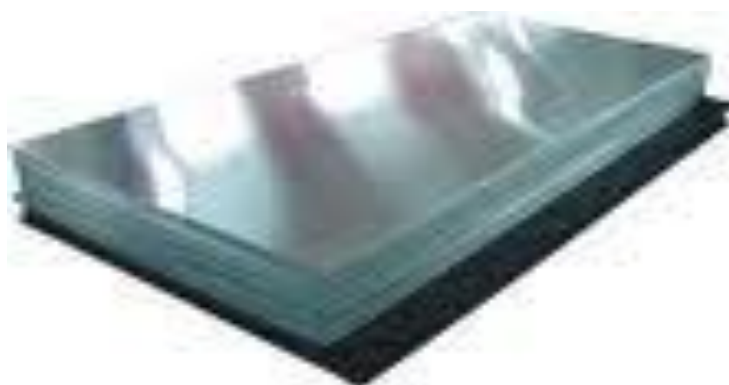


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



*«Διερεύνηση μηχανικών ιδιοτήτων, επικαλύψεων νανοποριτίας
σε κράμα αλουμινίου»*

ΜΑΚΡΥΓΙΑΝΝΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

Επιβλέπων
Αθ. Τσετσέκου, Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2012

Πρόλογος

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσοι βοήθησαν να πραγματοποιηθεί η παρούσα εργασία, ξεκινώντας από την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κ. Αθηνά Τσετσέκου. Την ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου, την ανάθεση του θέματος, τη θεωρητική προετοιμασία και την καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς μου επιτροπής, τον Καθηγητή Χ.Ν Παναγόπουλο και τον Αν. Καθηγητή Γ. Φούρλαρη που δέχτηκαν να με τιμήσουν με την παρουσία τους στην επιτροπή αξιολόγησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Τον κύριο Δρ. Αν. Καραντώνη (Λέκτορα ΕΜΠ), υπεύθυνο του εργαστηρίου ηλεκτροχημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, που επέτρεψε την διεξαγωγή των δοκιμών ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην υποψήφια διδάκτορα κ. Ρούσση Ελένη για την συνεργασία που είχαμε, την υποστήριξή της στην αντιμετώπιση των όποιων δυσκολιών και τη συνολική της βοήθεια κατά την εξαγωγή της διπλωματικής εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα όλους τους συναδέλφους του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας και για την δική τους συμβολή όπως επίσης και για το κλίμα συνεργασίας που συνάντησα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την υποστήριξή τους όλο αυτό τον καιρό.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	5
Summary	6
Κεφάλαιο 1.....	7
Διαβρωτική Προστασία	7
1.1 Διάβρωση.....	8
1.2 Συστήματα διάβρωσης.....	8
1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα διάβρωσης.....	9
1.4 Διάταξη ενός διαβρωτικού συστήματος.....	11
1.5 Είδη διάβρωσης.....	12
1.5.1 Διάβρωση με βελονισμούς.....	13
1.5.2 Άλλα είδη διάβρωσης	14
1.6 Έλεγχος της διάβρωσης.....	16
1.7 Προστασία από τη διάβρωση.....	17
1.8 Αναστολείς διάβρωσης.....	19
Κεφάλαιο 2.....	21
Διάβρωση και προστασία κραμάτων αλουμινίου	21
2.1 Γενικά για το αλουμίνιο	22
2.2 Διάβρωση του Αλουμινίου	23
2.3 Διάβρωση κραμάτων αλουμινίου	25
2.3.1 Περικρυσταλλική διάβρωση αλουμινίου.....	27
2.3.2 Το φυσικό οξείδιο του αλουμινίου	28
2.3.3 Σημειακή διάβρωση	28
2.4 Τελευταία τεχνολογία των επικαλύψεων αλουμινίου.....	30
2.4.1 Χρωμική προστασία του Αλουμινίου	30
2.4.2 Εναλλακτικές της χρωμικής παθητικοποίησης μέθοδοι.....	31
2.4.2.1 Εναλλακτικοί αναστολείς	31
2.4.2.2 Εναλλακτικές επικαλύψεις.....	32
2.5 Επικαλύψεις Αυτοδιευθετούμενων Νανοσωματιδίων.....	39
2.6 Αλληλεπίδραση σιλανίων με την επιφάνεια Al.....	41
2.7 Δενδριμερή.....	43
2.8 Η Πολυαιθυλενιμίνη (PEI)	46
2.9 Οι αναστολείς διάβρωσης MBT και MBI.....	47
Κεφάλαιο 3.....	48
Τεχνικές χαρακτηρισμού	48
3.1 Έλεγχος αντοχής στη διάβρωση	49
3.2 Μέτρηση νανομηχανικών ιδιοτήτων	55
3.2.1 Καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης	57
3.2.2 Μέτρο ελαστικότητας E και σκληρότητα H	58
3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	59
Κεφάλαιο 4.....	61
4.1 Προετοιμασία του υποστρώματος	62
4.2 Ανάπτυξη των επικαλύψεων.....	63
4.3 Τεχνική εναπόθεσης Dip coating.....	65
Κεφάλαιο 5	67
Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση.....	67
5.1 Έλεγχος αντοχής στη διάβρωση των επικαλύψεων	68
Συνθέσεις επικαλύψεων χωρίς αναστολείς διάβρωσης:	68
Συνθέσεις επικαλύψεων με αναστολέα διάβρωσης MBI:	71
Συνθέσεις επικαλύψεων με αναστολέα διάβρωσης MBT:	74

Κεφάλαιο 6.....	78
Μεταλλογραφικός έλεγχος	78
6.1 Μεταλλογραφικός έλεγχος με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	79
6.2 Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM)	95
Κεφάλαιο 7.....	106
Μέτρηση Νανομηχανικών ιδιοτήτων	106
7.1 Δοκιμές Νανοσκληρομέτρησης	107
Κεφάλαιο 8.....	120
Συμπεράσματα	120
Βιβλιογραφία	123

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η δημιουργία καθώς και η ανάπτυξη συστημάτων προστασίας του κράματος αλουμινίου AA 2024-T3. Η επιλογή του συγκεκριμένου κράματος πραγματοποιήθηκε λόγω του ότι παρουσιάζει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, είναι πολύ ελαφρύ και επίσης είναι ένα από τα πλέον διαδεδομένα κράματα αλουμινίου στην αγορά μιας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές όπως οι αυτοκινητοβιομηχανίες, οι αεροδιαστημικές τεχνολογίες και άλλες. Λαμβάνοντας υπόψη την διαρκώς επεκτεινόμενη ζήτηση της αγοράς για το παραπάνω μέταλλο καθώς και το βασικό μειονέκτημα που παρουσιάζει, το οποίο είναι η έντονη διάβρωση, μπορεί κανείς να συμπεράνει τον λόγο για τον οποίο η συγκεκριμένη εργασία ασχολείται με την δημιουργία μιας επικάλυψης που θα προστατέψει το παραπάνω κράμα.

Κρίσιμο στοιχείο για την περαιτέρω ανάπτυξη της αντιδιαβρωτικής προστασίας του κράματος του αλουμινίου AA 2024-T3 αποτελεί η ανάπτυξη νέων αντιδιαβρωτικών συστημάτων προστασίας, φιλικότερων στο περιβάλλον από τις επικαλύψεις που σήμερα χρησιμοποιούνται –χρωμικές ως επί το πλείστον. Η αντικατάσταση του χρωμίου στα αντιδιαβρωτικά συστήματα προστασίας του αλουμινίου αποτελεί μια κρίσιμη απαίτηση για την σύνθεση νέων συστημάτων προστασίας.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται αρχικά η ανάπτυξη υβριδικών ανόργανων-οργανικών επικαλύψεων παρασκευασθείσες με την μέθοδο των αυτό-διευθετούμενων νάνο-σωματιδίων, που λειτουργούν ως μια συμπληρωματική πρώτη επίστρωση στην κύρια αντιδιαβρωτική επικάλυψη και αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνική καταφέροντας να συνδυάσει ικανοποιητικές αποδόσεις με μια φιλικότερη στο περιβάλλον συμπεριφορά. Η παραπέρα διεθνής έρευνα πάνω στις επικαλύψεις ανοίγει νέα πεδία εργασίας. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της αντοχής των επικαλύψεων στη διάβρωση με τη μέθοδο της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης. Παράλληλα πραγματοποιήθηκε μελέτη των δοκιμών μέσω δοκιμών νανοσκληρομέτρησης με σκοπό τον προσδιορισμό της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας των επικαλύψεων. Τέλος, μελετήθηκε η δομή και η επιφάνεια των επικαλύψεων, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM).

Summary

The thesis presented investigates the development of inorganic-organic hybrid coatings by sol-gel process, aiming at the corrosion protection of aluminum alloy AA-2024-T3. This alloy has excellent mechanical properties and is used in advanced applications of the aerospace and automotive industry. To date, corrosion protection for aluminum alloys has relied on hexavalent chromium. Because of its strong carcinogenic properties, replacement of the corrosion protection systems is nowadays imperative.

The coatings were developed as a protective coating on the primer corrosion prevention system. These coatings are promising technique that manages to combine good performance with environmental-friendly properties.

The study performed under the thesis examined both the introduction of glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPMS) (97% Merck) and tetraethylortosilicate (TEOS) (99% Alfa Aesar) as inorganic corrosion inhibitor, and others organic corrosion inhibitors. Furthermore, there is an introduction of the hyperbranched poly(ethylene imine)(PEI). Moreover, sols containing organic corrosion inhibitors were also prepared with the aim to incorporate them into the hybrid organic silicate coatings and test their corrosion inhibitors.

Finally, a dip coating was employed to coat the aluminum alloy 2024-T3 coupons involving their dipping into the final sol (immediately after its preparation) for 100 seconds and 300 seconds, followed by controlled ascension with a speed of 10cm/min and curing at room temperature for 24 hours.

The anti-corrosive properties of these coatings were studied first. Also, the corrosion resistance of the developed coatings was tested using potentiodynamic corrosion with a series of test in a corrosive environment that simulate the conditions of aeronautical applications. Moreover, the morphology of the coating was studied, using scanning electron microscopy. Furthermore, the nanoindentation analysis and wear resistance of the hybrid organo-silicate coating (based on dendritic polymers) studied. In conclusion, the roughness of these coatings was studied by using Atomic Force Microscopy (AFM).

Κεφάλαιο 1

Διαβρωτική Προστασία

1.1 Διάβρωση

Η αλληλεπίδραση των υλικών με το περιβάλλον σταδιακά φθείρει τα υλικά και μειώνει την χρησιμότητά τους. Οι μηχανισμοί φθοράς είναι διαφορετικοί για τα τρία είδη υλικών. Στα μέταλλα υπάρχει πραγματική απώλεια υλικού είτε από διάλυση (διάβρωση) είτε με το σχηματισμό φλοιού ή υμενίου από αμέταλλο (οξειδωση). Τα κεραμικά υλικά είναι σχετικά ανθεκτικά στη φθορά, η οποία συνήθως συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες ή σε μάλλον ακραίους τύπους περιβάλλοντος. Η διεργασία αυτή συνήθως, επίσης καλείται διάβρωση. Για πολυμερή, οι μηχανισμοί και οι συνέπειες διαφέρουν από αυτούς των μετάλλων και κεραμικών και ο όρος υποβάθμιση χρησιμοποιείται πιο συχνά. Τα πολυμερή μπορούν να διαλυθούν όταν εκτίθενται σε υγρό διαλύτη, ή να απορροφήσουν τον διαλύτη και να διογκωθούν.

Η διάβρωση ορίζεται ως η καταστροφική και χωρίς πρόθεση προσβολή ενός μετάλλου. Είναι ηλεκτροχημική και συνήθως αρχίζει από την επιφάνεια. Το πρόβλημα της διάβρωσης μετάλλων είναι σημαντικών διαστάσεων. Σε οικονομικούς όρους, έχει υπολογισθεί ότι περίπου το 5% του εισοδήματος ενός εκβιομηχανισμένου κράτους διατίθεται στην πρόληψη της διάβρωσης και συντήρηση, ή στην αντικατάσταση χαμένων προϊόντων σαν αποτέλεσμα μιας διαβρωτικής αντίδρασης.

Με τη γνώση των τύπων και την κατανόηση των μηχανισμών και αιτιών της διάβρωσης, είναι δυνατόν να ληφθούν μέτρα πρόληψης. Για παράδειγμα μπορούμε να αλλάξουμε τη φύση του περιβάλλοντος, να επιλέξουμε ένα σχετικά μη δραστικό υλικό ή να προστατέψουμε το υλικό με εφαρμογή προστατευτικού αντιδιαβρωτικού φιλμ [1].

1.2 Συστήματα διάβρωσης

Το υλικό και το περιβάλλον ή το διαβρωτικό μέσο αποτελούν ένα σύστημα διάβρωσης. Στην βιβλιογραφία παρουσιάζεται ένα πλήθος διαφορετικών τρόπων χαρακτηρισμού του συστήματος διάβρωσης και της διάβρωσης έχοντας ως κριτήριο είτε το διαβρωτικό περιβάλλον (ατμοσφαιρική διάβρωση, βιολογική διάβρωση), είτε το υλικό διάβρωσης (σίδηρος, αλουμίνιο κα), τη μορφολογία της διάβρωσης (ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση, τοπική, οπή, σπηλαιώδη), τις ηλεκτροχημικές δράσεις μεταξύ υλικού και διαβρωτικού περιβάλλοντος (διάβρωση μηχανισμού οξυγόνου ή υδρογόνου), την ύπαρξη μηχανικών τάσεων στο σύστημα ή την παρουσία εσωτερικών τάσεων στο υλικό (διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση).

από την επίδραση της στους παράγοντες που επηρεάζουν την διαβρωτική δράση π.χ. την διαλυτότητα και την διάχυση του οξυγόνου, το pH και τις φυσικές ή χημικές μεταβολές των προστατευτικών επιστρωμάτων.

- pH

Το pH του περιβάλλοντος επηρεάζει την ταχύτητα διάβρωσης είτε γιατί μεταβάλλει την διαλυτότητα των μετάλλων ή των προστατευτικών οξειδίων. Γενικά, όσο το pH απομακρύνεται από το ουδέτερο σημείο αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος που ασκεί αυξητική επίδραση στην ταχύτητα διάβρωσης.

- Συγκέντρωση

Η επίδραση της συγκέντρωσης του διαβρωτικού συστατικού εξαρτάται από τον συγκεκριμένο συνδυασμό μετάλλου – περιβάλλοντος. Για παράδειγμα υλικά που εμφανίζουν παθητικότητα επηρεάζονται ελάχιστα από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του διαβρωτικού, τουλάχιστον από μια ορισμένη τιμή της συγκέντρωσης και πάνω, ενώ σε άλλες περιπτώσεις (π.χ. μίγματα οξέων με νερό) η ταχύτητα διάβρωσης μπορεί να εμφανίσει μέγιστο. Όταν η καθοδική δράση ελέγχεται από τη διάχυση του οξυγόνου το ρεύμα διάβρωσης ταυτίζεται με το οριακό ρεύμα διάχυσης, το οποίο αυξάνεται με τη συγκέντρωση.

- Πολυπλοκότητα του περιβάλλοντος – ταυτόχρονες καθοδικές δράσεις.

Στην πράξη συνήθως το διαβρωτικό περιβάλλον είναι πολύπλοκο με αποτέλεσμα στο σύστημα να μην εμφανίζονται μόνο οι δύο δράσεις, δηλαδή της οξειδωσης και της αναγωγής, αλλά περισσότερες καθοδικές δράσεις. Για παράδειγμα όταν ένα μέταλλο βρίσκεται σε διάλυμα οξέος που περιέχει άλατα τρισθενούς σιδήρου, το συνολικό σύστημα περιλαμβάνει τρία οξειδοαναγωγικά συστήματα.

- Ανομοιογένεια της επιφάνειας

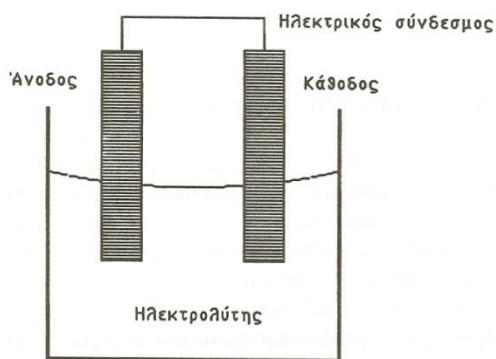
Η αύξηση της ανομοιογένειας της επιφάνειας συνεπάγεται αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης λόγω δημιουργίας τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Η ανομοιογένεια είναι δυνατό να προέρχεται από διαφοροποιήσεις της χημικής σύστασης και της δευτερεύουσας δομής (αταξίες δομής) ή από τοπικές αποθέσεις από το διαβρωτικό περιβάλλον.

- Μηχανικές τάσεις

Η ύπαρξη εσωτερικών μηχανικών τάσεων επιταχύνει την διάβρωση και οδηγεί συχνά σε ψαθυρή θραύση των υλικών.

1.4 Διάταξη ενός διαβρωτικού συστήματος

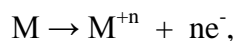
Οι αντιδράσεις που εμφανίζονται κατά τη διάβρωση είναι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις γιατί εμπεριέχουν μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ ενός ηλεκτρονικού αγωγού (μέταλλο) και ενός ιοντικού αγωγού (ηλεκτρολύτης), που συνεπάγεται την οξείδωση του μετάλλου (M) και την αναγωγή του οξειδωτικού O_x . Το φαινόμενο της διάβρωσης σε υγρό περιβάλλον μπορεί να παρασταθεί από μια διάταξη ενός υγρού ηλεκτροχημικού στοιχείου που αποτελείται από τέσσερα βασικά μέρη: την άνοδο, την κάθοδο, τον ηλεκτρολύτη και τον ηλεκτρικό σύνδεσμο. Σχήμα 1.2



Σχήμα 1.2: Ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο.

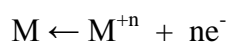
Στην άνοδο έχουμε την οξείδωση του μετάλλου, όπου τα αρχικώς ηλεκτροουδέτερα άτομα του μετάλλου χάνουν ηλεκτρόνια μετατρέπονται σε μεταλλικά ιόντα. Τα ιόντα αυτά μπορεί είτε να παραμένουν εν διαλύσει εντός της ανόδου του ηλεκτροχημικού στοιχείου ή να αντιδρούν και να σχηματίζουν αδιάλυτα προϊόντα.

Η αντίδραση οξείδωσης του μετάλλου έχει την μορφή:



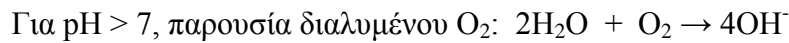
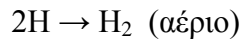
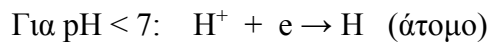
όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που χάνει κάθε άτομο και εξαρτάται από την κατάσταση οξείδωσης του μετάλλου.

Στην κάθοδο πραγματοποιείται είτε η αναγωγή των ιόντων του μετάλλου, σύμφωνα με την αντίδραση:

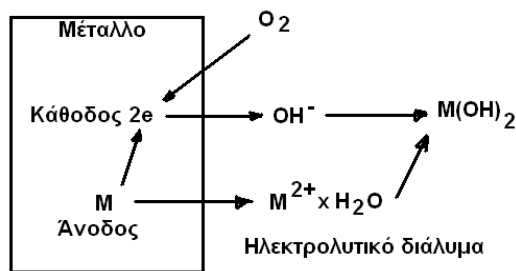


είτε η αναγωγή του περιβάλλοντος. Στο σύνηθες διαβρωτικό περιβάλλον των υδατικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, 2 διαφορετικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

μπορούν να συμβούν στην κάθοδο, ανάλογα με το pH του διαλύματος.



Οι ηλεκτρολύτες είναι τα διάφορα διαλύματα ή τήγματα που παρουσιάζουν την ικανότητα να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Ο ηλεκτρικός σύνδεσμος είναι ένας μεταλλικός αγωγός που επιτρέπει μέσω της μεταφοράς ηλεκτρονίων την διαρροή ηλεκτρικού ρεύματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι δύο δράσεις, αυτή της ανοδικής οξειδωσης που παράγει ηλεκτρόνια μέσα στο μέταλλο και της αναγωγής που καταναλώνει αυτά τα ηλεκτρόνια έχουν ως αποτέλεσμα την διάβρωση. Στο Σχήμα 1.3 φαίνονται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο κατά τη διαδικασία της υγρής διάβρωσης ενός δισθενούς μετάλλου.



Σχήμα 1.3: Άνοδοι και κάθοδοι στη διαδικασία της υγρής διάβρωσης ενός δισθενούς μετάλλου.

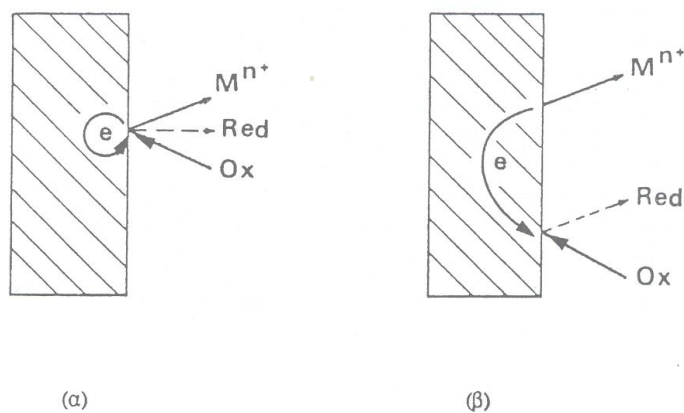
Άνοδος	$\text{M} - 2\text{e} \rightarrow \text{M}^{2+} \times \text{H}_2\text{O}$
Κάθοδος	$\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2 \text{OH}^-$
Στο διάλυμα	$\text{M}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{M}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

1.5 Είδη διάβρωσης

Στην πράξη οι ταυτόχρονα εμφανιζόμενες ανοδικές και καθοδικές δράσεις κατά τη διάβρωση είναι δυνατό να κατανέμονται στο σύνολο της επιφάνειας της υπό εξέταση κατασκευής κατά τρόπο τυχαίο και όχι μεταξύ τους σαφώς διαφοροποιούμενο, οπότε οι ανοδικές και οι καθοδικές επιφάνειες θα είναι ίσες. Επομένως σε συνθήκες ισορροπίας το συνολικό ρεύμα θα είναι μηδενικό. Αυτό το

είδος διάβρωσης ονομάζεται ομοιόμορφη διάβρωση και είναι τυπικό για καθαρά μέταλλα.

Αν οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής είναι διαχωρισμένες τοπικά, δηλαδή είναι ευδιάκριτες οι ανοδικές και οι καθοδικές περιοχές, τότε πρόκειται για εντοπισμένη διάβρωση και το ηλεκτρικό ρεύμα μεταφέρει ηλεκτρόνια από τις ανοδικές περιοχές (οξείδωση) στις καθοδικές (αναγωγή), Σχήμα 1.4. Το είδος αυτό είναι τυπικό για μέταλλα τεχνικής καθαρότητας τα οποία εμφανίζουν χαμηλή σταθερότητα σε σύγκριση με άλλα μέταλλα, λόγω των προσμίξεων, ακαθαρσιών ή ετερογενειών που εμπεριέχουν [3].



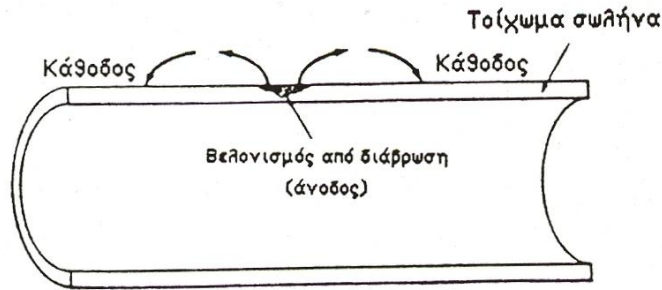
Σχήμα 1.4 : Τύποι διάβρωσης (α) ομοιόμορφη, (β) εντοπισμένη διάβρωση.

Η ομοιόμορφη διάβρωση είναι το πιο κοινό είδος διάβρωσης και εμφανίζεται συνήθως όταν το μέταλλο είναι σε επαφή με οξύ ή με διάλυμα, οπότε και διαβρώνεται το σύνολο της εκτεθειμένης επιφάνειας, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ομοιόμορφου και περίπου ισόπαχου στρώματος προϊόντος διάβρωσης. Είναι δυνατό να εμφανιστεί και σε ξηρή ατμόσφαιρα οπότε το προϊόν της διάβρωσης μπορεί να είναι είτε προστατευτικό είτε όχι.

1.5.1 Διάβρωση με βελονισμούς

Στην περίπτωση αυτή παρουσιάζεται εκλεκτικός τοπικός σχηματισμός προϊόντος διάβρωσης ακόμα και όταν το μέταλλο έχει επικαλυφθεί με προστατευτικό επίστρωμα. Στην εξέλιξη του το φαινόμενο οδηγεί στον σχηματισμό εσοχών και κρατήρων. Το είδος αυτό διάβρωσης είναι από τα πιο καταστρεπτικά γιατί προκαλεί καταστροφή των υλικών λόγω διάτρησης ακόμα και για πολύ μικρό ποσοστό

απώλειας βάρους. Είναι δύσκολο να διακρίνουμε τους βελονισμούς είτε λόγω του μικρού τους μεγέθους είτε γιατί συχνά καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης.



Σχήμα 1.5: Διάβρωση με βελονισμό.

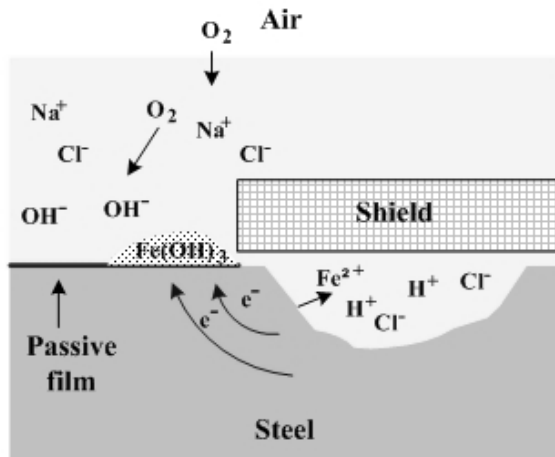
Η έκταση της διάβρωσης με βελονισμό είναι δύσκολο να μετρηθεί ποσοτικά και να συγκριθεί με ανάλογες περιπτώσεις λόγω του μεταβαλλόμενου βάθους και αριθμού βελονισμών που εμφανίζονται σε πανομοιότυπες συνθήκες. Συνήθως οι βελονισμοί εμφανίζονται πρώτα στις οριζόντιες επιφάνειες, απαιτούν μεγάλο χρόνο επώασης πριν γίνουν ορατοί, αλλά αφού ξεκινήσουν διεισδύουν στο μέταλλο με μεγάλη ταχύτητα υποσκάπτοντάς το.

Τα περισσότερα ευπαθή σε αυτό το είδος διάβρωσης μέταλλα είναι αυτά που σχηματίζουν προστατευτικό οξειδίο στην επιφάνειά τους όπως το αλουμίνιο, ο χαλκός, ο ανοξειδωτός χάλυβας.

1.5.2 Άλλα είδη διάβρωσης

- Διάβρωση με σχισμές.

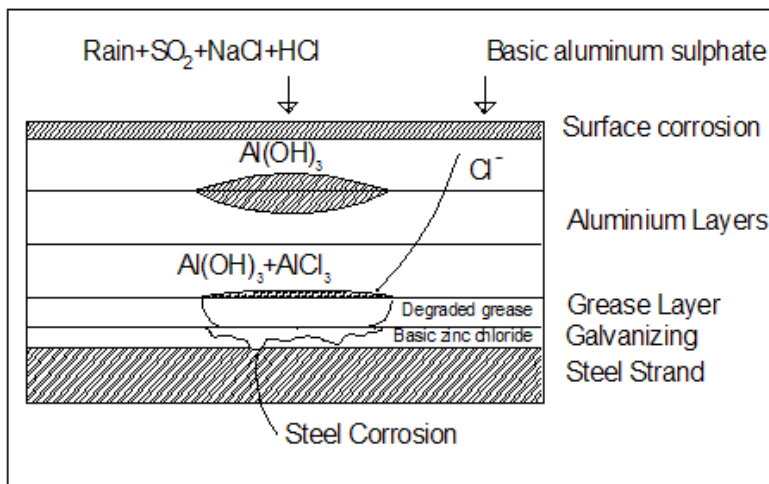
Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι πολύ έντονο λόγω του ότι οι ανοδικές και οι καθοδικές ζώνες βρίσκονται σε περιορισμένα τμήματα της μεταλλικής επιφάνειας. Μια σχισμή ή μια προφυλαγμένη περιοχή μεταλλικής επιφάνειας μπορεί να προκαλέσει έντονη εντοπισμένη διάβρωση, εξαιτίας εμφάνισης διαφορετικής συγκέντρωσης μέσα και έξω από αυτή. Εμφανίζεται όταν υπάρχουν μικροί όγκοι στάσιμων διαλυμάτων ή στερεών σε οπές, κάτω από φλάντζες ή παρεμβύσματα, από συγκολλήσεις με υπέρθεση, επιφανειακές αποθέσεις, σε σχισμές κάτω από μπουλόνια κ.α., Σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.6: Διάβρωση με σχισμές.

- Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση.

Εμφανίζεται μεταξύ δυο ανόμοιων μετάλλων που έρχονται σε επαφή και βρίσκονται σε διαβρωτικό ή γενικά αγώγιμο περιβάλλον και υφίστατο διαφορά δυναμικού που προκαλεί ροή ηλεκτρονίων στο σύστημα τους. Έτσι έχουμε αύξηση της ταχύτητας διάβρωσης του λιγότερου ανθεκτικού στη διάβρωση μέταλλου και ελάττωση της διάβρωσης του περισσότερο ανθεκτικού.



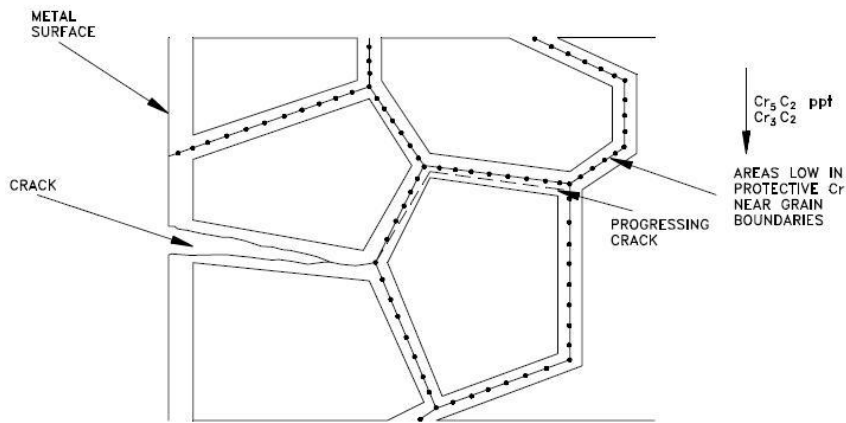
Σχήμα 1.7: Γαλβανική ή διμεταλλική διάβρωση.

Η φύση και η διαβρωτικότητα του περιβάλλοντος προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό διάβρωσης του συστήματος των μετάλλων. Αν και συνήθως το μέταλλο με την μικρότερη αντίσταση στο δοσμένο περιβάλλον λειτουργεί ως άνοδος, ορισμένες φορές μπορεί να παρατηρηθεί αντιστροφή του φαινομένου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το σύστημα Zn-χάλυβα, όπου σε νερό πόλης

και θερμοκρασία πάνω από 65 °C το ζεύγος του διαβρωτικού συστήματος αντιστρέφεται. Σχήμα 1.7

- Περικρυσταλλική διάβρωση

Διάφορες κατακρημνίσεις που λαμβάνουν χώρα εξαιτίας διαφορετικής σύνθεσης στο σώμα του μετάλλου λόγω συγκέντρωσης ακαθαρσιών ή στοιχείων κραματοποίησης οδηγούν σε διαφορετικά δυναμικά γειτονικών κόκκων και την εμφάνιση τοπικών γαλβανικών στοιχείων και ακολούθως στην επιτάχυνση τοπικής διάβρωσης στα όρια των κόκκων. Με πρόσθετη εφαρμογή μηχανικής τάσης μπορεί να προκληθούν περικρυσταλλικές ρωγματώσεις ακόμη και σε απομακρυσμένες περιοχές από το σημείο εφαρμογής του φορτίου (Σχήμα 1.8) [4].

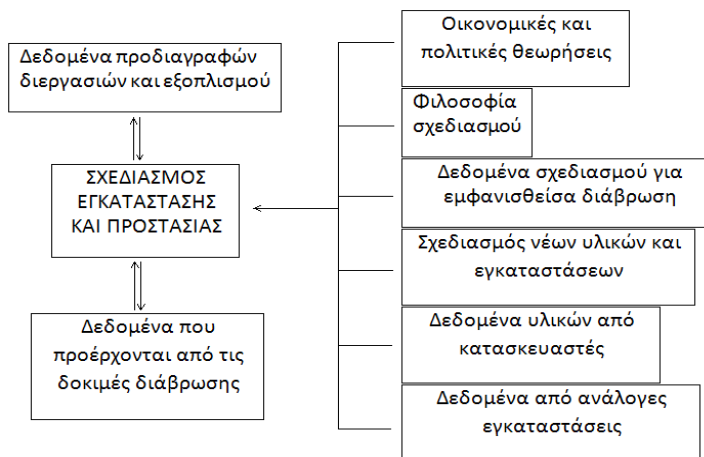


Σχήμα 1.8: Περικρυσταλλική διάβρωση.

1.6 Έλεγχος της διάβρωσης

Όπως έχει προαναφερθεί η αντιμετώπιση της διάβρωσης επιβάλλεται για οικονομικούς λόγους, αλλά και για λόγους βελτίωσης της ασφάλειας και προστασίας πλουτοπαραγωγικών πηγών. Συνήθως όμως ο κύριος λόγος της έρευνας και λήψης μέτρων, προέρχεται από οικονομικούς λόγους, καθώς το ετήσιο κόστος από τη διάβρωση ανέρχεται σε μεγάλα ποσά. Ήδη από το 1957 [5] προτείνονται μέτρα αντιμετώπισης της διάβρωσης που αφορούν την τροποποίηση (α) της διεργασίας, (β) του περιβάλλοντος, (γ) του μετάλλου και (δ) την εφαρμογή προστατευτικών επιστρωμάτων. Κάθε πρόβλημα διάβρωσης εμφανίζει ιδιαιτερότητες και κατά συνέπεια η επιλογή λανθασμένων μεθόδων προστασίας ή λανθασμένων συνθηκών εφαρμογής μπορεί όχι απλώς να μην προστατεύει αλλά να κάνει εντονότερη τη διάβρωση. Ένα αναλυτικό διάγραμμα των μεθόδων ελέγχου της διάβρωσης φαίνεται

στο Σχήμα 1.9.



Σχήμα 1.9: Έλεγχος της διάβρωσης.

1.7 Προστασία από τη διάβρωση

Πρωταρχικός σκοπός ώστε να επιτευχθεί η αντιδιαβρωτική προστασία είναι η ελάττωση της ταχύτητας διάβρωσης μέσω της μεταβολής των θερμοδυναμικών ή των κινητικών στοιχείων της διαβρωτικής δράσης. Η μέθοδος της επικάλυψης της επιφάνειας ενός μετάλλου αποτελεί μια από τις πλέον αποτελεσματικές και συνήθεις μεθόδους προστασίας των μετάλλων. Σκοπός της μεθόδου είναι η επικάλυψη της επιφάνειας του μετάλλου, με επίστρωμα ενός ανθεκτικότερου στη διάβρωση υλικού. Η προστατευτική δράση των διαφόρων τύπων επιστρωμάτων προέρχεται είτε από τον προκαλούμενο διαχωρισμό του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον και την αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης, είτε από τη μεταβολή της ανοδικής ή της καθοδικής πόλωσης. Με αυτή τη μέθοδο προστασίας τα φαινόμενα της διάβρωσης είτε παρεμποδίζονται είτε αναστέλλονται πλήρως. Σε ορισμένα μέταλλα, αυτό το προστατευτικό επίστρωμα μπορεί και να σχηματίζεται από τα ίδια τα προϊόντα της διάβρωσης. Το αλουμίνιο, για παράδειγμα, όταν εκτίθεται στον ατμοσφαιρικό αέρα αντιδρά ταυτόχρονα με το οξυγόνο και καλύπτεται από λεπτό στρώμα συμπαγούς οξειδίου. Τα επιστρώματα μπορεί να είναι μεταλλικά, ανόργανα – μη μεταλλικά και οργανικά.

Τα μεταλλικά επιστρώματα διακρίνονται σε περισσότερο και λιγότερο ευγενή από το προς προστασία μέταλλο. Τα περισσότερο ευγενή μεταλλικά επιστρώματα έχουν καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες από το υπόστρωμα, σε αντίθεση με τα λιγότερο ευγενή τα οποία είναι θυσιαζόμενα και έχουν κάποια διάρκεια ζωής. Τα μεταλλικά επιστρώματα παρασκευάζονται με διάφορους τρόπους όπως ηλεκτραπόθεση, βύθιση εν θερμώ, ψεκασμός, εμβάπτιση κ.α.

Τα ανόργανα μη μεταλλικά επιστρώματα που χρησιμοποιούνται για την προστασία από τη διάβρωση είναι τα οξειδία, τα φωσφορικά, τα χρωμικά, το εμαγιέ και η τσιμεντοκονία.

Τα οργανικά επιστρώματα είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος πρόληψης της διάβρωσης. Αντιστοιχεί περίπου στο μισό των εξόδων που γίνονται για τα μέτρα κατά της διάβρωσης. Διακρίνονται σε χρώματα, βερνίκια και λάκες. Τα χρώματα και τα βερνίκια είναι μίγματα συνήθως τριών συστατικών :

(α) του συνδετικού που εξασφαλίζει την προσκόλληση και συνοχή μέσα στο στρώμα του χρώματος.

(β) του στρώματος που δίνει το χρώμα και λειτουργεί σαν αναστολέας της διάβρωσης και

(γ) του διαλύτη που χρησιμοποιείται όταν το συνδετικό είναι στερεά ουσία σε συνηθισμένη θερμοκρασία και επιτρέπει την εφαρμογή του χρώματος σε υγρή κατάσταση.

Το ρευστό μίγμα συνδετικού και διαλύτη ονομάζεται φορέας. Στο φορέα, συνήθως, προστίθενται σε μικρές ποσότητες βοηθητικές ουσίες: τα πρόσθετα (που περιλαμβάνουν ξηραντικά, αντιοξειδωτικά, επιφανειακά ενεργά μέσα, παράγοντες αντικαθίζησης) και διαμορφωτές της επιφάνειας.

Το συνδετικό αποτελεί το σημαντικότερο συστατικό των οργανικών επιστρώσεων, καθώς η φύση του καθορίζει τον τύπο και τις ιδιότητες του χρώματος. Τα πλέον χρησιμοποιούμενα υλικά συνδετικών είναι συνθετικά πολυμερή (πχ. αλκυδικές, βινυλικές, εποξειδικές ή αμινορητίνες, εποξειδικές ρητίνες, πολυεστέρες, πολυουρεθάνες κ.α) σαν αιωρήματα στο νερό ή σε οργανικά μέσα (πχ. αρωματικοί υδρογονάνθρακες, εστέρες, κετόνες κ.α: μη υδατικά χρώματα).

1.8 Αναστολείς διάβρωσης

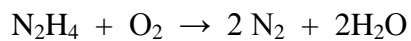
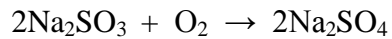
Η προσθήκη κατάλληλων χημικών ουσιών στο διαβρωτικό περιβάλλον (νερό, ηλεκτρολυτικά διαλύματα κ.α.) μπορεί να επιτύχει τον σχηματισμό ενός προστατευτικού στρώματος πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου. Το προστατευτικό αυτό στρώμα μπορεί να σχηματιστεί είτε πάνω στις ανοδικές περιοχές, είτε στις καθοδικές περιοχές των μεταλλικών κατασκευών. Οι χημικές αυτές ενώσεις ονομάζονται αναστολείς της διάβρωσης. Οι κατηγορίες στις οποίες διακρίνονται είναι:

α) Προσροφητικοί αναστολείς: αντιπροσωπεύουν μια μεγάλη κατηγορία αναστολέων. Συνήθως είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν πολικές ομάδες (αμίνες, οργανικά οξέα). Οι αναστολείς αυτοί προσροφούνται στην μεταλλική επιφάνεια και καλύπτουν όλο το μέταλλο με ένα προστατευτικό στρώμα. Με τον τρόπο αυτό περιορίζουν την μεταλλική διάλυση και την εμφάνιση οξειδωσης. Η δράση των προσροφητικών αναστολέων επηρεάζει τόσο την ανοδική όσο και την καθοδική εξέλιξη της διάβρωσης, αν και τα φαινόμενα δεν παρατηρούνται σε ίσο βαθμό εξέλιξης.

β) Καθοδικοί αναστολείς: ενώσεις όπως ιόντα του αρσενικού ή του αντιμονίου μπορούν να μειώσουν τις καθοδικές αντιδράσεις στην εξέλιξη της διάβρωσης. Αυτές οι ενώσεις δρουν αποτελεσματικά σε οξικά διαλύματα αλλά αναποτελεσματικά σε περιβάλλοντα όπου οι αντιδράσεις οξειδωσης (oxygen reduction) ελέγχουν τις καθοδικές αντιδράσεις διάβρωσης (controlling cathodic reactions). Παρόλο που είναι λιγότερο δραστικοί από τους ανοδικούς αναστολείς και κατά την χρήση τους δεν εμφανίζεται κίνδυνος έντονης τοπικής διάβρωσης.

γ) Ανοδικοί αναστολείς: Περιλαμβάνουν ενώσεις όπως τα χρωμικά και πυριτικά άλατα, η σόδα, τα καυστικά αλκάλια κ.α.. Οι ανοδικοί αναστολείς σχηματίζουν επικαλυπτικό στρώμα στις ανοδικές περιοχές και η προσθήκη τους πρέπει να γίνεται σε επαρκή ποσότητα, γιατί διαφορετικά υπάρχει περίπτωση να προστατεύσουν μέρος μόνο των ανοδικών περιοχών, με αποτέλεσμα οι υπόλοιπες περιοχές να διαβρωθούν πολύ γρήγορα. Χρησιμοποιούνται κυρίως για την προστασία μετάλλων και κραμάτων που επιδεικνύουν μια ενεργοπαθητική συμπεριφορά (active-passive transition) όπως ο σίδηρος και τα κράματα του.

δ) Αναστολείς απομάκρυνσης του οξειδωτικού: οι ουσίες αυτές δρουν μέσω της απομάκρυνσης των οξειδωτικών από το διαβρωτικό περιβάλλον, διεργασία που συνεπάγεται την ελάττωση της διάβρωσης. Κλασικό παράδειγμα αποτελεί η κατεργασία του νερού των ατμολεβητών όπου μετά τον απιονισμό και απαέρωση απομακρύνονται τα τελευταία ίχνη του οξυγόνου με προσθήκη Na_2SO_3 ή N_2H_4 (υδραζίνη) σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Τέτοιοι αναστολείς λειτουργούν πολύ καλύτερα σε διαλύματα όπου κυριαρχούν αντιδράσεις οξείδωσης στις καθοδικές αντιδράσεις διάβρωσης, αλλά παρουσιάζουν αναποτελεσματικότητα σε ισχυρά όξινα διαλύματα [6].

Κεφάλαιο 2

Διάβρωση και προστασία κραμάτων αλουμινίου

2.1 Γενικά για το αλουμίνιο

Η χρήση του αλουμινίου συναντάται από την αρχαιότητα με την μορφή της αργίλου ως πρώτης ύλης για την κατασκευή αγγείων και αλάτων που περιέχουν αλουμίνιο για βαφές και φαρμακευτικά παρασκευάσματα. Οι αρχαίοι Κινέζοι, Αιγύπτιοι, Έλληνες και Ρωμαίοι χρησιμοποίησαν το αλουμίνιο στις φυσικές του ενώσεις χωρίς να έχουν πλήρη γνώση της ύπαρξης ενός μετάλλου που έδινε τις ειδικές αυτές ιδιότητες στις δημιουργίες τους. Στο Μεσαίωνα οι αλχημιστές υποπτεύθηκαν την ύπαρξη ενός μετάλλου στην κοινή και τόσο φθηνή άργιλο που θα προσέφερε την δυνατότητα μετάλλαξής της σε χρυσό.

Το 1825, ο Hans Christian Oersted ήταν ο πρώτος επιστήμονας που παρήγαγε καθαρό αλουμίνιο με την χρήση χλωριούχου αργιλίου (AlCl_3) και μίγμα υδροξειδίου του καλίου με ψευδάργυρο. Ο Oersted ανεβάζοντας την θερμοκρασία του μίγματος σε κατάσταση χαμηλής πίεσης πέτυχε την απομάκρυνση του ψευδαργύρου αφήνοντας, ως απομένον υλικό, καθαρό αλουμίνιο. Από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα μέχρι σήμερα, η εξέλιξη της παραγωγής του αλουμινίου σημείωσε μια ανάπτυξη ξεπερνώντας κάθε φραγμό πλαισιώνοντας κάθε πτυχή της ανθρώπινης τεχνικής δραστηριότητας.

Οι σπουδαιότερες ιδιότητες του αλουμινίου είναι:

(α) το χαμηλό ειδικό βάρος, μόλις το 1/3 του βάρους του σιδήρου,

(β) η σχετική ευκολία διαμόρφωσης, έλασης, εξέλασης, διέλασης και συγκόλλησης του που το καθιστά ιδανική επιλογή μετάλλου κατασκευών. Το μέτρο ελαστικότητας του είναι (70.000 MPa), 3 φορές μικρότερο από αυτό του σιδήρου,

(γ) η ανθεκτικότητα του σε πολλές μορφές διάβρωσης, λόγω της μεγάλης χημικής συνάφειας με το οξυγόνο και της ανάπτυξης στην επιφάνεια του αλουμινίου μιας φυσικής στρώσης οξειδίου του αργίλου,

(δ) η ηλεκτρική αγωγιμότητα του αλουμινίου,

(ε) δε μαγνητίζεται και δεν καίγεται, ιδιότητες ουσιώδεις για την εφαρμογή του σε πεδία όπως η τεχνολογία ηλεκτρονικών και οι κατασκευές θαλάσσης,

(ζ) η μη τοξικότητα και η μη διαπερατότητα σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα, ιδιότητες χρήσιμες για την τεχνολογία συσκευασιών και

(στ) η υψηλή ανακλαστικότητα, η πολύ καλή θερμική αγωγιμότητα (διπλάσια του σιδήρου), ιδιότητες που βρίσκουν εφαρμογή στην δόμηση, τις μονώσεις, την

βιομηχανία παραγωγής θερμικών εναλλακτών κτλ.

Πίνακας 2: Ιδιότητες καθαρού Αλουμινίου

Ατομικό Βάρος	26,98
Πυκνότητα (20 °C)	2,6898 gr/cm ³
Σημείο Τήξης	660,2 °C
ΓραμμικήΔιαστολή(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

2.2 Διάβρωση του Αλουμινίου

Οι διάφορες εφαρμογές του αλουμινίου παρουσιάζουν αξιοσημείωτη βιομηχανική και οικονομική σημασία εξαιτίας του χαμηλού κόστους του, του μικρού βάρους του, της υψηλής θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητάς του, καθώς επίσης και της υψηλής αντοχής του και του μεγάλου χρόνου ζωής του. Οι ιδιότητες του αλουμινίου που σχετίζονται με την αυξημένη αντοχή του σχετίζονται με την φυσική τάση αυτού του μετάλλου να σχηματίζει ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου. Αυτό το προστατευτικό στρώμα μπορεί να παρασκευαστεί και τεχνικά με την ανοδίσωση της επιφάνειας του αλουμινίου [7].

Παρόλα αυτά, τόσο το αλουμίνιο όσο και τα κράματα αυτού εμφανίζουν διάβρωση (pitting) των επιφανειών τους, ως αποτέλεσμα της αποσύνθεσης του προστατευτικού στρώματος του οξειδίου, όταν εκτεθούν σε ένα έντονα διαβρωτικό περιβάλλον. Μια σειρά μεθόδων έχουν εφαρμοστεί για την διαβρωτική προστασία του αλουμινίου και των κραμάτων αυτού όπως η ηλεκτροχημική προστασία, η εισαγωγή αναστολέων και η εφαρμογή προστατευτικών επιστρώσεων. Τέτοιες εφαρμογές βρίσκουν χρήση τόσο στην αεροναυπηγική βιομηχανία όσο επίσης και στην αυτοκινητοβιομηχανία.

Η διαβρωτική προστασία των κραμάτων αλουμινίου που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική βιομηχανία βασίζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό στο εξασθενές χρώμιο το οποίο εισάγεται τόσο στο στάδιο της επιφανειακής κατεργασίας του μετάλλου όσο και στα οργανικά primers. Παρόλα αυτά σήμερα, έχει περιοριστεί η χρήση του χρωμίου, εξαιτίας της υψηλής τοξικότητας και της καρκινογόνου δράσης του. Μια σειρά κανόνων, τόσο στην Αμερική όσο και στην Ευρώπη, καλούν στην πλήρη αντικατάσταση του εξασθενούς χρωμίου, του υδράργυρου και του καδμίου στην αυτοκινητοβιομηχανία.

Μια εναλλακτική αντιδιαβρωτική κατεργασία, ελεύθερη από χρώμιο, δεν έχει καταφέρει ακόμη να βρει μαζική εφαρμογή εξαιτίας της μη ικανοποιητικής απόδοσης, αν και ορισμένες τέτοιες εναλλακτικές τεχνικές έχουν ήδη βρεθεί στο εμπόριο. Η αντοχή των επιστρώσεων βρίσκει μεγάλο ενδιαφέρον στις επιστρώσεις της αεροβιομηχανίας. Οι οργανικές επικαλύψεις εμφανίζουν ένα χρόνο ζωής της τάξης των 3 χρόνων, ενώ απαιτείται να εφαρμοστούν ξανά στο υπόστρωμα, με αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους προστασίας των μετάλλων, όπως επίσης του όγκου των επικίνδυνων αποβλήτων. Καινοτόμες, μη παραδοσιακές επιστρώσεις όπως επίσης νέες τεχνικές εναπόθεσής τους που θα συναντούν τις απαιτούμενες προδιαγραφές διαβρωτικής προστασίας, θα είναι φιλικές προς το περιβάλλον και ικανοποιητικής εμφάνισης είναι στο επίκεντρο της διεθνούς επιστημονικής έρευνας.

Στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας αναζητούνται υψηλές αντοχές στα χρησιμοποιούμενα μέταλλα. Σήμερα παρατηρείται η αντικατάσταση των μετάλλων με αλουμίνιο και μαγνήσιο, καθώς αυτά τα υλικά παρουσιάζουν μικρότερο βάρος, εμφανίζονται σε μεγάλες ποσότητες και παρουσιάζουν εύκολη κατεργασία. Η ανοδίωση θεωρείται σημαντική για την ενίσχυση του προστατευτικού στρώματος όσον αφορά τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητές του, την αντοχή του στην φθορά καθώς επίσης και τη διακόσμηση της επιφάνειας του υλικού. Παρόλα αυτά, είναι ζητούμενη σήμερα για την αυτοκινητοβιομηχανία η περαιτέρω βελτίωση της διαβρωτικής αντοχής του αλουμινίου, ιδίως σε υψηλά αλκαλικά περιβάλλοντα.

Όμοια μειονεκτήματα παρουσιάζονται και στο τομέα της κατασκευαστικής βιομηχανίας, στην περίπτωση ανοδιωμένων τεμαχίων (panel) αλουμινίου, όπου μια ανεπαρκής αλκαλική αντοχή αυτών επιτρέπει τον εμποτισμό (leaking) τους από το νερό του φρέσκου τσιμέντου και ακολούθως την διάβρωση τους από αλκαλική προσβολή. Παράλληλα, η ανοδίωση είναι μια υψηλής ενεργειακής κατανάλωσης τεχνική σε σχέση με την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας και την εφαρμογή ενός

προστατευτικού στρώματος στο υλικό. Εξαιτίας αυτών, μια περισσότερο αποτελεσματική μέθοδος που θα είναι φιλική προς το περιβάλλον αλλά και ενεργειακά οικονομική είναι αναγκαία.

Ο συνδυασμός της ανοδίωσης των κραμάτων του Al και Mg με μια νέα, περιβαντολλογικά αποδεκτή sol-gel επιφανειακή κατεργασία προσφέρει μια εναλλακτική μέθοδο με εξαιρετικές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Στόχος είναι η αύξηση της αντίστασης στη διάβρωση, σε σχέση με τις κατεργασίες που σήμερα είναι διαθέσιμες στην αγορά του αλουμινίου, προστατεύοντας ταυτόχρονα το περιβάλλον (με αποφυγή του εξασθενούς χρωμίου).

2.3 Διάβρωση κραμάτων αλουμινίου

Το αλουμίνιο συνιστά από θερμοδυναμικής άποψης ένα ισχυρό ανοδικό μέταλλο, πιο ενεργό ακόμη και από το σίδηρο. Παρόλα αυτά, το παραγόμενο οξείδιο που αναπτύσσεται, όταν το αλουμίνιο βρεθεί εντός διαβρωτικού περιβάλλοντος υδατικού διαλύματος pH από 4 έως 8.5 ή ατμοσφαιρικού αέρα, αποτελεί ένα ισχυρό προστατευτικό στρώμα που εμποδίζει την παραπέρα διάβρωση του μετάλλου. Λόγω αυτής της ιδιότητας του αλουμινίου το συγκεκριμένο μέταλλο, όπως και τα κράματα αυτού, συναντούνται σε μια σειρά βιομηχανικών και τεχνολογικών εφαρμογών.

Είναι σαφές ότι όσο καθαρότερο είναι το αλουμίνιο τόσο μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση θα έχει. Πάντως διάφορα στοιχεία εισάγονται στα κραματικά χωρίς να μειώνουν την αντοχή στη διάβρωση και μερικές φορές την βελτιώνουν. Τα στοιχεία που έχουν μικρή ή μηδενική επίδραση είναι: Sb, Bi, Pb, Si, Ti, Zn. Αυτά δε που επηρεάζουν αρνητικά την αντοχή σε διάβρωση είναι: Cu, Fe, Ni. Η αρνητική επίδραση εξαρτάται από το ποσό του στοιχείου τη μεταλλουργική κατάσταση του κράματος και από το περιβάλλον στο οποίο εκτίθεται το υλικό.

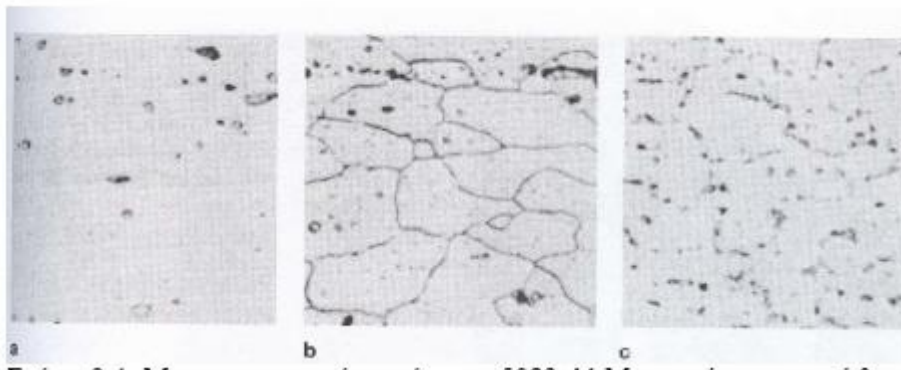
Πιο ειδικά η γενική συμπεριφορά στη διάβρωση της κάθε κατηγορίας κραμάτων είναι:

- **Κράματα Al-Cu.** Έχουν σχετικά μικρή αντοχή στη διάβρωση και απαιτούν επιφανειακή προστασία όταν χρησιμοποιούνται σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Τα κράματα διαμόρφωσης Al-Cu προστατεύονται με επικάλυψη καθαρού Al, και σε αυτή τη μορφή είναι πολύ ανθεκτικά στην ατμοσφαιρική διάβρωση ακόμη και σε παραθαλάσσιες περιοχές.

- **Κράματα Al-Mn.** Έχουν καλή αντοχή στη διάβρωση και μπορεί καλύτερη από το 1100 σε συνθήκες θαλάσσιου περιβάλλοντος ή και σε σκευή μαγειρικής.
- **Κράματα Al-Si.** Έχουν πολύ καλή αντοχή στη διάβρωση όταν δεν περιέχουν Cu.
- **Κράματα Al-Mg.** Είναι εξίσου ανθεκτικά στη διάβρωση με τη σειρά 1xxx, και ακόμη πιο ανθεκτικά στο θαλασσινό νερό και σε μερικά αλκαλικά διαλύματα.
- **Κράματα Al-Mg-Si.** Έχουν καλή αντοχή στην ατμοσφαιρική διάβρωση, αλλά γενικά χαμηλότερη από αυτή των κραμάτων Al-Mg. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς προστασία σε όλες τις ατμοσφαιρικές συνθήκες και στο νερό.
- **Κράματα Al-Zn.** Μπορούν να χωρισθούν σε τρεις υποκατηγορίες:
- **Διμερή κράματα Al-Zn.** Είναι πολύ ανοδικά και χρησιμοποιούνται ως θυσιαζόμενη προστασία σε κράματα όπως 3003, 6061 και 7075. Έχουν παρόμοια αντοχή στη διάβρωση, με αυτή του 3003.
- **Κράματα Al-Zn-Mg.** Έχουν καλή αντοχή στη διάβρωση σε κανονική ατμόσφαιρα και σε φρέσκο νερό. Σε θαλασσινό νερό η συμπεριφορά τους είναι μάλλον προβληματική. Τείνουν να έχουν καλύτερη αντοχή σε αλκαλικό περιβάλλον και μικρότερη σε όξινο, από ό,τι έχουν τα υπόλοιπα είδη αλουμινίου.
- **Κράματα Al-Zn-Mg-Cu.** Απαιτούν προστασία σε διαβρωτικό περιβάλλον και μπορεί να θεωρηθούν ισοδύναμα με της κατηγορίας 2xxx.
- **Κράματα Alclad.** Είναι σύνθετα προϊόντα διαμόρφωσης που αποτελούνται από πυρήνα κράματος αλουμινίου με ένα λεπτό στρώμα καθαρού αλουμινίου μεταλλουργικά «κολλημένου» επάνω τους. Ως ξεχωριστή κατηγορία τα κράματα alclad έχουν πολύ καλή αντοχή στη διάβρωση. Η επικάλυψη είναι περισσότερο ανοδική από τον πυρήνα και τον προστατεύει [8].

2.3.1 Περικρυσταλλική διάβρωση αλουμινίου

Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι μια επιλεκτική διάβρωση κατά μήκος των ορίων ενός μετάλλου, χωρίς οι ίδιοι οι κόκκοι να διαβρωθούν. Ο μηχανισμός είναι ηλεκτροχημικός και εξαρτάται από την παρουσία τοπικών κελιών στα όρια των κόκκων, που συνήθως δημιουργούνται από τη παρουσία κατακρημνισμάτων δεύτερης φάσης στα όρια των κόκκων. Κράματα αλουμινίου που δεν έχουν κατακρημνίσματα στα όρια των κόκκων, ή που τα κατακρημνίσματα είναι του ίδιου δυναμικού με αυτού της μήτρας, δεν παρουσιάζουν περικρυσταλλική διάβρωση. Τα κράματα 1100, 3003 και 3004 και η σειρά 5xxx με $Mg = 3\%$ δεν υφίστανται περικρυσταλλική διάβρωση. Τα κράματα Al-Mg με $Mg > 3\%$ εάν επεξεργασθούν κατάλληλα και χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος δεν υπόκεινται σε περικρυσταλλική διάβρωση παρά μόνο σε πολύ ειδικές περιπτώσεις.



Σχήμα 2.1: Μικροφωτογραφίες κράματος 5083 Al-Mg που έχει υποστεί θερμική κατεργασία ομογενοποίησης για 6 ώρες στους $400^{\circ}C$ και μετά ψύχθηκε απότομα. Παρουσιάζονται τρεις θερμικές κατεργασίες: α) Ομογενοποίηση και απότομη ψύξη. β) Ομογενοποίηση απότομη ψύξη, γήρανση στους $100^{\circ}C$ για 4 μέρες και τέλος ευαισθητοποίηση. γ) Ομογενοποίηση και απότομη ψύξη γήρανση για 10 μέρες στους $300^{\circ}C$. Η δομή β είναι ευαίσθητη σε περικρυσταλλική διάβρωση.

Τα κράματα 6061 και 6063 συνήθως υπόκεινται σε πολύ μικρή διάβρωση, ακόμη και σε πολύ έντονα διαβρωτικές συνθήκες. Το κράμα 7075 υφίσταται περικρυσταλλική διάβρωση κάτω από δυσμενείς συνθήκες, ο δε βαθμός της διάβρωσης εξαρτάται από την θερμική κατεργασία και είναι ο ελάχιστος για τη

θερμική T73. Τα κράματα που διαβρώνονται περισσότερο είναι τα κράματα Al-Cu. Πάντως εάν γίνει η κατάλληλη θερμική κατεργασία, τα κράματα 2014, 2017 και 2024 υφίστανται διάβρωση μόνο σε έντονα διαβρωτικές συνθήκες όπως βιομηχανικές περιοχές ή περιοχές λιμανιών. Τα κράματα που επιδέχονται θερμική κατεργασία έχουν μικρότερη αντοχή στη διάβρωση όταν έχουν φυσική γήρανση ενώ η αντοχή αυξάνει όταν εφαρμόζουμε τεχνητή γήρανση και η υπεργήρανση φαίνεται ότι είναι ευεργετική. Η επικάλυψη με Al (Alclad) προλαμβάνει δραστικά την περικρυσταλλική διάβρωση στις σειρές 2xxx και 7xxx.

2.3.2 Το φυσικό οξείδιο του αλουμινίου

Το οξείδιο του αλουμινίου, το οποίο σχηματίζεται σε συνθήκες περιβάλλοντος έχει πάχος 0,0005μm - 0,01μm, 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) και από ένα ένυδρο στρώμα οξειδίου, το οποίο υπέρκειται του συνεκτικού στρώματος.

Τόσο η πορώδης μορφολογία του ένυδρου στρώματος οξειδίου, που σχηματίζεται, όσο και η εμφάνιση ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα κράματα του αλουμινίου, που οφείλεται στην παρουσία κραματικών στοιχείων στο σώμα του μετάλλου, καθιστούν την εμφάνιση διάβρωσης στο μέταλλο του αλουμινίου ακόμη και στις περιπτώσεις ανάπτυξης ενός μεγάλου πάχους και πυκνής δομής στρώματος του οξειδίου του αλουμινίου.

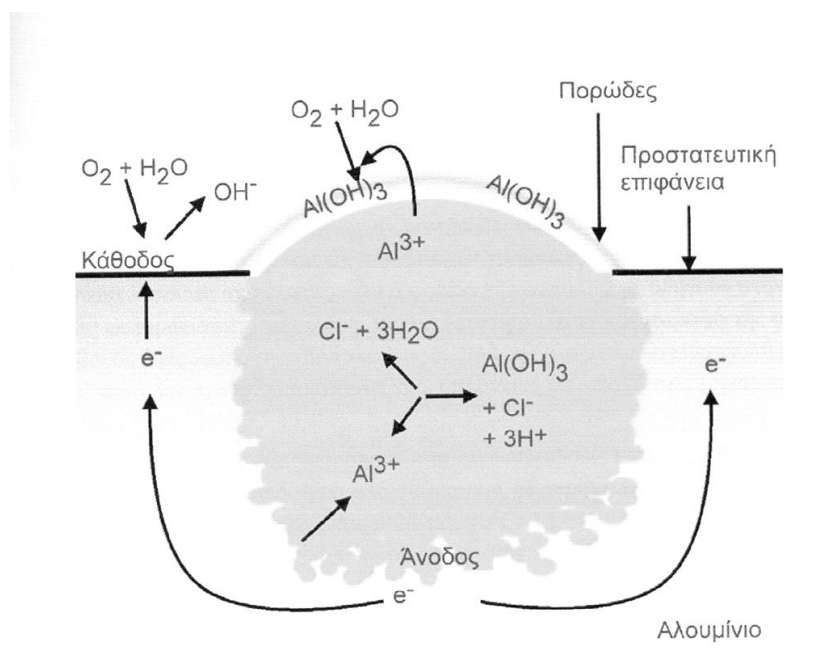
2.3.3 Σημειακή διάβρωση

Ο συνηθέστερος τύπος διάβρωσης ενός κράματος του αλουμινίου είναι η σημειακή διάβρωση (pitting corrosion). Εξαιτίας μιας σειράς παραγόντων που υπεισέρχονται στη κατεργασία του κράματος του αλουμινίου, όπως παραλλαγές στις μεταλλουργικές ιδιότητες των μετάλλων, παραλλαγές στο στρώμα οξειδίων επιφάνειας κτλ, σε διάφορες περιοχές του κράματος του Al αναπτύσσονται και διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες. Στο σημείο εμφάνισης της διάβρωσης έχουμε την ανάπτυξη ενός μικρογαλβανικού στοιχείου.

Το μέταλλο στην κορυφή του κοιλώματος έχει επαφή με το οξυγόνο του αέρα και γίνεται κάθοδος. Στο κατώτατο σημείο του κυκλώματος το οξυγόνο μειώνεται και το μέταλλο λειτουργεί ως άνοδος. Όσο βαθύτερο είναι το κοίλωμα τόσο λιγότερο διαθέσιμο οξυγόνο υπάρχει στο κατώτερο σημείο και έτσι αυξάνεται το ποσοστό της διάβρωσης. Η διάλυση, οξειδωση στην πραγματικότητα, του μετάλλου εμφανίζεται στο κρατήρα της περιοχής διάβρωσης (άνοδος) ενώ οι αναγωγές αναπτύσσονται στην περιφέρεια της περιοχής διάβρωσης (κάθοδος).

Τα στάδια ανάπτυξης της σημειακής διάβρωσης αποτελούνται από το αρχικό σπάσιμο του οξειδίου παθητικοποίησης, την ανάπτυξη ενός μετασταθούς στίγματος (pit), οι διαστάσεις του οποίου μπορούν να φτάσουν μέχρι τα μm, και ακολούθως την ανάπτυξη ενός μεγάλου στίγματος (pit) [9].

Η σημειακή διάβρωση αποτελεί έναν από τους πιο επικίνδυνους και καταστροφικούς τύπους διάβρωσης εξαιτίας της δυσκολίας εντοπισμού της είτε λόγω του μικρού της μεγέθους, είτε της κάλυψης της από τα προϊόντα διάβρωσης. Η σημειακή διάβρωση είναι αυτοκαταλυόμενη διάβρωση, αναπτυσσόμενη και μετά την απομάκρυνση του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον.



Σχήμα 2.2: Απλοποιημένος μηχανισμός σχηματισμού και διάδοσης σημειακής διάβρωσης αλουμινίου σε θαλάσσιο περιβάλλον.

2.4 Τελευταία τεχνολογία των επικαλύψεων αλουμινίου

2.4.1 Χρωμική προστασία του Αλουμινίου

Η αναστολή της διάβρωσης των μετάλλων περιλαμβάνει την παθητικοποίηση των μεταλλικών επιφανειών (παρασκευή μιας τροποποιημένης επικάλυψης με την αντίδραση του υπό κατεργασία μετάλλου με το διάλυμα παθητικοποίησης και καταβύθισης των αδιάλυτων συστατικών, αντίσταση σε περαιτέρω χημική προσβολή) ή χημική προστασία –isolation- μέσω ενός φράγματος επίστρωσης. Για την ενίσχυση της διαβρωτικής προστασίας απαιτείται η εισαγωγή ανόργανων ή οργανικών αναστολέων εντός του συστήματος επικάλυψης για την αντιμετώπιση του σχηματισμού μικροπόρων ή άλλων ατελειών της επίστρωσης παρέχοντας διαδρομές διάχυσης σε διαβρωτικά αντιδραστήρια.

Ο πιο αποτελεσματικός αναστολέας διάβρωσης που χρησιμοποιείται είναι το εξασθενές χρώμιο (Cr^{6+}) εξαιτίας των εξαιρετικών χημικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του. Τα χρωμικά έχουν εφαρμοστεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους: εισηγμένα εντός τροποποιημένης επικάλυψης, ως προσθετικά στα λουτρά ανοδίωσης (σε λουτρά χρωμικού οξέος) και ως χρωστικές ενώσεις όπως το χρωμικό στρόντιο (SrCrO_4) ή το χρωμικό ψευδάργυρο (ZnCrO_4) σε αστάρι βαφής. Οι χρωμικές επικαλύψεις (chromate conversion coating - CCC) παράγονται από μείγματα ευδιάλυτων εξασθενών χρωμικών αλάτων και χρωμικού οξέος μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής με την επιφάνεια του αλουμινίου οδηγώντας στην απόθεση ενός συνεχούς στρώματος αποτελούμενο από αδιάλυτες ενώσεις του τρισθενούς χρωμίου και ευδιάλυτες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου μέσω μιας sol-gel διεργασίας. Η διαβρωτική προστασία λαμβάνει χώρα όταν το εξασθενές χρώμιο υπεισέρχεται στα σημεία ατελειών σχηματίζοντας πυκνά, αδιάλυτα τρισθενή χρωμικά προϊόντα ακόμη και πολύ καιρό μετά την απόθεση της επικάλυψης. Αυτή η διεργασία, γνωστή και ως αυτό-ίαση (self-healing), είναι και ο βασικός λόγος της μεγάλης επιτυχίας των χρωμικών επικαλύψεων (CCCs). Επιπρόσθετα, αυτές οι επικαλύψεις παρέχουν καλή πρόσφυση τόσο στα μέταλλα όσο και στις οργανικές επιστρώσεις και μια ανθεκτική επιφάνεια στο οξειδωτικό περιβάλλον.

Για αυτούς τους λόγους, σήμερα, τα υλικά που χρησιμοποιούνται και επεξεργάζονται τεχνολογικά για την διαβρωτική προστασία των αλουμινένιων τμημάτων των αεροσκαφών είναι σχεδόν αποκλειστικά βασιζόμενα στο χρώμιο. Οι

αεροπορικές επικαλύψεις σε κράματα του αλουμινίου έχουν ένα πολυλειτουργικό ρόλο παρέχοντας μια μεγάλης αντοχής προστασία στην διάβρωση και την τριβή, καλές ιδιότητες πρόσφυσης και ένα ικανοποιητικό αισθητικό αποτέλεσμα. Το σύστημα της επικάλυψης συνιστάται, τυπικά, από ένα λεπτό στρώμα επίστρωσης (10-60 nm), ένα παχύ primer στρώμα (5-200 nm με μια τυπική τιμή των 25 nm) και ένα επίστρωμα (50 με 200 nm). Η τροποποιημένη επίστρωση αναπτύσσεται επί της επιφάνειας του αλουμινίου είτε με ανοδίωση είτε χημικά, με την προηγουμένως αναφερόμενη αντίδραση ενός διαλύματος τρι- και εξασθενούς χρωμικού άλατος (Alodine™) και η βασική λειτουργία του είναι να προσφέρει πρόσφυση για το αστάρι. Τα αστάρια συνιστούν το βασικό συστατικό που παρέχει διαβρωτική προστασία αποτελούμενα συνήθως από εποξικές ρητίνες διασταυρούμενες με αμίνες ή πολυαμίδια, που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης όπως το χρωμικό στρόντιο. Οι πολυουρεθάνες και τα εποξικά αποτελούν τα πλέον χρησιμοποιούμενα συστατικά των επιστρώσεων, λειτουργώντας ως το κύριο εμπόδιο απέναντι σε περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως ακραίες κλιματολογικές συνθήκες και υπεριώδεις ακτίνες, παρέχοντας στα αεροπλάνα διακόσμηση και καμουφλάρισμα (π.χ. στρατιωτικά αεροπλάνα – τεχνολογία stealth) [10].

2.4.2 Εναλλακτικές της χρωμικής παθητικοποίησης μέθοδοι

2.4.2.1 Εναλλακτικοί αναστολείς

α) Ανόργανοι αναστολείς: εναλλακτικοί του χρωμίου αναστολείς έχουν ερευνηθεί από το 1970, όταν και για πρώτη φορά ζητήματα τοξικότητας κέρδιζαν την δημόσια προσοχή [18]. Από τότε, τρεις βασικές κατηγορίες εναλλακτικών αναστολέων έχουν προσδιορισθεί:

1. *Οξοανιόντα μετάλλων μετάπτωσης υψηλού σθένους* όπως το μολυβδένιο Mo, μαγγάνιο Mn και βανάδιο V. Η σταθερότητα των οξειδίων που δημιουργούν αυτά τα στοιχεία, σε ουδέτερο pH, είναι πολύ μικρότερη από αυτή του χρωμίου.

2. *Πρόδρομα μεταλλικά οξείδια του νιοβίου Nb, τιτανίου Ti, ζirkονίου Zr και τανταλίου Ta* τα οποία σχηματίζουν σταθερά οξείδια στην υψηλότερη οξειδωτική τους κατάσταση. Ζητούμενη παραμένει η διατήρηση υψηλής κινητικότητας των

πρόδρομων οξειδίων εξαιτίας προβλημάτων μη ικανοποιητικής σταθερότητας τους. Περοξειδωτικά σύμπλοκα (Peroxo complexes), παρόλα αυτά, υπάρχουν και μια σειρά από τεχνικές έχουν αναπτυχθεί. Οξειδικές επικαλύψεις Ti-Zr έχουν εξεταστεί σε πάνελ αλουμινίου [20]. Μερικά από τα πλέον εμπορικά προϊόντα που σήμερα είναι διαθέσιμα είναι τα Henkels Alodine™ 5200 και το Alodine™ 5700 με απευθείας χρήση, ή προ-αναμειγμένο με άλλα. Τα προϊόντα αυτά περιέχουν ένα οργανομεταλλικό σύνθετο του ζirkονίου αλλά αναφέρεται πως παραμένει φτωχότερων ιδιοτήτων από το πλούσιο σε Cr⁶⁺ Alodine™ 1200 προϊόν [11].

3. *Σπάνιες μεταλλικές γαίες*, με το ερευνητικό ενδιαφέρον να εστιάζεται στο δημήτριο (Ce). Η διαλυτότητα και η σταθερότητα του σύνθετου Ce⁴⁺ σε διάλυμα, σε συνδυασμό με την αδιαλυτότητα του αναγωγικού του Ce³⁺ αποτελούν τους λόγους ερευνητικού ενδιαφέροντος. Παρόλα αυτά, η ανάγκη σύνθετων αντιδραστηρίων έχει περιορίσει την ευρεία χρήση του.

β) Οργανικοί αναστολείς διάβρωσης: οι πλέον χρησιμοποιούμενοι οργανικοί αναστολείς διάβρωσης βασίζονται στο άζωτο και το θείο, με περισσότερο κοινές τις αζόλες και τις τριαζόλες. Η ικανότητα αυτών των οργανικών να διασυνδέονται με τα διαβρωτικά ιόντα του χλωρίου οδήγησε στην δημοφιλία τους για την διαβρωτική προστασία. Αυτοί οι αναστολείς δεν μπορούν να σχηματίζουν πυκνά φιλμ επικάλυψης και γι' αυτό χρειάζεται να υποστηρίζονται από μια μήτρα που λειτουργεί ως επίστρωση φραγμού.

2.4.2.2 Εναλλακτικές επικαλύψεις

α) Αγώγιμα πολυμερή: αγώγιμα πολυμερή (πολυανιλιμίνες, πολυετεροκλυκλικά και πολύ(φαινυλβινύλες) [12] έχουν μελετηθεί ως προς την διαβρωτική προστασία που παρέχουν από το 1985 [13]. Αυτά λειτουργούν απορροφώντας ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από την οξείδωση του μεταλλικού υποστρώματος και μετατρέπονται σε μη αγώγιμα, προστατεύοντας το μεταλλικό οξείδιο που σχηματίζεται από την επακόλουθη καθοδική δράση. Η εισαγωγή ενός ανιόντος εντός του πολυμερούς κατά την διάρκεια της προετοιμασίας παρέχει μια πλούσια πηγή ανιόντων για την αναστολή περαιτέρω οξείδωση της επιφάνειας.

β) Ανοδίωση: Αντί της εφαρμογής μιας επικάλυψης, το αλουμίνιο μπορεί να

προστατευτεί με την αύξηση του φυσικά σχηματιζόμενου στρώματος οξειδίου της επιφάνειας του με ανοδίωση, η οποία παρέχει μια εξαιρετική εναλλακτική στην χρωμίωση. Με μια ηλεκτροχημική διεργασία, ένα ελεγχόμενο στρώμα οξειδίου του αλουμινίου πάχους 20 μm σχηματίζεται στην επιφάνεια του αλουμινίου. Το παρασκευασθέν προστατευμένο στρώμα αποτελεί ένα ιδανικό φράγμα απέναντι στο περιβάλλον. Η προστασία που ένα ανοδιώμενο αλουμινένιο προϊόν μπορεί να προσφέρει είναι καλά προσδιορισμένη. Παράλληλα υπάρχει μια μακρά πείρα της διαβρωτικής προστασίας και της αισθητικής διακόσμησης που το ανοδιωμένο αλουμίνιο παρέχει σε μια σειρά από κατασκευαστικές εφαρμογές για αρκετές δεκαετίες. Αν και η αντίσταση στην διάβρωση είναι εξαιρετική, η διακοσμησητική εικόνα των κατεργασμένων αλουμινένιων επιφανειών συχνά αλλάζει, εξαιτίας του καιρού και του φαινομένου του ιριδισμού.

Καινοτομίες στην κατεργασία ανοδίωσης είναι μεγάλου ενδιαφέροντος, τόσο όσον αφορά στα παραπάνω φαινόμενα όσο και εξαιτίας των περιορισμών στο στάδιο της βαφής. Παρόλα αυτά, η διακοσμησητική ποικιλία των ανοδιωμένων αλουμινίων περιορίζεται σε ένα περιορισμένο εύρος χρωμάτων (αποχρώσεων μπρούτζου και χρυσού), όταν η σκόνη της επίστρωσης έχει όλο το φάσμα των χρωμάτων. Ως αποτέλεσμα, τα ανοδικά στρώματα βρίσκονται κάτω από πίεση στην αγορά. Επιπρόσθετα, η ανοδίωση αποτελεί μια ενεργοβόρα διαδικασία. Θεωρητικά, λεπτά ανοδιωμένα στρώματα θα μπορούσαν να αποτελέσουν μια εναλλακτική. Παρόλα αυτά, μειονέκτημα αποτελεί η έλλειψη μιας ικανοποιητικής τεχνικής που να παρέχει πολύ λεπτά (< 5 μm), ελεύθερα ατελειών, ανοδιωμένα στρώματα που απαιτούνται για πλήρως προστατευτικά στρώματα που απαιτούνται για πλήρη προστασία. Σήμερα, για την αποφυγή της διάβρωσης των ανοδικών στρωμάτων εφαρμόζεται μια κατεργασία προστασίας τους, στους 100°C, η οποία αυξάνει επιπρόσθετα το κόστος της συνολικής κατεργασίας.

Η σημερινή τεχνολογία αιχμής στην ανάπτυξη προστατευτικών στρωμάτων του αλουμινίου περιλαμβάνει οξικό νικέλιο ή άλλο αντιδραστήριο, για την μετατροπή του οξειδίου του αλουμινίου στην ένυδρη μορφή του. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται το πορώδες της επιφάνειας καθώς το οξείδιο διογκώνεται. Επίσης μειώνει την εκρόφωση χρωστικών κατά την διάρκεια της ανοδίωσης και έτσι αυξάνει την διαβρωτική προστασία.

Μια άλλη δημοφιλής μέθοδος προστασίας, χαμηλής θερμοκρασίας (20 °C), είναι η ψυχρή-κατεργασία που εμπεριέχει άλατα νικελίου-κοβαλτίου οπότε οι πόροι

κλείνουν με διαβροχή. Αυτές οι μέθοδοι που φράζουν τους πόρους, προς το παρόν, αποτυγχάνουν να συναντήσουν τις απαιτήσεις που θέτονται από την αυτοκινητοβιομηχανία. Συνοψίζοντας, είναι προφανής σήμερα η ανάγκη για μια ενεργειακά οικονομική μέθοδο κατεργασίας που μπορεί να παράσχει ένα λεπτότερο στρώμα επικάλυψης, όταν συνδυάζεται με ένα στρώμα διαβρωτικής προστασίας, δίνοντας παράλληλα ένα ευρύ φάσμα διακοσμητικών εναλλαγών (πέρα από τους τόνους του μπρούτζου και χρυσού).

γ) Επιστρώσεις Φραγμού (Barrier Coatings): Οι επικαλύψεις φραγμού (barrier coatings) αναπτύσσονται ακολουθώντας αυστηρούς περιβαλλοντολογικούς κανονισμούς. Οι νεότερες επικαλύψεις φραγμού περιλαμβάνουν απόθεση επικαλύψεων πλάσματος, sol-gel συστήματα και ηλεκτροαποτιθέμενες βαφές εφαρμοζόμενες με ηλεκτροφορετική απόθεση (electrophoretic deposition, EPD). Αν και η μέθοδος της ηλεκτροφορετικής απόθεσης είναι γνωστή εδώ και 90 χρόνια, δεν χρησιμοποιήθηκε βιομηχανικά μέχρι την δεκαετία του '50 στην αυτοκινητοβιομηχανία. Η διεργασία της ηλεκτροαπόθεσης μπορεί να είναι ανοδική ή καθοδική αναλόγως με το φορτίο που θα εφαρμοστεί στο υπόστρωμα.

δ) Sol-gel: Ανόργανες sol-gel μεταλλικές επιστρώσεις οξειδίων χρησιμοποιούνται ως στρώματα διαβρωτικής προστασίας για περισσότερο από μια δεκαετία. Η sol - gel διεργασία περιλαμβάνει την ανάπτυξη ανόργανων δικτύων μέσω του σχηματισμού ενός κολλοειδούς διαλύματος (sol) και πήξη του sol για τον σχηματισμό ενός συνεχούς δικτύου μιας υγρής φάσης (gel). Αυτή η μέθοδος παρέχει μια χαμηλής θερμοκρασίας διεργασία για την παρασκευή λεπτών επικαλύψεων, οι οποίες (ευθύς αμέσως) εναποτίθενται σε μεταλλικά υποστρώματα. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των κολλοειδών αποτελούνται από ένα μεταλλικό ή μεταλλοειδές στοιχείο περικυκλωμένο από διάφορα δραστικά συνδετικά (reactive ligands) [14]. Τα αλκοξειδία των μετάλλων είναι πολύ δημοφιλή λόγω της άμεσης αντίδρασης τους με το νερό. Τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα αλκοξειδία είναι οι αλκοξυσιλάνες όπως η τεταμεθοξυσιλάνη (tetramethoxysilane (TMOS) και τετρααιθοξυσιλάνη (tetraethoxysilane (TEOS). Παρόλα αυτά, και άλλα αλκοξειδία όπως αυτά του αλουμινίου, τιτανίου, ζirkονίου και του βορίου χρησιμοποιούνται συνήθως στην sol-gel διεργασία, συχνά αναμειγνυόμενα με το TEOS.

Η τεχνική αυτή συνιστά μια υποσχόμενη τεχνική αντιδιαβρωτικής επιφανειακής κατεργασίας προσφέροντας την δυνατότητα χρησιμοποίησης εξειδικευμένων χημικών ενώσεων για την εμφάνιση διαβρωτικής προστασίας μέσω

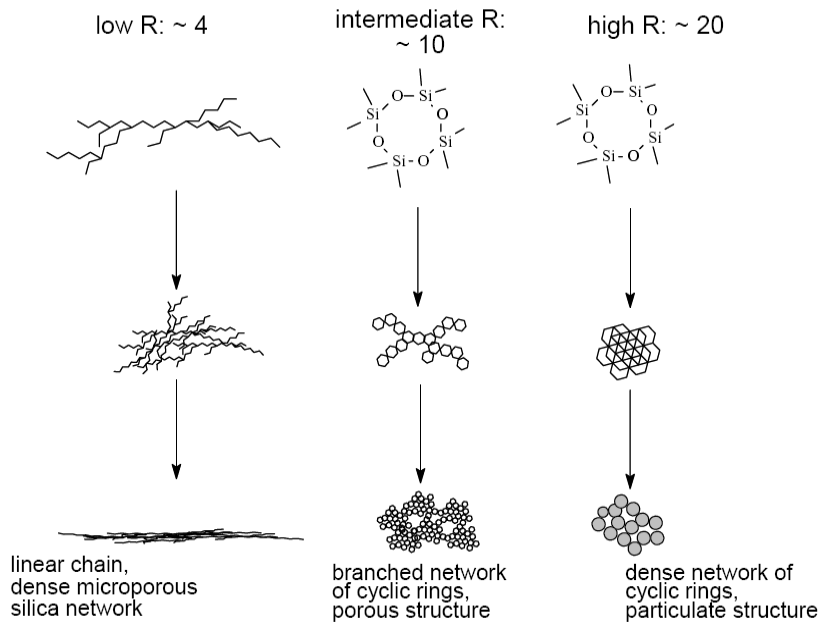
της χρήσης δομικά τροποποιημένων αντιδραστηρίων (structurally modified reactants). Μια σειρά διαφορετικών επικαλύψεων διαβρωτικής προστασίας που περιλαμβάνουν SiO_2 , TiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ και MgO-SiO_2 αναφέρονται στην βιβλιογραφία. Παρόλα αυτά, η προστατευτική λειτουργία αυτών των επικαλύψεων περιορίζεται από τον σχηματισμό ρωγματώσεων κατά την διάρκεια της θερμικής πύκνωσης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $600\text{ }^\circ\text{C}$, όταν το πάχος των επιστρώσεων δεν ξεπερνά τα 100 nm . Τεχνικές χημικής διασύνδεσης χρησιμοποιούνται για το ξεπέραςμα αυτής της βασικής αδυναμίας και την παρασκευή χημικά διασυνδεδεμένων συνθέσεων.

Υβριδικές οργανικές - ανόργανες επικαλύψεις ερευνήθηκαν ως συμβατικά περιβαντολογικά αντιδιαβρωτικά επιστρώματα έναντι της φθοράς επιφανειακών κραμάτων αλουμινίου και μαγνησίου [15]. Παρασκευάστηκαν πυκνές, δίχως ατέλειες και ομοιόμορφες υβριδικές επικαλύψεις επιδεικνύοντας εξαιρετική πρόσφυση και ελαστικότητα εξαιτίας του σχηματισμού μιας χημικής σύνδεσης στην διεπιφάνεια υποστρώματος και επικάλυψης. Γενικώς, αλκυλ-τροποποιημένες αλκοξυσιλάνες (methyltriethoxysilane ή 3- glycidoxypropyltrimethoxy- silane) υδρολύθηκαν και αναμείχθηκαν με διάφορα μεταλλικά αλκοξειδία και μετά τις αντιδράσεις συμπύκνωσης σχηματίστηκε ένα οργανικό-ανόργανο δίκτυο. Μια άλλη πιθανότητα είναι η τροποποίηση ενός εμπορικά διατιθέμενου αντιδραστηρίου του ζirkονίου με PMMA (polymethylmethacrylate). Με τον τρόπο αυτό λαμβάνονται πυκνές επικαλύψεις χωρίς να απαιτείται ανόπτηση σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά μόνο ξήρανση των επικαλύψεων. Ένα αυξημένο πάχος επικαλύψεων της τάξης του $1\text{ }\mu\text{m}$ είναι δυνατόν να επιτευχθεί χωρίς ρωγματώσεις της στρώσης με τρόπο που να οδηγεί σε αύξηση της διαβρωτικής προστασίας του μετάλλου. Ένα σημαντικό μειονέκτημα των υβριδικών επικαλύψεων είναι η χαμηλή θερμική αντίστασή τους, η οποία ανιχνεύεται από την μείωση των ιδιοτήτων διαβρωτικής προστασίας, λόγω της θερμικής αποικοδόμησης των αλκυλικών ομάδων της επικάλυψης. Για αυτό το λόγο, οι επικαλύψεις αυτές προορίζονται για εφαρμογές χαμηλών θερμοκρασιών. Ακόμη περισσότερο, η sol-gel τεχνολογία συχνά αποτυγχάνει σε πάχη στρώσεων μεγαλύτερα των $10\text{ }\mu\text{m}$ εξαιτίας των καταστροφικών θλιπτικών τάσεων κατά την διάρκεια της ξήρανσης και πύκνωσης του τζέλ.

Καθώς οι σημερινοί και μελλοντικοί κανονισμοί επιβάλλουν την μείωση των επιτρεπόμενων επικίνδυνων εκπομπών των αποβλήτων όπως τα VOCs και HAPs είναι αναγκαία η ανάπτυξη ενός συστήματος κατεργασίας για την διαβρωτική

προστασία υλικών που να παρουσιάζουν χαμηλές εκπομπές VOCs και HAPs, να είναι μη-τοξικά και φιλικά προς το περιβάλλον. Λεπτές στρώσεις sol-gel επικαλύψεων που παρασκευάζονται από υδατικά συστήματα οδηγούν σε χαμηλές εκπομπές προϊόντων VOCs. Τα εργαστήρια της πολεμικής αεροπορίας των ΗΠΑ ανακάλυψαν πρόσφατα μια μέθοδο σχηματισμού λειτουργικών (functionalized) πυριτικών νανοσωματιδίων για το σχηματισμό λεπτών στρώσεων [16]. Αυτή η τεχνική, ονομαζόμενη μέθοδος αυτό-διευθέτησης νανο-σωματιδίων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το σχηματισμό λεπτών, πυκνών προστατευτικών οργανικών επιφανειακών κατεργασιών σε κράματα αλουμινίου της αεροδιαστημικής βιομηχανίας με την διασύνδεση λειτουργικών (functionalized) νανο-σωματιδίων επί τόπου κατά την εφαρμογή. Οι επικαλύψεις έχουν δείξει να είναι αποτελεσματικές εναλλακτικές στις σημερινά χρησιμοποιούμενες επικαλύψεις του χρωμίου [17]. Παρόλα αυτά, η μέθοδος απελευθερώνει την τοξική μεθανόλη κατά την διάρκεια της υδρόλυσης και συμπύκνωσης των αντιδράσεων. Για αυτό το λόγο μελετάται σήμερα μια τροποποίηση της μεθόδου που θα περιλαμβάνει την αντικατάσταση της τετραμεθοξυσιλάνης (TMOS) με την τετρααιθοξυσιλάνη (TEOS).

Ένα μεγάλο μέρος της σημερινής έρευνας στην τεχνολογία του sol-gel επικεντρώνεται σε πυριτικές πρόδρομες ενώσεις (precursors) εξαιτίας του είδους της αντιδραστικότητας τους (reactivity), της ευκολίας χειρισμού τους και προμήθειας τους. Η χημεία των πυριτικών sol-gel περιλαμβάνει κυρίως αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης αλκοξυπυριτικών αντιδραστηρίων, που σχηματίζουν μικρο- και νάνο-πορώδες gel κατά την διάρκεια της εξέλιξης τους. Στις αντιδράσεις της υδρόλυσης όπως και της συμπύκνωσης παράγεται ένα χαμηλό μοριακού βάρους υποπροϊόν. Παρόλα αυτά, η αναλογία του περιεχόμενου νερού στα υδρολυμένα πυρίτια καθορίζει τον μηχανισμό ανάπτυξης και συμπύκνωσης της sol-gel μήτρας, στην βάση της προσέγγισης των Brikner και Sherer [18]. Sol που περιέχουν χαμηλής συγκέντρωσης νερό παρουσιάζουν μια γραμμική ανάπτυξη της συμπύκνωσης, σχηματίζοντας ένα πυκνό, μικροπορώδες πυριτικό δίκτυο όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Πορεία συμπύκνωσης του sol και η μικροδομή του gel.

Ο Parkhill χρησιμοποίησε NMR για να μελετήσει το σχηματιζόμενο πυριτικό δίκτυο στο ξηραμένο gel. Σε sols υψηλού περιεχομένου σε νερό, η κυκλικής μορφής συμπύκνωση παράγει μια σωματιδιακή πυριτική δομή. Για ενδιάμεσες συγκεντρώσεις νερού, ο μηχανισμός ανάπτυξης της συμπύκνωσης είναι περισσότερο πολύπλοκος όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3 [19]. Η διεργασία κατεργασίας και ξήρανσης των sol-gel υλικών απαιτεί την απομάκρυνση των αλκοολών και του νερού καθώς προχωρά η διεργασία σταθεροποίησης και στερεοποίησης του gel. Αυτή η εξάτμιση οδηγεί στην ανάπτυξη κενών και αυλακώσεων της αναπτυσσόμενης gel επικάλυψης, με τρόπο που η παρασκευασθείσα πορώδης επικάλυψη να μην παρέχει την βέλτιστη προστασία του υποστρώματος από την διάβρωση.

Η παρασκευή των οργανικών-ανόργανων υβριδικών υλικών μπορεί να γίνει με την χρήση μιας σειράς διαφορετικών συνθετικών τεχνικών και συνδυάζοντας διαφορετικά αρχικά ανόργανα και οργανικά συστατικά ποικίλων μοριακών δομών. Η μοριακή δομή, ο βαθμός οργάνωσης και οι ιδιότητες που μπορούν να ληφθούν από τα sol-gel υλικά εξαρτώνται από τις χημικές ιδιότητες των συστατικών τους καθώς επίσης και το βαθμό συνεργασιμότητας αυτών των συστατικών. Καθώς σημείο κλειδί για τον σχεδιασμό νέων υβριδικών υλικών αποτελεί η φύση, η έκταση, η προσβασιμότητα των εσωτερικών διεπιφανειών και η κατάλληλη επιλογή των χρησιμοποιούμενων οργανικών και ανόργανων αντιδραστηρίων μπορεί να παίξει

κρίσιμο ρόλο στις τελικές ιδιότητες οργάνωσης αυτών των νέων υλικών.

Η πρόσφατη ‘έκρηξη’ στην έρευνα νανο-υλικών, όπου κανείς έχει την δυνατότητα να σχεδιάσει και να παράγει ένα λειτουργικό υλικό από μοριακό επίπεδο, προσφέρει πολύ μεγάλες δυνατότητες στην περιοχή των επικαλύψεων. Η ελεγχόμενη ανάπτυξη της τοπικής δομής και των ιδιοτήτων αυτών των υλικών είναι ζητούμενη, ιδίως όταν επιδιώκονται συγκεκριμένες ιδιότητες. Η οργάνωση αυτών των υλικών περιλαμβάνει συνήθως έναν ελεγχόμενο διαχωρισμό σε επίπεδο νανοκλίμακας. Τρεις είναι οι κύριες προσεγγίσεις στις οποίες εστιάζεται σήμερα το επιστημονικό ενδιαφέρον για τον έλεγχο της δομής αυτών των υλικών: διεργασίες αυτό-διευθέτησης (self-assembly), διευθέτηση καλά ορισμένων νανοδομημένων συμπλοκών και τέλος, ένας συνδυασμός των δύο παραπάνω μεθόδων.

Η μέθοδος των αυτο-διευθετούμενων νανοσωματιδίων αποτελεί μια νέα, επαναστατική μέθοδο σχηματισμού λειτουργικών πυριτικών νανο-υλικών *in situ* σε μια υδατική sol-gel διεργασία και διασύνδεσης ακολούθως των νανοσωματιδίων για τον σχηματισμό ενός λεπτού φιλμ. Η συγκεκριμένη διεργασία επιστρώσεων περιλαμβάνει επιλογή των συστατικών αντιδραστηρίων για το σχηματισμό λειτουργικών νανο-σιλανικών ολιγομερών *in situ* σε ένα υδατικό, υψηλού περιεχομένου σε νερό, διάλυμα, και στην συνέχεια, διασύνδεση των σιλανικών ολιγομερών επί της εφαρμογής για το σχηματισμό ενός λεπτού και πυκνού φιλμ.

Η μέθοδος αυτή των επικαλύψεων περιλαμβάνει τρία διακριτά στάδια: (1) την sol-gel διεργασία, (2) ανάμιξη των διαλυμάτων, (3) εφαρμογή των επικαλύψεων και κατεργασία αυτών. Το στάδιο της sol-gel διεργασίας περιλαμβάνει αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης και είναι ελεγχόμενη από το pH του διαλύματος και την συγκέντρωση του νερού στο διάλυμα, καθώς η μοριακή αναλογία του νερού προς τα υδρολύσιμα πυρίτια αποτελεί σημείο κλειδί. Όπως παραπάνω αναφέρθηκε, για υψηλότερες συγκεντρώσεις νερού στα sols ένας κυκλικός σχηματισμός συμπύκνωσης θεωρείται πως οδηγεί στο σχηματισμό μιας σωματιδιακής δομής σιλανικών μακρομοριακών/ολιγομερών sol. Τα διαλύματα σχηματίζονται σε υψηλής συγκέντρωσης νερό και είναι σχεδιασμένα να σχηματίσουν ένα νανο-πυριτικό σωματιδιακό μακρομόριο.

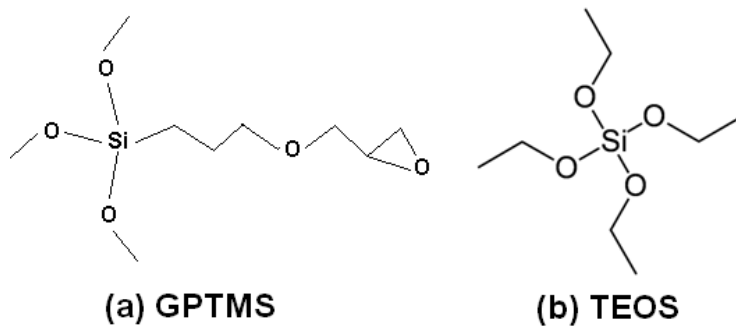
Στο στάδιο της ανάμιξης των διαλυμάτων προσθέτονται διασυνδεδετικά (cross linking) αντιδραστήρια και προσθετικά. Κατά την διάρκεια της εφαρμογής της επικάλυψης στο υπόστρωμα, το διασυνδεδετικό συνδέει χημικά το σιλανο-νανο-

ολιγομερές σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο την οργανική επικάλυψη. Με τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων αρχικά στο διάλυμα, το πορώδες του συστήματος δεν εξαρτάται από τις αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης και επομένως λαμβάνονται επικαλύψεις με συγκεκριμένο πορώδες. Με αυτή τη διαδικασία, κινητικοί παράγοντες όπως η ζελατινοποίηση (gellation) των διαλυμάτων και η κατεργασία των επικαλύψεων λαμβάνουν χώρα σε λιγότερο από 24 ώρες [20].

2.5 Επικαλύψεις Αυτοδιευθετούμενων Νανοσωματιδίων

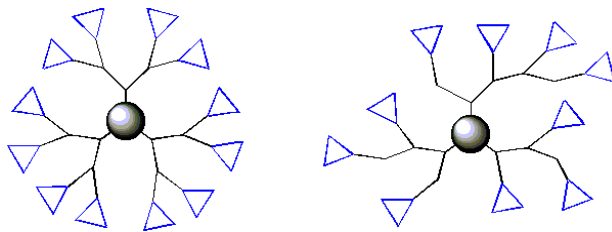
Πρόσφατα, αναπτύχθηκαν νανοδομημένες ανόργανες / οργανικές υβριδικές επιστρώσεις για τη προστασία των κραμάτων αλουμινίου από την ατμοσφαιρική διάβρωση οι οποίες βασίζονται σε ένα συνδυασμό της sol-gel τεχνικής με σιλάνια και με μια συμβατική διαδικασία ανάπτυξης επιστρώσεων. Η υβριδική αυτή μέθοδος ονομάζεται μέθοδος αυτοδιευθετούμενων νανοσωματιδίων και αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο που σκοπό έχει να αντικαταστήσει το χρώμιο στην αντιδιαβρωτική προστασία. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την ανάπτυξη ανόργανων δικτύων μέσω του σχηματισμού ενός κολλοειδούς διαλύματος και πήξη του για τον σχηματισμό ενός συνεχούς δικτύου μιας υγρής φάσης.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των κολλοειδών αποτελούνται από ένα μεταλλικό ή μεταλλοειδές στοιχείο περικυκλωμένο από διάφορα δραστικά συνδετικά (reactive ligands). Τα αλκοξείδια των μετάλλων είναι πολύ δημοφιλή λόγω της άμεσης αντίδρασης τους με το νερό. Τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα αλκοξείδια είναι οι αλκοξυσιλάνες όπως η τεταμεθοξυσιλάνη (tetramethoxysilane (TMOS) και τετρααιθοξυσιλάνη (tetraethoxysilane (TEOS). Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, οργανοπυριτικά νανοσωματίδια με περιφερειακές επόξυ ομάδες δημιουργούνται με τη μέθοδο sol-gel με υδρόλυση και συμπύκνωση των κατάλληλων σιλανίων οι οποίες αυτο-διευθετούνται κατά την εφαρμογή της επικάλυψης στο υπόστρωμα. Ο σχηματισμός πυριτικών νανοσωματιδίων γίνεται *in situ* από υδρόλυση της τετρααιθοξυσιλάνης (tetraethoxysilane TEOS) Σχήμα 2.4.a και της 3-γλυκοξυπροπυλ-τριμεθοξυσιλάνης (glycidoxypropyltrimethoxysilane GPTMS) Σχήμα 2.4.b σε υδατικό sol-gel διάλυμα και στην συνέχεια γίνεται η διασύνδεση των νανοσωματιδίων για το σχηματισμό ενός λεπτού, πυκνού προστατευτικού επιστρώματος σε υποστρώματα κραμάτων αλουμινίου.



Σχήμα 2.4 :Απεικόνιση των μορίων της 3-γλυκοξυπροπυλ-τριμεθοξισιλάνης και της τετρααιθοξυσιλάνης.

Παρόλο που οι επικαλύψεις έχουν πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα και εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού (barrier), οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες τους διατηρούνται μόνο εάν η επικάλυψη παραμείνει άθικτη. Για τη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας σε περίπτωση που καταστραφεί μηχανικά η επικάλυψη, επιβάλλεται η εισαγωγή αναστολέων διάβρωσης.



Σχήμα 2.5: Το διασυνδεδετικό μόριο PEI.

Η επιλογή των οργανικών αναστολέων διάβρωσης γίνεται βάση διαφόρων παραμέτρων όπως η ενεργότητα του αναστολέα, η πρόσφυση του στα διασυνδεδετικά μόρια και η συμβατότητα με το υπόστρωμα αλουμινίου. Οργανικοί αναστολείς όπως η μερκαπτοβενζιμιδαζόλη [mercaptobenzimidazole (MBI)] και η μερκαπτοβενζοθειαζόλη [mercaptobenzothiazole (MBT)] μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αυτόν το σκοπό, καθώς έχει μελετηθεί η δράση τους σε επικαλύψεις με διασυνδεδετικό μόριο τη β-κυκλοδεξτρίνη σε υποστρώματα αλουμινίου και έχει παρατηρηθεί η συμβατότητα τους.

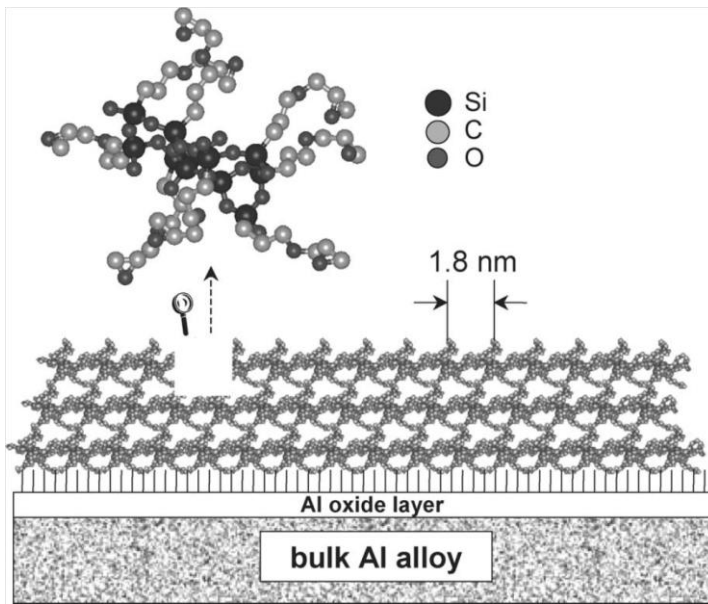
2.6 Αλληλεπίδραση σιλανίων με την επιφάνεια Al

Σειρά μελετών έχουν δείξει ότι διάφορα κράματα αλουμινίου μπορούν να προστατευθούν με επιστρώματα σιλανών. Σε πολλές περιπτώσεις όμως οι θερμικές κατεργασίες αυτών των κραμάτων αλουμινίου έχουν ως αποτέλεσμα τη διασπορά ιζημάτων και δευτερευουσών φάσεων του αλουμινίου, τα οποία προσδίδουν υψηλές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων. Καθώς τα ιζήματα αυτά είναι καθοδικά ή ανοδικά αμετάβλητα σχετικά με την περιβάλλουσα μήτρα, μπορούν να εμφανιστούν τοπικά φαινόμενα διάβρωσης στις φάσεις διεπαφής. Οι δομές αυτών των κραμάτων τα καθιστούν, ως εκ τούτου, ελαφρώς επιρρεπή στην τοπική διάβρωση στα όρια των κόκκων [21].

Η ομάδα του van Ooij έχει μελετήσει τις επικαλύψεις σιλανών εκτενώς, στο κράμα AA2024-T3. Το συγκεκριμένο κράμα, αποτελεί ένα από τα καλύτερα και ευρύτερα χρησιμοποιούμενο αεροδιαστημικό κράμα, εξαιτίας των άριστων μηχανικών ιδιοτήτων του.

Το AA2024-T3, παρόλα αυτά, δεν έχει άριστη αντίσταση στη διάβρωση –όπως και τα περισσότερα κράματα αλουμινίου- και υφίσταται διαφορετικές μορφές διάβρωσης λόγω των εγγενών ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων του. Ο χαλκός συνιστά ένα σημαντικό κραματικό στοιχείο μέσα στο AA2024-T3, πράγμα που το καθιστά ευαίσθητο στην διάβρωση.

Οι Zhu και van Ooij μελέτησαν τον μηχανισμό διάβρωσης του κράματος AA2024-T3. Διαπίστωσαν, ότι η διάβρωση αυτού του κράματος αρχίζει από την ανοδική αποκρυσταλλοποίηση των φάσεων Al_2CuMg , ακολουθούμενη από την αυστηρή καθοδική διάλυση της περιβάλλουσας μήτρας Al. Τέτοια διάβρωση στο AA2024-T3 μπορεί να εμποδιστεί αποτελεσματικά από τα σιλάνια. Τα υμένια σιλανίου αποτελούν ένα ενδιάμεσο στρώμα επάνω στο υπόστρωμα. Έχει διαπιστωθεί ότι αυτό το ενδιάμεσο στρώμα περιορίζει σημαντικά την αύξηση πιθανών κοιλωμάτων στο υπόστρωμα, καθώς καθυστερεί σημαντικά την μεταφορά προϊόντων διάβρωσης και συνεπώς εμποδίζει αποτελεσματικά την ανάπτυξη καθοδικών περιοχών, διαθέσιμων για καθοδικές αντιδράσεις [22].



Σχήμα 2.6: Σχηματική αναπαράσταση της ανάπτυξης του δικτύου της επικάλυψης επί της επιφάνειας του μεταλλικού υποστρώματος Al.

Μελέτες [23] έχουν δείξει ότι η επικάλυψη του αλουμινίου με σιλάνια είναι ευκολότερη σε σχέση με άλλα μέταλλα. Οι παράγοντες στους οποίους μπορεί να αποδοθεί αυτό είναι:

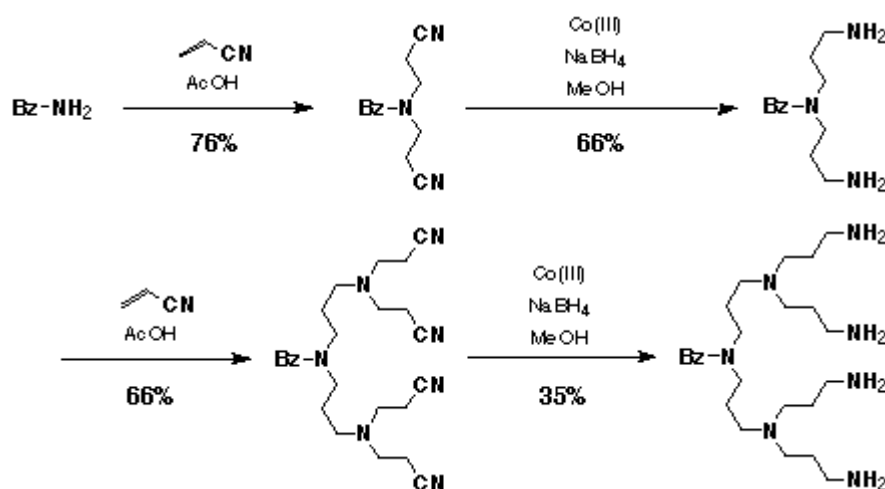
(α) οι τιμές του pH επεξεργασίας του αλουμινίου αντιστοιχούν σε μεγαλύτερο εύρος από ότι για το ψευδάργυρο,

(β) ο ομοιοπολικός δεσμός Al-O-Si διαμορφώνεται εύκολα μεταξύ ενός υδρολυμένου σιλανίου και του αλουμινίου και είναι λιγότερο ιοντικός από τον αντίστοιχο δεσμό Zn-O-Si,

(γ) το Al είναι τρισθενές και μπορεί να συνδεθεί με τον δεσμό Si-O-Si με παρεμβολή του σε αυτό. Το ZnO είναι δισθενές και δεν δύναται να συνδεθεί με άλλο στοιχείο. Για παράδειγμα, σιλανικά άλατα αλουμινίου υπάρχουν σε όλα τα είδη αναλογιών και μορφών αλλά δεν υπάρχει κανένα σιλανικό άλας ψευδαργύρου.

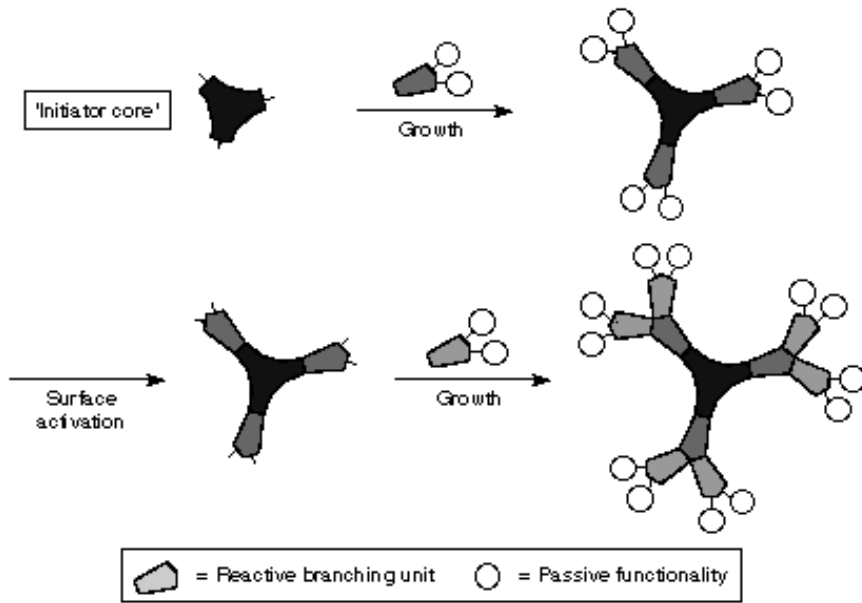
2.7 Δενδριμερή

Ο όρος δενδριμερή προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις δένδρο και μέρος και αναφέρεται σε υπερδιακλαδισμένα μακρομόρια τα οποία εμφανίζουν μοναδικές χημικές και φυσικές ιδιότητες. Τα δενδριμερή βρίσκουν εφαρμογή ως διασυνδετικά μόρια σε επικαλύψεις, χημικοί αισθητήρες (chemical sensors), στις ιατρικές διαγνώσεις, ως συστήματα μεταφοράς φαρμάκων (drug delivery), πολυμερή υψηλών επιδόσεων, καταλύτες, δομικά στοιχεία υπερμορίων (supermolecules) και πολλά άλλα. Η πρώτη σύνθεση τέτοιων μορίων έγινε το 1978 και ήταν αυτή της πολυ(προπυλεναμίνης) Σχήμα 2.7 από τον Fritz Vogtle [24].

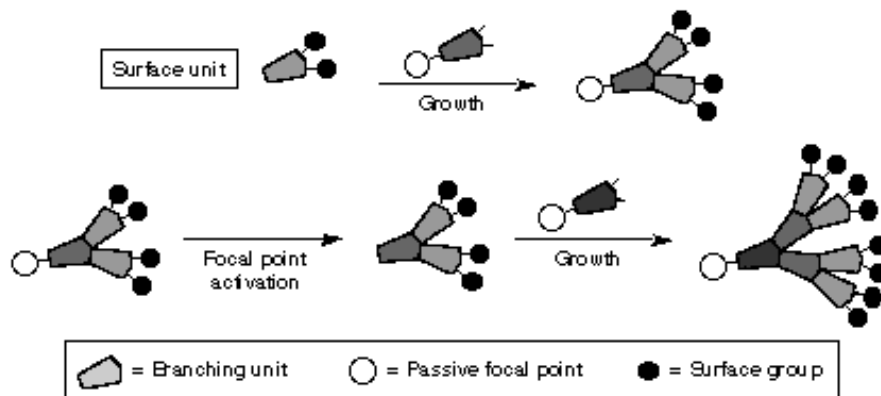


Σχήμα 2.7: Σύνθεση της πολυ(προπυλεναμίνης).

Η δημιουργία των δενδριμερών ξεκινάει με την ένωση μονομερών σε ένα κεντρικό μόριο το οποίο αποτελεί τον πυρήνα. Ο πυρήνας έχει συγκεκριμένες θέσεις στις οποίες μπορούν να ενωθούν τα μονομερή. Τα πρώτα μονομερή λοιπόν ενώνονται απευθείας με τον πυρήνα έως ότου καταληφθούν οι θέσεις αυτές. Επειδή όμως τα δραστικά άκρα της πρώτης γενιάς μονομερών προστατεύονται, πρέπει να ενεργοποιηθούν με άλλη αντίδραση ώστε να είναι δυνατό να ενωθεί με αυτά η δεύτερη γενιά μονομερών. Η διαδικασία αυτή που ονομάζεται αποκλίνουσα ανάπτυξη, επαναλαμβάνεται και ο αριθμός των δραστικών άκρων που ενώνονται τα μονομερή αυξάνει εκθετικά, Σχήμα 2.8.



Σχήμα 2.8 Αποκλίνουσα ανάπτυξη δενδριμερών.

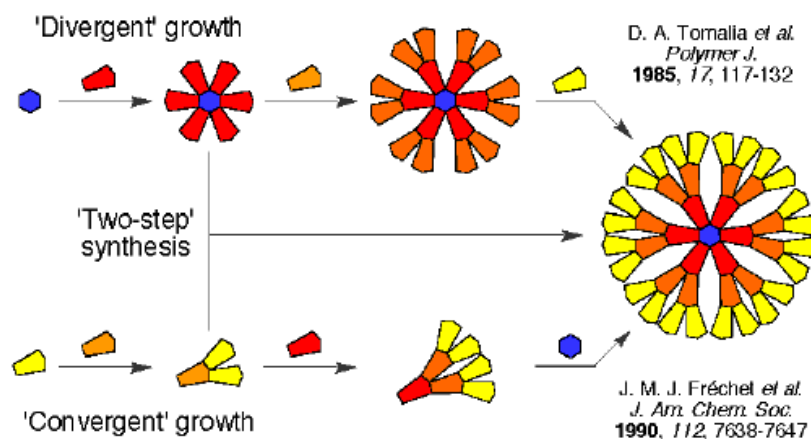


Σχήμα 2.9 :Συγκλίνουσα ανάπτυξη δενδριμερών.

Ένα από τα μειονεκτήματα της αποκλίνουσας ανάπτυξης είναι ότι οι πιο απομακρυσμένες γενιές έχουν μόνο ένα είδος λειτουργικής ομάδας. Η συγκλίνουσα ανάπτυξη που ερευνήθηκε πρώτα από τους Frechet και Hawker [25] θα μπορούσε να εξαλείψει αυτή την αδυναμία Σχήμα 2.9.

Η αντίδραση ξεκινά στην περιφέρεια και προχωρεί προς τον πυρήνα. Παρόμοια με την αποκλίνουσα ανάπτυξη, περιλαμβάνει δύο στάδια: την συνένωση απομακρυσμένων γενιών μονομερών με ένα μονομερές και στη συνέχεια την ένωση του με τον πυρήνα [26]. Οι δομικές αυτές ομάδες πριν την ένωση τους με τον πυρήνα ονομάζονται «wedges», δηλαδή «σφήνες». Συνήθως ενώνονται με τον πυρήνα 3 ή 4 wedges το καθένα από τα οποία έχει διαφορετικό αριθμό δραστικών άκρων στην περιφέρεια. Έτσι είναι δυνατή η λήψη ασύμμετρων δενδριμερών τα οποία

ονομάζονται υπερδιακλαδισμένα πολυμερή. Στο Σχήμα 2.10 φαίνεται ο συνδυασμός των δύο αναπτύξεων (συγκλίνουσα και αποκλίνουσα).



Σχήμα 2.10: Συνδυασμός συγκλίνουσας και αποκλίνουσας ανάπτυξης δενδριμερών.

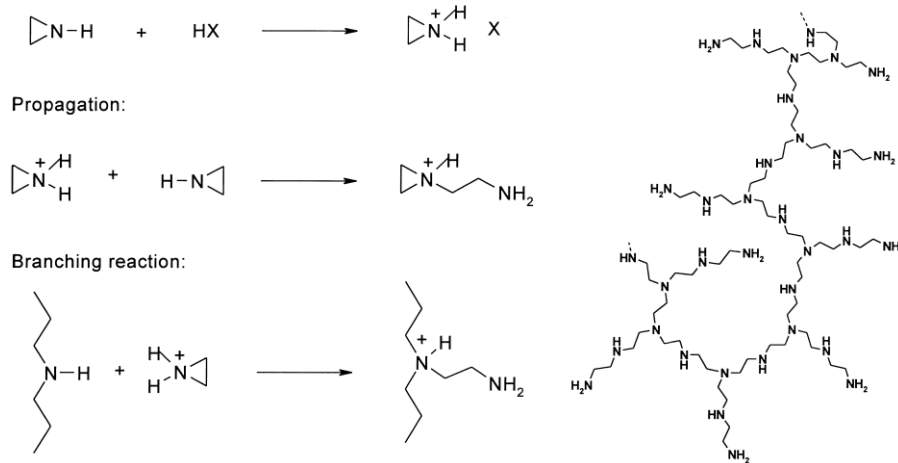
Τα δενδριμερή είναι διαλυτά σε ένα μεγάλο αριθμό οργανικών διαλυτών. Ο υψηλός βαθμός διακλαδώσεων εμποδίζει την κρυστάλλωσή τους. Επιπρόσθετα, το μικρό μήκος των διακλαδώσεων καθιστά σχεδόν αδύνατη την σύμπλεξη των μακρομορίων μεταξύ τους, με αποτέλεσμα την παραπέρα ανάπτυξη υλικών χαμηλού σημείου υαλώδους μετάπτωσης και αντίστοιχων διαλυμάτων χαμηλού ιξώδους. Τέλος, μπορούν να εγκλείσουν στο εσωτερικό τους διάφορα μικρού μοριακού βάρους μόρια με αποτέλεσμα να μπορούν να δράσουν ως φορείς ενώσεων, κυρίως μη υδατοδιαλυτών. Η σύνθεση τέλεια διακλαδισμένων πολυμερών (δενδριμερή) βρίσκει μικρή εμπορική αξιοποίηση, κυρίως λόγω της απαιτητικής και πολλαπλών σταδίων μεθοδολογίας σύνθεσής τους που καθιστά το κόστος αυτών των υλικών απαγορευτικό για τις περισσότερες εφαρμογές.

Απ' εναντίας, τα ονομαζόμενα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή έχουν ομοίως ένα μεγάλο αριθμό διακλαδώσεων αλλά παρουσιάζουν ατέλειες στην δομή τους αφού οι διακλαδώσεις δεν αναπτύσσονται συμμετρικά όπως στα δενδριμερή. Σε αντίθεση όμως με τα δενδριμερη, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή μπορούν να παρασκευαστούν εύκολα με μια συνθετική πορεία ενός μόνο σταδίου. Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) είναι ένα τέτοιο εμπορικά διαθέσιμο πολυμερές. Είναι μια αλειφατική πολυαμίνη με πολλές λειτουργικές ομάδες στην περιφέρεια μιας, κατά προσέγγιση, σφαιροειδούς δομής. Έχει βαθμό διακλάδωσης 65% και μια σχετικώς στενή πολυδιασπορά (polydispersity) της τάξης του 1.3 για το

PEI με MB=5000 και του 2.5 για το PEI με MB=25.000. Είναι ένα διαφανές, άχρωμο, παχύρευστο υγρό με χαμηλό εσωτερικό ιξώδες στο νερό.

2.8 Η Πολυαιθυλενιμίνη (PEI)

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η λειτουργία της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI), ως διασυνδεδετικό μόριο του διαλύματος. Η πολυαιθυλενιμίνη καθώς σχηματίζει ένα πολυμερές δενδριτικής μορφής χρησιμοποιείται ως πολυ-λειτουργικό μόριο που μπορεί να ενσωματώσει τους οργανικούς αναστολείς διάβρωσης στις επικαλύψεις.



Σχήμα 2.11: Πορεία αντιδράσεων για το σχηματισμό της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (PEI).

Η υπερδιακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) λαμβάνεται από τον κατιοντικό πολυμερισμό της αζιριδίνης, είτε σε υδατικό ή αλκοολικό διάλυμα με θέρμανση, είτε απουσία διαλυτών σε χαμηλή θερμοκρασία, ακολουθώντας την πορεία αντιδράσεων έναρξης, προόδου και δημιουργίας διακλαδώσεων όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 2.11.

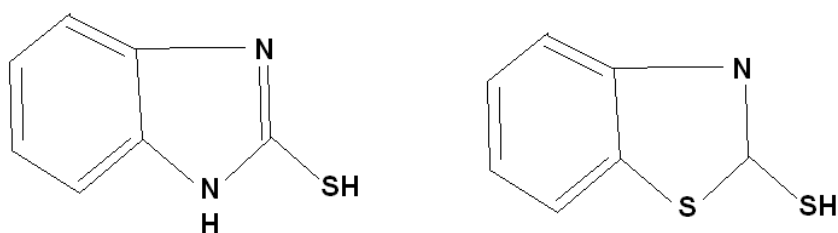
2.9 Οι αναστολείς διάβρωσης MBT και MBI

Η ιδιαίτερη σημασία των χρησιμοποιούμενων στην μέθοδο παρασκευής επικαλύψεων οργανικών αναστολέων, MBI και MBT, έγκειται στην ενεργοποίηση τους την στιγμή που εκδηλώνεται η διάβρωση του μεταλλικού υποστρώματος [27].

Εισαγόμενοι μέσα στο σύστημα της αντιδιαβρωτικής επικάλυψης, οι οργανικοί αναστολείς διάβρωσης γίνονται ενεργοί όταν βρεθούν εντός διαβρωτικού περιβάλλοντος οπότε και διαχέονται αργά προς το μεταλλικό υπόστρωμα που τους φιλοξενεί.

Παρόλη την απλότητα του τρόπου λειτουργίας τους, ο μηχανισμός απελευθέρωσης των οργανικών αναστολέων από το στρώμα της επικάλυψης προς το μεταλλικό υπόστρωμα αποτελεί αντικείμενο μεγάλου ενδιαφέροντος. Η διαλυτότητα, επίσης, των οργανικών αναστολέων συνιστά και αυτή ένα αντικείμενο ερευνητικού ενδιαφέροντος ειδικά για την περίπτωση χαμηλής διαλυτότητας οργανικών αντιδραστηρίων.

Η σχηματική απεικόνιση των χρησιμοποιούμενων οργανικών αναστολέων, MBT και MBI παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.12.



(a) Mercaptobenzimidazole - MBI (b) Mercaptobenzothiazole - MBT

Σχήμα 2.12: Σχηματική απεικόνιση των χρησιμοποιούμενων οργανικών αναστολέων, (a) MBI και (b) MBT.

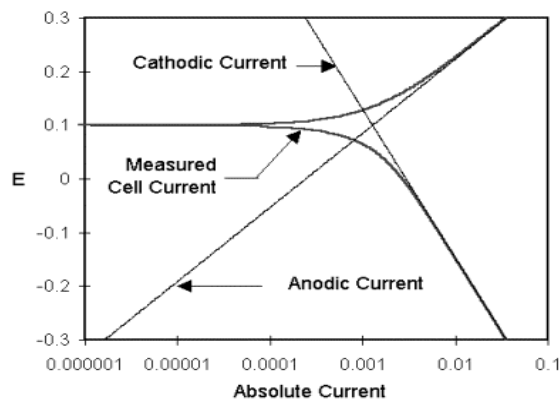
Κεφάλαιο 3

Τεχνικές χαρακτηρισμού

3.1 Έλεγχος αντοχής στη διάβρωση

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

Στο Σχήμα 3.1 φαίνεται αυτή η διαδικασία. Στον άξονα y βρίσκεται το δυναμικό και στον άξονα x ο λογάριθμος της απόλυτης τιμής του ρεύματος. Η θεωρητική τιμή του ρεύματος για την ανοδική και την καθοδική περιοχή είναι οι ευθείες γραμμές. Η καμπύλη γραμμή είναι το συνολικό ρεύμα, δηλαδή το άθροισμα του ανοδικού και του καθοδικού ρεύματος το οποίο μετράται όταν γίνεται η σάρωση του δυναμικού με τον ποτενσιοστάτη. Στο σημείο στο οποίο η αντίδραση περνάει από την καθοδική στην ανοδική περιοχή (ή αντίστροφα) δημιουργείται μια «κορυφή» στην καμπύλη λόγω του λογαριθμικού άξονα του ρεύματος. Η λογαρίθμιση του άξονα είναι απαραίτητη εξαιτίας του μεγάλου εύρους στις τιμές του ρεύματος που μετράται κατά τη διάρκεια του πειράματος διάβρωσης. Εξαιτίας του φαινομένου της παθητικοποίησης είναι δυνατόν να έχουμε διαφορά 6 τάξεων στην τιμή του ρεύματος.



Σχήμα 3.1 Ανοδική και καθοδική δράση.

Το δυναμικό του μετάλλου είναι ο λόγος που η ανοδική και η καθοδική δράση παραμένουν σε ισορροπία. Αν η ανοδική δράση απελευθερώσει πολλά ηλεκτρόνια στο μέταλλο, η περίσσεια ηλεκτρονίων θα μετατοπίσει το δυναμικό του μετάλλου σε ηλεκτραρνητικότερες τιμές, κάτι που θα επιβραδύνει την ανοδική δράση και επιταχύνει την καθοδική. Έτσι θα αντισταθμιστεί η αρχική αναταραχή του συστήματος.

Εάν το μέταλλο αφεθεί να ισορροπήσει στον ηλεκτρολύτη χωρίς να γίνει καμία σύνδεση με τον ποτενσιοστάτη, θα αποκτήσει μια σταθερή τιμή δυναμικού το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Open Circuit Potential, OCP). Η τιμή του OCP αρχικά μεταβάλλεται συναρτήσει το χρόνου, όταν το δοκίμιο βυθιστεί στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι χρειάζεται ορισμένο χρόνο προκειμένου να μεταβληθεί το προστατευτικό στρώμα του δοκιμίου που είχε σχηματιστεί στις ατμοσφαιρικές συνθήκες και να σχηματιστεί καινούργιο, που να ανταποκρίνεται στις καινούργιες απαιτήσεις. Το πρώτο λοιπόν μέλημα σε κάθε πείραμα ηλεκτροχημικής διάβρωσης είναι η μέτρηση του OCP.

Η τιμή του ανοδικού ή του καθοδικού ρεύματος στο OCP είναι το ρεύμα διάβρωσης I_{corr} . Εάν μπορούσαμε να μετρήσουμε το I_{corr} θα ήταν δυνατόν να υπολογίσουμε τον ρυθμό διάβρωσης του μετάλλου. Δυστυχώς δεν γίνεται να μετρηθεί απευθείας αλλά είναι δυνατό να υπολογιστεί. Σε όλα τα συστήματα διάβρωσης το I_{corr} και ο ρυθμός διάβρωσης είναι συνάρτηση πολλών μεταβλητών του συστήματος όπως το είδος του μετάλλου, τη σύνθεση του διαλύματος, τη θερμοκρασία, την επιφάνεια του μετάλλου κ.α.

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

Επειδή η διάβρωση συμβαίνει μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, ηλεκτροχημική τεχνική είναι ιδανική για τη μελέτη του φαινομένου. Σύμφωνα με την τεχνική ένα μικρό μέρος της επιφάνειας του μετάλλου αφήνεται να έρθει σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα το οποίο προσομοιάζει το περιβάλλον της εφαρμογής που μελετάται. Αφού τοποθετηθούν και τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια στο διάλυμα συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη ο οποίος επιβάλλει αρχικά ένα δυναμικό και στη συνέχεια

μεταβάλει το δυναμικό με σταθερό ρυθμό και καταγράφει την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα. Η τεχνική αυτή ονομάζεται ποτενσιοδυναμική (potentiodynamic) και χρησιμοποιείται για να μελετήσει την συμπεριφορά του μετάλλου στη διάβρωση.

Εάν χρησιμοποιήσουμε τον ποτενσιοστάτη ώστε να μετατοπίσει το δυναμικό σε ανοδικότερες τιμές (κινούμαστε δηλαδή προς το OCP) κινούμαστε προς την κορυφή της καμπύλης στο Σχήμα 3.1. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα να αυξηθεί η ανοδική δράση (διάβρωση) και να μειωθεί η καθοδική. Αφού λοιπόν η ανοδική και η καθοδική δράση παύουν πλέον να είναι σε ισορροπία, θα έχουμε ροή ρεύματος από το ηλεκτρικό κύκλωμα στο μεταλλικό δείγμα. Εάν ανέβει το δυναμικό σε πολύ υψηλότερη τιμή του OCP τότε το ρεύμα από την καθοδική δράση θα είναι πολύ μικρό και το ρεύμα που μετράται θα είναι αυτό της ανοδικής δράσης. Αντίστοιχα σε ισχυρά αρνητικά δυναμικά το ρεύμα που κυριαρχεί είναι της καθοδικής δράσης.

Σε ορισμένες περιπτώσεις καθώς μεταβάλλεται το δυναμικό, παθητικοποιείται πρώτα το μέταλλο και μετά διαβρώνεται με βελονισμό. Στα πειράματα που μετράται το ρεύμα και μεταβάλλεται το δυναμικό, μπορεί να προσδιοριστεί το ρεύμα διάβρωσης I_{corr} , η κατάλληλη τάση για την παθητικοποίηση του μετάλλου ή το εύρος δυναμικού στο οποίο θα γίνει διάβρωση με βελονισμούς.

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως το I_{corr} δεν μπορεί να μετρηθεί απευθείας. Μεταβάλλοντας το δυναμικό και μετρώντας το ρεύμα μπορούμε όμως να το υπολογίσουμε. Η τιμή του OCP πρέπει να βρίσκεται στο μέσο του εύρους δυναμικού που θα σαρωθεί. Μετά πρέπει να χρησιμοποιηθεί το θεωρητικό μοντέλο για τον υπολογισμό του I_{corr} . Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε κάνει την παραδοχή ότι και η ανοδική αλλά και η καθοδική διαδικασία ελέγχονται από την κινητική των αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του μετάλλου κατά τη διάβρωση. Αυτό συμβαίνει στις περισσότερες περιπτώσεις διάβρωσης. Η ηλεκτροχημική αντίδραση υπακούει στην εξίσωση Tafel :

$$I = I_0 \exp[2.303(E-E^0)/\beta]$$

Εξ. 1

Όπου I είναι το ρεύμα ως αποτέλεσμα της αντίδρασης, I_0 είναι μια σταθερά που εξαρτάται από την αντίδραση, E το δυναμικό του ηλεκτροδίου, E^0 το δυναμικό ισορροπίας και το β η σταθερά Tafel. Η εξίσωση Tafel περιγράφει τη συμπεριφορά είτε της ανοδικής είτε της καθοδικής δράσης. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις Tafel για τις δύο αυτές δράσεις καταλήγουμε στην εξίσωση Butler-Volmer :

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

Όπου I είναι το μετρούμενο ρεύμα του κελιού, I_{corr} το ρεύμα διάβρωσης, E το δυναμικό του ηλεκτροδίου, E_{corr} το δυναμικό διάβρωσης και β_a και β_c η ανοδική και η καθοδική σταθερά Tafel αντίστοιχα. Σύμφωνα με την εξίσωση Butler-Volmer όταν το δυναμικό φτάσει την τιμή E_{corr} οι εκθετικοί παράγοντες παίρνουν τιμή 1 και κατά συνέπεια όπως αναμένεται μηδενίζεται το ρεύμα που διαρρέει το σύστημα. Σε τιμές κοντά στο E_{corr} και οι δύο παράγοντες συνεισφέρουν στο συνολικό ρεύμα, ενώ όταν το δυναμικό οδηγείται από τον ποτενσιοστάτη σε τιμές μακριά από το E_{corr} , συνεισφέρει περισσότερο ο ένας εκθετικός παράγοντας ενώ ο άλλος μπορεί να παραληφθεί. Όταν συμβαίνει αυτό στο διάγραμμα $E - \log I$ η καμπύλη διάβρωσης γίνεται ευθεία γραμμή. Η καμπύλη στο Σχήμα 3.1 ονομάζεται καμπύλη Tafel και έχει προκύψει από την εξίσωση Butler-Volmer. Μπορούμε να παρατηρήσουμε για τιμές μακριά από το E_{corr} τα γραμμικά τμήματα της καμπύλης που αναφέραμε παραπάνω. Τα ευθύγραμμα αυτά τμήματα αποτελούν ένδειξη

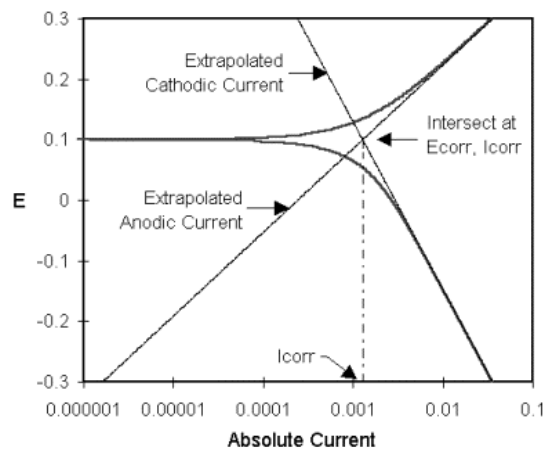
ότι το σύστημα υπακούει στην εξίσωση 2. Στην πράξη όμως συνήθως παρατηρούνται αποκλίσεις από την εξίσωση οι οποίες οφείλονται :

1. Στη δημιουργία επιφανειακού στρώματος οξειδίου το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε παθητικοποίηση του μετάλλου και κατά συνέπεια να αλλάξει την επιφάνεια του δοκιμίου. Η αρχική επιφάνεια έχει διαφορετικές τιμές στις σταθερές της εξίσωσης 2 σε σχέση με τη νέα.

2. Στην επιλεκτική διάλυση ενός κραματικού στοιχείου του μετάλλου στο διάλυμα, με αποτέλεσμα να αλλάζει η σύσταση της επιφάνειας.

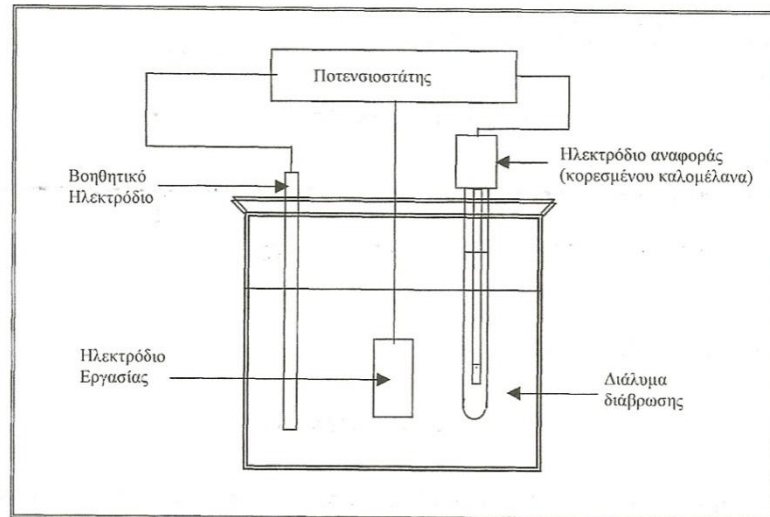
3. Στη διαφορετική ταχύτητα που γίνεται η αντίδραση σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας. Η ταχύτητα της αντίδρασης ελέγχεται μέσω του ρυθμού που καταφθάνουν στην επιφάνεια του μετάλλου τα αντιδραστήρια. Συχνά κατά την καθοδική δράση η διάχυση των ιόντων δεν γίνεται με τον ίδιο ρυθμό στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Οι επιπλοκές που αναφέρθηκαν έχουν αποτέλεσμα αποκλίσεις στα γραμμικά τμήματα της καμπύλης Tafel. Για τον υπολογισμό λοιπόν του ρεύματος διάβρωσης πρέπει να γίνει προέκταση των δύο γραμμικών τμημάτων της καμπύλης και το σημείο τομής τους είναι το E_{corr} , $\log I_{\text{corr}}$ όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Δυστυχώς όμως σπάνια είναι ευδιάκριτα (λόγω των αποκλίσεων που προαναφέρθηκαν) τα γραμμικά τμήματα στην καμπύλη Tafel. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούνται μοντέλα υπολογισμού τα οποία προσαρμόζουν τις τιμές E_{corr} , I_{corr} , β_a , και β_c στην εξίσωση Butler-Volmer και που δεν απαιτούν μεγάλα γραμμικά τμήματα των καμπυλών Tafel [28].



Σχήμα 3.2: Υπολογισμός ρεύματος και δυναμικού διάβρωσης.

Ο έλεγχος της αντοχής της διάβρωσης των παραχθέντων επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια της ποτενσιοδυναμικής (ανοδικής) πόλωσης. Η συσκευή ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης Model 263A (EG&G, Princeton Applied Research) χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του δυναμικού διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο. Το ηλεκτροχημικό κελί περιλαμβάνει ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl, το ηλεκτρόδιο εργασίας, στο οποίο τοποθετούμε το εξεταζόμενο δοκίμιο και ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλατίνας. Η διάταξη των τριών ηλεκτροδίων κατά τις δοκιμές ποτενσιοδυναμικής ανοδικής πόλωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3: Διάταξη των τριών ηλεκτροδίων κατά τις δοκιμές ποτενσιοδυναμικής ανοδικής πόλωσης.

Η ελεύθερη επιφάνεια σε διάβρωση των εξεταζόμενων δειγμάτων ήταν 1cm^2 σε όλες τις διαφορετικές περιπτώσεις. Για τα εξεταζόμενα δοκίμια πραγματοποιήθηκε δοκιμή διάβρωσης σε διαβρωτικό περιβάλλον που προσομοιάζει αυτό των αεροβιομηχανικών εφαρμογών όπου και χρησιμοποιούνται οι παρασκευαζόμενες επικαλύψεις (υδατικό διάλυμα 0.35 κ.β.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και 0.05 κ.β.% NaCl (*Harrison's solution*) [29].

Η αξιολόγηση των καμπυλών γίνεται γενικώς με δύο τρόπους, είτε από τη μορφή της καμπύλης, είτε με υπολογισμό ηλεκτροχημικών παραμέτρων που συνδέονται άμεσα με το μηχανισμό της διάβρωσης όπως το I_{corr} (πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης) και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος OCP.

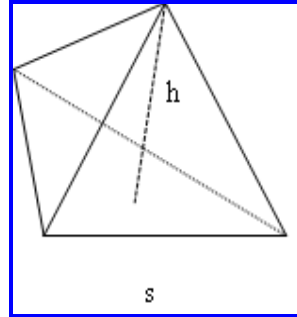
3.2 Μέτρηση νανομηχανικών ιδιοτήτων

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

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

Ο Brinell πραγματοποίησε τα πρώτα πειράματα σκληρομέτρησης στις αρχές του προηγούμενου αιώνα. Σαν διεισδυτές χρησιμοποιήθηκαν λείες σφαίρες από ρουλεμάν και μέσω οπτικής παρατήρησης του αποτυπώματος του εγχαράκτη στο υλικό υπολογίζονταν οι μηχανικές ιδιότητες. Η οπτική παρατήρηση του αποτυπώματος για τον προσδιορισμό της σκληρότητας του υλικού θέτει ένα κατώτερο όριο στο προσδιορισμό του βάθους διείσδυσης. Τις δύο τελευταίες δεκαετίες η ανάπτυξη τεχνολογίας καταγραφής φορτίων και μετατοπίσεων καθ' όλη την διάρκεια της διείσδυσης οδήγησε στη χρήση πειραμάτων διείσδυσης στη νανοκλίμακα. Συγκεκριμένα στις μέρες μας έχει επιτευχθεί χρήση φορτίων nN και ανίχνευση μετατοπίσεων του διεισδυτή περίπου 0,1 nm, καθιστώντας τη νανοσκληρομέτρηση κυρίαρχη μέθοδο προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων υλικών, όπως λεπτά υμένα και επικαλύψεις, και διατάξεων με πάχος μερικές δεκάδες nm. Με τη χρήση νανοσκληρόμετρων είναι δυνατός, μέσω των λαμβανόμενων καμπύλων φόρτισης–αποφόρτισης (φόρτισης-μετατόπισης), ο προσδιορισμός της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας υλικών. Ο διεισδυτής είναι μία στήλη τοποθετημένη στο σώμα της διάταξης. Η ακίδα διείσδυσης βρίσκεται στο κάτω ελεύθερο άκρο του διεισδυτή. Η ακίδα (Σχήμα 3.4) είναι ένα διαμάντι με γεωμετρία

Berkovich (πυραμίδα τριών επιπέδων). Τα γεωμετρικά της χαρακτηριστικά είναι : $S/h = 7,5315$, γωνία κεντρικού άξονα = $65,3^\circ$, ισοδύναμη κωνική γωνία = $70,32^\circ$. Τα πειράματα νανοσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκαν με τη διάταξη Hysitron (Σχήμα 3.5)



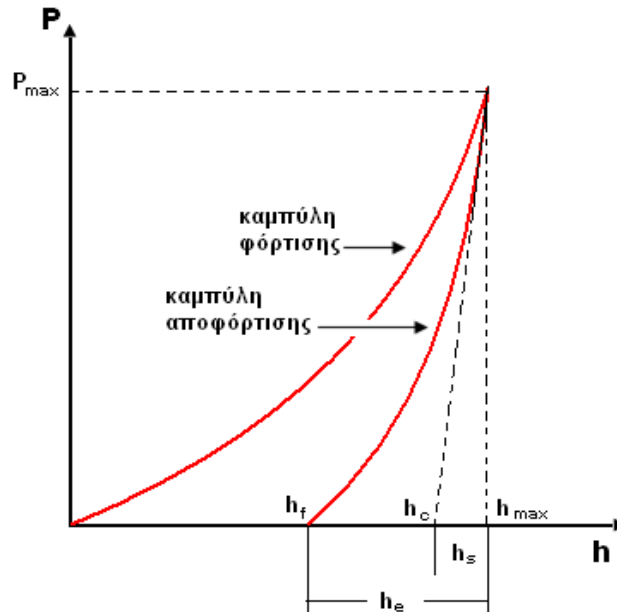
Σχήμα 3.4: Ακίδα εγχάρκτη γεωμετρίας Berkovich.



Σχήμα 3.5: Διάταξη νανοσκληρομέτρησης.

3.2.1 Καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης

Κατά την εκτέλεση της σκληρομέτρησης λαμβάνουμε καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης συναρτήσει του βάθους διείσδυσης της ακίδας του διεισδυτή στο δοκίμιο. Μια τυπική καμπύλη φόρτισης – αποφόρτισης φαίνεται στο σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6: Καμπύλη φόρτισης αποφόρτισης σε συμβατικό πείραμα ναοσκληρομέτρησης.

Στις καμπύλες φόρτισης–αποφόρτισης διακρίνουμε τα ακόλουθα κρίσιμα μεγέθη:

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

P_{max} : Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο

h_f : Τελικό παραμένον βάθος διείσδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση

h_c : Βάθος επαφής υλικού και ακίδας εγχάραξης μετά την αποφόρτιση

h_e : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος κατά την αποφόρτιση

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

Από τη γραμμική περιοχή της καμπύλης αποφόρτισης όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5 υπολογίζεται η ακαμψία σύμφωνα με τη σχέση [30]

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

Μέσω της ακαμψίας υπολογίζεται τόσο το μέτρο ελαστικότητας E όσο και την σκληρότητα H των υλικών [31, 32].

3.2.2 Μέτρο ελαστικότητας E και σκληρότητα H

Το μέτρο ελαστικότητας δίνεται από τη σχέση [33]:

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

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

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

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

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

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

Για τον έλεγχο των νανομηχανικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων χρησιμοποιήθηκε η νανοσκληρομέτρηση (indentation) μέσω της διάταξης Hysitron TriboLab® Nanomechanical Test Instrument. Η διάταξη επιτρέπει τη χρήση φορτίων από 1 έως 103 μN και την καταγραφή του βάθους διείσδυσης ακίδας διαμαντιού (τύπου Berkovich) στο ελεγχόμενο δείγμα σαν συνάρτηση του εφαρμοζόμενου φορτίου με ανάλυση φορτίου 1 nN και βάθους διείσδυσης (μετατόπιση) 0.04 nm. Οι μετρήσεις έγιναν σε βάθος 300 nm από την επιφάνεια του δείγματος ώστε να μην υπερβούν το όριο του 10% του πάχους της επικάλυψης και επηρεαστούν οι H & E από το υπόστρωμα, σε θερμοκρασία δωματίου και σχετική υγρασία ~45%. Σε όλους τους ελέγχους πραγματοποιήθηκαν 10 μετρήσεις για λόγους στατιστικής, σε απόσταση 50 μm στην επιφάνεια των επικαλύψεων. Από τις καμπύλες φόρτισης / αποφόρτισης υπολογίστηκε η νανοσκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας της επικάλυψης.

3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) παρατηρήθηκαν οι επιφάνειες των δοκιμίων με επικάλυψη πριν και μετά τη δοκιμή διάβρωσης.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας. Μια ηλεκτρονιακή δέσμη μικρής διαμέτρου σαρώνει μια ορθογώνια περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου. Συγχρόνως και σε απόλυτο συγχρονισμό σαρώνεται μια αντίστοιχη επιφάνεια φθορίζουσας οθόνης που βρίσκεται στο άκρο ενός καθοδικού σωλήνα, ακριβώς όπως συμβαίνει και στην οθόνη της τηλεόρασης.

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

Τα κύρια μέρη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι :

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

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

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

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

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν φακοί από γυαλί για την εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων, επειδή τα ηλεκτρόνια δεν διαθλώνται σε αυτό. Η διάθλαση των ηλεκτρονίων και η εστίαση τους, που είναι απαραίτητη για να λειτουργήσει το μικροσκόπιο προκαλείται από μαγνητικά πεδία που παράγονται από σωληνοειδή πηνία. Οι μαγνητικοί φακοί έχουν το πρόσθετο πλεονέκτημα, έναντι των συνήθων οπτικών, ότι έχουν ρυθμιζόμενη εστιακή απόσταση f , ανάλογα με το ρεύμα που διαρρέει το πηνίο και την τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων στη στήλη του μικροσκοπίου. Η δέσμη ηλεκτρονίων χτυπάει το δοκίμιο και παράγει δευτερογενή ηλεκτρόνια και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Αυτά συλλέγονται από δύο αντίστοιχους ανιχνευτές ηλεκτρονίων και μετατρέπονται σε τάση η οποία ενισχύεται σε ενισχυτή. Η ενισχυμένη τάση εφαρμόζεται στο πλέγμα του καθοδικού σωλήνα και έχει ως αποτέλεσμα την αυξομείωση της έντασης του ρεύματος του καθοδικού σωλήνα και κατά συνέπεια την ένταση της φωτεινής κηλίδας στην οθόνη. Η εικόνα που σχηματίζεται στην οθόνη αποτελείται από χιλιάδες κηλίδες διαφορετικής έντασης που διαδέχονται η μια την άλλη με πολύ ταχύ ρυθμό και αναπαράγουν την τοπογραφία του δοκιμίου [34].

Κεφάλαιο 4

Πειραματικό

Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η διαδικασία καθαρισμού της επιφάνειας των δοκιμίων μας καθώς και η ανάπτυξη των νανοδομημένων υβριδικών οργανικών-ανόργανων επιστρώσεων που σκοπό έχουν την προστασία του κράματος αλουμινίου.

4.1 Προετοιμασία του υποστρώματος

Οι επικαλύψεις αναπτύχθηκαν σε μεταλλικά δοκίμια κράματος αλουμινίου 2024. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η χημική σύσταση του χρησιμοποιούμενου μεταλλικού υποστρώματος Al 2024.

Πίνακας 4.1: Χημική σύσταση (κ.β.%) του χρησιμοποιούμενου μεταλλικού υποστρώματος Al.

	Zn	Mg	Cu	Zr	Fe	Mn	Cr	Si
Minimum		1.20	3.80			0.30		
Maximum	0.25	1.80	4.90	0.05	0.50	0.90	0.10	0.50

Οι διαστάσεις των μεταλλικών υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή της παρούσας εργασίας ήταν 50mm x 20mm x 2mm. Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε διεργασίες που χρησιμοποιούνται και στη βιομηχανία ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες από την επιφάνειά τους καθώς και για να αποκτήσουν την απαιτούμενη επιφανειακή τραχύτητα ώστε να είναι εφικτή η εναπόθεση των επικαλύψεων στην επιφάνεια των δοκιμίων.

Τα δοκίμια αρχικά τοποθετήθηκαν σε αλκαλικό υδατικό διάλυμα που περιείχε 50 g/l TURCO TM 4215 (TURCO S.A. SPAIN) για 15 min στους 60 °C. Στην συνέχεια τα δοκίμια ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και ακολούθησε η κατεργασία τους σε 20% κ.ο. HNO₃ (Merck) για 15 min. Τέλος, τα δοκίμια ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό, το οποίο απομακρύνθηκε προσεκτικά ώστε να είναι στεγνή απολύτως η επιφάνειά τους. Μετά την παραπάνω διεργασία τα δοκίμια του αλουμινίου είναι έτοιμα για την εναπόθεση των αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων.

4.2 Ανάπτυξη των επικαλύψεων

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

Αρχικά, πραγματοποιείται η υδρόλυση των σιλανίων. Συγκεκριμένα, η υδρόλυση του glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPMS)(97%, Merck) και του tetraethylortosilicate (TEOS)(99%, Alfa Aesar) πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη τους σε μοριακή αναλογία 3:1, σταγόνα σταγόνα σε υδατικό διάλυμα οξικού οξέος συγκέντρωσης 0,05M, υπό συνεχή ανάδευση. Αφού ολοκληρώθηκε η ανάμειξη των πυριτικών πρόδρομων, στο διάλυμα πραγματοποιήθηκε γήρανση 3 ημερών υπό συνεχή ανάδευση. Η διασύνδεση των πυριτικών νανο-σωματιδίων πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια της πολυαιθυλενιμίνης (PEI) με μέσο μοριακό βάρος MB=25.000 της εταιρίας Aldrich. Η επίδραση της πολυαιθυλενιμίνης στην ανάπτυξη των επικαλύψεων μελετήθηκε για τρία διαφορετικά ποσοστά (0,5 gr, 0,7 gr, 0,9 gr). Η πολυαιθυλενιμίνη διαλύθηκε σε 10 ml απιονισμένου νερού και στη συνέχεια προστέθηκε ως διασπορέας το πολυμεθακρυλικό αμμώνιο 0,2 ml (Darvan-C), της εταιρίας Vanderbilt-USA. Με σκοπό την βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων αλλά και την εισαγωγή αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων αυτό-ίασης (self-healing) σε αυτή, επιλέχθηκαν δύο οργανικοί αναστολείς διάβρωσης. Οι οργανικοί αναστολείς που μελετήθηκαν είναι η μερκαπτοβενζιμιδαζόλη (mercaptobenzimidazole) 0,021 gr (MBI) (Alfa Aesar) και η μερκαπτοβενζοθειαζόλη (mercaptobenzothiazole) 0,023 gr (MBT)(Alfa Aesar). Οι οργανικοί αναστολείς προστίθενται στο διάλυμα του διασυνδεδετικού μαζί με τον διασπορέα υπό συνεχή ανάδευση για 3 ώρες με σκοπό την ενθυλάκωση τους στην πολυθυλενιμίνη.

Στη συνέχεια σε 20 ml του αρχικού διαλύματος των υδρολυμένων σιλανίων προστέθηκαν 30ml απιονισμένου νερού. Ακολούθως, στο αραιωμένο διάλυμα των σιλανίων προστίθεται το διασυνδεδετικό μόριο της πολυεθυλενιμίνης υπό συνεχή ανάδευση, είτε με τους αναστολείς διάβρωσης είτε χωρίς. Η παρασκευή των επικαλύψεων έγινε με την μέθοδο της εναπόθεσης μέσω βύθισης (dip-coating) των

μεταλλικών δοκιμίων κράματος Al. Τα μεταλλικά υποστρώματα βυθίστηκαν στο διάλυμα της επικάλυψης για χρονική διάρκεια 100 sec και 300 sec ώστε να επιτύχουμε 2 διαφορετικά πάχη επικαλύψεων και στη συνέχεια αποσύρθηκαν με αργό και σταθερό ρυθμό. Μετά την εφαρμογή της επικάλυψης, τα δείγματα ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου παραμονής των δοκιμίων στο διάλυμα της επικάλυψης για 100 sec και 300 sec, στο πάχος και στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επικαλύψεων. Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η επίδραση τριών διαφορετικών ποσοστών 0,5gr , 0,7gr και 0,9gr διασυνδεδετικού μέσου πολυαιθυλενιμίνης PEI 25000 τόσο χωρίς αναστολείς διάβρωσης όσο και με την προσθήκη των οργανικών αναστολέων MBI και MBT. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται συνοπτικά όλες οι συνθέσεις των επικαλύψεων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Πίνακας 4.2: Συνθέσεις των Επικαλύψεων

Σύνθεση	Συντομογραφία	Χρόνος Επικάλυψης σε second
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,5gr	PEI 25000-100-0,5	100
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,5gr-MBI	PEI 25000 MBI-0,5-100	100
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,5gr-MBT	PEI25000MBT-0,5-100	100
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,5gr	PEI 25000-0,5-300	300
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,5gr-MBI	PEI 25000 MBI-0,5-300	300
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,5gr-MBT	PEI25000MBT-0,5-300	300
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,7gr	PEI 25000-0,7-100	100
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,7gr-MBI	PEI 25000 MBI-0,7-100	100
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,7gr-MBT	PEI25000MBT-0,7-100	100
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,7gr	PEI 25000-0,7-300	300
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,7gr-MBI	PEI 25000 MBI-0,7-300	300
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,7gr-MBT	PEI25000MBT-0,7-300	300
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,9gr	PEI 25000-100	100
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,9gr-MBI	PEI 25000 MBI-0,9-100	100
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,9gr-MBI	PEI25000MBT-0,9-100	100
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,9gr	PEI 25000-0,9-300	300
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,9gr-MBI	PEI 25000 MBI-0,9-300	300
GPMS/TEOS 3:1 PEI 25000-0,9gr-MBT	PEI25000MBT-0,9-300	300

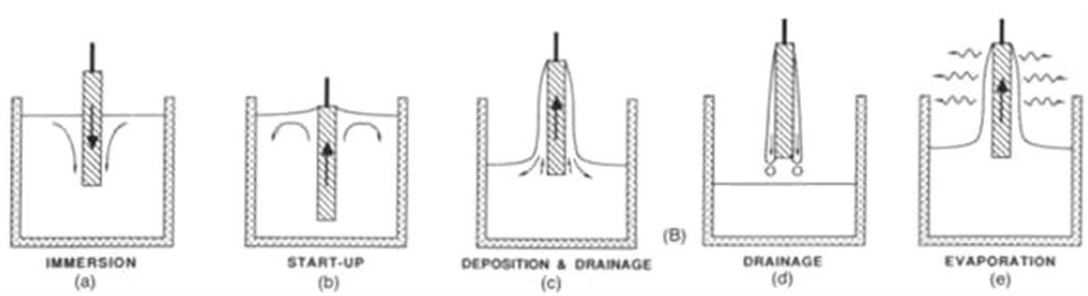
4.3 Τεχνική εναπόθεσης Dip coating

Τα λεπτά υμένια αποτελούν την πιο πρόσφατη εμπορική εφαρμογή της τεχνολογίας Sol-Gel. Η εύκολη και γρήγορη εναπόθεση σε ένα πλήθος υποστρωμάτων, η δυνατότητα επικάλυψης μεγάλου μεγέθους επιφανειών με ομοιόμορφο τρόπο, η αποφυγή ρωγματώσεων λόγω απουσίας εσωτερικών τάσεων και υπολειμμάτων διαλύτη, καθώς επίσης και η απαίτηση πολύ μικρής ποσότητας πρώτων υλών (που γενικά χαρακτηρίζονται ως ακριβές), υπερνικούν όλα τα μειονεκτήματα της μεθόδου.

Η dip coating τεχνική απόθεσης (επικάλυψη μέσω βύθισης) αποτελεί μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική απόθεσης των sol-gel επικαλύψεων. Τα στάδια αυτής της τεχνικής διακρίνονται σε πέντε, όπως αποτυπώνονται στο παρακάτω σχήμα:

- Βύθιση (immersion)
- Εκκίνηση (start-up)
- Απόθεση (deposition)
- Αποστράγγιση (drainage)
- Εξάτμιση (evaporation)

Αν το διάλυμα που χρησιμοποιείται είναι πτητικό, τότε το στάδιο της εξάτμισης συνήθως συνοδεύει αυτά της εκκίνησης, απόθεσης και αποστράγγισης.



Σχήμα4.1: Στάδια επικάλυψης μέσω βύθισης.

Κατά τη βύθιση, το προς επικάλυψη υπόστρωμα (substrate) βυθίζεται στο διάλυμα, μέχρι να καλυφθεί εντελώς από αυτό. Κατά την εκκίνηση το υπόστρωμα αρχίζει να κινείται ακριβώς αντίθετα με πριν μεταφέροντας μαζί της και μέρος του διαλύματος, αυτό που βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτή. Καθώς απομακρύνεται από το διάλυμα, στο επόμενο στάδιο της απόθεσης, μέρος του διαλύματος παραμένει επάνω σε αυτή ενώ συντελείται και μέρος της αποστράγγισης αφού το μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος επιστρέφει στο δοχείο που περιέχεται. Η αποστράγγιση

ολοκληρώνεται αφού το υπόστρωμα έχει απομακρυνθεί εντελώς από το δοχείο και τότε είναι που λαμβάνει χώρα το στάδιο της εξάτμισης, όπου μέρος του διαλύματος εξατμίζεται και επομένως μικραίνει σε όγκο και σκληραίνει.

Το πάχος του υμενίου εξαρτάται από τη γραμμής ροής που διαχωρίζει τα προς τα πάνω και προς τα κάτω κινούμενα στρώματα του διαλύματος γύρω από την επιφάνεια του υποστρώματος. Η θέση αυτή της γραμμής καθορίζεται από τη δύναμη λόγω ιξώδους καθώς η επιφάνεια κινείται προς τα επάνω, τη δύναμη της βαρύτητας, τη συνισταμένη των επιφανειακών τάσεων στον κοίλο μηνίσκο που σχηματίζεται κατά την απομάκρυνση του υποστρώματος από το δοχείο (την περιοχή δηλαδή που "τέμνονται" οι επιφάνεια του διαλύματος και η προς επικάλυψη επιφάνεια). Όσο πιο μικρή είναι η ταχύτητα απομάκρυνσης του υλικού από το διάλυμα τόσο πιο μικρό είναι το πάχος του υμενίου που προκύπτει. Παράλληλα τόσο πιο μεγάλο είναι το μέρος που τα στάδια της απόθεσης και αποστράγγισης αλληλεπικαλύπτονται.

Στο στάδιο της εξάτμισης είναι που συντελείται η στερεοποίηση του υμενίου (και επομένως η λέπτυνση του), αν και συμπύκνωση του υλικού παρατηρείται ήδη από το στάδιο της απόθεσης και αποστράγγισης, με μικρότερο ωστόσο ρυθμό. Ο πιο σημαντικός παράγοντας για το ρυθμό στερεοποίησης στο στάδιο της εξάτμισης είναι ο ρυθμός με τον οποίο διοχετεύεται ο εξατμισμένος ατμός μακριά από το υμένιο. Ο τελευταίος εξαρτάται από την κίνηση του υποστρώματος εν μέρει, αλλά ο πιο ουσιαστικός παράγοντας είναι οι εξωτερικές συνθήκες που επικρατούν πάνω από το διάλυμα.

Κεφάλαιο 5

Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση

5.1 Έλεγχος αντοχής στη διάβρωση των επικαλύψεων

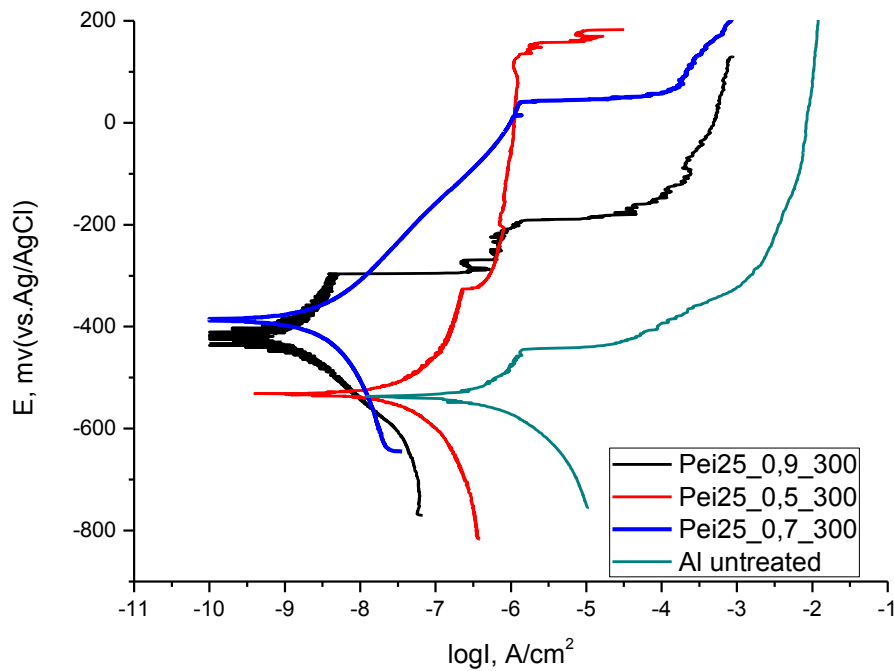
Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της συμπεριφοράς των επικαλύψεων που αναπτύχθηκαν, σε συνθήκες διάβρωσης. Ως αποτέλεσμα των πειραματικών δοκιμών σε διαβρωτικό περιβάλλον εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα όσον αφορά στην αντιδιαβρωτική προστασία των επικαλύψεων. Για τον έλεγχο της αντιδιαβρωτικής προστασίας των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε δοκιμή ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης σε όξινο διάλυμα (PH=5,5) 0,35 κ.β. % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και 0,05 κ.β.% NaCl σε απιονισμένο νερό. Το διάλυμα αυτό προσομοιάζει τις διαβρωτικές συνθήκες, στις οποίες οι επικαλύψεις αυτές συνήθως εκτίθενται.

Από τα διαγράμματα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης (καμπύλη Tafel) υπολογίζεται τόσο το ρεύμα διάβρωσης I_{corr} , όσο και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP). Μικρότερες τιμές ρεύματος διάβρωσης σε συνδυασμό με θετικότερα δυναμικά ανοιχτού κυκλώματος, εκφράζουν και καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία.

Συνθέσεις επικαλύψεων χωρίς αναστολείς διάβρωσης:

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης των επικαλύψεων με τρία διαφορετικά ποσοστά διασυνδεδετικού μέσου PEI χωρίς την προσθήκη αναστολέων διάβρωσης και για χρόνο παραμονής στο διάλυμα εμφάνισης 300 sec. Επιπρόσθετα, παρουσιάζεται και το διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης του δοκιμίου κράματος αλουμινίου χωρίς επικάλυψη. Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά και των τριών επικαλύψεων υπερέχει εμφανώς έναντι αυτής του αλουμινίου. Συγκεκριμένα, οι περιπτώσεις των επικαλύψεων με 0,7 gr και 0,9 gr PEI παρουσιάζουν τα μικρότερα ρεύματα διάβρωσης (6 nA/cm^2 και 5 nA/cm^2) και τα θετικότερα δυναμικά ανοιχτού κυκλώματος αντίστοιχα. Καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, εμφανίζει η σύνθεση με διασυνδεδετικό PEI 0,7 gr, καθώς τόσο το ρεύμα διάβρωσης, όσο και το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης παρουσιάζουν τις καλύτερες τιμές. Επιπρόσθετα, από την καμπύλη φαίνεται το σημείο στο οποίο πιθανότατα σπάει η επικάλυψη (breakdown potential), να παρουσιάζεται σε πολύ θετικότερα δυναμικά σε σχέση με τις δύο άλλες συνθέσεις

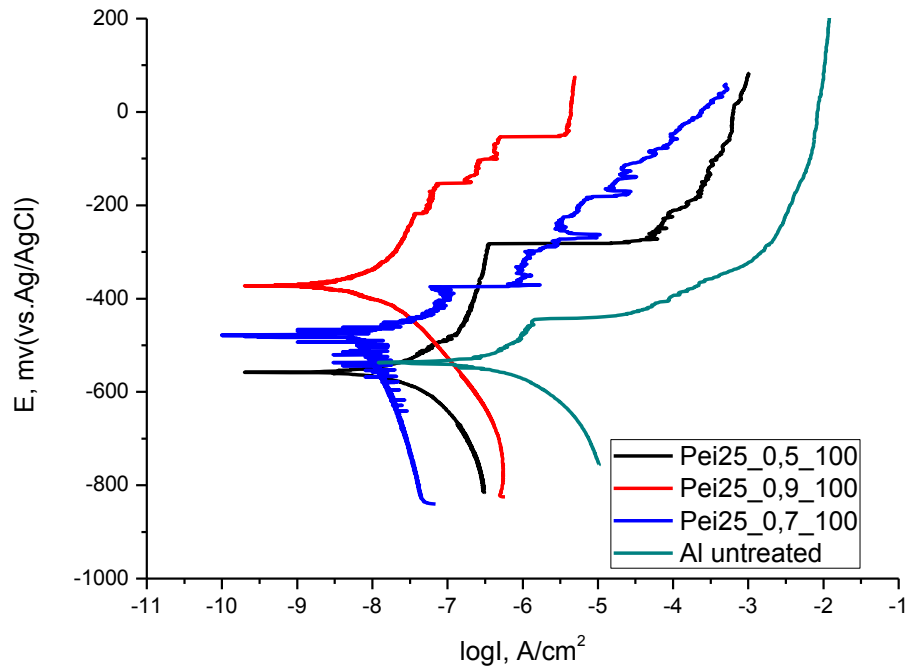
γεγονός που αποδεικνύει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα. Η περίπτωση της επικάλυψης με 0,5 gr PEI παρουσιάζει την χειρότερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά σε σχέση με τις άλλες δύο περιπτώσεις. Πιθανότατα λόγω της μικρής ποσότητας του διασυνδετικού μορίου δεν αναπτύχθηκε ένα αρκετά συνεχές και πυκνό δίκτυο επικάλυψης, με αποτέλεσμα να διαβρώνεται ευκολότερα.



Σχήμα 5.1: Διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης επικαλύψεων με 0,5, 0,7, 0,9gr PEI για χρόνο παραμονής στο διάλυμα εμβάπτισης 300 sec.

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα δοκιμής στην διάβρωση

Σύνθεση	Χρόνος εμβάπτισης (sec)	OCP (mV)	I_{corr} (nA/cm ²)
PEI 25000 0,9gr	300	-428	5
PEI 25000 0,7gr	300	-380	6
PEI 25000 0,5gr	300	-531	35
Αλουμίνιο	-	-537	270



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης επικαλύψεων με 0,5, 0,7, 0,9gr PEI για χρόνο παραμονής στο διάλυμα εμβάπτισης 100 sec.

Στο Σχήμα 5.2 φαίνεται το διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης των επικαλύψεων με διασυνδεδετικό μόριο την πολυεθυλενιμίνη χωρίς τη χρήση οργανικών αναστολέων, για την περίπτωση με χρόνο εμβάπτισης στο διάλυμα 100 δευτερόλεπτα.

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα δοκιμής στην διάβρωση

Σύνθεση	Χρόνος εμβάπτισης (sec)	OCP (mV)	I_{corr} (nA/cm ²)
PEI 25000 0,9gr	100	-372	13
PEI25000 0,7gr	100	-512	51
PEI25000 0,5gr	100	-556	43
Αλουμίνιο	-	-537	270

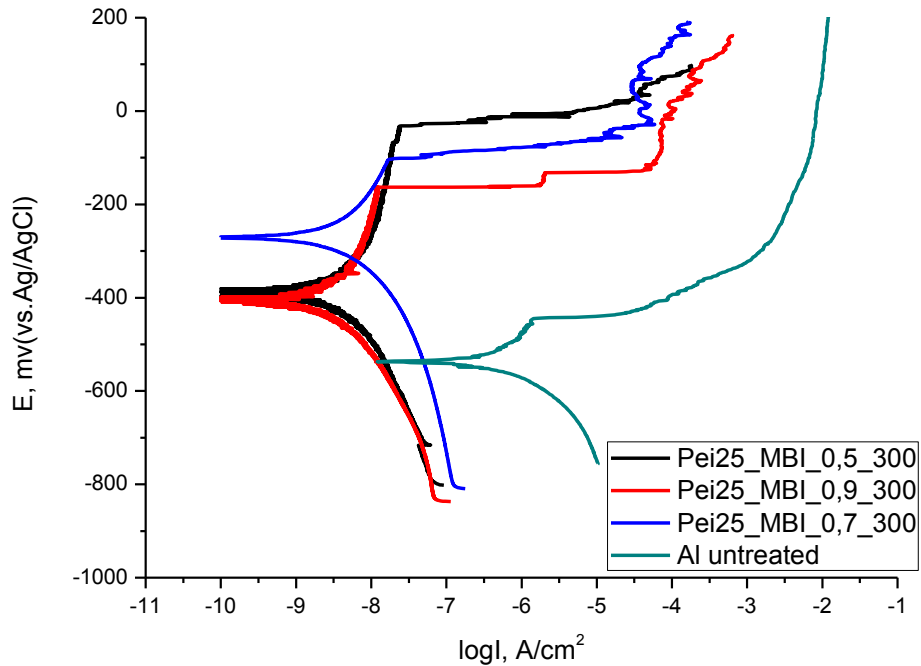
Όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα οι επικαλύψεις με ποσοστό PEI 0,7 gr και 0,9 gr υπερέχουν της επικάλυψης με 0,5gr PEI όσον αφορά στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Σε σύγκριση ωστόσο με τις αντίστοιχες επικαλύψεις με χρόνο εμβάπτισης 300 sec, παρουσιάζουν μεγαλύτερα ρεύματα διάβρωσης και κατά συνέπεια χειρότερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Όπως αποδεικνύεται από τα διαγράμματα διάβρωσης, ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής στο διάλυμα εμβάπτισης βελτιώνει την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των επικαλύψεων. Συγκεκριμένα, το πάχος της επικάλυψης όπως φαίνεται και από τις εικόνες SEM στο παρακάτω κεφάλαιο σχεδόν τριπλασιάζεται για χρόνο εμβάπτισης 300 sec, με αποτέλεσμα να επιδρά καταλυτικά στην απόδοση των επικαλύψεων.

Συνθέσεις επικαλύψεων με αναστολέα διάβρωσης MBI:

Για να βελτιωθεί η αντιδιαβρωτική προστασία των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκε, η εισαγωγή οργανικών αναστολέων διάβρωσης στο δίκτυο της επικάλυψης. Οι οργανικοί αναστολείς, απελευθερώνονται πιθανότατα, κατά το στάδιο δημιουργίας των πρώτων ατελειών λόγω του φαινομένου της διάβρωσης. Με την απελευθέρωση τους από το δίκτυο της επικάλυψης, επικάθονται σαν μικρές νησίδες στην εκάστοτε περιοχή, βελτιώνοντας ακόμη περισσότερο την αντιδιαβρωτική προστασία των επικαλύψεων.

Στα σχήματα 5.3 και 5.4 φαίνονται τα αποτελέσματα της δεύτερης σειράς ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για τις επικαλύψεις που ενισχυθήκαν με τον οργανικό αναστολέα διάβρωσης μερκαπτοβενζιμιδαζόλη (MBI) για χρόνο εμβάπτισης στο διάλυμα 100 sec και 300 sec αντίστοιχα. Όπως παρατηρείται στα παρακάτω διαγράμματα, οι επικαλύψεις με συγκέντρωση 0,7gr PEI υπερέχουν έναντι αυτών με 0,5 gr PEI και 0,9 gr PEI καθώς παρουσιάζουν και το μικρότερο ρεύμα διάβρωσης. Συγκεκριμένα, το ρεύμα διάβρωσης αντιστοιχεί σε 8 nA/cm^2 ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει αρκετά θετικότερο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος που αντιστοιχεί σε -271 mV και υπερέχει σε σχέση με τις άλλες δύο συνθέσεις επικαλύψεων. Συγκρίνοντας, τις περιπτώσεις των επικαλύψεων χωρίς αναστολέα διάβρωσης με τις επικαλύψεις με αναστολέα διάβρωσης MBI, παρατηρούμε ότι η βέλτιστη ποσότητα του διασυνδετικού μορίου PEI αντιστοιχεί σε 0,7gr. Η προσθήκη του αναστολέα MBI βελτίωσε την τάση του συστήματος προς την ανθεκτικότητά του στη διάβρωση,

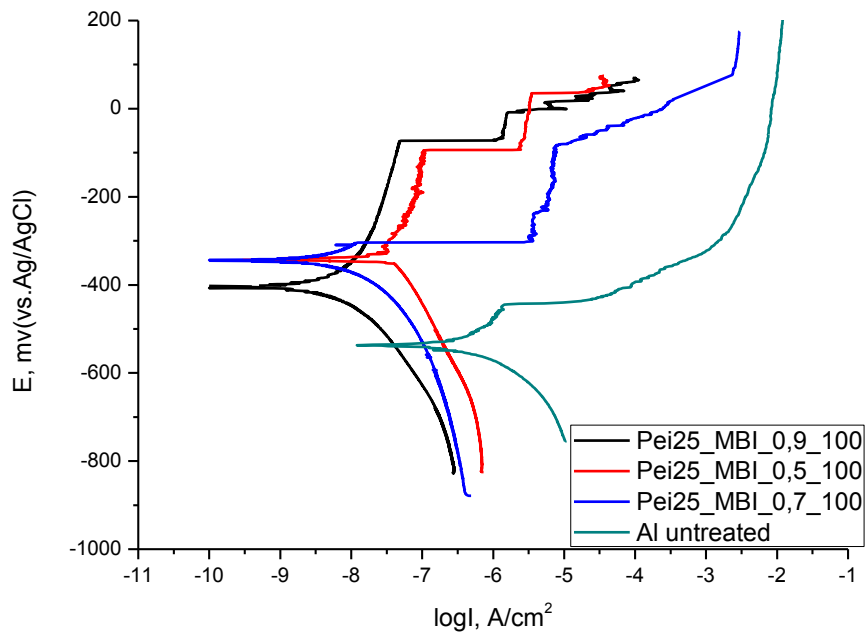
καθώς η καμπύλη ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης είναι μετατοπισμένη σε πολύ θετικότερα δυναμικά. Το ρεύμα διάβρωσης ωστόσο, παρουσιάζει περίπου την ίδια χαμηλή τιμή με την περίπτωση της σύνθεσης χωρίς αναστολέα.



Σχήμα 5.3: Διαγράμματα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης των επικαλύψεων με οργανικό αναστολέα διάβρωσης μερκαπτοβενζιμιδαζόλη (MBI) και χρόνο εμπάπτισης 300 sec.

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα δοκιμής στη διάβρωση

Σύνθεση	Χρόνος εμπάπτισης (sec)	OCP (mV)	I_{corr} (nA/cm ²)
PEI 25000 0,9gr MBI	300	-410	16
PEI25000 0,7gr MBI	300	-271	8
PEI25000 0,5gr MBI	300	-390	12
Αλουμίνιο	-	-537	270



Σχήμα 5.4: Διαγράμματα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης των επικαλύψεων με οργανικό αναστολέα διάβρωσης μερκαπτοβενζιμιδαζόλη (MBI) και χρόνο εμφάνισης 100 sec.

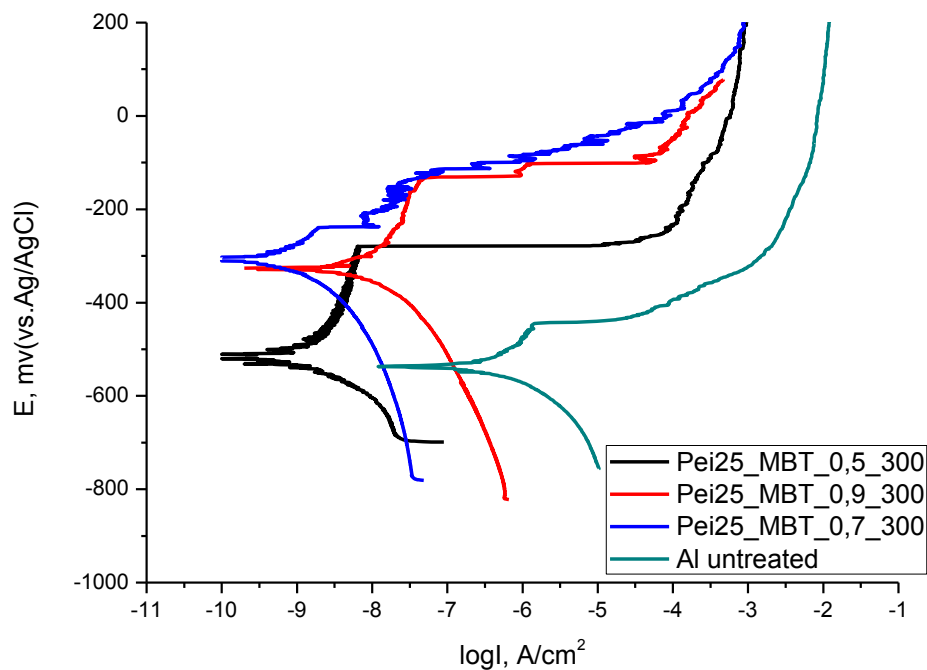
Συγκρίνοντας τα διαγράμματα του σχήματος 5.3 και 5.4 είναι εμφανής η βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων σε όλες τις συνθέσεις με χρόνο εμφάνισης 300 sec. Η αύξηση του πάχους της επικάλυψης που επιτυγχάνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής στο διάλυμα εμφάνισης έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ρεύματος διάβρωσης σε όλες τις συνθέσεις με οργανικό αναστολέα MBI και κατά συνέπεια την βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας. Οι παχύτερες επικαλύψεις όπως φαίνεται και στην περίπτωση των συνθέσεων με οργανικό αναστολέα MBI, έχουν καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία καθώς το δίκτυο της επικάλυψης είναι πυκνότερο και μεγαλύτερης αντοχής.

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα δοκιμής στη διάβρωση

Σύνθεση	Χρόνος εμφάνισης (sec)	OCP (mV)	I_{corr} (nA/cm ²)
PEI 25000 0,9gr MBI	100	-404	20
PEI25000 0,7gr MBI	100	-344	16
PEI25000 0,5gr MBI	100	-340	60
Αλουμίνιο	-	-537	270

Συνθέσεις επικαλύψεων με αναστολέα διάβρωσης MBT:

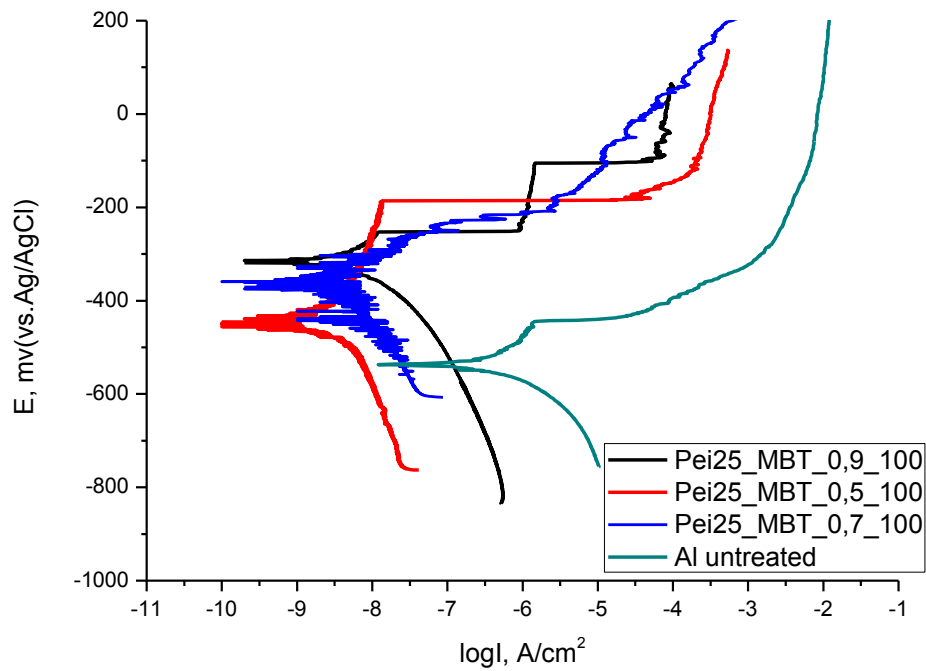
Στα σχήματα 5.5 και 5.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για τις επικαλύψεις με οργανικό αναστολέα μερκαπτοβενζοθειαζόλης (MBT). Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται, ότι η καλύτερη σύνθεση επικαλύψεων αντιστοιχεί σε ποσοστό διασυνδετικού μορίου PEI 0,7gr. Βάσει των αποτελεσμάτων του πίνακα 5.5 και 5.6, η σύνθεση με 0,7gr PEI MBT για χρόνο εμβάπτισης 300 δευτερόλεπτα, παρουσιάζει τις καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες αφού όπως παρατηρείται τόσο το ανοιχτό δυναμικό (-297 mV) όσο και το ρεύμα διάβρωσης (1 nA/cm^2) είναι εμφανώς καλύτερα από τις υπόλοιπες συνθέσεις.



Σχήμα 5.5: Διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης των επικαλύψεων με οργανικό αναστολέα μερκαπτοβενζοθειαζόλη (MBT) για χρόνο εμβάπτισης 300 sec.

Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα δοκιμής στη διάβρωση

Σύνθεση	Χρόνος εμβάπτισης (sec)	OCP (mV)	I_{corr} (nA/cm ²)
PEI 25000 0,9gr MBT	300	-326	36
PEI25000 0,7gr MBT	300	-297	1
PEI25000 0,5gr MBT	300	-515	7
Αλουμίνιο	-	-537	270



Σχήμα 5.6: Διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης των επικαλύψεων με οργανικό αναστολέα μερκαπτοβενζοθειαζόλη MBT για χρόνο εμβάπτισης 100 sec.

Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα δοκιμής στη διάβρωση

Σύνθεση	Χρόνος εμβάπτισης (sec)	OCP (mV)	I_{corr} (nA/cm ²)
PEI 25000 0,9gr MBT	100	-317	17
PEI25000 0,7gr MBT	100	-357	10
PEI25000 0,5gr MBT	100	-432	28
Αλουμίνιο	-	-537	270

Στον Πίνακα 5.7 παρουσιάζεται το ρεύμα διάβρωσης I_{corr} και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος OCP για όλες τις συνθέσεις των επικαλύψεων συγκριτικά.

Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα δοκιμής στη διάβρωση.

<u>Δείγματα:</u>	Για 100 seconds		Για 300 seconds	
	OCP (mV)	I_{corr} (nA/cm ²)	OCP (mV)	I_{corr} (nA/cm ²)
PEI 25 0,5gr	-556	43	-531	35
PEI 25 0,7gr	-512	51	-380	6
PEI 25 0,9gr	-372	13	-428	5
PEI 25 MBI 0,5gr	-340	60	-390	12
PEI 25 MBI 0,7gr	-344	16	-271	8
PEI 25 MBI 0,9gr	-404	20	-410	16
PEI 25 MBT 0,5gr	-432	28	-515	7
PEI 25 MBT 0,7gr	-357	10	-297	1
PEI 25 MBT 0,9gr	-317	17	-326	36
Αλουμίνιο	-537	270		

Συνοπτικά, το μέτρο σύγκρισης των επικαλύψεων για την αντοχή τους στη διάβρωση είναι το ρεύμα διάβρωσης I_{corr} και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP). Μικρή τιμή του ρεύματος διάβρωσης συνεπάγεται καλή αντιδιαβρωτική προστασία της επικάλυψης. Συγκρίνοντας λοιπόν, όλα τα αποτελέσματα της ποτενσιοδυναμικής δοκιμής διάβρωσης που φαίνονται στον πίνακα 5.7, παρατηρούμε ότι οι επικαλύψεις με διασυνδεδετικό μόριο την πολυεθυλενιμίνη PEI ποσοστού 0,7 gr

υπερτερούν όσον αφορά τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες έναντι των υπόλοιπων αντίστοιχων επικαλύψεων. Πιθανότατα, το ποσοστό των 0,7 gr είναι ικανό για την επαρκή διασύνδεση των σιλοξανικών ναο-ολιγομερών προς τη δημιουργία ενός πυκνού δικτύου επικάλυψης χωρίς ατέλειες ικανού να προστατεύει επιπρόσθετα το μεταλλικό υπόστρωμα. Επίσης, μεγάλη επίδραση στην απόδοση των επικαλύψεων παρουσιάζει ο χρόνος εμβάπτισης των επικαλύψεων. Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις, η αύξηση του χρόνου παραμονής στο διάλυμα εμβάπτισης βελτιώνει την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των επικαλύψεων καθώς αυξάνεται το πάχος τους. Μεγαλύτερο πάχος επικάλυψης όπως παρατηρείται και από τις τιμές του ρεύματος διάβρωσης, συνεπάγεται και καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Τέλος, η απόδοση του αντιδιαβρωτικού συστήματος, αυξάνεται παρουσιάζοντας εξαιρετική συμπεριφορά όταν πραγματοποιείται η εισαγωγή στο δίκτυο της επικάλυψης, των οργανικών αναστολέων διάβρωσης MBI και MBT. Συγκρίνοντας, τους δύο αναστολείς παρατηρούμε την υπεροχή του MBT καθώς τόσο το I_{corr} όσο και το ανοιχτό δυναμικό παρουσιάζονται με τις καλύτερες τιμές. Συνεπώς, οι συνθέσεις με οργανικό αναστολέα MBT παρουσιάζουν συνολικά την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά, κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και στο παρακάτω κεφάλαιο.

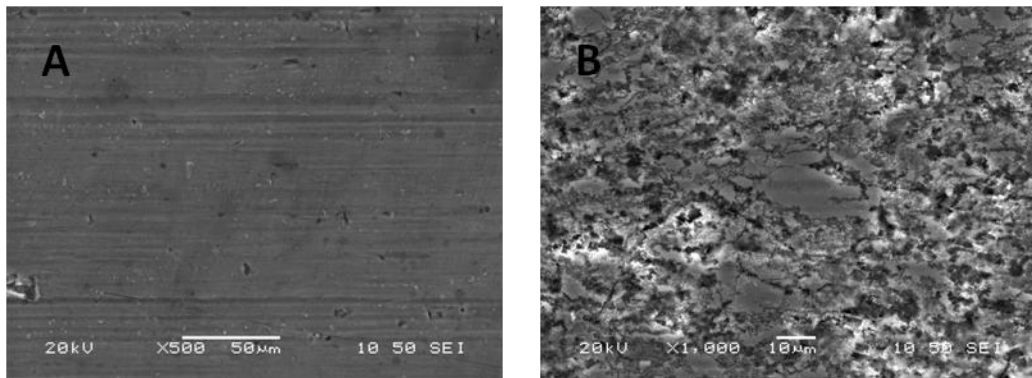
Κεφάλαιο 6

Μεταλλογραφικός έλεγχος

6.1 Μεταλλογραφικός έλεγχος με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Με την χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης μελετάται η μορφολογία των παρασκευασθέντων επικαλύψεων και η παρατήρηση πιθανών ρωγμών και σπασιμάτων (cracks), οπών και άλλων ατελειών της επιφάνειας των επικαλύψεων. Οι εικόνες των διαβρωμένων επιφανειών αναφέρονται στο τέλος των δοκιμών ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης σε όξινο διάλυμα 0,35 κ.β.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και 0,05 κ.β.% NaCl. Στη συνέχεια, ακολουθούν οι φωτογραφίες των επιφανειών όλων των συνθέσεων πριν και μετά την ποτενσιοδυναμική διάβρωση.

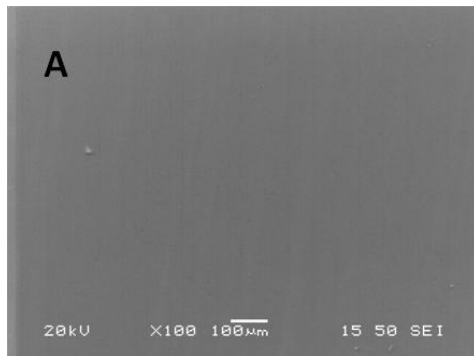
- Κράμα αλουμινίου 2024 χωρίς επικάλυψη



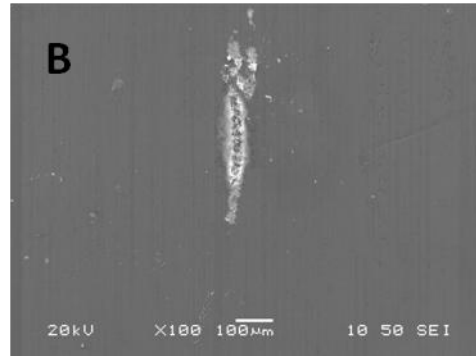
Εικόνα 6.1.1A), B) : Φωτογραφίες SEM της επιφάνειας του αλουμινίου πριν και μετά τη διάβρωση αντίστοιχα.

Στις εικόνες 6.1.1A και 6.1.1B παρατηρείται η επιφάνεια του αλουμινίου πριν και μετά τη διάβρωση του αντίστοιχα. Στην εικόνα 6.1.1B φαίνεται η διαβρωμένη επιφάνεια του κράματος αλουμινίου στην οποία όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η διάβρωση έχει προχωρήσει σε βάθος ενώ παράλληλα είναι εμφανής και η απώλεια υλικού.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,5gr με χρόνο εμβάπτισης 100 sec:**

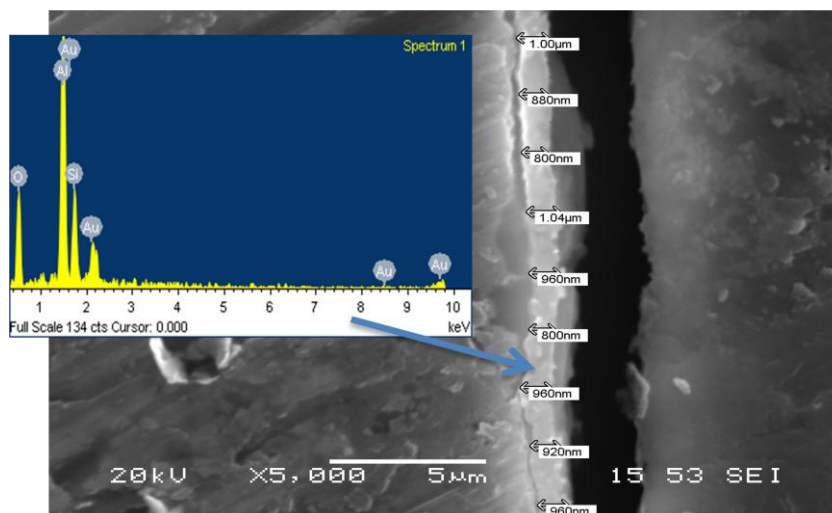


Εικόνα 6.1.2.A: Φωτογραφία SEM της επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,5gr 100sec.



Εικόνα 6.1.2.B: Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,5gr 100sec.

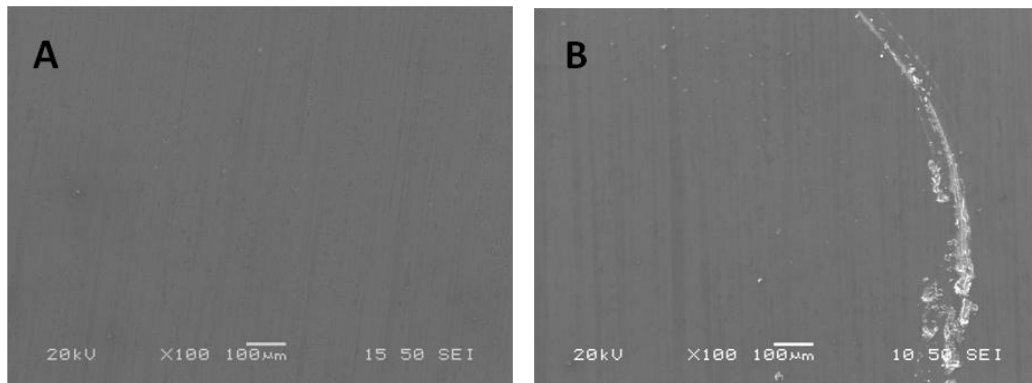
Στις εικόνες 6.1.2.A και 6.1.2.B φαίνεται η επιφάνεια του δοκιμίου με επικάλυψη PEI 25000 0,5gr 100sec πριν και μετά τη διάβρωση. Όπως παρατηρείται, η επικάλυψη δεν παρουσιάζει ρωγμές, πορώδες ή άλλες εμφανείς ατέλειες, αντιθέτως η μορφολογία της παρουσιάζεται αρκετά ομοιογενής. Στην εικόνα 6.1.2.B παρατηρείται η διαβρωμένη επιφάνεια της επικάλυψης μετά το τέλος της ποτενσιοδυναμικής δοκιμής, στην οποία εμφανίζεται ένα επιμήκη σπάσιμο κατά το οποίο αποκαλύπτεται και το υπόστρωμα. Ωστόσο, δεν παρατηρείται η πλήρης καταστροφή της επικάλυψης, γεγονός που ταυτίζεται με τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης καθώς η επικάλυψη παρέχει αρκετά καλή αντιδιαβρωτική προστασία στο υπόστρωμα.



Εικόνα 6.1.3: Φωτογραφία SEM σε κάθετη τομή της επιφάνεια της επικάλυψης PEI 25000 0,5gr 100sec σε μεγέθυνση x 5000.

Στην κάθετη τομή της επιφάνειας της επικάλυψης (εικόνα 6.1.3), φαίνεται καθαρά το πάχος της επικάλυψης για χρόνο εμβάπτισης 100 sec που αντιστοιχεί σε περίπου 1 μm . Η επιβεβαίωση της ύπαρξης της επικάλυψης στο συγκεκριμένο σημείο της εικόνας πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια της χρήσης του EDS.

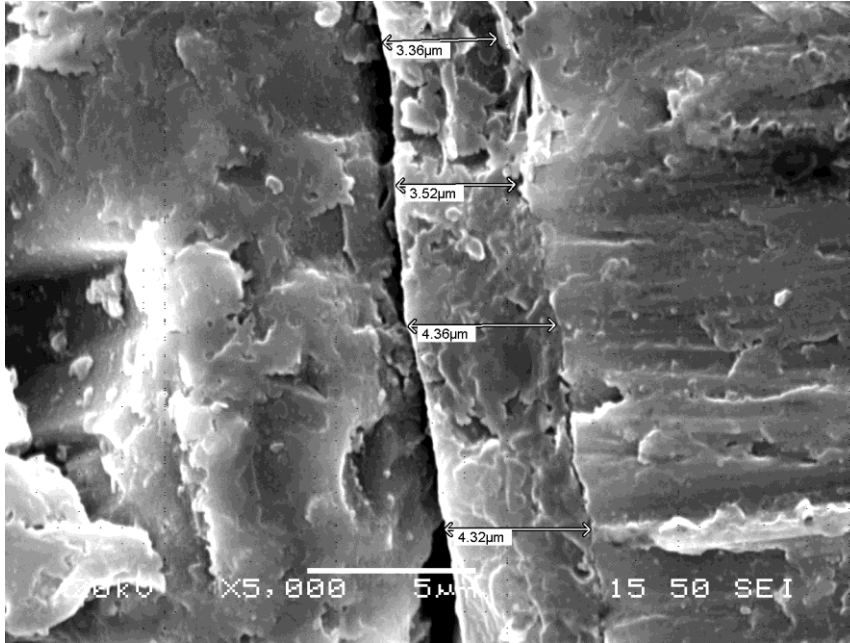
- **Σύνθεση PEI 25000 0,5gr για χρόνο εμβάπτισης 300 sec:**



Εικόνα 6.1.4.A: Φωτογραφία SEM της επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,5gr 300sec.

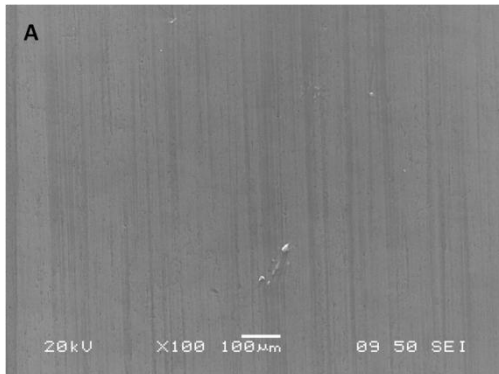
Εικόνα 6.1.4.B: Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,5gr 300sec.

Στις εικόνες 6.1.4.A και 6.1.4.B αντίστοιχα, φαίνεται η επιφάνεια της επικάλυψης PEI 25000 0,5gr για χρόνο εμβάπτισης 300sec. Στην φωτογραφία 6.1.4.A, η επιφάνεια της επικάλυψης πριν αυτή υποστεί διάβρωση, δεν παρουσιάζει ατέλειες, οπές ή ρωγμές. Μετά το πέρας της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης, παρατηρούνται επιμήκη σπασίματα στην επιφάνεια της επικάλυψης αλλά μικρότερου βάθους σε σχέση με την αντίστοιχη επικάλυψη με χρόνο παραμονής στο διάλυμα 100 sec. Το πάχος της επικάλυψης (εικόνα 6.1.5), αντιστοιχεί σε περίπου 3 με 4 μm . Όπως αποδεικνύεται από τις εικόνες SEM, η αύξηση του χρόνου εμβάπτισης αυξάνει το πάχος της επικάλυψης κατά 3 φορές περίπου. Η δημιουργία λοιπόν παχύτερης επικάλυψης, χωρίς εμφανή ατέλειες, βελτιώνει την αντιδιαβρωτική προστασία όπως παρατηρήθηκε και στα αποτελέσματα της διάβρωσης του προηγούμενου κεφαλαίου.

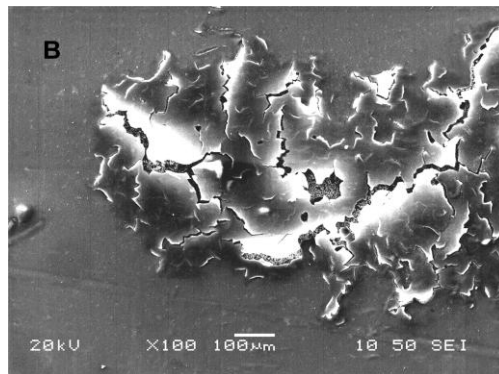


Εικόνα 6.1.5: Φωτογραφία SEM, σε κάθετη τομή της επιφάνεια της επικάλυψης PEI 25000 0,5gr 300sec σε μεγέθυνση x 5000.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,7gr για χρόνο εμβάπτισης 100 sec:**



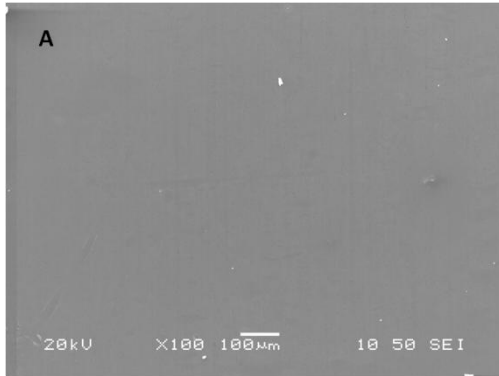
Εικόνα 6.1.6.A Φωτογραφία SEM της επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 100sec.



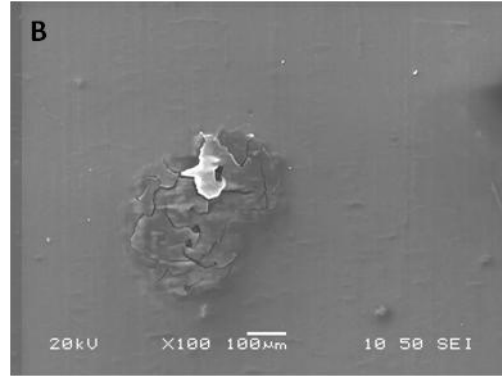
Εικόνα 6.1.6.B Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 100sec.

Στις εικόνες 6.1.6.A) και B) φαίνεται η επιφάνεια του δοκιμίου με επικάλυψη PEI 25000 0,7gr 100sec. Η επιφάνεια της επικάλυψης, είναι αρκετά ομοιογενής χωρίς ασυνέχεια και σπασίματα. Μετά την ποτενσιοδυναμική διάβρωση, παρατηρούνται έντονα τοπικά σπασίματα, τα οποία δεν παρατηρούνται στην αντίστοιχη παχύτερη επικάλυψη που παρουσιάζεται παρακάτω.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,7gr για χρόνο εμβάπτισης 300 sec:**



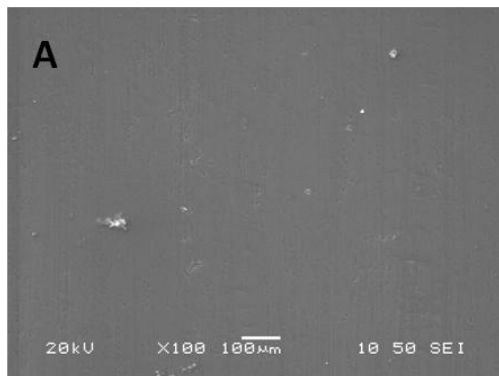
Εικόνα 6.1.7.A: Φωτογραφία SEM επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 300sec.



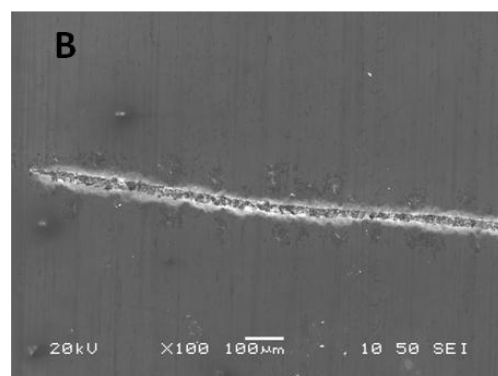
Εικόνα 6.1.7.B: Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 300sec.

Στη μη διαβρωμένη επιφάνεια της επικάλυψης (εικόνα 6.1.7.A), δεν παρουσιάζονται ρωγμές, πορώδες ή άλλες ατέλειες. Στην εικόνα 6.1.7.B παρουσιάζεται η επιφάνεια της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 300sec αφού έχει υποστεί ποτενσιοδυναμική διάβρωση. Η εικόνα της επικάλυψης μετά τη διάβρωση παραμένει σχεδόν ανέπαφη με κάποιες πολύ μικρές τοπικές ρωγμές. Η επικάλυψη δεν έχει σπάσει εντελώς τοπικά ενώ ταυτόχρονα, δεν έχει προχωρήσει η διάβρωση προς το μέταλλο. Η καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά της συγκεκριμένης επικάλυψης συσχετίζεται άμεσα με την πολύ καλή εικόνα της μετά την ποτενσιοδυναμική διάβρωση.

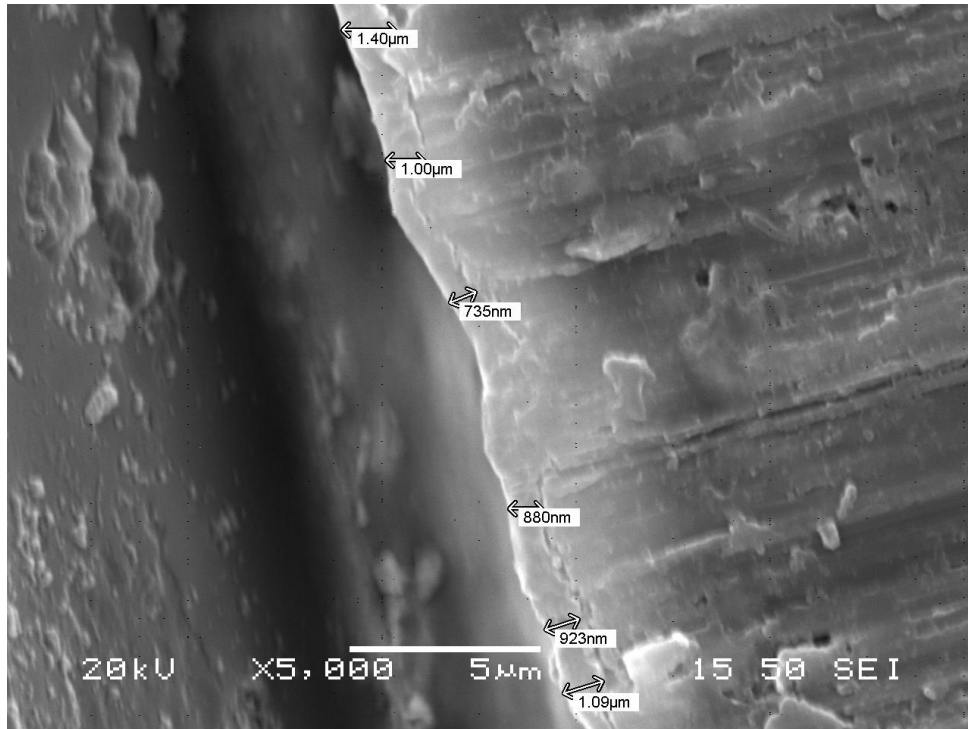
- **Σύνθεση PEI 25000 0,9gr για χρόνο εμβάπτισης 100 sec:**



Εικόνα 6.1.8. A: Φωτογραφία SEM της επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,9gr 100sec.



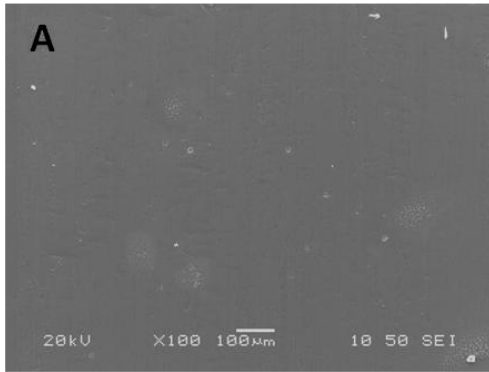
Εικόνα 6.1.8.B: Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,9gr 100sec.



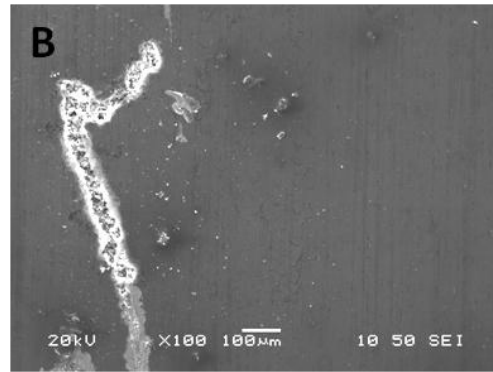
Εικόνα 6.1.9: Φωτογραφία SEM, σε κάθετη τομή της επιφάνεια της επικάλυψης PEI 25000 0,9gr 100sec σε μεγέθυνση x 5000.

Οι εικόνες 6.1.8.A και 6.1.8.B αντιστοιχούν στη σύνθεση της επικάλυψης PEI 25000 0,9gr για χρόνο εμβάπτισης 100sec. Η επιφάνεια της επικάλυψης και σε αυτή την περίπτωση φαίνεται ομοιόμορφη χωρίς να παρουσιάζει ιδιαίτερες ανομοιομορφίες, ατέλειες ή ρωγμές. Το πάχος της αντιστοιχεί σε περίπου 1 μm (Εικόνα 6.1.9). Στην εικόνα 6.1.8.B, παρατηρείται η διαβρωμένη επιφάνεια της επικάλυψης κατά την οποία εμφανίζεται ένα επίμηκες σπάσιμο, το οποίο αποκαλύπτει το υπόστρωμα. Το σπάσιμο όπως φαίνεται στην εικόνα 6.1.8B είναι αρκετά βαθύ καθώς όπως φαίνεται, η διάβρωση προχώρησε και στο υπόστρωμα.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,9gr για χρόνο εμβάπτισης 300 sec:**



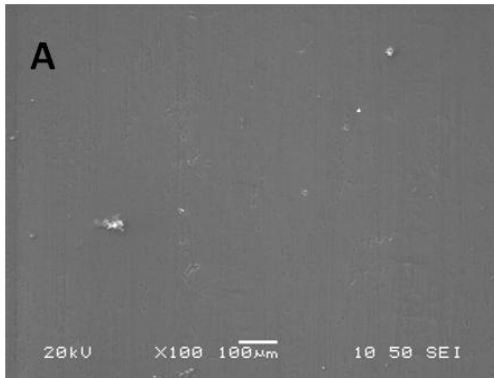
Εικόνα 6.1.10.A: Φωτογραφία SEM επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,9gr 300sec.



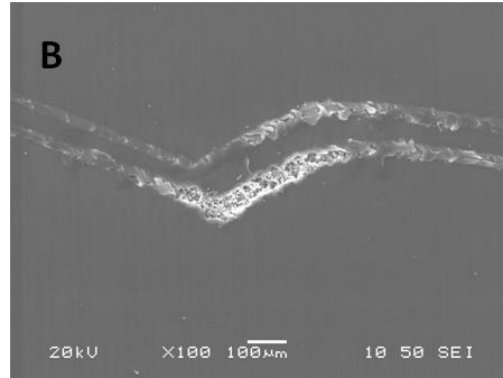
Εικόνα 6.1.10.B: Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,9gr 300sec.

Στις εικόνες 6.1.10.A και 6.1.10.B παρατηρούνται οι επιφάνειες της επικάλυψης PEI 25000 0,9gr 300sec. Στην επιφάνεια της επικάλυψης πριν τη διάβρωση, παρατηρούνται κάποιες μικρές ατέλειες που πιθανότατα θα αποτελέσουν εστίες διάβρωσης στη συνέχεια. Στην εικόνα 6.1.10.B παρατηρείται επίσης, ένα επίμηκες σπάσιμο ίδιας μορφής σε σχέση με την αντίστοιχη επικάλυψη αλλά με χρόνο παραμονής στο διάλυμα εμβάπτισης 100 sec. Ωστόσο, και οι δύο επικαλύψεις με σύνθεση PEI 25000 0,9gr, παρουσίασαν χειρότερη εικόνα όσον αφορά στη διαβρωμένη επιφάνεια τους από την σύνθεση PEI 25000 0,7gr, γεγονός που συμβαδίζει και με τα αποτελέσματα του προηγούμενου κεφαλαίου.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,5gr με αναστολέα διάβρωσης MBI 100 sec:**



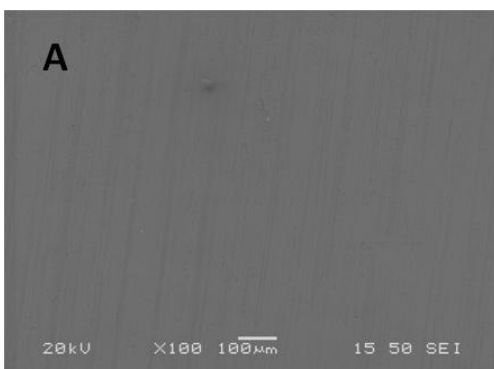
Εικόνα 6.1.11.A: Φωτογραφία SEM επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,5gr MBI 100sec.



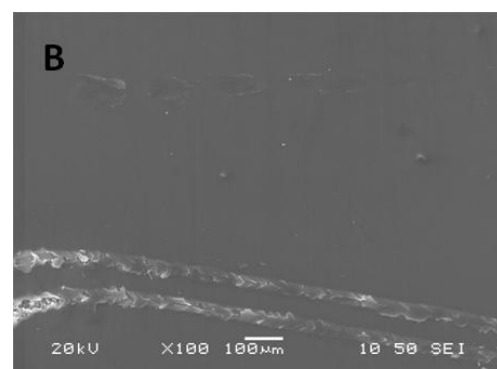
Εικόνα 6.1.11.B: Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,5gr MBI 100sec.

Χρησιμοποιώντας ως αναστολέα διάβρωσης το MBI, προέκυψε η επικάλυψη της οποίας η μορφολογία φαίνεται στην Εικόνα 6.1.11.A. Η χαρακτηριστική ομοιομορφία που παρουσιάζουν όλες οι επικαλύψεις παρατηρείται και εδώ. Στην Εικόνα 6.1.11.B φαίνεται σε ορισμένα σημεία, η αστοχία της επικάλυψης μετά το τέλος της διάβρωσης αλλά ωστόσο δεν παρατηρείται η αποκόλληση μεγάλων τμημάτων της. Η επικάλυψη εμφανίζει επιμήκη σπασίματα ανάλογα με των προηγούμενων περιπτώσεων ενώ φαίνεται καθαρά και η διάβρωση του υποστρώματος.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,5gr με αναστολέα διάβρωσης MBI και χρόνο εμβάπτισης 300 sec:**



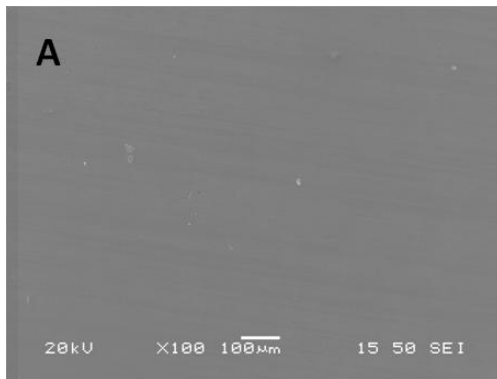
Εικόνα 6.1.12.A: Φωτογραφία SEM επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,5gr MBI 300sec.



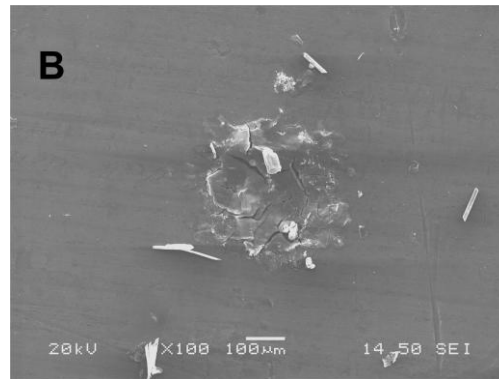
Εικόνα 6.1.12.B: Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,5gr MBI 300sec.

Αυξάνοντας το πάχος της επικάλυψης στα 3 μm περίπου δηλαδή αυξάνοντας το χρόνο εμβάπτισης στα 300 sec παρατηρούμε τις Εικόνες 6.1.12.A και 6.1.12.B της επιφάνειας του δοκιμίου πριν και μετά τη διάβρωση αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.1.12.B, οι ρωγματώσεις που δημιουργούνται κατά τη διάβρωση στην επιφάνεια της επικάλυψης, δεν είναι τόσο βαθιές ώστε να αποκαλύπτεται πλήρως το υπόστρωμα σε σχέση με την αντίστοιχη επικάλυψη μικρότερου πάχους. Η διάβρωση και σε αυτή την περίπτωση προκάλεσε όπως στις περισσότερες επικαλύψεις με 0,9gr και 0,5 gr PEI 25000 επιμήκη σπασίματα με ταυτόχρονη αποκάλυψη του υποστρώματος.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,7gr με αναστολέα διάβρωσης MBI για χρόνο εμβάπτισης 100 sec:**



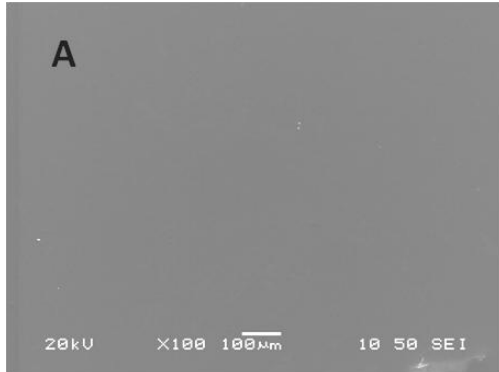
Εικόνα 6.1.13.A: Φωτογραφία SEM επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr MBI 100sec.



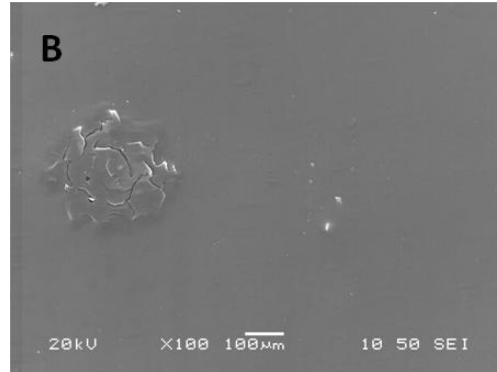
Εικόνα 6.1.13.B: Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr MBI 100sec.

Στις Εικόνες 6.1.13.A και 6.1.13.B φαίνεται η μορφολογία της επικάλυψης με σύνθεση 0,7 gr PEI 25000 με οργανικό αναστολέα διάβρωσης MBI πριν και μετά τη δοκιμή ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης. Η εικόνα 6.1.13.A επαληθεύει την καλή ποιότητα των επικαλύψεων, καθώς δεν παρατηρούνται σημαντικές ατέλειες. Στην διαβρωμένη επικάλυψη (εικόνα 6.1.13.B) εμφανίζεται τοπικά ένα πολύ μικρό σπάσιμο, χωρίς όμως να παρατηρείται αποκόλληση του προστατευτικού επιστρώματος και φυσικά διάβρωση του υποστρώματος. Το σπάσιμο που παρατηρείται εξαιτίας της διάβρωσης είναι τοπικό και όχι επίμηκες όπως στις περιπτώσεις των συνθέσεων 0,5gr και 0,9 gr PEI 25000 αντίστοιχα. Και σε αυτή την περίπτωση, η εικόνα της επικάλυψης μετά την διάβρωση συμβαδίζει με την πολύ καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά της εν λόγω σύνθεσης.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,7gr με αναστολέα διάβρωσης MBI για χρόνο εμβάπτισης 300 sec:**



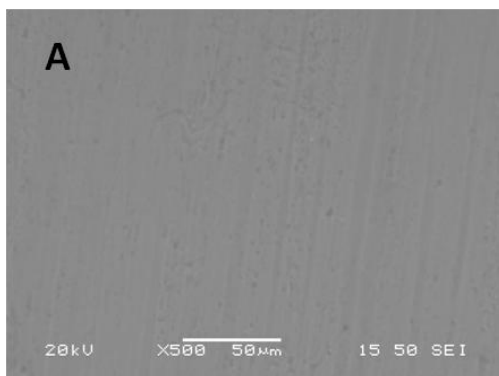
***Εικόνα 6.1.14.A:** Φωτογραφία SEM επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr MBI 300sec.*



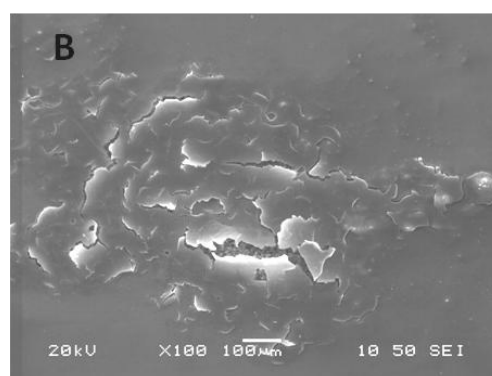
***Εικόνα 6.1.14.B:** Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr MBI 300sec.*

Στην εικόνα 6.1.14.B παρατηρείται η διαβρωμένη επικάλυψη σε πολύ καλή κατάσταση. Εμφανίζει ένα μικρό σπάσιμο, το οποίο δεν αποκαλύπτει το υπόστρωμα, γεγονός που επιβεβαιώνει την καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά που επέδειξε η συγκεκριμένη επικάλυψη στη δοκιμή διάβρωσης. Πιθανότατα, η δράση του αναστολέα διάβρωσης βελτίωσε την αστοχία της επικάλυψης με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η αντιδιαβρωτική της συμπεριφορά. Παρατηρώντας, τα αποτελέσματα της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης του προηγούμενου κεφαλαίου, η καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με την καλή εικόνα της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,9gr με αναστολέα διάβρωσης MBI και χρόνο εμβάπτισης 100 sec:**



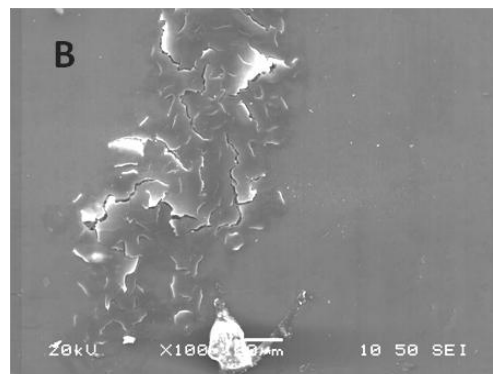
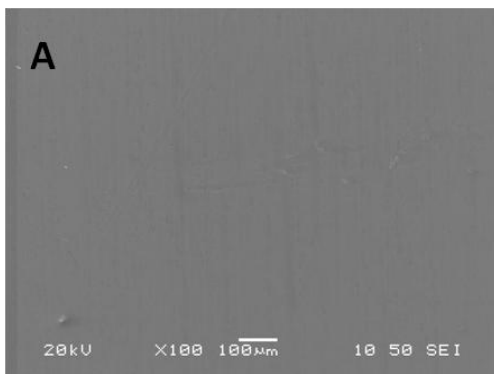
***Εικόνα 6.1.15.A:** Φωτογραφία SEM επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,9gr MBI 100sec.*



***Εικόνα 6.1.15.B:** Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,9gr MBI 100sec.*

Οι εικόνες 6.1.15.A και 6.1.15.B παρουσιάζουν τη μορφολογία της επιφάνειας της επικάλυψης με σύνθεση 0,9 gr PEI 25000 100 sec, στην οποία ενσωματώθηκε ο οργανικός αναστολέας διάβρωσης MBI. Στην εικόνα 6.1.15.A, φαίνεται η επικάλυψη πριν τη διάβρωση η οποία δεν παρουσιάζει ατέλειες ωστόσο λόγω του πολύ μικρού της πάχους (1μm) φαίνεται καθαρά και το υπόστρωμα. Στην εικόνα 6.1.15.B εμφανίζονται αρκετές ρωγματώσεις και σπασίματα ως συνέπεια του φαινομένου της διάβρωσης ενώ παρατηρείται ταυτόχρονα και η διάβρωση του υποστρώματος.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,9gr με αναστολέα διάβρωσης MBI και για χρόνο εμφάνισης 300 sec:**

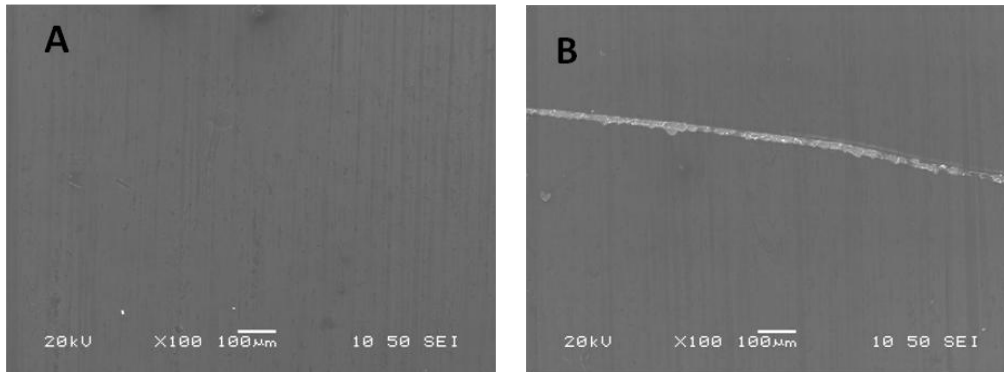


Εικόνα 6.1.15.A: Φωτογραφία SEM επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,9gr MBI 300sec.

Εικόνα 6.1.15.B: Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,9gr MBI 300sec.

Αυξάνοντας το πάχος της επικάλυψης στο τριπλάσιο περίπου όπως φάνηκε και από τις εικόνες SEM παραπάνω, για σύνθεση ίδια με την προηγούμενη, η μορφολογία των επικαλύψεων πριν και μετά τη διάβρωση, φαίνεται στις εικόνες 6.1.15.A και 6.1.15.B. Στη μη διαβρωμένη επικάλυψη, δεν παρατηρούνται ατέλειες ή ρωγματώσεις. Αντίθετα στη διαβρωμένη επιφάνεια του δοκιμίου, παρατηρούνται τοπικά σπασίματα της επικάλυψης χωρίς ωστόσο να παρατηρείται διάβρωση του υποστρώματος όπως στην περίπτωση της επικάλυψης με μικρότερο πάχος. Όπως παρατηρείται τόσο από τις εικόνες του SEM όσο και από την ποτενσιοδυναμική διάβρωση, η αύξηση του πάχους της επικάλυψης βελτιώνει την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των επικαλύψεων.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,5gr με αναστολέα διάβρωσης MBT για χρόνο εμβάπτισης 100 sec:**

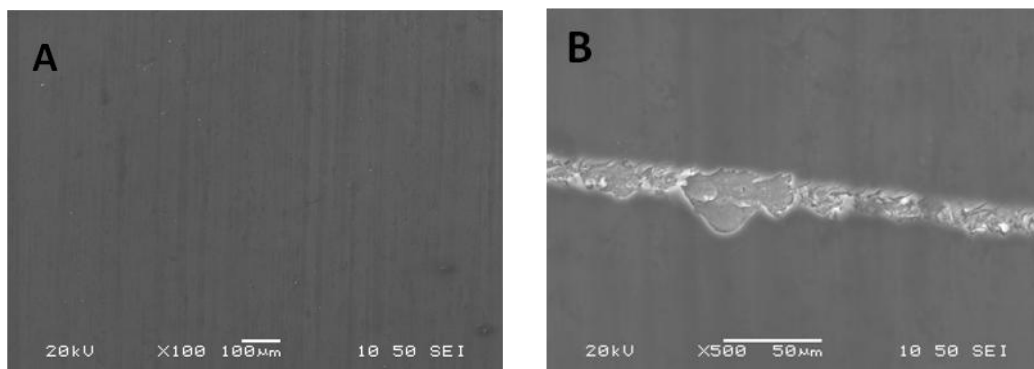


Εικόνα 6.1.16.A: Φωτογραφία SEI επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,5gr MBT 100sec.

Εικόνα 6.1.16.B: Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,5gr MBT 100sec.

Στις εικόνες 6.1.16.A και 6.1.16.B παρουσιάζεται το δοκίμιο με σύνθεση 0,5 gr PEI 25000 και οργανικό αναστολέα διάβρωσης MBT πριν και μετά τη διάβρωση. Στη διαβρωμένη επικάλυψη, παρατηρείται ένα κατά μήκος της επιφάνειας σπάσιμο το οποίο δεν επιδρά στην ολοκληρωτική καταστροφή της. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης, ο αναστολέας MBT βοηθά στην διατήρηση του μεγαλύτερου ποσοστού της επικάλυψης ακόμη και μετά τη διάβρωση γεγονός που σημαίνει την επιπρόσθετη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,5gr με αναστολέα διάβρωσης MBT για χρόνο εμβάπτισης 300 sec:**



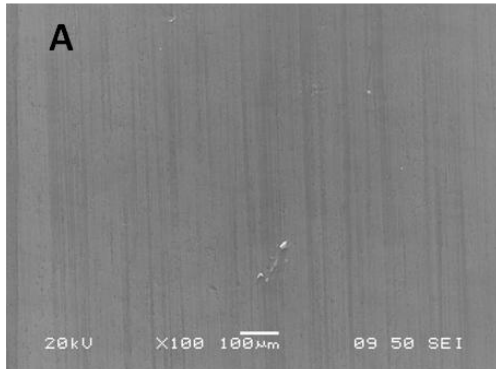
Εικόνα 6.1.17.A: Φωτογραφία SEM επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,5gr MBT 300sec.

Εικόνα 6.1.17.B: Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,5gr MBT 300sec.

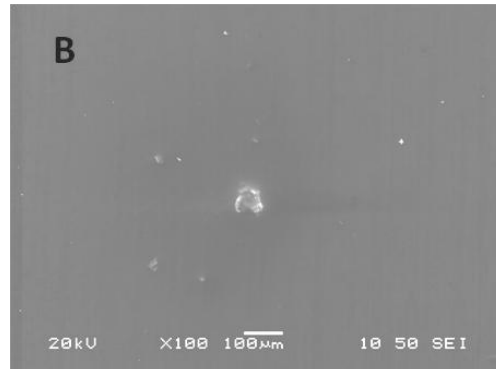
Η χαρακτηριστική ομοιομορφία που παρουσιάζουν όλες οι επικαλύψεις πριν τη διάβρωση παρατηρείται και στην εικόνα 6.1.17.A. Στην εικόνα 6.1.17.B της

διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης, παρατηρείται η αποκόλληση κάποιων τμημάτων της κατά μήκος του σπασίματος ενώ η διάβρωση φαίνεται να έχει προχωρήσει και στο υπόστρωμα.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,7gr με αναστολέα διάβρωσης MBT για χρόνο εμβάπτισης 100 sec:**



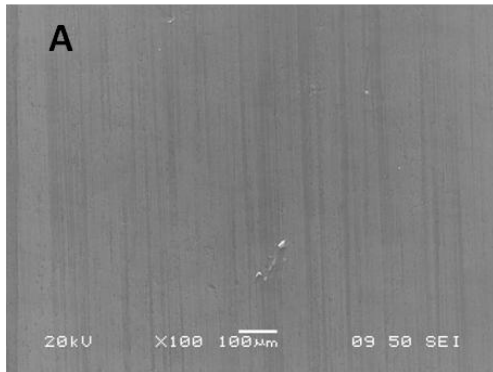
***Εικόνα 6.1.18.A:** Φωτογραφία SEM επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr MBT 100sec.*



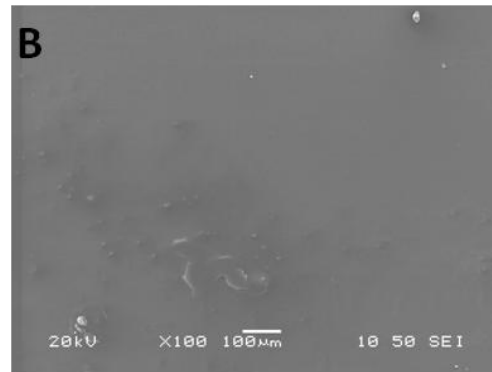
***Εικόνα 6.1.18.B:** Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr MBT 100sec.*

Στις εικόνες 6.1.18.A και 6.1.18.B αντίστοιχα, φαίνεται η επιφάνεια του δοκιμίου με σύνθεση επικάλυψης 0,7 gr PEI 25000 100 sec. Στη εικόνα πριν από τη διάβρωση παρατηρείται ομοιομορφία στην επικάλυψη, αφού δεν εμφανίζονται ατέλειες ή ρωγμές. Όπως φαίνεται στην επιφάνεια της επικάλυψης που έχει υποστεί ποτενσιοδυναμική διάβρωση, δεν παρατηρείται καταστροφή της επικάλυψης. Το μόνο που μπορεί να εντοπιστεί στην επιφάνεια της επικάλυψης, είναι ένα πολύ μικρό τοπικό σπάσιμο, το οποίο όπως φαίνεται δεν δημιουργεί την καταστροφή της. Η απουσία έντονων σπασιμάτων στην διαβρωμένη επικάλυψη, έρχεται σε συμφωνία με την πολύ καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά της όπως αναφέρθηκε στα διαγράμματα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης του προηγούμενου κεφαλαίου.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,7gr με αναστολέα διάβρωσης MBT για χρόνο εμβάπτισης 300 sec:**

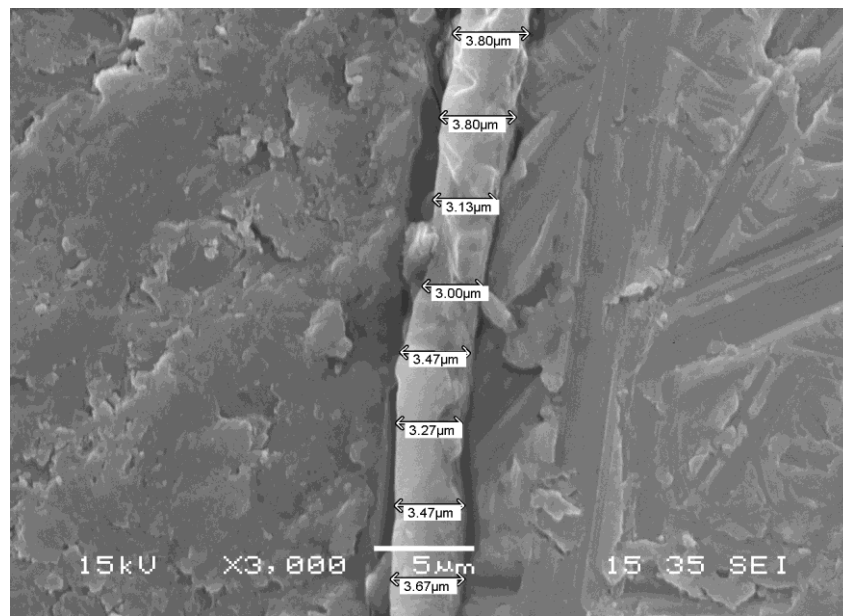


Εικόνα 6.1.19.A: Φωτογραφία SEM επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr MBT 300sec.



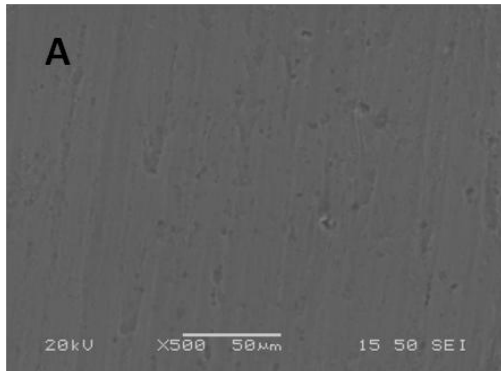
Εικόνα 6.1.19.B: Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr MBT 300sec.

Στην εικόνα 6.1.19.B παρατηρείται η επιφάνεια της επικάλυψης σχεδόν ανέπαφη μετά τη διάβρωση. Η άθικτη επικάλυψη μετά τη διάβρωση, επιβεβαιώνει την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά που παρουσίασε η συγκεκριμένη επικάλυψη σε σύγκριση με όλες τις συνθέσεις όπως αναφέρθηκε στα αντίστοιχα διαγράμματα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης. Το πάχος της επικάλυψης αντιστοιχεί σε 3 µm περίπου (εικόνα 6.1.20).

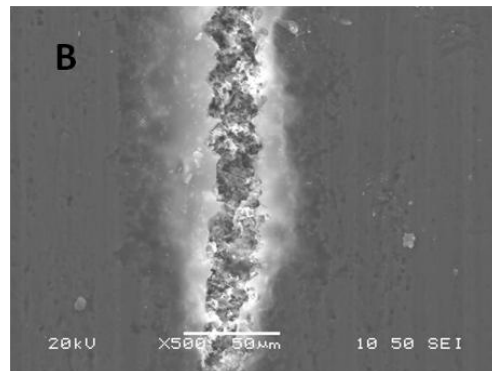


Εικόνα 6.1.20: Φωτογραφία SEM, σε κάθετη τομή της επιφάνεια της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 300sec MBT σε μεγέθυνση x 3000.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,9gr με αναστολέα διάβρωσης MBT για χρόνο εμβάπτισης 100 sec:**



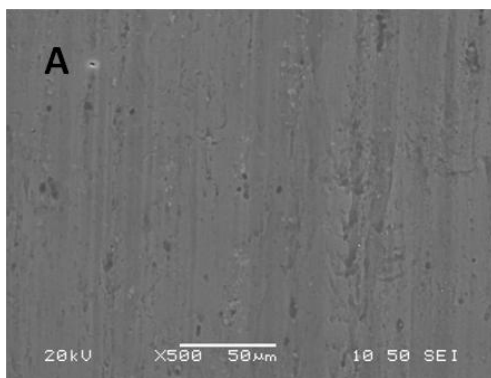
Εικόνα 6.1.21.A: Φωτογραφία SEM επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,9gr MBT 100sec.



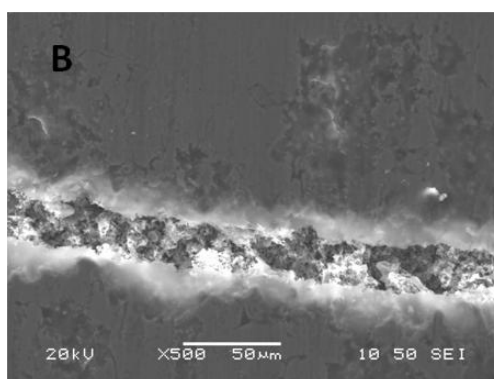
Εικόνα 6.1.21B: Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,9gr MBT 100sec.

Οι εικόνες 6.1.21.A και 6.1.21.B παρουσιάζουν τη μορφολογία της επιφάνειας της επικάλυψης με σύνθεση 0,9 gr PEI 25000 και οργανικό αναστολέα διάβρωσης MBT για πάχος επικάλυψης 1µm περίπου. Στην εικόνα 6.1.21.A φαίνεται η επιφάνεια της επικάλυψης πριν τη διάβρωση η οποία δεν παρουσιάζει ατέλειες. Στην διαβρωμένη επιφάνεια είναι εμφανής μια μεγάλη και βαθιά επιμήκης ρωγμή, κατά μήκος της οποίας φαίνεται καθαρά και η διάβρωση του υποστρώματος.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,9gr με αναστολέα διάβρωσης MBT για χρόνο εμβάπτισης 300 sec :**



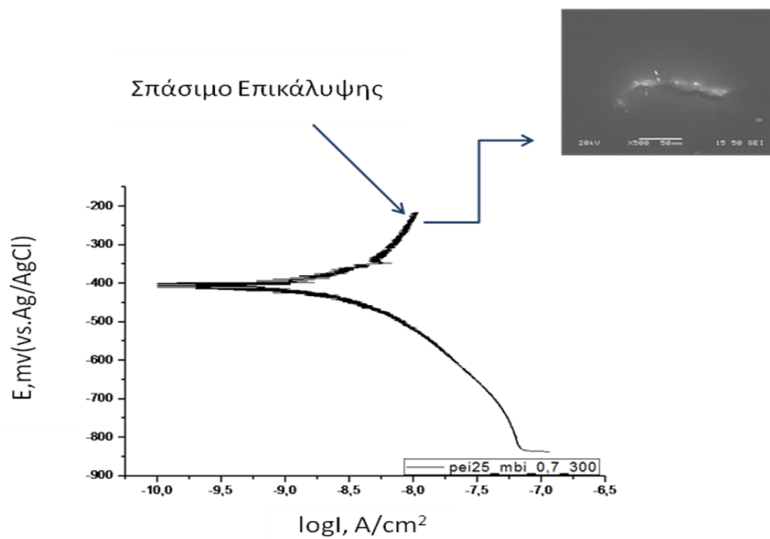
Εικόνα 6.1.22.A: Φωτογραφία SEM επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,9gr MBT 300sec.



Εικόνα 6.1.22.B: Φωτογραφία SEM της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,9gr MBT 300sec.

Οι εικόνες 6.1.22.A και 6.1.22.B παρουσιάζουν την ίδια ακριβώς εμφάνιση σε σχέση με την λεπτότερη επικάλυψη της ίδιας σύνθεσης. Συγκεκριμένα, στην διαβρωμένη επιφάνεια παρατηρείται το ίδιο έντονο επιμήκες σπάσιμο της επικάλυψης καθώς και η διάβρωση του υποστρώματος.

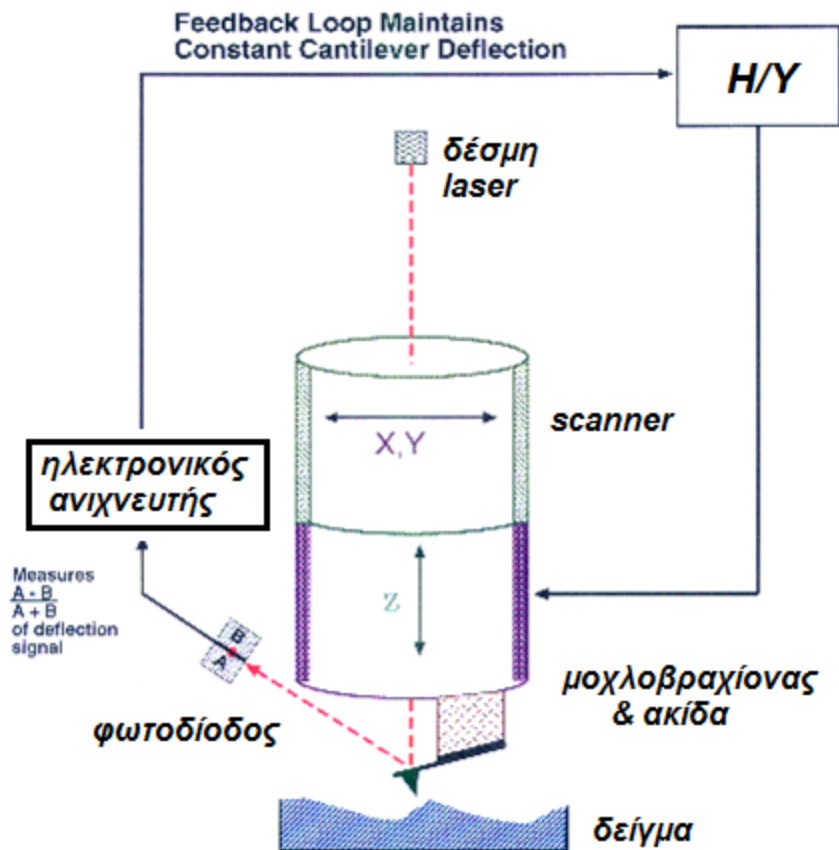
Για να συσχετιστεί η εικόνα της επιφάνειας μιας επικάλυψης με το χαρακτηριστικό διάγραμμα της ποτενσιοδυναμικής δοκιμής, πραγματοποιήθηκε η ποτενσιοδυναμική δοκιμή μέχρι το σημείο στο οποίο ξεκινά πιθανότατα η καταστροφή της επικάλυψης (break down potential). Στην εικόνα 6.1.23 παρατηρείται η επιφάνεια της επικάλυψης SEM ακριβώς μετά την ολοκλήρωση της ποτενσιοδυναμικής δοκιμής. Όπως φαίνεται από την εικόνα, η φθορά της επικάλυψης ξεκινά να παρατηρείται με τη δημιουργία ενός εξογκώματος, το οποίο πιθανότατα αν ολοκληρωνόταν η δομική να οδηγούσε στην δημιουργία ρωγμής ή σπασίματος.



Εικόνα 6.1.23: Ποτενσιοδυναμική διάβρωση του δοκιμίου με σύνθεση PEI 25000 MBT 0,7gr 300sec και ταυτόχρονα εικόνα SEM της επικάλυψης αμέσως μετά τη δοκιμή.

6.2 Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM)

Η αρχή λειτουργίας του AFM είναι η μέτρηση των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ μιας ακίδας και της επιφάνειας του δείγματος, με τη χρήση ειδικών ανιχνευτών που αποτελούνται από έναν ελαστικό μοχλοβραχίονα και μία πολύ οξεία ακίδα στην άκρη του. Η δύναμη που εφαρμόζεται από την επιφάνεια στην ακίδα έχει ως αποτέλεσμα την κάμψη του μοχλοβραχίονα. Μετρώντας κανείς τη μετατόπιση του μοχλοβραχίονα, είναι δυνατόν να εκτιμήσει τη δύναμη αλληλεπίδρασης ακίδας – επιφάνειας. Οι δυνάμεις που μετρώνται με το AFM μπορούν να εξηγηθούν ποιοτικά με τη θεώρηση των δυνάμεων Van der Waals [35].



Εικόνα 6.2.1: Σχηματική αναπαράσταση ενός ανιχνευτή AFM.

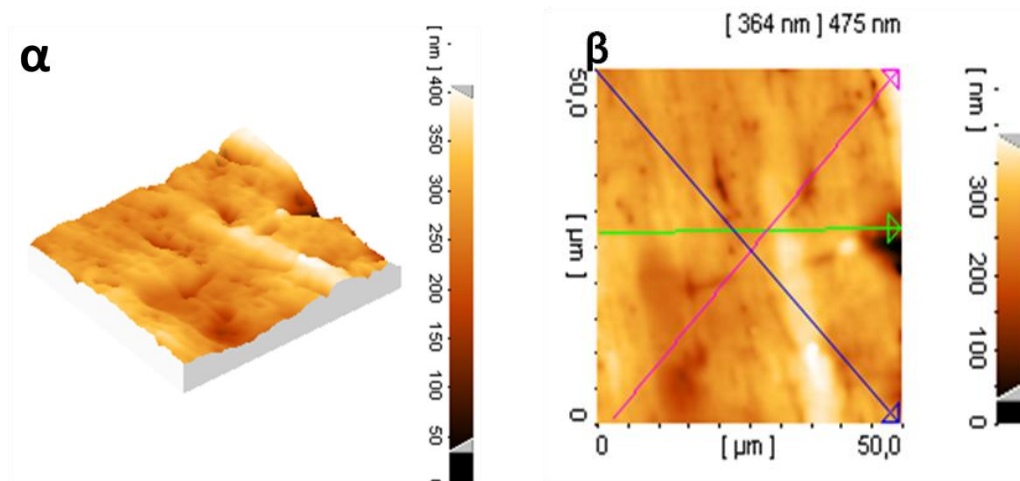
Το δυναμικό Van der Waals μεταξύ δύο ατόμων που τοποθετούνται σε μία απόσταση r μεταξύ τους, μπορεί να προσεγγιστεί από τη συνάρτηση *Lennard–Jones*.

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}$$

Ο πρώτος όρος του αθροίσματος περιγράφει την έλξη μακράς απόστασης που προκαλείται βασικά από μία αλληλεπίδραση διπόλου – διπόλου και ο δεύτερος όρος λαμβάνει υπόψη την άπωση που εμφανίζεται στις πολύ μικρές αποστάσεις, λόγω της αρχής αποκλεισμού του Pauli. Η παράμετρος r_0 είναι η απόσταση ισορροπίας μεταξύ των ατόμων, εκεί που η τιμή της ενέργειας είναι ελάχιστη.

Με τη βοήθεια της Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM) μελετήθηκε η επιφανειακή τοπογραφία των επικαλύψεων. Στις συνθέσεις που παρουσίασαν την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά πραγματοποιήθηκε έλεγχος της επιφανειακής τοπογραφίας τους. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι παρακάτω συνθέσεις: 1α) **0,7gr PEI-χρόνος εμβάπτισης 100 δευτερόλεπτα (πάχος~1μm)**, και β) **0,7gr PEI-χρόνος εμβάπτισης 300 δευτερόλεπτα (πάχος~3μm)**, 2α) **0,7gr PEI-MBI-χρόνος εμβάπτισης 100 δευτερόλεπτα (πάχος~1μm)**, και β) **0,7gr PEI-MBI-χρόνος εμβάπτισης 300 δευτερόλεπτα (πάχος~3μm)**, 3α) **0,7gr PEI-MBI-χρόνος εμβάπτισης 100 δευτερόλεπτα (πάχος~1μm)** και β) **0,7gr PEI-MBI-χρόνος εμβάπτισης 300 δευτερόλεπτα (πάχος~3μm)**.

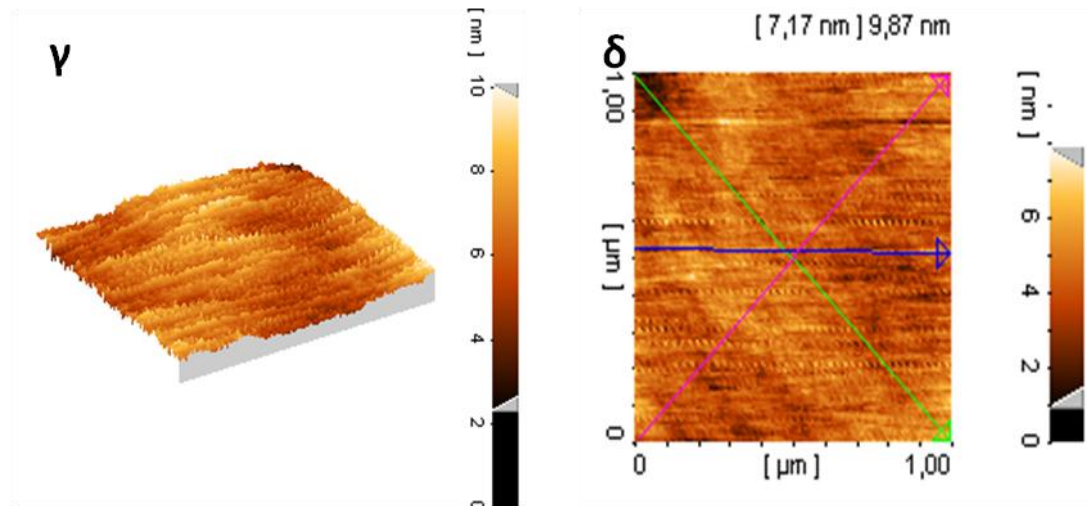
- **Σύνθεση PEI 25000 0,7gr για χρόνο εμβάπτισης 100 sec:**



Εικόνα 6.2.2.α: Τοπογραφική απεικόνιση της επικάλυψης σε κλίμακα διαστάσεων 50x50μm., **Εικόνα 6.2.2.β:** Δισδιάστατη εικόνα AFM της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 100sec.

Όπως παρατηρείται από τις παραπάνω εικόνες της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 100sec, η τραχύτητα της επικάλυψης ακολουθεί την τραχύτητα του δοκιμίου. Δεν παρουσιάζονται μεγάλα σκασίματα και ιδιαίτερα βαθιές οπές. Όπως

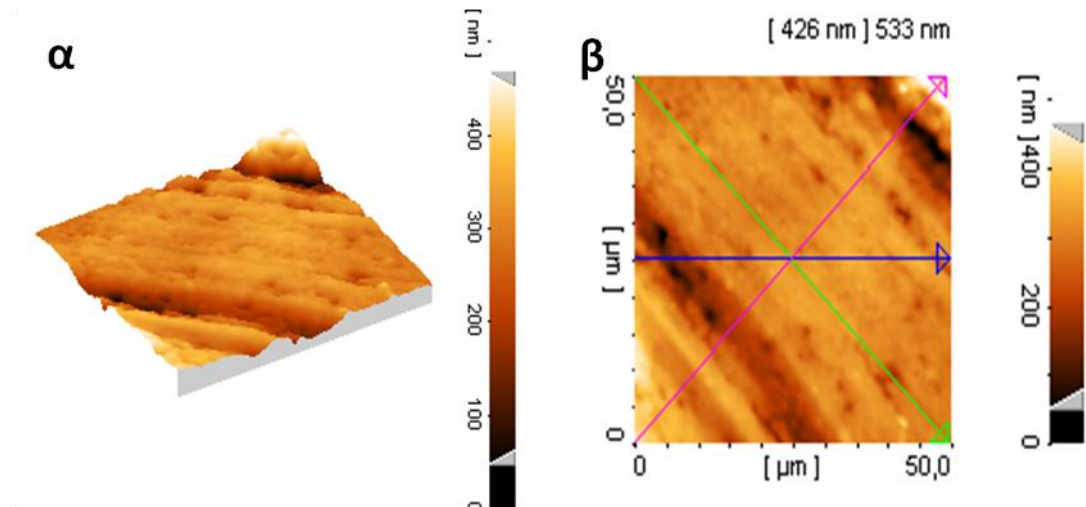
παρατηρείται από την εικόνα 6.2.2.β, οι υψομετρικές διαφορές δεν είναι μεγάλες. Συγκεκριμένα, στην επικάλυψη πάχους 1 μm παρατηρούνται υψομετρικές διαφορές της τάξης των 364 nm σε κάναβο διαστάσεων 50x50 μm που αντιστοιχούν περίπου στο 30% του πάχους της επικάλυψης.



Εικόνα 6.2.2.γ: Τοπογραφική απεικόνιση της επικάλυψης σε κάναβο διαστάσεων 1x1 μm . **Εικόνα 6.2.2.δ:** Δισδιάστατη εικόνα AFM της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 100sec σε κάναβο διαστάσεων 1x1 μm .

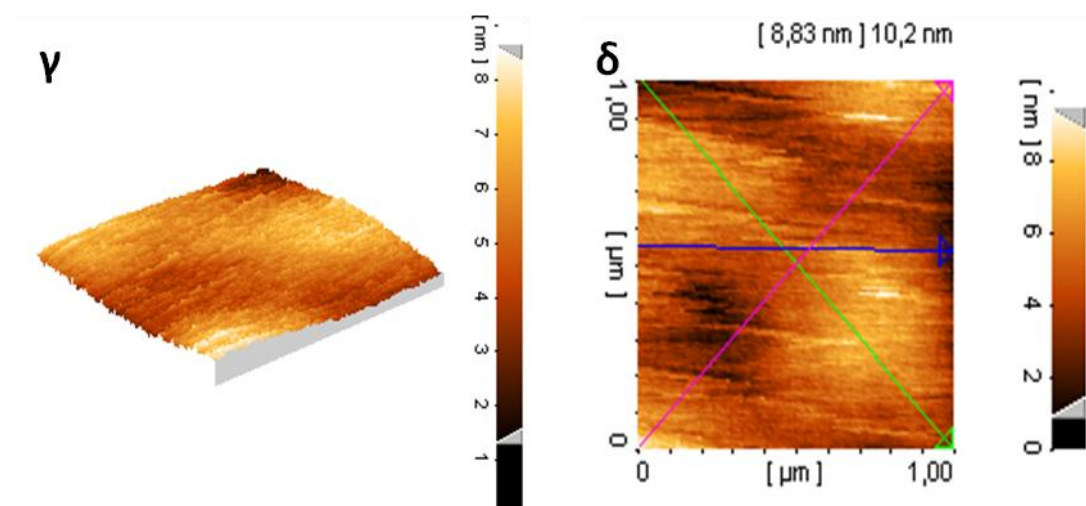
Στις παραπάνω εικόνες 6.2.2.γ και 6.2.2.δ, παρατηρείται τόσο η τοπογραφία της επιφάνειας της επικάλυψης PEI25000 0,7gr 100sec όσο και οι υψομετρικές διαφορές σε κάναβο διαστάσεων 1x1 μm . Δεν παρατηρούνται ασυνέχειες ή οπές στο ανάγλυφο της επιφάνειας και η τοπογραφία είναι αρκετά ομαλή. Οι υψομετρικές διαφορές δεν είναι σημαντικές, όπως φαίνεται στην εικόνα 6.2.2.δ, για επικάλυψη πάχους περίπου 1 μm οι υψομετρικές διαφορές αντιστοιχούν σε 7,17 nm (περίπου 7% του πάχους) σε κάναβο διαστάσεων 1x1 μm .

- **Σύνθεση PEI 25000 0,7gr για χρόνο εμφύσησης 300 sec :**



Εικόνα 6.2.3.α: Τοπογραφική απεικόνιση της επικάλυψης σε κάναβο διαστάσεων 50x50 μ m. **Εικόνα 6.2.3.β:** Δισδιάστατη εικόνα AFM της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 300sec σε κάναβο διαστάσεων 50x50 μ m.

Όπως παρατηρείται από τις εικόνες 6.2.3.α και 6.2.3.β, η τραχύτητα της επιφάνειας της επικάλυψης ακολουθεί εμφανώς την τραχύτητα του δοκιμίου. Φαίνεται καθαρά το ανάγλυφο του υποστρώματος χωρίς να παρουσιάζονται πολύ βαθιές οπές ή μεγάλες ατέλειες. Παρατηρείται επίσης εντονότερο ανάγλυφο από την επικάλυψη PEI 25000 0,7gr 100sec λόγω της αύξησης του πάχους της επικάλυψης.

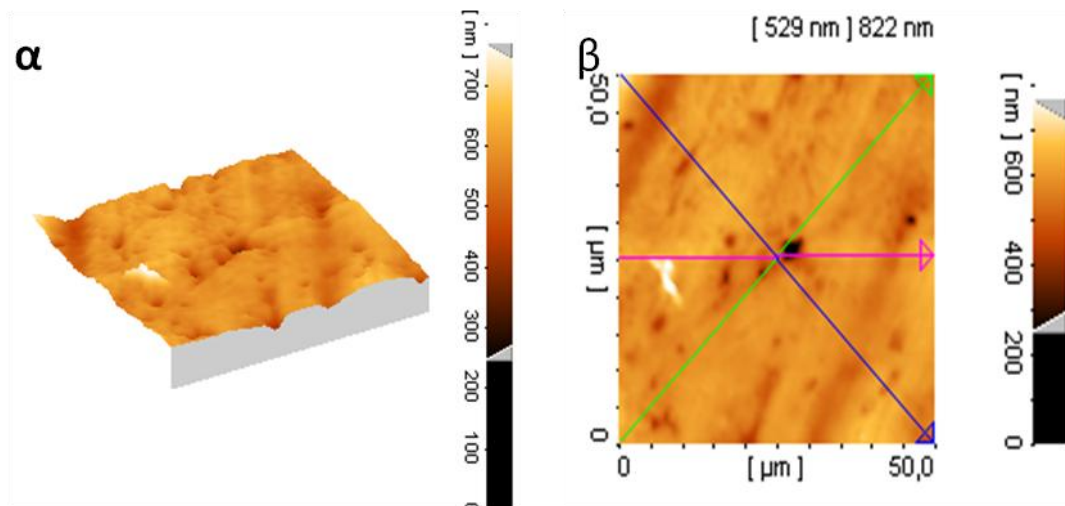


Εικόνα 6.2.3.γ: Τοπογραφία της επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 300sec σε κάναβο διαστάσεων 1x1 μ m. **Εικόνα 6.2.3.δ:** Δισδιάστατη εικόνα AFM της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 300sec σε κάναβο διαστάσεων 1x1 μ m.

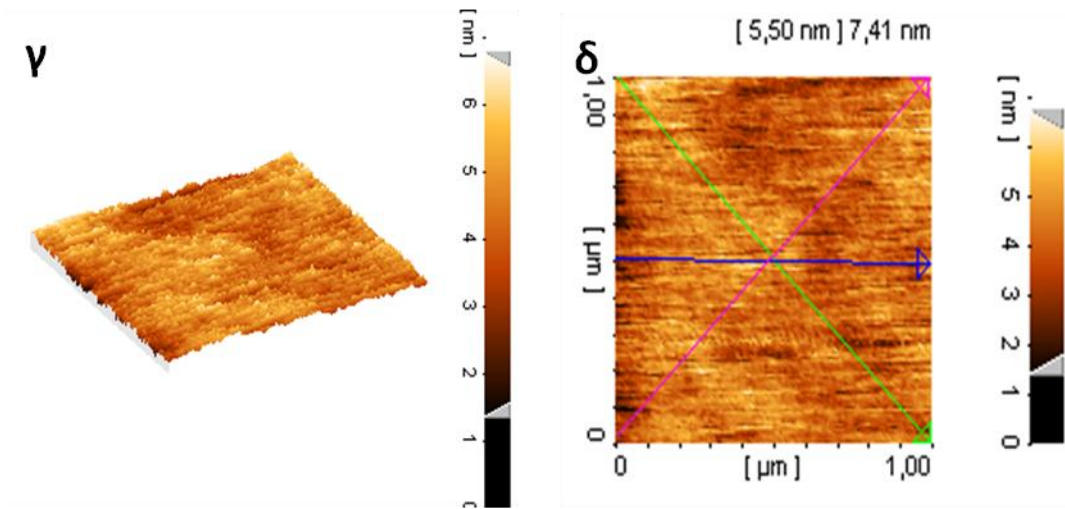
Όπως παρατηρείται από τις εικόνες 6.2.3.β και 6.2.3.δ, οι υψομετρικές διαφορές της επιφάνειας της επικάλυψης δεν είναι μεγάλες. Συγκεκριμένα όπως φαίνεται στην εικόνα 6.2.3.β η υψομετρική διαφορά στην επικάλυψη των 3μm ανέρχεται στην τάξη των 426 nm. Δηλαδή, περίπου το 10% του συνολικού πάχους της επικάλυψης.

Από τις παραπάνω φωτογραφίες όσον αφορά στην τοπογραφία των επικαλύψεων παρατηρείται πως καθώς μεγαλώνει το πάχος της επικάλυψης, το ανάγλυφο γίνεται εντονότερο. Οι υψομετρικές διαφορές της επιφάνειας της επικάλυψης δεν παρουσιάζονται μεγάλες. Συγκεκριμένα, βάσει των εικόνων 6.2.2.β, 6.2.2.δ και 6.2.3.β, 6.2.3.δ, η υψομετρική διαφορά της επικάλυψης τόσο των 3 μm όσο και του 1 μm ανέρχεται στο 10% του συνολικού πάχους της επικάλυψης.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,7gr με αναστολέα διάβρωσης MBI για γρόνο εμφάπτισης 100 sec :**



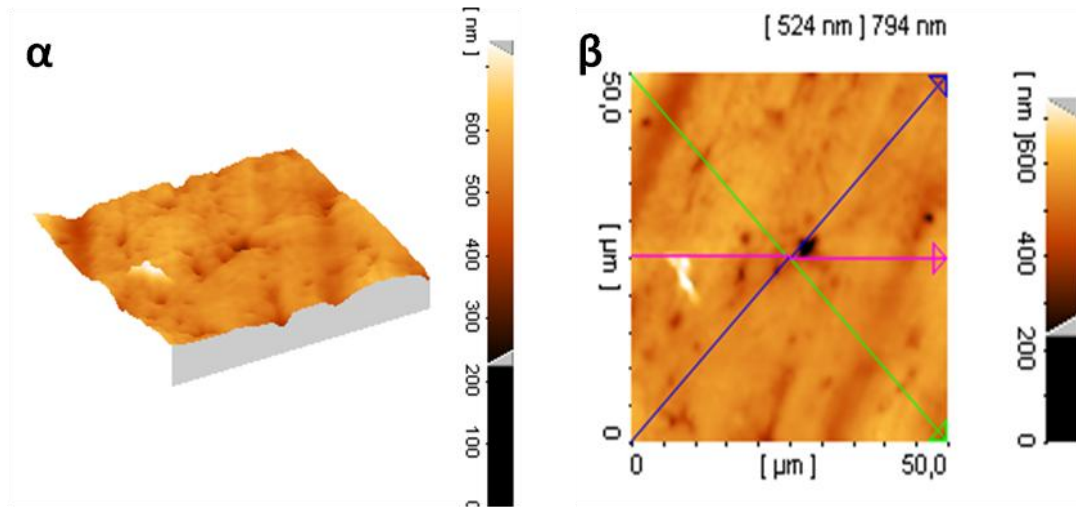
Εικόνα 6.2.4.α: Τοπογραφική απεικόνιση της επικάλυψης σε κλίμακα διαστάσεων 50x50μm. **Εικόνα 6.2.4.β:** Δισδιάστατη εικόνα AFM της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 100sec με αναστολέα διάβρωσης MBI σε κλίμακα διαστάσεων 50x50μm.



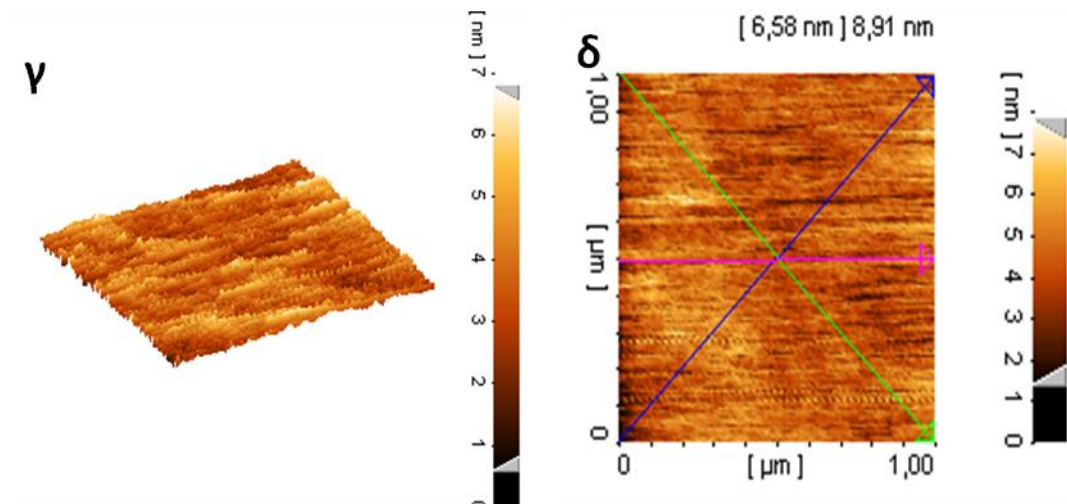
Εικόνα 6.2.4.γ: Τοπογραφική απεικόνιση της επικάλυψης σε κánaβο διαστάσεων $1 \times 1 \mu\text{m}$. **Εικόνα 6.2.4.δ:** Δισδιάστατη εικόνα AFM της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 100sec με αναστολέα διάβρωσης MBI σε κánaβο διαστάσεων $1 \times 1 \mu\text{m}$.

Στις εικόνες **6.2.4.α** και **6.2.4.γ**, η τοπογραφία της επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 MBI 100sec δεν παρουσιάζει οπές και σπασίματα και το ανάγλυφο φαίνεται ομαλό. Στις δυσδιάστατες εικόνες **6.2.4.β** και **6.2.4.δ** παρατηρούμε, πως οι υψομετρικές διαφορές δεν είναι μεγάλες. Το συνολικό πάχος της επικάλυψης ανέρχεται σε $1 \mu\text{m}$ και οι υψομετρικές διαφορές είναι της τάξης των 529 nm για κánaβο διαστάσεων $50 \times 50 \mu\text{m}$ και $5,5 \text{ nm}$ για κánaβο διαστάσεων $1 \times 1 \mu\text{m}$.

- Σύνθεση PEI 25000 0,7gr με αναστολέα διάβρωσης MBI για χρόνο εμβάπτισης 300 sec:



Εικόνα 6.2.5.α: Τοπογραφική απεικόνιση της επικάλυψης σε κάναβο διαστάσεων $50 \times 50 \mu\text{m}$. **Εικόνα 6.2.5.β:** Δισδιάστατη εικόνα AFM της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 300sec με αναστολέα διάβρωσης MBI σε κάναβο διαστάσεων $50 \times 50 \mu\text{m}$.



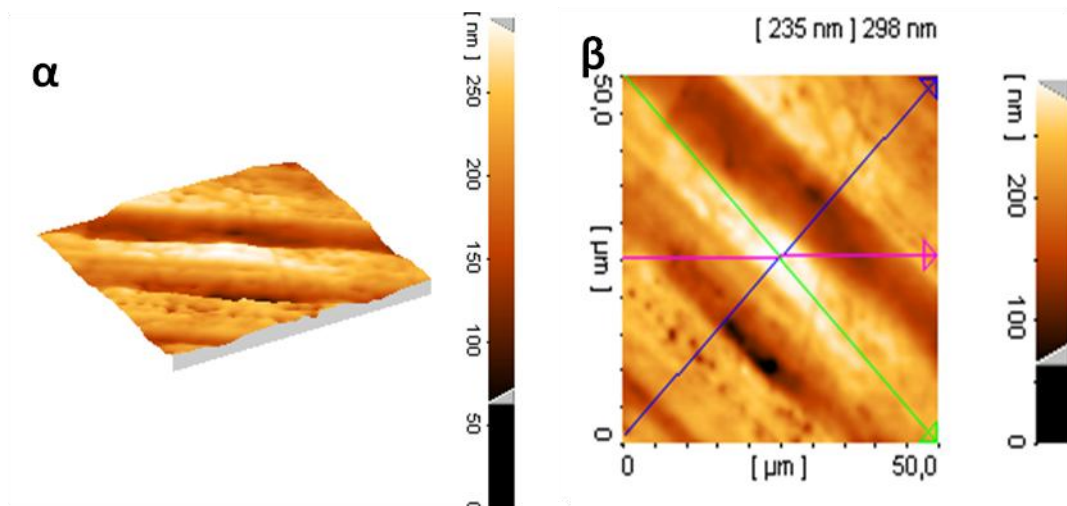
Εικόνα 6.2.5.γ: Τοπογραφική απεικόνιση της επικάλυψης PEI 25000 MBI 300sec σε κάναβο $1 \times 1 \mu\text{m}$. **Εικόνα 6.2.5.δ:** Δισδιάστατη εικόνα AFM της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 300sec με αναστολέα διάβρωσης MBI σε κάναβο διαστάσεων $1 \times 1 \mu\text{m}$.

Από τις εικόνες 6.2.5.α και 6.2.5.γ μπορεί να παρατηρηθεί εμφανώς, η ομοιογένεια της επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 MBI 300sec. Η επιφάνεια της επικάλυψης δεν φαίνεται να παρουσιάζει οπές και σπασίματα και το ανάγλυφο είναι ομαλό αλλά εντονότερο από τη σύνθεση με πάχος επικάλυψης 1 μm .

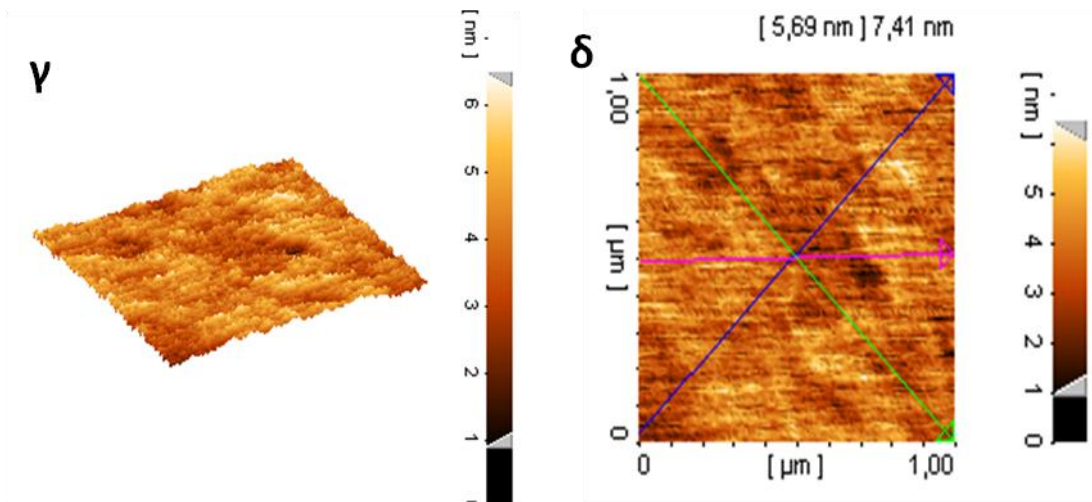
Οι υψομετρικές διαφορές που παρατηρούνται στις εικόνες 6.2.5.β και 6.2.5.δ δεν παρουσιάζονται μεγάλες. Συγκεκριμένα, η υψομετρική διαφορά της επικάλυψης PEI 25000 MBI 300sec σε κανάβο $1 \times 1 \mu\text{m}$ είναι περίπου 10% του συνολικού πάχους της επικάλυψης όσο είναι και για διάσταση κανάβου $50 \times 50 \mu\text{m}$. Και στις δύο περιπτώσεις οι υψομετρικές διαφορές ανέρχονται σε περίπου 10% του συνολικού πάχους της επικάλυψης.

Όπως παρατηρήθηκε από τις παραπάνω εικόνες η τοπογραφία της επιφάνειας του δοκιμίου όπου το συνολικό πάχος επικάλυψης ανέρχεται στην τάξη των $3 \mu\text{m}$ παρουσιάζει εντονότερο ανάγλυφο από αυτό της επιφάνειας του $1 \mu\text{m}$. Και στις δύο όμως περιπτώσεις δεν παρουσιάστηκαν σκασίματα και οπές στην επιφάνεια των επικαλύψεων.

- **Σύνθεση PEI 25000 0,7gr με αναστολέα διάβρωσης MBT για χρόνο εμβάπτισης 100 sec:**



Εικόνα 6.2.6.α: Τοπογραφική απεικόνιση της επικάλυψης σε κανάβο διαστάσεων $50 \times 50 \mu\text{m}$. **Εικόνα 6.2.6.β:** Δισδιάστατη εικόνα AFM της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 100sec με αναστολέα διάβρωσης MBT σε κανάβο διαστάσεων $50 \times 50 \mu\text{m}$.

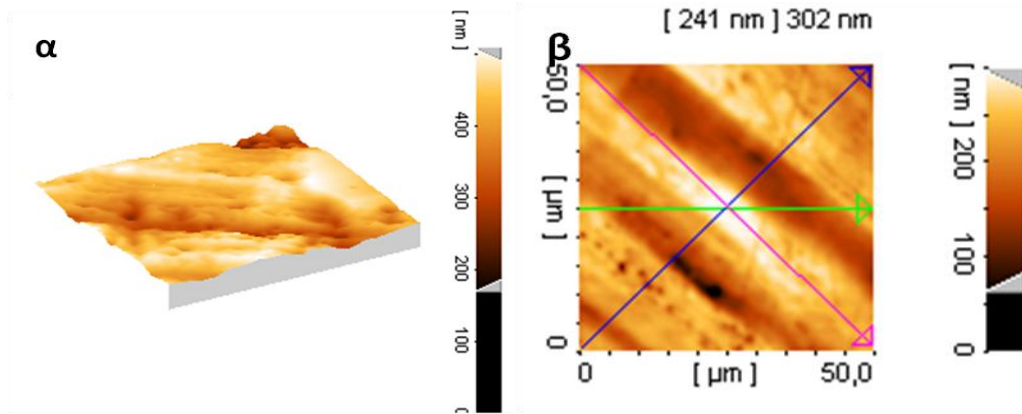


Εικόνα 6.2.6.γ: Τοπογραφική απεικόνιση της επικάλυψης PEI 25000 MBT 100sec σε κánaβο 1x1μm. **Εικόνα 6.2.6.δ:** Δισδιάστατη εικόνα AFM της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 100sec με αναστολέα διάβρωσης MBT σε κánaβο διαστάσεων 1x1 μm.

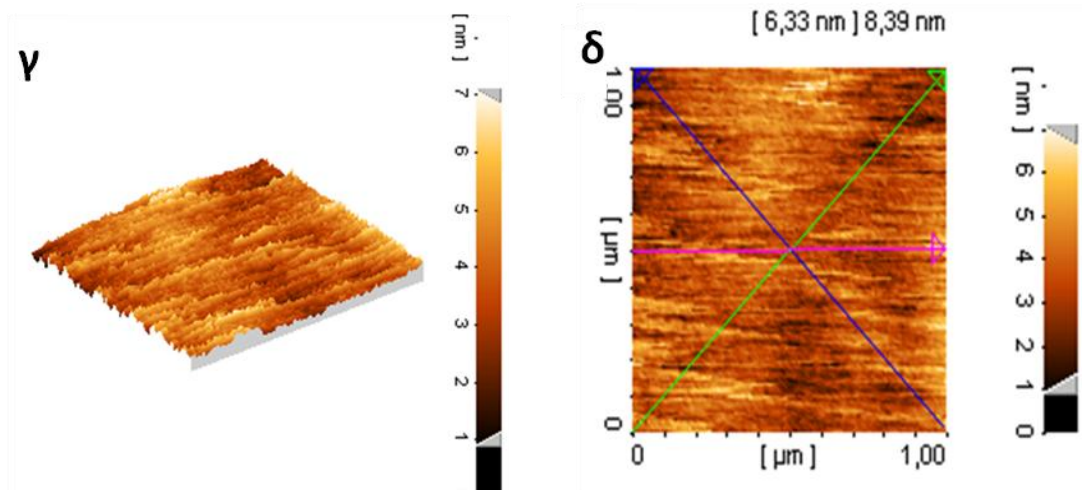
Στις εικόνες 6.2.6.α και 6.2.6.γ παρατηρείται η τοπογραφία της επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 MBT 100sec του δοκιμίου σε κánaβο 50x50μm και 1x1μm αντίστοιχα. Και στις δύο εικόνες δεν παρουσιάζονται οπές και σκασίματα και το ανάγλυφο είναι έντονο αλλά ομοιογενές. Η τραχύτητα παρουσιάζεται ομαλή.

Όπως παρατηρούμε στις δυσδιάστατες εικόνες 6.2.6.β και 6.2.6.δ, δεν παρουσιάζονται μεγάλες υψομετρικές διαφορές στην επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 MBT με συνολικό πάχος επικάλυψης περίπου 1 μm. Τόσο στην εικόνα 6.2.6.β όσο και στην εικόνα 6.2.6.δ οι υψομετρικές διαφορές είναι της τάξης του 7% του συνολικού πάχους της επικάλυψης. Στην εικόνα 6.2.6.β σε κánaβο διαστάσεων 50x50 μm, οι υψομετρικές διαφορές είναι 235 nm ενώ σε κánaβο 1x1 μm οι υψομετρικές διαφορές ανέρχονται στην τάξη των 5,69 nm.

- Σύνθεση PEI 25000 0,7gr με αναστολέα διάβρωσης MBT για χρόνο εμφάνισης 300 sec:



Εικόνα 6.2.7.α: Τοπογραφική απεικόνιση της επικάλυψης σε κάναβο διαστάσεων $50 \times 50 \mu\text{m}$. **Εικόνα 6.2.7.β:** Δισδιάστατη εικόνα AFM της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 300sec με αναστολέα διάβρωσης MBT σε κάναβο διαστάσεων $50 \times 50 \mu\text{m}$.



Εικόνα 6.2.7.γ: Τοπογραφική απεικόνιση της επικάλυψης σε κάναβο διαστάσεων $1 \times 1 \mu\text{m}$. **Εικόνα 6.2.7.δ:** Δισδιάστατη εικόνα AFM της επικάλυψης PEI 25000 0,7gr 300sec με αναστολέα διάβρωσης MBT σε κάναβο διαστάσεων $1 \times 1 \mu\text{m}$.

Όπως παρατηρούμε στις εικόνες 6.2.7.α και 6.2.7.γ η τοπογραφία της επιφάνειας της επικάλυψης PEI 25000 MBT 300sec είναι ομαλή τόσο σε κλίμακα 1x1μm όσο και σε κλίμακα διαστάσεων 50x50μm. Δεν παρουσιάζονται οπές και σκασίματα και το ανάγλυφο φαίνεται έντονο αλλά ομοιογενές. Στην εικόνα 6.2.7.β δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες υψομετρικές διακυμάνσεις, ενώ η μέγιστες υψομετρικές διαφορές ανέρχονται στο 5% περίπου του συνολικού πάχους της επικάλυψης που είναι τα 3 μm. Συγκεκριμένα, οι υψομετρικές διαφορές είναι 6,33 nm σε κλίμακα 1x1μm και 241 nm σε κλίμακα διαστάσεων 50x50μm.

Κεφάλαιο 7

Μέτρηση Νανομηχανικών ιδιοτήτων

7.1 Δοκιμές Νανοσκληρομέτρησης

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

Το TriboLab® Nanomechanical Test Instrument που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη αυτή είναι εξοπλισμένο με ένα μικροσκόπιο σάρωσης Probe (SPM), στο οποίο μια αιχμηρή άκρη σαρώνει όλη την επιφάνεια του δείγματος με χρήση τριών αξόνων.

Κατά την εκτέλεση της σκληρομέτρησης λαμβάνουμε καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης συναρτήσει του βάθους διείσδυσης της ακίδας του διεισδυτή στο δοκίμιο. Από τις καμπύλες αυτές υπολογίζεται μέσω του μοντέλου Oliver Pharr [36] το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα της επικάλυψης.

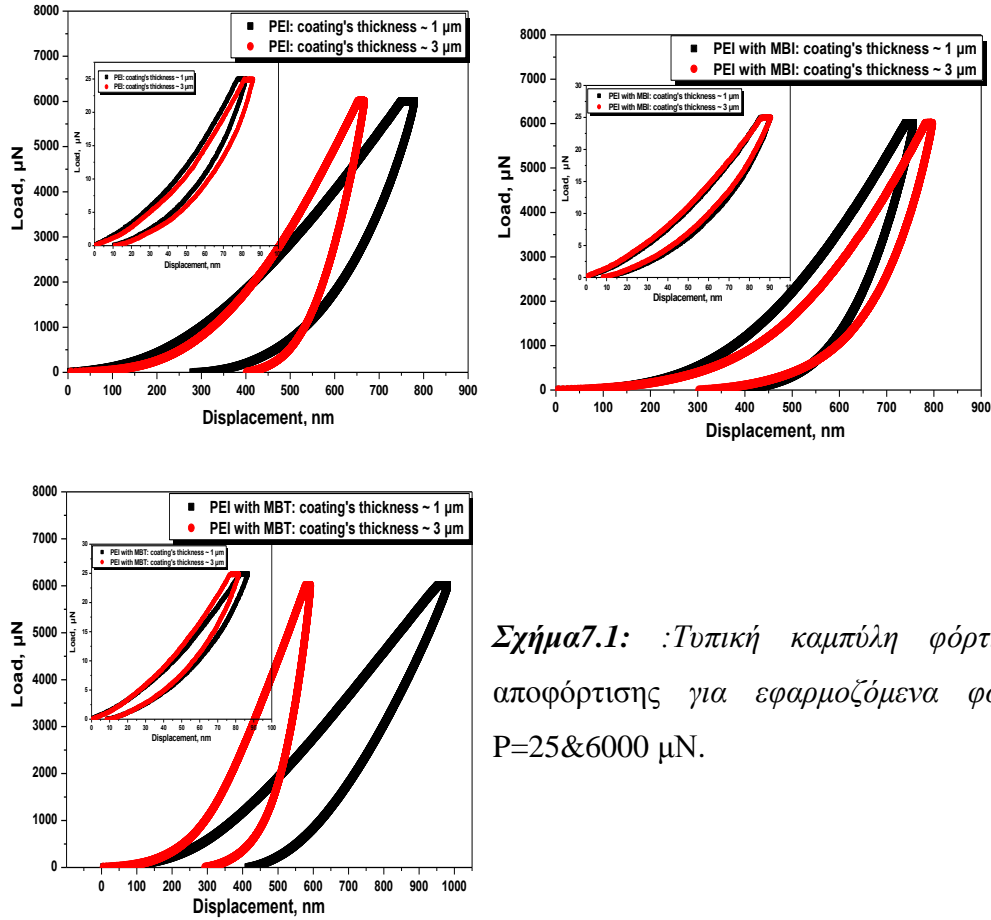
Παρόλο που η σκληρότητα θεωρείται ότι αποτελεί την ιδιότητα του υλικού που καθορίζει την αντοχή του στην φθορά, οι A. Leyland και A. Matthews [37] επισήμαναν ότι και το μέτρο ελαστικότητας των υλικών μπορεί επίσης να επηρεάσει σημαντικά την αντοχή του υλικού. Τέτοια παραδείγματα είναι υλικά που παρουσιάζουν χαμηλή τιμή σκληρότητας και υψηλό μέτρο ελαστικότητας (π.χ. πολυμερικά υλικά). Μηχανικές μελέτες σε άμορφο άνθρακα αποδεικνύουν ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση μεταξύ H και E που προκύπτει από τον λόγο H/E [38]. Πρέπει να σημειωθεί ότι χαμηλή τιμή σκληρότητας δεν αποτελεί απαραίτητα μειονέκτημα για μια προστατευτική επικάλυψη. Έχει αποδειχθεί ότι πολύ σημαντική παράμετρος για ικανοποιητική αντίσταση στη φθορά είναι ο λόγος H^3/E^2 (H/E), ο οποίος συνδέεται με την πλαστικότητα της επικάλυψης. Ο λόγος H^3/E^2 αποτελεί το λόγο ανθεκτικότητας στην πλαστική παραμόρφωση (resistance to plastic

deformation). Ο λόγος ανθεκτικότητας στην πλαστική παραμόρφωση είναι ένδειξη της αντίστασης στη φθορά της επικάλυψης γεγονός που υποδεικνύει ότι για επικαλύψεις υψηλής αντοχής στη φθορά, πρέπει να συνδυάζεται η υψηλή σκληρότητα με το μεγάλο μέτρο ελαστικότητας. Το ποσοστό ελαστικότητας (%R) που υπολογίζεται από το εμβαδόν που περικλείουν οι καμπύλες φόρτισης/αποφόρτισης, φανερώνει την ελαστοπλαστική συμπεριφορά των επικαλύσεων.

Η μελέτη των νανομηχανικών ιδιοτήτων των επικαλύσεων πραγματοποιήθηκε στις συνθέσεις που παρουσίασαν την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε έλεγχος των νανομηχανικών ιδιοτήτων με τη βοήθεια της νανοσκληρομέτρησης, ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά των επικαλύσεων στην πλαστική παραμόρφωση. Οι επικαλύψεις που μελετήθηκαν αντιστοιχούν στις παρακάτω συνθέσεις: 1α) **0,7gr PEI-χρόνος εμβάπτισης 100 δευτερόλεπτα (πάχος~1μm)**, και β) **0,7gr PEI-χρόνος εμβάπτισης 300 δευτερόλεπτα (πάχος~3μm)**, 2α) **0,7gr PEI-MBI-χρόνος εμβάπτισης 100 δευτερόλεπτα (πάχος~1μm)**, και β) **0,7gr PEI-MBI-χρόνος εμβάπτισης 300 δευτερόλεπτα (πάχος~3μm)**, 3α) **0,7gr PEI-MBI-χρόνος εμβάπτισης 100 δευτερόλεπτα (πάχος~1μm)** και β) **0,7gr PEI-MBI-χρόνος εμβάπτισης 300 δευτερόλεπτα (πάχος~3μm)**.

Βάσει των δοκιμών νανοσκληρομέτρησης, παρατηρείται η ελαστοπλαστική συμπεριφορά όλων των επικαλύσεων σε χαμηλά εφαρμοζόμενα φορτία. Καθώς το φορτίο αυξάνεται, οι επικαλύψεις αρχίζουν να εμφανίζουν μία πλαστική συμπεριφορά. Στο σχήμα 7.1 παρουσιάζονται τυπικές καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης ($P = 25 \text{ \& } 6000 \text{ μN}$) που προέκυψαν από τις δοκιμές νανοσκληρομέτρησης για όλες τις επικαλύψεις που μελετήθηκαν. Από τις καμπύλες αυτές, είναι δυνατόν να εξαχθούν αρκετές πληροφορίες σχετικά με τη συμπεριφορά των επικαλύσεων. Τυχόν ασυνέχειες, είτε αλλαγές στην κλίση των καμπυλών αυτών, μπορούν να εξηγήσουν τις αλλαγές που συμβαίνουν στη δομή του υπό δοκιμή υλικού, καθώς και την μετάβαση από ελαστική σε πλαστική παραμόρφωση. Τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σε σχέση με την πλαστικότητα κατά τη διάρκεια νανοσκληρομέτρησης [39]. Στις επικαλύψεις που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία και για τα φορτία νανοσκληρομέτρησης που

χρησιμοποιήθηκαν δεν παρατηρήθηκε η εμφάνιση σχισμού ή ένδειξη δημιουργίας τους (π.χ. pop ins) στις καμπύλες φόρτισης, ή άλλος τύπος αστοχίας της επικάλυψης. Αυτό επιβεβαιώνει την καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα που παρουσιάζουν οι επικαλύψεις, ωστόσο αυξάνοντας το φορτίο παρατηρήθηκε μια μικρή αλλαγή κλίσης.

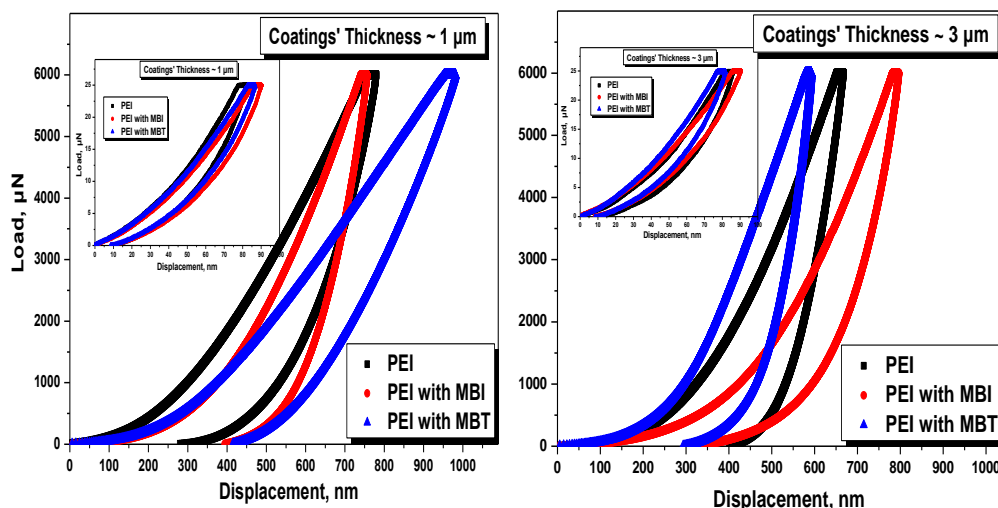


Σχήμα 7.1: Τυπική καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης για εφαρμοζόμενα φορτία P=25&6000 μN.

Από το σχήμα 7.1 προκύπτει ότι όλες οι επικαλύψεις των ~3 μm πάχους παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή σε οποιαδήποτε εφαρμογή φορτίου (η ακίδα διεισδύει σε χαμηλότερα βάθη εσοχής) με εξαίρεση την σύνθεση PEI με MBI. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι για τις επικαλύψεις με πάχος ~1 μm, στην περίπτωση υψηλότερων εφαρμοζόμενων φορτίων, όπου ο indenter διεισδύει βαθύτερα στην επικάλυψη, οι τιμές που λαμβάνονται είναι επηρεασμένες από το υπόστρωμα.

Το σχήμα 7.2 απεικονίζει την σύγκριση των καμπυλών φόρτισης-εκφόρτισης για πάχος επικαλύσεων ~1 μm και ~3 μm. Στις καμπύλες αυτές, εφαρμόστηκε φορτίο 25 μN. Παρατηρείται ότι όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν παρουσιάζουν την ίδια

συμπεριφορά σε χαμηλά εφαρμοζόμενα φορτία. Σε φορτίο 6000 μN η επικάλυψη PEI 25000 πάχους $\sim 1 \mu\text{m}$ και η επικάλυψη PEI 25000 με αναστολέα διάβρωσης MBI παρουσιάζουν σχεδόν την ίδια συμπεριφορά. Ωστόσο, το δοκίμιο με επικάλυψη PEI 25000 με αναστολέα διάβρωσης MBT παρουσίασε χαμηλότερη αντίσταση στα εφαρμοζόμενα φορτία. Αντίθετα, τα δοκίμια με επικαλύψεις πάχους $\sim 3 \mu\text{m}$ παρουσίασαν υψηλότερη αντίσταση στην διείσδυση της ακίδας συγκριτικά με τα δοκίμια που είχαν πάχος επικάλυψης $\sim 1 \mu\text{m}$, και αυτό οφείλεται στο ότι η μηχανική συμπεριφορά των επικαλύψεων δεν είχε επηρεαστεί από το υπόστρωμα του αλουμινίου. Επίσης, παρατηρείται ότι τα δοκίμια με επικάλυψη PEI 25000 πάχους $\sim 3 \mu\text{m}$ και αναστολέα διάβρωσης MBT παρουσιάζουν μεγαλύτερη πλαστικότητα στα υψηλά εφαρμοζόμενα φορτία συγκριτικά με τα δοκίμια που έχουν επικάλυψη PEI 25000 πάχους $\sim 3 \mu\text{m}$ χωρίς αναστολέα διάβρωσης MBT. Την πιο ήπια συμπεριφορά στα υψηλά εφαρμοζόμενα φορτία παρουσιάζουν τα δοκίμια με επικάλυψη PEI 25000 με αναστολέα διάβρωσης MBI.

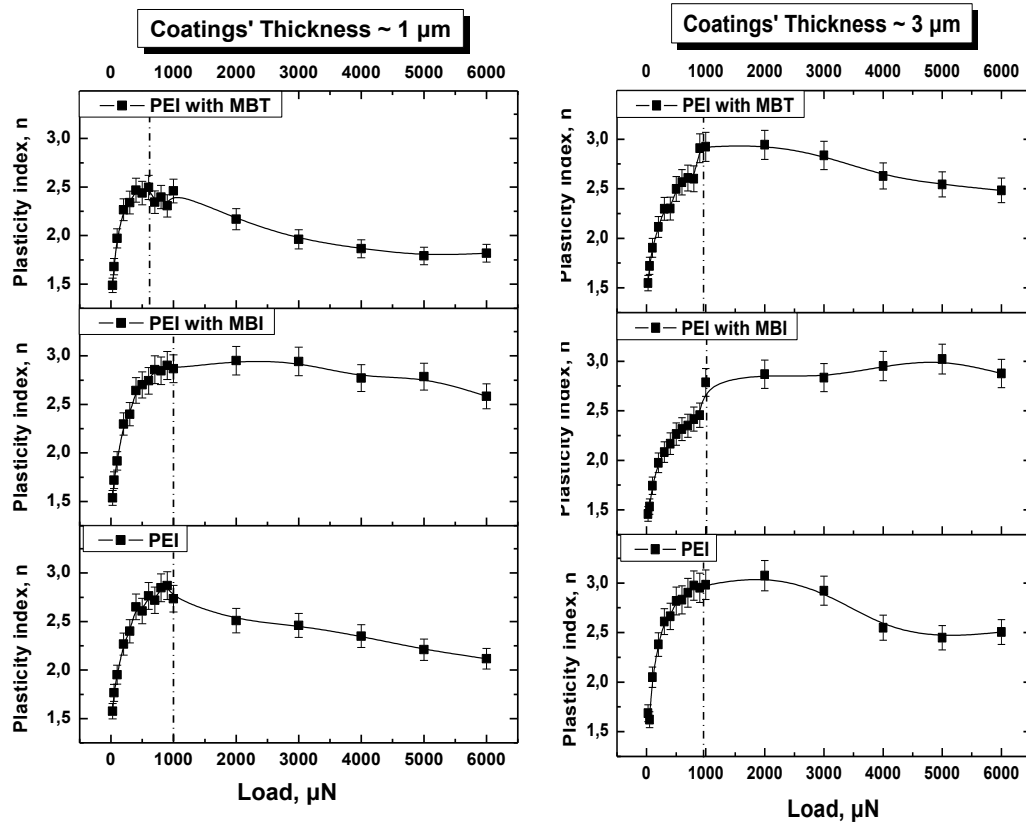


Σχήμα 7.2: Συγκριτικές καμπύλες φόρτισης-εκφόρτωσης για πάχος $\sim 1 \mu\text{m}$ και $\sim 3 \mu\text{m}$.

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

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

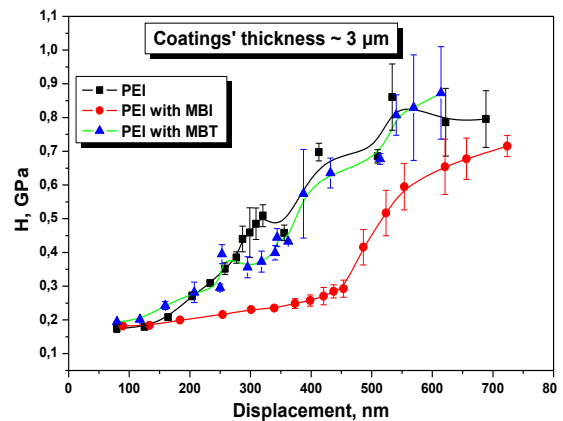
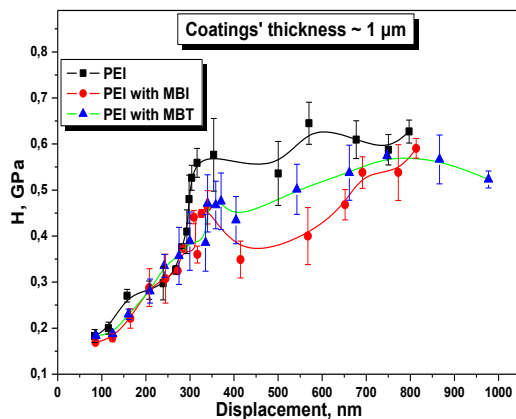
όπου οι σταθερές a και h είναι η γεωμετρική παράμετρος και η παράμετρος του υλικού, αντίστοιχα. Ο συντελεστής n είναι ένα μέτρο της αντίστασης του υλικού στην παραμόρφωση και ονομάζεται «δείκτης πλαστικότητας».

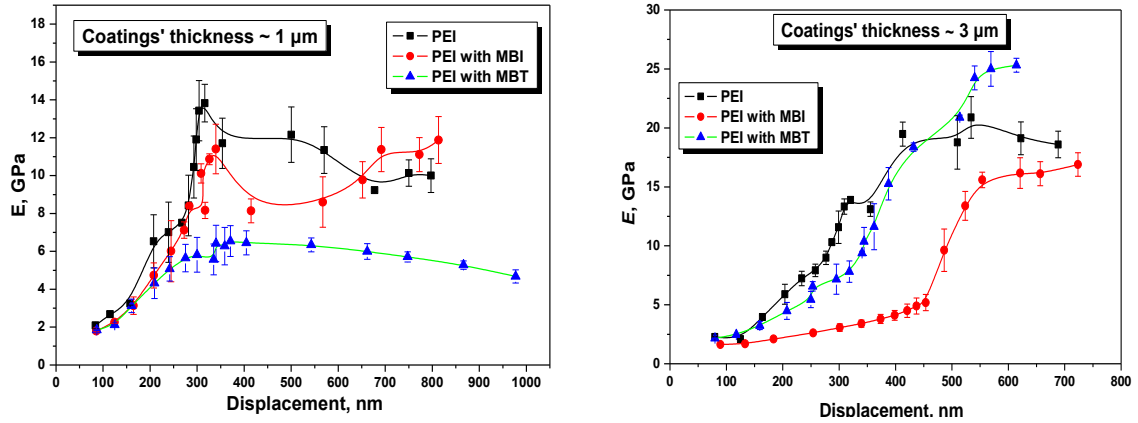


Σχήμα 7.3: Δείκτης Πλαστικότητας n σε σχέση με το φορτίο.

Σε όλες τις επικαλύψεις παρατηρείται, ότι αυξάνοντας το εφαρμοζόμενο φορτίο, αυξάνεται ταυτόχρονα και ο συντελεστής n , φθάνοντας σε μία μέγιστη τιμή που αντιστοιχεί σε φορτίο της τάξης των 1000 μ N (σχήμα 7.3). Παρατηρείται επίσης ότι ο συντελεστής n παραμένει σταθερός για όλες τις επικαλύψεις των δοκιμίων, αποδεικνύοντας έτσι ότι ο συντελεστής n εξαρτάται μόνο από τα εφαρμοζόμενα φορτία. Ο δείκτης πλαστικότητας για όλες τις επικαλύψεις των δοκιμίων αντιστοιχεί περίπου σε τιμή 1,5 για μηδενικό εφαρμοζόμενο φορτίο. Καθώς το εφαρμοζόμενο φορτίο αυξάνεται, αυξάνεται και συντελεστής n με μέγιστη τιμή περίπου 3,0 για όλες τις επικαλύψεις των δοκιμίων εκτός της επικάλυψης PEI 25000 με αναστολέα διάβρωσης MBT πάχους $\sim 1 \mu\text{m}$ όπου ο δείκτης n αντιστοιχεί σε μέγιστη τιμή περίπου 2,5, παρουσιάζοντας χαμηλότερη αντίσταση στα εφαρμοζόμενα φορτία.

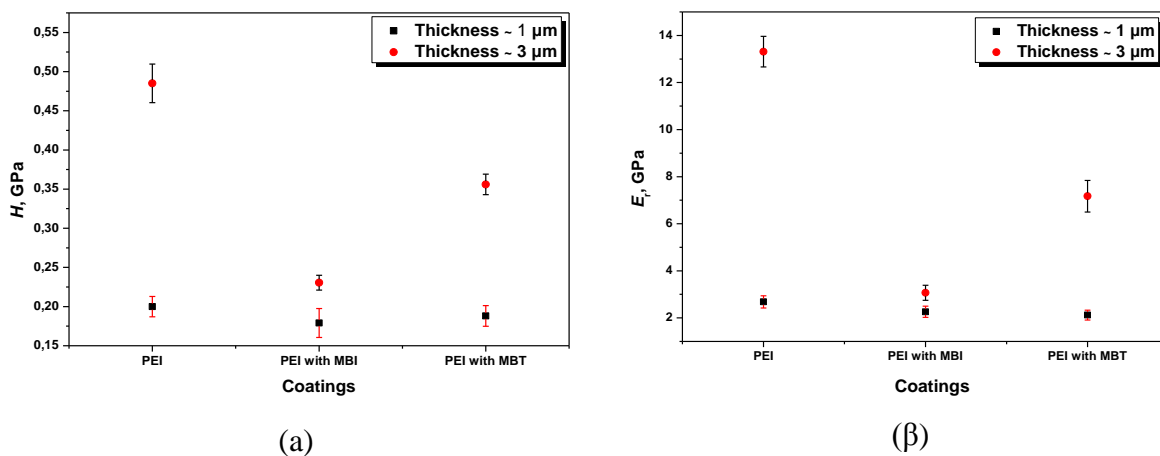
Το σχήμα 7.4 απεικονίζει τις τιμές της σκληρότητας (H) και του μέτρου ελαστικότητας (E) για όλες τις επικαλύψεις των δοκιμίων που μελετήθηκαν. Οι χαμηλότερες τιμές σκληρότητας (H) παρατηρούνται για δοκίμια με επικαλύψεις PEI 25000 με αναστολέα διάβρωσης MBI πάχους $\sim 1 \mu\text{m}$ και $\sim 3 \mu\text{m}$. Οι επικαλύψεις πάχους $\sim 1 \mu\text{m}$ παρουσιάζουν την ίδια τάση στις τιμές του μέτρου ελαστικότητας E και της σκληρότητας H περίπου μέχρι τα 300nm (περιοχή I), ενώ περαιτέρω διείσδυση της ακίδας στις επικαλύψεις οδηγεί σε διαφορετικές διακυμάνσεις των τιμών της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας (H και E) (περιοχή II), δείχνοντας έτσι την επίδραση του υποστρώματος στις νανομηχανικές ιδιότητες των επικαλύψεων. Τέλος καθώς η ακίδα διεισδύει κοντά στο υπόστρωμα της επικάλυψης, οι τιμές H και E είναι σταθερές (περιοχή III) λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων που παρουσιάζει το υπόστρωμα. Οι επικαλύψεις πάχους $\sim 3 \mu\text{m}$ παρουσιάζουν αυξημένη σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με τις επικαλύψεις πάχους $\sim 1 \mu\text{m}$. Η επίδραση του υποστρώματος δεν μπορεί να μελετηθεί για τις επικαλύψεις πάχους $\sim 3 \mu\text{m}$, δεδομένου ότι οι δοκιμές περιορίζονται σε βάθος ύψους $\sim 1 \mu\text{m}$. Ωστόσο, χαμηλότερες τιμές σκληρότητας και ελαστικότητας (H και E) παρουσιάζουν οι επικαλύψεις πάχους $\sim 3 \mu\text{m}$ με σύνθεση PEI 25000 και αναστολέα διάβρωσης MBI.





Σχήμα 7.4: Διαγράμματα (α) σκληρότητας (β) μέτρου ελαστικότητας σε σχέση με την μετατόπιση.

Το σχήμα 7.5 απεικονίζει τις τιμές σκληρότητας H και ελαστικότητας E των επικαλύψεων που μελετήθηκαν για βάθος διείσδυσης που αντιστοιχεί στο 10% του πάχους των επικαλύψεων. Στις λεπτότερες επικαλύψεις, παρατηρείται ότι η προσθήκη αναστολέων διάβρωσης MBI και MBT μειώνουν ελαφρώς τις τιμές της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας. Αντίθετα, στις παχύτερες επικαλύψεις παρατηρείται ότι οι τιμές της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας μειώνονται εντονότερα με την προσθήκη αναστολέων διάβρωσης MBI και MBT. Τις μικρότερες τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας, παρουσιάζει η επικάλυψη PEI 25000 με αναστολέα διάβρωσης MBI.



Σχήμα 7.5: (α) Σκληρότητα και (β) μέτρο ελαστικότητας για επικαλύψεις πάχους $\sim 1 \mu\text{m}$ και $\sim 3 \mu\text{m}$.

Οι παχύτερες επικαλύψεις ωστόσο, παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές σκληρότητας και μέτρου ελαστικότητας από τις αντίστοιχες λεπτότερες επιστρώσεις. Αυτό μπορεί να οφείλεται κυρίως στο πάχος των επικαλύψεων.

Πίνακας 7.1: Τιμές της σκληρότητας (H) των επικαλύψεων.

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

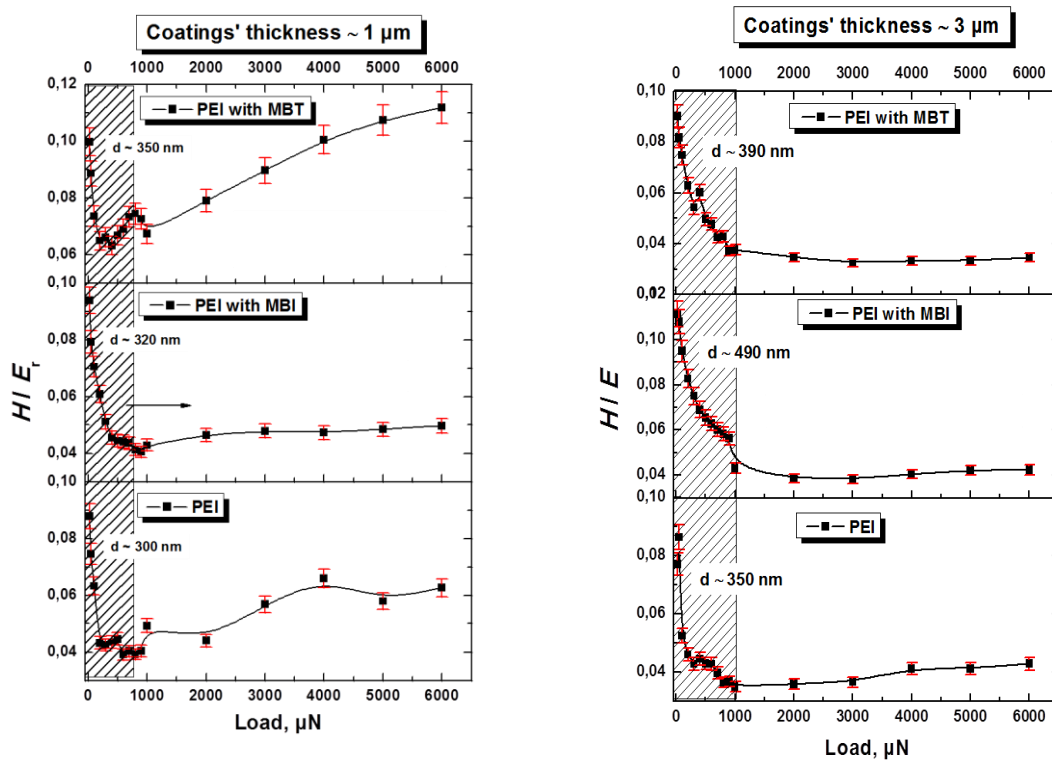
Πίνακας 7.2: Τιμές του μέτρου ελαστικότητας (E_r) των επικαλύψεων.

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

Οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας (E) και της σκληρότητας (H) υπολογίζονται από τα πειραματικά δεδομένα του εφαρμοζόμενου φορτίου σε συνάρτηση με βάθος της διείσδυσης βάση του μοντέλου Oliver-Pharr [36]. Παλαιότερα, οι υψηλές τιμές σκληρότητας αποτελούσαν ένδειξη υψηλής αντίστασης στη φθορά. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια διαπιστώθηκε ότι η σκληρότητα(H) δεν είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας για την αντοχή στη φθορά. Αρκετοί μελετητές ταξινομούν τα υλικά ανάλογα με τις τιμές του δείκτη H/E, τα οποία μπορεί να παρουσιάζουν εξαιρετικά όμοιες τιμές H/E και να βρίσκονται πολύ κοντά στην κατάταξή τους όσον αφορά την αντοχή στη φθορά [44]. Πολλοί επίσης μελετητές αναφέρουν ότι οι υψηλές τιμές της σκληρότητας είναι σημαντικές για το υλικό ως προς την αντοχή του στη φθορά [45], και δεν λαμβάνουν υπόψη την σχέση μεταξύ σκληρότητας και ελαστικότητας (δείκτης H/E). Μελετητές όπως ο Lancaster[46], Spurr και Newsome [47], αναφέρουν ότι η αντίσταση στη φθορά αυξάνεται καθώς αυξάνεται και το μέτρο ελαστικότητας. Η θεωρία αυτή συμβαδίζει με την

συμπεριφορά των επικαλύψεων που μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία, δεδομένου ότι τα υλικά με υψηλό μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζουν υψηλή τιμή σκληρότητας. Προκειμένου να αυξηθεί η αντοχή στη φθορά, η ελαστικότητα πρέπει να είναι ενισχυμένη (δηλαδή να μειωθεί ο δείκτης E). Γι αυτό το λόγο, πολλοί μελετητές ασχολήθηκαν με την ερμηνεία του λόγου H/E σε διάφορα υλικά, [48-50]. Ο δείκτης H/E θεωρείται ως ο απαραίτητος παράγοντας για τον καθορισμό του ορίου της ελαστικής συμπεριφοράς σε μια επιφάνεια επαφής, η οποία είναι σαφώς σημαντική για την αντοχή στη φθορά [48].

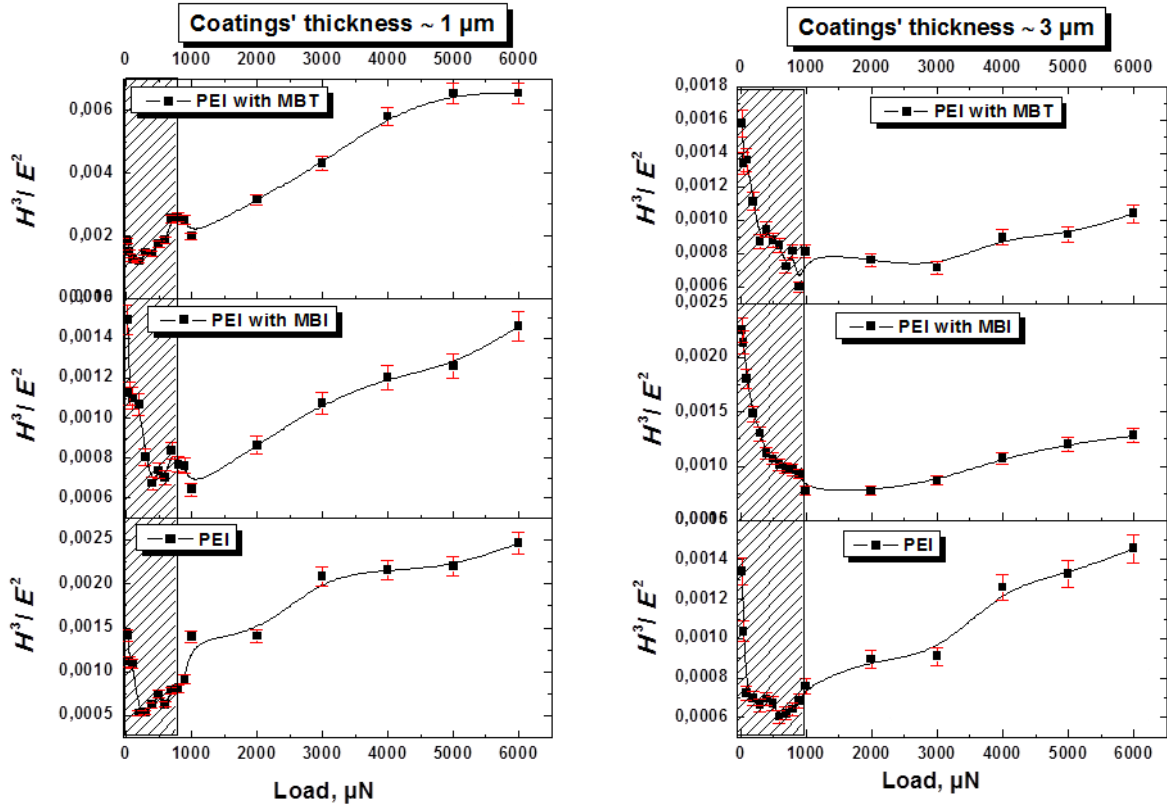
Στο σχήμα 7.6 παρουσιάζονται οι τιμές του δείκτη πλαστικότητας H/E για επιστρώσεις ~1 και ~3 μm πάχους. Αρχικά, παρατηρείται ότι για εφαρμοζόμενο φορτίο μέχρι ~ 1000 μN οι τιμές του λόγου H / E φθάνουν σε μια ελάχιστη τιμή και στη συνέχεια σταθεροποιούνται, με εξαίρεση την σύνθεση PEI με MBT ~1 μm πάχους, που παρουσιάζει μεγαλύτερη αντοχή στη φθορά.



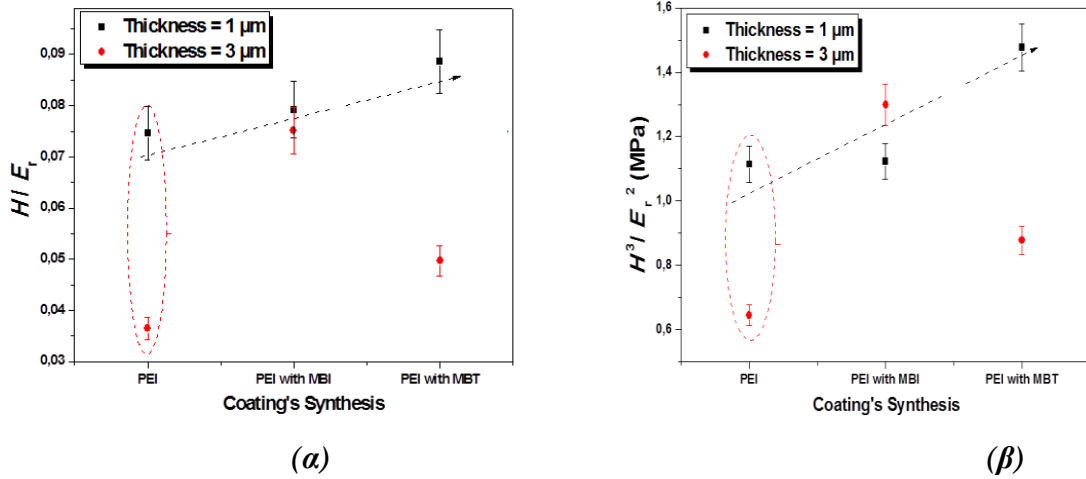
Σχήμα 7.6: Δείκτης πλαστικότητας H/ E σε σχέση με το εφαρμοζόμενο φορτίο.

Η πρόσφυση της επικάλυψης στο υπόστρωμα επιβεβαιώθηκε με τη βοήθεια του κριτηρίου διαρροής του Tresca (Ένα υλικό διαρρέει όταν η μέγιστη διατμητική τάση τ_{max} , σε κάποιο επίπεδο γίνει ίση με την τάση διαρροής k του υλικού για απλή διάτμηση) και της σχέσης Tabor's, σύμφωνα με την οποία, το φορτίο στο ξεκίνημα

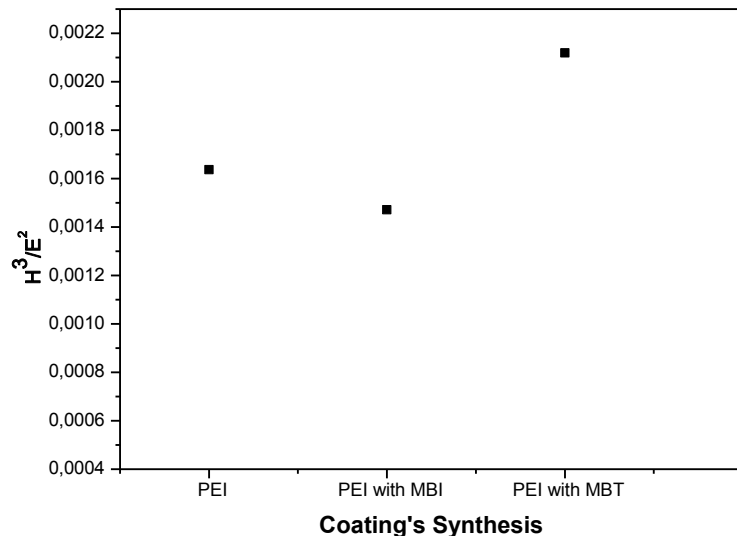
της διαρροής είναι ανάλογο με τον λόγο H^3/E^2 . Ο λόγος H^3/E^2 συνδυάζει την σκληρότητα H και την ελαστικότητα E ενός υλικού και περιγράφει την ελαστικότητα που παρουσιάζει η επιφάνεια της επικάλυψης. Πιο συγκεκριμένα, υψηλές τιμές H^3/E^2 αντιστοιχούν σε ελαστική συμπεριφορά ενώ αντίστοιχα χαμηλές τιμές αντιστοιχούν σε πλαστική συμπεριφορά των επιφανειών της επικάλυψης [36,37,41-43]. Το σχήμα 7.7 παρουσιάζει τις τιμές H^3/E^2 όλων των επικαλύψεων και παρατηρείται ότι οι λεπτότερες επικαλύψεις παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές γεγονός που σημαίνει ότι παρουσιάζουν περισσότερο ελαστική συμπεριφορά και ταυτόχρονα καλύτερη πρόσφυση στο υπόστρωμα. Οι επικαλύψεις με πάχος ~ 3 μm παρουσιάζουν υψηλές τιμές του λόγου H^3/E^2 στα πρώτα στρώματα της επικάλυψης, με την πιο ελαστική συμπεριφορά να παρατηρείται για τη σύνθεση PEI με MBI. Η βελτίωση της τιμής του λόγου H^3/E^2 παρατηρείται στην περίπτωση της σύνθεσης χωρίς αναστολέα διάβρωσης κάτι το οποίο είναι ένδειξη περισσότερο ελαστικής συμπεριφοράς και καλύτερης πρόσφυσης της επικάλυψης στο υπόστρωμα. Η υψηλότερη τιμή του λόγου H^3/E^2 αντιστοιχεί στην επικάλυψη με πάχος ~ 1 μm της σύνθεσης PEI με οργανικό αναστολέα διάβρωσης MBT γεγονός που αποδεικνύει ότι η επικάλυψη παρουσιάζει ελαστική συμπεριφορά και πολύ καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα.



Σχήμα 7.7: H^3/E^2 σε σχέση με το εφαρμοζόμενο φορτίο.



Σχήμα 7.8: α) H/E_r και β) H^3/E_r^2 αντίστοιχα για όλες τις συνθέσεις των επικαλύψεων που μελετήθηκαν στο 10% του πάχους της επικάλυψης.



Σχήμα 7.9: H^3/E_r^2 για τις επικαλύψεις των οποίων το υπόστρωμα έχει υποστεί μηχανική λείανση με χρόνο εμβάπτισης 300sec

Το σχήμα 7.8 απεικονίζει τη σύγκριση μεταξύ των τιμών του δείκτη H/E_r και του δείκτη H^3/E_r^2 στο 10% του πάχους των επικαλύψεων. Παρατηρείται ότι οι επικαλύψεις πάχους ~1μm παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στη φθορά και την πιο ελαστική συμπεριφορά. Οι επικαλύψεις PEI 25000 με αναστολέα διάβρωσης MBI πάχους ~3μm παρουσιάζουν τιμές H/E_r και H^3/E_r^2 πολύ κοντά στις τιμές που παρουσιάζονται για τις επικαλύψεις πάχους ~ 1 μm. Συγκριτικά, πραγματοποιήθηκαν επικαλύψεις σε υπόστρωμα το οποίο έχει υποστεί μηχανική λείανση (με τη συσκευή Laborol της εταιρίας Struers ώστε να εξομαλυνθούν οι επιφανειακές ανωμαλίες των δοκιμίων). Λόγω της απομάκρυνσης του φυσικού οξειδίου του αλουμινίου, η πρόσφυση της επικάλυψης στο υπόστρωμα, παρουσιάζεται υποβαθμισμένη σε σχέση με τις αντίστοιχες επικαλύψεις που αναφέρονται παραπάνω. Συγκεκριμένα, στο σχήμα 7.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του λόγου H^3/E_r^2 για τις επικαλύψεις των οποίων το υπόστρωμα έχει υποστεί μηχανική λείανση με χρόνο εμβάπτισης 300 sec. Φαίνεται καθαρά η μεγάλη διαφορά των τιμών του λόγου H^3/E_r^2 καθώς έχει απομακρυνθεί το φυσικό οξείδιο και επομένως έχει μειωθεί η πρόσφυση της επικάλυψης στο υπόστρωμα.

Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι η αύξηση των τιμών της σκληρότητας (H) και του μέτρου ελαστικότητας (E) παρουσιάζεται για τις παχύτερες επικαλύψεις (~ 3 μm). Ωστόσο, η καλύτερη αντοχή στη φθορά και η καλύτερη πρόσφυση με το υπόστρωμα παρατηρείται για τις λεπτότερες επικαλύψεις. Τέλος σε όλες τις

επικαλύψεις που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία και για τα φορτία νανοσκληρομέτρησης που χρησιμοποιήθηκαν δεν παρατηρήθηκε η εμφάνιση σχισμού ή ένδειξη δημιουργίας του (π.χ. ασυνέχεια στις καμπύλες φόρτισης/αποφόρτισης) ή άλλος τύπος αστοχίας της επικάλυψης. Αυτό επιβεβαιώνει την καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα που παρουσιάζουν οι επικαλύψεις.

Κεφάλαιο 8

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν επικαλύψεις νανοπυριτίας για τη προστασία των κραμάτων αλουμινίου από την ατμοσφαιρική διάβρωση. Οι επικαλύψεις αυτές βασίζονται στην τεχνική sol-gel η οποία λαμβάνει χώρα με χρήση αραιών υδατικών διαλυμάτων και στη χρήση δενδριτικών πολυμερών για τη διασταύρωση και τη δημιουργία πυκνού πυριτικού δικτύου επί του μετάλλου. Η υδατική αυτή τεχνική είναι φιλική προς το περιβάλλον, και έχει ως σκοπό την αντικατάσταση του χρωμίου στην αντιδιαβρωτική προστασία. Τα προστατευτικά στρώματα αναπτύχθηκαν σε δοκίμια κράματος αλουμινίου 2024-T3.

Η αντιδιαβρωτική προστασία των παρασκευασθέντων επικαλύψεων, μελετήθηκε με μια σειρά δοκιμών σε διαβρωτικό περιβάλλον που προσομοιάζει τις συνθήκες στις οποίες υπόκεινται οι επικαλύψεις αυτού του είδους στις αεροβιομηχανικές εφαρμογές.

Επιπλέον, μετρήθηκαν οι νανομηχανικές ιδιότητες αυτών των επικαλύψεων με διάταξη νανοσκληρομέτρησης που επιτρέπει τη χρήση πολύ μικρών φορτίων. Το γεγονός αυτό καθιστά τη συγκεκριμένη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε ως κυρίαρχη μέθοδο προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων υλικών, όπως λεπτά υμένια και επικαλύψεις με πάχος μερικές δεκάδες nm.

Για αυτό το σκοπό, πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη συνθέσεων είτε χωρίς αναστολείς διάβρωσης, είτε με ενσωμάτωση στο πυριτικό δίκτυο οργανικών αναστολέων διάβρωσης και παράλληλα μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου εμφάνισης στο διάλυμα κατά τη διάρκεια της επικάλυψης στο τελικό πάχος του εναποτιθέμενου στρώματος. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της ποσότητας του διασυνδετικού πολυμερούς στην ποιότητα του δικτύου των αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων και στην αντιδιαβρωτική προστασία που παρέχει.

Τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από την εργασία αυτή συνοψίζονται ακολούθως:

Αρχικά, σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις, η αύξηση του χρόνου παραμονής στο διάλυμα εμφάνισης βελτιώνει την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των επικαλύψεων καθώς αυξάνεται το πάχος τους. Μεγαλύτερο πάχος επικάλυψης όπως παρατηρείται και από τις τιμές του ρεύματος διάβρωσης, συνεπάγεται και καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά.

Συγκρίνοντας, όλα τα αποτελέσματα της ποτενσιοδυναμικής δοκιμής διάβρωσης, παρατηρούμε ότι οι επικαλύψεις με χρήση 0,7 gr πολυεθυλενιμίνης PEI

υπερτερούν όσον αφορά στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες έναντι των υπόλοιπων αντίστοιχων επικαλύψεων.

Βάσει των αποτελεσμάτων της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης, η καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με την καλή εικόνα της διαβρωμένης επιφάνειας της επικάλυψης όπως παρατηρείται και από τις εικόνες SEM.

Επίσης, η απόδοση του αντιδιαβρωτικού συστήματος, αυξάνεται παρουσιάζοντας εξαιρετική συμπεριφορά, όταν πραγματοποιείται η εισαγωγή στο δίκτυο της επικάλυψης των οργανικών αναστολέων διάβρωσης MBI και MBT. Συγκρίνοντας, τους δύο αναστολείς παρατηρούμε την υπεροχή του MBT καθώς τόσο το I_{corr} όσο και το ανοιχτό δυναμικό παρουσιάζονται με τις καλύτερες τιμές. Συνεπώς, οι συνθέσεις με οργανικό αναστολέα MBT παρουσιάζουν συνολικά την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά.

Όσον αφορά στην τοπογραφία των επικαλύψεων, δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες υψομετρικές διακυμάνσεις, ενώ οι μέγιστες υψομετρικές διαφορές ανέρχονται στο 10% περίπου του συνολικού πάχους της επικάλυψης. Επιπρόσθετα, στην επιφάνεια των επικαλύψεων δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές ατέλειες οπές ή ρωγμές οι οποίες μπορεί να αποτελούσαν εστίες διάβρωσης, αντιθέτως οι επικαλύψεις χαρακτηρίζονται από μεγάλη ομοιογένεια.

Βάσει των δοκιμών νανοσκληρομέτρησης παρατηρήθηκε η αύξηση των τιμών της σκληρότητας (H) και μέτρου ελαστικότητας (E) για τις παχύτερες επικαλύψεις (~ 3 μm). Ωστόσο, η καλύτερη αντοχή στη φθορά και η καλύτερη πρόσφυση με το υπόστρωμα παρατηρείται για τις λεπτότερες επικαλύψεις. Τέλος, σε όλες τις επικαλύψεις που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία και για τα φορτία νανοσκληρομέτρησης που χρησιμοποιήθηκαν δεν παρατηρήθηκε η εμφάνιση σχισμού ή ένδειξη δημιουργίας του (π.χ. ασυνέχεια στις καμπύλες φόρτισης/αποφόρτισης) ή άλλος τύπος αστοχίας της επικάλυψης. Αυτό επιβεβαιώνει την καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα που παρουσιάζουν οι επικαλύψεις.

Βιβλιογραφία

- [1] William D. Callister, *Επιστήμη και τεχνολογία υλικών*, 2004, 692
- [2] Κουλουμπή, *Διάβρωση και Προστασία*, Αθήνα 1999, 4
- [3] Κουλουμπή, *Διάβρωση και Προστασία*, (Σημειώσεις μαθήματος), Αθήνα 1999, 43
- [4] Ν. Κουλουμπή, *Διάβρωση και Προστασία*, (Σημειώσεις- Εκδόσεις ΕΜΠ), Αθήνα 1997, 58
- [5] <http://www.corrosionist.com>
- [6] EuCAR, RTD Priorities FP7, 7th Dec 2004
- [7] Α. Λεκάτου, *τεχνολογία αλουμινίου*, σημειώσεις μαθήματος, 6
- [8] *Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*, Παντελής Δ., Χρυσουλάκης Γ., 1972, 561-575
- [9] N.N. Voevodin et al., *Prog. Org. Coat.* 41 (2001) 287–293
- [10] Θ. Κ. Ζήκα, *Αντιδιαβρωτική Προστασία κραμάτων αλουμινίου ελεύθερη χρωμίου με sol-gel τεχνική*, Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα 2007, 23.
- [11] US Navy ESTCP Project PP0025, Phase II Interim Report
- [12] P. Zarras et al., *Radiation Physics and Chemistry* 68 (2003) 387–394
- [13] MacDiarmid, A.G., *Short Course on Conductive Polymers*.SUNY, New Platz, NY 1985.
- [14] Ichiro Suzuli, *Corrosion Resistant Coating Technology*, (2001) 337–353
- [15] R.L. Parkhill, *Investigation of water-based silica and organically modified silicate sol-gel systems*, Ph.D. Thesis, Oklahoma State University, Stillwater, August 1999.
- [16] V.N. Balbyshev, K.L. Anderson, A. Sinsawat, B.L. Farmer, M.S. Donley, *Modeling of nano-sized macromolecules in silane-based self-assembled nanophase particle (SNAP) coatings*, *Progress in Organic Coatings* 47 (2003) 401–415.
- [17] M.A. Smit et al., *Corrosion Science* 46 (2004) 1713–1727
- [18] US Navy ESTCP Project PP0025, Phase II Interim Report
- [19] P. Zarras et al., *Radiation Physics and Chemistry* 68 (2003) 387–394
- [20] M.S. Donley, R.A. Mantz, “The self-assembled nanophase particle (SNAP) process : a nanoscience approach to coatings”, *Progress in Organic Coatings* 47 (2003) 401–415.
- [21] MacDiarmid, A.G., *Short Course on Conductive Polymers*.SUNY, New Platz, NY 1985.
- [22] EuMAT, *Materials for the Life Cycle*, Roadmap Document, June 27th 2006.
- [23] E.P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum press, New York 1991.
- [24] Buleier, E., Wehner, W., and Vogtle, F. *Synthesis*. 1978, 155-158.
- [25] Hawker, C.J., and Frechet, J.M., *J. Am. Chem. Soc.* 1990, V112, 7638-7647.

- [26] Michael Kramer, Jean Francois Stumbe, et. al., Dendritic polymers : a simple access to new materials with defined treelike structures for application in nonviral gene delivery, *Chembiochem* 2004, 5, 1081 -1087
- [27] A.N. Khramov, N.N. Voevodin, Hybrid organo-ceramic corrosion protection coatings with encapsulated organic corrosion inhibitors, *Thin Solid Films* 447 –448 (2004) 549–557.
- [28] www.gamry.com/App_notes/DC_corrosion/gettingstartedwitelectrochemicalcorrosionmeasurements.htm
- [29] N.N. Voevodin, J.W. Kurdziel, Corrosion protection for aerospace aluminum alloys by Modified Self-assembled NANophase Particle (MSNAP) sol–gel, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1080–1084.
- [30] G.M. Pharr, W.C. Oliver, *MRS Bull.*, XVII (1992) 28
- [31] Nanomechanical and Nanotribological properties of carbon based thin films. C.A. Charitidis To be published in *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials (Special Issue: Tribology of Hard Coating)*, Elsevier Editorial System
- [32] An investigation on the high stress sensitivity of fatigue life of rolled AZ31 magnesium alloy under constant amplitude fatigue loading. A.N. Chamos, C.A. Charitidis, A. Skarmoutsou and Sp.G. Pantelakis. To be published in *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures-FFEMS*, Wiley (2009)
- [33] G.M. Pharr, W.C. Oliver, F.R. Brontzen, *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 613
- [34] Παπαδημητρίου Γ.Δ., Μέθοδοι ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και μικροανάλυσης, Αθήνα 1999σημειώσεις μαθήματος, 2-6.
- [35]: Barash J.S. 1988, “Van der Waals forces”, Moscow, Nauka
- [36] Oliver W.C. and Pharr G.M., *J. Mater. Res.* 7: 1564 (1992)
- [37] Matthews A., *Proc. 1st Conf. Mater. Eng.* (1984) p. 175
- [38] Rebholz C., Leyland A., Schneider J.M., Voevodin A.A., Matthews A., *Surf. Coat. Technol.* 120-121:412 (1999) On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear* 2000; 246 1-2:1–11; Greenwood JA, Williamson JBP. Contact of nominally flat surfaces. *Proc R Soc London. Ser A* 1966;295 1442:300–319
- [39] [Lilleodden ET και W.D. Nix, *Mater Acta* 54:1583 (2006)]
- [40] [Ma Q. And D.R. Clarke., *J. Mater, Res.* 104:853 (1995).]:
- [41] Charitidis C.A., *Int. J.Refrac. Met. Hard Mater.* 28:51 (2010)
- [42] Favia, P., Cicala, G., Milella A., Palumbo F., Rossini P., d’Agostino R., *Surf. Coat. Technol.* 169-170:609 (2003)
- [43] Charitidis C., Logothetidis S., Douka P., *Diamond Relat Mater* 8:558 (1999)
Bouris E. Le., *Vacuum* 82:1353 (2008)
- [44] Richardson R.C.D., *Wear* 11: 245 (1968)
- [45] Lancaster J.K., *Br. J. Appl. Phys.* 14:497 (1963)
- [46] Spurr R.T. and Newcombe T.P., *Proc. Conf. Lubr. Wear Inst. Mech. Eng. London* (1957) p. 269

[47] Halling J., *Tribologia* 1:15 (1982)

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

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

[50] Favia, P., Cicala, G., Milella A., Palumbo F., Rossini P., d'Agostino R., *Surf. Coat. Technol.* 169-170:609 (2003)