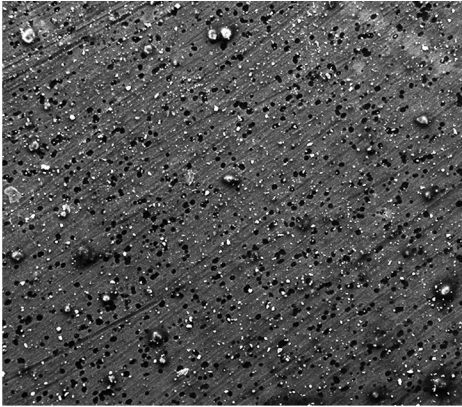
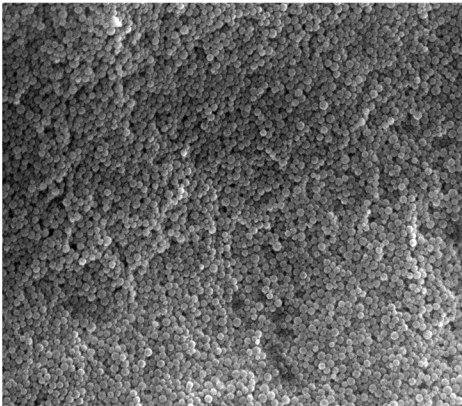




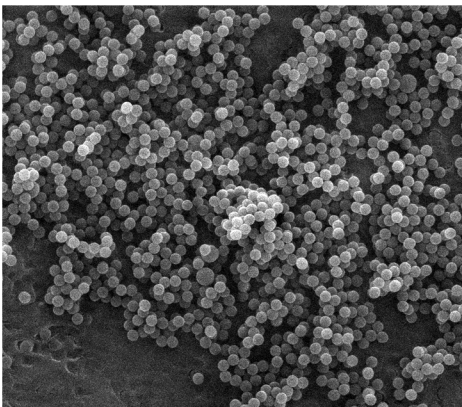
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ _ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΥΛΙΚΩΝ



ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΝΕΦΕΛΗ ΑΘΑΝΑΣΟΠΟΥΛΟΥ

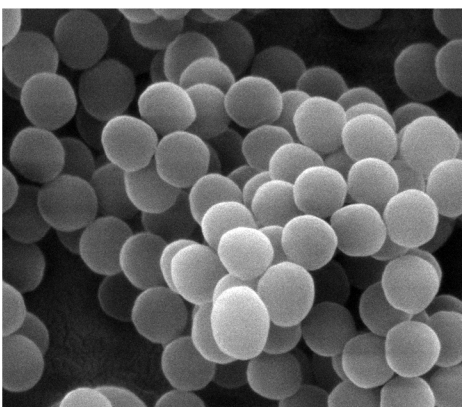


ΑΥΤΟΪΑΣΟΜΕΝΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ



ΙΟΥΛΙΟΣ 2013

Πρόλογος

Η διάβρωση των μεταλλικών υλικών είναι ένα σημαντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζει η σύγχρονη κοινωνία. Η εξεύρεση νέων τρόπων αντιμετώπισης της αποτελεί μια πρόκληση για τους επιστήμονες του τομέα της Επιστήμης και Μηχανικής των Υλικών.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, «Αυτοϊασόμενες Πολυμερικές Επιστρώσεις Κραμάτων Μετάλλων», προτείνεται και μελετάται ένας νέος τρόπος προστασίας του κράματος αλουμινίου AA2024 – T3 από τη διάβρωση, μη τοξικός για τον άνθρωπο και φιλικός προς το περιβάλλον.

Η εκπόνηση της έρευνας αυτής πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με το εργαστήριο Sol – Gel του Εθνικού Κέντρου Ερευνών και Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος» και το Εργαστήριο Ηλεκτροχημείας του Instituto Superior Tecnico de Lisboa.

Ευχαριστίες

Η προετοιμασία, έρευνα και συγγραφή μιας διπλωματικής εργασίας αποτελεί αρκετά δύσκολο έργο. Ως φοιτητές καλούμαστε να εφαρμόσουμε τις γνώσεις που λάβαμε τα προηγούμενα πέντε έτη έτσι ώστε να δοκιμάσουμε τις δυνάμεις μας στον τομέα της επιστημονικής έρευνας, δρόμος απαιτητικός και συχνά δύσβατος. Παρόλα αυτά, η συμβολή των καθηγητών μας και άλλων ερευνητών αποτελεί ανεκτίμητη βοήθεια.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών, κύριο Κωνσταντίνο Α. Χαριτίδη για τη βοήθεια και τις συμβουλές του, όπως και για την εμπιστοσύνη που έδειξε, αφενός αναλαμβάνοντας το ρόλο του επιβλέποντα καθηγητή, αφετέρου φέρνοντας με σε επαφή με τους επιστημονικούς συνεργάτες του και επιτρέποντας την ολοκλήρωση της παρούσας έρευνας μέσω του προγράμματος Erasmus στο πανεπιστήμιο Instituto Superior Tecnico (IST) της Λισαβόνας.

Οφείλω επίσης θερμές ευχαριστίες στους ερευνητές και μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές του εργαστηρίου Sol – Gel του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», για τη βοήθεια και τις υποδείξεις τους, όπως επίσης και στον Ερευνητή Α', κύριο Γεώργιο Κόρδα. Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η συμβολή του ερευνητή Δρ. Ιωάννη Α. Καρτσωνάκη, χωρίς την καθοδήγηση, βοήθεια και συμβουλές του οποίου η εκπόνηση της διπλωματικής αυτής εργασίας δεν θα ήταν δυνατή.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την καθηγήτρια του IST, κυρία Maria de Fátima G. da Costa Montemor, όπως και τους μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές του Εργαστηρίου Ηλεκτροχημείας (Laboratorio de Tecnologia Electroquimica) του IST, κυρίως δε την διδακτορική φοιτήτρια Darya Snihirova.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου, οι οποίοι, είτε κοντά είτε μακριά, στην ίδια χώρα ή σε διαφορετικές, με βοήθησαν και με υποστήριξαν σε κάθε στάδιο. Κωστή και Πέννυ, Νάσο, Χριστίνα, Δημήτρη, Ελένη, Μαρία, Βαρβάρα, Αλέξανδρε, Μυρτώ, Ελένη και Δανάη, σας ευχαριστώ!

Περίληψη

Από τα σημαντικότερα υλικά στον τομέα των αερομεταφορών είναι το κράμα του αλουμινίου AA2024 – T3, το οποίο ωστόσο είναι ιδιαίτερα επιρρεπές στη διάβρωση. Οι βιομηχανικά εφαρμοζόμενες μέθοδοι προστασίας συμπεριλαμβάνουν τη χρήση χρωμίου, το οποίο όμως έχει συνδεθεί με πρόκληση καρκινογενέσεων και υψηλή τοξικότητα για τον άνθρωπο και το φυσικό περιβάλλον. Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η πιθανότητα προστασίας του κράματος AA2024 – T3 με επιστρώσεις ρητίνης εποξειδίου – σιλανίου. Οι επιστρώσεις συντέθηκαν μέσω της μεθόδου sol – gel. Πραγματοποιήθηκε επιπρόσθετα προσθήκη ενός ή περισσότερων ενισχυτικών παραγόντων, όπως ο αναστολέας διάβρωσης 8-υδροξυκινολίνη (8 – HQ), πολυμερικές παγίδες νερού (watertraps), παγίδες ιόντων χλωρίου (chlorotraps) και κεραμικά νανοδοχεία CeMo, πληρωμένα ή μη με αναστολέα διάβρωσης. Η εναπόθεση τους έγινε μέσω της τεχνικής dip coating. Ελέγχθηκε η παρεχόμενη αντιδιαβρωτική προστασία από κάθε ενισχυμένη επίστρωση, συγκρίνοντας τα λαμβανόμενα αποτελέσματα με τη συμπεριφορά της επίστρωσης ρητίνης χωρίς ενισχυτικούς παράγοντες. Μελετήθηκε επίσης η επίπτωση του πάχους των υμενίων, μεταβάλλοντας τον αριθμό των εμβαπτίσεων κατά την εφαρμογή των επιστρώσεων. Το πάχος και η μορφολογία των επιστρώσεων μελετήθηκε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Οι λεπτότερες επιστρώσεις (1 – 2 μm) παρουσιάζουν υψηλό πορώδες. Οι παχύτερες επιστρώσεις (7 - 9 μm) παρουσιάζουν υψηλή συνάφεια με το υπόστρωμα και υψηλή συνεκτικότητα, ενώ δεν είναι δυνατός ο οπτικός εντοπισμός πορώδους. Η αντιδιαβρωτική προστασία μελετήθηκε μέσω φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS), τοπική φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (LEIS) και της τεχνικής σάρωσης δονούμενου ηλεκτροδίου (SVET). Τα λαμβανόμενα αποτελέσματα υπέδειξαν την επιτυχή σύνθεση, στην περίπτωση των παχύτερων υμενίων, έξυπνων επιστρώσεων με χαρακτηριστικά αυτοϊασης. Η προσθήκη watertraps, chlorotraps και πληρωμένων με αναστολέα 8 – HQ νανοδοχείων CeMo σε επιστρώσεις πάχους 9 μm βελτίωσε σημαντικά την παρεχόμενη προστασία, ενώ αντίστοιχη προσθήκη σε επιστρώσεις πάχους 2 μm οδηγεί σε αντίθετα αποτελέσματα, πιθανώς λόγω πρόκλησης σημαντικών δομικών διαταραχών. Η λειτουργικότητα των ενσωματωμένων watertraps εξακριβώθηκε μέσω της μέτρησης πρόσληψης νερού από τις επιστρώσεις και της ακόλουθης εφαρμογής του μοντέλου Brasher – Kingsbury.

Abstract

One of the most important materials in the field of aircraft manufacture is the aluminum alloy AA2024 – T3, which, however, is extremely susceptible to corrosion. Industrially available protection methods include the use of chromium, which has been linked to human carcinogenesis and high toxicity to humans and the natural environment. In the present thesis the possibility of protection of the alloy AA2024 – T3 using silane – epoxy coatings was researched. These coatings were synthesized via the sol – gel method. Moreover, one or more reinforcing agents, such as the corrosion inhibitor 8 – hydroxyquinoline (8 – HQ), polymeric watertraps, chlorotraps and ceramic CeMo nanocontainers, empty or loaded with the corrosion inhibitor, were incorporated in the resin. The deposition of the coatings was done via dip – coating. The anticorrosive protection afforded by each reinforced coating was tested and compared to the non reinforced resin coating. The effect of the coating thickness was also studied, by varying the number of dips during the application of the coatings. The thickness and morphology was examined using scanning electron microscopy (SEM). The thinner coatings (1 – 2 μm) exhibit high porosity. The thicker coatings (7 – 9 μm) exhibit high adhesion to the substrate, high cohesion and no visually detectable porosity. The anticorrosive protection was studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), localized electrochemical impedance spectroscopy (LEIS) and scanning vibrating electrode technique (SVET). The received results demonstrated successful synthesis, in the case of the thicker films, of smart coatings exhibiting self – healing behavior. The addition of watertraps, chlorotraps and CeMo nanocontainers loaded with 8–HQ in coatings 9 μm thick improved the provided protection noticeably, while such an addition to thinner (2 μm) coatings leads to contrary effects, possibly due to damaging of their structural integrity. The functionality of the incorporated watertraps was verified based on measurements of the water uptake of the coatings and the subsequent application of the Brasher – Kingsbury model.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	ii
Ευχαριστίες	iii
Περίληψη	iv
Abstract.....	v
Θεωρητικό Μέρος.....	1
1. Η διάβρωση των μεταλλικών υλικών.....	1
1.1.Εισαγωγή.....	1
1.2.Ηλεκτροχημική περιγραφή της διάβρωσης	1
1.3.Θερμοδυναμική θεώρηση της διάβρωσης.....	3
1.4.Μορφές της διάβρωσης	4
1.5.Το κόστος της διάβρωσης.....	9
2. Το αλουμίνιο και τα κράματα του. Το κράμα AA2024 – T3.....	11
2.1.Εισαγωγή.....	11
2.2.Τα κράματα του αλουμινίου.....	13
2.3.Θερμική και μηχανική κατεργασία κραμάτων αλουμινίου	15
2.4.Το κράμα AA2024 – T3.....	16
2.5.Η διάβρωση του αλουμινίου και των κραμάτων του	18
3. Μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση	20
3.1.Παραδοσιακές μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση	20
3.1.1. Κατάλληλος σχεδιασμός.....	20
3.1.2. Ενεργή προστασία – Ενεργειακή εξισορρόπηση.....	22
3.1.3. Παθητική προστασία – Επέμβαση στην επιφάνεια	24
3.1.4. Επέμβαση στο διαβρωτικό περιβάλλον	26
3.2.Σύγχρονες μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση	27
3.2.1. Επιστρώσεις οργανοσιλανίων	27
3.2.2. Αυτοϊασόμενες πολυμερικές επιστρώσεις.....	33
3.2.3. Υπεραπορροφητικά πολυμερή: Παγίδες νερού (Watertraps) και παγίδες ιόντων χλωρίου (Chlorotraps)	35
3.2.4. Νανοϋλικά.....	36
4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού	37

4.1. Φασματοσκοπία υπερέθρου μετασχηματισμού Fourier (Fourier transform infrared spectrometry, FTIR)	37
4.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy, SEM)	38
4.3. Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical impedance spectrometry, EIS)	39
4.4. Τοπική φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Localized electrochemical impedance spectroscopy, LEIS)	42
4.5. Τεχνική σάρωσης δονούμενου ηλεκτροδίου (Scanning vibrating electrode technique, SVET)	44
Πειραματικό μέρος	45
1. Περιγραφή του συστήματος	45
1.1. Η ρητίνη	45
1.2. Watertraps – Chlorotraps	47
1.3. Νανοδοχεία CeMo	47
1.4. Ο αναστολέας 8 – υδροξυκινολίνη (8 – hydroxyquinoline, 8 - HQ)	48
2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός κεραμικών νανοδοχείων Ce - Mo	50
2.1. Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας σύνθεσης νανοδοχείων Ce - Mo	50
2.2. Χαρακτηρισμός νανοδοχείων Ce – Mo	51
3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυμερικών watertraps και chlorotraps	54
3.1. Σύνθεση πολυμερικών watertraps	54
3.2. Χαρακτηρισμός πολυμερικών watertraps	55
3.3. Σύνθεση πολυμερικών chlorotraps	56
4. Προετοιμασία ρητίνης	57
5. Σύνθεση και χαρακτηρισμός των επιστρώσεων	58
5.1. Σύνθεση των επιστρώσεων	58
5.2. Χαρακτηρισμός των επιστρώσεων	60
5.2.1. Χαρακτηρισμός των επιστρώσεων τριών στρωμάτων	61
5.2.2. Χαρακτηρισμός των επιστρώσεων έξι στρωμάτων	76
Συμπεράσματα	97
Βιβλιογραφία	99
Ευρετήριο Εικόνων	109
Ευρετήριο Πινάκων	113

Θεωρητικό Μέρος

1. Η διάβρωση των μεταλλικών υλικών

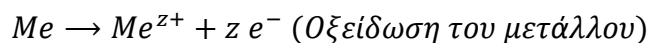
1.1. Εισαγωγή

Με τον όρο διάβρωση περιγράφεται η υποβάθμιση υλικών ή μετάλλων ή η βλάβη επιφανειών σε επιθετικό περιβάλλον. Η διάβρωση είναι μια χημική ή ηλεκτροχημική διεργασία οξείδωσης, στην οποία πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο προς το περιβάλλον με αποτέλεσμα να προκαλείται μεταβολή δυναμικού σε θετικές τιμές. Το επιθετικό περιβάλλον εντός του οποίου πραγματοποιούνται οι εν λόγω δράσεις μπορεί να είναι υγρό, αέριο ή στερεό και ονομάζεται ηλεκτρολύτης [1]. Οι διαβρωτικές δράσεις οδηγούν σε απώλεια υλικού, η οποία με τη σειρά της προκαλεί ραγδαία υποβάθμιση των μηχανικών, χημικών και φυσικών ιδιοτήτων του μετάλλου ή κράματος, οδηγώντας σε σημαντική απόκλιση από τις αναμενόμενες ιδιότητες. Αποτέλεσμα αυτών είναι η διακινδύνευση της αρτιότητας του μηχανολογικού, ανθρώπινου και φυσικού περιβάλλοντος.

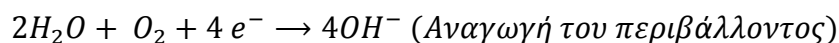
1.2. Ηλεκτροχημική περιγραφή της διάβρωσης

Σύμφωνα με την ηλεκτροχημική θεώρηση της διάβρωσης, η αλλοίωση των μετάλλων και κραμάτων επέρχεται μέσω αντίδρασης οξειδοαναγωγής μεταξύ του μετάλλου και του περιβάλλοντος του. Οι πραγματοποιούμενες αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής απαιτούν την ύπαρξη κατάλληλου περιβάλλοντος, το οποίο να επιτρέπει τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ αυτού και του μετάλλου.

Η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του μετάλλου και του περιβάλλοντος οδηγεί εν τέλει σε σχηματισμό κλειστού ηλεκτρικού κυκλώματος, όπου η αντίδραση οξείδωσης του μετάλλου αποτελεί ανοδική δράση και η αντίδραση αναγωγής του περιβάλλοντος καθοδική δράση.



Εξίσωση 1: Ανοδική δράση



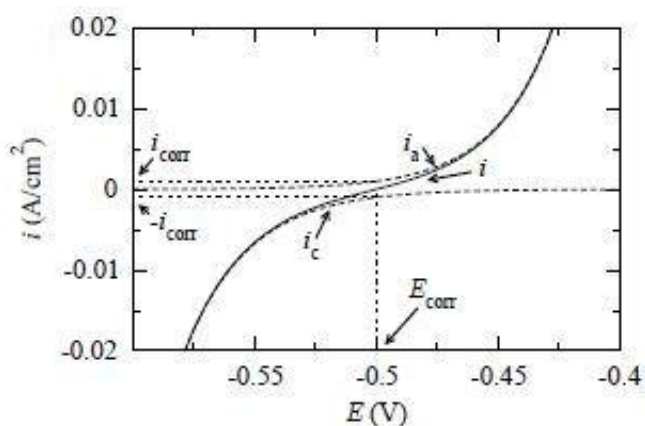
Εξίσωση 2: Καθοδική δράση

Οι Εξισώσεις 1 και 2 αναπαριστούν την συνήθη μορφή των αντιδράσεων οι οποίες περιγράφουν το φαινόμενο της διάβρωσης. Θα έπρεπε ωστόσο να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [2] οι αντιδράσεις αυτές μπορεί, υπό κατάλληλες συνθήκες, να διαφοροποιηθούν. Στη συχνότερα συναντώμενη διαφοροποίηση της

καθοδικής δράσης είναι πιθανό οι δέκτες των ηλεκτρονίων να μην είναι αποκλειστικά το νερό και το οξυγόνο, αλλά κάποιο άλλο μέταλλο, Me' .

Η ηλεκτροχημική διάβρωση μεταλλικών υλικών παρουσία ενός διαβρωτικού μέσου, το οποίο δρα ως ηλεκτρολύτης, μπορεί να ερμηνευθεί με τη θεωρία μικτού δυναμικού. Το σύνολο της μεταλλικής επιφάνειας – διαβρωτικού περιβάλλοντος μπορεί να θεωρηθεί ως ηλεκτροχημικό κελί. Σύμφωνα με τη θεωρία μικτού δυναμικού, μια περιοχή της μεταλλικής επιφάνειας λειτουργεί ως άνοδος στην οποία συμβαίνουν οξειδωτικές δράσεις και διαρρέεται από ανοδικό ρεύμα, μια άλλη ως κάθοδος στην οποία συμβαίνουν αναγωγικές δράσεις και διαρρέεται από καθοδικό ρεύμα, ενώ στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη πραγματοποιείται διαχωρισμός φορτίων, με αποτέλεσμα η επιφάνεια αυτή να αποκτά χαρακτηριστικά πυκνωτή.

Κατά την εφαρμογή εξωτερικού σταθερού δυναμικού το σύστημα διαρρέεται από ρεύμα, το οποίο ανάλογα με το είδος του δυναμικού λαμβάνει διαφορετικά χαρακτηριστικά. Εάν δεν εφαρμόζεται κάποιο εξωτερικό δυναμικό, το μεταλλικό υλικό παρουσιάζει κάποια διαφορά δυναμικού ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, η οποία ονομάζεται δυναμικό διάβρωσης, E_{corr} . Η πυκνότητα ρεύματος, i (A/cm^2), τόσο ανοδικού όσο και καθοδικού, που αντιστοιχεί στο δυναμικό αυτό ονομάζεται ρεύμα διάβρωσης, i_{corr} . Τα μεγέθη αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εκτιμηθεί η ευκολία και ο ρυθμός διάβρωσης των μεταλλικών υλικών σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, αντίστοιχα. Η αντίσταση του μεταλλικού υλικού στη διάβρωση μπορεί επίσης να προσδιορισθεί και μέσω της επιβολής εναλλασσόμενου εξωτερικού δυναμικού σε ευρύ πεδίο συχνοτήτων και της ανάλυσης των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων [3].



Εικόνα 1: Δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης [3].

1.3. Θερμοδυναμική θεώρηση της διάβρωσης

Καθώς η διάβρωση αποτελεί ηλεκτροχημικό αλλά και θερμοδυναμικό φαινόμενο, αξίζει να γίνει μια μικρή αναφορά στη θερμοδυναμική θεώρηση της διάβρωσης.

Τα περισσότερα μέταλλα βρίσκονται στη φύση υπό οξειδωμένη μορφή, υπό τη μορφή ενώσεων. Κατά τη μετέπειτα επεξεργασία τους αναβαθμίζονται ενεργειακά, λόγω μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs κατά ΔG , και αύξησης της εντροπίας κατά ΔS , όπως παρουσιάζεται στην Εξίσωση 3.

$$\Delta U = \Delta G + T\Delta S$$

Εξίσωση 3: Ενεργειακή αναβάθμιση μετάλλου λόγω της κατεργασίας του κατά ΔG και ΔS .

Αποτέλεσμα της ενεργειακής αυτής αναβάθμισης είναι, όπως υποδεικνύει και ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος, τα μέταλλα και τα κράματα να εμφανίζουν προδιάθεση για αυθόρμητη ενεργειακή υποβάθμιση στην αρχική, οξειδωμένη τους κατάσταση.

Επιπρόσθετα, υπολογίζοντας το ολικό πρότυπο χημικό δυναμικό, $\Delta\mu_{\text{tot}}$, για την οξείδωση των περισσότερων μετάλλων και κραμάτων όπως προτείνεται στη βιβλιογραφία [2], αυτό βρίσκεται σε κάθε περίπτωση μικρότερο του μηδενός. Το κριτήριο αυτό υποδεικνύει ότι οι χημικές δράσεις οξείδωσης των μετάλλων και κραμάτων είναι θερμοδυναμικά αυθόρμητες στις συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης ($p = 1 \text{ bar}$, $T = 298 \text{ K}$).

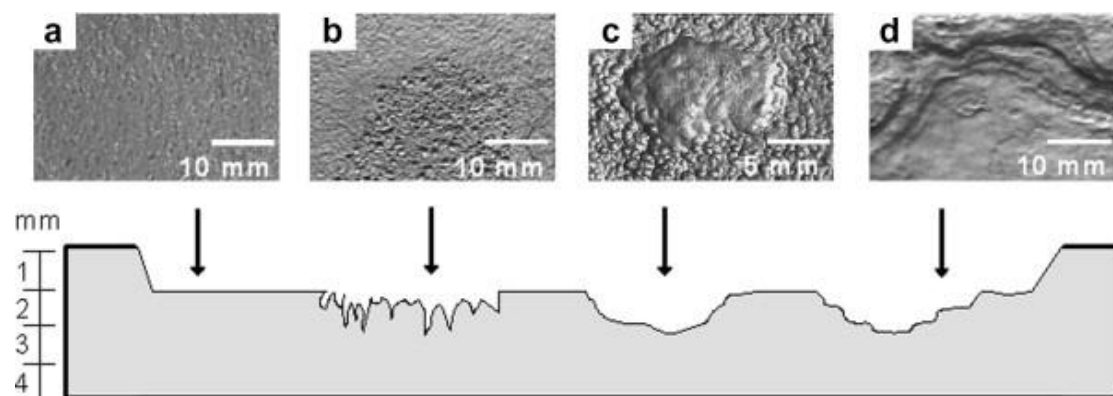
Κατά συνέπεια, όλα τα μέταλλα και κράματα, πλην ορισμένων εξαιρέσεων όπως ο χρυσός και ο λευκόχρυσος, μπορούν θεωρητικά να διαβρωθούν στις συνήθεις συνθήκες. Παρόλα αυτά, στην πραγματικότητα η διάβρωση πραγματοποιείται με πολύ αργό ρυθμό κάτω από αυτές τις συνθήκες, καθώς δεν υπάρχει επαρκής αριθμός ατομικών αταξιών έτσι ώστε να εξασφαλισθεί η συνέχιση της αντίδρασης. Η εξάλειψη του εμποδίου αυτού γίνεται δύσκολα μέσω θερμικής διέγερσης, αλλά μπορεί να πραγματοποιηθεί με μεγαλύτερη ευκολία μέσω της εφαρμογής κάποιας ηλεκτρικής διέγερσης. Η εν λόγω ηλεκτρική διέγερση μπορεί να αποδοθεί στο σύστημα μέσω του σχηματισμού ενός γαλβανικού στοιχείου.

Σύμφωνα με τη θεώρηση του Wagner [2], τα μεταλλικά υλικά δημιουργούν αυθόρμητα γαλβανικό στοιχείο με το περιβάλλον τους, όπου το μέταλλο ή κράμα είναι ανοδικός πόλος και το περιβάλλον ο καθοδικός πόλος, ενώ τα σχηματιζόμενα προϊόντα διάβρωσης δρουν ως ηλεκτρολύτης. Κατά τον τρόπο αυτό σχεδόν όλα τα μέταλλα και κράματα μπορούν να αποκτήσουν σε συνηθισμένη θερμοκρασία και πίεση τέτοιο δυναμικό ως προς το περιβάλλον ώστε να επιτρέπεται η δημιουργία αντιστρεπτών ιοντικών αταξιών και την επακόλουθη διάβρωση του υλικού [4].

1.4. Μορφές της διάβρωσης

Η διάβρωση των μεταλλικών υλικών αποτελεί φαινόμενο με ιδιαίτερη ποικιλία στις μορφές και το περιβάλλον εντός του οποίου εμφανίζεται.

Η ταξινόμηση των μορφών της διάβρωσης συνήθως πραγματοποιείται βάσει της μορφής και των αποτελεσμάτων της, διακρίνοντας εν γένει την ομοιόμορφη και την τοπική. Στην περίπτωση της ομοιόμορφης διάβρωσης, στην επιφάνεια του μετάλλου ή κράματος δημιουργείται ένα ομοιόμορφο και κατά προσέγγιση ισόπαχο στρώμα προϊόντων διάβρωσης ή πραγματοποιείται περίπου ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας. Αντίθετα, στην περίπτωση της τοπικής διάβρωσης, η αλλοίωση της επιφάνειας είναι εντοπισμένη σε συγκεκριμένα σημεία του υπό εξέταση μετάλλου.



Εικόνα 2: Εικόνες SEM και σχηματική αναπαράσταση ομοιόμορφης (a) και τοπικής (b, c, d) διάβρωσης.

Αναλυτικότερα, η τοπική διάβρωση μπορεί να διακριθεί περαιτέρω σε υποκατηγορίες, οι οποίες αναλύονται παρακάτω.

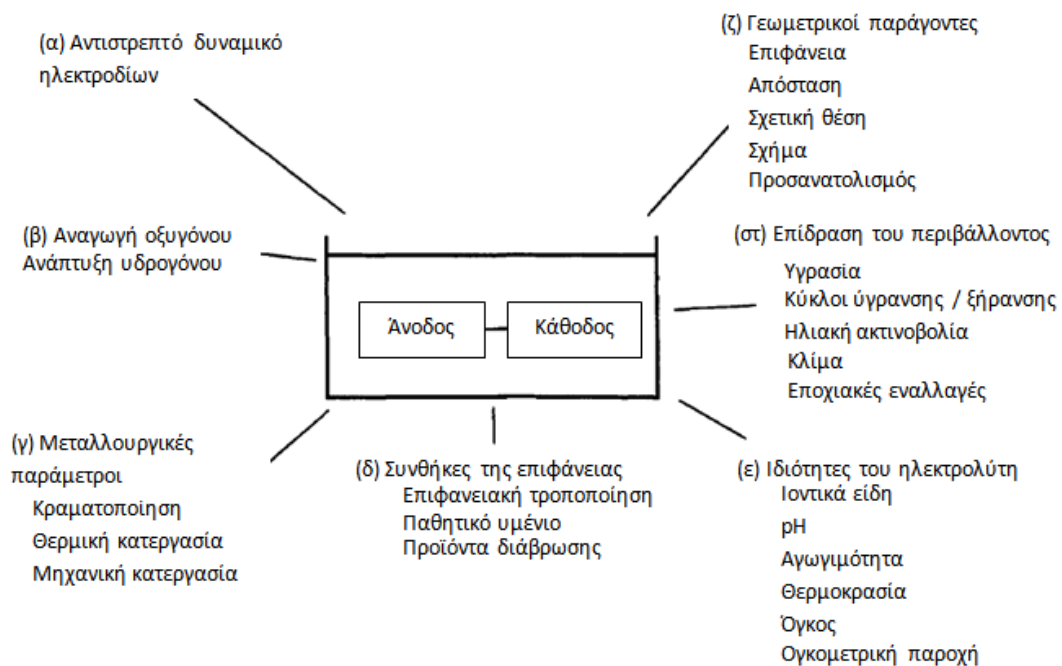
Γαλβανική διάβρωση (Galvanic corrosion)

Η γαλβανική διάβρωση αποτελεί την ευρύτερα ίσως εμφανιζόμενη μορφή διάβρωσης. Εμφανίζεται σε περίπτωση επαφής μεταξύ δυο διαφορετικών μετάλλων, τα οποία επιπρόσθετα βρίσκονται εντός διαβρωτικού περιβάλλοντος, το οποίο δρα ως ηλεκτρολύτης. Το σύστημα μετάλλων – ηλεκτρολύτη δημιουργεί γαλβανικό στοιχείο, όπου το ευγενέστερο μέταλλο αποτελεί την κάθοδο του συστήματος και ανάγεται, ενώ το δεύτερο μέταλλο αποτελεί την άνοδο του συστήματος και οξειδώνεται. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται τοπική απώλεια υλικού ή τοπικός σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης στην άνοδο του γαλβανικού στοιχείου [2].



Εικόνα 3: Χαρακτηριστική μορφή εμφάνισης γαλβανικής διάβρωσης σε σημείο επαφής δυο διαφορετικών μετάλλων [5].

Η γαλβανική διάβρωση μπορεί να εμφανισθεί σε οποιοδήποτε σημείο υπάρχει άμεση επαφή μεταξύ δυο μετάλλων όπου το καθένα παρουσιάζει διαφορετικό δυναμικό διάβρωσης, με την προϋπόθεση της ύπαρξης κατάλληλου ηλεκτρολύτη [6]. Για το λόγο αυτό, η εμφάνιση της γαλβανικής διάβρωσης δεν είναι πιθανή σε ξηρούς χώρους ή στο ήπιο, μη διαβρωτικό, αγροτικό περιβάλλον.



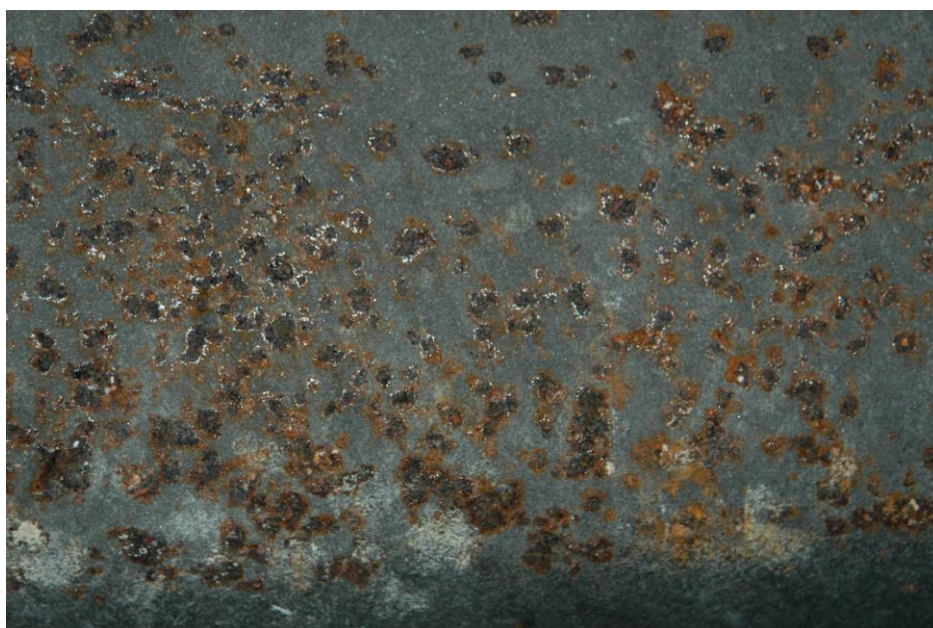
Εικόνα 4: Παράγοντες που επηρεάζουν την εμφάνιση γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ δυο συζευγμένων μετάλλων. [6]

Ως ειδική περίπτωση της γαλβανικής διάβρωσης μπορεί να θεωρηθεί και η επιλεκτική έκπλυση (selective leaching), όπου μέσω του σχηματισμού

μικρογαλβανικού στοιχείου μεταξύ των κραματικών στοιχείων και της μεταλλικής μήτρας πραγματοποιείται επιλεκτική διάβρωση του ανοδικότερου στοιχείου [2].

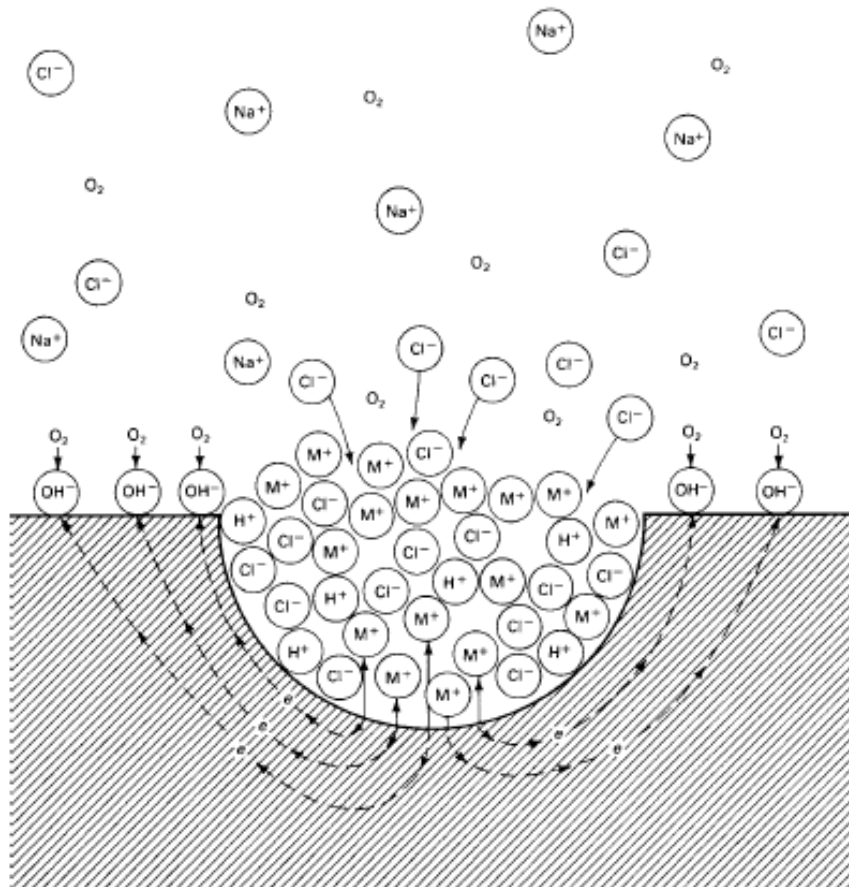
Βελονοειδής διάβρωση (Pitting corrosion)

Κατά την εμφάνιση βελονοειδούς διάβρωσης σχηματίζονται εκλεκτικά τοπικά προϊόντα διάβρωσης ή η επιφάνεια του μετάλλου ή κράματος διαλύεται τοπικά. Πρόκειται για φαινόμενο το οποίο έχει εξεταστεί στη βιβλιογραφία [2], [7] και παρουσιάζει ιδιαίτερη σημασία για την πλειοψηφία των κοινώς χρησιμοποιούμενων μετάλλων και κραμάτων. Σημειώνεται ότι αποτελεί μια από τις κύριες μορφές διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του.



Εικόνα 5: Βελονοειδής διάβρωση σε επιφάνεια χάλυβα [8].

Εν τάχει, αξίζει να αναφερθεί ότι πρόκειται για δυναμικό φαινόμενο, το οποίο εμφανίζεται παρουσία επιθετικών ανιόντων, κυρίως ιόντων Cl^- . Τα ευκίνητα αυτά ιόντα προσβάλλουν με μεγάλη ευκολία το μέταλλο, η δε διαβρωτική δράση που ακολουθεί είναι αυτοκαταλυόμενη. Κατά την εμφάνιση βελονοειδούς διάβρωσης ενώ η επιφάνεια του μετάλλου παραμένει σχεδόν άθικτη, τα βαθύτερα στρώματα παρουσιάζουν σημαντική αλλοίωση. Όσο η διάβρωση του υλικού συνεχίζεται τόσο αποκαλύπτεται νέο υλικό στο βάθος του βελονισμού, επιτρέποντας τη συνέχιση του φαινομένου.



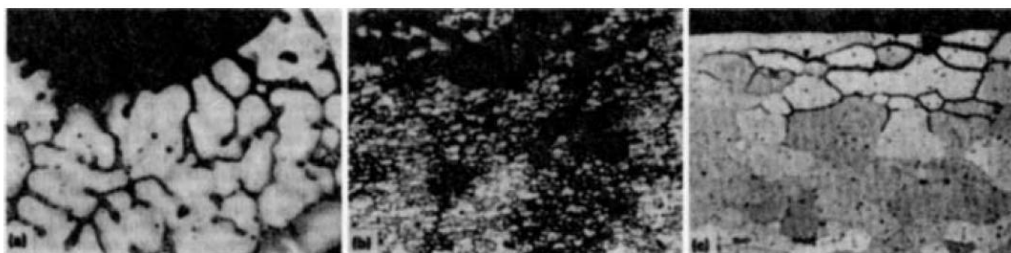
Εικόνα 6: Αυτοκαταλύομενη δράση δημιουργίας βελονοειδούς διάβρωσης σε μέταλλο, M, εντός οξυγονωμένου διαλύματος NaCl. [7]

Διάβρωση χαραγής (Crevice corrosion)

Πρόκειται για μορφή τοπικής διάβρωσης η οποία οδηγεί στην αλλοίωση μεταλλικών επιφανειών που βρίσκονται σε άμεση επαφή ή κοντά σε κάποιο κενό ή χαραγή της επιφάνειας. Η χαραγή αυτή μπορεί να σχηματίζεται κατά την επαφή δυο μεταλλικών υλικών ή ενός μεταλλικού και ενός μη μεταλλικού υλικού. Η διάβρωση εντός χαραγών οφείλεται στη διαφορά συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη εντός και εκτός τους, ο δε μηχανισμός της διάβρωσης είναι όμοιος με το μηχανισμό της βελονοειδούς διάβρωσης [2]. Όπως και η περίπτωση της βελονοειδούς διάβρωσης, και αυτή αποτελεί μια από τις κυριότερες μορφές διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του.

Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular corrosion)

Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι η επιλεκτική αλλοίωση που πραγματοποιείται στα όρια των κόκκων του μεταλλικού υλικού, χωρίς να εμφανίζεται παράλληλα διάβρωση στον κύριο όγκο των κόκκων. Εμφανίζεται συχνά σε κράματα μετάλλων, καθώς πρόκειται για ηλεκτροχημική μορφή διάβρωσης, όπου οι δυο πόλοι του μικρογαλβανικού στοιχείου σχηματίζονται από τις διαμεταλλικές ενώσεις και το κύριο μέταλλο [9].



Εικόνα 7: Διάφορες μορφές περικρυσταλλικής διάβρωσης στο αλουμίνιο. [9]

Διάβρωση εξάνθησης ή στρωματοειδής διάβρωση (Exfoliation)

Η στρωματοειδής διάβρωση αποτελεί ένα είδος τοπικής διάβρωσης η οποία εμφανίζεται παράλληλα με τη μεταλλική επιφάνεια σε βαθύτερα στρώματα του υλικού. Συνήθως εμφανίζεται κατά μήκος των διακρυσταλλικών ορίων, αν και είναι πιθανή και η εμφάνιση της κατά μήκος της κατεύθυνσης κατεργασίας του μετάλλου. Η ένταση της διάβρωσης αυξάνεται σε όξινο περιβάλλον. Λόγω του ότι πρόκειται για φαινόμενο που πραγματοποιείται σε υποεπιφανειακό επίπεδο, ο σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης έχει ως αποτέλεσμα την διόγκωση και εξάνθηση της επιφάνειας [9].



Εικόνα 8: Χαρακτηριστική μορφή εμφάνισης διάβρωσης εξάνθησης [10].

Διάβρωση με μηχανική καταπόνηση (Stress corrosion cracking)

Κατά την εφαρμογή μηχανικής καταπόνησης σε μεταλλικές κατασκευές είναι πιθανή η εμφάνιση διάβρωσης και συνεπακόλουθης αστοχίας αυτής. Για να εμφανισθεί η εν λόγω αστοχία εξαιτίας της διάβρωσης με μηχανική καταπόνηση, θα πρέπει η ύπαρξη τάσεων να συνυπάρχει με κατάλληλο διαβρωτικό περιβάλλον και δομή της κατασκευής και του υλικού που να υποβοηθά τη συγκεκριμένη αστοχία [11].

Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση (Cavitation erosion)

Η σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση αναφέρεται στην επίδραση που έχει στη διάβρωση ενός μεταλλικού υλικού η πρόσκρουση σωματιδίων ρέουσας δεύτερης φάσης σε αυτό. Η εμφάνιση της σπηλαιώδους μηχανικής διάβρωσης είναι ιδιαίτερα συχνή σε περίπτωση τυρβώδους ροής της δεύτερης φάσης [12].

Ανάλογα με το διαβρωτικό περιβάλλον μπορεί να διακριθεί η διάβρωση στον αέρα, η διάβρωση πάνω ή μέσα στο έδαφος, η διάβρωση στο γλυκό νερό, η διάβρωση στο θαλασσινό νερό, η διάβρωση με καυσαέρια ή με θερμά αέρια, η χημική διάβρωση, η πυρηνική διάβρωση και η βιολογική διάβρωση. Ανάλογα επίσης με την ατμόσφαιρα εντός της οποίας πραγματοποιείται η διάβρωση μπορεί να πραγματοποιηθεί περαιτέρω διαχωρισμός σε διάβρωση σε αστικό, αγροτικό ή βιομηχανικό περιβάλλον [2].

1.5. Το κόστος της διάβρωσης

Το ετήσιο κόστος της διάβρωσης εκτιμήθηκε λεπτομερώς για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1970 από το Εθνικό Γραφείο Προτύπων (National Bureau of Standards, NBS) των Η.Π.Α. Μέσω της μελέτης αυτής εκτιμήθηκε τόσο το άμεσο κόστος της όσο και το μη αμελητέο και δύσκολα εκφραζόμενο σε χρηματικές μονάδες, έμμεσο κόστος [13], [14].

Το άμεσο κόστος περιλαμβάνει τις δαπάνες επισκευής, αντικατάστασης, προστασίας και συντήρησης των μεταλλικών κατασκευών. Το δυσκολότερα προσδιοριζόμενο έμμεσο κόστος περιλαμβάνει την απώλεια εσόδων και παραγωγής λόγω της διάβρωσης, τη σπατάλη φυσικών πόρων και ενέργειας, την επιβάρυνση του φυσικού περιβάλλοντος αλλά και την πρόκληση σωματικών βλαβών λόγω διάφορων σχετικών τραυματισμών.

Σύμφωνα με τη πραγματοποιούμενη από το NBS μελέτη, το κόστος της διάβρωσης στις Η.Π.Α. το έτος 1975 υπολογίστηκε ίσο με \$ 82 δισεκατομμύρια, ή 4,9% του Ακαθάριστου Εθνικού Προϊόντος (ΑΕΠ) της χώρας [13]. Επεκτείνοντας το χρησιμοποιούμενο μοντέλο, το έτος 1986 έγινε εκτίμηση του κόστους της διάβρωσης στο Ηνωμένο Βασίλειο, τις σκανδιναβικές χώρες, τη Σοβιετική Ένωση, την Ινδία και την Αυστραλία. Το υπολογιζόμενο κόστος αυτής σε κάθε χώρα ανήλθε σε κάθε περίπτωση σε ποσοστό περίπου ίσο με το 3% του ΑΕΠ της. Το έτος 2010 το

παγκόσμιο κόστος της διάβρωσης ανήλθε στα \$ 2,2 τρισεκατομμύρια, ποσό που υπερβαίνει το 3% του παγκόσμιου ΑΕΠ.

Αξιοσημείωτο είναι ότι ποσοστό ίσο με περίπου 15% έως 25%, ή \$ 330 έως \$ 550 δισεκατομμύρια [14], [15] είναι δυνατό να εξοικονομηθεί εφαρμόζοντας τις υπάρχουσες τεχνολογίες προστασίας των μετάλλων και κραμάτων.

Στην εξοικονόμηση πόρων μέσω της εφαρμογής αποτελεσματικής προστασίας μεταλλικών κατασκευών από τα διάφορα είδη διάβρωσης θα πρέπει επίσης να συνεκτιμηθεί και η πιο δύσκολα ποσοτικοποιήσιμη εξοικονόμηση ενεργειακών και ανθρώπινων πόρων, αλλά και η μείωση των επιπτώσεων της στο περιβάλλον και την ασφάλεια.

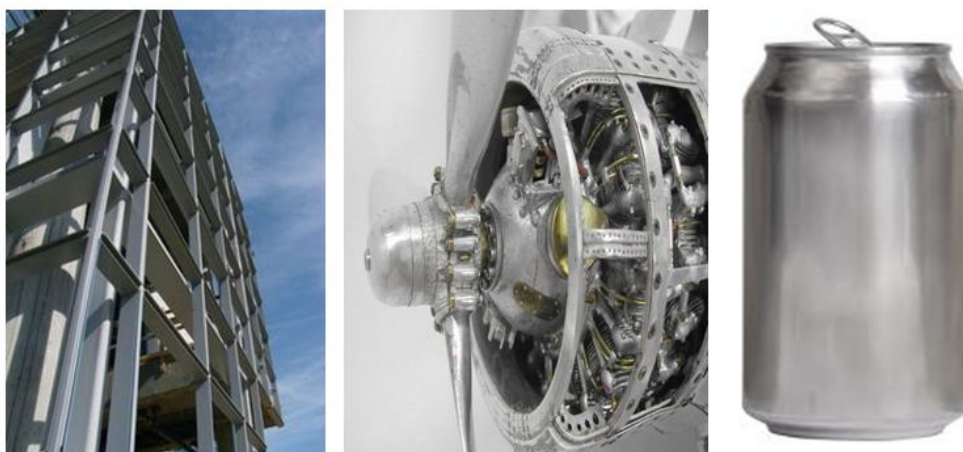
2. Το αλουμίνιο και τα κράματα του. Το κράμα AA2024 – T3

2.1. Εισαγωγή

Το αργίλιο αποτελεί το δεύτερο σε συχνότητα εμφάνισης στο φλοιό της Γης στοιχείο, έπειτα από το πυρίτιο. Ακολουθώντας την ανακάλυψη της δυνατότητας αναγωγής του Al_2O_3 στο μέταλλο αλουμίνιο μέσω της μεθόδου Hall – Heroult το 1886 [16] και της μεθόδου Bayer το 1888 για την εξαγωγή του Al_2O_3 από το άφθονο ορυκτό βωξίτη [17], η χρήση του ως βιομηχανικό μέταλλο γενικεύθηκε [18].

Το αλουμίνιο διαθέτει ευρύ φάσμα ιδιοτήτων οι οποίες μπορούν να μεταβληθούν ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή μέσω κραματοποίησης, θερμικής κατεργασίας, μηχανικής κατεργασίας, ή ακόμα και συνδυασμό των τριών αυτών τεχνικών.

Σήμερα το αλουμίνιο και τα κράματα του κατέχουν σημαντική θέση στη βιομηχανία. Το μικρό ειδικό βάρος του συνδυαζόμενο με την υψηλή μηχανική αντοχή του, την υψηλή ολκιμότητα και ελατότητα του και η υψηλή ηλεκτρική του αγωγιμότητα καθιστούν το εν λόγω υλικό ιδιαίτερα ελκυστική επιλογή σε πολλά σχεδιαστικά προβλήματα. Επιπρόσθετα, η ικανότητα του να σχηματίζει αυθόρμητα ένα προστατευτικό επιφανειακό στρώμα Al_2O_3 κατά της διάβρωσης συμβάλει στην κατάληψη της δεύτερης θέσης των ευρύτερα χρησιμοποιούμενων μετάλλων παγκοσμίως από αυτό και τα κράματα του, ακολουθώντας το σίδηρο [19]. Οι ιδιότητες του αλουμινίου που έχουν οδηγήσει στην επέκταση της χρήσης του παγκοσμίως παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 1. Το αλουμίνιο βρίσκεται εφαρμογή σε τομείς όπως οι μεταφορές, τα υλικά συσκευασίας, οι κατασκευές, καταναλωτικά αγαθά, καλώδια μεταφοράς ηλεκτρικού ρεύματος σε μεγάλες αποστάσεις και μηχανήματα, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 2 [20].



Εικόνα 9: Ενδεικτικές χρήσεις του αλουμινίου

Πίνακας 1: Ιδιότητες και ανταγωνιστικά χαρακτηριστικά του αλουμινίου [21]

Ιδιότητα	Ανταγωνιστικό χαρακτηριστικό
Πυκνότητα	Περίπου ίση με το ένα τρίτο της πυκνότητας του χάλυβα.
Μηχανική αντοχή	Μεγάλη εύρος τιμών. Δυνατή η χρήση κραμάτων με εφελκυστική αντοχή ίση με 690 MPa για κατασκευές υψηλών μηχανικών απαιτήσεων, αλλά και η χρήση καθαρού αλουμινίου υψηλής ολκιμότητας.
Λόγος αντοχής / βάρους	Πολύ υψηλός ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο κράμα.
Διατήρηση αντοχών σε χαμηλές θερμοκρασίες	Διατήρηση της αντοχής σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Δυνατότητα χρήσης αλουμινίου σε κρυογενικές θερμοκρασίες. Αυθόρμητη δημιουργία προστατευτικού στρώματος οξειδίου στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών συνθηκών. Σε περίπτωση διάβρωσης τα προϊόντα οξείδωσης είναι άχρωμα, με αποτέλεσμα την αποφυγή υποβάθμισης γειτνιαζόντων περιοχών και υλικών.
Αντοχή στη διάβρωση	Πολύ καλή.
Θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα	Δυνατότητα διαβάθμισης, από πολύ υψηλή έως ελάχιστα.
Ανακλασιμότητα	Δυνατότητα χρήσης σε ηλεκτρική και ηλεκτρονική βιομηχανία.
Μη σιδηρομαγνητικό υλικό	Ασφαλής χρήση με εύφλεκτα ή εκρηκτικά υλικά.
Μη πυροφορικό	Δυνατότητα χρήσης ως υλικό συσκευασίας.
Μη τοξικό	Εύκολα κατεργάσιμο μέσω όλων των γνωστών μεταλλουργικών τεχνικών.
Κατεργασιμότητα	Υψηλή δυνατότητα ανάκτησης υλικού και ενέργειας από ανακυκλούμενο αλουμίνιο. Οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη.
Ανακυκλώσιμο	Δυνατότητα μεταβολής της εμφάνισης του τελικού προϊόντος ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή. Δυνατότητα χρωματισμού της επιφάνειας.
Εμφάνιση	

Πίνακας 2: Ποσοστό χρήσης του αλουμινίου και των κραμάτων του σε διάφορους τομείς (2006) [18]

Κατασκευαστικός τομέας	Μεταφορές	Μηχανήματα και καλώδια	Συσκευασία	Άλλο
32 %	28 %	28 %	1 %	11 %

2.2. Τα κράματα του αλουμινίου

Η προσθήκη κραματικών στοιχείων στο αλουμίνιο στοχεύει στη βελτίωση επιμέρους ιδιοτήτων του. Τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται κυρίως για την παρασκευή κραμάτων του αλουμινίου είναι ο χαλκός (Cu), ο σίδηρος (Fe), ο ψευδάργυρος (Zn), το πυρίτιο (Si), το μαγγάνιο (Mn), το μαγνήσιο (Mg), ο κασσίτερος (Sn) και το λίθιο (Li), ενώ είναι πιθανή και η προσθήκη σε μικρότερο ποσοστό και άλλων στοιχείων, όπως το χρώμιο (Cr), το τιτάνιο (Ti), το ζirkόνιο (Zr), ο μόλυβδος (Pb), το βισμούθιο (Bi) και το νικέλιο (Ni) [22], [23]. Τα κραματικά στοιχεία του αλουμινίου και οι εκάστοτε προσδιδόμενες ιδιότητες παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Κραματικά στοιχεία του αλουμινίου και προσδιδόμενες ιδιότητες [22] [24] [25]

Κραματικό στοιχείο	Ιδιότητες
Cu	Σε ποσοστό έως 12% προκαλεί βελτίωση της μηχανικής αντοχής και της κατεργασιμότητας. Η σκλήρυνση επιτυγχάνεται μέσω κατακρήμνισης.
Fe	Βελτίωση της αντοχής και της σκληρότητας. Μείωση της θερμής ρωγμάτωσης κατά τη χύτευση.
Zn	Βελτίωση της μηχανικής αντοχής σε συνδυασμό με άλλα κραματικά στοιχεία. Μείωση της χυτευσιμότητας.
Si	Βελτίωση της χυτευσιμότητας και της αντοχής σε διάβρωση.
Mn	Βελτίωση της ολκιμότητας και της χυτευσιμότητας.
Mg	Σημαντική αύξηση των μηχανικών αντοχών χωρίς παράλληλη μείωση της ολκιμότητας. Αντίσταση στη διάβρωση και βελτίωση της συγκολλησιμότητας.
Sn	Μείωση της τριβής μεταξύ μεταλλικών μερών.
Li	Μεταβολή χαρακτηριστικών της επιφάνειας σε προϊόντα συγκόλλησης.
Cr	Σε ποσοστό μικρότερο του 0,35% w/w διευκολύνει τον έλεγχο της αύξησης του μεγέθους των κόκκων κατά την ανακρυστάλλωση του υλικού λόγω εργασιών συγκόλλησης.
Ti	Βελτίωση της αντοχής σε διάβρωση. Σε ποσοστό άνω του 0,15% w/w μειώνει την χυτευσιμότητα του κράματος.
Zr	Αύξηση της θερμοκρασίας ανακρυστάλλωσης και έλεγχος της ανάπτυξης των ανακρυσταλλούμενων κόκκων.
Pb	Βελτίωση κατεργασιμότητας.
Bi	Βελτίωση της κατεργασιμότητας.
Ni	Σε ποσοστό έως και 2% w/w προκαλεί βελτίωση της σκληρότητας και αντοχής. Μείωση της ολκιμότητας.

Τα κράματα του αλουμινίου μπορούν να χυτευθούν ή να διαμορφωθούν μηχανικά. Στην πρώτη περίπτωση η ονομασία των κραμάτων περιλαμβάνει τρία αρχικά ψηφία και ένα τελικό διαχωριζόμενα μεταξύ τους με υποδιαστολή, ενώ στη δεύτερη περίπτωση η ονομασία των κραμάτων περιλαμβάνει τέσσερα ψηφία. Σε κάθε περίπτωση το πρώτο ψηφίο είναι ενδεικτικό του κύριου κραματικού στοιχείου, ενώ τα υπόλοιπα ψηφία παρέχουν πληροφορίες για την χημική σύσταση του κράματος [22].

Πίνακας 4: Ονομασία και χαρακτηριστικά κραμάτων αλουμινίου [22].

Κραματική σειρά χυτεύσιμων κραμάτων	Κραματική σειρά κραμάτων διαμόρφωσης	Χαρακτηριστικά
1xx.x	1xxx	Καθαρό αλουμίνιο.
2xx.x	2xxx	Κύριο κραματικό στοιχείο ο Cu.
3xx.x	3xxx	Κύριο κραματικό στοιχείο το Si. Σημαντική παρουσία και άλλων κραματικών στοιχείων όπως Cu και Mg.
4xx.x	4xxx	Κύριο κραματικό στοιχείο το Si.
5xx.x	5xxx	Κύριο κραματικό στοιχείο το Mg.
6xx.x	6xxx	Μη χρησιμοποιούμενη σειρά.
7xx.x	7xxx	Κύριο κραματικό στοιχείο ο Zn. Σημαντική παρουσία και άλλων κραματικών στοιχείων όπως Cu και Mg.
8xx.x	8xxx	Κύριο κραματικό στοιχείο ο Sn.
9xx.x	9xxxs	Μη χρησιμοποιούμενη σειρά.

2.3. Θερμική και μηχανική κατεργασία κραμάτων αλουμινίου

Οι ιδιότητες των κραμάτων του αλουμινίου μπορούν να μεταβληθούν επιπρόσθετα ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή μέσω θερμικής και μηχανικής κατεργασίας.

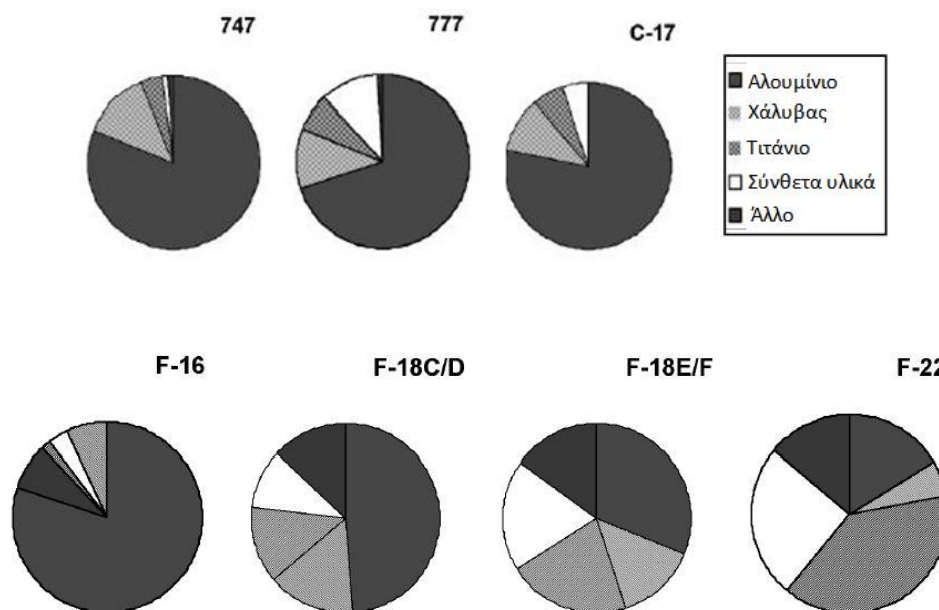
Είτε πραγματοποιηθεί περαιτέρω επεξεργασία του κράματος είτε όχι, η ονομασία των κραμάτων συμπληρώνεται από δεύτερο μέρος, χωριζόμενο από το πρώτο με παύλα. Το δεύτερο μέρος αποτελείται από ένα γράμμα - κωδικό, το οποίο υποδηλώνει το είδος της επεξεργασίας που έχει υποστεί το κράμα [23].

Πίνακας 5:Κωδικοποίηση κραμάτων αλουμινίου ανάλογα με το είδος θερμικής και μηχανικής επεξεργασίας [23].

Κωδικός	Είδος επεξεργασίας
F	Καμία επεξεργασία. Κανένας έλεγχος της θερμοκρασίας κατεργασίας του κράματος.
O	Ανόπτηση
H	Ενδοτράχυνση. Πραγματοποιείται μόνο σε κράματα διαμόρφωσης.
H1	Ενδοτράχυνση χωρίς περαιτέρω θερμική επεξεργασία.
H2	Ενδοτράχυνση και μερική ανόπτηση.
H3	Ενδοτράχυνση και σταθεροποίησης μέσω θερμικής επεξεργασίας σε χαμηλή θερμοκρασία.
W	Θερμική κατεργασία διαλύματος. Εφαρμόζεται μόνο σε κράματα που έχουν υποστεί φυσική γήρανση.
T	Θερμική επεξεργασία.
T1	Ψύξη από υψηλή θερμοκρασία, ακολουθούμενη από φυσική γήρανση.
T2	Ψύξη από υψηλή θερμοκρασία, κατεργασία εν ψυχρώ και φυσική γήρανση.
T3	Θερμική κατεργασία διαλύματος, κατεργασία εν ψυχρώ και φυσική γήρανση.
T4	Θερμική κατεργασία διαλύματος και φυσική γήρανση.
T5	Ψύξη από υψηλή θερμοκρασία και τεχνητή γήρανση.
T6	Θερμική κατεργασία διαλύματος και τεχνητή γήρανση.
T7	Θερμική κατεργασία διαλύματος ακολουθούμενη από σταθεροποίηση.
T8	Θερμική κατεργασία διαλύματος, κατεργασία εν ψυχρώ και τεχνητή γήρανση.
T9	Θερμική κατεργασία διαλύματος, τεχνητή γήρανση και κατεργασία εν ψυχρώ.
T10	Ψύξη από υψηλή θερμοκρασία, κατεργασία εν ψυχρώ και τεχνητή γήρανση.

2.4. Το κράμα AA2024 – T3

Όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 10, το αλουμίνιο αποτελεί το κυριότερο υλικό κατασκευής εμπορικών και στρατιωτικών αεροπλάνων, με τα περισσότερα χρησιμοποιούμενα κράματα να είναι παραλλαγές των κραμάτων AA2024 και AA7075 [26].



Εικόνα 10: Χρησιμοποιούμενα υλικά στα εμπορικά αεροπλάνα [26]

Το κράμα αλουμινίου AA2024 – T3 αποτελεί ένα από τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα υλικά στον τομέα της αεροναυπηγικής λόγω του βέλτιστου λόγου βάρους προς αντοχής του.

Όπως είναι εμφανές από την ονομασία του, το εξεταζόμενο κράμα αλουμινίου, AA2024 – T3, διαθέτει ως κύριο κραματικό στοιχείο τον χαλκό, το οποίο έχει υποστεί θερμική κατεργασία διαλύματος, κατεργασία εν ψυχρώ και φυσική γήρανση.

Η ακριβής χημική σύσταση του κράματος παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Χημική σύσταση του κράματος AA2024 – T3 [27].

Στοιχείο	Cu	Cr	Fe	Mg	Mn
Περιεκτικότητα (% w/w)	3,8-4,9	0,1	0,5	1,2-1,8	0,3-0,9
Στοιχείο	Si	Ti	Zn	Άλλα στοιχεία	Al
Περιεκτικότητα (% w/w)	0,5	0,15	0,25	0,15	90,75-93,05

Ορισμένες ιδιότητες του κράματος AA2024 – T3 παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

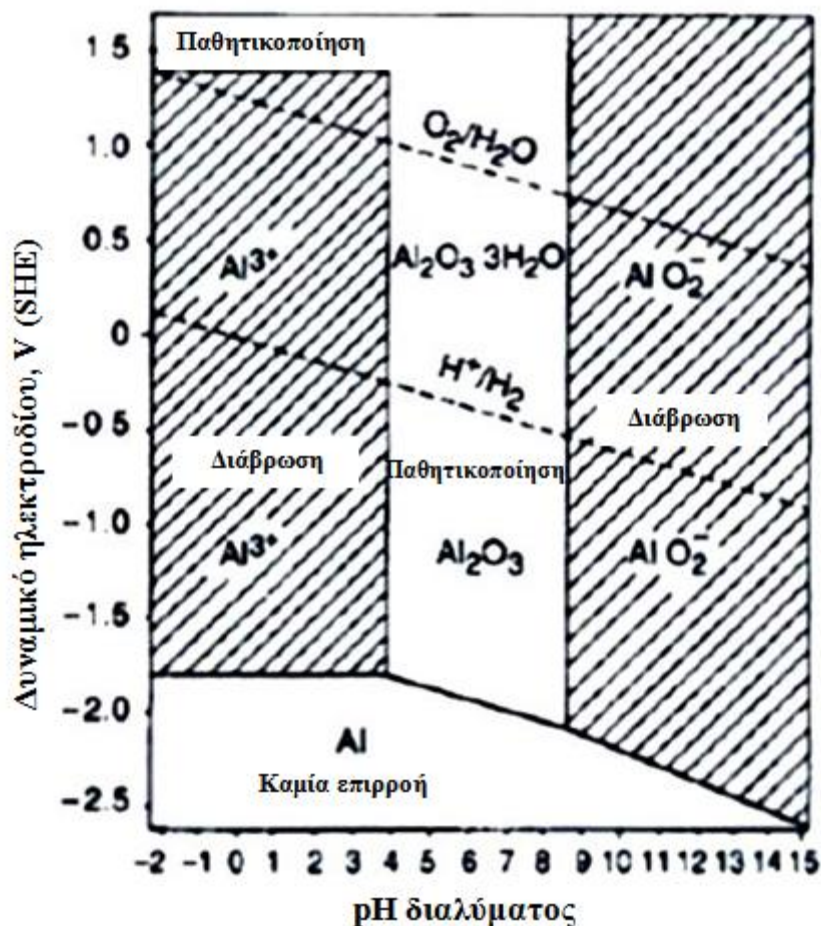
Πίνακας 7: Ιδιότητες του κράματος AA2024 – T3 [28]

Ιδιότητα	Τιμή
Πυκνότητα (g/cm ³)	2.78
Σκληρότητα κατά Brinell	120
Σκληρότητα κατά Κνοορ	150
Σκληρότητα κατά Rockwell	46.8 – 75
Σκληρότητα κατά Vickers	137
Σημείο διαρροής (MPa)	483
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	345
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	73.1
Λόγος Poisson	0,33
Αντοχή σε κόπωση (MPa)	138
Ηλεκτρική αντίσταση (Ω/cm)	5,82*10 ⁻⁶
Ειδική θερμοχωρητικότητα (J/g °C)	0,88
Θερμική αγωγιμότητα (W/m K)	121
Σημείο τήξης (K)	775 - 911

Ιδιαίτερη σημασία για το κράμα αυτό έχει η ύπαρξη σε ποσοστό σχεδόν ίσο με 3% της επιφάνειας του διαμεταλλικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές, γνωστές και ως φάση S, περιλαμβάνουν το 60% των κραματικών στοιχείων του κράματος και αποτελούνται από την ένωση Al₂MgCu. Στην ύπαρξη της ένωσης αυτής οφείλονται όχι μόνο οι βελτιωμένες ιδιότητες του κράματος έναντι του καθαρού αλουμινίου, αλλά και η διευκόλυνση εμφάνισης φαινομένων διάβρωσης στο υλικό αυτό, όπως θα αναλυθεί σε επόμενα κεφάλαια [27].

2.5. Η διάβρωση του αλουμινίου και των κραμάτων του

Όπως τα περισσότερα μέταλλα, έτσι και το αλουμίνιο και τα κράματα του είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτό να παρουσιάσουν κάποιας μορφής διάβρωση στις συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, ανάλογα με την περιοχή pH στην οποία βρίσκονται.



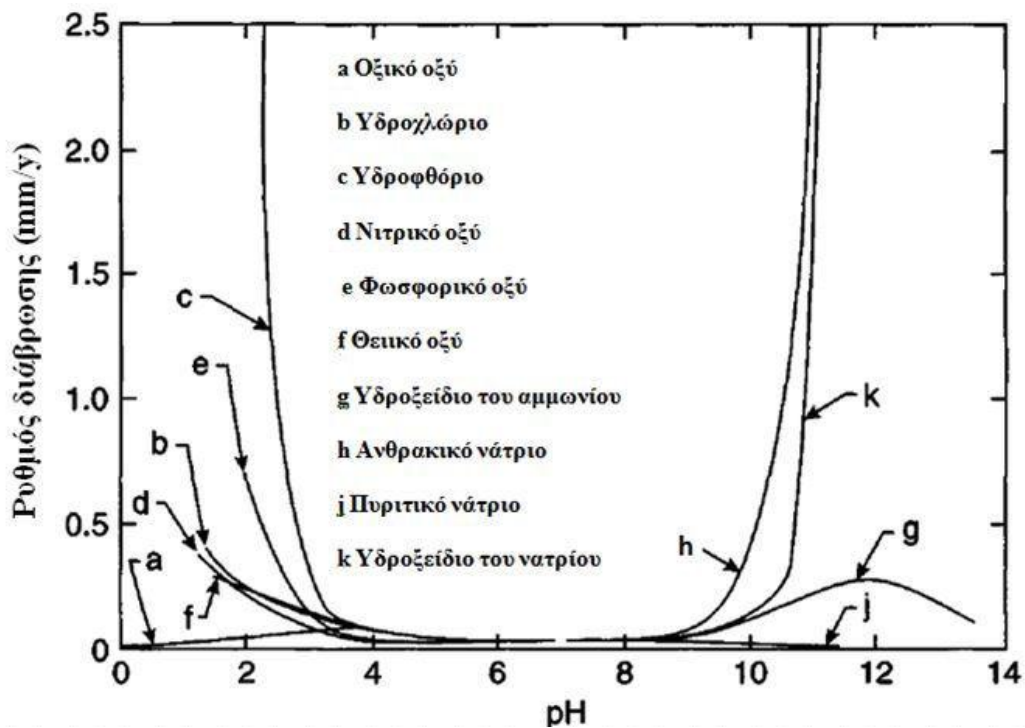
Εικόνα 11: Διάγραμμα Roubaix για το αλουμίνιο και τα κράματα του [2].

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα Roubaix της Εικόνας 11 ωστόσο, σε περιβάλλον όπου το pH κυμαίνεται μεταξύ 4 και 9, το σχηματιζόμενο προϊόν διάβρωσης, Al_2O_3 , δημιουργεί επί της επιφάνειας του αλουμινίου ένα παθητικό στρώμα.

Το προστατευτικό αυτό στρώμα έχει πάχος μερικών nm και είναι ικανό να παρέχει σημαντική προστασία του καθαρού αλουμινίου και των περισσότερων κραμάτων από τη διάβρωση. Το παθητικό στρώμα Al_2O_3 αρχικά είναι άμορφο, ενώ μέσω της διαδικασίας της γήρανσης κρυσταλλώνεται σε συγκεκριμένα κρυσταλλογραφικά συστήματα [9]. Σε υψηλότερη της συνήθους θερμοκρασία το στρώμα Al_2O_3 μπορεί να παρουσιάζει μεγαλύτερο πάχος.

Η εγγενής αυτή προστασία από τη διάβρωση είναι σημαντικά μικρότερη στην περίπτωση των κραμάτων της σειράς 2xxx, όπου το κύριο κραματικό στοιχείο είναι ο Cu. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην έντονη παρουσία των διαμεταλλικών ενώσεων Al_2MgCu , οι οποίες ευνοούν την δημιουργία μικρογαλβανικών στοιχείων. Κατά την εμφάνιση τέτοιου είδους φαινομένων το Al και το Mg αποτελούν την άνοδο του γαλβανικού στοιχείου και ο Cu την κάθοδο. Αποτέλεσμα αυτού είναι η οξείδωση του Al και του Mg και η εμφάνιση περικρυσταλλικής και βελονοειδούς διάβρωσης.

Η διάβρωση του αλουμινίου και των κραμάτων του επιταχύνεται σε ιδιαίτερα όξινα ή αλκαλικά περιβάλλοντα και παρουσία ιόντων Cl^- και O_2 , όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 12.



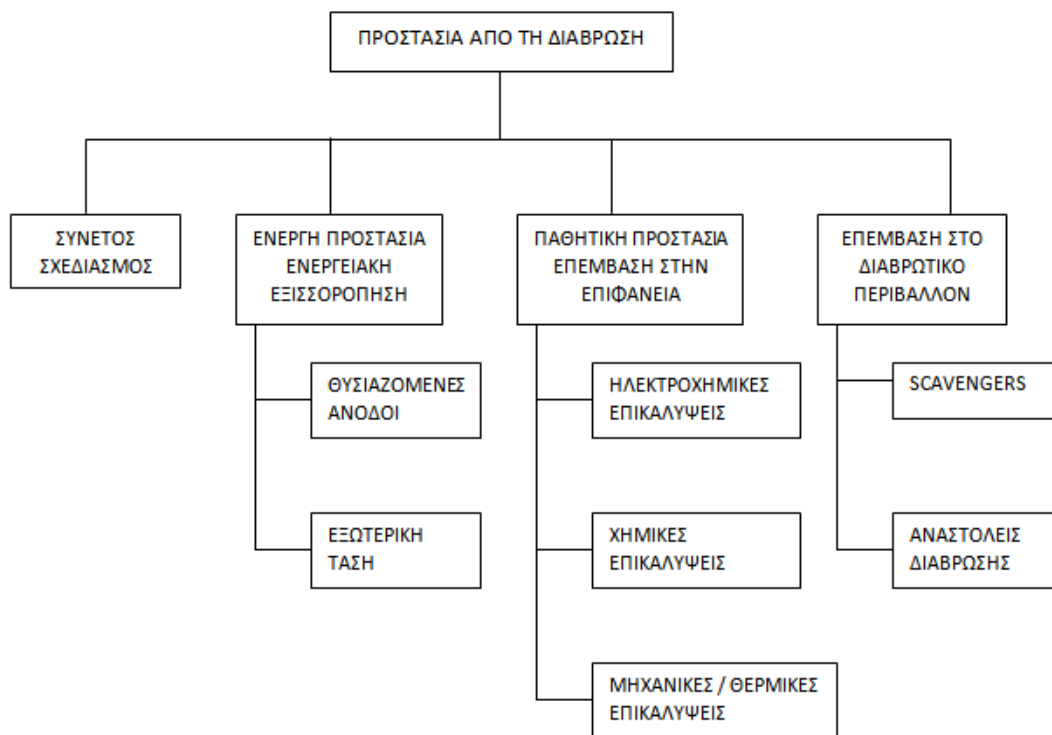
Εικόνα 12: Ρυθμός διάβρωσης σε διάφορες συνθήκες pH [9].

3. Μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση

Τα μέταλλα και τα κράματα είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται σε περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο, υδρογόνο και άλλα επιθετικά στοιχεία, όπως τα ιόντα Cl⁻. Κατά συνέπεια, η εξάλειψη της διάβρωσης είναι πρακτικώς αδύνατη και όποιες μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση έχουν προταθεί στοχεύουν στην καθυστέρηση της εμφάνισης και γενίκευσης της.

3.1. Παραδοσιακές μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση

Οι παραδοσιακές μέθοδοι προστασίας περιλαμβάνουν τον συνετό σχεδιασμό των μεταλλικών συστημάτων, την ενεργειακή εξισορρόπηση των επιφανειών, την παθητική προστασία τους, και επεμβάσεις στο διαβρωτικό περιβάλλον [29].



Εικόνα 13: Παραδοσιακές μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση.

3.1.1. Κατάλληλος σχεδιασμός

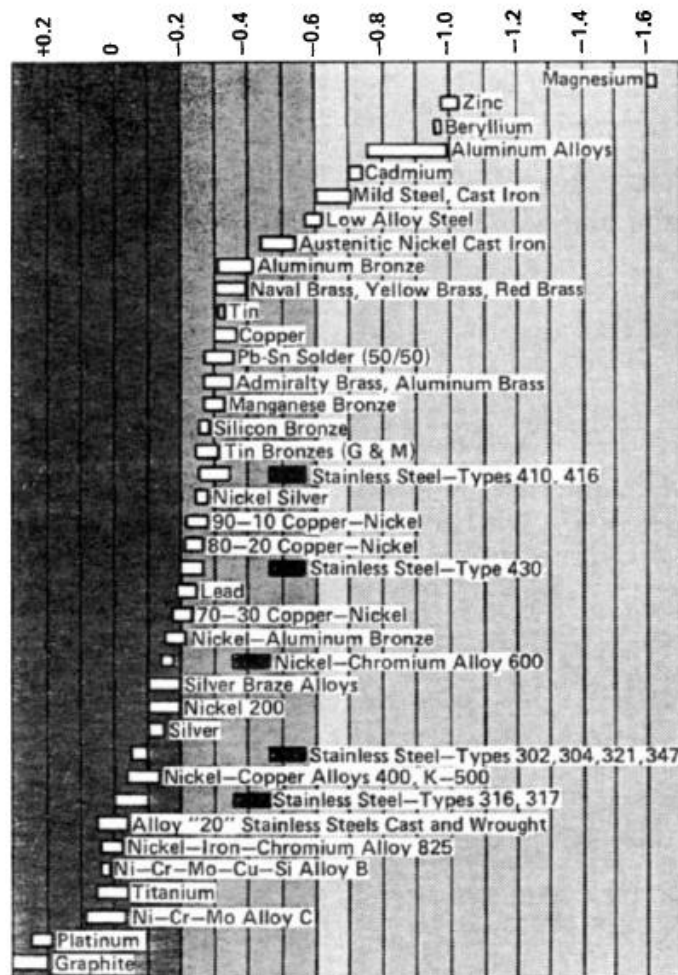
Το πρώτο στάδιο προστασίας των μεταλλικών υλικών από τη διάβρωση και ίσως το σημαντικότερο, είναι ο κατάλληλος σχεδιασμός των συστημάτων και η ορθή επιλογή υλικών έτσι ώστε να αποφεύγεται όσο το δυνατόν περισσότερο η εμφάνιση συνθηκών που επιτρέπουν την ανάπτυξη συγκεκριμένων μορφών διάβρωσης όπως η γαλβανική διάβρωση και η διάβρωση με χαραγές.

Για το σκοπό αυτό θα πρέπει να αποφεύγεται η επαφή μεταξύ ανόμοιων μετάλλων, η κακή αποστράγγιση υγρών, οι συνδέσεις μεταξύ μετάλλων και μη μετάλλων, οι χαραγές, η ύπαρξη διαφυγόντων ρευμάτων, η δημιουργία περίπλοκων

ηλεκτροχημικών κελιών, η σχετική κίνηση μεταξύ μεταλλικών μερών ή μεταλλικών τμημάτων και του περιβάλλοντος και η αδυναμία καλού καθαρισμού των επιφανειών. Κατά τη φάση του σχεδιασμού των συστημάτων θα πρέπει να μεριμνάται η ικανοποίηση των παραπάνω κριτηρίων. Θα πρέπει όμως να εξασφαλίζεται και η πραγματοποίηση τακτικού ελέγχου του συστήματος καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του, έτσι ώστε να διαπιστώνεται εάν τα κριτήρια που καθορίστηκαν κατά τη φάση του σχεδιασμού εξακολουθούν να υφίστανται [30].

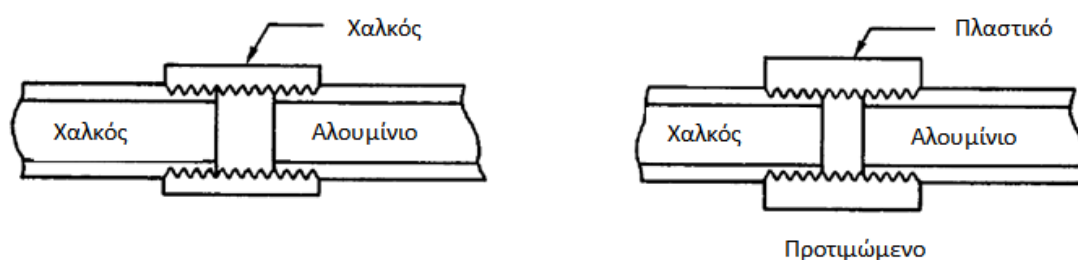
Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία [2], [22], ότι ορισμένα μέταλλα και κράματα παρουσιάζουν καλύτερη ή χειρότερη συμπεριφορά ως προς τη διάβρωση εντός συγκεκριμένου περιβάλλοντος. Είναι συνετό να επιλέγονται μεταλλικά υλικά τα οποία να παρουσιάζουν ενδογενή αντοχή στις εκάστοτε διαβρωτικές συνθήκες, έτσι ώστε να αυξάνεται ο λειτουργικός χρόνος ζωής τους [30].

VOLTS: SATURATED CALOMEL HALF-CELL REFERENCE ELECTRODE



Εικόνα 14: Γαλβανική σειρά σε θαλασσινό νερό. (Τα κράματα παρουσιάζονται σύμφωνα με το δυναμικό διάβρωσης που παρουσιάζουν σε ρέον θαλασσινό νερό. Τα σημειωμένα με μαύρο κουτί κράματα σε συνθήκες κακού αερισμού ή χαμηλής ταχύτητας ροής μπορεί να εμφανίσουν δυναμικό διάβρωσης ίσο με -0,5 V) [30].

Κατά τη φάση του σχεδιασμού ο μηχανικός θα πρέπει, όπου δεν είναι δυνατή η απόλυτη συμμόρφωση με τα προαναφερθέντα κριτήρια, να πραγματοποιεί επιλογές οι οποίες θα έχουν τη μικρότερη πιθανότητα να οδηγήσουν στη διάβρωση του συστήματος. Ενδεικτικά, εάν είναι αδύνατη η αποφυγή συνδέσεων μεταξύ διαφορετικών μετάλλων, κρίνεται αναγκαίο να επιλεγθούν μέταλλα τα οποία παρουσιάζουν τη μικρότερη δυνατή διαφορά δυναμικού μεταξύ τους, μειώνοντας έτσι την ταχύτητα διάβρωσης του ανοδικότερου εκ των δύο, ενώ προτιμάται, όπου είναι δυνατό, η χρήση μη μεταλλικών υλικών, τα οποία δεν υποφέρουν σε αντίστοιχο βαθμό από φαινόμενα διάβρωσης.



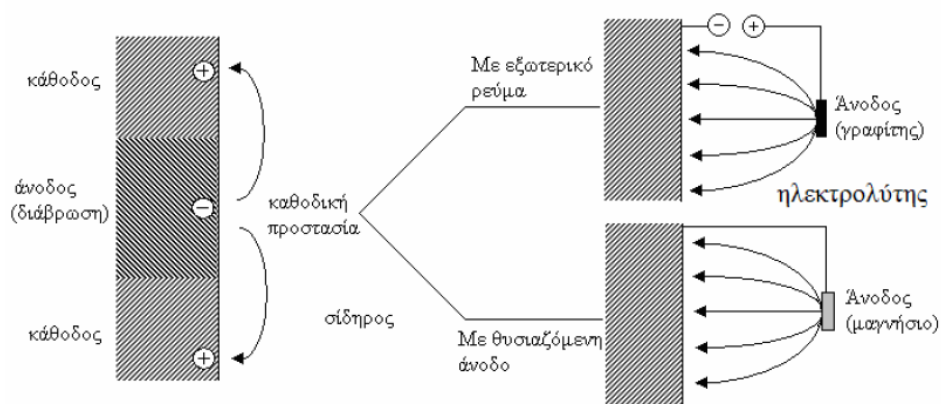
Εικόνα 15: Χρήση μονωτικού υλικού μεταξύ δυο διαφορετικών μετάλλων ελαχιστοποιεί την πιθανότητα εμφάνισης γαλβανικού στοιχείου.

Επίσης, τα σημεία συνδέσεων θα πρέπει να είναι στρογγυλεμένα και όχι γωνιώδη, ώστε να δυσχεραίνουν τη συσσώρευση ρευστών. Οι χαραγές θα πρέπει να αποφεύγονται, αλλά όπου αυτές υπάρχουν θα πρέπει να χρησιμοποιείται κατάλληλο μονωτικό μέσο για την απομόνωση τους από το διαβρωτικό περιβάλλον. Ενδείκνυται επίσης η γείωση του μηχανολογικού εξοπλισμού, έτσι ώστε να αποφεύγεται η διαρροή της κατασκευής από ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ η ροή ρευστών εντός μεταλλικών σωληνώσεων ή καναλιών θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο στρωτή, καθώς τυρβώδης ροή ρευστών αυξάνει σημαντικά την πιθανότητα εμφάνισης σπηλαιώδους διάβρωσης.

3.1.2. Ενεργή προστασία - Ενεργειακή εξισορρόπηση

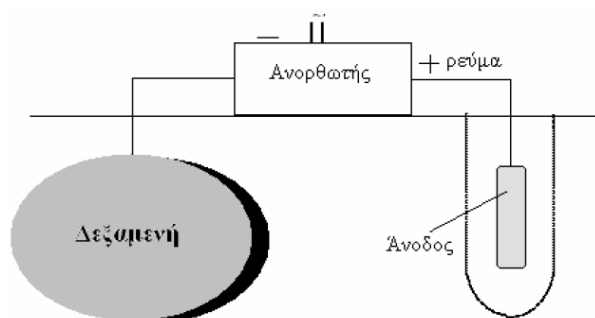
Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής για την προστασία από τη διάβρωση βασίζεται στην εξωτερική προσφορά ενέργειας στο σύστημα έτσι ώστε να εξισορροπηθεί η αρνητική ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Η μέθοδος αυτή προστασίας είναι γνωστή ως καθοδική προστασία και η κύρια αρχή της έγκειται στη μετατροπή της κατασκευής ή του στοιχείου που είναι επιθυμητό να προστατευθεί στην κάθοδο ενός ηλεκτροχημικού συστήματος, έτσι ώστε οι οξειδωτικές δράσεις να πραγματοποιούνται στην άνοδο, και το μεταλλικό υλικό να προστατεύεται από τη διάβρωση [2], [29].

Η καθοδική προστασία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μέσω σύζευξης του προστατευόμενου στοιχείου με ανοδικότερο αυτού μέταλλο, είτε μέσω εξωτερικής προσφοράς τάσης, όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 16.



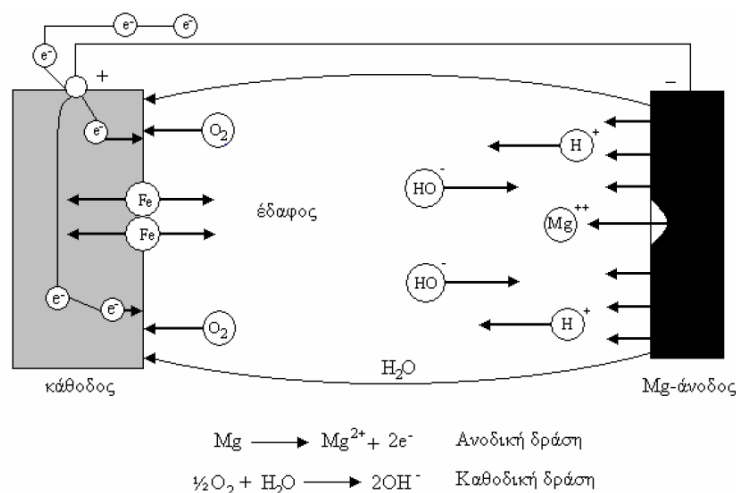
Εικόνα 16: Καθοδική προστασία μετάλλου με εξωτερικό ρεύμα και με θυσιαζόμενη άνοδο [29].

Για την προστασία μετάλλων και κραμάτων από τη διάβρωση μέσω καθοδικής προστασίας με εξωτερικό ρεύμα, η προστατευόμενη κατασκευή συνδέεται με τον αρνητικό πόλο πηγής ηλεκτρικής τάσης και το κύκλωμα κλείνει μέσω αδρανούς ηλεκτροδίου. Με τον τρόπο αυτό το μεταλλικό υλικό αποτελεί τον καθοδικό πόλο ηλεκτροχημικού κελιού, όπου πραγματοποιούνται οι αναγωγικές δράσεις.



Εικόνα 17: Καθοδική προστασία δεξαμενής με εξωτερικό ρεύμα [29].

Στην περίπτωση σύζευξης του μετάλλου με ανοδικότερο μέταλλο η προστασία έγκειται στην αυθόρμητη δημιουργία γαλβανικού στοιχείου με το προστατευόμενο στοιχείο στην κάθοδο. Οι θυσιαζόμενες άνοδοι είναι μεταλλικά στοιχεία, συνήθως κατασκευασμένα από Mg, Zn ή Al.



Εικόνα 18: Αναπαράσταση καθοδικής προστασίας σιδήρου μέσω θυσιαζόμενης ανόδου [29]

Η καθοδική προστασία μετάλλων και κραμάτων αποτελεί μια αρκετά αποτελεσματική μέθοδο προστασίας από τη διάβρωση, όμως η εφαρμογή της απαιτεί μεγάλη ακρίβεια στο σχεδιασμό και έλεγχο του συστήματος. Σε περίπτωση όπου το σύστημα ξεφύγει από τα όρια του ελέγχου, είτε λόγω κατανάλωσης της θυσιαζόμενης ανόδου είτε λόγω υπολειτουργίας ή υπερλειτουργίας των μηχανημάτων ελέγχου του δυναμικού, είναι πολύ πιθανή η αποτυχία του συστήματος προστασίας. Επίσης, κατά την εφαρμογή καθοδικής προστασίας σε συγκεκριμένα υλικά θα πρέπει οι γειτνιαζουσες μεταλλικές κατασκευές να είναι επίσης προστατευμένες, έτσι ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος διάβρωσης τους λόγω διαφυγόντων ρευμάτων.

3.1.3. Παθητική προστασία - Επέμβαση στην επιφάνεια

Η μέθοδος της παθητικής προστασίας των μεταλλικών υλικών βασίζεται στην επεξεργασία ή επικάλυψη των επιφανειών έτσι ώστε να μειώνεται το δυναμικό διάβρωσης μεταξύ του μεταλλικού υλικού και του διαβρωτικού περιβάλλοντος, καθυστερώντας έτσι τη διάβρωση. Για την εφαρμογή της παθητικής προστασίας μπορεί να εφαρμοσθούν ηλεκτροχημικές μέθοδοι, χημικές επικαλύψεις και μηχανικές ή θερμικές επικαλύψεις.

Ηλεκτροχημικές επικαλύψεις

Οι ηλεκτροχημικές επικαλύψεις περιλαμβάνουν την ανοδική οξείδωση μετάλλων και τις επιμεταλλώσεις.

Η ανοδική οξείδωση μετάλλων εφαρμόζεται σε μέταλλα τα οποία παρουσιάζουν την ιδιότητα να σχηματίζουν αυθόρμητα, κατά την έκθεσή τους στο διαβρωτικό περιβάλλον, στρώμα προστατευτικών προϊόντων διάβρωσης επί της επιφάνειάς τους. Η μέθοδος αυτή αποσκοπεί στην επιτάχυνση της δράσης σχηματισμού των παθητικών στρωμάτων, όπως και στην ελεγχόμενη ανάπτυξη τους [9], [29].

Χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου προστασίας των μετάλλων με ανοδική οξείδωση είναι η προστασία του αλουμινίου. Μέσω της μεθόδου αυτής είναι δυνατή η αύξηση του πάχους και της συνοχής του προστατευτικού οξειδίου Al_2O_3 , ενώ με περαιτέρω κατεργασία μπορεί να μεταβληθεί το χρώμα και το πορώδες του [2], [9]. Η ανοδική οξείδωση εφαρμόζεται επίσης στο τιτάνιο [31], το πυρίτιο και το μαγνήσιο [32].

Οι επιμεταλλώσεις αποτελούν έναν αρκετά αποτελεσματικό τρόπο προστασίας μετάλλων και κραμάτων από τη διάβρωση. Κατά την εφαρμογή επιμεταλλώσεων εφαρμόζεται επιφανειακά στο προστατευόμενο στοιχείο ένα στρώμα παθητικού ή λιγότερο ανοδικού μετάλλου. Με τον τρόπο αυτό το μεταλλικό στοιχείο δεν βρίσκεται σε επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον, οπότε και προστατεύεται από τη διάβρωση. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται για επιμεταλλώσεις θα πρέπει να παρουσιάζουν αρκετά υψηλή συνάφεια με το υπόστρωμα, όσον αφορά την κρυσταλλική τους δομή, έτσι ώστε να υπάρχει όσο το δυνατόν καλύτερη πρόσφυση μεταξύ των δυο υλικών. Τέτοια μέταλλα μπορεί να είναι ο χαλκός, το νικέλιο, το κάδμιο, το χρώμιο, ο χρυσός, ο άργυρος, ο κασσίτερος και ο ψευδάργυρος [2].

Χημικές επικαλύψεις

Οι χημικές επικαλύψεις βασίζονται στην επιφανειακή αντίδραση του μεταλλικού υλικού ή κράματος με κατάλληλη χημική ένωση προς σχηματισμό αλάτων ή άλλων προστατευτικών ενώσεων που παρουσιάζουν μεγάλη συνάφεια με την επιφάνεια του μετάλλου. Τέτοιου είδους επικαλύψεις περιλαμβάνουν τη φωσφάτωση, τη χημική επινικέλωση, τη χημική επιπαλαδίωση και τη χημική επιχάλκωση [29].

Μηχανικές / Θερμικές επικαλύψεις

Οι εν λόγω επικαλύψεις στοχεύουν στη δημιουργία φραγμού μεταξύ του μετάλλου ή κράματος και του διαβρωτικού περιβάλλοντος μέσω της χρήσης οργανικών ή ανόργανων επιστρώσεων.

Οι οργανικές επιστρώσεις αποτελούν το 99% των συνολικά χρησιμοποιούμενων επιστρώσεων και η προστασία που παρέχουν από τη διάβρωση συνήθως έγκειται στην αυξημένη ηλεκτρική αντίσταση που παρουσιάζουν ή ιδιαίτερες ιδιότητες ανόργανων υλικών που περιλαμβάνουν στη σύνθεσή τους. Συνήθως αποτελούνται από διαλύτες, τον πολυμερικό φορέα της βαφής, πιγμέντα και αντιδιαβρωτικές ουσίες.

Οι αντιδιαβρωτικές ουσίες μπορεί να περιλαμβάνουν λεπτά φυλλίδια κεραμικών, έτσι ώστε να παρέχεται ένα επιπλέον φυσικό όριο που να δυσχεραίνει την επαφή του διαβρωτικού περιβάλλοντος με το μεταλλικό υπόστρωμα, ή άλλες ενώσεις όπως Zn σε λεπτή διασπορά. Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν δράση όμοια με την δράση των θυσιαζόμενων ανόδων ενώ επιπρόσθετα τα πιθανώς σχηματιζόμενα

προϊόντα διάβρωσης δρουν ως ένα επιπλέον όριο μεταξύ του μεταλλικού υποστρώματος και του περιβάλλοντος [2], [33].

Οι ανόργανες επιστρώσεις προσομοιάζουν σε δομή και λειτουργικότητα τις επιμεταλλώσεις. Διαφέρουν μεταξύ τους στον τρόπο εφαρμογής τους, καθώς ενώ στην περίπτωση των επιμεταλλώσεων η διαδικασία δημιουργίας επιφανειακού στρώματος είναι ηλεκτροχημική, στην περίπτωση των ανόργανων επιστρώσεων πραγματοποιείται μέσω θερμικού ψεκασμού ή εμβάπτισης του προστατευόμενου στοιχείου σε τήγμα του επιθυμητού μετάλλου [2].

3.1.4. Επέμβαση στο διαβρωτικό περιβάλλον

Η προστασία μετάλλων και κραμάτων από τη διάβρωση μέσω επεμβάσεων στο περιβάλλον στοχεύει είτε στην απομάκρυνση των επιταχυντών της διάβρωσης είτε στην προσθήκη αναστολέων διάβρωσης.

Scavengers

Η διάβρωση των μεταλλικών υλικών μπορεί να επιβραδυνθεί εάν απομακρυνθούν επιτυχώς από το περιβάλλον λειτουργίας του μεταλλικού στοιχείου ουσίες και ενώσεις οι οποίες επιτρέπουν ή επιταχύνουν τις διαβρωτικές δράσεις. Η απομάκρυνση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της προσθήκης ουσιών στο περιβάλλον γνωστών ως scavengers [23].

Η χρήση scavengers για την προστασία από τη διάβρωση των μεταλλικών υλικών εστιάζει κυρίως στη χρήση scavengers οξυγόνου. Δεσμεύοντας το O_2 που βρίσκεται ελεύθερο στο περιβάλλον εμποδίζεται η πραγματοποίηση της αναγωγικής αντίδρασης διάβρωσης όπως αυτή παρουσιάζεται στην Εξίσωση 2, με τελικό αποτέλεσμα την σημαντική επιβράδυνση της διάβρωσης.

Οι scavengers O_2 χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη χημική και την πετρελαϊκή βιομηχανία. Σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται συνήθως το θειώδες νάτριο (Na_2SO_3) και το διοξείδιο το θείου (SO_2), ενώ για εφαρμογές σε συνθήκες αυξημένης θερμοκρασίας ενδείκνυται η χρήση υδραζίνης [34], [35].

Αναστολείς διάβρωσης

Οι αναστολείς διάβρωσης είναι χημικές ενώσεις οι οποίες στοχεύουν στην μείωση του ρυθμού διάβρωσης μετάλλων και κραμάτων. Ο συνήθης μηχανισμός δράσης των αναστολέων διάβρωσης είναι η συμπλοκοποίηση ή ο σχηματισμός σταθερών ενώσεων τους στην επιφάνεια του μετάλλου ή κράματος, δημιουργώντας ένα σταθερό προστατευτικό υμένιο. Η διάβρωση καθυστερείται λόγω της μείωσης της έντασης του καθοδικού ή του ανοδικού ρεύματος, λόγω του παρεμποδισμού της κίνησης ή διάχυσης ιόντων προς τη μεταλλική επιφάνεια και λόγω της αύξησης της ηλεκτρικής αντίστασης που παρουσιάζουν οι μεταλλικές επιφάνειες, αλλά και λόγω της κατανάλωσης ενδιάμεσων στοιχείων των αντιδράσεων διάβρωσης και της συνεπακόλουθης αποτροπής της συνέχισης των φαινομένων.

Οι αναστολές διάβρωσης μπορεί να είναι ανόργανοι ή οργανικοί, στην οποία περίπτωση διακρίνονται περαιτέρω σε ανιονικούς και κατιονικούς. Συνήθως προστίθενται στο περιβάλλον λειτουργίας των μεταλλικών στοιχείων και κατασκευών, αν και πλέον ερευνάται η προσθήκη τους σε επιστρώσεις επί των μετάλλων [36].

Ο μηχανισμός δράσης των αναστολέων όπως και κριτήρια για την επιλογή κατάλληλων σε κάθε περίπτωση αναστολέων διάβρωσης παρουσιάζονται λεπτομερώς στη βιβλιογραφία [23].

3.2. Σύγχρονες μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση

Για την προστασία των μετάλλων και των κραμάτων από τη διάβρωση εκτός από τις ήδη υπάρχουσες, παραδοσιακές, τεχνικές, επιδιώκεται και η ανάπτυξη έξυπνων, σύνθετων υλικών, τα οποία θα αντιμετωπίζουν το εν λόγω πρόβλημα με πιο αποτελεσματικό, τεχνολογικά καινοτόμο και περιβαλλοντικά φιλικότερο τρόπο.

Μια από τις αναπτυσσόμενες μεθόδους αυτές είναι και η ανάπτυξη έξυπνων επιστρώσεων, όπως οι επιστρώσεις που προτείνονται στην παρούσα διπλωματική εργασία. Οι έξυπνες επιστρώσεις διαφέρουν από τις γνωστές παθητικές επιστρώσεις καθώς παρουσιάζουν την ιδιότητα να αντιλαμβάνονται αλλαγές στο περιβάλλον και να αντιδρούν προς τις αλλαγές αυτές με συγκεκριμένο και αναμενόμενο τρόπο [37].

Οι μελετώμενες στην παρούσα διπλωματική εργασία επιστρώσεις βασίζονται στη χρήση οργανοσιλανίων, στις αυτοϊασόμενες πολυμερικές επιστρώσεις, τους αναστολές διάβρωσης, και τη χρήση πολυμερών για την απομόνωση του μετάλλου ή κράματος από το διαβρωτικό περιβάλλον.

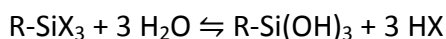
3.2.1. Επιστρώσεις οργανοσιλανίων

Για αρκετά χρόνια το χρώμιο χρησιμοποιείτο ως μέσο προστασίας του αλουμινίου και των κραμάτων του από τη διάβρωση [38]. Παρόλα αυτά, η αυξημένη τοξικότητα που παρουσιάζει προς τους οργανισμούς, η οποία επιπρόσθετα περιλαμβάνει την πιθανότητα πρόκλησης καρκινωμάτων [39], [40], έχει εντείνει την ανάγκη χρήσης διαφορετικών τρόπων προστασίας των εν λόγω υλικών από τη διάβρωση [41].

Η χρήση οργανοσιλανίων για τη σύνθεση προστατευτικών επιστρώσεων ερευνάται ήδη από τη δεκαετία του 1960. Το ενδιαφέρον για τη χρήση σιλανίων για τη σύνθεση προστατευτικών επιστρώσεων οφείλεται αφενός στις ανώτερες ιδιότητες τους σε σχέση με τις οργανικές επιστρώσεις, οι οποίες περιλαμβάνουν υψηλότερη θερμική αντοχή, καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, δυσκολότερη προσβολή από χημικές ενώσεις και υγρασία [42], [43] και αφετέρου στη δυνατότητα σύνθεσης επιστρώσεων με υψηλή συνεκτικότητα με το μεταλλικό υπόστρωμα [44]. Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι οι επιστρώσεις οργανοσιλανίων, οι οποίες συνήθως παρουσιάζουν πάχος στην υπό-μικρο κλίμακα, είναι εν γένει αρκετά λεπτότερες από

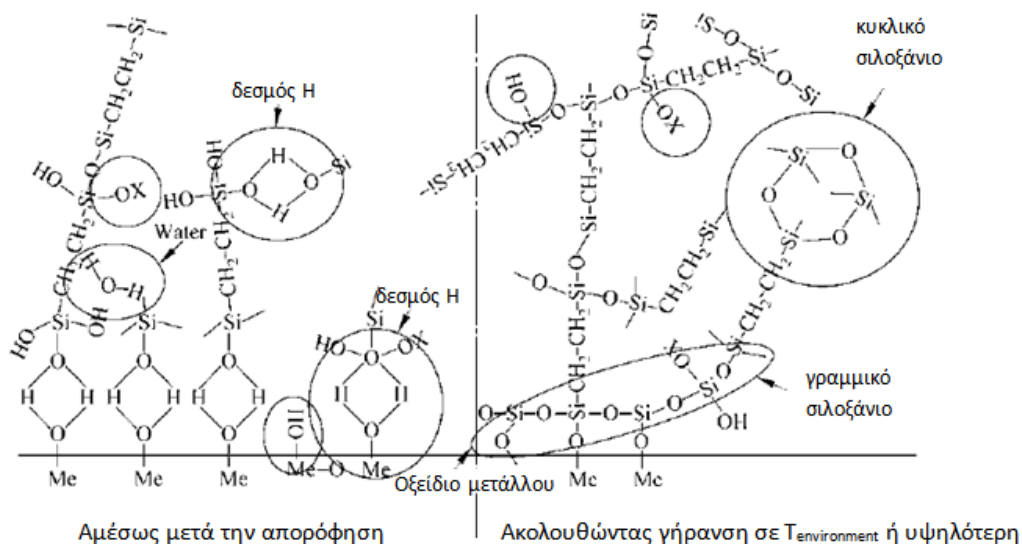
τις αντίστοιχες επιστρώσεις που παράγονται μέσω της χρήσης χρωμίου, το πάχος των οποίων συνήθως ισούται με 3 μm [45].

Τα σιλάνια έχουν το γενικό μοριακό τύπο $R - Si(O-)_3$. Για τη σύνθεση επιστρώσεων για μεταλλικά υλικά επιλέγεται συνήθως η χρήση αλκοξυσιλανίων, με γενικό μοριακό τύπο $R-SiX_3$, όπου X αλογόνο [46]. Υδρόλυση των αλκοξυσιλανίων σε αλκοολικό περιβάλλον πραγματοποιείται σύμφωνα με την Εξίσωση 4 και οδηγεί στην αντικατάσταση των αλογόνων από ομάδες $-OH$.



Εξίσωση 4: Αντίδραση υδρόλυσης αλκοξυσιλανίων. X αλογόνο, R αλκυλική ομάδα.

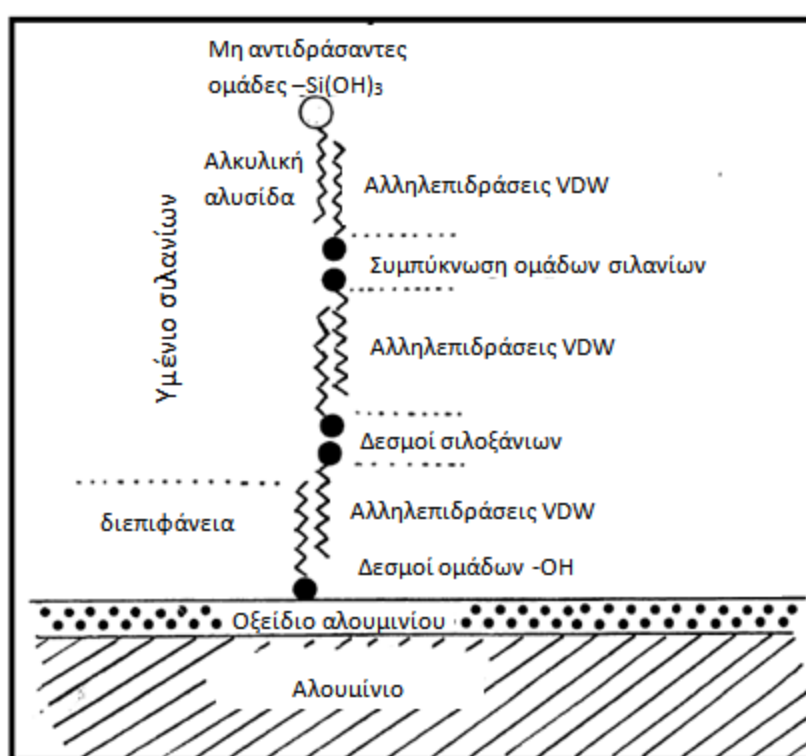
Η υψηλή συνεκτικότητα των αλκοξυσιλανίων με το μεταλλικό υπόστρωμα οφείλεται στη δυνατότητα σχηματισμού ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ του μετάλλου και του σιλανίου. Αν και η ακριβής φύση του δεσμού αυτού δεν είναι απόλυτα γνωστή, είναι γενικώς αποδεκτό ότι πραγματοποιείται αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ των υδροξειδίων της ενεργοποιημένης επιφάνειας των μετάλλων και των υδροξειδίων των υδρολυμένων αλκοξυσιλανίων [45]. Αρχικά παρατηρείται η ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ της ενεργοποιημένης μεταλλικής επιφάνειας και του υδρολυμένου σιλανίου, οι οποίοι μετά τη γήρανση της επίστρωσης μετατρέπονται σε ομοιοπολικούς δεσμούς μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης [47].



Εικόνα 19: Παρουσίαση του σχηματισμού υμενίου σιλανίων επί μεταλλικής επιφάνειας [45].

Η χρήση των σιλανίων για την σύνθεση προστατευτικών επιστρώσεων ιδιαίτερα στο αλουμίνιο και τα κράματα του έχει μελετηθεί εις βάθος [48], [49], [50]. Έχει βρεθεί

ότι τα υδρολυμένα σιλάνια αντιδρούν με την ενεργοποιημένη επιφάνεια του αλουμινίου σχηματίζοντας δεσμούς Al – O – Si και σταθεροποιώντας το αυθόρμητα σχηματιζόμενο στρώμα οξειδίου Al₂O₃, δρώντας έτσι κυρίως ως μηχανικό εμπόδιο της προσβολής της μεταλλικής επιφάνειας από το διαβρωτικό περιβάλλον. Παρόλα αυτά, η αντίδραση συμπύκνωσης μέσω της οποίας σχηματίζονται οι δεσμοί Al – O – Si είναι αντιστρεπτή σε υδατικό περιβάλλον. Για το λόγο αυτό όσο εντονότερος είναι ο υδρόφοβος χαρακτήρας των χρησιμοποιούμενων αλκοξυσιλανίων, τόσο αποτελεσματικότερη είναι η προστασία που παρέχουν, καθώς εμποδίζουν την προσέγγιση της επιφάνειας από μόρια νερού και τη συνεπακόλουθη διάσπαση των δεσμών μεταξύ των σιλανίων και του μετάλλου και την καταστροφή του προστατευτικού υμενίου [45].



Εικόνα 20: Μοντέλο σχηματισμού προστατευτικού υμενίου από σιλάνια με μακρομοριακές αλυσίδες σε υπόστρωμα αλουμινίου [51].

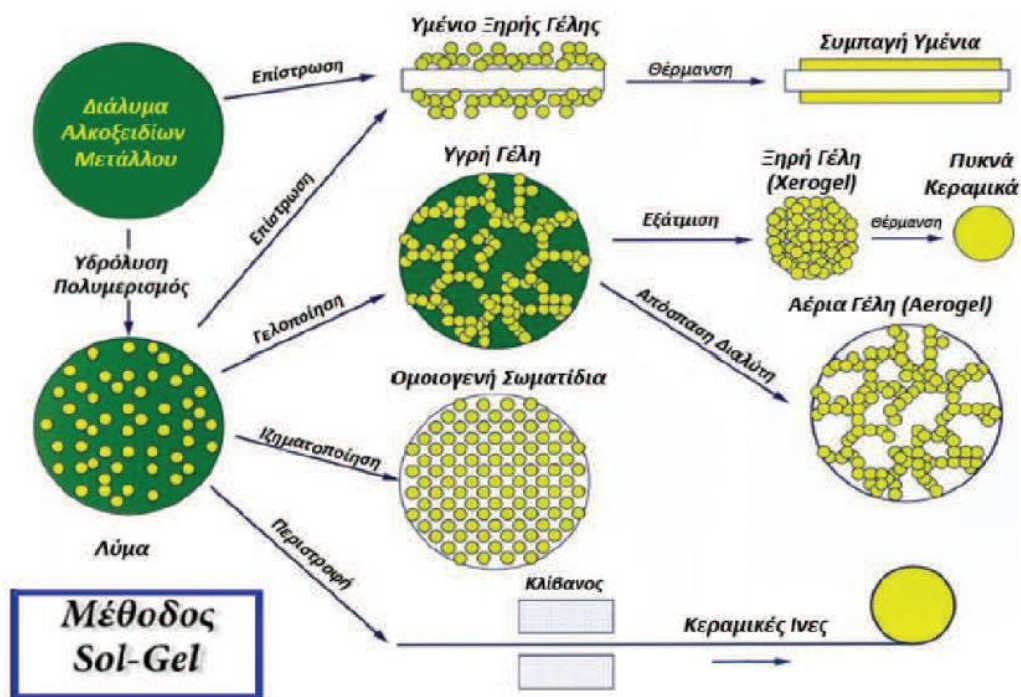
Η παρεχόμενη από υμένια σιλανίων προστασία μπορεί να αυξηθεί εάν η χαρακτηριστική ομάδα R διαθέτει αρκετά μεγάλο μήκος, δραστικές ομάδες ή άλλα χαρακτηριστικά τα οποία επιτρέπουν τη δημιουργία υμενίου με μικρότερο πορώδες. Σε έρευνα των Frignani et al. [51] εξετάστηκε η χρήση σιλανίων με αλειφατικές αλυσίδες 18 ατόμων C για τη σύνθεση προστατευτικών υμενίων για το αλουμίνιο. Βρέθηκε ότι μεταξύ των αλειφατικών αλυσίδων των σιλανίων δημιουργήθηκαν δεσμοί van der Waals οι οποίοι επέτρεψαν εν τέλει τη δημιουργία ενός ιδιαίτερα συνεκτικού υμενίου προστατευτικού υμενίου. Επιπλέον, λόγω της ευκινησίας των μακρών αλειφατικών αλυσίδων είναι δυνατή η αυθόρμητη ίαση μικρών φαινομένων φθοράς στις επιστρώσεις. Όμοια με τη χρήση σιλανίων με μακριές

αλειφατικές αλυσίδες, είναι δυνατή και η σύνθεση συνεκτικών πολυμερικών υμενίων και με άλλες χαρακτηριστικές ομάδες R, όπως αποδείχθηκε και από τους Hu et al. [52], οι οποίοι συνέθεσαν προστατευτικές επιστρώσεις χρησιμοποιώντας το κ – δωδεκατριμεθοξυσιλάνιο. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι όσο αυξάνεται ο υδρόφοβος χαρακτήρας του χρησιμοποιούμενου σιλανίου τόσο μικρότερη διαλυτότητα παρουσιάζει σε υδατικούς διαλύτες, αυξάνοντας έτσι την ανάγκη χρήσης οργανικών διαλυτών, όπως η αιθανόλη και η ακετόνη [45].

Η σύνθεση επιστρώσεων για την προστασία μετάλλων από τη διάβρωση μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω της τεχνικής λύματος – πηκτής (sol – gel).

Η τεχνική λύματος – πηκτής (sol – gel)

Η τεχνική sol – gel αποτελεί μια τεχνική παρασκευής υάλων, σκόνης κεραμικών και προηγμένων υλικών σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας. Η τεχνική αυτή βασίζεται στη μετατροπή ενός συστήματος από μια κolloειδή υγρή μορφή διεσπαρμένων σωματιδίων (λύμα, sol) σε στερεή μορφή ενός διασυνδεδεμένου δικτύου πολυμερών αλυσίδων μέσου μήκους άνω του 1 μm και πόρους διαμέτρου μικρότερης του 1 μm (πηκτή, gel).



Εικόνα 21: Συνοπτική παρουσίαση της τεχνικής sol – gel και λαμβανόμενα προϊόντα [53].

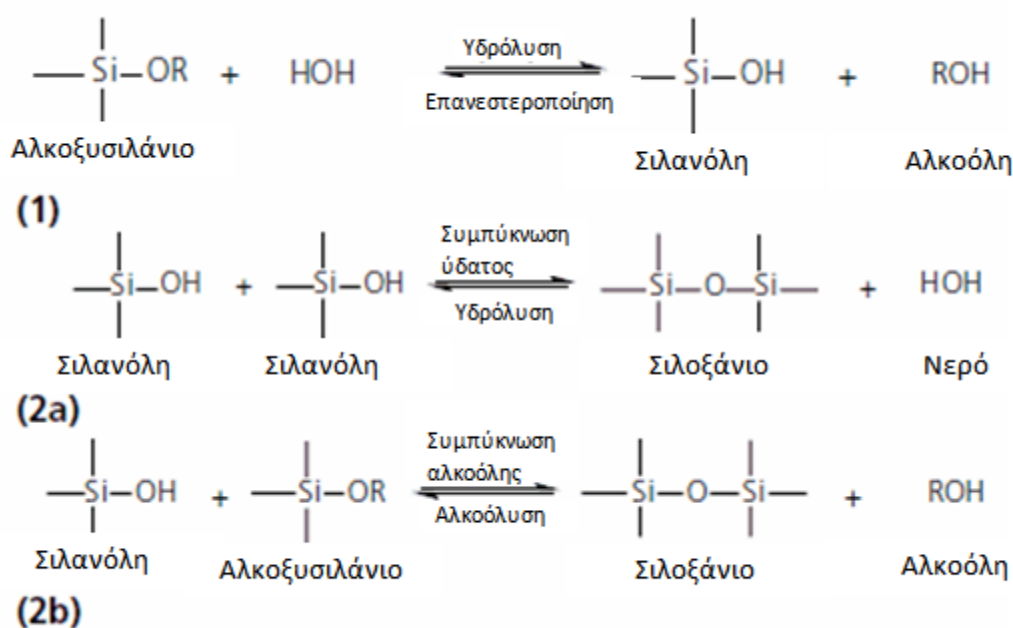
Το αρχικό στάδιο της παραγωγής κεραμικών και υάλων μέσω της τεχνικής sol – gel αφορά την παρασκευή του κolloειδούς αιωρήματος. Οι πρόδρομες ενώσεις οι οποίες συνήθως χρησιμοποιούνται είναι μέταλλα ή μεταλλοειδή στοιχεία ενωμένα με οργανικές χαρακτηριστικές ομάδες. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες πρόδρομες ενώσεις είναι τα αλκοξείδια μετάλλων, κύρια το ορθοπυριτικό

τετρααιθοξείδιο (TEOS, Si(OC₂H₅)₄) και το ορθοπυριτικό τετραμεθοξείδιο (TMOS, Si(OCH₃)₄). Επιλέγονται συνήθως τα αλκοξείδια των μετάλλων για την παρασκευή του αιωρήματος καθώς μπορούν να δώσουν εύκολα και γρήγορα αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης [54].

Ακολουθώντας την παρασκευή του αιωρήματος πραγματοποιούνται τα κύρια στάδια της τεχνικής sol – gel. Η τεχνική sol – gel χωρίζεται στα στάδια της υδρόλυσης και συμπύκνωσης, της γελοποίησης, της γήρανσης, της ξήρανσης και της θερμικής επεξεργασίας.

Υδρόλυση και συμπύκνωση

Κατά το πρώτο στάδιο, της υδρόλυσης και συμπύκνωσης, πραγματοποιείται μερική ή ολική υδρόλυση των πρόδρομων ενώσεων. Οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης παρουσιάζονται στην Εικόνα 21.



Εικόνα 22: Τυπικές αντιδράσεις της τεχνικής sol – gel. Υδρόλυση (1) και συμπύκνωση ύδατος (2a) και αλκοόλη (2b) [53].

Κατά τις αντιδράσεις υδρόλυσης πραγματοποιείται πυρηνόφιλη αντίδραση αντικατάστασης της αλκοξειδικής ομάδας (-OR) των πρόδρομων ενώσεων από ομάδες υδροξυλίου (-OH). Προτού ακόμα ολοκληρωθεί η υδρόλυση όλων των μορίων της πρόδρομης ένωσης γίνεται εκκίνηση και των αντιδράσεων συμπύκνωσης. Κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων συμπύκνωσης πραγματοποιείται αντίδραση μεταξύ των υδρολυμένων ή ενός υδρολυμένου και ενός μη υδρολυμένου μορίου πρόδρομης ένωσης προς την παραγωγή ενός ολιγομερούς και ενός μορίου νερού ή αλκοόλης [55].

Οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης επηρεάζονται σημαντικά από το pH, τη θερμοκρασία, την ύπαρξη και το είδος καταλυτών, την αναλογία μορίων H_2O / Si και τον χρόνο αντίδρασης. Στην βιβλιογραφία υπάρχει πλήθος πληροφοριών ως προς τον συγκεκριμένο τρόπο με τον οποίο κάθε μια συνθήκη επηρεάζει τις αντιδράσεις [55].

Γελοποίηση

Μέσω των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης δημιουργείται τρισδιάστατο δίκτυο πολυμερικών αλυσίδων, οδηγώντας στο δεύτερο στάδιο της τεχνικής, το στάδιο της γελοποίησης. Εντός των πόρων της γέλης εξακολουθεί να υπάρχει ποσότητα κolloειδούς αιωρήματος ενώ επίσης οι πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να μετακινηθούν έτσι ώστε να βρεθούν σε κατάλληλη απόσταση μεταξύ τους, επιτρέποντας τη δημιουργία περαιτέρω δεσμών [54].

Γήρανση

Ακολουθώντας το στάδιο της γελοποίησης, κατά το τρίτο στάδιο, της γήρανσης, πραγματοποιείται αλλαγή στις ιδιότητες και τη δομή της γέλης. Το στάδιο αυτό μπορεί να περιλαμβάνει συμπύκνωση, διάλυση και επανακαταβύθιση μονομερών και ολιγομερών.

Το τέταρτο στάδιο περιλαμβάνει την ξήρανση της γέλης. Κατά το στάδιο της ξήρανσης απομακρύνεται ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης και το εναπομείναν κolloειδές διάλυμα από τους πόρους της γέλης. Η ξήρανση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, οπότε το τελικά λαμβανόμενο προϊόν ονομάζεται ξηρογέλη, είτε σε υπερκρίσιμες συνθήκες, οπότε το λαμβανόμενο προϊόν ονομάζεται αερογέλη. Στην πρώτη περίπτωση η συρρίκνωση της γέλης λόγω τριχοειδών φαινομένων είναι σημαντική ενώ στη δεύτερη περίπτωση τα τριχοειδή φαινόμενα, οπότε και η συρρίκνωση, είναι αμελητέα. Τόσο η ξηρογέλη όσο και η αερογέλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως έχουν, καθώς λόγω του υψηλού πορώδους τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα ή καταλύτες.

Θερμική επεξεργασία

Σε περίπτωση όπου επιθυμείται η παρασκευή συμπαγών πολυμερών ακολουθεί το πέμπτο στάδιο της τεχνικής sol – gel, το στάδιο της θερμικής επεξεργασίας της γέλης. Ενώ η ξηραμένη γέλη είναι άμορφη, μετά από το στάδιο της θέρμανσης λαμβάνει κρυσταλλική δομή. Εάν είναι επιθυμητή η παρασκευή κεραμικών υλικών κατά το στάδιο της θερμικής επεξεργασίας πραγματοποιείται πυροσυσσωμάτωση [54].

3.2.2. Αυτοϊασόμενες πολυμερικές επιστρώσεις

Τα αυτοϊασόμενα υλικά αποτελούν έναν τομέα ο οποίος έχει προκαλέσει διεθνές ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Το γόητρο των υλικών αυτών έγκειται στη δυνατότητα τροποποίησης γνωστών δομών και υλικών με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε όχι μόνο να παρουσιάζουν πεπερασμένη και μοναδική στο χρόνο ζωής τους λειτουργικότητα όπως τα παραδοσιακά υλικά, αλλά να μπορούν να αντιμετωπίζουν τα συνήθη φαινόμενα φθοράς, όμοια με κάθε βιολογικό σύστημα. Αυτοϊασόμενα υλικά συναντώνται ήδη από τη Ρωμαϊκή εποχή. Αναλύσεις στη συνδετική κονία σε ρωμαϊκά τείχη επέδειξαν τη συνεχή ανάπλαση του συνδετικού υλικού [56].

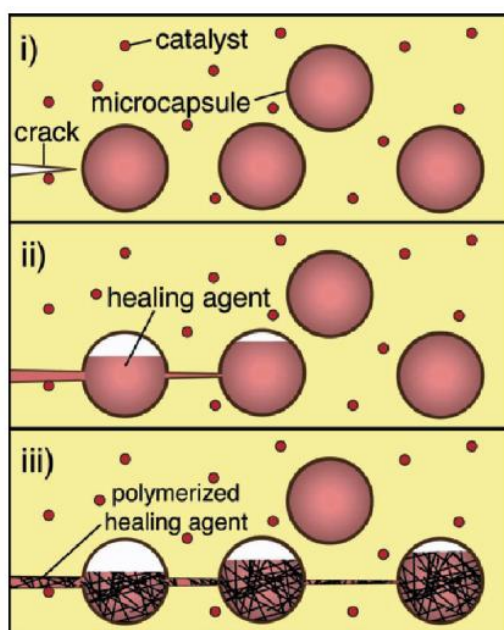
Για την παρασκευή αυτοϊασόμενων υλικών σήμερα είναι απαραίτητη η σύζευξη δυο αντιδιαμετρικά αντίθετων, κατά μια έννοια, φάσεων της ύλης. Κατά τη σύνθεση παραδοσιακών υλικών τα μόρια και άτομα είναι επιθυμητό να κατέχουν αυστηρώς καθορισμένες θέσεις, μειώνοντας όσο το δυνατόν περισσότερο τις αταξίες του υλικού. Αντίθετα, στα αυτοϊασόμενα υλικά είναι επιθυμητή η συνύπαρξη στο χώρο ή/και στο χρόνο δυο τουλάχιστον φάσεων: μια ακίνητη φάση η οποία αποτελεί τον κύριο όγκο του υλικού και μια φάση η οποία μπορεί να μετακινηθεί εντός του υλικού προς το σημείο όπου έχει εμφανισθεί η ασυνέχεια, η οποία και θα πρέπει να επισκευασθεί. Η δεύτερη φάση, η οποία παρέχει την ίαση του υλικού θα πρέπει όχι μόνο να παρουσιάζει την ικανότητα μετακίνησης εντός του όγκου του στερεού, αλλά και να είναι ικανή να συνενώσει τις δυο επιφάνειες οι οποίες έχουν απομακρυνθεί χωρίς να μετακινηθεί έπειτα περαιτέρω. Η ίαση του υλικού θα πρέπει να πραγματοποιείται αυθόρμητα ή υπό την επίδραση ενός μικρού εξωτερικού ερεθίσματος και οι αρχικές ιδιότητες του μη φθαρμένου υλικού θα πρέπει να αποκατασταθούν [57].

Ιδιαίτερη σημασία για την προστασία μετάλλων από τη διάβρωση παρουσιάζει η σύνθεση αυτοϊασόμενων πολυμερικών επιστρώσεων [58], οι οποίες αποτελούνται όχι μόνο από κάποια οργανική φάση αλλά πολύ συχνά και από κάποια ανόργανη φάση [59], [60]. Η σημασία των επιστρώσεων αυτών για την προστασία μετάλλων και κραμάτων έγκειται στην παροχή ορίου μεταξύ του διαβρωτικού περιβάλλοντος και του μεταλλικού υλικού, το οποίο, σε αντίθεση με τις συμβατικές επιστρώσεις, ακόμα και σε περίπτωση φθοράς του λόγω μηχανικής καταπόνησης ή ρωγμάτωσης μπορεί να επαναδημιουργηθεί αυθόρμητα. Με τον τρόπο αυτό η προστασία των μετάλλων από τη διάβρωση μπορεί να είναι συνεχής, ενώ παράλληλα αυξάνεται ο λειτουργικός χρόνος ζωής του χρησιμοποιούμενου επιστρώματος.

Τα αυτοϊασόμενα πολυμερικά υλικά, ανάλογα με το εάν παρουσιάζουν ενδογενή ικανότητα αυτοϊασης ή όχι, μπορούν να χωρισθούν σε ενδογενώς αυτοϊασόμενα και εξωγενώς αυτοϊασόμενα πολυμερή [61], [62], [63]. Η βιβλιογραφία βρίθει από προτάσεις εμφάνισης χαρακτήρα αυτοϊασης σε πολυμερή υλικά, τόσο ενδογενών όσο και εξωγενών.

Επιγραμματικά, όσον αφορά τα ενδογενώς αυτοϊασόμενα πολυμερή πρόκειται κυρίως για ιονομερή [64], [65], υπερμοριακά [66], [67], και ορισμένα θερμοπλαστικά [68], [69]. Σε κάθε περίπτωση, αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι τα συντιθέμενα αυτοϊασόμενα πολυμερή είτε περιλαμβάνουν στη δομή τους χημικές ομάδες οι οποίες επιτρέπουν την ίαση του υλικού μέσω κάποιας χημικής αντίδρασης, είτε περιλαμβάνουν μοριακά τμήματα τα οποία λόγω των ιδιοτήτων του πολυμερούς ως θερμοπλαστικό υλικό οδηγούν στην αυθόρμητη ίαση ασυνεχειών.

Όσον αφορά τα εξωγενή αυτοϊασόμενα πολυμερή η σύνθεση τους περιλαμβάνει την ενσωμάτωση επιπλέον της κύριας φάσεων, οι οποίες θα περιλαμβάνουν κάποιο παράγοντα, συνήθως μονομερή και εκκινητές πολυμερισμού και δεχόμενες ερέθισμα το οποίο θα προέρχεται από φθορά του υλικού θα πολυμερίζονται οδηγώντας στην αποκατάσταση της υποβάθμισης του υλικού. Τα μονομερή και οι διάφορες της κύριας φάσεις συνήθως βρίσκονται εντός νανοδοχείων μονού ή διπλού τοιχώματος. Η θραύση των νανοδοχείων ως αποτέλεσμα ρωγμάτωσης του υλικού οδηγεί στην απελευθέρωση του μονομερούς, το οποίο πολυμερίζεται επιδιορθώνοντας τη φθορά την οποία έχει υποστεί η πολυμερική επίστρωση [70], [71].



Εικόνα 23: Σχηματική αναπαράσταση της ίασης ρωγμής σε εξωγενώς αυτοϊασόμενο πολυμερές [72].

Η χρήση αυτοϊασόμενων πολυμερικών υλικών για την προστασία μετάλλων και κραμάτων από τη διάβρωση γίνεται συνήθως μέσω της ενσωμάτωσης τους σε προστατευτικές επιστρώσεις. Η ενσωμάτωση αυτή μπορεί να στοχεύει στην ανάπλαση της επίστρωσης και την επέκταση του χρόνου ζωής της για την προστασία του μετάλλου, ή στη σταθεροποίηση ή / και ανάπλαση του ίδιου του υλικού σε περίπτωση φθοράς της. Οι ιδιότητες αυτοϊασης μπορεί να εμφανίζονται

μια μόνο φορά και έπειτα ο παράγοντας που οδηγεί στη συμπεριφορά αυτή να καταναλώνεται, ή να εμφανίζονται συνεχόμενα [73].

3.2.3. Υπεραπορροφητικά πολυμερή: Παγίδες νερού (Watertraps) και παγίδες ιόντων χλωρίου (Chlorotraps)

Τα υπεραπορροφητικά πολυμερή αποτελούν ιδιαίτερα ενδιαφέρον μέσο για την απομόνωση των μεταλλικών υλικών από το διαβρωτικό περιβάλλον. Δεδομένου του ότι η επίδραση του νερού και των ιόντων χλωρίου είναι ιδιαίτερα καταστρεπτική για τα μεταλλικά υλικά, η σύνθεση πολυμερικών παγίδων νερού (watertraps) και ιόντων χλωρίου (chlorotraps) είναι μεγάλης σημασίας.

Ήδη από τη δεκαετία του 1960 είναι γνωστή η ικανότητα ορισμένων πολυμερών να απορροφούν νερό. Πρόσφατες έρευνες στοχεύουν στη σύνθεση πολυμερών τα οποία παρουσιάζουν την ικανότητα να απορροφούν μάζα νερού σημαντικά πολλαπλάσια του ξηρού τους βάρους. Τα υπεραπορροφητικά αυτά υλικά αποτελούνται από τρισδιάστατο δίκτυο πολυμερών, μερικώς σκληρυμένων, τα οποία παρουσιάζουν την ικανότητα να αυξάνουν τον όγκο τους κατά την απορρόφηση νερού. Σε έρευνα των Karatzas et al. [74] επετεύχθη η σύνθεση πολυμερικών σφαιρών οι οποίες παρουσιάζουν την ικανότητα απορρόφησης σημαντικού ποσού νερού χωρίς παράλληλη μεγάλη αύξηση του μεγέθους τους. Επιπρόσθετα, τα εν λόγω πολυμερή παρουσιάζουν την ιδιότητα εκρόφησης του νερού μετά από έκπλυση τους με οργανικό διαλύτη και την ανάκτηση της λειτουργικότητας τους.

Η ενσωμάτωση υπεραπορροφητικών πολυμερικών watertraps, οι διαστάσεις των οποίων δεν παρουσιάζουν σημαντική αυξομείωση σε επιστρώσεις μετάλλων και κραμάτων, παρέχει δυναμικά σημαντική προστασία των μεταλλικών υλικών από τη διάβρωση, καθώς αποτελεί εμπόδιο στην προσβολή τους από το διαβρωτικό περιβάλλον, ενώ δεν θέτει σε κίνδυνο τη δομική αριότητα της επίστρωσης [74].

Η σύνθεση και λειτουργία των πολυμερικών chlorotraps βασίζεται στην επιφανειακή τροποποίηση σφαιρών SiO_2 , οι οποίες έχουν συντεθεί με τη μέθοδο Stober [75]. Για την επιφανειακή τους τροποποίηση χρησιμοποιούνται σιλάνια τα οποία διαθέτουν εποξειδικό δακτύλιο, τα οποία σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με ομάδες OH^- στην επιφάνεια των σφαιρών Stober, και κατάλληλες αμίνες, οι οποίες αντιδρούν με τον εποξειδικό δακτύλιο σύμφωνα με τον $\text{S}_\text{N}2$ μηχανισμό όπως αυτός περιγράφεται στη βιβλιογραφία [47]. Οι πρωτονιομένες αμινομάδες έπειτα, λόγω θετικού φορτίου, παρουσιάζουν την ικανότητα να έλκουν τα ανιόντα Cl^- .

3.2.4. Νανοϋλικά

Σύμφωνα με τον επίσημο ορισμό των νανοϋλικών από την Ευρωπαϊκή Ένωση, τα νανοϋλικά είναι «χημικές ουσίες ή υλικά που παρασκευάζονται και χρησιμοποιούνται σε πολύ μικρή κλίμακα, ίση με 10.000 φορές μικρότερη από τη διάμετρο μιας ανθρώπινης τρίχας. Τα νανοϋλικά αναπτύσσονται έτσι ώστε να παρουσιάζουν καινοτόμα χαρακτηριστικά (όπως αυξημένη αντοχή, χημική δραστικότητα ή αγωγιμότητα) συγκρινόμενα με τα ίδια υλικά που δεν παρουσιάζουν χαρακτηριστικά νανοκλίμακας» [76]. Παρουσιάζουν διάμετρο της τάξης των 1 – 100 nm και οι βελτιωμένες ιδιότητες τους οφείλονται τόσο στην σημαντικά αυξημένη επιφάνεια που παρουσιάζουν όσο και στο ίδιο το μικρό μέγεθος τους [53]. Η χρήση των νανοϋλικών είναι ήδη αρκετά γενικευμένη, καθώς βρίσκουν εφαρμογή σε τομείς όπως η ενέργεια, οι επιστρώσεις και η ιατρική, αλλά και η αντιδιαβρωτική προστασία. Το διεθνές ερευνητικό ενδιαφέρον εστιάζει στη χρήση νανοϋλικών ή τεχνικών σύνθεσης νανοϋλικών έτσι ώστε να προκληθούν κατάλληλες μεταβολές στην επιφάνεια των μεταλλικών υλικών, παρέχοντας αυξημένη προστασία από τη διάβρωση.

Μέσω της μεθόδου της ηλεκτροαπόθεσης είναι δυνατή η σύνθεση νανοκρυσταλλικών υλικών. Δεδομένου του ότι ιδιότητες όπως η σκληρότητα και η ηλεκτρική αντίσταση ενός υλικού εξαρτώνται από το μέγεθος των κόκκων του υλικού, νανοκρυσταλλικά υλικά αναμένεται να παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές όσον αφορά αυτές τις ιδιότητες σε σχέση με συμβατικά υλικά. Καθώς τα νανοκρυσταλλικά υλικά είναι ιδιαίτερα λεπτόκοκκα, ασυνέχειες και ακαθαρσίες παρουσιάζουν σχεδόν ομοιόμορφη κατανομή στην επιφάνεια του υλικού. Κατά συνέπεια, μέταλλα και κράματα που σχηματίζουν αυθόρμητα στην επιφάνεια τους παθητικό στρώμα παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση και τη συνεπακόλουθη ρωγμάτωση [77], [78]. Ιδιαίτερα ελκυστική είναι επίσης η σύνθεση επιστρώσεων από κεραμικά νανοϋλικά, καθώς αυτά παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή στις διάφορες μορφές διάβρωσης. Κεραμικά νανοϋλικά όπως Si_2O μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις έναντι της επιμετάλλωσης με τοξικό χρώμιο [79].

Η προστασία από τη διάβρωση μέσω νανοϋλικών μπορεί επίσης να επεκταθεί μέσω της χρήσης έξυπνων πολυμερικών επιστρώσεων οι οποίες είναι δυνατό να περιλαμβάνουν ανόργανα ή οργανικά νανοσωματίδια και αναστολείς διάβρωσης. Τέτοιου είδους επιστρώσεις αντιλαμβάνονται αλλαγές στις συνθήκες του περιβάλλοντος, απελευθερώνοντας τον αναστολέα διάβρωσης. Οι έξυπνες αυτές επιστρώσεις μειώνουν το περιβαλλοντικό τους αντίκτυπο, καθώς απαιτείται μικρότερη ποσότητα διαλυτών για την παρασκευή τους, ενώ μέσω της ελεγχόμενης απελευθέρωσης του αναστολέα διάβρωσης αυξάνεται ο συνολικός χρόνος ζωής τους [77].

4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού

4.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (Fourier transform infrared spectrometry, FTIR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier αποτελεί μια ενόργανη αναλυτική τεχνική για την ταυτοποίηση οργανικών κυρίως αλλά και ορισμένων ανόργανων ενώσεων, η οποία αναπτύχθηκε για την κάλυψη της ανάγκης πραγματοποίησης ταχύτατων αναλύσεων.

Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην έκθεση του δείγματος σε ακτινοβολία πολλών διαφορετικών μηκών κύματος στην υπέρυθρη περιοχή και την ακόλουθη μέτρηση της απορροφούμενης ακτινοβολίας σε κάθε περιοχή μήκους κύματος.

Τα μόρια δεν είναι ακίνητα στο χώρο, αλλά δονούνται. Οι τρόποι δόνησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Τρόποι δονήσεων πολυατομικών μορίων.

Τρόπος δόνησης	Χαρακτηριστικά
Δόνηση τάσης	Τα μόρια κινούνται κατά μήκος του διαμοριακού δεσμού, είτε απομακρυνόμενα είτε πλησιάζοντας μεταξύ τους, προκαλώντας μεταβολές στο μήκος του δεσμού.
Δονήσεις κάμψης	Τα μόρια κινούνται με τέτοιο τρόπο ώστε να προκαλούνται αλλαγές στη γωνία του διαμοριακού δεσμού. Οι κάμψεις μπορεί να έχουν τη μορφή κλυδωνισμού (rocking), ψαλιδισμού (scissoring), σείσης (wagging) ή συστροφής (twisting).

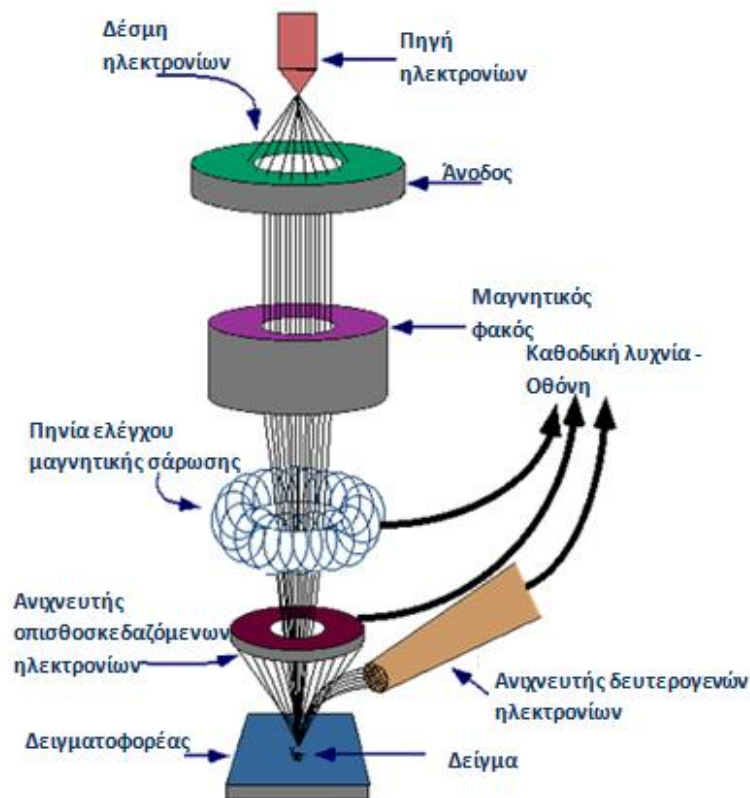
Κατά την ακτινοβολία του δείγματος τα μόρια διεγείρονται σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μεταβολές στη δόνηση τους. Απορρόφηση ακτινοβολίας μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο για ακτινοβολία έντασης τέτοιας ώστε να προκαλεί μεταβολή στη συνολική διπολική ροπή των μορίων. Συνέπεια αυτού είναι κάθε ένωση να απορροφά ακτινοβολία στην περιοχή του υπερύθρου με μοναδικό τρόπο και το εκπεμπόμενο φάσμα να αποτελεί το μοριακό της αποτύπωμα, επιτρέποντας έτσι την ταυτοποίηση της.

Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής έναντι άλλων φασματοσκοπικών αναλυτικών τεχνικών είναι η μεγάλη ταχύτητα ανάλυσης, η υψηλή ευαισθησία και η λήψη ευανάγνωστων αποτελεσμάτων, μη εμποδιζόμενα από ύπαρξη θορύβου. Επίσης, οι λαμβανόμενες μετρήσεις είναι ιδιαίτερα ακριβείς χωρίς να υπάρχει ανάγκη εξωτερικής βαθμονόμησης, ο εξοπλισμός είναι αρκετά απλός στη χρήση του και η τεχνική μη καταστρεπτική για το δείγμα [80], [81], [82].

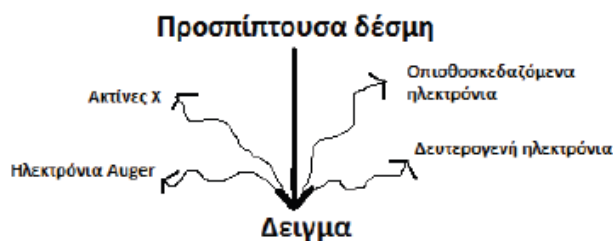
4.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning electron microscopy, SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αποτελεί μια από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές παγκοσμίως για την παρατήρηση και χαρακτηρισμό επιφανειών. Η κύρια διαφορά ενός μικροσκοπίου SEM έναντι ενός κοινού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι το γεγονός ότι η ανάλυση των επιφανειών πραγματοποιείται μέσω μιας δέσμης ηλεκτρονίων αντί για δέσμη φωτός. Η χρήση δέσμης ηλεκτρονίων δίνει τη δυνατότητα να επιτυγχάνεται μεγέθυνση έως και 50.000 x, ενώ μέσω ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου η μέγιστη μεγέθυνση που μπορεί να επιτευχθεί είναι 1.000 x. Κατά συνέπεια η διακριτική ικανότητα του οργάνου είναι πολύ υψηλή, επιτρέποντας τη λήψη εικόνων μεγάλης ευκρίνειας. Επίσης, επειδή η λειτουργία του περιλαμβάνει τη χρήση ηλεκτρομαγνητών αντί για κάτοπτρα, είναι ένα αρκετά πιο εύχρηστο όργανο από ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Η βασική αρχή λειτουργίας του έγκειται στην πρόσκρουση δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στην επιφάνεια και τη συνεπακόλουθη εκπομπή ή ανάκλαση ηλεκτρονίων και ακτίνων X. Η ανίχνευση αυτών με κατάλληλο ανιχνευτή επιτρέπει την τελική λήψη εικόνας της μορφολογίας του εξεταζόμενου δείγματος.



Εικόνα 24: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας ενός μικροσκοπίου SEM [83].



Εικόνα 25: Σχηματική απεικόνιση της πρόσπτωσης της δέσμης ηλεκτρονίων επί του δείγματος και της εκπομπής ηλεκτρονίων και ακτινοβολίας [83].

Τα εξεταζόμενα δείγματα πρέπει να είναι ηλεκτρικά αγώγιμα και για το λόγο αυτό εάν δεν παρουσιάζουν αγωγιμότητα επικαλύπτονται με λεπτό υμένιο Au. Επίσης, η κίνηση της δέσμης των ηλεκτρονίων προς το δείγμα γίνεται υπό συνθήκες κενού έτσι ώστε να μην παρεμποδίζεται η κίνηση αυτών [83], [84].

4.3. Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical impedance spectrometry, EIS)

Οι οργανικές επιστρώσεις παρέχουν προστασία των μεταλλικών υλικών από τη διάβρωση μέσω τριών μηχανισμών: δρώντας ως φυσικοχημικό εμπόδιο μεταξύ του μετάλλου και του διαβρωτικού περιβάλλοντος (barrier effect), ως ηλεκτροχημικό εμπόδιο της διάβρωσης (inhibition or cathodic protection) και μέσω των μηχανισμών πρόσφυσης με το υπόστρωμα (adhesion mechanisms). Η αποτελεσματικότητα της παρεχόμενης προστασίας μπορεί να ελεγχθεί μέσω ηλεκτροχημικών τεχνικών, οι οποίες βασίζονται στο σχηματισμό ηλεκτροχημικού κελιού όπου το ελεγχόμενο υλικό αποτελεί το ηλεκτρόδιο εργασίας και μετράται η απόκριση του κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος συνεχόμενης ή εναλλασσόμενης τάσης.

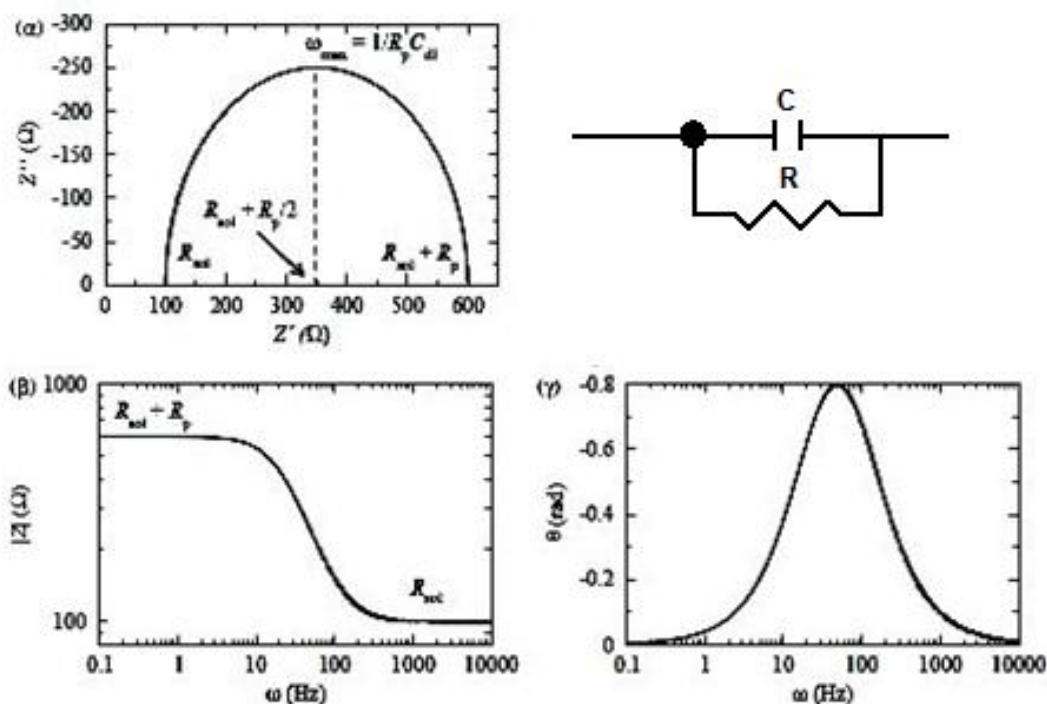
Ηλεκτροχημικές μέθοδοι που βασίζονται στην εφαρμογή εναλλασσόμενου ρεύματος δίνουν πληροφορίες για τη συμπεριφορά τόσο του μετάλλου όσο και της επιστρώσης εντός του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη τεχνική είναι η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (EIS).

Η βασική αρχή της εν λόγω τεχνικής είναι η εφαρμογή ημιτονοειδούς κύματος εναλλασσόμενου ρεύματος σε ένα σύστημα για ευρύ πεδίο συχνοτήτων και η μέτρηση της απόκρισης του στην εφαρμοζόμενη διαταραχή ως συνάρτηση της συχνότητας. Η αντίσταση του συστήματος στη διαρροή του από εναλλασσόμενο ρεύμα ονομάζεται εμπέδηση (impedance, Z). Για την διευκόλυνση της φυσικής ερμηνείας της εμπέδησης θεωρείται ότι πρόκειται για μιγαδικό αριθμό, αποτελούμενο από ένα πραγματικό, Z' ή $|Z|$, και ένα φανταστικό μέρος, Z'' ή θ , όπως παρουσιάζεται στην Εξίσωση 5.

$$Z(\omega) = |Z|(\cos\theta + j\sin\theta)$$

Εξίσωση 5: Έκφραση της εμπέδησης ως μιγαδικός αριθμός αποτελούμενος από ένα πραγματικό, $|Z|$, και ένα φανταστικό, θ , μέρος.

Εάν το σύστημα αντιστοιχισθεί με ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα αποτελούμενο από πυκνωτές και αντιστάσεις, το φανταστικό μέρος της εμπέδησης αντιπροσωπεύει τους πρώτους και το πραγματικό τις δεύτερες. Τα λαμβανόμενα αποτελέσματα από την εφαρμογή της μεθόδου EIS αναπαριστώνται στο διάγραμμα Nyquist, όπου σχεδιάζεται η μεταβολή του Z' ως συνάρτηση του Z'' , και στα διαγράμματα Bode, όπου αναπαριστάται η μεταβολή του Z' του Z'' ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης συχνότητας.



Εικόνα 26: Απεικόνιση του πραγματικού και φανταστικού μέρους της εμπέδησης (διάγραμμα Nyquist) και του πραγματικού και φανταστικού μέρους ως αντίσταση και πυκνωτής, αντίστοιχα (α). Εξάρτηση του μέτρου της εμπέδησης από τη συχνότητα (β) και εξάρτηση της φάσης της εμπέδησης από τη συχνότητα (γ) (διαγράμματα Bode) [3].

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα διαγράμματα Nyquist και Bode μπορούν να ποσοτικοποιηθούν και να κατανοηθούν ευκολότερα μέσω της αντιστοίχισης του ηλεκτροχημικού κελιού με ένα ηλεκτρικό κύκλωμα το οποίο παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά. Τα σημαντικότερα στοιχεία ενός ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 9. Με τον τρόπο αυτό γίνεται αντιστοίχιση μεταξύ φυσικοχημικών διαδικασιών και φυσικών στοιχείων, διευκολύνοντας την ερμηνεία τους. Θα πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι ένα μέσο ηλεκτροχημικό κελί μπορεί θεωρητικά να αντιστοιχεί σε άπειρα ηλεκτρικά κυκλώματα τα οποία να παρουσιάζουν τελικά την ίδια εμπέδηση αλλά διαφορετικά επιμέρους στοιχεία. Η αντιστοίχιση αυτή λοιπόν δεν είναι μια απλή και δίχως αμφιβολίες διαδικασία, αλλά συνήθως απαιτεί εμπειρία και τη χρήση κατάλληλων υπολογιστικών εργαλείων [85], [86], [87].

Πίνακας 9: Συχνότερα χρησιμοποιούμενα στοιχεία ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος [87].

Στοιχείο	Συμβολισμός	Φυσική σημασία	Εμπέδηση
Αντίσταση	R	Αντίσταση που πρέπει να ξεπεράσουν οι φορείς του ρεύματος σε μια συγκεκριμένη διαδικασία στο υλικό.	R
Πυκνωτής	C	Συγκέντρωση φορτισμένων σωματιδίων, όπως ιόντα του ηλεκτρολύτη, συνήθως λόγω έλξης τους από τη φορτισμένη επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Όταν τα φορτισμένα σωματίδια και η φορτισμένη επιφάνεια διαχωρίζονται μεταξύ τους, ακόμα και αν το πάχος του ενδιάμεσου στρώματος είναι της τάξης των \AA , τότε εμφανίζονται στο σύστημα χαρακτηριστικά πυκνωτή.	$\frac{1}{jfC}$
Πηνίο	L	Εναπόθεση ενός στρώματος στην επιφάνεια του μελετώμενου συστήματος, π.χ. παθητικό προστατευτικό στρώμα.	jfL
Στοιχείο Warburg	W	Χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση της ιδανικής, ημιάπειρης διάχυσης.	$\frac{1}{Y_o\sqrt{jf}}$
Στοιχείο σταθερής φάσης	Q	Αναπαριστά την ύπαρξη μια ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, η οποία λειτουργεί ως μη ιδανικός πυκνωτής, δεκτικότητας Y_o .	$\frac{1}{Y_o(jf)^a}$

Μέσω της μεθόδου EIS μπορεί επίσης να υπολογισθεί και η πρόσληψη νερού από μια επίστρωση. Το θεωρητικό μοντέλο πάνω στο οποίο βασίζεται η εν λόγω μέτρηση αντιμετωπίζει την επίστρωση ως ένα διηλεκτρικό υλικό, το οποίο χαρακτηρίζεται από διηλεκτρική σταθερά, ϵ . Η χωρητικότητα επίστρωσης επιφάνειας A και πάχους d μπορεί να εκφρασθεί μέσω της Εξίσωσης 5, όπου ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

$$C_{pf} = \frac{A\epsilon\epsilon_0}{d}$$

Εξίσωση 6: Χωρητικότητα επίστρωσης.

Οι συνήθειες τιμές διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ , ξηρών πολυμερικών επιστρώσεων κυμαίνονται μεταξύ 3 και 8. Αντίθετα, η διηλεκτρική σταθερά του νερού βρίσκεται μεταξύ 80,2 και 82,2. Είναι εμφανές λοιπόν ότι η διείσδυση νερού εντός μιας πολυμερικής επίστρωσης μπορεί να γίνει αντιληπτή μέσω της αύξησης της καταγραφόμενης μέσω της μεθόδου EIS χωρητικότητας, λόγω της αύξησης της διηλεκτρικής σταθεράς. Εν τέλει, η ογκομετρική περιεκτικότητα της εξεταζόμενης επίστρωσης σε νερό, έστω Φ , μπορεί να ποσοτικοποιηθεί χρησιμοποιώντας κατάλληλο μοντέλο, όπως το ευρέως χρησιμοποιούμενο μοντέλο Brasher – Kingsbury. Το συγκεκριμένο μοντέλο συσχετίζει τη μετρούμενη σε χρόνο t

χωρητικότητα, C_t , με τη χωρητικότητα της ξηρής επίστρωσης, C_o , και τη διηλεκτρική σταθερά του νερού, ϵ_w [88].

$$\Phi = \frac{K \log (C_t / C_o)}{\log (\epsilon_w)}$$

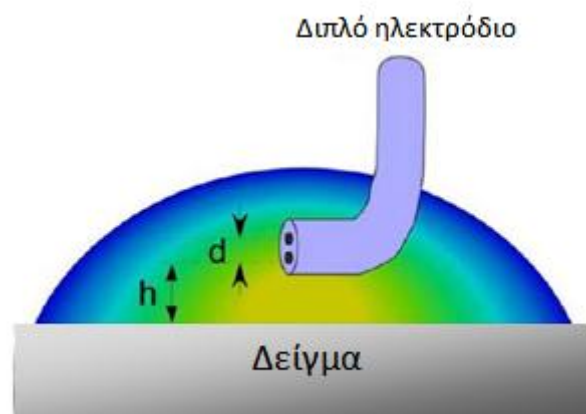
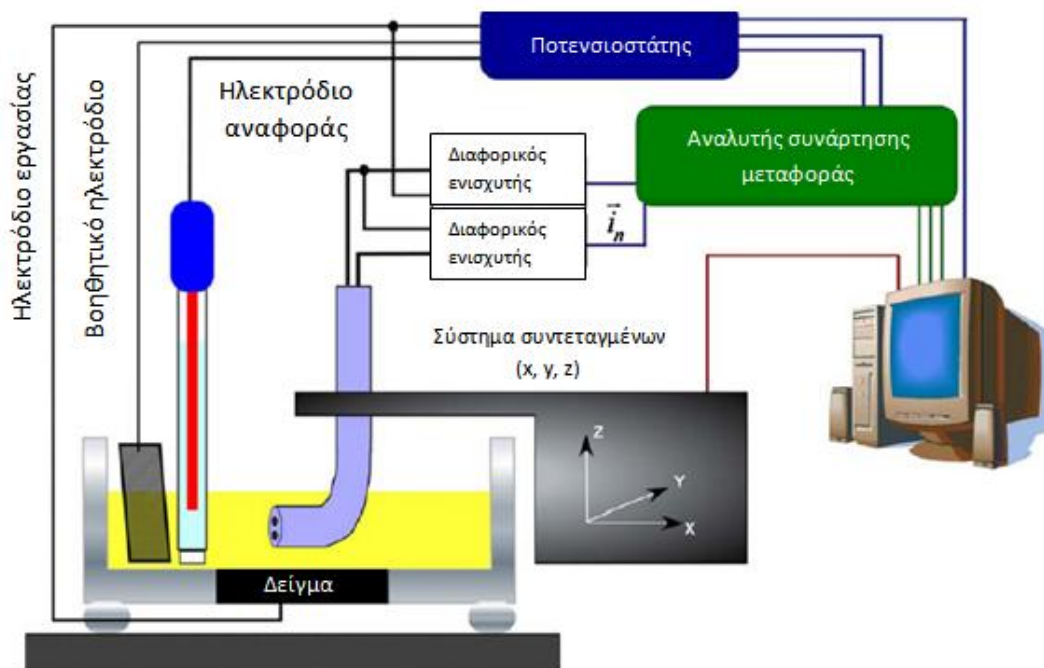
Εξίσωση 7: Μοντέλο Brasher – Kingsbury.

4.4. Τοπική φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Localized electrochemical impedance spectroscopy, LEIS)

Ηλεκτροχημικές τεχνικές μελέτης της απόκρισης ενός συστήματος εκτεθειμένο σε διαβρωτικό περιβάλλον, όπως η τεχνική EIS, είναι ιδιαίτερα εύχρηστες και αποδίδουν αποτελέσματα ταχύτατα. Παρόλα αυτά, δεν παρέχουν πληροφορίες για την εμφάνιση ή μη διάβρωσης σε συγκεκριμένα σημεία του χώρου. Αντίθετα, τοπικές ηλεκτροχημικές τεχνικές είναι ικανές να παρέχουν τέτοιου είδους πληροφορίες.

Η τοπική φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης επιτρέπει τη μελέτη τοπικών φαινομένων διάβρωσης. Σε αντίθεση με τη μέθοδο EIS η οποία παρέχει πληροφορίες για το σύστημα εξ' ολοκλήρου, η μέθοδος LEIS επιτρέπει την απομόνωση και μελέτη τοπικών ατελειών από όπου πραγματοποιείται εκκίνηση της εμφάνισης φαινομένων διάβρωσης. Ένα ακόμα πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η συμφωνία των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων με τα θεωρητικώς αναμενόμενα, κάτι που δεν ισχύει για την τεχνική EIS.

Η διαφοροποίηση της εφαρμογής της τεχνικής LEIS από την τεχνική EIS έγκειται στο γεγονός ότι στην περίπτωση εφαρμογής της πρώτης, αντί για τη χρήση ενός κοινού ηλεκτροχημικού κελιού τριών ηλεκτροδίων χρησιμοποιείται ένα ηλεκτροχημικό κελί πέντε ηλεκτροδίων. Εκτός από τα ηλεκτρόδια αναφοράς, εργασίας και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιούνται επίσης και δυο επιπλέον ηλεκτρόδια τοποθετημένα σε μικρή απόσταση μεταξύ τους και από την εξεταζόμενη επιφάνεια, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του τοπικού δυναμικού και της τοπικής πυκνότητας ρεύματος.



Εικόνα 27: (Από πάνω προς τα κάτω) Αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή της μεθόδου LEIS και μεγέθυνση των δυο ηλεκτροδίων για την μέτρηση της τοπικής εμπέδησης [89].

Η τοπική εμπέδηση, z , αποτελεί το άθροισμα της τοπικής εμπέδησης της διεπιφάνειας, z_0 , και της τοπικής ωμικής εμπέδησης, z_e . Η πρώτη αφορά τη μετρούμενη μεταβολή ρεύματος εντός της διεπιφάνειας ενώ η δεύτερη αφορά όποιες μεταβολές ρεύματος μετρώνται οι οποίες πραγματοποιούνται εντός του υπόλοιπου συστήματος, εκτός της διεπιφάνειας.

Η μέθοδος LEIS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη λεπτομερή μελέτη της υποβάθμισης οργανικών επιστρώσεων, της κινητικής ενεργοποίησης και παθητικοποίησης μεταλλικών επιφανειών, της εμφάνισης τοπικών μεταβολών της εμπέδησης επιφανειών υλικών εντός μονωτικών υλικών, για το χαρακτηρισμό κραμάτων, τη μελέτη βιολογικών υμενίων επάνω σε μεταλλικά υλικά και τη μελέτη κελιών καυσίμων [89], [90].

4.5. Τεχνική σάρωσης δονούμενου ηλεκτροδίου (Scanning vibrating electrode technique, SVET)

Από τις γνωστότερες τοπικές ηλεκτροχημικές τεχνικές, η τεχνική σάρωσης δονούμενου ηλεκτροδίου (scanning vibrating electrode technique, SVET), αναπτύχθηκε αρχικά για την παρατήρηση βιολογικών συστημάτων [91], ενώ αργότερα εξελίχθηκε, επιτρέποντας τη μελέτη τοπικών φαινομένων διάβρωσης. Σήμερα χρησιμοποιείται για τη μελέτη της αποτελεσματικότητας αναστολέων διάβρωσης, το χαρακτηρισμό ορίων κόκκων, την μελέτη της διάβρωσης και της επιφάνειας βιοϋλικών, την χωρική κατανομή του pH και ιόντων και την μη καταστρεπτική μέτρηση βιοηλεκτρικών ρευμάτων.

Η βασική αρχή της τεχνικής SVET είναι η σάρωση μιας περιοχής μικρής επιφάνειας με ένα κατάλληλα κατασκευασμένο ηλεκτρόδιο Pt, μετρώντας έτσι τη μεταβολή του δυναμικού λόγω της ύπαρξης τοπικού ρεύματος στην επιφάνεια. Η επιφάνεια καλύπτεται από μικρή ποσότητα αγώγιμου διαλύματος, εντός του οποίου πραγματοποιούνται ιοντικές κινήσεις ανάλογα με τις κινήσεις θετικά και αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων μεταξύ των ανοδικών και καθοδικών περιοχών του διαβρούμενου μεταλλικού υποστρώματος. Καθώς το ηλεκτρόδιο κινείται, καταγράφει τις μεταβολές του δυναμικού κατά μήκος της διαδρομής του. Ο τρόπος που οι μεταβολές αυτές γίνονται αντιληπτές μπορεί να κατανοηθεί εάν το ηλεκτρόδιο και η μεταλλική επιφάνεια θεωρηθούν ως οπλισμοί ενός πυκνωτή και το διάλυμα το διηλεκτρικό μέσο: η κατακόρυφη κίνηση του ηλεκτροδίου μεταβάλλει την απόσταση μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή, προκαλώντας έτσι αλλαγές στην τοπική κατανομή των φορτίων.

Εφαρμόζοντας την τεχνική SVET είναι δυνατός ο σχεδιασμός ενός χάρτη στον οποίο καταγράφονται οι περιοχές εμφάνισης ηλεκτρικού πεδίου στην εξεταζόμενη επιφάνεια, ποσοτικοποιώντας και αξιολογώντας τα τοπικά φαινόμενα διάβρωσης [92], [93], [94].

Πειραματικό μέρος

1. Περιγραφή του συστήματος

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η παρεχόμενη προστασία από τη διάβρωση σε κράμα αλουμινίου AA2024 – T3 μέσω έξυπνων επιστρώσεων. Οι επιστρώσεις αποτελούνται από στρώματα από εποξειδική σιλανιούχο ρητίνη στην οποία βρίσκονται σε διασπορά διαφορετικά, σε κάθε περίπτωση, νανοσωματίδια ή μικροσωματίδια.

Τα σωματίδια που έχουν επιλεγεί είναι πολυμερικές παγίδες νερού (watertraps), πολυμερικές παγίδες ιόντων χλωρίου (chlorotrap) και κεραμικά νανοδοχεία δημητρίου – μολυβδαινίου (CeMo) τα οποία χρησιμοποιήθηκαν είτε κενά είτε πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης 8-υδροξυκινολίνη (8-hydroxyquinoline, 8HQ). Για τη χρήση του αναστολέα διάβρωσης χρησιμοποιήθηκε επίσης ως φορέας και η εποξειδική ρητίνη.

Οι επιστρώσεις εναποτέθηκαν στο υπόστρωμα αλουμινίου AA2024 – T3 με τη μέθοδο της εμβάπτισης (dip coating).

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της υπόθεσης ότι ο συνδυασμός γνωστών αντιδιαβρωτικών παραγόντων μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό επιστρώσεων με σημαντικά βελτιωμένες προστατευτικές ιδιότητες, όπως και η διαπίστωση του εάν είναι εφικτή η σύνθεση αποτελεσματικών λεπτών πολλαπλών επιστρώσεων.

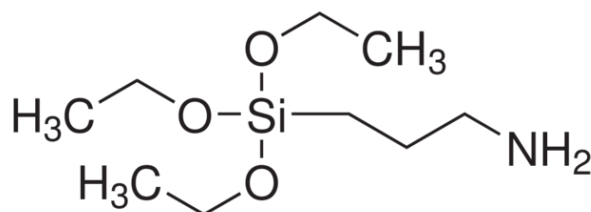
1.1. Η ρητίνη

Η χρησιμοποιούμενη ρητίνη αποτελείται από εποξείδιο, σιλάνια και κατάλληλο σκληρυντή.

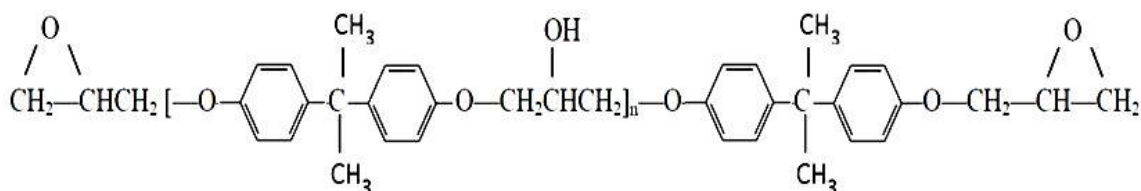
Η χρήση ρητίνης με μεγάλη περιεκτικότητα σε σιλάνιο επιλέχθηκε λόγω της ικανότητας δημιουργίας διαμοριακών δεσμών μεταξύ του σιλανίου και της επιφάνειας του μετάλλου, αυξάνοντας έτσι τη συνάφεια της ρητίνης με το υπόστρωμα, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.2.1..

Κατά τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η δημιουργία υμενίων με μεγάλη συνάφεια με το υπόστρωμα μέσω της εμβάπτισης του μεταλλικού στοιχείου στο διάλυμα των υδρολυμένων αλκοξυσιλανίων, ακολουθούμενη από θερμική επεξεργασία. Παρόλα αυτά, το συντιθέμενο από απλά αλκοξυσιλάνια υμένιο παρουσιάζει αρκετά μεγάλο πορώδες και για το λόγο αυτό η μηχανική προστασία που παρέχει έναντι της διάβρωσης μέσω του barrier effect είναι αρκετά περιορισμένη. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκε η χρήση εποξειδικής σιλανιούχου ρητίνης ως συμπολυμερές για την αύξηση της παρεχόμενης προστασίας από αυτή.

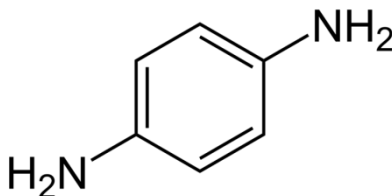
Επιλέγεται η χρήση του 3 - αμινοπροπυλτριαιθοξυσιλάνιου (3 - aminopropyltriethoxysilane), της εποξειδικής ένωσης Araldite GY 257 και της αμίνης p - φαινυλενδιαμίνης (p - phenyldiamine) ως σκληρυντή.



Εικόνα 28: 3 - αμινοπροπυλτριαιθοξυσιλάνιο (3 - aminopropyltriethoxysilane)



Εικόνα 29: Araldite GY 257



Εικόνα 30: p - φαινυλενδιαμίνη (p - phenyldiamine)

Τα υδρολυμένα μόρια σιλανίου σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με την επιφάνεια του μετάλλου και έπειτα σχηματίζονται δεσμοί με τα μόρια της εποξειδικής ρητίνης. Ακολούθως, μέσω S_N2 μηχανισμού πυρηνόφιλης προσθήκης μεταξύ εποξειδικών δακτυλίων και των αμινομάδων του σκληρυντή δημιουργούνται διασταυρώσεις πλέγματος μεταξύ των αλυσίδων [47]. Κατά τον τρόπο αυτό η παραγόμενη ρητίνη παρουσιάζει υψηλή συνάφεια με το υπόστρωμα και υψηλή συνεκτικότητα.

1.2. Watertraps – Chlorotraps

Η βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που παρέχεται από τη ρητίνη θα μπορούσε να γίνει μέσω της ενσωμάτωσης πολυμερικών παγίδων νερού και ιόντων χλωρίου.

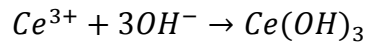
Η χρήση των watertraps στοχεύει στην αύξηση της υδροφοβικότητας της ρητίνης, αφενός μειώνοντας έτσι την πιθανότητα διάσπασης των δεσμών Al – O – Si και την συνεπακόλουθη αποκόλληση της επίστρωσης από το μεταλλικό υπόστρωμα, κάτι που θα μείωνε τη δράση της ρητίνης ως μηχανικό εμπόδιο στη διάβρωση, αφετέρου στοχεύοντας στην όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απομόνωση του προστατευόμενου κράματος AA2024 – T3 από το διαβρωτικό περιβάλλον. Η ενσωμάτωση των watertraps γίνεται στην εξωτερική στρώση της ρητίνης.

Σε ενδότερη στρώση ρητίνης γίνεται ενσωμάτωση chlorotraps. Η χρήση τους στοχεύει στη δέσμευση ιόντων Cl⁻, τα οποία είναι υπεύθυνα για την κύρια μορφή διάβρωσης στο κράμα AA2024 – T3, τη βελονοειδή διάβρωση. Για την εξήγηση του μηχανισμού της εμφάνισης βελονοειδούς διάβρωσης στο αλουμίνιο και τα κράματα του έχουν προταθεί αρκετοί μηχανισμοί. Σύμφωνα με τον ευρύτερα αποδεκτό μηχανισμό, το προστατευτικό στρώμα οξειδίου που συναντάται στην επιφάνεια του αλουμινίου και των κραμάτων του αποτελείται, εκτός από Al₂O₃, και από ινώδη AlO(OH). Η εμφάνιση βελονισμών αποδίδεται στην απορρόφηση ιόντων Cl⁻ προς την επιφάνεια και το σχηματισμό των ευδιάλυτων ενώσεων AlCl_n^{m+}. Διάλυση των ενώσεων αυτών οδηγεί στην εμφάνιση βελονισμών [95]. Μέσω της ενσωμάτωσης chlorotraps στις εξεταζόμενες στην παρούσα διπλωματική εργασία επιστρώσεις, παρέχεται ένα επιπλέον εμπόδιο της διάβρωσης του κράματος AA2024–T3.

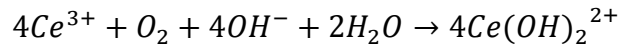
1.3. Νανοδοχεία CeMo

Η εμφάνιση φαινομένων διάβρωσης σε ένα μεταλλικό υλικό συνοδεύεται από την πραγματοποίηση αντίδρασης αναγωγής του περιβάλλοντος, όπως έχει περιγραφεί στην παράγραφο 1.2. Τόσο το κατιόν Ce³⁺ όσο και το ανιόν MoO₄²⁻ όταν βρίσκονται σε διάλυση στο περιβάλλον λειτουργίας στοιχείων από κράμα αλουμινίου AA2024 – T3 δρουν ως αναστολές διάβρωσης. Και τα δυο ιόντα δρουν καταναλώνοντας το OH⁻ που παράγεται από τις αντιδράσεις αναγωγής και σχηματίζοντας ένα δυσδιάλυτο υμένιο επάνω στην επιφάνεια του κράματος, όπου υπάρχουν διαμεταλλικές ενώσεις Al-Cu-Mg, εμποδίζοντας έτσι την εμφάνιση τοπικού γαλβανικού στοιχείου και την περαιτέρω συνέχιση της διάβρωσης [96].

Η δράση του Ce³⁺ περιγράφεται από τις εξισώσεις 8 και 9. Τα προϊόντα και των δυο αντιδράσεων σχηματίζουν ένα δυσδιάλυτο υμένιο όπου πραγματοποιούνται αντιδράσεις αναγωγής, εμποδίζοντας έτσι τη συνέχιση τους και κατ' επέκταση τη συνέχιση του φαινομένου της διάβρωσης. Οι δυο αντιδράσεις είναι μονόδρομες, με αποτέλεσμα το σχηματιζόμενο υμένιο να μπορεί να απομακρυνθεί μόνο λόγω μηχανικής καταπόνησης και όχι προσβολής από διαλύτη [96].



Εξίσωση 8: Αντίδραση κατανάλωσης προϊόντος αναγωγικής δράσης από Ce^{3+} [97].



Εξίσωση 9: Αντίδραση κατανάλωσης προϊόντος αναγωγικής δράσης από Ce^{3+} [97].

Το ιόν MoO_4^{2-} καταναλώνει το παραγόμενο OH^{-} αναγόμενο σε $Mo(IV)$ στα σημεία πραγματοποίησης των αντιδράσεων αναγωγής. Και αυτό το προϊόν είναι ιδιαίτερα δυσδιάλυτο [97].

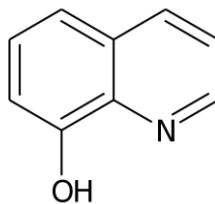
Η σύνθεση άμορφου $Ce_2(MoO_4)_3$ για τη χρήση του ως πιγμέντο σε βαφές και επιστρώσεις είναι ιδιαίτερα εύκολη, όμως στη μορφή αυτή το ιδιαίτερα ευδιάλυτο άλας καταναλώνεται γρήγορα, μειώνοντας το χρόνο αντικατάστασης της επίστρωσης. Επιπρόσθετα, η χρήση αλάτων σε τέτοια μορφή επηρεάζει αρνητικά τη συνεκτικότητα της χρησιμοποιούμενης πολυμερικής μήτρας [98]. Στον αντίποδα, κρυσταλλικές ενώσεις $Ce^{3+} - MoO_4^{2-}$ είναι πρακτικά αδιάλυτες, με αποτέλεσμα να μην είναι ικανές να προσφέρουν αντιδιαβρωτική προστασία [97]. Οι Yasaskau et al. [97] πρότειναν σε έρευνα τους τη σύνθεση άμορφων νανοσωλήνων $Ce - Mo$, τους οποίους χρησιμοποίησαν ως αναστολείς διάβρωσης του κράματος AA2024 – T3 με μεγάλη επιτυχία.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα παρουσιαστεί η σύνθεση και χρήση κεραμικών νανοδοχείων $Ce - Mo$ ως πρόσθετο στη χρησιμοποιούμενη σιλανιούχο ρητίνη. Η λειτουργία τους είναι διπλή, καθώς εκτός από τη χρήση νανοδοχείων ως αναστολείς διάβρωσης [99] θα χρησιμοποιηθούν και ως φορείς του αναστολέα 8 – υδροξυκινολίνη (8 – hydroxyquinoline, 8 - HQ).

1.4. Ο αναστολέας 8 – υδροξυκινολίνη (8 – hydroxyquinoline, 8 - HQ)

Ο χρησιμοποιούμενος αναστολέας διάβρωσης, 8 – υδροξυκινολίνη, επιλέχθηκε βάσει σχετικής έρευνας των Lamaka et al. [27].

Η 8 - HQ είναι οργανική ένωση με χημικό τύπο C_9H_7NO . Η 8 - HQ έχει ευρύ πεδίο χρήσης, το οποίο επεκτείνεται από τον τομέα της υγείας, λόγω της βακτηριοκτόνου δράσης της [100], έως τον τομέα της αντιδιαβρωτικής προστασίας, λόγω της δράσης της ως αναστολέας διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του [27].

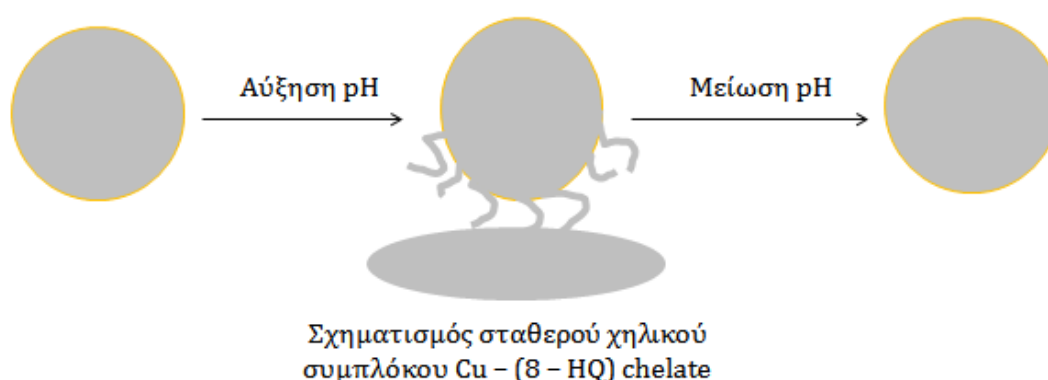


Εικόνα 31: Συντακτικός τύπος της 8 – υδροξυκινολίνης

Ο μηχανισμός αναστολής της διάβρωσης του κράματος AA2024 – T3 μέσω της χρήσης της 8 - HQ είναι διττός. Αφενός, η 8 - HQ απορροφάται από την μεταλλική επιφάνεια ανταγωνιζόμενη την απορρόφηση των ιόντων Cl^- , τα οποία είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση βελονοειδούς διάβρωσης. Αφετέρου, η 8 - HQ σχηματίζει σταθερά, δυσδιάλυτα χηλικά σύμπλοκα με το αλουμίνιο και τα κραματικά στοιχεία του, κυρίως το Cu, προστατεύοντας έτσι το υλικό από τη διάβρωση [101], [102], [103].

Σε έρευνα των Kartsonakis et al. [98] αναφέρεται ότι η απλή ενσωμάτωση του αναστολέα εντός της χρησιμοποιούμενης ρητίνης υποβαθμίζει τη συνοχή και συνεκτικότητα της επίστρωσης και τη συνάφεια της με το μεταλλικό υπόστρωμα. Απεδείχθη ότι ο εγκλεισμός του αναστολέα διάβρωσης εντός νανοδοχείων οδηγεί σε αυξημένη προστασία από τη διάβρωση, χωρίς να διακυβεύεται η δομική ακεραιότητα των επιστρώσεων.

Η απελευθέρωση του αναστολέα διάβρωσης από τα νανοδοχεία είναι ελεγχόμενη και ενεργοποιείται μέσω της εμφάνισης διάβρωσης. Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που συνοδεύουν το φαινόμενο της διάβρωσης οδηγούν σε τοπική αύξηση του pH. Η αύξηση αυτή αποτελεί το σήμα για την απελευθέρωση του αναστολέα. Η έναρξη της δράσης του αναστολέα οδηγεί στην παύση της πραγματοποίησης των αντιδράσεων αυτών, με αποτέλεσμα το τοπικό pH να μειώνεται εκ νέου, σταματώντας κατά αυτόν τον τρόπο την απελευθέρωση του αναστολέα από τα νανοδοχεία [104], [105].



Εικόνα 32: Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας ενεργοποίησης και απενεργοποίησης της απελευθέρωσης του αναστολέα διάβρωσης 8 - HQ από νανοδοχεία CeMo.

2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός κεραμικών νανοδοχείων Ce - Mo

Η σύνθεση των νανοδοχείων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο που προτείνεται στη βιβλιογραφία από τους Kartsonakis et al. [106].

2.1. Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας σύνθεσης νανοδοχείων Ce - Mo

Αρχικά πραγματοποιήθηκε σύνθεση αρνητικά φορτισμένων σφαιρών πολυστυρενίου (polystyrene, PS). Χρησιμοποιήθηκε μονομερές στυρένιο της εταιρίας Sigma – Aldrich, διπλά απεσταγμένο σε συνθήκες μειωμένης πίεσης και απαρχυντής υπερθειικό κάλιο (potassium persulfate, KPS) αναλυτικής κλίμακας της εταιρίας Sigma – Aldrich χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σε τρίλιμη φιάλη χωρητικότητας 2.000 mL, εντός λουτρού ελαίου. Χρησιμοποιείται μαγνητικός αναδευτήρας και θερμομετρο για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας του διαλύματος. Ο αντιδραστήρας φορτώνεται με 1.750 mL απεσταγμένου νερού το οποίο θερμαίνεται υπό ανάδευση μέχρι τους 90 °C. Το θερμαινόμενο σύστημα απαερώνεται με N₂, καθώς η ύπαρξη O₂ δρα ανασταλικά για την πραγματοποίηση ριζικού πολυμερισμού. Προστίθενται στο σύστημα 10 g στυρενίου και η ανάδευση συνεχίζεται προς επίτευξη καλής διασποράς του μονομερούς. 3 g KPS διαλύονται σε 50 mL απεσταγμένου νερού και το διάλυμα του απαρχυντή προστίθεται στάγδην στον αντιδραστήρα. Ο πολυμερισμός συνεχίζεται για τουλάχιστον 18 h. Μετά την πάροδο 18 h η ανάδευση διακόπτεται και το σχηματισμένο πολυμερές καταβυθίζεται. Το υπερκείμενο υγρό αποχύνεται. Οι σφαίρες PS θα χρησιμοποιηθούν ως εκμαγεία για τη σύνθεση των νανοδοχείων Ce – Mo.

Για τη σύνθεση του ανόργανου φλοιού Ce – Mo μέσω της τεχνικής sol – gel χρησιμοποιείται ακετυλακετονικό δημήτριο (III) (cerium (III) acetylacetonate, Ce(acac)₃) της εταιρίας Sigma – Aldrich και μολυβδαινικό νάτριο (sodium molybdate, Na₂MoO₄) της εταιρίας Acros Organics.

Πραγματοποιείται διασπορά 400 mL των λαμβανόμενων σφαιρών PS σε 500 mL απεσταγμένο νερό. Ακολούθως, διαλυτοποιούνται 25 g Ce(acac)₃ σε 500 mL απεσταγμένο νερό και 2,5 g Na₂MoO₄ σε 100 mL απεσταγμένο νερό. Το διάλυμα του Ce(acac)₃ προστίθεται στάγδην στο PS, το οποίο βρίσκεται υπό ανάδευση. 30 min έπειτα από την προσθήκη του πρώτου διαλύματος στο PS γίνεται στάγδην προσθήκη του διαλύματος Na₂MoO₄. Το τελικό διάλυμα αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα για 18 h τουλάχιστον.

Τα επικαλυμμένα με φλοιό Ce₂(MoO₄)₃ νανοδοχεία PS λαμβάνονται με διαδοχικές φυγοκεντρήσεις στις 10.000 rpm για 10 min και ενδιάμεσες εκπλύσεις με υπερκάρθο νερό.

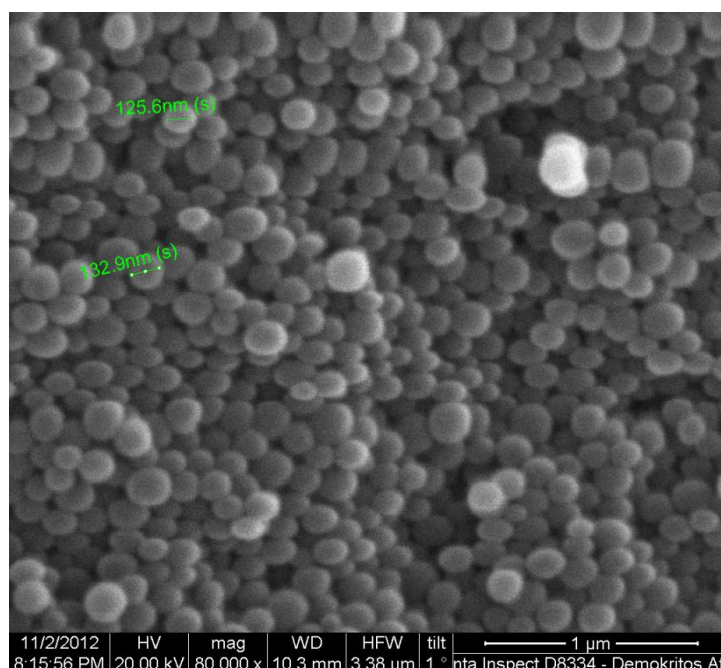
Τα λαμβανόμενα υβριδικά οργανικά – ανόργανα νανοδοχεία ξηραίνονται σε ξηραντήρα και έπειτα ο πολυμερικός πυρήνας αφαιρείται μέσω αποτέφρωσης. Για την αφαίρεση του πυρήνα τα νανοδοχεία ξηραίνονται αρχικά στην ατμόσφαιρα και έπειτα σε φούρνο για 1 h στους 60 °C. Τέλος, οδηγούνται σε φούρνο στους 550 °C για 1 h με ρυθμό θέρμανσης 10 °C / min προς αποτέφρωση του πυρήνα PS.

Η πλήρωση των νανοδοχείων με τον αναστολέα διάβρωσης γίνεται βασιζόμενη στη μέθοδο που προτείνεται στη βιβλιογραφία από τους Kartsonakis et al. [98]. Χρησιμοποιείται ο αναστολέας 8 – υδροξυκινολίνη (8 – hydroxyquinoline, 8 – HQ) της εταιρίας Sigma – Aldrich, 4 g του οποίου διαλύονται σε ακετόνη προς σχηματισμό κορεσμένου διαλύματος. 2 g νανοδοχείων Ce – Mo προστίθενται στο διάλυμα του αναστολέα και το διάλυμα αναδεύεται για 30 min. Τα πληρωμένα με τον αναστολέα νανοδοχεία λαμβάνονται μέσω φυγοκέντρησης [107].

2.2. Χαρακτηρισμός νανοδοχείων Ce – Mo

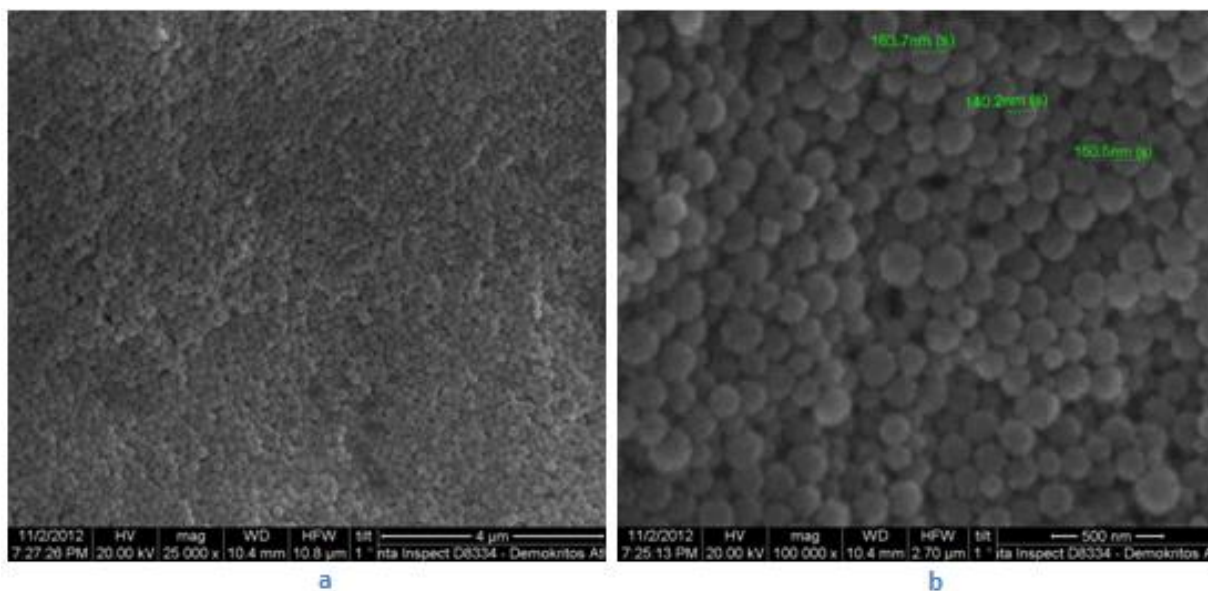
Ο χαρακτηρισμός των συντιθέμενων νανοδοχείων γίνεται με χρήση των τεχνικών SEM, EDX και FTIR.

Στην Εικόνα 33 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της SEM ανάλυσης των συντιθέμενων εκμαγείων PS, όπου παρατηρείται ότι τα συντιθέμενα νανοδοχεία έχουν μέση διάμετρο $129 \pm 3,7$ nm.

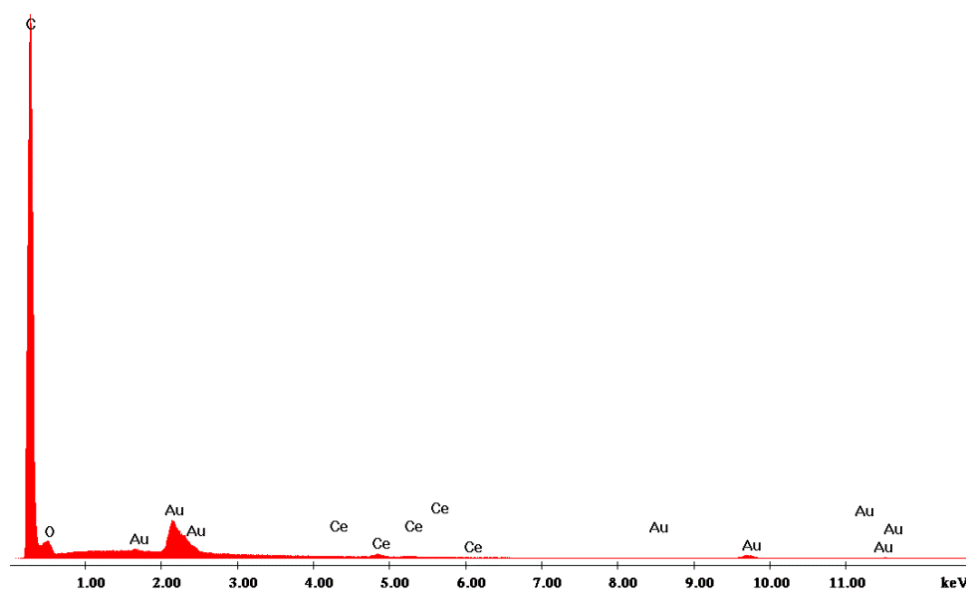


Εικόνα 33: Εικόνα SEM εκμαγείων PS.

Στην Εικόνα 34 (a, b) παρουσιάζεται ανάλυση SEM των επικαλυμμένων με φλοιό $Ce_2(MoO_4)_3$ νανοδοχείων PS, μέσης διαμέτρου $151 \pm 9,6$ nm. Πραγματοποιείται επιτυχής ταυτοποίηση των νανοδοχείων μέσω ανάλυσης EDX, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 35.

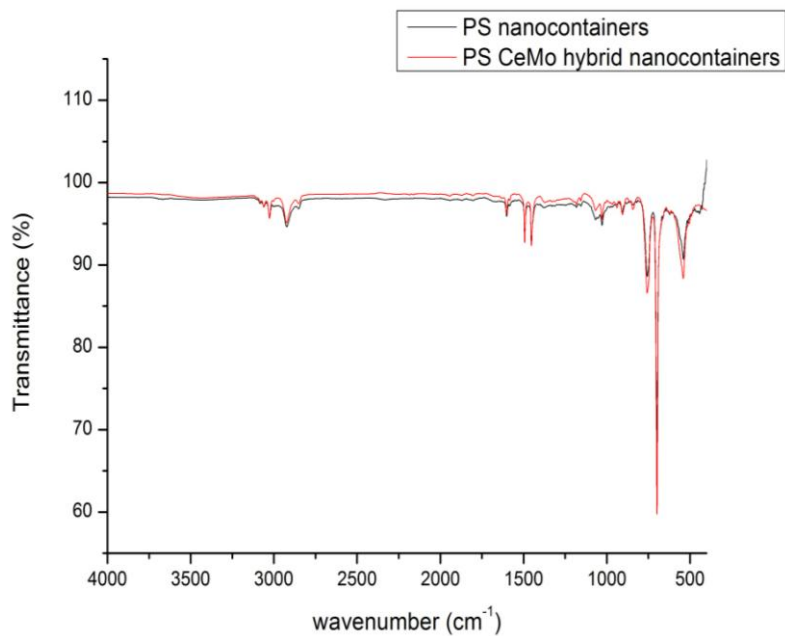


Εικόνα 34 (a, b): Αποτελέσματα ανάλυσης SEM των υβριδικών οργανικών – ανόργανων νανοδοχείων.



Εικόνα 35: Ανάλυση EDX των υβριδικών οργανικών – ανόργανων νανοδοχείων. Ταυτοποίηση της σύνθεσης του φλοιού Ce – Mo επί των εκμαγείων PS.

Πραγματοποιείται επίσης ανάλυση των νανοδοχείων μέσω της μεθόδου FTIR. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στην Εικόνα 36. Παρατηρείται ότι οι αναμενόμενες κορυφές του Ce και το Mo είναι δυσδιάκριτες, πιθανώς λόγω της χαμηλής αναλογίας τους προς το PS.



Εικόνα 36: Φάσματα FTIR για τα εκμαγεία PS και τα υβριδικά οργανικά – ανόργανα νανοδοχεία.

3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυμερικών watertraps και chlorotraps

Η σύνθεση των πολυμερικών watertraps έγινε ακολουθώντας τη μεθοδολογία που προτείνεται στη βιβλιογραφία από τους Karantzas et al. [74]. Η σύνθεση των chlorotraps βασίζεται στην επιφανειακή τροποποίηση σφαιρών οξειδίου του πυριτίου.

3.1. Σύνθεση πολυμερικών watertraps

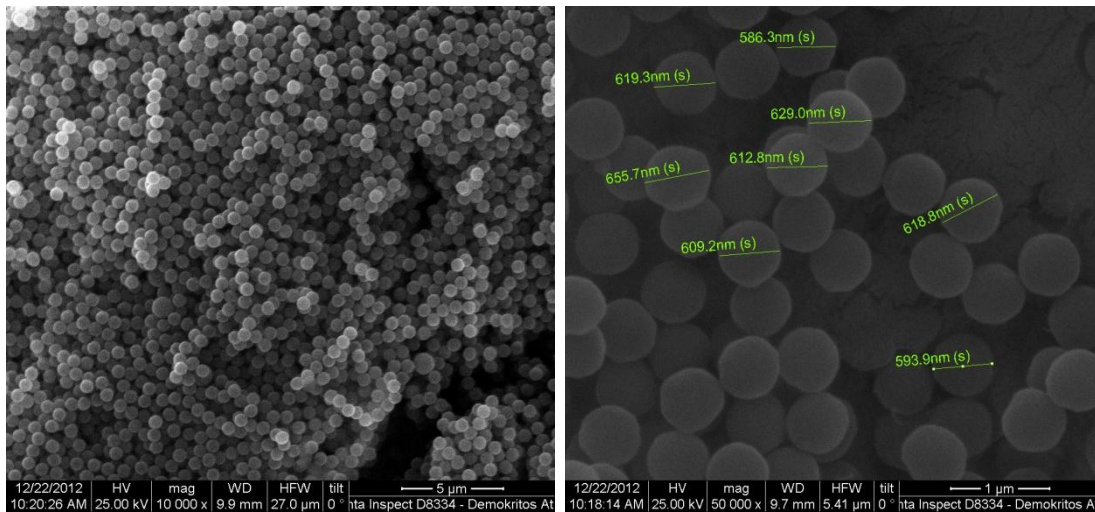
Για τη σύνθεση των πολυμερικών watertraps χρησιμοποιείται ο διαλύτης ακετονιτρίλιο (acetonitrile) της εταιρίας Sigma Aldrich, τα μονομερή μεθακρυλικό οξύ (methacrylic acid, MAA) της εταιρίας Acros Organics και διμεθακρυλικό αιθυλένιο (ethylene dimethacrylate, EGDMA) της εταιρίας Aldrich Chemistry και ο απαρχυντής 2-αζωδις-(2-μεθυπροπιονιτρίλιο) (2'-Azobis(2-methylpropionitrile), AIBN) της εταιρίας Acros Organics.

Μικροσφαίρες συμπολυμερούς MAA και EGDMA συντίθενται μέσω πολυμερισμού απόσταξης – συμπύκνωσης σε διαλύτη ακετονιτρίλιο. 32 mL MAA και 6 mL EGDMA διαλυτοποιήθηκαν σε 1.500 mL ακετονιτρίλιο σε τρίλαιμη φιάλη χωρητικότητας 1.000 mL. Με τη φιάλη συνδέεται θερμόμετρο και ψυκτήρας, και το διάλυμα αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα υπό ροή N₂. Η ανάδευση του διαλύματος των μονομερών πραγματοποιείται για 1 h στους 80 °C. 0,54 g του απαρχυντή AIBN διαλύονται σε 80 mL ακετονιτρίλιο και προστίθενται στο υπό ανάδευση αρχικό διάλυμα προς εκκίνηση του πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός πραγματοποιείται υπό τις ίδιες συνθήκες για 1 h, έπειτα από την οποία η θερμοκρασία αυξάνεται έως το σημείο ζέσης του διαλύτη, οπότε και το πολυμεριζόμενο σύστημα αφήνεται για 30 min, έως ότου επιτευχθεί απόσταξη 300 mL ακετονιτρίλιου. Το σύστημα έπειτα αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι παραγόμενες μικροσφαίρες λαμβάνονται έπειτα από διαδοχικές φυγοκεντρήσεις στις 10.000 rpm για 4 min και εκπλύσεις με ακετονιτρίλιο. Το λαμβανόμενο προϊόν ξηραίνεται υπό κενό.

Η ενεργοποίηση των μικροσφαιρών πραγματοποιείται μέσω της μετατροπής των καρβοξυλικών ομάδων στο αντίστοιχο άλας του Na. Για την επίτευξη αυτού 2 g ξηραμένων μικροσφαιρών διασπείρονται σε 100 mL απεσταγμένου νερού σε λουτρό υπερήχων μέχρι επίτευξης ομοιόμορφης διασποράς. Ακολούθως προστίθενται 0,40 g NaOH και το διάλυμα αναδεύεται για 30 min, μετά την πάροδο των οποίων πραγματοποιείται φυγοκέντρηση του διαλύματος στις 10.000 rpm για 4 min. Η λαμβανόμενη υδρογέλη εκπλένεται και διασπείρεται σε αιθανόλη και επαναφυγοκεντρείται στις 6.000 rpm για 4 min. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται 2 φορές και ακολούθως οι λαμβανόμενες παγίδες ξηραίνονται υπό κενό στους 90 °C.

3.2. Χαρακτηρισμός πολυμερικών watertraps

Οι παραγόμενες παγίδες νερού χαρακτηρίζονται με χρήση SEM.



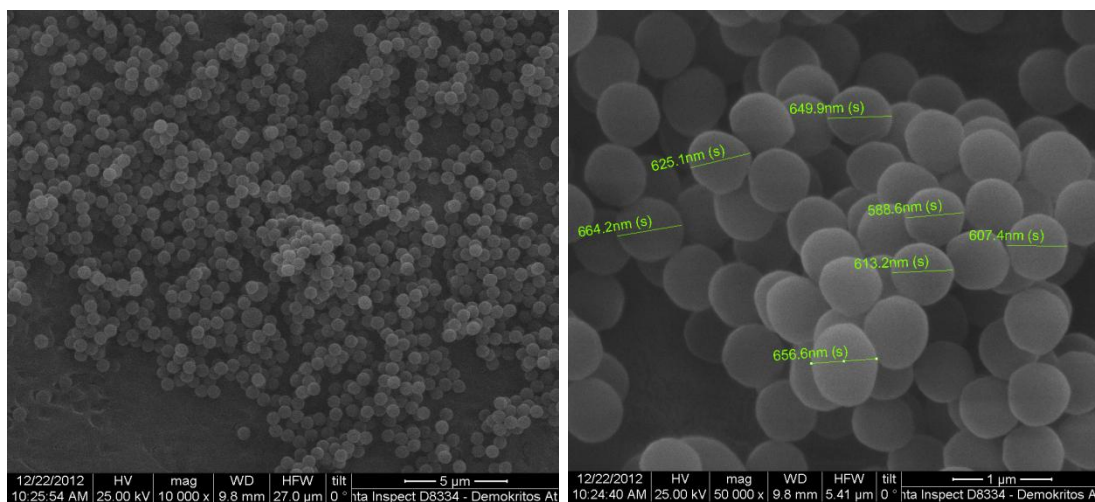
(a)

(b)

Εικόνα 37 (a, b): Εικόνες SEM μη ενεργοποιημένων πολυμερικών watertraps.

Στην Εικόνα 37 (a, b) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM των μη ενεργοποιημένων watertraps. Παρατηρείται ότι πρόκειται για σφαιρικά σωματίδια μέσης διαμέτρου $615,5 \pm 20,1$ nm.

Στην Εικόνα 38 (a, b) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της SEM ανάλυσης των ενεργοποιημένων watertraps. Οι μικροσφαίρες διατηρούν το σχήμα τους και τη δομή τους ως σκόνη αλλά παρατηρείται μικρή αύξηση της μέσης διαμέτρου τους στα $617 \pm 48,7$ nm λόγω απορρόφησης υγρασίας από την ατμόσφαιρα.



(a)

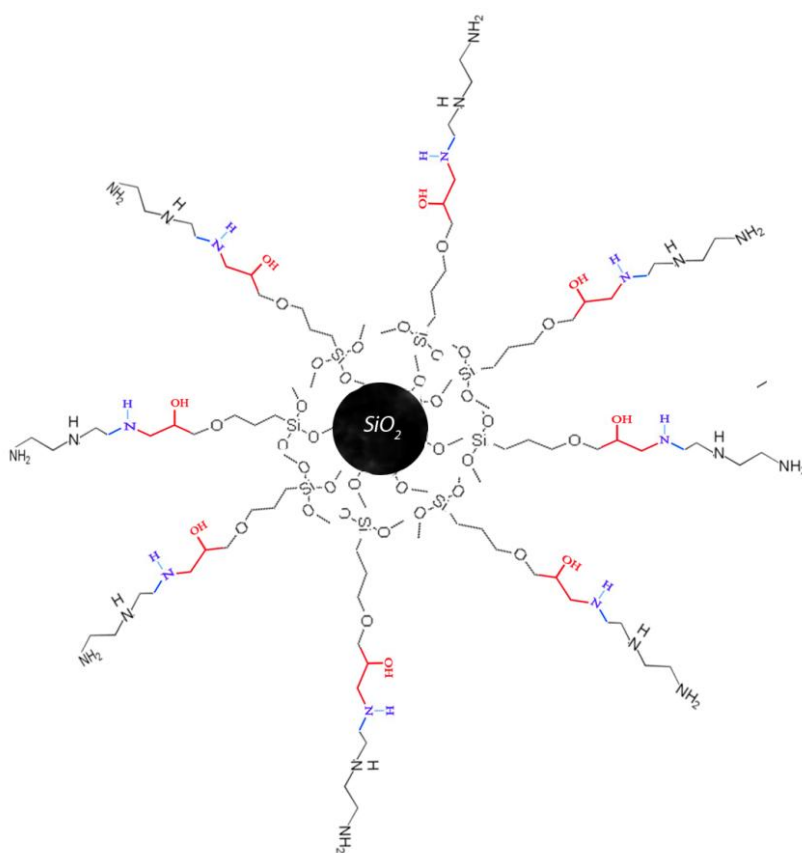
(b)

Εικόνα 38(a, b): Εικόνες SEM ενεργοποιημένων πολυμερικών watertraps.

3.3. Σύνθεση πολυμερικών chlorotraps

Για τη σύνθεση των chlorotraps χρησιμοποιούνται τα μονομερή τετρααιθοξυσιλάνιο (tetraethoxysilane), 3-γλυσιδοξυπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο (3-glycidoxypyrroltrimethoxysilane) και διαιθυλεντριαμίνη (diethylenetriamine), διάλυμα NH_4OH 32% w/w ως καταλύτης και αιθανόλη εμπορίου (ethanol commercial) ως διαλύτης.

35 mL του μονομερούς τετρααιθοξυσιλάνιο διαλύονται σε 1.500 mL αιθανόλης, στα οποία προστίθενται 35 mL διαλύματος NH_4OH . Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 24 h και έπειτα προστίθενται 10,18 mL 3-γλυκιδοξυπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 68 h και έπειτα προστίθενται 10,18 mL διαιθυλεντριαμίνης. Λαμβάνονται μικροσφαίρες οι οποίες δρουν ως chlorotraps.



Εικόνα 39: Σχηματική αναπαράσταση των χρησιμοποιούμενων chlorotraps.

4. Προετοιμασία ρητίνης

Η χρησιμοποιούμενη για τις επιστρώσεις ρητίνη προετοιμάσθηκε σύμφωνα με την προτεινόμενη στη βιβλιογραφία μέθοδο από τους Kartsonakis et al. [98]. Χρησιμοποιείται – αμινοπροπυτριαιθοξυσιλάνιο (3 – aminopropyltriethoxysilane) της εταιρίας Acros Organics και το εποξείδιο Araldite GY 257. Χρησιμοποιούνται επίσης ως διαλύτες αιθανόλη εμπορίου και ακετόνη και ως σκληρυντής η ένωση ο – φαινυλενοδιαμίνη (o-phenylenediamine) ή η ένωση ρ – φαινυλενοδιαμίνη (p – phenylenediamine), για την περίπτωση σύνθεσης επιστρώσεων με τρία ή έξι στρώματα, αντίστοιχα.

Για την κάθε είδους επίστρωση αρχικά υδρολύονται 2 g σιλανίου σε 16 mL αιθανόλη. Το διάλυμα αυτό, έστω διάλυμα Α, αφήνεται υπό ανάδευση για 1 h. Διαλυτοποιούνται επίσης 23,2 g εποξειδίου σε 50 mL αιθανόλη και 33,4 mL ακετόνη προς σχηματισμό του διαλύματος Β. Τα διαλύματα Α και Β αναμιγνύονται, σχηματίζοντας το διάλυμα Γ, το οποίο αφήνεται υπό ανάδευση. Διαλυτοποιούνται 2,46 g σκληρυντή σε 17 mL ακετόνη και το σχηματιζόμενο διάλυμα αποτελεί το διάλυμα Δ. Τα διαλύματα Γ και Δ αναμιγνύονται και παραμένουν υπό ανάδευση για 24 h καλυμμένα με φιλμ παραφίνης ώστε να εμποδιστεί η εξάτμιση των διαλυτών. Η προσθήκη των νανοδοχείων, του αναστολέα και των πολυμερικών μικροσφαιρών πραγματοποιείται 1 h πριν την επικάλυψη των δειγμάτων.

5. Σύνθεση και χαρακτηρισμός των επιστρώσεων

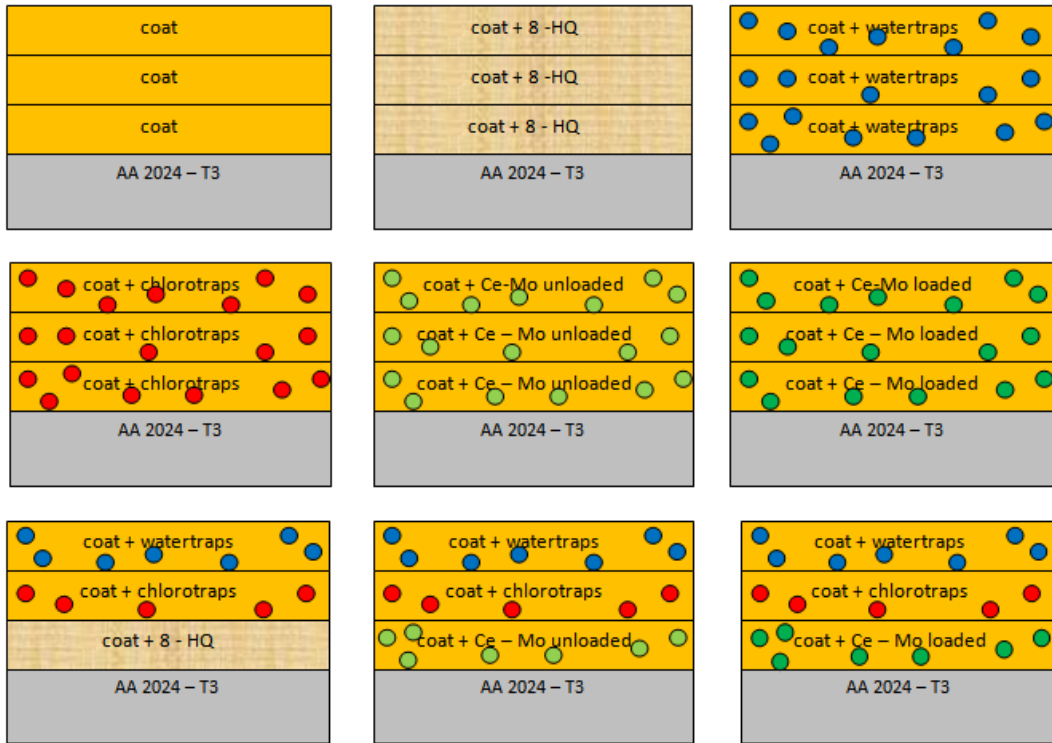
Προτού γίνουν οι πολυμερικές επιστρώσεις στην επιφάνεια των δειγμάτων του κράματος AA2024 – T3 απαιτείται καθαρισμός τους. Ο καθαρισμός πραγματοποιείται μέσω εμβάπτισης των δειγμάτων σε διάλυμα NaOH 2% w/w για 3 min στους 40 °C, έκπλυση με απεσταγμένο νερό, εμβάπτιση σε διάλυμα 4,33 M HNO₃ για 30 sec σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έκπλυση με απεσταγμένο νερό και ξήρανση στο περιβάλλον και έπειτα σε ξηραντήρα, όπως προτείνεται στη βιβλιογραφία [108].

5.1. Σύνθεση των επιστρώσεων

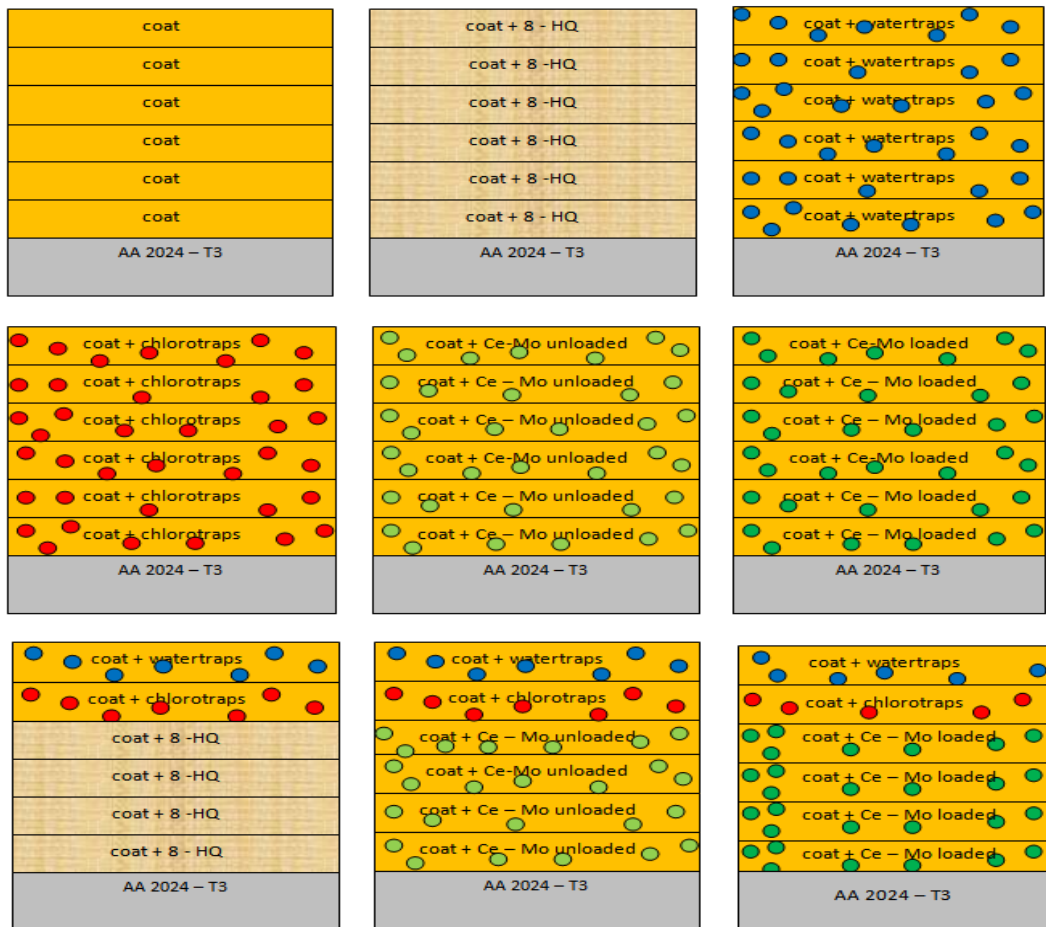
Συντίθενται δεκαοκτώ διαφορετικά, είδη πολυμερικών επιστρώσεων για την προστασία του κράματος αλουμινίου AA2024 – T3 από τη διάβρωση. Οι επιστρώσεις αποτελούνται από διαδοχικά στρώματα ρητίνης. Εννέα επιστρώσεις αποτελούνται από τρία στρώματα και εννέα από έξι. Τόσο στην περίπτωση των τριών στρωμάτων όσο και των έξι, μια από τις συντιθέμενες επιστρώσεις αποτελείται μόνο από την ρητίνη και χρησιμοποιείται ως σύστημα αναφοράς. Οι υπόλοιπες επιστρώσεις αποτελούνται από στρώματα όπου το κάθε ένα περιέχει διαφορετικά ή ίδια σωματίδια στην υπό-μικρο κλίμακα ή αναστολέα διάβρωσης. Η σύνθεση επιστρώσεων ίδιας σύστασης αλλά με διαφορετικό αριθμό εμβάπτισεων επιτρέπει τον έλεγχο της επίπτωσης του πάχους στην παρεχόμενη προστασία.

Η συγκέντρωση του χρησιμοποιούμενου αναστολέα διάβρωσης εντός της ρητίνης ισούται με 0,5 % w/w, για τα νανοδοχεία και τις παγίδες νερού με 1% w/w και για τις παγίδες ιόντων χλωρίου με 2% w/w. Οι επιστρώσεις εναποτέθηκαν στην επιφάνεια των μεταλλικών δειγμάτων με τη μέθοδο της επίστρωσης με εμβάπτιση (dip coating). Ο ρυθμός εμβάπτισης των δειγμάτων στην εκάστοτε ρητίνη και ο ρυθμός εξόδου τους είναι ίδιος και ισούται με 32 cm/min. Σε κάθε περίπτωση τα δείγματα παρέμεναν εμβαπτισμένα στη ρητίνη για 1 min. Η εναπόθεση του επόμενου στρώματος πραγματοποιείται χωρίς ενδιάμεση παύση της διαδικασίας. Ακολουθώντας τη σύνθεση των επιστρώσεων, τα δοκίμια υπόκεινται σε διαδικασία γήρανσης στους 100 °C για 96 h στην περίπτωση των επιστρώσεων με τα τρία στρώματα, ενώ οι επιστρώσεις με τα έξι στρώματα παραμένουν στους 70 °C για 96 h και στους 90 °C για 96 h.

Στις Εικόνες 40 και 41 παρουσιάζονται οι πολυμερικές επιστρώσεις που συντέθηκαν.



Εικόνα 40: Σχηματική αναπαράσταση των συντιθέμενων πολυμερικών επιστρώσεων τριών στρωμάτων.



Εικόνα 41: Σχηματική αναπαράσταση των συντιθέμενων πολυμερικών επιστρώσεων έξι στρωμάτων.

5.2. Χαρακτηρισμός των επιστρώσεων

Οι συντιθέμενες επιστρώσεις χαρακτηρίζονται αρχικά ως προς την προστασία που παρέχουν από τη διάβρωση με χρήση της μεθόδου EIS.

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιείται ο ποτενσιοστάτης Gamry FAS2 Femtostat και εφαρμόζεται ημιτονοειδής διαταραχή του δυναμικού ίση με 10 mV με συχνότητα η οποία κυμαίνεται μεταξύ των 10 kHz και των 10 mHz στην περίπτωση των επιστρώσεων τριών στρωμάτων και των 100 kHz και των 10 mHz στην περίπτωση των επιστρώσεων έξι στρωμάτων. Χρησιμοποιήθηκε συμβατικό ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων, όπου ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (saturated calomel electrode, SCE), σύρμα πλατίνας χρησιμοποιήθηκε ως το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και τμήμα του εξεταζόμενου μετάλλου επιφάνειας $3,14 \text{ cm}^2$ αποτελεί το ηλεκτρόδιο εργασίας. Τα δοκίμια εκτίθενται σε διαβρωτικό περιβάλλον ($\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 0,5 M) και πραγματοποιούνται μετρήσεις για 1 h, 24 h (1 d), 72 h (3 d), 144 h (6 d), 216 h (9 d), 288 h (12 d) και 720 h (30 d) έκθεσης.

Ακολούθως και ανάλογα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων με τη μέθοδο EIS πραγματοποιείται επιλογή των επιστρώσεων οι οποίες επέδειξαν την καλύτερη προστασία από τη διάβρωση και ελέγχεται το πάχος και η μορφολογία τους μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

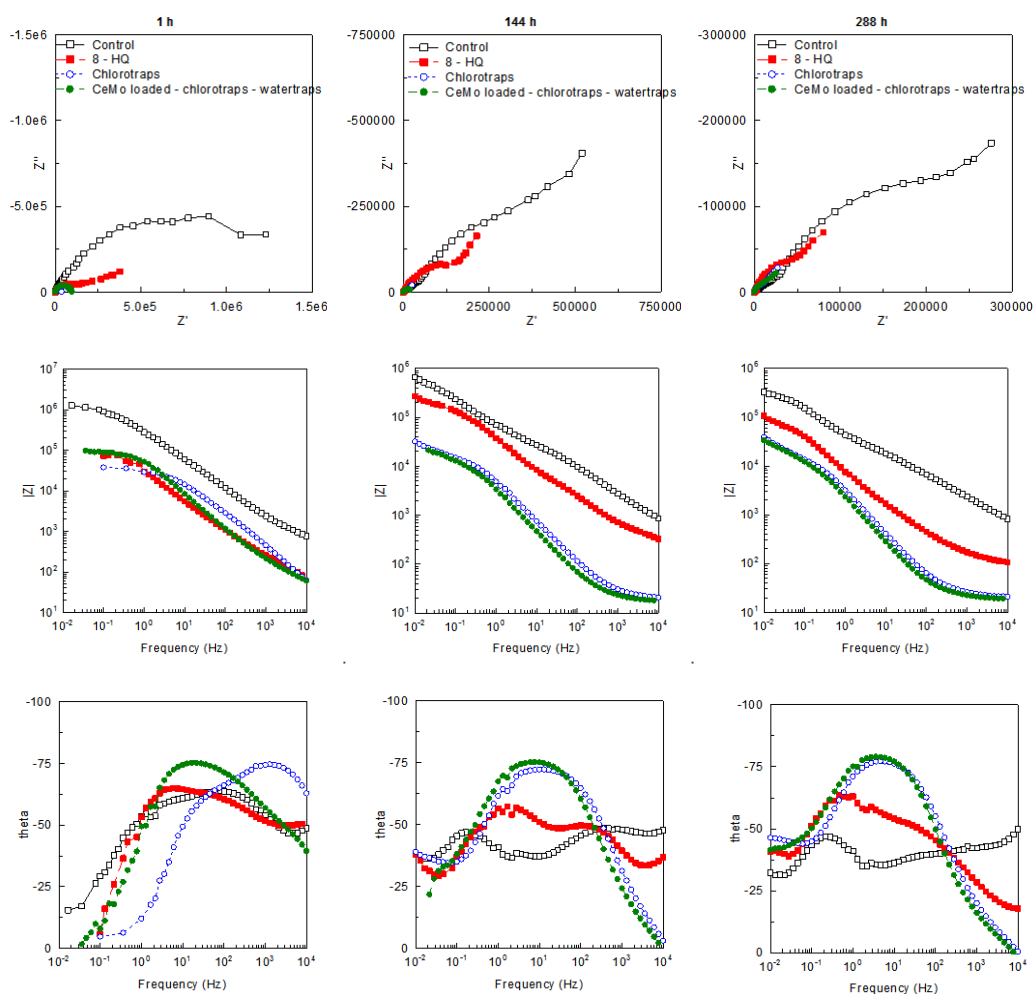
Επίσης, ελέγχεται ο χώρος και ο χρόνος εκκίνησης των φαινομένων διάβρωσης και σχηματίζεται χάρτης αγωγιμότητας για την επίστρωση ρητίνης και την επίστρωση ρητίνης – πληρωμένων νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps, έτσι ώστε να αναλυθεί ο μηχανισμός δράσης της πολλαπλής επίστρωσης και ο χρόνος ανταπόκρισης των πρόσθετων. Για την πραγματοποίηση των εν λόγω μετρήσεων εφαρμόζεται η μέθοδος LEIS, για την οποία χρησιμοποιείται το όργανο LEIS 370 της εταιρείας Uniscan Instruments. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο SCE και ως διπλό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο με άκρη Pt. Ως βοηθητικά ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται δυο πλέγματα Pt μεγάλης επιφάνειας, τοποθετημένα συμμετρικά εντός του κελιού. Δημιουργείται τεχνητή χαραγή στα δοκίμια τα οποία εκτίθενται σε διαβρωτικό περιβάλλον ($\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 0.005 M) για 24 h.

5.2.1. Χαρακτηρισμός των επιστρώσεων τριών στρωμάτων

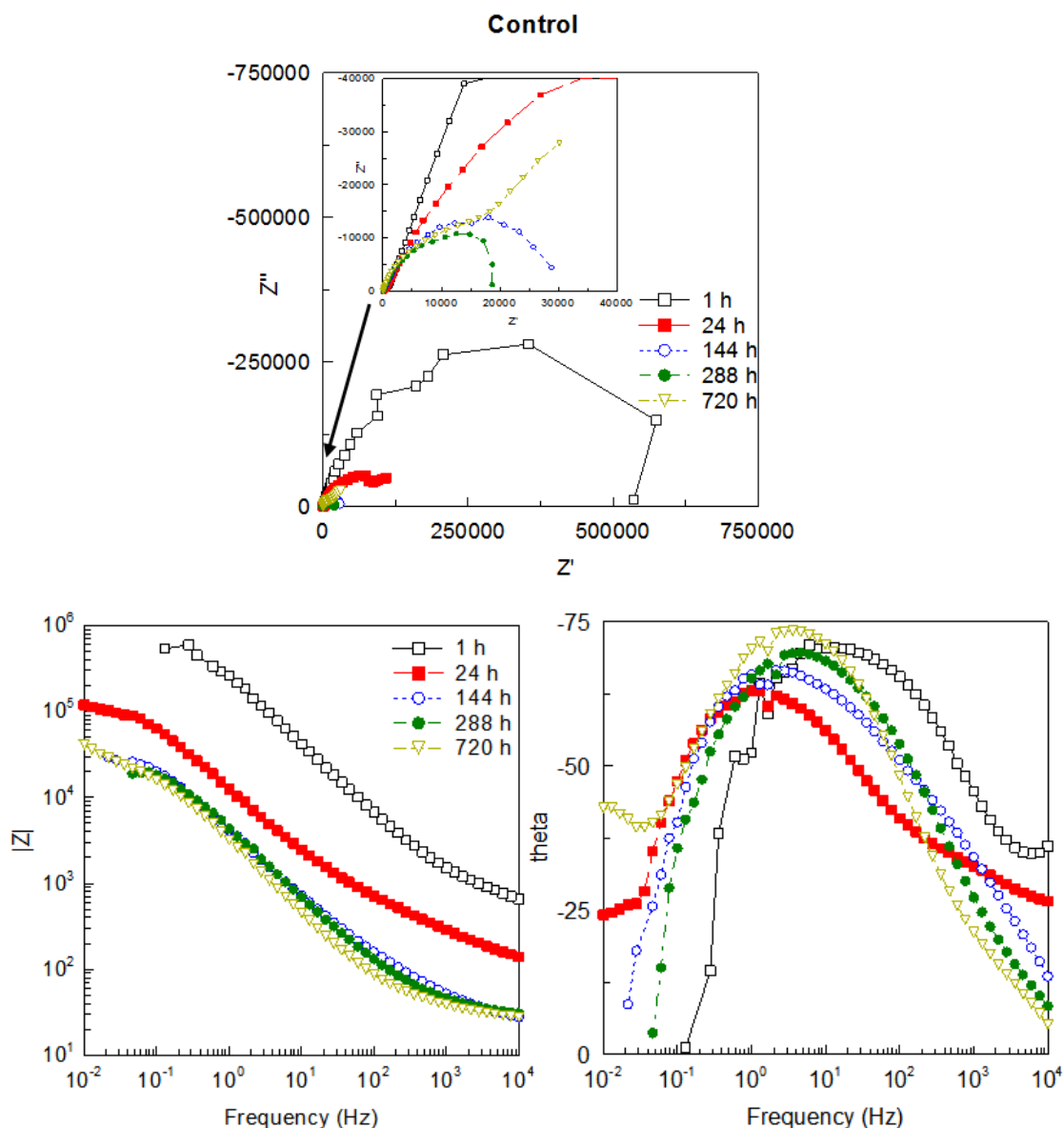
Κατά το σχεδιασμό και σύνθεση επιστρώσεων μετάλλων επιδιώκεται εν γένει η επίτευξη όσο το δυνατόν μικρότερου πάχους, έτσι ώστε να μην αυξάνεται υπέρμετρα ο κίνδυνος αποκόλλησης από το υπόστρωμα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι τα βιομηχανικά εφαρμοζόμενα συστήματα προστασίας του αλουμινίου παρουσιάζουν μέσο πάχος ίσο με 3 μm . Παρά το μικρό πάχος των επιστρώσεων όμως δεν πρέπει να αμελείται και ο αρχικός λόγος σύνθεσής τους, ο οποίος στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι η προστασία από τη διάβρωση. Αρχικά λοιπόν ελέγχεται η αποτελεσματικότητα των συντιθέμενων επιστρώσεων τριών στρωμάτων.

5.2.1.1. Χρονική εξέλιξη της εμπέδησης: Αποτελέσματα μελέτης EIS

Οι πραγματοποιούμενες μετρήσεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η καλύτερη προστασία, όπου σημειώνεται η υψηλότερη εμπέδηση, εντοπίζεται για τις επιστρώσεις ρητίνης – 8 - HQ και τις πολλαπλές επιστρώσεις νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζουν και οι επιστρώσεις ρητίνης – chlorotraps. Για το λόγο αυτό η ακόλουθη ανάλυση θα επικεντρωθεί στις συγκεκριμένες τέσσερις επιστρώσεις.



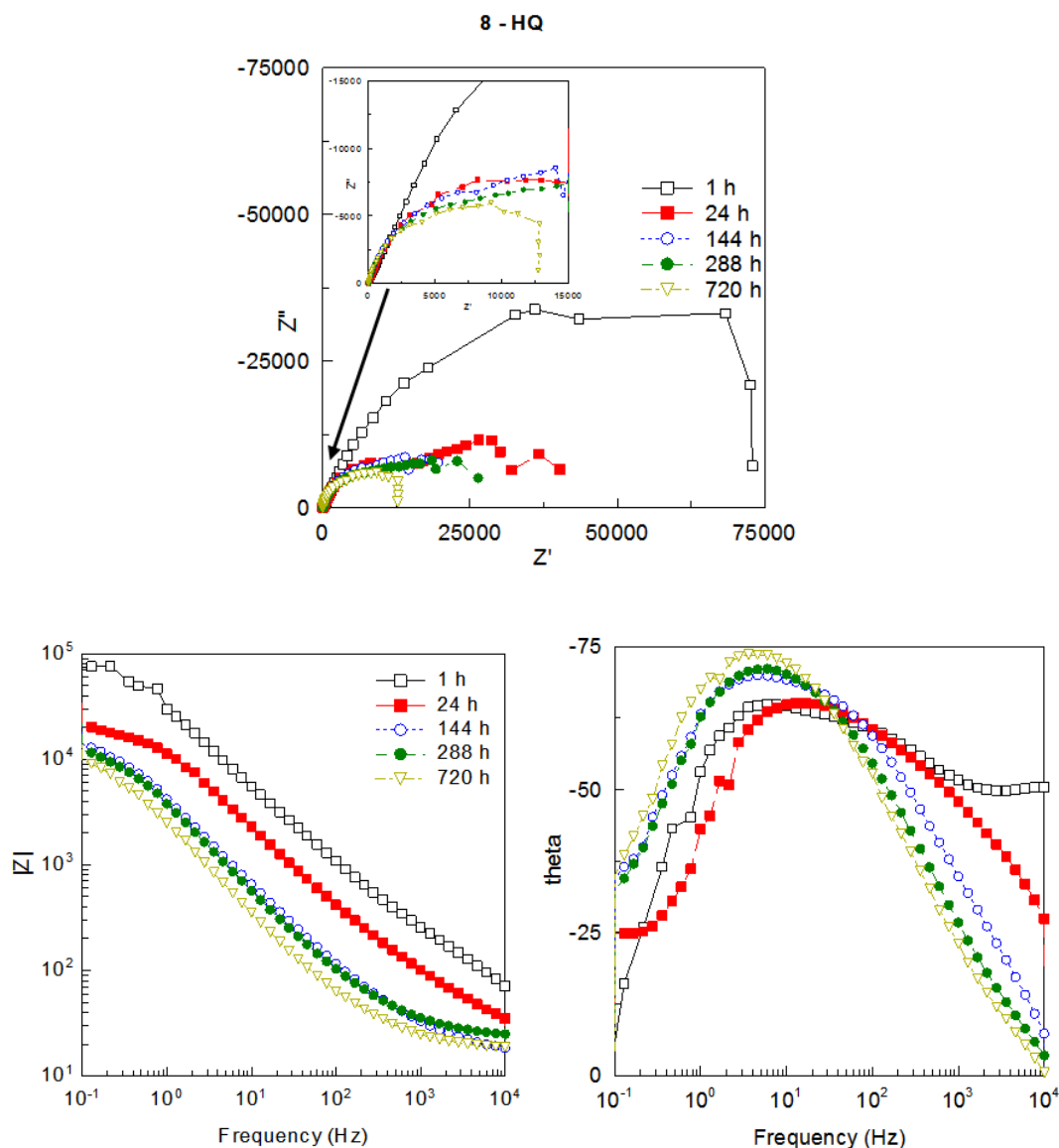
Εικόνα 42: Χρονική εξέλιξη επιστρώσεων ρητίνης, ρητίνης – 8 - HQ, ρητίνης – chlorotraps, πληρωμένα νανοδοχεία – chlorotraps – watertraps. Διαγράμματα Nyquist και Bode για 1 h, 144 h, 288 h.



Εικόνα 43: Διαγράμματα Nyquist και Bode για την επίστρωση ρητίνης.

Παρατηρώντας τα λαμβανόμενα αποτελέσματα είναι εμφανές ότι η προστασία που παρέχεται από τη ρητίνη εποξειδίου – σιλανίου μειώνεται σημαντικά ήδη από την πρώτη ημέρα έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον ενώ εξακολουθεί να μειώνεται, με χαμηλότερο ρυθμό, μέχρι και για 288 h (6 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Η εμπέδηση παραμένει σε σταθερό επίπεδο ακόμα και μετά από 720 h (30 d) εμφάνισης του δοκιμίου στο υδατικό διάλυμα NaCl. Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι η σταθεροποίηση αυτή οφείλεται στην απορρόφηση ηλεκτρολύτη από τη ρητίνη και τη συνεπακόλουθη διόγκωσή της, εμποδίζοντας τη μετέπειτα προσβολή του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον [109]. Παρόλα αυτά, θα πρέπει να σημειωθεί ότι έχει αποδειχθεί ότι η διάβρωση τελικά δεν αποτρέπεται, όπως εξάλλου υποδεικνύει και η εμφάνιση χρονικής σταθεράς στην περιοχή των μέσων συχνοτήτων [109], και ο σχηματισμός προϊόντων διάβρωσης επάνω στην

επιφάνεια του μετάλλου τελικά οδηγεί σε απότομη αστοχία της επίστρωσης, περιορίζοντας τελικά το λειτουργικό χρόνο ζωής της [110].

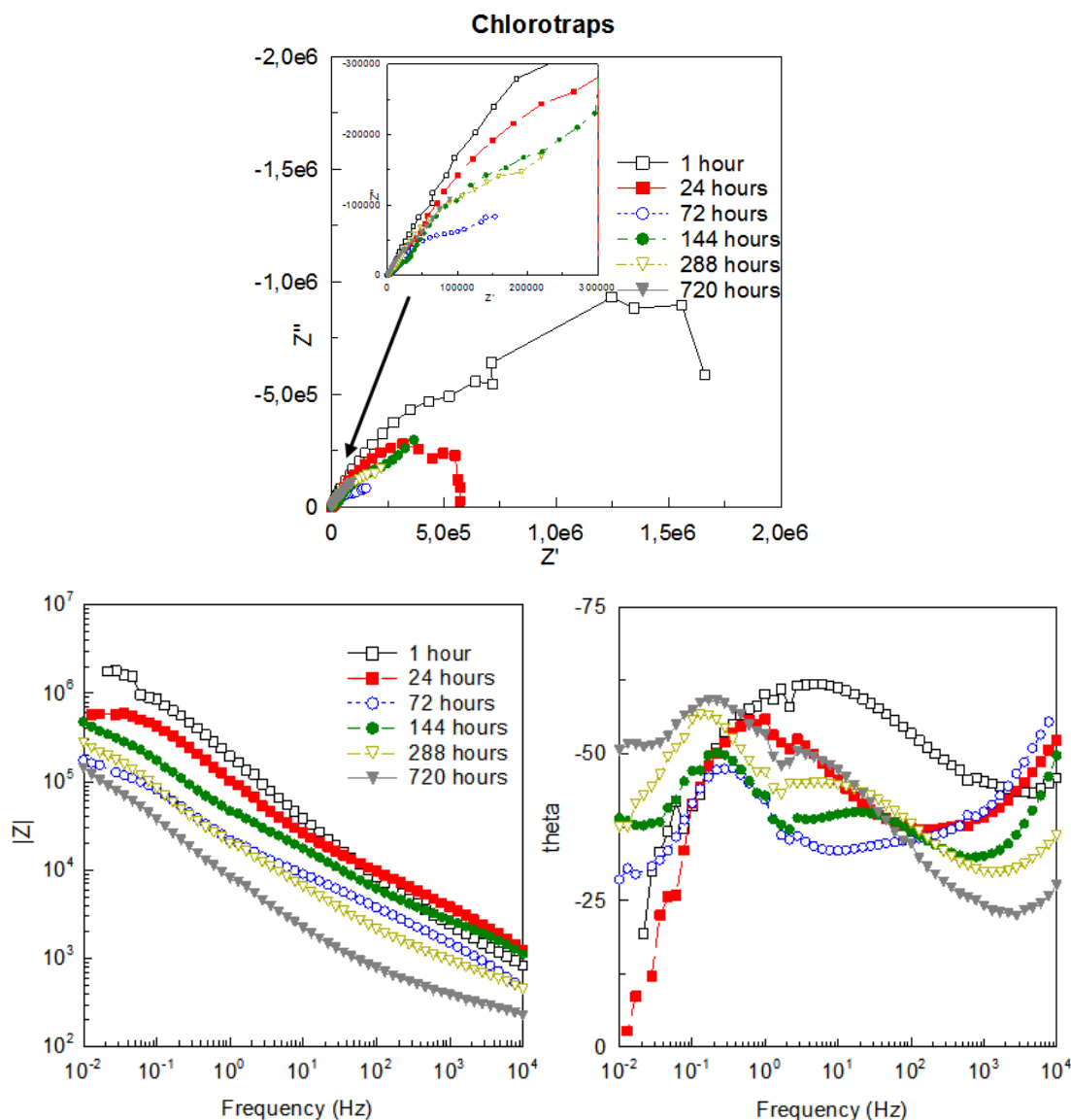


Εικόνα 44: Διαγράμματα Nyquist και Bode για την επίστρωση ρητίνης – 8 - HQ.

Στην Εικόνα 44 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη της παρεχόμενης προστασίας έναντι της διάβρωσης από την επίστρωση ρητίνης – 8 – HQ. Τα δοκίμια στα οποία έχει εφαρμοσθεί η εν λόγω ρητίνη παρουσιάζουν την καλύτερη συμπεριφορά εντός του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα Bode η εμπέδηση διατηρείται σε αρκετά υψηλό και σταθερό επίπεδο ακόμα και για 144 h (6 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στη δράση της 8 - HQ ως αναστολέα διάβρωσης. Καθώς δεν βρίσκεται περιορισμένη εντός νανοδοχείων ή άλλων σωματιδίων, ο σχηματισμός των προστατευτικών χηλικών συμπλόκων είναι άμεσος. Εντούτοις, η ανεξέλεγκτη απελευθέρωση του αναστολέα περιορίζει σημαντικά το χρόνο ζωής της επίστρωσης

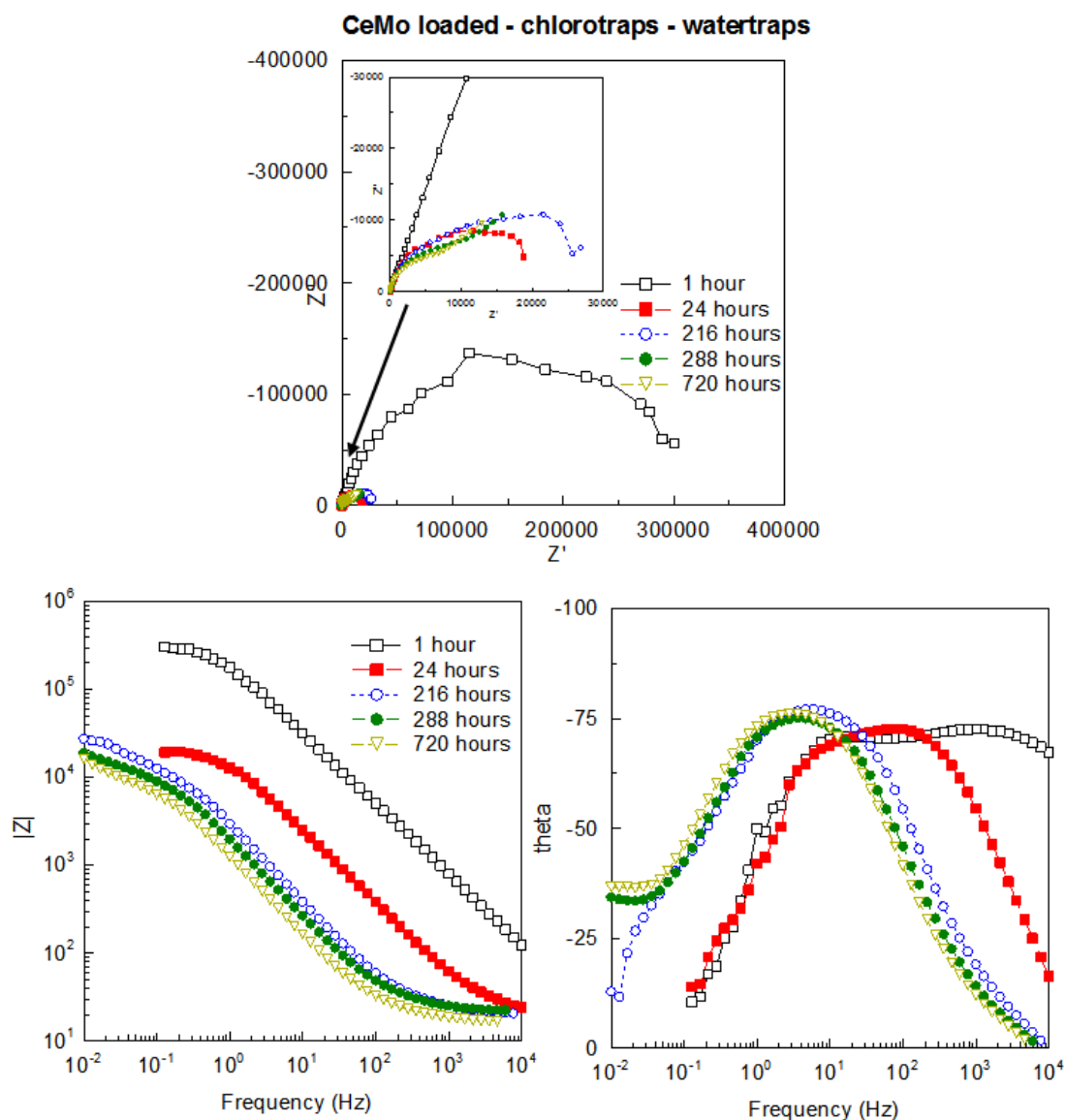
και έτσι, μετά από 288 h (12 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον εμφανίζεται αστοχία της επίστρωσης με αποτέλεσμα η εμπέδηση να παρουσιάζει μείωση δυο τάξεων μεγέθους μετά από 720 h (30 d) εμφάνισης. Επιπρόσθετα, η εμφάνιση δύο καλά ορισμένων χρονικών σταθερών, η πρώτη στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων, η οποία αντιστοιχεί στη συμπεριφορά της επίστρωσης, και η δεύτερη στην περιοχή των μέσων συχνοτήτων, η οποία υποδεικνύει την εμφάνιση οξειδίου του αλουμινίου, όπως αυτές που παρατηρούνται στα διαγράμματα Bode της Εικόνας 44: Διαγράμματα Nyquist και Bode για την επίστρωση ρητίνης – 8 - HQ. Εικόνας 44, είναι ένδειξη έναρξης της εμφάνισης φαινομένων διάβρωσης [109].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά των επιστρώσεων ρητίνης – chlorotraps, κυρίως μετά από 72 h (3 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 45.



Εικόνα 45: Διαγράμματα Nyquist και Bode για την επίστρωση ρητίνης - chlorotraps.

Οι επιστρώσεις ρητίνης – chlorotraps πέραν του ότι παρουσιάζουν αρκετά υψηλή εμπέδηση, η οποία επιπρόσθετα δεν παρουσιάζει μείωση μεγαλύτερη της μιας τάξης μεγέθους ακόμα και μετά από 720 h (30 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, εμφανίζουν φαινόμενα αυτοϊασης μετά από 144 h (6 d) εμφάνισης. Η συμπεριφορά αυτή, η οποία είναι μη αναμενομένη δεδομένου του ότι οι επιστρώσεις έχουν σχεδιασθεί με τέτοιο τρόπο ώστε η συμπεριφορά αυτοϊασης να οφείλεται στη δράση της 8 – HQ, μπορεί να εξηγηθεί αναλογιζόμενοι τη δομή των χρησιμοποιούμενων chlorotraps. Κάθε chlorotrap διαθέτει ομάδες OH – Si – OH, οι οποίες είναι αρκετά πιθανό να παραμένουν ελεύθερες. Σε περίπτωση αποκόλλησης της επίστρωσης από το μεταλλικό υπόστρωμα, θεωρείται πιθανό οι ελεύθερες υδροξυλομάδες των chlorotraps να σχηματίζουν εκ νέου δεσμούς με τις υδροξυλομάδες της επιφάνειας, είτε επανασταθεροποιώντας τη ρητίνη είτε σχηματίζοντας ένα νέο προστατευτικό υμένιο, επιδιορθώνοντας την επίστρωση. Σε κάθε περίπτωση, ο αριθμός των επιδιορθώσεων είναι πεπερασμένος, οδηγώντας τελικά στην παρατηρούμενη εκ νέου μείωση της μετρούμενης εμπέδησης μετά από 288 h (12 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί επίσης να οφείλεται στην πιθανή αντίδραση των αμινομάδων των chlorotraps με ελεύθερες εποξειδικές ομάδες της ρητίνης, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός νέου προστατευτικού υμενίου, παρέχοντας κάποια επιπρόσθετη προστασία, η οποία ωστόσο δεν εμποδίζει εν τέλει την έναρξη φαινομένων διάβρωσης. Η εμφάνιση χρονικής σταθεράς στο πεδίο των μέσων συχνοτήτων, όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα Bode, υποδεικνύει τον σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης, ενώ η έναρξη εμφάνισης χρονικής σταθεράς στο πεδίο των χαμηλών συχνοτήτων μετά από 72 h έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον αποτελεί, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [109], ένδειξη της εμφάνισης βελονοειδούς διάβρωσης στο κράμα AA2024 – T3.



Εικόνα 46: Διαγράμματα Nyquist και Bode για την πολλαπλή επίστρωση ρητίνης CeMo loaded – chlorotrap – watertraps.

Από τα διαγράμματα της Εικόνας 46 είναι εμφανές ότι οι πολλαπλές επιστρώσεις αστοχούν ήδη από τις 24 h (1 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον και παρά την εμφάνιση μικρών φαινομένων αυτοϊασης μετά από 216 h (9 d) η εμπέδηση παραμένει σε χαμηλό επίπεδο. Στο συμπέρασμα αυτό οδηγεί αφενός η εμφάνιση χρονικής σταθεράς στο πεδίο των χαμηλών συχνοτήτων για 24 h εμφάνισης στο διάλυμα $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 0,5 M, υποδεικνύοντας την υποβάθμιση της παρεχόμενης από την επίστρωση προστασίας, αφετέρου η εμφάνιση χρονικής σταθεράς στο πεδίο των μέσων συχνοτήτων έπειτα από 216 h (9 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον η οποία αποτελεί ένδειξη του σχηματισμού οξειδίου του αλουμινίου επί της επιφάνειας του μεταλλικού υποστρώματος. Η μη αποτελεσματική προστασία που παρέχει η εν λόγω επίστρωση πιθανώς οφείλεται σε διαταραχή της δομικής ακεραιότητας της ρητίνης λόγω της έγκλεισης των νανοδοχείων και των πολυμερικών παγίδων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [110], [111], η ενσωμάτωση

προσθέτων εντός της μήτρας είναι πολύ πιθανό να δημιουργήσει αγώγιμα μονοπάτια μέσω των οποίων ο ηλεκτρολύτης πλησιάζει τη μεταλλική επιφάνεια. Τα αγώγιμα αυτά μονοπάτια μπορεί να οφείλονται στην αύξηση του πορώδους, στην μείωση της συνεκτικότητας της ρητίνης με το υπόστρωμα ή στη δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρικών φορτίων μέσω των ίδιων των πρόσθετων σωματιδίων.

Ελέγχοντας τη χρονική εξέλιξη της παρεχόμενης προστασίας από τις τέσσερις επιλεγμένες ρητίνες, παρατηρείται εν γένει μείωση της εμπέδησης και αντίστοιχα αύξηση της χωρητικότητας της εκάστοτε επίστρωσης με την πάροδο του χρόνου. Η δράση των επιστρώσεων ως φυσικό εμπόδιο στην προσέγγιση του μεταλλικού υποστρώματος από το διαβρωτικό περιβάλλον υποβαθμίζεται ταχύτατα σε όλες τις εξεταζόμενες επιστρώσεις. Στο συμπέρασμα αυτό οδηγούμαστε ερμηνεύοντας τη μείωση του μεγίστου της καμπύλης του διαγράμματος Bode κατά την πάροδο του χρόνου. Δεδομένου του ότι η συμπεριφορά της επίστρωσης ερμηνεύεται ως δράση πυκνωτή, η είσδυση νερού εντός της αφενός προκαλεί μείωση της απόστασης μεταξύ αυτής και του μεταλλικού υποστρώματος, d , αφετέρου σε αύξηση της τιμής της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ . Καθώς $C = \epsilon\epsilon_0 A/d$, είσδυση νερού εν τέλει οδηγεί σε αύξηση της χωρητικότητας και άρα αύξηση του μεγίστου της εν λόγω καμπύλης. Η παρατηρούμενη αυτή συμπεριφορά υποδεικνύει ότι πραγματοποιείται σημαντική διείσδυση ηλεκτρολύτη εντός της κάθε επίστρωσης, ήδη έπειτα από 24 h έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Ελέγχοντας τη χρονική μεταβολή της εμπέδησης, η ταχύτερη υποβάθμιση της παρεχόμενης προστασίας εντοπίζεται στις πολλαπλές επιστρώσεις νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται κυρίως από τους Schem et al. [110], σύμφωνα με τους οποίους η προσθήκη νανοσωματιδίων εντός sol – gel επίστρωσης αυξάνει την ανομοιομορφία της, οδηγώντας σε μείωση της συνοχής και συνεκτικότητας της ρητίνης και κατά συνέπεια μείωση της δράσης της ως φυσικό εμπόδιο ενάντια της διάβρωσης.

5.2.1.2. Μορφολογικός χαρακτηρισμός των επιστρώσεων: Ανάλυση SEM και οπτικός χαρακτηρισμός

Οι τέσσερις επιστρώσεις, η χρονική εξέλιξη της εμπέδησης των οποίων αναλύθηκε στην παράγραφο 5.2.1, μελετώνται και μορφολογικά, έτσι ώστε να μπορέσει να εξηγηθεί η συμπεριφορά τους. Πραγματοποιείται μέτρηση του πάχους της επίστρωσης με χρήση μικροσκοπίας SEM και έλεγχος της επιφάνειάς τους πριν και μετά την έκθεση των δειγμάτων στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Τα αποτελέσματα του ελέγχου τομής των δοκιμίων αλουμινίου AA 2024 στα οποία έχει εφαρμοσθεί κάποια από τις ελεγχόμενες επιστρώσεις υποδεικνύουν ότι το πάχος της εκάστοτε επίστρωσης κυμαίνεται μεταξύ 1 μm και 3 μm . Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ερμηνεία του χαμηλού επιπέδου της παρεχόμενης προστασίας από το κάθε είδος επίστρωσης. Συγκεκριμένα, θεωρείται αρκετά πιθανό το πολύ μικρό πάχος της ρητίνης να μην επιτρέπει την αποτελεσματική συγκράτηση των μικροπαγίδων και των νανοδοχείων,

η προσθήκη των οποίων τελικά οδηγεί σε μείωση της συνεκτικότητας των επιστρώσεων και στη διευκόλυνση της αποκόλλησης τους από το υπόστρωμα.

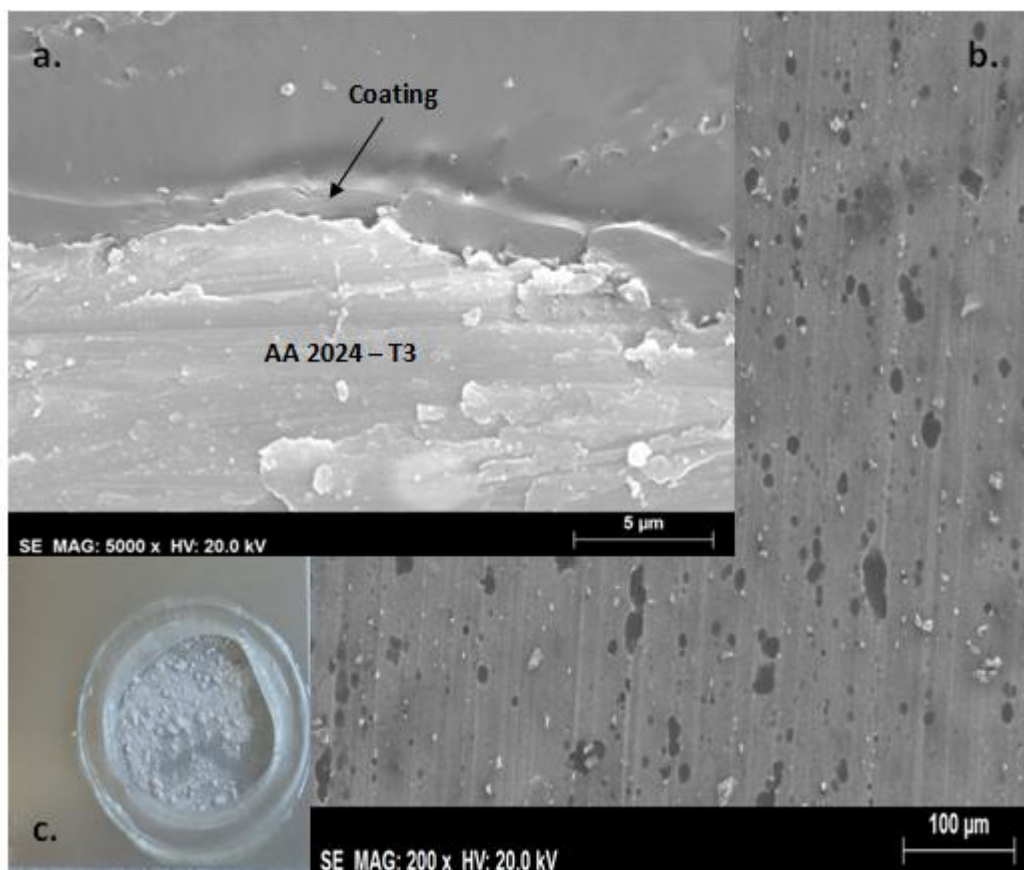
Σε αντίστοιχες παρατηρήσεις οδηγούν και τα αποτελέσματα του ελέγχου με μικροσκοπία SEM της επιφάνειας των επιστρώσεων. Όλες οι επιστρώσεις παρουσιάζουν αρκετά υψηλό ποσοστό εμφανούς πορώδους, μέσω του οποίου μπορεί να γίνει προσέγγιση του μεταλλικού υποστρώματος από το διαβρωτικό περιβάλλον. Το πορώδες είναι σημαντικά υψηλότερο στην περίπτωση των επιστρώσεων όπου έχει γίνει προσθήκη οργανικών ή ανόργανων ουσιών στη ρητίνη, όπου επιπρόσθετα εντοπίζονται στην επιφάνεια διεσπαρμένα λευκά σωματίδια. Τα μορφολογικά αυτά χαρακτηριστικά υποστηρίζουν τα ως άνω εκφραζόμενα συμπεράσματα ως προς τους λόγους για τους οποίους η εκάστοτε παρεχόμενη προστασία είναι υποδεέστερη της αναμενόμενης.



Εικόνα 47 (a, b, c): Τομή (a) και επιφάνεια της επίστρωσης ρητίνης πριν την έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον (b). Εμφάνιση διάβρωσης μετά από έκθεση 720 h (30 d) (c).

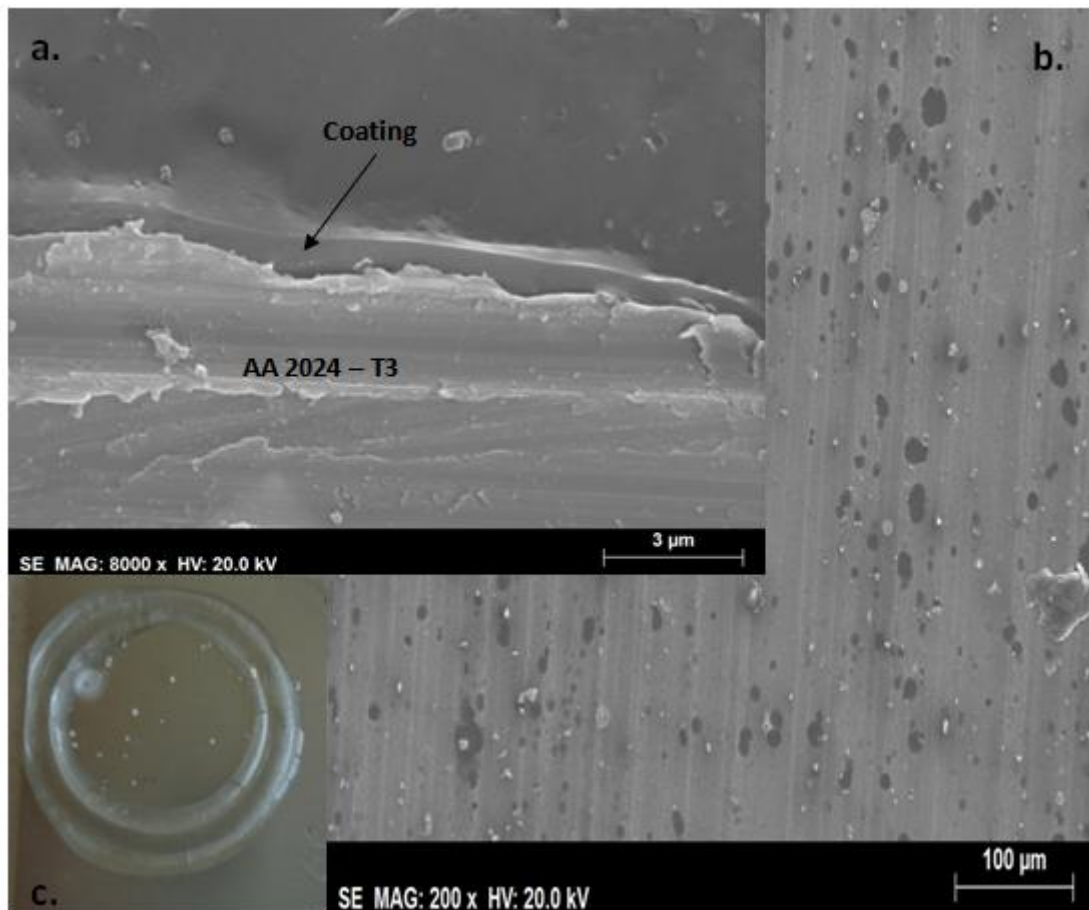
Στην Εικόνα 47 Εικόνα 47 παρουσιάζεται η τομή και η μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος στο οποίο έχει εφαρμοσθεί επίστρωση ρητίνης. Το πάχος της επίστρωσης είναι μικρότερο των 2 μm και στη επιφάνεια εντοπίζονται ορισμένοι πόροι. Η εμφάνιση των πόρων πιθανώς οφείλεται στη μεγάλη θερμοκρασιακή

διαφορά μεταξύ του περιβάλλοντος πραγματοποίησης των επιστρώσεων και του φούρνου εντός του οποίου πραγματοποιήθηκε η γήρανση, η οποία οδήγησε σε απότομη και μη ομοιογενή εξάτμιση των χρησιμοποιούμενων διαλυτών. Παρόλα αυτά, η επίστρωση είναι αρκετά ομοιογενής, με αποτέλεσμα να παρέχει σχετικά ικανοποιητική προστασία από τη διάβρωση δρώντας ως φυσικό εμπόδιο, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω. Αποτέλεσμα αυτών είναι η εμφάνιση λίγων μόνο βελονισμών μετά από 720 h (30 d) έκθεσης του δοκιμίου στο διαβρωτικό περιβάλλον.



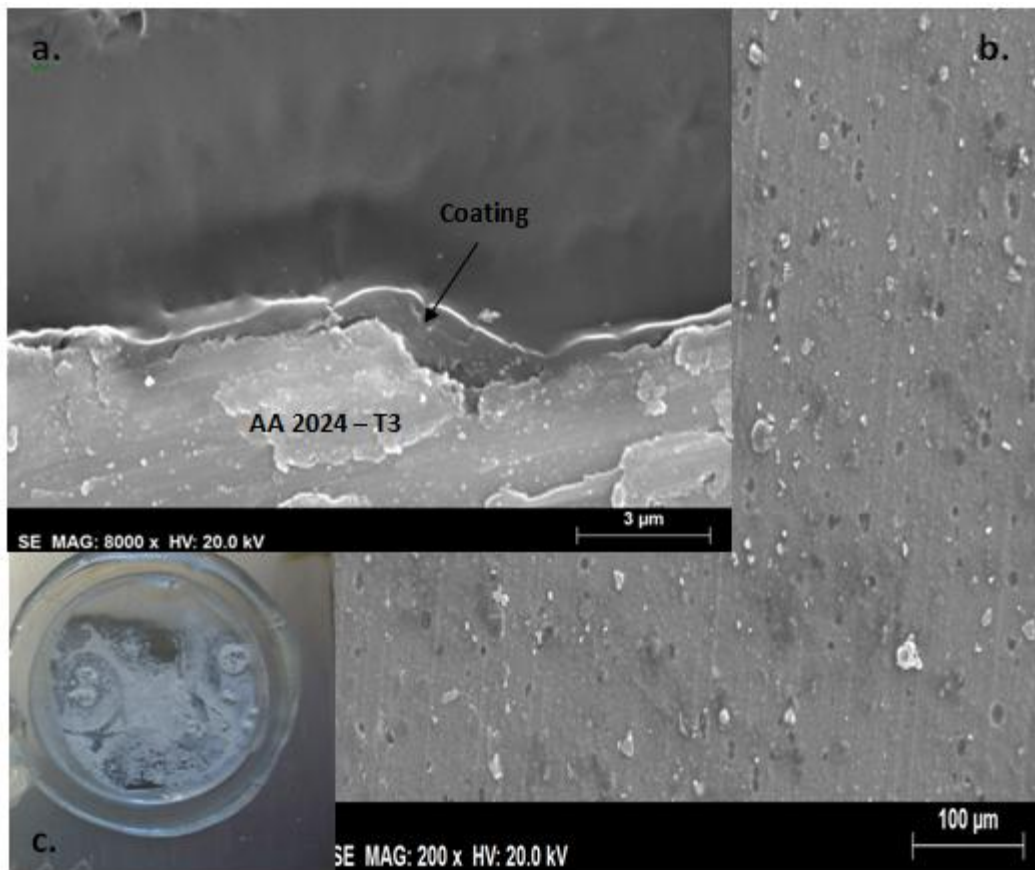
Εικόνα 48 (a, b, c): Τομή (a) και επιφάνεια της επίστρωσης ρητίνης – 8 - HQ πριν την έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον (b). Εμφάνιση διάβρωσης μετά από έκθεση 720 h (30 d) (c).

Η τομή και η επιφάνεια της επίστρωσης ρητίνης – 8 - HQ όπως παρατηρούνται μέσω SEM παρουσιάζονται στην Εικόνα 48. Το πάχος της ρητίνης βρίσκεται κάτω των 3 μm, ενώ στην επιφάνεια παρατηρούνται μεγάλοι πόροι, η αύξηση στον αριθμό των οποίων οφείλεται πιθανώς στην ενσωμάτωση του αναστολέα διάβρωσης. Η αύξηση της ανομοιογένειας της επίστρωσης και του αριθμού των πόρων οδηγεί σε σημαντική μείωση της παρεχόμενης προστασίας, όπως φαίνεται και από το σχηματισμό μεγάλης ποσότητας προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος έπειτα από 720 h (30 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Εικόνα 49(a, b, c): Τομή (a) και επιφάνεια της επίστρωσης ρητίνης - chlorotraps πριν την έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον (b). Εμφάνιση διάβρωσης μετά από έκθεση 720 h (30 d) (c).

Στην Εικόνα 49 μπορεί να παρατηρηθεί το πάχος και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της επίστρωσης ρητίνης – chlorotraps. Όπως και οι υπόλοιπες επιστρώσεις, το μετρούμενο πάχος δεν ξεπερνά τα 1 έως 2 μm, ενώ το πορώδες της επιφάνειας είναι ιδιαίτερα υψηλό. Παρόλα αυτά, η προστασία που παρέχεται παρουσιάζεται αρκετά ικανοποιητική, πιθανώς λόγω του μηχανισμού που προτάθηκε παραπάνω. Όμοια με την επίστρωση ρητίνης, μετά από 720 h (30 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον τα προϊόντα διάβρωσης που έχουν σχηματισθεί είναι αρκετά περιορισμένα και εντοπίζονται λίγοι βελονισμοί.



Εικόνα 50 (a, b, c): Τομή (a) και επιφάνεια της επίστρωσης CeMo loaded – chlorotraps - watertraps πριν την έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον (b). Εμφάνιση διάβρωσης μετά από έκθεση 720 h (30 d) (c).

Παρατηρώντας την τομή και την επιφάνεια της πολλαπλής επίστρωσης νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 50, είναι εμφανές ότι πρόκειται για μια ιδιαίτερα λεπτή επίστρωση με πολύ υψηλό πορώδες. Επιπρόσθετα, η υφή της επιφάνειας όπως μπορεί να παρατηρηθεί μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης δεν είναι λεία, αλλά εμφανίζονται αρκετά εξογκώματα τα οποία είναι πιθανώς οι μικροπαγίδες και τα νανοδοχεία. Οι παρατηρήσεις αυτές οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το μικρό πάχος της ρητίνης δεν επιτρέπει την συγκράτηση όλων των προσθέτων, τα οποία εν τέλει αντί να ενισχύουν την προστατευτική δράση της την απομειώνουν, επηρεάζοντας αρνητικά τα δομικά χαρακτηριστικά της.

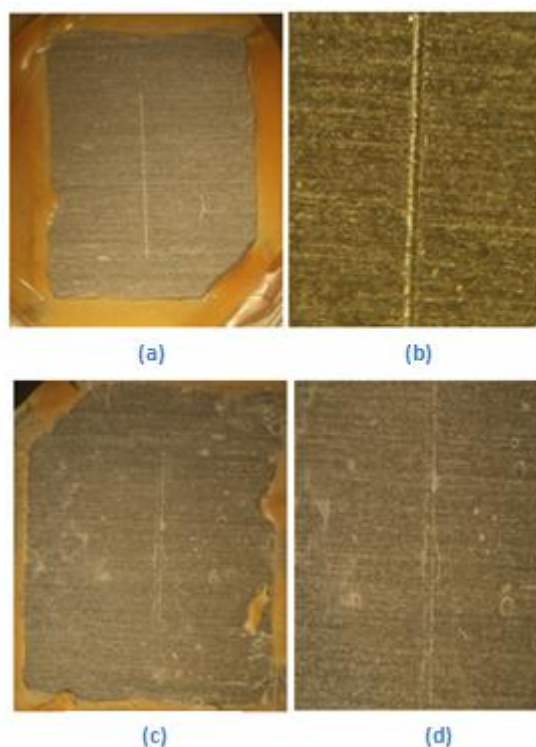
5.2.1.3. Έλεγχος της τοπικής αγωγιμότητας: Αποτελέσματα μελέτης LEIS

Μέσω της μεθόδου LEIS ελέγχεται η τοπική αγωγιμότητα των επιστρώσεων ρητίνης και ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps έπειτα από δημιουργία τεχνητής ατέλειας στη ρητίνη. Για τη δημιουργία της ατέλειας χρησιμοποιείται βάρος 200 g και οι επιστρώσεις χαράσσονται από κεφαλή αδάμαντα. Η χαραγή έχει μήκος 0,7 cm. Το εξεταζόμενο δοκίμιο τοποθετείται σε κατάλληλη κεφαλή η οποία εξασφαλίζει αγωγή επαφή μεταξύ της συγκεκριμένων στοιχείων της κεφαλής και αυτού έτσι ώστε να μπορέσει να αποτελέσει το ηλεκτρόδιο εργασίας. Μετράται η

εμπέδηση του συστήματος για εφαρμογή ημιτονοειδούς διαταραχής συχνότητας 10 Hz, ενώ το διπλό ηλεκτρόδιο μετακινείται σαρώνοντας όλη την επιφάνεια του εξεταζόμενου δοκιμίου. Τα λαμβανόμενα αποτελέσματα εμπέδησης ανάγονται κατάλληλα και πραγματοποιείται χωρική αναπαράσταση της αγωγιμότητας του επικαλυμμένου μετάλλου. Χαμηλή αγωγιμότητα είναι ενδεικτική υψηλής εμπέδησης, στην οποία περίπτωση λαμβάνονται πληροφορίες για τη συμπεριφορά της επίστρωσης. Αντίθετα, υψηλή αγωγιμότητα αντιστοιχεί σε χαμηλή εμπέδηση, η οποία οφείλεται στο γεγονός ότι το ηλεκτρόδιο σαρώνει πλέον περιοχή στην οποία το υπόστρωμα είναι εκτεθειμένο, είτε λόγω εμφάνισης διάβρωσης, είτε λόγω ύπαρξης της τεχνητής χαραγής.

Αρχικά εξετάζεται η συμπεριφορά της επίστρωσης ρητίνης. Η εξεταζόμενη μεταλλική επιφάνεια έχει διαστάσεις 8,061 cm επί 2,000 cm και η τεχνητή χαραγή βρίσκεται στο κέντρο της.

Το δοκίμιο εκτίθεται σε ήπιο διαβρωτικό περιβάλλον για 24 h και οι μετρήσεις πραγματοποιούνται για εφαρμοζόμενη συχνότητα 10 Hz. Μετά το πέρας της δοκιμής το δείγμα απομακρύνεται, εκπλένεται με απιονισμένο νερό και ελέγχεται οπτικά.

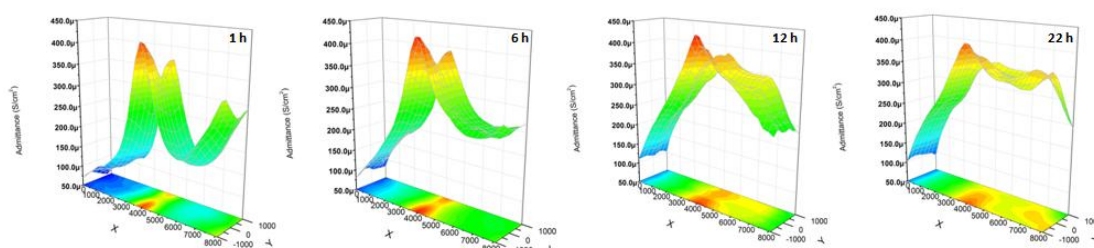


Εικόνα 51 (a, b, c,d): (a)Χρησιμοποιούμενο δοκίμιο για την εφαρμογή της μεθόδου LEIS στην επίστρωση ρητίνης και (b) τεχνητή χαραγή πριν την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον. (c) Δοκίμιο και (d) τεχνητή χαραγή μετά την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Στην Εικόνα 51 παρουσιάζεται η επιφάνεια του δοκιμίου πριν και μετά την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον. Παρατηρείται ότι έχει πραγματοποιηθεί σχηματισμός

προϊόντων διάβρωσης ήδη μετά από 24 h έκθεσης στο ήπιο διαβρωτικό περιβάλλον, υποδεικνύοντας την αστοχία της επίστρωσης.

Τα λαμβανόμενα αποτελέσματα από την εφαρμογή της μεθόδου LEIS υποδεικνύουν ότι το σημείο με την υψηλότερη αγωγιμότητα αντιστοιχεί στο σημείο όπου έχει σχηματισθεί η χαραγή με αποτέλεσμα το μεταλλικό υπόστρωμα να παραμένει εκτεθειμένο στο περιβάλλον.

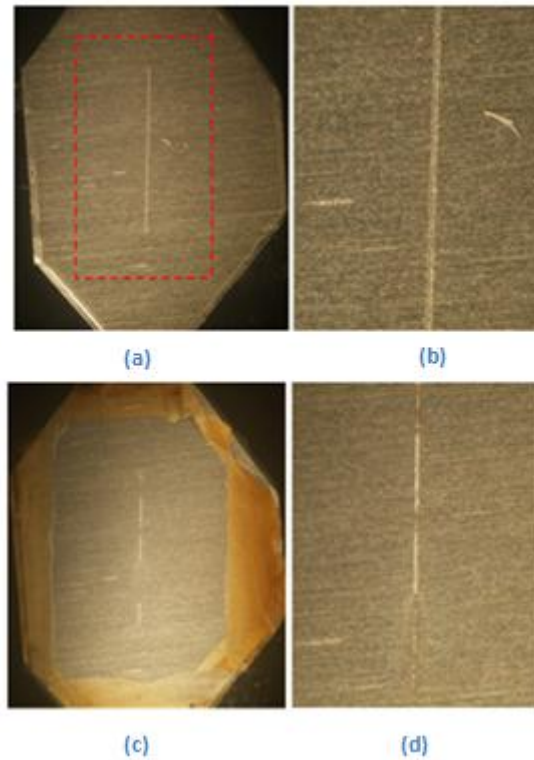


Εικόνα 52: Χάρτης κατανομής της αγωγιμότητας στην επίστρωση ρητίνης τριών στρωμάτων με τεχνητή χαραγή για 1 h, 6 h, 12 h και 22 h.

Στην Εικόνα 52 παρουσιάζεται η χωρική μεταβολή της αγωγιμότητας ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Ενώ μετά από 1 h και 6 h έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον οι περιοχές υψηλής αγωγιμότητας περιορίζονται στα σημεία όπου έχει δημιουργηθεί η τεχνητή χαραγή ή όπου προϋπήρχε κάποια ατέλεια στο μεταλλικό υπόστρωμα, παρατηρείται ότι μετά από 12 h η διάβρωση γενικεύεται, με αποτέλεσμα οι περιοχές υψηλής αγωγιμότητας να επεκτείνονται σε μεγαλύτερο τμήμα του εξεταζόμενου δοκιμίου. Οι παρατηρούμενες στο χρόνο χωρικές μεταβολές οφείλονται στην εμφάνιση και γενίκευση φαινομένων διάβρωσης. Η αρχική υψηλή αγωγιμότητα οφείλεται στην έκθεση τμημάτων του μεταλλικού υποστρώματος λόγω της τεχνητής χαραγής. Η ακόλουθη αύξηση της σηματοδοτεί την έναρξη της διάβρωσης. Κατά την πάροδο του χρόνου ο ηλεκτρολύτης εισδύει σε διαρκώς αυξανόμενο όγκο της ρητίνης, προσβάλλοντας νέα τμήματα του υποστρώματος. Καθώς πλέον τα τμήματα αυτά δεν προστατεύονται από την πολυμερική επίστρωση η καταγραφόμενη αγωγιμότητα παρουσιάζει αυξητική τάση.

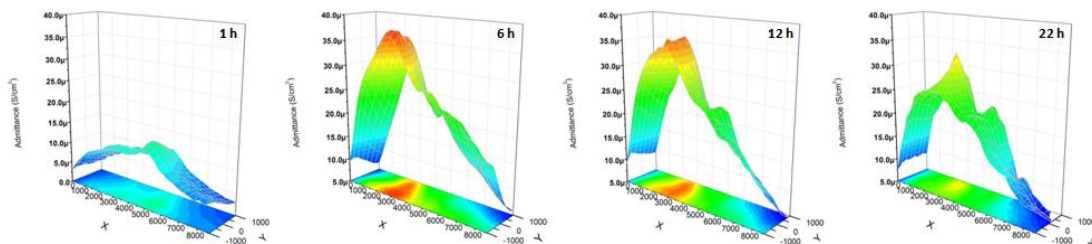
Ακολούθως, ελέγχεται μέσω της μεθόδου LEIS τοπική αγωγιμότητα δοκιμίου στο οποίο έχει εφαρμοσθεί επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps.

Σχηματίζεται τεχνητή χαραγή ίδιων διαστάσεων όπως προηγουμένως σε μεταλλική επιφάνεια μήκους 8,564 cm και πλάτους 2,000 cm. Πραγματοποιούνται μετρήσεις για συχνότητα 10 Hz εντός διαλύματος NaCl 0,005 M. Μετά από 24 h έκθεσης το δείγμα απομακρύνεται και ελέγχεται οπτικά.



Εικόνα 53 (a, b, c,d): (a)Χρησιμοποιούμενο δοκίμιο για την εφαρμογή της μεθόδου LEIS στην επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotrips – watertraps και (b) τεχνητή χαραγή πριν την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον. (c) Δοκίμιο και (d) τεχνητή χαραγή μετά την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Σε αντίθεση με την περίπτωση της επίστρωσης ρητίνης, ο οπτικός εντοπισμός προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του δοκιμίου δεν είναι δυνατός, παρά μόνο εντός της τεχνητής χαραγής, όπου είναι άμεσα εκτεθειμένο το υπόστρωμα στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Εικόνα 54: Χάρτης κατανομής της αγωγιμότητας στην επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotrips - watertraps τριών στρωμάτων με τεχνητή χαραγή.

Ελέγχοντας την κατανομή της αγωγιμότητας εντοπίζεται αρχική αύξηση της και ακολούθως μείωση της αγωγιμότητας. Η μεταβολή αυτή μπορεί να εξηγηθεί μέσω του ακόλουθου μηχανισμού. Αρχικά, στο σημείο όπου έχει σχηματισθεί η τεχνητή χαραγή παρουσιάζεται υψηλή αγωγιμότητα, καθώς εκεί υπάρχει εκτεθειμένο τμήμα του μεταλλικού υποστρώματος. Παρόλα αυτά, στη γειτονική περιοχή, όπου η επίστρωση δεν παρουσιάζει κάποια αρχική τεχνητή ατέλεια, βρίσκονται πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης νανοδοχεία. Η εμφάνιση φαινομένων διάβρωσης

οδηγεί στην απελευθέρωση του αναστολέα από τα νανοδοχεία, με αποτέλεσμα την παύση της εμφάνισης τους και την τοπική μείωση της αγωγιμότητας. Εντούτοις, πιθανώς λόγω του μικρού πάχους της ρητίνης και της όποιας δομικής διαταραχής που έχει προκληθεί μέσω της ενσωμάτωσης των νανοδοχείων και των μικροπαγίδων, η δράση της επίστρωσης ως φυσικό εμπόδιο δεν επαρκεί για την αποτροπή της διείσδυσης του ηλεκτρολύτη εντός της, επιτρέποντας τελικά την προσβολή του μεταλλικού υποστρώματος από τον ηλεκτρολύτη. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι σημαντική περαιτέρω μείωση της αγωγιμότητας δεν είναι δυνατή, καθώς πραγματοποιείται συνεχής διείσδυση του ηλεκτρολύτη εντός της ρητίνης και προσβολή νέων τμημάτων του υποστρώματος. Παρόλα αυτά η υπέρμετρη αύξηση της εμποδίζεται μέσω της δράσης του περιεχόμενου στα νανοδοχεία αναστολέα διάβρωσης, το σχηματισμό δηλαδή των σταθερών χηλικών συμπλόκων.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι ενώ η αδιατάρακτη ρητίνη παρέχει αποτελεσματικότερη προστασία από τη διάβρωση εντός ιδιαίτερα επιθετικού περιβάλλοντος, εντός ήπιου διαβρωτικού περιβάλλοντος και μάλιστα σε περίπτωση εμφάνισης ατελειών στην επίστρωση οι οποίες οφείλονται σε εξωτερικούς παράγοντες, όπως στην περίπτωση σχηματισμού της τεχνητής χαραγής, η δυνατότητα εμφάνισης φαινομένων αυτοϊασης οδηγεί στην παροχή σημαντικά βελτιωμένης προστασίας.

5.2.1.4. Συμπεράσματα για τις επιστρώσεις τριών στρωμάτων

Ανακεφαλαιώνοντας ό,τι έχει ειπωθεί μέχρι τώρα, ο χαρακτηρισμός των επιστρώσεων τριών στρωμάτων οδηγεί σε αρκετά ενδιαφέροντα αποτελέσματα.

Αρχικά, σημειώνεται ότι η αποκλειστική ενσωμάτωση ενός μόνο παράγοντα για την ενίσχυση της παρεχόμενης προστασίας της επίστρωσης ρητίνης εν γένει υπολείπεται έναντι της ενσωμάτωσης διαφορετικών παραγόντων. Εξάιρεση σε αυτή την παρατήρηση παρουσιάζει η ενσωμάτωση αποκλειστικά του αναστολέα διάβρωσης εντός της ρητίνης, δράση η οποία οδήγησε στην καλύτερη παρεχόμενη προστασία από όλες τις εξεταζόμενες επιστρώσεις, όπως φανέρωσε έλεγχος μέσω της μεθόδου EIS σε περιβάλλον $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 0,5 M. Παρόλα αυτά, η ενσωμάτωση της 8 – HQ εντός της επίστρωσης παρέχει μόνο βραχυπρόθεσμη βελτίωση της συμπεριφοράς της επίστρωσης. Ο έλεγχος μέσω της μεθόδου EIS υπέδειξε επίσης την ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα συμπεριφορά της επίστρωσης ρητίνης – chlorotraps, η οποία οδηγεί στην υπόθεση ότι είναι αρκετά πιθανό οι συντιθέμενες παγίδες ιόντων Cl^- ακολουθώντας την ενσωμάτωση τους στη ρητίνη εποξειδίου – σιλανίων να δρουν κατά το μάλλον ως σωματίδια ενίσχυσης και επαναδημιουργίας της ρητίνης και κατά το ήττον ως παγίδες ιοντικών ειδών. Τέλος, μέσω της μεθόδου EIS υπεδείχθη και η πολλά υποσχόμενη συμπεριφορά της πολλαπλής επίστρωσης πληρωμένων νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps, η οποία παρουσιάζει την εμφάνιση φαινομένων αυτοϊασης. Παρόλα αυτά, θεωρείται αρκετά πιθανό η ενσωμάτωση των νανοδοχείων και των μικροπαγίδων να οδηγεί στην υποβάθμιση

της δομικής ακεραιότητας των επιστρώσεων, οδηγώντας σε απομείωση της παρεχόμενης προστασίας.

Για τον έλεγχο της υπόθεσης αυτής πραγματοποιείται έλεγχος του πάχους και της μορφολογίας των επιστρώσεων μέσω χρήσης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Τα λαμβανόμενα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η ενσωμάτωση νανο- και μικροσωματιδίων εντός της ρητίνης οδηγούν σε αύξηση του πορώδους και της ανομοιομορφίας της επιφάνειας, το οποίο δυνητικά οδηγεί στην υποβάθμιση της παρεχόμενης προστασίας. Μετράται επίσης το πάχος των συντιθέμενων επιστρώσεων, το οποίο βρίσκεται μεταξύ 1 και 2 μm .

Ο έλεγχος της τοπικής αγωγιμότητας μέσω της μεθόδου LEIS υποστηρίζει την παρατήρηση ότι η πολλαπλή επίστρωση μπορεί να παράσχει σημαντικά βελτιωμένη προστασία από τη διάβρωση, καθώς η εμφάνιση συμπεριφοράς αυτοϊασης λόγω της απελευθέρωσης του αναστολέα διάβρωσης από τα νανοδοχεία οδηγεί στον περιορισμό των φαινομένων διάβρωσης.

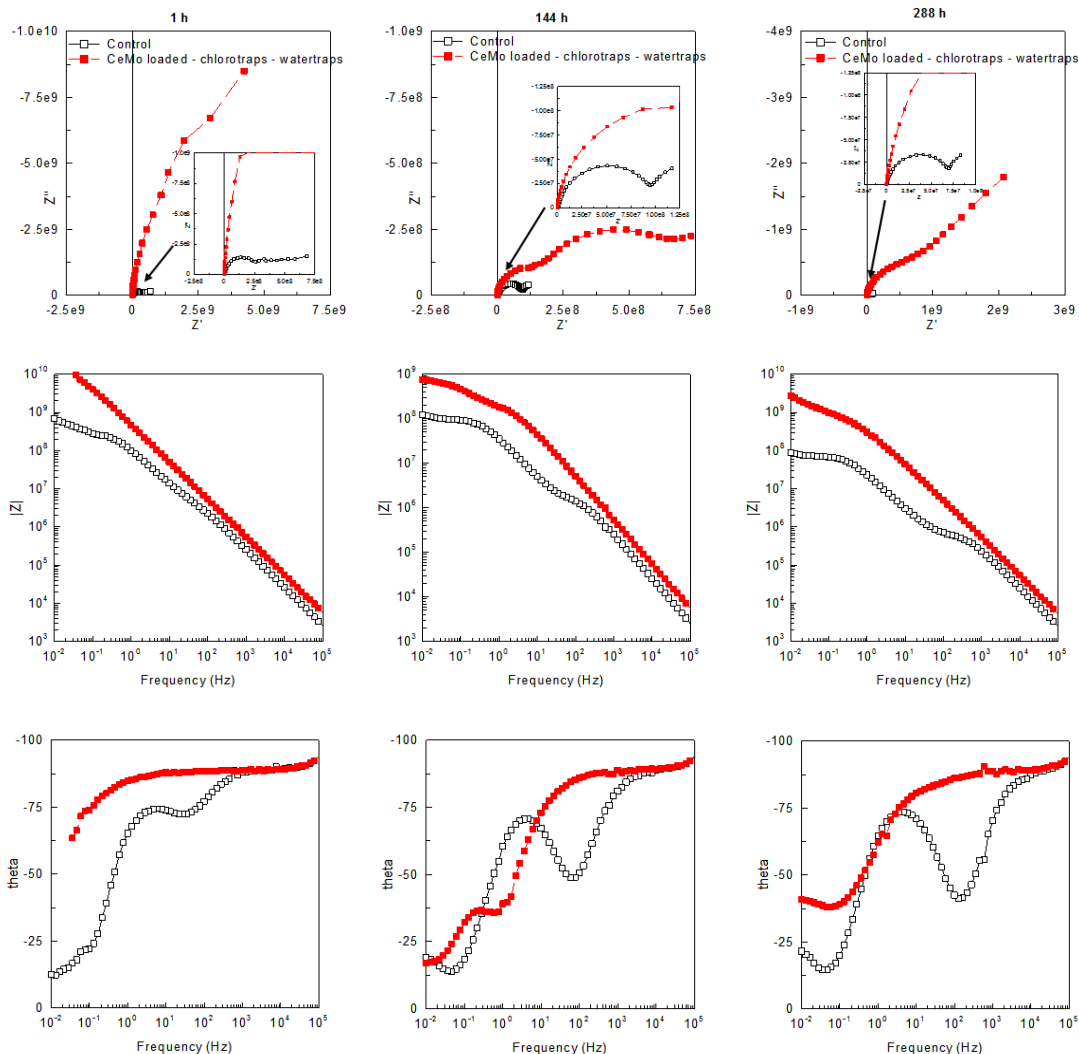
Τα παραπάνω αποτελέσματα επισημαίνουν τη μεγάλη σημασία του πάχους της εκάστοτε επίστρωσης, καθώς η ενσωμάτωση νανοδοχείων και μικροπαγίδων σε ιδιαίτερα λεπτές επιστρώσεις προκαλεί πολύ μεγάλη διαταραχή των δομικών χαρακτηριστικών της, εν τέλει μειώνοντας την παρεχόμενη προστασία. Για το λόγο αυτό πραγματοποιείται σύνθεση και έλεγχος ομοίων χημικά επιστρώσεων, οι οποίες αντί για τρία στρώματα αποτελούνται από έξι.

5.2.2. Χαρακτηρισμός των επιστρώσεων έξι στρωμάτων

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 5.2.1, οι επιστρώσεις τριών στρωμάτων δεν παρέχουν τη βέλτιστη δυνατή προστασία, πιθανώς λόγω της μειωμένης δράσης τους ως φυσικό εμπόδιο εξαιτίας του μικρού πάχους τους. Πραγματοποιείται μελέτη της επίστρωσης ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps, έτσι ώστε να ελεγχθεί η υπόθεση ότι η ενσωμάτωση των εν λόγω νανο- και μικροσωματιδίων, σε ρητίνη κατάλληλου πάχους, μπορεί να οδηγήσει στη σύνθεση επιστρώσεων οι οποίες παρέχουν σημαντικά βελτιωμένη προστασία του μετάλλου AA 2024 – T3 από τη διάβρωση.

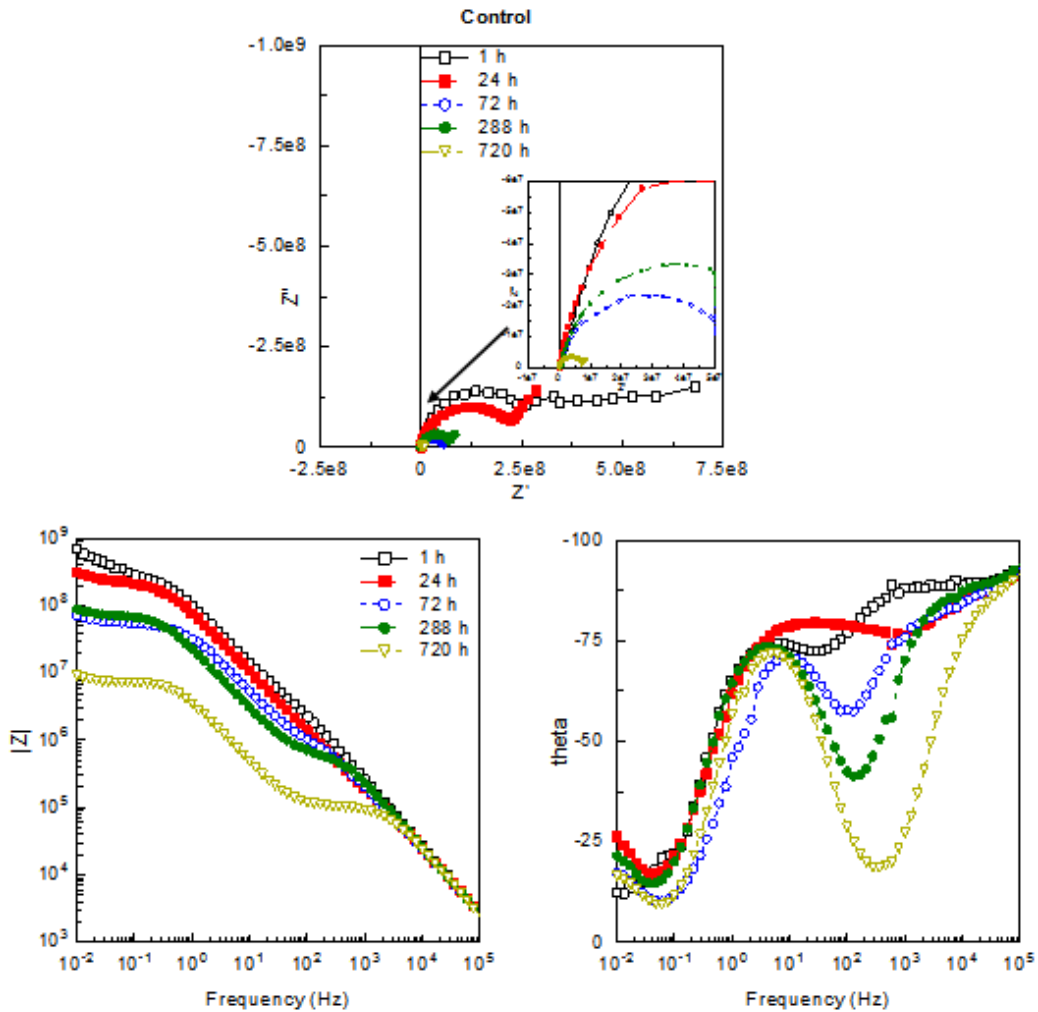
5.2.2.1. Χρονική εξέλιξη της εμπέδησης: Αποτελέσματα ανάλυσης EIS

Οι πραγματοποιούμενες μετρήσεις με τη μέθοδο EIS υποδεικνύουν την σημαντικά βελτιωμένη προστασία που παρέχεται από τις επιστρώσεις έξι στρωμάτων έναντι των επιστρώσεων τριών στρωμάτων. Η σημειούμενη εμπέδηση είναι της τάξης των $\text{M}\Omega/\text{cm}^2$, ενώ στην περίπτωση των επιστρώσεων τριών στρωμάτων οι μετρούμενες τιμές της εμπέδησης είναι της τάξης των $\text{k}\Omega/\text{cm}^2$. Συγκρίνοντας επίσης τις λαμβανόμενες μετρήσεις μεταξύ της επίστρωσης ρητίνης και της επίστρωσης ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps είναι εμφανής η υπεροχή του πλήρους συστήματος.



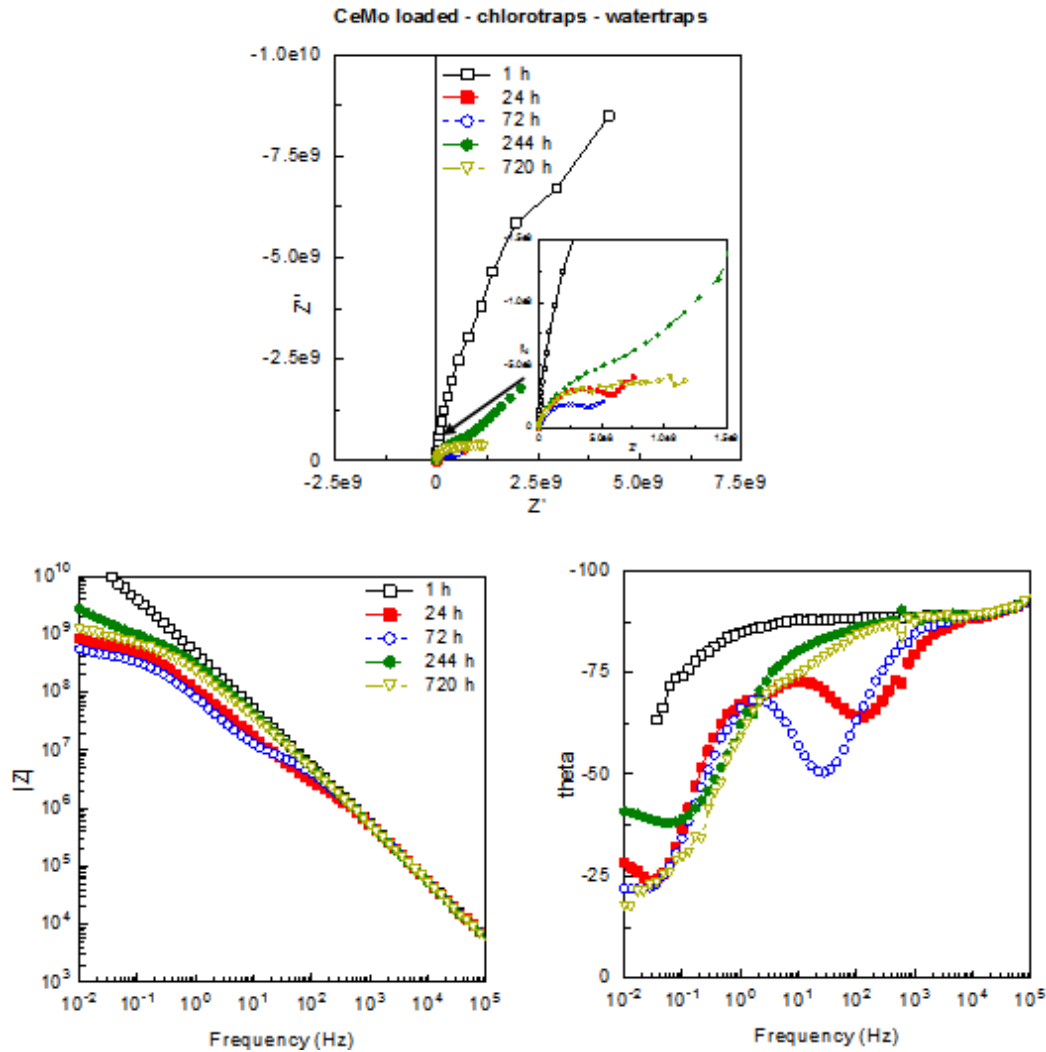
Εικόνα 55: Χρονική εξέλιξη επιστρώσεων ρητίνης, ρητίνης, πληρωμένα νανοδοχεία – chlorotraps – watertraps. Διαγράμματα Nyquist και Bode για 1 h, 144 h, 288 h.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα της Εικόνας 55, είναι εμφανές ότι σε αντίθεση με την επίστρωση ρητίνης, η οποία παρέχει διαρκώς μειούμενη προστασία από τη διάβρωση, η πολλαπλή επίστρωση ρητίνης νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps παρουσιάζει σημαντικά βελτιωμένη συμπεριφορά. Φαινόμενα αυτοϊασης της επίστρωσης οδηγούν στην επανεμφάνιση γραμμικής συμπεριφοράς του συστήματος, με αποτέλεσμα μετά από 288 h (12 d) έκθεσης στο περιβάλλον να παρουσιάζεται έντονη ομοιότητα του συστήματος με ιδανικό πυκνωτή.



Εικόνα 56: Διαγράμματα Nyquist και Bode για την επίστρωση ρητίνης.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα της Εικόνας 56, είναι εμφανές ότι η παρεχόμενη από την επίστρωση ρητίνης προστασία ενάντια στη διάβρωση μειώνεται σημαντικά κατά την πάροδο του χρόνου. Ήδη μετά από 72 h (3 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον η μετρούμενη τιμή της εμπέδησης παρουσιάζει μείωση μιας τάξης μεγέθους. Παράλληλα, ο εντοπισμός δυο χρονικών σταθερών είναι δυνατός ήδη από την πρώτη ώρα εμφάνισης στο διάλυμα $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 0,5 M, υποδεικνύοντας τη διείσδυση του ηλεκτρολύτη προς την επιφάνεια του μετάλλου και το σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης. Μετά από 24 h (1 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον είναι δυνατός ο εντοπισμός χρονικής σταθεράς και στο πεδίο των χαμηλών συχνοτήτων, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι εμφανίζεται βελονοειδής διάβρωση στο κράμα AA2024 – T3 [109]. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η ελαττούμενη προστασία που παρουσιάζεται ότι παρέχεται από την εν λόγω επίστρωση οφείλεται στη διείσδυση του ηλεκτρολύτη εντός των πόρων της ρητίνης, όπως υποδεικνύει και η αύξηση του μεγίστου της πρώτης χρονικής σταθεράς [112].



Εικόνα 57: Διαγράμματα Nyquist και Bode για την πολλαπλή επίστρωση ρητίνης CeMo loaded – chlorotraps – watertraps.

Στην Εικόνα 57 παρουσιάζεται η συμπεριφορά της επίστρωσης ρητίνης νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps όπως μετράται μέσω εφαρμογής της μεθόδου EIS κατά την έκθεση του δοκιμίου στο διαβρωτικό περιβάλλον $\text{NaCl}_{(aq)}$ 0,5 M. Μετά από 1 h έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον η συμπεριφορά της επίστρωσης προσομοιάζει σχεδόν εξ' ολοκλήρου τη συμπεριφορά ιδανικού πυκνωτή, παρέχοντας άριστη προστασία από τη διάβρωση. Παρόλα αυτά, μετά από 24 h (1 d) έκθεσης η εμπέδηση του συστήματος παρουσιάζει μείωση μιας τάξης μεγέθους και έχει επέλθει έναρξη του φαινομένου της διάβρωσης. Παρατηρώντας το διάγραμμα Bode theta – frequency εντοπίζονται δυο καλά σχηματισμένες χρονικές σταθερές, η πρώτη εκ των οποίων βρίσκεται στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων και αντιστοιχεί στη συμπεριφορά της επίστρωσης και η δεύτερη εντοπίζεται στην περιοχή των μέσων συχνοτήτων και υποδεικνύει το σχηματισμό στρώματος οξειδίου επάνω στην μεταλλική επιφάνεια λόγω των πραγματοποιούμενων οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Είναι επίσης δυνατός και ο εντοπισμός μιας τρίτης χρονικής σταθεράς στο πεδίο των χαμηλών συχνοτήτων,

ενδεικτική της έναρξη της εμφάνισης βελονοειδούς διάβρωσης. Η διάβρωση του μεταλλικού υποστρώματος συνεχίζεται ακόμα και για 72 h (3 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Εντούτοις, μετά από 144 h (6 d) έκθεσης παρατηρείται η έναρξη της συμπεριφοράς αυτοϊάσης και η αναστολή της διάβρωσης. Η δεύτερη και η τρίτη χρονική σταθερά δεν είναι πλέον εύκολα εντοπίσιμες, με αποτέλεσμα μετά από 288 h (12 d) η παρεχόμενη προστασία να έχει επανέλθει σε πολύ υψηλό επίπεδο. Επόμενος εντοπισμός της τρίτης χρονικής σταθεράς μπορεί να πραγματοποιηθεί μετά από 720 h (30 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εμπέδηση του συστήματος διατηρείται σε πολύ υψηλό επίπεδο, αφενός σημαντικά υψηλότερο από την περίπτωση της επίστρωσης ρητίνης, αφετέρου σχεδόν δυο τάξεις μεγέθους υψηλότερη από την περίπτωση της αντίστοιχης επίστρωσης τριών στρωμάτων. Από τα παραπάνω μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι στην περίπτωση της πολλαπλής επίστρωσης έξι στρωμάτων η ενσωμάτωση των νανοδοχείων και των μικροπαγίδων δεν επηρεάζει αρνητικά τη δομική της ακεραιότητα. Αντίθετα, στην ενσωμάτωση αυτών μπορεί να αποδοθεί η παρατηρούμενη υπεροχή του συγκεκριμένου προστατευτικού συστήματος έναντι της επίστρωσης ρητίνης. Παρόλα αυτά, πιθανή ανομοιογένεια του πάχους των δυο επιστρώσεων ενδέχεται να επηρεάζει έως ορισμένου βαθμού την παρεχόμενη προστασία και η περίπτωση αυτή θα πρέπει να εξετασθεί.

Ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα

Για την διευκόλυνση της ερμηνείας και της ποσοτικοποίησης των λαμβανόμενων αποτελεσμάτων πραγματοποιείται αντιστοίχιση των εξεταζόμενων συστημάτων με ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα, τα οποία αποτελούνται από μια αντίσταση και ένα στοιχείο σταθερής φάσης συνδεδεμένα παράλληλα. Η εμπέδηση ενός τέτοιου κυκλώματος περιγράφεται από την Εξίσωση 10, όπου R η αντίσταση, Y_o η δεκτικότητα του στοιχείου σταθερής φάσης και n εκθέτης ο οποίος λαμβάνει τιμές μεταξύ 0,5 και 1.

$$Z = \frac{R}{1 + RY_o(j\omega)^n}$$

Εξίσωση 10: Εμπέδηση κυκλώματος στοιχείου σταθερής φάσης – ωμικής αντίστασης εν παραλληλία.

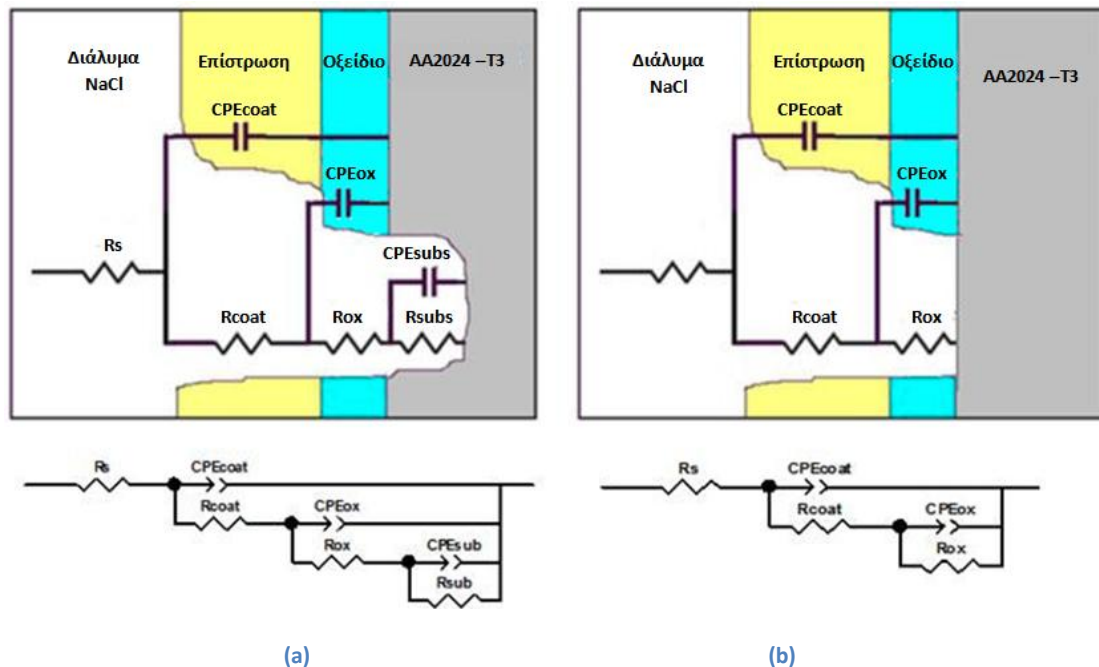
Η εκτίμηση των παραπάνω παραμέτρων μπορεί να γίνει κατά τη διαδικασία επιλογής ισοδύναμων κυκλωμάτων και επιτρέπει επιπρόσθετα την εκτίμηση και της χωρητικότητας του συστήματος μέσω της προσέγγισης Cole – Cole, όπως παρουσιάζεται στην Εξίσωση 11.

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

Εξίσωση 11: Χωρητικότητα κυκλώματος στοιχείου σταθερής φάσης – ωμικής αντίστασης εν παραλληλία.

Κάθε παρουσιαζόμενη χρονική σταθερά οφείλεται στην μετρούμενη ανταπόκριση στην επιβαλλόμενη διαταραχή ενός διαφορετικού τμήματος του συστήματος μετάλλου – επίστρωσης. Σε περίπτωση όπου η εφαρμοζόμενη διαταραχή βρίσκεται στο πεδίο των υψηλών συχνοτήτων, οι μετρούμενες δράσεις αντιστοιχούν στο τμήμα του συστήματος που βρίσκεται πλησιέστερα στο ηλεκτρόδιο αναφοράς, στη συγκεκριμένη περίπτωση στην επίστρωση. Η χρονική σταθερά που παρουσιάζεται λοιπόν στο πεδίο των υψηλών συχνοτήτων παρέχει πληροφορίες για τη συμπεριφορά της εφαρμοζόμενης επίστρωσης. Στο πεδίο των μέσων συχνοτήτων, η όποια παρατηρούμενη χρονική σταθερά θα οφείλεται στην ανταπόκριση των σχηματιζόμενων οξειδίων στην επιφάνεια του κράματος AA2024 – T3 ως αποτέλεσμα της εμφάνισης διάβρωσης. Τέλος, στο πεδίο των χαμηλών συχνοτήτων, μετράται η ανταπόκριση του τμήματος του συστήματος με τη μεγαλύτερη απόσταση από το ηλεκτρόδιο αναφοράς, δηλαδή το υπόστρωμα. Σε κάθε περίπτωση, η εμφάνιση ή μη μιας χρονικής σταθεράς εξαρτάται από την ύπαρξη ηλεκτρολύτη στην εκάστοτε περιοχή, έτσι ώστε να είναι δυνατή η μέτρηση διαφοράς δυναμικού.

Η αντιστοίχιση των μελετώμενων συστημάτων με ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα γίνεται μέσω χρήση του λογισμικού ZView®. Τα ηλεκτρικά κυκλώματα που χρησιμοποιούνται, ανάλογα με το πλήθος των εντοπιζόμενων χρονικών σταθερών, παρουσιάζονται στην Εικόνα 58.



Εικόνα 58: Αναπαράσταση ισοδύναμων κυκλωμάτων για την προσομοίωση συστήματος με τρεις (a) και δυο (b) χρονικές σταθερές.

Παρουσιάζονται στους Πίνακες 10 και 11 οι υπολογιζόμενες τιμές των παραμέτρων των ισοδύναμων κυκλωμάτων για τα συστήματα ρητίνης και πολλαπλής επίστρωσης ρητίνης - νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps.

Πίνακας 10: Παράμετροι ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων για την επίστρωση ρητίνης.

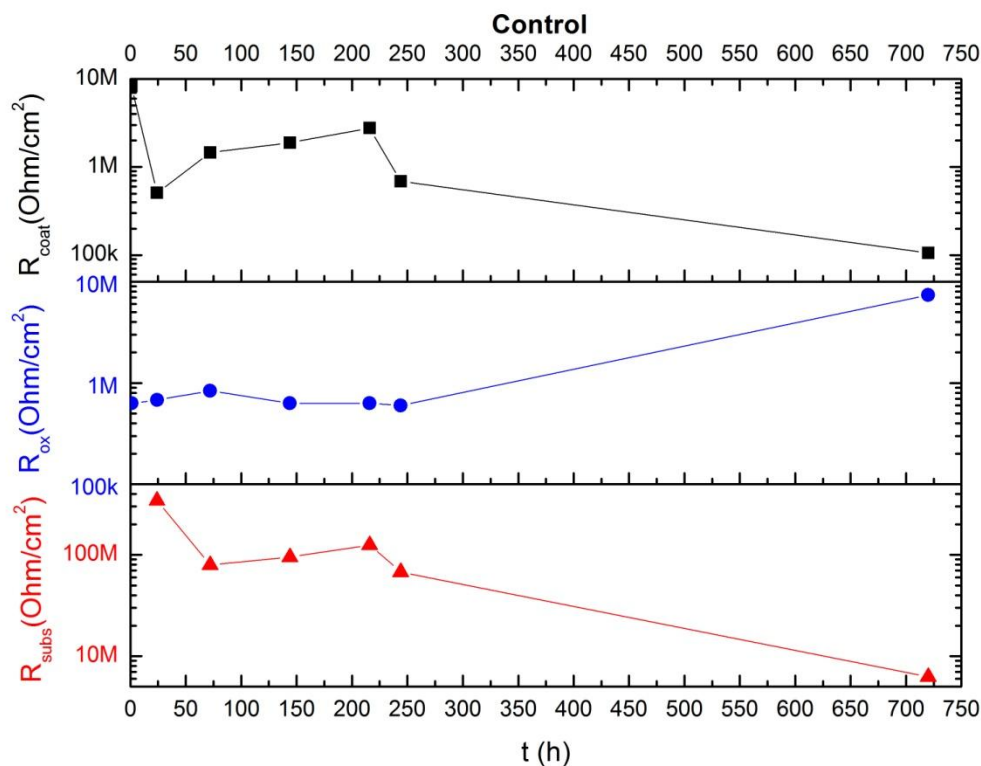
Επίστρωση ρητίνης						
t (h)	R _{coat} (MΩm/cm ²)	C _{coat} (nF/cm ²)	R _{ox} (MΩm/cm ²)	C _{ox} (nF/cm ²)	R _{subs} (MΩm/cm ²)	C _{subs} (nF/cm ²)
1	8.31	0.63	322.00	0.99	-	-
24	0.51	0.68	241.00	1.11	343.00	102.00
72	1.46	0.84	52.60	12.50	79.60	740.00
144	1.89	0.63	97.90	3.68	95.20	332.00
216	2.77	0.63	98.50	5.24	125.00	425.00
288	0.69	0.60	74.50	6.32	67.80	422.00
720	0.11	0.67	7.38	39.00	6.27	5352.82

Πίνακας 11: Παράμετροι ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων για την επίστρωση ρητίνης CeMo loaded – chlorotraps – watertraps.

Επίστρωση ρητίνης - πληρωμένων νανοδοχείων CeMo - chlorotraps - watertraps						
t (h)	R _{coat} (MΩm/cm ²)	C _{coat} (nF/cm ²)	R _{ox} (MΩm/cm ²)	C _{ox} (nF/cm ²)	R _{subs} (MΩm/cm ²)	C _{subs} (nF/cm ²)
1	89.60	0.31	39100.00	0.18	-	-
24	2.77	0.28	802.00	1.66	-	-
72	8.51	0.31	413.00	1.97	801.00	101.80
144	162.00	0.33	761.00	4.44	-	-
216	20.10	0.20	3400.00	2.58	-	-
288	20.14	0.31	3401.20	2.59	-	-
720	44.00	0.34	747.59	0.42	751.70	12.95

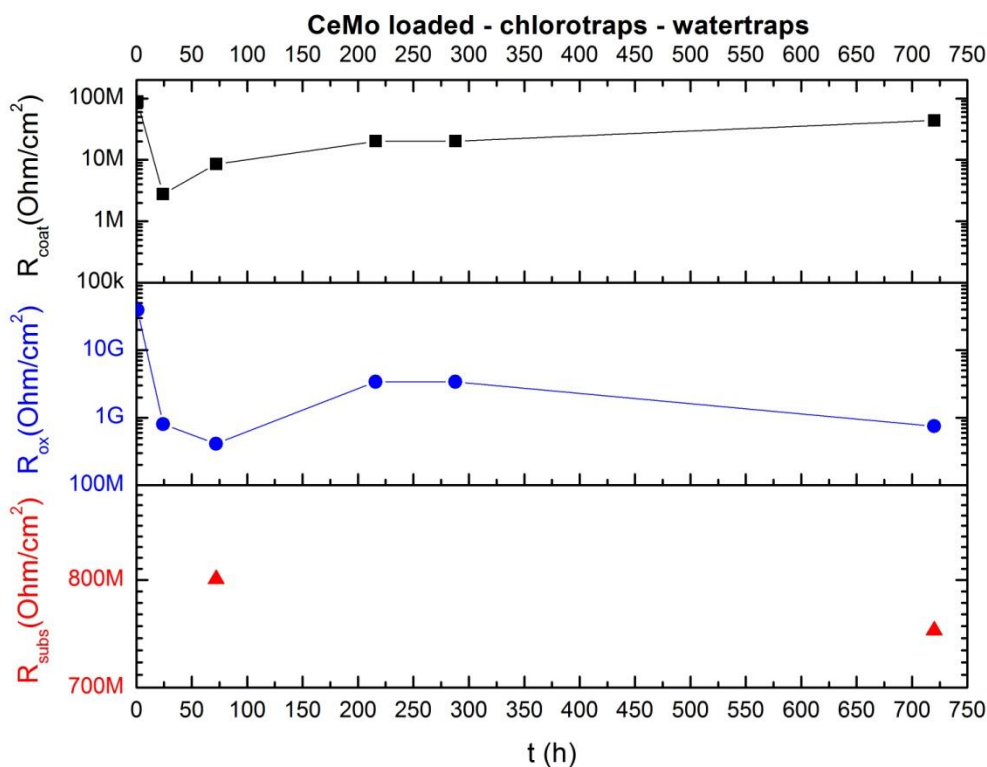
Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους Πίνακες 10 και 11 είναι εμφανές ότι η παρεχόμενη από την επίστρωση ρητίνης προστασία από τη διάβρωση υπολείπεται έναντι της αντίστοιχης προστασίας από την επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps. Εν γένει παρατηρείται ότι η αντίσταση της πολλαπλής επίστρωσης λαμβάνει σημαντικά υψηλότερες τιμές από ότι η αντίσταση της επίστρωσης ρητίνης, ενώ η χωρητικότητα ακολουθεί αντίθετη τάση. Η ακολουθούμενη αυτή συμπεριφορά της χωρητικότητας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχει πραγματοποιηθεί μικρότερη διείσδυση ηλεκτρολύτη στην επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps, κάτι που μπορεί να οφείλεται αφενός στα ενσωματωμένα watertraps, αφετέρου στα ιδιαίτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά της κάθε επίστρωσης. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι η αντίσταση του στρώματος οξειδίου στην περίπτωση της επίστρωσης ρητίνης είναι αρκετά χαμηλότερη από την αντίσταση του στην περίπτωση της πολλαπλής επίστρωσης. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό σταθερών χηλικών συμπλόκων μεταξύ του

περιεχόμενου στο κράμα Cu και του αναστολέα διάβρωσης, 8 – HQ. Τέλος, η υπερέχουσα προστασία που παρέχεται από την πολλαπλή επίστρωση μπορεί να παρατηρηθεί και από την έλλειψη του ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος που περιγράφει την απόκριση του υποστρώματος μετά από 72 h (3 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στην εμφάνιση της συμπεριφοράς αυτοΐασης.



Εικόνα 59: Διάγραμμα μεταβολής αντίστασης επίστρωσης (R_{coat}), στρώματος οξειδίου (R_{ox}) και μεταλλικού υποστρώματος (R_{subs}) συναρτήσει του χρόνου για το σύστημα μέταλλο – επίστρωση ρητίνης.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα της Εικόνας 59, η σημαντική υποβάθμιση της προστασίας που παρέχεται από την επίστρωση ρητίνης κατά την πάροδο του χρόνου είναι εμφανής, ήδη έπειτα από 24 h έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Μετά από 720 h (30 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον παρατηρείται σημαντική μείωση της παρεχόμενης από την επίστρωση προστασία, ίση περίπου με δύο τάξεις μεγέθους. Ταχεία είναι επίσης και η μείωση της αντίστασης του στρώματος οξειδίων επί της μεταλλικής επιφάνειας, επιτρέποντας τη συνεχιζόμενη προσβολή του υποστρώματος.



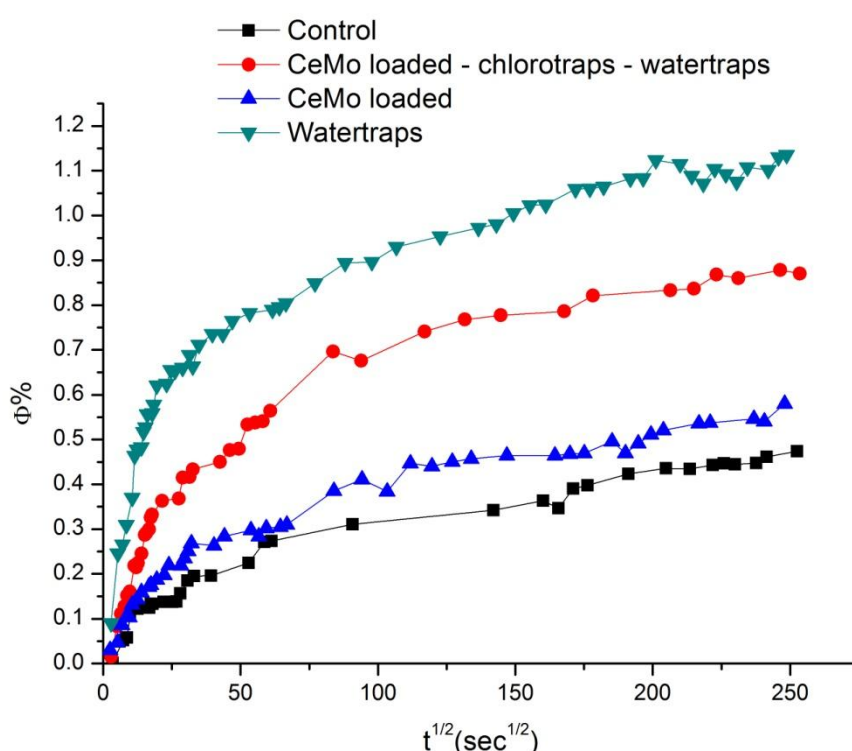
Εικόνα 60: Διάγραμμα μεταβολής αντίστασης επίστρωσης (R_{coat}), στρώματος οξειδίου (R_{ox}) και μεταλλικού υποστρώματος (R_{subs}) συναρτήσει του χρόνου για το σύστημα μέταλλου – επίστρωσης ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps - watertraps.

Σε αντίθεση με την επίστρωση ρητίνης, η υπολογιζόμενη αντίσταση της πολλαπλής επίστρωσης δεν ακολουθεί συνεχή πτωτική πορεία αλλά παρουσιάζει αυξομειώσεις οι οποίες οφείλονται στη συμπεριφορά αυτοϊασης της. Σε κάθε περίπτωση όμως, οι λαμβανόμενες τιμές είναι σημαντικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες για την επίστρωση ρητίνης. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η ενσωμάτωση των νανοδοχείων και των μικροπαγίδων δεν προκαλεί διαταραχή της δομικής ακεραιότητας της επίστρωσης ή αύξηση του αριθμού των ατελειών και του πορώδους της, αλλά αντίθετα βελτιώνει σημαντικά την παρεχόμενη προστασία. Η αντίσταση του στρώματος οξειδίων παρουσιάζει σημαντική μείωση έπειτα από 24 h έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, ακολουθούμενη από σταθεροποίηση των υπολογιζόμενων τιμών, οι οποίες είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές για την επίστρωση ρητίνης. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στη δράση του περιεχόμενου στα νανοδοχεία αναστολέα διάβρωσης και το συνεπακόλουθο σχηματισμό σταθερών χηλικών συμπλόκων. Αξίζει, τέλος, να τονισθεί το γεγονός ότι η πρώτη χρονική στιγμή κατά την οποία εμφανίζεται απόκριση από το υπόστρωμα ακολουθείται από αύξηση και σταθεροποίηση της αντίστασης της επίστρωσης, επιβεβαιώνοντας την ενεργοποίηση των νανοδοχείων CeMo και την επακόλουθη απελευθέρωση του αναστολέα διάβρωσης, παρέχοντας αποτελεσματική προστασία με μεγάλη διάρκεια. Η επόμενη χρονική στιγμή όπου σημειώνεται απόκριση από το υπόστρωμα εντοπίζεται για 720 h (30 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Σημειώνεται ότι έχει εξαιρεθεί η προσδιοριζόμενη τιμή για 144 h (6 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον λόγω της μεγάλης απόκλισης της από τον μέσο όρο των λαμβανόμενων τιμών.

Πρόσληψη νερού

Η μελέτη των επιστρώσεων με τη μέθοδο EIS ολοκληρώνεται μέσω του υπολογισμού του όγκου του νερού που εισδύει εντός τους, όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 4.3. Για τη διευκρίνιση της ακριβούς επίπτωσης της ενσωμάτωσης των watertraps και των πληρωμένων με αναστολέα νανοδοχείων στη ρητίνη μετρήθηκε και παρατίθεται και η πρόσληψη νερού από τις επιστρώσεις ρητίνης – πληρωμένων νανοδοχείων CeMo και ρητίνης – watertraps. Οι πραγματοποιούμενες μετρήσεις οδηγούν στο σχηματισμό του διαγράμματος της Εικόνας 61.



Εικόνα 61: Χρονική εξέλιξη της ογκομετρικής πρόσληψης νερού (%) από την επίστρωση ρητίνης και την επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps.

Υπολογίζεται ότι η ογκομετρική πρόσληψη νερού δεν ξεπερνάει το 1%, τόσο για την επίστρωση ρητίνης όσο και για την επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – watertraps – chlorotraps. Από την κλίση των καμπύλων του διαγράμματος της Εικόνα 61 είναι εμφανές ότι η πρόσληψη νερού που πραγματοποιείται από την πολλαπλή επίστρωση είναι μεγαλύτερη και ταχύτερη από την πρόσληψη νερού από την επίστρωση ρητίνης. Η πρόσληψη νερού από την επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων είναι ιδιαίτερα χαμηλή και ακολουθεί την ίδια χρονική πορεία με την επίστρωση ρητίνης, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι τα νανοδοχεία είναι συμβατά με τη χρησιμοποιούμενη ρητίνη, καθώς δεν διαταράσσουν την δομική της ακεραιότητα

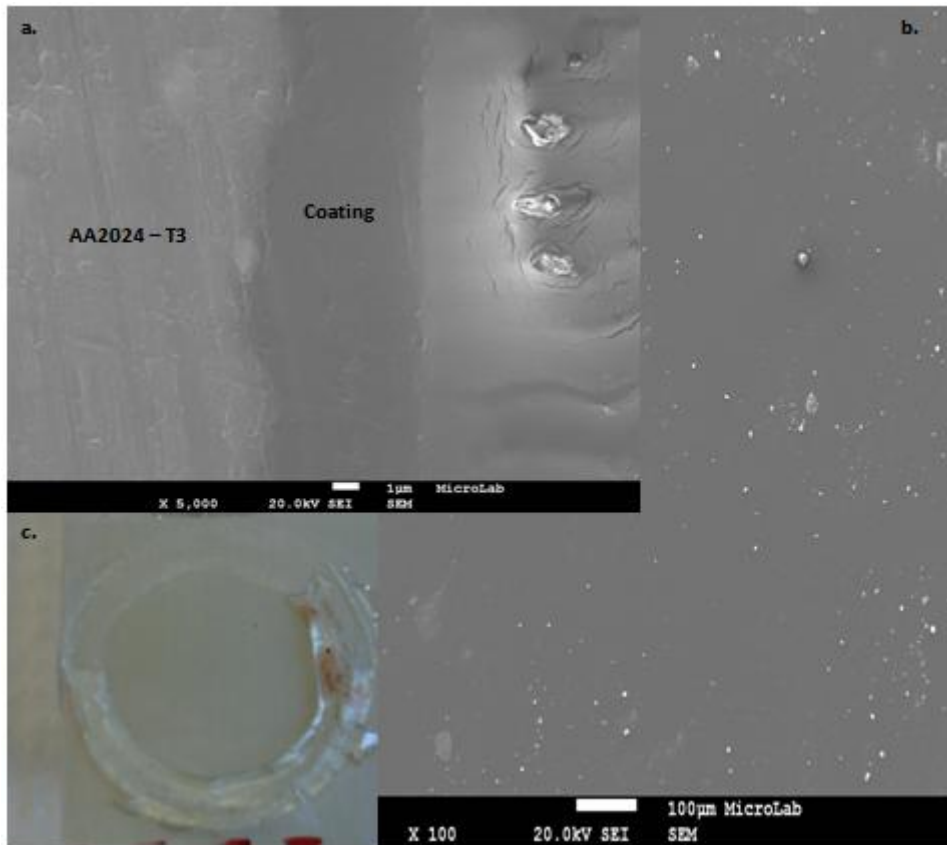
υποβαθμίζοντας τη δράση της ως φυσικό εμπόδιο στην προσβολή του μετάλλου από το διαβρωτικό περιβάλλον. Αντίθετα, η πρόσληψη νερού από την επίστρωση ρητίνης – watertraps είναι η υψηλότερη και οφείλεται σε δέσμευση του νερού σύμφωνα με τη δράση των παγίδων. Επίσης, παρατηρείται ότι η λαμβανόμενη καμπύλη παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με την αντίστοιχη καμπύλη της επίστρωσης ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps. Από τα παραπάνω μπορεί να εξαχθούν δυο ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Αφενός, η προσθήκη των παγίδων νερού είναι επιτυχής, καθώς είναι εύκολα παρατηρήσιμο το αποτέλεσμα της δράσης τους. Αφετέρου, η ενσωμάτωση των νανοδοχείων εντός της ρητίνης δεν επηρεάζει την συνεκτικότητα της σε τέτοιο βαθμό ώστε να προκαλείται υποβάθμιση των χαρακτηριστικών των επιστρώσεων, αλλά αντίθετα, έχοντας κατά νου και τα αποτελέσματα της μεθόδου EIS, τα βελτιώνουν.

5.2.2.2. Μορφολογικός και ποιοτικός χημικός χαρακτηρισμός των επιστρώσεων: Ανάλυση SEM / EDX και οπτικός χαρακτηρισμός

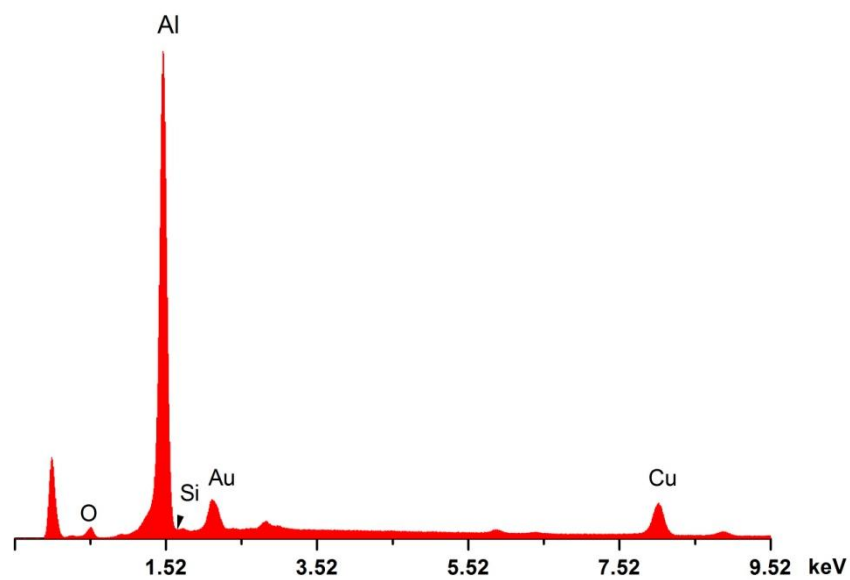
Όπως παρουσιάστηκε και στην παράγραφο 5.2.2.1, η παρεχόμενη προστασία από τις επιστρώσεις έξι στρωμάτων είναι σημαντικά βελτιωμένη έναντι της αντίστοιχης προστασίας από τις επιστρώσεις τριών στρωμάτων. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιείται μορφολογικός και ποιοτικός χημικός έλεγχος των επιστρώσεων, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο SEM και EDX αντίστοιχα, έτσι ώστε να ληφθούν περισσότερες πληροφορίες οι οποίες να διευκολύνουν την εξήγηση της παρατηρούμενης βελτίωσης.

Οι επιστρώσεις έξι στρωμάτων παρουσιάζουν σημαντικά αυξημένο πάχος έναντι των επιστρώσεων τριών στρωμάτων. Συγκεκριμένα, το πάχος των πρώτων κυμαίνεται μεταξύ 7 μm και 9 μm ανάλογα με το είδος της επίστρωσης, εν αντιθέσει με τις λεπτότερες επιστρώσεις τριών στρωμάτων, το πάχος των οποίων δεν ξεπερνάει τα 3 μm. Η αύξηση του πάχους αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα ο οποίος μπορεί να δικαιολογήσει τη βελτιωμένη προστασία από τη διάβρωση η οποία παρέχεται από τις επιστρώσεις έξι στρωμάτων.

Επιπρόσθετα, ο έλεγχος της μορφολογίας της επιφάνειας των επιστρώσεων έξι στρωμάτων φανερώνει την απουσία πορώδους και την αποτελεσματική ενσωμάτωση των νανοδοχείων και μικροπαγίδων εντός της πολλαπλής ρητίνης, σε αντίθεση με τα παρατηρούμενα χαρακτηριστικά των λεπτότερων επιστρώσεων.



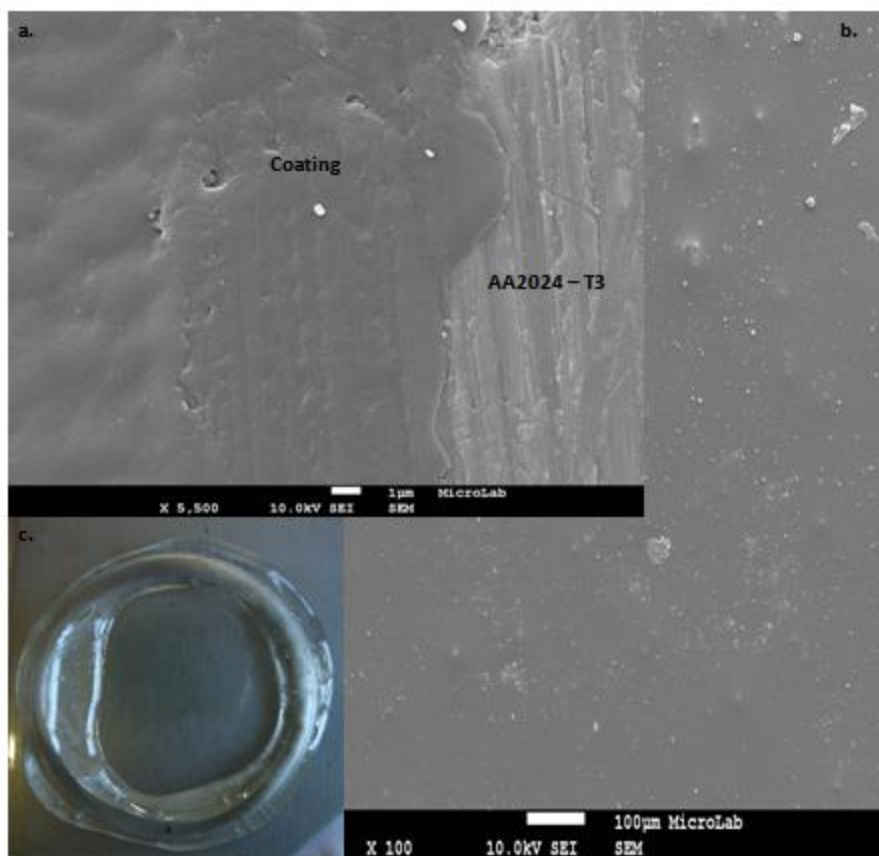
Εικόνα 62 (a, b): Τομή (a) και επιφάνεια (b) της επίστρωσης ρητίνης. Οπτική παρατήρηση της επιφάνειας μετά από έκθεση 720 h (30 d) (c).



Εικόνα 63: Ανάλυση EDX της επίστρωσης ρητίνης.

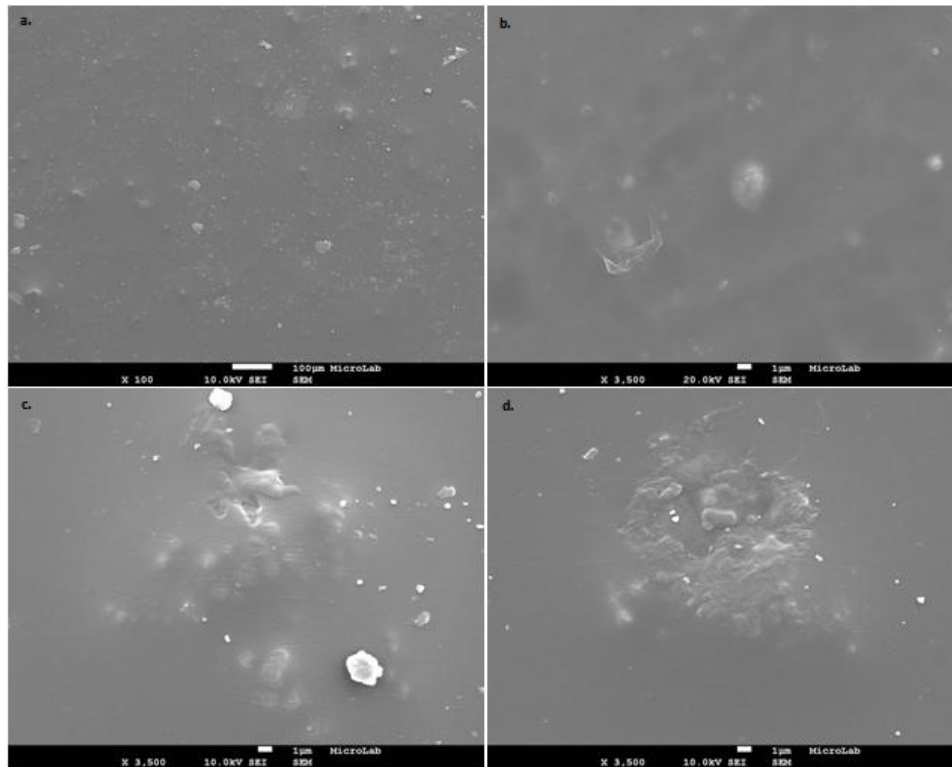
Στην Εικόνα 62 παρουσιάζεται η τομή και η επιφάνεια της επίστρωσης ρητίνης, όπως αυτή παρατηρείται μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, όπως και η επιφάνεια μετά από 720 h (30 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, η οποία

επιτρέπει τον εντοπισμό ενός σημείου όπου εμφανίζεται βελονοειδής διάβρωση. Το μετρούμενο πάχος της επίστρωσης κυμαίνεται μεταξύ 6 και 7 μm . Η επιφάνεια της επίστρωσης είναι ομοιογενής και δεν παρουσιάζει πορώδες. Στοιχειακή ανάλυση της επίστρωσης με τη μέθοδο EDX οδηγεί στον αποκλειστικό εντοπισμό στοιχείων του εξεταζόμενου κράματος και της ρητίνης.



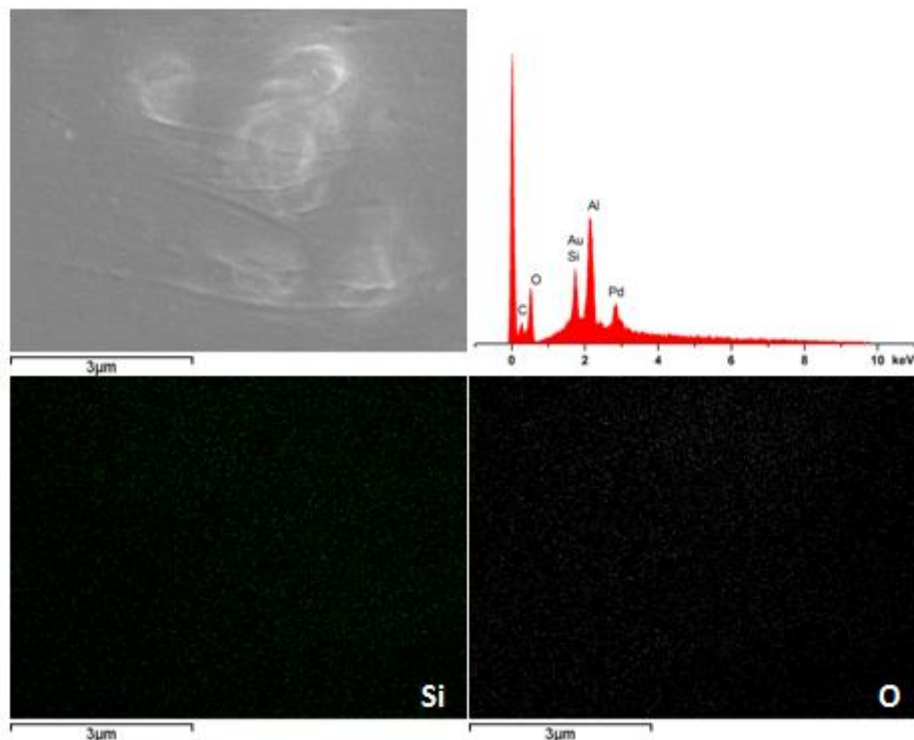
Εικόνα 64 (a, b): Τομή (a) και επιφάνεια (b) επίστρωσης ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps. Οπτική παρατήρηση της επιφάνειας μετά από έκθεση 720 h (30 d) (c).

Οπτική παρατήρηση της εξεταζόμενης περιοχής μετά από 720 h (30 d) έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον δεν επιτρέπει τον εντοπισμό προϊόντων διάβρωσης, υποδεικνύοντας το υψηλό επίπεδο παρεχόμενης προστασίας. Η ανάλυση SEM της επίστρωσης ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps υποδεικνύει ότι το πάχος της κυμαίνεται μεταξύ 9 μm και 10 μm , ενώ επίσης στην επιφάνεια δεν εντοπίζονται εμφανείς πόροι. Στην τομή της επίστρωσης δεν είναι δυνατός ο εντοπισμός παρά ελάχιστων πρόσθετων στοιχείων, πιθανό αποτέλεσμα της διαδικασίας προετοιμασίας του δείγματος για την μελέτη με την εν λόγω τεχνική. Παρόλα αυτά, η ενσωμάτωση των νανοδοχείων και των μικροπαγίδων επιβεβαιώνεται μέσω παρατήρηση της επιφάνειας, όπως παρουσιάζεται λεπτομερέστερα στην Εικόνα 65.



Εικόνα 65 (a, b, c, d): Όψεις της επιφάνειας της επίστρωσης ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotrap – watertrap.

Παρατηρείται η επιτυχής ενσωμάτωση τόσο των νανοδοχείων όσο και των μεγαλύτερων watertraps και chlorotrap. Ωστόσο, παρατηρείται ότι η διασπορά των πρόσθετων στοιχείων δεν είναι ομοιόμορφη, καθώς είναι δυνατός ο εντοπισμός συσσωματωμάτων, όπως είναι εμφανές από την Εικόνα 65 d.



Εικόνα 66: Στοιχειακή ανάλυση συσσωματώματος.

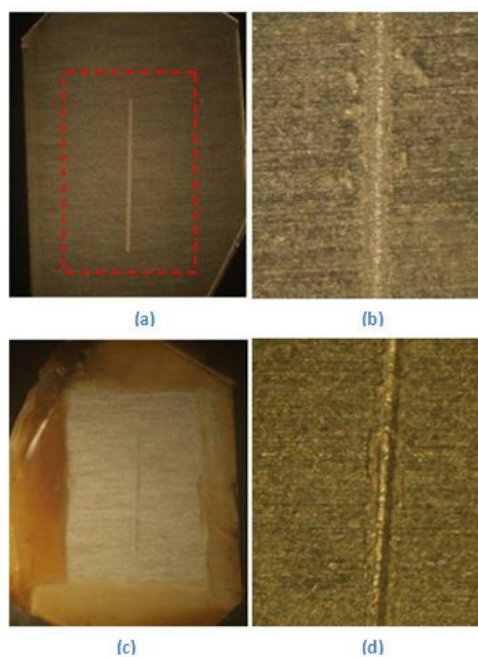
Η στοιχειακή ανάλυση των συσσωματωμάτων με τη μέθοδο EDX, όπως παρουσιάζεται ενδεικτικά στην Εικόνα 66, υποδεικνύει τοπική υψηλότερη συγκέντρωση Si και O, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι κατά πάσα πιθανότητα πρόκειται για συσσωματώματα των παγίδων ιόντων χλωρίου.

5.2.2.3. Έλεγχος της τοπικής αγωγιμότητας: Αποτελέσματα ανάλυσης LEIS

Εφαρμόζοντας τη μέθοδο LEIS στα δοκίμια επιστρώσεων ρητίνης και ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps είναι δυνατή η μελέτη της εξέλιξης του φαινομένου της διάβρωσης, ακολουθώντας το σχηματισμό τεχνητής χαραγής επί της επίστρωσης. Οι τεχνητές χαραγές δημιουργούνται χρησιμοποιώντας κεφαλή αδάμαντα και βάρος 500 g και παρουσιάζουν μήκος 0,7 cm.

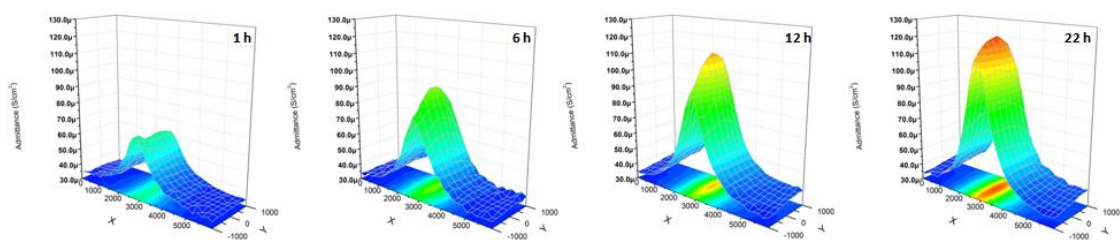
Τα εξεταζόμενα δοκίμια τοποθετούνται σε κατάλληλους δειγματοφορείς και αφήνεται εκτεθειμένη περιοχή μήκους 5,000 cm και πλάτους 2,000 cm, στο κέντρο της οποίας βρίσκεται η τεχνητή χαραγή. Εκτίθενται σε διαβρωτικό περιβάλλον $\text{NaCl}_{(aq)}$ 0,005 M για 24 h, κατά τη διάρκεια των οποίων πραγματοποιούνται μετρήσεις για εφαρμοζόμενη διαταραχή συχνότητας 10 Hz. Μετά την πάροδο των 24 h τα εξεταζόμενα δείγματα απομακρύνονται, εκπλένονται με απιονισμένο νερό και ελέγχονται οπτικά.

Τα λαμβανόμενα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται, όπως και στην περίπτωση του ελέγχου των επιστρώσεων τριών στρωμάτων, για το σχηματισμό χαρτών αγωγιμότητας.



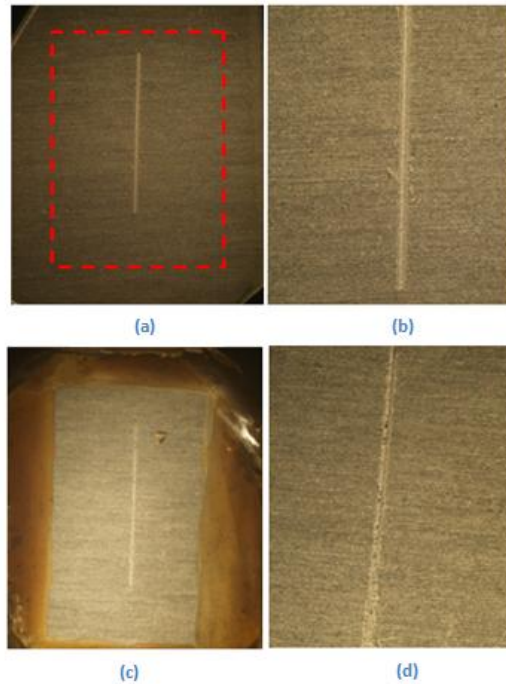
Εικόνα 67 (a, b, c, d): (a) Χρησιμοποιούμενο δοκίμιο για την εφαρμογή της μεθόδου LEIS στην επίστρωση ρητίνης και (b) τεχνητή χαραγή πριν την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον. (c) Δοκίμιο και (d) τεχνητή χαραγή μετά την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Οπτική παρατήρηση του εξεταζόμενου δοκιμίου ακολουθώντας την έκθεση του στο ήπιο διαβρωτικό περιβάλλον δεν επιτρέπει τον εντοπισμό προϊόντων διάβρωσης, σε αντίθεση με την περίπτωση των επιστρώσεων τριών στρωμάτων όπου τα προϊόντα διάβρωσης ήταν εύκολα εντοπίσιμα σε όλη την εξεταζόμενη επιφάνεια. Η αδυναμία αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η επίστρωση αυξημένου πάχους φέρεται να έχει βελτιωμένες ιδιότητες ως φυσικό εμπόδιο έναντι στη διείσδυση του ηλεκτρολύτη εντός της.



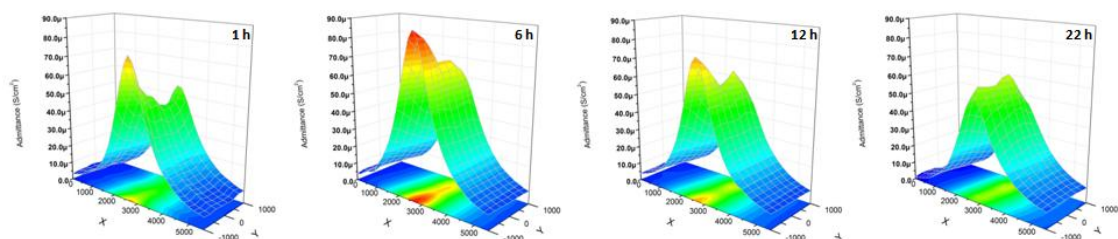
Εικόνα 68: Χάρτης κατανομής της αγωγιμότητας στην επίστρωση ρητίνης έξι στρωμάτων με τεχνητή χαραγή.

Στην Εικόνα 68 παρουσιάζεται η εξέλιξη της αγωγιμότητας ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Σε αντίθεση με την περίπτωση της επίστρωσης ρητίνης τριών στρωμάτων, είναι άμεσα εμφανές ότι οι περιοχές εντοπισμού υψηλής αγωγιμότητας περιορίζονται κατά μήκος της σχηματιζόμενης τεχνητής χαραγής, υποδεικνύοντας ότι η αδιατάρακτη επίστρωση ρητίνης εμποδίζει την διείσδυση του ηλεκτρολύτη και περιορίζοντας την εμφάνιση διάβρωσης μόνο στα τεχνητώς εκτεθειμένα σημεία του υποστρώματος. Παρατηρείται ότι η ένταση της αγωγιμότητας αυξάνεται ήδη έπειτα από 6 h έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, με αποτέλεσμα μετά από 24 h έκθεσης να έχει σχεδόν διπλασιασθεί. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η επίστρωση ρητίνης έξι στρωμάτων αποτελεί ένα αρκετά αποτελεσματικό φυσικό εμπόδιο στην προσέγγιση του ηλεκτρολύτη προς το μεταλλικό υπόστρωμα. Παρόλα αυτά, σε περίπτωση όπου δημιουργηθεί κάποια διαταραχή της ρητίνης λόγω εξωτερικών παραγόντων, εμφανίζονται φαινόμενα διάβρωσης στο κράμα AA2024 – T3 πολύ σύντομα.



Εικόνα 69 (a, b, c, d): (a)Χρησιμοποιούμενο δοκίμιο για την εφαρμογή της μεθόδου LEIS στην επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps και (b) τεχνητή χαραγή πριν την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον. (c) Δοκίμιο και (d) τεχνητή χαραγή μετά την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Η μορφολογία του δοκιμίου στο οποίο έχει εφαρμοσθεί η πολλαπλή επίστρωση ρητίνης παρουσιάζεται στην Εικόνα 69. Ο εντοπισμός προϊόντων διάβρωσης στην εξεταζόμενη επιφάνεια δεν είναι δυνατός. Παρόλα αυτά εντοπίζονται λευκά σωματίδια εντός της τεχνητής χαραγής, τα οποία μπορεί είτε να αποτελούν προϊόντα διάβρωσης είτε σταθερά χημικά σύμπλοκα μεταξύ του αναστολέα διάβρωσης, 8 – HQ και του περιεχόμενου στο κράμα Cu.



Εικόνα 70: Χάρτης κατανομής της αγωγιμότητας στην επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps έξι στρωμάτων με τεχνητή χαραγή.

Η συμπεριφορά του επικαλυμμένου με την πολλαπλή επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps δοκιμίου στο οποίο έχει σχηματισθεί τεχνητή χαραγή παρουσιάζεται στην Εικόνα 70. Παρατηρείται ότι και σε αυτή την περίπτωση οι περιοχές υψηλής αγωγιμότητας περιορίζονται μόνο κατά μήκος της τεχνητής χαραγής, γεγονός που υποδεικνύει ότι η ενσωμάτωση των νανοδοχείων και των μικροπαγίδων εντός της ρητίνης δεν διαταράσσουν τα δομικά

χαρακτηριστικά της, με αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται η δράση της επίστρωσης ως φυσικό εμπόδιο ενάντια στη διάβρωση. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει χρονική εξέλιξη της αγωγιμότητας, η οποία είναι αρκετά διαφορετική από την αντίστοιχη εξέλιξη της αγωγιμότητας στην περίπτωση της επίστρωσης ρητίνης. Μετά από 6 h έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον η αγωγιμότητα παρουσιάζει αύξηση της τάξεως των $10 \mu\text{S}/\text{cm}^2$. Ωστόσο, μετά από 12 h έκθεσης η αγωγιμότητα παρουσιάζει μείωση με αποτέλεσμα να λαμβάνει τιμές οι οποίες είναι ίσες ή μικρότερες από τις τιμές που καταγράφηκαν μετά από 1 h. Η συμπεριφορά αυτή διατηρείται μέχρι και για 22 h εμφάνισης του δοκιμίου στο διάλυμα $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 0,005 M. Η καταγραφόμενη αυτή αυξομείωση υποδεικνύει την εμφάνιση φαινομένων αυτοϊασης λόγω της απελευθέρωσης του αναστολέα διάβρωσης από τα νανοδοχεία. Οι παραπάνω παρατηρήσεις επιτρέπουν την εξαγωγή του συμπεράσματος ότι η συντιθέμενη επίστρωση προσφέρει αποτελεσματική προστασία από τη διάβρωση ακόμα και στην περίπτωση λύσης της συνέχειας της, στην οποία περίπτωση εμφανίζεται ο χαρακτήρας αυτοϊασης της. Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της επίστρωσης έξι στρωμάτων η συμπεριφορά αυτοϊασης εμφανίζεται ταχύτερα από ότι στην περίπτωση της επίστρωσης τριών στρωμάτων.

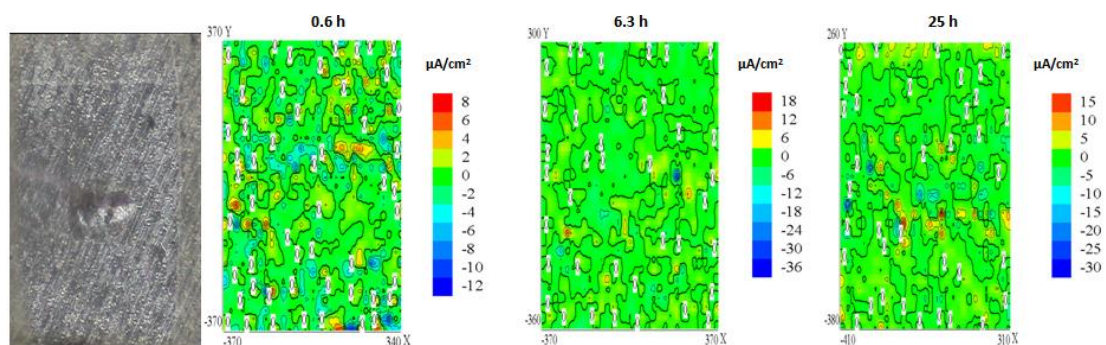
5.2.2.4. Τοπική μελέτη της διάβρωσης: Αποτελέσματα ανάλυσης SVET

Για την εφαρμογή της τεχνικής SVET δημιουργήθηκε τεχνητή χαραγή μήκους 0,5 mm στην επιφάνεια των εξεταζόμενων δοκιμίων, αποκαλύπτοντας το μεταλλικό υπόστρωμα. Χρησιμοποιήθηκε κεφαλή αδάμαντα και βάρος 500 g. Το εκάστοτε δοκίμιο στερεώνεται σε πολυμερική, μη αγωγή, κεφαλή και μονώνεται περιμετρικά της χαραγής με χρήση κεριού. Αφήνεται εκτεθειμένη περιοχή επιφάνειας 1 mm^2 . Τα δείγματα εκτίθενται σε διαβρωτικό περιβάλλον $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 0,05 M. Χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (SCE). Το δονούμενο ηλεκτρόδιο, η άκρη του οποίου επιπλατινώνεται, τοποθετείται σε απόσταση 100 μm από την εξεταζόμενη μεταλλική επιφάνεια και δονείται κατά μήκος των αξόνων y και z.

Η έκθεση του υποστρώματος στο διαβρωτικό περιβάλλον αναμένεται να προκαλέσει την εμφάνιση φαινομένων διάβρωσης. Η κίνηση ηλεκτρονίων λόγω των πραγματοποιούμενων αντιδράσεων οξειδωσης και αναγωγής οδηγεί σε αντίστοιχη κίνηση ηλεκτρονίων και ιόντων εντός του διαλύματος, η οποία ανιχνεύεται από το δονούμενο ηλεκτρόδιο, επιτρέποντας έτσι τον εντοπισμό καθοδικών και ανοδικών περιοχών.

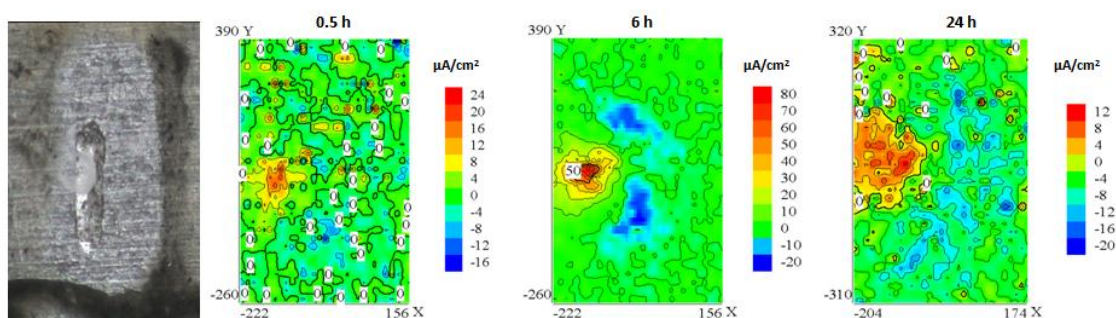
Τα λαμβανόμενα αποτελέσματα της ανάλυσης της επίστρωσης ρητίνης παρουσιάζονται στην Εικόνα 71. Όπως παρατηρείται, οι καθοδικές και οι ανοδικές περιοχές δεν είναι εύκολα εντοπίσιμες κατά μήκος της χαραγής όπως αναμένεται. Αντίθετα, εντοπίζονται μικρές ενεργές περιοχές διεσπαρμένες στην εξεταζόμενη επιφάνεια. Η ύπαρξη θορύβου εμποδίζει σημαντικά την λήψη ευανάγνωστων

χαρτών πυκνότητας ρεύματος. Παρόλα αυτά, μικροσκοπική παρατήρηση της εξεταζόμενης περιοχής επιβεβαιώνει την ύπαρξη εκτεταμένων φαινομένων διάβρωσης μέσα στη χαραγή. Από τα παραπάνω, θεωρείται πιθανός ο ταχύς σχηματισμός και καταβύθιση προϊόντων διάβρωσης, πιθανώς $\text{Al}(\text{OH})_3$ [113], εμποδίζοντας έτσι τη διάχυση ιόντων.



Εικόνα 71: Χρονική εξέλιξη της τοπικής πυκνότητας ρεύματος ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) στην επίστρωση ρητίνης και οπτική μικρογραφία της εξεταζόμενης περιοχής κατά την ολοκλήρωση του ελέγχου.

Έκθεση του δοκιμίου στο οποίο έχει εφαρμοσθεί η επίστρωση ρητίνης νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps στο διαβρωτικό περιβάλλον οδηγεί στην άμεση εμφάνιση φαινομένων διάβρωσης. Σε αντίθεση με την επίστρωση ρητίνης, η καθοδική και η ανοδική περιοχή είναι εύκολα εντοπίσιμες, συγκεντρωμένες κοντά στην τεχνητή χαραγή. Εντός της χαραγής εντοπίζεται η καθοδική περιοχή, η οποία παρουσιάζεται πιο εκτεταμένη, ενώ η ανοδική περιοχή βρίσκεται εκτός της χαραγής. Κατά την πάροδο του χρόνου ωστόσο δεν είναι πλέον τόσο εύκολος ο εντοπισμός των περιοχών αυτών, πιθανώς λόγω του σχηματισμού και της καταβύθισης προϊόντων διάβρωσης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εντοπιζόμενη αυξομείωση της μετρούμενης πυκνότητας ρεύματος, η οποία βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της μεθόδου LEIS και είναι ενδεικτική της εκδήλωσης των χαρακτηριστικών αυτοϊασης που παρουσιάζει η επίστρωση.



Εικόνα 72: Χρονική εξέλιξη της τοπικής πυκνότητας ρεύματος ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) στην επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps και οπτική μικρογραφία της εξεταζόμενης περιοχής κατά την ολοκλήρωση του ελέγχου.

5.2.2.5. Συμπεράσματα για τις επιστρώσεις έξι στρωμάτων

Ο πραγματοποιούμενος έλεγχος των επιστρώσεων έξι στρωμάτων επέδειξε τη σημαντική προστασία που μπορούν να παράσχουν έναντι της διάβρωσης.

Η μελέτη της χρονικής εξέλιξης της εμπέδησης με τη μέθοδο EIS σε περιβάλλον $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 0,5 M οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τόσο η επίστρωση ρητίνης όσο και η πολλαπλή επίστρωση νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps παρέχουν πολύ καλή προστασία, καθώς η σημειούμενη εμπέδηση κυμαίνεται μεταξύ 10^8 και 10^{10} $\Omega\text{h}/\text{cm}^2$. Επιτρέπεται επίσης η μελέτη της υπεροχής του πολλαπλού συστήματος έναντι της επίστρωσης σιλιανιούχου ρητίνης. Ενώ η επίστρωση ρητίνης παρέχει καλή μεν, μειούμενη δε προστασία από τη διάβρωση, επιτρέποντας την προσβολή του υποστρώματος από τον ηλεκτρολύτη ήδη έπειτα από 24 h έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, κάτι τέτοιο δεν ισχύει στην περίπτωση της πολλαπλής επίστρωσης. Η σημειούμενη εμπέδηση αφενός λαμβάνει υψηλότερες τιμές, αφετέρου, ακολουθώντας την εμφάνιση φαινομένων διάβρωσης, επιτρέπει την εμφάνιση φαινομένων αυτοϊάσης μετά από 216 h (9 d) έκθεσης του δοκιμίου στο διαβρωτικό περιβάλλον. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην ενεργοποίηση των νανοδοχείων και τη συνεπακόλουθη απελευθέρωση του αναστολέα διάβρωσης, η δράση του οποίου επιτρέπει τη διατήρηση της παρεχόμενης προστασίας σε υψηλό επίπεδο για μεγάλο χρονικό διάστημα. Επίσης, ο σχηματισμός των σταθερών χηλικών συμπλόκων μεταξύ του περιεχόμενου στο κράμα Cu και της 8 – HQ, σε συνδυασμό με τη δράση της επίστρωσης ως φυσικό εμπόδιο, εμποδίζει αποτελεσματικά την προσέγγιση του υποστρώματος από τον ηλεκτρολύτη.

Ο πραγματοποιούμενος έλεγχος με τη μέθοδο EIS επέτρεψε επίσης την εκτίμηση της ποσότητας του νερού η οποία διεισδύει στην εκάστοτε επίστρωση. Βρέθηκε ότι το ογκομετρικό κλάσμα του εισδυσόμενου νερού δεν ξεπερνάει το 1%, τόσο στην περίπτωση της επίστρωσης ρητίνης όσο και στην περίπτωση της επίστρωσης ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps. Το χαμηλό αυτό ποσοστό είναι ενδεικτικό της σύνθεσης ιδιαίτερα συνεκτικών επιστρώσεων, με χαμηλό πορώδες. Σύγκριση της πρόσληψης νερού των παραπάνω συστημάτων με την πρόσληψη νερού από τις επιστρώσεις ρητίνης – πληρωμένων νανοδοχείων και ρητίνης – watertraps υποδεικνύει την επιτυχή λειτουργία των παγίδων νερού και τη συμβατότητα των νανοδοχείων με την χρησιμοποιούμενη επίστρωση.

Η εξακρίβωση της υπόθεσης αυτής γίνεται μέσω ελέγχου των επιστρώσεων με χρήση οπτικής μικροσκοπίας σάρωσης. Τα λαμβανόμενα αποτελέσματα της μεθόδου SEM επιβεβαιώνουν τη σύνθεση ιδιαίτερα συνεκτικών επιστρώσεων, χωρίς εμφανές πορώδες και με πολύ καλή συνάφεια με το υπόστρωμα. Επιπρόσθετα, μετράται το πάχος τους, το οποίο βρίσκεται ίσο με 6 μm για την περίπτωση της επίστρωσης ρητίνης και με 9 μm για την περίπτωση της πολλαπλής επίστρωσης. Η μικρή αυτή διαφορά στο πάχος μεταξύ των δυο επιστρώσεων μπορεί

να είναι υπεύθυνη για την διαφορά μεταξύ των αρχικά καταγραφόμενων τιμών εμπέδησης και για το λόγο αυτό αξίζει να πραγματοποιηθεί μελλοντική διερεύνηση των εξεταζόμενων συστημάτων όπου το πάχος όλων των επιστρώσεων θα είναι ίδιο. Τέλος, μέσω εφαρμογής του μοντέλου Brasher – Kingsbury, υπολογίζεται η πρόσληψη νερού από τις εξεταζόμενες επιστρώσεις, η οποία βρίσκεται μικρότερη του 1%.

Η μελέτη των επιστρώσεων, ακολουθώντας τον σχηματισμό τεχνητής χαραγής η οποία επιτρέπει την έκθεση του μεταλλικού υποστρώματος στο διαβρωτικό περιβάλλον $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 0,005 M, μέσω της μεθόδου LEIS αφενός επιβεβαιώνει την συνεκτικότητα των συντιθέμενων επιστρώσεων, καθώς παρατηρείται ότι δεν επιτρέπεται η προσβολή γειτονικών τμημάτων του δοκιμίου, και αφετέρου επιβεβαιώνει τη συμπεριφορά αυτοϊασης της ρητίνης, η οποία εμφανίζεται ήδη έπειτα από 6 h εμφάνιση του επιστρωμένου κράματος στον ηλεκτρολύτη.

Συνοψίζοντας, αποδείχθηκε ότι λεπτές επιστρώσεις ρητίνης εποξειδίου σιλανίου, πάχους μεταξύ 7 και 9 μm , μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία για την προστασία του κράματος AA2024 – T3 από τη διάβρωση. Η ενσωμάτωση νανοδοχείων CeMo πληρωμένων με αναστολέα διάβρωσης 8 – HQ αποδείχθηκε ότι βελτιώνει την παρεχόμενη προστασία, όπως και η προσθήκη πολυμερικών watertraps. Παρατηρείται ότι η επίστρωση ρητίνης νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps εμφανίζει χαρακτηριστικά αυτοϊασης έπειτα από 144 h (6 d) έκθεσης σε έντονα διαβρωτικό περιβάλλον ή μετά από 6 h έκθεσης σε ήπιο διαβρωτικό περιβάλλον. Ιδιαίτερα σημαντική είναι και η παρατήρηση ότι η παρεχόμενη προστασία δεν μειώνεται σε βάθος χρόνου. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει αφενός ότι η ελεγχόμενη απελευθέρωση του αναστολέα από τα νανοδοχεία δεν διαταράσσει τη δομική ακεραιότητα της επίστρωσης ή την συνάφεια της με το υπόστρωμα, αφετέρου ότι η σύνθεση έξυπνων επιστρώσεων παρουσιάζει το σημαντικό πλεονέκτημα της αυξημένης λειτουργικής διάρκειας ζωής.

Συμπεράσματα

Κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε σύνθεση και έλεγχος της αποτελεσματικότητας επιστρώσεων ρητίνης εποξειδίου – σιλανίου για την προστασία του κράματος AA2024 – T3 από τη διάβρωση. Οι επιστρώσεις συντέθηκαν μέσω της μεθόδου sol – gel και η ρητίνη ενισχύθηκε μέσω της προσθήκης ενός ή περισσότερων παραγόντων, όπως ο αναστολέας διάβρωσης 8- υδροξυκινολίνη (8 – HQ), πολυμερικές παγίδες νερού (watertraps), παγίδες ιόντων χλωρίου (chlorotraps) και κεραμικά νανοδοχεία CeMo, πληρωμένα ή μη με αναστολέα διάβρωσης. Ελέγχθηκε η παρεχόμενη προστασία από τη διάβρωση, η υπόθεση ότι η προσθήκη των προαναφερθέντων παραγόντων οδηγεί στη σημαντική βελτίωση της παρεχόμενης προστασίας, όπως και ο ρόλος του πάχους της εκάστοτε επίστρωσης.

Η αποτελεσματικότητα των επιστρώσεων ελέγχθηκε μέσω της εφαρμογής ηλεκτροχημικών τεχνικών, τα αποτελέσματα των οποίων επέδειξαν ότι η προσθήκη ενισχυτικών παραγόντων, υπό συγκεκριμένες συνθήκες, βελτιώνουν σημαντικά την παρεχόμενη προστασία. Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση των πολυμερικών watertraps εντός της εφαρμοζόμενης ρητίνης επέτρεψε την επιτυχή δέσμευση μεγάλης ποσότητας εισερχόμενου, μέσω των πόρων, νερού, βελτιώνοντας τη δράση της επίστρωσης ως φυσικό εμπόδιο. Επίσης, αν και η δράση των chlorotraps ως παγίδων ιόντων χλωρίου δεν κατέστη δυνατό να αποδειχθεί, λήφθηκαν ενδείξεις αντίδρασης χαρακτηριστικών ομάδων τους με τα μόρια της ρητίνης, δημιουργώντας ένα επιπρόσθετο προστατευτικό υμένιο. Η ενσωμάτωση των νανοδοχείων πληρωμένα με την 8 – HQ, τα οποία παρουσιάζουν υψηλή συμβατότητα με τη ρητίνη, δρα αυξάνοντας το λειτουργικό χρόνο ζωής της επίστρωσης, καθώς η απελευθέρωση του αναστολέα πραγματοποιείται μόνο όταν είναι απαραίτητη. Με τον τρόπο αυτό αφενός μειώνονται οι προκαλούμενες δομικές διαταραχές στον κύριο όγκο της επίστρωσης και αφετέρου πραγματοποιείται εξοικονόμηση του αναστολέα. Τέλος, η επιτυχής απελευθέρωση και δράση του, προσδίδει στην συντιθέμενες επιστρώσεις χαρακτηριστικά αυτοϊασης.

Ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας απεδείχθη ότι είναι το πάχος των επιστρώσεων. Ελέγχθηκε η παρεχόμενη προστασία από επιστρώσεις πάχους 1 – 2 μm και 7 – 9 μm. Παρατηρήθηκε ότι οι λεπτότερες επιστρώσεις αστοχούν ταχύτατα, αποτυγχάνοντας να παράσχουν αποτελεσματική προστασία ακόμα και ως φυσικό εμπόδιο. Η ενσωμάτωση των ενισχυτικών παραγόντων διαταράσσει σημαντικά την συνοχή της ρητίνης, αυξάνοντας επίσης και το πορώδες. Αντίθετα, στην περίπτωση των παχύτερων επιστρώσεων η ενσωμάτωση των νανο- και μικροσωματιδίων δεν προκάλεσε αντίστοιχες διαταραχές. Οι επιστρώσεις παρουσιάζουν υψηλή συνοχή και συνάφεια με το υπόστρωμα, ενώ δεν εντοπίζεται ορατό πορώδες.

Επίσης, συγκρίνοντας τα χαρακτηριστικά και τη συμπεριφορά των επιστρώσεων τριών και έξι στρωμάτων, είναι εμφανής η μεγάλη σημασία της θερμοκρασίας γήρανσης. Στην περίπτωση των επιστρώσεων τριών στρωμάτων η γήρανση πραγματοποιήθηκε στους 100 °C για 96 h, κάτι που πιθανώς οδήγησε στην απότομη εξάτμιση των χρησιμοποιούμενων διαλυτών, αυξάνοντας τις ατέλειες τους. Αντίθετα, οι επιστρώσεις έξι στρωμάτων γηράνθηκαν για 96 h στους 70 °C και έπειτα για 96 h στους 100 °C. Η σταδιακά αυξανόμενη θερμοκρασία γήρανσης επιτρέπει την ομαλή εξάτμιση των χρησιμοποιούμενων διαλυτών, επιτρέποντας τη διατήρηση της ακεραιότητας των μορφολογικών χαρακτηριστικών της επίστρωσης.

Οι συντιθέμενες επιστρώσεις πάχους άνω των 7 μm απεδείχθη ότι παρέχουν πολύ καλή προστασία από τη διάβρωση, ακόμα και κατά την έκθεση των εξεταζόμενων δοκιμίων σε ιδιαίτερα επιθετικό διαβρωτικό περιβάλλον. Αξίζει ωστόσο να διερευνηθούν περαιτέρω, στοχεύοντας στη βελτιστοποίηση του συστήματος. Αναλυτικότερα, αξίζει να μελετηθεί η δυνατότητα αποφυγής του σχηματισμού συσσωματωμάτων εντός της ρητίνης, αλλά και η κατάλληλη προεργασία του μεταλλικού υποστρώματος έτσι ώστε να εξασφαλισθεί η σύνθεση επιστρώσεων ομοιόμορφου πάχους σε όλη τους την έκταση. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η μελέτη της πιθανότητας αντικατάστασης των χρησιμοποιούμενων οργανικών διαλυτών με νερό, αυξάνοντας περαιτέρω τον «πράσινο» χαρακτήρα των επιστρώσεων. Θα πρέπει επίσης να διερευνηθεί η μέγιστη ποσότητα προσθέτων που μπορεί να προστεθεί στο ελάχιστο πάχος, εξασφαλίζοντας βελτίωση της παρεχόμενης προστασίας χωρίς να προκαλούνται δομικές διαταραχές και αστοχίες. Τέλος, οικονομική μελέτη της σύνθεσης και εφαρμογής του παρουσιαζόμενου συστήματος τόσο σε εργαστηριακό, αλλά κυρίως σε βιομηχανικό επίπεδο, κρίνεται ως αναγκαία για την αξιολόγηση της δυνατότητας χρήσης του προς αντικατάσταση των έως σήμερα χρησιμοποιούμενων μεθόδων.

Βιβλιογραφία

1. **Perez, N.** *Electrochemistry and corrosion science*. Boston : Kluwer Academic Publishers, 2004.
2. **Θ. Σκουλικίδης, Π. Βασιλείου.** *Διάβρωση και προστασία υλικών*. Αθήνα : Συμεών, 2007.
3. **Καραντώνης Α., Δραγατογιάννης Δ.,** Επιταχυνόμενες μέθοδοι μελέτης της φθοράς: Μέθοδος Tafel και μέθοδος ηλεκτροχημικής εμπέδησης.
4. **Bockris, J.** *Modern electrochemistry 2B: Electrodicts in chemistry, engineering, biology and environmental science, Volume 2*. New York : Springer, 2000.
5. Corrosion Technology Laboratory. *Kennedy Space Center*. [Ηλεκτρονικό] NASA. [Παραπομπή: 12 6 2013.] http://corrosion.ksc.nasa.gov/corr_forms.htm.
6. **Zhang, X. G.** Galvanic corrosion. *Uhlig's corrosion handbook*. USA : John Wiley & Sons, Inc., 2000.
7. **Frankel, G.S.** Pitting corrosion. *ASM Handbook Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. USA : ASM International, 2003.
8. **Jerner, Dr. R. C.** Hurricane Surge Corrosion Failure Analysis. *J.E.I. Metallurgical, Inc.* [Ηλεκτρονικό] J.E.I. Metallurgical, Inc., 18 12 2012. [Παραπομπή: 12 6 2013.] <http://www.metallurgist.com/html/corrosion.htm>.
9. **Ghali, E.** Aluminum and aluminum alloys. *Uhlig's corrosion handbook, 2nd. ed.* New York : John Wiley & Sons, Inc., 2000.
10. Exfoliation Corrosion. *Metal Improvement*. [Ηλεκτρονικό] Curtiss Wright Surface Technologies, 2010. [Παραπομπή: 12 6 2013.] http://www.metalimprovement.com/exfoliation_corrosion.php.
11. **Parkins, R. N.** Stress corrosion cracking. *Uhlig's corrosion handbook*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 2000.
12. **J. Postlethwaite, S. Nestic.** Erosion-corrosion in single and multiphase flow. *Uhlig's corrosion handbook*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 2000.
13. **Kruger, J.** Cost of metallic corrosion. [συγγρ. βιβλίου] R. Winston Revie (Ed.). *Uhlig's corrosion handbook*. USA : John Wiley & Sons, Inc., 2000.
14. **G. F. Hays, PE.** Now is the Time. *The World Corrosion Organization*. [Ηλεκτρονικό] 24 June 2010. [Παραπομπή: 13 March 2013.] <http://www.corrosion.org/>.

15. **Verink, E. D.** Economics of corrosion. [συγγρ. βιβλίου] R. W. Revie. *Uhlig's corrosion handbook*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 2000.
16. Production of aluminum metal by electrochemistry. *American Chemical Society*. [Ηλεκτρονικό] 2007. [Παραπομπή: 14 3 2013.] <http://acswebcontent.acs.org/landmarks/landmarks/cmh/index.html>.
17. *A short history of hydrometallurgy*. **Habashi, F.** 15-22, s.l. : Hydrometallurgy, 2005, Τόμ. 79.
18. **OECD, Environment Directorate.** *Materials Case Study 2: Aluminum*. Mechelen, Belgium : OECD, 2010.
19. **Vargel, C.** *Corrosion of aluminium*. Amsterdam, the Netherlands : Elsevier, 2004.
20. Aluminum statistics and information. *U.S. Geological survey*. [Ηλεκτρονικό] 11 3 2013. [Παραπομπή: 14 3 2013.] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/aluminum/>.
21. **(ed.), J. R. Davis.** *Corrosion of aluminum and aluminum alloys*. USA : ASM International, 1999.
22. **Γ. Δ. Χρυσουλάκης, Δ. Ι. Παντελής.** *Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*. Αθήνα : Παπασωτηρίου, 1996.
23. **Roberge, P. R.** *Handbook of corrosion engineering*. USA : McGraw - Hill Handbooks, 2000.
24. Aluminum Alloys – Effects of Alloying Elements. *The key to metals*. [Ηλεκτρονικό] 2010. [Παραπομπή: 14 3 2013.] <http://www.keytometals.com/Article55.htm>.
25. *Review of the influences of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloys and aluminum alloys composites*. **R. S. Rana, R. Purohit, S. Das.** 6, s.l. : International Journal of Scientific and Research Publication, 2012, Τόμ. 2.
26. **Boyer, R.** Aircraft materials. *Encyclopedia of materials: Science and technology*. s.l. : Elsevier Science, 2001.
27. *High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy*. **S.V. Lamakaa, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira.** 7231-7247, s.l. : Electrochimica Acta, 2007, Τόμ. 52.
28. Aluminum 2024 - T3. *ASM Airspace specifications metals, Inc.* [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 16 3 2013.] <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA2024T3>.

29. **Υφαντής, Δ.** Φθορά και προστασία υλικών Δ. Υφαντής . [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 20 3 2013.] http://www.chemeng.ntua.gr/dpms_ylika/Βιβλίο%20Δ.%20Υφαντή.pdf.
30. **Jr, E. D. Verink.** Designing to prevent corrosion. *Uhlig's corrosion handbook, 2nd ed.* New York : Jown Wiley & Sons, Inc., 2000.
31. *Review: Anodic oxidation of titanium and its alloys.* **Aladjem, A.** 688-704, s.l. : Journal of Mat. Sci., 1973, Τόμ. 8.
32. **Ghali, E.** Magnesium and magnesium alloys. *Uhlig's corrosion handbook, 2nd edition.* New York : John Wiley & Sons, Inc., 2000.
33. **Munger, C. G.** *Corrosion prevention by protective coatings, 2nd edition.* s.l. : Natl Assn of Corrosion, 1999.
34. **Nunez, M.** *Prevention of metal corrosion: New research.* New York : Nova Science Publishers, Inc., 2007.
35. **Garverick, L.** *Corrosion in the petrochemical industry.* USA : ASM International, 1994.
36. **Sharma, S.K.** *Green corrosion chemistry and engineering: Opportunities and challenges.* Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
37. **Challener, C.** The intelligence behind smart coatings. *JCT Coatings Tech.* [Ηλεκτρονικό] 1 2006. [Παραπομπή: 20 3 2013.] http://www.princeton.edu/~cml/assets/pdf/CT_challener_jan06.pdf.
38. *Active corrosion protection in chromate and chromate - free conversion coatings.* **R.G. Buchheit, S.B. Mamidipally, P.Schmutz, H.Guan.** 67-92, s.l. : NACE International, 2000, Τόμ. Surface Conversion for Aluminum and Ferrous Alloys.
39. *Chromium.* **D. G. Barceloux, Dr.D. Barceloux.** 173-194, s.l. : Clinical Toxicology, 1999, Τόμ. 37, 2.
40. *Trivalent chromium: Assessing the genotoxic risk of an essential trace element and widely used human and animal nutritional supplement.* **D. A. Eastmond, J. T. MacGregor, R. S. Slesinski.** 173-190, s.l. : Critical Reviews in Toxicology, 2008, Τόμ. 38, 3.
41. *Chromate replacement in coatings for corrosion protection of aerospace aluminum alloys.* **T. A. Markley, J. I. Mardel, A. E. Hughes, B. R. W. Hinton, A. M. Glenn, M. Forsyth.** 9, s.l. : Materials and Corrosion, 2011, Τόμ. 62.

42. **Arkles, B.** Silicon esters. *Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (4th edition)*. John Wiley & Sons, Inc. : s.n., 1997.
43. **Stevens, M. P.** *Polymer chemistry: An introduction*. s.l. : Oxford university press, 1999.
44. **Walker, P.** Silane and other adhesion promoters in adhesion technology. [συγγρ. βιβλίου] K. L. Mittal A. Pizzi. *Handbook of adhesive technology (2nd Edition)*. USA : Marcel Dekker, Inc., 2003.
45. *Corrosion protection properties of organofunctional silanes - An overview*. **W. J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi**. 6, s.l. : Tsinghua Science and technology, 2005, Τόμ. 10.
46. **Chemetall**. Oxsilane Technology. s.l. : Chemetal.
47. **McMurry, J. E.** *Organic Chemistry (8th ed.)*. Florence, Italy : Cengage Learning, Inc., 2011.
48. *Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane*. **D. Zhu, W.J van Ooij**. 42-53, s.l. : Progress in Organic Coatings, 2004, Τόμ. 49, 1.
49. *Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. - Part 2: mechanism for corrosion protection*. **D. Zhu, W.J. van Ooij**. 2177-2197, s.l. : Corrosion Science, 2003, Τόμ. 45, 10.
50. *Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine*. **D. Zhu, W. J.van Ooij**. 7, 1113 - 1125, s.l. : Electrochimica Acta, 2004, Τόμ. Volume 49.
51. *Protective action towards aluminium corrosion by silanes with a long aliphatic chain*. **A. Frignani, F. Zucchi, G. Trabanelli, V. Grassi**. 2258–2273, s.l. : Corrosion Science, 2006, Τόμ. 48.
52. *Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection*. **J.-M. Hu, L. Liu, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao**. 265–271, s.l. : Progress in Organic Coatings, 2007, Τόμ. 58.
53. **Χαριτίδης, Κ.** *Νανοδομές και νανοϋλικά, σύθεση, ιδιότητες και εφαρμογές*. Αθήνα : ΕΜΠ, 2007.
54. **C. J. Brinker, G.W. Scherer**. *Sol gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing* . San Diego, USA : Academic Press, Inc., 1990.

55. Sol - gel chemistry and technology. [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 22 3 2013.] <https://corsi.chem.polimi.it>.
56. **V. C. Li, E. H. Yang.** Self healing in concrete materials. [συγγρ. βιβλίου] S. van der Zwaag. *Self healing materials: An alternative approach to 20 centuries of materials science*. Dordrecht, The Netherlands : Springer, 2007.
57. **Zwaag, S. van der.** Introduction. *Self healing materials: An alternative approach to 20 centuries of materials science*. Dordrecht, The Netherlands : Springer, 2007.
58. *The self-healing somposite anticorrosion coating.* **Z. Yang, Z. Wei, L. Lei-ping, W. Hong-mei, L. Wu-jun.** 216-221, s.l. : Physics Procedia, 2011, Τόμ. 18.
59. **R.A.T.M van Benthem, W. Ming, G. de With.** Self healing polymer coatings. [συγγρ. βιβλίου] S. van der Zwaag. *Self healing materials: An alternative approach to 20 centuries of materials science*. Dordrecht, The Netherlands : Springer, 2007.
60. **H.M. Andersson, M.W. Keller, J.S. Moore, N.R. Sottos, S.R. White.** Self healing polymers and composites. [συγγρ. βιβλίου] S. van der Zwaag. *Self healing materials: An alternative approach to 20 centuries of materials science*. Dordrecht, The Netherlands : Springer, 2007.
61. *A critical appraisal of the potential of self healing polymeric coatings.* **S.J. García, H.R. Fischer, S. van der Zwaag.** 211-221, s.l. : Progress in Organic Coatings, 2011, Τόμ. 72.
62. *Self-healing polymers and composites.* **B.J. Blaiszik, S.L.B. Kramer, S.C. Olugebefola, J.S. Moore, N.R. Sottos, S.R.White.** 179-211, s.l. : Annu. Rev. Mater. Res., 2010, Τόμ. 40.
63. *Self-healing and self-mendable polymers.* **J. A. Syrett, C. R. Becer, D.M. Haddleton.** 978-987, s.l. : Polym. Chem., 2010, Τόμ. 1.
64. **Varley, R.** Ionomers as self healing polymers. [συγγρ. βιβλίου] S. van der Zwaag. *Self healing materials: An alternative approach to 20 centuries of materials science*. Dordrecht, the Netherlands : Springer, 2007.
65. *Poly(methyl methacrylate) based ionomers. 1. Dynamic mechanical properties and morphology.* **X. Ma, J. k Sauer, M. Hara.** 3953-3962, s.l. : Macromolecules, 1995, Τόμ. 28.
66. *Supramolecular poly(tetrahydrofuran) based on a pyrimidinone associating motif.* **Shokrollahi, P.** 65-74, s.l. : Iranian Polymer Journal, 2010, Τόμ. 19.

67. *Self healing supramolecular polymers in action*. **G.M. L. van Gemert, J.W. Peeters, S.H. M. Söntjens, H.M. Janssen, A. W. Bosman**. 234-242, s.l. : Macromol. Chem. Phys., 2012, Τόμ. 213.
68. *Self-healing materials*. **M.D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag, U.S. Schubert**. 5424-5430, s.l. : Adv. Mater., 2010, Τόμ. 22.
69. *Self-healing of delamination cracks in mendable epoxy matrix laminates using poly[ethylene-co-(methacrylic acid)] thermoplastic*. **K. Pingkarawat, C.H. Wang, R.J. Varley, A.P. Mouritz**. 1301-1307, s.l. : Composites: Part A, 2012, Τόμ. 43.
70. **S.D. Bergman, F. Wudl**. Re-mendable polymers. [συγγρ. βιβλίου] **S. van der Zwaag**. *Self healing materials: An alternative approach to 20 centuries of materials science*. Dordrecht, the Netherlands : Springer, 2007.
71. *Robust, double-walled microcapsules for self healing polymeric materials*. **M.M. Caruso, B.J. Blaiszik, H. Jin, S.R. Schelkopf, D.S. Stradley, N.R. Sottos, S.R. White, J.S. Moore**. 4, 1195-1199, s.l. : Applied Materials and Interfaces, 2010, Τόμ. 2.
72. *Autonomic healing of polymer composites*. **S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan**. 794-797, s.l. : Nature, 2001, Τόμ. 409.
73. **Ghosh, S.K.** *Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies and applications*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
74. *Reversible spherical organic water microtraps*. **A. Karantzias, P. Bilalis, I. A. Kartsonakis, G. C. Kordas**. 443-445, s.l. : Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, Τόμ. 358.
75. *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. **W. Stöber, A. Fink, E. Bohn**. 1, s.l. : Journal of Colloid and Interface Science, 1968, Τόμ. 26.
76. Nanomaterials. *European Commission - Environment*. [Ηλεκτρονικό] 14 9 2012. [Παραπομπή: 21 3 2013.] <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/>.
77. *Nanomaterials for corrosion control*. **V. S. Saji, J. Thomas**. 1, s.l. : Current Science, 2007, Τόμ. 92.
78. *Thinking big with nanotechnology: Nano-coatings expected to revolutionize surface finishing*. **Bjerklie, S.** 46-47, s.l. : Met Finish, 2005, Τόμ. 103.
79. *Nanostructured coatings approach for corrosion protection*. **N. Voevodin, V. N. Balbyshev, M. Khobaib, M.S. Donley**. 416-423, s.l. : Prog. Org. Coat., 2003, Τόμ. 47.

80. **Thermo Nicolet Corporation.** *Introduction to Fourier transform infrared spectrometry.* Madison, U.S.A. : Thermo Nicolet Corporation, 2001.
81. **Faix, O.** Fourier transform infrared spectroscopy. [συγγρ. βιβλίου] Prof. E.Dr. Carlton, W. Dence Dr. S.Y. Lin. *Methods in lignin chemistry.* s.l. : Springer Berlin Heidelberg, 1992.
82. FTIR Spectroscopy basic theory. *Materials and Engineering Research Institute, Sheffield Hallam University.* [Ηλεκτρονικό] [Παραπομπή: 16 4 2013.] [http://www.shu.ac.uk/research/meri/research/ftir-spectroscopy-basic-theory.](http://www.shu.ac.uk/research/meri/research/ftir-spectroscopy-basic-theory)
83. Scanning Electron Microscope. *Purdue University Radiological and Environmental Managment.* [Ηλεκτρονικό] 2010. [Παραπομπή: 16 4 2013.] [http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm.](http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm)
84. **M. Dunlap, Dr. J. E. Adaskaveg.** *Introduction to the Scanning Electron Microscope: Theory, practice and procedures.* s.l. : Facility for advanced instrumentation, U.C. Davis, 1997.
85. **E. Barsoukov, J. R. Macdonald.** *Impedance Spectroscopy Theory, experiments and applications (2nd Ed.).* Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2005.
86. *Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer coated metals.* **A. Amirudin, D. Thierry.** 1 - 28, s.l. : Progress in Organic Coatings, 1995, Τόμ. 26.
87. **Gamry Instruments.** *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy.* Warminster : Gamry Instruments, 2010.
88. *Characterization of water uptake by organic coatings used for the corrosion protection of steel as determined from capacitance measurements.* **C. Moreno, S. Hernández, J.J. Santana, J. González-Guzmán, R.M. Souto, S. González.** 8444 - 8457, s.l. : Int. J. Electrochem. Sci., 2012, Τόμ. 7.
89. *Local electrochemical impedance spectroscopy: A review and some recent developments.* **V. MeiWen Huang, S.-L. Wu, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier.** 8048– 8057, s.l. : Electrochimica Acta, 2011, Τόμ. 56.
90. *Localized electrochemical impedance for studying the degradation of organic coatings.* **F. Zou, D. Thierry.** 3297-3301, s.l. : Electrochimica Acta, 1997, Τόμ. 42.
91. *An ultrasensitive vibrating probe for measuring steady extracellular currents.* **L.F. Jaffe, R. Nuccitelli.** 614-28, s.l. : J Cell Biology, 1974, Τόμ. 63.

92. **R. Oltra, V. Maurice, R. Akid, P. Marcus.** *Local probe techniques for corrosion research.* Cambridge, England : European Federation of Corrosion by Woodhead Publishing and Maney Publishing, 2007.
93. *Local electrochemical impedance measurement: scanning vibrating electrode technique in ac mode.* **E. Bayet, F. Huet, M. Keddou, K. Ogle, H. Takenouti.** 4117-4127, s.l. : Electrochimica Acta, 1999, Τόμ. 44.
94. **Applicable Electronics, Inc.** *Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET).* Forestdale : Applicable Electronics, Inc., 2000.
95. *A study of corrosion and pitting initiation of AA2024-T3 using atomic force microscopy.* **P. Leblanc, G. S. Frankel.** B239-B247, s.l. : J. Electrochem. Soc., 2002, Τόμ. 149, 6.
96. *Inhibition of the oxygen reduction reaction on copper with cobalt, cerium and molybdate ions.* **F. J. Presuel-Moreno, M. A. Jakab, J. R. Scully.** B376-B378, s.l. : Journal of The Electrochemical Society, 2005, Τόμ. 152, 9.
97. *Cerium molybdate nanowires for active corrosion protection of aluminium alloys.* **K.A. Yasakau, J. Tedim, M.L. Zheludkevich, R. Drumm, M. Shem, M. Wittmar, M. Veith, M.G.S. Ferreira.** 41-51, s.l. : Corrosion Science, 2012, Τόμ. 58.
98. *Influence of cerium molybdate containers on the corrosion performance of epoxy coated aluminum alloys 2024 - T3.* **I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, G. C. Kordas.** 3771-3779, s.l. : Corrosion Science, 2011, Τόμ. 53.
99. *Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors.* **M.F. Montemor, D.V. Snihirova, M.G. Taryba, S.V. Lamaka, I.A. Kartsonakis, A.C. Balaskas, G.C. Kordas, J. Tedim, A. Kuznetsova, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira.** 31 - 40, s.l. : Electrochimica Acta, 2012, Τόμ. 60.
100. 8 - Hydroxyquinoline Safety Data Sheet *Sigma - Aldrich* . [Ηλεκτρονικό] 21 9 2012. [Παραπομπή: 28 3 2013.] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/252565?lang=en®ion=GB>.
101. *An investigation of the corrosion inhibition of pure aluminum in neutral and acidic chloride solutions.* **L. Garriguesn, N. Pebere, F. Dabos.** 1209-1245, s.l. : Electrochimica Acta, 1996, Τόμ. 41.
102. *Inhibitory action of 8-hydroxyquinoline on the copper corrosion process.* **G.P. Cicileo, B. M. Rorales, F. E. Varela, J. R. Vilche.** 804-815, s.l. : Corrosion Science, 1998, Τόμ. 39.

103. *A Raman study of 8-hydroxyquinoline release from loaded TiO₂ nanocontainers.* **G.C. Kordas, A.C. Balaskas, I.A. Kartsonakis, E.K. Efthimiadou.** 1, 121-126, s.l. : International Journal of Structural Integrity, 2013, Τόμ. 4.
104. *Smart self-repairing protective coatings.* **D. V. Andreeva, D. G. Shchukin.** 10, s.l. : Materials Today, 2008, Τόμ. 11.
105. *Smart nanocontainers as depot media for feedback active coatings.* **D. G. Shchukin, H. Mohwald.** 8730 - 8739, s.l. : Chem. Commun., 2011, Τόμ. 47.
106. *Synthesis and characterization of cerium molybdate nanocontainers and their inhibitor complexes.* **I. A. Kartsonakis, G. C. Kordas.** 65-73, s.l. : J. Am. Ceram. Soc., 2010, Τόμ. 93, 1.
107. *Encapsulation of the corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline into ceria nanocontainers.* **I. Kartsonakis, I. Daniilidis, G. Kordas.** 24-31, s.l. : J Sol-Gel Sci Technol, 2008, Τόμ. 48.
108. *Influence of cerium molybdate containers on the corrosion performance of epoxy coated aluminum alloys AA2024 - T3.* **I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, G. C. Kordas.** 3771-3779, s.l. : Corrosion Science, 2011, Τόμ. 53.
109. *Electrochemical study of the corrosion inhibition ability of "smart" coatings applied on AA2024.* **D. Snihirova, L. Liphardt, G. Grundmeier, F. Montemor.** s.l. : Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, Τόμ. March 2013.
110. *CeO₂-filled sol-gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy.* **M. Schem, T. Schmidt, J. Gerwann, M. Wittmar, M. Veith, G.E. Thompson, I.S. Molchan, T. Hashimoto, P. Skeldon, A.R. Phani, S. Santucci, M.L. Zheludkevich.** 2304-2315, s.l. : Corrosion Science, 2009, Τόμ. 51.
111. *Potentiodynamic evaluation of sol-gel coatings with inorganic inhibitors.* **N.N. Voevodin, N.T. Grebasch, W.S. Soto, F.E. Arnold, M.S. Donley.** 24-28, s.l. : Surface and Coatings Technology, 2001, Τόμ. 140.
112. *Ranking high-quality painting systems using EIS. Part I: Intact coatings.* **C.G. Oliveira, M.G.S. Ferreira.** 123-138, s.l. : Corrosion Science, 2003, Τόμ. 45.
113. *Processable polyaniline-HCSA/poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) corrosion protection coatings for aluminium alloy 2024-T3: A SVET and Raman study.* **J.M. Gustavsson, P.C. Innis, J. He, G.G. Wallace, D.E. Tallman.** 1483-1490, s.l. : Electrochimica Acta 54, 2009, Τόμ. 54.
114. *Self-healing coatings containing microcapsule.* **Z. Yang, Z. Wei, L. Le-ping, W. Si-jie, L. Wu-jun.** 1915-1918, s.l. : Applied Surface Science, 2012, Τόμ. 258.

115. *A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules.* **M. Samadzadeha, S. Hatami Boura, M. Peikari, S.M. Kasiriha, A. Ashrafi.** 159-164, s.l. : Progress in Organic Coatings, 2010, Τόμ. 68.
116. *Autonomic healing of low-velocity impact damage in fiber-reinforced composites.* **A.J. Patel, N.R. Sottos, E.D. Wetzel, S.R. White.** 360-368, s.l. : Composites: Part A, 2010, Τόμ. 41.
117. *Microencapsulation of a reactive liquid-phase amine for self-healing epoxy composites.* **D.A. McIlroy, B.J. Blaiszik, M.M. Caruso, S.R. White, J.S. Moore, N.R. Sottos.** 1855-1859, s.l. : Macromolecules, 2010, Τόμ. 43.
118. *Synthesis and clustering of supramolecular “graft” polymers.* **K. Hackethal, F. Herbst, W.H. Binder.** 4494-4506, s.l. : Journal of polymer science: Part A: Polymer Chemistry, 2012, Τόμ. 50.
119. *Facile synthesis of supramolecular ionic polymers that combine unique rheological, ionic conductivity and self healing properties.* **M. A. Aboudzadeh, M. E. Muñoz, A. Santamaría, R. Marcilla, D. Mecerreyes.** 314-318, s.l. : Macromol. Rapid Commun., 2012, Τόμ. 33.
120. *Supramolecular polymer materials: Chain extension of telechelic polymers using a reactive hydrogen-bonding synthon.* **B.J. B. Folmer, R.P. Sijbesma, R.M. Versteegen, J.A.J. van der Rijt, E.W. Meijer.** 12, s.l. : Adv. Mater., 2000, Τόμ. 12.

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1: Δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης [3].	2
Εικόνα 2: Εικόνες SEM και σχηματική αναπαράσταση ομοιόμορφης (a) και τοπικής (b, c, d) διάβρωσης.	4
Εικόνα 3: Χαρακτηριστική μορφή εμφάνισης γαλβανικής διάβρωσης σε σημείο επαφής δυο διαφορετικών μετάλλων [5].	5
Εικόνα 4: Παράγοντες που επηρεάζουν την εμφάνιση γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ δυο συζευγμένων μετάλλων. [6].	5
Εικόνα 5: Βελονοειδής διάβρωση σε επιφάνεια χάλυβα [8].	6
Εικόνα 6: Αυτοκαταλυόμενη δράση δημιουργίας βελονοειδούς διάβρωσης σε μέταλλο, M, εντός οξυγονωμένου διαλύματος NaCl. [7]	7
Εικόνα 7: Διάφορες μορφές περικρυσταλλικής διάβρωσης στο αλουμίνιο. [9]	8
Εικόνα 8: Χαρακτηριστική μορφή εμφάνισης διάβρωσης εξάνθηση [10].	8
Εικόνα 9: Ενδεικτικές χρήσεις του αλουμινίου	11
Εικόνα 10: Χρησιμοποιούμενα υλικά στα εμπορικά αεροπλάνα [26].	16
Εικόνα 11: Διάγραμμα Roubaix για το αλουμίνιο και τα κράματα του [2].	18
Εικόνα 12: Ρυθμός διάβρωσης σε διάφορες συνθήκες pH [9].	19
Εικόνα 13: Παραδοσιακές μέθοδοι προστασίας από τη διάβρωση.	20
Εικόνα 14: Γαλβανική σειρά σε θαλασσινό νερό. (Τα κράματα παρουσιάζονται σύμφωνα με το δυναμικό διάβρωσης που παρουσιάζουν σε ρέον θαλασσινό νερό. Τα σημειωμένα με μαύρο κουτί κράματα σε συνθήκες κακού αερισμού ή χαμηλής ταχύτητας ροής μπορεί να εμφανίσουν δυναμικό διάβρωσης ίσο με -0,5 V) [30].	21
Εικόνα 15: Χρήση μονωτικού υλικού μεταξύ δυο διαφορετικών μετάλλων ελαχιστοποιεί την πιθανότητα εμφάνισης γαλβανικού στοιχείου.	22
Εικόνα 16: Καθοδική προστασία μετάλλου με εξωτερικό ρεύμα και με θυσιαζόμενη άνοδο [29].	23
Εικόνα 17: Καθοδική προστασία δεξαμενής με εξωτερικό ρεύμα. [29].	23
Εικόνα 18: Αναπαράσταση καθοδικής προστασίας σιδήρου μέσω θυσιαζόμενης ανόδου [29].	24
Εικόνα 19: Παρουσίαση του σχηματισμού υμενίου σιλανίων επί μεταλλικής επιφάνειας [45].	28
Εικόνα 20: Μοντέλο σχηματισμού προστατευτικού υμενίου από σιλάνια με μακρομοριακές αλυσίδες σε υπόστρωμα αλουμινίου [51].	29
Εικόνα 21: Συνοπτική παρουσίαση της τεχνικής sol – gel και λαμβανόμενα προϊόντα [53].	30
Εικόνα 22: Τυπικές αντιδράσεις της τεχνικής sol – gel. Υδρόλυση (1) και συμπύκνωση ύδατος (2a) και αλκοόλη (2b) [53].	31
Εικόνα 23: Σχηματική αναπαράσταση της ίασης ρωγμής σε εξωγενώς αυτοϊασόμενο πολυμερές [72].	34
Εικόνα 24: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας ενός μικροσκοπίου SEM [83].	38

Εικόνα 25: Σχηματική απεικόνιση της πρόπτωσης της δέσμης ηλεκτρονίων επί του δείγματος και της εκπομπής ηλεκτρονίων και ακτινοβολίας [83].	39
Εικόνα 26: Απεικόνιση του πραγματικού και φανταστικού μέρους της εμπέδησης (διάγραμμα Nyquist) και του πραγματικού και φανταστικού μέρους ως αντίσταση και πυκνωτής, αντίστοιχα (α). Εξάρτηση του μέτρου της εμπέδησης από τη συχνότητα (β) και εξάρτηση της φάσης της εμπέδησης από τη συχνότητα (γ) (διαγράμματα Bode) [3].	40
Εικόνα 27: (Από πάνω προς τα κάτω) Αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή της μεθόδου LEIS και μεγέθυνση των δυο ηλεκτροδίων για την μέτρηση της τοπικής εμπέδησης [89].	43
Εικόνα 28: 3 – αμινοπροπυλτριαιθοξυσιλάνιο (3 – aminopropyltriethoxysilane)	46
Εικόνα 29: Araldite GY 257	46
Εικόνα 30: ρ – φαινυλενδιαμίνη (ρ – phenyldiamine)	46
Εικόνα 31: Συντακτικός τύπος της 8 – υδροξυκινολίνης.....	48
Εικόνα 32: Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας ενεργοποίησης και απενεργοποίησης της απελευθέρωσης του αναστολέα διάβρωσης 8 – HQ από νανοδοχεία CeMo.....	49
Εικόνα 33: Εικόνα SEM εκμαγείων PS.	51
Εικόνα 34(a, b): Αποτελέσματα ανάλυσης SEM των υβριδικών οργανικών – ανόργανων νανοδοχείων.....	52
Εικόνα 35: Ανάλυση EDX των υβριδικών οργανικών – ανόργανων νανοδοχείων. Ταυτοποίηση της σύνθεσης του φλοιού Ce – Mo επί των εκμαγείων PS.	52
Εικόνα 36: Φάσματα FTIR για τα εκμαγεία PS και τα υβριδικά οργανικά – ανόργανα νανοδοχεία.	53
Εικόνα 37(a, b): Εικόνες SEM μη ενεργοποιημένων πολυμερικών watertraps.....	55
Εικόνα 38(a, b): Εικόνες SEM ενεργοποιημένων πολυμερικών watertraps.	55
Εικόνα 39: Σχηματική αναπαράσταση των χρησιμοποιούμενων chlorotraps.....	56
Εικόνα 40: Σχηματική αναπαράσταση των συντιθέμενων πολυμερικών επιστρώσεων τριών στρωμάτων	59
Εικόνα 41: Σχηματική αναπαράσταση των συντιθέμενων πολυμερικών επιστρώσεων έξι στρωμάτων	59
Εικόνα 42: Χρονική εξέλιξη επιστρώσεων ρητίνης, ρητίνης – 8 - HQ, ρητίνης – chlorotraps, πληρωμένα νανοδοχεία – chlorotraps – watertraps. Διαγράμματα Nyquist και Bode για 1 h, 144 h, 288 h.....	61
Εικόνα 43: Διαγράμματα Nyquist και Bode για την επίστρωση ρητίνης.	62
Εικόνα 44: Διαγράμματα Nyquist και Bode για την επίστρωση ρητίνης – 8 - HQ.	63
Εικόνα 45: Διαγράμματα Nyquist και Bode για την επίστρωση ρητίνης - chlorotraps.	64
Εικόνα 46: Διαγράμματα Nyquist και Bode για την πολλαπλή επίστρωση ρητίνης CeMo loaded – chlorotraps – watertraps.....	66

Εικόνα 47 (a, b, c): Τομή (a) και επιφάνεια της επίστρωσης ρητίνης πριν την έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον (b). Εμφάνιση διάβρωσης μετά από έκθεση 720 h (30 d) (c).	68
Εικόνα 48 (a, b, c): Τομή (a) και επιφάνεια της επίστρωσης ρητίνης – 8 - HQ πριν την έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον (b). Εμφάνιση διάβρωσης μετά από έκθεση 720 h (30 d) (c).	69
Εικόνα 49(a, b, c): Τομή (a) και επιφάνεια της επίστρωσης ρητίνης - chlorotraps πριν την έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον (b). Εμφάνιση διάβρωσης μετά από έκθεση 720 h (30 d) (c).	70
Εικόνα 50 (a, b, c):): Τομή (a) και επιφάνεια της επίστρωσης CeMo loaded – chlorotraps - watertraps πριν την έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον (b). Εμφάνιση διάβρωσης μετά από έκθεση 720 h (30 d) (c).	71
Εικόνα 51 (a, b, c,d): (a)Χρησιμοποιούμενο δοκίμιο για την εφαρμογή της μεθόδου LEIS στην επίστρωση ρητίνης και (b) τεχνητή χαραγή πριν την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον. (c) Δοκίμιο και (d) τεχνητή χαραγή μετά την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον.	72
Εικόνα 52: Χάρτης κατανομής της αγωγιμότητας στην επίστρωση ρητίνης τριών στρωμάτων με τεχνητή χαραγή για 1 h, 6 h, 12 h και 22 h.	73
Εικόνα 53 (a, b, c,d): (a)Χρησιμοποιούμενο δοκίμιο για την εφαρμογή της μεθόδου LEIS στην επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps και (b) τεχνητή χαραγή πριν την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον. (c) Δοκίμιο και (d) τεχνητή χαραγή μετά την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον.	74
Εικόνα 54: Χάρτης κατανομής της αγωγιμότητας στην επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps - watertraps τριών στρωμάτων με τεχνητή χαραγή.	74
Εικόνα 55: Χρονική εξέλιξη επιστρώσεων ρητίνης, ρητίνης, πληρωμένα νανοδοχεία – chlorotraps – watertraps. Διαγράμματα Nyquist και Bode για 1 h, 144 h, 288 h.	77
Εικόνα 56: Διαγράμματα Nyquist και Bode για την επίστρωση ρητίνης.	78
Εικόνα 57: Διαγράμματα Nyquist και Bode για την πολλαπλή επίστρωση ρητίνης CeMo loaded – chlorotraps – watertraps.	79
Εικόνα 58: Αναπαράσταση ισοδύναμων κυκλωμάτων για την προσομοίωση συστήματος με τρεις (a) και δυο (b) χρονικές σταθερές.	81
Εικόνα 59: Διάγραμμα μεταβολής αντίστασης επίστρωσης (R_{coat}), στρώματος οξειδίου (R_{ox}) και μεταλλικού υποστρώματος (R_{subs}) συναρτήσεως του χρόνου για το σύστημα μετάλλου – επίστρωσης ρητίνης.	83
Εικόνα 60: Διάγραμμα μεταβολής αντίστασης επίστρωσης (R_{coat}), στρώματος οξειδίου (R_{ox}) και μεταλλικού υποστρώματος (R_{subs}) συναρτήσεως του χρόνου για το σύστημα μετάλλου – επίστρωσης ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps - watertraps.	84
Εικόνα 61: Χρονική εξέλιξη της ογκομετρικής πρόσληψης νερού (%) από την επίστρωση ρητίνης και την επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps.	85

Εικόνα 62 (a, b): Τομή (a) και επιφάνεια (b) της επίστρωσης ρητίνης.	87
Εικόνα 63: Ανάλυση EDX της επίστρωσης ρητίνης.	87
Εικόνα 64 (a, b): Τομή (a) και επιφάνεια (b) επίστρωσης ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps.	88
Εικόνα 65 (a, b, c, d): Όψεις της επιφάνειας της επίστρωσης ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps.	89
Εικόνα 66: Στοιχειακή ανάλυση συσσωματώματος.	89
Εικόνα 67 (a, b, c, d): (a) Χρησιμοποιούμενο δοκίμιο για την εφαρμογή της μεθόδου LEIS στην επίστρωση ρητίνης και (b) τεχνητή χαραγή πριν την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον. (c) Δοκίμιο και (d) τεχνητή χαραγή μετά την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον.	90
Εικόνα 68: Χάρτης κατανομής της αγωγιμότητας στην επίστρωση ρητίνης έξι στρωμάτων με τεχνητή χαραγή.	91
Εικόνα 69 (a, b, c, d): (a) Χρησιμοποιούμενο δοκίμιο για την εφαρμογή της μεθόδου LEIS στην επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps και (b) τεχνητή χαραγή πριν την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον. (c) Δοκίμιο και (d) τεχνητή χαραγή μετά την έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον.	92
Εικόνα 70: Χάρτης κατανομής της αγωγιμότητας στην επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps - watertraps έξι στρωμάτων με τεχνητή χαραγή.	92
Εικόνα 71: Χρονική εξέλιξη της τοπικής πυκνότητας ρεύματος ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) στην επίστρωση ρητίνης.	94
Εικόνα 72: Χρονική εξέλιξη της τοπικής πυκνότητας ρεύματος ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) στην επίστρωση ρητίνης – νανοδοχείων – chlorotraps – watertraps.	94

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1: Ιδιότητες και ανταγωνιστικά χαρακτηριστικά του αλουμινίου [21]	12
Πίνακας 2: Ποσοστό χρήσης του αλουμινίου και των κραμάτων του σε διάφορους τομείς (2006) [18]	12
Πίνακας 3: Κραματικά στοιχεία του αλουμινίου και προσδιδόμενες ιδιότητες [22] [24] [25].....	13
Πίνακας 4: Ονομασία και χαρακτηριστικά κραμάτων αλουμινίου [22].	14
Πίνακας 5:Κωδικοποίηση κραμάτων αλουμινίου ανάλογα με το είδος θερμικής και μηχανικής επεξεργασίας [23].	15
Πίνακας 6: Χημική σύσταση του κράματος AA2024 – T3 [27].	16
Πίνακας 7: Ιδιότητες του κράματος AA2024 – T3 [28].....	17
Πίνακας 8: Τρόποι δονήσεων πολυατομικών μορίων.	37
Πίνακας 9: Συχνότερα χρησιμοποιούμενα στοιχεία ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος [87].	41
Πίνακας 10: Παράμετροι ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων για την επίστρωση ρητίνης.	82
Πίνακας 11: Παράμετροι ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων για την επίστρωση ρητίνης CeMo loaded – chlorotraps – watertraps.....	82