

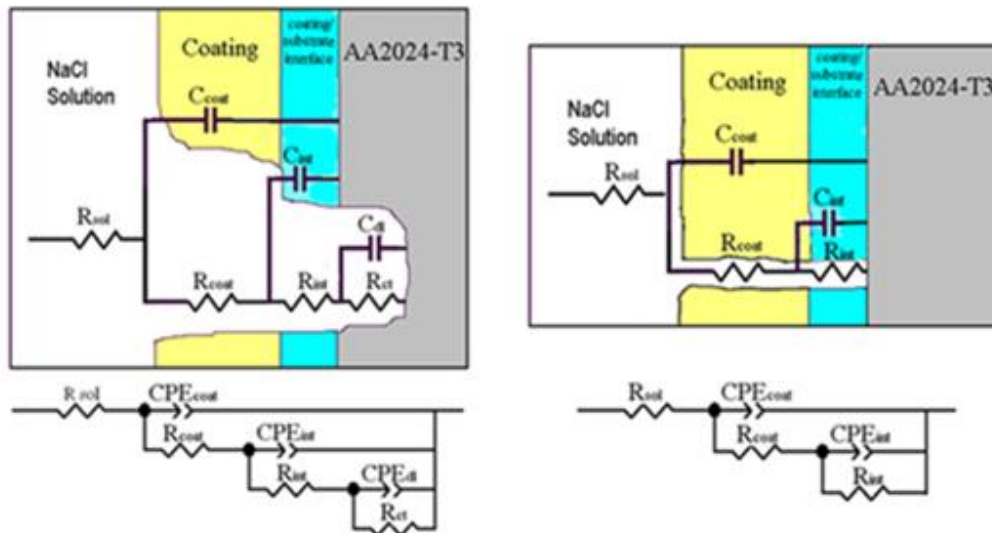


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας III : Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Νανοςύνθετων Κεραμικών Επιστρώσεων
Οργανικά Τροποποιημένων Πυριτικών Ενώσεων στο Κράμα του
Αλουμινίου 2024 - T3



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Κ. ΠΕΡΙΒΟΛΙΩΤΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2012, ΑΘΗΝΑ

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Νανοσύνθετων Κεραμικών Επιστρώσεων Οργανικά Τροποποιημένων Πυριτικών Ενώσεων στο Κράμα του Αλουμινίου 2024 - T3» εκπονήθηκε σε συνεργασία της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Τομέας ΙΙΙ και του εργαστηρίου Sol – Gel του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στο να πραγματοποιηθεί η παρούσα εργασία, ξεκινώντας από τον επιβλέποντα Καθηγητή Κ. Α. Χαριτίδη. Τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την εκπόνηση της μελέτης, τη δυνατότητα συνεργασίας με το εργαστήριο του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», καθώς και για την πολύτιμη στήριξη και καθοδήγηση του καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Οφείλω ένα ευχαριστώ στον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και Συνεργαζόμενο Ερευνητή του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» κ. Ι. Καρτσωνάκη για τη συνεργασία που είχαμε, την ανεκτίμητη βοήθειά του και την στήριξη του σε όλα τα στάδια της διεξαγωγής της διπλωματικής εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον υποψήφιο διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Ηλία Κούμουλο και στον υποψήφιο διδάκτορα του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ κ. Ανδρόνικο Μπαλάσκα για την βοήθειά τους και τις πολύτιμες συμβουλές τους καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο του εργαστηρίου Sol-Gel στο ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» Ερευνητή Α' κ. Γ. Κόρδα.

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

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη συστημάτων προστασίας του κράματος του αλουμινίου 2024 – T3. Το κράμα αυτό είναι από τα πλέον συχνά χρησιμοποιούμενα κράματα στην αεροναυπηγική βιομηχανία λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων που παρουσιάζει σε συνδυασμό με το χαμηλό του κόστος. Διερευνήθηκε η αντιδιαβρωτική ικανότητα καθώς και οι μηχανικές ιδιότητες ενός sol gel συστήματος προστασίας βασιζόμενο 3-γλυσιδοξυ-προπυλ-τριμεθοξυ-σιλάνιο (GPTMS) που περιέχει κεραμικά νανοδοχεία οξειδίου του δημητρίου/μολυβδαινίου (CeMo) πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης 2 – μερκαπτοβενζοθιαζόλη (2-MBT). Για λόγους σύγκρισης μελετήθηκε επιπλέον το σύστημα της επίστρωσης το οποίο όμως περιείχε άδεια νανοδοχεία CeMo καθώς και το σύστημα που δεν περιείχε ούτε νανοδοχεία ούτε αναστολέα. Όλες οι επιστρώσεις εναποτέθηκαν με την τεχνική της εμβάπτισης (dip coating). Οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επιστρώσεων μελετήθηκαν αρχικά ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ξήρανσης. Η έκταση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των συντεθειμένων επιστρώσεων εξετάστηκε ηλεκτροχημικά χρησιμοποιώντας EIS. Στα ίδια δείγματα, η σύσταση και η δομή μελετήθηκαν με FT-IR, EDX και SEM. Οι νανομηχανικές και νανοτριβολογικές ιδιότητες όλων των επιστρώσεων διερευνήθηκαν με νανοσκληρομέρηση. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι η καταλληλότερη θερμοκρασία γήρανσης ήταν 100° C για 36 ώρες παραμονής στον φούρνο. Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι η επίστρωση με τα πληρωμένα με αναστολέα νανοδοχεία παρείχε την καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία ενώ η επίστρωση με τα άδεια νανοδοχεία παρουσίασε την χειρότερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Τέλος, διερευνήθηκε η ικανότητα μερικής αποκατάστασης (partial recovery) της επίστρωσης με τα πληρωμένα νανοδοχεία η οποία υποδηλώνει φαινόμενα αυτοϊασης (self-healing). Αυτή η νέα τεχνολογία παρουσιάζει ένα δυνητικό υποψήφιο για την αντικατάσταση των χρωμικών επικαλύψεων που χρησιμοποιούνται σήμερα καθώς το χρώμιο δεν είναι φιλικό προς το περιβάλλον ενώ παράλληλα προκαλεί καρκινογένεσεις στον ανθρώπινο οργανισμό και η χρήση του έχει απαγορευτεί.

Abstract

The thesis presented investigates the development of inorganic-organic hybrid coatings by sol-gel process, aiming at the corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3. Due to its excellent mechanical properties and low cost, this alloy has been widely used in advanced applications of the aerospace industry. The present work aims at producing and assessing the corrosion protection conferred to the aluminium alloy 2024-T3 by hybrid sol gel films based on 3-glycidoxypropyltrimethoxy silane (GPTMS) which includes CeMo nanocontainers loaded with the anodic corrosion inhibitor 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT). Furthermore, for comparison, the anticorrosion properties of coatings of the same composition with empty nanocontainers as well as the coatings without nanocontainers were investigated. All coatings were deposited via the dip-coating process. Extent of the anti-corrosion protection of the formed coatings was examined electrochemically using EIS. In the same samples, the composition and structure were investigated by FT-IR, EDX and SEM. The anti-corrosion properties of the coatings were investigated as a function of the temperature. Also, the nanomechanical properties of the coatings were also examined via nanoindentation technique. The results showed that the most suited drying was 100 °C for 36 hours. Additionally, we demonstrated that coating with ceramic nanocontainers loaded with inhibitor performs better than the other coatings. Finally, artificial defects were made onto the coating which includes CeMo nanocontainers loaded with corrosion inhibitor 2-MBT in order for the possible self-healing properties to be estimated. This new technology presents a potential candidate for substitution of the chromate pretreatments, since hexavalent chromium is carcinogenic and has been forbidden from corrosion protection applications.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	i
Περίληψη.....	ii
Abstract	iii
Περιεχόμενα	iv
Κεφάλαιο 1	1
Διάβρωση.....	1
1. 1 Ορισμός	1
1. 2 Είδη Διάβρωσης	1
1. 3 Θερμοδυναμική της διάβρωσης	5
1. 4 Ηλεκτροχημεία των φαινομένων διάβρωσης	6
1.4.1 Ηλεκτροχημική φύση της διάβρωσης.....	6
1.4.2 Γαλβανικό Στοιχείο	6
1.4.3 Πολούμενα και μη πολούμενα ηλεκτρόδια	7
1.4.4 Ηλεκτροχημική κινητική	9
1.4.5 Κινητική της διάβρωσης	11
1. 5 Προστασία από την διάβρωση.....	13
1. 6 Βιβλιογραφία 1 ^{ου} κεφαλαίου.....	18
Κεφάλαιο 2	19
Το αλουμίνιο και τα κράματά του	
2. 1 Το αλουμίνιο	19
2. 2 Τα κράματα του αλουμινίου	19
2.2.1 Γενικά Στοιχεία	19
2.2.2 Ονοματολογία κραμάτων του αλουμινίου	20
2.2.3 Κράματα διαμόρφωσης του αλουμινίου.....	21
2.3 Η διάβρωση στο αλουμίνιο και τα κράματά του.....	23
2.3.1 Παθητικό στρώμα οξειδίου.....	23
2.3.2 Μορφές διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του.....	24
2.3.3 Η διάβρωση στο κράμα του αλουμινίου AA 2024 – T3.....	31
2.4 Βιβλιογραφία 2 ^{ου} κεφαλαίου	32

Κεφάλαιο 3	33
Η τεχνική λύματος – πηκτής (Sol – Gel)	33
3.1. Εισαγωγικά στοιχεία	33
3.2. Ανάλυση της τεχνικής Sol – gel.....	34
3.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής	36
3.4. Βιβλιογραφία 3 ^{ου} κεφαλαίου.....	37
Κεφάλαιο 4	38
Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	38
4.1. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	38
4.1.1. Εισαγωγή	38
4.1.2. Αρχή λειτουργίας	38
4.1.3. Προετοιμασία δείγματος	40
4.1.4. Εφαρμογές	40
4.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT – IR).....	41
4.2.1. Βασικές αρχές.....	41
4.2.2. Φασματομέτρα υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier	42
4.2.3. Προετοιμασία δειγμάτων	43
4.2.4. Ερμηνεία φασμάτων υπερύθρου	44
4.3. Φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS)	46
4.4. Νανοσκληρομέτρηση (Nanoindentation)	49
4.4.1. Βασικές αρχές.....	49
4.4.2. Καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης	50
4.4.3. Μέτρο ελαστικότητας E και σκληρότητα H	51
4.5. Βιβλιογραφία 4 ^{ου} κεφαλαίου	53
Κεφάλαιο 5	54
Αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις παραγόμενες με την τεχνολογία sol gel	54
5.1 Εισαγωγή	54
5.2 Sol – gel επιστρώσεις και προστασία κατά της διάβρωσης	54
5.3 Κατηγορίες sol – gel επιστρώσεων για αντιδιαβρωτική προστασία	56
5.3.1 Ανόργανες sol – gel επιστρώσεις για αντιδιαβρωτική προστασία.....	56
5.3.2 Υβριδικές sol – gel επιστρώσεις για αντιδιαβρωτική προστασία	57
5.3.3 Νανοδομημένες sol – gel επιστρώσεις και επιστρώσεις με αναστολείς διάβρωσης για αντιδιαβρωτική προστασία	59
5.4 Τεχνικές εναπόθεσης sol – gel επιστρώσεων.....	60

5.4.1 Εισαγωγή	60
5.4.2 Η τεχνική εναπόθεσης με εμβάπτιση (dip coating).....	60
5.5 Εκτίμηση αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των sol – gel επιστρώσεων με Φασματοσκοπία Σύνθετης Ηλεκτροχημικής Αντίστασης EIS	62
5.5.1 Εισαγωγή.....	62
5.5.2 Εκτίμηση αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των sol – gel επιστρώσεων με EIS.....	62
5.5.3 Φάσματα EIS για sol – gel επιστρώσεις στο κράμα AA 2024 - T3	67
5.6 Βιβλιογραφία 5 ^{ου} κεφαλαίου.....	71
Κεφάλαιο 6	72
Εισαγωγή πειραματικού μέρους	72
6.1 Επιλογή συστήματος μελέτης	72
6.2 Βιβλιογραφία 6 ^{ου} κεφαλαίου.....	74
Κεφάλαιο 7	75
Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου μολυβδαινίου (CeMo).....	75
7.1 Σύνθεση νανοδοχείων CeMo	75
7.2 Χαρακτηρισμός νανοδοχείων CeMo	76
7.3 Πλήρωση των νανοδοχείων CeMo με τον αναστολέα διάβρωσης MBT	77
7.4 Βιβλιογραφία 7 ^{ου} κεφαλαίου.....	80
Κεφάλαιο 8	81
Σύνθεση και χαρακτηρισμός sol – gel επιστρώσεων στο AA 2024 - T3	81
8.1 Εισαγωγή	81
8.2 Πειραματική διαδικασία	81
8.3 Χαρακτηρισμός των επιστρώσεων	82
8.3.1. Μελέτη των επιστρώσεων με SEM/EDX ανάλυση.....	82
8.3.2. Μελέτη των επιστρώσεων με φασματοσκοπία υπέρυθρου FT – IR...87	
8.3.3. Μελέτη νανομηχανικών και νανοτριβολογικών ιδιοτήτων των επιστρώσεων.....	90
8.4. Μελέτη της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των sol - gel επιστρώσεων	94
8.4.1. Οπτική παρατήρηση	94
8.4.2. Μελέτη με SEM/EDX ανάλυση	95

8.4.3. Φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης EIS	97
8.5. Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας ξήρανσης στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες της sol gel επίστρωσης	114
8.6. Βιβλιογραφία 8 ^{ου} κεφαλαίου.....	117
Κεφάλαιο 9	119
Συμπεράσματα.....	119

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΔΙΑΒΡΩΣΗ

1.1. Ορισμός

Ως **διάβρωση** (corrosion) ορίζεται (κατά ISO 8040 του 1986) η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος, που αυτά αποτελούν τμήμα του. Υπό ευρύτερη έννοια ο όρος διάβρωση χρησιμοποιείται και για μη μεταλλικά υλικά. Η φύση της διάβρωσης είναι κυρίως ηλεκτροχημική, και είναι αυθόρμητο φαινόμενο. Η διάβρωση των μετάλλων σε υδατικά περιβάλλοντα είναι ηλεκτροχημικής φύσης καθότι περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων [1].

1.2. Είδη διάβρωσης

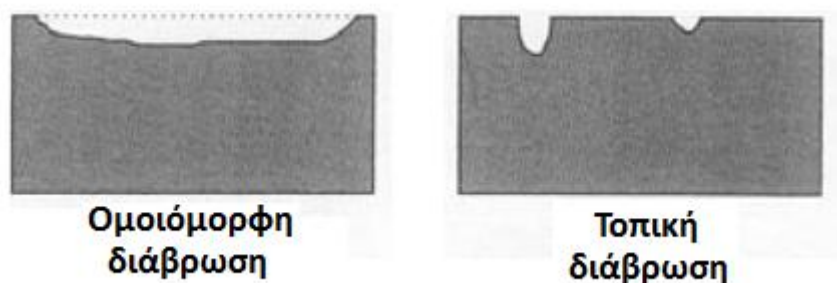
Δεν υπάρχει ενιαία συστηματική κατάταξη των τύπων της διάβρωσης στη βιβλιογραφία διότι δεν χρησιμοποιούνται πάντοτε τα ίδια κριτήρια κατάταξης. Κατά συνέπεια τα είδη και οι μορφές της διάβρωσης δεν ταξινομούνται με έναν και μοναδικό τρόπο.

Καταρχάς η διάβρωση μπορεί να ταξινομηθεί **με κριτήριο την φύση του διαβρωτικού περιβάλλοντος** στο οποίο λαμβάνει χώρα το φαινόμενο. Η ίδια η διαφοροποίηση του διαβρωτικού περιβάλλοντος δεν είναι αυτή που καθορίζει την πραγματοποίηση ή όχι του φαινομένου της διάβρωσης, λόγω όμως της διαφορετικής επίδρασης που έχουν οι συνθήκες του εκάστοτε διαβρωτικού περιβάλλοντος στα χαρακτηριστικά της διάβρωσης (ταχύτητα, ρυθμός, αποτέλεσμα, συνέπειες κλπ) υπάρχει η ακόλουθη ταξινόμηση [1]:

- **Υγρή διάβρωση ή απλώς διάβρωση:** Η υγρή διάβρωση λαμβάνει χώρα παρουσία υδατικού διαλύματος ή υγρασίας.
- **Ξηρή Διάβρωση ή οξείδωση:** Αναφέρεται στη διάβρωση που λαμβάνει χώρα απουσία υγρού στοιχείου σε ξηρό αέριο περιβάλλον. Το συγκεκριμένο είδος προκαλείται από ατμούς και αέρια και συνήθως κάτω από υψηλές θερμοκρασίες.

Η διάβρωση επίσης μπορεί να χωριστεί σε δύο μεγάλες κατηγορίες, στην διάβρωση που λαμβάνει χώρα **με και χωρίς μηχανική καταπόνηση**. Το καθένα από τα δύο αυτά είδη περιλαμβάνει περισσότερους από έναν τύπους διάβρωσης.

Με κριτήριο τη γεωμετρική κατανομή της διάβρωσης στην επιφάνεια χωρίς μηχανική καταπόνηση διακρίνουμε δύο τύπους, **την ομοιόμορφη ή γενική** (uniform, general corrosion) αν στην επιφάνεια του μετάλλου ή του κράματος δημιουργείται ένα περίπου ομοιόμορφο στρώμα προϊόντος διάβρωσης (όπως π.χ. στην αμαύρωση) ή όταν πραγματοποιείται μία περίπου ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας (η ταχύτητα διάβρωσης είναι σταθερή σε όλη την επιφάνεια), και **την τοπική διάβρωση** (localized corrosion) όταν η προσβολή είναι εντοπισμένη σε ορισμένες περιοχές της επιφάνειας δηλαδή υπάρχουν διαφορετικές ταχύτητες διάβρωσης στην επιφάνεια [1].



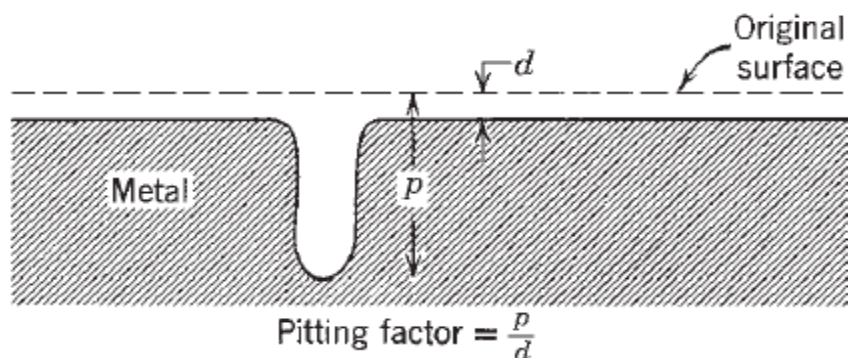
Εικόνα 1.1 : Ομοιόμορφη και τοπική διάβρωση

Παρακάτω γίνεται μία συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση των κυριότερων ειδών διάβρωσης:

Γαλβανική διάβρωση (galvanic corrosion). Η γαλβανική διάβρωση αποτελεί μία ηλεκτροχημική δράση η οποία λαμβάνει μέρος όταν ένα μέταλλο έρχεται σε ηλεκτρική επαφή με ένα άλλο ευγενέστερο μέταλλο, όταν αυτά βυθίζονται στο ίδιο διαβρωτικό μέσο αποκαλούμενο ως ηλεκτρολύτη. Έτσι, δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο, αναπτύσσεται ηλεκτρικό δυναμικό μεταξύ των δύο μετάλλων και δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα με αποτέλεσμα να εμφανίζεται το φαινόμενο της διάβρωσης. Το λιγότερο ευγενές μέταλλο το οποίο αποτελεί την άνοδο και είναι και το λιγότερο ανθεκτικό θα διαβρωθεί, ενώ το ευγενέστερο μέταλλο το οποίο αποτελεί την κάθοδο και είναι και το πιο ανθεκτικό θα προστατευθεί. Το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης επηρεάζεται σημαντικά από την ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων [2].

Σημειακή διάβρωση ή διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion). Στην περίπτωση αυτή η διάβρωση περιορίζεται σε ορισμένα μόνο σημεία, αλλά η ταχύτητα της διάβρωσης στα σημεία αυτά είναι μεγάλη. Το βάθος των οπών

ποικίλει, και συχνά εκφράζεται από τον παράγοντα βελονισμών (pitting factor), ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της βαθύτερης διείσδυσης των οπών στο μέταλλο προς τη μέση διείσδυση όπως αυτή καθορίζεται από την απώλεια μάζας του δοκιμίου (εικόνα 1.2).



Εικόνα 1.2: Αναπαράσταση της οπής σε σχέση με την μέση διείσδυση στο μέταλλο και ορισμός του παράγοντα βελονισμού (pitting factor) [8]

Ο τύπος αυτός της διάβρωσης έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς στα σημεία που συμβαίνει δημιουργούνται οπές οι οποίες σε ορισμένες περιπτώσεις διαπερνούν όλο το πάχος του μετάλλου, οδηγώντας σε αχρήστευση όλη την μεταλλική κατασκευή. Τα σημεία στα οποία δημιουργούνται οπές μπορεί να είναι ασυνέχειες σε προστατευτικές επικαλύψεις ή στα παθητικά στρώματα οξειδίων που σχηματίζονται στις επιφάνειες ορισμένων μετάλλων (αλουμίνιο, τιτάνιο, ανοξείδωτους χάλυβες κ.α.). Το είδος αυτό της διάβρωσης συχνά σχετίζεται και εμφανίζεται παράλληλα και με άλλα είδη διάβρωσης [1, 3 – 5].

Περικρυσταλλική διάβρωση (intergranular corrosion). Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι μία μορφή τοπικής διάβρωσης κατά μήκος των ορίων των κόκκων του μετάλλου και οφείλεται στην παρουσία σωματιδίων κατακρημνίσεων στην περιοχή αυτή. Τα σωματίδια αυτά (μεσομεταλλικές ενώσεις) έχουν διαφορετικό δυναμικό από αυτό της μήτρας με αποτέλεσμα την δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων. Αποτελεί επικίνδυνη μορφή διάβρωσης επειδή οι συνεκτικές δυνάμεις μεταξύ των κόκκων μπορεί να είναι πολύ μικρές για να ανθίστανται στις εφελκυστικές τάσεις, η σκληρότητα του υλικού ελαττώνεται σε μεγάλο βαθμό και απότομα και μπορεί να συμβεί θραύση χωρίς να προϋπάρχει κανενός είδους προειδοποίηση [1, 3].

Εκλεκτική διάβρωση (selective leaching). Η εκλεκτική διάβρωση εμφανίζεται κυρίως στην περίπτωση των κραμάτων (στερεών διαλυμάτων) όπου το ένα μέταλλο (συνήθως το κραματικό στοιχείο) απομακρύνεται από το κράμα. Αυτός είναι και ο λόγος που αυτό το είδος της διάβρωσης είναι γνωστό και ως “**αποκραματοποίηση**” (dealloying). Το μέταλλο που διαβρώνεται είναι το λιγότερο ευγενές, ενώ το

υπόλοιπο τμήμα του κράματος διατηρεί τη μεταλλική του μορφή (παραμένει ως πορώδης σκελετός), με ταυτόχρονη υποβάθμιση της μηχανικής του αντοχής. Η αντοχή των κραμάτων σε αυτού του είδους τη διάβρωση εξαρτάται από τη σύνθεση τους και αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του ευγενέστερου συστατικού [1, 4 – 5].

Διάβρωση με σχισμές (crevice corrosion). Αυτό το είδος της διάβρωσης εμφανίζεται συνήθως σε στενές σχισμές μεταξύ διαφορετικών ή μεταξύ ενός μεταλλικού και ενός μη μεταλλικού υλικού. Εμφανίζεται σε σημεία όπως για παράδειγμα σε συνδέσεις μετάλλων κάτω από φλάντζες, κάτω από βίδες, αλλά και σε σημεία μεταλλικών επιφανειών που καλύπτονται από διάφορες αποθέσεις. Κοινό χαρακτηριστικό των σημείων αυτών είναι ο ελλιπής αερισμός στο εσωτερικό αυτών των εσοχών. Η βαθμίδωση στην συγκέντρωση του οξυγόνου μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού της σχισμής οδηγεί στον σχηματισμό γαλβανικού κελιού διαφορικού αερισμού προκαλώντας διάβρωση στο μέταλλο. Τα αποτελέσματα της διάβρωσης σχισμών ποικίλουν και εξαρτώνται κυρίως από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της περιοχής που γίνεται η προσβολή καθώς και από το διαβρωτικό περιβάλλον (για παράδειγμα η παρουσία υδρατμών εντός της σχισμής οδηγεί σε εντονότερα αποτελέσματα) [3].

Διάβρωση εξαιτίας τάσεων (stress corrosion). Η διάβρωση λόγω επιβολής τάσεων προκαλεί απότομη κατάρρευση υλικού σε μερικά κραματικά συστήματα των πιο γνωστών κατασκευαστικών μετάλλων. Για να συμβεί αυτό πρέπει να υπάρχουν παράλληλα τρεις παράγοντες: Μεταλλουργική δομή που υπόκειται διάβρωση, εφελκυστικές τάσεις και διαβρωτικό περιβάλλον. Αν κάποιος από τους παραπάνω παράγοντες ελαχιστοποιηθεί η κατάρρευση με διάβρωση λόγω επιβολής τάσεων δεν θα συμβεί [3].

Σπηλαιώδη διάβρωση (cavitation erosion). Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι καθαρά μηχανικό. Σε αυτή την περίπτωση δημιουργούνται εσοχές, σπήλαια, κρατήρες από τοπική εξάχνωση υλικού, εξαιτίας δημιουργίας υποπίεσης. Τέτοιες συνθήκες δημιουργούνται σε περιστρεφόμενα πτερύγια αντλιών, έλικες πλοίων και αεροπλάνων [1].

1.3. Θερμοδυναμική θεώρηση της διάβρωσης

Τα περισσότερα μέταλλα βρίσκονται στην φύση υπό μορφή ενώσεων. Για την μετατροπή τους στη μεταλλική μορφή απαιτείται δαπάνη ενέργειας (μέσω αναγωγικών δράσεων), μέρος της οποίας παραμένει στα μέταλλα με μορφή εντροπίας (ΔS) και ελεύθερης ενέργειας (ΔF), με αποτέλεσμα τα μέταλλα να αποκτούν μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια ($\Delta U = \Delta F + T\Delta S$) από αυτήν του αρχικού μεταλλεύματος. Κατά συνέπεια σύμφωνα με τον 2^ο θερμοδυναμικό νόμο τα μέταλλα τείνουν να υποβιβαστούν ενεργειακά κατά την μετατροπή τους από την μεταλλική στην ιοντική τους μορφή. Το αυθόρμητο του φαινομένου της διάβρωσης αποδεικνύεται και με όρους της Χημικής Θερμοδυναμικής. Αποδεικνύεται ότι η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας Gibbs ΔG (σε συνθήκες 25^ο C και 1atm) λαμβάνει αρνητική τιμή για τα περισσότερα μέταλλα και κράματα. Κάθε μέταλλο έχει διαφορετική προδιάθεση για διάβρωση στις ίδιες συνθήκες, και αυτό φαίνεται από την διαφορετική τιμή που λαμβάνει η ΔG για κάθε μέταλλο ή κράμα. Όσο πιο μεγάλη απόλυτη τιμή λαμβάνει (δηλαδή όσο πιο αρνητικό γίνεται) τόσο μεγαλύτερη τάση έχει για να διαβρωθεί.

Σύμφωνα με την θεωρία του Wagner, μεταξύ όλων των μετάλλων ή των κραμάτων και οπουδήποτε είδους διαβρωτικού περιβάλλοντος δημιουργείται αυθόρμητα γαλβανικό στοιχείο με ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Καθώς το μέταλλο οξειδώνεται, αυτό θα αποτελεί την άνοδο (αρνητικός πόλος) και το διαβρωτικό περιβάλλον την κάθοδο (θετικός πόλος). Τα δυναμικά που δημιουργούνται, μετρήθηκαν για διάφορα μέταλλα, σε συνήθη θερμοκρασία και πίεση, απουσία υγρασίας και απουσία αταξιών δομής (μετά από ανόπτηση και ηλεκτρολυτική λείανση της επιφάνειας) και βρέθηκαν μεταξύ 250 – 350 mV, ενώ χωρίς αυτές τις επεξεργασίες βρέθηκε μεταξύ 320 – 450 mV. Η ενίσχυση του δυναμικού που παρατηρείται οφείλεται στην δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων που δημιουργούνται στην επιφάνεια των μετάλλων ή των κραμάτων. Τα εν λόγω γαλβανικά στοιχεία μπορεί να οφείλονται σε πρόσμιξη ανοδικότερου ή καθοδικότερου μετάλλου, σε μη μεταλλικές ακαθαρσίες, σε γεωμετρικές ή ενδόκοκκες αταξίες δομής κλπ. Το ολικό δυναμικό που δημιουργείται ανάμεσα στο μέταλλο ή το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον και ενισχύεται με οποιονδήποτε από τους τρόπους που προαναφέρθηκαν καλείται **δυναμικό διάβρωσης**. Το δυναμικό της διάβρωσης μπορεί ακόμη να ενισχυθεί σημαντικά από την παρουσία υγρασίας [1].

Το κανονικό δυναμικό, E_0 , του ημιστοιχείου (όπως αυτό ορίζεται στην επόμενη παράγραφο) που αποτελείται από το μέταλλο εμβαπτισμένο σε κανονικό διάλυμα ιόντων του σε 25^ο C συνδέεται με την μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενθαλπίας Gibbs ΔG^0 μέσω της σχέσης (1.1):

$$\Delta G^0 = - E^0 z F \quad (1.1)$$

Όπου z ο αριθμός των εναλλασσόμενων ηλεκτρονίων ανά ιόν και F ο αριθμός Faraday [1].

1.4. Ηλεκτροχημεία των φαινομένων διάβρωσης

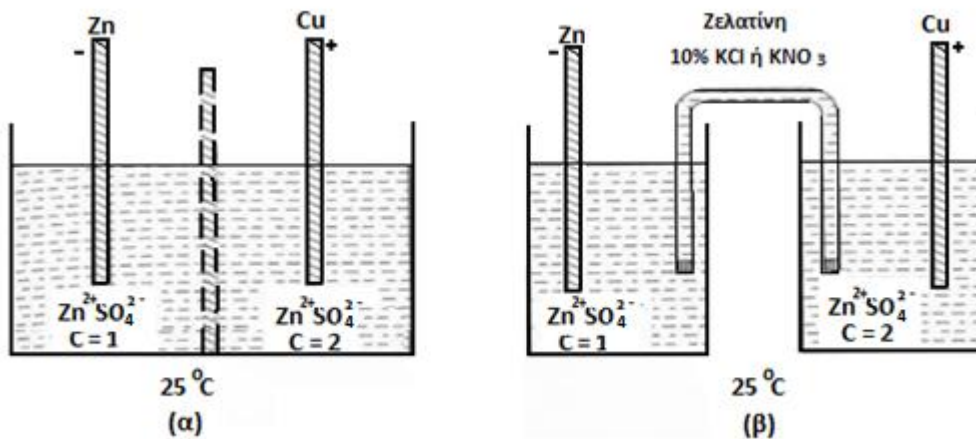
1.4.1 Ηλεκτροχημική φύση της διάβρωσης

Η διάβρωση των μετάλλων σε υδατικά περιβάλλοντα είναι ηλεκτροχημικής φύσης καθότι περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων. Πιο συγκεκριμένα όταν ένα μέταλλο βρεθεί μέσα σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, αυτό παρουσιάζει την τάση να υποβαθμιστεί ενεργειακά, και οξειδώνεται προς μεταλλοκατιόντα. Οπότε κατιόντα του μετάλλου εγκαταλείπουν το μεταλλικό πλέγμα και μεταπηδούν στον ηλεκτρολύτη. Συνεπώς κατά την ηλεκτροδιάλυση το μέταλλο χάνοντας ιόντα φορτίζεται αρνητικά και το γύρω του διάλυμα θετικά, δημιουργώντας μία ηλεκτρικά φορτισμένη διεπιφάνεια η οποία ονομάζεται **ηλεκτρική διπλοστοιβάδα**. Ένα απλουστευμένο μοντέλο για την ηλεκτρική διπλοστοιβάδα, στην πλευρά του ηλεκτρολύτη και στην διαχωριστική επιφάνεια των δύο φάσεων υπάρχει μονομοριακό στρώμα ιόντων με φορτίο αντίθετο εκείνου, το οποίο υπάρχει στο μέταλλο. Κατά συνέπεια, η δομή της διπλοστοιβάδας είναι ανάλογη με την δομή πυκνωτή με επίπεδες πλάκες. Λόγω της σχηματιζόμενης ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας δημιουργείται μία διαφορά δυναμικού η οποία καλείται **απόλυτο δυναμικό του ηλεκτροδίου**, το οποίο όμως δεν μπορεί να μετρηθεί απευθείας. Για αυτό, το προς μέτρηση ηλεκτρόδιο συνδυάζεται με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, δηλαδή με ένα ηλεκτρόδιο του οποίου η διαφορά με το διάλυμα θεωρείται γνωστή. Τα δύο ηλεκτρόδια σχηματίζουν ένα γαλβανικό στοιχείο [1, 6 – 7].

1.4.2. Γαλβανικό στοιχείο

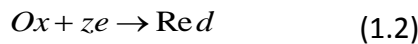
Ένα σύστημα το οποίο παράγει ηλεκτρική ενέργεια σαν αποτέλεσμα χημικών ή σπανιότερα φυσικών μετατροπών καλείται **γαλβανικό στοιχείο**.

Ένα γαλβανικό στοιχείο αποτελείται από ένα ή δύο λουτρά που περιέχουν ουσίες που ανήκουν στους ιοντικούς αγωγούς (αγωγοί δεύτερου είδους) και από δύο ηλεκτρόδια τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των ηλεκτρονικών αγωγών (αγωγοί πρώτου είδους) τα οποία είναι βυθισμένα είτε σε κοινό λουτρό είτε σε διαφορετικά λουτρά (εικόνα 1.3). Στην περίπτωση των δύο λουτρών, αυτά είτε χωρίζονται μεταξύ τους με πορώδες διάφραγμα είτε τα λουτρά συνδέονται μεταξύ τους με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο. Το σύστημα κάθε ηλεκτροδίου με το λουτρό που το περιβάλλει καλείται **ημιστοιχείο** ή απλώς **ηλεκτρόδιο**.



Εικόνα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση γαλβανικού στοιχείου (α) με διάφραγμα και (β) με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο

Κανονικό δυναμικό, E° , ενός ημιστοιχείου καλείται το δυναμικό εκείνου του ημιστοιχείου που αποτελείται από το μέταλλο εμβαπτισμένο σε διάλυμα ιόντων του μετάλλου ενεργότητας ίσης με την μονάδα σε θερμοκρασία 25°C . Το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου στο οποίο συμβαίνει η αναγωγική δράση :



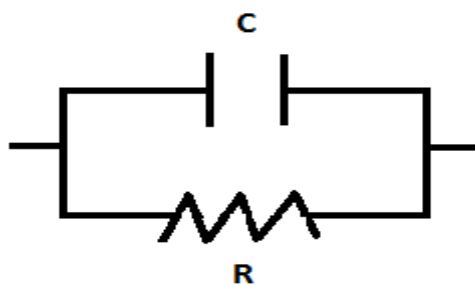
συνδέεται με το κανονικό δυναμικό E° μέσω της εξίσωσης του Nernst :

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}} \quad (1.3)$$

όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία σε K , z ο αριθμός των ανταλασσομένων ηλεκτρονίων ανά ιόν, F ο αριθμός Faraday και α_{ox} , α_{red} οι ενεργότητες της οξειδωμένης και της ανηγμένης μορφής του μετάλλου στο διάλυμα [6].

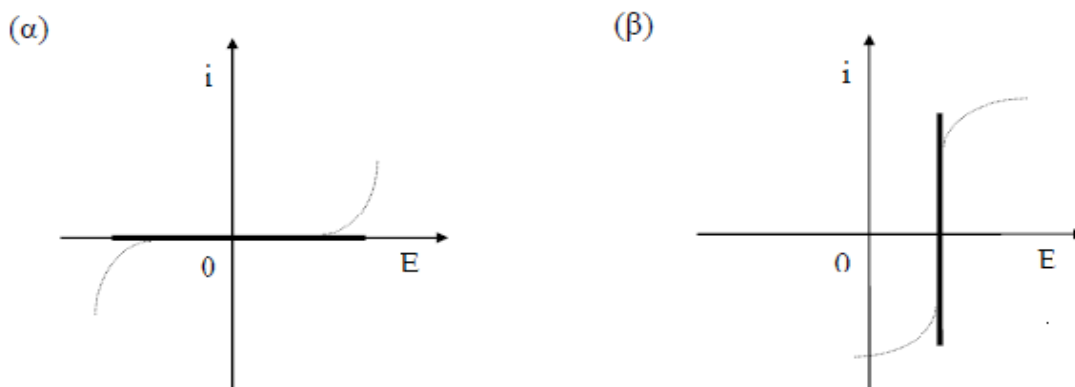
1.4.3. Πολούμενα και μη πολούμενα ηλεκτρόδια

Μία διεπιφάνεια μετάλλου – διαλύματος μπορεί να παρασταθεί ηλεκτρικά από το απλουστευμένο ισοδύναμο κύκλωμα ενός πυκνωτή χωρητικότητας C (που παριστά την χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας) και μιας αντίστασης R , σε παράλληλη σύνδεση (εικόνα 1.4).



Εικόνα 1.4: Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα μίας ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας [6].

Ως **ιδανικά πολωμένο ηλεκτρόδιο** χαρακτηρίζεται ένα σύστημα ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη όπου η ωμική αντίσταση είναι πολύ μεγάλη ($R \rightarrow \infty$), και συνεπώς δεν είναι δυνατή η διέλευση φορτίου από την μία φάση στην άλλη ή γίνεται με απείρως μικρή ταχύτητα, ανεξάρτητα από το δυναμικό που εφαρμόζεται σε αυτό. Το ηλεκτρόδιο αυτό συμπεριφέρεται ως πυκνωτής χωρίς διαρροές και έχει την δυνατότητα να αυξομειώνει τη χωρητικότητά του ανάλογα με το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Αντίθετα ως **ιδανικά μη πολωμένο ηλεκτρόδιο** χαρακτηρίζεται το σύστημα ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη όπου η αντίσταση είναι πολύ μικρή ($R \rightarrow 0$) και συνεπώς όταν περάσει ποσότητα φορτίου (ρεύματος), συμβαίνουν ταχύτατα φαινόμενα που αποκαθιστούν την ισορροπία και έτσι το δυναμικό του παραμένει πρακτικά αμετάβλητο. Οι καμπύλες ρεύματος – δυναμικού για ιδανικά πολωμένο και μη πολωμένο ηλεκτρόδιο παρουσιάζονται στην εικόνα 1.5 που ακολουθεί [6].



Εικόνα 1.5: Καμπύλες ρεύματος – δυναμικού για (α) πολούμενα και (β) μη πολούμενα ηλεκτρόδια [6]

1.4.4. Ηλεκτροχημική κινητική

Ένα ηλεκτρόδιο βρίσκεται σε **κατάσταση ηλεκτροχημικής ισορροπίας** όταν οι ταχύτητες των δύο αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου, αναγωγής και οξειδωσης (άρα και οι αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος) είναι ίσες. Η αριθμητική τιμή των δύο ίσων πυκνοτήτων ρεύματος στην κατάσταση ισορροπίας ονομάζεται πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, j_0 , και χαρακτηρίζει κάθε διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – διαλύματος σε ισορροπία. Δηλαδή στην ισορροπία ισχύει :

$$-j_c = j_a = j_0 \quad (1.4)$$

Στην κατάσταση ισορροπίας η συνολική (καθαρή) πυκνότητα ρεύματος που διέρχεται από το ηλεκτρόδιο μηδέν ($j=0$). Το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου, το οποίο βρίσκεται σε κατάσταση ηλεκτροχημικής ισορροπίας καλείται **δυναμικό ισορροπίας, E_{eq}** . Στις περισσότερες όμως ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, όταν κάποιο στάδιο παρεμποδίζεται στην διεξαγωγή του, το εφαρμοζόμενο δυναμικό στο ηλεκτρόδιο πρέπει να υπερβεί λίγο ή πολύ το αντίστοιχο δυναμικό ισορροπίας E_{eq} , για να διεξαχθεί τελικά η αντίδραση μεταφοράς φορτίου και να περάσει ρεύμα από την διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος. Στο ηλεκτρόδιο διεξάγεται μία μη αντιστρεπτή αντίδραση, ενώ η διαφορά του δυναμικού ισορροπίας του ηλεκτροδίου, E_{eq} , από το εφαρμοζόμενο ελάχιστο δυναμικό, E , που είναι απαραίτητο για να αρχίσει η διεξαγωγή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης ονομάζεται **υπέρταση η**

$$\eta = E - E_{eq} \quad (1.5)$$

Ανάλογα με το ποιο είναι το στάδιο το οποίο παρεμποδίζεται στην διεξαγωγή του (βραδύ στάδιο), έχουμε την **υπέρταση μεταφοράς φορτίου ή ενεργοποίησης** (όταν το βραδύ στάδιο είναι η αντίδραση μεταφοράς φορτίου), την **υπέρταση αντιδράσεως** (όταν το βραδύ στάδιο είναι κάποια άλλη χημική αντίδραση) και την **υπέρταση διαχύσεως ή συγκέντρωσης** (όταν το βραδύ στάδιο είναι η διάχυση των προϊόντων αντιδρώντων ή των αντιδρώντων από ή προς την διεπιφάνεια). Συχνά αντί του όρου υπέρταση, στην βιβλιογραφία χρησιμοποιείται και ο όρος **πόλωση**.

Σε συνθήκες μη ισορροπίας ($j_c \neq j_a$), από το ηλεκτρόδιο θα διέρχεται καθαρό ρεύμα που δίνεται από την διαφορά μεταξύ της πυκνότητας του ρεύματος οξειδωσης j_a και της πυκνότητας του ρεύματος αναγωγής j_c , δηλαδή:

$$j = j_a - j_c \quad (1.6)$$

Η πυκνότητα του καθαρού ρεύματος, j , συνδέεται με την υπέρταση μεταφοράς φορτίου, η_α , μέσω της εξίσωσης **Butler-Volmer**:

$$j = j_0 \left[e^{\frac{aF\eta_\alpha}{RT}} - e^{-\frac{(1-a)F\eta_\alpha}{RT}} \right] \quad (1.7)$$

Στην παραπάνω εξίσωση το α ονομάζεται συντελεστής μεταφοράς, λαμβάνει τιμές από 0 έως 1 και είναι χαρακτηριστικό μέγεθος μιας δεδομένης αντίδρασης μεταφοράς φορτίου σε δεδομένη διεπιφάνεια. Το α ορίζει τι κλάσμα της υπερτάσεως επηρεάζει την ταχύτητα της καθοδικής (αναγωγικής) μεταφοράς φορτίου και το $(1-\alpha)$ της ανοδικής (οξειδωτικής) μεταφοράς φορτίου μέσα από την διεπιφάνεια.

Η υπέρταση, δηλαδή η απομάκρυνση του δυναμικού από το δυναμικό ισορροπίας ηλεκτροδίου-διαλύματος, αυξάνει το ρεύμα προς την μία κατεύθυνση και το μειώνει προς την άλλη.

Η εξίσωση Butler-Volmer για μικρές τιμές υπερτάσεως ($|\eta_\alpha| < RT/F$) λαμβάνει την μορφή:

$$j = \frac{j_0 F \eta}{RT} \quad (1.8)$$

δηλαδή η πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική συνάρτηση της υπερτάσεως, όπως και στις ωμικές αντιστάσεις, το ρεύμα είναι γραμμική συνάρτηση της διαφοράς δυναμικού.

Για μεγάλες τιμές υπερτάσεως ($|\eta_\alpha| > RT/F$) από την εξίσωση Butler-Volmer προκύπτει η πυκνότητα ρεύματος είναι εκθετική συνάρτηση της υπερτάσεως ή ισοδύναμα η υπέρταση αποτελεί γραμμική συνάρτηση του λογαρίθμου της πυκνότητας του ρεύματος :

$$\eta_\alpha = -\frac{RT}{aF} \ln j_0 + \frac{RT}{aF} \ln j \quad \text{όταν } n_\alpha > 0 \text{ (ανοδική αντίδραση)} \quad (1.9)$$

$$\eta_\alpha = -\frac{RT}{(1-a)F} \ln j_0 + \frac{RT}{(1-a)F} \ln |j| \quad \text{όταν } n_\alpha < 0 \text{ (καθοδική αντίδραση)} \quad (1.10)$$

Και οι δύο παραπάνω εξισώσεις είναι της μορφής :

$$\eta = a + b \ln(j) \quad (1.11)$$

και είναι γνωστές ως εξισώσεις **Tafel** [7].

1.4.5. Κινητική της διάβρωσης

Η μέχρι τώρα ανάλυση αναφερόταν σε φαινόμενα υπέρτασης που συνόδευαν τη ροή ρεύματος μέσα από ένα απλό ηλεκτρόδιο, στην επιφάνεια του οποίου εξελισσόταν μία και μόνο οξειδοαναγωγική δράση. Στην πράξη όμως τα φαινόμενα υπέρτασης συνδέονται με συστήματα όπου δύο ή περισσότερες ηλεκτροχημικές δράσεις συμβαίνουν στο ίδιο ηλεκτρόδιο. Στην απλούστερη περίπτωση οι δράσεις μπορούν να συμβούν ανεξάρτητα η μία από την άλλη (μη ανταγωνιστικά) σε όλα τα σημεία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Τέτοια συστήματα καλούνται **μικτά ηλεκτρόδια** και έχουν ιδιαίτερη πρακτική σημασία ιδιαίτερα σε ζητήματα σχετικά με την διάβρωση των μετάλλων.

Ένα μέταλλο που με έκθεσή του σε ορισμένο διαβρωτικό περιβάλλον διαβρώνεται αντιστοιχεί σε ένα εσωτερικά βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο στο οποίο έχει αποκατασταθεί μία μόνιμη κατάσταση κατά την οποία όλη η επιφάνεια του μετάλλου βρίσκεται σε ένα σταθερό δυναμικό. Στην περίπτωση της διάβρωσης ενός μετάλλου, σύμφωνα με την θεωρία των μικτών δυναμικών, το φαινόμενο πραγματοποιείται όταν η δράση της οξείδωσης του μετάλλου συμβαίνει σε όλη την ηλεκτροδιακή διεπιφάνεια μετάλλου – περιβάλλοντος ταυτόχρονα και μη ανταγωνιστικά με μία δράση αναγωγής κάποιου οξειδωτικού του (υγρού) περιβάλλοντος.

Το δυναμικό ισορροπίας το οποίο αποκτά το μέταλλο αυθόρμητα όταν εκτεθεί σε διαβρωτικό περιβάλλον, απουσία ηλεκτρικών συνδέσεων ονομάζεται μικτό δυναμικό ή δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ή **δυναμικό διάβρωσης, E_{corr}** . Στο δυναμικό αυτό οι δύο ηλεκτροχημικές δράσεις (ανοδική και καθοδική) εξελίσσονται με την ίδια ένταση ρεύματος αλλά με αντίθετη φορά. Το δυναμικό διάβρωσης βρίσκεται μεταξύ των δυναμικών ισορροπίας της καθοδικής και της ανοδικής δράσης. Η τιμή του ανοδικού ή του καθοδικού ρεύματος ονομάζεται **ρεύμα διάβρωσης, I_{corr}** [6, 7].

Από τη σκοπιά της διάβρωσης η πόλωση ορίζεται ως η μεταβολή ή απόκλιση από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος εξαιτίας της διόδου ρεύματος:

$$\eta = E - E_{corr} \quad (1.12)$$

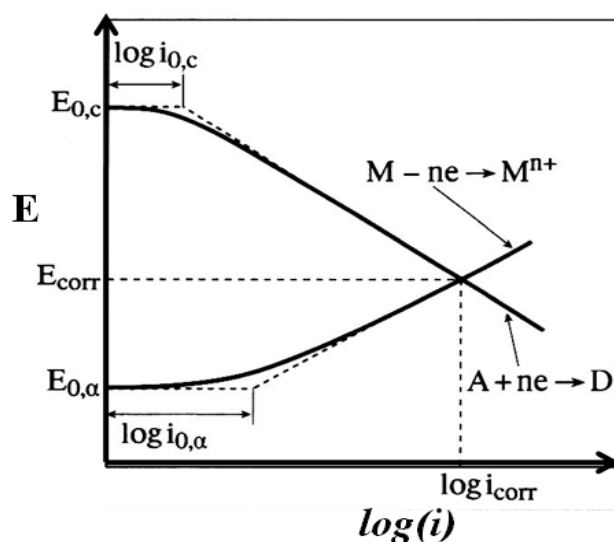
Οι πολώσεις ή οι υπερτάσεις είναι μέτρο των πεδησεων (παρεμποδίσεων) της εξέλιξης των ηλεκτροχημικών δράσεων εξαιτίας διαφόρων φαινομένων και επομένως σχετίζονται με τα επιμέρους στάδια (κινητική). Οι πεδησεις που αφορούν τη διάβρωση είναι κυρίως τρεις [7, 8]:

- Η πόλωση ή υπέρταση αντίστασης IR του κελλιού (ηλεκτρολύτης, κ.α.). Από ενεργειακή άποψη συνοδεύεται από απώλεια I^2R ως θερμότητα.

- Η πόλωση συγκέντρωσης ή διάχυσης που προκαλείται όταν μετά τη δίοδο του ρεύματος επί αρκετό χρόνο ή η συγκέντρωση των αντιδρώντων ελαττώνεται ή σχηματίζονται προϊόντα διάβρωσης πλησίον του ηλεκτροδίου. Η πόλωση συγκέντρωσης μπορεί να ερμηνευθεί δεχόμενοι τη δημιουργία ενός κελιού με διαφορετική συγκέντρωση που αντιτίθεται. Η πόλωση συγκέντρωσης ελέγχεται από τη διάχυση και μπορεί να μειωθεί με ανάδευση.

- Η υπέρταση ενεργοποίησης ή μεταφοράς φορτίου. Το στάδιο της πρόσληψης ηλεκτρονίων είναι βραδύ. Από τη πηγή (επιβαλλόμενη τάση) παρέχεται η ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης. Υπό ορισμένες συνθήκες η υπέρταση δίνεται από τη εξίσωση Tafel (εξίσωση 1.11)

Σύμφωνα με τα παραπάνω, στην περίπτωση της διάβρωσης, χρησιμοποιούνται μέθοδοι υπολογισμού του ρυθμού της μέσω της πόλωσης. Οι περισσότεροι παράγοντες που μπορούν να μελετηθούν με τη βοήθεια των διαγραμμάτων διάβρωσης ή **διαγραμμάτων Evans** (εικόνα 1.6). Τα διαγράμματα αυτά προκύπτουν γράφοντας στο ίδιο γράφημα τις τιμές των ανοδικών και καθοδικών τάσεων σε συνάρτηση με την τιμή του λογαρίθμου του ρεύματος.

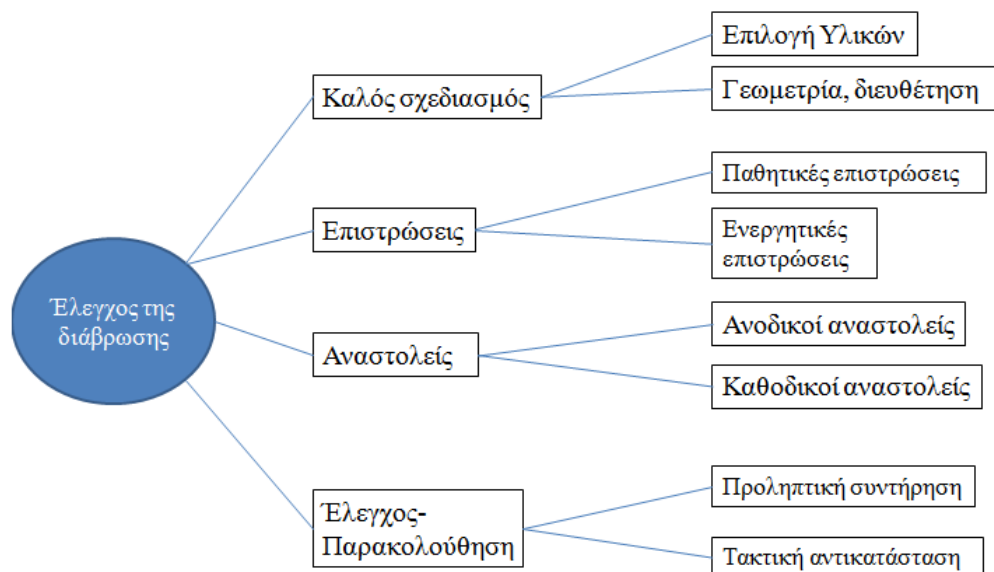


Εικόνα 1.6: Διάγραμμα Evans για τον προσδιορισμό της ταχύτητας και του δυναμικού διάβρωσης.

Το σημείο τομής των καμπυλών οξείδωσης και αναγωγής είναι το μόνο σημείο στο οποίο η συνολική ταχύτητα οξείδωσης γίνεται ίση με την συνολική ταχύτητα αναγωγής. Οπότε η τομή προσδιορίζει τόσο το δυναμικό, όσο και την ταχύτητα διάβρωσης [6 – 8].

1.5. Προστασία από την διάβρωση

Μόνο η απουσία ηλεκτρολύτη είναι ικανή να αποτρέψει τελείως το φαινόμενο της διάβρωσης. Κάτι τέτοιο όμως είναι πρακτικώς αδύνατο. Συνεπώς η προστασία από την διάβρωση συνίσταται σε μεθόδους που στοχεύουν στην επιβράδυνση του φαινομένου. Για την καταπολέμηση της διάβρωσης υπάρχουν τέσσερις γενικές στρατηγικές (βλ. εικόνα 1.7):



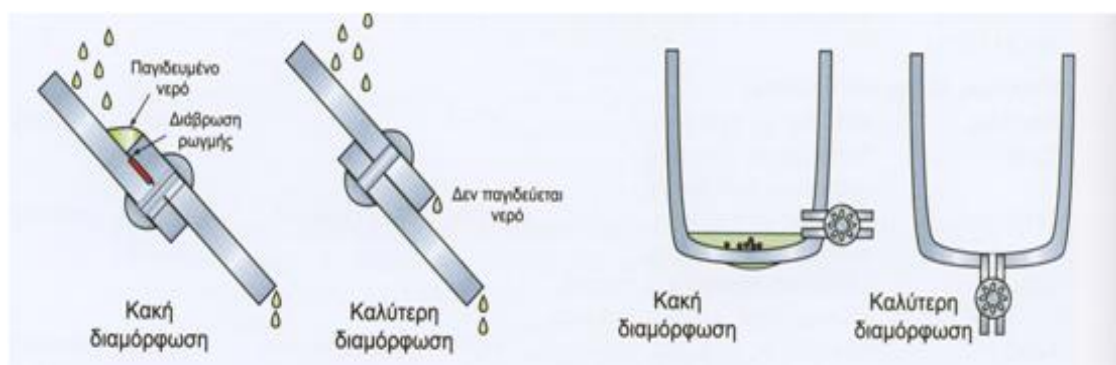
Εικόνα 1.7: Στρατηγικές για τον έλεγχο της διάβρωσης [9]

1) Συνετός σχεδιασμός, δηλαδή τεκμηριωμένη επιλογή υλικού, γεωμετρίας και διαμόρφωσης.

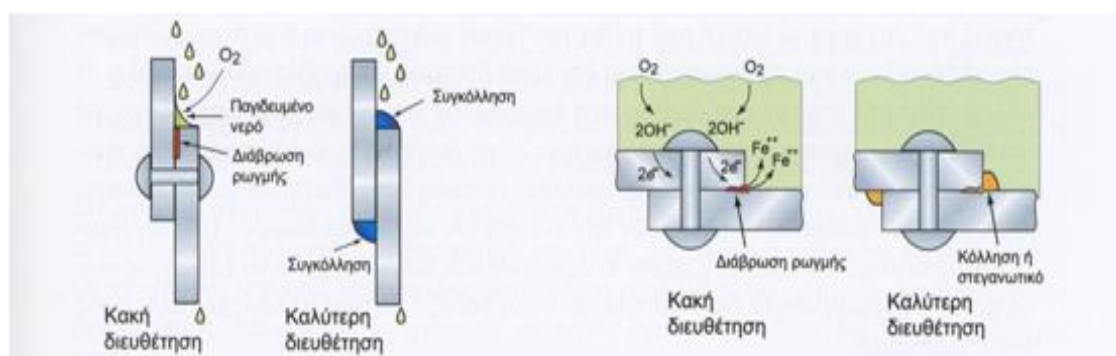
Η σωστή επιλογή υλικού συνίσταται στην επιλογή υλικού τόσο με βάση το διαβρωτικό περιβάλλον αφού η διάβρωση διαφορετικών υλικών στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον δύναται να εξελιχθεί με τελείως διαφορετικό ρυθμό, όσο και με βάση το κόστος του κάθε υλικού αφού μπορεί από οικονομικής άποψης να είναι αποδεκτή η αντικατάσταση ενός υλικού μετά από κάποιον συγκεκριμένο βαθμό διάβρωσης παρά η αρχική αγορά ενός υλικού με μεγαλύτερη ενεργή αντίσταση στην διάβρωση [9].

Όσον αφορά την γεωμετρία και την διαμόρφωση κατά τον σχεδιασμό μεταλλικών κατασκευών θα πρέπει να αποφεύγονται κατασκευές οι οποίες θα επιτρέπουν την παγίδευση υγρών (εικόνα 1.8) καθώς και την παρουσία ρωγμών στις κατασκευές, αφού οι ρωγμές δημιουργούν σημεία στα οποία μπορεί να παγιδευτεί υγρασία

καθώς και δημιουργούν σημεία για την δημιουργία κελιών διαφορικού αερισμού (εικόνα 1.9)[9].



Εικόνα 1.8: Οι αλλαγές στον σχεδιασμό με σκοπό την αποφυγή παγίδευσης υγρών μειώνουν τους ρυθμούς διάβρωσης [9].



Εικόνα 1.9: Αλλαγές στον σχεδιασμό για την αποφυγή της διάβρωσης ρωγμών [9].

Επιπλέον πρέπει να εξετάζεται η δυνατότητα καθοδικής προστασίας. Πιο συγκεκριμένα στην **καθοδική προστασία**, η μεταλλική επιφάνεια που πρόκειται να προστατευτεί καθίσταται καθοδική και αντιστοιχεί με πόλο γαλβανικού στοιχείου όπου υπάρχει η τάση να μην οξειδωθεί (διαβρωθεί). Ειδικότερα η καθοδική προστασία επιτυγχάνεται με δύο μεθόδους [8, 9]:

A) Στην καθοδική προστασία μιας μεταλλικής κατασκευής μέσω **εξωτερικής πηγής ρεύματος** η υπό προστασία κατασκευή συνδέεται με τον αρνητικό πόλο μιας πηγής συνεχούς ρεύματος κατάλληλης τάσης και μετατρέπεται σκόπιμα σε κάθοδο, σε σχέση με κατάλληλα ηλεκτρόδια (άνοδοι), που συνδέονται με τον θετικό πόλο της πηγής και τοποθετούνται στο έδαφος κοντά σε αυτή. Με τη συνδεσμολογία αυτή εξουδετερώνεται το δυναμικό διάβρωσης.

B) Στην καθοδική προστασία μέσω **θυσιαζόμενων ανόδων** η προς προστασία μεταλλική επιφάνεια συνδέεται αγώγιμα με κάποιο δραστικότερο μέταλλο. Με τον

τρόπο αυτό δημιουργείται ένα γαλβανικό στοιχείο, στο οποίο διαβρώνεται το δραστικότερο μέταλλο καθίσταται άνοδος και διαβρώνεται (θυσιαζόμενη άνοδος) ενώ το υπό προστασία μέταλλο κάθοδος και τελικά προστατεύεται. Παραδείγματα εφαρμογής της μεθόδου είναι η προστασία πλοίων με μεταλλικές πλάκες μαγνησίου Mg που προσκολλώνται στο σκαρί, ή η προστασία κυκλώματος ηλιακού θερμοσίφωνα με ηλεκτρόδια μαγνησίου Mg.

Τέλος θα πρέπει να γίνεται τέτοιος σχεδιασμός της μεταλλικής κατασκευής, ώστε να είναι δυνατή η επιθεώρηση και η συντήρησή της.

2) Προστατευτικές επιστρώσεις, οι οποίες μπορούν να είναι είτε παθητικές (δηλαδή η επικάλυψη απλώς εμποδίζει το διαβρωτικό μέσο) και ενεργητικές (όπου η επικάλυψη παρέχει προστασία ακόμα και όταν είναι ημιτελής) [9].

Πιο συγκεκριμένα οι επιστρώσεις λειτουργούν με τρεις τρόπους:

A) Οι παθητικές επιστρώσεις απομονώνουν το μέταλλο από το διαβρωτικό περιβάλλον. Επιστρώσεις όπως η επιχρωμίωση, η επινικέλωση, ή η επιχρύσωση είναι εγγενώς ανθεκτικές στην διάβρωση. Οι επιστρώσεις πολυμερών – βαφές και επιστρώσεις κόνεων – παρέχουν έναν ηλεκτρικά μονωτικό φλοιό που αποτρέπει τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις εμποδίζοντας την διέλευση των ηλεκτρονίων. Οι κεραμικές και υαλώδης επιστρώσεις βασίζονται στην εξαιρετική σταθερότητα των οξειδίων, των καρβιδίων και των νιτριδίων για να κλείσουν το μέταλλο σε ένα προστατευτικό κέλυφος. Οι παθητικές επιστρώσεις λειτουργούν μόνο αν είναι τέλειες, αφού αν γδαρθούν ή αναπτύξουν ρωγμές ή αποκολληθούν ξεκινάει η διάβρωση [8, 9].

Αξίζει να αναφερθούν ιδιαίτερα οι επιφανειακές κατεργασίες των μετάλλων καθώς και η ανοδική προστασία οδηγούν στον σχηματισμό παθητικών επιστρώσεων στην επιφάνεια των μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα:

Η **ανοδική προστασία** χρησιμοποιείται ως μέθοδος προστασίας κυρίως σε μέταλλα τα οποία έχουν την τάση να σχηματίζουν στην επιφάνειά τους προστατευτικό οξείδιο υπό ανοδικές συνθήκες. Στην ανοδική προστασία, η μεταλλική επιφάνεια που πρόκειται να προστατευτεί καθίσταται ανοδική όπου ναί μεν η τάση είναι να οξειδωθεί αλλά λόγω παθητικοποίησης (δημιουργία σταθερών οξειδίων) τελικά προστατεύεται. Ανοδική προστασία επιτυγχάνεται είτε με σύνδεση του προς προστασία μετάλλου με τον θετικό πόλο εξωτερικής πηγής ή με γαλβανική σύνδεση με ευγενέστερο μέταλλο [8 - 9].

Όσον αφορά τις **επιφανειακές κατεργασίες των μετάλλων** πρόκειται για μία σειρά επιφανειακών κατεργασιών (εναζώτωση, φωσφάτωση, ενανθάκωση κλπ.) που

οδηγούν στον σχηματισμό στην επιφάνεια των μετάλλων προστατευτικά επιστρώματα, αποτελούμενα από οξειδία ή από αδιάλυτα άλατα, με μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση [8 – 9].

Β) Οι ενεργές επιστρώσεις λειτουργούν ακόμη και σε περίπτωση βλάβης. Για παράδειγμα μέταλλα που βρίσκονται χαμηλά στην κλίμακα δυναμικού όπως ο ψευδάργυρος συμπεριφέρονται ως θυσιαζόμενη άνοδος επάνω στην επίστρωση συνεχίζοντας με αυτόν τον τρόπο να προσφέρει προστασία στο μέταλλο ακόμη και μετά την παρουσία ατελειών στην επίστρωση. Οι πολυμερείς επιστρώσεις μπορούν να λειτουργήσουν με αυτόν τον τρόπο με διασπορά σκόνης στο εσωτερικό τους. Διαφορετικά μπορούν να περιέχουν αναστολείς διάβρωσης, οι οποίοι θα διηθούνται στο διαβρωτικό μέσο, εξασθενίζοντας το δυναμικό του [9].

Γ) Οι αυτοπαραγόμενες επιστρώσεις βασίζονται σχεδόν πάντα στην δημιουργία κραμάτων σχεδόν πάντα με χρώμιο, αλουμίνιο, ή πυρίτιο, σε επαρκής συγκεντρώσεις ώστε να σχηματίζεται αυθόρμητα μία μεμβράνη Cr_2O_3 , Al_2O_3 , ή SiO_2 στην επιφάνεια του μετάλλου. Σε αυτή την περίπτωση, εάν γδαρθεί η μεμβράνη, σχηματίζεται πάλι αμέσως παρέχοντας ενεργή προστασία [9].

3) Αναστολείς διάβρωσης, πρόκειται για χημικές ουσίες που προστίθενται στο διαβρωτικό μέσο και επιβραδύνουν τον ρυθμό της αντίδρασης διάβρωσης.

Οι αναστολείς της διάβρωσης είναι χημικές ουσίες οι οποίες όταν προστίθενται στο διαβρωτικό περιβάλλον ενός υλικού ελαττώνουν τη ταχύτητα της διάβρωσής του. Οι αναστολείς συνήθως είναι ενεργοί σε μικρές συγκεντρώσεις και ο μηχανισμός της δράσης τους έχει διευκρινισθεί σε λίγες μόνον περιπτώσεις. Οι αναστολείς που χρησιμοποιούνται στη πράξη συνήθως περιέχουν περισσότερα του ενός δραστικά συστατικά. Οι αναστολείς επηρεάζουν τις μερικές αντιδράσεις στο μηχανισμό της ηλεκτροχημικής διάβρωσης (ανοδική διάλυση του μετάλλου ή καθοδική αναγωγή ενός οξειδωτικού μέσου) και συνεπώς χαρακτηρίζονται ως ανοδικοί ή καθοδικοί αντίστοιχα. Στην περίπτωση κατά την οποία επηρεάζουν και τις δύο μερικές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ως «μικτού τύπου». Ο χαρακτήρας των αναστολέων μπορεί να διευκρινισθεί με τη λήψη καμπυλών δυναμικού – πυκνότητας ρεύματος. Η ανοδική αναστολή συχνά αποδίδεται στη δημιουργία στοιβάδων που καλύπτουν την επιφάνεια του μετάλλου. Αν όμως η συγκέντρωση του αναστολέα δεν είναι επαρκής υφίσταται κίνδυνος τοπικής διάβρωσης. Αντίθετα στην περίπτωση της καθοδικής αναστολής δεν υπάρχει ο προηγούμενος κίνδυνος. Κατά συνέπεια σε περίπτωση χρησιμοποίησης ανοδικών αναστολέων επιβάλλεται προσεκτικός έλεγχος της συγκέντρωσής τους. Η επιλογή του κατάλληλου αναστολέα εξαρτάται τόσο από το διαβρωτικό περιβάλλον, όσο και από το προς προστασία υλικό [9].

4) Έλεγχος – παρακολούθηση, με προστατευτική συντήρηση ή τακτική αντικατάσταση.

Η τακτική επιθεώρηση επιτρέπει τον εντοπισμό ενδείξεων διάβρωσης. Στην συνέχεια μπορεί να ακολουθήσει συντήρηση ή επισκευή ελαχιστοποιώντας έτσι το χρονικό διάστημα απραξίας και τον κίνδυνο αστοχίας [9].

1.6. Βιβλιογραφία 1^{ου} κεφαλαίου

1. Θ. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου, «Διάβρωση και Προστασία Υλικών», Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2000.
2. J. R. Davis, editor. ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1993.
3. http://users.uoi.gr/mgeorgat/aluminum_corrosion.pdf
4. E. Bardal, «Corrosion and Protection», ch. 7, Spriger, 2004.
5. Β. Ι. Παπάζογλου, «Ναυπηγηκή Τεχνολογία», 1995
6. Ν. Κουλουμπή, «Ηλεκτροχημεία», Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 2005.
7. Ν. Κατσάνου, «Φυσικοχημεία», 3^η έκδοση, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα 1993.
8. Δ.Κ. Υφαντής, «Υλικά, Διάβρωση και Προστασία», Εκδόσεις Ε.Μ.Π. ,Αθήνα 1995.
9. Υλικά: Μηχανική, επιστήμη, επεξεργασία και σχεδιασμός, Michael Ashby, Hugh Shercliff, David Cebon, 2^η αγγλική έκδοση, Πανεπιστήμιο Cambridge, επιμέλεια ελληνικής έκδοσης Γεώργιος Ψαρράς, Πανεπιστήμιο Πατρών, Εκδόσεις Κλειδάριθμος.

2. Το αλουμίνιο και τα κράματα του

2.1. Το αλουμίνιο

Το καθαρό αλουμίνιο, είναι μέταλλο ελαφρύ (πυκνότητα $2,7\text{g/cm}^3$), πολύ όλκιμο και έχει χαμηλό σημείο τήξης (658°C). Οι μηχανικές του ιδιότητες δεν είναι εξαρτώνται μόνο από την καθαρότητά του, αλλά και από το ποσοστό της ενδοτράχυνσης που έχει υποστεί, κατά την διάρκεια των μηχανικών του κατεργασιών. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του αλουμινίου είναι ισούται με το 75% αυτής του χαλκού, λαμβανόμενης, όμως, της χαμηλής πυκνότητάς του, το αλουμίνιο χαρακτηρίζεται ως καλύτερος αγωγός. Η σημασία του για την βιομηχανία είναι πολύ μεγάλη, καθώς το ίδιο το αλουμίνιο καθώς και τα κράματά του παρουσιάζουν υψηλό ειδικό μέτρο ελαστικότητας και υψηλή ειδική μηχανική αντοχή σε σχέση με άλλα μέταλλα και κράματα. Το καθαρό αλουμίνιο έχει μεγάλη αντίσταση στην διάβρωση, που οφείλεται στον αυθόρμητο σχηματισμό ενός λεπτού προστατευτικού στρώματος Al_2O_3 στην επιφάνειά του [1].

2.2. Τα κράματα του αλουμινίου

2.2.1. Γενικά στοιχεία

Όπως το καθαρό αλουμίνιο, έτσι και τα κράματά του έχουν χαμηλή πυκνότητα, καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και υψηλή αντοχή στην διάβρωση. Οι κύριες προσθήκες των κραμάτων του αλουμινίου είναι ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το μαγνήσιο, το πυρίτιο και ο ψευδάργυρος. Η επίδραση των προσθηκών στις ιδιότητες του αλουμινίου φαίνονται στον πίνακα 2.1 [1].

Πίνακας 2.1: Κύριες προσθήκες κραμάτων αλουμινίου και η επίδρασή τους [1]

ΠΡΟΣΘΗΚΗ	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ
Χαλκός	Σε ποσοστό έως 12%, προκαλεί βελτίωση της μηχανικής αντοχής και της κατεργασιμότητας. Η σκλήρυνση επιτυγχάνεται με κατακρήμνιση.
Σίδηρος	Σε μικρά ποσοστά βελτιώνει την αντοχή και την σκληρότητα και, ταυτόχρονα, μειώνει τις πιθανότητες θερμής ρωγμάτωσης κατά την χύτευση.
Μαγγάνιο	Βελτιώνει την όλκιμότητα και σε συνδυασμό με το σίδηρο, τη χυτευσιμότητα.
Μαγνήσιο	Βελτιώνει τη μηχανική αντοχή και την αντοχή στην διάβρωση. Σε ποσοστό πάνω από 6%, προκαλεί σκλήρυνση με κατακρήμνιση.
Πυρίτιο	Βελτιώνει, την χυτευσιμότητα και την αντοχή στην διάβρωση.
Ψευδάργυρος	Μειώνει τη χυτευσιμότητα, αλλά σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία προσθήκης, βελτιώνει την μηχανική αντοχή.

Τα κράματα του αλουμινίου χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τα κράματα διαμόρφωσης και τα κράματα χύτευσης. Τα κράματα των δύο αυτών κατηγοριών υποδιαιρούνται σε κράματα που μπορούν να υποστούν θερμική κατεργασία και σε κράματα των οποίων η θερμική κατεργασία είναι αδύνατη. Οι ιδιότητες των πρώτων εξαρτώνται από την ακολουθουμένη θερμική κατεργασία, ενώ οι ιδιότητες των δεύτερων εξαρτώνται από το ποσοστό ενδοτράχυνσης που έχουν υποστεί [1].

2.2.2. Ονοματολογία κραμάτων του αλουμινίου

Οι κωδικές ονομασίες του αλουμινίου, σύμφωνα με την Aluminium Association (A.A), αποτελούνται από δύο μέρη, τα οποία χωρίζονται με παύλα. Το πρώτο μέρος αποτελείται από τέσσερεις αριθμούς των οποίων η σημασία εξαρτάται από το εάν πρόκειται για κράμα διαμόρφωσης ή για κράμα χύτευσης. Σε κάθε περίπτωση όμως το πρώτο ψηφίο υποδεικνύει το κύριο κραματικό στοιχείο ενώ τα επόμενα δίνουν πληροφορίες σχετικές με την χημική σύσταση και την κατεργασία του εκάστοτε κράματος. Ο πίνακας 1.2 παρουσιάζει τις βασικές κραματικές σειρές του αλουμινίου τόσο για τα κράματα χύτευσης όσο και για τα κράματα διαμόρφωσης [1-2].

Πίνακας 1.2: Ονοματολογία των κραμάτων του αλουμινίου [2]

Κράματα διαμόρφωσης	
1xxx	Καθαρό Αλουμίνιο
2xxx	Al – Cu
3xxx	Al – Mn
4xxx	Al – Si
5xxx	Al – Mg
6xxx	Al – Mg – Si
7xxx	Al – Zn
8xxx	Κράματα Al με άλλα στοιχεία
9xxx	Μη χρησιμοποιούμενη σειρά

Κράματα χύτευσης	
1xx.x	Καθαρό Αλουμίνιο
2xx.x	Al – Cu
3xx.x	Al – Mn + Cu ή/και Mg
4xx.x	Al – Si
5xx.x	Al – Mg
6xx.x	Μη χρησιμοποιούμενη σειρά
7xx.x	Al – Zn
8xx.x	Κράματα Al – Zn με άλλα στοιχεία
9xx.x	Μη χρησιμοποιούμενη σειρά

Το δεύτερο μέρος της κωδικής ονομασίας, τόσο για τα κράματα διαμόρφωσης, όσο και για τα κράματα χύτευσης, αναφέρεται στην κατεργασία, μηχανική ή θερμική την οποία έχουν υποστεί. Ο πίνακας 1.3 παρουσιάζεται η κωδικοποίηση κατά Α.Α. των κραμάτων του αλουμινίου ανάλογα με την κατεργασία που έχουν υποστεί [1].

Πίνακας 1.3: Κωδικοποίηση των κραμάτων του αλουμινίου ανάλογα με την κατεργασία που έχουν υποστεί [1, 2]

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ
F	Προϊόν όπως παρήχθη, χωρίς μηχανική ή θερμική κατεργασία.
O	Ανόπτηση.
H	Ενδοτράχυνση, μόνο για κράματα διαμόρφωσης.
T	Θερμική κατεργασία σκλήρυνσης με γήρανση.
W	Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης. Χρησιμοποιείται μόνο για τα κράματα, που υφίστανται σκλήρυνση με γήρανση.

2.2.3. Κράματα διαμόρφωσης του αλουμινίου

Τα κράματα διαμόρφωσης του αλουμινίου χωρίζονται, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σε δύο κατηγορίες [1]:

A) Κράματα που δεν υφίστανται σκλήρυνση δομής με θερμική κατεργασία

Πρόκειται για τα κράματα των σειρών 1xxx, 3xxx και 5xxx. Τα κράματα αυτά είναι μονοφασικά, με μικρά ποσοστά εγκλεισμάτων ή μεσομεταλλικών ενώσεων. Οι μηχανικές τους ιδιότητες ρυθμίζονται με κατεργασίες σκλήρυνσης, με την δημιουργία οριακών στερεών διαλυμάτων και, κυρίως, με την επακολουθούσα ενδοτράχυνση.

B) Κράματα που υπόκεινται σε σκλήρυνση δομής με θερμικές κατεργασίες

Πρόκειται για κράματα των σειρών 2xxx, 6xxx και 7xxx.

Η κραματική σειρά 2xxx

Πρόκειται για κράματα Al – Cu, όπου ο χαλκός περιέχεται σε ποσοστά 2,6 – 6,3%, και για κράματα Al – Cu – Mg, όπου το μαγνήσιο κυμαίνεται μεταξύ 0,5 – 1,5%. Η σκλήρυνση της δομής επιτυγχάνεται με κατακρήμνιση των ενώσεων CuAl_2 και CuMgAl_2 , που προσδίδουν στο κράμα εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Η σειρά 2xxx υφίσταται θερμική κατεργασία και συνδυάζει σε κάποια κράματα υψηλή αντοχή (ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες), ακαμψία και σε μερικές περιπτώσεις καλή συγκολλησιμότητα. Δεν έχει καλή αντοχή σε διάβρωση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, έτσι βάφεται ή επενδύεται κατάλληλα για τέτοιες εφαρμογές. Τα πιο ανθεκτικά κράματα της σειράς 2xxx κυρίως χρησιμοποιούνται για αεροσκάφη (2024) και για σασί φορτηγών (2014). Χρησιμοποιούνται σε κατασκευές που συνδέονται με σπειρώματα ή πριτσίνια. Κάποια ειδικά κράματα της σειράς (π.χ. 2219 και 2048) συγκολλούνται, και έτσι χρησιμοποιούνται για εφαρμογές σε αεροσκάφη όπου η μέθοδος της συγκόλλησης προτιμάται [1, 2].

Το κράμα 2195 είναι νέο σχετικά κράμα με Li για διαστημικές εφαρμογές, έχοντας πολύ μεγάλο μέτρο ελαστικότητας και παρουσιάζοντας καλή συγκολλησιμότητα. Υπάρχουν επίσης διάφοροι τύποι κραμάτων (π.χ. 2124, 2324, 2419) με υψηλή ακαμψία και στους οποίους επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος των ακαθαρσιών που είναι υπεύθυνες για την μείωση της αντοχής, και αναπτύχθηκαν για τη βιομηχανία αεροσκαφών. Τα κράματα 2011, 2017 και 2117 χρησιμοποιούνται ευρέως για βίδες και ροδέλες [2].

Το κράμα του αλουμινίου 2024 – T3

Το κράμα 2024 – T3 ανήκει στην κραματική σειρά 2xxx των κραμάτων διαμόρφωσης του αλουμινίου, με κύριο κραματικό στοιχείο τον χαλκό. Η ακριβής σύσταση του κράματος αυτού παρουσιάζεται στον πίνακα 1.4 που ακολουθεί.

Πίνακας 1.4: Επί τοις (%) κατά βάρος σύσταση του κράματος AA 2024-T3.

Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
90,7-94,7	<0,5	<0,5	3,8-4,9	0,3-0,9	1,2-1,8	<0,1	<0,25	<0,15

Το κράμα 2024 – T3 του αλουμινίου είναι ένα από τα πλέον συχνά χρησιμοποιούμενα κράματα στην αεροναυπηγική βιομηχανία λόγω της υψηλής ειδικής αντοχής του, της υψηλής αντίστασης σε καταπόνηση και της υψηλής θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε συνδυασμό με το χαμηλό του κόστος. Πιο

συγκεκριμένα το κράμα αυτό εμφανίζει αντοχή σε εφελκυσμό 84 MPa, μέτρο ελαστικότητας τουλάχιστον 269-276 MPa και ειδικό βάρος 2,73 g/cm³. Όμως το κράμα αυτό είναι ιδιαίτερα ευπαθές στην διάβρωση αφού το παθητικό στρώμα οξειδίου του που σχηματίζει αυθόρμητα στην επιφάνειά του δεν είναι ικανό να το προστατεύσει σε ισχυρά διαβρωτικά περιβάλλοντα [3].

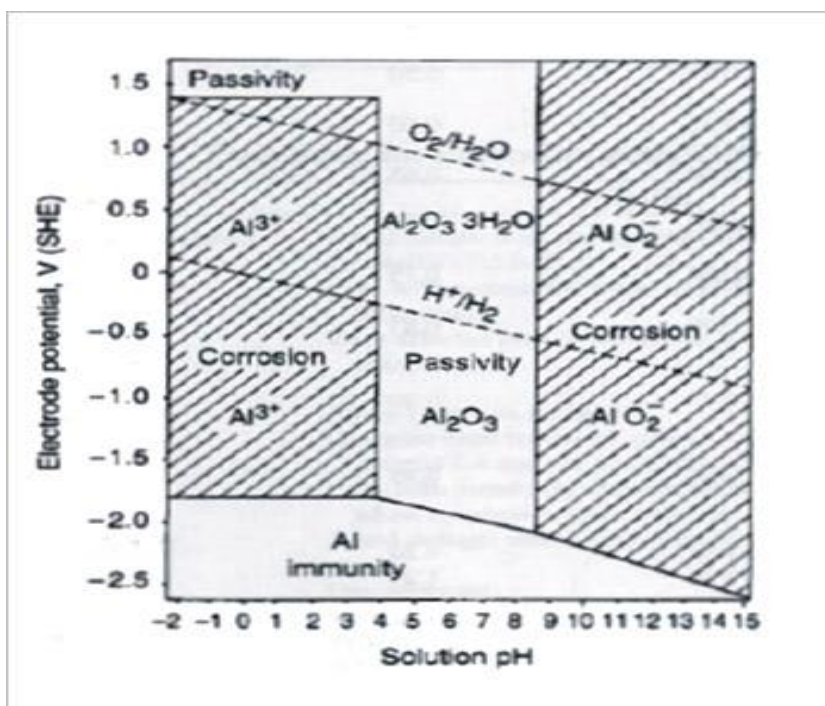
Το κράμα αυτό, όπως υποδηλώνεται από την κατάληξη T3 στο κωδικό του όνομα, έχει υποστεί θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή, κατεργασία εν ψυχρώ και τέλος φυσική γήρανση [1]. Οι κόκκοι του Al2024-T3 κράματος έχουν μέγεθος από 50 έως 700μm και τα διαμεταλλικά του σωματίδια εμφανίζουν μέγεθος 30μm [4]. Τα σωματίδια της s φάσης (Al₂CuMg) αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό (~60%) διαμεταλλικών σωματιδίων που περιέχονται στο κράμα 2024-T3, ενώ αποτελούν το ~3% της επιφάνειας του [5].

2.3. Η διάβρωση στο αλουμίνιο και τα κράματά του

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξεταστούν οι βασικότεροι μηχανισμοί διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του. Γενικά όμως, όπως θα φανεί και παρακάτω, η συμπεριφορά στη διάβρωση των κραμάτων αλουμινίου εξαρτάται από τρεις βασικούς παράγοντες: 1) τη σταθερότητα του λεπτού στρώματος του οξειδίου, 2) το περιβάλλον και 3) τα κραματικά στοιχεία. Πριν γίνει αναφορά στους μηχανισμούς αυτούς, κρίνεται σκόπιμο να γίνει αναφορά στο παθητικό στρώμα οξειδίου του αλουμινίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια του αλουμινίου [6].

2.3.1. Παθητικό στρώμα οξειδίου

Το αλουμίνιο όταν βρεθεί σε διαβρωτικές συνθήκες, υφίσταται μια συνολική διάβρωση σε όλη την επιφάνεια του, η οποία σταματά ή επιβραδύνεται εξαιτίας του σχηματισμού ενός λεπτού συμπαγούς στρώματος οξειδίου του. Όταν το φιλμ αυτό σχηματίζεται στον ατμοσφαιρικό αέρα (σε κανονικές θερμοκρασίες) το πάχος του είναι περίπου 5mm, ενώ όταν ο σχηματισμός του γίνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες ή παρουσία νερού ή υδρατμών, το πάχος του είναι συνήθως μεγαλύτερο. Οι συνθήκες θερμοδυναμικής σταθερότητας του οξειδίου περιγράφονται από το σχετικό διάγραμμα Pourbaix που φαίνεται στην εικόνα 2.1 που ακολουθεί. Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι το οξείδιο, είναι σταθερό στην περιοχή pH από 4 έως 8,5 που αποτελεί και την περιοχή παθητικοποίησης του αλουμινίου. Εκτός των ορίων αυτών το αλουμίνιο διαβρώνεται σε υδατικά διαλύματα επειδή ακριβώς το οξείδιο του είναι διαλυτό σε πολλά οξέα και βάσεις δίνοντας ιόντα Al^{+3} και AlO_2^- , αντίστοιχα.



Εικόνα 2.1. Διάγραμμα Pourbaix για το Al [7]

Σημειώνεται βέβαια ότι το φιλμ αυτό αν και είναι σταθερό σε ένα εύρος pH μεταξύ του 4 και του 8.5, η σταθερότητά του επηρεάζεται από την παρουσία διαφόρων ανιόντων και κατιόντων όπως επίσης και H^+ και OH^- , με αποτέλεσμα το λεπτό φιλμ να διαλύεται και σε ουδέτερα διαλύματα. Χαρακτηριστικά αναφέρονται και περιπτώσεις όπου το φιλμ αυτό θα παραμείνει σταθερό και σε pH μικρότερα του 4 και μεγαλύτερα του 9 όπως η περίπτωση του πυκνού νιτρικού οξέος (pH 1) και αυτή του υδροξειδίου του αμμωνίου (pH 13). Αξίζει να σημειωθεί ότι το λεπτό αυτό στρώμα του οξειδίου δεν είναι ομοιόμορφο αλλά παρουσιάζει κάποια αδύνατα σημεία, η παρουσία των οποίων οδηγεί, όπως θα αναφερθεί και παρακάτω εκτενέστερα, σε σημεία έναρξης διάφορων μορφών τοπικής διάβρωσης [6, 8].

2.3.2. Μορφές διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του

Γαλβανική διάβρωση [6]

Το αλουμίνιο όταν βρίσκεται σε επαφή με άλλο μέταλλο μέσα σε ηλεκτρολύτη τείνει να διαβρωθεί πιο απότομα απ' ό,τι μόνο του στο ίδιο περιβάλλον. Η τάση του να διαβρωθεί μπορεί να προβλεφθεί από τη γαλβανική σειρά η οποία εξαρτάται και από το περιβάλλον. Σε θαλασσινό νερό η σειρά είναι η ακόλουθη:

Ανοδικά:

- Μαγνήσιο Προστατεύει το αλουμίνιο
- Ψευδάργυρος
- Αλουμίνιο
- Κάδμιο Ουδέτερη και ασφαλής
- Χρώμιο
- Χάλυβας και σίδηρος Προξενεί πολύ αργή διάβρωση στο αλουμίνιο, εκτός από λιμάνια
- Μόλυβδος Ασφαλής εκτός από άγριες συνθήκες λιμανιού και βιομηχανικές περιοχές
- Χαλκός Τείνει να διαβρώσει το αλουμίνιο
- Νικέλιο

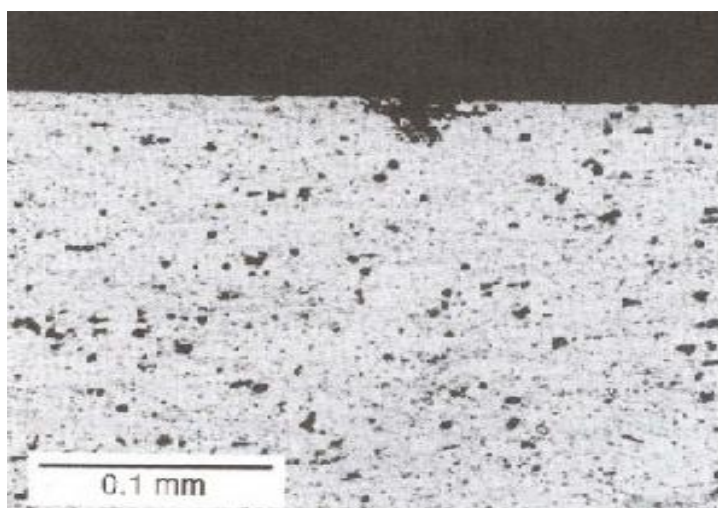
Καθοδικά:

- Ανοξειδωτος χάλυβας: Ασφαλής στις περισσότερες περιπτώσεις τείνει να διαβρώσει το αλουμίνιο σε έντονες συνθήκες λιμανιού

Η διάβρωση θα συμβεί εκεί όπου τα τρία στοιχεία (τα δύο μέταλλα και ο ηλεκτρολύτης) θα βρεθούν σε επαφή. Η διάβρωση συνεχίζεται μέχρι να καταναλωθεί όλο το αλουμίνιο. Στην περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης δεν περιέχει οξειδωτικό παράγοντα (ατμοσφαιρικό οξυγόνο) τότε δεν θα παρατηρηθεί διάβρωση.

Διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion)

Η διάβρωση με βελονισμούς είναι ίσως ο πιο διαδεδομένος τύπος διάβρωσης στο αλουμίνιο και τα κράματά του. Οι βελονισμοί (οπές) εμφανίζονται μακροσκοπικά ως σκουρόχρωμες κηλίδες σε ορισμένα σημεία της επιφάνειας του μετάλλου όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.2. Πιθανά σημεία για την εμφάνιση οπών είναι σημεία στα οποία υπάρχουν τοπικές ασυνέχειες στο λεπτό προστατευτικό επίστρωμα (είτε αυτό είναι το παθητικό φιλμ οξειδίου είτε πρόκειται για κάποιο άλλο επίστρωμα) ή διαφορές στην σύσταση από την κύρια μήτρα του μετάλλου όπως για παράδειγμα στα σημεία που υπάρχουν διμεταλλικά σωματίδια [8]

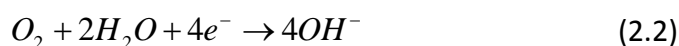


Εικόνα 2.2 : Διάβρωση με βελονισμούς σε κράμα αλουμινίου [6]

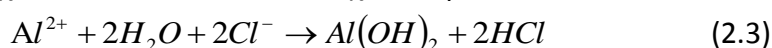
Ο μηχανισμός με τον οποίον ξεκινάει η διάβρωση, σε διαβρωτικό υδατικό περιβάλλον όπου υπάρχουν ιόντα χλωρίου (Cl^-) και διαλυμένο οξυγόνο (O_2), με βελονισμούς δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως. Έχουν προταθεί αρκετοί μηχανισμοί με τους οποίους τα χλωριόντα διαπερνούν το παθητικό στρώμα του οξειδίου και προσβάλλουν την μεταλλική επιφάνεια δημιουργώντας τα σημεία έναρξης της διάβρωσης με βελονισμούς. Στην περιοχή των κηλίδων πραγματοποιείται ένας μεγάλος αριθμός ανοδικών και καθοδικών δράσεων. Μετά από τον αρχικό σχηματισμό μίας οπής στον πυθμένα της υπάρχει τοπικά μεγάλη συγκέντρωση κατιόντων του μετάλλου λόγω της οξείδωσης του μετάλλου που έχει λάβει χώρα στην περιοχή αυτή. Έτσι για την περίπτωση του αλουμινίου έχουμε:



Στις παρακείμενες περιοχές της οπής κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου πραγματοποιείται η αντίδραση αναγωγής του διαλυμένου οξυγόνου, το οποίο αντιδρά με μόρια νερού παράγοντας υδροξυλιόντα OH^- , και κατά την οποία καταναλώνονται τα ηλεκτρόνια που παράγονται κατά την οξείδωση του μετάλλου:

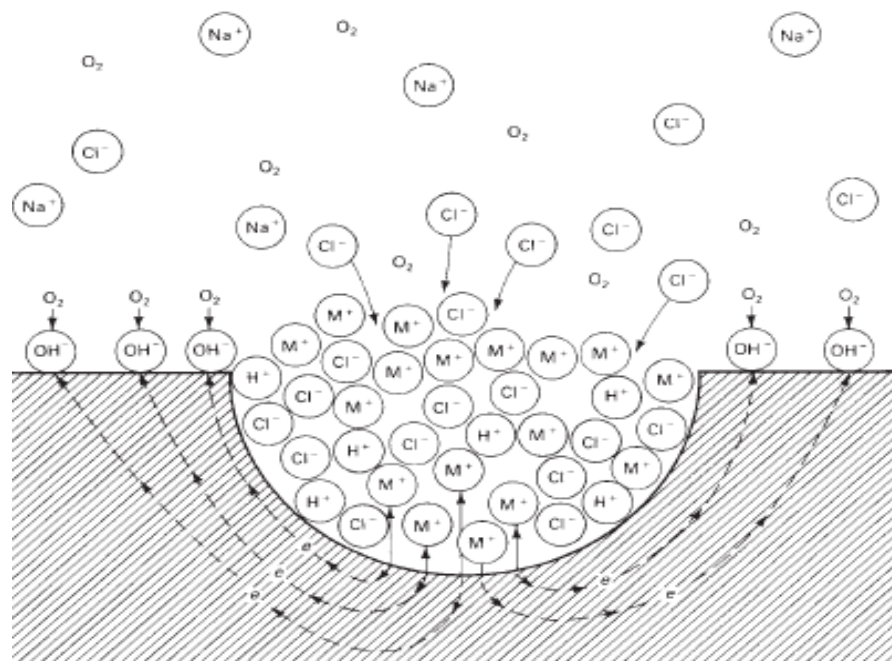


Τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα χλωρίου μεταναστεύουν προς τα θετικά φορτισμένα ιόντα του μετάλλου που βρίσκονται στον πυθμένα της οπής και αντιδρούν με αυτά σχηματίζοντας χλωριούχα άλατα τα οποία εν συνεχεία υδρολύονται:



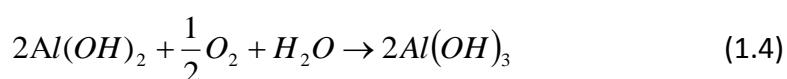
Το παραγόμενο οξύ από την υδρόλυση οδηγεί σε τοπική μείωση του pH στην περιοχή εντός της οπής. Το τοπικά χαμηλό pH ευνοεί την διάλυση του μετάλλου με αποτέλεσμα την όλο και μεγαλύτερη αύξηση του θετικού φορτίου μέσα στην οπή και συνεπώς την μεγαλύτερη μετανάστευση χλωριόντων στην περιοχή με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη αύξηση της ταχύτητας της διάβρωσης. Είναι προφανές

λοιπόν ότι η ταχύτητα της διάβρωσης αυξάνεται συνεχώς με έναν αυτοκαταλυόμενο μηχανισμό (εικόνα 2.3).



Εικόνα 2.3: Αυτοκαταλυτικός μηχανισμός της διάβρωσης με οπές (pitting corrosion) [9]

Παράλληλα η καθοδική δράση της αναγωγής του οξυγόνου στην περιοχή γύρω από την οπή δρα προστατεύοντας το μέταλλο από την διάλυση στην περιοχή αυτή. Η αύξηση της οξύτητας στον πυθμένα των οπών έχει επιπλέον ως αποτέλεσμα τα ασταθή χλωριωμένα μεταλλικά ιόντα να αντιδρούν με μόρια οξυγόνου και να σχηματίζουν διαβρωτικά παράγωγα:

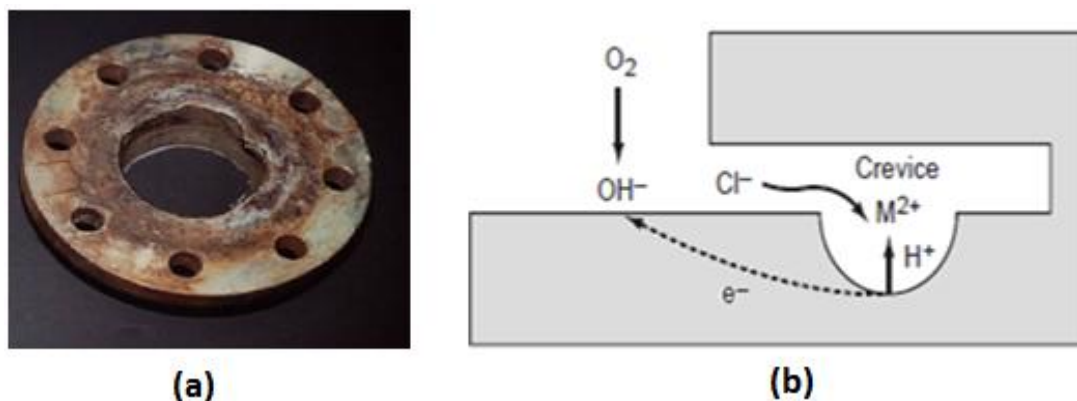


Η αντίσταση του αλουμινίου στη διάβρωση κυρίως εξαρτάται από την καθαρότητα του. Όσο πιο καθαρό τόσο πιο ανθεκτικό. Η παρουσία άλλων κραματικών στοιχείων εκτός από Mn, Mg και Zn, αυξάνει την επιδεκτικότητα σε διάβρωση με οπές. Μάλιστα ο χαλκός και ο σίδηρος έχουν την μεγαλύτερη αρνητική επίπτωση στη αντοχή στη διάβρωση [9, 10].

Διάβρωση με σχισμές (crevice corrosion)

Η διάβρωση σε σχισμές ξεκινά με την δημιουργία ενός κελιού διαφορικού αερισμού όπως περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω. Η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, όταν μια μεταλλική επιφάνεια εκτίθεται σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον (π.χ. υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου παρουσία οξυγόνου) συμβαίνει σε όλη την

επιφάνεια, ακόμη και στα σημεία εντός των σχισμών. Το οξυγόνο που καταναλώνεται λόγω της καθοδικής αυτής δράσης εντός των σχισμών αναπληρώνεται με πολύ μικρότερο ρυθμό σε σύγκριση με αυτόν που αναπληρώνεται στην υπόλοιπη επιφάνεια του μετάλλου. Έτσι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου είναι μικρότερη εντός των σχισμών. Η διαφορά αυτή στην συγκέντρωση του οξυγόνου εντός και εκτός της σχισμής οδηγεί στον σχηματισμό ενός κελιού διαφορικού αερισμού [6].



Εικόνα 2.4: (a) Διάβρωση σχισμών σε μεταλλική φλάντζα [11] (b) Μηχανισμός διάβρωσης με σχισμές [9]

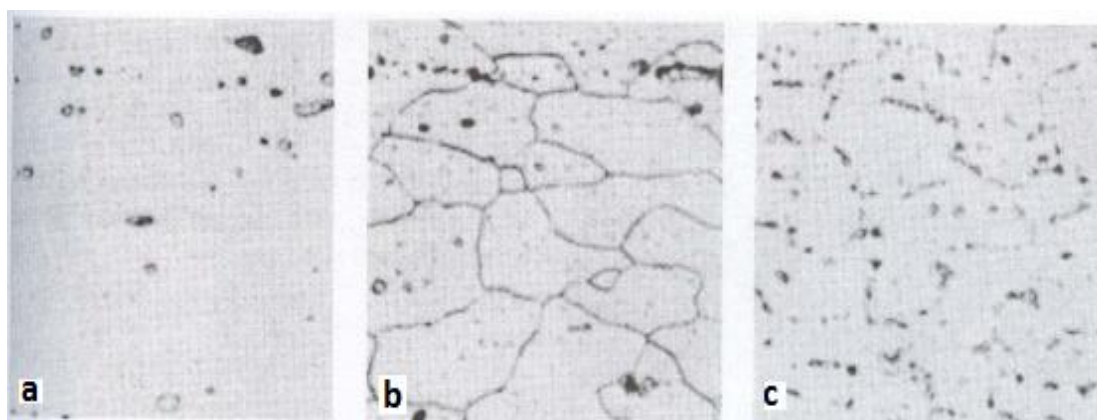
Η ανοδική δράση (η οξείδωση του μετάλλου) συμβαίνει στην περιοχή της χαμηλότερης συγκέντρωσης οξυγόνου, δηλαδή εντός των σχισμών. Λόγω της γεωμετρίας του χώρου στην περιοχή των σχισμών τα κατιόντα του μετάλλου, που δημιουργούνται λόγω της ανοδικής δράσης, παγιδεύονται εντός των σχισμών αυξάνοντας τοπικά την συγκέντρωσή τους. Ο μηχανισμός της διάβρωσης από αυτό το σημείο είναι ακριβώς ανάλογος με αυτόν που συμβαίνει στην περίπτωση της διάβρωσης με βελονισμούς που περιγράφηκε παραπάνω, δηλαδή ακολουθεί η υδρόλυση των χλωριούχων αλάτων που σχηματίζονται με παράλληλη αύξηση της οξύτητας η οποία οδηγεί με την σειρά της σε ολοένα αυξανόμενη ταχύτητα της διάβρωσης [9].

Περικρυσταλλική διάβρωση (intergranular corrosion) και διάβρωση αποφλοιώσεως (exfoliation corrosion)

Η **περικρυσταλλική διάβρωση** (intergranular corrosion) είναι μια μορφή επιλεκτικής διάβρωσης κατά μήκος των ορίων των κόκκων 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. Ο μηχανισμός που οδηγεί σε αυτό το είδος διάβρωσης, είναι η

δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων λόγω της διαφορετικής σύστασης της ζώνης που βρίσκεται ακριβώς στα όρια των κόκκων και της αμέσως παρακείμενης περιοχής, γεγονός που οδηγεί σε διαφορά δυναμικού ανάμεσα σε αυτές τις δύο περιοχές. Συμβάλλουν επίσης στη δημιουργία γαλβανικών στοιχείων, οι συγκεντρώσεις ακαθαρσιών ή των διάφορων κραματικών στοιχείων στα όρια των κόκκων και στο εσωτερικό αυτών. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, υπάρχει μία ζώνη ενός λιγότερου ευγενούς υλικού στα όρια των κόκκων, η οποία λειτουργεί ως άνοδος, ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία της επιφάνειας σχηματίζουν την κάθοδο. Ο λόγος των επιφανειών ανόδου – καθόδου είναι μεγάλος, επομένως η ένταση της διάβρωσης είναι επίσης υψηλή. Η ευαισθησία ενός κράματος αλουμινίου στην περικρυσταλλική διάβρωση, εξαρτάται από την ποιότητα της κρυσταλλικής δομής του, που με τη σειρά της διαμορφώνεται από τη μεταλλουργική και θερμική κατεργασία του μετάλλου. 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 [6, 12].

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 [6].



Εικόνα 2.5: Μικροφωτογραφίες κράματος 5083 Al-Mg που έχει υποστεί θερμική κατεργασία ομογενοποίησης για 6 ώρες στους 400 °C και μετά ψύχθηκε απότομα. Παρουσιάζονται τρεις θερμικές κατεργασίες: (α) Ομογενοποίηση και απότομη ψύξη (β) Ομογενοποίηση απότομη ψύξη, γήρανση στους 100 °C για 4 μέρες και τέλος ευαισθητοποίηση και (γ) Ομογενοποίηση και απότομη ψύξη γήρανση για 10 μέρες στους 300 °C. Η δομή (β) είναι ευαίσθητη σε περικρυσταλλική διάβρωση [6].

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 κατεργασία 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 [6].

Η διάβρωση αποφλοιώσης (exfoliation corrosion) είναι μία ειδική περίπτωση της περικρυσταλλικής διάβρωσης η οποία μπορεί να συμβεί όταν τα κράματα του αλουμινίου έχουν τους κόκκους τους επιμηκυσμένους σε στρώματα παράλληλα με την επιφάνειά τους. Το προϊόν της διάβρωσης που παράγεται καταλαμβάνει όγκο μεγαλύτερο από αυτόν του μητρικού μετάλλου. Η αύξηση του όγκου έχει ως αποτέλεσμα τα στρώματα αυτά να αποκολλούνται οδηγώντας στην δημιουργία ρωγμών. Κράματα με μεγαλύτερη ευαισθησία σε αυτό το είδος διάβρωσης είναι τα θερμικώς κατεργασμένα της σειράς 2xxx και 7xxx κράματα του αλουμινίου και ορισμένα κράματα της σειράς 5xxx. Γίνεται φανερό ότι η εμφάνιση αποφλοιώσης σχετίζεται άμεσα με τρόπο παρασκευής του κράματος. Όταν οι διεργασίες παραγωγής οδηγούν σε ισοτροπικό μέταλλο, τότε ο κίνδυνος ανάπτυξης διάβρωσης αποφλοιώσης μειώνεται σε μεγάλο βαθμό [12].

Διάβρωση λόγω επιβολής τάσεων

Η διάβρωση λόγω επιβολής τάσεων (stress corrosion) στα κράματα αλουμινίου συνδέεται στενά με την κατακρήμνιση στα όρια των κόκκων, έτσι η σχετική αντίσταση των επιδεκτικών κραμάτων μπορεί να επηρεαστεί από μεταλλουργική κατεργασία. Πάντως δεν συμβαίνει κατάρρευση με διάβρωση λόγω επιβολής τάσεων σε όλα τα κράματα του αλουμινίου που υφίστανται περικρυσταλλική διάβρωση. Η κατάρρευση με διάβρωση λόγω επιβολής τάσεων έχει παρατηρηθεί μόνο με τα κράματα υψηλής αντοχής Al-Cu, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Si-Mg και Al-Mg (Mg<3%). Το καθαρό αλουμίνιο και Al-Mn, Al-Si δεν υπόκεινται σε κατάρρευση με διάβρωση λόγω επιβολής τάσεων [6].

2.3.3. Η διάβρωση στο κράμα του αλουμινίου AA 2024 – T3

Το κράμα του αλουμινίου AA 2024 – T3 παρότι των καλών μηχανικών ιδιοτήτων του είναι ιδιαίτερα ευπαθές στην διάβρωση. Παρακάτω αναλύεται ο μηχανισμός της διάβρωσης του κράματος αυτού σε περιβάλλον ιόντων χλωρίου. Η εντοπισμένη διάβρωση με οπές ξεκινάει σε περιοχές όπου κυριαρχούν οι μεσομεταλλικές εγκλείσεις, οι οποίες καλύπτουν το 3% περίπου της γεωμετρικής επιφάνειας του κράματος. Τα μεσομεταλλικά σωματίδια τα σωματίδια της s – φάσης (Al_2CuMg), τα οποία αποτελούν το 60% περίπου των μεσομεταλλικών εγκλεισμάτων, εμφανίζουν καθοδικό δυναμικό σε σχέση με την μήτρα του κράματος. Η χημική και ηλεκτροχημική διάλυση του μαγνησίου και του αλουμινίου από τα σωματίδια Al_2CuMg συμβαίνει στα αρχικά στάδια της διάβρωσης και οδηγεί σε αποκρυστατοποίηση των μεσομεταλλικών σωματιδίων, εμπλουτίζοντας αυτά σε χαλκό. Τα μεσομεταλλικά αυτά σωματίδια λειτουργούν ταυτόχρονα ως ενεργές άνοδοι και κάθοδοι ταυτόχρονα, προκαλώντας έντονη αποκρυστατοποίηση. Έτσι μετά την αποκρυστατοποίηση το υπόλοιπο τμήμα του μετάλλου που δεν διαβρώνεται σχηματίζει ένα πορώδες σκελετό (μοιάζει στην δομή με <<ελβετικό τυρί>>). Στο εσωτερικό των οπών που σχηματίζονται υπάρχουν υπολείμματα χαλκού. Η δημιουργία ενός λεπτού φιλμ από χαλκό στο εσωτερικό των πόρων στα ακόλουθα στάδια οφείλεται στην χημική διάλυση του χαλκού και την ηλεκτροχημική επαναπόθεσή του. Η διαδικασία της επαναπόθεσης του χαλκού παίζει σημαντικό ρόλο στην περαιτέρω εξέλιξη του φαινομένου της διάβρωσης, λόγω της αύξησης της ενεργής καθοδικής επιφάνειας, με αποτέλεσμα ο μηχανισμός της διάβρωσης του κράματος να αποκτά αυτοκαταλυτικό χαρακτήρα. Η παρεμπόδιση της διαλυτοποίησης της s – φάσης λόγω της αποκρυστατοποίησης και της επαναπόθεσης του χαλκού μπορεί αποτελεσματικά να εμποδίσει την εξέλιξη του φαινομένου. Οργανικές ενώσεις οι οποίες είναι ικανές να σχηματίσουν αδιάλυτα σύμπλοκα με συστατικά της s – φάσης προτείνονται ως υποψήφιοι αναστολείς της τοπικής διάβρωσης στο κράμα αυτό. [5]

2.4. Βιβλιογραφία 2^{ου} κεφαλαίου

1. Γ. Δ. Χρυσουλάκης, Δ.Ι. Παντελής «Επιστήμη και Τεχνολογία των μεταλλικών υλικών», Παπασωτηρίου, Αθήνα, 1996.
2. <http://users.uoi.gr/mgeorgat/alloys.pdf>
3. A. Yagan, N. Ozc, Prog. Org. Coat. , **59** 297 (2007)
4. J. Gavele, S. de Micheli, Corros. Sci. , **10** 795 (1970)
5. S. V. Lamaka et al. <<High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy>>, Electrochimica Acta **52**, 7231 – 7247 (2007)
6. http://users.uoi.gr/mgeorgat/aluminum_corrosion.pdf
7. http://www.winmate.com.tw/anti_corrosion.htm
8. Philip A. Schweitzer, Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods, CRS Press
9. J. R. Davis, Corrosion: Understanding the Basics ASM International (2000)
10. E. McCufferty, Introduction to corrosion science, Springer
11. http://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_crevice.htm
12. W.B. Callister. Materials Science and Technology An introduction, seventh edition, Wiley, 2007

3. Η τεχνική λύματος – πηκτής (Sol – Gel)

3.1. Εισαγωγικά στοιχεία

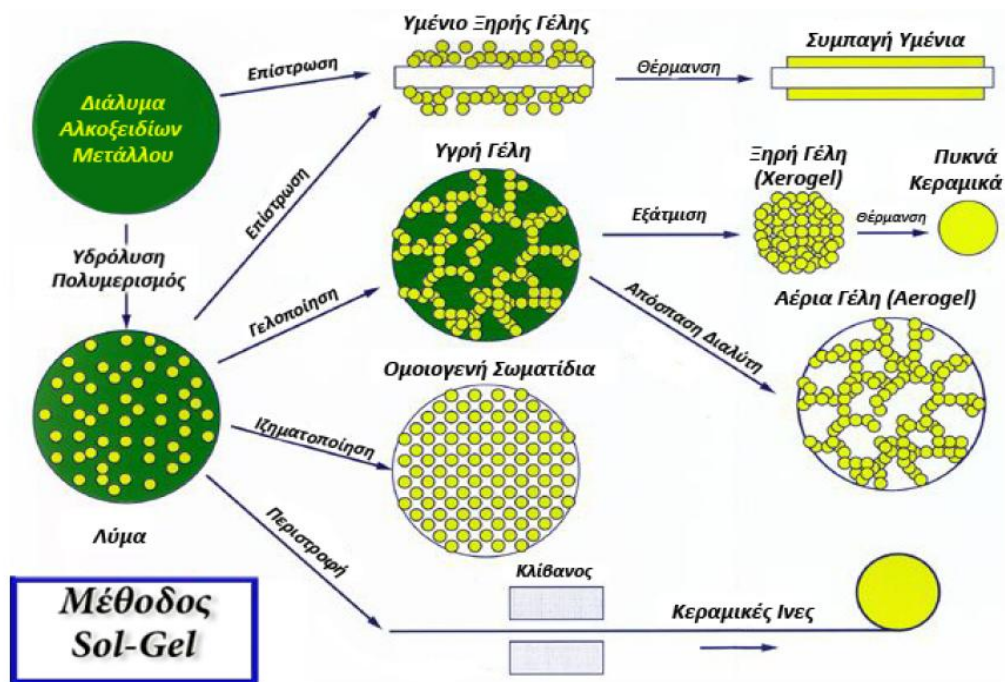
Η τεχνική sol – gel αποτελεί έναν χημικό τρόπο χαμηλής θερμοκρασιακής σύνθεσης κεραμικών και γυαλιών που περιέχουν ένα ή πολλά χημικά στοιχεία. Βασικό πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι οι χαμηλές θερμοκρασιακές συνθήκες παραγωγής [1].

Η αρχή της sol – gel τεχνικής στηρίζεται στην μετατροπή ενός συστήματος από μία κολλοειδή υγρή μορφή διεσπαρμένων σωματιδίων (sol), στην στερεή μορφή (gel) ενός διασυνδεδεμένου δικτύου πολυμερών αλυσίδων μέσου μήκους μεγαλύτερου του ενός μικρομέτρου, με πόρους διαστάσεων κάτω του ενός μικρομέτρου [2]. Οι πρόδρομοι για την σύνθεση αυτών των κολλοειδών αποτελούνται από ένα μέταλλο ή μεταλλοειδές στοιχείο συνδεδεμένο με μία οργανική ένωση. Τα αλκοξείδια μετάλλων είναι τα δημοφιλέστερα επειδή αντιδρούν εύκολα με το νερό. Ευρύτατα χρησιμοποιούμενα αλκοξείδια μετάλλων είναι ορθοπυριτικό τετραμεθοξείδιο (TMOS) και το ορθοπυριτικό τετρααιθοξείδιο (TEOS). Μέσω της διαδικασίας αυτής μπορούν να παραχθούν σε θερμοκρασίες δωματίου ομοιογενή ανόργανα υλικά οξειδίων με τις επιθυμητές ιδιότητες, αποφεύγοντας τις πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες τήξης που απαιτούνται στην παραγωγή των συμβατικών ανόργανων γυαλιών [3, 4].

Μία τυπική διαδικασία χωρίζεται συνοπτικά στο μέρος προετοιμασίας του διαλύματος από κάποια κατάλληλη πρώτη ύλη, στο μέρος της γελοποίησης του (gelation), και τέλος στην απομάκρυνση του εναπομείναντος διαλύτη ώστε να προκύψει το τελικό προϊόν [2].

Εφαρμογές της τεχνικής αυτής είναι η κατασκευή λεπτών υμενίων, ανόργανων μεμβρανών με μικροπόρους, κεραμικών ινών, κεραμικών ινών, υπέρλεπτες ή σφαιρικής μορφής σκόνες και σύνθετα υλικά με χρήση παραπάνω της μίας πρώτης ύλης.

Στην εικόνα 3.1 που ακολουθεί φαίνονται η πορεία της τεχνικής καθώς και τα προϊόντα που μπορούν να κατασκευαστούν.



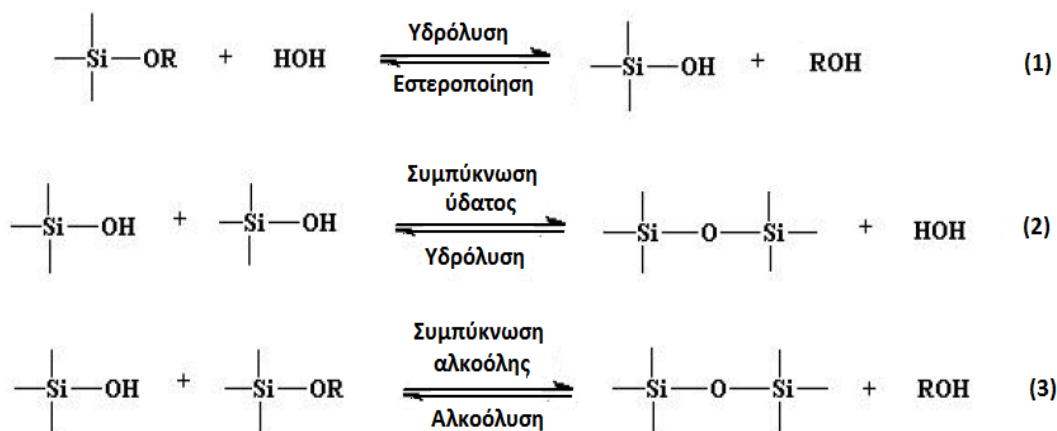
Εικόνα 3.1: Η μέθοδος sol – gel και τα προϊόντα που παράγονται [5]

3.2. Ανάλυση της τεχνικής Sol – gel

Η διαδικασία Sol – gel χωρίζεται σε 5 στάδια :

1) Υδρόλυση – συμπύκνωση

Σε λειτουργικό επίπεδο, τρεις αντιδράσεις χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τη διαδικασία sol – gel: η υδρόλυση, η συμπύκνωση αλκοόλης, και η συμπύκνωση ύδατος. Το γενικό αυτό σχέδιο αντίδρασης παρουσιάζεται στην εικόνα 3.2 που ακολουθεί.



Εικόνα 3.2: Αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης [3]

Γενικά, η αντίδραση υδρόλυσης (1) μέσω της προσθήκης H_2O , αντικαθιστά τις ομάδες αλκοξειδίων (OR) με τις ομάδες υδροξυλίου (OH). Οι επόμενες αντιδράσεις συμπύκνωσης (2), (3) περιλαμβάνοντας τις ομάδες σιλανόλης ($Si - OH$) παράγουν δεσμούς $Si - O - Si$, συν τα υποπροϊόντα νερό και αλκοόλη. Στις περισσότερες αντιδράσεις η συμπύκνωση αρχίζει προτού η υδρόλυση να είναι πλήρης. Εντούτοις, παράγοντες όπως, το pH, ο λόγος H_2O/Si (R_w) και ο καταλύτης μπορούν να αναγκάσουν την ολοκλήρωση της υδρόλυσης πριν αρχίσει η συμπύκνωση [4]. Επιπλέον επειδή το νερό και τα αλκοξείδια δεν είναι αναμίξιμα μεταξύ τους χρησιμοποιείται ένας κοινός διαλύτης, μία αλκοόλη [6].

Ανάμεσα στους παράγοντες που επηρεάζουν την υδρόλυση και τις αντιδράσεις συμπύκνωσης της sol – gel διαδικασίας οι σημαντικότεροι είναι: το pH, η φύση και η συγκέντρωση του καταλύτη, η θερμοκρασία και ο χρόνος της αντίδρασης και ο λόγος H_2O/Si (R_w) [7, 8].

2) Γελοποίηση (gelation)

Οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης οδηγούν στο επόμενο στάδιο της τεχνικής sol – gel την γελοποίηση (gelation). Κατά το στάδιο αυτό το ιξώδες και η πυκνότητα του υλικού αυξάνονται απότομα, καθώς λαμβάνει χώρα η δημιουργία ενός στερεού τρισδιάστατου δικτύου, μιας πολυμερούς δομής. Το σημείο όπου κάθε σωματίδιο του λύματος (sol) αποτελεί μέρος ενός μακρομορίου της πηκτής (gel) ονομάζεται σημείο γελοποίησης. Το σημείο αυτό είναι δύσκολο να καθοριστεί, ενώ ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχτεί αυτό ονομάζεται χρόνος γελοποίησης, t_{gel} [1 – 3].

3) Γήρανση (aging)

Κατά την γήρανση γίνεται ο διαχωρισμός του υγρού μέρους από το υπόλοιπο στερεό. Το στάδιο αυτό μπορεί να κρατήσει από μερικές ώρες έως μερικές μέρες. Κατά την διάρκεια του σταδίου αυτού, συνεχίζουν να πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης καθώς τα μέρη του μακρομορίου μπορούν να κινούνται μέσα στο ρευστό. Κατά τον τρόπο αυτό αυξάνεται η μηχανική αντοχή του στερεού καθώς οι πόροι μειώνονται συνεχώς σε όγκο, κάνοντας το δίκτυο πιο συνεκτικό. Κατά την γήρανση, καθώς αποβάλλεται το υγρό από τους πόρους, το δίκτυο συρρικνώνεται όλο και περισσότερο [2, 3].

4) Ξήρανση (drying)

Είναι το στάδιο στο οποίο αφαιρούνται τα παραμένοντα υγρά από το δίκτυο, ενώ η μείωση του όγκου είναι ανάλογη του υγρού που απομακρύνεται λόγω εξάτμισης. Το στάδιο της ξήρανσης είναι το πιο κρίσιμο στάδιο αν επιθυμείται να ληφθεί. Η εμφάνιση ισχυρών τριχοειδών φαινομένων σε πόρους μικρής ακτίνας, έχουν ως αποτέλεσμα το σπάσιμο (cracking) του gel. Για να αποφευχθεί το φαινόμενο αυτό η διεργασία της ξήρανσης ελέγχεται με μείωση της επιφανειακής τάσης του υγρού [2–3].

5) Πυροσυσσωμάτωση (sintering)

Η απομάκρυνση των επιφανειακών ομάδων του Si – OH και του νερού από το δίκτυο των πόρων, γίνεται με θέρμανση σε διάφορες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα χημικά σταθερό πορώδες στερεό. Το πορώδες SiO₂ το οποίο σχηματίζεται με αυτόν τον τρόπο είναι οπτικά διαφανές και χαρακτηρίζεται από αρκετή μηχανική αντοχή. Με θέρμανση μέχρι τους 400° C απομακρύνεται το φυσικά προσροφημένο νερό ενώ ταυτόχρονα οι επιφανειακές υδροξυλομάδες συμπυκνώνονται. Με θέρμανση πάνω από αυτή την θερμοκρασία η διαδικασία της αφυδάτωσης αποκτά μη αντιστρεπτό χαρακτήρα και έχει ως αποτέλεσμα τη συρρίκνωση και την θερμική συνένωση (sintering) κατά μήκος των πόρων [1 – 3].

3.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής sol - gel αυτή σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους παρασκευής είναι [2]:

- Μεγάλες ποσότητες προϊόντων
- Προϊόντα με καλύτερη ομοιογένεια
- Προϊόντα καθαρότητας μέχρι 99,99%
- Απαιτούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες, συνεπώς εξοικονομείται ενέργεια
- Δίνει εύκολα ειδικά προϊόντα όπως τα λεπτά υμένα και νανοσφαίρες

Παρόλο αυτά υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα, όπως:

- Το υψηλό κόστος των πρώτων υλών
- Οι μεγάλοι χρόνοι επεξεργασίας

3.4. Βιβλιογραφία 3^{ου} κεφαλαίου

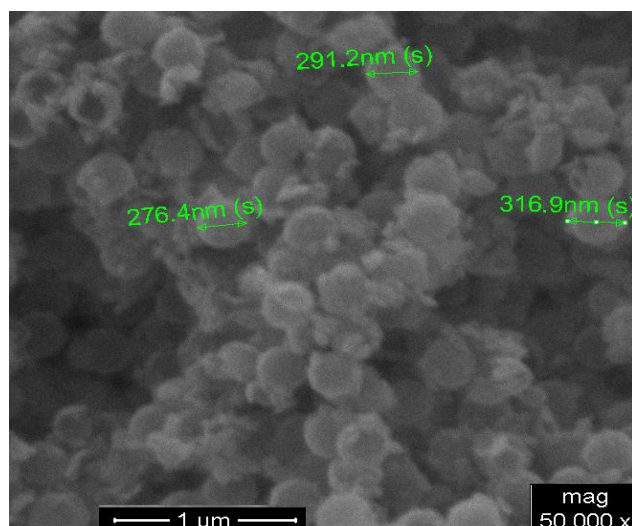
1. Κ. Χαριτίδης, Νανοδομές και Νανοϋλικά, Σύνθεση, Ιδιότητες & Εφαρμογές, εκδ. Ε.Μ.Π. , Αθήνα 2007
2. <http://www.hy2.gr>
3. C.J. Brinker and G.W. Scherer, Sol – Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol – Gel Processing (Academic Press, Inc.: New York, 1990).
4. K.D. Keefer, in: Silicon Based Polymer Science: A Comprehensive Resource; eds. J.M. Zeigler and F.W.G. Fearon, ACS Advances in Chemistry Ser. No. 224, (American Chemical Society: Washington, DC, 1990) pp. 227 – 240.
5. www.solgelgetaway.com
6. M. Prassas and L.L. Hench, in: Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and composites; eds. L.L. Hench and D.R. Ulrich, (John Wiley & Sons: New York, 1984) pp. 100 – 125.
7. Brinker, C.J.J. Non – Crystalline Solids, 100, 31 – 50 (1988).
8. S. Sakka, K. Kamiya J. Non – Crystalline Solids, 48, 31 (1982).

4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού

4.1. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

4.1.1. Εισαγωγή

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM, αποτελεί ένα από τα πιο ευέλικτα όργανα ανάλυσης της μικροδομής μεγάλης ποικιλίας στερεών υλικών. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ μιας προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων και του προς εξέταση δείγματος. Η αλληλεπίδραση αυτή αποκαλύπτει πλήθος πληροφοριών σχετικά με το σημείο πρόσπτωσης (στο δείγμα), οι οποίες ανιχνεύονται από μία σειρά αισθητήρων. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του SEM σε σχέση με άλλες μεθόδους ανάλυσης μικροδομής (π.χ. οπτική μικροσκοπία), είναι η εξαιρετική ανάλυση που παρέχει και φτάνει συχνά μέχρι 1 – 5nm [1].

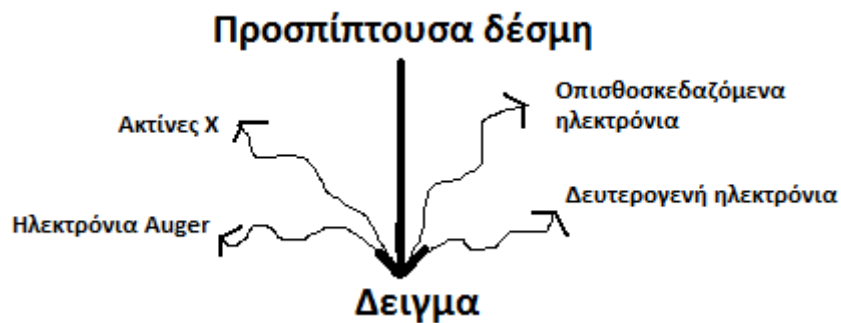


Εικόνα 4.1: Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) νανοδοχείων CeMo. Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι 50000 φορές, ενώ με το οπτικό μικροσκόπιο δεν μπορεί να ξεπεράσει τις 1000 φορές.

4.1.2. Αρχή λειτουργίας

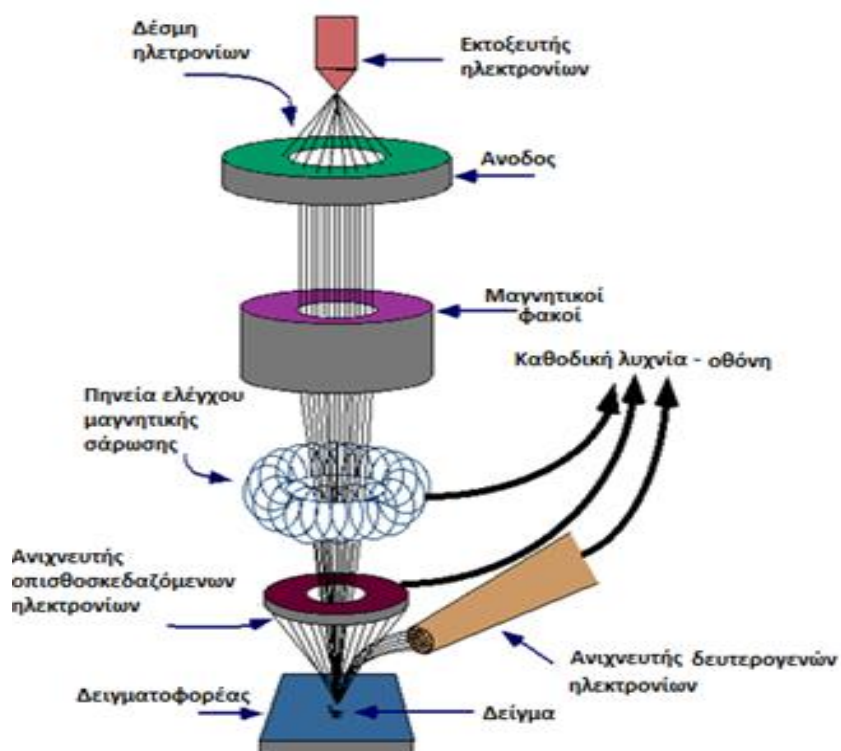
Αρχικά σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία βρίσκεται στην κορυφή του μικροσκοπίου. Εν συνεχεία, η παραγόμενη δέσμη κατευθύνεται επιταχυνόμενη προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού σε συνθήκες κενού. Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στην εικόνα 4.2 που ακολουθεί και περιλαμβάνουν : 1) φόρτιση (συσσώρευση

φορτίου στο δείγμα), 2) ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων, 3) μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων και 4) θέρμανση του δείγματος [3 – 10].



Εικόνα 4.2: Αλληλεπιδράσεις δέσμης – δείγματος [2]

Τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια καθώς και οι ακτίνες X που εκπέμπονται από το δείγμα συλλέγονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στην μορφολογία και στην σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιοσοτική ανάλυση του υλικού [2 – 4].



Εικόνα 4.3: Αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) [2]

4.1.3. Προετοιμασία δείγματος

Επειδή, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης λειτουργεί υπό συνθήκες κενού και επειδή χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για να σχηματίσει την εικόνα, το δείγμα πρέπει να προετοιμαστεί κατάλληλα πριν παρατηρηθεί στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Πιο συγκεκριμένα το νερό το οποίο βρίσκεται στο δείγμα πρέπει να απομακρυνθεί καθώς αυτό θα εξατμιστεί στις συνθήκες κενού που επικρατούν στο εσωτερικό του μικροσκοπίου. Επιπλέον, το δείγμα πρέπει να είναι αγώγιμο ή να επικαλυφθεί με αγώγιμο υλικό πριν από την παρατήρηση στο μικροσκόπιο (συνήθως χρησιμοποιείται στρώμα από χρυσό, γραφίτη ή λευκόχρυσο), προκειμένου να αποφευχθεί φόρτιση της επιφάνειας η οποία μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας, πράγμα που φαίνεται στην εικόνα και έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της εκπομπής δευτερευόντων ηλεκτρονίων [2 - 4].

4.1.4. Εφαρμογές

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μία μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το SEM το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παίρνουμε ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και έχουμε τη δυνατότητα να ξεχωρίζουμε φάσεις. Η διάβρωση και η επικάλυψη επιφανειών μελετώνται επίσης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, χρησιμοποιώντας όλα τα πλεονεκτήματα του για τον χαρακτηρισμό των τύπων της διάβρωσης και της επικάλυψης και τη κινητική μελέτη των διεργασιών. Οι δομές των προστατευτικών επικαλύψεων και η αποτελεσματικότητα τους μπορούν να ελέγχουν με τις εικόνες του SEM [3 – 4].

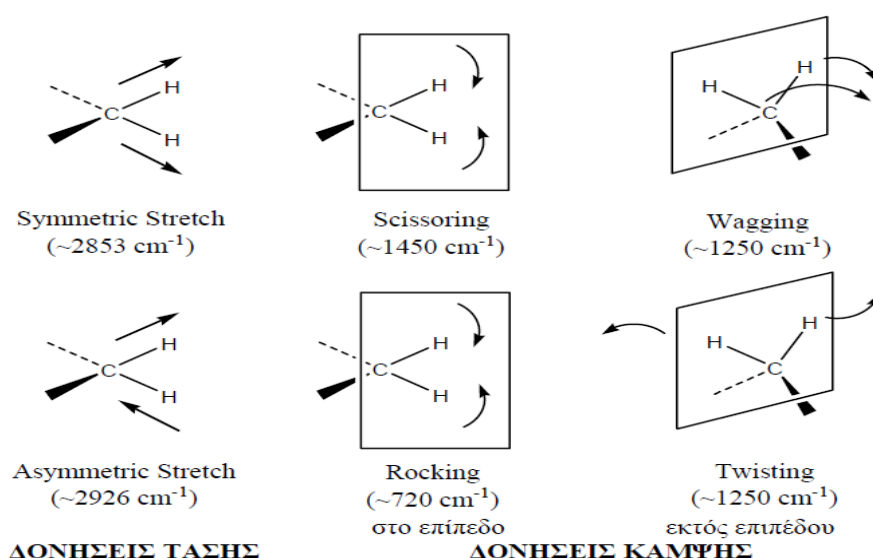
4.2. Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT – IR)

4.2.1. Βασικές αρχές

Η υπέρυθη περιοχή του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας βρίσκεται μεταξύ της ορατής περιοχής και της περιοχής των μικροκυμάτων (0,8 – 300 μm). Στην φασματοσκοπία υπέρυθρου χρησιμοποιείται κυρίως η περιοχή μήκους κύματος από 2,5 έως 50 μm, η οποία αντιστοιχεί σε κυματαριθμούς από 4000 μέχρι 200 cm^{-1} [5].

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μίας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθη ακτινοβολία μόνο εφόσον δονείται κατά τέτοιον τρόπο ώστε η διπολική ροπή του να μεταβάλλεται κατά την διάρκεια της δόνησεως, διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Επιπρόσθετα, όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι και η απορρόφηση [1].

Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν διάφοροι τρόποι δόνησης των μορίων (εικόνα 4.4) οι κυριότεροι εκ των οποίων είναι : 1) Δονήσεις τάσης όπου τα άτομα του δεσμού διαδοχικά πλησιάζουν και απομακρύνονται μεταξύ τους κινούμενα κατά μήκος του δεσμού και 2) Δονήσεις κάμψης όπου τα άτομα των γειτονικών δεσμών κινούνται έτσι ώστε να αλλάζει η γωνία των δεσμών. Εκτός από τις προαναφερθέντες δονήσεις λαμβάνουν χώρα και συνδυασμένες δονήσεις. Υπάρχουν δηλαδή και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σειέται (*wagging*), κλυδωνίζεται (*rocking*), στρεβλώνεται (*twisting*), ή έχει ψαλιδωτή κίνηση (*scissoring*), κ.λπ. [7]

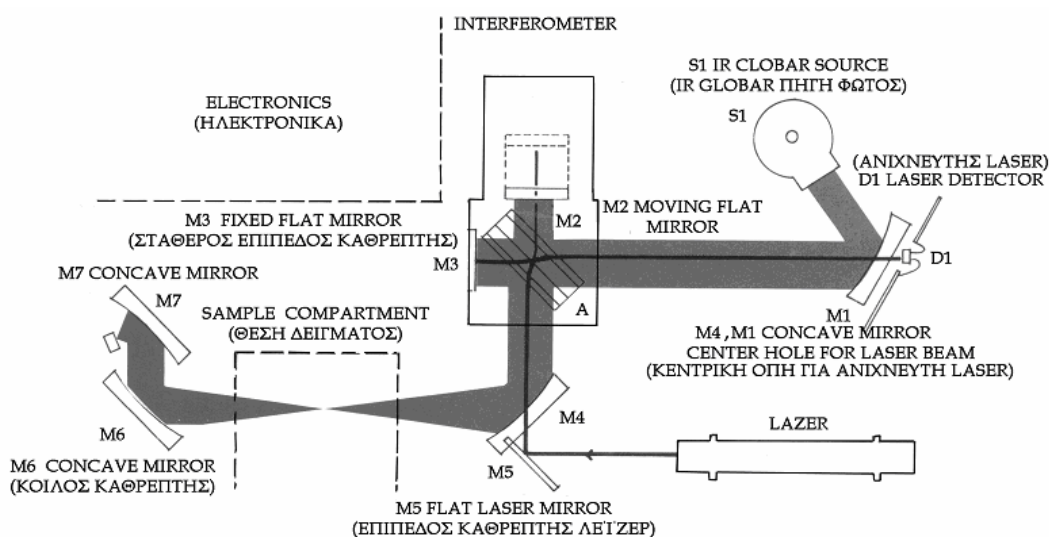


Εικόνα 4.4: Κυριότεροι τρόποι δόνησης πολυατομικών μορίων [6]

Υπάρχουν τρία είδη φασματομέτρων απορρόφησης υπερύθρου: τα φασματομέτρα διασποράς που διαθέτουν φράγμα διασποράς της ακτινοβολίας (κατάλληλα κυρίως για ποιοτικές μετρήσεις), τα μη διασπείροντα φασματομέτρα και τα φασματομέτρα IR μετασχηματισμού Fourier τα οποία διαθέτουν συμβολόμετρο αντί φράγματος και είναι κατάλληλα για ποιοτικές και ποσοτικές μετρήσεις. Στην ενότητα που ακολουθεί περιγράφεται η οργανολογία ενός φασματομέτρου υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier [5].

4.2.2. Φασματομέτρα υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier

Στην εικόνα 4.5 απεικονίζονται τα διάφορα εξαρτήματα ενός φασματομέτρου υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Το βασικότερο εξάρτημα ενός φασματοφωτομέτρου Fourier αποτελεί το συμβολόμετρο (interferometer) Michelson. Το συμβολόμετρο αποτελείται από δύο κάτοπτρα M2 και M3, εκ των οποίων το ένα παραμένει σταθερό (M2) και το άλλο κινείται (M3), ενώ τα επίπεδα των δύο κατόπτρων παραμένουν κάθετα μεταξύ τους.



Εικόνα 4.5: Οργανολογία ενός τυπικού φασματομέτρου FT – IR [6]

Ανάμεσα στα δύο κάτοπτρα υπάρχει ο διαχωριστής δέσμης (beamsplitter) A ο οποίος είναι μια πλάκα κατασκευασμένη από ημιδιαφανές υλικό, συνήθως KBr που δεν απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία, και κατεργασμένη κατά τέτοιο τρόπο ώστε να χωρίζει την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε δύο δέσμες ίσης έντασης. Η μία δέσμη προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο, η άλλη στο κινητό. Μετά την ανάκλασή τους στα αναφερόμενα κάτοπτρα επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης όπου συνενώνονται πάλι σε μια δέσμη φωτός με κατεύθυνση το δείγμα της ουσίας και μετά στον ανιχνευτή. Η μονοχρωματική δέσμη φωτός που εκπέμπεται από την πηγή και συνενώνεται στην πλάκα A υπόκειται σε θετική συμβολή (δίνει δέσμη φωτός

μεγάλης έντασης) ή αρνητική συμβολή (οι δύο δέσμες αλληλοεξουδετερώνονται) ανάλογα με τις αποστάσεις του από τους καθρέπτες M_1 και M_2 . Ο καθρέπτης M_2 κινείται αργά προς την πλάκα A ή απομακρύνεται από αυτή. Με τον τρόπο αυτό ο ανιχνευτής θα δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης λόγω φαινομένου συμβολής. Η πηγή μπορεί να εκπέμπει μια σειρά από μονοχρωματικές ακτινοβολίες που θα δημιουργήσουν στον ανιχνευτή ένα περίπλοκο μίγμα ακτινοβολιών με εναλλασσόμενες εντάσεις. Με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier τα κενά αυτά μετατρέπονται στο κανονικό φάσμα IR [6-7].

Η υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier πλεονεκτεί των οργάνων διασποράς καθώς προσφέρει την δυνατότητα της ταυτόχρονης σάρωσης όλων των συχνοτήτων στην υπέρυθη περιοχή που εξετάζεται. Επιπλέον το φασματοφωτόμετρο FT – IR έχει βελτιωμένη ευαισθησία, μικρότερα επίπεδα θορύβου καθώς επίσης χρησιμοποιεί σύστημα εσωτερικής βαθμονόμησης. Τέλος η μηχανική απλότητα του φασματοφωτομέτρου FT – IR βελτιώνει την απόδοση του οργάνου έναντι του φασματοφωτομέτρου διασποράς [1].

4.2.3. Προετοιμασία δειγμάτων

Για να ληφθούν τα φάσματα υπέρυθρου η φωτεινή δέσμη όλων των συχνοτήτων διέρχεται μέσα από το υπό μελέτη υλικό και μετράται η % διαπερατότητα. Για τον σκοπό αυτό το δείγμα, αν είναι διάλυμα, τοποθετείται σε ειδική κυψελίδα που επιτρέπει την διέλευση υπέρυθρης ακτινοβολίας. Έτσι χρησιμοποιούνται κυψελίδες από υλικά όπως KBr ή $NaCl$. Για την λήψη υπέρυθρων φασμάτων στερεών υλικών, συνήθως το υλικό αναμειγνύεται με σκόνη KBr ή KCl .

4.2.4. Ερμηνεία φασμάτων υπέρυθρου

Τα φάσματα υπέρυθρου είναι διαγράμματα με τεταγμένη την επί τοις εκατό διαπερατότητα του δείγματος και τετμημένη τον κυματαριθμό σε cm^{-1} . Οι βασικότεροι παράμετροι που χαρακτηρίζουν μία ζώνη απορρόφησης είναι η θέση της ζώνης, δηλαδή ο κυματαριθμός της μέγιστης απορρόφησης αλλά και η ένταση της εκάστοτε κορυφής.

Γενικά στα υπέρυθρα φάσματα διακρίνονται δύο φασματοσκοπικές περιοχές, η περιοχή με τις συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων ($4000 - 1400 cm^{-1}$) και η περιοχή αποτύπωσης ($1400 - 400 cm^{-1}$). Στην πρώτη περιοχή οφείλονται οι κύριες ζώνες απορρόφησης από την δόνηση ομάδων μόνο με δύο άτομα. Οι δονήσεις είναι δονήσεις θεμελιώδους τάσης και είναι ανεξάρτητες από την επίδραση του υπόλοιπου μορίου (π.χ. όλες οι αλκοόλες έχουν δόνηση τάσης στα $3600 cm^{-1}$ περίπου). Στην περιοχή αυτή επιτυγχάνεται ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων του μορίου. Στην περιοχή αποτύπωσης οι ζώνες απορρόφησης σχετίζονται

με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου και στην περιοχή αυτή γίνεται η ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου.

Κατά την ερμηνεία των φασμάτων υπερύθρου γίνεται στην αρχή η αναγνώριση των διαφόρων δραστικών ομάδων που υπάρχουν στο μόριο χρησιμοποιώντας κατάλληλους πίνακες ή λογισμικά [5].

4.3. Φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS)

Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (electrochemical impedance spectroscopy, EIS), αποτελεί τα τελευταία χρόνια μία από τις πλέον αξιόπιστες και μη καταστροφικές μεθόδους μελέτης ηλεκτροχημικών φαινομένων. Η EIS παρέχει πληροφορίες για την κινητική και τον μηχανισμό διάφορων ηλεκτροχημικών συστημάτων. Στην ηλεκτροχημεία, χρησιμοποιείται για τον έλεγχο [8]:

- Των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των πολυμερών (διηλεκτρικές ιδιότητες, αγωγιμότητα).
- Της αναστολής ή επιβράδυνσης της διάβρωσης (ομοιόμορφης ή τοπικής).
- Της παθητικοποίησης των μετάλλων (των ανοξειδωτων χαλύβων και των ανοδικών στρωμάτων των μετάλλων).
- Της συμπεριφοράς προστατευτικών πολυμερών (αντιδιαβρωτικών χρωμάτων).
- Της ηλεκτροκρυστάλλωσης των μετάλλων (απόθεση Ni, Zn, Ag, κ.λπ.) σε μπαταρίες.
- Των μη μεταλλικών επιστρωμάτων σε μέταλλα, που είναι πολύ διαδεδομένη και περίπλοκη εξαιτίας της μεγάλης αντίστασης του επιστρώματος.

Η μέθοδος EIS συνίσταται στην καταγραφή της απόκρισης του συστήματος σε μία μικρή εξωτερική διαταραχή (εναλλασσόμενη τάση) σε ένα προκαθορισμένο εύρος συχνοτήτων. Από τις τιμές της εναλλασσόμενης τάσης και του παραγόμενου ρεύματος υπολογίζεται η σύνθετη αντίσταση του συστήματος. Η βασική αρχή λειτουργίας της EIS είναι η εξής: το υπό εξέταση δείγμα τοποθετείται σε ένα ηλεκτροχημικό κελλί, το οποίο περιέχει έναν υδατικό ηλεκτρολύτη και δύο ή τρία ηλεκτρόδια. Στο κελλί εφαρμόζεται μία μικρού πλάτους ημιτονοειδής τάση $E = E_0 \sin(\omega t)$ και μετριέται η απόκριση του συστήματος $I = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$, ίδιας συχνότητας με την διέγερση αλλά διαφορετικού πλάτους και φάσης. Από τις τιμές των E και I υπολογίζεται η σύνθετη αντίσταση Z , ως εξής :

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \sin \omega t}{I_0 \sin (\omega t + \varphi)} \quad (4.1)$$

Εκφράζοντας την τάση και το ρεύμα στην μιγαδική τους μορφή, $E = E_0 e^{j\omega t}$ και $I = I_0 e^{j(\omega t - \varphi)}$ αντίστοιχα, και αντικαθιστώντας στην (4.1) προκύπτει η σχέση:

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{E_0}{I_0} e^{j\varphi} = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = Z' + jZ'' \quad (4.2)$$

όπου $|Z|$ το μέτρο της σύνθετης αντίστασης Z και Z' , Z'' το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του Z , για τα οποία ισχύει:

$$|Z| = \sqrt{[(Z')^2 + (Z'')^2]} \quad (4.3) \quad \text{και} \quad \varphi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (4.4)$$

Συνεπώς, η σύνθετη αντίσταση Z , είναι μία ημιτονοειδής συνάρτηση, που απαρτίζεται από το πραγματικό μέρος, Z' , (δηλαδή από τον ωμικό όρο σε φάση με το σήμα εισόδου) και από το φανταστικό μέρος, Z'' , (δηλαδή το χωρητικό όρο με διαφορά φάσης 90° από το σήμα εισόδου) [9-10].

Η μελέτη των διάφορων συστημάτων πραγματοποιείται με μεγάλη ακρίβεια μέσω της διαμόρφωσης ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων τα στοιχεία των οποίων εξομοιώνουν τα μεμονωμένα ηλεκτροχημικά φαινόμενα και διεργασίες του υπό μελέτη συστήματος και επιτρέπουν την μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων.

Τα ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα γενικά περιλαμβάνουν ιδανικά στοιχεία κυκλωμάτων όπως αντιστάσεις, πυκνωτές, στοιχεία αυτεπαγωγής κ.λπ. (πίνακας 4.1) και περιγράφουν τα εξής φαινόμενα [9]:

Πίνακας 4.1: Στοιχεία ηλεκτρικών ισοδύναμων κυκλωμάτων [9]

Στοιχείο	Σύμβολο	Μονάδα	Έκφραση σύνθετης αντίστασης στοιχείου
Αντίσταση	R	Ohm	$Z = R$
Πυκνωτής	C	F	$Z = \frac{1}{C\omega j}$
Αυτεπαγωγή	L	H	$Z = \omega j L$
Στοιχείο σταθερής φάσης	Q	1/Ohm	$Z = \frac{(\omega j)^{-n}}{Y_0}$
Στοιχείο Warburg	W	Ohm	$Z = \frac{Y_0}{\sqrt{\omega j}}$

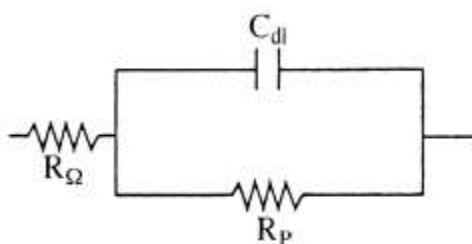
- Η **αντίσταση** περιγράφει την αντίσταση που συναντούν οι φορείς του ρεύματος κατά την διάρκεια μιας διεργασίας, π.χ. η αντίσταση ροής των ιόντων δια μέσου μίας επικάλυψης (R_{coat}) ή η αντίσταση μεταφοράς φορτίου ανάμεσα στην ανοδική και καθοδική περιοχή (R_p).
- Ο **πυκνωτής** περιγράφει την εμφάνιση επαγόμενων διπόλων ή τη συγκέντρωση φορτισμένων σωματιδίων σε περιοχές του συστήματος και εκφράζεται από την χωρητικότητά του π.χ. η χωρητικότητα μίας επικάλυψης (C_{coat}) ή η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας (C_{dl}).
- Το **στοιχείο αυτεπαγωγής** χρησιμοποιείται για την περιγραφή της δημιουργίας επιφανειακών στρωμάτων οξειδίων, όπως είναι το στρώμα

παθητικού οξειδίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια μετάλλων, όπως του αλουμινίου.

Επειδή τα πραγματικά ηλεκτροχημικά συστήματα χαρακτηρίζονται συνήθως από μεγάλο βαθμό ανομοιογένειας η χρήση ιδανικών στοιχείων (αντιστάσεις, πηνία και αυτεπαγωγές) σε ένα ισοδύναμο κύκλωμα δεν περιγράφει επακριβώς τα φαινόμενα που εξελίσσονται σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα, χρησιμοποιούνται ένας αριθμός από κατανεμημένα στοιχεία. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα κατανεμημένα στοιχεία είναι [9]:

- Το **στοιχείο σταθερής φάσης** (constant phase element – CPE) το οποίο χρησιμοποιείται για να εκφράσει μη ιδανική διηλεκτρική συμπεριφορά και
- Το **στοιχείο Warburg** το οποίο χρησιμοποιείται για να εκφράσει περιπτώσεις ιδανικής ημιάπειρης διάχυσης. Στην περίπτωση αυτή η γωνία φάσης είναι 45° για όλο το εύρος των συχνοτήτων.

Η πιο απλή διεύθετη των διαφόρων στοιχείων σε ισοδύναμο κύκλωμα, είναι το κύκλωμα της εικόνας 4.6 που ακολουθεί :

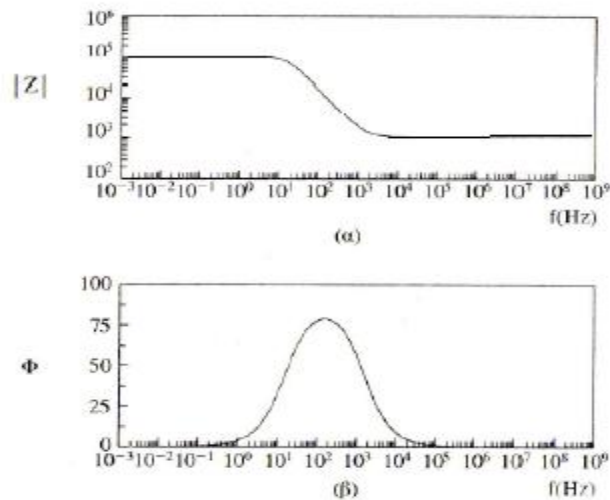


Εικόνα 4.6: Παράσταση του απλούστερου RC ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος [8]

Το κύκλωμα της εικόνας 4.6 περιγράφει ένα σύστημα με μία χρονική σταθερά ($\tau = R_p C_{dl}$) και χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διαβρωτική διαδικασία σε ένα μέταλλο, εκτεθειμένο σε διαβρωτικό περιβάλλον. Το κύκλωμα αυτό αποτελείται από την αντίσταση του ηλεκτρολύτη R_Ω , έναν πυκνωτή που αντιπροσωπεύει την χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας, C_{dl} , που δημιουργείται στην διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη, ο οποίος συνδέεται παράλληλα με μία αντίσταση, R_p , που περιγράφει την αντίσταση μεταφοράς φορτίου δια μέσου της διπλοστοιβάδας [9].

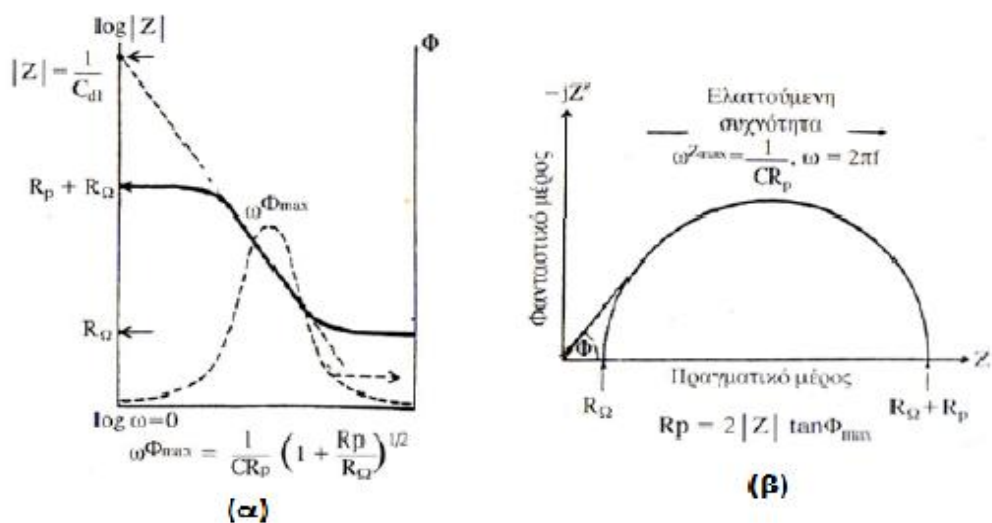
Ο πιο συχνός τρόπος παρουσίασης δεδομένων της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης είναι η χρήση διαγραμμάτων της σύνθετης αντίστασης, Z . Τα διαγράμματα Bode (εικόνα 4.7) απεικονίζουν το μέτρο της σύνθετης αντίστασης $|Z|$ συνήθως σε λογαριθμική κλίμακα (εικόνα 4.7α), ή της διαφοράς φάσης (εικόνα

4.7β), συναρτήσεως της συχνότητας. Το διάγραμμα Nyquist (εικόνα 4.8β) απεικονίζει το μιγαδικό μέρος της σύνθετης αντίστασης, Z' , συναρτήσεως του πραγματικού, Z'' .



Εικόνα 4.7: Διαγράμματα Bode (α) $\log|Z|=f(f)$ και (β) $\Phi = f(f)$ [9]

Όταν τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται από σχετικά απλά ισοδύναμα κυκλώματα, τα οποία περιέχουν ιδανικά στοιχεία και οι χρονικές σταθερές που εμφανίζουν δεν αλληλεπικαλύπτονται ο υπολογισμός των τιμών των στοιχείων (αντιστάσεις, χωρητικότητες) μπορεί να γίνει γραφικά από τα διαγράμματα Bode και Nyquist, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.8 [9]. Σε πιο σύνθετες περιπτώσεις χρησιμοποιείται κατάλληλο λογισμικό για τους υπολογισμούς αυτούς.



Εικόνα 4.8: Γραφικός υπολογισμός αντίστασης και χωρητικότητας από διαγράμματα (α) Bode (β) Nyquist [9]

4.4. Νανοσκληρομέτρηση (Nanoindentation)

4.4.1. Βασικές Αρχές

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

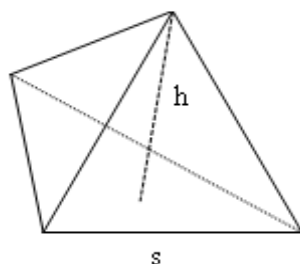
Η βασική της αρχή είναι ότι με τον διεισδυτή (indenter) ασκείται στο υλικό φορτίο και από το αποτύπωμά του προσδιορίζονται οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Επίσης με την χρήση αισθητήρα επαφτομενικής δύναμης διενεργούνται πειράματα νανοεγχάραξης (nanoscratching) κατά μήκος της επιφάνειας των δοκιμίων με αποτέλεσμα τον προσδιορισμό των τριβολογικών ιδιοτήτων. Η παρατήρηση του αποτυπώματος του διεισδυτή στο δείγμα γίνεται με χρήση της διάταξης ως Μικροσκόπιο Σάρωσης Ακίδας - SPM (Scanning Probe Microscope).



Εικόνα 4.9: Διάταξη νανοσκληρομέτρησης

Λόγω του γεγονότος ότι μπορεί να επιτευχθεί άσκηση φορτίων της τάξης των nN και ανίχνευση μετατοπίσεων του διεισδυτή της τάξης των 0,1 nm, η νανοσκληρομέτρηση είναι πλέον η κυρίαρχη μέθοδος προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων υλικών, όπως λεπτά υμένια και επικαλύψεις, και διατάξεων με πάχος μερικές δεκάδες nm. Με την χρήση νανοσκληρομέτρων είναι δυνατός, μέσω των λαμβανόμενων καμπυλών φόρτισης – αποφόρτισης (φόρτισης– μετατόπισης), ο

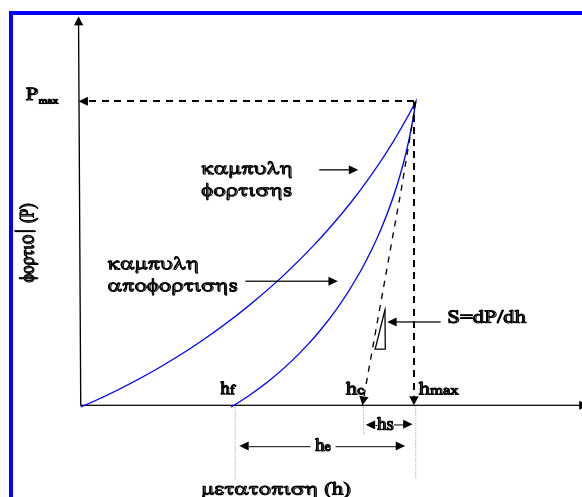
προσδιορισμός της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας των υλικών [11-12]. Ο διεισδύτης είναι μια απλή στήλη τοποθετημένη στο σώμα της διάταξης διαθέτοντας μια ακίδα στο κάτω ελεύθερο άκρο του. Οι ακίδες που χρησιμοποιούνται ποικίλλουν μεταξύ τους στη γεωμετρία και στο υλικό προέλευσης. Τυπικές ακίδες είναι οι Berkovich, Vickers, cube corner, sapphire. Η ακίδα Berkovich (εικόνα 4.10) είναι από διαμάντι και έχει γεωμετρία πυραμίδας. Η χρήση μιας 'μαλακής' ακίδας όπως η sapphire για την εγχάραξη ενός σκληρού υλικού, π.χ. ενός μετάλλου θα οδηγούσε σε καταστροφή της ακίδας. Τέτοιες ακίδες χρησιμοποιούνται σε απεικόνιση και μελέτη ιδιοτήτων βιοϋλικών και γενικότερα μαλακών υλικών [11, 13 - 14].



Εικόνα 4.10: Ακίδα τύπου Berkovich

4.4.2. Καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης

Κατά την εκτέλεση συμβατικού πειράματος νανοσκληρομέτρησης λαμβάνουμε καμπύλες (εικόνα 4.11) φόρτισης – αποφόρτισης P συναρτήσει του βάθους διεισδυσης h της ακίδας του διεισδυτή στο δείγμα. Με ακόλουθη επεξεργασία αυτών, προσδιορίζουμε την ακαμψία S (Stiffness) των δειγμάτων και στην συνέχεια τις μηχανικές ιδιότητες τους.



Εικόνα 4.11: Καμπύλη φόρτισης αποφόρτισης σε συμβατικό πείραμα νανοσκληρομέτρησης [15]

Στις καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης διακρίνουμε τα ακόλουθα κρίσιμα μεγέθη:

h_{max} : Μέγιστο βάθος διείδυσης της ακίδας

P_{max} : Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο

h_f : Τελικό παραμένον βάθος διείδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση

h_c : Βάθος επαφής υλικού και ακίδας 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

Αρχικά υπολογίζεται η ποσότητα Stiffness από την γραμμική περιοχή της καμπύλης αποφόρτισης, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.11, σύμφωνα με την σχέση (4.5) :

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (4.5)$$

Η ακαμψία είναι η κρίσιμη ποσότητα, μέσω της οποίας προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας E και η σκληρότητά H των υλικών [15 – 16].

4.4.3. Μέτρο ελαστικότητας E και σκληρότητα H

Η πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή για το μέτρο της ελαστικότητας E του δείγματος δίνεται από τη σχέση (4.6):

$$S = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot \sqrt{A} \cdot E_r \quad (4.6)$$

όπου S είναι η ακαμψία (Stiffness) και A είναι η επιφάνεια επαφής, η οποία είναι συνάρτηση της μορφής:

$$A = f(h_c) = 24,5h^2 + a_1h + a_{1/2}h^{1/2} + \dots + a_{1/16}h^{1/16} \quad (4.7)$$

όπου h_c είναι το βάθος επαφής. Η σχέση (2) προέκυψε από θεώρηση κυλινδρικής ακίδας και εφαρμόζεται σε περιπτώσεις που το αρχικό τμήμα (10%) της αποφόρτισης είναι γραμμικό. Το βάθος επαφής h_c υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (4.8)$$

όπου h_s η ελαστική μετατόπιση h_s του δείγματος, χωρίς να είναι σε επαφή το υλικό με την ακίδα.

Η σκληρότητα H ενός λεπτού υμενίου υπολογίζεται από την σχέση (4.9):

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (4.9)$$

όπου P_{\max} είναι το μέγιστο φορτίο που εφαρμόζεται στην ακίδα και A είναι η προκύπτουσα επιφάνεια επαφής [15 – 16].

4.5. Βιβλιογραφία 4^ο κεφαλαίου

1. Α. Μοροπούλου, «Χαρακτηρισμός, έλεγχος ποιότητας, διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών, μεθοδολογία ενόργανων & μη καταστρεπτικών τεχνικών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π. , Αθήνα 2000.
2. <http://www.purdue.edu>
3. “Principles of Instrumental Analysis” Skoog, Holler, Nilman, Harcourt College Publishers, 1998
4. “Analytical Chemistry” R.Kellner, J.M.Mermet, M.Otto, H.M.Widmer, Wiley-VCH, 1997
5. Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου, «Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Φασματομετρικές μέθοδοι», Εκδόσεις συμμετρία, Αθήνα 2006.
6. Α. Π. Βαλαβανίδης, «Φασματοσκοπία Οργανικών ενώσεων», Αθήνα 2006
7. Θ. Θεοφανίδης και Ι. Αναστασοπούλου, Φασματοσκοπία Δονήσεων, Εκδ. Συμμετρία, Αθήνα 1998
8. <http://ikaros.teipir.gr/phyche/Subjects/Routoulas/Petyl/%D3%C7%CC%C5%9%D9%D3%C5%9%D3-%C8%C5%D9%D1%C9%C1%D3.pdf>
9. Ν. Κουλουμπή «ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ», Εκδ. Συμεών, Αθήνα 2005
10. J. S. Fernandes, «Electrochemical Impedance Spectroscopy», Instituto Superior Tecnico, Lisboa 2008
11. Σχέσεις Δομής – Ιδιότητες Υλικών Εργαστηριακές Ασκήσεις 7^ο εξάμηνο χημικών μηχανικών κατεύθυνση υλικών, Δ. Θεοδώρου, Κ. Χαριτίδης, Κ. Δερβός, Γ. Τσαγκάρης, Α.Καραντώνης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο , Αθήνα 2008
12. <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=2150>
13. Springer Handbook of Nanotechnology , Bharat Bhushan , ©Springer, 2004
14. Nano, The essentials, understanding nanoscience and nanotechnology, T.Pradeep, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, 2007
15. http://schuh.mit.edu/research/nanomech_indent.html
16. Κ.Α. Χαριτίδης, Νανοδομές και νανουλικά, Εκδ. Ε.Μ.Π., Αθήνα 2007.

5. Αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις παραγόμενες με την τεχνολογία Sol Gel

5.1. Εισαγωγή

Δύο βασικές προσεγγίσεις ακολουθούνται για την προστασία από την διάβρωση, η ενεργή προστασία και η παθητική προστασία. Η παθητική προστασία επιτυγχάνεται με την απόθεση ενός προστατευτικού στρώματος το οποίο εμποδίζει την άμεση επαφή του μετάλλου και του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Η ενεργή προστασία στοχεύει στην μείωση του ρυθμού διάβρωσης όταν το προστατευτικό επίστρωμα καταστραφεί και το μέταλλο έρθει σε άμεση επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον. Οπωσδήποτε, μόνο ο συνδυασμός των δύο αυτών διαφορετικών προσεγγίσεων μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την μακροπρόθεσμη προστασία από την διάβρωση των μεταλλικών υλικών όταν αυτά έρχονται σε επαφή με ηλεκτρολύτες ή με περιβάλλον υψηλής υγρασίας [1].

Από τις πιο αποτελεσματικές αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις για ενεργητική προστασία των μεταλλικών επιφανειών είναι αυτές που βασίζονται σε ενώσεις του χρωμίου. Οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου είναι ο πιο συνηθισμένος τύπος αναστολέων διάβρωσης και παρουσιάζουν πολύ καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία από κάθε άλλο είδος αναστολέα χάρη στις ισχυρά οξειδωτικές ικανότητες του Cr^{6+} . Παρά την άριστη δράση του σαν αναστολέας διάβρωσης το Cr^{6+} δεν είναι φιλικό προς το περιβάλλον και είναι υπεύθυνο για πολλές ασθένειες στον ανθρώπινο οργανισμό, συμπεριλαμβανομένου δε και του καρκίνου. Ένας από τους πιο πιθανούς υποψήφιους για αντικατάσταση των επικαλύψεων που βασίζονται στο χρώμιο είναι οι λεπτές επικαλύψεις παραγόμενες με την μέθοδο sol – gel [2].

5.2. Sol – gel επιστρώσεις και προστασία κατά της διάβρωσης

Η τεχνολογία sol – gel είναι μία χημική μέθοδος για την παραγωγή είτε κρυσταλλικών είτε άμορφων νανοδομημένων υλικών. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει μέσα από ένα πλήθος αντιδράσεων, συμπεριλαμβανομένων αντιδράσεων υδρόλυσης, πολυμερισμού και συμπύκνωσης. Η τεχνολογία αυτή, δίνει την δυνατότητα παραγωγής διαφορετικών προϊόντων, όπως κεραμικών, γυαλιών, μεταλλικών οξειδίων, υβριδικών αντιδιαβρωτικών επιστρώσεων καθώς και πολλά άλλα νανοδομημένα υλικά. Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της sol – gel τεχνικής είναι η εύκολη εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα. Επιπλέον η sol – gel τεχνική ανήκει στις φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους παραγωγής υβριδικών νανοςύνθετων υλικών [3].

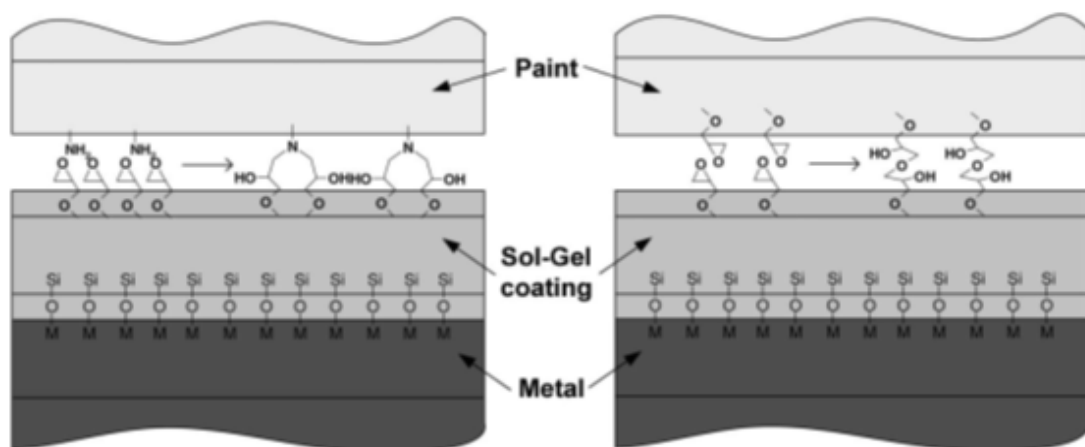
Μία από τις πλέον συνηθισμένες εφαρμογές της sol – gel τεχνολογίας είναι η παρασκευή λεπτών υβριδικών επικαλύψεων για προσωρινή ή μόνιμη

αντιδιαβρωτική προστασία μεταλλικών επιφανειών. Αυτές οι υβριδικές επιστρώσεις παρουσιάζουν οφείλουν να παρουσιάζουν συγκεκριμένες ιδιότητες, ανάμεσα στις οποίες οι πιο σημαντικές είναι [3]:

- Ομοιόμορφο πάχος
- Απουσία ατελειών
- Χαμηλές θερμοκρασίες
- Χημική σταθερότητα
- Θερμική σταθερότητα
- Ομοιόμορφο χρώμα
- Ευκολία μορφοποίησης
- Εύκολη και γρήγορη εναπόθεση στην μεταλλική επιφάνεια
- Ανταγωνιστικό κόστος

Η αποτελεσματικότητα των sol – gel επιστρώσεων στην προστασία από την διάβρωση στηρίζεται κυρίως στις πολύ καλές ιδιότητες φραγμού που διαθέτουν. Για να είναι λοιπόν αποτελεσματικές οι επιστρώσεις αυτές πρέπει να είναι ομοιόμορφες, να παρουσιάζουν χαμηλό πορώδες ενώ ρωγμές και άλλες ατέλειες θα πρέπει να απουσιάζουν. [3]

Μία σημαντική ιδιότητα των υβριδικών επικαλύψεων sol – gel είναι η συμβατότητά τους με τις οργανικής φύσης εξωτερικές επιστρώσεις (top coat). Οι χημικής φύσης δεσμοί μεταξύ της sol – gel επίστρωσης και της οργανικής φύσης εξωτερικής επίστρωσης (top coat) παρέχουν καλή ικανότητα προσκόλλησης μεταξύ των δύο στρωμάτων του αντιδιαβρωτικού συστήματος επικάλυψης σε αντίθεση με τις επιστρώσεις που βασίζονται σε ενώσεις του χρωμίου (chromate pre-treatments) των οποίων η ικανότητα προσκόλλησης με το εξωτερικό επίστρωμα βασίζεται σε μηχανική αλληλοσύνδεση (mechanical interlocking), σε δυνάμεις διασποράς και σε δεσμούς υδρογόνου. Στην εικόνα 5.1 που ακολουθεί απεικονίζονται πιθανοί τρόποι για την επίτευξη ενισχυμένης χημικής συμβατότητας ενός εξωτερικού οργανικού επιστρώματος (paint) το οποίο είναι είτε με βάση εποξειδικών ομάδων, είτε περιέχει αμινομάδες με μία sol – gel επίστρωσης, με ενεργοποίηση του οργανικού συστατικού του υβριδικού στρώματος με τις έποξυ – ομάδες. [2-3]

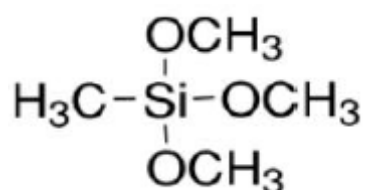


Εικόνα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση αλληλεπίδρασης εξωτερικής επίστρωσης με sol gel υμένιο [2]

5.3. Κατηγορίες sol – gel επιστρώσεων για αντιδιαβρωτική προστασία

5.3.1 Ανόργανες sol – gel επιστρώσεις για αντιδιαβρωτική προστασία

Ο πρώτος τύπος sol – gel επιστρώσεων ήταν οι ανόργανες sol gel επιστρώσεις. Για την παραγωγή αυτών των επιστρώσεων χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις απλά αλκοξείδια των μετάλλων. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι τα αλκοξείδια του πυριτίου, όπως για παράδειγμα είναι το τετρααιθόξυ-σιλάνιο (tetraethoxysilane, TEOS) και το τετραμεθόξυ-σιλάνιο (tetramethoxysilane, TMOS), αλκοξείδια του ζirkονίου, του τιτανίου κ.α.

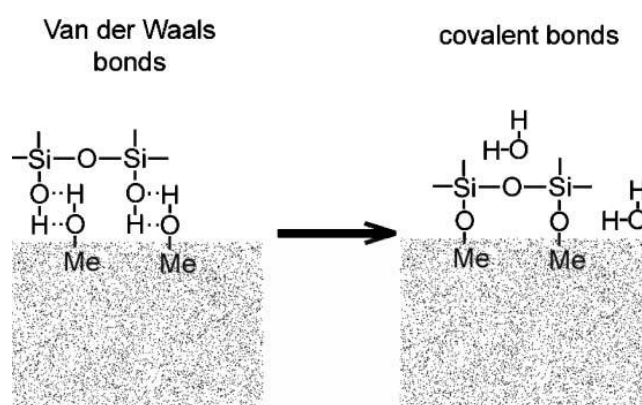


Εικόνα 5.2: Συντακτικός τύπος του TMOS [4]

Δοκιμές για αντοχή στην διάβρωση των επιστρώσεων αυτών, έδειξαν ότι η προστασία στην διάβρωση που παρέχουν είναι μικρότερη σε σύγκριση με τις επικαλύψεις που βασίζονται σε ενώσεις χρωμίου. Κατά την παρασκευή λεπτών sol gel επιστρώσεων, στο στάδιο της ξήρανσης, δημιουργούνται ρωγμές και ατέλειες. Τέτοια αδύναμα σημεία των sol gel επιστρώσεων γίνονται σημεία έναρξης τοπικής διάβρωσης του μεταλλικού υποστρώματος. Παρατηρήθηκε ότι όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία της ξήρανσης, τόσο καλύτερες είναι οι ιδιότητες φραγμού που παρουσιάζει η ανόργανη sol gel επίστρωση καθώς τότε η επίστρωση παρουσιάζει λιγότερες ατέλειες. Συνοψίζοντας, οι ιδιότητες φραγμού που παρουσιάζουν οι επιστρώσεις αυτές δεν είναι ικανές να εμποδίσουν τα επιθετικά είδη να φτάσουν

στην μεταλλική επιφάνεια και να παρέχουν ικανοποιητική αντιδιαβρωτική προστασία, λόγω των μικροπόρων και των ρωγμών που παρουσιάζουν [2].

Από την άλλη πλευρά οι ανόργανες sol gel επιστρώσεις παρουσιάζουν καλή προσκολλησιμότητα τόσο με την μεταλλική επιφάνεια, όσο και με τις εξωτερικές οργανικές επικαλύψεις. Το πλεονέκτημα των επιστρώσεων αυτών είναι η ικανότητα σχηματισμού ισχυρών δυνάμεων van der Waals μεταξύ του sol – gel δικτύου και του μεταλλικού υποστρώματος. Αυτοί οι δεσμοί μπορούν να μετατραπούν σε σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς $\text{Me} - \text{O} - \text{Si}$ ή $\text{Me}_1 - \text{O} - \text{Me}_2$, όπως φαίνεται στην εικόνα 5.3 που ακολουθεί [2].



Εικόνα 5.3: Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και της sol gel επίστρωσης [2].

5.3.2 Υβριδικές sol – gel επιστρώσεις για αντιδιαβρωτική προστασία

Οι υβριδικές sol gel επιστρώσεις παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι συνδυάζουν τις ιδιότητες των οργανικών πολυμερών υλικών και τις ιδιότητες των κεραμικών. Οποσδήποτε οι ιδιότητες αυτών των σύνθετων υλικών δεν εξαρτώνται αποκλειστικά από τις ιδιότητες του καθενός συστατικού ξεχωριστά, αλλά και από την αλληλεπίδραση των συστατικών μεταξύ τους οδηγώντας έτσι σε υλικά τα οποία έχουν καλύτερες ιδιότητες από τα αρχικά συστατικά. Η ανόργανη συνιστώσα συνεισφέρει στην αύξηση της αντίστασης στην δημιουργία χαραγών (scratch) στην επίστρωση, της αντοχής της και της προσκολλησιμότητά της με την μεταλλική επιφάνεια. Η οργανική συνιστώσα από την πλευρά της αυξάνει την πυκνότητα της επίστρωσης, την ευκαμψία της και την συμβατότητά της με τα εξωτερικά οργανικής φύσης επιστρώματα. Ένα πλεονέκτημα αυτών των οργανικά τροποποιημένων sol gel επιστρώσεων, είναι η δυνατότητα κατασκευής λεπτών επιστρώσεων χωρίς ρωγμές.

Τα υβριδικά sol gel υλικά μπορούν να διακριθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με την φύση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ της οργανικής και της ανόργανης φάσης.

Στην πρώτη κατηγορία εντάσσονται τα υβριδικά sol gel υλικά, στα οποία μεταξύ της ανόργανης και της οργανικής φάσης δεν αναπτύσσονται χημικής φύσης δεσμοί, παρά μόνο δυνάμεις διασποράς ή δυνάμεις van der Waals. Η σύνθεση υβριδικών υλικών αυτής της κατηγορίας γίνεται με ανάμιξη του ανόργανου λύματος με την οργανική φάση και οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης διεξάγονται παρουσία της ήδη πολυμερισμένης οργανικής φάσης. Τέτοια σύνθετα, συνήθως δεν μπορούν να παρέχουν αποτελεσματική σταθερότητα, για μεγάλο χρονικό διάστημα. Για την παραγωγή υβριδικών sol gel υλικών της δεύτερης κατηγορίας χρησιμοποιούνται πρόδρομες ενώσεις οι οποίες είναι συνδεδεμένες με ομοιοπολικούς δεσμούς με τις οργανικές ομάδες. Κατά συνέπεια μεταξύ του ανόργανου και του οργανικού τμήματος του τελικού υβριδικού υλικού αναπτύσσονται ισχυροί χημικοί δεσμοί. Οι πιο διαδεδομένες πρόδρομες ενώσεις είναι τα οργανοαλκόξυσιλάνια (organoalkoxysilanes) και τα μεταλλικά αλκοξείδια (metal alkoxides).

Οι οργανικά τροποποιημένες sol gel επιστρώσεις (organically modified sol gel coatings) μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το είδος του οργανικού τμήματος του οργανοαλκόξυσιλάνιου (organoalkoxysilane). Έτσι λοιπόν υπάρχουν τα μη λειτουργικά οργανοαλκόξυσιλάνια (non-functional organoalkoxysilanes) και τα οργανολειτουργικά αλκόξυσιλάνια (organofunctional alkoxysilanes). Μεθυλομάδες συνήθως χρησιμοποιούνται ως οργανικά τμήματα των μη λειτουργικών αλκόξυσιλάνιων. Το οργανικό μέρος των οργανολειτουργικών αλκόξυσιλάνιων μπορεί να είναι επόξυ-ομάδα (epoxy), μεθακρυλική ομάδα (methacrylic), αλλυλική ομάδα (allyl), αμινο-ομάδα (amino), βινυλ-ομάδα (vinyl) κλπ.

Μερικές από αυτές τις οργανολειτουργικές ομάδες (epoxy, vinyl, methacrylic, κ.α.) μπορούν να συμμετέχουν σε έναν επιπλέον πολυμερισμό και να σχηματίσουν ένα επιπλέον του ανόργανου, οργανικό δίκτυο. Έτσι οι επιστρώσεις sol gel που περιέχουν τέτοιες ομάδες παρουσιάζουν μεγαλύτερη πυκνότητα σταυροδεσμών και βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες λόγω του επιπλέον οργανικού πλέγματος που σχηματίζεται σε σύγκριση με αυτές που βασίζονται σε μη λειτουργικά οργανοσιλάνια. Επιπλέον οι διάφορες οργανικές ομάδες που χρησιμοποιούνται για την συμβατότητα των sol gel επιστρώσεων με τις εξωτερικές οργανικές επιστρώσεις [2].

5.3.3 Νανοδομημένες sol – gel επιστρώσεις και επιστρώσεις με αναστολείς διάβρωσης για αντιδιαβρωτική προστασία

Οι sol gel επιστρώσεις και ειδικότερα οι υβριδικές παρέχουν πολύ καλές ιδιότητες φραγμού. Ωστόσο, οι επιστρώσεις αυτές από μόνες τους δεν μπορούν να παρέχουν αρκετή προστασία από την διάβρωση καθώς στις επιστρώσεις αυτές ενδέχεται να υπάρχουν πόροι, ρωγμές και περιοχές όπου η πυκνότητα των σταυροδεσμών στο sol – gel δίκτυο είναι μικρή. Έτσι δημιουργούνται μονοπάτια που επιτρέπουν στα διαβρωτικά είδη, όπως είναι το νερό το οξυγόνο και ιόντα χλωρίου, να φτάσουν στην διεπιφάνεια επικάλυψης/μετάλλου. Ορισμένες sol gel επιστρώσεις παρουσιάζουν την ικανότητα αυτοϊασης (self – healing effect), βέβαια σε πολύ μικρότερο βαθμό σε σύγκριση με τις χρωμικές επιστρώσεις. Συνεπώς, οι sol gel επιστρώσεις μπορούν να παρέχουν επαρκή προστασία μόνο εάν δεν παρουσιάζουν ατέλειες.

Η ενσωμάτωση και η διασπορά ανόργανων σωματιδίων, η διάμετρος των οποίων είναι συνήθως στην νανοκλίμακα, στις υβριδικές sol gel επιστρώσεις, οδηγεί σε βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού των επιστρώσεων αυτών, καθώς οδηγεί σε επιστρώσεις με μικρότερο πορώδες και μικρότερη τάση σχηματισμού ατελειών. Ωστόσο, σημειώνεται ότι οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επιστρώσεων αυτών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των σωματιδίων. Όσο αυξάνεται η διάμετρος των σωματιδίων υποβαθμίζονται οι ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης, λόγω των ρωγμών που σχηματίζονται σε αυτή.

Στην βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ικανοτήτων των sol gel επιστρώσεων στοχεύει και η εισαγωγή ανόργανων ή οργανικών αναστολέων διάβρωσης στην επίστρωση. Βέβαια υπάρχει μία κρίσιμη συγκέντρωση του αναστολέα, πάνω από την οποία σχηματίζονται ατέλειες στο sol gel δίκτυο μειώνοντας την αντιδιαβρωτική ικανότητα της.

Με σκοπό να ελαχιστοποιηθούν αυτές οι αρνητικές επιδράσεις της προσθήκης του αναστολέα στην επίστρωση, ο αναστολέας μπορεί να εισαχθεί σε νανοδοχεία. Τα νανοδοχεία αυτά λειτουργούν σαν δεξαμενές αποθήκευσης του αναστολέα μέσα στην επίστρωση, και τον απελευθερώνουν όταν κάποια ατέλεια σχηματιστεί στην επίστρωση. Έτσι οι επιστρώσεις θα μπορούν να παρουσιάζουν την ικανότητα αυτοϊασης (self-healing effect) καθώς τα νανοδοχεία θα απελευθερώνουν τον αναστολέα, όταν στην επίστρωση θα δημιουργούνται ατέλειες παρέχοντας έτσι ενεργή προστασία στο μέταλλο για μεγάλο χρονικό διάστημα [2].

5.4 Τεχνικές εναπόθεσης sol – gel επιστρώσεων

5.4.1 Εισαγωγή

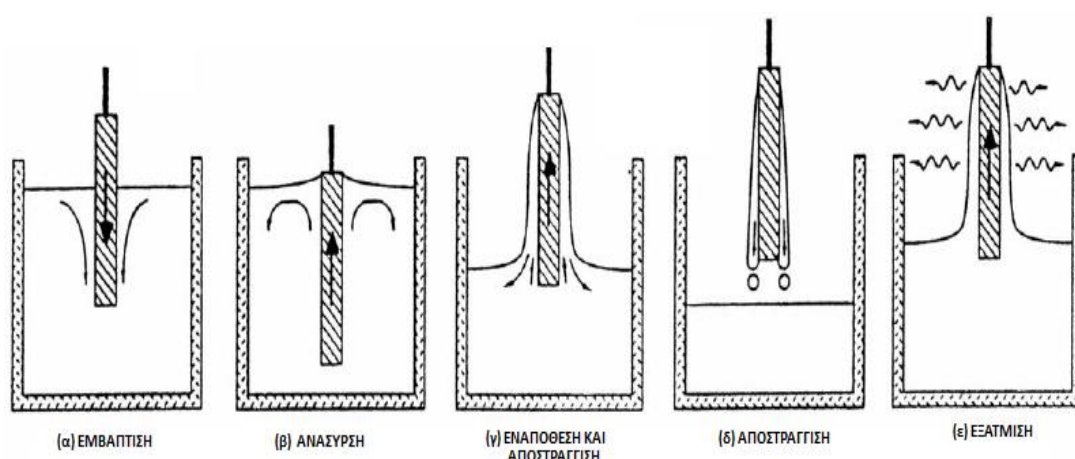
Οι αντιδιαβρωτικές sol – gel επιστρώσεις μπορούν να αποτεθούν στα μεταλλικά υποστρώματα με ποικίλες τεχνικές. Από τις σημαντικότερες τεχνικές εναπόθεσης είναι η εναπόθεση με εμβάπτιση (dip coating), η εναπόθεση με περιστροφή (spin coating), η εναπόθεση με ψεκασμό (spray coating) και η ηλεκτροχημική εναπόθεση (electrodeposition). Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η τεχνική dip coating [5 - 6].

5.4.2. Η τεχνική εναπόθεσης με εμβάπτιση (dip coating)

Η dip coating τεχνική αποτελεί μία αρκετά διαδεδομένη τεχνική απόθεσης sol gel επιστρώσεων σε μεταλλικά υποστρώματα. Η τεχνική αυτή αποτελείται από πέντε στάδια, όπως φαίνεται και στην εικόνα 5.4 που ακολουθεί. Τα στάδια αυτά είναι [6]:

- Εμβάπτιση (immersion)
- Ανάσυρση (start – up)
- Εναπόθεση και αποστράγγιση (deposition and drainage)
- Αποστράγγιση (drainage)
- Εξάτμιση (evaporation)

Στην περίπτωση που το διάλυμα είναι πτητικό τότε το στάδιο της εξάτμισης συνοδεύει το στάδιο της ανάσυρσης, της εναπόθεσης και της αποστράγγισης.



Εικόνα 5.4: Τα στάδια της dip coating τεχνικής απόθεσης sol gel επικαλύψεων [6]

Κατά το στάδιο της εμβάπτισης, η επιφάνεια που πρόκειται να επικαλυφθεί βυθίζεται στο διάλυμα, μέχρι να καλυφθεί τελείως από αυτό. Αφού παραμείνει το υπόστρωμα βυθισμένο στο διάλυμα για κάποιο χρονικό διάστημα (π.χ. 1 min)

ξεκινάει το στάδιο της ανάσυρσης, κατά το οποίο το υπόστρωμα αρχίζει να ανασύρεται από το διάλυμα με σταθερή ταχύτητα μεταφέροντας μαζί του και μέρος του διαλύματος. Στο επόμενο στάδιο της απόθεσης, καθώς το υπόστρωμα απομακρύνεται από το διάλυμα μέρος του διαλύματος παραμένει πάνω σε αυτό, ενώ συντελείται μέρος της αποστράγγισης καθώς το μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος επιστρέφει στο δοχείο στο οποίο περιέχεται. Η αποστράγγιση συνεχίζεται και ολοκληρώνεται αφού το υπόστρωμα έχει απομακρυνθεί πλήρως από το δοχείο. Τότε λαμβάνει χώρα το στάδιο της εξάτμισης, όπου διαλύτης από το μέρος διαλύματος που έχει παραμείνει πάνω στο υπόστρωμα εξατμίζεται και συνεπώς η επίστρωση μικραίνει σε όγκο και σκληραίνει [6-8].

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το πάχος του υμενίου είναι η ταχύτητα αλλά και η γωνία ανάσυρσης, το ιξώδες του διαλύματος και ο ρυθμός εξάτμισης. Σημειώνεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα ανάσυρσης, τόσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του υμενίου, ενώ ταυτόχρονα τόσο πιο μεγάλο είναι και το χρονικό διάστημα κατά το οποίο τα στάδια της απόθεσης και της αποστράγγισης που αλληλεπικαλύπτονται. Βασική παράμετρος που επηρεάζει το στάδιο της εξάτμισης είναι ο ρυθμός με τον οποίον απομακρύνεται ο εξατμιζόμενος διαλύτης από την επιφάνεια του υμενίου. Ο ρυθμός αυτός επηρεάζεται κυρίως από τις εξωτερικές συνθήκες που επικρατούν πάνω από το διάλυμα [6-8].

Στα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου συμπεριλαμβάνονται η δυνατότητα επικάλυψης όλων των ειδών των επιφανειών, η ομοιομορφία του πάχους των επιστρώσεων αλλά και η εξοικονόμηση χρόνου και πρώτων υλών, καθώς μόνο ένα μικρό μέρος του διαλύματος χρησιμοποιείται για την επίστρωση, ενώ το υπόλοιπο παραμένει στο δοχείο και φυλάσσεται για επόμενη χρήση. Έτσι η τεχνική dip coating είναι μία από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων [6-8].

5.5. Εκτίμηση αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των sol – gel επιστρώσεων με Φασματοσκοπία Σύνθετης Ηλεκτροχημικής Αντίστασης EIS

5.5.1. Εισαγωγή

Η εκτίμηση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των sol – gel επιστρώσεων μπορεί να γίνει με διάφορες τεχνικές, όπως τα salt spray tests τα οποία είναι μεν ευρέως διαδεδομένα στην βιομηχανία αλλά παρέχουν μόνο ποιοτικές πληροφορίες. Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές είναι οι πλέον κατάλληλες τεχνικές για την ποσοτικοποίηση παραμέτρων οι οποίες χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας των οργανικών ή υβριδικών επιστρώσεων. Παρόλο αυτά ορισμένες τεχνικές όπως η d.c. polarization δεν προτείνονται καθώς τα σφάλματα που προκύπτουν κατά τον ποσοτικό προσδιορισμό αυτών των παραμέτρων είναι μεγάλα. Η φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης (EIS) είναι μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές για την ποσοτική εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής ικανότητας των sol – gel επιστρώσεων [1].

5.4.2. Εκτίμηση αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των sol – gel επιστρώσεων με EIS

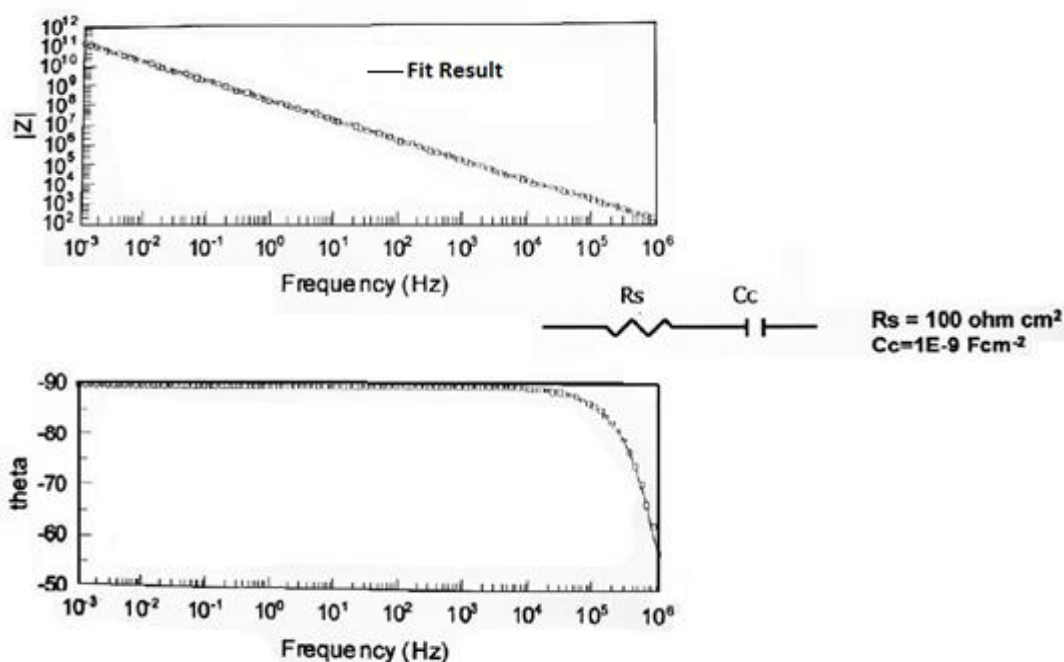
Η EIS είναι μία από τις πλέον κατάλληλες τεχνικές για την εκτίμηση της αντιδιαβρωτικής ικανότητας των sol – gel επιστρώσεων. Η σωστή ερμηνεία των φασμάτων EIS δίνει πληροφορίες ώστε να μπορεί να ποσοτικοποιηθεί η ικανότητα προστασίας της επίστρωσης στην διάβρωση, να καθοριστεί ο ρυθμός της εξέλιξης του φαινομένου της διάβρωσης καθώς και να εκτιμηθούν εκείνες οι κινητικές παράμετροι που ελέγχουν τους μηχανισμούς εξέλιξης της διάβρωσης.

Τα φάσματα EIS που λαμβάνονται για ένα μέταλλο, το οποίο προστατεύεται με μία sol – gel επίστρωση και βρίσκεται σε ένα επιθετικό μέσο, μπορεί να παρουσιάσει διάφορα χαρακτηριστικά και διάφορες μεταβολές κατά την διάρκεια της διαδικασίας της διάβρωσης οι οποίες πρέπει να αντανakλούν τις μεταβολές που συμβαίνουν στην επίστρωση ή στην διεπιφάνεια μετάλλου/ επίστρωσης. Για παράδειγμα, το φάσμα εμπέδησης που λαμβάνεται για υπόστρωμα ψευδαργύρου επικαλυμμένο με sol – gel επίστρωση μετά από βύθιση σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0.05 M πρέπει να παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά στάδια εξέλιξης. Αυτή η εξέλιξη γενικότερα αντανakλάται σε ένα φάσμα EIS όπως παρουσιάζεται παρακάτω [3]:

- ✓ Άθικτο στρώμα φραγμού

Αν η επίστρωση δρα ως ένα άθικτο στρώμα φραγμού, το φάσμα EIS, με την μορφή διαγράμματος Bode, θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από ένα πλατό στις υψηλές συχνότητες το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη. Το

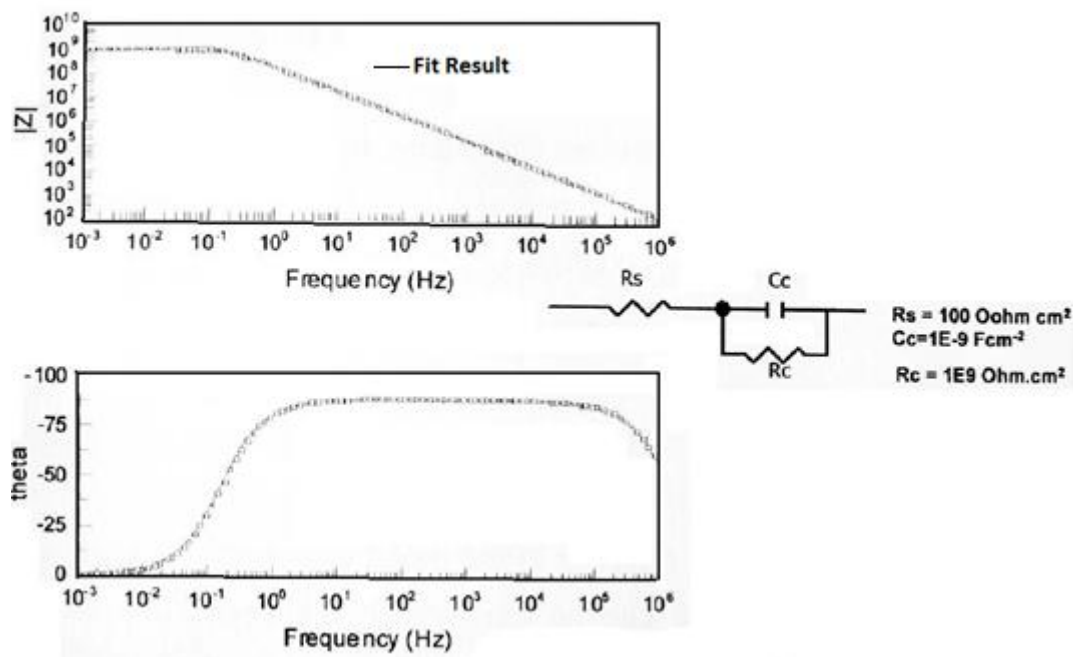
πλατό αυτό θα πρέπει να ακολουθείται από μία ευθεία με κλίση πυκνωτή (~ -1) η οποία χαρακτηρίζεται από τιμές γωνίας φάσης -90° , όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 5.5. Σε αυτή την περίπτωση το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται για να περιγράψει το σύστημα, θα αποτελείται από μία αντίσταση η οποία θα αντιστοιχίζεται στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη (R_s) και έναν πυκνωτή χωρητικότητας C_c ο οποίος αντιπροσωπεύει την χωρητική συμπεριφορά της επίστρωσης. Η χωρητικότητα θα πρέπει να λαμβάνει πολύ χαμηλές τιμές, της τάξης των $10^{-11} - 10^{-9} \text{ F/cm}^2$.



Εικόνα 5.5: Διάγραμμα Bode από μία επίστρωση που παρουσιάζει ιδιότητες άθικτου στρώματος φραγμού [3].

✓ Απορρόφηση ηλεκτρολύτη

Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της αντιδιαβρωτικής προστασίας είναι οι ιδιότητες φραγμού. Ωστόσο, πάντα υπάρχουν μικροί πόροι ή ατέλειες που μπορούν να αποτελέσουν μονοπάτια για να διεισδύσει ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος περιέχει τα επιθετικά ιόντα, και να φτάσει στην επιφάνεια του μετάλλου. Οπωσδήποτε, το φάσμα εμπέδησης θα πρέπει να πρέπει να ανιχνεύσει αυτό το νέο περιβάλλον και να αλλάξει το σχήμα του. κατά συνέπεια θα εμφανίσει ένα επιπλέον πλατό στο εύρος των χαμηλών συχνοτήτων. Ταυτόχρονα, η γωνία φάσης θα πέσει κατακόρυφα στο μηδέν. Το φάσμα σε μία τέτοια περίπτωση παρουσιάζεται στην εικόνα 5.6 που ακολουθεί.



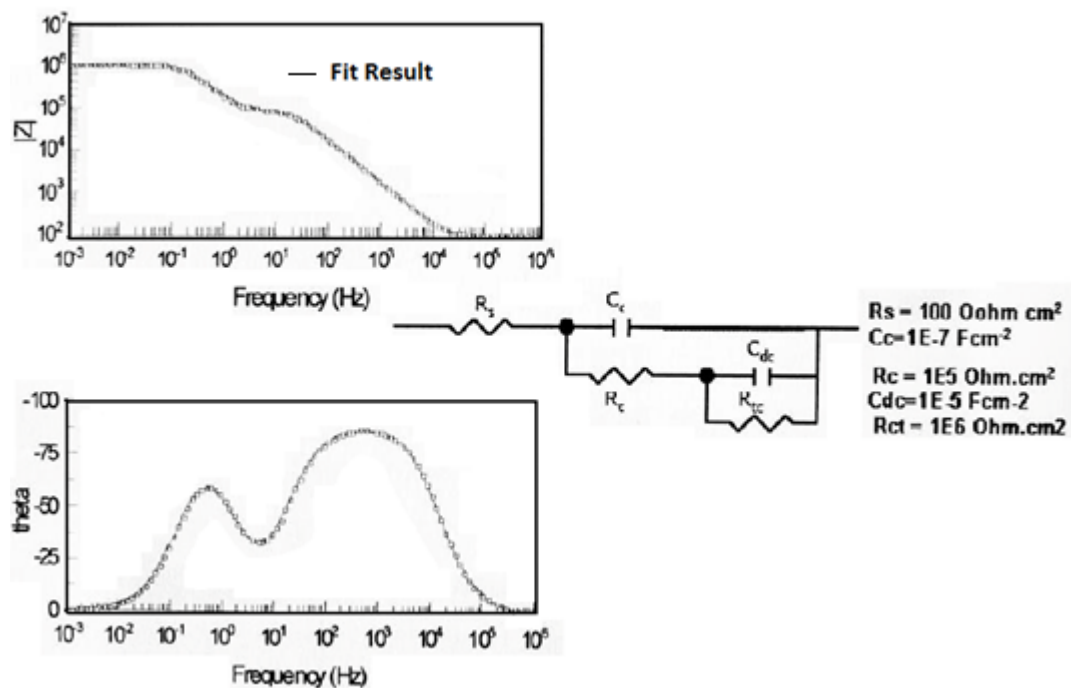
Εικόνα 5.6: Διάγραμμα Bode για μία επίστρωση η οποία παρουσιάζει αγώγιμους πόρους γεμάτους με ηλεκτρολύτη [3]

Στην περίπτωση αυτή το σύστημα προσομοιώνεται με μία επιπλέον αντίσταση (R_c) η οποία μπορεί να αποδοθεί στην αντίσταση των πόρων της sol – gel επίστρωσης. Οι ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης μπορούν να χαρακτηριστούν λοιπόν από την αντίσταση στους πόρους της επίστρωσης και την χωρητικότητά της (R_c , C_c) αντιστοίχως. Όταν η χωρητικότητα αυξάνεται τότε η αντίσταση μειώνεται και οι ιδιότητες φραγμού επιδεινώνονται και κατά συνέπεια μειώνεται και η ικανότητα προστασίας της επίστρωσης. Γενικά, η εξέλιξη της χωρητικότητας της επίστρωσης χαρακτηρίζεται από ταχεία μείωση κατά τα πρώτα στάδια της εμφάνισης στο διαβρωτικό περιβάλλον και τείνει να σταθεροποιηθεί στην συνέχεια. Αυτή η εξέλιξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παράδειγμα στην εκτίμηση του ποσού του ηλεκτρολύτη που απορροφήθηκε, καθώς και στην ποσοτική εκτίμηση των ιδιοτήτων φραγμού της επίστρωσης. Για τον επικαλυμμένο με sol – gel επίστρωση ψευδάργυρο, η χωρητικότητα μπορεί να είναι μεγαλύτερη από $10^{-9} - 10^{-8} \text{ F/cm}^2$ ενώ η αντίσταση της επίστρωσης πιθανώς να είναι μεγαλύτερη από 1 MOhm cm^2 .

✓ Διάβρωση του υποστρώματος

Όταν ο ηλεκτρολύτης και τα διαβρωτικά είδη, όπως τα χλωριόντα, φτάσουν στην επιφάνεια του μετάλλου, παρουσία οξυγόνου, η διάβρωση ξεκινάει. Η EIS θα εντοπίσει την μεταβολή αυτή στην κατάσταση, και κατά συνέπεια θα αλλάξει ο αριθμός των χρονικών σταθερών και η μορφή του φάσματος εμπέδησης. Συνήθως,

δύο χρονικές σταθερές αναπτύσσονται στο φάσμα: μία στις υψηλές συχνότητες (100 – 1000 Hz) και άλλη μία στις χαμηλές συχνότητες (κάτω από 10 Hz). Η πρώτη αποδίδεται στις ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης ενώ η δεύτερη σχετίζεται με τις διεργασίες διάβρωσης που συμβαίνουν στην διεπιφάνεια του επίστρωσης/μετάλλου. Μερικές φορές, στα πρώιμα στάδια της διάβρωσης η συνολική εμπέδηση του συστήματος, είναι πιθανό να αυξάνεται αντί να μειώνεται αυτή η αλλαγή αναφέρεται και στην βιβλιογραφία [9-10] και έχει μία απλή εξήγηση: ο ηλεκτρολύτης φτάνει στην μεταλλική επιφάνεια διαμέσου μικρών πόρων και ατελειών. Κατά συνέπεια η διάβρωση θα ξεκινά από αυτά τα σημεία τοπικά και η καταβύθιση και η συσσώρευση των προϊόντων διάβρωσης οδηγεί σε φραγή των πόρων αυτών με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η πρόσβαση του ηλεκτρολύτη και του οξυγόνου στο μέταλλο. Συνεπώς οι ενεργοί και αγωγίμοι πόροι φράσσονται, οι ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης βελτιώνονται και ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται.



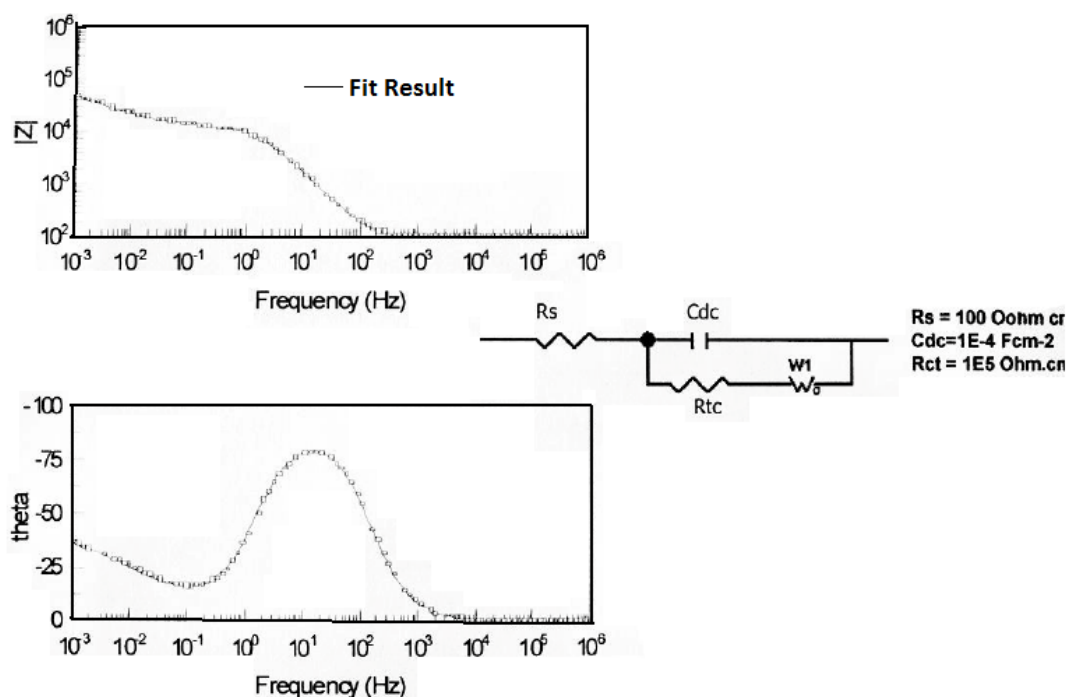
Εικόνα 5.7: Διάγραμμα Bode από μία sol - gel επίστρωση για ένα υπόστρωμα που διαβρώνεται [3].

Οπωσδήποτε, με το πέρασμα του χρόνου, καινούρια μονοπάτια εμφανίζονται και η συσσώρευση των διαβρωτικών ειδών επάγει τις διεργασίες διάβρωσης. Οι τιμές της χωρητικότητας και της αντίστασης που αποδίδονται στις διεργασίες διάβρωσης εξαρτώνται από την ενεργή περιοχή, η οποία σε πολλές περιπτώσεις είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί. Για τις διεργασίες διάβρωσης που ελέγχονται από μεταφορά φορτίου σε ένα υπόστρωμα ψευδαργύρου επικαλυμμένο με μία

επίστρωση sol – gel, οι τυπικές τιμές χωρητικότητας είναι στην περιοχή των 10^{-5} – 10^{-6} F/cm² και η αντίσταση μεταφοράς φορτίου κυμαίνεται από 100 kOhm cm² μέχρι 1 MOhm cm².

✓ Αποκόλληση της επίστρωσης

Η συνεχόμενη έκθεση της επίστρωσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, οδηγεί στον σχηματισμό νέων ενεργών ανόδων και καθόδων. Η ανοδική αντίδραση, η οποία συνίσταται στην διάλυση του μετάλλου, πάντα συνοδεύεται από μία καθοδική αντίδραση, η οποία μπορεί να είναι η αναγωγή του οξυγόνου. Αυτή η αντίδραση παράγει υδροξυλιόντα (OH⁻) και, συνεπώς, παρατηρείται αύξηση του pH γύρω από την καθοδική περιοχή. Για τις επιστρώσεις sol – gel SiO₂ αυτή η αλκαλιοποίηση οδηγεί στην υποβάθμιση του πυριτίου και τελικά στην αποκόλληση της επίστρωσης. Ο σχηματισμός του διεσταλμένου πυριτικού δικτύου που έχει απορροφήσει νερό επιταχύνει την αποκόλληση της επίστρωσης λόγω της ανάπτυξης εσωτερικών τάσεων.



Εικόνα 5.8: Διαγράμματα Bode για μία sol - gel επίστρωση η οποία έχει πλήρως αποκολληθεί [3]

Αυτή η διαδικασία εκθέτει την μεταλλική επιφάνεια και η διάβρωση γίνεται σχεδόν ομοιόμορφη. Το φάσμα EIS αλλάζει και η απόκριση είναι παρόμοια με αυτή ενός με επιστρωμένου μετάλλου σε διαβρωτικό περιβάλλον (εικόνα 5.8). Η χαρακτηριστική

χρονική σταθερά της επίστρωσης στις υψηλές συχνότητες χάνεται από το φάσμα το οποίο κυριαρχείται από τις διεργασίες διάβρωσης του υποστρώματος. Είναι λοιπόν δυνατό να παρατηρηθεί χρονική σταθερά στις χαμηλές συχνότητες εξαιτίας των διεργασιών διάβρωσης και της συνιστώσας διάχυσης (Warburg diffusion). Σε αυτό το στάδιο η αντίσταση μεταφοράς φορτίου μειώνεται σε τιμές $10^3 - 10^4 \text{ Ohm cm}^2$, ενώ η χωρητικότητα αυξάνεται σε τιμές μεγαλύτερες από 10^{-4} F/cm^2 .

Η περιγραφή και οι τιμές που παρουσιάζονται παραπάνω είναι ενδεικτικές και αφορούν υπόστρωμα ψευδαργύρου επικαλυμμένο με μία υβριδική sol – gel επίστρωση βασιζόμενη σε SiO_2 .

5.5.3. Φάσματα EIS για sol – gel επιστρώσεις στο κράμα AA 2024 - T3 [3]

Η τεχνολογία sol – gel είναι πολλά υποσχόμενη για την ανάπτυξη αντιδιαβρωτικών επιστρώσεων για το AA 2024 - T3 το οποίο χρησιμοποιείται ευρύτατα στην αεροναυπηγική βιομηχανία. Μέχρι σήμερα, έχει δημοσιευθεί πλήθος εργασιών που στοχεύουν στην βελτίωση του χρόνου ζωής των sol – gel επιστρώσεων και στην καθυστέρηση, όσον είναι δυνατό των φαινομένων διάβρωσης.

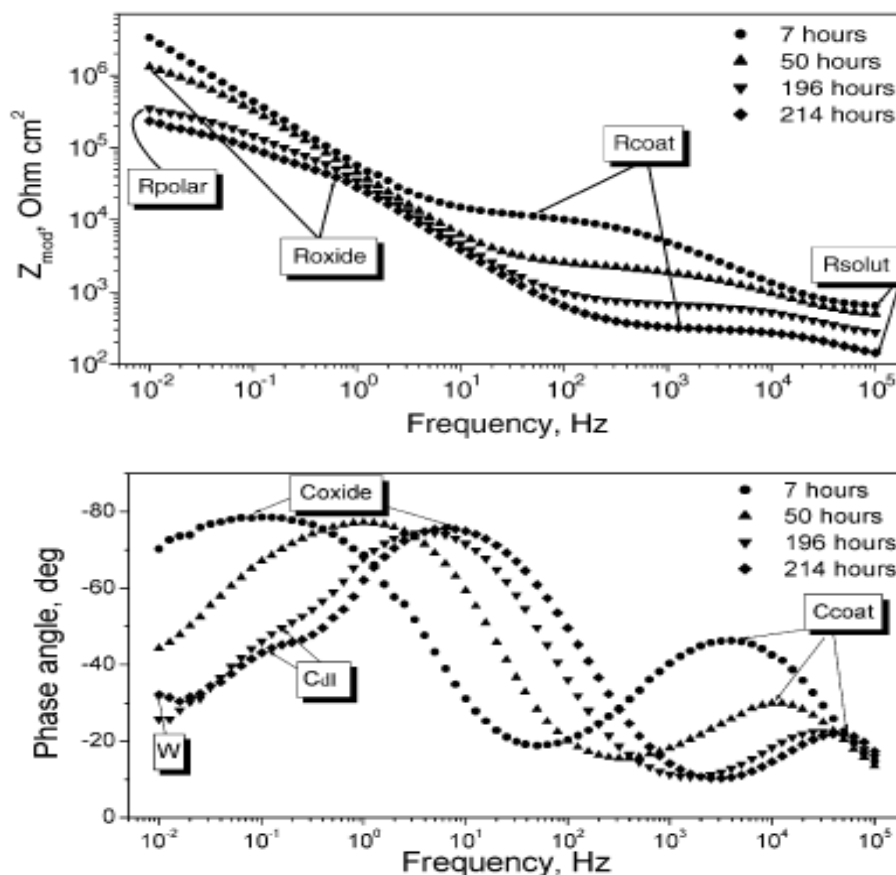
Μία προσεκτική έρευνα στην βιβλιογραφία μπορεί να δείξει ότι για το ίδιο κράμα είναι δυνατόν να βρεθούν διαφορετικές ερμηνείες για τα φάσματα EIS καθώς επίσης και διαφορετικά μοντέλα προσομοίωσης των αποτελεσμάτων, τα οποία μπορούν να οδηγήσουν σε μία ποικιλία διαφορετικών συμπερασμάτων [9, 11-13].

Οι πιο συνηθισμένες αποκλίσεις αφορούν τον αριθμό των χρονικών σταθερών και της φυσικής τους σημασίας. Αρκετές εργασίες [9, 11-12] αναφέρουν ότι το μοντέλο περιέχει τρεις χρονικές σταθερές που εξαρτώνται από το διαβρωτικό περιβάλλον, την σύνθεση της sol – gel επίστρωσης και την παρουσία ή όχι αναστολέων διάβρωσης στην επίστρωση. Άλλα μοντέλα προτείνουν δύο χρονικές σταθερές [13] για να προσομοιάσουν τα φάσματα EIS στο ίδιο κράμα.

Η εικόνα 5.9 απεικονίζει ορισμένα φάσματα EIS τα οποία έχουν ληφθεί για το AA 2024 -T3 επικαλυμμένο με sol – gel επίστρωση μετά από διαφορετικούς χρόνους έκθεσης σε διαλύματα NaCl. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικές με την πειραματική διαδικασία αναφέρονται στην βιβλιογραφία [11-12].

Μία προσεκτική ανάλυση των φασμάτων της εικόνας 5.9 δείχνει ότι μετά από επτά ώρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον το φάσμα παρουσιάζει δύο χρονικές σταθερές, η μία εκ των οποίων εντοπίζεται περίπου στα 4 kHz και η δεύτερη περίπου στα 0.1 Hz. Η πρώτη χρονική σταθερά αποδίδεται στην sol – gel επίστρωση ενώ η δεύτερη αποδίδεται στην παρουσία του στρώματος οξειδίων του αλουμινίου

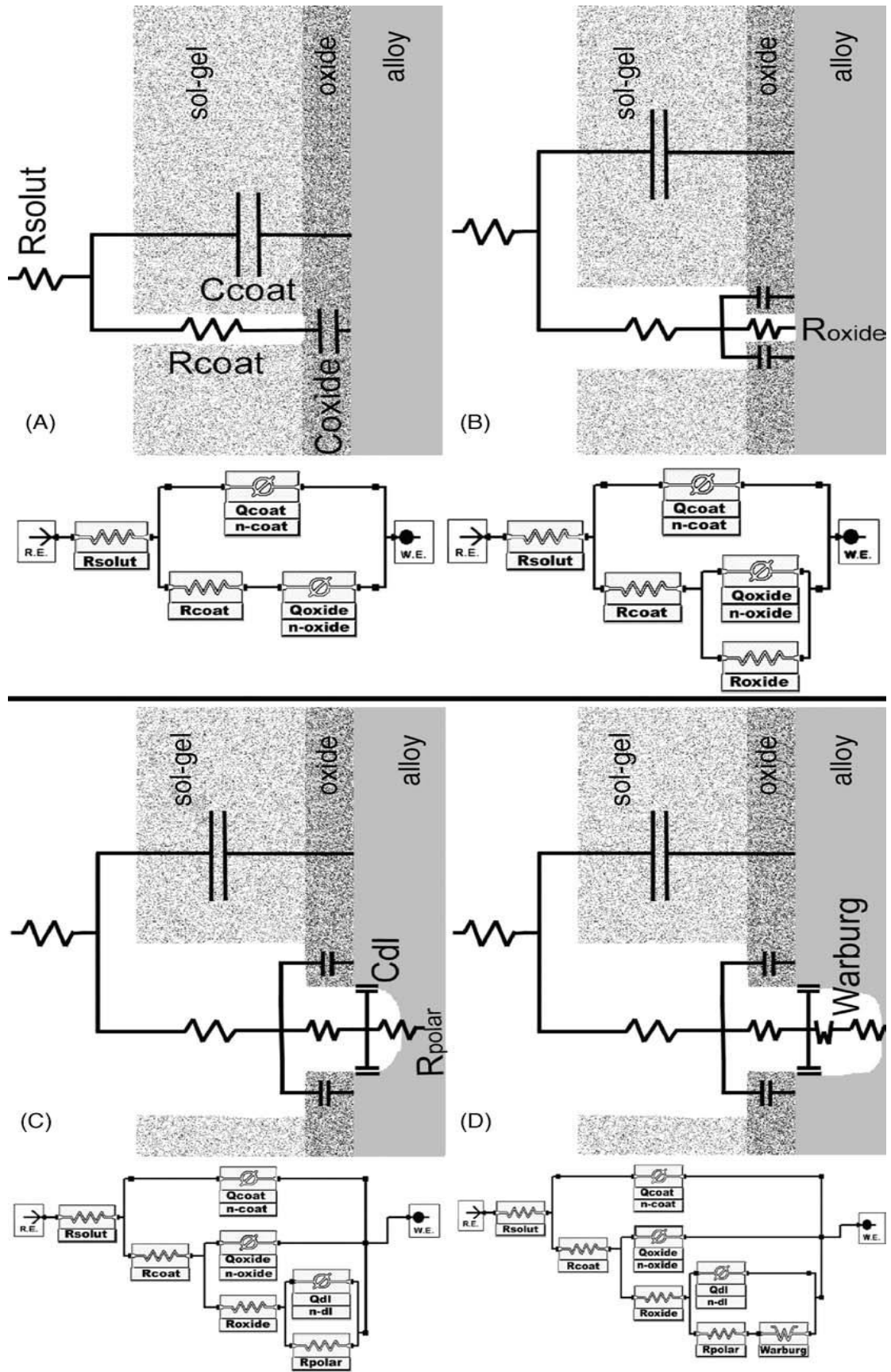
(Al_2O_3 , Si – O – Al) που σχηματίζονται στην διεπιφάνεια της sol gel επίστρωσης και του AA 2024 T3.



Εικόνα 5.9: Διαγράμματα Bode για μία sol - gel επίστρωση πάνω σε αλουμίνιο AA 2024 T3. Οι μετρήσεις ελήφθησαν σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl [11].

Σε αυτό το στάδιο εμφανίζονται μόνο δύο πλατό αντίστασης, το ένα εκ των δύο οφείλεται στην αντίσταση του διαλύματος (R_{sol}) και το άλλο οφείλεται στην αντίσταση των πόρων της sol – gel επίστρωσης (R_{coat}). Η χρονική σταθερά που αποδίδεται στο στρώμα των οξειδίων παρουσιάζει μόνο συμπεριφορά πυκνωτή κάτι που σημαίνει ότι ο ηλεκτρολύτης δεν έχει φτάσει στην επιφάνεια του αλουμινίου. Το φάσμα αυτό προσομοιώνεται με το κύκλωμα που απεικονίζεται στην εικόνα 5.10Α.

Καθώς ο χρόνος της έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον αυξάνεται, παρατηρείται μία μείωση της αντίστασης της sol – gel επίστρωσης (R_{coat}), η οποία οφείλεται στον σχηματισμό αγώγιμων οδών δια μέσου των μικρών ατελειών που υπάρχουν στην επίστρωση.



Εικόνα 5.10: Προτεινόμενα ισοδύναμα κυκλώματα για sol – gel επίστρωση πάνω σε AA 2024 T3 μετά από έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl [11].

Μετά από 50 ώρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον εμφανίζεται ένα ακόμη στοιχείο αντίστασης στις χαμηλές συχνότητες το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην δημιουργία ατελειών στο στρώμα του οξειδίου [11]. Αυτό το φάσμα μπορεί να προσομοιωθεί χρησιμοποιώντας το κύκλωμα που απεικονίζεται στην εικόνα 5.10B.

Τα πρώτα σημάδια διάβρωσης ανιχνεύονται μετά από 60 ώρες έκθεσης και χαρακτηρίζονται από την εμφάνιση μίας επιπλέον χρονικής σταθεράς στα 0.1 Hz περίπου. Αυτή η σταθερά γίνεται πιο ευδιάκριτη μετά από 196 ώρες έκθεσης, όπως μπορεί να φανεί και στην εικόνα 5.9. Έτσι, δύο επιπλέον στοιχεία πρέπει να προστεθούν στο ισοδύναμο κύκλωμα με σκοπό να προσομοιωθούν η χωρητική συμπεριφορά της διπλοστοιβάδας (C_{dl}) και η αντίσταση πόλωσης (R_{polar}). Το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται για να προσομοιώσει αυτό το σύστημα παρουσιάζεται στην εικόνα 5.10C.

Παρουσία ιόντων χλωρίου το κράμα AA 2024 T3 είναι πολύ ευάλωτο στην διάβρωση. Η διάβρωση με βελονισμούς (pitting corrosion) είναι το είδος της διάβρωσης που προσβάλλει κυρίως το κράμα αυτό και ξεκινάει από μερικά διμεταλλικά σωματίδια, όπως αυτά που είναι πλούσια σε χαλκό. Τα διάφορα προϊόντα τα οποία παράγονται από τις διεργασίες διάβρωσης οδηγούν στον σχηματισμό ενός νέου στρώματος. Το στρώμα αυτό που αποτελείται από τα προϊόντα της διάβρωσης εισάγει στο σύστημα μία νέα χρονική σταθερά στις πολύ χαμηλές συχνότητες. Αυτή η καινούρια χρονική σταθερά σχετίζεται με φαινόμενα που ελέγχονται από την διάχυση και προσομοιώνεται με το ισοδύναμο κύκλωμα της εικόνας 5.10D.

5.6. Βιβλιογραφία 5^{ου} κεφαλαίου

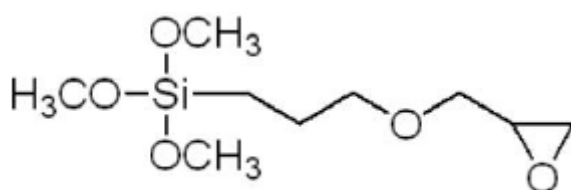
1. M. L. Zheludkevich, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Mohwald and M. G. S. Ferreira “Anticorrosion coatings with self – healing effect based on Nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor”, *Chem. Mater. chemistry* 19, 402 – 411 (2007)
2. M. L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado and M. G. S. Ferreira “Sol – gel coatings for corrosion protection of metals”, *Journal of materials chemistry* 15, 5099 – 5111 (2005)
3. Fatima Montemor, «EIS on sol gel system», Instituto Superior Tecnico, Lisboa 2008
4. www.Sigmaaldrich.com
5. M. L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado and M. G. S. Ferreira “Sol – gel coatings for corrosion protection of metals”, *Journal of materials chemistry* 15, 5099 – 5111 (2005)
6. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol – gel science: The Physics and Chemistry of Sol – gel Processing* (Academic Press, Inc. : New York, 1990)
7. <http://www.solgel.com/articles/nov00/mennig.htm>
8. Huang, Yuhong; Zheng, Haixing; and Forsyth, Ian, “Application of Functional Ceramic and Hybrid Nanostructure Coating Fabrication via Sol-Gel Processes,” *Fine, Ultrafine and Nano Powders 2000*, Oct. 29-31, 2000, Montreal, Canada.
9. M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, A.C. Bastos, O.V. Karavai, M.G.S. Ferreira, “On the application of electrochemical impedance spectroscopy to study the self-healing properties of protective coatings”, *Electrochemistry communications* 9 (2007), p.p. 2622 – 2628
10. W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, “Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates”, *Progress in organic coatings*, 54 (2005), p.p. 276 – 284
11. M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, “Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance” *Electrochimica Acta* 51 (2005)
12. M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, “Oxide nanoparticle reservoirs for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors” *Electrochemistry communications* 7 (2005), p.p. 836 - 840
13. Heming Wang, Robert Akid, “A room temperature cured sol–gel anticorrosion pre-treatment for Al 2024-T3 alloys” *Corrosion Science* 49 (2007) 4491 – 4503

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. Εισαγωγή πειραματικού μέρους

6.1. Επιλογή συστήματος μελέτης

Στην παρούσα εργασία ως πρόδρομη ένωση χρησιμοποιήθηκε το 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) για την σύνθεση των sol gel αντιδιαβρωτικών επιστρώσεων. Το GPTMS ανήκει στα οργανολειτουργικά αλκοξυσιλάνια και είναι μία από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες πρόδρομες ενώσεις για την παρασκευή υβριδικών sol gel επιστρώσεων [1-2].

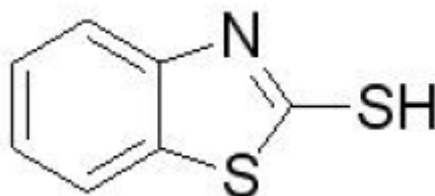


Εικόνα 6.1: 3 – glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) [3]

Η δομή του μορίου του GPTMS, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 6.1, είναι ανάλογη με την δομή του ορθοπυριτικού τετραμεθοξειδίου (TMOS) με την διαφορά ότι μία μεθύξυ ομάδα έχει αντικατασταθεί από μία εποξειδική ομάδα (αυτό είναι το οργανικό τμήμα του μορίου). Η υδρόλυση των μεθύξυ ομάδων οδηγεί στον σχηματισμό ομάδων σιλανόλης οι οποίες μπορούν να συμπυκνωθούν για να σχηματίσουν το πυριτικό πλέγμα. Παράλληλα οι εποξειδικοί δακτύλιοι ανοίγουν, αντιδρούν μεταξύ τους, δίνοντας ταυτόχρονα και ένα οργανικό δίκτυο. Έτσι η επίστρωση θα παρέχει καλύτερες ιδιότητες φραγμού καθώς το πλέγμα θα είναι πυκνότερο εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο τα διαβρωτικά είδη να φτάσουν στην επιφάνεια του μετάλλου [1-2].

Η εισαγωγή αναστολέων στην επίστρωση στοχεύει στην παροχή ενεργής αντιδιαβρωτικής προστασίας στο υπό προστασία μέταλλο στην περίπτωση που εμφανιστεί κάποια ατέλεια στην επίστρωση. Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκε ως αναστολέας διάβρωσης η 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλη (2-mercaptobenzothiazole, MBT). Ο συντακτικός τύπος του μορίου της 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλης απεικονίζεται στην εικόνα 6.2. Σύμφωνα με μελέτες [4-7] έχει αποδειχτεί η ανασταλτική στην διάβρωση δράση της 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλης αλλά και γενικότερα όλων των παραγώγων της τριαζόλης (triazole) και της θειαζόλης (thiazole) στο κράμα του αλουμινίου AA 2024 T3. Σύμφωνα με τους S. V. Lamaka et al. [4] η 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλη καθώς και όλα

τα παράγωγα της θειαζόλης σχηματίζουν ιζήματα πάνω στα πλούσια σε χαλκό διαμεταλλικά σωματίδια της s – φάσης του κράματος AA 2024 T3. Έτσι μειώνεται η καθοδική και ανοδική τους δραστηριότητα, αναστέλλοντας με αυτόν τον τρόπο τις διεργασίες διάβρωσης στην επιφάνεια του κράματος.



Εικόνα 6.2: 2 – μερκαπτοβενζοθειαζόλη [3]

Προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι αρνητικές επιδράσεις της προσθήκης του αναστολέα στην επίστρωση, ο αναστολέας εισάγεται σε νανοδοχεία οξειδίου του δημητρίου/μολυβδαινίου. Η επιλογή των συγκεκριμένων νανοδοχείων στην παρούσα Διπλωματική εργασία έγινε με βάση την εργασία των Kartsonakis et al. [6].

Επιπλέον σημειώνεται ότι τα άλατα στοιχείων που ανήκουν στις σπάνιες γαίες (δημήτριο, λανθάνιο) δρουν ως αναστολείς διάβρωσης για το AA 2024 T3. Ο κύριος ρόλος των ιόντων δημητρίου, Ce^{3+} , είναι ο σχηματισμός δυσδιάλυτων αλάτων τους που αποτίθενται πάνω στα διαμεταλλικά σωματίδια της s – φάσης του κράματος αναστέλλοντας με αυτό τον τρόπο τις διεργασίες διάβρωσης στο μεταλλικό υπόστρωμα [4]. Συνεπώς, η ενσωμάτωση των συγκεκριμένων νανοδοχείων έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία Ce^{3+} στην sol gel επίστρωση προσφέροντας επιπλέον αντιδιαβρωτική προστασία.

6.2. Βιβλιογραφία 6^{ου} κεφαλαίου

1. E. D. Mekeridis, I. A. Kartsonakis, G. C. Kordas “Multilayer organic–inorganic coating incorporating TiO₂ nanocontainers loaded with inhibitors for corrosion protection of AA2024-T3”, *Progress in Organic Coatings* 73 (2012), pp. 142 – 148.
2. M.R. Gizdavic-Nikolaidis, N.R. Edmonds, C.J. Bolt, A.J. Easteal “Structure and properties of GPTMS/DETA and GPTMS/EDA hybrid polymers” *Current Applied Physics*, Volume 8, Issues 3–4, May 2008, Pages 300-303
3. www.Sigmaaldrich.com
4. S. V. Lamaka et al. <<High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy>>, *Electrochimica Acta* **52**, 7231 – 7247 (2007)
5. M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira, “Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy” *Corros. Sci.* 47 (2005) 3368 – 3383
6. I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, G. C. Kordas “Influence of cerium molybdate containers on the corrosion performance of epoxy coated aluminium alloys 2024-T3”, *Corrosion Science*, Volume 53, Issue 11, November 2011, Pages 3771-3779
7. B. Sanyal, “Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments – a review” *Prog. Org. Coat.*, 9 (1981), pp. 165–236

7. Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου μολυβδαινίου (CeMo)

7.1. Σύνθεση νανοδοχείων CeMo

Παρασκευάστηκαν νανοδοχεία οξειδίου του δημητρίου/μολυβδαινίου χρησιμοποιώντας αρνητικά φορτισμένα εκμαγεία πολυστυρενίου. Η σύνθεση των εκμαγείων πολυστυρενίου έγινε με την τεχνική του πολυμερισμού γαλακτώματος. Ως απαρχητής για την έναρξη του πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε υπερθειικό κάλιο (KPS). Η αντίδραση του πολυμερισμού πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα όγκου 500 cm³. Οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκε η αντίδραση παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1. Προκειμένου να περιοριστούν οι επιδράσεις του οξυγόνου στην αντίδραση, πριν ξεκινήσει η αντίδραση το διάλυμα καθαρίστηκε με αέριο άζωτο.

Πίνακας 7.1 : Οι συνθήκες παρασκευής των νανοσφαιρών πολυστυρενίου στους 80° C

Υλικό	Ποσότητα (g)
Στυρένιο	10.0
Potassium Persulfate (KPS)	1.3
Νερό	1000

Ο πολυμερισμός διήρκησε 18 ώρες. Το προκύπτον διάλυμα πολυμερούς φυγοκεντρήθηκε για 30 λεπτά στις 14000 στροφές. Το υπερκείμενο διάλυμα απορρίφθηκε και οι σφαίρες πολυστυρενίου διασπάρθηκαν ξανά σε αποσταγμένο νερό. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε 3 φορές.

Οι σφαίρες πολυστυρενίου, στην συνέχεια επικαλύπτονται δια της τεχνικής sol – gel με ένα στρώμα οξειδίου του δημητρίου/μολυβδαινίου. Πιο αναλυτικά, το προκύπτον αρνητικά φορτισμένο κολλοειδές διάλυμα αναμιγνύεται με υδατικά διαλύματα Ce(acac)₃ και μολυβδαινικού νατρίου παρουσία PVP. Οι συνθήκες παρασκευής των επικαλυμμένων νανοσφαιρών πολυστυρενίου παρουσιάζονται στον πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.2: Οι συνθήκες παρασκευής των επικαλυμμένων νανοσφαιρών πολυστυρενίου

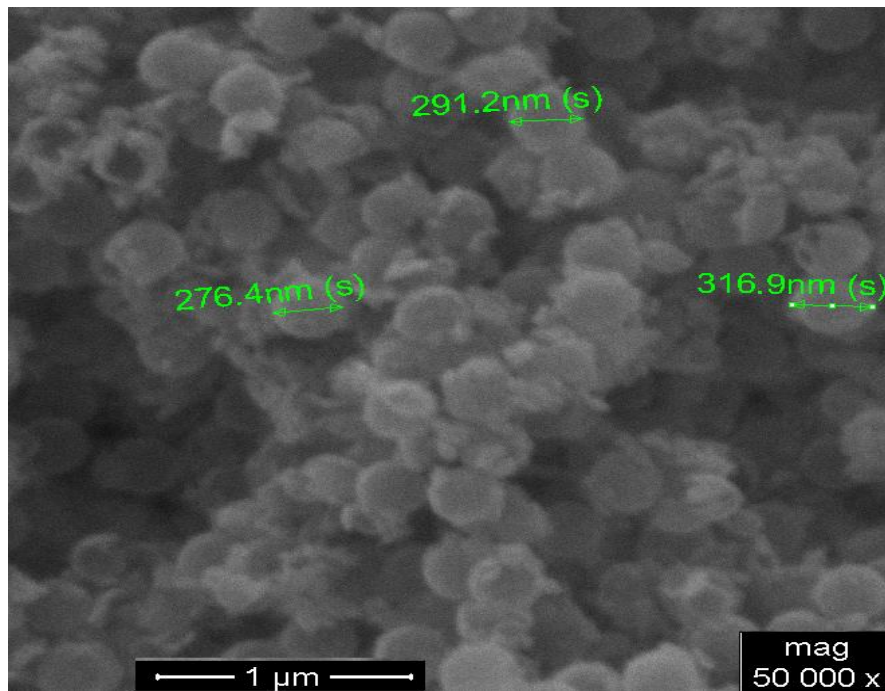
Υλικά	Ποσότητα (g)
Πολυστυρένιο	10,0
Cerium (III) acetylacetonate	6,0
sodium molybdate	0,5
Νερό	1000

Ακολούθησε γήρανση των διαλυμάτων σε φούρνο θερμοκρασίας 96°C. Ακολούθησε φυγοκέντρηση για 30 λεπτά στις 14000 στροφές. Το υπερκείμενο διάλυμα απορρίφθηκε και οι επικαλυμμένες σφαίρες πολυστυρενίου διασπάρθηκαν ξανά σε αποσταγμένο νερό. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε 3 φορές.

Στη συνέχεια, για την παρασκευή των νανοδοχείων οξειδίου του δημητρίου/μολυβδαινίου οι πυρήνες του πολυστυρενίου αφαιρούνται με θερμική επεξεργασία. Πιο αναλυτικά, αφού πρώτα οι επικαλυμμένες νανοσφαίρες πολυστυρενίου τοποθετηθούν σε ύαλο ωρολογίου αρχικά σε θερμοκρασία δωματίου και εν συνεχεία στους 60° C για 1 ώρα, με σκοπό να ξηραθούν στην συνέχεια τοποθετούνται για αποτέφρωση σε φούρνο 550° C για 4 ώρες με ρυθμό θέρμανσης 10° C /min. Το τελικό προϊόν λαμβάνεται μετά από φυγοκέντρηση και απόρριψη του υπερκείμενου διαλύματος.

7.2. Χαρακτηρισμός νανοδοχείων CeMo

Στην εικόνα 7.1 παρουσιάζεται η φωτογραφία SEM, στην οποία απεικονίζονται τα νανοδοχεία οξειδίου του δημητρίου/μολυβδαινίου (CeMo), τα οποία παρασκευάστηκαν με την διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Η μέση διάμετρος των νανοσφαιρών, όπως προκύπτει από την εικόνα SEM κυμαίνεται στην περιοχή των 300 +/- 20 nm. Επιπλέον παρατηρείται ότι ορισμένα από τα νανοδοχεία έχουν σπάσει, και έτσι μπορεί να διαπιστωθεί ότι αυτά είναι κενά περιεχομένου.



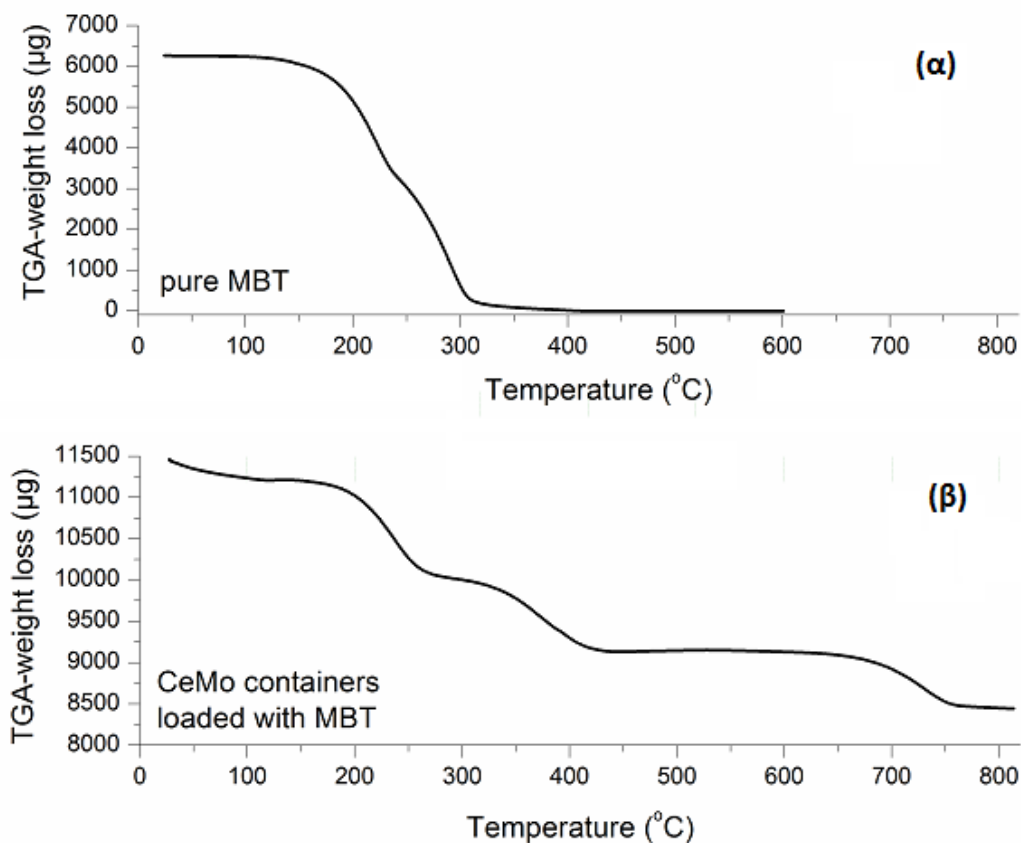
Εικόνα 7.1: Φωτογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) νανοδοχείων CeMo

7.3. Πλήρωση των νανοδοχείων CeMo με τον αναστολέα διάβρωσης MBT

Για τις επιστρώσεις χρησιμοποιήθηκαν τόσο άδεια νανοδοχεία, όσο και γεμάτα νανοδοχεία με τον αναστολέα διάβρωσης MBT. Τα νανοδοχεία πληρώθηκαν με τον αναστολέα MBT. Η διαδικασία πλήρωσης των νανοδοχείων με τον αναστολέα περιγράφεται παρακάτω.

Για την πλήρωση των νανοδοχείων με τον αναστολέα, ποσότητα αναστολέα διαλύεται σε ακετόνη, με σκοπό να παραχθεί κορεσμένο διάλυμα. Τα νανοδοχεία τοποθετούνται σε ένα σφραγισμένο δοχείο, από το οποίο αφαιρείται όλη η ποσότητα του αέρα με ένα σύστημα κενού. Έπειτα στο δοχείο εισάγεται το κορεσμένο διάλυμα του αναστολέα και το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου. Τα πληρωμένα νανοδοχεία με τον αναστολέα διαχωρίζονται από τα υπόλοιπα με φυγοκέντρηση και έπειτα ξηραίνονται στο κενό.

Στην εικόνα 7.2 παρουσιάζεται το φάσμα TGA τόσο του καθαρού αναστολέα MBT (εικόνα 7.2α), όσο και των γεμάτων νανοδοχείων με τον αναστολέα (εικόνα 7.2β).



Εικόνα 7.2: Διαγράμματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (α) καθαρού αναστολέα MBT και (β) νανοδοχείων CeMo πληρωμένων με τον αναστολέα MBT

Στην εικόνα 7.2α, που αφορά τον καθαρό αναστολέα, παρατηρείται μία σχεδόν απότομη απώλεια βάρους, μέχρι τελικά το βάρος να μηδενιστεί, στο θερμοκρασιακό εύρος $190^{\circ} - 300^{\circ} \text{C}$. Η παρατηρούμενη απώλεια βάρους οφείλεται στην οξειδωτική αποικοδόμηση του αναστολέα [1]. Κατά συνέπεια, αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο καθαρός αναστολέας έχει υποστεί πλήρη οξειδωτική αποικοδόμηση στο θερμοκρασιακό εύρος $190^{\circ} - 300^{\circ}$. Από την άλλη πλευρά στο σχήμα 7.2β, το οποίο αφορά πληρωμένα με αναστολέα τα νανοδοχεία, παρατηρείται η οξειδωτική αποικοδόμηση του αναστολέα σε τρία στάδια σε ένα θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 180° και 750°C . Το γεγονός ότι παρατηρείται χρονική υστέρηση στην οξειδωτική αποικοδόμηση του αναστολέα σε σύγκριση πάντα με το TGA γράφημα του καθαρού αναστολέα, μπορεί να αποδοθεί στην προστασία που παρέχει το κέλυφος των νανοδοχείων στον αναστολέα. Πιο συγκεκριμένα η απώλεια βάρους που παρατηρείται στις χαμηλές θερμοκρασίες ($180^{\circ} - 260^{\circ} \text{C}$) αφορά την ποσότητα του αναστολέα που βρίσκεται στο εξωτερικό του κελύφους των νανοδοχείων, κατά αντιστοιχία με τον καθαρό αναστολέα, αφού αυτός δεν βρίσκεται στο εσωτερικό των νανοδοχείων και συνεπώς δεν προστατεύεται. Η απώλεια βάρους η οποία παρατηρείται στο μεσαίο

θερμοκρασιακό εύρος ($300^{\circ} - 410^{\circ} \text{ C}$) αφορά εκείνη την ποσότητα του αναστολέα που βρίσκεται εντός των πόρων του κελύφους των νανοδοχείων ενώ η απώλεια βάρους που συμβαίνει στις υψηλές θερμοκρασίες ($680^{\circ} - 750^{\circ} \text{ C}$) αφορά την ποσότητα του αναστολέα η οποία βρίσκεται εγκλωβισμένη στο εσωτερικό των νανοδοχείων. Σημειώνεται ότι στους 750° C όλη η ποσότητα του αναστολέα έχει αποικοδομηθεί. Συνεπώς η διαφορά βάρους μεταξύ 300° και 750° C δηλαδή η αθροιστική απώλεια βάρους στις μεσαίες και υψηλές θερμοκρασίες αντιστοιχίζεται στην ποσότητα του αναστολέα η οποία έχει εγκλωβιστεί στα νανοδοχεία. Έτσι σύμφωνα με τα παραπάνω, βάσει του σχήματος 7.2β, προκύπτει ότι τα νανοδοχεία πληρώθηκαν σε ποσοστό 15,5 % κ.β.

7.4. Βιβλιογραφία 7^{ου} κεφαλαίου

1. I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, G. C. Kordas “Influence of cerium molybdate containers on the corrosion performance of epoxy coated aluminium alloys 2024-T3”, Corrosion Science, Volume 53, Issue 11, November 2011, Pages 3771-3779

8. Σύνθεση και χαρακτηρισμός sol – gel επιστρώσεων στο AA 2024 - T3

8.1. Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για τις sol – gel επιστρώσεις το κράμα του αλουμινίου AA 2024 – T3. Το κράμα αυτό είναι ένα από τα πλέον συχνά χρησιμοποιούμενα κράματα στην αεροναυπηγική βιομηχανία λόγω της υψηλής ειδικής αντοχής του, της υψηλής θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε συνδυασμό με το χαμηλό του κόστος. Όμως το κράμα αυτό είναι ιδιαίτερα ευπαθές στην διάβρωση αφού το παθητικό στρώμα οξειδίου του που σχηματίζει αυθόρμητα στην επιφάνειά του δεν είναι ικανό να το προστατεύσει σε ισχυρά διαβρωτικά περιβάλλοντα. Η απόθεση των λεπτών υμενίων, παρασκευασμένων με την sol – gel τεχνική, στην παρούσα εργασία θα γίνει με την τεχνική της εμβάπτισης (dip – coating).

8.2. Πειραματική διαδικασία

- Προετοιμασία υποστρωμάτων

Πριν από την εφαρμογή των επιστρώσεων, τα δοκίμια καθαρίζονται με σκοπό να απομακρυνθούν τα λίπη και γράσα που έχουν προέλθει από την βιομηχανική διαδικασία παραγωγής του κράματος καθώς και το παθητικό στρώμα οξειδίων. Η διαδικασία καθαρισμού περιλαμβάνει την διαδοχική εμβάπτιση των δοκιμίων σε δύο διαλύματα. Στο πρώτο διάλυμα, το οποίο είναι διάλυμα NaOH 2%, εμβαπτίζονται τα δοκίμια για 3 λεπτά στους 40° C. Έπειτα ακολουθεί εμβάπτιση σε διάλυμα HNO₃ 4,33 M για 30 δευτερόλεπτα σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησε, τέλος, ξέπλυμα των δοκιμίων με αποσταγμένο νερό.

- Προετοιμασία διαλυμάτων

Το διάλυμα στο οποίο έγινε η εμβάπτιση (dip – coating) χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση το GPTMS σε μοριακή αναλογία GPTMS : οξικό οξύ : νερό ίση με 3:1:10. Το διάλυμα αναδεύεται για μία 1 ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να ξεκινήσει η υδρόλυση.

Παρασκευάστηκαν τρία διαφορετικά είδη επιστρωμάτων, ένα το οποίο περιείχε άδεια νανοδοχεία οξειδίου του δημητρίου/μολυβδαινίου CeMo σε περιεκτικότητα 5% κ.β, ένα το οποίο περιείχε νανοδοχεία CeMo, πληρωμένα με αναστολέα διάβρωσης MBT, σε περιεκτικότητα 5% κ.β και ένα το οποίο δεν περιείχε καθόλου νανοδοχεία.

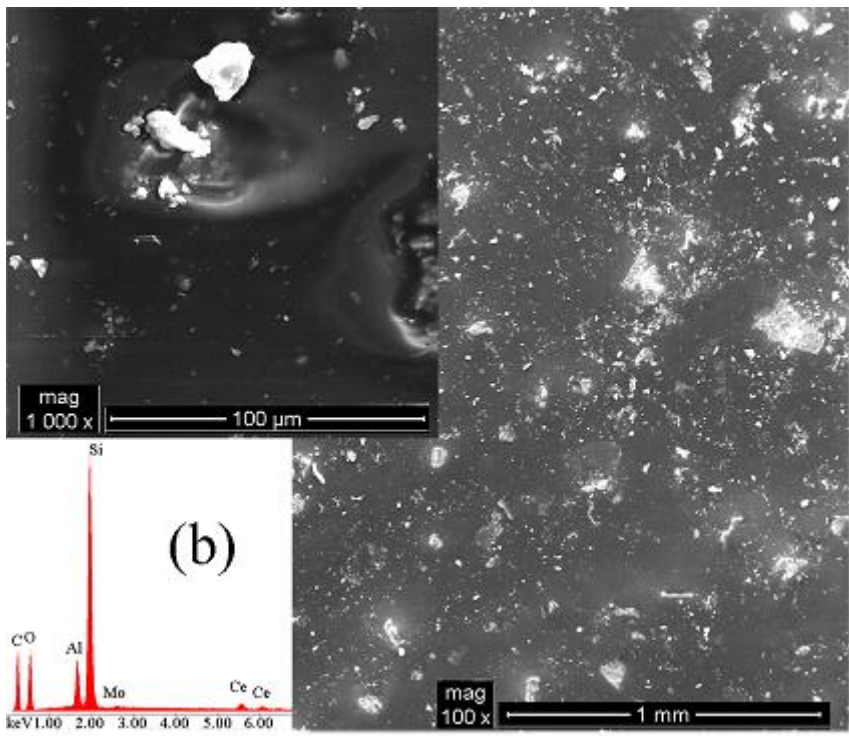
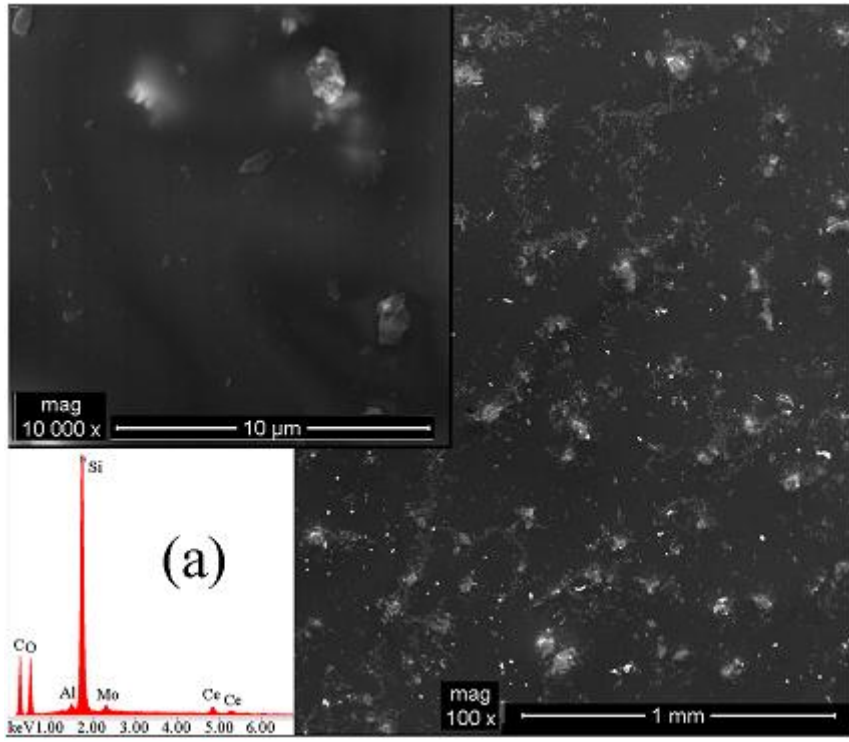
Τα δοκίμια του κράματος AA2024 – T3 εμβαπτίστηκαν στο διάλυμα, με ταχύτητα εμβάπτισης 32 cm/min. Κάθε δοκίμιο εμβαπτίστηκε τρεις φορές (3 dips) και κάθε φορά το δοκίμιο έμεινε βυθισμένο στο διάλυμα για 1 λεπτό. Εν συνεχεία, τα δοκίμια παρέμειναν σε φούρνο σε θερμοκρασία 100° C για 36 ώρες.

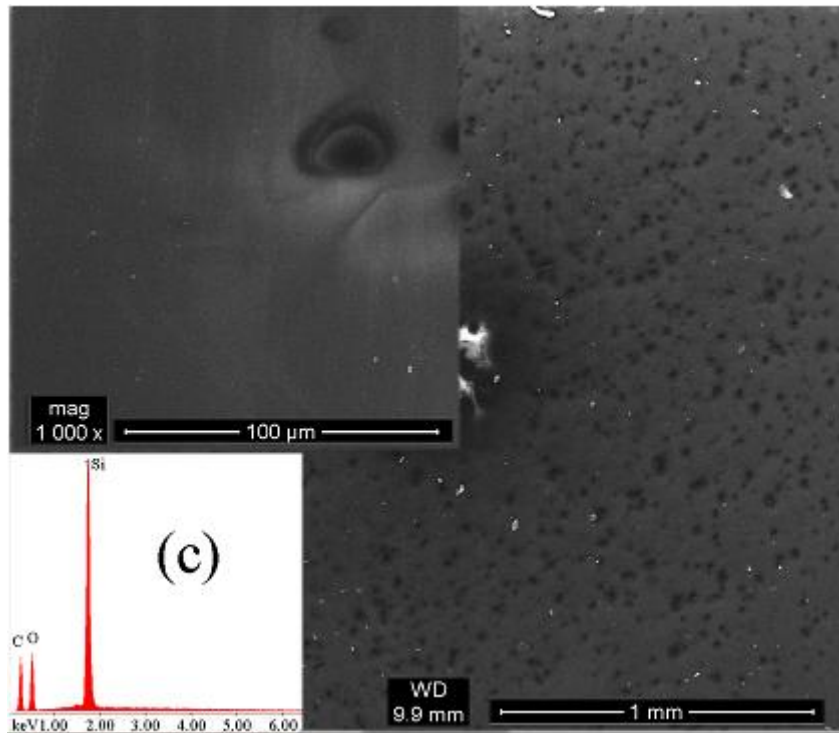
8.3. Χαρακτηρισμός των επιστρώσεων

8.3.1. Μελέτη των επιστρώσεων με SEM/EDX ανάλυση

Η μορφολογία των επιστρώσεων μελετήθηκε με SEM/EDX ανάλυση.

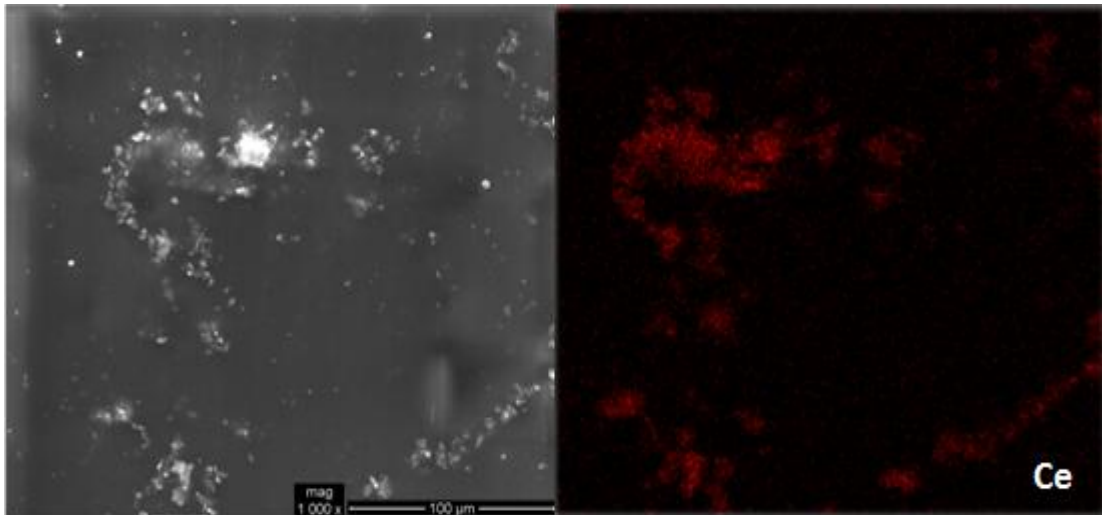
Στην εικόνα 8.1 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM και την EDX ανάλυση των τριών διαφορετικών επιστρωμάτων. Πιο αναλυτικά, η εικόνα 8.1a αφορά την επίστρωση με τα πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης MBT νανοδοχεία CeMo, η εικόνα 8.1b αφορά την επίστρωση με τα άδεια νανοδοχεία CeMo, ενώ η εικόνα 8.1c αφορά τις επιστρώσεις χωρίς νανοδοχεία. Και στις τρεις φωτογραφίες SEM παρατηρείται ότι απουσιάζουν ρωγμές ενώ όλες παρουσιάζουν λευκές κηλίδες οι οποίες σύμφωνα με την EDX ανάλυση εμφανίζουν αρκετά υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για συσσωματώματα οξειδίου του πυριτίου. Όσον αφορά τις φωτογραφίες SEM των επιστρώσεων που περιέχουν νανοδοχεία (εικόνες 8.1a, 8.1b) παρατηρούνται μεγάλα λευκά συσσωματώματα. Η EDX ανάλυση έδειξε ότι στις επιστρώσεις αυτές υπάρχουν αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις δημητρίου και μολυβδαινίου, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι επιστρώσεις περιέχουν νανοδοχεία CeMo. Συνάγεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι τα λευκά συσσωματώματα τα οποία παρατηρούνται στις δύο αυτές επιστρώσεις, οφείλονται στην παρουσία των νανοδοχείων CeMo. Στο ίδιο συμπέρασμα οδηγεί και η χαρτογράφηση του στοιχείου δημητρίου (εικόνα 8.2) όπως παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω. Αξίζει να σημειωθεί επιπλέον ότι η επίστρωση με τα άδεια νανοδοχεία (εικόνα 8.1b) παρουσιάζει εντονότερα τα λευκά συσσωματώματα σε σύγκριση με την επίστρωση με τα πληρωμένα με τον αναστολέα νανοδοχεία. Τέλος, σημειώνεται ότι η μορφολογία της επίστρωσης χωρίς νανοδοχεία (εικόνα 8.1c) παρουσιάζει οπές.





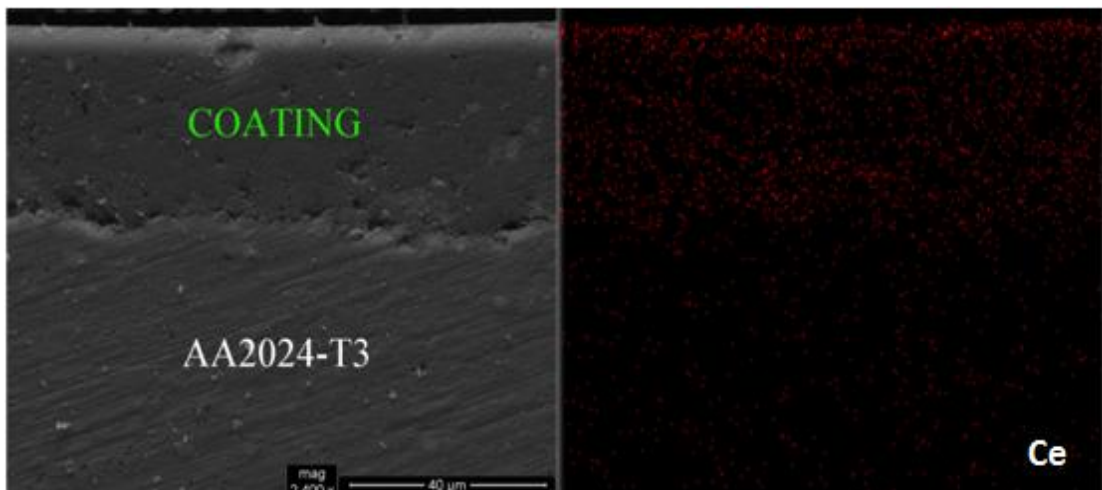
Εικόνα 8.1: SEM και EDX ανάλυση των sol - gel επιστρωμάτων (a) με πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης MBT (b) με άδεια νανοδοχεία και (c) χωρίς νανοδοχεία

Στην εικόνα 8.2 που ακολουθεί παρουσιάζεται η χαρτογράφηση του στοιχείου δημητρίου μίας επίστρωσης με νανοδοχεία καθώς και η αντίστοιχη φωτογραφία SEM. Οι κηλίδες κόκκινου χρώματος αντιστοιχούν στην παρουσία του στοιχείου δημητρίου. Μάλιστα στις περιοχές όπου η πυκνότητα των κηλίδων αυξάνεται, η συγκέντρωση του δημητρίου στην περιοχή αυτή είναι μεγαλύτερη. Η παρουσία του δημητρίου στην επίστρωση οφείλεται στα νανοδοχεία CeMo. Με βάση τα παραπάνω και την εικόνα 8.2 συνάγεται το συμπέρασμα ότι νανοδοχεία CeMo έχουν διασπαρθεί σε όλη την επίστρωση. Παρατηρείται επιπλέον ότι υπάρχουν περιοχές όπου η πυκνότητα των κηλίδων είναι εντονότερη και άρα στις περιοχές αυτές έχουν σχηματιστεί συσσωματώματα από τα νανοδοχεία. Η αντίστοιχη περιοχή στην φωτογραφία SEM είναι περιοχή όπου παρατηρούνται λευκά συσσωματώματα. Η τελευταία παρατήρηση επιβεβαιώνει πλήρως το συμπέρασμα ότι τα λευκά συσσωματώματα που παρατηρούνται με το SEM οφείλονται σε νανοδοχεία CeMo.



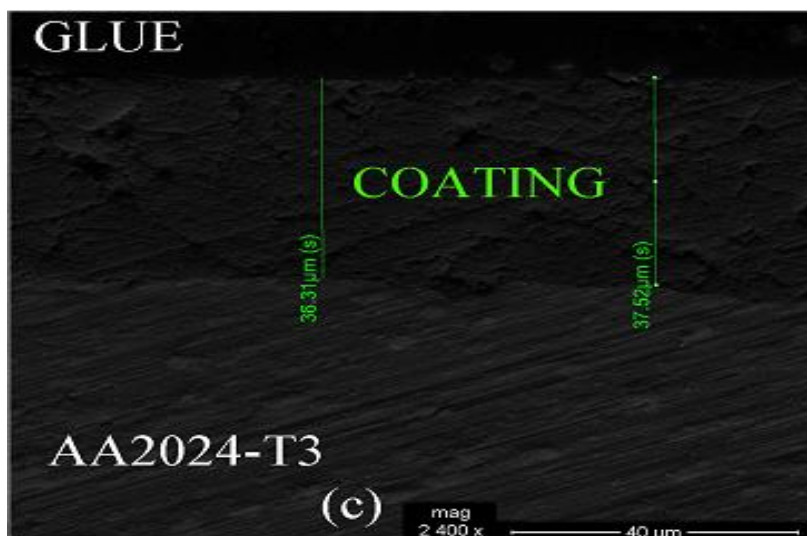
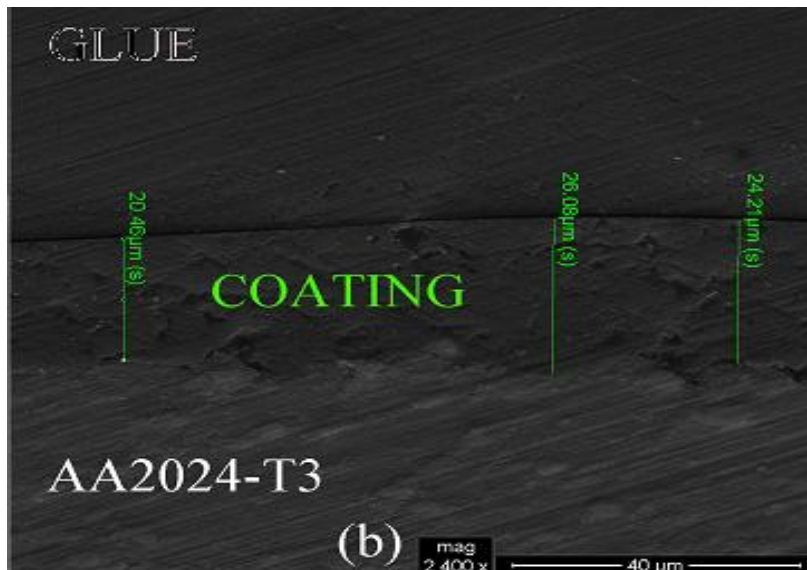
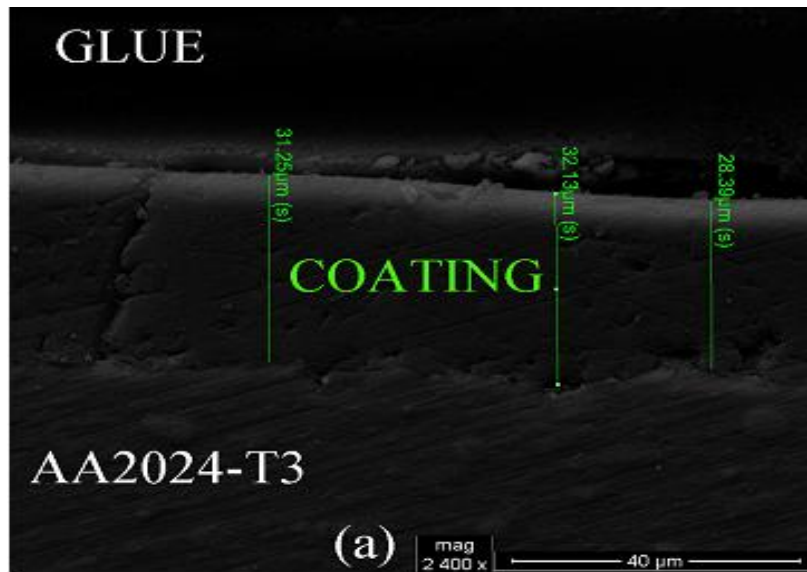
Εικόνα 8.2: Χαρτογράφηση μίας sol - gel επίστρωσης με νανοδοχεία CeMo για το στοιχείο δημήτριο

Στην εικόνα 8.3 που ακολουθεί παρουσιάζεται η φωτογραφία SEM και η χαρτογράφηση του στοιχείου δημητρίου μίας κάθετης τομής επίστρωσης με νανοδοχεία CeMo. Η ομοιόμορφη κατανομή των κόκκινων κηλίδων σε όλο το πάχος της επίστρωσης οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα νανοδοχεία CeMo παρουσιάζουν καλή διασπορά καθ' όλο το πάχος της επίστρωσης, χωρίς να σχηματίζουν συσσωματώματα.



Εικόνα 8.3: Φωτογραφία SEM και χαρτογράφηση μίας κάθετης τομής επίστρωσης με νανοδοχεία CeMo για το στοιχείο δημήτριο

Όπως έχει αναφερθεί, παρασκευάστηκαν τρία είδη επιστρωμάτων : επιστρώματα με νανοδοχεία CeMo πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης MBT, επιστρώματα με άδεια νανοδοχεία CeMo καθώς και επιστρώματα δίχως νανοδοχεία. Το πάχος και των τριών ειδών επιστρωμάτων μετρήθηκε με την χρήση SEM. Η εικόνα 6 απεικονίζει τις αντίστοιχες φωτογραφίες SEM.

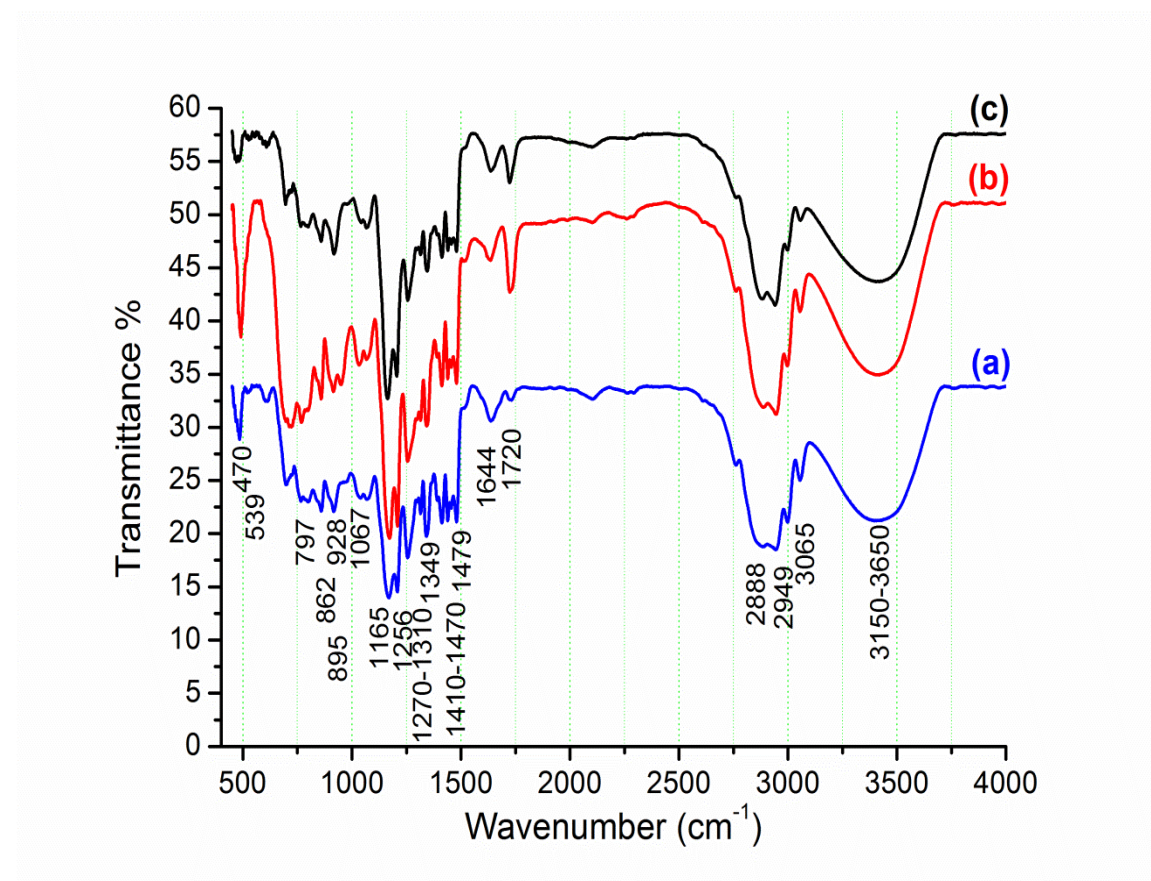


Εικόνα 8.4 : Φωτογραφία SEM για την μέτρηση του πάχους επιστρώματος (a) με γεμάτα με αναστολέα νανοδοχεία CeMo (b) με άδεια νανοδοχεία CeMo και (c) χωρίς νανοδοχεία CeMo

Όπως προκύπτει με βάση την εικόνα 8.4 η επίστρωση με τα γεμάτα με αναστολέα νανοδοχεία (εικόνα 8.4a) έχει πάχος μεταξύ 28 μm και 32 μm, η επίστρωση με τα άδεια νανοδοχεία (εικόνα 8.4b) έχει πάχος μεταξύ 20 μm και 26 μm ενώ το πάχος της επίστρωσης η οποία δεν περιέχει καθόλου νανοδοχεία κυμαίνεται μεταξύ 36 μm και 38 μm. Συνοψίζοντας τις παραπάνω παρατηρήσεις το μεγαλύτερο πάχος εμφανίζει εκείνη η επίστρωση χωρίς νανοδοχεία, ενώ το μικρότερο πάχος σε σχέση με τις υπόλοιπες τρεις επιστρώσεις έχει η επίστρωση με τα άδεια νανοδοχεία CeMo.

8.3.2. Μελέτη των επιστρώσεων με φασματοσκοπία υπέρυθρου FT – IR

Η σύσταση των επιστρωμάτων μελετήθηκε επίσης και με φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier, FT – IR. Στην εικόνα 8.5 παρουσιάζεται το φάσμα FT – IR για κάθε μία από τις επιστρώσεις.



Εικόνα 8.5: Φάσμα FT - IR για την επίστρωση με πληρωμένα με αναστολέα διάβρωσης MBT νανοδοχεία CeMo (a), την επίστρωση με άδεια νανοδοχεία CeMo (b) και την επίστρωση χωρίς νανοδοχεία (c).

Στον πίνακα 8.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι κυριότερες κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα FT – IR της εικόνας 8.5.

Πίνακας 8.1: Χαρακτηριστικές κορυφές FT-IR των επιστρώσεων sol-gel [1- 9]

Κυματαριθμός (cm^{-1})	Σχόλια
3150-3650	-OH groups
2995-3050	C-H stretch in the epoxide
2949	C-H ₂ asymmetric stretching
2888	C-H ₂ asymmetric stretching
1724	Si-O-CH ₃
1644	bending absorption of water
1479	bending vibrations of the CH bonds of the alkyl groups in the organic network
1410–1470	C–C stretching deformation bands
1349	C-O-C
1270–1310	symmetric C–C stretching deformation bands
1256	asymmetrical epoxy ring stretching vibration
1209	Si–O–Si vibration
1165	Si–O–Si asymmetric stretching vibration
1070	stretching vibration of Si–O–C
928	asymmetrical epoxy ring stretching vibration
862	asymmetrical epoxy ring stretching vibration
797	symmetric Si–O–Si stretching vibrations
539	Al-O-Si bending vibration
484	C-C skeleton vibration
470	Si-O-Si bending vibration

Το μόριο του 3-glycidoxypolytrimethoxysilane (GPTMS), το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή των sol – gel επικαλύψεων, αποτελείται από μία γλυσιδόξυ (glycidoxy) (οργανική) ομάδα και από μία silicon alkoxy (ανόργανη) ομάδα. Ως εκ τούτου το GPTMS έχει την δυνατότητα να σχηματίζει ταυτόχρονα ένα οργανικό δίκτυο λόγω του πολυμερισμού των (γλυσιδόξυ) glycidoxy ομάδων και ένα ανόργανο δίκτυο σιλοξάνης (Si–O–Si)

σχηματιζόμενο μέσα από τις αντιδράσεις υδρόλυσης των αλκόξυ (alkoxy) ομάδων και συμπύκνωσης των υδροξυλομάδων που προκύπτουν.

Η παρουσία των δεσμών Si–O–Si σε όλες τις επιστρώσεις που παρασκευάστηκαν επιβεβαιώνει την δημιουργία του ανόργανου δικτύου σιλοξάνης. Πιο συγκεκριμένα στο φάσμα FT–IR οι κορυφές που εντοπίζονται στα $\sim 1165\text{ cm}^{-1}$ και στα $\sim 797\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στην ασύμμετρη και στην συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού Si–O του Si–O–Si αντίστοιχα, ενώ η κορυφή που παρατηρείται στα $\sim 470\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης της ομάδας Si–O–Si. Η παρουσία της κορυφής στα $\sim 1724\text{ cm}^{-1}$ η οποία οφείλεται στις μη υδρολυμένες ομάδες του GPTMS Si–O–CH₃ είναι ενδεικτική του γεγονότος ότι δεν έχει γίνει πλήρη υδρόλυση των αλκόξυ ομάδων της πρόδρομης ένωσης [1 – 9].

Όσον αφορά το οργανικό δίκτυο, το οποίο σχηματίζεται ταυτόχρονα με το ανόργανο, έχει και αυτό σχηματιστεί αφού η κορυφή στα $\sim 1479\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης των δεσμών C–H των αλκυλομάδων στο οργανικό δίκτυο. Παράλληλα όμως παρατηρούνται κορυφές στα $\sim 2995 - 3050\text{ cm}^{-1}$, στα $\sim 1256\text{ cm}^{-1}$, στα $\sim 918\text{ cm}^{-1}$ και στα $\sim 862\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στην παρουσία του εποξειδικού δακτυλίου. Με βάση τις δύο παραπάνω παρατηρήσεις συνάγεται ότι ναι μεν έχει σχηματιστεί το οργανικό δίκτυο, αλλά υπάρχουν και μόρια GPTMS στα οποία ο εποξειδικός δακτύλιος δεν έχει αντιδράσει προς τον σχηματισμό του οργανικού πλέγματος [1 – 9].

Σε όλες τις επιστρώσεις εμφανίζονται κορυφές στα $\sim 539\text{ cm}^{-1}$ και στα 1040 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται σε δονήσεις της ομάδας Si–O–Al γεγονός που επιβεβαιώνει τον σχηματιστεί δεσμοί μεταξύ της επιφάνειας του μετάλλου και της επίστρωσης [1–9].

Όλες οι επιστρώσεις οι οποίες περιέχουν νανοδοχεία CeMo παρουσιάζουν δόνηση στα 1115 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί σε δόνηση κάμψης του δεσμού M–O–H των νανοδοχείων CeMo, όπου M: μέταλλο. Επιπλέον στις επιστρώσεις αυτές παρουσιάζονται κορυφή στα $\sim 895\text{ cm}^{-1}$ η οποία αποδίδεται σε ιόντα μολυβδαινίου, επιβεβαιώνοντας την παρουσία νανοδοχείων CeMo. Οι κορυφές που παρατηρούνται στους κυματαριθμούς 724 και 828 αποδίδονται στην επικάλυψη κορυφών των μολυβδαινικών ιόντων και των Ce(OH)⁺² [1, 4].

8.3.3. Μελέτη νανομηχανικών και νανοτριβολογικών ιδιοτήτων των επιστρώσεων

Για τον έλεγχο των νανομηχανικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκαν πειράματα νανοσκληρομέτρησης (nanoindentation) και νανοεγχάραξης (nanoscratching).

Πειραματική διαδικασία

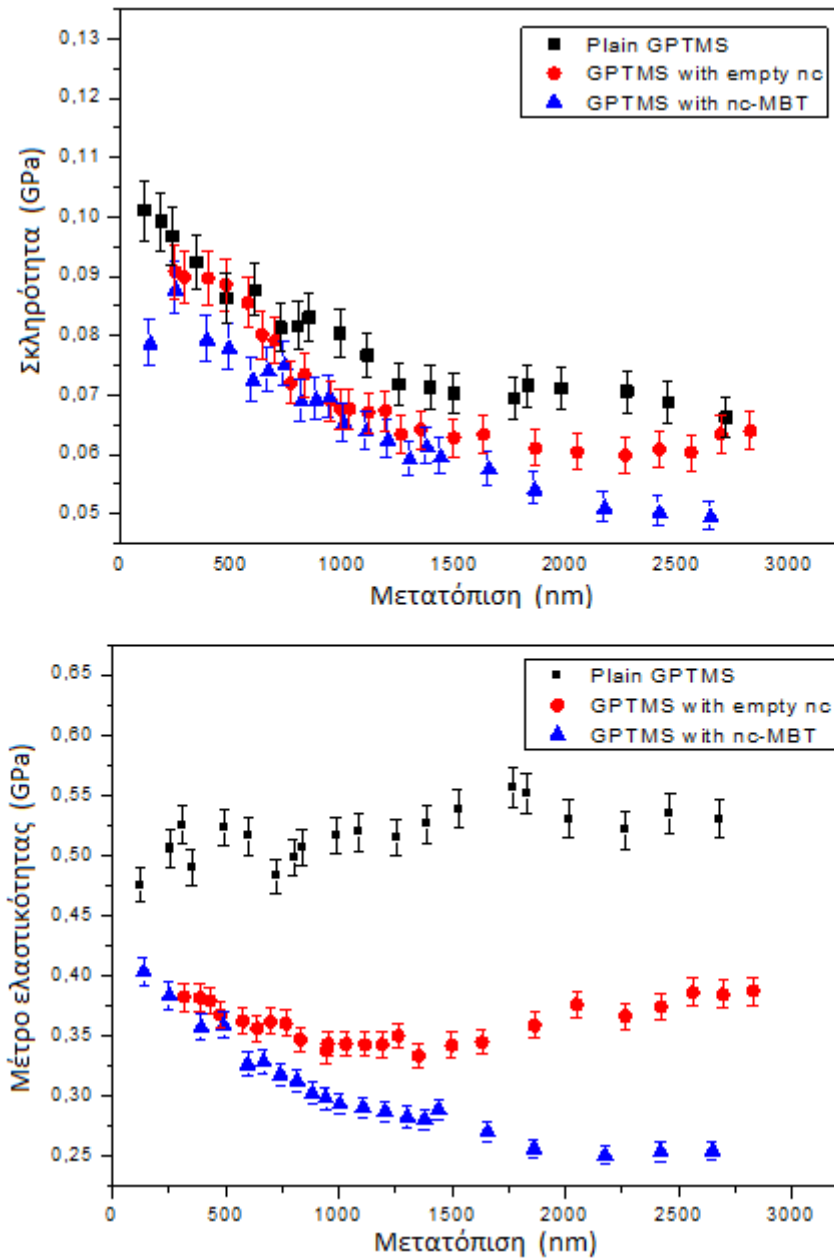
Τα πειράματα νανοσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκαν με την διάταξη Hysitron Tribolab. Η διάταξη αυτή επιτρέπει την εφαρμογή φορτίων από 1 μέχρι 30.000,00 μN ενώ βασικό χαρακτηριστικό της είναι η υψηλή διακριτική ικανότητα στην καταγραφή της μετατόπισης της ακίδας (0.04nm) και του εφαρμοζόμενου φορτίου (1nN). Επιπλέον, η συγκεκριμένη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι εξοπλισμένη με ένα μικροσκόπιο σάρωσης ακίδας (Scanning Probe Microscope, SPM), με το οποίο μπορεί να ανιχνευθεί το αποτύπωμα του διεισδυτή στο υλικό. Σε όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν 10 μετρήσεις σε περιβάλλον με 45% υγρασία και θερμοκρασία 23^o C, ώστε να προσδιοριστεί, για στατιστικούς λόγους, η μέση τιμή της σκληρότητας, H, και του μέτρου ελαστικότητας, E.

Όλες οι μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης, έγιναν με ακίδα διαμαντιού Berkovich, με ακτίνα $\sim 100\text{nm}$. Πριν από τις μετρήσεις πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση σε πρότυπο υλικό, ώστε να προσδιοριστεί η συνάρτηση της επιφάνειας επαφής (εξίσωση 4.7). Το φορτίο ασκήθηκε σε 3 στάδια: 40 sec χρόνος φόρτισης και αποφόρτισης, ενώ για και χρόνο 3 sec το φορτίο διατηρήθηκε σταθερό για να αποφευχθούν φαινόμενα ιξωδοελαστικότητας [10].

Τα πειράματα νανοεγχάραξης που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία περιλαμβάνουν τρία βασικά στάδια. Αρχικά πραγματοποιείται μία προ – σάρωση με την εφαρμογή ενός πολύ μικρού φορτίου (1 μN), στην συνέχεια η ακίδα του εγχάρακτη (indenter) δημιουργήσε χαραγή πάνω στο δείγμα μετά από άσκηση επαπτομενικής δύναμης στην επιφάνεια του προς μελέτη δείγματος. Η δύναμη που ασκήθηκε ήταν 300 μN ενώ το μήκος της χαραγής 8 μm . Τέλος η επιφάνεια του δείγματος μετά την χαραγή παρατηρήθηκε με το SPM.

Νανομηχανικές και νανοτριβολογικές ιδιότητες των sol gel επιστρώσεων

Στην εικόνα 8.6 που ακολουθεί απεικονίζονται οι τιμές της σκληρότητας (H) και του μέτρου ελαστικότητας (E) συναρτήσει της μετατόπισης, για όλες τις επιστρώσεις που μελετήθηκαν.



Εικόνα 8.6: Νανομηχανικές ιδιότητες (H, E) των επιστρώσεων.

Η ελαστικότητα μίας επίστρωσης είναι επιθυμητό να μεταβάλλεται από τα στρώματα που βρίσκονται κοντά στην μεταλλική επιφάνεια τα οποία οφείλουν να παρουσιάζουν υψηλή τιμή μέτρου ελαστικότητας (μειωμένη ελαστική συμπεριφορά) ενώ τα εξωτερικά στρώματα χαμηλές τιμές μέτρου ελαστικότητας (αυξημένη ελαστική συμπεριφορά) [11].

Οι πειραματικές μετρήσεις αφορούν το εξωτερικό στρώμα των επιστρώσεων καθώς το βάθος διείσδυσης είναι 3 μm ενώ το πάχος των όλων των επιστρώσεων

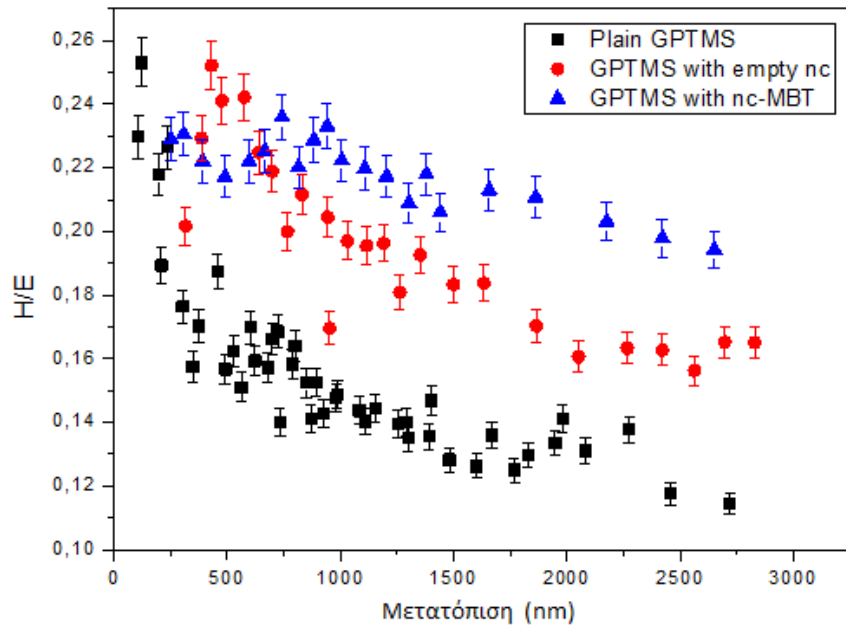
είναι μεγαλύτερο από 20 μm όπως διαπιστώθηκε από τις φωτογραφίες SEM των επιστρώσεων. Επειδή το βάθος διείσδυσης των μετρήσεων νανοσκληρομέτρησης δεν ξεπέρασε το άνω όριο του 15-20% του συνολικού πάχους της επίστρωσης, δεν υπάρχει επίδραση του υποστρώματος (AA2024) στα αποτελέσματα [10, 12]. Σύμφωνα με τα παραπάνω οι επιστρώσεις με τα νανοδοχεία παρουσιάζουν βελτιωμένη συμπεριφορά όσον αφορά την ελαστικότητα. Συγκεκριμένα, όπως μπορεί να διαπιστωθεί από την εικόνα 8.6 το μέτρο ελαστικότητας των επιστρώσεων αυτών παρουσιάζει σημαντικά μικρότερες τιμές σε σύγκριση με αυτό της επίστρωσης χωρίς νανοδοχεία. Επιπλέον, για την επίστρωση με τα πληρωμένα νανοδοχεία το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει τάση μείωσης καθώς το βάθος διείσδυσης (μετατόπιση) αυξάνεται αντίθετα με τις άλλες επιστρώσεις που παρουσιάζει τάση σταθεροποίησης (στην επίστρωση χωρίς νανοδοχεία) ή ελαφρά αυξητική τάση (στην επίστρωση με τα άδεια νανοδοχεία).

Όσον αφορά την σκληρότητα, σύμφωνα με τα διαγράμματα της εικόνας 8.6, αυτή παρουσιάζεται ελαφρώς μειωμένη για τις επιστρώσεις με νανοδοχεία (άδεια ή γεμάτα).

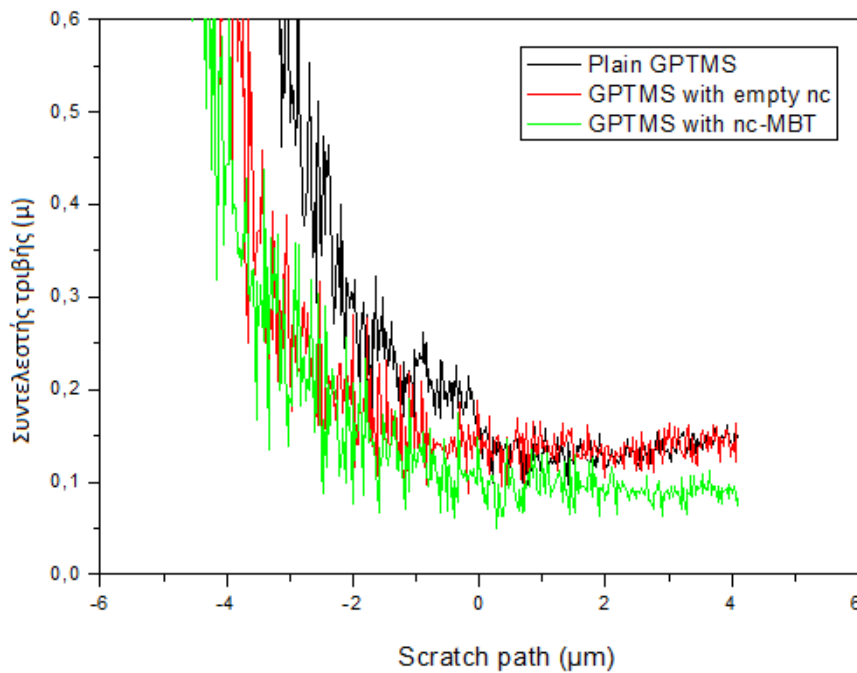
Παρόλο που η σκληρότητα θεωρείται ότι αποτελεί την ιδιότητα του υλικού που καθορίζει την αντοχή του στην φθορά, οι A. Leyland και A. Matthews επισήμαναν ότι και το μέτρο ελαστικότητας των υλικών μπορεί επίσης να επηρεάσει σημαντικά την αντοχή του υλικού. Τέτοια παραδείγματα είναι υλικά που παρουσιάζουν χαμηλή τιμή σκληρότητας και υψηλό μέτρο ελαστικότητας (π.χ. πολυμερικά υλικά). Έχει διαπιστωθεί ότι ο λόγος της σκληρότητας προς το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην τριβολογία. Πιο συγκεκριμένα, υψηλός λόγος H/E είναι ενδεικτικός καλής αντίστασης στην τριβή για ένα μεγάλο εύρος διαφορετικών υλικών όπως κεραμικά, μέταλλα και πολυμερή [13 – 15].

Στην εικόνα 8.7, παρουσιάζεται ο λόγος H/E ως συνάρτηση της μετατόπισης για τις τρεις επιστρώσεις. Υψηλότερες τιμές του λόγου αυτού παρουσιάζει η επίστρωση με τα πληρωμένα με αναστολέα νανοδοχεία, ενώ σημαντικά μειωμένες τιμές του λόγου αυτού παρουσιάζει η επίστρωση χωρίς νανοδοχεία.

Στην εικόνα 8.8 παρουσιάζεται ο συντελεστής τριβής για όλες τις επιστρώσεις. Η ενσωμάτωση των νανοδοχείων στην επίστρωση μειώνει τον συντελεστή τριβής σε όλο το μήκος της χαραγής (scratch path). Μάλιστα οι επίστρωση με τα άδεια νανοδοχεία παρουσιάζει την μικρότερη τιμή συντελεστή τριβής. Σημειώνεται επίσης ότι στην περίπτωση της επίστρωσης με τα άδεια νανοδοχεία, η μείωση του συντελεστή τριβής έρχεται σε πλήρη συμφωνία με την εξέλιξη του λόγου H/E.



Εικόνα 8.7: Λόγος H/E συναρτήσει του βάθους διείσδυσης



Εικόνα 8.8: Συντελεστής τριβής όλων των επιστρώσεων, όπως προσδιορίστηκε μέσω πειραμάτων νανοεγχάραξης (nanoscratch test)

Συμπερασματικά, η προσθήκη νανοδοχείων βελτιώνει τις μηχανικές και τριβολογικές ιδιότητες των συγκεκριμένων επιστρώσεων. Μάλιστα, οι επιστρώσεις με τα πληρωμένα νανοδοχεία παρουσιάζουν καλύτερες τριβολογικές ιδιότητες. Η τελευταία παρατήρηση θα μπορούσε να αποδοθεί στην παρουσία του αναστολέα

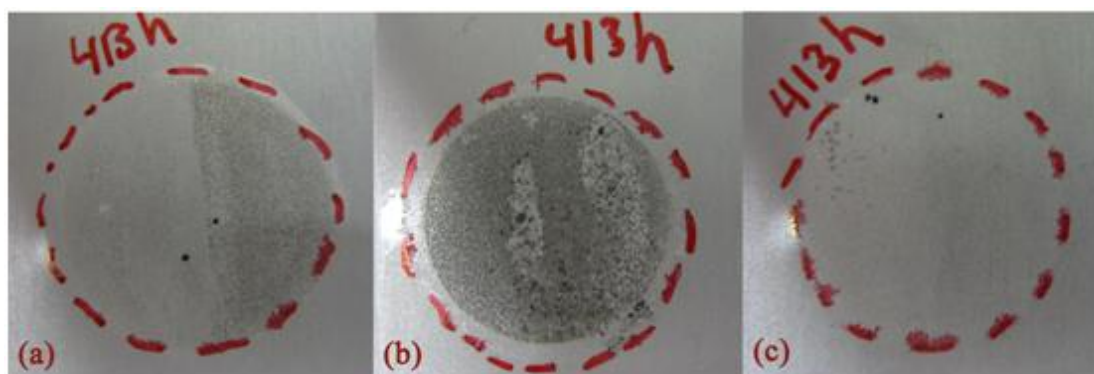
διάβρωσης. Μέρος του αναστολέα που βρίσκεται εντός των νανοδοχείων απελευθερώνεται στο διάλυμα κατά το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από την σύνθεση του διαλύματος μέχρι την εναπόθεσή του στην μεταλλική επιφάνεια. Η παρουσία του ελεύθερου αναστολέα επιδρά στις ιδιότητες της επίστρωσης [16]. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, όπως προκύπτει από τα πειράματα νανοεγχάραξης/ νανοσκληρομέτρησης η παρουσία του αναστολέα έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση των νανοτριβολογικών ιδιοτήτων στο εξωτερικό στρώμα της επίστρωσης.

8.4. Μελέτη της αντιδιαβρωτικής συμπεριφοράς των sol - gel επιστρώσεων

8.4.1. Οπτική παρατήρηση

Σε αντίθεση με τις χρωμικές επικαλύψεις οι επικαλύψεις sol – gel δεν παρουσιάζουν την ικανότητα αυτοϊασης σε περίπτωση που η επίστρωση καταστραφεί τοπικά. Η προσθήκη ανόργανων ή οργανικών αναστολέων διάβρωσης παρέχει την ικανότητα αυτοϊασης στις sol – gel επιστρώσεις. Επιπλέον οι αναστολείς διάβρωσης μπορούν να εγκλωβιστούν μέσα σε νανοδοχεία, τα οποία εν συνεχεία μπορούν να ενσωματωθούν στην sol – gel επίστρωση με σκοπό την ελεγχόμενη απελευθέρωση του αναστολέα.

Όπως έχει αναφερθεί, παρασκευάστηκαν τρία είδη επιστρωμάτων: επιστρώματα με νανοδοχεία CeMo πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης MBT, επιστρώματα με άδεια νανοδοχεία CeMo καθώς και επιστρώματα δίχως νανοδοχεία. Σε όλες τις προαναφερόμενες επικαλύψεις μελετήθηκαν οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου NaCl 0.05 M. Οι οπτικές φωτογραφίες των τριών επικαλύψεων μετά από 413 ώρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον παρουσιάζονται στην εικόνα 8.9 που ακολουθεί.

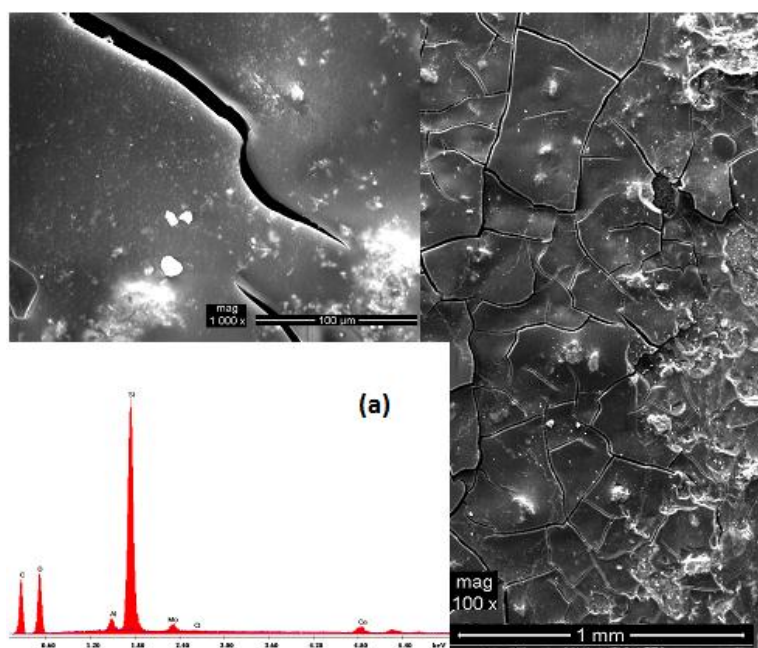


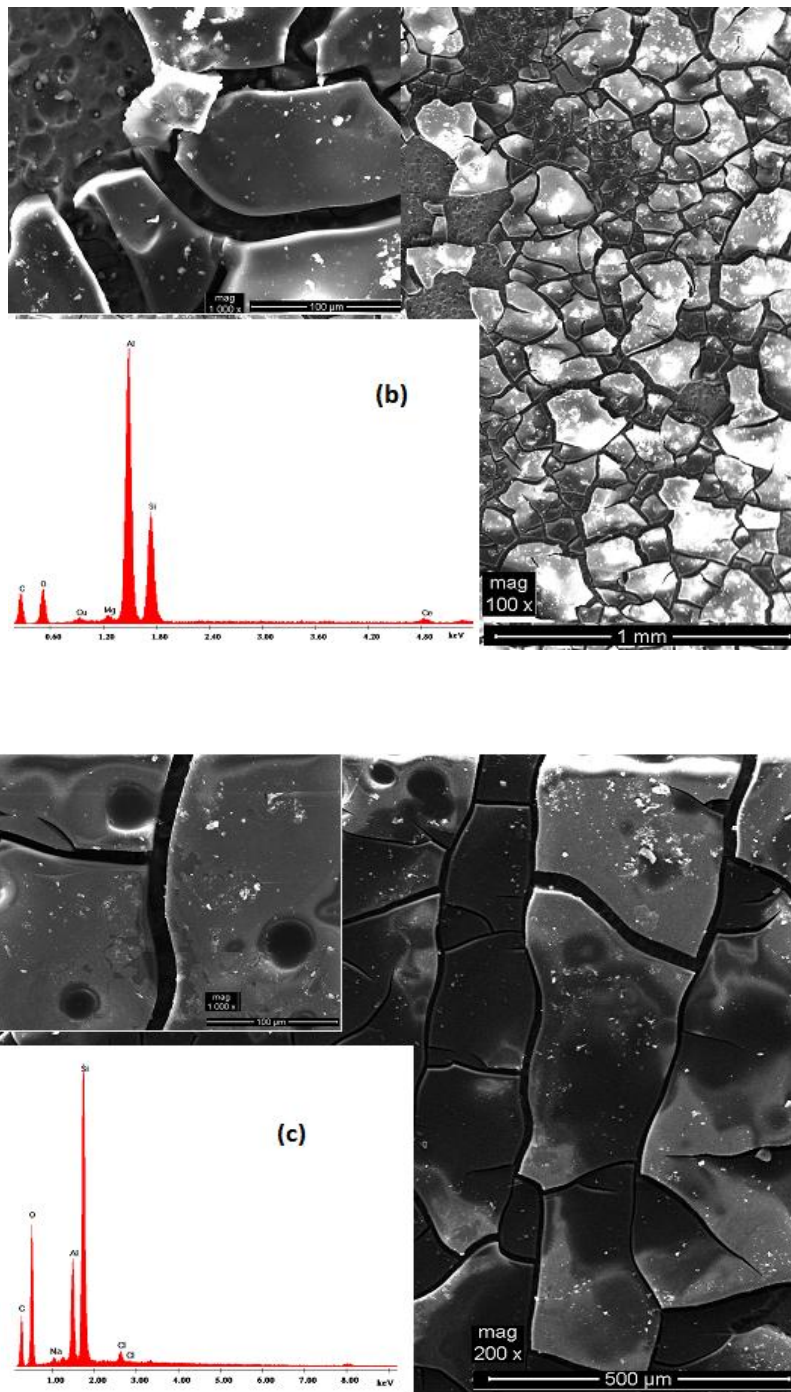
Εικόνα 8.9: Οπτικές φωτογραφίες της επίστρωσης με πληρωμένα με αναστολέα διάβρωσης MBT νανοδοχεία CeMo (a), της επίστρωσης με άδεια νανοδοχεία CeMo (b) και της επίστρωσης χωρίς νανοδοχεία (c) μετά από έκθεση 413 h σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0.05 M

Όπως προκύπτει από την παρατήρηση των οπτικών φωτογραφιών η επίστρωση η οποία περιέχει τα άδεια νανοδοχεία (εικόνα 8.9b) παρουσιάζει την χειρότερη εικόνα συγκριτικά με τις άλλες δύο επιστρώσεις παρουσιάζοντας πλήθος οπών και κηλίδων. Επιπλέον παρατηρείται μεγάλος αριθμός ρωγμών ενώ υπάρχουν και περιοχές της επίστρωσης οι οποίες έχουν αποκολληθεί. Η επίστρωση η οποία παρουσιάζει την καλύτερη εμφάνιση είναι αυτή η οποία δεν περιέχει καθόλου νανοδοχεία (εικόνα 8.9c) καθώς εμφανίζει μικρό αριθμό οπών και κηλίδων. Η επίστρωση η οποία περιέχει γεμάτα νανοδοχεία (εικόνα 8.9a) παρουσιάζει μικρό αριθμό οπών και ρωγμών. Συνοψίζοντας, όλες οι επιστρώσεις παρουσιάζουν σημάδια διάβρωσης αλλά η επίστρωση που περιέχει άδεια νανοδοχεία έχει καταστραφεί ολοκληρωτικά.

8.4.2. Μελέτη με SEM/EDX ανάλυση

Στην εικόνα 8.10 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM και την EDX ανάλυση των τριών διαφορετικών επιστρώσεων μετά από 413 ώρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Πιο αναλυτικά, η εικόνα 8.10a αφορά την επίστρωση με τα πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης MBT νανοδοχεία CeMo, η εικόνα 8.10b αφορά την επίστρωση με τα άδεια νανοδοχεία CeMo, ενώ η εικόνα 8.10c αφορά τις επιστρώσεις χωρίς νανοδοχεία.





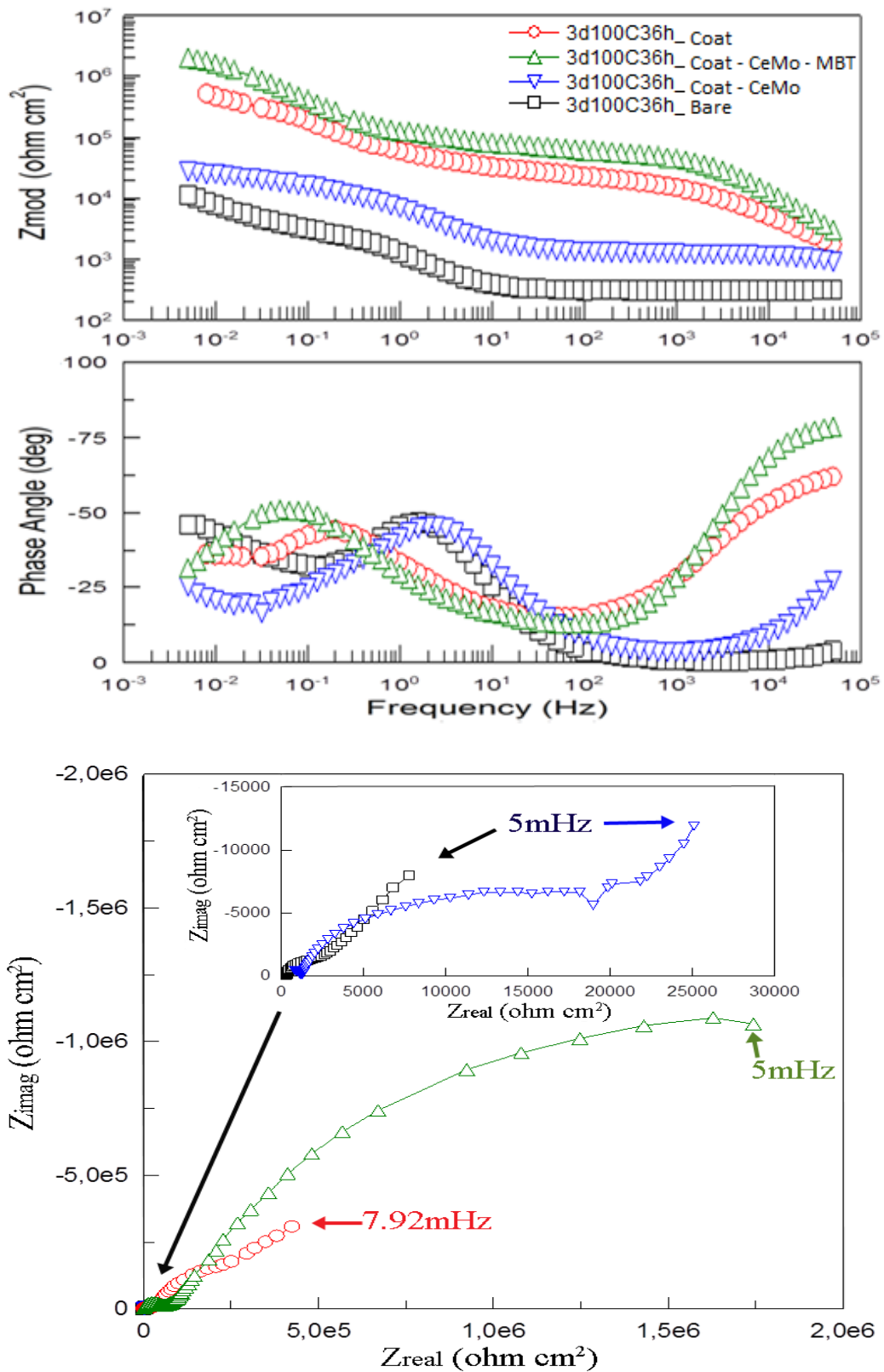
Εικόνα 8.10: SEM και EDX ανάλυση των sol - gel επιστρώσεων (a) με πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης MBT (b) με άδεια νανοδοχεία και (c) χωρίς νανοδοχεία μετά από 413 h έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0.05 M.

Όπως γίνεται φανερό από την εικόνα 8.10, όλες οι επιστρώσεις μετά από 413 ώρες στο επιθετικό περιβάλλον έχουν υποστεί ρωγμές, που υποδηλώνουν την υποβάθμιση των αντιδιαβρωτικών τους ιδιοτήτων. Σημειώνεται ότι την μεγαλύτερη φθορά έχει υποστεί η επίστρωση με τα άδεια νανοδοχεία, στην οποία τμήματα της επίστρωσης έχουν αποκολληθεί, αποκαλύπτοντας την επιφάνεια του μετάλλου.

8.4.3. Φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης EIS

Η αντοχή στην διάβρωση μελετήθηκε για όλες της επιστρώσεις με φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης (electrochemical impedance spectroscopy EIS). Η εικόνα 8.11 παρουσιάζει τα φάσματα EIS όλων των επιστρώσεων που εφαρμόστηκαν πάνω στο AA 2024 - T3 καθώς και του γυμνού αλουμινίου μετά από 48 ώρες έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0.05 M. Πιο συγκεκριμένα στην εικόνα 8.11a παρουσιάζονται τα διαγράμματα Bode ενώ στην εικόνα 8.11b τα αντίστοιχα διαγράμματα Nyquist.

Το διάγραμμα Bode του γυμνού AA 2024 - T3 παρουσιάζει δύο χρονικές σταθερές. Η μία χρονική σταθερά εμφανίζεται στο μεσαίο εύρος συχνοτήτων και αποδίδεται στο παθητικό οξείδιο του αλουμινίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια του ενώ η δεύτερη χρονική σταθερά εμφανίζεται στο εύρος των χαμηλών συχνοτήτων αποδίδεται στις διεργασίες μεταφοράς φορτίου που πραγματοποιούνται λόγω της διάβρωσης. Επιπλέον καμία χρονική σταθερά συσχετιζόμενη με φαινόμενα διάχυσης δεν εμφανίζεται στις πολύ χαμηλές συχνότητες. Όσον αφορά τα διαγράμματα Bode τόσο των δοκιμών με την επίστρωση χωρίς νανοδοχεία και την επίστρωση με γεμάτα νανοδοχεία, αυτά παρουσιάζουν χρονική σταθερά στις υψηλές συχνότητες ($10^4 - 10^5$ Hz). Η ύπαρξη της συγκεκριμένης χρονικής σταθεράς αποδίδεται στις ιδιότητες φραγμού που παρουσιάζει η sol - gel επίστρωση. Η δεύτερη χρονική σταθερά που παρουσιάζεται στις ενδιάμεσες συχνότητες αποδίδεται στην παρουσία του στρώματος οξειδίων του αλουμινίου (Al_2O_3 , Si - O - Al) που σχηματίζονται στην διεπιφάνεια της sol gel επίστρωσης και του AA 2024 T3. Η τρίτη χρονική σταθερά που εμφανίζεται στις χαμηλότερες συχνότητες σχετίζεται με την έναρξη διεργασιών διάβρωσης της μεταλλικής επιφάνειας.

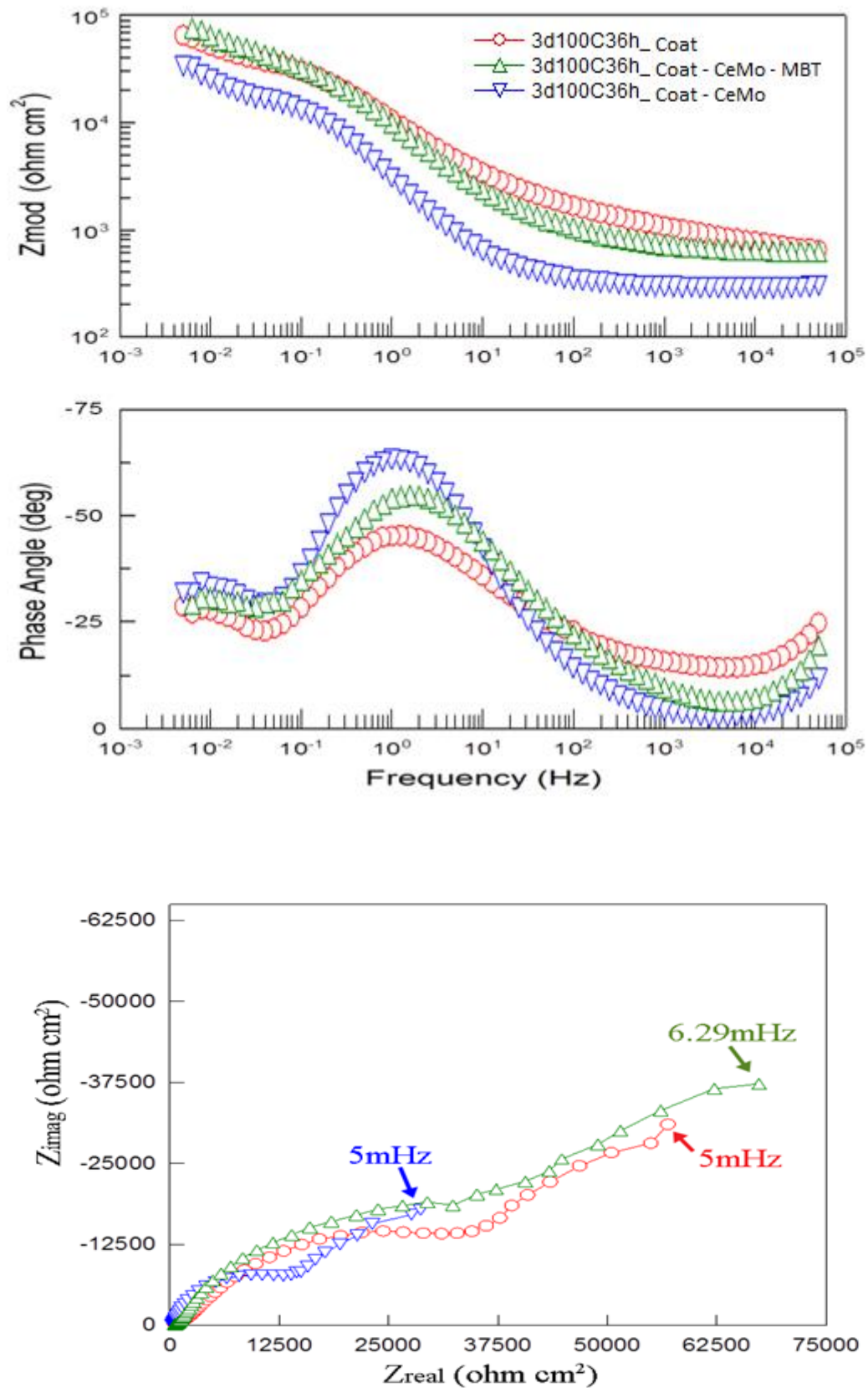


Εικόνα 8.11: Φάσματα EIS όλων των επιστρώσεων που εφαρμόστηκαν πάνω στο AA 2024 - T3 καθώς και του γυμνού αλουμινίου μετά από 48 h έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0.05 M

Το δοκίμιο με την επίστρωση που περιέχει πληρωμένα νανοδοχεία με τον αναστολέα MBT παρουσιάζει δύο χρονικές σταθερές, μία στις υψηλές συχνότητες που αποδίδεται στις ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης και μία στις ενδιάμεσες συχνότητες που αποδίδεται στο σχηματιζόμενο στρώμα οξειδίων του αλουμινίου, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Στην περίπτωση αυτή, αντιθέτως με τις επιστρώσεις χωρίς νανοδοχεία και τις επιστρώσεις με άδεια νανοδοχεία, δεν παρουσιάζεται τρίτη χρονική σταθερά στις χαμηλές συχνότητες, γεγονός που σημαίνει ότι δεν έχουν ξεκινήσει διεργασίες διάβρωσης του μεταλλικού υποστρώματος. Συνεπώς, εξάγεται το συμπέρασμα ότι καλύτερη προστασία παρέχει η επίστρωση με τα πληρωμένα νανοδοχεία.

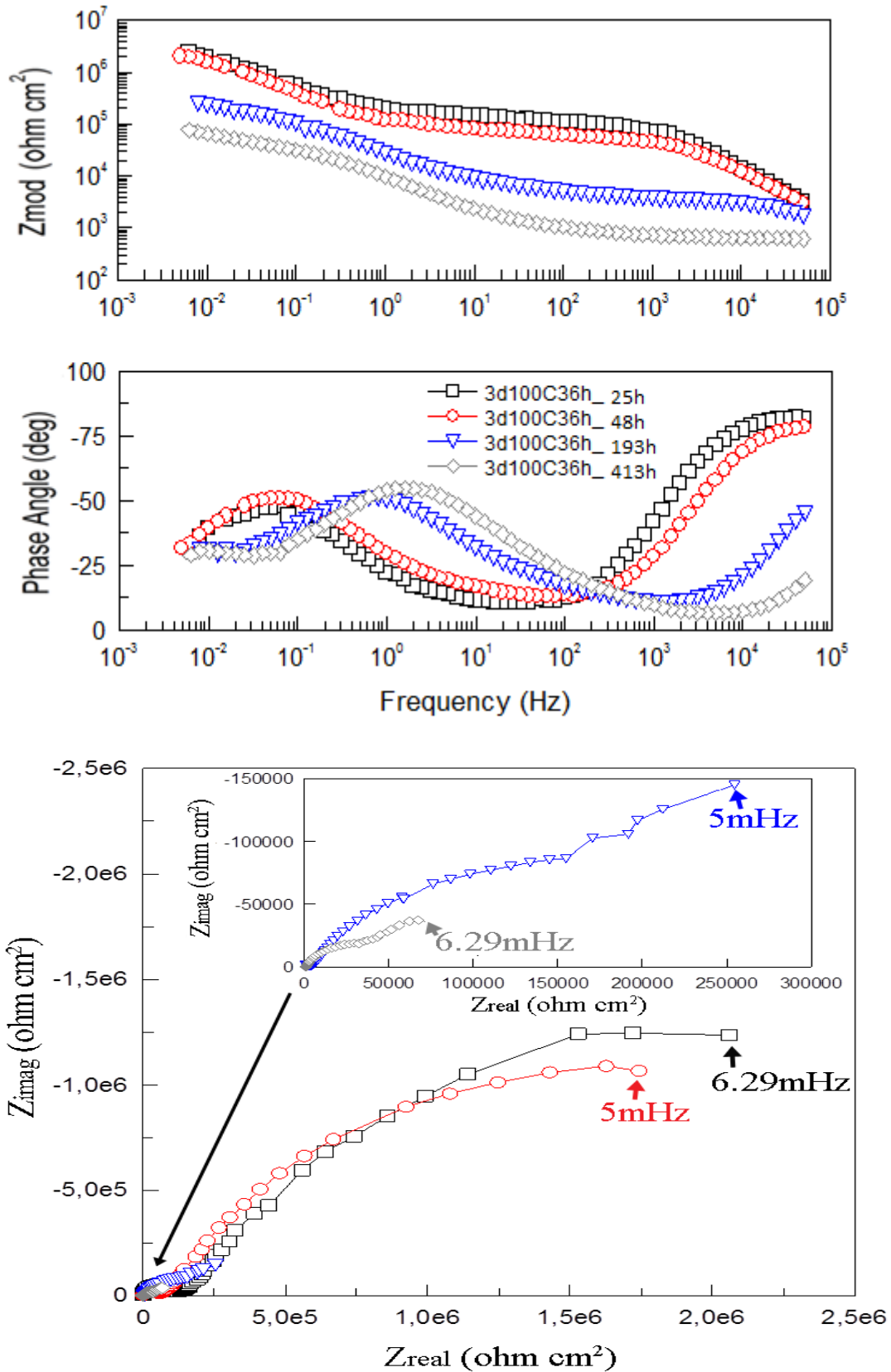
Το ίδιο συμπέρασμα εξάγεται και λαμβάνοντας υπόψη την συνολική εμπέδηση που παρουσιάζει η κάθε επίστρωση. Πιο συγκεκριμένα η επίστρωση με τα πληρωμένα νανοδοχεία παρουσιάζει την υψηλότερη συνολική απόλυτη τιμή εμπέδησης ($2.04 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$) συγκρινόμενη με την επίστρωση με άδεια νανοδοχεία ($27.8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) και την επίστρωση χωρίς νανοδοχεία ($0.52 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$). Βέβαια όλες οι επιστρώσεις παρουσιάζουν υψηλότερη συνολική εμπέδηση σε σύγκριση με αυτή του γυμνού κράματος AA 2024 T3, η οποία είναι μάλιστα δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη σε σχέση με την επίστρωση με τα πληρωμένα νανοδοχεία.

Παρότι η αντιδιαβρωτική ικανότητα της επίστρωσης με πληρωμένα νανοδοχεία μειώνεται καθώς ο χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον αυξάνεται, η συνολική εμπέδηση παραμένει η υψηλότερη συγκριτικά με τις άλλες δύο επιστρώσεις. Πιο συγκεκριμένα, μετά από 413 ώρες (~17 ημέρες) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, όπως προκύπτει από τα φάσματα EIS (εικόνα 8.12) η συνολική απόλυτη τιμή εμπέδηση της επίστρωσης με πληρωμένα νανοδοχεία ανέρχεται σε $76.9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ και έχει υψηλότερη τιμή από αυτή της επίστρωσης με τα άδεια νανοδοχεία ($33.8 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) και της επίστρωσης χωρίς νανοδοχεία ($64.9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). Και οι τρεις επιστρώσεις παρουσιάζουν χρονική σταθερά στις μεσαίες συχνότητες συσχετιζόμενη με την παρουσία του ενδιάμεσου στρώματος οξειδίου καθώς και χρονική σταθερά στις χαμηλές συχνότητες συσχετιζόμενη με τα φαινόμενα τοπικής διάβρωσης στην επιφάνεια του κράματος. Τέλος, παρατηρώντας τα διαγράμματα Bode στις υψηλές συχνότητες προκύπτει ότι οι ιδιότητες φραγμού των επιστρώσεων αυτών έχει μειωθεί σημαντικά.



Εικόνα 8.12 : Φάσματα EIS όλων των επιστρώσεων που εφαρμόστηκαν πάνω στο AA 2024 - T3 μετά από 413h έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0.05 M

Στην εικόνα 8.13 που ακολουθεί παρουσιάζεται η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά της επίστρωσης με τα πληρωμένα με αναστολέα νανοδοχεία, καθώς αυξάνεται ο χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0,05 M. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζονται τα φάσματα EIS για 25, 48, 193 και 413 ώρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Η συνολική απόλυτη τιμή εμπέδησης μετά από 25 ώρες (~1 ημέρα) έκθεσης στο επιθετικό περιβάλλον είναι $2,4 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ ενώ μετά από 413 ώρες (~17 ημέρες) γίνεται $76.9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Τα διαγράμματα Bode για τις πρώτες δύο ημέρες (25 και 48 ώρες) παρουσιάζουν δύο χρονικές σταθερές, μία στις υψηλές συχνότητες σχετιζόμενη με την προστασία που παρέχει η επίστρωση και μία δεύτερη σταθερά σχετιζόμενη με το ενδιάμεσο στρώμα οξειδίων που σχηματίζεται μεταξύ της επίστρωσης και του υποστρώματος. Η παρουσία των δύο αυτών σταθερών μπορεί να επιβεβαιωθεί και από τα αντίστοιχα διαγράμματα Nyquist. Καθώς το χρονικό διάστημα έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον αυξάνεται, τα πρώτα σημάδια διάβρωσης εμφανίζονται μετά από 72 ώρες με την εμφάνιση μίας τρίτης χρονικής σταθεράς στις χαμηλές συχνότητες η γίνεται πιο διακριτή μετά από 193 ώρες (~8 ημέρες) έκθεσης και σχετίζεται με τις διεργασίες διάβρωσης που ξεκινούν στην μεταλλική επιφάνεια καθώς οι ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης υποβαθμίζονται σταδιακά και τα επιθετικά είδη φτάνουν στο κράμα.

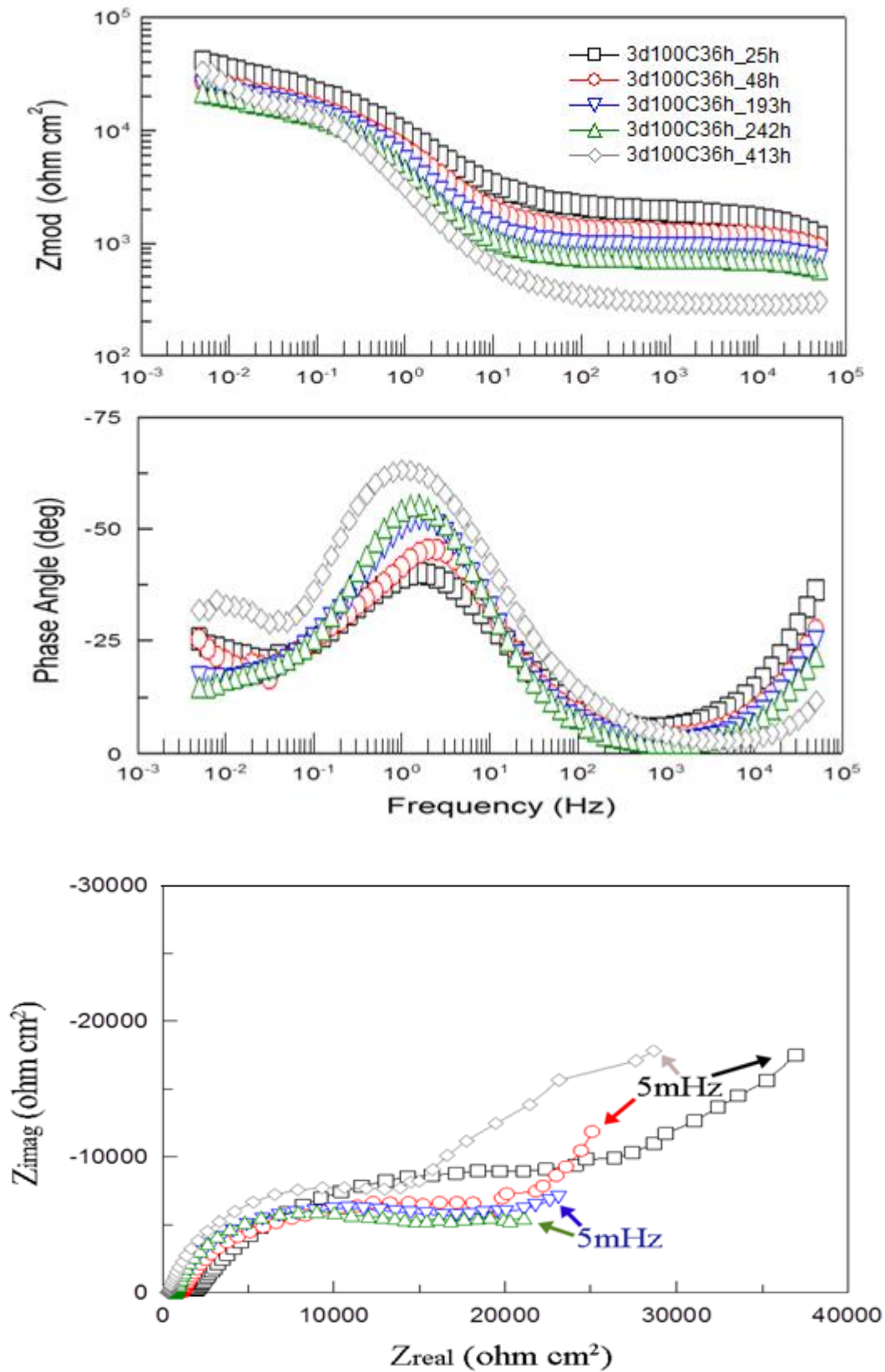


Εικόνα 8.13: Φάσματα EIS την επιστροφή που περιέχει πληρωμένα με αναστολέα MBT νανοδοχεία που εφαρμόστηκε πάνω στο AA 2024 - T3 μετά από 25, 48, 193 και 413 h έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0.05 M

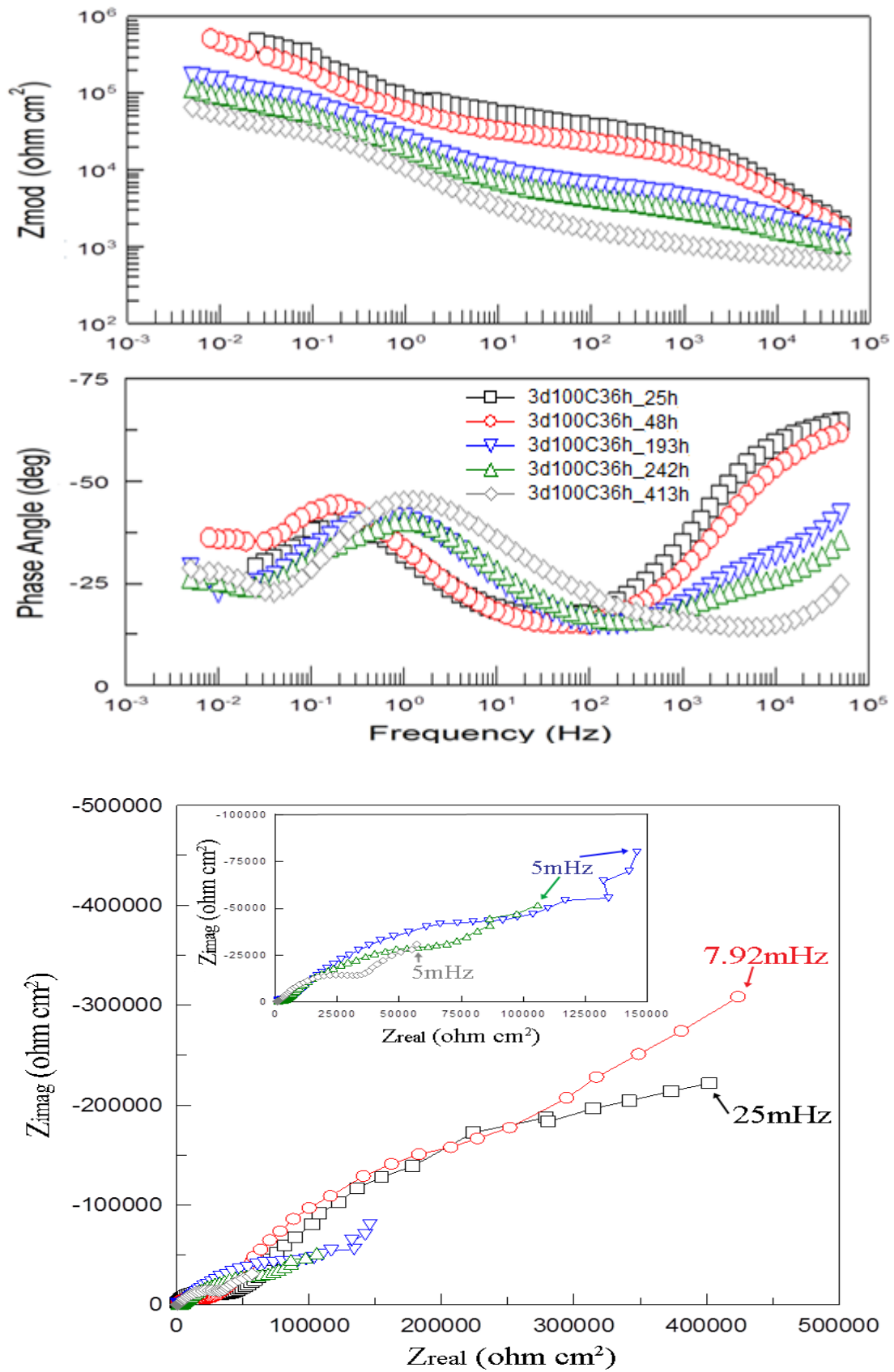
Στις εικόνες 8.14 και 8.15 που ακολουθούν, παρουσιάζεται η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά της επίστρωσης με τα άδεια νανοδοχεία και της επίστρωσης χωρίς νανοδοχεία, αντίστοιχα, καθώς αυξάνεται ο χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0,05 M. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζονται τα φάσματα EIS για 25, 48, 193, 242 και 413 ώρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Τα διαγράμματα Bode παρουσιάζουν τρεις χρονικές σταθερές μετά από 25 hours έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Η πρώτη στις υψηλές συχνότητες αντιστοιχεί στην προστασία που παρέχει η επίστρωση, η δεύτερη στις ενδιάμεσες συχνότητες οφείλεται στο στρώμα οξειδίου που σχηματίζεται στην διεπιφάνεια μετάλλου/επίστρωσης και η τρίτη στις διεργασίες διάβρωσης του μετάλλου. Καθώς ο χρόνος έκθεσης αυξάνει (413 ώρες ~17 ημέρες) οι ιδιότητες φραγμού των επιστρώσεων μειώνονται προσφέροντας μικρότερη προστασία. Αυτό συμβαίνει γιατί οι επιστρώσεις χάνουν την συνεκτικότητά τους με αποτέλεσμα να αυξάνει το πορώδες τους και συνεπώς ο ηλεκτρολύτης να φτάνει ευκολότερα στην μεταλλική επιφάνεια. Επιπλέον αναφέρεται ότι, στην επίστρωση χωρίς νανοδοχεία, η χρονική σταθερά που εμφανίζεται στις ενδιάμεσες συχνότητες και σχετίζεται με το στρώμα οξειδίου που σχηματίζεται στην διεπιφάνεια μετάλλου/επίστρωσης μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες καθώς ο χρόνος έκθεσης αυξάνει [17].

Αξίζει να σημειωθεί ότι παρότι οι διεργασίες διάβρωσης ξεκινούν μετά από μικρό χρονικό διάστημα έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον και για τις δύο επιστρώσεις είναι φανερό ότι η επίστρωση χωρίς νανοδοχεία παρουσιάζει καλύτερες αντιδιαβρωτικές ικανότητες σε σχέση με αυτή με τα άδεια νανοδοχεία. Αυτό γίνεται εμφανές και από τις τιμές της συνολικής απόλυτης τιμής εμπέδησης οι οποίες για την επίστρωση χωρίς νανοδοχεία είναι μέχρι και μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη σε σχέση με αυτές της επίστρωσης με άδεια νανοδοχεία κατά τις πρώτες 8 – 10 ημέρες έκθεσης στο επιθετικό περιβάλλον.

Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η ενσωμάτωση των νανοδοχείων στην sol – gel επίστρωση οδηγεί σε σημαντική υποβάθμιση των αντιδιαβρωτικών της ιδιοτήτων. Τα νανοδοχεία σχηματίζουν συσσωματώματα στην επίστρωση, δημιουργώντας έτσι αγωγίμα μονοπάτια από τα οποία ο ηλεκτρολύτης μπορεί διεισδύσει και να φτάσει στο μεταλλικό υπόστρωμα [13]. Όμως, η πλήρωση των νανοδοχείων με αναστολέα και η σταδιακή απελευθέρωσή του από αυτά έχει ως αποτέλεσμα την αναστολή των δράσεων διάβρωσης με αποτέλεσμα να βελτιώνονται σημαντικά οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες της επίστρωσης αίροντας ουσιαστικά την αρνητική επίδραση που έχει η παρουσία των νανοδοχείων στην επίστρωση. Στις μελέτες που θα πραγματοποιηθούν θα διερευνηθεί η πιθανή ικανότητα αυτοϊασης των επιστρώσεων με τα πληρωμένα με αναστολέα νανοδοχεία.



Εικόνα 8.14: Φάσματα EIS την επίστρωση που περιέχει άδεια νανοδοχεία που εφαρμόστηκε πάνω στο AA 2024 - T3 μετά από 25, 48, 193, 242 και 413 h έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0.05M



Εικόνα 8.15: Φάσματα EIS την επίστρωση χωρίς νανοδοχεία που εφαρμόστηκε πάνω στο AA 2024 - T3 μετά από 25, 48, 193 και 413 h έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0.05 M

Ισοδύναμα κυκλώματα

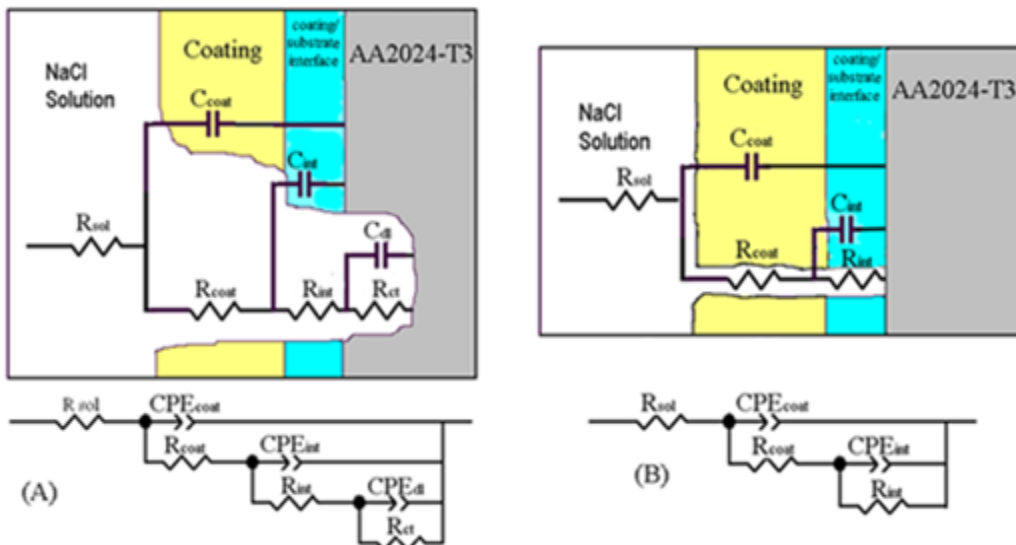
Τα φάσματα EIS μπορούν να προσομοιωθούν με ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα προκειμένου να γίνουν πιο κατανοητοί οι μηχανισμοί αντιδιαβρωτικής προστασίας (εικόνα 8.16). Κάθε χρονική σταθερά προσομοιώνεται με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα που αποτελείται από μία ωμική αντίσταση, R, και ένα στοιχείο σταθερής φάσης, CPE, συνδεδεμένα παράλληλα.

Τα στοιχεία σταθερής φάσης (constant phase elements, CPE) χρησιμοποιούνται αντί πυκνωτών στα ισοδύναμα κυκλώματα. Αυτή η τροποποίηση είναι απαραίτητη στην περίπτωση που η γωνία φάσης είναι διαφορετική από -90° , δηλαδή την γωνία που αντιστοιχεί σε καθαρά χωρητικό στοιχείο [18]. Η συνολική εμπέδηση ενός συστήματος ωμικής αντίστασης (R) και ενός στοιχείου σταθερής φάσης (CPE) συνδεδεμένα παράλληλα δίδεται από την σχέση :

$$Z_{R-CPE} = \frac{R}{1 + RY_0(j\omega)^n}$$

όπου Y_0 η δεκτικότητα (admittance) του CPE και n ο εκθέτης του στοιχείου σταθερής φάσης. Το CPE αντιστοιχεί σε πυκνωτή όταν ο εκθέτης του στοιχείου σταθερής φάσης είναι ίσος με την μονάδα και σε στοιχείο διάχυσης όταν είναι ίσος με 0,5. Επιπλέον, η χωρητικότητα του συστήματος αυτού μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Cole – Cole μέσω της σχέσης [19 – 20]:

$$C = \sqrt[n]{\frac{RY_0}{R^n}}$$



Εικόνα 8.16: Ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση δεδομένων EIS για αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις

Τα φάσματα EIS της επίστρωση χωρίς νανοδοχεία και της επίστρωση με τα άδεια νανοδοχεία, όπως αναλύθηκε παραπάνω, παρουσιάζουν τρεις χρονικές σταθερές. Στην εικόνα 8.16Α παρουσιάζεται το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα που χρησιμοποιείται για να προσομοιώσει αυτές τις επιστρώσεις και το οποίο αποτελείται από :

- την αντίσταση του διαλύματος, R_{sol} , με την οποία συνδέεται σε σειρά
- ένα σύστημα μίας ωμικής αντίστασης (R_{coat}) και ενός στοιχείου σταθερής φάσης (CPE_{coat}) συνδεδεμένα παράλληλα για προσομοιώσει την αντίσταση και την χωρητικότητα της επίστρωσης αντίστοιχα (πρώτη χρονική σταθερά),
- ένα δεύτερο σύστημα μίας ωμικής αντίστασης (R_{int}) και ενός στοιχείου σταθερής φάσης (CPE_{int}) συνδεδεμένα παράλληλα για προσομοιώσει την αντίσταση και την χωρητικότητα που οφείλεται στο ενδιάμεσο στρώμα οξειδίου που σχηματίζεται στην διεπιφάνεια μετάλλου – επίστρωσης (δεύτερη χρονική σταθερά), το οποίο είναι συνδεδεμένο σε σειρά με την R_{coat} και
- ένα τρίτο σύστημα μίας ωμικής αντίστασης (R_{ct}) και ενός στοιχείου σταθερής φάσης (CPE_{dl}) συνδεδεμένα παράλληλα για προσομοιώσει την χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας και την αντίσταση μεταφοράς φορτίου κατά μήκος της διπλοστοιβάδας αυτής (τρίτη χρονική σταθερά), το οποίο είναι συνδεδεμένο σε σειρά με την R_{int} .

Στην περίπτωση της επίστρωσης με τα πληρωμένα με αναστολέα νανοδοχεία για τις δύο πρώτες ημέρες, όπου οι διεργασίες διάβρωσης του μετάλλου δεν έχουν ξεκινήσει ακόμη, το ισοδύναμο κύκλωμα περιλαμβάνει, εκτός της αντίστασης του διαλύματος R_{sol} , την αντίσταση και την χωρητικότητα της επίστρωσης (R_{coat} - CPE_{coat}) καθώς και την αντίσταση και την χωρητικότητα που οφείλεται στο ενδιάμεσο στρώμα οξειδίου που σχηματίζεται στην διεπιφάνεια μετάλλου – επίστρωσης (R_{int} - CPE_{int}), όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 8.16B. Καθώς βέβαια ο χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον αυξάνεται και τα φαινόμενα διάβρωσης ξεκινούν στην επιφάνεια του μετάλλου, το ισοδύναμο κύκλωμα που προσομοιώνει το σύστημα αυτό είναι εκείνο που απεικονίζεται στην εικόνα 8.16A.

Τα ισοδύναμα κυκλώματα που αναφέρθηκαν παραπάνω χρησιμοποιούνται στην διαδικασία αριθμητικής προσομοίωσης των δεδομένων που προκύπτουν από την φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτροχημικής εμπέδησης, EIS. Η προσομοίωση αυτή γίνεται με χρήση του λογισμικού $z - view$.

Στον πίνακα 8.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι παράμετροι που εξήχθησαν από την προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων για την επίστρωση χωρίς νανοδοχεία και την επίστρωση με πληρωμένα νανοδοχεία. Πιο συγκεκριμένα

παρουσιάζεται η εξέλιξη της αντίστασης της επίστρωσης R_{coat} , της χωρητικότητας C_{coat} και του εκθέτη του στοιχείου σταθερής φάσης n_{coat} , κατά τις πρώτες 193 ώρες (~ 8 ημέρες) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Πίνακας 8.2 : Εκτίμηση των παραμέτρων των επιστρώσεων (α) χωρίς νανοδοχεία και (β) με πληρωμένα με αναστολέα νανοδοχεία βάση των πειραματικών αποτελεσμάτων EIS όπως προκύπτουν μετά από προσομοίωση τους με το λογισμικό z - view

ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΧΩΡΙΣ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΑ CeMo				
Time (h)	R_{coat} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Y_{ocoot} ($\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n}$)	n_{coat}	C_{coat} (F cm^{-2})
25	33676	3,91E-08	0,75	4,28E-09
48	19885	5,21E-08	0,73	4,10E-09
72	15363	9,32E-08	0,69	4,92E-09
96	13412	2,17E-07	0,62	6,06E-09
193	7668	1,95E-06	0,50	2,92E-08

ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΜΕ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΑ CeMo ΠΛΗΡΩΜΕΝΑ ΜΕ MBT				
Time (h)	R_{coat} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Y_{ocoot} ($\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n}$)	n_{coat}	C_{coat} (F cm^{-2})
25	103960	2,19E-09	0,93	1,16E-09
48	53494	3,77E-09	0,90	1,46E-09
72	24025	5,80E-09	0,87	1,54E-09
96	14486	7,00E-09	0,86	1,57E-09
193	3311	1,19E-08	0,83	1,49E-09

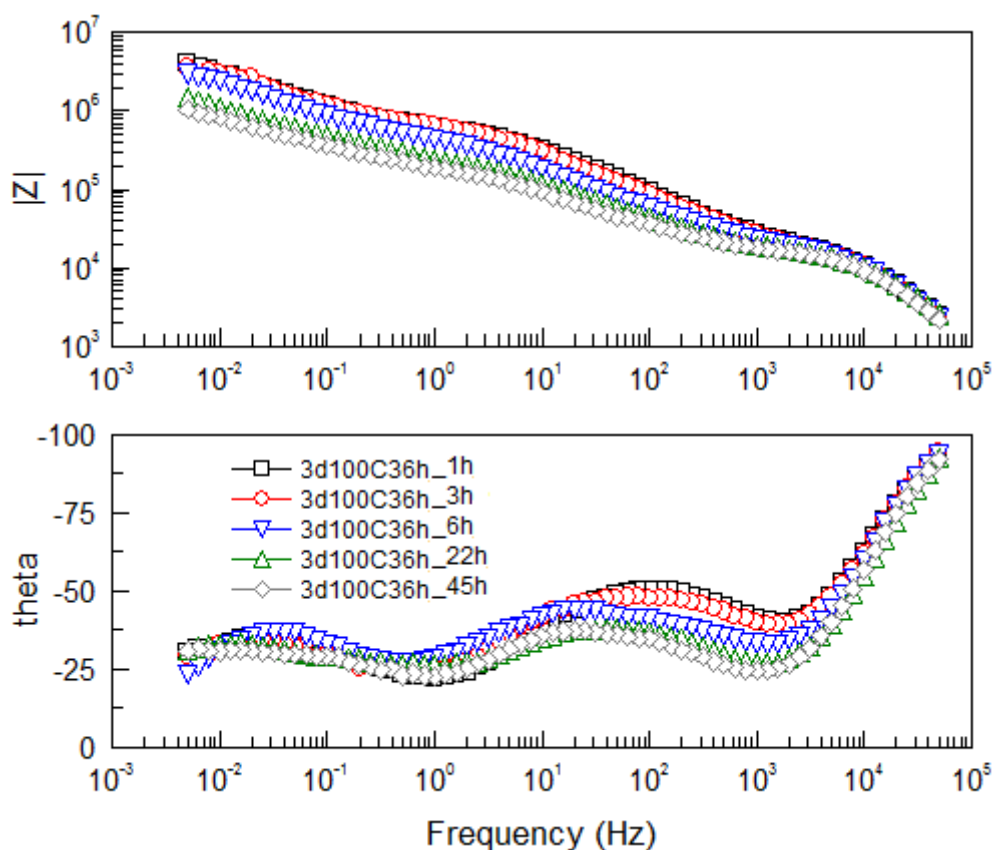
Σύμφωνα με τον πίνακα 8.2 η επίστρωση με τα γεμάτα με αναστολέα νανοδοχεία παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές χωρητικότητας σε σύγκριση με την επίστρωση χωρίς νανοδοχεία για τους αντίστοιχους χρόνους έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Παράλληλα ο εκθέτης του στοιχείου σταθερής φάσης για την επίστρωση με τα πληρωμένα νανοδοχεία λαμβάνει τιμές υψηλότερες από τις αντίστοιχες της επίστρωσης χωρίς νανοδοχεία, οι οποίες τις πρώτες μέρες της έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον είναι κοντά στο 0,90. Τα φαινόμενα διάχυσης στην επίστρωση χωρίς νανοδοχεία είναι σαφώς πιο έντονα σε σύγκριση με την επίστρωση με τα πληρωμένα νανοδοχεία. Μάλιστα, για την επίστρωση αυτή, καθώς ο χρόνος έκθεσης αυξάνει ο εκθέτης του στοιχείου σταθερής φάσης λαμβάνει τιμές κοντά στο 0,50 τιμή η οποία αντιστοιχεί σε συμπεριφορά στοιχείου διάχυσης [21]. Οι τιμές της αντίστασης που παρουσιάζουν οι επιστρώσεις αυτές έρχονται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα που προκύπτουν βάση των τιμών χωρητικότητας της επίστρωσης οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η επίστρωση με τα πληρωμένα νανοδοχεία προσφέρει την καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία. Βέβαια είναι φανερό ότι οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και των δύο επιστρώσεων υποβαθμίζονται

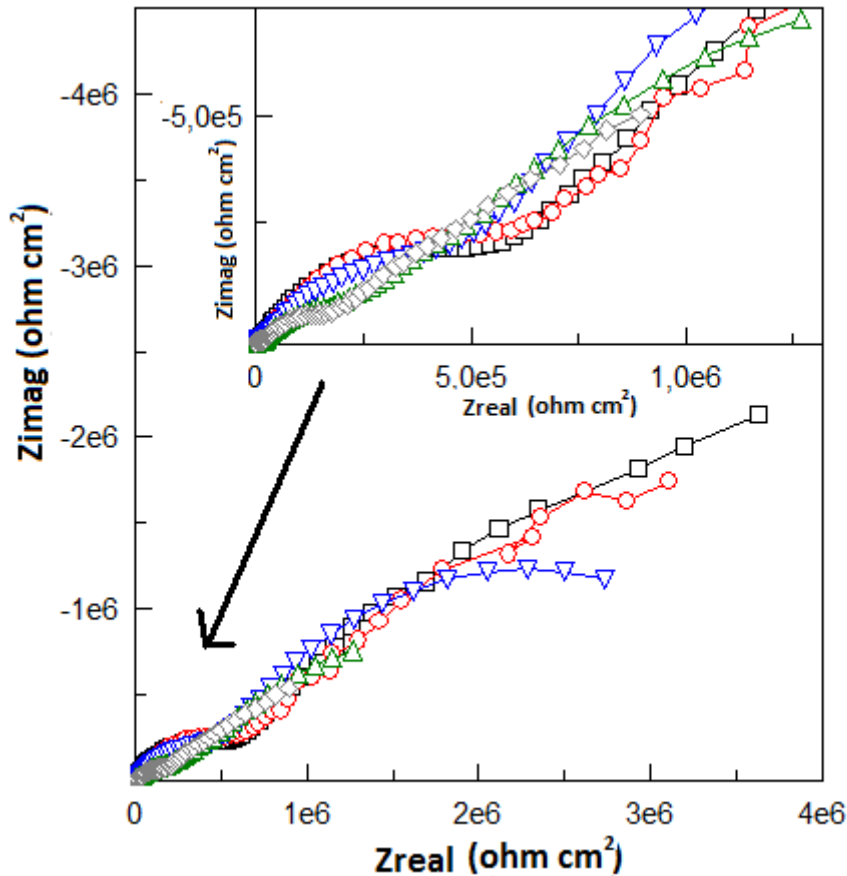
με το πέρασμα του χρόνου καθώς η τιμή της χωρητικότητας της επίστρωσης αυξάνεται ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται μείωση της τιμής της αντίστασης της.

Όλα τα δεδομένα που προκύπτουν από την παραπάνω ανάλυση καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η επίστρωση με τα πληρωμένα με αναστολέα διάβρωσης MBT νανοδοχεία παρουσιάζει την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά.

Για την περαιτέρω διερεύνηση της αντιδιαβρωτικής ικανότητας και της πιθανής ικανότητας αυτοϊάσης της επίστρωσης αυτής, δημιουργήθηκε πάνω στην επίστρωση τεχνητή χαραγή (artificial defect) μήκους 1mm. Έπειτα οι επιστρώσεις αυτές εκτέθηκαν σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5 mM.

Τα φάσματα EIS της επίστρωσης αυτής μετά από 1, 3, 6, 22, 45 ώρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον παρουσιάζεται στην εικόνα 8.17 που ακολουθεί.



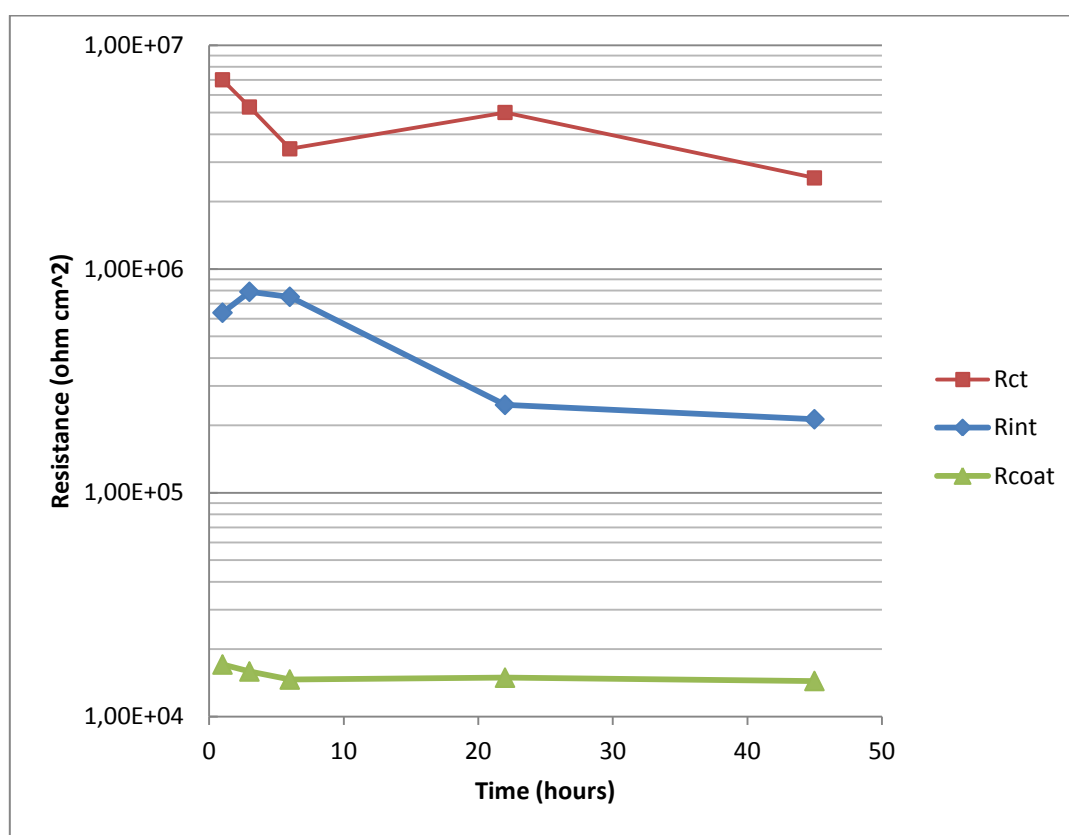


Εικόνα 8.17: Φάσματα EIS για την επίστρωση που περιέχει πληρωμένα με αναστολέα διάβρωσης MBT νανοδοχεία CeMo που εφαρμόστηκε πάνω στο AA 2024 - T3 με τεχνητή χαραγή (artificial defect) μήκους 1mm μετά από 1, 3, 6, 22 και 45 h έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5 mM

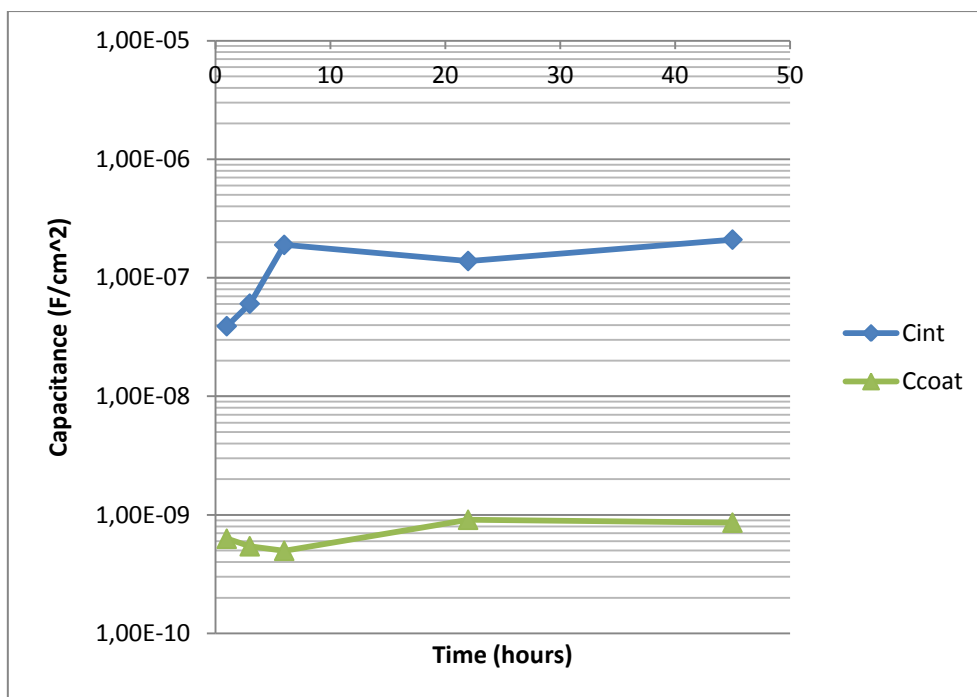
Όπως γίνεται εμφανές από τα φάσματα EIS της εικόνας 8.17 τα διαγράμματα Bode της επίστρωσης από την πρώτη ώρα έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον εμφανίζουν τρεις χρονικές σταθερές. Η πρώτη χρονική σταθερά εμφανίζεται στις υψηλές συχνότητες και σχετίζεται με την παρουσία της επίστρωσης, η δεύτερη χρονική σταθερά που εμφανίζεται στις ενδιάμεσες συχνότητες αποδίδεται στα οξείδια που σχηματίζονται στην μεσεπιφάνεια της sol gel επίστρωσης (Si – O – Al, Al₂O₃, κ.α.) ενώ η τρίτη σταθερά στις χαμηλές συχνότητες αποδίδεται στις διεργασίες διάβρωσης της μεταλλικής επιφάνειας. Οι διεργασίες διάβρωσης έχουν ξεκινήσει από την πρώτη ώρα της έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον λόγω της παρουσίας στην επίστρωση της τεχνητής χαραγής (artificial defect). Καθώς ο χρόνος έκθεσης στο επιθετικό περιβάλλον η συνολική εμπέδηση της επίστρωσης παρουσιάζει σταδιακή μείωση από 4,2 έως 1 MΩ ένδειξη της σταδιακής υποβάθμισης των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων της επίστρωσης.

Με βάση τα παραπάνω το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση του συστήματος της επίστρωσης μετά την δημιουργία τεχνητής χαραγής (artificial defect) είναι αυτό της εικόνας 8.16Α. Οι βασικές παράμετροι της επίστρωσης μετά από 1, 3, 6, 22, 45 ώρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον εκτιμήθηκαν με την χρήση του λογισμικού z – view.

Με βάση τα αποτελέσματα της προσομοίωσης κατασκευάζονται τα ακόλουθα διαγράμματα, τα οποία παρουσιάζουν την εξέλιξη των κυριότερων παραμέτρων της επίστρωσης αυτής (R_{coat} , C_{coat} , R_{int} , C_{int} , και R_{ct}) συναρτήσει του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Διάγραμμα 8.1: Εξέλιξη των τιμών της αντίστασης της επίστρωσης R_{coat} , της αντίστασης του ενδιάμεσου στρώματος οξειδίων R_{int} και της αντίστασης μεταφοράς φορτίου R_{ct} μετά από την δημιουργία χαραγής στην επίστρωση



Διάγραμμα 8.2: Εξέλιξη των τιμών της χωρητικότητας της επίστρωσης C_{coat} και της χωρητικότητας του ενδιάμεσου στρώματος οξειδίων C_{int} μετά από την δημιουργία χαραγής στην επίστρωση

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω διαγράμματα, η αντίσταση της επίστρωσης R_{coat} παραμένει σχεδόν αμετάβλητη κατά τις πρώτες 45 ώρες μετά από μία μικρή πτώση που παρουσιάζει κατά τις πρώτες 6 ώρες. Η πτωτική αυτή τάση αποδίδεται στην περαιτέρω μείωση των ιδιοτήτων φραγμού της επίστρωσης. Η εξέλιξη της χωρητικότητας της επίστρωσης C_{coat} είναι σε συμφωνία με την εξέλιξη της R_{coat} καθώς παρατηρείται μικρή αύξηση στην τιμή της μετά τις πρώτες 6 ώρες λόγω της υδρολυτικής αποσύνθεσης της επίστρωσης.

Η αντίσταση του ενδιάμεσου στρώματος οξειδίων, R_{int} , μειώνεται σημαντικά τις πρώτες ώρες της έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, για να παρουσιάσει μία σταθεροποίηση μετά από 22 ώρες. Η τάση αυτή είναι αναμενόμενη, καθώς τα οξείδια αυτά, είναι ευδιάλυτα στο περιβάλλον ιόντων χλωρίου, με αποτέλεσμα το προστατευτικό στρώμα που σχηματίζουν να υποβαθμίζεται σημαντικά καθώς εκτίθενται σε αυτό. Η χωρητικότητα των οξειδίων, C_{int} , παρουσιάζει σημαντική αύξηση τις πρώτες ώρες και σταθεροποιητική τάση στην συνέχεια, ερχόμενη σε συμφωνία με την μεταβολή της R_{int} .

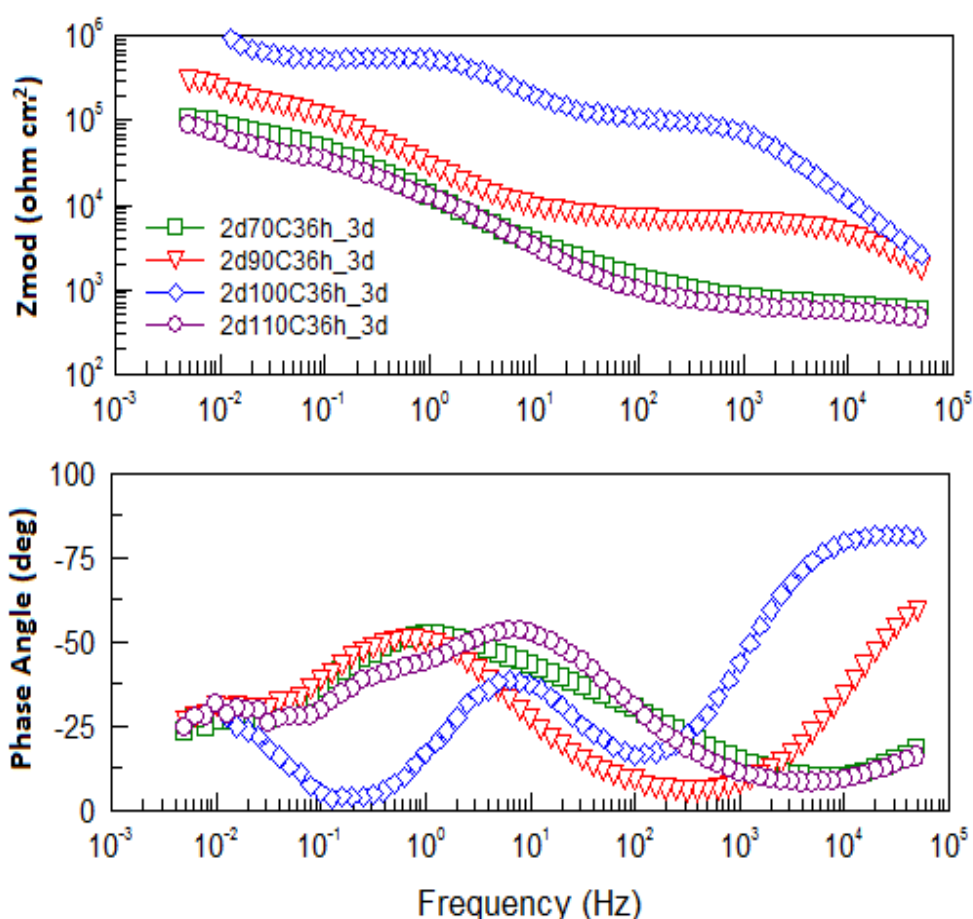
Η μερική αποκατάσταση της επίστρωσης (partial recovery) η οποία υποδηλώνει φαινόμενα αυτοϊάσης μπορεί να εκτιμηθεί από την μελέτη της αντίστασης μεταφοράς φορτίου, R_{ct} [22]. Με βάση το διάγραμμα 8.2, όσον αφορά την αντίσταση μεταφοράς φορτίου, R_{ct} , η οποία εμφανίζεται στο εύρος των χαμηλών συχνοτήτων, παρατηρείται κατά τις πρώτες 6 ώρες της έκθεσης στο διαβρωτικό

περιβάλλον μία σταδιακή μείωσή της, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην σταδιακή αύξηση της δραστηριότητας της εντοπισμένης διάβρωσης, καθώς ο χρόνος έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον αυξάνεται. Μετά από 22 ώρες παρατηρείται μία τάση αύξησης της τιμής της αντίστασης R_{ct} και στην συνέχεια ακολουθεί πάλι μείωσή της. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η παρατηρούμενη αυτή αύξηση της τιμής της αντίστασης μεταφοράς φορτίου R_{ct} αποτελεί πιθανή ένδειξη μερικής αποκατάστασης της επίστρωσης. Οποσδήποτε όμως απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση με πρόσθετες τεχνικές όπως για παράδειγμα είναι η SVET (Scanning Vibrating Electrode Technique) προκειμένου όμως να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η εν λόγω επίστρωση παρουσιάζει ικανότητα αυτοϊασης.

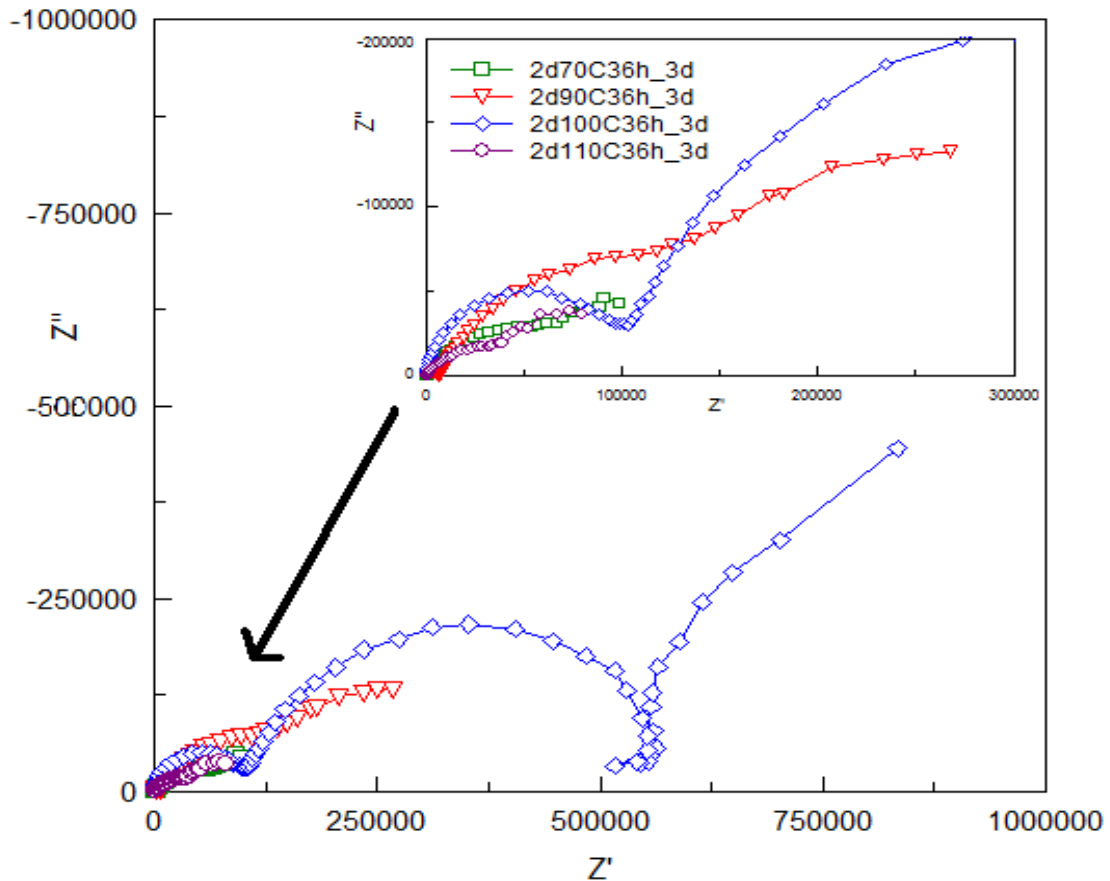
8.5 Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας ξήρανσης στις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες της sol gel επίστρωσης

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης είναι και η διερεύνηση της καταλληλότερης θερμοκρασίας ξήρανσης της sol gel επίστρωσης. Πιο συγκεκριμένα οι επιστρώσεις που εξετάζονται έχουν αποτεθεί στα μεταλλικά υποστρώματα με την μέθοδο της εμφάνισης. Κάθε δοκίμιο εμβαπτίστηκε 2 φορές στο διάλυμα και εν συνεχεία παρέμεινε για 36 ώρες σε φούρνο για ξήρανση. Οι θερμοκρασίες ξήρανσης που μελετήθηκαν είναι: 70, 90, 100 και 110° C. Οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επιστρώσεων αυτών μελετήθηκαν με φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης.

Στην εικόνα 8.18 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φάσματα EIS για επιστρώσεις με θερμοκρασίες φούρνου ξήρανσης 70, 90, 100 και 110° C, μετά από 3 ημέρες έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0,05M.



Εικόνα 8.18a: Διαγράμματα Bode των sol gel επιστρώσεων για θερμοκρασίες ξήρανσης 70, 90, 100, 110° C μετά από έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0,05 M.



Εικόνα 8.18b: Διαγράμματα Nyquist των sol gel επιστρώσεων για θερμοκρασίες ξήρασης 70, 90, 100, 110° C μετά από έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0,05 M.

Μετά από 3 ημέρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον η επίστρωση με θερμοκρασία φούρνου ξήρασης 100° C παρουσιάζει εμφανώς την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά. Η συνολική απόλυτη τιμή εμπέδησης της συγκεκριμένης επίστρωσης εμφανίζει την υψηλότερη τιμή (10^6 ohm cm^2) σε σχέση με τις άλλες επιστρώσεις και η οποία είναι μέχρι και μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από την συνολική αντίσταση των επιστρώσεων με θερμοκρασίες φούρνου ξήρασης 70 και 110° C. Η επίστρωση αυτή παρουσιάζει εμφανώς μία χρονική σταθερά στις υψηλές συχνότητες ($\sim 10^3 - 10^5 \text{ Hz}$) η οποία αποδίδεται στην χωρητική συμπεριφορά της επίστρωσης και ένα πλατό αντίστασης στα $\sim 30 - 10^3 \text{ Hz}$ το οποίο σχετίζεται με την αντίσταση στους πόρους της sol gel επίστρωσης. Η χρονική σταθερά που παρατηρείται στις μεσαίες συχνότητες αποδίδεται στο στρώμα οξειδίου που σχηματίζεται στην διεπιφάνεια μετάλλου/επίστρωσης. Η χρονική σταθερά στις χαμηλές συχνότητες συσχετίζεται με φαινόμενα διάχυσης του ηλεκτρολύτη στο ενδιάμεσο στρώμα οξειδίου [21]. Όσον αφορά την επίστρωση με θερμοκρασία φούρνου ξήρασης 90° C εμφανίζει και αυτή χρονική σταθερά στις υψηλές συχνότητες, άρα και αυτή η επίστρωση παρουσιάζει ιδιότητες φραγμού, αλλά η συνολική απόλυτη τιμή εμπέδησης που παρουσιάζει είναι σημαντικά

μικρότερη από αυτήν της επίστρωσης με θερμοκρασία ξήρανσης 100° C. Επιπλέον η παρουσία χρονικής σταθεράς στις χαμηλές συχνότητες αποδίδεται στις διεργασίες διάβρωσης οι οποίες έχουν ήδη ξεκινήσει. Από την άλλη πλευρά οι επιστρώσεις που ξηράθηκαν στους 70 και 110° C δεν παρουσιάζουν χρονική σταθερά στις υψηλές συχνότητες ενώ παράλληλα παρουσιάζουν χρονική σταθερά στις χαμηλές συχνότητες η οποία αποδίδεται στις διεργασίες διάβρωσης οι οποίες έχουν ξεκινήσει και συνεπώς παρουσιάζουν μικρή αντιδιαβρωτική προστασία [21, 23].

Συνοψίζοντας τις παραπάνω παρατηρήσεις η αντιδιαβρωτική ικανότητα των sol gel φαίνεται να παρουσιάζει αύξηση καθώς η θερμοκρασία ξήρανσης αυξάνεται μέχρι και τους 100° C όπου παρατηρείται η μέγιστη προστασία καθώς η επίστρωση γίνεται πιο συμπαγής και με λιγότερους πόρους. Η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε απότομη μείωση της ικανότητας προστασίας που παρουσιάζει η επίστρωση. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό ρωγμών στην επίστρωση κατά το στάδιο της ξήρανσης οι οποίες έχουν την τάση να σχηματίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες ξήρανσης [24].

8.5 Βιβλιογραφία 8^{ου} κεφαλαίου

1. I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, G. C. Kordas “Influence of cerium molybdate containers on the corrosion performance of epoxy coated aluminium alloys 2024-T3”, *Corrosion Science*, Volume 53, Issue 11, November 2011, Pages 3771-3779
2. P. Innocenzi, G. Brusatin, M. Guglielmi, R. Bertani, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1672-1679.
3. I. Bobos, J. Duplay, J. Rocha, C. Gomes, *Clay Clay Miner.* 49 (2001) 596-607.
4. I.A. Kartsonakis, G.C. Kordas, “Synthesis and Characterization of Cerium Molybdate Nanocontainers and Their Inhibitor Complexes” *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2009) 65-73.
5. P. Shajesh, S. Smitha, P.R. Aravind, K.G.K. Warriar, “Synthesis, structure and properties of cross-linked R(SiO_{1.5})/SiO₂ (R=3-glycidoxypropyl) porous organic inorganic hybrid networks dried at ambient pressure”, *Journal of Colloid and Interface Science* 336 (2009) 691–697.
6. E. D. Mekeridis, I. A. Kartsonakis, G. C. Kordas “Multilayer organic–inorganic coating incorporating TiO₂ nanocontainers loaded with inhibitors for corrosion protection of AA2024-T3”, *Progress in Organic Coatings* 73 (2012), pp. 142 – 148.
7. M.R. Gizdavic-Nikolaidis, N.R. Edmonds, C.J. Bolt, A.J. Eastal “Structure and properties of GPTMS/DETA and GPTMS/EDA hybrid polymers” *Current Applied Physics*, Volume 8, Issues 3–4, May 2008, Pages 300-303
8. Liang Liu, Ji-Ming Hu, Jian-Qing Zhang, Chu-Nan Cao, “Improving the formation and protective properties of silane films by the combined use of electrodeposition and nanoparticles incorporation”, *Electrochimica Acta* 52 (2006), Pages 538-545.
9. Lixia Yang, Jun Feng, Wenguang Zhang, Jun-e Qu, “Film forming kinetics and reaction mechanism of γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane on low carbon steel surfaces”, *Applied Surface Science* 256 (2010), Pages 6787-6794.
10. Elias P. Koumoulos, Costas A. Charitidis, Dimitrios P. Papageorgiou, Athanasios G. Papathanasiou, Andreas G. Boudouvis, “Nanomechanical and nanotribological properties of hydrophobic fluorocarbon dielectric coating on tetraethoxysilane for electrowetting applications”, *Surface and Coatings Technology* 206, (2012), Pages 3823-3831.
11. Self – healing materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science, Editor Sybrand van der Zwaag, Springer 2007
12. C.A. Charitidis, “Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 28, (2010), Pages 51-70.

13. I.A. Kartsonakis, A.C. Balaskas, E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, G.C. Kordas, "Incorporation of ceramic nanocontainers into epoxy coatings for the corrosion protection of hot dip galvanized steel", *Corrosion Science*, Volume 57, April 2012, Pages 30-41
14. Cheng, Y.T., Cheng, C.M. What is indentation hardness, *J. Surf. Coat. Tech.* 133-134 (2000) 417-424
15. Leyland, A., Matthews, A., Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings, *J. Surf. Coat. Tech.* 177-178 (2004) 317-324.
16. M. L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado and M. G. S. Ferreira "Sol – gel coatings for corrosion protection of metals", *Journal of materials chemistry* 15, 5099 – 5111 (2005)
17. M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, "Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance" *Electrochimica Acta* 51 (2005)
18. C.H. Hsu, F. Mansfeld, Technical Note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance, *Corrosion* 57 (2001) 747-748.
19. E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, USA, 2005, pp.13-20.
20. K.S. Cole, R.H. Cole, Dispersion and absorption in dielectrics. II. Direct current characteristics, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 98-105.
21. Luis M. Palomino, Patrícia H. Suegama, Idalina V. Aoki, M. Fatima Montemor, Hercílio G. De Melo, "Electrochemical study of modified non-functional bis-silane layers on Al alloy 2024-T3" *Corrosion Science* 50 (2008), Pages 1258-1266
22. M.F. Montemor, R. Pinto, M.G.S. Ferreira, "Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO_2 nanoparticles" *Electrochim. Acta*, 54 (2009), pp. 5179–5189
23. Fatima Montemor, «EIS on sol gel system», Instituto Superior Tecnico, Lisboa 2008
24. M. L. Zheludkevich, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Mohwald and M. G. S. Ferreira "Anticorrosion coatings with self – healing effect based on Nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor", *Chem. Mater. chemistry* 19, 402 – 411 (2007)

9. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη συστημάτων προστασίας του κράματος του αλουμινίου 2024 – T3. Μελετήθηκε η αντιδιαβρωτική ικανότητα καθώς και οι μηχανικές ιδιότητες ενός sol gel συστήματος προστασίας βασιζόμενο 3-γλυσιδοξυ-προπυλ-τριμεθοξυ-σιλάνιο (GPTMS) που περιέχει κεραμικά νανοδοχεία οξειδίου του δημητρίου/μολυβδαινίου (CeMo) πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης 2 – μερκαπτοβενζοθιαζόλη (2-MBT). Για λόγους σύγκρισης μελετήθηκε ακόμη το σύστημα της επίστρωσης το οποίο όμως περιείχε άδεια νανοδοχεία CeMo καθώς και το σύστημα που δεν περιείχε ούτε νανοδοχεία ούτε αναστολέα.

Τα νανοδοχεία οξειδίου του δημητρίου/μολυβδαινίου που συντέθηκαν δια της τεχνικής sol gel, είναι ομοιόμορφα, κενά περιεχομένου και έχουν διάμετρο 300 +/- 20 nm. Με την τεχνική πλήρωσης που ακολουθήθηκε, τα νανοδοχεία πληρώθηκαν σε ικανοποιητικό ποσοστό 15,5%.

Από την μελέτη των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων επιστρώσεων που ξηράθηκαν σε θερμοκρασίες 70°, 90°, 100° και 110° C προέκυψε ότι την καλύτερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά παρουσίασε η επίστρωση που ξηράθηκε στους 100° C, καθώς η αύξηση της θερμοκρασία ξήρανσης μέχρι κάποιο θερμοκρασιακό όριο οδηγεί σε πιο συμπαγής και με λιγότερους πόρους επιστρώσεις. Η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στον σχηματισμό ρωγμών στην επίστρωση με αποτέλεσμα την υποβάθμιση των αντιδιαβρωτικών ικανοτήτων της επίστρωσης.

Με βάση τις μετρήσεις νανοσκληρομέτρησης για όλες τις επιστρώσεις προκύπτει ότι οι επιστρώσεις που περιέχουν νανοδοχεία (άδεια ή γεμάτα) παρουσιάζουν σαφώς βελτιωμένες τριβολογικές ιδιότητες καθώς παρουσιάζουν αυξημένη τιμή του λόγου σκληρότητας/ελαστικότητα και μικρότερο συντελεστή τριβής.

Οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες όλων των επιστρώσεων μελετήθηκαν με φασματοσκοπία σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης, EIS για διαφορετικά χρονικά διαστήματα έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0,05M. Με βάση την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων προέκυψε ότι η επίστρωση με τα πληρωμένα με αναστολέα νανοδοχεία παρείχε την καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία στο υπόστρωμα ακόμη και μετά από 413 ώρες έκθεσης στο επιθετικό περιβάλλον ενώ η επίστρωση με τα άδεια νανοδοχεία παρουσίασε την χειρότερη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά πιθανώς λόγω των ρωγμών που προκαλούν τα συσσωματώματα των νανοδοχείων. Τέλος, διερευνήθηκε η πιθανή ικανότητα μερικής αποκατάστασης (partial recovery) της επίστρωσης με τα πληρωμένα νανοδοχεία η οποία υποδηλώνει φαινόμενα αυτοϊασης (self-healing) δημιουργώντας τεχνητή χαραγή (artificial defect) μήκους 1mm στην επίστρωση και μελετώντας την εξέλιξη της

αντίστασης μεταφοράς φορτίου συναρτήσει του χρόνου έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5Mm.