ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Χαρακτηρισμός πολυμερικών επιστρώσεων με νανοπεριέκτες σε μέταλλα για την προστασία τους από διάβρωση σε θαλάσσιο περιβάλλον

ΜΠΑΛΑΣΚΑΣ ΑΝΔΡΟΝΙΚΟΣ
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΑΘΗΝΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2012

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός πολυμερικών επιστρώσεων με νανοπεριέκτες σε μέταλλα για την προστασία τους από διάβρωση σε θαλάσσιο περιβάλλον

ΜΠΑΛΑΣΚΑΣ ΑΝΔΡΟΝΙΚΟΣ

Α.Μ.: 42618

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Χατζηχρηστίδης Νικόλαος, Ομότιμος Καθηγητής

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

Χατζηχρηστίδης Νικόλαος, Ομότιμος Καθηγητής

Κόρδας Γεώργιος, Ερευνητής Α΄

Πιτσικάλης Μαρίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Κωνσταντίνος Χαριτίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Πέτρος Κουτσούκος, Καθηγητής

Ερμόλαος Ιατρού, Αναπληρωτής Καθηγητής

Παναγιώτα Βασιλείου, Καθηγήτρια

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 20/09/2012

Περίληψη

Υβριδικές επιστρώσεις οργανικά τροποποιημένων πυριτικών ενώσεων και εποξειδικών ρητινών (Organically Modified Silicates, ORMOSILs – epoxy) εφαρμόστηκαν στο κράμα αργιλίου 2024-T3 και σε γαλβανισμένο χάλυβα σε υψηλές θερμοκρασίες (Hot Dip Galvanized Steel, HDGS) προκειμένου αυτές να προστατεύσουν τα υποστρώματα από τη διάβρωση. Για την βελτίωση της αντοχής των επιστρώσεων στην διάβρωση ενσωματώθηκαν στην πολυμερική μήτρα νανοπεριέκτες από μολυβδαινικό δημήτριο (CeMo) και οξείδιο του τιτανίου (TiO_2), καθώς και pH-ευαίσθητα οργανικά νανοδοχεία πληρωμένα με τους αναστολείς διάβρωσης 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλιο, 8-υδροξυκινολίνη, 1H-βενζοτριαζολο-4-σουλφονικό οξύ και εξαφλουοροτιτανικό οξύ.

Οι υβριδικές επιστρώσεις εφαρμόστηκαν στο υπόστρωμα με τη διαδικασία εμβάπτισης. Η μορφολογία των επιστρώσεων εξετάστηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy (SEM)). Η σύνθεση και η δομή τους μελετήθηκε με υπέρυθρη Φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) και με μικροανάλυση με φθορισμομετρία ακτίνων X (Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)). Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), η dc-πόλωση (dc-polarization) και η μέτριση ανοικτού δυναμικού (open circuit potential, OCP) χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των αντι-διαβρωτικών ιδιοτήτων των επιστρώσεων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι επιστρώσεις με πληρωμένα νανοδοχεία έχουν αυξημένες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες συγκριτικά με τις υπόλοιπες επιστρώσεις εμφανίζοντας και ιδιότητες αυτο-θεραπείας.

Τέλος, συντέθηκαν νανόσφαιρες οξειδίου του χαλκού (Cu_2O), οι οποίες χαρακτηρίστηκαν με SEM, ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (Transmission Electron Microscopy (TEM)) και περίθλαση ακτίνων X (X ray Diffraction (XRD)). Οι νανόσφαιρες στη συνέχεια πληρώθηκαν με ουσίες που δρουν ως βιοκτόνα και ενσωματώθηκαν σε βαφές εμπορίου και σε επιστρώσεις βασισμένες σε εποξειδικές ενώσεις και μελετήθηκε η δράση τους ως αντιαποθετικά αντιδραστήρια. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι επιστρώσεις με πληρωμένες νανόσφαιρες Cu_2O είχαν μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα σε σύγκριση με τις βαφές εμπορίου με βιοκτόνα μετά από έκθεση σε θαλάσσιο περιβάλλον.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Βιομηχανική Χημεία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Υβριδικές επιστρώσεις, νανοπεριέκτες, αυτο-θεραπεία, EIS, διάβρωση

Abstract

Organically modified silicate (ORMOSIL) – epoxy coatings were formed on aluminium alloy 2024-T3 and Hot Dip Galvanized Steel (HDGS) in order to protect the substrates from corrosion. In order to enhance the anticorrosive properties of the coatings, organic and inorganic corrosion inhibitors were incorporated into the polymer matrix cerium molybdate (CeMo), titanium oxide (TiO_2) nanocontainers and organic pH-sensitive containers loaded with 1H-benzotriazole-4-sulfonic acid (1-BSA), 2-mercaptobenzothiazole (MBT) and H_2TiF_6.

The ORMOSIL – epoxy coatings were deposited via the dip-coating process. The morphology of the coatings was examined by Scanning Electron Microscopy (SEM). Their composition and structure were investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), dc polarization and Open Circuit Potential (OCP) measurements were used in order to evaluate the anticorrosive properties of the coatings. The results showed coatings with loaded nanocontainers presented advanced anticorrosive properties comparatively to all the other coatings exhibiting self-healing properities.

Finally, copper oxide nanospheres (Cu_2O) were successfully synthesised and characterized. The resulted containers are characterized by SEM, TEM and XRD. Subsequently, the nanospheres were loaded with biocides and were incorporated into epoxy coatings and commercial coatings and their action as antifouling agents was studied. The results showed that coatings with loaded Cu_2O nanospheres had better antifouling effect than commercial coatings with biocides after exposure in marine environment.

SUBJECT AREA: Industrial Chemistry

KEYWORDS: Hybrid coatings, nanocontainers, self-healing, EIS, corrosion

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου, στον επιβλέποντα Καθηγητή Ερευνητή Α' κύριο Γεώργιο Κόρδα για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ σε ένα εργαστήριο υψηλών προδιαγραφών με μεγάλες προοπτικές για την καριέρα μου και την πολύτιμη βοήθειά του για τη διεκπεραίωση της παρούσας διατριβής.

Τα παρακάτω ευρωπαϊκά προγράμματα για την χρηματοδότηση της διδακτορικής διατριβής,

- FP7 Collaborative Project "MUST" ("Multi-Level Protection of Materials for Vehicles by "SMART" Nanocontainers", EC Grant Agreement N° NMP3-LA-2008-214261) NCSR "Demokritos", Greece
- Integrated Project. "MULTIPROTECT" (Advanced Environmentally Friendly Multifunctional Corrosion Protection by Nanotechnology, Contract N° NMP3-CT-2005-011783) NCSR "Demokritos", Greece.

Τις θερμές μου ευχαριστίες στον Ομότιμο Καθηγητή κύριο Νικόλαο Χατζηχρηστίδη για την πολύτιμη βοήθειά του, την ηθική συμπαράσταση και για το χρόνο που διέθεσε καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας αυτής, καθώς και στον Αναπληρωτή Καθηγητή Μαρίνο Πιτσικάλη για τις χρήσιμες υποδείξεις του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους στο εργαστήριο Sol Gel για την πολύτιμη βοήθεια τους και κυρίως τους Δρ. Ιωάννη Καρτσωνάκη και Δρ. Παναγιώτη Μπιλάλη.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την στήριξη της καθ 'όλη την διάρκεια της διατριβής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ **26**

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ..... **27**

Θέματα ηλεκτροχημείας **27**

1.1 Καμπύλες πόλωσης 27

1.2 Παθητικοποίηση και εντοπισμένη διάβρωση 30

1.2.1 Παθητικοποίηση, βασικές αρχές, ηλεκτροχημικά φαινόμενα 31

1.2.2 Εντοπισμένη διάβρωση, βασικές αρχές, ηλεκτροχημικά φαινόμενα 35

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ..... **39**

Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης **39**

2.1 Βασικές αρχές 39

2.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων, ισοδύναμα κυκλώματα 43

2.2.1 Βασικό κύκλωμα για μια αντίδραση διάβρωσης 44

2.2.2 Μεταφορά μάζας και στοιχείο Warburg 46

2.2.3 Μη ιδεατά συστήματα, Cole-Cole προσέγγιση 49

2.2.4 Στοιχείο σταθερής φάσης (Constant Phase Element) 54

2.2.5 Cole-Cole συμπίεση έναντι CPE 54

2.2.6 Ασαφή ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα 56

2.3 Διαλέγοντας ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα 57

2.3.1 Τυπικά ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα για το αργίλιο 57

2.3.2 Σύνθετη αντίσταση ενός παθητικού στρώματος 62

2.4 Προτεινόμενα ισοδύναμα κυκλώματα 66

2.5 Εφαρμογή της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης στο αργίλιο και στα κράματα του 70

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ..... **74**

Ηλεκτροχημική σύνθετη αντίσταση σε υβριδικές επιστρώσεις **74**

3.1 Υβριδικές επιστρώσεις με αναστολείς διάβρωσης 74

3.2 Υβριδικές επιστρώσεις με νανοπεριέκτες 81

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 85

Βασικές αρχές αντιαποθετικών επικαλύψεων με βιοκτόνες ουσίες 85

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 87

Πειραματική διαδικασία, αρχές λειτουργίας EIS 87

5.1 Πειραματική διαδικασία 87

5.1.1 Αντιδραστήρια 87

5.1.2 Σύνθεση νανοδοχείων μολυβδαινικού δημητρίου και τιτανίας πληρωμένα με αναστολείς διάβρωσης 87

5.1.3 Εποξειδικές επιστρώσεις 88

5.1.4 Χαρακτηρισμός 89

5.2 Αρχές λειτουργίας EIS 90

5.2.1 Μέτρηση με την φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης 90

5.2.2 Επικύρωση πειραματικών δεδομένων 91

6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 95

Βελτίωση της προστασίας από την διάβρωση των οργανικά τροποποιημένων οξειδίων του πυριτίου – εποξειδικών (Organically Modified Silicates, ORMOSILs – epoxy) επιστρώσεων με την ενσωμάτωση οργανικών και ανόργανων αναστολέων διάβρωσης 95

6.1 Περίληψη 95

6.2 Εισαγωγή 96

6.3 Αποτελέσματα και συζήτηση 96

6.3.1 Μορφολογία των επιστρώσεων 96

6.3.2 Ανάλυση FT-IR 97

6.3.3 Ηλεκτροχημική μελέτη 98

6.4 Συμπεράσματα 105

7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 121

Βελτίωση των αντι-διαβρωτικών ιδιοτήτων των εποξειδικών επιστρώσεων σε AA 2024-T3 με ενσωμάτωση νανοδοχείων TiO_2 πληρωμένων με 8-υδροξυκινολίνη 121

7.1 Περίληψη 121

7.2 Εισαγωγή 122

7.3 Αποτελέσματα και συζήτηση 122

7.3.1 TiO_2 νανοδοχεία 122

7.3.2 Μορφολογία των επιστρώσεων 123

7.3.3 Δοκιμές διάβρωσης 124

7.4 Συμπεράσματα 130

8. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 141

Εποξειδικές επιστρώσεις με CeMo και TiO_2 νανοδοχεία γεμάτα με αναστολείς διάβρωσης για την προστασία του AA 2024-T3 από την διάβρωση 141

8.1 Περίληψη 141

8.2 Εισαγωγή 142

8.3 Αποτελέσματα και συζήτηση 142

8.3.1 Μορφολογία των επιστρώσεων 142

8.3.2 Μελέτη EIS 143

8.4 Συμπεράσματα 147

9. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 154

Επιρροή των CeMo νανοδοχείων στην αντιδιαβρωτική επίδοση των εποξειδικών επιστρώσεων πάνω στο AA 2024-T3 154

9.1 Περίληψη 154

9.2 Εισαγωγή 155

9.3 Αποτελέσματα και συζήτηση 155

9.3.1 Μορφολογία επιφάνειας των επιστρώσεων 156

9.3.2 Φασματοσκοπία FT-IR 157

9.3.3 Μελέτες διάβρωσης 158

9.4 Συμπεράσματα 161

10. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 171

Επιρροή ευαίσθητων σε pH δοχεία σε εποξειδικές επιστρώσεις για την προστασία του AA 2024-T3 από την διάβρωση 171

10.1 Περίληψη 171

10.2 Εισαγωγή 172

10.3 Αποτελέσματα και συζήτηση 172

10.3.1 Οργανικά pH-ευαίσθητα δοχεία 172

10.3.2 Μορφολογία των επιστρώσεων 173

10.3.3 Δοκιμές διάβρωσης, EIS 173

10.3.4 Μοντέλα ισοδύναμων κυκλωμάτων 174

10.4 Συμπεράσματα 177

11. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 180

Ενσωμάτωση κεραμικών νανοδοχείων σε εποξειδικές επιστρώσεις για την προστασία του Hot Dip Galvanized Steel 180

11.1 Περίληψη 180

11.2 Εισαγωγή 181

11.3 Αποτελέσματα και συζήτηση 181

11.3.1 Δοκιμές διάβρωσης 181

11.3.2 Μορφολογία των επιστρώσεων 187

11.4 Συμπεράσματα 188

12. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12 200

Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοδοχείων Cu_2O και η δράση τους ως βιοκτόνα σε αντιαποθετικές βαφές 200

12.1 Περίληψη 200

12.2 Εισαγωγή 201

12.3 Σύνθεση των νανοσφαιρών Cu_2O 201

12.4 Αποτελέσματα και συζήτηση 202

12.4.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοδοχείων Cu_2O 202

12.4.2 Η δράση των πληρωμένων Cu_2O ως βιοκτόνα σε αντιαποθετικές βαφές 202

12.5 Συμπεράσματα 203

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13 209

Συμπεράσματα 209

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι 212

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ 214

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ 216

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 217

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1.1: Διάγραμμα Evans για τον Fe σε αραιό H_2SO_4 οξύ που δείχνει την διατήρηση του φορτίου για τον προσδιορισμό του Ecorr και την ταχύτητα διάβρωσης (i_{corr}), και παρέχει πλήρη πληροφορία των κινητικών παραμέτρων που εμπλέκονται [1]. 27

Σχήμα 1.1.2: Καμπύλη πόλωσης που θα προκύψει για το διάγραμμα Evans του σχήματος 1.1, οι γραμμές Evans περιλαμβάνονται επίσης [1]. 30

Σχήμα 1.2.1.1: Σχηματική αναπαράσταση του διαγράμματος Evans για επίστρωση υμενίου παθητικοποίησης μεγάλου πάχους [1]. 32

Σχήμα 1.2.1.2: Τυπική συμπεριφορά ανοδική διάλυση ενός παθητικού-ενεργού μετάλλου. EPP αρχικό δυναμικό παθητικοποίησης, i_{crit} = κρίσιμη πυκνότητα ανοδικού ρεύματος, και i_{pass} πυκνότητα ρεύματος στην περιοχή παθητικοποίησης [1]. 33

Σχήμα 1.2.1.3: Σχηματικό διάγραμμα Evans για ένα υλικό που υποβάλλεται σε μετάπτωση από την ενεργή στην παθητική κατάσταση. Σημειώνονται οι σημαντικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν αυτήν τη συμπεριφορά [1]. 34

Σχήμα 1.2.2.1: Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλο Fontana και Greene για έναρξη διάβρωσης ρωγμής (crevice corrosion initiation) για τον ανοξείδωτο χάλυβα σε διάλυμα Cl- παρουσία αέρα [1]. 37

Σχήμα 1.2.2.2: Καμπύλη πόλωσης για το μέταλλο που παθητικοποιείται αυθόρμητα αλλά με εντοπισμένη διάβρωση κατά την ανοδική πόλωση. Ένας βρόχος υστέρησης, ο οποίος μπορεί να εμφανιστεί κατά τη διάρκεια μιας αντίστροφης σάρωσης, εμφανίζεται στο τέλος E_{rp}. Μια διακεκομμένη γραμμή δείχνει τη συμπεριφορά για συνθήκες ανοδίωσης, ενώ η άλλες δείχνουν διάλυση της παθητικοποίησης [1]. 38

Σχήμα 2.1.1: Σχηματική αναπαράσταση του εφαρμοζόμενου δυναμικού και της απόκρισης του ρεύματος [18]. 39

Σχήμα 2.1.2: Διαγράμματα Phasor: κάθετη αναπαράσταση του ημιτονοειδούς κύματος (α) και αναπαράσταση του δυναμικού και του ρεύματος ως περιστρεφόμενα διανύσματα (β) [19]. 40

Σχήμα 2.1.3: Διανυσματική αναπαράσταση της σύνθετης αντίστασης [18]. 41

Σχήμα 2.1.4: Αναπαράσταση της σύνθετης αντίστασης για το κύκλωμα R(RC) [18]. 43

Σχήμα 2.2.1.1: Διάγραμμα Niquist για μια απλή αντίδραση οξειδοαναγωγής και το αντίστοιχο ισοδύναμο κύκλωμα [18]. 46

Σχήμα 2.2.2.1: Τυπικό διάγραμμα Nyquist για το ισοδύναμο κύκλωμα Randles [18]. 47

Σχήμα 2.2.2.2: Διάγραμμα Nyquist για την γενικευμένη σύνθετη αντίσταση Warburg [18]. 48

Σχήμα 2.2.3.1: Κατανομή της χρονικής σταθεράς (α=0.2) και διάγραμμα Nyquist με και χωρίς συμπίεση [18]. 50

Σχήμα 2.2.3.2: Καθορισμός των παραμέτρων R, C και α από το διάγραμμα Nyquist στην περίπτωση της συμπίεσης [18]. 51

Σχήμα 2.2.3.3: Προσομοίωση των διαγραμμάτων EIS για ένα παράλληλο (RC) κύκλωμα, με R και C σύμφωνα με την μακροσκοπικά κανονικοποιημένη κατανομή (τα φάσματα χωρίς συμπίεση ή με Cole συμμετρική συμπίεση παρουσιάζονται χάρι συγκρίσεως) [18]. 53

Σχήμα 2.2.6.1: Ισοδύναμα κυκλώματα Voigt, Maxwell και Ladder [18]. 56

Σχήμα 2.3.1.1: Μοντέλο διεπιφάνειας και ισοδύναμο κύκλωμα για ένα μέταλλο που καλύπτεται πλήρως από μια παθητική στρώση [38]. 58

Σχήμα 2.3.1.2: Μοντέλο διεπιφάνειας και ισοδύναμο κύκλωμα για την εντοπισμένη διάβρωση του αργιλίου [39]. 59

Σχήμα 2.3.1.3: Απλουστευμένο ισοδύναμο κύκλωμα για την εντοπισμένη διάβρωση του αργιλίου [40]. 59

Σχήμα 2.3.1.4: Ισοδύναμα κυκλώματα Oltra και Keddam για την εντοπισμένη διάβρωση [40]. 60

Σχήμα 2.3.1.5: Απλουστευμένο ισοδύναμο κύκλωμα για την εντοπισμένη διάβρωση [40]. 61

Σχήμα 2.3.1.6: Ισοδύναμο κύκλωμα για την εντοπισμένη διάβρωση [41]. 61

Σχήμα 2.3.2.1: Μερικές πιθανές αποκρίσεις της διεπιφάνειας επιστρώματος/ηλεκτρολύτη, σύμφωνα με τον Armstrong και Edmondson [45]. 65

Σχήμα 2.4.1: Μέρος ισοδύναμου κυκλώματος, που αναπαριστά την διαδρομή των ηλεκτρονίων μέσω της παθητικής στρώσης [18]. 67

Σχήμα 2.4.2: Μέρος ισοδύναμου κυκλώματος, που αναπαριστά την φαραντεϊκή διαδικασία στο σύστημα μετάλλου/στρώσης/ηλεκτρολύτη [18]. 67

Σχήμα 2.4.3: Ολοκληρωμένο ισοδύναμο κύκλωμα για το σύστημα μέταλλο/επίστρωση/ηλεκτρολύτη [18]. 68

Σχήμα 2.4.4: Ισοδύναμο κύκλωμα για ένα παθητικό σύστημα που βρίσκεται σε διαδικασία εντοπισμένης διάβρωσης [18]. 69

Σχήμα 2.5.1: Το πιο απλό ισοδύναμο κύκλωμα για το αργίλιο [18]. 70

Σχήμα 2.5.1: (i) Ισοδύναμο κύκλωμα που έχει προταθεί από τον Schueller [39] και (ii) τον Juttner [48] για την εντοπισμένη διάβρωση στο αργίλιο. 71

Σχήμα 2.5.2: (i) Ισοδύναμο κύκλωμα που έχει προταθεί από τον Mansfeld και (ii) τον Oltra για την εντοπισμένη διάβρωση στο αργίλιο [40]. 71

Σχήμα 2.5.3: Τελικό ισοδύναμο κύκλωμα για το σύστημα μέταλλο/στρώση/ηλεκτρολύτη [18]. 72

Σχήμα 2.5.4: Ισοδύναμο κύκλωμα που έχει προταθεί από τον Scully για το αργίλιο σε εντοπισμένη διάβρωση [49]. 73

Σχήμα 2.5.5: Ισοδύναμο κύκλωμα που έχει προταθεί από τον Suay για το αργίλιο σε εντοπισμένη διάβρωση [50]. 73

Σχήμα 3.1.1: Γραφικές παραστάσεις Bode για επιστρώσεις sol-gel πάνω σε κράμα αργιλίου 2024-T3 [51]. 75

Σχήμα 3.1.2: Μικρογραφία της κοιλότητας (pit) (α) και EDX σε δύο διαφορετικές περιοχές (b) [51]. 76

Σχήμα 3.1.3: Σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων σταδίων ανάπτυξης της κοιλότητας και τα αντίστοιχα ισοδύναμα κυκλώματα [51]. 77

Σχήμα 3.1.4: α) εξέλιξη της χωρητικότητας των sol-gel επιστρώσεων για διαφορετικούς χρόνους βύθισης, β) εξέλιξη της αντίστασης των πόρων των sol-gel επιστρώσεων για διαφορετικούς χρόνους βύθισης [51]. 79

Σχήμα 3.1.5: εξέλιξη της αντίστασης του ενδιάμεσου στρώματος οξειδίων του συστήματος sol-gel/υπόστρωμα για διαφορετικούς χρόνους εμβάπτισης [51]. 80

Σχήμα 3.1.6: εξέλιξη της αντίστασης πόλωσης για διαφορετικά συστήματα sol-gel/υπόστρωμα για διαφορετικούς χρόνους εμβάπτισης [51]. 81

Σχήμα 3.2.1: Καμπύλες Bode του κράματος αργιλίου AA2024 με διάφορες sol-gel επιστρώσεις, μετά από 48 ώρες εμβάπτισης σε διάλυμα 0.005 M NaCl [55]. 84

Σχήμα 5.2.2.1: Καμπύλη πόλωσης για το AA 7075-T6 σε διάλυμα 0.5 M NaCl. 93

Σχήμα 5.2.2.2: Φάσμα σύνθετης αντίστασης για το AA 7075-T6 σε διάλυμα 0.5 M NaCl σε (a) E_{corr} και (b) E_{corr}-20mV. 93

Σχήμα 6.1: SEM και EDX ανάλυση της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy σε AA2024-T3. 106

Σχήμα 6.2: SEM και EDX ανάλυση της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-$Ce(NO_3)_3$ σε AA2024-T3. 107

Σχήμα 6.3: SEM και EDX ανάλυση της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-$Co(NO_3)_2$ σε AA2024-T3. 107

Σχήμα 6.4: SEM και EDX ανάλυση της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-$Mn(NO_3)_2$ σε AA2024-T3. 108

Σχήμα 6.5: SEM και EDX ανάλυση της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-8HQ σε AA2024-T3.108

Σχήμα 6.6: SEM και EDX ανάλυση της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-BTA σε AA2024-T3. 109

Σχήμα 6.7: SEM και EDX ανάλυση της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-2MB σε AA2024-T3. 109

Σχήμα 6.8: Φάσμα FT-IR της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy. 110

Σχήμα 6.9: Φάσμα FT-IR της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-8HQ. 110

Σχήμα 6.10: Φάσμα FT-IR της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-2MB. 111

Σχήμα 6.11: Φάσμα FT-IR της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-BTA..... 111

Σχήμα 6.12: Φάσμα FT-IR της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-$Ce(NO_3)_3$. 112

Σχήμα 6.13: Φάσμα FT-IR της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-$Co(NO_3)_2$. 112

Σχήμα 6.14: Φάσμα FT-IR της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-$Mn(NO_3)_2$. 113

Σχήμα 6.15: EIS, καμπύλες Bode για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy. 113

Σχήμα 6.16: EIS, καμπύλες Bode για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy-$Ce(NO_3)_3$. 114

Σχήμα 6.17: EIS, καμπύλες Bode για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy-$Mn(NO_3)_2$. 114

Σχήμα 6.18: EIS, καμπύλες Bode για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy-$Co(NO_3)_2$. 115

Σχήμα 6.19: EIS, καμπύλες Bode για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy-2MB. 115

Σχήμα 6.20: EIS, καμπύλες Bode για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy-8HQ. 116

Σχήμα 6.21: EIS, καμπύλες Bode για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy-BTA. 116

Σχήμα 6.22: Ισοδύναμα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για θεωρητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy τροποποιημένες με ανόργανους

a) και οργανικούς b) αναστολείς διάβρωσης. Αποτελέσματα για την επίστρωση με $Mn(NO_3)_2$ μετά από 24 ώρες βύθισης (c). Το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτό του σχήματος a). χ^2 ~ 1E-4. 117

Σχήμα 7.1: Καμπύλη TGA από: (i) άδεια νανοδοχεία TiO_2, (ii) νανοδοχεία TiO_2 πληρωμένα με 8-HQ and (iii) καθαρή 8-HQ. 131

Σχήμα 7.2: Μελέτη απελευθέρωσης 8-HQ από τα νανοδοχεία TiO_2. 132

Σχήμα 7.3: Ανάλυση SEM και EDX της επίστρωσης Epoxy σε AA2024-T3. 132

Σχήμα 7.4: Ανάλυση SEM και EDX της επίστρωσης Epoxy-8HQ σε AA2024-T3. 133

Σχήμα 7.5: Καμπύλες Bode των επιστρώσεων epoxy-blank για διαφορετικές περιόδους βύθισης. 135

Σχήμα 7.6: Καμπύλες Bode των επιστρώσεων epoxy-blank τροποποιημένες με 8-HQ για διαφορετικές περιόδους βύθισης. 136

Σχήμα 7.7: Καμπύλες Bode των επιστρώσεων epoxy-blank τροποποιημένες με άδεια TiO_2 νανοδοχεία για διαφορετικές περιόδους βύθισης. 136

Σχήμα 7.8: Καμπύλες Bode των επιστρώσεων epoxy-blank, epoxy-blank τροποποιημένη με 8-HQ, epoxy-blank τροποποιημένες με TiO_2 νανοδοχεία πληρωμένα με 8-HQ μετά από 24 ώρες βύθισης. 137

Σχήμα 7.9: Καμπύλες Bode των επιστρώσεων epoxy-blank τροποποιημένες με TiO_2 νανοδοχεία πληρωμένα με 8-HQ για διαφορετικές περιόδους βύθισης. 137

Σχήμα 7.10: Καμπύλες Bode των επιστρώσεων epoxy-blank τροποποιημένες με TiO_2 νανοδοχεία πληρωμένα με 8-HQ για μεγαλύτερους χρόνους βύθισης. 138

Σχήμα 7.11: Ισοδύναμα κυκλώματα που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων για τις επιστρώσεις Epoxy με a) πληρωμένα νανοδοχεία και b) επιστρώσεις τροποποιημένες με αναστολείς. Αποτελέσματα προσομοίωσης για επιστρώσειςTiO_2 – 8-HQ μετά από 24 ώρες (c). Το ισοδύναμο κυκλώμα είναι αυτό που φαίνεται στο a). χ^2 ~ 7E-5. 138

Σχήμα 7.12: Ανοδικές καμπύλες πόλωσης για όλες τις επιστρώσεις μετά από έκθεση σε 0.05M NaCl για 72 ώρες. 139

Σχήμα 8.1: Ανάλυση EDX και χαρτογράφηση του στοιχείου Ce για την επίστρωση Epoxy με νανοδοχεία CeMo-BSA σε AA2024-T3. 149

Σχήμα 8.2: Ανάλυση EDX και χαρτογράφηση του στοιχείου Ti για την επίστρωση Epoxy με νανοδοχεία TiO_2-MBT σε AA2024-T3. 149

Σχήμα 8.3: Διαγράμματα Bode για επιστρώσεις epoxy τροποποιημένες με νανοδοχεία CeMo πληρωμένα με 1-BSA σε περιόδους βύθισης (▲) 24 ώρες, (▼) 72 ώρες, (□) 120 ώρες, (○) 168 ώρες, (Δ) 192 ώρες, (∇) 240 ώρες. Για συγκριτικούς σκοπούς, διαγράμματα Bode για (■) την κενή (blank) επίστρωση και για (•)την επίστρωση με άδεια νανοδοχεία CeMo μετά από 24 ώρες βύθισης σε 0.05 M NaCl. 151

Σχήμα 8.4: Διαγράμματα Bode για επιστρώσεις epoxy τροποποιημένες με νανοδοχεία TiO_2 πληρωμένα με MBT σε περιόδους βύθισης (▲) 24 ώρες, (▼) 72 ώρες, (□) 120 ώρες, (○) 168 ώρες, (Δ) 192 ώρες, (∇) 240 ώρες. Για συγκριτικούς σκοπούς, διαγράμματα Bode για (■)την κενή (blank) επίστρωση και για (•)την επίστρωση με άδεια νανοδοχεία TiO_2 μετά από 24 ώρες βύθισης σε 0.05 M NaCl. 151

Σχήμα 8.5: Ισοδύναμα κυκλώματα που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή των συστημάτων: a) μοντέλο με δύο χρονικές σταθερές, b) μοντέλο με τρείς χρονικές σταθερές, c) μοντέλο με τέσσερις χρονικές σταθερές. 152

Σχήμα 8.6: Παράδειγμα προσομοίωσης για νανοδοχεία TiO_2 πληρωμένα με MBT μετά από 144 ώρες βύθισης. R1=94 Ohm.cm^2; CPE1=4.6E-7 F/cm^{2}s^{-n}; n=0.75 R2=2176 Ohm.cm^2; CPE2=2.8E-6 F/cm^{2}s^{-n}; n=0.8; R3=64254 Ohm.cm^2; CPE3=1E-5 F/cm^{2}s^{-n}; n = 0.94; R4=1.7E5 Ohm.cm^2; CPE4=1.1eE-4 F/cm^{2}s^{-n}; n=0.75; R5=6.6E5 Ohm.cm^2. Error: 3.1E-4..... 152

Σχήμα 8.7: εξέλιξη της αντίστασης για τις επιστρώσεις τροποποιημένες με νανοδοχεία. a) CeMo πληρωμένα με 1 BSA and b) TiO_2 πληρωμένα με MBT κατά την διάρκεια βύθισης σε 0.05 M NaCl. H R coat αναπαριστά την αντίσταση των πόρων της επίστρωσης; R oxide (1) αναπαριστά την αντίσταση του στρώματος οξειδίων και R oxide (2) αναπαριστά την αντίσταση του ενδοιάμεσου στρώματος που αναπτύσσεται με την παρουσία του αναστολέα. Η προσομοίωση έγινε με το κύκλωμα του σχήματος 9c). 153

Σχήμα 9.1: Εικόνα SEM και ανάλυση EDX a) και TEM b) για CeMo νανοδοχεία..... 162

Σχήμα 9.2: Διάγραμμα TGA για το καθαρό MBT και CeMo νανοδοχεία πληρωμένα με MBT. 162

Σχήμα 9.3: Φάσμα FT-IR για τις επιστρώσεις (a) Epoxy και (b) Epoxy-nc-MBT..... 164

Σχήμα 9.4: Διαγράμματα ανοιχτού δυναμικού για επιστρώσεις με τεχνίτη ρωγμή: Bare AA2024-T3, ( ) Epoxy, ( ) Epoxy-nc και ( ) Epoxy-nc-MBT..... 165

Σχήμα 9.5: EIS, διαγράμματα bode για (▼) Epoxy-nc-MBT, (Δ) Epoxy-MBT, (●) Epoxy, (∗) Epoxy-nc, και (■) Bare AA2024-T3 μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για 672 ώρες (28 μέρες). 165

Σχήμα 9.6: EIS, διαγράμματα bode για την επίστρωση epoxy-nc-MBT μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για (■) 1 ώρα, (●) 20 ώρα, (▲) 46 ώρα, (▼) 68 ώρα, (□) 96 ώρα (4 μέρες), (○) 144 ώρα (6 μέρες), (Δ) 192 ώρα (8 μέρες), and (∇) 672 ώρα (28 μέρες)..... 166

Σχήμα 9.7: Ισοδύναμα μοντέλα για προσομοίωση των μετρήσεων EIS των επιστρωμάτων. 166

Σχήμα 9.8: Εξέλιξη των R_{coat}, R_{ox1}, R_{ox2} και R_{pol} των επιστρώσεων (■) epoxy-nc-MBT και (●) epoxy-MBT ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης σε διάλυμα 0.05 M NaCl..... 167

Σχήμα 9.9: Εξέλιξη της C_{coat} των επιστρώσεων (■) epoxy-nc-MBT και (●) epoxy-MBT ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης σε διάλυμα 0.05 M NaCl..... 167

Σχήμα 10.1: χαρακτηρισμός των δοχείων: a) εικόνα SEM, b) Υδροδυναμική διάμετρος vs pH στους 20 ^{o}C, c) χαρτογράφηση των πληρωμένων δοχείων και (d) η αντίστοιχη εικόνα TEM. . 177

Σχήμα 10.2: EIS, διαγράμματα bode για τις επιστρώσεις: (■) Epoxy, (●) Epoxy με άδεια δοχεία, (▲) Epoxy με πληρωμένα δοχεία, μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για 24 ώρες. 178

Σχήμα 10.3: EIS, διαγράμματα bode για τις επιστρώσεις epoxy με πληρωμένα δοχεία μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για (■) 24 ώρες, (●) 48 ώρες, (▲) 72 ώρες και (▼) 96 ώρες. 178

Σχήμα 11.1: EIS, διαγράμματα Bode για την επίστρωση Coat μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.5 M NaCl για (+) 6 ώρες, (■) 24 ώρες, (●) 96 ώρες (4 μέρες), (▲) 216 ώρες (9 μέρες), (▼) 360 ώρες (15 μέρες), (◆) 528 ώρες (22 μέρες), (★) 744 ώρες (31 μέρες)..... 189

Σχήμα 11.2: EIS, διαγράμματα Bode για την επίστρωση Coat-MBT μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για (+) 6 ώρες, (■) 24 ώρες, (●) 96 ώρες (4 μέρες), (▲) 216 ώρες (9 μέρες), (▼) 360 ώρες (15 μέρες), (◆) 528 ώρες (22 μέρες), (★) 744 ώρες (31 μέρες)..... 189

Σχήμα 11.3: EIS, διαγράμματα Bode για την επίστρωση Coat-4%nc coating μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για (+) 6 ώρες, (■) 24 ώρες, (●) 96 ώρες (4 μέρες), (▲) 216 ώρες (9 μέρες), (▼) 360 ώρες (15 μέρες), (◆) 528 ώρες (22 μέρες), (★) 744 ώρες (31 μέρες)..... 190

Σχήμα 11.4: EIS, διαγράμματα Bode για την επίστρωση Coat-10%nc coating μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για (+) 6 ώρες, (■) 24 ώρες, (●) 72 ώρες (3 μέρες), (▲) 216 ώρες (9 μέρες), (▼) 360 ώρες (15 μέρες), (◆) 528 ώρες (22 μέρες), (★) 744 ώρες (31 μέρες)..... 190

Σχήμα 11.5: EIS, διαγράμματα Bode για την επίστρωση Coat-4%nc-MBT μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για (■) 24 ώρες, (●) 96 ώρες (4 μέρες), (▲) 216 ώρες (9 μέρες), (▼) 360 ώρες (15 μέρες), (◆) 528 ώρες (22 μέρες), (★) 744 ώρες (31 μέρες)..... 191

Σχήμα 11.6: EIS, διαγράμματα Bode για την επίστρωση Coat-10%nc-MBT μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για (+) 6 ώρες, (■) 24 ώρες, (●) 72 ώρες (3 μέρες), (▲) 216 ώρες (9 μέρες), (▼) 360 ώρες (15 μέρες), (◆) 528 ώρες (22 μέρες), (★) 744 ώρες (31 μέρες)..... 191

Σχήμα 11.7: EIS, διαγράμματα Bode για τις επιστρώσεις (□) Coat, (○) Coat-MBT, (Δ) Coat-10%nc, (∇) Coat-4%nc, (◊) Coat-10%nc-MBT, (★) Coat-4%nc-MBT, (■) Bare HDG steel μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.5 M NaCl για 744 ώρες (31 μέρες)..... 192

Σχήμα 11.8: Ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται για προσομοίωση των πειραμάτων EIS. 192

Σχήμα 11.9: Εξέλιξη των R_{coat} and C_{coat} για τις επιστρώσεις: (■) Coat, (●) Coat-MBT, (▲) Coat-4%nc, (▼) Coat-10%nc, (◆) Coat-4%nc-MBT και (★) Coat-10%nc-MBT, ως συνάρτηση έκθεσης σε διάλυμα 0.5 M NaCl..... 193

Σχήμα 11.10: EIS, διαγράμματα Bode για τις επιστρώσεις Coat με τεχνητή ρωγμή κατά την διάρκεια βύθισης σε διάλυμα 5 mM NaCl για (□) 72 ώρες (3 μέρες), (○) 96 ώρες (4 μέρες), (∇) 120 ώρες (5 μέρες), (Δ) 144 ώρες (6 μέρες), (◊) 168 ώρες (7 μέρες). 193

Σχήμα 11.11: EIS, διαγράμματα Bode για τις επιστρώσεις Coat-10%nc-MBT με τεχνητή ρωγμή κατά την διάρκεια βύθισης σε διάλυμα 5 mM NaCl για (□)144 ώρες (6 μέρες), (○)168 ώρες (7 μέρες), (∇) 216 ώρες (9 μέρες). 194

Σχήμα 11.12: Εξέλιξη των παραμέτρων EIS (■) C_{coat}, (●) C_{dl}, (■) R_{coat}, (●) R_{ct} ως συνάρτηση έκθεσης σε διάλυμα 5 mM NaCl για την επίστρωση Coat μετά την τεχνητή ρωγμή..... 194

Σχήμα 11.13: Εξέλιξη των παραμέτρων EIS (◆) C_{coat}, (★) C_{dl}, (◆) R_{coat}, (★) R_{ct} ως συνάρτηση έκθεσης σε διάλυμα mM NaCl για την επίστρωση Coat-10%nc-MBT μετά την τεχνητή ρωγμή..... 195

Σχήμα 12.1: Εικόνες (a) SEM και ανάλυση EDX, (b) TEM από κενές Cu_2O νανοσφαίρες..... 203

Σχήμα 12.2: Εικόνα SEM και ανάλυση EDX από πληρωμένα νανοδοχεία Cu_2O. 204

Σχήμα 12.3: Μέτρηση XRD από κενές Cu_2O νανοσφαίρες. 204

Σχήμα 12.4: Μέτρηση TGA από (a) άδεια και (b) γεμάτα νανοδοχεία Cu_2O. 205

Σχήμα 12.5: Ανάλυση των αναπτυγμένων οργανισμών στις εμπορικές επιστρώσεις με 4% w/w πληρωμένα Cu_2O νανοδοχεία, μετά από τρεις μήνες βύθισης σε θαλάσσιο περιβάλλον (αποτελέσματα από την εταιρία RE-TURN-AS). 207

Σχήμα 12.6: Ανάλυση των αναπτυγμένων οργανισμών στις εμπορικές επιστρώσεις με 4% w/w πληρωμένα Cu_2O νανοδοχεία, μετά από εννιά μήνες βύθισης σε θαλάσσιο περιβάλλον (αποτελέσματα από την εταιρία RE-TURN-AS). 207

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 6.1: Διατομή SEM της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy σε AA2024-T3. 106

Εικόνα 7.1: Φωτογραφία SEM από τα νανοδοχεία TiO_2. 131

Εικόνα 7.2: Διατομή SEM της επίστρωσης Epoxy σε AA2024-T3. 133

Εικόνα 7.3: Ανάλυση SEM και EDX της επίστρωσης Epoxy-ncTiO_2-8HQ σε AA2024-T3..... 134

Εικόνα 7.4: Διατομή SEM της επίστρωσης Epoxy-ncTiO_2-8HQ σε AA2024-T3. 134

Εικόνα 7.5: Χαρτογράφηση του στοιχείου Ti και η αντίστοιχη SEM εικόνα της επίστρωσης Epoxy-ncTiO_2-8HQ σε AA2024-T3. 135

Εικόνα 8.1: Εικόνα SEM της επίστρωσης Epoxy με νανοδοχεία CeMo πληρωμένα με BSA σε AA2024-T3. 148

Εικόνα 8.2: Εικόνα SEM της επίστρωσης Epoxy με νανοδοχεία TiO2 πληρωμένα με MBT σε AA2024-T3. 148

Εικόνα 8.3: Εικόνα SEM, διατομή της επίστρωσης Epoxy-ncCeMo-BSA σε AA2024-T3. 150

Εικόνα 8.4: Εικόνα SEM, διατομή της επίστρωσης Epoxy-ncTiO_2-MBT σε AA2024-T3..... 150

Εικόνα 9.1: Οπτικές φωτογραφίες των δειγμάτων μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 MNaCl για 28 μέρες: (a) Epoxy, (b) Epoxy-MBT, (c) Epoxy-nc και (d) Epoxy-nc-MBT. 163

Εικόνα 9.2: Μορφολογία των επιστρώσεων: (a) Epoxy, (c) Epoxy-MBT και (e) Epoxy-nc-MBT. Μορφολογία των επιστρώσεων: (b) Epoxy, (d) Epoxy-MBT και (f) Epoxy-nc-MBT μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για 28 μέρες. 163

Εικόνα 9.3: Εικόνα SEM, διατομή της επίστρωσης: (a) Epoxy, (b) Epoxy-MBT και (c) Epoxy-nc-MBT. 164

Εικόνα 9.4: Χαρτογράφηση του στοιχείου Ce και η αντίστοιχη εικόνα SEM. 164

Εικόνα 11.1: Οπτικές φωτογραφίες των επιστρώσεων μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.5 M NaCl για 744 ώρες (31 μέρες). 195

Εικόνα 11.2: Εικόνες SEM, μορφολογία επιστρώσεων. 196

Εικόνα 11.3: Χαρτογράφηση (αριστερά) και η αντίστοιχη εικόνα SEM (δεξιά) των επιστρώσεων Coat-10%nc-MBT και Coat-4%nc-MBT. 196

Εικόνα 11.4: Εικόνες SEM διατομές των επιστρώσεων: (i) Coat, (ii) Coat-MBT, (iii) Coat-10%nc-MBT, (iv) Coat-4%nc-MBT. 197

Εικόνα 11.5: Εικόνες SEM των επιστρώσεων Coat-4%nc-MBT: (i) πρίν (ii) μετά την έκθεση σε διάλυμα 0.5 M NaCl για 744 ώρες (31 μέρες). 197

Εικόνα 12.1: (1) Κενή επίστρωση Epoxy, (2) επίστρωση Epoxy με 0.1% w/w πληρωμένα Cu_2O νανοδοχεία. 205

Εικόνα 12.2: (1) επίστρωση Epoxy με 0.1% w/w πληρωμένα Cu_2O νανοδοχεία, (2) επίστρωση Epoxy με 4% w/w πληρωμένα Cu_2O νανοδοχεία. 206

Εικόνα 12.3: (A5 7) Εμπορική επίστρωση χωρίς πληρωμένα Cu_2O νανοδοχεία, (A5 9) Εμπορική επίστρωση με 4% w/w πληρωμένα Cu_2O νανοδοχεία, μετά από τρεις μήνες βύθισης σε θαλάσσιο περιβάλλον (αποτελέσματα από την εταιρία RE-TURN-AS). 206

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.2.1: Βασικά στοιχεία ενός ηλεκτρικού κυκλώματος [18]. 44

Πίνακας 3.1.1: παράμετροι του συστήματος sol gel/υποστρώματος έπειτα από θεωρητική προσομοίωση με διαφορετικά ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα [51]. 78

Πίνακας 5.1: The % w/w σύνθεση μάζας του AA2024-T3 89

Πίνακας 5.2: Προετοιμασία των επιστρώσεων Epoxy. 89

Πίνακας 6.1: % w/w element concentration of AA2024-T3 coatings. 117

Πίνακας 6.2: Χαρακτηριστικές κορυφές FT-IR για GY 257, Z 6020 and HY 943. 118

Πίνακας 6.3: Χαρακτηριστικές κορυφές FT-IR για τους αναστολείς διάβρωσης 8HQ, BTA και 2MB. 118

Πίνακας 6.4: Παράμετροι προσομοίωσης (αντιστάσεις) για τις επιστρώσεις τροποποιημένες με ανόργανους αναστολείς διάβρωσης 119

Πίνακας 6.5: Παράμετροι προσομοίωσης (αντιστάσεις) για τις επιστρώσεις τροποποιημένες με οργανικούς αναστολείς διάβρωσης 120

Πίνακας 7.1: % w/w συγκέντρωση στοιχείων των επιστρώσεων σε AA2024-T3. 139

Πίνακας 7.2: Παράμετροι προσομοίωσης για επιστρώσεις epoxy με TiO_2 νανοδοχεία πληρωμένα με 8-HQ. Το λάθος για τις τιμές * 1.007±0.01 140

Πίνακας 7.3: Παράμετροι προσομοίωσης για επιστρώσεις epoxy με 8-HQ και κενές (blank) επιστρώσεις epoxy. Το λάθος για τις τιμές * 1.008±0.02, ** 1.05±0.03 140

Πίνακας 8.1: % w/w συγκέντρωση των στοιχείων των επιστρώσεων Epoxy-ncCeMo-BSA και Epoxy-ncTiO2-MBT σε AA2024-T3. 153

Πίνακας 9.1: % w/w συγκέντρωση στοιχείων των επιστρώσεων σε AA2024-T3. 168

Πίνακας 9.2: Χαρακτηριστικές κορυφές FT-IR του cerium molybdate, MBT, GY 257, Z 6020 και HY 943. 168

Πίνακας 9.3: R_{coat}, R_{ox1}, R_{ox2} and R_{pol} παράμετροι προσομοίωσης για επιστρώσεις epoxy-MBT και epoxy-nc-MBT. 169

Πίνακας 9.4: CPE_{coat}-T, CPE_{coat}-P and CPE_{coat} παράμετροι προσομοίωσης για επιστρώσεις epoxy-MBT και epoxy-nc-MBT. 170

Πίνακας 10.1: Παράμετροι προσομοίωσης για epoxy επιστρώσεις με PMAA δοχεία πληρωμένα με H_2TiF_6. Το λάθος για τις παρακάτω τιμές: 1.056±0.1*, 11.083±0.084 **. 179

Πίνακας 10.2: Παράμετροι προσομοίωσης για την κενή (blank) epoxy επίστρωση και επίστρωση με άδεια PMAA δοχεία. 179

Πίνακας 11.1: Παράμετροι προσομοίωσης CPE_{coat}-T, CPE_{coat}-P, R_{coat}, C_{coat}, CPE_{dl}-T, CPE_{dl}-P, R_{ct}, and C_{dl} για τις επιστρώσεις Coat. 198

Πίνακας 11.2: Παράμετροι προσομοίωσης CPE_{coat}-T, CPE_{coat}-P, R_{coat}, C_{coat}, CPE_{dl}-T, CPE_{dl}-P, R_{ct}, and C_{dl} για τις επιστρώσεις Coat-10%nc-MBT. 198

Πίνακας 11.3: % w/w συγκέντρωση στοιχείων για τις επίστρωσεις. 199

Πίνακας 11.4: % w/w συγκέντρωση στοιχείων για την επίστρωση Coat-4%nc-MBT. 199

Πίνακας 12.1: Η ανάλυση των μικροοργανισμών στις epoxy επιστρώσεις..... 208

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στις μέρες μας, ένα από τα σημαντικότερα τεχνολογικά και οικονομικά προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν είναι ο χρόνος ζωής των μετάλλων και των κραμάτων που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία της αεροπορίας και ναυτιλίας τα οποία προσβάλλονται πολύ εύκολα από την διάβρωση και την απόθεση θαλάσσιων οργανισμών, αντίστοιχα. Κάθε χρόνο παγκοσμίως, ξοδεύονται πολλά δισεκατομμύρια ευρώ για την αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων. Οι υπάρχουσες τεχνολογίες είναι επιβλαβείς για τον άνθρωπο και το περιβάλλον καθώς η χρήση τους ευθύνεται για μακροχρόνιες ασθένιες στον άνθρωπο (εξασθενές χρώμιο) και καταστροφή θαλλάσιων οικισμών (αντιαποθετικές επιστρώσεις).

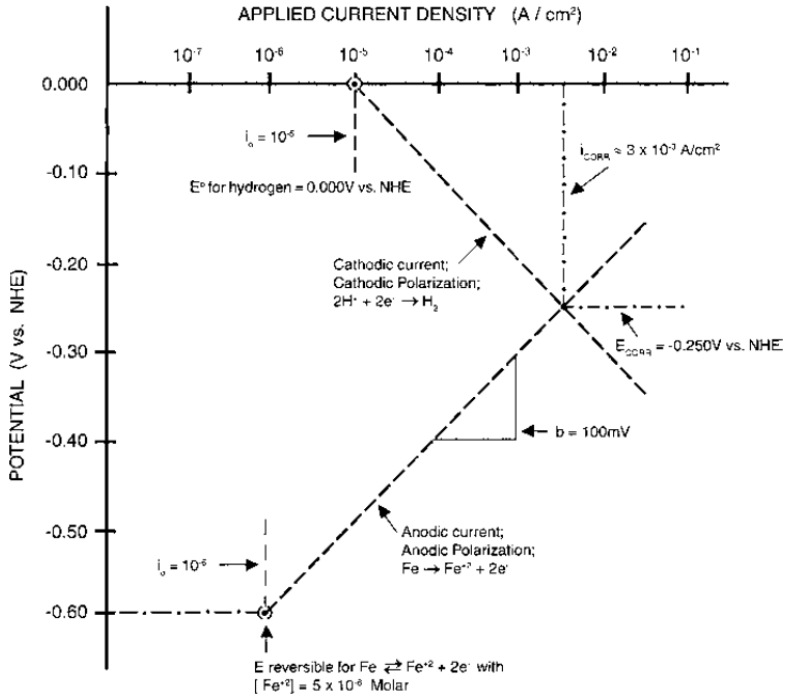
Στα πλαίσια των ευρωπαϊκών προγραμμάτων, FP7 Collaborative Project “MUST” (“Multi-Level Protection of Materials for Vehicles by “SMART” Nanocontainers”, EC Grant Agreement N° NMP3-LA-2008-214261), Greece και Integrated Project. “MULTIPROTECT” (Advanced Environmentally Friendly Multifunctional Corrosion Protection by Nanotechnology, Contract N° NMP3-CT-2005-011783) γίνεται προσπάθεια για την εξεύρεση λύσεων στα παραπάνω προβλήματα με τεχνολογιές φιλικές προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Τα παρακάτω πειράματα έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Sol-Gel στο Εθνικό Κέντρο Ερευνών Φυσικών Επιστημών ‘Δημόκριτος’.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Θέματα ηλεκτροχημείας

1.1 Καμπύλες πόλωσης

Η διάβρωση των μετάλλων παρουσιάζεται εξαιτίας του συνδυασμού δύο διαφορετικών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στην επιφάνεια ενός υλικού. Ως χαρακτηριστικό παράδειγμα αναφέρεται πείραμα διάλυσης σιδήρου (Fe) (Σχήμα 1.1.1), όπου το διάλυμα περιέχει 5 μM M Fe^{2+}. Συγκεκριμένα, επιτρέπεται η ανάπτυξη του υδρογόνου να λάβει χώρα στην επιφάνεια του σιδήρου με μια πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (κινητήριος δύναμη για την αντίστοιχη αντίδραση) της τάξης των 10^5 A/cm^2, ενώ η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής για την αντίδραση του σιδήρου είναι 10^6 A/cm^2. Ας υποθέσουμε ότι και οι δύο αντιδράσεις έχουν κλίσεις Tafel της τάξης των 100 mV/decade. Αυτές οι συνθήκες απεικονίζονται γραφικά στο διάγραμμα Evans, που ονομάστηκε προς τιμήν του δημιουργού τους, U.R. Evans, και φαίνεται στο σχήμα 1.1.1. Οι γραμμές αντιπροσωπεύουν την κινητική των δύο αντιδράσεων (οι μετρίσεις είναι γαλβανοστατικές) [1].



Σχήμα 1.1.1: Διάγραμμα Evans για τον Fe σε αραιό H_2SO_4 οξύ που δείχνει την διατήρηση του φορτίου για τον προσδιορισμό του Ecorr και την ταχύτητα διάβρωσης (i_{corr}), και παρέχει πλήρη πληροφορία των κινητικών παραμέτρων που εμπλέκονται [1].

Οι δύο αντιδράσεις που εμπλέκονται είναι μια της οξείδωσης του σιδήρου:

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ (1.1.1)

και μία της αναγωγής του υδρογόνου:

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (1.1.2)

Η ταχύτητα διάβρωσης του σιδήρου μπορεί άμεσα να προβλεφθεί από το διάγραμμα Evans με την εξέταση δύο παραμέτρων:

1) Η μέτρηση του υλικού όντας βυθισμένο στο διάλυμα πρέπει να δίνει μια μοναδική τιμή δυναμικού ανά πάσα στιγμή. Έτσι, όλες οι αντιδράσεις πρέπει να συμβαίνουν στο ίδιο δυναμικό.
2) Η διατήρηση του φορτίου απαιτεί ότι υπό συνθήκες ηρεμίας (υπό έλλειψη εφαρμοζόμενου δυναμικού ή ρεύματος) όλα τα ηλεκτρόνια που παράγονται στις αντιδράσεις οξείδωσης πρέπει να καταναλώνονται σε αντιδράσεις αναγωγής.

Οι δύο αυτές παράμετροι υποδηλώνουν ότι το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) του συστήματος πρέπει να είναι -0.25 V (NHE), καθώς αυτό είναι το μόνο δυναμικό κατά το οποίο οι τιμές ρυθμών των δύο αντιδράσεων είναι πανομοιότυπες. Ο κοινός τιμή της πυκνότητα ρεύματος των δύο αντιδράσεων, που είναι γνωστός ως ρεύμα διάβρωσης, i_{corr}, είναι περίπου 3 mA/cm^2. Έτσι, ο σίδηρος διαλύεται σε 3 mA/cm^2 και η ανάπτυξη του υδρογόνου στην επιφάνεια του σιδήρου γίνεται σε 3 mA/cm^2. Τα δεδομένα αυτά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για να προβλεφθεί η μακροπρόθεσμη απόδοση του σιδήρου σε αυτό το περιβάλλον, εάν ήταν υπό συνθήκες σταθερής κατάστασης. Αυτό το παράδειγμα είναι μια εικόνα της εφαρμογής της θεωρίας των μικτών δυναμικών, το πλαίσιο των οποίων διέπει σχεδόν όλη την ηλεκτροχημεία της επιστήμης της διάβρωσης [1].

Το σχήμα 1.1.2 δείχνει την πλήρη καμπύλη πόλωσης για το σίδηρο σε διάλυμα αραιού θειικού οξέος για το οποίο το διάγραμμα Evans φαίνεται στο σχήμα 1.1.1. Οι γραμμές Evans περιλαμβάνονται ως διακεκομμένες γραμμές στην εικόνα. Η διαφορά μεταξύ του διαγράμματος Evans και της καμπύλης πόλωσης είναι ότι η καμπύλη πόλωσης απεικονίζει εφαρμοζόμενες πυκνότητες ρεύματος, ενώ το διάγραμμα Evans εμφανίζει τον ρυθμό αντίδρασης με όρους της πυκνότητας ρεύματος.

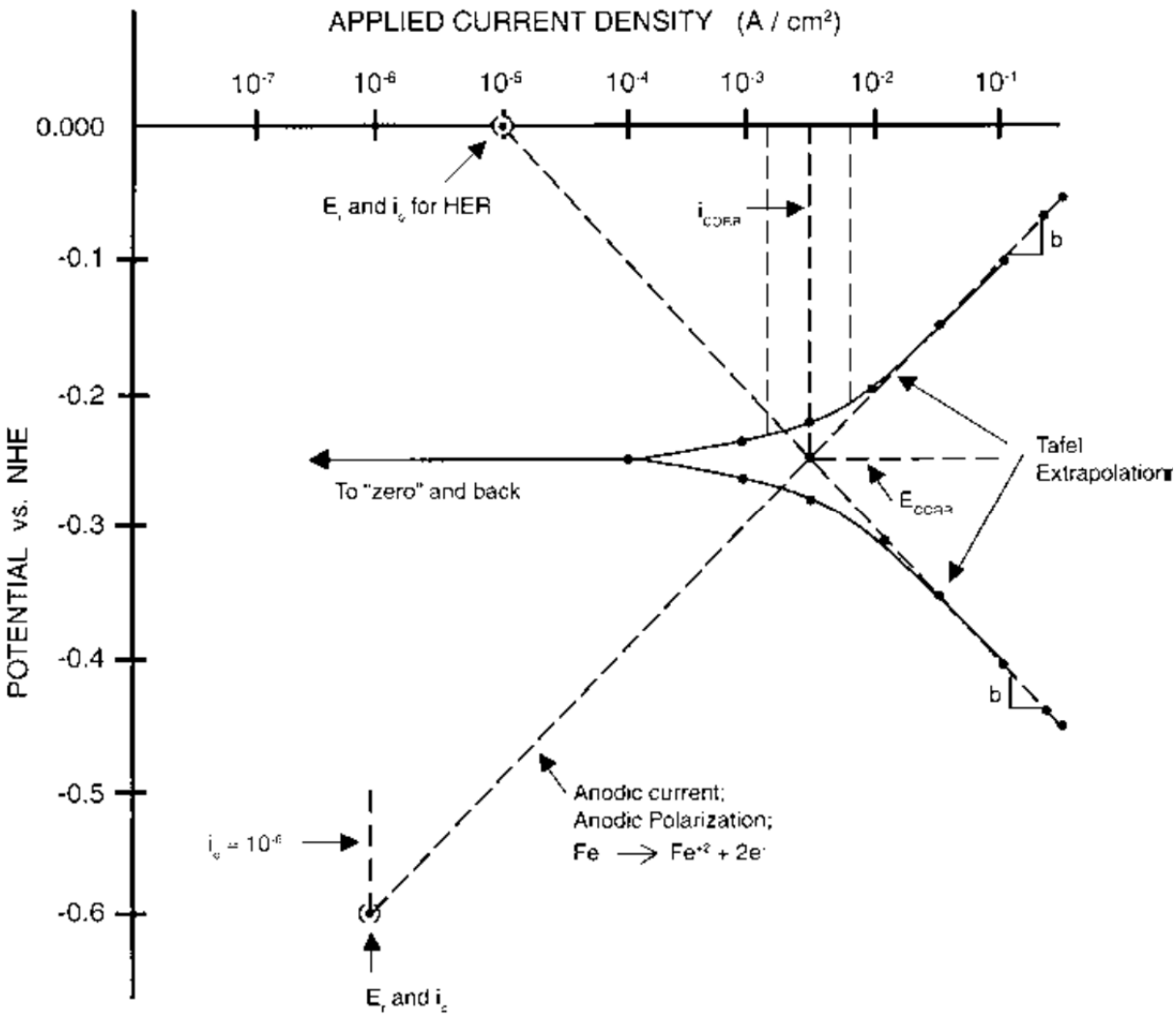
Η εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος είναι η διαφορά μεταξύ της συνολικής ανοδικής και της συνολικής καθοδικής πυκνότητας ρεύματος (ρυθμός αντίδρασης) σε ένα

συγκεκριμένο δυναμικό, υπό την παραδοχή ότι η πυκνότητα καθοδικού ρεύματος ορίζεται ως αρνητική [1]:

$i_{\text{app}} = i_a - |i_c|$ (1.1.3)

Στο δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}), ο ρυθμός ανοδικών και καθοδικών αντιδράσεων είναι ακριβώς ίδιος, ως εκ τούτου η εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος είναι μηδέν. Δεν απαιτείται καμία εξωτερική συσκευή για να τροφοδοτήσει ή να αφαιρέσει ηλεκτρόνια από τις αντιδράσεις, όλα τα ηλεκτρόνια που παράγονται από τις αντιδράσεις οξείδωσης (διάλυση σιδήρου στην υπό εξέταση περίπτωση) καταναλώνονται από τις αντιδράσεις αναγωγής (hydrogen evolution reaction, HER) στην ίδια επιφάνεια του μετάλλου. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ταχύτητα διάβρωσης δεν είναι μηδέν, απλά δεν είναι άμεσα μετρήσιμη λόγω της παρουσίας αντιδράσεων HER στην ίδια επιφάνεια.

Η επιβολή μιας ανοδικής πυκνότητας ρεύματος στο σίδηρο από μια εξωτερική συσκευή έχει ως αποτελέσμα την παραγωγή της ανοδικής καμπύλης πόλωσης. Αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη ανοδική τάση μειώνεται ο ρυθμός της αναγωγικής αντίδρασης όσο η επιφάνεια πολώνεται προς τη θετική κατεύθυνση. Σε μικρή ανοδική πυκνότητα ρεύματος, η πυκνότητα ρεύματος HER εξακολουθεί να αποτελεί σημαντικό μέρος της ανοδικής πυκνότητας ρεύματος. Υπό αυτές τις συνθήκες, η εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος είναι μικρότερη από την ανοδική πυκνότητα ρεύματος. Για παράδειγμα, σε ένα δυναμικό -0.225 V (NHE), το i_c είναι 2.10^{-3} A/cm^2, το i_{APP} είναι 6.10^{-3} A/cm^2, και, το i_a είναι 8.10^{-3} A/cm^2. Σε αρκετά μεγάλες ανοδικές πυκνότητες ρευμάτων (π.χ. 10^{-2} A/cm^2 στο σχήμα 1.1.2), η καθοδική αντίδραση είναι ασήμαντη σε σχέση με την ανοδική πυκνότητα ρεύματος, έτσι η εφαρμοζόμενη πυκνότητα ρεύματος είναι σχεδόν ίση με την ανοδική πυκνότητα ρεύματος. Μετρήσεις κάτω από αυτές τις συνθήκες επιτρέπουν τον καθορισμό της κλίσης Tafel. Η ανάπτυξη του καθοδικού κλάδου της καμπύλης πόλωσης μπορεί να περιγραφεί με παρόμοιο τρόπο.



Σχήμα 1.1.2: Καμπύλη πόλωσης που θα προκύψει για το διάγραμμα Evans του σχήματος 1.1, οι γραμμές Evans περιλαμβάνονται επίσης [1].

1.2 Παθητικοποίηση και εντοπισμένη διάβρωση

Για οποιαδήποτε μορφή της εντοπισμένης διάβρωσης, το αποτέλεσμα είναι το ίδιο: η επιταχυνόμενη απώλεια υλικού σε διακριτές τοποθεσίες στην επιφάνεια ενός υλικού. Το ποσοστό απώλειας του μετάλλου θα θεωρούνταν ασήμαντο εάν η απώλεια λάμβανε χώρα ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια. Ωστόσο, δεδομένου του ότι η πυκνότητα ρεύματος είναι σημαντική για την αξιολόγηση του ποσοστού διείσδυσης, η ίδια απώλεια μάζας του υλικού λόγω διάβρωσης, όταν περιορίζεται σε ένα διακριτό χώρο, μπορεί να οδηγήσει σε άλλη αδυναμία. Περισσότερο από το ένα τρίτο των αστοχιών λόγω διάβρωσης σε ένα μεγάλο εύρος εργασιών οφείλονταν στην εντοπισμένη διάβρωση (συμπεριλαμβανομένης της δημιουργίας ρωγμών λόγω επιβολής φορτίου (stress-corrosion cracking)). Η σχεδίαση

προγράμματος προστασίας από την ομοιόμορφη διάβρωση (uniform corrosion) είναι δυνατόν να γίνει με επιλογή του κατάλληλου κράματος, ή με την εφαρμογή ενός προγράμματος ελέγχου της διάβρωσης. Η εντοπισμένη διάβρωση κατά κανόνα είναι στοχαστική διεργασία. Έτσι, είναι πολύ δύσκολο να σχεδιαστεί ένα πρόγραμμα για την αντιμετώπιση της εντοπισμένης διάβρωσης. Μια άλλη δυσκολία με την εντοπισμένη διάβρωση, σχετίζεται με την ανίχνευση και την παρακολούθησή της σε συνθήκες κλίμακας. Δεδομένου δε του ότι το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας δεν επηρεάζεται από την εντοπισμένη διάβρωση, η παρακολούθηση του πάχους είναι κατά κανόνα περιττή. Επιπλέον, πολλές μορφές εντοπισμένης διάβρωσης εμφανίζονται σε περιοχές στις οποίες η πρόσβαση είναι δυσχερής, όπως στις φλάντζες (flanges) και στις εναποθέσεις (deposits). Μια άλλη σημαντική πτυχή της εντοπισμένης διάβρωσης είναι το γεγονός ότι τις περισσότερες φορές εμφανίζεται σε πολυκραματικά υλικά [1].

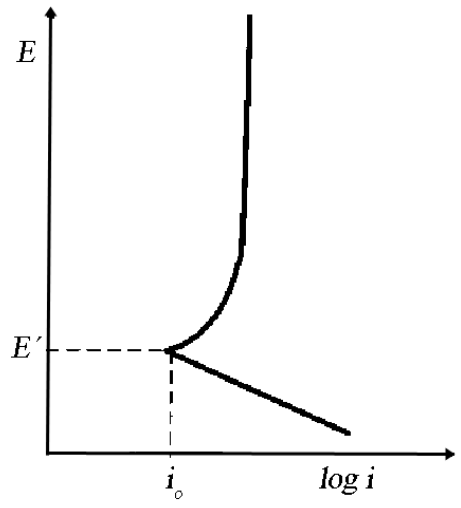
Για να συμβεί εντοπισμένη διάβρωση, πρέπει να υπάρχει μια μεταβολή στις ηλεκτροχημικές ή μεταλλουργικές συνθήκες παρασκευής των αντίστοιχων υλικών. Η εμφάνιση των διακριτών χώρων της προσβολής από διάβρωση αποδεικνύει ότι στην ίδια επιφάνεια η παθητικότητα πρέπει να μπορεί να συνυπάρχει με τις ενεργές περιοχές. Στην πραγματικότητα, αυτό είναι μια από τις επιστημονικά ενδιαφέρουσες πτυχές της εντοπισμένης διάβρωσης. Για δεδομένα υλικά και με την παραδοχή της ομοιογένειας των επιφανειών, θα ανεμένετο ότι ότι η επιφάνεια θα είναι είτε εντελώς παθητική ή πλήρως ενεργή και όχι ένα μίγμα των δύο. Τέλος, υπάρχει ένας φυσικός διαχωρισμός των ανοδικών και καθοδικών θέσεων αντίδρασης κατά την εντοπισμένη διάβρωση. Για να κατανοηθεί η εντοπισμένη διάβρωση και συνεπώς, πώς μπορεί να ελεγχθεί ένα μέταλλο για την αντοχή του στην εντοπισμένη διάβρωση, πρέπει να κατανοηθεί κάθε μία από αυτές τις πτυχές και τους συσχετισμούς.

1.2.1 Παθητικοποίηση, βασικές αρχές, ηλεκτροχημικά φαινόμενα

Όλα τα ανθεκτικά στη διάβρωση κράματων (corrosion resistant alloys (CRAs)) έχουν ως προέλευση την παθητικοποίηση. Η παθητικοποίηση μπορεί να οριστεί με διαφορετικούς τρόπους, δύο έχουν γίνει γενικά αποδεκτοί [1-3]:

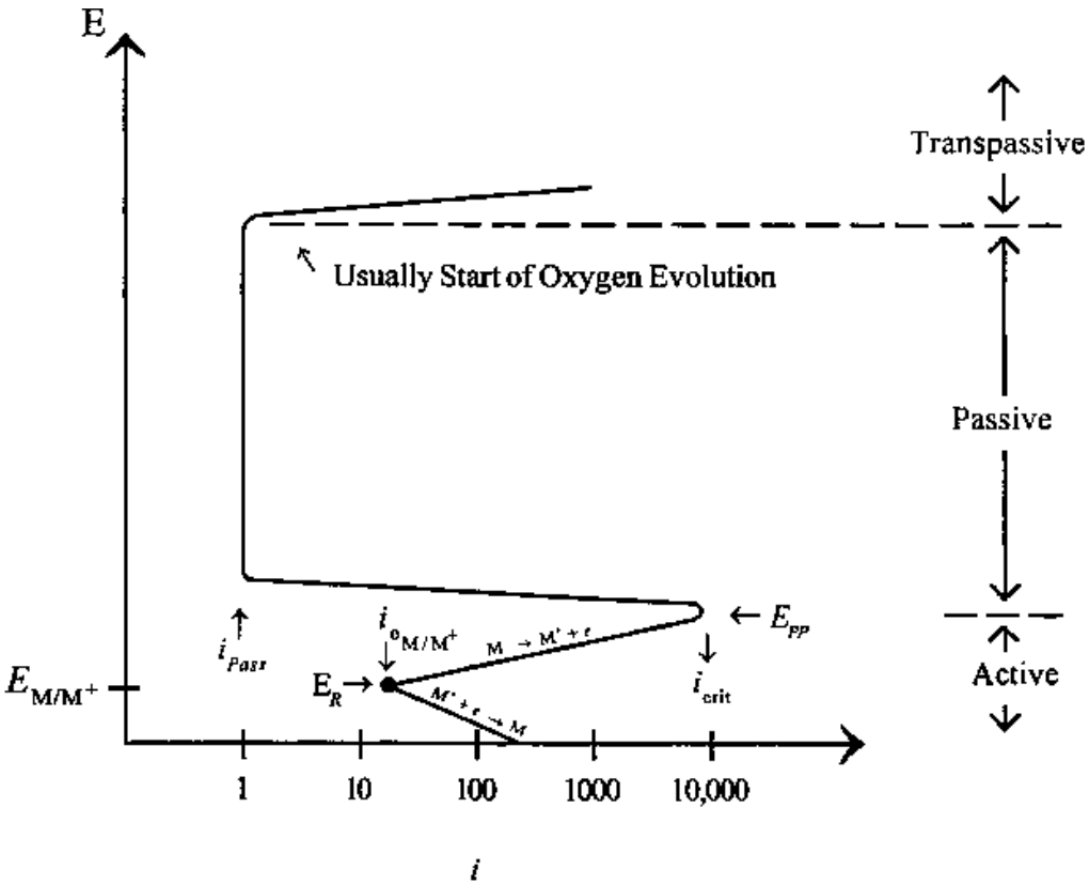
1) Ένα μέταλλο είναι παθητικοποιημένο, αν αντιστέκεται στη διάβρωση ουσιαστικά σε ένα περιβάλλον στο οποίο η θερμοδυναμική κινούσα δύναμη είναι ιδιαίτερα ευνοϊκή για την οξείδωσή του μετάλλου (επίσης γνωστή ως παθητικοποίηση λόγω

δημιουργίας υμενίου μεγάλου πάχους (thick film passivity)). Το διάγραμμα Evans για αυτόν τον τύπο της συμπεριφοράς φαίνεται στο σχήμα 1.2.1.1.



Σχήμα 1.2.1.1: Σχηματική αναπαράσταση του διαγράμματος Evans για επίστρωση υμενίου παθητικοποίησης μεγάλου πάχους [1].

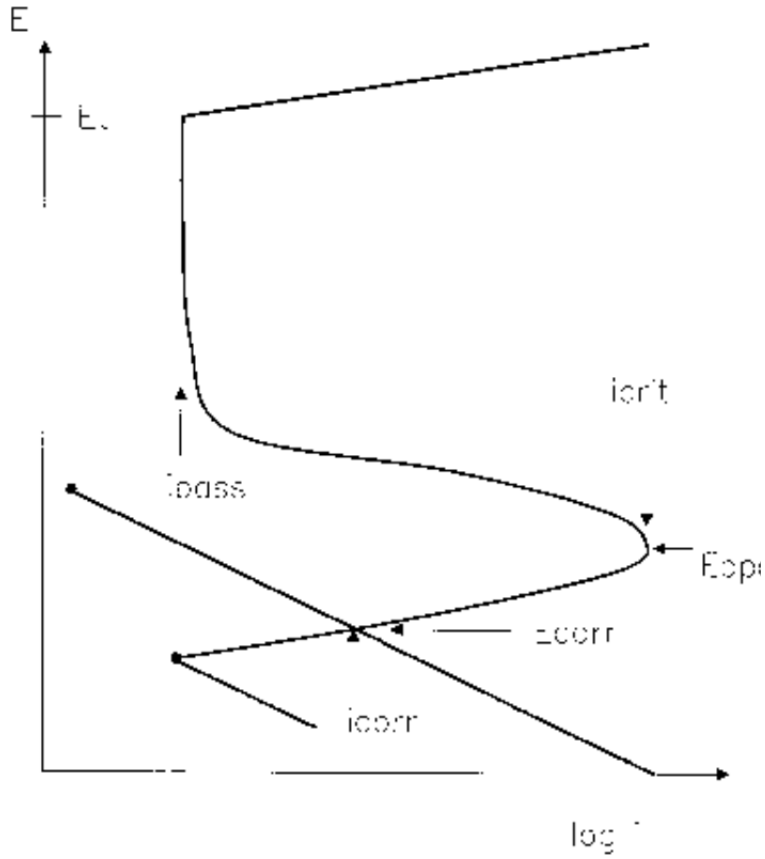
2) Ένα μέταλλο είναι παθητικοποιημένο, αν με την αύξηση του δυναμικού του σε πιο θετικές τιμές, το ποσοστό της διάλυσής του μειώνεται και παρουσιάζει χαμηλούς ρυθμούς σε υψηλές τιμές δυναμικού (επίσης γνωστή ως λεπτή επίστρωση παθητικοποίησης (thin film passivity)). Το ανοδικό διάγραμμα Evans για αυτό είδος της συμπεριφοράς φαίνεται στο σχήμα 1.2.1.2.



Σχήμα 1.2.1.2: Τυπική συμπεριφορά ανοδική διάλυση ενός παθητικού-ενεργού μετάλλου. EPP αρχικό δυναμικό παθητικοποίησης, i_{crit} = κρίσιμη πυκνότητα ανοδικού ρεύματος, και i_{pass} πυκνότητα ρεύματος στην περιοχή παθητικοποίησης [1].

Ανεξάρτητα από το μηχανισμό της παθητικοποίησης, οι ηλεκτροχημικές διεργασίες μπορούν να γίνουν καλύτερα κατανοητές βάσει της θεωρίας των μικτών δυναμικών [1]. Ένα σχηματικό διάγραμμα Evans για την παθητικοποίηση των μετάλλων φαίνεται στο σχήμα 1.2.1.3. Απουσία ισχυρότερων οξειδωτικών παραγόντων στο διάλυμα το οποίο είναι σε επαφή με το μέταλλο, το δυναμικό διάβρωσης είναι E_{corr}, και το μέταλλο διαβρώνεται ομοιόμορφα. Καθώς το δυναμικό αυξάνεται σε αυτή την ενεργή περιοχή (active region) (είτε με την εφαρμογή εξωτερικού ρεύματος ή από την εισαγωγή οξειδωτικών ειδών στο περιβάλλον), ο ρυθμός διάλυσης του μετάλλου αυξάνεται μέχρι να φτάσει ένα δυναμικό E_{pp}. Πάνω από αυτό το δυναμικό παθητικοποίησης, μειώνεται δραματικά ο βαθμός διάλυσης του μετάλλου. Περαιτέρω αυξήσεις του δυναμικού έχουν συνήθως μικρή επίδραση στην πυκνότητα παθητικού ρεύματος, i_{pass}. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η διαφορά μεταξύ της κρίσιμης ανοδικής πυκνότητας ρεύματος για την παθητικοποίηση, i_{crit}, και του i_{pass} μπορεί να είναι πάνω από τέσσερις τάξεις μεγέθους. Αυτές οι πυκνότητες ρεύματος σχετίζονται άμεσα

με το ρυθμό διάλυσης του μετάλλου. Σε διαλύματα χωρίς επιθετικά είδη όπως το χλώριο, περαιτέρω αυξήσεις στο δυναμικό θα οδηγήσουν τελικά σε αύξηση του ρεύματος που οφείλεται σε ένα συνδυασμό της ανάπτυξης του οξυγόνου και διάλυσης του στρώματος παθητικοποίησης για τα περισσότερα μέταλλα. Για τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε βαλβίδες (π.χ. αργίλιο, το ταντάλιο και τιτάνιο), ορισμένα διαλύματα θα επιτρέψουν μια παχιά, μονωτική επίστρωση οξειδίων που θα εμποδίζει την ανάπτυξη του οξυγόνου. Υπό αυτές τις συνθήκες, εμφανίζεται η ανοδίωση (anodization). Οι ηλεκτροχημικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν την παθητικοποίηση (E_{pp}, E_t, i_{crit} και i_{pass}) εξαρτώνται τόσο από το μέταλλο αλλά και από το περιβάλλον στο οποίο εκτίθεται.



Σχήμα 1.2.1.3: Σχηματικό διάγραμμα Evans για ένα υλικό που υποβάλλεται σε μετάπτωση από την ενεργή στην παθητική κατάσταση. Σημειώνονται οι σημαντικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν αυτήν τη συμπεριφορά [1].

1.2.2 Εντοπισμένη διάβρωση, βασικές αρχές, ηλεκτροχημικά φαινόμενα

Η εντοπισμένη διάβρωση είναι το άμεσο αποτέλεσμα της βλάβης της παθητικοποίησης σε διακριτές περιοχές στην επιφάνεια του υλικού. Όπως προαναφέρθηκε, η επιφάνεια είναι παθητικοποιημένη, θα ανεμένετο, είτε ότι θα παραμείνει η παθητική ή ότι θα είναι πλήρως ενεργή. Ωστόσο, αυτό που παρατηρείται συχνά στην πράξη είναι η εμφάνιση των διακριτών περιοχών της προσβολής που στις οποίες λαμβάνει χώρα διάβρωση, ενώ η συντριπτική πλειοψηφία της επιφάνειας παραμένει παθητική. Αυτές οι απομονωμένες περιοχές της προσβολής είναι κάτι περισσότερο από απλές διαταραχές της επιφάνειας. Οι αντίστοιχοι ρυθμοί διάβρωσης μπορεί να είναι της τάξης των 10 mpy ή μεγαλύτερα, που οδηγούν σε ταχεία διάλυση του μετάλλου [1,3-7].

Παρά την ύπαρξη διαφόρων ειδών εντοπισμένης διάβρωσης (π.χ., διάβρωση ρωγμής (crevice corrosion), διάβρωση με βελονισμούς (pitting), περικρυσταλλική προσβολή (intergranular attack), διάβρωση λόγω καταπόνησης (stress-corrosion cracking), νηματοειδής διάβρωση (filiform corrosion)), όλες οι μορφές παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά. Το πρώτο από αυτά είναι η τοπική παρουσία διαβρωτικού διαλύματος υψηλού ρυθμού το οποίο προσβάλει τοπικά το μέταλλο με αποτέλεσμα οι αντίστοιχοι ρυθμοί διάβρωσης να είναι υψηλοί. Είναι σαφές ότι πολλά μπορούν να ερμηνευτούν για τα διάφορα είδη των τοπικών διαβρώσεων θεωρώντας τα ως εκφάνσεις του ίδιου συνόλου βασικών φαινομένων [8-10]. Για παράδειγμα, η εντοπισμένη διάβρωση μπορεί να θεωρηθεί ως διάβρωση ρωγμής σε μικρότερη κλίμακα, είτε με μικροπόρους (micropores) ή με ετερογενείς επιφάνειες συντελούν στην ανάπτυξη διάβρωσης ρωγμής.

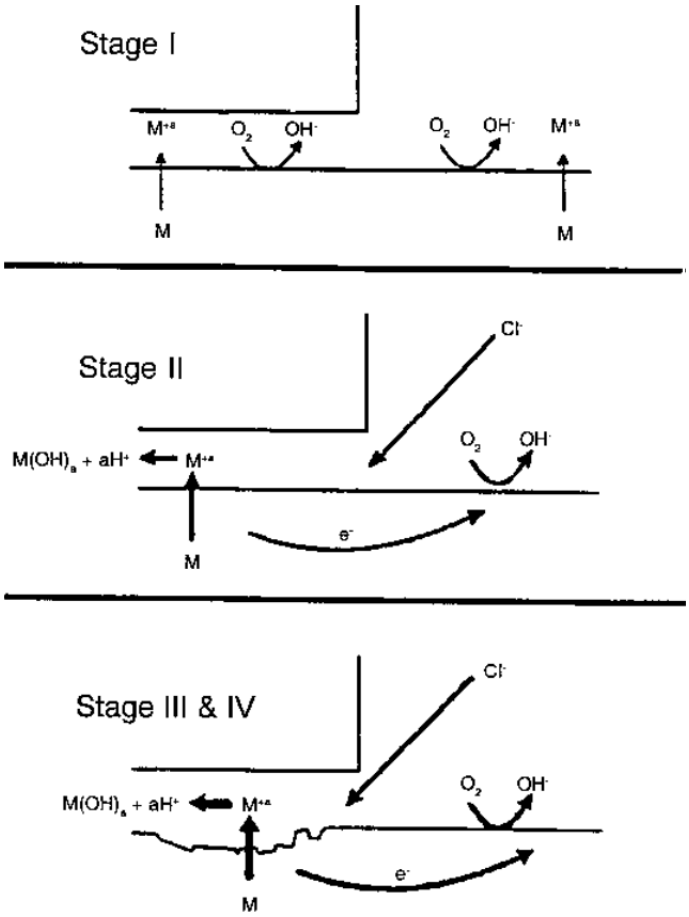
Οι σημαντικές φυσικές διεργασίες που ελέγχουν την τοπική διάβρωση είναι: (1) ανάπτυξη ενός τοπικού διαλύματος που είναι αρκετά δραστικό ώστε να καταστρέψει την παθητικότητα, (2) φυσικός διαχωρισμός, ιοντικής/ηλεκτρικής επαφής των ανοδικών και καθοδικών περιοχών, και (3) σταθερότητα του υψηλού ρυθμού ποσοστού διάλυσης. Για να συμβεί τοπική διάβρωση, οι τοπικές συνθήκες πρέπει να είναι σημαντικά δραστικότερες από ό, τι από τις συνθήκες οι οποίες επικρατούν στο μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας [11-14].

Ενώ το μοντέλο Fontana και Greene αναπτύχθηκε ειδικά για την διάβρωση ρωγμής σε ανοξείδωτο χάλυβα στα ουδέτερα διαλύματα αλογόνων, υπήρξε παραδοσιακά αποδεκτό ώστε να περιγραφούν ποιοτικά τα φαινόμενα που συμβαίνουν κατά την έναρξη και διάδοσή τους στα περισσότερα κράματα, με μικρές τροποποιήσεις [1]. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό υφίστανται τέσσερα στάδια στη διάβρωση ρωγμής σε ανοξείδωτο χάλυβα σε ουδέτερο

διάλυμα παρουσία ιόντων Cl^- όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2.2.1. Στην πρώτη φάση (I), το μοντέλο προβλέπει ότι το κράμα θα διαλύεται στοιχειομετρικά, με τα στοιχεία Fe, Ni, Cr να εισέρχονται στο διάλυμα σε ανάλογα με την κραματική σύσταση του μετάλλου. Η διάλυση, λαμβάνει χώρα σε όλη την επιφάνεια και έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση του ρεύματος παθητικοποίησης [15]. Η καθοδική αντίδραση (αναγωγή του οξυγόνου) εμφανίζεται τόσο εντός όσο και εκτός της ρωγμής. Ωστόσο, λόγω της περιορισμένης διάδοσης στην παθητικοποιημένη περιοχή, το οξυγόνο εξαντλείται μέσα στην ρωγμή, και ο φυσικός διαχωρισμός της ανόδου και καθόδου αναπτύσσει ότι είναι απαραίτητο να συμβεί για την τοπική διάβρωση. Αυτό σηματοδοτεί την έναρξη της φάσης II. Καθώς η διάλυση της παθητικοποίησης του κράματος συνεχίζεται, η συσσώρευση των κατιόντων στο εσωτερικό της ρωγμής (λόγω της παραγωγής των Fe^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+} από τη διάλυση και λόγω των περιορισμών μεταφοράς μάζας οι οποίες συνδέονται με την τοπολογία του μετάλλου) εξισορροπείται από την ηλεκτρο-μετανάστευση (electromigration) των ιόντων Cl^- μέσα στη ρωγμή από τον διαλύτη. Το Cl^- είναι το κύριο ανιόν μετανάστευσης στη ρωγμή, λόγω της υψηλής κινητικότητας και της συγκέντρωσης σε σύγκριση με τα άλλα ανιόντα. Το Cl^- σχηματίζει σύμπλοκα με τα μεταλλικά ιόντα, τα οποία στη συνέχεια γρήγορα υδρολύονται [15]. Αυτή η υδρόλυση μειώνει το pH του διαλύματος εντός της ρωγμής λόγω της παραγωγής ιόντων υδρογόνου. Μειουμένου του pH του διαλύματος εντός της ρωγμής, το ρεύμα παθητικοποίησης αυξάνεται, με αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού μετανάστευσης του Cl^-, γεγονός το οποίο οδηγεί σε περαιτέρω υδρόλυση με συνακόλουθη την περαιτέρω μείωση της τιμής του pH του διαλύματος. Η περιορισμένη συγκέντρωση των OH^- (0.1 μM σε ουδέτερο pH) στον διαλύτη εμποδίζει τη μετανάστευσή τους στην σχισμή με αποτέλεσμα να μην έχουν σημαντική επίδραση στην διαμόρφωση της τιμής του pH τοπικά. Λόγω της μεγάλης συνεχούς σταθερότητας της υδρόλυσης του Cr^{3+} [15], είναι γενικά αποδεκτό ότι αυτή η πορεία αντίδρασης καθορίζει την τελική τιμή του pH μέσα στην ρωγμή για τον ανοξείδωτο χάλυβα.

Η αυτοτροφοδοτούμενη φύση της διαδικασίας, οδηγεί σε δραστική μείωση της σταθερότητας της παθητικής επίστρωσης. Η φάση III χαρακτηρίζεται από την κατάρρευση της στρώσης παθητικοποίησης λόγω της επίτευξης του γνωστού ως κρίσιμου διαλύματος ρωγμής. Αυτό το διάλυμα χαρακτηρίζεται από χαμηλό pH (συνήθως 1 ή λιγότερο [15]) και υψηλή συγκέντρωση Cl^- (συνήθως της τάξης των πολλών M [16]), λόγω της συνεχούς εισροής ιόντων Cl^-. Αυτά τα πυκνά διαλύματα αποτελούν την τοπική διάβρωση στον χώρο, ακόμη και αν το μεγαλύτερο μέρος συγκέντρωσης Cl^- στο διάλυμα είναι χαμηλή. Ο

ανοξείδωτος χάλυβας δεν είναι σε θέση να παραμείνει παθητικός σε αυτό το διάλυμα και αρχίζει να διαλύεται ενεργά. Στη φάση IV, η διάδοση διάβρωσης σταθεροποιείται λόγω της μεγάλης αναλογίας που υπάρχει μεταξύ της περιοχής καθόδου και ανόδου. Η μεγάλη ελεύθερη επιφάνεια που είναι εκτεθειμένη λειτουργεί ως μια μεγάλη κάθοδος (Η ροή ηλεκτρικού ρεύματος οφείλεται στην αναγωγή του οξυγόνου), ενώ η περιοχή της ρωγμής (creviced) λειτουργεί ως άνοδος.

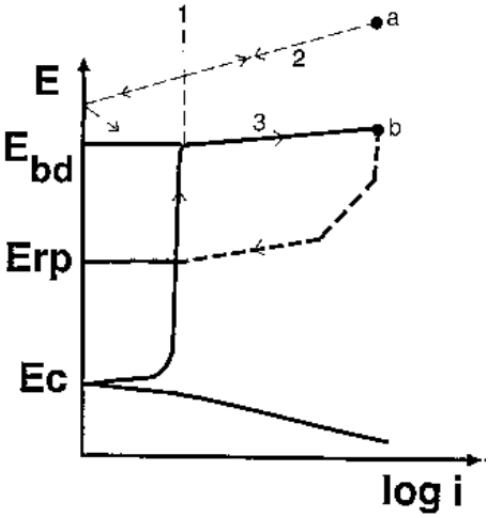


Σχήμα 1.2.2.1: Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλο Fontana και Greene για έναρξη διάβρωσης ρωγμής (crevice corrosion initiation) για τον ανοξείδωτο χάλυβα σε διάλυμα Cl- παρουσία αέρα [1].

Το σχήμα 1.2.2.2 δείχνει σχηματικά τρεις καμπύλες πόλωσης για ένα μέταλλο σε ένα περιβάλλον στο οποίο παθητικοποιείται αυθόρμητα και (1) μπορεί να είναι ανοδιωμένο, (2) να διαλύεται σε υψηλότερα δυναμικά, και (3) να δημιουργείται εντοπισμένη διάβρωση σε περαιτέρω ανοδική πόλωση. Οι περιπτώσεις 1 και 2 έχουν συζητηθεί. Για την περίπτωση 3, η περιοχή της παθητικοποίησης εκτείνεται από το E_{corr} μέχρι το δυναμικό $E_{bd,}$ από το σημείο αυτό και μετά το ρεύμα αυξάνεται έντονα σε υψηλότερα δυναμικά [1].

Έλεγχος στην επιφάνεια του δείγματος στα σημεία με την ένδειξη "a" και "b" για την καμπύλες 2 και 3 δείχνει τη διαφορά των φυσικών διεργασιών που προκαλούν τις πανομοιότυπες πυκνότητες ρεύματος που έχουν μετρηθεί. Στην περίπτωση της καμπύλης 2, η επιφάνεια έχει υποστεί ομοιόμορφη διάλυση, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις, η διάλυση είναι τόσο μικρή που δεν φαίνεται ακόμα και με μεγέθυνση. Στην περίπτωση της καμπύλης 3, η συντριπτική πλειοψηφία της επιφάνειας φαίνεται επίσης να μην επηρεάζεται. Ωστόσο, μία ή περισσότερες περιοχές έχουν υποστεί σοβαρή τοπική προσβολή.

Οι διακεκομμένες γραμμές στο σχήμα 1.2.2.2 δείχνουν τις πυκνότητες ρεύματος που παρατηρούνται, όπου αφού φτάσουν τα σημεία a και b, αντίστοιχα, η κατεύθυνση του δυναμικού σάρωσης έχει αντιστραφεί. Και στις δύο περιπτώσεις, ένας βρόχος υστέρησης παράγεται. Για την περίπτωση 2, γίνεται μια αρνητική υστέρηση, δηλαδή, οι πυκνότητες ρεύματος στη παθητική περιοχή στην αντίστροφη σάρωση (reverse scan) είναι μικρότερες από εκείνες για τη σάρωση στην μπροστινή σάρωση (forward scan) στο ίδιο δυναμικό. Για την περίπτωση 3, μια θετική υστέρηση αναπτύσσεται. Και στις δύο περιπτώσεις, το ρεύμα αλλάζει τελικά πολικότητα (σημείωση το νέο "E_{corr}" είναι "s"). Παρατηρώντας και τις δύο επιφάνειες, αποκαλύπτεται ότι ενώ στη περίπτωση 2 η επιφάνεια παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστη, οι τοποθεσίες της τοπικής διάβρωσης για την επιφάνεια της περίπτωσης 3 αυξάνονται δραματικά σε μέγεθος.



Σχήμα 1.2.2.2: Καμπύλη πόλωσης για το μέταλλο που παθητικοποιείται αυθόρμητα αλλά με εντοπισμένη διάβρωση κατά την ανοδική πόλωση. Ένας βρόχος υστέρησης, ο οποίος μπορεί να εμφανιστεί κατά τη διάρκεια μιας αντίστροφης σάρωσης, εμφανίζεται στο τέλος E_{rp}. Μια διακεκομμένη γραμμή δείχνει τη συμπεριφορά για συνθήκες ανοδίωσης, ενώ η άλλες δείχνουν διάλυση της παθητικοποίησης [1].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης

2.1 Βασικές αρχές

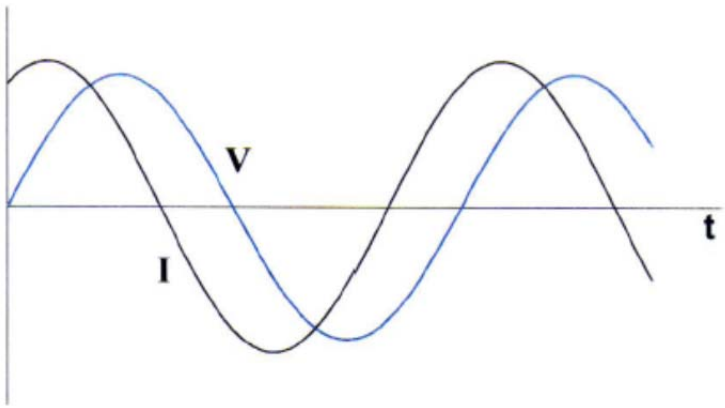
Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) συνίσταται στην εφαρμογή μιας μικρής διαταραχής του δυναμικού στο σύστημα που μελετάται με την μορφή ημιτονοειδούς συνάρτησης που έχει της μορφής:

$$V(t) = V_0 \sin \omega t \quad (2.1.1)$$

Όπου V_0 είναι το πλάτος του μήκους κύματος και ω η γωνιακή συχνότητα, και καταγράφεται το ρεύμα απόκρισης του συστήματος είναι:

$$I(t) = I_0 \sin (\omega t + \Phi) \quad (2.1.2)$$

Όπου I_0 είναι το πλάτος του μήκους κύματος του σήματος του ρεύματος και Φ είναι η διαφορά φάσης μεταξύ των δύο συχνοτήτων (σχήμα 2.1.1) [17].



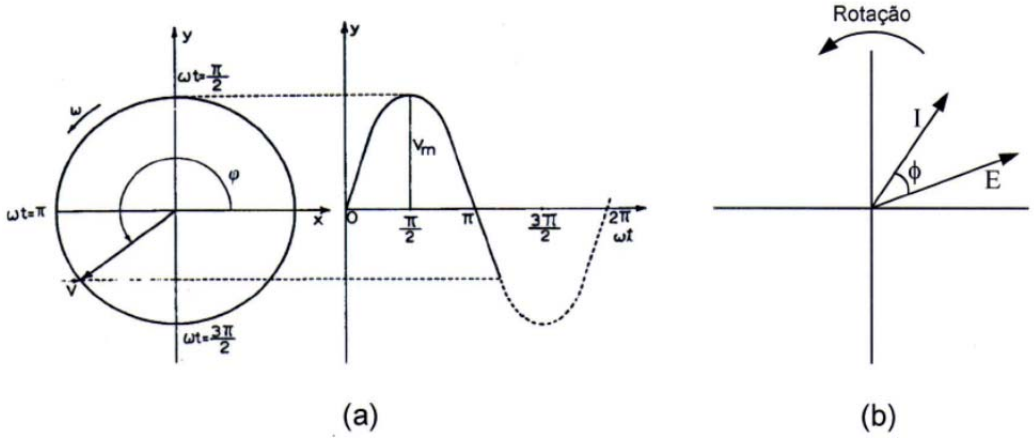
Σχήμα 2.1.1: Σχηματική αναπαράσταση του εφαρμοζόμενου δυναμικού και της απόκρισης του ρεύματος [18].

Η σύνθετη αντίσταση Z του συστήματος είναι:

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0}{I_0} \frac{\sin \omega t}{\sin (\omega t + \varphi)} \quad (2.1.3)$$

Ένα ημιτονοειδές κύμα μπορεί να αναπαρασταθεί διανυσματικά όπως στο σχήμα 2.1.2α και το δυναμικό διαταραχής και η απόκριση του ρεύματος μπορούν να

εικονογραφηθούν ως δύο περιστρεφόμενα διανύσματα στην ίδια συχνότητα δείχνοντας την διαφορά φάσης Φ (σχήμα 2.1.2β).



Σχήμα 2.1.2: Διαγράμματα Phasor: κάθετη αναπαράσταση του ημιτονοειδούς κύματος (α) και αναπαράσταση του δυναμικού και του ρεύματος ως περιστρεφόμενα διανύσματα (β) [19].

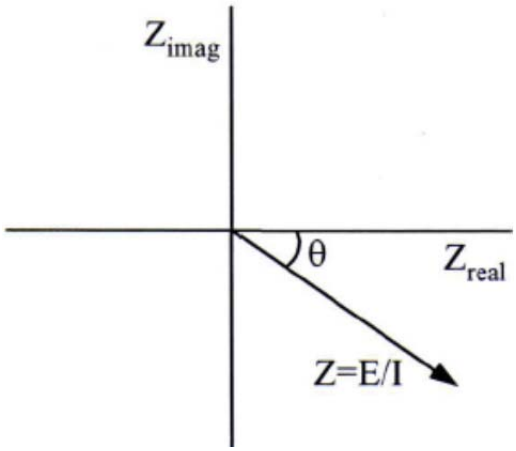
Παρομοίως, η σύνθετη αντίσταση του συστήματος μπορεί να αναπαρασταθεί ως διάνυσμα $\vec{Z}$ που αντιστοιχεί στην διανυσματική διαίρεση του $\vec{V}$ από $\vec{I}$ και ως εκ τούτου έχουν μέτρο $|\vec{Z}| = |\vec{V}| / |\vec{I}|$ και γωνία φάσης θ = (ωt) – (ωt + φ) = -φ. Αυτό το διάνυσμα μπορεί να αναλυθεί σε επιμέρους συνιστώσες:

$$Z = Z_{real} + Z_{imag} \quad (2.1.4)$$

$$\text{Με } |Z| = \sqrt{Zreal^2 + Zimag^2} \quad (2.1.5)$$

$$\tan\theta = \frac{Zimag}{Zreal} \quad (2.1.6)$$

και αναπαρίσταται στο σχήμα 2.1.3:



Σχήμα 2.1.3: Διανυσματική αναπαράσταση της σύνθετης αντίστασης [18].

Με την εκτέλεση ενός πειράματος EIS, η σύνθετη αντίσταση υπολογίζεται από ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων, συνήθως από μία περιοχή τιμών από 10^{-4} μέχρι 10^{5} Hz. Τα αποτελέσματα τα οποία λαμβάνονται από ένα διαφορετικό εύρος συχνοτήτων σε μία επιβαλλόμενη διαταραχή (δυναμικό) μπορούν να αναπαρασταθούν σε γραφική παράσταση ορθογώνιων συντεταγμένων, Z_{real} και Z_{imag}, γνωστή και ως γραφική παράσταση Nyquist. Το ξεχωριστό χαρακτηριστικό αυτής της γραφικής παράστασης είναι η αναστροφή του Y άξονα, που αντιστοιχεί στο φανταστικό μέρος (Z_{imag}), άρα και η αναπαράσταση της χωρητικότητας γίνεται στο πρώτο τεταρτημόριο, η οποία διαφορετικά θα γινόταν στο τέταρτο τεταρτημόριο. Η γραφική παράσταση Nyquist είναι πολύ χρήσιμη για τον υπολογισμό παραμέτρων όπως η αντίσταση πόλωσης (polarization resistance) όπως και για πληροφορίες πάνω στον μηχανισμό διάβρωσης. Παρόλα αυτά σε πιο πολύπλοκα συστήματα όπου οι τιμές της σύνθετης αντίστασης κατανέμονται σε διαφορετικές τάξεις μεγέθους η αναπαράσταση σε πολικές συντεταγμένες ($\log|Z|$ και γωνία φάσης θ (phase angle) έναντι logω) είναι πολύ πιο χρήσιμη. Τα διαγράμματα αυτά, στα οποία η συχνότητα, ω, παρίσταται ως ανεξάρτητη μεταβλητή, είναι τα διαγράμματα Bode.

Τρία βασικά στοιχεία μπορούν να προσδιοριστούν σε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα, το καθένα με ιδιαίτερη απόκριση στο εναλλασσόμενο ρεύμα: η αντίσταση (resistor), ο πυκνωτής (capacitor) και ο απαγωγέας (inductor).

Στην αντίσταση υπάρχει αναλογία μεταξύ της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού, V, και του ρεύματος, I, (V = RI), όπου, R, η ομική αντίσταση, άρα και η απόκριση στην ημιτονοειδή συνάρτηση του δυναμικού θα είναι επίσης μια ημιτονοειδής συνάρτηση του ρεύματος, έχοντας την ίδια συχνότητα και φάση και με το μήκος κύματος που δίνεται από I_0

= V_0/R, (I_0 και V_0 οι μέγιστες τιμές ρεύματος και δυναμικού αντίστοιχα). Άρα η σύνθετη αντίσταση ισούται με Z_{real}=R. Στην περίπτωση του πυκνωτή, η φόρτιση (q) είναι ανάλογη με την διαφορά δυναμικού (V) που αναπτύσσεται ανάμεσα στους οπλισμούς του (q = CV) (C είναι η χωρητικότητα), άρα με το ρεύμα:

$$I = \frac{dq}{dt} = C\frac{dV}{dt} \quad (2.1.4)$$

Άρα έχουμε:

$$Z_c = \frac{V_0 \sin \omega t}{C\, V_0\, \omega \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})} \quad (2.1.5)$$

Και γίνεται:

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C} \quad (2.1.6)$$

Για τον απαγωγέα, πηνίο (coil):

$$V = L\frac{dl}{dt} \quad (2.1.7)$$

όπου L είναι η επαγωγή και από τις αρχικές εξισώσεις έχουμε:

$$Z_L = j\omega L \quad (2.1.8)$$

Παραστάσεις με ιδιαίτερη σημασία στην ανάλυση ηλεκτρικών κυκλωμάτων είναι η σειριακή σύνδεση μιας αντίστασης με έναν πυκνωτή σε σειρά (σχήμα 2.1.4):

$$Z = Z_R + Z_C = R - \frac{j}{\omega C} \quad (2.1.9)$$

Η παράλληλη σύνδεση R-C (σχήμα 2.1.4):

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (2.1.10)$$

Και η R(RC) σύνδεση, μια αντίσταση R_0 σε σειρά με ένα παράλληλο RC σύστημα (σχήμα 2.1.4):

$$Z = R_0 + \frac{R}{1 + j\omega CR} \quad (2.1.11)$$

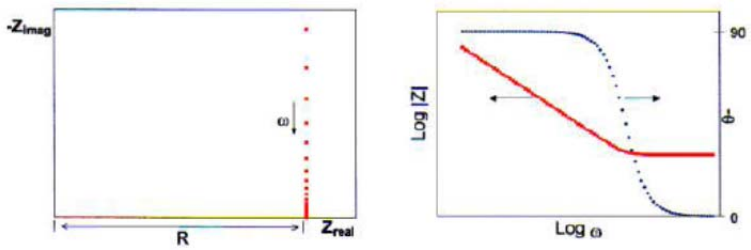


Figure 6 – Complex representation of impedance for a serial RC circuit.

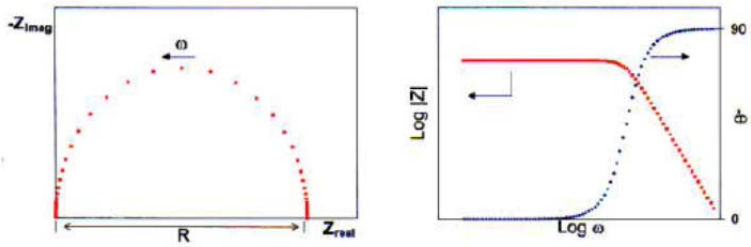


Figure 7- Complex representation of impedance for a parallel RC circuit.

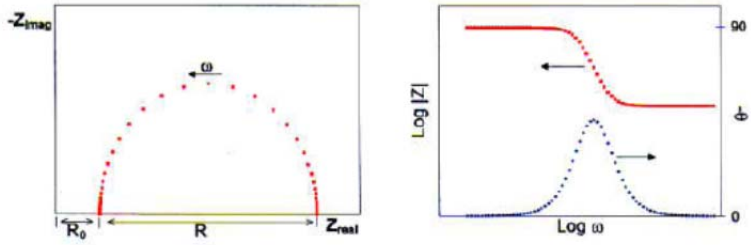


Figure 8- Complex representation of impedance for an R(RC) circuit

Σχήμα 2.1.4: Αναπαράσταση της σύνθετης αντίστασης για το κύκλωμα R(RC) [18].

2.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων, ισοδύναμα κυκλώματα

Για την ανάλυση αποτελεσμάτων της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (EIS) μπορεί να χρησιμοποιηθεί η προσέγγιση των ισοδύναμων κυκλωμάτων. Αυτή η προσέγγιση βασίζεται στο γεγονός ότι οποιοδήποτε ηλεκτροχημικό στοιχείο μπορεί αναπαρασταθεί από ένα ηλεκτρικό κύκλωμα. Με αυτό τον τρόπο η διεπιφάνεια (interface) ενός μετάλλου/ηλεκτρολύτη στην οποία λαμβάνει χώρα λαμβάνει χώρα μια ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να προσομοιωθεί με ένα ηλεκτρικό κύκλωμα που αποτελείται από αντιστάσεις, πυκνωτές και πηνία. Ο σκοπός αυτής της μεθόδου είναι η μέτρηση των τιμών Z_{real} και Z_{imag} για διαταραχές με διαφορετικές συχνότητες με την χρήση ενός ηλεκτρικού κυκλώματος το οποίο έχει και την αντίστοιχη φυσική σημασία. Στον πίνακα 2.2.1 φαίνονται τα τρία βασικά στοιχεία ενός ηλεκτρικού κυκλώματος και η απόκρισή τους σε εναλλασσόμενο ρεύμα [20,21].

Πίνακας 2.2.1: Βασικά στοιχεία ενός ηλεκτρικού κυκλώματος [18].

ELEMENT	SYMBOL	IMPEDANCE EQUATION - A.C.
Resistor		$Z = R$
Capacitor		$Z = 1/(j\omega C)$
Coil / Inductor		$Z=j\omega L$

2.2.1 Βασικό κύκλωμα για μια αντίδραση διάβρωσης

Στην πιο απλή αντίδραση διάβρωσης, $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$, στην οποία περιλαμβάνεται μόνο η διαδικασία μεταφοράς φορτίου, η σύνθετη αντίσταση του συστήματος μπορεί να χαρακτηριστεί από τρία στοιχεία, τα οποία είναι ανάλογα ενός ηλεκτρικού κυκλώματος: την ωμική αντίσταση (ohmic resistance), την χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας (double layer capacitance) και την αντίσταση μεταφοράς φορτίου (charge transfer resistance).

Η ωμική αντίσταση μπορεί να προσδιοριστεί ως ο συνδυασμός αποτελούμενος από τρεις συνεισφορές: αντίσταση του ηλεκτρολύτη, την ηλεκτρικής αντίσταση των καλωδίων και από την εσωτερική αντίσταση των καλωδίων. Γενικά οι δύο τελευταίες αντιστάσεις είναι αμελητέες όταν συγκρίνονται με την πρώτη. Επομένως η ωμική αντίσταση ορίζεται ως η αντίσταση του ηλεκτρολύτη.

Η ηλεκτρική διπλοστιβάδα ή διπλή ιονοστιβάδα, λόγω του διαχωρισμού των φορτίων στην διεπιφάνεια του ηλεκτρολύτη, συμπεριφέρεται ως πυκνωτής παράλληλων πλακών, στον οποίο με διαδοχικές φορτίσεις αποφορτίσεις, είναι δυνατή η διέλευση μη συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος. Η χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας είναι γνωστή ως C_{dl} και σε σταθερή θερμοκρασία εξαρτάται από το πάχος της, την ιοντική ισχύ του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και από τη διηλεκτρική σταθερά του ηλεκτρολύτη. Παρόλα αυτά, αντίθετα από τους ηλεκτρικούς πυκνωτές, στους οποίους η σχέση μεταξύ φορτίου και διαφοράς δυναμικού είναι γραμμική, στην διπλή ιονοστιβάδα, η γραμμικότητα ισχύει μόνο για χαμηλές τιμές δυναμικού (<25mV).

Η αντίσταση μεταφοράς φορτίου (R_{ct}) είναι η έκφραση της αντίδρασης του συστήματος και μπορεί να οριστεί ως η αντίσταση στην πρόσθεση ή την αφαίρεση ηλεκτρονίων

$$R_{ct} = \left(\frac{\partial E}{\partial i}\right)_E \quad (2.2.1.1)$$

που σχετίζεται με την κινητική σταθερά K_0, με τον συντελεστή συμμετρίας (symmetry coefficient) α, και την συγκέντρωση των οξειδωμένων (oxidized) και ανηγμένων (reduced) ειδών, σύμφωνα με την παρακάτω σχέση στο δυναμικό ισορροπίας:

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2F^2K_0C_{ox}^{\alpha}\,C_{red}^{1-\alpha}} \quad (2.2.1.2)$$

Με αυτό τον τρόπο, σε αυτό το απλό σύστημα, το ρεύμα περνά με ροή ιόντων του ηλεκτρολύτη και ανάλογα με την συχνότητα περνά και από την διπλοστοιβάδα μέσω της αντίδρασης $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$. Στο σύστημα αυτό, στο φάσμα EIS είναι δυνατόν να αντιστοιχηθεί ισοδύναμο κύκλωμα που πρέπει να έχει μια αντίσταση (η οποία θα αντιπροσωπεύει την αντίσταση του ηλεκτρολύτη) σε σειρά με πυκνωτή συνδεδεμένο εν παραλλήλω (χωρητικότητα δυπλοστοιβάδας) και με μια αντίσταση (αντίσταση μεταφοράς φορτίου). Το φάσμα έχει στο διάγραμμα Nyquist μορφή ημικυκλίου, του οποίου η διάμετρος είναι ίση με την αντίσταση μεταφοράς φορτίου και η απόσταση από την αρχή μέχρι το σημείο τομής του άξονα Z_{real} από το ημικύκλιο στις υψηλές συχνότητες καθορίζεται από την ωμική αντίσταση (σχήμα 2.2.1.1). Η τιμή της σύνθετης αντίστασης δίνεται από την [18]:

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_{tc}}{1+j\omega C_{dl}R_{ct}} \quad (2.2.1.3)$$

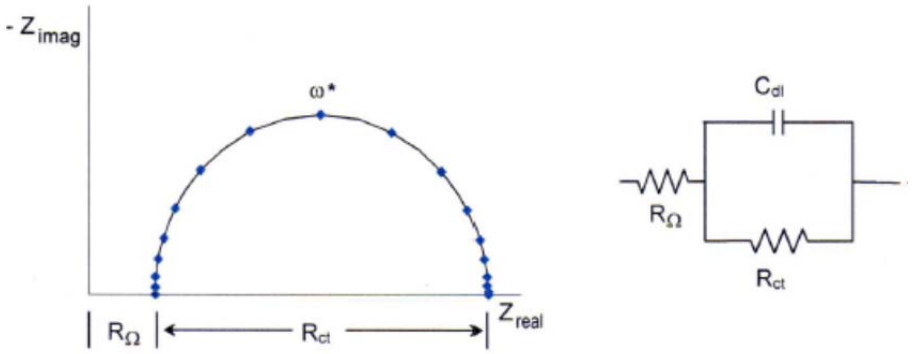
ή

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1+\omega^2C_{dl}^2R_{ct}^2} - j\frac{\omega C_{dl}R_{ct}^2}{1+\omega^2C_{dl}^2R_{ct}^2} \quad (2.2.1.4)$$

Όπου R_{Ω} είναι η ωμική αντίσταση, R_{ct} είναι η αντίσταση μεταφοράς φορτίου και C_{dl} είναι η χωρητικότητα διπλοστοιβάδας που καθορίζεται από:

$$C_{dc} = \frac{1}{\omega^* R_{ct}} \quad (2.2.1.5)$$

όπου ω* είναι η γωνιακή συχνότητα του μέγιστου σημείου στο διάγραμμα Nyquist. Το ισοδύναμο κύκλωμα φαίνεται στο σχήμα 2.2.1.1.



Σχήμα 2.2.1.1: Διάγραμμα Niquist για μια απλή αντίδραση οξειδοαναγωγής και το αντίστοιχο ισοδύναμο κύκλωμα [18].

2.2.2 Μεταφορά μάζας και στοιχείο Warburg

Στην πράξη ελάχιστα συστήματα μπορούν να αναπαρασταθούν με τόσο απλά ισοδύναμα κυκλώματα όπως το προηγούμενο. Στις περισσότερες ηλεκτροχημικές διεργασίες, δεν λαμβάνει χώρα μόνο μεταφορά φορτίου αλλά και μεταφορά μάζας που οδηγεί στον ορισμό της φαρανταιϊκής σύνθετης αντίστασης [22], Zf:

$$Z_F = Z_{ct} + Z_{mt,ox} + Z_{mt,red} \quad (2.2.1.6)$$

Στην εξ. (2.2.1.6) η σύνθετη αντίσταση μεταφοράς φορτίου θεωρείται ως απλή αντίσταση R_{ct}, και τα στοιχεία $Z_{mt,ox}$ + $Z_{mt,red}$ αντιπροσωπεύουν τα οξειδωμένα και τα ανηγμένα είδη, αντίστοιχα, και παρουσιάζεται με την παρακάτω μορφή στο δυναμικό ισορροπίας από τις σχέσεις (2.2.1.7) και (2.2.1.8) αντίστοιχα:

$$Z_{mt,ox} = \sigma_{ox}\omega^{-1/2} - j\,\sigma_{ox}\omega^{-1/2} \text{ με } \sigma_{ox} = \frac{RT}{n^2F^2\sqrt{2}C_{ox}D_{ox}^{1/2}} \quad (2.2.1.7)$$

$$Z_{mt,red} = \sigma_{red}\omega^{-1/2} - j\,\sigma_{red}\omega^{-1/2} \text{ με } \sigma_{red} = \frac{RT}{n^2F^2\sqrt{2}C_{red}D_{red}^{1/2}} \quad (2.2.1.8)$$

Οι δύο συνεισφορές οξειδωτικών και αναγωγικών στοιχείων, συνδυάζονται σε ένα μέγεθος Z_w = $Z_{mt,ox}$ + $Z_{mt,red}$, το οποίο και καλείται σύνθετη αντίσταση Warburg, και η φαρανταιϊκή σύνθετη αντίσταση παίρνει την μορφή: $Z_F = R_{ct} + Z_w$.

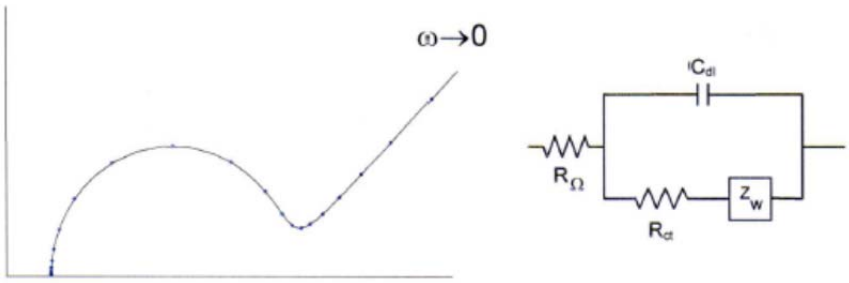
Η σύνθετη αντίσταση Warburg αναπαριστά την απόκριση λόγω της μεταφοράς μάζας (διάχυση, diffusion) ηλεκτροενεργών ειδών τα οποία φτάνουν ή φεύγουν από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η Zw δίνεται από την εξίσωση (2.2.1.9):

$$Z_w = \sigma\omega^{-1/2} - j\sigma\omega^{-1/2} \quad (2.2.1.9)$$

Όπου ο συντελεστής Warburg, $\sigma = \sigma_{ox} + \sigma_{red}$, δίνεται με την έκφραση στο δυναμικό ισορροπίας είναι:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2F^2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{C_{ox}D_{ox}^{1/2}} + \frac{1}{C_{red}D_{red}^{1/2}}\right) \quad (2.2.1.10)$$

Η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη αναπαριστάται από το ισοδύναμο κύκλωμα Randles [18], και στο αντίστοιχο διάγραμμα Nyquist το ημικύκλιο αντιστοιχεί στη μεταφορά φορτίου στις υψηλές συχνότητες, ενώ στις χαμηλές συχνότητες εμφανίζεται ευθύγραμμο τμήμα το οποίο σχηματίζει γωνία 450 με τον οριζόντιο άξονα (σχήμα 2.2.2.1).



Σχήμα 2.2.2.1: Τυπικό διάγραμμα Nyquist για το ισοδύναμο κύκλωμα Randles [18].

Η σύνθετη αντίσταση Warburg όπως φαίνεται μέχρι τώρα αυξάνει όσο μικραίνει η συχνότητα επομένως:

$$\lim_{n\to\infty} Z_W = \infty \quad (2.2.1.11)$$

Το οποίο δεν είναι συμβατό με το γεγονός ότι πεπερασμένες μετρήσεις μπορούν να γίνουν σε συνθήκες κρίσιμης συγκέντρωσης (μηδενικής συχνότητας). Επιπλέον, μία από τις συνθήκες μέτρησης EIS που πρέπει να ακολουθηθεί είναι ότι η σύνθετη αντίσταση πρέπει να είναι άπειρη σε ω→0 και ω→∞. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στην διαφορά συγκέντρωσης οξειδωμένων και ανηγμένων ειδών από την διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη, η οποία μειώνεται με την απόσταση από την επιφάνεια, εντός του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Υποθέτοντας ότι η επίδραση της εξωτερικής διαταραχής σταματά μόνο σε άπειρη απόσταση από την διεπιφάνεια. Αυτός είναι ο λόγος και για τα όρια στην σύνθετη αντίσταση Warburg στην εξίσωση (2.2.1.11).

Σε ένα πιο ρεαλιστικό μοντέλο, η μεταγωγή θεωρείται ότι επηρεάζει την μεταφορά μάζας με τέτοιο τρόπο ώστε η συγκέντρωση μεταβάλλετται συνεχώς μέσα σε ένα πεπερασμένο στρώμα με πάχος, δ, προσκείμενο στο ηλεκτρόδιο, και έχουμε $C=C^{\infty}$, άρα, $\Delta C=C-C^{\infty}= C^{\infty}- C^{\infty}=0$, έξω από τη ζώνη (Nernst diffusion layer). Με αυτό τον τρόπο οι Lloppis και Colon και αργότερα οι Sluyters και Yzermans χρησιμοποίησαν το $(\Delta C)_{x=\delta} = 0$ ως οριακές συνθήκες. Ως εκ τούτου η γενικευμένη σύνθετη αντίσταση Warburg ορίζεται [18]:

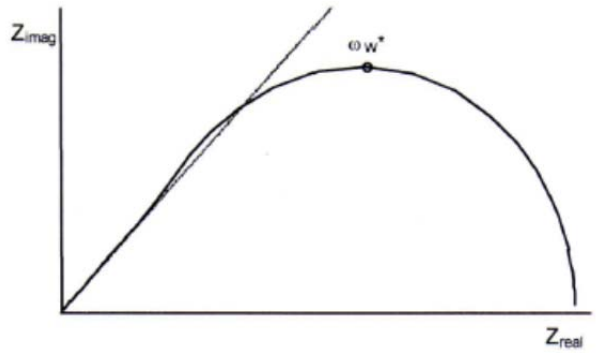
$$Z_{w,i} = Z'_{w,i} - jZ''_{w,i} \quad (2.2.1.12)$$

με

$$Z'_{w,i} = \sigma_i \omega^{-1/2} \frac{\sin h\, u_i + \sin u_i}{\cos h\, u_i + \cos u_i} \quad (2.2.1.13)$$

$$Z''_{w,i} = \sigma_i \omega^{-1/2} \frac{\sin h\, u_i - \sin u_i}{\cos h\, u_i + \cos u_i} \quad (2.2.1.14)$$

Όπου το *i* αναπαριστά τα οξειδωμένα ή ανηγμένα είδη και $u_i = \delta_i(2\omega/D_i)^{1/2}$, και η αναπαράστασή του σε διάγραμμα Nyquist φαίνεται στο σχήμα 2.2.2.2. Σε υψηλές συχνότητες (u_i>3) τα κλάσματα στην παραπάνω εξίσωση γίνονται ενότητα και ευθεία γραμμή με κλίση π/4 και πεπερασμένο όριο για ω→0.



Σχήμα 2.2.2.2: Διάγραμμα Nyquist για την γενικευμένη σύνθετη αντίσταση Warburg [18].

Ορίζοντας ένα δείκτη διάχυσης $K_i = \delta_i(2\omega/D_i)^{1/2}$, η σύνθετη αντίσταση τότε μπορεί να οριστεί ως:

$$Z'_{w,i} = \sigma_i \omega^{-1/2} \frac{\sin h\, K_i\omega^{1/2} + \sin K_i\omega^{1/2}}{\cos h\, K_i\omega^{1/2} + \cos K_i\omega^{1/2}} \quad (2.2.1.15)$$

$$Z''_{w,i} = \sigma_i \omega^{-1/2} \frac{\sin h\, K_i\omega^{1/2} - \sin K_i\omega^{1/2}}{\cos h\, K_i\omega^{1/2} + \cos K_i\omega^{1/2}} \quad (2.2.1.16)$$

Ο συντελεστής K έχει το πλεονέκτημα ότι είναι ανεξάρτητος από τη συχνότητα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τον ίδιο τρόπο όπως το σ. Ακόμα τα όρια των πραγματικών και φανταστικών μερών της γενικευμένης σύνθετης αντίστασης Warburg, η γωνιακή συχνότητα του μέγιστου σημείου $\omega_{W,i}*$ και η τιμή $Z''_{max,i}$ παίρνουν την μορφή:

$$\lim_{\omega\to 0} Z'_{W,i} = \sigma_i K_i \quad (2.2.1.17)$$

$$\lim_{\omega\to 0} Z''_{W,i} = 0 \quad (2.2.1.18)$$

$$\omega^*_{W,i} = 5.0812938/K_i^2 \quad (2.2.1.19)$$

$$Z''_{max,i} = Z''_{W,i}\,(\omega^*_{W,i}) = 0.4172266\sigma_i K_i \quad (2.2.1.20)$$

και από την ανάλυση των παραπάνω εξισώσεων, συμπεραίνεται ότι ο παράγοντας σ λειτουργεί ως συντελεστής πολλαπλασιασμού με την απόκριση του συστήματος και άρα η μορφή των διαγραμμάτων Niquist εξαρτάται μόνο από τον παράγοντα K.

2.2.3 Μη ιδεατά συστήματα, Cole-Cole προσέγγιση

Όπως προαναφέρθηκε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα που ελέγχεται από μεταφορά φορτίου θα πρέπει να συμπεριφέρεται σαν ένα παράλληλο RC κύκλωμα, εμφανιζόμενο ως ένα ημικύκλιο στο διάγραμμα Nyquist με διάμετρο R_{ct} που περιγράφεται με την εξίσωση:

$$Z = R_\Omega + \frac{R_{ct}}{1+j\omega\tau} \quad (2.2.3.1)$$

όπου $\tau = R_{ct}C_{dl}$ και είναι η χρονική σταθερά του συστήματος. Στην πράξη, η χρήση του δύναται να αυξήσει τα πιεσμένα ημικύκλια, των οποίων το κέντρο βρίσκεται κάτω από τον πραγματικό άξονα.

Οι Cole και Cole [23] στην μελέτη τους για τις διηλεκτρικές σταθερές χρησιμοποίησαν μιγαδικές εξισώσεις (ε_{imag} vs ε_{real}) και περιέγραψαν για πρώτη φορά αυτού του τύπου συμπιεσμένα ημικύκλια αυτού του τύπου και συμπέραναν ότι μπορούν να αναπαρασταθούν μαθηματικά αντικαθιστώντας το $1+j\omega\tau$ με $1+(j\omega\tau_0)^{1-\alpha}$, για $0 \le \alpha \le 1$. Με αυτό τον τρόπο προκύπτει:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1+(j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (2.2.3.2)$$

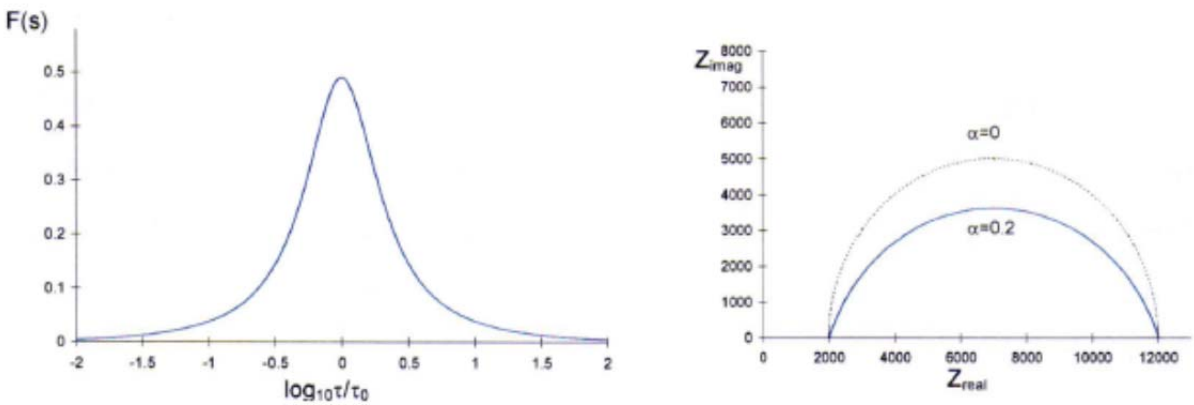
Αυτή η προσέγγιση υιοθετήθηκε από διάφορους συγγραφείς για την ανάλυση του φάσματος της σύνθετης αντίστασης όπως οι Epelboin και Keddam 24], ο Mcdonald [25], οι Kending και Mansfeld [26] αλλάζοντας την παραπάνω εξίσωση ως ακολούθως:

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R}{1+(j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (2.2.3.3)$$

σύμφωνα με τον Cole η παραπάνω έκφραση για το ε είναι συμβατή με ένα μοντέλο στο οποίο η χρονική σταθερά δεν είναι ακριβώς σταθερά αλλά κατανέμεται γύρω από μια μέση τιμή, τ_0, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$F(s) = \frac{1}{2\pi}\frac{\sin \alpha\pi}{\cos h\,(1-\alpha)s - \cos \alpha\pi} \quad (2.2.3.4)$$

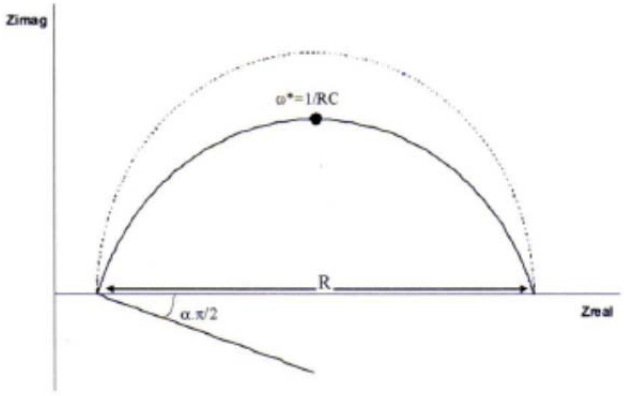
όπου $s=\ln(\tau/\tau_0)$. Αυτή η κατανομή της χρονικής σταθεράς είναι υπολογισμένη υπολογίζεται από την σχέση μεταξύ του φανταστικού μέρους και της συχνότητα, βάσει αλγορίθμου ο οποίος προτάθηκε από τους Fouss και Kirkwood [27]. Από αυτή την εξίσωση υπολογίζεται η κατανομή των συχνοτήτων και το αποτέλεσμα αυτής της εφαρμογής φαίνεται στο σχήμα 2.2.3.1.



Σχήμα 2.2.3.1: Κατανομή της χρονικής σταθεράς (α=0.2) και διάγραμμα Nyquist με και χωρίς συμπίεση [18].

Σε αυτό το μοντέλο συμπίεσης που ονομάζεται και συμπίεση Cole-Cole ή συμμετρική συμπίεση, αυτή η συμπίεση που συμβαίνει σε ένα ημικύκλιο γίνεται σε όλο το εύρος συχνοτήτων. Η γωνία συμπίεσης σχηματίζεται μεταξύ της ακτίνας, στις υψηλές συχνότητες, και του πραγματικού άξονα, ισούται με α.π/2, και αποδυκνύεται ότι οι μέσες

τιμές της αντίστασης και της χωρητικότητας μπορούν να λαμβάνονται από τα διαγράμματα Nyquist. Η αντίσταση μετρείται στον πραγματικό άξονα και αντιστοιχεί στην απόσταση μεταξύ του χάσματος το οποίο παρεμβάλλεται μεταξύ υψηλών και χαμηλών συχνοτήτων και η χωρητικότητα υπολογίζεται και σε αυτήν την περίπτωση από το μέγιστο της καμπύλης σύμφωνα με την εξίσωση 2.2.1.5, όπου ω*=1/τ_0 (σχήμα 2.2.3.2).



Σχήμα 2.2.3.2: Καθορισμός των παραμέτρων R, C και α από το διάγραμμα Nyquist στην περίπτωση της συμπίεσης [18].

Οι Davidson και Cole [28,29] έχουν ορίσει ακόμα έναν όρο συμπίεσης γνωστό ως συμπίεση Cole-Davidson ή ασύμμετρη συμπίεση (asymmetric depression), διότι γίνεται σε υψηλότερη ένταση και σε υψηλότερες συχνότητες (ω>1/τ_0) και μεταφέρεται στη σύνθετη αντίσταση από τον Epelboin [24] είναι:

$$Z = R_\Omega + \frac{R}{(1+j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (2.2.3.5)$$

Σε αυτή την περίπτωση η αντίσταση συνεχίζει να ορίζεται ως η απόσταση στον πραγματικό άξονα στα άκρα που τέμνει η καμπύλη ανάμεσα στις υψηλές και χαμηλές συχνότητες. Παρόλα αυτά η εξίσωση ($C_{dc} = \frac{1}{\omega^* R_{ct}}$) δεν είναι εφαρμόσιμη και η εξαγωγή των τιμών της χωρητικότητας μέσω της καμπύλης είναι πιο πολύπλοκη.

Παρόλα αυτά υπάρχει μια αναλογία ανάμεσα στο μοντέλο Cole-Cole, στο μοντέλο Cole-Davidson αλλά και στα διάφορα μοντέλα που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροχημική αντίσταση. Αυτά τα διαφορετικά μοντέλα εφαρμόζονται σε διαφορετικές ποσότητες (ε ή Z) και σε διαφορετικά φαινόμενα και ακόμα τα ισοδύναμα κυκλώματα στις εξισώσεις (ε = ε_∞ +

$\frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1+(j\omega\tau_0)^{1-\alpha}}$ και $Z = R_\Omega + \frac{R}{1+(j\omega\tau_0)^{1-\alpha}}$) είναι διαφορετικά. Επιπλέον, οι δύο εξισώσεις που παρουσιάζονται βασίζονται σε εμπειρικές υποθέσεις και στερούνται θεωρητικού υποβάθρου.

Η εξήγηση της εμφάνισης της συμπίεσης στις μετρήσεις ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης οφείλεται στην ανομοιογένεια της επιφάνειας του ηλεκτροδίου η οποία είναι δυνατόν να θεωρηθεί ότι αποτελείται από μεγάλο αριθμό μικρών ηλεκτροδίων το καθένα από τα οποία έχει την δική του τιμή *τ*. Για ένα κύκλωμα (RC) με $\tau=R_{ct}C_{dc}$, αποδεχόμενοι ότι το φαρανταϊκό στοιχείο (R_{ct}) και το μη φαρανταϊκό στοιχείο (C_{dl}) μπορούν να θεωρηθούν ανεξάρτητα μεταξύ τους, η συμπίεση θα είναι το αποτέλεσμα το οποίο προκύπτει από τη συμπίεση των δύο μεταβλητών R_{ct} και C_{dl} (θα αναφέρονται ως R και C), όπου το καθένα εμφανίζει την δικιά του συνάρτηση κατανομής. Βάσει των παραπάνω, τις τελευταίες δεκαετίες έγιναν προσπάθειες για την εύρεση της συνάρτησης κατανομής για την αντίσταση και την χωρητικότητα και εφαρμόστηκαν στην εξίσωση:

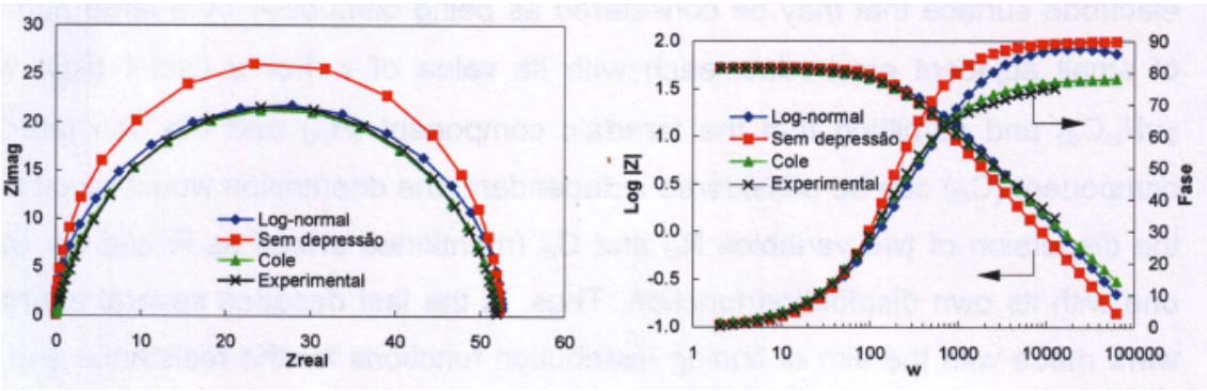
$$Z = R_\Omega + \frac{R}{1+j\omega\tau} \quad (2.2.3.6)$$

Όπου παίρνει την τιμή για την τιμή του Z που έχει την μορφή:

$$E(Z) = R_\Omega + \frac{E(R)}{1+[j\omega E(R)E(C)]^{1-\alpha}} \quad (2.2.3.7)$$

όπου E(R), R(C) και E(Z) είναι οι τιμές για το R, C και Z.

Λαμβάνοντας υπ 'όψιν ότι η κατανομή των τιμών R και C εξαιτίας της ύπαρξης πολλών μικροηλεκτροδίων και υποθέτοντας ότι αυτός ο πληθυσμός είναι αρκετά μεγάλος, αναμένεται συμφώνα με την θεωρία Central Limit Theorem οι κατανομές να είναι παρόμοιες με γκαουσιανές. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη ότι τα R και C παίρνουν τιμές από μηδέν μέχρι άπειρο, συμπεραίνουμε ότι και οι κατανομές τους θα πρέπει να είναι συμμετρικές, ευνοείται περισσότερο μια μακρά κανονικοποιημένη κατανομή, κάτι το οποίο έχει συζητηθεί από το Wagner [26] για το *τ*, στα διηλεκτρικά μοντέλα. Οι μαθηματικοί υπολογισμοί που εμπλέκονται είναι αρκετά πολύπλοκοι και δεν παρουσιάζονται σε αυτή την μελέτη. Εναλλακτικά η συμπεριφορά μιας συνάρτησης όπως η τελευταία μπορεί να μελετηθεί με την Monte-Carlo προσομοίωση χρησιμοποιώντας τιμές R και C με μακροσκοπικά κανονικοποιημένη διασπορά. Αυτή η μελέτη έγινε με σκοπό την θεωρητική προσομοίωση των πειραματικών καμπυλών με θεωρητικές. Ακόμα έγινε σύγκριση αποτελεσμάτων με φάσματα προσομοίωσης από RC μοντέλα χωρίς συμπίεση και RC μοντέλα χωρίς συμμετρική συμπίεση (Cole-Cole) σχήμα 2.2.3.3.



Σχήμα 2.2.3.3: Προσομοίωση των διαγραμμάτων EIS για ένα παράλληλο (RC) κύκλωμα, με R και C σύμφωνα με την μακροσκοπικά κανονικοποιημένη κατανομή (τα φάσματα χωρίς συμπίεση ή με Cole συμμετρική συμπίεση παρουσιάζονται χάρι συγκρίσεως) [18].

Από την ανάλυση του σχήματος είναι φανερό ότι παρόλο τις ομοιότητες με το πειραματικό φάσμα (ειδικά στην καμπύλη Nyquist), τα αποτελέσματα από την μακροσκοπικά κανονικοποιημένη κατανομή δείχνουν κάποιες αποκλίσεις, ειδικά στις υψηλές συχνότητες. Πιο συγκεκριμένα, τα πειραματικά δεδομένα και μια προσομοίωση από το Cole-Cole μοντέλο δείχνουν μέγιστο γωνίας φάσης 78.4^{o}, όπου το μακροσκοπικά κανονικοποιημένο μοντέλο δείχνει τιμές κοντά στις 90°. Το συμπέρασμα είναι ότι το μακροσκοπικά κανονικοποιημένο μοντέλο δεν εξηγεί την συμπίεση του φάσματος και δεν μπορεί να είναι η βάση για τις εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στο Cole-Cole μοντέλο.

Παρόλα αυτά τα παραπάνω αποτελέσματα δεν απορρίπτουν την πιθανότητα της εξήγησης της συμπίεσης μέσω της κατανομής των χρονικών σταθερών ή μέσω ανεξάρτητων κατανομών R και C οι οποίες μπορεί να είναι διαφορετικές από τις ήδη υπάρχουσες κατανομές. Επίσης πρέπει να επισημανθεί ότι αν και η εξίσωση ($Z = R_{\Omega} + \frac{R}{(1+j\omega\tau_0)^{1-\alpha}}$) έχει αποδειχθεί ότι είναι η καλύτερη για την προσομοίωση των αποτελεσμάτων με συμπίεση, τα συμπεράσματα από τις μελέτες του Cole πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή καθώς έχουν αναπτυχθεί για συγκεκριμένα συστήματα.

2.2.4 Στοιχείο σταθερής φάσης (Constant Phase Element)

Η συμπίεση μπορεί να εξηγηθεί μέσω ενός στοιχείου το οποίο είναι παρόμοιο με πυκνωτή, του οποίου όμως η γωνία φάσης παρόλο που είναι σταθερή είναι διάφορη των 90°. Αυτό το στοιχείο σταθερής φάσης (constant phase element, CPE) έχει απόκριση:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0\,(j\omega)^n} \quad (2.2.4.1)$$

και η παράλληλη σύνδεσή του με μια αντίσταση εν παραλλήλω δίνει:

$$Z = \frac{R}{1 + RY_0\,(j\omega)^n} \quad (2.2.4.2)$$

Η αναλογία με την εξίσωση ($Z = R_\Omega + \frac{R}{(1+j\omega\tau_0)^{1-\alpha}}$) είναι φανερή.

Η μαθηματική απλότητα του μοντέλου και το γεγονός ότι είναι ένα αυτόνομο ηλεκτρικό κύκλωμα (αντίθετα με την συμπίεση Cole-Cole που επηρεάζει την συνολική χρονική σταθερά, άρα και το R και το C, το καθιστά ελκυστικό για θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων. Η τιμή Y_0 δεν είναι ανάλογη της χωρητικότητας και πρέπει να χρησιμοποιείται με προσοχή. Πρέπει να αναφερθεί ότι το μοντέλο αυτό βασίστηκε σε εμπειρικές υποθέσεις και στερείται θεωρητικού υποβάθρου. Οι προσπάθειες που έγιναν για θεωρητική υποστήριξη του μοντέλου δεν είχαν μέχρι στιγμής κάποιο αποτέλεσμα [20].

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του CPE είναι ότι εξαρτάται από την τιμή του n, μπορεί να αναπαραστήσει την απόκριση μιας αντίστασης (n=0), ενός πυκνωτή (n=1), ενός στοιχείου Warburg (διάχυση) (n=0.5) ή ενός απαγωγέα (πηνίο) (n=-1). Το γεγονός αυτό γίνεται ιδιαίτερα ενδιαφέρον όταν χρησιμοποιούνται μέθοδοι αυτόματης θεωρητικής προσομοίωσης και έχουμε διφορούμενα στοιχεία όπως το CPE. Τότε οι υπολογισμοί θα είναι υπεύθυνοι για τις τιμές του n, ορίζοντας αν το στοιχείο του ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος θα αναπαριστάται από μια αντίσταση ($R=1/Y_0$), ένα πυκνωτή ($C=Y_0$), ένα RC κύκλωμα με συμπίεση ($0.5<n<1$) ή ένα στοιχείο Warburg (με $\sigma=1/\sqrt{2}\,Y_0$).

2.2.5 Cole-Cole συμπίεση έναντι CPE

Η παρακάτω ανάλυση προσπαθεί να αποδείξει την επιλογή του μοντέλου της Cole συμπίεσης για το CPE για μοντέλα στα οποία η συμπίεση θεωρείται ότι οφείλεται στην ανομοιογένεια της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και σχετίζεται με την κατανομή των τιμών

της χρονικής σταθεράς. Άλλες αιτίες όπως οι πόροι πολύ τραχιών ηλεκτροδίων που έχουν συμπεριφορά παρόμοια με το CPE αποκλείονται.

Στο Cole-Cole μοντέλο η φυσική σημασία του R και του C δεν αλλάζει αντίθετα με το CPE όπου η χωρητικότητα αντικαθιστάται με ψευδο-χωρητικότητα (pseudo-capacitance) χωρίς ουσιαστική φυσική σημασία.

Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι από την άποψη της ποιότητας της θεωρητικής προσομοίωσης, η οποία μετρείται από την διαφορά μεταξύ της πειραματικής και της θεωρητικής καμπύλης, και τα δύο RC μοντέλα, ένα με συμπίεση και ένα παράλληλο R-CPE κύκλωμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διότι έχουμε αντίστοιχα:

$$Z_{cole} = \frac{R}{1+(j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (2.2.4.3) \quad \text{και} \quad Z_{CPE} = \frac{R}{1+RY_0(j\omega)^n} \quad (2.2.4.4)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις (2.2.4.3) και (2.2.4.4) είναι δύο ισοδύναμες εκφράσεις, οι οποίες δίνουν παρόμοια αποτελέσματα παρά τις διαφορετικές τιμές των παραμέτρων τους. Η φυσική σημασία για τις δύο αυτές εκφράσεις είναι διαφορετική. Όπως έδειξε ο Mcdonald [20] η ισοδυναμία μεταξύ των δύο εκφράσεων επιτυγχάνεται μέσω: $\tau=(Y_0R)^{1/n}$. Εάν, αντιθέτως, θεωρήσουμε ότι ακόμα έχουμε τ=RC και ότι η τιμή R είναι η ίδια και στις δύο εκφράσεις (το οποίο είναι βάσιμο, καθώς και στις δύο περιπτώσεις το R εκφράζει είναι την απόσταση μεταξύ των δύο τομών στον πραγματικό άξονα), τότε

$$(j\omega RC)^{1-\alpha} = RY_0(j\omega)^n \quad (2.2.4.5)$$

$$(j\omega)^{1-\alpha}R^{1-\alpha}C^{1-\alpha}=RY_0(j\omega)^n \quad (2.2.4.6)$$

Από τις λύσεις των παραπάνω εξισώσεων φαίνεται ότι 1-α=n, τότε

$$R^nC^n=Y_0R \quad (2.2.4.7)$$

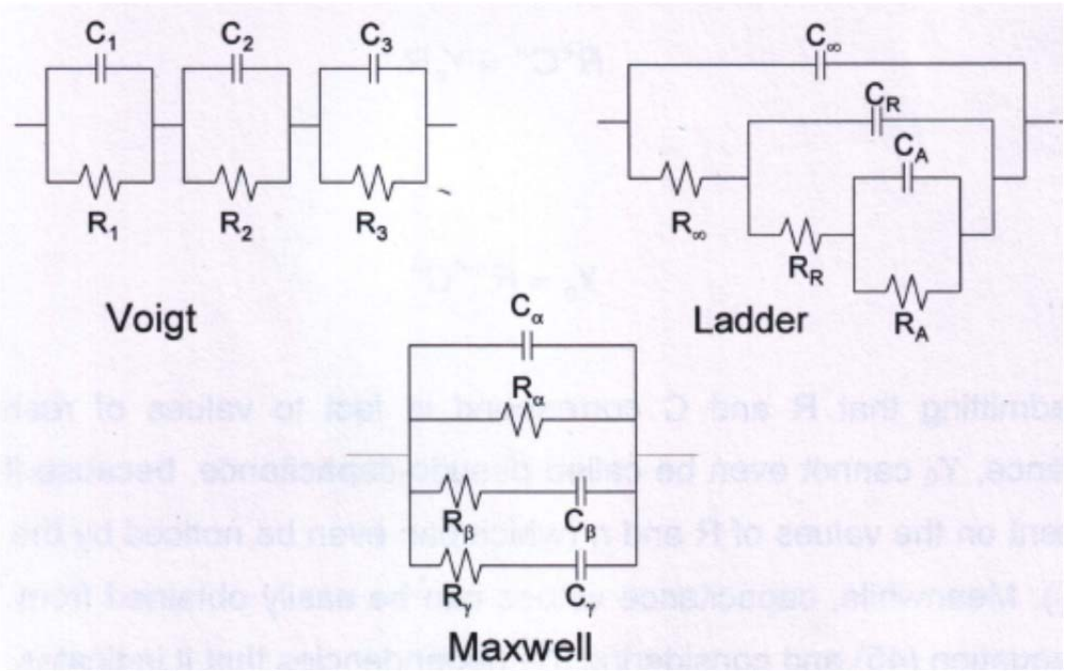
ή

$$Y_0=R^{n-1}C^n \quad (2.2.4.8)$$

Άρα, παραδεχόμενοι ότι τα R και C αντιστοιχούν στην αντίσταση και στην χωρητικότητα αντιστοίχως, το Y_0 δεν μπορεί να λέγεται ψευδο-χωρητικότητα επειδή είναι ισχυρά εξαρτώμενη από τις τιμές R και n. Εν τω μεταξύ οι τιμές χωρητικότητας μπορούν εύκολα να αποκτηθούν με χρήση της τελευταίας εξίσωσης.

2.2.6 Ασαφή ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα

Το αποτέλεσμα του συνδυασμού διαφόρων ηλεκτρικών κυκλωμάτων είναι η δημιουργία ενός ισοδυνάμου κυκλώματος. Παρόλα αυτά η ίδια απόκριση σε συχνότητα μπορεί να προκύψει από διάφορα ισοδύναμα κυκλώματα παρόλο που τα στοιχεία τους αντιστοιχούν σε διαφορετικές τιμές. Αυτό το φαινόμενο συναντάται συχνά στα κυκλώματα Voigt, Maxwell και Ladder (σχήμα 2.2.6.1).



Σχήμα 2.2.6.1: Ισοδύναμα κυκλώματα Voigt, Maxwell και Ladder [18].

Η επιλογή ενός ηλεκτρικού ισοδύναμου κυκλώματος πρέπει να γίνει βάσει των φυσικών φαινομένων που πιθανόν συμβαίνουν στο υπό μελέτη σύστημα. Για παράδειγμα, επαγωγικοί βρόχοι (inductive loops) φαίνονται στα αποτελέσματα EIS και λανθασμένα αναπαριστώνται με ισοδύναμο κύκλωμα με πηνία (coils), διότι στην πραγματική επαγωγή η αποθήκευση ενέργειας γίνεται μέσω εφαρμογής μαγνητικού πεδίου, όπου αυτό είναι αδύνατο στα πειράματα EIS καθώς τα ρεύματα είναι πολύ μικρά [20]. Άρα προτιμάται οι επαγωγικοί βρόχοι να αναπαριστώνται με ένα κύκλωμα RC σε παράλληλη μορφή, οι οποία στην οποία και τα δύο στοιχεία να είναι αρνητικά [30]. Αυτή η κατάσταση είναι δύσκολο να εξηγηθεί από ηλεκτρικής απόψεως, αλλά είναι αποδεκτή για διάφορα φαινόμενα, όπως η αναστολή (inhibition) της διάλυσης του μετάλλου σε ενεργητική-παθητική μεταφορά (active-passive

transition) [31-33], η ύπαρξη προσροφημένων ειδών στην επιφάνεια του μετάλλου [30,34-36] ή η εναπόθεση μη παθητικών (non-passivating) προϊόντων διάβρωσης.

2.3 Διαλέγοντας ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα

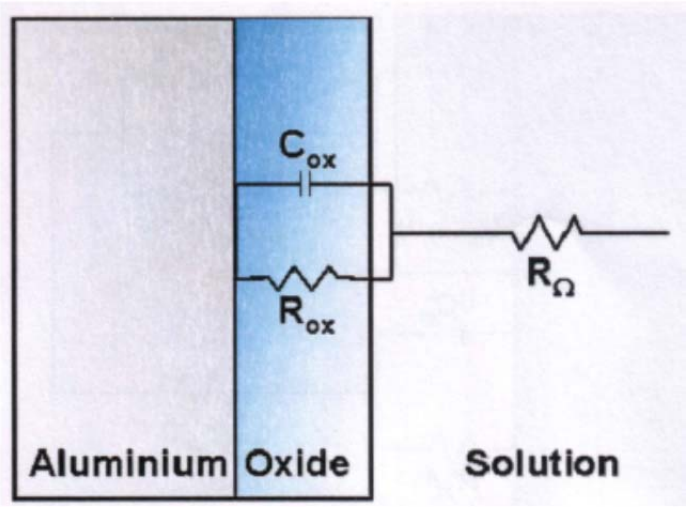
Σκοπός

Σκοπός πολλών μελετών είναι η κατανόηση της συμπεριφοράς του συστήματος μετάλλου/περιβάλλοντος και τους μηχανισμούς των συναφών αντιδράσεων. Τα πειράματα EIS έχουν σχεδιαστεί για αυτό τον λόγο. Απαραίτητο συμπλήρωμα της μελέτης αυτής, είναι η εύρεση του καταλλήλου ισοδυνάμου κυκλώματος το οποίο καθιστά δυνατό τον διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση της κάθε μιας μεταβολής.

2.3.1 Τυπικά ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα για το αργίλιο

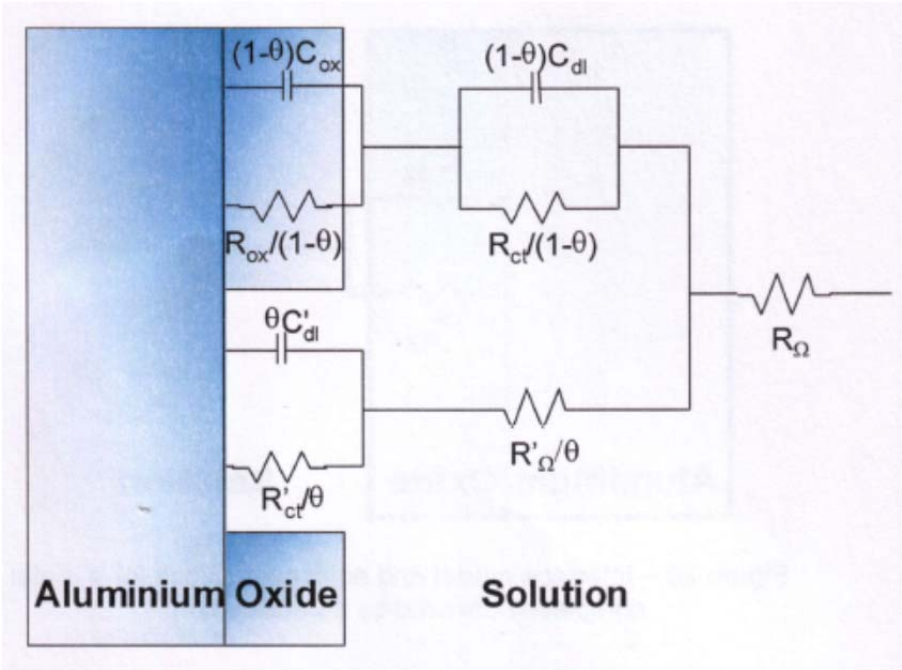
Οι περισσότερες δημοσιεύσεις για την εφαρμογή της EIS στην διάβρωση του αργιλίου ασχολούνται με ανοδιωμένο (anodized) αργίλιο και μόνο μερικές αναφορές υπάρχουν σε μελέτες για μη ανοδιωμένο αργίλιο και κράματα αργιλίου.

Κάθε μοντέλο σκοπεύει στη θεωρητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων και ταυτόχρονα στην απόδοση φυσικής σημασίας στο υπό μελέτη σύστημα. Στην περίπτωση του αργιλίου το πιο απλό είναι το μοντέλο σύμφωνα με το οποίο (σχήμα 2.3.1.1) εικάζει ότι η επιφάνεια καλύπτεται από ένα ομοιογενές και μη πορώδες παθητικό στρώμα το οποίο σταματά τις αντιδράσεις στην επιφάνειά του [37,38], αποδίδεται από μια αντίσταση ηλεκτρολύτη (R_Ω) σε σειρά με ένα παράλληλο κύκλωμα μιας ωμικής αντίστασης του παθητικού στρώματος (R_{ox}), η οποία συνήθως είναι παρά πολύ υψηλή, και από την χωρητικότητα των οξειδίων (C_{ox}).

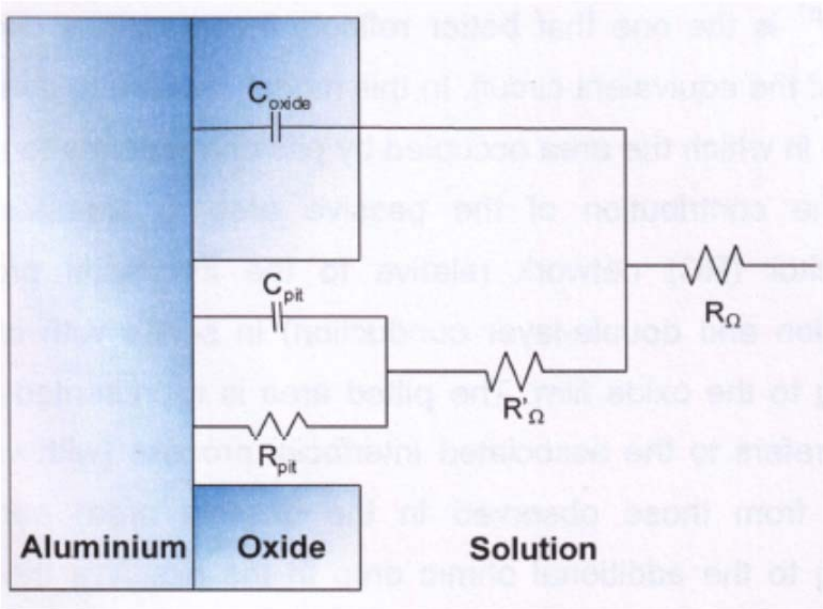


Σχήμα 2.3.1.1: Μοντέλο διεπιφάνειας και ισοδύναμο κύκλωμα για ένα μέταλλο που καλύπτεται πλήρως από μια παθητική στρώση [38].

Η έναρξη (onset) της εντοπισμένης διάβρωσης (pitting corrosion) οδηγεί στην αύξηση της πολυπλοκότητας των ισοδύναμων ηλεκτρικών κυκλωμάτων, τα οποία εμπεριέχουν την συνεισφορά της διεργασίας η οποία λαμβάνει χώρα στις επηρεαζόμενες περιοχές. Γενικά αυτά τα κυκλώματα παρουσιάζουν δύο παράλληλα κυκλώματα, εκ των οποίων το ένα σχετίζεται με το φαινόμενο της εντοπισμένης διάβρωσης και το άλλο με το ανέπαφο στρώμα οξειδίων του αργιλίου. Όπως φαίνεται και στις επόμενες παραγράφους καθένα από τα προτεινόμενα μοντέλα έχει τις δικιές του ιδιαιτερότητες αλλά ίσως το μοντέλο του Schuller [39] είναι αυτό που αναπαριστά καλύτερα την κάθε μια συνεισφορά λόγω της κατασκευής του μοντέλου. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, το μέταλλο είναι καλυμμένο με ένα παθητικό στρώμα πάνω στο οποίο οι περιοχές που καλύπτονται από εντοπισμένη διάβρωση (pits) αντιστοιχούν σε ένα κλάσμα θ μιας ολόκληρης περιοχής, η συνεισφορά της παθητικής περιοχής αναπαρίσταται με ένα παράλληλο RC κύκλωμα που σχετίζεται με διεπιφανειακές διεργασίες (interfacial processes) (αντίδραση μεταφοράς φορτίου και αγωγιμότητα του διπλού στρώματος) σε σειρά με ένα άλλο RC κύκλωμα που αντιστοιχεί στο στρώμα οξειδίων. Η περιοχή της εντοπισμένης διάβρωσης αναπαρίσταται με ένα παράλληλο RC κύκλωμα που σχετίζεται με διεπιφανειακές διεργασίες (με τιμές R και C που διαφέρουν από αυτές της παθητικής περιοχής) και μια αντίσταση R_{Ω} που αντιστοιχεί στην επιπλέον ωμική πτώση (ohmic drop). Με τον τρόπο αυτό, προκύπτει το κύκλωμα που φαίνεται στο σχήμα 2.3.1.2, όπου η συνεισφορά της κάθε παραμέτρου εξαρτάται από το θ.



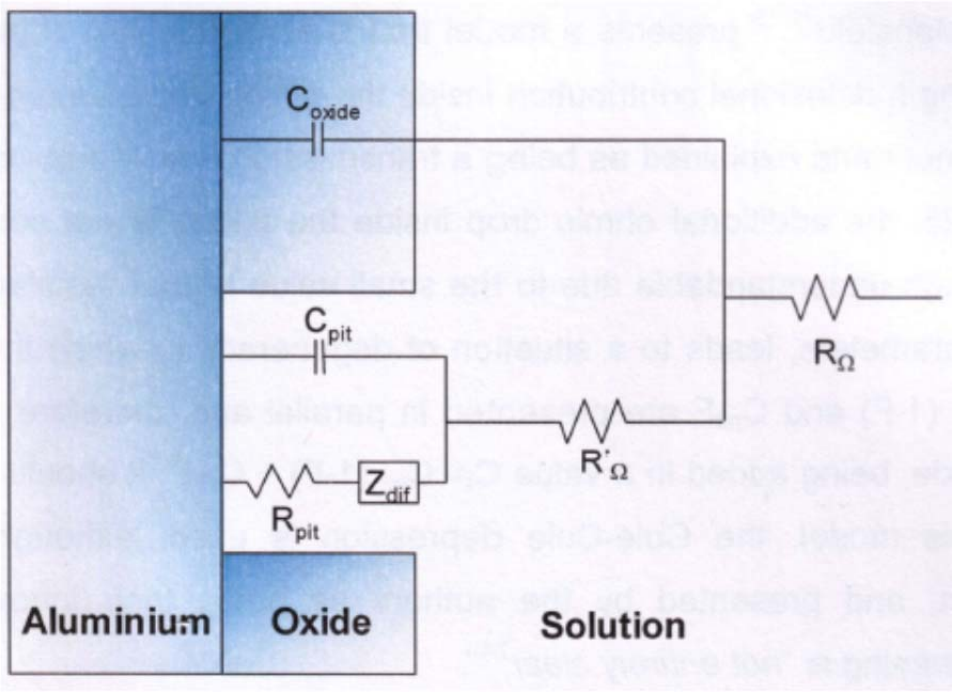
Σχήμα 2.3.1.2: Μοντέλο διεπιφάνειας και ισοδύναμο κύκλωμα για την εντοπισμένη διάβρωση του αργιλίου [39].



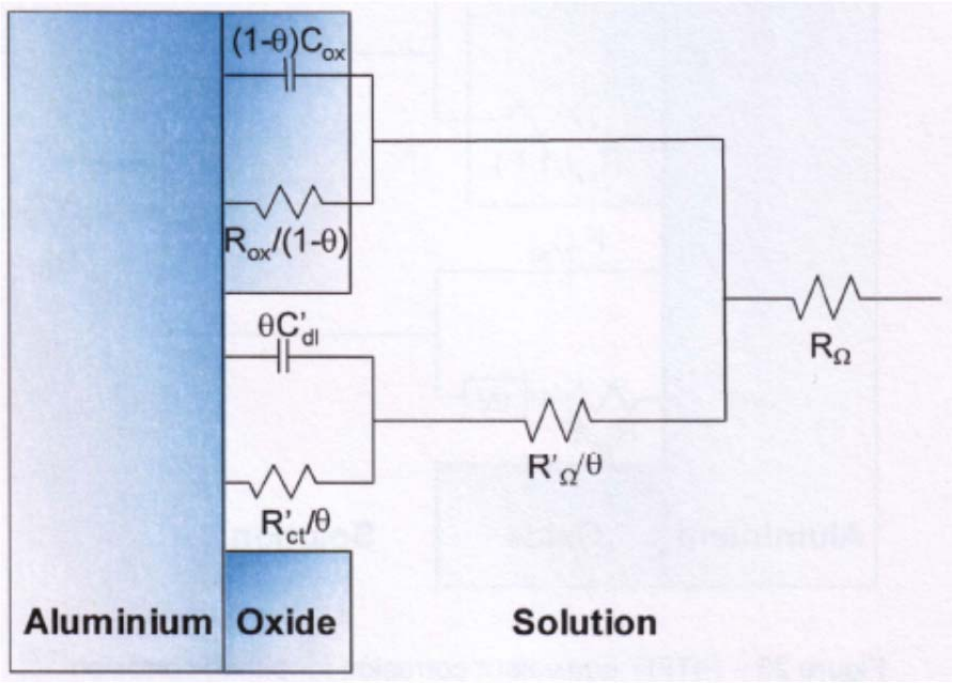
Σχήμα 2.3.1.3: Απλουστευμένο ισοδύναμο κύκλωμα για την εντοπισμένη διάβρωση του αργιλίου [40].

Από τις πολύ υψηλές αντιστάσεις που συνήθως περιέχονται στις διαδικασίες που συμβαίνουν στην παθητική περιοχή, μια πιο απλή αναπαράσταση του παραπάνω κυκλώματος μπορεί να επιλεχθεί, στο οποίο οι αντιστάσεις R_{ox} και R_{ct} εξαφανίζονται με αποτέλεσμα να προκύπτει το ύκλωμα που φαίνεται στο σχήμα 2.3.1.3.

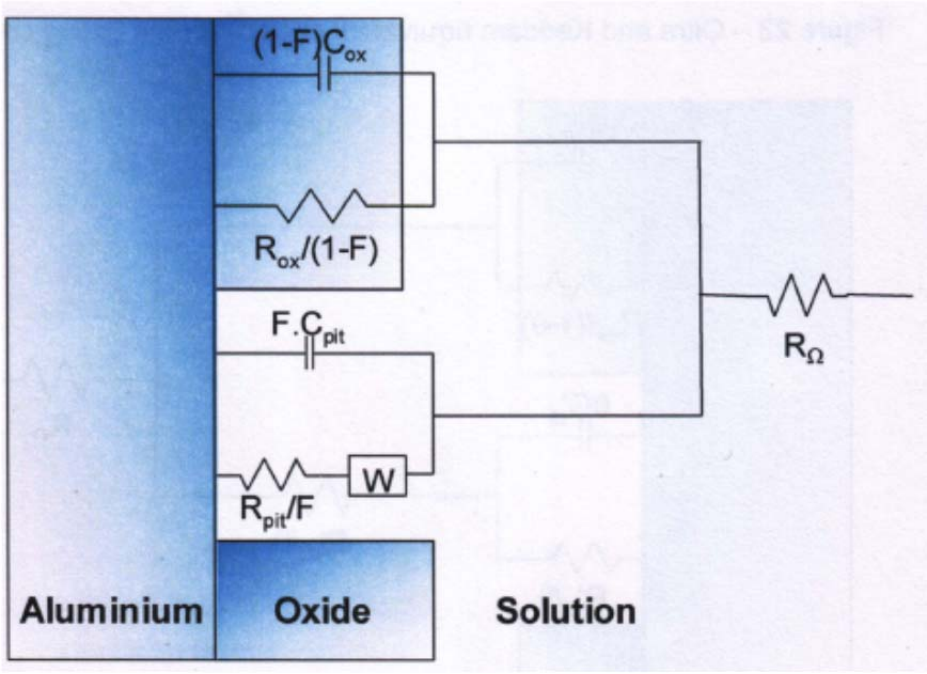
Σύμφωνα με τους Otra και Keddam [40], η ωμική αντίσταση στους πόρους σχετίζεται με την διαμόρφωση των ρευμάτων που κατευθύνονται στον πυθμένα των κοιλωμάτων της εντοπισμένης διάβρωσης (pits) και ως εκ τούτου εξαρτάται από την συχνότητα (σε υψηλές συχνότητες το ρεύμα περνά μέσω του παθητικού στρώματος και/ή μέσω των κοιλωμάτων αλλά σε χαμηλές συχνότητες το παθητικό στρώμα συμπεριφέρεται όπως ένας μονωτής και το ρεύμα μπορεί να περάσει μόνο μέσω των κοιλωμάτων). Επιπλέον, οι φαρανταϊκές διαδικασίες δεν περιέχουν μόνο την μεταφορά φορτίου αλλά συχνά περιλαμβάνουν και έλεγχο διάχυσης (diffusion control). Για αυτόν τον λόγο αυτοί οι συγγραφείς παρουσιάζουν ένα καινούργιο κύκλωμα RΩ=f(ω), στο οποίο εισάγεται ένα στοιχείο διάχυσης από τον γενικό τύπο Warburg (σχήμα 2.3.1.4). Μέσω αυτού του μοντέλου είναι πιθανή η εξήγηση για τον επαγωγικό βρόχο (inductive loop) ο οποίος συχνά συναντάται στα πειράματα EIS για το αργίλιο.



Σχήμα 2.3.1.4: Ισοδύναμα κυκλώματα Oltra και Keddam για την εντοπισμένη διάβρωση [40].



Σχήμα 2.3.1.5: Απλουστευμένο ισοδύναμο κύκλωμα για την εντοπισμένη διάβρωση [40].



Σχήμα 2.3.1.6: Ισοδύναμο κύκλωμα για την εντοπισμένη διάβρωση [41].

Παραδεχόμενοι ότι η αγωγιμότητα μέσω του στρώματος οξειδίων είναι περιορισμένη σε σχέση με τις αντιδράσεις που γίνονται πάνω παθητικοποιημένη περιοχή, γίνεται άλλη μια απλοποίηση του σχήματος 2.3.1.2, όπου η συνεισφορά των διαδικασιών στην διεπιφάνεια

παραβλέπονται, και παίρνουμε το σχήμα 2.3.1.5. Η συνεισφορά της διάχυσης μέσα στις κοιλότητες μπορεί να εισαχθεί βάζοντας ένα στοιχείο Warburg σε σειρά με μια αντίσταση.

Στο πρόγραμμα θεωρητικής προσομοίωσης που σχεδιάστηκε για την εντοπισμένη διάβρωση στο αργίλιο [41] παρουσιάζεται ένα μοντέλο που είναι παρόμοιο με το προηγούμενο σχήμα, αλλά περιλαμβάνει και την συνεισφορά της διάχυσης μέσα στην κοιλότητα, που αναπαριστάται με ένα CPE και εξηγείται ως μια γραμμή μετάδοσης. Επιπλέον, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.3.1.6 η παραπάνω ωμική πτώση μέσα στην κοιλότητα δεν συμπεριλαμβάνεται. Το γεγονός αυτό, παρά το ότι είναι κατανοητό λόγω τη μικρής τιμής αυτής της αντίστασης σε σύγκριση με τις άλλες παραμέτρους, οδηγεί σε μια κατάσταση εκφυλισμού στην οποία οι τιμές της χωρητικότητας $C_{ox}(1-F)$ και $C_{pit}(1-F)$ παρουσιάζονται ως παράλληλες, και άρα καμιά διάκριση δεν μπορεί να γίνει, και προστίθενται σε μια τιμή $C_t = C_{ox}(1-F) + C_{pit}(1-F)$. Πρέπει ακόμα να σημειωθεί ότι σε αυτό το μοντέλο χρησιμοποιείται η συμπίεση Cole-Cole χωρίς αυτό τον προσδιορισμό και παρουσιάζεται από τους συγγραφείς ως καινοτομία της οποίας η φυσική σημασία δεν έχει αποσαφηνισθεί.

2.3.2 Σύνθετη αντίσταση ενός παθητικού στρώματος

Συζητώντας για την κατάσταση παθητικοποίησης, είναι σημαντικός ο χαρακτηρισμός των διαδικασιών που συμβαίνουν στην διεπιφάνεια μετάλλου/επίστρωσης, μέσα στην επίστρωση και στην διεπιφάνεια επίστρωσης/ηλεκτρολύτη. Για αυτή τη μελέτη χρησιμοποιήθηκε η γενική ιδέα των Chao, Lin και Mcdonald που βασίζεται σε μοντέλο με ατέλειες (defects), όπως και η προσέγγιση των Armstrong και Edmondson για την διεπιφάνεια επίστρωσης/ηλεκτρολύτη.

Παραδεχόμενοι την ύπαρξη ενός μη πορώδους παθητικού στρώματος, η γενική σύνθετη αντίσταση Zt του συστήματος μετάλλου/επίστρωσης/διαλύματος δίνεται από τον συνδυασμό σε σειρά των σύνθετων αντιστάσεων, από την διεπιφάνεια μετάλλου/επίστρωσης, το εσωτερικό της επίστρωσης και από την διεπιφάνεια επίστρωσης/διαλύματος:

$$Zt = Z_{M/F} + Z_F + Z_{F/S} \quad (2.3.2.1)$$

Διεπιφάνεια μετάλλου/επίστρωσης: Σύμφωνα με τους Armstrong και Edmondson, η διεπιφάνεια αυτή μπορεί να περιγραφεί σε όρους χωρητικότητας C'_{∞}, η οποία είναι παράλληλη με δύο αντιστάσεις μεταφοράς φορτίου, από τις οποίες η μία αναφέρεται στην

μεταφορά των ηλεκτρονίων (R_e) και η άλλη στην μεταφορά των κατιόντων από το μέταλλο στην επίστρωση (R_c). Άρα έχουμε:

$$\frac{1}{Z_{M/F}} = j\omega C'_{\infty} + \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_c} \quad (2.3.2.2)$$

Παρόλα αυτά η χωρητικότητα C'_{∞} είναι πιθανόν να οφείλεται στο μήκος του φορτισμένου στρώματος οξειδίων κοντά στην διεπιφάνεια, το οποίο είναι πολύ μικρό και δεν μπορεί να ανιχνευτεί με την μέθοδο της EIS.

Παθητικό στρώμα (passive film): Η ανάπτυξη της σύνθετης αντίστασης του παθητικού στρώματος παρουσιάστηκε από τον Chao [42] και βασίζεται στο μοντέλο ατέλειας από τους ίδιους συγγραφείς [43,44]. Θεωρεί ότι το ρεύμα που περνά ένα παθητικό στρώμα με εφαρμογή ενός δυναμικού είναι το άθροισμα τεσσάρων συνιστωσών, κάθε μία από τις οποίες αναφέρεται σε διαφορετική διαδικασία: i) ηλεκτρικό ρεύμα λόγω διέλευσης ηλεκτρονίων (e′), ii) ηλεκτρικό ρεύμα λόγω διέλευσης από τις οπές (b), iii) ρεύμα από την κίνηση των ιόντων λόγω της μετακίνησης των κενών θέσεων των ανιόντων (O^{2-}), iv) ρεύμα από την κίνηση των ιόντων λόγω της μετακίνησης των κενών θέσεων των κατιόντων (M). Συμπεριλαμβανομένης και της χωρητικής συνιστώσας, η συνολική σύνθετη αντίσταση θα αποτελείται από την συνεισφορά και των πέντε παράλληλων διαδικασιών:

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{1}{Z_{e'}} + \frac{1}{Z_b} + \frac{1}{Z_O} + \frac{1}{Z_M} + j\omega C'' \quad (2.3.2.3)$$

Η κίνηση των οπών των ανιόντων και των κατιόντων μέσα στην επίστρωση περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - DqK\frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.3.2.4)$$

με

$$K = \frac{\varepsilon F}{RT} \quad (2.3.2.5)$$

$$\varepsilon = -\frac{d\varphi}{dx} \quad (2.3.2.6)$$

όπου q είναι το φορτίο από τα κινούμενα είδη (για ένα οξείδιο με στοιχειομετρία $MO_{x/2}$, q=+2 για τις οπές ανιόντων του οξυγόνου και q=-X για τις οπές των κατιόντων), D είναι η διάχυση, C είναι η συγκέντρωση και φ είναι το ηλεκτρικό δυναμικό. Η ανάπτυξη αυτής της εξίσωσης έχει γίνει από τον Chao [42], και προέρχεται από τις ακόλουθες εκφράσεις για την σύνθετη αντίσταση για κάθε μια από τις διαδικασίες που προέρχεται από την κίνηση ιόντων:

$$Z_O = \sigma_O \omega^{-1/2} - j\sigma_O \omega^{-1/2} \quad (2.3.2.7)$$

$$Z_M = \sigma_M \ \omega^{-1/2} - j\sigma_M \omega^{-1/2} \quad (2.3.2.8)$$

με

$$\sigma_O = \frac{RT}{F^2(32D)^{1/2}\left\{\left[C_{L_O(\frac{m}{f})}\right]_{dc}(1-\alpha)\right\}} \quad (2.3.2.9)$$

$$\sigma_M = \frac{RT}{F^2(2\chi^4 D)^{1/2}\left\{\left[C_{L_M(\frac{m}{f})}\right]_{dc}(a-1)\right\}} \quad (2.3.2.10)$$

Από την συνολική κίνηση των ιόντων έχουμε:

$$Z_{O+M} = \frac{\sigma_O \sigma_M}{\sigma_O + \sigma_M} \omega^{-1/2} - j\frac{\sigma_O \sigma_M}{\sigma_O + \sigma_M} \omega^{-1/2} \quad (2.3.2.11)$$

Από την άλλη μεριά, σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές [42], αν η πυκνότητα του παθητικού ρεύματος, i_p, που αποκτάται από μια καμπύλη ανοδικής πόλωσης i_p, προέρχεται μόνο από την διάχυση (είτε ανιόντων είτε κατιόντων), μπορεί να συνδεθεί με το *σ* μέσω της εξίσωσης:

$$i_p\sigma = (D/2)^{0.5} \frac{\Psi}{1-\alpha} \quad (2.3.2.12)$$

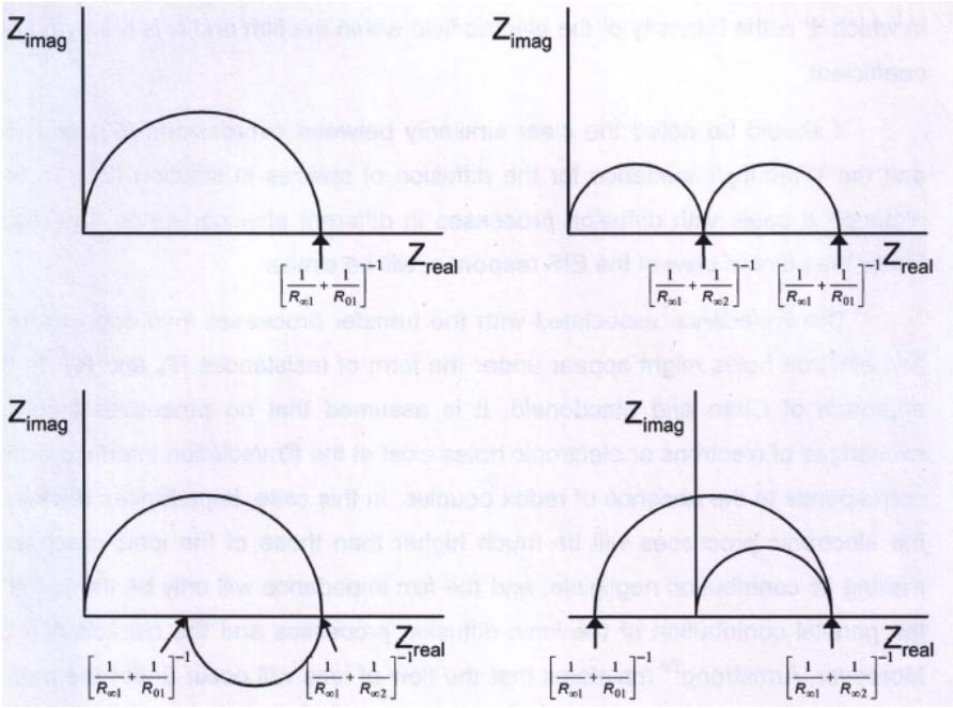
όπου το Ψ είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου μέσα στην επίστρωση και *α* είναι ο συντελεστής συμμετρίας.

Η σύνθετη αντίσταση που σχετίζεται με την μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών μπορεί να εμφανιστεί με την μορφή των αντιστάσεων R'_e και R'_b. Στην προσέγγιση των Chao και Mcdonald γίνεται η υπόθεση ότι δεν περιλαμβάνονται διαδικασίες ανταλλαγής ηλεκτρονίων και οπών στην διεπιφάνεια στρώσης/ηλεκτρολύτη, το οποίο αντιστοιχεί στην απουσία οξειδοαναγωγικών ειδών. Σε αυτή την περίπτωση, οι σύνθετες αντιστάσεις που συσχετίζονται με τις ηλεκτρικές διαδικασίες θα είναι πολύ υψηλότερες από τις ανάλογες που περιλαμβάνουν ιόντα, κάνοντας την συνεισφορά τους αμελητέα, και η σύνθετη αντίσταση από την στρώση θα είναι αποτέλεσμα της παράλληλης συνεισφοράς από την διάχυση των ιόντων και της χωρητικότητας C″.

Διεπιφάνεια επίστρωσης/ηλεκτρολύτη: Η πιο κατανοητή προσέγγιση στην διεπιφάνεια επίστρωσης/ηλεκτρολύτη είναι αυτή των Armstrong και Edmondson [45] η οποία βασίζεται στην ανάλυση της ροής των ανιόντων και κατιόντων ανάμεσα στην επιφάνεια της στρώσης και του ηλεκτρολύτη όταν υπόκεινται σε μια ημιτονοειδή διαταραχή του εφαρμοζόμενου

δυναμικού μέσα σε ένα εύρος συχνοτήτων. Η δουλειά τους περιλαμβάνει πολύπλοκη μαθηματική ανάλυση, που δεν εμπίπτει στην παρούσα μελέτη, από την οποία προκύπτει το συμπέρσμα ότι η απόκριση αυτής της διεπιφάνειας αντιστοιχεί σε ένα ημικύκλιο στο διάγραμμα Nyquist ή σε δύο ημικύκλια διατεταγμένα σε διάφορες μορφές (σχήμα 2.3.2.1).

Η αναπαράσταση αυτών των διαδικασιών μπορεί να αντιστοιχεί σε μια παράλληλη (RC) ή (RL) σύνδεση, η οποία εξαρτάται από τη σχέση ανάμεσα στις διάφορες παραμέτρους που εμπλέκονται στους υπολογισμούς.



Σχήμα 2.3.2.1: Μερικές πιθανές αποκρίσεις της διεπιφάνειας επιστρώματος/ηλεκτρολύτη, σύμφωνα με τον Armstrong και Edmondson [45].

Σύμφωνα με τον Mcdonald [46], η συνεισφορά των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε αυτή την διεπιφάνεια είναι αμελητέα στην γενική σύνθετη αντίσταση για συχνότητες πάνω από 10^{-10} Hz, άρα και η απόκριση του συστήματος μετάλλου/επίστρωσης/ηλεκτρολύτη καθορίζεται μόνο από τις αντιδράσεις που συμβαίνουν στη διεπιφάνεια μετάλλου/επίστρωσης και από την ροή των ειδών μέσα στην στρώση. Βάσει των αποτελεσμάτων των Armstrong και Edmondson [45] είναι δυνατόν να εξαχθεί το συμπέρασμα συμπέρασμα ότι οι διαφορετικές διαδικασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε μια

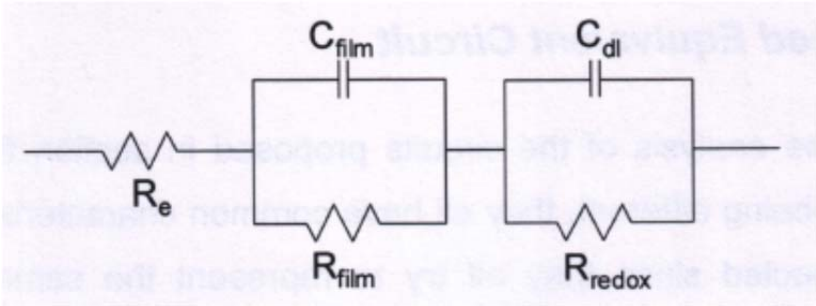
διεπιφάνεια οδηγούν σε διαφορετικές αποκρίσεις EIS που αντιστοιχούν σε αυτές τις συνεισφορές που δεν είναι αμελητέες.

2.4 Προτεινόμενα ισοδύναμα κυκλώματα

Από την ανάλυση των προτεινόμενων κυκλωμάτων σε προηγούμενη παράγραφο, συμπεραίνεται ότι, παρόλο που είναι διαφορετικά μεταξύ τους, όλα έχουν κοινά χαρακτηριστικά, το οποίο είναι αναμενόμενο διότι προσπαθούν να αναπαραστήσουν ένα φυσικό σύστημα. Παρόλα αυτά κανένα δεν μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωμένο και δεν περιέχει όλους τους απαραίτητους μηχανισμούς για να περιγράψει την συμπεριφορά του παθητικού στρώματος.

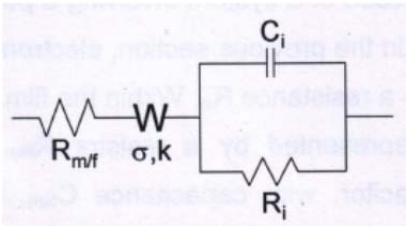
Στην μελέτη 'Mathematical Theory of the Faradaic Admittance' ο Grahame [47] όρισε δύο πιθανές μορφές για την μορφή του ρεύματος μέσω της διεπιφάνειας μετάλλου/ηλεκτρολύτη και αναφέρεται σε αυτές τις μορφές ως φαραντεϊκές ή μη-φαρανταϊκές διαδικασίες. Στην παραπάνω μελέτη, το ρεύμα προέρχεται από την ηλεκτροχημική αντίδραση που περιλαμβάνει τον σχηματισμό και την μεταφορά ιόντων, μέσω των οποίων γίνεται η μεταφορά των ηλεκτρονίων στο υπό μελέτη σύστημα.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, σε ένα σύστημα που περιέχει παθητική επίστρωση, σύμφωνα με τις προηγούμενες θεωρίες, τα ηλεκτρόνια πρώτα διέρχονται από την διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίων και σχετίζονται με την αντίσταση R_e. Μέσα στην επίστρωση, τα ηλεκτρόνια διέρχονται είτε μέσω ηλεκτρονικής μεταφοράς και αναπαριστώνται από την αντίσταση R_{film}, ή φορτίζοντας και αποφορτίζοντας έναν πυκνωτή με χωρητικότητα C_{film}, που αντιστοιχεί στην κοινή συνεισφορά της γεωμετρικής χωρητικότητας και της χωρητικότητας που σχετίζεται με το μήκος του φορτισμένου στρώματος (αν και το τελευταίο μπορεί να είναι αμελητέο). Στην διεπιφάνεια στρώσης/ηλεκτρολύτη τα ηλεκτρόνια διέρχονται με χωρητικό (capacitive) τρόπο μέσω του διπλού στρώματος το οποίο αναπαρίσταται από έναν πυκνωτή C_{dl} ή μέσω μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, περιέχοντας στοιχεία από το διάλυμα που αντιστοιχούν σε μια αντίδραση μεταφοράς φορτίου R_{redox}. Άρα ένα κύκλωμα όπως αυτό του σχήματος 2.4.1 μπορεί γενικά να αναπαραστήσει τις διαδρομές των ηλεκτρονίων μέσω της στρώσης αν και κανονικά η αντίσταση R_e είναι αμελητέα.



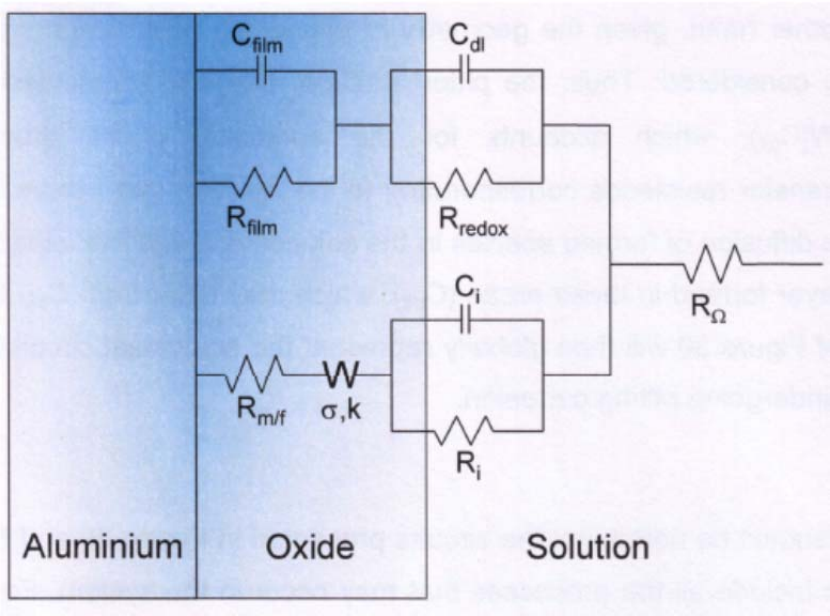
Σχήμα 2.4.1: Μέρος ισοδύναμου κυκλώματος, που αναπαριστά την διαδρομή των ηλεκτρονίων μέσω της παθητικής στρώσης [18].

Παράλληλα είναι πιθανό, μια μεταφορά φορτίου να εμφανιστεί στην διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίων, που αντιστοιχεί στην οξείδωση του αργιλίου, η οποία καταλήγει στην δημιουργία επίστρωσης. Η προαναφερθείσα αντίσταση R_c αναφέρεται ως $R_{m/f}$ και σχετίζεται με αυτή την αντίδραση. Μόλις εφαρμόζεται η στρώση στην διεπιφάνεια μετάλλου/στρώσης τα κατιόντα ρέουν μέσω του παθητικού στρώματος και σχετίζονται με την σύνθετη αντίσταση διάχυσης όπως περιγράφεται σε προηγούμενη εξίσωση. Πρέπει να σημειωθεί ότι μελετάμε την ροή των ιόντων αντί των οπών αν και οι δύο έννοιες είναι ισοδύναμες, για παράδειγμα η κίνηση των κατιόντων προς την διεπιφάνεια στρώσης/ηλεκτρολύτη είναι ισοδύναμη με την ροή των οπών των κατιόντων προς την αντίθετη κατεύθυνση. Μόλις τα φορτισμένα είδη φτάσουν στην διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη πρέπει να συμπεριφέρονται σύμφωνα με την θεωρία των Armstrong και Edmondson [45] και έτσι συνδέονται με ένα RC ή RL παράλληλο κύκλωμα, όπως προαναφέρθηκε. Άρα μια φαρανταϊκή συνιστώσα μπορεί να αναπαρασταθεί με ένα κύκλωμα όπως αυτό του σχήματος 2.4.2.



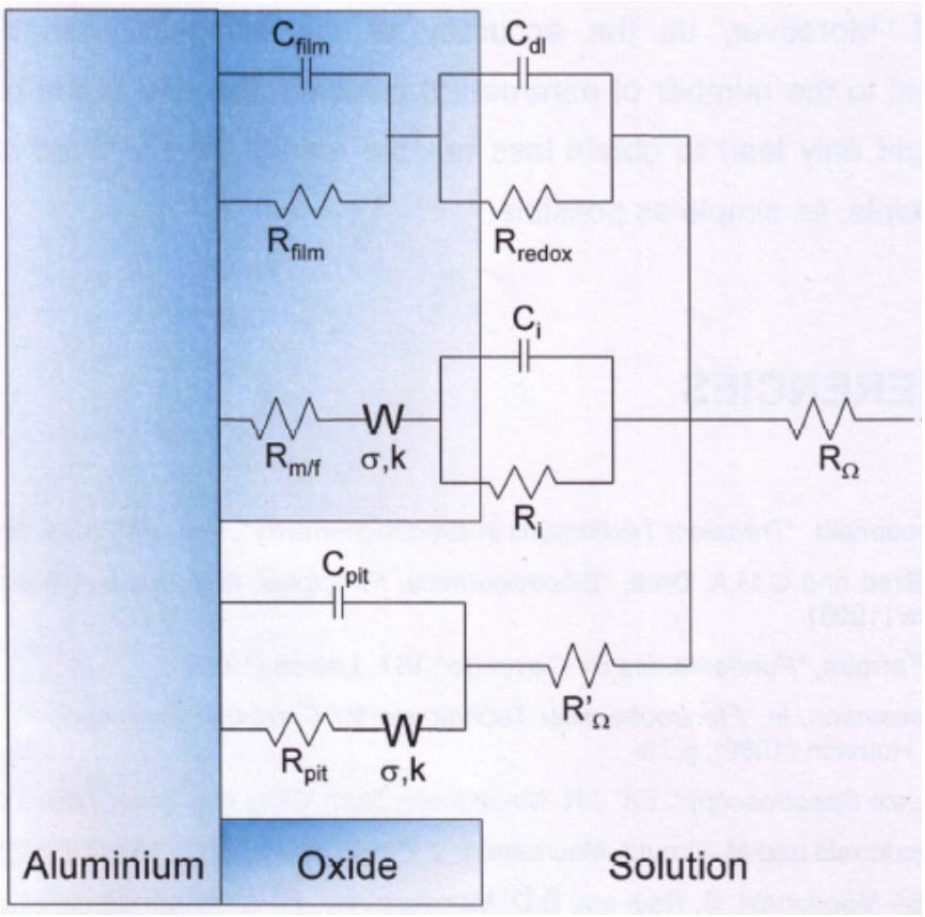
Σχήμα 2.4.2: Μέρος ισοδύναμου κυκλώματος, που αναπαριστά την φαραντεϊκή διαδικασία στο σύστημα μετάλλου/στρώσης/ηλεκτρολύτη [18].

Συνδυάζοντας τους δύο τύπους διαδικασιών προκύπτει ένα ισοδύναμο κύκλωμα για το σύστημα μέταλλο/στρώση/ηλεκτρολύτη όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4.3, όπου συμπεριλαμβάνεται μια επιπλέον αντίσταση που σχετίζεται με την ωμική πτώση (ohmic drop) (οι αντιστάσεις των ηλεκτροδίων και των καλωδίων θεωρούνται αμελητέες). Όταν έχουμε φαινόμενα εντοπισμένης διάβρωσης ή αλλιώς διάβρωσης με βελονισμούς (pitting corrosion), μπορεί να θεωρηθεί ότι το μέταλλο, στην περιοχή όπου βρίσκεται η ατέλεια, είναι άμεσα εκτεθειμένο στον ηλεκτρολύτη, χωρίς επιφανειακή στρώση. Η σύνθετη αντίσταση που σχετίζεται με την διαδικασία της εντοπισμένης διάβρωσης πρέπει να εμφανίζεται εν παραλλήλω με την παθητική περιοχή.



Σχήμα 2.4.3: Ολοκληρωμένο ισοδύναμο κύκλωμα για το σύστημα μέταλλο/επίστρωση/ηλεκτρολύτη [18].

Από την άλλη μεριά, με δεδομένη την γεωμετρία της κοιλότητας που σχηματίζεται από την εντοπισμένη διάβρωση απαιτείται η προσθήκη μιας επιπλέον ωμικής αντίστασης. Άρα η φραγή λόγω της εντοπισμένης διάβρωσης μπορεί να αναπαρασταθεί από ένα κύκλωμα το οποίο να μετρά την επιπλέον ωμική πτώση (R′Ω), την αντίσταση μεταφοράς φορτίου που αντιστοιχεί στην αντίδραση που γίνεται μέσα στην κοιλότητα (R_{pitt}), την διάχυση από τα παραγόμενα είδη μέσα στο διάλυμα (W) και την χωρητικότητα του διπλού στρώματος που σχηματίζεται μέσα σε αυτές τις περιοχές (C_{pitt}), η οποία μπορεί να διαφέρει από την C_{dl}. Ένα κύκλωμα όπως αυτό του σχήματος 2.4.4 περιγράφει πλήρως μια παθητική περιοχή στην οποία συμβαίνει εντοπισμένη διάβρωση.



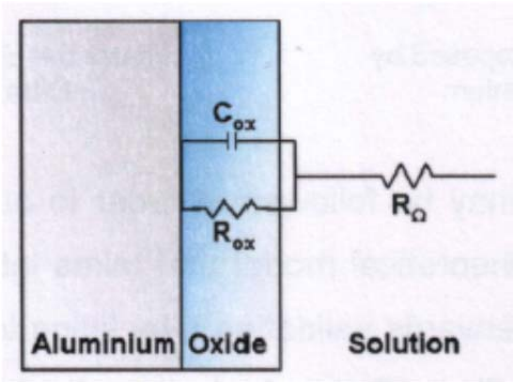
Σχήμα 2.4.4: Ισοδύναμο κύκλωμα για ένα παθητικό σύστημα που βρίσκεται σε διαδικασία εντοπισμένης διάβρωσης [18].

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα κυκλώματα τα οποία παρουσιάζονται στα σχήματα 2.4.3 και 2.4.4 αποσκοπούν στο να συμπεριλάβουν όλες τις διαδικασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια. Για ορισμένα συστήματα μερικές από αυτές τις διαδικασίες μπορεί να μην χρειάζονται. Άρα, εάν η ηλεκτρική αντίσταση του στρώματος των οξειδίων είναι πολύ μεγάλη, μπορεί να απαλειφθεί από το κύκλωμα, και φαίνεται μόνο η χωρητικότητα C_f. Παρομοίως και στην περίπτωση που η σύνθετη αντίσταση της εντοπισμένης διάβρωσης είναι πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτή της παθητικής περιοχής και παρατηρείται δύσκολα. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούνται πιο απλά μοντέλα. Επιπλέον, η ακρίβεια της διαδικασίας της θεωρητικής προσομοίωσης είναι αντιστρόφως ανάλογη με τον αριθμό των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται, η χρήση των πιο ολοκληρωμένων κυκλωμάτων μπορεί να οδηγήσει σε μη αξιόπιστα αποτελέσματα, άρα τα κυκλώματα προσομοίωσης πρέπει να είναι όσο πιο απλά γίνεται.

2.5 Εφαρμογή της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης στο αργίλιο και στα κράματα του

Εξαιτίας της διαδεδομένης εφαρμογής του αργιλίου και των κραμάτων του τα τελευταία σαράντα χρόνια έχουν γίνει μελέτες για την αντίσταση τους ως προς την διάβρωση και την προστασία τους. Η ηλεκτροχημική σύνθετη αντίσταση είναι ένα πολύ δυνατό εργαλείο για αυτές τις μελέτες παρέχοντας πληροφορίες για τον μηχανισμό, την παθητικοποίηση και την εντοπισμένη διάβρωση τους. Η πιο σύγχρονη προσέγγιση για τα πειραματικά αποτελέσματα της EIS είναι η αντιμετώπιση ενός φάσματος με την επιλογή ενός ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος που να προσομοιώνει τα αποτελέσματα.

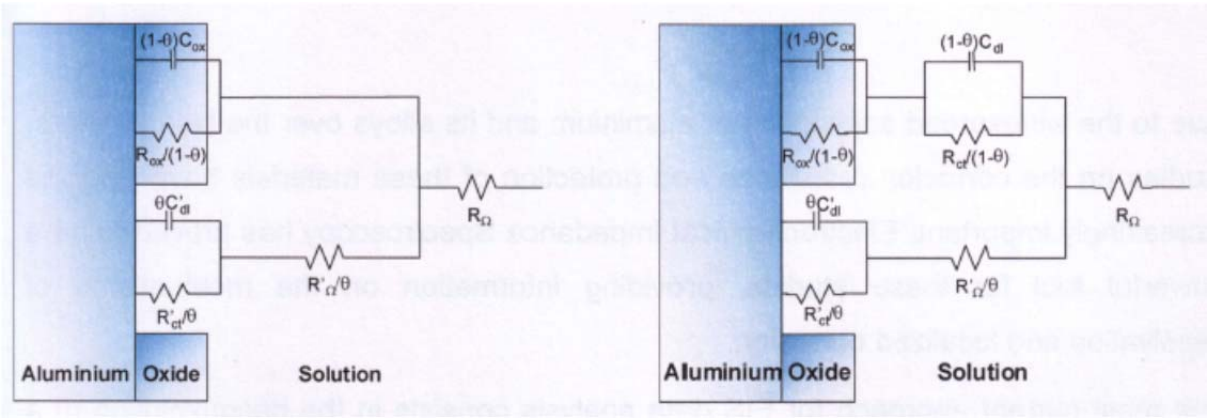
Στην περίπτωση του αργιλίου, στο πιο απλό μοντέλο (σχήμα 2.5.1), γίνεται η υπόθεση ότι η επιφάνεια καλύπτεται από ένα ομοιογενές και χωρίς πορώδες παθητικό στρώμα, το οποίο μπλοκάρει τις επιφανειακές αντιδράσεις [48], που δείχνει μια αντίσταση στον ηλεκτρολύτη (R_Ω) σε σειρά με έναν παράλληλο συνδυασμό μιας ωμικής αντίστασης του παθητικού στρώματος (R_{ox}) και της χωρητικότητας των οξειδίων (C_{ox}). Οι πραγματικές επιφάνειες των καθαρών ηλεκτροδίων είναι πάντα ανομοιογενείς και για αυτόν τον λόγο ένας μεγάλος αριθμός ισοδύναμων κυκλωμάτων έχει προταθεί [39,48], που συνήθως περιλαμβάνει παράλληλους συνδυασμούς των διαδικασιών που συμβαίνουν στις διάφορες περιοχές της επιφάνειας.



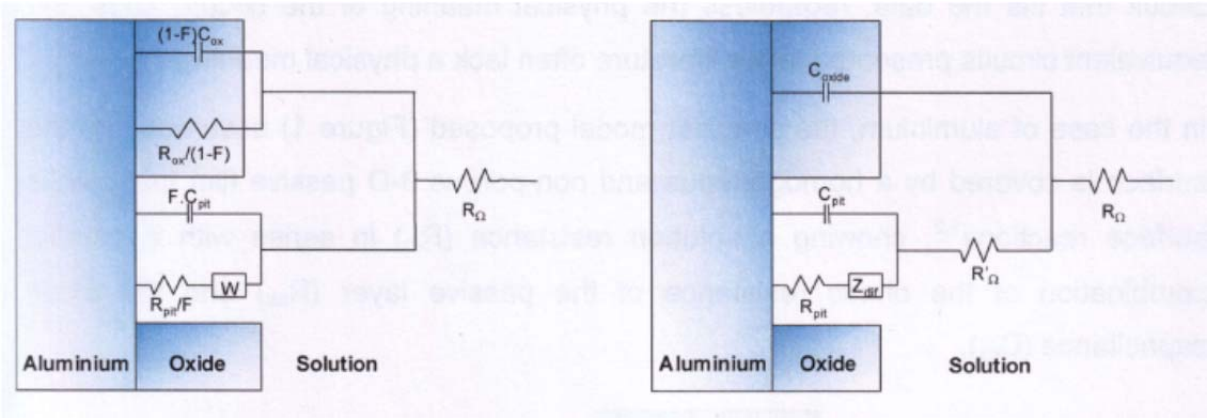
Σχήμα 2.5.1: Το πιο απλό ισοδύναμο κύκλωμα για το αργίλιο [18].

Στην επιφάνεια του αργιλίου μπορούμε να συναντήσουμε δύο τύπου ανομοιογένειες: αυτές που σχετίζονται με την διαδικασία της διάβρωσης, δηλαδή στην εντοπισμένη

διάβρωση, και αυτές που σχετίζονται με την δημιουργία δεύτερης φάσης ιζημάτων (second phase precipitates). Στην περίπτωση της εντοπισμένης διάβρωσης στην επιφάνεια του αργιλίου έχουν προταθεί διάφορα ισοδύναμα κυκλώματα, κάποια από τα οποία είναι παρόμοια (σχήμα 2.5.1-2.5.2). Μια εντελώς διαφορετική προσέγγιση μπορεί να ακολουθηθεί για την εύρεση ενός ισοδύναμου κυκλώματος, η οποία αποτελείται από την ανάπτυξη ενός θεωρητικού μοντέλου, το οποίο λαμβάνει υπόψη του όλες τις φυσικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα, και εκ των υστέρων το αξιολογεί με την προσομοίωσή του στα πειραματικά δεδομένα (σχήμα 2.5.3).

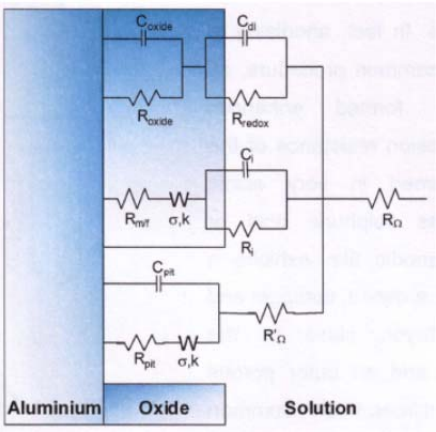


Σχήμα 2.5.1: (i) Ισοδύναμο κύκλωμα που έχει προταθεί από τον Schueller [39] και (ii) τον Juttner [48] για την εντοπισμένη διάβρωση στο αργίλιο.



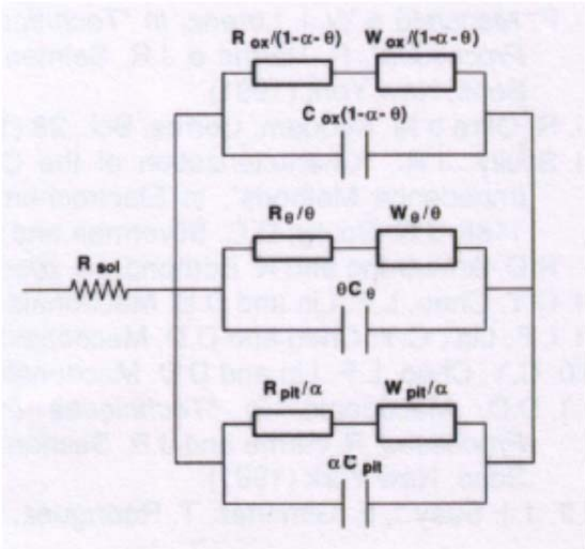
Σχήμα 2.5.2: (i) Ισοδύναμο κύκλωμα που έχει προταθεί από τον Mansfeld και (ii) τον Oltra για την εντοπισμένη διάβρωση στο αργίλιο [40].

Εφόσον το παραπάνω μοντέλο προέκυψε λαμβάνοντας υπόψη τις διάφορες διαδικασίες που μπορεί να συμβαίνουν στο σύστημα αργιλίου/οξειδίων/ηλεκτρολύτη, θα πρέπει να έχει γενική ισχύ για παρόμοια συστήματα. Όμως ο μεγάλος αριθμός των στοιχείων και των παραμέτρων της προσομοίωσης κάνει το κύκλωμα ακατάλληλο για πρακτική εφαρμογή. Παρόλα αυτά το μοντέλο μπορεί να γίνει απλούστερο για συγκεκριμένα συστήματα. Το μοντέλο αυτό δοκιμάστηκε για καθαρό αργίλιο σε διάλυμα 3.5 % (w/w) χλωριούχου νατρίου σε διαφορετικά pH. Τα αποτελέσματα της χρήσης του κυκλώματος αποδείχθηκαν χρήσιμα στην περιγραφή της συμπεριφοράς του συστήματος επιτρέποντας την ποσοτικοποίηση των παραμέτρων.



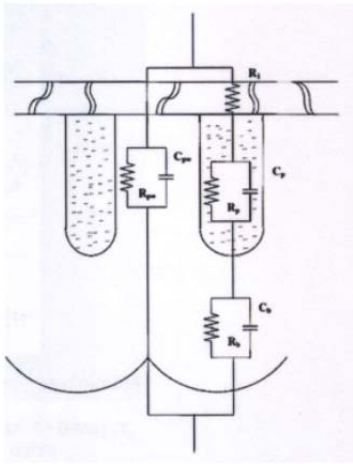
Σχήμα 2.5.3: Τελικό ισοδύναμο κύκλωμα για το σύστημα μέταλλο/στρώση/ηλεκτρολύτη [18].

Τα ισοδύναμα κυκλώματα τα οποία λαμβάνουν υπόψη την παρουσία ιζημάτων δεύτερης φάσης στην επιφάνεια των κραμάτων αργιλίου, είναι παρόμοια με αυτά που προτάθηκαν για τις επιφάνειες που βρίσκονται υπό εντοπισμένη διάβρωση, αν και η έννοια των κυκλωμάτων είναι διαφορετική. Και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει μια παθητική περιοχή (passive area) και μια ενεργός περιοχή (pit or precipitate). Στην πιο πολύπλοκη υπόθεση τα κράματα αργιλίου πλήττονται από εντοπισμένη διάβρωση για την οποία χρειάζονται ισοδύναμα κυκλώματα, όπως αυτό που προτάθηκε από τον Scully (σχήμα 2.5.4).



Σχήμα 2.5.4: Ισοδύναμο κύκλωμα που έχει προταθεί από τον Scully για το αργίλιο σε εντοπισμένη διάβρωση [49].

Τα πειράματα της ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης εφαρμόζονται και στο ανοδιωμένο αργίλιο και στα κράματά του (anodized Al and Alloys) καθώς είναι μια τεχνική που ενισχύει το στρώμα οξειδίων και άρα αυξάνει δραματικά την αντίσταση του στην διάβρωση. Όταν τα οξείδια σχηματίζονται σε όξινους ηλεκτρολύτες, όπως θειϊκό οξύ ή χρωμικό οξύ, η ανοδιωμένη επίστρωση έχει διπλή δομή, ένα πυκνό, συμπαγές και πολύ λεπτό στρώμα πολύ κοντά στην διεπιφάνεια του αργιλίου και μία εξωτερική πορώδη στρώση από οξείδια με πάχος αρκετά μικρά. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα ισοδύναμα κυκλώματα είναι σαν αυτό του σχήματος 2.5.5, το οποίο έχει την δομή του διπλού στρώματος οξειδίων.



Σχήμα 2.5.5: Ισοδύναμο κύκλωμα που έχει προταθεί από τον Suay για το αργίλιο σε εντοπισμένη διάβρωση [50].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

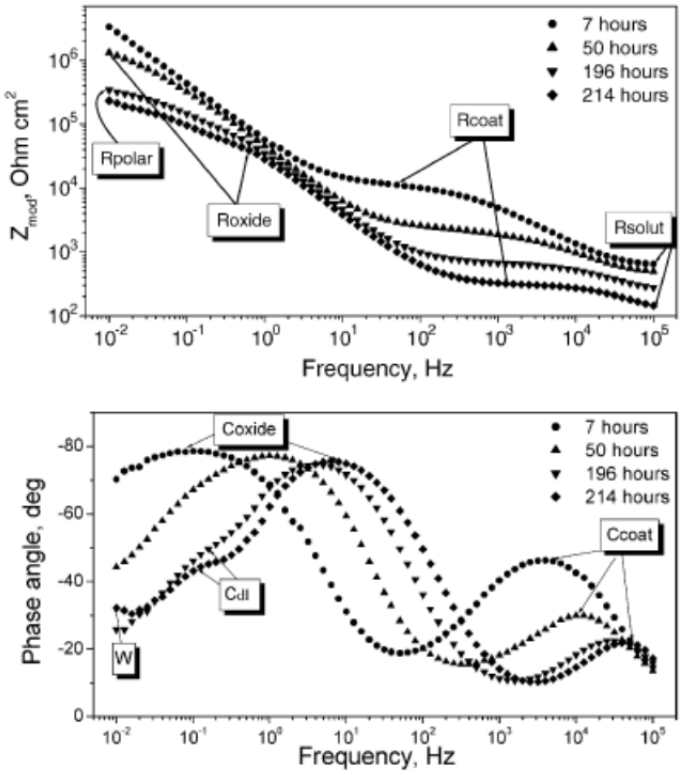
Ηλεκτροχημική σύνθετη αντίσταση σε υβριδικές επιστρώσεις

3.1 Υβριδικές επιστρώσεις με αναστολείς διάβρωσης

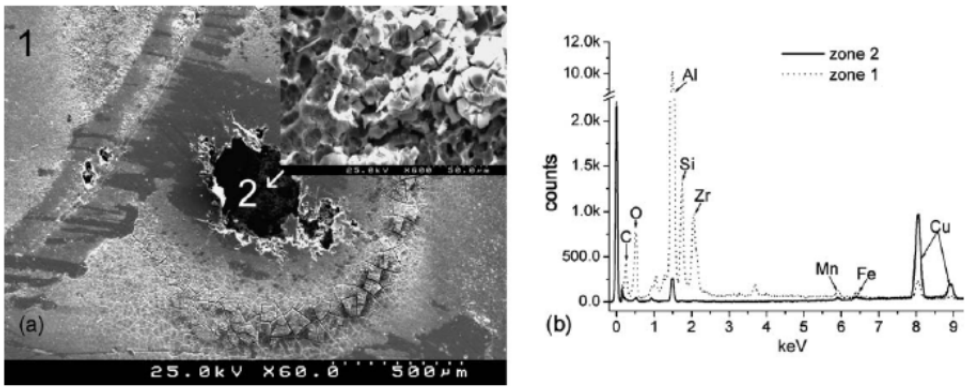
Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί και για επιστρώσεις sol-gel εμπλουτισμένες με αναστολείς διάβρωσης [51]. Στο σχήμα 3.1.1 φαίνονται τα φάσματα EIS από την επίστρωση sol-gel έπειτα από διαφορετικούς χρόνους έκθεσης σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Παρατηρείται ότι έπειτα από 7 ώρες έκθεσης στο φάσμα EIS φαίνονται δύο χρονικές σταθερές στις συχνότητες 4.10^3 και 0.1 Hz, οι οποίες αποδίδονται στην χωρητικότητα της sol-gel επίστρωση, C_{coat}, και του ενδιάμεσου στρώματος οξειδίων του αργιλίου, C_{oxide}, αντίστοιχα. Έπειτα από 7 ώρες έκθεσης, το στρώμα οξειδίων του αργιλίου είναι άθικτο καθώς δεν παρουσιάζει απόκριση αντίστασης στις χαμηλές συχνότητες. Σε αυτό το στάδιο μόνο δύο αποκρίσεις αντιστάσεων φαίνονται στο φάσμα EIS. Αυτές φαίνονται στις συχνότητες 10^5 και 50 Hz και αποδίδονται στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη (R_{sol}) και στην αντίσταση των πόρων της επίστρωσης sol-gel (R_{coat}), αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι με αύξηση του χρόνου παραμονής στο διαβρωτικό περιβάλλον μειώνεται η αντίσταση των πόρων της επίστρωσης [51].

Τα πρώτα σημάδια διάβρωσης είχαν εντοπιστεί λόγω της ύπαρξης μιας επιπλέον χρονικής σταθεράς στα 0.1 Hz μετά από 60 ώρες εμβάπτισης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Αυτή η χρονική σταθερά φαίνεται καθαρά στο σχήμα 3.1.1 μετά από 196 ώρες εμβάπτισης. Έτσι, δύο επιπλέον στοιχεία έχουν προστεθεί στο ισοδύναμο κύκλωμα, προκειμένου να μετρηθεί η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας (C_{dl}) και η αντίσταση πόλωσης (Rpolar) των διαβρωμένων περιοχών. Η κύρια διαδικασία διάβρωσης του κράματος αργιλίου AA2024-T3 σε διαλύματα που περιέχουν ιόντα χλωρίου είναι ο σχηματισμός και ανάπτυξη των κοιλοτήτων (pits) έπειτα από την διαδικασία της εντοπισμένης διάβρωσης, όπως εκτίθενται στο σχήμα 3.1.2. Οι κοιλότητες συνήθως ξεκινούν στις ζώνες γύρω από τα διαμεταλλικά σωματίδια (intermetallics) που έχουν ευγενέστερο δυναμικό από το δυναμικό της μήτρας του κράματος που είναι το αργίλιο [51]. Η αποκραματοποίηση (dealloying) αυτών των διαμεταλλικών σωματιδίων λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων της διάβρωσης, λόγω οξείδωσης του μαγνησίου (Mg) και του αργιλίου (Al). Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός μεταλλικών συσσωματωμάτων με μορφολογία που μοιάζει με κερήθρα

μέσα στις κοιλότητες που έχουν δημιουργηθεί από την εντοπισμένη διάβρωση. Οι μετρήσεις EDX που παρουσιάζονται στο σχήμα 3.1.2 καταδεικνύουν σαφώς ότι τα εν λόγω μεταλλικά συσσωματώματα είναι πολύ πλούσια σε χαλκό. Τα συσσωματώματα του χαλκού μέσα στις \ κοιλότητες έχουν επαρκώς ευγενέστερο δυναμικό και μπορούν να λειτουργήσουν ως αποτελεσματικές κάθοδοι προωθώντας την αύξηση της εντοπισμένης διάβρωσης. Ο σχηματισμός των εν λόγω συσσωματωμάτων χαλκού μπορεί να επιτευχθεί μόνο λόγω της διαδικασίας επαναπόθεσης (redeposition) χαλκού. Η κυψελωτή δομή των συσσωματωμάτων χαλκού (σχήμα 3.1.2α, ένθετο) παρέχει διαδρομές διάχυσης (diffusion) για διαβρωτικούς παράγοντες και τα προϊόντα διάβρωσης. Για αυτό τον λόγο μια πρόσθετη χρονική σταθερά σε χαμηλές συχνότητες είναι ορατή (σχήμα 3.1.1, 214 ώρες). Η προσθήκη ενός στοιχείου Warburg στο ισοδύναμο κύκλωμα (σχήμα. 3.1.3D) μπορεί να παρέχει ένα επαρκές μοντέλο για το φάσμα σε αυτό το στάδιο. Οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας κατά τη διάρκεια ανάπτυξης των κοιλοτήτων (pit growth) στην περίπτωση των κραμάτων αργιλίου περιγράφονται αλλού [52].



Σχήμα 3.1.1: Γραφικές παραστάσεις Bode για επιστρώσεις sol-gel πάνω σε κράμα αργιλίου 2024-T3 [51].



Σχήμα 3.1.2: Μικρογραφία της κοιλότητας (pit) (α) και EDX σε δύο διαφορετικές περιοχές (b) [51].

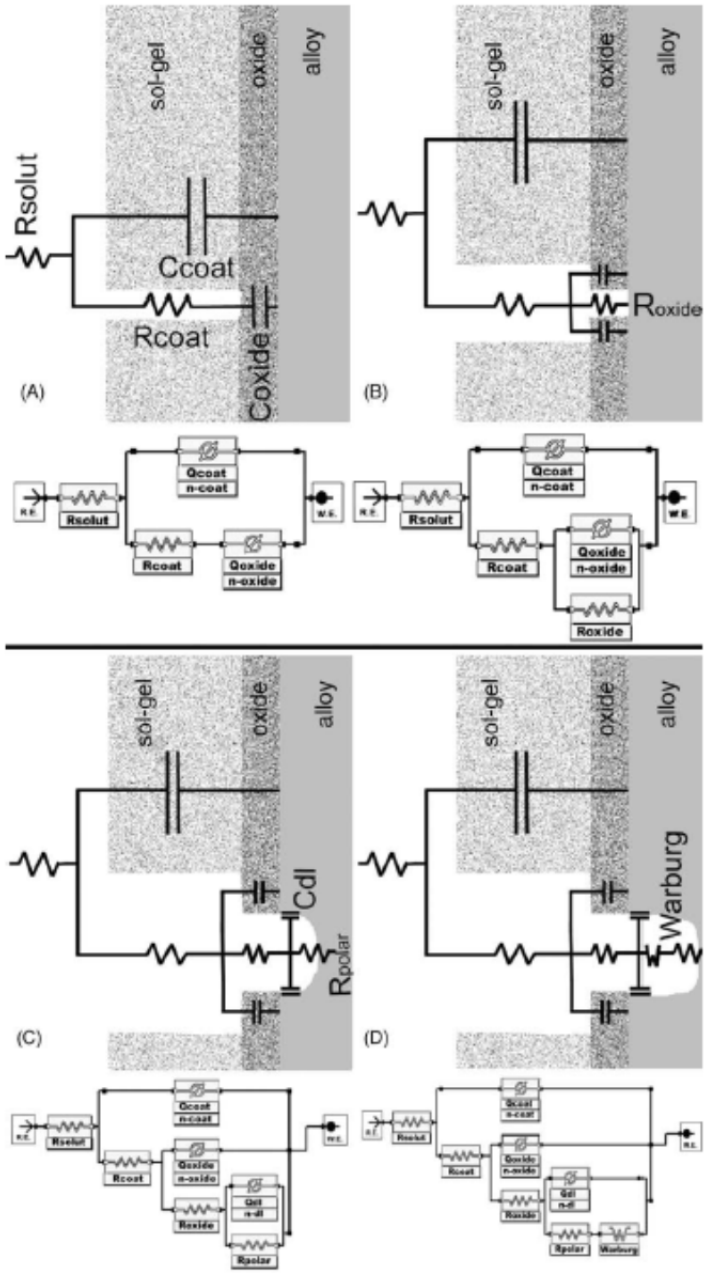
Το στοιχείο σταθερής φάσης (Constant Phase Element, CPE), αντί του πυκνωτή χρησιμοποιείται σε όλες τις θεωρητικές προσομοιώσεις που παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία. Αυτή η αντικατάσταση είναι υποχρεωτική όταν η γωνία φάσης του πυκνωτή είναι διαφορετική από -90°. Η σύνθετη αντίσταση του CPE εξαρτάται από τη συχνότητα σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{1}{Z} = Q(j\omega)^n \quad (3.1.1)$$

Όπου Z είναι η σύνθετη αντίσταση, Q είναι μια παράμετρος αριθμητικά ίση με την αγωγιμότητα (admittance) (1/Z) σε συχνότητα ω = 1 rad/sec, n ένας συντελεστής ισχύος που υπολογίζεται ως ο λόγος της γωνίας φάσης στο μέγιστο της κάθε χρονικής σταθεράς που προσεγγίζει την τιμή -90°. Οι χωρητικότητες των κάθε στοιχείων του ισοδύναμου κυκλώματος υπολογίζονται από τις εξισώσεις:

$$C = Q(\omega_{max})^{n-1} \quad (3.1.2)$$

Όπου ω_{max} είναι η συχνότητα στην οποία το φανταστικό μέρος της σύνθετης αντίστασης είναι στο μέγιστο της αντίστοιχης χρονικής σταθεράς [53].



Σχήμα 3.1.3: Σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων σταδίων ανάπτυξης της κοιλότητας και τα αντίστοιχα ισοδύναμα κυκλώματα [51].

Τα παρακάτω ισοδύναμα κυκλώματα επιλέχθηκαν για θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων βάσει του αριθμού των χρονικών σταθερών και αναλύοντας τον βαθμό που ταιριάζει η κάθε προσομοίωση σε κάθε περίπτωση. Ο πίνακας 3.1.1 παρουσιάζει τις παραμέτρους των προσομοιώσεων. Το χρησιμοποιούμενο ισοδύναμο κύκλωμα παρέχει την κατάλληλη προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων για την καλή εκτίμηση των παραμέτρων. Κάνοντας προσομοίωση με λάθος ισοδύναμο κύκλωμα υπάρχει μεγάλη απόκλιση στις πειραματικές τιμές των παραμέτρων από τις θεωρητικές.

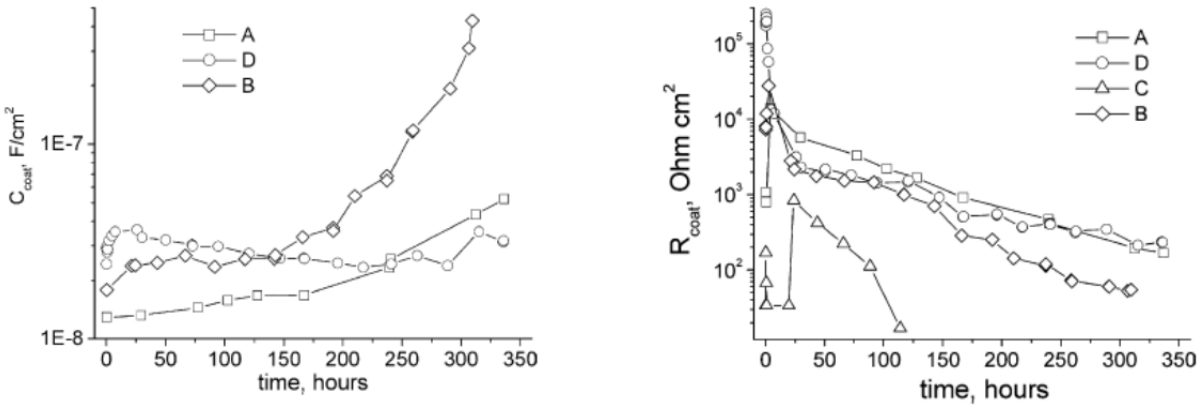
Πίνακας 3.1.1: παράμετροι του συστήματος sol gel/υποστρώματος έπειτα από θεωρητική προσομοίωση με διαφορετικά ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα [51].

	Coating A		Coating D		
Immersion time (h)	5	250	5	250	250
Equivalent circuit	5B	5B	5B	5D	5C
R_{solut} ($\Omega\,cm^2$)	1135 ± 17	227 ± 12	307 ± 8	231 ± 16	256 ± 9
$R_{coat.}$ ($\Omega\,cm^2$)	1424 ± 256	421 ± 20	14230 ± 172	375 ± 25	293 ± 14
Q_{coat} ($nS\,cm^{-2}$)	371 ± 30	475 ± 180	253 ± 13	487 ± 266	81 ± 36
n_{coat}	0.755 ± 0.009	0.745 ± 0.036	0.743 ± 0.005	0.744 ± 0.052	0.903 ± 0.042
R_{oxide} ($k\Omega\,cm^2$)	2392 ± 66	1170 ± 80	28790 ± 4800	128 ± 10	258 ± 4
Q_{oxide} ($\mu S\,cm^{-2}$)	3.95 ± 0.05	4.30 ± 0.15	4.30 ± 0.15	5.01 ± 0.24	7.76 ± 0.09
n_{oxide}	0.938 ± 0.005	0.958 ± 0.006	0.913 ± 0.036	0.913 ± 0.008	0.829 ± 0.003
R_{polar} ($k\Omega\,cm^2$)	–	–	–	95 ± 32	–
Q_{dl} ($\mu S\,cm^{-2}$)	–	–	–	18.62 ± 2.88	–
n_{dl}	–	–	–	1.001 ± 0.150	–
W ($\mu S\,cm^{-2}$)	–	–	–	36 ± 6	–
Goodness	1.896e−3	949.2e−6	2.402e−3	327.4e−6	12.46e−3

Η αλλαγή στην χωρητικότητα της sol-gel επίστρωσης κατά την εμβάπτισή της σε διάλυμα με ιόντα χλωρίου παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1. Γενικά, η χωρητικότητα της διηλεκτρικής επίστρωσης εξαρτάται από την ποσότητα του απορροφηθέντος νερού. Η επίστρωση D ετοιμάστηκε χωρίς την προσθήκη δημητρίου και δείχνει πολύ σταθερή χωρητικότητα επί 350 ώρες. Η sol-gel επίστρωση A ενισχυμένη με νανοσωματίδια Ce είναι επίσης σχετικά σταθερή, ωστόσο, η χωρητικότητα αυξάνει μετά από περίπου 200 ώρες και πιθανόν να οφείλεται σε απορρόφηση νερού. Η χωρητικότητα της επίστρωσης B (εμπλουτισμένη με ιόντα δημητρίου) παρουσιάζει σημαντικά ταχύτερη ανάπτυξη. Η αύξηση της πρόσληψης νερού από την επίστρωση sol-gel μπορεί να οφείλεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση του δημητρίου, διότι το νιτρικό δημήτριο εισήχθη άμεσα στην οργανομεταλλική ένωση σε αντίθεση με την επίστρωση A, όπου ο αναστολέας προστέθηκε με τα νανοσωματίδια ζιρκονίας. Πιθανώς τα ιόντα δημητρίου έχουν μειώσει τη σταθερότητα της υβριδικής επίστρωσης, με αποτέλεσμα την ταχύτερη υδρολυτική αποδόμησή της στα υδατικά διαλύματα [51].

Μια άλλη σημαντική παράμετρος είναι η αντίσταση πόρων (Rcoat) της sol-gel επίστρωσης που χαρακτηρίζει την ικανότητα δημιουργίας ρωγμών και το πορώδες της υβριδικής επίστρωσης. Η αντίσταση των πόρων αποτελείται από την αντίσταση του ηλεκτρολύτη στις ρωγμές και τους πόρους. Το σχήμα 3.1.4 παρουσιάζει την εξέλιξη της αντίστασης των πόρων της sol-gel επίστρωσης. Η μη ενισχυμένη επίστρωση D έχει την υψηλότερη αντίσταση πόρων από την έναρξη της βύθισης. Ωστόσο, η αντίσταση μειώνεται από τις πρώτες 25 ώρες κατά δύο τάξεις μεγέθους και δείχνει τον σχηματισμό ρωγμών στην

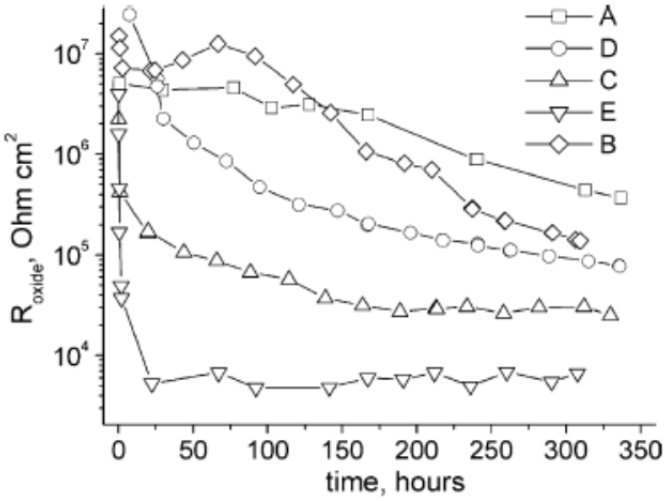
sol-gel επίστρωση. Η αρχική αντίσταση πόρων των επιστρώσεων των ενισχυμένων με ιόντα δημητρίου A, B και C είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με την επίστρωση D, και ειδικότερα στην περίπτωση της επίστρωσης C, όπου η συγκέντρωση ιόντων αναστολέα είναι υψηλή. Ωστόσο, λίγο μετά την εμβάπτιση, η αντίσταση του πορώδους παρουσιάζει γρήγορη αύξηση κατά μία τάξη μεγέθους και πιθανόν να οφείλεται στην φραγή των πόρων, όπως περιγράφεται στην προηγούμενη εργασία [54]. Οι επιστρώσεις A και B, μετά την αρχική αύξηση στις τιμές των αντιστάσεων που πλησιάζουν τις αντίστοιχες για τις μη ενισχυμένες επικαλύψεις, διατηρούν τις ίδιες τιμές αντίστασης κατά τη διάρκεια της περαιτέρω βύθισης. Συμπεραίνεται ότι η απευθείας προσθήκη νιτρικών ιόντων στην επίστρωση επηρεάζει αρνητικά την προστασία φράγματος της επίστρωσης. Σε αντίθεση με την προσθήκη των νιτρικών ιόντων σε νανοσωματίδια ζιρκονίας όπου δεν παρατηρήθηκαν τέτοια φαινόμενα.



Σχήμα 3.1.4: α) εξέλιξη της χωρητικότητας των sol-gel επιστρώσεων για διαφορετικούς χρόνους βύθισης, β) εξέλιξη της αντίστασης των πόρων των sol-gel επιστρώσεων για διαφορετικούς χρόνους βύθισης [51].

Η πυκνότητα του ενδιάμεσου στρώματος οξειδίων που σχηματίζεται μεταξύ της sol-gel επίστρωσης και του μεταλλικού υποστρώματος είναι επίσης πολύ σημαντική από την άποψη της αντιδιαβρωτικής προστασίας, δεδομένου ότι η κατάρρευση της επίστρωσης παρέχει άμεση διείσδυση των διαβρωτικών παραγόντων στη μεταλλική επιφάνεια. Στο σχήμα 3.1.5 παρουσιάζεται η εξέλιξη με το χρόνο της αντίστασης του ενδιάμεσου μικτού στρώματος οξειδίου (R_{oxide}). Η επίστρωση E που χρησιμοποιείται ως επίστρωση αναφοράς παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας μόνο το υβριδικό οργανομεταλλικό sol χωρίς την προσθήκη νανοσωματιδίων ZrO_2 και την προσθήκη αναστολέα διάβρωσης και δείχνει πολύ

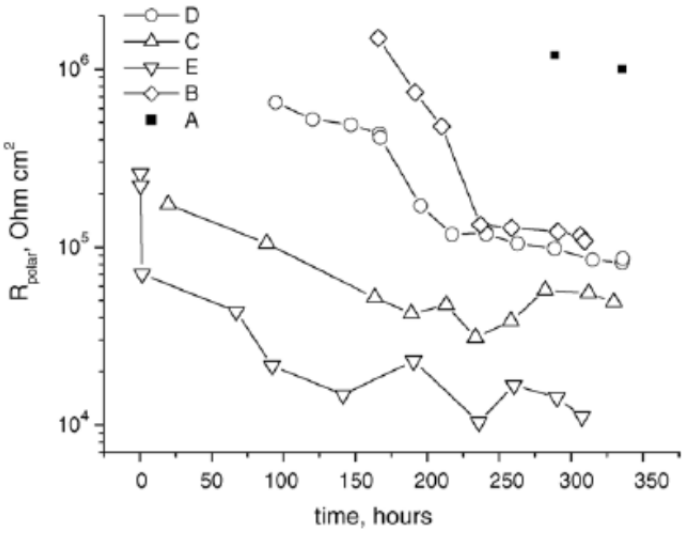
γρήγορη μείωση της αντίστασης του ενδιάμεσου στρώματος οξειδίου από 4 x 10^6 με 5 x 10^3 cm^2 [51].



Σχήμα 3.1.5: εξέλιξη της αντίστασης του ενδιάμεσου στρώματος οξειδίων του συστήματος sol-gel/υπόστρωμα για διαφορετικούς χρόνους εμβάπτισης [51].

Ο ρυθμός διάβρωσης μπορεί να εκτιμηθεί μετρώντας την αντίσταση πόλωσης (polarization resistance, R_p). Το σχήμα 3.1.6 δείχνει την εξέλιξη της αντίστασης πόλωσης κατά την διάρκεια της εμβάπτισης για διαφορετικές sol gel επιστρώσεις. Το φάσμα της σύνθετης αντίστασης για το κράμα 2024-T3 με την επίστρωση A δείχνει τα πρώτα σημάδια από την τρίτη χρονική σταθερά που αποδίδεται στη διαδικασία διάβρωσης μόνο κατά το τελικό στάδιο των δοκιμών εμβάπτισης. Έτσι, η αντίσταση πόλωσης στην περίπτωση αυτή μπορεί να μετρηθεί μόνο μετά από 275 ώρες εμβάπτισης. Η τιμή της αντίστασης πόλωσης είναι τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από ότι στην περίπτωση των άλλων επιστρώσεων. Το φάσμα της σύνθετης αντίστασης των επιστρώσεων B (περιέχει ιόντα δημήτριου στο πλέγμα) δείχνει μετρήσιμη απόκριση της αντίσταση πόλωσης μετά από 150 ώρες βύθισης, η οποία βρίσκεται σε καλή συμφωνία με την εξέλιξη της αντίστασης του ενδιάμεσου στρώματος της sol gel επίστρωσης. Η αντίσταση πόλωσης για το κράμα που είναι επικαλυμμένο με την επίστρωση B, είναι περίπου 10^6 cm^2 σε αυτό το στάδιο, και γρήγορα μειώνεται με τη βύθιση. Μείωση της αντίστασης πόλωσης μπορεί να ξεκινήσει όταν το μεγαλύτερο μέρος των ιόντων δημητρίου έχει ήδη απελευθερωθεί από την επικάλυψη και η αναστολή των διαδικασιών της διάβρωσης έχει διακοπεί. Στην περίπτωση της επίστρωσης D χωρίς ιόντα δημητρίου η διαδικασία της διάβρωσης εμφανίζεται δύο φορές πιο γρήγορα

μετά από 75 ώρες. Η επίστρωση C δείχνει τα πρώτα σημάδια της διάβρωσης μετά από μόλις 24 ώρες βύθισης. Η αντίσταση πόλωσης στην περίπτωση αυτή είναι αρκετά μειωμένη λόγω των κακών ιδιοτήτων φραγμού της επίστρωσης. Η Ε επίστρωση αναφοράς έχει υψηλότερη δραστηριότητα διάβρωσης και ως εκ τούτου χαμηλή αντίσταση πόλωσης αμέσως μετά την αρχική ώρα των δοκιμών βύθισης. Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν σημαντική βελτίωση της προστασίας από τη διάβρωση λόγω της ένταξης των ιόντων δημητρίου στα νανοσωματίδια ζιρκονίας [51].



Σχήμα 3.1.6: εξέλιξη της αντίστασης πόλωσης για διαφορετικά συστήματα sol-gel/υπόστρωμα για διαφορετικούς χρόνους εμβάπτισης [51].

3.2 Υβριδικές επιστρώσεις με νανοπεριέκτες

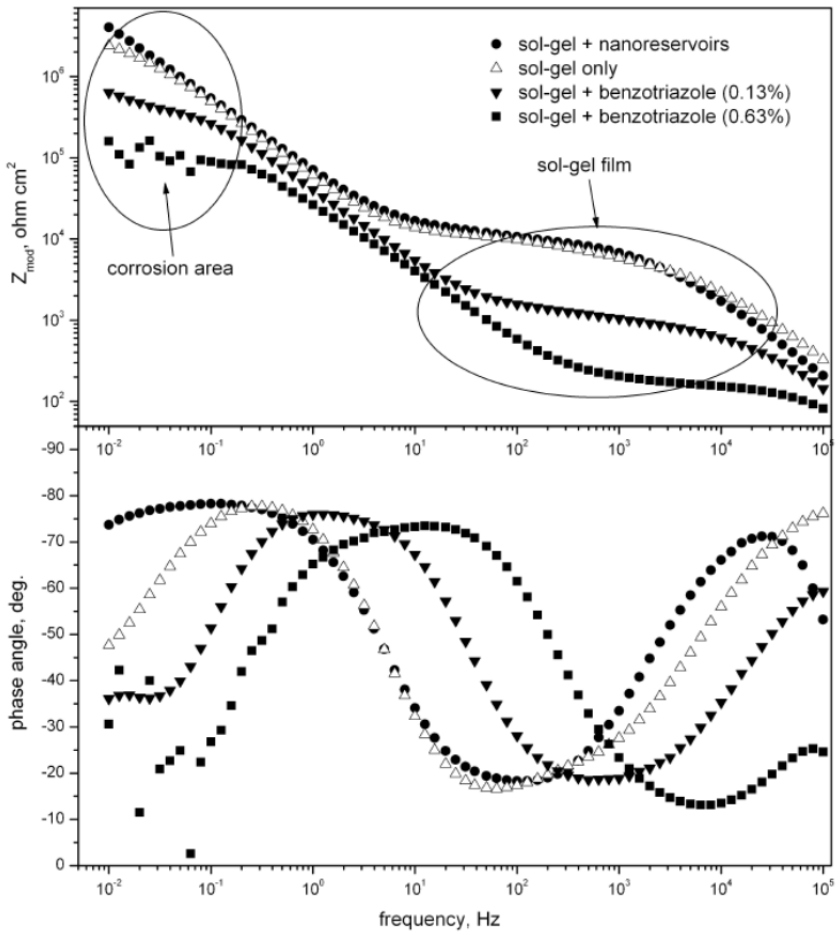
Σε άλλη εργασία [55], νανοπεριέκτες με αλλεπάλληλες επιστρώσεις πολυηλεκτρολυτών (LBL) εισήχθησαν σε sol-gel αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις. Οι νανοπεριέκτες πρέπει να πληρούν δύο σημαντικές προϋποθέσεις: πρέπει να είναι συμβατοί με την sol-gel μήτρα για την πρόληψη της στρέβλωσης της μήτρας και να έχουν μια νανομετρική κλίμακα μεγέθους ώστε να έχουν ομοιόμορφη διανομή στη μήτρα. Οι Τα νανοπεριέκτες LBL σχεδιάστηκαν σε αυτή την προσέγγιση. Στην παρούσα μελέτη, διερευνάται η ιδιότητα της αυτο-θεραπείας (self healing) των νανοπεριέκτες φτιαγμένων με επιστρώσεις LBL και έχουν εναποτεθεί σε υβριδικές επιστρώσεις sol-gel ZrO_2/SiO_2 τροποποιημένες με εποξειδικές ομάδες και είναι εναποτεθειμένες πάνω σε κράμα αργιλίου AA2024. Ως νανοπεριέκτες χρησιμοποιήθηκαν 70 nm SiO_2 σωματίδια επικαλυμμένα με

στρώματα πολυηλεκτρολυτών: πολυ(αιθυλενιμίνης)/ πολυ(σουλφονικό στυρένιο) poly(ethylene imine)/poly(styrene sulfonate) (PEI/PSS). Ο αναστολέας διάβρωσης, η βενζοτριαζόλη, είναι εγκλωβισμένη εντός του πολυστρωματικού πολυηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια της σταδιακής σύνθεσης του LBL. Η απελευθέρωσή του ξεκινά από τις αλλαγές του pH κατά τη διάρκεια της διάβρωσης του κράματος αργιλίου.

Το σχήμα 3.2.1 δείχνει ένα τυπικό διάγραμμα Bode από κράμα αργιλίου επικαλυμμένο με διαφορετικές υβριδικές επιστρώσεις. Τα φάσματα αντιστάσεων λαμβάνονται μετά από 48 ώρες εμβάπτισης σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου. Το πρώτο μέγιστο σε υψηλές συχνότητες, παρατηρείται στις συχνότητες 10^4-10^5 Hz και είναι χαρακτηριστικό για τη χωρητικότητα της sol-gel επίστρωσης. Μια άλλη χρονική σταθερά εμφανίζεται στο μεσαίο εύρος συχνοτήτων μεταξύ 0.1 και 10 Hz, ανάλογα με την υβριδική επίστρωση. Αυτή η χρονική σταθερά μπορεί να αποδοθεί στη χωρητικότητα του ενδιάμεσου στρώματος οξειδίων που σχηματίζεται τόσο από το στρώμα Al_2O_3 αλλά και την μήτρα σχηματίζοντας χημικούς δεσμούς Al-O-Si [51]. Οι πρώτες σαφείς ενδείξεις της τρίτης διαδικασίας χαλάρωσης εμφανίζονται στα φάσματα σύνθετης αντίστασης σε χαμηλές συχνότητες της τάξης του 0.01 Hz για sol-gel επιστρώσεις με ενσωματωμένο τον αναστολέα διάβρωσης. Αυτή η χρονική σταθερά σε χαμηλές συχνότητες φαίνεται να είναι αποτέλεσμα της διαδικασίας διάβρωσης που ξεκίνησε στην επιφάνεια του υποστρώματος. Δεν υπάρχουν σημάδια διάβρωσης στο φάσμα σύνθετης αντίστασης για τη μη ενισχυμένη υβριδική επίστρωση και την επίστρωση φορτωμένη με νανοϋποδοχείς, γεγονός που δείχνει ένα αποτελεσματικό φράγμα κατά των διαβρωτικών ειδών. Η διαδικασία της διάβρωσης στην επιφάνεια ενός κράματος αναστέλλεται από τις sol-gel επιστρώσεις με απευθείας εισαγωγή της βενζοτριαζόλης και παρά το γεγονός ότι έχει προστεθεί ελεύθερη βενζοτριαζόλη, η επίστρωση είναι πολύ αποτελεσματική για το AA2024.

Το πλατώ αντίστασης στα 10^2-10^4 Hz, αντιπροσωπεύει την αντίσταση των πόρων της υβριδικής sol-gel επίστρωσης (σχήμα 3.2.1). Η αντίσταση τόσο της μη ενισχυμένης sol-gel επίστρωσης όος και αυτή της επίστρωσης που περιέχει νανοϋποδοχείς, παρουσιάζει υψηλές τιμές, περίπου 10^4 ohm cm^2. Αντίθετα, οι επιστρώσεις με ενσωματωμένη βενζοτριαζόλη άμεσα στη sol-gel μήτρα έχουν σημαντικά χαμηλότερες αντιστάσεις (ένα και δύο τάξεις μεγέθους, στην περίπτωση των 0.13 και 0.63% βενζοτριαζόλης, αντίστοιχα). Αυτή η μείωση της αντίστασης της sol-gel επίστρωσης, με την αύξηση της συγκέντρωσης της ελεύθερης βενζοτριαζόλης φαίνεται να οφείλεται στην ισχυρή αρνητική επίδραση του αναστολέα στην σταθερότητα της sol-gel μήτρας.

Μια άλλη συμπεριφορά αντίστασης παρατηρείται σε χαμηλές συχνότητες (10^{-1} - 10^{-3} Hz) σε όλα τα φάσματα εκτός από ένα, αυτό που είναι ενισχυμένο με νανοπεριέκτες (σχήμα 3.2.1). Αυτό το τμήμα του φάσματος χαρακτηρίζεται από την αντίσταση των πόρων του στρώματος οξειδίων Al_2O_3. Μετά από δύο ημέρες εμβάπτισης, το δείγμα από το επικαλυμμένο αργίλιο με sol-gel επιστρώσεις με νανοπεριέκτες διατηρεί συμπεριφορά καθαρά χωρητική (capacitative), η οποία επιβεβαιώνει ότι η προστατευτική μεμβράνη είναι άθικτη. Ωστόσο, τα δείγματα με άλλες επιστρώσεις φαίνεται να έχουν ανάμικτη συμπεριφορά χωρητική/αντίστασης στις χαμηλές συχνότητες, λόγω της διάβρωσης που εμφανίζεται στα οξείδια του στρώματος Al_2O_3. Η αντίσταση του στρώματος οξειδίων Al_2O_3 εξαρτάται από τον χρόνο, με την επίστρωση sol-gel με νανοπεριέκτες να παρουσάζει την υψηλότερη τιμή σε σύγκριση με τα άλλα υπό μελέτη συστήματα (σχήμα 5α). Αυτή η αντίσταση ελαφρώς μειώνεται κατά την έναρξη των δοκιμών διάβρωσης και στη συνέχεια διατηρεί μια σταθερή τιμή, γεγονός που δείχνει πολύ υψηλή αντιδιαβρωτική προστασία. Το επικαλυμμένο δείγμα με μη ενισχυμένες sol gel επιστρώσεις, παρουσιάζει αντίσταση σε χαμηλές συχνότητες κατά μία τάξη μεγέθους χαμηλότερη από εκείνη του δείγματος που περιέχει νανοϋποδοχείς. Οι υβριδικές επιστρώσεις με ενώσεις απευθείας εμποτισμένες στη sol-gel μήτρα έχουν σημαντικά χαμηλότερη προστασία από τη διάβρωση και δείχνουν γρήγορη υποβάθμιση του ενδιάμεσου στρώματος οξειδίων, ειδικά αυτές με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις του αναστολέα στη sol-gel μήτρα.



Σχήμα 3.2.1: Καμπύλες Bode του κράματος αργιλίου AA2024 με διάφορες sol-gel επιστρώσεις, μετά από 48 ώρες εμβάπτισης σε διάλυμα 0.005 M NaCl [55].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Βασικές αρχές αντιαποθετικών επικαλύψεων με βιοκτόνες ουσίες

Η ανάγκη χρήσης επικαλύψεων οι οποίες θα δρουν κατά της δημιουργίας και ανάπτυξης οργανισμών (antifouling) οφείλεται στην εμφάνιση ρυπαντικών οργανισμών, όπως τα φύκια, στρείδια, σκουλήκια και άλλα, τα οποία προσκολλώνται και αναπτύσσονται σε οποιαδήποτε επιφάνεια εμβαπτίζεται, και μειώνει σε μεγάλο βαθμό την ολίσθηση, την ταχύτητα και την οικονομία καυσίμου των πλοίων. Στις τελευταίες δεκαετίες, πολλά βιοκτόνα (biocide), όπως ο τριβουτυλοκασσίτερος (tributyltin, TBT), και ενώσεις με βάση το σύμπλοκο χαλκού-ψευδαργύρου, εισήχθησαν προκειμένου να περιορίσουν την πρόσληψη και την ανάπτυξη των ρυπαντικών οργανισμών στα πλοία και στους σκελετούς τους. Ο TBT αναφέρεται ως ίσως το πιο αποτελεσματικό αντιρρυπαντικό βιοκτόνο. Ωστόσο, λόγω των αρνητικών επιπτώσεών του σε οργανισμούς πέραν των ανεπιθυμήτων, είχε απαγορευτεί από το 2001 και μετά, σύμφωνα με τις αποφάσεις που ελήφθησαν από το International Convention on the Control of Harmful Antifouling Systems on Ships, που εγκρίθηκε από το Διεθνή Οργανισμό Ναυτιλίας (International Maritime Organization (IMO)). Στη συνέχεια, η άρση της παραπάνω αντιρρυπαντικής επίστρωσης με χρώματα TBT έγινε υποχρεωτική από 2008 (IMO, 2001). Ωστόσο, λόγω του υψηλού επιπέδου της αποτελεσματικότητας των χρωμάτων που περιέχουν TBT, ο κίνδυνος της παράνομης χρήσης είναι υπαρκτός, ακόμη κι αν η χρήση τους περιορίζεται σε εμπορικές μαρίνες και βιομηχανικά λιμάνια [56-58].

Ο χαλκός με τη μορφή του οξειδίου συνεχίζει να είναι η κύρια βάση των βιοκτόνων (biocide) και και των παρασκευασμάτων κατά της δημιουργίας εναποθέσεων (antifouling), χωρίς όμως να είναι κατ' ανάγκην και το πιο αποτελεσματικό. Ο χαλκός, παραμένει το ευρύτερα διαδεδομένο βιοκτόνο σε χρώματα βαφής antifouling για σκάφη αναψυχής. Ο Schiff (2004) έδειξε ότι αυτά τα χρώματα, που μπορεί να έχουν περιεκτικότητα σε χαλκό (όπως οξειδίου του χαλκού) 20-76%, μπορεί να εκπλυθούν περίπου κατά 4,0 g ανά cm^2 ανά ημέρα ή 25 g ανά μήνα για ένα τυπικό σκάφος 9 μέτρων. Αυτή είναι μια μη αμελητέα ποσότητα που μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τις βιολογικές κοινότητες. Πρόσφατες μελέτες σχετικά με την παρακολούθηση χημικών ιζημάτων έδειξαν την εμφάνιση υψηλών συγκεντρώσεων του διαλυμένου χαλκού. Τα διάφορα είδη μπορούν να αντιδράσουν σε αυτή την χημική ουσία με βάση το βαθμό της προσαρμοστικότητας, προκαλώντας πληθυσμούς να

ζουν σε νερά με υψηλή συγκέντρωση ιόντων χαλκού, μέσω της διαφοροποίησης των απαντήσεων των συστημάτων αποτοξίνωσης σε μεταγραφικό (transcriptional) και μεταφραστικό (translational) επίπεδο. Η γνώση αυτών των μηχανισμών και η δομή των βιολογικών κοινοτήτων στο λιμάνι μπορεί να είναι σημαντική βοήθεια για την εκτίμηση του βαθμού της ρύπανσης και των συνεπειών της για την περιβαλλοντική ποιότητα των παρακείμενων περιοχών.

Η βιολογική αντίδραση εμφανίζεται σε διαφορετικά επίπεδα της βιολογικής οργάνωσης, από τα κυτταρικά σε κοινοτικό επίπεδο. Μοριακές τεχνικές μπορούν να προσφέρουν μια ισχυρή προσέγγιση για την εκτίμηση ρύπων που προκαλούνται από αλλαγές στην αρχιτεκτονική της γενετικής των πληθυσμών και των ειδών. Άμεσες έρευνες της γενετικής προσαρμογής μπορεί να είναι πολύ αποτελεσματικές για την εκτίμηση των αποτελεσμάτων βλάβης των πληθυσμών σε επίπεδο έκθεσης ρύπων, παρόλο που συχνά είναι δύσκολο να επιτευχθεί με τους περισσότερους εκτιθέμενους οργανισμούς. Υπάρχει η ανάγκη, επομένως, για τον προσδιορισμό των κατάλληλων οργανισμών-στόχων για τέτοιου είδους ανάλυση.

Προφανώς, καθοριστικής σημασίας για τις επιπτώσεις του APP, των ιζημάτων και των καθιζήσεων (deposits) και της υπερκείμενης στήλης ύδατος, είναι ο ρυθμός, η έκταση και η φύση της έκπλυσης των βιοκτόνων και άλλων χημικών συστατικών από τον πίνακα χρωμάτων. Τα βιοκτόνα έχουν σχεδιαστεί για να διαφεύγουν αργά και με ελεγχόμενο ρυθμό από τις αντιρρυπαντικές επιστρώσεις. Για παράδειγμα, οι αντιδράσεις που διέπουν τη διάλυση των οξειδίων του χαλκού στο νερό της θάλασσας έχουν ως εξής (Howell και Behrends, 2006):

$$\frac{1}{2}\,CuO_2\,(s) + H^+\,2Cl^- \rightarrow Cu\mathit{Cl}_2^- + \frac{1}{2}\,H_2O \qquad (4.1)$$

$$Cu\mathit{Cl}_2^- + Cl^- \rightarrow Cu\mathit{Cl}_3^{2-} \qquad (4.2)$$

Όπου η αντίδραση (4.1) είναι αναστρέψιμη, αλλά περιορίζεται κινητικά, ενώ η αντίδραση (4.2) είναι αναστρέψιμη και ακαριαία, όπου παρουσία του διαλυμένου οξυγόνου, ο μονοσθενής χαλκός οξειδώνεται ταχέως σε Cu^{2+}, όπου παρουσιάζει και βιοκτόνο δράση, στο στρώμα έκπλυσης (leaching). Η διάλυση του Cu είναι, ως εκ τούτου, ευαίσθητη τόσο στο pH όσο και στα ιόντα χλωρίου (chlorinity) (ή αλατότητα). Τα ποσοστά έκπλυσης των βιοκτόνων συνήθως καθορίζονται στο εργαστήριο σύμφωνα με πρότυπα πρωτόκολλα που αφορούν την βύθιση των επιστρωμένων, περιστρεφόμενων επιφανειών σε τεχνητό θαλασσινό νερό (Thouvenin et al., 2003; Finnie, 2006).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Πειραματική διαδικασία, αρχές λειτουργίας EIS

5.1 Πειραματική διαδικασία

5.1.1 Αντιδραστήρια

Όλη η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται με λεπτομέρειες στις εργασίες [59-67]. Το κράμα αργιλίου AA 2024-T3 με σύνθεση μάζας που παρουσιάζεται στον πίνακα 5.1 αποκτήθηκε από την "EADS" Deutschland. Όλα τα χημικά ήταν αναλυτικής καθαρότητας. Cerium (III) acetylacetonate ($Ce(acac)_3$, Aldrich), potassium persulfate (KPS, Aldrich), sodium dodecyl sulphate (SDS, Aldrich), 2-mercaptobenzothiazole (MBT, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), Copper(II) acetate-1-hydrate, 2-Propanol (Merc), polyvinylpyrrolidone (PVP, average molecular weight: 55000, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), absolute ethanol (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), aceton (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), USA), N-(2-Aminoethyl)-3-(trimethoxysilyl)propylamine (Z 6020, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA), epoxy resin "Araldite GY 257" (GY 257, Ciba-Geigy), 2,2'-Diaminodiethylamine (HY 943, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Το στυρένιο (Styrene) (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) αποστάχθηκε δύο φορές πριν χρησιμοποιηθεί.

5.1.2 Σύνθεση νανοδοχείων μολυβδαινικού δημητρίου και τιτανίας πληρωμένα με αναστολείς διάβρωσης

Τα νανοδοχεία από μολυβδαινικό δημήτριο (Cerium molybdate) συντέθηκαν και πληρώθηκαν με αναστολείς διάβρωσης MBT σύμφωνα με προηγούμενη εργασία [61]. Η συνθετική οδός αποτελείται από δύο στάδια. Αρχικά, οι νανόσφαιρες πολυστυρενίου, που αποτελούν το εκμαγείο, συντέθηκαν με πολυμερισμό γαλακτώματος. Δεύτερον, τα νανοδοχεία PS επικαλύφθηκαν με τη μέθοδο sol-gel για να σχηματίσουν ένα στρώμα μολυβδαινικού δημητρίου. Νανοσφαίρες CeMo αποκτήθηκαν μετά την καύση του υποστρώματος PS στον αέρα στους 550° C. Επιπλέον, τα παρασκευασθέντα νανοδοχεία

μολυβδαινικού δημητρίου ήταν πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης MBT, με κορεσμένο διάλυμα MBT σε ακετόνη σε σφραγισμένο περιέκτη υπό συνθήκες κενού.

Τα νανοδοχεία τιτανίας συντέθηκαν σύμφωνα με προηγούμενη εργασία [62]. Η συνθετική οδός αποτελείται από δύο στάδια. Αρχικά, οι νανόσφαιρες πολυστυρενίου, που αποτελούν το εκμαγείο, συντέθηκαν με πολυμερισμό γαλακτώματος. Η αντίδραση έγινε σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Ο πολυμερισμός διήρκεσε 12 ώρες. Το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε στις 14000 rpm για 30 λεπτά, το ίζημα διαλυτοποιήθηκε ξανά χρησιμοποιώντας υπέρηχους (sonicator). Η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές. Δεύτερον, τα νανοδοχεία PS επικαλύφθηκαν μέσω της μεθόδου sol-gel για να σχηματίσουν μια στρώση τιτανίας. Διαλύματα PVP και 5mM NaCl προστέθηκαν στο μίγμα αντίδρασης για την αποτροπή σχηματισμού συσσωματωμάτων. Το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε στις 14000 rpm για 30 λεπτά, το υπερκείμενο διάλυμα απορρίφθηκε και το ίζημα διαλυτοποιήθηκε ξανά χρησιμοποιώντας υπέρηχους. Για την παραγωγή κενών νανοσφαιρών τιτανίας, το υπόστρωμα αφαιρέθηκε με καύση σε φούρνο στους 500 ^{o}C, με ρυθμό 10 °C min^{-1}.

5.1.3 Εποξειδικές επιστρώσεις

Η % w/w συγκέντρωση κάθε υλικού του εποξειδικού διαλύματος φαίνεται στον πίνακα 5.2. Πρώτα, η Z 6020 υδρολύθυκε σε απόλυτη αιθανόλη για 1 ώρα (διάλυμα A). Στη συνέχεια, η ρητίνη epoxy GY 257 διαλύθηκε σε απόλυτη αιθανόλη (διάλυμα B). Το διάλυμα A και B αναμίχτηκαν σχηματίζοντας το C. Έπειτα, το HY 943 διαλύθηκε σε ακετόνη και προστέθηκε στο διάλυμα C. Στη συνέχεια οι πληρωμένες νανοσφαίρες CeMo (1 % w/v) προστέθηκαν στο παραπάνω διάλυμα, με έντονη ανάδευση επί μία ώρα πριν την μέθοδο dip coating.

Τα υποστρώματα επικαλύφθηκαν με τη μέθοδο της εμβάπτισης στο εποξειδικό διάλυμα έξι φορές, με ρυθμό 32 cm/min. Κάθε φορά το υπόστρωμα έμεινε στο διάλυμα για ένα λεπτό. Στη συνέχεια έγινε θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία 120° C για πέντε ώρες. Τα υποστρώματα AA 2024-T3 panels πριν την διαδικασία dip-coating είχαν καθαριστεί. Η διαδικασία καθαρισμού περιλαμβάνει την εισαγωγή τους σε 2% w/w NaOH για τρία λεπτά στους 40° C. Έπειτα ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό και τοποθετήθηκαν σε διάλυμα 4.33 M HNO_3 για 30 δευτερόλεπτα σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό και στέγνωσαν στον αέρα.

5.1.4 Χαρακτηρισμός

Η μορφολογία των επιστρώσεων και το μέγεθος των νανοδοχείων καθορίστηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy (SEM)) χρησιμοποιώντας ένα PHILIPS Quanta Inspect (FEI Company) microscope με W (tungsten) filament 25 KV εξοπλισμένο με EDAX GENESIS (AMETEX PROCESS & ANALYTICAL INSTRUMENTS). Ακόμα, οι επιστρώσεις χαρακτηρίστηκαν με υπέρυθρη φασματοσκοπία ανάκλασης (Reflectance Infrared Spectroscopy) χρησιμοποιώντας Perkin Elmer universal ATR sampling accessory spectrum 100 FT-IR spectrometer. Ακόμα, οι μετρήσεις EIS έγιναν χρησιμοποιώντας ένα ποτενσιοστάτη SI 1287 Solartron Electrochemical interface συνδεδεμένο με ένα αναλυτή απόκρισης συχνοτήτων (Frequency Response Analyser, FRA) SI 1260 Impedance/gain-phase analyser και οι μετρήσεις ανοιχτού δυναμικού (OCP) έγιναν χρησιμοποιώντας ένα ποτενσιοστάτη Solartron 1470 PGstat electrochemical interface instrument. Τέλος, η πλήρωση των νανοδοχείων με αναστολέα διάβρωσης καθορίστηκε με θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetric analysis (TGA)) χρησιμοποιώντας Perkin Elmer (Pyris Diamand S II) analyzer με ρυθμό 10 ^{o}C min^{-1} στον αέρα.

Πίνακας 5.1: The % w/w σύνθεση μάζας του AA2024-T3

Element	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
%w/w	90.7-94.7	<0.5	<0.5	3.8-4.9	0.3-0.9	1.2-1.8	<0.1	<0.25	<0.15

Πίνακας 5.2: Προετοιμασία των επιστρώσεων Epoxy.

Material	Quantity (g)
Z 6020	3.00
GY 257	34.74
HY 943	3.70
Ethanol	100.00
Acetone	75.00
Inhibitor	3.29

5.2 Αρχές λειτουργίας EIS

5.2.1 Μέτρηση με την φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης

Μέχρι την έλευση των ψηφιακών υπολογιστών οι τεχνικές για την μέτρηση και αξιολόγηση της σύνθετης αντίστασης γίνονταν με αναλογικά σήματα μέσω της χρήσης της γέφυρας Wheatstone, ή παραλλαγές της όπως η γέφυρα ηχητικών συχνοτήτων ή η γέφυρα Berberian-Cole, ή ακόμα η ανάλυση των εικόνων Lissajous κάνοντας χρήση παλμογράφων. Μέσω αυτών των μεθόδων η πληροφορία που αποκτάται είναι αναλογική και η μετατροπή της σε ψηφιακή δεν είναι απαραίτητη [18].

Με τον σημερινό εξοπλισμό, καμία από τις παραπάνω μεθόδους δε πρέπει να θεωρείται ότι υπερισχύει. Άρα, δύο άλλοι δρόμοι για τον υπολογισμό μιας εξίσωσης μεταφοράς έχουν γίνει κοινοί: μετρήσεις σε ένα συγκεκριμένο πεδίο συχνοτήτων με την χρήση ενός αναλυτή απόκρισης συχνοτήτων (Frequency Response Analyser, FRA) ή μετρήσεις σε ένα συγκεκριμένο χρόνο με μετατροπή του σήματος από αναλογικό σε ψηφιακό, όπου συνήθως γίνεται μετατροπή σε συχνότητες με μετασχηματισμούς Fourier ή Laplace.

Οι αναλυτές απόκρισης συχνοτήτων (Frequency Response Analyser) εμφανίστηκαν την δεκαετία του εβδομήντα και έγιναν η πιο πρακτική μορφή για τον καθορισμό μεταφοράς εξισώσεων. Με μια διάταξη ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη γίνεται η μέτρηση σύνθετης αντίστασης. Μια μικρή διαταραχή (perturbation) (η οποία είναι ημιτονοειδούς τύπου, με φάσμα συχνοτήτων από 10^{-4}Hz μέχρι 10^{5}Hz και αρκετά χαμηλό μήκος κύματος ώστε να διατηρείται η γραμμική απόκριση) παράγεται ψηφιακά στο FRA, τροφοδοτεί τη συσκευή ρύθμισης (regulation devise), η οποία είναι ο ποτενσιοστάτης ή ο γαλβανοστάτης, προστίθεται στο σήμα σταθερού ρεύματος (constant current) (σταθερό δυναμικό ή ρεύμα) και εφαρμόζεται στην ηλεκτροχημική κυψελίδα.

Μέσα στο εύρος των επιλεγμένων συχνοτήτων η μέτρηση της απόκρισης του συστήματος γίνεται διαδοχικά συχνότητα-συχνότητα και συνήθως καταναλώνει χρόνο. Σε κάθε τιμή συχνότητας, το FRA, μέσω των δύο καναλιών του καθορίζει τα σήματα που αντιστοιχούν στην εφαρμοζόμενη διαταραχή $\bar{X}''(s)$ (όχι το σήμα που δημιουργείται από τον ποτενσιοστάτη, $\bar{X}(s)$, αλλά το σήμα που μετράται από τον ποτενσιοστάτη ώστε να

ελαχιστοποιηθούν οι αποκλίσεις) και στην απόκριση του συστήματος $\bar{Y}'$(s) η οποία λαμβάνεται ψηφιακά $\bar{Z}$(s)= $\bar{X}''$(s)/$\bar{Y}'$(s). Η ποιότητα της μέτρησης μπορεί να αυξηθεί ανάλογα τις δυνατότητες του FRA και τις επιλογές του χρήστη. Τα σημερινά συστήματα μετρήσεων περιλαμβάνουν ηλεκτρονικό υπολογιστή για την συλλογή και τον έλεγχο των τιμών. Σε αυτή την περίπτωση οι συνθήκες μπορούν να βελτιωθούν αλλάζοντας το εύρος του ρεύματος και τον χρόνο ολοκλήρωσης (integration time).

Η χρήση του παραπάνω συστήματος έχει διάφορα όρια τα οποία πρέπει να ληφθούν υπόψη. Ακόμη πρέπει να ληφθεί υπόψη όχι μόνο το εύρος συχνοτήτων του FRA αλλά και η απόκριση στη συχνότητα του ποτενσιοστάτη, και σε μερικές περιπτώσεις, στοιχεία από την κυψελίδα, όπως το ηλεκτρόδιο αναφοράς ή γέφυρες αλάτων (salt bridges).

Το ηλεκτροχημικό σύστημα διαταράσσεται από παράπλευρα σήματα, όπως τυχαίου θορύβου ή πολλών συχνοτήτων, που καταγράφονται στις μετρήσεις. Η επεξεργασία της διαταραχής και η απόκριση του συστήματος περιλαμβάνει την μετατροπή των δύο σημάτων από αναλογικό σε ψηφιακό και την αποθήκευσή τους στην μνήμη του μηχανήματος. Με αυτό τον τρόπο τα δεδομένα μπορούν να διαχειριστούν με διαφορετικές μεθόδους, με επικρατέστερη την μετατροπή τους με μετασχηματισμούς Fourier (Fast Fourier Transforms, FFT). Μέσω αυτής της τεχνικής είναι δυνατό να αποκτηθεί η συνάρτηση μεταφοράς, σε όλο το εύρος των συχνοτήτων, σε ένα μόνο κύκλο μέτρησης του οποίου η διάρκεια καθορίζεται από την χαμηλότερη μελετώμενη συχνότητα. Με αυτόν τον τρόπο η μέτρηση μέσω FFT είναι πιο γρήγορη από το FRA, όπου η κάθε συχνότητα εκτιμάται διαφορετικά. Παρόλα αυτά, με αυτό τον τρόπο στις χαμηλές συχνότητες μειώνεται η αξιοπιστία των μετρήσεων, και απαιτείται περισσότερος χρόνος. Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί η τεχνολογία για την εφαρμογή FFT στις χαμηλές συχνότητες.

5.2.2 Επικύρωση πειραματικών δεδομένων

Όσο η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης γίνεται πιο διαδεδομένη, παράλληλα αναπτύσσονται και πειραματικές διατάξεις, οι οποίες οδηγούν σε μια ποικιλία φασμάτων. Για την αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων τέθηκαν οι παρακάτω συνθήκες.

Μια συνάρτηση μεταφοράς $H(j\omega)=V(j\omega)/I(j\omega)$ για να θεωρηθεί ότι εκφράζει σύνθετη αντίσταση $Z(j\omega)$, πρέπει το πειραματικό σύστημα που την περιγράφει να πληρεί τις παρακάτω συνθήκες:

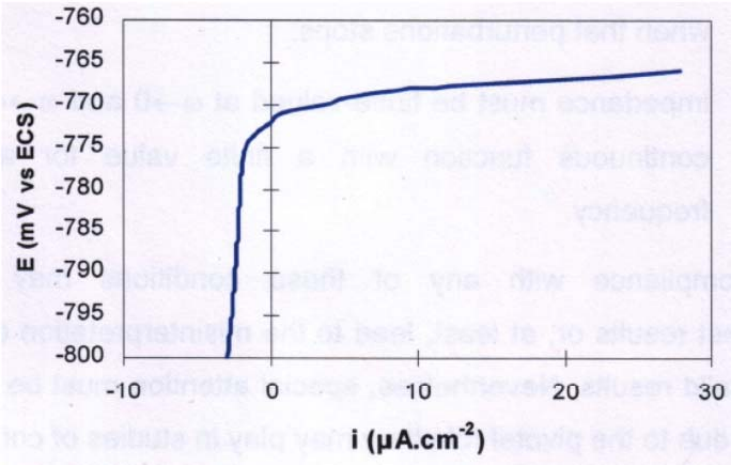
1) Αιτιότητα (causality): η απόκριση του συστήματος πρέπει να οφείλεται μόνο στην επιβαλλόμενη διαταραχή.
2) Γραμμικότητα (linearity): η σχέση ανάμεσα στην διαταραχή και στην απόκριση του συστήματος πρέπει να περιγράφεται από γραμμικές διαφορικές εξισώσεις. Στην πράξη αυτός ο όρος σημαίνει ότι η σύνθετη αντίσταση πρέπει να είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος της διαταραχής.
3) Σταθερότητα (stability): το σύστημα πρέπει να είναι σταθερό και να ξαναγυρνά στην αρχική του κατάσταση όταν η διαταραχή σταματά.
4) Οι τιμές της σύνθετης αντίστασης πρέπει να είναι πεπερασμένες σε $\omega \rightarrow 0$ και $\omega \rightarrow \infty$ και σε οποιαδήποτε άλλη ενδιάμεση τιμή.

Οποιαδήποτε μη συμφωνία με αυτές τις προϋποθέσεις μπορεί να θέσει σε κίνδυνο τα αποτελέσματα ή να οδηγήσει στην λανθασμένη αξιολόγησή τους. Η συνθήκη γραμμικότητας περιορίζει το μέγεθος της εφαρμοζόμενης διαταραχής στο σύστημα. Στην πραγματικότητα ο λόγος δυναμικού/ρεύματος είναι γραμμικός στην περιοχή 10 με 20 mV, δηλαδή στην περιοχή του ανοιχτού δυναμικού. Μια εξαίρεση μπορεί να γίνει στην περίπτωση συστημάτων με μεγάλη αντίσταση όπως οι βαφές όπου χρησιμοποιούνται πάνω από 50 mV, ενώ σε άλλα συστήματα παρατηρούνται παραμορφώσεις στην γραμμική περιοχή σε μεταβολές πάνω από 5 mV.

Η σταθερότητα είναι επίσης θεμελιώδης συνθήκη για τα πειράματα EIS. Δύο είδη σταθερότητας διακρίνονται: η σταθερότητα του ηλεκτροχημικού συστήματος, το γεγονός ότι δεν αλλάζει κατά την διάρκεια του πειράματος (και συνδέεται με την αιτιότητα), και η σταθερότητα όλου του συστήματος (αποτελείται από τον ποτενσιοστάτη, FRA, ηλεκτροχημική κυψελίδα) όταν υπόκεινται σε διαταραχή ταλάντωσης. Η πρώτη διαταραχή εξαρτάται από το ηλεκτροχημικό σύστημα και η δεύτερη από τα χαρακτηριστικά του εξοπλισμού.

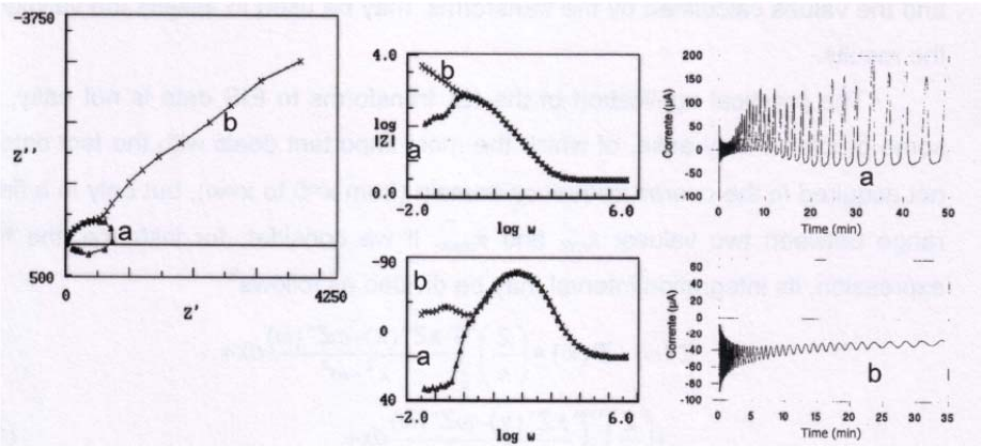
Για παράδειγμα, η γραμμικότητα, η σταθερότητα και η αιτιότητα παραβιάζονται σε κάποια κράματα αργιλίου, όπως το 7075, σε διάλυμα με ιόντα χλωρίου. Σε συστήματα σε επαφή με την ατμόσφαιρα, το ελεύθερο δυναμικό διάβρωσης αυτών των υλικών είναι περίπου -780 mV vs SCE, και είναι πολύ κοντά στο δυναμικό κατάρρευσης. Άρα και μια

μικρή πόλωση στο ανοδικό κομμάτι μπορεί να ξεκινήσει την διαδικασία της εντοπισμένης διάβρωσης, σύμφωνα με την καμπύλη πόλωσης του σχήματος 5.2.2.1.



Σχήμα 5.2.2.1: Καμπύλη πόλωσης για το AA 7075-T6 σε διάλυμα 0.5 M NaCl.

Άρα με τις μετρήσεις EIS, ακόμα και με διαταραχές της τάξεις των 10mV, το ανοδικό κομμάτι της ημιτονοειδούς διαταραχής, οδηγεί στην δημιουργία της εντοπισμένης διάβρωσης, και μόλις αυτή δημιουργηθεί μεγαλώνει αυθόρμητα και οδηγεί στην αύξηση του ρεύματος, το οποίο δεν εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο σήμα. Σε αυτή την περίπτωση η μετρούμενη σύνθετη αντίσταση δεν είναι πλέον το αποτέλεσμα του λόγου των δύο σημάτων και ένας αγώγιμος βρόχος (inductive loop) που παρατηρείται στα διαγράμματα Nyquist (σχήμα 5.2.2.2).



Σχήμα 5.2.2.2: Φάσμα σύνθετης αντίστασης για το AA 7075-T6 σε διάλυμα 0.5 M NaCl σε (a) E_{corr} και (b) E_{corr}-20mV.

Το πρόβλημα μπορεί να λυθεί χρησιμοποιώντας ένα dc δυναμικό λίγο πιο χαμηλό από το δυναμικό διάβρωσης (για παράδειγμα -20mV) που μας επιτρέπει την εξαγωγή φάσματος EIS χωρίς να φτάσουμε το δυναμικό κατάρρευσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Βελτίωση της προστασίας από την διάβρωση των οργανικά τροποποιημένων οξειδίων του πυριτίου – εποξειδικών (Organically Modified Silicates, ORMOSILs – epoxy) επιστρώσεων με την ενσωμάτωση οργανικών και ανόργανων αναστολέων διάβρωσης.

6.1 Περίληψη

Επιστρώσεις οργανικών τροποποιημένων οξειδίων του πυριτίου – εποξειδικών (Organically Modified Silicates, ORMOSILs – epoxy) εφαρμόστηκαν στο κράμα αργιλίου 2024-T3 προκειμένου να προστατεύσει τα υποστρώματα από τη διάβρωση. Οργανικές και ανόργανες ενώσεις, όλες γνωστές για την ικανότητα αναστολής της διάβρωσης, ενσωματώθηκαν στην πολυμερική μήτρα για τη βελτίωση της αντοχής στη διάβρωση. Οι ORMOSIL - εποξειδικές επιστρώσεις έχουν εφαρμοστεί μέσω της διαδικασίας dip coating. Οι ιδιότητες των επιστρώσεων μελετήθηκαν μετά από 24 ώρες θερμικής επεξεργασίας (curing) σε 90° C. Η μορφολογία των επιστρώσεων εξετάστηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Η σύνθεση και η δομή τους μελετήθηκε με υπέρυθρη Φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) και ανάλυση ακτίνων X διασπειρόμενης ενέργειας (Energy Dispersive X-Ray Analysis, EDX). Η αντίσταση στη διάβρωση αυτών των επικαλύψεων διερευνήθηκε χρησιμοποιώντας ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η πιο αποτελεσματική ικανότητα προστασίας κατά της διάβρωσης παρέχεται από τους ανόργανους αναστολείς διάβρωσης και ότι σημαντικό ρόλο μπορεί να αποδοθεί στο κατιόν του νιτρικού άλατος.

6.2 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η δυνατότητα προστασίας από την διάβρωση των υβριδικών ORMOSIL-epoxy επιστρώσεων που διαμορφώθηκαν σε υπόστρωμα AA 2024-T3 μέσω επικάλυψης με εμβάπτιση. Νιτρικό δημήτριο, νιτρικό κοβάλτιο, νιτρικό μαγγάνιο, 8-υδροξυκινολίνη, βενζοτριαζόλη και μερκαπτοβενζοθειαζόλιο ήταν οι αναστολείς διάβρωσης που ενσωματώθηκαν στη μήτρα του πολυμερούς. Η αποτελεσματικότητα των επιστρώσεων που προκύπτουν κατά της διάβρωσης εξετάστηκε με EIS. Η μορφολογία της επιφάνειας και η χημική σύνθεσή της αξιολογήθηκε με SEM και FTIR, αντίστοιχα. Οι αναστολείς νιτρικών αλάτων του κοβαλτίου και μαγγανίου, χρησιμοποιούνται για πρώτη φορά σε ORMOSIL-epoxy επιστρώσεις για προστασία από τη διάβρωση. Επιπλέον, έχει μελετηθεί η αποτελεσματικότητα μεταξύ οργανικών και ανόργανων αναστολέων.

6.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

6.3.1 Μορφολογία των επιστρώσεων

Η ανάλυση SEM και EDX των παραπάνω επικαλυμμένων δειγμάτων πριν από την έκθεση σε 0.05M διάλυμα NaCl και σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζεται στα σχήματα 6.1, 6.2-6.7. Για όλα τα δείγματα με επικάλυψη, η μορφολογία της επιφάνειας παρουσιάζει ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά. Οι πιο σκούρες περιοχές φαίνεται να αντιστοιχούν στην παρουσία περιοχών με παχύτερη επίστρωση, που διαμορφώνεται σε κοιλότητες που βρίσκονται στην επιφάνεια του κράματος. Αυτές οι κοιλότητες εμφανίζονται συνήθως μετά την ανάπτυξη φινιρίσματος και σχετίζονται με τη διάλυση (dissolution) των διαμεταλλικών εγκλεισμάτων (intermetallic inclusions). Οι εποξειδικές επιστρώσεις δεν παρουσιάζουν εμφανείς ρωγμές ή ατέλειες στην επιφάνειά τους. Επιπλέον, υπάρχουν σημαντικά χαρακτηριστικά που θα μπορούσαν να παρατηρηθούν στην μορφολογία της επιφάνειας ως αποτέλεσμα της προσθήκης οργανικών ή ανόργανων αναστολέων διάβρωσης. Η λευκή σκόνη στην επιφάνεια είναι συσσωρευμένα σωματίδια του διοξειδίου του σιλανίου (agglomerations) που οδηγεί στο σχηματισμό των συσσωματωμάτων (aggregates). Αυτά τα σωματίδια είναι πιθανόν να έχουν σχηματιστεί από υπολείμματα διαλύματος στην επιφάνεια μετά από επικάλυψη με εμβάπτιση, αφού η περίσσεια του διαλύματος δεν αφαιρέθηκε.

Η ανάλυση EDX για όλα τα δείγματα, δείχνει άνθρακα και άζωτο (από την επίστρωση και τον αναστολέα), αργίλιο και χαλκό από το υπόστρωμα και οξυγόνο από την επίστρωση και από το υπόστρωμα. Η ανίχνευση τόσο του χαλκού όσο και του αργιλίου

δείχνει ότι η επίστρωση παρουσιάζει περιοχές λεπτές σε πάχος και/ή ελαττώματα, τα οποία επιτρέπουν την ανίχνευση των δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electrons) από το γυμνό μέταλλο.

Τα μεταλλικά στοιχεία των ανόργανων αναστολέων: μαγγάνιο, κοβάλτιο και δημήτριο είναι επίσης παρόντα στις αντίστοιχες επιστρώσεις (πίνακας 6.1). Για τις επιστρώσεις ORMOSIL-8HQ και ORMOSIL-BTA, υπάρχει μια αύξηση της περιεκτικότητας σε άζωτο, η οποία οφείλεται στο άζωτο από τους αναστολείς διάβρωσης 8HQ και BTA, αντίστοιχα (πίνακας 6.1). Επιπλέον, η ανάλυση EDX των επιστρώσεων ORMOSIL-2MBT παρουσιάζει μια αύξηση της περιεκτικότητας σε θείο, που αντιστοιχεί στο θείο του αναστολέα διάβρωσης 2MBT (πίνακας 6.1). Παρά την αύξηση της συγκέντρωσης του αζώτου και του θείου τα οποία περιέχονται από τους αντίστοιχους αναστολείς στις επιστρώσεις, το ποσοστό αυτών των στοιχείων δεν μπορεί να είναι ακριβές λόγω της χαμηλής του τιμής. Με άλλα λόγια, η παρουσία των αναστολέων στις επιστρώσεις μπορεί να αποδειχθεί μέσω της ανάλυσης EDX λόγω της παρουσίας των στοιχείων του αζώτου και του θείου αντίστοιχα, αλλά η ποσοτικοποίηση των εν λόγω στοιχείων δεν είναι απολύτως ακριβής, επειδή η κορυφή σε σχέση με τις άλλες κορυφές ήταν πολύ χαμηλή.

Η διατομή της επίστρωσης (cross section) ORMOSIL-epoxy χωρίς αναστολέα διάβρωσης ενσωματωμένο στην πολυμερική μήτρα, απεικονίζεται στην εικόνα 6.1. Το πάχος της επικάλυψης κυμαίνεται από 1.0 έως 4.6 μm. Για να βρίσκεται το δείγμα σε κάθετη θέση, χρησιμοποιήθηκε κόλλα για τη μέτρηση στο SEM. Η ενσωμάτωση των οργανικών ή ανόργανων αναστολέων διάβρωσης στις επιστρώσεις δεν αλλάζει το εύρος του πάχους.

6.3.2 Ανάλυση FT-IR

Το σχήμα 6.8 δείχνει το φάσμα FT-IR της επίστρωσης ORMOSIL-epoxy. Ο χαρακτηρισμός FT-IR έγινε σε επιστρώσεις εναποτιθέμενες σε υπόστρωμα. Οι κορυφές του GY 257, Z 6020 και HY 943 φαίνονται στον πίνακα 6.2 [68-72]. Τα σχήματα 6.10-6.15 δείχνουν το φάσμα FT-IR των επιστρώσεων ORMOSIL-Epoxy-8HQ, ORMOSIL-Epoxy-2MB, ORMOSIL-Epoxy-BTA, ORMOSIL-Epoxy-$Ce(NO_3)_3$, ORMOSIL-Epoxy-$Co(NO_3)_2$ και ORMOSIL-Epoxy-$Mn(NO_3)_2$. Όλα τα φάσματα παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy. Επιπλέον, τα φάσματα των επιστρώσεων ORMOSIL-Epoxy-$Ce(NO_3)_3$, ORMOSIL-Epoxy-$Co(NO_3)_2$ και ORMOSIL-Epoxy-$Mn(NO_3)_2$ έχουν χαρακτηριστικές κορυφές ανάμεσα από 1350 μέχρι 1410 cm^{-1} λόγω των

ασύμμετρων δονήσεων τάσεις NO_3 από τα ανόργανα άλατα. Από την άλλη μεριά, οι χαρακτηριστικές κορυφές των οργανικών αναστολέων διάβρωσης επικαλύπτονται στα αντίστοιχα φάσματα, οι χαρακτηριστικές κορυφές φαίνονται στον πίνακα 6.3.

6.3.3 Ηλεκτροχημική μελέτη

Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των τροποποιημένων επιστρώσεων ORMOSIL-epoxy με τις διάφορες αντιδιαβρωτικές ενώσεις εκτιμήθηκε από τον προσδιορισμό της ηλεκτροχημικής αντίστασης σε συνθήκες εμβάπτισης σε διάλυμα 0.05 M NaCl. Το φάσμα της απλής ORMOSIL-epoxy επίστρωσης απεικονίζεται στο σχήμα 6.15. Τα φάσματα χαρακτηρίζονται από την παρουσία δύο χρονικών σταθερών, μία στις συχνότητες μεταξύ 1 και 10 Hz και μια άλλη στο χαμηλό φάσμα συχνοτήτων. Η πρώτη αποδίδεται στην απόκριση του στρώματος οξειδίων του αργιλίου. Η αρχή της φάσης περίπου στα 0.01 Hz σχετίζεται με την περιορισμένη διαδικασία διάχυσης της διάβρωσης στις ενεργές κοιλότητες (pits). Αυτό το τμήμα του φάσματος συνήθως προσομοιώνεται με το ανοικτό στοιχείο Warburg ή ένα στοιχείο R_{pit}-CPE_{pit}, όπως προτείνεται αλλού [73], όταν συμβαίνει διάχυση σε ένα πεπερασμένο στρώμα διάχυσης. Η χρονική σταθερά που θα μπορούσε να ανατεθεί στην επίστρωση θα έπρεπε να εμφανίζεται στο φάσμα των υψηλών συχνοτήτων, η οποία όμως δεν έχει εντοπιστεί, αποκαλύπτοντας ότι οι ιδιότητες φραγμού (barrier effect) της επίστρωσης είναι φτωχές και επιδεινώνονται πολύ γρήγορα κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης. Οι τελικές τιμές αντίστασης είναι κάτω από 10 kOhm cm^2. Αυτές οι τιμές είναι αρκετά παρόμοιες με εκείνες που λαμβάνονται για το γυμνό υπόστρωμα όταν βυθίζεται υπό τις ίδιες συνθήκες (0.05 M NaCl), όπως δημοσιεύθηκε σε προηγούμενες εργασίες [74]. Αυτό το αποτέλεσμα αποκαλύπτει ότι το κενή επίστρωση ORMOSIL-epoxy δεν βελτιώνει την αντοχή του υποστρώματος στη διάβρωση.

Η επίστρωση ORMOSIL-epoxy που τροποποιήθηκε με νιτρικό δημήτριο αποκάλυψε διαφορετικά φάσματα (σχήμα 6.16). Η συνολική σύνθετη αντίσταση είναι σχεδόν σταθερή και οι μέγιστες τιμές φτάνουν τα 100 kOhm.cm^2, που είναι κατά μία τάξη μεγέθους υψηλότερες από εκείνες της κενής επίστρωσης ORMOSIL-epoxy ή μη επιστρωμένου AA2024 σε 0.05 M NaCl. Επιπλέον, η χρονική σταθερά σε υψηλές συχνότητες, λόγω της απόκρισης της επίστρωσης, παρατηρήται ξεκάθαρα και διατηρήται για όλη την περίοδο εμβάπτισης. Αυτό αποκαλύπτει ότι η επίστρωση συμπεριφέρεται ως ένα στρώμα φραγμού, προσφέροντας έτσι επιπλέον προστασία συγκριτικά με την κενή επίστρωση. Ωστόσο, η

χρονική σταθερά σε χαμηλές συχνότητες, ενδεικτικό της εντοπισμένης διάβρωσης είναι πάντα παρούσα, γεγονός που υποδηλώνει ότι η δραστηριότητα της διάβρωσης δεν εμποδίζεται αποτελεσματικά. Η τάση αυτή αποκαλύπτει ότι η παρουσία του δημητρίου ενισχύει τις ιδιότητες φραγμού του επικάλυψης και αυξάνει τη συνολική αντίσταση, αλλά δεν καταστέλει πλήρως την εντοπισμένη διάβρωση. Ταυτόσημες τάσεις αναφέρθηκαν [75] για sol-gel επιστρώσεις εμπλουτισμένες με SiO_2 σωματίδια ενισχυμένα με χαμηλές ποσότητες νιτρικών ιόντων δημητρίου στε διάλυμα 3.5% (w/w) NaCl. Οι αυξημένες τιμές αντίστασης παρουσία ιόντων δημητρίου, συγκριτικά με αυτές που παρατηρούνται σε επιστρώσεις χωρίς αναστολείς διάβρωσης, έχουν επίσης αναφερθεί για sol-gel επιστρώσεις τροποποιημένες με σωματίδια ZrO_2. Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων ζιρκονίας οδηγεί σε βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού των υβριδικών οργανικά τροποποιημένων επιστρώσεων sol-gel, και η επιπλέον προστασία που παρέχεται από την ενσωμάτωση του αναστολέα διάβρωσης στην επίστρωση sol-gel [76].

Τα φάσματα EIS που λαμβάνονται για την τροποποιημένη με $Mn(NO_3)_2$ επίστρωση (σχήμα 6.17) είναι παρόμοια με αυτά που λαμβάνονται για την τροποποιημένη με δημήτριο επίστρωση. Οι ιδιότητες φραγμού, καθώς και οι συνολικές τιμές σύνθετης αντίστασης είναι ίδιες με εκείνες που μετρώνται για την τροποποιημένη με $Ce(NO_3)_3$ επίστρωση. Και για τις δύο επιστρώσεις, η ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων αποκαλύπτει την παρουσία των δύο χρονικών σταθερών, και όχι μόνο μία, όπως παρατήρηθηκε για την κενή επίστρωση. Αυτή η απόκριση της σύνθετης αντίστασης δείχνει την παρουσία των δύο φαινομένων που σχετίζονται με την συμπεριφορά στην διεπιφάνεια. Αν και τα φαινόμενα στο διπλό στρώμα οξειδίων διαμορφώνονται μέσω των ελαττωμάτων της επίστρωσης μπορεί να επηρεάσει την απόκριση της EIS, ενώ η σύγκριση με την τυφλή επίστρωση δείχνει ότι αυτή η διάσπαση της γωνίας φάσης σχετίζεται με την παρουσία του αναστολέα. Αυτή η διάσπαση μπορεί να προκύψει είτε από μια επίστρωση μετατροπής (conversion layer) που σχηματίστηκε ως αποτέλεσμα της παρουσίας του δημητρίου ή μαγγανίου, είτε λόγω της αναστολής λόγω της παρουσίας των νιτρικών αλάτων. Προηγούμενα αποτελέσματα υποδηλώνουν το σχηματισμό ενός ανασταλτικού στρώματος για το AA 2024-T3 όπως έχει αναφερθεί σε άλλες εργασίες [74,77]. Και στις δύο εργασίες παρατηρήθηκε μια χρονική σταθερά και αποδόθηκε σε ένα προστατευτικό στρώμα προσρόφησης λόγω της παρουσίας αναστολέων διάβρωσης. Το ίδιο αποτέλεσμα παρατηρείται στην παρούσα εργασία.

Η προσθήκη του $Co(NO_3)_2$ (σχήμα 6.18) παρουσιάζει επίσης τα παραπάνω χαρακτηριστικά, ωστόσο η αντίσταση δείχνει μια πιο έντονη πτώση. Επιπλέον, η παρουσία

των δύο χρονικών σταθερών στο μεσαίο εύρος συχνοτήτων δεν είναι εμφανείς όπως στις δύο προηγούμενες επιστρώσεις, και ως εκ τούτου αποκαλύπτεται ότι η πρόσθετη χρονική σταθερά είναι πιο σχετική με τα ανασταλτικά κατιόντα (Ce^{3+} ή Mn^{2+}) και όχι με τα ανιόντα (NO^{3-}), τα οποία είναι κοινά και για τους τρεις ανόργανους αναστολείς.

Η προσθήκη οργανικών αναστολέων διάβρωσης οδηγεί, κατά κανόνα, σε μείωση των ιδιοτήτων φραγμού, δεδομένου ότι χρονική σταθερά σε υψηλές συχνότητες της επίστρωσης δεν μπορεί να παρατηρηθεί, όπως φαίνεται στα σχήματα 6.20 έως 6.22. Μεταξύ των τριών οργανικών αναστολέων το 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλιο (2-mercaptobenzothiazole) (σχήμα 6.20) και η βενζοτριαζόλη (benzotriazole) (σχήμα 6.22) έδειξαν αρκετά παρόμοια φάσματα και τις ίδιες τιμές αντίστασης. Οι τιμές αντίστασης δείχνουν μια πιο έντονη μείωση για τον αναστολέα 8-υδροξυκινολίνη (8-hydroxyquinoline) (σχήμα 6.20). Η γωνία φάσης, στο μεσαίο εύρος συχνοτήτων, είναι ευρύτερη παρουσία των οργανικών αναστολέων συγκριτικά με την κενή επίστρωση, γεγονός που υποδηλώνει και πάλι δύο αλληλεπικαλυπτόμενες διαδικασίες σε αυτό το φάσμα συχνοτήτων. Αυτό αποκαλύπτει ότι η παρουσία του αναστολέα ενισχύει επίσης το στρώμα οξειδίων. Ωστόσο, το αποτέλεσμα δεν είναι τόσο έντονο, όπως παρατηρείται για τους ανόργανους αναστολείς. Ένα παρόμοιο φαινόμενο είχε παρατηρηθεί και σε άλλες επιστρώσεις sol-gel πάνω σε υποστρώματα AA2024. Η διεύρυνση της γωνίας φάσης αποδόθηκε σε ένα πιο σταθερό στρώμα διεπιφάνειας [78], στο οποίο ήταν προσροφημένο ένα στρώμα του αναστολέα. Σε άλλη εργασία [79] οι συγγραφείς αναφέρουν τον σχηματισμό μιας στρώσης 8-υδροξυκινολίνης προσροφημένης στην επιφάνεια του αργιλίου ως υπεύθυνης για την διεύρυνση αυτής της φάσης. Με τον ίδιο τρόπο, μια χρονική σταθερά αποδόθηκε σε αυτό το νέο στρώμα κατά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της EIS.

Για μια πιο λεπτομερή ερμηνεία των φασμάτων EIS τα αποτελέσματα είναι προσομοιομένα με ισοδύναμα κυκλώματα (equivalent circuits (EC)). Σε αυτά τα ισοδύναμα κυκλώματα, το χωρητικό στοιχείο αντικαταστάθηκε από ένα σταθερό στοιχείο φάσης (CPE), το οποίο προσομοιώνει αποκλίσεις από μη-ιδανική χωρητική συμπεριφορά. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τη φύση και την ερμηνεία του στοιχείου αυτού μπορεί να βρεθεί άλλη εργασία [80].

Για τις επιστρώσεις με τους ανόργανους αναστολείς διάβρωσης, προτείνεται ένα ισοδύναμο κύκλωμα που αποτελείται από 4 χρονικές σταθερές: η χρονική σταθερά υψηλής συχνότητας (R_{coat}/CPE_{coat}) προσομοιώνει την απόκριση υψηλής συχνότητας, δηλαδή, τις ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης. Η R_{coat} μπορεί να αποδοθεί στην αντίσταση των πόρων/ατελειών στις επιστρώσεις και η CPE_{coat} στην προστατευτική επίστρωση φραγμού. Η

R_{1oxide}/CPE_{1oxide} αντιπροσωπεύει την επιπλέον χρονική σταθερά που είναι σε συχνότητες πάνω από 10 Hz και η R_{2oxide}/CPE_{2oxide} σχετίζεται με τη χρονική σταθερά σε ελαφρώς χαμηλότερες συχνότητες (0.1 - 1 Hz), η οποία προκύπτει από την απόκριση του στρώματος οξειδίων του αργιλίου. Τέλος, η συμπεριφορά στις χαμηλές συχνότητες είναι χαρακτηριστική του υποστρώματος AA2024 δείχνοντας δραστηριότητα εντοπισμένης διάβρωσης. Σε πολλές περιπτώσεις, περιλαμβάνεται ένα ανοιχτό στοιχείο Warburg στο ισοδύναμο κύκλωμα [74] έτσι ώστε να λαμβάνονται υπόψη αυτές οι παράμετροι Ωστόσο, αυτή η χρονική σταθερά μπορεί επίσης να προσομοιωθεί με ένα στοιχείο R_{pit}/CPE_{pit}, έτσι ώστε να υπάρχει ανταπόκριση στην εντοπισμένη διάβρωση του μεταλλικού υποστρώματος, που οδηγεί στο σχηματισμό ενός πορώδους στρώματος των προϊόντων διάβρωσης, μέσω του οποίου θα συμβεί διάχυση των φορτισμένων ειδών [73]. Στην πραγματικότητα, στις χαμηλές συχνότητες οι τιμές του εκθέτη του CPE στοιχείου κυμαίνεται μεταξύ 0.62 έως 0.5, γεγονός που υποδηλώνει σημαντική συμβολή του πεπερασμένου μήκους διάχυσης, όπως ήταν αναμενόμενο λόγω της εναπόθεσης των προϊόντων διάβρωσης που επηρεάζουν τις ιδιότητες μεταφοράς τους στις ενεργές κοιλότητες.

Ο εκθέτης (n) για την τιμή του CPE_{coat}/R_{coat} ήταν συνήθως στην περιοχή 0.75 – 0.85, για τις CPEs που σχετίζονται με τα οξείδια του αργιλίου ήταν μεταξύ 0.62 και 0.74. Ένα παράδειγμα για την ποιότητα της θεωρητικής προσομοίωσης παρουσιάζεται στο σχήμα 6.21 για την επίστρωση με $Mn(NO_3)_2$ μετά από 24 ώρες εμβάπτισης. Η θεωρητική προσομοίωση έγινε επίσης με μόνο τρεις χρονικές σταθερές, όπως προτείνεται σε προηγούμενες εργασίες [76], αλλά η ποιότητα ήταν τουλάχιστον δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη. Για τις επιστρώσεις με οργανικούς αναστολείς διάβρωσης, η χρονική σταθερά σε υψηλές συχνότητες αφαιρέθηκε, δεδομένου ότι οι ιδιότητες φραγμού επίστρωσης δεν ήταν ορατές στα φάσματα EIS. Οι παράμετροι καλύτερης θεωρητικής προσομοίωσης για τις διάφορες αντιστάσεις απεικονίζονται στους πίνακες 6.4 και 6.5. Οι χωρητικότητες δεν φαίνονται στον πίνακα, αλλά συζητούνται στο κείμενο.

Η αντίσταση των πόρων επίστρωσης, για όλες τις επιστρώσεις που τροποποιήθηκαν με ανόργανους αναστολείς διάβρωσης, είναι μεταξύ 600 Ωcm^2 και 500 Ωcm^2 και δείχνουν μια μικρή αύξηση τιμών για τις επιστρώσεις με Ce και Mn. Σε πρώιμα στάδια βύθισης, αυτή η αντίσταση είναι ελαφρώς υψηλότερη για την τροποποιημένη με $Co(NO_3)_2$ επίστρωση. Ωστόσο, γι 'αυτό το σύστημα, η αντίσταση της επίστρωσης υφίσταται μια σημαντική πτώση, αποκαλύπτοντας ότι περιέχει περισσότερα ελαττώματα και ως εκ τούτου φτωχότερες ιδιότητες φραγμού. Η αγωγιμότητα του CPE είναι πάντα στην περιοχή των 10^{-7} ΩCm^2S^{-n} και

παραμένει σχεδόν σταθερή για τις Ce και Mn επιστρώσεις. Στην περίπτωση της επίστρωσης με κοβάλτιο αυξάνεται μετά από 2 ημέρες εμβάπτισης για περίπου μία τάξη μεγέθους.

Η αντίσταση R_{1oxide} μειώνεται με το χρόνο για όλες τις επιστρώσεις. Ωστόσο, για την επίστρωση με $Co(NO_3)_2$, μετά από 3 ημέρες η αντίσταση δεν είναι πλέον εμφανής. Στην πραγματικότητα, η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνει ότι αυτή η αντίσταση είναι εξαρτώμενη από τα κατιόντα και η τιμή της συνδέεται με το σχηματισμό ενός στρώματος, πιθανότατα υδροξειδίου του μετάλλου, στην κορυφή του αρχικού στρώματος οξειδίων του αργιλίου. Έτσι, με την παρουσία του δημητρίου και μαγγανίου διαμορφώνεται ένα πιο προστατευτικό στρώμα διεπιφάνειας, αποκαλύπτοντας ότι αυτά τα δύο κατιόντα ενισχύουν τις προστατευτικές ιδιότητες της διεπιφάνειας. Η αγωγιμότητα του CPE είναι γενικά κάτω από $30x10^{-5}$ ΩCm^2 S^{-n} και ελαφρώς μειώνεται για το Ce και Mn, αλλά αυξάνεται για το Co.

Η αντίσταση R_{2oxide}, η οποία συνδέεται με τα οξείδια του αργιλίου, αυξάνει με την παρουσία των κατιόντων του δημητρίου και μαγγανίου, φθάνοντας τις τιμές των 75.6 $k\Omega cm^2$ και 64.5 $k\Omega cm^2$ αντίστοιχα, αποδεικνύοντας ότι αυτά τα δύο κατιόντα ενισχύουν τον προστατευτικό χαρακτήρα του διεπιφανειακού στρώματος οξειδίων του αργιλίου. Η αγωγιμότητα του CPE μειώνεται από $2x10^{-5}$ $\Omega.cm^2$ s^{-n} σε τιμές γύρω στο 5 $x10^{-6}$ $\Omega.cm^2$ s^{-n}. Για την επίστρωση που περιέχει κοβάλτιο, αυτή η αντίσταση μειώνεται και φθάνει σε τιμές που είναι παρόμοιες με εκείνες για τις κενές επιστρώσεις. Ταυτόχρονα η αγωγιμότητα του CPE αυξάνεται. Οι τιμές R_{2oxide} είναι πολύ υψηλότερες από εκείνες των R_{1oxide}, και είναι στην περιοχή τιμών που αναμένεται για τα οξείδια του αργιλίου, όπως φαίνεται σε προηγούμενες εργασίες [81].

Η αντίσταση στις χαμηλές συχνότητες, η οποία είναι στενά συνδεδεμένη με τη δραστηριότητα που διαμορφώνεται στις κοιλότητες της εντοπισμένης διάβρωσης για την στρώση των οξειδίων του αργιλίου, αυξάνεται με το χρόνο, έχοντας τιμές υψηλότερες παρουσία του $Ce(NO_3)_3$ (88.6 $k\Omega.cm^2$) και $Mn(NO_3)_2$ (62.8 $k\Omega.cm^2$). Αυτή η αντίσταση φέρει μια σημαντική μείωση παρουσία του κοβαλτίου, συγκεκριμένα από 36.5 $k\Omega.cm^2$ μέχρι τα 7 $k\Omega.cm^2$. Η αντίστοιχη αγωγιμότητα του στοιχείου CPE, φθάνει τις υψηλότερες τιμές > $185x10^{-5}$ $\Omega.cm^2$ s^{-n}) για τη επίστρωση που περιέχει κοβάλτιο. Αυτές οι αγωγιμότητες του στοιχείου CPE είναι πολύ υψηλές για να συνδέονται με τις διαδικασίες του διπλού στρώματος και μπορούν να αποδοθούν σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας μέσω των προϊόντων διάβρωσης που σχηματίζονται μέσα στις ενεργές περιοχές της εντοπισμένης διάβρωσης. Ο εκθέτης του CPE κυμαίνεται στην περιοχή 0.62 – 0.5.

Για τις επιστρώσεις με οργανικούς αναστολείς, η αντίσταση των πόρων δεν μπορεί να ανιχνευθεί, αποκαλύπτοντας ότι οι ιδιότητες φραγμού των επιστρώσεων έχουν καταστραφεί. Η εξέλιξη της αντίστασης R_{1oxide} χαρακτηρίζεται από μια κοινή μείωση για όλες τις τροποποιημένες με οργανικούς αναστολείς επικαλύψεις, ενώ οι τιμές είναι λίγο υψηλότερες για το 2MBT (~ 218 Ωcm^2). Το BTA έδειξε τιμές χαμηλότερες από εκείνες της 8-HQ (160-150 Ωcm^2). Γενικά, οι τιμές αυτές είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές που παρατηρήθηκαν για τους ανόργανους αναστολείς διάβρωσης, αποκαλύπτοντας ότι το στρώμα της νέας διεπιφάνειας που σχηματίζεται είναι λιγότερο προστατευτικό στην περίπτωση των οργανικών αναστολέων. Η αγωγιμότητα του στοιχείου CPE γενικά αυξήθηκε με το χρόνο.

Η δεύτερη αντίσταση R_{2oxide} μειώνεται για όλες τις τροποποιημένες με οργανικούς αναστολείς επιστρώσεις, ενώ αυτών που έχουν τροποποιηθεί με 8HQ παρουσιάζουν την μεγαλύτερη πτώση περίπου στο ήμισυ των αρχικών τιμών, που είναι πολύ κοντά στις τιμές που μετρήθηκαν για την κενή επίστρωση. Η τροποποιημένη επικάλυψη με το 2MBT είναι η πιο σταθερή. Και πάλι οι τιμές είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές που ορίζονται στις επικαλύψεις που περιέχουν ανόργανους αναστολείς, γεγονός που δείχνει ότι το στρώμα οξειδίου του αργιλίου είναι πιο ευάλωτο σε αυτές τις επιστρώσεις.

Η αντίσταση της εντοπισμένης διάβρωσης τείνει να μειώνεται για τις επιστρώσεις με BTA και 8HQ, αποκαλύπτοντας πιο έντονη δραστηριότητα στην διάβρωση. Ελαφρώς υψηλότερες τιμές θα μπορούσαν να αποδοθούν για την επίστρωση με 2MBT. Για την επίστρωση με 8HQ οι τιμές είναι περίπου πέντε φορές μικρότερες, αποκαλύπτοντας ότι αυτός ο αναστολέας έχει μικρή επίδραση στην ανάπτυξη της εντοπισμένης διάβρωσης και στην εναπόθεση των προϊόντων διάβρωσης. Σε προηγούμενες εργασίες [82,83] διαπιστώθηκε ότι αυτοί οι οργανικοί αναστολείς παρέχουν αποτελεσματική δυνατότητα αναστολής διάβρωσης σε sol-gel, επιστρώσεις, αλλά, σε αυτό το σύστημα, οι πολύ κακές ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης μπορεί πιθανότατα να επιταχύνει την διαρροή αναστολέα από την επίστρωση και ως εκ τούτου να μην εφαρμόζεται η δυνατότητα πραγματικής αναστολής διάβρωσης.

Οι μετρήσεις EIS αποκαλύπτουν ορισμένα σημαντικά χαρακτηριστικά για τις ORMOSIL-epoxy επιστρώσεις με διαφορετικούς αναστολείς διάβρωσης, οι οποίοι έχουν αναφερθεί ως αποτελεσματικοί για την προστασία από τη διάβρωση του AA 2024-T3. Όταν στην επικάλυψη ORMOSIL-epoxy αναμειγνύονται αναστολείς, κανένας από αυτούς δεν μπορεί να ελέγξει εντελώς ή να καταστείλει την δραστηριότητα της εντοπισμένης διάβρωσης, δεδομένου ότι σε χαμηλές συχνότητες η χρονική σταθερά μπορεί να εντοπιστεί

σε όλες τις επιστρώσεις. Ωστόσο, η προσθήκη των ανόργανων αναστολέων αποκαλύπτει μια ευεργετική επίδραση στην αντίσταση της επίστρωσης του ORMOSIL-epoxy, δεδομένου ότι οι ιδιότητες φραγμού έχουν βελτιωθεί συγκριτικά με την κενή επίστρωση ORMOSIL-epoxy. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι το διεπιφανειακό στρώμα ενισχύεται από το σχηματισμό μεταλλικών υδροξειδίων ή από το σχηματισμό πιο ανθεκτικού στρώματος οξειδίου του αργιλίου, καθυστερώντας έτσι την εντοπισμένη διάβρωση. Η επίδραση έχει επισημανθεί περισσότερο για το νιτρικό δημήτριο και το νιτρικό μαγγάνιο. Στην περίπτωση των ιόντων δημητρίου τα ευεργετικά αποτελέσματα για τις ιδιότητες επικάλυψης μπορεί να οφείλονται στην δημιουργία δεσμών μέσα στην επίστρωση [79,84]. Οι αυξημένες αντιστάσεις στην διεπιφάνεια των τροποποιημένων επιστρώσεων, οι οποίες δείχνουν την αποτελεσματική προστασία για τοπική διάβρωση, είναι πιθανόν να οφείλονται σε καθίζηση των άκρως αδιάλυτων εναποθέσεων πάνω στις καθοδικές διαμεταλλικές περιοχές στο AA2024-T3 [85,86].

Η παρουσία του $Mn(NO_3)_2$ αποκάλυψε επίσης ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Έχει αναφερθεί ότι επιστρώσεις μετατροπής (conversion pre-treatments) με βάση τα υπερμαγγανικά μπορεί να έχουν καλές επιδόσεις στην προστασία από τη διάβρωση των κραμάτων αργιλίου [87], αλλά ελάχιστα έχει συζητηθεί το θέμα σχετικά με το νιτρικό μαγγάνιο. Παρόλα αυτά, σε βιβλιογραφικές αναφορές φαίνεται ότι τα ιόντα Mn^{2+} μπορούν να μετριάσουν την τοπική οξίνιση από την διάλυση του Zn, προωθώντας την σταθερότητα του διεπιφανειακού στρώματος οξειδίων [88]. Ωστόσο, η καθίζηση του $Mn(OH)_2$ στις καθοδικές περιοχές μπορεί επίσης να συμβάλει στη βελτίωση της σταθερότητας των αυξημένων διεπιφανειακών (interfacial) και πολωμένων αντιστάσεων (polarization resistances).

Η δυνατότητα προστασίας από την διάβρωση είναι στενά συνδεδεμένη με το κατιόν του νιτρικού άλατος, που είναι λιγότερο αποτελεσματικό για το κοβάλτιο. Η δυνατότητα αναστολής της διάβρωσης των ιόντων κοβαλτίου έχει συγκριθεί με εκείνη του ιόντων δημητρίου και εξήχθη το συμπέρασμα ότι το κοβάλτιο μειώνει το ποσοστό αναγωγής του οξυγόνου σε πιο αλκαλικά διαλύματα (pH 9.5), ενώ η τα ιόντα δημητρίου λειτουργούν καλύτερα σε ελαφρώς λιγότερο αλκαλικά διαλύματα (pH 7 – 8.5) [89]. Αν η εντοπισμένη διάβρωση του AA2024-T3 χαρακτηρίζεται από σημαντική αύξηση της οξύτητας στις καθοδικές ζώνες και της αλκαλικότητας στις ανοδικές περιοχές, μπορεί να οφείλεται στο ότι το pH δεν έχει ικανοποιητικά αλκαλικές τιμές ώστε να ενεργοποιήσει την καθίζηση του $Co(OH)_2$.

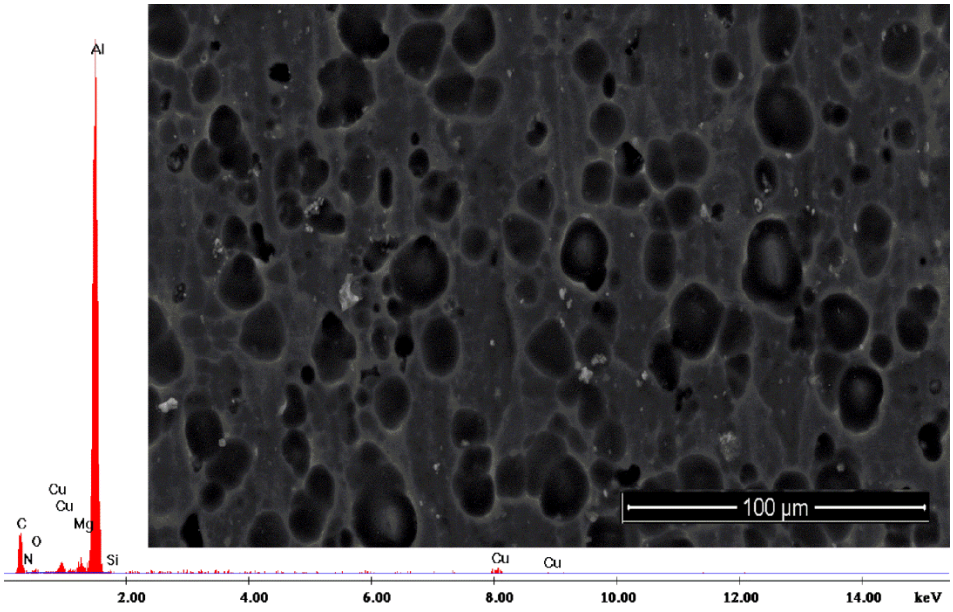
Τα αποτελέσματα της EIS δείχνουν ότι η επίδραση της αναστολής της διάβρωσης εξαρτάται από το κατιόν και από την επίδραση των νιτρικών αλάτων, που είναι επίσης γνωστό ότι αναστέλλουν τη διάβρωση, τα οποία φαίνεται να επιδρούν αμελητέα στην παρούσα κατάσταση. Είναι γνωστό ότι νιτρικά άλατα είναι διαλυτά, έτσι ώστε οι μικρές ποσότητες που έχουν ενσωματωθεί στις επιστρώσεις είναι πιθανό να έχουν διαρρεύσει γρήγορα στο NaCl, μειώνοντας την αναλογία νιτρικών ιόντων και ιόντων χλωρίου. Πανομοιότυπες εξηγήσεις έχουν προταθεί και σε άλλες εργασίες [87].

Γενικά, οι οργανικοί αναστολείς που έχουν δοκιμαστεί και είναι γνωστοί ως αποτελεσματικοί για τα κράματα αργιλίου, δεν είναι κατάλληλοι να τροποποιήσουν τις ORMOSIL-epoxy επιστρώσεις, δεδομένου ότι οι ιδιότητες φραγμού μειώνονται και, ως εκ τούτου, η αποτελεσματικότητα αυτών των αναστολέων έχει πλέον χαθεί σε αυτές τις συνθήκες.

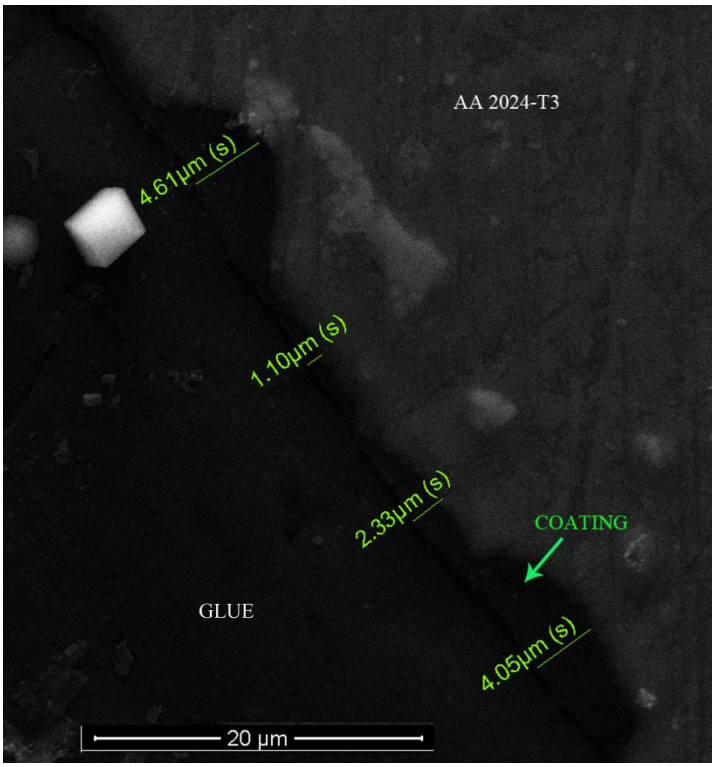
Οι ανόργανοι αναστολείς που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα βελτιώνουν άμεσα την αντιδιαβρωτική προστασία των ORMOSIL-epoxy επιστρώσεων. Αυτοί οι αναστολείς διάβρωσης βελτιώνουν τις ιδιότητες φραγμού των οργανικών επικαλύψεων και είναι υποσχόμενοι υποψήφιοι για να ενταχθούν σε νανοπεριέκτες για ενισχυμένη συμβατότητα με την επίστρωση και ελεγχόμενη απελευθέρωσή τους και, ως εκ τούτου πιο αποτελεσματική και έξυπνη αναστολή της διάβρωσης.

6.4 Συμπεράσματα

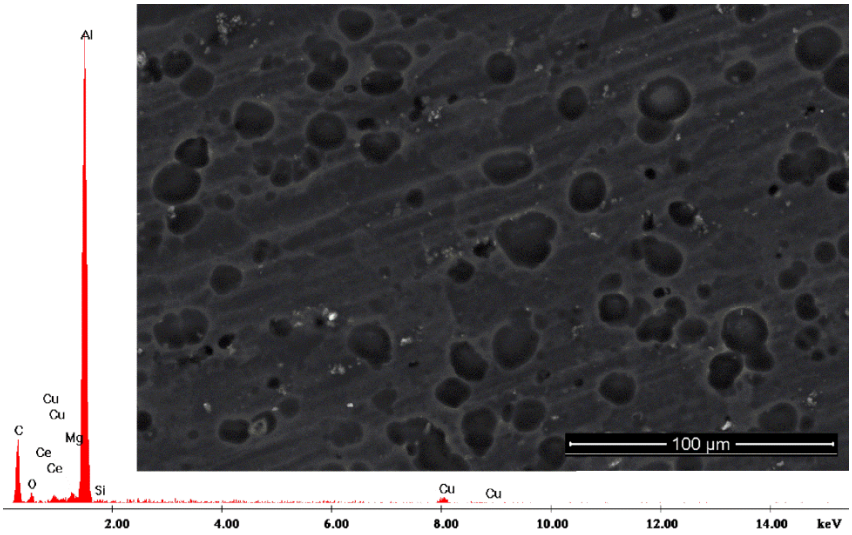
Οι επιστρώσεις ORMOSIL-epoxy αποκάλυψαν μια μη ομαλή επιφάνεια που χαρακτηρίζεται από ένα πάχος επικάλυψης που κυμαίνεται από 1.0 έως 4.6 μm. Η παρουσία των οργανικών και ανόργανων αναστολέων διάβρωσης επιβεβαιώθηκε με ανάλυση EDX. Στις επιστρώσεις ORMOSIL-epoxy ενσωματώθηκαν ανόργανοι αναστολείς $Ce(NO_3)_3$ και $Mn(NO_3)_2$ που έχουν ως αποτέλεσμα βελτιωμένες ιδιότητες φραγμού, συγκριτικά με τη κενή επίστρωση. Επιπλέον δίνουν υψηλότερες διεπιφανειακές αντιστάσεις, καθυστερώντας έτσι τα φαινόμενα εντοπισμένης διάβρωσης και διάδοσής της. Προσδιορίστηκε μια νέα χρονική σταθερά η οποία αποδίδεται στην δυνατότητα προστασίας του αναστολέα και καταδεικνύεται στα φάσματα EIS. Η προσθήκη του $Co(NO_3)_3$ δεν είναι επιζήμια για την επικάλυψη, αλλά έχει θετικό αντίκτυπο στο διεπιφανειακό στρώμα οξειδίων του αργιλίου που χάνεται εύκολα και, τελικά, αυτό οδηγεί σε μεγαλύτερη δραστηριότητα διάβρωσης.



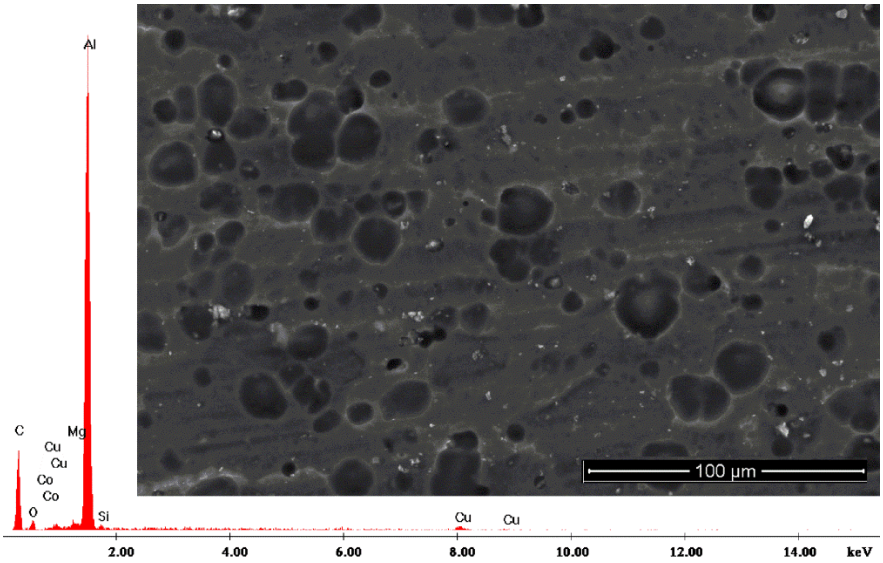
Σχήμα 6.1: SEM και EDX ανάλυση της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy σε AA2024-T3.



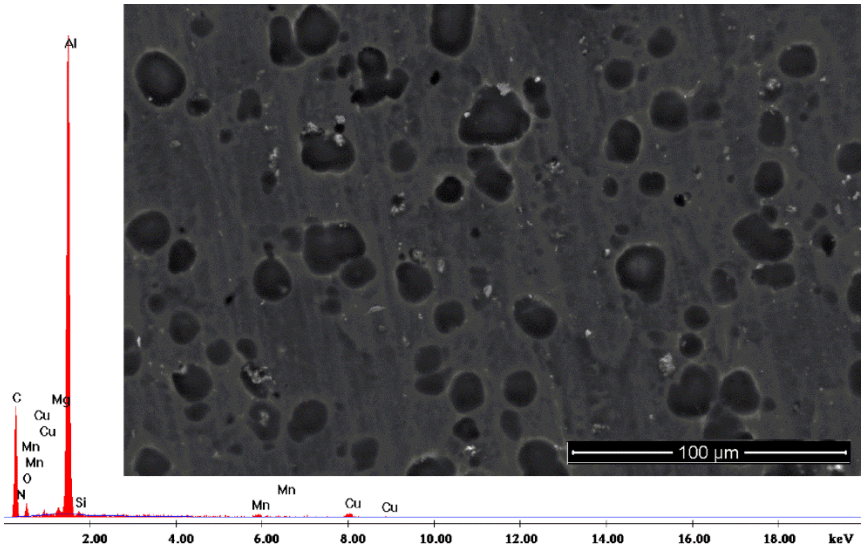
Εικόνα 6.1: Διατομή SEM της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy σε AA2024-T3.



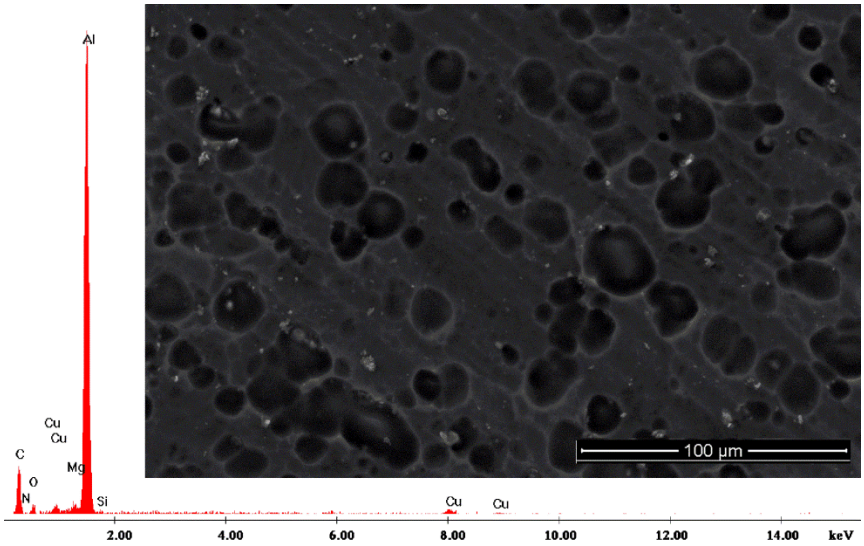
Σχήμα 6.2: SEM και EDX ανάλυση της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-Ce$(NO_3)_3$ σε AA2024-T3.



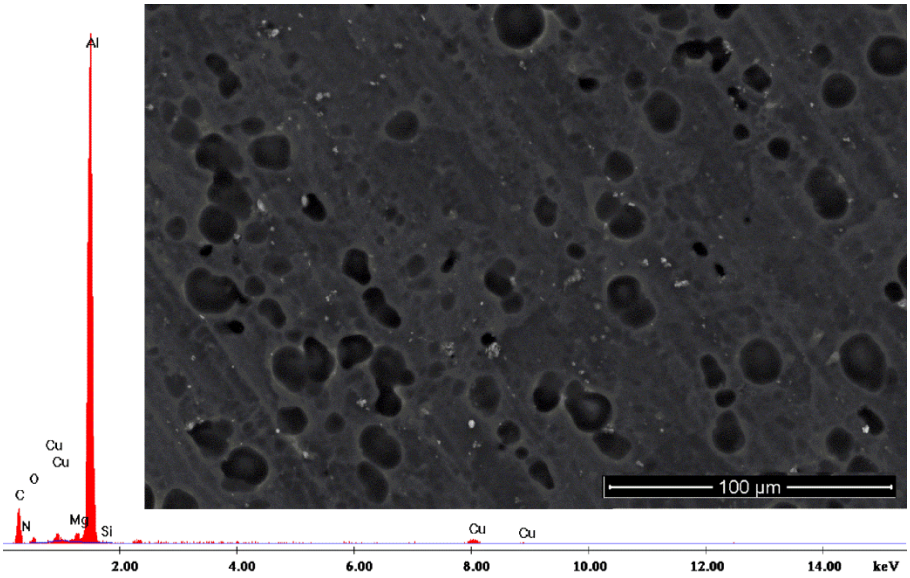
Σχήμα 6.3: SEM και EDX ανάλυση της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-Co$(NO_3)_2$ σε AA2024-T3.



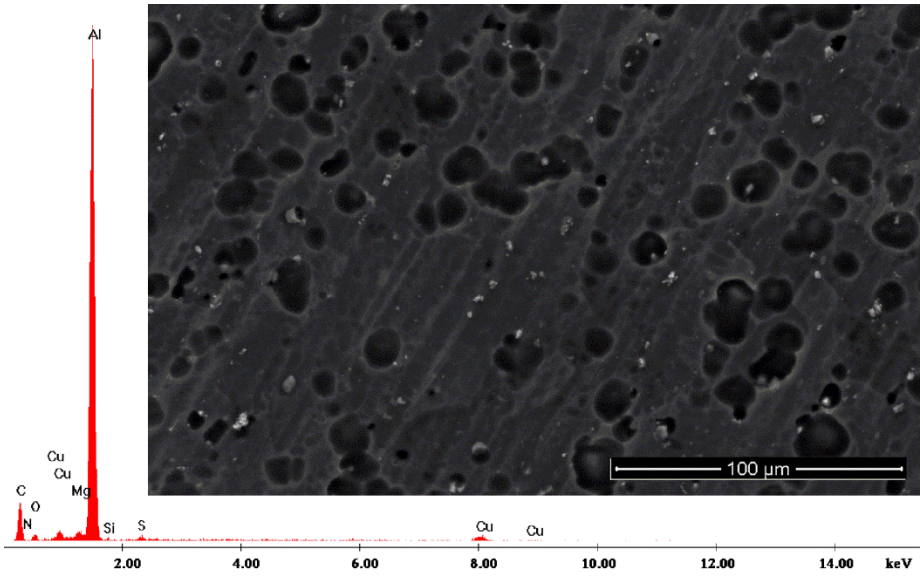
Σχήμα 6.4: SEM και EDX ανάλυση της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-Mn$(NO_3)_2$ σε AA2024-T3.



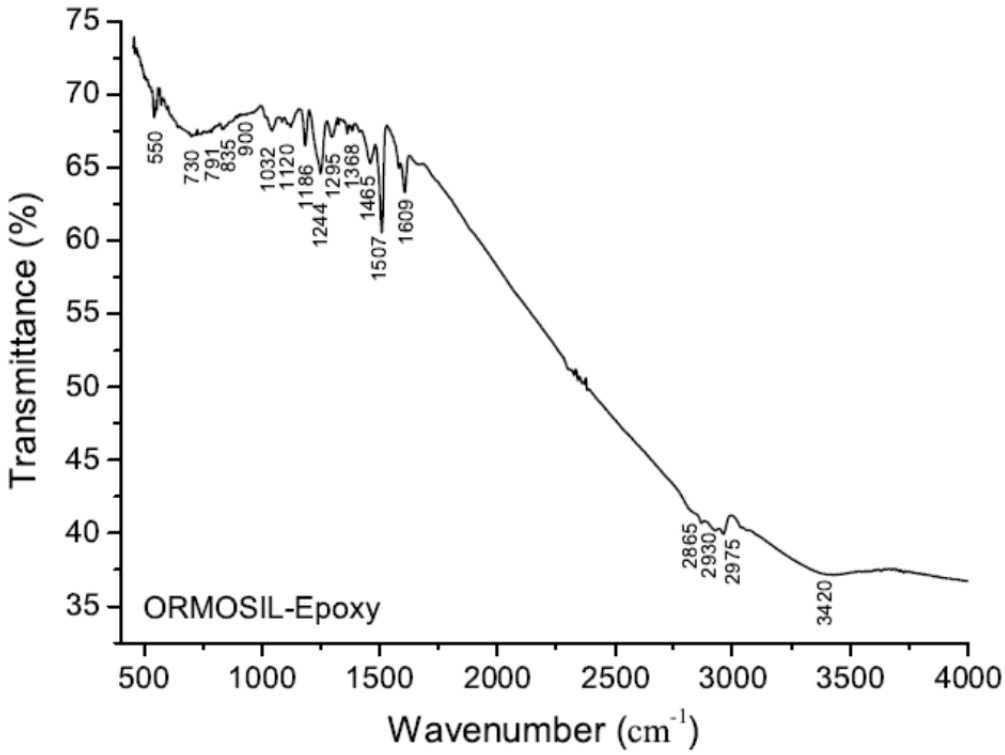
Σχήμα 6.5: SEM και EDX ανάλυση της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-8HQ σε AA2024-T3.



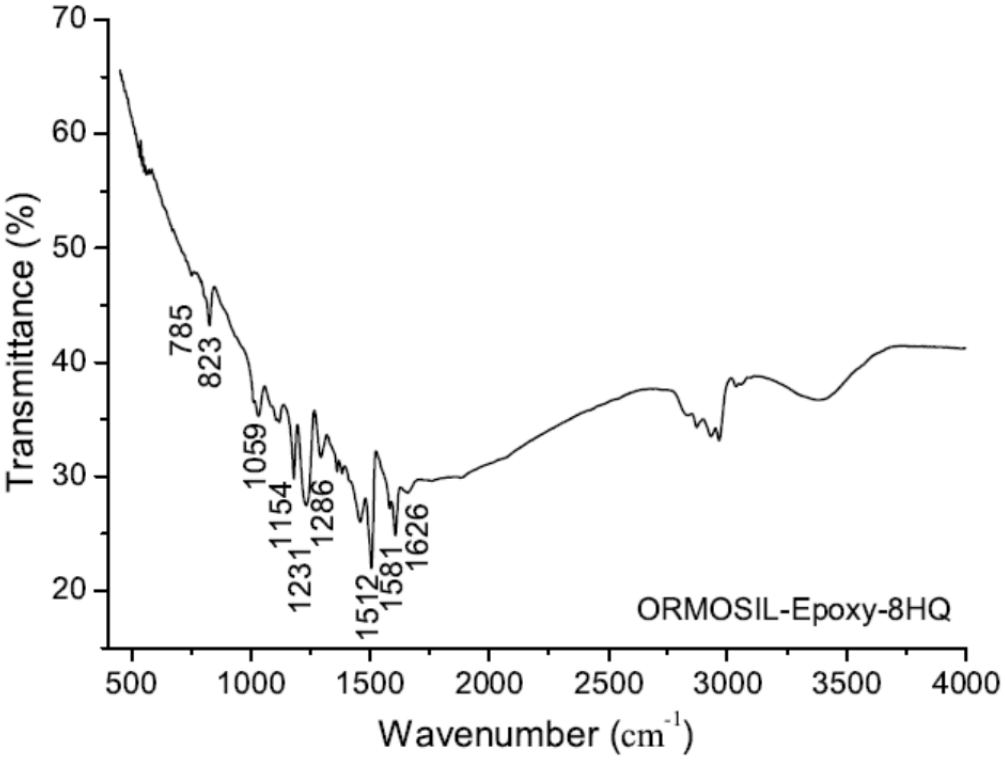
Σχήμα 6.6: SEM και EDX ανάλυση της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-BTA σε AA2024-T3.



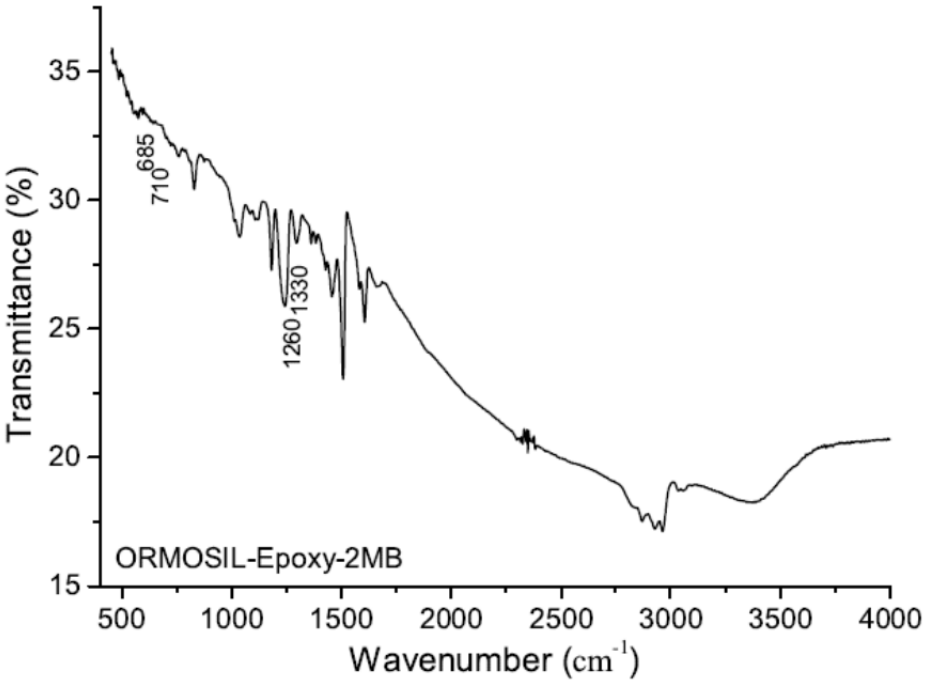
Σχήμα 6.7: SEM και EDX ανάλυση της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-2MB σε AA2024-T3.



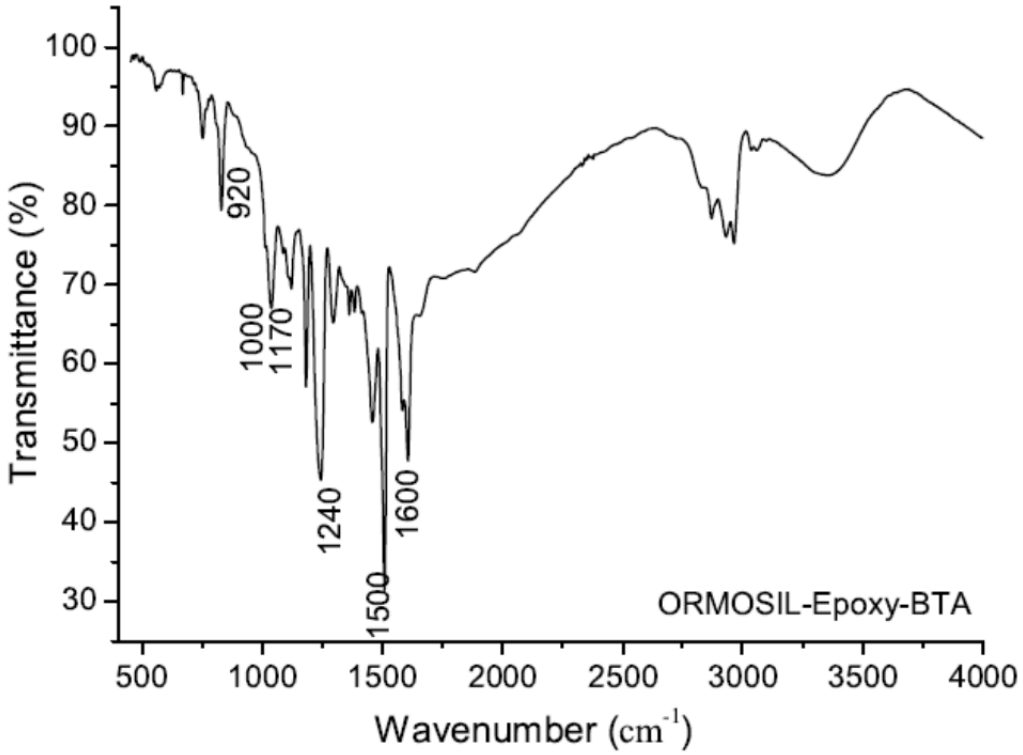
Σχήμα 6.8: Φάσμα FT-IR της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy.



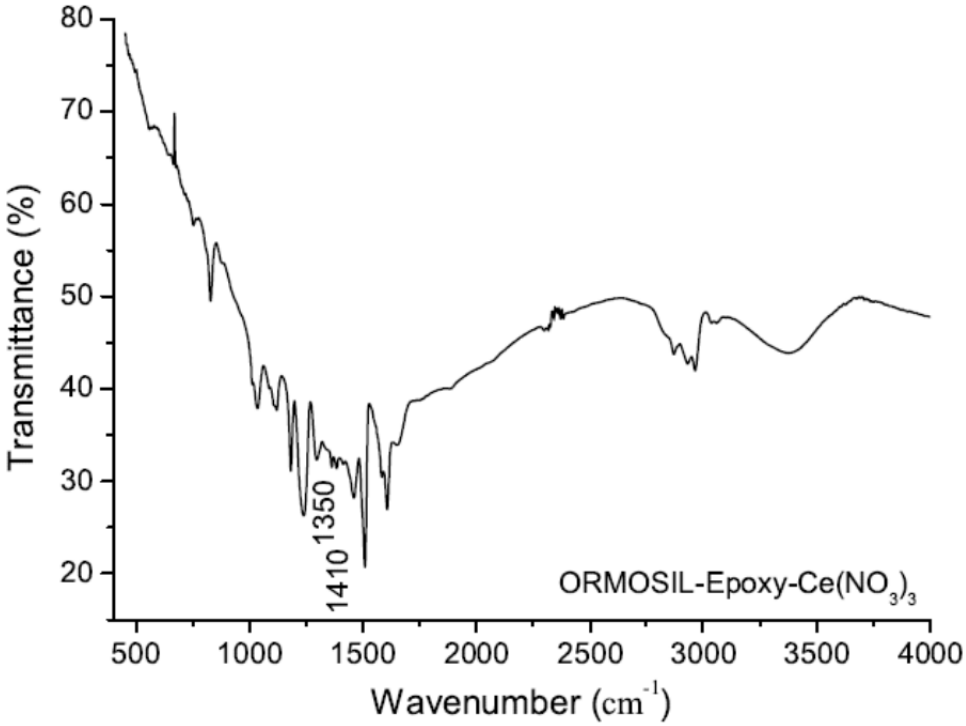
Σχήμα 6.9: Φάσμα FT-IR της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-8HQ.



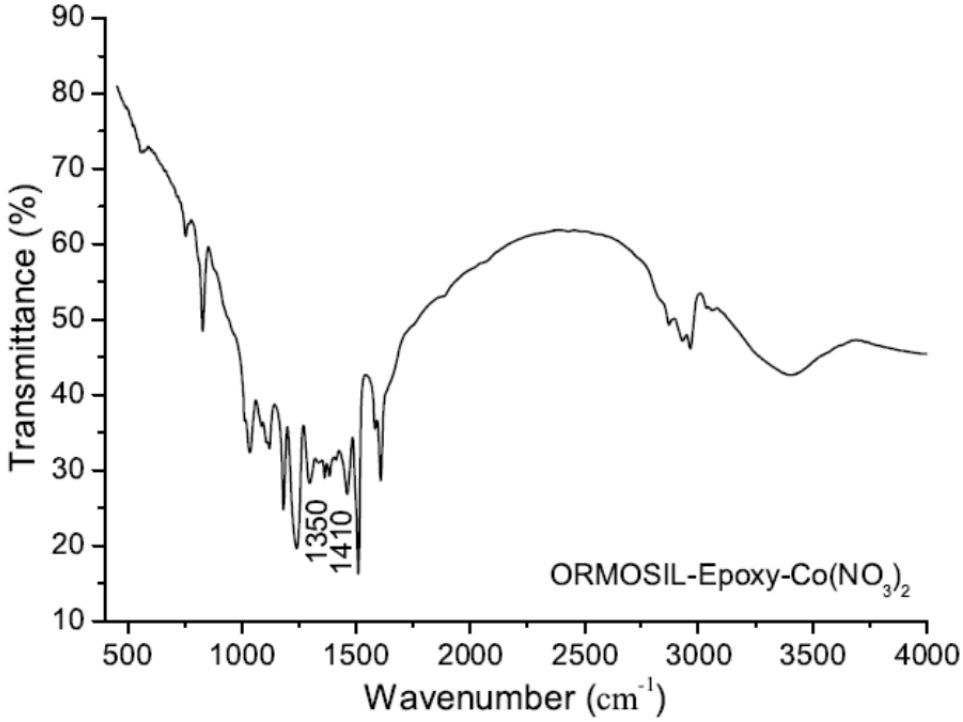
Σχήμα 6.10: Φάσμα FT-IR της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-2MB.



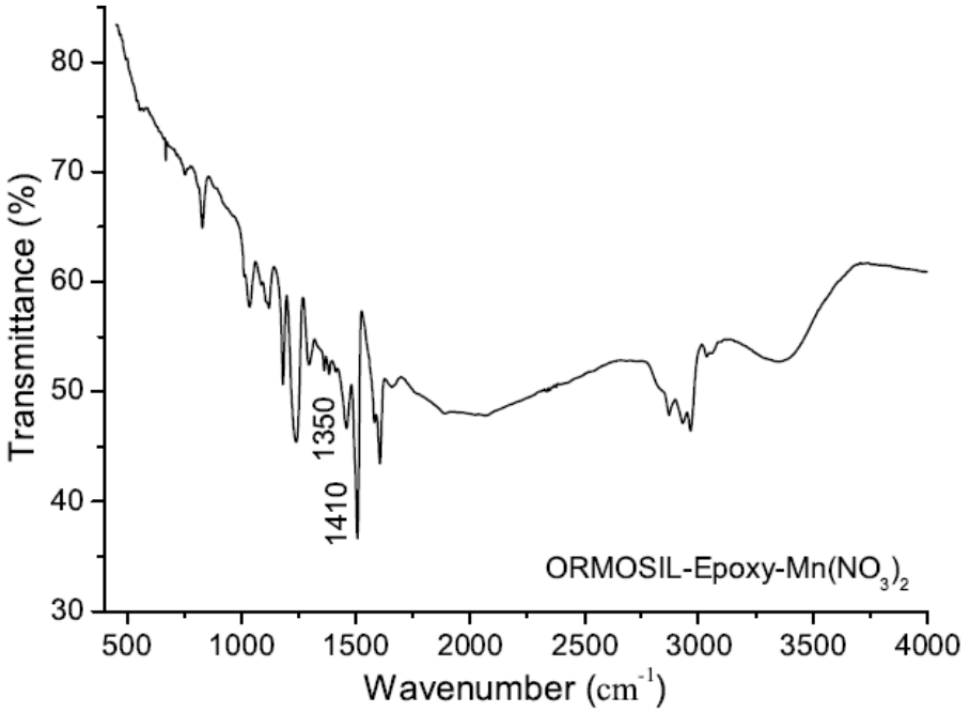
Σχήμα 6.11: Φάσμα FT-IR της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-BTA.



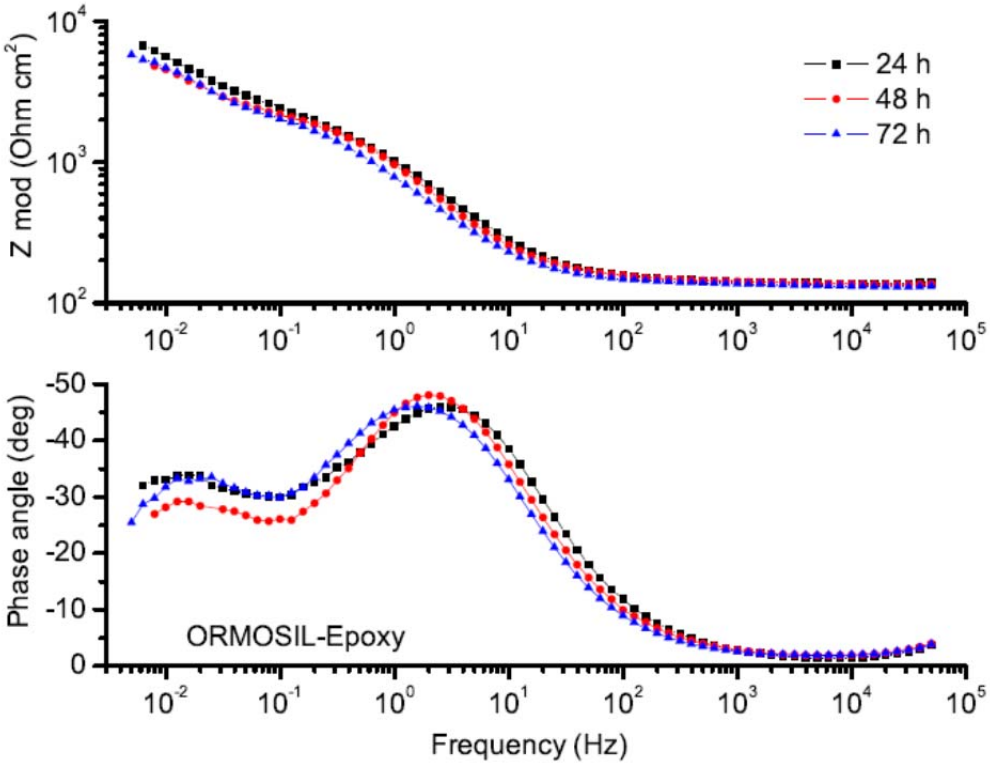
Σχήμα 6.12: Φάσμα FT-IR της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-Ce$(NO_3)_3$.



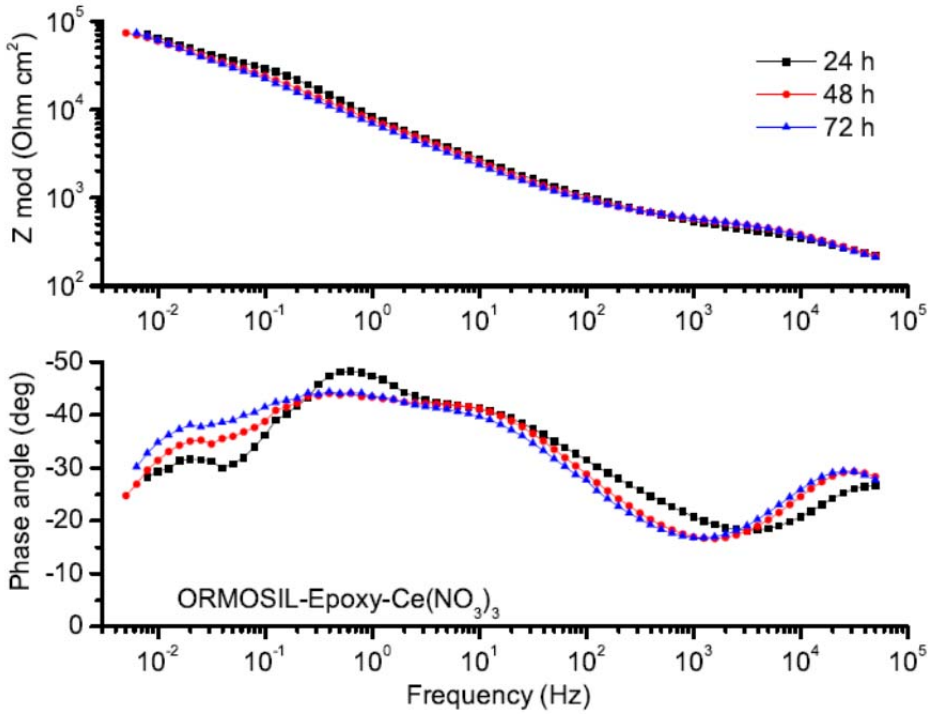
Σχήμα 6.13: Φάσμα FT-IR της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-Co$(NO_3)_2$.



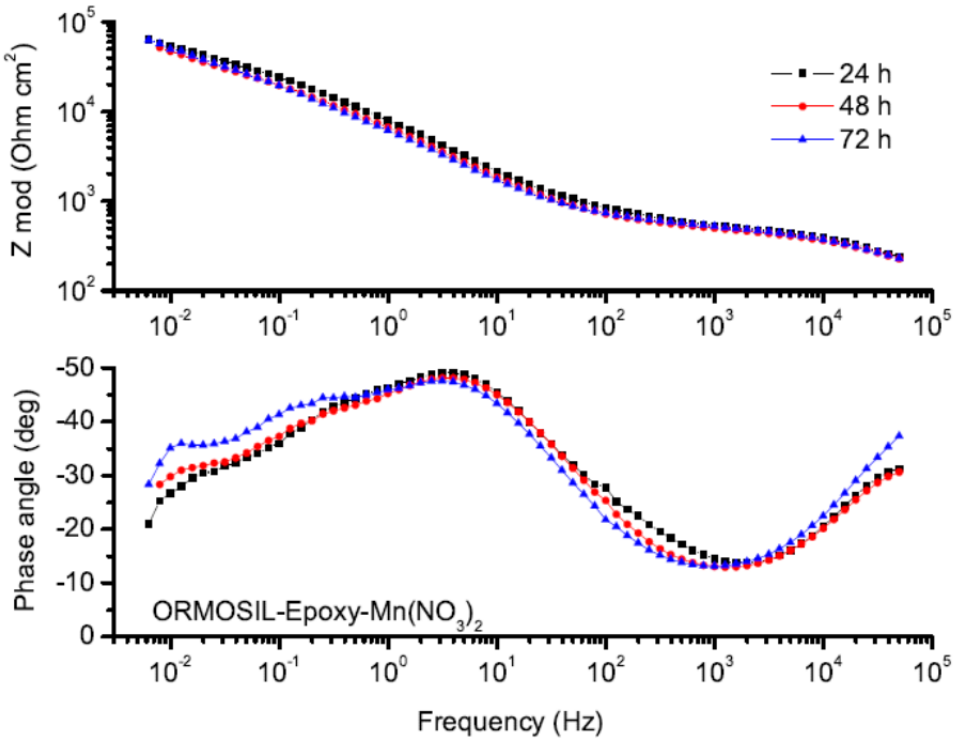
Σχήμα 6.14: Φάσμα FT-IR της επίστρωσης ORMOSIL-Epoxy-Mn$(NO_3)_2$.



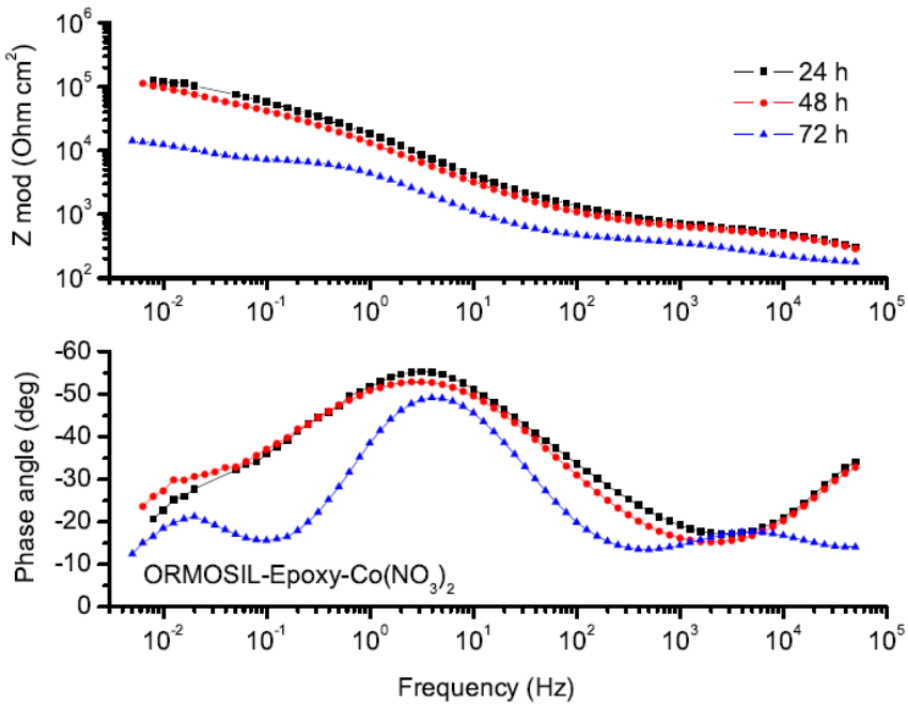
Σχήμα 6.15: EIS, καμπύλες Bode για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy.



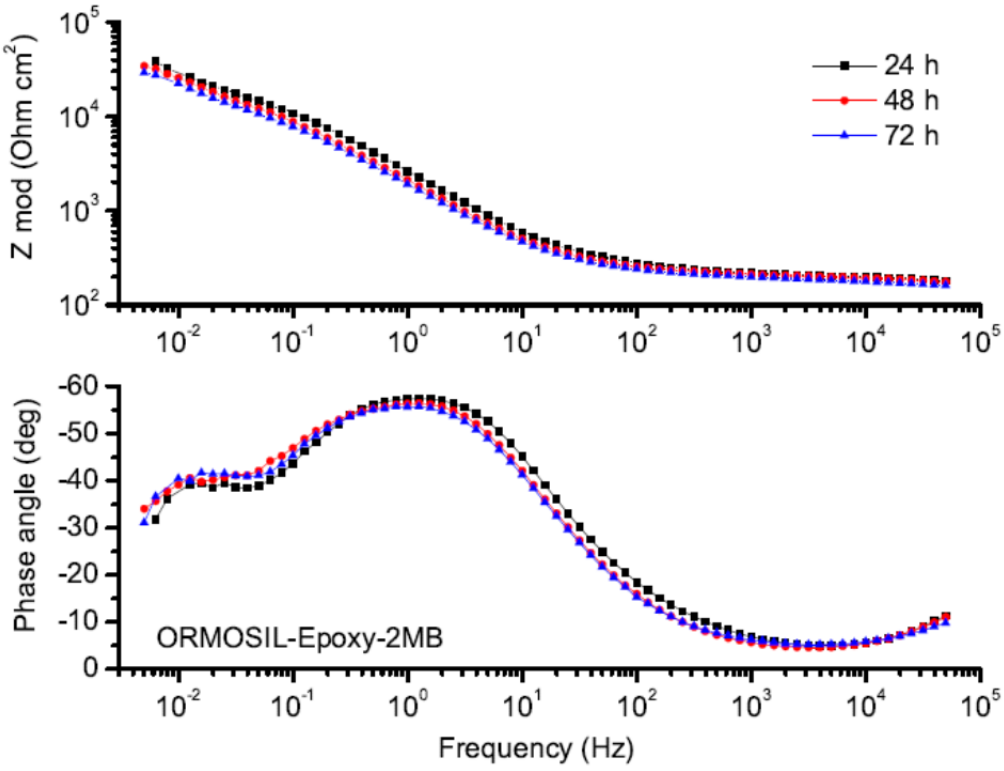
Σχήμα 6.16: EIS, καμπύλες Bode για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy-Ce(NO$_3$)$_3$.



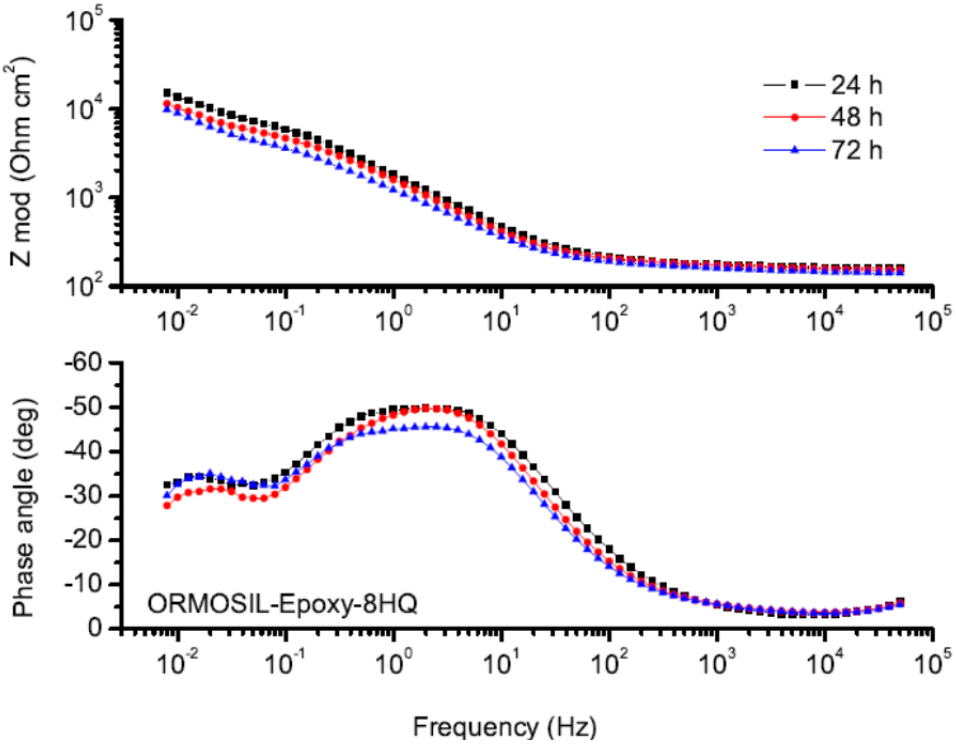
Σχήμα 6.17: EIS, καμπύλες Bode για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy-Mn(NO$_3$)$_2$.



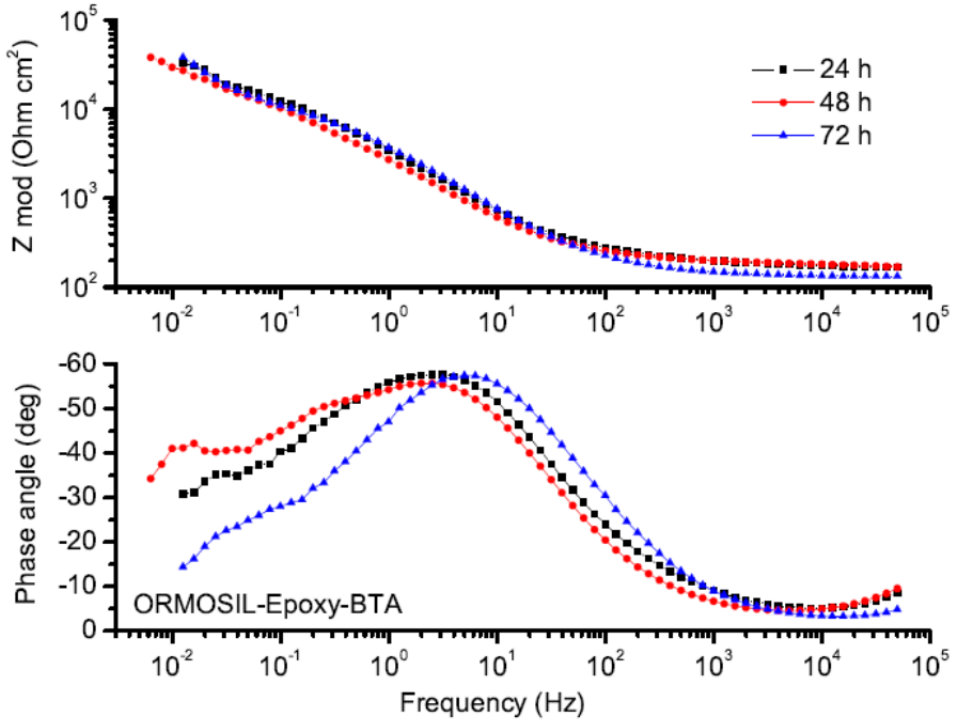
Σχήμα 6.18: EIS, καμπύλες Bode για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy-Co(NO$_3$)$_2$.



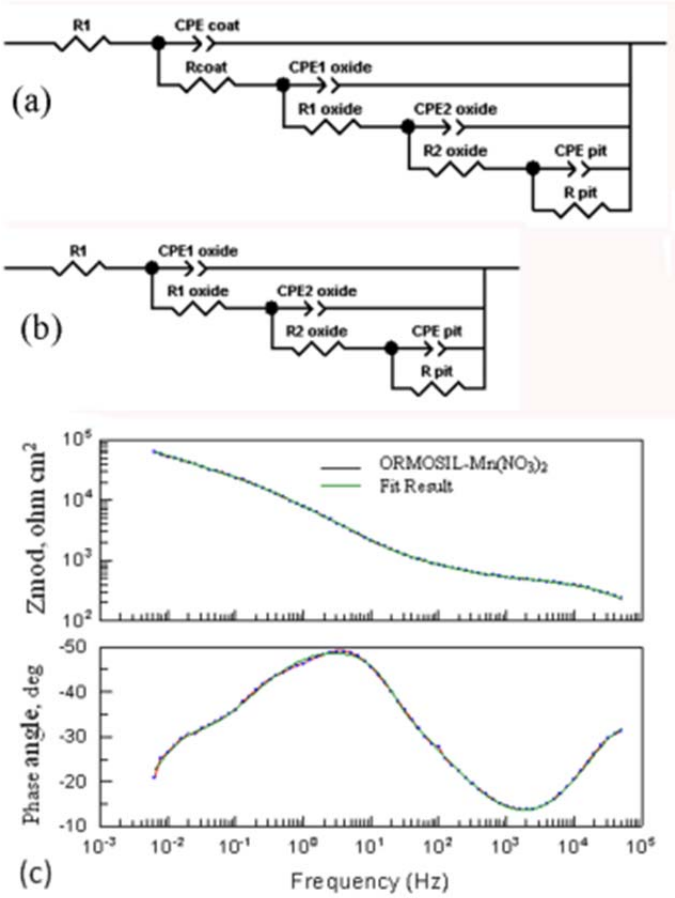
Σχήμα 6.19: EIS, καμπύλες Bode για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy-2MB.



Σχήμα 6.20: EIS, καμπύλες Bode για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy-8HQ.



Σχήμα 6.21: EIS, καμπύλες Bode για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy-BTA.



Σχήμα 6.22: Ισοδύναμα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για θεωρητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων για τις επιστρώσεις ORMOSIL-Epoxy τροποποιημένες με ανόργανους a) και οργανικούς b) αναστολείς διάβρωσης. Αποτελέσματα για την επίστρωση με $Mn(NO_3)_2$ μετά από 24 ώρες βύθισης (c). Το ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτό του σχήματος a). χ^2 ~ 1E-4.

Πίνακας 6.1: % w/w element concentration of AA2024-T3 coatings.

Coatings	C	Si	S	N	Al	Cu	Ce	Co	Mn
ORMOSIL-Epoxy	71.72	0.27	-	0.95	23.23	2.08	-	-	-
ORMOSIL-Epoxy -8HQ	55.03	0.25	-	1.86	35.48	1.93	-	-	-
ORMOSIL-Epoxy -2MB	52.90	0.12	0.43	1.06	39.12	2.22	-	-	-
ORMOSIL-Epoxy -BTA	50.57	0.18	-	1.85	40.71	2.29	-	-	-
ORMOSIL-Epoxy-$Ce(NO_3)_3$	59.14	0.19	-	-	32.17	2.04	1.57	-	-
ORMOSIL-Epoxy-$Co(NO_3)_2$	62.08	0.23	-	2.43	27.67	1.34	-	0.71	-
ORMOSIL-Epoxy-$Mn(NO_3)_2$	67.66	0.21	-	0.59	24.45	1.51	-	-	0.49

Πίνακας 6.2: Χαρακτηριστικές κορυφές FT-IR για GY 257, Z 6020 and HY 943.

Compound	Ranges (cm^-)	Comment
GY 257	550 to 600	C-phenyl out of plane ring deformation vibration
GY 257	730 to 755	CH_2 vibration and vibration of ring
GY 257	966	epoxy ring
GY 257	2917, 2952, 2813, 2885	R-CH_3 asymmetric stretching vibration
GY 257	3045	phenyl vibration
GY 257	1380 - 1388	-CH_3 vibrations
GY 257	1363 - 1367	C-H vibrations
HY 943	900 to 934	N-H out of plane vibration
HY 943	3170 to 3280	–NH_2 vibration
HY 943	1020-1095	stretching vibration of Si-O
Z 6020	791 to 835	–NH_2 and Si-O-CH_3 vibrations
Z 6020	2847	–NH_2 and Si-O-CH_3 asymmetric vibration CH_3
Z 6020	3378 - 3410	–NH symmetric and asymmetric stretching vibrations
Z 6020	800-850, 1170-1210	Si-O-CH_3 symmetric vibration
Z 6020, HY 943	755	–NH_2 and C-H_2
Z 6020, HY 943	1032	C-C and NH_2
Z 6020, HY 943	1100-1120	vibrations of firstly and secondary amines
Z 6020, HY 943	1285-1304	to C-H_2 and C-NH_2 vibrations
Z 6020, HY 943	1450-1465	firstly amine vibration
Z 6020, HY 943	1507-1520	secondary amine vibrations

Πίνακας 6.3: Χαρακτηριστικές κορυφές FT-IR για τους αναστολείς διάβρωσης 8HQ, BTA και 2MB.

Compound	Ranges (cm^-)	Comment
8HQ	785, 823, 1059, 1154, 1512, 1581 and 1626	ring stretching

8HQ	1286 and 1273	C-N stretching
8HQ	1231 and 1222	C-O stretching
BTA	920 and 1000	=C-H aromatic in plane deformation vibrations
BTA	1170 to 1240	stretching deformation vibrations of C-N,
BTA	1500	aromatic vibrations of C=C
BTA	1500 - 1600	NH
BTA	740	in-plane vibrations of the ring of nitrogen
2MB	2550-2600	S–H stretching vibration
2MB	685-710	C–S stretching vibration
2MB	1260-1330	stretching of the phenyl carbon–nitrogen bond

Πίνακας 6.4: Παράμετροι προσομοίωσης (αντιστάσεις) για τις επιστρώσεις τροποποιημένες με ανόργανους αναστολείς διάβρωσης

$Ce(NO_3)_2$	R_{coat}	R_{1oxid}	R_{2oxid}	R_{pit}
Time	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$
24	520	3520	25360	39520
48	584	850	48652	75632
72	601	840	75623	88653
$Mn(NO_3)_2$	R_{coat}	R_{1oxid}	R_{2oxid}	R_{pit}
Time	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$
24	604	6061	45167	48142
48	549	752	51576	69546
72	574	767	64514	62880
$Co(NO_3)_2$	R_{coat}	R_{1oxid}	R_{2oxid}	R_{pit}
Time	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$
24	662	3100	32500	36580
48	551	521	16850	22350
72	396	---	7668	7050

Πίνακας 6.5: Παράμετροι προσομοίωσης (αντιστάσεις) για τις επιστρώσεις τροποποιημένες με οργανικούς αναστολείς διάβρωσης

2MB	R_{1oxid}	R_{2oxid}	R_{pit}
Time	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$
24	218	25265	33631
48	215,1	24719	33914
72	200,3	20978	47554
BTA	R_{1oxid}	R_{2oxid}	R_{pit}
Time	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$
24	61,56	23767	29283
48	197,3	22825	46675
72	170,2	11000	21500
8HQ	R_{1oxid}	R_{2oxid}	R_{pit}
Time	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$
24	169,5	10474	15807
48	167,2	7451	8837
72	152,8	6480	8054

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Βελτίωση των αντι-διαβρωτικών ιδιοτήτων των εποξειδικών επιστρώσεων σε ΑΑ 2024-Τ3 με ενσωμάτωση νανοδοχείων TiO_2 πληρωμένων με 8-υδροξυκινολίνη

7.1 Περίληψη

Εποξειδικές επιστρώσεις που περιέχουν νανοδοχεία TiO_2 εφαρμόστηκαν στο κράμα αργιλίου (ΑΑ) 2024-Τ3 για την προστασία του από τη διάβρωση. Τα νανοδοχεία πληρώθηκαν με τον αναστολέα διάβρωσης 8-υδροξυκινολίνη (8-hydroxyquinoline, 8-HQ). Οι εποξειδικές επιστρώσεις εφαρμόστηκαν μέσω της διαδικασίας dip-coating. Η μορφολογία των επιχρισμάτων εξετάστηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Η σύνθεση των επιστρώσεων καθορίστηκε από ανάλυση ακτίνων Χ διασπειρόμενης ενέργειας (Energy Dispersive X-ray analysis, EDX). Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS) χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό της αντίστασης στη διάβρωση αυτών των επικαλύψεων. Οι συνολικές τιμές αντίστασης μετρήθηκαν ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Παρατηρήσαμε μια συνεχή αύξηση της συνολικής τιμής της αντίστασης με το χρόνο της έκθεσης που προτείνει μια πιθανή αυτο-ίαση (self-healing effect) που πιθανόν να οφείλεται στην απελευθέρωση των αναστολέων από τα νανοδοχεία. Επιπλέον, η προσθήκη των πληρωμένων νανοδοχείων στις επιστρώσεις οδηγεί στη βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού. Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε μια βελτίωση της απόδοσης των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων των επιστρώσεων λόγω των πληρωμένων νανοδοχείων.

7.2 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο, αναφέρεται μια εποξειδική επίστρωση που περιέχει νανοδοχεία οξειδίων του τιτανίου πληρωμένα με αναστολέα 8-HQ πάνω σε υποστρώματα AA 2024-T3 (epoxy-TiO_2-8HQ). Οι δοκιμές διάβρωσης έγιναν χρησιμοποιώντας EIS διάλυμα 0.05M NaCl για 240 ώρες (10 ημέρες). Επιπλέον, η εποξειδική επίστρωση που περιέχει κενά νανοδοχεία τιτανίας (epoxy-TiO_2-empty), η εποξειδική επίστρωση με αναστολείς διάβρωσης χωρίς νανοδοχεία (epoxy -8HQ), και η εποξειδική επίστρωση (epoxy-blank) χωρίς αναστολέα και νανοδοχεία μελετήθηκαν επίσης για την αντίστασή τους στη διάβρωση.

7.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

7.3.1 TiO_2 νανοδοχεία

Η εικόνα 7.1 δείχνει τα νανοδοχεία που παράγονται από την διαδικασία που έχει περιγραφεί σε άλλο κεφάλαιο. Παρατηρήθηκε ότι τα νανοδοχεία είναι κούφια με μεγέθη που κυμαίνονται από 150 έως 270 nm. Το σχήμα 7.1 δείχνει τα διαγράμματα TGA των κενών νανοδοχείων τιτανίας, νανοδοχεία τιτανίας με 8-HQ και καθαρή 8-HQ. Η καθαρή 8-HQ άρχισε να καίγεται από τους 120° C έως τους 220° C. Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 200° C δεν υπάρχει υπόλειμμα. Από την άλλη πλευρά, τα φάσματα των νανοδοχείων TiO_2 με 8-HQ παρουσιάζουν μια μικρή πρώτη απώλεια βάρους περίπου στους 150° C, η οποία οφείλεται στην υποβάθμιση της 8-HQ που βρίσκεται στην επιφάνεια των νανοδοχείων, και μια δεύτερη απώλεια βάρους μεταξύ 200° C και 550° C που αντιστοιχεί σε οξειδωτική υποβάθμιση της 8-HQ [90]. Το ποσοστό απώλειας μάζας μεταξύ 200 και 550° C είναι 3.68%. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα TGA, παρατηρείται ότι η καθαρή 8-HQ είναι υποβαθμισμένη σε υψηλότερες θερμοκρασίες στα δείγματα των νανοδοχείων διοξειδίου του τιτανίου με 8-HQ. Αυτή η καθυστέρηση της καύσης (περίπου 200° C υψηλότερη από την καθαρή 8-HQ) οφείλεται στην προστασία που παρέχεται από το κέλυφος της τιτανίας. Αυτό το αποτέλεσμα, σαφώς δηλώνει ότι η 8-HQ είναι έγκλειστη στα νανοδοχεία τιτανίας [91]. Επιπλέον, το ποσοστό απώλειας της μάζας του 3.68% αντιστοιχεί σε 127 μg. Ακόμα, το TGA διάγραμμα των μη πληρωμένων νανοδοχείων (άδεια νανοδοχεία τιτανίας) έχει προστεθεί για συγκριτικούς λόγους. Υπάρχουν τρεις περιοχές απώλειας βάρους. Η πρώτη παρατηρείται μεταξύ 30 και 150° C, και αποδίδεται στην εκρόφηση του προσροφημένου νερού (ελεύθερου και φυσικά προσροφημένου νερού [92]). Η δεύτερη είναι μεταξύ 150 και 250° C, και αποδίδεται στο χημικά προσροφημένο νερό, που αποτελείται από τη μονοστοιβάδα μορίων

H_2O που αλληλεπιδρούν άμεσα με τη στερεή επιφάνεια, όπως το τιτάνιο και τα κατιόντα υδροξυλίων [92]. Η τρίτη άνω των 250° C και αποδίδεται στην απελευθέρωση των υδροξυλίων από τη δομή (dehydroxylation).

Για την μελέτη της απελευθέρωσης της 8-HQ από τα νανοδοχεία χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία UV. Η συγκέντρωση της 8-HQ καθορίζεται στο μέσο απελευθέρωσης (H_2O) από τη μέτρηση της T% στα 305 nm. Οι υπολογισμοί βασίστηκαν σε καμπύλη αναφοράς της 8-HQ την οποία λάβαμε σε ddH_2O (ε = 2150 mol L^{-1} cm^{-1}). Πειραματικά, 0.05 g των νανοδοχείων με 8-HQ τοποθετήθηκαν σε ένα ποτήρι που περιείχε 50 ml απεσταγμένου νερού. Το μείγμα τέθηκε υπό έντονη ανάδευση και τα δείγματα λαμβάνονταν κάθε 3 λεπτά, και φιλτράρονταν πριν τη κάθε μέτρηση. Το διάγραμμα που παρουσιάζεται εκφράζει το ποσοστό (%) της απελευθερωμένης 8-HQ έναντι του χρόνου βύθισης. Μπορεί να παρατηρηθεί (σχήμα 7.2) ότι εντός των πρώτων 15 λεπτών ένα πλατό επιτυγχάνεται, εκεί όπου το μεγαλύτερο μέρος της φορτωμένης 8-HQ απελευθερώνεται (~ 87%). Αυτή η έκρηξη της αποδέσμευσης έρχεται σε συμφωνία με πειράματα που έχουν αναφερθεί στο παρελθόν, χρησιμοποιώντας μεσοπορώδη νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου πληρωμένα με 1*H*-benzotriazole, στα οποία το μέγιστο ποσό που απελευθερώνεται θα μπορούσε να επιτευχθεί μέσα σε 8 με 25 λεπτά, ανάλογα με το pH του μέσου απελευθέρωσης [93]. Αυτές οι μελέτες απελευθέρωσης δεν μπορούν να προεκταθούν στον τελικό μας σύστημα, δηλαδή την εποξειδική επίστρωση στο AA 2024-T3 που περιέχουν TiO_2 νανοπεριέκτες, λόγω της μεγάλης πολυπλοκότητάς του.

7.3.2 Μορφολογία των επιστρώσεων

Τα σχήματα 7.4 - 7.9 δείχνουν τις εικόνες SEM και την ανάλυση EDX των παραπάνω επικαλυμμένων δειγμάτων. Για όλα τα δείγματα με επικάλυψη, η μορφολογία της επίστρωσης παρουσιάζει ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά. Οι πιο σκούρες περιοχές φαίνεται να αντιστοιχούν στην παρουσία παχύτερων επικαλυμμένων ζωνών, που διαμορφώνεται σε βυθισμένα σημεία στην επιφάνεια κράματος αργιλίου. Αυτές οι βυθίσεις σχηματίζονται συνήθως μετά τον καθαρισμό του δείγματος και σχετίζονται με τη διάλυση των διαμεταλλικών εγκλεισμάτων. Η ανάλυση EDX για όλα τα δείγματα δείχνει άνθρακα και άζωτο (από την επικάλυψη και τον αναστολέα ή τα μονομερή δικτύωσης (crosslinker), αργίλιο και χαλκό από το υπόστρωμα και οξυγόνο τόσο από την επικάλυψη όσο και από το υπόστρωμα (πίνακας 7.1). Η ανίχνευση τόσο του χαλκού όσο και του αργιλίου δείχνει ότι η

επίστρωση παρουσιάζει λεπτές περιοχές και/ή ελαττώματα, τα οποία επιτρέπουν την ανίχνευση των δευτερογενών ηλεκτρονίων από το γυμνό μέταλλο. Η προσθήκη της 8-HQ (σχήμα 7.4) και των πληρωμένων TiO_2 νανοδοχείων (εικόνα 7.3) στις επιστρώσεις δεν αλλάζει την μορφολογία της επιφάνειας σε σύγκριση με την κενή επίστρωση. Η κενή εποξειδική επίστρωση είναι χωρίς ρωγμές ή ελαττώματα σε ολόκληρη την επιφάνεια. Οι επιστρώσεις που συμπεριλαμβάνουν πληρωμένα νανοδοχεία ή οργανικούς αναστολείς δεν δημιουργούν επίσης ελαττώματα ή ρωγμές. Η λευκή σκόνη στην επιφάνεια είναι συσσωρευμένα σωματίδια του διοξειδίου του σιλανίου (agglomerations) που οδηγεί στο σχηματισμό των συσσωματωμάτων. Αυτά τα σωματίδια σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της σύνθεσης του sol.

Η εικόνα 7.2 δείχνει μια διατομή της εποξειδικής επίστρωσης, χωρίς ενσωματωμένο αναστολέα στην πολυμερική μήτρα. Το πάχος της επικάλυψης κυμαίνεται από 1.9 έως 3.9 μm. Η ρητίνη πάνω από την επικάλυψη χρησιμοποιήθηκε ως κόλλα έτσι ώστε το δείγμα να είναι τοποθετημένο κάθετα στη βάση και δεν είναι μέρος της επίστρωσης. Τα πάχη παραμένουν στο ίδιο εύρος όπως αυτού της κενής εποξειδικής επίστρωσης μετά την ενσωμάτωση των πληρωμένων νανοδοχείων (εικόνα 7.2, 7.4) και των οργανικών αναστολέων (δεν παρουσιάζονται). Η εικόνα 7.5 δείχνει την χαρτογράφηση (από το SEM) του τιτανίου της εποξειδικής επίστρωσης με πληρωμένα νανοδοχεία και την αντίστοιχη επιφάνεια του επιστρώματος από την οποία πάρθηκε η μέτρηση. Μπορεί να παρατηρηθεί από την μέτρηση αυτή μια καλή διασπορά του στοιχείου του τιτανίου στην εικόνα δείχνοντας ομοιογενή διασπορά των TiO_2 νανοδοχείων στην επίστρωση.

7.3.3 Δοκιμές διάβρωσης

7.3.3.1 Επίδραση των πληρωμένων νανοδοχείων στις εποξειδικές επιστρώσεις ως συνάρτηση του χρόνου βύθισης

Η αντι-διαβρωτική συμπεριφορά της κάθε επίστρωσης μελετήθηκε με την μέθοδο της EIS. Το σχήμα 7.5 παρουσιάζει την εξέλιξη του φάσματος της αντίστασης της κενής εποξειδικής επίστρωσης (χωρίς νανοδοχεία ή αναστολείς διάβρωσης) μετά από διάφορες περιόδους βύθισης στο διάλυμα NaCl (0.05 M). Μετά από 24, 48 και 72 ώρες εμβάπτισης, τα φάσματα σύνθετης αντίστασης αποκαλύπτουν την παρουσία δύο χρονικών σταθερών, μια στην περιοχή από 1 έως 10 Hz και άλλη μία στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων. Η πρώτη αποδίδεται στο στρώμα οξειδίου του αργιλίου και η φάση στις χαμηλές συχνότητες οφείλεται

στην εντοπισμένη διάβρωση [51]. Δεν εμφανίζεται χρονική σταθερά στο φάσμα των υψηλών συχνοτήτων, γεγονός που υποδηλώνει τις κακές ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης και μπορεί να αποδοθεί στο μικρό πάχος και υψηλό πορώδες. Η μικρή μείωση της τιμής της αντίστασης μετά από 72 ώρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl δηλώνει σαφώς τη σταθερότητα του συστήματος. Οι συνολικές τιμές αντίστασης είναι κάτω από 10 $k\Omega cm^2$, οι οποίες προσδιορίζουν μια κακή προστατευτική απόδοση. Το σχήμα 7.6 δείχνει την απόκριση της εποξειδικής επίστρωσης με την προσθήκη της 8-HQ στην πολυμερική μήτρα μετά από έκθεση στο διαβρωτικό περιβάλλον. Οι επιστρώσεις έχουν αυξημένη αντίσταση στη διαδικασία της διάβρωσης, όπως φαίνεται από την τιμή της αντίστασης σε χαμηλές συχνότητες η οποία είναι αυξημένη από την τροποποίηση του οξειδίου του αργιλίου από την 8-HQ και εκφράζεται από την ευρύτερη γωνία φάσης στο μεσαίο εύρος συχνοτήτων. Δεν έχουν παρατηρηθεί σημαντικές διαφορές μεταξύ της κενής εποξειδικής επίστρωσης και της εποξειδικής επίστρωσης που συμπεριλαμβάνει τα κενά νανοδοχεία TiO_2 (σχήμα 7.7). Και πάλι, δύο χρονικές σταθερές είναι παρούσες και οι ιδιότητες φραγμού δεν έχουν ενισχυθεί. Ωστόσο, η τιμές των αντιστάσεων σε χαμηλές και ενδιάμεσες περιοχές συχνοτήτων αυξήθηκε. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι το πορώδες της επίστρωσης μειώνεται λόγω της παρουσίας των κενών νανοδοχείων.

Η ενσωμάτωση των νανοδοχείων TiO_2 με 8-HQ στις εποξειδικές επιστρώσεις αλλάζει εντελώς τη συμπεριφορά των επιστρώσεων. Η συνολική τιμή της αντίστασης αυξάνεται σημαντικά στην περίπτωση των επικαλύψεων με νανοδοχεία TiO_2 πληρωμένα με 8-HQ σε σύγκριση με την κενή εποξειδική επίστρωση μετά από 24 ώρες βύθισης στο διαβρωτικό περιβάλλον (σχήμα 7.8). Μια άλλη χρονική σταθερά παρατηρείται στο φάσμα των υψηλών συχνοτήτων που μπορεί να αποδοθεί στις ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης. Η χρονική σταθερά δεν εμφανίζεται σε όλες τις άλλες επιστρώσεις. Η γωνία φάσης στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων είναι ευρύτερη υποδηλώνοντας την παρουσία των δύο μερικώς αλληλεπικαλυπτόμενων χρονικών σταθερών [94,95]. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι το διεπιφανειακό στρώμα οξειδίων περιλαμβάνει όχι μόνο το στρώμα οξειδίου του αργιλίου, αλλά επίσης ένα διεπιφανειακό στρώμα οξειδίων που διαμορφώνεται λόγω της παρουσίας του αναστολέα διάβρωσης. Αυτή η προστασία μπορεί να προκύψει από μια επίστρωση μετατροπής (conversion film) που σχηματίστηκε ως αποτέλεσμα της παρουσίας της 8-HQ [74,77,82,83,96]. Η διαδοχική αύξηση της αντίστασης πόλωσης μετά από 72 ώρες, σε διάλυμα NaCl, η προστασία φράγματος και την πρόσθετη χρονική σταθερά στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων για τις επιστρώσεις με νανοδοχεία πληρωμένα με 8-HQ μπορεί να

ενδεχομένως να αποδοθεί στην απελευθέρωση του αναστολέα από τα νανοδοχεία κατά τη διάρκεια της έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον [97,98]. Αυτή η συμπεριφορά δεν παρατηρείται για τις εποξειδικές επιστρώσεις με 8-HQ και τις επιστρώσεις με άδεια νανοδοχεία, γεγονός που υποδηλώνει ότι αυτές οι ιδιότητες οφείλονται στα πληρωμένα με 8-HQ νανοδοχεία.

Τα σχήματα 7.14 και 7.15 δείχνουν την απόκριση των επιστρώσεων με πληρωμένα νανοδοχεία TiO_2 με 8-HQ συναρτήσει του χρόνου εμβάπτισης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Παρατηρείται ότι η τιμή της αντίστασης στις χαμηλές συχνότητες αυξάνεται μετά από 72 ώρες έκθεσης σε διάλυμα NaCl σε σύγκριση με τις αρχικές ώρες, γεγονός που υποδηλώνει αποτέλεσμα πιθανής αυτο-ίασης (self-healing effect). Οι αντιδιαβρωτικές ιδιότητες της επίστρωσης μειώνονται μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα της έκθεσης (147 ώρες), εφόσον η συνολική τιμή της αντίστασης μειώνεται σταδιακά. Και οι δύο χρονικές σταθερές στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων έχουν συνεχή αύξηση του θήτα με την πάροδο του χρόνου. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι η απελευθέρωση του αναστολέα διάβρωσης από τα νανοδοχεία επηρεάζει το στρώμα οξειδίου του αργιλίου λόγω σχηματισμού ενός πρόσθετου διεπιφανειακού στρώματος, καθώς ο χρόνος εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl αυξάνεται. Οι ιδιότητες φραγμού φυσιολογικά μειώνονται διαδοχικά κατά τη διάρκεια του χρόνου εμβάπτισης καθώς ο ηλεκτρολύτης εισέρχεται στην πολυμερική μήτρα.

7.3.3.2 EIS, ισοδύναμα κυκλώματα

Τα φάσματα της ηλεκτροχημικής σύνθετης αντίστασης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να παρέχουν επαρκή μοντελοποίηση των φυσικοχημικών διεργασιών για το επικαλυμμένο υπόστρωμα κατά τη διάρκεια των δοκιμών διάβρωσης. Για μια πιο λεπτομερή ερμηνεία των φασμάτων EIS τα αποτελέσματα αξιολογούνται με ισοδύναμα κυκλώματα (equivalent circuits, EC). Σε αυτά τα ισοδύναμα κυκλώματα, το χωρητικό στοιχείο αντικαταστάθηκε από ένα σταθερό στοιχείο φάσης (CPE), το οποίο προσομοιώνει αποκλίσεις από μια μη-ιδανική χωρητική συμπεριφορά.

Για τις επιστρώσεις με πληρωμένα νανοδοχεία, προτείνεται ισοδύναμο κύκλωμα που αποτελείται από τέσσερις χρονικές σταθερές: η χρονική σταθερά σε υψηλές συχνότητες (R_{coat}/CPE_{coat}) προσομοιώνει την απόκριση σε υψηλή συχνότητες, δηλαδή τις ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης. Η R_{coat} αποδίδεται στην αντίσταση των πόρων/ελαττωμάτων των επιστρώσεων και η CPE στην άθικτη προστατευτική επικάλυψη. Το κύκλωμα

R_{1oxide}/CPE_{1oxide} αντιπροσωπεύει την επιπλέον χρονική σταθερά που διαμορφώθηκε σε συχνότητες πάνω από 10 Hz και το κύκλωμα R_{2oxide}/CPE_{2oxide} σχετίζεται με τη χρονική σταθερά σε ελαφρώς χαμηλότερες συχνότητες (0.1 - 1 Hz). Τέλος, η συμπεριφορά σε χαμηλές συχνότητες προσομοιώνεται με το κύκλωμα R_{pol}/CPE_{dl}, για να υπολογισθεί η χωρητικότητα του διπλού στρώματος (C_{dl}) και η αντίσταση πόλωσης (R_{polar}) των διαβρωμένων περιοχών, δηλαδή η εντοπισμένη διάβρωση που έχει δημιουργηθεί στο διεπιφανειακό στρώμα οξειδίων του αργιλίου. Η αγωγιμότητα του CPE για την επίστρωση έχει μετατραπεί σε χωρητικότητα χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση: $C=CPE(\omega_{max})^{n-1}$, όπου ω_{max} είναι η συχνότητα με την οποία η φανταστική σύνθετη αντίσταση φθάνει στο ανώτατο όριο για την αντίστοιχη χρονική σταθερά και $n \leq 1$ είναι ο συντελεστής ισχύος που υπολογίζεται ως ο λόγος της γωνίας φάσης στο μέγιστο της αντίστοιχης χρονικής σταθεράς προς 90° [83,99]. Η σύνθετη αντίσταση του CPE εξαρτάται από τη συχνότητα σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση: $1/z=Q(j\omega)^n$, όπου Z είναι η σύνθετη αντίσταση, Q μια παράμετρος αριθμητικά ίση με την αγωγιμότητα ($1/|Z|$) at ω = 1 rad s^{-1} [99]. Ένα παράδειγμα για την ποιότητα της θεωρητικής προσομοίωσης παρουσιάζεται στο σχήμα 7.11 για την εποξειδική επικάλυψη TiO_2-8-HQ μετά από 24 ώρες βύθισης. Το ισοδύναμο κύκλωμα με τέσσερις χρονικές σταθερές που χρησιμοποιείται για την αριθμητική προσομοίωση των πειραματικών καμπυλών κατά τις αρχικές ώρες βύθισης παρουσιάζεται στο σχήμα 7.11. Όλες οι τιμές προσομοίωσης για τις εποξειδικές επιστρώσεις με πληρωμένα νανοδοχεία παρουσιάζονται στον πίνακα 7.2. Οι τιμές προσομοίωσης των επιστρώσεων τροποποιημένων με 8-HQ εξήχθησαν από ισοδύναμο κύκλωμα με τρεις χρονικές σταθερές και παρουσιάζονται στον πίνακα 7.3 και σε προηγούμενο κεφάλαιο (σχήμα 7.11β). Οι τιμές προσομοίωσης για τις κενές εποξειδικές επιστρώσεις (πίνακας 7.3) και τις επιστρώσεις με άδεια TiO_2 νανοδοχεία εξήχθησαν από το ισοδύναμο κύκλωμα με δύο χρονικές σταθερές (σχήμα 7.11γ).

Η αντίσταση της επίστρωση είναι 505 $\Omega.cm^2$ μετά από 24 ώρες βύθισης και μειώνεται σταδιακά με το χρόνο παραμονής καθώς μετά από 247 ώρες είναι 245 $\Omega.cm^2$, αποκαλύπτοντας ότι οι ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης αρχίζουν να μειώνονται καθώς ο ηλεκτρολύτης εισέρχεται στην πολυμερική μήτρα. Στον πίνακα 7.2 παρουσιάζονται όλες οι προσομοιωμένες τιμές. Η χωρητικότητα της επίστρωσης είναι πάντα μεταξύ 42.42 και 34.28 $nFcm^{-2}$ και παραμένει σταθερή στο χρόνο για τις επιστρώσεις που περιέχουν TiO_2 νανοδοχεία πληρωμένα με 8-HQ.

Η αντίσταση $R_{1oxide,}$ που συνδέεται με τα οξείδια του αργιλίου, αυξάνεται μετά από 24 ώρες και παραμένει σε υψηλές τιμές μέχρι τις 247 ώρες, όπου η μέγιστη τιμή της είναι

8283 Ω.cm^2 και παρατηρείται μετά από 48 ώρες. Χαμηλότερες τιμές για αυτή την αντίσταση ελήφθησαν για την εποξειδική επίστρωση με 8-HQ, όπου οι τιμές 170 Ω.cm^2 και 153 Ω.cm^2 αντιστιχούν στην αντίσταση μετά από 24 και 72 ώρες, αντίστοιχα. Η αντίσταση R_{2oxide} που συνδέεται με τα οξείδια του αργιλίου που αλληλεπιδρούν με την 8-HQ που βρίσκεται στα νανοδοχεία αυξάνει μέχρι τις 147 ώρες (42568 Ω.cm^2) και παραμένει σχεδόν σταθερή. Οι τιμές R_{2oxide} είναι πολύ υψηλότερες από εκείνες των R_{1oxide}, και είναι στην περιοχή που αναμένεται για τα οξείδια του αργιλίου, όπως παρουσιάζεται και σε προηγούμενες εργασίες [81]. Η αντίσταση R_{2oxide} για την εποξειδική επίστρωση με 8-HQ είναι 10474 Ω.cm^2 μετά από 24 ώρες βύθισης και σταδιακά μειώνεται στις 6480 Ω.cm^2 μετά από 72 ώρες. Η τιμή R_{oxide} για την κενή εποξειδική επίστρωση 2390 είναι Ω.cm^2 και παραμένει σταθερή μετά από 72 ώρες (2473 Ω.cm^2). Αυτή η αντίσταση αυξάνεται για την επίστρωση με κενά νανοδοχεία καθώς μετά από 24 ώρες είναι 16264 Ω.cm^{2}και παραμένει σταθερή στο χρόνο (18.668 Ω.cm^2, μετά από 72 ώρες).

Η αντίσταση πόλωσης (R_{pol}) σχετίζεται με τα φαινόμενα πόλωσης στην εντοπισμένη διάβρωση που σχηματίζεται στο στρώμα οξειδίων του αργιλίου. Μετά από 48 ώρες η αντίσταση αυτή αυξάνεται (96469 Ω.cm^2) και είναι σχεδόν τέσσερις φορές πάνω μετά από 72 ώρες σε σύγκριση με τις πρώτες ώρες βύθισης (24083 Ω.cm^2). Μετά από 147 ώρες η αντίσταση σταδιακά μειώνεται, και μετά από 247 ώρες φτάνει τα 33793 κΩ.cm^2. Διαφορετική συμπεριφορά παρατηρείται για όλες τις άλλες χωρίς νανοδοχεία επικαλύψεις. Η R_{pol} για την εποξειδική επίστρωση με 8-HQ είναι 15807 Ω.cm^2 και σταδιακά μειώνεται στα 8054 Ω.cm^2 μετά από 72 ώρες. Η αντίσταση αυτή για την κενή εποξειδική επίστρωση είναι 12334 Ω.cm^2 και σταδιακά μειώνεται στα 4802 Ω.cm^2 μετά από 72 ώρες. Η R_{pol} για επιστρώσεις με άδεια νανοδοχεία μειώνεται σταδιακά από 47824 Ω.cm^2 για 24 ώρες σε 39289 Ω.cm^2 μετά από 72 ώρες χρόνου βύθισης στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Οι μετρήσεις EIS αποκαλύπτουν ορισμένα σημαντικά χαρακτηριστικά για τις εποξειδικές επιστρώσεις με πληρωμένα με 8-HQ νανοδοχεία TiO_2. Όταν τα νανοδοχεία αναμιγνύονται στις εποξειδικές επιστρώσεις δεν μπορούν να καταστείλουν εντελώς την εντοπισμένη διάβρωση, δεδομένου ότι η χρονική σταθερά σε χαμηλές συχνότητες μπορεί να εντοπιστεί σε όλες τις επιστρώσεις ακόμη και στις πρώτες ώρες βύθισης. Ωστόσο, η προσθήκη των νανοδοχείων αποκαλύπτει μια ευεργετική επίδραση στην αντίσταση κατά της διάβρωσης της εποξειδικής επίστρωσης, δεδομένου ότι οι τιμές της αντίστασης σε χαμηλές συχνότητες αυξάνονται και οι ιδιότητες φραγμού έχουν βελτιωθεί συγκριτικά με την κενή

εποξειδική επίστρωση. Επιπλέον, η παρουσία μιας δεύτερης χρονικής σταθεράς στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων και η αύξηση του θήτα και των δύο χρονικών σταθερών παράλληλα με την αύξηση του χρόνου παραμονής στο διαβρωτικό περιβάλλον δείχνουν ότι το διεπιφανειακό στρώμα ενισχύεται από το σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος με αδιάλυτα οργανικά συμπλέγματα στην επιφάνεια του κράματος, αποτρέποντας την διάλυση των Mg και Al, καθώς και την διάλυση (dissolution) και την επαναπόθεση (redeposition) του Cu, και την δημιουργία μιας πιο ανθεκτικής στρώσης οξειδίων του αργιλίου, καθυστερώντας έτσι την εντοπισμένη διάβρωση.

Γενικά η 8-HQ, που είναι γνωστή ως αποτελεσματικός αναστολέας διάβρωσης για τα κράματα αργιλίου, δεν είναι κατάλληλη για την τροποποίηση των εποξειδικών επιστρώσεων, διότι η αντίσταση πόλωσης δεν έχει βελτιωθεί σημαντικά και οι ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης δεν έχουν ενισχυθεί, άρα η άμεση προσθήκη των οργανικών αναστολέων σε εποξειδικές επιστρώσεις δεν επηρεάζει σημαντικά τις αντι-διαβρωτικές ιδιότητες αυτού του τύπου των επικαλύψεων. Όταν τα κενά νανοδοχεία TiO_2 ενσωματώθηκαν στην εποξειδική μήτρα καμία σημαντική διαφορά στις αντι-διαβρωτικές ιδιότητες δεν παρατηρήθηκε σε σύγκριση με την κενή εποξειδική επίστρωση. Η ενσωμάτωση του οργανικού αναστολέα 8-HQ στα νανοδοχεία TiO_2 αλλάζει εντελώς τη συμπεριφορά των επιστρώσεων που ενεργούν ευεργετικά στην εποξειδική επίστρωση, όπως η αύξηση των ιδιοτήτων φραγμού, ο επηρεασμός του ενδιάμεσου στρώματος οξειδίων του αργιλίου και η αύξηση της αντίστασης πόλωσης που παρατηρούνται. Επίσης, μόνο στην περίπτωση των πληρωμένων με 8-HQ νανοδοχείων TiO_2 η αντίσταση πόλωσης αυξάνεται στον χρόνο παραμονής δείχνοντας ότι η επίστρωση είναι ενεργή; με την προσθήκη των πληρωμένων νανοδοχείων.

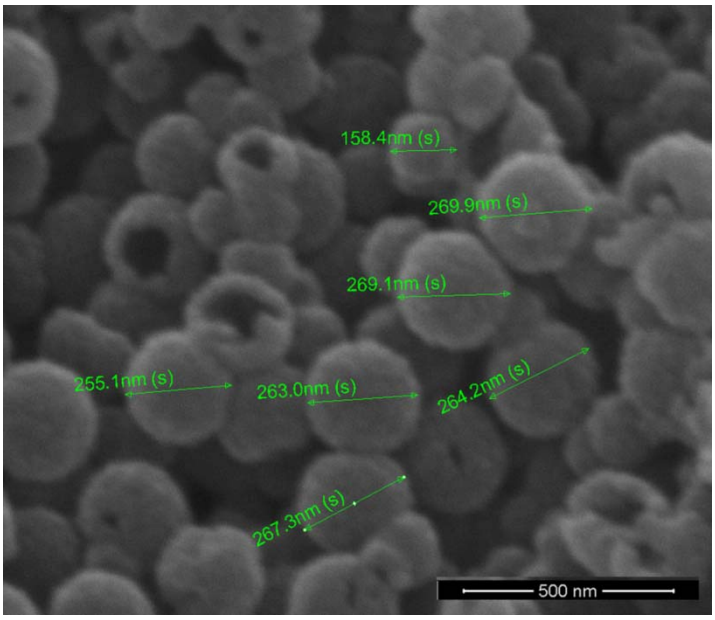
7.3.3.3 Μετρήσεις ανοδικής πόλωσης

Οι μετρήσεις ανοδικής πόλωσης για τις επιστρώσεις έγιναν μετά την έκθεσή τους σε διάλυμα 0.05 M NaCl για 72 ώρες, και έδειξαν ορισμένα σημαντικά χαρακτηριστικά (σχήμα 7.12). Η ενσωμάτωση των πληρωμένων νανοδοχείων TiO_2 στην εποξειδική μήτρα βελτιώνει τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες της επίστρωσης, μειώνοντας την ανοδική πυκνότητα ρεύματος σε σχέση με όλες τις άλλες επιστρώσεις και τη μετατόπιση του δυναμικού διάβρωσης προς την κατεύθυνση πιο ηλεκτροθετικών τιμών δείχνοντας μια παθητικοποίηση του υποστρώματος. Το δυναμικό εντοπισμένης διάβρωσης (breakdown potential) έχει αυξηθεί ελαφρώς, περίπου 20 mV, σε πιο θετικές τιμές δείχνοντας καλύτερη αντιδιαβρωτική

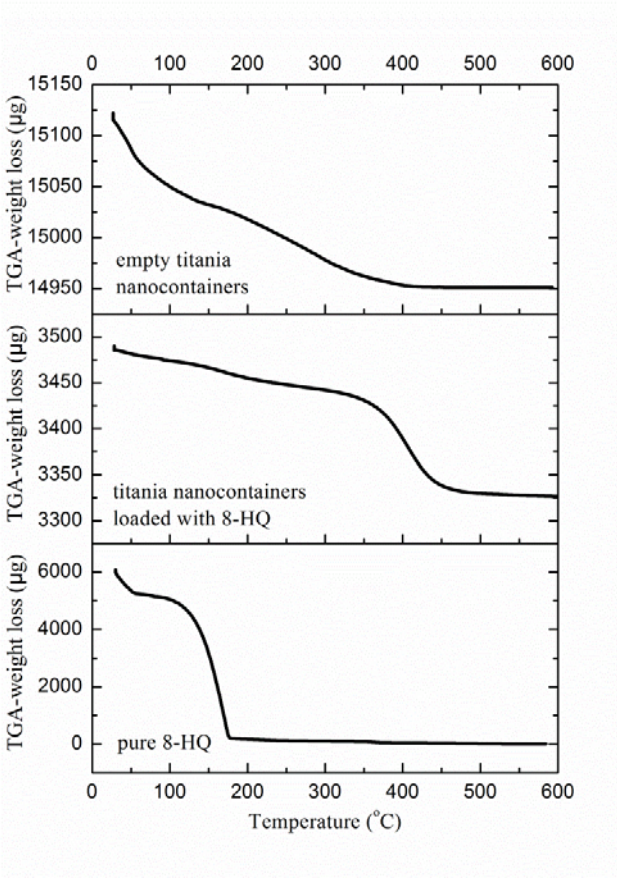
συμπεριφορά. Η μικρή αύξηση του δυναμικού εντοπισμένης διάβρωσης μπορεί να χαρακτηριστεί ως σημαντική λαμβάνοντας υπόψη το μικρό πάχος της εποξειδικής επίστρωσης. Μειωμένη πυκνότητα ρεύματος παρατηρείται επίσης για εποξειδική επίστρωση με 8-HQ σε σύγκριση με την κενή εποξειδική επίστρωση και με την εποξειδική επίστρωση με άδεια νανοδοχεία TiO_2. Η μείωση των ανοδικών ρευμάτων είναι πιο έντονη στην περίπτωση των νανοδοχείων πληρωμένων με 8-HQ σε σύγκριση με την επίστρωση συμπεριλαμβανομένης 8-HQ. Επιπλέον, το αυξημένο δυναμικό εντοπισμένης διάβρωσης για επιστρώσεις με 8-HQ πληρωμένα νανοδοχεία TiO_2 και επιστρώσεις με άδεια νανοδοχεία TiO_2 σε σύγκριση με επιστρώσεις χωρίς νανοδοχεία μπορεί να αποδοθεί στη συμβολή της απόφραξης των πόρων της επικάλυψης και στην ενίσχυση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων της επίστρωσης, όπως παρατηρήθηκε από τις μετρήσεις EIS.

7.4 Συμπεράσματα

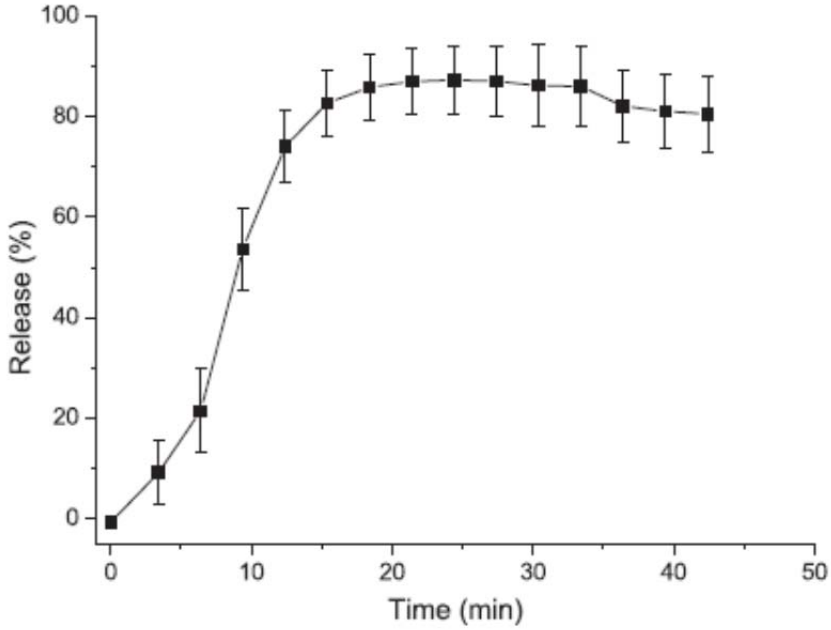
Η ενσωμάτωση των πληρωμένων νανοδοχείων στις εποξειδικές επιστρώσεις προσφέρει ευεργετικά αποτελέσματα για τις αντι-διαβρωτικές τους ιδιότητες. Οι μετρήσεις EIS δείχνουν τις τιμές αντίστασης σε χαμηλές συχνότητες να αυξάνονται κατά μια τάξη μεγέθους στην περίπτωση των πληρωμένων με 8-HQ νανοδοχείων σε σύγκριση με την κενή εποξειδική επίστρωση. Η συνεχής αύξηση της συνολικής τιμής της σύνθετης αντίστασης κατά τις πρώτες ώρες του χρόνου βύθισης και η επιπλέον χρονική σταθερά στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων, μπορεί να αποδοθεί στην απελευθέρωση του αναστολέα διάβρωσης από τα νανοδοχεία και την αλληλεπίδρασή του με το υπόστρωμα. Η βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού της επικάλυψης είναι πιθανόν να οφείλεται στην απόφραξη των πόρων από τον απελευθερωμένο από τα νανοδοχεία αναστολέα. Οι εποξειδικές επιστρώσεις με νανοδοχεία πληρωμένα με 8-HQ έχουν μειωμένη ανοδική πυκνότητα ρεύματος σε σύγκριση με όλες τις άλλες επιστρώσεις και αυξημένο δυναμικό εντοπισμένης διάβρωσης σε πιο θετικές τιμές, όπως παρατηρήθηκε από τις μετρήσεις ανοδικής πόλωσης. Η απελευθέρωση της 8-HQ από τα νανοδοχεία επιβεβαιώθηκε περαιτέρω από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας UV. Οι εικόνες SEM δεν απεικονίζουν καμία σημαντική αλλαγή στη μορφολογία της επίστρωσης με την ενσωμάτωση των νανοδοχείων.



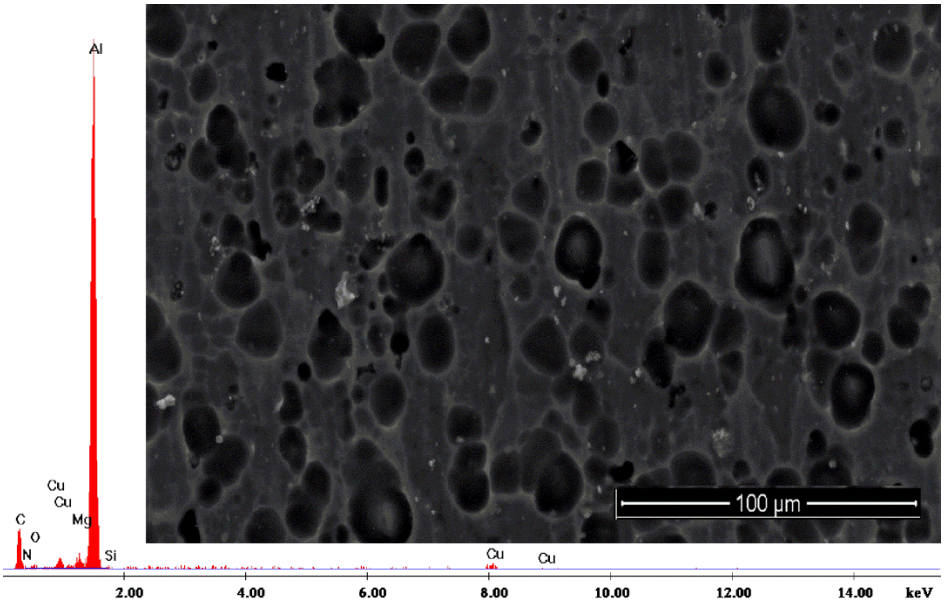
Εικόνα 7.1: Φωτογραφία SEM από τα νανοδοχεία TiO_2.



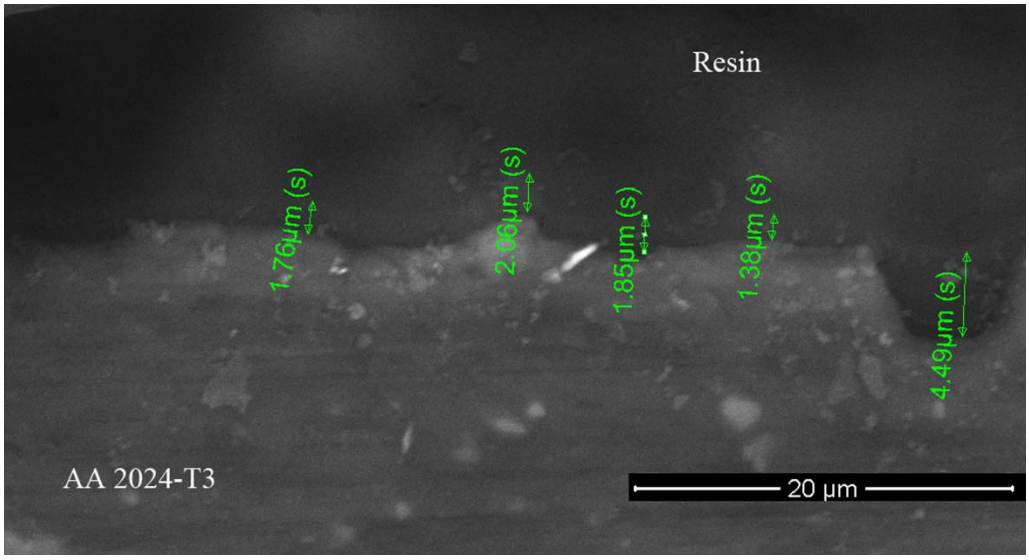
Σχήμα 7.1: Καμπύλη TGA από: (i) άδεια νανοδοχεία TiO_2, (ii) νανοδοχεία TiO_2 πληρωμένα με 8-HQ and (iii) καθαρή 8-HQ.



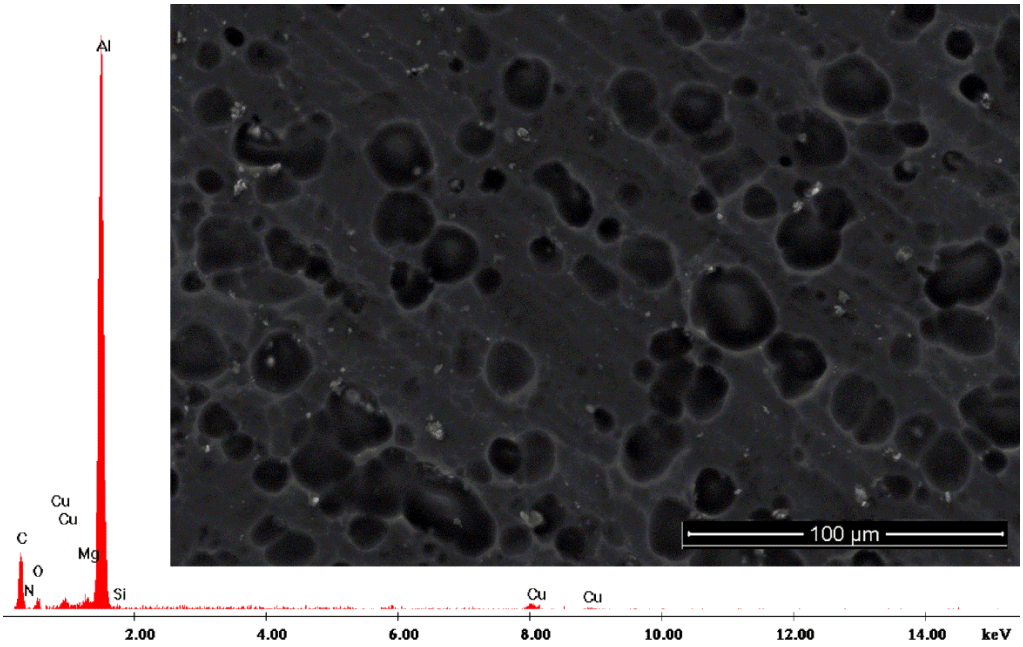
Σχήμα 7.2: Μελέτη απελευθέρωσης 8-HQ από τα νανοδοχεία TiO_2.



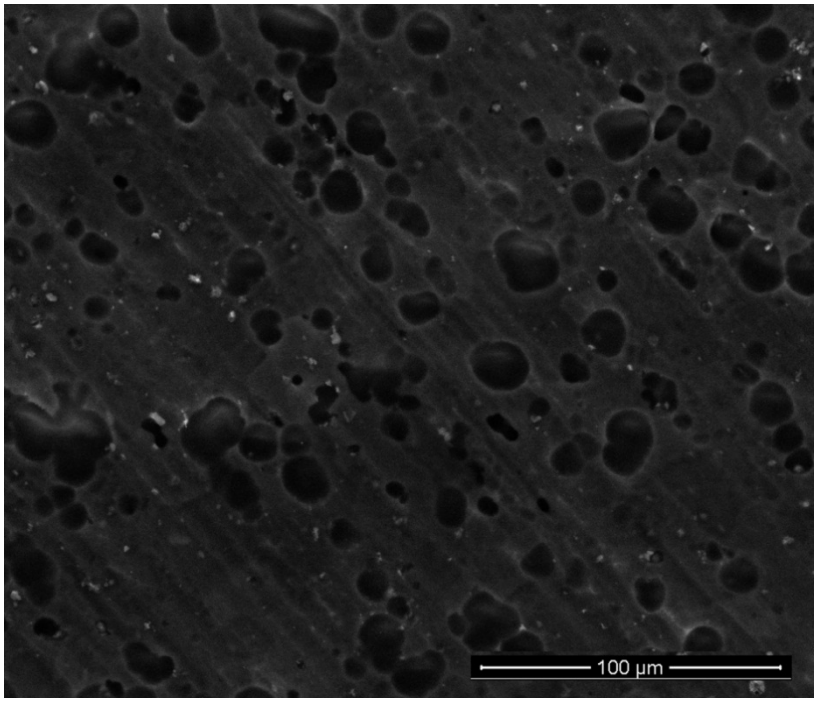
Σχήμα 7.3: Ανάλυση SEM και EDX της επίστρωσης Εποχy σε AA2024-T3.



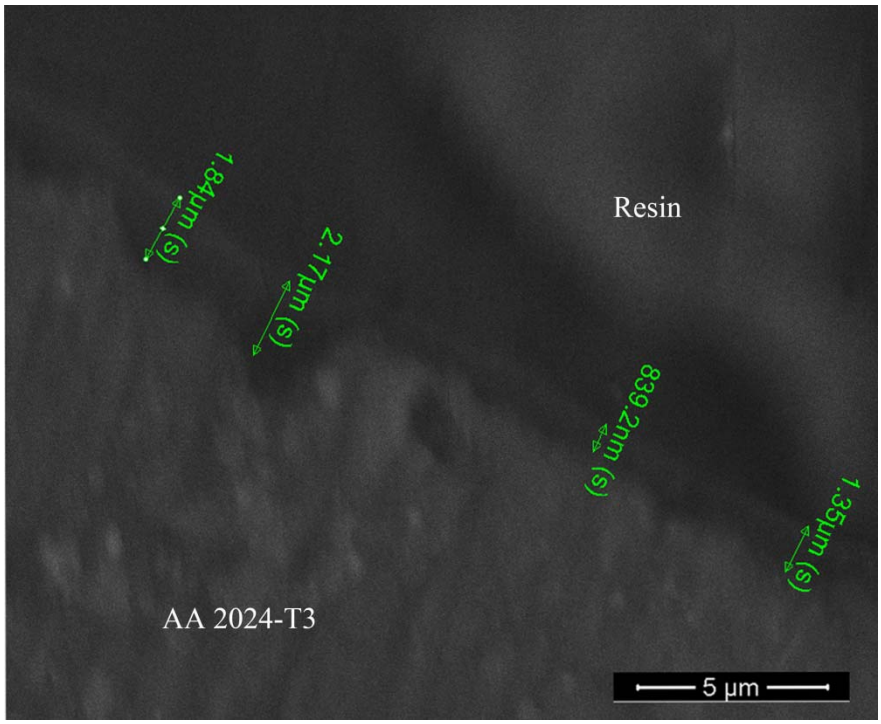
Εικόνα 7.2: Διατομή SEM της επίστρωσης Epoxy σε AA2024-T3.



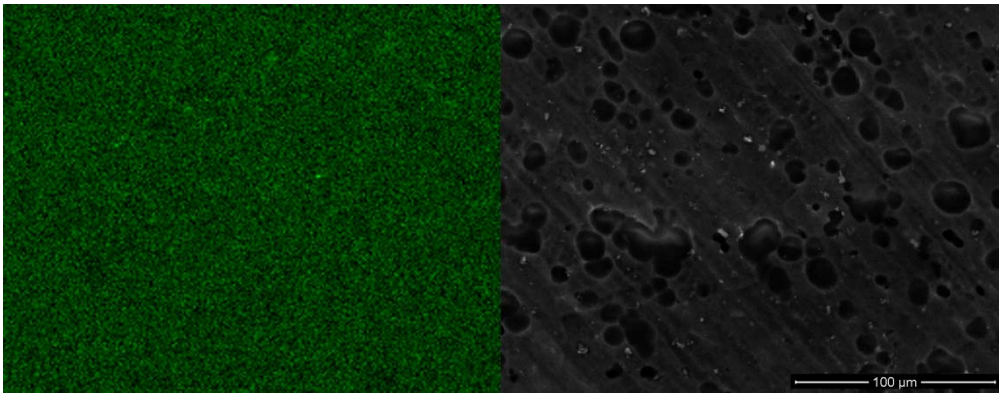
Σχήμα 7.4: Ανάλυση SEM και EDX της επίστρωσης Epoxy-8HQ σε AA2024-T3.



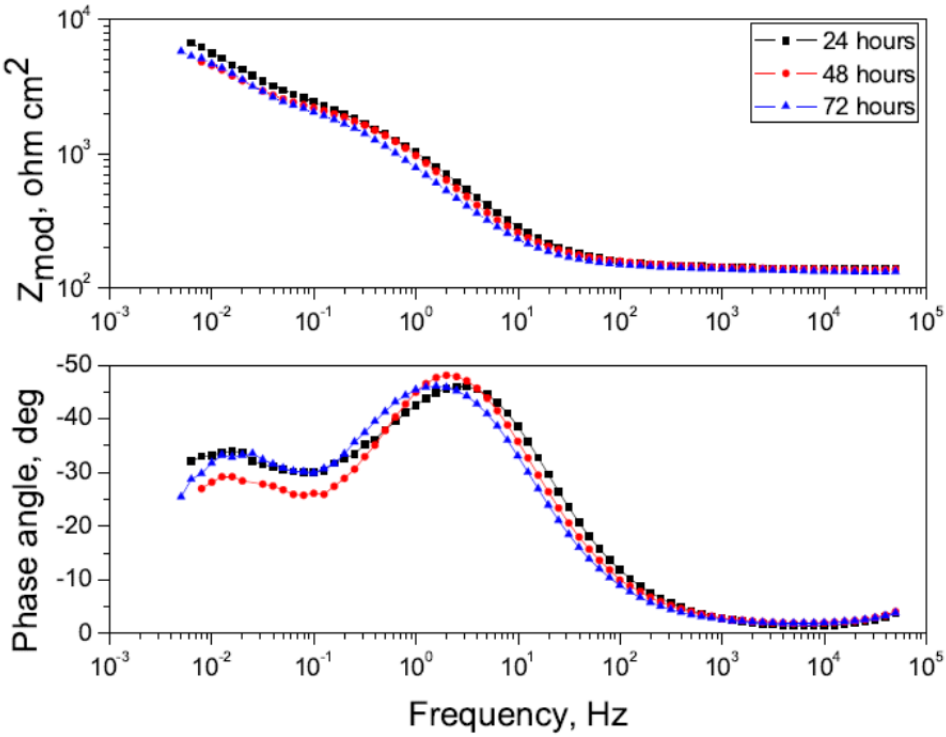
Εικόνα 7.3: Ανάλυση SEM και EDX της επίστρωσης Epoxy-ncTiO$_2$-8HQ σε AA2024-T3.



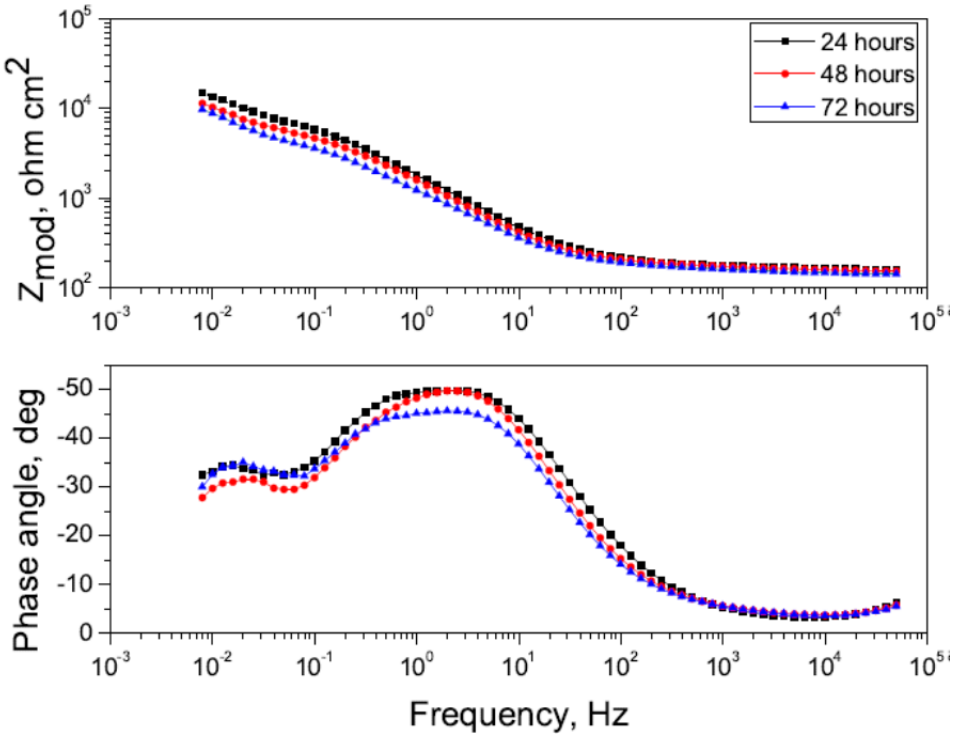
Εικόνα 7.4: Διατομή SEM της επίστρωσης Epoxy-ncTiO$_2$-8HQ σε AA2024-T3.



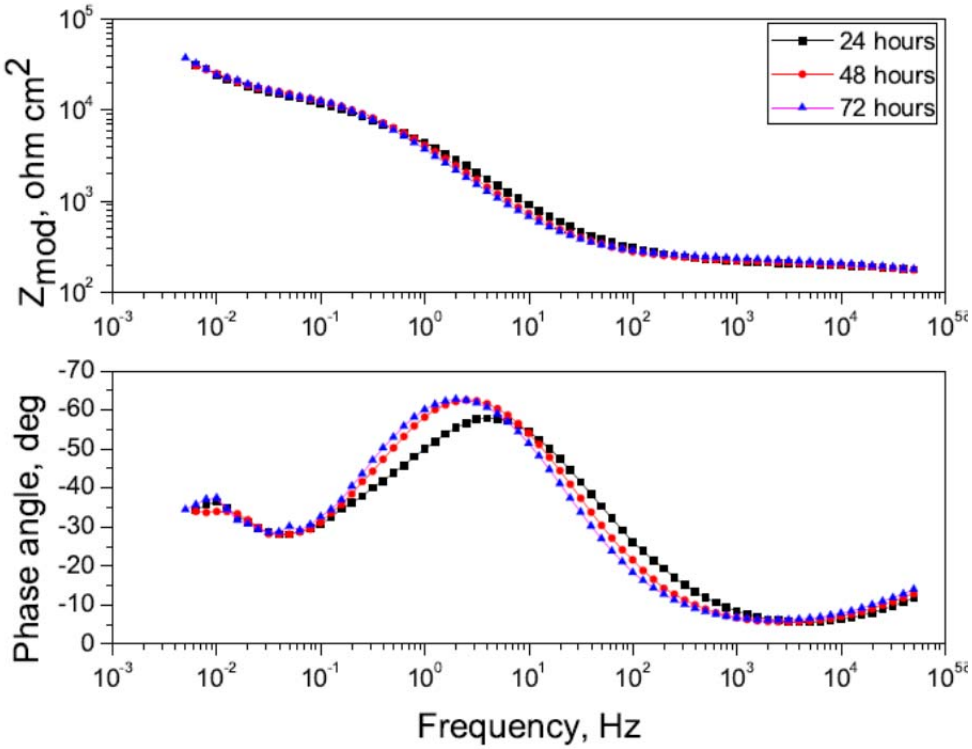
Εικόνα 7.5: Χαρτογράφηση του στοιχείου Ti και η αντίστοιχη SEM εικόνα της επίστρωσης Epoxy-ncTiO$_2$-8HQ σε AA2024-T3.



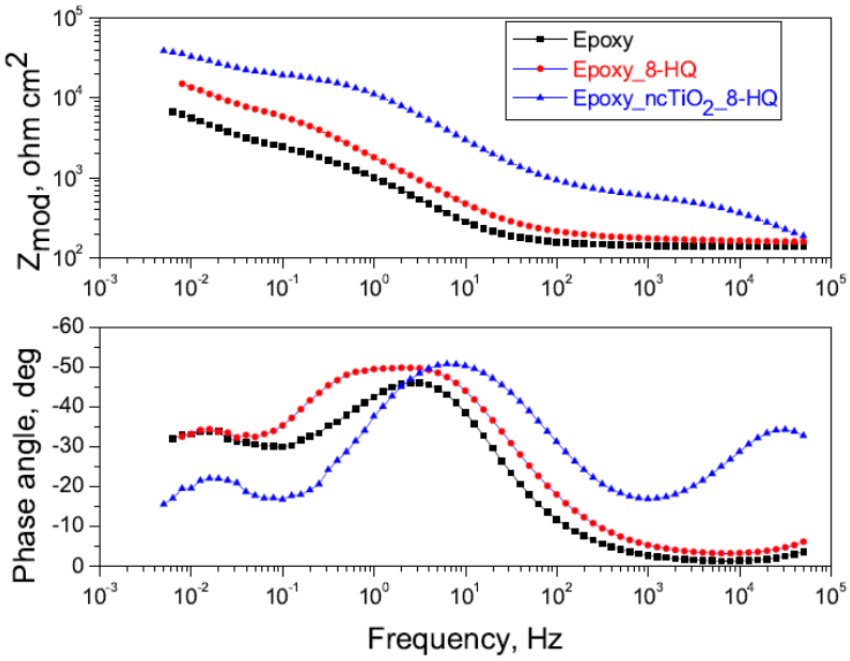
Σχήμα 7.5: Καμπύλες Bode των επιστρώσεων epoxy-blank για διαφορετικές περιόδους βύθισης.



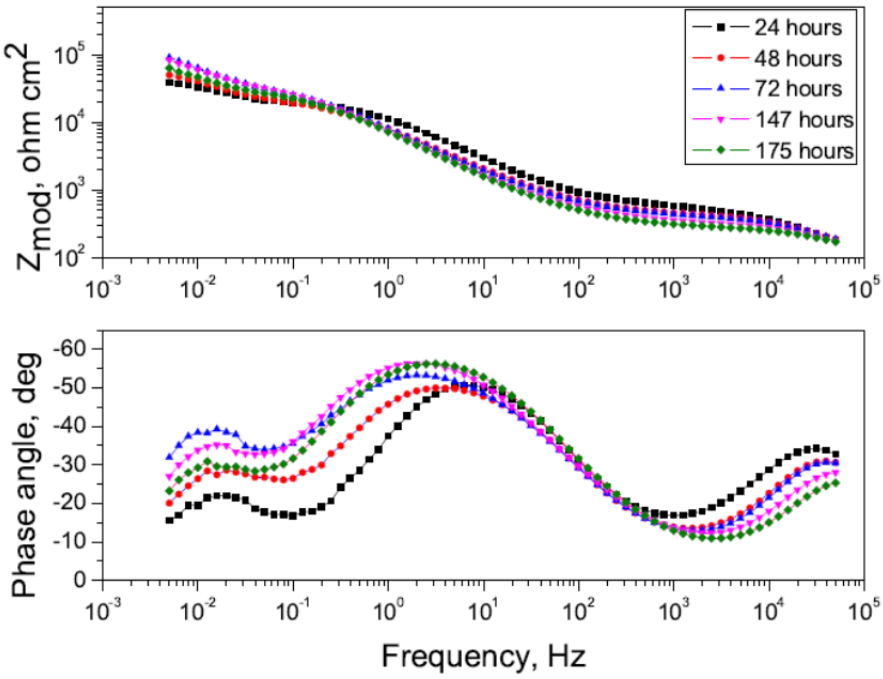
Σχήμα 7.6: Καμπύλες Bode των επιστρώσεων epoxy-blank τροποποιημένες με 8-HQ για διαφορετικές περιόδους βύθισης.



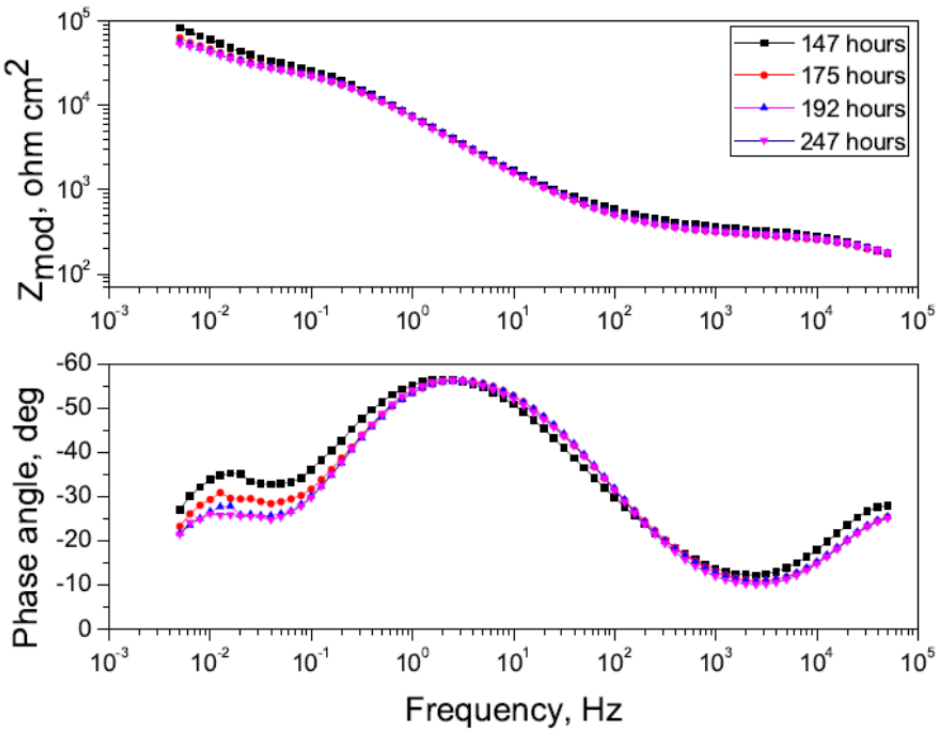
Σχήμα 7.7: Καμπύλες Bode των επιστρώσεων epoxy-blank τροποποιημένες με άδεια TiO_2 νανοδοχεία για διαφορετικές περιόδους βύθισης.



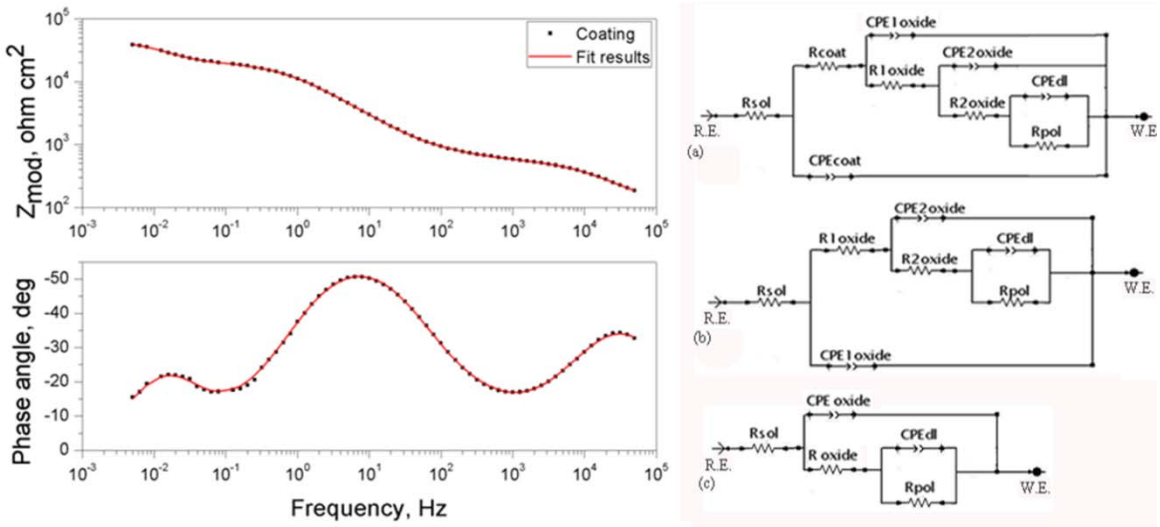
Σχήμα 7.8: Καμπύλες Bode των επιστρώσεων epoxy-blank, epoxy-blank τροποποιημένη με 8-HQ, epoxy-blank τροποποιημένες με TiO_2 νανοδοχεία πληρωμένα με 8-HQ μετά από 24 ώρες βύθισης.



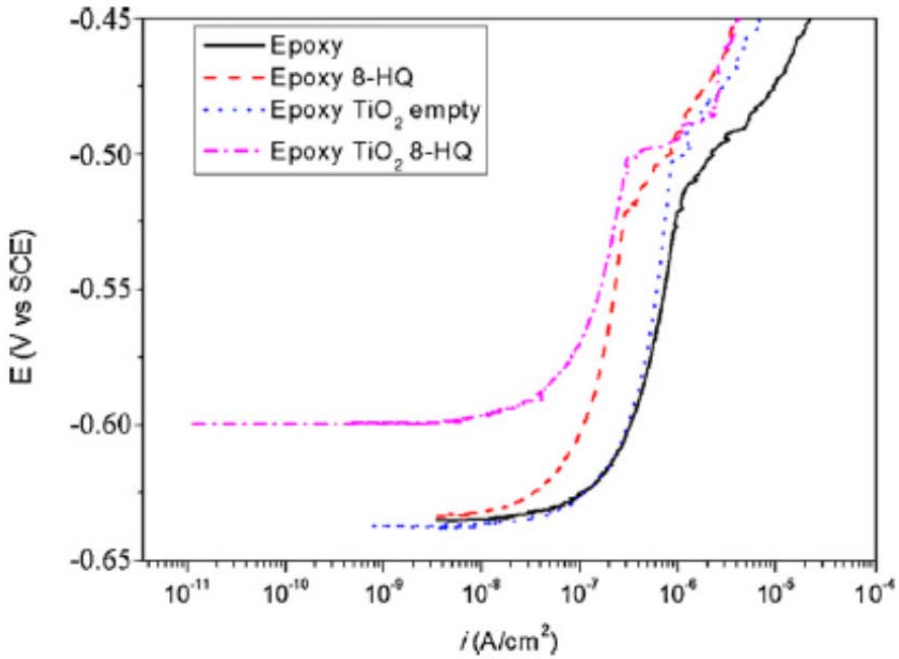
Σχήμα 7.9: Καμπύλες Bode των επιστρώσεων epoxy-blank τροποποιημένες με TiO_2 νανοδοχεία πληρωμένα με 8-HQ για διαφορετικές περιόδους βύθισης.



Σχήμα 7.10: Καμπύλες Bode των επιστρώσεων epoxy-blank τροποποιημένες με TiO_2 νανοδοχεία πληρωμένα με 8-HQ για μεγαλύτερους χρόνους βύθισης.



Σχήμα 7.11: Ισοδύναμα κυκλώματα που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων για τις επιστρώσεις Epoxy με a) πληρωμένα νανοδοχεία και b) επιστρώσεις τροποποιημένες με αναστολείς. Αποτελέσματα προσομοίωσης για επιστρώσειςTiO_2 – 8-HQ μετά από 24 ώρες (c). Το ισοδύναμο κυκλώμα είναι αυτό που φαίνεται στο a). χ^2 ~ 7E-5.



Σχήμα 7.12: Ανοδικές καμπύλες πόλωσης για όλες τις επιστρώσεις μετά από έκθεση σε 0.05M NaCl για 72 ώρες.

Πίνακας 7.1: % w/w συγκέντρωση στοιχείων των επιστρώσεων σε AA2024-T3.

Coatings	C	N	O	Mg	Al	Si	Mn	Cu
Epoxy	52.88	0.74	2.74	0.66	40.12	0.17	0.34	2.08
Epoxy-8HQ	59.83	1.11	3.17	0.61	33.14	0.21	0.27	1.67

Πίνακας 7.2: Παράμετροι προσομοίωσης για επιστρώσεις epoxy με TiO_2 νανοδοχεία πληρωμένα με 8-HQ. Το λάθος για τις τιμές * 1.007±0.01

Epoxy coating 8-HQ loaded nanocontainers								
		24 (h)	48 (h)	72 (h)	147 (h)	175 (h)	192 (h)	247 (h)
C_{coat}	n F/cm^2	42.42	36.13	32.85	37.33	35.48	34.72	34.28
R_{coat}	Ω.cm^2	505	373	341	274	233	249	245
Q_{coat}	μ S. Cm^{-2}	0.49	0.44	0.33	0.46	0.49	0.61	0.53
n_{coat}		0.758	0.760	0.784	0.752	0.742	0.717	0.730
R_{1oxide}	Ω.cm^2	617	8283	3202	930	941	1654	3581
Q_{1oxide}	μ S. Cm^{-2}	8.70	26.1	24.5	18.0	21.1	22.5	25.23
n_{1oxide}		0.775	0.702	0.713	0.756	0.755	0.754	0.752
R_{2oxide}	Ω.cm^2	20289	17181	39508	42568	32974	31670	28572
Q_{2oxide}	μ S. Cm^{-2}	7.17	4.72	7.58	14.25	11.6	9.02	7.27
n_{2oxide}		0.720	0.813	0.722	0.727	0.714	0.730	0.805
R_{pol}	Ω.cm^2	24083	35816	96469	66439	44175	34827	33793
Q_{pol}	m S. Cm^{-2}	0.54	0.38	0.22	0.31	0.44	0.58	0.58
n_{pol}		0.922	0.936	0.957	0.996	0.981	1.007*	0.990
Goodness		7.61 E-05	5.45 E-05	5.29 E-05	6.56 E-05	7.39 E-05	7.41 E-05	1.18 E-04

Πίνακας 7.3: Παράμετροι προσομοίωσης για επιστρώσεις epoxy με 8-HQ και κενές (blank) επιστρώσεις epoxy. Το λάθος για τις τιμές * 1.008±0.02, ** 1.05±0.03

	Epoxy coating with 8-HQ					Epoxy blank coating		
		24 (h)	48 (h)	72 (h)		24 (h)	48 (h)	72 (h)
R_{1oxide}	Ω.cm^2	170	167	153		-	-	-
Q_{1oxide}	μ S. Cm^{-2}	0.69	0.83	0.52		-	-	-
n_{1oxide}		0.557	0.563	0.597		-	-	-
R_{2oxide}	Ω.cm^2	10474	7451	6480	R_{oxide}	2390	2438	2473
Q_{2oxide}	m S. Cm^{-2}	0.15	0.17	0.23	Q_{oxide}	0.21	0.23	0.31
n_{2oxide}		0.67	0.709	0.671	n_{oxide}	0.759	0.776	0.752
R_{pol}	Ω.cm^2	15807	8837	8054	R_{pol}	12334	4802	5822
Q_{pol}	m S. Cm^{-2}	1.18	1.89	2.04	Q_{pol}	1.3	2.92	2.38
n_{pol}		0.952	1.008*	1.05**	n_{pol}	0.698	0.883	0.857
Goodness		3.40 E-04	7.99 E-04	9.76 E-04		1.12 E-03	3.18 E-03	2.52 E-03

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Εποξειδικές επιστρώσεις με CeMo και TiO_2 νανοδοχεία γεμάτα με αναστολείς διάβρωσης για την προστασία του AA 2024-T3 από την διάβρωση

8.1 Περίληψη

Εποξειδικές επιστρώσεις στο κράμα αργιλιου 2024-T3 εμπλουτίστηκαν με νανοπεριέκτες από μολυβδαινικό δημήτριο (CeMo) και διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), πληρωμένα με 1H-βενζοτριαζολη-4-σουλφονικό οξύ (1H-benzotriazole-4-sulfonic acid, 1-BSA) και με 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλιο (2-mercaptobenzothiazole, 2-MBT), αντίστοιχα. Αυτό επιτεύχθηκε με σκοπό την ενίσχυση της αντιδιαβρωτικής προστασίας του υποστρώματος που παρέχεται από την εποξειδική επίστρωση. Οι αντι-διαβρωτικές ιδιότητες των επιστρώσεων που προκύπτουν έχει αξιολογηθεί με ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS) υπό βύθιση σε διάλυμα 0.05 M NaCl. Τα φάσματα EIS αποκάλυψαν την παρουσία μιας χρονικής σταθεράς, στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων, η οποία φαίνεται να σχετίζεται με την παρουσία του αναστολέα διάβρωσης που απελευθερώνεται από τα νανοδοχεία. Η συνολική τιμής της σύνθετης αντίσταση αυξάνεται κατά δύο τάξεις μεγέθους στην περίπτωση των επικαλύψεων με πληρωμένα νανοδοχεία σε σύγκριση με την επίστρωση χωρίς νανοδοχεία. Οι ιδιότητες φραγμού βελτιώθηκαν σημαντικά. Η μορφολογία των επιστρώσεων εξετάστηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Τα αποτελέσματα δείχνουν βελτίωση της ικανότητας προστασίας των τροποποιημένων επιστρώσεων με νανοδοχεία πληρωμένα με αναστολείς διάβρωσης.

8.2 Εισαγωγή

Στο παρών κεφάλαιο, εποξικές επιστρώσεις τροποποιήθηκαν με TiO_2 νανοδοχεία πληρωμένα με 2-MBT και CeMo νανοδοχεία πληρωμένα με 1-BSA σε υποστρώματα AA 2024-T3. Οι ιδιότητες φραγμού και η δυνατότητα αναστολής της διάβρωση αξιολογήθηκαν από την ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS) σε 0.05 M NaCl μέχρι 10 ημέρες εμβάπτισης. Η μελέτη ασχολείται με την επίδραση των πληρωμένων με αναστολείς νανουποδοχείς στις ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης και την σταθερότητα του διεπιφανειακού στρώματος οξειδίου του αργιλιου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη των νανουποδοχέων έχει θετικό αντίκτυπο στην προστατευτική απόδοση των επιστρώσεων.

8.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

8.3.1 Μορφολογία των επιστρώσεων

Οι εικόνες 8.1 και 8.2 δείχνουν εικόνες SEM από τα επικαλυμμένα δείγματα. Για όλες τις επιστρώσεις, η μορφολογία της επιφάνειας παρουσιάζει ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά. Οι πιο σκούρες περιοχές φαίνεται να αντιστοιχούν με την παρουσία παχύτερων επικαλυμμένων ζωνών, που διαμορφώνονται σε βυθισμένες περιοχές στην επιφάνεια του κράματος αργιλίου. Αυτές οι υφέσεις αναπτύσσονται συνήθως μετά τον καθαρισμό του υποστρώματος και σχετίζονται με τη διάλυση των διαμεταλλικών εγκλεισμάτων. Καμία από τις επιστρώσεις δεν παρουσιάζει ρωγμές ή εμφανή ελαττώματα στην επιφάνεια. Το σχήμα 8.1 δείχνει την ανάλυση και χαρτογράφηση EDX του στοιχείου δημητρίου για την επίστρωση epoxy-ncCeMo-BSA. Ο άνθρακας και το διοξείδιο του πυριτίου είναι μέρος της επίστρωσης, το μαγνήσιο, το αργίλιο και ο χαλκός είναι από το υπόστρωμα και το οξυγόνο προέρχεται τόσο από την επίστρωση όσο και από το υπόστρωμα (πίνακας 8.1). Η ανίχνευση τόσο του χαλκού και όσο και του αργιλίου δείχνει ότι η επίστρωση παρουσιάζει περιοχές λεπτού υμενίου, οι οποίες επιτρέπουν την ανίχνευση των δευτερογενών ηλεκτρονίων από το γυμνό μέταλλο. Η παρουσία του δημητρίου οφείλεται στην ενσωμάτωση των νανοδοχείων CeMo. Το σήμα της ανίχνευσης είναι πολύ χαμηλό, κοντά στο όριο ανίχνευσης και μόνο λίγα συσσωματώματα, πλούσια σε δημήτριο ήταν δυνατόν να εντοπιστούν. Τα νανοδοχεία φαίνεται να είναι καλά διασκορπισμένα στο επίστρωμα. Το σχήμα 8.2 παρουσιάζει την ανάλυση EDX και την χαρτογράφηση των στοιχείων για την επίστρωση Ti- epoxy-ncTiO_2-MBT. Η στοιχειακή σύνθεση είναι όμοια με εκείνη που παρατηρήθηκε από πριν: άνθρακας, πυρίτιο, χαλκός, αργίλιο, οξυγόνο και

μαγνήσιο. Επιπλέον, το τιτάνιο μπορεί να ανιχνευθεί, από τα νανοδοχεία οξειδίου του τιτανίου (πίνακας 8.1). Η καλή διασπορά των νανοδοχείων στην επίστρωση αυτή επιβεβαιώνεται από τη χαρτογράφηση του στοιχείου Ti. Η χαρτογράφιση δεν δείχνει συσσωματώματα οξειδίου του τιτανίου. Τα σχήματα 8.5 και 8.6 παρουσιάζουν τις διατομές των επιστρώσεων epoxy-ncCeMo-BSA και epoxy-ncTiO_2-MBT, αντίστοιχα. Το πάχος της κάθε επικάλυψης κυμαίνεται από 1.4 έως 4.4 μm για την επίστρωση με νανουποδοχείς CeMO και από 1.6 έως 4.0 μm για τις επιστρώσεις με νανουποδοχείς TiO_2.

8.3.2 Μελέτη EIS

Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS) είναι μία από τις πιο κατάλληλες τεχνικές για την έρευνα των προστατευτικών ιδιοτήτων των οργανικών επικαλύψεων σε υποστρώματα κραμάτων αργιλίου. Η δυνατότητα εξαγωγής των διαφόρων παραμέτρων με την θεωρητική προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων καθιστά αυτή την τεχνική πολύ πολύτιμη για να ποσοτικοποιήσει την αντιδιαβρωτική δραστηριότητα των επικαλύψεων [100,76]. Το σχήμα 8.3 απεικονίζει τις καμπύλες Bode που λαμβάνονται για την κενή επίστρωση, για την επίστρωση τροποποιημένη με άδεια νανοδοχεία CeMo και για τις τροποποιημένες επικαλύψεις με νανοδοχεία CeMo πληρωμένα με 1-BSA για διαφορετικές ώρες βύθισης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Μπορεί κανείς να αντιληφθεί ότι η παρουσία των νανοδοχείων στην επικάλυψη προκαλεί σημαντικές αλλαγές τόσο στις τιμές της αντίστασης όσο και το σχήμα των φασμάτων. Για την κενή επίστρωση τα φάσματα δείχνουν την παρουσία δύο χρονικών σταθερών: μία μεταξύ 1 και 10 Hz και άλλη μία στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων, η οποία μπορεί να αποδοθεί στο στρώμα οξειδίων του αργιλίου και στην εντοπισμένη διάβρωση, αντίστοιχα. Για τις επιστρώσεις τροποποιημένες με CeMo νανοδοχεία, το σχήμα στα φάσματα αλλάζει. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό είναι η παρουσία χρονικής σταθεράς σε υψηλές συχνότητες που μπορεί να αποδοθεί στις ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης. Αυτό δεν μπορεί να παρατηρηθεί για την κενή επίστρωση, αποκαλύπτοντας ότι οι ιδιότητες φραγμού του τυφλού συστήματος είναι φτωχότερες συγκριτικά με τα τροποποιημένα συστήματα. Για την τροποποιημένη επίστρωση με άδεια νανοδοχεία, η χρονική σταθερά σε υψηλές συχνότητες εμφανίζεται λιγότερο έντονη και η περιοχή χαμηλών συχνοτήτων δείχνει ξεκάθαρα τα τυπικά χαρακτηριστικά της εντοπισμένης διάβρωσης.

Οι τροποποιημένες επιστρώσεις με CeMo νανοδοχεία που πληρώθηκαν με αναστολέα διάβρωσης αποκάλυψαν μια χρονική σταθερά σε υψηλές συχνότητες, και ως εκ τούτου σταθερές ιδιότητες φραγμού. Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό είναι ότι η χρονική σταθερά στις μεσαίες συχνότητες γίνεται ευρύτερη και φαίνεται να χωρίζεται στα δύο. Παράλληλα, η χρονική σταθερά στις πιο χαμηλές συχνότητες αυξάνεται για περισσότερο από μία τάξη μεγέθους και αποκαλύπτει καλύτερη προστασία. Μια τάση με φαινομενική συμπεριφορά αντίστασης παρατηρείται στο φάσμα χαμηλών συχνοτήτων, αλλά η χρονική σταθερά δεν έχει αναπτυχθεί πλήρως, γεγονός που υποδηλώνει ότι η εντοπισμένη διάβρωση παρουσιάζει πιο αργή κινητική. Ωστόσο, δεν είναι πλήρως κατασταλμένη αποκαλύπτοντας ότι η εντοπισμένη διάβρωση δεν είναι εντελώς αδρανής. Υπάρχει μια μικρή μείωση των τιμών στις χαμηλές συχνότητες κατά τη διάρκεια της βύθισης, από $5x10^5$Ohm.cm^2 σε $2x10^5$ Ohm.cm^2 μετά από 240 ώρες βύθισης. Στο εύρος των υψηλών συχνοτήτων, οι αλλαγές είναι πολύ μικρές, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι ιδιότητες φραγμού της επίστρωση δεν υφίστανται σημαντικές αλλαγές.

Το σχήμα 8.4 απεικονίζει την εξέλιξη των τροποποιημένων επιστρώσεων με νανοδοχεια TiO_2 πληρωμένα με τα 2-MBT για διαφορετικές ώρες βύθισης. Η συμπεριφορά σε υψηλές συχνότητες είναι παρόμοια με τα προηγούμενα συστήματα (τροποποιημένα με CeMo) και στην ενδιάμεση περιοχή είναι πολύ ξεκάθαρη η παρουσία των δύο χρονικών σταθερών. Σε χαμηλές συχνότητες, υπάρχει μια τάση αντίστασης και το σχήμα των φασμάτων υποδηλώνει την παρουσία δραστηριότητας εντοπισμένης διάβρωσης σε όλα τα δείγματα. Γι 'αυτό το σύστημα, οι τιμές σε χαμηλές συχνότητες δείχνουν μια μικρή μείωση με το χρόνο, από $1x10^6$ Ohm.cm^2 προς $5x10^6$ Ohm.cm^2.

Για να εξάγουμε ποσοτικές παραμέτρους από τα φάσματα EIS, ήταν απαραίτητη η θεωρητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων. Λόγω της δυναμικής φύσης της διαδικασίας διάβρωσης που περιλαμβάνει την πρόσληψη ηλεκτρολύτη δια μέσου της επικάλυψης φράγματος, διάλυση του προστατευτικού στρώματος και σχηματισμό ή/και αναστολή της εντοπισμένης διάβρωσης, υπάρχει η ανάγκη ύπαρξης πολλών ισοδύναμων κυκλωμάτων για να περιγράψουν σωστά τη συμπεριφορά των συστημάτων (σχήμα 8.5, 8.6). Σε άλλες εργασίες επισημάνθηκε επίσης η ανάγκη αυτή [76,101]. Για την κενή επίστρωση χρησιμοποιήθηκε ένα κύκλωμα που αποτελείται από δύο χρονικές σταθερές (σχήμα 8.5α), που αντιστοιχεί σε: αντίσταση του στρώματος οξειδίων του αργίλιου και η αντίσταση πόλωσης στην περιοχή της εντοπισμένης διάβρωσης αντίστοιχα. Για την τροποποιημένη επίστρωση με TiO_2 νανοδοχεία χρησιμοποιήθηκε το κύκλωμα στο σχήμα 8.5α.

Για τις τροποποιημένες επιστρώσεις με άδεια νανοδοχεία CeMo, χρησιμοποιήθηκε ένα κύκλωμα με τρεις χρονικές σταθερές (σχήμα 8.5β): η υψηλή συχνότητα αντιστοιχεί στην αντίσταση των πόρων και την χωρητικότητα της επίστρωσης, στις μεσαίες συχνότητες με την αντίσταση και την χωρητικότητα του στρώματος οξειδίων και στις χαμηλές συχνότητες η χρονική σταθερά αντιστοιχεί στην δραστηριότητα της εντοπισμένης διάβρωσης.

Για τις τροποποιημένες επιστρώσεις με νανοδοχεία πληρωμένα με αναστολείς διάβρωσης, ήταν απαραίτητο να εισαχθεί μια επιπλέον χρονική σταθερά στο μεσαίο/χαμηλό εύρος συχνοτήτων σχήμα 8.5γ. Η φύση αυτής της χρονικής σταθεράς (η οποία είναι απούσα σε όλα τα άλλα συστήματα) προτείνεται να συνδέεται με την παρουσία του αναστολέα. Η παρουσία του αναστολέα μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ενός δεσμού μεταξύ του αναστολέα και των οξειδίων στην επιφάνεια του κράματος.

Το σχήμα 8.7 δείχνει την εξέλιξη των αντιστάσεων για τις τροποποιημένες επιστρώσεις με νανοδοχεία πληρωμένα με αναστολείς διάβρωσης που καθορίστηκε χρησιμοποιώντας το κύκλωμα που απεικονίζεται στο σχήμα 8.5γ. Η αντίσταση της επίστρωσης (R_{coat}) είναι περίπου σταθερή γύρω στα 2000-3000 Ohm.cm^2 για την τροποποιημένη επίστρωση με CeMo νανοδοχεία πληρωμένα με αναστολέα διάβρωσης, που είναι σταθερά σε όλη την διάρκεια του πειράματος σχήμα 8.5α. Για το τροποποιημένο σύστημα με TiO_2 νανοδοχεία δείχνει κάποιες διακυμάνσεις, αλλά γενικά είναι επίσης γύρω στις προηγούμενες τιμές. Η αγωγιμότητα του CPE στοιχείου για αυτή τη χρονική σταθερά αυξήθηκε από 2E-8 F/cm^{2}s^{-n} σε 1E-7 F/cm^{2}s^{-n} με τις τιμές του n να κυμαίνονται 0.9 έως 0.85. Όσον αφορά τα συστήματα αναφοράς, αυτή η αντίσταση θα μπορούσε να καθοριστεί μόνο για τα άδεια δοχεία CeMo κατά μία τάξη μεγέθους κάτω (περίπου 200 Ohm.cm2) μετά από 24 ώρες βύθισης.

Η αντίσταση των οξειδίων του αργιλίου και για τα δύο συστήματα παρουσιάζουν κάποιες διακυμάνσεις, στην περιοχή 10E4-10E5 Ohm.cm^2 και πέφτει μετά από 170-196 ώρες βύθισης και για τα δύο συστήματα, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ακεραιότητα των οξειδίων έχει επηρεαστεί σημαντικά. Η μείωση αυτή φαίνεται να έχει συμβεί λίγο νωρίτερα για το τροποποιημένο σύστημα με CeMo πληρωμένα με 1-BSA νανοδοχεία. Για την κενή επίστρωση αυτή η τιμή είναι γύρω στα 8000 Ohm.cm^2 μετά από 24 ώρες βύθισης και για τα συστήματα που περιέχουν κενά νανοδοχεία ελαφρώς υψηλότερο, 12000 Ohm.cm^2 για τους νανοπεριέκτες TiO_2 και 15000 Ohm.cm^2 για τα CeMo νανοδοχεία, επίσης μετά από 24 ώρες εμβάπτισης. Η αντίσταση των οξειδίων είναι ένα μέτρο της σταθερότητας της διεπιφάνειας και κατά συνέπεια της δυνατότητας αναστολής. Είναι σαφές ότι η προστασία είναι πολύ

μεγαλύτερη με την παρουσία των νανοπεριεκτών πληρωμένων με αναστολείς διάβρωσης. Η αγωγιμότητα του CPE στοιχείου για αυτή την χρονική σταθερά αυξάνεται από 1E-6 F/cm^2s^{-n} σε 1E-5 F/cm^2s^{-n} με n τιμές που κυμαίνονται από 0.7 έως 0.65 και για τις δύο επιστρώσεις.

Η αντίσταση της χρονικής σταθεράς στις μεσαίες/χαμηλές συχνότητες (R_{2oxide}), η οποία εμφανίζεται μόνο για τα συστήματα που περιέχουν αναστολέα διάβρωσης είναι ελαφρώς υψηλότερη από την αντίσταση των οξειδίων. Είναι περίπου 1E-5 $Ohm.cm^2$ για τους νανοπεριέκτες CeMo πληρωμένους με 1BSA και ελαφρώς υψηλότερη για τους νανοπεριέκτες TiO_2 πληρωμένους με 2-MBT. Για τα τελευταία νανοδοχεία προκύπτει σαφώς η ίδια τάση της διάσπασης μεσαίων/χαμηλών συχνοτήτων της χρονικής σταθεράς (R_{1oxide}). Η αγωγιμότητα του CPE για αυτή τη χρονική σταθερά κυμάνθηκε μεταξύ 5E-6 F/cm^2s^{-n} και 5E-5 F/cm^2s^{-n} και με τιμές του n στο εύρος 0.7 – 0.6. Η παρουσία αυτής της χρονικής σταθεράς συνδέεται στενά με την παρουσία του αναστολέα διάβρωσης, που πιθανότατα αναστέλλει την εντοπισμένη διάβρωση.

Η αντίσταση σε χαμηλές συχνότητες, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην αντίσταση πόλωσης που αντιστοιχεί στην εντοπισμένη διάβρωση που διαμορφώνεται στο στρώμα οξειδίων, κάτω από την επίστρωση είναι περίπου της ίδιας τάξης μεγέθους για τις δύο τροποποιημένες επιστρώσεις με νανοδοχεία πληρωμένα με αναστολείς διάβρωσης. Υπάρχει σαφής πτώση μετά από περίπου μία εβδομάδα βύθισης και για τις δύο επιστρώσεις. Για την κενή επίστρωση, μετά από 24 ώρες, αυτή η αντίσταση ήταν περίπου 12000 $Ohm.cm^2$, κάτι περισσότερο από μία τάξη μεγέθους κάτω από τις τιμές που παρατηρήθηκαν για τα συστήματα με τα νανοδοχεία που πληρώθηκαν με αναστολείς διάβρωσης. Η εξέλιξη αυτή δείχνει ότι η παρουσία του αναστολέα διάβρωσης καθυστερεί τη δραστηριότητα διάβρωσης, μειώνει τον ρυθμό διάβρωσης, αλλά χωρίς την πλήρη καταστολή της εντοπισμένης διάβρωσης.

Η προσθήκη των νανοδοχείων με αναστολείς διάβρωσης στις εποξειδικές επιστρώσεις αποκάλυψε τον σχηματισμό ενός προστατευτικού συστήματος, παρουσιάζοντας σταθερές ιδιότητες φραγμού, που καθυστερούν την επίθεση στο στρώμα οξειδίων και ως εκ τούτου την εντοπισμένη διάβρωση. Επιπλέον, η παρουσία του αναστολέα που απελευθερώνεται από τα νανοδοχεία φαίνεται να προκαλεί το σχηματισμό ενός επιπλέον στρώματος που έχει τιμές αντίστασης υψηλότερες από τον τυπικό στρώμα οξειδίου και αναπτύσσεται στην μεσαία/χαμηλή περιοχή συχνοτήτων των φασμάτων. Συνήθως, η χρονική σταθερά στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων που είναι χαρακτηριστική των οξειδίων είναι

ευρύτερη και παρουσιάζει δύο ώμους, με αυτή της χαμηλότερης συχνότητας να σχετίζεται με τη δραστηριότητα του αναστολέα.

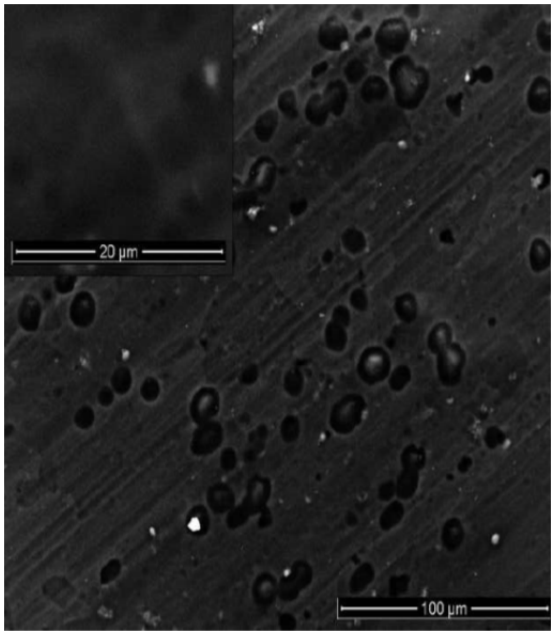
Η αποτελεσματικότητα των αναστολέων διάβρωσης για το AA 2024-T3 συνδέεται στενά με το μηχανισμό της αναστολής της δραστηριότητας στις S-φάσεις (S-phases) που υπάρχουν στην επιφάνεια, η οποίες είναι γνωστό ότι είναι πιο ευάλωτες στη έναρξη της διάβρωσης. Η δραστηριότητα της διάβρωσης των κραμάτων αργιλίου μπορεί να προκαλέσει σημαντική αύξηση της οξύτητας πάνω στις ενεργές περιοχές [102]. Αξίζει να αναφέρουμε ότι τα νανοδοχεία διατηρούν το σχήμα και το μέγεθός τους μετά την έκθεση σε όξινο περιβάλλον με pH = 2 για περισσότερες από 30 ημέρες. Ένας πιθανός μηχανισμός για την αποτελεσματική αναστολή της διάβρωσης είναι ο σχηματισμός των σύμπλοκων ενώσεων (chelate compounds) χαμηλής διαλυτότητας πάνω στα ενεργά διαμεταλλικά εγκλείσματα (intermetallic active inclusions). Στην πραγματικότητα, οι μετρήσεις EIS δείχνουν την παρουσία δύο χρονικών σταθερών με την παρουσία του αναστολέα διάβρωσης, η οποία μπορεί να σχετιστεί με την παρουσία ενός προσροφημένου στρώματος του αναστολέα ή τα προϊόντα της αλληλεπίδρασής του αναστολέα με τη διάλυση του υποστρώματος, όπως τα ιόντα Al^{+3}, Mg^{+2} ή Cu^{+2}. Παρόμοιες εξηγήσεις έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία [103].

Τα αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν σε αυτή τη μελέτη είναι ότι η διάβρωση του συστήματος προστασίας με βάση εποξειδικές επιστρώσεις με τροποποιημένα CeMo ή TiO_2 νανοδοχεία πληρωμένα αντίστοιχα με 1-BSA και 2-MBT έχουν τη δυνατότητα να προστατεύουν από τη διάβρωση το AA 2024-T3.

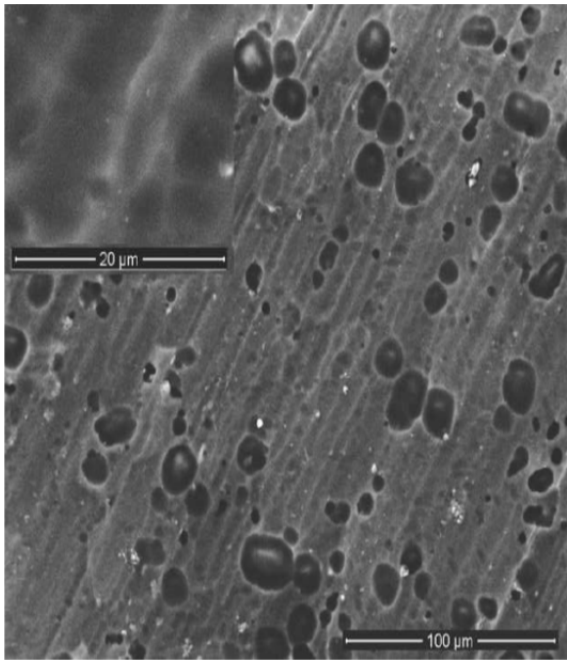
8.4 Συμπεράσματα

Έγινε τροποποίηση των λεπτών εποξειδικών επιστρώσεων με νανοδοχεία CeMo πληρωμένα με 1-BSA και νανοδοχεία TiO_2 πληρωμένα με τα 2-MBT, χωρίς σχηματισμό ελαττωμάτων που μπορεί να επηρεάσει την απόδοση της επίστρωσης. Δεν παρατηρηθήκαν ορατά συσσωματώματα από νανοδοχεία. Οι τροποποιημένες επιστρώσεις με νανοδοχεία πληρωμένα με αναστολείς διάβρωσης δείχνουν σταθερές ιδιότητες φραγμού σε διαλύματα 0.05 M NaCl για περιόδους βύθιση μέχρι και 10 ημέρες. Η παρουσία του αναστολέα προκαλεί τη διάσπαση της χρονικής σταθεράς στις μεσαίες συχνότητες, που παρατηρείται γενικά για τα κράματα αργιλίου που βυθίζονται σε NaCl, σε δύο χρονικές σταθερές. Ο νέος ώμος στις μεσαίες/χαμηλές συχνότητες παρατηρείται μόνο με την παρουσία αναστολέα. Η προσθήκη δοχείων πληρωμένων με αναστολέα δεν καταστέλλει πλήρως την εντοπισμένη

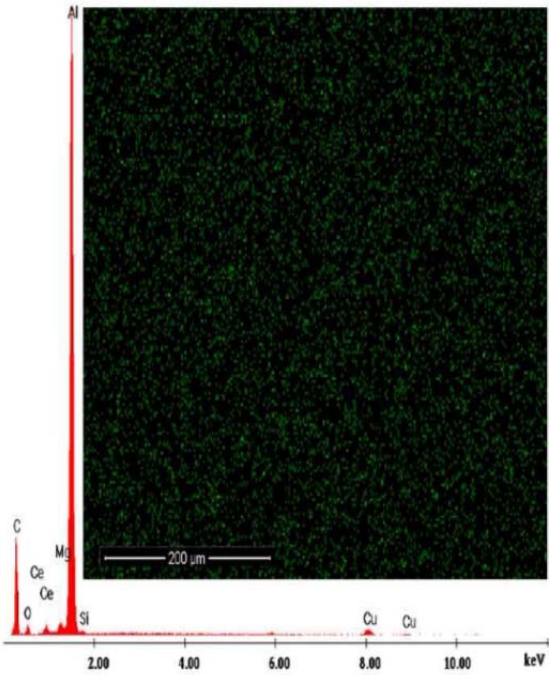
διάβρωση, αλλά καθυστερεί την έναρξη της και αυξάνει την αντίσταση πόλωσης για περισσότερο από μία τάξη μεγέθους.



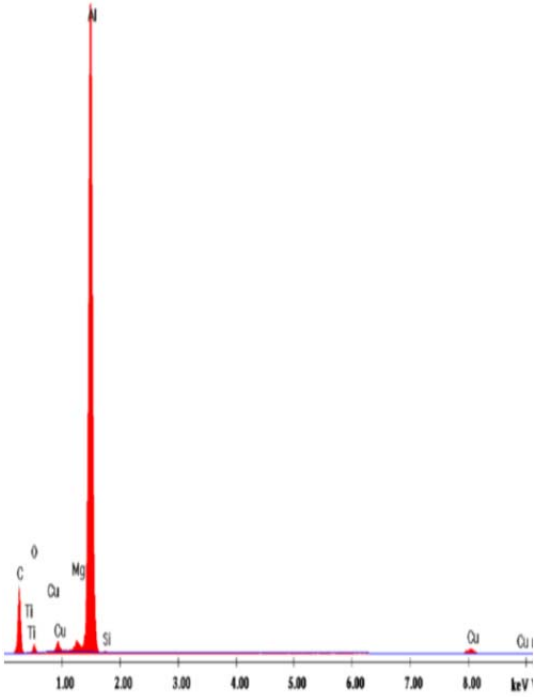
Εικόνα 8.1: Εικόνα SEM της επίστρωσης Epoxy με νανοδοχεία CeMo πληρωμένα με BSA σε AA2024-T3.



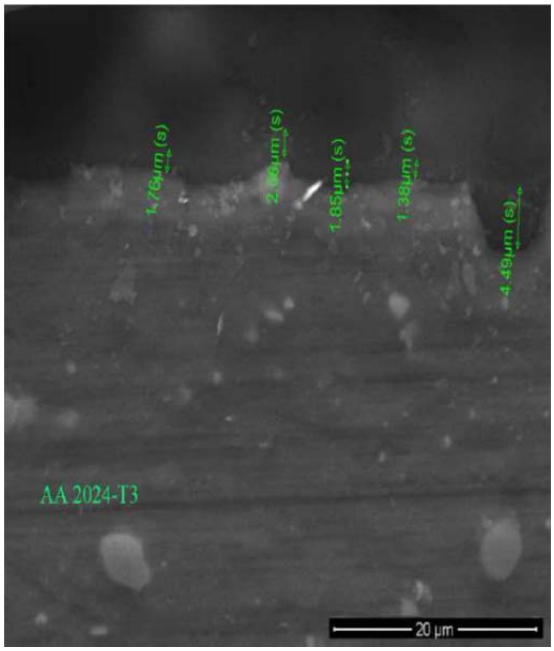
Εικόνα 8.2: Εικόνα SEM της επίστρωσης Epoxy με νανοδοχεία TiO2 πληρωμένα με MBT σε AA2024-T3.



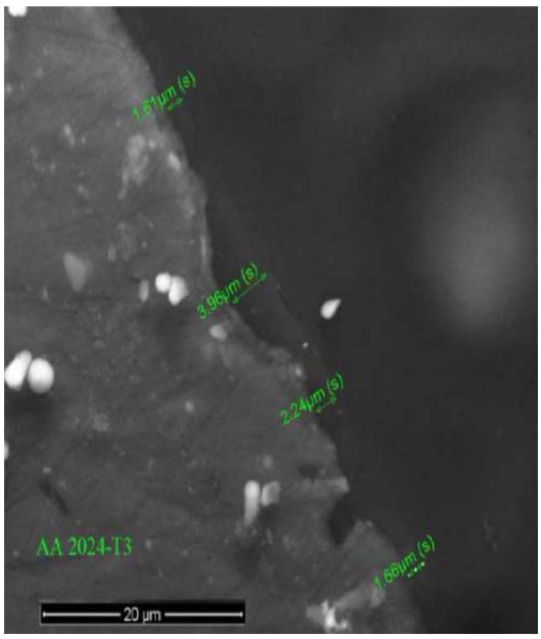
Σχήμα 8.1: Ανάλυση EDX και χαρτογράφηση του στοιχείου Ce για την επίστρωση Epoxy με νανοδοχεία CeMo-BSA σε AA2024-T3.



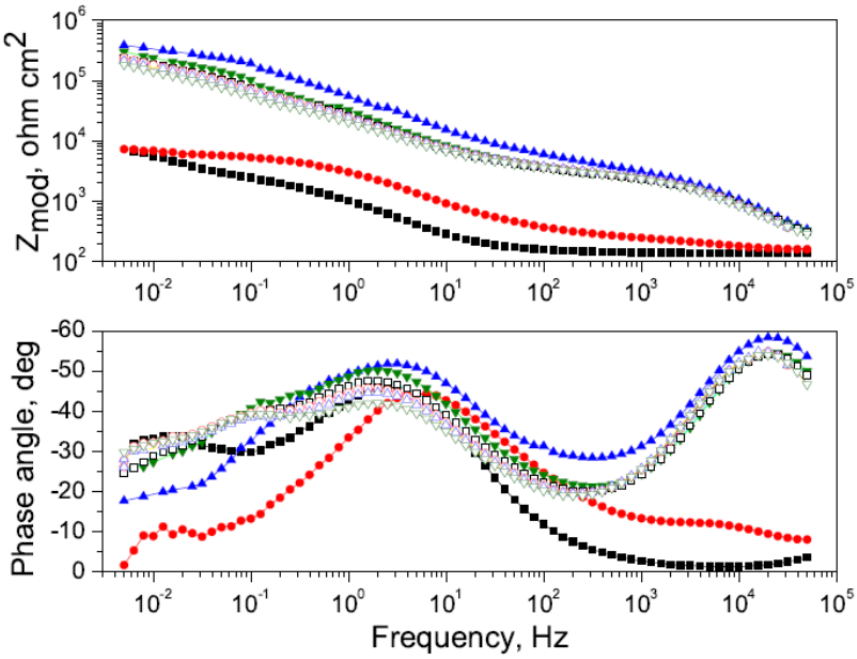
Σχήμα 8.2: Ανάλυση EDX και χαρτογράφηση του στοιχείου Ti για την επίστρωση Epoxy με νανοδοχεία TiO_2-MBT σε AA2024-T3.



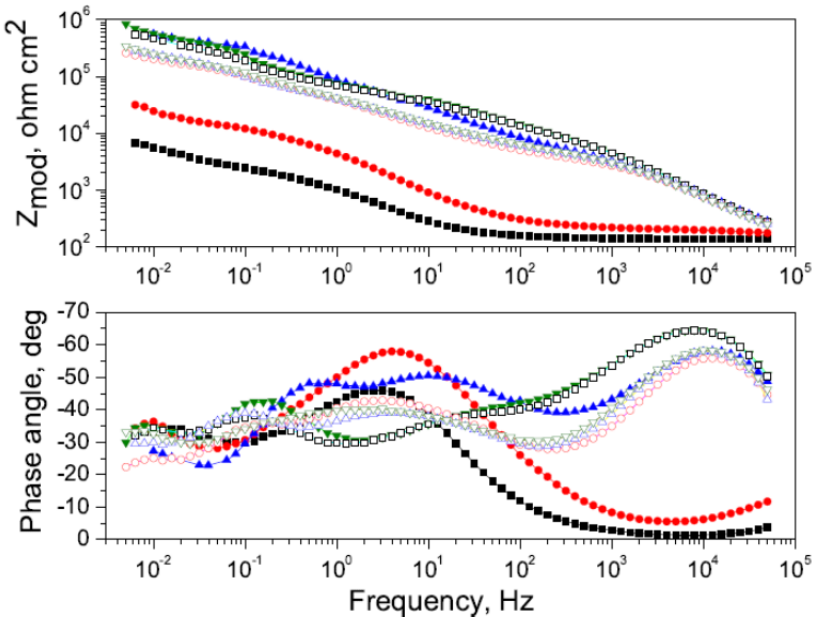
Εικόνα 8.3: Εικόνα SEM, διατομή της επίστρωσης Epoxy-ncCeMo-BSA σε AA2024-T3.



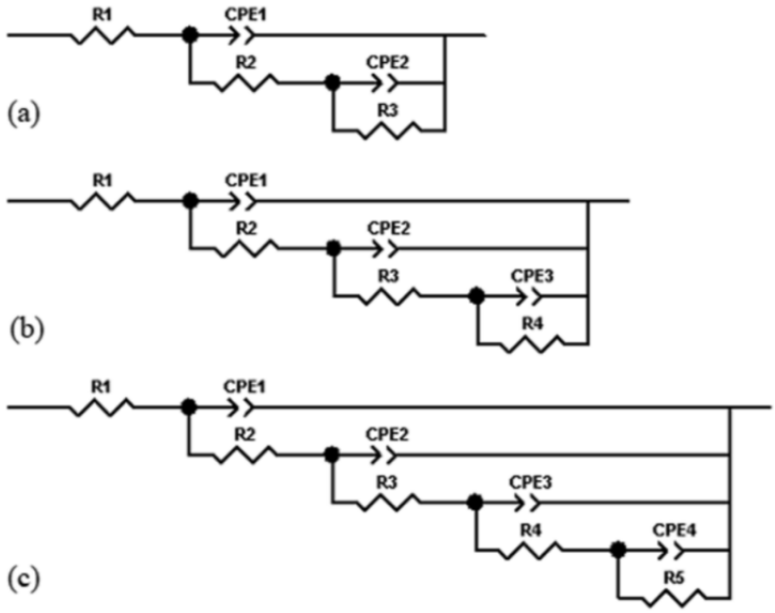
Εικόνα 8.4: Εικόνα SEM, διατομή της επίστρωσης Epoxy-ncTiO_2-MBT σε AA2024-T3.



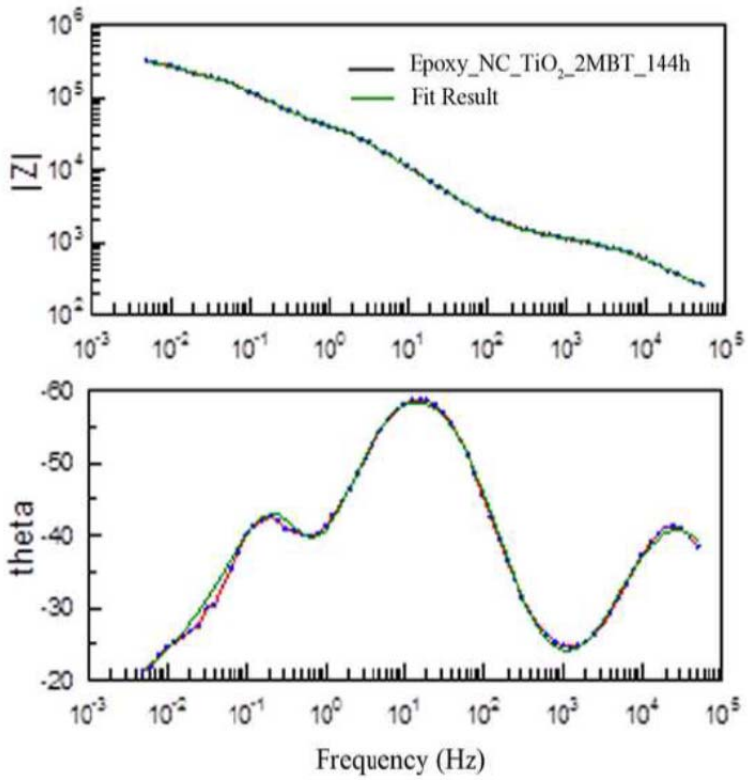
Σχήμα 8.3: Διαγράμματα Bode για επιστρώσεις epoxy τροποποιημένες με νανοδοχεία CeMo πληρωμένα με 1-BSA σε περιόδους βύθισης (▲) 24 ώρες, (▼) 72 ώρες, (□) 120 ώρες, (○) 168 ώρες, (Δ) 192 ώρες, (∇) 240 ώρες. Για συγκριτικούς σκοπούς, διαγράμματα Bode για (■) την κενή (blank) επίστρωση και για (●)την επίστρωση με άδεια νανοδοχεία CeMo μετά από 24 ώρες βύθισης σε 0.05 M NaCl.



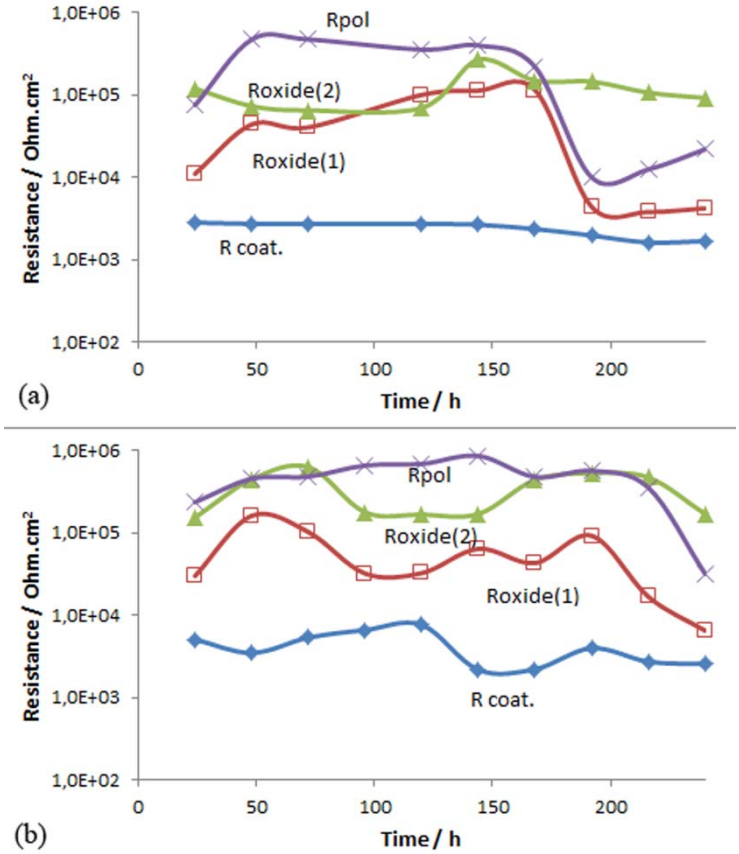
Σχήμα 8.4: Διαγράμματα Bode για επιστρώσεις epoxy τροποποιημένες με νανοδοχεία TiO_2 πληρωμένα με MBT σε περιόδους βύθισης (▲) 24 ώρες, (▼) 72 ώρες, (□) 120 ώρες, (○) 168 ώρες, (Δ) 192 ώρες, (∇) 240 ώρες. Για συγκριτικούς σκοπούς, διαγράμματα Bode για (■)την κενή (blank) επίστρωση και για (●)την επίστρωση με άδεια νανοδοχεία TiO_2 μετά από 24 ώρες βύθισης σε 0.05 M NaCl.



Σχήμα 8.5: Ισοδύναμα κυκλώματα που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή των συστημάτων: a) μοντέλο με δύο χρονικές σταθερές, b) μοντέλο με τρείς χρονικές σταθερές, c) μοντέλο με τέσσερις χρονικές σταθερές.



Σχήμα 8.6: Παράδειγμα προσομοίωσης για νανοδοχεία TiO_2 πληρωμένα με MBT μετά από 144 ώρες βύθισης. R1=94 Ohm.cm^2; CPE1=4.6E-7 F/cm^{2}s^{-n}; n=0.75 R2=2176 Ohm.cm^2; CPE2=2.8E-6 F/cm^{2}s^{-n}; n=0.8; R3=64254 Ohm.cm^2; CPE3=1E-5 F/cm^{2}s^{-n}; n = 0.94; R4=1.7E5 Ohm.cm^2; CPE4=1.1eE-4 F/cm^{2}s^{-n}; n=0.75; R5=6.6E5 Ohm.cm^2. Error: 3.1E-4.



Σχήμα 8.7: εξέλιξη της αντίστασης για τις επιστρώσεις τροποποιημένες με νανοδοχεία. a) CeMo πληρωμένα με 1 BSA and b) TiO_2 πληρωμένα με MBT κατά την διάρκεια βύθισης σε 0.05 M NaCl. Η R coat αναπαριστά την αντίσταση των πόρων της επίστρωσης; R oxide (1) αναπαριστά την αντίσταση του στρώματος οξειδίων και R oxide (2) αναπαριστά την αντίσταση του ενδοιάμεσου στρώματος που αναπτύσσεται με την παρουσία του αναστολέα. Η προσομοίωση έγινε με το κύκλωμα του σχήματος 9c).

Πίνακας 8.1: % w/w συγκέντρωση των στοιχείων των επιστρώσεων Epoxy-ncCeMo-BSA και Epoxy-ncTiO2-MBT σε AA2024-T3.

Element	C	O	Ce	Ti	Al	Si	Mg	Cu
Epoxy-ncCeMo-BSA	60.87	3.60	2.48	-	30.59	0.15	0.67	1.64
Epoxy-ncTiO_2-MBT	55.19	3.58	-	2.56	35.89	0.17	0.83	1.78

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Επιρροή των CeMo νανοδοχείων στην αντιδιαβρωτική επίδοση των εποξειδικών επιστρώσεων πάνω στο AA 2024-T3

9.1 Περίληψη

Νανοδοχεία μολυβδαινικού δημητρίου (CeMo) πληρωμένα με 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλιο (2-mercaptobenzothiazole, 2-MBT) ενσωματώθηκαν σε εποξειδικές επιστρώσεις πάνω στο κράμα αργίλιου 2024-T3 και διερευνήθηκε η προστασία που παρέχουν από τη διάβρωση στις μεταλλικές επιφάνειες. Οι επιστρώσεις εφαρμόστηκαν μέσω της διαδικασίας εμβάπτισης (dip coating). Η μορφολογία των επιστρώσεων εξετάστηκε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Η σύνθεση και τη δομή τους ερευνήθηκαν με υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier και ανάλυση ακτίνων X διασπειρόμενης ενέργειας (Energy Dispersive X-ray analysis, EDX). Η αντίσταση στη διάβρωση αυτών των επιστρώσεων μελετήθηκε με τη χρήση ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (EIS) και από κύκλωμα ανοικτού δυναμικού (open circuit potential, OCP). Μετά την έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για 28 ημέρες, οι επικαλύψεις με τα πληρωμένα νανοδοχεία παρουσιάζουν βελτιωμένη απόδοση κατά της διάβρωσης.

9.2 Εισαγωγή

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη προστατευτικών επιστρώσεων κατά της διάβρωσης που περιέχουν κεραμικά δοχεία πληρωμένα με αναστολείς διάβρωσης. Στα υποστρώματα AA 2024-T3 εφαρμόστηκαν εποξειδικές επιστρώσεις με ενσωματωμένα νανοδοχεία CeMo που πληρώθηκαν με 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλιο (MBT). Οι επιστρώσεις αποτέθηκαν μέσω της διαδικασίας dip coating. Το 2-MBT επιλέχθηκε για την φόρτωση των νανοδοχείων λόγω της πολύ καλής ιδιότητας του ως αναστολέας διάβρωσης [104,55]. Επιπλέον, έγιναν μελέτες για την αντοχή των επιστρώσεων στη διάβρωση με την ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS) και από μέτριση ανοικτού δυναμικού (OCP).

9.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

Το σχήμα 9.1 δείχνει την μικρογραφία SEM των νανοδοχείων συντιθέμενα ακολουθώντας την διαδικασία που έχει περιγραφτεί σε άλλο κεφάλαιο. Είναι φανερό απο το σχήμα ότι τα δοχεία είναι κούφια με μέγεθος 230±20 nm. Η ανάλυση ακτίνων X διασπειρόμενης ενέργειας (EDX) επιβεβαίωσε ότι τα βασικά συστατικά των νανοδοχείων είναι το δημήτριο, το μολυβδαίνιο και το οξυγόνο. Ο χρυσός που φαίνεται οφείλεται στην επίστρωση που τους εφαρμόστηκε, προκειμένου να είναι αγώγιμα για τη μέτρηση SEM.

Το σχήμα 9.2 παρουσιάζει τα διαγράμματα TGA καθαρού 2-MBT και των νανοδοχείων CeMo που πληρώθηκαν με 2-MBT. Το καθαρό 2-MBT άρχισε να υποβαθμίζεται από τους 150° C μέχρι τους 350° C όπου δεν υπάρχουν υπολείμματα. Από την άλλη πλευρά, τα φάσματα των νανοδοχείων CeMo που πληρώθηκαν με 2-MBT παρουσιάζουν απώλεια μάζας στο ποσοστό του 58.08 % μεταξύ 220° C και 500° C που αντιστοιχεί στην οξειδωτική υποβάθμιση του 2-MBT. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα TGA, παρατηρείται ότι το καθαρό 2-MBT είναι υποβαθμισμένο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τα δείγματα των νανοδοχείων CeMo που πληρώθηκαν με 2-MBT. Αυτή η μετατόπιση της καύσης (περίπου 150° C υψηλότερη από το καθαρό 2-MBT) οφείλεται στην προστασία από τα κέλυφος των νανοδοχείων. Το αποτέλεσμα αυτό, σαφώς υποδηλώνει ότι το 2-MBT είναι έγκλειστο στα νανοδοχεία. Επιπλέον, η απώλεια μάζας του ποσοστού 58.08% αντιστοιχεί σε 4500 μg.

9.3.1 Μορφολογία επιφάνειας των επιστρώσεων

Η εικόνα 9.1 δείχνει οπτικές εικόνες των παρακάτω εποξειδικών επιστρώσεων epoxy, epoxy-MBT, epoxy-NC και epoxy-NC-MBT. Μέσα στους κύκλους είναι η περιοχή εκτεθειμένη σε διάλυμα 0.05 M NaCl σε θερμοκρασία δωματίου για 28 ημέρες. Παρατηρείται ξεκάθαρα ότι η επίστρωση του epoxy-NC-MBT παρουσιάζει την καλύτερη προστασία με τις λιγότερες περιοχές εντοπισμένης διάβρωσης σε σύγκριση με τις άλλες τρεις επιστρώσεις. Από την άλλη πλευρά, η επίστρωση που συμπεριλαμβάνει τα κενά νανοδοχεία φαίνεται να έχει καταστραφεί ολοσχερώς. Με την βοήθεια του SEM παρατηρήθηκε η μορφολογία της επιφάνειας των επιστρώσεων. Η εικόνα 9.2 εμφανίζει τις δευτερεύουσες μικροφωτογραφίες SEM όλων των δειγμάτων πριν από επικάλυψη και μετά από έκθεση τους σε διάλυμα 0.05 M NaCl σε θερμοκρασία δωματίου για 28 ημέρες. Η επιφάνεια όλων των επικαλυμμένων δειγμάτων πριν από την έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον (σχήματα 9.4a, c και e), είναι χωρίς ρωγμές. Δεν απεικονίζονται μακροσκοπικά ατέλειες, όπως ελαττώματα ή περιοχές χωρίς επίστρωση. Μικρά λευκά σωματίδια εντοπίστηκαν μέσω της ανάλυσης EDX και διαπιστώθηκε ότι αποτελούνται από τα ίδια στοιχεία με την υπόλοιπη επίστρωση. Οι πιο σκούρες περιοχές φαίνεται να αντιστοιχούν με την παρουσία παχύτερων ζωνών επίστρωσης, σχηματίζοντας κοιλότητες που υπάρχουν ήδη στην επιφάνεια του κράματος. Αυτές οι υφέσεις υπάρχουν μετά τον καθαρισμό της επιφάνειας και σχετίζονται με τη διάλυση των διαμεταλλικών εγκλεισμάτων. Επιπλέον, το δείγμα Epoxy-NC-MBT (εικόνα 9.2e) παρουσιάζει κάποια συσσωματώματα στην επιφάνειά του. Αυτά τα σωματίδια εντοπίστηκαν με EDX και η ανάλυση έδειξε ότι αποτελούνται από τα στοιχεία δημήτριο, μολυβδαινιο και οξυγόνο. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει ότι σε ένα μέρος της επικάλυψης δημιουργούνται συσσωματώματα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας dip coating. Η εξέταση των επιστρώσεων μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για 28 ημέρες αποκάλυψε ότι η εντοπισμένη διάβρωση έχει αναπτυχθεί σε όλες τις επιστρώσεις (σχήματα 9.4b, d και f). Η επίστρωση Epoxy-NC-MBT παρουσίασε την λιγότερη εντοπισμένη διάβρωση σε σύγκριση με τις επιστρώσεις Epoxy και Epoxy-MBT. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η προσθήκη των νανοδοχείων που πληρώθηκαν με 2-MBT βελτιώνει την αντοχή της επίστρωσης.

Η ανάλυση EDX για τα επικαλυμμένα δείγματα πριν από την έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον δείχνει άνθρακα, πυρίτιο και άζωτο από την επικάλυψη, αργίλιο, μαγνήσιο, μαγγάνιο και χαλκό από το υπόστρωμα, και οξυγόνο από την επίστρωση και από το

υπόστρωμα. Η ανίχνευση του χαλκού, μαγνησίου, μαγγανίου και αργιλίου δείχνει ότι η επίστρωση παρουσιάζει περιοχές λεπτού υμενίου και/ή ελαττώματα, τα οποία επιτρέπουν την ανίχνευση των δευτερογενών ηλεκτρονίων από το γυμνό μέταλλο. Επιπλέον, για την επίστρωση με τα νανοδοχεία (Epoxy-nc-MBT) τα στοιχεία δημήτριο και μολυβδαίνιο παρουσιάζονται επίσης. Η EDX ανάλυση των δειγμάτων με επικάλυψη μετά από έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον αποκάλυψε αυξημένες τιμές του οξυγόνου για τις επιστρώσεις Epoxy και Epoxy-MBT. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο σχηματισμό των οξειδίων αργιλίου, λόγω της διαδικασίας της διάβρωσης. Καμία αλλαγή επί της τιμής του οξυγόνου για την επίστρωση Epoxy-NC-MBT δεν παρατηρήθηκε. Επιπλέον, η ανάλυση των επικαλύψεων χωρίς δοχεία (Epoxy, Epoxy-MBT) παρουσιάζουν αυξημένες τιμές του στοιχείου του χλωρίου σε σύγκριση με την επίστρωση Epoxy-NC-MBT μετά από έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στη διείσδυση του στοιχείου του χλωρίου στις επιστρώσεις λόγω της υποβάθμισης τους. Οι τιμές από την ανάλυση EDX πριν και μετά την έκθεση των επιστρώσεων σε διαβρωτικό περιβάλλον παρουσιάζονται στον πίνακα 9.1. Επιπλέον, έγινε ανάλυση EDX πάνω στις περιοχές τις εντοπισμένης διάβρωσης που αναπτύχθηκε στα δείγματα. Αυξημένες τιμές του στοιχείου του οξυγόνου εκτιμήθηκαν σε όλες αυτές τις περιοχές. Από την άλλη μεριά, οι χαμηλές τιμές του στοιχείου του άνθρακα παρατηρήθηκαν λόγω της υποβάθμισης των επιστρώσεων.

Το πάχος των εποξειδικών επιστρώσεων, Epoxy-MBT και Epoxy-nc-MBT παρουσιάζεται στην εικόνα 9.3. Μπορεί να θεωρηθεί ότι όλες οι επιστρώσεις έχουν το ίδιο πάχος που κυμαίνεται από 750 έως 2500 nm. Η μικρογραφία χαρτογράφησης του στοιχείου δημητρίου (πράσινο χρώμα) του δείγματος Epoxy-NC-MBT πραγματοποιήθηκε με σκοπό την εκτίμηση της διασποράς των νανοδοχείων CeMo στην επίστρωση. Η εικόνα 9.4 απεικονίζει (a) τη μικρογραφία χαρτογράφησης του δημητρίου και (b) την αντίστοιχη από την επιφάνεια της επίστρωσης. Αν και παρατηρούνται μερικά συσσωματώματα, τα νανοδοχεία είναι καλά διασκορπισμένα στην επίστρωση.

9.3.2 Φασματοσκοπία FT-IR

Τα φάσματα FT-IR για τις εποξειδικές επιστρώσεις παρουσιάζονται στο σχήμα 9.3 (a) και (b), αντίστοιχα. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του CeMo, MBT, GY 257, Z 6020 και 943 HY εμφανίζονται στον πίνακα 9.2. Οι δονήσεις τάσεων O–H απεικονίζονται στην περιοχή 2800-3300 cm^{-1}. Η έντονη κορυφή στα 1115 cm^{-1} που φαίνεται στο σχήμα 9.3 (b)

οφείλεται στους δεσμούς metal–O–H λόγω των CeMo νανοδοχείων. Τα οξείδια του αργιλίου παρουσιάζουν ευρείες κορυφές μεταξύ 500 και 1000 cm^{-1} [68,70].

9.3.3 Μελέτες διάβρωσης

Το σχήμα. 9.8 δείχνει τις διακυμάνσεις του ανοικτού δυναμικού κυκλώματος (OCP) με το χρόνο, των εποξειδικών επιστρώσεων, Epoxy-MBT και Epoxy-NC-MBT σε διάλυμα 0.05 M NaCl σε θερμοκρασία δωματίου για 5 ώρες (300 λεπτά). Η εκτεθειμένη επιφάνεια σε όλα τα δείγματα για τις δοκιμές διάβρωσης OCP ήταν 1 cm^2. Τεχνητές ρωγμές 1 mm έγιναν σε όλες τις επιστρώσεις, προκειμένου να μελετηθούν οι ηλεκτροχημικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στην φθαρμένη περιοχή και να εκτιμηθεί η επίδραση του αναστολέα στην διάβρωση του υποστρώματος. Και τα τέσσερα διαγράμματα OCP παρουσιάζουν κυματώσεις (fluctuations) με το χρόνο, ενδεικτικά της εντοπισμένης διάβρωσης και της έναρξης της επαναπαθητικοποίησης (re-passivation) [106]. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα που διακρίνονται από τις καμπύλες OCP που λαμβάνονται, η επίστρωση Epoxy-NC-MBT μετατοπίζεται προς την ανοδική κατεύθυνση και φτάνει τα 0.50 V, έπειτα από 4 ώρες (240 λεπτά). Από την άλλη πλευρά, το ανοιχτό δυναμικό για τις επιστρώσεις Epoxy και Epoxy-NC κυμαίνεται μεταξύ 0.53 και 0.57 V. Ωστόσο, οι τιμές OCP για τις τρεις επιστρώσεις είναι υψηλότερες από τις τιμές OCP του γυμνού υποστρώματος. Παρά το γεγονός ότι οι τιμές OCP δεν παρέχουν καμία άμεση πληροφορία σχετικά με την κινητική της διάβρωσης, η αρχική αύξηση του OCP για την επίστρωση Epoxy-NC-MBT δείχνει μείωση της ευαισθησίας της επίστρωσης στη διάβρωση λόγω της παρουσίας του αναστολέα.

Οι ιδιότητες προστασίας κατά της διάβρωσης των επικαλυμμένων δειγμάτων υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας EIS. Η διαδικασία δοκιμής διάβρωσης περιλαμβάνει την έκθεση των επικαλυμμένων υποστρωμάτων σε διάλυμα 0.05 M NaCl. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, σε κλουβί Faraday, στις μετρήσεις OCP χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων, το οποίο αποτελείται το ηλεκτροδίο εργασίας (3,15 cm^2 είναι η εκτιθέμενη επιφάνεια), ένα κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανας (SCE) ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και ως αντίθετο ηλεκτρόδιο ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου. Η συχνότητα μέτρησης κυμάνθηκε από 100 kHz μέχρι 5 MHz. Η τάση rms είναι 10 mV. Τα φάσματα αναλύθηκαν με χρήση του Z-View λογισμικού χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα ισοδύναμα ηλεκτρικά κυκλώματα. Ο αριθμός των σημείων συχνοτήτων ήταν 10 σημεία per decade (10 points per decade). Οι καμπύλες Bode των φασμάτων EIS όλων των

επικαλυμμένων δειγμάτων μετά από 672 ώρες (28 ημέρες) απεικονίζονται στο σχήμα 9.5. Το γυμνό AA2024-T3 παρουσιάζεται ως καμπύλη αναφοράς. Οι συνολικές τιμές σύνθετης αντίστασης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της επίστρωσης με την καλύτερη προστασία από τη διάβρωση. Είναι σαφές από την τιμή της σύνθετης αντίστασης στις χαμηλές συχνότητες ότι η επίστρωση Epoxy-NC-MBT έχει την καλύτερη προστατευτική συμπεριφορά κατά της διάβρωσης μετά από 28 ημέρες έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον, καθώς η τιμή της είναι αυξημένη σε σύγκριση με όλες τις άλλες επιστρώσεις. Επιπλέον, για τις επιστρώσεις Epoxy-NC-MBT, Epoxy-MBT και Epoxy τρεις χρονικές σταθερές μπορούν να διακριθούν. Σε υψηλές συχνότητες η χρονική σταθερά μπορεί να αποδοθεί στις ιδιότητες φράγματος των επιστρώσεων. Η ευρεία χρονική σταθερά στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων μπορεί να αποδοθεί στο στρώμα οξειδίου του αργιλίου και την αλληλεπίδραση του με τον αναστολέα από τα δοχεία σχηματίζοντας ένα λεπτό οργανικό στρώμα από αδιάλυτα σύμπλοκα. Στις χαμηλές συχνότητες η χρονική σταθερά οφείλεται στην εμφάνιση της εντοπισμένης διάβρωσης. Από την άλλη πλευρά, η επίστρωση Epoxy-NC δείχνει φτωχές ιδιότητες φραγμού καθώς η χρονική σταθερά στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων δεν παρατηρείται. Η χρονική σταθερά στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων συνδέεται με στρώμα οξειδίου του αργιλίου και η εντοπισμένη διάβρωση είναι ορατή στις χαμηλές συχνότητες. Μια πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να είναι η ζημία των ιδιοτήτων φραγμού της επίστρωσης και η δημιουργία μονοπατιών για τον ηλεκτρολύτη στο υπόστρωμα. Έτσι, ο εγκλωβισμός του αναστολέα διάβρωσης σε νανοδοχεία CeMo και η ενσωμάτωση των πληρωμένων νανοδοχείων στην εποξειδική επίστρωση βελτιώνει την αντοχή στη διάβρωση της επικάλυψης για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε σύγκριση με επιστρώσεις με μόνο τον αναστολέα MBT ή την επίστρωση με ενσωματωμένα κενά νανοδοχεία ή την επίστρωση που δεν έχει νανοδοχεία.

Το σχήμα 9.6 απεικονίζει τα διαγράμματα Bode της επίστρωσης Epoxy-NC-MBT μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για 1, 20, 46, 68, 96 ώρες (4 ημέρες), 144 ώρες (6 ημέρες), 192 ώρες (8 ημέρες) και 672 ώρες (28 ημέρες). Η συνολική τιμή της σύνθετης αντίστασης μειώνεται κατά τις πρώτες 24 ώρες και τελικά γίνεται σταθερή για 28 ημέρες. Όλα τα διαγράμματα γωνίας φάσης παρουσιάζουν χρονικές σταθερές στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων λόγω των ιδιοτήτων φραγμού της επικάλυψης. Επιπλέον, στη μεσαία περιοχή συχνοτήτων, η επίστρωση παρουσιάζει δύο χρονικές σταθερές (μετρήσεις από 20 έως 192 ώρες), μια λόγω του σχηματισμού του οξειδίου του αργιλίου και μια άλλη λόγω του μορφοποιημένου συμπλόκου μεταξύ του αναστολέα από τα νανοδοχεία και το υπόστρωμα

αργιλίου. Από την άλλη πλευρά, η επίστρωση αποδεικνύει μία χρονική σταθερά στο μεσαίο εύρος συχνοτήτων μετά την έκθεση για 624 ώρες (26 ημέρες) και 672 ώρες (28 ημέρες) στο διαβρωτικό περιβάλλον. Τέλος, μια τέταρτη χρονική σταθερά παρουσιάζεται στο χαμηλό φάσμα συχνοτήτων λόγω της εντοπισμένης διάβρωσης στη διεπιφάνεια μετάλλου-ηλεκτρολύτη.

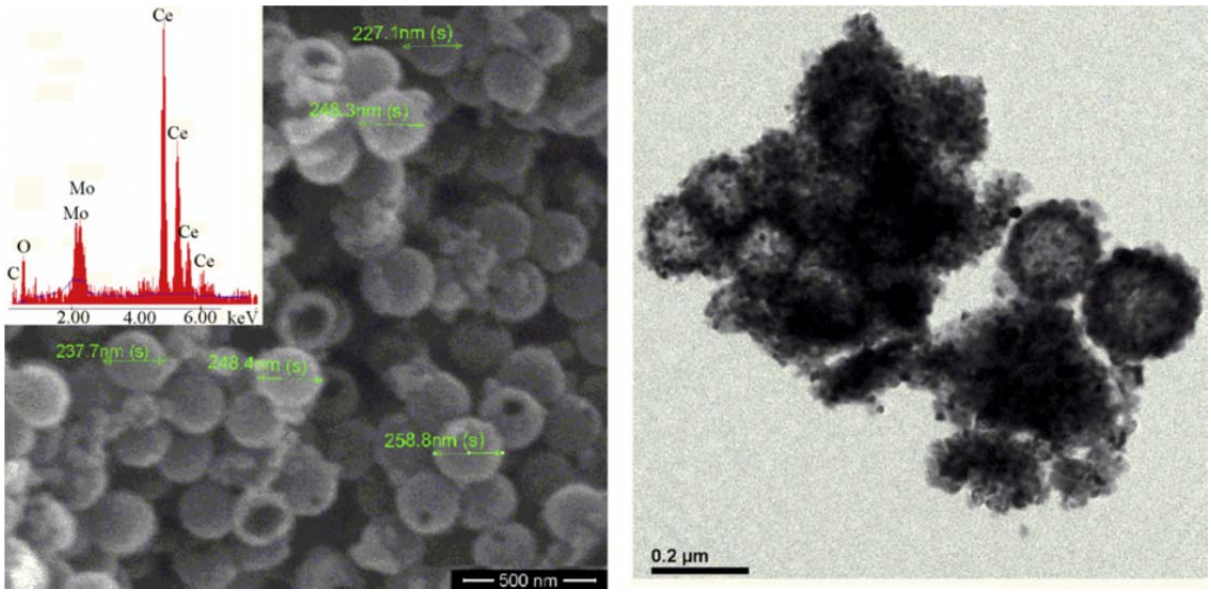
Τα πειραματικά φάσματα σύνθετης αντίστασης έχουν μελετηθεί θεωρητικά με ισοδύναμα κυκλώματα, προκειμένου να καθοριστεί η προστασία που παρέχουν από τη διάβρωση. Το σχήμα 9.7 δείχνει τα ισοδύναμα κυκλώματα που χρησιμοποιούνται για την θεωρητική προσομοίωση των μετρήσεων EIS των επιστρώσεων. Το ισοδύναμο κύκλωμα του σχήματος 9.11 (a) αποτελείται από επτά στοιχεία και το ισοδύναμο κύκλωμα του σχήματος 9.11 (b) Αποτελείται από εννέα στοιχεία. Χρησιμοποιήθηκαν στοιχεία σταθερής φάσης αντί για χωρητικότητες για τη διαδικασία προσομοίωσης. Η τροποποίηση αυτή είναι υποχρεωτική στην περίπτωση που η μετατόπιση φάσης του πυκνωτή είναι διαφορετική από 90° [107,53]. Η σύνθετη αντίσταση της παράλληλης σύνδεσης R-CPE δίνεται από: $Z_{R-CPE} = \frac{R}{1 + RY_0(j\omega)^n}$, όπου Y_0 είναι η αγωγιμότητα του CPE και n είναι ο εκθέτης του CPE. Το στοιχείο σταθερής φάσης αντιστοιχεί σε πυκνωτή, όταν ο εκθέτης του CPE είναι μονάδα. Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Cole-Cole, σε συνδυασμό με CPE, η χωρητικότητα μπορεί να υπολογιστεί από την θεωρητική προσομοίωση από: $C = \sqrt[n]{\frac{RY_0}{R^n}}$ [105]. R_{sol} είναι η αντίσταση του διαλύματος NaCl και τοποθετείται σε σειρά με όλα τα άλλα στοιχεία του ισοδύναμου κυκλώματος. R_{coat} είναι η αντίσταση της επίστρωσης, R_{ox1} είναι η αντίσταση που οφείλεται στα διαμορφωμένα οξείδια του αργιλίου, R_{ox2} είναι η αντίσταση που οφείλεται στο σύμπλοκο μεταξύ του απελευθερωμένου αναστολέα από τα νανοδοχεία και το υπόστρωμα αργιλίου, και R_{pol} είναι η αντίσταση που περιγράφει την διάβρωση του υποστρώματος.

Το σχήμα 9.8 παρουσιάζει τις προκύπτουσες παραμέτρους θεωρητικής προσομοίωσης R_{coat}, R_{ox1}, R_{ox2} και R_{pol} των επιστρώσεων Epoxy-MBT και Epoxy-NC-MBT ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης στο διάλυμα 0.05 M NaCl σε θερμοκρασία δωματίου. Στον πίνακα 9.3 και 9.4 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των παραμέτρων που λαμβάνονται από τις παραμέτρους θεωρητικής προσομοίωσης για τους διάφορους χρόνους βύθισης. Είναι σαφές ότι η επίστρωση Epoxy-NC-MBT της έχει τις υψηλότερες τιμές R_{pol} (κατά μία τάξη μεγέθους) σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των R_{pol} της επίστρωση Epoxy-MBT από 144 ώρες (6 ημέρες) για 672 ώρες (28 ημέρες) από την έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον.

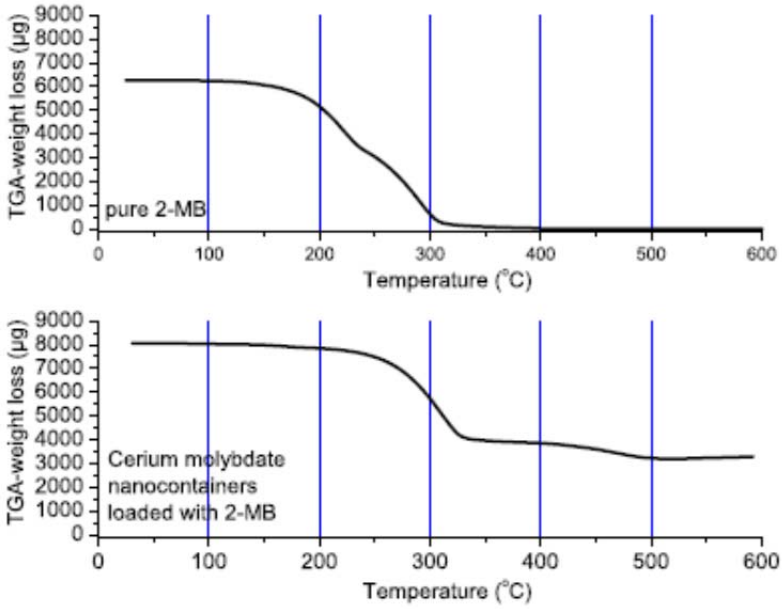
Επιπλέον, η R_{ox1} της επίστρωσης Epoxy-NC-MBT έχει υψηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες τιμές των R_{ox1} της επίστρωσης Epoxy-MBT μετά από 192 ώρες (8 ημέρες). Τέλος, η R_{coat} έχει παρόμοιες τιμές και για τις δύο επιστρώσεις. Η εξέλιξη της C_{coat} των επιστρώσεων Epoxy-NC-MBT και Epoxy-MBT ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης σε διάλυμα 0.05 M NaCl απεικονίζεται στο σχήμα 9.9. Η επίστρωση Epoxy-MBT έχει υψηλότερες τιμές C_{coat} σε σύγκριση με την επίστρωση Epoxy-NC-MBT. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη διείσδυση των μορίων του νερού και ιόντων χλωρίου στο επίστρωμα μέσω των πόρων [107]. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν ότι η ενσωμάτωση των πληρωμένων νανοδοχείων στην επίστρωση (Epoxy-NC-MBT) παρέχει καλύτερη προστασία από τη διάβρωση από την ελεύθερη ενσωμάτωση του αναστολέα στην επίστρωση (Epoxy-MBT).

9.4 Συμπεράσματα

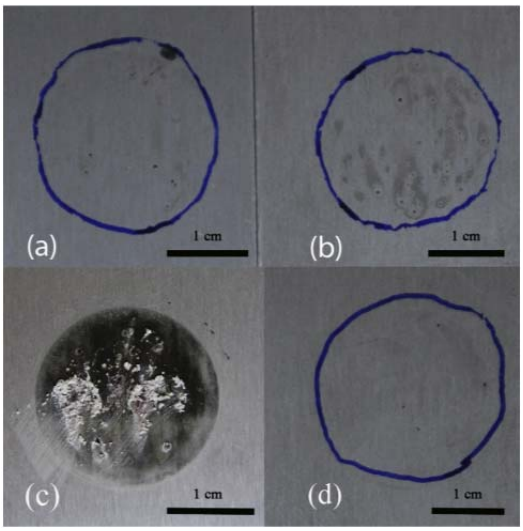
Ένα νέο σύστημα έχει αναπτυχθεί για την προστασία από τη διάβρωση του AA 2024-T3. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει την ενσωμάτωση νανοδοχείων στις εποξειδικές επιστρώσεις. Τα νανοδοχεία CeMO είχαν προηγουμένως πληρωθεί με τον αναστολέα διάβρωσης 2-MBT. Οι δοκιμές διάβρωσης έγιναν χρησιμοποιώντας EIS η οποία απέδειξε ότι η ενσωμάτωση του αναστολέα διάβρωσης στα νανοδοχεία και μετέπειτα η εισαγωγή τους στις επιστρώσεις βελτιώνει την προστασία του AA2024-T3 από τη διάβρωση τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους, ακόμα και μετά από 28 ημέρες βύθισης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Επιπλέον, οι επικαλύψεις που περιλαμβάνουν πληρωμένα νανοδοχεία έδειξαν καλύτερη προστασία από τη διάβρωση από τις επιστρώσεις που συμπεριλαμβάνουν κενά νανοδοχεία και τις επιστρώσεις χωρίς νανοδοχεία αλλά με ελεύθερο τον αναστολέα. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι η ενσωμάτωση των πληρωμένων νανοδοχείων σε μια επίστρωση βελτιώνει την αντοχή της στη διάβρωση χωρίς να καταστρέφει τη συνοχή της.



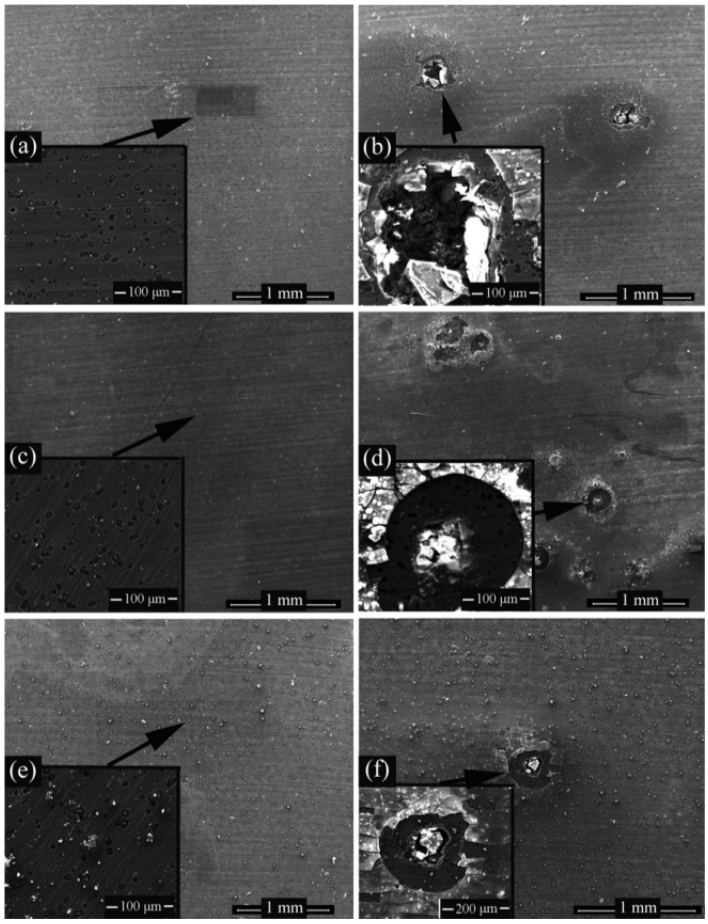
Σχήμα 9.1: Εικόνα SEM και ανάλυση EDX a) και TEM b) για CeMo νανοδοχεία.



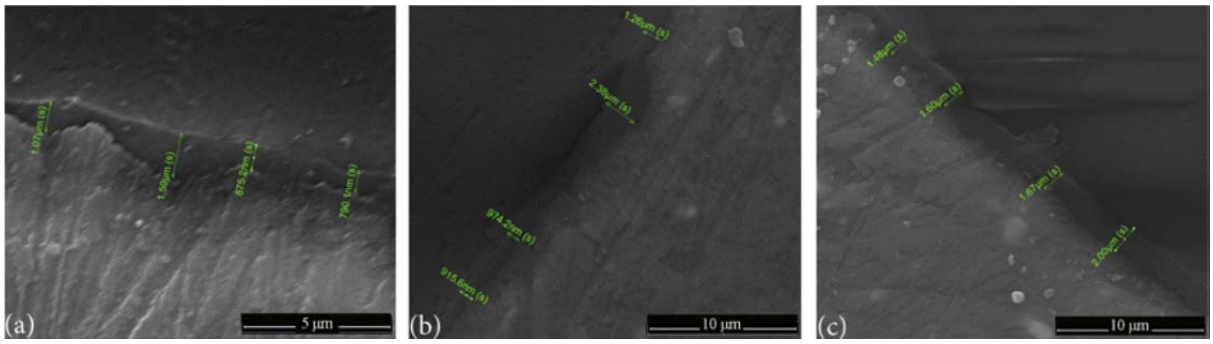
Σχήμα 9.2: Διάγραμμα TGA για το καθαρό MBT και CeMo νανοδοχεία πληρωμένα με MBT.



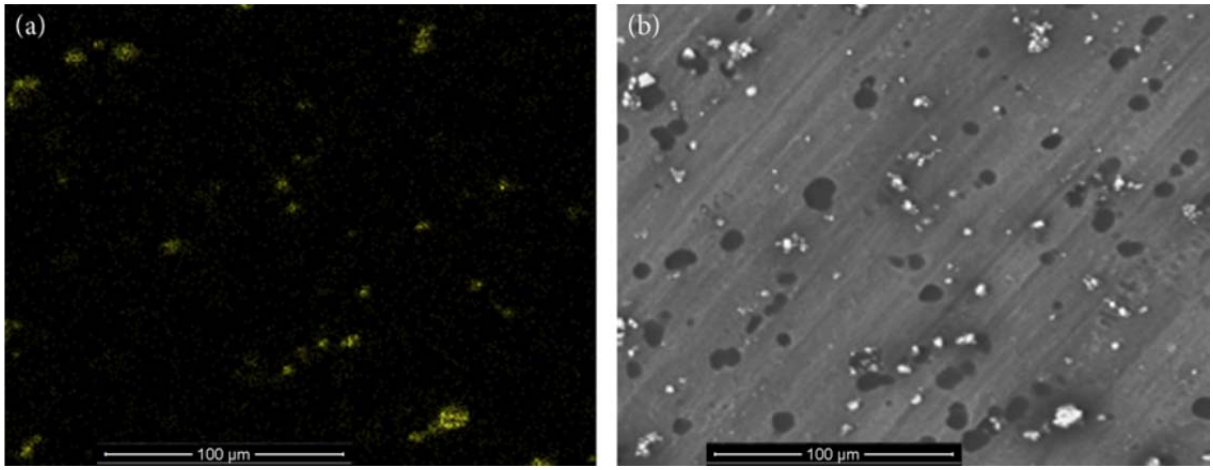
Εικόνα 9.1: Οπτικές φωτογραφίες των δειγμάτων μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 MNaCl για 28 μέρες: (a) Epoxy, (b) Epoxy-MBT, (c) Epoxy-nc και (d) Epoxy-nc-MBT.



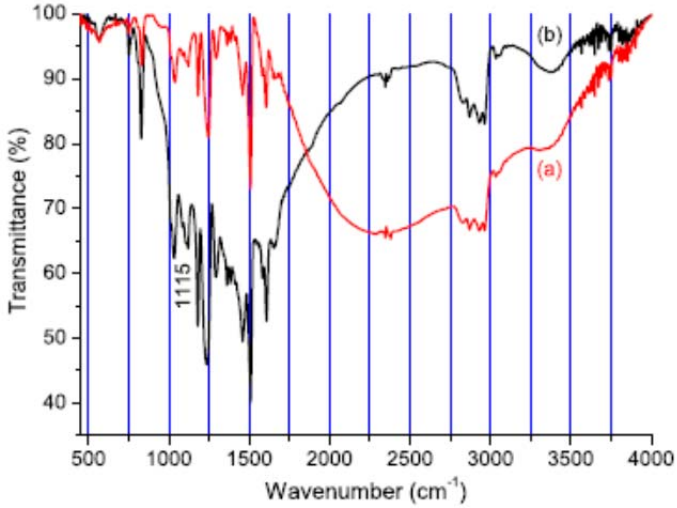
Εικόνα 9.2: Μορφολογία των επιστρώσεων: (a) Epoxy, (c) Epoxy-MBT και (e) Epoxy-nc-MBT. Μορφολογία των επιστρώσεων: (b) Epoxy, (d) Epoxy-MBT και (f) Epoxy-nc-MBT μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για 28 μέρες.



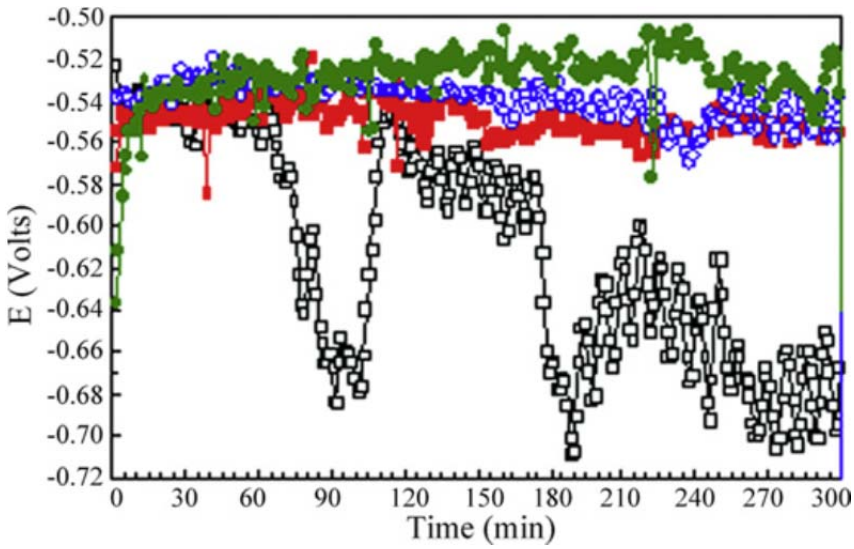
Εικόνα 9.3: Εικόνα SEM, διατομή της επίστρωσης: (a) Epoxy, (b) Epoxy-MBT και (c) Epoxy-nc-MBT.



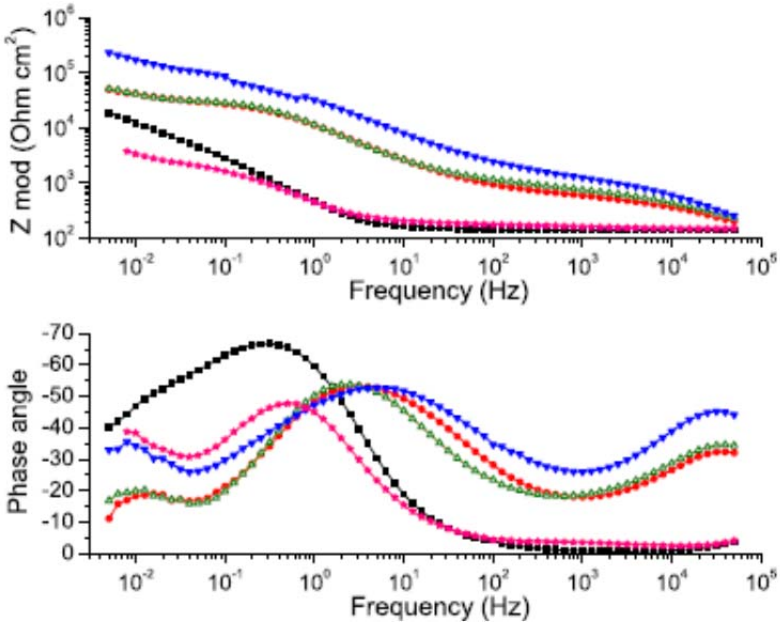
Εικόνα 9.4: Χαρτογράφηση του στοιχείου Ce και η αντίστοιχη εικόνα SEM.



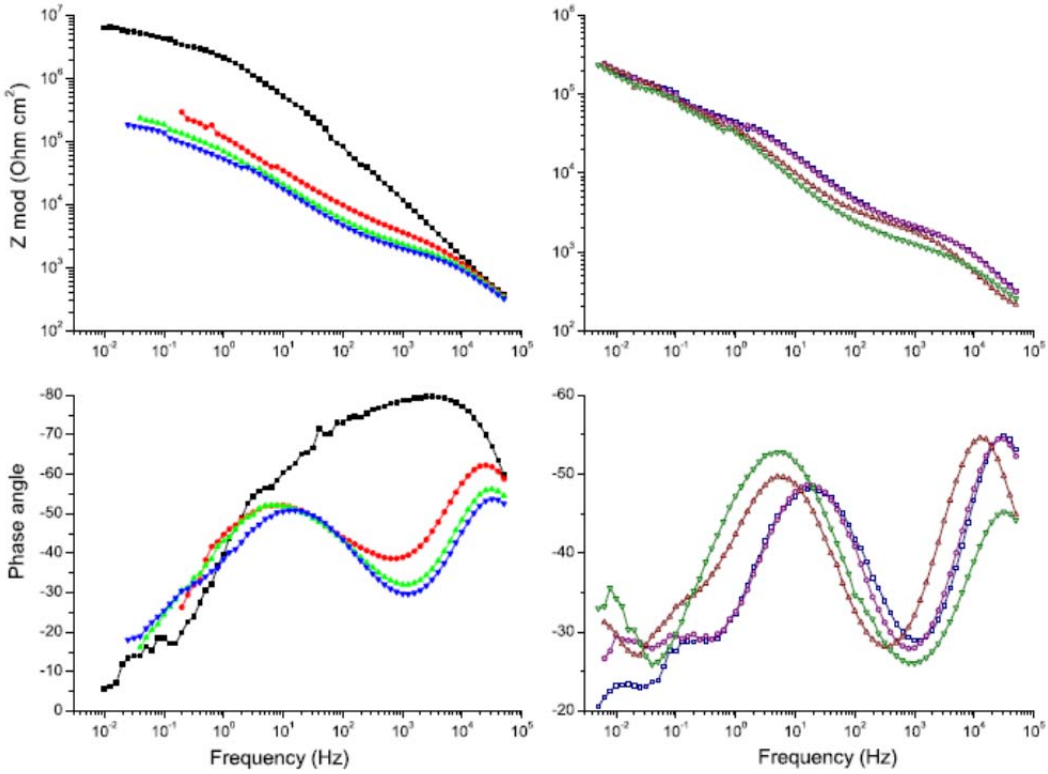
Σχήμα 9.3: Φάσμα FT-IR για τις επιστρώσεις (a) Epoxy και (b) Epoxy-nc-MBT.



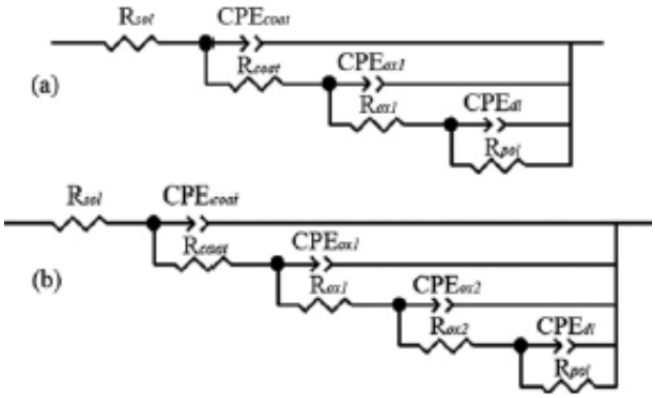
Σχήμα 9.4: Διαγράμματα ανοιχτού δυναμικού για επιστρώσεις με τεχνίτη ρωγμή: Bare AA2024-T3, ( ) Epoxy, ( ) Epoxy-nc και ( ) Epoxy-nc-MBT.



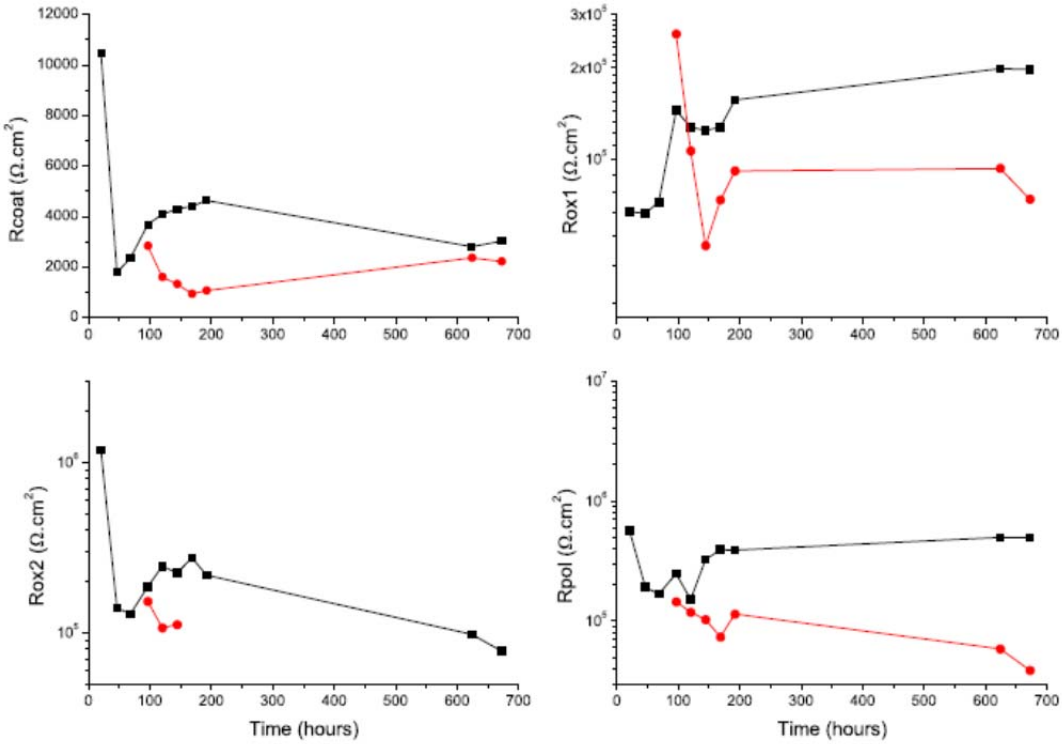
Σχήμα 9.5: EIS, διαγράμματα bode για (▼) Epoxy-nc-MBT, (Δ) Epoxy-MBT, (●) Epoxy, (*) Epoxy-nc, και (■) Bare AA2024-T3 μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για 672 ώρες (28 μέρες).



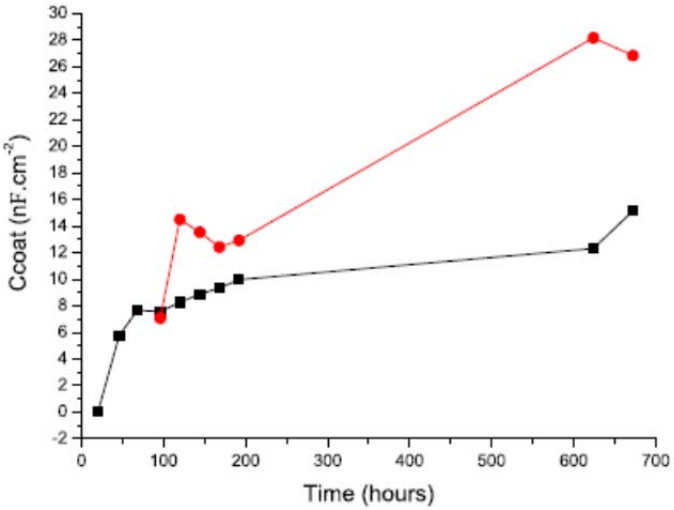
Σχήμα 9.6: EIS, διαγράμματα bode για την επίστρωση epoxy-nc-MBT μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για (■) 1 ώρα, (●) 20 ώρα, (▲) 46 ώρα, (▼) 68 ώρα, (□) 96 ώρα (4 μέρες), (○) 144 ώρα (6 μέρες), (Δ) 192 ώρα (8 μέρες), and (∇) 672 ώρα (28 μέρες).



Σχήμα 9.7: Ισοδύναμα μοντέλα για προσομοίωση των μετρήσεων EIS των επιστρωμάτων.



Σχήμα 9.8: Εξέλιξη των R_{coat}, R_{ox1}, R_{ox2} και R_{pol} των επιστρώσεων (■) epoxy-nc-MBT και (●) epoxy-MBT ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης σε διάλυμα 0.05 M NaCl.



Σχήμα 9.9: Εξέλιξη της C_{coat} των επιστρώσεων (■) epoxy-nc-MBT και (●) epoxy-MBT ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης σε διάλυμα 0.05 M NaCl.

Πίνακας 9.1: % w/w συγκέντρωση στοιχείων των επιστρώσεων σε AA2024-T3.

Coatings	C	N	O	Mg	Al	Si	S	Cl	Ce	Mn	Cu	Mo
Epoxy	52.88	0.74	2.74	0.66	40.12	0.17	0.27	-	-	0.34	2.08	-
Epoxy*	10.59	1.15	42.46	0.37	40.84	0.13	0.83	1.87	-	0.17	1.59	-
Epoxy-MBT	56.58	1.47	3.31	0.63	35.33	0.19	0.26	-	-	0.28	1.95	-
Epoxy-MBT*	10.66	1.38	49.21	0.21	31.77	0.07	2.54	3.24	-	0.17	0.74	-
Epoxy-nc-MBT	58.78	1.36	3.50	0.48	30.54	0.23	0.11	-	1.16	0.30	1.62	1.92
Epoxy-nc-MBT*	56.37	1.49	3.61	0.55	33.18	0.19	0.05	0.09	0.63	0.27	1.81	1.78

* μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για 28 μέρες.

Πίνακας 9.2: Χαρακτηριστικές κορυφές FT-IR του cerium molybdate, MBT, GY 257, Z 6020 και HY 943.

Ranges (cm^-)	Compound	Comment
568	GY 257	C-phenyl out of plane ring deformation vibration
753	GY 257	CH_2 vibration and vibration of ring
755	Z 6020, HY 943	$–NH_2$ and $C-H_2$
789 to 841	Z 6020	$–NH_2$ and $Si-O-CH_3$ vibrations
910	HY 943	N-H out of plane vibration
1027	HY 943	stretching vibration of Si-O
1168	Z 6020	$Si-O-CH_3$ symmetric vibration
1230	GY 257	Aromatic ethers
1301	Z 6020, HY 943	to $C-H_2$ and $C-NH_2$ vibrations
1459	Z 6020, HY 943	firstly amine vibration
1504	Z 6020, HY 943	secondary amine vibrations
1609	Z 6020, HY 943	N-H deformation vibrations
1653	Z 6020, HY 943	N-H deformation vibrations
2834	Z 6020	$–NH_2$ and $Si-O-CH_3$ asymmetric vibration CH_3
2809-2955	GY 257	$R-CH_3$ asymmetric stretching vibration

3045	GY 257	phenyl vibration
3170 to 3280	HY 943	$–NH_2$ vibration
3250 - 3460	Z 6020	–NH symmetric and asymmetric stretching vibrations
400, 724, 828	molybdate ion and $Ce(OH)^{2+}$	
1247-1321	MBT	N=C-S vibration

Πίνακας 9.3: R_{coat}, R_{ox1}, R_{ox2} and R_{pol} παράμετροι προσομοίωσης για επιστρώσεις epoxy-MBT και epoxy-nc-MBT.

epoxy-nc-MBT	R_{coat}	R_{ox1}	R_{ox2}	R_{pol}
Time (hours)	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$
20	10482	66985	1,174E6	571290
46	1788	66343	139640	191390
68	2350	72248	128020	167990
96	3681	144640	185650	247930
120	4091	127610	245000	151060
144	4295	124180	223870	323930
168	4398	127550	274010	391620
192	4639	156770	217040	388880
624	2800	198930	97262	496070
672	3023	197980	77771	494400

epoxy-MBT	R_{coat}	R_{1oxid}	R_{2oxid}	R_{pol}
Time (hours)	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$	$\Omega.cm^2$
96	2837	258670	152650	145020
120	1603	106160	106560	118110
144	1327	51714	111050	103000
168	930	73174	-	73578
192	1065	91315	-	114430
624	2360	93162	-	58504
672	2223	73690	-	38814

Πίνακας 9.4: CPE_{coat}-T, CPE_{coat}-P and CPE_{coat} παράμετροι προσομοίωσης για επιστρώσεις epoxy-MBT και epoxy-nc-MBT.

epoxy-nc-MBT	CPE_{coat}-T	CPE_{coat}-P	C_{coat}
Time (hours)	F cm^{-2} s^{-n}		F cm^{-2}
20	1,31E-08	0,8924	4,47163E-09
46	6,95E-08	0,7833	5,77414E-09
68	1,46E-07	0,7305	7,65847E-09
96	3,73E-08	0,848	7,57539E-09
120	4,78E-08	0,8296	8,26423E-09
144	5,79E-08	0,8156	8,8722E-09
168	6,70E-08	0,8048	9,32569E-09
192	7,47E-08	0,7982	9,95974E-09
624	2,23E-07	0,71826	1,23061E-08
672	4,59E-07	0,65848	1,51302E-08

epoxy-MBT	CPE_{coat}-T	CPE_{coat}-P	C_{coat}
Time (hours)	F cm^{-2} s^{-n}		F cm^{-2}
96	4,24E-08	0,83448	7,07001E-09
120	7,53E-08	0,8456	1,45039E-08
144	7,91E-07	0,6277	1,35412E-08
168	6,38E-06	0,451	1,24261E-08
192	2,30E-06	0,537	1,29326E-08
624	2,70E-06	0,5258	2,8171E-08
672	2,94E-06	0,517	2,68354E-08

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

Επιρροή ευαίσθητων σε pH δοχεία σε εποξειδικές επιστρώσεις για την προστασία του ΑΑ 2024-Τ3 από την διάβρωση

10.1 Περίληψη

Η μελέτη αυτή αναφέρει την ενσωμάτωση οργανικών pH-ευαίσθητων νανοδοχείων πληρωμένα με H_2TiF_6 σε επιστρώσεις epoxy-ORMOSIL, προκειμένου να βελτιωθεί η προστασία που παρέχουν από τη διάβρωση στο κράμα αργιλίου ΑΑ 2024-Τ3. Η αντίσταση στη διάβρωση αυτών των επιστρώσεων μελετήθηκε με ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS). Οι επιστρώσεις με τα δοχεία που πληρώθηκαν με H_2TiF_6 έχουν ενισχυμένες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες σε σύγκριση με τις επιστρώσεις με κενά δοχεία ή χωρίς δοχεία. Οι ιδιότητες φραγμού και η τιμή της αντίστασης σε χαμηλές συχνότητες αυξήθηκαν. Εμφανίζεται μια δεύτερη χρονική σταθερά στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων και φαίνεται ότι μπορεί να αποδοθεί στην πιθανή αλληλεπίδραση του αναστολέα από τα δοχεία με το υπόστρωμα.

10.2 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, μικροσφαίρες (microspheres) από λειτουργικά πολυμερή έχουν προσελκύσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της ποικιλίας των πιθανών εφαρμογών, όπως οι μεταφορείς φαρμάκων [108]. Αυτές οι λειτουργικές μικροσφαίρες είναι σε θέση να διαμορφώνουν και να αλλάζουν χημική δομή σε περιβάλλοντα με διαφορετικό pH [109]. Στην παρούσα μελέτη, αναφέρεται η σύνθεση του pH-ευαίσθητων οργανικών δοχείων που πληρώθηκαν με H_2TiF_6 λόγω της ιδιότητας του να αναστείλει την διάβρωση [110] και προστέθηκε σε επιστρώσεις epoxy-ORMOSIL για τη βελτίωση της προστασίας που παρέχουν στο AA 2024-T3. Δοκιμές διάβρωσης πραγματοποιήθηκαν μέσω EIS σε διάλυμα 0.05 M NaCl.

10.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

10.3.1 Οργανικά pH-ευαίσθητα δοχεία

Μονοδιασπειρόμενα (monodispersed) PMAA-*co*-MBAAm δοχεία (με PDI κάτω από 0.05, DLS μέτρηση) συντέθηκαν με πολυμερισμό καθίζησης απόσταξης (distillation precipitation polymerization). Η διάμετρός τους ήταν περίπου 520 nm (σχήμα 1a, d). Η αξιολόγηση της pH-ευαίσθητης συμπεριφοράς των δοχείων αναλύθηκε από DLS μετρήσεις. Στα στοιχεία που παρουσιάζονται στην παρούσα μελέτη, κάθε μέτρηση αντιπροσωπεύει τη μέση τιμή 10 μετρήσεων, με 20 δευτερόλεπτα να είναι ο χρόνος ολοκλήρωσης της κάθε μέτρησης. Το σχήμα 1b παρουσιάζει την υδροδυναμική διάμετρο των δοχείων που μετράται στους 20° C ως συνάρτηση του pH από 2 έως 12. Η υδροδυναμική διάμετρος αυξήθηκε από 602 nm (pH = 2) στα 895 nm (pH = 12). Αυτό αποδόθηκε στα τμήματα PMAA του κελύφους. Σε pH άνω του 6.5 οι ομάδες καρβοξυλικού οξέος ιονίζονται, και αυξάνεται η ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς και προκαλεί τα μόρια να πρηστούν. Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδηλώνουν σαφώς ότι σε pH> 7 τα δοχεία είναι σε ανοιχτή κατάσταση. Τα σχήματα 1c, d απεικονίζουν τη μικρογραφία στοιχειακής χαρτογράφησης των πληρωμένων δοχείων για το τιτάνιο και την αντίστοιχη εικόνα TEM. Μπορεί να θεωρηθεί ότι το Ti κατανέμεται καλά πάνω στα δοχεία και άρα το H_2TiF_6. Η ICP φασματοσκοπία απέδειξε ότι τα δοχεία ήταν 21,9% w/w πληρωμένα με H_2TiF_6. Εν συντομία, 370 mg από τα δοχεία που γέμισαν με H_2TiF_6 διασκορπίστηκαν σε 30 ml νερού. Η μέτρηση της ICP για το στοιχείο Ti ήταν 790 mg/L, για το προαναφερόμενο διάλυμα. Αυτή η τιμή σημαίνει ότι η μάζα του στοιχείου Ti στο διάλυμα ήταν 23.7 mg ή 81.1 mg του H_2TiF_6. Για

ανακεφαλαίωση, 370 mg δοχείων περιέχουν 81.1 mg του H_2TiF_6, ή τα δοχεία είναι 21.9% w/w πληρωμένα με H_2TiF_6.

10.3.2 Μορφολογία των επιστρώσεων

Για όλα τα δείγματα με επικάλυψη (εικόνες SEM και ανάλυση EDX), η μορφολογία της επιφάνειας παρουσιάζει ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά. Οι πιο σκούρες περιοχές φαίνεται να αντιστοιχούν με την παρουσία του παχύτερων ζωνών επικάλυψης, που διαμορφώνονται σε κοιλότητες στην επιφάνεια κράματος αργιλίου. Αυτές οι κοιλότητες εμφανίζονται συνήθως μετά την τον καθαρισμό της επιφάνειας και σχετίζονται με τη διάλυση των διαμεταλλικών εγκλεισμάτων (το σχήμα παρουσιάζεται σε προηγούμενα κεφάλαια). Η προσθήκη των πληρωμένων δοχείων PMAA (το σχήμα δεν παρουσιάζεται), και άδειων δοχείων PMAA (το σχήμα δεν παρουσιάζεται) σε εποξειδικές επιστρώσεις δεν αλλάζει την επιφανειακή μορφολογία σε σύγκριση με την κενή επίστρωση. Η κενή επίστρωση είναι χωρίς σχισμές ή ατέλειες σε ολόκληρη την επιφάνεια. Δεν παρατηρούνται ελαττώματα ή ρωγμές στη μορφολογία της επιφάνειας με την ενσωμάτωση των πληρωμένων δοχείων.

10.3.3 Δοκιμές διάβρωσης, EIS

Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά της κάθε επίστρωσης μελετήθηκε με την EIS. Το σχήμα 10.1 παρουσιάζει τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης της εποξειδικής επίστρωσης που συμπεριλαμβάνει δοχεία που πληρώθηκαν με H_2TiF_6 σε σύγκριση με την εποξειδική επίστρωση με κενά δοχεία και την εποξειδική επίστρωση χωρίς δοχεία (κενή επίστρωση) μετά από 24 ώρες εμβάπτισης σε διάλυμα 0.05 M NaCl. Και τα δύο φάσματα της σύνθετης αντίστασης για την κενή εποξειδική επίστρωση και την εποξειδική επίστρωσημε κενά δοχεία αποκαλύπτουν την παρουσία των δύο χρονικών σταθερών, μιας στην περιοχή από 1 έως 10 Hz και άλλη μία στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων. Η πρώτη αποδίδεται στο στρώμα οξειδίων του αργιλίου και αυτή στις χαμηλές συχνότητες οφείλεται στην διαδικασία της εντοπισμένης διάβρωσης. Δεν εμφανίζεται χρονική σταθερά στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων που υποδηλώνει κακές ιδιότητες φραγμού των επικαλύψεων και μπορούν να αποδοθούν στο μικρό πάχος τους (1.5 μm) και στο υψηλό πορώδες τους. Οι μέγιστες τιμές σύνθετης αντίστασης είναι κάτω των 10 kHz, που δείχνουν κακή προστατευτική απόδοση. Η

ενσωμάτωση των pH-ευαίσθητων δοχείων που πληρώθηκαν με H_2TiF_6 στις εποξειδικές επιστρώσεις βελτιώνει την συνολική τιμή της σύνθετης αντίσταση σε σύγκριση με επιστρώσεις με κενά δοχεία και χωρίς δοχεία (περισσότερες από μία τάξη μεγέθους). Επιπλέον, μία νέα χρονική σταθερά εμφανίστηκε στο φάσμα των υψηλών συχνοτήτων που μπορεί να αποδοθεί στις ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης. Η χρονική σταθερά δεν εμφανίζεται σε όλες τις άλλες επιστρώσεις. Επιπλέον, δύο χρονικές σταθερές στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων είναι ορατές. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι το διεπιφανειακό στρώμα οξειδίων του αργιλίου περιλαμβάνει το στρώμα οξειδίων, αλλά περιλαμβάνει επίσης και ένα διεπιφανειακό στρώμα που έχει τροποποιηθεί λόγω της παρουσίας H_2TiF_6.

Η αύξηση της αντίστασης πόλωσης μετά από 24 ώρες σε διάλυμα NaCl, οι αυξημένες ιδιότητες φραγμού και η τροποποίηση του στρώματος του οξειδίου του αργιλίου για επικαλύψεις με τα δοχεία πληρωμένα με H_2TiF_6 ενδεχομένως μπορούν να αποδοθούν στην απελευθέρωση του αναστολέα από δοχεία όταν βρίσκονται σε ανοικτή κατάσταση, όπως φαίνεται από τις μετρήσεις DLS, όπου αυξάνει τοπικά το pH κατά την διάρκεια διάλυσης των οξειδίων αργιλίου. Από την άλλη πλευρά, αυτή η συμπεριφορά δεν παρατηρείται για τη κενή εποξειδική επίστρωση με και την εποξειδική επίστρωση με άδεια δοχεία.

Το σχήμα 10.2 δείχνει την απόκριση των επιστρώσεων που συμπεριλαμβάνουν πληρωμένα δοχεία ως συνάρτηση του χρόνου βύθισης. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι η τιμή της σύνθετης αντίστασης στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων μειώνεται σταδιακά μετά από 24 ώρες έκθεσης σε διάλυμα 0.05 M NaCl που υποδηλώνει ότι η θετική επίδραση των πληρωμένων δοχείων στην εποξειδική μήτρα μειώνεται. Οι ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης επίσης μειώνονται κατά τη διάρκεια του χρόνου εμβάπτισης καθώς ο ηλεκτρολύτης εισέρχεται στην πολυμερική μήτρα. Και οι δύο χρονικές σταθερές στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων έχουν συνεχή αύξηση του θήτα με την πάροδο του χρόνου, που δείχνει ότι το στρώμα οξειδίων αργιλίου πιθανών να επηρεάζεται από τον αναστολέα που απελευθερώνεται από τα δοχεία.

10.3.4 Μοντέλα ισοδύναμων κυκλωμάτων

Τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να παρέχουν επαρκή μοντελοποίηση των φυσικοχημικών διεργασιών για το επιστρωμένο υπόστρωμα κατά τη διάρκεια των δοκιμών διάβρωσης. Για μια πιο λεπτομερή ερμηνεία των φασμάτων EIS τα αποτελέσματα είναι θεωρητικά προσομοιωμένα με ισοδύναμα κυκλώματα (equivalent

circuits, EC). Σε αυτά τα ισοδύναμα κυκλώματα, το χωρητικό στοιχείο αντικαταστάθηκε από ένα στοιχείο σταθερής φάσης (CPE), το οποίο προσομοιώνει αποκλίσεις από μια μη-ιδανική χωρητική συμπεριφορά.

Για τις επιστρώσεις με πληρωμένα δοχεία προτείνεται, ένα ισοδύναμο κύκλωμα που αποτελείται από τέσσερις χρονικές σταθερές: η χρονική σταθερά σε υψηλές συχνότητες (R_{coat}/CPE_{coat}) προσομοιώνει την απόκριση σε υψηλές συχνότητες, δηλαδή, τις ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης. Η R_{coat} μπορεί να αποδοθεί στην αντίσταση των πόρων/ελαττωμάτων των επιστρώσεων και η CPE στην άθικτη προστατευτική επικάλυψη. Η R_{1oxide}/CPE_{1oxide} αντιπροσωπεύει την επιπλέον χρονική σταθερά που διαμορφώθηκε σε συχνότητες πάνω από 10 Hz και η R_{2oxide}/CPE_{2oxide} σχετίζεται με τη χρονική σταθερά σε ελαφρώς χαμηλότερες συχνότητες (0.1 - 1 Hz). Τέλος, η συμπεριφορά στις χαμηλές συχνότητες προσομοιώνεται με την ένωση των στοιχείων R_{pol}/CPE_{dl}, για να προσομοιώσουν την χωρητικότητα του διπλού στρώματος (C_{dl}) και την αντίσταση πόλωσης (R_{polar}) των διαβρωμένων περιοχών, δηλαδή, την εντοπισμένη διάβρωση που έχει αναπτυχθεί στο διεπιφανειακό στρώμα οξειδίων. Στοιχεία σταθερών φάσεων αντί χωρητικότητες χρησιμοποιήθηκαν για την διαδικασία θεωρητικής προσομοίωσης. Η τροποποίηση αυτή είναι υποχρεωτική σε περίπτωση που η μετατόπιση φάσης του πυκνωτή είναι διαφορετική από -90° [53]. Η σύνθετη αντίσταση της παράλληλης σύνδεσης R-CPE δίνεται από:

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

όπου Y_0 είναι η αγωγιμότητα του CPE και n είναι ο εκθέτης CPE. Το στοιχείο σταθερής φάσης αντιστοιχεί σε έναν πυκνωτή, όταν ο εκθέτης CPE (n) είναι μονάδα. Χρησιμοποιώντας την Cole-Cole προσέγγιση, σε συνδυασμό με CPE, η χωρητικότητα μπορεί να υπολογιστεί από την θεωρητική προσομοίωση από [105,107]:

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

Το ισοδύναμο κύκλωμα με τέσσερις χρονικές σταθερές που χρησιμοποιήθηκε για την θεωρητική προσομοίωση των πειραματικών καμπυλών Bode κατά τα αρχικά στάδια της βύθισης παρουσιάζονται σε σχήματα προηγούμενων κεφαλαίων. Όλες οι τιμές της θεωρητικής προσομοίωσης παρουσιάζονται στον πίνακα 10.1 και 10.2. Οι τιμές για την θεωρητική προσομοίωση στις κενές επιστρώσεις και στις επιστρώσεις με κενά δοχεία PMAA

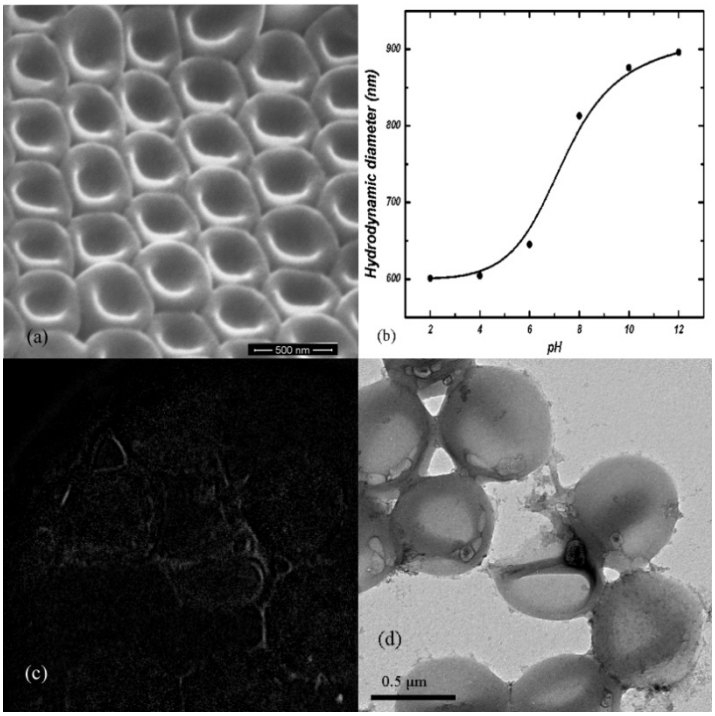
εξήχθησαν από το ισοδύναμο κύκλωμα με δύο χρονικές σταθερές (τα σχήματα παρουσιάζονται σε προηγούμενα κεφάλαια).

Η αντίσταση της επίστρωσης είναι 850 $\Omega.cm^2$, μετά από 24 ώρες βύθισης και μειώνεται σταδιακά με το χρόνο καθώς μετά από 96 ώρες είναι 170 $\Omega.cm^2$, αποκαλύπτοντας ότι οι ιδιότητες φραγμού της επίστρωσης μειώνονται καθώς ο ηλεκτρολύτης εισέρχεται στην πολυμερική μήτρα, στον πίνακα 10.1 και 10.2 παρουσιάζονται όλες οι τιμές θεωρητικής προσομοίωσης. Η χωρητικότητα της επίστρωσης παραμένει σχεδόν σταθερή σε 0.067 μFcm^{-2}. Οι αντιστάσεις R_{1oxide} και R_{2oxide} συνδέονται με τα οξείδια του αργιλίου και έχουν αυξημένες τιμές (27672 $\Omega.cm^2$ και 60402 $\Omega.cm^2$), σε σύγκριση με την κενή εποξειδική επίστρωση (2390 $\Omega.cm^2$) και την επίστρωση με κενά δοχεία (17531 $\Omega.cm^2$) δείχνοντας ότι τα οξείδια του αργιλίου έχουν πιθανότατα επηρεαστεί από την παρουσία του H_2TiF_6 από το δοχείο. Δεδομένου ότι ο χρόνος βύθισης περνά, οι δύο αντιστάσεις μειώνονται σταδιακά. Η αντίσταση πόλωσης (R_{pol}) σχετίζεται με τα φαινόμενα πόλωσης στην περιοχή της εντοπισμένης διάβρωσης που σχηματίζεται στο στρώμα οξειδίων του αργιλίου. Μετά από 24 ώρες, αυτή η αντίσταση, επίσης, μειώθηκε δείχνοντας ότι η επίδραση από τα πληρωμένα δοχεία με αναστολείς διάβρωσης διαδοχικά μειώνεται.

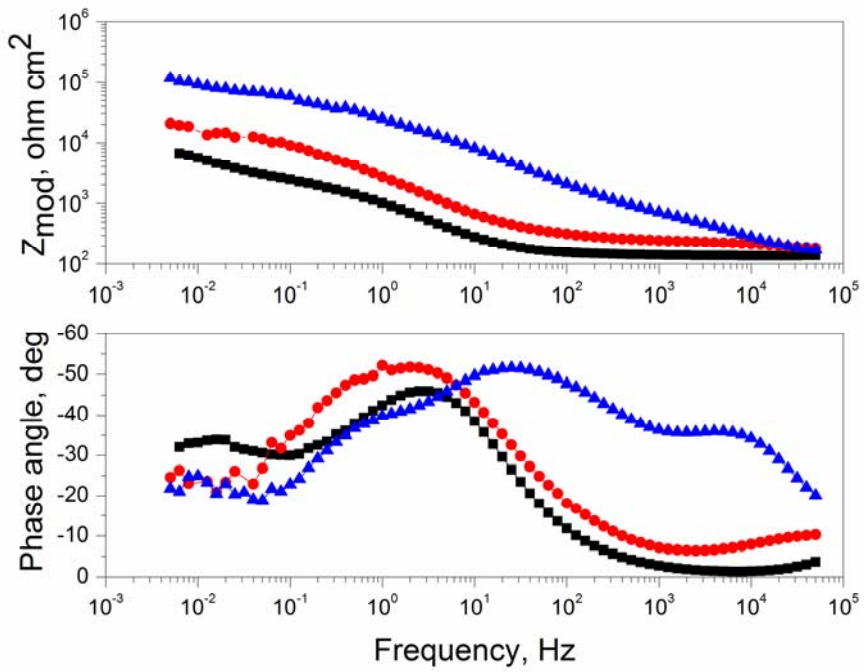
Οι μετρήσεις EIS αποκαλύψαν ορισμένα σημαντικά χαρακτηριστικά για τις εποξειδικές επιστρώσεις με δοχεία PMAA πληρωμένα με H_2TiF_6. Όταν αναμίχτηκαν σε εποξειδικές επιστρώσεις πληρωμένα δοχεία δεν μπόρεσαν να καταστείλουν εντελώς την εντοπισμένη διάβρωση, δεδομένου ότι η χρονική σταθερά στις χαμηλές συχνότητες μπορεί να εντοπιστεί σε όλες τις επιστρώσεις ακόμη και τις πρώτες ώρες βύθισης. Ωστόσο, η προσθήκη των πληρωμένων δοχείων προσφέρει μια σημαντική επίδραση στην αντίσταση της εποξειδικής επίστρωσης κατά της διάβρωσης, δεδομένου ότι οι τιμές σύνθετης αντίστασης σε χαμηλές συχνότητες αυξάνονται. Ακόμα οι ιδιότητες φραγμού βελτιώθηκαν συγκριτικά με τη κενή εποξειδική επίστρωση. Επιπλέον, η παρουσία της δεύτερης χρονικής σταθεράς στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων και την αύξηση του θήτα και των δύο χρονικών σταθερών υποδηλώνουν ότι το διεπιφανειακό στρώμα επηρεάζεται, με αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης στην εντοπισμένη διάβρωση.

10.4 Συμπεράσματα

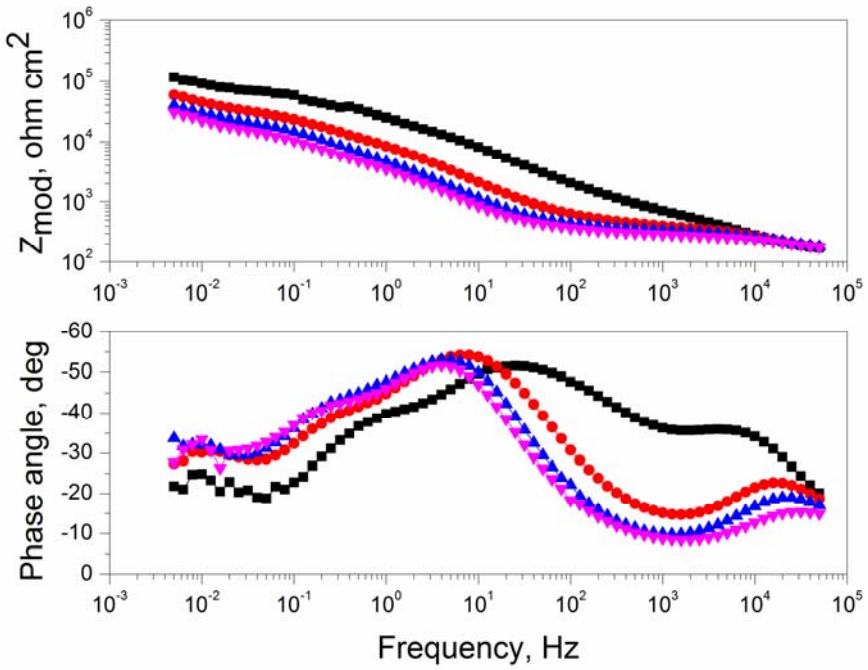
Ένα νέο σύστημα έχει αναπτυχθεί για την προστασία του AA2024-T3 από τη διάβρωση. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει την ενσωμάτωση pH-ευαίσθητων δοχείων τα οποία πληρώθηκαν με H_2TiF_6 σε εποξειδικές επιστρώσεις. Η βελτίωση των ιδιοτήτων των επιστρώσεων κατά της διάβρωσης είναι εμφανείς από την αύξηση της τιμής της σύνθετης αντίστασης σε χαμηλές συχνότητες και την αύξηση των ιδιοτήτων φραγμού σε σύγκριση με τις επιστρώσεις που περιλαμβάνουν κενά δοχεία ή είναι χωρίς δοχεία. Επιπλέον, η εμφάνιση μιας δεύτερης χρονικής σταθεράς στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση του αναστολέα που ελευθερώνεται από τα δοχεία με το υπόστρωμα.



Σχήμα 10.1: χαρακτηρισμός των δοχείων: a) εικόνα SEM, b) Υδροδυναμική διάμετρος vs pH στους 20 ^{o}C, c) χαρτογράφηση των πληρωμένων δοχείων και (d) η αντίστοιχη εικόνα TEM.



Σχήμα 10.2: EIS, διαγράμματα bode για τις επιστρώσεις: (■) Epoxy, (●) Epoxy με άδεια δοχεία, (▲) Epoxy με πληρωμένα δοχεία, μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για 24 ώρες.



Σχήμα 10.3: EIS, διαγράμματα bode για τις επιστρώσεις epoxy με πληρωμένα δοχεία μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για (■) 24 ώρες, (●) 48 ώρες, (▲) 72 ώρες και (▼) 96 ώρες.

Πίνακας 10.1: Παράμετροι προσομοίωσης για epoxy επιστρώσεις με PMAA δοχεία πληρωμένα με H_2TiF_6. Το λάθος για τις παρακάτω τιμές: 1.056±0.1*, 11.083±0.084 **.

Epoxy coating H_2TiF_6 loaded PMAA nanocontainers					
		24 (h)	48 (h)	72 (h)	96 (h)
C_{coat}	μ F/cm^2	0.119	0.067	0.051	0.064
R_{coat}	Ω.cm^2	850	337	268	170
Q_{coat}	μ S. Cm^{-2}	1.37	2.37	3.39	1.57
n_{coat}		0.735	0.667	0.625	0.72
R_{1oxide}	Ω.cm^2	27672	18568	10658	10218
Q_{1oxide}	μ S. Cm^{-2}	4.43	19.61	36.8	60.6
n_{1oxide}		0.708	0.763	0.785	0.748
R_{2oxide}	Ω.cm^2	60402	16558	16695	8389
Q_{2oxide}	μ S. Cm^{-2}	14.56	51.63	73.74	138.9
n_{2oxide}		0.635	0.96	0.812	1.083**
R_{pol}	Ω.cm^2	75993	67821	50483	28040
Q_{pol}	m S. Cm^{-2}	0.42	0.33	0.66	0.82
n_{pol}		1.056*	0.83	0.901	0.92

Πίνακας 10.2: Παράμετροι προσομοίωσης για την κενή (blank) epoxy επίστρωση και επίστρωση με άδεια PMAA δοχεία.

		Epoxy blank	Epoxy empty PMAA
R_{oxide}	Ω.cm^2	2390	17916
Q_{oxide}	m S. Cm^{-2}	0.21	0.11
n_{oxide}		0.76	0.678
R_{pol}	Ω.cm^2	12334	22830
Q_{pol}	m S. Cm^{-2}	1.3	1.84
n_{pol}		0.698	0.861

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

Ενσωμάτωση κεραμικών νανοδοχείων σε εποξειδικές επιστρώσεις για την προστασία του Hot Dip Galvanized Steel

11.1 Περίληψη

Η μελέτη αυτή δείχνει την επίδραση των κεραμικών νανοδοχείων πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλιο σε υβριδικές οργανικές-ανόργανες επιστρώσεις για την προστασία του Hot Dip Galvanized Steel (HDGS) από τη διάβρωση. Η αντίσταση στη διάβρωση αυτών των επικαλύψεων αξιολογήθηκε χρησιμοποιώντας ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS) και τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι η επικάλυψη με 4% w/w πληρωμένα νανοδοχεία παρουσίασε τις υψηλότερες συνολικές τιμές σύνθετης αντίστασης μέχρι το τέλος του χρόνου των πειραμάτων. Από την άλλη πλευρά, η επίστρωση χωρίς νανοδοχεία και η επίστρωση με 10% w/w πληρωμένα νανοδοχεία αποκάλυψαν ιδιότητες αυτο-θεραπείας (self-healing properties).

11.2 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία ο HDG χάλυβας επιστρώθηκε με την διαδικασία dip coating με υβριδικές οργανικές-ανόργανες επιστρώσεις που περιέχουν νανοδοχεία CeMo πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης 2-μερκαπτοβενζοθειαζόλιο (2-mercaptobenzothiazole, 2-MBT). Αυτή η ένωση είχε επιλεγεί για να πληρωθούν τα νανοδοχεία λόγω των ιδιοτήτων του ως αναστολέας διάβρωσης [111]. Επιπλέον, μελέτες σχετικά με την αντίσταση στη διάβρωση αυτών των επικαλύψεων πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (EIS).

11.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

11.3.1 Δοκιμές διάβρωσης

Η διαδικασία δοκιμής διάβρωσης περιλαμβάνει την έκθεση των επικαλυμμένων δειγμάτων σε διάλυμα 0.5 M NaCl σε θερμοκρασία δωματίου για 744 ώρες (31 ημέρες). Η τεχνική EIS χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση των προστατευτικών ικανοτήτων και τον μηχανισμό διάβρωσης των επικαλυμμένων δειγμάτων. Η EIS είναι μια τεχνική με μικρές διαταραχές του εφαρμοζόμενου δυναμικού και χαρακτηρίζεται ως μια μη καταστροφική τεχνική.

Τα σχήματα 11.1-11.6 απεικονίζουν τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια της περιόδου 31 ημερών εμβάπτισης για τα επιστρωμένα δείγματα, Coat-MBT, Coat-4%nc, Coat-10%nc, Coat-4%nc-MBT και Coat-10%nc-MBT. Η επικάλυψη χωρίς νανοδοχεία ή αναστολέα (Coat) παρουσιάζουν μία χρονική σταθερά. Μπορεί να φανεί η χωρητική συμπεριφορά στις υψηλές συχνότητες, λόγω της προστασίας από την επίστρωση, και η απόκριση αντίστασης το χαμηλό εύρος συχνοτήτων [101]. Οι συνολικές τιμές σύνθετης αντίστασης μετρούνται στο φάσμα χαμηλών συχνοτήτων και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εκτιμηθεί η αντοχή του συστήματος στη διάβρωση.

Οι τιμές σύνθετης αντίστασης σε χαμηλές συχνότητες για την επίστρωση Coat ξεκινούν από 20 $M\Omega cm^2$ (6 ώρες) και τελικά να φτάνουν τα 1.7 $M\Omega cm^2$ (31 ημέρες) (σχήμα 11.1). Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά της επίστρωσης που συμπεριλαμβάνει αναστολείς διάβρωσης (Coat-MBT) απεικονίζεται στο σχήμα 11.2. Κατά τις πρώτες 7 ημέρες εμβάπτισης τα διαγράμματα Bode αποκαλύπτουν μια χρονική σταθερά στο φάσμα των υψηλών συχνοτήτων η οποία αποδίδεται στην παρουσία της επίστρωσης και στις ιδιότητες

φράγματος και μια δεύτερη φορά σταθερά στη μεσαία περιοχή συχνοτήτων που μπορεί να αποδοθεί στην απόκριση των διεργασιών που συμβαίνουν στην διεπαφάνεια επίστρωση/υπόστρωμα [84]. Μετά από 7 ημέρες τα διαγράμματα Bode απεικονίζουν μία χρονική σταθερά. Ο χωρητική απόκριση στο φάσμα των υψηλών συχνοτήτων, καθώς και η αντίστοιχη απόκριση αντίστασης στο χαμηλό φάσμα συχνοτήτων, λόγω της προστασίας από την επίστρωση φαίνεται καθαρά. Η αρχικές τιμές σύνθετης αντίστασης στις χαμηλές συχνότητες για την επίστρωση Coat-MBT είναι άνω των 10 $M\Omega cm^2$, ενώ αργότερα θα αρχίσουν να μειώνονται σε 2 $M\Omega cm^2$ έπειτα από 31 ημέρες εμβάπτισης.

Τα φάσματα Bode της επίστρωσης Coat-4%nc φαίνονται στο σχήμα 11.3. Τα φάσματα απεικονίζουν μία χρονική σταθερά, λόγω της προστασίας της επίστρωσης. Οι τιμές σύνθετης αντίστασης στις χαμηλές συχνότητες για την επίστρωση Coat-4%nc είναι 19 $M\Omega cm^2$ (6 ώρες) και μεσολαβεί χρόνος για να φθάσουν τα 0.89 $M\Omega cm^2$ (31 ημέρες). Το σχήμα 11.4 δείχνει τα φάσματα EIS της επικάλυψης Coat-10%nc. Τα φάσματα παρουσιάζουν μια χρονική σταθερά λόγω της προστασίας της επίστρωσης. Οι τιμές σύνθετης αντίστασης στις χαμηλές συχνότητες για την επικάλυψη Coat-10%nc είναι 71 $M\Omega cm^2$, στις πρώτες ώρες της βύθισης (6 ώρες) και τέλος πάει λίγο πάνω από το 1 $M\Omega cm^2$ μετά τις 31 ημέρες βύθισης.

Τα διαγράμματα Bode που λαμβάνονται για την επικάλυψη με 4% πληρωμένα νανοδοχεία (Coat-4%nc-MBT) χαρακτηρίζονται από την παρουσία της χωρητικής απόκρισης κατά τη διάρκεια των πρώτων 9 ημερών από την εμβάπτιση (σχήμα 11.5). Η γωνία φάσης είναι μεταξύ 90°-80° στο φάσμα συχνοτήτων αποκαλύπτοντας ότι η επίστρωση συμπεριφέρεται ως πυκνωτής. Αυτή η συμπεριφορά δείχνει ότι η επικάλυψη έχει ενισχυμένες ιδιότητες φραγμού και ενεργεί ως μονωτής [101]. Καθώς παρέρχεται χρόνος βύθισης, μία χρονική σταθερά εμφανίστηκε και αποδίδεται στην επίστρωση. Κατά τη διάρκεια των 4 πρώτων ημέρων της βύθισης οι τιμές σύνθετης αντίστασης σε χαμηλές συχνότητες για την επίστρωση Coat-4%nc-MBT είναι πάνω από 100 $M\Omega cm^2$, ενώ αργότερα αρχίζουν να μειώνονται στα 20 $M\Omega cm^2$, μετά από 31 ημέρες βύθισης. Η επικάλυψη με 10% πληρωμένα νανοδοχεία (Coat-10%nc -MBT) παρουσιάζει μία χρονική σταθερά λόγω της προστασίας της επίστρωσης. Οι τιμές σύνθετης αντίστασης σε χαμηλές συχνότητες για την επίστρωση Coat κατά την πρώιμη βύθιση της είναι 25 $M\Omega cm^2$ (6 ώρες) αλλά και στον χρόνο που θα μεσολαβήσει οι τιμές θα αυξηθούν ελαφρώς πάνω από 1 $M\Omega cm^2$ (31 ημέρες) (σχήμα 11.6).

Τα διαγράμματα Bode των φασμάτων EIS που μετρήθηκαν για όλες τις επικαλύψεις μετά από 31 ημέρες απεικονίζεται στο σχήμα 11.7. Ο γυμνός χάλυβας HDG παρουσιάζεται

ως καμπύλη αναφοράς. Είναι σαφές από τις σύνθετες αντιστάσεις στις χαμηλές συχνότητες ότι η επίστρωση Coat-4%nc-MBT καταδεικνύει την καλύτερη συμπεριφορά στη προστασία κατά της διάβρωσης μετά 744 ώρες (31 ημέρες) από την έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον, καθώς η τιμή της αυξάνεται σε σύγκριση με όλες τις άλλες επιστρώσεις. Έτσι, ο εγκλεισμός του αναστολέα διάβρωσης στα νανοδοχεία CeMo και η ενσωμάτωση των πληρωμένων νανοδοχείων στις εποξειδικές επιστρώσεις έχει βελτιώσει τις ιδιότητες προστασίας της επικάλυψης για περισσότερο χρόνο σε σχέση με (i) την επίστρωση με αναστολέα MBT, (ii) τις επιστρώσεις με ενσωματωμένα άδεια νανοδοχεία και (iii) επίστρωση χωρίς νανοδοχεία. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η επίστρωση Coat-4%nc-MBT δείχνει καλύτερη προστασία από τη διάβρωση από την επίστρωση Coat-10%nc -MBT. Αυτή η συμπεριφορά αποκαλύπτει ότι η συγκέντρωση 10% w/w πληρωμένων νανοδοχείων δεν βελτιώνει τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες της επικάλυψης σε σύγκριση με την συγκέντρωση 4% w/w πληρωμένων νανοδοχείων. Ο λόγος είναι ότι η 10% w/w συγκέντρωση μπορεί να έχει σχηματίσει συσσωματώματα στο επίστρωμα και ως συνέπεια αγώγιμα μονοπάτια όπου μπορεί να διεισδύει ο ηλεκτρολύτης φθάνοντας το υπόστρωμα [112]. Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων EIS κατά την εμβάπτιση των δειγμάτων σε διαλύματα NaCl έγινε με θεωρητική προσομοίωση, χρησιμοποιώντας το ισοδύναμο κύκλωμα που φαίνεται στο σχήμα 11.8.

Σε αυτό το ισοδύναμο κύκλωμα, στοιχεία σταθερών φάσεων χρησιμοποιήθηκαν αντί του καθαρού πυκνωτή. Αυτή η τροποποίηση είναι υποχρεωτική στην περίπτωση που η μετατόπιση φάσης του πυκνωτή είναι διαφορετική από 90° [53]. Η σύνθετη αντίσταση της παράλληλης σύνδεσης R-CPE δίνεται από τον τύπο:

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

όπου Y_0 είναι η αγωγιμότητα του CPE και n είναι ο εκθέτης CPE. Το στοιχείο σταθερής φάσης αντιστοιχεί σε έναν πυκνωτή, όταν ο εκθέτης CPE (n) είναι μονάδα. Χρησιμοποιώντας την Cole-Cole προσέγγιση, σε συνδυασμό με CPE, η χωρητικότητα μπορεί να υπολογιστεί από την θεωρητική προσομοίωση από τον τύπο [105,107]:

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

Το ισοδύναμο κύκλωμα για την επίστρωση Coat περιλαμβάνει την αντίσταση και την χωρητικότητα της επίστρωσης (R_{coat}-CPE_{coat}) (σχήμα 11.8B). Η αντίσταση του διαλύματος παρουσιάζεται ως R_{sol}. Η επίστρωση Coat-MBT για τις πρώτες 7 ημέρες προσομοιώνεται

από ένα ισοδύναμο κύκλωμα που έχει την αντίσταση και τη χωρητικότητα της επικάλυψης (R_{coat}-CPE_{coat}) και μια δεύτερη διαδικασία χαλάρωσης, που συμπεριλαμβάνει την χωρητικότητα της διεπιφάνειας και την αντίστοιχη αντίσταση της διεπιφάνειας (R_{int}-CPE_{int}) (σχήμα 11.8C). Το κύκλωμα της επικάλυψης Coat-4%nc προσομοιώθηκε από το κύκλωμα του σχήματος 11.8B και περιλαμβάνει την αντίσταση και τη χωρητικότητα της επίστρωσης (R_{coat}-CPE_{coat}).

Η επικάλυψη Coat-4%nc-MBT απεικονίζει μια χωρητική απόκριση κατά τη διάρκεια των 9 πρώτων ημερών από την βύθιση η οποία αντιστοιχεί στην χωρητικότητα της επικάλυψης (CPE_{coat}) (σχήμα 11.8A) [101]. Όταν ο χρόνος εμβάπτισης παρέρχεται, μια χρονική σταθερά εμφανίζεται και το κατάλληλο ισοδύναμο κύκλωμα για την προσομοίωση είναι αυτό του σχήματος 11.8B. Το ισοδύναμο κύκλωμα για την επίστρωση Coat-10%nc-MBT περιλαμβάνει την απόκριση ενός πυκνωτή και μίας αντίστασης (σχήμα 11.8B).

Οι παράμετροι της θεωρητικής προσομοίωσης δείχνουν την εξέλιξη της χωρητικότητας και της αντίστασης της επικάλυψης (C_{coat}, R_{coat}) κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης σε διαβρωτικό περιβάλλον και απεικονίζονται στο σχήμα 11.9. Τα αποτελέσματα αποκαλύπτουν ότι οι επιστρώσεις Coat και Coat-4%nc-MBT παρουσιάζουν τη συμπεριφορά που μοιάζει λιγότερο με πυκνωτή. Οι επιστρώσεις Coat-MBT, Coat-10%nc, Coat-4%nc-MBT Coat και Coat-10%nc-MBT απεικονίζουν την ίδια χωρητική συμπεριφορά αν και η επίστρωση Coat-4%nc-MBT έχει την λιγότερο χωρητική συμπεριφορά μετά από 15 ημέρες. Τα αποτελέσματα αντίστασης της επίστρωση έρχονται σε σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα χωρητικότητας. Παρατηρείται ότι οι επιστρώσεις με χαμηλότερες τιμές χωρητικότητας, επίσης εμφανίζουν υψηλότερες τιμές αντίστασης. Ακόμα παρατηρείται, ότι μετά από 15 ημέρες την βύθισης σε διαβρωτικό περιβάλλον, η επίστρωση Coat-4%nc-MBT παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές αντίστασης. Έτσι, η ενσωμάτωση των πληρωμένων νανοδοχείων στην επίστρωση βελτίωσε την αντίσταση στη διάβρωση της επικάλυψης, ενώ οι επιστρώσεις με αυξημένες τιμές R_{coat} σημαίνει ότι έχουν αυξημένες ιδιότητες φράγματος. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η επικάλυψη Coat-4%nc-MBT δεν έχει τιμές αντίστασης επίστρωσης στις πρώτες 9 ημέρες, γιατί απεικονίζει απόκριση ενός πυκνωτή.

Για την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των επικαλύψεων ώστε να μελετηθούν καλύτερα και να αξιολογηθεί η δυνατότητα της αυτο-ίασης, δημιουργήθηκαν στις επιστρώσεις τεχνητά ελαττώματα 1 mm. Στη συνέχεια τα επικαλυμμένα υποστρώματα εκτέθηκαν σε διάλυμα 5 mM NaCl. Το σχήμα 11.10 δείχνει τα φάσματα EIS, τις καμπύλες Bode, των επιστρώσεων χωρίς νανοδοχεία ή αναστολέα (Coat) που αποκτήθηκαν μετά από 7

ημέρες εμβάπτισης. Παρά το γεγονός ότι παρατηρείται μια μείωση στις τιμές σύνθετης αντίστασης στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων κατά τη διάρκεια των τριών πρώτων ημερών της βύθισης, υπάρχει μια συνεχή αύξηση στη συνολική σύνθετη αντίσταση μετά την τέταρτη ημέρα. Παρόμοια συμπεριφορά έδειξε για η επίστρωση η οποία έχει 10% γεμάτα νανοδοχεία (σχήμα 11.11). Υπάρχει μια μείωση της συνολικής σύνθετης αντίστασης κατά τη διάρκεια των πρώτων ημερών της βύθισης, αλλά μετά την έκτη ημέρα οι τιμές σύνθετης αντίστασης σε χαμηλές συχνότητες αυξάνονται. Και οι δύο επιστρώσεις Coat και Coat-10%nc-MBT έχουν τρεις χρονικές σταθερές. Μια στις υψηλές συχνότητες που οφείλονται στην επίστρωση, μια δεύτερη στο μεσαίο φάσμα συχνοτήτων που μπορεί να αποδοθεί στην απόκριση των διαδικασιών που συμβαίνουν στη διεπιφάνεια επίστρωσης/υποστρώματος και μια τρίτη χρονική σταθερά στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων που οφείλονται στη εντοπισμένη διάβρωση.

Τα αποτελέσματα EIS για τις επιστρώσεις Coat και Coat-10%nc-MBT μετά τον σχηματισμό των τεχνικών ελαττωμάτων έχουν προσομοιοθεί χρησιμοποιώντας το ισοδύναμο κύκλωμα του σχήματος 11.8D. Το ισοδύναμο κύκλωμα αποτελείται από επτά στοιχεία και αντιστοιχεί σε ένα φάσμα που αποκαλύπτει τρεις χρονικές σταθερές. Πρόκειται για ένα ισοδύναμο κύκλωμα που έχει την αντίσταση και την χωρητικότητα της επικάλυψης (R_{coat}-CPE_{coat}), μία χωρητικότητα και μια αντίστοιχη αντίσταση διεπιφάνειας (R_{int}-CPE_{int}) και μια αντίσταση μεταφοράς φορτίου και την χωρητικότητα του διπλού στρώματος (R_{ct}-CPE_{dl}). Το σχήμα 11.12 παρουσιάζει την εξέλιξη των C_{coat}, C_{dl}, R_{coat}, R_{ct} ως συνάρτηση του χρόνου βύθισης σε διάλυμα 5 mM NaCl για την επικάλυψη Coat. Τα αποτελέσματα θεωρητικής προσομοίωσης δείχνουν ότι κατά την έναρξη της βύθισης υπάρχει μια μείωση της R_{coat} και της R_{ct} αλλά μετά την πέμπτη ημέρα αυξάνονται αυτές οι τιμές. Η R_{ct} είναι αυξημένη κατά μία τάξη μεγέθους μεταξύ της τρίτης και της έβδομης ημέρας. Επιπλέον, οι τιμές χωρητικότητας του διπλού στρώματος αυξάνονται για τις πρώτες πέντε μέρες, αλλά μετά την πέμπτη ημέρα παρατηρείται μείωση τους μέχρι το τέλος του πειράματος (7 ημέρες) (πίνακας 11.1). Η ίδια τάση παρατηρείται για επίστρωση Coat-10%nc-MBT μετά το σχηματισμό της ρωγμής (σχήμα 11.13). Υπάρχει μια μείωση των τιμών αντίστασης της επικάλυψης και της μεταφοράς φορτίου μέχρι την έκτη ημέρα της βύθισης και στη συνέχεια παρατηρείται αύξηση των τιμών μέχρι το τέλος του πειράματος (10 ημέρες). Η R_{ct} αυξάνεται περίπου έξι φορές μεταξύ της έκτης και της ένατης ημέρας. Επιπλέον, υπάρχει μια πτώση των τιμών χωρητικότητας του διπλού στρώματος μετά την έκτη ημέρα (πίνακας 11.2). Θα πρέπει να αναφερθεί ότι για να υπάρξει μερική ανάκαμψη της επικάλυψης θα πρέπει οι τιμές της

αντίστασης μεταφορά φορτίου (R_{ct}) να αυξάνονται με το πέρας του χρόνου βύθισης. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι οι επιστρώσεις Coat και Coat-10%nc-MBT ανακτώνται μετά από το σχηματισμό των τεχνητών ελαττωμάτων και να προτείνει ότι και οι δύο επιστρώσεις έχουν πιθανότατα αυτό-θεραπευτικές ιδιότητες (self-healing properties). Αυτο-ίαση μπορεί να οριστεί ως η μερική ανάκαμψη των προστατευτικών ιδιοτήτων της επικάλυψης του συστήματος, αφού έγινε η τεχνική ρωγμή [79]. Η μερική ανάκαμψη των δύο επιστρώσεων μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των ομάδων από αμίνες από το HY 943 που δεν έχουν αντιδράσει με ομάδες από την εποξειδική ρητίνη GY 257 κατά τη διάρκεια σχηματισμού του gel.

Με την παρουσία του διαλύματος χλωριούχου νατρίου στην τεχνητή ρωγμή τα ιόντα χλωρίου (Cl) κινούνται στις ανοδικές περιοχές του HDG χάλυβα όπου σχηματίζεται σύμπλοκο του ψευδαργύρου με ιόντα χλωρίου. Η αντίδραση του σχηματισμού αυτού του συμπλόκου απελευθερώνει ιόντα υδροξειδίου αυξάνοντας τοπικά το pH [113]. Η αντίδραση μεταξύ των αμινών και των εποξειδικών ομάδων καταλύεται από την αύξηση του pH και παράγεται μια νέα προστατευτική επίστρωση [114]. Επιπλέον, η παρουσία του αναστολέα MBT λόγω των πληρωμένων νανοδοχείων στην επίστρωση Coat-10%nc-MBT εμποδίζει την διαδικασία διάβρωσης.

Από την άλλη πλευρά, οι επιστρώσεις που συμπεριλαμβάνουν αναστολέα ή άδεια νανοδοχεία (Coat-MBT, Coat-4%nc, Coat-10%nc) δεν παρουσιάζουν καμία ιδιότητα ανάκαμψης μετά το σχηματισμό της τεχνητής ρωγμής και έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί σε παρεμπόδιση της αντίδρασης μεταξύ των εποξειδικών ομάδων και των αμινών λόγω της παρουσία του αναστολέα και των άδειων νανοδοχείων στην επίστρωση που καταστρέφουν τη συνοχή της μήτρας. Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να επικεντρωθεί στη συμπεριφορά της επίστρωσης που περιλαμβάνει 4% w/w πληρωμένα νανοδοχεία (Coat-4%nc-MBT). Αυτή η επίστρωση δεν παρουσιάζει ιδιότητες αυτό-θεραπείας, αν και περιέχει πληρωμένα νανοδοχεία. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι η παρουσία των νανοδοχείων να σταματά πιθανή αντίδραση μεταξύ των εποξικών ομάδων και των αμινών μετά την δημιουργία τεχνητών ρωγμών που οφείλονται στην υποβάθμιση της συνοχής της μήτρας.

11.3.2 Μορφολογία των επιστρώσεων

Οι οπτικές φωτογραφίες των επιστρώσεων συμπεριλαμβάνουν γυμνό HDG χάλυβα μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.5 M NaCl για 744 ώρες (31 ημέρες) και φαίνονται στην εικόνα 11.1. Οι επιφάνειες όλων των επιστρώσεων, δεν εμφανίζουν σημάδια εντοπισμένης διάβρωσης και φαίνονται ανέπαφα, χωρίς καμία ένδειξη διαδικασίας διάβρωσης. Από την άλλη μεριά, ο γυμνός HDG χάλυβας έχει καταστραφεί ολοσχερώς. Τα σημάδια διάβρωσης είναι εμφανή, όπως η εντοπισμένη διάβρωση και stains.

Η σύνθεση και η μορφολογία των επιστρώσεων έγινε μέσω SEM και της ανάλυσης EDX (εικόνα 11.2). Οι επιφάνειες όλων των επιστρώσεων είναι χωρίς ρωγμές, ατέλειες και δεν υπάρχουν περιοχές χωρίς επικάλυψη. Μικρά λευκά σωματίδια εντοπίστηκαν μέσω ανάλυσης EDX και διαπιστώθηκε ότι αποτελούνται από τα ίδια στοιχεία με την υπόλοιπη επίστρωση. Οι πιο σκούρες περιοχές φαίνεται να αντιστοιχούν με την παρουσία παχύτερων ζωνών επικάλυψης, που διαμορφώνονται σε βυθισμένες περιοχές στην επιφάνεια κράματος. Αυτές οι υφέσεις συνήθως αναπτύσσονται μετά τον καθαρισμό της επιφάνειας και σχετίζονται με τη διάλυση των διαμεταλλικών εγκλεισμάτων. Επιπλέον, οι επιστρώσεις που συμπεριλαμβάνουν νανοδοχεία παρουσιάζουν ορισμένα συσσωματώματα στην επιφάνειά τους. Αυτά τα συσσωματώματα εντοπίστηκαν με ανάλυση EDX και αποτελούνται από τα στοιχεία δημήτριο και οξυγόνο. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει ότι μέρος των νανοδοχείων CeMo συγκεντρώνονται στην επιφάνεια της επικάλυψης κατά τη διάρκεια της διαδικασίας dip coating. Η ανάλυση EDX των δειγμάτων δείχνει άνθρακα, αζώτο, οξυγόνο και πυρίτιο από την επικάλυψη, ψευδάργυρο και σίδηρο από το υπόστρωμα (πίνακας 11.3). Επιπλέον, για τις επιστρώσεις που συμπεριλαμβάνουν νανοδοχεία παρουσιάζονται τα στοιχεία δημήτριο και θείο. Η χαρτογράφηση της επιφάνειας έγινε με SEM για όλα τα δείγματα που συμπεριλαμβάνουν νανοδοχεία ώστε να εκτιμηθεί η καλή διασπορά των νανοδοχείων στις επιστρώσεις. Η μικρογραφία στοιχειακής χαρτογράφησης δημητρίου και η αντίστοιχη εικόνα SEM των επιχρισμάτων Coat-10%nc-MBT και Coat-4%nc-MBT φαίνονται στην εικόνα 11.3. Σημεία που αντιστοιχούν στο στοιχείο δημητρίο φαίνονται καθαρά στις φωτογραφίες. Αν και μερικά συσσωματώματα παρατηρούνται, τα νανοδοχεία είναι αρκετά καλά διεσπαρμένα στις επιστρώσεις.

Το πάχος των επιστρώσεων Coat, Coat-MBT, Coat-10%nc-MBT και Coat-4%nc-MBT παρουσιάζονται στην εικόνα 11.4. Σε όλες τις εικόνες μπορεί να φανεί το λεπτό στρώμα του ψευδαργύρου, που οφείλεται στη θεραπεία του HDG χάλυβα. Η παρουσία του αναστολέα ή των νανοδοχείων αυξάνουν το πάχος των επιστρώσεων. Οι επιστρώσεις Coat-

MBT, Coat-10%nc-MBT και Coat-4%nc-MBT είναι παχύτερες από το επίχρισμα χωρίς αναστολέα ή νανοδοχεία (Coat). Το πάχος του Coat-MBT, Coat-10%nc-MBT και Coat-4%nc-MBT είναι μεταξύ 10 μm και 12 μm, ενώ το πάχος του Coat είναι της τάξης των 5-7 μm.

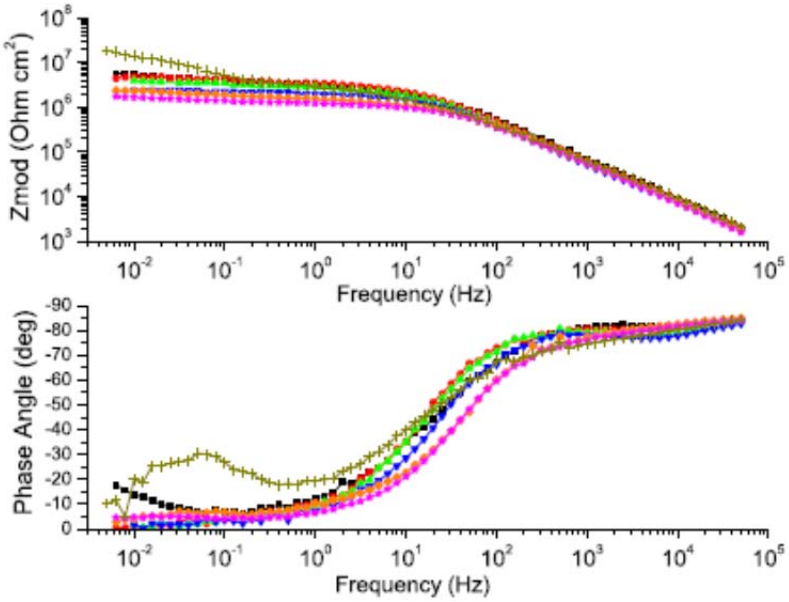
Η επίστρωση Coat-4%nc-MBT παρουσίασε την υψηλότερη τιμή συνολικής σύνθετης αντίστασης μετά από εμβάπτιση σε διάλυμα 0.5 M NaCl για 744 ώρες (31 ημέρες) (σχήμα 11.7). Η σύνθεση και μορφολογία πριν και μετά από έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον της επίστρωσης Coat-4%nc-MBT φαίνεται στην εικόνα 11.5. Οι επιφάνειες των δύο επιστρώσεων παρουσιάζουν κοινά χαρακτηριστικά. Είναι παχιές και δεν έχουν ρωγμές. Διαπιστώνεται ότι η βύθιση στο διαβρωτικό περιβάλλον δεν επηρεάζει την επίστρωση. Η EDX ανάλυση επιβεβαίωσε την απόθεση της επίστρωσης στο υπόστρωμα λόγω της εμφάνισης των στοιχείων του άνθρακα, του οξυγόνο και του πυριτίου. Επιπλέον, η συγκέντρωση οξυγόνου παραμένει σχεδόν η ίδια μετά τις δοκιμές διάβρωσης (πίνακας 11.4). Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει το στρώμα διεπιφάνειας επίστρωσης/υποστρώματος δεν έχει διαμορφωθεί.

11.4 Συμπεράσματα

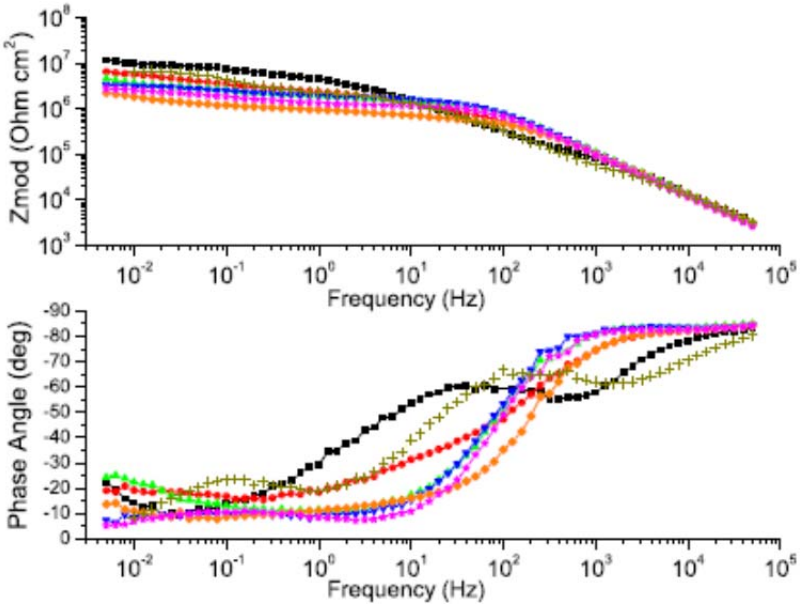
Ένα νέο σύστημα έχει αναπτυχθεί για την προστασία από τη διάβρωση του HDG χάλυβα. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει υβριδικές οργανικές-ανόργανες επιστρώσεις μαζί με νανοδοχεία CeMo πληρωμένα με τον αναστολέα διάβρωσης 2-MBT. Η αντίσταση στη διάβρωση των επιχρισμάτων εξετάστηκε με τη μέθοδο EIS. Τα αποτελέσματα έδειξαν βελτίωση της προστασίας από την διάβρωση μετά την εμβάπτιση σε διάλυμα 0.5 M NaCl για 744 ώρες (31 ημέρες). Η προσθήκη των νανοδοχείων πληρωμένα με αναστολείς διάβρωσης βελτίωσε τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των επιστρώσεων σε σύγκριση με τις επιστρώσεις που έχουν άδεια νανοδοχεία ή τις επιστρώσεις που έχουν μόνο τον αναστολέα.

Η συγκέντρωση των πληρωμένων νανοδοχείων στην επίστρωση είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την περαιτέρω βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων της επικάλυψης. Η επικάλυψη η οποία έχει 4% w/w πληρωμένα νανοδοχεία καταδεικνύει τις υψηλότερες τιμές συνολικής σύνθετης αντίστασης μέχρι το τέλος του χρόνου βύθισης. Για να εκτιμηθεί η δυνατότητα αυτο-ίασης των επιστρώσεων πρέπει να δημιουργηθεί μια τεχνητή ρωγμή στην επίστρωση. Οι επικάλυψεις χωρίς αναστολέα ή νανοδοχεία και η επίστρωση με 10% w/w πληρωμένα νανοδοχεία παρουσίασε μερική ανάκαμψη της περιοχής μετά από

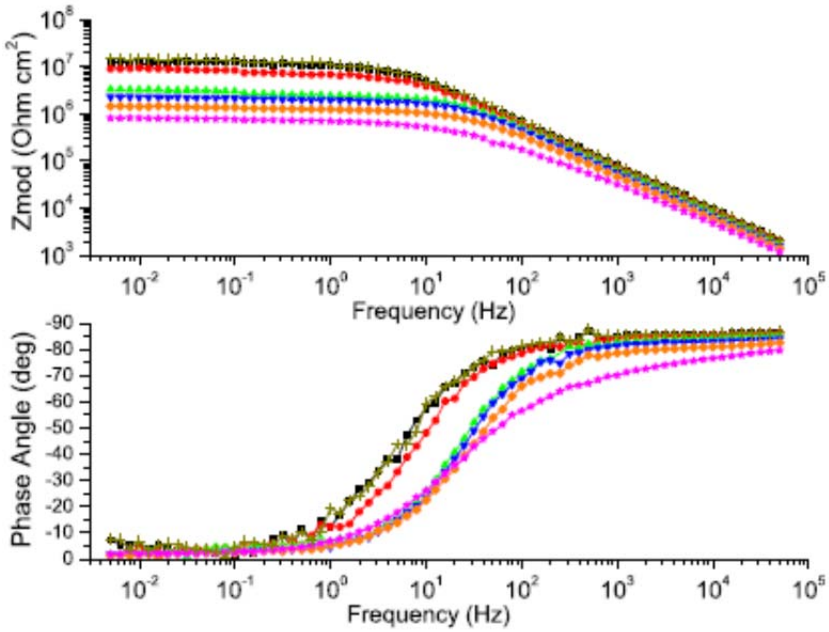
εμβάπτιση σε διάλυμα 5 mM NaCl. Τα αποτελέσματα αυτά αποκαλύπτουν ιδιότητες αυτο-ίασης των επιστρώσεων.



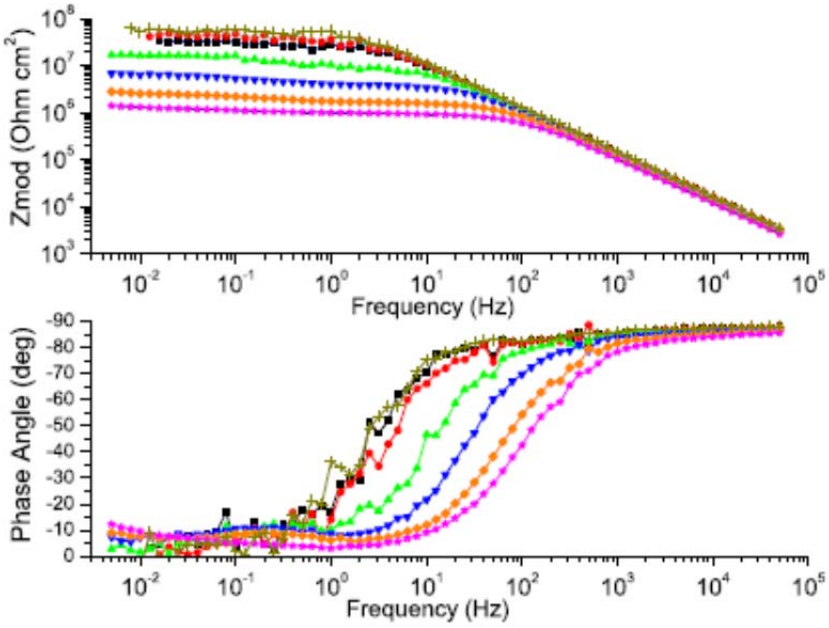
Σχήμα 11.1: EIS, διαγράμματα Bode για την επίστρωση Coat μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.5 M NaCl για (+) 6 ώρες, (■) 24 ώρες, (●) 96 ώρες (4 μέρες), (▲) 216 ώρες (9 μέρες), (▼) 360 ώρες (15 μέρες), (◆) 528 ώρες (22 μέρες), (★) 744 ώρες (31 μέρες).



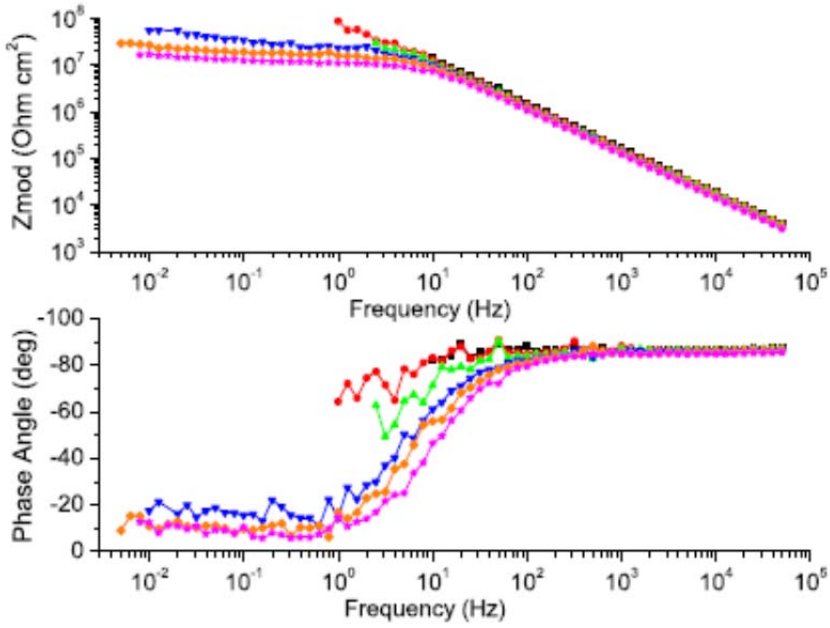
Σχήμα 11.2: EIS, διαγράμματα Bode για την επίστρωση Coat-MBT μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για (+) 6 ώρες, (■) 24 ώρες, (●) 96 ώρες (4 μέρες), (▲) 216 ώρες (9 μέρες), (▼) 360 ώρες (15 μέρες), (◆) 528 ώρες (22 μέρες), (★) 744 ώρες (31 μέρες).



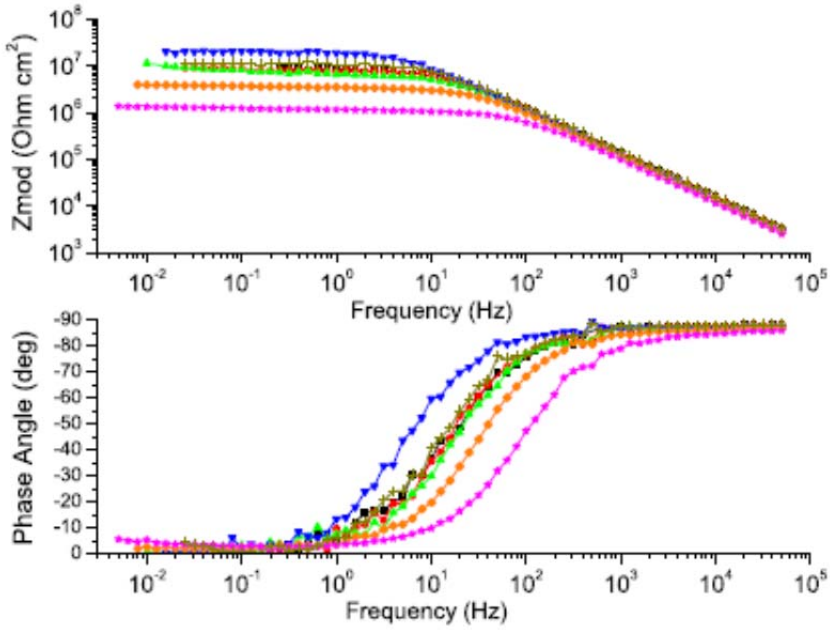
Σχήμα 11.3: EIS, διαγράμματα Bode για την επίστρωση Coat-4%nc coating μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για (+) 6 ώρες, (■) 24 ώρες, (●) 96 ώρες (4 μέρες), (▲) 216 ώρες (9 μέρες), (▼) 360 ώρες (15 μέρες), (◆) 528 ώρες (22 μέρες), (★) 744 ώρες (31 μέρες).



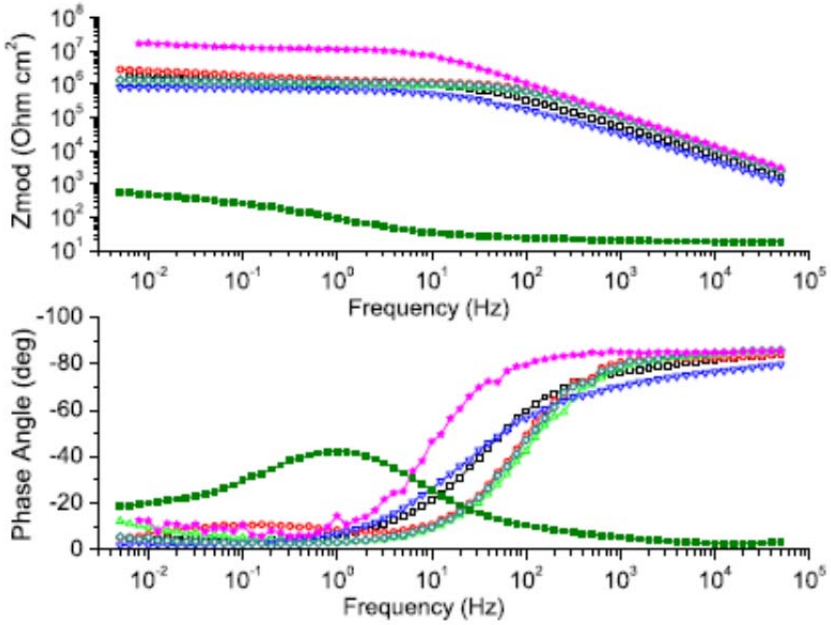
Σχήμα 11.4: EIS, διαγράμματα Bode για την επίστρωση Coat-10%nc coating μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για (+) 6 ώρες, (■) 24 ώρες, (●) 72 ώρες (3 μέρες), (▲) 216 ώρες (9 μέρες), (▼) 360 ώρες (15 μέρες), (◆) 528 ώρες (22 μέρες), (★) 744 ώρες (31 μέρες).



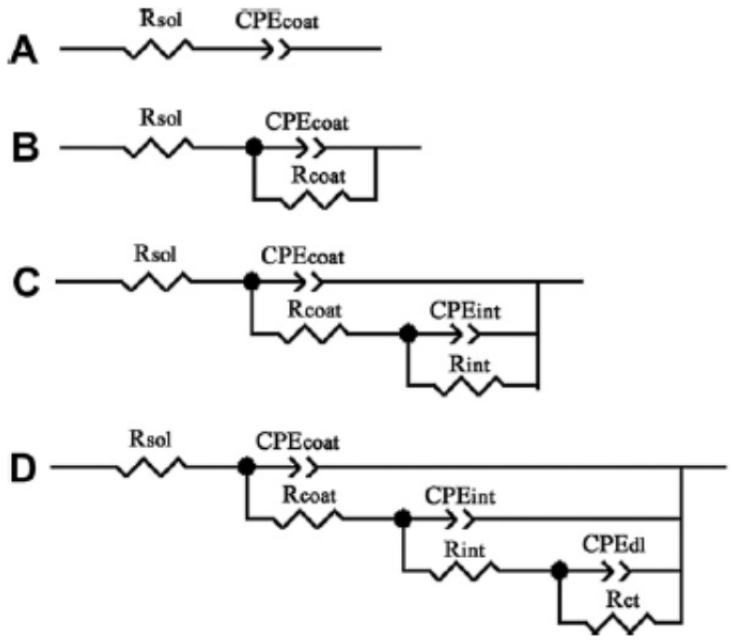
Σχήμα 11.5: EIS, διαγράμματα Bode για την επίστρωση Coat-4%nc-MBT μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για (■) 24 ώρες, (●) 96 ώρες (4 μέρες), (▲) 216 ώρες (9 μέρες), (▼) 360 ώρες (15 μέρες), (◆) 528 ώρες (22 μέρες), (★) 744 ώρες (31 μέρες).



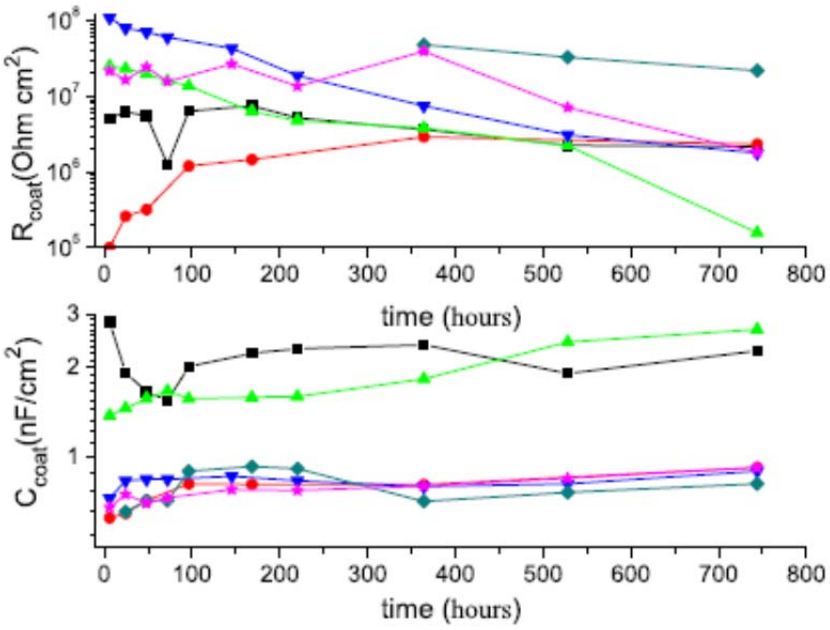
Σχήμα 11.6: EIS, διαγράμματα Bode για την επίστρωση Coat-10%nc-MBT μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.05 M NaCl για (+) 6 ώρες, (■) 24 ώρες, (●) 72 ώρες (3 μέρες), (▲) 216 ώρες (9 μέρες), (▼) 360 ώρες (15 μέρες), (◆) 528 ώρες (22 μέρες), (★) 744 ώρες (31 μέρες).



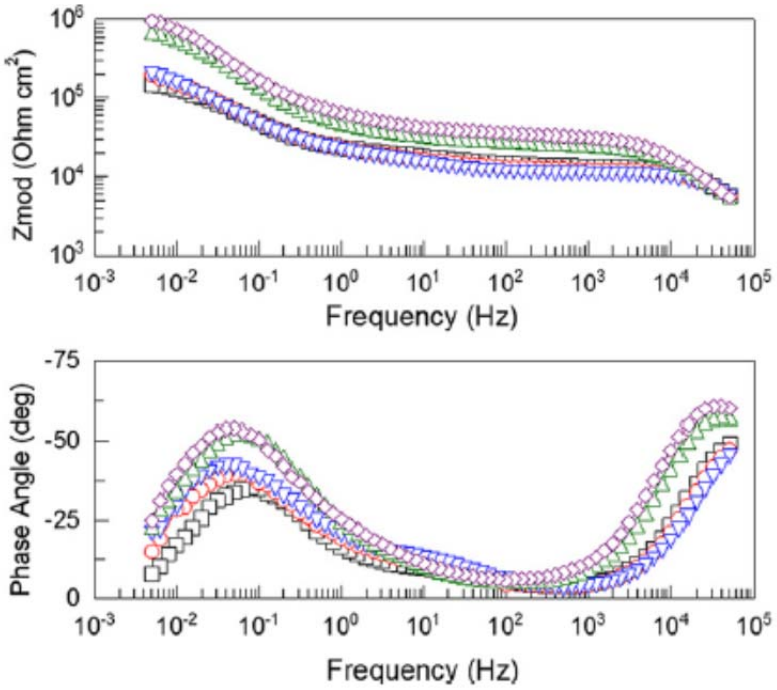
Σχήμα 11.7: EIS, διαγράμματα Bode για τις επιστρώσεις (□) Coat, (○) Coat-MBT, (Δ) Coat-10%nc, (∇) Coat-4%nc, (◊) Coat-10%nc-MBT, (★) Coat-4%nc-MBT, (■) Bare HDG steel μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.5 M NaCl για 744 ώρες (31 μέρες).



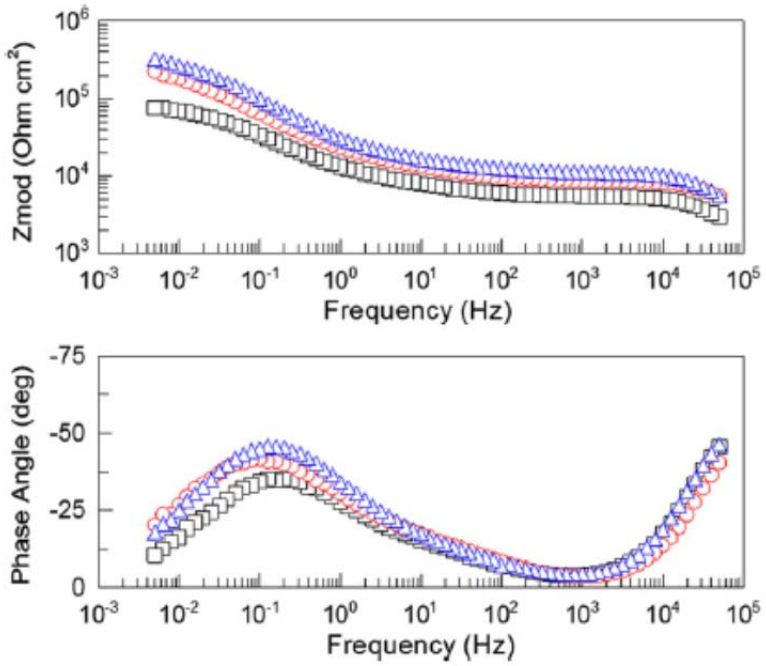
Σχήμα 11.8: Ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται για προσομοίωση των πειραμάτων EIS.



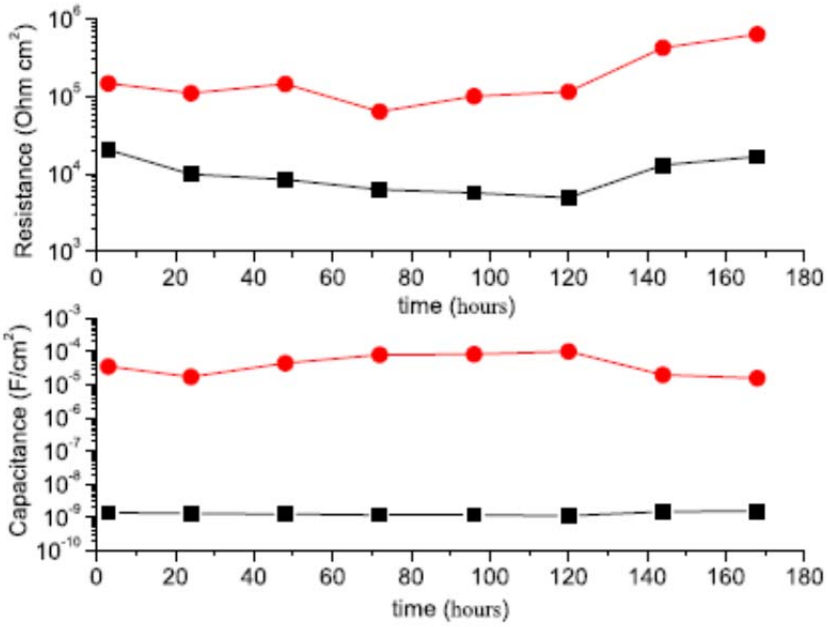
Σχήμα 11.9: Εξέλιξη των R_{coat} and C_{coat} για τις επιστρώσεις: (■) Coat, (●) Coat-MBT, (▲) Coat-4%nc, (▼) Coat-10%nc, (◆) Coat-4%nc-MBT και (★) Coat-10%nc-MBT, ως συνάρτηση έκθεσης σε διάλυμα 0.5 M NaCl.



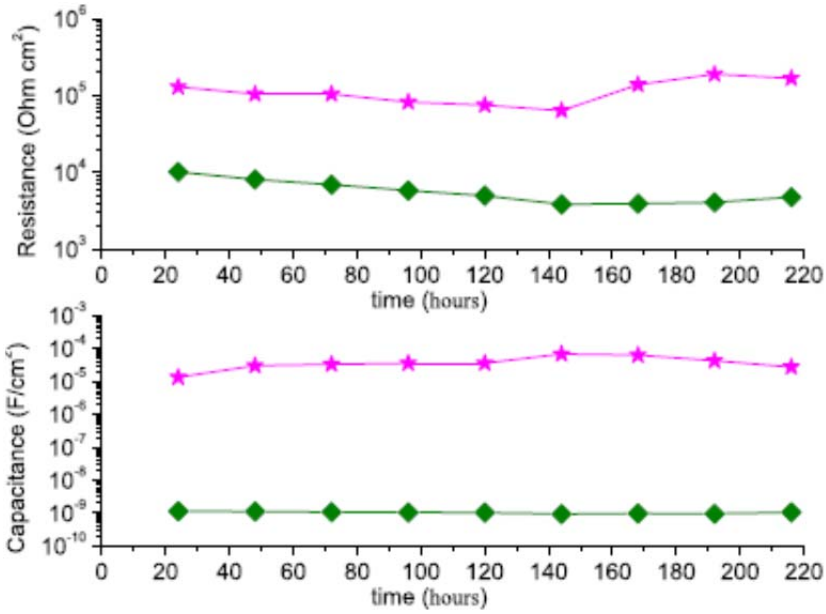
Σχήμα 11.10: EIS, διαγράμματα Bode για τις επιστρώσεις Coat με τεχνητή ρωγμή κατά την διάρκεια βύθισης σε διάλυμα 5 mM NaCl για (□) 72 ώρες (3 μέρες), (○) 96 ώρες (4 μέρες), (▽) 120 ώρες (5 μέρες), (△) 144 ώρες (6 μέρες), (◊) 168 ώρες (7 μέρες).



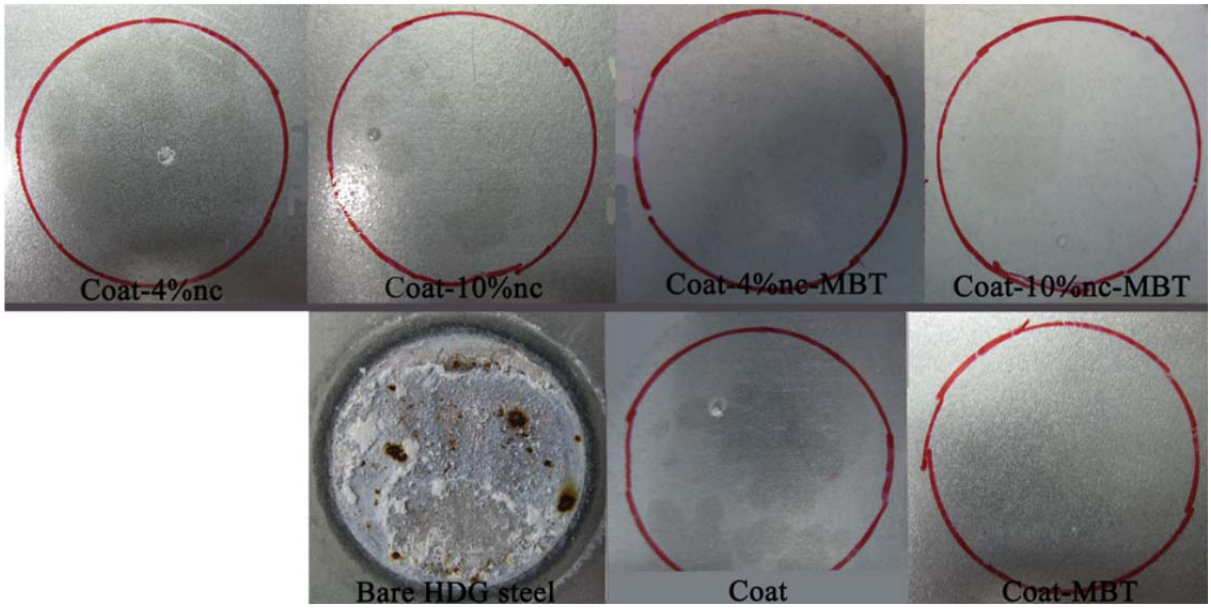
Σχήμα 11.11: EIS, διαγράμματα Bode για τις επιστρώσεις Coat-10%nc-MBT με τεχνητή ρωγμή κατά την διάρκεια βύθισης σε διάλυμα 5 mM NaCl για (□)144 ώρες (6 μέρες), (○)168 ώρες (7 μέρες), (∇) 216 ώρες (9 μέρες).



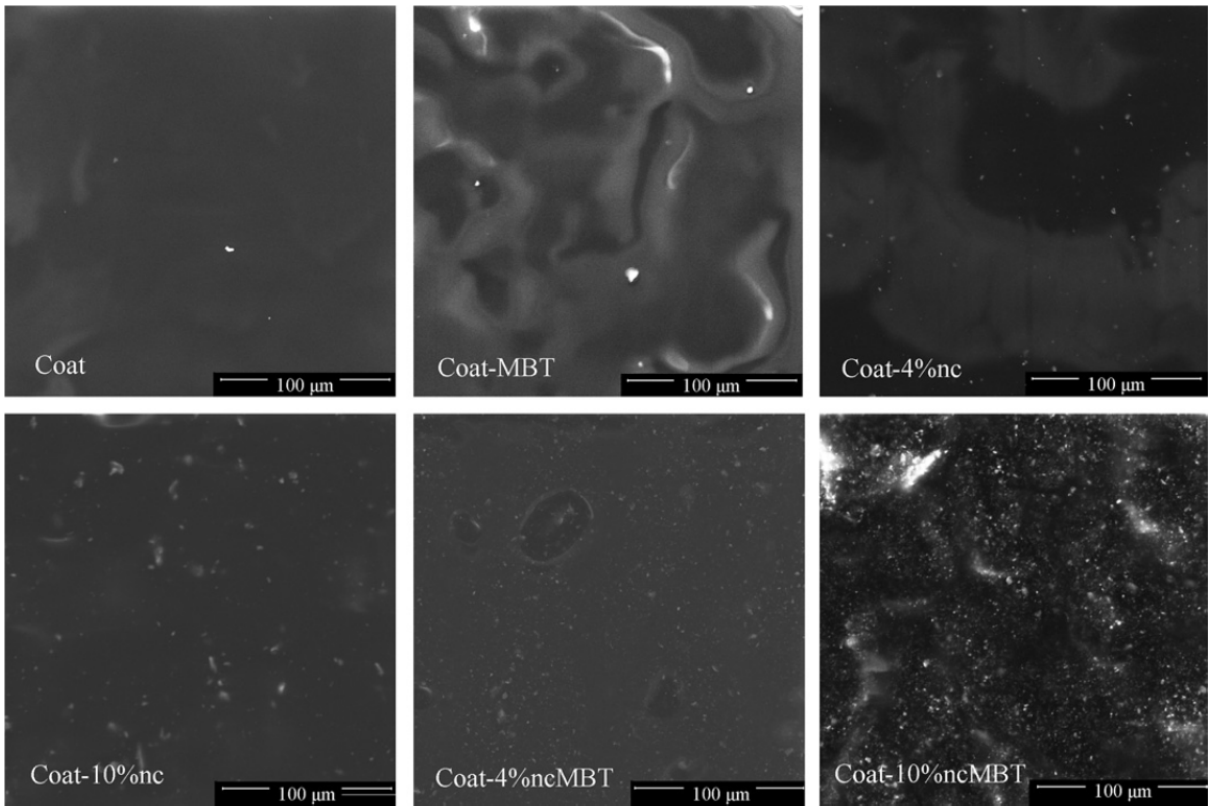
Σχήμα 11.12: Εξέλιξη των παραμέτρων EIS (■) C_{coat}, (●) C_{dl}, (■) R_{coat}, (●) R_{ct} ως συνάρτηση έκθεσης σε διάλυμα 5 mM NaCl για την επίστρωση Coat μετά την τεχνητή ρωγμή.



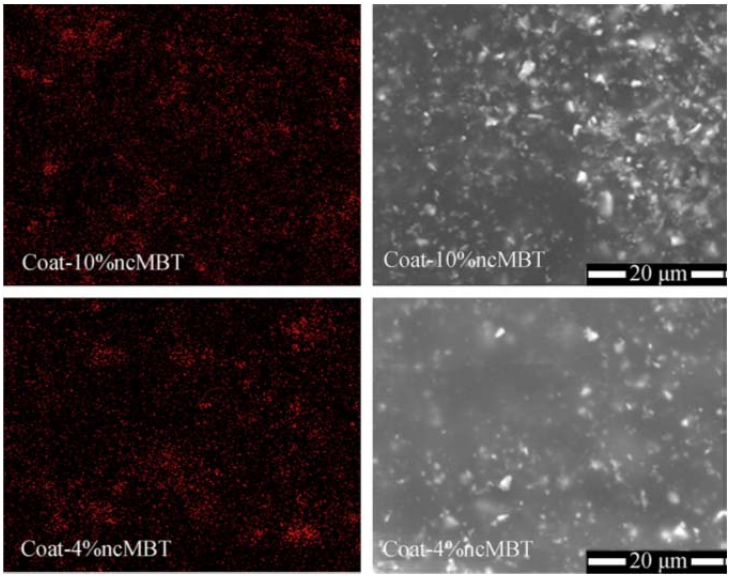
Σχήμα 11.13: Εξέλιξη των παραμέτρων EIS (◆) C_{coat}, (★) C_{dl}, (◆) R_{coat}, (★) R_{ct} ως συνάρτηση έκθεσης σε διάλυμα mM NaCl για την επίστρωση Coat-10%nc-MBT μετά την τεχνητή ρωγμή.



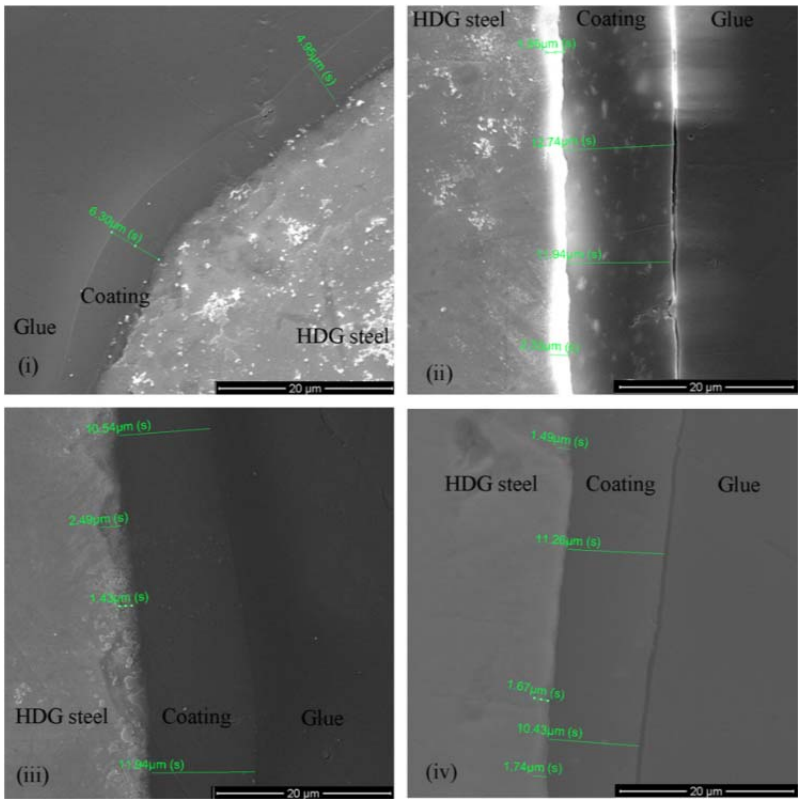
Εικόνα 11.1: Οπτικές φωτογραφίες των επιστρώσεων μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.5 M NaCl για 744 ώρες (31 μέρες).



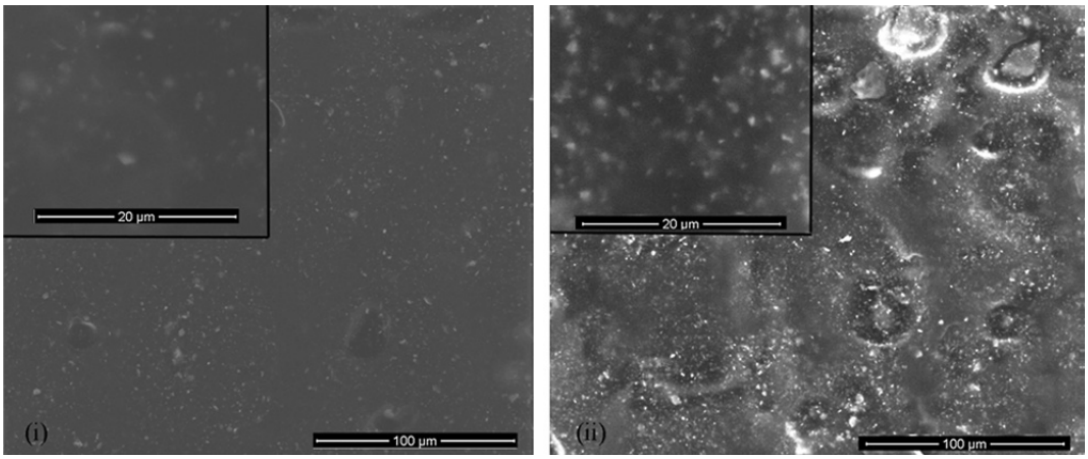
Εικόνα 11.2: Εικόνες SEM, μορφολογία επιστρώσεων.



Εικόνα 11.3: Χαρτογράφηση (αριστερά) και η αντίστοιχη εικόνα SEM (δεξιά) των επιστρώσεων Coat-10%nc-MBT και Coat-4%nc-MBT.



Εικόνα 11.4: Εικόνες SEM διατομές των επιστρώσεων: (i) Coat, (ii) Coat-MBT, (iii) Coat-10%nc-MBT, (iv) Coat-4%nc-MBT.



Εικόνα 11.5: Εικόνες SEM των επιστρώσεων Coat-4%nc-MBT: (i) πρίν (ii) μετά την έκθεση σε διάλυμα 0.5 M NaCl για 744 ώρες (31 μέρες).

Πίνακας 11.1: Παράμετροι προσομοίωσης CPE_{coat}-T, CPE_{coat}-P, R_{coat}, C_{coat}, CPE_{dl}-T, CPE_{dl}-P, R_{ct}, and C_{dl} για τις επιστρώσεις Coat.

Time (hours)	CPE_{coat}-T	CPE_{coat}-P	R_{coat}	C_{coat}
	F x cm^{-2} x s^{-n}		Ohm x cm^2	F x cm^{-2}
3	$3.54x10^{-9}$	0.91214	$2.06x10^{4}$	$1.41x10^{-9}$
24	$2.84x10^{-9}$	0.93093	$9.91x10^{3}$	$1.30x10^{-9}$
48	$3.66x10^{-9}$	0.9068	$8.45x10^{3}$	$1.26x10^{-9}$
72	$3.34x10^{-9}$	0.91264	$6.30x10^{3}$	$1.19x10^{-9}$
96	$3.28x10^{-9}$	0.91449	$5.71x10^{3}$	$1.19x10^{-9}$
120	$3.17x10^{-9}$	0.91446	$4.96x10^{3}$	$1.13x10^{-9}$
144	$5.87x10^{-9}$	0.87331	$1.32x10^{4}$	$1.49x10^{-9}$
168	$6.63x10^{-9}$	0.86295	$1.67x10^{4}$	$1.56x10^{-9}$
Time (hours)	CPE_{dl}-T	CPE_{dl}-P	R_{ct}	C_{dl}
	F x cm^{-2} x s^{-n}		Ohm x cm^2	F x cm^{-2}
3	$2.09x10^{-5}$	0.68128	$1.47x10^{5}$	$3.54x10^{-5}$
24	$1.42x10^{-5}$	0.70204	$1.11x10^{5}$	$1.73x10^{-5}$
48	$3.14x10^{-5}$	0.80962	$1.46x10^{5}$	$4.48x10^{-5}$
72	$5.98x10^{-5}$	0.82323	$6.39x10^{4}$	$7.97x10^{-5}$
96	$5.38x10^{-5}$	0.79865	$1.00x10^{5}$	$8.23x10^{-5}$
120	$6.01x10^{-5}$	0.78735	$1.15x10^{5}$	$1.01x10^{-5}$
144	$1.47x10^{-5}$	0.86352	$4.25x10^{5}$	$1.96x10^{-5}$
168	$1.23x10^{-5}$	0.89544	$6.36x10^{5}$	$1.56x10^{-5}$

Πίνακας 11.2: Παράμετροι προσομοίωσης CPE_{coat}-T, CPE_{coat}-P, R_{coat}, C_{coat}, CPE_{dl}-T, CPE_{dl}-P, R_{ct}, and C_{dl} για τις επιστρώσεις Coat-10%nc-MBT.

Time (hours)	CPE_{coat}-T	CPE_{coat}-P	R_{coat}	C_{coat}
	F x cm^{-2} x s^{-n}		Ohm x cm^2	F x cm^{-2}
24	$2.69x10^{-9}$	0.92248	$1.01x10^{3}$	$1.11x10^{-9}$
48	$2.65x10^{-9}$	0.92379	$8.05x10^{3}$	$1.09x10^{-9}$
72	$2.82x10^{-9}$	0.91748	$6.88x10^{3}$	$1.06x10^{-9}$
96	$2.32x10^{-9}$	0.93275	$5.78x10^{3}$	$1.03x10^{-9}$
120	$2.29x10^{-9}$	0.93355	$4.94x10^{3}$	$1.02x10^{-9}$
144	$1.39x10^{-9}$	0.9674	$3.89x10^{3}$	$9.26x10^{-10}$

168	$2.02x10^{-9}$	0.94058	$3.93x10^{3}$	$9.63x10^{-10}$
192	$2.53x10^{-9}$	0.92055	$4.04x10^{3}$	$9.37x10^{-10}$
216	$2.54x10^{-9}$	0.92668	$4.76x10^{3}$	$1.04x10^{-9}$
Time (hours)	CPE_{dl}-T	CPE_{dl}-P	R_{ct}	C_{dl}
	F x cm^{-2} x s^{-n}		Ohm x cm^{2}	F x cm^{-2}
24	$1.13x10^{-5}$	0.72822	$1.30x10^{5}$	$1.31x10^{-5}$
48	$2.13x10^{-5}$	0.704	$1.04x10^{5}$	$2.97x10^{-5}$
72	$2.37x10^{-5}$	0.73585	$1.04x10^{5}$	$3.28x10^{-5}$
96	$2.57x10^{-5}$	0.70364	$8.22x10^{4}$	$3.52x10^{-5}$
120	$2.64x10^{-5}$	0.6959	$7.48x10^{4}$	$3.55x10^{-5}$
144	$4.15x10^{-5}$	0.66536	$6.32x10^{4}$	$6.73x10^{-5}$
168	$3.06x10^{-5}$	0.6722	$1.38x10^{5}$	$6.18x10^{-5}$
192	$2.37x10^{-5}$	0.72197	$1.89x10^{5}$	$4.23x10^{-5}$
216	$1.80x10^{-5}$	0.73376	$1.68x10^{5}$	$2.68x10^{-5}$

Πίνακας 11.3: % w/w συγκέντρωση στοιχείων για τις επίστρωσεις.

Coatings	C	N	O	S	Si	Fe	Zn	Ce
Coat-4%nc-MBT	74.13	8.25	10.43	0.55	0.93	0.11	2.74	2.87
Coat-10%nc-MBT	73.74	5.96	8.97	1.26	0.90	0.07	2.40	6.69

Πίνακας 11.4: % w/w συγκέντρωση στοιχείων για την επίστρωση Coat-4%nc-MBT.

Coatings	C	N	O	Si	S	Cl	Ce	Zn
Coat-4%nc-MBT	73.81	5.96	8.97	0.90	0.26	-	6.69	2.40
Coat-4%nc-MBT*	79.41	-	10.75	1.04	1.35	0.44	5.30	1.71

*μετά από έκθεση σε διάλυμα 0.5M NaCl για 744 ώρες (31 μέρες).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοδοχείων Cu_2O και η δράση τους ως βιοκτόνα σε αντιαποθετικές βαφές

12.1 Περίληψη

Νανοσφαίρες οξειδίου του χαλκού συντέθηκαν με θέρμανση διαλύματος οξικού χαλκού σε 2-προπανόλη και υδραζίνης, η οποία χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικό μέσω σε συνθήκες reflux. Η κατανομή του μεγέθους των νανοσφαίρων είναι κυρίως στην περιοχή 100-200 nm. Τα προϊόντα χαρακτηρίζονταν από SEM, TEM και περίθλαση ακτίνων X. Στη συνέχεια οι νανοσφαίρες πληρώθηκαν με ουσίες που δρουν ως βιοκτόνα (biocide), ενσωματώθηκαν σε βαφές εμπορίου και μελετήθηκε η δράση τους ως αντιαποθετικά αντιδραστήρια (antifouling agents). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι επιστρώσεις με πληρωμένες νανοσφαίρες Cu_2O λειτούργησαν καλύτερα από τις βαφές εμπορίου με ενσωματωμένα βιοκτόνα.

12.2 Εισαγωγή

Στο παρών κεφάλαιο αναφέρεται η σύνθεση και ο χαρακτιρισμός νανοσφαιρών Cu_2O και η πληρωσή τους με βιοκτόνες ουσίες. Στη συνέχεια τα πληρωμένα νανοδοχεία ενσωματώθηκαν σε επιστρώσεις epoxy και εμπορικές επιστρώσεις για να μελετηθεί η δράση τους ως αντιαποθετικές ουσίες.

12.3 Σύνθεση των νανοσφαιρών Cu_2O

Οι νανοσφαίρες οξειδίου του χαλκού (Cu_2O) έχουν συντεθεί σύμφωνα με διαδικασία που έχει ήδη αναφερθεί βιβλιογραφία [115]. Ένα τυπικό πείραμα περιλαμβάνει τα εξής: Copper(II) acetate-1-hydrate (6.00 g, 30 mmol) διαλύθηκε σε 300 ml 2-προπανόλης σε αποξηραμένη 500 mL τριών λαιμών σφαιρική φιάλη εξοπλισμένη με ένα θερμόμετρο, ένα συμπυκνωτή και μια χοάνη. Η διάλυμα αντίδρασης αναδεύεται (82.5 ° C) σε λουτρό λαδιού για περίπου 30 λεπτά, έτσι ένα ομοιογενές μπλε-πράσινο διάλυμα έχει διαμορφωθεί. Στη συνέχεια, ένα υδατικό διάλυμα hydrazinium hydroxide (0.40 mL, 8.2 mmol σε 7.0 mL H_2O) προστέθηκε ανά σταγόνα μέσα σε 10 λεπτά και η ανάδευση συνεχίστηκε στην ίδια θερμοκρασία για άλλα 15 λεπτά, μέχρι ένα καφεκόκκινο χρώμα να επιτευχθεί. Στη συνέχεια, η αντίδραση τερματίστηκε με ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου. Το προϊόν που προκύπτει συλλέχθηκε και καθαρίστηκε με επανειλημμένες φυγοκεντρήσεις (10,000 rpm, 4 λεπτά), η καθίζηση στη συνέχεια επαναιωρήθηκε σε απόλυτη αιθανόλη και φυγοκεντρήθηκε για τρεις φορές, μέχρι το υπερκείμενο διάλυμα να είναι άχρωμο. Το στερεό υλικό ξηραίνεται υπό κενό. Το ίδιο πείραμα έγινε σε απόλυτη αιθανόλη αντί της 2-προπανόλης έχοντας τα ίδια αποτελέσματα.

12.4 Αποτελέσματα και συζήτηση

12.4.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοδοχείων Cu_2O

Το σχήμα 12.1 δείχνει εικόνες SEM, TEM και την ανάλυση EDX του προκύπτοντος υλικού. Παρατηρήθηκε η σφαιρική μορφή των Cu_2O, τα οποία είναι κούφια. Οι κούφιες νανοσφαίρες Cu_2O έχουν διάμετρο της τάξης των 250-450 nm. Η εικόνα SEM και η ανάλυση EDX των πληρωμένων νανοδοχείων απεικονίζονται στο σχήμα 12.2, όπου παρατηρείται η εμφάνιση της κορυφής του άνθρακα στη μέτρηση EDX λόγω της παρουσίας της οργανικής ουσίας. Το σχήμα 12.3 δείχνει την μέτρηση XRD των νανοδοχείων χαλκού. Όλες οι κορυφές περίθλασης μπορούν να αποδοθούν σε κυβικά Cu_2O JCPDS card No. 05-0667). Τα διαγράμματα TGA των άδειων και των πληρωμένων νανοδοχείων Cu_2O εμφανίζονται στην εικόνα 12.4. Η μέτρηση TGA των νανοδοχείων Cu_2O (σχήμα 12.4α) δείχνει μια απώλεια βάρους της τάξης των 30-180° C, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην εκρόφηση του προσροφημένου νερού. Αυτή η απώλεια είναι περίπου 3.6% του αρχικού βάρους του δείγματος και ολοκληρώνεται στους 180° C. Μετά από αυτή τη θερμοκρασία, παρατηρείται μια αύξηση του βάρους (180-350° C), η οποία αντιστοιχεί στην οξείδωση των Cu_2O από το οξυγόνο του αέρα [116]. Η συνολική αύξηση βάρους είναι της τάξης του 2.3% και επιτυγχάνεται στους 350° C μετά από τις παραπάνω διαδικασίες. Η μέτρηση TGA των πληρωμένων νανοδοχείων (σχήμα 12.4β) είναι ελαφρώς διαφορετική. Η αντίστοιχη αρχική απώλεια βάρους είναι περίπου 8.6% του αρχικού βάρους του δείγματος και ολοκληρώνεται σε πολύ υψηλότερη θερμοκρασία (300° C). Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη της οργανικής ουσίας (biocide), η οποία υποβαθμιζεται στο εύρος θερμοκρασιών (30-300° C). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η αύξηση του βάρους λόγω της οξείδωσης του χαλκού είναι μεγαλύτερη από την απώλεια και υπάρχει μια μικρή αύξηση του βάρους. Συνολικά, η απώλεια βάρους είναι 1.8%. Μετρώντας τη συνολική αύξηση του βάρους κατά 2.3% των κενών νανοδοχείων και απώλεια βάρους 1.8% των πληρωμένων, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι η πλήρωση των νανοδοχείων είναι περίπου 4%.

12.4.2 Η δράση των πληρωμένων Cu_2O ως βιοκτόνα σε αντιαποθετικές βαφές

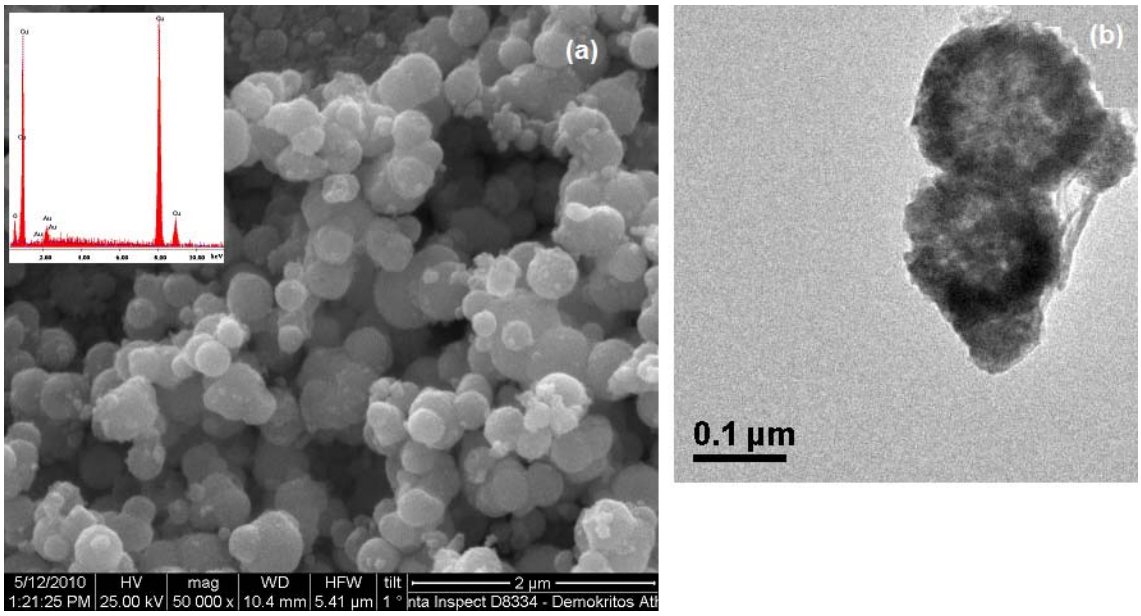
Έγινε εισαγωγή των πληρωμένων Cu_2O με βιοκτόνες ουσίες σε επιστρώσεις epoxy και εμπορικές βαφές ώστε να μελετηθεί η δράση τους. Τα αποτελέσματα στις επιστρώσεις epoxy έδειξαν την αποτελεσματική λειτουργία των πληρωμένων νανοδοχείων, καθώς στις επιστρώσεις που συμπεριλαμβάνουν νανοδοχεία η ανάπτυξη των οργανισμών δεν είναι τόσο

έντονη για την συγκέντρωση 0.1% w/w (στο κέντρο της επίστρωσης, εικόνα 12.1) και μειώνεται δραματικά για την επίστρωση με συγκέντρωση 4% w/w (εικόνα 12.2). Η ανάλυση των παρόντων μικροοργανισμών φαίνεται στον πίνακα 12.1.

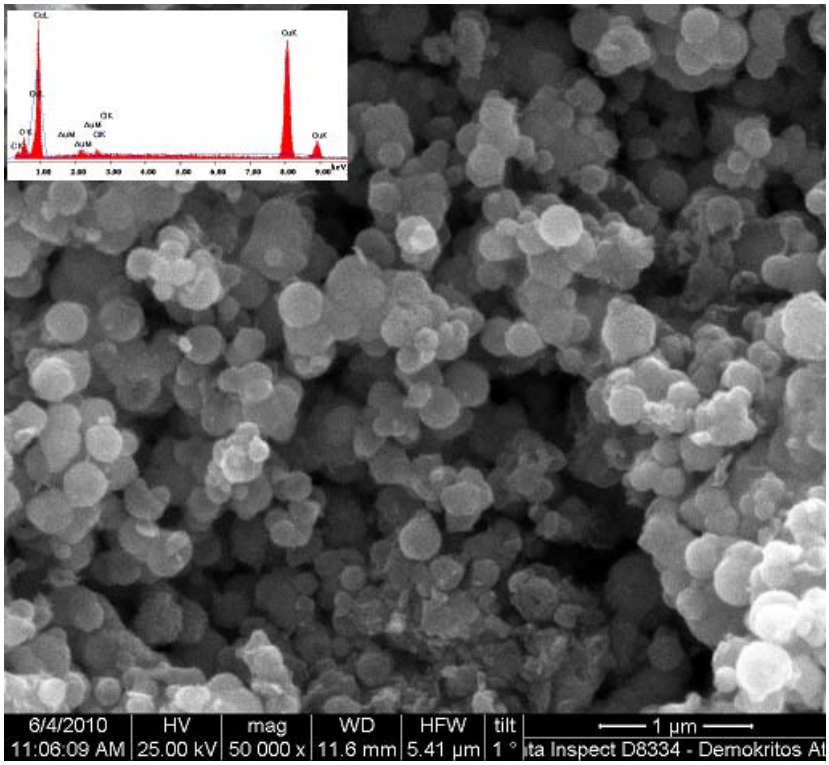
Επίσης, θετική είναι η δράση των πληρωμένων νανοδοχείων στις εμπορικές επιστρώσεις (σχήμα 12.3). Μετά από τρείς μήνες βύθισης σε θαλάσσιο περιβάλλον, η ανάπτυξη των οργανισμών στην επιφάνεια είναι μειωμένη για την επίστρωση με πληρωμένα νανοδοχεία συγκριτικά με την επίστρωση χωρίς πληρωμένα νανοδοχεία. Στα σχήματα 12.5 και 12.6 φαίνεται η ανάλυση των αναπτυγμένων οργανισμών στην επιφάνεια των επιστρώσεων μετά από τρεις και εννέα μήνες αντίστοιχα. Στον κάτω πίνακα (12.1) φαίνεται η ανάλυση των αντιαποθετικών επιστρώσεων epoxy.

12.5 Συμπεράσματα

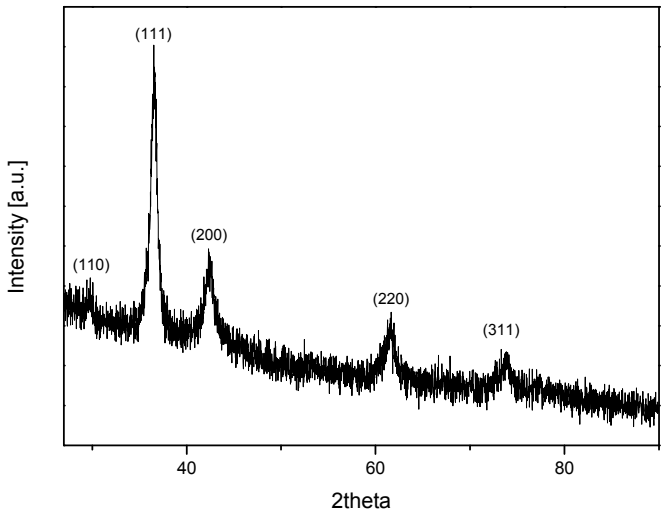
Έγινε επιτυχής σύνθεση νανοσφαιρών Cu_2O οι οποίες στην συνέχεια πληρώθηκαν με βιοκτόνες ουσίες. Στη συνέχεια τα πληρωμένα νανοδοχεία ενσωματώθηκαν σε επιστρώσεις epoxy και εμπορικές και τα αποτελέσματα έδειξαν έντονη αντιαποθετική δράση κατά την εμβάπτιση των δειγμάτων σε θαλάσσιο περιβάλλον.



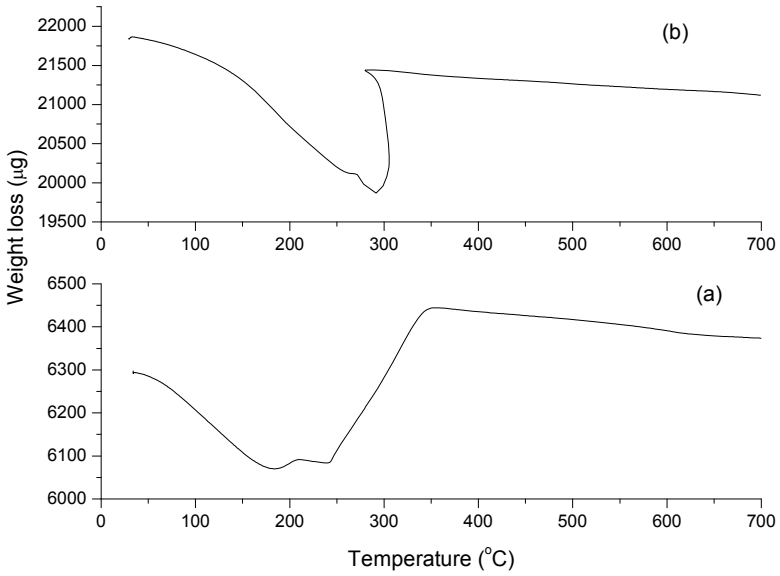
Σχήμα 12.1: Εικόνες (a) SEM και ανάλυση EDX, (b) TEM από κενές Cu_2O νανοσφαίρες.



Σχήμα 12.2: Εικόνα SEM και ανάλυση EDX από πληρωμένα νανοδοχεία Cu_2O.



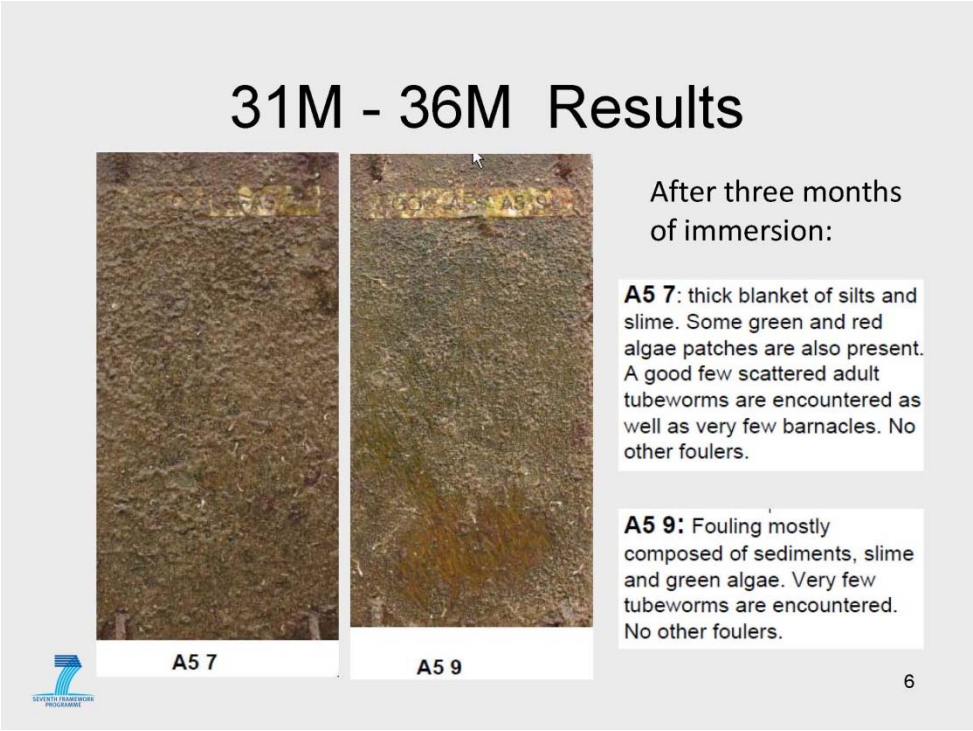
Σχήμα 12.3: Μέτρηση XRD από κενές Cu_2O νανοσφαίρες.



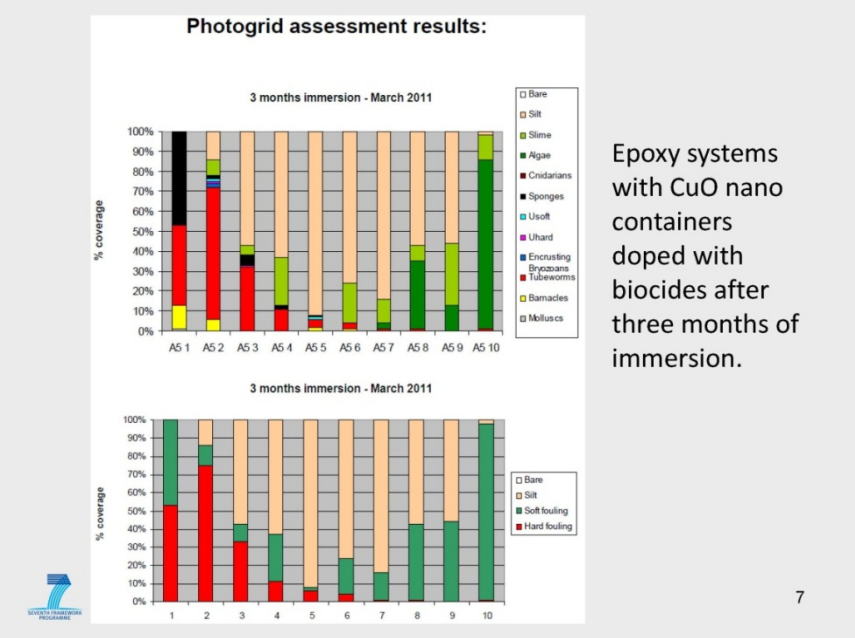
Σχήμα 12.4: Μέτρηση TGA από (a) άδεια και (b) γεμάτα νανοδοχεία Cu_2O.

Εικόνα 12.1: (1) Κενή επίστρωση Epoxy, (2) επίστρωση Epoxy με 0.1% w/w πληρωμένα Cu_2O νανοδοχεία.

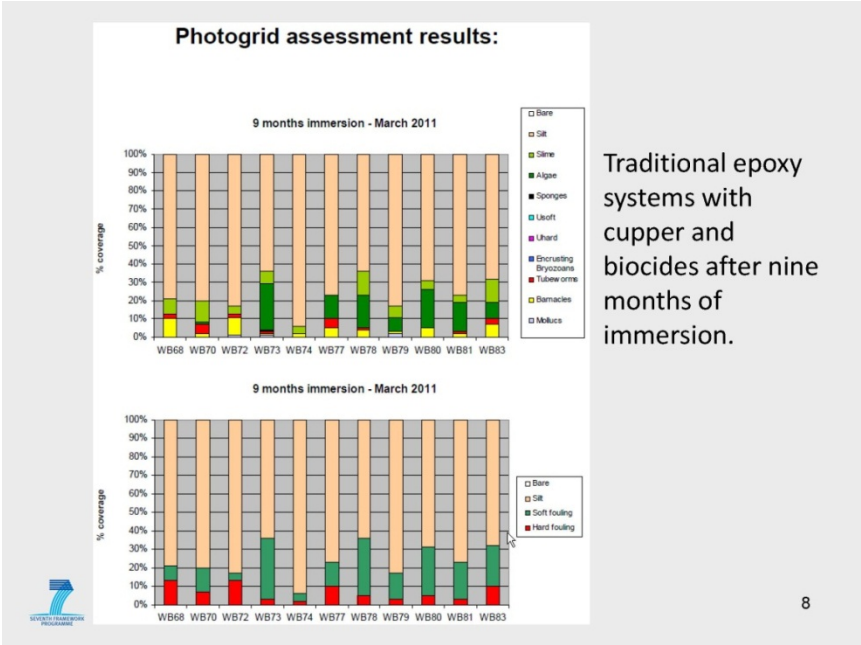
Εικόνα 12.2: (1) επίστρωση Epoxy με 0.1% w/w πληρωμένα Cu_2O νανοδοχεία, (2) επίστρωση Epoxy με 4% w/w πληρωμένα Cu_2O νανοδοχεία.



Εικόνα 12.3: (A5 7) Εμπορική επίστρωση χωρίς πληρωμένα Cu_2O νανοδοχεία, (A5 9) Εμπορική επίστρωση με 4% w/w πληρωμένα Cu_2O νανοδοχεία, μετά από τρεις μήνες βύθισης σε θαλάσσιο περιβάλλον (αποτελέσματα από την εταιρία RE-TURN-AS).



Σχήμα 12.5: Ανάλυση των αναπτυγμένων οργανισμών στις εμπορικές επιστρώσεις με 4% w/w πληρωμένα Cu_2O νανοδοχεία, μετά από τρεις μήνες βύθισης σε θαλάσσιο περιβάλλον (αποτελέσματα από την εταιρία RE-TURN-AS).



Σχήμα 12.6: Ανάλυση των αναπτυγμένων οργανισμών στις εμπορικές επιστρώσεις με 4% w/w πληρωμένα Cu_2O νανοδοχεία, μετά από εννιά μήνες βύθισης σε θαλάσσιο περιβάλλον (αποτελέσματα από την εταιρία RE-TURN-AS).

Πίνακας 12.1: Η ανάλυση των μικροοργανισμών στις epoxy επιστρώσεις

Επίστρωση (1)		Επίστρωση (2)	
Πάνω μέρος	Polychaetes 50% Barnacles 1 Colonial ascidians	Πάνω μέρος	Polychaetes 30% Barnacles 4 Colonial ascidians Red algae
Κάτω μέρος (χωρίς επίστρωση)	Polychaetes 100% Barnacles 2	Κάτω μέρος (χωρίς επίστρωση)	Polychaetes 100% Barnacles 3

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13

Συμπεράσματα

Στις επιστρώσεις ORMOSIL-epoxy ενσωματώθηκαν οργανικοί και ανόργανοι αναστολείς διάβρωσης. Η παρουσία τους επιβεβαιώθηκε με ανάλυση EDX. Η επιφάνεια τους είναι ομαλή και με πάχος επικάλυψης που κυμαίνεται από 1.0 έως 4.6 μm. Στις επιστρώσεις ORMOSIL-epoxy που ενσωματώθηκαν ανόργανοι αναστολείς $Ce(NO_3)_3$, $Mn(NO_3)_2$ και $Co(NO_3)_3$ έχουν ως αποτέλεσμα βελτιωμένες ιδιότητες φραγμού, συγκριτικά με τη κενή επίστρωση. Η επιπλέον χρονική σταθερά που παρατηρείται σε όλες τις επιστρώσεις με αναστολείς διάβρωσης, αποδίδεται στην παρουσία του αναστολέα καθυστερώντας έτσι τα φαινόμενα εντοπισμένης διάβρωσης και την διάδοσης της.

Από την ελεύθερη ενσωμάτωση του αναστολέα στις επιστρώσεις προτιμάται πρώτα η εισαγωγή τους σε νανοδοχεία και έπειτα, η ενσωμάτωση τους στις επιστρώσεις. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, η ενσωμάτωση των πληρωμένων νανοδοχείων TiO_2 στις εποξειδικές επιστρώσεις προσφέρει ευεργετικά αποτελέσματα για τις αντι-διαβρωτικές τους ιδιότητες. οι μετρήσεις EIS έδειξαν τις τιμές αντίστασης σε χαμηλές συχνότητες να αυξάνονται κατά μια τάξη μεγέθους στην περίπτωση των νανοδοχείων με 8-HQ σε σύγκριση με την κενή εποξειδική επίστρωση. Η συνεχής αύξηση της συνολικής τιμής της σύνθετης αντίσταση κατά τις πρώτες ώρες του χρόνου βύθισης και την επιπλέον χρονική σταθερά στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων η οποία μπορεί να αποδοθεί στην απελευθέρωση του αναστολέα διάβρωσης από τα νανοδοχεία και την αλληλεπίδρασή του με το υπόστρωμα. Το φαινόμενο της αυτό-θεραπείας (self-healing) προτείνεται έντονα για αυτή την επίστρωση. Η βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού της επικάλυψης είναι πιθανόν να οφείλεται στο κλείσιμο των πόρων από τον απελευθερωμένο αναστολέα από τα νανοδοχεία. Η απελευθέρωση της 8-HQ από τα νανοδοχεία επιβεβαιώθηκε περαιτέρω από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας UV. Η μορφολογία των επιστρώσεων δεν επηρεάζεται με την ενσωμάτωση των πληρωμένων νανοδοχείων.

Ακόμα δοκιμάστηκαν νανοδοχεία CeMo που πληρώθηκαν με 1-BSA και νανοδοχεία TiO_2 που πληρώθηκαν με 2-MBT. Οι τροποποιημένες επιστρώσεις με πληρωμένα νανοδοχεία δείχνουν σταθερές ιδιότητες φραγμού σε διαλύματα 0.05 M NaCl για περιόδους βύθιση μέχρι και 10 ημέρες. Η παρουσία του αναστολέα προκαλεί τη διάσπαση της χρονικής

σταθεράς στις μεσαίες συχνότητες που παρατηρείται γενικά για τα κράματα αργιλίου που βυθίζονται σε NaCl σε δύο χρονικές σταθερές. Ο νέος ώμος στις μεσαίες/χαμηλές συχνότητες παρατηρείται μόνο στην παρουσία του αναστολέα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη δοχείων πληρωμένων με αναστολέα δεν καταστέλλει πλήρως την εντοπισμένη διάβρωση, αλλά καθυστερεί την έναρξη της και αυξάνει την αντίσταση πόλωσης για περισσότερο από μία τάξη μεγέθους. Τέλος δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός συσσωματωμάτων και ελαττωμάτων στην επιφάνεια των επιστρώσεων.

Δοκιμάστηκαν ακόμα νανοδοχεία CeMO πληρωμένα με διαφορετικό αναστολέα διάβρωσης, σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιήθηκε το 2-MBT. Η μελέτη EIS απέδειξε ότι η ενσωμάτωση του αναστολέα διάβρωσης στα νανοδοχεία και μετέπειτα η εισαγωγή τους στις επιστρώσεις βελτιώνει την προστασία του AA2024-T3 από τη διάβρωση τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους ακόμα και μετά από 28 ημέρες βύθισης στο διαβρωτικό περιβάλλον. Επιπλέον, οι επικαλύψεις που περιλαμβάνουν πληρωμένα νανοδοχεία έδειξαν καλύτερη προστασία από τη διάβρωση από τις επιστρώσεις που συμπεριλαμβάνουν κενά νανοδοχεία, τις επιστρώσεις χωρίς νανοδοχεία αλλά είχαν ελεύθερο τον αναστολέα. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι η ενσωμάτωση των πληρωμένων νανοδοχείων σε μια επίστρωση βελτιώνει την αντοχή της στη διάβρωση χωρίς να καταστρέφει τη συνοχή της.

Στη συνέχεια δοκιμάστηκαν σε εποξειδικές επιστρώσεις pH-ευαίσθητα δοχεία τα οποία πληρώθηκαν με H_2TiF_6. Η βελτίωση των ιδιοτήτων της επίστρωσης κατά της διάβρωσης είναι εμφανείς από την αύξηση της τιμής σύνθετης αντίστασης σε χαμηλές συχνότητες και τις αύξηση των ιδιοτήτων φραγμού σε σύγκριση με τις επιστρώσεις που περιλαμβάνουν κενά δοχεία ή είναι χωρίς δοχεία. Επιπλέον, η εμφάνιση μιας δεύτερης χρονικής σταθεράς στην ενδιάμεση περιοχή συχνοτήτων μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση του αναστολέα που ελευθερώνεται από τα δοχεία με το υπόστρωμα.

Επιστρώσεις με νανοδοχεία έχουν εφαρμοστεί και σε HDG χάλυβα. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει υβριδικές οργανικές-ανόργανες επιστρώσεις μαζί με νανοδοχεία CeMo πληρωμένα με 2-MBT. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων EIS έδειξαν βελτίωση της προστασίας από την διάβρωση των επιστρώσεων με πληρωμένα νανοδοχεία έπειτα από εμβάπτιση σε διάλυμα 0.5 M NaCl για 744 ώρες (31 ημέρες). Τα αποτελέσματα ακόμα έδειξαν ιδιότητες αυτο-θεραπείας. Ακόμα εξετάστηκε και η επίδραση της συγκέντρωσης των πληρωμένων νανοδοχείων στις επιστρώσεις, και έδειξε ότι είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την περαιτέρω βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων της επικάλυψης.

Έγινε σύνθεση και χαρακτηρισμός νανοσφαίρων οξειδίου του χαλκού (Cu_2O) τα οποία πληρώθηκαν με ουσίες που δρουν ως βιοκτόνα (biocide) και ενσωματώθηκαν σε βαφές εμπορίου και Epoxy και μελετήθηκε η δράση τους ως αντιαποθετικά αντιδραστήρια (antifouling agents). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι επιστρώσεις με πληρωμένες νανοσφαίρες Cu_2O λειτούργησαν καλύτερα από τις βαφές εμπορίου με βιοκτόνα μετά από έκθεση σε θαλάσσιο περιβάλλον.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1. Influence of the doping agent on the corrosion protection properties of polypyrrole grown on aluminium alloy 2024-T3.

A.C. Balaskas, I.A. Kartsonakis, G.C. Kordas, A.M. Cabral, P.J. Morais*

Progress in Organic Coatings 71 (2011) 181–187

2. Improving the corrosion protection properties of organically modified silicate–epoxy coatings by incorporation of organic and inorganic inhibitors.
A.C. Balaskas, I.A. Kartsonakis*, D. Snihirova, M.F. Montemor, G. Kordas
Progress in Organic Coatings 72 (2011) 653– 662

3. Improvement of anti-corrosive properties of epoxy-coated AA 2024-T3 with TiO2 nanocontainers loaded with 8-hydroxyquinoline.
A.C. Balaskas, I.A. Kartsonakis*, L.-A. Tziveleka, G.C. Kordas
Progress in Organic Coatings 74 (2012) 418– 426

4. Influence of cerium molybdate containers on the corrosion performance of epoxy coated aluminium alloys 2024-T3.
Ioannis A. Kartsonakis*, Andronikos C. Balaskas, George C. Kordas
Corrosion Science 53 (2011) 3771–3779

5. Incorporation of ceramic nanocontainers into epoxy coatings for the corrosion protection of hot dip galvanized steel
I.A. Kartsonakis*, A.C. Balaskas, E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, G.C. Kordas
Corrosion Science 57 (2012) 30-41

6. Hybrid organic–inorganic multilayer coatings including nanocontainers for corrosion protection of metal alloys.

I.A. Kartsonakis*, E.P. Koumoulos, A.C. Balaskas, G.S. Pappas, C.A. Charitidis, G.C. Kordas
Corrosion Science 57 (2012) 56-66

7. Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molibdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors

M.F. Montemor*, D.V. Snihirova, M.G. Taryba, S.V. Lamaka, I.A. Kartsonakis, A.C. Balaskas, G.C. Kordas, J. Tedim, A. Kuznetsova, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira

Electrochimica Acta 60 (2012) 31– 40

8. Influence of TiO2 Nanocontainers on Hybrid Organic-Inorganic Coatings for Corrosion Protection of Magnesium Alloy
I.A. Kartsonakis*, A.C. Balaskas, G.C. Kordas
International Journal of Structural Integrity, in press.

9. A Raman study of 8-Hydroxyquinoline release from loaded TiO_2 nanocontainer
G.C. Kordas*, A.C. Balaskas, I.A. Kartsonakis, E.K. Efthimiadou
International Journal of Structural Integrity, in press.

10. Evaluation of corrosion resistance of magnesium alloy ZK10 coated with hybrid organic–inorganic film including containers

I.A. Kartsonakis, E.P. Koumoulos, A.C. Balaskas, G.S. Pappas, C.A. Charitidis, G.C. Kordas*

Corrosion Science http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.052

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. 220th ECS Meeting and Electrochemical Energy Summit

Boston, MA | October 9-14, 2011

ORAL presentation

Epoxy Coatings Containing Nanocontainers Loaded with Corrosion Inhibitors for Corrosion Protection of AA 2024-T3.

2. EUROCORR 2011 THE EUROPEAN CORROSION CONGRESS

4 to 8 September 2011 in Stockholm, Sweden

ORAL presentation

Effect of Loaded Inorganic Nanocontainers Into Epoxy Coatings For Protection of AA 2024-T3 Against Corrosion.

3. 2nd International Conference of Engineering Against Fracture (*ICEAFII*)

22-24 JUNE 2011-MYKONOS

ORAL presentation

Influence of Loaded Nanocontainers on Epoxy Coatings for Protection of AA 2024-T3 Against Corrosion.

4. 8th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS 2010

June 6 - 11, *2010* Carvoeiro, Algarve, Portugal

ORAL presentation

Improvement of anti-corrosive properties of ORMOSIL coatings with loaded inorganic nanocontainers for protection of AA 2024-T3.

5. EUROCORR 2009 THE EUROPEAN CORROSION CONGRESS

6 - 10 September 2009, Nice, France

ORAL presentation on COATINGS SECTION

Improving the corrosion protection properties of organically modified silicate coatings by incorporation of organic and inorganic inhibitors.

6. EUROCORR 2007 THE EUROPEAN CORROSION CONGRESS

9- 13 September 2007, Freiburg, Germany

ORAL presentation on WORKSHOP OF SHELF HEALING

Influence of the doping agent on the corrosion protection properties of polypyrrole grown on Al-2024 T3.

7. INTERNATIONAL CONFERENCE ON STRUCTURAL ANALYSIS OF ADVANCED MATERIALS (ICSAM – 2007)

2-6 September 2007, Patras, Greece

ORAL presentation

Improving the corrosion protection properties of polypyrrole by incorporation of inhibiting cations.

8. EUROCORR 2011 THE EUROPEAN CORROSION CONGRESS

4 to 8 September 2011 in Stockholm, Sweden

POSTER presentation

Epoxy Coatings with pH sensitive Organic Nanocontainers Loaded with Inhibitors for Protection of AA 2024-T3 Against Corrosion

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

ΠΑΤΕΝΤΕΣ

1. "Multifunctional Coatings including Nanocontainers with Self-Healing, Antibacterial and Photocatalytic Properties", G.C. Kordas*, I.A. Kartsonakis, A.C. Balaskas, *Patent pending no 20110100152*.

2. "Hybrid Coatings including Nanocontainers with Antifouling Properties", G.C. Kordas*, I.A. Kartsonakis, A.C. Balaskas, A. Karatzas, *Patent pending no 20110100418*.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

[1] R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.J. Buchheit, Electrochemical Techniques In Corrosion Science And Engineering, 2003

[2] R. P. Frankenthal, J. Kruger, eds. Passivity of Metals, Electrochem. Soc. Pennington, NJ (1978).

[3] M. Froment, ed. Passivity of Metals and Semiconductors, Elsevier, Amsterdam (1983).

[4] Z. Szklarska-Smialowska. In: Advances in Localized Corrosion (H. Isaacs, U. Bertocci , J. Kruger, S. Smialowska, eds). NACE, Houston, 41 (1990).

[5] A. J. Sedricks. Intl. Metals Review 27, 321 (1982).

[6] Z. Szklarska-Smialowska. Pitting Corrosion of Metals. NACE, Houston (1986).

[7] D. A. Jones. Principles and Prevention of Corrosion. Macmillan, New York, 198 (1992).

[8] H. H. Uhlig. Corrosion and Corrosion Control. John Wiley, New York, 272 (1963).

[9] Z. Szlarska-Smialowska, J. Mankowski. Corros. Sci. 18, 953 (1978).

[10] J. R. Galvele. Proc. 4th Intl. Symp. Passivity. TMS, Warrendale, PA, 285 (1977).

[11] J. W. Oldfield, W. H. Sutton. Brit. Corr. J. 13, 13 (1978).

[12] J. W. Oldfield, W. H. Sutton. Brit. Corr. J. 13, 104 (1978).

[13] M. G. Fontana, N. D. Greene. Corrosion Engineering. McGraw-Hill, New York, 41 (1967).

[14] J. L. Crolet, J. M. Defranoux, L. Seraphin, R. Tricot. Mem. Sci. Rev. Metall. 71, 797 (1974).

[15] A. Turnbull, M. K. Gardner. Brit. Corros. J. 16, 140 (1981).

[16] G. Salamat, G. A. Juhl, R. G. Kelly. Corrosion, (Nov. 1995).

[17] D.D. Macdonald, 'Transient Techniques in Electrochemistry', Plenum Press, New York (1977).

[18] J.C.S. Fernadez, 'Short Course on EIS', Instituto Superior Technico, Lisbon, 2008

[19] D.C. Silvermann, in 'Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering', R. Baboian Ed., NACE, Houston (1986), p.73

[20] 'Impedance Spectroscopy' Ed. J.R. Mcdonald, J. Wiley, New York (1987)

[21] D.D. Mcdonald, in 'Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion', M. Ferreira and C. Melendres Eds., Kluwer Dordrecht (1991)

[22] M. Sluyters-Rebach and J.H. Sluyters, in 'Electroanalytical Chemistry', Vol.4, Cap.1, A.J Bard Ed., Decker New York (1970)

[23] K.S. Cole and R.H Cole, j. Chem. Phys. 9 (1941), 341

[24] I. Epelboin and M. Keddam, j. Electrochem. Soc., 117 (1970), 1052

[25] J.R. Mcdonald, in 'Superionic Conductors', G.D. Mahan and W.L. Roth Eds., Plenum Press, New York (1976), p.81

[26] F. Mansfeld and M.W. Kending, Werkst. Korros., 34 (1983), 397

[27] R. Fuoss and J.G. Kirkwood, j. Am. Chem. Soc., 63 (1941), 385

[28] D.W. Davidson and R.H. Cole, j. Chem. Phys., 18 (1950), 1417

[29] D.W. Davidson and R.H. Cole, j. Chem. Phys., 19 (1951), 1484

[30] D.R. Franceschetti and J.R. Mcdonald, j. Elecroanal. Chem., 82 (1977), 271

[31] R.D. Armstrong and R.E. Firman, j. Elecroanal. Chem., 34 (1972), 391

[32] R.D. Armstrong, M. Henderson and M.R. Thirsk, j. Elecroanal. Chem., 35 (1972),

119

[33] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam and H. Takenouti, Electrochem. Acta, 20 (1975), 913

[34] I. Epelboin, M. Keddam, J.C. Lestrade, Faraday Discussions of the Chemical Society, 56 (1974), 264

[35] B. Bechet, I. Epelboin and M. Keddam j. Elecroanal. Chem., 76 (1977), 129

[36] J. Dawson and M.G.S. Ferreira, Corros. Sci. 26 (1986), 1009

[37] K. Jutter, W.J. Lorenz and W. Paatch, Corros. Sci. 29 (1989), 279

[38] K. Jutter, Elecrochem. Acta 35 (1990), 1501

[39] G.R.T. Schueller, S.R. Taylor and E.E. Hajcsar, j. Elecrochem. Soc., 139 (1992), 2799

[40] R. Oltra and M. Keddam, Corros. Sci. 28 (1988), 1

[41] F. Mansfeld, Electrochim. Acta 35 (1990), 1533

[42] C.Y. Chao, L.F. Lin and D.D. Mcdonald, j. Electrochem. Soc., 129 (1982), 1874

[43] C.Y. Chao, L.F. Lin and D.D. Mcdonald, j. Electrochem. Soc., 128 (1982), 1187

[44] L.F. Lin, C.Y. Chao and D.D. Mcdonald, j. Electrochem. Soc., 128 (1982), 1194

[45] R.D. Armstrong and K. Edmondson, Electrochim. Acta 18 (1973), 937

[46] D.D. Mcdonald, Electrochim. Acta 35 (1990), 1509

[47] D.C. Graham, j. Electrochem. Soc., 99 (1952), 370C

[48] K. Juttner, Electrochim. Acta 35 (1990), 1501

[49] J.R. Scully, D.C. Silverman and M.W. Kending in 'Electrochemical Impedance Analysis and Interpretation' ASTM (1993), pp.276-296

[50] J.J. Suay, E. Gimenez, T. Rondriguez, K. Habbib, J.J. Saura, Corros. Sci. (2003) 611

[51] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, Electrochim. Acta 51 (2005) 208-217.

[52] D.W. Buzza, R.C. Alkire, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 1104.

[53] C.S. Hsu, F. Mansfeld, Corrosion 57 (2001) 747.

[54] X.F. Yang, D.E. Tallman, V.J. Gelling, G.P. Bierwagen, L.S. Kasten, J. Berg, Surf. Coat. Technol. 140 (2001) 44.

[55] D.G. Shchukin, M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Lamaka, M.G.S. Ferreira, and H. Mohwald, Adv. Mater. 18 (2006) 1672–1678

[56] G. Cognetti, F. Maltagliati, C. Pretti, Pollut. Bulletin 64 (2012) 175

[57] Andrew Turner, Marine Pollut. Bulletin 60 (2010) 159

[58] E. Almeida, T.C. Diamantino, O. Sousa, Prog. in Org. Coat. 59 (2007) 2

[59] A.C. Balaskas, I.A. Kartsonakis, G.C. Kordas, A.M. Cabral, P.J. Morais, Prog. in Org. Coat. 71 (2011) 181–187

[60] A.C. Balaskas, I.A. Kartsonakis, D. Snihirova, M.F. Montemor, G. Kordas, Prog. in Org.Coat. 72 (2011) 653– 662

[61] A.C. Balaskas, I.A. Kartsonakis, L.-A. Tziveleka, G.C. Kordas, Prog. in Org.Coat., doi:10.1016/j.porgcoat.2012.01.005

[62] I.A. Kartsonakis, A.C. Balaskas, G.C. Kordas, Corros. Sci. 53 (2011) 3771–3779

[63] I.A. Kartsonakis, A.C. Balaskas, E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, G.C. Kordas, Corr. Sci. 57 (2012) 30-41

[64] I.A. Kartsonakis, E.P. Koumoulos, A.C. Balaskas, G.S. Pappas, C.A. Charitidis, G.C. Kordas, Corr. Sci. 57 (2012) 56-66

[65] M.F. Montemor, D.V. Snihirova, M.G. Taryba, S.V. Lamaka, I.A. Kartsonakis, A.C.

Balaskas, G.C. Kordas, J. Tedim, A. Kuznetsova, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, Electrochim. Acta 60 (2012) 31– 40

[66] I.A. Kartsonakis, A.C. Balaskas, G.C. Kordas International Journal of Structural Integrity, accepted.

[67] G.C. Kordas, A.C. Balaskas, I.A. Kartsonakis, E.K. Efthimiadou International Journal of Structural Integrity, accepted.

[68] A.P. Valavanides, "Basic Principles of Molecular Spectroscopy and Applications to Molecular Chemistry", Recent Themes (1990).

[69] O. Hummel, A. Solti, "Atlas of Polymer and Plastics Analysis", VCH Publications 2 (1988).

[70] L. J. Bellamis, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Chapman and Hall, (1975).

[71] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, "Spectroscopic Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, (1981).

[72] J. Mijovic, A. Fishbain, J. Wijaya, Macromolecules 25 (1992) 986-989.

[73] P. Campestrini, E.P.M. van Westing, J.H.W. de Wit, Electrochim. Acta 46 (2001) 2631–2647

[74] S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, Electrochim. Acta 52 (2007) 7231-7247.

[75] N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, A. Duran, M. Aparicio, Corr. Sci. 50 (2008) 1283–1291

[76] M.L. Zheludkevich, J. Tedim, M.G.S. Ferreira, Electrochim. Acta 82 (2012) 314–323.

[77] L. Garrigues, N. Pebere, F. Dabosi, Electrochim. Acta 41 (1996) 1209-1215.

[78] D. Zhu, W.J. van Ooij, Corr. Sci. 45 (2003) 2177–2197.

[79] M.F. Montemor, R. Pinto, M.G.S. Ferreira, Electrochim. Acta 54 (2009) 5179–5189.

[80] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Electrochim. Acta 55 (2010) 6218–6227.

[81] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, Electrochem. Commun. 7 (2005) 836–840.

[82] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, O.V. Karavai, M.G.S. Ferreira, Prog. Org. Coat. 63 (2008) 352-361.

[83] A.F. Galio, S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, L.F.P. Dick, I.L. Müller, M.G.S. Ferreira, Surf. Coat. Tech. 204 (2010) 1479-1486.

[84] M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, Electrochim. Acta 52 (2007) 6976–6987.

[85] P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, J.H.W. de Wit, Surf. Coat. Techn. 176 (2004) 365–381.

[86] A. J. Aldykewicz, H. S. Isaacs, and A. J. Davenport, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 10, October 1995

[87] I. Danilidis, J. Hunter, G.M. Scamans, J.M. Sykes, Corros. Sci. 49 (2007) 1559-1569.

[88] B. Zhang, H.B. Zhou, E.H. Han, W. Ke, Electrochim. Acta 54 (2009) 6598-6608.

[89] F.J. Presuel-Moreno, M.A. Jakab, J.R. Scully, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) B376-B387.

[90] N. Khaorapapong, M. Ogawa, J Phys Chem Solids 69 (2008) 941.

[91] Zhong-Hua Chen, Fei Yu, Xing-Rong Zeng, Zheng-Guo Zhang, Applied Energy, 91 (2012) 7.

[92] I. A. Kartsonakis, P. Liatsi, I. Danilidis, D. Bouzarelou, G. Kordas, J. Phys,. Chem. Solids 69 (2008) 214.

[93] D. Borisova, H. Mohwald, D.G. Shchukin ACSNano, 5 (2011) 1939.

[94] M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, Electrochim.Acta 52 (2007) 6976.

[95] M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, Electrochim.Acta 52 (2007) 7486.

[96] G.P. Ciccileo, B.M. Rosales, F.E.Varela, J.R.Vilche, Corros. Sci. 40 (1998) 1915.

[97] M.L. Zheludkevich, D.G. Shchukin, K.A. Yasakau, H. Mohwald, M.G.S. Ferreira, Chem. Mater. 19 (2007) 402.

[98] D.G. Shchukin, S.V. Lamaka, K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, H. Mohwald, J. Phys. Chem. 112 (2008) 958.

[99] S.V. Lamaka, M.F. Montemor, A.F. Galio, M.L. Zheludkevich, Trindade, L.F. Dick, M.G.S. Ferreira, Electrochim. Acta 53 (2008) 4773–4783.

[100] B.R. Hinderliter, S.G. Croll, D.E. Tallman, Q. Su, G.P. Bierwagen, Electrochim. Acta 51 (2006) 4505-4515.

[101] W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhouibi, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, M.F. Montemor, Surf. Coat. Techn. 200 (2006) 4240-4250.

[102] D. Snihirova, S.V. Lamaka, M. Taryba, A.M. Salak, S. Kallip, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, Appl. Mater. Interfaces 2 (2010) 3011–3022.

[103] M.Taryba, S.V. Lamaka, D. Snihirova**,** M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, W.K. Wijting, S. Toews, G. Grundmeier, Electrochim. Acta (2011) doi:10.1016/j.electacta.2011.02.048.

[104] I.A. Kartsonakis, G. Kordas, Synthesis and characterization of cerium molybdate nanocontainers and their inhibitor complexes, J. Am. Ceram. Soc. 93 (1) (2010) 65-73.

[105] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, USA, 2005, pp.13-20.

[106] K.H. Wu, T.C. Chang, C.C. Yang, G.P. Wang, Thin Solid Films, 513 (2006) 84-89.

[107] S.V. Lamaka, G. Knornschild, D.V. Snihirova, M.G. Taryba, M.L. Zheludkevich,

M.G.S. Ferreira, Electrochim. Acta 55 (2009) 131-141.

K.S. Cole, R.H. Cole, Dispersion and absorption in dielectrics. J. Chem. Phys. 10 (1942) 98–105.

[108] F. Caruso, R.A. Caruso, H. Mohwald, Science 282 (1998) 1111.

[109] A. Chatzipavlidis, P. Bilalis, E.K. Efthimiadou, N. Boukos, G.C. Kordas, Langmuir 27 (2011) 8478.

[110] M.A. Smit, J.A. Hunter, J.D.B. Sharman, G.M. Scamans, J.M. Sykes, Corros. Sci. 45 (2003) 1903-1920.

[111] B. Sanyal, Organic Compounds as Corrosion Inhibitors in Different Environments-A Review, Prog. Org. Coat. 9 (1981) 165-236.

[112] B. Ramezanzadeh, M.M. Attar, Prog. Org. Coat., Doi: 10.1016 / j.porgcoat.2011.03.026.

[113] N.C. Hosking, M.A. Strom, P.H. Shipway, C.D. Rudd, Corros. Sci. 49 (2007) 3669–3695.

[114] J. McMerry, Organic Chemistry, Thompson Learning, seventh edition, p. 665, p. 920.

[115] M. Yang, Y. Zhang, G. Pang, S. Feng, Eur. J. Inorg. Chem., 2007, 3841-3844.

[116] Y. Xu, D. Chen, X. Jiao, K. Xue, J. Phys. Chem. C, 2007, 111, 16284-16289.