα από το αν βρίσκεται ενωμένο ή όχι και ανεξάρτητα από το είδος της ένωσης στην οποία μετέχει[42],[43].

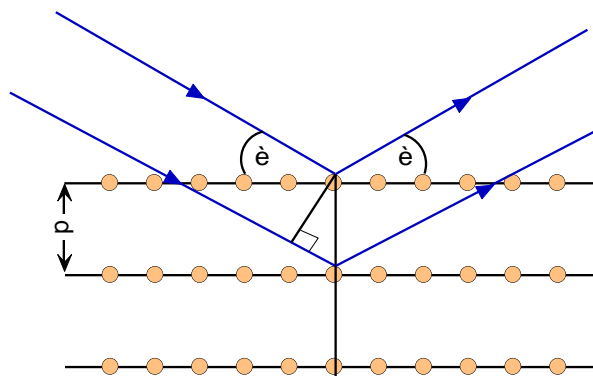
Προφανώς οι ακτίνες X που ανακλώνται λόγω της πρόσπτωσής τους σε ένα κρυσταλλικό επίπεδο παράγουν νέα κύματα, τα οποία γενικά δεν είναι σε φάση με τα κύματα που προκύπτουν με την ίδια διαδικασία από διαφορετικό επίπεδο μέσα στον κρύσταλλο (Εικόνα 4.11). Κατά την πρόσπτωση των ακτίνων X στο κρυσταλλικό πλέγμα αυτές ανακλώνται από τα ηλεκτρόνια των ατόμων ή των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος. Οι ακτίνες X λόγω της μεγάλης διεισδυτικότητάς τους ανακλώνται τμηματικά από κάθε επίπεδο του κρυσταλλικού πλέγματος και εάν οι δομικοί λίθοι του πλέγματος (άτομα, ιόντα) δεν έχουν διαστάσεις της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος των προσπίπτουσών ακτίνων X συμβαίνουν μόνο ανακλάσεις και διαχύσεις. Στην περίπτωση όμως που οι διαστάσεις του πλέγματος είναι παραπλήσιες του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, παρατηρούνται φαινόμενα περίθλασης, δηλαδή το κρυσταλλικό πλέγμα συμπεριφέρεται ως φράγμα περίθλασης και αποτελεί δευτερεύουσα πηγή του κύματος, που προσκρούει πάνω του.

Για την εύρεση της εξίσωσης των Braggs ο κρύσταλλος θεωρείται σαν μια σειρά επιπέδων με σταθερή μεταξύ τους απόσταση d . Για να πραγματοποιείται συμβολή των ανακλώμενων κυμάτων πρέπει η διαφορά των διαδρομών τους μέσα στον κρύσταλλο να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας X, οπότε και έχουμε κύμα μέγιστης έντασης. Η μαθηματική συνθήκη για την συμβολή των εκπεμπόμενων κυμάτων είναι γνωστή ως νόμος των Braggs και είναι:

$$2 d \eta \mu \theta = n \lambda$$

Εξίσωση 4.13

Η εξίσωση αυτή δίνει, για δεδομένη τιμή του μήκους κύματος των ακτίνων X και μετρούμενης της γωνίας θ , πληροφορίες για το διάστημα των επιπέδων εντός των κυψελίδων του πλέγματος. Λαμβάνοντας υπ' όψη ότι το ημθ στην εξίσωση Braggs δεν υπερβαίνει το 1, μπορούμε να ανιχνεύσουμε διαστήματα d για τα οποία ισχύει $d > \lambda/2$.



Σχήμα 4.11: Σχηματική αναπαράσταση της περίθλασης των ακτίνων X επί ενός κρυσταλλικού επιπέδου

Οι κρύσταλλοι, βέβαια, του δείγματος μας εμφανίζουν όλους τους δυνατούς προσανατολισμούς έναντι της ακτινοβολίας. Η λαμβανόμενη περίθλαση όμως είναι, όπως ακριβώς εκείνη που προκύπτει αν στην θέση του δείγματος τοποθετηθεί μονοκρύσταλλος και προσβληθεί από όλες τις δυνατές γωνίες. Για κάθε επίπεδο των κρυστάλλων των συστατικών του δείγματος θα υπάρχει κάποια γωνία πρόσπτωσης για την οποία θα ικανοποιείται ο νόμος των Braggs.

Συμπερασματικά για δεδομένες τιμές d των ενδοκρυσταλλικών αποστάσεων των συστατικών του δείγματος και για συγκεκριμένη τιμή μήκους κύματος λ της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας, μεταβάλλουμε τη γωνία θ πρόσπτωσης και καταγράφουμε την απόκριση του συστήματος, δηλαδή την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας, η οποία είναι ενισχυμένη για τις γωνίες που προβλέπει ο νόμος των Braggs [42],[43].

Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι το μοντέλο D5000 της εταιρίας SIEMENS. Η παραγωγή των ακτινοδιαγραμμάτων γίνεται μέσω H/Y και η αξιολόγησή τους μέσω του λογισμικού DIFFRAC.A.T. Search Program (SIEMENS).

4.1.4 Φασματοσκοπία XRF (Φθορισμός ακτίνων - X)

Η φασματοσκοπία XRF (Εικόνα 4.12) χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση περιβαλλοντικών, γεωλογικών, βιολογικών, βιομηχανικών και άλλων δειγμάτων. Συγκρινόμενη με ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) και επαγωγικός συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, ICPS), η μέθοδος XRF πλεονεκτεί κατά το ό,τι είναι μη καταστροφική, πολυ-στοιχειακή, ταχεία και εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων. Επιπλέον δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων, ενώ η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή. Η βασική αδυναμία της είναι ότι δεν προσφέρεται για ανάλυση στοιχείων ελαφρύτερων από το φθόριο.



Εικόνα 4.12: Συσκευή XRF

Βασική αρχή

Ο μηχανισμός φθορισμού ακτίνων X περιγράφεται στην **Εικόνα 4.13**. Ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής ατομικής στιβάδας διεγείρεται από προσπίπτουσα ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας. Κατά τη μετάπτωση του ατόμου στη βασική του κατάσταση, ηλεκτρόνιο ανώτερης ενεργειακής στάθμης καταλαμβάνει την κενή θέση της εσωτερικής στιβάδας και η μετάβαση συνοδεύεται από την εκπομπή φωτονίου ενέργειας στην περιοχή των ακτίνων X. Στο φάσμα ακτίνων X ενός ατόμου που υποβάλλεται στην ανωτέρω διαδικασία, εμφανίζεται μια σειρά χαρακτηριστικών ενεργειακών κορυφών. Η ενεργειακή θέση των κορυφών οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος (ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση).

Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας (ραδιοϊσότοπο ή λυχνία ακτίνων X) και ένα σύστημα ανίχνευσης της δευτερεύουσας ακτινοβολίας του δείγματος.

Πηγές πρωτογενούς ακτινοβολίας

Η πρωτογενής ακτινοβολία προέρχεται συνήθως από ραδιοϊσοτοπικές πηγές ή λυχνίες ακτίνων X. Η ενέργεια της πρωτογενούς ακτινοβολίας πρέπει να είναι υψηλότερη, αλλά γειτονική προς την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων των στιβάδων K και L στα υπό διέγερση ατόμων.

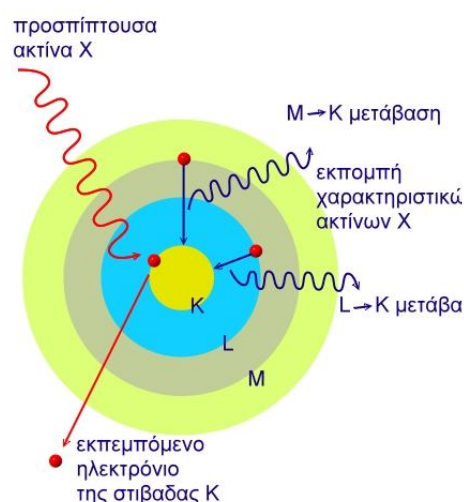
Στην περίπτωση ραδιοϊσοτόπων πηγών, η εκπεμπόμενη ακτινοβολία έχει συγκεκριμένη ενέργεια, με αποτέλεσμα κάθε ραδιενεργός πηγή να διεγείρει επιτυχώς ορισμένα μόνο στοιχεία. Κατά συνέπεια, στις περισσότερες διατάξεις XRF χρησιμοποιούνται συνδυασμοί ραδιενεργών πηγών προκειμένου να αναλυθούν στοιχεία από ευρύ φάσμα του περιοδικού πίνακα.

Εναλλακτικά, για την ακτινοβολία ενός δείγματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί το συνεχές φάσμα λυχνιών ακτίνων X. Αναλόγως με τα στοιχεία που πρόκειται να αναλυθούν, επιλέγεται το υλικό της ανόδου της λυχνίας.

Ανιχνευτές ακτίνων X

Η ανίχνευση της δευτερογενούς ακτινοβολίας X γίνεται ως επί το πλείστον μέσω ανιχνευτών στερεάς κατάστασης. Ανιχνευτές τύπου Si(Li) και HPGe, που λειτουργούν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, χρησιμοποιούνται κατά παράδοση λόγω της υψηλής διακριτικής τους ικανότητας.

Τα τελευταία χρόνια καθιερώθηκε επίσης η χρήση μικρού μεγέθους ημιαγωγών, όπως HgI₂, Si-PIN, Si-DRIFT και CdZnTe, οι οποίοι ψύχονται μέσω θερμοηλεκτρικών κυκλωμάτων (Peltier) σε θερμοκρασίες ~-30°C. Παρότι η διακριτική τους ικανότητα είναι εν γένει κατώτερη εκείνης των ανιχνευτών Si(Li) και HPGe, η ευκολία ψύξης και οι μικρές διαστάσεις τους, τους καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικούς σε φορητές διατάξεις φασματοσκοπίας XRF



Εικόνα 4.13: Αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας XRF

Βαθμονόμηση της διάταξης

Για ποσοτική μελέτη με τη μέθοδο XRF απαιτείται βαθμονόμηση του συστήματος με πρότυπα δείγματα, γνωστής περιεκτικότητας, στην περιοχή συγκεντρώσεων του υπό εξέταση δείγματος. Η ακρίβεια της βαθμονόμησης εξαρτάται ισχυρά από τη μορφολογία του δείγματος, η οποία πρέπει να συμπίπτει κατά το δυνατόν με εκείνη του προτύπου. Σημαντικό είναι επίσης να διατηρείται σταθερή γεωμετρία κατά την παρασκευή και τοποθέτηση των δειγμάτων στο σύστημα XRF.

Εναλλακτικά, ποσοτικές αναλύσεις μπορούν να γίνουν μέσω της μεθόδου Θεμελιωδών Παραμέτρων (Fundamental parameters technique), η οποία στηρίζεται σε θεωρητικούς υπολογισμούς που λαμβάνουν υπόψη τις αλληλεπιδράσεις της πρωτογενούς ακτινοβολίας με τα άτομα του δείγματος. Για τον ακριβή προσδιορισμό της περιεκτικότητας ενός δείγματος, είναι απαραίτητη η γνώση της ποιοτικής του σύστασης, ενώ για τον έλεγχο των θεωρητικών αλγορίθμων αρκεί η ανάλυση ενός μόνο προτύπου δείγματος.

Όρια ανίχνευσης

Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις που είναι δυνατόν να προσδιοριστούν μέσω της φασματοσκοπίας XRF, καθορίζονται τόσο από τα όρια ανίχνευσης του ανιχνευτικού συστήματος όσο και από τα όρια ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου (π.χ. προετοιμασία του δείγματος, χρονική διάρκεια της μέτρησης κλπ.). Ανάλογα με το είδος του στοιχείου που προσδιορίζεται και τη μήτρα του δείγματος τα κατώτερα όρια ανίχνευσης κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 10 και 100 ppm.

Προετοιμασία δειγμάτων

Οι μέθοδοι προετοιμασίας των δειγμάτων ποικίλουν ανάλογα με το είδος της μελέτης (επιτόπια ή επεμβατική). Η ομοιογένεια του δείγματος είναι σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα της ανάλυσης. Δείγματα σε μορφή λεπτών κόκκων διαμορφώνονται συνήθως σε λεπτά δισκία με τη βοήθεια υδραυλικού πιεστηρίου. Η ξήρανση των δισκίων είναι απαραίτητη, εφόσον το ποσοστό υγρασίας ανέρχεται σε 20%, λόγω των αλλαγών που προκαλούνται στη μήτρα του δείγματος. Τα υγρά δείγματα τοποθετούνται σε διαφανή για τις ακτίνες-X δοχεία (πολυαιθυλενίου, Karton, Mylar κλπ.). Τα στερεά δείγματα είναι προτιμότερο να έχουν λεία επιφάνεια. Για αναλύσεις μεγαλύτερης ακρίβειας, τα δείγματα υποβάλλονται σε καύση με πυροφωσφορικά ή τετραβορικά άλατα

Εφαρμογές

Κατά τις τελευταίες δύο δεκαετίες, η εξέλιξη της τεχνολογίας των ημιαγωγών, οι οποίοι αποτελούν το ανιχνευτικό μέσον στη φασματοσκοπία XRF, επέτρεψε την εφαρμογή της μεθόδου σε πολλά πεδία, όπως:

Οικολογία και διαχείριση περιβάλλοντος: προσδιορισμός των επιπέδων βαρέων μετάλλων σε εδάφη, ιζήματα, ύδατα, αερολύματα κλπ

Γεωλογία και ορυκτολογία: ποιοτική και ποσοτική ανάλυση εδαφών, πετρωμάτων, ορυκτών κλπ.

Μεταλλουργία και χημική βιομηχανία: διασφάλιση ποιότητας διαφόρων πρώτων υλών, διαδικασιών παραγωγής και τελικών προϊόντων

Βιομηχανία χρωμάτων: έλεγχος συγκεντρώσεων μόλυβδου σε προϊόντα επίχρισης κτηρίων

Χρυσοχοΐα και κοσμηματοποιΐα: μέτρηση περιεκτικότητας των προϊόντων σε πολύτιμα μέταλλα

Βιομηχανία καυσίμων: προσδιορισμός της καθαρότητας καυσίμων υλών

Χημεία τροφίμων: ανίχνευση βαρέων και τοξικών μετάλλων σε τρόφιμα

Αγροτική παραγωγή: ανάλυση ιχνοστοιχείων σε καλλιεργούμενα εδάφη και γεωργικά προϊόντα

Αρχαιολογία και αρχαιομετρία: χρήση φορητών διατάξεων XRF για μελέτες σε μουσεία και χώρους ανασκαφών.

4.1.5 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων - X (XPS)

4.1.5.1 Αρχή της μεθόδου

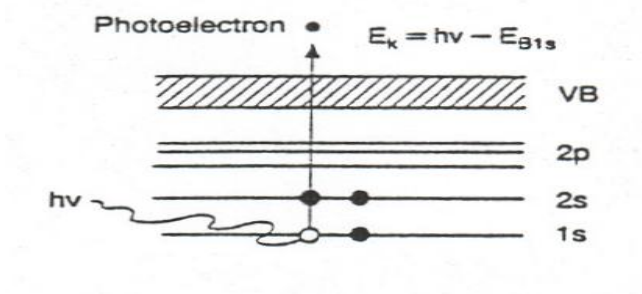
Η μέθοδος της Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) γνωστή ως Φασματοσκοπία Ηλεκτρονίων για Χημικές Αναλύσεις (ESCA), είναι μια ευρέως εφαρμοσμένη τεχνική για την μελέτη των στερεών, των επιφανειών και των διεπιφανειών, σε βάθος από 0.5 έως και 10 nm. Αποτελεί την σημαντικότερη μέθοδο μελέτης της δομής επιφανειών γιατί εκτός από την ποιοτική και ποσοτική ταυτοποίηση, δίνει τη δυνατότητα διάκρισης της δομής, π.χ. διακρίνεται το μεταλλικό Al από το Al³⁺.

Γενικά, αν σε ένα στερεό σώμα προσπέσει ακτινοβολία-X ή υπεριώδης ακτινοβολία (UV), τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια έχουν χαρακτηριστική κινητική ενέργεια, εξαιτίας του φωτοηλεκτρικού φαινομένου.

Η ανακάλυψη της φωτοεκπομπής από τον Hertz το 1887 καθώς και η ερμηνεία της από τον Einstein το 1905, αποτέλεσε την βάση για την ανάπτυξη αυτής της τεχνικής. Από τις αρχές της δεκαετίας του '50 έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος στις τεχνικές φωτοεκπομπής. Ο Siegbahn και οι συνεργάτες του, στο Πανεπιστήμιο της Ουψάλας, ανέπτυξαν θεωρητικά και βελτίωσαν πειραματικά την μέθοδο XPS, ώστε να εφαρμόζεται ευρύτατα [55],[56].

4.1.5.2 Διαδικασία Φωτοεκπομπής

Το ενεργειακό διάγραμμα φωτοεκπομπής ενός υλικού φαίνεται στο, όπου η προσπίπτουσα ακτίνα X, με ενέργεια $E=h\nu$, προσδίδει την ενέργεια σε εσωτερικό ηλεκτρόνιο, το οποίο αποσπάται από την ενεργειακή στάθμη και εκτοπίζεται ένα ηλεκτρόνιο από το τροχιακό 1s (Εικόνα 4.14), [57].



Εικόνα 4.14. Διάγραμμα της διαδικασίας φωτοεκπομπής

Η κινητική ενέργεια E_k των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων προκύπτει από την διαφορά της προσπίπτουσας ενέργειας με την ενέργεια σύνδεσης E_b ως προς την ενέργεια Fermi σύμφωνα με την εξίσωση:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_s \quad \text{Εξίσωση 4.14}$$

Η παράμετρος ϕ_s εξαρτάται από φασματόμετρο και το προς ανάλυση δείγμα.

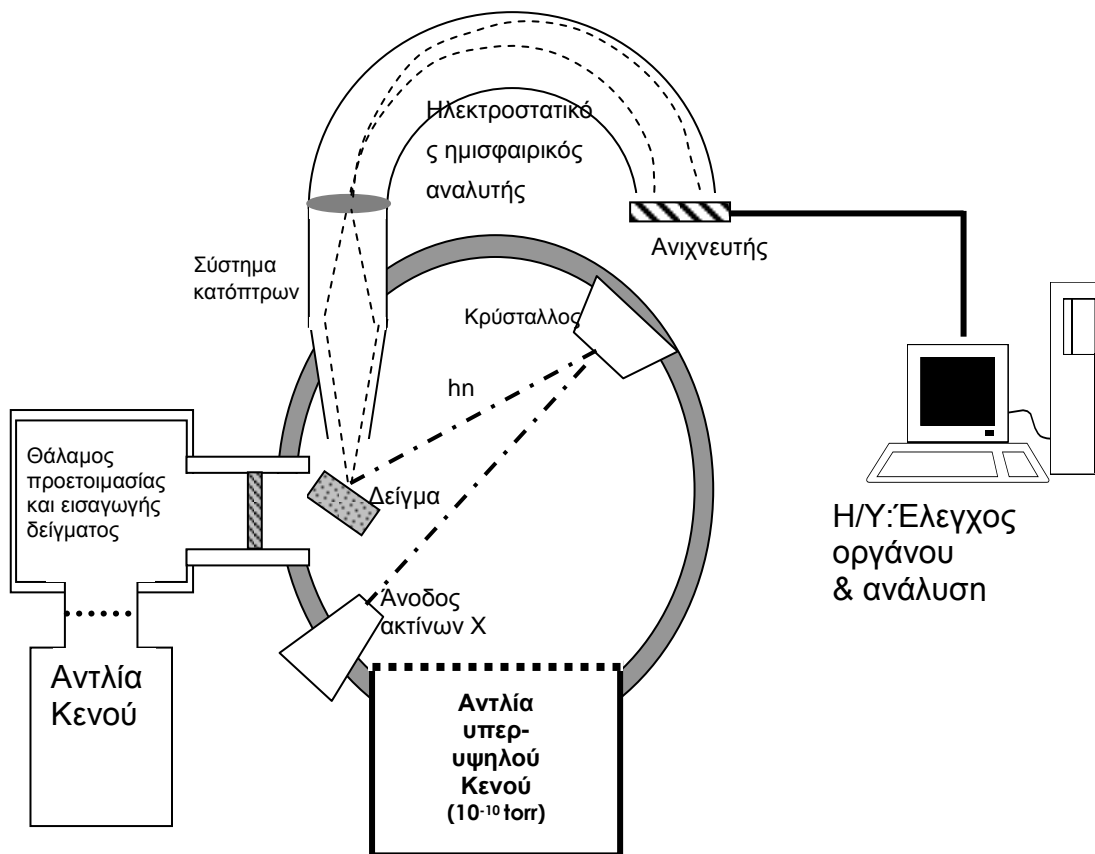
Για κάθε στοιχείο το φωτοηλεκτρόνιο έχει συγκεκριμένη ενέργεια, αντιπροσωπευτική του στοιχείου. Αυτό μας επιτρέπει να ταυτοποιήσουμε τα άτομα που υπάρχουν στο δείγμα μας. Επειδή η ενέργεια σύνδεσης ενός ηλεκτρονίου επηρεάζεται από την χημική κατάσταση, χρησιμοποιείται για την αναγνώριση την χημικής κατάστασης ενός ατόμου στο δείγμα, η οποία αποδίδεται με μετατόπιση των γραμμών του φάσματος [55],[56].

Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα, ανιχνεύονται από το φασματόμετρο με βάση την κινητική ενέργεια που κατέχουν. Ο αναλυτής λειτουργεί σαν ένα “παράθυρο” διάκρισης ενεργειών που αναγνωρίζει μόνο τα ηλεκτρόνια που έχουν ενέργεια μέσα στην περιοχή αυτού του σταθερού παράθυρου. Η ανίχνευση για διαφορετικές ενέργειες επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτροστατικό πεδίο πριν φτάσουν τα ηλεκτρόνια στον αναλυτή. Αυτή η τάση (από το πεδίο) μπορεί να μεταβάλλεται από μηδέν έως την ενέργεια του φωτονίου. Τα ηλεκτρόνια ανιχνεύονται το καθένα χωριστά και ο αριθμός των ηλεκτρονίων για ένα δεδομένο χρόνο ανίχνευσης και ενέργειας αποθηκεύονται ψηφιακά ή καταγράφονται χρησιμοποιώντας ένα αναλογικό κύκλωμα [58].

4.1.5.3 Διάταξη Φασματοφωτομέτρου Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων - X

Ένα φασματόμετρο XPS αποτελείται από ένα θάλαμο κενού, μια πηγή ακτίνων X, ένα αναλυτή της ενέργειας των ηλεκτρονίων, ένα ανιχνευτή ηλεκτρονίων, καθώς και ένα ενισχυτή του σήματος συνδεδεμένο με ένα υπολογιστή και ένα καταγραφικό. Στην εικόνα 4.16 φαίνεται η διάταξη ενός οργάνου XPS [54].

Αν ως υλικό ανόδου στη πηγή ακτίνων X, χρησιμοποιηθούν μαγνήσιο ή αλουμίνιο, τότε οι ακτίνες Kα εμφανίζουν πλάτη ημίσειας τιμής από 0,7 έως 0,8 eV περίπου, οπότε συχνά η μέτρηση μπορεί να γίνει χωρίς μονοχρώματα. Ο μονοχρώματος μειώνει το πλάτος των γραμμών σε μερικά δέκατα eV. Για τη μέτρηση της κινητικής ενέργειας των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι αναλυτές, όπως π.χ. αναλυτής ηλεκτροστατικού αντιτιθεμένου πεδίου (counter field) ή αναλυτής μορφής ημικυκλίου με μαγνητικό και ηλεκτροστατικό πεδίο (Σχήμα 4.15). Τα σήματα που καταφθάνουν από τον αναλυτή στη συσκευή απαρίθμησης (ανιχνευτής) καταμετρώνται ή σε περίπτωση συνεχούς μεταβολής των πεδίων, μετατρέπονται σε ρυθμούς απαρίθμησης μέσω μονάδας ολοκλήρωσης.



Εικόνα 4.15: Διάταξη φασματομέτρου φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X

Οι πιο κοινές πηγές ακτίνων X αποτελούνται από ένα θερμαινόμενο νήμα που αποτελεί την κάθοδο και ένα στόχο ο οποίος είναι η άνοδος. Μεταξύ καθόδου και ανόδου εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού της τάξης των 5–20 kV, έτσι ώστε να επιταχύνονται τα ηλεκτρόνια κατά την διαδρομή τους από την κάθοδο στην άνοδο. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες άνοδοι είναι αυτές του Mg $K\alpha_{1,2}$ και του Al $K\alpha_{1,2}$ με ενέργειες 1253,6 eV και 1486,6 eV αντίστοιχα. Άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται ως άνοδοι είναι Si, Zr, Ag, Ti, και Cr32. Εναλλακτικά, ως πηγή ακτίνων X μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακτινοβολία που προέρχεται από σύγχροτρο. Αυτού του είδους η ακτινοβολία παρουσιάζει τα πλεονεκτήματα της υψηλής έντασης, της ποικιλίας των διαθέσιμων ενεργειών $h\nu$ που είναι δυνατόν να ληφθούν, ενώ πέρα από την ποικιλία της ενέργειας των ακτίνων X που μπορεί να χρησιμοποιηθούν, οι ενέργειες αυτές είναι πολύ καλά προσδιορισμένες [55].

Όπως προαναφέρθηκε, μία επιφάνεια, με τη βοήθεια της μεθόδου XPS μπορεί να μελετηθεί σε βάθος από 0.5 έως 5 nm. Συχνά όμως απαιτείται μελέτη μιας επιφάνειας σε μεγαλύτερο βάθος οπότε χρησιμοποιούνται πολύ ισχυρές πηγές ακτίνων X. Για να αξιοποιηθεί όμως η μέγιστη δυνατή ευαισθησία του οργάνου θα πρέπει στο δείγμα που

μελετάται να κρατηθεί η «μόλυνση» της επιφάνειάς του στο μικρότερο δυνατό ποσοστό. Αυτό απαιτεί τη χρήση πολύ υψηλού κενού (1×10^{-9} torr) ώστε να κρατηθεί η επιφάνεια το δυνατόν καθαρότερη.

4.1.5.4 Εφαρμογές Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων - X

Η τεχνική της φασματοσκοπίας φωτοεκπομπής ηλεκτρονίων βρίσκει εφαρμογή στη μελέτη επιφανειών ετερογενών καταλυτών, πολυμερών, κεραμικών, προϊόντων διάβρωσης, μετάλλων, κραμάτων, ημιαγωγών, καθώς και προβλημάτων που συσχετίζονται με συγκόλληση ή διαβρεξιμότητα ενός υλικού [56]. Επί πρόσθετα, για την λήψη πληροφοριών σχετιζομένων με την ηλεκτρονική δομή, η μέθοδος μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε την μέση επιφανειακή σύσταση ενός στερεού, με την ανάλυση ενός τμήματος της επιφάνειας, εμβαδού μερικών mm^2

Πρόσφατα παραδείγματα αναφέρουν την μελέτη της χημικής σύστασης οξειδίων τα οποία αναπτύχθηκαν πάνω σε ζirkόνιο, τιτάνιο και αρσενικούχο γάλλιο, με συνδυασμό φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X και διαβρωτική χάραξη της επιφάνειας με αέριο Ag^+ . Επίσης, ένας συνδυασμός φασματοσκοπίας φωτοεκπομπής ηλεκτρονίων και μικροσκοπίου φωτοεκπομπής ηλεκτρονίου, χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση των ιδιοτήτων λεπτών φιλμ και διεπιφανειών όπως Sn/SnO_2 [59],[60].

Στην περίπτωση μελέτης της επιφάνειας των μετάλλων η μεθοδολογία XPS βρίσκει όλο και περισσότερες εφαρμογές. Ένα παράδειγμα είναι η μελέτη της επιφάνειας του λευκοσιδήρου. Με τη βοήθεια της συγκεκριμένης μεθόδου έχουν εξεταστεί πολλές περιπτώσεις λευκοσιδήρου, και έχει γίνει προσπάθεια καταγραφής της κατάστασης της επιφάνειας, είτε σε περιπτώσεις κλασικού λευκοσιδήρου, ο οποίος προέρχεται από κονσέρβες του εμπορίου, ή από εργαστηριακά δοκίμια, είτε ακόμη και από περιπτώσεις δημιουργίας νέων τύπων λευκοσιδήρου, είτε πρόκειται για νέα υλικά, είτε για νέες μεθόδους παθητικοποίησης.

Στην περιοχή των αγωγίμων πολυμερών η Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X αποτελεί ένα υπερπολύτιμο εργαλείο για την εξέταση των επικαλύψεων αγωγίμων πολυμερών πάνω σε άλλα υλικά, τη μελέτη των διεπιφανειών που σχηματίζονται, αλλά και μελέτη της δομής των αγωγίμων πολυμερών και της πολυπυρρόλης συγκεκριμένα.

4.1.6 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

4.1.6.1 Η αρχή της μεθόδου

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy – AAS) όπως πρωτοπαρουσιάστηκε το 1955 από τον Walsh, αποτελεί οπτική μέθοδο προσδιορισμού μεταλλοκατιόντων σε διάλυμα, και βασίζεται στην απορρόφηση ακτινοβολιών συγκεκριμένου μήκους κύματος από άτομα των στοιχείων, τα οποία βρίσκονται σε αέρια κατάσταση. Κάθε άτομο το οποίο βρίσκεται σε αέρια κατάσταση απορροφά μόνο συγκεκριμένες ακτινοβολίες και αν μια πολυχρωματική δέσμη φωτός διέλθει μέσω αερίου σε ατομική κατάσταση θα απορροφηθούν από την ακτινοβολία αυτή απολύτως καθορισμένα μήκη κύματος, τα οποία χαρακτηρίζουν το φάσμα απορρόφησης του στοιχείου που αποτελεί την αέρια φάση. Συνεπώς, αν σε δείγμα διαφόρων στοιχείων που βρίσκονται στην αέρια φάση, σε κατάσταση ατόμων διέλθει ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, χαρακτηριστική για κάποιο στοιχείο, ένα μέρος της ακτινοβολίας θα απορροφηθεί εφόσον στο αέριο δείγμα υπάρχουν άτομα του συγκεκριμένου στοιχείου. Αυτή η ιδιότητα καθιστά την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης κατάλληλη για τον ποσοτικό προσδιορισμό (μεταλλικών κυρίως) στοιχείων, διότι η απορρόφηση ακτινοβολίας από τα άτομα υπακούει στο ποσοτικό νόμο των Lambert – Beer, όπως συμβαίνει και στη φασματοφωτομετρία διαλυμάτων :

$$\text{Οπτική πυκνότητα} = \log I_0 / I = f(c)$$

Εξίσωση 4.15

Όπου I_0 είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, I είναι η ένταση της διερχόμενης ακτινοβολίας και c η συγκέντρωση των ατόμων σε κατάσταση ατόμων.

4.1.6.2 Η μεθοδολογία της AAS

Η χρήση της ατομικής απορρόφησης βασίζεται στην παραπάνω αρχή. Το δείγμα που είναι προς ανάλυση, βρίσκεται συνήθως σε υγρή φάση (σε αντίθετη περίπτωση, π.χ. σε ανάλυση μεταλλικού κράματος, γίνεται πρώτα κατάλληλη διαλυτοποίηση του μετάλλου με ένα ισχυρό οξύ, για παράδειγμα). Από την υγρή φάση, το διάλυμα της ουσίας προς ανάλυση εκνεφώνεται μέσω κατάλληλων διατάξεων διασκορπισμού με θαλάμους ανάμιξης και υπό μορφή λεπτότατων σταγονιδίων εισέρχεται στον θάλαμο καύσης. Στον θάλαμο καύσης λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν το δείγμα εξατμίζεται και τα μόρια μετατρέπεται σε άτομα. Στον θάλαμο καύσης λοιπόν, το δείγμα σε κατάσταση ατόμων απορροφά την ακτινοβολία μονοχρωματικής φύσης, το μήκος κύματος της οποίας είναι

χαρακτηριστικό του στοιχείου που είναι προς προσδιορισμό. Η μονοχρωματική ακτινοβολία, στη διαδρομή της οποίας βρίσκεται το προς ανάλυση δείγμα, παράγεται από κατάλληλη λυχνία (υπάρχουν δύο ειδών λυχνίες: οι κοίλες καθοδικές λυχνίες ή Hollow Cathode Lamp – HCL, και οι λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδιο ή Electrodeless Discharge Lamps – EDL). Η λυχνία είναι κατάλληλα κατασκευασμένη, ώστε να αποδίδει μονοχρωματική ακτινοβολία, σταθερής έντασης, χαρακτηριστική του στοιχείου προς προσδιορισμό. Οι συνηθέστερες λυχνίες που χρησιμοποιούνται είναι οι κοίλες καθοδικές λυχνίες, οι οποίες είναι κατασκευασμένες με τέτοιο τρόπο, ώστε να αποτελούνται από άνοδο και κάθοδο σε περιβάλλον αδρανούς αερίου. Η κάθοδος σε μια τέτοια λυχνία αποτελείται από το στοιχείο που είναι προς προσδιορισμό. Οι λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδιο χρησιμοποιούνται για στοιχεία που είναι περισσότερο πτητικά, καθώς επίσης και για στοιχεία των οποίων οι κοίλες καθοδικές λυχνίες δεν παράγουν ακτινοβολία επιθυμητής έντασης ή έχουν πολύ περιορισμένο χρόνο ζωής. Στη συνέχεια, η ακτινοβολία ανιχνεύεται από κατάλληλη διάταξη και με βάση το ποσό της απορροφούμενης έντασης, υπολογίζεται η συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου στοιχείου.

Συνεπώς, η διάταξη μιας Ατομικής Απορρόφησης αποτελείται από τα εξής βασικά μέρη όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.16:

Πηγή ακτινοβολίας (κατάλληλη λυχνία), η οποία εκπέμπει στο φάσμα απορρόφησης του στοιχείου προς ανάλυση.

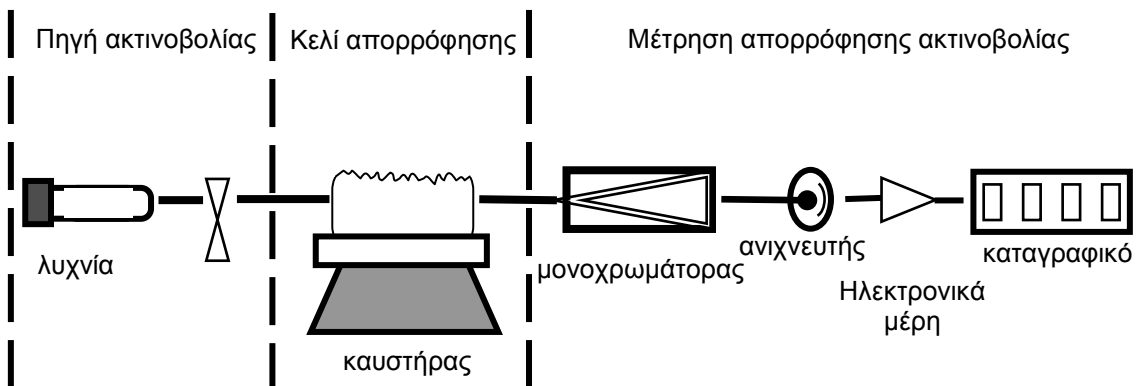
Ένα «κελί απορρόφησης», στο οποίο δημιουργούνται τα άτομα από το δείγμα προς ανάλυση. Πρόκειται για το σύστημα καυστήρα – εκνεφωτή, που αποσκοπεί στη δημιουργία φλόγας κατάλληλης θερμοκρασίας για τη μετατροπή των διαλυμένων αλάτων σε άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση.

Έναν μονοχρωμάτορα που χρησιμοποιείται για την επιλογή και απομόνωση μιας στενής περιοχής της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας.

Έναν ανιχνευτή – αναλυτή που καταμετρά την ένταση της ακτινοβολίας που απορροφάται και ενισχύει το σήμα.

Από το σύστημα καταγραφής, μια ειδική οθόνη, η οποία δηλώνει την ένδειξη της απορρόφησης, μετά την επεξεργασία από τα ηλεκτρονικά μέρη του οργάνου την αντιστοιχεί σε συγκέντρωση του στοιχείου που προσδιορίζεται. Επιπλέον σήμερα, με την χρήση H/Y, το σύστημα καταγραφής και ανάλυσης των αποτελεσμάτων γίνεται συνήθως διαμέσου μιας

οθόνης H/Y, με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού, σε ελάχιστο χρόνο και με μεγάλη ακρίβεια.



Εικόνα 4.16: Διάταξη συσκευής Ατομικής Απορρόφησης

Για την διαδικασία ατομοποίησης χρησιμοποιείται ειδικός καυστήρας. Στην υψηλή θερμοκρασία του καυστήρα, τα μόρια από τα οποία αποτελείται το διάλυμα διασπώνται σε άτομα. Για την επίτευξη κατάλληλα υψηλών θερμοκρασιών, ως καύσιμο χρησιμοποιείται η ασετυλίνη (ακετυλένιο $\text{HC}\equiv\text{CH}$) και ως οξειδωτικό, είτε αέρας, είτε πρωτοξείδιο του αζώτου (N_2O). Υπάρχουν επίσης και άλλοι συνδυασμοί όπως αέρα – υδρογόνου και αργού – υδρογόνου - αέρα. Ο συνδυασμός αέρα - ασετυλίνης είναι ο συνηθέστερος τύπος φλόγας και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό 35 περίπου στοιχείων. Η θερμοκρασία αυτής της φλόγας προσεγγίζει τους $2300\text{ }^\circ\text{C}$. Ο συνδυασμός ασετυλίνης - πρωτοξειδίου του αζώτου παράγει φλόγα μεγαλύτερης θερμοκρασίας, με μέγιστη θερμοκρασία τους $2900\text{ }^\circ\text{C}$ και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό στοιχείων τα οποία σχηματίζουν δύστηκτα οξείδια. Επίσης χρησιμοποιείται για να ξεπεραστούν διάφορες παρεμβολές χημικής φύσεως, οι οποίες πιθανόν να υπάρχουν σε φλόγες με χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Η μέθοδος AAS είναι μια μέθοδος προσδιορισμού κυρίως μεταλλοκατιόντων, η οποία επιτρέπει τον προσδιορισμό στοιχείων που βρίσκονται σε διαλύματα ακόμα και σε ίχνη (τα όρια ανίχνευσης ποικίλουν ανάλογα με το στοιχείο προς προσδιορισμό, αλλά γενικά είναι της τάξης των μερικών ppm). Οι δυσχέρειες στη χρήση της μεθόδου εντοπίζονται κυρίως στην ανάγκη διάλυσης του προς εξέταση δείγματος και σε διάφορες παρεμβολές που είναι δυνατόν να εμφανιστούν.

Οι παρεμβολές αυτές είναι:

Χημικές παρεμβολές, στην περίπτωση όπου το συγκεκριμένο στοιχείο ενώνεται με κατιόντα ή ανιόντα προς σχηματισμό ένωσης που επηρεάζει το βαθμό σχηματισμού ατόμων σε θεμελιώδη κατάσταση και επομένως και το ποσοστό ατομικής απορρόφησης.

Παρεμβολές ιονισμού, στην περίπτωση όπου η θερμοκρασία της φλόγας είναι τόσο υψηλή ώστε να απομακρύνονται ηλεκτρόνια από τα άτομα προς σχηματισμό ιόντων που απορροφούν ακτινοβολία σε διαφορετικό μήκος κύματος.

Φασματικές παρεμβολές, στην περίπτωση όπου μέσα στο διάλυμα του προς προσδιορισμό στοιχείου υπάρχει και άλλο στοιχείο του οποίου τα άτομα απορροφούν στο ίδιο μήκος κύματος.

Παρεμβολές μήτρας (matrix interference), στην περίπτωση όπου τα φυσικά χαρακτηριστικά (ιξώδες, επιφανειακή τάση κ.λ.π.) του διαλύματος του δείγματος και των διαλυμάτων γνωστής περιεκτικότητας διαφέρουν σημαντικά.

Βασική απορρόφηση, που αφορά το συνδυαστικό φαινόμενο της απορρόφησης από τη φλόγα, τη μοριακή απορρόφηση και τη διασπορά ακτινοβολίας [61].

4.2 Ηλεκτροχημικές Μέθοδοι πρόβλεψης και μέτρησης της ταχύτητας διάβρωσης

4.2.1 Γενικά

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι βασίζονται στην ηλεκτροχημική φύση της διάβρωσης και μετρούν τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες της ηλεκτρισμένης διπλοστοιβάδας (διεπιφάνεια μετάλλου / διαλύματος), τόσο για την διερεύνηση του μηχανισμού της διάβρωσης, όσο και για την παρακολούθηση και τον έλεγχο στην πράξη.

Οι μέθοδοι αυτές γίνονται ολοένα και πιο σημαντικές, γιατί παρουσιάζουν τα εξής πλεονεκτήματα:

- Επιτρέπουν τη μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης με γρήγορο και όχι καταστρεπτικό τρόπο.
- Σε ιδανικές συνθήκες εφαρμογής, μπορούν να μετρήσουν με μεγάλη ακρίβεια, πολύ χαμηλές ταχύτητες διάβρωσης που δύσκολα προσδιορίζονται με τις καθιερωμένες τεχνικές μέτρησης της απώλειας βάρους ή με χημικές αναλυτικές τεχνικές. Η μέτρηση χαμηλών

ταχυτήτων διάβρωσης είναι πολύ σημαντική σε πυρηνικές βιομηχανίες και βιομηχανίες φαρμάκων και τροφίμων.

- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης κατασκευών που δεν μπορούν να μελετηθούν με πειράματα απώλειας βάρους, όπως για παράδειγμα θαμμένοι σωλήνες και λέβητες ή τμήματα μεγάλων χημικών εγκαταστάσεων.
- Επιτρέπουν τη μελέτη του μηχανισμού δράσης της διάβρωσης.

Βασικό μειονέκτημα θα μπορούσε να θεωρηθεί, ότι οι μετρήσεις κρατούν λίγο σχετικά χρόνο και έτσι δεν λαμβάνουν υπόψη τις πιθανές μεταβολές που συμβαίνουν σε σχετικά μακρά χρονικά διαστήματα, όπως είναι ο σχηματισμός παθητικών στρωμάτων. Ένα άλλο μειονέκτημα που παρουσιάζουν σε μερικές περιπτώσεις είναι η πολύ δύσκολη ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

4.2.2 Μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης (E_{corr}) συναρτήσει του χρόνου

Το δυναμικό διάβρωσης ή δυναμικό ανοικτού κυκλώματος μετρείται ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιώντας όργανα υψηλής σύνθετης αντίστασης εισόδου για να μην είναι δυνατή η διόδος ρεύματος από την διεπιφάνεια μετάλλου – διαλύματος, το οποίο θα μπορούσε να προκαλέσει μια επιπλέον τεχνητή διαφορά δυναμικού και επομένως να μεταβάλλει την μετρούμενη τιμή δυναμικού.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού. Γενικά η μετατόπιση του δυναμικού προς σχετικά θετικότερη κατεύθυνση δηλώνει προδιάθεση μειωμένης διάβρωσης (π.χ. σχηματισμός προστατευτικού αποθέματος, οξειδίου, η δράση αναστολέα της διάβρωσης), ενώ η μετατόπιση προς σχετικά αρνητικότερη κατεύθυνση δηλώνει προδιάθεση αυξημένης διάβρωσης (π.χ. καταστροφή επιστρώματος, βελονισμοί, παρουσία επιταχυντή της διάβρωσης κ.λπ.). Η μέθοδος είναι ποιοτική, δείχνει δηλαδή την προδιάθεση για την εξέλιξη της διάβρωσης, αλλά δεν δίνει καμία ένδειξη, ως προς την ταχύτητα της διάβρωσης.

Είναι η απλούστερη ηλεκτροχημική μέθοδος. Με αυτή λαμβάνεται πειραματικά η συνάρτηση $E_{\text{corr}} = f(t)$. Χρησιμοποιείται στη μελέτη γενικά των επικαλύψεων, ή γυμνών μεταλλικών επιφανειών π.χ. για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς στην αποφλοιώση οργανικών επικαλύψεων (delamination). Επειδή η μέθοδος αυτή είναι οιονεί (quasi)

θερμοδυναμική, δεν μπορούμε με αυτή αξιόπιστα να προβλέψουμε την ταχύτητα της διάβρωσης [1],[62].

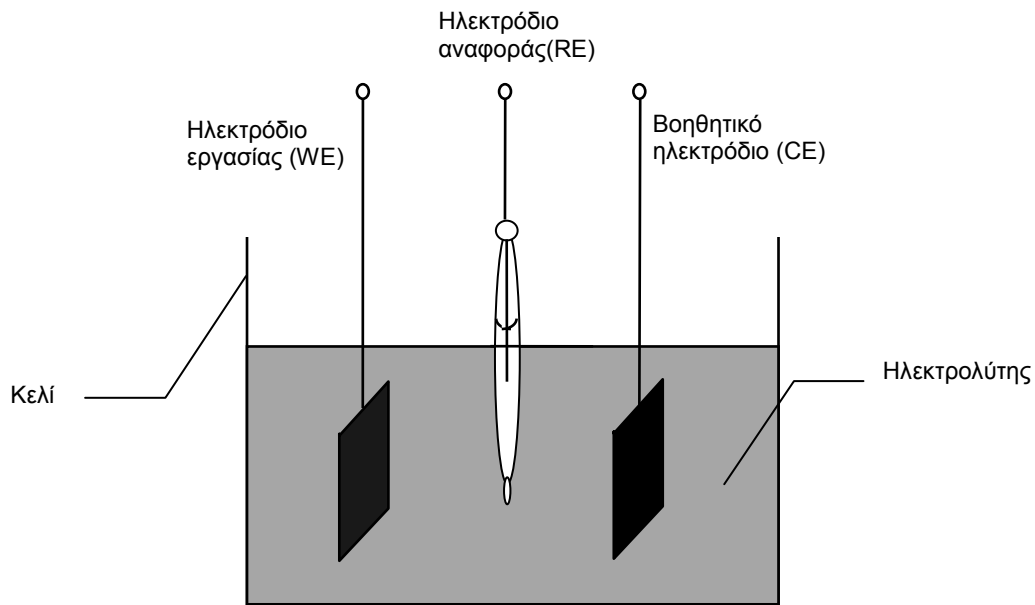
4.2.3 Μέθοδοι πόλωσης - Καμπύλες πόλωσης

Στη γενική αυτή κατηγορία, ανήκουν αρκετές διαφοροποιημένες μεταξύ τους μέθοδοι, οι οποίες έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό την επιβολή (κατά διάφορους τρόπους) εξωτερικής τάσης και τη μέτρηση της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης ως απόκρισης του συστήματος. Η εξωτερική αυτή τάση μπορεί να είναι θετική ή αρνητική, ενώ μπορεί να εφαρμοσθεί είτε βηματικά είτε σαρώνοντας με σταθερό ρυθμό ένα ευρύ πεδίο δυναμικών.

Πρέπει να τονισθεί, ότι όταν ένα μέταλλο διαβρώνεται ελεύθερα μέσα σ' ένα διαβρωτικό περιβάλλον, τότε συνυπάρχουν πάνω στην επιφάνειά του μικροανοδικές και μικροκαθοδικές περιοχές (mixed electrode) και το ολικό ρεύμα διάβρωσης είναι το άθροισμα των επιμέρους ρευμάτων που υφίστανται πάνω στην επιφάνεια. Τα παραγόμενα στην ανοδική δράση ηλεκτρόνια καταναλώνονται αμέσως (περνώντας μέσω του μετάλλου) στην καθοδική δράση κατά τέτοιο τρόπο ούτως, ώστε να μην μπορεί να μετρηθεί κανένα εξωτερικό ρεύμα ($I_a + I_k = 0$). Στην κατάσταση αυτή, επικρατεί το δυναμικό διάβρωσης ισορροπίας ή ελεύθερο δυναμικό (E_{corr}). Με την εφαρμογή όμως εξωτερικής τάσης, η ηλεκτροχημική δράση του δοκιμίου ελέγχεται και το δοκίμιο “πολώνεται” ούτως, ώστε να συμπεριφέρεται, είτε ως άνοδος, είτε ως κάθοδος (μακροσκοπικό γαλβανικό στοιχείο).

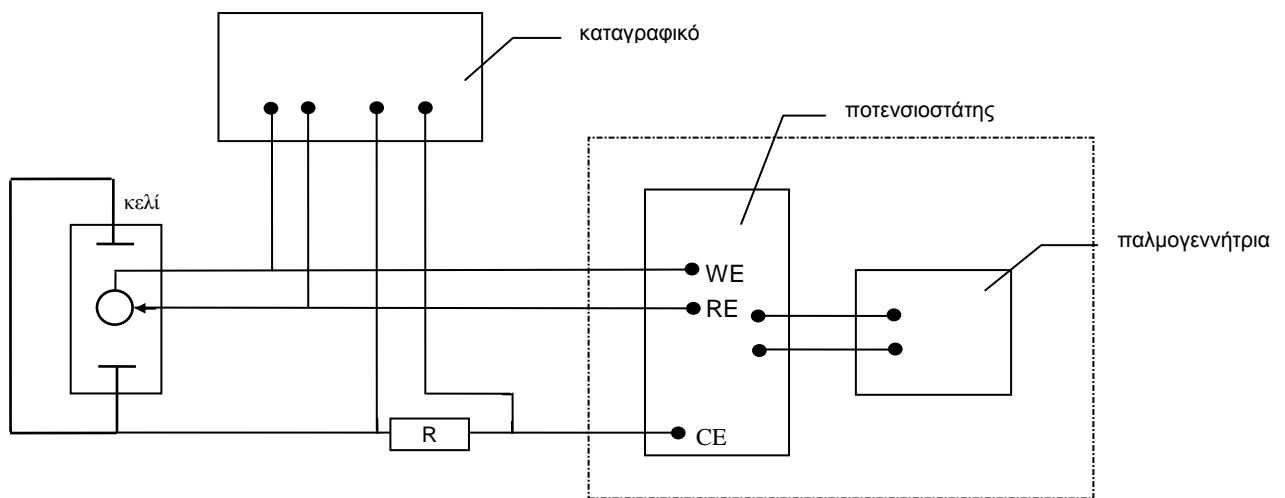
Στην εικόνα 4.17 φαίνεται το ηλεκτροχημικό σύστημα το οποίο αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια:

- Το ηλεκτρόδιο εργασίας (Working electrode ή WE). Είναι το εξεταζόμενο δοκίμιο.
- Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference electrode ή RE).
- Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Counter electrode ή CE), συνήθως είναι από γραφίτη.



Εικόνα 4.17: Σύστημα τριών ηλεκτροδίων σε ηλεκτροχημικό κελί

Το δυναμικό E επιβάλλεται εξωτερικά (δηλαδή το σύστημα εξαναγκάζεται να βρεθεί εκτός $E_{corr.}$) και ρυθμίζεται μέσω ποτενσιοστάτη. Στην εικόνα 4.18 φαίνεται αναλυτικά υπό μορφή μονάδων η διάταξη λήψης καμπύλων πόλωσης.



Εικόνα 4.18: Διάταξη λήψης καμπύλων πόλωσης.

Ως προς τον τρόπο επιβολής του δυναμικού, οι μέθοδοι πόλωσης διακρίνονται σε :

- Ποτενσιοστατικές μέθοδοι πόλωσης. Σε αυτή την περίπτωση, η μέτρηση του ρεύματος γίνεται με αποκατάσταση περίπου ισορροπίας στο επιθυμητό δυναμικό. Έχουμε δηλαδή λήψη ενός σημείου και στη συνέχεια το δυναμικό μεταβάλλεται κατά ορισμένη τιμή,

πχ ανά 50 mV. Παραλλαγή της είναι οι γαλβανοστατικές, όπου επιβάλλεται σταθερό ρεύμα και παρακολουθείται η εξέλιξη του δυναμικού.

- Ποντεσιοδυναμικές ή ποτενσιοκινητικές καμπύλες πόλωσης. Εδώ το δυναμικό μεταβάλλεται αυτόματα μέσω παλμογεννήτριας και σύμφωνα μ' ένα σταθερό προκαθορισμένο ρυθμό (scan rate) πχ 1mV/sec. Ο ρυθμός αυτός, εξαρτάται από το μελετώμενο σύστημα και η επιλογή του καθορίζει την τελική μορφή των καμπυλών. Το εύρος της μεταβολής του δυναμικού είναι προκαθορισμένο και εξαρτάται από τον ερευνητικό στόχο [1].

Οι καμπύλες πολώσεις $I=f(E)$, $E=f(I)$ γράφονται, είτε εντασιοστατικά, είτε δυναμοστατικά, είτε δυναμοδυναμικά [62].

Στην πρώτη περίπτωση ένα ορισμένο ποσό ρεύματος περνά από ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο εργασίας και μετριέται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ως προς κάποιο ηλεκτρόδιο αναφοράς. Στις δυναμοστατικές μετρήσεις εφαρμόζεται ένα σταθερό δυναμικό μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και ηλεκτροδίου αναφοράς και μετριέται η μεταβολή της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος. Στις δυναμοδυναμικές μετρήσεις το δυναμικό του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται συνεχώς (ή με βηματισμό) και καταγράφεται το αντίστοιχο ρεύμα.

Ένα από τα βασικά στοιχεία του κυκλώματος για την επιβολή του δυναμικού ή του ρεύματος και τη μέτρηση των αντίστοιχων μεγεθών είναι ο ποτενσιοστάτης.

Μια καμπύλη πόλωσης όπως η δυναμοδυναμική σάρωση μπορεί να μας δώσει πληροφορίες, όπως οι παρακάτω:

- Τη δυνατότητα του μετάλλου να παθητικοποιείται αυθόρμητα σε ορισμένο περιβάλλον
- Την περιοχή του δυναμικού, στην οποία το δοκίμιο παραμένει παθητικό
- Την ταχύτητα διάβρωσης (ρεύμα διάβρωσης) στην παθητική περιοχή
- Την πιθανότητα έντονων βελονισμών (διάβρωση στην υπερπαθητική περιοχή)
- Την πιθανότητα εμφάνισης διάβρωσης σε σχισμές, όταν το μέταλλο διαβρώνεται ταυτόχρονα στην παθητική και ενεργή περιοχή σε διάφορα σημεία του

Για τη μέτρηση των απόλυτων ταχυτήτων διάβρωσης συνήθως χρησιμοποιούνται δυο συγκεκριμένες τεχνικές λήψης των καμπύλων πόλωσης, η τεχνική της γραμμικής πόλωσης και η τεχνική προεκβολής του Tafel.

4.2.3.1 Τεχνική γραμμικής πόλωσης

Η τεχνική συνίσταται στη σάρωση του δυναμικού σε μια περιοχή $\pm 5\text{mV}$ μέχρι $\pm 25\text{mV}$ από το δυναμικό διάβρωσης και την καταγραφή του αντιστοίχου ρεύματος.

Κοντά στο δυναμικό ισορροπίας ισχύει η προσεγγιστική μορφή χαμηλής υπέρτασης της εξίσωσης Butler – Volmer, ισχύει δηλαδή γραμμική σχέση μεταξύ δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος. Η κλίση της ευθείας αυτής για το δυναμικό διάβρωσης $E = E_{\text{cor}}$ συνιστά την αντίσταση πόλωσης όπου $R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$.

Από το γραμμικό μετασχηματισμό της εξίσωσης

$$i = i_{\text{cor}} e^{\frac{\eta}{\beta_a}} - i_{\text{cor}} e^{-\frac{\eta}{\beta_c}} \quad \text{προκύπτει ότι} \quad R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a}{2.3 i_{\text{cor}}} (\beta_a + \beta_c) \quad \text{Εξίσωση 4.14}$$

όπου β_a και β_c η ανοδική και καθοδική σταθερά του Tafel αντίστοιχα.

Το ρεύμα διάβρωσης μπορεί να συσχετισθεί κατευθείαν με την ταχύτητα διάβρωσης εκφρασμένη σαν απώλεια βάρους (από τον νόμο του Faraday) ανοιγμένη, ως προς τον χρόνο και την επιφάνεια του μετάλλου.

Η τεχνική της γραμμικής πόλωσης είναι μια πολύ γρήγορη τεχνική προσδιορισμού της ταχύτητας διάβρωσης, γεγονός που την καθιστά πολύ χρήσιμη ιδιαίτερα για μικρότερης ακρίβειας πειράματα, όπως για παράδειγμα η ποιοτική εκτίμηση διαφόρων αναστολέων.

Επειδή η πόλωση που εφαρμόζεται είναι μικρή έχει το πλεονέκτημα, ότι η επιφάνεια του δοκιμίου δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα και έτσι το ίδιο δοκίμιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλες μετρήσεις.

Για ακριβείς μετρήσεις θα πρέπει να προσδιοριστούν οι τιμές των β_a και β_c από τις κλίσεις των ευθειών Tafel, ενώ για πιο γρήγορες μετρήσεις μπορεί να γίνει μια σχετική εκτίμηση του i_{cor} , γιατί οι τιμές των σταθερών αυτών δεν ποικίλουν πολύ για τις διάφορες

ηλεκτροχημικές δράσεις. Έτσι αν θεωρηθούν ίσες με 0.1-0.12 V μπορεί να εφαρμοστεί για όλα τα συστήματα διάβρωσης η σχέση:

$$R_p = \frac{0.026}{i}$$

Εξίσωση 4.15

Η σχέση έχει εφαρμοστεί σε συστήματα που η καθοδική δράση ελέγχεται είτε από τη μεταφορά φορτίου είτε από τη διάχυση και έδωσε ταχύτητες διάβρωσης που δεν διαφέρουν από αυτές της πράξης παρά κατά ένα παράγοντα της τάξης του 2.2 – 3.

Η σχέση (1) είναι αξιόπιστη, όταν υπερισχύει η μεταφορά φορτίου ή συνυπάρχει και η διάχυση όποτε γίνονται διορθώσεις, αλλά μπορεί να εφαρμοστεί αποδεκτά ακόμα και αν η ανοδική ή καθοδική δράση ελέγχονται από διάχυση. Στην περίπτωση όμως που δημιουργούνται αδιάλυτα ή παθητικά προϊόντα, ελέγχεται δηλαδή από ωμική αντίσταση, ή συμβαίνουν περισσότερες ανοδικές ή καθοδικές δράσεις η σχέση δεν είναι αξιόπιστη.

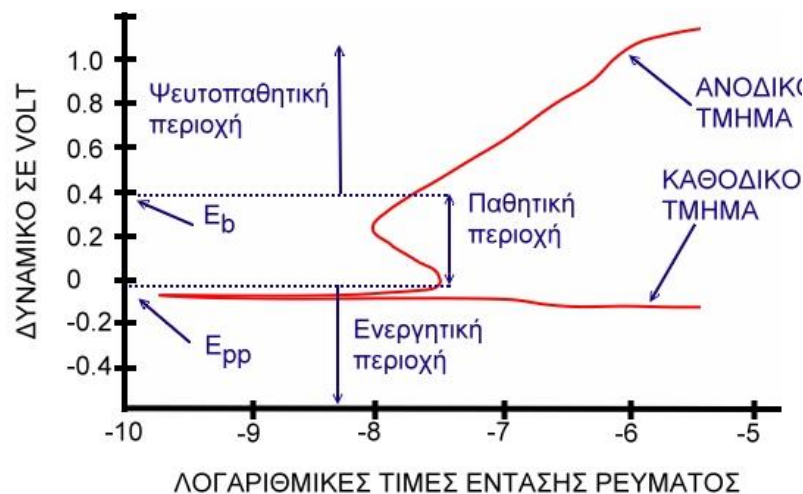
4.2.3.2 Τεχνική προεκβολής του Tafel

Σύμφωνα με την τεχνική αυτή το μεταλλικό δοκίμιο πολώνεται τουλάχιστον 300mV ανοδικά και καθοδικά από το δυναμικό διάβρωσης E_{cor} και καταγράφεται το ρεύμα σε λογαριθμική κλίμακα.

Η μεταβολή του δυναμικού μπορεί να γίνεται με βήματα ή με σάρωση με πολύ μικρή όμως ταχύτητα (0.1–1mV/sec), ώστε να αποκαθίσταται κάθε φορά σχεδόν μόνιμη κατάσταση.

Αρχικά για μικρές αποκλίσεις από την τιμή του E_{cor} η καμπύλη πόλωσης δεν είναι γραμμική. Για μεγαλύτερες όμως η καμπύλη πόλωσης γίνεται γραμμική συνάρτηση μεταξύ του δυναμικού και του λογάριθμου της πυκνότητας ρεύματος (περιοχή Tafel). Η προέκταση μιας τέτοιας ευθείας μέχρι το δυναμικό E_{corr} επιτρέπει τον προσδιορισμό του I_{corr} .

Σε ιδανικές συνθήκες η ακρίβεια της μεθόδου είναι ίση με αυτήν της μέτρησης της απώλειας βάρους, ενώ συγχρόνως είναι πολύ πιο γρήγορη τεχνική (λιγότερο από την γραμμική πόλωση). Αυτό την κάνει πλεονεκτική για μελέτες εκτίμησης αναστολέων, επίδρασης οξειδωτικών, σύγκρισης κραμάτων κ.λ.π.



Εικόνα 4.19: Πλήρες διάγραμμα Tafel

Όμως, επειδή η σάρωση του δυναμικού είναι μεγάλη μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στην επιφάνεια των δοκιμίων και για αυτό για ένα πλήρες διάγραμμα Tafel απαιτούνται δυο δοκίμια. Ακόμα, εμφάνιση πόλωσης συγκέντρωσης ή πτώσης τάσης (IR) μπορούν να μειώσουν αισθητά το εύρος της γραμμικής περιοχής και να κάνουν δύσκολο τον υπολογισμό του I_{corr} [62].

Στην καμπύλη αυτή παρατηρούμε τα ακόλουθα τμήματα (Εικόνα 4.19):

Ανοδικό τμήμα: Το δοκίμιο σε αυτό το κομμάτι της καμπύλης διαβρώνεται, λειτουργεί δηλαδή ως άνοδος (δότης ηλεκτρονίων)

Καθοδικό τμήμα: Το δοκίμιο σε αυτό το κομμάτι της καμπύλης λειτουργεί ως κάθοδος (δέκτης ηλεκτρονίων) και δεν διαβρώνεται.

Ενεργητική περιοχή: Σε αυτό το στάδιο το δοκίμιο διαβρώνεται με πολύ γρήγορο ρυθμό. Η ένταση του ρεύματος αυξάνεται με την αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού.

Παθητική περιοχή: Η ταχύτητα διάβρωσης του δοκιμίου στο κομμάτι αυτό της καμπύλης γίνεται αμελητέα. Η ερμηνεία αυτής της συμπεριφοράς έγκειται στο γεγονός, ότι το ρεύμα διάβρωσης του μετάλλου μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον, π.χ. πυκνό διάλυμα οξέος, φθάνει σε πολύ υψηλές τιμές, με αποτέλεσμα το σχηματισμό στην επιφάνεια του ενός στρώματος προϊόντων διάβρωσης, που εμποδίζει την περαιτέρω διάλυση του μετάλλου. Με τον τρόπο αυτό το μέταλλο παθητικοποιείται και η παραμονή του σε πυκνό ή σε αραιό διάλυμα του οξέος δεν επιφέρει περαιτέρω διάβρωση. Η παθητική περιοχή χαρακτηρίζεται

πάντα από την μείωση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης με αντίστοιχη αύξηση της τάσης.

Ψευδοπαθητική περιοχή: Σε αυτό το κομμάτι της καμπύλης το προστατευτικό στρώμα, που είχε σχηματιστεί, σπάει και η διάβρωση συνεχίζεται με αυξανόμενο ρυθμό (με την αύξηση του δυναμικού αυξάνεται και το ρεύμα διάβρωσης).

Δυναμικό παθητικοποίησης E_{pp} : για τιμές δυναμικού μεγαλύτερες από αυτήν, ο ρυθμός διάβρωσης είτε σταθεροποιείται, είτε μειώνεται με αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού (αρχή της παθητικής περιοχής).

Δυναμικό E_b : για τιμές δυναμικού μεγαλύτερες από αυτήν, ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται με αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού (τέλος παθητικής περιοχής).

Open Circuit Potential (OCP): είναι η τιμή εκείνη του δυναμικού, για την οποία το προς διάβρωση δοκίμιο μετατρέπεται από κάθοδο σε άνοδο, αρχίζει δηλαδή το φαινόμενο της διάβρωσης. Η τιμή του OCP αρχικά μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου, όταν το δοκίμιο βυθιστεί στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι χρειάζεται κάποιο χρονικό διάστημα προκειμένου να μεταβληθεί το προστατευτικό στρώμα του υλικού, που είχε σχηματιστεί στις ατμοσφαιρικές συνθήκες και να σχηματιστεί καινούριο, που να ανταποκρίνεται στις καινούριες πλέον συνθήκες.

Η αξιολόγηση των καμπύλων πόλωσης είναι το σοβαρότερο σημείο στην εφαρμογή της μεθόδου. Έχουν αναπτυχθεί 3–4 αξιόπιστες μεθοδολογίες, οι οποίες εφαρμόζονται κατά περίπτωση και υπό ορισμένους περιορισμούς που επιβάλλονται από τη συμπεριφορά του ηλεκτροχημικού συστήματος. Η αξιολόγηση των καμπύλων πόλωσης και η εξαγωγή συμπερασμάτων γίνεται γενικά με δύο τρόπους:

A. από τη μορφή της καμπύλης

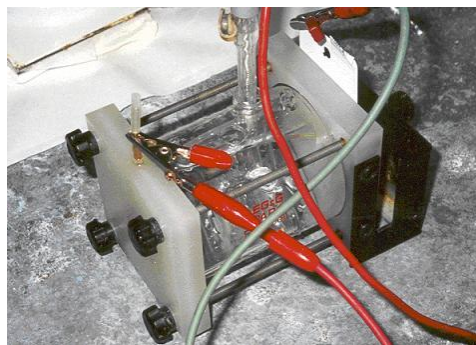
B. με υπολογισμό ηλεκτροχημικών παραμέτρων που συνδέονται άμεσα με τον μηχανισμό όπως i_{corr} (πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης), R_p (αντίσταση πόλωσης, polarization resistance), E_b (δυναμικό διάρρηξης¹ - breakdown potential Durchbruchspotential). Οι ηλεκτροχημικές παράμετροι χρησιμοποιούνται συγκριτικά ως μέτρα της συμπεριφοράς στη διάβρωση[1].

- Όταν έχουμε αυξημένες τιμές i_{corr} συνεπάγεται αύξηση ταχύτητας διάβρωσης.

¹ στην Ελληνική βιβλιογραφία έχει προταθεί ο όρος δυναμικό έναρξης της διάβρωσης με βελονισμούς

- Όταν έχουμε αυξημένες τιμές R_p συνεπάγεται ελάττωση ταχύτητας διάβρωσης.
- Όταν έχουμε αυξημένες τιμές E_b συνεπάγεται μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση.

Τα όργανα, τα οποία χρησιμοποιήσαμε είναι Ποτεσιονστάτης / Γαλβανοστάτης (Εικόνες 4.20, 4.21) της Applied Research μοντέλο 263 A, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, ηλεκτρόδιο καλομέλινα SCE ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{(\text{κορεσιένο})}$).



Εικόνα 4.20: Ποτεσιονστάτης / Γαλβανοστάτης της Applied Research μοντέλο 263A, που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις μεταβολής δυναμικού.

Εικόνα 4.21: Κελί μετρήσεων μεταβολής δυναμικού.

4.2.4 Θάλαμος αλατονέφωσης

Για να εξομοιωθούν οι περιβαλλοντολογικές συνθήκες με αυτές των συνθηκών διάβρωσης σε θαλασσινή ατμόσφαιρα ή με αυτές που δημιουργούνται από το αλάτι που χρησιμοποιείται για να ξεπαγώσουν οι δρόμοι το χειμώνα, πραγματοποιούνται δοκιμές μέσα σε ειδικούς θαλάμους που ονομάζονται «θάλαμοι αλατονέφωσης», είναι εξ ολοκλήρου κατασκευασμένοι ή φέρουν επίστρωμα από υλικό ανθεκτικό στην διάβρωση και έχουν κατάλληλες θέσεις όπου αναρτώνται τα δοκίμια.

Στόχος του ελέγχου αυτού είναι η μελέτη της αντιδιαβρωτικής προστασίας που μπορεί να προσφέρει κάθε είδος ηλεκτροστατικής βαφής στο υπόστρωμα του Αλουμινίου σε συνθήκες εκβιασμένης διάβρωσης.

Τα δοκίμια μέσα στους ειδικούς αυτούς θαλάμους βρίσκονται σε ένα νέφος από διάλυμα NaCl ορισμένης συγκέντρωσης και θερμοκρασίας (συνήθως περιεκτικότητας 5 % w/v (πρότυπο ASTM B117), θερμοκρασίας 35 °C και pH = 6,5 – 7,2). Με αυτόν τον τρόπο εξομοιώνονται οι συνθήκες στον θάλαμο με αυτές των συνθηκών διάβρωσης σε θαλασσινή

ατμόσφαιρα. Η τοποθέτηση των δοκιμίων γίνεται σε ειδικές θέσεις, έτσι ώστε το διαβρωτικό περιβάλλον να μην εκνεφώνεται κατευθείαν πάνω στα δοκίμια, ούτε να αφήνει πάνω τους σταγόνες και να εξασφαλίζεται ελεύθερη ροή του νέφους σε όλα τα δοκίμια.

Επειδή η ταχύτητα διάβρωσης δεν είναι ίδια σε όλα τα μέρη του θαλάμου, οι δοκιμές γίνονται σε ένα μεγάλο αριθμό δοκιμίων. Ο θάλαμος αλατονέφωσης τον οποίο χρησιμοποιήσαμε είναι ο Q-FOG (Εικόνα 4.22).



Εικόνα 4.22: Θάλαμος αλατονέφωσης

4.3. Μέθοδοι ελέγχου επικαλύψεων μετά από ηλεκτροστατική βαφή - Μηχανικοί έλεγχοι

Οι κυριότεροι μέθοδοι ελέγχου των επικαλύψεων Al μετά την ηλεκτροστατική βαφή είναι: η μέτρηση πάχους βαφής, η μέτρηση στιλπνότητας και διάφοροι μηχανικοί έλεγχοι, όπως Δοκιμή αντοχής στη κοίλανση, Δοκιμή πρόσφυσης, Δοκιμή απότομης παραμόρφωσης, Δοκιμή σε κυλινδρικό άξονα και Μέτρηση σκληρότητας κατά Buchholz.

4.3.1 Μέτρηση πάχους βαφής (Coating thickness)

Η μέτρηση του πάχους βαφής γίνεται με τη μέθοδο των δινορευμάτων (EN ISO 2360). Για τη μέτρηση χρησιμοποιήσαμε όργανο της εταιρίας ElektroPhysik, τύπου Minitest 2100 (Εικόνα 4.23).

Σε κάθε δοκίμιο ελέγχουμε το πάχος βαφής κατά μήκος της επιφάνειας αυτού, σε έξι διαφορετικά σημεία, με τρεις μετρήσεις σε κάθε σημείο. Ο μέσος όρος των μετρήσεων σε κάθε σημείο μας δίνει το πάχος βαφής του κάθε σημείου. Για να γίνει αποδεκτό ένα δείγμα πρέπει ο μέσος όρος των μετρήσεων του πάχους βαφής να είναι τουλάχιστον 60 μm, για επικαλύψεις με πούδρα κλάσης 1 και κλάσης 2. Καμμία δε από τις μετρούμενες τιμές δεν

πρέπει να είναι μικρότερη του ορίου ανοχής 80 % της ελάχιστης προδιαγραφόμενης τιμής, δηλαδή 80 % του 60 μm = 48 μm.



Εικόνα 4.23: Όργανο μέτρησης πάχους βαφής

4.3.2 Μέτρηση στιλπνότητας (Gloss)

Η απεριόριστη ποικιλία χρωμάτων που προσφέρει η ηλεκτροστατική βαφή είναι ένας από τους παράγοντες που επέδρασε στην ευρεία χρήση της σήμερα. Παράλληλα όμως, αυτή η μεγάλη ποικιλία χρωμάτων δημιουργεί πολλές φορές προβλήματα στην επικοινωνία μεταξύ πελάτη και βαφέα. Τα χρώματα κωδικοποιούνται βάσει του συστήματος RAL.

Οι αποχρώσεις κάθε βασικού χρώματος έχουν ξεχωριστό αριθμό RAL. (πχ. υπάρχει λευκό RAL 9010 αλλά και λευκό RAL 9016). Μερικές φορές, δημιουργείται η αίσθηση διαφορετικής απόχρωσης, λόγω της διαφορετικής στιλπνότητας. Οι χρωστικές ύλες (πούδρες) ανάλογα με την σύστασή τους, μπορεί να έχουν διαφορετική τελική στιλπνότητα (λαμπρότητα). Η στιλπνότητα μετράται σε μονάδες και διακρίνουμε τρεις κατηγορίες:

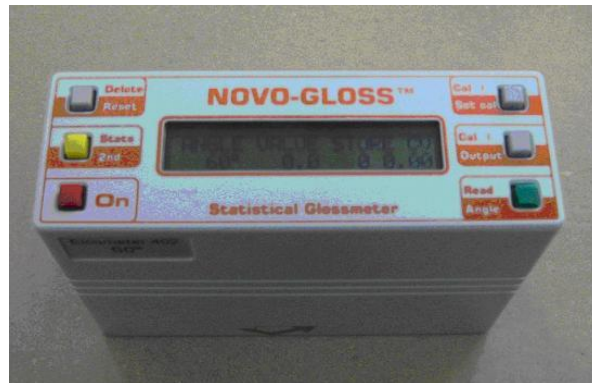
Κατηγορία 1 (Ματ): 0 - 30 μονάδες

Κατηγορία 2 (Ημιγυαλιστερό): 31 - 70 μονάδες

Κατηγορία 3 (Γυαλιστερό): 71 - 100 μονάδες

Για την μέτρηση της στιλπνότητας κατά ISO 2813 χρησιμοποιήσαμε στιλπνόμετρο της εταιρίας Elcometer τύπου Novo-gloss (Εικόνα 4.24). Η γωνία πρόσπτωσης του φωτός του οργάνου είναι 60°. Αρχικά βεβαιωνόμαστε, ότι το όργανο πατάει καλά στην επιφάνεια του δοκιμίου και ακολούθως λαμβάνουμε τρεις μετρήσεις πάνω στο επίστρωμα βαφής κατά την

οριζόντια διεύθυνση (σε διαφορετικές θέσεις) και τρεις μετρήσεις κατά τον κάθετο άξονα (σε διαφορετικές θέσεις).



Εικόνα 4.24: Στιλνόμετρο

4.3.3 Δοκιμή αντοχής στην κοίλανση (Cupping Test)

Με τη δοκιμή αντοχής στην κοίλανση προσδιορίζουμε την αντοχή των επιχρισμάτων των χρωμάτων στην δημιουργία ρωγμών και στην αποκόλληση από το μεταλλικό δοκίμιο, όταν αυτό επιβάλλεται σε βαθμιαία παραμόρφωση.

Η συσκευή της κοίλανσης μετρά το βάθος κοίλανσης που δημιουργεί το έμβολο με προσέγγιση 0,05mm και η δοκιμή γίνεται κατά **EN ISO 1520**. Για τα πειράματά μας χρησιμοποιήσαμε τη συσκευή ELCOMETER 1620 CUPPING TEST (Εικόνα 4.25).



Εικόνα 4.25: Συσκευή μέτρησης κοίλανσης

Για τα συστήματα πούδρας της QUALICOAT Class 2: **EN ISO 1520**, μετά την μηχανική παραμόρφωση, εφαρμόζεται μια αυτοκόλλητη ταινία. Το αποτύπωμα (το κυρτό μέρος) καλύπτεται με την ταινία πιέζοντας με το δάκτυλο, ώστε να φύγουν τυχόν εγκλίσεις αέρα. Μετά από 1 λεπτό τραβάμε την ταινία ομοιόμορφα και σε ορθή γωνία σε σχέση με το επίπεδο του δοκιμίου.

Ελάχιστο όριο 5 mm για επικαλύψεις με πούδρα (Κλάση 1 και 2)

Η επίστρωση δεν πρέπει να παρουσιάζει καμία αποκόλληση, εξεταζόμενη με καλή ή διορθωμένη όραση.

4.3.4 Δοκιμή πρόσφυσης (Adhesion)

Η δοκιμή πρόσφυσης της βαφής στο υπόστρωμα γίνεται κατά EN ISO 2409, με σταυροειδή εγχάραξη της επιφάνειας σε βάθος, όσο το πάχος βαφής με κατάλληλες λεπίδες 2 mm και στη συνέχεια δοκιμή αποκόλλησης με κατάλληλη χρησιμοποίηση συγκολλητικής τυποποιημένης ταινίας (tape pull).

Χρησιμοποιούμε πολλαπλό κοπτικό εργαλείο με έξι κοπτικές ακμές, σε απόσταση 2mm (κατάλληλη απόσταση λεπίδων για πάχος βαφής από 60 έως 120 μm) της εταιρίας Erichsen τύπου Multi – Cross Cutter Model 295 (Εικόνα 4.26).



Εικόνα 4.26: Όργανο εγχάραξης σταυροειδούς εγκοπής (cross-hatching process)

4.3.5 Δοκιμή αντοχής σε απότομη παραμόρφωση (Impact Test)

Με την δοκιμή αυτή προσδιορίζουμε την αντοχή του υμένα της βαφής στην ρήξη ή στην αποκόλληση από το δοκίμιο μας, όταν αυτό υποβάλλεται σε απότομη παραμόρφωση.

Η δοκιμή για πούδρες κλάσης 2, γίνεται κατά: **EN ISO 6272/ ASTM D 2794** (διάμετρος σφαίρας 15,9mm και ενέργεια: 2,5 Nm), ακολουθούμενη από την δοκιμή επικόλλησης και αποκόλλησης αυτοκόλλητης ταινίας ως εξής:

Μετά την μηχανική παραμόρφωση, στο αποτύπωμα, εφαρμόζεται μια αυτοκόλλητη ταινία. Το αποτύπωμα (το κυρτό μέρος) καλύπτεται με την ταινία πιέζοντας με το δάκτυλο ώστε να φύγουν τυχόν εγκλίσεις αέρα. Μετά από 1 λεπτό τραβάμε την ταινία ομοιόμορφα και σε ορθή γωνία με το επίπεδο του δοκιμίου. Η δοκιμή γίνεται από τη μια πλευρά του βαμμένου δοκιμίου, ενώ τα αποτελέσματα αξιολογούνται στην πίσω βαμμένη επιφάνεια.

Το όργανο το οποίο χρησιμοποιήσαμε είναι της εταιρίας Elcometer τύπου Impact Tester 1615 (Εικόνα 4.27).



Εικόνα 4.27: Όργανο δοκιμής απότομης παραμόρφωσης (Impact Test)

4.3.6 Δοκιμή ευκαμψίας σε κυλινδρικό άξονα (Bend Test)

Με τη δοκιμή ευκαμψίας καθορίζουμε την αντοχή των δοκιμίων στην δημιουργία ρωγμών. Η δοκιμή γίνεται κατά **EN ISO 1519**, εκτός των συστημάτων πούδρας της κλάσης 2: Για τα συστήματα πούδρας της κλάσης 2: **EN ISO 1519**, ακολουθείται από δοκιμή επικόλλησης και αποκόλλησης αυτοκόλλητης ταινίας ως εξής: μετά την μηχανική παραμόρφωση, στο αποτύπωμα, εφαρμόζεται μια αυτοκόλλητη ταινία. Το αποτύπωμα (το κυρτό μέρος) καλύπτεται με την ταινία πιέζοντας με το δάκτυλο, ώστε να φύγουν τυχόν

εγκλίσεις αέρα. Μετά από 1 λεπτό τραβάμε την ταινία ομοιόμορφα και σε ορθή γωνία σε σχέση με το επίπεδο του δοκιμίου.

Για όλα τα συστήματα βαφής χρησιμοποιείται **κυλινδρικός άξονας με διάμετρο 5 mm**, εκτός της περίπτωσης συστημάτων δυο συστατικών και των υδατοδιαλυτών υγρών βαφών και λακκών, όπου χρησιμοποιείται **άξονας διαμέτρου 8 mm**.

Οι δοκιμές έγιναν με το όργανο 809A Cylindrical Mandrel Bend Test Apparatus της εταιρίας Sheen (Εικόνα 4.28), με χρησιμοποίηση άξονα διαμέτρου 5mm.



Εικόνα 4.28: Όργανο δοκιμής ευκαμψίας σε κυλινδρικό άξονα

4.3.7 Δοκιμή σκληρότητας με αυλάκωση κατά Buchholz (Indentation)

Η δοκιμή για τον έλεγχο της σκληρότητας που εμφανίζει η βαφή γίνεται κατά **EN ISO 2815**. Η ελάχιστη τιμή σκληρότητας για να πληρεί τις προδιαγραφές της QUALICOAT είναι 80 με μέτρηση στο ελάχιστο προδιαγραφόμενο πάχος επικάλυψης (των 60 μm). Το όργανο το οποίο χρησιμοποιήσαμε είναι το **Elcometer 3095 Buchholz Hardness Tester** (Εικόνα 4.29).



Εικόνα 4.29: Όργανο μέτρησης σκληρότητας βαφής κατά Buchholz

5. Πειραματικό Μέρος

Στα πλαίσια του πειραματικού μέρους πραγματοποιήθηκαν πειράματα με σκοπό την μελέτη καινοτόμων αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων για το αλουμίνιο και τα κράματά του. Συγκεκριμένα η έρευνά μας εστίασε το ενδιαφέρον της στους εξής τομείς: 1) Σύνθεση οργανικών αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων που έχουν σαν βάση την πολυπυρρόλη. 2) Σύνθεση αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων που έχουν σαν βάση ενώσεις του Si, Zr και Ti. 3) Εφαρμογή των συνθέσεων αυτών με την τεχνική sol-gel σε ένα μεγάλο αριθμό δοκιμίων ή την τεχνική της εμβάπτισης που οδηγεί σε αντιδράσεις μετατροπής της επιφάνειας. Για την εξαγωγή συμπερασμάτων που αφορούν τη δομή, τις ιδιότητες και την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των επικαλύψεων του αλουμινίου χρησιμοποιήθηκαν προηγμένες τεχνικές όπως SEM, XRF, FT-IR, AAS, XPS και καμπύλες πόλωσης.

Για την διεξαγωγή όλων των πειραματικών δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν τυποποιημένα δοκίμια αλουμινίου της σειράς 5005, από την Q-panel, διαστάσεων 5x10 cm. Όπως φαίνεται και στον παρακάτω **Πίνακα 5.1.1** το συγκεκριμένο κράμα έχει, ως κύριο στοιχείο προσθήκης το Mg. Γενικά, τα κράματα της σειράς 5000 παρουσιάζουν μέτρια μηχανική αντοχή, η οποία όμως μπορεί να βελτιωθεί με ενδοτράχυνση, εις βάρος, όμως, της ολκιμότητας. Συγκολλώνται εύκολα, έχουν υψηλή αντοχή σε θαλάσσια διάβρωση και παρουσιάζουν καλής ποιότητας επιφάνεια μετά από λείανση. Η αντιδιαβρωτική τους ικανότητα χαρακτηρίζεται άριστη στην περίπτωση της ομοιόμορφης διάβρωσης και πολύ καλή στην σημειακή διάβρωση και στην αποφλοΐωση (exfoliation). Σε συνθήκες διάβρωσης υπό μηχανική καταπόνηση (stress corrosion cracking) η συμπεριφορά των κραμάτων της σειράς 5000 χαρακτηρίζεται μέτρια. Γενικότερα, κράματα της σειράς 5000 χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων και στην ναυπηγική τεχνολογία εξαιτίας της πολύ καλής αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς τους [69].

Πίνακας 5.1.1: Εκατοστιαία χημική σύνθεση κράματος αλουμινίου τύπου 5005 [41].

Si	F	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Άλλα στοιχεία		Al
							Καθένα	Σύνολο	
0,30	0,70	0,20	0,20	0,50–1,1	0,10	0,25	<0,05	0,15	Υπόλοιπο

5.1. Συνθέσεις αντιδιαβρωτικών επιφανειακών κατεργασιών PPY

5.1.1 Αντιδιαβρωτική επικάλυψη με PPY ως αντιδιαβρωτικό πιγμέντο

Η PPY, η οποία χρησιμοποιήθηκε παρασκευάστηκε χημικά με αλυσωτό οξειδωτικό πολυμερισμό της πυρρόλης, χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ και σαν ανιόν εμβολιασμού PTS[68].

Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια σε δύο διαλύματα[73]:

Διάλυμα πυρρολίου ή πυρρόλης (Py) με σύσταση:

- Απιονισμένο H_2O : 100 mL
- Πυρρόλης: 3,6 mL
- Άλας νατρίου του παρα-τολουολοσουλφονικού οξέος (PTSSa): 4.41 g
- Θειϊκό Οξύ πυκνό: 1 mL

Διάλυμα Οξειδωτικού με σύσταση:

- Υπερθειϊκό αμμώνιο $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$: 2,5 g
- Απιονισμένο H_2O : 150 mL

Σε ποτήρι ζέσεως προστίθενται 100 mL H_2O , 3,6 mL πυρρόλης, 4.41 g PTSSa και 1 mL H_2SO_4 . Το διάλυμα αναδεύεται για 5 min με μαγνητικό αναδευτήρα. Παράλληλα σε άλλο ποτήρι ζέσεως παρασκευάζεται το διάλυμα του οξειδωτικού προσθέτοντας 2,5 g υπερθειϊκού αμμωνίου σε 150 mL H_2O , υπό συνεχή ανάδευση για άλλα 5 min. Τα δύο διαλύματα αναμειγνύονται (υπό συνεχή πάντα ανάδευση που διαρκεί 8-10 min) και με αυτό τον τρόπο πραγματοποιείται ο πολυμερισμός παρουσία των ιόντων εμβολιασμού, τα οποία εντάσσονται στη δομή της πολυπυρρόλης. Η αντίδραση πολυμερισμού είναι εξώθερμη και ταχύτατη και γίνεται αντιληπτή από το χαρακτηριστικό μαύρο χρώμα του τελικού προϊόντος [63],[64].

Η PPY σχηματίστηκε σε μορφή σκόνης, ξηράθηκε σε πυριαντήριο και κατόπιν λειοτριβήθηκε σε σφαιρόμυλο για χρονικό διάστημα 2 ωρών. Η ειδική αγωγιμότητα του πολυμερούς μετρήθηκε με την τεχνική των τεσσάρων σημείων πριν και μετά την λειοτρίβηση. Η ειδική αγωγιμότητα της PPY κυμάνθηκε από 42-51 S/cm, ενώ μετρήθηκε στα 4-10 S/cm μετά την λειοτρίβηση [69].

Δοκίμια αλουμινίου 5005 απολιπάνθηκαν με ακετόνη, ενώ σε ορισμένα δοκίμια έγινε χημική προσβολή της επιφάνειας (etching) με εμβάπτιση αυτών σε διάλυμα HF 2% w/v για χρονικό διάστημα 1 min.

Για την παρασκευή των οργανικών επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκαν συνταγές χρωμάτων της εταιρίας Lustralac με εμπορικές οργανικές ρητίνες (αλκυδικές / ακρυλικές).

Παρασκευάστηκε χρώμα με εποξειδικό φορέα 2 συστατικών με τη χρήση τροποποιημένης συνταγής χρώματος, του οποίου η εμπορική ονομασία είναι Lustramid 173 AB[®].

Το χρώμα αυτό στο Α συστατικό περιείχε:

- Στερεά εποξειδική ρητίνη
- Χρωμικός ψευδάργυρος (ZnCrO₄)
- Πληρωτικά (filler)
- Πρόσθετα
- Οργανικούς διαλύτες

Το Β συστατικό ήταν πολυαμίδιο και η αναλογία Α/Β ήταν 17/3.

Στο τελικό χρώμα (AB), το ποσοστό του πιγμέντου (χρωμικός ψευδάργυρος) ήταν 7% w/w. Στη συνταγή που παρασκευάστηκε με πιγμέντο πολυπυρρόλης το ποσοστό ήταν 2,5% w/w στο τελικό χρώμα (AB). Η επικάλυψη αυτή δοκιμάστηκε σε δοκίμια ΑΙ, αλλά δεν είχε ικανοποιητική πρόσφυση. Πιθανή αιτία είναι το υψηλό ιξώδες του χρώματος που οφείλεται σε αυξημένη κοκκομετρία της πολυπυρρόλης [69],[73].

Παρασκευάστηκε επίσης επικάλυψη με αλκυδικό φορέα με τη χρήση τροποποιημένης συνταγής χρώματος, του οποίου η εμπορική ονομασία είναι Red lead primer[®].

Το χρώμα αυτό περιείχε :

- Αλκυδική ρητίνη
- Μίνιο
- Χρωμικό ψευδάργυρο (ZnCrO₄)
- Πληρωτικά
- Στεγνωτικά

- Βελτιωτικά

Μίνιο και $ZnCrO_4$ ήταν σε αναλογία 24% w/w κατά βάρος στο τελικό χρώμα. Στο τροποποιημένο χρώμα μίνιο και $ZnCrO_4$ αντικαταστάθηκαν από πολυπυρρόλη που μπήκε σε ποσοστό 3% w/w στο τελικό χρώμα. Η εφαρμογή του χρώματος έγινε σε χημικώς προσβεβλημένα δοκίμια (etched) και σε μη προσβεβλημένα (non etched) με φιλμογράφο (film applicator) της εταιρίας Erichsen με πάχος επικάλυψης περίπου 120 μm .

Επίσης χρησιμοποιήθηκε η ακρυλική ρητίνη TF-A- της BRUGAL. Η επικάλυψη είχε σαν συστατικά της την συγκεκριμένη ρητίνη και λειοτριβιμένη πολυπυρρόλη σε ποσοστό 3% w/w. Σαν αναφορά, χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια με ρητίνη TF-A- χωρίς πολυπυρρόλη. Ακόμα χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια με επικάλυψη χρωμικών. Η επικάλυψη αυτή, ήταν μίγμα ίσου όγκου ρητίνης TF-A- και TF-B- της BRUGAL. Μετά την εφαρμογή του χρώματος τα δοκίμια οδηγούνταν σε εργαστηριακό φούρνο θερμοκρασίας 100 °C, όπου και παρέμεναν για 10 min [82].

Η αντιδιαβρωτική ικανότητα των επικαλύψεων μελετήθηκε με εμφύσηση των δοκιμίων σε διάλυμα NaCl 3% w/v για χρονικό διάστημα 7 ημερών. Ο όγκος του διαλύματος παρέμενε σταθερός και έτσι εξασφαλιζόταν η σταθερή συγκέντρωση του διαλύματος. Σε τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν μακροσκοπικός έλεγχος των επικαλύψεων για να βρεθεί ποια επικάλυψη είχε την καλύτερη συμπεριφορά (μικρότερος ρυθμός διάβρωσης), ενώ με την χρήση της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης προσδιορίστηκε ο ρυθμός διάβρωσης των δοκιμίων ($mg Al/day \cdot cm^2$).

Στους πίνακες Πίνακες 5.1.2 και 5.1.3 παρατίθενται οι ρυθμοί διάβρωσης των δοκιμίων με επικάλυψη αλκυδικού και ακρυλικού φορέα αντίστοιχα. Οι ρυθμοί αναφέρονται σε χημικώς προσβεβλημένα (etched) και μη (non etched) δοκίμια, με επικαλύψεις χωρίς τη χρήση πιγμέντου, καθώς και με την χρήση PPY και $ZnCrO_4$ ως πιγμένων.

Πίνακας 5.1.2: Ρυθμοί διάβρωσης δοκιμίων Al με αλκυδική επικάλυψη

Αλκυδικός Φορέας	Non etched με PPY	Etched με PPY	Non etched με $ZnCrO_4$	Etched με $ZnCrO_4$	Non etched χωρίς πιγμένο	Etched χωρίς πιγμένο
Ρυθμός διάβρωσης ($mg Al/day \cdot cm^2$)	0,0001	0,0001	0,0005	0,0005	0,0021	0,0012

Πίνακας 5.1.3: Ρυθμοί διάβρωσης δοκιμίων Al με ακρυλική επικάλυψη

Ακρυλικός Φορέας	TF-A με PPY	TF-A	TF-A και TF-B
Ρυθμός διάβρωσης (mg Al/day·cm ²)	0,0021	0,0012	0,0003

Από την μελέτη των ρυθμών διάβρωσης προκύπτει, ότι τα δοκίμια Al με επικάλυψη αλκυδικής ρητίνης χωρίς πιγμέντο, εμφανίζουν υψηλότερους ρυθμούς διάβρωσης (0,0012-0,0021) από τα αντίστοιχα δοκίμια με πιγμέντο (0,0001-0,0005).

Τα δοκίμια Al με επικάλυψη αλκυδικής βάσης που περιέχει ZnCrO₄, ως πιγμέντο εμφανίζουν υψηλότερους ρυθμούς διάβρωσης (0,0005) από τα αντίστοιχα με πολυπυρρόλη (0,0001). Φαίνεται λοιπόν, ότι η πολυπυρρόλη σαν πιγμέντο στη συγκεκριμένη επικάλυψη του αλουμινίου, δίνει αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και μάλιστα ελαφρά καλύτερες από την αντίστοιχη επικάλυψη με ZnCrO₄.

Τα non etched δοκίμια Al εμφανίζουν υψηλότερους ρυθμούς διάβρωσης (0,0001 - 0,00021) σε σχέση με τα αντίστοιχα etched (0,0001 - 0,0012). Σαν πιθανή αιτία μπορεί να θεωρηθεί η τραχύτητα των etched δοκιμίων που δίνει καλύτερη πρόσφυση στην επικάλυψη.

Το δοκίμιο Al με επικάλυψη που βασίζεται σε ακρυλικό φορέα και περιέχει πιγμέντο πολυπυρρόλης, έχει υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης (0,0021) από το δοκίμιο Al με επικάλυψη ακρυλικής ρητίνης χωρίς πιγμέντο (0,0012). Το χαμηλότερο ρυθμό διάβρωσης, έχει το δοκίμιο με επικάλυψη που βασίζεται σε χρωμικά (0,0003). Όπως φαίνεται η PPY δεν δρα ευεργητικά στην περίπτωση του ακρυλικού φορέα [73].

Θα πρέπει να αναφέρουμε, ότι όλες οι μακροσκοπικές παρατηρήσεις ήταν σε πλήρη συμφωνία με τους ρυθμούς διάβρωσης που προέκυψαν από τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων Al στα διαλύματα εμβάπτισης.

Παράλληλα, μελετήθηκε το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης των δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου. Στους πίνακες Πίνακες 5.1.4 & 5.1.5 καταγράφεται το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων Al σε συνάρτηση με τον χρόνο παραμονής των δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Πίνακας 5.1.4: Ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης σε mV δοκιμίων Al με αλκυδική επικάλυψη

Δοκίμια με αλκυδική επικάλυψη	1 ^η ημέρα	2 ^η ημέρα	3 ^η ημέρα	4 ^η ημέρα	7 ^η ημέρα
Non etched με PPY	-362	-730	-665	-728	-820
Etched με PPY	-705	-630	-608	-617	-675
Non etched με ZnCrO ₄	-700	-720	-750	-749	-720
Etched με ZnCrO ₄	-815	-730	-770	-750	-740
Etched χωρίς πιγμέντο	-580	-660	-709	-660	-687
Non etched χωρίς πιγμέντο	-670	-730	-720	-710	-700
Non etched χωρίς επικάλυψη	-852	-950	-1200	-1211	-800

Πίνακας 5.1.5: Ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης σε mV δοκιμίων Al με ακρυλική επικάλυψη.

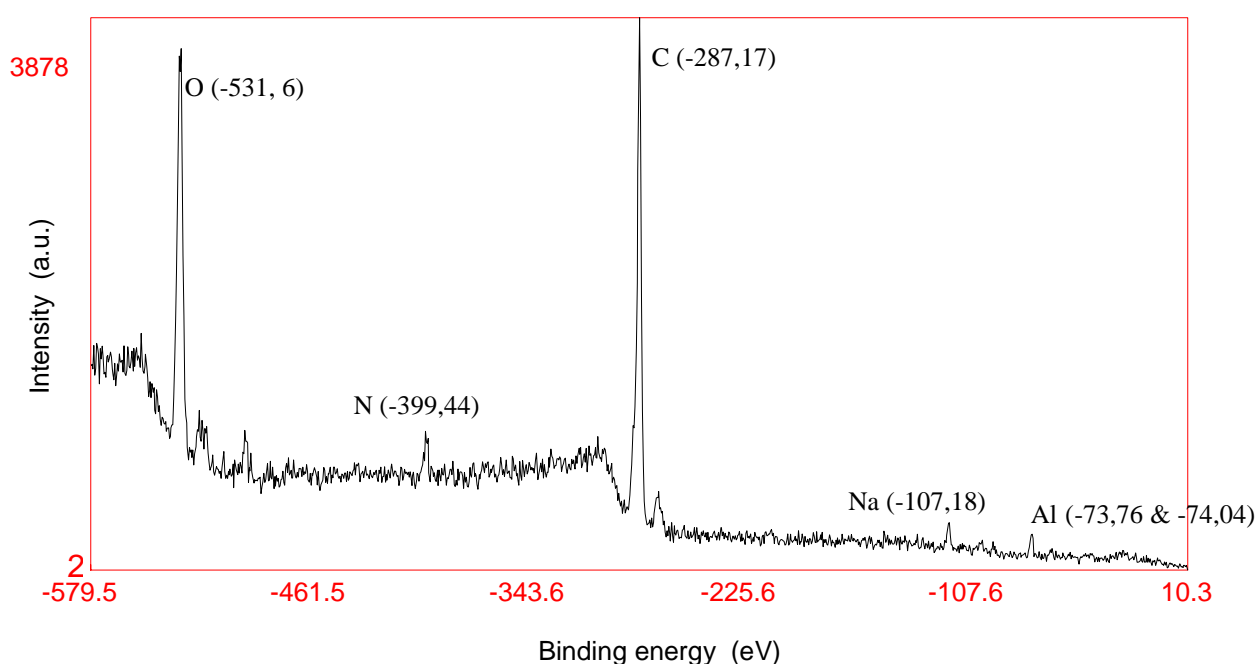
Δοκίμια με ακρυλική επικάλυψη	1 ^η ημέρα	2 ^η ημέρα	3 ^η ημέρα	5 ^η ημέρα	6 ^η ημέρα	8 ^η ημέρα
TF-A-	-670	-736	-734	-759	-709	-795
TF-A- + PPY	-588	-740	-753	-771	-735	-786
TF-A- + TF-B-	-954	-886	-830	-860	-859	-805

Όπως φαίνεται από τις μετρήσεις, η παρουσία πολυτυρρόλης ως πιγμέντο μετατοπίζει τα δυναμικά ελεύθερης διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων Al κάτι που φανερώνει, ότι η PPY είναι ηλεκτρικά ενεργή.

Με τη μέθοδο XPS μελετήθηκε (μετά την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον) η επιφάνεια δοκιμίου αλουμινίου, το οποίο είχε επικαλυφθεί με ακρυλικό φορέα (TF-A)[73],[77], [78]. Από το συνολικό φάσμα του δοκιμίου, όπως αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1.1 και με συσχέτιση φασμάτων PPY από παλαιότερες έρευνες προέκυψε, ότι η δομή της PPY τείνει προς τη μονοδιάστατη μορφή πράγμα που μπορεί να αποδοθεί πιθανόν στη θερμική και μηχανική καταπόνηση της PPY κατά την κονιοποίησή της. Διαπιστώθηκε η ύπαρξη Al στην επιφάνεια του δοκιμίου και σε συνδυασμό με την παρουσία οξυγόνου τεκμηριώνεται δεσμός αλουμινίου οξυγόνου με πιθανότερη μορφή αυτή του οξειδίου Al. Χαρακτηριστική ήταν η έλλειψη κορυφής Cl, ενώ υπήρχε κορυφή Na πράγμα που σημαίνει,

ότι από το διαβρωτικό περιβάλλον, το οποίο περιέχει NaCl εισέρχονται ιόντα Na^+ , αλλά παρεμποδίζεται η είσοδος ιόντων Cl^- . Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με βιβλιογραφικές αναφορές [79],[80],[81]. Επίσης με την ύπαρξη κορυφής Na θα μπορούσε να υποθεθεί, ότι ο προηγούμενος δεσμός αλουμινίου-οξυγόνου μπορεί να αποδοθεί και σε αργλικό νάτριο. Στο συνολικό φάσμα χαρακτηριστική ήταν επίσης και η απουσία κορυφής S επαρκούς έντασης. Η παρατήρηση αυτή προβληματίζει, δεδομένου, ότι το ανιόν του εμβολιασμού (PTS), καθώς και τα SO_4^{2-} που προέρχονται από το οξειδωτικό, περιέχουν S. Πιθανή εξήγηση της απουσίας S είναι, ότι στις συνθήκες του διαβρωτικού περιβάλλοντος με την πολυπυρρόλη εντός του ακρυλικού υμένα είναι δυνατή η απομάκρυνση των ιόντων εμβολιασμού (απεμβολιασμός-dedoping) με δεδομένο, ότι αυτά είναι σχετικά χαλαρά ενταγμένα στην αλυσίδα του πολυμερούς.

Η έλλειψη κορυφής Cl^- στο ίδιο φάσμα και με δεδομένο ότι τα χλωριόντα επεμβαίνουν ενεργά στο μηχανισμό διάβρωσης του αλουμινίου οδηγεί στην υπόθεση ότι η PPY επηρεάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υμένα [73].



Σχήμα 5.1.1: Συνολικό φάσμα XPS σε προκατεργασμένο δοκίμιο Al με επικάλυψη ακρυλικού φορέα (TF-A) και πυγμένο πολυπυρρόλης

5.1.2 Η PPY ως αντιδιαβρωτική επικάλυψη μετατροπής

Τα αγώγιμα πολυμερή της πυρρόλης χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία επικαλύψεων μετατροπής με σκοπό την προστασία επιφανειών αλουμινίου. Οι υμένες αυτοί

προορίζονται, ως αρχική αντιδιαβρωτική επικάλυψη (αστάρι-primer), οι οποίοι στην συνέχεια επικαλύπτονται συνήθως ηλεκτροστατικά με σκόνη πολυμερών.

5.1.2.1 Μέθοδος παρασκευής των επικαλύψεων μετατροπής

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων ακολουθήθηκε, βασικά, η αριστοποιημένη μέθοδος χημικής απόθεσης επιστρώματος μετατροπής με βάση την πυρρόλη, για κράματα αλουμινίου, η οποία έχει λάβει Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας Αρ. 1003763, από τον O.B.I.[68] και παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα 5.1.6. Χρησιμοποιήθηκε H_2ZrF_6 (45%-1,512 gr/mL), H_2TiF_6 (55 % - 1,470 gr/mL) της εταιρίας Aldrich και πυρρόλη (98%) της εταιρίας Acros. Σε ορισμένες συνθέσεις χρησιμοποιήθηκε μόνο H_2ZrF_6 , αφού όπως έχει αποδειχθεί η παρουσία του H_2TiF_6 βελτιώνει την αντιδιαβρωτική προστασία του υμένα, αλλά όχι σε σημαντικό βαθμό[69].

Πίνακας 5.1.6: Αριστοποιημένη σύνθεση διαλύματος χημικής απόθεσης πολυπυρρόλης

Συστατικό	Py	H_2ZrF_6	ZnO	H_2TiF_6	Al
Περιεκτικότητα(M)	0,5	0,07	0,10	0,05	0,01

Η σύνθεση περιλαμβάνει δυο στάδια. Αρχικά αραιώνονται με λίγο απιονισμένο νερό (30-40 ml) η απαραίτητη ποσότητα φθοροζirkονικού οξέος (H_2ZrF_6) με ή χωρίς φθοροτιτανικό οξύ H_2TiF_6 και εν συνεχεία εξουδετερώνεται με την προσθήκη οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), ενώ το σύστημα αναδεύεται μέχρις, όπου διαυγάσει πλήρως. Ελέγχεται το pH του διαλύματος, το οποίο πρέπει να είναι στην περιοχή 3–4,5. Η διαδικασία αυτή διαρκεί 5-10 min. Κατόπιν προστίθεται και η υπόλοιπη ποσότητα νερού μαζί με την πυρρόλη, η οποία προστίθεται σταδιακά.

Στο διάλυμα αυτό εμβαπτίζεται (5-30 min) το δοκίμιο του αλουμινίου, το οποίο έχει απολιπανθεί προηγουμένως με χρήση ακετόνης. Κατόπιν, η επιφάνεια ξεπλένεται καλά με την χρήση απιονισμένου νερού. Τέλος, το δείγμα εισέρχεται σε κοινό φούρνο, όπου και ξηραίνεται στους 100 °C για 5 min περίπου. Με την διαδικασία αυτή, παρήχθησαν μελανοί, στιλπνοί υμένες, με καλή πρόσφυση στην επιφάνεια του αλουμινίου.

Τα δοκίμια του αλουμινίου ζυγίστηκαν πριν και μετά την διεργασία. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίστηκε το βάρος του επιστρώματος, σε συνάρτηση με τον χρόνο ζωής του διαλύματος καθώς επίσης και με το χρόνο παραμονής μέσα στο διάλυμα.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, για συσχέτιση και αντιπαραβολή, τα δοκίμια αλουμινίου υπέστησαν επεξεργασία μόνο με το φθοροζirkονικό οξύ, που προβλέπει η αριστοποιημένη μέθοδος. Η διαδικασία είναι ακριβώς η ίδια όπως προηγουμένως, δηλαδή περιλαμβάνει την

απολίπανση με την ακετόνη και κατόπιν την εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα 0,07M H_2ZrF_6 για 15 min. Στις περιπτώσεις αυτές τα δοκίμια υπέστησαν ένα είδος ζιρκονίωσης και η συσχέτιση με την αριστοποιημένη μέθοδο δίνει ακριβώς την συνεισφορά του αγώγιμου πολυμερούς στην επικάλυψη μετατροπής.

Για τον ίδιο λόγο (συσχέτιση και αντιπαραβολή) ορισμένα δοκίμια υπέστησαν χρωμικοποίηση με διάλυμα χρωμικοποίησης βιομηχανικής μονάδας. Σε αυτήν την περίπτωση ακολουθείται ακριβώς η βιομηχανική διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει, αρχικά, την απολίπανση – αποξείδωση των δοκιμίων με βιομηχανικής χρήσης διάλυμα, τρεις εκπλύσεις με νερό και κατόπιν την προσθήκη του δοκιμίου στο βιομηχανικό διάλυμα της χρωμικοποίησης για 40sec περίπου. Το pH του διαλύματος κυμαινόταν από 1,45–1,65.

5.1.2.2 Έλεγχος αντοχής στη διάβρωση με ηλεκτροχημικές μεθόδους

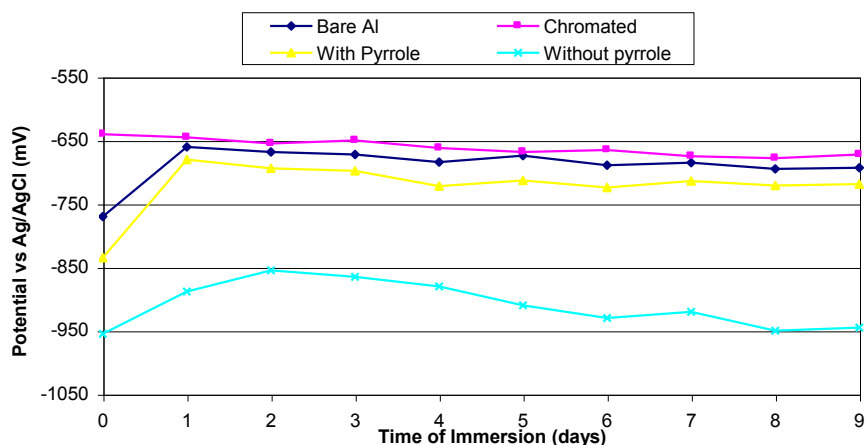
Η αντοχή στη διάβρωση μελετήθηκε με την αξιολόγηση της μεταβολής του ελεύθερου δυναμικού και με την χρήση ποτενσιοδυναμικών καμπυλών σε διάλυμα 3% w/v NaCl. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοστατική διάταξη 263-A/EG&G Instruments Co. Η σάρωση του δυναμικού έγινε με ρυθμό 0,6 mV/sec μέχρι το 1,6 V (ηλεκτρόδιο Ag/AgCl).

Με τη χρήση των μεθόδων αυτών έγινε αξιολόγηση της αντιδιαβρωτικής ικανότητας των επικαλύψεων μετατροπής με βάση πολυμερή της Py (Al-PPY). Επιπλέον έγινε σύγκριση των δοκιμίων αυτών με χρωμικοποιημένα δοκίμια αλουμινίου (Al-Cr), της ίδιας σειράς. Επίσης έγινε συσχέτιση και των αντίστοιχων καμπυλών για πρότυπα δοκίμια Al, τα οποία δεν είχαν υποστεί επεξεργασία (Q-panel).

Η μεταβολή του ελεύθερου δυναμικού διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου, για επικαλυμμένα δοκίμια με ή χωρίς πυρρόλη στο μητρικό διάλυμα, σε σύγκριση με χρωμικοποιημένα δοκίμια (ως αναφορά) καθώς και πρότυπα δοκίμια αλουμινίου, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1.2.

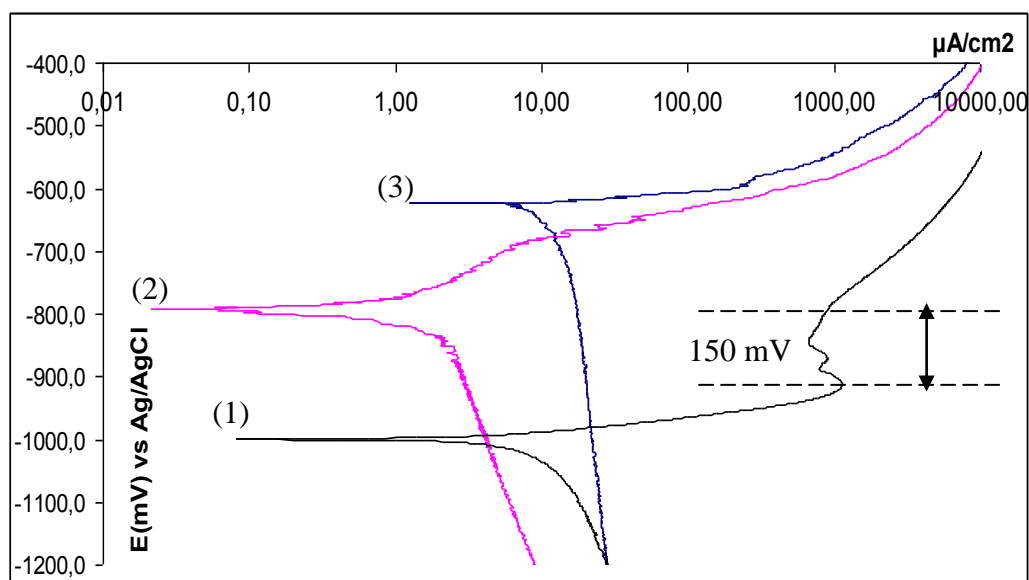
Όπως παρατηρούμε στο **Σχήμα 5.1.2** η πορεία του δυναμικού του χρωμικοποιημένου (b) και του πρότυπου δοκιμίου αλουμινίου (a) είναι σταθερή στα -650 mV περίπου, ενώ των δοκιμίων με και χωρίς Ppy το δυναμικό μετατοπίστηκε στα -1000 mV (ως προς Ag/AgCl) περίπου. Η τιμή αυτή είναι αναμενόμενη δεδομένου, ότι μέσω φασμάτων XPS διαπιστώθηκε στα δοκίμια αυτά η παρουσία μεταλλικού Zn (από την αναγωγή του ZnO). Επίσης προκύπτει, ότι η παρουσία Ppy στο σύστημα της επικάλυψης αυξάνει σαφώς το δυναμικό

ισορροπίας, το οποίο βέβαια, για το δοκίμιο Al-Cr είναι ακόμη υψηλότερο λόγω της κατ' εξοχήν αντιδιαβρωτικής προστασίας του Al από την χρωμικοποίηση.



Σχήμα 5.1.2: Πορεία δυναμικού σε διάλυμα NaCl 3 % w/v των δοκιμίων: (a) πρότυπο δοκίμιο Al (b) χρωμικοποιημένο δοκίμιο Al (c) δοκίμιο Al χωρίς επικάλυψη Ppy (d) δοκίμιο Al με επικάλυψη Ppy.

Οι καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης δίνονται στο Σχήμα 5.1.3 από το οποίο προκύπτει, ότι η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης του δοκιμίου Al-Cr, είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του υπό εξέταση δοκιμίου Al-PPY, ενώ η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης για το πρότυπο δοκίμιο Al είναι μεγαλύτερη και από τα δύο.



Σχήμα 5.1.3: Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (1) δοκίμιο αλουμινίου της σειράς 5005 με επικάλυψη μετατροπής με βάση την πολυπυρρόλη, (2) δοκίμιο αλουμινίου που υπέστη χρωμικοποίηση, (3) δοκίμιο αλουμινίου χωρίς καμία χημική επεξεργασία. (διάλυμα 3% w/v, Scan rate 0.6mV/sec.

Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει, πράγματι, ότι η επικάλυψη μετατροπής που στηρίζεται στη PPy έχει αντιδιαβρωτική ικανότητα. Το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα μετρήσεως του ρυθμού διάβρωσης, απ' όπου προέκυψε

ότι οι ρυθμοί διάβρωσης για τα δοκίμια Al-Cr, Al-PPY και Al είναι αντίστοιχα 0,0009, 0,078 και 0,262 σε (mg Al)/(day.cm²), όπως παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 5.1.7. Τέλος, στην περιοχή των -900mV για το δοκίμιο Al-PPY, διακρίνεται ευκρινώς η σχετικώς ευρεία ψευδοπαθητική περιοχή, των 150 mV περίπου.

Πίνακας 5.1.7: Πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) και δυναμικό διάβρωσης (E_{corr} σε σχέση με ηλεκτρόδιο Ag/AgCl) από τις καμπύλες πόλωσης. Ρυθμός διάβρωσης που αξιολογείται από μετρήσεις AAS

Δοκίμιο	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Ρυθμός Διάβρωσης (mgAl)/(day*cm ²)
Al-PPY	-1000	0,85	0,078
Al-Cr	-800	0,09	0,0009
Al	-640	5	0,262

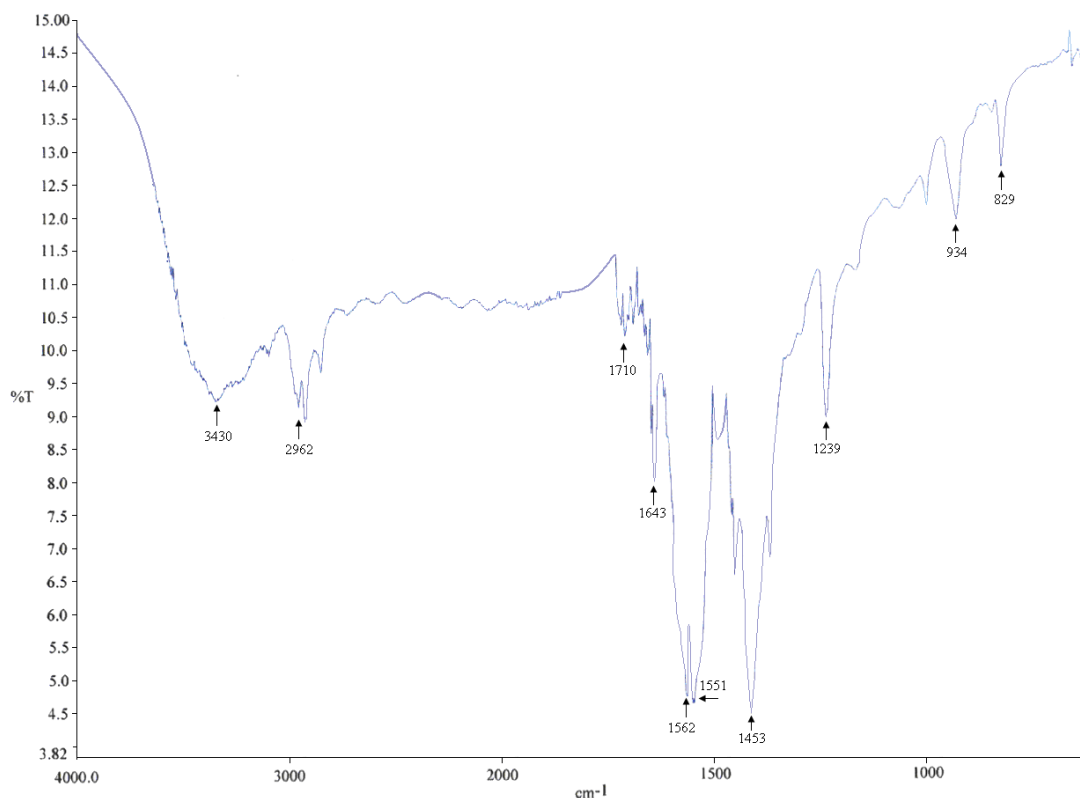
5.1.2.3 Μελέτη των επιφανειών με Φασματοσκοπία FT-IR

Ελήφθησαν φάσματα δοκιμίων αλουμινίου της σειράς 5005, στα οποία είχε αποτεθεί επικάλυψη μετατροπής με βάση την PPY. Τα φάσματα ελήφθησαν σε δοκίμια πριν και μετά την εμφάνιση σε διάλυμα NaCl (3% w/v) για 7 ημέρες.

Χρησιμοποιήθηκε micro-FTIR της εταιρείας PERKIN ELMER. Το δοκίμιο προσαρμόστηκε σε ειδική υποδοχή του FTIR-microscope. Η περιοχή σάρωσης ήταν μεταξύ 4000 και 580 cm⁻¹, ενώ τα φάσματα ελήφθησαν με διοχέτευση αζώτου..

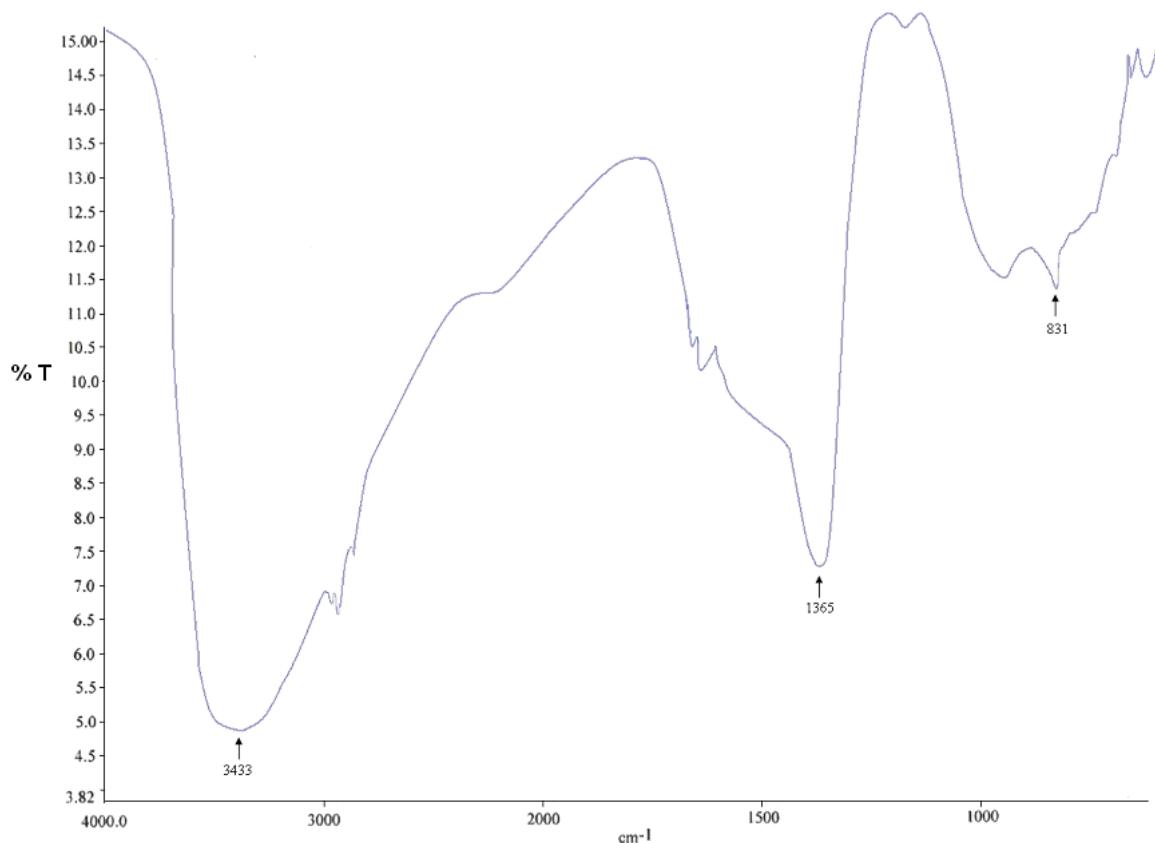
Όπως μπορούμε να διακρίνουμε στο Σχήμα 5.1.4 (φάσμα δοκιμίου με επικάλυψη μετατροπής με βάση την πυρρόλη) υπάρχουν οι χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης των δεσμών της πολυπυρρόλης, όπως η δόνηση τάσης του δεσμού N-H στα 3430 cm⁻¹, οι δονήσεις τάσης του δακτυλίου της πυρρόλης στα 1450 cm⁻¹ (N-H), 1650 cm⁻¹ (C-N) και στα 1239 cm⁻¹, η δόνηση τάσης C-H στα 2962 cm⁻¹, η δόνηση τάσης C=O στα 1710 cm⁻¹ λόγω οξείδωσης της πυρρόλης. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε το φάσμα του δοκιμίου με την επικάλυψη μετατροπής είναι όμοιο με το φάσμα της χημικώς παρασκευασμένης PPY σε μορφή σκόνης, χωρίς ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις, κάτι που είναι λογικό, αφού στην επιφάνεια του δοκιμίου Al επικάθεται η PPY.

Οι κορυφές του ZrF_6^{2-} καθώς και του ZnO δεν παρατηρούνται, λόγω αδυναμίας του υπέρυθρου φασματοφωτομέτρου που μετρά από 4000-500 cm⁻¹, δεδομένου ότι οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης βρίσκονται κάτω της κλίμακας [70].



Σχήμα 5.1.4: Φάσμα Διαπερατότητας (T) στο υπέρυθρο σε δοκίμιο αλουμινίου της σειράς 5005 επιστρωμένο με επικάλυψη μετατροπής με βάση την πυρρόλη.

Στο Σχήμα 5.1.5 δίνεται το υπέρυθρο φάσμα δοκιμίου με επικάλυψη μετατροπής μετά την επίδραση του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Είναι εύκολο να παρατηρήσει κανείς, ότι οι χαρακτηριστικές ταινίες των απορροφήσεων της πολυπυρρόλης στην περιοχή του φάσματος μεταξύ $1700-1400\text{ cm}^{-1}$ μειώνονται σημαντικά. Από την μείωση αυτή συμπεραίνεται, ότι το διαβρωτικό περιβάλλον έχει μεταβάλει την μοριακή δομή της πολυπυρρόλης και κατ' επέκταση της επαλυμένης επιφάνειας. Επιπλέον η κορυφή στα 3433 cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στις απορροφήσεις δόνησης τάσης των ομάδων OH και NH αυξήθηκε σε ένταση και πλάτος. Αυτό ενισχύει την άποψη, ότι η πολυπυρρόλη καταστράφηκε και αυτό οδήγησε στην ενυδάτωση του υποστρώματος, το οποίο σχημάτισε περισσότερους δεσμούς M-OH. Η εμφάνιση της ταινίας στα 1365 cm^{-1} δείχνει το άθροισμα ταινιών C-H της πυρρόλης και του δεσμού Al=O του Al_2O_3 , ο οποίος δημιουργήθηκε από την οξείδωση του αλουμινίου λόγω του διαβρωτικού περιβάλλοντος [71].



Σχήμα 5.1.5: Φάσμα Διαπερατότητας (T) στο υπέρυθρο σε δοκίμιο αλουμινίου της σειράς 5005 επιστρωμένο με επικάλυψη μετατροπής με βάση την πυρρόλη υπό την επίδραση διαβρωτικού περιβάλλοντος (3% διάλυμα NaCl).

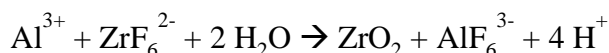
5.1.2.4 Μελέτη των επιφανειών με Φασματοσκοπία XPS

Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την μελέτη της επιφανειακής δομής δοκιμίων, με υπό εξέταση επικάλυψη, πριν και μετά από τα τεστ διάβρωσης. Σκοπός της εφαρμογής της μεθόδου αυτής αποτελεί διευκρίνιση της δομής των υμένων επικάλυψης, καθώς και η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των προϊόντων διάβρωσης, γεγονός, το οποίο θα οδηγήσει στην κατανόηση των μηχανισμών διάβρωσης και τελικά στην επίτευξη καλύτερης αντιδιαβρωτικής προστασίας.

Η επιφάνεια των δοκιμίων μελετήθηκε με τη μέθοδο XPS με χρησιμοποίηση ακτινοβολίας AlKα. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με την ενέργεια του δεσμού του Ag3d_{5/2} με σήμα στα 367,9 eV. Η πίεση στο θάλαμο ανάλυσης κατά τη διάρκεια της μέτρησης ανήρχετο σε 10⁻⁹ mbar

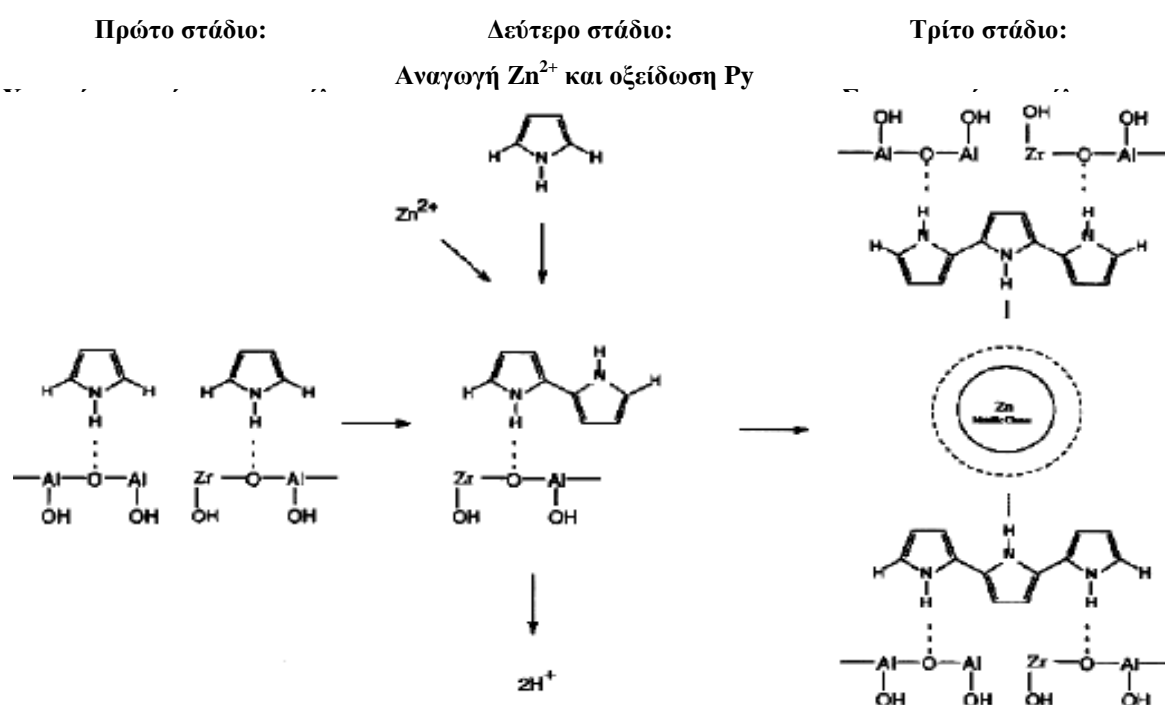
Από προηγούμενες έρευνες προτάθηκε ο μηχανισμός για την δημιουργία της υπό εξέταση επικάλυψης μετατροπής με βάση πολυμερή της πυρρόλης. Σύμφωνα με τον

μηχανισμό αυτό το φθοροζιρκονικό οξύ, αρχικά, μεταβάλλει την επιφάνεια του κράματος, σχηματίζοντας ενώσεις σύμφωνα με την γενική εξίσωση[90].



Η οξείδωση και ο πολυμερισμός της πυρρόλης $\{n\text{Py} \rightarrow n\text{PPY} + (n-1)\text{H}^+ + (n-1)\text{e}^-\}$ γίνεται επί της επιφάνειας του κράματος, ενώ η αντίστοιχη οξειδωτική δράση μπορεί να είναι η αναγωγή των ιόντων ψευδαργύρου (Zn^{2+}) μέσα στο οξειδίο του ψευδαργύρου $\{\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0\}$. Συνεπώς, αναμένεται να υπάρχει στην επιφάνεια μεταλλικός ψευδάργυρος, κάτι που έχει επιβεβαιωθεί και με άλλες τεχνικές,[72],[86],[90].

Βεβαίως, η αναγωγή του ψευδαργύρου δεν είναι η μοναδική δράση, που οδηγεί σε οξείδωση της πυρρόλης καθ' ότι από πειράματα έχει βρεθεί, ότι πολυμερισμός της πυρρόλης γίνεται και απουσία οξειδίου του ψευδαργύρου[90]. Αυτό συμβαίνει, διότι η δημιουργία ZrO_2 στην επιφάνεια του αλουμινίου, αν και δεν είναι αποτέλεσμα οξειδοαναγωγικής δράσης, προϋποθέτει την πραγματοποίηση οξειδοαναγωγικών δράσεων και πιο συγκεκριμένα την οξείδωση του αργιλίου και την αντίστοιχη καθοδική δράση για μηχανισμό οξυγόνου:



Σχήμα 5.1.6: Μηχανισμός δημιουργίας δομή της υπό εξέταση επικάλυψης μετατροπής με βάση πολυμερή της πυρρόλης, πάνω σε κράμα αλουμινίου, από υδατικό διάλυμα, που περιέχει και φθοροζιρκονικό οξύ μερικώς εξουδετερωμένο με οξείδιο του ψευδαργύρου[90].

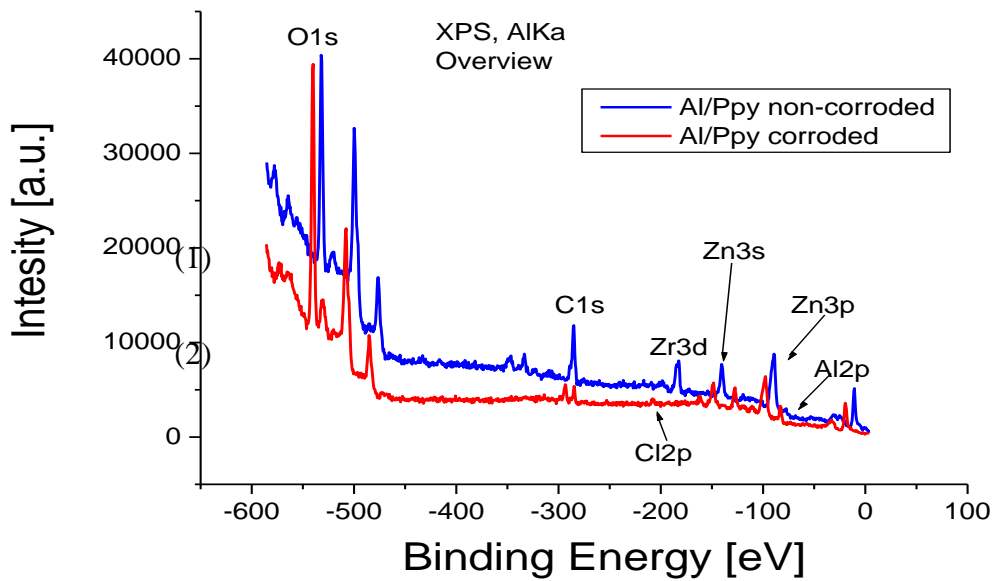
Για την μελέτη της επικάλυψης μετατροπής και την συμπεριφορά αυτής στο διαβρωτικό περιβάλλον ελήφθησαν μια σειρά φασμάτων XPS. Στο Σχήμα 5.1.7 δίδεται ένα φάσμα XPS χαμηλής ανάλυσης, στο οποίο φαίνεται το σύνολο των κορυφών (full scan). Σε αυτό κυριαρχούν οι εκπομπές από τα εσωτερικά ενεργειακά επίπεδα των C1s, N1s, O1s, F1s, Al2p και Zr3d.

Στο Σχήμα 5.1.7 παρατηρείται, ότι η κορυφή του O1s αυξήθηκε στο διαβρωμένο δοκίμιο. Η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην οξείδωση του υπό εξέταση επιστρώματος, ως αποτέλεσμα της παραμονής του στο διαβρωτικό περιβάλλον. Εν πρώτοις η αύξηση αυτή είναι δυνατόν να οφείλεται, είτε στην οξείδωση του αλουμινίου, είτε στην οξείδωση της πολυπυρρόλης ή και στα δύο. Η απάντηση μπορεί να δοθεί από τη μελέτη των φασμάτων υψηλής ανάλυσης (high resolution) που ακολουθούν.

Επιπλέον μειώθηκαν οι κορυφές των C1s, Zr3d, Zn3s και Zn3p. Γενικά η μείωση αυτή μπορεί να αποδοθεί, αφενός μεν στην απομάκρυνση/ διάλυση μέρους της επικάλυψης κατά την διάρκεια της διάβρωσης, αφετέρου δε στην κάλυψη της επιφάνειας με προϊόντα διάβρωσης (το μέγιστο βάθος πληροφόρησης της μεθόδου XPS είναι περίπου 5-10 nm).

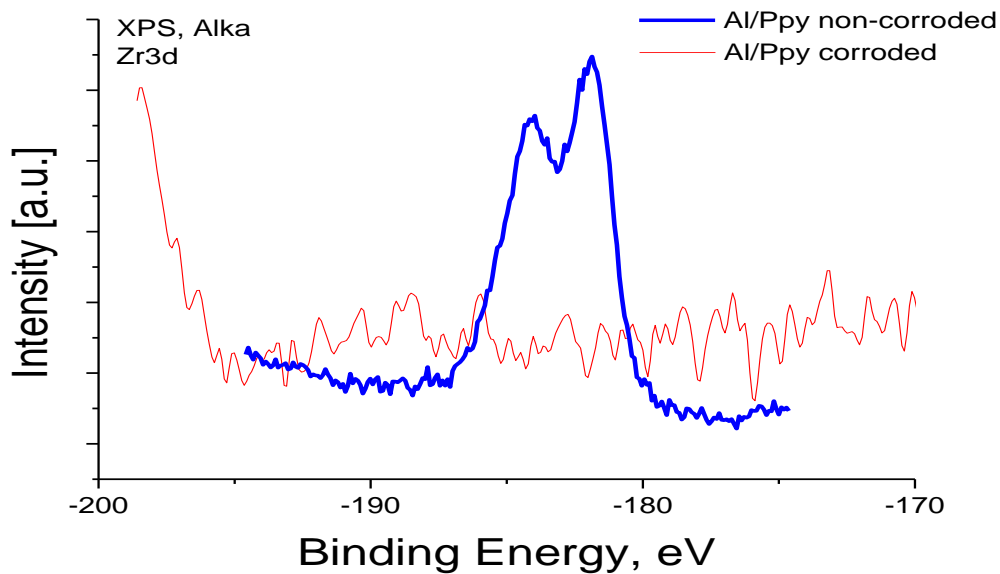
Επιπροσθέτως, στο διαβρωμένο δοκίμιο εμφανίστηκαν νέες κορυφές που αντιστοιχούν σε εκπομπές από τα ενεργειακά επίπεδα Cl2p και Al2p. Η εμφάνιση της κορυφής Cl2p μπορεί να εξηγηθεί από την παραμονή του δοκιμίου σε διάλυμα NaCl. Φαίνεται, ότι έχουμε δημιουργία επιφανειακού στρώματος με ενώσεις χλωρίου.

Τέλος παρατηρούμε την εμφάνιση της κορυφής Al2p στο διαβρωμένο δοκίμιο. Η εμφάνιση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην απομάκρυνση μέρους του επιστρώματος της πολυπυρρόλης και στην εμφάνιση του υποστρώματος (κράμα αλουμινίου). Στο μη διαβρωμένο δεν παρουσιάζεται η κορυφή αυτή, γιατί η επικάλυψη έχει πάχος της τάξεως μερικών μm (5,64μm) και δεν είναι δυνατή η ανίχνευση στοιχείων κάτω από αυτή με τη μέθοδο XPS [74].



Σχήμα 5.1.7: Φάσμα XPS (full scan) από δοκίμιο αλουμινίου (της σειράς 5005) με επικάλυψη μετατροπής με βάση την πυρρόλη (Al/PPY) πριν και μετά από διάβρωση.

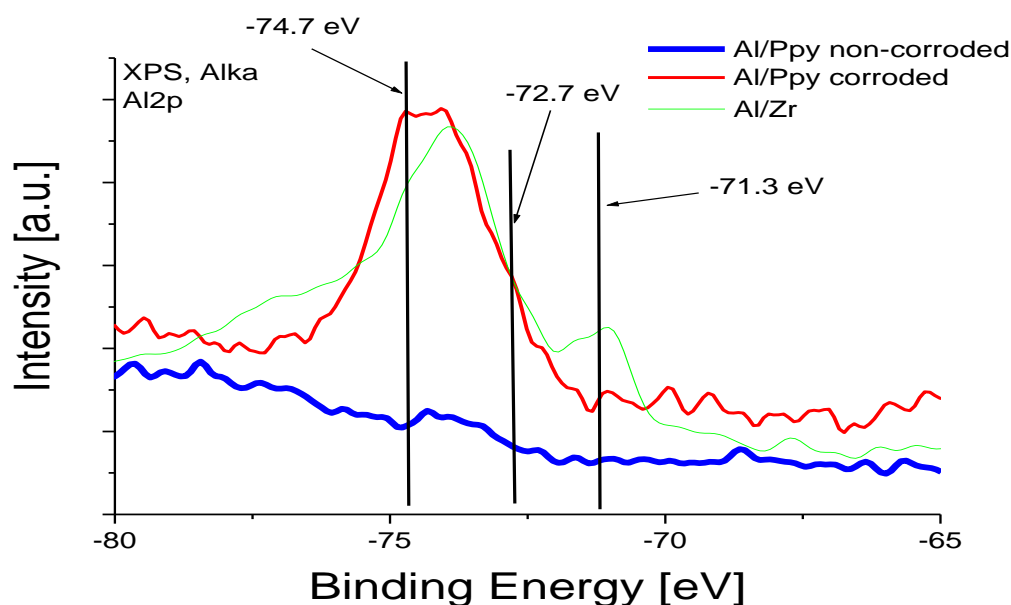
Στο Σχήμα 5.1.8 παρουσιάζεται το φάσμα του Zr3d σε δοκίμιο αλουμινίου με επίστρωση πολυπυρρόλης πριν και μετά το τεστ διάβρωσης, καθώς επίσης και σε δοκίμιο αλουμινίου που υπέστη ζirkονίωση.



Σχήμα 5.1.8: Φάσματα XPS της κορυφής Zr3d σε: (1) δοκίμιο αλουμινίου της σειράς 5005 με επικάλυψη μετατροπής με βάση την πολυπυρρόλη, (2) δοκίμιο αλουμινίου με επικάλυψη μετατροπής με βάση την πολυπυρρόλη το οποίο έχει υποστεί διάβρωση σε 3% w/v διάλυμα NaCl.

Στο διαβρωμένο δοκίμιο Al/PPY δεν παρατηρείται καμία κορυφή στο φάσμα, λόγω της κάλυψης της επιφάνειας του δοκιμίου με προϊόντα διάβρωσης.

Στο μη διαβρωμένο η διπλή χαρακτηριστική κορυφή αποδίδεται στην παρουσία ZrO_2 στην επίστρωση. Η άποψη αυτή ενισχύεται και από ανάλυση ακτινοδιαγραμμάτων XRD, όπου προέκυψε παρουσία ZrO_2 , όπως προβλέπει και ο προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού της επικάλυψης. Στην κορυφή αυτή δεν υπάρχει καμία συνεισφορά από ενώσεις ζirkονίου -φθορίου π.χ. ZrF_4 κ.τ.λ., όπως παρατηρήθηκε στη μέθοδο XRD, αν και κατά την σύνθεση της επικάλυψης χρησιμοποιήθηκε ένωση Zr-F (φθοροζirkονικό οξύ)[86]. Το γεγονός αυτό είναι πράγματι αναμενόμενο δεδομένου, ότι όπως έχει αποδειχθεί σε παλιότερες έρευνες το φθόριο από το φθοροζirkονικό οξύ προσβάλλει την επιφάνεια του αλουμινίου δημιουργώντας ισχυρούς δεσμούς Al-F, ως αποτέλεσμα των οποίων γίνεται η προσβολή (etching) του στρώματος του φυσικού οξειδίου του αλουμινίου. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται από τη συνεισφορά κορυφής Al-F στο φάσμα XPS Al2p, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1.9.



Σχήμα 5.1.9: Φάσματα XPS της κορυφής Al2p σε: (1) δοκίμιο αλουμινίου της σειράς 5005 με επικάλυψη μετατροπής με βάση την πολυπυρρόλη, (2) δοκίμιο αλουμινίου με επικάλυψη μετατροπής με βάση την πολυπυρρόλη το οποίο έχει υποστεί διάβρωση σε 3% w/v διάλυμα NaCl, (3) δοκίμιο αλουμινίου της σειράς 5005 το οποίο έχει υποστεί ζirkονίωση.

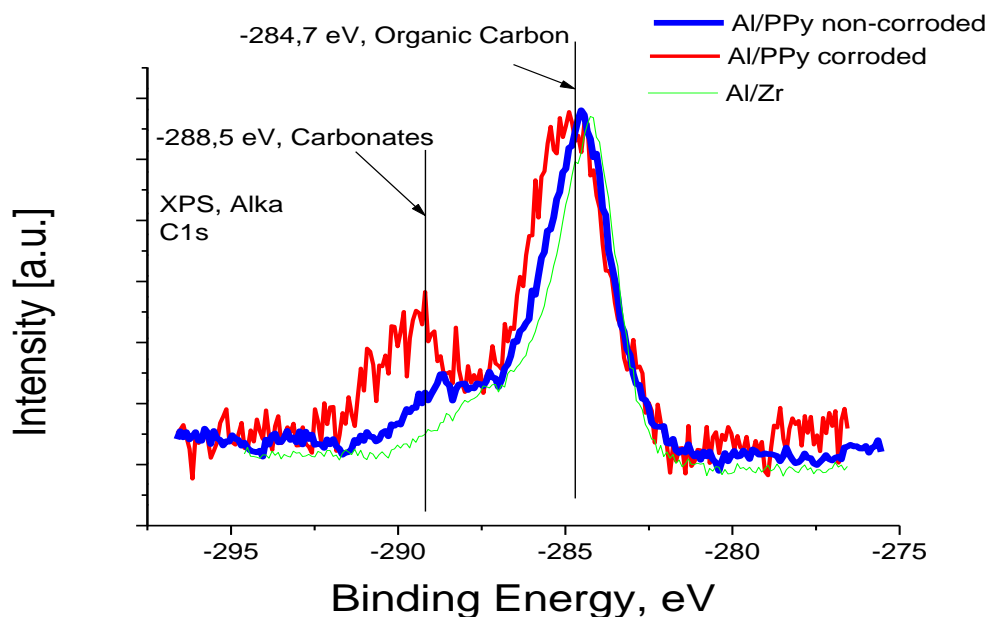
Στο Σχήμα 5.1.9 δίνεται το φάσμα XPS της κορυφής Al2p για το υπό εξέταση δοκίμιο Al/PPY πριν και μετά από διάβρωση καθώς επίσης και για δοκίμιο που υπέστη ζirkονίωση. Από το φάσμα του δοκιμίου πριν από την διάβρωση δεν λαμβάνουμε σήμα στην περιοχή των 72,7 eV περίπου. Δεδομένου, ότι το βάθος πληροφόρησης της μεθόδου XPS αγγίζει τα 7-10 nm το πολύ, συμπεραίνουμε, ότι δεν υπάρχει αλουμίνιο στην επιφάνεια της επικάλυψης. Το συμπέρασμα αυτό είναι αναμενόμενο δεδομένου, ότι το πάχος της υπό εξέταση επικάλυψης είναι περίπου 5 μm, όπως είδαμε παραπάνω.

Μετά το τεστ διάβρωσης εμφανίζεται κορυφή του αλουμινίου, κάτι το αναμενόμενο αφού, μέρος του επιστρώματος απομακρύνεται (διαλύεται) μετά την διάβρωση με αποτέλεσμα την εμφάνιση του υποστρώματος.

Στο ζirkονιομένο δοκίμιο του αλουμινίου παρατηρείται κορυφή του αλουμινίου σχετικά μεγάλης έντασης. Αυτό είναι αναμενόμενο αφού, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το συγκεκριμένο επίστρωμα δεν είχε επαρκές πάχος, ώστε να έχει αντιδιαβρωτικές ικανότητες, αφού δεν χρησιμοποιήθηκε ZnO. Η μορφή του φάσματος XPS Al2p για το ζirkονιομένο δοκίμιο είναι παρόμοια με τη μορφή του φάσματος XPS Al2p για το φυσικό οξείδιο του αλουμινίου πάνω σε μεταλλικό αλουμίνιο. Η μορφή αυτή έχει αποδοθεί στη δημιουργία νανοσωματιδίων Al/Al₂O₃ [91]. Φαίνεται, ότι η επίδραση του φθοροζirkονικού οξέος όχι μόνο δεν απέτρεψε την δημιουργία αυτών των νανοσωματιδίων αλλά και την ενίσχυσε.

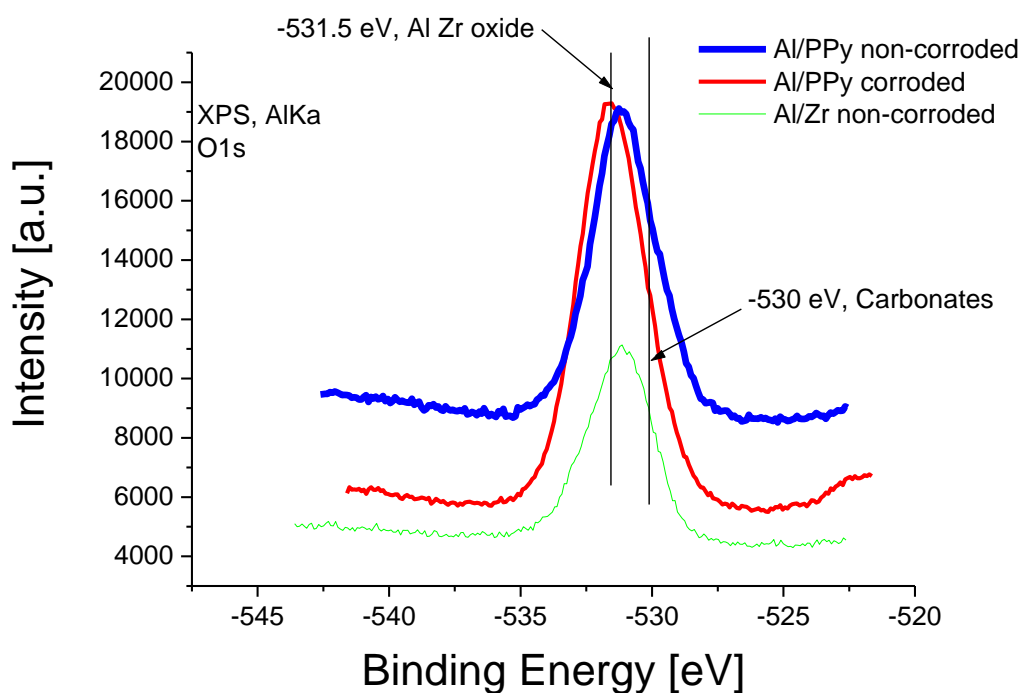
Στο Σχήμα 5.1.10 παρουσιάζεται το φάσμα του C1s σε δοκίμιο αλουμινίου με επίστρωση πολυπυρρόλης πριν και μετά το τεστ διάβρωσης, καθώς επίσης και σε δοκίμιο αλουμινίου που υπέστη ζirkονίωση.

Όπως προκύπτει από την σύσταση του διαλύματος για την απόθεση της υπό εξέταση επικάλυψης, το μοναδικό συστατικό, που περιέχει C είναι η πυρρόλη και κατά συνέπεια, στην επικάλυψη αναμένεται η μοναδική συνεισφορά στην κορυφή C1s να προέρχεται από το πολυμερές της πυρρόλης (PPY). Η κορυφή στα -284,7 eV περίπου αντιστοιχεί σε άνθρακα από το οργανικό κομμάτι της επικάλυψης δηλαδή από το άνθρακα της πολυπυρρόλης. Τα άτομα του άνθρακα σχηματίζει δεσμούς με C-H, C-C, C-N μέσα στο μόριο της πυρρόλης, συνέπεια αυτού είναι, ότι η καμπύλη αυτή δεν είναι συμμετρική και αποτελεί την συνισταμένη των κορυφών από την συνεισφοράς των κορυφών του κάθε δεσμού στο πολυμερές. Αξίζει επίσης να σημειωθεί, ότι η συμπεριφορά της κορυφής εξαιτίας των φαινομένων φόρτισης (charging effect) είναι διαφορετική για κάθε δείγμα.



Σχήμα 5.1.10: Φάσματα XPS της κορυφής C1s σε: (1) δοκίμιο αλουμινίου της σειράς 5005 με επικάλυψη μετατροπής με βάση την πολυπυρρόλη, (2) δοκίμιο αλουμινίου με επικάλυψη μετατροπής με βάση την πολυπυρρόλη το οποίο έχει υποστεί διάβρωση σε 3% w/v διάλυμα NaCl, (3) δοκίμιο αλουμινίου της σειράς 5005 το οποίο έχει υποστεί ζirkονίωση.

Στο Σχήμα 5.1.10 είναι φανερό, ότι υπάρχει και μια επιπλέον ξεχωριστή κορυφή στα – 288,5 eV περίπου. Η κορυφή αυτή αποδίδεται στην παρουσία ανθρακικών. Η παρουσία των ανθρακικών μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία αλάτων ανθρακικού ψευδαργύρου ή ακόμα και σε οξείδωση κάποιων ατόμων άνθρακα του πολυμερούς. Επιπλέον από την ατμόσφαιρα διαλύεται το διοξείδιο του άνθρακα και μετατρέπεται σε όξινο ανθρακικό οξύ, το οποίο δομείται στην στοιβάδα της PPy, κατά την φάση της ξήρανσης. Όπως έχει αποδειχθεί[90], η παρουσία των ανθρακικών δεν συναντάται μόνο στην παρουσία του πολυμερούς της πυρρόλης, αλλά εμφανίζεται και στην περίπτωση, που δεν έχει προστεθεί μονομερές πυρρόλης στο διάλυμα σύνθεσης. Η παρουσία των ανθρακικών επιβεβαιώνεται και από τα φάσματα XPS για την κορυφή O1s, το οποίο παρουσιάζεται στην συνέχεια στο Σχήμα 5.1.11.



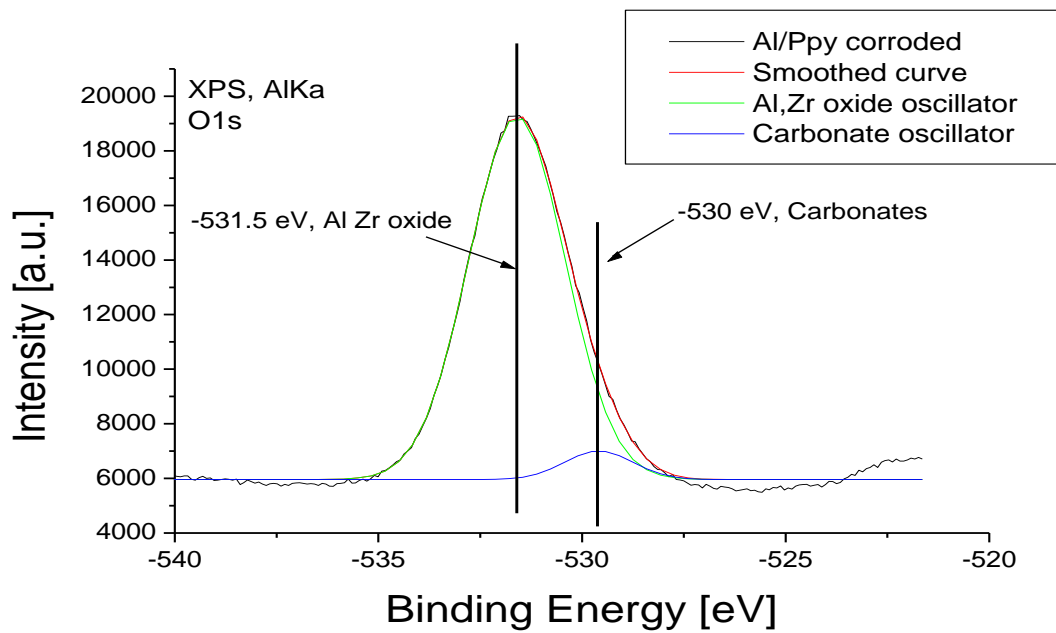
Σχήμα 5.1.11: Φάσματα XPS της κορυφής O1s σε: (1) δοκίμιο αλουμινίου της σειράς 5005 με επικάλυψη μετατροπής με βάση την πολυπυρρόλη, (2) δοκίμιο αλουμινίου με επικάλυψη μετατροπής με βάση την πολυπυρρόλη το οποίο έχει υποστεί διάβρωση σε 3% w/v διάλυμα NaCl, (3) δοκίμιο αλουμινίου της σειράς 5005 το οποίο έχει υποστεί ζirkονίωση.

Από το Σχήμα 5.1.11 παρατηρείται, ότι το οξυγόνο σε ανθρακικό περιβάλλον εμφανίζει κορυφή στα -530 eV, η οποία είναι πολύ κοντά στην τιμή των $-531,5$ eV, στην οποία αναφέρεται ότι εμφανίζουν κορυφή τα οξείδια Al και Zr. Τονίζεται, ότι στην κορυφή του οξυγόνου συνεισφέρει και το O από το οξείδιο του Zn.

Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι η ένταση της κορυφής του οξυγόνου είναι σαφώς υψηλότερη στο διαβρωμένο δοκίμιο εν συγκρίσει με το μη διαβρωμένο, προφανώς λόγω της οξείδωσης που υπέστη η πολυπυρρόλη από τη διάβρωση.

Η ένταση της κορυφής για το δοκίμιο που υπέστη ζirkονίωση είναι χαμηλότερη αυτής με την υπό εξέταση επικάλυψη (πριν από την διάβρωση), κυρίως εξαιτίας της απουσίας ZnO στο δοκίμιο Al/Zr. Αυτό αποτελεί ένδειξη, ότι το ZnO δεν καταναλίσκεται όλο ως οξειδωτικό κατά τον πολυμερισμό. Αυτό ενισχύεται και από στα αποτελέσματα του XRD, σύμφωνα με τα οποία στην υπό εξέταση επικάλυψη (πριν το τεστ διάβρωσης) ανιχνεύθηκαν και μεταλλικός Zn και ZnO.

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 5.1.12 η συνεισφορά των ανθρακικών είναι πολύ μικρή εν συγκρίσει με αυτήν από τα οξείδια των μετάλλων. Παρόλο αυτά για την ανάλυση της κορυφής (deconvolution) του οξυγόνου, δεδομένης της ασυμμετρίας της (ο παρατηρούμενος ώμος στα δεξιά), είναι απαραίτητη η παραδοχή της κορυφής στα -530 eV, δηλαδή της παρουσίας ανθρακικών.



Σχήμα 5.1.12: Ανάλυση της κορυφής (deconvolution) του οξυγόνου.

5.2. Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις Al με βάση τα σιλάνια

5.2.1. Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις Al με βάση τα σιλάνια: Dynasil A και Dynasylan Ameo

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν δύο συνθέσεις με τα βάση σιλάνια (προϊόντα siventosilanes της εταιρίας Degussa):

Dynasil A (τετρααιθοξυ-σιλάνιο)

Dynasylan Ameo (3-αμινο-προπυλο-τριαιθοξυ-σιλάνιο)

Καθώς και το Ebecryl 8210 (ολιγομερές ακρυλικής ουρεθάνης).

Έγινε ακόμη μια σύνθεση με τα ανωτέρω σιλάνια και με διάλυμα κανονικού τετραβουτοξειδίου του ζirkονίου σε κανονική βουτανόλη.

Στον Πίνακα 5.2.1 δίνεται αναλυτικά η σύσταση των συνθέσεων σιλανίων, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ως επιστρώσεις προστασίας των δοκιμίων αλουμινίου από τη διάβρωση.

Πίνακας 5.2.1: Συνθέσεις σιλανίων 1, 2 και 3

Συστατικά σύνθεσης 1		Συστατικά σύνθεσης 2		Συστατικά σύνθεσης 3	
% w/w		% w/w		% w/w	
Ebecryl 8210:	25	Ebecryl 8210:	13,50	Zr(IV)butoxide,n-butanol 15	
Αιθανόλη :	20	Αιθανόλη :	29	Αιθανόλη :	39,5
Dynasil A:	17	Dynasil A:	20,10	Dynasil A :	30
Dynasylan AMEO:	37	Dynasylan AMEO:	6,80	Dynasylan AMEO:	15
Tego twin 4000:	1	Tego twin 4000:	0,60	Tego twin 4000:	0,5

Η διαδικασία παρασκευής των συνθέσεων έχει ως ακολούθως:

Σύνθεση 1:

Το Ebecryl, το Dynasil A, το Tego twin 4000 και η αιθανόλη εισήχθησαν σε μια φιάλη υπό συνεχή ανάδευση. Μετά από 10 λεπτά προστέθηκε το Dynasylan Ameo και η ανάδευση συνεχίστηκε για 3,5 ώρες. Κατά την πρώτη ώρα ανάδευσης του προϊόντος η θερμοκρασία ανήλθε από 20 °C στους 30 °C, ενώ σχηματίστηκε ένα υγρό χρώματος πορτοκαλί. Το μίγμα

αποθηκεύτηκε σε ένα δοχείο. Μετά από 24 ώρες παρατηρείται ένα καθαρό πορτοκαλί διάλυμα, το οποίο και χρησιμοποιήθηκε ως επίστρωμα σε δοκίμια αλουμινίου. Η σύνθεση εμφανίζεται πολύ παχύρρευστη (με υψηλό ιξώδες).



Εικόνα 5.2.1: Ισχυρή ανάδευση μίγματος Ebecryl, Dynasil A, Tego Twin 4000, αιθανόλης και Dynasytan Ameo επί 3,5 h.

Εικόνα 5.2.2: Σύνθεση 1, στην οποία παρατηρείται ένα καθαρό πορτοκαλί διάλυμα, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως επίστρωμα σε δοκίμιο αλουμινίου

Σύνθεση 2:

Το Ebecryl, Dynasil A, το Tego twin 4000 και η αιθανόλη εισήχθησαν σε μια φιάλη υπό συνεχή ανάδευση. Μετά από 10 λεπτά προστίθεται το Dynasytan Ameo και η ανάδευση συνεχίστηκε για 3,5 ώρες. Κατά την πρώτη ώρα ανάδευσης του προϊόντος η θερμοκρασία ανήλθε από 20 °C στους 30 °C, ενώ σχηματίστηκε ένα υγρό χρώματος πορτοκαλί. Το μίγμα αποθηκεύτηκε σε ένα δοχείο. Μετά από 24 ώρες παρατηρούμε ένα καθαρό πορτοκαλί διάλυμα. Η σύνθεση αυτή διαφέρει ως προς την σύνθεση 1 μόνο ως προς τις αναλογίες των συστατικών. Η σύνθεση εμφανίζεται λεπτόρρευστη (με χαμηλό ιξώδες).

Σύνθεση 3:

Το κανονικό τετραβουτοξείδιο του ζirkονίου σε κανονική βουτανόλη, το Dynasil A, το Tego twin 4000 και η αιθανόλη εισήχθησαν σε μια φιάλη υπό συνεχή ανάδευση. Μετά από 10 min προστέθηκε το Dynasytan Ameo και η ανάδευση συνεχίστηκε για 3,5 ώρες. Κατά την πρώτη ώρα ανάδευσης του προϊόντος η θερμοκρασία ανήλθε από 20 °C στους 30 °C, ενώ σχηματίστηκε ένα υγρό χρώματος πορτοκαλί. Το μείγμα αποθηκεύτηκε σε ένα δοχείο. Μετά από 24 ώρες παρατηρούμε ένα καθαρό πορτοκαλί διάλυμα. Η σύνθεση αυτή μελετά

την συνύπαρξη του ζirkονίου με το πυρίτιο και την κοινή δράση τους που αφορά την προστασία του αλουμινίου.

Με τις ανωτέρω συνθέσεις επικαλύφθηκαν 2 δοκίμια για κάθε μια εξ αυτών, αλλά και για κάθε διαφορετική θερμοκρασία επεξεργασίας. Η επικάλυψη εφαρμόστηκε με την τεχνική **sol-gel** που προβλέπει την εμφάνιση του δοκιμίου στο κolloειδές διάλυμα sol-gel, παραμονή του για μικρό χρονικό διάστημα σε αυτό (περίπου 2 min) και απόσυρσή του με αργό και σταθερό ρυθμό 3 cm/s από αυτό [88]. Έτσι στην επιφάνεια του δοκιμίου προσκολλάται το διάλυμα sol-gel, οπότε στεγνώνει σε καθορισμένο χρόνο και αποκτάται στην επιφάνειά του ένα λεπτό υμένιο πάχους 1-2 μm.

Πριν από την κατεργασία επικάλυψης των δοκιμίων προηγήθηκε χημική κατεργασία σε τρία στάδια: 1^ο στάδιο: "Όξινη Απολίπανση", 2^ο στάδιο: "Αλκαλική Προσβολή" και 3^ο στάδιο: "Όξινη Αποξείδωση".

Στο στάδιο της όξινης απολίπανσης τα προς μελέτη δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα, κύριο συστατικό του οποίου είναι το H₂SO₄, σε θερμοκρασία 30–40 °C και παρέμειναν σε αυτό για 1 min, περίπου. Στη συνέχεια τα δοκίμια εκπλύθηκαν σχολαστικά με απιονισμένο νερό προκειμένου να ακολουθήσει αλκαλική προσβολή.

Στο στάδιο της αλκαλικής προσβολής τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα, κύριο συστατικό του οποίου είναι το NaOH, σε θερμοκρασία περίπου 50 °C και παρέμειναν σε αυτό για 2,5 min, περίπου. Στη συνέχεια τα δοκίμια εκπλύθηκαν σχολαστικά με απιονισμένο νερό προκειμένου να ακολουθήσει όξινη αποξείδωση.

Στο στάδιο της όξινης αποξείδωσης τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα, κύριο συστατικό του οποίου είναι το φθοροβορικό οξύ HBF₄ (fluoroboric acid), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και παρέμειναν σε αυτό για 2 min, περίπου. Τέλος τα δοκίμια εκπλύθηκαν σχολαστικά με απιονισμένο νερό.

Για τη συστηματικότερη μελέτη των επικαλυμμένων δοκιμίων με τις αντίστοιχες συνθέσεις κωδικοποιήσαμε τα δοκίμια.

Η κωδικοποίηση των δοκιμίων είναι **Tx₁.xxx**. Ο αριθμός x₁ αντιστοιχεί στο αριθμό της σύνθεσης, ενώ ο αριθμός xxx στη θερμοκρασία θέρμανσης του δοκιμίου. Όταν ο αριθμός xxx είναι 000 σημαίνει, ότι δεν προβήκαμε σε καμιά θέρμανση του δοκιμίου.

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν κωδικοποιούνται ως εξής:

Το **δοκίμιο T0.000** είναι το δοκίμιο αναφοράς (Blanco), το οποίο δεν έχει δεχθεί καμιά επεξεργασία προστασίας.

Το **δοκίμιο T1.000** εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 1 και με τη μέθοδο της εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμεινε προς ξήρανση σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Το **δοκίμιο T2.000** εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 2 με τη μέθοδο της εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμεινε προς ξήρανση σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Το **δοκίμιο T3.000** εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 3 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμεινε προς ξήρανση σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Το **δοκίμιο T3.150** εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 3 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο τοποθετήθηκε προς ξήρανση σε φούρνο θερμοκρασίας 150 °C για 30 min.

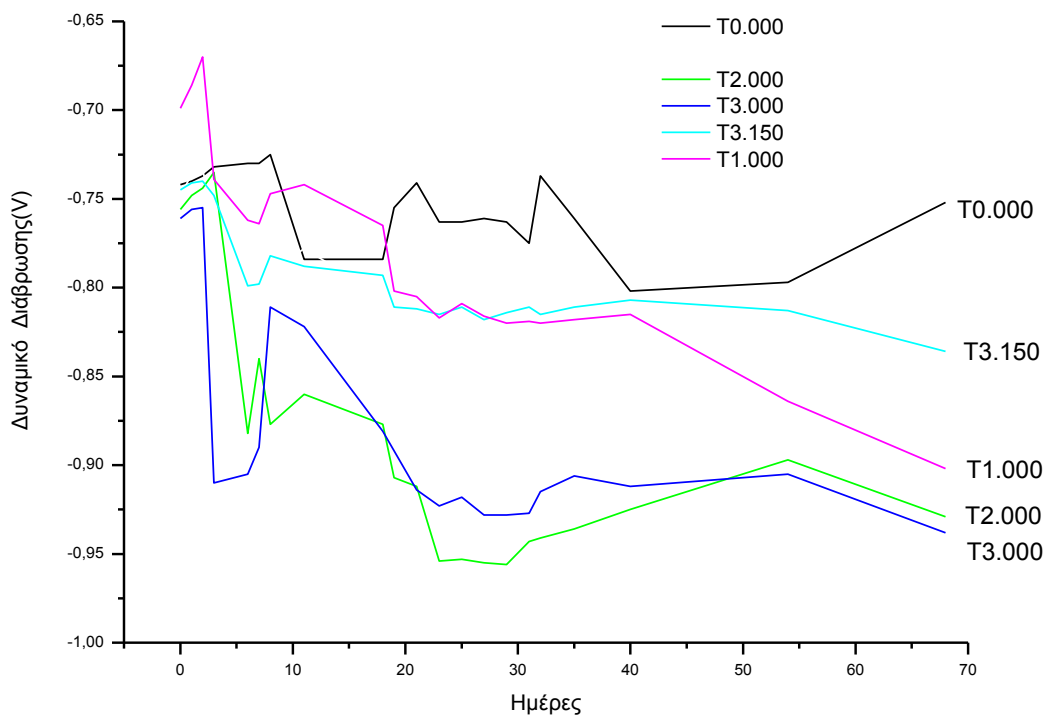
Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε ξεχωριστά δοχεία, τα οποία περιείχαν διάλυμα NaCl περιεκτικότητας ≈ 3 % w/v προκειμένου να πραγματοποιηθούν ηλεκτροχημικές μετρήσεις και να μελετηθεί η πορεία της διάβρωσης.

Ουσιαστικά, πρόκειται για μετρήσεις δυναμικού ελεύθερης διάβρωσης. Στην πραγματικότητα όμως, η μέτρηση του δυναμικού είναι περισσότερο ένα κριτήριο με θερμοδυναμικό χαρακτήρα, το οποίο ερμηνεύει και τις τυχόν παρεκκλίσεις των μετρήσεων που προκύπτουν από το φαινόμενο της διάβρωσης. Αντίθετα, η μέθοδος της γραμμικής πόλωσης παρουσιάζει αξια μετρήσιμα αποτελέσματα, όσον αφορά το φαινόμενο της διάβρωσης, εφόσον η διάβρωση είναι ένα κινητικό φαινόμενο και τέτοιες μέθοδοι που παρουσιάζουν κινητικές συντεταγμένες είναι πιο ιδανικές.

Στον **Πίνακα 5.2.2** παρουσιάζονται οι μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης, που ελήφθησαν με ηλεκτρόδιο SCE, ανά τακτά χρονικά διαστήματα και για χρονική περίοδο τουλάχιστον 68 ημερών των δοκιμίων που έχουν επικαλυφθεί με τις συνθέσεις 1, 2 και 3. Ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα (Διάγραμμα 5.2.1), στα οποία παρουσιάζεται η μεταβολή του δυναμικού διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου παραμονής των δοκιμίων στο διαβρωτικό διάλυμα (NaCl 3,0 % w/w) σε σύγκριση πάντοτε με το δυναμικό διάβρωσης του αρχικού δοκιμίου αναφοράς (blanko).

Πίνακας 5.2.2: Μετρήσεις δυναμικού ελεύθερης διάβρωσης που ελήφθησαν με ηλεκτρόδιο SCE

Ημέρες	Μετρήσεις δυναμικού (με ηλεκτρόδιο SCE) σε Volt				
	δοκίμιο T0.000	δοκίμιο T1.000	δοκίμιο T2.000	δοκίμιο T3.000	δοκίμιο T3.150
0	-0.742	-0.699	-0.756	-0.761	-0.745
1	-0.74	-0.686	-0.748	-0.756	-0.741
2	-0.737	-0.670	-0.744	-0.755	-0.740
3	-0.732	-0.739	-0.735	-0.910	-0.748
6	-0.730	-0.762	-0.882	-0.905	-0.799
7	-0.730	-0.764	-0.840	-0.89	-0.798
8	-0.725	-0.747	-0.877	-0.811	-0.782
11	-0.784	-0.742	-0.860	-0.822	-0.788
18	-0.784	-0.765	-0.877	-0.881	-0.793
19	-0.755	-0.802	-0.907	-0.892	-0.811
21	-0.741	-0.805	-0.912	-0.914	-0.812
23	-0.763	-0.817	-0.954	-0.923	-0.815
25	-0.763	-0.809	-0.953	-0.918	-0.811
27	-0.761	-0.816	-0.955	-0.928	-0.818
29	-0.763	-0.82	-0.956	-0.928	-0.814
31	-0.775	-0.819	-0.943	-0.927	-0.811
32	-0.737	-0.82	-0.941	-0.915	-0.815
35	-0.761	-0.818	-0.936	-0.906	-0.811
40	-0.802	-0.815	-0.925	-0.912	-0.807
54	-0.797	-0.864	-0.897	-0.905	-0.813
68	-0.752	-0.902	-0.929	-0.938	-0.836



Διάγραμμα 5.2.1: Δυναμικό διάβρωσης, ως προς ηλεκτρόδιο SCE, των συνθέσεων συναρτήσει του χρόνου παραμονής των δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Συμπεράσματα:

- Η σύνθεση T1.000 δεν παρουσίασε διαφορές στα μετρούμενα δυναμικά με αυτά του T0.000, παρά μόνο μια μετατόπιση προς αρνητικότερες τιμές μετά την 20^η ημέρα κοντά στην περιοχή των -800 mV.
- Οι συνθέσεις που εφαρμόστηκαν στα δοκίμια T2.000 και T3.000 παρουσιάζουν διαφοροποίηση στα δυναμικά διάβρωσης σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς T0.000. Συγκεκριμένα παρατηρούμε μια μετατόπιση του δυναμικού μετά την 6^η ημέρα σε αρνητικότερες τιμές κοντά στην περιοχή των -900 mV.
- Επιπλέον η θέρμανση της σύνθεσης 3 στους 150 °C δεν παρουσιάζει διαφοροποίηση στα δυναμικά διάβρωσης σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.
- Το μεγάλο ιξώδες της σύνθεσης 1 οδήγησε σε επιφάνειες επικαλυμμένων δοκιμίων μεγάλου πάχους και μικρής συνεκτικότητας. Ακόμη, το μικρό ιξώδες της σύνθεσης 2 οδήγησε σε λεπτή ανεπαρκή επικάλυψη. Αυτό μας οδήγησε στο συμπέρασμα να φτιάξουμε μια νέα σύνθεση με ενδιάμεση περιεκτικότητα σε Ebecryl που είναι η κύρια αιτία της παχύρρευστης και λεπτόρευστης σύνθεσης 1 και 2 αντίστοιχα.

5.2.1.1. Σύνθεση-4

Προβήκαμε στη σύνθεση 4, της οποίας η περιεκτικότητα φαίνεται στον πίνακα 5.2.3.

Πίνακας 5.2.3

Συστατικά σύνθεσης 4	% w/w	g
Ebecryl 8210:	19,0	28,5
Αιθανόλη :	37,5	55,8
Dynasil A:	20,0	29,4
Dynasytan Ameo:	22,5	34,8
Tego twin 4000:	1	2,1

Σύνθεση 4:

Το Ebecryl 8210, Dynasil A, το Tego twin 4000 και η αιθανόλη εισήχθησαν σε μια φιάλη υπό συνεχή ανάδευση. Μετά από 10 λεπτά προστέθηκε το Dynasytan Ameo και η ανάδευση συνεχίστηκε για 3,5 ώρες. Κατά την πρώτη ώρα ανάδευσης του προϊόντος η θερμοκρασία ανήλθε από 20 °C στους 30 °C, ενώ σχηματίστηκε ένα υγρό χρώματος πορτοκαλί. Το μείγμα αποθηκεύτηκε σε ένα δοχείο. Μετά από 24 ώρες παρατηρούμε ένα καθαρό πορτοκαλί διάλυμα, το οποίο εφαρμόσαμε σε δοκίμια αλουμινίου. **Η σύνθεση 4 περιέχει ενδιάμεση περιεκτικότητα σε Ebecryl 8210 από αυτή που περιέχουν οι συνθέσεις 1 και 2.**

Χρησιμοποιήθηκαν 2 δοκίμια για κάθε διαφορετική επεξεργασία, προκειμένου να ελεγχθούν οι βέλτιστες συνθήκες της νέας αυτής σύνθεσης.

Το πρώτο δοκίμιο είναι (όπως και στην πρώτη σειρά) ακατέργαστο, ενώ το δεύτερο έχει δεχτεί μόνο την προεργασία με αλκαλική προσβολή και όξινη αποξείδωση, προκειμένου να αντιμετωπιστούν ως δείγματα αναφοράς και τεθούν υπό σύγκριση με τα υπόλοιπα δοκίμια.

Παρακάτω συνοψίζονται τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν, οι συνθέσεις με τις οποίες αυτά επεξεργάστηκαν και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες έγινε η πειραματική μελέτη αυτών:

Το **δοκίμιο T0.000** είναι το δοκίμιο αναφοράς (blanco), το οποίο δεν έχει δεχθεί καμία επεξεργασία προστασίας.

Το **δοκίμιο Tp.000** δέχθηκε επεξεργασία: "Όξινη Απολίπανση", "Αλκαλική Προσβολή" και "Όξινη Αποξείδωση".

Δύο δοκίμια T4.000 εμβαπτίστηκαν στη σύνθεση 4 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκαν ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια τα δοκίμια παρέμειναν προς ξήρανση σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Δύο δοκίμια T4.100 εμβαπτίστηκαν στη σύνθεση 4 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκαν ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια τα δοκίμια παρέμειναν προς ξήρανση σε συνθήκες περιβάλλοντος για 24 h. Τέλος, τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 100 °C για 1 h.

Για τα επόμενα δοκίμια εφαρμόστηκε τεχνική πολλαπλών επιστρώσεων (weton wet):

Δύο δοκίμια T44.000 εμβαπτίστηκαν στη σύνθεση 4 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκαν δύο επιστρώματα. Στη συνέχεια τα δοκίμια παρέμειναν προς ξήρανση σε συνθήκες περιβάλλοντος.

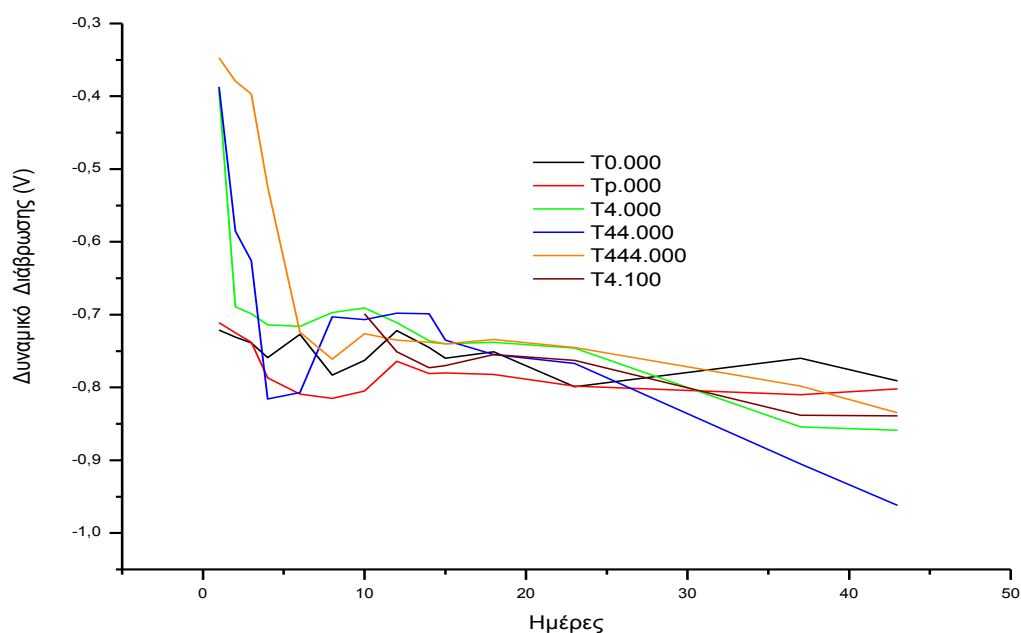
Δύο δοκίμια T444.000 εμβαπτίστηκαν στη σύνθεση 4 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκαν τρία επιστρώματα. Στη συνέχεια τα δοκίμια παρέμειναν προς ξήρανση σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε ξεχωριστά δοχεία τα οποία περιείχαν διάλυμα NaCl περιεκτικότητας $\approx 3,0$ % w/v προκειμένου να πραγματοποιηθούν ηλεκτροχημικές μετρήσεις και να μελετηθεί η πορεία της διάβρωσης. Για τα δοκίμια αυτά μετρήθηκαν το δυναμικό ελεύθερης διάβρωσης, καθώς και η αγωγιμότητα των διαλυμάτων, στα οποία είχαν εμβαπτισθεί τα δοκίμια.

Στον **Πίνακα 5.2.4** δίνονται οι μετρήσεις δυναμικού ελεύθερης διάβρωσης, που ελήφθησαν ανά τακτά χρονικά διαστήματα και για χρονική περίοδο περίπου 1,5 μηνών. Ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα (Διάγραμμα 5.2.2), στα οποία παρουσιάζεται η μεταβολή του δυναμικού ελεύθερης διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου παραμονής των δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον και σε σύγκριση πάντοτε με το αρχικό δοκίμιο αναφοράς (blanco).

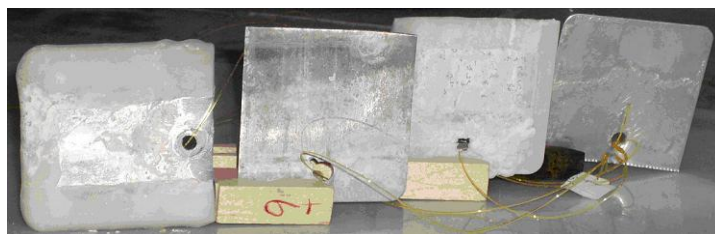
Πίνακας 5.2.4: Μετρήσεις δυναμικού ελεύθερης διάβρωσης στη σειρά των δοκιμίων της σύνθεσης 4

Μετρήσεις δυναμικού διάβρωσης (με ηλεκτρόδιο SCE) σε Volt						
Ημέρες	δοκίμιο T0.000	δοκίμιο Tp.000	δοκίμιο T4.000	δοκίμιο T44.000	δοκίμιο T444.000	δοκίμιο T4.100
1	-0,721	-0,711	-0,392	-0,387	-0,347	-0,395
2	-0,731	-0,725	-0,689	-0,585	-0,379	-0,615
3	-0,739	-0,738	-0,699	-0,626	-0,397	-0,690
4	-0,759	-0,787	-0,714	-0,816	-0,524	-0,695
6	-0,727	-0,809	-0,716	-0,807	-0,724	-0,700
8	-0,783	-0,815	-0,697	-0,703	-0,761	-0,695
10	-0,763	-0,805	-0,691	-0,707	-0,726	-0,699
12	-0,722	-0,764	-0,711	-0,698	-0,735	-0,751
14	-0,745	-0,781	-0,736	-0,699	-0,738	-0,773
15	-0,760	-0,780	-0,740	-0,735	-0,740	-0,770
18	-0,751	-0,782	-0,738	-0,755	-0,734	-0,755
23	-0,799	-0,798	-0,746	-0,767	-0,745	-0,763
37	-0,760	-0,810	-0,854	-0,905	-0,798	-0,838
43	-0,791	-0,802	-0,859	-0,962	-0,835	-0,839



Διάγραμμα 5.1.2: Δυναμικό ελεύθερης διάβρωσης, ως προς ηλεκτρόδιο SCE, συναρτήσει του χρόνου παραμονής στο διαβρωτικό διάλυμα των δοκιμών: T0.000, Tp.000, T4.000, T44.000, T444.000, T4.100.

Στην εικόνα 5.2.3 φαίνονται τα δοκίμια αλουμινίου μετά την παραμονή τους για 43 ημέρες στο διαβρωτικό διάλυμα NaCl περιεκτικότητας $\approx 3,0\%$ w/v. Είναι εμφανής η επιφανειακή διάβρωση των δοκιμίων αλουμινίου.

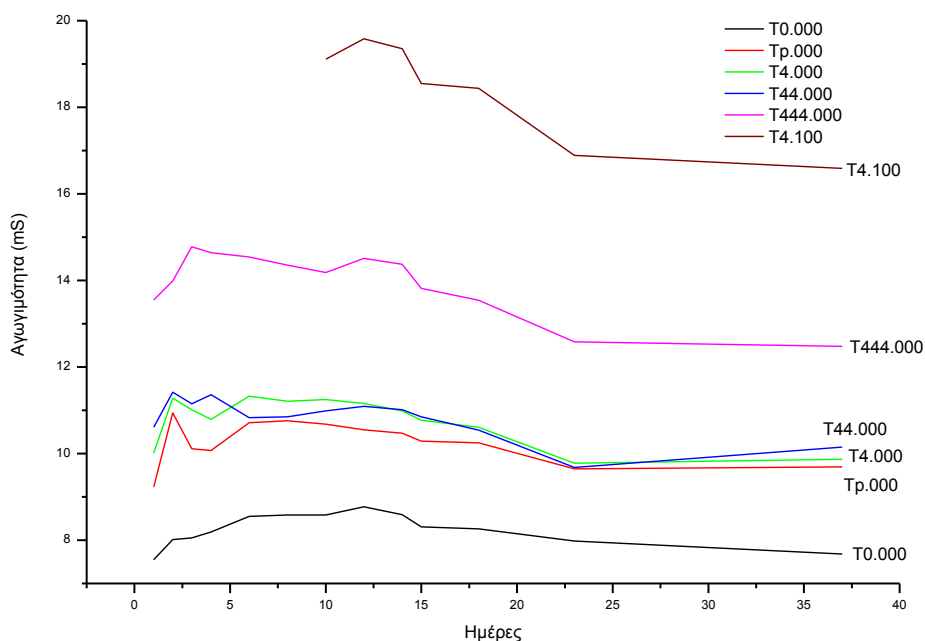


Εικόνα 5.2.3: Δοκίμια Al επικαλυμμένα με τη σύνθεση-4 μετά από παραμονή σε διάλυμα NaCl περιεκτικότητας $\approx 3,0\%$ w/v για 43 ημέρες.

Στον **Πίνακα 5.2.5** δίνονται οι αντίστοιχες μετρήσεις αγωγιμότητας των διαλυμάτων, στα οποία είχαν εμβαπτισθεί τα δοκίμια, που ελήφθησαν ανά τακτά χρονικά διαστήματα και για χρονική περίοδο περίπου 1,5 μηνών. Ακόμη δίνονται τα διαγράμματα μεταβολής της αγωγιμότητας του διαβρωτικού διαλύματος (Διάγραμμα 5.2.3), η οποία μετρήθηκε για κάθε ένα χωριστά συναρτήσει του χρόνου παραμονής των δοκιμίων σε αυτά και σε σχέση πάντα με το αρχικό διάλυμα που περιέχει το δοκίμιο αναφοράς (blanco).

Πίνακας 5.2.5: Μετρήσεις αγωγιμότητας του διαβρωτικού διαλύματος στα οποία εμβαπτίστηκαν τα επικαλυμμένα δοκίμια ΑΙ με τη σύνθεση-4.

Ημέρες	Μετρήσεις αγωγιμότητας σε mS					
	δοκίμιο T0.000	δοκίμιο Tp.000	δοκίμιο T4.000	δοκίμιο T44.000	δοκίμιο T444.000	δοκίμιο T4.100
1	7,55	9,23	10,01	10,61	13,55	19,83
2	8,01	10,94	11,28	11,42	13,99	19,78
3	8,05	10,11	11,01	11,15	14,78	19,70
4	8,19	10,07	10,79	11,36	14,64	19,67
6	8,55	10,71	11,33	10,83	14,54	19,59
8	8,58	10,76	11,21	10,85	14,35	19,47
10	8,58	10,68	11,25	10,99	14,18	19,11
12	8,77	10,55	11,16	11,09	14,51	19,58
14	8,59	10,47	10,99	11,01	14,37	19,35
15	8,31	10,29	10,77	10,85	13,82	18,55
18	8,26	10,25	10,61	10,54	13,54	18,44
23	7,98	9,65	9,78	9,68	12,58	16,89
37	7,68	9,69	9,87	10,15	12,48	16,59
43	7,63	9,61	9,95	10,11	12,47	16,52



Διάγραμμα 5.2.3: Αγωγιμότητα διαβρωτικού διαλύματος συναρτήσει του χρόνου παραμονής σε αυτό των δοκιμίων: T0.000, T_p.000, T4.000, T44.000, T444.000, T4.100.

Συμπεράσματα:

- Η σύνθεση-4 εμφανίζει διαφορετικό δυναμικό διάβρωσης από αυτό του δοκιμίου αναφοράς τις 5-6 πρώτες ημέρες εμφάνισης στο διαβρωτικό διάλυμα, ενώ δεν διαφοροποιείται το υπόλοιπο διάστημα παραμονής στο διαβρωτικό διάλυμα. Αυτό σημαίνει, ότι καμμία προστασία δεν παρέχει μετά την 6^η ημέρα παραμονής στο διαβρωτικό διάλυμα.
- Στην εικόνα 5.2.3 είναι εμφανής η επιφανειακή διάβρωση των δοκιμίων αλουμινίου μετά την παραμονή τους για 43 ημέρες στο διαβρωτικό διάλυμα NaCl περιεκτικότητας $\approx 3,0\%$ w/v. Οι εικόνες αυτές μας οδήγησαν στο συμπέρασμα να διαφοροποιήσουμε τις συνθέσεις με βασικά συστατικά τα Dynasil A, Dynasytan Aμεο και να αναζητήσουμε άλλους τύπους σιλανίων.
- Επιπλέον η αύξηση της αγωγιμότητας στα διαλύματα NaCl, όπου είχαν εμφάνιστεί τα δοκίμια, σε σχέση με το αντίστοιχο διάλυμα του δοκιμίου αναφοράς μπορούν να αποδοθεί στον ιονισμό συστατικών του επιστρώματος.

5.2.2 Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις Al με βάση τα σιλάνια: Dynasytan SIVO 110, Dynasytan SIVO 111, Dynasytan SIVO 113

Με τη χρησιμοποίηση των Dynasytan SIVO 110, Dynasytan SIVO 111, Dynasytan SIVO 113 (sivento silanes της εταιρίας Degussa) επιχειρήθηκε η εύρεση καινοτόμων υλικών, φιλικών προς το περιβάλλον και καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, προκειμένου να αποτεθούν στο Al και τα κράματά του.

Τις χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήσαμε σε αυτή τη σειρά πειραμάτων είναι οι ακόλουθες:

Dynasytan SIVO 110

Dynasytan SIVO 111

Dynasytan SIVO 113

Dynasil A

Tego twin

Ethanol

HCl

H₂O

Σχετικά με τα Dynasytan SIVO 110, SIVO 111, SIVO 113

Η βασική λειτουργία του προϊόντος Dynasytan SIVO 110 είναι, ως τροποποιητής επιφανείας. Αποτελεί σύνθεση οργανολειτουργικών σιλανίων και νανοσωματιδίων SiO₂. Οι βασικές ιδιότητες είναι:

υδατοδιαλυτό

ελεύθερο πτητικών οργανικών ενώσεων (Volalite Organic Compound (VOC free))

σχηματίζει πολύ λεπτά υμένια (<2μm)

παρουσιάζει ικανοποιητική αντίσταση όταν βρεθεί σε νερό στη θερμοκρασία βρασμού

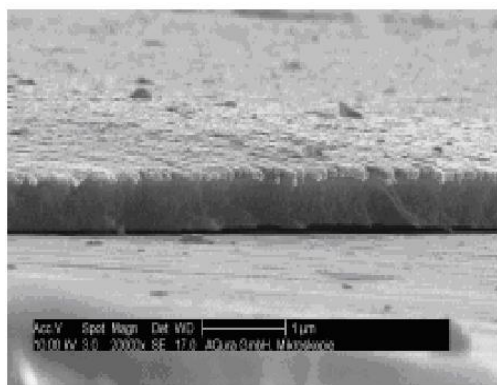
εξαιρετική σκληρότητα

θερμικά σταθερό σε θερμοκρασίες κοντά στους 220 °C

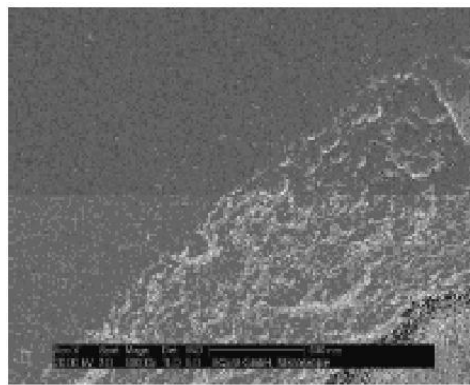
Το Dynasytan SIVO 110 δεν εμπεριέχει οργανικά διαλύματα και ως εκ τούτου δεν απελευθερώνει αλκοόλες κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης. Αντιθέτως, περιέχει σε ένα μεγάλο ποσοστό ενεργά λειτουργικές ενώσεις σιλανόλης (Si–OH), οι οποίες όπως έχει αναπτυχθεί και θεωρητικά, βοηθούν στο μέγιστο το σχηματισμό χημικών δεσμών με την επιφάνεια των υποστρωμάτων καταφέροντας ένα υψηλό ποσοστό σιλανικών δικτύων. Κατά τη θερμική τους επεξεργασία τα λειτουργικά μόρια SiO₂ ευθυγραμμίζονται σε πυκνές συμπιεσμένες δομές και ενσωματώνονται ομοιοπολικά μέσα στα σιλανικά δίκτυα (Εικόνα 5.2.4, Εικόνα 5.2.5). Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύει την σκληρότητα και την αντοχή στις μηχανικές καταπονήσεις που προσφέρει το SIVO 110. Επιπλέον, όταν επιτυγχάνεται ένα πολύ λεπτό υμένιο, παρατηρείται αυξημένη ευκαμψία του επιστρώματος. Για την πλήρη αντίδραση των ομάδων σιλανόλης και την επίτευξη δικτύων σιλανίου, κρίνεται απαραίτητη η θερμική επούλωση του επιστρώματος σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 150 °C και για καλύτερα αποτελέσματα μεταξύ 200 °C και 220 °C.

Το Dynasytan SIVO 110 μπορεί να αναμιχθεί με νερό σε οποιαδήποτε αναλογία. Είναι επίσης δυνατή η διάλυσή του και με κοινούς διαλύτες, όπως, αιθανόλη, ισοπροπανόλη, βουτυλική γλυκόλη ή μεθόξυ-προπανόλη. Μπορεί ακόμη να γίνει προσθήκη μικρής ποσότητας του υδατοδιαλυτού συγκολλητικού Tego twin.

Κατά την προσθήκη οξέων ή βάσεων το pH του SIVO 110 μπορεί να ποικίλει μεταξύ 4 και 9. Για την ουδετεροποίηση του διαλύματος χρησιμοποιείται το Dynasytan SIVO 111. Για την οξίνιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί φωσφορικό οξύ.



Εικόνα 5.2.4: θερμικά δομημένο υμένιο Dynasytan SIVO 110 σε υπόστρωμα Al (εικόνα SEM, κάθετα κομμένη, στο κάτω μέρος φαίνεται το υπόστρωμα Al και στο πάνω μέρος το επίστρωμα sol-gel)



Εικόνα 5.2.5: εικόνα SEM που παρουσιάζει την πυκνότητα των υψηλά διατεταγμένων σε στοιβάδες νανομορίων SiO₂ σε ένα θερμικά δομημένο επίστρωμα SIVO 110

Το Dynasytan 113 χρησιμοποιείται στις συνθέσεις ως ένα υδροφοβικό πρόσθετο, το οποίο μπορεί να συνυπάρξει με το SIVO 110 σε αναλογίες μέχρι 15%. Αν ξεπεραστεί αυτή η αναλογία παρατηρούνται έντονα προβλήματα ζελατοποίησης. Επίσης μπορεί να μειωθεί η ικανότητα πρόσδεσης με άμεση συνέπεια τη μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων του επιστρώματος. Γι' αυτό και χρησιμοποιείται σε μικρές αναλογίες.

Με τα ανωτέρω αντιδραστήρια προβήκαμε σε 3 συνθέσεις (Πίνακας 5.2.6):

Πίνακας 5.2.6: Συνθέσεις SIVO 5, 6 και 7

Συστατικά σύνθεσης 5		Συστατικά σύνθεσης 6		Συστατικά σύνθεσης 7	
SIVO 110	45% w/w	SIVO 110	45% w/w	Dynasil A	30 % w/w
SIVO 113	5% w/w	SIVO 113	5% w/w	Ethanol	64,8 % w/w
H ₂ O	49% w/w	H ₂ O	49 % w/w	H ₂ O	5,2% w/w
Tego twin	1% w/w	Tego twin	1 % w/w	HCl (σταγόνες πυκνού διαλύματος)	
		SIVO 111 μέχρι να γίνει pH = 7,4			
Το pH του διαλύματος μετρήθηκε ίσο με pH 4,6		Το pH του διαλύματος μετρήθηκε ίσο με pH 7,4		Το pH του διαλύματος μετρήθηκε ίσο με pH 1,5	

Σύνθεση 5

Το Dynasytan SIVO 110 μαζί με το απιονισμένο νερό αναδεύονται σε φιάλη, ενώ το SIVO 113 προστίθεται στάγδην στο αναδευόμενο διάλυμα. Ακολούθως προστίθεται το tego twin και το διάλυμα συνεχίζει να αναδεύεται για χρονικό διάστημα περίπου 1h. Τέλος το διάλυμα αποθηκεύεται και είναι έτοιμο προς χρήση εντός 24h από τη σύνθεσή του.

Σύνθεση 6

Το Dynasytan SIVO 110 μαζί με το απιονισμένο νερό αναδεύονται σε φιάλη, ενώ το SIVO 113 προστίθεται στάγδην στο αναδευόμενο διάλυμα. Ακολούθως προστίθεται το tego twin και το διάλυμα συνεχίζει να αναδεύεται για χρονικό διάστημα περίπου 1 h. Ύστερα, ρυθμίζεται το pH της σύνθεσης με την προσθήκη SIVO 111 στάγδην (ουδετεροποίηση). Τέλος το διάλυμα αποθηκεύεται και είναι έτοιμο προς χρήση εντός 24h από τη σύνθεσή του.

Σύνθεση 7

Η ποσότητα του Dynasil A με την αιθανόλη εισέρχονται σε αναδευόμενο δοχείο. Το νερό που προστίθεται έχει οξιניστεί με πυκνό HCl μέχρι να πάρει την τιμή pH 1,5. Ένα καθαρό διαφανές υγρό παρατηρείται μέσα σε μερικά δευτερόλεπτα και το διάλυμα συνεχίζει να αναδεύεται ισχυρά για 15 min περίπου. Το διάλυμα αποθηκεύεται και είναι έτοιμο προς χρήση εντός 24h από τη σύνθεσή του.

Με τις συνθέσεις μας επικαλύφθηκαν επιφανειακά, δοκίμια Al και ακολούθως προβήκαμε σε επιφανειακές αναλύσεις όπως: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων X (XRF), Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR) και πομπενσιοδυναμική ανάλυση (τεχνική προεκβολής Tafel).

Τα δοκίμια, στα οποία αποτέθηκαν οι συνθέσεις 5, 6 και 7 κωδικοποιούνται ως εξής:

Το **δοκίμιο T0.000** είναι το δοκίμιο αναφοράς (blanco), το οποίο δεν έχει δεχθεί καμία επεξεργασία προστασίας.

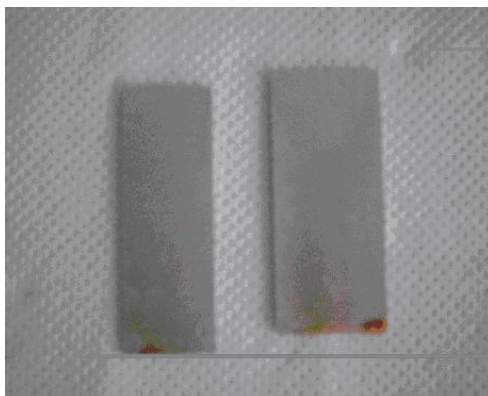
Το **δοκίμιο Tr.000** δέχθηκε επεξεργασία "Οξινή Απολίπανση", "Αλκαλική Προσβολή" και "Οξινή Αποξείδωση".

Το **δοκίμιο T5.250** μετά την προεργασία των τριών σταδίων εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 5 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμεινε προς ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min περίπου και στη συνέχεια τοποθετήθηκε προς ξήρανση σε φούρνο θερμοκρασίας 250 °C για 15 min.

Το **δοκίμιο T6.250** μετά την προεργασία των τριών σταδίων εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 6 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμεινε προς ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min περίπου και στη συνέχεια τοποθετήθηκε προς ξήρανση σε φούρνο θερμοκρασίας 250 °C για 15 min.

Το **δοκίμιο T7.250** μετά την προεργασία των τριών σταδίων εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 7 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμεινε προς ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min περίπου και στη συνέχεια τοποθετήθηκε προς ξήρανση σε φούρνο θερμοκρασίας 250 °C για 15 min.

Όσον αναφορά τα δοκίμια T5.250, T6.250 T7.250 οι συνθήκες επεξεργασίας αυτών αποδείχτηκαν λανθασμένες, αφού κατεστράφησαν τα υμένα (Εικόνα 5.2.6).



Εικόνα 5.2.6: Καταστραμμένα υμένα στα δοκίμια T5.250, T6.250 λόγω παραμονής σε υψηλή θερμοκρασία και για μεγάλο χρόνο.

Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε, ότι η θερμοκρασία των 250 °C είναι πολύ υψηλή και σε συνάρτηση με τον μεγάλο χρόνο παραμονής των δοκιμίων σε αυτήν (15 min) αποδεικνύεται καταστροφική για την επικάλυψη. Έτσι προβήκαμε στην επικάλυψη τριών νέων δοκιμίων (T5.200, T6.200, T7.200) με συνθήκες θέρμανσης 200 °C και λιγότερο χρόνο θέρμανσης (10 min).

Το **δοκίμιο T5.200** μετά την προεργασία των τριών σταδίων εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 5 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμεινε προς ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min περίπου και στη συνέχεια τοποθετήθηκε προς ξήρανση σε φούρνο θερμοκρασίας 200 °C για 10 min.

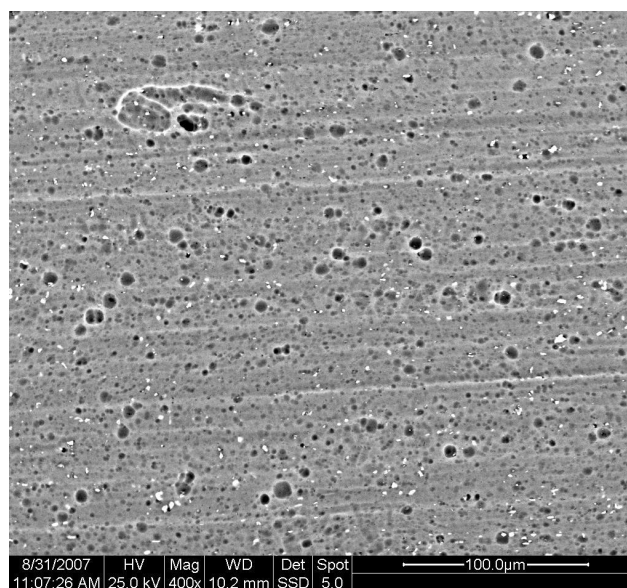
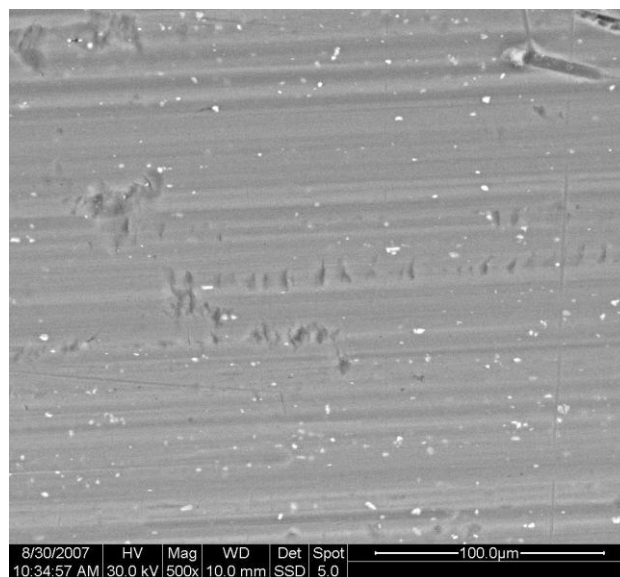
Το **δοκίμιο T6.200** μετά την προεργασία των τριών σταδίων εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 6 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμεινε προς ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min περίπου και στη συνέχεια τοποθετήθηκε προς ξήρανση σε φούρνο θερμοκρασίας 200 °C για 10 min.

Το **δοκίμιο T7.200** μετά την προεργασία των τριών σταδίων εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 7 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμεινε προς ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min περίπου και στη συνέχεια τοποθετήθηκε προς ξήρανση

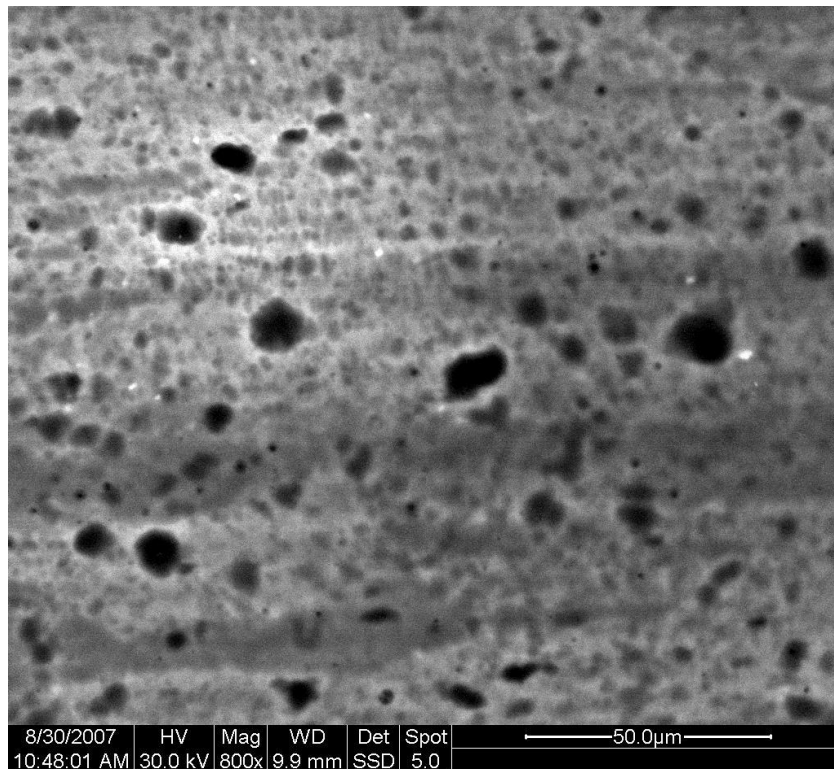
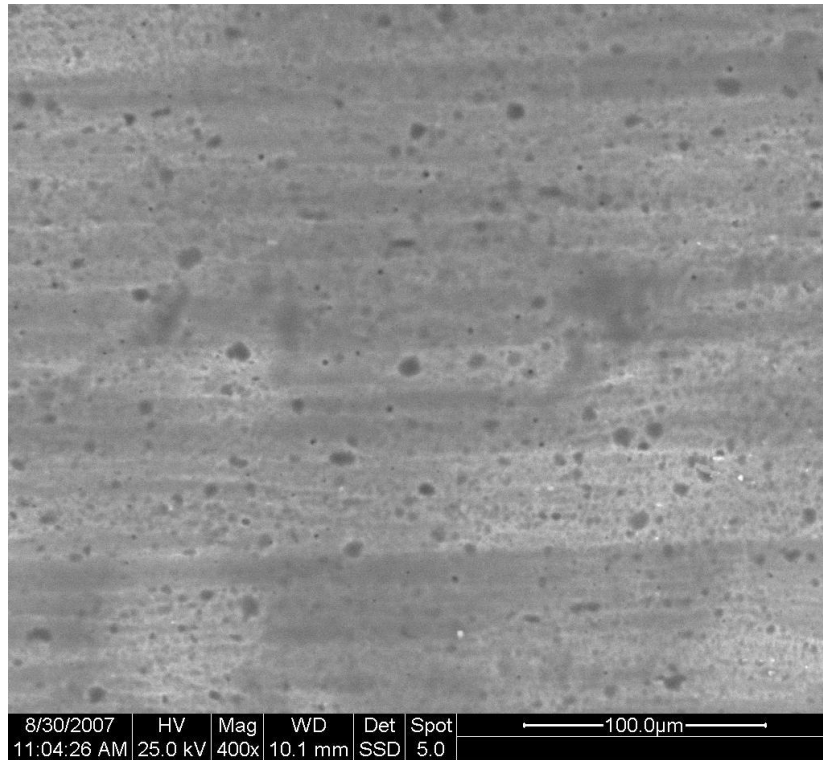
σε φούρνο θερμοκρασίας 200 °C για 10 min. Έτσι δημιουργήθηκε στο αλουμίνιο ένα διαφανές υμένιο.

5.2.2.1 Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

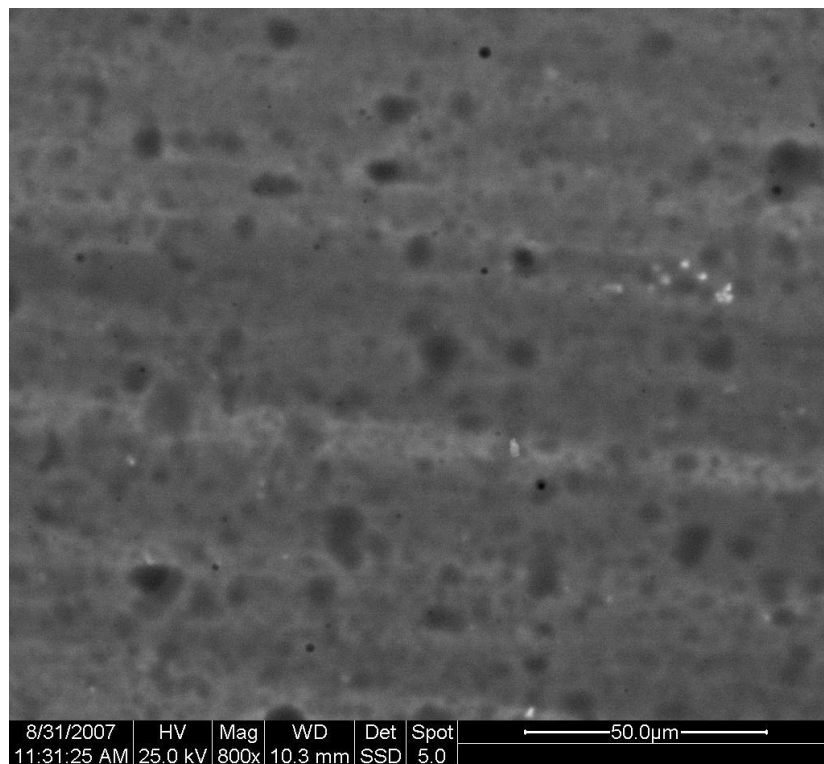
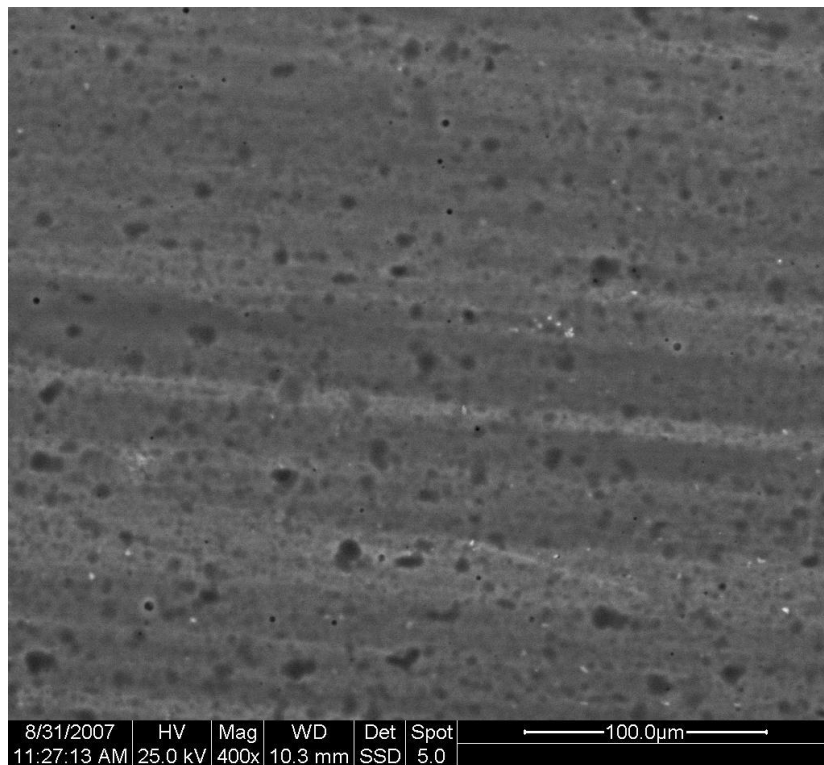
Με βάση τα νέα αυτά δοκίμια ελήφθησαν επιφανειακές μετρήσεις των δοκιμίων. Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες που ελήφθησαν στον εργαστηριακό χώρο του SEM (Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης) για τα δοκίμια: T0.000 (Εικόνα 5.2.7), T5.200 (Εικόνα 5.2.8), T6.200 (Εικόνα 5.2.9) και T7.200 (Εικόνες 5.2.10 και 5.2.11).



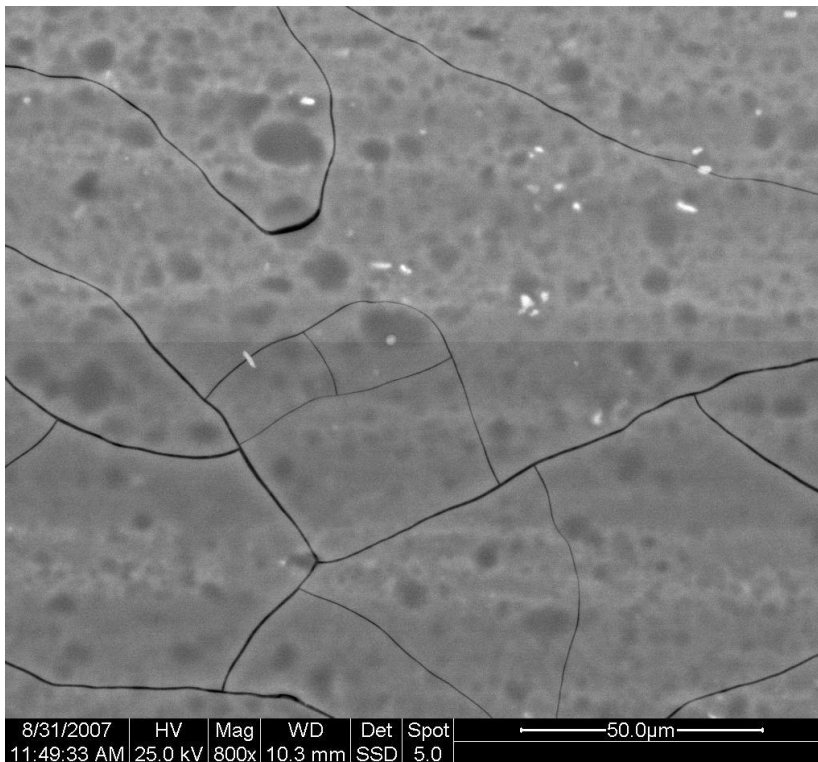
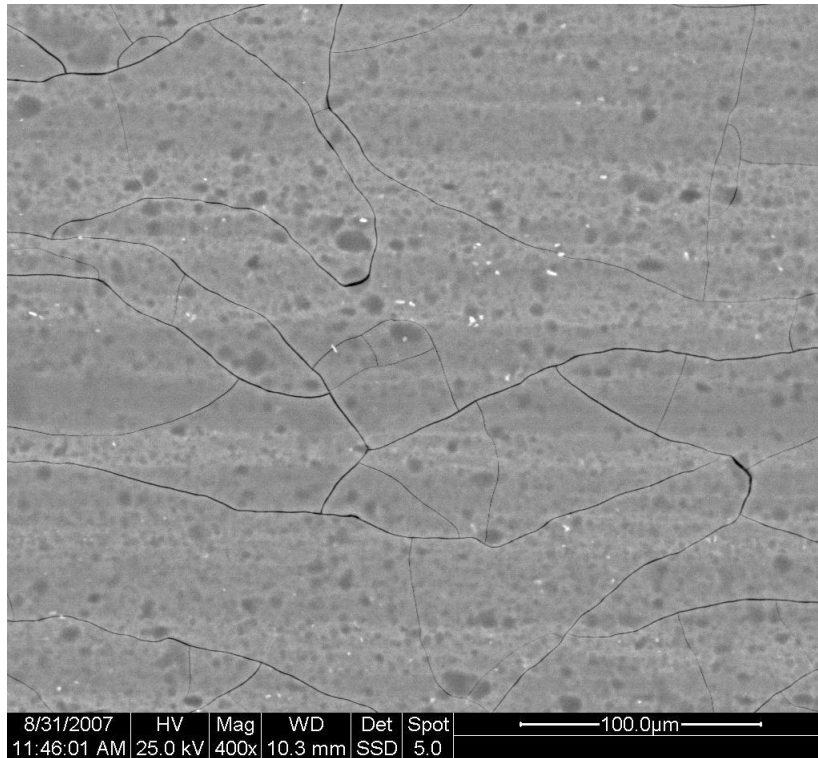
Εικόνα 5.2.7: Εικόνα SEM δοκιμίου T0.000 (άνω, Μεγ. 500x) και δοκιμίου Tp.000 (κάτω, Μεγ. 400x)



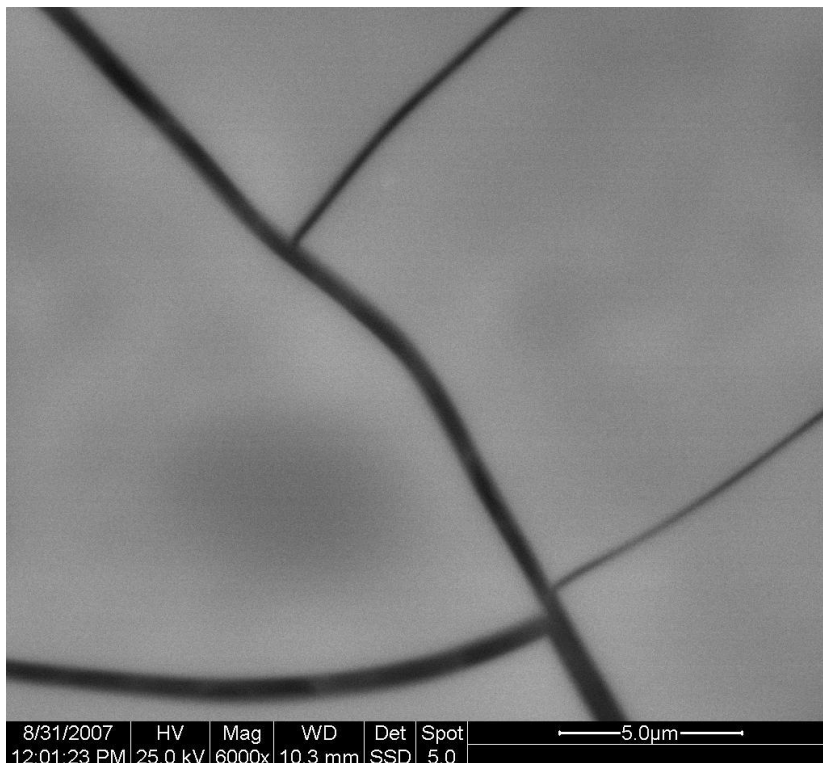
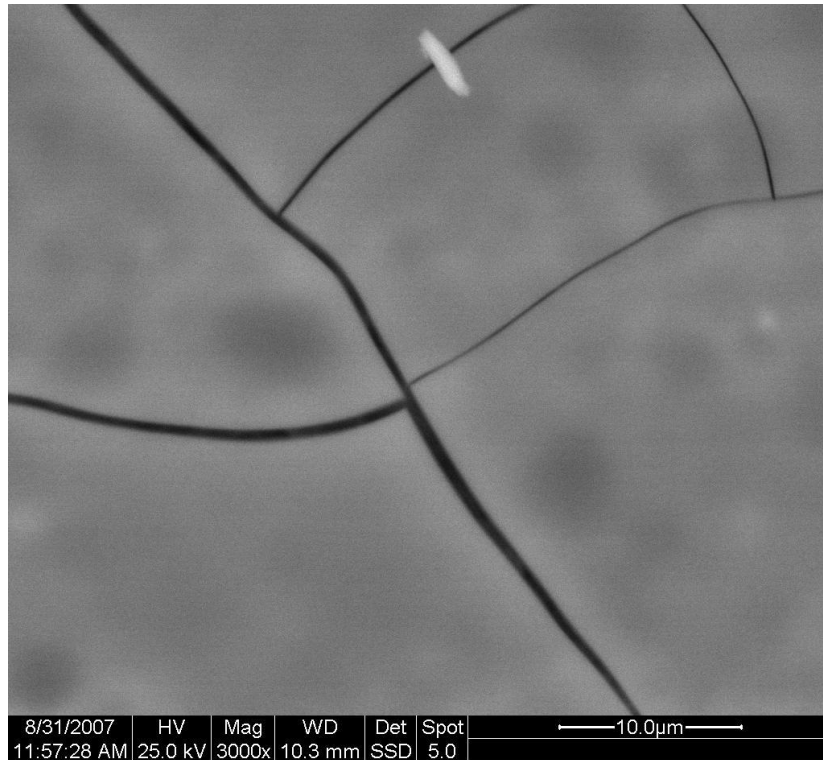
Εικόνα 5.2.8: Εικόνες SEM δοκιμίων T5.200 (άνω, Μεγ. 400x) και T5.200 (κάτω, Μεγ. 800x)



Εικόνα 5.2.9: Εικόνες SEM δοκμίων T6.200 (άνω, Μεγ. 400x) και T6.200 (κάτω, Μεγ. 800x)



Εικόνα 5.2.10: Εικόνες SEM δοκιμίων T7.200 (άνω, Μεγ. 400x) και T7.200 (κάτω, Μεγ. 800x)



Εικόνα 5.2.11: Εικόνες SEM δοκιμίων T7.200 (άνω, Μεγ. 3000x) και T7.200 (κάτω, Μεγ. 6000x)

Από τις εικόνες SEM των δοκιμίων T5.200 και T6.200 με μεγενθύνσεις 400x και 800x παρατηρούμε, ότι υπάρχει ένα συμπαγές λεπτό υμένιο στην επιφάνεια αυτών. Αντίθετα στις εικόνες των δοκιμίων T7.200 για διάφορες μεγενθύνσεις (400x, 800x, 3000x, 6000x) παρατηρούμε την καταστροφή των υμενίων, η οποία οφείλεται στην ξήρανση αυτών στους

200 °C. Αυτό δείχνει ότι η σύνθεση 7 που χρησιμοποιεί μόνο Dynasil A από πλευράς σιλανίων δεν μπορεί να παρέχει αντιδιαβρωτική προστασία στο Al. Αντίθετα οι συνθέσεις 5 και 6 που βασίζονται στα σιλάνια Dynasilan SIVO παρέχουν ένα ασφαλές συμπαγές λεπτό υμένιο, το οποίο προστατεύει το Al από τη διάβρωση.

5.2.2.2 Μετρήσεις φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

Μετά την αποτυχία των υμενίων της σύνθεσης 7 επί των δοκιμών T7.200, τα οποία παρατηρήσαμε στις εικόνες SEM, προέβημεν σε μετρήσεις φθορισμού ακτίνων (XRF) μόνο για τα δοκίμια T5.200 και T6.200, τα οποία μας έδωσαν ικανοποιητικές επιστρώσεις. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων φαίνονται στον πίνακα 5.2.7.

Πίνακας 5.2.7: Μετρήσεις φθορισμού ακτίνων X (XRF) στα δοκίμια Tr.000, T5.200 και T6.200

	Δοκίμιο Tr.000	Δοκίμιο T5.200	Δοκίμιο T6.200
Al (%)	94,8000	64,9000	54,7000
F (%)	4,7300	0,0000	0,0000
Si (%)	0,0920	33,9000	44,8000
Mg (%)	0,2170	0,1510	0,1310
Fe (%)	0,1310	0,3300	0,2500
Cu (%)	0,0190	0,0330	0,0210
Ti (%)	0,0110	0,0230	0,0120
V (%)	0,0000	0,0095	0,0120
Zr (%)	0,0000	0,0140	0,0160
Ni (%)	0,0081	0,0110	0,0086
Ga (%)	0,0034	0,0100	0,0082
Zn (%)	0,0070	0,0082	0,0067
Mn (%)	0,0074	0,0097	0,0084
Cr (%)	0,0019	0,0000	0,0000
Cl (%)	0,0000	0,6240	0,0160

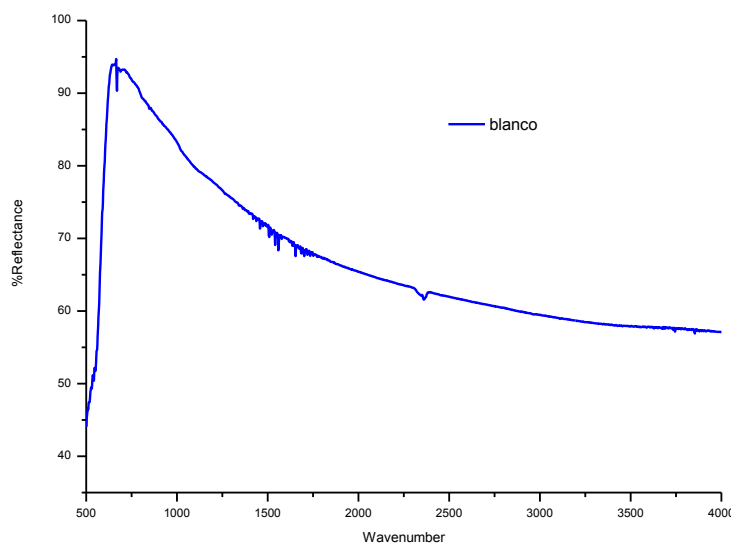
Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων αυτών σε σύγκριση με τις προδιαγραφές του ακατέργαστου Al (τύπος 5005) συμπεραίνουμε, ότι η σύσταση που μετρήσαμε, ελάχιστα

διαφοροποιείται από την σύσταση των προδιαγραφών του. Ακόμη η ανάλυση των επιφανειών των δοκιμίων T5.200, T6.200, η οποία ανέρχεται σε βάθος 4-5 μm διαφοροποιεί τη μέση σύσταση, κάτι το οποίο άλλωστε περιμέναμε, αφού το πάχος της επίστρωσης (1-2 μm) είναι μικρότερο από το βάθος μέτρησης με XRF. Έτσι μειώνεται η περιεκτικότητα σε Al από 94,8 % σε 55,0 - 65,0 % περίπου, δηλαδή σε ποσοστό 57 έως 68 % επί του αρχικού περιεχόμενου. Αντίστοιχη μείωση παρατηρείται και στην περιεκτικότητα του περιεχόμενου Mg και στα ίδια ποσοστά περίπου. Η εμφανιζόμενη περιεκτικότητα σε F στο ακατέργαστο δοκίμιο δείχνει να μηδενίζεται στο τελικό επίστρωμα. Εμφανής είναι η αύξηση της περιεκτικότητας σε Si, η οποία αυξάνεται από 0,092 % σε 33,9 % έως 44,8 %, δηλαδή 370 έως 490 φορές μεγαλύτερη.

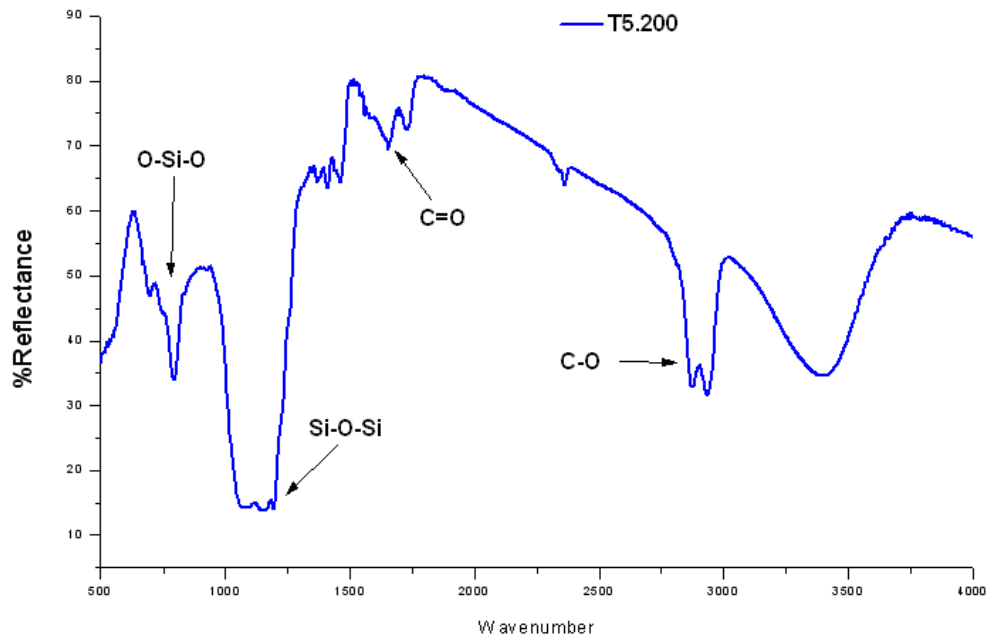
Συμπεραίνουμε ακόμη, ότι η σύνθεσή μας περιέχει τα στοιχεία Zr και V, τα οποία απουσιάζουν από το ακατέργαστο δοκίμιο.

5.2.2.3 Φάσματα FT-IR

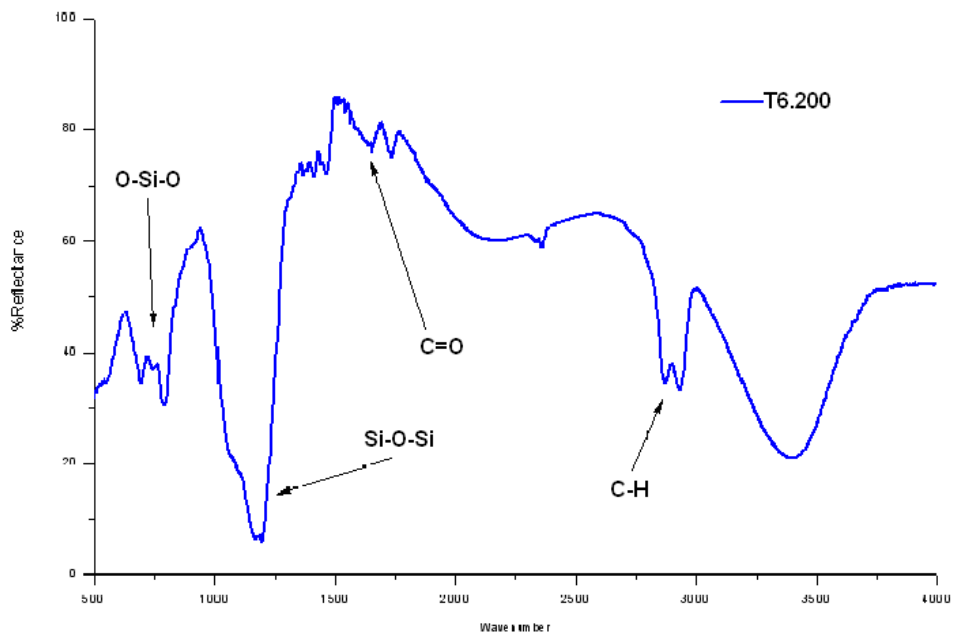
Ελήφθησαν φάσματα FT-IR των δοκιμίων T0.000, T5.200 και T6.200, τα οποία δίνονται στα διαγράμματα 5.2.4, 5.2.5 και 5.2.6 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.2.4: Φάσμα FT – IR του δοκιμίου αναφοράς T0.000



Διάγραμμα 5.2.5: Φάσμα FT – IR του δοκιμίου T5.200



Διάγραμμα 5.2.6: Φάσμα FT – IR του δοκιμίου T6.200

Συμπεράσματα:

• Από την ανάλυση με XRF και σε συνδυασμό με τις εικόνες SEM παρατηρούμε, ότι στα δοκίμια T5.200 και T6.200 έχουμε αύξηση της περιεκτικότητας Si που με συνδυασμό των φασμάτων FT-IR καταλήγουμε στο συμπέρασμα, ότι στην επιφάνεια του μετάλλου έχουν σχηματιστεί δεσμοί Al-O-Si ή και δεσμοί Si-O-Si .

- Η διπλή κορυφή στα $697 - 785 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στο δεσμό O-Si-O.
- Η κορυφή στα $1150 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στους δεσμούς Si-O-Si
- Η κορυφή $1637 - 1725 \text{ cm}^{-1}$ σε ομάδες C=O
- Η κορυφή $2870 - 2940 \text{ cm}^{-1}$ στους δεσμούς C-H
- Ευρεία κορυφή περίπου στα 3400 cm^{-1} αποδίδεται στους δεσμούς τάσης στο μόριο του νερού.

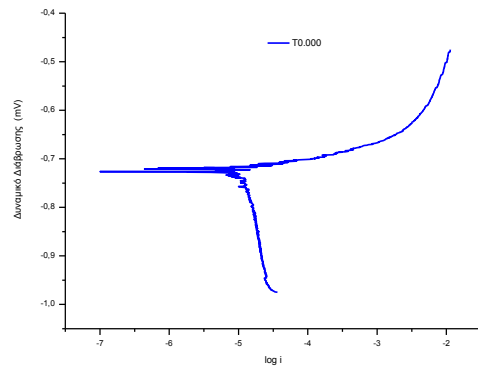
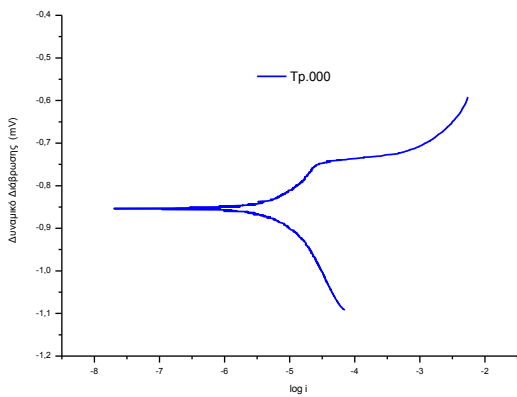
Τονίζεται η μεγάλη ομοιότητα των φασμάτων FT-IR των δοκιμίων T5.200 και T6.200.

5.2.2.4 Καμπύλες πόλωσης (Τεχνική προεκβολής του Tafel)

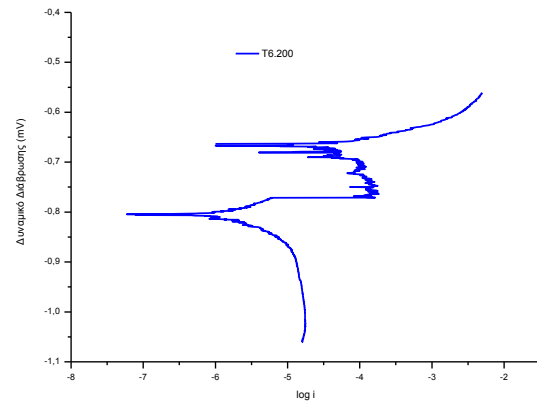
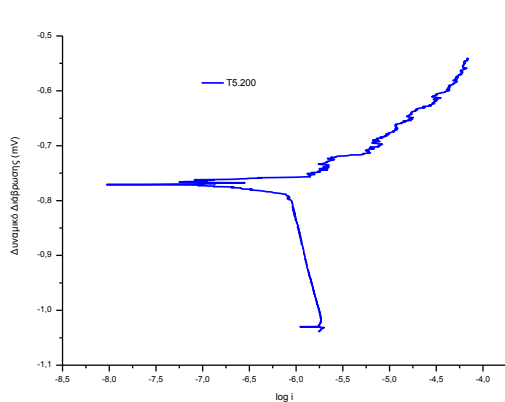
Τα μεταλλικά δοκίμια τοποθετήθηκαν σε διάλυμα NaCl περιεκτικότητας 3,0% w/v, πολώθηκαν 250 mV ανοδικά και καθοδικά από το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} και καταγράφεται το ρεύμα σε λογαριθμική κλίμακα.

Η μεταβολή του δυναμικού έγινε με σάρωση ταχύτητας ($0,2485 \text{ mV/sec}$), ώστε να αποκαθίσταται κάθε φορά σχεδόν μόνιμη κατάσταση. Αρχικά για μικρές αποκλίσεις από την τιμή του E_{cor} η καμπύλη πόλωσης δεν είναι γραμμική. Για μεγαλύτερες όμως η καμπύλη πόλωσης γίνεται γραμμική συνάρτηση μεταξύ του δυναμικού και του λογάριθμου της πυκνότητας ρεύματος (περιοχή Tafel). Η προέκταση μιας τέτοιας ευθείας μέχρι το δυναμικό E_{cor} επιτρέπει τον προσδιορισμό του I_{corr} .

Οι μετρήσεις έγιναν σε Ποτεσιονστάτη / Γαλβανοστάτη της Applied Research μοντέλο 263 A, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, ηλεκτρόδιο καλομέλανα SCE ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}_{(\text{κορεσμένο})}$) και ελήφθησαν οι καμπύλες πόλωσης Tafel των δοκιμίων Tr.000, T0.000 (Διάγραμμα 5.2.7) και των δοκιμίων T5.200 και T6.200 (Διάγραμμα 5.2.8).



Διάγραμμα 5.2.7: Καμπύλη Tafel δοκιμίου Tr.000 (αριστερά) και T0.000 (δεξιά)



Διάγραμμα 5.2.8: Καμπύλες δοκιμίων T5.200 (αριστερά) και T6.200 (δεξιά)

Τα αποτελέσματα των καμπυλών πόλωσης μετά την επεξεργασία τους, τα οποία αφορούν το δυναμικό διάβρωσης κατά την ισορροπία και την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (η οποία δίνει το ρυθμό διάβρωσης των δοκιμίων), φαίνονται στον Πίνακα 5.2.8.

Πίνακας 5.2.8: Δυναμικό διάβρωσης κατά την ισορροπία και πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης

	Δοκίμιο T0.000	Δοκίμιο T5.200	Δοκίμιο T6.200
$E_{(i=0)}$ mV ως προς SCE	-727,020	-770,025	-804,757
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	16,850	1,437	4,448

Συμπεράσματα:

- Τα δοκίμια T5.200 και T6.200 δίνουν μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με το δοκίμιο T0.000 (blanco). Συγκεκριμένα το T5.200 έχει 11 φορές μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης από αυτή του δοκιμίου αναφοράς (blanco) και το T6.200 4 φορές μικρότερη από αυτή του δοκιμίου αναφοράς. Η απόδοση προστασίας (Protection Efficiency - PE), της sol-gel επικάλυψης στο υπόστρωμα του κράματος αλουμινίου υπολογίζεται με τη σχέση: $PE (\%) = 100[1 - I_{CORR} / I_{CORR (γυμνό)}]$ όπου $I_{CORR (γυμνό)}$ και I_{CORR} οι πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης των γυμνών και επικαλυμμένων δοκιμίων, αντίστοιχα. Το PE των sol-gel επικαλύψεων 5 και 6 βρέθηκε, ότι είναι 91,47% και 73,60%, αντίστοιχα [114]. Η συμπεριφορά των λοιπών στο διαβρωτικό περιβάλλον κρίνεται ικανοποιητική. Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει, ότι οι επικαλύψεις που στηρίζονται στις **Σύνθεσεις 5 και 6** παρέχουν αντιδιαβρωτική προστασία.

- Η διαφορά της **σύνθεσης 5** και της **σύνθεσης 6** βρίσκεται στη τιμή του pH του διαλύματος. Το pH του διαλύματος στη σύνθεση 5 είναι pH 4,6 ενώ στη σύνθεση 6 είναι pH 7,4. Καλύτερη εμφανίζεται μάλιστα η **Σύνθεση 5**, αφού μειώνει πολύ περισσότερο την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, από όσο την μειώνει η σύνθεση 6. Από την ανάλυση XRF των δύο επιστρωμάτων των αντίστοιχων δοκιμίων φαίνεται, ότι η περιεκτικότητα της επικάλυψης στο δοκίμιο T5.200 σε πυρίτιο, είναι μικρότερη της αντίστοιχης στο δοκίμιο T6.200. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι πιθανόν δημιουργήθηκε καλύτερο δίκτυο δεσμών Si-O-Si στο δοκίμιο T5.200, με αποτέλεσμα και την καλύτερη αντιδιαβρωτική του συμπεριφορά [75].

5.2.3 Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις Al με βάση τα σιλάνια: Dynasytan SIVO 110 και Dynasytan SIVO 112

Σε αυτή τη σειρά δοκιμών επιχειρήθηκε μια νέα προσέγγιση στη δημιουργία κατάλληλων επιστρωμάτων του αλουμινίου με συνδυασμό άλλων σιλανίων. Για το σκοπό αυτό προμηθευτήκαμε το προϊόν **Dynasytan SIVO 112** της εταιρίας Degussa.

➤ Σχετικά με το Dynasytan SIVO 112

Το SIVO 112 μοιάζει με ένα amfifobic πρόσθετο για το Dynasytan SIVO 110, ένα καινοτόμο υδατογεννημένο σύστημα ασταριού sol-gel. Η διάρκεια ζωής του SIVO 110 μειώνεται κατά την προσθήκη του SIVO 112. Έτσι γενικά υπάρχουν συστήματα δύο συστατικών κατά προτίμηση. Το SIVO 112 μπορεί να αναμιχθεί με το SIVO 110 σε κάθε αναλογία. Οι ιδιότητες του επιστρώματος εξαρτώνται από την αναλογία των συστατικών του. Σε ήρεμες επιφάνειες μια στατική γωνία επαφής (απιονισμένου νερού) 110 ° περίπου μπορεί να μετρηθεί.

Το SIVO 112 είναι ένα ολιγομερές σιλοξάνιο που περιέχει δραστικές ομάδες σιλανόλης. Εξαιτίας του υψηλού βαθμού των λειτουργικών σιλανολών είναι πιθανό να διασταυρωθούν χημικά με SIVO 110 κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης. Όσο για το υδρολιποφοβικό πρόσθετο εμφυτεύεται στο πλέγμα του επιστρώματος sol-gel.

Το SIVO 112 είναι ένα χαμηλού ιξώδους υγρό και μπορεί εύκολα να αναμιχθεί με το SIVO 110 σε οποιοσδήποτε αναλογίες. Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού δεν παρατηρείται καμία μεταβολή της ενθαλπίας (θετική). Παρόλα αυτά πρέπει να ληφθεί μέριμνα, ώστε να αποφευχθεί απότομη άνοδος της θερμοκρασίας ή άλλο σχετικό, απροσδόκητες συνέπειες σε συνδυασμό με άλλα συστατικά κατά τη διάρκεια χρήσης του συστήματος επίστρωσης. Παρατήρηση των τεστ σχηματισμού σε μικρότερη κλίμακα επιπλέον συνίσταται. Βασικές αναμίξεις SIVO 112 με SIVO 110 πρέπει να εφαρμοστούν εντός 24 h.

Συνθέσεις με SIVO 110 και SIVO 112

Παρήχθησαν 6 συνθέσεις σιλανίων με SIVO 112 – SIVO 110 (8,9,10,11,12,13) με αναλογία βαρών που φαίνεται στον πίνακα 5.2.9. Ανά δύο διαλύματα έχουν την ίδια σύσταση (8, 9), (10, 11) και (12, 13).

Πίνακας 5.2.9: Συνθέσεις σιλανίων 8, 9, 10, 11, 12 και 13

ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ	8	9	10	11	12	13
SIVO 110 (% wt)	20,00	20,00	25,00	25,00	30,00	30,00
SIVO 112 (% wt)	20,00	20,00	25,00	25,00	30,00	30,00
H ₂ O (% wt)	59,60	59,60	49,60	49,60	39,60	39,60
Tego twin (% wt)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
pH	4,65	7,00	4,73	7,02	4,59	7,01

Η διαδικασία παρασκευής των διαλυμάτων έχει ως εξής: Το Dynasytan SIVO 110 μαζί με το απιονισμένο νερό αναδεύονται σε φιάλη, ενώ το SIVO 112 προστίθεται στάγδην στο αναδευόμενο διάλυμα. Τέλος προστίθεται το tego twin και το διάλυμα συνεχίζει να αναδεύεται για χρονικό διάστημα περίπου 1h. Προσδιορίστηκαν τα pH των συνθέσεων 8, 10 και 12 και οι ευρεθείσες τιμές αναφέρονται στον πίνακα 5.2.9. Τέλος τα διαλύματα αποθηκεύτηκαν και χρησιμοποιήθηκαν εντός 24 h από την παρασκευή τους. Ακολούθησε η παρασκευή των συνθέσεων 9, 11 και 13 με την ίδια διαδικασία με αυτή που έγιναν τα διαλύματα 8, 10 και 12 με μόνη διαφορά, ότι έγινε ρύθμιση του pH στην ουδέτερη περιοχή με προσθήκη διαλύματος NaOH και προσδιορίστηκαν οι τιμές των, οι οποίες αναφέρονται στον πίνακα 5.2.9. Τα διαλύματα αποθηκεύτηκαν και χρησιμοποιήθηκαν εντός 24 h από την παρασκευή τους.

Τα δοκίμια στα οποία αποτέθηκαν οι συνθέσεις 8, 9, 10, 11, 12 και 13 κωδικοποιούνται ως εξής:

Το **δοκίμιο T0.000** είναι το δοκίμιο αναφοράς (blanco), το οποίο δεν έχει δεχθεί καμία επεξεργασία προστασίας.

Το **δοκίμιο Tr.000** δέχθηκε επεξεργασία "Οξινή Απολίπανση", "Αλκαλική Προσβολή" και "Οξινή Αποξείδωση".

Το **δοκίμιο T8.200** μετά την προεργασία των τριών σταδίων εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 8 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμεινε προς ξήρανση σε

θερμοκρασία δωματίου για 10 min περίπου και στη συνέχεια τοποθετήθηκε προς ξήρανση σε φούρνο θερμοκρασίας 200 °C για 15 min.

Το **δοκίμιο T9.200** μετά την προεργασία των τριών σταδίων εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 9 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμεινε προς ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για 10 min περίπου και στη συνέχεια τοποθετήθηκε προς ξήρανση σε φούρνο και σε θερμοκρασία 200 °C για 15 min.

Το **δοκίμιο T10.200** μετά την προεργασία των τριών σταδίων εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 10 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμεινε προς ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για 10 min περίπου και στη συνέχεια τοποθετήθηκε προς ξήρανση σε φούρνο και σε θερμοκρασία 200 °C για 15 min.

Το **δοκίμιο T11.200** μετά την προεργασία των τριών σταδίων εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 11 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμεινε προς ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για 10 min περίπου και στη συνέχεια τοποθετήθηκε προς ξήρανση σε φούρνο και σε θερμοκρασία 200 °C για 15 min.

Το **δοκίμιο T12.200** μετά την προεργασία των τριών σταδίων εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 12 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμεινε προς ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για 10 min περίπου και στη συνέχεια τοποθετήθηκε προς ξήρανση σε φούρνο και σε θερμοκρασία 200 °C για 15 min.

Το **δοκίμιο T13.200** μετά την προεργασία των τριών σταδίων εμβαπτίστηκε στη σύνθεση 13 και με τη μέθοδο εμβάπτισης-επίστρωσης (dip coating) της τεχνικής sol-gel δέχθηκε ένα μόνο επίστρωμα. Στη συνέχεια το δοκίμιο παρέμεινε προς ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου για 10min περίπου και στη συνέχεια τοποθετήθηκε προς ξήρανση σε φούρνο και σε θερμοκρασία 200 °C για 15 min.

5.2.3.1 Μετρήσεις της γωνίας επαφής επικαλυμμένων δοκιμίων

Για τον έλεγχο της υδροφοβικότητας ή υδροφιλικότητας της επιφάνειας έγιναν μετρήσεις της γωνίας επαφής (WCA) water conduct angle (6,0 μ L).

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το DIGITROP, conduct angle meter model EWS (a product from GBX) και δίνονται στον πίνακα 5.2.10.

Πίνακας 5.2.10: Μετρήσεις γωνίας επαφής

ΔΟΚΙΜΙΑ	T8.200	T9.200	T10.200	T11.200	T12.200	T13.200
1 ^η Μέτρηση	105° \pm 3	108° \pm 3	105° \pm 3	103° \pm 3	109° \pm 3	110° \pm 3
2 ^η Μέτρηση	106° \pm 3	108° \pm 3	110° \pm 3	105° \pm 3	109° \pm 3	110° \pm 3
M.O	105,5° \pm 3	108° \pm 3	107,5° \pm 3	104° \pm 3	109° \pm 3	110° \pm 3

Οι μετρήσεις δείχνουν την υδροφοβικότητα της επιφάνειας, αφού ο M.O της γωνίας επαφής κυμαίνεται από 105° έως 110°. Αυτό είναι πολύ σημαντικό στην αύξηση της αντιδιαβρωτικής ικανότητας των επικαλύψεων.

Έγινε μια προσπάθεια αύξησης ακόμη περισσότερο της υδροφοβικότητας της επιφάνειας με **επεξεργασία πλάσματος των δοκιμίων, η οποία πραγματοποιήθηκε με μια συσκευή MET-ALCATEL.**

Αρχικά έγινε επεξεργασία plasma-O₂ με συνθήκες: 2000 W, 120 V, 0,75 Pa, 100 sccm O₂, 15 °C. Η διαδικασία αυτή έγινε για χρονικό διάστημα 5 min για τα δοκίμια T8.200, T10.200, T12.200 και T13.200, ενώ για τα δοκίμια T9.200 και T11.200 έγινε για χρονικό διάστημα 3 min.

Μετά την επεξεργασία μετρήθηκε η γωνία επαφής WCA water conduct angle (6,0 μ L), για να διαπιστώσουμε την υδροφοβικότητα ή την υδροφιλικότητα της κατεργασθείσας επιφάνειας και δίνονται στον πίνακα 5.2.11.

Πίνακας 5.2.11: Μετρήσεις γωνίας επαφής μετά από επεξεργασία πλάσματος WCA

ΔΟΚΙΜΙΑ	T8.200	T9.200	T10.200	T11.200	T12.200	T13.200
WCA - M .O. Μέτρησης	12° \pm 3	10° \pm 3	10° \pm 3	11° \pm 3	12° \pm 3	12° \pm 3

Από τις τιμές διαπιστώνεται η υδρόφιλη συμπεριφορά της κατεργασθείσης επιφανείας.

Μετρήθηκε ακόμη η γωνία επαφής OCA oleum conduct angle χρησιμοποιώντας κανονικό εξάνιο, αντί απιονισμένου νερού, για να διαπιστώσουμε την λιποφοβικότητα ή την λιποφιλικότητα της κατεργασθείσης επιφανείας και οι τιμές δίνονται στον πίνακα 5.2.12.

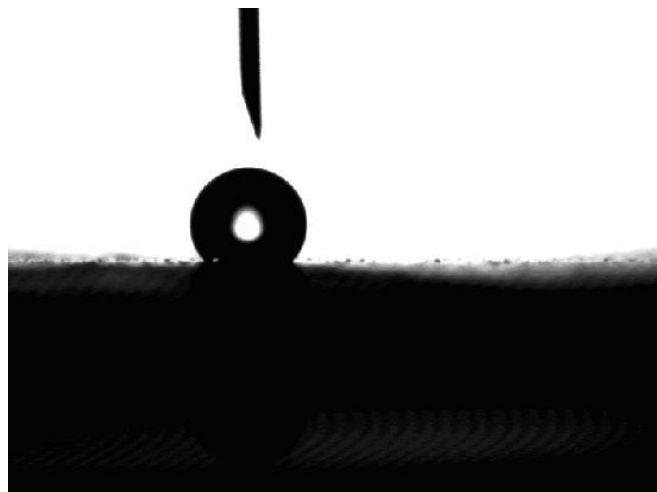
Πίνακας 5.2.12: Μετρήσεις γωνίας επαφής μετά από επεξεργασία πλάσματος OCA

ΔΟΚΙΜΙΑ	T8.200	T9.200	T10.200	T11.200	T12.200	T13.200
OCA - Μ. Ο. Μέτρησης	$5^\circ \pm 3$	$5^\circ \pm 3$	$5^\circ \pm 3$	$6^\circ \pm 3$	$5^\circ \pm 3$	$6^\circ \pm 3$

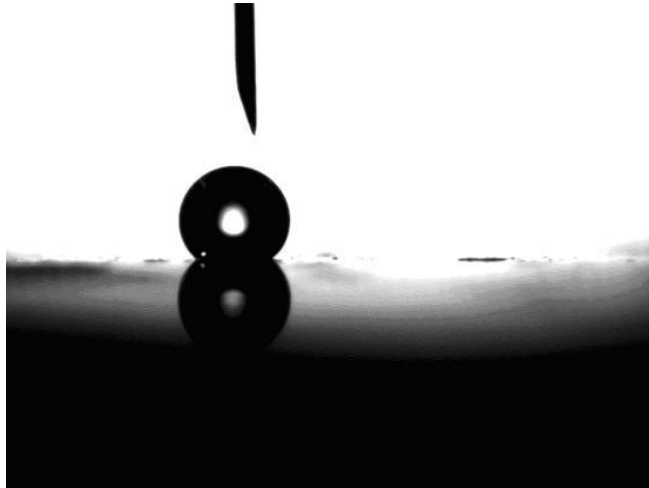
Από τις τιμές διαπιστώνεται η λιπόφιλη συμπεριφορά της κατεργασθείσης επιφανείας.

Ακολούθησε επεξεργασία πλάσματος με Teflon χρησιμοποιώντας C_4F_8 για χρόνο 1 min και για τις συνθήκες 0,75 Pa, στα δοκίμια T8.200 και T10.200. Ακολούθησε μέτρηση WCA water conduct angle (6,0 μ L) και βρέθηκαν οι γωνίες αρκετά μεγαλύτερες T8.200: $100^\circ \pm 3$ και για το T10.200: $140^\circ \pm 3$. Μετρήθηκε και με εξάνιο και έδειξε ότι η επιφάνεια είναι υπερλιπόφιλη.

Για τα δοκίμια T12.200 και T13.200 έγινε επεξεργασία διαφοροποιώντας τις συνθήκες πίεσης σε σχέση με τα άλλα δοκίμια και συγκεκριμένα σε **0,55 Pa**. Μετά την επεξεργασία μετρήθηκε η γωνία και βρέθηκε, για το T12.200: $140^\circ \pm 3$ (Εικόνα 5.2.16) και για το T13.200: $138^\circ \pm 3$ (Εικόνα 5.2.17).



Εικόνα 5.2.16: Γωνία επαφής δοκιμίου T12.200 μετά από επεξεργασία πλάσματος



Εικόνα 5.2.17: Γωνία επαφής δοκιμίου T13.200 μετά από επεξεργασία πλάσματος

Στα δοκίμια T9.200, T11.200, έγινε μόνο η επεξεργασία πλάσμα – O₂ (etching), ενώ δεν αποτέθηκε Teflon. Δεν μετρήσαμε τη γωνία επαφής, αφού διαπιστώσαμε με απλή διάβρεξη, ότι ήταν υπερυδρόφιλο.

Συμπέρασμα

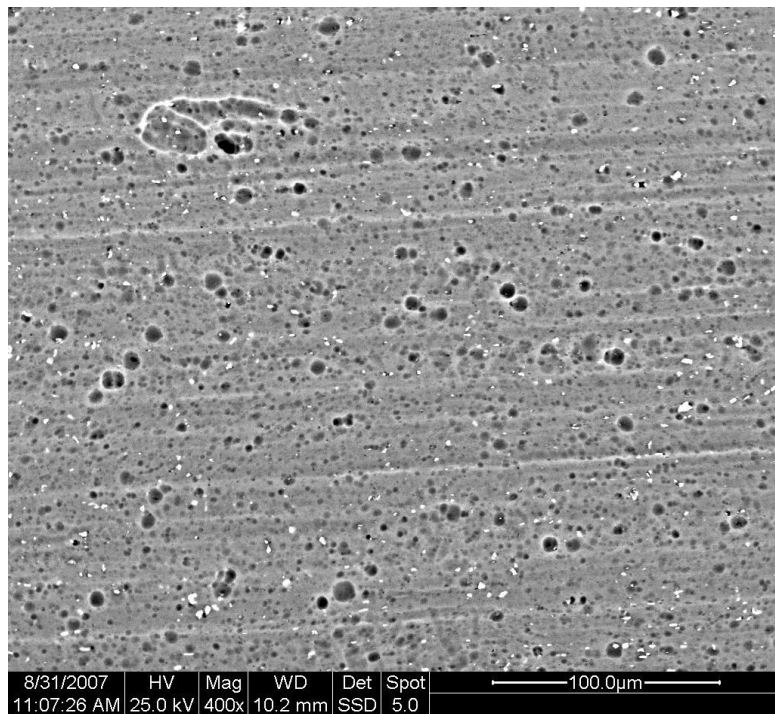
Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής των δοκιμίων T8.200, T9.200, T.10.200, T11.200, T12.200 και T13.200 κυμαίνονται από 105° έως 110°. Οι τιμές αυτές είναι αρκετά μεγάλες και δείχνουν την αύξηση της υδροφοβικότητας των επικαλύψεων και την αύξηση της αντιδιαβρωτικής ικανότητάς των.

Μετά από επεξεργασία πλάσματος που έγινε στην επιφάνεια των δοκιμίων T8.200, T9.200, T.10.200, T11.200, T12.200 και T13.200 με σκοπό την αύξηση ακόμη περαιτέρω της γωνίας επαφής, δεν διαπιστώθηκε κάτι τέτοιο, στις συνθήκες που πραγματοποιήθηκαν.

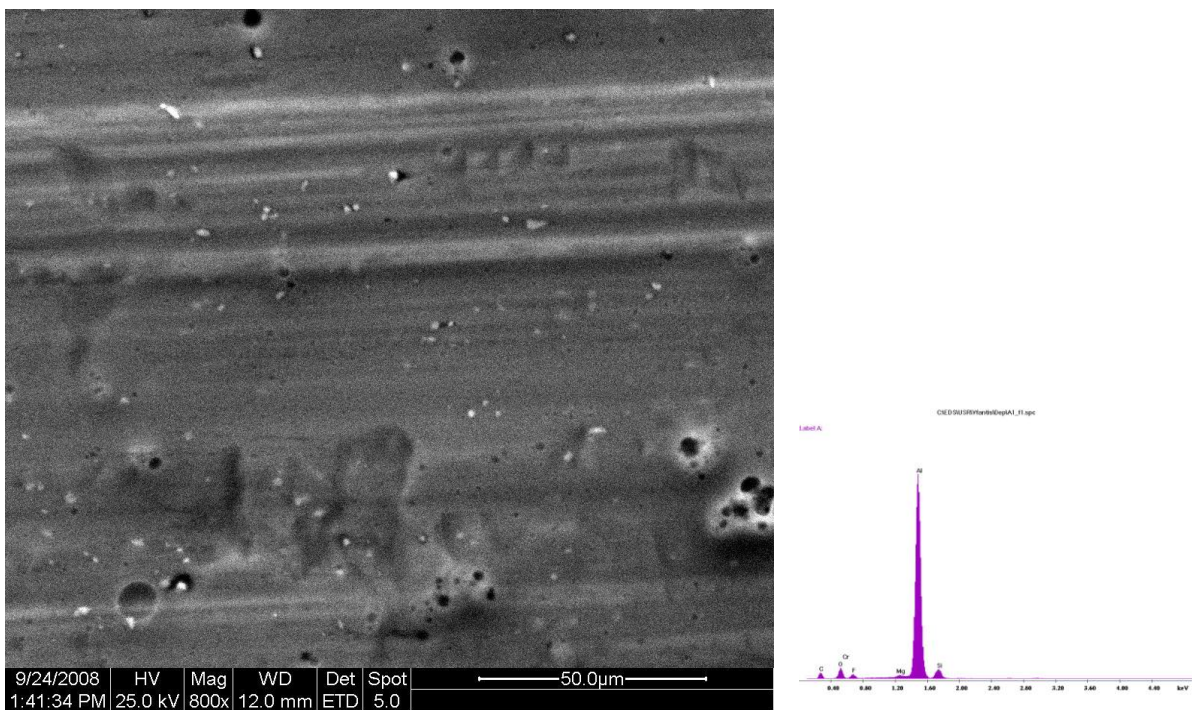
Από την κατάλληλη επεξεργασία πλάσματος που έγινε στα δοκίμια T12.200 και T13.200 σε συνθήκες πίεσης **0,55 Pa**, διαπιστώνουμε την αύξηση της γωνίας επαφής στο δοκίμιο T12.200 από 109° σε 140° περίπου και για το δοκίμιο T13.200 από 110° σε 140° περίπου.

5.2.3.2

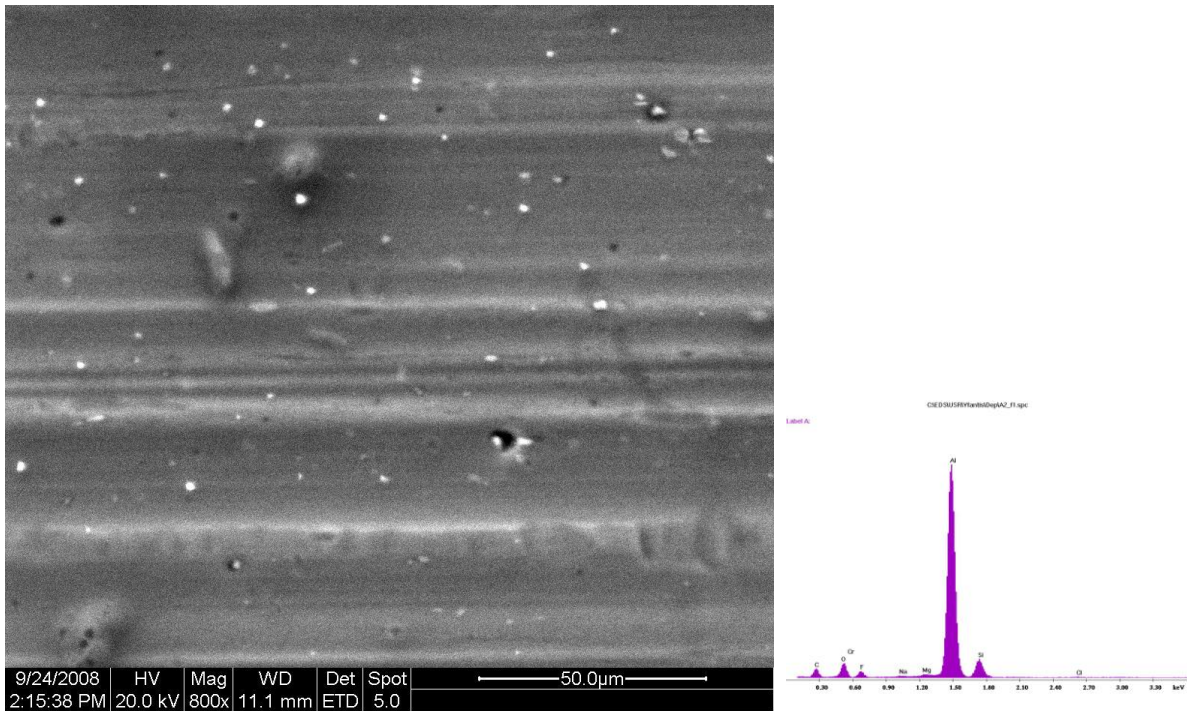
Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)



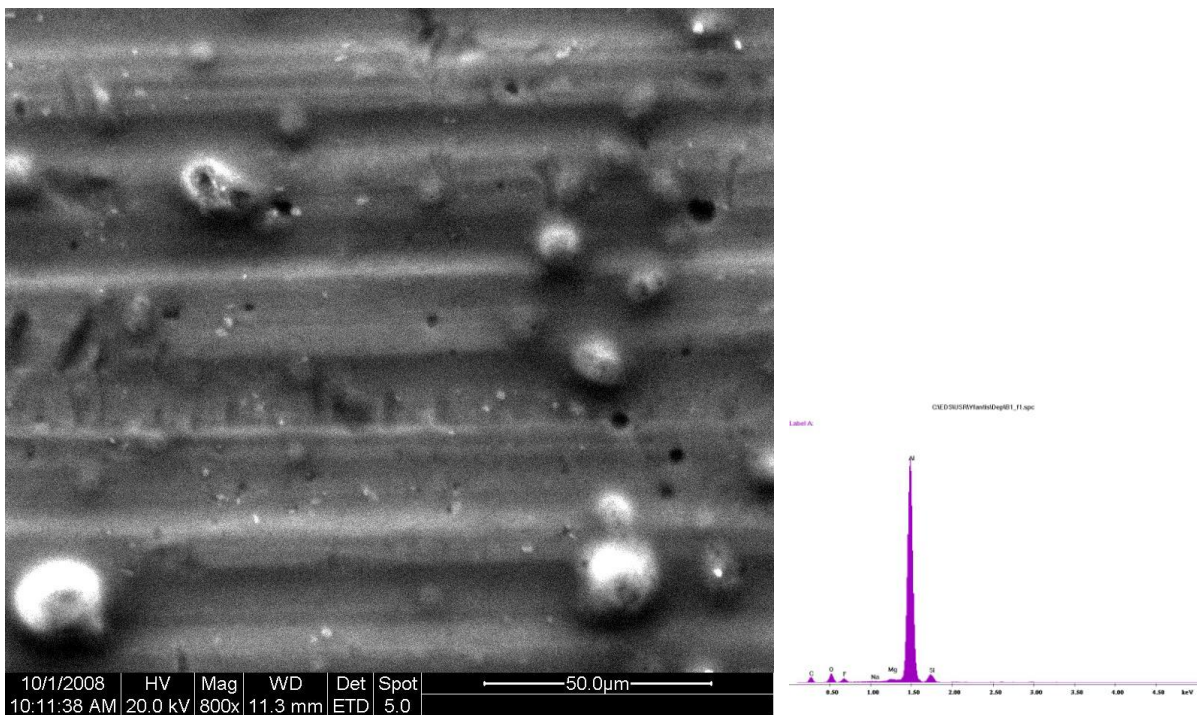
Εικόνα 5.2.18: Εικόνα SEM δοκιμίου Tr.000 (Μεγέθυνση 400x).



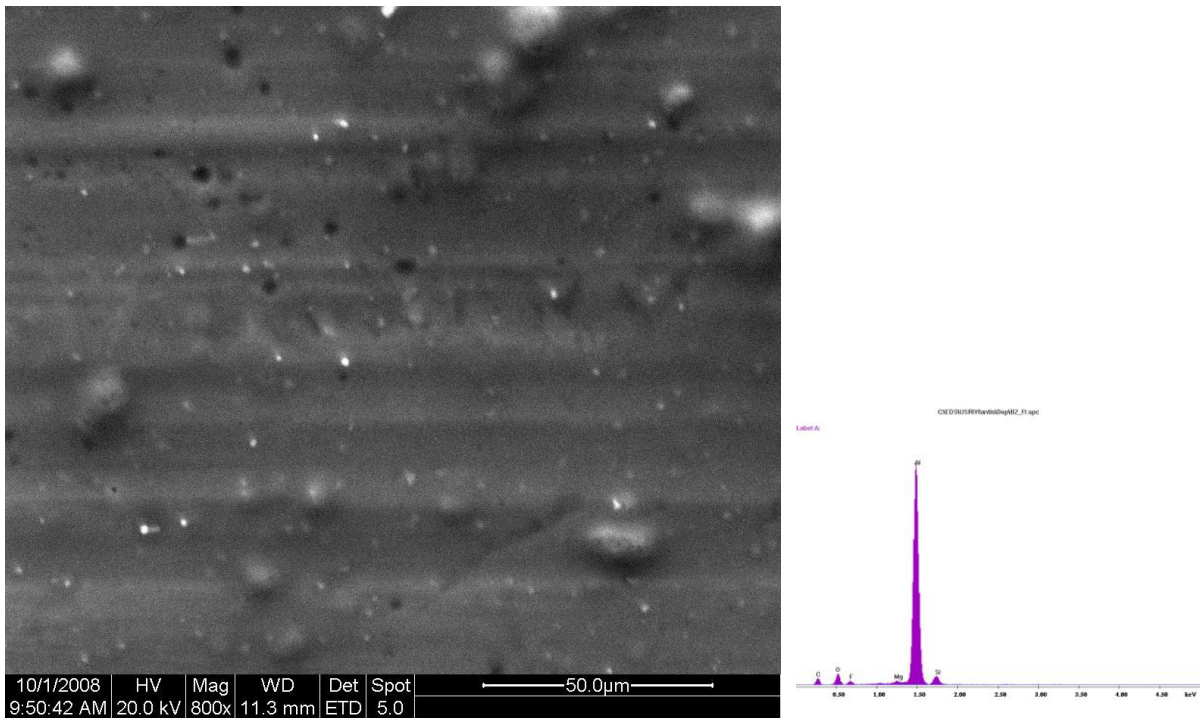
Εικόνα 5.2.19: Εικόνα SEM δοκιμίου T8.200 (αριστερά) και ανάλυση EDAX (δεξιά)



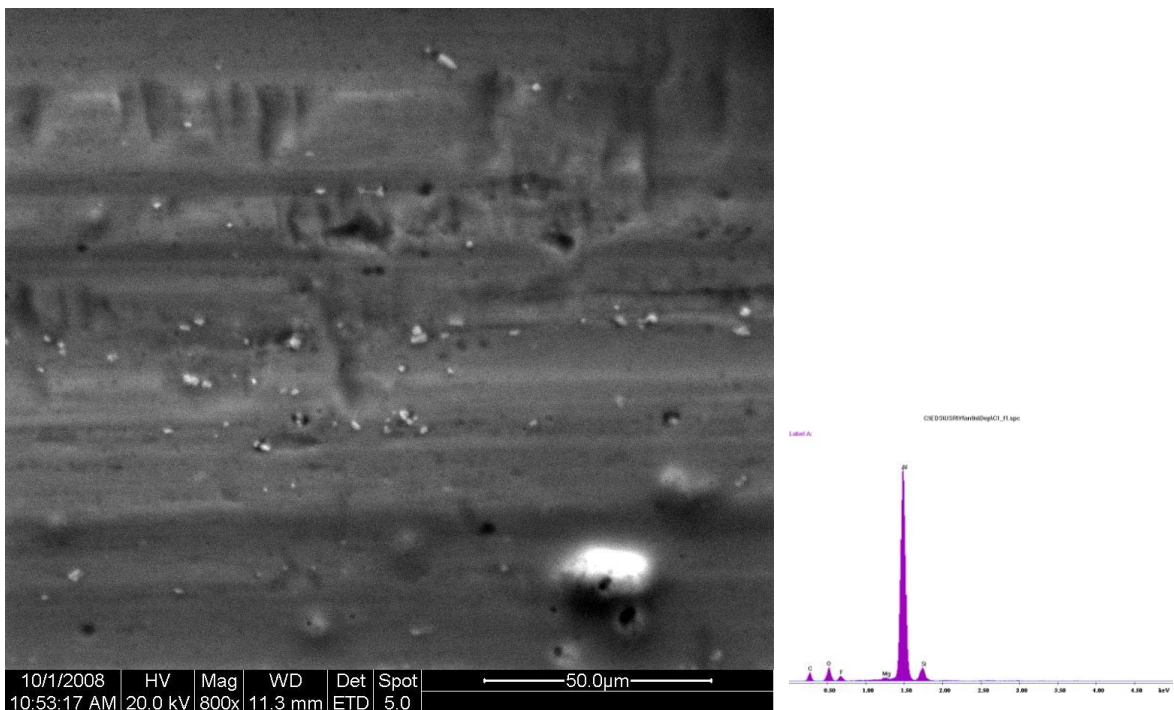
Εικόνα 5.2.20: Εικόνα SEM δοκιμίου T9.200 (αριστερά) και ανάλυση EDAX (δεξιά)



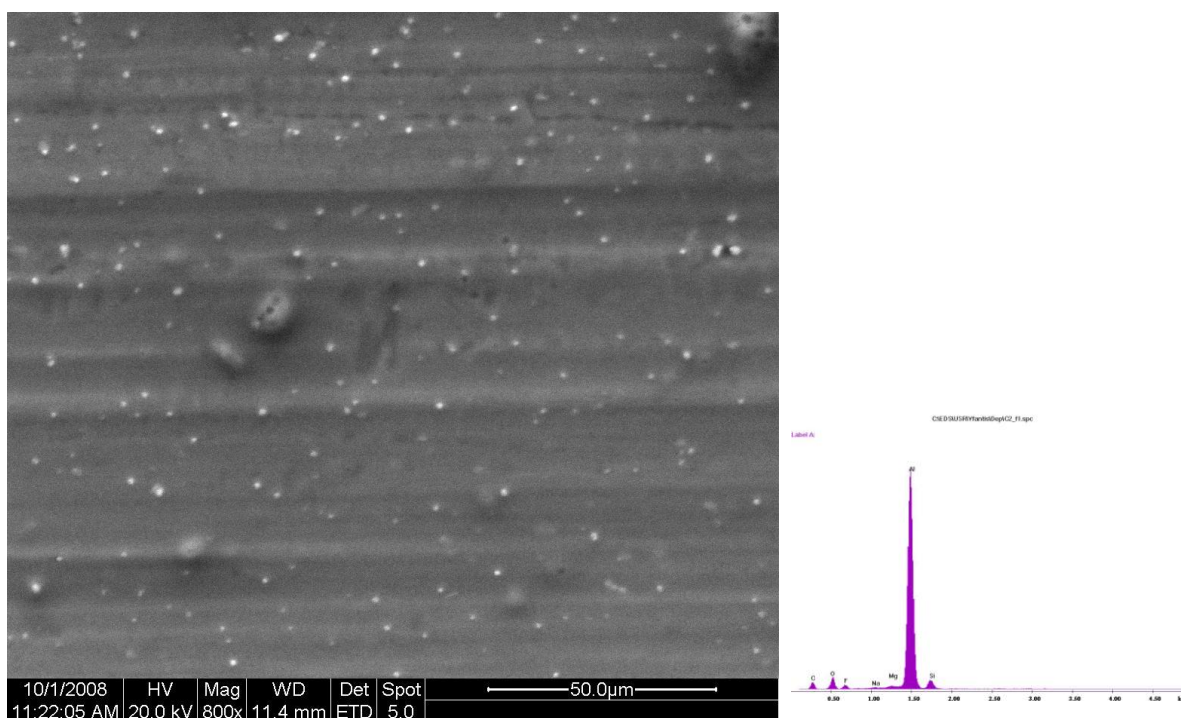
Εικόνα 5.2.21: Εικόνα SEM δοκιμίου T10.200 (αριστερά) και ανάλυση EDAX (δεξιά)



Εικόνα 5.2.22: Εικόνα SEM δοκμίου T11.200 (αριστερά) και ανάλυση EDAX (δεξιά)



Εικόνα 5.2.23: Εικόνα SEM δοκμίου T12.200 (αριστερά) και ανάλυση EDAX (δεξιά)



Εικόνα 5.2.24: Εικόνα SEM δοκιμίου T13.200 (αριστερά) και ανάλυση EDAX (δεξιά)

Από τις εικόνες SEM (5.2.18 έως 5.2.24) των δοκιμίων T8.200, T9.200, T.10.200, T11.200, T12.200 και T13.200 με μεγενθύσεις 800x παρατηρούμε, ότι υπάρχει ένα συμπαγές λεπτό υμένιο στην επιφάνεια αυτών.

Από τις αναλύσεις EDAX (Πίνακας 5.2.13) βλέπουμε την αυξημένη περιεκτικότητα στα στοιχεία Al, Si και O, οι οποίες οφείλονται σε δεσμούς Al-O-Si. Ειδικότερα στο λευκό σημείο των εικόνων SEM που αντιστοιχεί σε υψηλότερα σημεία των επιστρωμάτων η μικροανάλυση έδειξε πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Si, C και O, με ελάχιστο Al, ενώ στο υπόβαθρο των επιστρωμάτων (μαύρα σημεία των εικόνων) έδειξε μικρότερη περιεκτικότητα στα τρία στοιχεία, αλλά αυξημένη σε Al.

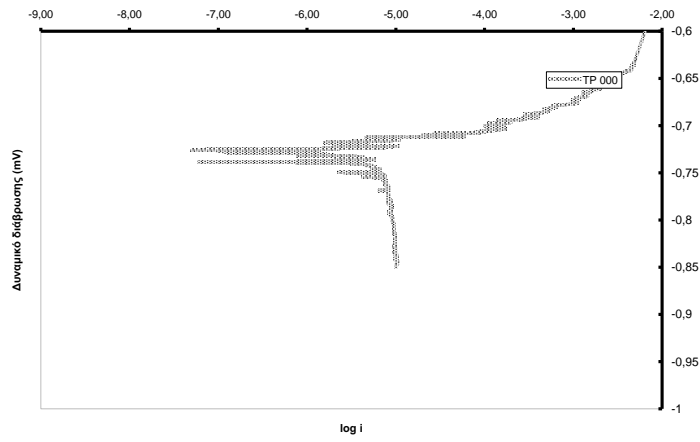
Πίνακας 5.2.13: Μετρήσεις μικροανάλυσης EDAX των επικαλύψεων των δοκιμίων T8.200, T9.200, T10.200, T11.200, T12.200 και T13.200. Τα αποτελέσματα σε % w/w.

		Al	C	O	Mg	Si	F	Cr	Άλλο	Σύνολο
T0.000	T*	97,00	0,00	0,00	1,00	0,30	0,70	0,10	0,90	100,00
T8.200	T*	55,96	17,62	11,76	0,99	5,60	3,34	4,73	0,00	100,00
	M*	73,95	12,77	7,27	1,14	2,94	1,93	0,00	0,00	100,00
	Λ*	0,80	29,35	23,33	0,00	17,33	21,21	7,97	0,00	100,00
T9.200	T	49,43	21,76	14,89	0,74	8,45	4,17	0,00	0,57	100,00
	M	69,54	15,45	7,59	0,97	3,67	2,49	0,00	0,27	100,00
	Λ	5,65	34,28	21,61	0,00	18,62	17,84	0,00	2,01	100,00
T10.200	T	61,28	17,81	11,24	1,01	5,14	2,91	0,00	0,21	100,00
	M	76,64	11,23	6,17	1,19	2,85	1,85	0,00	0,07	100,00
	Λ	5,75	31,85	22,06	0,00	17,15	21,17	0,00	2,02	100,00
T11.200	T	58,31	19,90	13,29	0,96	5,04	2,49	0,00	0,00	100,00
	M	64,12	18,76	9,32	1,01	4,22	2,56	0,00	0,00	100,00
	Λ	5,83	26,49	23,13	0,12	23,64	19,05	0,00	1,75	100,00
T12.200	T	52,36	21,72	15,03	0,84	6,63	3,42	0,00	0,00	100,00
	M	88,15	16,75	8,25	1,00	3,85	1,99	0,00	0,00	100,00
	Λ	46,49	21,64	11,61	0,43	12,77	7,06	0,00	0,00	100,00
T13.200	T	57,16	19,89	13,93	0,77	5,05	2,88	0,00	0,32	100,00
	M	73,05	14,93	6,15	1,02	3,13	1,72	0,00	0,00	100,00
	Λ	22,53	19,82	22,94	0,42	18,19	15,12	0,00	0,98	100,00

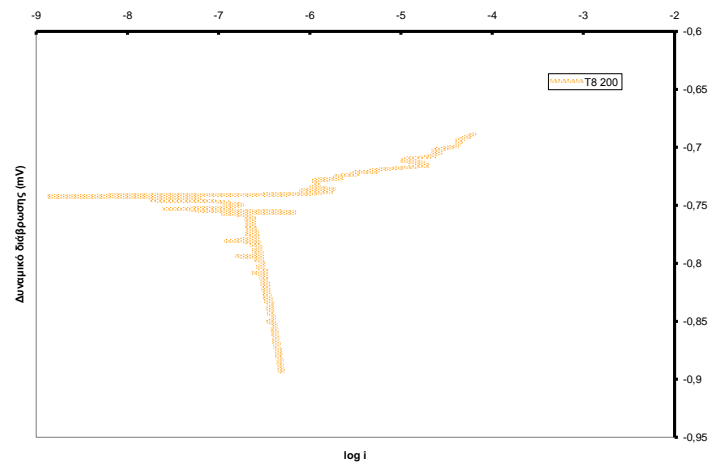
* T=τυχαίο σημείο, M=μαύρο σημείο, Λ=λευκό σημείο

5.2.3.3 Καμπύλες πόλωσης (Τεχνική προεκβολής του Tafel)

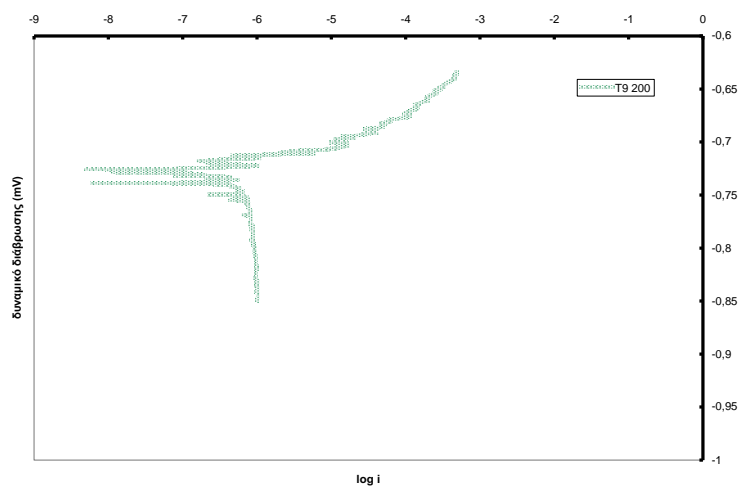
Οι καμπύλες πόλωσης για τα δοκίμια της σειράς αυτής δίνονται:



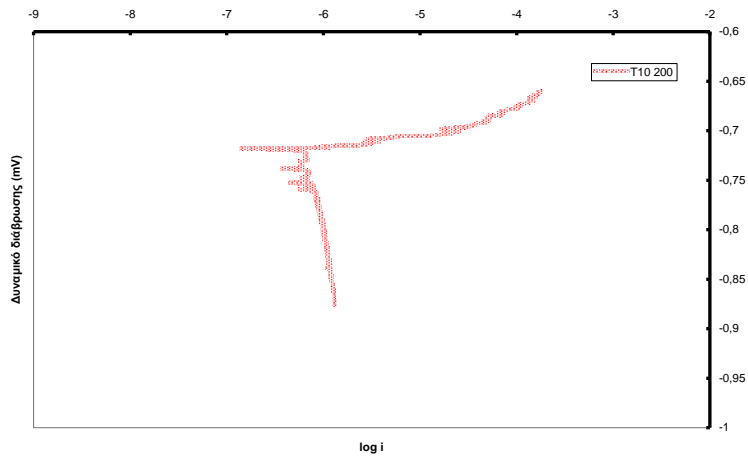
Διάγραμμα 5.2.9: Καμπύλες Tafel δοκιμίου Tr.000.



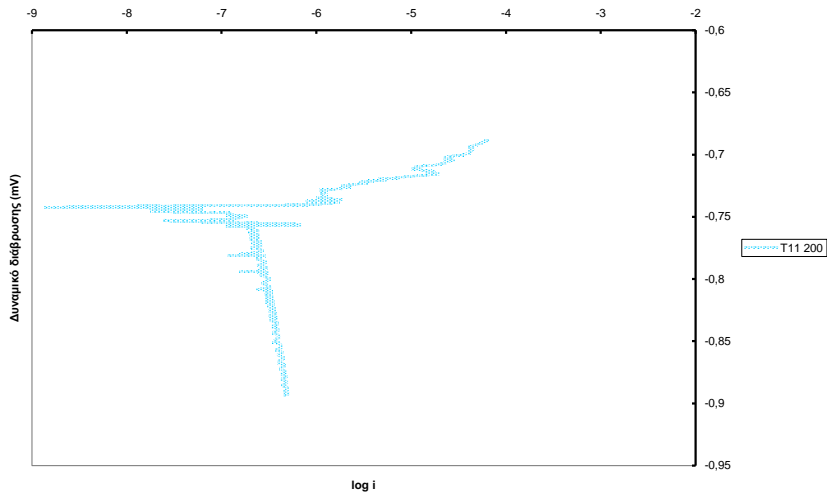
Διάγραμμα 5.2.10: Καμπύλες Tafel δοκιμίου T8.200.



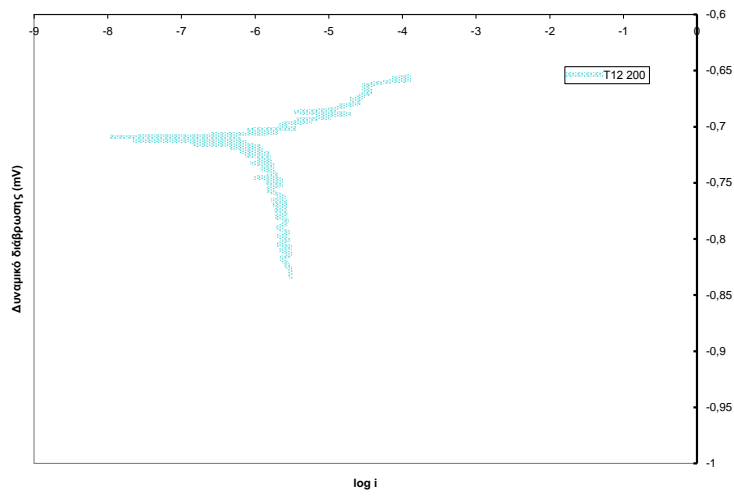
Διάγραμμα 5.2.11: Καμπύλες Tafel δοκιμίου T9.200



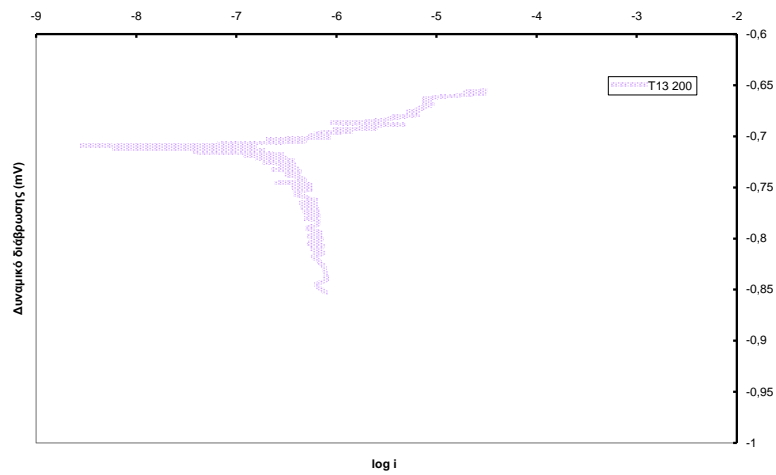
Διάγραμμα 5.2.12: Καμπύλες Tafel δοκιμίου T10.200



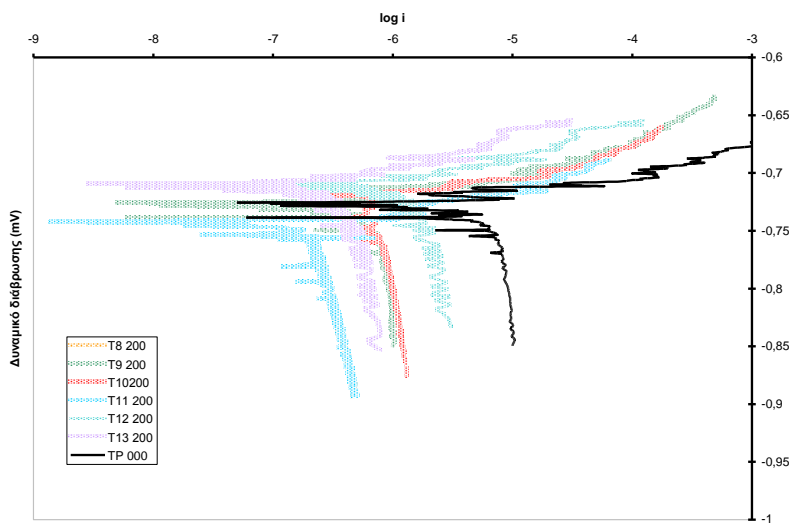
Διάγραμμα 5.2.13: Καμπύλες Tafel δοκιμίου T11.200



Διάγραμμα 5.2.14: Καμπύλες Tafel δοκιμίου T12.200



Διάγραμμα 5.2.15: Καμπύλες Tafel δοκιμίου T13.200



Διάγραμμα 5.2.16: Συγκριτικές Καμπύλες Tafel

Τα αποτελέσματα των καμπυλών πόλωσης (Διαγράμματα 5.2.9 έως 5.2.16) μετά από την επεξεργασία τους, τα οποία αφορούν το δυναμικό διάβρωσης κατά την ισορροπία και την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (το οποίο μας δίνει το ρυθμό διάβρωσης των δοκιμίων), φαίνονται στον Πίνακα 5.2.14.

Πίνακας 5.2.14: Δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης των δοκιμίων T8.200, T9.200, T.10.200, T11.200, T12.200 και T13.200

	Δοκίμιο T0.000	Δοκίμιο T8.200	Δοκίμιο T9.200	Δοκίμιο T10.200	Δοκίμιο T11.200	Δοκίμιο T12.200	Δοκίμιο T13.200
$E_{(i=0)}$ mV ως προς SCE	-731	-748	-727	-722	-729	-740	-710
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	2,802	0,222	0,232	0,844	0,642	1,00	0,324
	Δοκίμιο T0.000- plasma	Δοκίμιο T8.200- plasma	Δοκίμιο T9.200- plasma	Δοκίμιο T10.200- plasma	Δοκίμιο T11.200- plasma	Δοκίμιο T12.200- plasma	Δοκίμιο T13.200- plasma
$E_{(i=0)}$ mV ως προς SCE	-731	-753	-742	-723	-745	-724	-763
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	2,802	0,901	1,04	0,588	1,593	0,385	1,35

Συμπεράσματα:

- Τα δοκίμια T8.200 ($i_{corr} = 0,222 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) και T9.200 ($i_{corr} = 0,232 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) δίνουν 13 φορές μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης περίπου, σε σχέση με αυτή του δοκιμίου αναφοράς T0.000 ($i_{corr} = 2,802 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Η απόδοση προστασίας (Protection Efficiency - PE), της sol-gel επικάλυψης στο υπόστρωμα του κράματος αλουμινίου υπολογίζεται με τη σχέση: $PE (\%) = 100[1 - I_{CORR} / I_{CORR} (\gamma\mu\nu\acute{\nu}\omicron)]$, όπου $I_{CORR} (\gamma\mu\nu\acute{\nu}\omicron)$ και I_{CORR} οι πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης των γυμνών και επικαλυμμένων δοκιμίων, αντίστοιχα. Το PE των sol-gel επικαλύψεων 8 και 9 βρέθηκε, ότι είναι 92,08% και 91,72%, αντίστοιχα [114]. Και τα άλλα δοκίμια δίνουν μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης από αυτή του δοκιμίου αναφοράς T0.000. Η συμπεριφορά των λοιπών στο διαβρωτικό περιβάλλον κρίνεται ικανοποιητική. Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει, ότι οι επικαλύψεις που στηρίζονται στις **Συνθέσεις 8 έως 13** παρέχουν αντιδιαβρωτική προστασία.

- Όσον αφορά τη συμπεριφορά των δοκιμίων μετά την επεξεργασία πλάσματος διαπιστώνεται, ότι η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης είναι μικρότερη από αυτή του δοκιμίου αναφοράς T0.000. Για τα δοκίμια T8.200 και T9.200 το μετρούμενο i_{corr} είναι 3 φορές μικρότερο από αυτό του T0.000. Περισσότερη μείωση του ρυθμού διάβρωσης παρατηρείται

στα δοκίμια T12.200 και T13.200, κάτι που συμφωνεί και με την αύξηση της γωνίας επαφής μετά την επεξεργασία πλάσματος.

- Η παρεμπόδιση διείσδυσης του διαβρωτικού περιβάλλοντος στον υμένα σιλανίου είναι ζωτικής σημασίας από άποψη διατήρησης μιας καλής πρόσφυσης μεταξύ του υμένα και του υποστρώματος. Για να επιτευχθεί αυτό χρειάζεται ενίσχυση της υδροφοβικότητάς του [26].

5.2.3.4 Ηλεκτροστατική βαφή σε προκατεργασμένα με σιλάνια δοκίμια AI-5005

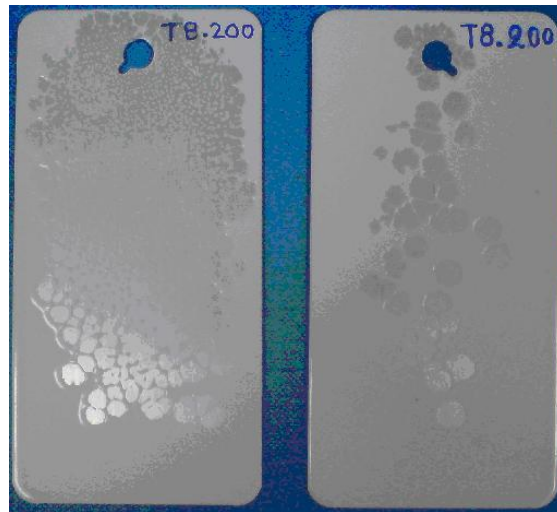
Όλα τα δοκίμια μετά την προκατεργασία εμβάπτισης-επίστρωσης βάφτηκαν ηλεκτροστατικά. Σκοπός της βαφής είναι να διαπιστώσουμε τη συμβατότητα του στρώματος προκατεργασίας με σιλάνια και της τελικής επίστρωσης (με πούδρα). Η πούδρα που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Interpon D 1094 Matt της εταιρείας *Akzo Nobel Powder Coatings Ltd*. Στη εικόνα 5.2.25 φαίνονται τα χρησιμοποιηθέντα δοκίμια T0.000 χωρίς να έχουν υποστεί καμία προκατεργασία για ηλεκτροστατική βαφή.



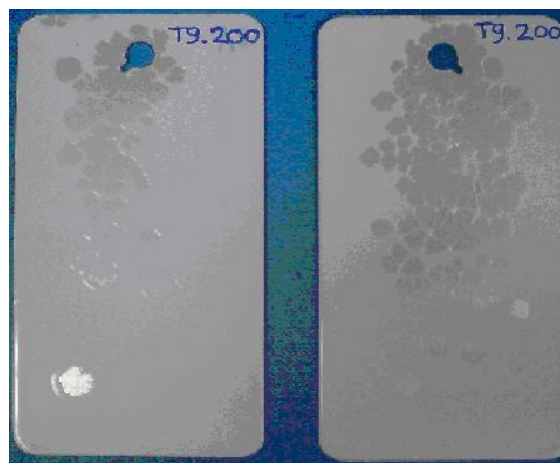
Εικόνα 5.2.25: Δοκίμια αναφοράς AI-T0.000 βαμμένα ηλεκτροστατικά

Στις εικόνες 5.2.26 έως 5.2.31 φαίνονται τα ηλεκτροστατικά βαμμένα δοκίμια: T8.200, T9.200, T10.200, T11.200, T12.200 και T13.200 αντίστοιχα. Η εμφάνιση των εικόνων των ηλεκτροστατικά βαμμένων δοκιμίων δείχνει μια αστοχία της ηλεκτροστατικής βαφής, επειδή δεν υπάρχει ομοιόμορφη επικάλυψη σε όλη την επιφάνεια και υπάρχουν κενά σημεία της επικάλυψης. Η αιτία της αστοχίας οφείλεται στο γεγονός, ότι η αρχική προκατεργασία περιέχει οργανική ένωση και δεν είναι δυνατή η βαφή με την πούδρα. Ακόμη γνωρίζουμε,

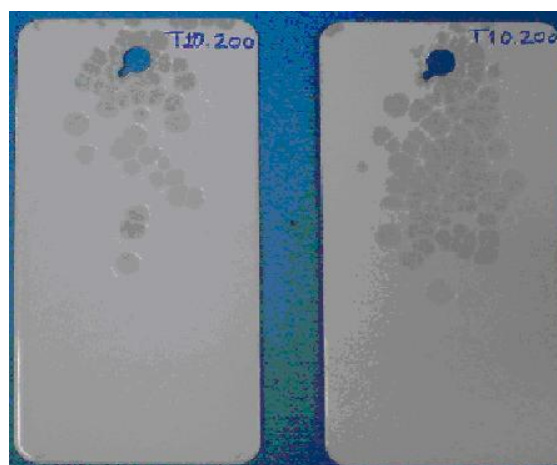
ότι απαιτείται κατάλληλη αγωγιμότητα επιφάνειας ,ωστε να έπιτευχθεί σωστή πρόσφυση της πούδρας [3].



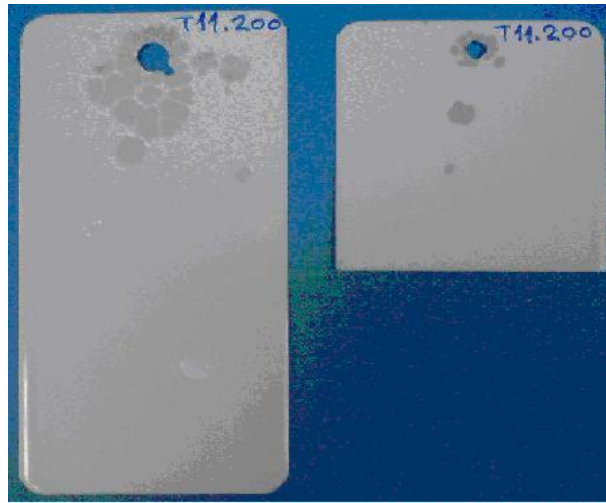
Εικόνα 5.2.26: Δοκίμια Al- T8.200 βαμμένα ηλεκτροστατικά



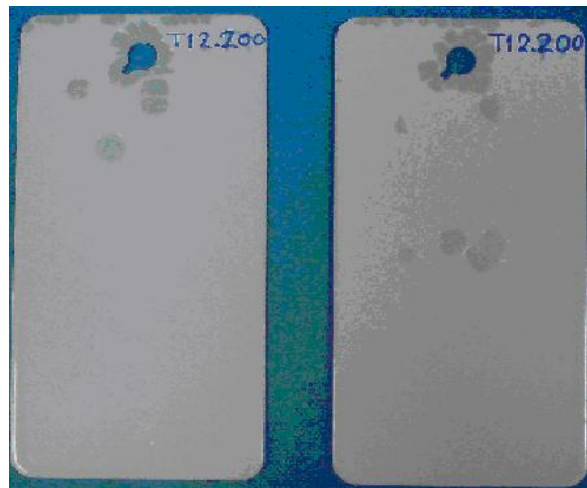
Εικόνα 5.2.27: Δοκίμια Al- T9.200 βαμμένα ηλεκτροστατικά



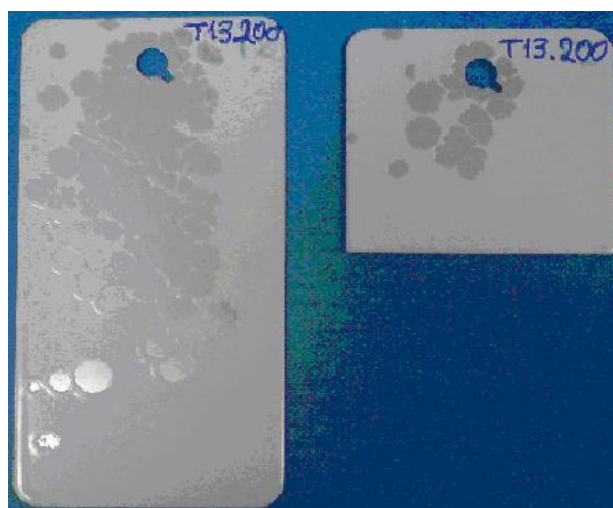
Εικόνα 5.2.28: Δοκίμια Al- T10.200 βαμμένα ηλεκτροστατικά



Εικόνα 5.2.29: Δοκίμια Al- T11.200 βαμμένα ηλεκτροστατικά



Εικόνα 5.2.30: Δοκίμια Al- T12.200 βαμμένα ηλεκτροστατικά



Εικόνα 5.2.31: Δοκίμια Al- T13.200 βαμμένα ηλεκτροστατικά

5.3 Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις αλουμινίου που έχουν ως βάση ενώσεις του Ζιρκονίου

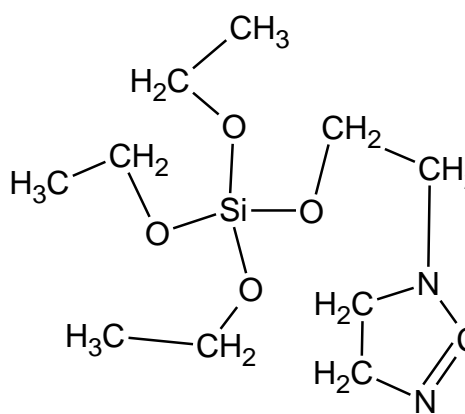
Στη σειρά αυτή δημιουργήθηκαν κατάλληλα επιστρώματα που προετοιμάστηκαν μέσω πυρόλυσης – πολυσυμπύκνωσης και όξινης υδρόλυσης με HCl, πρόδρομων κολλοειδών διαλυμάτων -που αποτελούνται από:

TSPI (N-[3-(triethoxysilyl) propyl] – 4,5– dihydroimidazole)
($C_{12}H_{26}N_2O_3Si$, πυκνότητας 1,005 g/mL στους 20 °C και καθαρότητας > 98%), που προμηθευτήκαμε από την εταιρεία Fluka (Εικόνα 5.3.1).

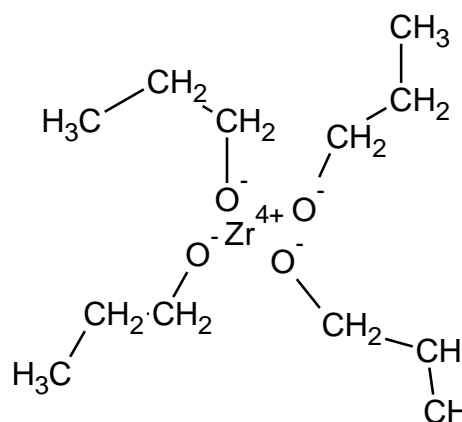
Προποξείδιο του ζιρκονίου (IV), ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$, 70 % w/w σε 1-προπανόλη, πυκνότητας 1,044 g/mL στους 28 °C), που προμηθευτήκαμε από την εταιρεία Alfa Aesar (Εικόνα 5.3.2)

Μεθανόλη και

Νερό



Εικόνα 5.3.1: Συντακτικός τύπος TSPI



Εικόνα 5.3.2: Συντακτικός τύπος προποξείδιο του ζιρκονίου (IV)

Ο σκοπός αυτής της πειραματικής σειράς είναι η επεξεργασία με νέες συνθέσεις, οι οποίες θα ελεγχθούν με επιφανειακές μεθόδους ανάλυσης, όπως είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF). Με κατάλληλες μετρήσεις και οπτικές αναλύσεις, μπορούν να αναχθούν χρήσιμα συμπεράσματα

σχετικά με τις συνθήκες βέλτιστης επεξεργασίας των δειγμάτων με τις αναφερόμενες συνθέσεις, την πρόσφυση που αναπτύσσεται μεταξύ των επιστρωμάτων και των επιφανειών των δειγμάτων καθώς και επιμέρους ποσοτικές και ποιοτικές αναλύσεις.

Σύνθεση κολλοειδούς διαλύματος

Παρασκευάστηκε κολλοειδές διάλυμα (σύνθεση 14) με τη εξής σύσταση, Πίν. 5.3.1.

Πίνακας 5.3.1: Σύνθεση 14

Συστατικά σύνθεσης 14	
TSPI	7,74 % w/w
Zi(OC ₃ H ₇) ₄	5,20 % w/w
Μεθανόλη CH ₃ OH	8,48 % w/w
Νερό	78,58 % w/w

Έγινε προσθήκη HCl για επιτάχυνση της υδρόλυσης του TSPI και του Zi(OC₃O₇)₄ και σχηματίστηκε ένα κολλοειδές διάλυμα, ώστε να εξασφαλιστεί ο σχηματισμός ομαλών, και ομοιόμορφων επιστρωμάτων. Το pH του διαλύματος αρχικά ήταν 1,1. Το διάλυμα έμεινε για 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και στην συνέχεια ρυθμίστηκε το pH του στο 7,2, με προσθήκη πυκνού διαλύματος (10M) KOH. [88].

Όπως περιγράφεται από διάφορους ερευνητές [93],[94], η μικροδομή της επικάλυψης μπορεί να αλλάξει από το διαφορετικό ποσοστό πολυμερισμού των μορίων του κολλοειδούς διαλύματος δηλαδή. Η έκταση της αύξησης του πολυμερισμού του κολλοειδούς διαλύματος σε ένα υδάτινο μέσο εξαρτάται πρώτιστα από το pH του πρόδρομου διαλύματος.

Επεξεργασία δοκιμίων Al.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων προηγήθηκε χημική προεργασία των δοκιμίων αλουμινίου σε τρία στάδια, την "Όξινη Απολίπανση", την "Αλκαλική Προσβολή" και την "Όξινη Αποξείδωση".

Τα δοκίμια αργιλίου βυθίστηκαν έπειτα στο κολλοειδές διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου και μετά αποσύρθηκαν αργά από το ενυδατωμένο λουτρό.

Οι πρόδρομες – βρεγμένες επιφάνειες υποστρωμάτων θερμάνθηκαν σε έναν φούρνο 100 °C για 30 min, ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης και να σχηματιστεί το ξηρό επίστρωμα.

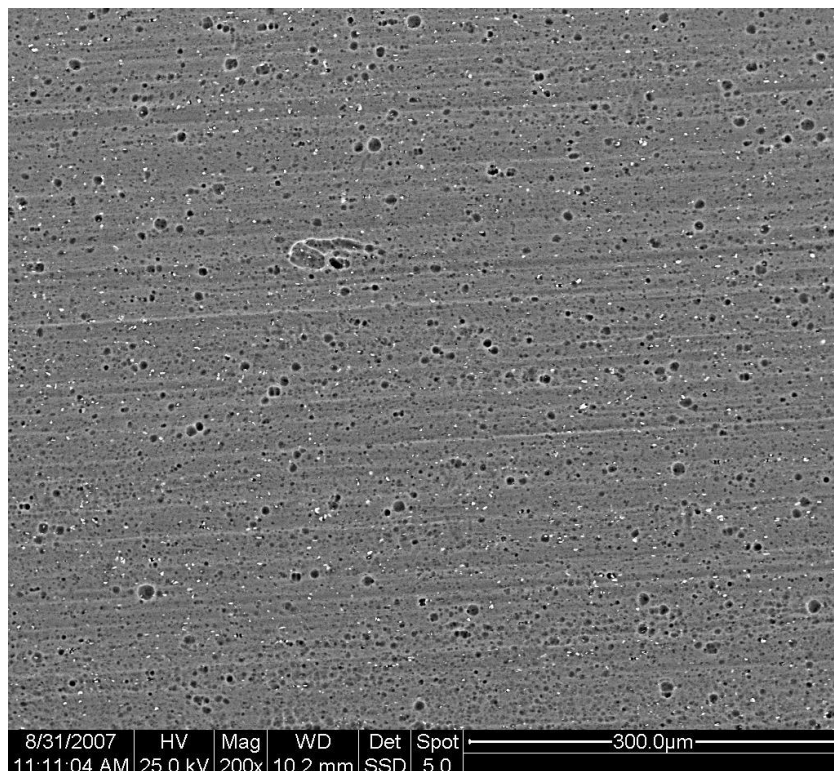
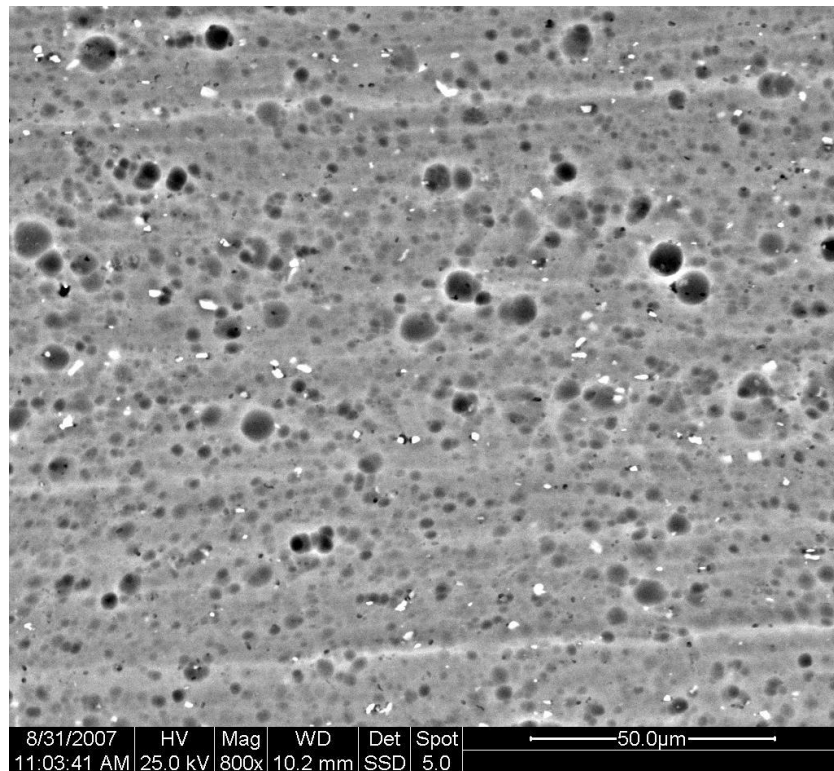
Τα επιστρώματα στη συνέχεια θερμάνθηκαν για 30 min στον αέρα σε θερμοκρασίες 200 °C, 250 °C και 300 °C (Πίνακας 5.3.2), για τον σχηματισμό των δεσμών Si–O–Me και για την ελαχιστοποίηση της ανάπτυξης ρωγμών στα επιστρώματα.

Πίνακας 5.3.2: Δοκίμια και αντίστοιχες θερμοκρασίες θέρμανσης.

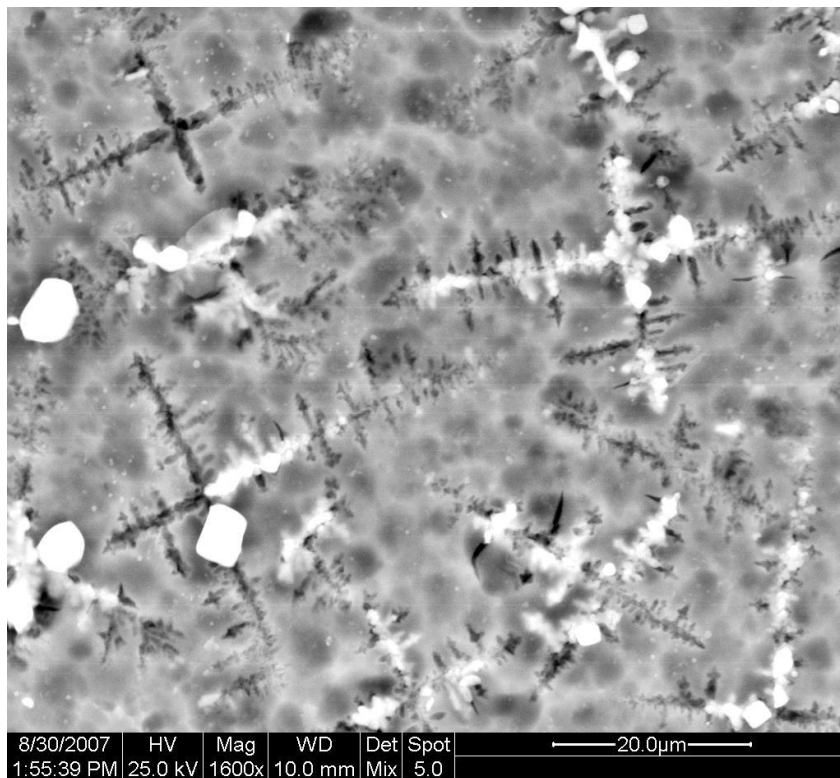
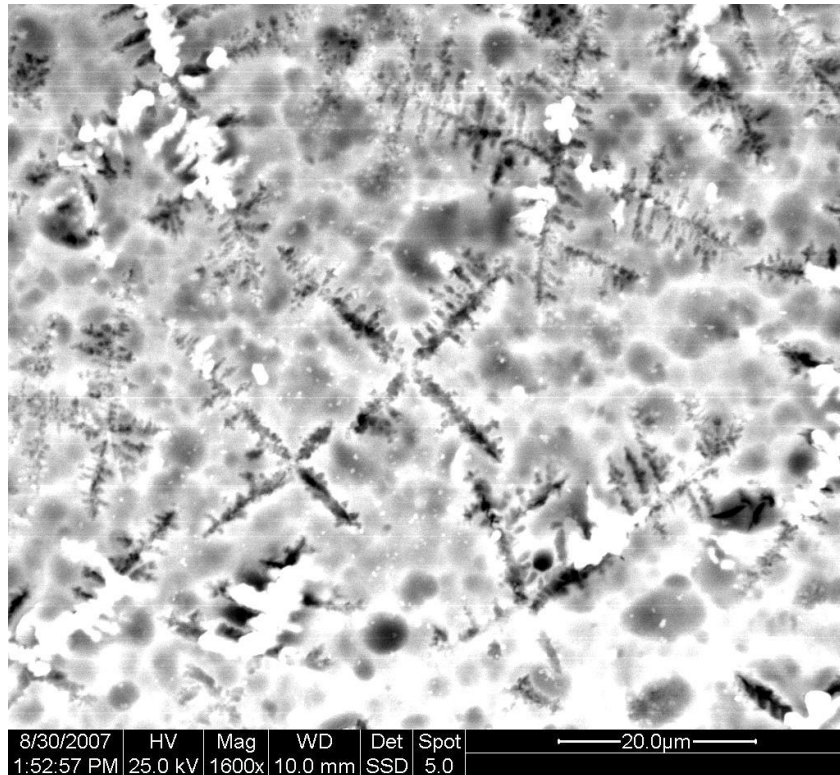
Δοκίμιο T14.200	Δοκίμιο T14.250	Δοκίμιο T14.300
Θέρμανση σε θερμοκρασία 200 °C επί 30 min	Θέρμανση σε θερμοκρασία 250 °C επί 30 min	Θέρμανση σε θερμοκρασία 300 °C επί 30 min

5.3.1

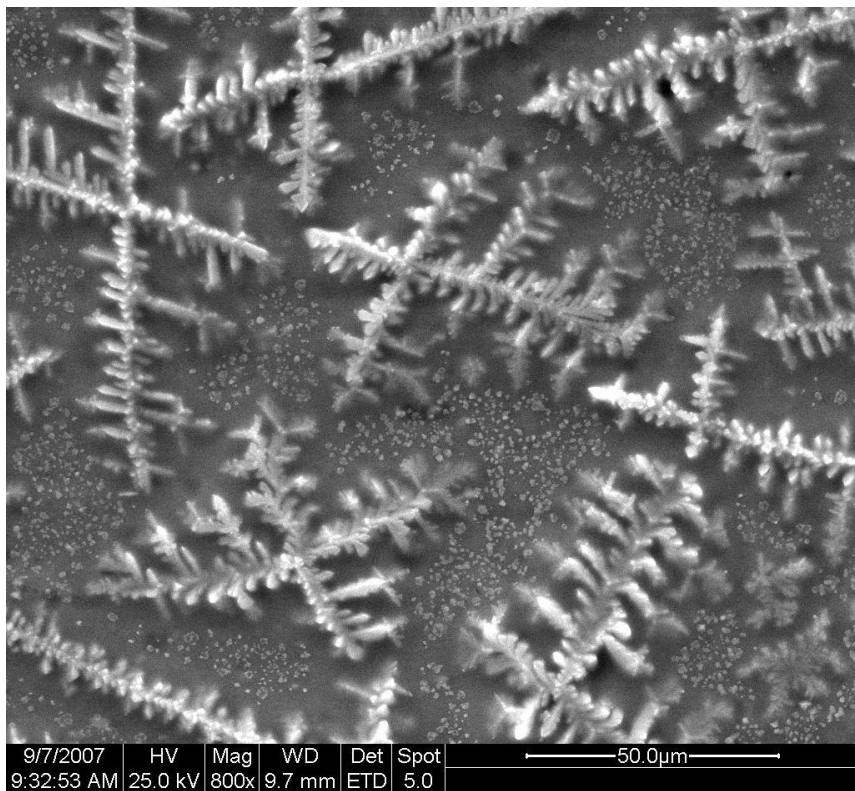
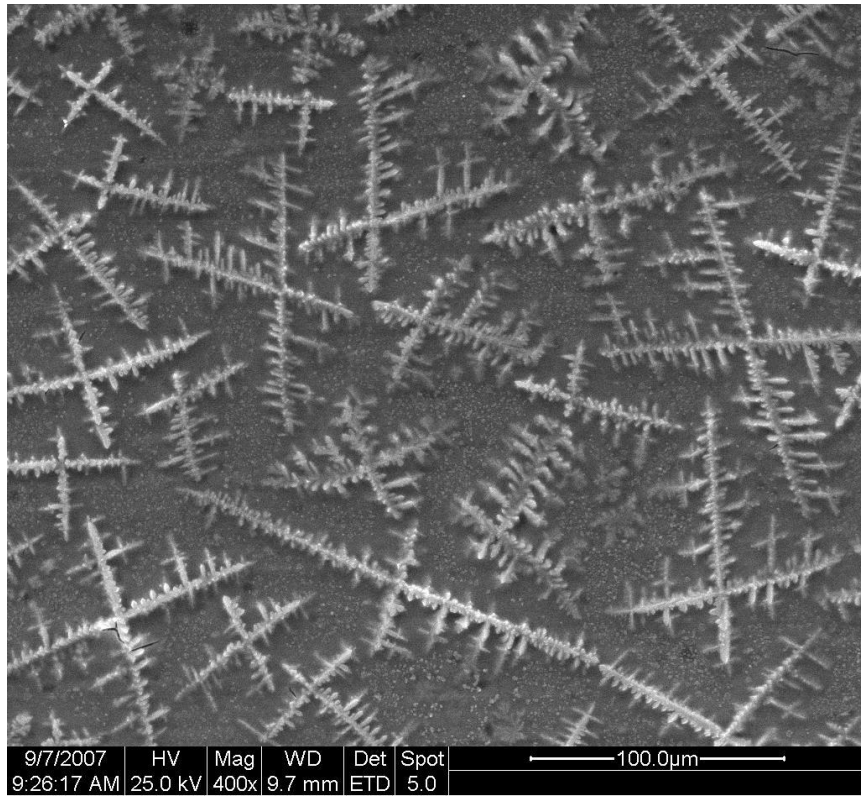
Εικόνες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)



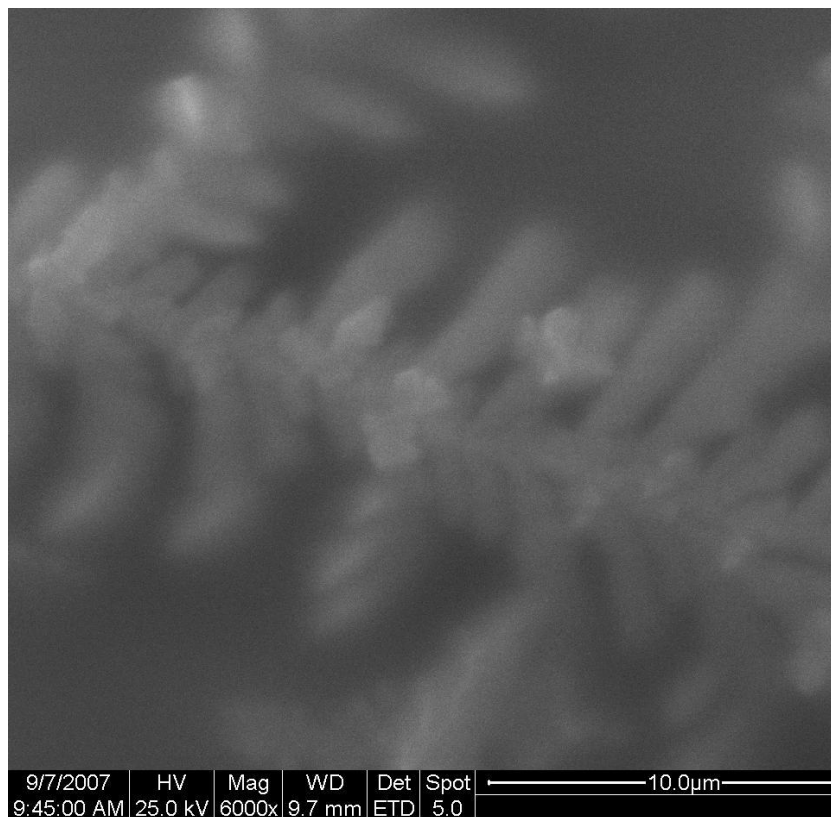
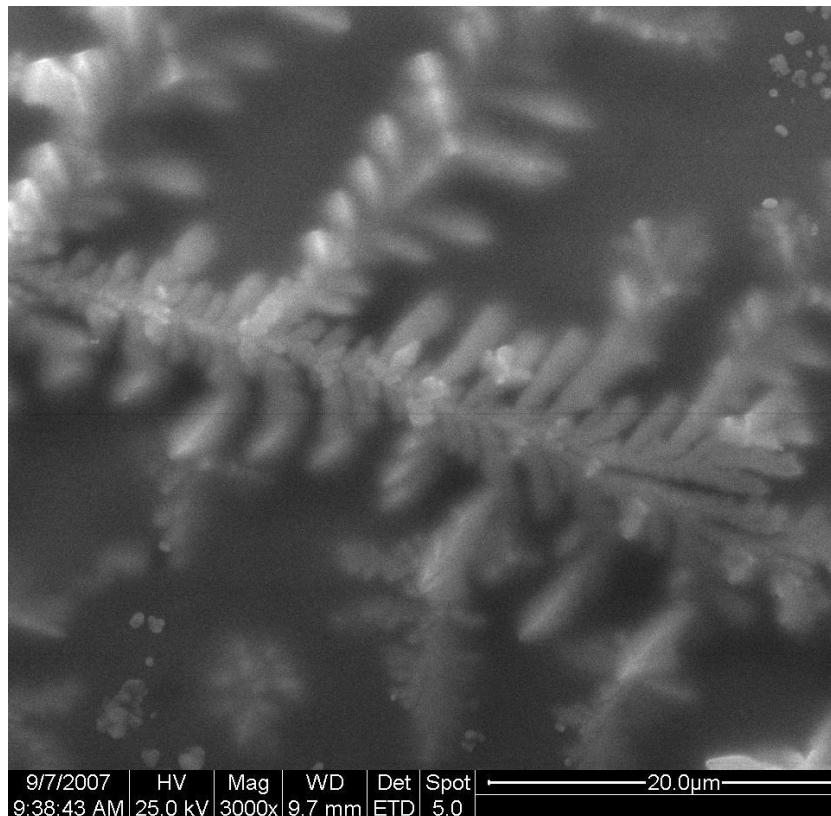
Εικόνα 5.3.3: Αλουμίνιο Tr.000 (άνω μεγέθυνση 800x, κάτω μεγέθυνση 200x)



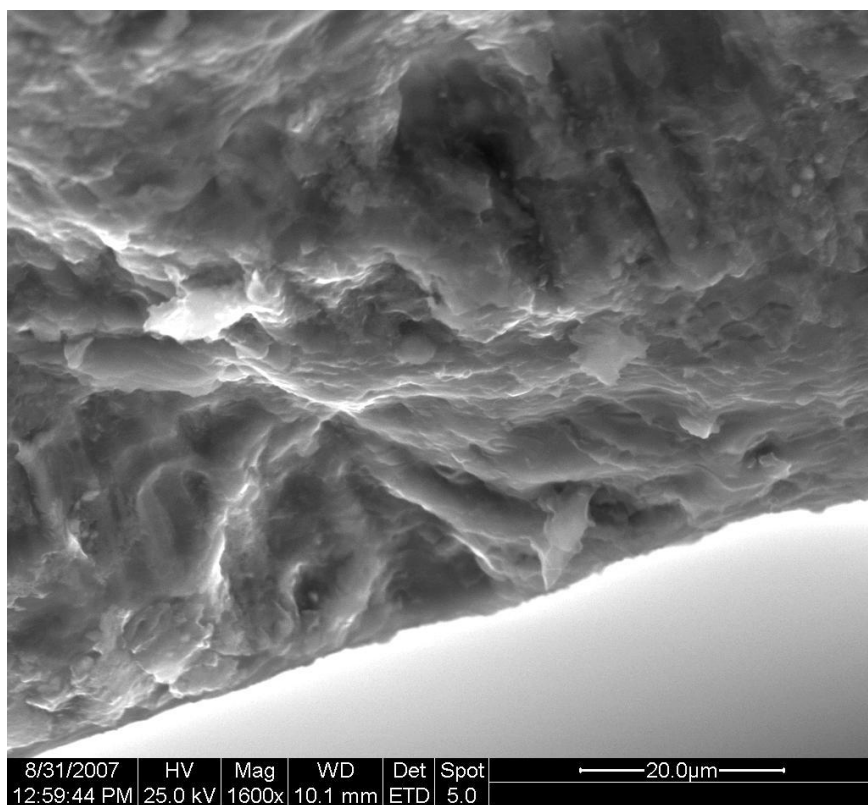
Εικόνα 5.3.4: Δοκίμιο αλουμινίου T14.200. Μεγέθυνση 1600x (άνω) και mix 1600x (κάτω)



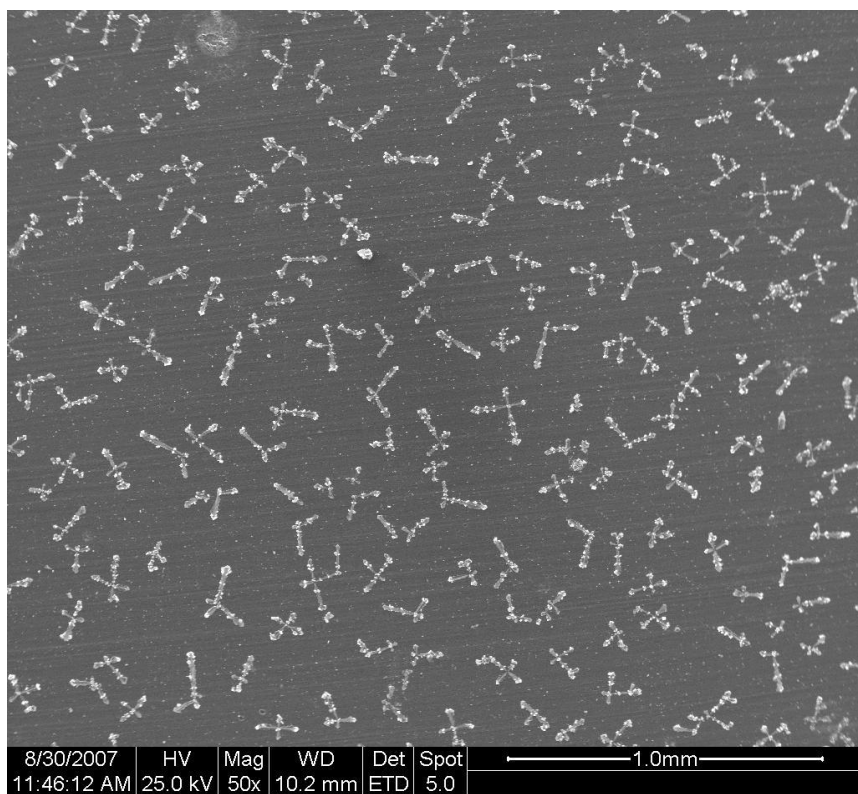
Εικόνα 5.3.5: Δοκίμιο αλουμινίου T14.250. Μεγέθυνση 400x (άνω) και 800x (κάτω)



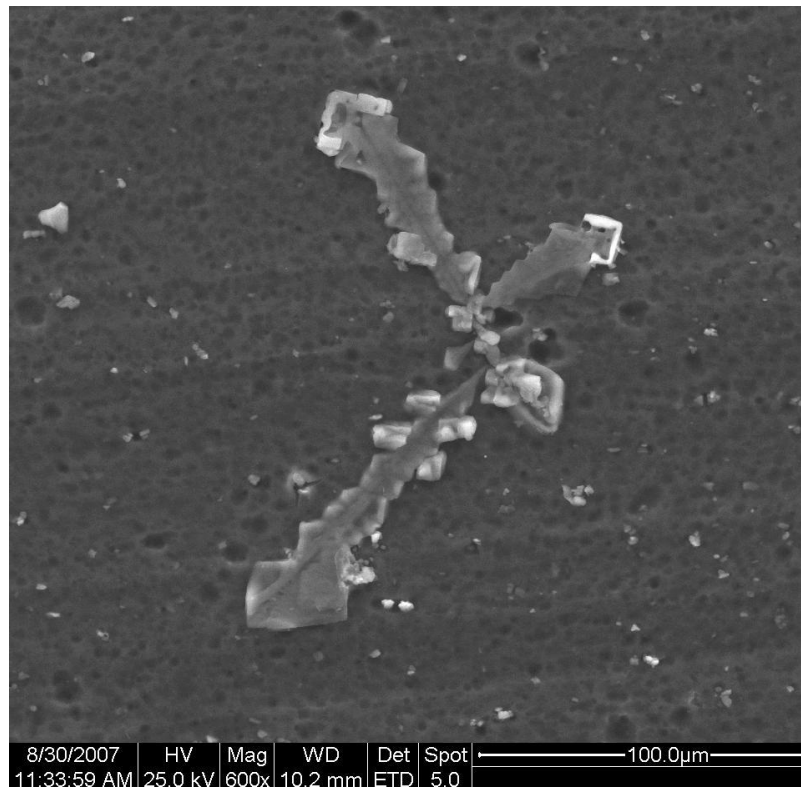
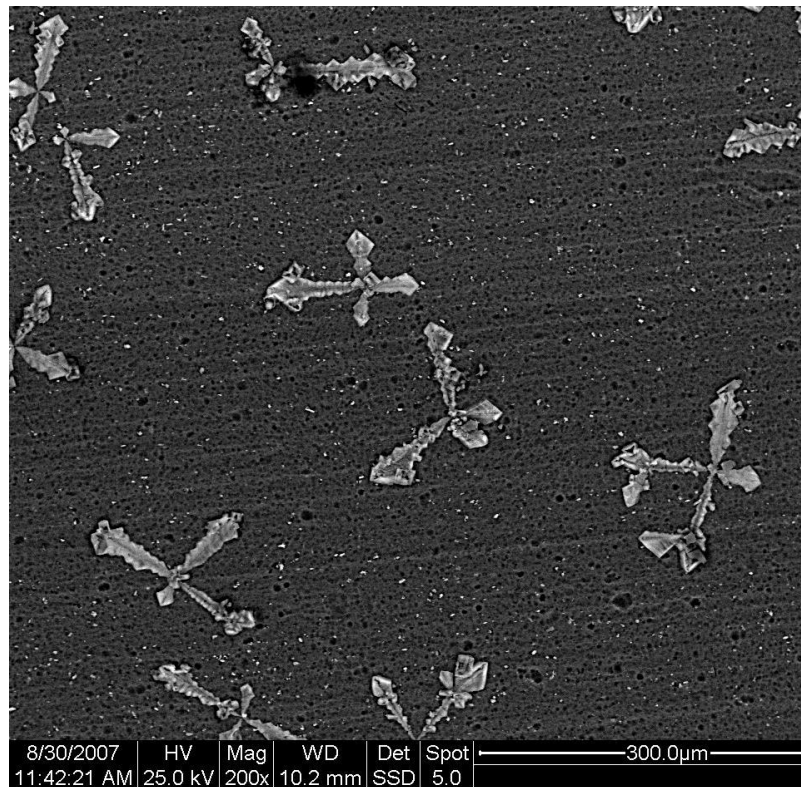
Εικόνα 5.3.6: Δοκίμιο Al T14.250. Μεγέθυνση 3000x (άνω) και 6000x (κάτω)



Εικόνα 5.3.7: Δοκίμο αλουμινίου T14.250 (τομή). Μεγέθυνση 1600x



Εικόνα 5.3.8: Δοκίμο αλουμινίου T14.300. Μεγέθυνση 50x



Εικόνα 5.3.9: Δοκίμιο Al T14.300. Μεγέθυνση 200x (άνω) και 600x (κάτω)

Στο δοκίμιο T14.200 έγινε μικροανάλυση με την μέθοδο EDS (Πίνακας 5.3.2) για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων σημείων της επιφάνειας. Συγκεκριμένα έγινε στοιχειακή ανάλυση στη περιοχή πάνω στους σχηματισμένους "δενδρίτες" και στο υπόβαθρό τους [75].

Πίνακας 5.3.2: Μετρήσεις μικροανάλυσης EDS στο δοκίμιο T14.200. Τα αποτελέσματα σε % w/w

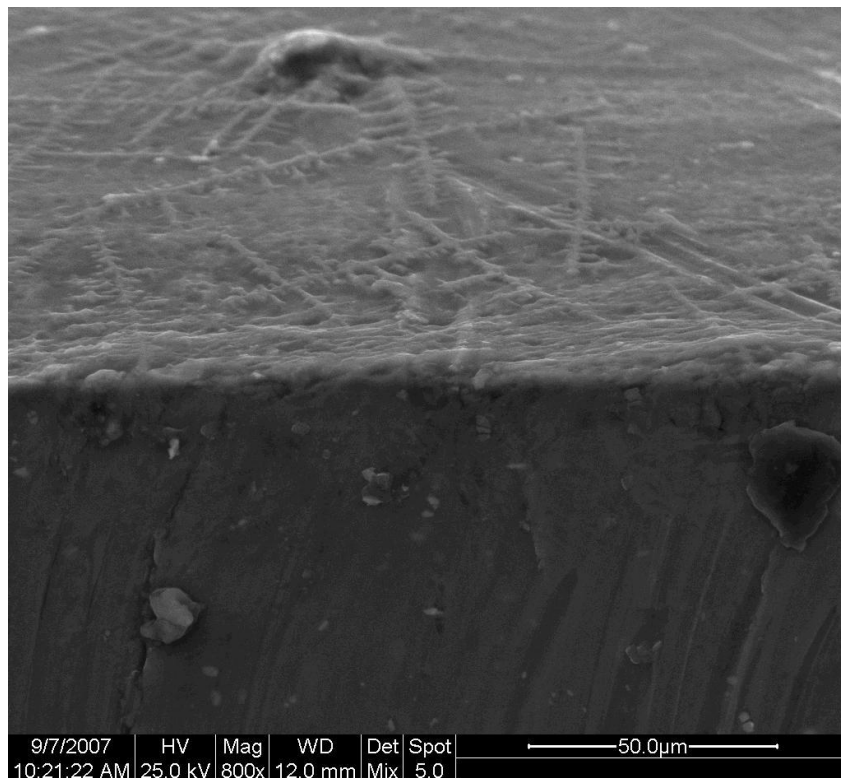
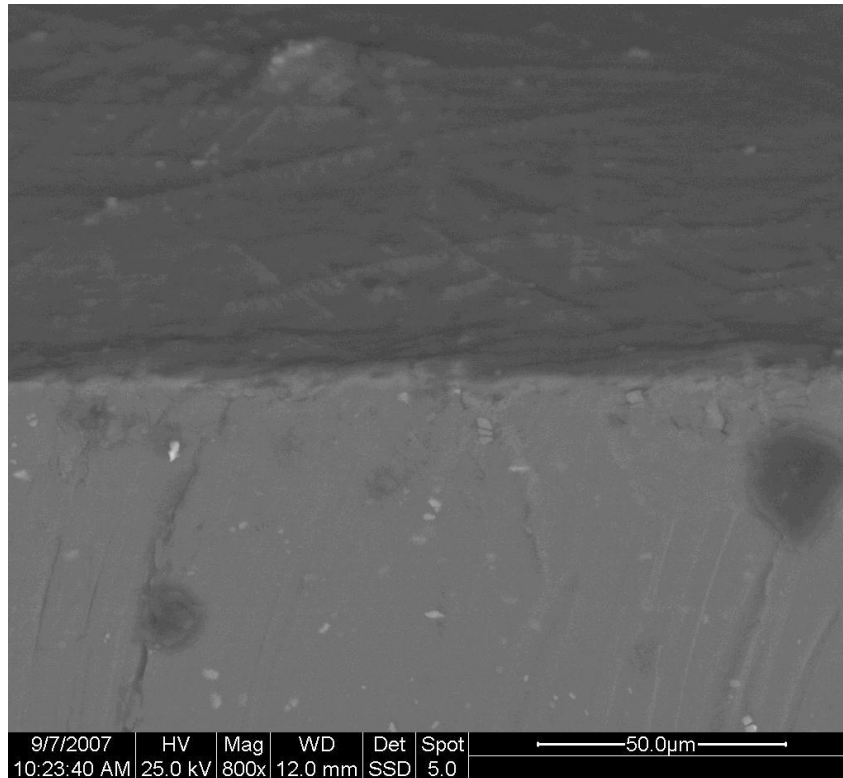
	Υπόβαθρο	Δενδρίτης
Al	54,52	34,10
Si	0,54	3,01
Zr	1,06	3,64
K	–	1,69
Mg	0,68	0,36
Na	1,25	0,68
Fe	–	0,76
C	35,13	41,47
O	4,59	10,06
Cl	2,23	4,24

Συμπεράσματα:

Από τις εικόνες SEM παρατηρούμε, ότι στην επιφάνεια των δοκιμίων έχουν σχηματισθεί δενδρίτες, οι οποίοι αναπτύσσονται σε όλη την επικαλυμμένη επιφάνεια, ενώ ανάμεσα στους δενδρίτες υπάρχει επικάλυψη (υπόβαθρο).

Η αυξημένη περιεκτικότητα των δενδριτών σε Zr, Si, O και Al σε σχέση με το υπόβαθρό τους και λαμβάνοντας υπ' όψη και τις απορροφήσεις από τα φάσματα FT-IR, υποδεικνύουν τον σχηματισμό δεσμών Si–O–Si, Zr-O-Al και Si–O–Zr.

5.3.1.1 Πάχος επίστρωσης



Εικόνα 5.3.10: Εικόνα τομής δοκιμίου T14.200 με επικάλυψη οργανοπυριτικών ενώσεων και ζirkόνιο της σύνθεσης 14 σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Από την εικόνα 5.3.10 (άνω και κάτω) υπολογίζεται το πάχος της

επίστρωσης σε 2-3 μm περίπου.[75]

5.3.2 Μετρήσεις φθορισμού ακτίνων-X (XRF)

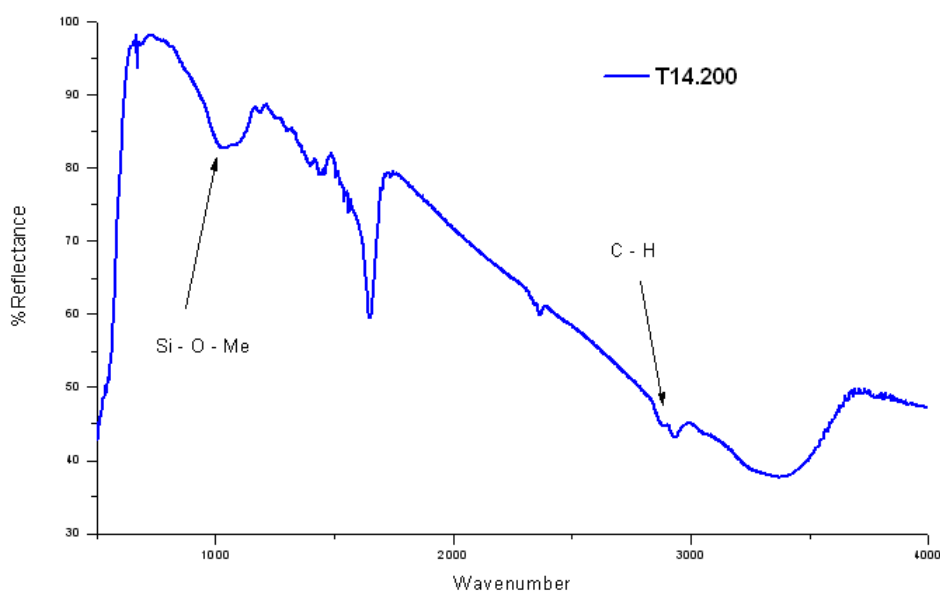
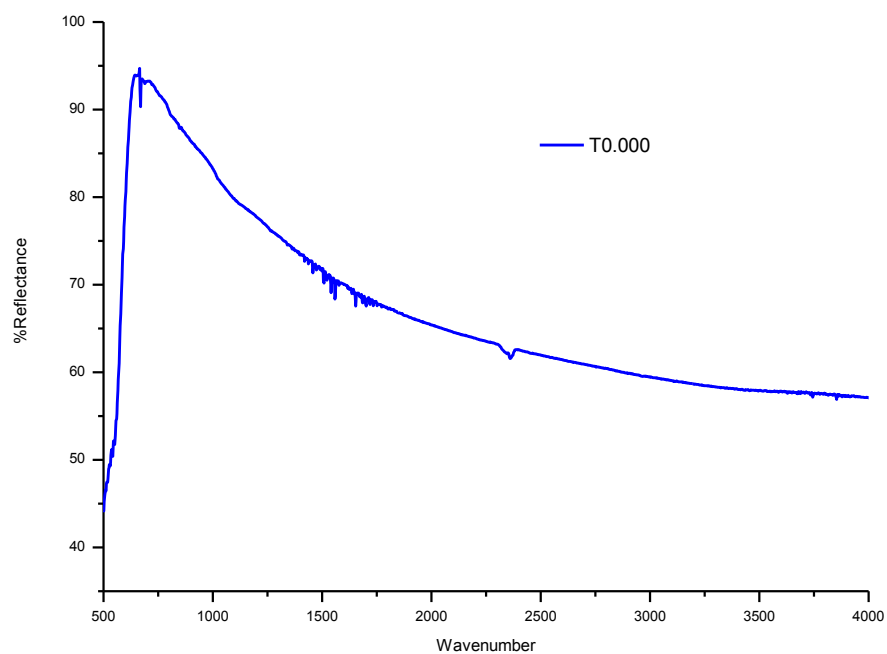
Οι μετρήσεις που ελήφθησαν με XRF αναφέρονται στον Πίνακα 5.3.3

Πίνακας 5.3.3: Μετρήσεις φθορισμού ακτίνων X (XRF) στα δοκίμια T14.200, T14.250 και T14.300. Τα αποτελέσματα αναφέρονται σε %w/w.

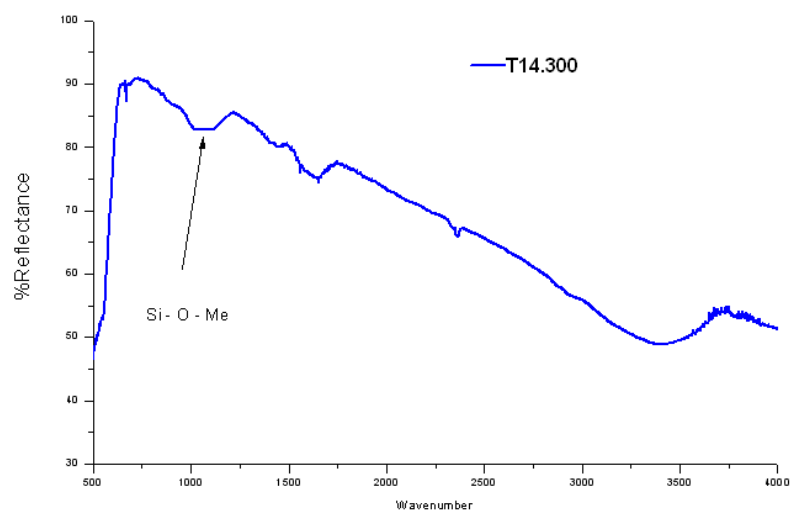
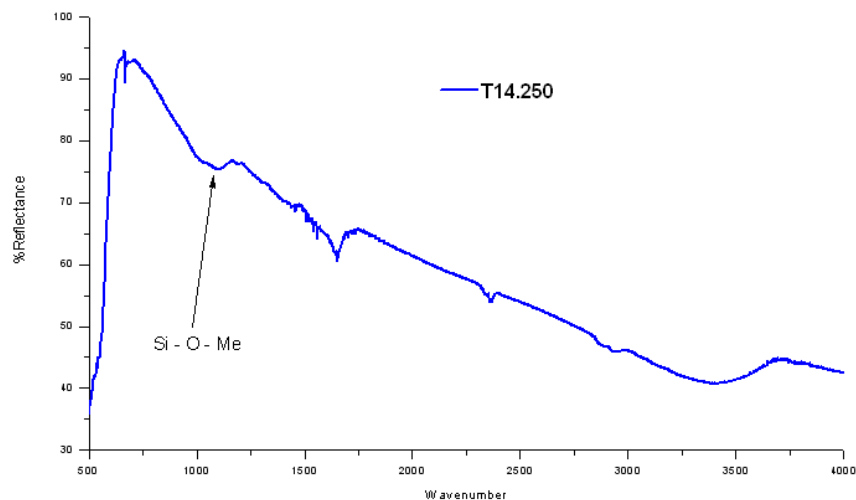
	Δοκίμιο Tr.000	Δοκίμιο T14.200	Δοκίμιο T14.250	Δοκίμιο T14.300
Al (%)	94,8000	92,4000	92,2000	90,9000
F (%)	4,7300	0,0000	0,0000	0,0000
Si (%)	0,0920	4,3000	4,0000	4,4000
K (%)	0,0000	0,6300	0,6570	0,8680
Mg (%)	0,2170	0,3100	0,3390	0,3000
Na (%)	0,0000	0,3000	0,3090	0,4790
Fe (%)	0,1310	0,2350	0,2460	0,2340
Cu (%)	0,0190	0,0250	0,0260	0,0250
Ti (%)	0,0110	0,0180	0,0180	0,0180
P (%)	0,0083	0,0000	0,0000	0,0000
Zr (%)	0,0000	0,0160	0,0160	0,0160
Ni (%)	0,0081	0,0110	0,0120	0,0110
Ga (%)	0,0034	0,0096	0,0096	0,0096
Zn (%)	0,0070	0,0096	0,0096	0,0076
S (%)	0,0024	0,0090	0,0093	0,0090
Mn (%)	0,0074	0,0080	0,0086	0,0052
Cr (%)	0,0019	0,0000	0,0000	0,0000
Cl (%)	0,0000	2,2000	2,1600	2,7100
Ca (%)	0,0070	0,0000	0,0049	0,0000

5.3.3 Φάσματα FT-IR

Στα διαγράμματα 5.3.1 και 5.3.2 φαίνονται τα φάσματα FT-IR των δοκιμίων T0.000, T14.200, T14.250 και T14.300.



Διάγραμμα 5.3.1: Φάσματα FT - IR των δοκιμίων T0.000 και T14.200.



Διάγραμμα 5.3.2: Φάσματα FT – IR των δοκιμίων T14.250 (άνω) και του T14.300 (κάτω).

Συμπεράσματα:

- Η ζώνη στη συχνότητα 1000 έως 900 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση των δεσμών Si–O–Me [95],[96]. Στα φάσματά μας πιστεύουμε ότι η ευρεία αιχμή στα 1000 cm^{-1} περίπου οφείλεται στο σχηματισμό δεσμών Si–O–Zr, Si–O–Al. Η μείωση της έντασης από το δοκίμιο T14.200 σταδιακά στο δοκίμιο T14.300, σε συνδυασμό και με τις

αντίστοιχες εικόνες SEM μας οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η κατάλληλη θερμοκρασία πυρόλυσης για τον σχηματισμό των δεσμών Si–O–Me είναι η θερμοκρασία των 200 °C.

- Η ταινία στα 3.500 cm^{-1} αποδίδεται στην παρουσία κρυσταλλικού νερού, το οποίο συμμετέχει στο πλέγμα. Η ταινία αυτή συνδυάζεται με αυτή στα 1600 cm^{-1} περίπου. Η κορυφή στα 1600 cm^{-1} στα δοκίμια που θερμάνθηκαν στους 250 °C και 300 °C σταδιακά εξασθενεί λόγω θέρμανσης σε μεγαλύτερη θερμοκρασία και απομάκρυνσης του νερού.

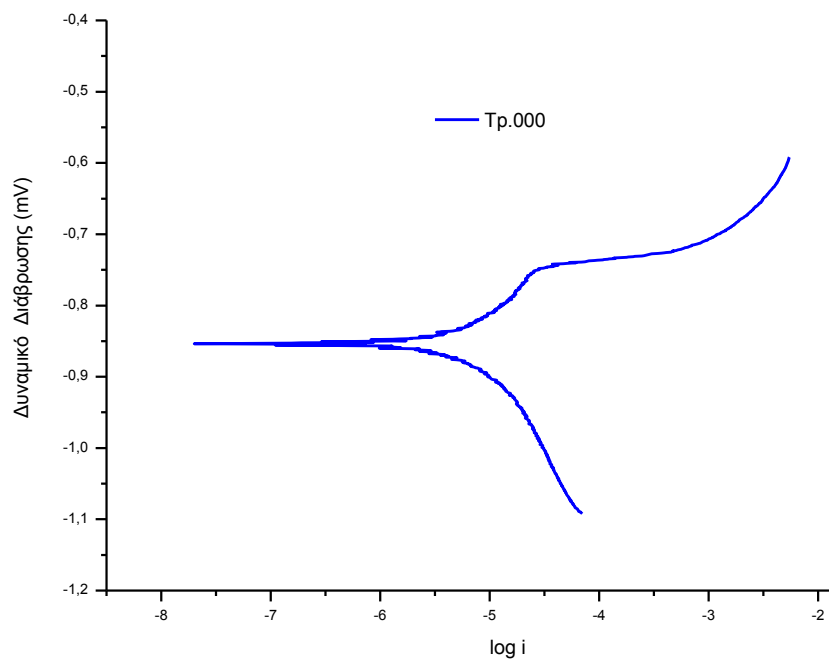
- Όπως αναφέρεται από μερικούς ερευνητές [97], οι αντιδράσεις συμπύκνωσης – αφυδάτωσης του υδροξειδίου του Ζιρκονίου, που περιέχουν τις μη γεφυρωμένες ομάδες υδροξυλίου επιτρέπουν το σχηματισμό των δεσμών Zr–O–Zr. Η ζώνη απορρόφησης σχετικά με αυτόν τον σύνδεσμο εμφανίζεται σε 710 cm^{-1} [75].

5.3.4 Καμπύλες πόλωσης (Τεχνική προεκβολής του Tafel)

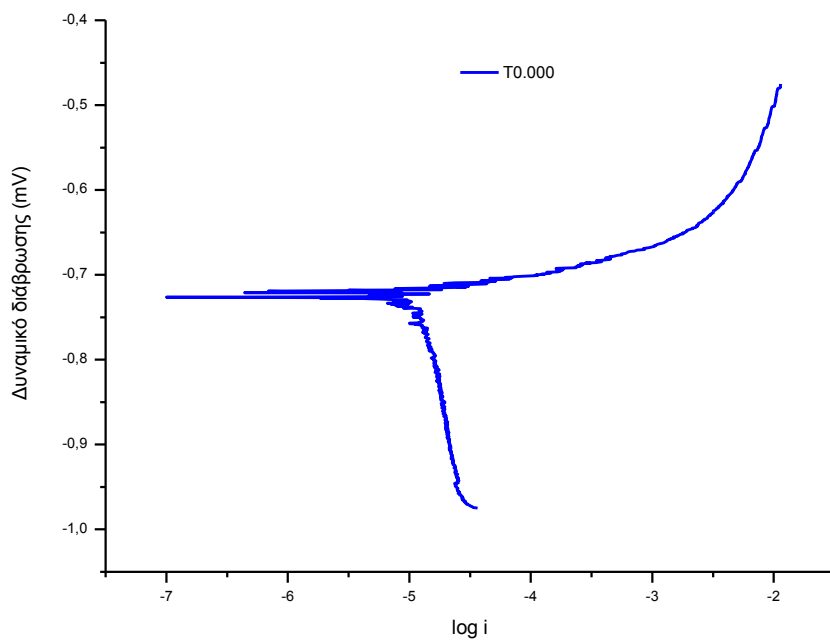
Τα μεταλλικά δοκίμια τοποθετήθηκαν σε διάλυμα NaCl περιεκτικότητας 3,0% w/v, πολώθηκαν 250mV ανοδικά και καθοδικά από το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} και καταγράφεται το ρεύμα σε λογαριθμική κλίμακα.

Η μεταβολή του δυναμικού έγινε με σάρωση ταχύτητας (0,2485 mV/sec), ώστε να αποκαθίσταται κάθε φορά σχεδόν μόνιμη κατάσταση. Αρχικά για μικρές αποκλίσεις από την τιμή του E_{cor} η καμπύλη πόλωσης δεν είναι γραμμική. Για μεγαλύτερες όμως η καμπύλη πόλωσης γίνεται γραμμική συνάρτηση μεταξύ του δυναμικού και του λογάριθμου της πυκνότητας ρεύματος (περιοχή Tafel). Η προέκταση μιας τέτοιας ευθείας μέχρι το δυναμικό E_{cor} επιτρέπει τον προσδιορισμό του I_{corr} .

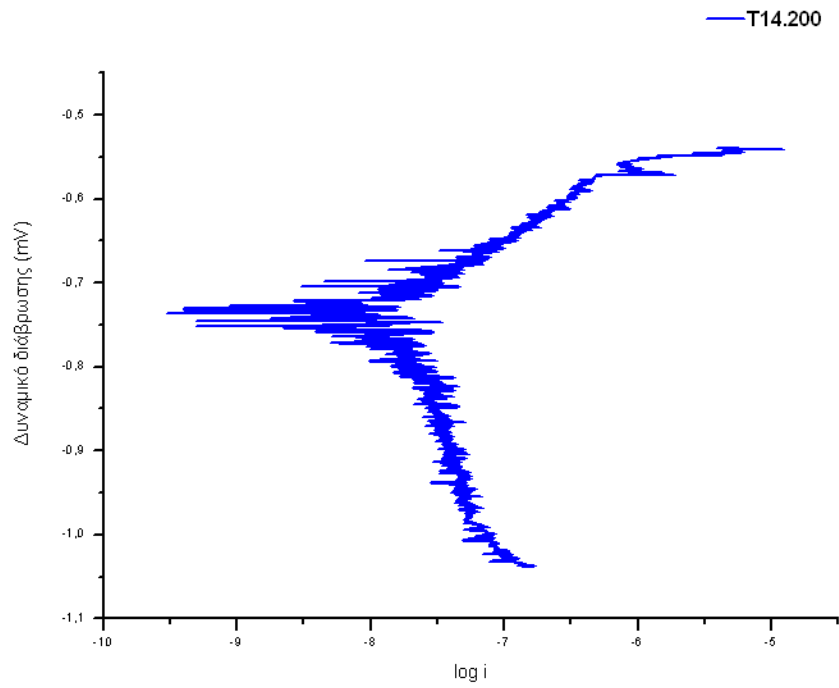
Οι μετρήσεις έγιναν σε Ποτεσιονστάτη / Γαλβανοστάτη (Εικ.5.2.13) της Applied Research μοντέλο 263 A, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, ηλεκτρόδιο καλομέλινα SCE ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{(\text{κορεσμένο})}$).



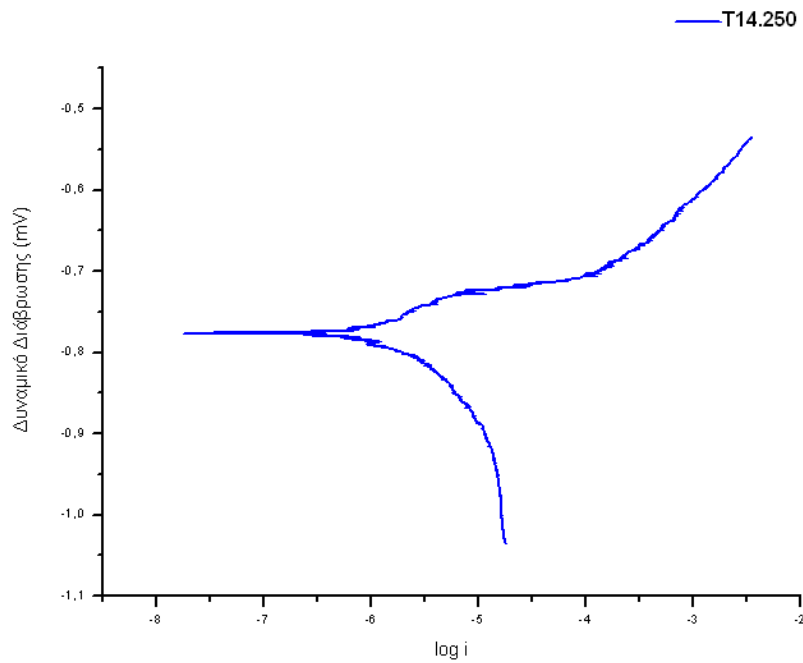
Διάγραμμα 5.3.3: Καμπύλες Tafel δοκιμίου Tr.000



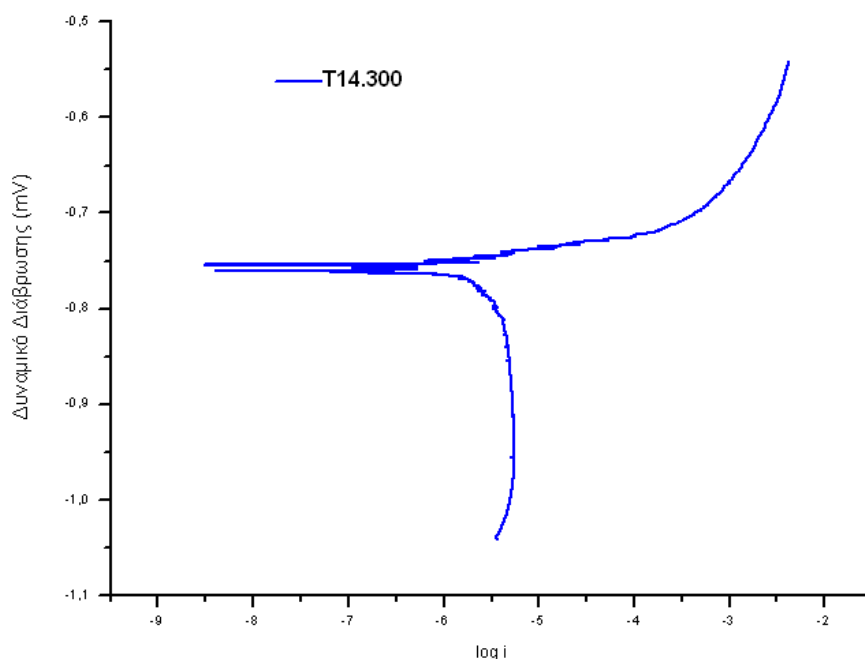
Διάγραμμα 5.3.4: Καμπύλη Tafel δοκιμίου T0.000.



Διάγραμμα 5.3.5: Καμπύλη Tafel δοκιμίου T14.200



Διάγραμμα 5.3.6: Καμπύλη Tafel δοκιμίου T14.250.



Διάγραμμα 5.3.7: Καμπύλη Tafel δοκιμίου T14.300.

Τα αποτελέσματα των καμπυλών πόλωσης μετά από την επεξεργασία τους, τα οποία αφορούν το δυναμικό διάβρωσης κατά την ισορροπία και την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (το οποίο μας δίνει το ρυθμό διάβρωσης των δοκιμίων), φαίνονται στον Πίνακα 5.3.3.

Πίνακας: 5.3.3: Δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης δοκιμίων T14.200, T14.250 και T14.300

	Δοκίμιο T0.000	Δοκίμιο T14.200	Δοκίμιο T14.250	Δοκίμιο T14.300
$E_{(I=0)}$ mV ως προς SCE	-727	-757	-776	-758
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	16,85	1,36	2,17	5,61

Συμπεράσματα:

- Για το δοκίμιο T14.200 υπολογίζεται μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με τα δοκίμια T0.000. Επίσης για το δοκίμιο T14.200 υπολογίζεται μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης και σε σχέση με τα δοκίμια T14.250 και T14.300, που έχουν επικάλυψη της ίδιας σύστασης, αλλά επεξεργασία σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες [75]. Η απόδοση προστασίας (Protection Efficiency - PE), της sol-gel επικάλυψης στο υπόστρωμα του κράματος αλουμινίου υπολογίζεται με τη σχέση: $PE (\%) = 100[1 - I_{CORR} / I_{CORR} (\gammaυμν\acute{o})]$, όπου $I_{CORR} (\gammaυμν\acute{o})$ και I_{CORR} οι πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης των γυμνών και επικαλυμμένων δοκιμίων, αντίστοιχα. Το PE των sol-gel επικαλύψεων των δοκιμίων T14.200 και T14.250 βρέθηκε, ότι είναι 91,93 % και 87,12 %, αντίστοιχα [114].

- Η συμπεριφορά του στο διαβρωτικό περιβάλλον κρίνεται ικανοποιητική. Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει, πράγματι, ότι η επικάλυψη που στηρίζεται στη **Σύνθεση 14** παρέχει αντιδιαβρωτική προστασία.

Η σύνθεση με βασικά συστατικά το TSPI (N-[3-(triethoxysilyl) propyl] - 4,5-dihydroimidazole)) και το προποξείδιο του ζirkονίου (IV), ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$) (σύνθεση 14) παρουσιάζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, όταν θερμανθεί στους 200 °C (δοκίμιο T14.200). Η θέρμανση στην θερμοκρασία αυτή επί 30 min κρίνεται καταλληλότερη σε σχέση με αυτές των 250 °C και 300 °C.

Η ανάπτυξη δενδριτών λόγω δημιουργίας κυρίως δεσμών Si-O-Si είναι εμφανείς στις φωτογραφίες SEM. Τα φάσματα FT-IR έδωσαν κορυφές που αποδεικνύουν την ύπαρξη τέτοιων δεσμών που δημιουργήθηκαν μέσω των αντιδράσεων συμπύκνωσης στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η διαφορετική σύσταση των δενδριτών, σε σχέση με την υπόλοιπη επιφάνεια του δοκιμίου, αποδεικνύεται με την ανάλυση EDS στα δοκίμια. (αυξημένη περιεκτικότητα σε Si, O και Zr) Πίνακας 5.3.3.

Διαπιστώθηκε ότι η ρύθμιση του pH των πρόδρομων διαλυμάτων έχει επίδραση στην συμπεριφορά του υμένα. Αρχικά απαιτείται χαμηλό pH=1,1 για να γίνει όξινη υδρόλυση και στη συνέχεια χρειάζεται εξουδετέρωση. Όπως περιγράφεται από διάφορους ερευνητές [93],[94], η μικροδομή του επικάλυψης μπορεί να αλλάξει από το διαφορετικό ποσοστό του πολυμερισμού των μορίων του κολλοειδούς διαλύματος. Η έκταση της αύξησης του πολυμερισμού του κολλοειδούς διαλύματος σε ένα υδάτινο μέσο, εξαρτάται πρώτιστα από το pH του πρόδρομου διαλύματος.

5.4. Αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις Al με συνδυασμό ενώσεων του Zr και Ti

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων θα συνδυάσουμε ενώσεις του Ζιρκονίου και Τιτανίου για να αναπτύξουμε μια νέα σύνθεση, η οποία θα βελτιώνει την αντιδιαβρωτική προστασία του Αλουμινίου. Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιήσαμε για τη σύνθεσή μας είναι:

Διάλυμα εξαφθοροτιτανικού οξέος (H_2TiF_6): 60 % w/w – 1,675 g/cm³,

Διάλυμα εξαφθοροζιρκονικού οξέος (H_2ZrF_6): 50 % w/w – 1,512 g/cm³,

Διάλυμα υδροφθορίου (HF): 48 % w/w – 1,15 g/cm³ και

Αμμώνιο υδρογόνο διφθορίδιο (NH_4HF_2 ή $NH_4F \cdot HF$): 1,5 g/cm³. Τα ανωτέρω υλικά προμηθευτήκαμε από την Sigma-Aldrich.

Η σύσταση της σύνθεσής μας (σύνθεση – 15) κυμαίνεται από 2-4 % σε H_2TiF_6 , 1-2 % σε H_2ZrF_6 , 3-7 % σε NH_4HF_2 , 0,5-1,5 % σε HF και 85-95 % νερό. Η σύνθεσή μας έχει παρεμφερή σύσταση με το βιομηχανικό προϊόν της Chemetall τύπου: Gardobond x4707 E4.

Τα οξέα H_2TiF_6 και H_2ZrF_6 προκαλούν αντιδράσεις μετατροπής της επιφάνειας των δοκιμίων και σχηματίζουν πάνω σε αυτήν TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , AlF_3 και άλλες ενώσεις πολύπλοκης σύνθεσης με συνδυασμό των στοιχείων Ti, Zr, Al, F και O.

Η εφαρμογή της σύνθεσής μας σε δοκίμια Al και η σειρά των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε σύγχρονη Βιομηχανική Μονάδα κατεργασίας και παραγωγής ηλεκτροστατικά βαμμένου Al, για να αντιμετωπίσουμε άμεσα τα ανακύπτοντα προβλήματα σε πραγματικές συνθήκες εφαρμογής, αλλά και για να χρησιμοποιήσουμε το σύγχρονο εργαστηριακό εξοπλισμό που αφορά τον ποιοτικό έλεγχο των παραγομένων δοκιμίων.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι αυτή που διεθνώς ακολουθείται με βάση τις πιστοποιημένες επιφανειακές κατεργασίες αλουμινίου Qualicoat που εμπεριέχουν μια ενισχυμένη επιφανειακή προεπεξεργασία πριν από την κυρίως χημική επεξεργασία, η οποία προηγείται της βαφής και οι οποίες πληρούν τις απαιτήσεις του SEASIDE CLASS - ΠΑΡΑΘΑΛΑΣΣΙΑ ΚΛΑΣΗ.

Αυτές οι προδιαγραφές, περιγράφουν τις απαιτήσεις για την μεγαλύτερη προσβολή της επιφάνειας και τον τρόπο που γίνεται αυτό το είδος της επιφανειακής επεξεργασίας, ως προεπεξεργασία πριν την χρωμάτωση ή άλλη sol-gel επεξεργασία.

Η συγκεκριμένη προεπεξεργασία περιλαμβάνει όξινη απολίπανση & όξινη προσβολή του μετάλλου πριν την μετατροπή της επιφάνειας και την βαφή των διατομών αλουμινίου, με σκοπό την μεγαλύτερη προστασία από την διάβρωση σε ιδιαίτερα επιβαρυσμένο περιβάλλον (π.χ. παραθαλάσσιο ή βιομηχανικό). Η προσβολή πρέπει να αφαιρέσει συνολικά, τουλάχιστον $2 \text{ g} / \text{m}^2$ μετάλλου με ελάχιστο όριο αφαίρεσης για κάθε έναν από τους αλκαλικούς και όξινους κύκλους επεξεργασίας, το $0,5 \text{ g} / \text{m}^2$.

Η μέτρηση της προσβολής υπολογίζεται από την απώλεια βάρους που υφίσταται η επεξεργαζόμενη επιφάνεια σε g/m^2 και εξαρτάται από τις συνθήκες θερμοκρασίας λειτουργίας των σχετικών λουτρών (μπάνιων) και του χρόνου επεξεργασίας. Για εγκαταστάσεις ψεκασμού, θα πρέπει να γνωρίζουμε την καμπύλη που αντιπροσωπεύει την σχέση μεταξύ της προσβολής με εμβάπτιση και προσβολής με ψεκασμό. Η μέθοδος ξεκινάει με την φάση της αλκαλικής προσβολής, όπου μετράται η επιφάνεια της τομής αναφοράς (S =χημική επιφάνεια) και ακολουθεί απολίπανση της διατομής με ακετόνη. Ακολουθεί ζύγισμα (P_1) και εμβάπτιση στο αλκαλικό λουτρό (μπάνιο). Γίνεται ξέπλυμα με μη επεξεργασμένο άφθονο νερό, ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και στέγνωμα με αλκοόλη ή ακετόνη. Μετά το ξέπλυμα, το προφίλ ξαναζυγίζεται (P_2). Ακολούθως εμβαπτίζεται στο όξινο λουτρό, γίνεται ξέπλυμα με μη επεξεργασμένο άφθονο νερό ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και στέγνωμα με αλκοόλη ή ακετόνη. Μετά το ξέπλυμα, το προφίλ ξαναζυγίζεται (P_3).

Ο βαθμός όξινης προσβολής (R_2) εκφράζεται χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$R_2 = (P_2 - P_3) / S \text{ σε } \text{g}/\text{m}^2.$$

Στη συγκεκριμένη βιομηχανική γραμμή θα ακολουθήσουμε μόνο στάδιο όξινης απολίπανσης, στάδιο όξινης προσβολής και τέλος στάδιο μετατροπής της επιφάνειας.

5.4.1 Υπολογισμός του βαθμού προσβολής σε κάθετη γραμμή

Σε μια κάθετη γραμμή βαφής, ο βαθμός προσβολής μπορεί να μετρηθεί, τοποθετώντας το δοκίμιο κατευθείαν στην γραμμή παραγωγής και μετρώντας το βάρος του πριν και μετά την προσβολή. Από τη στιγμή που μια κάθετη γραμμή παραγωγής έχει ένα απροσπέλαστο τούνελ, δεν είναι δυνατή η αφαίρεση του δοκιμίου και το ζύγισμα του μετά την προσβολή. Αυτό σημαίνει, ότι πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένας συντελεστής μετατροπής για την μετατροπή του βαθμού ικανότητας προσβολής των προϊόντων με εμβάπτιση και σε ψεκασμό (ο συντελεστής δίνεται από τον προμηθευτή των χρησιμοποιούμενων προϊόντων). Για παράδειγμα, ένας συντελεστής 0,9 σημαίνει ότι, αν ο βαθμός προσβολής είναι $3,0 \text{ g}/\text{m}^2$ στην εμβάπτιση, ο βαθμός προσβολής χρησιμοποιώντας το ίδιο προϊόν για προσβολή με ψεκασμό

είναι $3,0\text{g} \times 0,9 = 2,7\text{g}/\text{m}^2$. Επειδή ο βαθμός προσβολής δεν μπορεί να μετρηθεί σε μια κάθετη γραμμή, μετρήσαμε αυτόν με εμβάπτιση και τον μετατρέψαμε σε προσβολή με ψεκασμό, χρησιμοποιώντας τον συντελεστή μετατροπής.

Ο χρόνος προσβολής μπορεί να προσδιορισθεί από τη διαίρεση του ωφέλιμου μήκους (L) του τούνελ όπου ψεκάζεται το προϊόν, διαιρεμένος με την γραμμική ταχύτητα της γραμμής ($T=L/S$). Λαμβάνεται ένα μικρό δείγμα του διαλύματος που χρησιμοποιείται για την προσβολή του μετάλλου στην γραμμή ψεκασμού και εμβαπτίζεται σε αυτό ένα δοκίμιο για χρονική διάρκεια T. Μετά το ξέπλυμα μετράται η διαφορά σε βάρος (πριν και μετά την προσβολή) και διαιρείται από το μέγεθος της επιφάνειας του δοκιμίου για να έχουμε τον βαθμό προσβολής από την εμβάπτιση. Ο βαθμός προσβολής με ψεκασμό υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας τον βαθμό προσβολής που έχουμε από την εμβάπτιση του δοκιμίου με τον συντελεστή μετατροπής εμβάπτισης/ψεκασμού. Αν η γραμμή έχει δύο διαφορετικούς κύκλους προσβολής, τότε η διαδικασία υπολογισμού γίνεται για τον κάθε κύκλο ξεχωριστά και μετά προστίθενται τα αποτελέσματα του κάθε κύκλου ώστε να βγει το σύνολο του βαθμού προσβολής.

Οι απαραίτητοι έλεγχοι πραγματοποιήθηκαν σε δοκίμια κράματος Al -5005 διαστάσεων 10x5 cm.

5.4.2 Παραγωγική διαδικασία

Η παραγωγική διαδικασία την οποία ακολουθήσαμε απαρτίζεται από τα εξής τέσσερα στάδια:

- 1^ο Στάδιο: Χημική προεργασία (Τούνελ προεργασίας)
- 2^ο Στάδιο: Στέγνωμα (Στεγνωτήριο)
- 3^ο Στάδιο: Βαφή (Καμπίνες βαφής)
- 4^ο Στάδιο: Φούρνος (Πολυμερισμού)

5.4.2.1 Χημική προεργασία

Το στάδιο της χημικής προεργασίας πραγματοποιείται σε τρία λουτρά:

1^ο Λουτρό: Όξινη απολίπανση

Για την όξινη απολίπανση χρησιμοποιήσαμε βιομηχανικό προϊόν (**CHEMETALL, Gardoclean S5244**), το οποίο στηρίζεται στο τετραφθοροβορικό οξύ και περιείχε το πρόσθετο απολίπανσης G501.

- Η ταχύτητα ροής ήταν : 0,027 m/s
- Το μήκος του τούνελ της όξινης απολίπανσης είναι: 2,1m
- Ο χρόνος διάρκειας της όξινης απολίπανσης είναι: 78 sec
- Θερμοκρασία 35 °C

Μετά την ολοκλήρωση της όξινης απολίπανσης ακολούθησε πολύ καλό ξέπλυμα των δοκιμίων με απιονισμένο νερό.

2^ο Λουτρό: Όξινη προσβολή

Για την επίτευξη της όξινης προσβολής χρησιμοποιήσαμε βιομηχανικό προϊόν της εταιρίας Chemetall τύπου: Gardoclean 5244

- Η ταχύτητα ροής ήταν : 0,027 m/s
- Το μήκος του τούνελ της όξινης προσβολής είναι: 5,2m
- Ο χρόνος διάρκειας της όξινης προσβολής είναι: 193 sec
- Θερμοκρασία 35 °C

Μετά την ολοκλήρωση της όξινης προσβολής ακολούθησε πολύ καλό ξέπλυμα των δοκιμίων με απιονισμένο νερό.

3^ο Λουτρό: Μετατροπή της επιφάνειας (Conversion coating)

Για την μετατροπή της επιφάνειας χρησιμοποιήσαμε τη σύνθεση-15 που περιέχει, ως κύρια συστατικά το H_2TiF_6 και το H_2ZrF_6 .

- Η ταχύτητα ροής ήταν : 0,027 m/s
- Το μήκος του τούνελ της μετατροπής επιφανείας είναι: 1,70m
- Ο χρόνος διάρκειας της μετατροπής της επιφάνειας είναι: 63 sec
- Θερμοκρασία 30 °C

Μετά την ολοκλήρωση της μετατροπής της επιφάνειας ακολούθησε πολύ καλό ξέπλυμα των δοκιμίων με απιονισμένο νερό θερμοκρασίας 25 °C.

5.4.2.2 Στέγνωμα

Αφού ολοκληρώθηκε η χημική προεργασία, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στον φούρνο στεγνώματος προκειμένου να στεγνώσουν. Η θερμοκρασία στεγνώματος είναι 80 °C και διαρκεί 20 min περίπου.

5.4.2.3 Βαφή

Η μέθοδος βαφής την οποία ακολουθήσαμε ήταν ηλεκτροστατική βαφή, την οποία επιτύχαμε τοποθετώντας τα δοκίμια μας στις καμπίνες βαφής. Η πούδρα που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Interpon D 1094 της εταιρείας *Akzo Nobel Powder Coatings Ltd.*

5.4.2.4 Φούρνος πολυμερισμού

Αφού ολοκληρώσαμε την βαφή των δοκιμίων μας τα τοποθετήσαμε στον φούρνο πολυμερισμού, όπου παρέμειναν για χρόνο 20 min στους 190 °C.

5.4.2.5 Κωδικοποίηση δοκιμίων επεξεργασίας

Με την ανωτέρω βιομηχανική επεξεργασία προετοιμάστηκαν δοκίμια Al-5005. Στα δοκίμια αυτά αναφέρονται αναλυτικά για καθένα εξ αυτών η προκατεργασία που έγινε καθώς και η εξωτερική επικάλυψη με ηλεκτροστατική βαφή, ως εξής: $T_{\Delta \cdot X \Psi \Omega}$:

Ο αριθμός Δ αντιστοιχεί στον αριθμό του πειράματος seaside class.

Ο αριθμός X αντιστοιχεί στον αριθμό της ηλεκτροστατικής βαφής, όπου για $X \neq 0$ σημαίνει, ότι έγινε και για $X=0$, ότι δεν έγινε ηλεκτροστατική βαφή.

Ο αριθμός Ψ αντιστοιχεί στον αριθμό της μετατροπής της επιφάνειας (conversion coatings), όπου για $\psi \neq 0$ σημαίνει, ότι έγινε και για $\psi=0$, ότι δεν έγινε μετατροπή.

Ο αριθμός Ω αντιστοιχεί στον αριθμό της επεξεργασίας seaside class δηλαδή "Όξινη Απολίπανση" και "Όξινη Αποξείδωση", όπου για $\Omega \neq 0$ σημαίνει ότι έγινε και για $\Omega=0$, ότι δεν έγινε επεξεργασία seaside class.

Το **δοκίμιο T15.000** είναι το δοκίμιο αναφοράς (blanco), το οποίο δεν έχει δεχθεί καμία επεξεργασία προστασίας.

Τα **δοκίμια T15.001, T15.002 και T15.003** (Εικόνα 5.4.1) δέχθηκαν επεξεργασία seaside class δηλαδή "Όξινη Απολίπανση" και "Όξινη Αποξείδωση", με τον τρόπο και τα υλικά που αναφέρθηκαν ανωτέρω.

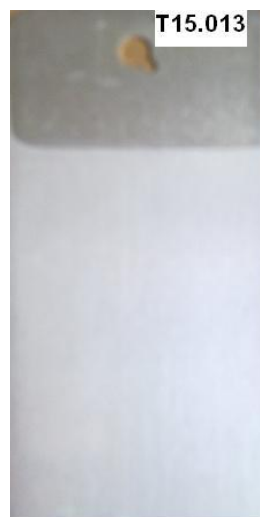
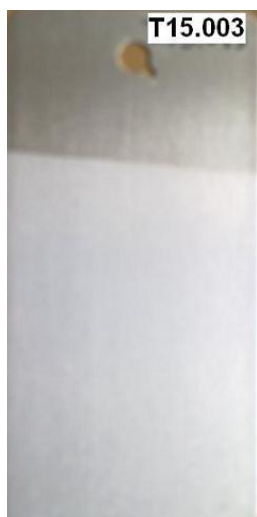
Τα **δοκίμια T15.011, T15.012 και T15.013** (Εικόνα 5.4.1) δέχθηκαν επεξεργασία seaside class δηλαδή "Όξινη Απολίπανση", "Όξινη Αποξείδωση" και μετατροπή της επιφάνειας (conversion coatings) με τον τρόπο και τα υλικά που αναφέρθηκαν ανωτέρω.

Τα δοκίμια T15.111 και T15.112 δέχθηκαν επεξεργασία seaside class δηλαδή "Όξινη Απολίπανση", "Όξινη Αποξείδωση", μετατροπή της επιφάνειας (conversion coatings) και τέλος ηλεκτροστατική βαφή με τον τρόπο και τα υλικά που αναφέρθηκαν ανωτέρω.

Το δοκίμιο T15.103 δέχθηκε επεξεργασία seaside class δηλαδή "Όξινη Απολίπανση", "Όξινη Αποξείδωση" και τέλος ηλεκτροστατική βαφή με τον τρόπο και τα υλικά που αναφέρθηκαν ανωτέρω.

Κωδικοποίηση δοκιμών με βάση την κατεργασία: T15.XΨΩ

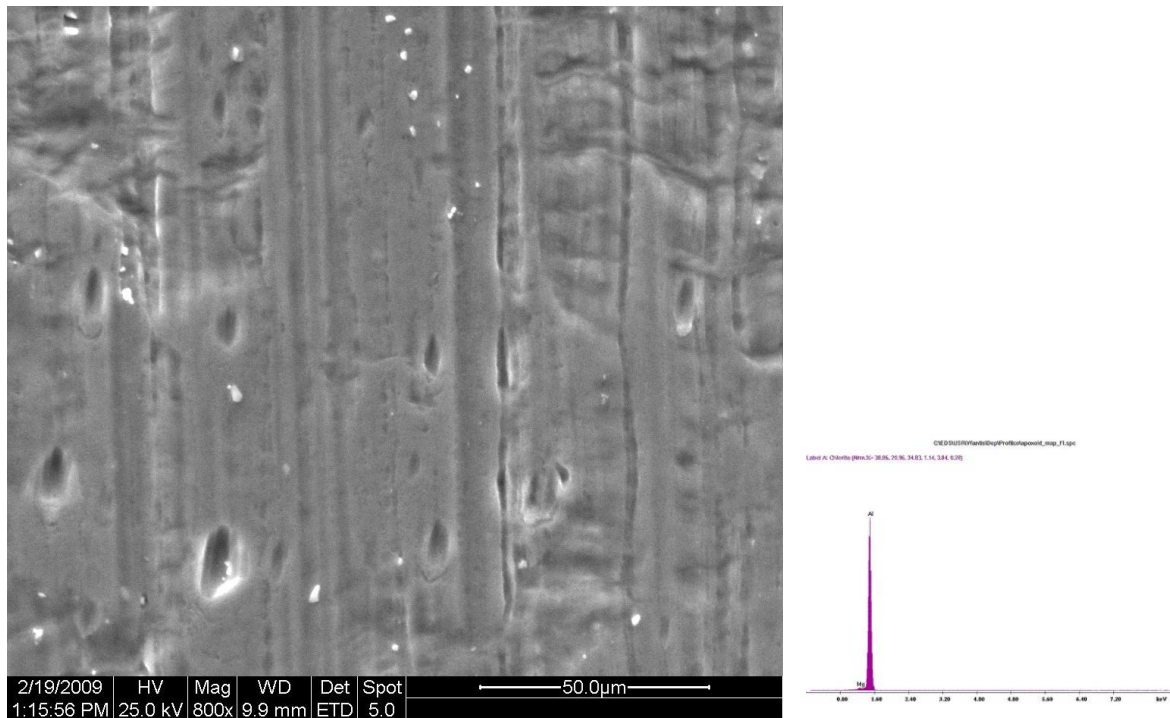
Δοκίμιο: T15.000 (αναφοράς)	Δοκίμια: T15.001, T15.002, T13.003	Δοκίμια: T15.011, T15.012, T13.013	Δοκίμια: T15.111, T15.112	Δοκίμιο: T15.103
Καμιά επεξεργασία	Seaside class (όξινη απολίπανση, όξινη αποξείδωση)	Seaside class - Μετατροπή επιφάνειας	Seaside class - μετατροπή επιφάνειας - ηλεκτροστατική βαφή	Seaside class - ηλεκτροστατική βαφή



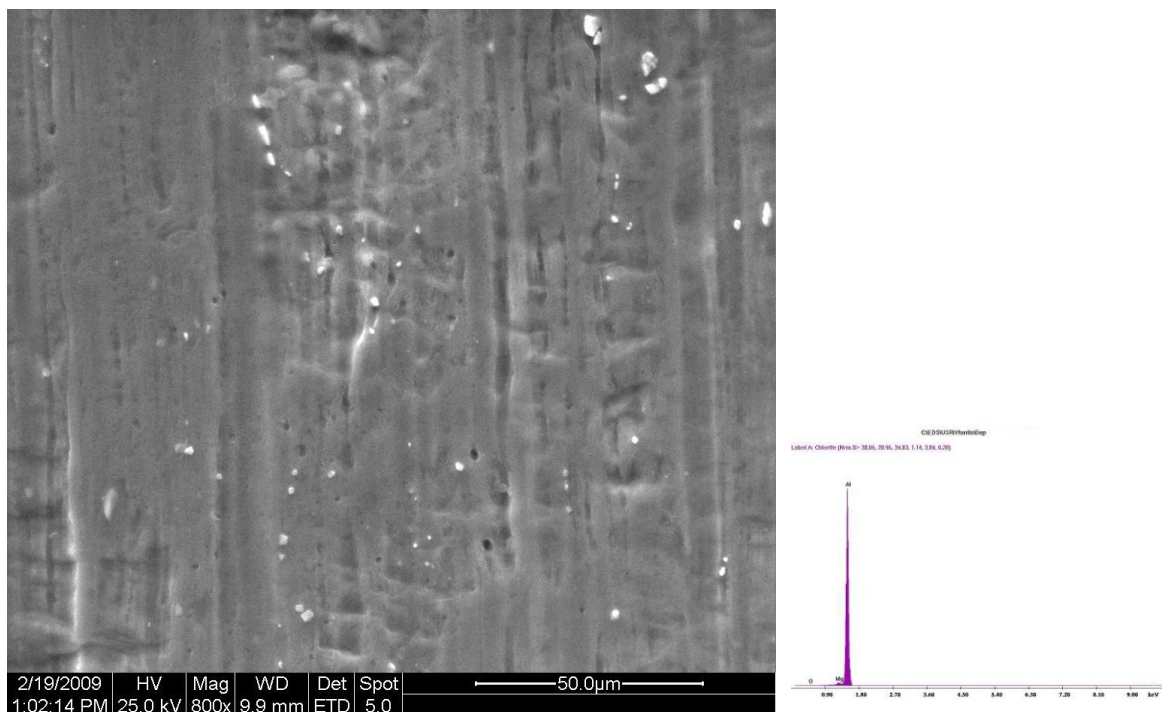
Εικόνα 5.4.1: Αποξειδωμένο δοκίμιο Al - T15.003 και προκατεργασμένο δοκίμιο Al - T15.013

Για την εξαγωγή συμπερασμάτων που αφορούν τη δομή, τις ιδιότητες και την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των επικαλύψεων του αλουμινίου χρησιμοποιήθηκαν προηγμένες τεχνικές όπως SEM, ηλεκτροχημικοί έλεγχοι (μέτρηση του δυναμικού ελεύθερης διάβρωσης, έλεγχος βαθμού διάβρωσης σε θάλαμο αλατονέφωσης), μηχανικοί έλεγχοι της ηλεκτροστατικής βαφής.

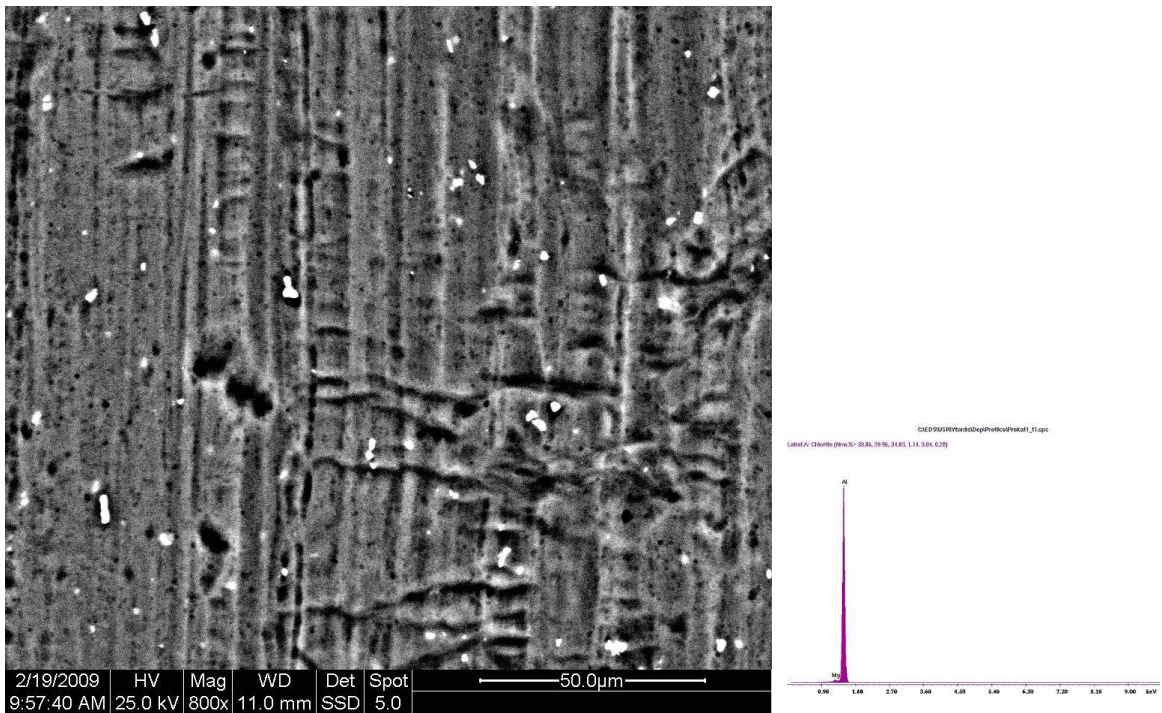
5.4.3 Εικόνες SEM - Μικροανάλυσεις EDAX - Φάσματα XRD



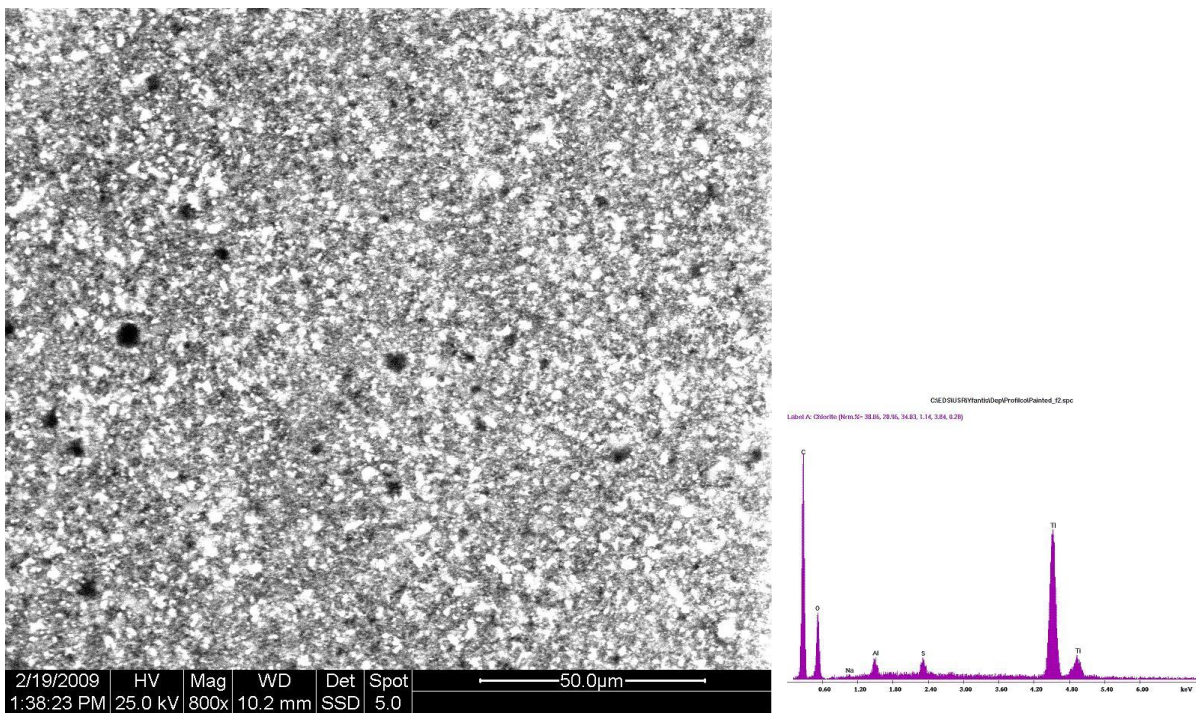
Εικόνα 5.4.2: Αποξειδωμένο δοκίμιο Αλουμινίου T15.001 (αριστερά) και μικροανάλυση EDAX (δεξιά)



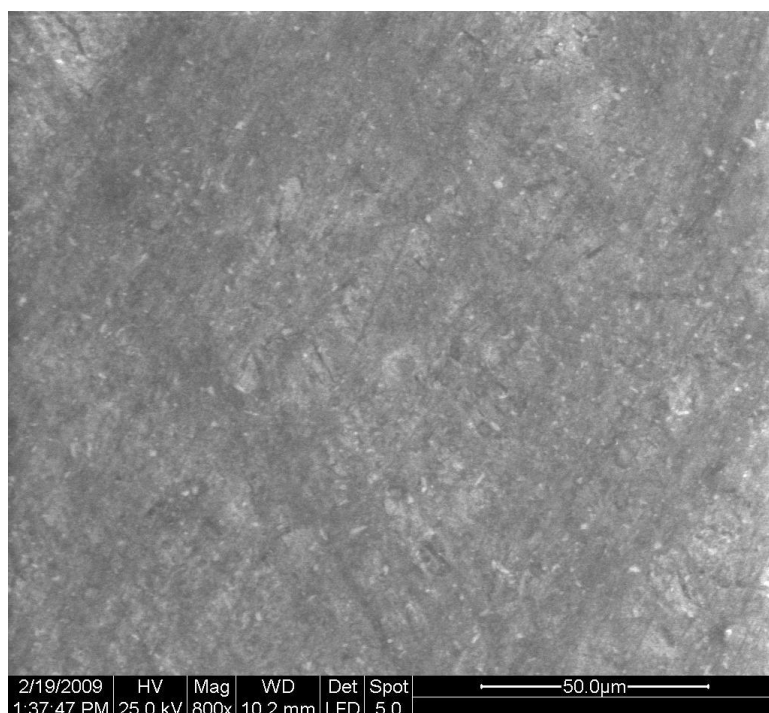
Εικόνα 5.4.3: Αποξειδωμένο δοκίμιο Αλουμινίου T15.002 (αριστερά) και μικροανάλυση EDAX (δεξιά)



Εικόνα 5.4.4: Προκατεργασμένο δοκίμιο Αλουμινίου T15.011 (μεγέθυνση 800x) (κάτω) και μικροανάλυση EDAX (πάνω)



Εικόνα 5.4.5: Ηλεκτροστατικά βαμμένο δοκίμιο Al T15.111 (bsed) και μικροανάλυση EDAX (δεξιά)



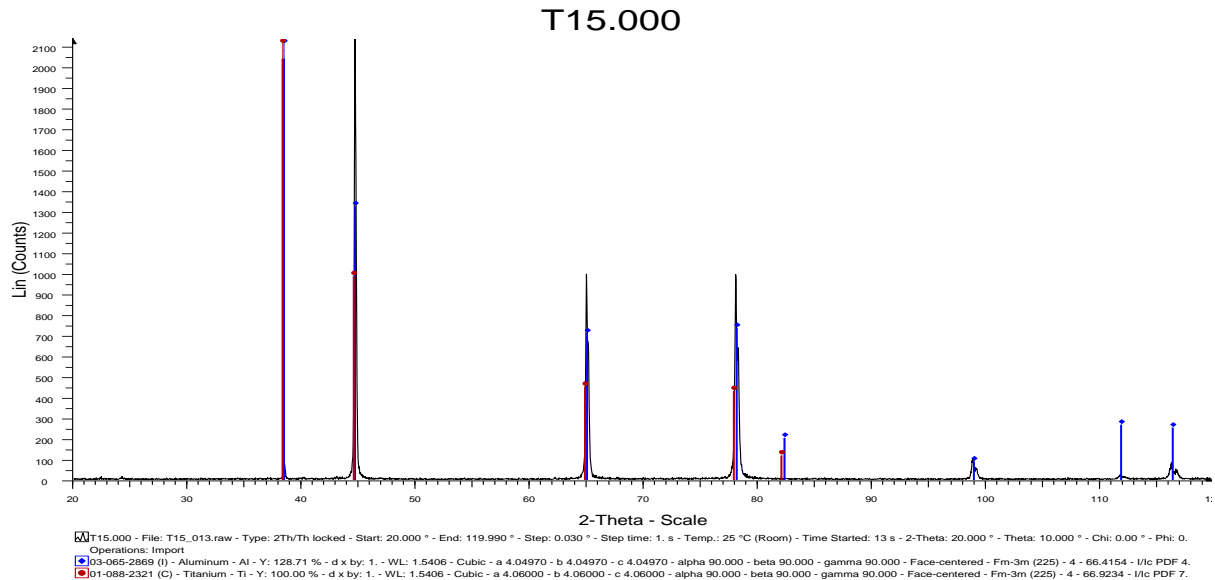
Εικόνα 5.4.6: Ηλεκτροστατικά βαμμένο δοκίμιο Αλουμινίου T15.111 (sed)

Πίνακας 5.4.1: Μετρήσεις μικροανάλυσης EDAX των επικαλύψεων των δοκ. T15.001, T15.011, T15.111

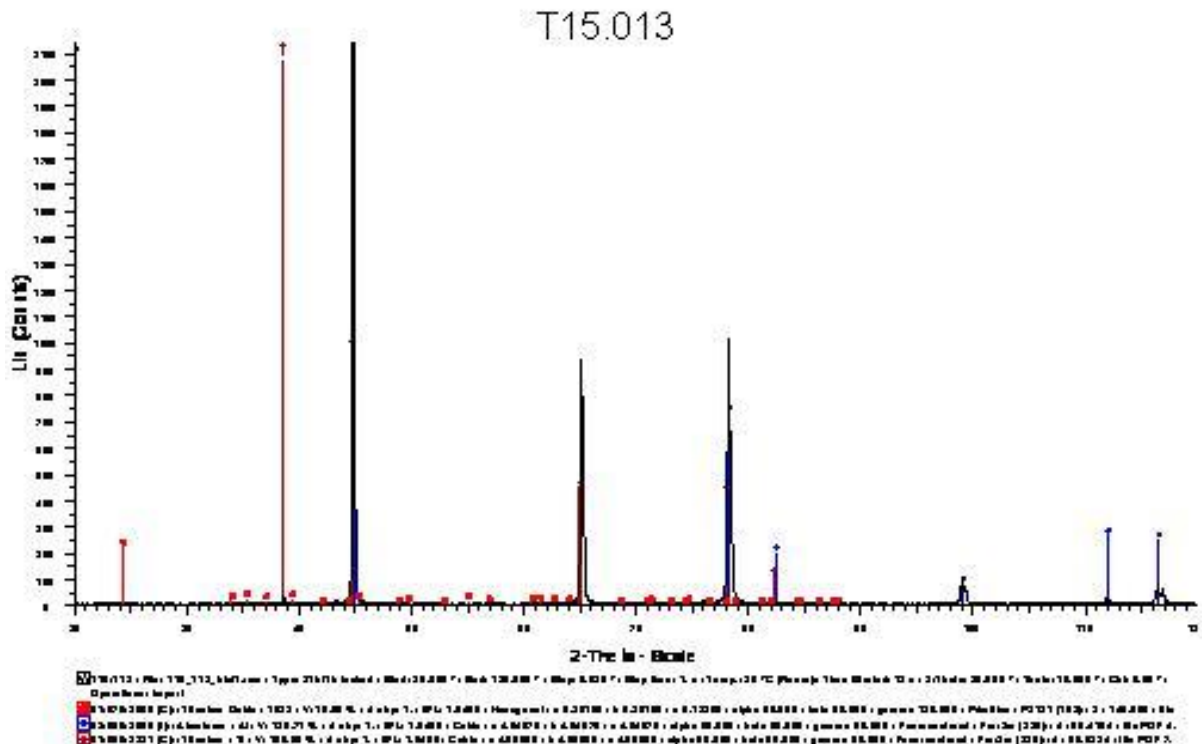
	Δοκίμιο T15.001	Δοκίμιο T15.011	Δοκίμιο T15.111
Al (%)	98,40	97,02	1,17
Mg (%)	1,60	1,44	0,00
O (%)	0,00	1,54	30,15
C (%)	0,00	0,00	48,33
Ti (%)	0,00	0,00	19,17
Na (%)	0,00	0,00	0,24
S (%)	0,00	0,00	0,95
Σύνολο (%)	100,00	100,00	100,00

Από τις μετρήσεις μικροανάλυσης EDAX των δοκιμίων T15.001, T15.011, T15.111 (Πίνακας 5.4.1) παρατηρούμε, ότι στο αποξειδωμένο (T15.001) έχουμε μόνο τα στοιχεία Al και Mg, ενώ στο προκατεργασμένο (T15.011) δεν εμφανίζεται κάποια διαφορά σε στοιχεία επικάλυψης, παρά το γεγονός, ότι έχουν κατεργασθεί με την επικάλυψη. Αντίθετα στο βαμμένο δοκίμιο T15.111 εμφανίζονται τα στοιχεία της οργανικής επικάλυψης C, O, Ti και άλλα στοιχεία με μικρή περιεκτικότητα [115].

Για τον καλύτερο έλεγχο της κατεργασμένης επιφάνειας και την εύρεση των κρυσταλλικών στοιχείων που ευρίσκονται πάνω σε αυτή προέβημεν σε ανάλυση XRD. Στο φάσμα 5.4.1 φαίνεται το φάσμα XRD του δοκιμίου αναφοράς, το οποίο δεν έχει υποστεί καμμία επεξεργασία και στο φάσμα 5.4.2 φαίνεται το φάσμα XRD του επικαλυμμένου δοκιμίου 15.013.

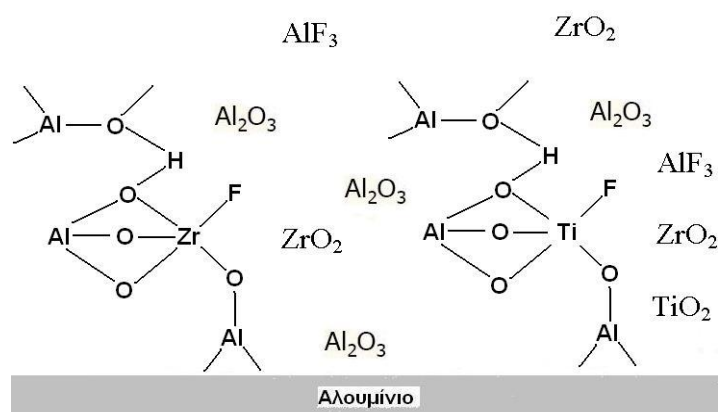


Φάσμα 5.4.1: Φάσμα XRD του δοκιμίου αναφοράς T15.000



Φάσμα 5.4.2: Φάσμα XRD του επικαλυμμένου δοκιμίου T15.013

Από τη σύγκριση των φασμάτων XRD 5.4.1 και 5.4.2 παρατηρείται, ότι στην επιφάνεια του κατεργασμένου δοκιμίου T15.013 υπάρχει μια κορυφή του φάσματος, η οποία δεν υπάρχει στο δοκίμιο αναφοράς, για $2\theta = 24-25$. Η κορυφή αυτή ταυτοποιεί την παρουσία κρυστάλλων $TiO_2 \cdot H_2O$, οι οποίοι κρύσταλλοι αποτέθηκαν στην επιφάνεια κατά την κατεργασία των δοκιμίων μας με τη σύνθεσή μας [104], [105], [106], [107], [108], [109], [110], [111],[112]. Οι υπόλοιπες κορυφές, οι οποίες αφορούν κρύσταλλους Al και κρύσταλλους Ti, φαίνονται και στα δύο φάσματα. Οι πιθανοί δεσμοί που υπάρχουν στην επιφάνεια φαίνονται στο Σχήμα 5.4.1 [113].



Σχήμα 5.4.1: Δομή επιφανειακών υμενίων

Στην επιφάνεια του Al διαμορφώνονται ιδιαίτερα μη ομοιόμορφα επιστρώματα, α -Al(Fe,Mn)Si [116]. Κατά τη διάρκεια του σχηματισμού των επικαλύψεων, η παρουσία ελεύθερων ιόντων φθορίου διαλύει το οξείδιο αλουμινίου αρχικά, ακολουθεί διάλυση του Al και σχηματισμός των συγκροτημάτων, όπως αντιπροσωπεύεται από τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Οι καθοδικές αντιδράσεις, που εμφανίζονται κυρίως επάνω στα σωματίδια α -Al(Fe,Mn)Si, είναι αντίδραση οξυγόνου και εξέλιξη υδρογόνου:



Το βασικό περιβάλλον που είναι αποτέλεσμα των αντιδράσεων (3) και (4) διαχέεται στα παρακείμενα διαμορφωμένα στρώματα α -Al(Fe,Mn)Si και ευνοούν στο σχηματισμό στρώματος μετατροπής από οξείδια του Ti και Zr, σύμφωνα με το σχήμα:



Και τα δύο TiO_2 και $TiO_2 \cdot H_2O$ είναι σταθερά παρουσία του ύδατος [116].

5.4.4 Ηλεκτροχημικοί και χημικοί έλεγχοι

5.4.4.1 Μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου

Στη σειρά αυτή χρησιμοποιήθηκαν δύο δοκίμια από κάθε κατηγορία προκατεργασίας και ηλεκτροστατικά βαμμένα. Χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτροχημικά κελιά όγκου 650 mL, στα οποία προστέθηκε διάλυμα NaCl 3,0% w/v. Λόγω εξάτμισης του νερού γινόταν καθημερινά συμπλήρωση της στάθμης του διαλύματος με απιονισμένο νερό για να διατηρείται σταθερός ο τελικός όγκος. Σε όλη τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος υπήρχε μέριμνα για να αποφευχθεί η εισχώρηση ακαθαρσιών στο διάλυμα.

Για την μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε περιλάμβανε τα εξής μέρη:

- Ψηφιακό βολτόμετρο
- Ηλεκτρόδιο αναφοράς

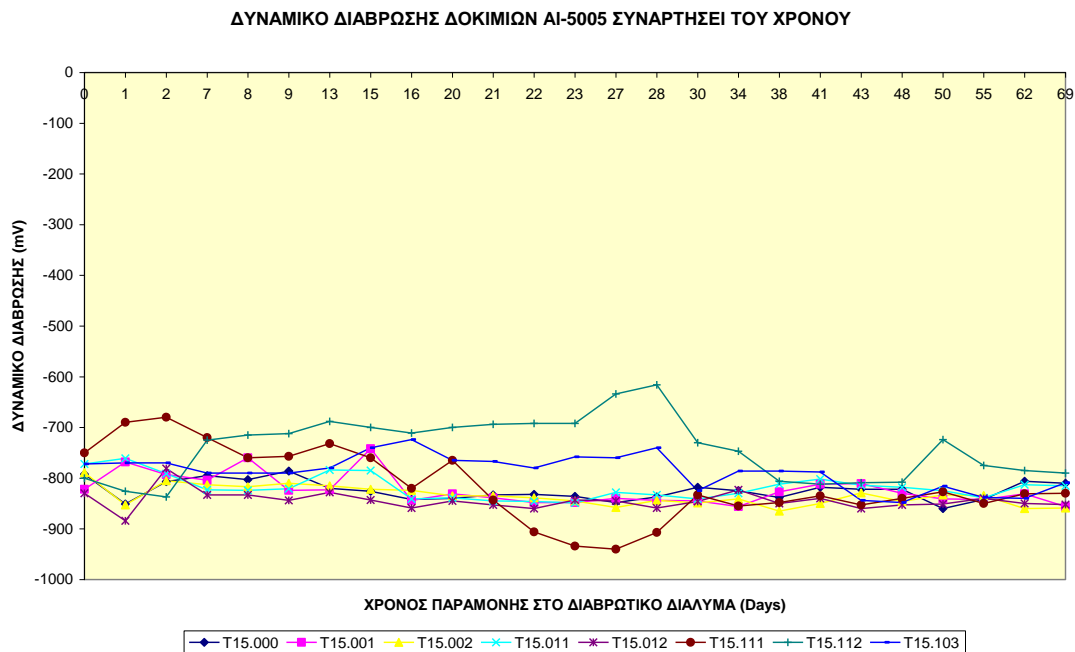
Το ηλεκτρόδιο αναφοράς στην προκειμένη περίπτωση ήταν ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα. Το επικαλυμμένο δοκίμιο συνδέεται με το ψηφιακό βολτόμετρο μέσω ρευματογωγού. Η επαφή του ρευματογωγού με το δοκίμιο γίνεται σε σημείο που δεν υπάρχει επικάλυψη (γυμνό σημείο).

Οι μετρήσεις που λήφθηκαν καταγράφονται αναλυτικά στον πίνακα 5.4.1 για τα δοκίμια: αναφοράς, αποξειδωμένο κράμα Al-5005, δοκίμια με προκατεργασία και τέλος βαμμένα ηλεκτροστατικά.

Με τη βοήθεια των τιμών του Πίνακα 5.4.1 κατασκευάζουμε το διάγραμμα (5.4.2) μεταβολής του δυναμικού διάβρωσης των δοκιμίων Al-5005 συναρτήσει του χρόνου παραμονής των στο διαβρωτικό διάλυμα NaCl 3,0% w/v.

Πίνακας 5.4.1: Δυναμικά διάβρωσης, ως προς SCE, συναρτήσει του χρόνου παραμονής σε διαβρ. διάλυμα

Χρόνος παραμονής δοκιμίων στο διαβρωτικό διάλυμα (Ημέρες)	Δυναμικό διάβρωσης (mV) Δοκίμιο T15.000	Δυναμικό διάβρωσης (mV) Δοκίμιο T15.001	Δυναμικό διάβρωσης (mV) Δοκίμιο T15.002	Δυναμικό διάβρωσης (mV) Δοκίμιο T15.011	Δυναμικό διάβρωσης (mV) Δοκίμιο T15.012	Δυναμικό διάβρωσης (mV) Δοκίμιο T15.111	Δυναμικό διάβρωσης (mV) Δοκίμιο T15.112	Δυναμικό διάβρωσης (mV) Δοκίμιο T15.103
0	-792	-822	-789	-772	-830	-750	-800	-772
1	-851	-768	-853	-761	-884	-690	-826	-770
2	-807	-793	-805	-791	-781	-680	-837	-770
7	-795	-804	-813	-823	-833	-720	-725	-790
8	-803	-760	-817	-824	-833	-760	-715	-790
9	-786	-824	-810	-821	-844	-757	-712	-790
13	-820	-823	-815	-784	-828	-732	-688	-780
15	-826	-742	-822	-785	-843	-760	-700	-740
16	-842	-844	-824	-841	-859	-820	-711	-724
20	-840	-831	-835	-839	-845	-765	-700	-765
21	-833	-839	-835	-845	-853	-843	-694	-767
22	-832	-848	-839	-846	-860	-906	-692	-780
23	-836	-848	-845	-849	-843	-934	-692	-758
27	-848	-840	-858	-828	-845	-940	-634	-760
28	-837	-844	-844	-833	-859	-907	-616	-740
30	-818	-845	-849	-841	-846	-833	-730	-825
34	-825	-856	-841	-830	-823	-855	-747	-786
38	-838	-827	-865	-812	-850	-848	-806	-786
41	-818	-812	-850	-802	-840	-835	-812	-788
43	-822	-811	-829	-814	-860	-853	-809	-844
48	-822	-830	-846	-818	-853	-840	-808	-848
50	-860	-841	-833	-825	-851	-827	-724	-816
55	-842	-842	-834	-839	-840	-850	-775	-838
62	-806	-831	-860	-813	-850	-831	-785	-840
69	-810	-856	-859	-815	-852	-830	-790	-809



Διάγραμμα 5.4.2: Μεταβολή δυναμικού διάβρωσης, ως προς ηλεκτρόδιο SCE, δοκιμίων AI-5005 συναρτήσει του χρόνου παραμονής στο διαβρωτικό διάλυμα

Από το ανωτέρω διάγραμμα παρατηρούμε, ότι τα δοκίμια T15.001, T15.002, T15.011, T15.012 δεν παρουσίασαν διαφορές στα μετρούμενα δυναμικά με αυτά του T15.000 (δοκιμίου αναφοράς). Οι τιμές των δυναμικών αυτών κυμάνθηκαν κοντά στα -800 mV. Αντίθετα τα δυναμικά των δοκιμίων T15.111, T15.112 και T15.103, τα οποία είχαν βαφεί ηλεκτροστατικά εμφάνισαν μια μετατόπιση αρχικά σε υψηλότερες τιμές και μετά από την 15^η μέρα προς αρνητικότερες τιμές. Οι τιμές δείχνουν, ότι τις πρώτες 15 ημέρες παραμονής στο διαβρωτικό υγρό παρέχουν αντιδιαβρωτική προστασία στα δοκίμια του αλουμινίου.

5.4.4.2 Καμπύλες πόλωσης (Τεχνική προεκβολής του Tafel)

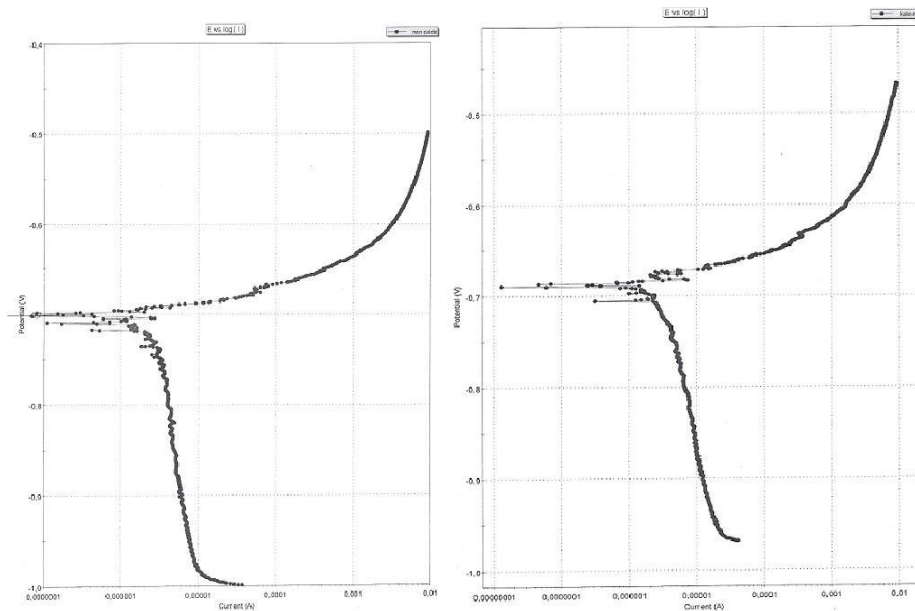
Τα μεταλλικά δοκίμια τοποθετήθηκαν σε διάλυμα NaCl περιεκτικότητας 3,0 % w/v, πολώθηκαν 250mV ανοδικά και καθοδικά από το δυναμικό διάβρωσης E_{cor} και καταγράφεται το ρεύμα σε λογαριθμική κλίμακα.

Η μεταβολή του δυναμικού έγινε με σάρωση ταχύτητας (0,2485 mV/sec), ώστε να αποκαθίσταται κάθε φορά σχεδόν μόνιμη κατάσταση. Αρχικά για μικρές αποκλίσεις από την τιμή του E_{corr} η καμπύλη πόλωσης δεν είναι γραμμική. Για μεγαλύτερες όμως η καμπύλη πόλωσης γίνεται γραμμική συνάρτηση μεταξύ του δυναμικού και του λογάριθμου της

πυκνότητας ρεύματος (περιοχή Tafel). Η προέκταση μιας τέτοιας ευθείας μέχρι το δυναμικό E_{corr} επιτρέπει τον προσδιορισμό του I_{corr} .

Οι μετρήσεις έγιναν σε Ποτεσιονστάτη / Γαλβανοστάτη της Applied Research μοντέλο 263 A, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, ηλεκτρόδιο καλομέλανα SCE ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{(\text{κορεσμένο})}$).

Έγινε προσπάθεια λήψης καμπυλών γραμμικής πόλωσης. Δεν κατέστη δυνατή η λήψη αυτών λόγω μη αποκατάστασης του δυναμικού ισορροπίας για τα δοκίμια Al. Ελήφθησαν όμως καμπύλες Tafel για τα δοκίμια T15.001 και T15.011 (Διάγραμμα 5.4.3). Δεν ελήφθησαν καμπύλες για τα επικαλυμμένα με ηλεκτροστατική βαφή δοκίμια T15.111 και T15.112.



Διάγραμμα 5.4.3: Καμπύλη Tafel αποξειδωμένου δοκιμίου T15.001 (αριστερά) και προκατεργασμένου δοκιμίου T15.011 (δεξιά)

Τα αποτελέσματα των καμπυλών πόλωσης μετά από την επεξεργασία τους φαίνονται στον Πίνακα 5.4.2.

Πίνακας: 5.4.2: Δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης δοκιμίων T15.001 και T15.011

	Δοκίμιο T15.000	Δοκίμιο T15.001	Δοκίμιο T15.011
$E_{(I=0)}$ mV ως προς SCE	-727	-699	-688
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	16,85	3	1,5

Συμπεράσματα:

- Τα δοκίμια T15.001 και T15.011 δεν εμφανίζουν διαφορά στη μέτρηση της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης, το οποίο σημαίνει, ότι δεν έχουμε μεγάλες διαφορές στην επιφάνεια των δοκιμίων. Όμως και τα δύο εμφανίζουν μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με αυτή του δοκιμίου T15.000. Το δοκίμιο που έχει την επικάλυψη μετατροπής (T15.011) εμφανίζει ελαφρώς μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης από το T15.001. Η απόδοση προστασίας (Protection Efficiency - PE), της επικάλυψης στο υπόστρωμα του κράματος αλουμινίου υπολογίζεται με τη σχέση: $PE (\%) = 100[1 - I_{CORR} / I_{CORR (γυμνό)}]$ όπου $I_{CORR (γυμνό)}$ και I_{CORR} οι πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης των γυμνών και επικαλυμμένων δοκιμίων, αντίστοιχα. Το PE των επικαλύψεων των δοκιμίων T15.001 και T15.011 βρέθηκε ότι είναι 82,19% και 91,08%, αντίστοιχα [114]. Αυτό που εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι να ελεγχθεί, εάν η πρόσφυση της ηλεκτροστατικής βαφής είναι η ίδια ή παρουσιάζει διαφορά. Όσο καλύτερη πρόσφυση έχουμε τόσο μεγαλύτερο χρόνο ζωής θα έχει το υλικό μας [115].

5.4.4.3 Κατάταξη φυσαλίδων και βαθμού διάβρωσης μετά από έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης

5.4.4.3.1 Θάλαμος αλατονέφωσης

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε ειδική κλίμακα στον θάλαμο αλατονέφωσης και εκτέθηκαν σε νέφος, το οποίο δημιουργήθηκε από διάλυμα NaCl 5% w/v (πρότυπο ASTM B117) και θερμοκρασίας 35 °C. Η κλίμακα που τοποθετήθηκαν τα δοκίμια είναι τέτοια, ώστε το διαβρωτικό υγρό να μην εκνεφώνεται κατευθείαν πάνω σε αυτά, αλλά να ρέει ελεύθερα. Στο θάλαμο αλατονέφωσης εισήχθησαν 7 δοκίμια με επικαλύψεις αλουμινίου (ηλεκτροστατική βαφή) για να εκτεθούν στο νέφος διαλύματος NaCl. Τα δοκίμια προ της εισόδου των χαραχθηκαν με σταυροειδή χάραξη (εγκοπή) με τη βοήθεια της ακραίας λεπίδας από το όργανο cross-cut. Τοποθετήθηκαν στο θάλαμο υπό γωνία 45°, εκθέτοντας την χαραχθείσα επιφάνεια προς τα επάνω.

Τα δοκίμια εκτέθηκαν στον θάλαμο αλατονέφωσης συνολικά για 1000 ώρες λειτουργίας του θαλάμου και σε τακτά χρονικά διαστήματα εξετάζονταν, ως προς τυχόν δημιουργούμενες φυσαλίδες (φυσαλίδες) (ASTM D714-87). Κατά τη διάρκεια λειτουργίας του θαλάμου ανατροφοδοτείτο κάθε τρεις ημέρες με διάλυμα NaCl 5% w/v για να μην

διακοπεί η λειτουργία του λόγω έλλειψης διαλύματος (Το διάλυμα φτιαχνόταν με απιονισμένο νερό και καθαρό NaCl). Η παροχή του διαλύματος ήταν σταθερή και ίση με 0,6 L/h. Ο θάλαμος καθαριζόταν κάθε εβδομάδα από το αλάτι που στερεοποιείτο στον πυθμένα του και το οποίο θα δημιουργούσε πιθανές διακοπές στη λειτουργία του.

5.4.4.3.2 Κατάταξη φυσαλίδων και βαθμός διάβρωσης

Μετά την εκάστοτε έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον, τα δοκίμια ελέγχθηκαν, ως προς το μέγεθος και την πυκνότητα των φυσαλίδων που είχαν εμφανιστεί στο επιφανειακό επίστρωμα και που δείχνουν την έναρξη της διάβρωσης. Για την εκτίμηση της κατάστασης των επιστρωμάτων έγινε σύγκριση των δοκιμίων με πρότυπες εικόνες από τα πρότυπα ASTM:D 714-87 για την κατάταξη των φυσαλίδων.

5.4.4.3.3 Το πρότυπο ASTM:D 714-87

Η κατάταξη του μεγέθους των φυσαλίδων βασίζεται σε αριθμητική κλίμακα από το 10 έως το 0 ως εξής:

N^o 10: Απουσία φυσαλίδων
N^o 8: Το μικρότερο μέγεθος φυσαλίδων που μπορεί να δει το ανθρώπινο μάτι
N^o 6,4,2: Όλο και μεγαλύτερες φυσαλίδες

Ανάλογα με την πυκνότητα των φυσαλίδων, υπάρχουν τέσσερις διαβαθμίσεις:

- Πυκνό, **D** (Dense)
- Μέσης πυκνότητας, **MD** (Medium dense)
- Μεσαίο, **M**(Medium),
- Λίγο, **F**(Few)

5.4.4.3.4 Αποτελέσματα μετρήσεων

Στις εικόνες 5.4.7α, 5.4.8α, 5.4.9α, 5.4.10α, 5.4.11α και 5.4.12α που ακολουθούν φαίνονται οι φωτογραφίες των δοκιμίων πριν από την είσοδό τους και στις εικόνες 5.4.7β, 5.4.7γ, 5.4.8β, 5.4.9β, 5.4.10β, 5.4.11β και 5.4.12β φαίνονται οι φωτογραφίες των δοκιμίων μετά την έκθεσή τους στο θάλαμο αλατονέφωσης μετά από έκθεση 1000 h.



Εικόνα 5.4.7α: Δοκίμο αναφοράς T15.000 πριν εισαχθεί στο θάλαμο



Εικόνα 5.4.7β: Δοκίμο αναφοράς T15.000 μετά την έξοδο από το θάλαμο



Εικόνα 5.4.7γ: Δοκίμο αναφοράς T15.000 μετά την έξοδο από το θάλαμο (οπίσθια όψη)



Εικόνα 5.4.8α: Δοκίμο T15.111 (2) πριν εισαχθεί στο θάλαμο



Εικόνα 5.4.8β: Δοκίμο T15.111 (2) μετά την έξοδο από το θάλαμο.



Εικόνα 5.4.9α: Δοκίμιο T15.111 (3) πριν εισαχθεί στο θάλαμο



Εικόνα 5.4.9β: Δοκίμιο T15.111 (3) μετά την έξοδο από το θάλαμο.



Εικόνα 5.4.10α: Δοκίμιο T15.112 (5) πριν εισαχθεί στο θάλαμο



Εικόνα 5.4.10β: Δοκίμιο T15.112 (5) μετά την έξοδο από το θάλαμο.



Εικόνα 5.4.11α: Δοκίμιο T15.112 (6) πριν εισαχθεί στο θάλαμο



Εικόνα 5.4.11β: Δοκίμιο T15.112 (6) μετά την έξοδο από το θάλαμο.



Εικόνα 5.4.12α: Δοκίμιο T15.103 (7) πριν εισαχθεί στο θάλαμο



Εικόνα 5.4.12β: Δοκίμιο T15.103 (7) μετά την έξοδο από το θάλαμο

Στον πίνακα 5.4.3 που ακολουθεί παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων από τις εικόνες αυτές.

Πίνακας 5.4.3: Αποτελέσματα μετά από παραμονή των δοκιμίων σε θάλαμο αλατονέφωσης

ΧΡΟΝΟΣ ΕΚΘΕΣΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ (h)	Δοκίμιο T15.000 (1)	Δοκίμιο T15.111 (2)	Δοκίμιο T15.111 (3)	Δοκίμιο T15.112 (5)	Δοκίμιο T15.112 (6)	Δοκίμιο T15.103 (7)
0	Διάβρωση ~ 0 %	N° 10	N° 10	N° 10	N° 10	N° 10
168	Διάβρωση ~ 8 %	N° 10	N° 10	N° 10	N° 10	N° 10
336	Διάβρωση ~ 15 %	N° 10	N° 10	N° 10	N° 10	N° 10
504	Διάβρωση ~25 %	N° 10	N° 10	N° 10	N° 10	N° 10
672	Διάβρωση ~40 %	N° 10	N° 10	N° 10	N° 10	N° 10
840	Διάβρωση ~65 %	N° 10	N° 10	N° 10	N° 10	N° 8
1000	Διάβρωση~100 %	N° 10	N° 10	N° 10	N° 10	N° 8

Συμπεράσματα

Παρατηρούμε, ότι τα δοκίμια T15.111 και T15.112, στα οποία είχε γίνει προεργασία Όξινης Απολίπανσης, Όξινης Αποξειδωσης και μετατροπής της επιφάνειας με τη σύνθεσή μας και στα οποία έγινε εγχάραξη πριν από την έκθεση στο θάλαμο αλατονέφωσης, δεν εμφάνισαν φυσαλίδες στα σημεία των χαραγών (No 10) μετά την παραμονή τους για 1000 h σε αυτόν.

Στο δοκίμιο T15.103, στο οποίο έγινε Όξινη Απολίπανση και Όξινη Αποξειδωση, χωρίς προεργασία μετατροπής της επιφάνειας με τη σύνθεσή μας, παρατηρήσαμε μικρό μέγεθος φυσαλίδων (No 8) στα σημεία των χαραγών μετά την παραμονή τους για 840 h στο θάλαμο αλατονέφωσης.

Αντίθετα στο δοκίμιο αναφοράς T15.000, το οποίο δεν έχει δεχθεί καμία επεξεργασία προστασίας, μετρήσαμε ένα ποσοστό διάβρωσης προοδευτικά αυξανόμενο που φτάνει το 100 % στις 1000 h έκθεσης. Η μέτρηση της επιφάνειας του T15.000 έγινε με μιλιμετρέ χαρτί.

Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι η μετατροπή της επιφάνειας του αλουμινίου πριν την ηλεκτροστατική βαφή παρέχει αντιδιαβρωτική προστασία στα δοκίμια T15.111 και T15.112, αφού δεν επήλθε καμμία αλλοίωση της επιφάνειάς των μετά την παραμονή τους για 1000 h στο

θάλαμο αλατονέφωσης, σε αντίθεση με το δοκίμιο T15.103, το οποίο δεν είχε μετατραπεί η επιφάνειά του.

Από την μελέτη των ηλεκτροχημικών ελέγχων συμπεραίνουμε, ότι η προκαταργασία της επιφάνειας με επικαλύψεις βασισμένες σε ενώσεις του Τιτανίου και Ζιρκονίου δημιουργούν ένα ιακνοποιητικό υπόστρωμα συμβατό με το υπερκείμενο στρώμα της πούδρας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση της συμπεριφοράς των δοκιμίων μας σε θέματα αντιδιαβρωτικής προστασίας σε βαθμό παραπλήσιο με την προστασία που παρέχει η χρωμικοποίηση.

Για την ολοκλήρωση της μελέτης μας ακολούθησαν μέθοδοι ελέγχου των επικαλύψεων μετά από ηλεκτροστατική βαφή και οι μηχανικοί έλεγχοι που προβλέπονται στις προδιαγραφές Qualicoat. Αυτό έγινε για να διαπιστωθεί η ποιότητα της πρόσφυσης μεταξύ των δύο στρωμάτων (επικάλυψη και πούδρα).

5.4.5 Μέθοδοι ελέγχου επικαλύψεων μετά από ηλεκτροστατική βαφή - Μηχανικοί έλεγχοι

Οι έλεγχοι που έγιναν στα δοκίμιά μας είναι:

Μέτρηση πάχους βαφής (Coating thickness)

Μέτρηση στιλπνότητας (Gloss)

Δοκιμή αντοχής στη κοίλανση (Cupping Test)

Δοκιμή πρόσφυσης (Adhesion)

Δοκιμή απότομης παραμόρφωσης (Impact Test)

Δοκιμή ευκαμψίας σε κυλινδρικό άξονα (Bend Test)

Μέτρηση σκληρότητας κατά BULCHOTZ

5.4.5.1 Μέτρηση πάχους βαφής

Χρησιμοποιήσαμε όργανο της εταιρίας ElektroPhysik, τύπου Minitest 2100.

Στα δοκίμια που ελέχθησαν μετρήσαμε το πάχος βαφής κατά μήκος της επιφάνειάς των, σε έξι διαφορετικές θέσεις, με τρεις μετρήσεις σε κάθε θέση. Για κάθε θέση δηλαδή μετρήσαμε σε

τρία διαφορετικά σημεία που βρισκόταν σε μια επιφάνεια 1cm² περίπου. Η μέση τιμή των τριών μετρήσεων κάθε θέσης δίνουν το πάχος βαφής για τη θέση αυτή, ενώ η μέση τιμή των 6 θέσεων που μετρήσαμε δίνουν το μέσο πάχος του δοκιμίου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών δίνονται στον πίνακα 5.4.4.

Πίνακας 5.4.4: Μετρήσεις πάχους βαφής

ΘΕΣΕΙΣ	Μετρήσεις πάχους δοκιμίου T15.111 σε μm				Μετρήσεις πάχους δοκιμίου T15.112 σε μm				Μετρήσεις πάχους δοκιμίου T15.103 σε μm			
	1 ^η	2 ^η	3 ^η	M.O	1 ^η	2 ^η	3 ^η	M.O	1 ^η	2 ^η	3 ^η	M.O
1	115,1	116,4	111,7	114,4	117,6	116,1	113,1	115,6	103,5	102,4	97,7	101,2
2	112,2	110,1	104,7	109,0	112,2	107,3	103,9	107,8	99,8	96,9	95,2	97,3
3	99,0	99,8	96,7	98,5	111,8	112,1	106,1	110,0	93,1	94,9	98,2	95,4
4	94,2	92,5	87,5	91,4	115,6	119,0	124,8	119,8	95,7	96,8	99,4	97,3
5	92,2	93,8	102,3	96,1	113,1	112,8	106,5	110,8	86,3	88,2	91,3	88,6
6	103,1	98,9	99,8	100,6	108,2	106,4	102,2	105,6	98,9	101,8	108,9	103,2
M.O				101,6				111,6				97,2

Παρατηρούμε, ότι ο μέσος όρος των μετρήσεων του πάχους βαφής και για τα δοκίμια T15.111 και T15.112 είναι μεγαλύτερος από 100 μm, αρκετά μεγαλύτερος από το όριο της QUALICOAT που είναι 60 μm για να είναι αποδεκτά. Ακόμη ο ελάχιστος μέσος όρος των μετρούμενων τιμών πάχους για κάθε θέση είναι μεγαλύτερος από 91 μm, πολύ μεγαλύτερος από το όριο ανοχής 80 % του 60 μm, δηλαδή 48 μm. Για το δοκίμιο T15.103 ο μέσος όρος είναι 97 μm και ο μέσος όρος πάχους για κάθε μετρούμενη τιμή θέσης είναι 88.

5.4.5.2 Μέτρηση στιλπνότητας

Για την μέτρηση της στιλπνότητας κατά ISO 2813 χρησιμοποιήσαμε στιλπνόμετρο της εταιρίας Elcometer τύπου Novo-gloss. Η γωνία πρόπτωσης του φωτός του οργάνου είναι 60°. Αρχικά βεβαιωθήκαμε, ότι το όργανο πατάει καλά στην επιφάνεια του δοκιμίου. Έπειτα πήραμε τρεις μετρήσεις πάνω στο επίστρωμα βαφής κατά την οριζόντια διεύθυνση (σε διαφορετικές θέσεις) και τρεις μετρήσεις κατά τον κάθετο άξονα (σε διαφορετικές θέσεις). Οι μετρήσεις

στιλπνότητας δίνονται στον πίνακα 5.4.5, στον οποίο παρατηρούμε, ότι οι μέσοι όροι της στιλπνότητας που μετρήθηκαν κατατάσσουν τη βαφή στην κατηγορία 3 (Γυαλιστερή).

Πίνακας 5.4.5: Μετρήσεις στιλπνότητας

ΘΕΣΕΙΣ	T15.111		T15.112		T15.103	
	Κάθετες μετρήσεις	Οριζόντιες μετρήσεις	Κάθετες μετρήσεις	Οριζόντιες μετρήσεις	Κάθετες μετρήσεις	Οριζόντιες μετρήσεις
1	89,7	89,2	92,0	91,7	86,2	86,6
2	90,1	89,2	91,7	90,4	84,9	84,3
3	90,0	89,3	90,9	90,0	85,4	85,1
M.O	89,6		91,1		85,4	

5.4.5.3 Δοκιμή αντοχής στην κοίλανση

Για τα πειράματά μας χρησιμοποιήσαμε τη συσκευή ELCOMETER 1620 CUPPING TEST κατά EN ISO 1520. Μετά από έλεγχο της επιφάνειας των δοκιμίων για ρωγμές σε τρεις διαφορετικές θέσεις, καθώς και δοκιμές αποκόλλησης στις ίδιες θέσεις με γυμνό μάτι διαπιστώσαμε, ότι δεν παρουσιάζουν ρωγμές ή αποκολλήσεις (Εικόνα 5.4.13). Στον πίνακα 5.4.6 φαίνονται τα αποτελέσματα του ελέγχου για τα δοκίμια T15.111, T15.112 και T15.103. Το δοκίμιο T15.103 εμφάνισε ελάχιστες ρωγμές σε μια από τις θέσεις ελέγχου.



Εικόνα 5.4.13: Δοκίμιο T15.111 μετά από δοκιμή κοίλανσης

Πίνακας 5.4.6: Μετρήσεις δοκιμής κοίλανσης

ΘΕΣΕΙΣ	T15.111		T15.112		T15.103	
	ΡΩΓΜΕΣ	ΑΠΟΚΟΛΛΗΣΕΙΣ	ΡΩΓΜΕΣ	ΑΠΟΚΟΛΛΗΣΕΙΣ	ΡΩΓΜΕΣ	ΑΠΟΚΟΛΛΗΣΕΙΣ
1	ΟΧΙ	ΟΧΙ	ΟΧΙ	ΟΧΙ	ΟΧΙ	ΟΧΙ
2	ΟΧΙ	ΟΧΙ	ΟΧΙ	ΟΧΙ	ΟΧΙ	ΟΧΙ
3	ΟΧΙ	ΟΧΙ	ΟΧΙ	ΟΧΙ	Ολίγες	ΟΧΙ

Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι τα δοκίμια T15.111 και T15.112 παρουσιάζουν αντοχή της βαφής στην δημιουργία ρωγμών και στην αποκόλληση από το δοκίμιο του αλουμινίου.

5.4.5.4 Δοκιμή πρόσφυσης

Η δοκιμή πρόσφυσης της βαφής στο υπόστρωμα γίνεται κατά EN ISO 2409 πραγματοποιήθηκε με το Multi – Cross Cutter Model 295 της εταιρίας Erichsen.

Αρχικά ελέγξαμε το δοκίμιο μας και το βρήκαμε ότι είναι επίπεδο και εντελώς λείο. Στη συνέχεια κρατήσαμε την κοπτική επιφάνεια του εργαλείου εγχάραξης σε επίπεδο κάθετο προς την επιφάνεια του δοκιμίου και ασκώντας ομοιόμορφη πίεση σε αυτό δημιουργήσαμε στην επιφάνεια του δοκιμίου ομοιόμορφες εγκοπές. Όλες οι εγκοπές που δημιουργήσαμε έφτασαν σε βάθος μέχρι την επιφάνεια του υποστρώματος. Στην συνέχεια επαναλάβουμε την διαδικασία και κάναμε κάθετη εγχάραξη σε σχέση με τις προηγούμενες. Έτσι σχηματίσαμε ένα δικτυωτό πλέγμα εγκάρσιων εγκοπών. Στην συνέχεια βουρτσίσαμε ελαφρά την επιφάνεια του δοκιμίου με μία μαλακή βούρτσα (Εικόνα 5.4.14) .



Εικόνα 5.4.14: Δοκίμιο T15.111 με πλέγμα εγκάρσιων εγκοπών

Ελέγξαμε την πρόσφυση της επιφάνειας του δοκιμίου εφαρμόζοντας μια συγκολλητική ταινία καλά πάνω στο πλέγμα και πιέζοντας την ώστε να απομακρυνθούν τυχόν φυσαλίδες παγιδευμένου αέρα πριν την αποκόλληση. Η ταινία αυτή είχε πλάτος 25 mm και δύναμη πρόσφυσης $(10 \pm 1)N$ ανά 25 mm πλάτους. Μετά από ένα min περίπου αποκολλήσαμε την ταινία με σταθερό και ομοιόμορφο τράβηγμα κάθετα προς την επιφάνεια του δοκιμίου.



Εικόνα 5.4.15: Δοκίμιο T15.111 με πλέγμα εγκάρσιων εγκοπών και tape pull

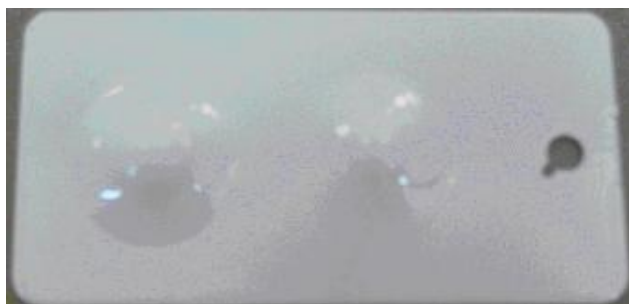
Από τη δοκιμή που κάναμε (Εικόνα 5.4.15) και στα τρία δοκίμια T15.111, T15.112 και T15.103 με γυμνό μάτι δεν διαπιστώθηκε καμία αποκόλληση των τετραγωνιδίων που σχηματίζονται μέσα στο πλέγμα, δηλαδή $Gt=0$ και επομένως τα δοκίμια γίνονται αποδεκτά.

5.4.5.5 Δοκιμή αντοχής σε απότομη παραμόρφωση

Το όργανο το οποίο χρησιμοποιήσαμε είναι της εταιρίας Elcometer τύπου Impact Tester 1615.

Οι συνθήκες του πειράματος μας είναι οι εξής:

- Βάρος ράβδου: 906 – 908 gr (γραμμάρια)
- Διάμετρος σφαιριδίου κρούσης στο άκρο της ράβδου: 15,8 – 15,9 mm
- Ελάχιστη αποδεκτή ενέργεια πρόσκρουσης: 2,5 Nm που αντιστοιχεί σε ύψος 28 cm.



Εικόνα 5.4.16: Δοκίμιο T15.111 μετά από δοκιμή απότομης παραμόρφωσης

Για κάθε ένα από τα δοκίμια T15.111 (Εικόνα 5.4.16), T15.112 και T15.103 πραγματοποιήσαμε τρεις δοκιμές για κάθε ύψος πτώσης και η μέση τιμή κάθε ύψους αναφέρεται στον πίνακα 5.4.7.

Πίνακας 5.4.7: Μετρήσεις δοκιμής απότομης παραμόρφωσης

ΘΕΣΕΙΣ	Δοκίμιο T15.111				Δοκίμιο T15.112				Δοκίμιο T15.103			
	ΥΨΟΣ ΠΤΩΣΗΣ (Cm)	ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΡΟΣΚΡΟΥΣΗΣ (N.m)	ΡΩΓΜΕΣ	ΑΠΟΚΟΛΛΗΣΕΙΣ	ΥΨΟΣ ΠΤΩΣΗΣ (Cm)	ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΡΟΣΚΡΟΥΣΗΣ (N.m)	ΡΩΓΜΕΣ	ΑΠΟΚΟΛΛΗΣΕΙΣ	ΥΨΟΣ ΠΤΩΣΗΣ (Cm)	ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΡΟΣΚΡΟΥΣΗΣ (N.m)	ΡΩΓΜΕΣ	ΑΠΟΚΟΛΛΗΣΕΙΣ
1	75,0	6,673	OXI	OXI	75,0	6,673	OXI	OXI	65,0	5,783	OXI	OXI
2	77,5	6,896	OXI	OXI	77,5	6,896	OXI	OXI	67,5	6,006	OXI	OXI
3	80,0	7,118	OXI	OXI	80,0	7,118	OXI	OXI	70,0	6,228	OXI	OXI
4	82,5	7,341	OXI	OXI	82,5	7,341	NAI	OXI	72,5	6,451	NAI	OXI
5	85,0	7,563	NAI	OXI	85,0	7,563	NAI	NAI	75,0	6,673	NAI	NAI
6	87,5	7,785	NAI	NAI	87,5	7,785	NAI	NAI	77,5	6,896	NAI	NAI
ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΝΤΟΧΗΣ	82,5	7,341			80,0	7,118			70,0	6,228		

Από τις παρατηρήσεις μας στα δοκίμια μετά το Impact Test για ρωγμές και μετά την επικόλληση και αποκόλληση αυτοκόλλητης ταινίας συμπεραίνουμε, ότι όλα τα δοκίμια βρίσκονται πάνω από την οριακή χαμηλή τιμή ενέργειας πρόσκρουσης των 2,5 Nm, που θέτει η QUALICOAT. Τα καλύτερα αποτελέσματα έδωσαν τα δοκίμια T15.111 και T15.112 με ελάχιστη ενέργεια πρόσκρουσης αυτή των 7,1 Nm περίπου, ενώ το T15.103 βρέθηκε χαμηλότερο κατά 1 Nm περίπου. Τα αποτελέσματα δείχνουν μεγάλη αντοχή του υμένα της βαφής στην ρήξη ή στην αποκόλληση από το δοκίμιο μας, όταν αυτό υποβάλλεται σε απότομη παραμόρφωση και αυτό οφείλεται στη καλή πρόσφυση της βαφής με το προεπεξεργασμένο δοκίμιο αλουμινίου.

5.4.5.6 Δοκιμή ευκαμψίας σε κυλινδρικό άξονα

Οι δοκιμές ευκαμψίας έγιναν με το όργανο 809A Cylindrical Mandrel Bend Test Apparatus της εταιρίας Sheen, με χρησιμοποίηση άξονα διαμέτρου 5mm.

Αρχικά τοποθετήσαμε το δοκίμιο, ενώ η χειρολαβή βρισκόταν σε κατακόρυφη θέση. Αφού το στερεώσαμε καλά στην πλάκα συγκράτησης την ανασηκώσαμε, ώσπου το δοκίμιο μόλις που άγγιζε τον άξονα κάμψης. Στην συνέχεια ανεβάσαμε την χειρολαβή κατά 180°, σε περίοδο 2sec και έτσι κάμψαμε το δοκίμιο γύρω από τον άξονα κατά 180°.



Εικόνα 5.4.17: Δοκίμιο T15.111 μετά από δοκιμή ευκαμψίας σε κυλινδρικό άξονα

Από τη δοκιμή που κάναμε και στα τρία δοκίμια T15.111 (Εικόνα 5.4.17), T15.112 και T15.103 με γυμνό μάτι δεν διαπιστώθηκε καμμία ρωγμή καθώς και καμμία αποκόλληση στη κυρτή τους επιφάνεια και επομένως τα δοκίμια γίνονται αποδεκτά.

5.4.5.7 Δοκιμή σκληρότητας με αυλάκωση κατά Buchholz

Η σκληρότητα με αυλάκωση κατά Buchholz μετρήθηκε με το **Elcometer 3095 Buchholz Hardness Tester** κατά **EN ISO 2815** και οι τιμές δίνονται στον πίνακα 5.4.8

Πίνακας 5.4.8: Μετρήσεις σκληρότητας κατά BUCHHOLZ

ΘΕΣΕΙΣ	T15.111	T15.112	T15.103
1	112,1	110,4	105,2
2	110,7	109,6	102,4
3	113,6	108,5	109,5
4	111,7	111,7	104,2
5	114,6	107,9	101,6
M.O	112,5	109,6	104,6

Οι μέσοι όροι των τιμών που μετρήθηκαν για τη σκληρότητα είναι περίπου 110. Η χαμηλότερη τιμή για τα δοκίμια που έχουν επεξεργασθεί με τη σύνθεσή μας στο ελάχιστο προδιαγραφόμενο πάχος επικάλυψης είναι 107,9. Η τιμή αυτή είναι αρκετά ικανοποιητική, αφού είναι πολύ μεγαλύτερη από την τιμή 80 που αποτελεί όριο της QUALICOAT, για μέτρηση στο ελάχιστο προδιαγραφόμενο πάχος επικάλυψης.

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διατριβή τα εργαστηριακά πειράματα που διεξήχθησαν είχαν ως στόχο την ανάπτυξη και εφαρμογή μεθόδων αντιδιαβρωτικής προστασίας κραμάτων αλουμινίου φιλικών προς το περιβάλλον. Για το σκοπό αυτό αναπτύξαμε καινοτόμες μεθόδους φιλικές προς το περιβάλλον, όπως επικαλύψεις μετατροπής με βάση αγωγιμα πολυμερή, αλλά και επικαλύψεις που έχουν σαν βάση ενώσεις του πυριτίου, του Ζιρκονίου και του Τιτανίου ή και συνδυασμό τους. Οι ανωτέρω μέθοδοι μας δίνουν αξιόπιστες μετρήσεις και τεκμηριώνουν συμβατότητα με τα υπερκείμενα στρώματα.

A. Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων, κατά την εφαρμογή της PPY ως πιγμέντο για την παραγωγή οργανικής επικάλυψης αντιδιαβρωτικής προστασίας, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η αλκυδική επικάλυψη με πιγμέντο πολυπυρρόλης 3% w/v που χρησιμοποιήθηκε στην αντιδιαβρωτική προστασία του Al, εμφανίζει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα εμφανίζει αντιδιαβρωτική προστασία πολύ καλύτερη από τον απλό φορέα και παρόμοια με τον φορέα που περιείχε χρωμικό πιγμέντο.
- Η επικάλυψη ακρυλικού φορέα, με 3% w/v πιγμέντο πολυπυρρόλης δεν έδειξε να προσφέρει αντιδιαβρωτική προστασία στο Al, σε σχέση με τον απλό φορέα, καθώς και με την επικάλυψη ακρυλικού φορέα που περιείχε χρωμικό πιγμέντο.
- Ο τύπος του φορέα, επηρεάζει σαφώς την δημιουργία φλυκταινών στην επικάλυψη. Η παρουσία της πολυπυρρόλης, ως πιγμέντου στην ακρυλική επικάλυψη στο αλουμίνιο, δεν φαίνεται να δρα προς την κατεύθυνση αυτή (άρση φλυκταινών).
- Από τους ηλεκτροχημικούς ελέγχους φαίνεται, ότι η παρουσία PPY ως πιγμέντου, μετατοπίζει τα δυναμικά ελεύθερης διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων Al κάτι που φανερώνει ότι η PPY είναι ηλεκτρικά ενεργή.
- Από τα φάσματα XPS διαπιστώθηκε η ύπαρξη αλουμινίου στην επιφάνεια του δοκιμίου και σε συνδυασμό με την παρουσία οξυγόνου τεκμηριώνεται δεσμός αλουμινίου οξυγόνου με πιθανότερη μορφή αυτή του οξειδίου Al. Επίσης με την ύπαρξη κορυφής Na θα μπορούσε να υποτεθεί, ότι ο προηγούμενος δεσμός αλουμινίου-οξυγόνου μπορεί να αποδοθεί και σε αργιλικό νάτριο.

- Στο ίδιο φάσμα XPS, χαρακτηριστική είναι η έλλειψη κορυφής Cl, πράγμα που σημαίνει, ότι από το διαβρωτικό περιβάλλον το οποίο περιέχει NaCl εισέρχεται Na αλλά παρεμποδίζεται η είσοδος των χλωριόντων. Έχοντας ως δεδομένο, ότι τα χλωριόντα επεμβαίνουν ενεργά στο μηχανισμό διάβρωσης του αλουμινίου οδηγούμαστε στην υπόθεση, ότι η PPY επηρεάζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υμένα και επεμβαίνει στο μηχανισμό διάβρωσης του Al.
- Από το φάσμα του ίδιου δοκιμίου χαρακτηριστική ήταν η απουσία κορυφής S (θείου) επαρκούς έντασης. Πιθανή εξήγηση της απουσίας S είναι, ότι στις συνθήκες του διαβρωτικού περιβάλλοντος με την πολυπυρρόλη εντός του ακρυλικού υμένα είναι δυνατή η απομάκρυνση των ιόντων εμβολιασμού (απεμβολιασμός- dedoping) με δεδομένο, ότι αυτά είναι σχετικά χαλαρά ενταγμένα στην αλυσίδα του πολυμερούς [73],[79],[80],[81].

B. Από την PPY ως αντιδιαβρωτική επικάλυψη μετατροπής για την προστασία του Al προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Ο αριστοποιημένος χρόνος παραμονής των δοκιμίων αλουμινίου, εντός του λουτρού στο οποίο γίνεται η απόθεση της επικάλυψης μετατροπής είναι 20 min, ενώ στη συνέχεια το υλικό που αποτίθεται είναι κοκκώδες και παρουσιάζει πολύ χαμηλή πρόσφυση με το υποκείμενο στρώμα[73].
- Η επικάλυψη μετατροπής με βάση την PPY είναι συνεχής και ομοιόμορφη. Τόσο με την μέθοδο FTIR (δεν μπορεί να δώσει), όσο και με την μέθοδο XPS δεν ανιχνεύεται αλουμίνιο στο μη διαβρωμένο δοκίμιο. Όμως, μετά την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον παύει να υπάρχει αυτή η ομοιομορφία της επικάλυψης με αποτέλεσμα το υπόστρωμα (Al) να μένει χωρίς ιδιαίτερη προστασία και να ανιχνεύεται η παρουσία του αλουμινίου με τις δύο προαναφερθείσες μεθόδους [73].
- Παρατηρήθηκε, ότι η έκθεση της υπό εξέταση επικάλυψης σε διαβρωτικό περιβάλλον, συνεπάγεται τη σχάση των δεσμών Υδρογόνου των ομάδων N-H και κατά συνέπεια μεταβολή της δομής της πολυπυρρόλης.
- Η μέθοδος XPS έδειξε, ότι η επίδραση του φθοροζirkονικού οξέος ενίσχυσε την δημιουργία των νανοσωματιδίων. Η μορφή του φάσματος XPS Al2p για το ζirkonioμένο δοκίμιο είναι παρόμοια με τη μορφή του φάσματος XPS Al2p για το φυσικό οξείδιο του αλουμινίου πάνω σε μεταλλικό αλουμίνιο. Επιπλέον τα αποτελέσματα XPS ενισχύουν

την άποψη της παρουσίας ZrO_2 στην επίστρωση, ενώ δεν παρατηρήθηκαν ενώσεις ζirkονίου-φθορίου όπως ZrF_4 [73].

- Η ίδια μέθοδος έδειξε την παρουσία ανθρακικών στην επικάλυψη, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία αλάτων ανθρακικού ψευδαργύρου ή ακόμα και σε οξείδωση κάποιων ατόμων άνθρακα του πολυμερούς. Επιπλέον από την ατμόσφαιρα διαλύεται το CO_2 και μετατρέπεται σε ανθρακικό οξύ, το οποίο δομείται στην στοιβάδα της PPY, κατά την ξήρανση.
- Από τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων προκύπτει, ότι η υπό εξέταση επικάλυψη εμφανίζει σημαντική αντιδιαβρωτική ικανότητα. Η υπό εξέταση επικάλυψη μειώνει σημαντικά τον ρυθμό διάβρωσης των κραμάτων Al, πλησιάζοντας αυτόν της χρωμικοποίησης. Επιπλέον, στην περιοχή των $-900mV$ για το δοκίμιο Al-PPY, διακρίνεται ευκρινώς μια σχετικώς ευρεία ψευτο-παθητική περιοχή, των $150mV$ περίπου [73].
- Μια εξήγηση για τον μηχανισμό αντιδιαβρωτικής προστασίας της υπό εξέταση επικάλυψης περιλαμβάνει την καθοδική προστασία του αλουμινίου από τον ψευδάργυρο, ο οποίος αποτίθεται κατά την διάρκεια του οξειδωτικού πολυμερισμού της Py και δρα σαν θυσιαζόμενη άνοδος. Η αγωγιμότητα της PPY είναι σημαντικός παράγοντας για την διέλευση των φορτίων μεταξύ αλουμινίου και θυσιαζόμενης ανόδου (Zn).
- Η προτεινόμενη μέθοδος αντιδιαβρωτικής προστασίας προφίλ αλουμινίου σε σύγκριση με την εφαρμοζόμενη βιομηχανική μέθοδο είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον (απουσία χρωμικών ενώσεων, χρήση υδατικών διαλυμάτων, κλπ), καθώς και πιο οικονομική (απαιτούνται λιγότερα στάδια παραγωγής, μικρότερη κατανάλωση νερού και ενέργειας). Θα πρέπει να αναφερθεί όμως, ότι η πολυπυρρόλη προσφέρει χαμηλότερη αντιδιαβρωτική προστασία σε σχέση με την εφαρμοζόμενη μέθοδο της χρωμικοποίησης [72],[73],[82], [85],[86], [87].

Γ. Από τις αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις Al με βάση τα σιλάνια Dynasil A και Dynasytan Ameo προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Τα δοκίμια Al-5005, στα οποία εφαρμόστηκαν με sol-gel τεχνική συνθέσεις που στηρίζονται στα σιλάνια Dynasil A, Dynasytan Ameo και στο ολιγομερές ακρυλικής ουρεθάνης Ebecryl 8210 και τα οποία εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα $NaCl$ 3 % w/v, δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές στα μετρούμενα δυναμικά διάβρωσης ως προς ηλεκτρόδιο SCE, σε σχέση με αυτά του δοκιμίου αναφοράς παρά μόνο μια μετατόπιση

προς αρνητικότερες τιμές μετά την 6^η ημέρα που κυμάνθηκαν από -800 mV έως -900 mV.

- Η θέρμανση στους 150 °C των δοκιμίων Al-5005, στα οποία εφαρμόστηκαν με sol-gel τεχνική συνθέσεις που στηρίζονται στα σιλάνια Dynasil A, Dynasytan Ameo και στο τετροξείδιο του Ζιρκονίου και τα οποία εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα NaCl 3 % w/v, δεν παρουσιάζουν διαφοροποίηση στα δυναμικά διάβρωσης σε σχέση με αυτά του δοκιμίου αναφοράς.
- Η σύνθεση που περιέχει 25 % Ebecryl 8210 εμφανίζει μεγάλο ιξώδες και σχηματίζει επιφάνειες επικαλυμμένων δοκιμίων με μεγάλο πάχος και μικρή συνεκτικότητα. Ενώ η σύνθεση που περιέχει 13,5 % Ebecryl 8210 εμφανίζει μικρό ιξώδες και σχηματίζει επιφάνειες με λεπτή ανεπαρκή επικάλυψη.
- Η σύνθεση που περιέχει 19 % Ebecryl 8210 εμφανίζει διαφορετικό δυναμικό διάβρωσης από αυτό του δοκιμίου αναφοράς τις 5-6 πρώτες ημέρες εμβάπτισης στο διαβρωτικό διάλυμα, ενώ δεν διαφοροποιείται το υπόλοιπο διάστημα παραμονής στο διαβρωτικό διάλυμα. Αυτό σημαίνει ότι καμμία προστασία δεν παρέχει μετά την 6^η ημέρα παραμονής στο διαβρωτικό διάλυμα.
- Στις εικόνες των δοκιμίων αλουμινίου είναι εμφανής η επιφανειακή διάβρωση των μετά την παραμονή τους για 43 ημέρες στο διαβρωτικό διάλυμα NaCl περιεκτικότητας $\approx 3,0\%$ w/v. Εύκολα συμπεραίνουμε, ότι οι συνθέσεις με βασικά συστατικά τα Dynasil A, Dynasytan Ameo δεν παρέχουν ολική αντιδιαβρωτική προστασία.
- Επιπλέον η αύξηση της αγωγιμότητας στα διαλύματα NaCl, όπου είχαν εμβαπτιστεί τα δοκίμια, σε σχέση με το αντίστοιχο διάλυμα του δοκιμίου αναφοράς μπορούν να αποδοθεί στον ιονισμό συστατικών του επιστρώματος.

Δ. Από τις αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις Al με βάση τα σιλάνια Dynasytan SIVO 110, Dynasytan SIVO 111 και Dynasytan SIVO 113 προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Οι συνθέσεις, οι οποίες στηρίζονται στα ανωτέρω σιλάνια δίνουν στα κατεργασμένα δοκίμια μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με αυτή του δοκιμίου αναφοράς. Συγκεκριμένα για τη σύνθεση που περιέχει Dynasytan SIVO 110 και Dynasytan SIVO 113 (εμφανίζει pH=4,6) υπολογίζεται 11 φορές μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης από αυτή του δοκιμίου αναφοράς και για τη σύνθεση που περιέχει Dynasytan SIVO 110, Dynasytan SIVO 111 και Dynasytan SIVO 113 (εμφανίζει

pH=7,4) υπολογίζεται 4 φορές μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης από αυτή του δοκιμίου αναφοράς. Η συμπεριφορά των λοιπών στο διαβρωτικό περιβάλλον κρίνεται ικανοποιητική και δείχνει ότι παρέχουν αντιδιαβρωτική προστασία. Μεγαλύτερη μείωση της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης προκαλεί η σύνθεση που έχει pH 4,6 σε σχέση με αυτή που έχει pH 7,4, που σημαίνει ότι το pH του διαλύματος είναι ρυθμιστικός παράγοντας στην αντιδιαβρωτική προστασία.

- Από τις εικόνες SEM των δοκιμίων που επικαλύφθηκαν με συνθέσεις που περιέχουν Dynasytan SIVO 110, Dynasytan SIVO 111, Dynasytan SIVO 113 (T5.200 και T6.200) παρατηρούμε, ότι υπάρχει ένα συμπαγές λεπτό υμένιο στην επιφάνεια αυτών. Αντίθετα στις εικόνες των δοκιμίων που επικαλύφθηκαν με τη σύνθεση που περιέχει Dynasil A (T7.200) παρατηρούμε την καταστροφή των υμενίων, η οποία οφείλεται στην ξήρανση αυτών στους 200 °C. Αυτό δείχνει, ότι η σύνθεση που χρησιμοποιεί μόνο Dynasil A από πλευράς σιλανίων δεν μπορεί να παρέχει αντιδιαβρωτική προστασία στο Al. Αντίθετα οι συνθέσεις που βασίζονται στα σιλάνια Dynasilan SIVO παρέχουν ένα ασφαλές συμπαγές λεπτό υμένιο, το οποίο προστατεύει το Al από τη διάβρωση[102], [103].
- Από την ανάλυση XRF των επικαλύψεων των αντίστοιχων δοκιμίων που έχουν επικαλυφθεί με τις συνθέσεις που περιέχουν τα σιλάνια Dynasilan SIVO φαίνεται, ότι η περιεκτικότητα σε πυρίτιο των επιστρώσεων είναι αρκετά υψηλή. Το εύρημα αυτό σε συνδυασμό με τα ληφθέντα φάσματα FT-IR οδηγούν στο συμπέρασμα, ότι στην επιφάνεια του μετάλλου έχουν σχηματιστεί δεσμοί Al-O-Si και δεσμοί Si-O-Si .

Ε. Από τις αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις Al με βάση τα σιλάνια Dynasytan SIVO 110 και Dynasytan SIVO 112 προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Για τα δοκίμια, τα οποία έχουν επικαλυφθεί με τις συνθέσεις που στηρίζονται στα σιλάνια Dynasytan SIVO 110 και Dynasytan SIVO 112 με βάση τις καμπύλες πόλωσης Tafel υπολογίζεται 13 φορές μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης περίπου, σε σχέση με αυτή του δοκιμίου αναφοράς. Η συμπεριφορά των λοιπών στο διαβρωτικό περιβάλλον κρίνεται ικανοποιητική. Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει, ότι οι επικαλύψεις που στηρίζονται στα ανωτέρω σιλάνια παρέχουν αντιδιαβρωτική προστασία.

- Όσον αφορά τη συμπεριφορά των δοκιμίων μετά την επεξεργασία πλάσματος διαπιστώνεται, ότι μειώνεται ο ρυθμός διάβρωσης σε σχέση με αυτόν των δοκιμίων αναφοράς. Αυτό συμφωνεί και με την αύξηση της γωνίας επαφής μετά την επεξεργασία πλάσματος.
- Η παρεμπόδιση διείσδυσης του διαβρωτικού περιβάλλοντος στον υμένα σιλανίου είναι ζωτικής σημασίας από άποψη διατήρησης μιας καλής πρόσφυσης μεταξύ του υμένα και του υποστρώματος. Για να επιτευχθεί αυτό χρειάζεται ενίσχυση της υδροφοβικότητάς του [26].
- Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής των επικαλυμμένων δοκιμίων κυμαίνονται από 105° έως 110°. Οι τιμές αυτές είναι αρκετά μεγάλες και δείχνουν την αύξηση της υδροφοβικότητας των επικαλύψεων και την αύξηση της αντιδιαβρωτικής ικανότητάς των [102],[103]. Διαπιστώνεται ακόμη, ότι μετά από κατάλληλη επεξεργασία πλάσματος η αύξηση της γωνίας επαφής από 109° σε 140° περίπου.
- Η εμφάνιση των εικόνων των ηλεκτροστατικά βαμμένων δοκιμίων δείχνουν μια αστοχία της ηλεκτροστατικής βαφής, αφού δεν παρατηρείται ομοιόμορφη επικάλυψη σε όλη την επιφάνεια και υπάρχουν κενά σημεία της επικάλυψης. Η αιτία της μη καλής επικάλυψης οφείλεται στο γεγονός, ότι η αρχική προκατεργασία περιέχει οργανική ένωση και δεν πετυχαίνεται σωστή πρόσφυση της πούδρας κατά τη διαδικασία της βαφής, εάν δεν έχει κατάλληλη αγωγιμότητα [3].

ΣΤ. Από τις αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις Al που έχουν ως βάση ενώσεις του Ζιρκονίου προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Από τις εικόνες SEM παρατηρούμε, ότι στην επιφάνεια των δοκιμίων έχουν σχηματισθεί δενδρίτες, οι οποίοι αναπτύσσονται σε όλη την επικαλυμμένη επιφάνεια, ενώ ανάμεσα στους δενδρίτες (υπόβαθρο) υπάρχει επικάλυψη.
- Η αυξημένη περιεκτικότητα των δενδριτών σε Zr, Si, O και Al σε σχέση με το υπόβαθρό τους σε συνδυασμό με τις απορροφήσεις από τα φάσματα FT-IR υποδεικνύουν το σχηματισμό δεσμών Si-O-Si, Zr-O-Al και Si-O-Zr.
- Από τις εικόνες SEM υπολογίζεται το πάχος της επίστρωσης σε 2-3 μm περίπου.

- Στα κατεργασμένα δοκίμια με ενώσεις του Ζιρκονίου υπολογίζεται με βάση τις καμπύλες πόλωσης Tafel μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με αυτή των δοκιμίων αναφοράς.
- Η σύνθεση με βασικά συστατικά το TSPI (N-[3-(triethoxysilyl) propyl] - 4,5-dihydroimidazole)) και το προποξείδιο του ζιρκονίου (IV), ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$) παρουσιάζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά όταν θερμανθεί στους 200 °C, η οποία κρίνεται καταλληλότερη σε σχέση με θερμάνσεις στους 250 °C και 300 °C.
- Αποδείχθηκε, ότι η ρύθμιση του pH των πρόδρομων διαλυμάτων έχει επίδραση στο σχηματισμό του υμένα και ότι μπορεί να αλλάξει εξαιτίας του η μικροδομή [93],[94]. Συγκεκριμένα για να γίνει όξινη υδρόλυση απαιτείται χαμηλό pH 1,1 περίπου και στη συνέχεια απαιτείται εξουδετέρωση.

Z. Από τις αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις Al με συνδυασμό ενώσεων του Ζιρκονίου και Τιτανίου προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Τα δοκίμια που έχουν υποστεί προκατεργασία παραθαλάσσιας κλάσης (seaside class) δεν παρουσίασαν διαφορές στα μετρούμενα δυναμικά, ως προς SCE, με αυτά του δοκιμίου αναφοράς και κυμάνθηκαν κοντά στα -800 mV. Αντίθετα τα δυναμικά των δοκιμίων, τα οποία έχουν βαφεί ηλεκτροστατικά εμφανίζουν μια μετατόπιση του δυναμικού διάβρωσης των αρχικά σε υψηλότερες τιμές και μετά από την 15^η μέρα προς αρνητικότερες τιμές. Αυτό δείχνει ότι τις πρώτες 15 ημέρες παραμονής στο διαβρωτικό υγρό παρέχουν αντιδιαβρωτική προστασία στα δοκίμια του αλουμινίου.
- Από τους ηλεκτροχημικούς ελέγχους με καμπύλες πόλωσης Tafel των δοκιμίων που υπέστησαν όξινη απολίπανση, όξινη αποξείδωση και μετατροπή της επιφάνειάς τους με την σύθεσή μας, υπολογίζεται πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης μικρότερη σε σχέση με αυτή των δοκιμίων αναφοράς [115].
- Τα δοκίμια, στα οποία είχε γίνει προεργασία Όξινης Απολίπανσης, Όξινης Αποξείδωσης, μετατροπής της επιφάνειας με τη σύνθεσή μας και ηλεκτροστατική βαφή και στα οποία έγινε εγχάραξη πριν από την έκθεση στο θάλαμο αλατονέφωσης, δεν εμφάνισαν φλύκταινες (φουσαλίδες) στα σημεία των χαραγών μετά την παραμονή τους για 1000 h στο θάλαμο αυτό. Αυτό δείχνει, ότι με την κατεργασία μετατροπής της επιφάνειας και

την ηλεκτροστατική βαφή παρέχουμε αντιδιαβρωτική προστασία στο αλουμίνιο. Αντίθετα τα δοκίμια, στα οποία έγινε Όξινη Απολίπανση και Όξινη Αποξείδωση, χωρίς μετατροπή της επιφάνειας με τη σύνθεσή μας και ηλεκτροστατική βαφή και στα οποία έγινε εγχάραξη πριν από την έκθεση στο θάλαμο αλατονέφωσης, παρατηρούμε μικρό μέγεθος φυσαλίδων στα σημεία των χαραγών μετά την παραμονή τους για 840 h στο θάλαμο αλατονέφωσης. Ενώ στα δοκίμια αναφοράς, στα οποία δεν έχει γίνει καμία επεξεργασία προστασίας, μετρήσαμε ένα ποσοστό διάβρωσης προοδευτικά αυξανόμενο που φτάνει το 100 % στις 1000 h έκθεσης.[115]

- Τα πειράματα που πραγματοποιούνται στις συνθήκες που επικρατούν σε μια βιομηχανική μονάδα δίνουν άμεσα λύσεις των προβλημάτων που ανακύπτουν και έτσι γίνεται ευκολότερη η εφαρμογή των.
- Από τις μετρήσεις μικροανάλυσης EDAX των υμένων των δοκιμίων σε συνδυασμό με τα φάσματα XRD διαπιστώνονται ενώσεις του Τιτανίου, στις οποίες μπορεί να αποδοθεί η αντιδιαβρωτική ικανότητα των επικαλύψεων.
- Το πάχος βαφής, των δοκιμίων που έχουν υποστεί την κατεργασία μετατροπής και στη συνέχεια ηλεκτροστατική βαφή, είναι μεγαλύτερο από 100 μm, αρκετά μεγαλύτερο από το όριο της QUALICOAT που είναι 60 μm για να είναι αποδεκτά. Τα δοκίμια που δεν έχουν προκατεργασθεί με τη σύνθεσή μας έχουν πάχος βαφής λίγο κάτω από 100 μm.
- Οι μετρήσεις στιλπνότητας που πραγματοποιήθηκαν κατατάσσουν τη βαφή στην κατηγορία 3.

Από τους μηχανικούς ελέγχους των δοκιμίων προέκυψαν τα εξής:

- Ο έλεγχος αντοχής στην κοίλανση των δοκιμίων που έχουν υποστεί την κατεργασία μετατροπής και στη συνέχεια ηλεκτροστατική βαφή έδειξε, ότι δεν εμφανίζουν ρωγμές ή αποκολλήσεις της βαφής. Αντίθετα στα δοκίμια, στα οποία δεν έχει γίνει καμία κατεργασία μετατροπής της επιφάνειας προ της βαφής εμφάνισαν ελάχιστες ρωγμές σε μια από τις θέσεις ελέγχου.
- Από τον έλεγχο της πρόσφυσης με το όργανο σταυροειδούς εγκοπής και την εφαρμογή της συγκολλητικής ταινίας δεν διαπιστώθηκε με γυμνό μάτι καμία αποκόλληση των τετραγωνιδίων που σχηματίζονται μέσα στο πλέγμα, δηλαδή $Gt=0$ και επομένως τα δοκίμια γίνονται αποδεκτά.

- Με τη Δοκιμή αντοχής σε απότομη παραμόρφωση (Impact Test) βρήκαμε, ότι η μέγιστη ενέργεια πρόσκρουσης, στην οποία δεν παρατηρούνται ρήξεις ή αποκόλλσεις είναι περίπου 7,1 N.m, δηλαδή πολύ περισσότερη από το όριο της QUALICOAT, το οποίο είναι 2,5 N.m. Τα αποτελέσματα δείχνουν μεγάλη αντοχή του υμένα της βαφής στην ρήξη ή στην αποκόλληση από τα δοκίμιά μας, όταν αυτό υποβάλλεται σε απότομη παραμόρφωση και αυτό οφείλεται στη καλή πρόσφυση της βαφής με το προεπεξεργασμένο δοκίμιο αλουμινίου.
- Με τη δοκιμή ευκαμψίας σε κυλινδρικό άξονα δεν διαπιστώσαμε με γυμνό μάτι καμία ρωγμή καθώς και καμία αποκόλληση στη κυρτή τους επιφάνεια και επομένως τα δοκίμια γίνονται αποδεκτά με βάση την QUALICOAT.
- Η Δοκιμή σκληρότητας με αυλάκωση κατά Buchholz έδειξε, ότι οι μέσοι όροι των τιμών που μετρήθηκαν για τη σκληρότητα είναι περίπου 110, πολύ ικανοποιητικοί, αφού είναι πολύ μεγαλύτεροι από την οριακή τιμή 80 που ορίζει η QUALICOAT.
- Η προτεινόμενη μέθοδος αντιδιαβρωτικής προστασίας προφίλ αλουμινίου με χρήση ενώσεων του Ti και Zr εμφανίζει παρόμοια αποτελέσματα αντιδιάβρωσης με αυτά της χρωμικοποίησης που χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα.
- Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι δύο:
 - 1) Η μέθοδος είναι περισσότερο φιλική προς το περιβάλλον, αφού απουσιάζουν κατά την προκατεργασία χρωμικές ενώσεις και
 - 2) είναι περισσότερο οικονομική, αφού απαιτούνται λιγότερα στάδια παραγωγής και καταναλώνονται μικρότερες ποσότητες νερού και ενέργειας.

6. Περίληψη

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή αναπτύσσονται καινοτόμες αντιδιαβρωτικές μέθοδοι επικαλύψεων του αλουμινίου και των κραμάτων του, φιλικές προς το περιβάλλον. Η έρευνά μας εστίασε το ενδιαφέρον της σε επικαλύψεις μετατροπής της επιφάνειας με βάση την πολυπυρρόλη (αγώγιμο πολυμερές), καθώς και σε επικαλύψεις, που περιέχουν ενώσεις του πυριτίου (σιλάνια), του Ζιρκονίου και του Τιτανίου ή με συνδυασμό τους. Οι ανωτέρω μέθοδοι μας δίδουν ενθαρρυντικά αποτελέσματα και τεκμηριώνουν συμβατότητα με τα υπερκείμενα στρώματα.

Με βάση την πολυπυρρόλη (PPY) αναπτύχθηκαν καινοτόμες επικαλύψεις μετατροπής (conversion coating) σε δοκίμια κραμάτων αλουμινίου, με *in situ* πολυμερισμό. Με αριστοποίηση της σύνθεσης επιτεύχθηκε συνεχής και ομοιόμορφη επικάλυψη μετατροπής, κάτι το οποίο αποδείχθηκε τόσο με την μέθοδο FTIR, όσο και με την μέθοδο XPS (δεν ανιχνεύτηκε Al στο επικαλυμμένο δοκίμιο). Από τον έλεγχο των δοκιμίων σε διαβρωτικό περιβάλλον διαπιστώθηκε η αντιδιαβρωτική ικανότητα των επικαλύψεων και συνεπώς προτείνεται μία ελπιδοφόρα αντιδιαβρωτική μεθοδολογία προστασίας προφίλ αλουμινίου. Σε σύγκριση με την εφαρμοζόμενη βιομηχανική μέθοδο είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον (απουσία χρωμικών ενώσεων, χρήση υδατικών διαλυμάτων, κλπ), καθώς και πιο οικονομική (απαιτούνται λιγότερα στάδια παραγωγής, μικρότερη κατανάλωση νερού και ενέργειας). Η εργαστηριακή μέθοδος όπως αναπτύχθηκε λόγω του μικρού χρόνου ζωής (pot life) του λουτρού πολυμερισμού της PPY, δε δίνει προοπτικές ανάπτυξης σε βιομηχανικό επίπεδο συνεχούς παραγωγής. Πάντως, η αντιδιαβρωτική προστασία, που προσφέρει η PPY, πλησιάζει αυτή της χρωμικοποίησης με τα γνωστά προβλήματα τοξικότητας.

Στηριζόμενοι στα θετικά αποτελέσματα της αντιδιαβρωτικής ικανότητας των επικαλύψεων μετατροπής της PPY προχωρήσαμε στη χρήση της PPY ως πιγμέντο για την παραγωγή ασταριού. Η προσθήκη PPY σε ποσοστό 3% κ.β. σε αλκυδικό φορέα εμφανίζει ενθαρρυντικά αποτελέσματα στην αντιδιαβρωτική προστασία κραμάτων αλουμινίου. Η νέα επικάλυψη προσφέρει ικανοποιητική προστασία στο Al, πολύ καλύτερη από μία επικάλυψη με τον απλό φορέα και παρόμοια με αυτή που περιέχει χρωμικό πιγμέντο ($ZnCrO_4$). Από τους

ηλεκτροχημικούς ελέγχους φαίνεται ότι η παρουσία PPY ως πιγμέντου, μετατοπίζει τα δυναμικά ελεύθερης διάβρωσης των επικαλυμμένων δοκιμίων Al, κάτι που φανερώνει ότι η PPY είναι ηλεκτρικά ενεργή.

Για την αντιδιαβρωτική προστασία κραμάτων αλουμινίου χρησιμοποιήθηκαν ακόμη, συνθέσεις, οι οποίες στηρίζονται σε σιλάνια και εφαρμόστηκαν με τεχνική sol-gel σε μια μεγάλη σειρά δοκιμίων Al-5005. Στη σύνθεση, στην οποία χρησιμοποιούνται τα σιλάνια Dynasytan SIVO 110, Dynasytan SIVO 111, Dynasytan SIVO 113, με βάση τις καμπύλες πόλωσης Tafel, υπολογίζεται ρεύμα διάβρωσης 11 φορές μικρότερο σε σχέση με αυτό του δοκιμίου αναφοράς, ενώ από τις εικόνες SEM εμφανίζεται ένα ασφαλές συμπαγές λεπτό αντιδιαβρωτικό υμένιο. Από την ανάλυση XRF των επικαλύψεων των δοκιμίων με την προηγούμενη σύνθεση διαπιστώθηκε αρκετά υψηλή περιεκτικότητα πυριτίου. Το εύρημα αυτό σε συνδυασμό με τα ληφθέντα φάσματα FTIR οδηγούν στο συμπέρασμα ότι στην επιφάνεια του μετάλλου σχηματίστηκαν δεσμοί Al-O-Si και δεσμοί Si-O-Si.

Στη σύνθεση με αλλαγή σιλανίων: Dynasytan SIVO 110 και Dynasytan SIVO 112, με βάση τις καμπύλες πόλωσης Tafel, υπολογίζεται ρεύμα διάβρωσης 13 φορές μικρότερο σε σχέση με αυτό του δοκιμίου αναφοράς. Το αποτέλεσμα αυτό από τη σκοπιά της αντιδιάβρωσης κρίνεται ικανοποιητικό. Επιπλέον από τις μετρήσεις με τη μέθοδο της γωνίας επαφής εμφανίζεται αύξηση της υδροφοβικότητας και κατά συνέπεια βελτίωση της αντιδιαβρωτικής ικανότητας.

Στις συνθέσεις, στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν ενώσεις του Ζιρκονίου (προποξειδίο του Ζιρκονίου) με βάση τις καμπύλες πόλωσης Tafel υπολογίζεται ρεύμα διάβρωσης μικρότερο σε σχέση με αυτό του δοκιμίου αναφοράς. Στις εικόνες SEM των δοκιμίων φαίνεται ότι έχουν σχηματισθεί δενδρίτες, οι οποίοι αναπτύσσονται σε όλη την επικαλυμμένη επιφάνεια, ενώ ανάμεσα στους δενδρίτες (υπόβαθρο) υπάρχει επικάλυψη της οποίας το πάχος υπολογίζεται σε 2-3 μm περίπου. Η αυξημένη περιεκτικότητα των δενδριτών σε Zr, Si, O και Al σε σχέση με το υπόβαθρό τους σε συνδυασμό με τις απορροφήσεις από τα φάσματα FTIR υποδεικνύουν το σχηματισμό δεσμών Si-O-Si, Zr-O-Al και Si-O-Zr. Διαπιστώθηκε, επίσης, ότι η θερμοκρασία των 200 °C είναι καταλληλότερη σε σχέση με τις θερμάνσεις στους 250 °C και 300 °C. Αποδείχθηκε, τέλος, ο ρόλος του pH των πρόδρομων διαλυμάτων στο σχηματισμό του υμένα και ότι μπορεί εξαιτίας του να αλλάξει η μικροδομή. Συγκεκριμένα για να γίνει όξινη υδρόλυση απαιτείται χαμηλό pH 1,1, περίπου, και στη συνέχεια, απαιτείται εξουδετέρωση.

Οι συνθέσεις με βάση το Ζιρκόνιο και το Τιτάνιο αποτέθηκαν σε βιομηχανική μονάδα προκατεργασίας αλουμινίου και ηλεκτροστατικής βαφής. Έγιναν χημικοί, ηλεκτροχημικοί και μηχανικοί έλεγχοι των δοκιμίων. Διαπιστώθηκε αντιδιαβρωτική προστασία των δοκιμίων αλουμινίου της κατηγορίας παραθαλάσσιας κλάσης (seaside class) από τη δοκιμή εμβάπτισης σε διαβρωτικό περιβάλλον. Από τον έλεγχο σε θάλαμο αλατονέφωσης (salt spray), διάρκειας 1000 h, διαπιστώθηκε ικανοποιητική συμπεριφορά των δοκιμίων σε σύγκριση με δοκίμια αναφοράς, τα οποία είχαν υποστεί προκατεργασία με τη μέθοδό μας και επικαλυφθεί ηλεκτροστατικά, με κύριο χαρακτηριστικό την απουσία φλυκταινών (blisters). Από τους ηλεκτροχημικούς ελέγχους με καμπύλες πόλωσης Tafel υπολογίζεται ρεύμα διάβρωσης μικρότερο σε σχέση με αυτό των δοκιμίων αναφοράς.

Από τη μελέτη των επιφανειών των ηλεκτροστατικά βαμμένων δοκιμίων με βάση τις προδιαγραφές της QUALICOAT, διαπιστώθηκαν τα εξής:

Πάχος βαφής μεγαλύτερο από 100 μm (όριο QUALICOAT 60 μm) και Κατηγορία στιλπνότητας 3.

Από τους μηχανικούς ελέγχους των δοκιμίων προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

Δοκιμή κοίλανσης ικανοποιητική (έλλειψη ρωγμών ή αποκολλήσεων της βαφής).

Πρόσφυση με τη μέθοδο CROSS-CUT (σταυροειδούς εγκοπής) κατά DIN (Gt=0) ικανοποιητική.

Δοκιμή αντοχής σε απότομη παραμόρφωση (Impact Test): ενέργεια πρόσκρουσης 7,1 N.m (όριο της QUALICOAT 2,5 N.m) με απουσία ρήξεων ή αποκολλήσεων.

Δοκιμή ευκαμψίας σε κυλινδρικό άξονα ικανοποιητική κατά QUALICOAT (έλλειψη ρωγμών ή αποκολλήσεων).

Δοκιμή σκληρότητας με αυλάκωση κατά Buchholz ικανοποιητική: μέσοι όροι τιμών περίπου 110 (όριο QUALICOAT 80).

Τέλος από τις μετρήσεις μικροανάλυσης EDAX των υμένων των δοκιμίων σε συνδυασμό με φάσματα XRD, διαπιστώνονται οξειδία του Τιτανίου στα οποία μπορεί να αποδοθεί μερικώς η αντιδιαβρωτική ικανότητα των επικαλύψεών μας.

Η αντιδιαβρωτική ικανότητα της ερευνηθείσας μεθόδου με χρήση ενώσεων Ti και Zr είναι παρόμοια με αυτή της χρωμικοποίησης, η οποία χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι δύο: η φιλικότητα προς το περιβάλλον (απουσία χρωμικών)

και η ελάττωση του κόστους (λιγότερα στάδια παραγωγής, μικρότερη κατανάλωση νερού και ενέργειας).

7. *Summary*

In this PhD thesis we develop innovative, environmentally friendly, corrosion protective coatings for Al and Al alloys. We focus on conversion coatings based on the intrinsically conductive polymer of polypyrrole (PPY), as well as on coatings based on silanes, Ti and Zr oxides. Corrosion performance testing of Al surfaces prepared by these coatings confirm the compatibility with the paint /finish

PPY-based coatings were deposited onto the Al surface by means of in-situ polymerization methodology. At the optimized process conditions dense and uniform conversion coatings were delivered, as examined by means of Fourier-Transformed Infra-Red Spectroscopy (FTIT) and X-Rays Photoelectron Spectroscopy (XPX) (No Al peaks at the as-deposited specimens). Our coatings passed corrosion testing, thus proposing a rather promising method for the corrosion protection of Al and Al alloys. Our approach employs aqueous solutions, does not make use of hexavalent Cr and necessitate less water supply and energy, and thus is economically favored, compared to the conventional industrial method of chromating. However, the short pot life of the PPY solution hinders the large scale continuous production applicability, even though the final corrosion protection performance of PPY-based coatings is comparable to that of chromating.

Based on the promising results of the PPY-based coatings we exploited PPY as a pigment towards a novel primer formulation. PPY load up to 3%wt in alkydic resin improves the corrosion protection performance of Al alloys, compared to $ZnCrO_4$ pigmented resin. Electrochemical corrosion testing shifts the open circuit potential of the coated Al electrodes, indicating that PPY is electrochemically active within the resin matrix.

Corrosion protection of Al alloys, Al 5005 in particular, was also pursued using silane-based coatings deposited via sol-gel method. First we tested the following formulation of silanes: Dynasylan SIVO 110, Dynasylan SIVO 111 and Synasylan SIVO 113. Corrosion current density (i_{corr}) from Tafel polarization curves was 11-fold smaller compared to the reference specimen. Scanning Electron Microscopy (SEM) imaging of these samples indicate a thin, dense layer. X-ray Fluorescence (XRF) confirmed high Si concentration, while FTIR analysis shown the presence of Al–O–Si and Si–O–Si bonds on the metal surface.

The formulation that consisted from Dynasylan SIVO 110 and Dynasylan SIVO 112 attained a 13-fold smaller icorr compared to the reference specimen. From anticorrosion perspective this result is rather satisfactory. Water contact angle measurements show an increase in the hydrophobicity of these coating, which is consistent with improved corrosion protection performance in aqueous corrosive environments.

Formulations based on Zr compounds exhibited lower icorr compared to the reference specimen. SEM imaging reveal the formation of dendrite-like structures, that were grown throughout the coating, while the coating thickness in-between the dendrites is about 2-3 nm. The increased content of Zr, Si, O and Al on the dendrites compared to the background, along with FTIR analysis indicate the formation of Si-O-Si, Zr-O-Al and Si-O-Zr bonds. It was found that heating to a temperature of 200 °C is more appropriate compared to heating at 250 °C and 300 °C. We also explained the role of the pH of the solutions on the layer formation and on their micro-structure in particular. For the acidic hydrolysis low pH=1,1 is required, followed by neutralization.

Formulations based on Zr and Ti compounds were also used for the corrosion protection of Al alloys. These coatings were deposited using industrial processing tooling in a Al surface preparation and powder coating unit. These specimens undergone chemical, electrochemical and mechanical testing. Sea-side class corrosion protection performance was obtained from immersion corrosion testing. Painted (via powder coating) specimens were also passed a 1000 h salt spray test without blister formation. Icorr from Tafel polarization curves was also less compared to the reference specimens.

Additional testing of the powder coated samples as per QUALICOAT specifications exhibited the following results:

Coating thickness more than 100 µm (QUALICOAT min thickness is 60 nm).

Gloss measurement: category 3 (glossy)

Mechanical testing:

Cup testing: Pass (no crack formation, detachment, delamination)

Cross-cute testing: Gt=0

Impact testing: Max impact energy with no tears or detachments = 7,1 Nm (QUALICOAT min energy is 2,5 Nm).

We didn't find cracks and detachments in the curved surface when we run the flexibility test in a cylindrical shaft, something that leads to the conclusion that specimens are accepted on the basis QUALICOAT specification.

The hardness test with a groove according to Buchholz, showed that the average measured values for hardness is about 110 (the QUALICOAT limit is 80).

Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDAX) along with X-ray Diffraction (XRD) analysis reveals the presence of Ti oxides, at which we merely attribute the enhanced corrosion protection performance of our coatings.

Ti-Zr based coating provide corrosion protection comparable to that of chromating, that is the standard conventional methodology. The merits/advantages of our approach are (i) Environmental: absence of hexavalent Cr (ii) Economic: less needed baths/steps, and reduced water and energy supply.

8. Βιβλιογραφία

- [1] Δ.Κ. Υφαντής, «Υλικά Διάβρωση και Προστασία» (Αθήνα 2009)
- [2] A.D. Yfantis, DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CORROSION RESISTANT LAYERS OF CONDUCTING POLYMERS ON ALUMINIUM ALLOYS, PhD Thesis, BTU – Cottbus 2000.
- [3] Υφαντής, Θ. Πανταζής, Η χρωμικοποίηση ως προκατεργασία για την ηλεκτροστατική βαφή κραμάτων αλουμινίου με σκόνη πολυμερών, 4ο Συμπόσιο Χρωμάτων, Πρακτικά σελ.119-140, Αθήνα, 1993.
- [4] Κ. Υφαντής, Α.Υφαντής, "Η χρωμικοποίηση ως επιφανειακή κατεργασία - Προβληματισμοί-Εναλλακτικές λύσεις", Πρακτικά 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο ΜεταλλικώνΥλικών" σ.174-179, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας 29-30/11/2001.
- [5] Corrosion Engineering Handbook – P.A Schweitzer.
- [6] Champion, F. A., J. Inst. Met., 83, 385 (1954-55).
- [7] CORROSION Volume I Metal Environment Reactions - L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein.
- [8] <http://www.gordonengland.co.uk/corrosion.htm>.
- [9] Whitaker, M. E., Metal Ind., 80, 183, 207, 227, 247, 263, 288, 303, 331, 346, 387 (1952).
- [10] Aziz, P. M. and Godard, H. P., Corrosion.
- [11] Symposium on Atmospheric Corrosion of Non-Ferrous Metals, Amer. SOC. Test.
- [12] Symposium on Corrosion by High Purity Water, Corrosion (1957).
- [13] Gilbert, P. T. and Porter, F. C., Iron and SteelInst., Special Report No. 45, 55-74 (1951).
- [14] Raine, P. A., Chem. and Ind. (Rev.), 1102, 1196 (1956).
- [15] Sprowls, D. O. and Carlisle, M. E., Corrosion.

- [16] Dillon, R. L. and Bowen, H. C., Corrosion.
- [17] Draley, J. E. and Ruther, W. E., Corrosion.
- [18] Porter, F. C., Metallurgia.
- [19] Jones, F. E. and Tarleton, R. D., Effect of Embedding Aluminium and Aluminium Alloys in Building Materials.
- [20] Farmer, R. H. and Porter, F. C., Metallurgia.
- [21] Scott, D. J. and Skerrey, E. W., Br. Corrosion
- [22] "Φασματοσκοπικές Τεχνικές" www.hy2.gr.
- [23] <http://www.chems.msu.edu/>
- [24] Aelion, R.; Loebel, A.; Eirich, F. J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 5705 – 5712 .
- [25] Klein, L.C. Ann. Rev. Mater. Sci., 1985, 15, 227 – 248
- [26] Van Ooij, D.Zhu, "Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes" (2005)
- [27] Arkles B. "Silicon Esters" Gelest Catalog, reprinted from Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed. Vol 22, Wiley, 1997: 69 – 81
- [28] Plueddemann E.P. "Silane Coupling Agents" New York: Plenum press , 1991
- [29] "Toxicological Profile for Chromium" agency for toxic substances , U.S. Public Health Service, report No. ATSDR/TP – 88/10, July 1989
- [30] EPA Clean Air Act. <http://www.epa.gov>
- [31] Information form 25–616D–98 "On Dow Corning Z–6011 Silane" www.dowcorning.com
- [32] Van Ooij WJ, Zhu D. "Progress in Organic Coatings" (2004)
- [33] Franquet A., Terryn H., Verechen J., Surf. Interf. Anal. (2004)
- [34] T.Shepard, "Extrusion of Aluminium Alloys" (1999)
- [35] Feder Mazzolani "Aluminium Alloy Structures" (1994)
- [36] Ian Palmear "Light Alloys – Metallurgy of the light metal" (1995)
- [37] Feder Mazzolani "Aluminium Alloy Structures" (1994)

- [38] T.Shepard, "Extrusion of Aluminium Alloys" (1999)
- [39] Van Ooij WJ, Zhu D. "Progress in Organic Coatings" (2004)
- [40] Plueddemann E.P. 'Silane Coupling Agents' New York: Plenum press, 1991.
- [41] D.A. Jones, "PRINCIPLES AND PREVENTION OF CORROSION" Macmillan Publishing Company, New York 1992
- [42] Δρ. Μαρία Ώξενκιουν-Πετροπούλου "ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ - ΟΠΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ" εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (1997)
- [43] Γ.Δ. Παπαδημητρίου, "ΜΕΘΟΔΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗΣ" ΔΠΜΣ 'Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών' ΕΜΠ, Αθήνα (1999)
- [44] R.L. Twite, G.P. Bierwagen, REVIEW OF ALTERNATIVES TO CHROMATE FOR CORROSION PROTECTION OF ALUMINUM AEROSPACE ALLOYS, Progress in Organic Coatings, Vol. 33, 1998, pp. 91 – 100.
- [45] Γ. Μπατής, ΤΕΧΝΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Ζωγράφου 1992.
- [46] H. Orth, KORROSION UND KORROSIONSSCHUTZ, Stuttgart 1974.
- [47] Γ. Γεωργουσόπουλος, ΑΝΟΔΙΩΣΗ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗ ΒΑΦΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ, Το Αλουμίνιο, Τεύχος Οκτωβρίου 2002.
- [48] Λ. Κοττορός, Η ΝΗΜΑΤΟΕΙΔΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΠΟΡΕΙ ΝΑ ΑΠΟΦΕΥΧΘΕΙ, Το Αλουμίνιο, Τεύχος Ιουλίου 2001.
- [49] Akzo Nobel, COMPLETE GUIDE TO POWDER COATINGS, Issue 1, Internet Copy, November 1999.
- [50] F. Beck, P. Huelser, R. Michaelis, ANODIC DEPOSITION OF POLYPYRROLE ON IRON, ALUMINIUM AND OTHER COMMODITY METALS, Bull. Electrochem.8, 1-2, 1992, pp. 35 – 44.
- [51] G. Bierwagen, T.J. Shedlosky, K. Stanek, DEVELOPING AND TESTING A NEW GENERATION OF PROTECTIVE COATINGS FOR OUTDOOR BRONZE SCULPTURE, 2002 Athens Conference on Coatings Science and Technology, 2002, Proceedings 28, pp.13 – 22.

[52] X. K. Χατζηκόστα, Αρχές Φασματοσκοπίας, Θεσσαλονίκη 1992-93, σελ. 27, 32, 37

[53] Θ. Θεοφανίδη, Ι. Αναστασοπούλου, Φασματοσκοπία Δονήσεων-Συμμετρία, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 1999

[54] G. Schwedt, «Εγχειρίδιο των φυσικών και χημικών μεθόδων ανάλυσης», Απόδοση στα Ελληνικά: Δ. Κ. Υφαντής, Εκδ. Παρισιάνου, Αθήνα 1999, σελ. 205.

[55] A. J. Nelson, X-ray Photoemission Spectroscopy, Microanalysis of Solids, edited by B. G. Yacobi et al., Plenum Press, New York 1994, p.248-267.

[56] J. P. Sibilía, A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, VCH Publishers 1988, p. 167-169.

[57] D. S. Rickerby, A Matthews, Advanced Surface Coatings, Blackie 1991, p. 280-281.

[58] C.D.Wagner et al. (Eds)"Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Physical electronics division, Perkin Elmer Corporation, Minnessota, 1979.

[59] C. N. Panagopoulos, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) studies of various oxide surface, Conference Proceedings, IMA '99, 53-57, Chalkidiki 1999.

[60] P. Hoffmann, R. P. Mikalo, A. Yfantis, D. R. Batchelor, G. Appel, D. Yfantis and D. Schmeisser, A Spectro-Microscopic approach for thin film analysis, Conference Proceedings, IMA '99, 48-52, Chalkidiki 1999.

[61] Atomic Absorption PERKIN-ELMER 2380 manual, January 1982

[62] N. Κουλουμπή, ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 1999, σελ 144-145.

[63] Yfantis D., Labrakopoulos S., Yfantis A., Schmeisser D., Theophanides T., "AN FTIR AND XPS STUDY OF THE AGEING MECHANISM OF CONDUCTIVE POLYPYRROLES DOPED WITH FLUOROCOMPLEXES", 2nd International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries, June 6-9, Halkidiki 2000, Book of Abstracts Vol II, page 128.

- [64] A. Yfantis, G. Appel, D. Schmeisser, D. Yfantis, Polypyrrole doped with fluoro-metal complexes: thermal stability and structural properties, *Synthetic Metals*, 106 (1999), p. 187-195.
- [65] Θ. Θεοφανίδης, Δομή – Φασματοσκοπία από το βιβλίο Δομή και Ιδιότητες Υλικών, Θ. Μ. Θεοφανίδη, Β. Ιατρίδη – Χ. Φτίκου, Κ. Δ. Παπασπυρίδη, Α. Κ. Καραγεωργίου, ΟΕΔΒ, Αθήνα 1987, σελ. 1-67.
- [66] S. Lamprakopoulos, D. Yfantis, A. Yfantis, D. Schmeisser, J. Anastassopoulou, T. Theophanides, “An FTIR study of the role of H₂O and D₂O in the aging mechanism of conductive polypyrroles”, *Synthetic Metals* 144 (2004), p. 229-234.
- [67] Ν. Ε. Βούρδας, “Μελέτη καινοτομικών αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων για ηλεκτροστατικά βαμμένα δοκίμια κραμάτων αλουμινίου”, Μεταπτυχιακή Εργασία, Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2003.
- [68] Α. Υφαντής, D. Schmeisser, Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας OBI, Αρ. 1003763
- [69] Δ. Νικητόπουλος “Μελέτη Νέων Αντιδιαβρωτικών Επικαλύψεων Αλουμινίου Με Βάση Αγώγιμα Πολυμερή”, Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2000.
- [70] J. Kasperek, D. Verchere, D. Jacquet, N. Phillips, “Analysis of the Corrosion Products on Galvanized Steels by FTIR Spectroscopy”, *Materials Chemistry And Physics* 56 (1998), 205-213.
- [71] A. Raveh, Z. K. Tsameret and E. Grossman, “Surface Characterization of Thin Layers of Aluminium Oxide”, *Surface and Coatings Technology*, 88 (1996), 103-111.
- [72] Δ. Υφαντής, Ν. Βούρδας, Ν. Υφαντής, Α. Υφαντής, Στ. Λαμπρακόπουλος, Ι. Ραλουμπα, D. Schmeisser, “Μελέτη Αντιδιαβρωτικής Ικανότητας Επικαλύψεων Μετατροπής με Βάση Αγώγιμα Πολυμερή της Πυρρόλης”, 19ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, Ηράκλειο 2002, σελ. 716 – 719.
- [73] Στυλιανός Θ. Λαμπρακόπουλος, «Μελέτη δομής και ιδιοτήτων αγώγιμων πολυμερών της πυρρόλης και τεχνολογικές εφαρμογές αυτών», Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2008.
- [74] Ευπραξία Χ. Κονταρά, “Μελέτη Δομής και Αντιδιαβρωτικής Ικανότητας Καινοτομικών Επικαλύψεων Πολυπυρρόλης σε Κράματα Αλουμινίου”, Μεταπτυχιακή Εργασία, Δ.Π.Μ.Σ. Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2003.

[75] Θ. Ζήκας, «Αντιδιαβρωτική προστασία κραμάτων αλουμινίου ελεύθερη χρωμίου με spr-gel τεχνική», Μεταπτυχιακή εργασία ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», ΕΜΠ, Αθήνα 2007.

[76] Δ. Υφαντής, Σ. Λαμπρακόπουλος, Α. Υφαντής, Θ. Θεοφανίδης, D. Schmeisser, "ΕΡΕΥΝΑ ΤΗΣ ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΤΗΣ ΠΥΡΡΟΛΗΣ ΜΕ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΧΡS ΚΑΙ FTIR", 3^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα 2001, Πρακτικά Συνεδρίου σελ. 505-508.

[77] D. K. Yfantis, A. Yfantis, S. Lamprakopoulos, S. Depountis, C. Yfantis, D.Schmeisser, "NEW ENVIRONMENTALLY FRIENDLY METHODS AND MATERIALS IN SURFACE TREATMENT", Proceedings of the 2006 IASME/WSEAS International Conference on Energy & Environmental Systems, Chalkida, Greece, May 8-10, 2006, pp11-14.

[78] D. K. Yfantis, A. Yfantis, S. Lamprakopoulos, S. Depountis, C. Yfantis, D. Schmeisser, "NEW ENVIRONMENTALLY FRIENDLY METHODS AND MATERIALS IN SURFACE TREATMENT – COMPOSITE COATINGS BASED ON POLYPYRROLES", WSEAS Transactions on Environment and Development, Issue 3, Vol. 2, 2006, pp. 167-172.

[79] Δ. Κ. Υφαντής, Γ. Τσινιάρáκης, Σ. Λαμπρακόπουλος, Α. Δ. Υφαντής, D. Schmeisser, "ΑΓΩΓΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΤΗΣ ΠΥΡΡΟΛΗΣ ΩS ΠΙΓΜΕΝΤΑ ΣΕ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΕS ΟΡΓΑΝΙΚΕS ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙS-ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ", 18^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, 10-13 Μαρτίου 2001, Πειραιάs, Πρακτικά Συνεδρίου σελ. 78-81.

[80] S. Lamprakopoulos, D. K. Yfantis, S. Depountis, C. D. Yfantis, D. Schmeisser, A. D. Yfantis, "POLYPYRROLE AS PIGMENT IN ANTICORROSIVE PRIMERS OF AI ALLOYS", Proceedings of the 2006 IASME/WSEAS Int. Conf. on Energy, Environment, Ecosystems & Sustainable Development, Greece, July 11-13, 2006, pp 469-472.

[81] S. Lamprakopoulos, D. K. Yfantis, S. Depountis, C. D. Yfantis, D. Schmeisser, A. D. Yfantis, "CHROM-FREE METHODS IN CORROSION PROTECTION – A STUDY OF POLYPYRROLE AS PIGMENT IN ANTICORROSIVE PRIMERS OF AI ALLOYS", WSEAS Transactions on Environment and Development, Issue 6, Vol. 2, 2006, pp. 742-746.

[82] Δ. Υφαντής, Ν. Βούρδας, Ν. Υφαντής, Στ. Λαμπρακόπουλος, Α. Υφαντής, Ι. Paloumpa, "ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ – ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΙΣ

ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ ΚΟΝΕΩΝ (POWDER COATINGS) ", 4^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 29-31 Μαΐου 2003, Πρακτικά Συνεδρίου σελ. 81-84.

[83] D. K. Yfantis, S. I. Kakos, S. Lamprakopoulos S. Depountis, C. D. Yfantis, "Copper Electrodeposition on Insulators (Plastics) Using Highly Conductive Polypyrrole Films", WSEAS Transactions on Environment and Development, Issue 8, Vol. 2, August 2006, pp. 1105-1109.

[84] Δ. Κ. Υφαντής, Σ. Ι. Κάκος, Σ. Δεπούνη, Κ. Δ. Υφαντής, Σ. Λαμπρακόπουλος, "Επιχάλκωση Μονωτών με Αγωγή Υμένα Πολυπυρρόλης ως Προεπικάλυψη", Πρακτικά 6ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Αθήνα 31 Μαρτίου - 2 Ιουνίου 2007, σελ. 405-408.

[85] Α. Υφαντής, D. Schmeisser, Δ. Υφαντής, ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΤΗΣ ΠΟΛΥΠΥΡΡΟΛΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ, 3ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα 2001, σελ. 377 – 380.

[86] D.K. Yfantis, A.D. Yfantis, N. Vourdas, S. Lamprakopoulos, N. Yfantis, I. Paloumpa, D. Schmeisser, "ANTICORROSIVE PRECOATS OF AL-ALLOYS BASED ON CONDUCTIVE POLYMERS OF PYRROLES" J. ATB Metallurgie, volume 43 – no 1-2 – 2003, p. 443-447.

[87] D. Yfantis, A. Yfantis, N. Vourdas, S. Lamprakopoulos, N. Yfantis, I. Paloumpa, D. Schmeisser, "CORROSION PROTECTION OF Al AND Mg ALLOYS BASED ON CONDUCTING POLYMERS OF PYRROLES", International Society of Electrochemistry – 55th Annual Meeting – Thessaloniki – 19-24 September 2004, Πρακτικά σε CD-ROM.

[88] L. Fedrizzi, F.J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio, "The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films", Electrochimica Acta 46 (2001) 3715–3724.

[89] D.A. Jones, PRINCIPLES AND PREVENTION OF CORROSION, Macmillan Publishing Company, New York 1992, p. 223.

[90] A.D. Yfantis, Development and Characterization of Corrosion Resistant Layers of Conducting Polymers on Aluminium Alloys, PhD Thesis, BTU – Cottbus 2000.

[91] D. Shmeisser, O. Boehme, A. Yfantis, et. al "Dipole Moment of Nanoparticles at Interfaces", Physical Review Letters, Vol. 83, Number 12, July, 1999.

[92] T. Sugama, N. Carciello and M. Miura "Energy Efficiency and Conservation Division, Department of Applied Science, Brookhaven National Laboratory, Upton, N Y 11973 (USA) (Received October 29, 1991; accepted March 23, 1992).

[93] C. J. Brinker and G. W. Scherer, J. Non-Cryst. Solids. 70 (1985) 301.

[94] J. D. LeMay, R. W. Hopper, L. W. Hrubesh and R. W. Pekala, MRS Bull., 15 (1990) 30.

[95] M. F. Best and R. A. Condrate, Sr., J. Mater. Sci. Lett., 4 (1985) 994.

[96] S. W. Lee and R. A. Condrate, Sr., J. Mater. Sci., 23 (1988) 2951.

[97] S. L. Johes and C. J. Norman, J. Am. Ceram. Soc., 71 (1988) c-190.

[98] <http://www.alunet.gr/>

[99] -J P. E. Jaehne, A. Henke, L. Yan, A. Pich, REACTIVE DISPERSIONS FOR CORROSION INHIBITION, Quo Vadis –Coatings WILEY-VCH,, Macromol. Symp., 2002, Vol. 187, pp. 53 – 63.

[100] G.S. Frankel, LOCALIZED CORROSION OF METALS: A REVIEW OF THE RATE-CONTROLLING FACTORS IN INITIATION AND GROWTH, Fontana Corrosion Center, The Ohio State University, Internet version.

[101] J. Winkler, Macromol. Symp. 187, 2002, pp.317 234.

[102] C. D. YFANTIS, S. DEPOUNTIS, D. K. YFANTIS, "CHROME-FREE SOL-GEL SILANE COATINGS FOR CORROSION PROTECTION OF Al ALLOYS", Proceedings of the 1st WSEAS International Conference on MATERIALS SCIENCE (MATERIALS'08), ROMANIA 2008, p 82-85. J. Winkler, Macromol. Symp. 187, 2002, pp.317 234.

[103] Κ.Δ. Υφαντής, Σ. Χ. Δεπούντης, Δ.Κ. Υφαντής, "Αντιδιαβρωτική προστασία κραμάτων αλουμινίου με ελεύθερες χρωμίου σιλανιούχες sol-gel επικαλύψεις", 7^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα 3-5 Ιουνίου 2009, Πρακτικά σε CD-ROM.

[104] S. Sathiyarayanan, S.Syed Azim, G. Venkatachari, "Corrosion protection of magnesium ZM 21 alloy with polyaniline–TiO₂ composite containing coatings", Progress in Organic Coatings 59 (2007) 291–296.

[105] P. Shi, W.F. Ng, M.H. Wong, F.T. Cheng, “Improvement of corrosion resistance of pure magnesium in Hanks’ solution by microarc oxidation with sol–gel TiO₂ sealing”, *Journal of Alloys and Compounds* 469 (2009) 286–292.

[106] Jiang-Xue Wang, Yu-Bo Fan, Yu Gao, Qing-Hua Hu, Tian-Cheng Wang, “TiO₂ nanoparticles translocation and potential toxicological effect in rats after intraarticular injection”, *Biomaterials* 30 (2009) 4590–4600.

[107] Jian-Yih Wang, Hao-Jan Tsai, Jun-Yen Uan, Ming-Show Wong , “Shyi-Kaan Wu, Investigation of the photo-catalytic coating on AZ91 alloy”, *Journal of Alloys and Compounds* 467 (2009) 257–260.

[108] X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, “Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro arc oxidation and electrophoresis”, *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 407–414.

[109] Xuanyong Liu, Xiaobing Zhao, Ricky K.Y. Fu, Joan P.Y. Ho, Chuanxian Dinga, Paul K. Chu, “Plasma-treated nanostructured TiO₂ surface supporting biomimetic growth of apatite”, *Biomaterials* 26 (2005) 6143–6150.

[110] Shiyang Zhang, Qing Li, Xiaokui Yang, Xiankang Zhong, Yan Dai, Fei Luo, “Corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy with electroless plating pretreatment and Ni–TiO₂ composite coating”, *MATERIALS CHARACTERIZATION* 61 (2010) 269 – 276.

[111] S. Sarka, S. Datta, S. Das, D. Basu, “Oxidation protection of gamma-titanium aluminide using glass–ceramic coatings”, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 1797–1805.

[112] Satoshi Akamaru , Shingo Higashide, Masanori Hara, Takayuki Abe, “Surface coating of small SiO₂ particles with TiO₂ thin layer by using barrel-sputtering system”, *Thin Solid Films* 513 (2006) 103–109.

[113] http://www.simtech.astar.edu.sg/simcorp_cma/attachments/event/ebff2bb4f2Sk/File/Chemetall%2520presentation%2520at%2520SIMTech%2520Seminar%252017%2520March%25202009.pdf.

[114] Zandi-zand R. Ershad-Iangroudi A., Rahimi A. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy *Journal of Non-Crystalline Solids* 2005;351:1307-1311.

[115] Σ.Χ.Δεπούνης, Κ.Δ.Υφαντής, Δ.Κ.Υφαντής, «Αντιδιαβρωτικές sol-gel επικαλύψεις κραμάτων αλουμινίου βασισμένες σε ενώσεις του Ζιρκονίου», 8^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη 26-28 Μαΐου 2011, Πρακτικά σε CD-ROM.

[116] O. Lunder, C. Simensen, Y. Yu , K. Nisancioglu, “Formation and characterisation of Ti–Zr based conversion layers onAA6060 aluminium”, Surface and Coatings Technology 184 (2004) 278–290.