



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΠΜΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ-
ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ
ΕΝΣΩΜΑΤΩΜΕΝΑ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΑ ΜΕ
ΣΚΟΠΟ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ
ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ

Καραξή Ευαγγελία

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων - Μεταλλουργός

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κων/νος Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ

Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΠΜΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ-
ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ
ΕΝΣΩΜΑΤΩΜΕΝΑ ΝΑΝΟΔΟΧΕΙΑ
ΜΕ ΣΚΟΠΟ ΤΗΝ
ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ
ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ

Καραξή Ευαγγελία

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων - Μεταλλουργός

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΚΩΝ/ΝΟΣ Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Γ. ΜΠΑΤΗΣ Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Χ. ΖΕΡΗΣ Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, 2013

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Σύνθεση και χαρακτηρισμός υβριδικών ανόργανων-οργανικών επιστρώσεων με ενσωματωμένα νανοδοχεία για την αντιδιαβρωτική προστασία κραμάτων μαγνησίου» εκπονήθηκε σε συνεργασία της Σχολής Χημικών Μηχανικών, Τομέας ΙΙΙ και του εργαστηρίου Sol – Gel του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος. Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στο να πραγματοποιηθεί η παρούσα εργασία, ξεκινώντας από τον επιβλέποντα Καθηγητή Κ. Α. Χαριτίδη. Τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την εκπόνηση της μελέτης, τη δυνατότητα συνεργασίας με το εργαστήριο του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», καθώς και για την πολύτιμη στήριξη και καθοδήγηση του καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο του εργαστηρίου Sol-Gel στο ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» Ερευνητή Α' κ. Γ. Κόρδα, καθώς και τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, κ. Γ. Μπατή, Καθηγητή Ε.Μ.Π. και κ. Χ. Ζέρη Επίκουρο Καθηγητή Ε.Μ.Π. Οφείλω ένα ευχαριστώ στον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και Συνεργαζόμενο Ερευνητή του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» κ. Ι. Καρτσωνάκη, ο οποίος συνεπικούρησε στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, για τη συνεργασία που είχαμε, την ανεκτίμητη βοήθειά του και την στήριξη του σε όλα τα στάδια της διεξαγωγής της. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και ιδιαίτερα την πολύ καλή μου φίλη Βασιλική Καλπακιώτη για τη στήριξη που μου προσέφεραν στο διάστημα που πραγματοποιούσα την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.

*“Science does not aim at establishing immutable truths and eternal dogmas;
its aim is to approach the truth by successive approximations,
without claiming that at any stage final and complete accuracy has been
achieved”*

-Bertrand Russell

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της επίδρασης νανοδοχείων πληρωμένων με αναστολείς διάβρωσης και μικροσφαιρών που λειτουργούν ως παγίδες ιόντων χλωρίου και μορίων νερού στις ιδιότητες φραγμού και γενικότερα στην απόδοση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που μπορεί να προσφέρει μία υβριδική ανόργανη - οργανική επικάλυψη στο κράμα μαγνησίου ZK30.

Η εργασία αποτελείται από δύο μέρη, θεωρητικό και πειραματικό. Αρχικά, στο θεωρητικό παρουσιάζεται το φαινόμενο της διάβρωσης από την σκοπιά της θερμοδυναμικής και της ηλεκτροχημικής κινητικής. Συζητούνται βασικά ζητήματα όπως η θεωρία της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας και η εξίσωση Nernst, η εξάρτηση δυναμικού και ταχύτητας ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και η εξίσωση Butler-Volmer. Συνεχίζοντας, παρουσιάζεται το μαγνήσιο, οι ιδιότητες αυτού και το επιλεγμένο κράμα του προς μελέτη, ZK30. Έμφαση δίνεται στα ιδιαίτερα φαινόμενα που παρουσιάζονται κατά τη διάβρωση του μαγνησίου και στους μηχανισμούς που έχουν κατά καιρούς προταθεί για την επεξήγησή τους. Στο 3^ο κεφάλαιο σχολιάζονται οι λόγοι για τους οποίους οι υβριδικές επικαλύψεις με ενσωματωμένα πολυλειτουργικά νανοσυστήματα έχουν παρουσιάσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες. Στο τέλος του θεωρητικού μέρους, παρουσιάζονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των υλικών που συντέθηκαν στο σύνολο της εργασίας. Καθοριστικό ρόλο στην εξαγωγή συμπερασμάτων έπαιξαν ιδιαίτερα οι επιταχυνόμενες μέθοδοι μελέτης της φθοράς, ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS) και ποτενσιοδυναμική πόλωση.

Το πειραματικό μέρος μπορεί να διαιρεθεί σε τρία επιμέρους. Αρχικά, περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός τριών ειδών νανο- και μικρο- σφαιρών: ανόργανων νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου μολυβδαινίου που χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς αναστολέων διάβρωσης, ανόργανων μικροσφαιρών που λειτουργούν ως παγίδες ιόντων χλωρίου και οργανικών μικροσφαιρών που δρουν ως παγίδες ιόντων νερού. Στη δεύτερη ενότητα παρουσιάζεται η αρχική μελέτη που έγινε στο κράμα ZK30 για την αποτίμηση της δράσης των 6 επιλεγμένων προς μελέτη αναστολέων διάβρωσης, προερχόμενων από βιβλιογραφική έρευνα. Μέσω των ηλεκτροχημικών τεχνικών εξάγονται τα ανάλογα συμπεράσματα και επιλέγεται αυτός με την βέλτιστη αντιδιαβρωτική δράση.

Το πειραματικό μέρος συνεχίζει με τη περιγραφή της σύνθεσης της υβριδικής επικάλυψης βασισμένης σε εποξειδική ρητίνη. Αναλύεται η τροποποίησή της με το επιλεγμένο οργανικά

τροποποιημένο σιλάνιο (ORMOSIL) και η σκλήρυνσή της με την κατάλληλη ένωση που δρα ως σκληρυντής. Μετά την ανάλυση της προετοιμασίας των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ως στρώματα επικάλυψης, αναφέρονται οι λεπτομέρειες που αφορούν στην εφαρμογή αυτής με τη μέθοδο dip-coating και ακολουθεί ο χαρακτηρισμός της επίστρωσης. Τέλος, παρουσιάζεται η μελέτη της αποτίμησης της αντιδιαβρωτικής προστασίας που παρέχει κάθε ένα από τα συστήματα που δημιουργήθηκαν με τα διαφορετικά επίπεδα προστασίας και εξάγονται τα τελικά συμπεράσματα με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις των ηλεκτροχημικών τεχνικών.

ABSTRACT

The purpose of this work is to investigate the effect of filled with corrosion inhibitors or empty inorganic nanocontainers and microspheres which act as traps for chloride ions and water molecules in the barrier properties and general performance in the anticorrosion protection that can offer a hybrid inorganic - organic coating on magnesium alloy ZK30.

The work consists of two parts, theoretical and experimental. Firstly, the phenomenon of corrosion is presented from the standpoint of thermodynamics and electrochemical kinetics. Key issues such as the theory of the electric double layer and the equation of Nernst, dependence potential and speed electrochemical reactions and the equation Butler-Volmer are discussed. Subsequently, magnesium, its properties and the selected alloy to study ZK30 are presented. Emphasis is given to the particular phenomena that occur during the corrosion of magnesium and mechanisms that have been proposed for the explanation of the so called "negative difference effect". In the third chapter the reasons why hybrid coatings with embedded multifunctional nanosystems have shown particular interest in recent decades, are being explained. At the end of the theoretical part the experimental techniques used to characterize the materials synthesized in the working set are presented. Decisive role in drawing conclusions played the two electrochemical methods, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization technique.

The experimental part can be divided into three parts. Initially, the synthesis and characterization of three types of nano- and micro-spheres are described: inorganic cerium molybdenum oxide nanospheres were used as carriers of corrosion inhibitors, inorganic microspheres act as traps chlorine ions and organic microspheres act as ion traps water. The second section presents the initial study conducted in the ZK30 alloy to evaluate the inhibition efficiency of six selected to study corrosion inhibitors, derived from literature research. Through electrochemical techniques the relative conclusions and the one that shows the optimum performance is selected.

The experimental part continues with a description of the composition of the hybrid coating based on epoxy resin. The epoxy resin is being modified by an organically modified silane (ORMOSIL) and its curing is done by an appropriate compound that acts as a hardener. The preparation of the solutions that were used during the dip-coating process, is followed by details concerning the implementation of this method with the dip-coating and the characterization of the coating. Finally, the study of the valuation of the corrosion protection provided by each one of the systems created with different levels of protection and the final conclusions are exported based on the results obtained from the measurements of electrochemical techniques.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Η διάβρωση των μετάλλων	12
1.1. Θερμοδυναμική θεώρηση της διάβρωσης.....	12
1.2. Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα	15
1.3. Εξάρτηση της ταχύτητας της ηλεκτροχημικής δράσης από το δυναμικό.....	18
1.4. Η εξίσωση του Nernst.....	19
1.5. Ηλεκτροχημική κινητική.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Το μαγνήσιο και τα κράματά του	23
2.1 Το μαγνήσιο και το κράμα ZK30.....	23
2.1.1 Χρήσεις του μαγνησίου και των κραμάτων του	24
2.2. Η συμπεριφορά του μαγνησίου σε διαβρωτικές συνθήκες	25
2.2.1. Μηχανισμός διάβρωσης του μαγνησίου και των κραμάτων του	25
2.2.2. “The negative difference effect” - μηχανισμοί επεξήγησης	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. « Έξυπνες » αυτοϊασιμες αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις με ενσωματωμένα νανοδοχεία	35
3.1 Υβριδικές οργανικές-ανόργανες επιστρώσεις κατά της διάβρωσης του μαγνησίου.....	39
3.1.1 Εποξειδικές ρητίνες – Πολυμερισμός και σκλήρυνσή τους και η χημική τους τροποποίηση με οργανικά τροποποιημένα σιλάνια (ORganically MOdified SILanes).....	40
3.2 Νανοδοχεία ως φορείς αναστολέων διάβρωσης.....	46
3.3 Η μέθοδος sol-gel.....	48
3.3.1 Λεπτά υμένια	49
3.4 Εφαρμογή επιστρώσεων sol-gel μέσω εμβάπτισης (dip-coating process).....	51
3.5 Προετοιμασία των υποστρωμάτων	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού	55
4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)	55
4.1.1 Αλληλεπιδράσεις Δέσμης – Δείγματος	56
4.2 Φασματοσκοπία υπεράυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR – Fourier Transformation Infrared Spectroscopy).....	57

4.2.1 Τεχνικές φασματοσκοπικών μετρήσεων – Εξασθενημένη Ολική Ανάκλαση, ATR (Attenuated Total Reflectance)	58
4.3 Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ (X-ray Diffraction, XRD).....	61
4.4. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) - Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA)	62
4.5. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ	64
4.6. Δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering - DLS)	67
4.7. Επιταχυνόμενες μέθοδοι μελέτης της φθοράς	71
4.7.1. Ποτενσιοδυναμική πόλωση & μέθοδος Tafel	71
4.6.2. Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical impedance spectroscopy-EIS)	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Σύνθεση υλικών στη νανο- και μικρο-κλίμακα.....	78
5.1 Σύνθεση νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου.....	78
5.1.1 Αντιδραστήρια και Υλικά.....	78
5.1.2. Πειραματική διαδικασία.....	79
5.2. Χαρακτηρισμός.....	81
5.2.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.....	81
5.2.3. Υπέρυθρη φασματοσκοπία	84
5.2.3. Περίθλαση ακτίνων Χ	85
5.2.4. Θερμοσταθμική και διαφορική θερμική ανάλυση.....	86
5.3. Σύνθεση παγίδων ιόντων χλωρίου	88
5.3.1. Αντιδραστήρια και υλικά	88
5.3.2. Πειραματική διαδικασία.....	88
5.4. Αποτελέσματα.....	93
5.4.1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	93
5.4.2. Δυναμική σκέδαση φωτός	94
5.5. Αποτίμηση της δυνατότητας συγκράτησης ιόντων χλωρίου	99
5.6. Σύνθεση παγίδων νερού	100
5.6.1. Αντιδραστήρια και υλικά	100
5.6.2. Πειραματική διαδικασία.....	101
5.7. Χαρακτηρισμός.....	103
5.7.1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	103
5.7.2. Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier	103

5.7.3.	Δυναμική σκέδαση φωτός	104
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.	Επιλογή του αναστολέα διάβρωσης για το κράμα ΖΚ30.....	108
6.1.	Οι προς μελέτη αναστολείς διάβρωσης	108
6.2.	Προετοιμασία υποστρωμάτων	110
6.3.	Αποτίμηση της αντιδιαβρωτικής δράσης των αναστολέων διάβρωσης	111
6.3.1.	Ποτενσιοδυναμική πόλωση	111
6.3.2.	Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης	115
6.4.	Χαρακτηρισμός	118
6.4.1.	Οπτικές φωτογραφίες	118
6.4.2.	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	119
6.4.3.	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ.....	126
6.5.	Προτεινόμενος μηχανισμός αναστολής της διάβρωσης	129
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.	Σύνθεση, εφαρμογή και χαρακτηρισμός της υβριδικής επίστρωσης με ενσωματωμένα νανοδοχεία στο κράμα μαγνησίου ΖΚ30.....	130
7.1	Σύνθεση της υβριδικής επικάλυψης	130
7.1.1.	Αντιδραστήρια και υλικά	130
7.2	Πειραματική διαδικασία.....	130
7.2.1	Εφαρμογή της επικάλυψης μέσω της διεργασίας dip coating	131
7.3	Πλήρωση των νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου με τον αναστολέα διάβρωσης.....	133
7.4	Διεργασία dip-coating.....	134
7.5	Χαρακτηρισμός της επικάλυψης	135
7.5.1.	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	135
7.6	Αποτίμηση απόδοσης της αντιδιαβρωτικής προστασίας για την υβριδική επικάλυψη.....	
	
	.138	
7.7.	Μορφολογικός Χαρακτηρισμός.....	153
7.7.1.	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	153
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....		155
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		158

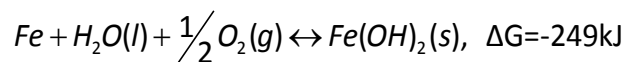
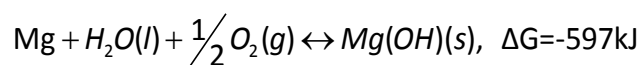
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Η διάβρωση των μετάλλων

1.1. Θερμοδυναμική θεώρηση της διάβρωσης

Η διάβρωση των μετάλλων συμβαίνει κυρίως λόγω μη αντιστρεπτών οξειδωτικών και αναγωγικών αντιδράσεων, όπου ένας οξειδωτικός παράγοντας σε ένα περιβάλλον προσβάλλει κάποιο μέταλλο. Μία ηλεκτροχημική αντίδραση είναι μία χημική μετατροπή που περιλαμβάνει τη μεταφορά φορτίου στην διεπιφάνεια από ένα μεταλλικό αγωγό (ηλεκτρόδιο) σε έναν ιοντικό αγωγό (ηλεκτρολύτη). Αυτό εξαρτάται από τις θερμοδυναμικές και φυσικές ιδιότητες του ηλεκτροδίου και από την ενεργότητα των διαφόρων στοιχείων του διαλύματος στην διεπιφάνεια. Οι ιδιότητες της διεπιφάνειας εξαρτώνται από την διακύμανση της θερμοκρασίας, τις ιδιότητες του διαλύματος, τη διάδοση της θερμότητας, τη διάχυση κ.ά. Ακόμη, οι μεταλλουργικές (κρυσταλλική δομή, όρια κόκκων, κραματικά στοιχεία και πολυφασικές δομές, κατακρημνίσματα μη επιθυμητά) και μηχανικές ιδιότητες του ηλεκτροδίου καθώς και η παρουσία μικροβιολογικών οργανισμών στο διάλυμα ή στη διεπιφάνεια μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση ή και να επιταχύνουν το ρυθμό της σε συνδυασμό με την ηλεκτροχημική διάβρωση.

Η τάση οποιουδήποτε χημικού ή ηλεκτροχημικής αντίδρασης μιας διάβρωσης άρχεται από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG . Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ή της ελεύθερης ενθαλπίας μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$, όπου H είναι η ενθαλπία, T η απόλυτη θερμοκρασία και S η εντροπία. Η ΔG μιας αντίδρασης διάβρωσης μπορεί να υπολογιστεί για τις αντιδράσεις κοινών μετάλλων όπως το μαγνήσιο και το σίδηρο για να σχηματίσουν τα υδροξειδία τους:



Μία αρνητική τιμή της μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας υποδηλώνει την αυθόρμητη αντίδραση του μετάλλου ώστε να φτιάξει το προϊόν της διάβρωσής του. Όσο πιο αρνητική είναι η τιμή αυτή τόσο πιο ενεργό από τη φύση του είναι το μέταλλο που εξετάζεται.

Η σχέση μεταξύ της ελεύθερης ενέργεια (ΔG) και του ηλεκτροχημικού δυναμικού (E) περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\Delta G = -nFE$$

(ισχύει όταν η ηλεκτροχημική αντίδραση είναι αντιστρεπτή για συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας)

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων της αντίδρασης και F είναι η σταθερά του Faraday. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης είναι ίση με την αρνητική τιμή του αριθμού των ηλεκτρονίων της αντίδρασης πολλαπλασιασμένη με μία σταθερά και το δυναμικό του ηλεκτροδίου, συνεπώς τα δύο μεγέθη, ΔG - E , είναι αντιστρόφως ανάλογα και περιγράφουν το μέγεθος της κινητήριας δύναμης για την πραγματοποίηση μίας αντίδρασης.

Η εξίσωση αυτή της ελεύθερης ενέργειας αποτελεί τη γέφυρα μεταξύ θερμοδυναμικής και ηλεκτροχημείας. Οι αυθόρμητες αντιδράσεις απαιτούν ένα θετικό δυναμικό και μία αρνητική τιμή της ΔG , ενώ οι μη αυθόρμητες αντιδράσεις προϋποθέτουν αρνητικές τιμές δυναμικού και θετική ΔG .

ΔG	E	ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ
0	0	Ισορροπία – καμία αντίδραση
<0 (αρνητική)	>0 (θετικό)	Αυθόρμητη αντίδραση με φορά από αριστερά προς τα δεξιά - επικάλυψη
>0 (θετική)	<0 (αρνητικό)	Αυθόρμητη αντίδραση με φορά από δεξιά προς τα αριστερά - διάβρωση

Όταν η κινητήρια δύναμη της αντίδρασης εκφρασμένη είτε ως ΔG είτε ως E , είναι ίση με μηδέν, το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία και δεν υπάρχει καμία αντίδραση. Όταν η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι μικρότερη του μηδενός ή η διαφορά δυναμικού του ηλεκτροδίου είναι θετική, η αντίδραση προχωρά αυθόρμητα από τα αριστερά προς τα δεξιά, δηλαδή το σύστημα δρα προς κατανάλωση των μεταλλικών ιόντων και παραγωγή μεταλλικών ατόμων στην επιφάνεια. Όταν η ελεύθερη ενέργεια είναι μεγαλύτερη του μηδενός ή η διαφορά δυναμικού του ηλεκτροδίου είναι αρνητική, η αντίδραση προχωρά αυθόρμητα προς την αντίθετη κατεύθυνση (από τα δεξιά προς τα αριστερά), δηλαδή μεταλλικά άτομα απομακρύνονται από την επιφάνεια και παράγονται μεταλλικά ιόντα εντός του διαλύματος.

Ένας εναλλακτικός τρόπος για να εκφραστεί η εγγενής τάση των μετάλλων να αντιδρούν με το περιβάλλον τους είναι η εξέταση των κανονικών δυναμικών, όπως αυτά έχουν υπολογιστεί στους 298K για ενεργότητες των ιόντων των αντιδρώντων ίσες με 1 και ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Τα πιο αδρανή μέταλλα βρίσκονται στην κορυφή της κατάταξης και έχουν τα υψηλότερα θετικά πρότυπα δυναμικά, σε αντίθεση με τα πιο ενεργά που βρίσκονται στο τέλος με

τα πιο αρνητικά πρότυπα δυναμικά. Το δυναμικό για το υδρογόνο θεωρείται ίσο με το μηδέν, σύμφωνα με κοινά αποδεκτή παγκοσμίως σύμβαση.

Ηλεκτρόδιο	Αντίδραση	Κανονικό Δυναμικό, E^*_r (V ως προς ΝΗΕ)
Au/Au ⁺³	Au ⁺³ + 3e ⁻ ↔ Au	1,42
Pt/Cl ₂ , Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ ↔ 2Cl ⁻	1,36
Cu/Cu ⁺²	Cu ⁺² + 2e ⁻ ↔ Cu	0,34
Pt/H ₂ , H ⁺	2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ H ₂	0,000
Ni/Ni ⁺²	Ni ⁺² + 2e ⁻ ↔ Ni	-0,23
Fe/Fe ⁺²	Fe ⁺² + 2e ⁻ ↔ Fe	-0,44
Zn/Zn ⁺²	Zn ⁺² + 2e ⁻ ↔ Zn	-0,763
Al/Al ⁺³	Al ⁺³ + 3e ⁻ ↔ Al	-1,706
Mg/Mg ⁺²	Mg ⁺² + 2e ⁻ ↔ Mg	-2,375
Na/Na ⁺	Na ⁺ + e ⁻ ↔ Na	-2,712

Πίνακας 1. Κανονικά δυναμικά συνήθων μετάλλων ως προς το πρότυποηλεκτρόδιο υδρογόνου [2].

Στον παραπάνω πίνακα περιλαμβάνονται το πρότυπο δυναμικό μετάλλων, δηλαδή το δυναμικό στο οποίο αυτά βρίσκονται σε ισορροπία με τα ιόντα τους σε μία συγκέντρωση ίση με 1M. Για τιμές δυναμικού πιο θετικές από το πρότυπο δυναμικό, το μεταλλικό ιόν είναι σταθερό και το μέταλλο αντιδρά αυθόρμητα ώστε να σχηματίσει περισσότερα μεταλλικά ιόντα. Σε δυναμικά αρνητικότερα από αυτή την τιμή, το μέταλλο είναι σταθερό και δεν προβλέπεται διάβρωση. Σε πολλές περιπτώσεις συμβαίνουν επιπρόσθετες αντιδράσεις σε ένα διαβρωτικό κελί. Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω τιμές των πρότυπων δυναμικών και την εξίσωση του Nernst ώστε να καθοριστεί η επίδραση της συγκέντρωσης των ιόντων στο δυναμικό των ηλεκτροδίων, είναι δυνατό να προσδιοριστούν οι τιμές των δυναμικών των ηλεκτροδίων για τις αντιδράσεις που ενδιαφέρουν. Ο υπολογισμός αυτός παρέχει ένα σημαντικό εργαλείο για την πρόβλεψη της πιθανότητας της διάβρωσης και για τον προσδιορισμό της κινητήριας δύναμης για τις αντιδράσεις διάβρωσης, δηλαδή τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου

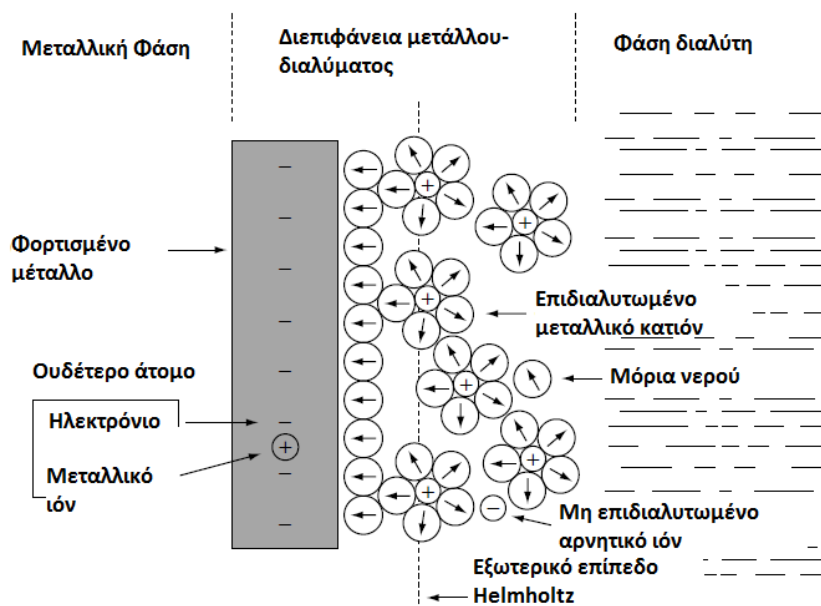
1.2. Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα

Ένα μέταλλο εμβαπτισμένο σε διάλυμα ηλεκτρολύτη λέγεται ημιστοιχείο ή απλώς ηλεκτρόδιο. Δηλαδή, όταν ένα ηλεκτροχημικό σύστημα αποτελείται από δύο τουλάχιστο φάσεις, ανάμεσα στις οποίες μπορεί να λάβει χώρα μία αντίδραση μεταφοράς φορτίων, λέμε ότι το σύστημα αποτελεί ένα ημιστοιχείο ή ηλεκτρόδιο. Τα ημιστοιχεία είναι συνδυασμοί στερεών – συνήθως μεταλλικών- ηλεκτροδίων και ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, στην μεσοεπιφάνεια των οποίων δημιουργούνται ηλεκτρικές διπλοστοιβάδες και εμφανίζεται διαφορά δυναμικού, που λέγεται δυναμικό του ημιστοιχείου ή του ηλεκτροδίου. Ημιστοιχεία ή ηλεκτρόδια από θερμοδυναμική άποψη είναι συνδυασμοί δύο ή περισσότερων αγωγίμων φάσεων με την προϋπόθεση ότι η μία ακραία φάση είναι ηλεκτρονικός και η άλλη ηλεκτρολυτικός αγωγός. Στην πράξη τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι ηλεκτροχημικώς αντιστρεπτά συστήματα, δηλαδή η αντιστρεπτότητα τους να μη κρίνεται μονάχα από την τελούμενη χημική αντίδραση αλλά από το όλο φυσικοχημικό φαινόμενο της κατανομής του κοινού φορτισμένου είδους ανάμεσα στις δύο φάσεις, σε συνδυασμό με την ταχύτητα που αυτή διεξάγεται, ώστε να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις μιας συγκεκριμένης χρήσης ή εφαρμογής του ηλεκτροδίου.

Όλα τα ηλεκτρόδια που συμβαίνει μία τουλάχιστον ηλεκτροχημική αντίδραση, παρουσιάζουν συμπεριφορά που οριοθετείται από δύο είδη ηλεκτροδίων του ιδανικά πολούμενου και ιδανικά μη-πολούμενου ηλεκτροδίου. Από θερμοδυναμική άποψη, σε ένα ιδανικά μη-πολούμενο ηλεκτρόδιο ένα τουλάχιστον είδος φορτισμένου συστατικού είναι κοινό στις δύο φάσεις του συστήματος που βρίσκονται σε επαφή και μπορεί να διέλθει από τη σχετική μεσοεπιφάνεια με μετρήσιμη ταχύτητα. Αυτό συμβαίνει π.χ. σε ένα μεταλλικό έλασμα βυθισμένο σε διάλυμα ιόντων του, που αποκαθίσταται η ισορροπία $M^{+n} + ne \rightleftharpoons M$. Το δυναμικό ενός τέτοιου ηλεκτροδίου έχει σταθερή και ορισμένη τιμή ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, η οποία καθορίζεται από την ενεργότητα των ιόντων του στο διάλυμα για σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Αν από το ηλεκτρόδιο αυτό περάσει ποσότητα φορτίου, τότε συμβαίνουν ταχύτερες αντιδράσεις που αποκαθιστούν την ισορροπία. Στην περίπτωση αυτή η κατάσταση που χαρακτηρίζει το σύστημα ηλεκτροδίου/ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι μια θερμοδυναμική ηλεκτροχημική ισορροπία. Αντίθετα, ως ιδανικά πολούμενο ηλεκτρόδιο χαρακτηρίζεται ένα σύστημα ηλεκτροδίου/ηλεκτρολυτικού διαλύματος, στο οποίο τα είδη των (φορτισμένων) συστατικών είναι διαφορετικά στις δύο φάσεις και δεν είναι δυνατή η διέλευσή τους από τη μία φάση στην άλλη ή γίνεται με απείρως μικρή ταχύτητα.

Όταν ένα μέταλλο βυθιστεί σε διάλυμα ηλεκτρολύτη, αρχικά τα άτομά του οξειδώνονται με σχετικά υψηλή ταχύτητα με επακόλουθο την συσσώρευση αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια του μετάλλου. Σε αυτή τη διαδικασία, τα άτομα του μετάλλου μετακινούνται από τις θέσεις των πλεγμάτων τους για να ιονιστούν ως κατιόντα (M^{+2}) μέσα στον ηλεκτρολύτη, σχηματίζοντας μία αρνητικά φορτισμένη μεταλλική επιφάνεια. Εάν μόρια πολικού νερού (H_2O) και

υδρογονοκατιόντων (H^+) είναι μέσα στον ηλεκτρολύτη, αυτά έλκονται από την αρνητικά φορτισμένη μεταλλική επιφάνεια για να σχηματίσουν μία ιοντική δομή (στοιβάδα), η οποία εμποδίζει άλλα ιόντα από το διάλυμα να γίνουν μέρος αυτής. Έτσι, δημιουργείται μία συσσώρευση αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια του μετάλλου και θετικού φορτίου σε πολύ μικρή απόσταση από αυτή εντός του διαλύματος. Η διεπιφανειακή περιοχή έχει διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες από το εσωτερικό του διαλύματος λόγω ανακατανομής του φορτίου ανάμεσα στην στερεή και την υδατική φάση, η περιοχή αυτή ονομάζεται ηλεκτρική διπλοστιβάδα.



Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν διάφορα μοντέλα για την ερμηνεία της διεπιφανειακής δομής της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας. Αυτή η στιβάδα αναφέρεται ως *στιβάδα Helmholtz* και συμπεριφέρεται ως ένας φορτισμένος πυκνωτής. Αυτό το μοντέλο υποδηλώνει ότι κάποια αρνητικά φορτισμένα ιόντα έχουν προσροφηθεί στην μεταλλική επιφάνεια ηλεκτροδίου και τα δίπολα του H_2O έχουν καλύψει την υπόλοιπη επιφάνεια, σχηματίζοντας ένα προστατευτικό στρώμα. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου του διαλύματος είναι σε επαφή με την αρνητικά φορτισμένη μεταλλική επιφάνεια. Έτσι δημιουργούνται:

A) Ένα *εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (Inner Helmholtz Plane, IHP)* που είναι μία ιοντική στιβάδα η οποία αποτελείται από ένα μονομοριακό στρώμα από μόρια (δίπολα) του διαλύτη και από ειδικώς προσροφημένα ιόντα του διαλύματος. Η θέση των κέντρων ηλεκτρικού φορτίου των ειδικά προσροφημένων σωματιδίων του στρώματος αυτού καθορίζει την απόστασή του από το ηλεκτρόδιο, δηλαδή την εσωτερική στιβάδα Helmholtz.

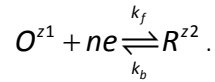
B) Ένα *εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (Outer Helmholtz Plane, OHP)* που αποτελείται από ένα επίπεδο από προσροφημένα εφυδατωμένα ή γενικά επιδιαλυτωμένα ιόντα εξαιτίας ηλεκτροστατικών δυνάμεων σε επαφή με μία ιοντική στιβάδα διάχυσης. Το πάχος χ_2 καθορίζεται

από τα κέντρα ηλεκτρικού φορτίου των πλησιέστερων προς το ηλεκτρόδιο επιδιαλυτωμένων ιόντων. Το εσωτερικό και το εξωτερικό επίπεδο Helmholtz αποτελούν τη λεγόμενη σταθερή στιβάδα ή στιβάδα Helmholtz.

Γ) Τη *στιβάδα διάχυσης (Diffuse Layer, DL)* που είναι μία παχιά στιβάδα τοποθετημένη σε μία περιοχή διάχυτων ιόντων σε επαφή με το επίπεδο και τον κύριο όγκο του διαλύματος.

1.3. Εξάρτηση της ταχύτητας της ηλεκτροχημικής δράσης από το δυναμικό

Θεωρούμε την οξειδοαναγωγική δράση που συμβαίνει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας και αναπαρίσταται ως εξής:



Η ταχύτητα της δράσης που περιγράφεται από την παραπάνω εξίσωση θα είναι:

$$v = v_a - v_c = k_a C_o - k_c C_R$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η ταχύτητα μιας δράσης ορίζεται ως ο αριθμός των σωματιδίων που διασχίζουν μία μοναδιαία επιφάνεια ανά μονάδα χρόνου δηλαδή:

$$v = \frac{i}{nFA} \quad (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}),$$

η συνολική ταχύτητα αντίδρασης ή το ολικό ρεύμα (διαφορά ανοδικού από το καθοδικό) ορίζεται ως εξής:

$$i = i_c - i_a = nFAk_c C_R - nFAk_a C_o$$

Αντίστοιχα, από τη θεωρία των Glasstone-Eyring-Laidler η ταχύτητα μιας αντίδρασης δίνεται από τη σχέση

$$v_a = \frac{kT}{h} C_o e^{-\Delta G_a^0/RT} \text{ για την ανοδική αντίδραση και}$$

$$v_c = \frac{kT}{h} C_R e^{-\Delta G_c^0/RT} \text{ για την καθοδική αντίδραση.}$$

Μετά τον προσδιορισμό των ΔG_a^0 , ΔG_c^0 που εκφράζουν τη διαφορά μεταξύ της κανονικής ενέργειας Gibbs της τελικής κατάστασης του συστήματος και της αρχικής και με τις παραδοχές ότι το δυναμικό του ηλεκτροδίου μετριέται ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς του οποίου το δυναμικό είναι σταθερό και ότι η φύση και σύσταση της διπλοστοιβάδας δεν λαμβάνονται υπόψη στη σχέση, η εξάρτηση του ολικού ρεύματος από το δυναμικό του ηλεκτροδίου δηλαδή η εξάρτηση της ταχύτητας της ηλεκτροχημικής δράσης από το δυναμικό δίνεται από τον τύπο:

$$i = i_c - i_a = nFA \left(k_c^0 C_R e^{\frac{(1-a)nF}{RT} E} - k_a^0 C_o e^{\frac{-anF}{RT} E} \right)$$

1.4. Η εξίσωση του Nernst

Όταν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία το ολικό ρεύμα είναι μηδέν. Επίσης, οι συγκεντρώσεις των οξειδωτικών και αναγωγικών συστατικών στην επιφάνεια και στον κύριο όγκο του διαλύματος είναι ίσες. Συνεπώς από την τελευταία εξίσωση προκύπτει:

$$nFAk_a^0 C_R e^{\frac{-anF}{RT} E_{eq}} = nFAk_c^0 C_R e^{\frac{(1-a)nF}{RT} E_{eq}}$$

Από όπου το δυναμικό ισορροπίας βρίσκεται ίσο με:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C_R^*} \text{ (Εξίσωση Nernst)}, \quad \text{όπου } E^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_a^0}{k_c^0}.$$

1.5. Ηλεκτροχημική κινητική

Οι θερμοδυναμικές αρχές μπορούν να επεξηγήσουν μία κατάσταση διάβρωσης με την έννοια της σταθερότητας των χημικών ειδών και αντιδράσεων που σχετίζονται με τις αντιδράσεις διάβρωσης. Όμως, οι θερμοδυναμικές αρχές δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προβλέψουν το ρεύμα διάβρωσης ή το ρυθμό διάβρωσης. Στην πραγματικότητα, η πόλωση επηρεάζει τον έλεγχο των ανοδικών και καθοδικών ρευμάτων που είναι αναπόσπαστα στοιχεία των διαβρωτικών διεργασιών.

Όταν δύο ή περισσότερες συμπληρωματικές διεργασίες πραγματοποιούνται σε μία μεταλλική επιφάνεια, το δυναμικό της διάβρωσης που προκύπτει είναι ένας συμβιβασμός μεταξύ των διαφόρων δυναμικών ισορροπίας όλων των ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων που συμμετέχουν. Η διαφορά μεταξύ του προκύπτοντος δυναμικού (E) και του δυναμικού ισορροπίας κάθε ξεχωριστής αντίδρασης (E_{eq}) ονομάζεται πόλωση. Η πόλωση ονομάζεται ανοδική όταν οι ανοδικές διεργασίες σε ένα ηλεκτρόδιο επιταχύνονται μετακινώντας το δυναμικό στη θετική κατεύθυνση ή καθοδική όταν οι καθοδικές διεργασίες επιταχύνονται μετακινώντας το δυναμικό προς την αρνητική κατεύθυνση. Υπάρχουν τρεις ξεχωριστοί τύποι πόλωσης που είναι προσθετικές όπως φαίνεται στην εξίσωση:

$$\eta_{total} = \eta_{act} + \eta_{conc} + iR \text{ [3]}$$

Όπου η_{act} είναι η υπέρταση ενεργοποίησης, μία πολύπλοκη συνάρτηση που περιγράφει τις κινητικές μεταφοράς φορτίου μίας ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Η υπέρταση ενεργοποίησης υπάρχει πάντα και αποτελεί την κύρια συνιστώσα πόλωσης σε μικρές τιμές ρευμάτων πόλωσης ή δυναμικών.

η_{conc} είναι η υπέρταση συγκέντρωσης, μία συνάρτηση που περιγράφει τους περιορισμούς μεταφοράς μάζας που σχετίζονται με ηλεκτροχημικές διεργασίες. Ως συνιστώσα υφίσταται σε μεγάλες τιμές ρευμάτων πόλωσης ή δυναμικών.

iR είναι η πτώση τάσης λόγω ομικής αντίστασης. Η συνάρτηση αυτή συνυπολογίζει την ηλεκτρολυτική αντίσταση ενός περιβάλλοντος όπου τα καθοδικά και ανοδικά στοιχεία παραμένουν διαχωρισμένα ενώ συγχρόνως είναι ηλεκτρικά συζευγμένα. Η ομική υπέρταση εμφανίζεται ως αποτέλεσμα μιας αντίστασης και ενός ρεύματος μεταξύ των ανοδικών και καθοδικών περιοχών μιας διεργασίας διάβρωσης. Σε περιπτώσεις όπου το περιβάλλον που συμβαίνει η διεργασία είναι ένας ηλεκτρολύτης (π.χ. θαλασσινό νερό), οι δύο αυτές περιοχές είναι πολύ κοντά η μία στην άλλη και η πτώση τάσης Ohm είναι αμελητέα.

Ξεκινώντας από τον ορισμό της υπέρτασης που δίνεται από την εξίσωση $\eta = E - E_{eq}$, το ολικό ρεύμα που προκύπτει είναι:

$$i = i_0 \left(\frac{C_R}{C_R^*} e^{\frac{(1-a)nF}{RT}\eta} - \frac{C_0}{C_0^*} e^{-\frac{anF}{RT}\eta} \right)$$

Όπου το ρεύμα ανταλλαγής i_0 δίνεται από τον τύπο

$$i_0 = nFAk_a^0 C_0^* e^{-\frac{anF}{RT}E_{eq}} = nFAk_c^0 C_0^* e^{\frac{anF}{RT}(E_{eq}-E^0)}$$

Όταν το ρεύμα ανταλλαγής έχει μικρή σχετικά τιμή, τότε εφαρμόζοντας μία υπέρταση η , θα έχουμε τη διέλευση ρεύματος i . Αν όμως για κάθε τιμή του i το i_0 έχει πολύ μεγάλη τιμή τότε θα ισχύει:

$$\frac{i}{i_0} = \left(\frac{C_R}{C_R^*} e^{\frac{(1-a)nF}{RT}\eta} - \frac{C_0}{C_0^*} e^{-\frac{anF}{RT}\eta} \right) \approx 0$$

Εάν λύσουμε την παραπάνω εξίσωση ως προς την υπέρταση προκύπτει:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0(o)}{C_R(0)}$$

Δηλαδή η τιμή του δυναμικού δεν εξαρτάται από τις κινητικές σταθερές, αλλά το δυναμικό και οι συγκεντρώσεις βρίσκονται πάντα σε ισορροπία λόγω της ταχύτατης οξειδωαναγωγικής αντίδρασης.

Στην ειδική περίπτωση όπου οι συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι ίσες με αυτές στον κύριο όγκο του διαλύματος ($C_R = C_R^*$ και $C_0 = C_0^*$), τότε η εξίσωση του ολικού ρεύματος μετασχηματίζεται ως εξής:

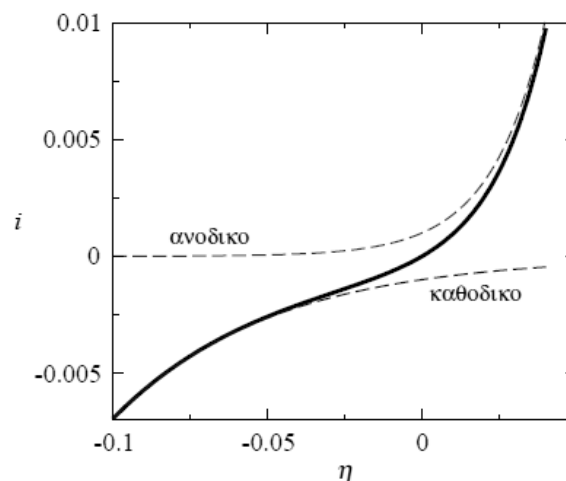
$$i = i_0 \left(e^{\frac{(1-a)nF}{RT}\eta} - e^{-\frac{anF}{RT}\eta} \right) \quad \text{Εξίσωση Butler - Volmer}$$

Για το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα ισχύει $E \approx E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0^*}{C_R^*} = E_{eq}$ και για την υπέρταση

$$\eta = E - E_{eq} \approx 0.$$

Δηλαδή:

- αν και διέρχεται ρεύμα μέσα από το σύστημα, το δυναμικό του ηλεκτροδίου ταυτίζεται με το δυναμικό ισορροπίας και
- αν και η εφαρμοζόμενη υπέρταση είναι σχεδόν μηδενική, καταγράφεται ροή ρεύματος i στο σύστημα.



Εικόνα 2 Σχηματική αναπαράσταση της εξίσωσης Butler – Volmer και των αντίστοιχων ανοδικών και καθοδικών ρευμάτων [4].

Όταν το εξωτερικά επιβαλλόμενο δυναμικό είναι τέτοιας έντασης ώστε να δημιουργούνται υψηλές υπερτάσεις στο ηλεκτρόδιο (έντονα θετικές ή έντονα αρνητικές), η εξίσωση Butler – Volmer μπορεί να γραφεί σε μία προσεγγιστική οριακή μορφή, όπου οι εκθετικοί της όροι αναπτύσσονται κατά Taylor και η εξίσωση στην οποία καταλήγουμε ονομάζεται *εξίσωση Tafel*.

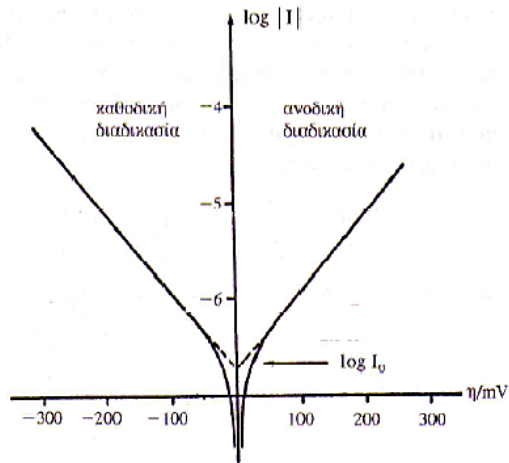
Για τις δύο περιπτώσεις μεγάλων αρνητικών ή μεγάλων θετικών υπερτάσεων η Butler – Volmer γίνεται:

$$\begin{aligned} \eta < 0, & \quad i = -i_0 e^{-\frac{anF}{RT}\eta} \\ \eta > 0, & \quad i = i_0 e^{\frac{(1-a)nF}{RT}\eta} \end{aligned}$$

Ή λογαριθμώντας τις σχέσεις παίρνουμε

$$\begin{aligned} \eta < 0, & \quad \eta = \frac{2.303RT}{anF} \log i_0 - \frac{2.303RT}{anF} \log i \\ \eta > 0, & \quad \eta = -\frac{2.303RT}{(1-a)nF} \log i_0 + \frac{2.303RT}{(1-a)nF} \log i \end{aligned}$$

Παρατηρούμε ότι οι σχέσεις έχουν τη μορφή $\eta = a + b \log i$, εξίσωση που δείχνει τη γραμμική εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από την υπέρταση.



Εικόνα 3 Καμπύλη Tafel.

Στην περίπτωση όπου σε ένα σύστημα εφαρμόζεται δυναμικό μικρότερο του δυναμικού ισορροπίας ($E < E_{eq}$), θα περάσει από το σύστημα αρνητικό ρεύμα, οπότε θα λαμβάνει χώρα μία αντίδραση ηλεκτροαπόθεσης στην κάθοδο, όπου προϊόν M θα επικάθεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ως στερεό: $M^{n+} + ne \rightarrow M$. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου δίνεται από τον τύπο $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln c(0)$ όπου $c(0)$ η συγκέντρωση των ιόντων M^{n+} στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Ορίζουμε ως υπέρταση συγκέντρωσης τη διαφορά

$$\eta_c = E - E_{eq} \text{ ή } \eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(0)}{c^*}$$

Λόγω κατανάλωσης των ιόντων M^{n+} στην κάθοδο, $c(0) < c^*$, οπότε η υπέρταση συγκέντρωσης είναι αρνητικός αριθμός και το δυναμικό του ηλεκτροδίου που δίνεται από τον τύπο $E = E_{eq} + \eta_c$ συνεχώς θα μειώνεται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Το μαγνήσιο και τα κράματά του

2.1 Το μαγνήσιο και το κράμα ZK30

Το μαγνήσιο ανακαλύφθηκε το 1774 και είναι το έκτο σε αφθονία στοιχείο, αποτελώντας το 2% της συνολικής μάζας του φλοιού της γης. Οι πιο σημαντικές πηγές μαγνησίου είναι ο μαγνησίτης $MgCO_3$ (27% Mg) και ο δολομίτης $MgCO_3-CaCO_3$ (13% Mg). Κρυσταλλώνεται στο πυκνό εξαγωνικό σύστημα και η όψη του είναι αργυρόλευκη.

Λόγω του χαμηλού του βάρους προσφέρει ευνοϊκή αναλογία αντοχή προς βάρος σε όλα τα κράματά του, κάτι που δικαιολογεί και τη ραγδαία αυξανόμενη χρήση του κατά 20% κάθε χρόνο τα τελευταία δέκα χρόνια. Οι πολύ καλές δυνατότητες επεξεργασίας του μπορούν να οδηγήσουν σε αξιοσημείωτα οικονομικά οφέλη. Το μαγνήσιο, όμως, είναι ένα μέταλλο υψηλής δραστηριότητας, συνεπώς η προστασία του από τη διάβρωση αποτελεί ένα ζήτημα μεγάλης σημασίας. Η αντίσταση των κραμάτων μαγνησίου στη διάβρωση δεν είναι τόσο ικανοποιητική όσο αυτή των κραμάτων αλουμινίου. Για το λόγο αυτό η χρήση τους έχει περιοριστεί σε εφαρμογές όπου επικρατούν ήπιες ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Η κραματοποίηση του μαγνησίου είναι μία γενική προσέγγιση για τη βελτίωση της αντίστασής του στη διάβρωση και των μηχανικών του ιδιοτήτων. Ως κραματικά συστατικά στα εμπορικά κράματα του μαγνησίου χρησιμοποιούνται μέταλλα όπως το αλουμίνιο, ο ψευδάργυρος, το δημήτριο, το ύτριο, ο άργυρος, το θόριο και το ζirkόνιο που συναντώνται [5].

Όσον αφορά στο κράμα μαγνησίου ZK30 που επιλέχθηκε για τη παρούσα μελέτη, σε αυτό συναντώνται ως κραματικά στοιχεία ο ψευδάργυρος και το ζirkόνιο ($Mg-3Zn-0.6Zr$). Μορφολογικά, η μήτρα του κράματος αποτελείται από την α -φάση, στερεό διάλυμα ψευδαργύρου-μαγνησίου και σωματίδια β -φάσης με υψηλή περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο, που μπορεί να αποτελούν ενδομεταλλική ένωση $MgZn$ [6]. Γενικά, τα στερεά διαλύματα είναι πολύ πιο ανθεκτικά από τα καθαρά μέταλλα, λόγω της ενισχυμένης κρυσταλλικής δομής και της εισαγωγής μετατοπίσεων στο κρυσταλλικό πλέγμα της μήτρας. Το ζirkόνιο δεν είναι δυνατό να φανεί σε μία ανάλυση με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDS).

Η προσθήκη ζirkονίου έχει ως αποτέλεσμα την εκλέπτυνση των κόκκων σε κράματα μαγνησίου στα οποία απουσιάζει το αλουμίνιο, συμβάλλοντας έτσι στην αντοχή των κραμάτων αυτών ακόμα και σε αυξημένες θερμοκρασίες. Μειώνει επίσης τις αρνητικές επιπτώσεις που προκαλούν τα υπολείμματα σιδήρου στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του κράματος, διότι σχηματίζει σταθερές ενώσεις με αυτό. Στο διμερές σύστημα $Mg-Zr$, το ζirkόνιο αυξάνει αποτελεσματικά την

αντίσταση στη διάβρωση μόνο όταν περιέχεται σε ποσοστό μικρότερο από 0.48% καθώς σταθεροποιεί τη μήτρα μαγνησίου. Σε μεγαλύτερα ποσοστά, εμφανίζονται κατακρημνίσματα Zr στη μήτρα τα οποία είναι επιβλαβή στην αντίσταση του κράματος στη διάβρωση. Αντίστοιχα, στο διμερές σύστημα Mg-Zn, οι εξαιρετικά αποδοτικές από πλευράς σκληρότητας αντιδράσεις κατακρημνίσης, σε συνδυασμό με το ζirkόνιο, προσφέρουν υψηλές αντοχές και καλή ολκιμότητα. Ο ψευδάργυρος καθιστά το μαγνήσιο πιο αδρανές μέταλλο και για το λόγο αυτό μειώνει τον ρυθμό διάβρωσής του [5, 7-9]

2.1.1 Χρήσεις του μαγνησίου και των κραμάτων του

Τα κράματα μαγνησίου χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες αεροσκαφών και κατευθυνόμενων όπλων και στην αυτοκινητοβιομηχανία λόγω του χαμηλού τους βάρους και της υψηλής αναλογίας αντοχή/βάρος. Άμεσο συνεπακόλουθο είναι η μείωση κατανάλωσης καυσίμων και εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα. Ένα ακόμα σημαντικό πεδίο εφαρμογής τους είναι η ηλεκτρονική βιομηχανία, λόγω της καλής θωράκισης που προσφέρει το μαγνήσιο έναντι των ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών. Νέες εφαρμογές αναδύονται λόγω των απαιτούμενων ιδιοτήτων, όπως υψηλή αναλογία δυσκαμψίας προς βάρος, καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, ευκολία στην κατεργασία, υψηλή ικανότητα απόσβεσης και ιδιότητες χύτευσης. Το μαγνήσιο χρησιμοποιείται ως υλικό για την κονσερβοποίηση ουρανίου σε αερόψυκτους αντιδραστήρες και ως υλικό κατάλληλο για την αποθήκευση υδρογόνου. Μαγνήσιο και κράματά του μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως θυσιαζόμενες άνοδοι για καθοδική προστασία. Ακόμη, χρησιμοποιούνται σε εξαρτήματα αυτοκινήτων (~5kg/όχημα) και αποτελούν το υλικό κατασκευής του 1/3 όλων των φορητών υπολογιστών, φωτογραφικών μηχανών κινητών τηλεφώνων καθώς και σε εργοστασιακό εξοπλισμό. Τέλος, μεγάλο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει έρευνες σχετικά με τη χρήση του μαγνησίου και των κραμάτων του ως υλικά κατάλληλα για ιατρικές συσκευές ορθοπεδικών και καρδιαγγειακών εφαρμογών [5, 7, 10-12].



Εικόνα 4 Χρήσεις του κράματος ZK30: α) Σφυρήλατο εξάρτημα ελικοπτέρου (ZK30-T6, \varnothing 700mm)

β) Σφυρήλατο κάλυμμα κιβωτίου ταχυτήτων ελικοπτέρου (ZK30-T6, 1020 x 445 mm, 44kg)

γ) Πρωτότυπο σφυρήλατο τροχού αυτοκινήτου (ZK30) που κατασκευάστηκε βάσει του αντίστοιχου από αλουμίνιο (εταιρεία Otto Fuchs) και βρίσκεται ήδη σε γραμμή παραγωγής για την εταιρεία Audi (βάρος 35% λιγότερο από το αντίστοιχο αλουμινίου) [1]

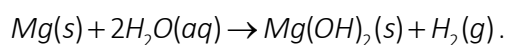
2.2. Η συμπεριφορά του μαγνησίου σε διαβρωτικές συνθήκες

Η κακή αντίσταση των κραμάτων μαγνησίου έναντι της διάβρωσης σε υδατικά διαλύματα είναι αποτέλεσμα της υψηλής εγγενούς τάσης διαλυτοποίησης του μαγνησίου, που μόνο μερικώς αναστέλλεται από τα παραγόμενα προϊόντα διάβρωσης. Επιπρόσθετα, ενδεχόμενες ακαθαρσίες και δευτερεύουσες φάσεις στο κράμα δρουν ως τοπικές κάθοδοι και επιταχύνουν τη διάβρωση. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η διάβρωση του μαγνησίου και των κραμάτων του, ξεκινά ως εντοπισμένη διάβρωση, αλλά ορισμένες φορές η εντοπισμένη διάβρωση δεν είναι μεγάλου πάχους και εξαπλώνεται σε μεγάλη επιφάνεια του μετάλλου. Η μορφολογία της διάβρωσης εξαρτάται από τη χημεία του κράματος και τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

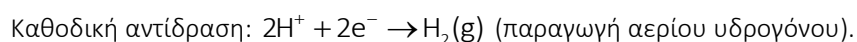
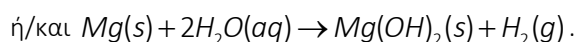
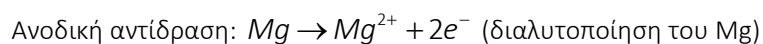
2.2.1. Μηχανισμός διάβρωσης του μαγνησίου και των κραμάτων του

Ο μηχανισμός διάβρωσης ορίζεται ως όλα τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά και διεργασίες που συμπεριλαμβάνονται όταν κομμάτι μαγνησίου εκτίθεται σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον. Λόγω ιδιόμορφων φαινομένων που παρουσιάζονται στην περίπτωση του μαγνησίου, ο μηχανισμός της διάβρωσής του μελετάται εδώ και δεκαετίες από ομάδες επιστημόνων.

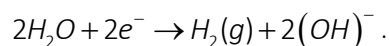
Το μαγνήσιο που είναι εκτεθειμένο στον αέρα καλύπτεται από ένα φιλμ οξειδίου γκριζού χρώματος το οποίο προστατεύει το μέταλλο από περαιτέρω οξείδωση. Σε υδατικά διαλύματα, το μαγνήσιο διασπάται μέσω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης με το νερό προς παραγωγή ενός κρυσταλλικού φιλμ, του υδροξειδίου του μαγνησίου, $Mg(OH)_2$ και αερίου υδρογόνου, μηχανισμός ανεξάρτητος της συγκέντρωσης οξυγόνου. Ο ραγδαίος ρυθμός διάβρωσης εξαρτάται από τις περιοχές όπου είναι δυνατή η εύκολη απομάκρυνση υδρογόνου. Η πιθανή κύρια συνολική αντίδραση διάβρωσης για το μαγνήσιο σε υδατικά διαλύματα είναι:



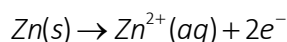
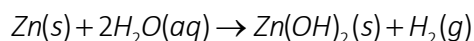
Η συνολική αυτή αντίδραση μπορεί να περιγραφεί με όρους ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων:



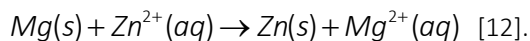
Μία επακόλουθη αντίδραση που δίνει OH^- μπορεί να πραγματοποιηθεί:



Στην περίπτωση όπου συναντάται ως κραματικό στοιχείο ο ψευδάργυρος συμβαίνουν επιπρόσθετα και οι ακόλουθες αντιδράσεις:



Επίσης, το μαγνήσιο είναι δυνατόν να απομακρύνει τα ιόντα του ψευδαργύρου από το διάλυμα:



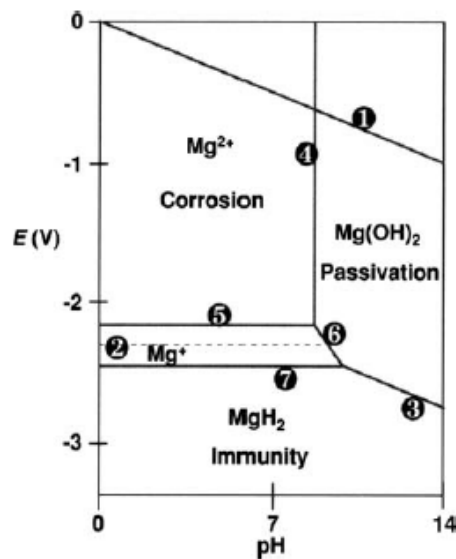
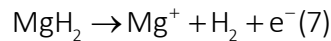
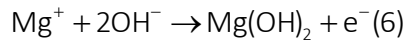
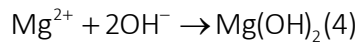
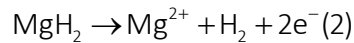
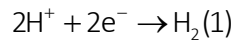
Γενικά, τα προϊόντα διάβρωσης του μαγνησίου που παράγονται μέσω της ανοδικής αντίδρασης εξαρτώνται από το περιβάλλον και μπορεί να εμπεριέχουν ανθρακικά, υδροξείδια, σουλφίδια κλπ. Το φιλμ υδροξειδίου του μαγνησίου, ο βρουσίτης, έχει εξαγωνική κρυσταλλική δομή σε στρωματώσεις που εναλλάσσονται μεταξύ Mg και ανιόντων υδροξυλίων, κάνοντας εύκολη τη διάσπασή του. Η ρωγμάτωση και αναδίπλωση του φιλμ έχουν παρατηρηθεί αλλά δεν είναι ξεκάθαρο εάν αυτό οφείλεται στις ιδιότητες του φιλμ ή στην παραγωγή αερίου υδρογόνου. Ο λόγος Pilling/Bedworth για το $\text{Mg}(\text{OH})_2$ είναι 1.77 και υποδηλώνει την αντίσταση του φιλμ στην συμπίεση. Σε ένα συνδυασμό μεταξύ εσωτερικών τάσεων και εύκολης διάσπασής του μπορεί να οφείλεται ένα μέρος των ρωγματώσεων και της αναδίπλωσης του φιλμ. Συνεπώς, η δομή του προϊόντος διάβρωσης επηρεάζει άμεσα τη συμπεριφορά του βασικού μετάλλου στη διάβρωση.

Το μαγνήσιο μπορεί να σχηματίζει ένα επιφανειακό φιλμ, το οποίο το προστατεύει σε αλκαλικά περιβάλλοντα. Η παθητικότητα του μαγνησίου καταστρέφεται από κάποια ανιόντα, συμπεριλαμβανομένων του χλωρίου, θείου και νιτρικών. Η κραματοποίηση επηρεάζει τη φύση του φιλμ, αλλά δεν ο τρόπος που συμβαίνει αυτό δεν έχει ακόμα κατανοηθεί αρκετά.

Η διάβρωση του μαγνησίου και των κραμάτων του εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την απουσία στοιχείων που θεωρούνται ακαθαρσίες, κάποια από τα οποία έχουν αυστηρά καθορισμένα επιτρεπτά όρια, πάνω από τα οποία παρατηρείται δραματική μείωση στην αντίσταση του μετάλλου στη διάβρωση.

Το διάγραμμα Roubaix δείχνει δυνατή προστασία του μαγνησίου σε υψηλές τιμές pH, η οποία μπορεί να είναι αποτέλεσμα του σχηματισμού $\text{Mg}(\text{OH})_2$ κατά τη διαδικασία διάβρωσης.

Οι ακόλουθες αντιδράσεις λαμβάνονται υπόψη στο διάγραμμα E-pH της εικόνας 5 [9]:



Εικόνα 5. Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Mg-H₂O παρουσία H₂ στους 25° C [9].

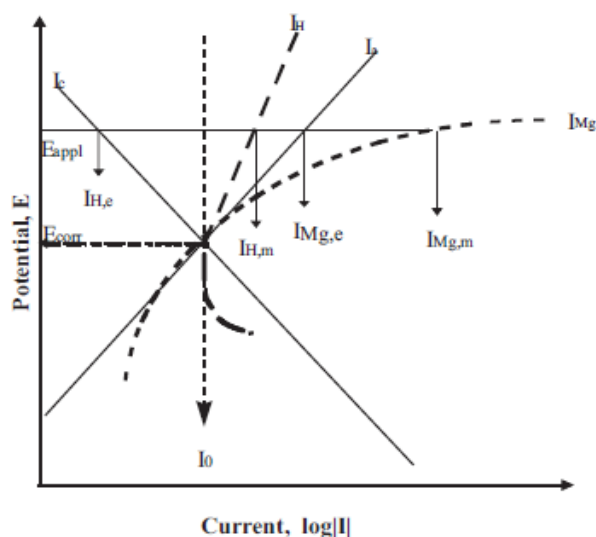
Αν και το μαγνήσιο έχει πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου στους 25° C ίσο με -2.37V, το δυναμικό διάβρωσής του είναι περίπου -1.5V σε αραιά διαλύματα χλωριόντων ή ουδέτερα διαλύματα, ως προς το πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου υδρογόνου, λόγω του σχηματισμού του Mg(OH)₂. Το φιλμ οξειδίου προσφέρει σημαντική προστασία της επιφάνειας σε αγροτικά και βιομηχανικά περιβάλλοντα και ο ρυθμός διάβρωσης του μαγνησίου κυμαίνεται μεταξύ αυτών του αλουμινίου και των χαλύβων με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα.

Σε περιβάλλον ατμόσφαιρας, η διάβρωση του μαγνησίου είναι δυνατό να είναι εντοπισμένη. Η αγωγιμότητα, τα ιόντα, η θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη, η χημική σύσταση του κράματος και η ομοιογένειά του, επηρεάζουν τη μορφολογία της διάβρωσης [9].

2.2.2. “The negative difference effect” - μηχανισμοί επεξήγησης

Αποτελεί ένα πολύ περίεργο φαινόμενο και παρουσιάζεται μόνο στο μαγνήσιο. Από ηλεκτροχημικής άποψης, όλες οι αντιδράσεις διάβρωσης μπορούν να ταξινομηθούν σε ανοδικές και καθοδικές. Συνήθως, με την αύξηση του δυναμικού η ταχύτητα των ανοδικών αντιδράσεων αυξάνεται και των καθοδικών μειώνεται. Για τα περισσότερα μέταλλα, όπως σίδηρος, χάλυβες και χαλκός, σε ένα όξινο διάλυμα, όταν το δυναμικό αυξάνεται, η ταχύτητα της ανοδικής αντίδρασης, δηλαδή της διαλυτοποίησης του μετάλλου, αυξάνεται και της καθοδικής, δηλαδή της έκλυσης υδρογόνου μειώνεται. Για το μαγνήσιο δεν ισχύουν τα παραπάνω και με μία πρώτη εκτίμηση η συμπεριφορά αυτή έρχεται σε αντίθεση με βασικές ηλεκτροχημικές αρχές.

Η παρακάτω εικόνα αποτελεί την πειραματική αποτύπωση του φαινομένου. Η αναμενόμενη καθοδική και ανοδική αντίδραση παρουσιάζονται με τα σύμβολα I_c , I_a και θεωρούμε ότι υπακούουν στην κινητική των καμπυλών Tafel. Για δυναμικό ίσο με E_{corr} , ο ρυθμός αντίδρασης και των δύο είναι ίσος με I_0 . Για τιμές δυναμικού θετικότερες από το E_{corr} , για παράδειγμα για τιμή ίση με E_{appl} , οι αναμενόμενες τιμές του ρυθμού αντίδρασης για την καθοδική και την ανοδική δίνονται με τα σύμβολα $I_{H,e}$ και $I_{Mg,e}$ αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι για θετικότερη τιμή δυναμικού ο ρυθμός έκλυσης υδρογόνου μειώθηκε. Στο μαγνήσιο όμως έχει βρεθεί πειραματικά ότι ο ρυθμός της έκλυσης υδρογόνου αυξάνεται με ταυτόχρονη αύξηση του δυναμικού. Έτσι για το εφαρμοζόμενο δυναμικό E_{appl} , ο πραγματικός ρυθμός δίνεται με το σύμβολο $I_{H,m}$, μεγαλύτερο του $I_{H,e}$. Επίσης ο ρυθμός της ανοδικής αντίδρασης αυξάνεται πιο γρήγορα από το αναμενόμενο και δίνεται με το σύμβολο $I_{Mg,m}$ [8, 10, 12].

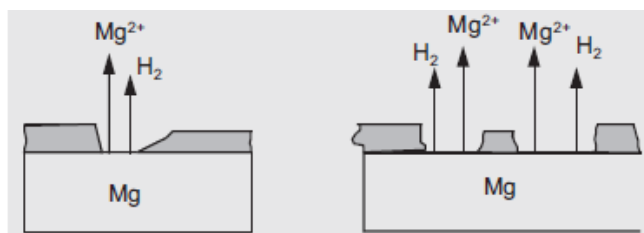


Εικόνα 6 Σχηματική επεξήγηση του φαινομένου “negative difference effect” [10]

Για δεκαετίες, έχει γίνει προσπάθεια επεξήγησης του φαινομένου “negative difference effect” μέσω αντιδράσεων ηλεκτροχημικών μηχανισμών. Τέσσερις διαφορετικοί μηχανισμοί έχουν

προταθεί για το καθαρό μαγνήσιο και τα κράματά του. Κανένας από τους μηχανισμούς δεν έχει επιτύχει στην επεξήγηση όλων των παρατηρούμενων φαινομένων [8, 10, 11, 13-22].

- 1) Μοντέλο I (μερικώς προστατευτικό επιφανειακό στρώμα). Το NDE αποδίδεται στην κατάρρευση ενός μερικώς προστατευτικού φιλμ στην επιφάνεια του μαγνησίου κατά την ανοδική διαλυτοποίησή του. Γίνεται η υπόθεση ότι το φιλμ αυτό μειώνεται κατά την αύξηση του εξωτερικά επιβαλλόμενου δυναμικού ή της πυκνότητας ρεύματος. Η καταστροφή του φιλμ μπορεί να οφείλεται σε πολλούς παράγοντες. Για παράδειγμα, καθώς το ρεύμα διαρρέει τη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη, προωθείται ο σχηματισμός ιόντων μαγνησίου και μειώνεται η τιμή του pH, αυξάνοντας και τον ρυθμό της διάβρωσης. Η θεωρία αυτή έχει επιβεβαιωθεί λόγω της παρουσίας $Mg(OH)_2$ και MgO σε υπόστρωμα μαγνησίου μέσω ex-situ τεχνικών. Όμως το μοντέλο αυτό αμφισβητήθηκε καθώς δεν υπήρξε άμεση απόδειξη για τον μερικώς προστατευτικό χαρακτήρα του φιλμ. Αργότερα εντοπίστηκαν μικροατέλειες στη επιφάνεια του φιλμ επιβεβαιώνοντας την θεωρία. Το μοντέλο επίσης αμφισβητήθηκε διότι δεν μπορούσε να εξηγήσει το δυναμικό διάβρωσης του μαγνησίου σε ουδέτερα ή όξινα διαλύματα.



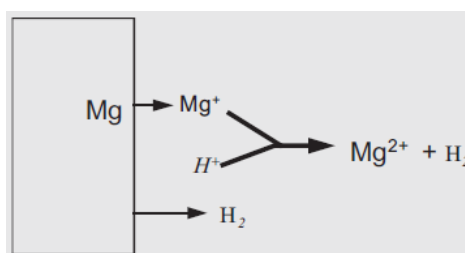
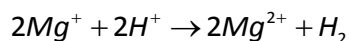
Εικόνα 7 Μοντέλο I. Μερικώς προστατευτικό στρώμα

- 2) Μοντέλο II (μονοσθενές ιόν μαγνησίου). Γίνεται η υπόθεση ότι το μονοσθενές ιόν του μαγνησίου Mg^+ παράγεται ηλεκτροχημικά σύμφωνα με την αντίδραση



Η υπόθεση αυτή βασίστηκε στο ότι το σθένος του διαλυτοποιημένου μαγνησίου υπολογίστηκε στο εύρος 1.33 μέχρι 1.66.

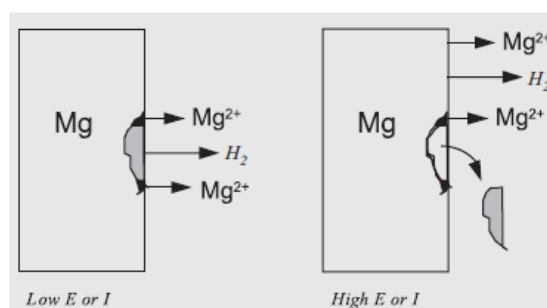
Κατά το μοντέλο αυτό, το Mg^+ υπάρχει ως ενδιάμεσο χημικό είδος και αντιδρά χημικά εκλύοντας υδρογόνο:



Εικόνα 8. Μοντέλο II. Δημιουργία μονοσθενούς ιόντος μαγνησίου

Το μοντέλο αυτό συμφωνεί με τα πειραματικά αποτελέσματα που δείχνουν αύξηση της έκλυσης υδρογόνου με αύξηση του ανοδικού δυναμικού ή πυκνότητας ρεύματος.

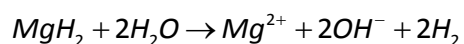
Μοντέλο III. Η θεωρία αυτή εξηγεί το φαινόμενο NDE μέσω της αποκόλλησης σωματιδίων δεύτερης φάσης κατά τη διάρκεια της διάβρωσης του μαγνησίου, ειδικά υπό συνθήκες ανοδικής πυκνότητας ρεύματος ή ανοδικού δυναμικού. Τα περισσότερα σωματίδια δεύτερης φάσης δρουν ως κάθοδοι μέσα στη μήτρα του μαγνησίου και υποβάλλονται σε τοπική γαλβανική διάβρωση. Είναι σύνηθες φαινόμενο η αποκόλληση σωματιδίων κατά τη διάρκεια της διάβρωσης, έχοντας ως αποτέλεσμα τον αυξημένο ρυθμό απώλειας μάζας που δεν οφείλεται μόνο στην ηλεκτροχημική διαλυτοποίηση.

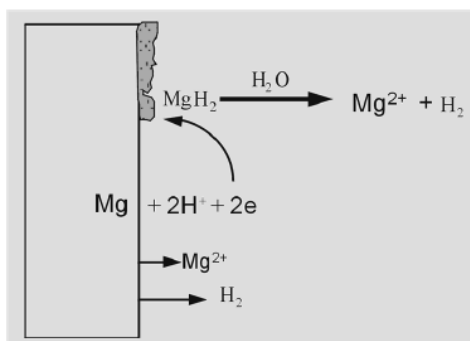


Εικόνα 9. Μοντέλο αποκόλλησης σωματιδίων

Παρόλα αυτά, το μοντέλο αυτό αμφισβητήθηκε από άλλες ομάδες. Συνήθως, οι ακαθαρσίες δρουν ως κάθοδοι στη μήτρα μαγνησίου και είναι ευνοούν και την έκλυση υδρογόνου. Έτσι, η έκλυση υδρογόνου παρουσιάζεται κυρίως σε αυτά τα σωματίδια σε ανοδικές συνθήκες ρεύματος-δυναμικού, λόγω της γαλβανικής διάβρωσης. Όμως, η αύξηση του εφαρμοζόμενου ρεύματος ή δυναμικού θα έπρεπε να οδηγεί σε καταστολή της γαλβανικής διάβρωσης και μείωση της έκλυσης υδρογόνου. Επιπρόσθετα, το μοντέλο αυτό θα έπρεπε να προβλέπει την αύξηση του λόγου ακαθαρσίες/μαγνήσιο στο διάλυμα κατά την αύξηση του ανοδικού ρεύματος, κάτι που έρχεται σε αντίθεση με πειραματικά δεδομένα άλλων ομάδων που δείχνουν ότι αυτό συμβαίνει σε συνθήκες καθοδικού δυναμικού ή πυκνότητας ρεύματος.

Μοντέλο IV (υδρογονούχο μαγνήσιο MgH_2). Το υδρογονούχο μαγνήσιο σχηματίζεται στην επιφάνεια του υποστρώματος κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες κάτι που έχει επιβεβαιωθεί και μέσω περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD). Το στρώμα αυτό είναι σχετικά ενεργό στο νερό και αποσυντίθεται σε Mg^{2+} και H_2 μέσω της ακόλουθης αντίδρασης:



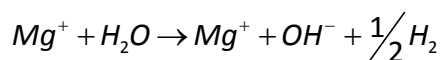


Εικόνα 10. Μοντέλο IV. Σχηματισμός στρώματος

Ως αποτέλεσμα είναι η παραγωγή αερίου υδρογόνου στις ανοδικές περιοχές,

Η θεωρία αυτή βασίζεται σε θερμοδυναμικά δεδομένα που προβλέπουν την σταθερότητα του MgH_2 . Παρόλα αυτά, το μοντέλο αυτό έρχεται σε αντίθεση με τις βασικές αρχές της ηλεκτροχημείας. Η παραπάνω αντίδραση είναι καθοδική, συνεπώς ο ρυθμός της μειώνεται με την αύξηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού ή ρεύματος. Έτσι, ο ρυθμός της έκλυσης υδρογόνου θα έπρεπε να μειώνεται. Αυτό έρχεται σε μεγάλη αντίθεση με τις μετρήσεις του όγκου του εκλυόμενου αερίου από τη διάβρωση του μαγνησίου και των κραμάτων του.

Μετά από μελέτη των παραπάνω μοντέλων και ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων, προτάθηκε από τους Song ένας νέος ηλεκτροχημικός μηχανισμός που συνδυάζει τα μοντέλα I και II για την επεξήγηση του NDE. Το μοντέλο αυτό προτείνει ότι η περιοχή που δεν είναι καλυμμένη με το προστατευτικό φιλμ, αυξάνεται με την αύξηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού ή πυκνότητας ρεύματος. Στην περιοχή αυτή συμβαίνει η διάβρωση του μαγνησίου και παράγονται μονοσθενή ιόντα του μετάλλου με παράλληλη έκλυση υδρογόνου:



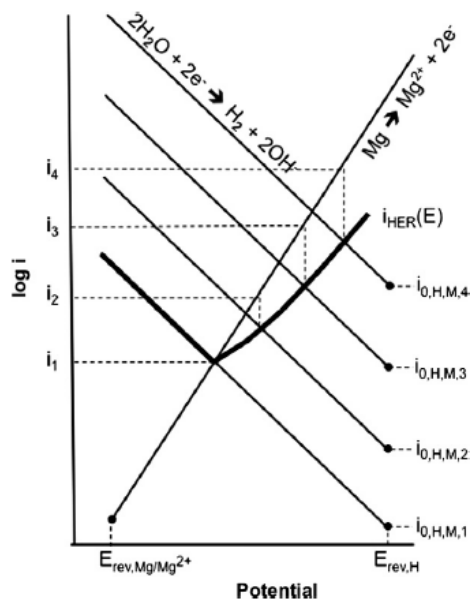
Όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό ή πυκνότητα ρεύματος είναι σε πολύ αρνητικές τιμές, τότε το προστατευτικό φιλμ παραμένει ανέπαφο, δεν υπάρχει περιοχή μη επικαλυμμένη από το οξείδιο, οπότε και η ανοδική διαλυτοποίηση του μαγνησίου είναι πολύ μικρή, σχεδόν μηδενική. Η έκλυση υδρογόνου συμβαίνει στο επιφανειακό φιλμ, αλλά ο ρυθμός που συμβαίνει συνεχώς θα μειώνεται με παράλληλη αύξηση του δυναμικού. Όταν το δυναμικό φτάσει μία συγκεκριμένη τιμή (pitting potential), το επιφανειακό φιλμ ξεκινά να εμφανίζει ατέλειες και ευνοούνται και οι δύο αντιδράσεις, η διαλυτοποίηση του μαγνησίου και η έκλυση υδρογόνου. Όσο εφαρμόζονται ανοδικότερες τιμές δυναμικού ή πυκνότητας ρεύματος, τόσο αυξάνονται οι μη επικαλυμμένες από το οξείδιο περιοχές και αυξάνεται η ταχύτητα των παραπάνω αντιδράσεων. Συνεπώς, ο ρυθμός της

συνολικής έκλυσης υδρογόνου είναι μεγαλύτερος σε πιο ανοδικές τιμές δυναμικού. Αυτό είναι ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά του NDE. Στην ανοδική διαλυτοποίηση του μαγνησίου, μόνο ένα ηλεκτρόνιο συμμετέχει στην αντίδραση, δηλαδή ο μισός αριθμός ηλεκτρονίων από το αναμενόμενο. Αυτό σημαίνει ότι σε συγκεκριμένη τιμή της πυκνότητας ρεύματος, καταναλώνεται περισσότερο μαγνήσιο από το αναμενόμενο. Αυτή η επιπλέον διαλυτοποίηση του μαγνησίου είναι ένα ακόμα χαρακτηριστικό του NDE. Από την ερευνητική ομάδα υποστηρίζεται ότι το μοντέλο αυτό μπορεί να εξηγήσει όλα τα πειραματικά αποτελέσματα και είναι ο πιο πιθανός ηλεκτροχημικός μηχανισμός.

Μία από τις πιο πρόσφατες εργασίες για την εύρεση ενός μοντέλου για την επεξήγηση του φαινομένου, επικαλείται την μεγάλη δραστικότητα του Mg [14]. Υποστηρίζει ότι μία τόσο δραστική επιφάνεια θα είναι επίσης καταλυτική προς άλλες αντιδράσεις όπως και αυτή της έκλυσης υδρογόνου και ότι η καταλυτική φύση μιας μεταλλικής επιφάνειας μεταβάλλεται ανάλογα με τον ρυθμό διαλυτοποίησής της. Η αντίδραση της έκλυσης υδρογόνου ευνοείται, λοιπόν, καθώς αλλάζουν παράγοντες σχετικοί με τη θερμοδυναμική και την κινητική της.

Στην εργασία τονίζεται ως η μεγαλύτερη αδυναμία των θεωριών που επικαλούνται το μονοσθενές ιόν μαγνησίου, το γεγονός ότι, ενώ θα έπρεπε η ποσότητα του υδρογόνου που εκλύεται να ισούται με το διαλυμένο Mg, αυτό δεν επαληθεύεται πειραματικά. Υπογραμμίζει επίσης το γεγονός ότι, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις ευνοούνται σε καταλυτικές επιφάνειες ετερογενώς και όχι ομογενώς μέσα στο διάλυμα, εννοώντας ότι το μονοσθενές ιόν του μαγνησίου πιο πιθανό είναι να οξειδωθεί πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου που δρα ως καταλύτης της αντίδρασης. Επίσης, η ανοδική και καθοδική αντίδραση δεν είναι ανεξάρτητες. Κάποια από τα ηλεκτρόνια που παράγονται κατά τη διαλυτοποίηση του Mg καταναλώνονται κατά την έκλυση υδρογόνου και τα υπόλοιπα κατευθύνονται στον ποτενσιοστάτη και αποτελούν το μετρούμενο ρεύμα. Έτσι, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού έκλυσης υδρογόνου με παράλληλη αύξηση του δυναμικού.

Το φαινόμενο παρουσιάζεται σχηματικά με το παρακάτω γράφημα. Φαίνεται μία σειρά ευθειών καθοδικής πόλωσης που παρουσιάζει την κινητική της αντίδρασης έκλυσης υδρογόνου και η ευθεία που αντιπροσωπεύει την ανοδική αντίδραση διαλυτοποίησης του Mg. Όταν η ταχύτητα της ανοδικής αντίδρασης είναι μικρή, το ρεύμα ανταλλαγής μεταξύ ανοδικής και καθοδικής αντίδρασης παραμένει σχετικά αμετάβλητο. Όμως, καθώς ο ρυθμός διαλυτοποίησης του Mg αυξάνεται από i_1 σε i_4 , το ρεύμα ανταλλαγής αυξάνεται και αυτό από $i_{0,H,M,1}$ σε $i_{0,H,M,4}$. Σαν αποτέλεσμα της αύξησης αυτής ο ρυθμός της έκλυσης υδρογόνου σε οποιαδήποτε δεδομένη τιμή δυναμικού είναι μεγαλύτερος σε σύγκριση με την τιμή που θα είχε εάν η καταλυτική φύση της επιφάνειας ήταν αμετάβλητη. Η καμπύλη πόλωσης της καθοδικής αντίδρασης φτάνει ένα ελάχιστο και στη συνέχεια αυξάνεται καθώς ο ρυθμός διαλυτοποίησης του Mg αυξάνεται με την αύξηση του δυναμικού.



Εικόνα 11. Σχηματικό διάγραμμα Evans που εξηγεί την αύξηση του ρυθμού έκλυσης υδρογόνου με την αύξηση του δυναμικού λόγω της αύξησης του ρεύματος ανταλλαγής ανοδικής-καθοδικής αντίδρασης κατά την αύξηση του ρυθμού διαλυτοποίησης του Mg. Η έντονη γραμμή αντιπροσωπεύει την πυκνότητα ρεύματος της αντίδρασης έκλυσης υδρογόνου ως συνάρτηση του δυναμικού [9].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

« Έξυπνες » αυτοϊασιμες αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις με ενσωματωμένα νανοδοχεία

Οι οργανικές επικαλύψεις και όχι μόνο, αποτελούν την πιο συχνή και οικονομικά αποδοτική μέθοδο για την προστασία κατά της διάβρωσης μεταλλικών επιφανειών σε ένα μεγάλο εύρος τεχνικών εφαρμογών. Ένας από τους κυριότερους ρόλους μίας επικάλυψης είναι η δημιουργία ενός φραγμού (barrier) που καθυστερεί την προσβολή του μετάλλου από τα διάφορα διαβρωτικά στοιχεία. Παρά τη μεγάλη πρόοδο που έχει επιτευχθεί στην τεχνολογία των αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων, ειδικά τα τελευταία χρόνια, εξακολουθούν να υπάρχουν προβλήματα την μακροχρόνια προστασία των μετάλλων σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, με πολύ υψηλό κόστος. Επίσης, η μείωση του βάρους των εξαρτημάτων στη βιομηχανία των μεταφορών για τη μείωση και του εκπεμπόμενου CO₂, επιβάλλει άμεσες αλλαγές όπως τη χρήση κραμάτων χαμηλού βάρους και την εφαρμογή επιστρώσεων μικρότερου πάχους παραγόμενων με φιλικές στο περιβάλλον τεχνικές [23].

Η εφαρμογή επικαλύψεων μικρότερου πάχους επιβάλλει και την εύρεση νέων στρατηγικών με σκοπό την επιμήκυνση του χρόνου ζωής και της αποτελεσματικότητάς τους, όπως για παράδειγμα την ανάπτυξη «έξυπνων» επικαλύψεων. Σήμερα, η έρευνα πάνω σε επικαλύψεις που παρουσιάζουν δυνατότητα αυτοϊασης εξαπλώνεται ταχύτατα. Τέτοιες επικαλύψεις αποτελούν πολύ υποσχόμενες εναλλακτικές τεχνικές λύσεις για την βελτιωμένη ανθεκτικότητα υλικών που απαιτούν βαφή. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [24], σε ένα έξυπνο αυτοϊάσιμο υλικό μια βασική ιδιότητα μεταβάλλεται, με ελεγχόμενο τρόπο, σε απόκριση προς την εισαγωγή ενός προκαθορισμένου εξωτερικού ερεθίσματος. Ο ορισμός αυτός μπορεί να εφαρμοστεί σε πολλά υλικά με διάφορες ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένων και των επικαλύψεων που χρησιμοποιούνται για την αντιδιαβρωτική προστασία μεταλλικών τμημάτων. Έτσι, εκτός από τις ιδιότητες φραγμού που προσφέρουν οι εκάστοτε επικαλύψεις, σκοπός είναι να έχουν τη δυνατότητα να ανταποκρίνονται αυτόνομα στη δημιουργία κάποιας ατέλειας στη δομή τους και να ανακτούν τη λειτουργικότητά τους [23].

Η υποβάθμιση της επικάλυψης μπορεί να δημιουργηθεί ως συνέπεια των εξωτερικών παραγόντων όπως η υπεριώδης ακτινοβολία, η θερμοκρασία και οι μηχανικά προκαλούμενες ρωγμές. Αυτό οδηγεί στη διάνοιξη των πόρων και τη διάδοση των ρωγμών μέσω των οποίων γίνεται η διάχυση διαβρωτικών χημικών ειδών που τελικά φτάνουν στη μεταλλική επιφάνεια και ξεκινούν τη διάβρωση. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η προσθήκη μίας ενεργής προστασίας επιπλέον της παθητικής που έχει περιορισμένο χρόνο ζωής και προστασίας [25].

Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό είναι η ενσωμάτωση ενεργών παραγόντων ικανών να παρεμποδίσουν τη διαβρωτική διαδικασία. Το πιο αντιπροσωπευτικό παράδειγμα χρησιμοποιούμενων αναστολέων διάβρωσης είναι τα εξασθενή ιόντα χρωμίου. Παρά την καλή αντιδιαβρωτική προστασία που παρέχουν, η υψηλή τοξικότητα η καρκινογόνος δράση τους, οδήγησε στην θέσπιση αυστηρών κανονισμών υγείας και περιβάλλοντος και η χρήση τους πλέον απαγορεύεται σε πολλές χώρες [26-28]. Άλλωστε, άλλοι αναστολείς διάβρωσης που χρησιμοποιούνται είναι τοξικοί στα οικοσυστήματα και η συνεχής τους απελευθέρωση στο περιβάλλον θα πρέπει να αποφεύγεται με κάθε κόστος. Ένα ακόμα ζήτημα προς θεώρηση στην ανάπτυξη και βελτιστοποίηση των επικαλύψεων είναι η επίδραση της απευθείας προσθήκης των αναστολέων διάβρωσης στην επικάλυψη. Λόγω αλληλεπιδράσεων επικάλυψης-δραστικών ουσιών, μπορεί να υπάρξει υποβάθμιση είτε της επικάλυψης είτε της δράσης του αναστολέα διάβρωσης. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος έχουν γίνει πολλές ερευνητικές δραστηριότητες με σκοπό την εύρεση νέων συστημάτων επικάλυψης που να συμβιβάζουν το κενό μεταξύ των αντιδιαβρωτικών απαιτήσεων και των διαθέσιμων τεχνικών λύσεων.

Μία από τις πιο υποσχόμενες λύσεις αποτελεί ο σχεδιασμός ενεργών επικαλύψεων που θα φέρουν νανοδοχεία στα οποία θα υπάρχει παγιδευμένος ο αναστολέας διάβρωσης [23-25, 29-31]. Απαραίτητες προϋποθέσεις αποτελούν η καλή συνάφεια των νανοδοχείων με το υλικό της επικάλυψης και ο έλεγχος της διαπερατότητάς τους με βάση κάποιο εξωτερικό ερέθισμα, με σκοπό την ελεγχόμενη αποδέσμευση του αναστολέα διάβρωσης. Ερέθισμα μπορεί να αποτελεί η τοπική αλλαγή του pH, η ιοντική ισχύς, η θερμοκρασία, η επεξεργασία με υπερήχους ή η παρουσία ενός μαγνητικού πεδίου, το φως ή η υγρασία.

Η τακτική όμως αυτή ερευνάται διεξοδικά ειδικά τα τελευταία χρόνια με τη χρήση διαφόρων ειδών νανοδοχείων, όπως ανόργανα και οργανικά.

Μελέτες περιλαμβάνουν την ενσωμάτωση νανοδοχείων ζirkονίας (ZrO_2) [32, 33], δημητριάς (CeO_2) [31, 34], τιτανίας (TiO_2) [35, 36] ή νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου [23, 37, 38] σε επικαλύψεις sol-gel με και χωρίς αναστολέα διάβρωσης και τη μελέτη της επίδρασής τους στην αντιδιαβρωτική προστασία της επίστρωσης. Με την ενσωμάτωση των νανοδοχείων παρεμποδίστηκε σε όλες τις περιπτώσεις η μείωση της αντίστασης κατά της διάβρωσης λόγω του επιπρόσθετου φραγμού που δημιούργησαν. Επίσης, η άμεση προσθήκη του αναστολέα διάβρωσης στην επίστρωση οδήγησε στη μείωση των ιδιοτήτων φραγμού της, σε αντίθεση με την περίπτωση που έγινε η εισαγωγή του μέσω νανοδοχείων, όπου το φαινόμενο είχε μειωθεί δραστικά.

Η επίδραση της συγκέντρωσης των νανοδοχείων στην αποτελεσματικότητα της αντιδιαβρωτικής προστασίας της επίστρωσης, καθορίστηκε ως ένας κρίσιμος παράγοντας. Μικρές συγκεντρώσεις νανοδοχείων οδηγούν συνήθως σε καλές ιδιότητες φραγμού των επιστρώσεων, αλλά σε όχι ικανοποιητική αναστολή της διάβρωσης λόγω ανεπαρκούς ποσότητας αναστολέα διάβρωσης. Αντίστοιχα, μεγάλη συγκέντρωση αναστολέα διάβρωσης επιδρά αρνητικά στην ακεραιότητα της επικάλυψης, καθώς δημιουργεί μονοπάτια για τα μόρια του ηλεκτρολύτη, οδηγώντας στη μειωμένη αντιδιαβρωτική προστασία της επικάλυψης [25, 30].

Σε πολλές περιπτώσεις, ο λεπτομερής μηχανισμός της διαπερατότητας των νανοδοχείων δεν έχει πλήρως κατανοηθεί και απαιτούνται επιπλέον μελέτες για την εξερεύνηση των κινητικών και δομικών ιδιοτήτων του κελύφους των νανοδοχείων και της διάχυσης του αναστολέα στην επικάλυψη [29].

Μία ακόμα υποσχόμενη τακτική είναι ο συνδυασμός διαφορετικών ενεργών μηχανισμών προστασίας εκτός της αναστολής της διάβρωσης, όπως η παγίδευση ιόντων, η υδροφοβικότητα της επιφάνειας [25, 30, 39].

Συνοψίζοντας, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός πολλά υποσχόμενων προσεγγίσεων που αναπτύχθηκε τα τελευταία τρία χρόνια σχετικά με τις αυτοϊάσιμες επικαλύψεις, αλλά κάποιος θα πρέπει να λάβει υπόψη του ότι υπάρχουν πολλές παράμετροι που τελικά θα καθορίσουν τη βιομηχανική εφαρμογή όλων αυτών των τεχνικών. Υπάρχουν

ζητήματα, όπως για παράδειγμα, αν επηρεάζονται οι μηχανικές ιδιότητες, η πρόσφυση και η οπτική εμφάνιση του υποστρώματος από την επικάλυψη καθώς και κοινωνικοοικονομικά κριτήρια, όπως το χαμηλό κόστος και η φιλικότητα προς το περιβάλλον που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη. Για το λόγο αυτό, απαιτείται μία διεπιστημονική προσέγγιση για να γίνει η θεωρία πράξη σε τέτοιου είδους αντιδιαβρωτικές εφαρμογές.

Όμως, η πρόοδος των τελευταίων ετών ήταν ταχύτατη και ενθαρρυντική έτσι ώστε να είναι κάποιος πεπεισμένος ότι μέσω συστηματικής έρευνας θα βρεθούν λύσεις, εφαρμόσιμες πλέον, στα διαφορετικά είδη επικαλύψεων.

3.1 Υβριδικές οργανικές-ανόργανες επιστρώσεις κατά της διάβρωσης του μαγνησίου

Η υψηλή δραστηριότητα του μαγνησίου και η χαμηλή του αντίσταση στη διάβρωση έχουν μειώσει κατά πολύ την χρήση των κραμάτων μαγνησίου σε βιομηχανικές εφαρμογές . Οι δύο κύριοι λόγοι για την κακή του απόδοση είναι η γαλβανική διάβρωση που υφίσταται στο εσωτερικό του προκαλούμενη από δευτερεύουσες φάσεις ($Mg_{17}Al_{12}$, $AlMn$, Al_8Mn_5 , $Mg_{12}Nd$, Mg_2Pb) ή από ακαθαρσίες και η φύση του οξειδίου που σχηματίζει, το οποίο είναι πορώδες και δεν παρέχει ικανοποιητική προστασία σε αντίθεση με το οξείδιο άλλων συμβατικών μετάλλων όπως είναι το αλουμίνιο και ο ανοξείδωτος χάλυβας . Για τους λόγους αυτούς, μεγάλη προσπάθεια έχει γίνει στον τομέα της μεταλλουργίας για τη δημιουργία κραμάτων μαγνησίου με βελτιωμένες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες [26, 27].

Η επιφανειακή επεξεργασία/επικάλυψη θεωρείται γενικά ως μία από τις πιο αποδοτικές οικονομικά προσεγγίσεις για την αντιμετώπιση της υποβάθμισης του μαγνησίου σε διαβρωτικές συνθήκες [26, 27, 40]. Χρησιμοποιούνται ως ένα προστατευτικό στρώμα επάνω στο μεταλλικό υπόστρωμα με σκοπό την πρόληψη της διείσδυσης του νερού και των διαβρωτικών ιόντων στην διεπιφάνεια μετάλλου/επικάλυξης κατά τρόπο επιβλαβή στην λειτουργικότητα και την εμφάνιση του αντικειμένου.

Από αυτή την άποψη, έχουν προταθεί και αναπτυχθεί μία ποικιλία επιφανειακών επεξεργασιών και μεθόδων επικάλυξης για τα κράματα μαγνησίου. Η βιβλιογραφία όμως παραμένει φτωχή σχετικά με τις προστατευτικές επιστρώσεις για τα κράματα μαγνησίου σε σύγκριση με άλλα μέταλλα όπως το αλουμίνιο και ο σίδηρος. Γενικά, κύρια κατεύθυνση αποτελεί η μείωση του κόστους και η ελαχιστοποίηση των χρωμικών επικαλύψεων καθώς, όπως αναφέρθηκε, ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου θεωρούνται ως καρκινογόνες για τον ανθρώπινο οργανισμό και αποτελούν παράγοντες μόλυνσης του περιβάλλοντος.

Συνεπώς, λόγοι περιβαλλοντικοί, ασφάλειας και κόστους έχουν αυξήσει της ερευνητικές δραστηριότητες στην κατεύθυνση της εύρεσης εναλλακτικών υβριδικών οργανικών-ανόργανων υλικών που θα προσφέρουν αντιδιαβρωτική προστασία υψηλής απόδοσης. Η οργανική φάση μπορεί να μειώσει την ευθραυστότητα του

ανόργανου παράγοντα, έχοντας ως αποτέλεσμα περισσότερο ανθεκτικά υλικά, ενώ η ανόργανη φάση προσδίδει αντοχή, σκληρότητα και θερμική σταθερότητα [28, 41]. Υβριδικές επικαλύψεις βασισμένες σε εποξειδικές ρητίνες και οργανικά τροποποιημένα σιλάνια έχουν γνωρίσει τεράστια ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια. Τέτοια υλικά, χρησιμοποιούνται ως σκληρά, διαφανή, ανθεκτικά σε διαλύτες και αντιδιαβρωτικά πολυμερικά φιλμ, με καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, θερμική σταθερότητα, ευκαμψία και χαμηλότερη αναφλεξιμότητα [26, 28, 40, 41].

3.1.1 Εποξειδικές ρητίνες – Πολυμερισμός και σκλήρυνσή τους και η χημική τους τροποποίηση με οργανικά τροποποιημένα σιλάνια (ORganically MOdified SILanes)

Οι εποξειδικές ρητίνες αποτελούν μία σημαντική ομάδα πολυμερικών υλικών, που χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενός τριμελούς δακτυλίου, γνωστό και ως εποξειδικό δακτύλιο.



Εικόνα 12 Εποξειδικός δακτύλιος

Ανήκουν στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών. Οι κυριότερες ιδιότητες των εποξειδικών ρητινών είναι οι παρακάτω [42]:

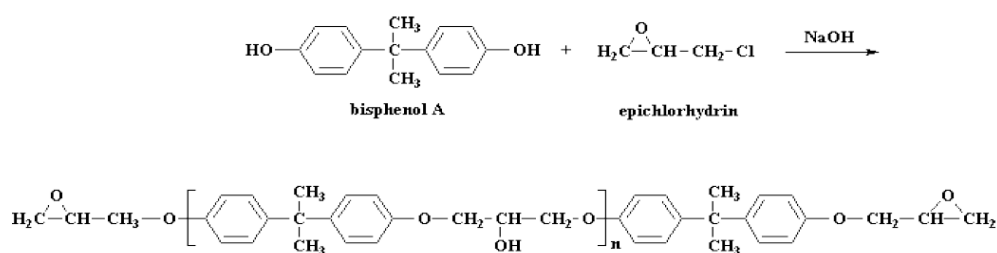
- 1) Χαμηλή υδροσκοπικότητα, καλή διαστατική σταθερότητα και ικανοποιητική αντοχή στην επίδραση ύδατος, οξέων, βάσεων και πολλών οργανικών διαλυτών. Είναι υγρά με χαμηλό ιξώδες, όπως και τα μίγματά τους με πρόσθετα (πλαστικοποιητές, σκληρυντές), με αποτέλεσμα την εύκολη κατεργασία τους.
- 2) Η επεξεργασία των ρητινών είναι εύκολη και γρήγορη για θερμοκρασίες από 5° C μέχρι 150° C και εξαρτάται από την εκλογή του πρόσθετου.
- 3) Υψηλές μηχανικές ιδιότητες που μπορεί να οφείλονται στη μικρή συστολή τους, έτσι μειώνεται η παρουσία τάσεων.
- 4) Άριστη ηλεκτρική μόνωση.

5) Υψηλή δύναμη συγκόλλησης. (Στην σύγχρονη τεχνολογία πλαστικών είναι από τις μεγαλύτερες που έχουν παρατηρηθεί). Αυτή η ιδιότητα αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα για τις πολλές εφαρμογές.

6) Ποικιλία εφαρμογών. Οι βασικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιούνται κάθε φορά ανάλογα με τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης εφαρμογής. (Ανάμειξη με κάποιο πρόσθετο της επιλογής μας, χρήση τροποποιητικών και συνθέσεων).

7) Καλή χημική αντίσταση που εξαρτάται από το πρόσθετο που χρησιμοποιείται. Συνολικά οι εποξειδικές ρητίνες έχουν πολύ υψηλή αντίσταση στα καυστικά και καλή μέχρι άριστη στα οξέα.

8) Μικρή συστολή κατά τον πολυμερισμό και κατά την διάρκεια της επεξεργασίας τους. Αυτή η μικρή συστολή είναι ένα μεγάλο πλεονέκτημα για τις εποξειδικές ρητίνες. Η πρώτη εποξειδική ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε σε επικαλύψεις και εξακολουθεί ακόμα και σήμερα είναι ο διγλυκοδυλαιθέρας της διφαινόλης Α (Diglycidyl Ether of Bisphenol-A, DGEBA) που προκύπτει από την αντίδραση της διφαινόλης Α και του εποξειδικού μονομερούς της επιχλωριδίνης, κάτω από βασικές συνθήκες με τη προσθήκη καυστικού νατρίου (NaOH). Το προπολυμερές που προκύπτει πολυμερίζεται με μηχανισμό προσθήκης και μπορεί να είναι είτε χαμηλού μοριακού βάρους και σε μορφή παχύρευστου υγρού, είτε υψηλού μοριακού βάρους και σε στερεά μορφή.



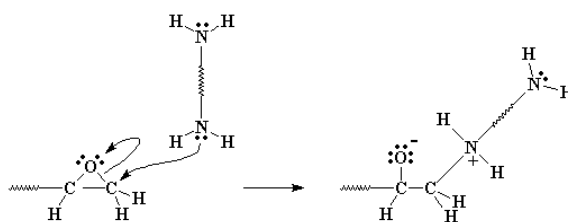
Εικόνα 13. Αντίδραση της διφαινόλης Α και της επιχλωριδίνης και ο σχηματισμός του διγλυκοδυλαιθέρα της διφαινόλης Α [43].

Εξ ορισμού, οι εποξειδικές ρητίνες αποτελούν μη διασταυρωμένα μονομερή ή ολιγομερή που περιέχουν εποξειδικές ομάδες. Για να αποκτήσει μία ρητίνη το μεγάλο μοριακό βάρος απαραίτητο για τις βέλτιστες ιδιότητες του προστατευτικού φιλμ, είναι απαραίτητο να γίνει πολυμερισμός και σκλήρυνσή της (curing) με κάποιο επιλεγμένο αντιδραστήριο αναφερόμενο ως σκληρυντή. Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν πολυμερή σταθερά σε διαλύτες και θερμοσκληρυνόμενα, με εξαιρετική μηχανική αντοχή και σκληρότητα, χημική σταθερότητα, αντίσταση στην υγρασία και στη

διάβρωση, καλές ηλεκτρικές, θερμικές ιδιότητες και ιδιότητες πρόσφυσης, καμία εκπομπή πτητικών συστατικών και μικρή συρρίκνωση [28, 42, 44]. Αυτές οι ιδιαίτερα σημαντικές ιδιότητές τους, έχουν κάνει τις εποξειδικές ρητίνες ευρέως αποδεκτές ως υλικά προστατευτικών επικαλύψεων.

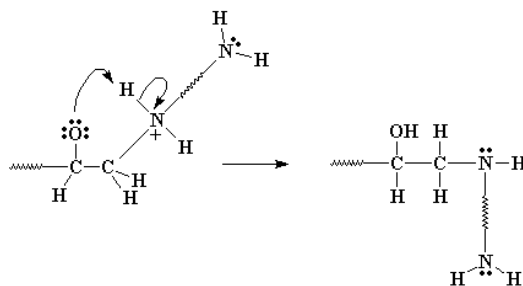
Υπάρχει μία πληθώρα χημικών ενώσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως σκληρυντές όπως: αλυφατικές και αρωματικές αμίνες, φαινόλες, καρβοξυλικά οξέα, ουρίες, ανόργανα οξέα και μερκαπτάνες. Η επιλογή του σκληρυντή εξαρτάται από πολλές παραμέτρους και καθορίζει σε μεγάλο ποσοστό την απόδοση του τελικού προϊόντος. Σκληρυντές που περιέχουν αμίνες (πρωτοταγής, δευτεροταγής, αλιφατικές ή αρωματικές και κυκλοαλιφατικές) είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι σκληρυντές. Οι αμίνες έχουν γενικά τρία δραστικά κέντρα ανά μόριο και ευνοούν τον σχηματισμό ενός τρισδιάστατου πολυμερικού δικτύου όταν αναμιχθούν με την εποξειδική ρητίνη. Η αλλαγή των φυσικών και των χημικών ιδιοτήτων του φιλμ οδηγεί στην εκπληκτική βελτίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που προσφέρουν οι εποξειδικές ρητίνες. Ο μηχανισμός της αντίδρασης της αμίνης με τις επόξυ- ομάδες της ρητίνης μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια.

1. Τα ηλεκτρόνια της αμίνης ενώνονται με τα άτομα άνθρακα του εποξειδικού δακτυλίου, δίνοντας ένα αρνητικό φορτίο στο οξυγόνο και ένα θετικό φορτίο στο άζωτο.



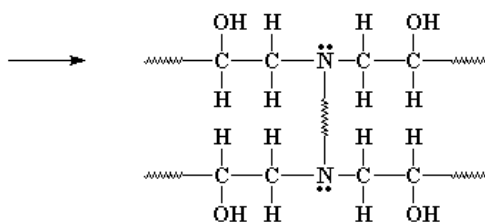
Εικόνα 14 Πρώτο στάδιο της αντίδρασης αμίνης-επόξυ ομάδας [43]

2. Το ένα από τα δύο ζεύγη ηλεκτρονίων ενώνεται με το υδρογόνο της αμινομάδας, σχηματίζοντας μία ομάδα αλκοόλης και μία αμινομάδα.



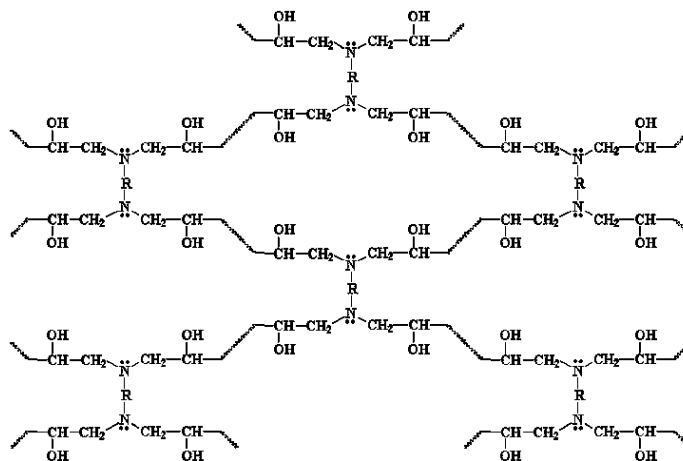
Εικόνα 15 Δεύτερο στάδιο της αντίδρασης αμίνης επόξυ-ομάδας [43]

3. Στη συνέχεια, δύο ακόμα εποξειδικές ομάδες προστίθενται στην αμίνη στο άλλο άκρο της διαμίνης.



Εικόνα 16 Τρίτο στάδιο της αντίδρασης αμίνης επόξυ-ομάδας [43]

Με τον τρόπο αυτό, όλα τα μόρια της διαμίνης συνδέονται με τις διεπόξυ- ομάδες σε ένα μεγάλο μόριο.



Εικόνα 17 Τελική μορφή της σκληρυνόμενης ρητίνης [43]

Οι αλιφατικές πολυαμίνες (π.χ. διαιθυλενοτριαμίνη, diethylenetriamine) χρησιμοποιούνται για τον πολυμερισμό και τη σκλήρυνση (curing) των ρητινών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

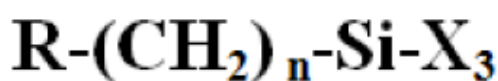
Παρόλα τα ελκυστικά τους χαρακτηριστικά, μειονέκτημα αποτελεί η εύκολη απορρόφηση υγρασίας από μία εποξειδική επικάλυψη και η διάχυση αυτής στη διεπιφάνεια επικάλυψης-μεταλλικού υποστρώματος, που μειώνει την αντοχή της

πρόσφυσης, λόγω της ύπαρξης υδρόφυλων ομάδων υδροξυλίου που υπάρχουν στο διασταυρωμένο δίκτυο. Συνεπώς, η αποτυχία των εποξειδικών ρητινών στην αντιδιαβρωτική προστασία οφείλεται στην μικρή πρόσφυση με τις μεταλλικές επιφάνειες, που προκαλεί και την αποκόλλησή τους όταν το νερό φτάσει τη διεπιφάνεια μετάλλου/επικάλυψης. Στην αποκόλληση βοηθά και η έκλυση αερίων που προκαλεί τη δημιουργία ατελειών τοπικά, μειώνοντας τις προστατευτικές ιδιότητες της επίστρωσης. Η πρόσληψη του νερού φτάνει στο 8% κ.β. σε υψηλές θερμοκρασίες [26, 45].

Για να ξεπεραστούν οι υδρόφιλες ιδιότητες των εποξειδικών ρητινών που αποτελούσαν εμπόδιο στην καλή απόδοση και χρήση τους στις αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις και όχι μόνο, χρησιμοποιήθηκαν διάφορα σιλάνια ως (α) πρόσθετα για εποξειδικές επικαλύψεις (απλή ανάμιξη) και (β) για την χημική τροποποίηση του πολυμερούς.

Τα σιλάνια, είναι υβριδικές οργανικές-ανόργανες ενώσεις πυριτίου με τέσσερις υποκαταστάτες συνδεδεμένους με αυτό, που μπορεί να είναι οποιοσδήποτε συνδυασμός μη δραστικών ομάδων, ανόργανων ή οργανικών δραστικών ομάδων. Δρουν ως μέσα για την προώθηση της πρόσφυσης μεταξύ ανόμοιων, οργανικών και ανόργανων υλικών, μέσω της διπλής δραστηριότητάς τους.

Παρουσιάζονται γενικά όπως στην παρακάτω εικόνα, όπου με R απαρίστανται οι οργανοδραστικές ομάδες, X3 η υδρολύσιμη ομάδα και με (CH₂)_n η αλυσίδα αλκυλο-ομάδων που δρα ως σύνδεσμος.

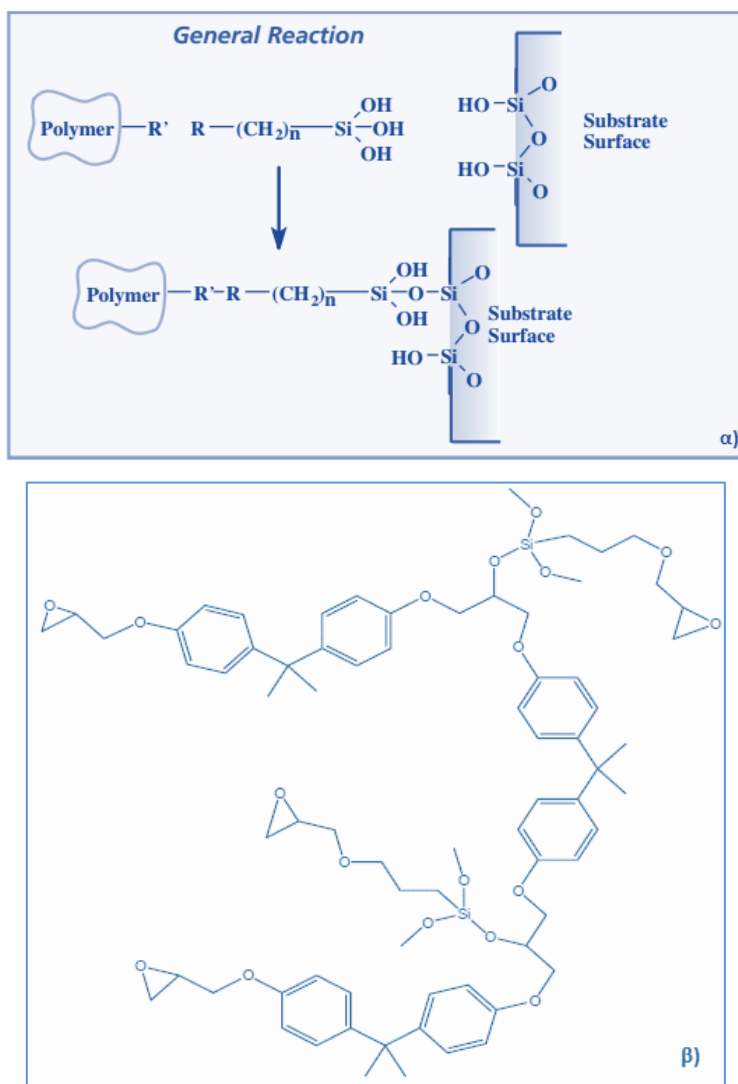


Εικόνα 18 Γενική δομή ενός σιλανίου

Μέσω της υδρόλυσης του σιλανίου, προκύπτει μία δραστική ομάδα σιλανόλης, η οποία αντιδρώντας με άλλες τέτοιες ομάδες δημιουργούν δεσμούς Si-O-Si μέσω της αντίδρασης συμπύκνωσης.

Όταν τα σιλάνια χρησιμοποιούνται για την χημική τροποποίηση του εποξειδικού πολυμερούς, όπως και στην παρούσα εργασία, το σιλάνιο συνδέεται με το πολυμερές μέσω της αντίδρασης της ομάδας του υδροξυλίου στην εποξειδική ρητίνη και της

αλκόξυ- ομάδας του σιλανίου. Με τον τρόπο αυτό, τα υδρόφιλα υδροξύλια μειώνονται στον αριθμό, με άμεσες θετικές συνέπειες στην υδροφοβικότητα των επικαλύψεων που θα προκύψουν. Η τροποποίηση μέσω σιλανίων προσφέρει τελικά βελτιωμένη πρόσφυση με το μεταλλικό υπόστρωμα και καλύτερες μηχανικές ιδιότητες της εποξειδικής επικάλυψης [26, 28, 45, 46].

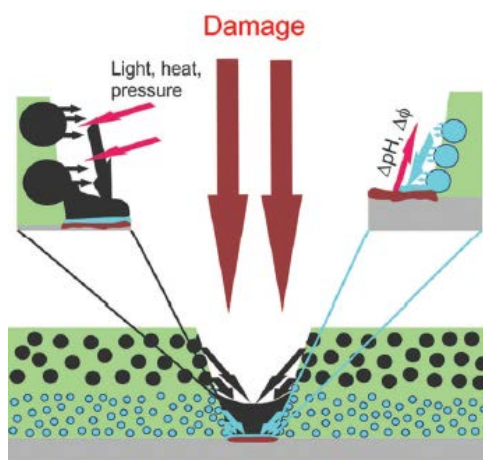


Εικόνα 19 α) Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης του σιλανίου με τη ρητίνη [47] β) Χημικά τροποποιημένη εποξειδική ρητίνη με σιλάνιο [48]

3.2 Νανοδοχεία ως φορείς αναστολέων διάβρωσης

Οι κούφιες σφαίρες και τα νανοδοχεία έχουν υπάρξει ένα αντικείμενο μεγάλου επιστημονικού και βιομηχανικού ενδιαφέροντος από τη μοριακή βιολογία και τα ηλεκτρονικά υλικά μέχρι την ιατρική απεικόνιση και τους φωτονικούς κρυστάλλους. Επιπλέον, έχουν μελετηθεί ως πληρωτικά υλικά, υλικά επικαλύψεων και ως κάψουλες, λόγω της χαμηλής τους πυκνότητας και των οπτικών τους ιδιοτήτων. Τα «κελύφη» αυτά δημιουργούνται είτε μέσω υδρόλυσης, *in situ*, των αντίστοιχων αλάτων παρουσία του πυρήνα, είτε μέσω θερμικής επεξεργασίας των επικαλυμμένων πολυμερικών σωματιδίων με το ανόργανο κέλυφος.

Όσον αφορά στις αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις, η περιπλοκότητα των φαινομένων και των συνθηκών κατά τη διάβρωση έχει δημιουργήσει την τάση του συνδυασμού διαφόρων ειδών «έξυπνων» μικρο- και νανο- δοχείων πληρωμένων με αναστολείς διάβρωσης, ως μία αποτελεσματική λύση στην καταστολή των φαινομένων [23, 25, 39].



Εικόνα 20. Σχηματική αναπαράσταση αυτοϊασόμενων επιστρώσεων με ενσωματωμένα νανοδοχεία.

Η απελευθέρωση του αναστολέα διάβρωσης μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω κυρίως τριών μηχανισμών που αποτελούν ερεθίσματα για την έναρξη της απελευθέρωσης του αναστολέα:

- α) απλή εκρόφηση
- β) τοπικές αλλαγές του pH κατά την εξέλιξη του φαινομένου της διάβρωσης,
- γ) ανταλλαγή ιόντων και τέλος,
- δ) μηχανική καταπόνηση [25, 39].

Μία πολλά υποσχόμενη τακτική είναι η δημιουργία νανοδοχείων που θα δρουν και τα ίδια ανασταλτικά στη διάβρωση, καθώς θα αποτελούνται από αναστολείς διάβρωσης όπως το δημήτριο [30, 31, 36, 49-51] και το μολυβδαίνιο [30, 52, 53].

Σε συνδυασμό με τα παραπάνω συστήματα, είναι δυνατή η ενσωμάτωση και άλλων ενεργών προστατευτικών μηχανισμών εκτός από την αναστολή, όπως για παράδειγμα η εισαγωγή νανοσφαιρών που θα δρουν ως παγίδες ιόντων που προωθούν τη διεργασία της διάβρωσης, όπως για παράδειγμα ανιόντα χλωρίου ή μόρια νερού [23, 25, 54].

3.3 Η μέθοδος sol-gel

Η τεχνική sol gel είναι μια χημική οδός για τη σύνθεση νανοδομημένων υλικών κρυσταλλικών ή άμορφων. Η διαδικασία περιλαμβάνει κάποια στάδια, την υδρόλυση, τη συμπύκνωση και τον πολυμερισμό των μονομερών για να σχηματίσουν αλυσίδες και σωματίδια, την ανάπτυξη αυτών και τον σχηματισμό δικτύων που επεκτώνονται σε όλο τον όγκο του υγρού μέσου, διαμορφώνοντας έτσι μία γέλη (gel). Η αντιδράσεις υδρόλυσης και η συμπύκνωσης συμβαίνουν ταυτόχρονα, μόλις γίνει η έναρξη της υδρόλυσης και παράγουν παραπροϊόντα χαμηλού μοριακού βάρους όπως αλκοόλη και νερό. Μετά την ξήρανση και καθώς εξελίσσεται η συμπύκνωση, αυτά τα μικρά μόρια απομονώνονται και το δίκτυο συρρικνώνεται.

Μέσω αυτής της τεχνικής μπορούν να παρασκευαστούν διάφορα υλικά όπως κεραμικά, γυαλιά, μεταλλικά οξειδία, υβριδικές επιστρώσεις (που αποτελείται από ένα οργανικό και ανόργανο συστατικό) και άλλα νονοσύνθετα υλικά.

Η παρασκευή ενός μεταλλικού οξειδίου μέσω της τεχνικής sol-gel ξεκινά με ένα μεταλλικό αλκοξείδιο που περιέχει οργανική ένωση ή και τα δύο. Μεταβάλλοντας την αναλογία των αντιδραστηρίων τη φύση του μετάλλου στο μόριο του αλκοξειδίου και άλλες παραμέτρους όπως το pH, η θερμοκρασία και ο χρόνος εμβύθισης είναι δυνατόν να επιτευχθεί μια ποικιλία νανοδομημένων άμορφων ή κρυσταλλικών υλικών. Ένα τυπικό παράδειγμα είναι η σύνθεση νανοδομών οξειδίου του πυριτίου (SiO_2) χρησιμοποιώντας αρχικά κάποιο σιλάνιο ως αντιδραστήριο.

Η ιδιαιτερότητα της μεθόδου έγκειται αφενός στη δυνατότητα συμπολυμερισμού των πρόδρομων μεταλλικών οξειδίων (όπως είναι το Si, Al, Zr, κ.ά.) με πολυμερή που διαθέτουν κατάλληλες ομάδες στο τέλος της αλυσίδας τους για τον σχηματισμό υβριδικών πηκτών και αφετέρου στο ότι η ολοκλήρωση όλων των αντιδράσεων επιτυγχάνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επιτρέπεται η μεταβολή και ο καθορισμός των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος που συντίθεται, λόγω της δυνατότητας ελέγχου μιας σειράς παραμέτρων όπως το ιξώδες, η σύσταση, η κινητική των αντιδράσεων, ο ρυθμός ξήρανσης, κ.ά. Τα προϊόντα αυτά, που ανάμεσα στα άλλα, περιλαμβάνουν υπέρλεπτες σκόρες με σφαιρικό σχήμα κόκκων, λεπτά υμένια, κεραμικές ίνες, μονολιθικά κεραμικά και μεγάλου πορώδους μονωτικά υλικά, κατέχουν πολύ ξεχωριστές και απροσδόκητες ιδιότητες και για το λόγο αυτό, η ανάπτυξη και

εφαρμογή τους απαντάται σε πολλές επιστήμες ενώ ταυτόχρονα αυξάνονται και οι προσπάθειες για τη βιομηχανική εφαρμογή τους.

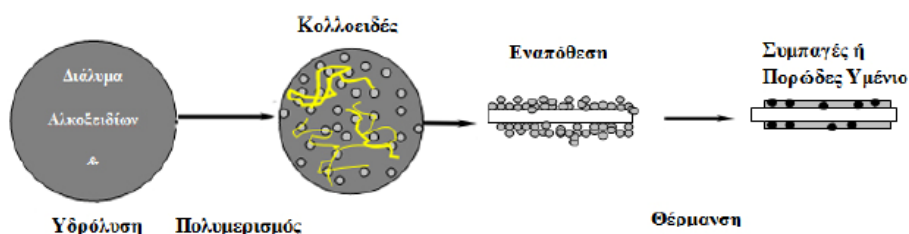
Η τεχνική αυτή είναι τόσο ευέλικτη που κατά τη σύνθεση νανοσύνθετων που μπορούν να εισαχθούν πολλοί οργανικοί και μη τροποποιητές. Έτσι κατά το σχηματισμό του δικτύου μπορούν να εισαχθούν μεγάλα μόρια (πορφυρίνες, πρωτεΐνες και άλλα), ακόμα μπορούν να εισαχθούν μεταλλικά νανοσωματίδια στη δομή του δικτύου. Η ακριβής επιλογή των αντιδραστηρίων και των πειραματικών παραμέτρων επιτρέπει το σχεδιασμό διάφορων υλικών, κάνοντας την τεχνική sol-gel μία από τις πιο ελκυστικές οδούς σε ποικίλες τεχνολογικές εφαρμογές [55, 56].

3.3.1 Λεπτά υμένια

Μια από τις πιο σημαντικές εφαρμογές της μεθόδου sol-gel είναι η σύνθεση λεπτών υμενίων για προσωρινή ή μόνιμη προστασία μεταλλικών υποστρωμάτων. Αυτές οι υβριδικές επιστρώσεις παρουσιάζουν συγκεκριμένες ιδιότητες, μερικές από τις οποίες είναι:

- Ομοιόμορφο πάχος
- Έλλειψη ατελειών
- Χαμηλές θερμοκρασίες επεξεργασίας
- Χημική σταθερότητα
- Θερμική σταθερότητα
- Ευκολία στη μορφοποίηση
- Ομοιομορφία στο χρώμα
- Ανταγωνιστικές τιμές

Για τη δημιουργία ενός συμπαγούς ή πορώδους υμενίου ακολουθείται η διαδικασία που περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 21 Διαδικασία δημιουργίας ενός υμενίου μέσω της διεργασίας sol-gel

Από την πλευρά της σύνθεσης, αποτελεί μία μέθοδο ευέλικτη, που παρέχει τη δυνατότητα δημιουργίας αποδοτικών επιστρώσεων με συγκεκριμένες ιδιότητες. Η λειτουργικότητα των επιστρώσεων βελτιστοποιείται μέσω της μεταβολής διαφόρων πειραματικών παραμέτρων, όπως η χημική δομή, σύσταση και ο λόγος των πρόδρομων ενώσεων, ο ρυθμός και οι συνθήκες της υδρόλυσης, το μέσον όπου γίνεται η σύνθεση, η ενσωμάτωση των δραστικών ομάδων (εγκλωβισμένους ή διάχυτους αναστολείς διάβρωσης), οι συνθήκες γήρανσης και η διαδικασία εφαρμογής της επικάλυψης.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι επιστρώσεις sol-gel είναι πολλά σε σύγκριση με άλλες τεχνικές, τα σημαντικότερα από τα οποία περιλαμβάνουν τα εξής:

(Α) Η τεχνική sol-gel πραγματοποιείται σε γενικά χαμηλές θερμοκρασίες, συχνά κοντά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συνεπώς, αποφεύγεται η εξάτμιση ή υποβάθμιση εγκλωβισμένων χημικών ειδών, όπως για παράδειγμα οργανικοί αναστολείς διάβρωσης.

(Β) Η χρήση υγρών πρόδρομων ενώσεων επιτρέπει την εφαρμογή επικαλύψεων σε επιφάνειες πολύπλοκου σχήματος, χωρίς μηχανική επεξεργασία ή τήξη.

(Γ) Οι sol-gel επικαλύψεις δημιουργούνται μέσω «πράσινων» τεχνολογιών. Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται δεν παράγουν ακαθαρσίες στο τελικό προϊόν και η μέθοδος δεν παράγει απόβλητα.

Για τους λόγους αυτούς, την τελευταία δεκαετία έχει δοθεί έμφαση στη σύνθεση επικαλύψεων με τη μέθοδο sol-gel με σκοπό τη χρήση τους ως ανασταλτικό σύστημα κατά της διάβρωσης καθώς η μέθοδος sol-gel έχει αναγνωριστεί ως μία αποτελεσματική και φιλική στο περιβάλλον οδό για την προετοιμασία επιστρώσεων σε μεταλλικά επιστρώματα με χαμηλό κόστος. Επιπρόσθετα, η ευκολία της μεθόδου, την καθιστά προσαρμόσιμη στη βιομηχανία [26, 41, 52, 57, 58].

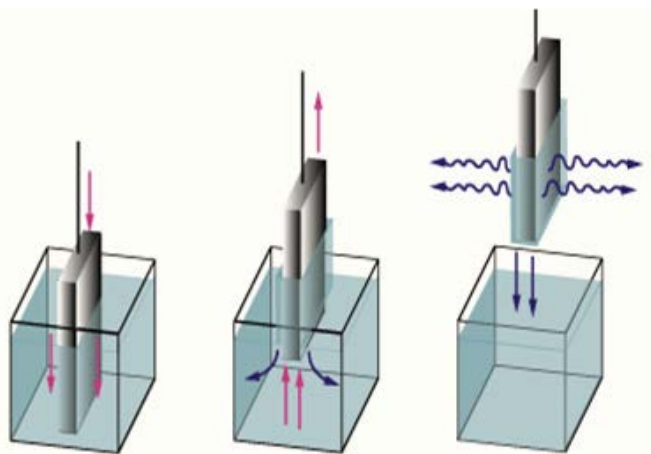
3.4 Εφαρμογή επιστρώσεων sol-gel μέσω εμβάπτισης (dip-coating process)

Μία επικάλυψη sol-gel μπορεί να εφαρμοστεί σε μία μεταλλική επιφάνεια μέσω διαφόρων τεχνικών, όπως μέσω εμβάπτισης (dip coating) ή περιστροφής (spin coating) που είναι οι δύο πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μέθοδοι επικάλυψης. Όποια μέθοδος και αν χρησιμοποιηθεί, μετά την εναπόθεση της επίστρωσης, παρουσιάζεται σημαντική μείωση του όγκου της που δημιουργεί συσσώρευση εσωτερικών τάσεων λόγω της εξάτμισης μεγάλου όγκου διαλυτών και νερού και δημιουργία ρωγμών. Για το λόγο αυτό συνήθη πρακτική αποτελεί η θερμική επεξεργασία των επικαλύψεων συναρτήσει των απαιτήσεων ανάλογα με την εφαρμογή.

Η επίστρωση μέσω βύθισης που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία, διακρίνεται σε πέντε στάδια και έχουν ως εξής :

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

Αν το διάλυμα που χρησιμοποιείται είναι πτητικό, τότε το στάδιο της εξάτμισης συνήθως συνοδεύει αυτά της εκκίνησης, απόθεσης και αποστράγγισης. Στην παρακάτω εικόνα παριστάνονται τα διάφορα στάδια της τεχνικής.



Εικόνα 22. Στάδια της διαδικασίας εμβάπτισης: εμβάπτιση, ανάσυρση-εναπόθεση-αποστράγγιση, εξάτμιση διαλύτη

Κατά την εμβάπτιση, το προς επικάλυψη υπόστρωμα βυθίζεται στο διάλυμα, μέχρι να καλυφθεί εντελώς από αυτό. Κατά την ανάσυρση το υπόστρωμα αρχίζει να κινείται ακριβώς αντίθετα με πριν μεταφέροντας μαζί του και μέρος του διαλύματος, αυτό που

βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτή. Καθώς απομακρύνεται από το διάλυμα, στο επόμενο στάδιο της εναπόθεσης, μέρος του διαλύματος παραμένει επάνω σε αυτή ενώ συντελείται και μέρος της αποστράγγισης αφού το μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος επιστρέφει στο δοχείο που περιέχεται. Η αποστράγγιση ολοκληρώνεται αφού το υπόστρωμα έχει απομακρυνθεί εντελώς από το δοχείο και τότε είναι που λαμβάνει χώρα το στάδιο της εξάτμισης, όπου μέρος του διαλύματος εξατμίζεται και επομένως μικραίνει σε όγκο και σκληραίνει.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν το πάχος του υμενίου είναι αρκετοί και οι σπουδαιότεροι που ξεχωρίζουν είναι η ταχύτητα ανάσυρσης, το ιξώδες του διαλύματος, η δύναμη της αδρανείας που εμφανίζεται στην ενδοεπιφάνεια του υμενίου και του υποστρώματος, η πίεση που επικρατεί (ιδιαίτερα για υμένια με πάχος μικρότερο του 1 μm), ο ρυθμός εξάτμισης, αλλά και η γωνία ανάσυρσης (συνήθως είναι 90°) [59]. Όσο πιο μικρή είναι η ταχύτητα απομάκρυνσης του υλικού από το διάλυμα τόσο πιο μικρό είναι το πάχος του υμενίου που προκύπτει.

Η μέθοδος της εμβάπτισης προσφέρει τη δυνατότητα επικάλυψης όλων των ειδών των επιφανειών, τη σχετική ομοιομορφία του πάχους, την ικανότητα επικάλυψης αγώγιμων αλλά και μη υποστρωμάτων, την εξοικονόμηση χρόνου αλλά και πρώτης ύλης, αφού μόνο ένα μικρό μέρος του διαλύματος χρησιμοποιείται, ενώ το υπόλοιπο φυλάσσεται για περαιτέρω χρήση. Σημαντική είναι επίσης η δυνατότητα επικάλυψης κοίλων επιφανειών (εσωτερική επιφάνεια σωλήνων). Ένα επιπρόσθετο πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα παραγωγής υμενίων τα οποία αποτελούνται από πολλά στρώματα, επιτρέποντας έτσι τη δημιουργία κάποιων ιδιαίτερων οπτικών χαρακτηριστικών. Όλα αυτά, κάνουν τη διαδικασία της εμβάπτισης την πιο γνωστή και εφαρμόσιμη μέθοδο εναπόθεσης λεπτών υμενίων [59].

3.5 Προετοιμασία των υποστρωμάτων

Οι διαφόρων ειδών επιστρώσεις προσφέρουν ένα φραγμό εναντίον της διάβρωσης. Παρόλα αυτά, όταν το νερό φτάσει στη διεπιφάνεια μετάλλου/επικάλυψης, προκαλείται η αποκόλλησή της, παράλληλα με τη δημιουργία ατελειών λόγω της έκλυσης υδρογόνου, λόγοι στους οποίους οφείλεται η υποβάθμιση των προστατευτικών της ιδιοτήτων.

Συνεπώς, είναι απαραίτητη μία προετοιμασία που θα αφαιρεί τις ακαθαρσίες του υποστρώματος, θα αυξάνει την υδροφοβικότητά του και την πρόσφυση της επικάλυψης σε αυτό. Η προετοιμασία της επιφάνειας του μετάλλου έχει παρατηρηθεί ότι παίζει σημαντικό ρόλο στη συνολική συμπεριφορά της επικάλυψης, καθώς η παρουσία ακαθαρσιών σε κράματα μαγνησίου έχει καθοριστική επίδραση στην απόδοσή τους σε διαβρωτικές συνθήκες [60-62]. Έτσι, μία διαδικασία καθαρισμού προηγείται πάντα της επικάλυψής του και μπορεί να αποτελείται από μία απλή λείανση και στίλβωση του μετάλλου ή από μία χημική διεργασία όπως ο καθαρισμός τους με κάποιο οξύ. Ανάμεσα σε άλλα, το υδροφθορικό οξύ έχει λάβει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω του σχηματισμού ενός προστατευτικού υμενίου στη μεταλλική επιφάνεια, που βελτιώνει την αντίσταση στη διάβρωση [63, 64].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

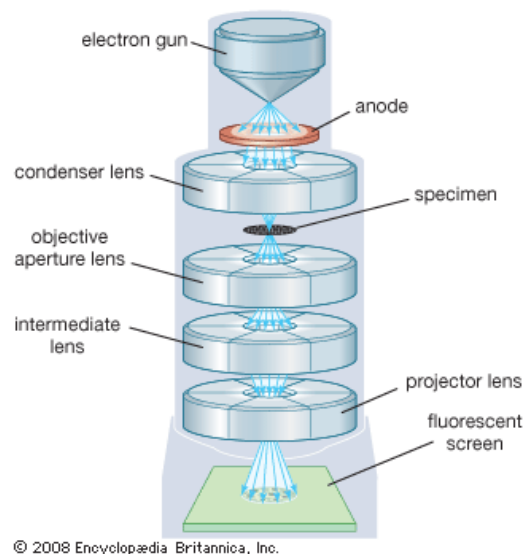
Μέθοδοι χαρακτηρισμού

4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm. Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα.



Εικόνα 23 Σχηματική αναπαράσταση των τμημάτων ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει

την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι, το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα σταματώντας σε συγκεκριμένα σημεία όπου μετρά την εκπομπή των ακτίνων Χ που φθάνουν στον ανιχνευτή. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία κάθε σημείου σε χάρτη κατανομής των διαφόρων στοιχείων.

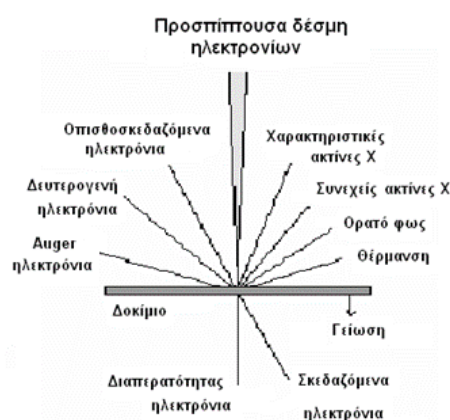
Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

4.1.1 Αλληλεπιδράσεις Δέσμης – Δείγματος

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης.

Η διεύθυνση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως από τις δύο τελευταίες.

- Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
- Διάμετρος της δέσμης (spot size)
- Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- Είδος του δείγματος (μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος) [65].



Εικόνα 24 Σχηματική αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης δείγματος-δέσμης ηλεκτρονίων

4.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR – Fourier Transformation Infrared Spectroscopy)

Η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φως) με την ύλη (χημικές ενώσεις) και οι κβαντικές μεταβολές ενέργειας κατά την απορρόφηση ή εκπομπή ακτινοβολίας είναι το κύριο χαρακτηριστικό της φασματοσκοπίας.

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι είναι τεχνικές που μας επιτρέπουν να μετρήσουμε με ακρίβεια την ποσότητα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απορροφάται ή εκπέμπεται από τις διάφορες χημικές ενώσεις σε μεγάλη ποικιλία περιοχών συχνοτήτων (ή μήκη κύματος) και τα φάσματα μας παρέχουν χρήσιμο πληροφοριακό υλικό για την πιστοποίηση της δομής τους.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR) θεωρείται σημαντική φασματοσκοπική τεχνική στην Οργανική Χημεία, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους.

Ένα μόριο για να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία, πρέπει να υποστεί μεταβολή της διπολικής ροπής του ως αποτέλεσμα της δονητικής ή περιστροφικής κίνησής του. Μόνο κάτω από αυτές τις συνθήκες, το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο της ακτινοβολίας μπορεί να αλληλεπιδράσει με το φορτίο και να προκαλέσει αλλαγές στο μέγεθος κάποιας από τις κινήσεις του. Για παράδειγμα, η κατανομή φορτίου γύρω από ένα μόριο όπως το υδροχλώριο δεν είναι συμμετρική, επειδή το χλώριο έχει μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα από αυτή του υδρογόνου. Για τον λόγο αυτό το υδροχλώριο παρουσιάζει σημαντική διπολική ροπή και καλείται πολικό μόριο. Η διπολική ροπή καθορίζεται από την τιμή της διαφοράς φορτίου και την απόσταση μεταξύ δύο φορτισμένων κέντρων. Όταν ένα μόριο υδροχλωρίου δονείται, υπάρχει μια σταθερή αλλαγή στη διπολική ροπή και δημιουργείται πεδίο, το οποίο αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας. Εάν η συχνότητα της ακτινοβολίας συμπίπτει με τη συχνότητα μιας κανονικής δόνησης του μορίου, θα ακολουθήσει μια καθαρή μεταφορά ενέργειας. Η μεταφορά αυτή θα προκαλέσει αλλαγή στο πλάτος της μοριακής δόνησης, οπότε θα πραγματοποιηθεί απορρόφηση ακτινοβολίας. Παρομοίως, η περιστροφή ενός ασύμμετρου μορίου γύρω από το κέντρο βάρους του έχει ως αποτέλεσμα μια περιοδική διακύμανση της διπολικής ροπής, η οποία μπορεί να αλληλεπιδράσει με την ακτινοβολία.

Όταν δονούνται ή περιστρέφονται ομοπυρηνικά διατομικά μόρια, όπως τα O_2 , N_2 ή Cl_2 , δεν πραγματοποιείται καθαρή μεταβολή στη διπολική ροπή. Κατά συνέπεια τέτοιου είδους μόρια δεν απορροφούν στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος. Με εξαίρεση λίγων μορίων αυτού του είδους, όλα τα άλλα μόρια απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία.

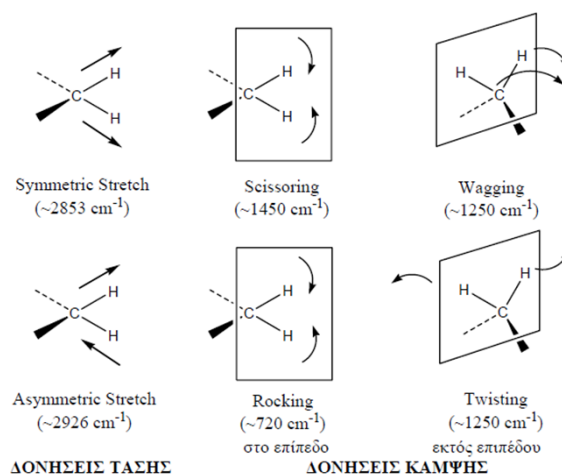
Οι σχετικές θέσεις των ατόμων σε ένα μόριο δεν είναι απόλυτα καθορισμένες, αλλά κυμαίνονται συνεχώς ως συνέπεια των πολλών διαφορετικών ειδών δονήσεων και περιστροφών γύρω από τους

δεσμούς του με το μόριο. Για ένα απλό διατομικό μόριο, ο προσδιορισμός του αριθμού και του είδους των δονήσεων, ως και ο συσχετισμός τους με τις ενέργειες των απορροφήσεων είναι εύκολος.

Μια ανάλυση αυτού του είδους γίνεται δύσκολη, στις περιπτώσεις πολυατομικών μορίων. Στα μεγάλα μόρια, πέραν από τα πολλά δονητικά κέντρα που διαθέτουν, εμφανίζονται και πολλές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κέντρων αυτών, οι οποίες θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.

Υπάρχουν δύο βασικές μορφές δονήσεων: δονήσεις έκτασης (stretching) και δονήσεις κάμψης (bending). Η δόνηση έκτασης χαρακτηρίζεται από μια συνεχή μεταβολή των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων κατά μήκος του άξονα του δεσμού τους. Η δόνηση κάμψης χαρακτηρίζεται από αλλαγή στη γωνία μεταξύ δύο δεσμών και μπορεί να είναι τεσσάρων ειδών: ψαλιδοειδής (scissoring), λικνιζόμενη (rocking), παλλόμενη (wagging), ή συστρεφόμενη (twisting).

Για ένα μόριο που αποτελείται από περισσότερα από δύο άτομα, είναι πιθανά όλα τα είδη δονήσεων. Επιπλέον, μπορεί να υπάρχει αλληλεπίδραση ή σύζευξη (coupling) των δονήσεων, όταν οι δονήσεις προέρχονται από άτομα με δεσμούς με ένα κοινό κεντρικό άτομο. Η σύζευξη έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή στα χαρακτηριστικά των δονήσεων [66].



Εικόνα 25 Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην υπέρυθρη περιοχή

4.2.1 Τεχνικές φασματοσκοπικών μετρήσεων – Εξασθενημένη Ολική Ανάκλαση, ATR (Attenuated Total Reflectance)

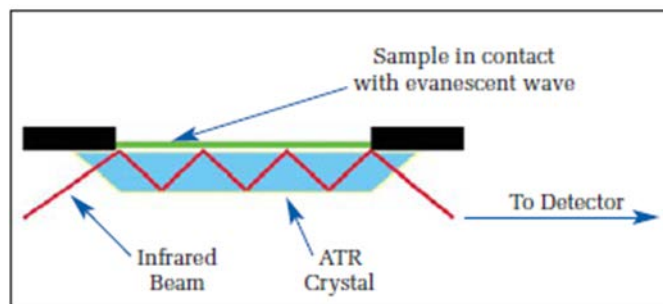
Η φασματοσκοπία του μέσου υπέρυθρου φωτός είναι μία εξαιρετικά αξιόπιστη και αναγνωρισμένη τεχνική για την μελέτη των χαρακτηριστικών πολλών ουσιών ώστε αυτές να αναγνωριστούν και να καθοριστούν ποσοτικά.

Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας ATR είναι ότι τα φάσματα απορρόφησης μιας μεγάλης ποικιλίας δειγμάτων λαμβάνονται άμεσα και με ελάχιστη προετοιμασία. Ίνες, νήματα και υφάσματα μπορούν να εξετασθούν με πίεσή τους πάνω στον στερεό κρύσταλλο. Με παρόμοιο τρόπο αντιμετωπίζονται πάστες, σκόνες και εναιωρήματα.

Υδατικά διαλύματα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν, επειδή ο κρύσταλλος δεν είναι διαλυτός στο νερό. Επιπλέον ο κρύσταλλος ATR μπορεί απ' ευθείας να βυθιστεί σε υγρά δείγματα.

Αρχές της τεχνικής ATR

Το φασματοφωτόμετρο της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης λειτουργεί μετρώντας τις αλλαγές που εμφανίζονται σε μία εσωτερικά ανακλώμενη υπέρυθρη ακτίνα όταν αυτή έρχεται σε επαφή με το δείγμα.



Εικόνα 26 Σύστημα πολλαπλής ανάκλασης ATR

Μία ακτίνα υπέρυθρου φωτός ανιχνεύεται από έναν αδιαφανή κρύσταλλο με υψηλό δείκτη διάθλασης σε μία συγκεκριμένη γωνία. Αυτή η εσωτερική ανάκλαση δημιουργεί ένα απορροφούμενο κύμα σαν μία φυσαλίδα υπέρυθρου φωτός που επικάθεται στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Αυτό το κύμα εξέχει μόνο κατά μερικά μικρά ($0.5 \mu - 5 \mu$) πάνω από την επιφάνεια του κρυστάλλου και από το δείγμα. Κατά συνέπεια, πρέπει να υπάρχει καλή επαφή μεταξύ του δείγματος και της επιφάνειας του κρυστάλλου. Στις περιοχές του υπέρυθρου όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια, το απορροφούμενο κύμα συνεχώς θα ισχναίνεται ή θα μεταβάλλεται. Η μεταβαλλόμενη ενέργεια από κάθε απορροφούμενο κύμα προωθείται προς την ακτίνα του υπέρυθρου, το οποίο στη συνέχεια εξέρχεται από την αντίθετη άκρη του κρυστάλλου και περνά στον ανιχνευτή του φασματοφωτομέτρου. Στη συνέχεια το σύστημα παράγει μία ακτίνα υπέρυθρου.

Απαραίτητες προϋποθέσεις για την επιτυχία της εκτέλεσης της διαδικασίας είναι οι εξής:

- Το δείγμα πρέπει να είναι σε άμεση επαφή με τον κρύσταλλο του ATR διότι το απορροφούμενο κύμα ή η φυσαλίδα εξέχει κατά μόνο $0.5 \mu - 5 \mu$ από την επιφάνεια του κρυστάλλου.
- Ο δείκτης διάθλασης του κρυστάλλου πρέπει να είναι σημαντικά μεγαλύτερος από αυτόν από αυτόν του δείγματος, διαφορετικά δεν θα πραγματοποιηθεί εσωτερική ανάκλαση (το φως απλά θα διαδοθεί και δεν θα ανακλαστεί εσωτερικά του κρυστάλλου). Συνήθως οι κρύσταλλοι που χρησιμοποιούνται στην τεχνική ATR έχουν δείκτη διάθλασης με τιμές μεταξύ 2.38 και 4.01 στα 2000 cm^{-1} . Η πλειονότητα των στερεών και των υγρών έχουν πολύ μικρότερους δείκτες διάθλασης. Το ζήτημα της καλής επαφής δείγματος/κρυστάλλου ξεπεράστηκε σε μεγάλο βαθμό με την καθιέρωση συσκευών με πολύ μικρούς κρυστάλλους, περίπου 2mm. Ο πιο συχνά

χρησιμοποιούμενος κρύσταλλος είναι το διαμάντι λόγω της ανθεκτικότητας και της χημικής του σταθερότητας. Αυτή η μικρή επιφάνεια του κρυστάλλου του ATR μπορεί να προσφέρει μόνο μία ανάκλαση, αλλά αυτή είναι αρκετή με δεδομένο τα πολύ χαμηλά επίπεδα θορύβου των νέων φασματοφωτομέτρων. Πολύ μεγαλύτερη πίεση με περιορισμένη εφαρμογή δύναμης μπορεί να παραχθεί σε αυτή τη μικρή περιοχή. Έτσι, απαιτείται μία πολύ μικρότερη περιοχή επαφής και ως αποτέλεσμα, μπορεί να παραχθεί το φάσμα ενός πλήθους στερεών υλικών, περιλαμβάνοντας και τα ορυκτά [67].

4.3 Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ (X-ray Diffraction, XRD)

Όταν μια παράλληλη δέσμη ακτίνων Χ πέφτει πάνω σε έναν κρύσταλλο τότε η δέσμη αλληλεπιδρά με τα άτομα του κρυστάλλου και δημιουργείται το φαινόμενο της σκέδασης. Οι ακτίνες που έχουν σκεδαστεί λόγω της περιοδικής διάταξης των ατόμων προς συγκεκριμένες κατευθύνσεις δημιουργούν το φαινόμενο της συμβολής. Όταν οι ακτίνες έχουν διαφορά φάσεως μηδέν ή 2π , τότε δημιουργείται ενισχυτική συμβολή ενώ σε κάθε άλλη περίπτωση η συμβολή είναι καταστρεπτική. Η περίθλαση των ακτίνων Χ είναι το σύνθετο φαινόμενο της σκέδασης και της συμβολής των ακτίνων Χ όταν αλληλεπιδρούν με την ύλη. Το φαινόμενο περιγράφει ο νόμος του Bragg σύμφωνα με τον οποίο:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

όπου n είναι η τάξη της περίθλασης, λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των κρυστάλλων και θ η γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα δέσμη με τα επίπεδα του κρυστάλλου. Έτσι, η σχέση μας δείχνει ότι θα υπάρξει περίθλαση μόνο για όσες γωνίες ικανοποιούν την εξίσωση του νομου του Bragg.

Οι ακτίνες Χ βρίσκονται σε περιοχές από 10-5 έως και 100 Å. Η φασματομετρία ακτίνων Χ χρησιμοποιεί τα μήκη κύματος που είναι στην περιοχή 0.1 έως 25 Å. Για την παραγωγή ακτίνων Χ υπάρχουν 3 τύποι πηγών: α) λυχνίες ακτίνων Χ, β) ραδιοϊσότοπα και γ) δευτερογενείς πηγές φθορισμού.

Το δείγμα προς μέτρηση είναι προτιμότερο να είναι υπό τη μορφή σκόνης έτσι ώστε όλοι οι μικροκρύσταλλοι του δείγματος να είναι προσανατολισμένοι σε κάθε δυνατή κατεύθυνση. Με τον τρόπο αυτό όταν οι ακτίνες Χ προσπέσουν στο δείγμα θα υπάρχουν όσο το δυνατό περισσότεροι μικροκρύσταλλοι σε γωνίες που να ικανοποιούν τον νόμο του Bragg. Το δείγμα τοποθετείται πάνω σε μια τράπεζα που μπορεί να ρυθμιστεί και να περιστρέφεται έτσι ώστε να σχηματίζεται συγκεκριμένη γωνία θ μεταξύ του δείγματος και της εισερχόμενης δέσμης ακτίνων Χ. Η τράπεζα αυτή τοποθετείται πάνω σε μια δεύτερη τράπεζα η οποία κινείται με ταχύτητα 2θ . Πάνω σε αυτή τη δεύτερη τράπεζα είναι τοποθετημένος ο ανιχνευτής του σήματος. Με τον τρόπο αυτό το δείγμα σαρώνεται σε ένα μεγάλο εύρος γωνιών. Η ακτίνα που προσπίπτει στο δείγμα είναι συγκεκριμένου μήκους κύματος [65].

4.4. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) - Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση είναι μία αναλυτική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει τη θερμική σταθερότητα ενός υλικού και το κλάσμα των πτητικών συστατικών του παρακολουθώντας. Η μάζα καταγράφεται συνεχώς σε μία ελεγχόμενη ατμόσφαιρα που είναι αέρας ή αδρανές αέριο όπως ήλιο ή αργό. Η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει συνήθως γραμμικά με το χρόνο. Η περιεκτικότητα υγρασίας και η παρουσία πτητικών ουσιών μπορούν επίσης να καθοριστούν μέσω της τεχνικής αυτής. Μερικές φορές, η μέτρηση εκτελείται σε ατμόσφαιρα ηλίου ή αζώτου που περιέχει 1 με 5 % οξυγόνο, με σκοπό τη πραγματοποίηση αργής οξείδωσης. Διάφορα γραφήματα, ελεγχόμενα μέσω υπολογιστή, μπορούν να δώσουν την επί τοις εκατό απώλεια μάζας ενός δείγματος.

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για θερμοβαρυμετρική ανάλυση μπορούν να χωριστούν σε δύο τύπους: κατακόρυφης και οριζόντιας ισορροπίας. Τα κατακόρυφης ισορροπίας όργανα έχουν ένα δειγματοφορέα που κρέμεται από την ισορροπία (T.A. όργανα) ή τοποθετείται πάνω από την ισορροπία του δοχείου δείγματος. Αυτά τα όργανα είναι απαραίτητο να βαθμονομούνται με σκοπό την απόσβεση φαινομένων ευστάθειας που οφείλονται στην ποικιλία της πυκνότητας του καθαρού αερίου με τη θερμοκρασία, καθώς επίσης και του τύπου του αερίου. Τα όργανα κατακόρυφης ισορροπίας γενικά δεν έχουν υποδοχέα αναφοράς και δεν δύνανται να πραγματοποιήσουν μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης. Τα όργανα οριζόντιας ισορροπίας (T.A., Perkin Elmer) συνήθως έχουν δύο υποδοχείς (δείγματος και αναφοράς) και μπορούν να πραγματοποιήσουν μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης. Δεν εμφανίζουν προβλήματα ευστάθειας υποδοχέων. Αλλά απαιτούν βαθμονόμηση για την απόσβεση διαφορικής θερμικής απόκλισης των βραχύνων ισορροπίας. Η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να φτάσει ένα όργανο μέτρησης είναι στους 1250 °C. Ο ρυθμός θέρμανσης κυμαίνεται από 1 έως 100°C/min.

Η διαφορική θερμική ανάλυση (Differential thermal analysis, DTA) είναι μία τεχνική που μετρά την διαφορά στην θερμοκρασία μεταξύ ενός δείγματος που θέλουμε να μελετήσουμε και ενός υλικού αναφοράς, το οποίο είναι θερμικά αδρανές ως προς την αύξηση της θερμοκρασίας (π.χ. Al). Η διαφορά θερμοκρασίας, ΔT , μετρείται όταν το δείγμα και το υλικό αναφοράς υπόκεινται σε προγραμματισμένη μεταβολή της θερμοκρασίας. Η γραφική παράσταση της ΔT συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , του δείγματος παρέχει πληροφορίες για τις εξωθερμικές και ενδοθερμικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο δείγμα.

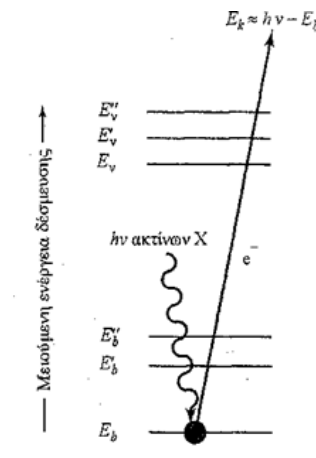
Θερμοκρασίες για μεταβάσεις φάσεων, σημεία τήξης και κρυστάλλωσης μπορούν να καθοριστούν χρησιμοποιώντας ελεγχόμενα προγράμματα υπολογιστών. Επίσης είναι δυνατόν να

μετρηθούν οι διαφορές της ενέργειας που απελευθερώνεται ή απορροφάται καθώς και οι αλλαγές της θερμοχωρητικότητας των υλικών σε συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Οι παραπάνω τεχνικές βρίσκουν εφαρμογή στη σύνθεση πολλαπλών συστημάτων, στη θερμική και οξειδωτική σταθερότητα, στον υπολογισμό της διάρκειας ζωής ενός προϊόντος, στην κινητική αποσύνθεσης ενός προϊόντος, στην επίδραση διαβρωτικής ατμόσφαιρας στα υλικά, και στη μέτρηση περιεκτικότητας σε υγρασία και πτητικών ουσιών ενός υλικού [65].

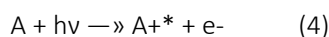
4.5. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ

Οι αρχές του φωτοηλεκτρικού φαινομένου (όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας ν προσπίπτει σε ένα υλικό, προκαλεί την εκπομπή ηλεκτρονίων από αυτό, τα οποία ονομάζονται φωτοηλεκτρόνια) βρίσκουν εφαρμογή στην φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων.



Εικόνα 27. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της φωτοεκπομπής.

Η εικόνα 27 αποτελεί σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της φωτοεκπομπής. Οι τρεις χαμηλότερες γραμμές, που προσδιορίζονται ως 1s, 2s και 2p, αντιπροσωπεύουν τις ενέργειες των ηλεκτρονίων των εσωτερικών ηλεκτρονιακών στιβάδων K και L του ατόμου. Οι ανώτερες γραμμές αντιπροσωπεύουν μερικά από τα ενεργειακά επίπεδα της εξωτερικής στιβάδας ή των ηλεκτρονίων της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας. Όπως φαίνεται στο σχήμα, ένα από τα φωτόνια μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-Χ γνωστής ενέργειας $h\nu$, εκτοπίζει ένα ηλεκτρόνιο e^- από ένα K τροχιακό E_b . Η αντίδραση μπορεί να παρασταθεί ως εξής



όπου το A μπορεί να είναι άτομο, μόριο ή ιόν και A^{+*} είναι ένα ηλεκτρονικά διεγερμένο ιόν με φορτίο θετικότερο κατά μία μονάδα από το φορτίο του A, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js η σταθερά του Planck, ν η συχνότητα και το γινόμενο τους $h\nu$ η ενέργεια του φωτονίου. Σύμφωνα με το μοντέλο του ανεξάρτητου ηλεκτρονίου η ενέργεια $h\nu$ απορροφάται από ένα και μόνο ηλεκτρόνιο, κατά την εκπομπή του οποίου τα υπόλοιπα ενεργειακά τροχιακά θεωρείται ότι παραμένουν ανεπηρέαστα. Έτσι η ενέργεια σύνδεσης μπορεί να ληφθεί ίση με τη ενεργειακή διαφορά μεταξύ του τροχιακού στο οποίο βρίσκεται αρχικά το ηλεκτρόνιο και ενός ενεργειακού επιπέδου αναφοράς. Κατά την φωτοεκπομπή από στερεά ως επίπεδο αναφοράς λαμβάνεται το επίπεδο Fermi. Έστω E_k η κινητική ενέργεια ενός φωτοηλεκτρονίου, που προήλθε από κάποιο εσωτερικό ενεργειακό επίπεδο, όταν φθάνει λίγο έξω από την επιφάνεια του δείγματος (αλλά όχι στον ανιχνευτή) χωρίς να έχει υποστεί μη ελαστικές σκεδάσεις μέσα στο στερεό. Σύμφωνα με το ενεργειακό διάγραμμα που φαίνεται στο Σχήμα 7,

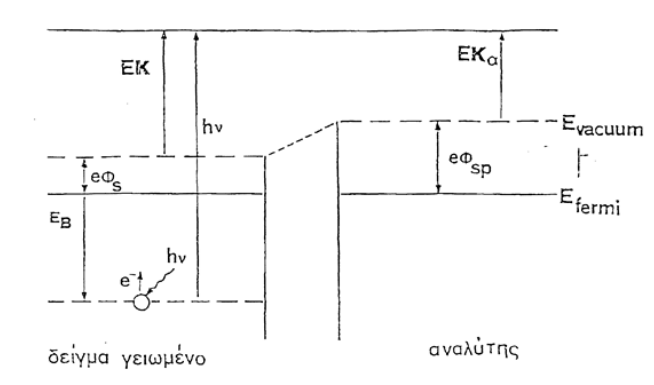
$$E_k = h\nu - EB - e\Phi_s. \quad (5)$$

όπου EB η ενέργεια σύνδεσης ως προς το επίπεδο Fermi και $e\Phi_s$ το έργο εξόδου του στερεού. Στην εξίσωση αυτή, $e\Phi_s$ είναι η αποκαλούμενη ως συνάρτηση έργου (work function) ή έργο εξόδου, που στην ουσία αποτελεί ένα διορθωτικό παράγοντα για το ηλεκτροστατικό περιβάλλον μέσα στο οποίο δημιουργείται και μετρείται το ηλεκτρόνιο. Η ενέργεια δέσμωσης ενός ηλεκτρονίου είναι χαρακτηριστική για το άτομο και το τροχιακό από το οποίο εκτοξεύθηκε.

Οι ενέργειες σύνδεσης που προκύπτουν από την εξίσωση (5) αντιπροσωπεύουν μόνον κατά προσέγγιση την αρχική ενέργεια που είχαν τα ηλεκτρόνια μέσα στο άτομο πριν τον φωτοϊονισμό. Η κύρια αιτία των αποκλίσεων είναι το γεγονός ότι κατά την διάρκεια της φωτοεκπομπής τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια δεν παραμένουν αδιάφορα (μοντέλο του ανεξάρτητου ηλεκτρονίου), αλλά αντιδρούν στην επικείμενη δημιουργία της οπής στο εσωτερικό ενεργειακό επίπεδο στην τελική κατάσταση. Η αντίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τα λεγόμενα φαινόμενα τελικής κατάστασης, δηλαδή από την μια πλευρά μικρές (της τάξης των μερικών eV) μεταβολές στην μετρούμενη ενέργεια σύνδεσης και από την άλλη τροποποίηση της μορφής των κορυφών των φωτοηλεκτρονίων (ασυμμετρία, δορυφορικές κορυφές). Στην ίδια κατηγορία, των φαινομένων τελικής κατάστασης, ανήκει και η πολλαπλότητα (διπλές κορυφές) που εμφανίζεται λόγω της δημιουργίας της οπής σε ορισμένα εσωτερικά τροχιακά.

Η σχέση ανάμεσα στην E_k για τα φωτοηλεκτρόνια και την ενέργεια σύνδεσης τους μέσα στο στερεό ως προς το επίπεδο Fermi, EB, εξηγείται με τη βοήθεια του σχήματος 5 για μεταλλικό δείγμα. Το δείγμα βρίσκεται σε ωμική επαφή με τον αναλύτη, συνήθως διαμέσου κοινής γείωσης, έτσι ώστε τα επίπεδα Fermi των δύο να ευθυγραμμίζονται. Η κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων κατά την έξοδο τους από την επιφάνεια δίνεται από τη σχέση (5). Για να φθάσουν στον αναλύτη τα ηλεκτρόνια θα πρέπει να ξεπεράσουν το ενεργειακό εμπόδιο που οφείλεται στο δυναμικό επαφής δείγματος - αναλύτη $e\Delta V = e\Phi_{αν} - e\Phi_s$, όπου $e\Phi$ είναι το έργο εξόδου. Έτσι, η μετρούμενη κινητική ενέργεια στον αναλύτη θα είναι ίση με $E_k - e\Delta V$, δηλαδή:

$$E_k = h\nu - EB - e\Phi_{αν} \quad (6)$$



Εικόνα 28. Ενεργειακό διάγραμμα για την κίνηση φωτοηλεκτρονίων μεταξύ δείγματος και αναλύτη, για δείγματα με μεταλλική ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Στην πράξη το $e\Phi$ αν θεωρείται σταθερό και για την διευκόλυνση του υπολογισμού των ενεργειών σύνδεσης εφαρμόζεται στον αναλύτη δυναμικό ίσο και αντίθετο με το $e\Phi$ αν. Ο υπολογισμός της ενέργειας σύνδεσης απλοποιείται τώρα στην σχέση :

$$EB = h\nu - Ek \quad (7)$$

Η χρήση της φασματοσκοπίας XPS ξεκίνησε πρώτα από τον Σουηδό φυσικό K. Siegbahn, ο οποίος για την εργασία του αυτή τιμήθηκε με το βραβείο Nobel το 1981. Ο Siegbahn επέλεξε να ονομάσει την τεχνική, ηλεκτρονική φασματοσκοπία για χημική ανάλυση επειδή σε αντίθεση με τις δύο άλλες ηλεκτρονικές φασματοσκοπίες, η XPS δεν παρέχει πληροφορίες μόνο για την ατομική σύσταση του δείγματος, αλλά και για τη δομή και την οξειδωτική κατάσταση των εξεταζόμενων ενώσεων. Στην φασματοσκοπία XPS ακτινοβολία διέγερσης είναι μαλακές ακτίνες-X. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες εργαστηριακές πηγές ακτίνων-X είναι του μαγνησίου $MgK\alpha$ με ενέργεια $h\nu = 1253,6$ eV και του αλουμινίου $AlK\alpha$ με $h\nu = 1486,6$ eV. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια θα έχουν σύμφωνα με τη σχέση (6) κινητικές ενέργειες στην περιοχή των 0 – 1250 eV και 0 – 1480 eV αντίστοιχα. Επειδή τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν πολύ μικρά μήκη εξασθένησης λ , όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2, η τεχνική XPS είναι επιφανειακά ευαίσθητη με μέγιστο βάθος ανάλυσης ~ 10 nm.

Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια γενικά εξέρχονται από την επιφάνεια προς όλες τις κατευθύνσεις. Ένα μέρος από αυτά συλλέγονται από το βασικότερο τμήμα της πειραματικής διάταξης, τον ενεργειακό αναλύτη ηλεκτρονίων. Εκεί τα ηλεκτρόνια διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια και οδηγούνται στον ανιχνευτή για καταμέτρηση. Ο ανιχνευτής παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού των ανιχνευόμενων ηλεκτρονίων για κάθε τιμή της κινητικής ενέργειας. Το σήμα αυτό μεταφράζεται σε γραφική μορφή είτε αναλογικά με καταγραφικό, είτε ψηφιακά με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Από την τεχνική XPS παίρνουμε πληροφορίες για τα ηλεκτρόνια καρδιάς του ατόμου ,τα οποία έχουν μεγάλη ενέργεια σύνδεσης, αλλά μπορούμε να 'δούμε' ηλεκτρόνια και από την ζώνη σθένους, τα οποία έχουν μικρή ενέργεια σύνδεσης [65].

4.6. Δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering - DLS)

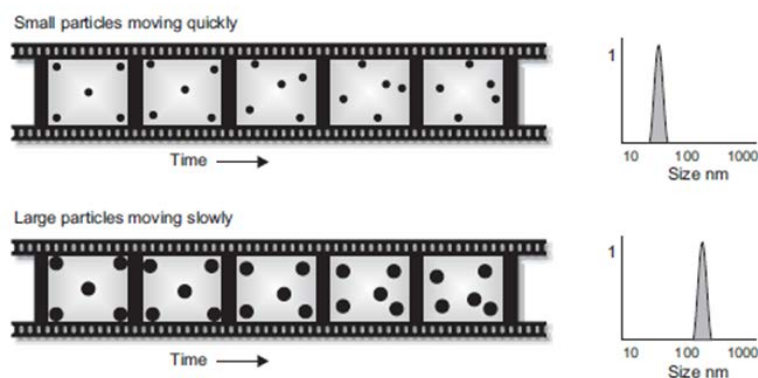
Με την τεχνική αυτή μας δίνεται η δυνατότητα να υπολογίσουμε τρία θεμελιώδη χαρακτηριστικά των σωματιδίων ή των μορίων σε ένα υγρό μέσο. Αυτά τα θεμελιώδη χαρακτηριστικά είναι το μέγεθος των σωματιδίων, το ζ-δυναμικό και το μοριακό τους βάρος.

- Μέτρηση Μεγέθους

Το μέγεθος είναι η διάμετρος της σφαίρας που διαχέεται με την ίδια ταχύτητα με το σωματίδιο που μετριέται. Η ιδιότητα αυτή προσδιορίζεται μετρώντας πρώτα την κίνηση Brown των σωματιδίων σε ένα δείγμα χρησιμοποιώντας την τεχνική DLS και στη συνέχεια ερμηνεύει το μέγεθος χρησιμοποιώντας καθιερωμένες θεωρίες.

Η κίνηση Brown γενικά προσδιορίζεται ως: «Η τυχαία κίνηση σωματιδίων σε ένα υγρό λόγω του βομβαρδισμού τους από τα μόρια που τα περιβάλλουν».

Η ταχύτητα με την οποία μετακινούνται τα σωματίδια χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του μεγέθους τους. Όπως είναι γνωστό τα μικρά σωματίδια σε ένα υγρό κινούνται γρήγορα ενώ τα μεγάλα αργά. Η κίνηση αυτή είναι διαρκής και έτσι εάν πάρουμε δύο εικόνες από το δείγμα οι οποίες απέχουν κατά ένα μικρό χρονικό διάστημα (π.χ 100 msec), μπορούμε να δούμε πόσο έχει μετακινηθεί ένα σωματίδιο και έτσι να συμπεράνουμε πόσο μεγάλο είναι.

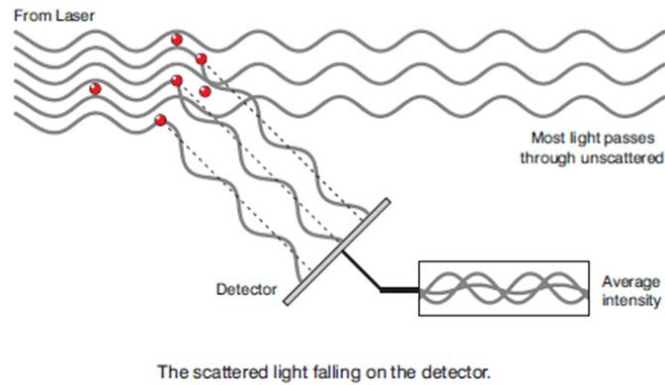


Εικόνα 29 Συσχετισμός μεταξύ μεγέθους και ταχύτητας κίνησης σωματιδίων εντός ηλεκτρικού πεδίου

Εάν η μετακίνηση των σωματιδίων είναι μικρή και η αρχική και τελική του θέση είναι παρόμοιες, τότε τα σωματίδια είναι μεγάλα. Για τα μικρά σωματίδια ισχύει το αντίστροφο, δηλαδή η μετακίνηση είναι μεγάλη και οι δύο θέσεις είναι τελείως διαφορετικές, όπως βλέπουμε και στην παραπάνω εικόνα. Αυτή είναι μία απλουστευμένη θεωρία.

Με την τεχνική DLS μετριέται η κίνηση Brown και συσχετίζεται αυτή με το μέγεθος των σωματιδίων. Αυτό πραγματοποιείται ακτινοβολώντας τα σωματίδια με ένα laser και αναλύοντας τη διακύμανση της συχνότητας του σκεδαζόμενου φωτός.

Το παρακάτω διάγραμμα απεικονίζει τα κύματα που παράγονται από το σκεδαζόμενο φως λόγω των σωματιδίων. Οι φωτεινές περιοχές βρίσκονται εκεί όπου το φως σκεδάζεται λόγω των σωματιδίων και φτάνει στην οθόνη με την ίδια φάση και δημιουργεί μία φωτεινή περιοχή. Οι σκοτεινές περιοχές υπάρχουν εκεί όπου η πρόσθεση φάσεων είναι τέτοια που ακυρώνει τη δέσμη.



Εικόνα 30 Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής κυμάτων λόγω σκέδασης του φωτός μετά από την πρόσπτωσή του σε κάποιο σωματίδιο.

Με την ίδια λογική, όταν τα σωματίδια βρίσκονται σε μία διαρκή κίνηση, η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός συνεχώς διακυμαίνεται συνεχώς. Η σχέση μεταξύ του μεγέθους ενός σωματιδίου και της ταχύτητάς του λόγω της κίνησης Brown προσδιορίζεται μέσω της εξίσωσης Stokes-Einstein:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

$d(H)$: υδροδυναμική διάμετρος

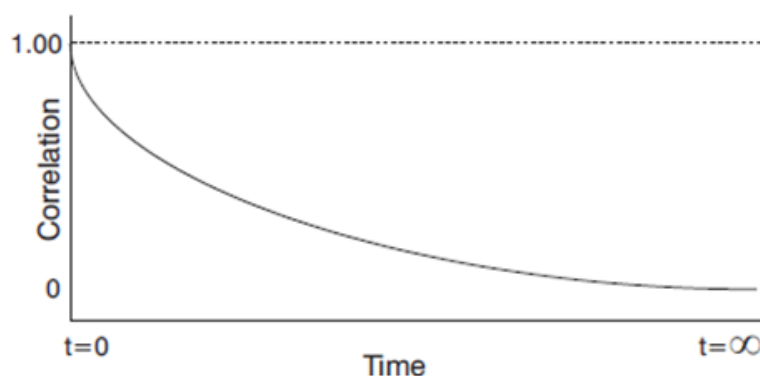
D : συντελεστής διάχυσης

k : σταθερά Boltzmann

T : απόλυτη θερμοκρασία

η : ιξώδες

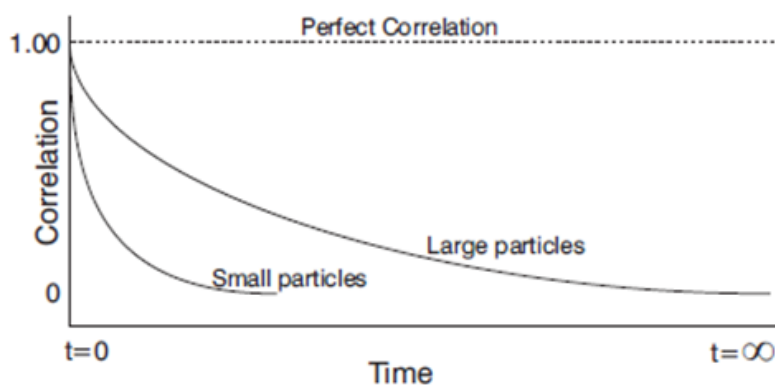
Ένα από τα στοιχεία του οργάνου μετράει το βαθμό της ομοιότητας μεταξύ δύο σημάτων μετά από μία χρονική περίοδο, δt . Συνεπώς λαμβάνονται μετρήσεις αρχικά σε χρόνο t , $t+\delta t$, $t+2\delta t$, $t+3\delta t$, $t+4\delta t$ κλπ, ώσπου η συσχέτιση μεταξύ των σημάτων θα φτάσει κοντά στο 0.



Εικόνα 31 Τυπικό διάγραμμα της συσχέτισης μεταξύ εντάσεων που λαμβάνεται μετά το πέρας της μέτρησης.

Όπως ειπώθηκε και πριν, η ταχύτητα της κίνησης Brown ενός σωματιδίου είναι συνάρτηση του μεγέθους του. Αυτό έχει συνέπεια και στη μορφή της γραφικής παράστασης της συσχέτισης μεταξύ

των σημάτων που λαμβάνονται. Για μεγάλα σωματίδια που κινούνται αργά, η ένταση διακυμαίνεται αργά. Το αντίθετο ισχύει για τα μικρά σωματίδια. Το παρακάτω γράφημα απεικονίζει τη συνάρτηση της συσχέτισης για τα μεγάλα και τα μικρά σωματίδια. Όπως είναι φανερό, ο ρυθμός της μείωσης της συσχέτισης σχετίζεται με το μέγεθος των σωματιδίων, δηλαδή ο ρυθμός αυτός είναι πολύ μεγαλύτερος για τα μικρά από ότι για τα μεγάλα σωματίδια.



Εικόνα 32 Τυπικό γράφημα απεικόνισης του μέσου μεγέθους σωματιδίων.

Αφού έχει μετρηθεί η συσχέτιση αυτή, η πληροφορία χρησιμοποιείται ώστε να υπολογιστεί η κατανομή του μεγέθους. Το όργανο χρησιμοποιεί αλγορίθμους ώστε να εξάγει τους ρυθμούς μείωσης για έναν αριθμό τάξεων μεγέθους και να παράγει την κατανομή μεγεθών. Τελικά, λαμβάνεται ένα γράφημα όπως το παρακάτω. Ο άξονας χ δείχνει την κατανομή των τάξεων μεγέθους ενώ ο ψ τη σχετική ένταση του σκεδαζόμενου φωτός. Για το λόγο αυτό το γράφημα αυτό είναι γνωστό ως κατανομή συχνοτήτων.

- Μέτρηση ζ-δυναμικού

Η ταχύτητα ενός σωματιδίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο αναφέρεται γενικά ως «ηλεκτροφορητική ικανότητα». Όταν γνωρίζουμε αυτή μπορούμε να υπολογίσουμε το ζ-δυναμικό εφαρμόζοντας την εξίσωση Henry:

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\eta}$$

Z : ζ-δυναμικό

U_E : ηλεκτροφορητική ικανότητα

ε : διηλεκτρική σταθερά

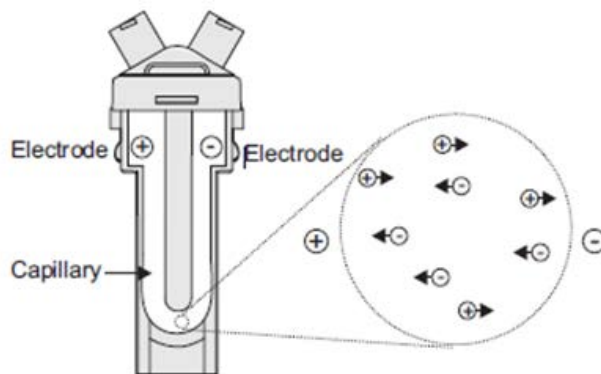
η : ιξώδες

$f(ka)$: συνάρτηση Henry

Δύο τιμές χρησιμοποιούνται γενικά προσεγγιστικά για τον υπολογισμό της συνάρτησης Henry, είτε 1.5 είτε 1.0. Σε υδατικά μέσα και μέτριες συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών, λαμβάνεται ως τιμή το 1.5 και αναφέρεται ως προσέγγιση Smoluchowski. Για μικρά σωματίδια σε μέσα με χαμηλή

διηλεκτρική σταθερά λαμβάνεται ως τιμή του 1.0, επιτρέποντας έναν πιο εύκολο υπολογισμό. Αυτό αναφέρεται ως προσέγγιση Huckel και χρησιμοποιείται και σε μετρήσεις σε μη υδατικά μέσα (π.χ. απόλυτη αιθανόλη).

Η μέτρηση της ηλεκτροφορητικής ικανότητας γίνεται σε ένα κελί με ηλεκτρόδια στις δύο πλευρές του, όπου και εφαρμόζεται το δυναμικό. Τα σωματίδια κινούνται προς το ηλεκτρόδιο που έχει το αντίθετο φορτίο, και η ταχύτητά τους μετριέται και εκφράζεται ως η ταχύτητά τους.



Εικόνα 33 Σχηματική απεικόνιση της κυψελίδας που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του ζ-δυναμικού και της ηλεκτροφορητικής ικανότητας των σωματιδίων.

Γίνεται εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου, το φως σκεδάζεται σε μία γωνία 17° και συγκρίνεται με την ακτίνα αναφοράς. Η κίνηση των σωματιδίων κατά τη διάρκεια της μέτρησης προκαλεί τη διακύμανση της ακτίνας που ανιχνεύεται, με μία συχνότητα που είναι ανάλογη με την ταχύτητα των σωματιδίων. Ένας ανιχνευτής στέλνει αυτή την πληροφορία σε έναν επεξεργαστή ψηφιακού σήματος. Αυτή η πληροφορία περνά τελικά σε έναν υπολογιστή, όπου το όργανο παράγει ένα φάσμα συχνοτήτων από το οποίο υπολογίζονται η ηλεκτροφορητική ικανότητα και συνεπώς και το ζ-δυναμικό [68].

4.7. Επιταχυνόμενες μέθοδοι μελέτης της φθοράς

4.7.1. Ποτενσιοδυναμική πόλωση & μέθοδος Tafel

Η ποτενσιοδυναμική πόλωση είναι μια τεχνική ελεγχόμενου δυναμικού ενώ αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον καθορισμό της συμπεριφοράς σε κατάσταση (steady-state corrosion) σταθερής διάβρωσης μετάλλων και κραμάτων ως συνάρτηση του δυναμικού. Η αρχή λειτουργίας των τεχνικών ελεγχόμενου δυναμικού βασίζεται στην διέγερση ενός συστήματος (δηλ. απομάκρυνση από το σημείο ισορροπίας της ($\Delta G > 0$ ή $\Delta G < 0$)), με εφαρμογή δυναμικού διαφορετικό του δυναμικού ισορροπίας (E_0). Το δυναμικό του ηλεκτροδίου έχει μεταβληθεί από την τιμή ισορροπίας του κατά η , και το ηλεκτρόδιο στη νέα του κατάσταση χαρακτηρίζεται ως πολωμένο. Η ανοδική (θετική) και η καθοδική (αρνητική) πόλωση έχουν ως συνέπεια τον εξαναγκασμό του συστήματος προς την οξειδωτική και αναγωγική πορεία αντίστοιχα, με συνέπεια την επαγωγή αντίστοιχων ρευμάτων. Η καταγραφή των ρευμάτων αυτών αποτελεί στόχο των τεχνικών ελεγχόμενου δυναμικού.

Κατά την εφαρμογή της τεχνικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης ένα υπό εξέταση δείγμα υφίσταται μια γραμμική και αργή σάρωση δυναμικού του (μετρούμενη ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς) -ώστε να είναι δυνατόν να θεωρηθεί πως η επιφάνεια του δείγματος βρίσκεται κάθε στιγμή σε σταθερό δυναμικό-, ενώ παράλληλα καταγράφεται το ρεύμα που επάγεται σε κάθε τιμή δυναμικού. Από τη γραφική αναπαράσταση του $E = f(\log j)$ που ονομάζεται και διάγραμμα Tafel, προσδιορίζονται παράμετροι σημαντικοί για την κατανόηση της συμπεριφοράς ενός υλικού σε συνθήκες διάβρωσης, όπως το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}), το ρεύμα διάβρωσης (i_{corr}), αλλά και οι κλίσεις των ανοδικών (b_a) και καθοδικών (b_c) τμημάτων που μας πληροφορούν για τους ρυθμούς διεξαγωγής των ανοδικών και των καθοδικών δράσεων αντίστοιχα.

Ο προσδιορισμός αυτών των παραμέτρων οδηγεί στον υπολογισμό της αντίστασης πόλωσης R_p (polarization resistance) και της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης, η τελευταία μπορεί να μετατραπεί στην Φαρανταϊκή ταχύτητα διάβρωσης (CR) η οποία έχει μονάδες mm/year.

Προκειμένου να εφαρμοσθεί η μέθοδος Tafel για τον προσδιορισμό του i_{corr} απαιτείται η χρήση ενός ποτενσιοστάτη και μίας γεννήτριας. Ο ποτενσιοστάτης είναι μία συσκευή που επιτρέπει την εφαρμογή σταθερού δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας (προς μελέτη μέταλλο) ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς και την ταυτόχρονη μέτρηση του ρεύματος που ρέει μέσα από το σύστημα. Η γεννήτρια έχει τη δυνατότητα της γραμμικής μεταβολής του δυναμικού με καθορισμένη ταχύτητα (ρυθμό) σάρωσης.

Το μέταλλο (ηλεκτρόδιο εργασίας) εμβαπτίζεται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα (διαβρωτικό μέσο). Στο ίδιο διαβρωτικό μέσο εμβαπτίζεται και το ηλεκτρόδιο αναφοράς (π.χ. κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα) και ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο (βοηθητικό ηλεκτρόδιο) που θα πρέπει να έχει επιφάνεια μεγαλύτερη από το ηλεκτρόδιο εργασίας (π.χ. φύλλο πλατίνας). Τα τρία αυτά ηλεκτρόδια συνδέονται με τα αντίστοιχα καλώδια του ποτενσιοστάτη. Υπό αυτή τη συνδεσμολογία,

ο ποτενσιοστάτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ποτενσιόμετρο και να καταγράψει το δυναμικό του μετάλλου ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο ταυτίζεται με το E_{corr} .

Στη συνέχεια, ορίζονται τα όρια της σάρωσης του δυναμικού που θα πρέπει να είναι ± 250 mV ως προς το E_{corr} καθώς και η ταχύτητα σάρωσης που θα πρέπει να είναι μικρή, π.χ. 1 mV/s. Εφόσον ορισθούν οι παραπάνω πειραματικές συνθήκες, μεταβάλλεται το δυναμικό E και καταγράφεται το ρεύμα i . Η εξάρτηση του λογαρίθμου του i από το E θα πρέπει να είναι γραμμική όταν $|E - E_{corr}| \gg 0$.

Κάνοντας χρήση των σημείων που αποτελούν το γραμμικό μέρος της καμπύλης με εφαρμογή ελαχίστων τετραγώνων προσδιορίζονται τα i_{corr} , b_a , b_c [4, 69].

4.6.2. Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical impedance spectroscopy-EIS)

Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης μπορεί να χαρακτηριστεί ως μία βασική, μη καταστροφική μέθοδος μελέτης ηλεκτροχημικών φαινομένων. Βασίζεται στην καταγραφή της απόκρισης του συστήματος σε μια μικρή εξωτερική εναλλασσόμενη τάση σε καθορισμένο εύρος συχνοτήτων. Από τις τιμές της εναλλασσόμενης τάσης και του παραγόμενου ρεύματος υπολογίζεται η σύνθετη αντίσταση του συστήματος. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες ενός συστήματος καθορίζονται από την ικανότητά του να αποθηκεύει (χωρητικότητα) και να μεταφέρει (αγωγιμότητα) ρεύμα.

Καθώς, λοιπόν, το προς εξέταση δείγμα τοποθετείται σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, το οποίο περιέχει ένα υδατικό ηλεκτρολύτη και 2 ή 3 ηλεκτρόδια, στο κελί εφαρμόζεται μια μικρού πλάτους ημιτονοειδής τάση $E = E_0 \sin \omega t$ και μετριέται η απόκριση του συστήματος

$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$, ίδιας συχνότητας με το σήμα διέγερσης αλλά διαφορετικού πλάτους και φάσης. Από τις τιμές αυτές υπολογίζεται η εμπέδηση:

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

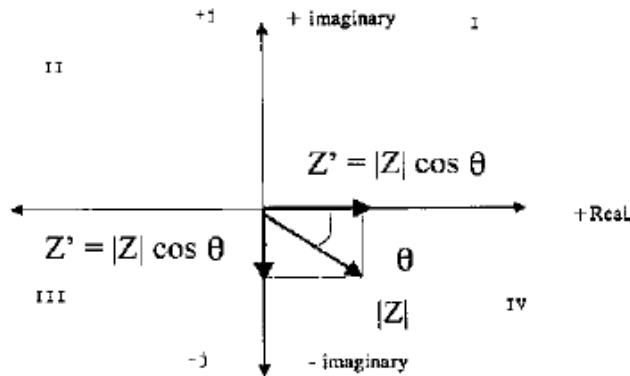
Εκφράζοντας το δυναμικό και το ρεύμα ως μιγαδικές συναρτήσεις, η εμπέδηση γράφεται ως μιγαδικός αριθμός

$$Z(\omega) = \frac{E_0}{I_0} = |Z| \exp(j\varphi) = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = Z' + jZ''$$

Όπου $|Z|$ είναι το μέτρο της εμπέδησης Z και Z' , Z'' το πραγματικό και το μιγαδικό μέρος του Z και ισχύει:

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \text{ και } \Phi = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right).$$

Άρα η εμπέδηση (ή σύνθετη αντίσταση) είναι ημιτονοειδής συνάρτηση και αποτελείται από το πραγματικό μέρος (ωμικός όρος σε φάση με το σήμα εισόδου) και το φανταστικό μέρος (χωρητικός όρος με διαφορά φάσης 90° από το σήμα εισόδου), όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 34. Διανυσματική αναπαράσταση της σύνθετης αντίστασης.

Το συνολικό ρεύμα που περνά από το σύστημα διαρρέει το ηλεκτρολυτικό διάλυμα (μεταξύ μετάλλου-ηλεκτροδίου αναφοράς) που έχει αντίσταση R_{sol} . Η συνολική εμπέδηση του συστήματος αποτελείται από την φαρανταϊκή εμπέδηση του μετάλλου Z_f και την εμπέδηση της διπλοστοιβάδας Z_{cd} σε παράλληλη σύνδεση και την R_{sol} σε σειρά:

$$Z = R_{sol} + \frac{\frac{1}{j\omega C_{dl}} R_p}{\frac{1}{j\omega C_{dl}} + R_p} = R_{sol} + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{dl}}$$

Όπου R_p η αντίσταση πόλωσης. Χωρίζοντας το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του Z , προκύπτει:

$$Z = R_{sol} + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2} - j \frac{\omega R_p^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2}$$

Για πολύ μεγάλες τιμές της συχνότητας ω , η τιμή του κλάσματος τείνει στο μηδέν και ισχύει $Z = R_{sol}$, δηλαδή η εμπέδηση του συστήματος είναι πραγματικός αριθμός (έχει ωμικά χαρακτηριστικά) και ταυτίζεται με την αντίσταση του διαλύματος.

Όταν η συχνότητα ω λαμβάνει πολύ μικρές τιμές, τότε το κλάσμα τείνει στην τιμή R_p , συνεπώς ισχύει: $Z = R_{sol} + R_p$, δηλαδή η εμπέδηση του συστήματος είναι πραγματικός αριθμός (έχει ωμικά χαρακτηριστικά) και ταυτίζεται με το άθροισμα της αντίστασης του διαλύματος και της αντίστασης πόλωσης.

Η απεικόνιση της εμπέδησης Z στο μιγαδικό επίπεδο ονομάζεται διάγραμμα Nyquist. Αντίστοιχα διαγράμματα είναι τα διαγράμματα Bode, που αποτελούν απεικόνιση του μέτρου και της φάσης της εμπέδησης ως προς τη συχνότητα.

Για την μελέτη των διαφόρων συστημάτων χρησιμοποιούνται ισοδύναμα ηλεκτρικών κυκλωμάτων που εξομοιώνουν ηλεκτροχημικές διεργασίες και καθιστούν δυνατή την μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων. Για την εκτίμηση ενός φάσματος σύνθετης αντίστασης μια από τις παραδοχές που γίνονται είναι η γραμμική σχέση μεταξύ τάσης και ρεύματος όπου με το χαμηλό πλάτος του σήματος διέγερσης (10-100mV) διατηρείται η γραμμικότητα.

Τα ηλεκτρικά ισοδύναμα των ηλεκτροχημικών συστημάτων είναι τα εξής:

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

Πίνακας 2 Στοιχεία ηλεκτρικών ισοδύναμων

Αντίσταση: περιγράφει την αντίσταση που συναντούν οι φορείς του ρεύματος κατά την διάρκεια μιας διεργασίας, π.χ. η αντίσταση ροής των ιόντων μέσω μιας επίστρωσης.

Πυκνωτής: εκφράζει την χωρητικότητα μιας επικάλυψης όπου υπάρχουν διαχωρισμένα φορτία π.χ. την χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας.

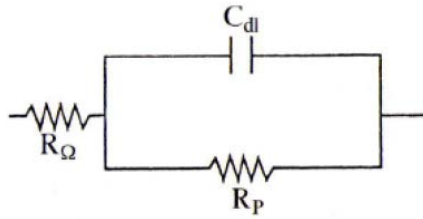
Στοιχείο αυτεπαγωγής: περιγράφει την δημιουργία επιφανειακών στρωμάτων για το αργίλιο και τα κράματα του είναι το στρώμα παθητικοποίησης οξειδίων του αργιλίου.

Στοιχείο σταθερής φάσης: εκφράζει μη ιδανική διηλεκτρική συμπεριφορά. Δίνει μια ένδειξη κατανομής των χρόνων χαλάρωσης σε ένα σύστημα.

Στοιχείο Warburg: χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις ιδανικής ημιάπειρης διάχυσης.

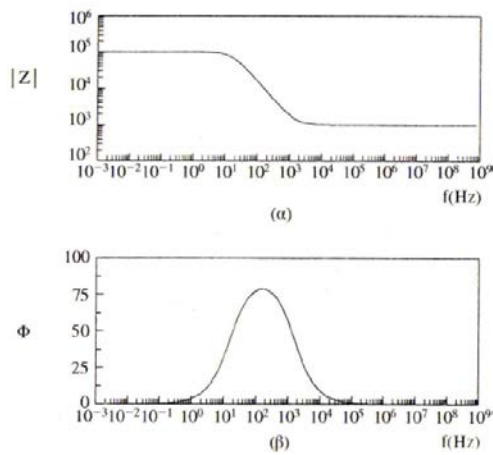
Τα δύο τελευταία στοιχεία χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση προβλημάτων ανομοιογένειας στα ηλεκτροχημικά συστήματα.

Η πιο απλή διευθέτηση των διάφορων στοιχείων σε ισοδύναμο κύκλωμα είναι το κύκλωμα της εικόνας 11, όπου προσομοιώνεται ένα σύστημα που εκτίθεται σε διαβρωτικό περιβάλλον. Το κύκλωμα περιλαμβάνει την αντίσταση του ηλεκτρολύτη R_{Ω} , έναν πυκνωτή για την χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας C_{dl} , και συνδέεται παράλληλα με μια αντίσταση R_p , που περιγράφει την αντίσταση μεταφοράς φορτίου μέσω της διπλοστοιβάδας.

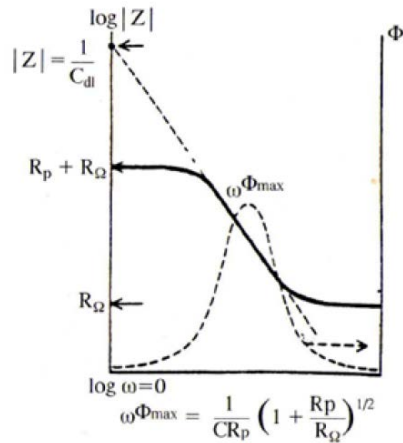


Εικόνα 35. Απλούστερο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα για σύστημα που εκτίθεται σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της σύνθετης αντίστασης εμφανίζονται με τη μορφή διαγραμμάτων. Το διάγραμμα Bode δείχνει το μέτρο της σύνθετης αντίστασης συναρτήσει της συχνότητας. Συνήθως το διάγραμμα αυτό συνδυάζεται με ένα άλλο διάγραμμα που δείχνει την διαφορά φάσης σε όλο το εύρος συχνοτήτων. Το διάγραμμα Nyquist δείχνει το φανταστικό μέρος της σύνθετης αντίστασης Z'' συναρτήσει του πραγματικού μέρους Z' .



Εικόνα 36. Διαγράμματα Bode α) μέτρο σύνθετης αντίστασης, β) γωνία φάσης.



Εικόνα 37. Μεικτό διάγραμμα Bode και σχηματική αναπαράσταση του υπολογισμού των R_p , $R_Ω$.



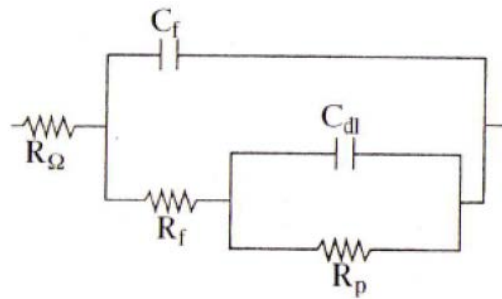
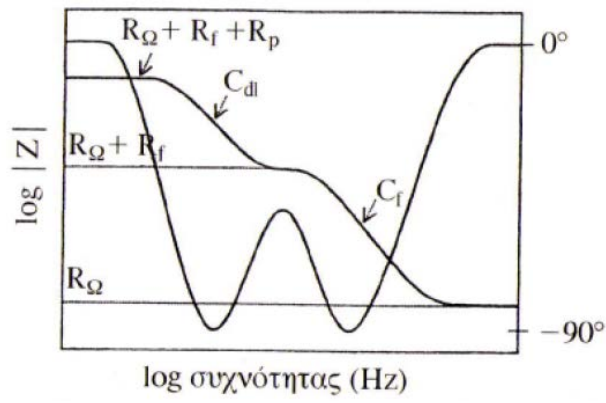
Εικόνα 38. Διάγραμμα Nyquist.

Τα στοιχεία από κάθε μέτρηση μπορούν να υπολογιστούν είτε γραφικά από τα διαγράμματα είτε με προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με την χρήση αλγορίθμων. Σε περίπτωση που χρησιμοποιείται το κύκλωμα στην εικόνα 35 για την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων, τότε ο γραφικός υπολογισμός των τιμών των αντιστάσεων και των χωρητικότητων, δηλαδή ο έλεγχος της δράσης από μεταφορά φορτίου γίνεται ως εξής:

Υπολογισμός της τιμής της αντίστασης: γίνεται με την προέκταση των οριζοντίων τμημάτων του διαγράμματος Bode (εικόνα 37) και από τις τομές του ημικυκλίου το διαγράμματος Nyquist με τον άξονα του πραγματικού τμήματος της σύνθετης αντίστασης (εικόνα 38).

Υπολογισμός της τιμής της χωρητικότητας: υπολογίζεται προεκτείνοντας το επικλινές ευθύγραμμο τμήμα του διαγράμματος Bode με θεωρητική κλίση -1 (διακεκομμένη γραμμή στην εικόνα 37 στο σημείο $\omega = 1 \text{ rad/sec}$ ή $\log \omega = 0$ όπου στο σημείο αυτό ισχύει $Z = 1/CdI$ και υπολογίζεται η τιμή CdI).

Σε ένα πιο σύνθετο σύστημα, όπως οργανικό επίστρωμα σε μεταλλικό υπόστρωμα θεωρούμε δύο χρόνους χαλάρωσης και αντίστοιχο ηλεκτρικό ισοδύναμο και το διάγραμμα Bode φαίνονται στο σχήμα 5.12. Το κύκλωμα αποτελείται από την αντίσταση του ηλεκτρολύτη R_Ω , από έναν πυκνωτή για την χωρητικότητα της επίστρωσης, C_f , σε παράλληλη σύνδεση με μια αντίσταση, R_f , λόγω της αγωγιμότητας της επίστρωσης σε ορισμένα σημεία και από το στοιχείο RC για τις ηλεκτροχημικές διεργασίες που γίνονται στην επιφάνεια του μετάλλου. Ο ένας χρόνος χαλάρωσης αντιστοιχεί στις υψηλές συχνότητες και στον κύριο όγκο της επίστρωσης, $\tau_1 = C_f R_f$, και ο δεύτερος στις χαμηλές συχνότητες για τις διεργασίες που εξελίσσονται στην επιφάνεια του μετάλλου, $\tau_2 = C_{dl} R_p$ [69, 70].



Εικόνα 39. Διάγραμμα Bode με δύο χρόνους χαλάρωσης για επικαλυμμένο μεταλλικό υπόστρωμα και το αντίστοιχο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

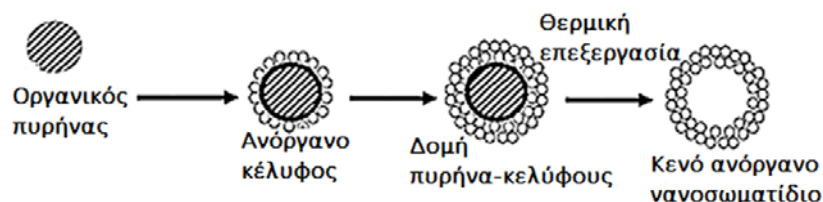
Σύνθεση υλικών στη νανο- και μικρο-κλίμακα

5.1 Σύνθεση νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των ανόργανων νανοδοχείων βασίστηκε σε προηγούμενη εργασία των Kartsonakis et al. [38, 71], οι οποίοι συνέθεσαν και ενσωμάτωσαν τα νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου πληρωμένα με αναστολέα διάβρωσης, σε επιστρώσεις για την προστασία κράματος μαγνησίου, μελετώντας την επίδρασή τους στη συνολική απόδοση της αντιδιαβρωτικής επικάλυψης.

Η σύνθεση χωρίζεται σε τρία στάδια:

- στην παρασκευή αρνητικά φορτισμένων πυρήνων πολυστυρενίου, με πολυμερισμό γαλακτώματος του στυρενίου, χρησιμοποιώντας υπερθειικό κάλιο ως απαρχητή,
- την επικάλυψή τους με το ανόργανο κέλυφος μέσω υδατικών διαλυμάτων ακετυλοακετονικού δημητρίου ($Ce(acac)_3$) και μολυβδαινικού νατρίου παρουσία πολυβινυλπυρολυδόνης που δρα ως γαλακτωματοποιητής και
- την θερμική τους επεξεργασία σε υψηλή θερμοκρασία (calcination) για τη δημιουργία των τελικών κενών νανοδοχείων.



Εικόνα 40 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας για τη σύνθεση των ανόργανων νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου.

5.1.1 Αντιδραστήρια και Υλικά

Όλα τα χημικά ήταν αντιδραστήρια αναλυτικού βαθμού. Το ακετυλοακετονικό δημήτριο ($Ce(III)(acac)_3$, Aldrich), το μολυβδαινικό νάτριο (Na_2MoO_4 , Sigma-Aldrich), το θειικό κάλιο ($K_2S_2O_8$, KPS (Sigma-Aldrich), η πολυβινυλπυρολυδόνη (C_6H_9NO)_n, PVP, μέσο μοριακό βάρος: 55000, Sigma-Aldrich), το δωδέκυλο θειικό κάλιο (SDS, Sigma-Aldrich) και το χλωριούχο νάτριο ($NaCl$, Riedel de Haen) χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περεταίρω καθαρισμό. Το στυρένιο ($C_6H_5CH=CH_2$, styrene, Sigma-Aldrich), αποστάχθηκε διπλά υπό ελαττωμένη πίεση πριν τη χρησιμοποίησή του.

5.1.2. Πειραματική διαδικασία

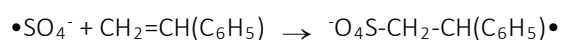
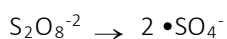
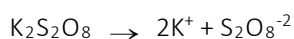
Νανόσφαιρες πολυστερενίου: Η μέθοδος του πολυμερισμού γαλακτώματος χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή νανοσφαιρών πολυστερενίου. Για αυτό το σκοπό, η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε τρίλιμη σφαιρική φιάλη των 500 cm³ υπό τις συνθήκες που αναφέρονται στον πίνακα 1. Για να εξαλειφθεί το αποτέλεσμα της επίδρασης του οξυγόνου, το διάλυμα καθαρίστηκε με αέριο άζωτο πριν ξεκινήσει η διαδικασία του πολυμερισμού. Ο γαλακτωματοποιητής (SDS) προστίθεται στο νερό ώστε να δημιουργηθούν τα μικκύλια και στη συνέχεια, το μονομερές (στερενίο) προστίθεται στο διάλυμα. Μία μικρή ποσότητα μονομερούς διεισδύει στα μικκύλια και τα διογκώνει, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα του μονομερούς σχηματίζει σφαίρες οι οποίες σταθεροποιούνται στο διάλυμα από τα μόρια του γαλακτωματοποιητή. Στη συνέχεια, ο υδατοδιαλυτός απαρχητής (KPS) προστίθεται στο διάλυμα.

Πάνω από τους 80 °C, το KPS δίνει αρνητικά φορτισμένεςθειικές ρίζες ($\bullet\text{SO}_4^-$) οι οποίες δρουν ως απαρχητές του πολυμερισμού. Αυτές οι ρίζες εισχωρούν στο εσωτερικό των μικκυλίων (τα μικκύλια πάνω από 100 φορές μεγαλύτερα από τις σφαίρες του μονομερούς) και ο πολυμερισμός ξεκινά. Τα μόρια του μονομερούς διαχέονται συνεχώς από τις σφαίρες μονομερούς στα μικκύλια μέσω του διαλύτη (νερό) ώσπου το μονομερές να εξαλειφθεί.

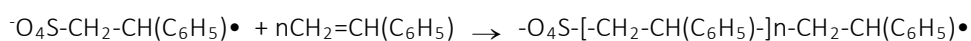
Το μονομερές στερενίο επιλέχθηκε για τον πολυμερισμό διότι οι παραγόμενες ρίζες $\{-\text{O}_4\text{S}-[\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-}]_n\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\bullet\}$ τερματίζονται με συνένωση και έτσι αποφεύγεται η χρήση επιπλέον αντιδραστηρίων για τον τερματισμό του πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός διήρκεσε 12 ώρες.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού είναι οι εξής:

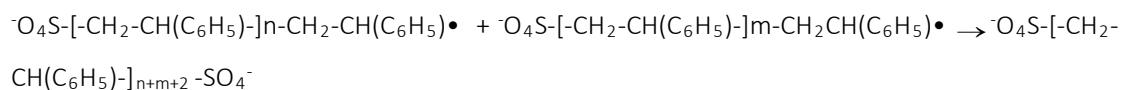
- Έναρξη του πολυμερισμού στερενίου



- Διάδοση πολυμερισμού



- Τερματισμός πολυμερισμού



Το διάλυμα πολυμερούς φυγοκεντρήθηκε, το υπερκείμενο υγρό απορρίφθηκε και το ίζημα ξηπλύθηκε με αποσταγμένο νερό.

Αντιδραστήρια	Ποσότητα
Στερενίο	5,5 ml
Θειϊκό Κάλιο (Potassium Persulfate, KPS)	0,65 g
Δωδέκυλο θειϊκό Νάτριο (Sodium Dodecyl Sulfate, SDS)	0.21g

Πίνακας 3 Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανοσφαιρών πολυστερενίου στους 80° C.

Επικάλυψη νανοσφαιρών πολυστυρενίου: Οι αρνητικά φορτισμένες σφαίρες πολυστυρενίου αντιδρούν με τα θετικά φορτισμένα προϊόντα της υδρόλυσης του $\text{Ce}(\text{acac})_3$ και με τα ανιόντα μολυβδαινίου. Μονομερή από την υδρόλυση του $\text{Ce}(\text{acac})_3$ συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του πολυστυρενίου μαζί με ανιόντα μολυβδαινίου και σχηματίζουν μόρια πολυμερούς οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου. Το PVP προστίθεται στο μείγμα ώστε να αποτρέψει την συσσωμάτωση των σωματιδίων. Τελικά, τα νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου προκύπτουν μετά τη θερμική επεξεργασία της σύνθετης δομής πυρήνα-κελύφους, όπου τα εσωτερικά καλούπια πολυστυρενίου καίγονται και αποβάλλονται.

Υλικό	Ποσότητα
Πολυστυρένιο	5 g
PVP (Polyvinylpyrrolidone)	5 g
Ακετυλακετονικό Δημήτριο ((Cerium (III) acetylacetonate- $\text{Ce}(\text{acac})_3$)	2,5g
Μολυβδαινικό Νάτριο (Na_2MoO_4)	0,25g
Νερό	500mL

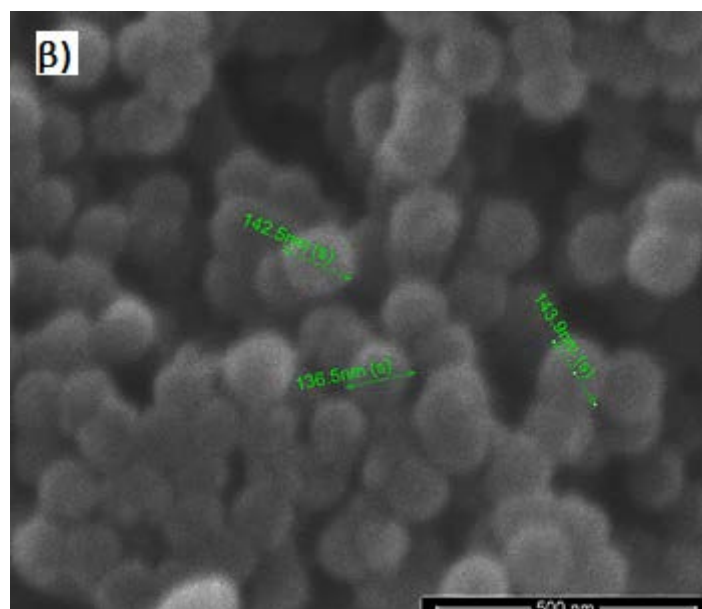
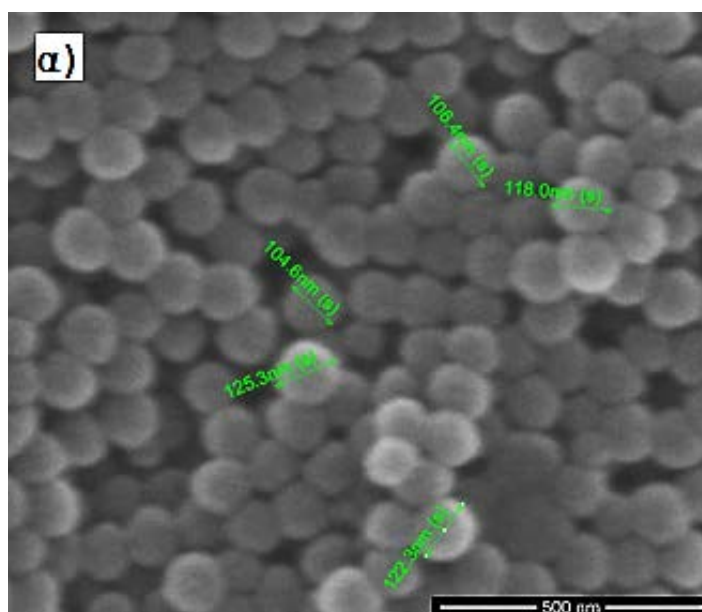
Πίνακας 4 Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή επικαλυμμένων νανοσφαιρών πολυστυρενίου

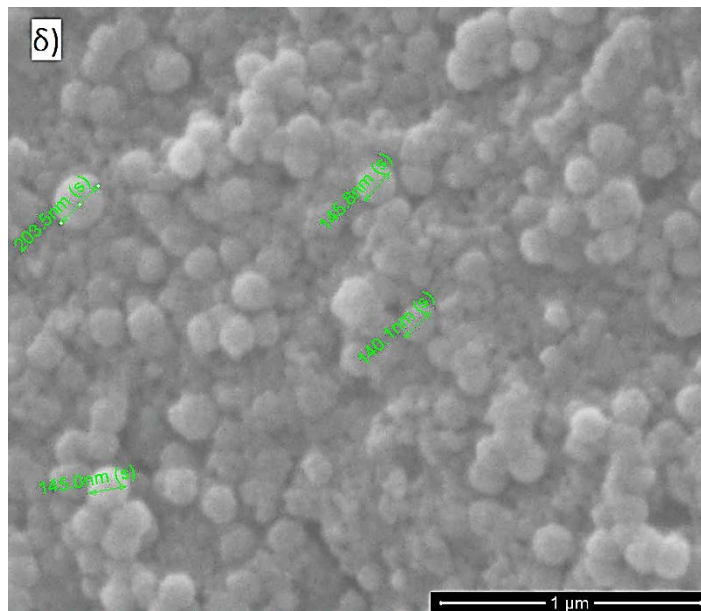
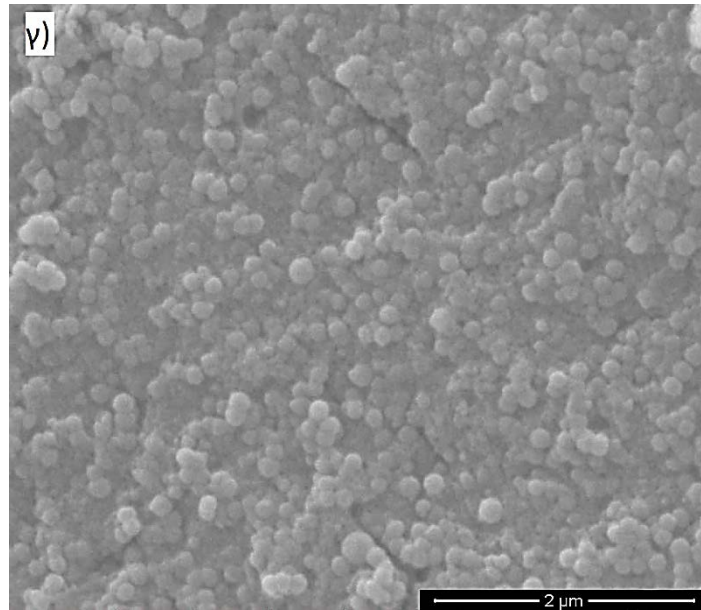
Νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου: Για την παραγωγή νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου/μολυβδαινίου, απομακρύνθηκαν οι πυρήνες πολυστυρενίου με κατάλληλη θερμική επεξεργασία. Αρχικά, οι επικαλυμμένες νανοσφαίρες τοποθετήθηκαν σε ύαλο ωρολογίου και ξηράθηκαν, πρώτα σε θερμοκρασία δωματίου και μετά στους 60 °C. Στη συνέχεια, το σύνθετο υλικό υπέστη θερμική επεξεργασία για 4 ώρες στους 500°C. Η ταχύτητα θέρμανσης ήταν 10 °Cmin⁻¹.

5.2. Χαρακτηρισμός

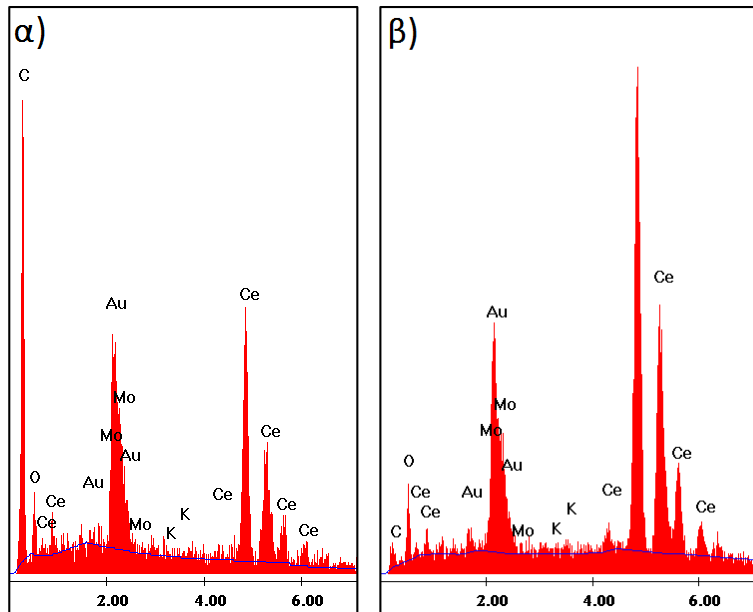
5.2.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Σε κάθε μία από τις παρακάτω εικόνες, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες του δείγματος από κάθε στάδιο της σύνθεσης, οι σφαίρες πολυστυρενίου, οι επικαλυμμένες σφαίρες πολυστυρενίου με οξείδιο δημητρίου-μολυβδαινίου και οι τελικές ανόργανες σφαίρες. Επίσης, παρουσιάζεται η ποιοτική ανάλυση των νανοδοχείων σε κάθε περίπτωση, με στόχο την επαλήθευση της σύνθεσης.





Εικόνα 41 Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης α) νανοσφαιρών πολυουρετανίου, β) νανοσφαιρών πολυουρετανίου επικαλυμμένων με οξειδίο δημητρίου-μολυβδαινίου, γ) και δ) ανόργανων νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου.



Εικόνα 42 Φασματοσκοπία διασποράς ακτίνων Χ για τα νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου α) πριν και β) μετά την θερμική επεξεργασία.

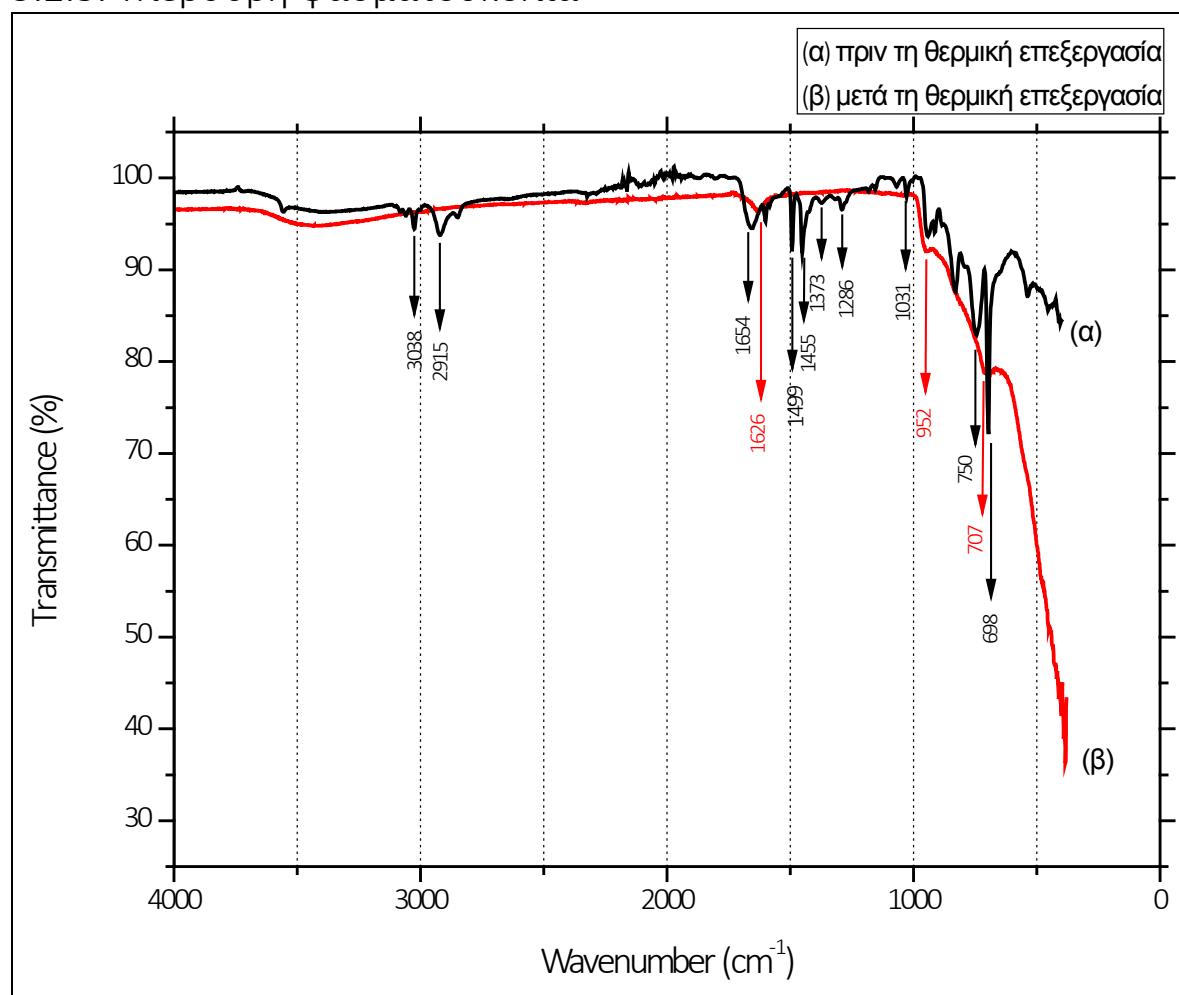
Στοιχείο	% κ.β. περιεκτικότητα
Άνθρακας	4,78
Οξυγόνο	16,42
Μολυβδαίνιο	12,12
Δημήτριο	66,68

Πίνακας 5%κ.β. περιεκτικότητας των στοιχείων στα νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου.

Από τις παραπάνω φωτογραφίες, προκύπτουν κάποια πρώτα συμπεράσματα για τη μορφολογία των νανοδοχείων.

Παρατηρείται αύξηση του μεγέθους των σφαιρών πολυστυρενίου μετά την επικάλυψή του και αλλαγή της επιφανειακής τους τραχύτητας, πρώτη ένδειξη της επιτυχούς επικάλυψης. Από τη φασματοσκοπία διασποράς ακτίνων Χ επαληθεύεται ότι τα κύρια στοιχεία που απαρτίζουν το τελικό δείγμα είναι το δημήτριο, το οξυγόνο, το μολυβδαίνιο και σε μικρό ποσοστό ο άνθρακας, του οποίου η κορυφή στα αντίστοιχα φάσματα μετά τη θερμική επεξεργασία, είναι εμφανώς μειωμένη.

5.2.3. Υπέρυθρη φασματοσκοπία



Εικόνα 43. Φάσμα FT-IR (α) επικαλυμμένων νανοσφαιρών πολυστερενίου πριν από τη θερμική επεξεργασία, (β) νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου (μετά τη θερμική επεξεργασία).

Το φάσμα FT-IR επιβεβαιώνει το σχηματισμό των ανόργανων κελυφών και την πλήρη απομάκρυνση των οργανικών στοιχείων. Το φάσμα για τα νανοδοχεία πριν από την πυροσυσσωμάτωση αποκαλύπτει σαφώς προσδιορισμένες ζώνες της φαινολικού δακτυλίου (698, 750, 1455, 1499, και 3038 cm⁻¹) του πολυστερενίου. Η κορυφή στα 2915 cm⁻¹ οφείλεται στην μεθυλο-ομάδα (CH₂). Οι κορυφές στα 1654 (δόνηση έκτασης C=O, C-N του δακτυλίου της πυρρολιδόνης) και 1031, 1286, 1373cm⁻¹ είναι η χαρακτηριστική ζώνη του PVP, υποδηλώνοντας ότι δεν έχει απομακρυνθεί τελείως κατά την επεξεργασία των δειγμάτων.

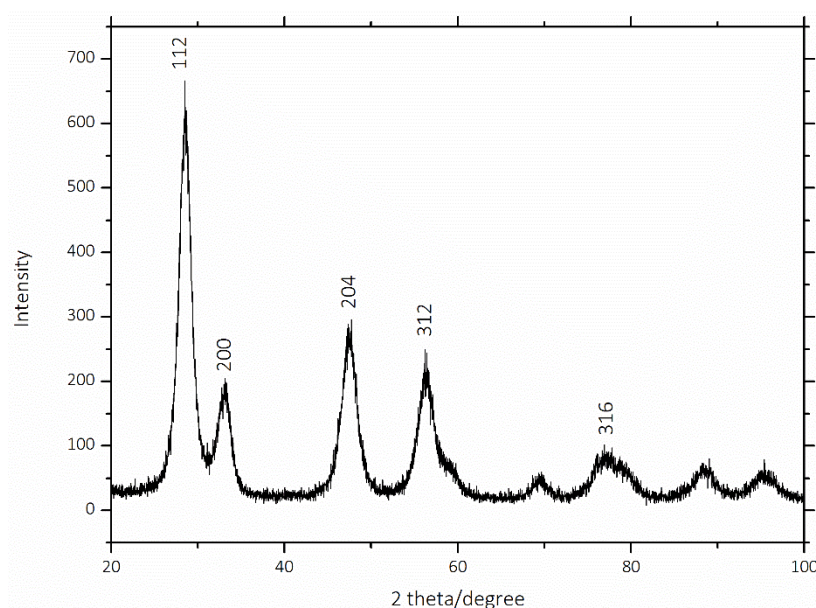
Το φάσμα FT-IR για τα νανοδοχεία μετά την θερμική επεξεργασία, δείχνει ότι η χαρακτηριστική ζώνη του πολυστερενίου εξαφανίζεται, δείχνοντας ότι ο πυρήνας πολυστερενίου έχει απομακρυνθεί από την αρχική σύνθετη δομή των σωματιδίων πυρήνα-κελύφους, με τη θέρμανση στους 500 °C.

Οι πεπλατυσμένες κορυφές στα 707 και 952cm⁻¹ και η ευρεία απορρόφηση των 380-660 cm⁻¹ οφείλονται στην αλληλοεπικάλυψη των ζωνών που αντιστοιχούν στο ιόν μολυβδαινίου και στην ένωση διότι το δημήτριο εμφανίζει συνήθως κορυφές στην περιοχή 600-750 cm⁻¹ και το ιόν του μολυβδαινίου εμφανίζει κάποιες μεμονωμένες κορυφές στην περιοχή 300-950 cm⁻¹. Η κορυφή στα 1626 cm⁻¹ αντιστοιχεί στο φυσικά προσροφημένο νερό στο δείγμα.

Συνεπώς, από την IR ανάλυση, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα: H₂O, OH⁻, ιόν μολυβδαινίου και Ce-O-H είναι παρόντα. Οι πεπλατυσμένες κορυφές στα 3000– 3700cm⁻¹ και στα 1600cm⁻¹ είναι χαρακτηριστικές των δονήσεων έκτασης και κάμψης του δεσμού O-H και αντιστοιχούν στο φυσικά προσροφημένο νερό στο δείγμα [71].

5.2.3. Περίθλαση ακτίνων Χ

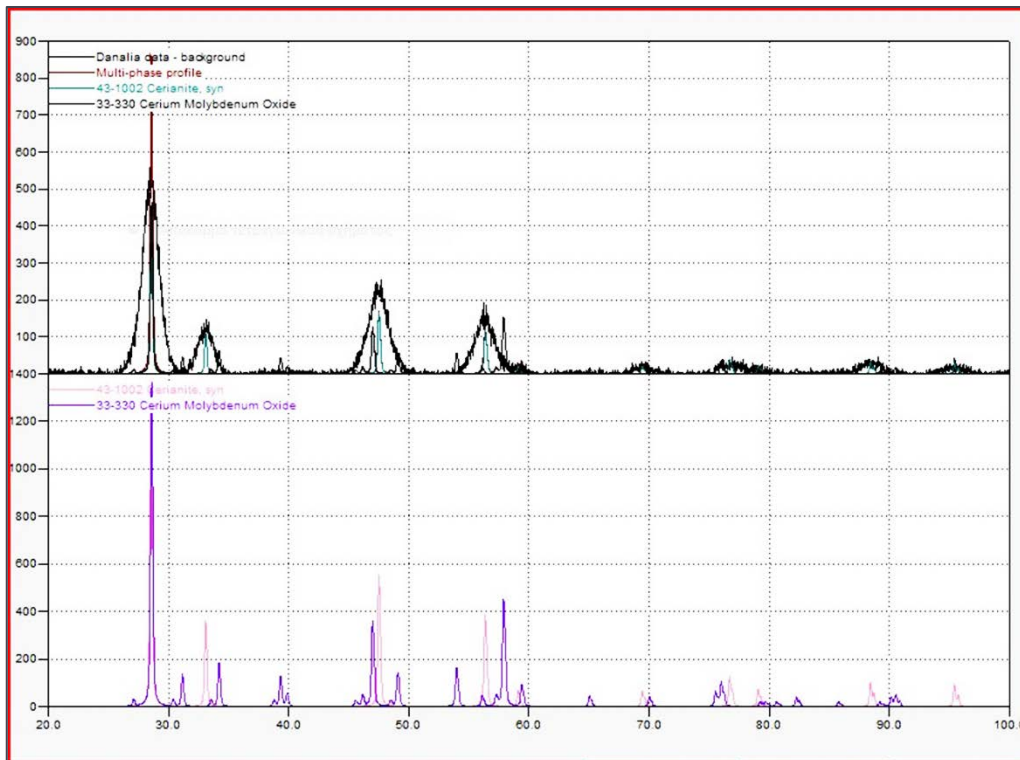
Το διάγραμμα από την ανάλυση XRD δείχνει τις δομές των νανοδοχείων που προέκυψαν σε θερμοκρασία 500°C. Οι κορυφές του διαγράμματος του δείγματος συμπίπτουν με αυτές των δομών: οξείδιο του δημητρίου CeO₂ (43-1002 Cerianite, syn) και οξείδιο δημητρίου μολυβδαινίου με μοριακό τύπο Ce(MoO₄)₂ (33-330 Cerium Molybdenum Oxide) (Library: JCPDS-ICDD 1997 International Center for Diffraction Data).



Εικόνα 44. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για τα νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου.

Γωνία 2θ	Κρυσταλλογραφικό επίπεδο
28,458	112
33,172	200
47,480	204
57,175	312
77,033	316

Πίνακας 6. Αντιστοιχίες γωνίας 2θ-κρυσταλλογραφικών επιπέδων που προέκυψαν από το γράφημα της περίθλασης ακτίνων Χ [71].

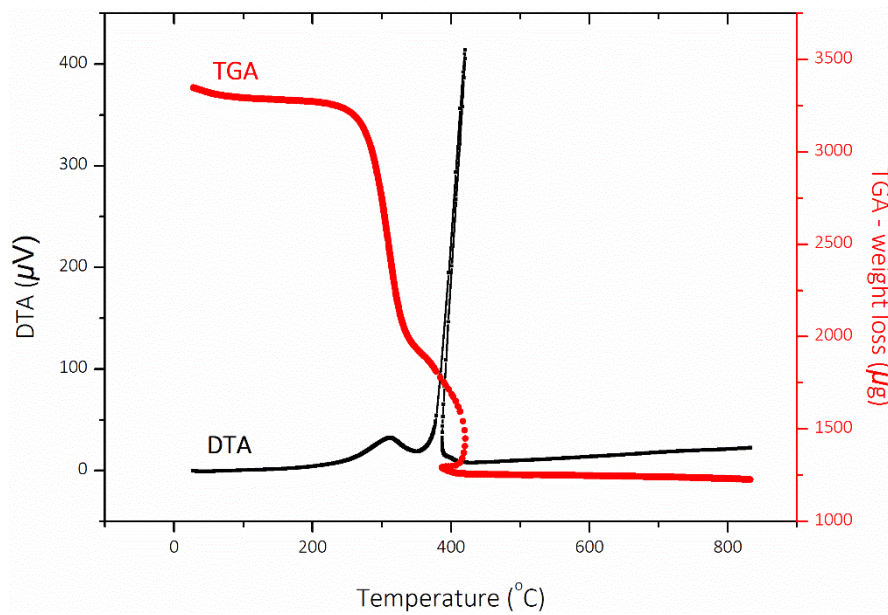


Εικόνα 45. Ταυτοποίηση των κορυφών του διαγράμματος XRD με τη βοήθεια του προγράμματος Crystallographica. Οι κορυφές του διαγράμματος του δείγματος συμπίπτουν με αυτές των δομών: οξειδίο του δημητρίου CeO_2 (43-1002 Cerianite, syn) και οξειδίο δημητρίου μολυβδαινίου με μοριακό τύπο $\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$ (33-330 Cerium Molybdenum Oxide).

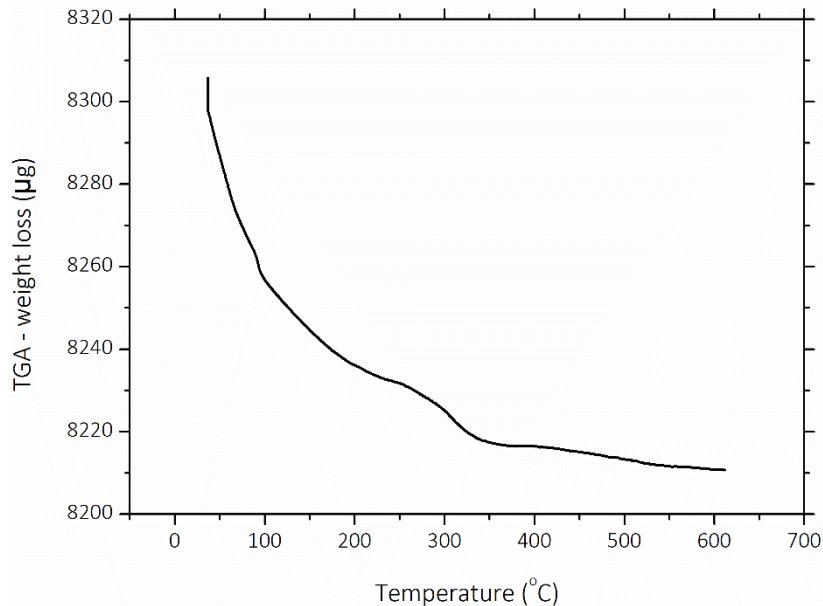
5.2.4. Θερμοσταθμική και διαφορική θερμική ανάλυση

Η θερμοσταθμική ανάλυση για τα νανοσωματίδια πυρήνα κελύφους δείχνει μία απώλεια βάρους σε θερμοκρασίες 30-150° C, που αποδίδεται στην εκρόφιση του φυσικά προσροφημένου νερού. Η δεύτερη απώλεια βάρους στους 150-230° C αποδίδεται στο χημικά προσροφημένο νερό. Η τρίτη απότομη απώλεια βάρους οφείλεται στην αποσύνθεση του οργανικού πυρήνα στις θερμοκρασίες 230-420° C. Συνεπώς, ο πυρήνας πολυστυρενίου απομακρύνεται πλήρως μετά από θερμική επεξεργασία στους 500° C.

Η διαφορική θερμική ανάλυση παρουσιάζει εξώθερμες αντιδράσεις μεταξύ 260 και 340° C που αποδίδονται στη συμπύκνωση των υδροξυλομάδων της επιφάνειας των σφαιρών. Οι εξώθερμες αντιδράσεις σε θερμοκρασίες από 365 έως 420° C οφείλονται στην κρυστάλλωση του άμορφου ανόργανου κελύφους, όπως αποδεικνύεται και από την περίθλαση ακτίνων Χ.



Εικόνα 46. Γράφημα θερμοσταθμικής και διαφορικής θερμικής ανάλυσης για τις επικαλυμμένες νανοσφαίρες πολυστυρενίου με το ανόργανο κέλυφος οξειδίου δημητρίου μολυβδαινίου.



Εικόνα 47. Γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου μολυβδαινίου.

Στην εικόνα 47, οι δύο απώλειες βάρους που παρατηρούνται σε θερμοκρασίες 30-150° C και 150-230° C αποδίδονται στη εκρόφιση του φυσικά προσροφημένου νερού. Μία πολύ μικρή τρίτη στους 230-340° C οφείλεται στα υπολείμματα του οργανικού πυρήνα που μπορεί να μην απομακρύνθηκαν εντελώς μετά τη θερμική επεξεργασία στους 500° C.

5.3. Σύνθεση παγίδων ιόντων χλωρίου

Πρόκειται για σφαίρες πυριτίας (SiO_2) οι οποίες με κατάλληλη τροποποίησή τους και προσθήκη των επιθυμητών δραστικών ομάδων, θα δρουν ως παγίδες ιόντων χλωρίου. Μέσω της ενσωμάτωσής τους στην επικάλυψη, παρέχεται μία επιπλέον παθητική προστασία στην αντιδιαβρωτική επίστρωση εμποδίζοντας τα χημικά αυτά είδη να φτάσουν στη διεπιφάνεια επίστρωσης/μετάλλου, με προφανείς ευεργετικές επιπτώσεις στην αντοχή του υποστρώματος στη διάβρωση.

Η διαδικασία περιλαμβάνει τρία στάδια:

- Τη σύνθεση νανοσφαιρών διοξειδίου του πυριτίου με τη μέθοδο Stöber,
- Την τροποποίησή τους με 3-γλυσιδόξυ-προπυλ-τριμεθόξυ-σιλάνιο και τέλος
- Την τροποποίησή τους με διαιθυλενο-τριαμίνη.

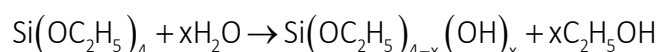
5.3.1. Αντιδραστήρια και υλικά

Όλα τα χημικά ήταν αναλυτικού βαθμού. Το τετραεθόξυ-σιλάνιο (TEOS, Sigma-Aldrich), το διάλυμα αμμωνίας ή διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου (NH_3 30%, Sigma-Aldrich), η αιθανόλη (EtOH), το 3-γλυσιδόξυ-προπυλ-μεθυλ-δισιλοξυ-σιλάνιο (GPTMS, Sigma-Aldrich) και η διαιθυλενοτριαμίνη (DETA, Sigma-Aldrich), χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

5.3.2. Πειραματική διαδικασία

Μέσω της μεθόδου Stober συντέθηκαν σφαίρες πυριτίας [72-74]. Η μέθοδος περιλαμβάνει την υδρόλυση αλκυλο-πυριτικών ενώσεων και την ακόλουθη συμπύκνωσή τους, χρησιμοποιώντας αμμωνία ως καταλύτη. Η διάμετρος των σωματιδίων που παράγονται εξαρτάται από τη σχετική συνεισφορά μεταξύ των διαδικασιών πυρηνοποίησης και ανάπτυξης. Οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης παρέχουν τα μόρια της πρόδρομης ένωσης και τον αναγκαίο υπερκορεσμό για το σχηματισμό των σωματιδίων.

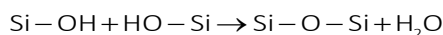
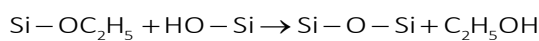
Κατά την αντίδραση της υδρόλυσης, η αιθόξυ-ομάδα του TEOS αντιδρά με το μόριο του νερού για τη δημιουργία ενός ενδιάμεσου προϊόντος $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x]$, με τις υδροξυλομάδες να υποκαθιστούν τις αιθόξυ-ομάδες. Η αμμωνία λειτουργεί ως βασικός καταλύτης σε αυτή την αντίδραση: η αντίδραση της υδρόλυσης εκκινείται από την επίθεση των υδροξυλίων στα μόρια του TEOS. Η χημική αντίδραση είναι η ακόλουθη:



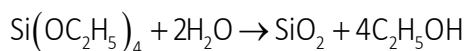
Η ακόλουθη αντίδραση της υδρόλυσης, η συμπύκνωση, πραγματοποιείται ακαριαία. Οι υδροξυλομάδες των ενδιάμεσων προϊόντων, $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x]$, αντιδρούν είτε με τις αιθόξυ-ομάδες άλλων μορίων TEOS και συμβαίνει η αλκοολική συμπύκνωση (με προϊόν μόρια αλκοόλης), είτε με υδροξυλομάδες άλλων μορίων ενδιάμεσων προϊόντων και συμβαίνει η υδατική

συμπύκνωση (με προϊόν μόρια νερού) και ως αποτέλεσμα έχουμε το σχηματισμό δεσμών Si-O-Si.

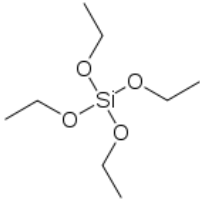
Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης είναι οι παρακάτω:



Η συνολική αντίδραση εκφράζεται ως εξής:



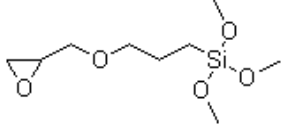
Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση 18 ώρες, στη συνέχεια το δείγμα φυγοκεντρήθηκε στις 15000 rpm, έγινε επανειλημμένα έκπλυσή του με απόλυτη αιθανόλη και αφέθηκε να ξηραθεί στον αέρα.

Αντιδραστήρια		Μοριακό βάρος (g mol ⁻¹)	Πυκνότητα (g ml ⁻¹)	Ποσότητα
Διαλύτης	Αιθανόλη εμπορίου (96% v/v)	46.07		150 ml
Μονομερές	Τετρααιθόξυ-σιλάνιο 	208.33		3.5 ml
Καταλύτης	Διάλυμα αμμωνίας 32% NH ₄ OH	35.04	0.88 (32 %)	3.5 ml

Πίνακας 7. Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανοσφαιρών πυριτίας.

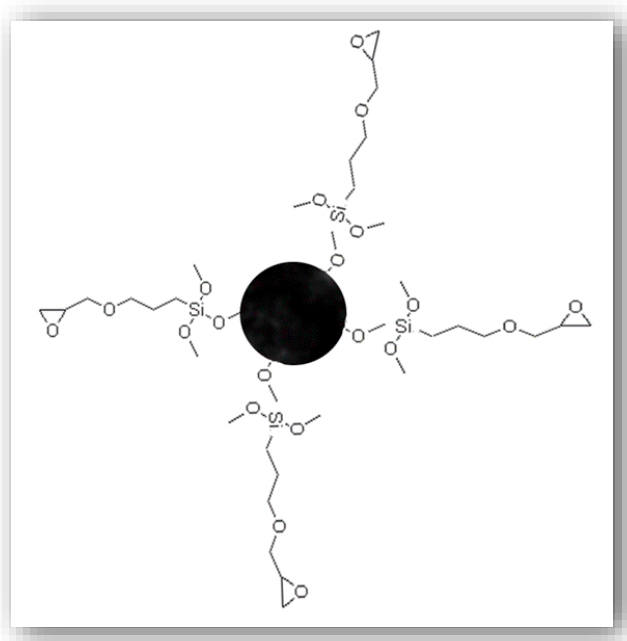
Στη συνέχεια οι σφαίρες πυριτίας τροποποιήθηκαν επιφανειακά με ένα οργανικά τροποποιημένο σιλάνιο (Organically Modified SILicate) υπό τις συνθήκες του πίνακα 5. Η διαδικασία περιλαμβάνει την υδρόλυση του GPTMS, δηλαδή την υποκατάσταση των μεθόξυ-ομάδων των μορίων του με υδροξυλομάδες. Το αποτέλεσμα της αντίδρασης των επιφανειακών υδροξυλίων των σφαιρών με τα υδροξύλια του υδρολυμένου μορίου GPTMS, είναι η δημιουργία σφαιρών πυριτίας με ελεύθερους εποξειδικούς δακτυλίους.

Αντιδραστήρια		MB (g mol ⁻¹)	Πυκνότητα (g ml ⁻¹)	Ποσότητα
Διαλύτης	Αιθανόλη εμπορίου	46.07		100ml
Μονομερές	3-γλυκιδόξυ-προπύλ- τριμεθόξυ-σιλάνιο	236.34		0.5ml σε απόλυτη αιθανόλη

Καταλύτης				
	Διάλυμα αμμωνίας 32% NH ₄ OH	35.04	0.88	1.05

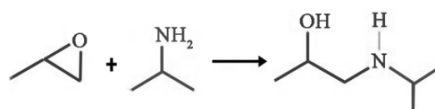
Πίνακας 8 Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση των σφαιρών πυριτίας με το GPTMS.

Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 12 ώρες και ακολούθησε η επαναλαμβανόμενη φυγοκέντρηση και έκλυσή του για την απομόνωση του στερεού προϊόντος (15000rpm για 10 λεπτά).

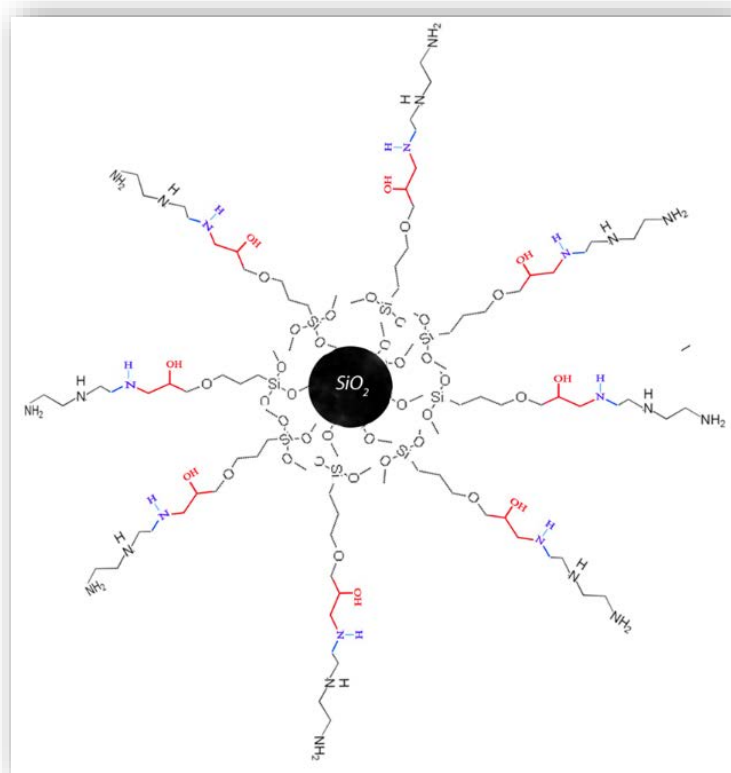


Εικόνα 48. Ενδεικτική σχηματική αναπαράσταση της δομής που προκύπτει μετά την τροποποίηση σφαιρών πυριτίας με GPTMS.

Το προϊόν της παραπάνω πειραματικής διαδικασίας τροποποιήθηκε επιφανειακά με το αντιδραστήριο DETA μέσω της αντίδρασης των πρωτοταγών αμινών του DETA με τους εποξειδικούς δακτυλίους, ως εξής:



Η τελική δομή που προκύπτει φέρει αμινομάδες, ως τελικές δραστικές ομάδες, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 49 Ενδεικτική σχηματική αναπαράσταση της τελικής δομής των παγίδων ιόντων χλωρίου.

Αντιδραστήρια	MB (g mol ⁻¹)	Πυκνότητα (g ml ⁻¹)	Ποσότητα	
SiO ₂ +GPTMS			0.91g	
Μονομερές	Διαιθυλενο-τριαμίνη	103.17	0.955	0.5ml
	<chem>NCCNCCN</chem> [Bis(2-aminoethyl)amine]			

Πίνακας 9 Συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση των σφαιρών με το αντιδραστήριο DETA.

Η δράση του παραπάνω συστήματος ως παγίδες ιόντων χλωρίου, βασίζεται στην πρωτονίωση των τελικών αμινομάδων. Γενικά, καθώς ένα μεταλλικό υπόστρωμα υπόκειται σε διάβρωση, το τοπικό pH συνεχώς μειώνεται, με παράλληλη αύξηση της συγκέντρωσης των υδρογονοκατιόντων, που προκαλεί και πρωτονίωση των αμινομάδων, ή αλλιώς τη δημιουργία ενός θετικού επιφανειακού φορτίου των σφαιρών σε διάλυμα ηλεκτρολύτη. Με τον τρόπο αυτό, έλκονται ηλεκτροστατικά από το σύστημα μέρος των ανιόντων χλωρίου και αποφεύγεται μερικώς η διείδυσή τους στη διεπιφάνεια επίστρωσης-μετάλλου, ενισχύοντας έτσι και την αντιδιαβρωτική προστασία που παρέχει αυτή.

Συνεπώς, η λειτουργία ενός τέτοιου συστήματος επηρεάζεται από τη σταθερότητά του στο περιβάλλον στο οποίο θα ενσωματωθεί, δηλαδή στη διατήρηση των τελικών ελεύθερων πρωτοταγών αμινών στην επιφάνεια των σφαιρών πυριτίας. Αυτές οι τερματικές ομάδες εξασφαλίζουν, μετά την πρωτονίωσή τους σε όξινο pH, την εμφάνιση ενός θετικού ζ-δυναμικού με συνέπεια τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με ανιόντα χλωρίου σε διαβρωτικό περιβάλλον χλωριούχου νατρίου. Για το λόγω αυτό θεωρήθηκε σκόπιμη μία αρχική μελέτη του συστήματος με κριτήριο το ζ-δυναμικό του.

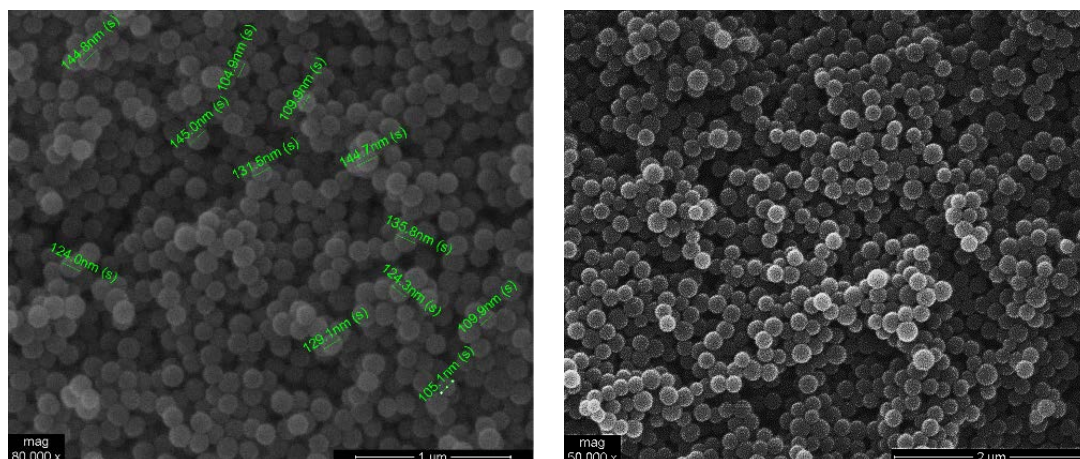
5.4. Αποτελέσματα

Η μορφολογία των σφαιρών εξετάστηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο PHILIPS Quanta Inspect (FEI Company) με νήμα πυράκτωσης βολφραμίου (W) 25 KV και η στοιχειακή ανάλυση έγινε μέσω της φασματοσκοπίας διασπειρώμενης ενέργειας ακτίνων-Χ (EDX) (EDAX GENESIS, AMETEX PROCESS & ANALYTICAL INSTRUMENTS). Η μελέτη του ζ-δυναμικού και της υδροδυναμικής διαμέτρου των δειγμάτων έγινε μέσω της μεθόδου της δυναμικής σκέδασης φωτός με το όργανο Zetasizer Nano ZS, εξοπλισμένο με αυτόματο τιτλοδότη.

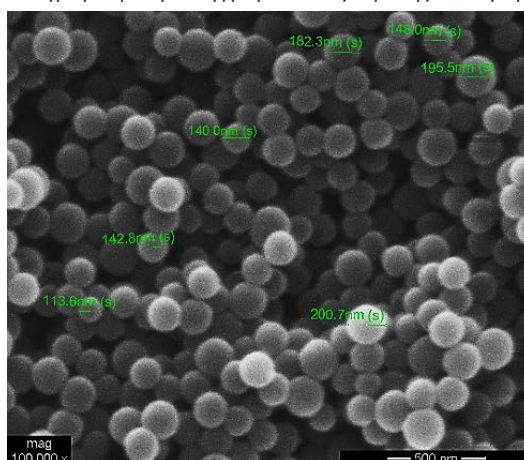
5.4.1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στην εικόνα 50 απεικονίζονται οι σφαίρες πυριτίας που συντέθηκαν μέσω της μεθόδου Stober. Σημειώνεται ότι για να είναι οι νανοσφαίρες αγώγιμες για τις αναλύσεις SEM, επικαλύφθηκαν με επίστρωση χρυσού. Από την ανάλυση EDS φαίνεται ότι τα στοιχεία που απαρτίζουν τις σφαίρες είναι το πυρίτιο και το οξυγόνο.

Στην εικόνα 51 φαίνεται ότι παραμένει αναλλοίωτη η μορφολογία των σφαιρών μετά τις διαδοχικές τροποποιήσεις τους, ενώ από την αντίστοιχη ανάλυση EDX γίνεται φανερή η παρουσία αζώτου στο τελικό δείγμα, ένδειξη για την επιτυχή τροποποίηση.



Εικόνα 50 Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης νανοσφαιρών πυριτίας



Εικόνα 51 Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παγίδων ιόντων χλωρίου.

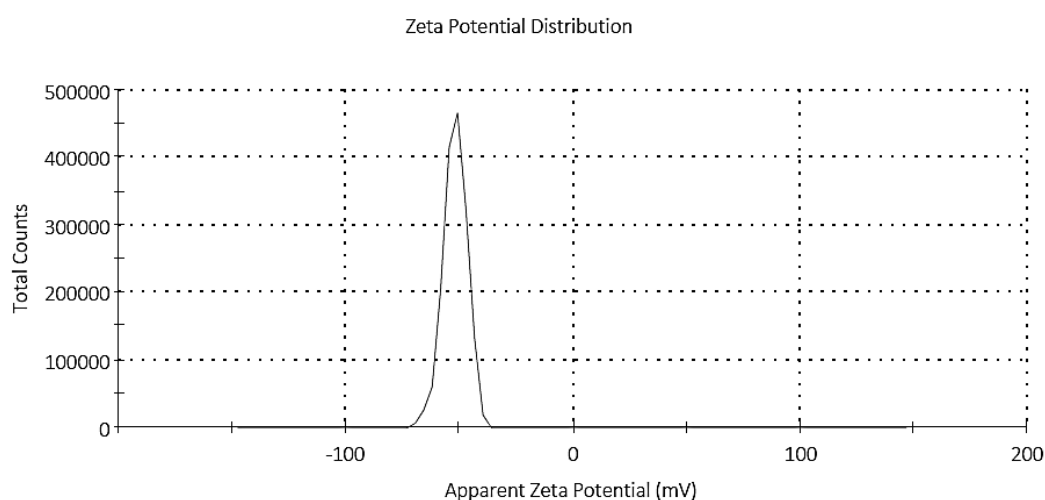
5.4.2. Δυναμική σκέδαση φωτός

Μέσω της τεχνικής αυτής έγινε μέτρηση του ζ-δυναμικού των αρχικών και τελικών σωματιδίων, η αλλαγή του οποίου από αρνητικές σε θετικές τιμές, αποτελεί καταρχήν ένδειξη της επιτυχίας της τροποποίησης και ένδειξη της αποτελεσματικής συγκράτησης ιόντων χλωρίου σε όξινο pH.

Λόγω της φύσης της μέτρησης, απαραίτητη προϋπόθεση για την διενέργειά της είναι η διαύγεια του δείγματος. Η μικρότερη και μεγαλύτερη συγκέντρωση του δείγματος που μπορεί να δώσει μία σωστή μέτρηση εξαρτάται από τις οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων, το μέγεθός τους και την πολυδιασπορά του μεγέθους. Συνεπώς, αρχικά μελετήθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις του δείγματος και κριτήριο για την επιλογή της βέλτιστης συγκέντρωσης αποτέλεσε η τιμή του ζ-δυναμικού, η οποία όσο υψηλότερη είναι, αποτελεί ένδειξη για την κolloειδή σταθερότητα του διαλύματος.

Ακολούθησε μέτρηση του ζ-δυναμικού του αιωρήματος της επιλεγμένης συγκέντρωσης συναρτήσει του pH, που αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την τιμή του και τη δράση του συστήματος και βρέθηκε το ισοηλεκτρικό σημείο του που αποτελεί την τιμή του pH όπου εμφανίζεται μηδενική τιμή ζ-δυναμικού. Εν συνεχεία ρυθμίστηκε η τιμή του pH σε τιμή χαμηλότερη του ισοηλεκτρικού σημείου και έγινε μελέτη της διακύμανσης του ζ-δυναμικού συναρτήσει του χρόνου.

Μετρήθηκε το ζ-δυναμικό σε διάφορες συγκεντρώσεις των νανοσφαιρών πυριτίας σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου συγκέντρωσης 5mM (10, 100, 625, 1250 mg/L). Στην εικόνα 52 παρουσιάζεται η κατανομή του ζ-δυναμικού των νανοσφαιρών στο διάλυμα συγκέντρωσης 100mg/L που εμφάνισε και τη μέγιστη τιμή ζ-δυναμικού, -52mV. Το έντονα αρνητικό ζ-δυναμικό οφείλεται στη δημιουργία δεσμών Si-O-H μετά το σπάσιμο του δεσμού O-Si-O στο υδατικό διάλυμα.



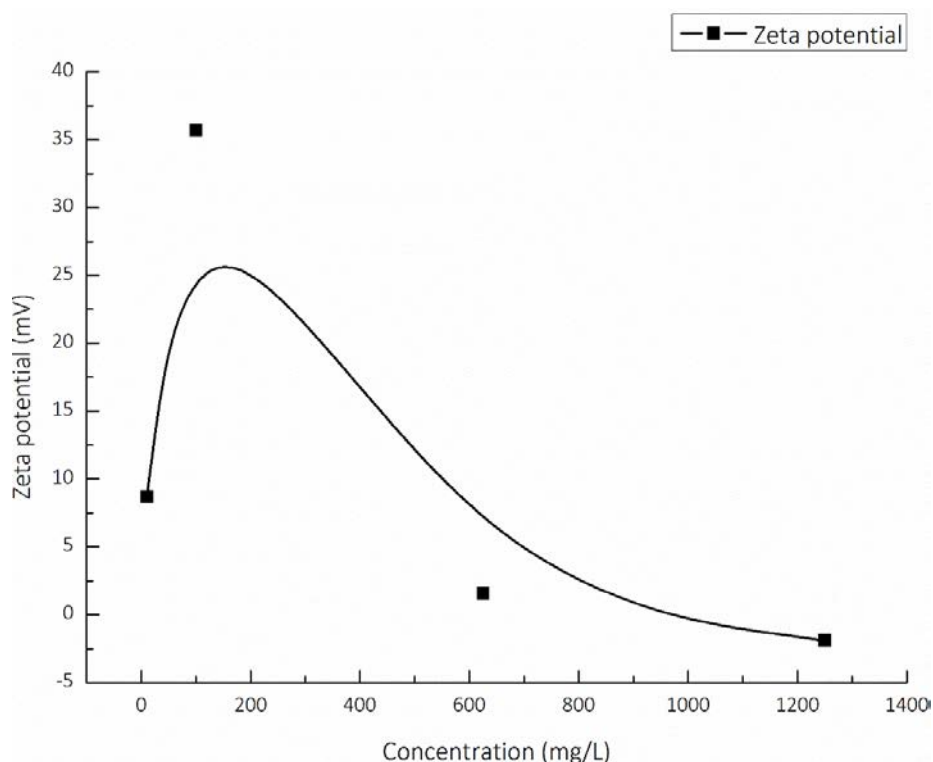
Εικόνα 52 Γραφική παράσταση ζ-δυναμικού των νανοσφαιρών πυριτίας.

Η τιμή του ζ-δυναμικού των αρχικών σφαιρών πυριτίας συγκρίθηκε με την αντίστοιχη του ζ-δυναμικού των τελικών παγίδων ιόντων χλωρίου. Η μεταβολή του ζ-δυναμικού από έντονα

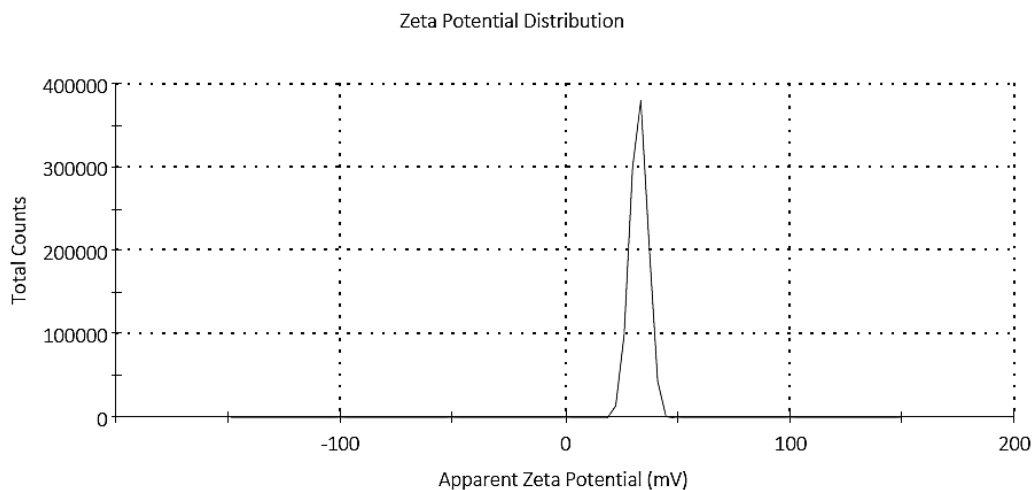
αρνητικές σε θετικές τιμές, αποτελεί ένδειξη της επιτυχούς τροποποίησης των σφαιρών πυριτίας. Αυτό οφείλεται στις τελικές δραστικές ομάδες που διαθέτει το αντιδραστήριο DETA, τις πρωτοταγείς αμίνες (NH_2), οι οποίες σε ένα υδατικό διάλυμα δημιουργώντας δεσμό υδρογόνου με τα υδρογονοκατιόντα του διαλύματος, πρωτονιώνονται, με αποτέλεσμα τη μέτρηση ενός ζ-δυναμικού με θετικές τιμές λόγω της εμφάνισης της ομάδας NH_3^+ .

Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία μελέτης του ζ-δυναμικού σε διαλύματα ίδιων συγκεντρώσεων. Η γραφική παράσταση του ζ-δυναμικού των σωματιδίων συναρτήσει της συγκέντρωσης παρουσιάζεται στην εικόνα 53. Παρατηρείται ότι τη μέγιστη θετική τιμή ζ-δυναμικού παρουσίασε το διάλυμα συγκέντρωσης 100mg/L. Η συγκέντρωση αυτή επιλέχθηκε για τη συνέχεια των μετρήσεων, καθώς όλες οι υπόλοιπες εμφάνισαν αρνητικό ζ-δυναμικό, κάτι που εξαρχής είναι αντίθετο με τις προβλέψεις μας, αλλά επίσης δεν εξασφαλίζει και την κολλοειδή σταθερότητα του διαλύματος. Αυτό συμβαίνει διότι σε υψηλές συγκεντρώσεις, οι αυξημένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων προκαλούν την υπερίσχυση των ελκτικών δυνάμεων (van der waals) έναντι των απωστικών που οφείλονται στο ζ-δυναμικό, με αποτέλεσμα τη δημιουργία συσσωματωμάτων, παράμετρος αρνητική για την αξιοπιστία των μετρήσεων.

Στην εικόνα 54 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση του ζ-δυναμικού των παγίδων χλωρίου, με μέση τιμή 35,7mV.

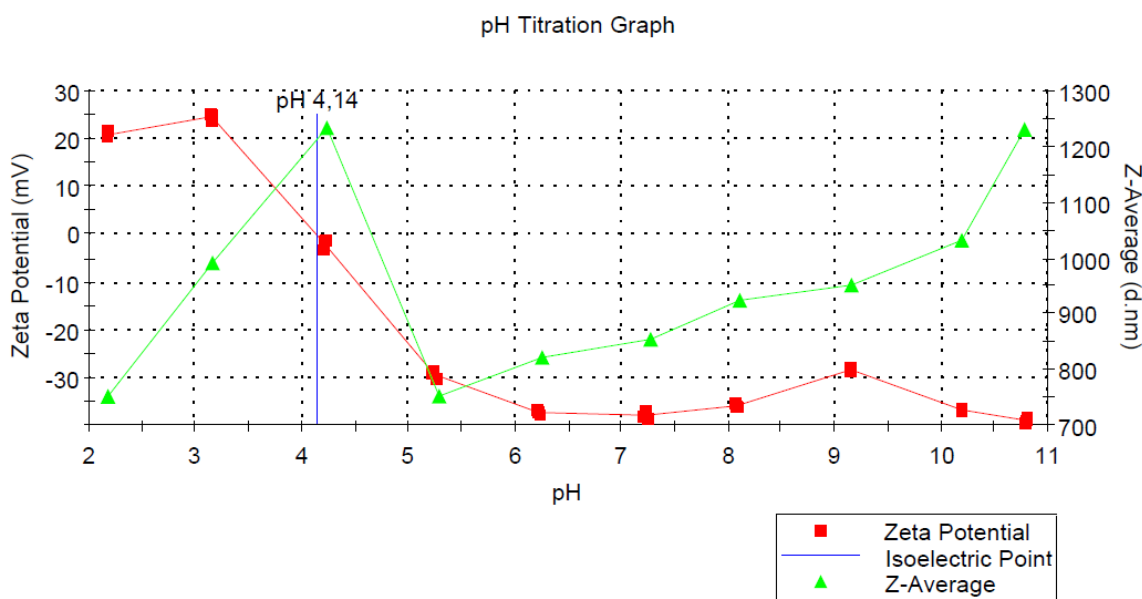


Εικόνα 53 Γραφική παράσταση ζ-δυναμικού των παγίδων χλωρίου συναρτήσει της συγκέντρωσης.



Εικόνα 54 Γραφική παράσταση ζ-δυναμικού των παγίδων ιόντων χλωρίου.

Για τη μελέτη της διακύμανσης του ζ-δυναμικού και του μεγέθους των σφαιρών συναρτήσει του pH, παρασκευάστηκαν διαλύματα υδροχλωρίου (HCl) και καυστικού νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 0,1 M, με χρήση των οποίων, το pH του διαλύματος ρυθμιζόταν αυτόματα από το όργανο. Χρησιμοποιήθηκε το ίδιο δείγμα παγίδων ιόντων χλωρίου, διάλυμα συγκέντρωσης 100mg/L.

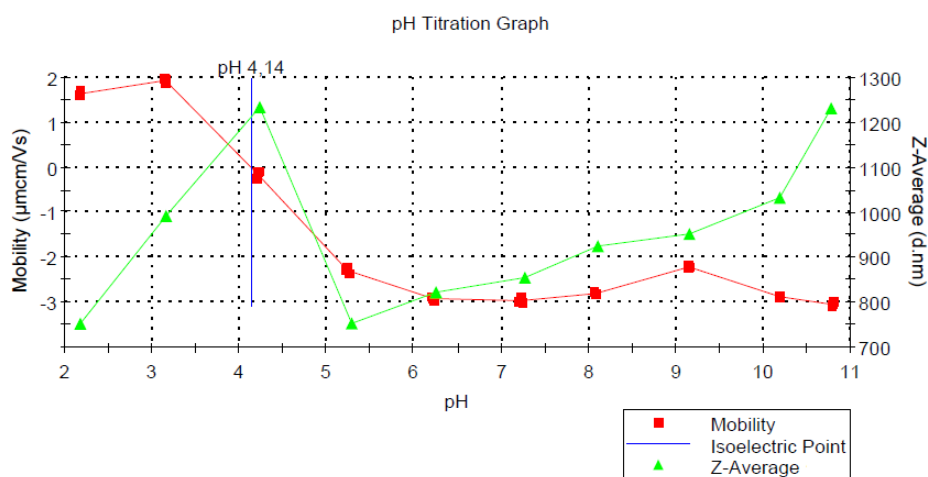


Εικόνα 55 Γραφική παράσταση ζ-δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου των παγίδων ιόντων χλωρίου συναρτήσει του pH. Στην εικόνα 55 φαίνεται η διακύμανση του ζ-δυναμικού και του μεγέθους των σφαιρών συναρτήσει του pH. Παρατηρείται αύξηση του ζ-δυναμικού με ταυτόχρονη μείωση του pH και το ισοηλεκτρικό σημείο του συστήματος βρέθηκε για pH ίσο με 4,14. Όσον αφορά στην τιμή της υδροδυναμικής διαμέτρου των σφαιρών, αυτή εμφανίζεται αυξημένη για τιμές pH κοντά στο ισοηλεκτρικό σημείο καθώς και σε πολύ βασικό pH, ίσο με 11. Σε τιμές pH μικρότερες του ισοηλεκτρικού σημείου παρουσιάζονται οι μικρότερες μετρήσεις της υδροδυναμικής διαμέτρου, με τη μικρότερη να

σημειώνεται στα 750nm για pH περίπου ίσο με 2. Σε ενδιάμεσες τιμές pH, από 5 έως 10, η υδροδυναμική διάμετρος των σφαιρών παρουσιάζει μία σταδιακή αύξηση από τα 750nm μέχρι τα 1000nm.

Η αύξηση των υδρογονοκατιόντων λόγω μείωσης του pH σε τιμές μικρότερες του ισοηλεκτρικού σημείου, εξασφαλίζει την πρωτονίωση των τερματικών αμινομάδων και δικαιολογεί την εμφάνιση ενός θετικού ζ-δυναμικού, ένδειξη της επιτυχούς τροποποίησης των αρχικών σφαιρών πυριτίας και της αποτελεσματικότητας των παγίδων ιόντων χλωρίου. Αντίθετα, η αύξηση των υδροξυλομάδων σε βασικές τιμές pH είναι ο λόγος εμφάνισης αρνητικών τιμών ζ-δυναμικού.

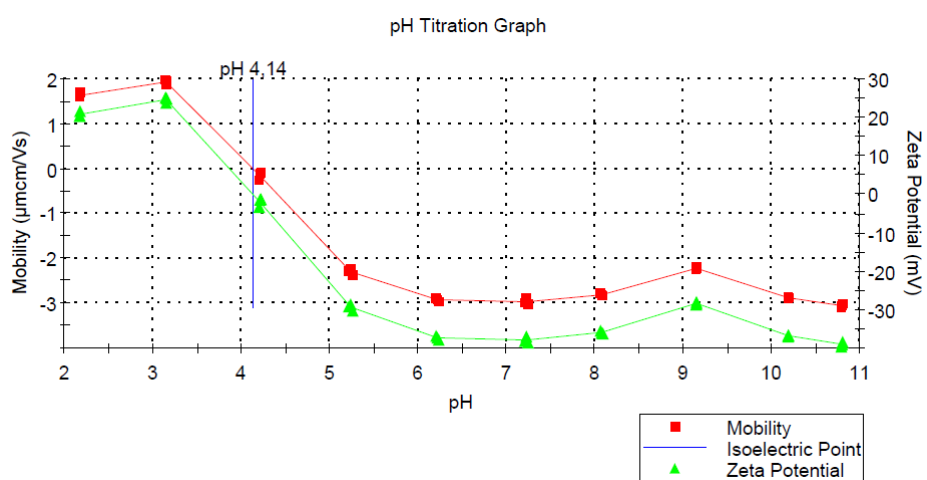
Η μείωση της υδροδυναμικής διαμέτρου των σφαιρών σε τιμές pH κάτω από το ισοηλεκτρικό σημείο, οφείλεται στην ισχύ των ηλεκτροστατικών δυνάμεων των ιόντων του διαλύματος με την επιφάνεια του αιωρούμενου σωματιδίου, που προκαλεί συμπύκνωση των στρωμάτων της ηλεκτρονικής διπλοστοιβάδας (Κεφ. 4., Μέθοδοι χαρακτηρισμού, Δυναμική σκέδαση φωτός). Συνεπώς, οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των αυξημένων υδρογονοκατιόντων και των επιφανειακών αμινομάδων για τιμές pH μικρότερες από το ισοηλεκτρικό σημείο είναι ο λόγος εμφάνισης των μικρότερων τιμών υδροδυναμικής διαμέτρου. Αντίθετα οι υψηλότερες τιμές υδροδυναμικής διαμέτρου που αναφέρονται σε βασικές τιμές pH, οφείλονται στην αύξηση των υδροξυλομάδων προκαλεί μία χαλαρά στοιβαγμένη ηλεκτρονική διπλοστοιβάδα, λόγω των απωστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ αυτών και των επιφανειακών αμινομάδων.



Εικόνα 56 Γραφική παράσταση της υδροδυναμικής διαμέτρου και της κινητικότητας των παγίδων ιόντων χλωρίου.

Η εικόνα 56, δίνει πληροφορίες σχετικά με την κινητικότητα των σφαιρών και συμφωνεί με τη θεωρία όπου τα μεγαλύτερα σωματίδια κινούνται πιο αργά σε ένα διάλυτη συγκριτικά με μικρότερα, δηλαδή τα δύο μεγέθη, υδροδυναμική διάμετρος και κινητικότητα, είναι αντιστρόφως ανάλογα, όπως επιβεβαιώνεται και από το γράφημα. Ενώ, αντίθετα, τα μεγέθη ζ-δυναμικό και

κινητικότητα είναι ανάλογα (εξίσωση Henry) όπως φαίνεται στην εικόνα 18.

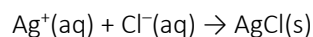


Εικόνα 57 Γραφική παράσταση του ζ-δυναμικού και της κινητικότητας των παγίδων ιόντων χλωρίου.

5.5. Αποτίμηση της δυνατότητας συγκράτησης ιόντων χλωρίου
Σκοπός είναι να αποδειχθεί ότι το σύστημα που συντέθηκε έχει όντως την ικανότητα να συγκρατεί ανιόντα χλωρίου στην επιφάνειά του, εμποδίζοντάς τα έτσι να φτάσουν στην διεπιφάνεια μετάλλου/επίστρωσης.

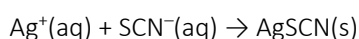
10 mg των συντιθέμενων παγίδων διασπάρθηκαν με τη βοήθεια υπερήχων σε ml διαλύματος χλωριούχου νατρίου γνωστής αρχικής συγκέντρωσης, 0.01M και το αιώρημα αφέθηκε υπό ανάδευση για 18 ώρες. Ακολούθησαν φυγοκεντρήσεις του αιωρήματος για την απομάκρυνση των παγίδων χλωρίου. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης χλωριόντων στο τελικό διάλυμα έγινε μέσω τιτλοδότησης, με τη μέθοδο Volhard [75].

Η μέθοδος είναι στην ουσία μία οπισθοτιτλοδότηση με θειοκυανιούχο κάλιο συγκέντρωσης 0.1M για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ιόντων χλωρίου σε ένα διάλυμα. Πριν την τιτλοδότηση περίσσεια όγκου διαλύματος νιτρικού αργύρου 0.1M προστίθεται στο διάλυμα που εμπεριέχει τα ιόντα χλωρίου, προκαλώντας την καταβύθιση χλωριούχου αργύρου.

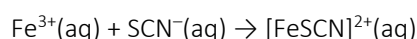


Περίσσεια χρησιμοποιείται έτσι ώστε όλα τα ιόντα χλωρίου να αντιδράσουν και να καταβυθίσουν χλωριούχο άργυρο.

Ως δείκτης χρησιμοποιείται κορεσμένο διάλυμα θειϊκού αμμωνιακού σιδήρου που προστίθεται και το διάλυμα τιτλοδοτείται με το θειοκυανιούχο κάλιο. Μία ελαφρά κίτρινη απόχρωση υποδεικνύει την περίσσεια ιόντων αργύρου που αντιδρούν με θειοκυανικά ιόντα προς το σχηματισμό θειοκυανιούχου αργύρου.

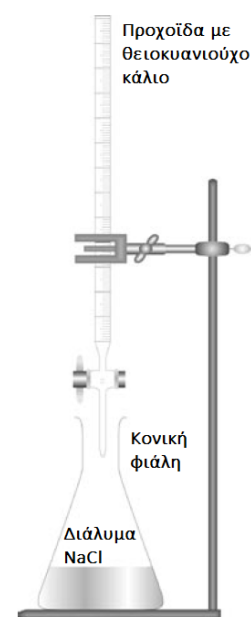


Όταν αντιδράσουν όλα τα ιόντα αργύρου, η παραμικρή περίσσεια θειοκυανικών αντιδρά με τα ιόντα σιδήρου αλλάζοντας το χρώμα του διαλύματος σε σκούρο κόκκινο.



Η συγκέντρωση των ανιόντων χλωρίου προσδιορίζεται αφαιρώντας το αποτέλεσμα της τιτλοδότησης για τα mol του αργύρου που αντέδρασαν με τα θειοκυανικά, από το σύνολο των mol του νιτρικού αργύρου που προστέθηκε αρχικά.

Μέσω υπολογισμών, βρέθηκε ότι η αρχική συγκέντρωση χλωριόντων μειώθηκε κατά 18.3% (σφάλμα $\sigma=3.73\%$).



Εικόνα 58. Σχηματική αναπαράσταση της τιτλοδότησης με τη μέθοδο Volhard.

5.6. Σύνθεση παγίδων νερού

Η σύνθεση βασίστηκε σε προγενέστερη εργασία των Karatzas et al. και F. Bai et al.[76, 77]. Πρόκειται για οργανικές σφαίρες πολυμεθακρυλικού οξέος διασταυρωμένου με διμεθακρυλική αιθυλενογλυκόλη, που μετά την τροποποίησή τους με καυστικό νάτριο έχουν τη δυνατότητα να προσροφούν επιφανειακά νερό, να διογκώνονται και να επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση μετά από έκπλυσή τους με κάποιο οργανικό διαλύτη όπως αιθανόλη.

Συνεπώς η σύνθεση των παγίδων νερού χωρίζεται σε δύο στάδια:

- Τη σύνθεση διασταυρωμένων σφαιρών πολυμεθακρυλικού οξέος με δισ-μεθακρυλικό εστέρα της αιθυλενογλυκόλης (PMAA-co-EGDMA) μέσω του πολυμερισμού καταβύθισης μετά από απόσταξη και
- Την τροποποίηση αυτών με καυστικό νάτριο.

Το μεθακρυλικό οξύ χρησιμοποιήθηκε ως μονομερές και η διμεθακρυλική αιθυλενογλυκόλη σε ρόλο crosslinker, με απαρχητή το 2,2'-αζωδιΐσοβουτυρονιτρίλιο. Το ακετονιτρίλιο, πληροί τις προϋποθέσεις για το σχηματισμό μονοδιάσπαρτων σωματιδίων, δηλαδή εξασφαλίζει την διάλυση του μονομερούς, αλλά και την καταβύθιση του τελικού πολυμερικού δικτύου. Οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερικού δικτύου και συγκεκριμένα των ομάδων των καρβοξυλικών οξέων, προωθεί τη δημιουργία μονοδιάσπαρτων μικροσφαιρών κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού καταβύθισης μετά από απόσταξη. Όμως, το EDGMA, ως ομοιοπολική ένωση είναι απαραίτητο για το σχηματισμό της συγκεκριμένης δομής, καθώς προωθεί τις παραπάνω αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων του υδρόφιλου μονομερούς MAA, σε ένα μη πρωτικό διαλύτη, όπως το ακετονιτρίλιο. Οι δεσμοί αυτοί, μειώνουν τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη και βοηθούν στην αποδιαλύτωση του πολυμερούς που προκύπτει ως ίζημα από το μέσο όπου γίνεται η αντίδραση και έτσι επηρεάζει τη μορφολογία του πολυμερικού δικτύου και το σχηματισμό των σωματιδίων. [78]

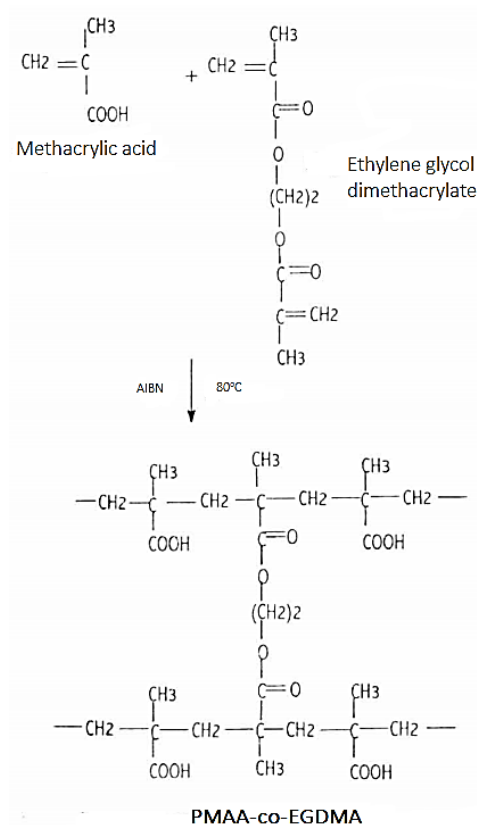
5.6.1. Αντιδραστήρια και υλικά

Όλα τα αντιδραστήρια ήταν αναλυτικού βαθμού. Το μεθακρυλικό οξύ (methacrylic acid - MAA, Acros Organics) χρησιμοποιήθηκε μετά από απόσταξη σε συνθήκες κενού. Η διμεθακρυλική αιθυλενογλυκόλη (ethylene glycol dimethacrylate - EDGMA, Sigma Aldrich), το 2,2'-αζωδιΐσοβουτυρονιτρίλιο (2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) – AIBN, Acros Organics) και το ακετονιτρίλιο (acetonitrile, Sigma Aldrich) χρησιμοποιήθηκαν απευθείας, χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

5.6.2. Πειραματική διαδικασία

- Σύνθεση νανοσφαιρών πολυμεθακρυλικού οξέος διασταυρωμένου με διμεθακρυλική αιθυλενογλυκόλη (PMAA-co-EGDMA)

Το μονομερές MAA μαζί με το EGDMA διαλύονται σε ακετονιτρίλιο σε μία τρίστομη σφαιρική φιάλη, η οποία εξοπλίζεται με έναν ψυκτήρα, ένα θερμομέτρο και με παροχή αερίου αζώτου. Το πείραμα διεξάγεται στους 80°C. Μετά από μια ώρα ανάδευσης, προστίθεται ο απαρχητής (AIBN), ο οποίος προηγουμένως έχει διαλυθεί σε ποσότητα διαλύτη. Η ανάδευση συνεχίζει στην ίδια θερμοκρασία για 1 ώρα ακόμα. Με σκοπό να γίνει απόσταξη του διαλύτη η θερμοκρασία του πειράματος αυξάνεται μέχρι το σημείο βρασμού του ακετονιτρίου. Αφού συλλεγεί συγκεκριμένη ποσότητα διαλύτη, η αντίδραση τερματίζεται και το τελικό διάλυμα που προκύπτει έχει τη μορφή γαλακτώματος. Το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, στη συνέχεια ακολουθεί επανειλημμένα η φυγοκέντρηση (10000rpm, 4min) και έκπλυσή του με ακετονιτρίλιο και ύστερα αφήνεται να ξηραθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



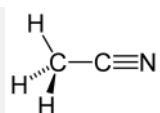
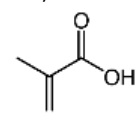
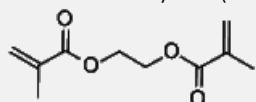
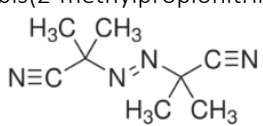
Εικόνα 59 Η δομή του συμπολυμερούς PMAA-co-EGDMA.

Η αντίδραση ξεκινά ως ένα ομογενές μείγμα μονομερούς, crosslinker και απαρχητή. Στους 80°C το AIBN δίνει ελεύθερες ρίζες που αντιδρούν τυχαία με μόρια των δύο μονομερών (τα οποία έχουν συγγενής δραστηριότητες) και δίνουν πολυμερικές αλυσίδες. Σε αυτό το σημείο, σχηματίζεται ο πυρήνας του σωματιδίου. Η αύξηση της θερμοκρασίας στο σημείο βρασμού του διαλύτη βοηθά

στην περαιτέρω ανάπτυξη των σωματιδίων που συμβαίνει μέσω πολυμερισμού εντός των σφαιρών, μετά την απορρόφηση των μορίων μονομερούς, των οποίων η συγκέντρωση είναι πλέον αυξημένη. Η ανάπτυξη των σωματιδίων σταματά όταν όλες οι αναπτυσσόμενες αλυσίδες τερματιστούν, ή όταν όλα τα μονομερή καταναλωθούν ή μέσω συνένωσης των πολυμερικών αλυσίδων.

- Τροποποίηση σφαιρών PMAA-co-EGDMA με καυστικό νάτριο (NaOH)

Τον πολυμερισμό των σφαιρών ακολουθεί η τροποποίησή τους με καυστικό νάτριο. Το στερεό που συλλέγεται διασπείρεται εκ νέου σε ακετονιτρίλιο με τη βοήθεια υπερηχητή, μέχρι τη δημιουργία ενός ομογενούς αιωρήματος. Διάλυμα καυστικού νατρίου συγκέντρωσης 0,1M προστίθεται στο παραπάνω αιώρημα και το νέο διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για τριάντα λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολουθεί η φυγοκέντρηση και έκπλυση του δείγματος με ακετονιτρίλιο και η ξήρασή του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι σφαίρες PMAA-co-EGDMA αποκτούν την ικανότητα να προσροφούν νερό στην επιφάνειά τους μετά την μετατροπή των καρβοξυλικών ομάδων στα αντίστοιχα άλατα νατρίου.

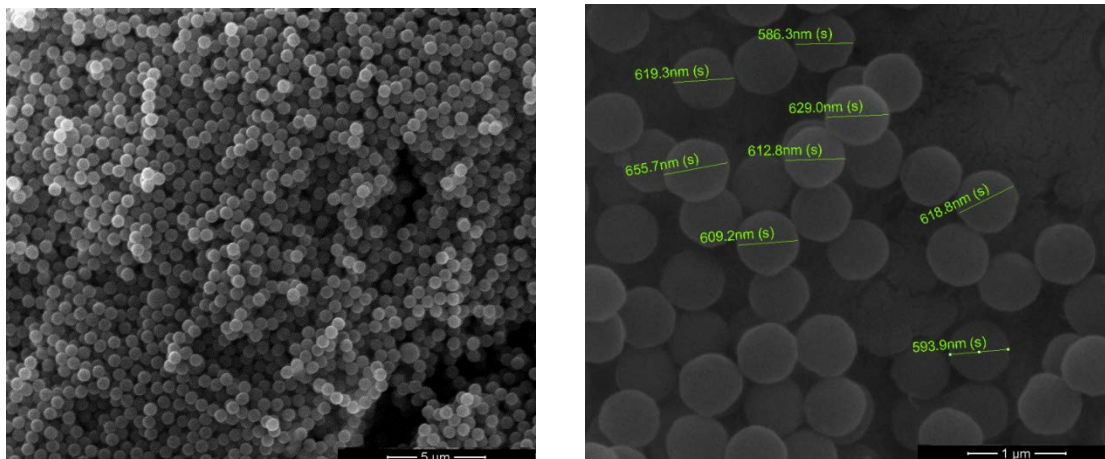
Αντιδραστήρια		MB (g mol ⁻¹)	Ποσότητα
Διαλύτης	Acetonitrile 	41.05	150 ml
Μονομερές	Methacrylic acid (MAA) 	86.06	3,2 ml
Μονομερές	Ethylene dimethacrylate (EDGMA) 	198.22	0,6 ml
Απαρχητής	2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile), AIBN, 	164.21	0,054 g σε 8ml ακετονιτρίλιο

Πίνακας 10. Συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των σφαιρών PMAA.

5.7. Χαρακτηρισμός

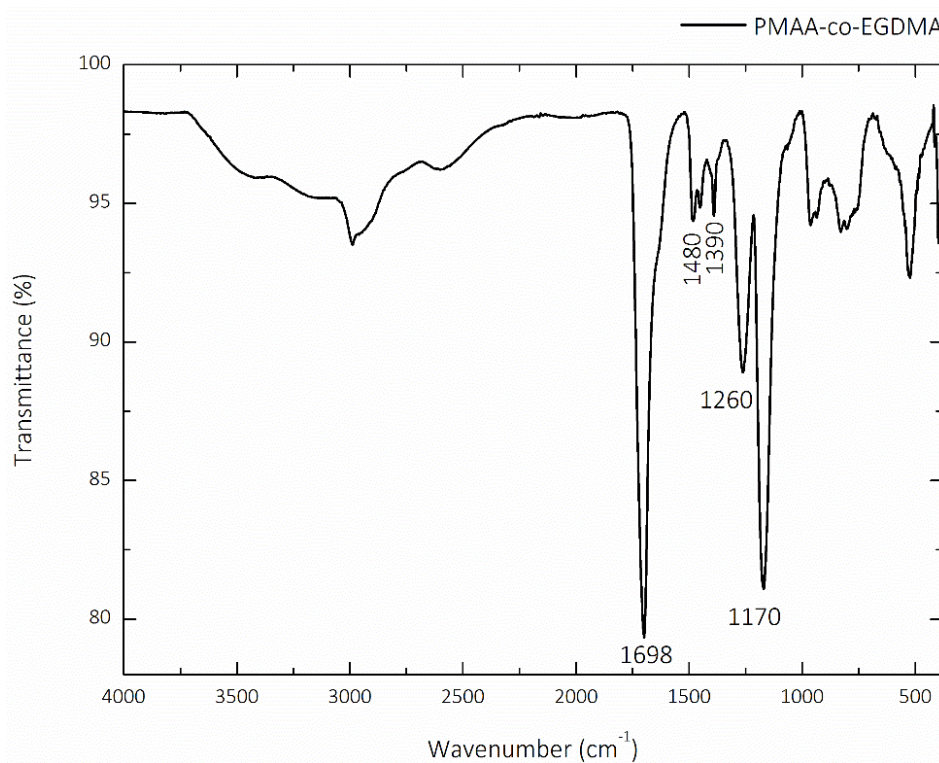
5.7.1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Στην εικόνα 60 απεικονίζονται οι φωτογραφίες των παγίδων νερού. Επαληθεύεται η σφαιρική δομή των συντιθέμενων δομών ενώ είναι χαρακτηριστική η ομοιογένεια του δείγματος.



Εικόνα 60 Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης των παγίδων νερού.

5.7.2. Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier



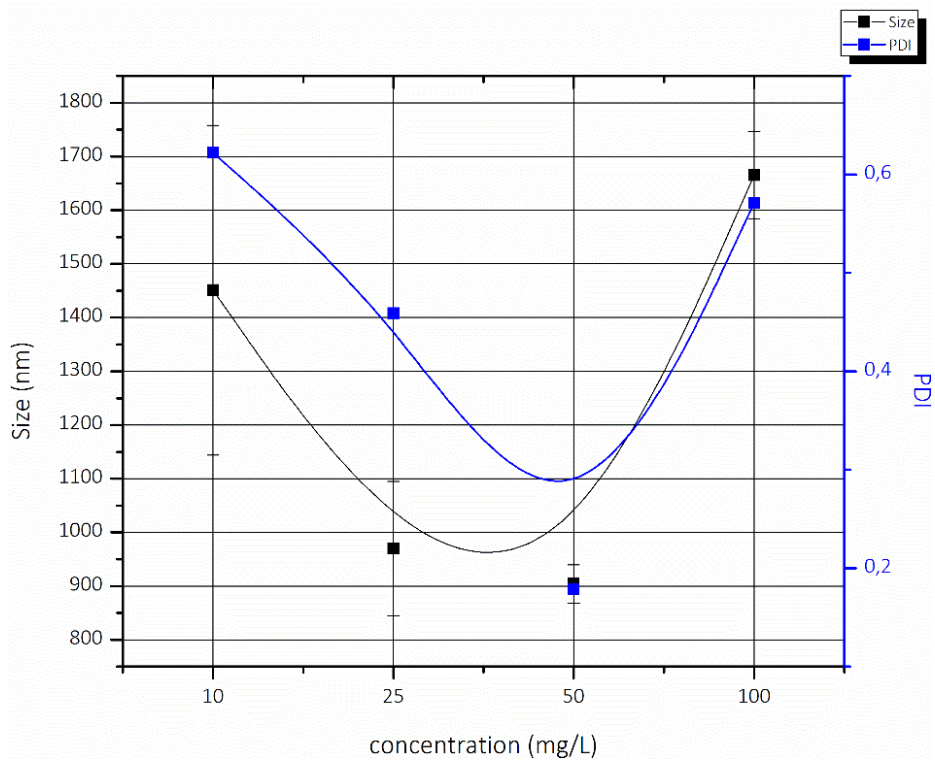
Εικόνα 61 Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας νανοσφαιρών PMAA-co-EGDMA.

Η φασματοσκοπία υπεράυθρου χρησιμοποιήθηκε για την επιβεβαίωση της σύνθεσης των νανοσφαιρών. Στην εικόνα 61 οι κορυφές μεταξύ 2900-3100 cm^{-1} αντιστοιχούν στη δόνηση έκτασης του δεσμού C-H. Η κορυφή στα 1698 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση έκτασης του δεσμού C=O του καρβοξυλικού οξέος του μονομερούς PMAA. Οι επόμενες κορυφές στα 1480 cm^{-1} και 1390 cm^{-1} αντιστοιχούν στη δόνηση έκτασης των δεσμών C-O και O-H της καρβοξυλικής ομάδας, αντίστοιχα. Η κορυφή στα 1260 cm^{-1} προέρχονται από τη δόνηση έκτασης του δεσμού C-O-C ή/ και από τη δόνηση κάμψης του δεσμού O-H του μονομερούς PMAA. Τέλος, η κορυφή στα 1170 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση έκτασης του δεσμού C-O-C [77, 79-81].

5.7.3. Δυναμική σκέδαση φωτός

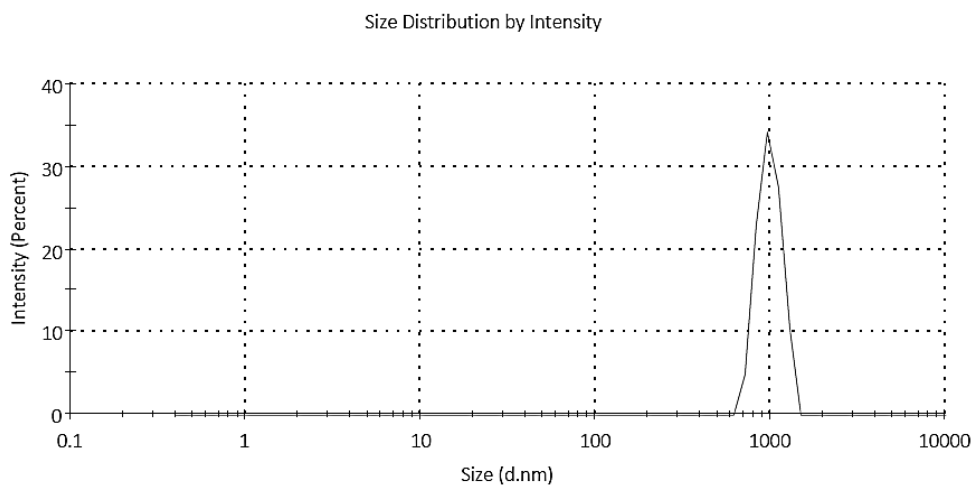
Οι μετρήσεις μέσω της τεχνικής αυτής πραγματοποιήθηκαν με στόχο τον προσδιορισμό της υδροδυναμικής διαμέτρου των παγίδων νερού σε διαλύματα ακετονιτριλίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις σε νερό. Με τον τρόπο αυτό έγινε μία πρώτη μελέτη για την διερεύνηση της αλληλεπίδρασης των πολυμερικών σφαιρών με τα μόρια του νερού και της ενδεχόμενης αλλαγής του μεγέθους τους.

Αρχικά, απαραίτητη είναι η μέτρηση της υδροδυναμικής διαμέτρου των σφαιρών με διαλυτή το ακετονιτρίλιο σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, ώστε να επιλεγθεί η βέλτιστη. Συνεπώς, παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκεντρώσεων 10, 25, 50 και 100 mg/L. Απαραίτητη προϋπόθεση ήταν κάθε φορά η δημιουργία ενός ομογενούς αιωρήματος και για το λόγο αυτό κάθε ένα από τα αιωρήματα αφέθηκε για 30 λεπτά στον υπερηχητή. Ως βέλτιστη, με κριτήριο τον δείκτη πολυδιασποράς του δείγματος και την τυπική απόκλιση μεταξύ των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων, επιλέχθηκε η συγκέντρωση 50mg/L. Το αντίστοιχο γράφημα φαίνεται στην εικόνα 62. Είναι φανερή η διαφοροποίηση του δείγματος με συγκέντρωση 50mg/L, καθώς εμφανίζει τη μικρότερη τυπική απόκλιση και το μικρότερο δείκτη πολυδιασποράς. Σύμφωνα με αυτή παρασκευάστηκαν έξι διαφορετικά διαλύματα νανοσφαιρών, με περιεκτικότητα σε νερό 1, 2, 5, 10, 20 και 40% v/v.



Εικόνα 62 Γραφική παράσταση της υδροδυναμικής διαμέτρου και του δείκτη πολυδιασποράς του δείγματος συναρτήσει της συγκέντρωσής του σε σταθερή θερμοκρασία 25°C.

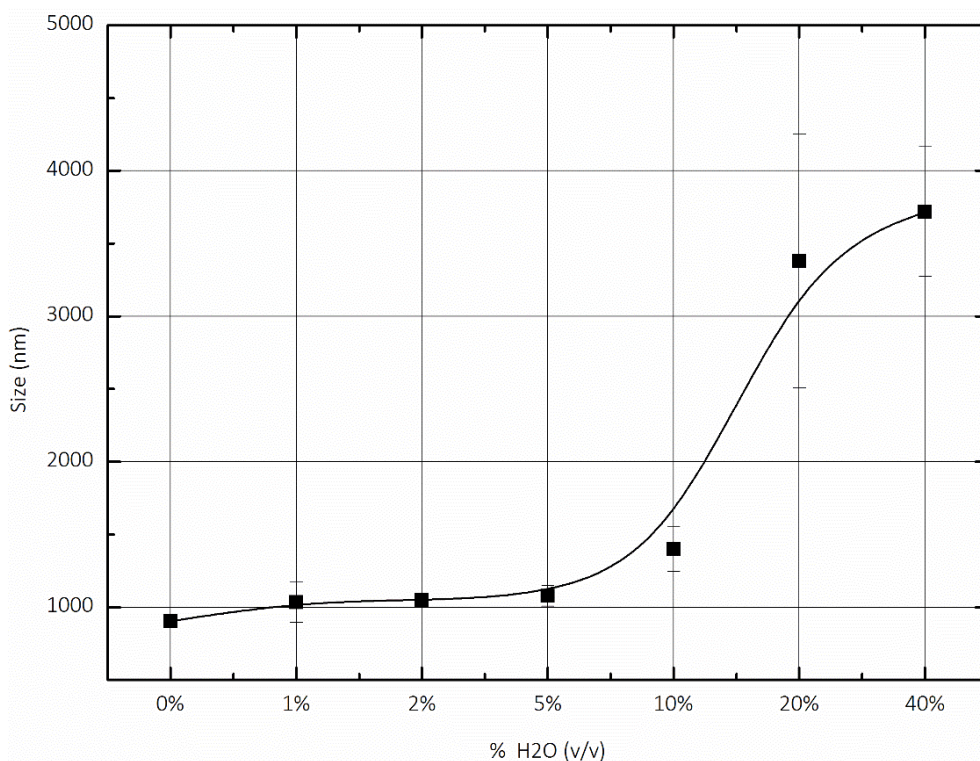
Οι μετρήσεις υδροδυναμικής διαμέτρου στο αρχικό δείγμα με διαλύτη το ακετονιτρίλιο σε συγκέντρωση 50mg/L και σε σταθερή θερμοκρασία 25°C, έδωσαν μία μέση τιμή της τάξης των 900nm. Το αντίστοιχο γράφημα παρουσιάζεται στην εικόνα 63.



Εικόνα 63 Γραφική παράσταση της μέσης υδροδυναμικής διαμέτρου των παγίδων νερού σε μετρήσεις που έγιναν με διαλύτη το ακετονιτρίλιο σε συνθήκες συγκέντρωσης 50mg/L και θερμοκρασίας 25°C.

Στην εικόνα 64 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της υδροδυναμικής διαμέτρου των παγίδων νερού συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νερό εντός διαλύματος με κύριο διαλύτη το ακετονιτρίλιο και με συγκέντρωση νανοσφαιρών ίση με 50mg/L. Παρατηρείται η αύξηση της

μετρούμενης υδροδυναμικής διαμέτρου ιδιαίτερα στις περιπτώσεις 10, 20 και 40% v/v περιεκτικότητας σε νερό. Το αποτέλεσμα αυτό λαμβάνεται ως ένδειξη της αλληλεπίδρασης και προσρόφησης μορίων νερού από τις παγίδες νερού. Η αύξηση της τυπικής απόκλισης μπορεί να δικαιολογηθεί λόγω της περίπλοκης φύσης του δείγματος. Μπορεί να υποθεθεί ότι δημιουργούνται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ σωματιδίων που έχουν προσροφήσει μόρια νερού, με αποτέλεσμα το σχηματισμό συσσωματωμάτων. Εξακολουθούν όμως να υπάρχουν και σωματίδια που έχουν παραμείνει στην αρχική τους κατάσταση. Συνεπώς, παρουσιάζονται δύο κύριοι πληθυσμοί κατά τη μέτρηση της υδροδυναμικής διαμέτρου των παγίδων νερού, γεγονός που επεξηγεί την αυξημένη απόκλιση στο δείγμα με περιεκτικότητα 20% v/v σε νερό. Η μερική μείωση της όταν η ποσότητα νερού διπλασιάζεται οφείλεται στην αύξηση των αλληλεπιδράσεων νερού-σωματιδίων και τη μείωση του ποσοστού όσων παραμένουν στο αρχικό τους μέγεθος.



Εικόνα 64 Γραφική παράσταση της μέσης υδροδυναμικής διαμέτρου των παγίδων νερού συναρτήσει της συγκέντρωσης του νερού σε διάλυμα ακετονιτριλίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

Επιλογή του αναστολέα διάβρωσης για το κράμα ΖΚ30

Με σκοπό να επιλεγεί ο κατάλληλος αναστολέας διάβρωσης για το κράμα μαγνησίου ΖΚ30, μελετήθηκαν ηλεκτροχημικά, μέσω επιταχυνόμενων μεθόδων μελάτης φθοράς, ως προς την αντιδιαβρωτική τους δράση χημικές ενώσεις, των οποίων η επιλογή προέκυψε μετά από βιβλιογραφική έρευνα. Μέσω της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, έγινε ποιοτική εκτίμηση της ανασταλτικής δράσης καθεμίας εκ των ουσιών και οι εκτιμήσεις αυτές συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS). Τέλος, μέσω της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS) διαπιστώθηκε η δημιουργία συμπλόκου στην επιφάνεια του μετάλλου.

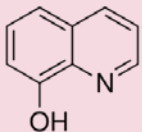
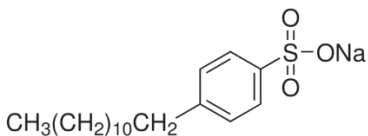
6.1. Οι προς μελέτη αναστολείς διάβρωσης

Οι αναστολείς που επιλέχθηκαν για μελέτη είναι οι εξής:

- Νιτρικός ψευδάργυρος $Zn(NO_3)_2$
- Διβασικό φωσφορικό αμμώνιο $(NH_4)_2HPO_4$
- Φθωριούχο ασβέστιο
- Φθωριούχο νάτριο
- 8-υδροξυκυνολίνη
- Sodium dodecylbenzenesulfonate

Ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει τα βασικότερα στοιχεία για τις ενώσεις αυτές.

Αναστολέας διάβρωσης	Μοριακό βάρος (g/mol)	Μηχανισμός δράσης
Νιτρικός ψευδάργυρος Zinc nitrate	189.40	Αντιδρά με πυριτικές ενώσεις σχηματίζοντας συμπαγή αδιάλυτα σύμπλοκα στην επιφάνεια του μαγνησίου $(Mg(OH)_2, Zn(Mg) silicates)$ [82]
Διβασικό φωσφορικό αμμώνιο Ammonium phosphate dibasic	132.06	Δημιουργία σταθερού αδιάλυτου συμπλόκου στην επιφάνεια κραμάτων μαγνησίου[83]

<p>Φθοριούχο ασβέστιο CaF₂</p> <p>Calcium fluoride</p>	78.07	Αντικατάσταση του ευδιάλυτου Mg(OH) ₂ με το σταθερό μη πορώδες MgF [84]
<p>Φθοριούχο νάτριο NaF</p> <p>Sodium fluoride</p>	41.99	Αντικατάσταση του ευδιάλυτου Mg(OH) ₂ με το σταθερό μη πορώδες MgF
<p>8-υδροξύκυκνολίνη 8-HQ</p> <p>8-hydroxyquinoline</p> 	145.16	Σχηματισμός συμπλόκου της μορφής Mg(8HQ) ₂ [85]
<p>Sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS)</p> 	348.48	Αναστολή των καθοδικών αντιδράσεων – επικάλυψη των πόρων του ημιπροστατευτικού φιλμ του μαγνησίου, παρεμπόδιση της διείσδυσης των διαβρωτικών ιόντων και καταστολή και των ανοδικών αντιδράσεων [85, 86]

Πίνακας 11. Οι επιλεγμένοι προς μελέτη αναστολείς διάβρωσης

6.2. Προετοιμασία υποστρωμάτων

Η διαδικασία καθαρισμού των δοκιμών περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Εμβάπτιση σε αιθανόλη (96% v/v) για 20 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με τη βοήθεια υπερήχων.
- Έκπλυση με απεσταγμένο νερό και εισαγωγή των υποστρωμάτων σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου κ(40g/L), ανθρακικού νατρίου (20g/L) και δωδέκυλου-σουλφονικού νατρίου (0.1% κ.β.) για 10 λεπτά στους 70°C.
- Έκπλυση με απεσταγμένο νερό για λίγα λεπτά στους 40° C.
- Εμβάπτιση των δοκιμών σε διάλυμα υδροφθορικού οξέος 10% κ.β. για 20 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου.
- Τέλος, τα υποστρώματα εκπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό και αφέθηκαν να στεγνώσουν στον αέρα.

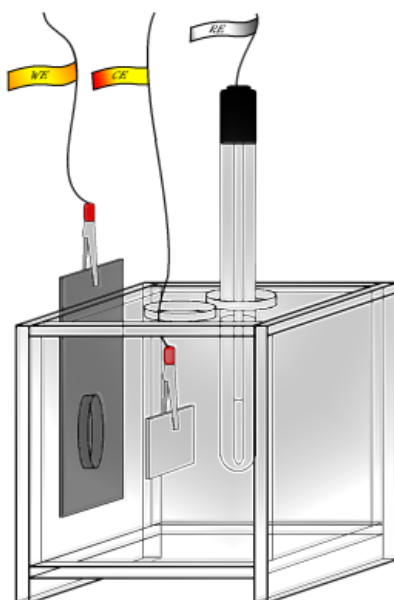
Η διαδικασία αυτή απαλλάσσει το υπόστρωμα από ακαθαρσίες, λίπη και γράσα που προέρχονται από τη βιομηχανική κατεργασία της παρασκευής του και αυξάνει την πρόσφυση της εφαρμοζόμενης επικάλυψης. Ιδιαίτερα η χρήση του υδροφθορικού οξέος, έχει καθοριστική επίδραση στη συμπεριφορά του κράματος σε διαβρωτικές συνθήκες.

6.3. Αποτίμηση της αντιδιαβρωτικής δράσης των αναστολέων διάβρωσης

6.3.1. Ποτενσιοδυναμική πόλωση

Η ποτενσιοδυναμική πόλωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το χαρακτηρισμό της ανασταλτικής δράσης των επιλεγμένων χημικών ουσιών. Η καθοδική πόλωση επιτρέπει την αξιολόγηση της πιθανής παρεμπόδισης των καθοδικών αντιδράσεων λόγω της απόθεσης ενός στρώματος στην επιφάνεια των κραμάτων. Οι ανοδικές ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης είναι χρήσιμες για τη μελέτη της κατάρρευσης του προστατευτικού στρώματος που αποτίθεται στην επιφάνεια των κραμάτων (ιδιότητες των barrier coatings).

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ηλεκτροχημική κυψέλη από Plexiglas που φαίνεται στην εικόνα 65. Η ηλεκτροχημική κυψέλη συνδέθηκε με ποτενσιοστάτη Solartron 1287.

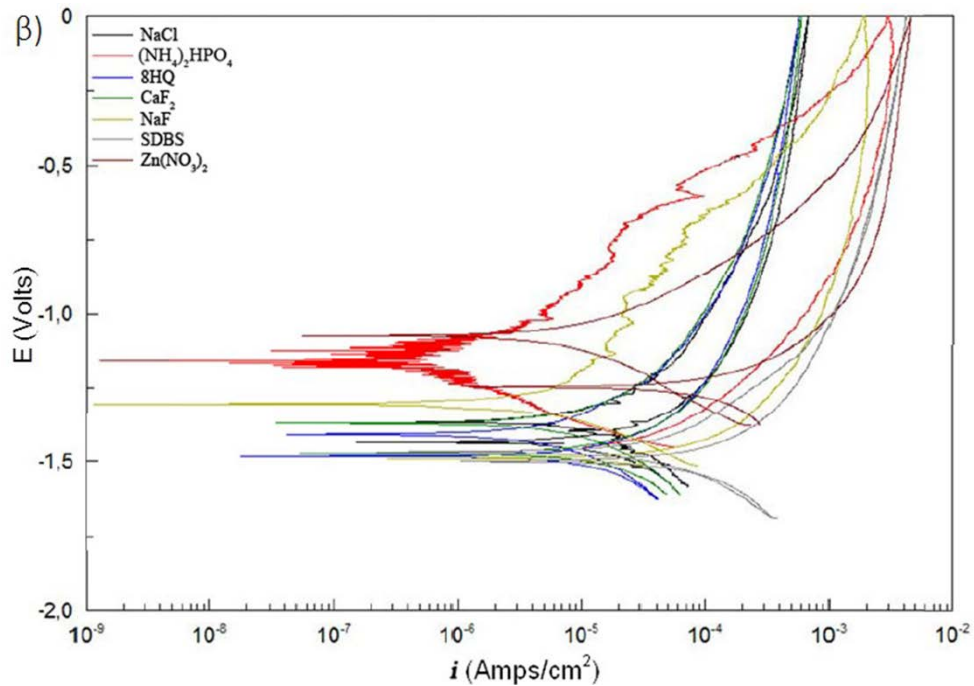
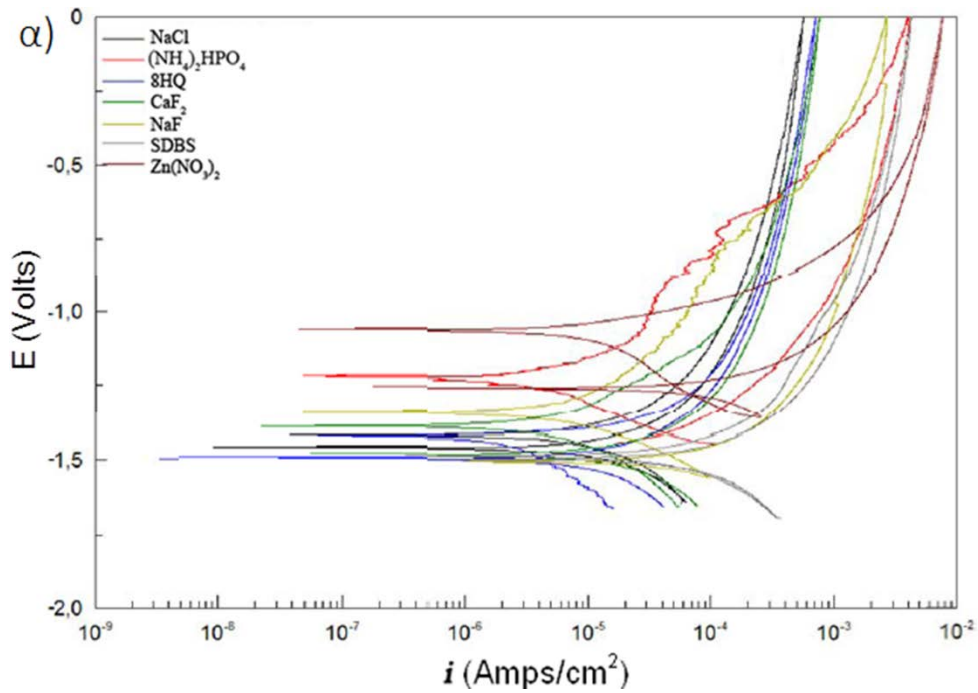


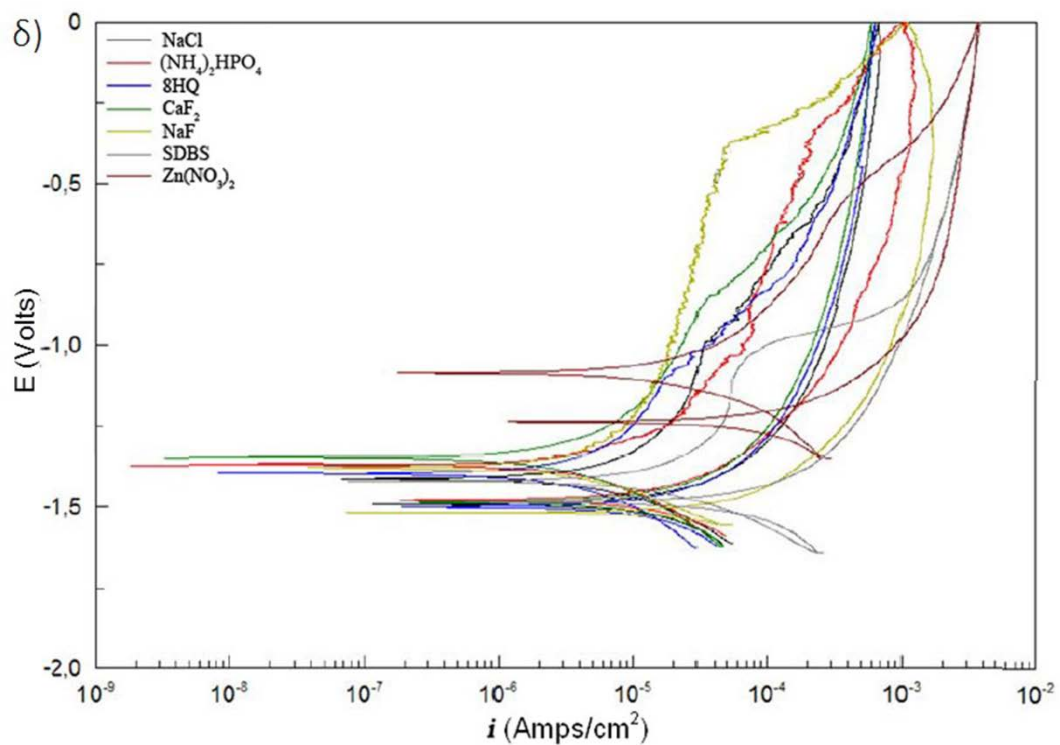
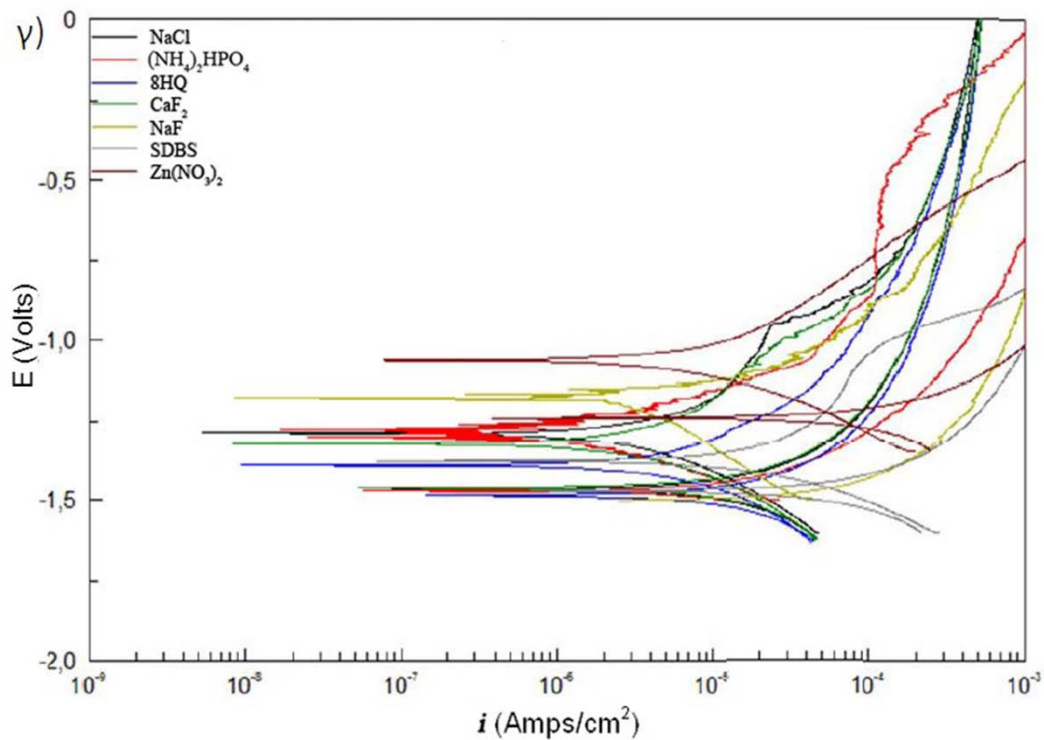
Εικόνα 65. Απεικόνιση της ηλεκτροχημικής κυψέλης και των ηλεκτροδίων [87]

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν είναι :

- Ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE-reference electrode) Καλομέλι σε κορεσμένο διάλυμα KCl (SCE Hg/Hg 2 Cl 2 saturated KCl)
- Ηλεκτρόδιο εργασίας (WE-working electrode) υπόστρωμα κράματος μαγνησίου ZK30
- Ηλεκτρόδιο καταμέτρησης (CE-counter electrode) φύλλα ή πλέγματα λευκόχρυσου.

90ι μετρήσεις πόλωσης συνεχούς ρεύματος έγιναν από -0.2 V vs OCP (δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος-Open Circuit Potential) μέχρι 0 V vs SCE με ταχύτητα 1 mV/s . Το διαβρωτικό περιβάλλον που χρησιμοποιήθηκε ήταν διάλυμα χλωριούχου νατρίου 5mM χωρίς ή με την παρουσία του εκάστοτε αναστολέα διάβρωσης περιεκτικότητας 0.5g/L . Η εκτιθέμενη στο διάλυμα επιφάνεια ήταν 2 cm^2 . Τα αποτελέσματα καταγράφηκαν για έκθεση του υποστρώματος στο διαβρωτικό περιβάλλον, με ή χωρίς τη προσθήκη αναστολέων στο διάλυμα, μετά από 6, 24, 48 και 72 ώρες.





Εικόνα 66. Διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης E-log(i) για το κράμα μαγνησίου ZK30 μετά από α) 6, β) 24, γ) 48 και δ) 72 ώρες έκθεσής του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM μετά από με ή χωρίς την παρουσία αναστολέων διάβρωσης.

Στην εικόνα 66, παρατίθενται τα διαγράμματα που λήφθηκαν μέσω της τεχνικής της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης μετά από την έκθεση του κράματος ZK30 σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM με ή χωρίς την παρουσία αναστολέων διάβρωσης για 6, 24, 48 και 72 ώρες. Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική ανάλυση της απόδοσης των αναστολέων διάβρωσης, καθώς θα

ήταν αμφίβολα τα αριθμητικά αποτελέσματα που θα προέκυπταν από την εφαρμογή της μεθόδου Tafel, εφόσον δεν υπάρχει εύκολα εντοπίσιμο ευθύγραμμο τμήμα στις καμπύλες που λήφθηκαν μέσω της μέτρησης.

Σε όλα τα διαγράμματα, παρατηρείται η ενεργή διαλυτοποίηση του μετάλλου με την παράλληλη αύξηση του επιβαλλόμενου δυναμικού, κάτω από την επίδραση της επίθεσης των ιόντων χλωρίου. Η προσρόφηση των ιόντων χλωρίου στην καλυμμένη με το οξείδιο $Mg(OH)_2$ επιφάνεια του κράματος, το μετατρέπει στο εύκολα διαλυτό $MgCl_2$.

Στην πρώτη περίπτωση έκθεσης του δοκιμίου στο διαβρωτικό περιβάλλον για 6 ώρες, ο πιο αποδοτικός αναστολέας διάβρωσης είναι το φωσφορικό αμμώνιο. Είναι εμφανής η μείωση της ανοδικής πυκνότητας ρεύματος, σε αντίθεση με τις καθοδικές που δεν φαίνεται να επηρεάστηκαν εμφανώς. Συνεπώς, παρουσιάζεται αναστολή των ανοδικών αντιδράσεων και μετατόπιση του δυναμικού διάβρωσης σε πιο θετικές τιμές δυναμικού. Αυτό συνεπάγεται ότι το φωσφορικό αμμώνιο λειτουργεί ως ανοδικός αναστολέας διάβρωσης, που μέσω της προσρόφησης του στην επιφάνεια του μετάλλου καταστέλλει την διαλυτοποίησή του. Στο ανοδικό τμήμα της καμπύλης είναι εμφανής οι αλληπάλληλες διεργασίες σχηματισμού και κατάρρευσης του προστατευτικού στρώματος οξειδίου καθώς αυξάνεται η τιμή του δυναμικού. Στην ίδια περίπτωση, το δωδεκυλοβενζολο σουλφονικό νάτριο και ο νιτρικός ψευδράργυρος φαίνεται να προωθούν την αντίδραση της διάβρωσης, ακόμα και σε σύγκριση με το καθαρό διάλυμα $NaCl$, καθώς το τμήμα της καμπύλης των ανοδικών πυκνοτήτων ρεύματος μετατοπίζεται προς τα δεξιά του άξονα χ , δηλαδή σε υψηλότερες τιμές.

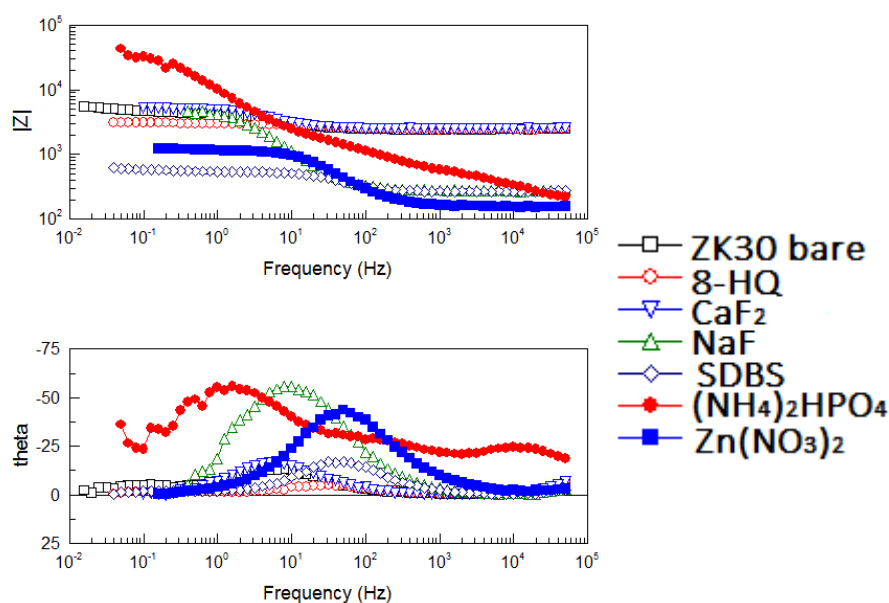
Στις επόμενες περιπτώσεις των γραφημάτων που λήφθηκαν μετά την έκθεση του κράματος ZK30 στο διαβρωτικό περιβάλλον για 24 και 48 ώρες, το φωσφορικό αμμώνιο παραμένει ο πιο αποδοτικός αναστολέας διάβρωσης, καθώς είναι ακόμα πιο εμφανής η επίδρασή του στη μείωση των ανοδικών πυκνοτήτων ρεύματος. Στις 72 ώρες δεν συμβαίνει κάτι ανάλογο, κάτι που μπορεί να οφείλεται στην κατανάλωση του αναστολέα άρα και τη μείωση της δράσης του.

Τελικά, παρατηρούμε ότι με την αύξηση της έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον γίνεται πιο εμφανής η δράση του φωσφορικού αμμωνίου. Από τα παραπάνω μπορούμε να υποθέσουμε ότι η αλληλεπίδραση του αναστολέα με την επιφάνεια του κράματος μαγνησίου είναι, μάλλον, μία αργή διεργασία που διαρκεί αρκετές ώρες. Με την πάροδο του χρόνου, ενισχύεται το προστατευτικό στρώμα που αναστέλλει την ανοδική διαλυτοποίηση του μαγνησίου.

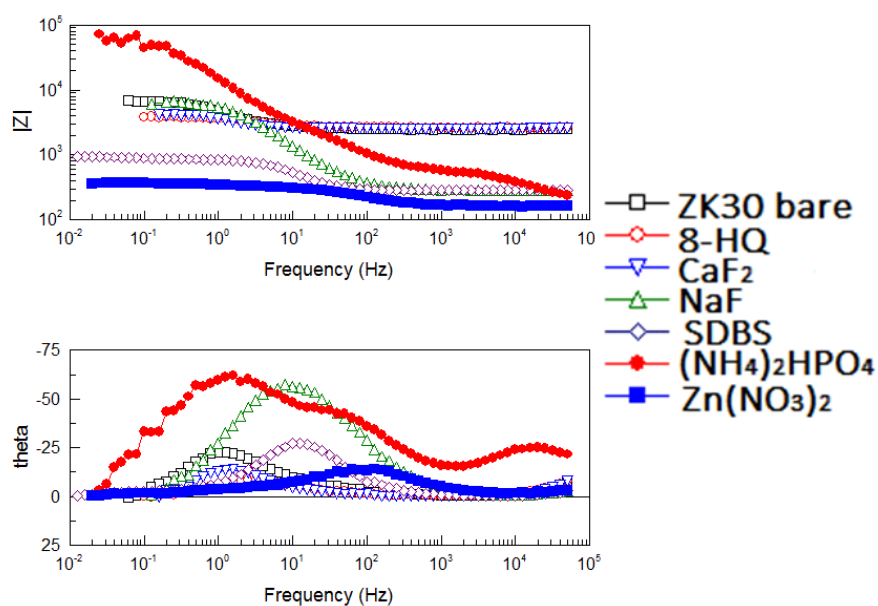
6.3.2. Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Οι μετρήσεις της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης και τα γραφήματα αυτών παρουσιάζονται στις εικόνες 67, 68 και 69. Η δοκιμή έγινε σε διάλυμα NaCl 5mM με ή χωρίς την παρουσία των επιλεγμένων αναστολέων διάβρωσης, μετά από 2, 26 και 51 ώρες έκθεσης σε αυτό, με χρήση ποτενσιοστάτη Solartron 1287 συνδεδεμένο με αναλυτή απόκρισης συχνότητας Solartron 1260. Η περιοχή των συχνοτήτων από 0.1MHz μέχρι 10^{-3} Hz ανά 10mHz /10 σημεία. Η μετακίνηση από το ανοιχτό δυναμικό έχει πλάτος 10mV. Το κελί είναι φτιαγμένο από Plexiglas και η εκτεθειμένη επιφάνεια του δείγματος στο διάλυμα χλωριούχου νατρίου συγκέντρωσης 5mM είναι 2cm^2 . Όλες οι μετρήσεις έγιναν μέσα σε φαρανταϊκό κελί, ώστε να αποφευχθούν τυχόν ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές.

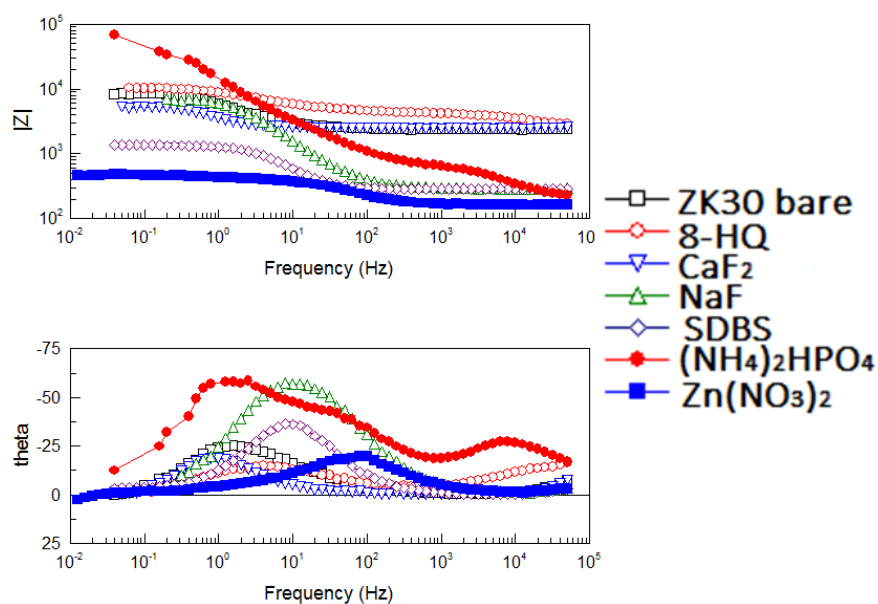
Από τα ημικύκλια ενός διαγράμματος Bode μπορούν να ληφθούν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την εμπέδηση ενός υλικού που αποτελείται από ένα πραγματικό και ένα φανταστικό τμήμα. Κάθε ημικύκλιο αποτελεί χαρακτηριστικό μίας χρονικής σταθεράς που μπορεί να αντιστοιχηθεί με τη χωρητικότητα και την αντίσταση του οξειδίου στην επιφάνεια του μετάλλου, στην μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη μέσω των πόρων αυτού, ή τον περιορισμό της διάβρωσης λόγω φαινομένων διάχυσης.



Εικόνα 67. Διάγραμμα Bode για το κράμα μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του για 2 ώρες σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM με ή χωρίς την παρουσία αναστολέων διάβρωσης.



Εικόνα 68. Διάγραμμα Bode για το κράμα μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του για 26 ώρες σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM με ή χωρίς την παρουσία αναστολέων διάβρωσης.



Εικόνα 69. Διάγραμμα Bode για το κράμα μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του για 51 ώρες σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM με ή χωρίς την παρουσία αναστολέων διάβρωσης.

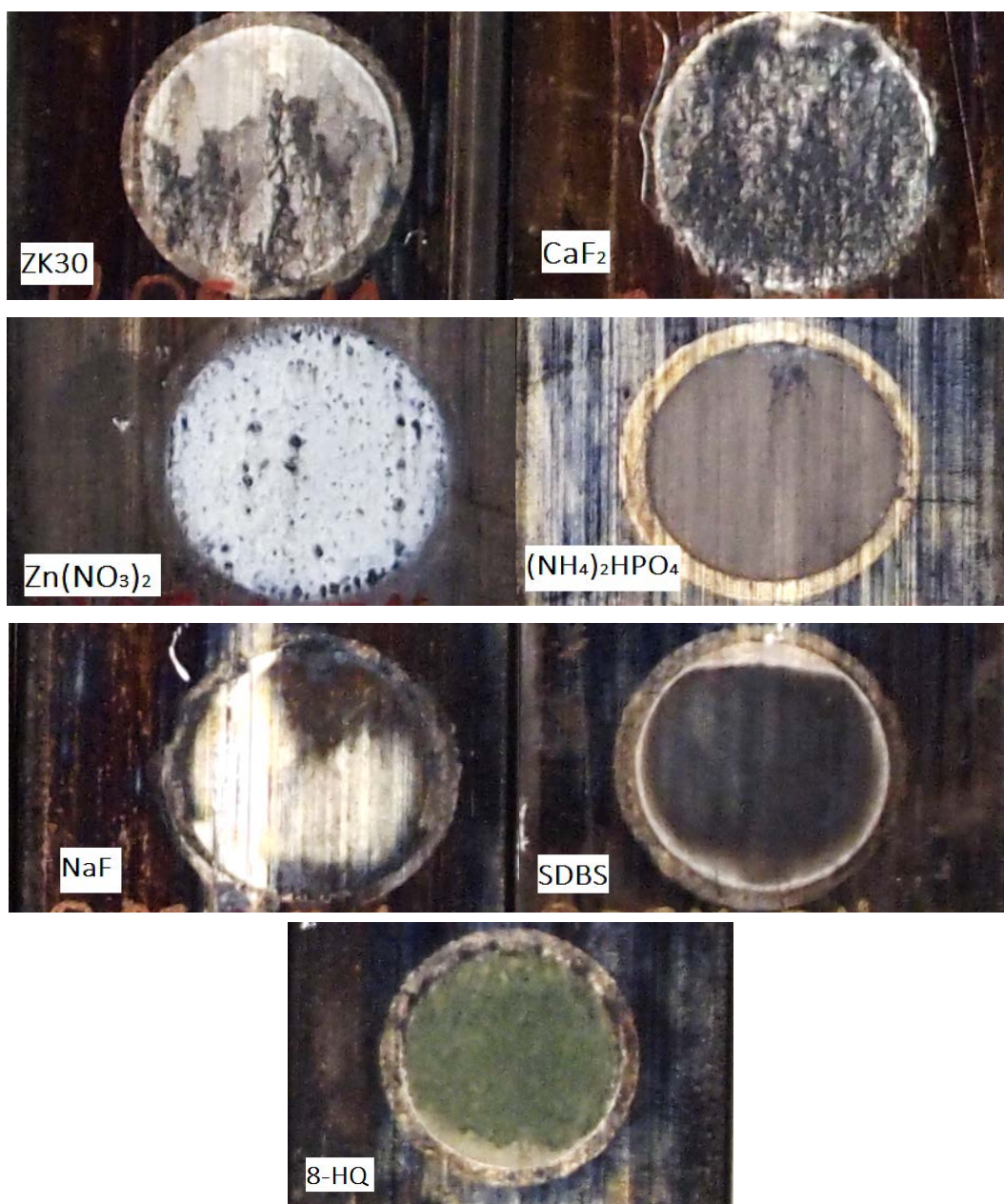
Παρατηρώντας τις καμπύλες της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης είναι φανερό ότι η μεγαλύτερη τιμή της απόλυτης σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης αντιστοιχεί στο διάλυμα με το διβασικό φωσφορικό αμμώνιο. Αυτό δηλώνει ότι με την πάροδο του χρόνου παρέχει την

καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία πιθανόν λόγω της δημιουργίας σταθερών αδιάλυτων συμπλόκων στην επιφάνεια του μετάλλου. Η απόδοση του διβασικού φωσφορικού αμμωνίου είναι σταθερά η καλύτερη ανάμεσα στις υπόλοιπες ενώσεις και στα 3 διαγράμματα, αυξάνοντας την αντίσταση κατά της διάβρωσης του κράματος ZK30 κατά μία τάξη μεγέθους.

Διευκρινίζεται ότι η απόλυτη τιμή της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης είναι το άθροισμα της αντίστασης του διαλύματος στις υψηλές συχνότητες, της αντίστασης στις μεσαίες συχνότητες που αντιστοιχεί σε διεργασίες που συμβαίνουν στην επιφάνεια του μετάλλου και οφείλονται στο σχηματισμό οξειδίων ή συμπλόκων αναστολέα-μετάλλου και στην αντίσταση μεταφοράς φορτίου.

6.4. Χαρακτηρισμός

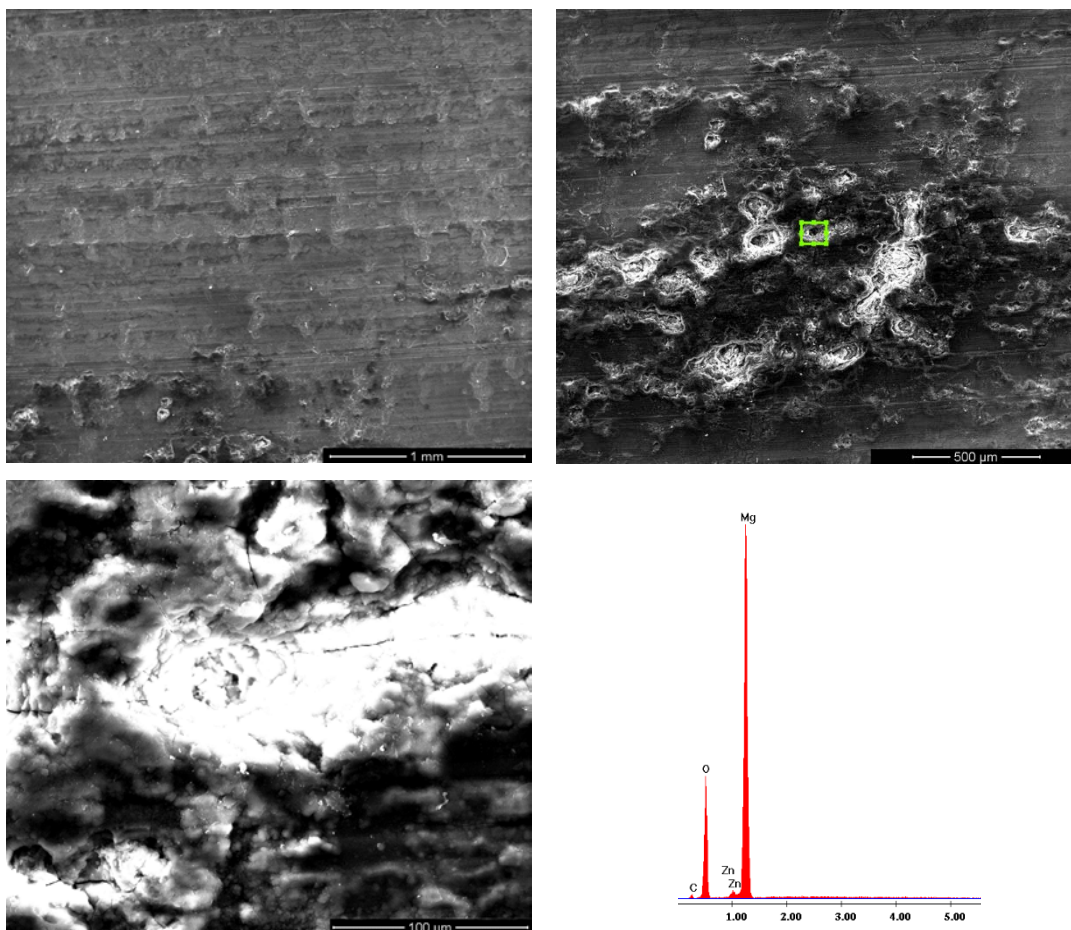
6.4.1. Οπτικές φωτογραφίες



Εικόνα 70. Οπτικές φωτογραφίες του κράματος ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες, με ή χωρίς την παρουσία αναστολέων διάβρωσης

6.4.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

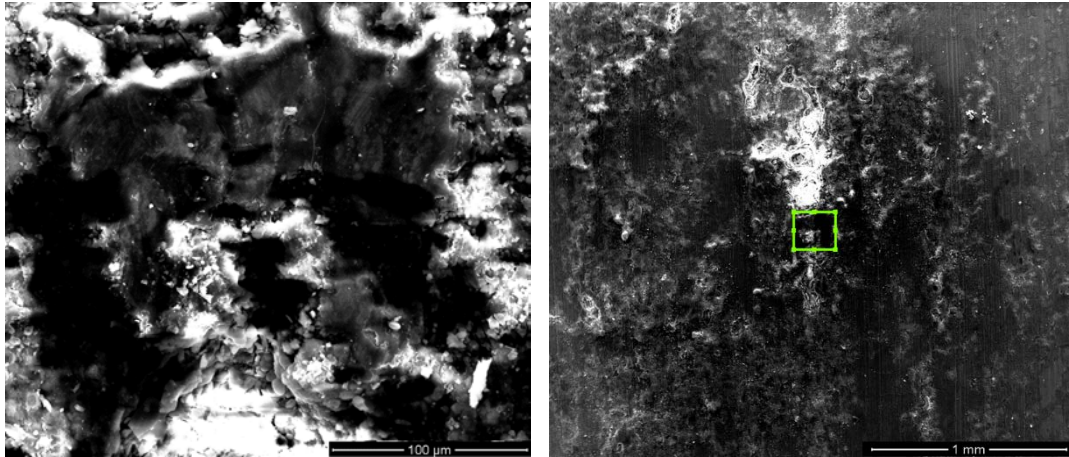
Κάθε ένα από τα δοκίμια μελετήθηκε μορφολογικά μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες, με ή χωρίς την παρουσία αναστολέων διάβρωσης. Μέσω φασματοσκοπίας διασποράς ακτίνων Χ έγινε η στοιχειακή ανάλυση των δοκιμίων. Σε κάθε μία περίπτωση επιβεβαιώνονται τα στοιχεία που αποτελούν τον εκάστοτε αναστολέα. Όπως είναι λογικό όλα τα δείγματα είναι εμφανώς επηρεασμένα μετά από 51 ώρες έκθεσης σε διάλυμα NaCl.



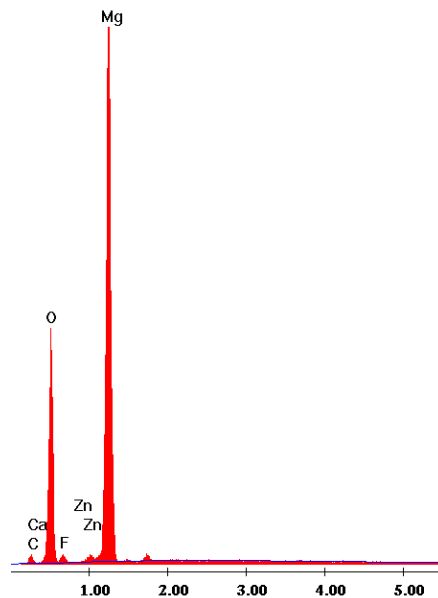
Εικόνα 71. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κράματος μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες.

Στοιχείο	% κ.β. περιεκτικότητα
C	6.96
O	36.83
Zn	2.43
Mg	53.78
Σύνολο	100

Πίνακας 12. Στοιχειακή ανάλυση μέσω φασματοσκοπίας διασποράς ακτίνων Χ κράματος μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες.

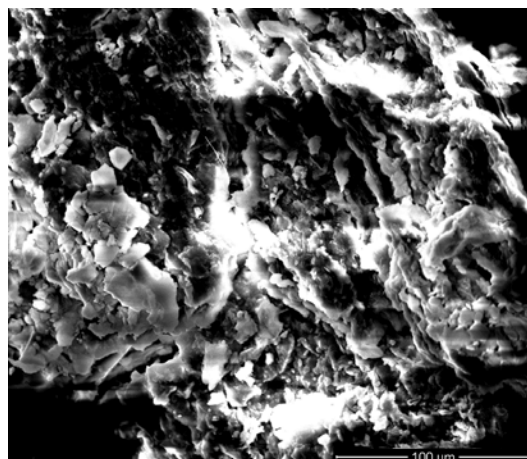
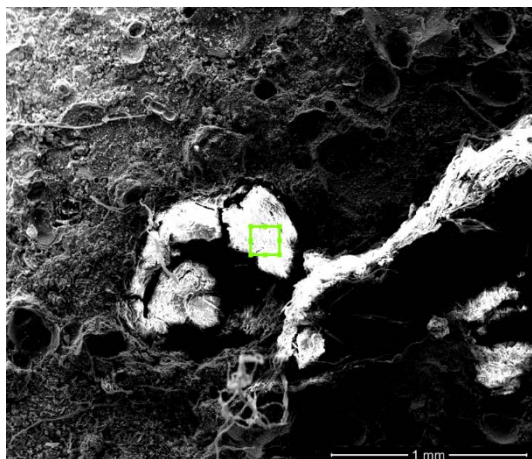


Εικόνα 72. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κράματος μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες παρουσία CaF₂ με περιεκτικότητα 0,5g/L.

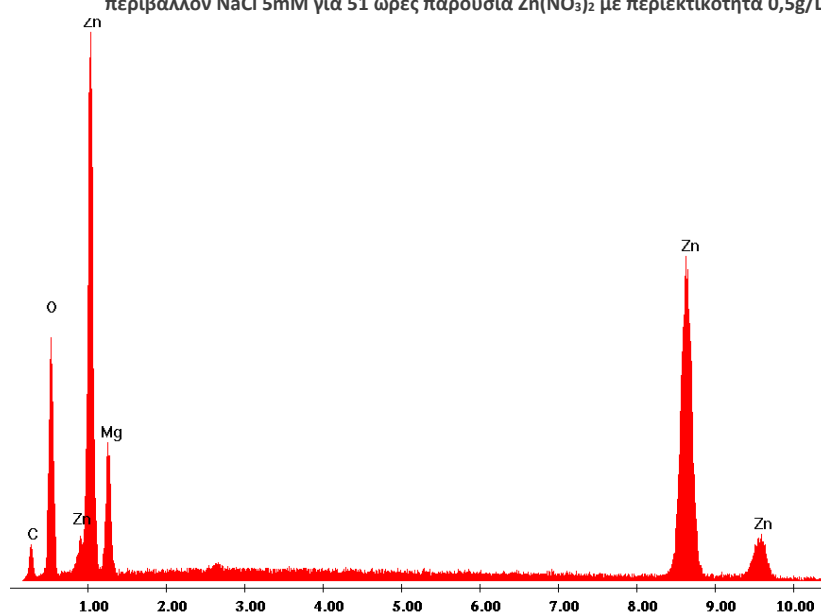


Στοιχείο	% κ.β. περιεκτικότητα
C	9.95
O	39.95
F	2.24
Zn	1.80
Mg	46.06
Σύνολο	100

Πίνακας 13. Στοιχειακή ανάλυση μέσω φασματοσκοπίας διασποράς ακτίνων Χ κράματος μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες παρουσία CaF₂ με περιεκτικότητα 0,5g/L.

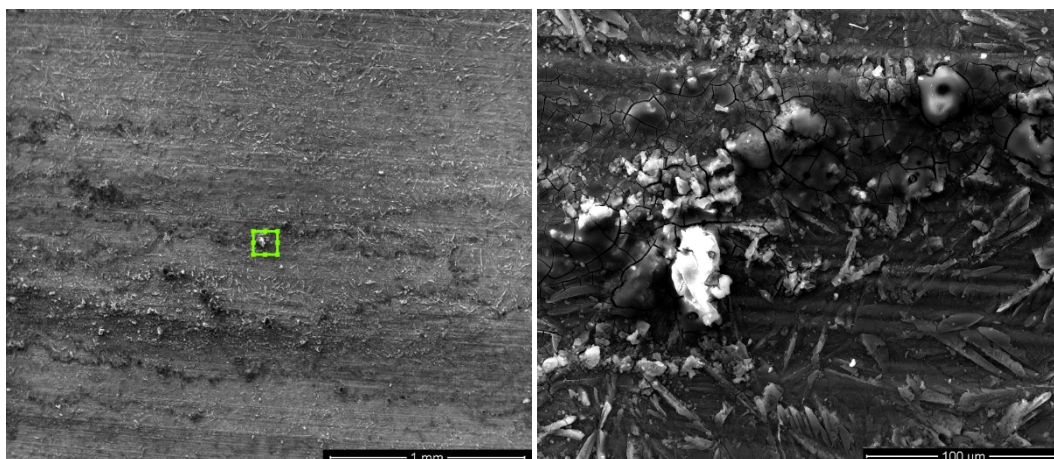


Εικόνα 73. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κράματος μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες παρουσία $Zn(NO_3)_2$ με περιεκτικότητα 0,5g/L.

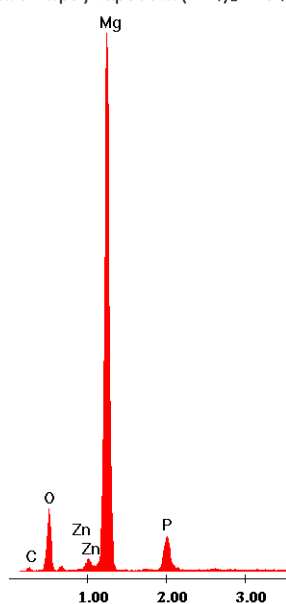


Στοιχείο	% κ.β. περιεκτικότητα
C	12.56
O	20.39
Zn	56.19
Mg	10.86
Σύνολο	100

Πίνακας 14. Στοιχειακή ανάλυση μέσω φασματοσκοπίας διασποράς ακτίνων X κράματος μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες παρουσία $Zn(NO_3)_2$ με περιεκτικότητα 0,5g/L.

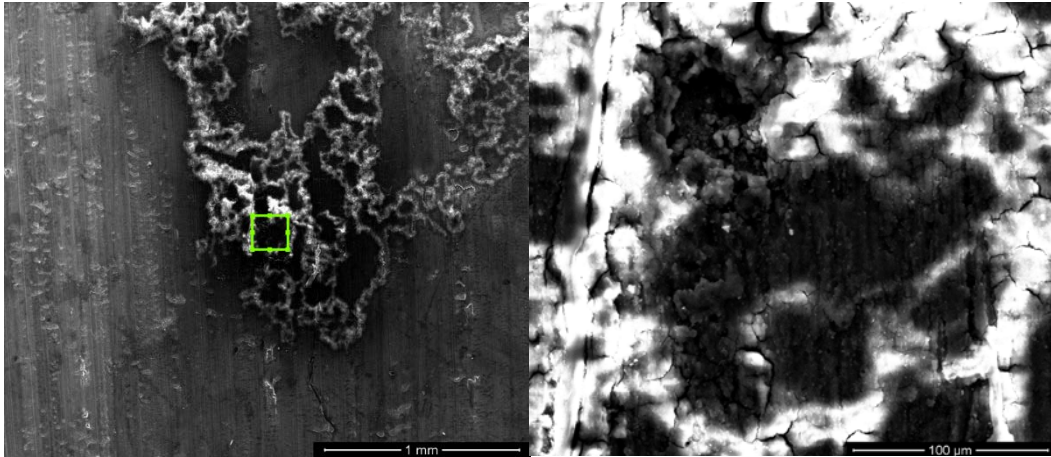


Εικόνα 74. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κράματος μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες παρουσία $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ με περιεκτικότητα 0,5g/L.

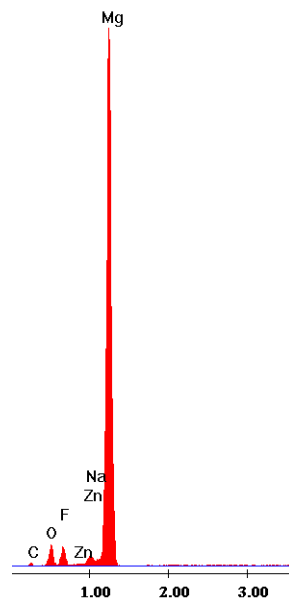


Στοιχείο	% κ.β. περιεκτικότητα
C	7.98
O	21.27
Zn	2.97
Mg	60.86
P	6.92
Σύνολο	100

Πίνακας 15. Στοιχειακή ανάλυση μέσω φασματοσκοπίας διασποράς ακτίνων Χ κράματος μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες παρουσία $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ με περιεκτικότητα 0,5g/L.

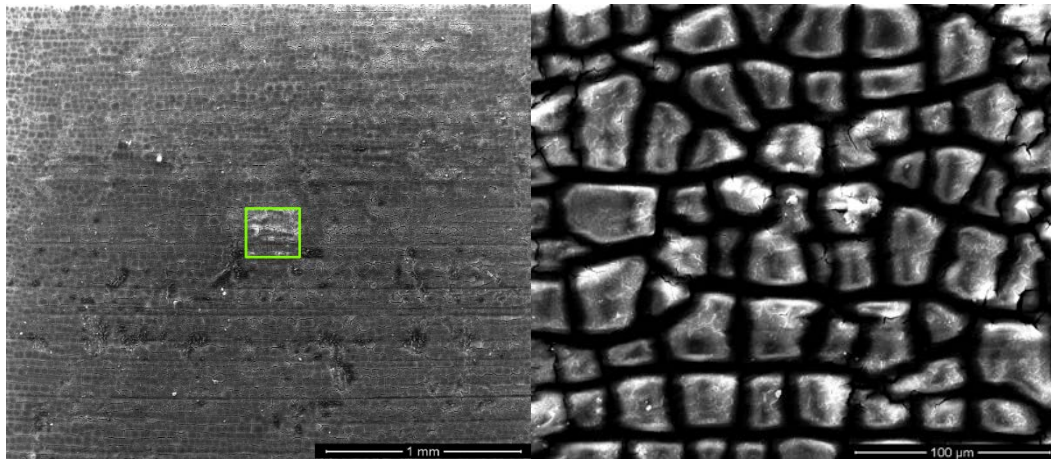


Εικόνα 75. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κράματος μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες παρουσία NaF με περιεκτικότητα 0,5g/L.

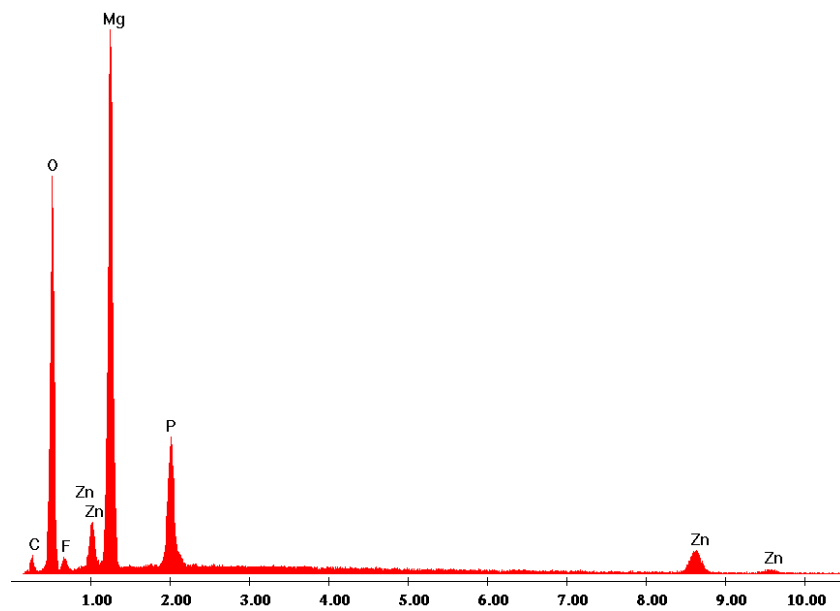


Στοιχείο	% κ.β. περιεκτικότητα
C	8.44
O	8.99
Zn	3.78
Mg	73.55
F	5.24
Σύνολο	100

Πίνακας 16. Στοιχειακή ανάλυση μέσω φασματοσκοπίας διασποράς ακτίνων X κράματος μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες παρουσία NaF με περιεκτικότητα 0,5g/L.

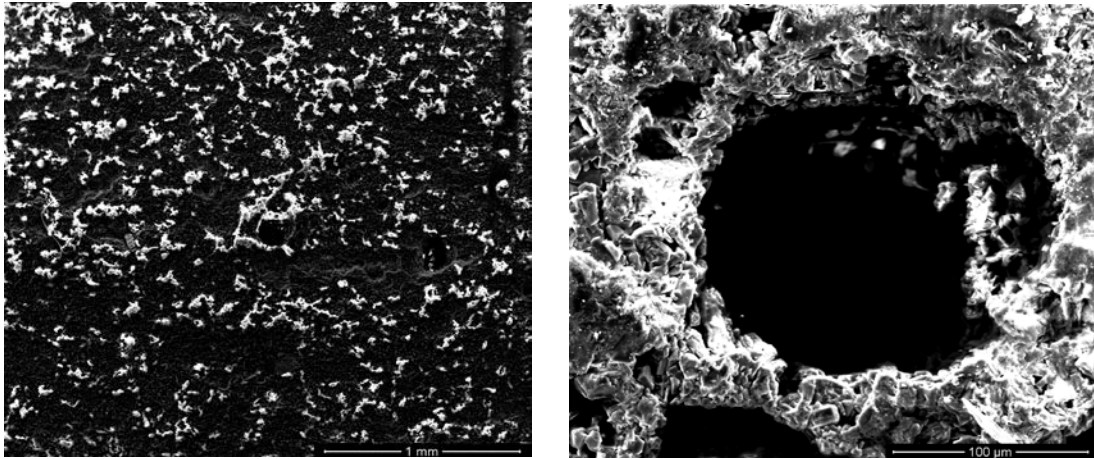


Εικόνα 76. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κράματος μαγνησίου ΖΚ30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες παρουσία SDBS με περιεκτικότητα 0,5g/L.



Στοιχείο	% κ.β. περιεκτικότητα
C	9.83
O	42.21
Zn	6.29
Mg	31.77
F	2.03
P	7.86
Σύνολο	100

Πίνακας 17. Στοιχειακή ανάλυση μέσω φασματοσκοπίας διασποράς ακτίνων Χ κράματος μαγνησίου ΖΚ30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες παρουσία SDBS με περιεκτικότητα 0,5g/L.



Εικόνα 77. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κράματος μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες παρουσία 8-HQ με περιεκτικότητα 0,5g/L.

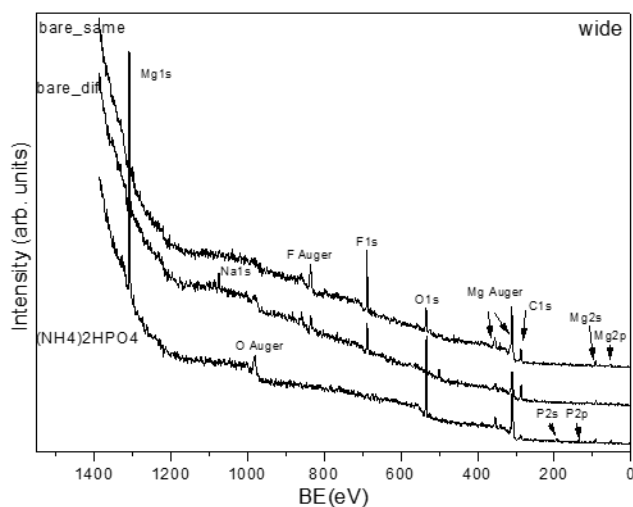
Στοιχείο	% κ.β. περιεκτικότητα
C	36.10
O	16.68
Mg	42.37
N	4.85
Σύνολο	100

Πίνακας 18. Στοιχειακή ανάλυση μέσω φασματοσκοπίας διασποράς ακτίνων Χ κράματος μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 5mM για 51 ώρες παρουσία 8-HQ με περιεκτικότητα 0,5g/L.

6.4.3. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ

Προκειμένου να διερευνηθεί ο μηχανισμός αναστολής της διάβρωσης για το κράμα μαγνησίου ΖΚ30 που οφείλεται στο διβασικό φωσφορικό αμμώνιο, κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη του δημιουργούμενου συμπλόκου στην επιφάνεια του υποστρώματος.

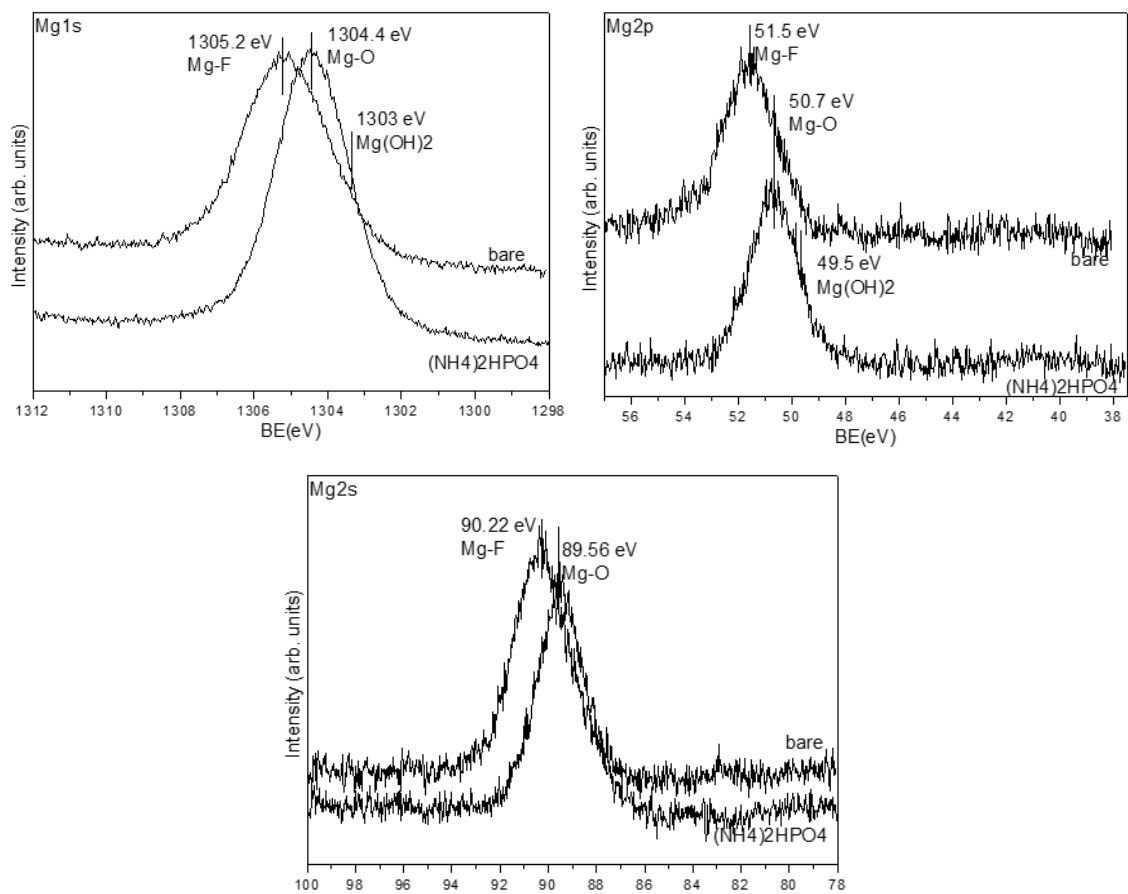
Οι μετρήσεις έγιναν με ηλεκτρονικό φασματοφωτόμετρο (PHOIBOS/100, Specs) εξοπλισμένο με αναλυτή (μονοχρωμάτωρα) με στόχους μαγνησίου και αργιλίου Mg/Al ενέργειας γωτονίων μονοχρωματικής δέσμης $h\nu=1253.6\text{eV}$ και 1486.6eV . Τα φάσματα που λήφθηκαν παρατίθενται παρακάτω.



Εικόνα 78. Φωτοηλεκτρονικό φάσμα ακτίνων Χ για το κράμα μαγνησίου ΖΚ30 πριν και μετά την έκθεσή του σε διάλυμα NaCl παρουσία διβασικού φωσφορικού αμμωνίου.

Από τη διερευνητική σάρωση του υποστρώματος πριν και μετά την έκθεσή του σε διάλυμα NaCl παρουσία του διβασικού φωσφορικού αμμωνίου, τα φάσματα χαρακτηρίζονται από κορυφές που αντιστοιχούν στα στοιχεία Mg, C και O. Όπως ήταν αναμενόμενο, στην περίπτωση του υποστρώματος μετά την έκθεσή του στο διάλυμα με τον αναστολέα διάβρωσης, είναι εμφανείς κορυφές που αντιστοιχούν στο φωσφόρο P.

Σημειώνεται ότι στα φάσματα του αρχικού δείγματος είναι έντονες οι κορυφές που οφείλονται στο φθόριο F λόγω της προετοιμασίας των υποστρωμάτων που περιλαμβάνει τον καθαρισμό τους με υδροφθόριο στο τελευταίο βήμα. Μετά την έκθεσή του στον αναστολέα διάβρωσης οι κορυφές αυτές εξαφανίζονται.

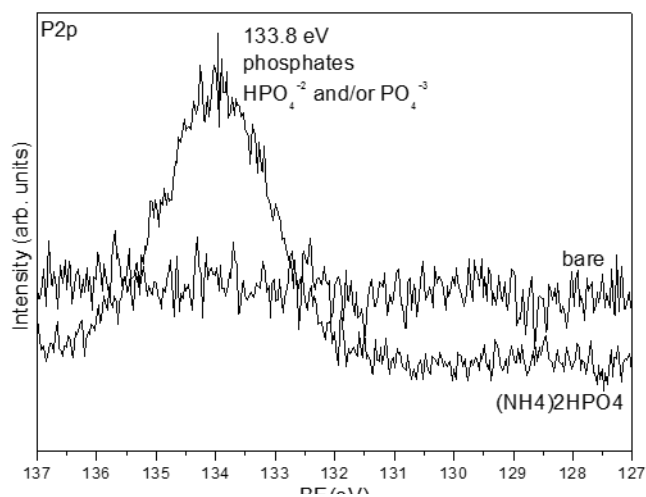


Εικόνα 79. Φωτοηλεκτρονικό φάσμα ακτίνων X για το κράμα μαγνησίου ZK30 πριν και μετά την έκθεσή του σε διάλυμα NaCl παρουσία διβασικού φωσφορικού αμμωνίου – Λεπτομερής ανάλυση με βάση την ενέργεια δέσμευσης των ηλεκτρονίων του μαγνησίου, Mg1s, 2p και 2s.

Όλα τα φάσματα της εικόνας 79 παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά. Για το αρχικό δείγμα η ευρεία και υψηλή ενέργεια δέσμευσης των κορυφών του Mg είναι ενδεικτική του δεσμού Mg-F και αυτό συμφωνεί με τα παραπάνω φάσματα όπου έντονες κορυφές σχετικές με το φθόριο ήταν φανερές.

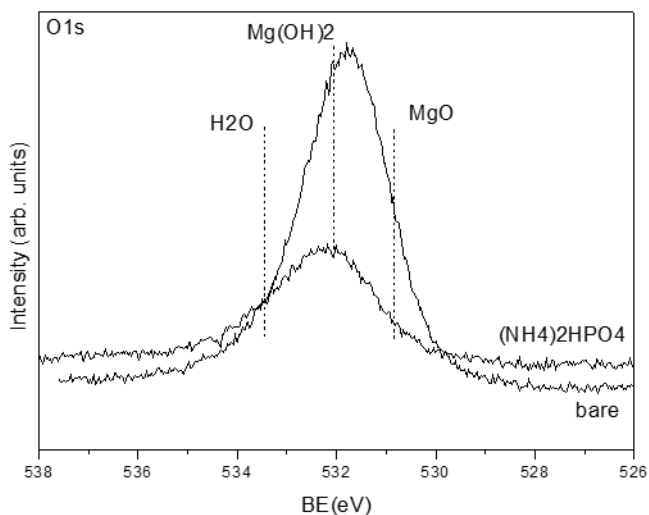
Μετά την αλληλεπίδραση με το διβασικό φωσφορικό αμμώνιο όλες οι κορυφές μαγνησίου μετακινούνται σε μικρότερες τιμές ενέργειας δέσμευσης. Η συμπεριφορά αυτή είναι ενδεικτική της παρουσίας δεσμών Mg-O, αφού το οξυγόνο είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό (3.44) συγκρινόμενο με το φθόριο (3.98). Ακόμα, η ενέργεια των Mg1s (1304eV), Mg2p (50.7eV) και Mg2s (89.56eV) συμφωνούν με τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Τέλος, ο ώμος που εμφανίζεται σε ακόμα χαμηλότερες τιμές ενέργειας δέσμευσης καταδεικνύει το σχηματισμό Mg(OH)₂, η παρουσία του οποίου είναι λιγότερο ισχυρή.



Εικόνα 80. Φωτοηλεκτρονικό φάσμα ακτίνων Χ για το κράμα μαγνησίου ΖΚ30 πριν και μετά την έκθεσή του σε διάλυμα NaCl παρουσία διβασικού φωσφορικού αμμωνίου – Λεπτομερής ανάλυση με βάση την ενέργεια δέσμευσης των ηλεκτρονίων του φωσφόρου, F2p.

Η θέση της κορυφής της ενέργειας δέσμευσης για τα ηλεκτρόνια 2p του φωσφόρου είναι ενδεικτική του σχηματισμού φωσφορικών ομάδων και πιο συγκεκριμένα ταυτοποιήθηκε η παρουσία των HPO_4^{-2} και PO_4^{-3} .

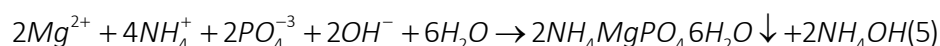
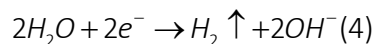
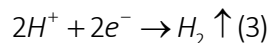


Εικόνα 81. Φωτοηλεκτρονικό φάσμα ακτίνων Χ για το κράμα μαγνησίου ΖΚ30 πριν και μετά την έκθεσή του σε διάλυμα NaCl παρουσία διβασικού φωσφορικού αμμωνίου – Λεπτομερής ανάλυση με βάση την ενέργεια δέσμευσης των ηλεκτρονίων του οξυγόνου, O1s.

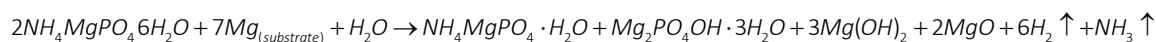
Το φάσμα των ηλεκτρονίων 1s του οξυγόνου συμπληρώνει το φάσμα του Mg όπου έχουν ταυτοποιηθεί οι δεσμοί Mg-O και $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [88, 89].

6.5. Προτεινόμενος μηχανισμός αναστολής της διάβρωσης

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων XPS μπορεί να προταθεί ένα μοντέλο για τον μηχανισμό σχηματισμού του φιλμ που είναι υπεύθυνο για την αύξηση της αντίστασης έναντι της διάβρωσης του πολύ ενεργού υποστρώματος μαγνησίου [89]:



Το διβασικό φωσφορικό αμμώνιο $(NH_4)_2HPO_4$ διαλυτοποιείται ως ιόντα H^{+} , NH_4^{+} και PO_4^{3-} στο υδατικό διάλυμα, όπως φαίνεται στην αντίδραση (2). Αντίστοιχα, το μαγνήσιο διαλυτοποιείται ως ιόντα Mg^{2+} , σύμφωνα με την αντίδραση (1). Ταυτόχρονα ξεκινά και η έκλυση υδρογόνου (αντίδραση 3). Τα ηλεκτρόνια που παράγονται από τη διαλυτοποίηση του μαγνησίου έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό υδροξυλιόντων στο διάλυμα (αντίδραση 4). Έτσι, το pH κοντά στην επιφάνεια του υποστρώματος είναι δυνατόν να αυξηθεί τοπικά οδηγώντας στο σχηματισμό του κατακρημνίσματος $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, όπως φαίνεται στην αντίδραση 5. Η αντίδραση του προϊόντος αυτού με το μαγνήσιο του υποστρώματος και το νερό φαίνεται παρακάτω:



Ως αποτέλεσμα, το σχηματιζόμενο φιλμ είναι πιθανώς πολυστρωματικό αποτελούμενο από ενώσεις φωσφορικών – μαγνησίου και οξείδια/υδροξείδια μαγνησίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Σύνθεση, εφαρμογή και χαρακτηρισμός της υβριδικής επίστρωσης με ενσωματωμένα νανοδοχεία στο κράμα μαγνησίου ZK30

Σκοπός της εργασίας είναι ο σχεδιασμός, η εφαρμογή και η μελέτη της αντιδιαβρωτικής προστασίας που παρέχει μία υβριδική επικάλυψη στο κράμα μαγνησίου ZK30. Το διάλυμα της επίστρωσης αποτελείται από μία εποξειδική ρητίνη μαζί με οργανικό τροποποιημένο σιλάνιο και μία ένωση διαμίνης. Εν συνεχεία, στο διάλυμα αυτό προστίθεται κάθε φορά ποσότητα νανοδοχείων πληρωμένων με τον επιλεγμένο αναστολέα διάβρωσης, παγίδων ιόντων χλωρίου ή παγίδων μορίων νερού, για τα διαφορετικά στρώματα της επικάλυψης. Η εφαρμογή γίνεται με τη μέθοδο dip-coating. Ακολουθεί ο μορφολογικός χαρακτηρισμός της επικάλυψης μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και η στοιχειακή ανάλυση μέσω φασματοσκοπίας διασπειρόμενης ενέργειας ακτίνων Χ. Τέλος, εξετάζεται η αποτελεσματικότητα της επικάλυψης για την προστασία του κράματος μετά από έκθεσή της σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl και η πιθανή μερική αυτοϊαση της μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

7.1 Σύνθεση της υβριδικής επικάλυψης

7.1.1. Αντιδραστήρια και υλικά

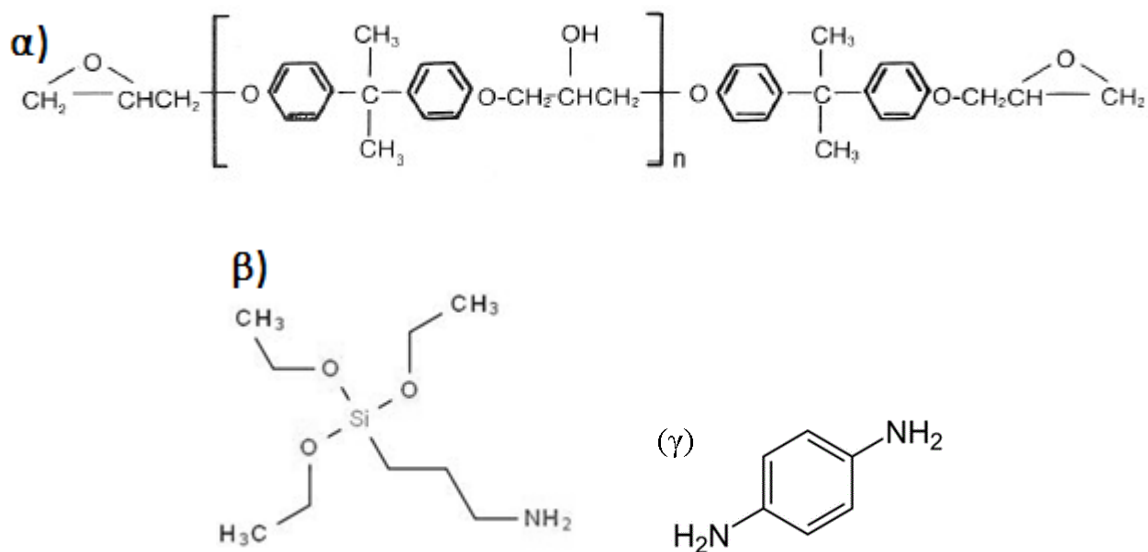
Όλα τα χημικά ήταν αναλυτικού βαθμού. Η ακετόνη και η απόλυτη αιθανόλη (Sigma–Aldrich, St. Louis, USA), το 3-αμινοπροπυλτριεθοξυ-σιλάνιο (3-aminopropyltriethoxy silane, Sigma–Aldrich, St. Louis, USA), η εποξειδική ρητίνη βασισμένη στη διφαινόλη A (Phenol 4,40-(1-methylethylidene)bis-, “Araldite GY 257”, GY 257, Ciba-Geigy) και η παραφαινουλενο-διαμίνη (p-phenylenediamine., Sigma–Aldrich, St. Louis, USA) χρησιμοποιήθηκαν χωρίς επιπλέον καθαρισμό.

7.2 Πειραματική διαδικασία

Η σύνθεση της επικάλυψης περιλαμβάνει την υδρόλυση του σιλανίου, APTES, σε απόλυτη αιθανόλη για 1 ώρα (Διάλυμα Α). Ταυτόχρονα, η εποξειδική ρητίνη διαλύεται σε απόλυτη αιθανόλη (Διάλυμα Β) και στη συνέχεια αναμιγνύονται (Διάλυμα Γ). Ο σκληρυντής, παραφαινουλενο-διαμίνη διαλύεται σε ακετόνη (Διάλυμα Δ) και το τελικό διάλυμα της επικάλυψης αποτελείται από τα επιμέρους Γ και Δ που παραμένουν υπό ανάδευση για 18 ώρες.

Η συνεισφορά του σκληρυντή αφορά στη βελτίωση των ιδιοτήτων της εποξειδικής ρητίνης μέσω της δημιουργίας σταυροδεσμών και η χημική τροποποίηση με το οργανικά τροποποιημένο σιλάνιο

προσδίδει μεγαλύτερη υδροφοβικότητα, αυξάνοντας έτσι τις ιδιότητες φραγμού που της επιστρώσης (Κεφ. 3, §3.3.1)



Εικόνα 82. Μοριακή δομή των: α) διγλυκοδιλαιθέρας της διφαινόλης Α, β) αμινοπροπυλτριαιθοξυ-σιλάνιο, γ) p-phenylenediamine.

		Ποσότητα
Διάλυμα Α		
Αιθανόλη		40 ml
3-aminopropyl-triethoxysilane (99%)		24 g
Διάλυμα Β		
Αιθανόλη		168 ml
Araldite GY 257		368 g
Ανάμειξη Α+Β → Διάλυμα Γ		
Διάλυμα Δ		
Ακετόνη		120 ml
p-phenylenediamine (97%) (σκληρυντής)	18.93 g	
Ανάμειξη Γ+Δ		
Υπό ανάδευση για 18 ώρες		

Πίνακας 19. Συνθήκες για την παρασκευή της υβριδικής επικάλυψης

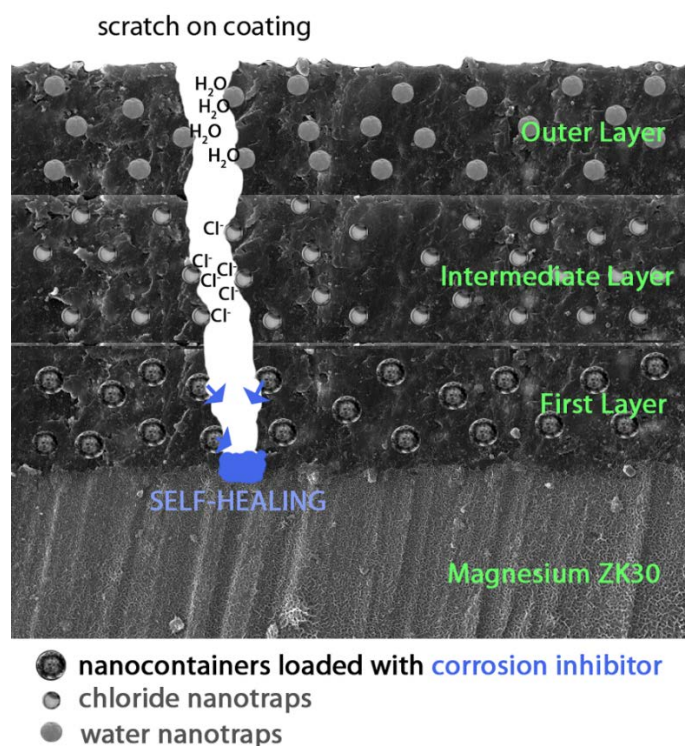
7.2.1 Εφαρμογή της επικάλυψης μέσω της διεργασίας dip coating

7.2.1.1. Προετοιμασία διαλυμάτων

Παρασκευάστηκαν 5 διαφορετικά διαλύματα, έτσι ώστε να είναι δυνατός ο σχεδιασμός και η μελέτη 5 διαφορετικών συστημάτων και η επίδραση καθενός από τους παράγοντες στην αποδοτικότητα της αντιδιαβρωτικής προστασίας της επικάλυψης.

Τα διαλύματα είχαν ως βάση την παραπάνω υβριδική επικάλυψη εποξειδικής ρητίνης-σιλανίου και κάθε ένα από αυτά περιλάμβανε ποσότητα των συντιθέμενων νανοδοχείων, πληρωμένων με αναστολέα διάβρωσης (*HybridCoat-nc_inh*) ή κενών (*HybridCoat-nc*) με περιεκτικότητα 1%κ.β., ποσότητα παγίδων χλωρίου (*HybridCoat-Cl_traps*), παγίδων μορίων νερού (*HybridCoat-H2O_traps*) με περιεκτικότητα 1% κ.β. ή ποσότητα αναστολέα διαλυμένη σε αυτό (*HybridCoat-inh*) με περιεκτικότητα 0.3% κ.β. και παρασκευάστηκαν 1 ώρα πριν την εφαρμογή της επικάλυψης.

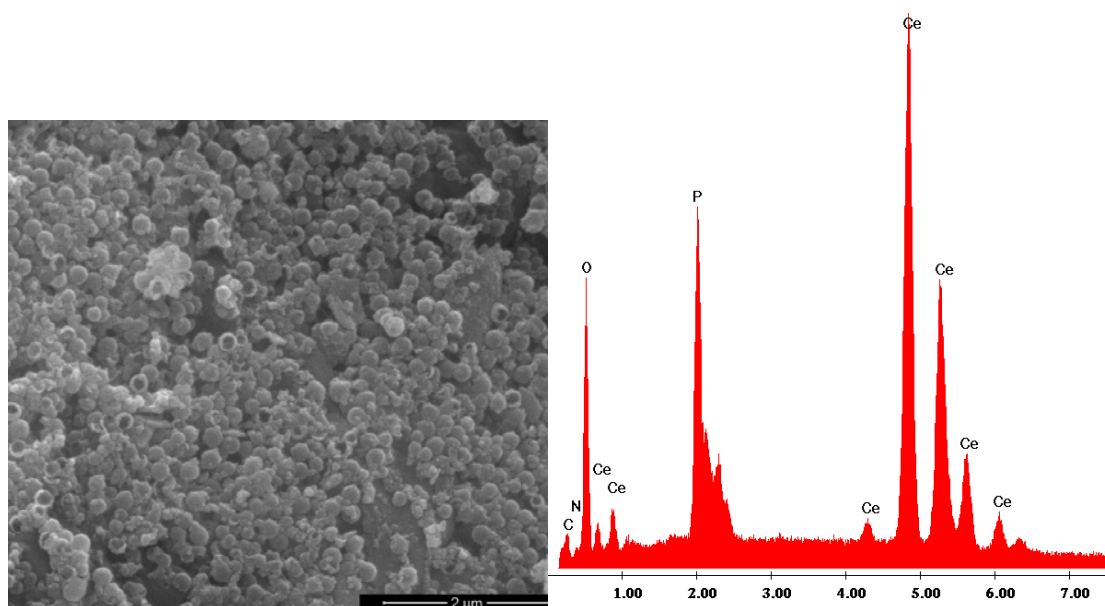
Με χρήση των παραπάνω διαλυμάτων και μέσω εμβύθισης (dip-coating) εφαρμόστηκαν 6 αλληλάλληλα στρώματα σε υποστρώματα του κράματος μαγνησίου ZK30 που είχε προηγουμένως καθαριστεί, με σκοπό τη δημιουργία 5 διαφορετικών συστημάτων για την μελέτη της επίδρασης των διαφόρων προσθέτων στην απόδοση της αντιδιαβρωτικής προστασίας της επικάλυψης. Το πληρέστερο σύστημα προς μελέτη περιλαμβάνει όλα τα είδη των δομών που συντέθηκαν και απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 83. Σχηματική αναπαράσταση της υβριδικής ανόργανης-οργανικής επικάλυψης με ενσωματωμένα νανοδοχεία πληρωμένα με αναστολέα διάβρωσης, παγίδες χλωριόντων και παγίδες μορίων νερού.

7.3 Πλήρωση των νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου με τον αναστολέα διάβρωσης

Για την πλήρωση των νανοδοχείων με αναστολέα διάβρωσης, αυτά εμβαπτίστηκαν σε κορεσμένο υδατικό διάλυμα φωσφορικού αμμωνίου και αφέθηκαν υπό ανάδευση για 12 ώρες. Ο αναστολέας είναι δυνατό μέσω διάχυσης να ενσωματωθεί στο πορώδες κέλυφος των νανοδοχείων. Στη συνέχεια το δείγμα φυγοκεντρείται και αφήνεται να στεγνώσει στον αέρα. Δίνονται οι φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης καθώς και η στοιχειακή ανάλυση μετά την πλήρωση των νανοδοχείων, όπου γίνεται φανερή η παρουσία φωσφόρου, ένδειξη για την επιτυχή πλήρωση των νανοδοχείων.



Στοιχείο	% κ.β. περιεκτικότητα
C	6.45
N	2.27
O	16.70
P	8.49
Ce	49.20
Mo	16.89
Σύνολο	100

Εικόνα 84. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και στοιχειακή ανάλυση των νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου-μολυβδαινίου μετά την ενσωμάτωση του αναστολέα διάβρωσης, διβασικό φωσφορικό αμμώνιο $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

7.4 Διεργασία dip-coating

Μετά από πειραματικές δοκιμές καθορίστηκαν οι παράμετροι της εφαρμογής της επίστρωσης. Κάθε υπόστρωμα έμενε στο εκάστοτε διάλυμα για ένα λεπτό. Αφηνόταν στον αέρα για ένα λεπτό, για μερική εξάτμιση του διαλύτη και εμβαπτιζόταν ξανά. Η ταχύτητα εμβάπτισης και αφαίρεσης από το διάλυμα ήταν σταθερή στα 15,9 cm/min. Η διαδικασία για κάθε υπόστρωμα επαναλήφθηκε 6 φορές. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας για κάθε ένα από αυτά, τοποθετούνταν σε φούρνο προς ξήρανση στους 96° C για 4 ημέρες.

Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκαν 5 διαφορετικά συστήματα προς μελέτη:

1°: HybridCoat

2°: HybridCoat- Cl_traps - H₂O_traps

3°: HybridCoat _inh

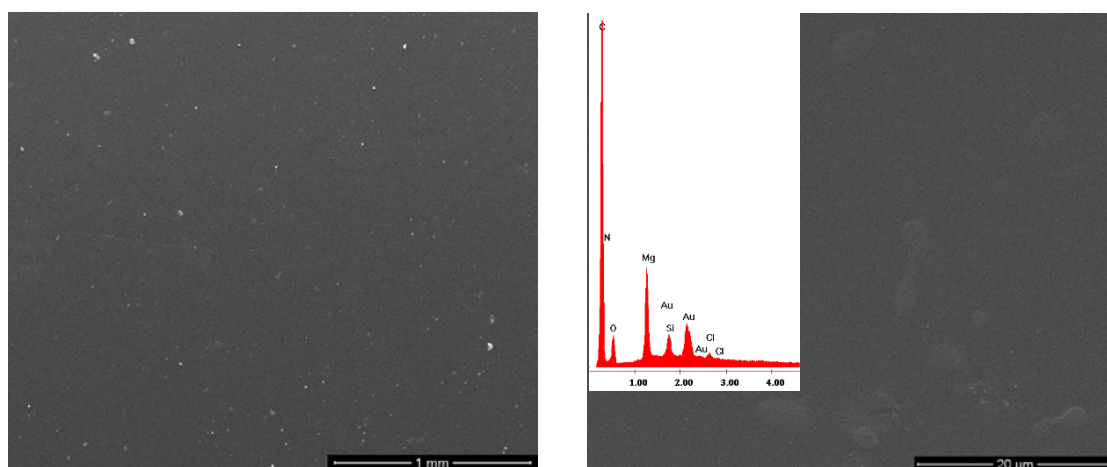
4°: HybridCoat_nc - Cl_traps - H₂O_traps

5°: HybridCoat_nc_inh - Cl_traps - H₂O_traps

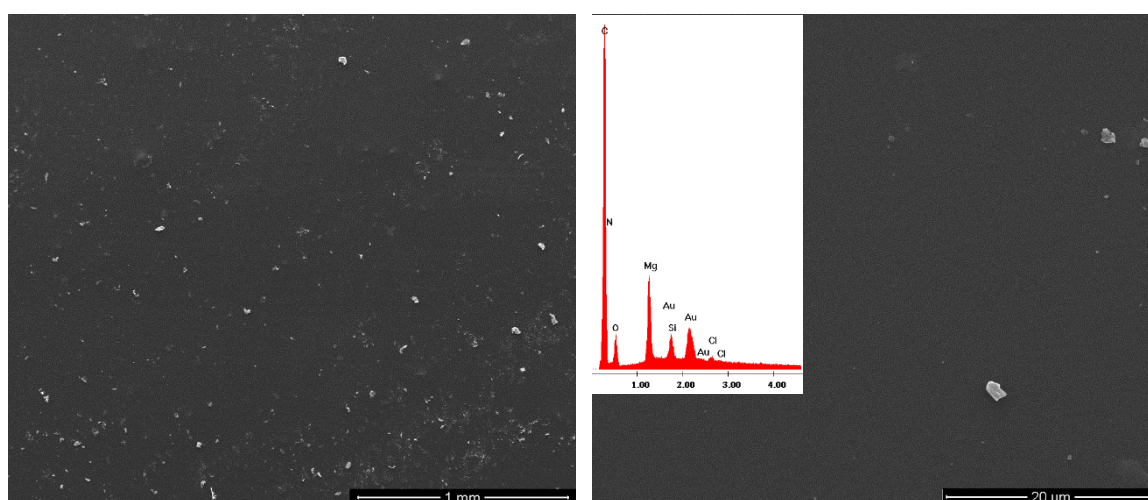
7.5 Χαρακτηρισμός της επικάλυψης

7.5.1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

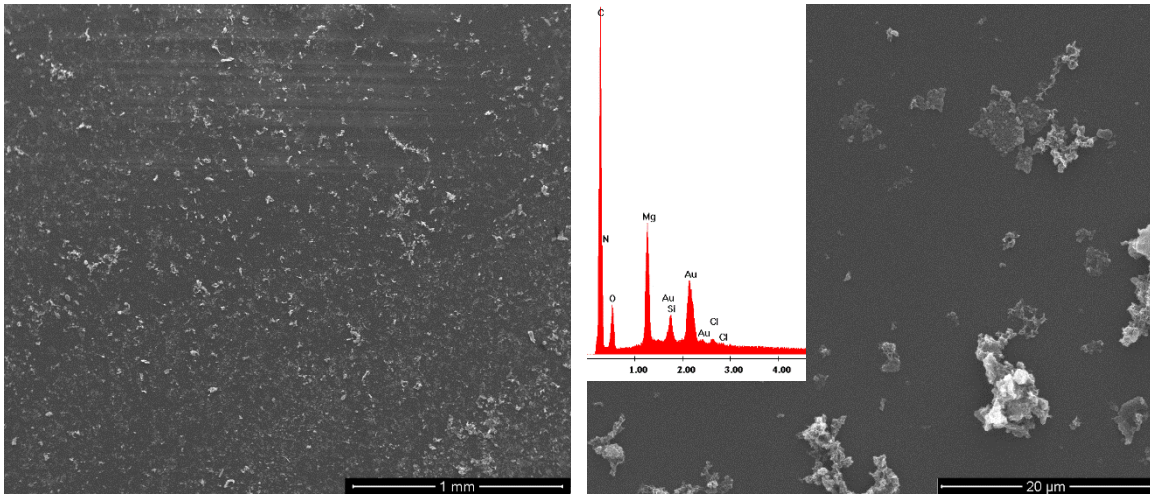
Οι μορφολογίες των επιφανειών των επιστρώσεων απεικονίζονται στις εικόνες 85-90. Παρατηρείται ότι όλες οι επιστρώσεις δεν παρουσιάζουν μακροσκοπικές ατέλειες όπως κηλίδες, κοιλότητες, βελονοειδής τρύπες. Επιπλέον, δεν παρουσιάζονται ακάλυπτες περιοχές στις επιφάνειες και δεν εμφανίζονται ρωγμές. Όλες οι επιστρώσεις παρουσιάζουν συσσωματώματα στην επιφάνειά τους, γεγονός που οφείλεται στη συνάθροιση των πρόσθετων σωματιδίων (παγίδες χλωρίου, νερού) στην επιφάνεια κατά τη διαδικασία της εμβάπτισης. Από τη στοιχειακή ανάλυση επιβεβαιώνεται ότι οι επιστρώσεις αποτελούνται από C, O, Si και N και Ce στην περίπτωση των επιστρώσεων που έχουν ενσωματωμένα νανοδοχεία.



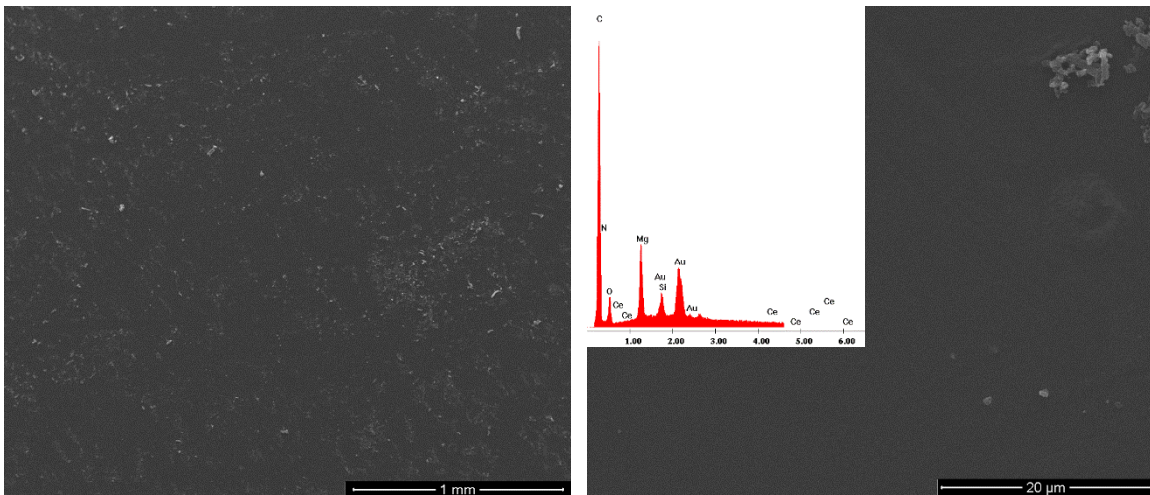
Εικόνα 85. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της υβριδικής επικάλυψης χωρίς πρόσθετα (*HybridCoat*).



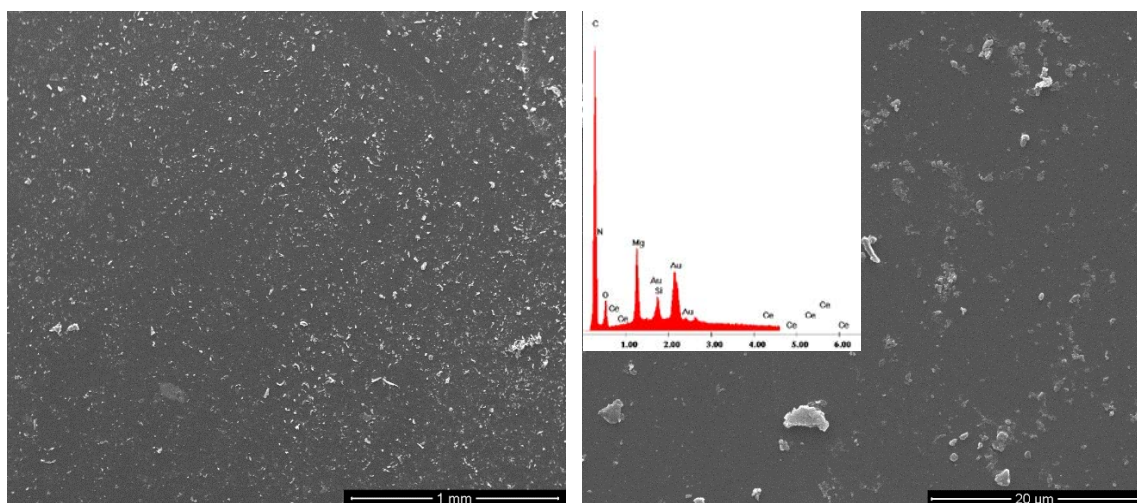
Εικόνα 86. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της υβριδικής επικάλυψης με ενσωματωμένες παγίδες ιόντων χλωρίου και μορίων νερού. (*HybridCoat-Cl_traps-H₂O_traps*).



Εικόνα 87. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της υβριδικής επικάλυψης με προσθήκη αναστολέα διάβρωσης και ενσωματωμένες παγίδες ιόντων χλωρίου και μορίων νερού (HybridCoat-inh-Cl_traps-H2O_traps).

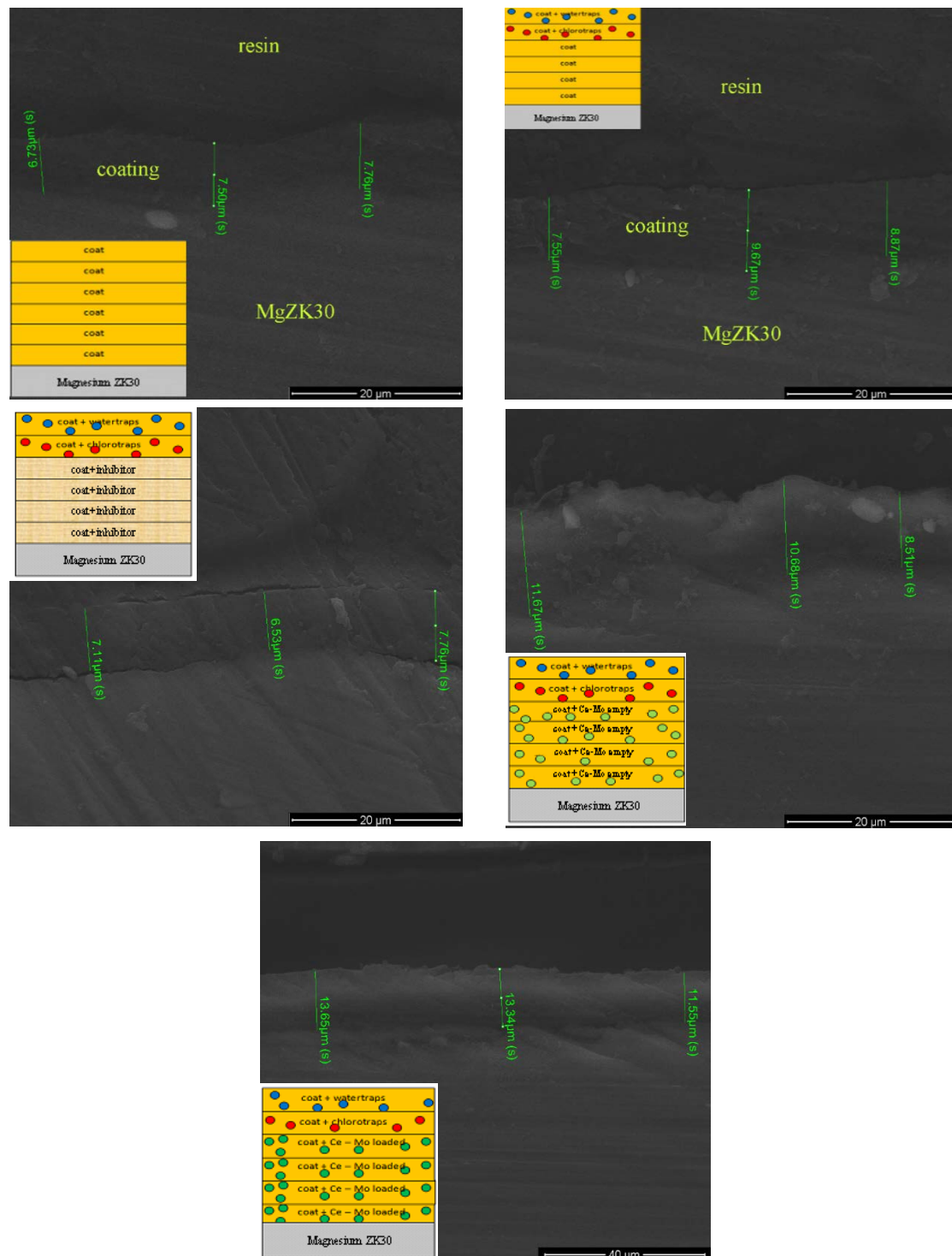


Εικόνα 88. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της υβριδικής επικάλυψης με ενσωματωμένα νανοδοχεία και παγίδες ιόντων χλωρίου και μορίων νερού (HybridCoat-nc-Cl_traps-H2O_traps).



Εικόνα 89. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της υβριδικής επικάλυψης με ενσωματωμένα νανοδοχεία πληρωμένα με αναστολέα διάβρωσης και παγίδες ιόντων χλωρίου και μορίων νερού (HybridCoat-nc_inh-Cl_traps-H2O_traps).

Κάθε ένα από τα δείγματα μελετήθηκαν σε τομή για τη μέτρηση του πάχους της τελικής επικάλυψης.

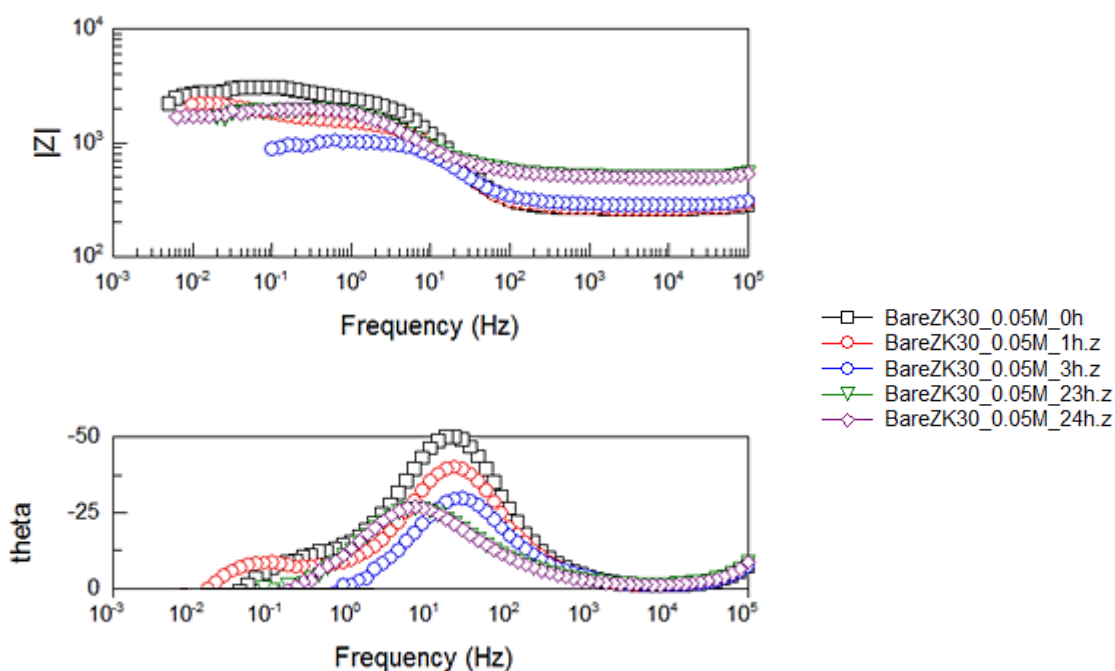


Εικόνα 90. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του επικαλυμμένου κράματος μαγνησίου ZK30 σε τομή και μέτρηση του πάχους της επικάλυψης: HybridCoat, HybridCoat- Cl_traps - H₂O_traps, HybridCoat_inh, HybridCoat_nc - Cl_traps - H₂O_traps, HybridCoat_nc_inh - Cl_traps - H₂O_traps

7.6 Αποτίμηση απόδοσης της αντιδιαβρωτικής προστασίας για την υβριδική επικάλυψη

Όλα τα δοκίμια μελετήθηκαν μέσω της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης με σκοπό να αξιολογηθεί η επίδραση των νανοδοχείων και παγίδων στις ιδιότητες φραγμού της επικάλυψης. Επιφάνεια ίση με 2cm^2 των δειγμάτων εκτέθηκε σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl συγκέντρωσης 0,05M για χρόνο έως και 6 ημέρες. Χρησιμοποιήθηκε σύστημα τριών ηλεκτροδίων. Ηλεκτρόδιο καλομέλανα ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, φύλλο πλατίνας ως ηλεκτρόδιο καταμέτρησης και ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε το εκάστοτε δοκίμιο. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εσωτερικό φαρανταϊκού κελιού για την αποφυγή ενδεχόμενων ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών. Μετρήθηκαν το λιγότερο 2 δείγματα κάθε φορά για κάθε μία από τις εποστρώσεις ώστε να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

Είναι απαραίτητο να τονισθεί ότι οι προς μελέτη επικαλύψεις αποτελούν μόνο προκατεργασίες του μετάλλου και όχι τελικές επικαλύψεις. Ο κύριος λόγος της προκατεργασίας είναι να καταστέλλει τη δραστηριότητα του μετάλλου και να εξασφαλίζει καλή συνάφεια και πρόσφυση με το τελευταίο στρώμα.

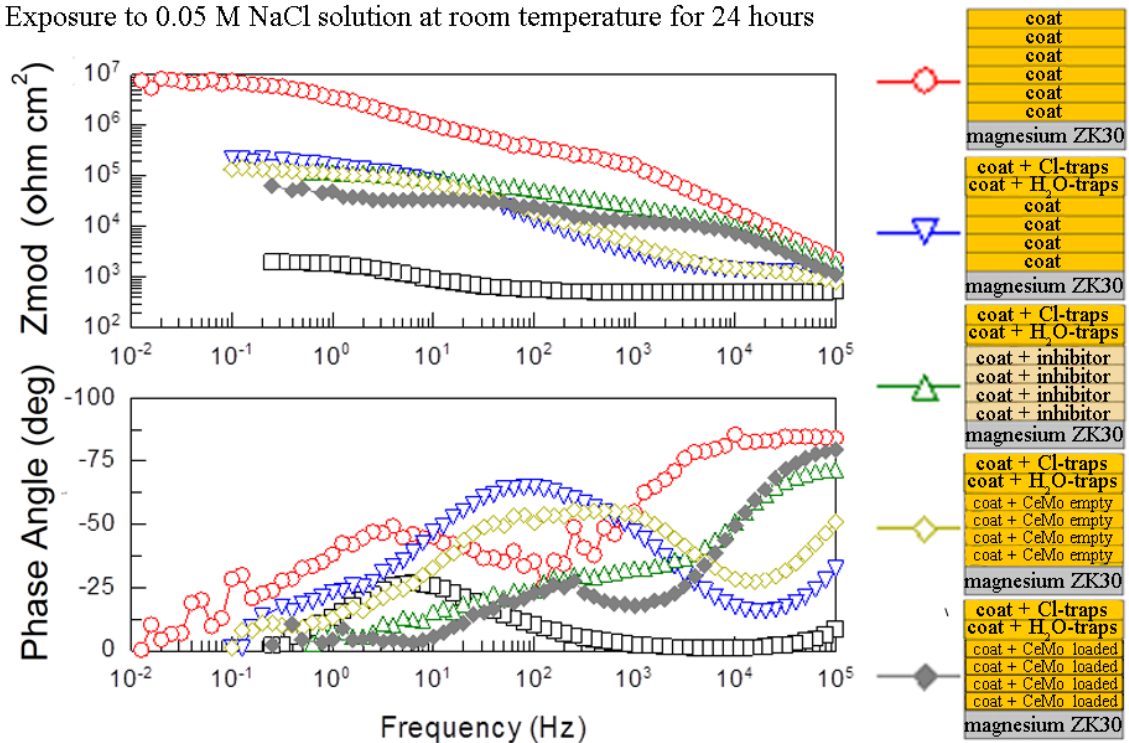


Εικόνα 91. Γραφήματα Bode για το «γυμνό» κράμα μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl συγκέντρωσης 0.05M για χρόνο ίσο με 0, 1, 3, 23 και 24 ώρες.

Παρατηρείται μία μικρή αύξηση της απόλυτης τιμής της σύνθετης αντίστασης του κράματος συγκρίνοντας τις περιπτώσεις έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον για 3 και 24 ώρες, κάτι που πιθανόν να οφείλεται στην προστασία που προσφέρει το σχηματιζόμενο οξείδιο στην επιφάνεια του υποστρώματος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το αρχικό φιλμ που σχηματίζεται ακόμα και κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες είναι το οξείδιο του μαγνησίου MgO . Με την πάροδο του

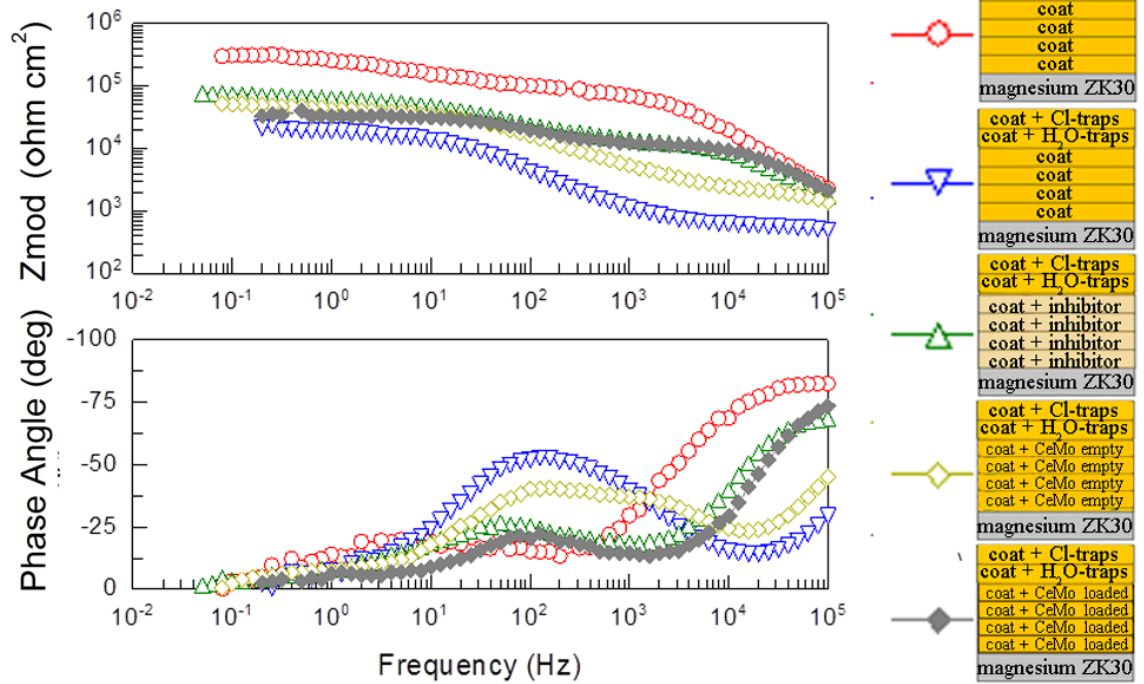
χρόνου, σε ένα υδατικό διάλυμα το στρώμα αυτό αντιδρά με μόρια νερού αυξάνεται σε πάχος και το εξωτερικό του τμήμα που βρίσκεται σε επαφή με το διάλυμα, μετασχηματίζεται στο αντίστοιχο υδροξείδιο του μετάλλου, $Mg(OH)_2$. Η μέτρηση του pH του διαλύματος στην περίπτωση της έκθεσης του δείγματος για 24 ώρες, έδωσε τιμή 9.12. Στην τιμή αυτή είναι πλέον σταθερό και αδιάλυτο το υδροξείδιο του μαγνησίου καταστέλλοντας την βλαπτική επίθεση των διαβρωτικών χημικών ειδών του διαλύματος [9-11].

Exposure to 0.05 M NaCl solution at room temperature for 24 hours



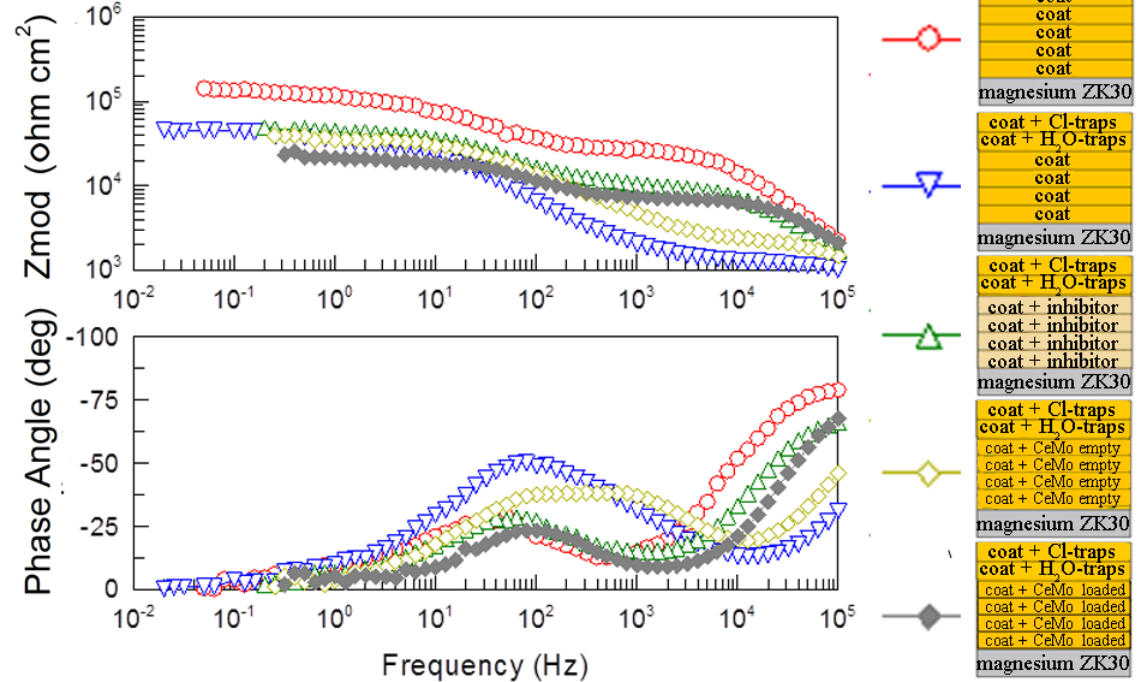
Εικόνα 92. Γραφήματα Bode για το «γυμνό» κράμα μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl συγκέντρωσης 0.05M για 24 ώρες.

Exposure to 0.05 M NaCl solution at room temperature for 96 hours (4 days)

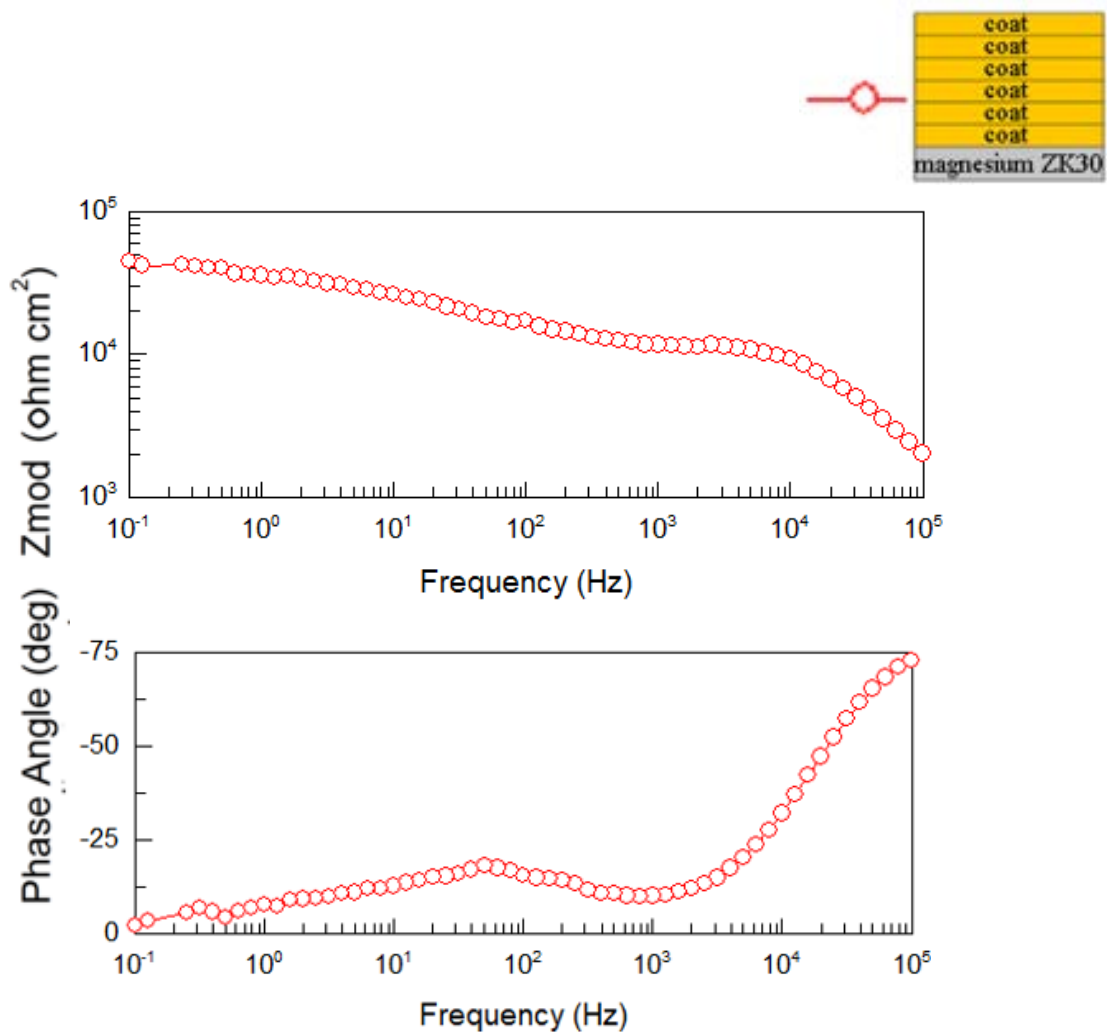


Εικόνα 93. Γραφήματα Bode για το «γυμνό» κράμα μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl συγκέντρωσης 0.05M για 96 ώρες.

Exposure to 0.05 M NaCl solution at room temperature for 144 hours (6 days)



Εικόνα 94. Γραφήματα Bode για το επικαλυμμένο κράμα μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl συγκέντρωσης 0.05M για 144 ώρες.

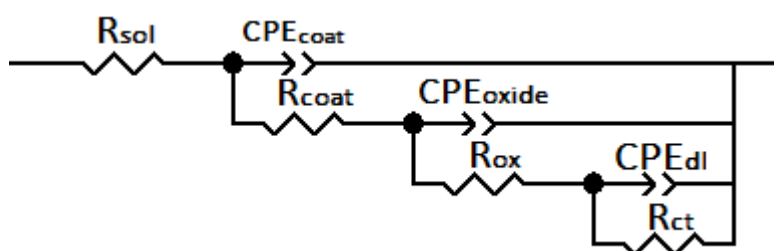


Εικόνα 95. Γραφήματα Bode για το επικαλυμμένο κράμα μαγνησίου ZK30 μετά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl συγκέντρωσης 0.05M για 288 ώρες.

Στις εικόνες 92-94 τα διαγράμματα Bode που προέκυψαν από τις μετρήσεις EIS των επιστρώσεων για 24, 96 και 144 ώρες αντίστοιχα. Επίσης εμφανίζεται και το διάγραμμα του μη επικαλυμμένου υποστρώματος για λόγους σύγκρισης. Όλες οι επιστρώσεις παρουσιάζουν αντιδιαβρωτική προστασία για το κράμα μαγνησίου ZK30, όπως φαίνεται από τις απόλυτες τιμές της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης. Επιπλέον, η υβριδική επίστρωση χωρίς πρόσθετα εμφανίζει την καλύτερη προστασία όπως φαίνεται από τις τιμές της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης στις χαμηλές συχνότητες. Καθώς αυξάνει ο χρόνος έκθεσης των δειγμάτων στο διαβρωτικό περιβάλλον, οι τιμές της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης ελαττώνονται, παρόλα αυτά εξακολουθούν να είναι υψηλές σε σχέση με το μη επικαλυμμένο υπόστρωμα (εικόνα 91). Στα διαγράμματα φάσεων συναρτήσεως της συχνότητας παρατηρείται μία χρονική σταθερά στις υψηλές συχνότητες που οφείλεται στις ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης, μία χρονική σταθερά στις μεσαίες συχνότητες που αντιστοιχεί στις διαδικασίες που διενεργούνται στη διεπιφάνεια μετάλλου-επίστρωσης, όπως είναι η δημιουργία οξειδίων μετάλλου, η δημιουργία συμπλόκων μεταξύ αναστολέα και μετάλλου, η δημιουργία υμενίων μεταξύ ιόντων προερχόμενων από τα νανοδοχεία και ένας τρίτος χρόνος

χαλάρωσης στις χαμηλές συχνότητες που αποδίδεται στις διαβρωτικές διεργασίες στην επιφάνεια του μετάλλου. Η εικόνα 95 παρουσιάζει τα διαγράμματα Bode για την υβριδική επικάλυψη χωρίς πρόσθετα μετά την έκθεση σε περιβάλλον NaCl για 288 ώρες. Η μορφή του διαγράμματος είναι παρόμοια με αυτή των προηγούμενων και εμφανίζει τρεις χρονικές σταθερές, γίνεται όμως αντιληπτή η πτώση της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης του συστήματος σε σύγκριση με αυτή που καταγράφηκε στις 144 ώρες έκθεσης.

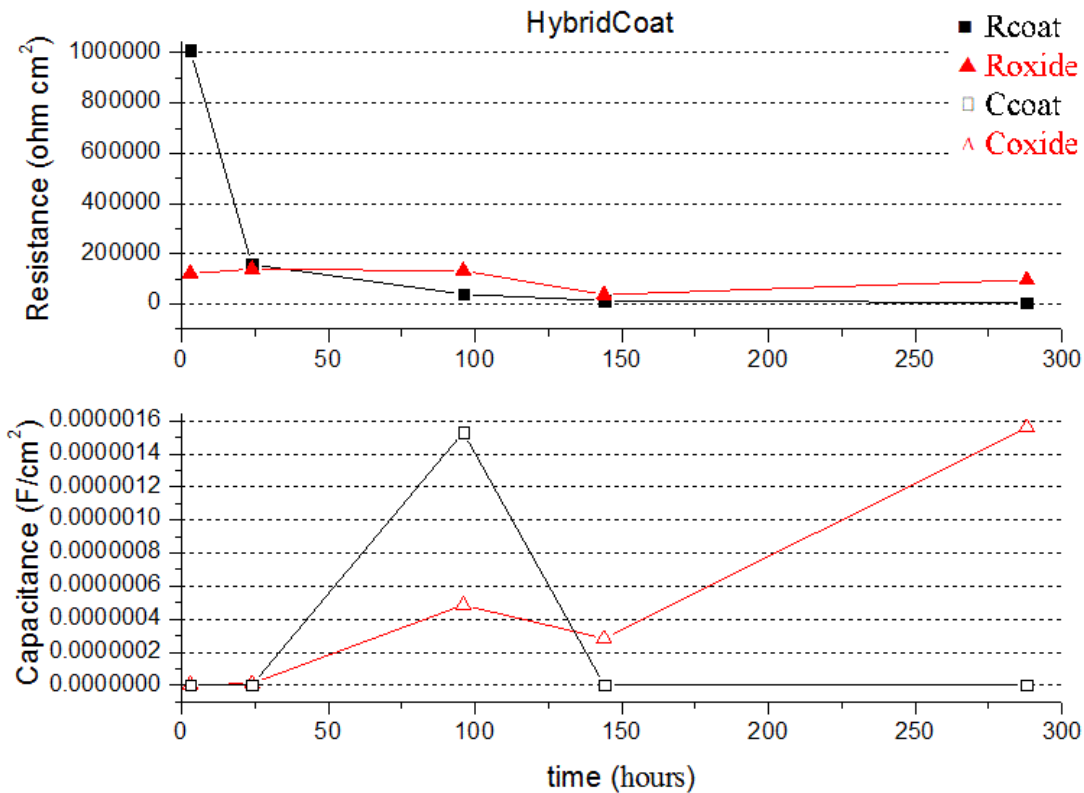
Τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα προσομοιώθηκαν μέσω του παρακάτω ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος και ακολούθησε η ποσοτικοποίηση των παραμέτρων του με σκοπό την αξιολόγηση της απόδοσης της υβριδικής επίστρωσης χωρίς πρόσθετα που παρουσίασε ποιοτικά τα βέλτιστα αποτελέσματα.



Εικόνα 96. Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα για των υπολογισμό των παραμέτρων.

Time hours	CPE_{coat-T} $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	CPE_{coat-P}	R_{coat} $Ohm\ cm^2$	C_{coat} $F\ cm^{-2}$
3	2.41×10^{-9}	0.95874	10.08×10^5	1.86×10^{-9}
24	2.52×10^{-9}	0.95692	1.57×10^5	1.77×10^{-9}
96	3.09×10^{-10}	0.94157	0.39×10^5	1.53×10^{-10}
144	3.61×10^{-9}	0.93148	0.13×10^5	1.73×10^{-9}
288	3.93×10^{-9}	0.93055	0.06×10^5	1.77×10^{-9}
Time hours	$CPE_{oxide-T}$ $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	$CPE_{oxide-P}$	R_{oxide} $Ohm\ cm^2$	C_{oxide} $F\ cm^{-2}$
3	2.86×10^{-8}	0.70852	120.89×10^5	2,78E-09
24	1.06×10^{-8}	0.99999	1.39×10^5	1,06E-08
96	1.62×10^{-6}	0.56138	1.32×10^5	4,85E-07
144	6.90×10^{-7}	0.8038	0.37×10^5	2,82E-07
288	2.70×10^{-6}	0.71013	0.96×10^5	1,56E-06
Time hours	CPE_{dl-T} $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	CPE_{dl-P}	R_{ct} $Ohm\ cm^2$	C_{dl} $F\ cm^{-2}$
3	-	-	-	-
24	1.15×10^{-7}	0.68421	3.85×10^6	-
96	-	-	-	-
144	1.61×10^{-5}	0.71496	0.18×10^5	-
288	4.10×10^{-5}	0.64176	0.70×10^5	-

Πίνακας 20. Ποσοτικοποίηση παραμέτρων του ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος

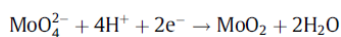


Εικόνα 97. Διάγραμμα εξέλιξης των αντιστάσεων και των χωρητικότητων της επικάλυψης και του οξειδίου R_{coat}, C_{coat}, R_{oxide}, C_{oxide}.

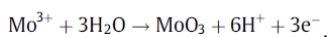
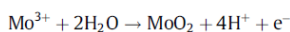
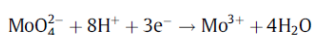
Από την εικόνα 97 γίνεται αντιληπτή η απότομη πτώση της αντίστασης της επικάλυψης στο πρώτο 24ωρο έκθεσης στο διάλυμα NaCl, με σχετική σταθεροποίηση μέχρι το πέρας των 288 ωρών. Η χωρητικότητα της επίστρωσης εμφανίζει μία αύξηση στις 96 ώρες και στη συνέχεια σταθεροποιείται. Αντίθετα οι τιμές αντίστασης του οξειδίου-συμπλόκων εμφανίζουν σταθερότητα καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων και η χωρητικότητα του οξειδίου-συμπλόκων συνεχώς αυξάνεται.

Η μείωση της αντίστασης της επίστρωσης σχετίζεται με τη διάχυση του ηλεκτρολύτη από τους πόρους, πιθανές ρωγμές και περιοχές χαμηλής πυκνότητας. Οι συνεχής αύξηση της αντίστασης στις μεσαίες συχνότητες που οφείλεται στα σχηματιζόμενα οξείδια/υδροξείδια/σύμπλοκα πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση του πάχους των οξειδίων κατά την επαφή της διεπιφάνειας μετάλλου/επίστρωσης με τον ηλεκτρολύτη. Οι μετρήσεις pH για όλες τις ώρες μέτρησης κυμαίνονται σε τιμές 6-7. Σύμφωνα με αυτό και το διάγραμμα Pourbaix του συστήματος Mg-H₂O δεν είναι σταθερό το αντίστοιχο υδροξείδιο του μαγνησίου, αλλά το οξείδιο αυτού, το οποίο παρέχει μερική μόνο προστασία στο υπόστρωμα μαγνησίου.

Όσον αφορά στα νανοδοχεία οξειδίου δημητρίου μολυβδαινίου, αυτά μπορεί να συμμετέχουν στην αύξηση της απόλυτης τιμής της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης και της αντίστασης οξειδίων/συμπλόκων μέσω του εξής μηχανισμού [90]. Λαμβάνοντας υπόψη τις μετρούμενες τιμές pH οι οποίες δεν ξεπέρασαν την τιμή 6,5, σύμφωνα με το διάγραμμα Roubaix για το σύστημα Mo-H₂O, ανεξάρτητα από το δυναμικό της διάβρωσης, είναι δυνατός θερμοδυναμικά ο σχηματισμός του οξειδίου MoO₂ μέσω της αναγωγής των μολυβδαινικών ιόντων:

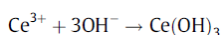


Ή μέσω της αναγωγής των μολυβδαινικών ιόντων σε τρισθενή, τετρασθενή ή πεντασθενή ιόντα μολυβδαινίου:

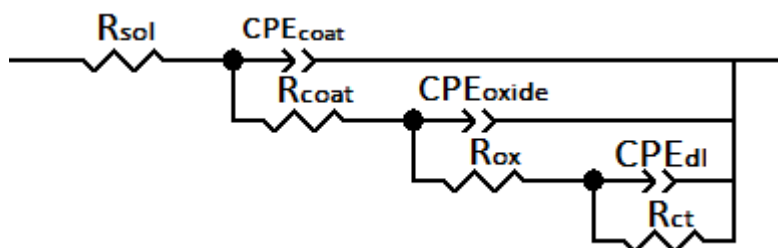


Το σχηματιζόμενο οξείδιο έχει χαμηλή διαλυτότητα και είναι πιθανό να λειτουργεί ως φράγμα στη διάχυση των βλαπτικών ιόντων του διαλύτη.

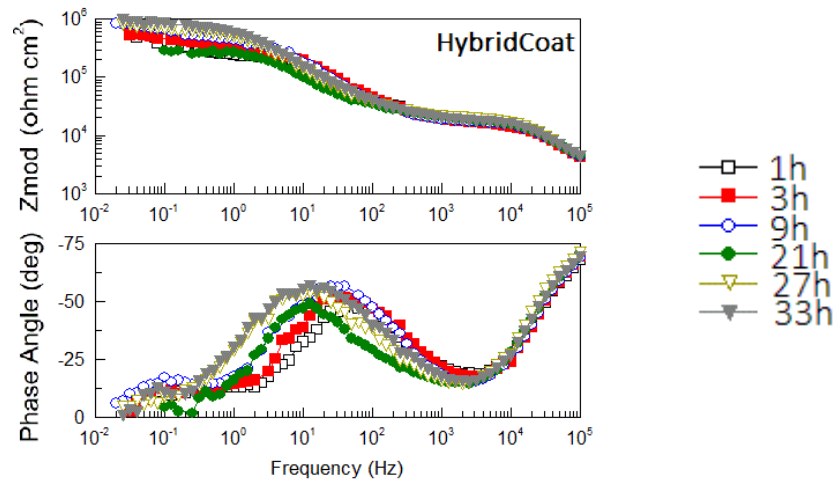
Η δράση των μολυβδαινικών ιόντων ενισχύεται και από τη δράση των ιόντων δημητρίου. Ο μηχανισμός αναστολής που βασίζεται σε αυτά σχετίζεται με το σχηματισμό ενός εξαιρετικά αδιάλυτου κατακρημνίσματος οξειδίου/υδροξειδίου. Τα παραγόμενα OH⁻ από τη συνολική αντίδραση διάβρωσης του μαγνησίου, καταναλώνονται από τα τρισθενή ιόντα δημητρίου με αποτέλεσμα το σχηματισμό υδροξειδίων:



Με σκοπό να διερευνηθεί η ενδεχόμενη αυτοϊαση των επιστρώσεων, τεχνητές ατέλειες σχηματίστηκαν σε κάθε ένα από τα δοκίμια μήκους περίπου 1mm. Ακολούθησε η έκθεση των δειγμάτων σε διαβρωτικό περιβάλλον NaCl 0.005 M. Η μικρή αυτή συγκέντρωση επιλέχθηκε ώστε να μειωθεί ο ρυθμός διάβρωσης του ηλεκτροχημικά πολύ ενεργού κράματος μαγνησίου.



Εικόνα 98. Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα για των υπολογισμό των παραμέτρων.

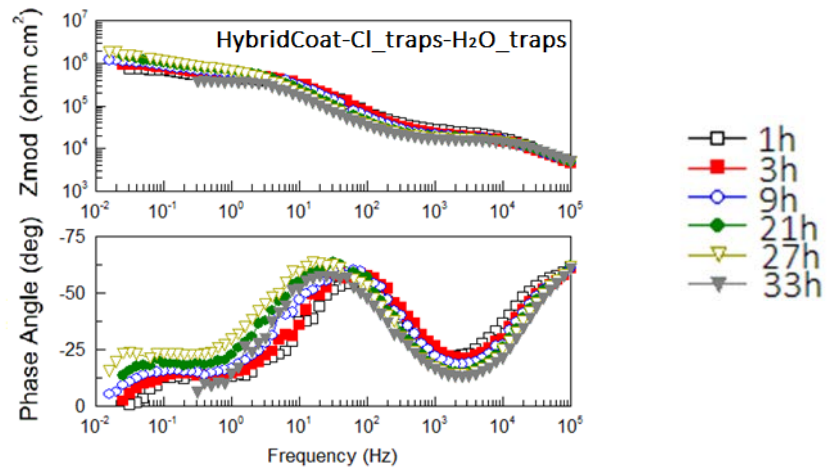


Time hours	CPE_{coat-T} $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	CPE_{coat-P}	R_{coat} $Ohm\ cm^2$	C_{coat} $F\ cm^{-2}$
1	2.08×10^{-9}	0.86392	0.178×10^5	4,17E-10
3	1.53×10^{-9}	0.88836	0.172×10^5	3,04E-11
9	1.24×10^{-10}	0.90799	0.173×10^5	3,30E-11
27	1.74×10^{-9}	0.88093	0.21×10^5	4,38E-10
33	1.51×10^{-9}	0.89297	0.19×10^5	4,30E-10

Time hours	$CPE_{oxide-T}$ $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	$CPE_{oxide-P}$	R_{oxide} $Ohm\ cm^2$	C_{oxide} $F\ cm^{-2}$
1	1.53×10^{-7}	0.79204	2.3×10^5	6,42E-08
3	1.51×10^{-7}	0.79851	3.4×10^5	7,16E-08
9	1.54×10^{-10}	0.82398	4.9×10^5	2,03E-11
27	2.98×10^{-7}	0.76656	7.2×10^5	1,87E-07
33	2.57×10^{-7}	0.76647	8.7×10^5	1,63E-07

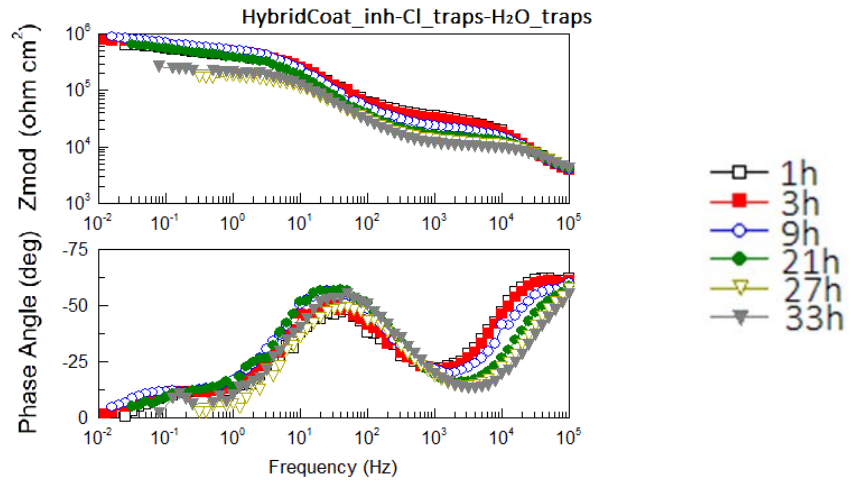
Time hours	CPE_{dl-T} $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	CPE_{dl-P}	R_{ct} $Ohm\ cm^2$	C_{dl} $F\ cm^{-2}$
1	7.09×10^{-6}	0.84644	1.97×10^5	7,54E-06
3	6.95×10^{-6}	0.99649	1.7×10^5	6,95E-06
9	5.89×10^{-6}	0.95752	3.3×10^5	6,07E-06
27	-	-	-	-
33	-	-	-	-

Πίνακας 21. Πίνακας παραμέτρων για HybridCoat.



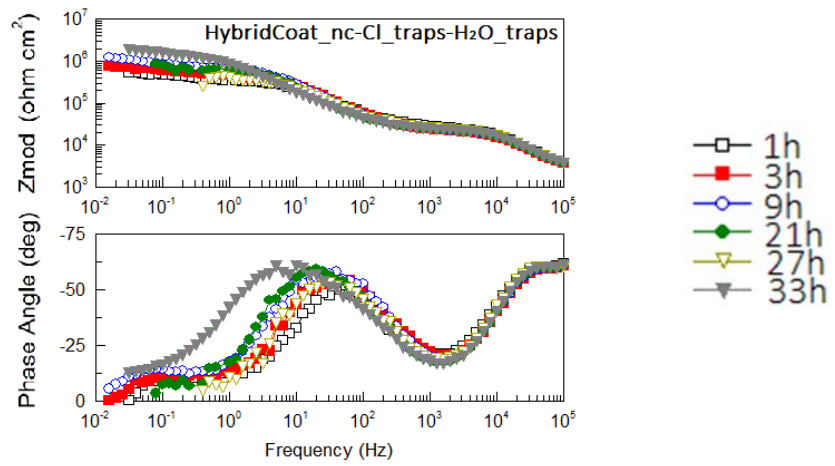
Time hours	CPE_{coat-T} $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	CPE_{coat-P}	R_{coat} $Ohm\ cm^2$	C_{coat} $F\ cm^{-2}$
1	$5,41 \times 10^{-9}$	0,79593	27138	$5,63E-10$
3	$5,56 \times 10^{-9}$	0,78985	21625	$5,04E-10$
9	$3,33 \times 10^{-9}$	0,82975	19695	$4,61E-10$
21	$2,69 \times 10^{-9}$	0,83999	18639	$4,08E-10$
27	$2,33 \times 10^{-9}$	0,85139	17010	$3,97E-10$
33	$2,3 \times 10^{-9}$	0,84857	15700	$3,71E-10$
Time hours	$CPE_{oxide-T}$ $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	$CPE_{oxide-P}$	R_{oxide} $Ohm\ cm^2$	C_{oxide} $F\ cm^{-2}$
1	$5,38 \times 10^{-8}$	0,87301	$4,1 \times 10^5$	$3,08E-08$
3	$5,1 \times 10^{-8}$	0,88204	$5,2 \times 10^5$	$3,14E-08$
9	$7,04 \times 10^{-8}$	0,86937	$5,97 \times 10^5$	$4,37E-08$
21	$9,27 \times 10^{-8}$	0,88005	$7,2 \times 10^5$	$6,41E-08$
27	$1,30 \times 10^{-7}$	0,8592	$7,6 \times 10^5$	$8,90E-08$
33	$1,53 \times 10^{-7}$	0,84857	$3,8 \times 10^5$	$9,23E-08$
Time hours	CPE_{dl-T} $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	CPE_{dl-P}	R_{ct} $Ohm\ cm^2$	C_{dl} $F\ cm^{-2}$
1	$2,89 \times 10^{-6}$	0,90212	$2,86 \times 10^5$	$2,83E-06$
3	$2,84 \times 10^{-6}$	0,84554	$4,2 \times 10^5$	$2,93E-06$
9	$3,085 \times 10^{-6}$	0,81923	$6,1 \times 10^5$	$3,55E-06$
21	$2,68 \times 10^{-6}$	0,76612	$1,014 \times 10^6$	$3,64E-06$
27	$2,19 \times 10^{-6}$	0,67302	$1,85 \times 10^6$	$4,32E-06$
33	-	-	-	-

Πίνακας 22. Πίνακας παραμέτρων για HybridCoat-Cl_traps-H₂O_traps



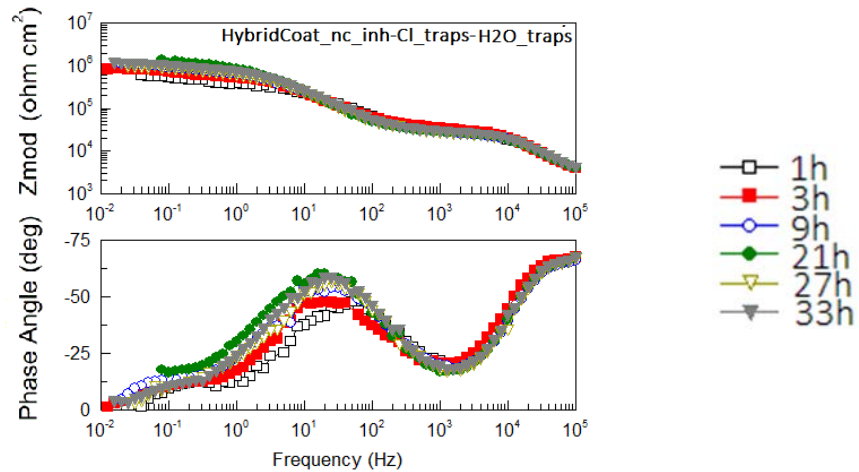
Time hours	CPE_{coat-T} $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	CPE_{coat-P}	R_{coat} $Ohm\ cm^2$	C_{coat} $F\ cm^{-2}$
1	$2,966 \times 10^{-9}$	0,86587	34998	$7,16E-10$
3	$3,2 \times 10^{-9}$	0,85964	31861	$7,14E-10$
9	$5,04 \times 10^{-9}$	0,8185	23428	$6,78E-10$
21	$3,58 \times 10^{-9}$	0,83451	15396	$5,12E-10$
27	$3,4 \times 10^{-9}$	0,82919	12713	$4,29E-10$
33	$2,73 \times 10^{-9}$	0,84339	10600	$3,92E-10$
Time hours	$CPE_{oxide-T}$ $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	$CPE_{oxide-P}$	R_{oxide} $Ohm\ cm^2$	C_{oxide} $F\ cm^{-2}$
1	$1,087 \times 10^{-7}$	0,81271	404060	$3,08E-08$
3	$1,05 \times 10^{-7}$	0,82025	506060	$3,14E-08$
9	$1,11 \times 10^{-7}$	0,83389	565740	$4,37E-08$
21	$1,4 \times 10^{-7}$	0,84433	422760	$6,41E-08$
27	$2,03 \times 10^{-7}$	0,82447	170230	$9,92E-08$
33	1.96×10^{-7}	0,82888	220250	$1,02E-07$
Time hours	CPE_{dl-T} $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	CPE_{dl-P}	R_{ct} $Ohm\ cm^2$	C_{dl} $F\ cm^{-2}$
1	$5,47 \times 10^{-6}$	0,96215	187740	$5,48E-06$
3	$6,47 \times 10^{-6}$	0,9259	248550	$6,72E-06$
9	$6,63 \times 10^{-6}$	0,86649	312550	$7,42E-06$
21	$5,56 \times 10^{-6}$	0,92418	194780	$5,60E-06$
27	-	-	-	-
33	-	-	-	-

Πίνακας 23. Πίνακας παραμέτρων για HybridCoat_inh-Cl_traps-H2O_traps



Time hours	CPE_{coat-T} $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	CPE_{coat-P}	R_{coat} $Ohm\ cm^2$	C_{coat} $F\ cm^{-2}$
1	$3,52 \times 10^{-9}$	0,85288	27566	$7,15E-10$
3	$3,24 \times 10^{-9}$	0,85964	23794	$6,90E-10$
9	$2,63 \times 10^{-9}$	0,87722	23284	$6,77E-10$
21	$2,59 \times 10^{-9}$	0,87864	23800	$6,79E-10$
27	$2,37 \times 10^{-9}$	0,88843	24664	$6,97E-10$
33	$2,18 \times 10^{-9}$	0,89367	22353	$6,69E-10$
Time hours	$CPE_{oxide-T}$ $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	$CPE_{oxide-P}$	R_{oxide} $Ohm\ cm^2$	C_{oxide} $F\ cm^{-2}$
1	$8,81 \times 10^{-8}$	0,85174	326030	$4,75E-08$
3	$8,36 \times 10^{-8}$	0,85543	458620	$4,82E-08$
9	$8,91 \times 10^{-8}$	0,85765	698850	$5,62E-08$
21	$1,15 \times 10^{-7}$	0,85076	695270	$7,38E-08$
27	$1,1 \times 10^{-7}$	0,84756	380120	$6,21E-08$
33	$2,27 \times 10^{-7}$	0,77093	1759400	$1,73E-07$
Time hours	CPE_{dl-T} $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	CPE_{dl-P}	R_{ct} $Ohm\ cm^2$	C_{dl} $F\ cm^{-2}$
1	$5,66 \times 10^{-6}$	0,92775	172330	$5,65E-06$
3	$5,68 \times 10^{-6}$	0,92504	239890	$5,82E-06$
9	$5,33 \times 10^{-6}$	0,9198	484430	$5,79E-06$
21	-	-	-	-
27	-	-	-	-
33	-	-	-	-

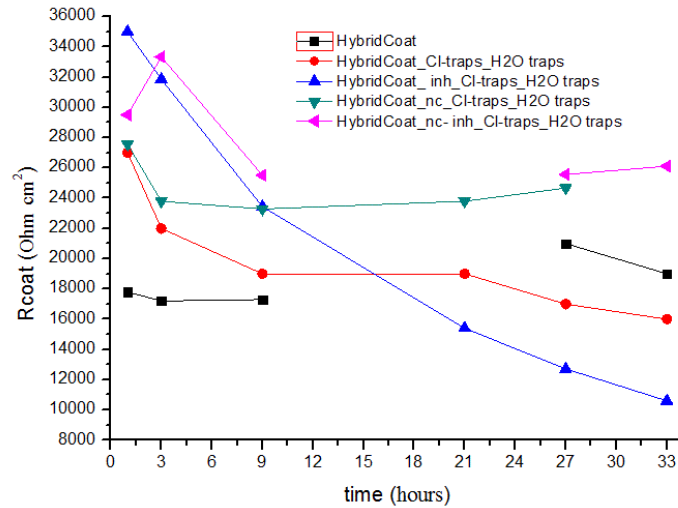
Πίνακας 24. Πίνακας παραμέτρων για HybridCoat_nc-Cl_traps-H2O_traps



Time hours	CPE_{coat-T} $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	CPE_{coat-P}	R_{coat} $Ohm\ cm^2$	C_{coat} $F\ cm^{-2}$
1	1.7×10^{-9}	0,90097	29506	5,73E-10
3	$1,82 \times 10^{-9}$	0,89619	33333	5,91E-10
9	$1,65 \times 10^{-9}$	0,90334	25509	5,61E-10
27	1.69×10^{-9}	0,9015	25569	5,64E-10
33	$1,69 \times 10^{-9}$	0,90127	26108	5,63E-10
Time hours	$CPE_{oxide-T}$ $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	$CPE_{oxide-P}$	R_{oxide} $Ohm\ cm^2$	C_{oxide} $F\ cm^{-2}$
1	$1,33 \times 10^{-7}$	0,78135	380910	5,77E-08
3	$1,53 \times 10^{-7}$	0,77707	596270	7,70E-08
9	$1,38 \times 10^{-7}$	0,80141	706280	7,75E-08
27	$1,19 \times 10^{-7}$	0,83776	605350	7,15E-08
33	$1,22 \times 10^{-7}$	0,82438	794940	7,42E-08
Time hours	CPE_{dl-T} $F\ cm^{-2}\ s^{-n}$	CPE_{dl-P}	R_{ct} $Ohm\ cm^2$	C_{dl} $F\ cm^{-2}$
1	$5,38 \times 10^{-6}$	1	164120	5,38E-06
3	$7,96 \times 10^{-6}$	1	212600	7,96E-06
9	$4,033 \times 10^{-6}$	0,81144	434560	4,59E-06
27	$2,33 \times 10^{-6}$	0,75543	308150	2,09E-06
33	$3,95 \times 10^{-6}$	0,78748	297430	4,13E-06

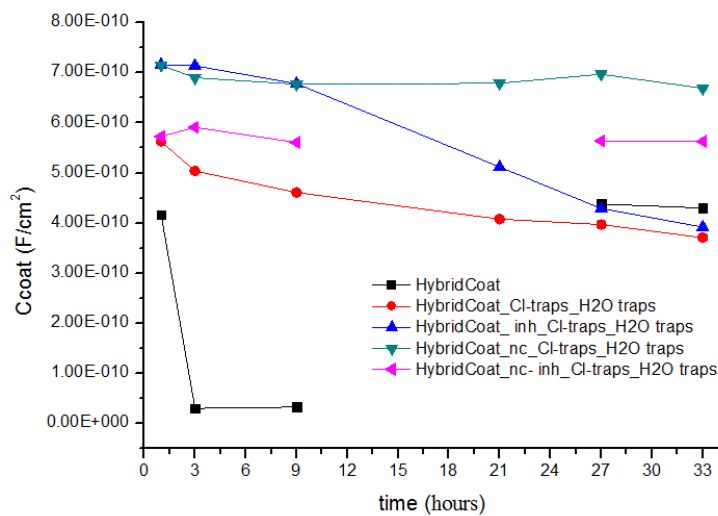
Πίνακας 25. Πίνακας παραμέτρων για HybridCoat_nc_inh-Cl_traps-H2O_traps

Οι εικόνες 15, 16, 17 και 18 απεικονίζουν τις εξελίξεις των αντιστάσεων επίστρωσης (R_{coat}), και των χωρητικότητων επίστρωσης (C_{coat}), των αντιστάσεων μεταφοράς φορτίου (R_{ct}) και των χωρητικότητων διπλής στιβάδας (C_{dl}), για όλες τις επιστρώσεις.



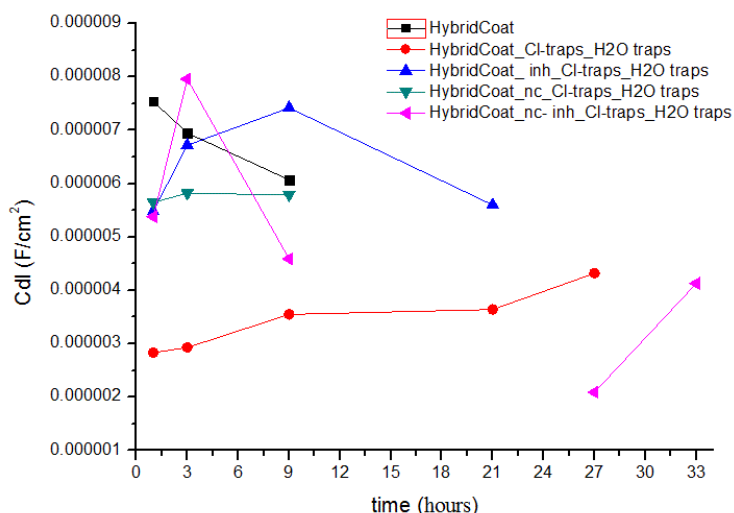
Εικόνα 99. Διάγραμμα εξέλιξης της αντίστασης των επιστρώσεων R_{coat}

Στην εικόνα 96, παρατηρείται ότι η υβριδική επίστρωση χωρίς πρόσθετα, εμφανίζει μικρές διακυμάνσεις της παραμέτρου R_{coat} , όπως και η επίστρωση που περιλαμβάνει τα άδεια και πληρωμένα νανοδοχεία. Επιπλέον, οι τιμές της R_{coat} των επιστρώσεων που περιέχουν παγίδες ιόντων χλωρίου και μορίων νερού όπως επίσης και η επίστρωση με τον αναστολέα διάβρωσης σε ελεύθερη μορφή εμφανίζουν ραγδαία επιδείνωση στην αποτελεσματικότητά τους και μείωση της αντίστασης στη διάβρωση, με πιο έντονο το φαινόμενο στη δεύτερη περίπτωση.

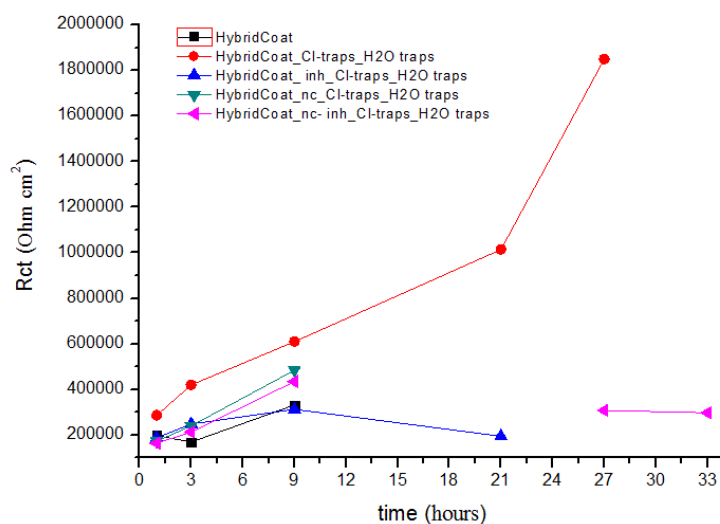


Εικόνα 100. Διάγραμμα εξέλιξης των χωρητικότητων των επιστρώσεων C_{coat}

Αντίστοιχα, η χωρητικότητα των διαφορετικών επιστρώσεων εμφανίζει μικρές διακυμάνσεις και σχετική σταθερότητα, με εξαίρεση την περίπτωση της υβριδικής επίστρωσης χωρίς πρόσθετα όπου παρουσιάζεται αύξηση της χωρητικότητάς της μετά από έκθεση για 27 και 33 ώρες σε διαβρωτικό περιβάλλον, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές για τις 1, 3 και 9 ώρες.



Εικόνα 101. Διάγραμμα εξέλιξης των χωρητικότητων της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας C_{dl}



Εικόνα 102. Διάγραμμα εξέλιξης των αντιστάσεων μεταφοράς φορτίου R_{ct} .

Από την εξέλιξη των τιμών της αντίστασης μεταφοράς φορτίου R_{ct} δίνονται ενδείξεις για την ενδεχόμενη μερική αυτοϊαση της επίστρωσης [38]. Η αντίσταση αυτή σχετίζεται με τον ρυθμό της διάβρωσης, δηλαδή στην ουσία το ρυθμό ροής των ηλεκτρονίων που απομακρύνονται από το μέταλλο.

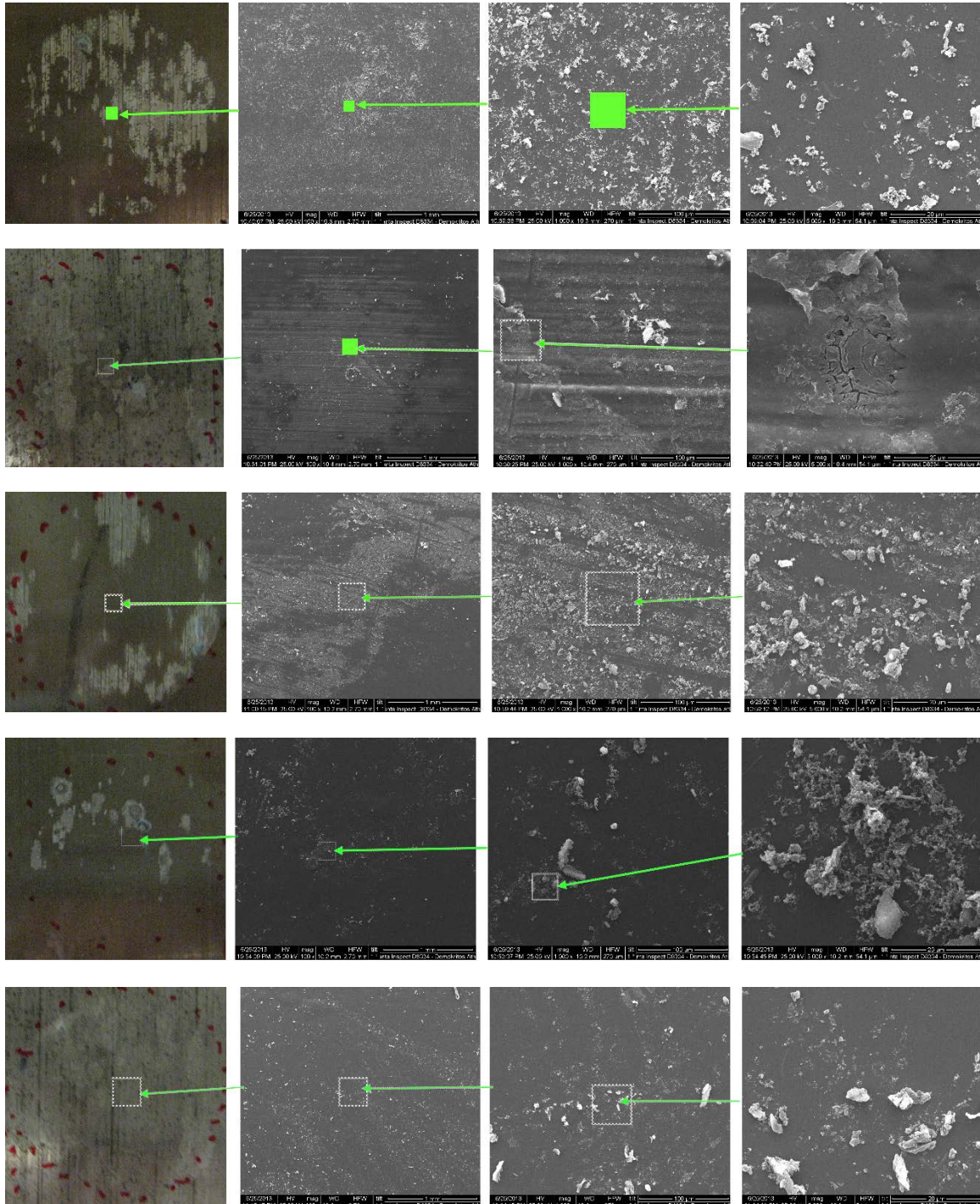
Μέχρι και τις 33 ώρες έκθεσης εμφανίζεται μεγάλη αύξηση της αντίστασης μεταφοράς φορτίου στην περίπτωση της υβριδικής επικάλυψης χωρίς πρόσθετα. Στην περίπτωση μας, η αύξηση της αντίστασης μεταφοράς φορτίου δεν οφείλεται σε μερική αυτοϊαση της ίδιας της επίστρωσης, αλλά στην αντίσταση που εμφανίζεται λόγω της ενίσχυσης των οξειδίων και συμπλόκων στην διεπιφάνεια μετάλλου-επικάλυψης. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση το σχηματισμό μεγαλύτερου πάχους οξειδίων και στο μετασχηματισμό τους από το λιγότερο σταθερό θερμοδυναμικά MgO σε $Mg(OH)_2$. Το δεύτερο είναι οξείδιο μεγαλύτερου μοριακού όγκου και είναι υπεύθυνο για την συμπύκνωση του φιλμ και την σφράγιση των πόρων, άρα και την αναστολή της

διάχυσης του διαλύτη στην επιφάνεια του μετάλλου. Με την υπόθεση αυτή, συμφωνούν και οι μετρήσεις pH του διαλύματος που έδωσαν τιμές υψηλότερες του 9, pH στο οποίο το υδροξείδιο του μαγνησίου είναι σταθερό και αδιάλυτο σύμφωνα και με το διάγραμμα Rourbaix [11, 84]. Αυτό δεν επαληθεύεται στις υπόλοιπες περιπτώσεις επιστρώσεων όπου οι μετρήσεις pH έδωσαν τιμές 6-7,5.

Μία ακόμα πιθανή εξήγηση για την αύξηση των τιμών αντίστασης μεταφοράς φορτίου καθώς αυξάνει ο χρόνος έκθεσης της επίστρωσης χωρίς πρόσθετα που φέρει τεχνητή ατέλεια στο διαβρωτικό περιβάλλον, είναι η ύπαρξη ομάδων πρωτοταγών αμινών από την ένωση παραφαινυλενο-διαμίνη και εποξειδικών ομάδων από την ένωση Araldyte 287 οι οποίες δεν είχαν αντιδράσει μεταξύ τους κατά τη δημιουργία της επίστρωσης λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων και οι οποίες ομάδες αντιδρούν τώρα κατά τη διάχυση του ηλεκτρολύτη.

7.7. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

7.7.1. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης



Εικόνα 103. Φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης α) HybridCoat, β) HybridCoat-Cl_traps-H₂O_traps γ) HybridCoat_inh-Cl_traps-H₂O_traps, δ) HybridCoat_nc-Cl_traps-H₂O_traps, ε) HybridCoat_nc_inh-Cl_traps-H₂O_traps.

Παρατηρείται από τις οπτικές εικόνες ότι όλες οι επιφάνειες έχουν επηρεαστεί από τη διαβρωτική διεργασία μετά από 6 ημέρες έκθεσης σε περιβάλλον NaCl 0.05M. Μακροσκοπικές ατέλειες όπως στίγματα εμφανίζονται σε όλες τις περιπτώσεις. Επίσης δεν παρατηρούνται ρωγματώσεις και κοιλότητες στα επικαλυμμένα δείγματα. Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φανερώνουν την ύπαρξη συσσωματωμάτων και έρχονται σε αντίθεση με τις αντίστοιχες εικόνες των επιστρώσεων πριν την έκθεσή τους σε διαβρωτικό περιβάλλον.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της ενσωμάτωσης νανοδοχείων ως φορείς αναστολέων διάβρωσης καθώς και παγίδων ιόντων χλωρίου και μορίων νερού στις αντιδιαβρωτικές προστασίες ιδιότητες υβριδικών οργανικών-ανόργανων επικαλύψεων. Ο στόχος ήταν η αξιολόγηση της επίδρασης των συντιθέμενων δομών στις ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης και η διερεύνηση ενδεχόμενης αυτοϊασης αυτής.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των νανοδοχείων οξειδίου δημητρίου μολυβδαινίου μπορεί να χωριστεί σε τρία βήματα. Αρχικά, στην παρασκευή αρνητικά φορτισμένων νανοσφαιρών πολυστυρενίου με πολυμερισμό αιωρήματος, οι οποίες αποτελούν τον πυρήνα για τη δημιουργία των τελικών σφαιρών. Ακολουθεί η επικάλυψη αυτών με το ανόργανο κέλυφος και τέλος η θερμική τους επεξεργασία (calcination) που καταλήγει στην απομάκρυνση του πυρήνα από τη δομή πυρήνα-κελύφους και στη δημιουργία των κενών ανόργανων νανοσφαιρών. Για τον χαρακτηρισμό των νανοδοχείων χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές SEM, EDS, FT-IR, XRD, TGA και DTA. Από τις φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου έγινε μία πρώτη εκτίμηση της δομής και των αρχικών νανοσφαιρών πολυστυρενίου και των τελικών νανοδοχείων διαμέτρου ~145nm. Η ανάλυση EDS επαλήθευσε τα βασικά συστατικά από τα οποία αποτελούνται οι σφαίρες, δημήτριο, μολυβδαίνιο και οξυγόνο. Με την κρυσταλλογραφία ακτίνων X ταυτοποιήθηκε η κρυσταλλική δομή των νανοδοχείων μετά την επεξεργασία τους στους 600° C. Η ανάλυση έδειξε ότι συνυπάρχουν δύο κρυσταλλικές δομές, αυτή του σεριανίτη (CeO_2) και του μολυβδαινικού δημητρίου ($\text{Ce}(\text{MoO}_4)_2$). Η θερμοβαρυσμική ανάλυση έδειξε ότι η θερμική επεξεργασία στους 500° C παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, απομακρύνει τους οργανικούς πυρήνες πολυστυρενίου. Η καμπύλη DTA των επικαλυμμένων σφαιρών φανερώνει τις εξώθερμες κορυφές που δημιουργούνται από τις κρυσταλλικές δομές κατά τη θέρμανση.

Το δεύτερο σύστημα που συντέθηκε, αφορά σφαίρες πυριτίας (SiO_2) που συντέθηκαν με τη μέθοδο Stober, οι οποίες με κατάλληλη τροποποίηση της επιφάνειάς τους αποδείχθηκε ότι δρουν ως παγίδες ιόντων χλωρίου. Μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης έγινε ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των σφαιρών και η στοιχειακή τους ανάλυση. Ακολούθησε μία πρώτη μελέτη της συμπεριφοράς του συστήματος σε περιβάλλον χλωριούχου νατρίου, μέσω της μεθόδου της δυναμικής σκέδασης φωτός και παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις ζ-δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου. Με κριτήριο το ζ-δυναμικό υπήρξε ένδειξη της επιτυχούς τροποποίησης των σφαιρών πυριτίας και βρέθηκε εν

συνεχία το ισοηλεκτρικό σημείο του συστήματος, τιμή pH κάτω από την οποία είναι δυνατή η επιτυχής δράση των παγίδων. Μέσω τιτλοδότησης με τη μέθοδο Volhard επιβεβαιώθηκε η μείωση της αρχικής συγκέντρωσης χλωριόντων σε πρότυπα διαλύματα χλωριούχου νατρίου κατά περίπου 18%.

Τέλος, συντέθηκαν οργανικές σφαίρες διασταυρωμένου πολυμεθακρυλικού οξέος μέσω του πολυμερισμού καταβύθισης μετά από απόσταξη που έχουν την ιδιότητα να προσροφούν νερό και να διογκώνονται, αφού τροποποιηθούν επιφανειακά με καυστικό νάτριο. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των παγίδων μορίων νερού ήταν οι: SEM, EDS, FT-IR. Οι φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης επιβεβαίωσαν τη σφαιρική δομή και καλή διασπορά του δείγματος και η στοιχειακή ανάλυση έδωσε τα κύρια συστατικά τους. Ακολούθησε μελέτη της δυνατότητας προσρόφησης νερού με τη μέθοδο δυναμικής σκέδασης φωτός, όπου μετρήθηκε η υδροδυναμική διάμετρος των σφαιρών σε οργανικό διαλύτη συναρτήσει της προστιθέμενης κάθε φορά ποσότητας νερού. Ήταν φανερό η αύξηση των τιμών αυτών, κάτι που μας επιτρέπει να ισχυριστούμε την αλληλεπίδραση του συστήματος με το νερό και άρα την αποτελεσματική δράση αυτών.

Ακολούθησε η μελέτη και αποτίμηση της δράσης επιλεγμένων οργανικών και ανόργανων χημικών αντιδραστηρίων ως αναστολείς διάβρωσης. Οι ουσίες επιλέχθηκαν μετά από βιβλιογραφική έρευνα και είναι οι εξής: Νιτρικός ψευδάργυρος $Zn(NO_3)_2$, Διβασικό φωσφορικό αμμώνιο $(NH_4)_2HPO_4$, Φθωριούχο ασβέστιο (CaF_2) , Φθωριούχο νάτριο (NaF) , 8-υδροξυκυκνολίνη (8-HQ), δωδέκυλο-βενζοϊκό-θειικό νάτριο (sodium dodecylbenzenesulfonate, SDBS). Η αποτίμηση της δράσης αυτών στο προς μελέτη κράμα μαγνησίου ZK30 έγινε μέσω των τεχνικών της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης χρησιμοποιώντας διαλύματα χλωριούχου νατρίου ως διαβρωτικό περιβάλλον. Το φωσφορικό αμμώνιο φάνηκε να καταστέλλει αποτελεσματικά κυρίως τις ανοδικές ημιαντιδράσεις μειώνοντας τις ανοδικές πυκνότητες ρεύματος και μετατοπίζοντας το δυναμικό διάβρωσης σε πιο ευγενείς τιμές, έδειξε ότι δρα ως ανοδικός αναστολέας. Το αποτέλεσμα αυτό ήρθε σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης όπου εμφανίστηκαν οι υψηλότερες απόλυτες τιμές της σύνθετης ηλεκτροχημικής αντίστασης σε σύγκριση με τους υπόλοιπους δυνητικούς αναστολείς διάβρωσης. Μέσω της φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων X, επιβεβαιώθηκε η παρουσία φωσφορικών ομάδων στην επιφάνεια του μετάλλου που προέρχονται από τον αναστολέα διάβρωσης, καθώς και των δεσμών Mg-O, Mg-OH και Mg-F, που υποδεικνύουν την παρουσία οξειδίων, υδροξειδίων και φωσφορικών υδροξειδίων του μαγνησίου.

Η σύνθεση των επιστρώσεων έγινε μέσω της διεργασίας sol-gel. Πρόκειται για μία υβριδική οργανική-ανόργανη επικάλυψη με βασικά συστατικά τον διγλυκοδιλαιθέρα της διφαινόλης Α (εποξειδική ρητίνη), το αμινοπροπυλτριαιθοξυ-σιλάνιο και τη παρα-φαινυλενο-διαμίνη. Στη συνέχεια προστέθηκαν κατάλληλες ποσότητες νανοδοχείων άδειων ή πληρωμένων με αναστολέα διάβρωσης, παγίδων ιόντων χλωρίου και παγίδων μορίων νερού. Η εφαρμογή της επίστρωσης έγινε μέσω dip-coating. Δημιουργήθηκαν 5 διαφορετικές επιστρώσεις: μία υβριδική επίστρωση χωρίς πρόσθετα, μία επίστρωση με προσθήκη αναστολέα διάβρωσης σε ελεύθερη μορφή και παγίδων ιόντων χλωρίου και μορίων νερού, μία επίστρωση με άδεια νανοδοχεία, παγίδες ιόντων χλωρίου και παγίδες μορίων νερού και τέλος, μία επίστρωση με πληρωμένα νανοδοχεία, παγίδες ιόντων χλωρίου και παγίδες μορίων νερού. Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση των διαφορετικών παραγόντων στην αντιδιαβρωτική προστασία που παρέχει η επίστρωση μέσω ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επίστρωση χωρίς πρόσθετα εμφανίζει τις βέλτιστες ιδιότητες αντιδιαβρωτικής προστασίας. Σε κάθε όμως περίπτωση όλες οι επιστρώσεις με πρόσθετα ή χωρίς εμφανίζουν σημαντική αντιδιαβρωτική προστασία. Η προσωμοίωση των πειραματικών τιμών με ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα και η ποσοτικοποίηση των παραμέτρων του για την υβριδική επίστρωση χωρίς πρόσθετα, έδειξαν μείωση της αντίστασης της επίστρωσης με την πάροδο του χρόνου και συνεχή αύξηση της αντίστασης των μεσαίων συχνοτήτων που συνδέεται με τα σχηματιζόμενα οξειδία στην διεπιφάνεια μετάλλου/επίστρωσης κατά τη διάχυση του ηλεκτρολύτη.

Τέλος, για την διερεύνηση της ενδεχόμενης αυτοϊασης των επιστρώσεων, έγινε η ίδια μελέτη μετά τη δημιουργία τεχνητής ατέλειας σε κάθε επίστρωση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επίστρωση χωρίς πρόσθετα εμφανίζει αυξανόμενες τιμές της αντίστασης μεταφοράς ρεύματος που αντιστοιχεί στο μειωμένο ρυθμό της διαβρωτικής διαδικασίας. Αυτό μπορεί να οφείλεται αφενός στις υψηλές τιμές αντίστασης των σχηματιζόμενων οξειδίων με την αύξηση του χρόνου έκθεσης σε περιβάλλον NaCl που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του πάχους τους και το μετασχηματισμό των οξειδίων στα πιο σταθερά και αδιάλυτα υδροξείδια του μαγνησίου, που πιθανόν να παρεμποδίζουν τη διάχυση του ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια του μετάλλου. Αφετέρου, πιθανολογείται ότι ομάδες πρωτοταγών αμινών και εποξειδικές ομάδες που δεν αντέδρασαν κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας της επικάλυψης, αντιδρούν με την επίδραση της έκθεσης της επίστρωσης στον ηλεκτρολύτη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Kainer, K.U., *Magnesium Alloys and Technologies*. 2006: John Wiley & Sons.
2. Davis, J.R., *Corrosion: Understanding the Basics*. 2000: ASM International®.
3. Roberge, P., *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. 2008.
4. Καραντώνης, Α., *Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας*, in *Ιοντικά Διαλύματα & Ηλεκτροχημική Κινητική*. 2010.
5. Ghali, E., *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys: Understanding, Performance, and Testing*, ed. R.W. Revie. 2010: John Wiley & Sons.
6. Cheng, Y.-l., et al., *Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009. **19**(3): p. 517-524.
7. Huan, Z.G., *In vitro degradation behavior and cytocompatibility of Mg-Zn-Zr alloys*. 2010. **21**: p. 2623–2635.
8. Song, G., *Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys*. Advanced Engineering Materials, 2005. **7**(7).
9. *UHLIG'S CORROSION HANDBOOK*. 3rd ed, ed. R.W. Revie. 2011: John Wiley & Sons, Inc.
10. Guangling Song, A.A. *Understanding Magnesium Corrosion*. Advanced Engineering Materials, 2003. **5**, DOI: 10.1002/adem.2003 10405.
11. Guang Ling Song, A.A., *Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys*. Advanced Engineering Materials, 1999. **1**(1).
12. Persaud-Sharma, D. and A. McGoron, *Biodegradable Magnesium Alloys: A Review of Material Development and Applications*. J Biomim Biomater Tissue Eng, 2012. **12**: p. 25-39.
13. G. Song, A.A., D. St John, X.Wu, J Nairn, *The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions*. Corrosion Science, 1997. **39**(10-11): p. 1981-2004.
14. G.S. Frankel, A.S., N. Birbilis, *Evolution of hydrogen at dissolving magnesium surfaces*. Corrosion Science, 2013. **70**: p. 104-111.
15. Jolanta Swiatowska, P.V., Kevin Ogle, *The anodic dissolution of Mg in NaCl and Na2SO4 electrolytes by atomic emission spectroelectrochemistry*. Corrosion Science, 2010. **52**: p. 2372–2378.
16. T.R. Thomaz, C.R.W., T. Pelegrini Jr., L.F.P. Dick, G. Knörnschild, *The negative difference effect of magnesium and of the AZ91 alloy in chloride and stannate-containing solutions*. Corrosion Science, 2010. **52**: p. 2235–2243.
17. L.J. Liu, M.S., *Corrosion of magnesium and its alloys*. Corrosion Science, 2009. **51**: p. 1733–1737.
18. F. El-Taib Heakal*, A.M.F., M.Z. Fatayerji *Influence of halides on the dissolution and passivation behavior of AZ91D magnesium alloy in aqueous solutions*. Electrochimica Acta, 2009. **54**, 1545–1557 DOI: 10.1016/j.electacta.2008.09.055.
19. Susanne Bender, J.G., Andrej Atrens *Corrosion of AZ91 in 1N NaCl and the Mechanism of Magnesium Corrosion*. Advanced Engineering Materials, 2008. **10**, DOI: 10.1002/adem.200800005.
20. G. SONG, A., ATRENS, D. STJOHN,*J. NAIRN, Y. LIT, *The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1N NaCl*. Corrosion Science, 1997. **39**(5): p. 855-875.
21. Zhiming Shi, J.X.J., Andrej Atrens, *Galvanostatic anodic polarisation curves and galvanic corrosion of high purity Mg in 3.5% NaCl saturated with Mg(OH)2*. Corrosion Science, 2012. **60**: p. 296–308.
22. Andrej Atrens, W.D., *The Negative Difference Effect and Unipositive Mg+*. Advanced Engineering Materials, 2007. **9**(4).
23. Montemor, M.F., et al., *Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors*. Electrochimica Acta, 2012. **60**: p. 31-40.

24. Murphy, E.B. and F. Wudl, *The world of smart healable materials*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(1-2): p. 223-251.
25. Zheludkevich, M.L., J. Tedim, and M.G.S. Ferreira, "Smart" coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. *Electrochimica Acta*, 2012. **82**: p. 314-323.
26. Brusciotti, F., et al., *Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy*. Corrosion Science, 2013. **67**: p. 82-90.
27. Hu, R.-G., et al., *Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings*. Progress in Organic Coatings, 2012. **73**(2-3): p. 129-141.
28. Qian, M., et al., *Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel*. Thin Solid Films, 2009. **517**(17): p. 5237-5242.
29. Andreeva, D. and D. Shchukin, *Smart self-repairing protective coatings*. Materials Today, 2008. **11**(10): p. 24-30.
30. Shchukin, D.G., *Container-based multifunctional self-healing polymer coatings*. Polymer Chemistry, 2013.
31. Selvakumar, N., K. Jeyasubramanian, and R. Sharmila, *Smart coating for corrosion protection by adopting nano particles*. Progress in Organic Coatings, 2012. **74**(3): p. 461-469.
32. Zheludkevich, M., et al., *Oxide nanoparticle reservoirs for storage and prolonged release of the corrosion inhibitors*. Electrochemistry Communications, 2005. **7**(8): p. 836-840.
33. Zheludkevich, M.L., et al., *Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3*. Electrochimica Acta, 2005. **51**(2): p. 208-217.
34. Kartsonakis, I.A., et al., *Hybrid organic-inorganic multilayer coatings including nanocontainers for corrosion protection of metal alloys*. Corrosion Science, 2012. **57**: p. 56-66.
35. Balaskas, A.C., et al., *Improvement of anti-corrosive properties of epoxy-coated AA 2024-T3 with TiO₂ nanocontainers loaded with 8-hydroxyquinoline*. Progress in Organic Coatings, 2012. **74**(3): p. 418-426.
36. Lamaka, S.V., et al., *Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability*. Progress in Organic Coatings, 2007. **58**(2-3): p. 127-135.
37. Kartsonakis, I.A., et al., *Incorporation of ceramic nanocontainers into epoxy coatings for the corrosion protection of hot dip galvanized steel*. Corrosion Science, 2012. **57**: p. 30-41.
38. Kartsonakis, I.A., et al., *Evaluation of corrosion resistance of magnesium alloy ZK10 coated with hybrid organic-inorganic film including containers*. Corrosion Science, 2012. **65**: p. 481-493.
39. Shchukin, D.G. and H. Möhwald, *Smart nanocontainers as depot media for feedback active coatings*. Chemical Communications, 2011. **47**(31): p. 8730.
40. Reusmann, G., *New epoxy-siloxane hybrid binder for high performance coatings*. Macromolecular Symposia, 2002. **187**: p. 235-241.
41. Nazir, T., et al., *Thermally and mechanically superior hybrid epoxy-silica polymer films via sol-gel method*. Progress in Organic Coatings, 2010. **69**(1): p. 100-106.
42. Bruins, P.F., *Epoxy Resin Technology*. 1968: Wiley & Sons, Limited, John.
43. ; Available from: <http://pslc.ws/macrog/eposyn.htm>.
44. Fuller, W.R., *Introduction to coating technology*. Federation Series on Coatings Technology. 1973, Philadelphia.
45. Wang, P. and D.W. Schaefer, *Why does silane enhance the protective properties of epoxy films?* Langmuir, 2008. **24**(23): p. 13496-501.
46. Ji, W.G., et al., *Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers*. Surface & Coatings Technology, 2007. **201**(8): p. 4789-4795.
47. Gelest, I., *Silanes and Silicones for Epoxy Resins*.
48. OTURAKLI, Ş., *CHARACTERIZATION AND CORROSION PERFORMANCE OF γ -GLYCIDOXYPROPYLTRIMETHOXYSILANE MODIFIED EPOXY POLYMER*. 2010, İzmir Institute of Technology.
49. Zanotto, F., et al., *Protection of the AZ31 magnesium alloy with cerium modified silane coatings*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **129**(1-2): p. 1-8.
50. Montemor, M.F. and M.G.S. Ferreira, *Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(27): p. 7486-7495.

51. Nilchi, A., et al., *Cerium (IV) molybdate cation exchanger: Synthesis, properties and ion separation capabilities*. Radiation Physics and Chemistry, 2006. **75**(2): p. 301-308.
52. Balgude, D. and A. Sabnis, *Sol-gel derived hybrid coatings as an environment friendly surface treatment for corrosion protection of metals and their alloys*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012. **64**(1): p. 124-134.
53. Mascia, L., et al., *Molybdate doping of networks in epoxy-silica hybrids: Domain structuring and corrosion inhibition*. Progress in Organic Coatings, 2006. **56**(1): p. 13-22.
54. Krzak, M., et al., *Water diffusion in polymer coatings containing water-trapping particles. Part 2. Experimental verification of the mathematical model*. Progress in Organic Coatings, 2012. **75**(3): p. 207-214.
55. Pomogailo, A.D., *Polymer sol-gel synthesis of hybrid nanocomposites*. Colloid Journal, 2005. **67**(6): p. 658-677.
56. Schottner, G., *Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(10): p. 3422-3435.
57. Lamaka, S.V., et al., *Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(14): p. 4773-4783.
58. Wang, D. and G.P. Bierwagen, *Sol-gel coatings on metals for corrosion protection*. Progress in Organic Coatings, 2009. **64**(4): p. 327-338.
59. Brinker, C.J. and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990: Academic Press, Inc. New York.
60. Nwaogu, U.C., et al., *Effects of organic acid pickling on the corrosion resistance of magnesium alloy AZ31 sheet*. Corrosion Science, 2010. **52**(6): p. 2143-2154.
61. Nwaogu, U.C., et al., *Influence of inorganic acid pickling on the corrosion resistance of magnesium alloy AZ31 sheet*. Corrosion Science, 2009. **51**(11): p. 2544-2556.
62. Scharnagl, N., C. Blawert, and W. Dietzel, *Corrosion protection of magnesium alloy AZ31 by coating with poly(ether imides) (PEI)*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(10-11): p. 1423-1428.
63. Supplit, R., T. Koch, and U. Schubert, *Evaluation of the anti-corrosive effect of acid pickling and sol-gel coating on magnesium AZ31 alloy*. Corrosion Science, 2007. **49**(7): p. 3015-3023.
64. da Conceicao, T.F., et al., *Surface modification of magnesium alloy AZ31 by hydrofluoric acid treatment and its effect on the corrosion behaviour*. Thin Solid Films, 2010. **518**(18): p. 5209-5218.
65. D.A. Skoog, F.J. Holler, and T.A. Nieman, *Αρχές της ΕΝόργανης Ανάλυσης*. 5η μεταφρασμένη ed. 2002, Αθήνα: Εκδόσεις Κωσταράκη.
66. Βαλαβανίδης, Α.Π., *Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων*. 2006, Πάτρα: Τμήμα Χημείας-Πανεπιστήμιο Πατρών.
67. Inc., P., *FT-IR Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance, Technical Note*.
68. 2003, M.I.L., *Zetasizer Nano Series User Manual*. 2003: England.
69. Κουλουμπή, Ν., *Ηλεκτροχημεία*. 2005, Αθήνα: Εκδόσεις Συμεών.
70. Α. Καραντώνης and Δ. Δραγατογιάννης, *Επιταχυνόμενες μέθοδοι μελέτης της φθοράς: Μέθοδος Tafel και μέθοδος ηλεκτροχημικής εμπέδησης*.
71. Kartsonakis, I.A. and G. Kordas, *Synthesis and Characterization of Cerium Molybdate Nanocontainers and Their Inhibitor Complexes*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. **93**(1): p. 65-73.
72. Stöber, W., A. Fink, and E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. Journal of Colloid and Interface Science, 1968. **26**(1): p. 62-69.
73. Kaiser, C., et al., *Nonporous Silica Microspheres in the Micron and Submicron Size Range*. 1996: p. 71-84.
74. Ibrahim, I.A.M., A.A.F. Zikry, and M.A. Sharaf, *Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica*. Journal of American Science, 2010. **6**(11).
75. *Determination of Chloride Ion Concentration by Titration (Volhard's Method)*. Available from: http://www.outreach.canterbury.ac.nz/chemistry/chloride_volhard.shtml.
76. Karatzas, A., et al., *Reversible spherical organic water microtraps*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(2): p. 443-445.
77. Bai, F., et al., *Monodisperse hydrophilic polymer microspheres having carboxylic acid groups prepared by distillation precipitation polymerization*. Polymer, 2006. **47**(16): p. 5775-5784.

78. Bai, F., et al., *Synthesis of monodisperse poly(methacrylic acid) microspheres by distillation-precipitation polymerization*. European Polymer Journal, 2007. **43**(9): p. 3923-3932.
79. Gomez, C.G., C.I. Alvarez Igarzabal, and M.C. Strumia, *Surface modification on poly (EGDMA-co-HEMA) synthetic matrices to be used as specific adsorbents*. Polymer, 2005. **46**(17): p. 6300-6307.
80. Syu, M.-J., J.-H. Deng, and Y.-M. Nian, *Towards bilirubin imprinted poly(methacrylic acid-co-ethylene glycol dimethylacrylate) for the specific binding of α -bilirubin*. Analytica Chimica Acta, 2004. **504**(1): p. 167-177.
81. Prasad, H.H., K.M. Popat, and P. Singh-Anand, *Synthesis of crosslinked methacrylic acid-co-ethyleneglycol dimethacrylate polymers for the removal of copper and nickel from water*. Indian Journal of Chemical Technology, 2002. **9**: p. 385-393.
82. Hu, J., et al., *The synergistic inhibition effect of organic silicate and inorganic Zn salt on corrosion of Mg-10Gd-3Y magnesium alloy*. Corrosion Science, 2011. **53**(12): p. 4093-4101.
83. Huang, D., et al., *Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures*. Electrochimica Acta, 2011. **56**(27): p. 10166-10178.
84. Lamaka, S.V., et al., *Complex anticorrosion coating for ZK30 magnesium alloy*. Electrochimica Acta, 2009. **55**(1): p. 131-141.
85. Gao, H., et al., *High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy*. Corrosion Science, 2010. **52**(5): p. 1603-1609.
86. Lingjie Li, F. Pan, and a.J. Lei *Environmental Friendly Corrosion Inhibitors for Magnesium Alloys, Magnesium Alloys - Corrosion and Surface Treatments*. 2011.
87. Μεκερίδης, Ε., *Βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων ORMOSIL επιστρώσεων σε κράμα αλουμινίου 2024-T3 με χρήση νανοδοχείων Ce-Ti εμπλουτισμένων με αναστολείς διάβρωσης, in Τμήμα Επιστήμης των Υλικών*. 2010, Πανεπιστήμιο Πατρών.
88. Bu, M.-Z., et al., *A new phosphate pretreatment process for adhesive bonding of magnesium AZ31 sheets*. Journal of Coatings Technology and Research, 2012. **10**(3): p. 347-359.
89. Ishizaki, T., et al., *Corrosion resistance of multilayered magnesium phosphate/magnesium hydroxide film formed on magnesium alloy using steam-curing assisted chemical conversion method*. Electrochimica Acta, 2012. **62**: p. 19-29.
90. Yasakau, K.A., et al., *Cerium molybdate nanowires for active corrosion protection of aluminium alloys*. Corrosion Science, 2012. **58**: p. 41-51.

ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1) Συμμετοχή με προφορική παρουσίαση και παρακολούθηση στο «9ο ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ» το οποίο πραγματοποιήθηκε από το ΕΜΠ στις 23-25 Μαΐου 2013 στο ΕΜΠ με τίτλο: «Studing the effects of corrosion inhibitors on magnesium alloy ZK30 and hot dip galvanized steel».

Ομάδα Συνεργασίας: Ι. Καρτσωνάκης, Ε. Καραξή, Α-Μ Ρούτση, Δ. Τσούτσου, Α. Δημουλάς, Κ. Α. Χαριτίδης, Γ. Κ. Κόρδας

2) Συμμετοχή με προφορική παρουσίαση στο διεθνές συνέδριο ICEAF III (International Conference of Engineering Against Failure) στις 26-28 Ιουνίου στην Κω με τίτλο: “The influence of nanotraps and nanocontainers into hybrid organic-inorganic coatings for corrosion protection of Mg ZK30”.

Ομάδα Συνεργασίας: Ι.Α. Kartsonakis, D. Caraksis, D.A. Dragatogiannis, C.A. Charitidis, G. Kordas.