

**π. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ  
ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**



**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ  
ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ.**

**ΚΥΡΙΑΖΗ ΕΛΕΝΗ ΜΑΡΙΑ  
ΜΗ09160**

**ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Τσουκνίδας Α.**

**Κοζάνη, 2023**

Θα ήθελα να αφιερώσω την πτυχιακή μου  
στους γονείς μου, στον Νίκο μου.

## Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα πτυχιακή εργασία, νιώθω απίστευτα ευγνώμων για όλους όσους με στήριξαν και ήταν δίπλα μου σε αυτή μου την προσπάθεια, ο καθένας με το δίκιο του τρόπο.

Αρχικά θα ξεκινήσω τις ευχαριστίες μου με τον επιβλέποντα καθηγητή που μου έδωσε την ευκαιρία να αναλάβω ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Τσουκνίδα Αλέξανδρο, επίκουρο καθηγητή του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας, όπου με την καθοδήγησή του κατάφερα να διευρύνω τους επιστημονικούς μου ορίζοντες.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα, Τσάμο Δημήτριο, για την ευχάριστη συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, αλλά και για την συνεχή βοήθεια που μου πρόσφερε.

Ευχαριστώ όλους όσους συνεργάστηκα στο Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας για την πραγματοποίηση των μετρήσεων των δειγμάτων μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον αδερφό μου και τους φίλους μου για την στήριξη και όλη την ενθάρυνση που μου πρόσφεραν.

Τέλος στους γονείς μου, Ελένη και Σάκη, σας είμαι ευγνώμων για όλες τις προσπάθειες και θυσίες που κάνατε για εμένα. Με διαμορφώσατε στον άνθρωπο που είμαι σήμερα και ελπίζω να σας κάνω περήφανους.

## Περίληψη

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που αντιμετωπίζει ο σύγχρονος βιομηχανικός χώρος είναι η διάβρωση των μετάλλων και των κραμάτων τους. Το αλουμίνιο παρουσιάζει υψηλή αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις και έχει εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση, η οποία οφείλεται στο φαινόμενο της παθητικοποίησης. Συγκεκριμένα το κράμα αλουμινίου AA2024-T3 έχει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και χρησιμοποιείται σε προηγμένες εφαρμογές της αεροδιαστημικής και της αυτοκινητοβιομηχανίας.

Επιτακτική ανάγκη είναι η προστασία τόσο των νέων όσο και των υφιστάμενων εκάστοτε μηχανικών κατασκευών, για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται επικαλύψεις. Η εργασία αποσκοπεί στη διερεύνηση της συμπεριφοράς διάβρωσης υποστρωμάτων AA2024-T3 που έχουν υποστεί εμβάπτιση με υβριδικές επιστρώσεις που προέρχονται από sol-gel. Στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε σύνθεση υβριδικών διαλυμάτων, τα οποία παρασκευάστηκαν με πολυμερισμό 3-γλυκιδυλοξυπροπυλοτριμεθοξυσιλάνιο (GPTMS), τετρααιθυλο ορθοπυριτικό (TEOS) και ζirkονικό τετρα-η-προπυλο (TPOZ). Από τη διαδικασία σύνθεσης, λαμβάνει χώρα σχηματισμός νανοσωματιδίων  $ZrO_2$ . Οι φωτογραφίες που πάρθηκαν από το ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) δείχνουν ότι τα νανοσωματίδια  $ZrO_2$  έχουν διάμετρο που κυμαίνεται μεταξύ 50-85 nm και ορισμένα συσσωματώματα τα οποία ήταν 148-250 nm. Τα νανοσωματίδια αυτά είναι άμορφα και βελτιώνουν την αντιδιαβρωτική προστασία των επικαλύψεων sol-gel.

## Abstract

One of the biggest problems facing the modern industry is the corrosion of metals and their alloys. Aluminium has a high resistance to mechanical stresses and excellent resistance to corrosion, due to the passivation phenomenon. In particular, the aluminium alloy AA2024-T3 has excellent mechanical properties and is used in advanced aerospace and automotive applications.

It is imperative to protect both the new and existing cathedrals, which is why coatings are used. This research aims to investigate the corrosion behavior of AA2024-T3 substrates pretreated with sol-gel derived hybrid coatings. In the context of the present work, a synthesis of hybrid solutions prepared by copolymerization of 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS), tetraethylortosilicate (TEOS) and tetra-n-propoxyzirconium (TPOZ) was achieved. During the synthesis process, the formation of  $ZrO_2$  nanoparticles is observed. The images obtained by SEM, show that the  $ZrO_2$  nanoparticles have a diameter ranging between 50-85 nm and some agglomerations which were 148-250  $\mu m$ . These particles are amorphous and improve the corrosion protection of sol-gel coatings.

## Περιεχόμενα

<b>A. Θεωρητικό Μέρος</b> .....	<b>10</b>
<b>Κεφάλαιο 1 Διάβρωση</b> .....	<b>10</b>
1.1 Εισαγωγή και ορισμός .....	10
1.2 Ηλεκτροχημικά ζητήματα .....	10
1.3 Οικονομικό κόστος διάβρωσης .....	13
1.4 Μορφές διάβρωσης .....	14
1.5 Παθητικότητα μετάλλων.....	16
1.6 Πρόληψη της διάβρωσης.....	17
1.6.1 Προστασία με επιφανειακά επιστρώματα-επικαλύψεις και επιφανειακές κατεργασίες .....	17
1.6.2 Προστασία με δράση επί του διαβρωτικού περιβάλλοντος.....	18
1.6.3 Προστασία με επικαλύψεις που περιέχουν νανοσωματίδια .....	19
1.7 Διάβρωση αλουμινίου .....	20
<b>Κεφάλαιο 2 Το αλουμίνιο και τα κράματά του</b> .....	<b>24</b>
2.1 Διαχωρισμός και ονοματολογία.....	24
2.2 Γενικές ιδιότητες του αλουμινίου και των κραμάτων του .....	27
2.3 Το κράμα AA2024-T3 .....	27
<b>Κεφάλαιο 3 Νανοεπικαλύψεις για αντιδιαβρωτική προστασία</b> .....	<b>29</b>
3.1 Εισαγωγή.....	29
3.2 Νανοεπικαλύψεις.....	29
3.2.1 Επικαλύψεις ανόργανων νανοϋλικών.....	30
3.2.2 Κεραμικά υλικά νανοεπικάλυψης .....	30
3.2.3 Επικαλύψεις οργανικών/ανόργανων νανοϋλικών .....	31
3.3 Μέθοδοι σύνθεσης και απόθεσης νανοεπικαλύψεων .....	31
3.3.1 Φυσική εναπόθεση ατμών .....	32
3.3.2 Μέθοδοι στερεάς κατάστασης ή μηχανικές διεργασίες (Solid state method or mechanical processes) .....	33
3.3.3 Μέθοδοι ατμών (Vapor methods) .....	34
3.3.4 Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition-CVD) .....	34
3.3.5 Μέθοδοι σύνθεσης από αέρια φάση (Gas phase synthesis methods).....	35
3.3.6 Χημική σύνθεση/υγρές χημικές διεργασίες (Chemical synthesis/wet chemical processes).....	35
3.3.6.1 Συν-καταβύθιση (Co-Precipitation).....	35
3.3.6.2 Γαλακτώματα (Emulsions) .....	36
3.3.6.3 Υδροθερμική-Σολβοθερμική (Hydrothermal—Solvothermal).....	36

3.3.6.4 Θερμική διάσπαση (Thermal Decomposition).....	37
3.3.6.5 Κολλοειδής γέλη (Sol gel) .....	38
3.3.6.5.1 Ανάλυση της τεχνικής της κολλοειδούς γέλης. ....	39
<b>Κεφάλαιο 4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού επικαλύψεων για αντιδιαβρωτική προστασία..</b>	<b>42</b>
4.1 Εισαγωγή.....	42
4.2 Μέθοδος ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS) .....	42
4.2.1 Εφαρμογές EIS .....	44
4.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) .....	45
4.4 Τεχνική ηλεκτροδίων δόνησης σάρωσης (SVET).....	46
4.5 Δοκιμή ψεκασμού αλατιού (salt spray test) .....	47
<b>Β. Πειραματικό Μέρος .....</b>	<b>49</b>
<b>Κεφάλαιο 5 Πειραματική διαδικασία .....</b>	<b>49</b>
5.1 Sol-gel σύνθεση .....	49
5.2 Τραχυμετρήσεις .....	54
5.3 Χαρακτηρισμός με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM). ....	55
5.4 Εξέταση δοκιμών σε περιβάλλον NaCl .....	57
<b>Συμπεράσματα .....</b>	<b>58</b>
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>59</b>

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Διάβρωση χάλυβα σε γέφυρα: α) γενική άποψη, β) λεπτομέρεια του πάχους της διάβρωσης στρώματος που σχηματίζεται [2].	10
Εικόνα 2. Συγκέντρωση NaCl στο νερό και σχετική τιμή διάβρωσης.	12
Εικόνα 3. Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού σε κύκλωμα διάβρωσης με και χωρίς αναστολέα διάβρωσης. Ο αναστολέας προκαλεί αύξηση της καθοδικής πόλωσης και το ρεύμα διάβρωσης ελαττώνεται από την τιμή $i_0$ στην τιμή $i_i$ [6].	19
Εικόνα 4. Κύριες τελικές χρήσεις προϊόντων αλουμινίου στην Ευρώπη (στοιχεία από το 2013) [2].	20
Εικόνα 5. Διάγραμμα Roubaix αλουμινίου [19].	21
Εικόνα 6. Το φιλμ οξειδίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια του αλουμινίου [16].	22
Εικόνα 7. Μορφολογία από (α) μη επεξεργασίμενες ίνες άνθρακα και (β) προ-οξειδωμένες επεξεργασμένες CFs.	30
Εικόνα 8. Σχηματική απεικόνιση της επίστρωσης με φυσική εναπόθεση ατμών (PVD) με τις μεθόδους: α) ιοντοβολή, β) εξάχνωση [24].	32
Εικόνα 9. Σχηματικό διάγραμμα της επίστρωσης με χημική εναπόθεση ατμών (CVD) [31].	34
Εικόνα 10. Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης του $Ni_0.6Mn_0.2Co_0.2(OH)_2$ που συντίθεται μέσω τεχνικής συναπόθεσης σε διάφορα pH. (α) pH 11,2, (β) pH 11,5, (γ) pH 11. [34].	36
Εικόνα 11. Φιάλη έγχυσης εν θερμώ [39].	38
Εικόνα 12. Σχήμα σύνθεσης των δειγμάτων με τη μέθοδο sol-gel: (α) υμένα που συντίθενται από κολλοειδές sol και (β) σκόνη που συντίθεται από gel [43].	40
Εικόνα 13. Στην κορυφή είναι μια ηλεκτρισμένη διεπιφάνεια στην οποία το ηλεκτρόδιο είναι αρνητικά φορτισμένο κατά μήκος της ηλεκτρισμένης επιφάνειας. Στο κάτω μέρος βρίσκονται τα στοιχεία του ηλεκτρικού κυκλώματος που αντιστοιχούν σε κάθε διεπαφή [48].	43
Εικόνα 14. Ένα εξιδανικευμένο ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα Randles για τη διεπαφή, που παρουσιάζεται χωρίς συγκεκριμένα προσροφημένα ανιόντα. Οι συνιστώσες υψηλής συχνότητας εμφανίζονται στα αριστερά και οι συνιστώσες χαμηλής συχνότητας εμφανίζονται στα δεξιά [48].	43
Εικόνα 15. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM [50].	46
Εικόνα 16. Salt spray testing setting [55].	47
Εικόνα 17. Εξοπλισμός εργαστηριακού πειράματος.	50
Εικόνα 18. Καθαρισμός δοκιμίων με υπέρηχους.	51
Εικόνα 19. Πρώτο μείγμα στην διαδικασία της ανάδευσης.	51
Εικόνα 20. Το δεύτερο μείγμα στη διαδικασία της ανάδευσης.	52
Εικόνα 21. Η τελική σύνθεση sol-gel στην διαδικασία της ανάδευσης.	52
Εικόνα 22. Τοποθέτηση δοκιμίων σε πυρίμαχο σκεύος για σκλήρυνση.	53
Εικόνα 23. Ο φούρνος σε χρήση, με rate $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .	53
Εικόνα 24. Τα επιστρωμένα κράματα αλουμινίου.	54
Εικόνα 25. Τραχυμέτρηση δοκιμίων.	54
Εικόνα 26. Μέση τραχύτητα δοκιμίων πριν και μετά της επικάλυψης.	55
Εικόνα 27. Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM από τομή επικαλυμμένου δοκιμίου, όπου φαίνεται η επικάλυψη (α) και το πάχος της, καθώς και το υπόστρωμα (β).	56
Εικόνα 28. Νανοσωματίδια και μικροσωματίδια Zr/Si.	56



Εικόνα 29. Δοκίμια μετά από τη βύθισή τους σε NaCl, αριστερά είναι το μη επικαλυμμένο, δεξιά με επικάλυψη ..... 57

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.Σειρά πρότυπων ηλεκτρεγερτικών δυνάμεων [4].....	13
Πίνακας 2.Κωδικοποίηση κραμάτων διαμόρφωσης αλουμινίου, ανάλογα με το κύριο στοιχείο προσθήκης και η χρήση τους [17].....	25
Πίνακας 3.Κωδικοποίηση κραμάτων χύτευσης αλουμινίου, ανάλογα με τα κύρια στοιχεία προσθήκης και τη χρήση τους [17].....	26
Πίνακας 4.Κωδικοποίηση των Πρωτόκολλων Επαναφοράς κραμάτων αλουμινίου[4]. ....	27
Πίνακας 5.Θερμική κατεργασία του κράματος 2024-T3.....	28
Πίνακας 6.Χημική σύσταση 2024-T3(ποσοστά % κ.β.). ....	28
Πίνακας 7.Χαρακτηριστικές μηχανικές ιδιότητες του κράματος 2024-T3.....	28
Πίνακας 8.Πιθανές εφαρμογές για την έρευνα και τη χρήση του EIS. ....	44
Πίνακας 9.Διαφορές χρόνων και θερμοκρασιών στις δύο σειρές δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν.....	49

## A. Θεωρητικό Μέρος

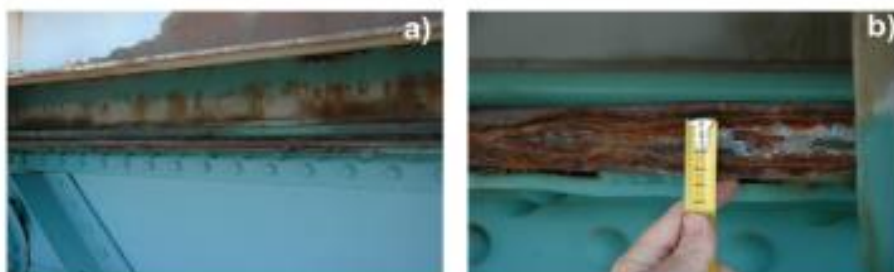
### Κεφάλαιο 1 Διάβρωση

#### 1.1 Εισαγωγή και ορισμός

Ο βιομηχανικός πολιτισμός της σημερινής προηγμένης ανθρωπότητας εξαρτάται καθοριστικά από τη σταθερότητα και τη διατήρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των μετάλλων και των κραμάτων τους στις αμέτρητες μεταλλικές κατασκευές, όπου αυτά χρησιμοποιούνται. Υπεύθυνο για την απώλεια της σταθερότητας και των μηχανικών ιδιοτήτων, την προσβολή ή τη βλάβη και τελικά την καταστροφή των μετάλλων είναι το γήινο περιβάλλον. Η επίδραση της υγρής ατμόσφαιρας, που συχνά περιέχει βλαβερές για τη σταθερότητα των μετάλλων προσμίξεις, και γενικά του περιβάλλοντος πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες συντελεί στη λεγόμενη διάβρωσή τους. Ο ορισμός της διάβρωσης, όπως αυτός έχει προκύψει από συζητήσεις στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ομοσπονδίας Διάβρωσης, της Διεθνούς Επιτροπής Θαλάσσιας Διάβρωσης και Ρύπανσης των Υφάλων και Διεθνών Συνεδρίων, έχει ως εξής:

«Διάβρωση λέγεται κάθε αυθόρμητη, κατά επέκταση εκβιασμένη, ηλεκτροχημικής, κατά επέκταση χημικής φύσης, αλλοίωση της επιφάνειας των μετάλλων και των κραμάτων, που οδηγεί σε απώλεια υλικού».

Ο ίδιος ορισμός ισχύει και για οποιοδήποτε, εκτός από τα μέταλλα και κράματα, υλικό, με την διαφορά, ότι σε αυτά υπερέρχει η χημικής και μηχανικής φύσης αλλοίωση, ως προς την ηλεκτροχημική, και μεγαλώνει και η αλλοίωση βιολογικής φύσης[1].

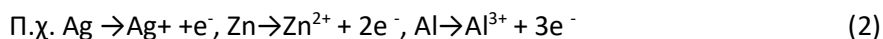


Εικόνα 1. Διάβρωση χάλυθα σε γέφυρα: a) γενική άποψη, b) λεπτομέρεια του πάχους της διάβρωσης στρώματος που σχηματίζεται [2].

#### 1.2 Ηλεκτροχημικά ζητήματα

Η φύση της διάβρωσης είναι κατ' εξοχήν ηλεκτροχημική, δηλαδή εμπεριέχει μεταφορά ηλεκτρονίων. Η οξειδωση ή ανοδική αντίδραση, χαρακτηρίζεται από αύξηση στο φορτίο (παραγωγή ηλεκτρονίων). Μείωση του φορτίου (κατανάλωση ηλεκτρονίων) υποδεικνύει αναγωγή ή καθοδική αντίδραση. Οι αντιδράσεις αυτές συμβαίνουν ταυτόχρονα και με τον ίδιο ρυθμό στην επιφάνεια του μετάλλου. Αν δε συνέβαινε αυτό, το μέταλλο θα αποκτούσε αμέσως ηλεκτρικό φορτίο. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί μία από τις βασικότερες αρχές της διάβρωσης: κατά τη διάβρωση των μετάλλων, ο ρυθμός οξειδωσης ισούται με το ρυθμό της αναγωγής (σε όρους παραγωγής και δαπάνης ηλεκτρονίων). Τονίζεται, ωστόσο, ότι η φθορά

του μετάλλου από τη διάβρωση συμβαίνει μόνο στις περιοχές που δρουν ανοδικά. Σε κάποιες περιπτώσεις διάβρωσης, η αντίδραση της οξειδωσης συμβαίνει ομοιόμορφα στην επιφάνεια, ενώ σε άλλες περιπτώσεις είναι εντοπισμένη και συμβαίνει σε συγκεκριμένες περιοχές. Η ανοδική αντίδραση σε κάθε περίπτωση διάβρωσης είναι η οξείδωση του μετάλλου προς τα ιόντα του:



Σε κάθε περίπτωση ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται ισούται με το φορτίο του ιόντος και αυξάνει το σθένος του μετάλλου. Η καθοδική αντίδραση είναι η αναγωγή του μετάλλου από τα ιόντα του και οδηγεί σε μείωση του σθένους:

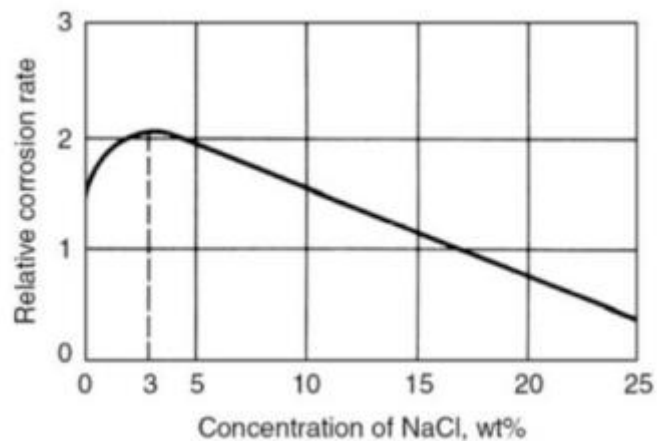


Κατά κύριο λόγο η διάβρωση γίνεται όταν υπάρχει κύκλωμα μεταξύ ανόδου και καθόδου διαμέσου ενός ηλεκτρολύτη, όπου το μέταλλο που διαβρώνεται λειτουργεί ως άνοδος (οξείδωση) και τα άτομά του χάνουν ηλεκτρόνια και με αυτόν τον τρόπο μετατρέπονται σε κατιόντα τα οποία διαλύονται στον ηλεκτρολύτη ή μένουν στην επιφάνεια και δημιουργούν προϊόντα διάβρωσης, ενώ αντίθετα τα ηλεκτρόνια αυτά που απωλέστηκαν χρησιμοποιούνται για τις καθοδικές αντιδράσεις (αναγωγή). Όταν οι δύο αυτές αντιδράσεις βρίσκονται σε ισορροπία, η ροή των ηλεκτρονίων από κάθε αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία, και επομένως δεν υπάρχει ρεύμα ηλεκτρονίων.

Η παρουσία ορισμένων ανιόντων στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα μπορεί να επηρεάσει τον ρυθμό της διάβρωσης. Τα γνωστότερα ανιόντα που προκαλούν μεγαλύτερη διάβρωση επιταχύνοντας την ανταλλαγή ιόντων και καταλύοντας έτσι τις αντιδράσεις, είναι κυρίως τα χλωριόντα και ταθειόντα ( $Cl^-$ ,  $S^{2-}$ ) αλλά και  $HS^-$ ,  $B^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ ,  $NO_3^-$  που διαφορετικά ονομάζονται «μαλακά» ανιόντα. Τα «σκληρά» ανιόντα είναι αυτά που έχουν χαμηλή διαβρωσιμότητα μεταξύ των οποίων είναι τα εξής:  $F^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$  και  $OH^-$ . Εκτός των παραπάνω ανιόντων, η παρουσία και ιδιαίτερα η διάχυση του οξυγόνου στον ηλεκτρολύτη παίζει καθοριστικό ρόλο.

Όσο μεγαλύτερη διάχυση υπάρχει, τόσο αυξάνεται και ο ρυθμός διάβρωσης. Η διάχυση αυτή, όμως, μπορεί να επηρεαστεί από την περιεκτικότητα ιόντων στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη αλλά και από τη θερμοκρασία του ηλεκτρολύτη. Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε ιόντα, χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η συγκέντρωση στο νερό του χλωριούχου νατρίου από το οποίο προέρχονται τα ανιόντα χλωρίου.

Επίσης ο ρυθμός διάβρωσης μεταξύ άλλων εξαρτάται και πολύ από την διάχυση του οξυγόνου στο διάλυμα. Όσο μεγαλύτερη η διάχυση τόσο αυξάνεται ο ρυθμός διάβρωσης. Η διάχυση με την σειρά της επηρεάζεται από την θερμοκρασία αλλά και από την συγκέντρωση ιόντων στο διάλυμα. Για παράδειγμα σε ένα διάλυμα NaCl όσο αυξάνει η συγκέντρωση, ναι μεν αυξάνει και η συγκέντρωση οξειδωτικών στοιχείων ( $Cl^-$ ), ταυτόχρονα όμως μειώνεται η διαχυτότητα του οξυγόνου. Έτσι όπως φαίνεται και στην εικόνα 2 ο μέγιστος ρυθμός διάβρωσης είναι όταν η συγκέντρωση του NaCl είναι περίπου 3% στο διάλυμα.



Εικόνα 2. Συγκέντρωση NaCl στο νερό και σχετική τιμή διάβρωσης.

Τα μέταλλα δεν οξειδώνονται όλα με την ίδια ευκολία. Για παράδειγμα μέταλλα όπως ο χρυσός και ο λευκόχρυσος δεν οξειδώνονται εύκολα, ενώ άλλα όπως το κάλιο, το νάτριο, το μαγνήσιο οξειδώνονται με μεγαλύτερη ευκολία. Αυτό διαπιστώνεται εύκολα με ένα γαλβανικό ζεύγος όπου όταν δύο διαφορετικά μέταλλα, ηλεκτρικά συνδεδεμένα εμβαπτιστούν μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη, το ένα θα οξειδωθεί και το άλλο θα αναχθεί. Όπως αλλιώς αναφέρεται, αυτό που θα διαβρωθεί αποτελεί την άνοδο ενώ το άλλο ενεργεί ως κάθοδος. Αυτή η επιλογή για το ποιο θα είναι άνοδος και ποιο κάθοδος απεικονίζεται στην σειρά ηλεκτρεγερτικής δύναμης (ΗΕΔ) που φαίνεται στον πίνακα 1 [3].

	Ισοζύγιο μετάλλου- μεταλλικού ιόντος	Πρότυπα δυναμικά ηλεκτροδίων $V_0$ (V)
Αύξηση αδράνειας (καθοδικά)	$Au \rightarrow Au^{3+}$	+1.498
	$Pt \rightarrow Pt^{2+}$	+1.200
	$Pd \rightarrow Pd^{2+}$	+0.987
	$Ag \rightarrow Ag^+$	+0.799
	$Hg \rightarrow Hg^{2+}$	+0.788
	$Cu \rightarrow Cu^{2+}$	+0.337
	$H_2 \rightarrow H^+$	0.000
	$Pb \rightarrow Pb^{2+}$	-0.126
	$Sn \rightarrow Sn^{2+}$	-0.136
	$Ni \rightarrow Ni^{2+}$	-0.250
Αύξηση δραστηριότητας (ανοδικά)	$Co \rightarrow Co^{2+}$	-0.277
	$Cd \rightarrow Cd^{2+}$	-0.403
	$Fe \rightarrow Fe^{2+}$	-0.440
	$Cr \rightarrow Cr^{3+}$	-0.744
	$Zn \rightarrow Zn^{2+}$	-0.763
	$Al \rightarrow Al^{3+}$	-1.662
	$Mg \rightarrow Mg^{2+}$	-2.363
	$Na \rightarrow Na^+$	-2.714
	$K \rightarrow K^+$	-2.925

Πίνακας 1. Σειρά πρότυπων ηλεκτρεγερτικών δυνάμεων [4].

### 1.3 Οικονομικό κόστος διάβρωσης

Μεγάλο μέρος της οικονομίας των χωρών έχει καθοριστική σημασία λόγω της διάβρωσης. Συχνά παραδείγματα διάβρωσης είναι η διάβρωση σπλισμένου σκυροδέματος σε γέφυρες και αυτοκινητόδρομους, η καταστροφή μεταλλικών κατασκευών σε χημικά και πυρηνικά εργοστάσια. Είναι συχνό φαινόμενο κατά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, στους εναλλάκτες θερμότητας των ψυγείων, στη ναυπηγική βιομηχανία, στη βιομηχανία τροφίμων, στις μεταφορές, στην εξερεύνηση τους διαστήματος, στα αμυντικά συστήματα.

Το κόστος της διάβρωσης είναι ιδιαίτερα υψηλό. Εκτιμάται κατά μέσο όρο στο 3,5% (2-4,5%) του ΑΕΠ ή στα 50-100\$ ανά κάτοικο χώρας με πολύ υψηλό δείκτη εκβιομηχάνισης. Οι υπολογισμοί αυτοί αφορούν μόνο στο άμεσο κόστος διάβρωσης και προστασίας, δηλαδή το κόστος για την προστασία και για την αντικατάσταση των κατασκευών που διαβρώθηκαν και γίνονται κατανοητοί από το γεγονός ότι η ποσότητα του σιδήρου που καταστρέφεται από διάβρωση κάθε χρόνο εκτιμάται στο 1/4 ή 1/3 της ετήσιας παραγωγής δηλαδή στο ύψος των 150.000 τόνων το χρόνο ή 5 τόνων το δευτερόλεπτο.

Το έμμεσο κόστος της διάβρωσης είναι επίσης σημαντικό. Περιλαμβάνει απώλειες στην παραγωγικότητα λόγω των διακοπών λειτουργίας, των καθυστερήσεων, των αποτυχιών, της προσφυγής σε ένδικα μέσα και των φόρων του αυξημένου κόστους διάβρωσης.

Το κόστος της διάβρωσης αυξάνεται διαχρονικά από διάφορες αιτίες όπως:

- Την απώλεια παραγωγής από τα διαβρωμένα τμήματα πριν τη συντήρησή τους ή από την αναστολή των εργασιών των εγκαταστάσεων και τους μεγάλους χρόνους συντήρησης και αντικατάστασης των διαβρωμένων τμημάτων.
- Τη μείωση της απόδοσης της εγκατάστασης από συσσώρευση προϊόντων.
- Τις συχνά ενεργειακές απώλειες ως συνέπεια της διάβρωσης.
- Τις αυξημένες ανάγκες συνεχούς συντήρησης για αποφυγή αναστολής της παραγωγής.
- Γενικές απώλειες μη υπολογισμού πάντοτε κόστους αφού μπορεί να αφορούν μικρά μεν αλλά κρίσιμα τμήματα εγκαταστάσεων ή μπορεί να είναι αιτίες πρόκλησης ατυχημάτων[5].

Για την Ελλάδα δεν υπάρχει στατιστική οικονομικών επιπτώσεων του φαινομένου της διάβρωσης. Όμως οι επιπτώσεις αυτές είναι εξαιρετικά μεγάλες, σε πολλούς τομείς (μεταφορές, κατασκευές, βιομηχανία) και αυτό εξαιτίας των παραγόντων που ακολουθούν:

- Η Ελλάδα βρίσκεται σε θαλασσινό περιβάλλον και έχει το μεγαλύτερο μήκος ακτών προς την επιφάνειά της. Οι πόλεις της δεν απέχουν πολλά χιλιόμετρα από την θάλασσα και σε οποιοδήποτε σημείο της ανιχνεύεται στην ατμόσφαιρα χλωριούχο νάτριο, που μεταφέρεται με τους ανέμους με τη μορφή κολλοειδών διαστάσεων σε μορφή σταγονιδίων του θαλασσινού νερού. Η διάβρωση από θαλασσινό νερό ή κοντά σε αυτό είναι ιδιαίτερα έντονη.
- Τα περισσότερα εργοστάσιά της είναι κοντά στις ακτές, για να χρησιμοποιήσουν θαλάσσιες συγκοινωνίες και πολλές φορές θαλασσινό νερό, όχι επαρκώς επεξεργασμένο, για θέρμανση ή ψύξη και άλλες βοηθητικές λειτουργίες.
- Η ρύπανση της ατμόσφαιρας σε πολλές πόλεις της είναι μεγάλη [1].

#### 1.4 Μορφές διάβρωσης

Εξυπηρετεί να ταξινομήσουμε τη διάβρωση σύμφωνα με το τρόπο με τον οποίο αυτή εκδηλώνεται. Η διάβρωση των μετάλλων μερικές φορές ταξινομείται σε οκτώ μορφές: ομοιόμορφη, γαλβανική, λακκοειδής, περικρυσταλλική, επιλεκτική απόπλυση, υπό μηχανική τάση, ψαθυροποίηση υδρογόνου, και αποσαθρωτική διάβρωση. Τα αίτια και οι τρόποι πρόληψης της κάθε μιας από αυτές τις μορφές αναφέρονται περιληπτικά:

- Ομοιόμορφη ή γενική προσβολή

Είναι μία μορφή ηλεκτροχημικής διάβρωσης που εκδηλώνεται με ισοδύναμη ένταση πάνω σε ολόκληρη την εκτιθέμενη επιφάνεια, και συνήθως αφήνει πίσω της ένα επικάθισμα ή εναπόθεση. Μικροσκοπικά, οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής εμφανίζονται με τυχαίο τρόπο στην επιφάνεια. Μερικά γνωστά παραδείγματα περιλαμβάνουν γενική σκωρίαση (σκούριασμα) των χαλύβων και του σιδήρου και το αμαύρωμα των ασημικών. Πιθανώς αυτή είναι η πιο συνήθης μορφή διάβρωσης. Είναι, επίσης, η λιγότερο δυσάρεστη διότι μπορεί να προβλεφθεί και προσχεδιαστεί με σχετική ευκολία.

- Γαλβανική Διάβρωση

Η γαλβανική διάβρωση παρουσιάζεται όταν δύο μέταλλα ή κράματα με διαφορετικές συστάσεις συνδέονται ηλεκτρικά ενώ είναι εκτεθειμένα σε έναν ηλεκτρολύτη. Το λιγότερο ευγενές ή περισσότερο δραστικό μέταλλο στο συγκεκριμένο περιβάλλον θα υποστεί

διάβρωση. Το πιο αδρανές μέταλλο, η κάθοδος, θα προστατευθεί από τη διάβρωση. Για παράδειγμα, χαλύβδινες βίδες διαβρώνονται όταν είναι σε επαφή με ορείχαλκο σε θαλάσσιο περιβάλλον, ή εάν χάλκινες και χαλύβδινες σωληνώσεις ενωθούν σε ένα οικιακό θερμαντήρα νερού, ο χάλυβας θα διαβρωθεί κοντά στη περιοχή της σύνδεσης.

- Λακκοειδής Διάβρωση

Όταν ο σχηματισμός των προϊόντων διάβρωσης γίνεται εκλεκτικά και τοπικά στην επιφάνεια των μετάλλων ή των κραμάτων ή όταν εμφανίζεται εκλεκτική τοπική διάλυση της επιφάνειας. Αυτός ο τύπος διάβρωσης παίρνει μέρος γενικά στα ηλεκτρικά στοιχεία με καθορισμένες ανοδικές και καθοδικές επιφάνειες[1]. Συνήθως σχηματίζονται μικροσκοπικοί λάκκοι ή οπές, οι οποίες διεισδύουν από το επάνω μέρος μιας οριζόντιας επιφάνειας προς τα κάτω σε σχεδόν κάθετη κατεύθυνση[4].

- Περικρυσταλλική διάβρωση

Συμβαίνει επιλεκτικά κατά μήκος των ορίων των κόκκων για μερικά κράματα και σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι ένα μικροσκοπικό δείγμα αποσυντίθεται κατά μήκος των ορίων των κόκκων του. Αυτός ο τύπος διάβρωσης είναι ιδιαίτερα διαδεδομένος σε μερικούς ανοξείδωτους χάλυβες[1]. Όταν θερμανθούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 500 και 800°C για αρκετά μεγάλη χρονική περίοδο, αυτά τα κράματα ευαισθητοποιούνται στην περικρυσταλλική προσβολή[4].

- Επιλεκτική απόπλυση

Συναντάται σε κράματα στερεού διαλύματος και συμβαίνει όταν ένα στοιχείο ή συστατικό απομακρύνεται επιλεκτικά ως αποτέλεσμα διεργασιών διάβρωσης. Οι μηχανικές ιδιότητες του κράματος εξασθενίζουν σημαντικά, εφόσον στη περιοχή παραμένει μόνο μια πορώδης μάζα χαλκού από την οποία έχει αποψευδαργυρωθεί. Επιπλέον, το υλικό αλλάζει από κίτρινο σε κόκκινο ή χάλκινο χρώμα. Επιλεκτική απομύζηση μπορεί επίσης να συμβεί σε άλλα συστήματα κραμάτων στα οποία αλουμίνιο, σίδηρος, κοβάλτιο, χρώμιο, και άλλα στοιχεία είναι ευπαθή σε επιλεκτική αφαίρεση[4].

- Διάβρωση υπό μηχανική τάση

Όταν έχουμε σύγχρονη μηχανική καταπόνηση και διάβρωση. Στην διάβρωση με μηχανική καταπόνηση διακρίνουμε το στάδιο δημιουργίας εσοχής, την περίοδο εκκόλαψης της θραύσης και το στάδιο της γρήγορης προώθησης της ρωγμής και θραύσης.[1] Η συμπεριφορά της θραύσης είναι χαρακτηριστική αυτής των ψαθυρών υλικών, αν και το μεταλλικό κράμα είναι ενδογενώς όλκιμο. Επιπλέον, ρωγμές μπορούν να σχηματισθούν σε σχετικά χαμηλά επίπεδα τάσης, σημαντικά χαμηλότερα από την αντοχή σε εφελκυσμό[4].



- Ψαθυροποίηση Υδρογόνου

Αρκετά μεταλλικά κράματα, ιδιαίτερα μερικοί χάλυβες, υφίσταται μια σημαντική μείωση στην πλαστικότητα και η αντοχή σε εφελκυσμό όταν ατομικό υδρογόνο (H) διαπερνά στο υλικό. Αυτό το φαινόμενο ευρέως αναφέρεται ως ψαθυροποίηση υδρογόνου. Επίσης, μερικές φορές χρησιμοποιούνται οι όροι ρηγμάτωση προκαλούμενη από υδρογόνο (hydrogen induced cracking) και ρηγμάτωση από υδρογόνο υπό μηχανική τάση (hydrogen stress cracking). Ακριβολογώντας, η ψαθυροποίηση υδρογόνου αποτελεί τύπο αστοχίας. Σε ανταπόκριση της εφαρμοζόμενης ή εναπομένουσας εφελκυστικής τάσης, επέρχεται καταστροφική ψαθυρή θραύση καθώς οι ρωγμές αναπτύσσονται και μεταδίδονται γρήγορα. Το υδρογόνο στην ατομική του μορφή (H, σε αντίθεση με τη μοριακή μορφή H<sub>2</sub>) διαχέεται σε θέσεις παρεμβολής στο κρυσταλλικό πλέγμα, και σε συγκεντρώσεις τόσο χαμηλές όσο μερικά μέρη του εκατομμυριοστού, μπορούν να οδηγήσουν σε ρηγμάτωση. Επιπλέον, οι ρωγμές προκαλούμενες από υδρογόνο είναι τις περισσότερες φορές διακρυσταλλικές, αν και περί κρυσταλλική θραύση παρατηρείται για μερικά συστήματα κραμάτων.

- Αποσαθρωτική διάβρωση

Η αποσαθρωτική διάβρωση προέρχεται από τη συνδυασμένη δράση χημικής προσβολής και μηχανικής απόξεσης εκτριβής ως αποτέλεσμα της κίνησης ενός ρευστού. Σχεδόν όλα τα μεταλλικά κράματα, στον ένα ή τον άλλο βαθμό, είναι ευαίσθητα στην αποσαθρωτική διάβρωση. Είναι ιδιαίτερα επιβλαβής σε κράματα που παθητικοποιούνται σχηματίζοντας προστατευτικά επιφανειακά στρώματα (φιλμ). Η δράση της απόξεσης μπορεί να φθείρει το επίστρωμα αφήνοντας εκτεθειμένη μια ακάλυπτη μεταλλική επιφάνεια. Εάν το επίστρωμα δεν είναι ικανό να ανασχηματίζεται συνεχώς και γρήγορα σαν ένα προστατευτικό φράγμα, η διάβρωση μπορεί να είναι σοβαρή. Σχετικά μαλακά μέταλλα, όπως ο χαλκός και ο μολύβδος, είναι επίσης ευαίσθητα σε αυτό τον τύπο της προσβολής. Συνήθως μπορεί να αναγνωριστεί από επιφανειακές αυλακώσεις και κυματώσεις που έχουν καμπυλώσεις που είναι χαρακτηριστικές της ροής του ρευστού[4].

### 1.5 Παθητικότητα μετάλλων

Μερικά, συνήθως ενεργά μέταλλα και κράματα, κάτω από ιδιάζουσες περιβαλλοντικές συνθήκες, χάνουν τη χημική τους δραστηριότητα και γίνονται άκρως αδρανή[4]. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα παραμονής τους σε διαβρωτικό περιβάλλον, η ταχύτητα διάβρωσης των μετάλλων αυτών γίνεται αμελητέα[6]. Αυτό το φαινόμενο, που καλείται παθητικότητα, επιδεικνύεται από το χρώμιο, τον σίδηρο, το νικέλιο, το τιτάνιο και πολλά από τα κράματά τους. Υπάρχει η αντίληψη ότι αυτή η συμπεριφορά παθητικότητας απορρέει από τον σχηματισμό ενός πολύ λεπτού υμενίου οξειδίου εξαιρετικά προσκολλημένου στην επιφάνεια του μετάλλου, το οποίο ενεργεί ως ένα προστατευτικό εμπόδιο στην περαιτέρω διάβρωση. Οι ανοξειδωτοί χάλυβες είναι εξαιρετικά ανθεκτικοί στη διάβρωση σε ένα ευρύ φάσμα ατμοσφαιρών ως αποτέλεσμα της παθητικότητας. Το αλουμίνιο είναι εξαιρετικά ανθεκτικό στη διάβρωση σε πολλά είδη περιβάλλοντος, διότι επιδεικνύει παθητικότητα. Σε περίπτωση καταστροφής του, το προστατευτικό υμένιο συνήθως επανασχηματίζεται πολύ γρήγορα. Όμως, μια αλλαγή στο χαρακτήρα του περιβάλλοντος μπορεί να εξαναγκάσει ένα παθητικό ποιημένο υλικό να επανέλθει σε μια ενεργή κατάσταση, μεταγενέστερη

καταστροφή ενός προϋπάρχοντος παθητικού υμενίου μπορεί να επιφέρει μια σημαντική αύξηση στο ρυθμό διάβρωσης μέχρι και 100.000 φορές.

Η ερμηνεία αυτής της συμπεριφοράς έγκειται στο γεγονός ότι το ρεύμα διάβρωσης του μετάλλου μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον, π.χ. πυκνό διάλυμα οξέος, φθάνει σε πολύ υψηλές τιμές, με αποτέλεσμα το σχηματισμό στην επιφάνεια του, ενός στρώματος προϊόντων διάβρωσης που εμποδίζουν την περαιτέρω διάλυση του μετάλλου. Με τον τρόπο αυτό το μέταλλο παθητικοποιείται και η παραμονή του στο πυκνό ή σε αραιό διάλυμα του οξέος δεν επιφέρει περαιτέρω διάβρωση. Εάν καταστραφεί αυτό το στρώμα, η διάβρωση του μετάλλου συνεχίζεται. Σε αραιό διάλυμα οξέος δεν είναι δυνατός ο σχηματισμός ενός τέτοιου στρώματος και για το λόγο αυτό η διάβρωση σε ένα τέτοιο διάλυμα δεν σταματά, δηλαδή το μέταλλο παραμένει ενεργό[4].

## 1.6 Πρόληψη της διάβρωσης

Η εφαρμογή μεθόδων προστασίας από την διάβρωση επιβάλλεται τόσο για οικονομικούς λόγους όσο και για την ενίσχυση της ασφάλειας κατασκευών και εξοπλισμών και τη διαφύλαξη της σπατάλης των πλουτοπαραγωγικών πηγών. Λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων του χάλυβα και της ευκολίας στην μορφοποίηση, βαφή, ανακύκλωση και το χαμηλό του κόστος, χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στις κατασκευές και τον βιομηχανικό εξοπλισμό. Όμως η επιδεκτικότητά του στη διάβρωση παρουσία υγρασίας και στην οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες προϋποθέτει απαραίτητα κάποια μορφή προστασίας. Η εφαρμογή κατάλληλης μεθόδου προστασίας ή συνδυασμού μεθόδων αποβλέπουν στη μείωση της ταχύτητας διάβρωσης μέσω της μεταβολής των θερμοδυναμικών ή των κινητικών στοιχείων της διαβρωτικής δράσης[7].

### 1.6.1 Προστασία με επιφανειακά επιστρώματα-επικαλύψεις και επιφανειακές κατεργασίες

Οι επικαλύψεις αποτελούνται από λεπτά στρώματα μιας ουσίας που εναποτίθεται πάνω στην επιφάνεια ενός μετάλλου για την προστασία του. Αυτό συμβαίνει είτε παθητικά, δημιουργώντας δηλαδή ένα φράγμα και εμποδίζοντας το διαβρωτικό μέσο να έρθει σε επαφή με το μέταλλο, είτε ενεργητικά όπου η επικάλυψη παρέχει προστασία ακόμη και όταν υπάρχουν ατέλειες και ασυνέχειες στο στρώμα. Παραδείγματα παθητικών επικαλύψεων είναι η επιχρύσωση, επινικέλωση, οι επιστρώσεις πολυμερών-βαφών, οι κεραμικές επιστρώσεις κ.α. Από την άλλη οι ενεργές επιστρώσεις μπορεί να είναι η εναπόθεση δραστικού μετάλλου, σύμφωνα με την γαλβανική σειρά, πάνω σε ένα λιγότερο δραστικό, για παράδειγμα ψευδάργυρος πάνω σε σίδηρο, ώστε να λειτουργήσει σαν θυσιαζόμενη άνοδος. Όπως, επίσης, και επικαλύψεις που περιέχουν αναστολείς και αυτοϊάσιμες επικαλύψεις[8]. Γενικά μία μόνο μέθοδος από τις παραπάνω δεν αρκεί για την προστασία. Για αυτό ο στόχος είναι να συνδυαστούν σωστά διάφορες από αυτές τις μεθόδους ώστε να υπάρχει το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα. Πάντα, φυσικά, είναι πολύ σημαντικός ο έλεγχος και η παρακολούθηση της κατασκευής. Χρειάζονται συνεχείς έλεγχοι και προληπτικές συντηρήσεις για να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος αστοχίας[9].

Ενα επίστρωμα προκειμένου να προστατεύσει αποτελεσματικά ένα μέταλλο από τη διάβρωση απομονώνοντάς το από το διαβρωτικό περιβάλλον, πρέπει να είναι συνεχές, συνεκτικό και αδρανές ως προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Για το είδος αυτό της προστασίας

είναι απαραίτητη η προετοιμασία της μεταλλικής επιφάνειας με απομάκρυνση κάθε προϊόντος οξείδωσης, λίπους ή άλλου ξένου σώματος.

- Μη μεταλλικά επιστρώματα

Τα μη μεταλλικά επιστρώματα είναι τα χρώματα, τα πολυμερή και οι πίσσες.

Σε ό,τι αφορά τα χρώματα, πρέπει να χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικά είδη χρωματικών στρώσεων: μια στρώση προεργασίας και μια τελική στρώση περάτωσης. Το χρώμα που έρχεται σε άμεση επαφή με το μέταλλο, στρώση προεργασίας,- πρέπει να έχει καλή διαβροχή και να παρουσιάζει πολύ καλή συνάφεια με το μέταλλο. Τα χρώματα αυτά περιέχουν συνήθως σκόνη ψευδαργύρου ή αλουμινίου, που λειτουργούν ως άνοδοι ή χρωστικές (όπως π.χ. ο χρωμικός ψευδάργυρος), που παίζουν ρόλο αναστολέως.

Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται για την προστασία μετάλλων μπορεί να είναι θερμοπλαστικά (PET, PVC, κλπ.) ή θερμοσκληρυνόμενα (πουλυεποξυδικά, κλπ).

Οι υπόγειες κατασκευές προστατεύονται συχνά με χρήση πίσσας ή σφάλτου. Οι παραπάνω μέθοδοι συνήθως συνδιάζονται με κάποιο άλλο είδος προστασίας, όπως καθοδική προστασία ή επιφανειακή επεξεργασία, φωσφάτωση της επιφάνειας του μετάλλου, δεδομένου ότι τα επιστρώματα αυτά δεν είναι ποτε τελείως συνεχή και συνεκτικά.

- Μεταλλικά επιστρώματα

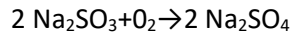
Τα μεταλλικά επιστρώματα μπορεί να είναι είτε ανοδικότερα είτε καθοδικότερα του προστατευόμενου μετάλλου. Έτσι, ο ψευδάργυρος που είναι ανοδικότερος του χάλυβα, παίζει το ρόλο θυσιαζόμενης ανόδου στα γαλβανισμένα εξαρτήματα. Αντιθέτως, το χρώμιο είναι καθοδικότερο του χάλυβα, κατά συνέπεια σε κάθε ασυνέχεια του επιστρώματος, ο χάλυβας θα διαβρώνεται κάτω από το επίστρωμα χρωμίου. να κατασκευαστούν μεταλλικά επιστρώματα με ηλεκτρολυτική, με εμβάπτιση σε τηγμένο μέταλλο, με επιμετάλλωση σε φλογα, με συγκόλληση, κλπ.

### 1.6.2 Προστασία με δράση επί του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί μια δράση επί του διαβρωτικού μέσου με σκοπό την επιβράδυνση της κινητικής του φαινομένου της διάβρωσης.

Η μείωση της οξειδωτικής ικανότητας του ηλεκτρολύτη είναι η αναγωγή του οξυγόνου, η ταχύτητα της διάβρωσης μειώνεται με τη μείωση της ποσότητας του διαλυμένου οξυγόνου στον ηλεκτρολύτη. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με χρήση υδραζίνης (ή θειώδους νατρίου ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )). Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι ακόλουθες:

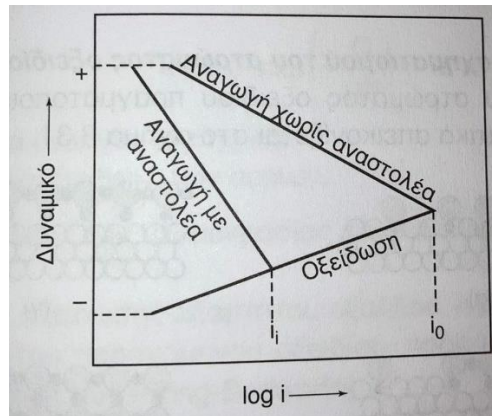




(5)

- Προσθήκη αναστολέων της διάβρωσης

Οι αναστολείς διάβρωσης (inhibitors) είναι ουσίες οι οποίες όταν προστεθούν σε σχετικά χαμηλή συγκέντρωση στο περιβάλλον, μειώνουν τη διαβρωτική του ικανότητα. Δρουν επί της καθοδικής πόλωσης. Έτσι το στοιχείο διάβρωσης λειτουργεί υπό καθοδικό έλεγχο και το ρεύμα διάβρωσης είναι μειωμένο (Εικόνα 3).



Εικόνα 3. Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού σε κύκλωμα διάβρωσης με και χωρίς αναστολέα διάβρωσης. Ο αναστολέας προκαλεί αύξηση της καθοδικής πόλωσης και το ρεύμα διάβρωσης ελαττώνεται από την τιμή  $i_0$  στην τιμή  $i_1$  [6]

Οι ουσίες αυτές δρουν σε πολύ μικρές ποσότητες. Η φύση τους διαφέρει ανάλογα με το είδος του προς προστασία μετάλλου και του ηλεκτρολύτη με τον οποίο έρχονται σε επαφή[6].

- Προσθήκη παθητικοποιητών

Οι παθητικοποιητές δρουν επί της ανοδικής υπέρτασης. Πρόκειται για οξειδωτικά μέσα - χρωμικά και νιτρίδια, - που προκαλούν αύξηση της τιμής του δυναμικού διάβρωσης των μετάλλων που παθητικοποιούνται, μέχρι την τιμή της παθητικοποίησής τους. Παθητικοποιητές χρησιμοποιούνται, κυρίως, σε ανθρακούχους χάλυβες και σε ανοξειδωτους χάλυβες. Εάν ωστόσο, η ποσότητά τους είναι ανεπαρκής, η διάβρωση επιταχύνεται. Οι προστιθέμενες ουσίες επιπλέον πρέπει να είναι σταθερές στο διάλυμα. Στην πράξη αυτό δε συμβαίνει, με αποτέλεσμα τον κίνδυνο επιτάχυνσης της διάβρωσης λόγω μείωσης της ενεργού συγκέντρωσης των παθητικοποιητών στο διάλυμα[6].

### 1.6.3 Προστασία με επικαλύψεις που περιέχουν νανοσωματίδια

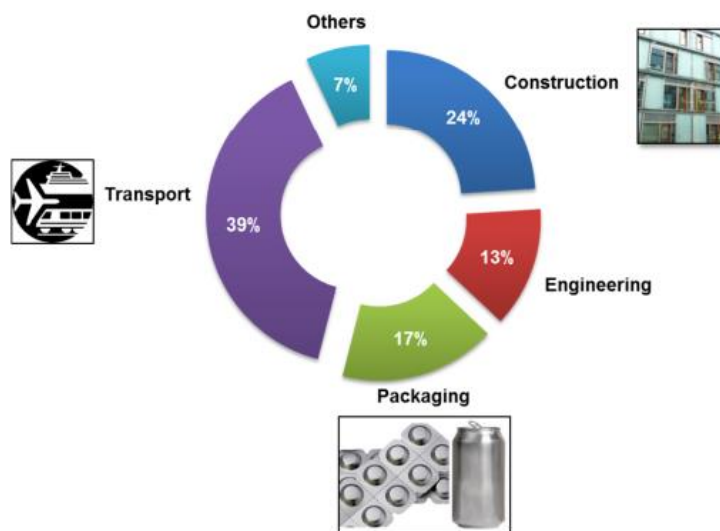
Δύο κύριες προσεγγίσεις υπάρχουν, μια ενεργητική και μια παθητική και χρησιμοποιούνται σήμερα για την προστασία από τη διάβρωση. Η παθητική προστασία από τη διάβρωση επιτυγχάνεται με την εναπόθεση του φραγμένου στρώματος που εμποδίζει την επαφή του υλικού με το διαβρωτικό περιβάλλον. Η ενεργητική αντιδιαβρωτική προστασία στοχεύει σε μια μείωση του ρυθμού διάβρωσης όταν το κύριο φράγμα καταστρέφεται και τα διαβρωτικά είδη έρχονται σε επαφή με το υπόστρωμα. Ένας από τους τρόπους για την παροχή ενεργητικής προστασίας των μετάλλων είναι η εισαγωγή αναστολέων διάβρωσης στο σύστημα. Ωστόσο, μόνο ο συνδυασμός και των δύο προσεγγίσεων μπορεί να δώσει

αξιόπιστη μακροπρόθεσμη προστασία από τη διάβρωση των μεταλλικών δομών που βρίσκονται σε επαφή με ηλεκτρολύτες ή με υγρό περιβάλλον[10].

Οι προστατευτικές επιστρώσεις Sol-gel έχουν δείξει εξαιρετική χημική σταθερότητα, έλεγχο της οξειδωσης και αυξημένη αντοχή στη διάβρωση για μεταλλικά υποστρώματα. Οι υβριδικές επικαλύψεις sol-gel είναι πολύ πιο δημοφιλείς από τα αμιγείς ανόργανα στρώματα οξειδίων όσον αφορά την προστασία από τη διάβρωση των μεταλλικών υποστρωμάτων για δύο βασικούς λόγους. Πρώτον, οι υβριδικές επικαλύψεις μπορούν εύκολα να σχηματίσουν μια παχύτερη επίστρωση σε κλίμακα μικρομέτρων χωρίς ρωγμές και απαιτείται πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία σκλήρυνσης (συνήθως < 100 °C) από ό,τι 400-800 °C για την πυροσυσσώματωση των στρωμάτων οξειδίου. Δεύτερον, το υβριδικό sol-gel σύστημα έχει πολύ μεγαλύτερη ευελιξία στην προσαρμογή των αντιδιαβρωτικών πρόσθετων, όπως αναστολείς, χρωστικές ουσίες κ.λπ. του συστήματος sol-gel μπορεί να είναι σημαντικά μεγαλύτερη η βελτίωση [11]. Περαιτέρω εμβάθυνση στις επικαλύψεις θα γίνει σε επόμενο κεφάλαιο.

### 1.7 Διάβρωση αλουμινίου

Το αλουμίνιο έχει γενικά εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση και παρέχει πολυετή χρήση χωρίς συντήρηση σε φυσικές ατμόσφαιρες. Εξαιτίας αυτού, το αλουμίνιο και τα κράματά του χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές, όπως κτίρια, γραμμές ηλεκτρικού ρεύματος και εξοπλισμός που εκτίθενται σε δύσκολες καιρικές συνθήκες, μεγάλες υπερκατασκευές πλοίων, ο τομέας των μεταφορών, αγωγοί μεταφοράς νερού και συμβατών προϊόντων, η βιομηχανία ποτών και η χημική βιομηχανία [16].



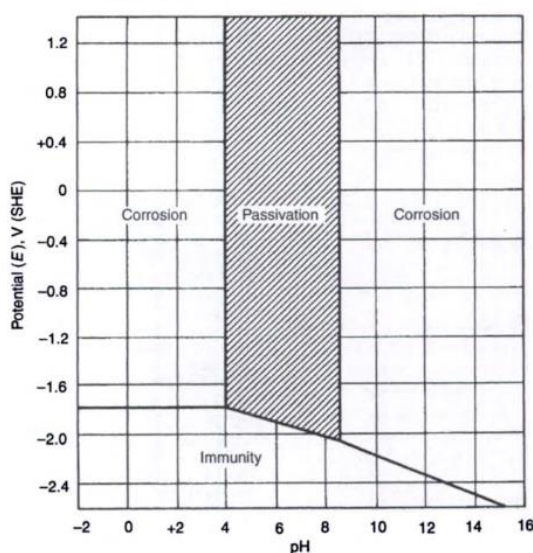
Εικόνα 4.Κύριες τελικές χρήσεις προϊόντων αλουμινίου στην Ευρώπη (στοιχεία απο το 2013) [2]

Τα θερμοδυναμικά στοιχεία δείχνουν ότι το αλουμίνιο είναι ένα από τα πλέον δραστικά μέταλλα και συμπεριφέρεται ανοδικά σε σχέση με όλα τα άλλα μέταλλα εκτός από τα Mg, Zn και Be. Στις πρακτικές εφαρμογές εμφανίζεται ανθεκτικό στην διάβρωση εξαιτίας ενός ανθεκτικού στρώματος οξειδίου που αναπτύσσεται ταχύτατα στα περισσότερα περιβάλλοντα ακόμη και στον αέρα. Όταν επιφάνεια αλουμινίου που έχει πρόσφατα

λειανθεί εκτεθεί στον αέρα, σχηματίζεται σ'αυτήν αυθόρμητα ένα στρώμα οξειδίου πάχους 3-5  $\mu\text{m}$  που όμως η προστατευτική του δράση έναντι της διάβρωσης είναι αποτελεσματική [18].

Οι συνθήκες θερμοδυναμικής σταθερότητας του οξειδίου περιγράφονται από το σχετικό διάγραμμα Pourbaix. Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι το οξείδιο είναι σταθερό στην περιοχή pH από 4,5 έως 8 που αποτελεί και την περιοχή παθητικοποίησης του αλουμινίου. Τα όρια της περιοχής αυτής μεταβάλλονται ελαφρά με τη θερμοκρασία, την ειδική μορφή του οξειδίου με την οποία αυτό εμφανίζεται στη συγκεκριμένη περίπτωση και τέλος την παρουσία ουσιών με τις οποίες το αλουμίνιο σχηματίζει διαλυτά σύμπλοκα ή αδιάλυτα άλατα. Εκτός των ανωτέρω ορίων, το αλουμίνιο διαβρώνεται σε υδατικά διαλύματα επειδή ακριβώς το οξείδιο του είναι διαλυτό σε πολλά οξέα και βάσεις δίνοντας ιόντα  $\text{Al}^{+3}$  στα πρώτα και  $\text{AlO}_2^-$  στις δεύτερες. Εκτός από το φυσικά σχηματιζόμενο οξείδιο στα διάφορα περιβάλλοντα, σε πολλές περιπτώσεις, για λόγους αυξημένης αντοχής στην διάβρωση, στην επιφάνεια του αλουμινίου αναπτύσσονται στρώματα οξειδίου σημαντικού πάχους με ελεγχόμενες διαδικασίες που βασίζονται στην ανοδική πόλωση.

Η σύσταση, η δομή και το πάχος του στρώματος οξειδίου εξαρτώνται από το περιβάλλον εντός του οποίου δημιουργήθηκε. Το οξείδιο του αλουμινίου ανήκει στην κατηγορία των μονωτών και είναι κακός ηλεκτρικός αγωγός. Αυτό σημαίνει ότι η παρουσία του στην επιφάνεια του μετάλλου παρεμποδίζει όχι μόνο την ανοδική αντίδραση αλλά και την καθοδική (π.χ αντίδραση οξυγόνου). Παρ'όλα αυτά ακόμη και υπό αυτές τις συνθήκες οι αντιδράσεις της διάβρωσης εμφανίζουν κάποιες μετρήσιμες ταχύτητες και αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι λαμβάνουν χώρα σε μεμονωμένα ελαττώματα που υπάρχουν στο οξείδιο [19].



Εικόνα 5. Διάγραμμα Pourbaix αλουμινίου [19].

Τα διαγράμματα δυναμικού-pH ή αλλιώς διαγράμματα Pourbaix, από το όνομα του πρώτου που τα εισήγαγει, αποτελούν μια πιο πρακτική παρουσίαση από πλευράς εφαρμογής θερμοδυναμικών στοιχείων που αφορούν στη διάβρωση συγκεκριμένων μετάλλων. Στα διαγράμματα αυτά εμφανίζονται σε συνάρτηση με το δυναμικό και το pH του διαλύματος οι περιοχές σταθερότητας μεταλλικών ιόντων, οξειδίων και άλλων χημικών ειδών. Τα όρια μεταξύ δύο περιοχών δίνουν τις τιμές του δυναμικού ισορροπίας μεταξύ δύο

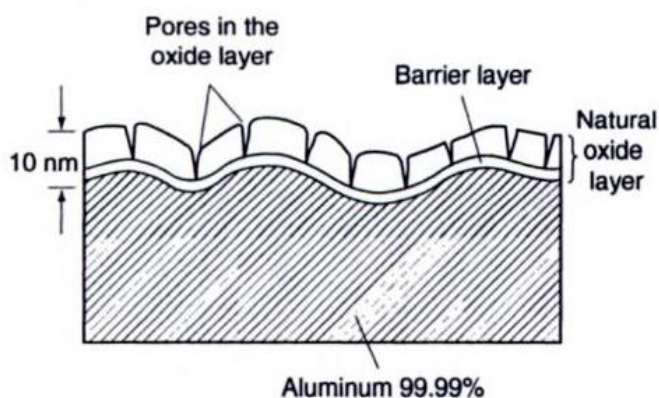


χημικών ειδών σε συνάρτηση με το pH. Στην εικόνα 5 φαίνεται το σχετικό διάγραμμα του αλουμινίου και διακρίνονται οι περιοχές σταθερότητας των διαφόρων ειδών [19].

Το αλουμίνιο, όπως φαίνεται από τη θέση του στην ηλεκτροκινητήρια δύναμη, είναι ένα θερμοδυναμικά αντιδραστικό μέταλλο- μεταξύ των δομικών μετάλλων, μόνο το βηρύλλιο και το μαγνήσιο είναι πιο αντιδραστικά. Το αλουμίνιο οφείλει την εξαιρετική αντοχή του στη διάβρωση και τη χρήση του ως ένα από τα κύρια μέταλλα του εμπορίου στο φιλμ φράγματος του οξειδίου που συνδέεται ισχυρά με την επιφάνειά του. Το κανονικό επιφανειακό φιλμ που σχηματίζεται στον αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι μόνο περίπου 5 nm. Εάν καταστραφεί, αυτό το λεπτό φιλμ επανασχηματίζεται αμέσως στα περισσότερα περιβάλλοντα και συνεχίζει να προστατεύει το αλουμίνιο από τη διάβρωση. Όταν η μεμβράνη αφαιρείται ή καταστρέφεται υπό συνθήκες τέτοιες ώστε να μην είναι δυνατή η αυτοεπιδιόρθωση, λαμβάνει χώρα η διάβρωση.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 6, το φιλμ οξειδίου που αναπτύσσεται σε κανονικές ατμόσφαιρες αποτελείται από δύο στρώματα. Το εσωτερικό στρώμα οξειδίου δίπλα στο μέταλλο είναι ένα συμπαγές άμορφο στρώμα φραγμού με πάχος που καθορίζεται αποκλειστικά από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Σε οποιαδήποτε δεδομένη θερμοκρασία, το οριακό πάχος φραγμού είναι το ίδιο σε οξυγόνο, ξηρό ή υγρό αέρα. Το στρώμα φραγμού καλύπτεται από ένα παχύτερο, πιο διαπερατό εξωτερικό στρώμα ένυδρου οξειδίου. Το μεγαλύτερο μέρος της ερμηνείας των διεργασιών διάβρωσης του αλουμινίου έχει αναπτυχθεί με βάση τις χημικές ιδιότητες αυτών των στρωμάτων οξειδίου. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η κυρίαρχη μορφή που παράγεται από τη διάβρωση είναι ο βαγιερίτης, το τριυδροξείδιο του αργιλίου  $Al(OH)_3$ , ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι ο μπεσεμίτης. Κατά την πολύπλοκη πορεία της γήρανσης του υδροξειδίου του αλουμινίου, το οποίο σχηματίζεται αρχικά κατά τη διάβρωση σε άμορφη μορφή, μπορεί επίσης να σχηματιστεί ακόμη ένα άλλο τριυδροξείδιο του αλουμινίου, ο γκιμπσίτης ή ο υδραργιλίτης, ιδίως εάν υπάρχουν ιόντα των αλκαλικών μετάλλων.

Αρχής γενομένης από μια θερμοκρασία περίπου 230°C, δεν αναπτύσσεται πλέον προστατευτικό φιλμ στο νερό ή στον ατμό και η αντίδραση εξελίσσεται γρήγορα, έως ότου τελικά όλο το αλουμίνιο που εκτίθεται σε αυτό το μέσο μετατραπεί σε οξείδιο.



Εικόνα 6. Το φιλμ οξειδίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια του αλουμινίου [16].

Η φυσική μεμβράνη μπορεί να απεικονιστεί ως το αποτέλεσμα μιας δυναμικής ισορροπίας μεταξύ αντίθετων δυνάμεων - αυτών που τείνουν να σχηματίσουν το στρώμα του φραγμού μάχης και αυτών που τείνουν να το διασπάσουν. Εάν οι καταστροφικές δυνάμεις απουσιάζουν, όπως στον ξηρό αέρα, το φυσικό φιλμ θα αποτελείται μόνο από το στρώμα φραγμού και θα σχηματιστεί γρήγορα μέχρι το οριακό πάχος. Αν οι καταστροφικές δυνάμεις είναι πολύ ισχυρές θα ενυδατωθεί το οξείδιο, γρηγορότερα από ό,τι σχηματίζεται, θα παραμείνει και λίγο φράγμα. Μεταξύ αυτών των άκρων, όπου οι αντίθετες δυνάμεις επιτυγχάνουν λογική ισορροπία, σχηματίζονται σχετικά παχιά (20 έως 200 nm) φυσικά υμένα[16].



## Κεφάλαιο 2 Το αλουμίνιο και τα κράματά του

### 2.1 Διαχωρισμός και ονοματολογία

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

Όπως το καθαρό αλουμίνιο, έτσι και τα κράματά του έχουν χαμηλή πυκνότητα, καλή θερμική, ηλεκτρική αγωγιμότητα και υψηλή αντοχή σε διάβρωση. Οι κύριες προσθήκες των κραμάτων αλουμινίου είναι ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το μαγνήσιο, το πυρίτιο και ο ψευδάργυρος[6]. Προστίθενται είτε μόνα είτε σε συνδυασμούς. Η συνολική ποσότητα αυτών των στοιχείων μπορεί να αποτελέσει έως 10% της σύνθεσης του τελικού κράματος[14].

Οι κωδικές ονομασίες των κραμάτων αλουμινίου, σύμφωνα με την Aluminium Association (A.A.). Ο συμβολισμός αυτός αποτελείται από ένα συνδυασμό τεσσάρων ψηφίων που συνήθως ακολουθείται από ορισμένα γράμματα, ανάλογα με το κράμα, που υποδηλώνουν κατεργασία (θερμική ή μηχανική)[15].

Για τα διαμορφωμένα κράματα, χρησιμοποιείται ένα τετραψήφιο σύστημα για την παραγωγή ενός καταλόγου οικογενειών συνθέσεων διαμορφωμένων κραμάτων[16], ο πρώτος αριθμός δηλώνει το κύριο στοιχείο προσθήκης, ο δεύτερος για να δηλώσει τροποποιήσεις των ορίων περιεκτικότητας των ακαθαρσιών. Τέλος, οι δύο τελευταίοι αριθμοί, στην περίπτωση της σειράς 1XXX, δίνουν τα δεκαδικά ποσοστά για καθαρό αλουμίνιο επιπλέον του 99,00%, ενώ στην περίπτωση κραμάτων άλλων σειρών χρησιμοποιούνται μόνο για τον προσδιορισμό της ειδικής κατηγορίας του κράματος της οικείας ομάδας[6].

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΚΥΡΙΟ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ
1XXX	Ελεγχόμενη μη κραματοποιημένη (καθαρή) σύνθεση, που χρησιμοποιείται κυρίως στις ηλεκτρικές και χημικές βιομηχανίες.
2XXX	Κράματα Cu, χρησιμοποιούνται ευρέως στα αεροσκάφη όπου εκτιμώνται οι υψηλές αντοχές τους.
3XXX	Κράματα Mn, χρησιμοποιούνται ως κράματα γενικής χρήσης για αρχιτεκτονικές εφαρμογές και διάφορα προϊόντα.
4XXX	Κράματα Si, που χρησιμοποιούνται σε ράβδους συγκόλλησης και φύλλα συγκόλλησης.
5XXX	Κράματα στα οποία το μαγνήσιο είναι το κύριο κραματικό στοιχείο, που χρησιμοποιούνται σε κύτη σκαφών, πλωτές γέφυρες και άλλα προϊόντα που εκτίθενται σε θαλάσσιο περιβάλλον
6XXX	Κράματα Mg και Si, που χρησιμοποιούνται συνήθως για αρχιτεκτονικές εξωθήσεις.
7XXX	Τα κράματα Zn, είναι τα ισχυρότερα κράματα αλουμινίου, με πιθανές αντοχές διαρροής $\geq 500$ Mpa.
8XXX	Κράματα που χαρακτηρίζουν διάφορες συνθέσεις. Μπορεί να περιέχουν αξιοσημείωτες ποσότητες Sn, Li ή/και Fe.
9XXX	Διατηρείται για μελλοντική χρήση.

*Πίνακας 2.Κωδικοποίηση κραμάτων διαμόρφωσης αλουμινίου, ανάλογα με το κύριο στοιχείο προσθήκης και η χρήση τους [17].*

Οι συνθέσεις χύτευσης περιγράφονται με ένα τριψήφιο σύστημα ακολουθούμενο από μια δεκαδική τιμή. Ο πρώτος αριθμός δηλώνει επίσης, το κύριο στοιχείο προσθήκης. Ο δεύτερος και τρίτος αριθμός δείχνουν την ειδική κατηγορία του κράματος της οικείας ομάδας[6]. Το δεκαδικό .0 σε όλες τις περιπτώσεις αφορά τα όρια του κράματος χύτευσης. Ο δεύτερος και ο τρίτος αφορούν συνθέσεις πλινθωμάτων, οι οποίες, μετά την τήξη και την επεξεργασία, θα πρέπει να καταλήγουν σε χημικές ουσίες που συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις των προδιαγραφών χύτευσης[16]. Οι οικογένειες κραμάτων για συνθέσεις χύτευσης περιλαμβάνουν τα ακόλουθα:

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΚΥΡΙΑ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ
1XX.X	Ελεγχόμενες μη κραματοποιημένες (καθαρές) συνθέσεις, ιδίως για την κατασκευή ρότορα.
2XX.X	Κράματα Cu.Μπορούν να καθοριστούν και άλλα στοιχεία κραμάτωσης.
3XX.X	Κράματα Si. Καθορίζονται και άλλα στοιχεία κράματος, όπως ο Cu και το Mg. Η σειρά 3xx. x περιλαμβάνει σχεδόν το 90% του συνόλου των παραγόμενων διαμορφωμένων χυτών προϊόντων.
4XX.X	Κράματα στα οποία το Si είναι το κύριο στοιχείο κράματος.
5XX.X	Κράματα στα οποία το Mg είναι το κύριο στοιχείο κράματος.
6XX.X	Μη χρησιμοποιούμενη σειρά
7XX.X	Κράματα στα οποία ο Zn είναι το κύριο στοιχείο κράματος.
8XX.X	Κράματα στα οποία ο Sn είναι το κύριο στοιχείο κράματος.
9XX.X	Άλλα στοιχεία

*Πίνακας 3.Κωδικοποίηση κραμάτων χύτευσης αλουμινίου, ανάλογα με τα κύρια στοιχεία προσθήκης και τη χρήση τους [17].*

Το δεύτερο μέρος της κωδικής ονομασίας, τόσο για τα κράματα διαμόρφωσης, όσο και για τα κράματα χύτευσης, αναφέρεται στην κατεργασία, μηχανική ή θερμική την οποία έχουν υποστεί [12]. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται αναλυτικά οι κωδικοποιήσεις, κατά το σύστημα A.A. των κραμάτων αλουμινίου, ανάλογα με τις κατεργασίες που έχουν υποστεί.

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

Πίνακας 4.Κωδικοποίηση των Πρωτόκολλων Επαναφοράς κραμάτων αλουμινίου[4].

## 2.2 Γενικές ιδιότητες του αλουμινίου και των κραμάτων του

Το αλουμίνιο εντάσσεται στην κατηγορία των ελαφρών μετάλλων, με χαμηλή τιμή πυκνότητας, πιο συγκεκριμένα  $2,7\text{g/cm}^3$ . Το καθαρό αλουμίνιο είναι μέταλλο ελαφρύ και πολύ όλκιμο. Η ηλεκτρική του αγωγιμότητα ισούται με το 75% αυτής του χαλκού, λαμβανομένης, όμως, υπ' όψιν της χαμηλής του πυκνότητας, το αλουμίνιο χαρακτηρίζεται ως καλύτερος αγωγός. Έχει μεγάλη χημική συγγένεια με το οξυγόνο και αν αφεθεί στον αέρα οξειδώνεται ταχέως, δίνοντας ένα λεπτό επιφανειακό και συνεχές στρώμα  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , το οποίο είναι διαπεράστο από το οξυγόνο και προσφέρει στο μέταλλο αντιοξειδωτική προστασία[6]. Στα μειονεκτήματά του καθαρού αλουμινίου αναφέρονται η μικρή μηχανική αντοχή και το χαμηλό σημείο τήξεως ( $600^\circ\text{C}$ ) το οποίο θέτει περιορισμούς στη μέγιστη θερμοκρασία χρήσης του[4]. Το πρόβλημα της χαμηλής μηχανικής αντοχής αντιμετωπίζεται με την κραματοποίηση που επιτυγχάνεται με την προσθήκη άλλων χημικών στοιχείων σε ορισμένη αναλογία και στην εν συνεχεία κατάλληλη μηχανική και θερμική κατεργασία[12]. Όπως ήδη αναλύθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, το αλουμίνιο και τα κράματά του είναι στη διάβρωση ανθεκτικά. Αυτό τα καθιστά δημοφιλή, με ευρύ πεδίο εφαρμογών.

Το αλουμίνιο και τα κράματά του διατίθενται σε ένα ευρύ φάσμα τιμών αντοχής, από εξαιρετικά όλκιμο χαμηλής αντοχής εμπορικό, καθαρό αλουμίνιο έως πολύ σκληρά κράματα υψηλής αντοχής με αντοχή σε εφελκυσμό που προσεγγίζει τα  $690\text{ Mpa}$  [13]. Εξαιτίας της κρυσταλλικής δομής FCC του αλουμινίου, η όλκιμότητα του διατηρείται μέχρι αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες[4].

## 2.3 Το κράμα AA2024-T3

Στην παρούσα πτυχιακή μελετάται το κράμα της σειράς 2xxx, 2024-T3, στη μορφή δοκιμίου πάχους περίπου  $3,5\text{ mm}$  το καθένα. Το συγκεκριμένο κράμα είναι ένα σημαντικό κατασκευαστικό υλικό και έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στην κατασκευή αεροσκαφών λόγω του μικρού βάρους, της υψηλής αντοχής και της αυξημένων μηχανικών ιδιοτήτων[20]. Η υποκείμενη μικροδομή για το AA2024-T3 είναι πολύπλοκη, αποτελούμενη από τη μήτρα

αλουμινίου και μια σειρά ενδομεταλλικών σωματιδίων. Επιδέχεται θερμική κατεργασία διαλυτοποίησης (solution heat treatment) την οποία ακολουθεί διεργασία γήρανσης (aging) με αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής και της σκληρότητας του κράματος, με ταυτόχρονη μείωση της ολκιμότητας. Ο συμβολισμός T3 χαρακτηρίζει την θερμική κατεργασία στην οποία έχει υποβληθεί το κράμα και περιλαμβάνει θερμική κατεργασία στερεής διαλυτοποίησης, βαφή, κατεργασία εν ψυχρώ και φυσική γήρανση.

Υλικό	Θερμοκρασία διαλυτοποίησης	Ψύξη	Ψυχρή έλαση	Θερμοκρασία φυσικής γήρανσης	Θερμική κατεργασία
2024	495 °C	0 °C	Ναι	25 °C (2μέρες)	T3

Πίνακας 5.Θερμική κατεργασία του κράματος 2024-T3.

Τα φαινόμενα διάβρωσης στα κράματα αλουμινίου σχετίζονται με τη μικροδομή του κράματος καθώς και με τις συνθήκες διάβρωσης, όπως το περιβάλλον και η χημεία του ηλεκτρολύτη[21]. Ωστόσο, το κράμα αλουμινίου AA2024-T3 είναι ικανό να διαβρώνεται σε πραγματικά περιβάλλοντα και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο σε τοπική διάβρωση παρουσία χλωριούχων ειδών, τα οποία αναγκαστικά περιορίζουν την ευρύτερη βιομηχανική εφαρμογή του[20].

Η χημική σύσταση του υλικού (% κ.β.) φαίνεται στον πίνακα 6 και οι χαρακτηριστικές του μηχανικές ιδιότητες δίνονται στον πίνακα 7.

Υλικό	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
2024	0,50%	0,50%	4,35%	0,64%	1,5%	0,10%	0,25%	0,15%	92,01%

Πίνακας 6.Χημική σύσταση 2024-T3(ποσοστά % κ.β.).

Υλικό	Όριο θραύσης Rm [MPa]	Όριο διαρροής Rp [MPa]	Παραμόρφωση Θραύσης Af [%]	Μέτρο ελαστικότητας E [GPa]
2024-T3	485	345	18	72,40

Πίνακας 7.Χαρακτηριστικές μηχανικές ιδιότητες του κράματος 2024-T3.

## Κεφάλαιο 3 Νανοεπικαλύψεις για αντιδιαβρωτική προστασία

### 3.1 Εισαγωγή

Από την πρώτη απόκτηση νανοκρυστάλλων από τον Γερμανό επιστήμονα Gleiter[22] τη δεκαετία του 1980, οι δυνατότητες εφαρμογής των νανοϋλικών παρακολουθούνται στενά από ερευνητές σε όλο τον κόσμο. Τα νανοϋλικά αναφέρονται σε υλικά με μέγεθος τουλάχιστον μιας διάστασης στον τρισδιάστατο χώρο μεγέθους νανομέτρου[23]. Το νανομετρικό μέγεθος κάνει το νανοϋλικό να έχει το φαινόμενο του όγκου και της επιφάνειας που δεν έχουν τα συνηθισμένα υλικά. Η ειδική χωρική δομή των νανοϋλικών τα καθιστά διαφορετικά από τα συνηθισμένα υλικά ως προς τις οπτικές, θερμικές, μηχανικές και μαγνητικές τους ιδιότητες. Ορισμένα νανοϋλικά μπορούν να σχηματίσουν ένα καλό δίκτυο διασύνδεσης με άλλα υλικά και οι μηχανικές ιδιότητες, οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, η θερμική σταθερότητα και η αντοχή στη φθορά της μήτρας βελτιώνονται. Παρουσιάζει αξιοσημείωτα αποτελέσματα ακόμη και όταν η ποσότητα προσθήκης είναι χαμηλή και έχει καλή αντοχή στη φθορά[24].

Τα νανοϋλικά είναι ένα ακόμη βήμα στον κόσμο της ανθρώπινης κατανόησης του κόσμου. Σήμερα, η κοινωνική οικονομία, η επιστήμη και η τεχνολογία συνεχίζουν να αναπτύσσονται δυναμικά και τα μηχανήματα και ο εξοπλισμός έχει διαδραματίσει κυρίαρχο ρόλο στη μεταποιητική βιομηχανία. Ωστόσο, δεν είναι αμελητέο ότι τα μεταλλικά υλικά του μηχανολογικού εξοπλισμού αποτυγχάνουν, συμπεριλαμβανομένης της φθοράς, της διάβρωσης και της θραύσης, και η φθορά είναι το πιο κοινό φαινόμενο. Δεν θα έχει μόνο συγκεκριμένο αντίκτυπο στη διαδικασία παραγωγής των προϊόντων, αλλά και την κατανάλωση πόρων. Οι έρευνες δείχνουν ότι η τριβή και η φθορά καταναλώνουν το ένα τρίτο της παγκόσμιας διαθέσιμης ενέργειας, με αποτέλεσμα το 80% των μηχανικών εξαρτημάτων να απορρίπτεται. Η ετήσια οικονομική απώλεια λόγω φθοράς είναι περίπου 150 δισεκατομμύρια RMB. Για τα πιο απλά υλικά, δεν υπάρχει καμία δυνατότητα να συνεχίσουν να βελτιώνουν τις ιδιότητές τους σε μέγεθος κόκκων μικρομέτρων. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να μελέτη νανοϋλικών υψηλών επιδόσεων στον τομέα της αντοχής στη φθορά. Επί του παρόντος, η νανοτεχνολογία έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε φθορά και διαβρωτικό περιβάλλον μηχανημάτων, κυρίως νανοσύνθετα υλικά και επικαλύψεις νανοδομής για αντοχή στη φθορά, που χρησιμοποιούνται συχνά σε πτερύγια στροβίλων, λέβητες καύσης, εργαλεία κοπής και σε λοιπό εξοπλισμό[24].

### 3.2 Νανοεπικαλύψεις

Οι νανοεπικαλύψεις ταξινομούνται σε λειτουργικές επικαλύψεις και δομικές επικαλύψεις σύμφωνα με τη δράση τους. Οι λειτουργικές επικαλύψεις προσδίδουν ιδιότητες που δεν είναι διαθέσιμες στο υπόστρωμα, παρέχοντας έτσι λειτουργικότητα που δεν συναντάται στα συμβατικά επιχρίσματα. Για παράδειγμα, οι οπτικές επιστρώσεις για την εξάλειψη, το φως ανακλάται και έχει επιλεκτική απορρόφηση του φωτός, αγωγίμες, μονωτικές και ηλεκτρικές επικαλύψεις με ημιαγωγίμες ιδιότητες, καθώς και επικαλύψεις ευαίσθητες στο οξυγόνο, την υγρασία και τα αέρια.

Οι δομικές επικαλύψεις αναφέρονται σε εξαιρετικά σκληρές και ανθεκτικές στη φθορά επικαλύψεις, οξείδωση, θερμότητα και φλόγα επιβραδυντικά επιχρίσματα, επιχρίσματα διάβρωσης και διακοσμητικά επιχρίσματα. Οι νανοδομημένες επικαλύψεις είναι επίσης λειτουργικές επικαλύψεις από μια ολοκληρωμένη ιδέα, επομένως, είναι δύσκολο να αποδοθεί με ακρίβεια η νανοεπίστρωση στην οποία των δύο παραπάνω κατηγοριών. Για τις ανάγκες της έρευνας, θα χωριστούν σύμφωνα με τον τύπο του υλικού που χωρίζει τη νανοεπίστρωση υλικών σε δύο μεγάλες κατηγορίες: ανόργανες/ανόργανες επικαλύψεις νανοϋλικών και ανόργανες/οργανικές επικαλύψεις νανοϋλικών. Αυτοί οι δύο τύποι είναι λειτουργικά και δομικά ισχυρά υλικά[25].

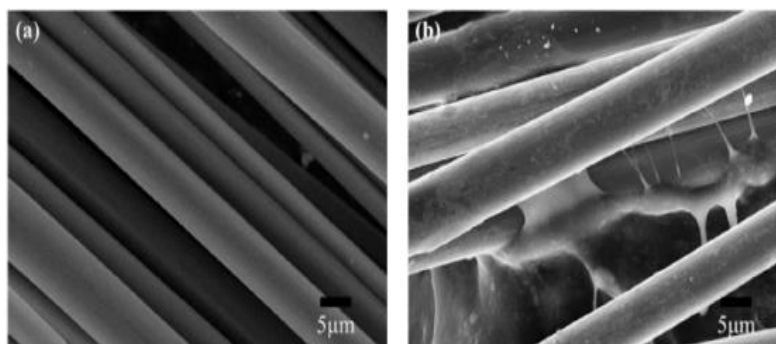
### 3.2.1 Επικαλύψεις ανόργανων νανοϋλικών

Οι επικαλύψεις ανόργανων νανοϋλικών είναι επικαλύψεις που σχηματίζονται από το συνδυασμό ανόργανων, και είναι μια τεχνική για την προσθήκη ανόργανων νανοσωματιδίων και υλικών σε ανόργανα υποστρώματα νανοϋλικών. Αυτές περιλαμβάνουν την κεραμική νανοεπίστρωση υλικών, υλικά νανοεπικάλυσης μέταλλο/κεραμικό και υλικά νανοεπικάλυσης μέταλλο/μη κεραμικό[26].

### 3.2.2 Κεραμικά υλικά νανοεπικάλυσης

Οι επικαλύψεις διακρίνονται σε επικαλύψεις με νανοςύνθετα υλικά, όπως άνθρακα, άζωτο και βόριο, νανοεπικάλυσεις οξειδίων (συμπεριλαμβανομένων των νανοεπικάλυσεων οξειδίων σπάνιων γαιών) και σύνθετων υποστρωμάτων. Σήμερα, τα σύνθετα υλικά επικάλυψης καρβιδίου, βοριδίου και νιτριδίου είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα κεραμικά/κεραμικά νανο-υλικά επικάλυψης στον κόσμο. Συνδυάζονται σε μια επίστρωση με βάση νανοςύνθετα υλικά, όπως  $B_4C/SiC$ ,  $B_4C/HfC$ ,  $TiC/TiB_2$ ,  $TiN/TiB_2$ ,  $TiC/TiN$  και ούτω καθεξής. Διάφορες νανοεπικάλυσεις από  $B_4C/SiC$ ,  $HfC/SiC$  και  $HfC/B_4C$  χρησιμοποιούνται συνήθως στα μαχαίρια για την προστασία της επιφάνειας από την οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η δεύτερη κεραμική επίστρωση είναι μια κοινή επίστρωση μετάλλου νανοξειδίου, όπως  $ZrO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CdO$  και  $ZnO$ . Ανάμεσά τους, η τεχνολογία νανο  $ZrO_2$ /κεραμικής δομικής επίστρωσης έχει προσελκύσει την προσοχή. Εφαρμόζει σκόνη επίστρωσης νανο-ζirkονίας σε διάφορα κεραμικά, η οποία καθιστά την απόδοση της επίστρωσης καλύτερα από τις παραδοσιακές επιστρώσεις. Οι νανοεπικάλυσεις  $ZrO_2$  χρησιμοποιούνται κυρίως για θερμική θωράκιση, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, στη διάβρωση και στην τριβή. Έχουν χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα και υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής από τις παραδοσιακές επικαλύψεις ζirkονίας, και η μηχανική οι ιδιότητες των κεραμικών που έχουν τροποποιηθεί με νανο-ζirkονία είναι επίσης πολύ χρήσιμες.



Εικόνα 7.Μορφολογία από (α) μη επεξεργασμένες ίνες άνθρακα και (β) προ-οξειδωμένες επεξεργασμένες CFs.



Η τρίτη κεραμική επίστρωση είναι μια επίστρωση νανο οξειδίου σπάνιων γαιών. Προστίθεται  $Y_2O_3$  σε  $ZrO_2$ , πυροσυσσωματώνεται σε κεραμικά ζirkονίας σε χαμηλή θερμοκρασία, και στη συνέχεια τα κεραμικά ζirkονίας εφαρμόστηκαν σε μεταλλικούς κοπτήρες και φθαρμένα μέρη για να σχηματίσουν μια επίστρωση με υψηλή αντοχή και ανθεκτικότητα.

### 3.2.3 Επικαλύψεις οργανικών/ανόργανων νανοϋλικών

Οι επικαλύψεις αναφέρονται στη σύνθεση οργανικών νανοϋλικών και ανόργανων νανοϋλικών για τον σχηματισμό επικαλύψεων, συμπεριλαμβανομένης της διασποράς ανόργανων νανοσωματιδίων σε οργανικά υποστρώματα και της προσθήκης νανοοργανισμών σε ανόργανα νανοϋλικά. Σε ολόκληρο το σύστημα, η μία φάση ονομάζεται μήτρα και είναι συνεχής φάση- η άλλη φάση είναι ενισχυτικό υλικό και ανήκει στη διασκορπισμένη φάση. Οι επικαλύψεις οργανικών/ανόργανων νανοϋλικών μπορούν όχι μόνο να ξεπεράσουν τις ελλείψεις των απλών ανόργανων σωματιδίων, την κακή σταθερότητα των οργανικών πολυμερών, τη χαμηλή αντοχή κ.λπ. αλλά και να επιτύχουν καλύτερες επιδόσεις από τα ανόργανα σωματίδια και τα οργανικά πολυμερή υπό τη συνδυασμένη δράση των δύο, όπως εξαιρετική απόδοση στις μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές πτυχές των υλικών. Ως εκ τούτου, αυτό το είδος νέου υλικού, το οποίο συνδυάζει πολλά χαρακτηριστικά ανόργανων, οργανικών και νανοϋλικών, έχει καλύτερες επιδόσεις ως δομικό υλικό[27]. Λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων των οργανικών νανοϋλικών επικαλύψεων, είναι κατάλληλα για υλικά ανθεκτικά στη φθορά και λόγω της καλής θερμικής σταθερότητας, τα νανοςύνθετα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή θερμομονωτικών εξαρτημάτων[28].

### 3.3 Μέθοδοι σύνθεσης και απόθεσης νανοεπικαλύψεων

Έχει αποδειχθεί ότι οι διάφορες διεργασίες για την παραγωγή νανοδομημένων υλικών, όπως η τεχνική κολλοειδούς γέλης (μέθοδος sol-gel) ή η τεχνική της πυροσυσσωμάτωσης (sintering), είναι αποτελεσματικότερες όταν το υλικό κατασκευάζεται από λεπτόκοκκα σωματίδια και όχι από μεγαλύτερα σωματίδια με την ίδια πυκνότητα συσσωμάτωσης. Κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι, για τη σύνθεση και τον έλεγχο των ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων, οι οποίες εξαρτώνται τόσο από το είδος του υλικού όσο και από τη χρήση για την οποία προορίζεται. Τα νανοσωματίδια μπορούν να κατασκευαστούν από ένα μεγάλο εύρος υλικών, όπως κοινά μέταλλα, κεραμικά μεταλλικά οξείδια, πυρίτιο ή ακόμη και πολυμερή. Η μορφολογία τους παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία και καθορίζεται από τη χρήση τους και από τις ιδιότητες που πρέπει να προσδοθούν σε αυτά[28]. Για όλα τα νανοκρυσταλλικά υλικά, που παρασκευάζονται με διάφορες μεθόδους ιδιαίτερο ρόλο έχει η μόλυνση της επιφάνειας και των ενδοεπιφανειών[29].

Οι μέθοδοι με τις οποίες αναπτύσσονται τα νανοϋλικά χωρίζονται ως εξής:

- Φυσική εναπόθεση ατμών (Physical Vapor Deposition-PVD)
- Μέθοδοι σύνθεσης από εναπόθεση ατμών (Vapor methods)
- Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition-CVD),
- Μέθοδοι στερεάς κατάστασης/μηχανικές διεργασίες (Solid-state methods/mechanical processes),
- Μέθοδοι σύνθεσης από αέρια φάση (Gas phase synthesis methods),
- Χημική σύνθεση/υγρές χημικές διεργασίες (Chemical synthesis/wet chemical processes).



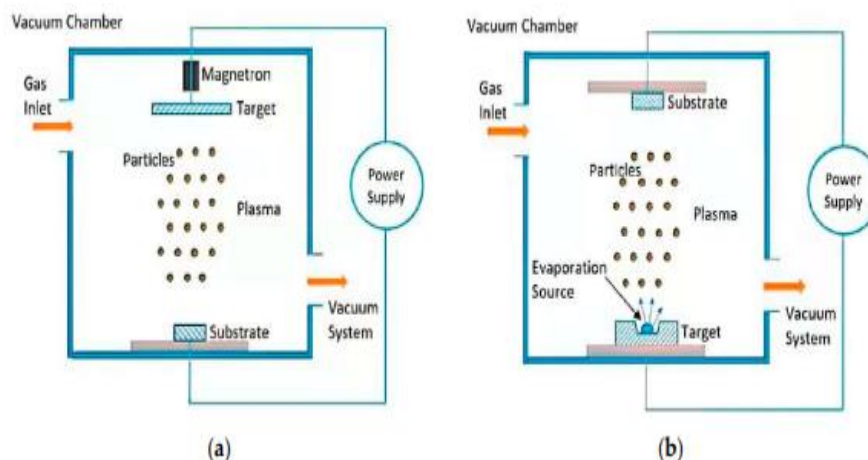
Κάθε κατηγορία περιλαμβάνει κάποιες συγκεκριμένες μεθόδους, οι οποίες ανάλογα με την επιλογή των υλικών και χρήση των νανοσωματιδίων παρουσιάζουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα έναντι των άλλων.

### 3.3.1 Φυσική εναπόθεση ατμών

Ο όρος "φυσική εναπόθεση ατμών (PVD)" εμφανίστηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1960. Χρησιμοποιεί φυσικές μορφές όπως η εξάχνωση (evaporation) ή την ιοντοβολή (sputtering) για την απομάκρυνση των μετάλλων από την πηγή-στόχο με τη μορφή ατόμων ή μορίων και στη συνέχεια εναποθέτει αυτά τα σωματίδια ατμού που μεταφέρουν ενέργεια στην επιφάνεια ενός υποστρώματος ή μιας μέρος μέσω ενός χώρου κενού ή ημι-κενού για να σχηματιστεί ένα στρώμα φιλμ. Σε διάκριση από την αρχή της εναπόθεσης, οι τεχνικές φυσικής εναπόθεσης ατμών μπορούν να είναι διακρίνονται σε εξάτμιση υπό κενό, ιοντοβολή, εναπόθεση ατμών τόξου και ιοντική επιμετάλλωση. Αν και αυτά τα οι μέθοδοι διαφέρουν πολύ ως προς τα συγκεκριμένα τεχνικά μέτρα, οι αρχές εναπόθεσής τους μπορούν να χωριστούν σε τρία στάδια:

1. την εκπομπή των πηγών εξάχνωσης
2. τη μεταφορά των ατμών μέσω κενού
3. την εναπόθεση ατμών στην επιφάνεια υποστρωμάτων ή εξαρτημάτων.

Η εικόνα 8, είναι ένα σχηματικό διάγραμμα των μεθόδων επικάλυψης PVD (α) με ιοντοβολή και (β) με εξάχνωση. Όπως φαίνεται από την εικόνα 8, ο αντιδραστήρας PVD αποτελείται από ένα θάλαμο κενού και δύο ηλεκτρόδια συνδεδεμένα με ένα τροφοδοτικό υψηλής τάσης. Κατά τη διάρκεια της ιοντοβολής, το μαγνητρόνιο βρίσκεται κοντά στο στόχο. Το ιοντικό αέριο εισάγεται στο θάλαμο κενού με επιταχυνόμενο τρόπο, ο οποίος εκρήγνυται και απελευθερώνει τα προς απόθεση ατομοποιημένα σωματίδια, τα οποία θα προβάλλονται βίαια πάνω στο υπόστρωμα. Στο διαδικασία εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων, ο στόχος έχει μια πηγή εξάτμισης που περιέχει το υλικό προς εξάτμιση και χρησιμοποιείται ως κάθοδος. Τα απελευθερωμένα σωματίδια θα συγκρουστούν με τα μόρια αερίου και εισάγεται στον αντιδραστήρα για την επιτάχυνση των σωματιδίων και τη δημιουργία πλάσματος μέσω του θαλάμου εναπόθεσης, η οποία θα είναι πιο έντονη στη μέση του αντιδραστήρα. Τα σωματίδια θα εναποτεθούν στο υπόστρωμα για να σχηματίσουν ένα συνεχώς συμπιεσμένο στρώμα, το οποίο επιτρέπει σε ένα καλό φιλμ να προσκολλάται στο υπόστρωμα και να σχηματίζει μια επίστρωση[24].



Εικόνα 8. Σχηματική απεικόνιση της επίστρωσης με φυσική εναπόθεση ατμών (PVD) με τις μεθόδους: α) ιοντοβολή, β) εξάχνωση [24].

Τα πλεονεκτήματα της φυσικής εναπόθεσης ατμών είναι τα εξής:

- Μπορούν να επιτευχθούν πολύ ομοιόμορφες επιστρώσεις, με πάχη που κυμαίνονται από μερικά νανόμετρα έως χιλιάδες νανόμετρα,
- Υψηλή επαναληψιμότητα
- Καλά τυλιγμένα μέρη, κατάλληλα για την επικάλυψη διαφόρων πολύπλοκων σχημάτων τεμαχίων,
- Δυνατότητα επιλεκτικής εναπόθεσης σε επιλεγμένα τμήματα,
- Επιλογή υλικού χωρίς σχεδόν κανέναν περιορισμό στο υπόστρωμα,
- Επαρκής ευελιξία στις απαιτήσεις θερμοκρασίας για τα υποστρώματα,
- Ένα ευρύ φάσμα υλικών επικάλυψης, συμπεριλαμβανομένων μετάλλων, κραμάτων και ενώσεων,
- Προστασία του περιβάλλοντος και μη ρύπανση.

Τα μειονεκτήματα της φυσικής εναπόθεσης ατμών είναι τα εξής:

- Η πολυπλοκότητα και το υψηλό κόστος της τεχνολογίας και του εξοπλισμού παρακολούθησης,
- Υψηλές απαιτήσεις για την εργασία των χειριστών,
- Η παραγωγικότητα είναι σχετικά χαμηλή,
- Απαιτείται χημική σύνθεση υψηλής ακρίβειας,
- Απαιτείται ειδική προετοιμασία της επιφάνειας επικάλυψης

### 3.3.2 Μέθοδοι στερεάς κατάστασης ή μηχανικές διεργασίες (Solid state method or mechanical processes)

Μέχρι τη δεκαετία του '70, μηχανικές διεργασίες των σωματιδίων (σκόρες) χρησιμοποιούνταν ως μέθοδοι σύνθεσης νέων κραμάτων και μειγμάτων φάσεων σε βιομηχανική κλίμακα. Οι μέθοδοι αυτές προσέλκυσαν το ενδιαφέρον για την παρασκευή άμορφων και νανοδομημένων υλικών για ένα μεγάλο εύρος κραμάτων, μεσομεταλλικών ενώσεων, κεραμικών και συνθετικών υλικών. Ο μηχανισμός σχηματισμού της μικροδομής είναι πολύ διαφορετικός από άλλες μεθόδους σύνθεσης νανοσωματιδίων, η μικροδομή που προκύπτει είναι η ίδια. Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να ξεπεραστούν οι ποσοτικοί περιορισμοί στην παραγωγή νανοκρυσταλλικών υλικών και να παραχθούν νανοκρυσταλλικές σκόρες σε βιομηχανική κλίμακα[29].

Στην κατηγορία αυτή, συμπεριλαμβάνονται μέθοδοι που βασίζονται στην άλεση (άλεση-grinding, λειορτίβηση-milling, μηχανική κραματοποίηση-mechanical alloying). Με τις τεχνικές αυτές, χοντρόκοκκη σκόνη που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη μετατρέπεται σε λεπτόκοκκη. Η διαδικασία γίνεται είτε με γρανάζια είτε με ένσφαιρους τριβείς. Το πλεονέκτημα των μεθόδων στερεάς κατάστασης είναι το χαμηλό κόστος εξοπλισμού και η απλότητα της συνολικής διαδικασίας. Στα μειονεκτήματα περιλαμβάνονται κάποιοι τεχνικοί περιορισμοί, όπως η αδυναμία παραγωγής πολύ λεπτών σωματιδίων, καθώς και η αδυναμία επίτευξης ομοιογενούς κατανομής στο μέγεθός τους, αλλά και η στασιμότητα βελτιστοποίησης του διαθέσιμου εξοπλισμού. Χρησιμοποιείται για ανόργανα υλικά ή μέταλλα, αλλά όχι για οργανικά υλικά.

### 3.3.3 Μέθοδοι ατμών (Vapor methods)

Η ανάπτυξη στερεών από ατμούς (συμπύκνωση) στηρίζεται στο μετασχηματισμό φάσης από μια μη κρυσταλλική σε μια κρυσταλλική κατάσταση. Η συμπύκνωση αρχίζει με τη δημιουργία πυρήνων (clusters). Το είδος της πυρηνοποίησης εξαρτάται από το μέσο δημιουργίας των πυρήνων. Αν οι πυρήνες αναπτυχθούν μέσα σε αέριο, το οποίο συμπυκνώνεται για να σχηματίσει πρωτογενείς πυρήνες, δηλαδή σε ομογενή πυρηνοποίηση, ενώ αν αναπτυχθούν σε ξένα σωματίδια που υπάρχουν στο αέριο, τότε είναι ετερογενής πυρηνοποίηση.

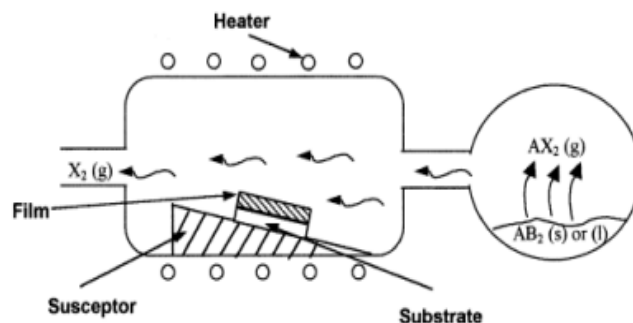
Η παραγωγή πυρήνων ή μεγαλύτερων νανοσωματιδίων από την αέρια φάση απαιτεί τη δημιουργία υπερκορεσμού με μια από τις δύο παρακάτω τεχνικές: α) διαστολή των ατμών και β) άμεση θερμική εξαέρωση, ιοντοβολή (sputtering) ή αποκόλληση με λέιζερ [30].

### 3.3.4 Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition-CVD)

Η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) είναι μια τεχνολογία που χρησιμοποιεί αέριες ή ατμώδεις ουσίες για να αντιδρούν στην αέρια φάση ή στη διεπιφάνεια αερίου-στερεού για την παραγωγή στερεών ιζημάτων. Η CVD μπορεί γενικά να ταξινομηθεί ανάλογα με το μητρικό υλικό και την πηγή ενέργειας του προϊόντος στην αντίδραση εναπόθεσης. Η συμβατική CVD χρησιμοποιεί ηλεκτρική αντίσταση ή ηλεκτρομαγνητική επαγωγική θέρμανση, η οποία είναι επίσης γνωστή ως θερμική CVD.

Η CVD περιλαμβάνει τη διάσπαση και τη χημική αντίδραση αέριων αντιδρώντων σε ένα ενεργοποιητικό (θερμικό, οπτικό περιβάλλον, πλάσμα) και τελικά σχηματίζει ένα σταθερό στερεό προϊόν. Η εναπόθεση περιλαμβάνει ομοιογενείς αντιδράσεις αέριας φάσης που συμβαίνουν στην αέρια φάση και ετερογενείς χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κοντά στη θερμαινόμενη επιφάνεια, με αποτέλεσμα το σχηματισμό λεπτών υμενίων ή επιστρώσεων, αντίστοιχα.

Η εικόνα 9, δείχνει ένα σχηματικό διάγραμμα της επίστρωσης CVD. Το  $AB_2$  σε στερεά ή υγρή κατάσταση αντιδρά σε υψηλή θερμοκρασία για να σχηματιστεί αέριο  $AX_2$ , το οποίο στη συνέχεια μεταφέρεται στο θάλαμο καθίζησης. Μια χημική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του υποστρώματος για να σχηματιστεί μια επίστρωση και το υπόλοιπο  $X_2$  είναι απορρίπτεται σε αέρια μορφή.



Εικόνα 9. Σχηματικό διάγραμμα της επίστρωσης με χημική εναπόθεση ατμών (CVD) [31].

Παρόλο που η χημική εναπόθεση ατμών είναι ένα πολύπλοκο χημικό σύστημα, έχει τα εξής χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα:

- Δυνατότητα παραγωγής υλικών υψηλής πυκνότητας και καθαρότητας,
- Παράγονται ομοιόμορφα υμένα με καλή αναπαραγωγιμότητα και πρόσφυση σε αρκετά υψηλές τιμές εναπόθεσης ποσοστό,
- Η CVD είναι μια διαδικασία μη οπτικής επαφής με δυνατότητα λεπτής εκτόξευσης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ομοιόμορφη επικάλυψη εξαρτήματα με πολύπλοκα σχήματα και εναπόθεση λεπτών υμενίων με καλή ομοιόμορφη κάλυψη. Αυτό το μοναδικό χαρακτηριστικό που ξεπερνά τη διαδικασία PVD,
- Αναλαμβάνει την ικανότητα ελέγχου της κρυσταλλογραφικής υφής, της μορφολογίας της επιφάνειας και του τροπισμού των προϊόντων CVD περνούν μέσα από τον έλεγχο της τεχνολογικής παραμέτρου της CVD,
- Ο ρυθμός εναπόθεσης μπορεί εύκολα να ρυθμιστεί και ο χαμηλός ρυθμός εναπόθεσης διευκολύνει την ανάπτυξη των επιταξιακά υμένα για μικροηλεκτρονικές εφαρμογές,
- Η παραδοσιακή τεχνολογία CVD έχει χαμηλό κόστος επεξεργασίας.

Τα μειονεκτήματα της χημικής εναπόθεσης ατμών περιλαμβάνουν:

- Στις διεργασίες CVD χρησιμοποιούνται τοξικά, διαβρωτικά, εύφλεκτα ή/και εκρηκτικά πρόδρομα αέρια, τα οποία μπορεί να προκαλέσει χημικούς κινδύνους και κινδύνους για την ασφάλεια,
- Επειδή οι διάφορες πρόδρομες ουσίες έχουν διαφορετικούς ρυθμούς εξάτμισης, είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν στοιχειομετρικές υλικά πολλαπλών συστατικών με καλά ελεγχόμενη εναπόθεση πρόδρομων ουσιών πολλαπλών πηγών,
- Οι παραλλαγές CVD χρησιμοποιούν πιο πολύπλοκους αντιδραστήρες και συστήματα κενού, τα οποία κατασκευάζονται με CVD χαμηλής πίεσης ή υπερυψηλού κενού, CVD με υποβοήθηση πλάσματος και CVD με φωτοβοήθεια, με αποτέλεσμα αυξημένο κόστος κατασκευής[24].

### 3.3.5 Μέθοδοι σύνθεσης από αέρια φάση (Gas phase synthesis methods).

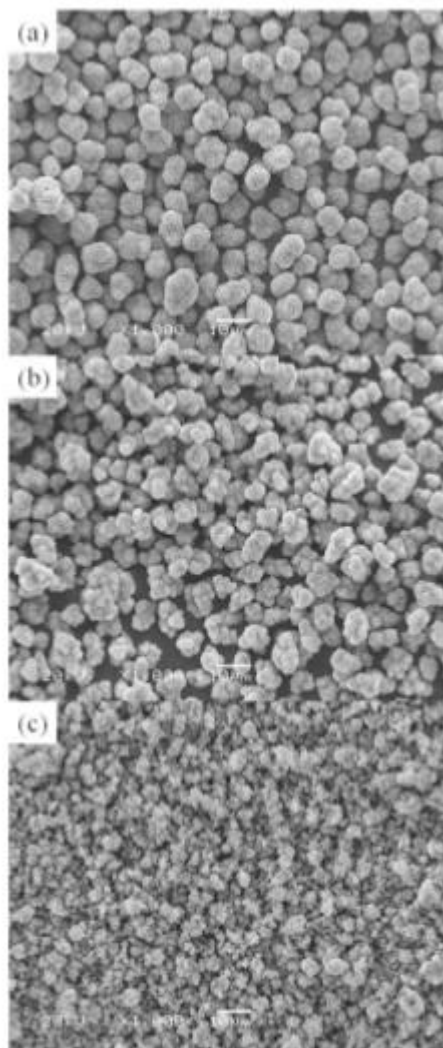
Αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν την πυρόλυση φλόγας (flame pyrolysis), την electro-explosion, την αποκόλληση με λέιζερ (laser ablation), την εξάχνωση υψηλής θερμότητας (high temperature evaporation) και τις τεχνικές πλάσματος (plasma synthesis techniques). Με αυτές τις μεθόδους επιτυγχάνεται η παραγωγή φουλερινίων και νανοσωλήνων άνθρακα.

### 3.3.6 Χημική σύνθεση/υγρές χημικές διεργασίες (Chemical synthesis/wet chemical processes)

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι χημικής σύνθεσης, κάποιες από τις παρακάτω αναλύονται περιληπτικά.

#### 3.3.6.1 Συν-καταβύθιση (Co-Precipitation)

Η μέθοδος συν-καταβύθισης είναι μια απλή μέθοδος σύνθεσης, στην οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπολείμματα χαμηλού κόστους για τη λήψη νανοσωματιδίων σφαιρικού σχήματος [32]. Η συν-καταβύθιση επιτρέπει τον έλεγχο πολλαπλών συνθηκών αντίδρασης, επιτρέποντας την προσαρμογή της μορφολογίας και της πυκνότητας της βρύσης. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με τη ρύθμιση του pH, του ρυθμού ανάδευσης, της θερμοκρασίας και του χρόνου αντίδρασης για το σχηματισμό σχεδόν σφαιρικών σωματιδίων, οι παράμετροι αυτές αλλάζουν ανάλογα με την αναλογία μετάλλων μετάπτωσης του υλικού. [33].



Εικόνα 10. Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης του  $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$  που συντίθεται μέσω τεχνικής συναπόθεσης σε διάφορα pH. (α) pH 11,2, (β) pH 11,5, (γ) pH 11.[34].

#### 3.3.6.2 Γαλακτώματα (Emulsions)

Το ενδιαφέρον για τα γαλακτώματα νανοκλίμακας έχει αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες, ως συνέπεια των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, όπως η υψηλή σταθερότητα, η ελκυστική εμφάνιση, εκτός από την υψηλή απόδοση και το αισθητηριακό πλεονέκτημα. Ένα γαλάκτωμα ορίζεται ως ένα σύστημα που περιέχει δύο μη αναμίξιμες φάσεις, το οποίο αποτελείται από μια διασκορπισμένη φάση ως σταγονίδια (εσωτερική φάση) και μια συνεχή φάση (εξωτερική φάση). Η τεχνολογία αυτή βρήκε αργότερα το δρόμο της στα εμπορικά παρασκευάσματα καλλυντικών προϊόντων. Ένα κοσμευτικό προϊόν είναι ένα καλλυντικό προϊόν με το ενσωματωμένο δραστικό συστατικό που προορίζεται για ένα ευεργετικό φυσιολογικό αποτέλεσμα, το οποίο προκύπτει από μια ενισχυμένη φαρμακολογική δράση σε σύγκριση με ένα αδρανές καλλυντικό [35].

#### 3.3.6.3 Υδροθερμική-Σολβοθερμική (Hydrothermal—Solvothermal)

Πρόκειται για μία ιδιαίτερα απλή μέθοδο, μικρού κόστους, με αντιδραστήρια φιλικά προς το περιβάλλον και με ικανοποιητική επαναληψιμότητα. Όταν ο διαλύτης είναι κάποιος οργανικός διαλύτης και όχι το νερό, τότε η μέθοδος ονομάζεται υδροθερμική ή σολβοθερμική. Και στις δύο μεθόδους τα αντιδρώντα βρίσκονται μέσα σε διαλύτη

επιταχύνοντας την αντίδραση μεταξύ τους, καθώς η διαλυτότητά τους αυξάνεται και η μέση απόσταση μεταξύ τους μειώνεται. Επίσης, οι φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλύτη όπως το ιώδες, η πυκνότητα, η διηλεκτρική σταθερά και η επιφανειακή τάση, μεταβάλλονται δραστικά, διευκολύνοντας τις αντιδράσεις και επιτυγχάνοντας το σχηματισμό περίπλοκων δομών. Ο σχηματισμός συμπλόκων ως ενδιάμεση φάση της σύνθεσης των νανοσωματιδίων μπορεί να συμβεί από την αντίδραση του διαλύτη με τις πρόδρομες ενώσεις[36].

Από την άποψη αυτή, η υδροθερμική/solvothermal τεχνική έχει δείξει μεγάλες υποσχέσεις ξεπερνώντας μερικές από τις πιο κρίσιμες ελλείψεις των φωτοκαταλυτών που προέρχονται από άλλες μεθόδους [37].

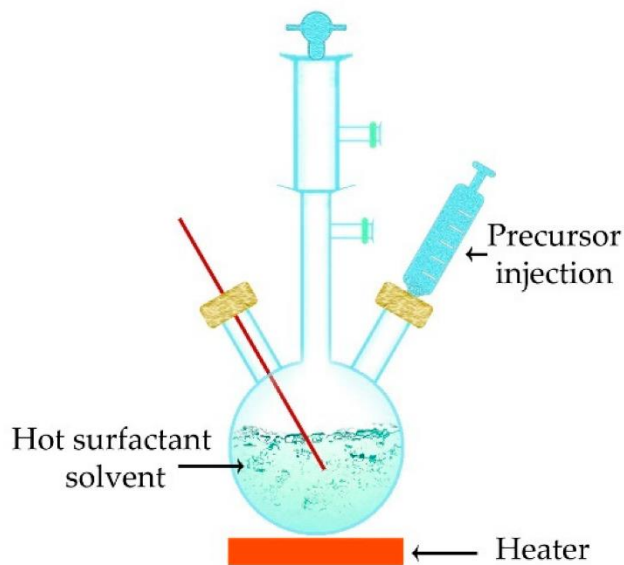
#### 3.3.6.4 Θερμική διάσπαση (Thermal Decomposition)

Η θερμική διάσπαση είναι μια ενδόθερμη διεργασία, η οποία απαιτεί πάντα κάποια αρχική εξωτερική ενέργεια. Το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την έναρξη της διαδικασίας της θερμικής αποσύνθεσης και της καύσης πρέπει να είναι μεγαλύτερο από την ενέργεια του ομοιοπολικού δεσμού άνθρακα-άνθρακα στην κύρια αλυσίδα (στα περισσότερα πολυμερή, η ενέργεια του δεσμού C-C κυμαίνεται μεταξύ 200 και 400 kJ/mol) [38].

Η θερμική αποσύνθεση βασίζεται συνήθως σε μια τεχνική θερμής έγχυσης, όπου οι πρόδρομες ενώσεις προστίθενται σε ένα προθερμασμένο διάλυμα διαλύτη και επιφανειοδραστικού. Τα παραπάνω οδηγούν σε απότομη πυρηνοποίηση, διαχωρίζοντας το στάδιο της ανάπτυξης από την πυρηνοποίηση. Η συσκευή που χρησιμοποιείται σε αυτή τη διαδικασία απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα, αποκαλύπτοντας ότι είναι δυνατή η εισαγωγή συστατικών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μέσω του δεξιού ακροφυσίου της σφαιρικής φιάλης τριών ακροφυσίων.

Η εικόνα 11, απεικονίζει τη διάταξη θερμής έγχυσης που επιτρέπει τον έλεγχο των αντιδράσεων σε κάποιο βαθμό, ενώ παράλληλα διευκολύνει τις οπτικές παρατηρήσεις, όπως η αλλαγή του χρώματος του διαλύματος. Επιπλέον, η δυνατότητα εισαγωγής πρόδρομων ουσιών κατά τη διάρκεια της εξελισσόμενης αντίδρασης επιτρέπει τον διαχωρισμό της πυρηνοποίησης σε δύο στάδια, με το δεύτερο στάδιο να ξεκινά μετά την εισαγωγή νέων πρόδρομων ουσιών. Με αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατή η παρασκευή ετερομεταλλικών νανοσωματιδίων, με την έγχυση της δεύτερης μεταλλικής ένωσης σε συγκεκριμένο στάδιο της αντίδρασης[39].





Εικόνα 11. Φιάλη έγχυσης εν θερμώ[39].

#### 3.3.6.5 Κολλοειδής γέλη (Sol gel)

Η τεχνική της κολλοειδούς γέλης αποτελεί ένα χημικό τρόπο χαμηλής θερμοκρασιακής σύνθεσης κεραμικών και γυαλιών που περιέχουν ένα ή πολλά χημικά στοιχεία. Το ενδιαφέρον για τη μέθοδο αυτή ξεκίνησε στα μέσα του 1800[40], οπότε και πραγματοποιήθηκαν μελέτες πάνω στις ιδιότητες της γέλης πυριτίου. Παρατηρήθηκε η ανάπτυξη ενός τύπου γυαλιού μέσω της υδρόλυσης του TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) σε όξινο περιβάλλον. Το πρόβλημα της μεθόδου ήταν το μεγάλο χρονικό διάστημα (ένα έτος) για το στάδιο της ζύρασης. Επιπλέον, αυτή η τεχνική μπορεί να εξεταστεί και ως διαδικασία «γρήγορης στερεοποίησης», επειδή το παραγόμενο οξείδιο είναι σε κατάσταση υψηλότερης ενέργειας. Τέλος, θεωρείται η καταλληλότερη τεχνική για την κατασκευή στη νανοκλίμακα[41]. Ο λόγος είναι ότι όχι μόνο ξεκινάει με πρώτες ύλες στη νανοκλίμακα, αλλά και οι αντιδράσεις είναι στην ίδια κλίμακα και καταλήγουν στην παρασκευή υλικών με χαρακτηριστικά της νανοκλίμακας[42].

Η αρχή της στηρίζεται στη μετατροπή ενός συστήματος από μία κολλοειδή υγρή μορφή διεσπαρμένων σωματιδίων (sol) στη στερεή μορφή (gel) ενός διασυνδεδεμένου δικτύου πολυμερών αλυσίδων μέσου μήκους μεγαλύτερου του ενός μικρομέτρου, με πόρους διαστάσεων κάτω του ενός μικρομέτρου. Οι πρόδρομοι για τη σύνθεση αυτών των κολλοειδών αποτελούνται από ένα μέταλλο ή μεταλλοειδές στοιχείο συνδεδεμένο με μια οργανική ένωση. Τα αλκοξείδια μετάλλων είναι τα δημοφιλέστερα, επειδή αντιδρούν εύκολα με το νερό. Ευρύτατα χρησιμοποιημένα αλκοξείδια μετάλλων είναι το ορθοπυριτικό τετραμεθοξείδιο (TMOS) και το ορθοπυριτικό τετρααιθοξείδιο (TEOS). Άλλα αλκοξείδια όπως τα αργιλικά άλατα και τα βορικά άλατα χρησιμοποιούνται επίσης στην κολλοειδούς γέλης διαδικασία και αναμειγνύονται με το TEOS. Μέσω αυτής της διαδικασίας μπορούν να παραχθούν σε θερμοκρασίες δωματίου ομοιογενή ανόργανα υλικά οξειδίων με επιθυμητές ιδιότητες όπως σκληρότητα, οπτική διαφάνεια, χημική διάρκεια, προσαρμοσμένο πορώδες και θερμική αντίσταση, σε αντιδιαστολή με τις πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες τήξης που απαιτούνται στην παραγωγή των συμβατικών γυαλιών[42].

Μία τυπική διαδικασία χωρίζεται συνοπτικά στο μέρος προετοιμασίας του διαλύματος από κάποια κατάλληλη πρώτη ύλη, στο μέρος της γελοποίησης (gelation) και τέλος στο μέρος απομάκρυνσης του εναπομείναντος υγρού, δηλαδή του διαλύτη (solvent) ώστε να προκύψει το τελικό προϊόν[41].

Εφαρμογές της τεχνικής αυτής είναι η κατασκευή:

- Λεπτών υμενίων
- Ανόργανων μεμβρανών με μικροπόρους
- Κεραμικών ινών
- Υπέρλεπτων ή σφαιρικής μορφής σκονών
- Σύνθετων υλικών με χρήση παραπάνω της μίας πρώτης ύλης

Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της τεχνικής της κολλοειδούς γέλης.

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους παρασκευής είναι ενδεικτικά:

- Η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλή θερμοκρασία,
- Ικανό να παρασκευάζει ομοιογενείς επιστρώσεις υψηλής καθαρότητας,
- Είναι κατάλληλο για το σχηματισμό φιλμ μεγάλης επιφάνειας και η σύνθεση του φιλμ είναι σχετικά εύκολο να ελεγχθεί, ενώ τα υλικά μπορούν να σχεδιαστούν και να παρασκευαστούν από το μοριακό επίπεδο[41],
- Η διαδικασία είναι απλή και οι απαιτήσεις σε εξοπλισμό είναι χαμηλές.

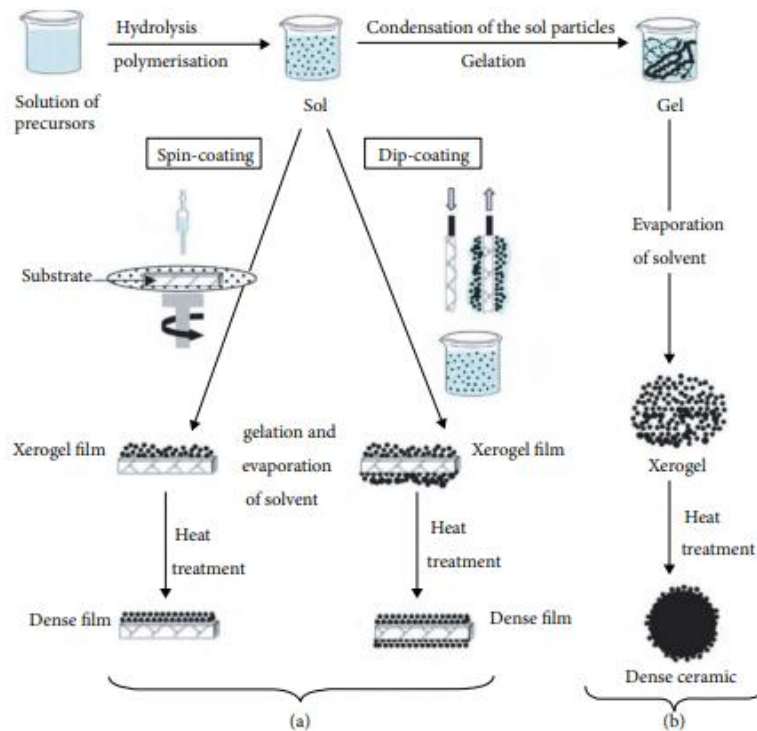
Ωστόσο υπάρχουν και μειονεκτήματα τα οποία τη χαρακτηρίζουν όπως:

- Οι πρώτες ύλες είναι ακριβές και ορισμένα οργανικά είναι επιβλαβή για την υγεία,
- Ο κύκλος προετοιμασίας είναι μεγάλος και διαρκεί συνήθως ημέρες ή εβδομάδες,
- Υπάρχουν πολλοί μικροπόροι στο τζελ, και πολλά αέρια και οργανικές ουσίες θα διαφύγουν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ξήρανσης και θα εμφανιστεί συρρίκνωση[24],
- Οι μεγάλοι χρόνοι επεξεργασίας,
- Την δυσκολία επαναληψιμότητας,
- Την δυσκολία επίτευξης καθαρών επικαλύψεων με συνέπεια, καθώς η καθαρότητα εξαρτάται από αυτή των πρόδρομων ενώσεων, που σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να είναι υψηλή, ενώ σε άλλες χαμηλή και από τις συνθήκες κατά την διάρκεια της σύνθεσης που ισχύει το ίδιο[41].

#### 3.3.6.5.1 Ανάλυση της τεχνικής της κολλοειδούς γέλης.

Υπάρχουν τρεις διαφοροποιήσεις της τεχνικής της κολλοειδούς γέλης, οι οποίες όμως όλες οδηγούν στην παραγωγή μονοκρυστάλλων. Η πρώτη είναι η γελοποίηση από διάλυμα κολλοειδών σκονών, η δεύτερη αφορά στην υδρόλυση και συμπύκνωση κατάλληλων αντιδρώντων οι οποίες ακολουθούνται από ξήρανση, ενώ η τελευταία είναι ίδια με τη δεύτερη μόνο που αντί της ξήρανσης πραγματοποιείται η διαδικασία της «γήρανσης» και ξήρανσης υπό συνθήκες περιβάλλοντος.





Εικόνα 12. Σχήμα σύνθεσης των δειγμάτων με τη μέθοδο sol-gel: (a) υμένια που συντίθενται από κολλοειδές sol και (b) σκόνη που συντίθεται από gel [43].

Τα βασικά στάδια της παραγωγής ενός γυαλιού ή κεραμικού με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι η ανάμειξη συστατικών, η γελοποίηση, η γήρανση, η ξήρανση και η σταθεροποίηση σε κάποιο όριο θερμοκρασιών. Τα χημικά αντιδρώντα που χρησιμοποιούνται μπορούν να είναι: στερεά κολλοειδή σωματίδια ή σκόνες και τα διαλύματα οργανικών ή ανόργανων συστατικών μετάλλων για το σχηματισμό του sol είτε κεραμικών σωματιδίων είτε άλλων διαλυμένων σε αυτό συστατικών, αλκοξείδια μετάλλων  $(M(OR))_n$  ή άλλα μεταλλοργανικά χημικά στοιχεία και / ή κολλοειδή μεταλλικά οξείδια ή υμιξείδια [44]. Τα αντιδρώντα των κολλοειδών σωματιδίων προτιμώνται όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές μεγαλύτερου όγκου και μάλιστα αφορούν στην πρώτη κατηγορία μεθόδου κολλοειδούς γέλης. Είναι χαρακτηριστικό πως η διαδικασία της παραγωγής του κολλοειδούς πρέπει να γίνει σε τέτοιο pH ώστε να αποφευχθεί η καθίζηση. Αντιδρώντα όπως οι ακετυλοεστέρες και εστέρες έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί στην τεχνική κολλοειδούς γέλης. Νιτρίδια μετάλλων, αν και έχουν χρησιμοποιηθεί, δεν προτιμώνται λόγω της τάσης που παρουσιάζουν για κρυστάλλωση. Τα χλωρίδια των μετάλλων επίσης αποφεύγονται λόγω της «μόλυνσης» του κολλοειδούς που μπορούν να προκαλέσουν τα ανιόντα τους. Τα διαλύματα βασικών μετάλλων αποτελούνται από πολύπλοκα μείγματα μεταλλικών κατιόντων, ενώ τα διαλύματα βασικών μετάλλων έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την παρασκευή κεραμικών μεταλλικών ινών.

Τα αρχικά στάδια παρασκευής του sol αποτελούν τη βάση για το τι γέλη πρόκειται να σχηματιστεί. Η συμπύκνωση και η υδρόλυση αποτελούν δύο στάδια αναπόσπαστα μεταξύ τους, που μάλιστα συμβαίνουν ταυτόχρονα, εφόσον η συμπύκνωση συνήθως ξεκινά πριν ολοκληρωθεί η υδρόλυση. Τα κυριότερα στάδια της τεχνικής κολλοειδούς γέλης είναι:

**Υδρόλυση και συμπύκνωση:** Προαιρετικά γίνεται μηχανική ανάδευση των συστατικών σε νερό και αλκοόλη σε τέτοιο pH, ώστε να εμποδίζεται η ανάπτυξη συσσωματωμάτων.

**Χύτευση:** Πραγματοποιείται μεταφορά του sol όταν ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις των συστατικών (που κύριο χαρακτηριστικό του είναι το χαμηλό ιξώδες του) σε συγκεκριμένα καλούπια.

**Γελοποίηση:** Το sol μέσα στο καλούπι και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αρχίζει και παρουσιάζει αύξηση του ιξώδες του και της πυκνότητάς του λαμβάνοντας το σχήμα του καλουπιού. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο.

**Γήρανση:** Αποτελεί το στάδιο που μπορεί να κρατήσει από μερικές ώρες μέχρι μέρες. Πραγματοποιείται μείωση του πορώδους και περαιτέρω μείωση του ιξώδους σε χαμηλές θερμοκρασίες.

**Ξήρανση:** Είναι το στάδιο στο οποίο απομακρύνονται τα παραμένοντα υγρά από το δίκτυο και το πιο κρίσιμο στάδιο ανάλογα με το αν επιθυμείται να ληφθεί σκόνη ή συμπαγές υλικό. Χαρακτηριστικό του σταδίου είναι η ανάπτυξη τάσεων κατά τη διάρκειά του. Το στάδιο αυτό έχει αποτέλεσμα την παραγωγή ξηρής γέλης (xerogel). Η ξηρογέλη αποτελεί μια γέλη ξηραμένη σε χαμηλές θερμοκρασίες και ατμοσφαιρικές συνθήκες (σταθερό και πυκνό σύστημα). Χαρακτηριστικό μιας ξηρογέλης είναι πως έχει δομή παρεμφερή αυτής του γυαλιού, δηλαδή εμφανίζει μικρής κλίμακας τάξη, ενώ παρουσιάζει αταξία σε κλίμακα μεγαλύτερη των 1-2 nm. Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός της ύπαρξης του πορώδους, το οποίο μπορεί να ξεκινά από λίγα Å διάμετρο (μικροπορώδη υλικά) μέχρι εκατοντάδες Å (μεσοπορώδη υλικά).

**Χημική σταθεροποίηση:** Πραγματοποιείται με τη θέρμανση του υλικού σε διάφορες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των δεσμών Si-OH από την επιφάνεια του υλικού, ενώ οδηγεί σε ένα χημικά σταθερό υλικό

**Αύξηση της πυκνότητας:** Αποτελεί ένα στάδιο προαιρετικό ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα. Η πραγματοποίησή του πάντως οδηγεί σε ένα υλικό τόσο πυκνό όσο ο τηγμένος χαλαζίας με απαλοιφή του πορώδους[41].

Το στάδιο της ξήρανσης θεωρείται απαραίτητο για την απομάκρυνση εναπομειναντων υγρών και προηγείται του σταδίου χημικής σταθεροποίησης (stabilization). Κατά τη διάρκειά του, αν δε ληφθεί ιδιαίτερη προσοχή, μπορεί να οδηγήσει σε καταστροφή της γέλης [24].

## Κεφάλαιο 4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού επικαλύψεων για αντιδιαβρωτική προστασία

### 4.1 Εισαγωγή

Η ποικιλία των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων καθορίζεται από το πάχος, τη δομή και τη χημική τους σύνθεση. Η θεμελιώδης κατανόηση των ιδιοτήτων των επικαλύψεων, καθώς και της αναπαραγωγικότητάς τους, απαιτεί επομένως καλή γνώση αυτών των παραμέτρων[45].

Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος στον τομέα της ανάλυσης (συμπεριλαμβανομένης της κατανομής βάθους) λεπτών υμενίων και επικαλύψεων. Η πρόοδος αυτή είναι κυρίως αποτέλεσμα του συνδυασμού των πρόσφατα αναπτυγμένων τεχνικών όπως είναι η μέθοδος ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας(EIS), το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης(SEM), η τεχνική ηλεκτροδίων δόνησης σάρωσης(SVET).

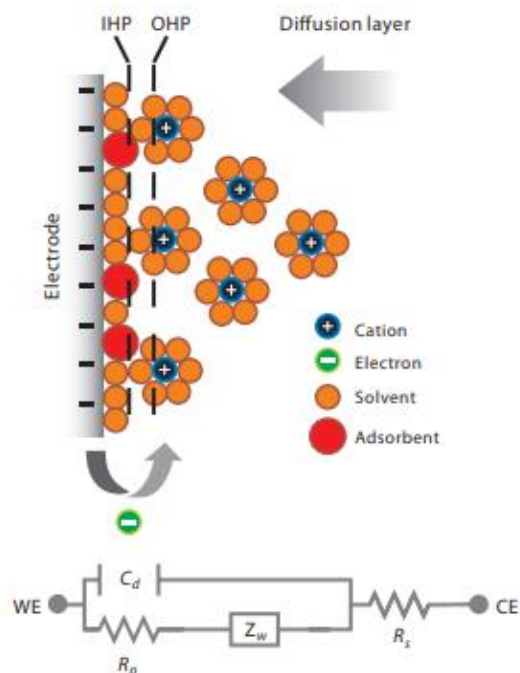
### 4.2 Μέθοδος ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS)

Η μέθοδος ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης(electrochemical impedance spectroscopy), η οποία έχει σημειώσει τεράστια αύξηση της δημοτικότητας τα τελευταία χρόνια, είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την αξιολόγηση της ηλεκτροχημικής σταθερότητας των επιφανειακών υμενίων οξειδίων, για τον προσδιορισμό και την αξιολόγηση της επιφάνειας[46]. Αυτή η τεχνική σχετίζεται άμεσα με τις μετρήσεις της σύνθετης αντίστασης και της γωνίας φάσης ως συναρτήσεις της συχνότητας, της τάσης ή του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Το ερέθισμα είναι ένα σήμα εναλλασσόμενου ρεύματος χαμηλού πλάτους που προορίζεται για τη μέτρηση του ηλεκτρικού πεδίου ή της διαφοράς δυναμικού που δημιουργείται μεταξύ διαφορετικών τμημάτων του δείγματος. Η σχέση μεταξύ των δεδομένων του εφαρμοζόμενου ερεθίσματος και η απόκριση που λαμβάνεται ως συνάρτηση της συχνότητας παρέχει το φάσμα σύνθετης αντίστασης των δειγμάτων που θα μελετηθούν[47].

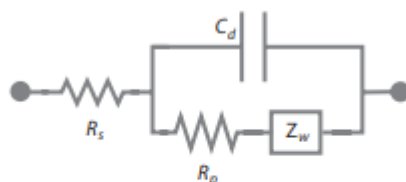
Το ρεύμα που ρέει σε μια ηλεκτρισμένη διεπιφάνεια λόγω μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης,



περιέχει πάντα μη φαρανταϊκά συστατικά, ανεξάρτητα από το πόσο καλά γίνεται η μέτρηση. Σε αυτή την εξίσωση,  $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται,  $O$  είναι το οξειδωτικό και  $R$  είναι το αναγόμενο προϊόν του (αναγωγικό). Το ηλεκτρόνιο μεταφέρεται μέσω της ηλεκτρισμένης διεπιφάνειας, όπως απεικονίζεται στην εικόνα 13. Η μεταφορά φορτίου οδηγεί σε φαρανταϊκές και μη φαρανταϊκές συνιστώσες.



Εικόνα 13. Στην κορυφή είναι μια ηλεκτρισμένη διεπιφάνεια στην οποία το ηλεκτρόδιο είναι αρνητικά φορτισμένο κατά μήκος της ηλεκτρισμένης επιφάνειας. Στο κάτω μέρος βρίσκονται τα στοιχεία του ηλεκτρικού κυκλώματος που αντιστοιχούν σε κάθε διεπαφή [48].



Εικόνα 14. Ένα εξιδανικευμένο ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα Randles για τη διεπαφή, που παρουσιάζεται χωρίς συγκεκριμένα προσροφημένα ανιόντα. Οι συνιστώσες υψηλής συχνότητας εμφανίζονται στα αριστερά και οι συνιστώσες χαμηλής συχνότητας εμφανίζονται στα δεξιά [48].

Το φαρανταϊκό στοιχείο προκύπτει από τη μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω μιας αντίδρασης (αντίδραση 6) κατά μήκος της διεπιφάνειας υπερβαίνοντας ένα κατάλληλο φράγμα ενεργοποίησης, δηλαδή την αντίσταση πόλωσης ( $R_p$ ), μαζί με την αντίσταση του διαλύματος χωρίς αντιστάθμιση ( $R_s$ ). Το μη φαρανταϊκό ρεύμα προκύπτει από τη φόρτιση του πυκνωτή διπλής στρώσης ( $C_d$ ). Όταν η μεταφορά φορτίου πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια, οι μεταφορές μάζας του αντιδρώντος και το προϊόν αναλαμβάνουν ρόλο στον καθορισμό του ρυθμού μεταφοράς ηλεκτρονίων, ο οποίος εξαρτάται από το την κατανάλωση των οξειδωτικών και την παραγωγή του αναγωγικού κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η μεταφορά μάζας των αντιδρώντων και των προϊόντων παρέχει μια άλλη κατηγορία αντίστασης ( $Z_w$ ), η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί από τους ηλεκτροαναλυτικούς χημικούς,

επειδή εμφανίζεται με τη μορφή μιας κορυφής ρεύματος σε ένα βολταμογράφημα ή ένα οροπέδιο ρεύματος σε ένα πολωτόγραμμα[48].

Σε προσπάθειες να εξαλείψουν ή να ελαχιστοποιήσουν τις επιδράσεις των χωρητικών ρευμάτων κατά τη διάρκεια μεταβατικών ηλεκτροχημικών πειραμάτων, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές όπως τις κανονικές και τη διαφορική παλμική βολταμμετρία καθώς και άλλες συναφείς μεθόδους. Οι τεχνικές αυτές είναι απαραίτητες επειδή τα μεταβατικά σήματα που λαμβάνονται από γραμμική σάρωση ή κυκλική βολταμμετρία, χρονοαμπερομετρία, και τα πειράματα χρονοποτενσιομετρίας επηρεάζονται από τα ρεύματα φόρτισης διπλού στρώματος σε διαφορετικά έκταση, ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες[48].

#### 4.2.1 Εφαρμογές EIS

Η EIS είναι μια απλή μέθοδος για τη μετάφραση περίπλοκων χημικών αποκρίσεων σε ηλεκτρονικό τρόπο που μπορεί να ερμηνευτεί και να χρησιμοποιηθεί σε μελλοντικές μελέτες. Οι αποκρίσεις αναπαρίστανται με μεγαλύτερη ακρίβεια μέσω της χρήσης ενός ανάλογου ηλεκτρονικού κυκλώματος που λαμβάνει υπόψη την αντίσταση και τη χωρητικότητα. Επομένως, η σύνθετη αντίσταση που παράγεται κατά τη διάρκεια ηλεκτροχημικού πειράματος μπορεί να αξιολογηθεί με τη χρήση ενός ή περισσότερων ισοδύναμων κυκλωμάτων. Αν και ο προσδιορισμός ανάλογων κυκλωμάτων μπορεί να είναι δύσκολος, η δημιουργία ενός ακριβούς μοντέλου μπορεί να οδηγήσει στην επαλήθευση των μηχανικών τρόπων που εμφανίζονται σε ένα συγκεκριμένο σύστημα. Οι τεχνικές αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολυάριθμους ερευνητικούς τομείς για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών[49].

Ερευνητικό πεδίο	Εφαρμογή
Διάβρωση	Προσδιορισμός ρυθμού Αναστολείς και επικαλύψεις Διερεύνηση παθητικού στρώματος
Αξιολόγηση επικαλύψεων	Διηλεκτρικές μετρήσεις Διαβρωτική προστασία
Μπαταρίες	Επιλογή υλικών Σχεδιασμός ηλεκτροδίου Κατάσταση φόρτισης
Ηλεκτροαπόθεση	Μηχανισμός εναπόθεσης Χαρακτηρισμός εναπόθεσης Προεπεξεργασία επιφάνειας
Ηλεκτρο-οργανική σύνθεση	Απορρόφηση/Εκφόρτιση Μηχανισμός αντίδρασης
Ημιαγωγοί	Φωτοβολταϊκά Κατανομή προσμείξεων

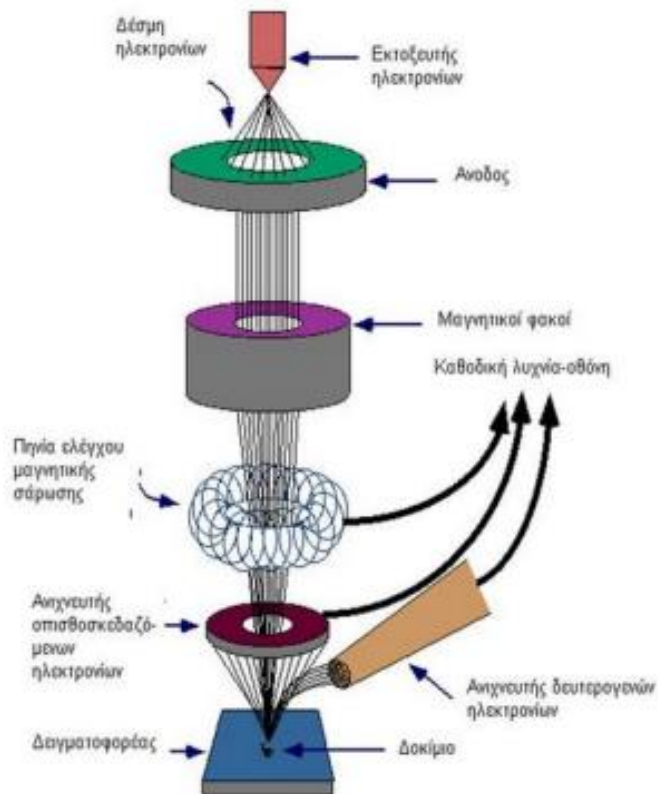
Πίνακας 8. Πιθανές εφαρμογές για την έρευνα και τη χρήση του EIS.

### 4.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope-SEM) χρησιμεύει για να παρατηρηθούν οι επιφάνειες και συνδυαστικά με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας. Λειτουργεί με ανάλογο τρόπο του οπτικού μικροσκοπίου με την διαφορά ότι χρησιμοποιεί μια ηλεκτρονιακή δέσμη υψηλής ενέργειας και μικρής διαμέτρου αντί για το φως, με σκοπό να εξετάσει τα αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής φύσης τους μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (πχ. κόκκος υλικού). Μέσω της δέσμης ηλεκτρονίων σαρώνει μια ορθογώνια περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου. Συγχρόνως και σε απόλυτο συγχρονισμό σαρώνεται μια αντίστοιχη επιφάνεια φθορίζουσας οθόνης που βρίσκεται στο άκρο ενός καθοδικού σωλήνα. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σχετικά με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό.

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

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



Εικόνα 15. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM [50].

Για τη λειτουργία του μικροσκοπίου είναι αναγκαίο να υπάρχει υψηλό κενό μέσα στην κολώνα του μικροσκοπίου και μέσα στο θάλαμο δοκιμών. Αυτό γίνεται για τρεις λόγους. Ο πρώτος λόγος είναι γιατί μια δέσμη ηλεκτρονίων δεν μπορεί να δημιουργηθεί και να κρατηθεί σταθερή μέσα σε αέριο περιβάλλον γιατί κατά τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα άτομα του αερίου θα συνέβαιναν ενεργειακές ανταλλαγές με αποτέλεσμα σπινθήρες, ιονισμό του αερίου και διάχυση των ηλεκτρονίων προς διάφορες κατευθύνσεις. Δεύτερον, η κίνηση των ηλεκτρονίων θα εμποδιζόταν επίσης από μόρια που μπορούν να προέρχονται από την ίδια την κολώνα ή το παρασκεύασμα. Τα ίδια τα μόρια θα μπορούσαν να αντιδράσουν σχηματίζοντας προϊόντα που θα συμπυκνώνονταν και επάνω στο παρασκεύασμα σκιάζοντας τις λεπτομέρειες του. Τρίτον, το νήμα που παράγει τα ηλεκτρόνια θα καιγόταν αμέσως, όπως συμβαίνει και σε ένα συνηθισμένο λαμπτήρα πυρακτώσεως αν σπάσει. Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν μέσα στην κολώνα δημιουργείται υψηλό κενό πριν από την έναρξη της λειτουργίας και διατηρείται με συμπληρωματική άντληση στη διάρκεια της παρατήρησης [51].

#### 4.4 Τεχνική ηλεκτροδίων δόνησης σάρωσης (SVET)

Η τεχνική ηλεκτροδίων δόνησης σάρωσης-scanning vibrating electrode technique (SVET) έχει εφαρμοστεί στην έρευνα της διάβρωσης εδώ και περίπου τρεις δεκαετίες, αλλά η χρήση της παραμένει περιορισμένη σε λίγες ομάδες σε όλο τον κόσμο και η εφαρμογή της στη διάβρωση και την ηλεκτροχημεία απέχει ακόμη πολύ από την πλήρη αξιοποίησή της. Η τεχνική αναπτύχθηκε αρχικά από βιολόγους τις δεκαετίες 1960-1980 για τη μέτρηση ιοντικών ρευμάτων που εμπλέκονται στην κυτταρική διαφοροποίηση, στη μορφογένεση, στην αναγέννηση των ιστών και την ηλεκτροφυσιολογία, περιοχές όπου είναι γνωστή ως δονητική

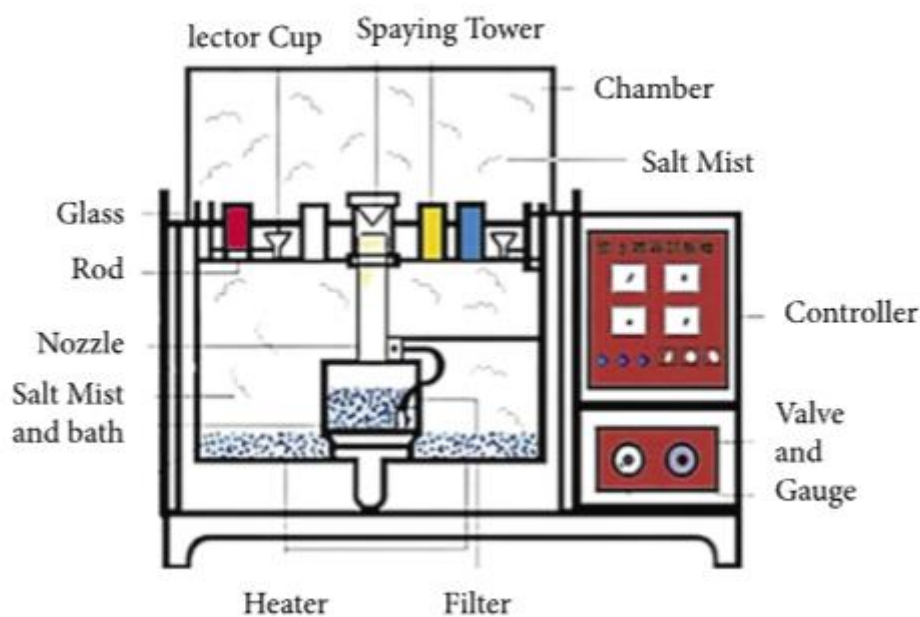


δοκιμαστική. Η εφαρμογή του σε μελέτες διάβρωσης ξεκίνησε με τον Isaacs τη δεκαετία του 1980[52]. Το SVET επιτρέπει τον προσδιορισμό της κατανομής του ρεύματος πάνω από τη μεταλλική επιφάνεια μετρώντας την κλίση δυναμικού (πτώση τάσης) που είναι ανάλογη της πυκνότητας ιοντικού ρεύματος που εμφανίζεται μεταξύ των δύο επιπέδων δόνησης του ηλεκτροδίου (από 1 έως 100  $\mu\text{m}$ ) πάνω από τη μελετώμενη επιφάνεια. Η SVET αποτελεί εξέλιξη της τεχνικής ηλεκτροδίου αναφοράς σάρωσης- scanning reference electrode technique (SRET), αλλά παρέχει υψηλότερη ευαισθησία λόγω της μέτρησης του σήματος A/C που επιτρέπει την επίτευξη υψηλότερου λόγου σήματος προς θόρυβο (S/N) λόγω της καλύτερης καταστολής του θορύβου. Για παράδειγμα, τα ελάχιστα επίπεδα πτώσης τάσης που μπορούν να μετρηθούν με SRET είναι περίπου 200  $\mu\text{V}$ , ενώ 5  $\mu\text{V}$  μπορούν να επιτευχθούν με SVET [53].

#### 4.5 Δοκιμή ψεκασμού αλατιού (salt spray test)

Η δοκιμή ψεκασμού αλατιού (salt spray test) με βάση το διεθνές πρότυπο ASTM B117 είναι μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες δοκιμές απόδειξης για την αξιολόγηση της προστασίας από τη διάβρωση που παρέχουν οι οργανικές και ανόργανες επικαλύψεις σε μέταλλα. Η δοκιμή αυτή αναφέρεται συχνά στις προδιαγραφές ως εργαλείο ποιοτικού ελέγχου[54].

Τα δείγματα τοποθετούνται εντός ενός θαλάμου και εκτίθενται συνεχώς σε ένα ψεκασμένο/ομίχλη διάλυμα αλατιού μαζί με μια ελεγχόμενη θερμοκρασία. Στο διάλυμα άλατος που προκαλεί τη διαβρωτική συμπεριφορά χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό τύπου IV με 5% αλάτι κατ' όγκο. Εκτός από τη διαβρωτική συμπεριφορά στην οπτική πτυχή των δειγμάτων που εξετάζονται, μπορούν επίσης να αξιολογηθούν φυσικές και ηλεκτρικές πτυχές για να διασφαλιστεί ότι το προϊόν ή το υλικό εξακολουθεί να λειτουργεί.



Εικόνα 16. Salt spray testing setting [55].



Η δοκιμή ψεκασμού αλατιού προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, όπως τυποποιημένα πρωτόκολλα για τη διεξαγωγή της έκθεσης, την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και την απλότητα της διαδικασίας. Ωστόσο, έχει επικριθεί έντονα, στη βιβλιογραφία, για την έλλειψη αναπαραγωγιμότητας από τον ένα θάλαμο δοκιμής στον άλλο, την αποτυχία πρόβλεψης της απόδοσης λειτουργίας, την εξάρτηση των αποτελεσμάτων από τον χειριστή και την αδυναμία της να παρέχει εύκολα ένα ποσοτικό μέτρο της βλάβης λόγω διάβρωσης[56].

Οι μακροχρόνιες δοκιμές ψεκασμού αλατιού θεωρούνται ως σημείο αναφοράς, ανεξάρτητα από τους περιορισμούς τους και τη χρονοβόρα φύση τους. Τελικά, αποτελούν το απόλυτο κριτήριο στην αεροδιαστημική βιομηχανία[54].

## Β. Πειραματικό Μέρος

### Κεφάλαιο 5 Πειραματική διαδικασία

Στα πλαίσια της παρούσας πτυχιακής εργασίας παράχθηκε υβριδική ανόργανη-οργανική επικάλυψη, η οποία εναποτέθηκε μέσω της μεθόδου εμβάπτισης (dip coating) πάνω σε δοκίμια κράματος αλουμινίου AA2024-T3. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθούν οι πειραματικές διαδικασίες που διεξάχθηκαν για να δημιουργηθεί το sol-gel. Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε με δύο σειρές δειγμάτων, οι οποίες είχαν διαφοροποιήσεις στους χρόνους, όπως θα αναφερθεί και παρακάτω.

#### 5.1 Sol-gel σύνθεση

Πριν τη σύνθεση του μείγματος, ακολουθήθηκε μία διαδικασία για την ομαλή εκκίνηση του πειράματος. Αρχικά ο εξοπλισμός του εργαστηρίου, τα δοχεία και τα βασικά εργαλεία απολυμάνθηκαν με ακετόνη και απιονισμένο νερό. Το γυμνό μέταλλο ήταν κράμα AA 2024-T3. Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται περιληπτικά οι διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκαν και για τις δύο φορές που το πείραμα επαναλήφθηκε.

Διαδικασία	1 <sup>η</sup> σειρά δειγμάτων	2 <sup>η</sup> σειρά δειγμάτων
Διαδικασία καθαρισμού	Ακετόνη DI-H <sub>2</sub> O	Ακετόνη DI-H <sub>2</sub> O
Υπέρηχοι	5 λεπτά στους 55°C το καθένα	20 λεπτά στους 50°C όλα μαζί
1 <sup>ο</sup> organosiloxane sol	GPTMS/TEOS/2-προπανόλη με αναλογίες 1-4-5 αντίστοιχα.	GPTMS/TEOS/2-προπανόλη Με αναλογίες 1-4-5 αντίστοιχα.
Ανάδευση	30 λεπτά στους 26°C	30 λεπτά στους 23°C
2 <sup>ο</sup> alcisol	TPOZ/ αιθυλακετοακετόνη Με αναλογίες 1:1	TPOZ/ αιθυλακετοακετόνη Με αναλογίες 1:1
Ανάδευση	2 ώρες στους 50°C	2 ώρες στους 50°C
Μίξη sol-gel	Αναλογία 4:1 του πρώτου προς το δεύτερο Sol. 1 ώρα σε θερμοκρασία δωματίου	Αναλογία 2:1 του πρώτου προς το δεύτερο Sol. 1 ώρα σε θερμοκρασία δωματίου
Γήρανση sol	-	1 ώρα σε θερμοκρασία δωματίου & σε υπέρηχους για 1 λεπτό
Σκλήρυνση	1 ώρα στους 100°C με rate 5°C/min	1 ώρα στους 120°C με rate 5°C/min

Πίνακας 9. Διαφορές χρόνων και θερμοκρασιών στις δύο σειρές δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν



*Εικόνα 17. Εξοπλισμός εργαστηριακού πειράματος*

Τα δοκίμια AA2024-T3 υποβλήθηκαν στην ίδια διαδικασία με ξέπλυμα ακετόνης και απιονισμένο νερό και ύστερα σε εκγενέστερο καθαρισμό με υπέρηχους. Το ultrasonic μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Elmasonic S30H, η δεξαμενή πληρώθηκε στα 2/3 με απιονισμένο νερό, βάση των οδηγιών του κατασκευαστή. Το δοκίμιο δεν μπήκε απ' ευθείας στη δεξαμενή αλλά σε ένα ποτήρι ζέσεως. Κάθε κράμα Al καθαρίστηκε στους 55°C για πέντε λεπτά και τοποθετήθηκαν μεμονωμένα σε διηθητικό χαρτί για να στεγνώσουν. Τη δεύτερη φορά που διεξάχθηκε το πείραμα, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε καθαρισμό με υπέρηχους όλα μαζί στους 50°C για είκοσι λεπτά.



Εικόνα 18. Καθαρισμός δοκιμών με υπέρηχους.

Για τη σύνθεση του sol-gel δημιουργήθηκαν δύο διαλύματα.

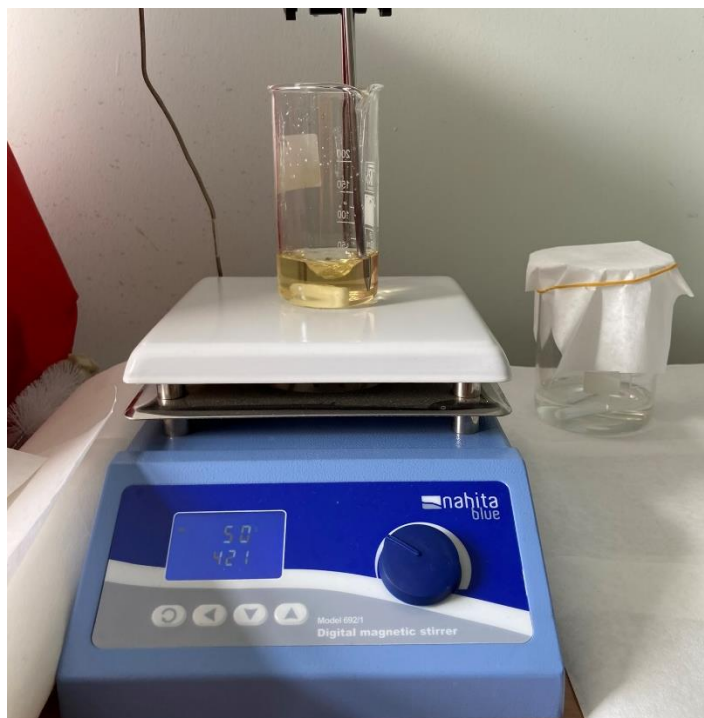
Το πρώτο διάλυμα (organosiloxane sol) περιείχε 3-γλυκιδυλοξυπροπυλοτριμεθοξυσιλάνιο (GPTMS), τετρααιθυλο ορθοπυρρικό (TEOS) και 2-προπανόλη με αναλογίες 1, 4 και 5 αντίστοιχα το καθένα. Για παράδειγμα σε ένα μείγμα 200 ml εμπεριέχει 20 ml GPTMS 80 ml TEOS και 100ml 2-προπανόλης.

Το μείγμα αναδεύτηκε τριάντα λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου στα 200 rpm. Ο μαγνητικός αναδευτήρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο Nahita Blue 692/1.



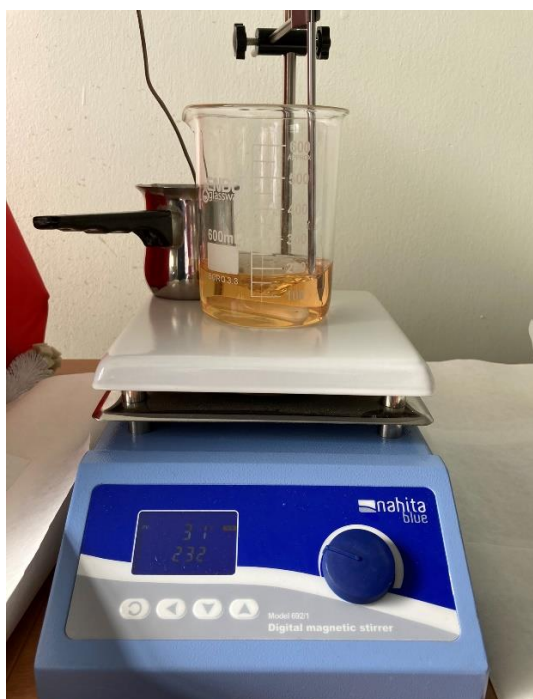
Εικόνα 19. Πρώτο μείγμα στην διαδικασία της ανάδευσης.

Για το δεύτερο διάλυμα (alcosol) συντέθηκε από ζirkονικό τετρα-η-προπυλο (ΤΡΟΖ) 70% σε η-προπανόλη και αιθυλακετοακετόνη με αναλογία 1 προς 1. Το διάλυμα που προκύπτει από την σύνθεση των δύο παραπάνω ουσιών αναδεύεται για δύο ώρες στους 50°C στα 190 rpm.



Εικόνα 20. Το δεύτερο μείγμα στη διαδικασία της ανάδευσης.

Στο τελικό βήμα αναμειγνύουμε τα δύο διαλύματα σε διαφορετικές αναλογίες όπως φαίνεται στο πίνακα 9 για να ολοκληρωθεί η σύνθεση sol-gel, αναδεύοντας τα για μία ώρα σε θερμοκρασία δωματίου στα 200 rpm.



Εικόνα 21. Η τελική σύνθεση sol-gel στην διαδικασία της ανάδευσης.



Ακολουθεί η γήρανση, όπου η σύνθεση θα πρέπει να μείνει σε θερμοκρασία δωματίου για μία ώρα. Τα υμένια sol-gel παρήχθησαν με εμβάπτιση-επίστρωση (dip coating) διαδικασία που πραγματοποιείται με εμβάπτιση του καθαρού υποστρώματος στο τελικό διάλυμα sol-gel για 100 δευτερόλεπτα, αποσύρεται με αργό ρυθμό και έτσι αποκτά ένα φιλμ. Μάλιστα, στη δεύτερη σειρά δοκιμών τα μισά ανακαλέστηκαν με την επιφάνεια κάθετη στην κίνηση και τα άλλα μισά με την επιφάνεια παράλληλη στην κίνηση.

Με το πέρας της εφαρμογής της επικάλυψης, τα δείγματα τοποθετούνται σε πυρίμαχο σκεύος και στον φούρνο για μία ώρα στους 120°C για να ολοκληρωθεί η διαδικασία της ανόπτησης.

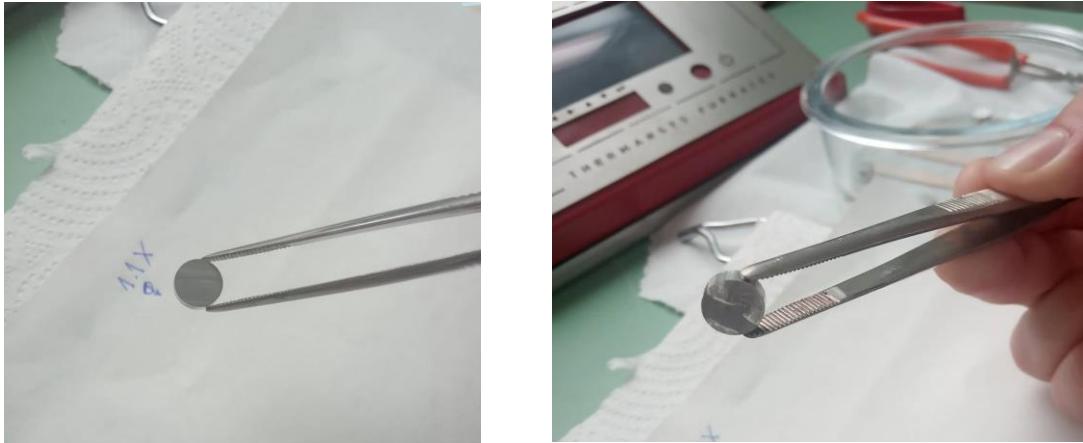


Εικόνα 22. Τοποθέτηση δοκιμών σε πυρίμαχο σκεύος για σκλήρυνση



Εικόνα 23. Ο φούρνος σε χρήση, με rate 5°C/min

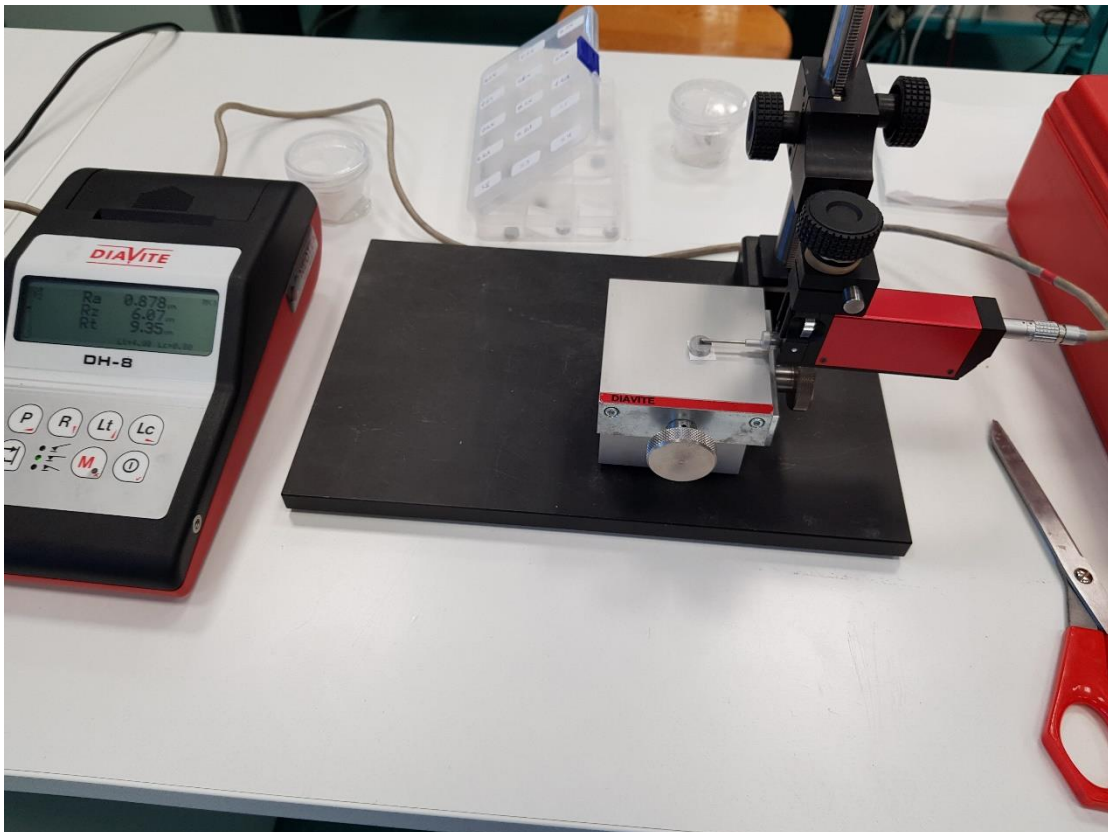
Τελειώνοντας τη διαδικασία ανόπτησης της μίας ώρας στον φούρνο τα δοκίμια αφαιρούνται και παρατηρείται οπτικά ότι η πλευρά επαφής με το σκεύος έχει ορατή διαφορά καθώς η επιφάνεια της επικάλυψης προσκολλήθηκε στο σκεύος, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η αποκόλληση του. Από τα παραπάνω καταδεικνύεται η άριστη ικανότητα προσκόλλησης της επικάλυψης σε επιφάνειες.



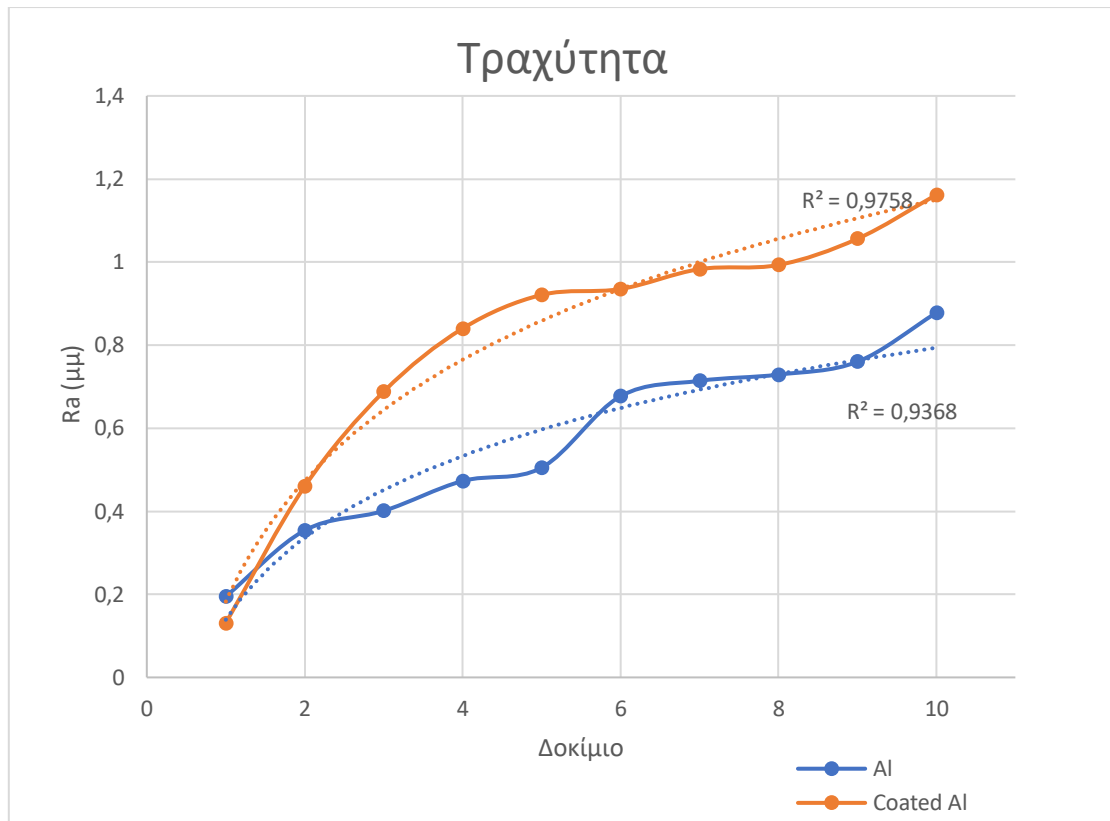
Εικόνα 24. Τα επιστρωμένα κράματα αλουμινίου.

## 5.2 Τραχυμετρήσεις

Σε πρώτο χρόνο όλα τα κράματα αλουμινίου τραχυμετρήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν τρεις παράμετροι, η μέση τραχύτητα  $R_a$ , η οποία στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν αυτή που καθόρισε ποιιά πλευρά του κράματος εξετάστηκε σε όλη τη διαδικασία του πειράματος την πρώτη φορά, ο προσδιορισμός του ύψους  $R_z$  και η ενδεικνυόμενη τραχύτητα  $R_q$ .



Εικόνα 25. Τραχυμέτρηση δοκιμίων



Εικόνα 26. Μέση τραχύτητα δοκιμών πριν και μετά της επικάλυψης.

Η μέση τραχύτητα Ra όπως ήδη αναφέρθηκε ήταν καθοριστική για το ποιά από τις δύο πλευρές θα δινόταν βάση έτσι χρειάστηκε να γίνει ένας οπτικός έλεγχος για την αναγνώρισή της σε κάθε στάδιο.

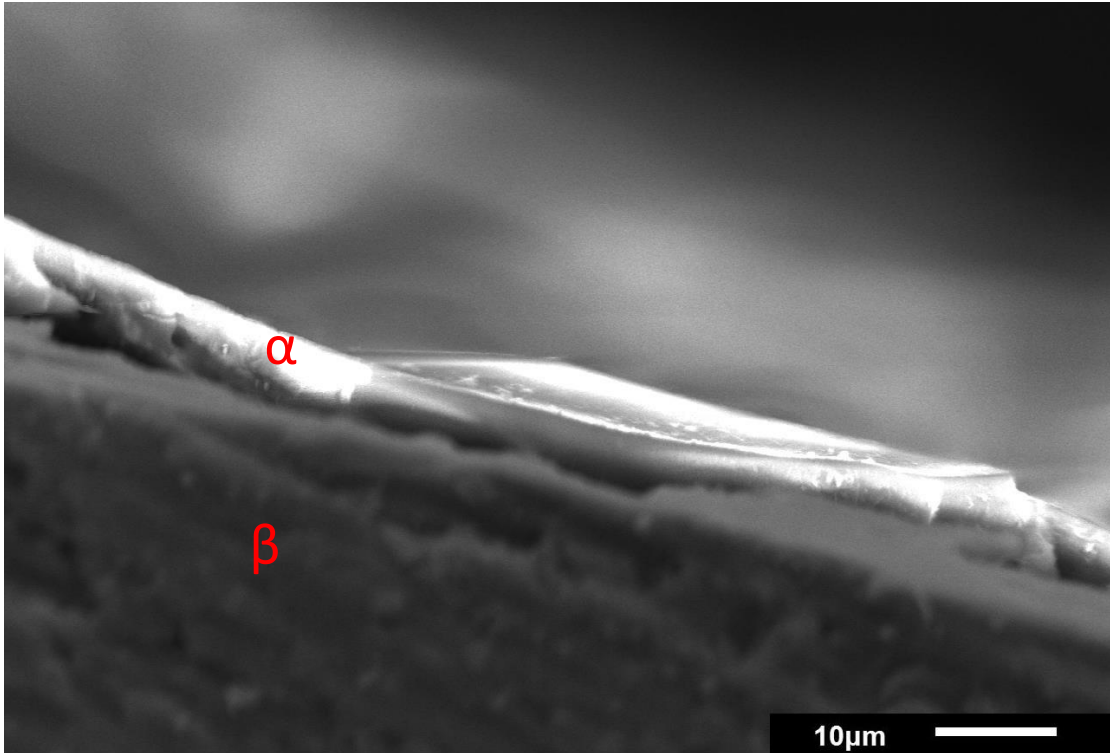
Μετά την εναπόθεση του sol-gel στα υποστρώματα, η επικάλυψη silica zirconia φαίνεται να ακολουθεί την τραχύτητα της επιφάνειας υποστρώματος, καθώς εναποτέθηκε μια πολύ λεπτή στρώση επικάλυψης στο υπόστρωμα, τις τάξης των 6μm.

### 5.3 Χαρακτηρισμός με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

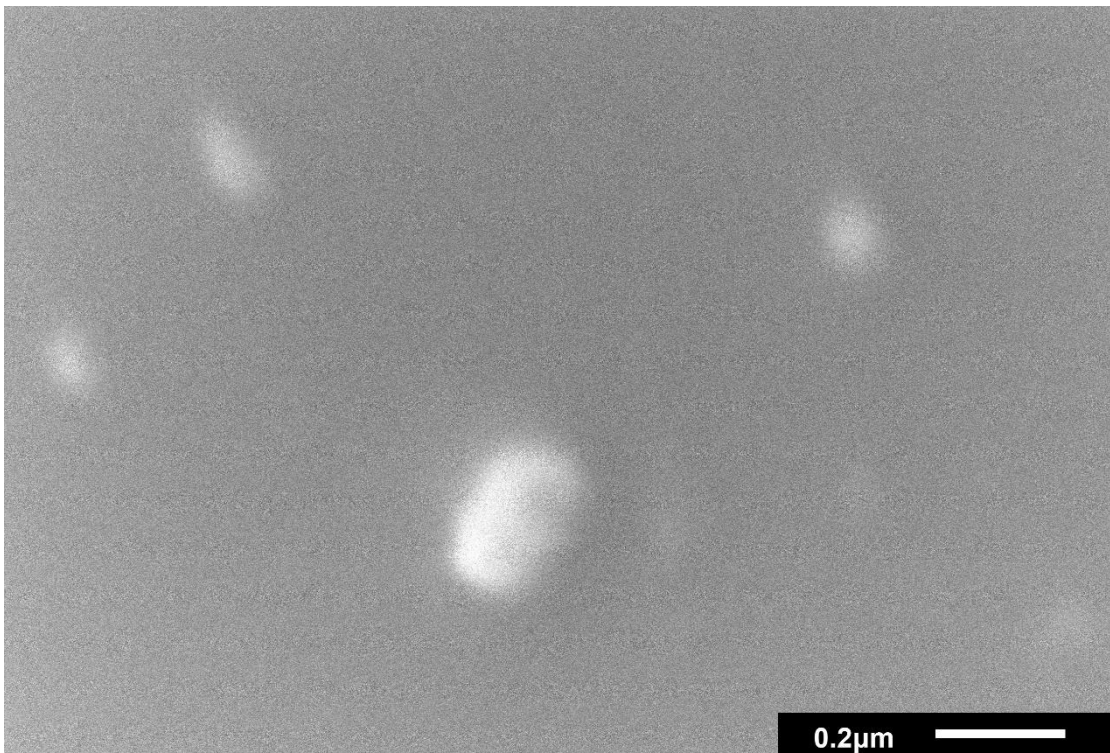
Το εργαστήριο Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του ΠΔΜ μας παρέιχε εικόνες SEM οι οποίες βοήθησαν στο να αξιολογήσουμε τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των επικαλύψεων και τυχών νανο και μικρο σωματιδίων που υπήρχαν.

Όπως φαίνεται και στην φωτογραφία 27, η οποία δείχνει την τομή ενός επικαλυμένου δοκιμίου, υπάρχει συνεχεία στην επικάλυψη χωρίς σπασίματα και ρωγμές. Στην φωτογραφία 28 φαίνονται τα νανοσωματίδια και μικροσωματίδια που επιτεύχθηκαν με εύρος 50-85 nm και 148-250 nm αντίστοιχα.





Εικόνα 27. Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM από τομή επικαλυμμένου δοκιμίου, όπου φαίνεται η επικάλυψη (α) και το πάχος της, καθώς και το υπόστρωμα (β)



Εικόνα 28. Νανοσωματίδια και μικροσωματίδια Zr/Si

#### 5.4 Εξέταση δοκιμών σε περιβάλλον NaCl

Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε βύθιση των δοκιμών σε χλωριούχο νάτριο 3,5%, η οποία μετά από το πέρας των 5 ημερών, επέφερε αποχρωματισμό στο μη επικαλυμμένο κράμα AA2024, σε αντίθεση με το επικαλυμμένο στο οποίο δεν υπάρχει σημαντική οπτική διαφορά.



Εικόνα 29. Δοκίμια μετά από τη βύθισή τους σε NaCl, αριστερά είναι το μη επικαλυμμένο, δεξιά με επικάλυψη

## Συμπεράσματα

Από τα πειραματικά δεδομένα παρατηρήθηκε ότι η μέθοδος σύνθεσης Silica-Zirconia με sol-gel επιτυγχάνει αρκετά σταθερές επικαλύψεις που δεν αλλάζουν το οπτικό αποτέλεσμα του Al 2024 καθώς είναι διαφανής.

Από τις μετρήσεις τραχύτητας, λόγω του μικρού πάχους της, η τραχύτητα της επικάλυψης φαίνεται να επηρεάζεται από τη μορφολογία του υποστρώματος.

Από το χαρακτηρισμό με ηλεκτρονική μικροσκοπία των δοκιμίων, η δεύτερη σύνθεση με αναλογία 1:2 (2<sup>ο</sup> sol: 1<sup>ο</sup> sol) φαίνεται να παράγει περισσότερα νανοσωματίδια.

Επιπλέον από τις εικόνες SEM φαίνεται το πάχος της επικάλυψης που είναι  $6 \pm 0,4 \mu\text{m}$ , το μέγεθος των νανοσωματιδίων που κυμαίνεται από 50 μέχρι 85nm, καθώς και άλλα μορφολογικά χαρακτηριστικά όπως συσσωματώματα νανοσωματιδίων της τάξης των 200nm.

Τέλος ένα δοκίμιο καθαρού αλουμινίου 2024 μαζί με ένα αντίστοιχο δοκίμιο το οποίο είχε πρωτίστως επικαλυφθεί, βυθίστηκαν σε δείγμα NaCl 3.5% για πέντε ημέρες. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τον έντονο αποχρωματισμό του καθαρού αλουμινίου σε αντίθεση με του επικαλυμμένου που ήταν αμελητέος.

## Βιβλιογραφία

- [1] Π.Α. Καρύδης, *Επιθεώρηση, Συντήρηση και Επισκευή της Μεταλλικής Κατασκευής του Πλοίου*. Αθήνα, 2002.
- [2] R. B. Figueira, I. R. Fontinha, C. J. R. Silva, and E. v. Pereira, "Hybrid sol-gel coatings: Smart and green materials for corrosion mitigation," *Coatings*, vol. 6, no. 1. MDPI AG, Mar. 01, 2016. doi: 10.3390/coatings6010012.
- [3] Ισαβέλλα- Σιμώνη Ρηγινιώτη, "Υβριδική κεραμική επικάλυψη για αντιδιαβρωτική προστασία κοινού χάλυβα," Αθήνα, 2018.
- [4] D. G. R. WILLIAM D. CALLISTER JR, *Materials Science and Engineering (SI Version)*, 9th ed. 2020.
- [5] Ν.Κουλουμπή, "Διάβρωση και Προστασία Μετάλλων," 2010.
- [6] Δ. Ι. Π. Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, *Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών*. 2008.
- [7] K.A. Chandler and B.A. Bayliss, "Corrosion Protection of Steel Structures," *Elsevier Applied Science*, 1985.
- [8] Michael Ashby, Hugh Shercliff., and David Cebon, *Materials Engineering, Science, Processing and Design*. Oxford: Elsevier, 2007.
- [9] J. R. Davis, *Corrosion:Understanding the Basics*. 2000.
- [10] M. L. Zheludkevich, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Möhwald, and M. G. S. Ferreira, "Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor," *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 3, pp. 402–411, Feb. 2007, doi: 10.1021/cm062066k.
- [11] D. Wang and Gordon. P. Bierwagen, "Sol–gel coatings on metals for corrosion protection," *Prog Org Coat*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.08.010.
- [12] Γιάννη Γ. Αντωνόπουλου, *Μέταλλα και Κράματα*. Θεσσαλονίκη: University Studio Press, 1986.
- [13] John E. Hatch(Editor), "Aluminum:Properties and Physical Metallurgy," Ohio, 1984.
- [14] V. Palanivel, Y. Huang, and W. J. van Ooij, "Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl solution," *Prog Org Coat*, vol. 53, no. 2, pp. 153–168, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.porgcoat.2003.07.008.
- [15] AGARD Programme, "AGARD Programme on POD Assessment of NDI Procedures Using a Round Robin Test ," Jan. 1995.
- [16] ASM INTERNATIONAL, *Corrosion of Aluminum and Aluminum alloys*. 1999.
- [17] H. Kaesche, *Metallic Corrosion,(English Translation of Die Korrosion der Metalle)*. Houston,Texas: National Association of Corrosion Engineers, 1986.

- [18] L. Tomcsányi, K. Varga, I. Bartik, H. Horányi, and E. Maleczki, "Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys—II. Study of the interaction of chloride ions with a passive film on aluminium and initiation of pitting corrosion," *Electrochim Acta*, vol. 34, no. 6, pp. 855–859, Jun. 1989, doi: 10.1016/0013-4686(89)87119-1.
- [19] M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria," *Pergamon Press*, 1966.
- [20] H. H. Zhang *et al.*, "Electrodeposition of silane/reduced graphene oxide nanocomposite on AA2024-T3 alloy with enhanced corrosion protection, chemical and mechanical stability," *J Alloys Compd*, vol. 911, p. 165058, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.165058.
- [21] A. Boag *et al.*, "How complex is the microstructure of AA2024-T3?," *Corros Sci*, vol. 51, no. 8, pp. 1565–1568, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.05.001.
- [22] Gleiter H., . *Nanocrystalline materials*. Prog. Mater Sci. , 1989.
- [23] R. M. Tripathi and S. J. Chung, "Biogenic nanomaterials: Synthesis, characterization, growth mechanism, and biomedical applications," *J Microbiol Methods*, vol. 157, pp. 65–80, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.mimet.2018.12.008.
- [24] Y. Gu, K. Xia, D. Wu, J. Mou, and S. Zheng, "Technical Characteristics and Wear-Resistant Mechanism of Nano Coatings: A Review," *Coatings*, vol. 10, no. 3, p. 233, Mar. 2020, doi: 10.3390/coatings10030233.
- [25] X. Y. Ren, " Developing status of nanocoaters and coating technology., " 2004.
- [26] Y. Gu, K. Xia, D. Wu, J. Mou, and S. Zheng, "Technical Characteristics and Wear-Resistant Mechanism of Nano Coatings: A Review," *Coatings*, vol. 10, no. 3, p. 233, Mar. 2020, doi: 10.3390/coatings10030233.
- [27] Z. T. Khodair, A. A. Khadom, and H. A. Jasim, "Corrosion protection of mild steel in different aqueous media via epoxy/nanomaterial coating: preparation, characterization and mathematical views," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 424–435, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2018.03.003.
- [28] Willems & van den Wildenberg (W&W), "Roadmap Report on Nanoparticles," Oct. 2004.
- [29] Nagy P. M., "Microscopy and Analysis," 2004.
- [30] A. S. Edelstein and R. C. Cammaratra, Eds., *Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications*,. CRC Press, 1998. doi: 10.1201/9781482268591.
- [31] N. Asim, S. Ahmadi, M. A. Alghoul, F. Y. Hammadi, K. Saeedfar, and K. Sopian, "Research and Development Aspects on Chemical Preparation Techniques of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2014, pp. 1–21, 2014, doi: 10.1155/2014/518156.
- [32] A. Radoń, D. Łukowiec, M. Kremzer, J. Mikula, and P. Włodarczyk, "Electrical Conduction Mechanism and Dielectric Properties of Spherical Shaped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Method," *Materials*, vol. 11, no. 5, p. 735, May 2018, doi: 10.3390/ma11050735.

- [33] T. Entwistle, E. Sanchez-Perez, G. J. Murray, N. Anthonisamy, and S. A. Cussen, "Co-precipitation synthesis of nickel-rich cathodes for Li-ion batteries," *Energy Reports*, vol. 8, pp. 67–73, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.egyr.2022.06.110.
- [34] L. Liang *et al.*, "Co-precipitation synthesis of Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> precursor and characterization of LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> cathode material for secondary lithium batteries," *Electrochim Acta*, vol. 130, pp. 82–89, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.02.100.
- [35] N. H. Che Marzuki, R. A. Wahab, and M. Abdul Hamid, "An overview of nanoemulsion: concepts of development and cosmeceutical applications," *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, vol. 33, no. 1, pp. 779–797, Jan. 2019, doi: 10.1080/13102818.2019.1620124.
- [36] X. Wang, M. Ahmad, and H. Sun, "Three-Dimensional ZnO Hierarchical Nanostructures: Solution Phase Synthesis and Applications," *Materials*, vol. 10, no. 11, p. 1304, Nov. 2017, doi: 10.3390/ma10111304.
- [37] A. H. Mamaghani, F. Haghghat, and C.-S. Lee, "Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance," *Chemosphere*, vol. 219, pp. 804–825, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.029.
- [38] P. Rybiński *et al.*, "Effects of Basalt and Carbon Fillers on Fire Hazard, Thermal, and Mechanical Properties of EPDM Rubber Composites," *Materials*, vol. 14, no. 18, p. 5245, Sep. 2021, doi: 10.3390/ma14185245.
- [39] D. Tsamos, A. Krestou, M. Papagiannaki, and S. Maropoulos, "An Overview of the Production of Magnetic Core-Shell Nanoparticles and Their Biomedical Applications," *Metals (Basel)*, vol. 12, no. 4, p. 605, Mar. 2022, doi: 10.3390/met12040605.
- [40] C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. New York: Elsevier, 1990. doi: 10.1016/C2009-0-22386-5.
- [41] Κωνσταντίνος Α. Χαριτίδης, *Νανοδομές Νανοϋλικά*. Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2018.
- [42] C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer, *Sol-Gel Science*. Elsevier, 1990. doi: 10.1016/C2009-0-22386-5.
- [43] D. Bokov *et al.*, "Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2021, pp. 1–21, Dec. 2021, doi: 10.1155/2021/5102014.
- [44] M. Prassas and L.L. Hench, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*. 1984.
- [45] A. Benninghoven, "Characterization of coatings," *Thin Solid Films*, vol. 39, pp. 3–23, Dec. 1976, doi: 10.1016/0040-6090(76)90620-9.
- [46] V. Penta, C. Pirvu, and I. Demetrescu, "Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation on the Clinical Lifetime of ProTaper Rotary File System," *Biomed Res Int*, vol. 2014, pp. 1–10, 2014, doi: 10.1155/2014/754189.

- [47] J. F. Gómez-Aguilar, J. E. Escalante-Martínez, C. Calderón-Ramón, L. J. Morales-Mendoza, M. Benavidez-Cruz, and M. Gonzalez-Lee, "Equivalent Circuits Applied in Electrochemical Impedance Spectroscopy and Fractional Derivatives with and without Singular Kernel," *Advances in Mathematical Physics*, vol. 2016, pp. 1–15, 2016, doi: 10.1155/2016/9720181.
- [48] B. Y. Chang and S. M. Park, "Electrochemical impedance spectroscopy," *Annual Review of Analytical Chemistry*, vol. 3, no. 1, pp. 207–229, Jul. 2010, doi: 10.1146/annurev.anchem.012809.102211.
- [49] Libretext, "Electrochemical Impedance spectroscopy," 2021.
- [50] "<https://www.purdue.edu/epps/rem/laboratory/equipment%20safety/Research%20Equipment/sem.html>".
- [51] Ρούσση Ελένη, "ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΑΝΟΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΓΙΑ ΑΝΤΙΔΙΑΒΡΩΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΕΛΑΦΡΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ."
- [52] A. C. Bastos, M. C. Quevedo, O. v. Karavai, and M. G. S. Ferreira, "Review—On the Application of the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) to Corrosion Research," *J Electrochem Soc*, vol. 164, no. 14, pp. C973–C990, Nov. 2017, doi: 10.1149/2.0431714jes.
- [53] R. Ramos, R. Zlatev, B. Valdez, M. Stoytcheva, M. Carrillo, and J.-F. García, "LabVIEW 2010 Computer Vision Platform Based Virtual Instrument and Its Application for Pitting Corrosion Study," *J Anal Methods Chem*, vol. 2013, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1155/2013/193230.
- [54] G. Ouaziz and O. Savadogo, "The Cathodic Breakdown Test to Assess Chromic Acid Anodized Aluminum Alloys Corrosion Protection Performance, in Correlation with Salt Spray (Fog) Testing," *ISRN Materials Science*, vol. 2012, pp. 1–10, Apr. 2012, doi: 10.5402/2012/140624.
- [55] R. Krishnan *et al.*, "Studies on Corrosion Behavior of Mg-Al-Zn-RE Cast Alloy with Powder-Coated Al and CED Mg by Salt Spray Test, Immersion Test, and Electrochemical Test," *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2022, pp. 1–11, Jul. 2022, doi: 10.1155/2022/1891419.
- [56] F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, and P. Bonora, "Testing of Protective Organic Coatings on Metals: Comparison of Salt Spray and Electrochemical Impedance Spectroscopy," vol. 31, no. 2, Mar. 2003.